
Weiterentwicklung diffusionsspektroskopischer NMR- Methoden für metallorganische Schlüsselverbindungen

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

„Doctor rerum naturalium“

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Chemie

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Anne-Kathrin Kreyenschmidt

aus Friesoythe

Göttingen, 2023

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Dietmar Stalke, Institut für Anorganische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen.

Prof. Dr. Manuel Alcarazo, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Georg-August-Universität Göttingen.

PD Dr. Michael John, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Georg-August-Universität Göttingen.

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission

Dr. Holm Frauendorf, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Georg-August-Universität Göttingen.

Prof. Dr. Konrad Koszinowski, Institut für Organische und Biomolekulare Chemie, Georg-August-Universität Göttingen.

Jun.-Prof. Dr. Daniel Obenchain, Institut für Physikalische Chemie, Georg-August-Universität Göttingen.

Datum der mündlichen Prüfung: 27.04.2023

Abkürzungsverzeichnis

1,3,5-(BrMe) ₃ -Benzol	1,3,5-Tris-(Brommethyl)-benzol
1,4-Br ₂ -1,4-Ph ₂ butadien	1,4-Dibrom-1,4-Diphenylbutadien
1-Br-2,3,5,6-Me ₄ Benzol	1-Brom-2,3,5,6-Tetramethylbenzol
1-PhN	1-Phenyl-naphthalin
2,2-Me ₂ -1-Iodpropan	1-Iod-2,2-dimethyl-propan
2,6-Br ₂ -4-Me-Phenol	2,6-Dibromo-4-Methylphenol
2-BrMe-tetrahydro-2H-pyran	2-(Brommethyl)tetrahydro-2H-pyran
2-PhP	2-Phenylpyridin
9-MA	9-Methylantracen
ADAM	Adamantan
Äq.	Äquivalente
av. MW_{diff}	Mittlere Abweichung zwischen determinierter und kalkulierter Molmasse
BBFO	<i>broad band flourine observation</i>
BBI	<i>broad band inverse</i>
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-Binaphthyl
BrMe ₂ Propan	1-Brom-2,2-Dimethylpropan
CID	<i>collision induced dissociation</i> , Kollisionsinduzierte Dissoziation
COD	Cyclooctadien
COSY	<i>correlation spectroscopy</i>
Cp	Cyclopentadienyl-Anion
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl-Anion
CS	<i>compact spheres</i>
CSI-MS	<i>coldspray ionization mass spectrometry</i>
D	Selbstdiffusionskoeffizient, hier äquivalent mit Diffusionskoeffizient
DHBP	3,4-Dihydrodibenzophenantren
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl

DMSO	Dimethylsulfoxid
DOSY	<i>diffusion ordered spectroscopy</i>
DPA	Diphenylacetylen
DPS	Diphenylsulfoxid
DS	<i>dummy scans</i>
DSE	<i>dissipated spheres and ellipsoids</i>
ECC	<i>external calibration curve</i>
ED	<i>expanded discs</i>
ESI	<i>electrospray ionization</i>
Et ₂ O	Diethylether
EtMgBr	Ethylmagnesiumbromid
EXSY	<i>exchange spectroscopy</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
HSQC	<i>heteronuclear single quantum correlation</i>
ICC	<i>internal calibration curve</i>
2,2-Me ₂ -1-Iodpropan	1-Iod-2,2-Dimethylpropan
IPr	1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)-1,3-Dihydro-2 <i>H</i> -imidazol-2-yliden
<i>i</i> -Pr ₂ O	Diisopropylether
<i>i</i> -PrMgBr	<i>iso</i> -Propylmagnesiumbromid
LDA	Lithiumdiisopropylbromid
max. MW _{dif}	Maximale Abweichung zwischen determinierter und kalkulierter Molmasse
Me ₂ IPropan	1-Iod-2,2-dimethylpropan
MeMgBr	Methylmagnesiumbromid
MTBE	2-Methoxy-2-methylpropan
MW	Molekulargewicht
MW _{calc}	Kalkuliertes, reales Molekulargewicht
MW _{det}	Auf Grundlage der ECC-Methodik determiniertes Molekulargewicht
MW _{dif}	Abweichung zwischen determinierter und kalkulierter Molmasse
NacNac	1,3-Diketiminat

NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
NOESY	<i>nuclear overhauser enhancement spectroscopy</i>
NS	<i>number of scans</i>
PhMgBr	Phenylmagnesiumbromid
PPh ₃	Triphenylphosphin
PPh ₃ O	Triphenylphosphanoxid
SIMes	1,3-Bis(2,4,6-Trimethylphenyl)imidazolidin-2-yliden
SIPr	1,3-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)imidazolidin-2-yliden
SSIP	Solvenz-separiertes Ionenpaar
THF	Tetrahydrofuran
TMB	2,2,3,3-Tetramethylbutan
TMS	Tetramethylsilan
Tol	Toluol
TPhN	1,2,3,4-Tetraphenylnaphthalin
UCC	<i>universal calibration curve</i>
ν_{FHWD}	<i>full half width, Linienbreite</i>

Publikationsliste

- I) **Anne-Kathrin Kreyenschmidt**, Sebastian Bachmann, Thomas Niklas, Dietmar Stalke, *ChemistrySelect* **2017**, 2, 6957-6960.
- II) Johannes Kretsch, **Anne-Kathrin Kreyenschmidt**, Regine Herbst-Irmer, Dietmar Stalke, *Dalton Trans.* **2018**, 36, 12606-12612.
- III) Alexander N. Paesch, **Anne-Kathrin Kreyenschmidt**, Regine Herbst-Irmer, Dietmar Stalke, *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 7000-7009.
- IV) Johannes Kretsch, **Anne-Kathrin Kreyenschmidt**, Timo Schillmöller, Regine Herbst-Irmer, Dietmar Stalke, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 13690-13699.
- V) Johannes Kretsch, **Anne-Kathrin Kreyenschmidt**, Timo Schillmöller, M. Lökov, Regine Herbst-Irmer, I. Leito, Dietmar Stalke, *Chem. Eur. J.* **2021**, 27, 9858-9865.
- VI) Johannes Kretsch, **Anne-Kathrin Kreyenschmidt**, Timo Schillmöller, Christian Sindlinger, Regine Herbst-Irmer, Dietmar Stalke, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 7389-7398.
- VII) Daniel Lüert, **Anne-Kathrin Kreyenschmidt**, Christina M. Legendre, Regine Herbst-Irmer, Dietmar Stalke, *Inorg. Chem.* **2022**, 61, 5234-5244.
- VIII) Daniel J. Modemann, Andhika B. Mahardhika, Sabrina Yamoune, **Anne-Kathrin Kreyenschmidt**, Frederike Maaß, Sarah Kremers, Christian Breunig, Carsten-Oliver Sahlmann, Jan Bucerius, Dietmar Stalke, Jens Wiltfang, Yvonne Bouter, Christa E. Müller, Caroline Bouter, Birgit Meller, *Eur. J. Med. Chem.* **2022**, 232, 114138-114151.
- IX) Friedrich Kreyenschmidt, Niklas F. Eisele, Valentin Hevelke, Rene Rahrt, **Anne-Kathrin Kreyenschmidt**, Konrad Koszinowski, *Angew. Chem.* **2022**, 43, e202210211.
- X) **Anne-Kathrin Kreyenschmidt**, Michael John, Dietmar Stalke, *in preparation* **2023**.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	NMR-Spektroskopie.....	1
1.1.1	Grundlagen.....	1
1.2	Diffusions-NMR-Spektroskopie.....	8
1.2.1	Quantitative Bestimmung der Diffusion über PFG-SE-Experimente	8
1.2.2	Diffusionsexperimente mit stimuliertem Echo und moderne Entwicklungen.....	12
1.3	Grundlagen der Diffusion	13
1.3.1	Physikalische Grundzüge der Diffusion	13
1.3.2	Größenbestimmung auf Grundlage der STOKES-EINSTEIN-Beziehung.....	14
1.3.3	Molekulargewichtsbestimmung auf Grundlage des Potenzgesetzes	17
1.3.3.1	Interne Kalibrierungskurven.....	18
1.3.3.2	Externe Kalibrierungskurven.....	19
2	Motivation	29
3	Ergebnisse und Diskussion	31
3.1	DOSY-Experimente	31
3.1.1	Kalibrierungskurven ohne Schweratomkorrektur	31
3.1.1.1	Neue Kalibrierungskurven in Methylcyclohexan	31
3.1.1.2	Anwendung nicht schweratomkorrigierter Kalibrierungskurven auf Bis(<i>R,R'</i> -Benzoxazol-2-yl)methanid-Verbindungen.....	36
3.1.2	Kalibrierungskurven für Verbindungen mit Schweratomen	55
3.1.2.1	Spezielle Kalibrierungskurven.....	55
3.1.2.2	Molekulargewichtsbestimmung mittels Korrekturfaktor.....	61
3.1.3	Anwendung von Kalibrierungskurven mit Schweratomkorrektur.....	72
3.1.3.1	Untersuchung ausgewählter Übergangsmetallkomplexe	72

3.1.3.2	Untersuchung von Grignard-Systemen	114
4	Zusammenfassung und Ausblick.....	133
5	Experimentelles	140
5.1	Techniken und Experimente.....	140
5.1.1	Handhabung hydrolyseempfindlicher Substanzen	140
5.1.2	NMR-Probenvorbereitung und Experimente	140
5.1.3	Datenauswertung	143
5.1.4	Konzentrationsbestimmung von Grignard-Lösungen.....	144
5.1.5	Durchführung der Kreuzkupplungsreaktion	145
5.1.6	ESI-Massenspektrometrie	145
6	Anhang	146
6.1	Einteilung der Referenzverbindungen	146
6.2	Externe Kalibrierungskurven und Referenzen für C ₇ D ₁₄	150
6.2.1	Molare Van-der-Waals-Dichten	153
6.3	ECC-MW-Untersuchungen von Bis(<i>R-R'</i> -Benzoxazol-2-yl) methanid- Verbindungen.....	154
6.4	Erweiterte ECC-Methoden in Toluol	165
6.4.1	Spezielle Kalibrierungskurven	165
6.4.2	Datensätze für ECC-MW _{kor} -Methode.....	170
6.5	ECC-MW _{kor} basierte Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen	178
6.6	Untersuchung von Grignard-Systemen.....	201
6.6.1	Konzentrationsabhängige Untersuchungen	201
6.6.2	Temperaturabhängige Untersuchungen	205
6.6.3	Umsetzung mit Dioxan.....	211
7	Literaturverzeichnis	217
8	Danksagung	228

1 Einleitung

1.1 NMR-Spektroskopie

1.1.1 Grundlagen

Kernresonanz. Die Kernresonanz- oder auch NMR-Spektroskopie (NMR = *engl. nuclear magnetic resonance*) hat sich in den vergangenen Jahrzehnten zu einer der leistungsstärksten Analysemethoden auf dem Gebiet der chemischen Strukturaufklärung entwickelt. Neben der chemischen Forschung gehört die moderne NMR-Spektroskopie auch in vielen Bereichen der Medizin, Pharmazie, Biologie, Geologie und der Materialwissenschaften zum Standardrepertoire der Analysemethoden.

Dabei beschränkt sich die Aussagekraft der NMR-Spektroskopie nicht allein auf die Strukturaufklärung. Vielmehr ermöglicht die Kernresonanzspektroskopie zudem Einblicke in eine Vielzahl unterschiedlicher molekularer Parameter, wie z.B. die Bestimmung von Energiebarrieren bei Austauschprozessen^[1] und der Untersuchung von Aziditäten^[2]. Das Anwendungsgebiet der NMR-Spektroskopie reicht bis in die medizinische Diagnostik hinein, wo die Kernresonanz im Rahmen der Magnetresonanztomographie (MRT) als bildgebendes Verfahren für die Untersuchung der Struktur und Funktion von organischem Gewebe genutzt wird.

In der Mitte des vergangenen Jahrhunderts legten die beiden Physiker EDWARD M. PURCELL und FELIX BLOCH mit der Beschreibung des Phänomens der Kernspinresonanz den Grundstein für die moderne NMR-Spektroskopie.^[3] Für ihre bahnbrechenden Erkenntnisse wurden die beiden Forscher im Jahr 1952 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

Die NMR-Spektroskopie basiert auf der Tatsache, dass die meisten Atome einen sogenannten Eigendreh- oder Kerndrehimpuls besitzen (1-1). Nach den Vorstellungen der klassischen Physik nimmt man dabei an, dass der als kugelförmig angenommene Atomkern um eine interne Achse rotiert.

$$P = \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (1-1)$$

Dabei gilt $\hbar = h/(2\pi)$ mit $h \approx 6,62 \cdot 10^{-34}$ (Planck'sches Wirkungsquantum). I bezeichnet die Kernspinquantenzahl, die halb- oder ganzzahlige Werte von 0 bis 6 annehmen kann. Aus dem Impuls P resultiert ein magnetisches Moment μ (1-2).

$$\mu = \gamma \cdot P \quad (1-2)$$

Die Proportionalitätskonstante γ wird als gyromagnetisches Verhältnis bezeichnet und nimmt für jedes Isotop einen charakteristischen Wert an, wobei mit zunehmendem γ auch die Nachweisempfindlichkeit der jeweiligen Kernsorte wächst. Entsprechend ergibt sich für das magnetische Moment eines Kerns in Abhängigkeit von der Kernspinquantenzahl I folgender Zusammenhang (1-3):

$$\mu = \gamma \cdot \sqrt{I(I+1)}\hbar \quad (1-3)$$

Unter dem Einfluss eines Magnetfeldes kommt es zu einer räumlichen Orientierung des Drehimpulses P der Atomkerne, bei der der in Richtung des Magnetfeldes ausgerichtete Anteil ganz- oder halbzahlige Vielfache m von \hbar annimmt (1-4).

$$P_z = m \cdot \hbar \quad (1-4)$$

Die magnetische Quantenzahl m kann Werte von $-I$, $-I+1$ bis $+I$ annehmen, sodass insgesamt $2I+1$ Orientierungen möglich sind. Für die in Feldrichtung z orientierte Komponente des magnetischen Momentes ergibt sich entsprechend (1-5):

$$\mu_z = m \cdot \gamma \cdot \hbar \quad (1-5)$$

Gemäß den klassischen Vorstellungen präzedieren die Kernspins um die z -Achse, die der Flussrichtung des Magnetfeldes B_0 entspricht. Bei den für die NMR-

Spektroskopie besonders interessanten Kernen ^1H und ^{13}C mit einer Kernspinquantenzahl von $I = 1/2$ kann m entsprechend die Werte $m = +1/2$ und $m = -1/2$ annehmen, so dass die Kerndipole im Magnetfeld die Form eines Doppelkegels beschreiben (Abbildung 1-1).

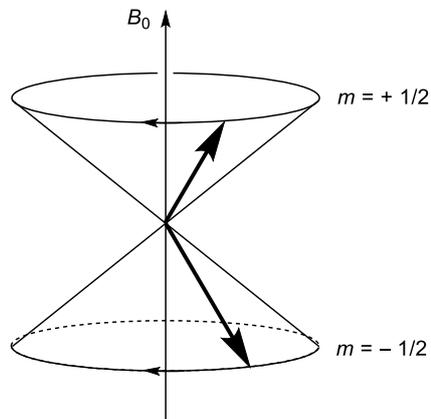


Abbildung 1-1: Die Kerndipole eines Kerns mit $I = 1/2$ präzedieren nach der klassischen Vorstellung in Form eines Doppelkegels um die Richtung des Magnetfeldes B_0 .

Entsprechend der Quantelung der Ausrichtung der Kernspins im Magnetfeld ist auch die Energie E von Kernen mit $I \neq 0$ in einem Magnetfeld gequantelt, wobei die Lage der einzelnen Energieniveaus, die auch als Zeeman-Niveaus bezeichnet werden, von der Stärke des Magnetfeldes B_0 abhängt und durch folgende Zusammenhänge beschrieben werden kann (1-6):

$$E = -\mu_z \cdot B_0 \quad (1-6)$$

$$E = -m \cdot \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \quad (1-7)$$

Damit ergibt sich für den energetischen Unterschied zwischen zwei benachbarten Energieniveaus:

$$\Delta E = \gamma \cdot \hbar \cdot B_0 \quad (1-8)$$

Die proportionale Abhängigkeit der Energiedifferenz benachbarter Niveaus von der magnetischen Flussdichte B_0 kann durch die Auftragung von E gegen B_0 visualisiert werden, wie in **Abbildung 1-2** für das Beispiel eines Kerns mit $I = 1/2$ gezeigt ist.

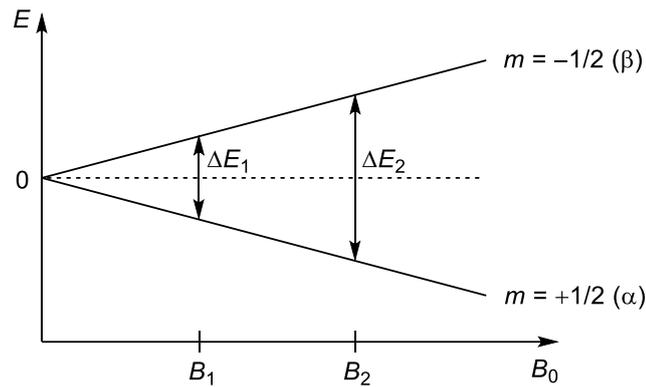


Abbildung 1-2: Abhängigkeit der Energiedifferenz ΔE zwischen zwei benachbarten Energieniveaus in Abhängigkeit von der magnetischen Feldstärke B_0 am Beispiel eines Kerns mit der Kernspinquantenzahl $I = \frac{1}{2}$.

Die Besetzungsunterschiede der Zeeman-Energieniveaus sind in der Regel minimal, da die Energieunterschiede zwischen den Niveaus sehr klein sind im Vergleich zur mittleren thermischen Energie $k_B T$. Dennoch reicht dieser Besetzungsunterschied aus, um eine makroskopische Netto-Magnetisierung M_0 in Richtung des Magnetfeldes B_0 zu erzeugen.

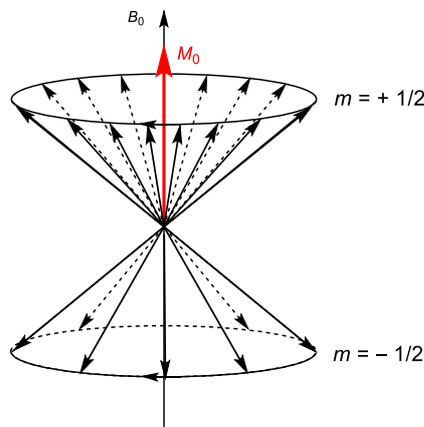


Abbildung 1-3: Die makroskopische Netto-Magnetisierung M_0 der Probe mit Atomen der Kernspinquantenzahl $I = \frac{1}{2}$ in einem Magnetfeld resultiert aus der unterschiedlichen Besetzung der Energieniveaus.

Im Rahmen von kernresonanzspektroskopischen Experimenten werden durch Einstrahlung elektromagnetischer Wellen Übergänge zwischen den Energieniveaus induziert, die mit einer Spinumkehr verbunden sind und sowohl als Absorption als

auch als Emission verlaufen können. Aufgrund der stärkeren Besetzung des niedrigeren Energieniveaus tritt dabei die Absorption häufiger auf. Übergänge sind unter Berücksichtigung der Auswahlregel ($\Delta m = \pm 1$) möglich, wenn die Energie der eingestrahlten elektromagnetischen Welle dem energetischen Unterschied zwischen zwei benachbarten Energieniveaus entspricht. Damit gilt für die Resonanzbedingung:

$$\Delta E = h \cdot \nu \quad (1-9)$$

$$\nu = \left| \frac{\gamma}{2\pi} \right| \cdot B_0 \quad (1-10)$$

Die Resonanzbedingung ist nicht für alle Vertreter einer Kernsorte gleichzeitig erfüllt. Stattdessen hängt das Resonanzverhalten von der jeweiligen chemischen Umgebung und der Bindungsart der Kerne ab. Die jeweilige elektronische Umgebung eines Kerns bewirkt Abschirmungseffekte in Bezug auf das äußere Magnetfeld B_0 , sodass auf die jeweiligen Kerne unterschiedliche effektive Felder B_{eff} wirken (mit $B_0 \gg B_{\text{eff}}$). Dadurch werden die Kerne je nach chemischer Umgebung unterscheidbar, was letztlich die Basis der NMR-basierten Strukturaufklärung bildet. Die Beeinflussung der elektronischen Kernumgebung und damit des Resonanzverhaltens erfolgt beispielsweise durch induktive Effekte, mesomere Effekte, Anisotropie, Ringstromeffekte oder das Vorhandensein ionischer Strukturelemente.

Messverfahren. Für die Durchführung kernresonanzspektroskopischer Untersuchungen stehen unterschiedliche technische Herangehensweisen zur Verfügung. Grundsätzlich wird die zu untersuchende Probe bei NMR-spektroskopischen Untersuchungen einem homogenen magnetischen Feld B_0 ausgesetzt. Über eine Induktionsspule wird senkrecht zum Hauptfeld B_0 ein hochfrequentes elektromagnetisches Wechselfeld erzeugt. Beim *Continuous-Wave*-Verfahren wird bei konstantem Wechselfeld die Feldstärke des Hauptfeldes B_0

kontinuierlich variiert, so dass die einzelnen Resonanzfälle nach und nach eintreten. Im Resonanzfall wird durch die untersuchten Kerne des Probenmaterials Energie aus dem Wechselfeld aufgenommen, so dass die in der Induktionsspule erforderliche Stromstärke angepasst werden muss, um das Wechselfeld konstant zu halten. Die entsprechenden Stromänderungen werden detektiert und bilden die Datenbasis für das Kernresonanzexperiment. Alternativ wird beim *Continuous-Field*-Verfahren mit einem konstanten Hauptfeld B_0 gearbeitet. Entsprechend wird das induzierte Wechselfeld angepasst, so dass die Resonanzen erzeugt werden.

Moderne NMR-Spektrometer arbeiten in der Regel mit dem sogenannten Pulsverfahren, bei dem in einem konstanten Magnetfeld durch kurze Radiofrequenzpulse Übergänge eines breiten Frequenzbandes gleichzeitig angeregt werden. Dabei werden die Magnetisierungsvektoren der zu untersuchenden Kerne senkrecht zum Hauptmagnetfeld ausgelenkt und oszillieren in der Transversalebene. Die Rückkehr in den Gleichgewichtszustand führt zu einem Zerfall der transversalen Magnetisierung (engl. *free induction decay*, FID), durch den in einer Empfängerspule eine Spannung induziert wird. Durch Fourier-Transformation kann der zeitliche Spannungsverlauf in eine Frequenzdimension transformiert werden, die das Spektrum abbildet.

Eine Revolution auf dem Gebiet der NMR-Spektroskopie stellte die Einführung der zweidimensionalen Techniken dar, wobei auch höherdimensionale Experimente beschrieben wurden.^[4] Liefern eindimensionale Experimente Informationen wie die chemische Verschiebung, Kopplungsmuster verschiedener Spin-Systeme sowie die Integrale der Signale, sind nun auch die Aufdeckung von Spin-Korrelationen über mehrere Bindungen – sowohl homo- also auch heteronuklear –, die Visualisierung von Austauschprozessen und die Auflösung von Kopplungen durch den Raum technisch möglich.^{[5][6]}

Die Entwicklungen auf dem Gebiet der NMR-Spektroskopie wurden mit einer Vielzahl weiterer Nobelpreise gewürdigt,^[7] was die Bedeutung der Magnetresonanzspektroskopie unterstreicht. Dem Schweizer Chemiker RICHARD R. ERNST wurde für seinen Beitrag zur Entwicklung hochauflösender NMR-Spektrometer 1991 der Chemie-Nobelpreis verliehen. Elf Jahre später wurden die Arbeiten von KURT WÜTHRICH auf dem Gebiet der Strukturaufklärung von biologischen Makromolekülen ebenfalls mit dieser Auszeichnung honoriert. Im Jahr 2003 wurde den Forschern PAUL C. LAUTERBUR und PETER MANSFIELD der Nobelpreis für Chemie für ihre Entdeckungen auf dem Gebiet der bildgebenden Magnetresonanztomographie, welche aus der modernen Medizintechnik nicht mehr wegzudenken ist, zuteil.

1.2 Diffusions-NMR-Spektroskopie

In den vergangenen Jahren hat die NMR-basierte Bestimmung des Selbstdiffusionskoeffizienten die herkömmlichen Herangehensweisen wie die Markierung mit radioaktiven Tracern^[8] oder chronoamperometrische Methoden^[9] immer mehr verdrängt. Dies liegt zum einen am nicht-invasiven Charakter der NMR-Spektroskopie und zum anderen an den technischen Verbesserungen moderner Hochfeld-NMR-Spektrometer, die heutzutage standardmäßig mit den für Diffusionsexperimente nötigen Gradientenspulen ausgestattet sind. Die Untersuchung von Diffusionseigenschaften in Lösung mittels NMR-Spektroskopie bietet die Quelle für eine Vielzahl an Informationen.^[10] Neben molekulspezifischen Parametern wie der Größe, lassen sich Rückschlüsse auf das Aggregationsverhalten, Einschlüsse in Käfigstrukturen (Supramolekulare Chemie),^[11] intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen^[12,13] oder Ionenpaarbildung^[14,15] ziehen. PREGOSIN konnte zwischen diastereomeren Komplexen anhand eines unterschiedlichen Ausmaßes an Ionenpaarbildung unterscheiden^[15]. Als weitere zugängliche physikalische Größe, die auf Basis der Diffusionsspektroskopie bestimmbar ist, dient bspw. die Assoziationskonstante K_a zur Quantifizierung von Host-Guest-Wechselwirkungen^[16] oder der Untersuchung von Verkapselungsphänomenen^[17]

1.2.1 Quantitative Bestimmung der Diffusion über PFG-SE-Experimente

Das von STEIJSKAL und TANNER im Jahr 1965 vorgestellte *pulsed-field-gradient-spin-echo*-(PFG-SE) Experiment^[18] markiert den Startpunkt in der Entwicklung moderner NMR-Diffusionsexperimente. Die Pulssequenz ist eine Kombination aus dem von HAHN vorgestellten und von CARR und PURCELL modifizierten Spin-Echo-Experiment^[19] sowie der Einstrahlung zweier Magnetfeldgradienten G_1 mit gleicher Phase, Amplitude und Dauer (**Abbildung 1-4**).

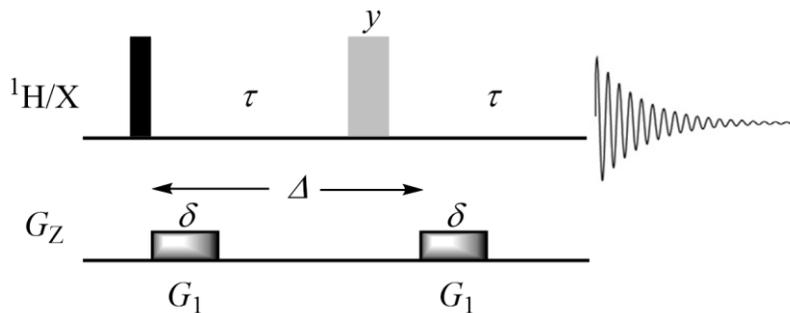


Abbildung 1-4: Schematische Darstellung eines *pulsed-field-gradient-spin-echo*-Experimentes mit der Diffusionszeit Δ , der Gradientenpulslänge δ , der Gradientenstärke G sowie der Periodendauer τ , welche das Zeitintervall zwischen den beiden Pulsen sowie dem letzten Puls und der Signaldetektion markiert. Zur generellen schematischen Darstellung von Pulssequenzen: 90° -Pulse erscheinen als schwarzes Rechteck, 180° -Pulse werden als breitere grau hinterlegte Rechtecke dargestellt, variierende Gradientenstärken werden durch eine Schattierung angedeutet.

Durch die Einstrahlung des 90° -Pulses wird der Nettomagnetisierungsvektor in die x-y-Ebene gekippt. Der erste Gradientenpuls (G_1) führt zu einer definierten Phasenverschiebung. Der sich unmittelbar anschließende 180° -Puls (y) kehrt die Vorzeichen der Präzession und des Phasenwinkels um. Bei ortsfesten Spins wäre die Phasenverschiebung nach den beiden Perioden τ jeweils identisch. Die Wirkung der Pulsgradienten G_1 würde sich aufheben und alle Spins würden vollständig refokussiert, was zu einem maximalen Echo-Signal führen würde. Aufgrund von Diffusion unterscheiden sich jedoch die Phasenverschiebungen nach den Perioden τ . Die Spins präzedieren innerhalb dieser Perioden folglich mit unterschiedlichen Winkelfrequenzen. Eine totale Refokussierung bleibt aus, was sich letzten Endes in der Detektion eines abgeschwächten Echo-Signals niederschlägt. Die Abklingkurven der Signalintensität werden aus einer Reihe an Experimenten gewonnen, bei denen entweder die Diffusionszeitlänge Δ , die Dauer des Gradientenpulses δ oder dessen Stärke G variiert werden können. Da die Änderung der Perioden Δ und δ zu zusätzlichen Intensitätsabnahmen aufgrund von Relaxationsprozessen führen kann, ist es heute gängige Praxis, die Stärke des Gradientenpulses zu variieren.^[20]

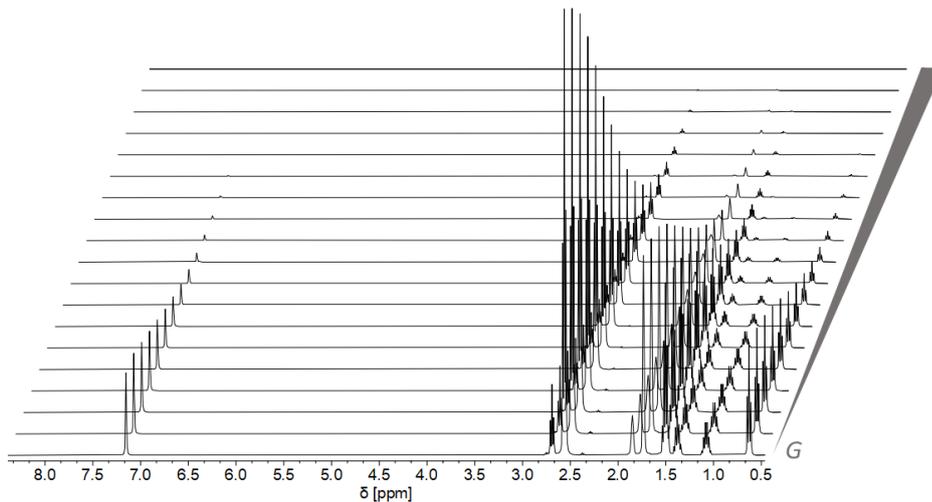


Abbildung 1-5: Die im Zuge von Diffusionsexperimenten aufgenommenen ^1H -Spektren zeigen mit zunehmender Gradientenstärke eine Dämpfung der Signalintensität. Schneller diffundierende Moleküle zeigen eine stärkere Signalabschwächung als langsamere.

Die Signalintensität am Ende des Spin-Echo ist gegeben durch die STEJSKAL-TANNER-Gleichung (1-11):

$$I_G = I_0 \exp\left(-\frac{2\tau}{T_2}\right) \exp\left(-(\gamma\delta G)^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad (1-11)$$

mit I_0 als Signalintensität ohne Gradientenwirkung und Spin-Echo, der transversalen Relaxationszeit T_2 , dem Diffusionskoeffizienten D sowie dem gyromagnetischen Verhältnis des Kerns γ . Diese Gleichung kann bei konstanter Echo-Zeit (2τ) vereinfacht werden zu

$$I_G = I_{0,SE} \exp\left(-(\gamma\delta G)^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad (1-12)$$

$I_{0,SE}$ repräsentiert dabei die Intensität des Spin-Echo-Signals in Abwesenheit des Gradienten. Aus der Auftragung des natürlichen Logarithmus der Signalintensitäten gegen das Quadrat der Gradientenstärke ergibt sich aus der Steigung der Diffusionskoeffizient. Diese Darstellungsweise ist als STEJSKAL-TANNER-Plot bekannt. Weitere Auftragungsmöglichkeiten über nicht lineare Zusammenhänge sind möglich (**Abbildung 1-6**).

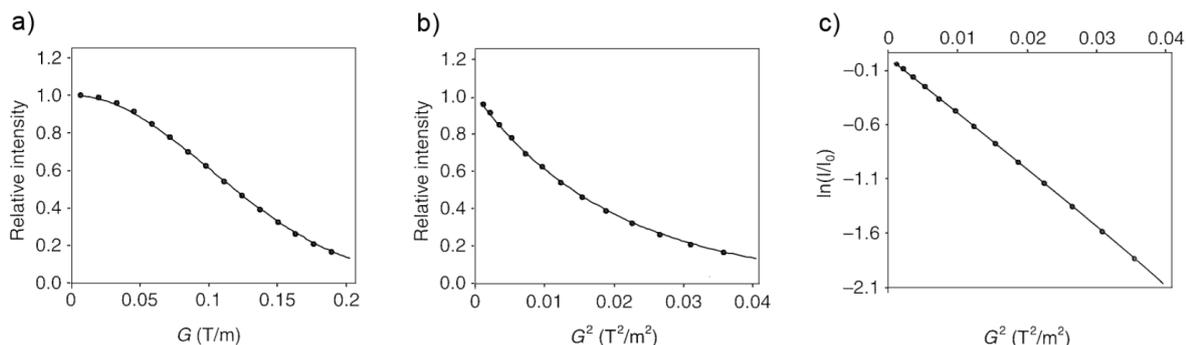


Abbildung 1-6: Darstellungsmöglichkeiten zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten: a) Die Auftragung von I_G gegen G liefert ein Gaußprofil. b) Aus der Auftragung von I_G gegen G^2 resultiert ein exponentieller Abfall. c) Die Auftragung des $\ln(I_G)$ gegen G^2 ermöglicht eine lineare Regression. Die Grafik wurde der Quelle ^[20] entnommen.

Die extrahierten Diffusionskoeffizienten können in einer von MORRIS und JOHNSON etablierten Darstellungsweise gegen die chemische Verschiebung aufgetragen werden (Abbildung 1-7).^[21]

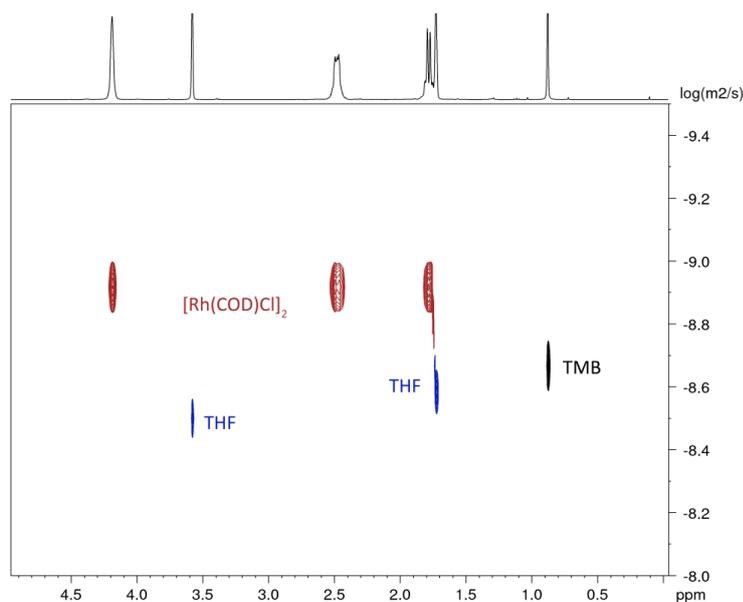


Abbildung 1-7: Pseudo-2D-Darstellung eines DOSY-Experimentes von $[Rh(COD)Cl]_2$ in THF mit TMB als interner Referenz. Auf der horizontalen Achse ist die chemische Verschiebung gegeben, die vertikale Achse kennzeichnet den Diffusionskoeffizienten. Überlagerung eines Katalysatorsignals mit dem Lösungsmittelsignal bei $\delta = 1,75$ ppm führt zu einer fehlerhaften Bestimmung des Diffusionskoeffizienten. Schneller diffundierende und damit kleinere Moleküle erscheinen weiter unten im Spektrum.

In Mehrkomponenten-Systemen wird so eine direkte und unkomplizierte Zuordnung der Signale anhand ihrer Diffusionseigenschaften möglich. Es ist daher einleuchtend, dass die DOSY-Technik als NMR-Chromatographie bezeichnet werden kann.^[22]

1.2.2 Diffusionsexperimente mit stimuliertem Echo und moderne Entwicklungen

Die Unzulänglichkeiten des in Kapitel 1.2.1 dargestellten PFG-SE-Experimentes in Bezug auf Intensitätsverluste aufgrund von transversaler Relaxation können durch den Einsatz von Experimenten basierend auf der Verwendung von stimuliertem Echo ausgeglichen werden.^[23] Diese Sequenz erlaubt unter anderem die Untersuchung von größeren Molekülen mit kürzeren T_2 -Zeiten, da die Zeitintervalle so angepasst werden können, dass Magnetisierung entlang der z -Achse „gespeichert“ werden kann.^[24]

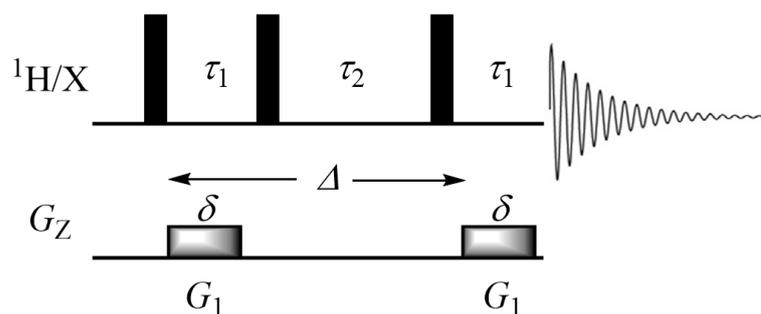


Abbildung 1-8: Schematische Darstellung der Sequenz eines PFG-STE-Experimentes. Die Sequenz besteht aus drei 90° -Pulsen im $^1\text{H}/\text{X}$ -Band sowie einer Periode Δ , in der eine Serie von Messungen mit variierender Gradientenstärke aufgenommen wird. Die Zeitdauer τ beschreibt die Zeit zwischen zwei 90° -Pulsen. Die Länge des Gradientenpulses ist als δ gegeben, die variierende Gradientenstärke soll durch die Schattierung angedeutet werden.

In den folgenden Jahren führten Weiterentwicklungen der STE-Sequenzen zu immer leistungsfähigeren Pulsprogrammen. Durch die Einführung von bipolaren Gradientenpulsen wie im *bipolar-puls-pair-STE* (BPP-STE) können Störungen beim Refokussieren des *lock*-Signals minimiert werden. Dies führt zu nicht verzerrten Linienformen der ^1H -Spektren und effektiver Unterdrückung von

Hintergrundgradienten.^[25] Unerwünschte Artefakte, hervorgerufen durch elektrische Wirbelströme, werden durch *longitudinal-eddy-current-delay*-Experimente (LED) minimiert.^[26] Eine verbesserte Sequenz auf Grundlage dieses Experimentes wurde von JOHNSON vorgestellt.^[27] Die Möglichkeit, die Effekte von Wirbelströmen bei gleichzeitiger Verdopplung der Gradientenstärke auf ein Minimum zu reduzieren, machen dieses Experiment zu einer der am häufigsten genutzten Basissequenzen bei der quantitativen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten mittels NMR-Spektroskopie, da sie die Möglichkeit zur Untersuchung von relativ kleinen Diffusionskoeffizienten bietet. Vorgestellt wurden in der Vergangenheit Kombinationen mit *double-stimulated-echo-pulse*-Sequenzen, um Probleme wie z.B. Konvektionsphänomene^[28] zu adressieren. Auch die Unterdrückung störender Lösungsmittelsignale^[29] oder skalarer Kopplungen^[30] um das Spektrum zu entzerren, sind möglich.

1.3 Grundlagen der Diffusion

1.3.1 Physikalische Grundzüge der Diffusion

Im Allgemeinen versteht man unter dem Begriff der Diffusion eine Form des Materietransports, wobei unterschieden werden muss, ob dieser in einem System ungleichen chemischen Potentials stattfindet oder nicht.^[31] Unter der Selbstdiffusion D versteht man die translatorische Bewegung von Teilchen in einem homogenen isotropen System, die erstmals von BROWN 1828 beschrieben wurde (Brownsche Molekularbewegung).^[32] Die erste quantitative Beschreibung des Diffusionsphänomens erfolgte durch EINSTEIN im Jahr 1905 (1-13).^[33] Dabei wird der Diffusionskoeffizient mit der Boltzmann-Konstante k_B , der absoluten Temperatur T und dem hydrodynamischen Reibungskoeffizienten f in Beziehung gesetzt.

$$D = \frac{k_B T}{f} \quad (1-13)$$

Der hydrodynamische Reibungskoeffizient f kann als Parameter zur Beschreibung der Größe oder der Form eines Moleküls dienen. Für eine ideale sphärische Kugel ist er definiert als Produkt aus der Lösungsmittelviskosität η und dem hydrodynamischen Radius r_H .

$$f = 6\pi\eta r_H \quad (1-14)$$

Die Kombination der beiden Gleichungen (1-13) und (1-14) führt zur STOKES-EINSTEIN-Gleichung (1-15).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_H} \quad (1-15)$$

Die STOKES-EINSTEIN-Beziehung besitzt keine allgemeine Gültigkeit. Sie gilt nur für sphärische Kolloide in verdünnten Lösungen und eignet sich daher z.B. zur Untersuchung von supramolekularen Systemen.^[34] Für Partikel, die in der Größenordnung der sie umgebenden Lösungsmittelmoleküle liegen, wird der Nenner entsprechend angepasst und nimmt im Grenzfall den Wert $4\pi\eta r_H$ (*slip-boundary condition*) an.^[35] Weitere Ansätze, die die STOKES-EINSTEIN-Beziehung in Abhängigkeit des Größenverhältnisses von Lösungsmittel und gelöstem Stoff korrigieren, werden in Kapitel 1.3.2 beschrieben.

1.3.2 Größenbestimmung auf Grundlage der STOKES-EINSTEIN-Beziehung

Bei der Bestimmung molekularer Parameter wie Größe und Gewicht kleiner Moleküle, die in der Größenordnung der Lösungsmittelmoleküle liegen, auf Basis der STOKES-EINSTEIN-Beziehung bedarf diese in verdünnten Lösungen einer Korrektur (1-16).

$$D = \frac{k_b T}{c(r_{\text{solv}}, r_H) f_s(a, b) \pi \eta r_H} \quad (1-16)$$

Dabei markiert c einen Faktor, der das Größenverhältnis von Lösungsmittel r_{solv} und gelöstem Stoff r_{H} berücksichtigt. Der Faktor f_s dient zur Beschreibung der hüllenspezifischen Gegebenheiten.

Es gibt verschiedene Gründe für das Versagen der klassischen STOKES-EINSTEIN-Gleichung bei der Untersuchung kleiner Moleküle:

- 1) Lösungsmittelmoleküle sind nicht vernachlässigbar bzw. nicht unendlich klein verglichen mit dem gelösten Analyten
- 2) Moleküle bilden keine ideal sphärischen Strukturen
- 3) Moleküle sind nicht starr
- 4) Interaktionen mit dem Lösungsmittel

In der Vergangenheit wurden Ansätze vorgestellt, um einigen dieser Gründe zu begegnen. Bereits in den 30er Jahren des vergangenen Jahrhunderts formulierte PERRIN eine Abhängigkeit des Faktors f_s vom Verhältnis der Halbachsen a und b für prolate und oblate Ellipsoide.^[36] Der Hülleneffekt ist nur maßgebend für Geometrien mit großen Seitenverhältnissen, z.B. bei längeren Molekülketten oder Verbindungen mit ausdehnten π -Systemen, die plattenähnliche Strukturen beschreiben. Für andere Molekülformen beträgt die Auswirkung weniger als 10%.

Einen signifikanten Einfluss hingegen hat die Berücksichtigung des Größenverhältnisses zwischen Solvens- und Analytmolekülen.

Ein weiterer Ansatz aus der Molekularen Theorie der Mikrorreibung wurde von WIRTZ beschrieben. Hierbei erfolgt die Korrektur über die Einführung eines numerischen Faktors c . Dieser wird bestimmt durch das Verhältnis der Radien von Solvenzmolekülen r_{solv} und Analytmolekülen r_{H} (1-17).^[37]

$$c = \frac{6}{\frac{3r_{\text{solv}}}{2r_{\text{H}}} + \frac{1}{1 + \frac{r_{\text{solv}}}{r_{\text{H}}}}} \quad (1-17)$$

Aufbauend auf den Ergebnissen aus der Mikroreibungstheorie modifizierten CHEN und CHEN dieses Modell durch einen semiempirischen Ansatz mit Daten aus der Untersuchung der Diffusionseigenschaften von Kronenethern in alkoholischen Lösungen.^[38]

$$c = \frac{6}{1 + 0,695 \left(\frac{r_{\text{solv}}}{r_{\text{H}}} \right)^{2,234}} \quad (1-18)$$

Für beide der oben genannten Gleichungen strebt der Faktor c mit zunehmendem Radius r_{H} gegen den Wert 6. Offensichtlich ist, dass bei kleineren Molekülen der Faktor deutlich von 4 oder 6 (*slip-* bzw. *stick-boundary condition*) abweicht und somit weitere Verbesserungen nötig sind, um kleinere organische oder anorganische Moleküle dem Anwendungsbereich zugänglich zu machen (**Abbildung 1-9**).

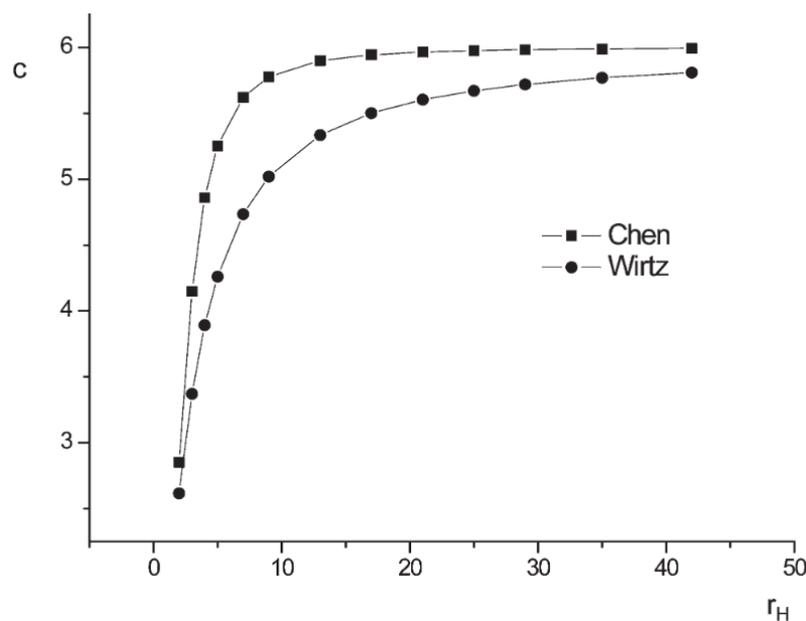


Abbildung 1-9: Vergleich des GIERER-WIRTZ-Ansatzes mit dem semiempirischen Ansatz von CHEN und CHEN zur Korrektur des numerischen Faktors in Abhängigkeit des Radius r_{H} . Die Grafik wurde der Quelle ^[39] entnommen.

EVANS und MORRIS stellten eine weitere Modifikation des GIERER-WIRTZ-Ansatzes vor. Effekte wie die molekulare Flexibilität oder die Abweichung von der perfekten Kugelsymmetrie wurden angenähert durch eine verringerte effektive Dichte ρ_{eff} .^[40]

$$D = \frac{k_B T \left(\frac{3\alpha}{2} + \frac{1}{1+\alpha} \right)}{6\pi\eta \sqrt[3]{\frac{3MW}{4\pi\rho_{\text{eff}}N_A}}} \quad \text{mit } \alpha = \sqrt[3]{\frac{MW_s}{MW}} \quad (1-19)$$

Das Molekulargewicht der gelösten Verbindung ist als MW gegeben. Die Molmasse des Lösungsmittels ist mit MW_s gekennzeichnet. N_A beschreibt die Avogadro-Konstante. Für die Bestimmung der Beziehung zwischen Diffusionskoeffizient und Molekulargewicht ist nun die effektive Dichte der einzig zu optimierende Parameter. Aus Messungen von 44 Verbindungen in fünf verschiedenen Lösungsmitteln ergab sich eine effektive Dichte von 619 kg/m^3 .^[40] Die mittlere quadratische Abweichung zwischen auf diesem Wege theoretisch ermittelten und experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten konnte auf 14,6% reduziert werden. Die Methode fand bereits vielfache Anwendung in verschiedenen Bereichen.^[41]

1.3.3 Molekulargewichtsbestimmung auf Grundlage des Potenzgesetzes

Ein weiterer Ansatz, der den Diffusionskoeffizienten direkt mit dem Molekulargewicht des diffundierenden Partikels korreliert, fußt auf den Arbeiten von FLORY aus dem Bereich der Polymerchemie.^[42] Dieser empirische Zusammenhang (1-20) fand insbesondere Eingang bei der Untersuchung von Makromolekülen.^[43]

$$D \propto MW^{-\alpha} \quad (1-20)$$

Der Faktor α hat dabei einen für die Molekularform spezifischen Charakter. Ein Wert um 1 beschreibt eine Molekülkette, wohingegen für sphärische Partikel Werte um 1/3 gelten.^[44] Im Jahr 2006 zeigten CRUTCHFIELD und HARRIS erstmals die Anwendbarkeit dieser Beziehung auch auf kleine Moleküle.^[45] Um den Diffusionskoeffizienten einer robusteren quantitativeren Auswertung zugänglich zu machen, griffen CRUTCHFIELD und HARRIS auf Arbeiten von JONES ET AL. zurück.^[46] Diese hatten bei der Charakterisierung der Faltung des Proteins Lysozym interne Standards zur

Bestimmung des hydrodynamischen Radius verwendet. CABRITA und BERGER untersuchten im Jahr 2001 mittels DOSY-NMR-Spektroskopie auf diesem Wege die Wasserstoffbrückenbindungen in alkoholischen Systemen.^[13] Grundlegend ist die Verwendung relativer Diffusionskoeffizienten (1-21), welche sich aus dem Verhältnis der Diffusionskoeffizienten des Analyten (D_x) und der zugefügten internen Referenz (D_{ref}) ergeben.

$$D_{\text{rel,ref}} = \frac{D_{\text{ref}}}{D_x} \quad (1-21)$$

Für eine Vielzahl von Verbindungen mit unterschiedlichen Strukturmotiven in einem Molekulargewichtsbereich bis zu 1280 g/mol konnten von HARRIS ET AL. die Molekülmassen mit einer mittleren Abweichung von 11% bestimmt werden.^[45]

1.3.3.1 Interne Kalibrierungskurven

Aufbauend auf den im Kapitel 1.3.3 vorgestellten Ergebnissen führten WILLIARD ET AL. einen weiteren Ansatz zur Molekulargewichtsbestimmung auf Grundlage experimentell bestimmter Diffusionskoeffizienten ein.^[47,48] Durch die Zugabe von mindestens drei internen Referenzen zu der zu untersuchenden Probe kann über eine doppellogarithmische Auftragung der experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten gegen die bekannten Molekulargewichte der internen Referenzen die Masse des Analyten bestimmt werden (1-22).

$$\log(D) = \log(K) - \alpha \cdot \log(MW) \quad (1-22)$$

In der spezifischen Probe werden durch die interne Referenzierung Artefakte hervorgerufen bspw. durch Temperaturfluktuationen, Konvektionsphänomene oder Viskositätsänderungen minimiert.^[47]

Besonders auf dem Gebiet der Organolithium-Verbindungen konnte die ICC-Methode zur Aufklärung des Aggregationsverhaltens in donierenden Lösungsmitteln beitragen (**Abbildung 1-10**).^[49,50,51]

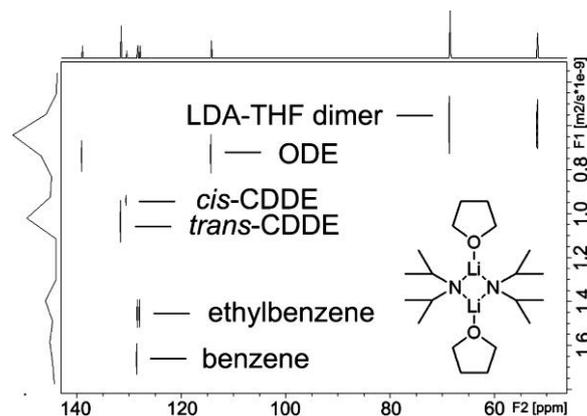


Abbildung 1-10: DOSY-Spektrum zur Aufklärung der dimeren Struktur von Lithiumdiisopropylamid (LDA) in THF. Zur Generierung einer internen Kalibrierungskurve ICC wurden 1-Octadecen (ODE), *cis*- sowie *trans*-Cyclododecen (CDDE), Ethylbenzol und Benzol verwendet. Die Grafik wurde der Quelle^[47] entnommen.

Die Auswahl geeigneter Referenzen gestaltet sich dabei teilweise schwierig, weil Signalüberlappungen vermieden werden müssen, andernfalls können die Diffusionskoeffizienten nicht fehlerfrei bestimmt werden. Eine sinnvolle Ergänzung kann die Kombination mit Heterokern-DOSY-Experimenten darstellen.^[49,50,52] Dem Gewinn von höherer Auflösung und einem größeren Bereich der chemischen Verschiebung steht jedoch mitunter der Verlust von Intensität entgegen.

1.3.3.2 Externe Kalibrierungskurven

Wie im vorangegangenen Kapitel 1.3.3.1 angedeutet, bringt die ICC-Methode einige Nachteile mit sich. Die Auswahl geeigneter Referenzen gestaltet sich aufgrund der Vielzahl an zu erfüllenden Anforderungen nicht immer leicht. Neben der zu vermeidenden Signalüberlappung sollten die Referenzen inert gegenüber dem Analyten und dem Lösungsmittel sein. Aggregation würde den Diffusionskoeffizienten verfälschen. Ferner müssen die Referenzen gut löslich sein und einen breiten Molekularbereich abdecken. Eine deutliche Vereinfachung stellt die durch STALKE ET AL. im Jahr 2015 vorgestellte ECC-Methode dar.^[53,54] Durch die Referenzierung der experimentell bestimmten Diffusionskoeffizienten D_x auf einen

externen festgesetzten Standard $D_{\text{ref,fix}}$ wird nur die Zugabe einer Referenz D_{ref} zur Probe nötig (1-23).

$$\log(D_{x,\text{norm}}) = \log(D_{\text{ref,fix}}) - \log(D_{\text{ref}}) + \log(D_x) \quad (1-23)$$

Der normalisierte Diffusionskoeffizient $D_{x,\text{norm}}$ gewährleistet die Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Experimenten: Einflüsse, die z.B. Geräteeinstellungen auf den absoluten Diffusionskoeffizienten nehmen (z.B. Magnetfeldstärke, absolute Gradientenfeldstärke, Gradientenpulsdauer oder Diffusionsperioden), werden minimiert bzw. ausgelöscht. Auch Temperatureinflüsse oder Viskositätseffekte können reduziert werden. Durch die Verwendung des normalisierten Diffusionskoeffizienten zeigt sich die Methode belastbar bei Temperaturänderungen von -75°C bis 100°C sowie Konzentrationsänderungen bis zu 120 mM, bei der Untersuchung von nicht-assoziationsaffinen Verbindungen.^[53]

Eine Vielzahl an Modell-Verbindungen wurde in den gängigsten Lösungsmitteln von NEUFELD und BACHMANN einer DOSY-NMR-spektroskopischen Untersuchung unterzogen.^[53,55] Die anschließend normalisierten Diffusionskoeffizienten dieser Referenzen wurden analog zu WILLIARD in einer doppellogarithmischen Darstellung gegen ihr Molekulargewicht aufgetragen und lieferten so die Externen Kalibrierungskurven (ECC-Kurven, **Abbildung 1-11**).

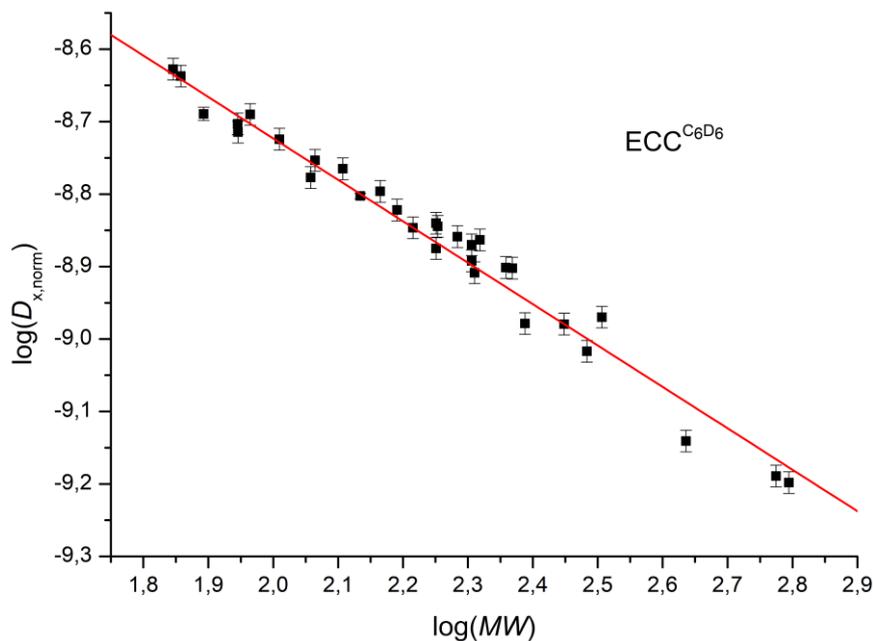


Abbildung 1-11: Externe Kalibrierungskurve für Benzol- d_6 mit linearer Regression. Die Berücksichtigung aller Verbindungen bei der Erstellung der Ausgleichsgeraden ergibt die ECC_{merge} . Die Grafik wurde der Quelle^[55] entnommen.

Mit den Werten für $\log(K)$ und α , die sich aus der linearen Regression ergeben, kann das Molekulargewicht des Analyten ermittelt werden (1-24).

$$MW_{det} = 10^{\left(\frac{-\log(D_{x,norm}) + \log(K)}{\alpha}\right)} \quad (1-24)$$

Ein weiterer Vorteil gegenüber der ICC-Methode von WILLIARD ergibt sich hier aus der schier unerschöpflichen Anzahl an Referenzen zur Generierung der Kalibrierungskurven, durch die die Abdeckung eines deutlich höheren MW -Bereichs möglich wird: Die Molekulargewichte der Referenzen liegen in einem Bereich von 70 bis 650 g/mol. Eine Übersicht über die verwendeten Referenzen ist im Anhang gegeben. Als Gütekriterium wurden mit den Parametern der linearen Regression die Molekulargewichte der Standard-Verbindungen auf Grundlage der experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten MW_{det} mit den tatsächlichen Molekulargewichten MW_{calc} nach Gleichung (1-25) in Beziehung gesetzt, um die prozentuale Abweichung MW_{dif} zu bestimmen.

$$MW_{\text{dif}} = \left(\frac{MW_{\text{calc}} - MW_{\text{det}}}{MW_{\text{det}}} \right) \cdot 100\% \quad (1-25)$$

Tabelle 1-1: Die Daten der linearen Regression der ECC-Kurven sowie die mittleren Fehler (av. MW_{dif}) aus der Bestimmung der Molekulargewichte der Standardverbindungen.^[53,55]

Lösungsmittel	log(K)	α	kor. R^2	av. MW_{dif} [%]
THF- d_8	-7,60	-0,553	0,97	± 7
Benzol- d_6	-7,58	-0,572	0,97	± 8
Toluol- d_8	-7,59	-0,579	0,98	± 7
Cyclohexan- d_{12}	-7,62	-0,620	0,91	± 15
Methanol- d_4	-7,51	-0,600	0,96	± 9
DMSO- d_6	-7,93	-0,644	0,96	± 7
DCM- d_2	-7,55	-0,535	0,96	± 10
CDCl_3	-7,67	-0,532	0,94	± 11
CD_3CN	-7,38	-0,555	0,96	± 9

Die mittleren Fehler liegen in einem Bereich von 7 bis 15%. Die größten Abweichungen betragen zwischen 18 und 29%.

Die Diffusionseigenschaften von Molekülen werden auch durch deren Hülle beeinflusst, wie nicht zuletzt die Arbeiten von PERRIN deutlich machen. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, werden die Referenzmoleküle in drei Geometrieklassen unterteilt (**Abbildung 1-12**):

- i) *Expanded Discs* (ED): Plattenähnliche Systeme, häufig ausgedehnte π -Systeme
- ii) *Compact spheres* (CS): Sphärische Systeme mit hoher Symmetrie, gleicher Ausrichtung in alle drei Raumrichtungen
- iii) *Dissipated spheres and ellipsoids*: Ellipsoide Moleküle mit kleineren Einlassungen und Kavitäten.

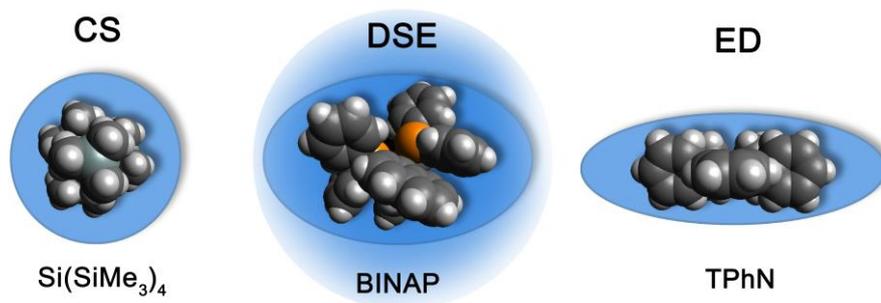


Abbildung 1-12: Die Kategorien, in welche die Verbindungen zur Berücksichtigung ihrer Hüllengeometrie eingeteilt werden können. Die Grafik wurde der Quelle^[53] entnommen.

Unter Berücksichtigung dieser geometrischen Kategorien können hüllengeometrisch-spezifische ECC-Kurven erstellt werden (**Abbildung 1-13**).

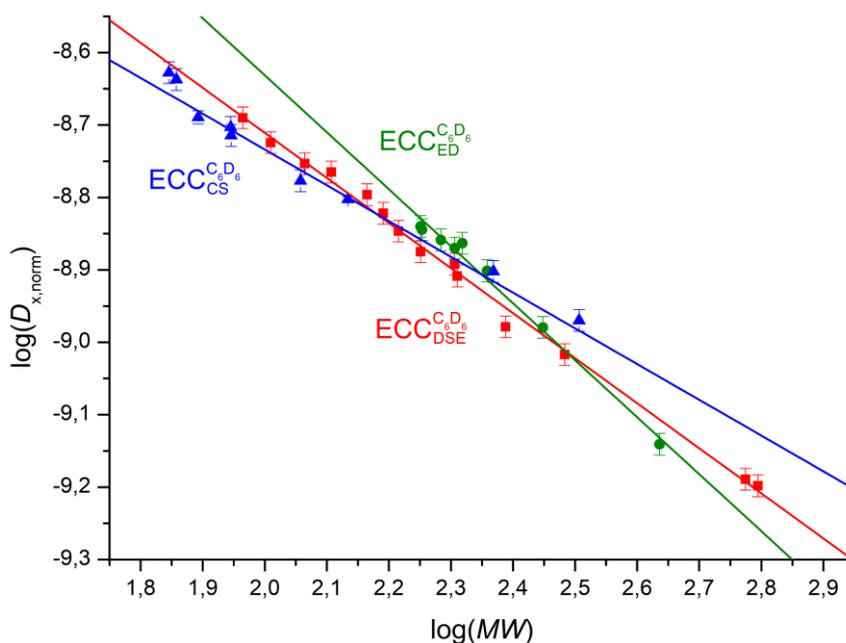


Abbildung 1-13: Kalibrierungskurven in Benzol-*d*₆ unter Berücksichtigung der geometrischen Beschaffenheit der Referenzverbindungen. In rot gekennzeichnet sind ellipsoide Moleküle. Kompakte Sphären sind blau markiert und Verbindungen mit ausgedehnten π -Systemen sind grün hervorgehoben. Die Grafik wurde der Quelle^[55] entnommen.

Die mittleren Fehler bei der Bestimmung der Molekülmassen der Standardverbindungen werden im Vergleich zu den auf Grundlage der *merge*-Kurven bestimmten Molekulargewichten reduziert. Bei der Untersuchung von kompakten sphärischen Molekülen wird der mittlere Fehler von 8% auf 7%

reduziert. Die mittlere Abweichung bei der Molekulargewichtsbestimmung von ellipsoidähnlichen Molekülen minimiert sich um 3%. Besonders auffällig ist die dramatische Erniedrigung des mittleren Fehlers bei den plattenähnlichen Verbindungen. Der mittlere Fehler beträgt bei der Auswertung über die ECC_{merge} -Kurve 12%. Unter Verwendung der ECC_{ED} reduziert sich diese Abweichung auf 3%. In **Tabelle 1-2** sind für einige Vertreter der drei Geometrieklassen die Fehler jeweils gegeneinander aufgeführt. Auch wenn durch die Einteilung einem wichtigen diffusionsbestimmenden Parameter – der Hülle des Moleküls – Rechnung getragen wird, ist die Zuordnung nur empirisch und setzt zudem bei der Untersuchung eines unbekanntes Analyten das Wissen um dessen Hüllengeometrie voraus.

Tabelle 1-2: Die anhand der hüllenspezifischen ECC-Kurven bestimmten Molekulargewichte einiger ausgewählter Referenzen werden den Ergebnissen auf Grundlage der ECC_{merge} -Kurve gegenübergestellt. Die Angabe $MW_{\text{det, spez}}$ bezieht sich dabei auf die Verwendung der jeweiligen hüllenspezifischen ECC-Kurve. Die Verbindungen sind bezüglich ihrer geometrischen Einordnung eingefärbt: in blau sind kompakte Sphären markiert, in rot ellipsoide Verbindungen und in grün plattenähnliche Moleküle. Die Verbindungen wurden in Benzol- d_6 gemessen.

	$MW_{\text{det, spez}}$	$MW_{\text{dif, spez}}$	$MW_{\text{det, merge}}$	$MW_{\text{dif, merge}}$
Cyclopentan	60	17	68	3
MTBE	85	4	92	-4
$N(\text{SiMe}_3)_3$	215	9	204	14
1-PhN	205	0	210	-3
Toluol	91	1	87	6
Anthracen	183	-3	160	11
9-MA	193	-1	172	12
Triphenylen	219	4	204	12

Um die Robustheit der ECC-Methode auszuloten, wurde diese von NEUFELD auf weitere Einflüsse wie Konzentration und Temperatur untersucht. Bei einer signifikanten Erhöhung der Konzentration des Analyten und der Referenz von 15 mM auf 240 mM zeigten sich nur leicht erhöhte Fehler, insbesondere bei Verbindungen mit ausgedehnten π -Systemen, die in Bezug auf ihr Molekulargewicht

leicht überschätzt wurden. Möglicherweise führen intermolekulare Wechselwirkungen der π -Systeme hier zu einer fehlerhaften überhöhten Molekulargewichtsbestimmung. Nach der STOKES-EINSTEIN-Beziehung ergibt sich über die Viskosität eine Abhängigkeit der Diffusionseigenschaften von der Temperatur. So ergibt sich bei der diffusionspektroskopischen Analyse von Tri(*o*-tolyl)-phosphin in THF-*d*₈ bei 15°C ein absoluter Diffusionskoeffizient von $\log(D_x) = -8,9652$. Wird die Probe auf -25°C abgekühlt, erniedrigt sich dieser Wert auf $\log(D_x) = -9,3081$. Unter Verwendung der normalisierten Diffusionskoeffizienten auf Grundlage von Adamantan als interner Referenz beträgt die Differenz lediglich 0,0093. Durch die interne Referenz können also kleine Fluktuationen hinsichtlich der Temperatur bzw. eng damit verknüpft der Viskosität abgefedert werden. Die ECC-Methode ist somit anwendbar über einen breiten Temperaturbereich und lediglich abhängig von den physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels. Ein Versagen der klassischen ECC-Methode lässt sich hingegen bei der Untersuchung von halogenierten Verbindungen beobachten (Tabelle 1-3).^[54,53]

Tabelle 1-3: Bei der Untersuchung ausgewählter halogenierter Verbindungen mittels ECC-Methode zeigen sich Abweichungen in einem Bereich von 14 bis 141%. Die Verbindungen wurden in Benzol-*d*₆ untersucht und die Molekulargewichte auf Grundlage der ECC_{merge}-Daten bestimmt.

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$MW_{\text{det,merge}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,merge}}$ [%]
257	9-Bromantracen	180	43
123	2-Brompropan	75	64
236	1,4-Dibrombenzol	120	97
282	1,2-Diodethan	117	141
305	1-Bromhexadecan	267	14
315	1,3,5-Tribrombenzol	134	135
198	2,2-Dimethyl-1-Iodpropan	107	85

Verbindungen mit inkorporierten Atomen der höheren Perioden werden in Bezug auf ihr Molekulargewicht systematisch unterschätzt. Die STOKES-EINSTEIN-Beziehung stellt einen Zusammenhang zwischen den Diffusionseigenschaften eines Partikels

und seinem hydrodynamischen Radius und damit Volumen her. Das Volumen des Partikels setzt sich dabei aus mehreren Beiträgen zusammen: den umgebenden Lösungsmittelmolekülen, der Elektronenwolke und dem Volumen der Atomkerne. Verglichen mit ihrem Volumen verfügen dabei die Halogenatome über ein deutlich höheres Molekulargewicht als bspw. Kohlenstoffatome. Der *Van-der-Waals*-Radius eines Kohlenstoffatoms beträgt 170 pm, der eines Bromatoms ist mit 185 pm nur unwesentlich größer. Brom ist jedoch mit 79 g/mol um ein sechsfaches schwerer als Kohlenstoff und besitzt damit eine deutlich höhere molare *Van-der-Waals*-Dichte. Allgemein ist die molare *Van-der-Waals*-Dichte MD_W eines Moleküls definiert als Quotient des Molekulargewichts und des *Van-der-Waals*-Volumens V_W ^[56]:

$$MD_W = \frac{MW}{V_W} = \frac{MW}{\sum_{i=1}^n \frac{4}{3} \pi r_{W,i}^3} \quad (1-26)$$

Das *Van-der-Waals*-Volumen ergibt sich aus der Summe aller Kugelvolumina im Molekül unter Verwendung der jeweiligen *Van-der-Waals*-Radien r_w , die für zunächst 38 Elemente durch BONDI aus röntgenstrukturanalytischen Daten ermittelt wurden.^[56] Weitere Bestimmungen erfolgten durch BATSANOV^[57] und ALVAREZ^[58], welche die Datenlage für das Periodensystem damit nahezu komplettierten.

Als Referenzverbindungen zur Erstellung der Kalibrierungskurven wurden hauptsächlich Verbindungen mit Atomen der ersten beiden Perioden mit einer deutlich niedrigeren molaren *Van-der-Waals*-Dichte verwendet (**Abbildung 1-14**).

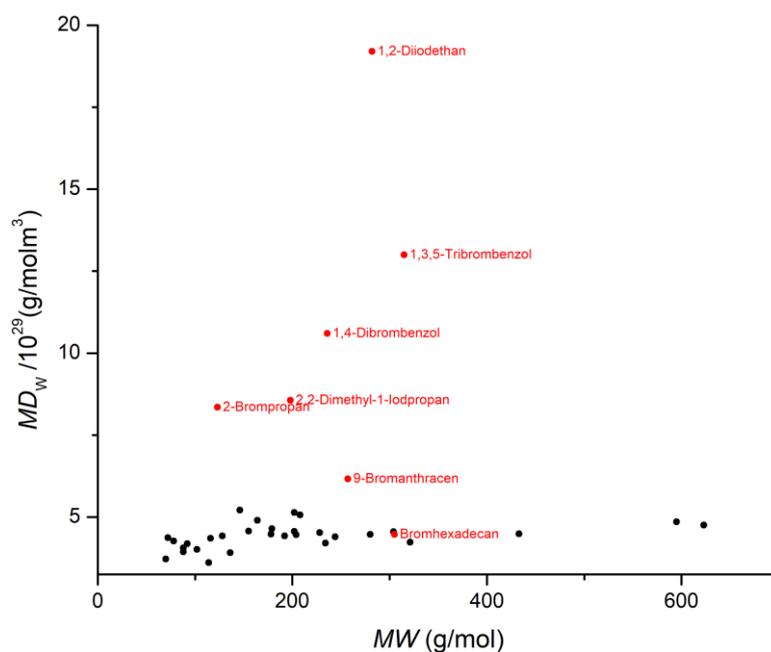


Abbildung 1-14: Verteilung der molaren *Van-der-Waals*-Dichten für die Referenzverbindungen, die zur Erstellung der ECC-Kurven in Benzol-*d*₆ verwendet wurden (in schwarz) und einiger ausgewählter Schweratomverbindungen. Die Referenzverbindungen bewegen sich in ihrer molaren Dichte in einem Bereich von 3,6 bis 5,1 · 10²⁹ g/molm³. Dies markiert gleichzeitig den Gültigkeitsbereich für die klassischen ECC-Kurven.

Die klassischen ECC-Kurven ermöglichen die Untersuchung von Verbindungen, deren molare *Van-der-Waals*-Dichte sich in einem Bereich von 3,6 bis 5,1 · 10²⁹ g/molm³ bewegt. Bei der Untersuchung von Molekülen außerhalb dieses Bereichs werden die determinierten Molekulargewichte erheblich unterschätzt (Tabelle 1-3). In jüngster Vergangenheit wurden bereits Ansätze zur Adressierung dieses Problems vorgestellt. So wurden zur Untersuchung von monobromierten Grignard-Systemen in etherischen Lösungen kettenähnliche Alkylbromide zur Generierung von Kalibrierungskurven ausgewählt.^[59] Schwachstelle dieser Herangehensweise ist jedoch, dass Aggregate mit mehreren Schweratomen anhand dieser Kurve nicht untersucht werden können. Eine universellere – systemübergreifende – Methode wäre praktikabler.

Spezielle Kalibrierungskurven für Verbindungen mit inkorporierten Schweratomen wie Brom oder Iod wurden bereits vorgestellt.^{[60][61]} Dazu wurden über 60

verschiedene Substanzen mit erhöhter *Van-der-Waals*-Dichte einer NMR-basierten Untersuchung der Diffusionseigenschaften unterzogen.^[61] Die doppellogarithmische Auftragung der experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten gegen das Molekulargewicht zeigt, dass nahezu alle Datenpunkte der schweratomtragenden Verbindungen oberhalb der ECC_{merge} -Daten liegen (Abbildung 1-15). Je nach Halogenierungsgrad und Art lassen sich die Daten zu speziellen Kalibrierungskurven zusammenfassen.

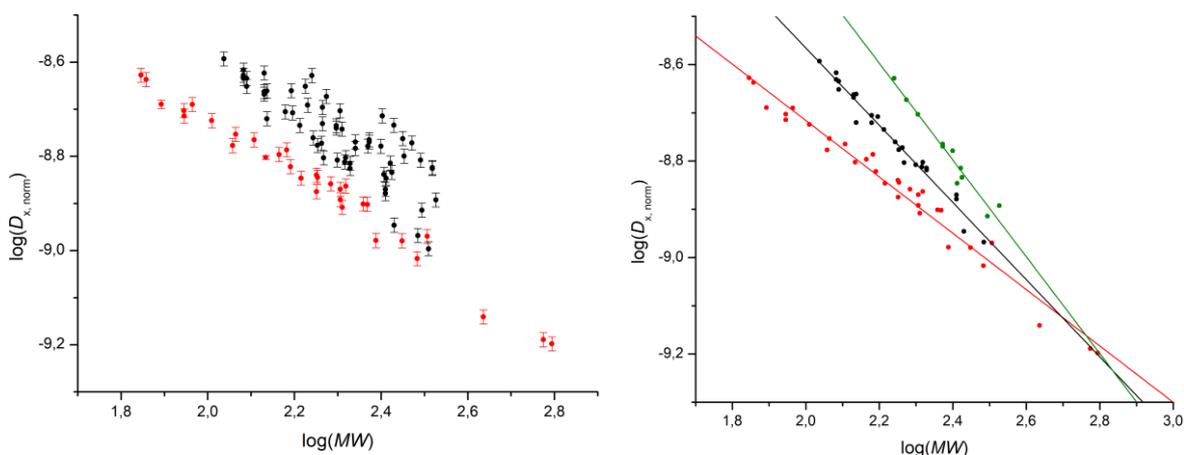


Abbildung 1-15: Links: Die Auftrugung zeigt in rot die Daten, die zur Erstellung der klassischen ECCs in Benzol- d_6 untersucht wurden. Die Daten, die aus der Untersuchung von halogenidtragenden Verbindungen (schwarz) gewonnen wurden, liegen fast ausschließlich oberhalb der roten Datenpunkte. Rechts: Die Auftrugung zeigt die ECC_{merge} ermittelt aus schweratomfreien Verbindungen (rot) sowie beispielhaft die speziellen ECCs für monobromierte (schwarz) und dibromierte (grün) Substanzen.

Die durchschnittliche Abweichung der determinierten Molekulargewichte monobromierter Referenzverbindungen in Benzol- d_6 , die mittels der Regressionsparameter für die ECC_{Br} auf Grundlage von Gleichung (1-24) ermittelt wurde, liegt bei 3%. Unter Verwendung der ECC_{merge} -Daten liegt die mittlere Abweichung der Molmasse für jene Substanzen bei 50%. Der Anwendungsbereich dieser speziellen Kalibrierungskurven ist jedoch stark limitiert und setzt die Kenntnis über die jeweils zugehörige Referenzklasse der untersuchten Referenzverbindung voraus. Unbekannte Verbindungen erhöhter *Van-der-Waals*-Dichte, die andere Schweratome als Halogene enthalten, sind von der Untersuchung

ausgeschlossen. Um diese Problematik zu adressieren, wurden Faktoren in Abhängigkeit von der *Van-der-Waals*-Dichte beschrieben, um die experimentellen Diffusionskoeffizienten von Schweratomverbindungen zu korrigieren und somit einer Untersuchung über die ECC_{merge} -Daten zugänglich zu machen.^[61] Unter Abschnitt 3.1.2 wird diese Herangehensweise weiter vertieft. Aus Gründen der Praktikabilität wird dabei die Korrektur über die determinierte Molmasse eingeführt.

2 Motivation

Die ECC-DOSY-MW-Methode ermöglicht die zerstörungsfreie Bestimmung der Molekülmasse in Lösung für Vertreter zahlreicher Verbindungsklassen auf Grundlage der NMR-Spektroskopie. Das enorme Potential dieses Ansatzes konnte in vielfältigen Anwendungsbereichen dokumentiert werden. Bis heute ist die klassische ECC-DOSY-MW-Methode jedoch auf bestimmte Molekülklassen limitiert, was eine generelle Anwendbarkeit nicht zulässt. Ziel dieser Arbeit soll die Ausweitung und Anwendung der weiterentwickelten ECC-DOSY-MW-Methode sein. Der Fokus liegt dabei auf der Erweiterung des Gültigkeitsbereichs hin zu Verbindungen mit Schweratomen, wie z.B. bromierte und iodierte organische Verbindungen sowie metallorganische Verbindungen mit schweren Metallzentren. Während die ECC-DOSY-MW-Methode bislang nur für metallorganische Verbindungen mit Metallzentren der zweiten und dritten Periode hinreichende Genauigkeit liefert, soll im Rahmen dieser Arbeit eine Ausweitung auf entsprechende Verbindungen mit Metallzentren höherer Perioden erreicht werden.

Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang katalytisch relevante Übergangsmetallkomplexe, da eine ECC-MW-DOSY-basierte Untersuchung jener Verbindungen Auskunft über deren Aggregations- und Solvatationsverhalten in Lösung geben kann. Entsprechende Erkenntnisse können beispielsweise zur

Aufklärung mechanistischer Fragestellungen und zur Klärung von Struktur-Wirkungs-Beziehungen herangezogen werden. Ferner gilt es auszuloten, in wie weit die diffusionsbasierte NMR-Spektroskopie in Kombination mit anderen Analysemethoden Anwendung finden kann bei der Untersuchung von Reaktionen im Hinblick auf deren zu Grunde liegenden Mechanismus.

Zudem sollen im Rahmen dieser Arbeit ausgewählte Grignard-Systeme in Hinblick auf ihr Aggregationsverhalten in Lösung DOSY-NMR-spektroskopisch untersucht werden. Als präparativ besonders relevante Metallsysteme sollen dabei auch verschiedene Einflussfaktoren wie Temperatur und Konzentration auf das Aggregationsverhalten von Grignard-Systemen beleuchtet werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 DOSY-Experimente

3.1.1 Kalibrierungskurven ohne Schweratomkorrektur

3.1.1.1 Neue Kalibrierungskurven in Methylcyclohexan

Einer Diskussion der Ergebnisse seien an dieser Stelle zunächst einige Anmerkungen zur Benennung der ECC-Methode vorangestellt. Im Rahmen dieser Arbeit wird als *klassische* ECC die von NEUFELD implementierte Methode bezeichnet, die z.B. zur Aufklärung des Aggregationsverhaltens von Lithiumdiisopropylamid (LDA)^[62] in nicht-donierenden Lösungsmitteln oder von Turbo-Hauser-Basen in THF^[63] führte. Im Subskript wird die genutzte hüllenspezifische ECC angegeben (CS, ED, DSE). Bei mangelnder Kenntnis der Hüllenbeschaffenheit wird auf die Gesamtheit aller Daten ohne geometrische Differenzierung zurückgegriffen (merge). Unter den *speziellen* ECC-Kurven werden die Datensätze verstanden, die spezifisch sind hinsichtlich der Art und des Grades der Halogenierung (3.1.2.1). Die jeweils verwendete spezielle ECC-Kurve wird im Subskript angegeben, z.B. bezeichnet ECC_{Br_2} die spezielle ECC, die zur Untersuchung von dibromierten Verbindungen herangezogen werden muss. Mit der ECC_{kor} -Methode wird in Kapitel 3.1.2.2 eine Möglichkeit vorgestellt, mittels eines von *Van-der-Waals*-Dichte abhängigen Korrekturfaktors das Molekulargewicht schweratomhaltiger Verbindungen zu bestimmen.

Um das Anwendungsgebiet der etablierten klassischen Kalibrierungskurven ohne Schweratomkorrektur auf ein weiteres NMR-typisches Lösungsmittel auszuweiten, wurden im Rahmen dieser Arbeit weitere ECCs in Methylcyclohexan- d_{14} aufgenommen. Methylcyclohexan (C_7D_{14}) eignet sich als unpolar aprotisches Lösungsmittel ebenso wie Cyclohexan (C_6D_{12}) unter anderem zur Untersuchung reaktiver Verbindungen. Methylcyclohexan bietet den Vorteil über einen deutlich

größeren Temperaturbereich ($T_{\text{smp.}} = -126^{\circ}\text{C}$ bis $T_{\text{sdp.}} = 101^{\circ}\text{C}$) als die gängigsten NMR-Lösungsmittel einsetzbar zu sein, was z.B. die Untersuchung besonders reaktiver bzw. instabiler Spezies bei niedrigen Temperaturen ermöglicht.

Tabelle 3-1: Übersicht aller Lösungsmittel, in denen die klassische ECC-basierte Molekulargewichtsbestimmung möglich ist. Ebenfalls angegeben sind jeweils die jeweilige interne Referenz sowie deren festgesetzter logarithmischer Diffusionskoeffizient.

Interne Referenz	Lösungsmittel	$\log(D_{\text{ref,fix}})$
ADAM	Methylcyclohexan- d_{14}	-8,9229
ADAM	Cyclohexan- d_{12}	-9,0204
ADAM	Benzol- d_6	-8,8025
ADAM	Toluol- d_8	-8,8454
ADAM	CDCl_3	-8,8155
ADAM	CD_2Cl_2	-8,7035
TMB	Methanol- d_4	-8,7737
TMB	THF- d_8	-8,7749
TMB	Acetonitril- d_3	-8,5464
TMB	DMSO- d_6	-9,2963

Zur Etablierung einer neuen ECC werden die experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten nach Gleichung (3-1) normalisiert. Grundlegend ist dabei die Verwendung eines festgesetzten Diffusionskoeffizienten ($D_{\text{ref,fix}}$) einer speziellen Referenz.

$$\log(D_{x,\text{norm}}) = \log(D_{\text{ref,fix}}) - (\log(D_{\text{ref}}) + \log(D_x)) \quad (3-1)$$

Dieser festgesetzte Wert ($D_{\text{ref,fix}}$) ergibt sich aus dem Mittelwert einer Vielzahl voneinander unabhängiger DOSY-Messungen. Im Falle Methylcyclohexans wurde Adamantan als interne Referenz verwendet ($\log(D_{\text{ref,fix}}) = -8,9229$). Bei den verwendeten Referenzverbindungen handelt es sich um kleine organische Moleküle, deren Molekulargewicht in einem Bereich zwischen $MW = 70$ und $MW = 650$ g/mol liegt. Eine detaillierte Auflistung der eingesetzten Verbindungen sowie eine genaue Beschreibung des Prozederes sind im Anhang zu finden (Tabelle 6-3). Die

doppellogarithmische Auftragung der normalisierten Diffusionskoeffizienten gegen das Molekulargewicht nach WILLIARD liefert eine Gerade mit der Steigung α und dem y-Achsenabschnitt $\log(K)$.

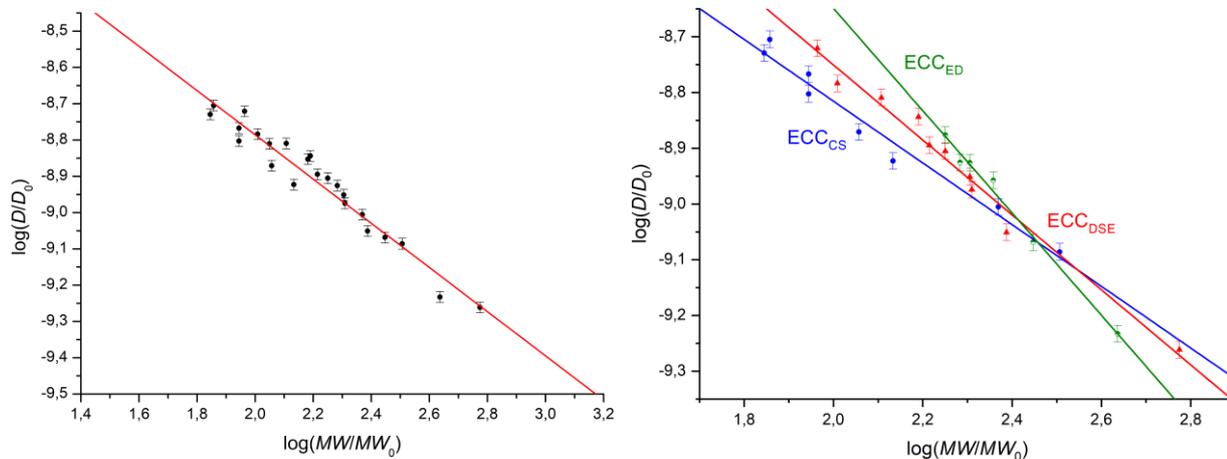


Abbildung 3-1: Die normalisierten Diffusionskoeffizienten der Referenzverbindungen, gemessen in Methylcyclohexan, werden in einer doppellogarithmischen Darstellung gegen das jeweilige Molekulargewicht aufgetragen. Die Berücksichtigung aller Datenpunkte in der linearen Regression liefert die ECC_{merge} (links), die Differenzierung in die geometrischen Klassen führt zu den hüllengeometrisch-spezifischen ECCs (rechts).

Die Unterteilung der verwendeten Referenzen nach der geometrischen Beschaffenheit ihrer Hülle liefert die *shape-optimized* ECCs (**Abbildung 3-1**, rechts). Anhand dieser hüllengeometrisch-spezifischen Kalibrierungskurven können die Molekulargewichte der Referenzen mit hoher Präzision bestimmt werden (**Tabelle 6-3**). Bei kleineren Molekülen zeigt sich in Bezug auf die speziellen ECCs der schon in den anderen Lösungsmitteln beobachtete Trend einer langsameren Diffusion von Verbindungen mit kompakt-sphärischer Gestalt, wohingegen plattenähnliche Moleküle gleichen Gewichts schneller diffundieren. Die mittleren Abweichungen der tatsächlichen Molekulargewichte von denen über die hüllengeometrischen spezifischen ECCs bestimmten Werte liegen zwischen $MW_{dif} = 3\%$ und $MW_{dif} = 8\%$. Die Kenntnis der äußeren Beschaffenheit einer untersuchten Verbindung ist *a priori* jedoch nicht zwingend erforderlich, da die ECC_{merge} -Kurve alle Referenzsubstanzen ungeachtet ihrer Hüllengeometrie (**Abbildung 3-1**, links) berücksichtigt.

Ein Vergleich des Verlaufs der ECC-Kurven in verschiedenen NMR-typischen Lösungsmitteln zeigt, dass die Steigung der entsprechenden Kurven nahezu unabhängig von der Beschaffenheit der untersuchten Lösungsmittel ist. Unterschiede zwischen den einzelnen ECC-Kurven sind jedoch hinsichtlich ihrer jeweiligen Lage in der doppellogarithmischen Darstellung nach WILLIARD festzustellen (Abbildung 3-2.). Die deutlichsten Abweichungen hinsichtlich der Lage zeigen sich in Hinblick auf die untersuchten Lösungsmittel für DMSO und Acetonitril.

Der Diffusionskoeffizient und die Viskosität des Lösungsmittels verhalten sich nach der STOKES-EINSTEIN-Beziehung zueinander invers proportional. Der Diffusionskoeffizient einer Verbindung in DMSO, welches hinsichtlich aller hier betrachteten Lösungsmittel die höchste Viskosität aufweist, ist demnach kleiner als in den anderen untersuchten Lösungsmitteln.

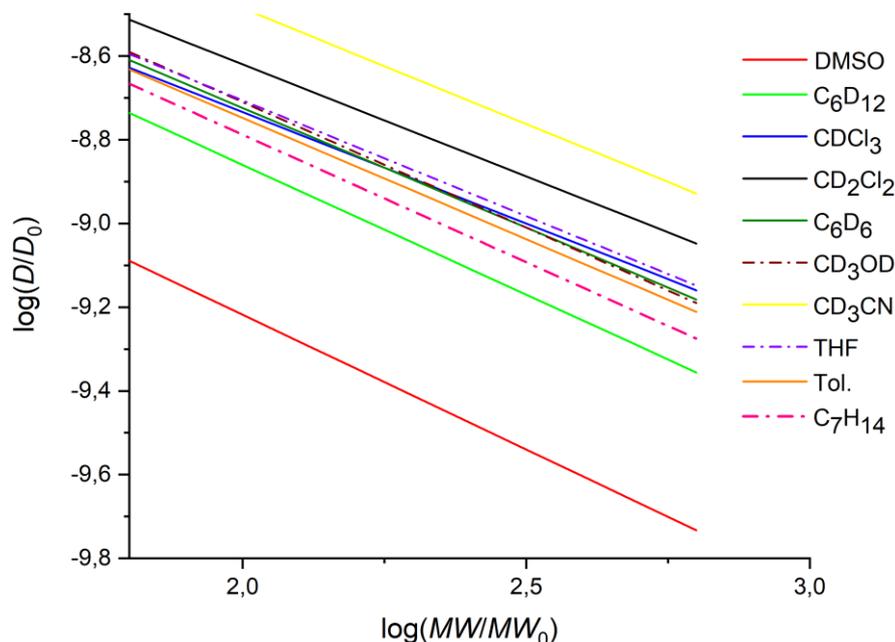


Abbildung 3-2: Verlauf der ECC_{merge} -Kurven in unterschiedlichen NMR-typischen Lösungsmitteln in der doppellogarithmischen Darstellung nach WILLIARD.

Die relative Lage der Geraden spiegelt entsprechend die Viskosität der jeweiligen Lösungsmittel wider (Tabelle 3-2). Während die Gerade für das in Hinblick auf die

untersuchten Lösungsmittel eher viskose DMSO den niedrigsten Schnittpunkt mit der y-Achse zeigt, zeigt sich ein Anstieg dieses Wertes mit der Abnahme der Viskosität des jeweiligen Lösungsmittels. Die einzige Ausnahme in diesem Zusammenhang zeigt sich für Benzol, dessen Viskosität im Vergleich zu den anderen untersuchten Lösungsmitteln nicht vollständig mit der Lage der entsprechenden Geraden in der Auftragung nach WILLIARD kompatibel ist.

In jüngster Vergangenheit wurden in der Polymerchemie universelle Kalibrierungskurven vorgestellt, die unabhängig vom Lösungsmittel zur Molekulargewichtsbestimmung eingesetzt werden können.^[64] Dieser Ansatz wird hier als nicht zielführend erachtet, da durch die universelle Anwendbarkeit gerade bei der Untersuchung kleinerer Moleküle die ECC-Methode an Präzision verliert.

Ein direkter Trend der Lage der ECC_{merge} -Geraden bzgl. der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist nicht erkennbar.

Tabelle 3-2: Die einer ECC-basierten Molmassenbestimmung zugänglichen Lösungsmittel sowie ausgewählte physikalischen Eigenschaften. Angegeben sind die Viskosität sowie die Dielektrizitätskonstante für die jeweiligen nicht-deutერიerten Lösungsmittel.^[65]

Lösungsmittel	Viskosität (η) [kgm ⁻¹ s ⁻¹]	Permittivität (ϵ) [AsV ⁻¹ m ⁻¹]
Acetonitril	0,369	36,64
CH ₂ Cl ₂	0,413	8,93
THF	0,456	7,52
CHCl ₃	0,537	4,81
Benzol	0,604	2,28
Methanol	0,544	33
Toluol	0,560	2,38
Methylcyclohexan	0,679	2,02
Cyclohexan	0,894	2,02
DMSO	1,987	47,24

3.1.1.2 Anwendung nicht schweratomkorrigierter Kalibrierungskurven auf Bis(*R,R'*-Benzoxazol-2-yl)methanid-Verbindungen

Bidentate monoanionische 1,3-Diketiminat-Verbindungen (kurz: NacNac) zeigen breite Anwendung auf dem Gebiet der Stabilisierung niedervalenter Metallkomplexe.^[66] So gelang GREEN im Jahr 2008 erstmalig die Darstellung einer Mg(I)–Mg(I)-Bindung unter Verwendung eines *N,N'*-Bis(2,6-Diisopropylphenyl)-1,3-Diketiminats.^[67] Erst kürzlich gelang HARDER die Synthese eines Mg(0)-Komplexes auf Grundlage eines NacNac-Ligandensystems.^[68] Weitere Pionierarbeit auf diesem Feld leistete ROESKY mit der Darstellung einer DippNacNac (Dipp: 2,6-Diisopropylphenyl) stabilisierten Aluminium(I)-Verbindung.^[69] Fast zeitgleich veröffentlichte POWER das entsprechende Gallium(I)-Pendant.^[70] Aufgrund des vielseitigen Anwendungspotentials solcher niedervalenten Verbindungen wurden zahlreiche Versuche unternommen, die wesentlichen elektronischen und sterischen Eigenschaften der NacNac-Verbindungen über neuartige Ligandensysteme nachzuahmen. In der Arbeitsgruppe STALKE wurde dabei auf Bis(*R,R'*-Benzoxazol-2-yl)methan-basierte Verbindungen (kurz: *R,R'*-Box₂CH₂) zurückgegriffen, welche das C₃N₂-Koordinationsmotiv des NacNac-Systems imitieren (Abbildung 3-3, rechts). Bei *R,R'*-Box₂CH₂-Liganden stehen zur Justierung der elektronischen Eigenschaften weitere Donorfunktionen in der Heterozyklus-Entität zur Verfügung. Die Variation der Reste *R* bzw. *R'* steuert die sterische Abschirmung der Koordinationstasche. Bis(*R,R'*-Benzoxazol-2-yl)methan als Ausgangsstufe der deprotonierten Methanid-Form wird über eine Cyclokondensation aus Aminophenol und einem geeigneten Linker-Molekül – im vorliegendem Beispiel Malondiimidsäure-Diethylester-Dihydrochlorid – gewonnen.^[71–73]

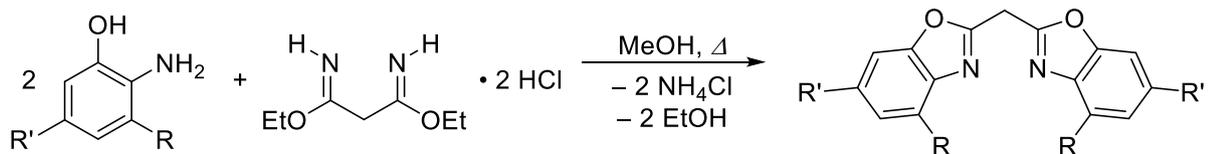


Abbildung 3-3: Synthese von Bis(*R,R'*-Benzoxazol-2-yl)methan über eine Cyclocondensation von Aminophenol mit einem Diimid-Linker, durch die eine Vielzahl an Strukturmotiven synthetisch zugänglich ist. So sind in der Heterozyklus-Entität statt O-Donoren auch S-Donoren bzw. gemischte Formen^[73] möglich. Die Reste *R,R'* können dabei stellvertretend für Wasserstoffatome^[73] sowie Methyl-^[74], *t*-Butyl-^[75], *i*-Propyl-^[76] oder Benzhydryl-Gruppen^[77] stehen.

Die Überführung in die Methanid-Form unter Ausbildung eines sechsgliedrigen Heteroatom-Metallazyklus kann über direkte Umsetzung mit Trialkyl-Verbindungen der Gruppe 13 (AlMe₃ oder GaMe₃)^[73], mittels Natriumhexamethyldisilazan^[78] oder mit lithiumorganischen Verbindungen^[79] erfolgen (**Abbildung 3-4**).

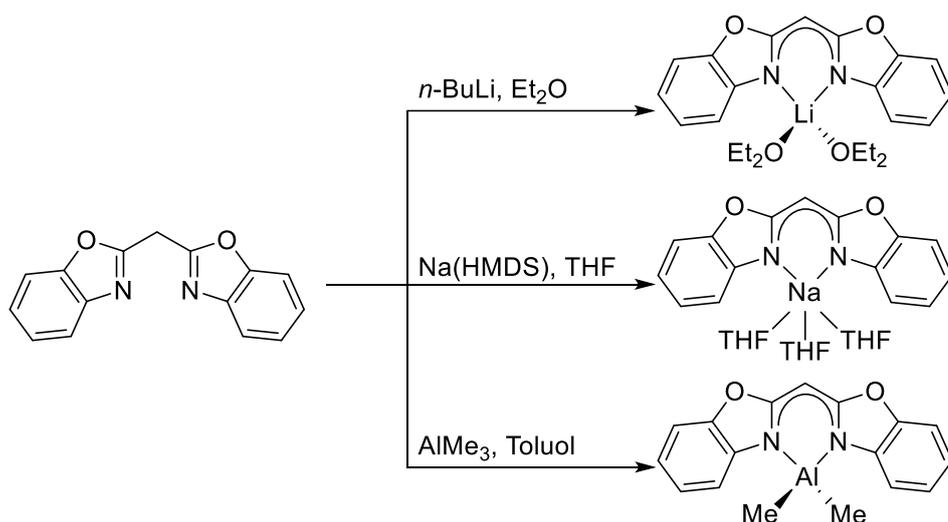


Abbildung 3-4: Synthese der metallkoordinierenden einfach deprotonierten Box₂CH-Systeme.

Weitere Metall-Komplexe der Box-Liganden sind durch Umsetzung mit den entsprechenden Metallsalzen und anschließende Alkalimetallsalz-Eliminierung zugänglich. In einer orthogonalen Studie aus Röntgenstrukturanalyse und NMR-Spektroskopie wurden ausgewählte metallkoordinierende *R,R'*-Box₂CH-Komplexe untersucht.

Untersuchung von [Na(Box₂CH)] und [Na(4-MeBox₂CH)]

Teile des folgenden Abschnittes wurden bereits veröffentlicht.^[78] Der [Na(Box₂CH)]-Komplex wird, wie in **Abbildung 3-4** dargestellt, über eine äquimolare Umsetzung der Box₂CH₂-Ausgangsverbindung mit Na(HMDS) in THF bei Raumtemperatur hergestellt. Die Festkörperstruktur zeigt ein von einer monoanionischen Box₂CH-Einheit chelatisiertes Natrium-Kation, an welchem ferner drei THF-Moleküle koordinieren.

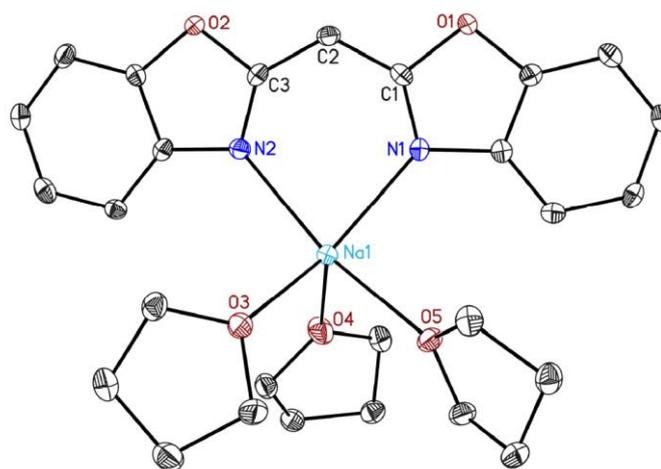


Abbildung 3-5: Festkörperstruktur von [(THF)₃Na(Box₂CH)] kristallisiert aus einer gesättigten THF-Lösung. Die Abbildung zeigt die asymmetrische Einheit. Anisotrope Auslenkungsparameter werden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Synthese und Röntgenstrukturanalyse erfolgten durch D. LÜERT. Die Grafik wurde der Quelle^[78] entnommen. Eine detaillierte Auflistung der kristallographisch relevanten Daten kann der Literatur entnommen werden.^[80]

Im ¹H-NMR-Spektrum sind im aromatischen Bereich drei Signale zwischen $\delta = 6,73$ ppm und $\delta = 7,02$ ppm im Integralverhältnis 1:1:2 zu sehen, ferner ein Singulett bei einer Verschiebung von $\delta = 4,68$ ppm (**Abbildung 6-2**). Dieses Signal ist dem Proton der Methanid-Brücke zuzuordnen. Aufgrund längerer Relaxationszeiten kann aus dem Integral dieses Signals nicht auf die Anzahl des Protons geschlossen werden. Aus einer ECC-MW basierten Auswertung des bei Raumtemperatur

aufgenommenen DOSY-Spektrums (Abbildung 3-6) ergibt sich ein normalisierter Diffusionskoeffizienten des Na(Box₂CH)-Komplexes von $\log(D_{x,\text{norm}}) = -9,0524$.

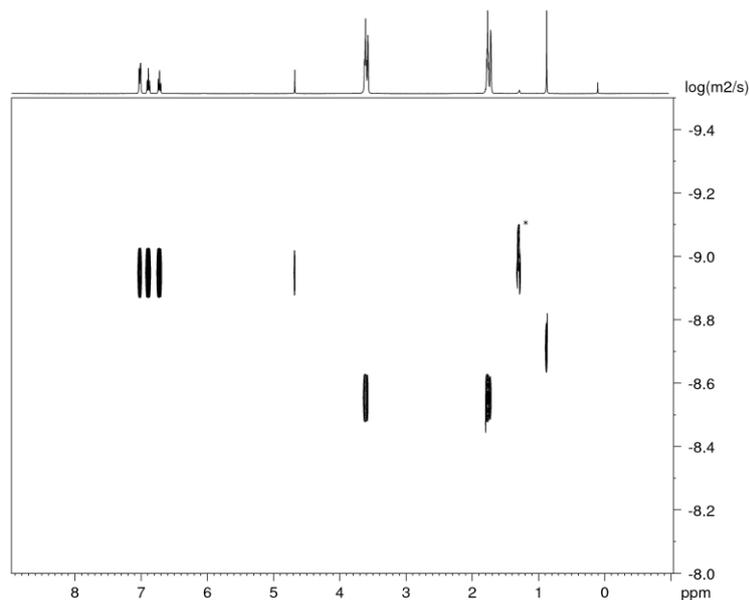


Abbildung 3-6: ¹H-DOSY-NMR-Spektrum des Komplexes [Na(Box₂CH)] in THF-*d*₈ bei Raumtemperatur. Mit * markiert ist eine nicht identifizierbare Verunreinigung bei einer Verschiebung von $\delta = 1,43$ ppm. Die Probe enthält ferner TMB als interne Referenz ($\delta = 0,82$ ppm) sowie THF ($\delta = 1,72$ und $3,58$ ppm).

Unter der Annahme der Hüllengeometrie der *dissipated spheres and ellipsoids* (DSE) entspricht dies einem Molekulargewicht von $MW_{\text{det,DSE}} = 397$ g/mol.

Die über den ECC-MW-Ansatz ermittelte Molekülmasse liegt um 125 g/mol höher als der entsprechende rechnerische Wert eines lösungsmittelfreien Aggregats [Na(Box₂CH)] (Tabelle 3-3). Dies entspricht einer Abweichung von $MW_{\text{dif,DSE}} = -31\%$. Dass dieser Unterschied auf die Ausbildung dimerer Strukturen in Lösung zurückzuführen ist, kann ausgeschlossen werden ($MW_{\text{dif,DSE}} = 63\%$). Die Abweichung ist auf die auch im Festkörper nachweisbare Koordination von THF-Molekülen zurückzuführen. Die determinierte Molekülmasse liegt jedoch um 92 g/mol unter einer postulierten dreifach solvenzkoordinierten Spezies. Die Abweichung zu einem von zwei THF-Molekülen umgebenen [Na(Box₂CH)]-System beträgt hingegen lediglich $MW_{\text{dif,DSE}} = 5\%$.

Tabelle 3-3: Auswertung einer ECC-MW-basierten Molekulargewichtsbestimmung von $[\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$ in THF-*ds*. Die geringste Abweichung zeigt sich bei einem zweifach von THF koordinierten $[\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$ -Aggregat. Vollständige Tabellen sind im Anhang gegeben (Tabelle 6-6). Bei der Postulierung von Aggregaten werden koordinierende Solvenzmoleküle aufgrund ähnlicher Diffusionseigenschaften von D und H als THF-*hs* angegeben.^[54]

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$MW_{\text{det,DSE}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,DSE}}$ [%]
272	$[\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$	397	-31
416	$[(\text{THF})_2\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$	397	5
489	$[(\text{THF})_3\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$	397	23

Durch eine temperaturabhängige DOSY-Messung konnte das Molekulargewicht bei $T = 50^\circ\text{C}$ zu $MW_{\text{det,DSE}} = 368$ g/mol bestimmt werden (Tabelle 6-6). Die Abweichung zur zweifach solvenz-koordinierten Spezies $[(\text{THF})_2\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$ beträgt damit $MW_{\text{dif,DSE}} = 13\%$. Die Abweichung zur entsprechenden einfach solvenzkoordinierten Spezies $[(\text{THF})\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$ liegt bei $MW_{\text{dif,DSE}} = -6\%$. Bei tiefen Temperaturen ($T = -30^\circ\text{C}$) wird der normalisierte Diffusionskoeffizient auf $\log(D_{x,\text{norm}}) = -9,0645$ bestimmt, was auf Grundlage der ECC-MW-Analyse einem Molekulargewicht von $MW_{\text{det,DSE}} = 416$ g/mol entspricht. Die Abweichung zur Spezies $[(\text{THF})_2\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$ beträgt somit $MW_{\text{dif,DSE}} = 0\%$. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Population der niedersolvenz-koordinierten Spezies zu, sodass im Hochtemperaturfall im Mittel nur ein THF-Molekül an das Natrium-Zentrum gebunden ist. Bei tieferen Temperaturen zeigt sich ein gegenteiliges Verhalten, sodass bei hinreichend niedrigen Temperaturen die Festkörperstruktur abgebildet werden könnte.

Das postulierte Strukturmotiv in Lösung ist somit kongruent mit der über Röntgenstrukturanalyse determinierten Festkörperstruktur. Unterschiede bestehen lediglich in der Anzahl der an das Natrium-Zentrum koordinierten Solvenzmoleküle.

Im nächsten Schritt wurden vergleichende Untersuchungen an entsprechenden Derivaten durchgeführt, die modifizierte Liganden auf Grundlage des Box_2CH -

Gerüsts aufweisen. In diesem Zusammenhang wurde die in der C4-Position methylierte und damit sterisch leicht anspruchsvollere Spezies [Na(4-MeBox₂CH)] betrachtet, welche aus der äquimolaren Umsetzung der 4-MeBox₂CH₂-Ausgangsverbindung mit Na(HMDS) gewonnen wird. Die Kristallstruktur des resultierenden Komplexes weicht von derjenigen der nicht-methylierten Vorgängerstruktur [Na(Box₂CH)] deutlich ab (Abbildung 3-7).

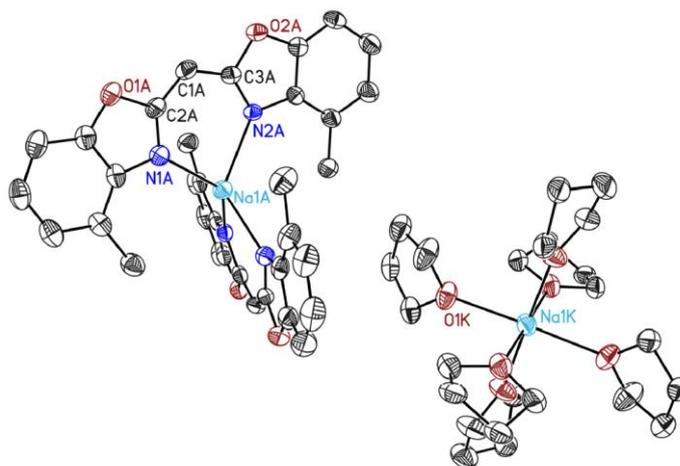


Abbildung 3-7: Festkörperstruktur von [Na(THF)₆][Na(4-MeBox₂CH)₂] kristallisiert aus einer gesättigten THF-Lösung. Die asymmetrische Einheit enthält sechs Moleküle. Anisotrope Auslenkungsparameter werden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Synthese und Röntgenstrukturanalyse erfolgten durch D. LÜERT. Die Grafik wurde der Quelle^[78] entnommen. Eine detaillierte Auflistung der kristallographisch relevanten Daten kann der Literatur entnommen werden.^[80]

So zeigt sich im Festkörper ein Solvenz-separiertes Ionenpaar bestehend aus einem in verzerrt tetraedrischer Form von zwei monoanionischen 4-MeBox₂CH-Liganden koordinierten Natrium-Zentrum und einer in verzerrt oktaedrischer Form von sechs THF-Molekülen umgebenen Natrium-Einheit. Im ¹H-NMR-Spektrum sind neben den Signalen der aromatischen Protonen im Bereich von $\delta = 6,65$ ppm bis 6,89 ppm und dem Brückenkopfproton bei $\delta = 4,70$ ppm, die Signale der Methyl-Gruppen an der C4-Position bei $\delta = 2,42$ ppm erkennbar (Abbildung 3-8). Verglichen mit der nicht-deprotonierten 4-MeBox₂CH₂-Verbindung erfahren die aromatischen Protonen und

die Signale der Methyl-Gruppen eine signifikante Verschiebung ins Hochfeld. Durch Deprotonierung an der Methanid-Brücke bildet sich in der $C_3N_2[M]$ -Entität ein delokalisiertes System heraus, welches vermehrt Elektronendichte in die peripheren Aryl-Einheiten des Liganden doniert. Mit dieser Delokalisierung ist eine stärkere Abschirmung der aromatischen Protonen verbunden.

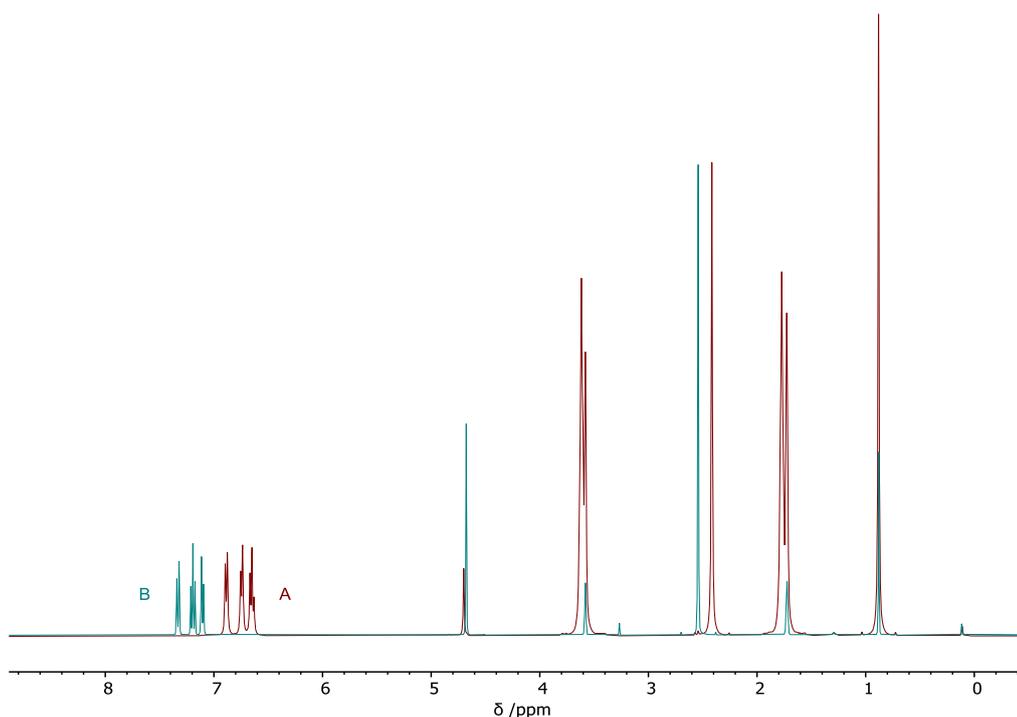


Abbildung 3-8: Überlagerte 1H -NMR-Spektren von 4-MeBox $_2$ CH $_2$ (B, grün) sowie der durch Umsetzung mit Na(HMDS) erzeugten Spezies [Na(4-MeBox $_2$ CH)] (A, rot) in THF-*d* $_8$. Deutlich zu erkennen sind die Hochfeldverschiebungen durch die Deprotonierung im Zuge der Metallkoordination.

Durch die DOSY-ECC-MW-basierte Analyse der [Na(4-MeBox $_2$ CH)]-Spezies wird der normalisierte Diffusionskoeffizient auf $\log(D_{x,norm}) = -9,0717$ bestimmt, woraus sich ein Molekulargewicht von $MW_{det,DSE} = 428$ g/mol ergibt (Tabelle 6-7). Die so bestimmte Masse zeigt eine Abweichung von $MW_{dif,DSE} = 4\%$ zu einer disolvenzkoordinierten [Na(4-MeBox $_2$ CH)]-Spezies (Tabelle 3-4). Aufgrund des hohen Überschusses an freiem THF spiegelt sich die Koordination des Lösungsmittels nicht in der determinierten Masse von THF wider ($MW_{det,DSE} = 72$ g/mol mit $MW_{dif,DSE} = 0\%$).

Tabelle 3-4: Auswertung einer ECC-MW-basierten Molekulargewichtsbestimmung von [Na(4-MeBox₂CH)] in THF-*d*₈ bei Raumtemperatur. Die geringste Abweichung ergibt sich für ein von THF koordiniertes [Na(4-MeBox₂CH)]-Aggregat.

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$MW_{\text{det,DSE}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,DSE}}$ [%]
587	[Na(4-MeBox ₂ CH)] ₂	428	35
445	[(THF) ₂ Na(4-MeBox ₂ CH)]	428	4
517	[(THF) ₃ Na(4-MeBox ₂ CH)]	428	21

Die Abweichung zu einem von zwei 4-MeBox₂CH-Einheiten koordinierten Natrium beträgt $MW_{\text{dif,DSE}} = 35\%$. Das im Festkörper gefundene Solvenz-separierte Ionenpaar bleibt somit in Lösung nicht erhalten. Bei höheren Temperaturen ($T = 50^\circ\text{C}$) wird ein leicht erhöhter normalisierter Diffusionskoeffizient bestimmt, der mit einer leicht reduzierten Masse einhergeht ($MW_{\text{dif,DSE}} = 414 \text{ g/mol}$). Es handelt sich hierbei wie schon beim Komplex [Na(Box₂CH)] beschrieben um die Freisetzung von Solvenzmolekülen mit zunehmender Temperatur, beziehungsweise die Verschiebung des Koordinationsgleichgewichts hin zu weniger stark solvenzkoordinierten Spezies. Bei tiefen Temperaturen ($T = -40^\circ\text{C}$) wird eine zusätzliche auf der Diffusionskala deutlich verschobene Spezies sichtbar (Abbildung 3-9).

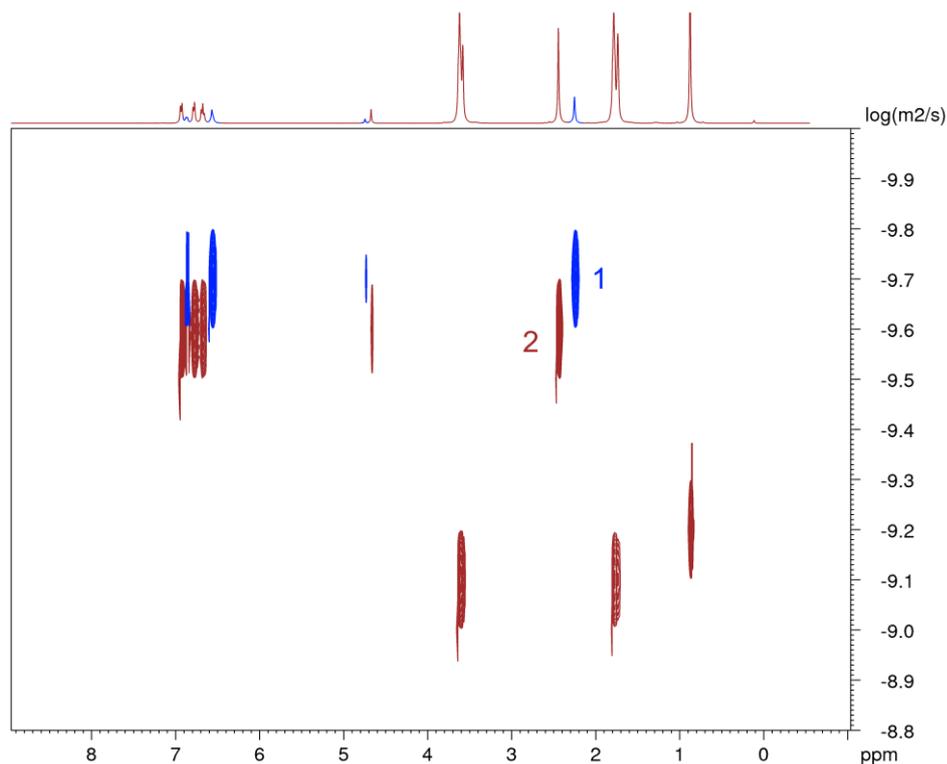


Abbildung 3-9: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ aufgenommen in $\text{THF-}d_8$ bei $T = -40^\circ\text{C}$. Die zusammengehörenden Signale für nur bei tiefen Temperaturen sichtbare Spezies (im Nachfolgenden Spezies **1** und **2** genannt) sind in blau und rot farblich gekennzeichnet.

Für Spezies **1** ergibt sich ein normalisierter Diffusionskoeffizient von $\log(D_{x,1,\text{norm}}) = -9,2125$ (Tabelle 6-9). Dieser Wert korrespondiert mit einem deutlich erhöhten determinierten Molekulargewicht ($MW_{\text{det,DSE},1} = 748 \text{ g/mol}$) (Tabelle 3-5). Das Molekulargewicht einer von zwei Liganden koordinierten Natrium-Spezies $[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})_2]^-$, wie im Festkörper beobachtet, weicht um $MW_{\text{dif,DSE},1} = -23\%$ von der ermittelten Masse ab, sodass die Existenz einer solchen Verbindung das beobachtete Signal nicht erklären kann. Unter der Annahme eines zweikernigen Komplexes $[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]_2$ mit zusätzlicher Koordination von zwei THF-Molekülen jedoch beträgt die Abweichung zum kalkulierten Gewicht $MW_{\text{dif,DSE},1} = 0\%$. Dabei könnte jedes Natrium-Zentrum beide Liganden überbrücken und würde zusätzlich von je einem Solvenzmolekül koordiniert. Denkbar wäre ebenfalls die Koordination eines Natrium-Ions, wie im Festkörper beobachtet, über die beiden Liganden, wohingegen das zweite Natrium-Ion über das Brückenkopf-Fragment mit zusätzlicher

Stabilisierung durch THF-Moleküle koordiniert wird. Ein vergleichbares Strukturmotiv aus der Klasse der β -Diketiminat-basierten Liganden konnte bei 2,3-Pyrazyl verknüpften Bis(1-Aza-Allyl)-Alkalimetall-Komplexen gefunden werden.^[81]

Der normalisierte Diffusionskoeffizient von Spezies **2** beträgt $\log(D_{x,2,\text{norm}}) = -9,1092$ (Tabelle 6-9). Dies entspricht einem determinierten Molekulargewicht von $MW_{\text{det,DSE},2} = 467$ g/mol. Die beiden Aggregate unterscheiden sich damit um 281 g/mol. Spezies **2** kann über die ECC-MW-Analyse beschrieben werden als $[(\text{THF})_3\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ ($MW_{\text{dif,DSE},2} = 4\%$). Das Intensitätsverhältnis der beiden Spezies ändert sich mit sinkender Temperatur zugunsten des zweikernigen Komplexes (Tabelle 3-6).

Tabelle 3-5: Auswertung einer ECC-MW basierten Analyse der DOSY-Daten von $[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ bei $T = -40^\circ\text{C}$. Die geringste Abweichung wird für die Spezies **1** bei einem zweikernigen $[(\text{THF})\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})_2]_2$ -Aggregat erhalten. Spezies **2** wird einem dreifach von THF-Molekülen koordiniertem Aggregat zugeordnet. Weiterführende Tabellen sind im Anhang gegeben.

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$MW_{\text{det,DSE},1}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,DSE},1}$ [%]	$MW_{\text{det,DSE},2}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,DSE},2}$ [%]
578	$[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})_2]^-$	748	-23	497	16
745	$[(\text{THF})\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})_2]_2$	748	0	497	50
517	$[(\text{THF})_3\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$	748	-31	497	4

Tabelle 3-6: Änderungen im Verhältnis der Signalintensitäten von Spezies **1** und **2** bei Tieftemperatur-Untersuchungen in THF-*ds*.

Messtemperatur T	Relative Signalintensität	
	Spezies 1	Spezies 2
-30°C	1	4,8
-40°C	1	3,5
-50°C	1	2,4

Ein potentiell dimeres Strukturmotiv konnte ebenfalls bei entsprechenden Messungen in Acetonitril beobachtet werden. Bei der DOSY-basierten Untersuchung

des Komplex-Systems bei $T = -30^{\circ}\text{C}$ wird das Molekulargewicht $MW_{\text{det,DSE}}$ dieser Spezies zu 606 g/mol bestimmt. Das würde eine Abweichung von $MW_{\text{dif,DSE}} = -1\%$ zum Molekulargewicht der Spezies $[\text{Na}(\text{4-MeBox}_2\text{CH})_2]_2$ bedeuten. Das determinierte Molekulargewicht wäre jedoch auch mit der monoanionischen Spezies $[\text{Na}(\text{4-MeBox}_2\text{CH})_2]^-$ kompatibel. Die Abweichung zu dieser Spezies ist mit $MW_{\text{dif,DSE}} = -5\%$ ebenfalls sehr gering (Tabelle 6-10). Dabei könnte die Existenz der anionischen mononuklearen Spezies durch die hohe Dielektrizitätskonstante von Acetonitril erklärt werden, durch die geladene Spezies besser stabilisiert werden können. Eine eindeutige Zuordnung ist aufgrund der vorhandenen Datenlage jedoch nicht möglich. Ein Vergleich mit den in der Festkörperstruktur vorhandenen Spezies war aufgrund nicht erfolgter Kristallisation nicht möglich. Weitere Untersuchungen wurden in Tol- d_8 durchgeführt. Aus den Integralen der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergibt sich, dass der Komplex und aus der Reaktion vorhandenes THF im Verhältnis 1 zu 6,5 vorliegen. Bei Raumtemperatur wird $MW_{\text{det,DSE}}$ bestimmt zu 509 g/mol (Tabelle 6-11). Die Abweichung zu einem dreifach von THF-Molekülen koordinierten Monomer $[(\text{THF})_3\text{Na}(\text{4-MeBox}_2\text{CH})]$ beträgt damit $MW_{\text{dif,DSE}} = 1\%$. Bei tiefen Temperaturen ($T = -30^{\circ}\text{C}$) erhöht sich das determinierte Molekulargewicht leicht auf $MW_{\text{det,DSE}} = 535$ g/mol, die geringste Abweichung wird jedoch auch hier für eine trikoordinierte Solvenzstruktur bestimmt (Tabelle 6-12). Zur genaueren Absicherung der Zuordnungen von Spezies, bei denen THF-Koordination angenommen wird, wurden die THF-Signale einer separaten Untersuchung hinsichtlich der Diffusionseigenschaften unterzogen. Dabei zeigte sich, dass auf der Basis des hier genutzten Ansatzes das Molekulargewicht von THF um $MW_{\text{dif,DSE}} = 34\%$ (für $T = 25^{\circ}\text{C}$) bzw. 32% (für $T = -30^{\circ}\text{C}$) zu hoch bestimmt wird, was vermutlich auf Austauschprozesse der Koordination von THF am Komplexzentrum zurückzuführen ist, und zeigt, dass die THF-Moleküle nicht frei in Lösung vorliegen, sondern zumindest teilweise an das Komplexzentrum gebunden sein müssen (Tabelle

6-11 und Tabelle 6-12). Die Bestimmung der Anzahl gebundener THF-Moleküle erfolgt nach Gleichung (3-2) (mit $x + y = 1$) und Berücksichtigung der Daten aus Tabelle 6-11 mit $D_{\text{THF, frei}} = 2,6258 \cdot 10^{-9}$.

$$D_{\text{THF}} = x \cdot D_{\text{Komplex}} + y \cdot D_{\text{THF, frei}} \quad (3-2)$$

Daraus ergibt sich eine durchschnittliche Anzahl gebundener THF-Moleküle von 2,5.

Untersuchung von $[K(4\text{-BzhH}_2\text{Box}_2\text{CH})]$ und $[Na(4\text{-BzhH}_2\text{Box}_2\text{CH})]$

Teile des folgenden Abschnittes wurden bereits veröffentlicht.^[77] Ein möglicher Weg, niedervalente Verbindungen auf Grundlage von Box-Systemen zu stabilisieren, besteht darin, die C_3N_2 -Struktureinheit sterisch besser abzuschirmen. Um dies zu realisieren stellte KRETSCH in jüngster Vergangenheit den neuartigen Bis(4-Benzhydryl-Benzoxazol-2-yl)methan-Liganden ($4\text{-BzhH}_2\text{Box}_2\text{CH}_2$) vor.^[77,82] Die Synthese dieses Liganden erfolgt aus der Umsetzung von 2 Äquivalenten 2-Amino-3-Benzhydrylphenol mit Malondiimidsäure-Diethylester-Dihydrochlorid (Abbildung 3-10).^[72,74-76]

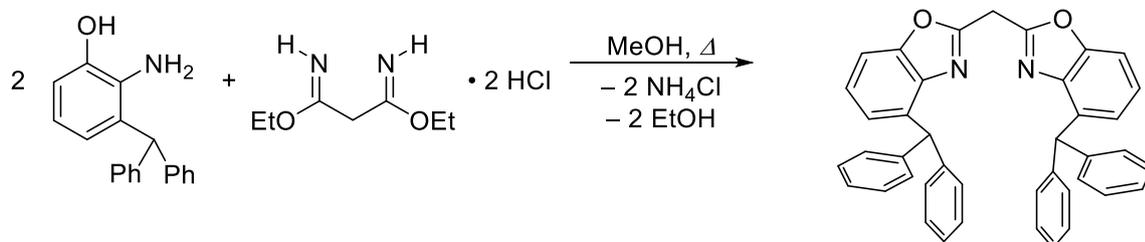


Abbildung 3-10: Synthese von Bis(4-Benzhydryl-Benzoxazol-2-yl)methan durch Umsetzung von zwei Äquivalenten 2-Amino-3-Benzhydrylphenol mit Malondiimid-Diethylester. Als Nebenprodukt entsteht 2-(4-Benzhydryl-Benzoxazol-2-yl)acetamid, dessen Entfernung über eine säulenchromatographische Aufreinigung erfolgt. Die Synthese erfolgte durch J. KRETSCH.

Die deprotonierten Vorstufen $[M(4\text{-BzhH}_2\text{Box}_2\text{CH})]$, mit $M = \text{Na}$ oder K , für nachfolgende Salzeliminierungsreaktionen können durch eine direkte Umsetzung des Bis(4-Benzhydryl-Benzoxazol-2-yl)methan-Liganden mit den entsprechenden Alkalimetallen gewonnen werden. In der Festkörperstruktur der Verbindung $[Na(4\text{-$

BzhH₂Box₂CH)] zeigt sich wie bei den vorherigen untersuchten Systemen eine κ^2 -*N,N'*-Koordination des Natrium-Kations über die beiden Imin-Funktionen des Liganden (Abbildung 3-11). Die Koordinationssphäre des Natriumions wird abgesättigt durch π -Wechselwirkungen mit den aromatischen Systemen zweier Phenylringe der Benzhydryleinheit.

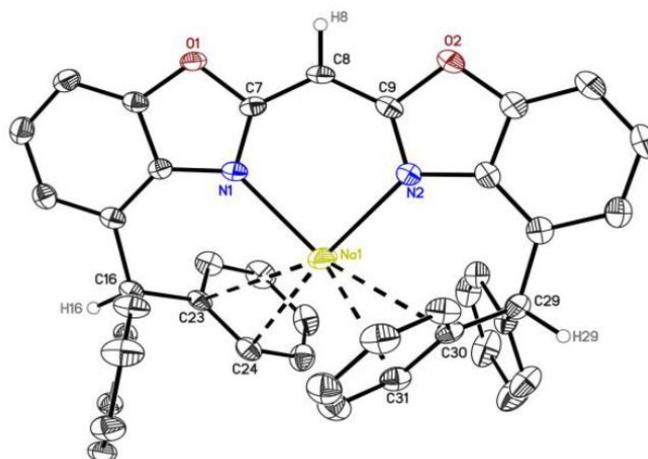


Abbildung 3-11: Festkörperstruktur des aus der Umsetzung von Bis(4-Benzhydryl-Benzoxazol-2-yl)methan mit elementarem Natrium gewonnenen [Na(4-BzhH₂Box₂CH)]-Komplexes kristallisiert aus einer gesättigten Lösung in Toluol. Anisotrope Auslenkungsparameter werden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Bis auf das Brückenkopfproton sowie die Benzhydrylprotonen wurde auf die Darstellung der Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Synthese und Röntgenstrukturanalyse erfolgten durch J. KRETSCH. Die Grafik wurde der Quelle^[83] entnommen. Eine detaillierte Auflistung der kristallographisch relevanten Daten kann der Literatur entnommen werden. ^[83]

Im ¹H-NMR-Spektrum zeigt sich die erfolgreiche Synthese des Natrium-Komplexes in Tol-*d*₈ unter anderem in einer Tieffeldverschiebung der Brückenkopfprotonen von $\delta = 4,63$ ppm in der Spezies 4-BzhH₂Box₂CH₂ hin zu $\delta = 5,37$ ppm im einfach deprotonierten [Na(4-BzhH₂Box₂CH)] (Abbildung 6-5). Eine ECC-MW-basierte Analyse der DOSY-Untersuchung des Liganden 4-BzhH₂Box₂CH₂ bestimmt den normalisierten Diffusionskoeffizienten zu $\log(D_{x,\text{norm}}) = -9,1767$, was einer

Abweichung zum kalkulierten Molekulargewicht des Liganden von $MW_{\text{dif,DSE}} = -10\%$ entspricht (Tabelle 3-7 und Tabelle 6-13).

Tabelle 3-7: Ergebnisse der ECC-MW-Analyse aller in diesem Kapitel untersuchten Verbindungen mit Benzhydryl-Substitution in der C4-Position des Box-Systems. Ausführliche Tabellen sind im Anhang gegeben (Tabelle 6-13 bis Tabelle 6-15). ¹Die Untersuchung erfolgte in THF-*ds*. ²Die Untersuchung erfolgte in Tol-*ds*.

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$MW_{\text{det,DSE}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,DSE}}$ [%]
583	4-BzhH ₂ Box ₂ CH ₂ ¹	649	-10
605	[Na(4-BzhH ₂ Box ₂ CH)] ²	664	-9
621	[K(4-BzhH ₂ Box ₂ CH)] ¹	667	-7
1242	[K(4-BzhH ₂ Box ₂ CH)] ₂ ¹	667	86

Die Umsetzung mit Natrium führt zu einer Erniedrigung des normalisierten Diffusionskoeffizienten ($\log(D_{x,\text{norm}}) = -9,2400$) und damit zu einer Erhöhung des determinierten Molekulargewichts (Tabelle 6-14). Die Abweichung zum kalkulierten Molekulargewicht der Spezies [Na(4-BzhH₂Box₂CH)] beträgt dabei $MW_{\text{dif,DSE}} = -9\%$ (Tabelle 3-7). Die Komplexbildungsreaktion kann somit durch die DOSY-Untersuchung erfolgreich abgebildet werden.

Die Umsetzung des Liganden 4-BzhH₂Box₂CH₂ mit Kaliumhydrid in Toluol führt zur entsprechenden deprotonierten Kalium-Spezies [K(4-BzhH₂Box₂CH)]. Im Festkörper finden sich zwei verschiedene Modifikationen für die Kalium-Spezies. Zum einen existiert ein Monomer, bei dem das Kalium-Kation über eine verzerrte κ^2-N,N' -Koordination des Liganden sowie π -Wechselwirkung mit einem Phenylring der Benzhydryleinheit und ein Toluol-Molekül koordiniert wird (Abbildung 6-6). Zum anderen kann eine dimere Spezies isoliert werden, bei der ein monoanionischer Ligand zwei Kalium-Kationen koordiniert, die durch einen weiteren Liganden überbrückt werden (Abbildung 6-7). Auch hier erfolgt eine koordinative Absättigung über π -Wechselwirkungen mit den Benzhydryleinheiten. Für ein vertiefenderes Studium der Kristallstrukturen sei an dieser Stelle auf die entsprechende

Fachliteratur hingewiesen.^[77,83] Die Deprotonierung mit Kalium schlägt sich wie bei $[\text{Na}(4\text{-BzhH}_2\text{Box}_2\text{CH})]$ in einer Tieffeldverschiebung des Brückenkopfprotons im Vergleich zum neutralen Liganden nieder ($\delta = 4,67$ ppm) (Abbildung 6-8). Ferner ist eine Hochfeldverschiebung der Benzhydryl-Protonen ($\delta = 6,02$ ppm) erkennbar (Abbildung 6-8). DOSY-NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, dass in THF-Lösung die monomere Struktur vorliegt. So wird das Molekulargewicht durch eine ECC-MW-Analyse auf $MW_{\text{det,DSE}} = 667$ g/mol bestimmt. Die Abweichung zu der monomeren $[\text{K}(4\text{-BzhH}_2\text{Box}_2\text{CH})]$ -Spezies beträgt damit $MW_{\text{dif,DSE}} = -7\%$ (Tabelle 3-7). Eine dimere Spezies würde deutlich unterschätzt ($MW_{\text{dif,DSE}} = 86\%$).

Untersuchung niedervalenter R,R' -Box₂CH-Alanverbindungen

Die Umsetzung von $4\text{-MeBox}_2\text{CH}_2$ mit Alan-*N*-Dimethylethylamin liefert die dihydridische Aluminium(III)-Verbindung $[\text{AlH}_2(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$.^[84] Gemäß den Ergebnissen von NIKONOV, welcher die oxidative Addition einer Al-H-Bindung in $[\text{Dipp-NacNacAlH}_2]$ mit $[\text{DippNacNacAl(I)}]$ unter Ausbildung eines Gleichgewichts zwischen den Ausgangsmaterialien und einer dimeren HAl(II) -Spezies beschrieb,^[85] wurde $[\text{AlH}_2(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ ebenfalls mit dieser Aluminium(I)-Verbindung umgesetzt (Abbildung 3-12).

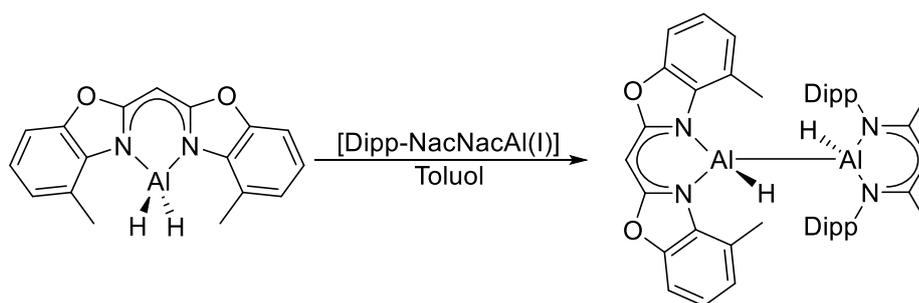


Abbildung 3-12: Reaktion von $[\text{AlH}_2(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ mit $[\text{DippNacNacAl(I)}]$ zum Dialan $[(4\text{-MeBox}_2\text{CH})\text{HAl}-\text{AlH}(\text{DippNacNac})]$.^[84]

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt sich verglichen mit der $[\text{AlH}_2(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ -Ausgangsverbindung eine Hochfeldverschiebung des Brückenkopfprotons um

$\Delta\delta = 0,17$ ppm auf $\delta = 4,87$ ppm. Die an das Aluminium-Zentrum koordinierten Protonen werden bei tiefer Temperatur ($T = 0^\circ\text{C}$) bei Verschiebungen von $\delta = 4,97$ ppm bzw. $\delta = 5,81$ ppm aufgelöst. Die Protonen der *i*-Pr-Einheit erscheinen als Septett bei einer Verschiebung von $\delta = 3,33$ ppm bzw. $\delta = 3,08$ ppm. Die in der C-4-Position gebundenen Methylgruppen am Box-Gerüst sowie die Methylgruppen am Dipp-Rückgrat erscheinen bei Verschiebungen von $\delta = 2,40$ ppm bzw. $\delta = 1,50$ ppm. Die Methylgruppen der *i*-Pr-Einheit resonieren in einem Bereich von $\delta = 0,90$ ppm bis $\delta = 1,10$ ppm. Die temperaturabhängige Messung des Dialans [(4-MeBox₂CH)HAl–AlH(DippNacNac)] in einem Bereich von $T = -80^\circ\text{C}$ bis 100°C zeigt - anders als im NIKONOV'SCHEN System - kein Gleichgewicht zwischen der Dialan-Spezies und den Ausgangsmaterialien (Abbildung 3-13).

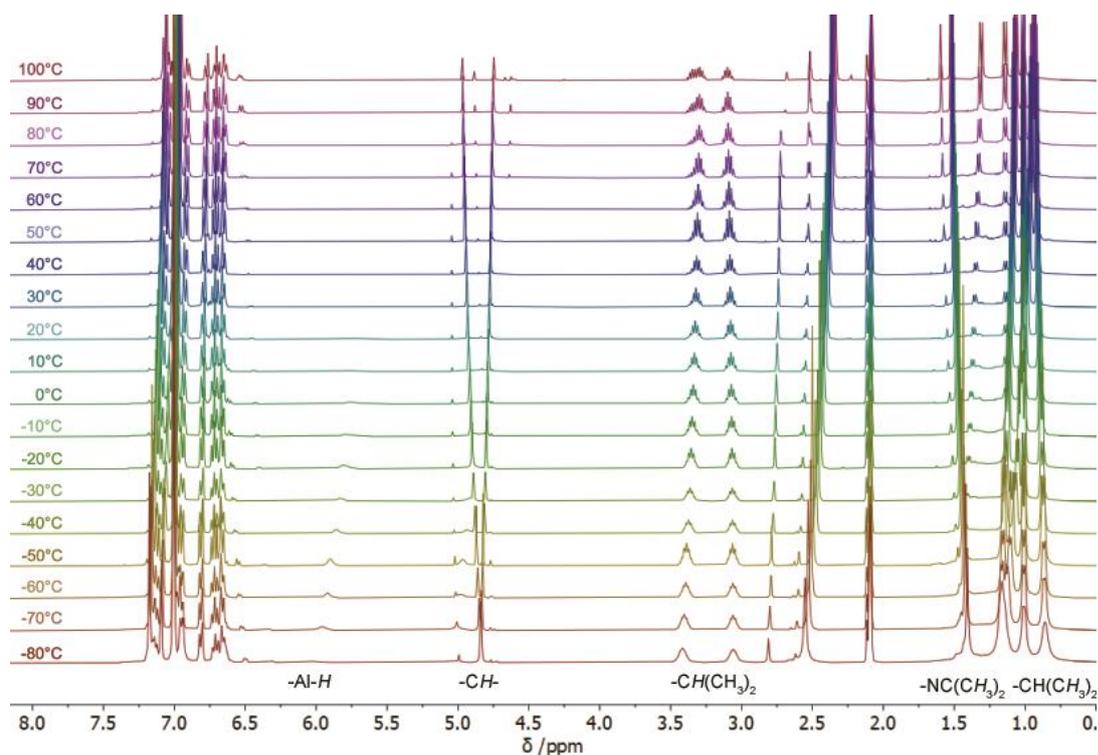


Abbildung 3-13: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren des Dialans [(4-MeBox₂CH)HAl–AlH(DippNacNac)] in einem Bereich von $T = -80^\circ\text{C}$ bis 100°C in Tol-*d*₈. Bei $T \approx 80^\circ\text{C}$ ist die Entstehung einer kleinen Schulter am Septett bei einer Verschiebung von $\delta = 3,33$ ppm zu erkennen. Aufgrund der geringen Intensität ist jedoch keine weitere DOSY-basierte Analyse dieser Spezies möglich.

Weitere NMR-spektroskopische Untersuchungen wie eine ^1H -NOESY-Messung untermauern diesen Befund. Darin wird die räumliche Korrelation zwischen dem Brückenkopfproton des 4-MeBox₂CH-Gerüsts und den Methylgruppen der Dipp-Funktion sichtbar (**Abbildung 6-9**). Im DOSY-Spektrum weisen die aus der Box-Einheit resultierenden Signale den gleichen Diffusionskoeffizienten auf wie die Resonanzen, die dem Dipp-Gerüst zugeordnet werden können. Die ECC-MW-Analyse der DOSY-Daten determiniert das Molekulargewicht auf $MW_{\text{det,DSE}} = 709$ g/mol, was eine Abweichung von $MW_{\text{dif,DSE}} = 6\%$ zum postulierten Dimer bedeutet (**Tabelle 6-16**). Unter Verwendung der klassischen ECC-MW-Methode ist der Molekulargewichtsbereich dessen, was verlässlich untersucht werden kann, zwar leicht überschritten, insgesamt deuten die NMR-Experimente jedoch auf Ausbildung bzw. Erhalt der dinuklearen Spezies in Lösung hin. Auch nach Umsetzung mit Trityl-Tetrakis(pentafluorphenyl)borat, welches selektiv das aluminiumgebundene Hydrid am NacNac-Fragment abstrahiert,^[84] scheint das Dimer in Lösung erhalten zu bleiben (**Abbildung 6-10**). Eine ECC-MW-basierte Analyse kann an dieser Stelle mangels Datensatz für das verwendete Lösungsmittel Brombenzol-*d*₅ nicht erfolgen. Jedoch zeigt sich im DOSY-Spektrum der gleiche Diffusionskoeffizient für die beiden Liganden-Fragmente.

Der Versuch der Synthese eines heterobimetallischen Dimers durch KRETSCH ausgehend vom Alan [$\text{AlH}_2(4\text{-MeBox}_2\text{CH})$] über eine äquimolare Umsetzung mit [$\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2(4\text{-MeBox}_2\text{CH})$] scheint nicht erfolgreich zu sein, wie eine DOSY-NMR-Untersuchung der Reaktionslösung nahelegt (**Abbildung 3-14** und **Abbildung 3-15**).

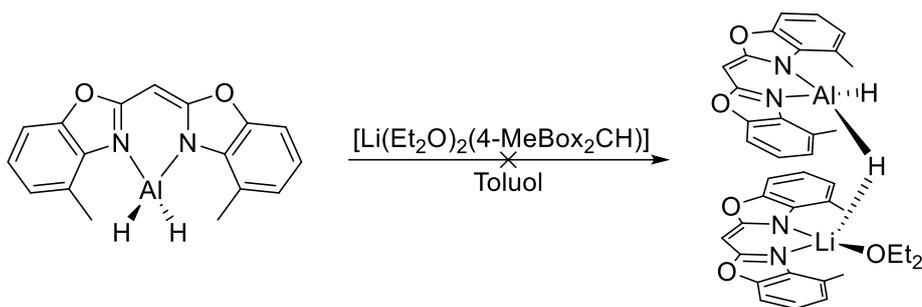


Abbildung 3-14: Synthese eines hydridverbrückten heterobimetallichen Dimers aus der äquimolaren Umsetzung von $[\text{AlH}_2(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ und $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ in Toluol. Informationen zur Synthese der Edukte sind der Literatur zu entnehmen.^[79,83]

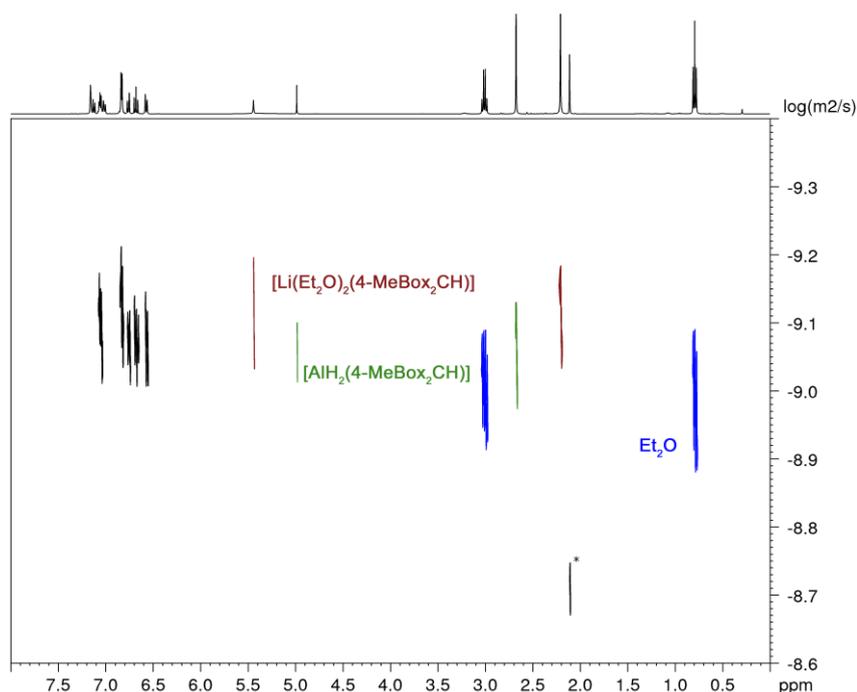


Abbildung 3-15: ^1H -DOSY-Spektrum der Reaktionslösung der Umsetzung von $[\text{AlH}_2(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ und $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ in Benzol-*d*₆. In gleicher Farbe dargestellte Signale gehören zur selben Spezies. Mit * markiert ist eine Verunreinigung.

Die Protonen-Signale, die den Methanidbrücken und den Methylgruppen am Box-Gerüst der jeweiligen Systeme zugeordnet werden können, weisen jeweils für Li- und Al-Spezies leicht unterschiedliche Werte auf. Der Diffusionskoeffizient für Et_2O ist ferner deutlich kleiner als für freies Et_2O zu erwarten wäre, was eine Koordination an den Li-Komplex vermuten lässt. Die normalisierten Diffusionskoeffizienten betragen $\log(D_{x,1,\text{norm}}) = -9,0790$ für die Li- bzw. $\log(D_{x,2,\text{norm}}) = -9,0111$ für die Al-

Spezies, die jeweils mit determinierten Massen von $MW_{\text{det,DSE}} = 386 \text{ g/mol}$ bzw. $MW_{\text{det,DSE}} = 300 \text{ g/mol}$ korrelieren (Tabelle 6-17).

Tabelle 3-8: Ergebnisse einer ECC-MW-Analyse aus der Umsetzung von $[\text{AlH}_2(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ mit $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$. Ausführliche Tabellen sind im Anhang gegeben.

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$MW_{\text{det,DSE}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,DSE}}$ [%]
432	$[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$	386	12
358	$[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$	386	-7
306	$[\text{AlH}_2(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$	300	2
655	$[(4\text{-MeBox}_2\text{CH})\text{HAL-HLi}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$	300	122
74	Et_2O	256	-71

Die Abweichung zu der Ausgangsverbindung $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ beträgt damit $MW_{\text{dif,DSE}} = 12\%$ unter Annahme einer zweifachen Koordination von Diethylether. Beide Verbindungen liegen in Lösung im Verhältnis 1:1,3 vor. Aufgrund des volatilen Charakters bleibt das ursprüngliche aus dem Festkörper determinierte Verhältnis nicht erhalten. Die Abweichung zum tatsächlichen Molekulargewicht der einfach solvenzkoordinierten Spezies $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ beträgt $MW_{\text{dif,DSE}} = -7\%$. Auf Grundlage des Diffusionskoeffizienten $D_{x,2}$ determinierte Masse weist eine Abweichung von $MW_{\text{dif,DSE}} = 2\%$ zum kalkulierten Gewicht der $[\text{AlH}_2(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ -Spezies auf. Das heterobimetallische Dimer würde, ausgehend vom normalisierten Diffusionskoeffizienten $\log(D_{x,2,\text{norm}}) = -9,0111$, um 355 g/mol unterschätzt.

Die determinierte Masse für Et_2O beträgt $MW_{\text{det,DSE}} = 256 \text{ g/mol}$ ($MW_{\text{dif,DSE}} = -71\%$). Eine Messung von Et_2O in Benzol- d_6 liefert einen Diffusionskoeffizienten von $D_{x,\text{norm}} = 2,472 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Damit beträgt der Anteil an gebundenem Diethylether ca. 88%, die durchschnittliche Anzahl gebundener Et_2O -Moleküle liegt nach Gleichung (3-2) und unter Berücksichtigung der Daten aus Tabelle 6-17 bei 1,1.

3.1.2 Kalibrierungskurven für Verbindungen mit Schweratomen

3.1.2.1 Spezielle Kalibrierungskurven

Wie bereits in Kapitel 1.3.3.2 ausgeführt, versagt die klassische ECC-MW-Methode bei der Untersuchung von Verbindungen mit inkorporierten Atomen jenseits der dritten Periode aufgrund einer unterschätzten molaren *Van-der-Waals*-Dichte. In diesem Zusammenhang wurde auf die Erweiterung der klassischen ECC-Methode durch die Aufnahme spezieller Kalibrierungskurven in THF-*d*₈ und Benzol-*d*₆ für mono- bzw. polybromierte und iodierte Verbindungen hingewiesen.^[61] Im Rahmen dieser Arbeit wurden entsprechende spezielle Kalibrierungskurven für das gängige NMR-Lösungsmittel Tol-*d*₈ entwickelt, was eine Ausweitung des Anwendungsgebietes der Methodik darstellt. Zur Erzeugung der Kalibrierungskurven wurden 87 halogenierte organische Referenzverbindungen, die sich in Art und Grad der Halogenierung unterscheiden, mittels DOSY-Methodik untersucht. Die experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten dieser Referenzverbindungen wurden nach Gleichung (1-13) normalisiert und in einer doppellogarithmischen Darstellung gegen das jeweilige Molekulargewicht aufgetragen (Abbildung 3-16). Die genaue Vorgehensweise wird in Kapitel 1.3.3.2 beschrieben.

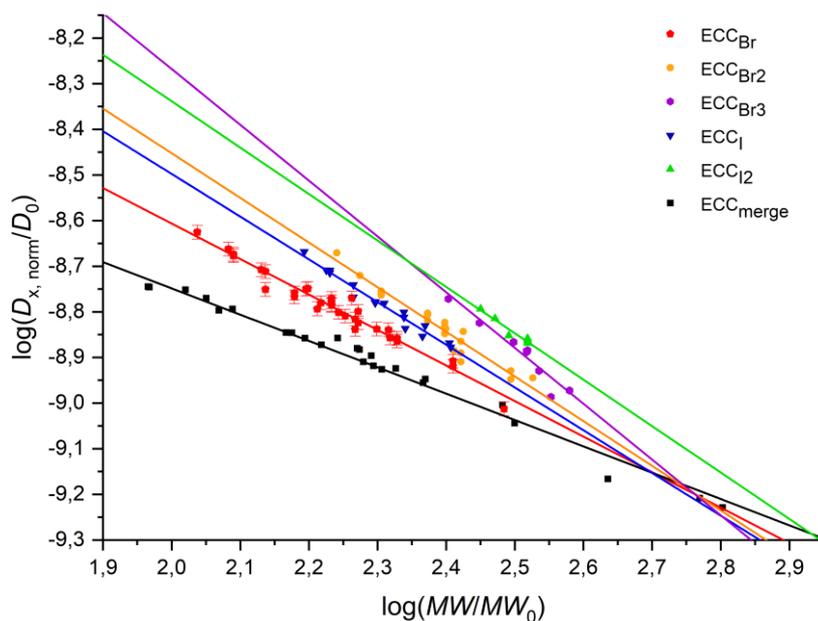


Abbildung 3-16: Doppellogarithmische Auftragung des normalisierten Diffusionskoeffizienten gegen das Molekulargewicht für die verwendeten Referenzverbindungen in Tol-*ds*. In schwarz sind die Datenpunkte der Referenzverbindungen dargestellt, die zur Generierung der klassischen $\text{ECC}_{\text{merge}}$ -Kurve verwendet werden. Farblich markiert sind die Datenpunkte für Organohalogen-Verbindungen, je nach Art und Grad der Halogenierung.

Aus dieser Darstellung wird ersichtlich, dass alle Datenpunkte der untersuchten Organohalogen-Verbindungen oberhalb der Daten der klassischen ECC-Kurve liegen. Es ist somit augenscheinlich, dass mit Schweratomen derivatisierte Verbindungen bei einer Analyse auf Basis der $\text{ECC}_{\text{merge}}$ -Kurve hinsichtlich ihres Molekulargewichts nicht korrekt bestimmt werden können. Eine nähere Betrachtung der für die Organohalogen-Referenzverbindungen in Tol-*ds* ermittelten Datenpunkte zeigt auch in diesem Lösungsmittel charakteristische Verläufe in Bezug auf die Art des inkorporierten Schweratoms und des Grades der Halogenierung. Datenpunkte, die zu gleichartigen Referenzverbindungen gehören, können somit zu speziellen Kalibrierungskurven zusammengefasst werden. Mit steigender Anzahl und zunehmender Dichte der Schweratome weisen die Regressionsgeraden dabei größere Steigungen auf (Tabelle 3-9).

Tabelle 3-9: Regressionsparameter für die speziellen Kalibrierungskurven nach Art und Grad der Halogenierung aufgenommen in Tol-*ds*. Gegeben ist der Ordinatenschnittpunkt $\log(K)$, die Steigung α , die mittlere Abweichung von determiniertem zu realem Molekulargewicht *av. MW_{dif}*, die maximale Abweichung *max. MW_{dif}* sowie der Determinationskoeffizient *kor. R²* als Gütekriterium. Ferner sind die *ECC_{merge}*-Daten der klassischen ECC gegeben.

	$\log(K)$	α	<i>av. MW_{dif}</i> [%]	<i>max. MW_{dif}</i> [%]	<i>kor. R²</i>
<i>ECC_{Br}</i>	-7,05	-0,778	±4	±13	0,96
<i>ECC_{Br2}</i>	-6,50	-0,979	±4	±10	0,94
<i>ECC_{Br3}</i>	-5,82	-1,222	±3	±8	0,91
<i>ECC₁</i>	-6,63	-0,936	±2	±6	0,97
<i>ECC₂</i>	-6,30	-1,017	±2	±4	0,92
<i>ECC_{merge}</i>	-7,59	-0,577	±6	±18	0,98

Unter den betrachteten Referenzverbindungen zeigt sich für 4-Bromstyrol die größte Abweichung zwischen dem tatsächlichen Molekulargewicht und der mittels der neuen speziellen Kalibrierungskurven (*ECC_{Br}*) DOSY-NMR-spektroskopisch ermittelten Molekülmasse. Die molare Masse dieser Verbindung wird auf $MW_{\text{det,Br}} = 162$ g/mol bestimmt, was einer Abweichung von $MW_{\text{dif,Br}} = 13\%$ zum tatsächlichen Molekulargewicht entspricht.

Anders als bei den Datenpunkten für die klassischen ECC-Kurve ist hier eine weitere Kategorisierung der Referenzverbindungen, die zur Generierung der speziellen Kalibrierungskurven herangezogen wurden, nach ihrer jeweiligen Hüllengeometrie nicht sinnvoll. Dies ist darauf zurückzuführen, dass aufgrund der relativ voluminösen Halogenatome die meisten der hier relevanten Moleküle einer DSE-Form zuzuordnen sind, sodass kaum Datensätze für Moleküle vorliegen, die kompakte Sphären oder ausgedehnte Platten beschreiben.

Das inkorporierte Schweratom scheint bei den hier untersuchten Verbindungen einen stärkeren Einfluss auf die *MW*-Bestimmung zu haben als die Hüllengeometrie. So weist 1-Iodpentan bspw. das gleiche Molekulargewicht und die gleiche molare

Van-der-Waals-Dichte auf wie 2,2-Dimethyl-1-Iodpropan. Beide Moleküle unterscheiden sich jedoch deutlich hinsichtlich ihrer äußeren Form. Die normalisierten Diffusionskoeffizienten zeigen lediglich in der dritten Nachkommastelle Unterschiede ($\Delta\log(D_{x,\text{norm}}) = 0,0025$), was einem Molekulargewichtsunterschied von 1 g/mol entspricht. Für 2,2-Dimethyl-1-Brompropan besteht mit $\Delta\log(D_{x,\text{norm}}) = 0,0102$ eine deutlich größere Abweichung des normalisierten Diffusionskoeffizienten zu seinem in der äußeren Geometrie sehr ähnlichen Iod-Analogon. Der daraus resultierende Massenunterschied ist hier mit $\Delta MW = 39$ g/mol signifikant größer.

Insgesamt zeigt sich, dass bei Verwendung der neuen speziellen Kalibrierungskurven in Tol-*ds* das Molekulargewicht bromierter und iodierter organischer Verbindungen über die DOSY-basierte ECC-Methode mit großer Präzision bestimmt werden kann. Die Abweichungen zwischen dem experimentell determinierten und dem tatsächlichen Molekulargewicht werden durch die Verwendung der speziellen Kalibrierungskurven in Tol-*ds* im Vergleich zur klassischen ECC-Kurve signifikant reduziert. So ergibt sich unter Verwendung der klassischen ECC_{merge}-Kurve aus den experimentellen Diffusionskoeffizienten für 1,2-Dibrompropan beispielsweise ein Molekulargewicht von $MW_{\text{det,merge}} = 112$ g/mol (Tabelle 3-10). Das tatsächliche Molekulargewicht der Verbindung wird damit um $MW_{\text{dif,merge}} = 80\%$ unterschätzt. Diese Abweichung minimiert sich unter Verwendung der ECC_{Br2}-Kurvendaten auf lediglich $MW_{\text{dif,Br2}} = -1\%$.

Tabelle 3-10: Gegenüberstellung der über die speziellen Kalibrierungskurven $MW_{det,spz}$ und über die klassische ECC_{merge} -Kurve $MW_{det,merge}$ in Tol-*ds* bestimmten Molekülmassen ausgewählter bromierter Verbindungen sowie deren jeweilige Abweichungen $MW_{dif,spz}$ und $MW_{dif,merge}$ zum tatsächlichen Molekulargewicht MW_{calc} . Eine Übersicht über alle verwendeten Referenzverbindungen ist im Anhang gegeben (Tabelle 6-18 bis Tabelle 6-22).

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$MW_{det,spz}$ [g/mol]	$MW_{dif,spz}$ [%]	$MW_{det,merge}$ [g/mol]	$MW_{dif,merge}$ [%]
202	1,2-Dibrompropan	203	-1	112	80
264	2,5-Dibrom- <i>p</i> -xylol	264	0	168	58
174	Dibrommethan	174	4	83	111
135	2-Brom-2-Buten	135	0	95	59

Größere Abweichungen zwischen den über die neuen speziellen ECC-Kurven bestimmten Molekulargewichten und den über die ECC_{merge} -Kurve ermittelten Werten treten vor allem bei Molekülen mit einem kleinen „Kohlenstoff-zu-Schweratom“-Verhältnis auf. Die Abweichung zum realen Molekulargewicht liegt beispielsweise für Bromethan (C_2H_5Br) bei Anwendung der klassischen ECC_{merge} -Kurve bei $MW_{dif,merge} = 56\%$. Das Molekulargewicht des deutlich kohlenstoffatomreicheren 1-Bromhexadecan ($C_{16}H_{33}Br$) wird bei entsprechender Anwendung der klassischen ECC_{merge} -Kurve auf $MW_{det,merge} = 287$ g/mol bestimmt, was einer Abweichung zum realen Molekulargewicht von lediglich $MW_{dif,merge} = 6\%$ entspricht. Es zeigt sich somit, dass bei Organohalogen-Verbindungen mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome der Einfluss von Schweratomen auf die Molekulargewichtsbestimmung gemäß der ECC-MW-Methode sukzessive minimiert wird. Das bedeutet, dass die Anwendung der speziellen Kalibrierungskurven vor allem für kleinere Organohalogen-Verbindungen von hoher Relevanz ist. Für größere, kohlenstoffatomreiche Moleküle kann hingegen ggf. auch die klassische ECC_{merge} -Kurve eine hinreichende Genauigkeit liefern.

Sämtliche der neu entwickelten speziellen Kalibrierungskurven weisen einen Schnittpunkt mit der ECC_{merge} -Kurve auf. Das Wertepaar für die jeweiligen

Schnittpunkte bewegt sich in einem $\log(MW)$ -Bereich von 2,70 bis 2,93 bzw. in einem $\log(D_{x,norm})$ -Bereich von -9,1515 bis -9,2865 (Tabelle 6-23).

Durch die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen konnte somit der Ansatz der DOSY-NMR-basierten Molmassenbestimmung unter Einsatz spezieller Kalibrierungskurven auf Tol- d_8 ausgeweitet werden. Somit sind nun mit Tol- d_8 , THF- d_8 , Benzol- d_6 , DMSO- d_6 ^[86] und $CDCl_3$ ^[86] fünf der gängigsten NMR-Lösungsmittel für diesen neuen Ansatz zugänglich.

Im Rahmen der hier vorgestellten Messungen wurde für die Ermittlung der Molmassen aus den Diffusionseigenschaften der jeweiligen Verbindungen der Ansatz über spezielle Kalibrierungskurven gewählt, der mathematisch auf der Gültigkeit des Potenzgesetzes (1-20) beruht. Zum Vergleich wurden die Auswertungen für ausgewählte Verbindungen über zwei weitere Ansätze wiederholt, bei denen die speziellen Kalibrierungskurven nicht verwendet werden: die STOKES-EINSTEIN-Beziehung und der GIERER-WIRTZ-Ansatz, der eine Weiterentwicklung der STOKES-EINSTEIN-Beziehung darstellt. Dabei zeigt sich, dass mit dem Ansatz über die speziellen Kalibrierungskurven die Molmassen in allen untersuchten Fällen mit deutlich höherer Präzision bestimmt werden können. Der Ansatz über die STOKES-EINSTEIN-Beziehung ist für alle untersuchten Verbindungen aufgrund massiver Abweichungen der experimentell bestimmten Molmassen MW_{se} zu den tatsächlichen Werten MW_{calc} völlig ungeeignet. Die Auswertung der Diffusionseigenschaften über den GIERER-WIRTZ-Ansatz stellt zwar eine Verbesserung im Vergleich zum STOKES-EINSTEIN-Ansatz dar, doch sind auch hier die Abweichungen zu den tatsächlichen Werten in allen untersuchten Fällen so groß, dass diese Auswertungsmethode keine Alternative zu den speziellen Kalibrierungskurven darstellt (Tabelle 3-11).

Tabelle 3-11: Vergleich der über die verschiedenen Ansätze aus dem Diffusionskoeffizienten determinierten Molekulargewichte für ausgewählte halogenierte Verbindungen. Dabei bezeichnet MW_{calc} die tatsächliche Molmasse, $MW_{\text{det,spz}}$ steht für das unter Nutzung der jeweiligen speziellen ECC determinierte Molekulargewicht mit $MW_{\text{dif,spz}}$ als der prozentualen Abweichung zum tatsächlichen Molekulargewicht. MW_{SE} bezeichnet das über die STOKES-EINSTEIN-Beziehung bestimmte Molekulargewicht und $MW_{\text{dif,SE}}$ die daraus resultierende Abweichung. Die Molmasse, die über den GIERER-WIRTZ-Ansatz ermittelt wird, ist als MW_{GW} aufgeführt. Die entsprechende Abweichung zur tatsächlichen Masse der untersuchten Verbindung ist als $MW_{\text{dif,GW}}$ gegeben.

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$MW_{\text{det,spz}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,spz}}$ [%]	MW_{SE} [g/mol]	$MW_{\text{dif,SE}}$ [%]	MW_{GW} [g/mol]	$MW_{\text{dif,GW}}$ [%]
168	Allyliodid	168	0	25	572	84	100
281	1,2,3-Tribrompropan	285	-1	18	1461	125	125
213	1-Br-2,3,4,5-Me ₄ -Benzol	214	-1	24	792	149	44
257	9-Bromphenanthren	253	1	36	614	196	31
336	9,10-Dibromanthracen	319	5	43	681	217	55

3.1.2.2 Molekulargewichtsbestimmung mittels Korrekturfaktor

Der Anwendungsbereich der im vorangegangenen Kapitel vorgestellten speziellen ECC-Kurven beschränkt sich auf die jeweilige Referenzklasse, die sich nach der Anzahl und Art der inkorporierten Halogenatome in den entsprechenden Organohalogen-Verbindungen richtet. Verbindungen mit anderen Schweratomen, wie bspw. einem Übergangsmetallzentrum, sind somit nicht ohne Weiteres einer Molmassenbestimmung über die neuentwickelten speziellen ECC-Kurven zugänglich. Eine Erweiterung des Gültigkeitsbereiches der ECC-Kurven kann durch die Einführung eines universellen Korrekturfaktors, der mit der *Van-der-Waals*-Dichte korreliert, erfolgen. Für THF- d_8 und Benzol- d_6 wurden bereits einige Ansätze vorgestellt, welche die normalisierten Diffusionskoeffizienten korrigieren.^[61] Einfacher und zielführender wäre jedoch eine direkte Korrektur des Molekulargewichts.^[60] Zu diesem Zweck wurde im Rahmen dieser Arbeit für sämtliche experimentell untersuchten halogenierten Referenzverbindungen der

Quotient aus dem kalkulierten und dem über die klassische ECC-Kurve determinierten Molekulargewicht bestimmt und gegen die molare *Van-der-Waals*-Dichte aufgetragen. Der Quotient X_{kor} korreliert somit direkt mit der molaren Dichte des jeweiligen Moleküls.

$$X_{\text{kor}} = \frac{MW_{\text{calc}}}{MW_{\text{det}}} \quad (3-3)$$

Die graphische Auftragung des Korrekturfaktors gegen die nach Gleichung (1-26) bestimmte molare *Van-der-Waals*-Dichte der Referenzverbindungen liefert eine Kurve mit degressivem Wachstumsverlauf (**Abbildung 3-17**). Mit zunehmender molarer *Van-der-Waals*-Dichte steigt der Faktor X_{kor} und damit letzten Endes die Abweichung zwischen dem realen Molekulargewicht und dem determinierten Molekulargewicht. Für den Fall großer *Van-der-Waals*-Dichten erreicht der Graph ein Plateau und zeigt damit den Verlauf begrenzten Wachstums. Bei der Bestimmung der Korrekturfaktoren für eine Vielzahl von Verbindungen in *Tol-d₈* zeigt sich, dass die ermittelten Werte in einem Bereich von $X_{\text{kor}} = 1,1$ bis $2,2$ liegen. Die Abweichung ist naturgemäß am größten für mehrfach halogenierte Verbindungen mit einem hohen „Schweratom-zu-Kohlenstoff“-Verhältnis wie z.B. Tribrommethan (Br_3CH) oder Diiodethan ($\text{I}_2\text{C}_2\text{H}_4$). Eine Übersicht über die verwendeten Referenzverbindungen sowie die kurvenspezifischen Parameter sind im Anhang gegeben (**Abbildung 6-12**, **Tabelle 6-24** bis **Tabelle 6-27**). Zur korrigierten Molmassenbestimmung kann somit in Abhängigkeit von der molaren *Van-der-Waals*-Dichte der jeweilige Korrekturfaktor bestimmt und anschließend mit der über die klassische $\text{ECC}_{\text{merge}}$ -Kurve determinierten Molmasse multipliziert werden.

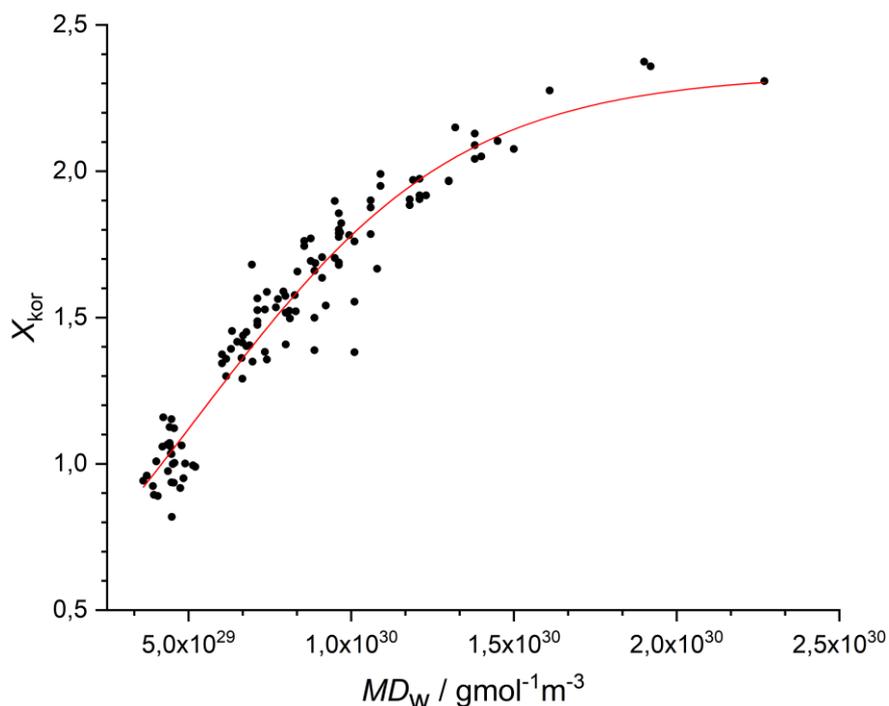


Abbildung 3-17: Auftragung des Korrekturfaktors X_{kor} ($= MW_{calc}/MW_{det}$) gegen die molare *Van-der-Waals*-Dichte für verschiedene Referenzverbindungen in Tol-*ds* sowie der gemittelte Kurvenverlauf. Aus der Auftragung kann bei bekannter *Van-der-Waals*-Dichte der Korrekturfaktor zur Bestimmung der Molmassen $MW_{det,kor}$ von schweratomhaltigen Verbindungen unter Nutzung der ECC_{merge} -Kurve abgelesen werden.

Die mittlere Abweichung bei Rückkalkulation der verwendeten Referenzen liegt bei etwa $MW_{dif,kor} = 5\%$. Die größte Abweichung bzgl. der untersuchten Verbindungen ergibt sich für 4-Bromstyrol mit einem Unterschied der experimentell bestimmten Molmasse zum tatsächlichen Wert MW_{calc} von $MW_{dif,kor} = 20\%$. Die Fehler liegen insgesamt in der Größenordnung derer der speziellen ECC-Kurven, so dass bei vergleichbarer Präzision eine Vereinfachung des experimentellen Vorgehens und eine Ausweitung der Anwendbarkeit auch auf Verbindungen mit Schweratomen, die nicht zur Gruppe der Halogene gehören, ermöglicht wird.

Die Belastbarkeit des Korrekturfaktors wurde anhand einiger, nicht im Fit berücksichtigter, schweratomderivatisierter Verbindungen getestet (Tabelle 3-12). So wird bspw. das Molekulargewicht des gemischten Halogenkohlenwasserstoffs Chloriodmethan ($ClICH_2$) bei Anwendung der ECC_{merge} -Kurve und Nutzung des

Korrekturfaktors auf $MW_{\text{det, kor}} = 169 \text{ g/mol}$ bestimmt. Die Abweichung zum tatsächlichen Wert MW_{calc} beträgt damit $MW_{\text{dif, kor}} = 4\%$. Auch Übergangsmetallkomplexe scheinen einer ECC-MW-Analyse unter Verwendung des Korrekturfaktors zugänglich zu sein (Tabelle 3-12). Die Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen mittels Korrekturfaktor wird im nächsten Kapitel intensiver diskutiert und diene an dieser Stelle lediglich als Hinweis auf die breite Anwendbarkeit der ECC_{kor} -Methode, mit der MW-Bestimmungen für eine Vielzahl unterschiedlicher schweratomhaltiger Verbindungsklassen zugänglich sind.

Tabelle 3-12: Molmassenbezogene Auswertung ausgewählter, nicht zur Generierung der X_{kor} -Kurve herangezogener Verbindungen. Gegeben sind neben den tatsächlichen Molekulargewichten (MW_{calc}) die experimentell auf Basis der ECC_{kor} -Methode determinierten Molmassen ($MW_{\text{det, kor}}$) sowie die jeweiligen Abweichungen ($MW_{\text{dif, kor}}$).

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$MW_{\text{det, kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif, kor}}$ [%]
176	Chloriodmethan	169	-1
364	1,4-Br ₂ -1,4-Phenylbutadien	405	-10
202	1-Brom-2-Nitrobenzol	213	-5
186	Ferrocen	179	4
205	CpMn(CO) ₃	208	-2
919	(PPh ₃) ₃ Rh(CO)H	901	2
1156	(PPh ₃) ₄ Pd	755	53

Ein Vergleich der durch den ECC_{kor} -Ansatz bestimmten Molmassen $MW_{\text{det, kor}}$ mit den tatsächlichen Werten MW_{calc} zeigt, dass auch für Komplexsysteme mit unterschiedlichen Übergangsmetallzentren wie Ferrocen, CpMn(CO)₃ oder (PPh₃)₃Rh(CO)H die jeweiligen Molmassen mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden können. Die Abweichungen zum tatsächlichen Molekulargewicht MW_{calc} bewegen sich in einer Größenordnung von $MW_{\text{dif, kor}} = 2 - 4\%$, was somit eine deutliche Verbesserung im Vergleich zur klassischen ECC_{merge} -Methode darstellt. Das Molekulargewicht von Ferrocen ($MW_{\text{dif, kor}} = 4\%$) bspw. wird ohne Anwendung der Korrektur um $MW_{\text{dif}} = 17\%$ unterschätzt.

Unter den betrachteten Komplex-Verbindungen scheint der ECC_{kor} -Ansatz nur für den Tetrakis(triphenylphosphin)-Palladium-Komplex $((Ph_3P)_4Pd)$ mit einer Abweichung der experimentell ermittelten Molmasse zum tatsächlichen Wert der vierfach koordinierten Spezies von $MW_{dif,kor} = 53\%$ zu versagen. Diese Abweichung kann jedoch durch das Dissoziationsverhalten der Triphenylphosphin-Liganden im betrachteten Komplexsystem erklärt werden. Unter Annahme einer dreifach koordinierten Spezies $((PPh_3)_3Pd)$ reduziert sich die Abweichung auf $MW_{dif,kor} = 16\%$. Die Dissoziation von PPh_3 -Liganden von $Pd(0)$ -Zentren ist ein in der Literatur bekanntes Phänomen.^[87]

Auf Basis der vorliegenden Untersuchungen kann gesagt werden, dass nicht nur – wie von NEUFELD und BACHMANN beschrieben – Verbindungen mit einer molaren *Van-der-Waals*-Dichte von $MD_w = 3,6 - 5,1 \cdot 10^{29} \text{ g/molm}^3$ einer Molekulargewichtsanalyse mit klassischer ECC - MW -Methodik zugänglich sind, sondern auch Verbindungen mit einer *Van-der-Waals*-Dichte oberhalb dieses Bereiches durch Einsatz des Korrekturfaktors X_{kor} mithilfe einer DOSY-NMR-basierten Molekulargewichtsbestimmung auf Basis der klassischen ECC_{merge} -Daten analysiert werden können. Die genannten Grenzen sollten jedoch nur als Richtlinie dienen.

Enthält eine zu untersuchende Verbindung ein Schweratom können durch Anwendung der Korrektur auch dann verbesserte Ergebnisse erzielt werden, wenn die molare *Van-der-Waals*-Dichte im Grenzbereich der für die Anwendung des klassischen ECC_{merge} -Ansatzes geeigneten Werte liegt. So liegt 1-Bromhexadecan mit einer *Van-der-Waals*-Dichte von $MD_w = 4,79 \cdot 10^{29} \text{ g/molm}^3$ im Gültigkeitsbereich der klassischen ECC_{merge} . Die Abweichung der ohne Nutzung des Korrekturfaktors in $Tol-d_8$ bestimmten Molmasse MW_{det} zum realen Molekulargewicht MW_{calc} beträgt $MW_{dif,merge} = -8\%$. Durch Anwendung des Korrekturfaktors X_{kor} reduziert sich die Abweichung auf lediglich $MW_{dif,kor} = -2\%$.

Durch die vorliegende Arbeit ist das Einsatzspektrum des Korrekturfaktors X_{kor} zur Molmassenbestimmung von schweratomhaltigen Verbindungen auf Basis der $\text{ECC}_{\text{merge}}$ -Daten nun auf $\text{THF-}d_8$ ausgeweitet worden. Zudem ist die Verwendung des ECC_{kor} -Ansatzes in folgenden NMR-typischen Lösungsmitteln möglich: $\text{THF-}d_8$, $\text{Benzol-}d_6$, $\text{DMSO-}d_6$ und CDCl_3 .

Tabelle 3-13: Zur Einordnung der Güte der Regressionsgeraden sind für die Lösungsmittel, in denen die ECC_{kor} -Methode bis jetzt etabliert wurde, die mittleren Abweichungen $\text{av. } MW_{\text{dif,kor}}$ gegeben, die sich aus der Rückkalkulation mit den Regressionsparametern für die verwendeten Referenzverbindungen ergeben. Zudem sind die jeweiligen maximalen Abweichungen $\text{max. } MW_{\text{dif,kor}}$ und die entsprechenden R^2 -Werte aufgeführt. Die Daten für $\text{DMSO-}d_6$ und CDCl_3 entstammen der Literatur^[86].

	av. $MW_{\text{dif,kor}}$	max. $MW_{\text{dif,kor}}$	R^2
THF- d_8	5	26	0,93
Benzol- d_6	4	13	0,96
Toluol- d_8	5	20	0,93
DMSO- d_6	8	25	0,79
CDCl_3	8	27	0,87

Die mittlere Abweichung zwischen dem über den ECC_{kor} -Ansatz bestimmten Molekulargewicht $MW_{\text{det,kor}}$ und dem tatsächlichen Wert MW_{calc} beträgt in $\text{Benzol-}d_6$ bei Rückkalkulation der verwendeten Referenzverbindungen $\text{av. } MW_{\text{dif,kor}} = 4\%$. Die größten Abweichungen ergeben sich in $\text{Benzol-}d_6$ mit $\text{max. } MW_{\text{dif,kor}} = 13\%$ bei der Molekulargewichtsbestimmung von Tribromchinaldin und 1-Brombutan. In $\text{THF-}d_8$ liegt die mittlere Abweichung bei $\text{av. } MW_{\text{dif,kor}} = 5\%$. Die größte Abweichung tritt bei der MW -Bestimmung von Bromesitylen mit $\text{max. } MW_{\text{dif,kor}} = 26\%$ auf. Die nächstgrößere Abweichung wurde mit $MW_{\text{dif,kor}} = 13\%$ bei der MW -Bestimmung von 2,2'-Dimethyl-1-Iodpropan festgestellt. Der Datensatz für CDCl_3 weist einen schlechteren R^2 -Wert (0,87) auf als die ECC_{kor} -Datensätze in THF, Toluol oder Benzol. Die größten Abweichungen bei der Bestimmung des Molekulargewichts von den tatsächlichen Werten treten mit $\text{max. } MW_{\text{dif,kor}} = 27\%$ und 21% bei der Untersuchung von 9-Bromanthracen bzw. 9-Bromphenanthren auf. Eine Korrelation mit der

Hüllengeometrie ist denkbar, vermutlich jedoch nicht allein ausschlaggebend, da andernfalls auch in anderen Lösungsmitteln die Molekulargewichte beider Verbindungen mit größerer Abweichung $MW_{\text{dif,kor}}$ zu den tatsächlichen Werten MW_{calc} bestimmt werden müssten. In Tol- d_8 z.B. werden die Molekulargewichte beider Verbindungen jedoch mit $MW_{\text{det,kor}} = 244 \text{ g/mol}$ ($MW_{\text{dif,kor}} = 6\%$) und $MW_{\text{det,kor}} = 255 \text{ g/mol}$ ($MW_{\text{dif,kor}} = 1\%$) hinreichend genau bestimmt. Die Datensätze von DMSO- d_6 zeigen, dass hier der ECC_{kor}-Ansatz eine weniger deutliche Verbesserung der Ergebnisse liefert als für die zuvor diskutierten Lösungsmittel ($R^2 = 0,79$). Die größte Abweichung zum tatsächlichen Molekulargewicht MW_{calc} ergibt sich hier bei der Untersuchung von 2,4,6-Tribromanilin (max. $MW_{\text{dif,kor}} = 25\%$). Denkbar ist, dass dabei die Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen zu der beobachteten Überschätzung des Molekulargewichts führt.

Wie in der Einleitung 1.3 und in Kapitel 3.1.1.1 anhand der klassischen ECC-Kurven gezeigt, hat die Viskosität des Lösungsmittels einen maßgeblichen Einfluss auf die Diffusionseigenschaften gelöster Verbindungen. Zum besseren Verständnis des Einflusses der Lösungsmiteleigenschaften auf die DOSY-NMR-basierte Molmassenbestimmung wurde das Diffusionsverhalten der Beispielverbindungen Bromethan, 1,3-Diodpropan und Tribrommethan in Abhängigkeit zentraler lösungsmittelspezifischer Parameter wie der Dichte ρ , der Viskosität η , des Dipolmoments μ und der relative Permittivität ϵ_R näher beleuchtet.

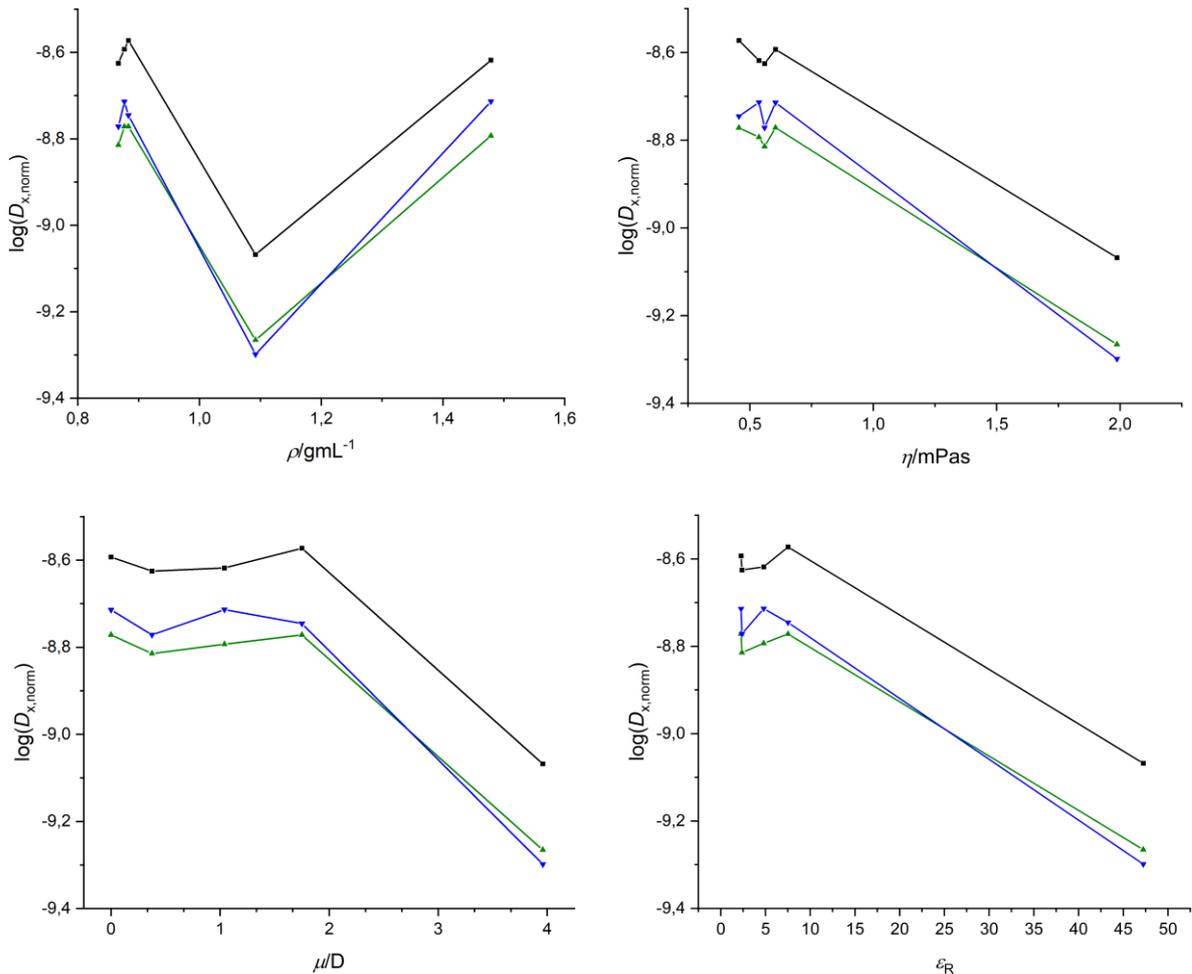


Abbildung 3-18: Auftragung der normalisierten Diffusionskoeffizienten von Bromethan (*schwarz*), 1,3-Diodpropan (*grün*) und Tribrommethan (*blau*) in Abhängigkeit von Lösungsmiteleigenschaften wie der Dichte ρ , der Viskosität η , des Dipolmoments μ und der relative Permittivität ϵ_R .

Bei allen durchgeführten Untersuchungen zeigt sich zunächst beim Vergleich der Diffusionseigenschaften der betrachteten Verbindungen die inverse Abhängigkeit des normalisierten Diffusionskoeffizienten von der Größe bzw. der Masse des diffundierenden Moleküls. Das leichtere Bromethan ($MW_{\text{calc}} = 109 \text{ g/mol}$) weist den größeren normalisierten Diffusionskoeffizienten auf, die schwereren Verbindungen Tribrommethan und Diiodpropan diffundieren langsamer. So besitzt Tribrommethan im Vergleich zu Bromethan eine um das 2,3-fach größere Molekülmasse, der normalisierte Diffusionskoeffizient von Tribrommethan hingegen ist um 24% kleiner verglichen mit Bromethan.

Bei der Betrachtung der Abhängigkeit der Diffusionseigenschaften gelöster Verbindungen von der Viskosität des Lösungsmittels wurden eventuelle Viskositätsänderungen, die durch Zugabe der Referenzverbindungen zum Lösungsmittel entstehen, aufgrund ihrer geringen Konzentration (20 mM) als minimal erachtet und fanden daher keine Berücksichtigung.

Anhand der untersuchten Beispielverbindungen kann die nach STOKES-EINSTEIN beschriebene inverse Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten gelöster Teilchen von der Lösungsmittelviskosität beobachtet werden. Besonders deutlich wird dies am Beispiel DMSO, dessen Viskosität die von THF um das 4,3-fache übersteigt. Entsprechend diffundiert bspw. Bromethan in dem höher viskosen Lösungsmittel deutlich langsamer und zeigt in DMSO einen um 68% kleineren Diffusionskoeffizienten als in THF. Da die Lösungsmittelviskosität und die Diffusionskoeffizienten gelöster Verbindungen invers miteinander verknüpft sind, ist eine generelle Abnahme des normalisierten Diffusionskoeffizienten mit steigender Viskosität zu erwarten. Bei den durchgeführten Untersuchungen von kleinen Organohalogen-Verbindungen in Benzol ist dies jedoch nicht der Fall.

Die Viskosität von Toluol ist um 7,3% kleiner als die von Benzol, der normalisierte Diffusionskoeffizient von Bromethan ist in Toluol jedoch ebenfalls kleiner als in Benzol (7,2%). Dieses relativ betrachtete schnelle Diffusionsverhalten in Benzol konnte für die anderen untersuchten Organohalogen-Verbindungen ebenfalls beobachtet werden.

Eine offensichtliche Korrelation zwischen den Diffusionseigenschaften der untersuchten Verbindungen und der Dichte ρ des Lösungsmittels konnte nicht beobachtet werden. So unterscheiden sich THF ($\rho = 0,89 \text{ g/cm}^3$) und Chloroform ($\rho = 1,48 \text{ g/cm}^3$) hinsichtlich ihrer Dichte bei $T = 20^\circ\text{C}$ um 41%, was sich nicht in äquivalenter Weise in den beobachteten Diffusionskoeffizienten der untersuchten

Verbindungen widerspiegelt. So ist der normalisierte Diffusionskoeffizient von bspw. Tribrommethan in THF lediglich um 2% kleiner als in Chloroform.

Auch bei der Auftragung des normalisierten Diffusionskoeffizienten der untersuchten Verbindungen gegen die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist keine eindeutige Korrelation erkennbar. Beispielhaft sei dies für Bromethan diskutiert: So nimmt bei einer Zunahme des Permittivitätswertes von Benzol zu Toluol um 4% der normalisierte Diffusionskoeffizient von Bromethan um 7,2% ab. Die Permittivität von THF hingegen ist um 70% größer als die von Benzol, der normalisierte Diffusionskoeffizient von Bromethan ist in diesem Lösungsmittel verglichen mit Benzol jedoch um 4,6% größer. Beim Übergang zu DMSO nimmt die Dielektrizitätskonstante ausgehend von Benzol um das fast 21-fache zu, der normalisierte Diffusionskoeffizient von Bromethan reduziert sich jedoch deutlich.

Bei der Auftragung der normalisierten Diffusionskoeffizienten der Organohalogen-Verbindungen gegen das Dipolmoment des Lösungsmittels zeigen sich im Bereich bis etwa 2 Debye konstante Diffusionskoeffizienten. Dies betrifft die Lösungsmittel Benzol, Toluol, Chloroform und THF. Lediglich für DMSO, welches ein deutlich größeres Dipolmoment aufweist, zeigt sich für alle untersuchten Verbindungen eine erhebliche Reduktion des normalisierten Diffusionskoeffizienten.

Insgesamt ist zu berücksichtigen, dass im Rahmen der Messungen durch die Änderung des Lösungsmittels nicht nur einzelne Parameter geändert werden, sondern das gesamte Eigenschaftsprofil des Systems variiert wird, so dass eine gezielte Betrachtung der Abhängigkeit des Diffusionsverhaltens gelöster Verbindungen von einzelnen Lösungsmittelparametern komplex ist. Es zeigt sich, dass insbesondere DMSO hinsichtlich der Diffusionseigenschaften gelöster Verbindungen deutlich von den anderen untersuchten Lösungsmitteln abweicht.

Möglicherweise wirkt sich dabei vor allem die deutlich größere Viskosität von DMSO auf das abweichende Verhalten aus.

Die Datensätze für Tol- d_8 , DMSO- d_6 und CDCl_3 sind in der ECC-MW-Estimation Software implementiert und stehen auf dem Internetauftritt des Arbeitskreises STALKE zum Download zur Verfügung.

3.1.3 Anwendung von Kalibrierungskurven mit Schweratomkorrektur

3.1.3.1 Untersuchung ausgewählter Übergangsmetallkomplexe

Die Einführung des Korrekturfaktors X_{kor} ermöglicht die Anwendung der ECC_{kor} -Methode auf Moleküle mit inkorporierten Schweratomen jenseits von halogenierten Verbindungen. Substanzen mit einer molaren *Van-der-Waals*-Dichte, die im Bereich der verwendeten Referenzsubstanzen liegen, sollten einer molekulargewichtsbasierten ECC_{kor} -Untersuchung ebenfalls zugänglich sein (Tabelle 3-14). Da die metallorganische Komplexkatalyse im Bereich der homogenen Katalyse von zentraler Bedeutung ist und eine detaillierte Kenntnis von Aggregationsphänomenen und Struktur-Wirkungs-Beziehungen unabdingbar für die Aufklärung von Reaktionsmechanismen und damit letzten Endes für ein gezieltes Design chemischer Reaktionen ist, ist die Anwendung der ECC_{kor} -Methode für die Untersuchung von metallorganischen Komplexverbindungen von besonderem Wert.

Tabelle 3-14: Molekulargewicht MW_{calc} und molare *Van-der-Waals*-Dichte MD_w ausgewählter Komplexverbindungen. Die molaren *Van-der-Waals*-Dichten der Übergangsmetallkomplexe liegen in der Größenordnung der Referenzverbindungen, auf deren Grundlage die ECC_{kor} ermittelt wurde.

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	MD_w [g/(molm ³)]
186	Ferrocen	$5,09 \cdot 10^{29}$
205	CpMn(CO)_3	$6,26 \cdot 10^{29}$
444	$[\text{CpRu(CO)}_2]_2$	$7,68 \cdot 10^{29}$
493	$[(\text{COD})\text{RhCl}]_2$	$6,87 \cdot 10^{29}$
257	9-Bromanthracen	$6,16 \cdot 10^{29}$
199	2-Brommesitylen	$6,63 \cdot 10^{29}$
135	2-Brom-2-Buten	$7,92 \cdot 10^{29}$

Im Rahmen dieses Kapitels soll daher die systematische Anwendung der ECC -Schweratomkorrektur auf katalytisch wertvolle Übergangsmetallkomplexe erfolgen. Die ausgewählten Verbindungen decken dabei einen großen Bereich an

Strukturmotiven ab und reichen von einfachen Cyclopentadienyl-Verbindungen bis hin zu sterisch anspruchsvollen Carben-Komplexen. Die Verbindungen wurden in THF-*d*₈ und Benzol-*d*₆ untersucht. Sofern möglich, wurden die DOSY-Experimente bei verschiedenen Temperaturen ($T = -50^{\circ}\text{C}$ bis $T = +60^{\circ}\text{C}$) durchgeführt.

Untersuchung von Cyclopentadienyl-Komplexen

Zu Beginn der Untersuchung metallorganischer Komplexsysteme wurden verschiedene Cyclopentadienyl-Komplexe mit Eisen-, Rhodium-, Ruthenium- und Manganzentren DOSY-NMR-spektroskopisch auf Basis des ECC_{kor}-Ansatzes untersucht (Tabelle 3-15 und Abbildung 3-19). Zum Vergleich wurden entsprechende Auswertungen auf Grundlage des ECC_{merge}-Ansatzes durchgeführt. Dabei handelte es sich um homoleptische und heteroleptische Sandwich- und Halbsandwichkomplexe. Um die DOSY-NMR-spektroskopische Untersuchung zu erleichtern, wurden dabei nur solche Komplexe ausgewählt, die über ein möglichst einfaches und signalarmes ¹H-NMR-Spektrum verfügen. So zeigen alle untersuchten Komplexe mit Ausnahme des methylierte Cyclopentadienylmangantricarbonyl (**4**) nur ein einzelnes Singulett-Signal im Bereich zwischen $\delta = 4,16$ und $5,33$ ppm (Abbildung 3-20). Die Untersuchungen der Komplexsysteme wurden in den Lösungsmitteln THF-*d*₈ und Benzol-*d*₆ durchgeführt. Eine tabellarische Auflistung aller Ergebnisse ist im Anhang gegeben.

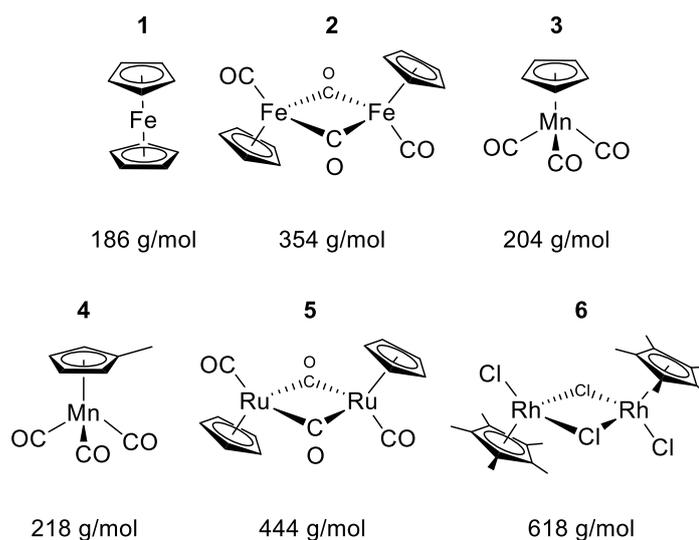


Abbildung 3-19: Strukturformeln und Molekulargewichte MW_{calc} der mithilfe des ECC_{kor} -Ansatzes DOSY-NMR-spektroskopisch untersuchten Cyclopentadienyl-Komplexe.

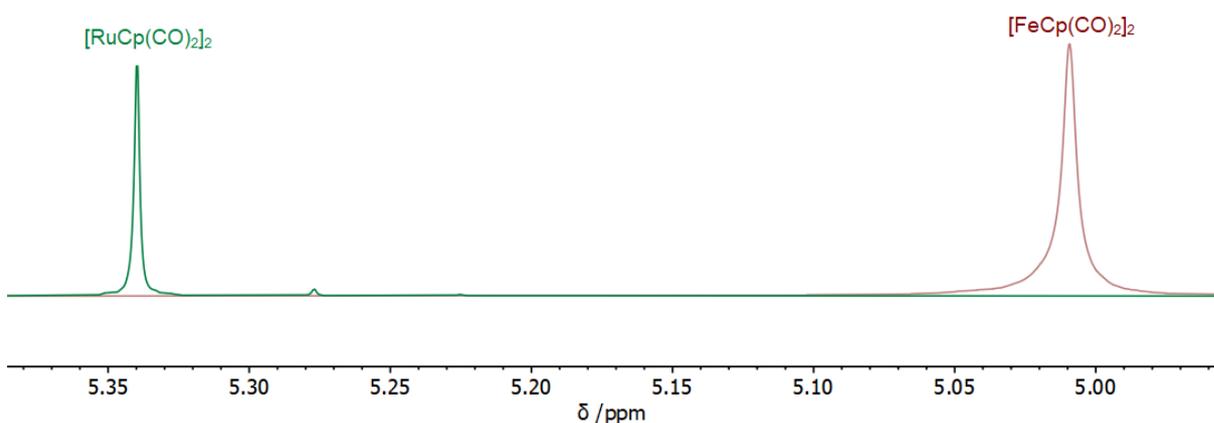


Abbildung 3-20: Überlagerung der 1H -NMR-Spektren von $[RuCp(CO)_2]_2$ und $[FeCp(CO)_2]_2$ in THF-*d*₈ bei $T = 25^\circ C$. Das Ruthenium-Zentrum besitzt mit einer Elektronegativität von $EN = 2,2^{[65]}$ auf der Paulingskala einen stärker entschirmenden Charakter im Vergleich zu Eisen ($EN = 1,83$) und bewirkt dadurch eine Verschiebung der Signale um $\Delta\delta = 0,32$ ppm ins tiefere Feld.

Die Abweichungen der determinierten Molmassen der untersuchten Cyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexe von den tatsächlichen Molekulargewichten liegen bei Anwendung der klassischen ECC-Methode im Bereich von $MW_{\text{dif,merge}} = 17 - 49\%$ (Tabelle 3-15). Bei Einsatz der ECC_{kor} -Methode kann das Molekulargewicht für die untersuchten Komplexe mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden, wobei die Abweichungen sich auf einen Bereich von

$MW_{\text{dif,kor}} = 0 - 10\%$ reduzieren. Vollständige Tabellen sind im Anhang im Kapitel 6.5 gegeben.

Im Fall des dimeren Rutheniumkomplexes $[\text{RuCp}(\text{CO})_2]_2$ (**5**) wurden neben den Untersuchungen bei Raumtemperatur zusätzlich temperaturabhängige DOSY-NMR-Spektren in THF bei $T = -30^\circ\text{C}$ und $T = +45^\circ\text{C}$ durchgeführt. Dabei zeigen sich über den gesamten Temperaturbereich hinweg Abweichungen der über den ECC_{kor} -Ansatz determinierten Molekulargewichte von den tatsächlichen Werten MW_{calc} von lediglich $MW_{\text{dif,kor}} = -1\%$ bzw. 4% . Somit kann die ECC_{kor} -Methode genutzt werden, um zu zeigen, dass das Komplexsystem (**5**) in THF im genannten Temperaturbereich stabil ist und als Dimer erhalten bleibt.

Tabelle 3-15: Anhand der ECC_{kor} -Methode in THF- d_8 untersuchte Cyclopentadienylverbindungen mit den tatsächlichen Molekulargewichten MW_{calc} und den über den ECC_{kor} - bzw. $\text{ECC}_{\text{merge}}$ -Ansatz experimentell bestimmten Molekulargewichten $MW_{\text{det,kor}}$ bzw. $MW_{\text{det,merge}}$. Abweichungen der experimentellen Werte von MW_{calc} sind als $MW_{\text{dif,kor}}$ bzw. $MW_{\text{dif,merge}}$ gegeben.

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$MW_{\text{det,kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,kor}}$ [%]	$MW_{\text{det,merge}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,merge}}$ [%]
186	FeCp ₂ (1)	171	9	152	22
354	$[\text{FeCp}(\text{CO})_2]_2$ (2)	393	-10	302	17
204	MnCp(CO) ₃ (3)	205	0	156	31
218	MnCpMe(CO) ₃ (4)	210	4	165	32
444	$[\text{RuCp}(\text{CO})_2]_2$ (5)	458	-3	298	49
618	$[\text{RuCp}^*(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (6)*	686	-10	469	32

*Aufgrund unzureichender Löslichkeit in THF- d_8 erfolgte die Untersuchung des Komplexes (**6**) in C₆D₆.

Der dimere Ruthenium-Komplex $[\text{RuCp}^*(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (**6**) wurde aufgrund mangelnder Löslichkeit in THF- d_8 in Benzol- d_6 untersucht. Das determinierte korrigierte Molekulargewicht $MW_{\text{det,kor}}$ bei Raumtemperatur weicht mit nur $MW_{\text{dif,kor}} = 10\%$ vom tatsächlichen Molekulargewicht des Dimers ab. Dieser Befund steht im Einklang mit in der Vergangenheit durchgeführten osmometrischen Messungen, die die Komplexstruktur in Lösung als Dimer beschreiben.^[88] Die Tatsache, dass die

Komplexmasse mit $MW_{\text{det, kor}} = 686 \text{ g/mol}$ um $\Delta MW = 68 \text{ g/mol}$ zu hoch bestimmt wird, könnte auf die Assoziation von Benzol-Lösungsmittelmolekülen an den Komplex hindeuten. Um diesen Sachverhalt zu untersuchen, wurde die Messung in Dichlormethan- d_2 wiederholt, wobei der Lösung eine geringe Menge Benzol (0,6 Äq.) zugegeben wurde. Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale der Benzolmoleküle wurden genutzt, um dessen Molekülmasse DOSY-NMR-spektroskopisch zu bestimmen. Dabei wurde die Masse des Benzols über die $\text{ECC}_{\text{merge}}$ -Methode auf $MW_{\text{det, kor}} = 70 \text{ g/mol}$ bestimmt. Aufgrund der Tatsache, dass dieser Wert dem tatsächlichen Molekulargewicht von Benzol ($MW_{\text{calc}} = 78 \text{ g/mol}$) sehr nahe kommt, kann geschlossen werden, dass im untersuchten System die Diffusionseigenschaften von Benzol weitgehend denen freier Moleküle entsprechen und somit eine Assoziation der Benzolmoleküle durch π - π -Wechselwirkungen an das Komplexsystem ausgeschlossen werden kann.

Ausweitung auf weitere katalytisch relevante Komplexsysteme

Nachdem im Rahmen der Untersuchungen der im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum signalarmen Cyclopentadienyl-Komplexe die grundsätzliche Eignung des ECC_{kor} -Ansatzes zur Molekulargewichtsbestimmung von Übergangsmetallkomplexen nachgewiesen werden konnte, wurde die Untersuchung auf Komplexsysteme mit weiteren Metallzentren und komplexeren Liganden ausgeweitet. Dabei wurden Komplexe ausgewählt, die aufgrund ihrer katalytischen Eigenschaften von präparativer Relevanz sind. Das katalytische Potential von Übergangsmetallkomplexen hängt in hohem Maße von deren Fähigkeit ab, freie Koordinationsstellen am Komplexzentrum zu ermöglichen. Dieser wichtige Schritt im Katalysezyklus sollte sich durch DOSY-NMR-spektroskopische Methoden nachvollziehen lassen, da die Dissoziation eines Liganden mit einer Reduktion des Molekulargewichts des Komplexes einhergeht. Um das Verhalten in Lösung DOSY-NMR-spektroskopisch

zu untersuchen, wurden daher ausgewählte Komplexsysteme auf Basis des ECC_{kor}-Ansatzes untersucht. Messungen wurden in den Lösungsmitteln THF-*d*₈ und Benzol-*d*₆ durchgeführt, wobei die Untersuchungen in Benzol bei Raumtemperatur erfolgten und die Messungen in THF teilweise zusätzlich temperaturabhängig durchgeführt wurden. Zur Untermauerung der Ergebnisse werden parallel zu den DOSY-Daten noch weitere NMR-Experimente herangezogen und diskutiert.

Das ¹H-NMR-Spektrum des dinuklearen Rhodiumkomplexes [Rh(COD)Cl]₂ (7) zeigt drei separierte Signale im Bereich von $\delta = 1,7 - 3,5$ ppm (**Abbildung 3-21**). Die Signale der allylischen Protonen der Cyclooctadien-Liganden erscheinen bei $\delta = 1,78$ bzw. $\delta = 2,47$ ppm, die Signale der vinyllischen Protonen sind bei $\delta = 4,18$ ppm sichtbar. Bei der DOSY-NMR-spektroskopischen Untersuchung in Benzol-*d*₆ auf Basis dieser Signale liefert der ECC_{kor}-Ansatz ein determiniertes Molekulargewicht von $MW_{\text{det, kor}} = 504$ g/mol, was einer Abweichung von nur $MW_{\text{dif, kor}} = 2\%$ zum realen Molekulargewicht von $MW_{\text{calc}} = 493$ g/mol entspricht (**Tabelle 6-34**). Auf Grundlage dieser Ergebnisse ist anzunehmen, dass der Komplex (7) im untersuchten System weitgehend stabil ist und nicht dissoziiert vorliegt.

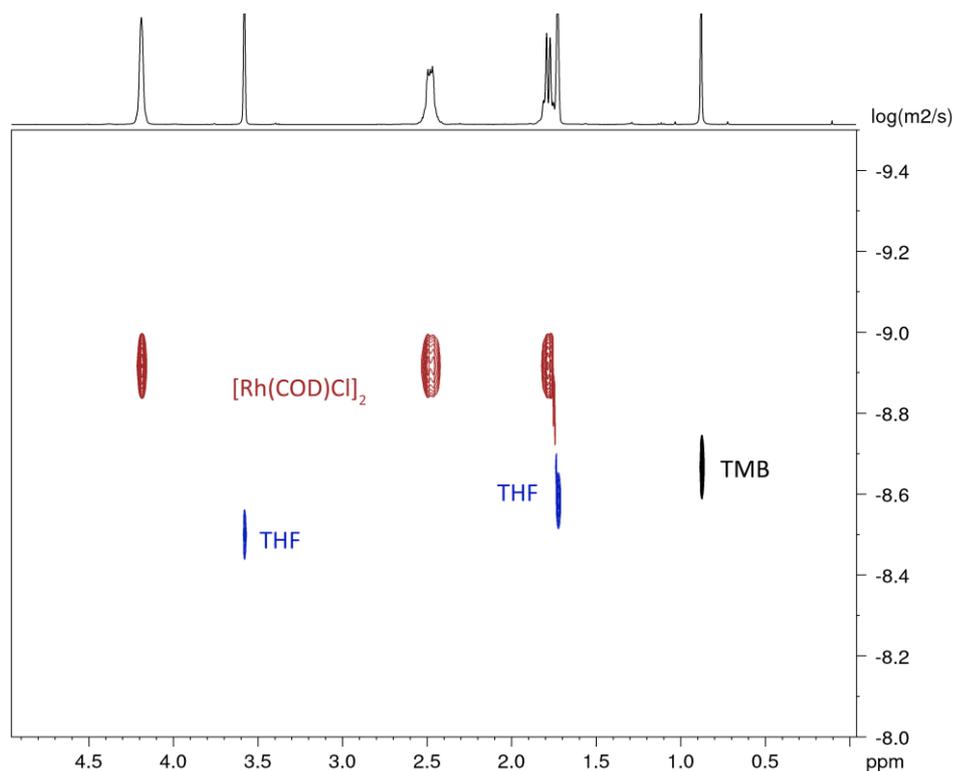


Abbildung 3-21: ^1H -DOSY-Spektrum des $\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}$ -Dimers (**7**) in $\text{THF-}d_8$ (rot) bei Raumtemperatur. Sichtbar sind zudem die Signale des Lösungsmittels (blau) sowie der internen Referenz TMB (schwarz).

Bei der Untersuchung des Komplexes (**7**) in $\text{THF-}d_8$ wurden zur Ermittlung des gemittelten Diffusionskoeffizienten des Rhodium-Komplexes wegen der Überlagerung mit dem Lösungsmittelsignal bei $\delta = 1,72$ ppm lediglich die Werte resultierend aus den Signalen bei $\delta = 2,47$ und $\delta = 4,19$ ppm zur Mittelwertbildung herangezogen. Die Abweichung der determinierten Masse beträgt in diesem Fall bei Raumtemperatur $MW_{\text{dif,kor}} = 3\%$, bei hohen ($T = 45^\circ\text{C}$) bzw. tiefen ($T = -30^\circ\text{C}$) Temperaturen ergeben sich entsprechende Werte von $MW_{\text{dif,kor}} = 0\%$ bzw. $MW_{\text{dif,kor}} = -2\%$ (Tabelle 6-33).

Im nächsten Schritt wurde der dinukleare Chloro-Bis(ethylen)-Rhodium-Komplex (**8**) untersucht, welcher aufgrund seiner dissoziationslabilen Ethylen-Liganden als Ausgangsverbindung für die Erzeugung aktiver Spezies in der homogenen Komplexkatalyse eingesetzt wird.^[89] Im ^1H -NMR-Spektrum erscheint in $\text{THF-}d_8$ bei

Raumtemperatur ein stark verbreitertes Singulett ($\nu_{\text{FHWD}} \approx 180$ Hz) aus dem keine belastbaren DOSY-NMR-Daten gewonnen werden konnten. Mit abnehmender Messtemperatur verlangsamt sich die Rotation um die Rhodium-Ethylen-Bindungsachse, was dazu führt, dass die Signale für die inneren und äußeren Protonen separiert werden können und als breite Singulets bei $\delta = 2,69$ ppm und $\delta = 3,67$ ppm erscheinen (**Abbildung 6-13**). Im Laufe der Messungen wird die Intensitätszunahme eines Signals bei $\delta = 5,25$ ppm beobachtet, welches freiem Ethen zugeordnet werden kann. Zudem zeigt sich die Ausbildung eines Rhodium-Spiegels, was auf eine Zersetzung des Komplexes hindeutet. Trotz tiefer Temperaturen waren für die Untersuchung in THF- d_8 keine zufriedenstellenden DOSY-Daten ermittelbar. In Benzol- d_6 erlaubt die schnelle Rotation um die Metall-Ligand-Bindung ebenfalls keine Signalseparierung der inneren und äußeren Protonen, jedoch ist die Linienbreite mit $\nu_{\text{FHWD}} \approx 53$ Hz deutlich schmaler, sodass belastbare DOSY-Daten für eine MW-Analyse gewonnen werden konnten. Auf dieser Basis wurde das über den ECC_{kor}-Ansatz ermittelte Molekulargewicht auf $MW_{\text{det,kor}} = 416$ g/mol bestimmt, was einer Abweichung von MW_{calc} von $MW_{\text{dif,kor}} = -7\%$ entspricht (**Tabelle 6-35**).

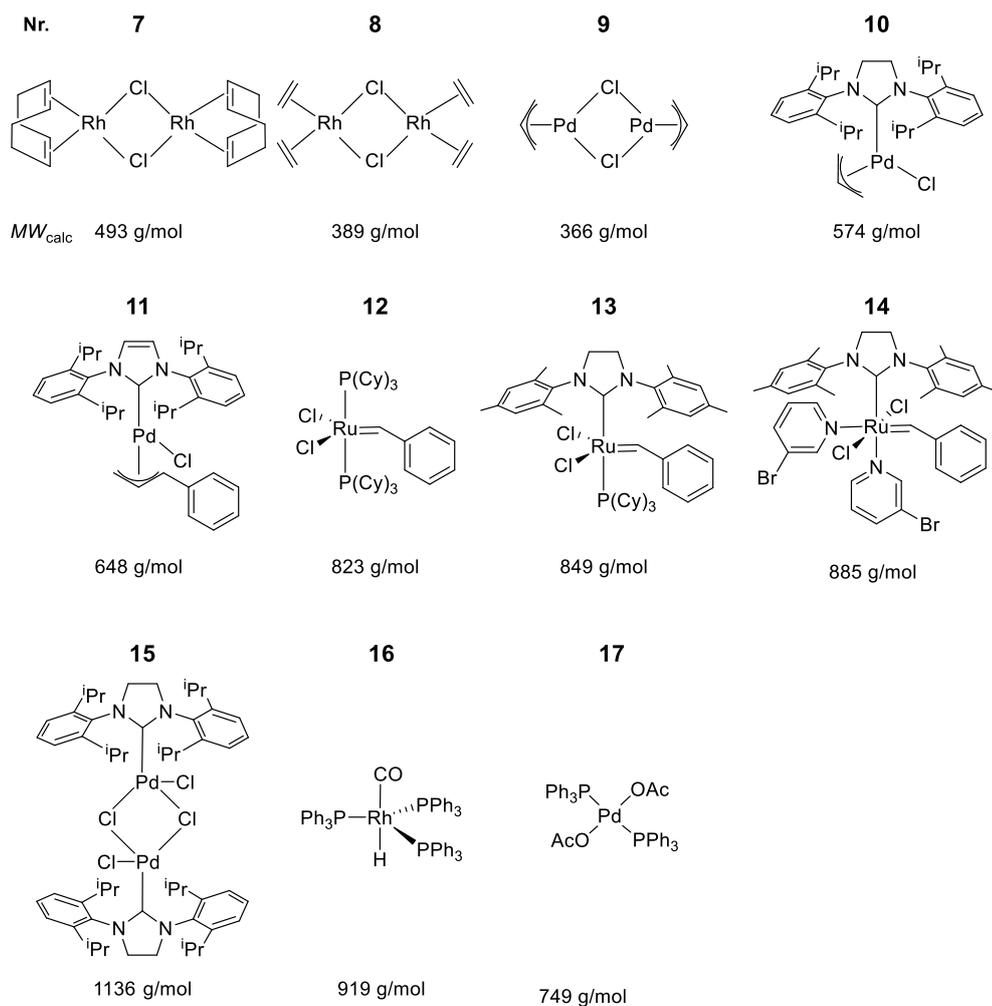


Abbildung 3-22: Strukturformeln und Molekulargewichte MW_{calc} der mithilfe des ECC_{kor}-Ansatzes DOSY-NMR-spektroskopisch untersuchten katalytisch relevanten Komplexsysteme.

Das chloridverbrückte η^3 -Allylpalladiumchlorid-Dimer (**9**) zeigt im ^1H -NMR-Spektrum jeweils in Benzol- d_6 und in THF- d_8 drei Signale, da die terminalen Protonen an der *syn*- und *anti*-Position des Allylliganden nicht äquivalent sind. Sichtbar sind zwei Dubletts im Bereich von $\delta = 2,5 - 4,0$ ppm und ein Multiplett jeweils im Bereich von $\delta = 4,5 - 5,5$ ppm.

In THF werden folgende Kopplungskonstanten bestimmt: $J_{\text{meso},\text{syn}} = 6,68$ Hz und $J_{\text{meso},\text{anti}} = 12,10$ Hz. Die Resonanz des *meso*-Protons erscheint als überlagertes Tripletts eines Tripletts (Abbildung 3-23).

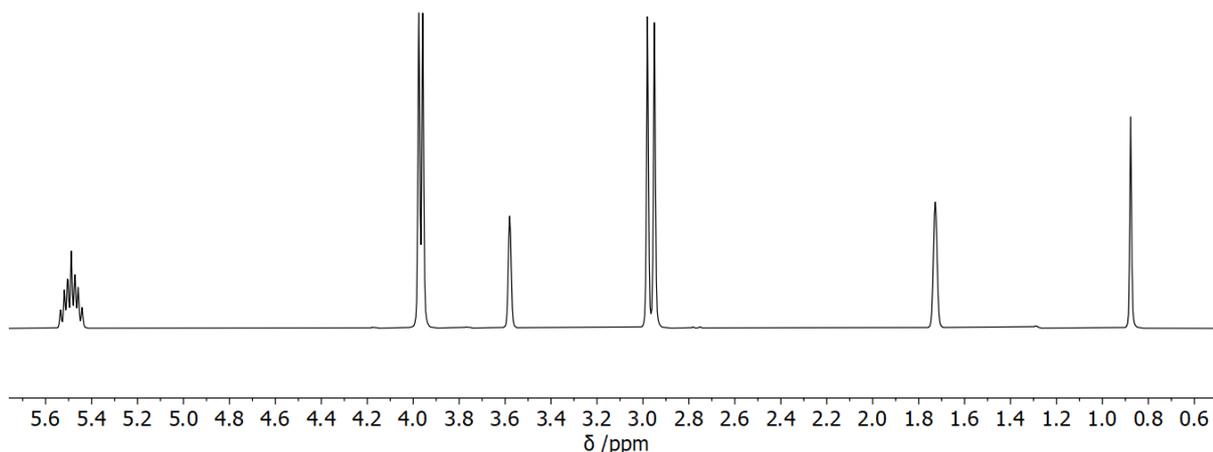


Abbildung 3-23: ^1H -NMR-Spektrum des Palladium-Komplexes (**9**) gemessen in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur. Die *syn*-Protonen resonieren bei $\delta = 3,97$ ppm, die *anti*-Protonen bei $\delta = 2,97$ ppm. Das *meso*-Proton erscheint bei $\delta = 5,49$ ppm. Die Restprotonensignale des Lösungsmittels erscheinen bei Verschiebungen von $\delta = 1,72$ und $\delta = 3,58$ ppm. Die Probe enthält des Weiteren TMB als interne Referenz ($\delta = 0,86$ ppm).

Bei Zugabe von Lewis-Basen oder bei Messung in $\text{DMSO-}d_6$ wird ein dynamisches Verhalten der Ligandensphäre des Komplexsystems beobachtet (**Abbildung 3-24**). Dabei bildet sich im ersten Schritt einer π - σ - π -Umlagerung eine σ -gebundene Form mit einer M - C -Bindung. In diesem Konstitutionsmodus herrscht freie Drehbarkeit um die C - C - sowie die M - C -Bindungsachse, sodass die Protonen an der *syn*- und *anti*-Position ineinander überführt werden können. Das Spektrum mit dem Kopplungsmuster AM_2X_2 -vereinfacht sich somit zu einem AX_4 -Spektrum.^[90]

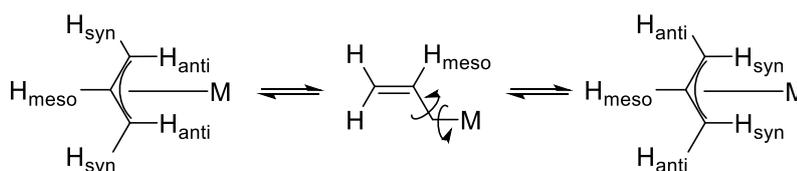


Abbildung 3-24: Allylpalladium-Komplexe zeigen unter gewissen Voraussetzungen dynamisches Verhalten im Sinne einer Interkonversion von *syn*- und *anti*-Protonen.

Durch die ECC_{kor} -Auswertung auf Basis der beschriebenen Signale des ^1H -NMR-Spektrums wird für Komplex (**9**) eine molare Masse in THF von $MW_{\text{det,kor}} = 422$ g/mol ($MW_{\text{dif,kor}} = -13\%$) ermittelt (**Tabelle 6-37**). Auch für den in Benzol gelösten Komplex ergibt sich eine leichte Überschätzung des Molekulargewichts. Der aus den DOSY-

Daten ermittelte Diffusionskoeffizient führt zu einem determinierten Molekulargewicht von $MW_{\text{det, kor}} = 410$ g/mol ($MW_{\text{dif, kor}} = -10\%$) (Tabelle 6-38).

Um das Komplexsystem auf temperaturabhängige Aggregations- und Assoziationsphänomene zu untersuchen, wurden DOSY-Experimente in THF- d_8 bei $T = -30^\circ\text{C}$ und $T = +50^\circ\text{C}$ durchgeführt. In beiden Fällen wurde eine nur leicht erhöhte Abweichung von $MW_{\text{dif, kor}} = -13\%$ bzw. $MW_{\text{dif, kor}} = -15\%$ ermittelt, was darauf hindeutet, dass es keine wesentlichen strukturellen Unterschiede des Komplexaufbaus zur Situation bei Raumtemperatur gibt (Tabelle 6-37).

Im nächsten Schritt wurden die Untersuchungen auf Komplexe mit anspruchsvolleren Ligandensystemen, die signalreichere ^1H -NMR-Spektren besitzen, ausgedehnt. Dabei wurde zunächst der katalytisch bedeutsame Palladium-NHC-Komplex $[\text{Pd}[(\text{SIPr})(\text{Allyl})\text{Cl}]$ (**10**) mittels ECC_{kor}-basierter Molekulargewichtsanalyse untersucht (Tabelle 6-39 und Tabelle 6-41).

In Benzol- d_6 ergibt sich eine Abweichung von $MW_{\text{dif, kor}} = -4\%$ zum Molekulargewicht von $MW_{\text{calc}} = 574$ g/mol (Tabelle 6-41). In THF- d_8 bestimmt die ECC_{kor}-Methode das Molekulargewicht zu $MW_{\text{det, kor}} = 570$ g/mol ($MW_{\text{dif, kor}} = 1\%$) (Tabelle 6-40). Dieser Befund hinsichtlich der Stabilität des Komplexes unter den gegebenen Bedingungen steht in Einklang mit weiteren NMR-spektroskopischen Untersuchungen. So liegt die ^{13}C -Verschiebung des Carben-Kohlenstoffs bei $\delta = 213,5$ ppm und ist damit im Vergleich zum freien Carben-Liganden, dessen Signal im Bereich von $\delta \approx 250$ ppm erscheint, deutlich hochfeldverschoben.^[91] Ferner zeigt die Untersuchung mittels ^{13}C -HMBC Kopplungen zwischen dem Kohlenstoffatom des Carben-Zentrums des SIPr-Liganden und den Protonen des Allylliganden. Bei der ECC_{kor}-Untersuchung des Komplexes (**10**) unter Tieftemperatur-Bedingungen ($T = -30^\circ\text{C}$) ergibt sich eine Abweichung von $MW_{\text{dif, kor}} = -14\%$ (Tabelle 6-40).

Um zu verifizieren, ob diese Abweichung auf die Anlagerung eines THF-Moleküls an den Komplex bei tiefen Temperaturen zurückzuführen ist, wurde die Messung in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur wiederholt, wobei der Lösung eine geringe Äquivalentmenge an THF zugegeben wurde. Aufgrund von Signalüberlagerungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnte auf Basis dieses Experimentes nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob es zu einer THF-Assoziation kommt. Zur weiteren Untersuchung wurde der Komplex (**10**) in THF- d_8 unter Hochtemperaturbedingungen ($T = 50^\circ\text{C}$) untersucht. Dabei wurde das determinierte Molekulargewicht $MW_{\text{det,kor}}$ mit einer Abweichung von $MW_{\text{dif,kor}} = -11\%$ ermittelt, was in der Größenordnung der für den Tieftemperaturfall beobachteten Abweichung liegt. Daher ist davon auszugehen, dass diese Abweichungen nicht auf Molekülanlagerungen zurückzuführen sind, sondern den intrinsischen experimentellen Fehler widerspiegelt.

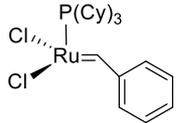
Das Molekulargewicht des strukturell eng verwandten einkernigen Palladium-NHC-Komplexes $[\text{Pd}(\text{IPr})(\text{Cinnamyl})\text{Cl}]$ (**11**) kann über die ECC_{kor} -Methode mit guter Genauigkeit bestimmt werden. So wird für die Messung in THF- d_8 bei Raumtemperatur das Molekulargewicht zu $MW_{\text{det,kor}} = 679 \text{ g/mol}$ bestimmt ($MW_{\text{dif,kor}} = -5\%$). Für die Messung bei $T = -30^\circ\text{C}$ ergibt sich mit $MW_{\text{dif,kor}} = -6\%$ ein vergleichbarer Wert für die Abweichung (Tabelle 6-43). In Benzol- d_6 bestimmt die ECC_{kor} -Methode das Molekulargewicht auf $MW_{\text{det,kor}} = 641 \text{ g/mol}$, was einer Abweichung zum tatsächlichen Molekulargewicht MW_{calc} von $MW_{\text{dif,kor}} = 1\%$ entspricht (Tabelle 6-44).

In einer weiteren Untersuchungsreihe wurde die Anwendbarkeit der neuentwickelten ECC_{kor} -Methode auf die präparativ bedeutsame Katalysatorenklasse der Grubbs-Familie getestet.^[92,93,94,95]

Der Grubbs-I-Katalysator (**12**) wird bei Raumtemperatur in Benzol- d_6 zu $MW_{\text{det,kor}} = 790 \text{ g/mol}$ und in THF- d_8 zu $MW_{\text{det,kor}} = 824 \text{ g/mol}$ bestimmt, was Abweichungen von $MW_{\text{dif,kor}} = 4\%$ bzw. $MW_{\text{dif,kor}} = 0\%$ in Bezug auf das tatsächliche

Molekulargewicht MW_{calc} bedeutet (Tabelle 6-46 und Tabelle 6-48). Nachdem sich vor dem Hintergrund der geringen Abweichungen $MW_{\text{dif,kor}}$ gezeigt hat, dass MW-Untersuchungen des Grubbs-I-Systems mit der hier vorgestellten ECC_{kor} -Methodik effektiv möglich sind, wurde das System zusätzlich einer Heteroatom-NMR-basierten ECC_{kor} -Untersuchung unterzogen. Dazu wurden statt der bisher genutzten ^1H -NMR-Signale die Signale des ^{31}P -NMR-Spektrums für die Erzeugung der Diffusionsdaten herangezogen. Das Ergebnis der Untersuchung zeigt, dass auch über ^{31}P -DOSY-spektroskopische Messungen die Molekulargewichtsbestimmung mit einer vergleichbaren Abweichung von $MW_{\text{dif,kor}} = -5\%$ ($MW_{\text{det,kor}} = 870 \text{ g/mol}$) möglich ist (Tabelle 6-47). Vor dem Hintergrund der vorliegenden Ergebnisse ist unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht von der Dissoziation eines $\text{P}(\text{Cy})_3$ -Liganden auszugehen, da sich die Abweichungen in diesem Fall auf $MW_{\text{dif,kor}} = -39\%$ erhöhen würden (Tabelle 3-16).

Tabelle 3-16: Ergebnisse der temperaturabhängigen ECC_{kor} -basierten Molmassenbestimmung des Grubbs-I-Katalysators in THF- d_8 ; Grubbs-I* bezeichnet den Grubbs-I-Komplex nach $\text{P}(\text{Cy})_3$ -Dissoziation.

MW_{calc} [g/mol]	T [°C]	Aggregat	$MW_{\text{det,kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,kor}}$ [%]	 <p>Grubbs-I*</p>
823	40	Grubbs-I	819	0	
823	25	Grubbs-I	824	0	
542	25	Grubbs-I*	891	-39	
823	25	Grubbs-I	870	-5 ^a	
823	-30	Grubbs-I	908	-9	
542	-30	Grubbs-I*	982	-45	

^a Diese Daten wurden aus einer ^{31}P -DOSY-spektroskopischen Untersuchung gewonnen.

Um diese Annahme zu bestätigen, wurden vertiefende zweidimensionale NMR-Experimente durchgeführt. So zeigt das ^{31}P -HMBC-Spektrum aufgenommen für THF- d_8 in der Phosphor-Dimension lediglich ein scharfes Signal bei $\delta = 36,1 \text{ ppm}$ (Abbildung 3-25) (vgl. Literaturwert $\delta = 36,31 \text{ ppm}$ in CD_2Cl_2)^[92]. Dabei sind

Kopplungen zu dem stark tieffeldverschobenen Proton der Alkyli-Gruppe sowie zu den Protonen der Cyclohexylringe zu erkennen.

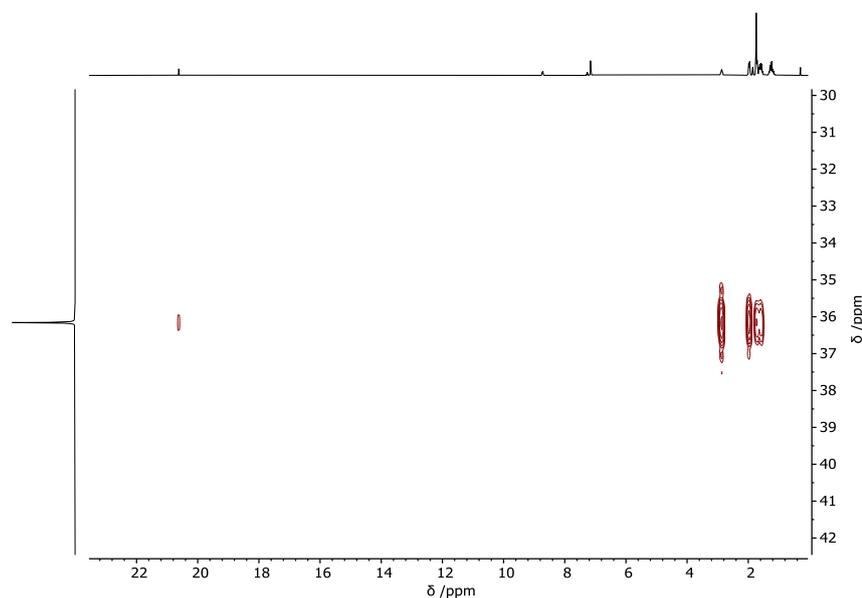


Abbildung 3-25: ^{31}P -HMBC-Spektrum des Grubbs-I-Katalysators in $\text{THF-}d_8$. Das Phosphor-Signal des Tricyclohexylphosphans $\text{P}(\text{Cy})_3$ resoniert bei $\delta = 36,1$ ppm.

Potentiell zu erwartendes nicht-koordinierendes Tricyclohexylphosphan $\text{P}(\text{Cy})_3$ würde gemäß der Literatur bei $\delta = 10,5$ ppm resonieren, ist jedoch in diesem Fall nicht nachweisbar.^[96] Um sicherzustellen, dass freies Tricyclohexylphosphan nicht aufgrund schneller Austauschphänomene unerkant bleibt, wurde die Untersuchung bei tiefer Temperatur $T = -50^\circ\text{C}$ wiederholt. Dabei zeigte sich der gleiche Befund, wie bei der vorherigen Untersuchung bei Raumtemperatur. Somit bestätigt sich, dass auch die ^{31}P -NMR-basierte Anwendung der ECC_{kor} -Methodik zu einer präzisen Einschätzung des Molekulargewichtes des untersuchten Grubbs-Systems eingesetzt werden kann.

Durch Umsetzung des Grubbs-I-Katalysators mit *N*-heterocyclischen Carbenen kann die zweite Generation der Grubbs-Katalysatorfamilie (**13**) erzeugt werden.^[94,95] Auch im ^1H -NMR-Spektrum des Grubbs-II-Katalysators unterliegt das Alkyli- H starken Entschirmungseffekten und erscheint in $\text{Benzol-}d_6$ bei $\delta = 20,63$ ppm. Das ^{31}P -

HMBC-Spektrum zeigt analog zu **Abbildung 3-25** Kopplungen zum Alkylden-Proton sowie zu den Protonen des Tricyclohexylphosphans. Verglichen mit dem Grubbs-I-Katalysator ist das ^{31}P -Signal leicht ins höhere Feld verschoben ($\delta = 29,4$ ppm). Des Weiteren zeigt die HMBC-Messung in $\text{THF-}d_8$ eine phosphorhaltige Verunreinigung bei $\delta = 18,6$ ppm, welche jedoch aufgrund der geringen Signalintensität keiner DOSY-MW-basierten Analyse zugänglich ist. Die in der Literatur beschriebene Phosphin-dissoziierte Katalysator-Spezies^[97] kann aufgrund der sichtbaren Kopplung zum Phosphoratom der $\text{P}(\text{Cy})_3$ -Gruppe ausgeschlossen werden.

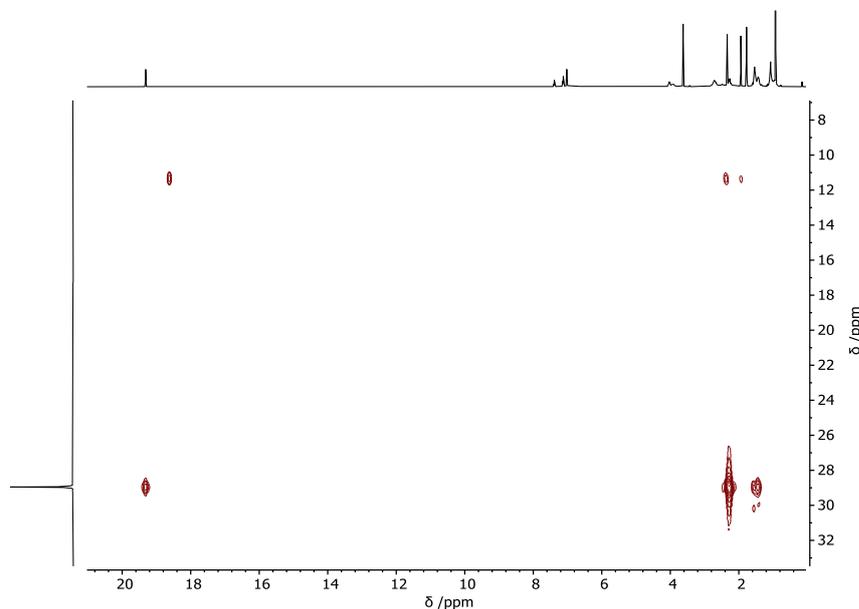


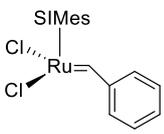
Abbildung 3-26: Gezeigt ist das ^{31}P -HMBC-Spektrum des Grubbs-II-Katalysators (**13**) in $\text{THF-}d_8$. Das Phosphor-Signal des Tricyclohexylphosphan-Liganden erscheint bei $\delta = 29,4$ ppm, ferner sind Kopplungen zu dem stark tieffeldverschobenen Proton der Alkylden-Gruppe sowie zu den Protonen der Cyclohexylringe zu erkennen. Über die Verunreinigung bei $\delta = 11$ ppm in der ^{31}P -Dimension kann keine Aussage getroffen werden.

Bezüglich der konformativen Fluktuation – die Rotation um die N-Mes und die Alkyldin-Phenyl-Bindungen ist bei tiefen Temperaturen eingeschränkt, sodass die verbreiterten Raumtemperatur-Signale der Methyl-Gruppen und die aromatischen *ortho*- bzw. *meta*-Protonen der Phenylgruppen bei $T = -50^\circ\text{C}$ als scharfe Singulets erscheinen (**Abbildung 6-16**) – sei auf die entsprechende Literatur verwiesen.^[98] Eine

^1H -NOESY-Untersuchung liefert weitere Hinweise auf die strukturelle Stabilität des Komplexes (**13**) in Lösung. So zeigen sich NOE-Effekte durch den Raum zwischen dem Proton des Alkylidinliganden und den Methyl-Gruppen des NHC-Liganden auf der einen Seite und zu den Protonen der $\text{P}(\text{Cy})_3$ -Liganden auf der anderen Seite.

Die auf Grundlage der ^1H -NMR-Signale durchgeführte DOSY-NMR-basierte Molmassenbestimmung ergibt bei Raumtemperatur in THF- d_8 einen Wert von $MW_{\text{det, kor}} = 770 \text{ g/mol}$ ($MW_{\text{dif, kor}} = -10\%$) (Tabelle 3-17). Bei den entsprechenden temperaturabhängigen DOSY-Messungen liegen die Abweichungen zum tatsächlichen Molekulargewicht bei $MW_{\text{dif, kor}} = 12\%$ ($T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$) bzw. $MW_{\text{dif, kor}} = -8\%$ ($T = -30^\circ\text{C}$).

Tabelle 3-17: Ergebnisse der temperaturabhängigen ECC_{kor} -basierten Molmassenbestimmung des Grubbs-II-Katalysators in THF- d_8 ; Grubbs-II* bezeichnet den Grubbs-II-Komplex nach $\text{P}(\text{Cy})_3$ -Dissoziation.

MW_{calc} [g/mol]	T [$^\circ\text{C}$]	Aggregat	$MW_{\text{det, kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif, kor}}$ [%]	 Grubbs-II*
849	40	Grubbs-II	757	12	
569	40	Grubbs-II*	821	-31	
849	25	Grubbs-II	770	10	
569	25	Grubbs-II*	864	-34	
849	-30	Grubbs-II	919	-8	
569	-30	Grubbs-II*	997	-43	

Die theoretischen Abweichung $MW_{\text{dif, kor}}$ unter Annahme der Dissoziation eines $\text{P}(\text{Cy})_3$ -Liganden würden jeweils über 30% betragen. Da auf Basis der oben beschriebenen NMR-Untersuchungen jedoch von einem intakten Katalysatorsystem ausgegangen werden kann, zeigt sich auch für dieses System (**13**) die Anwendbarkeit der ECC_{kor} -Methode zur Molmassenbestimmung. Eine vollständige Übersicht bietet Tabelle 3-17. Die Ergebnisse decken sich mit der in der Literatur beschriebenen Tatsache, dass der NHC-Ligand offenbar keinen stark labilisierenden Einfluss auf die Ru-P-Bindung ausübt.

Die Umsetzung des Grubbs-II-Katalysators (**13**) mit einem Überschuss an 3-Brompyridin liefert den Grubbs-III-Katalysator (**14**).^[99] Im Festkörper ist das Ruthenium-Zentrum des Grubbs-III-Systems oktaedrisch koordiniert.^[100] In den axialen Positionen sind ein *N*-heterozyklisches Carben (SIMes) und ein 3-Brompyridin-Molekül an das Metallzentrum gebunden. In der äquatorialen Ebene koordinieren zwei Chlorid-Liganden, die Phenylalkyliden-Einheit sowie ein weiteres 3-Brompyridin-Molekül (Abbildung 3-27).

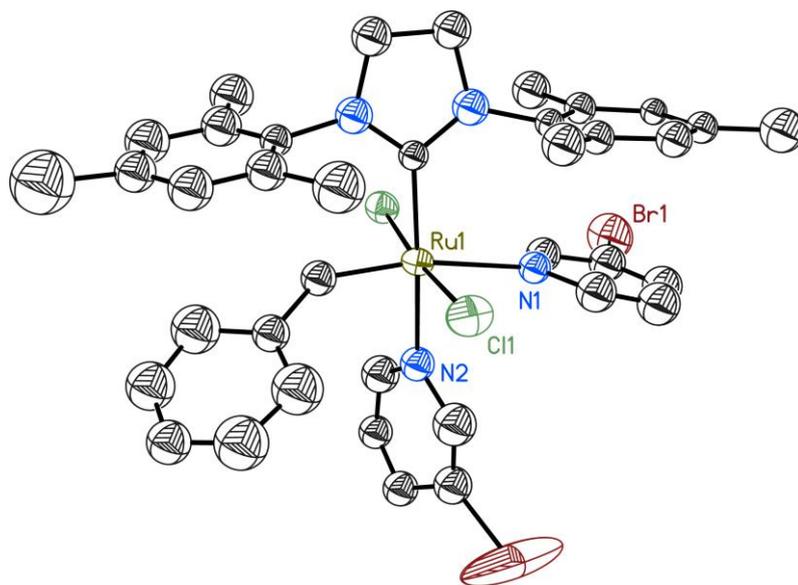


Abbildung 3-27: Festkörperstruktur des Grubbs-III-Katalysators.^[100] Anisotrope Auslenkungsparameter werden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet.

Die DOSY-NMR-basierte Molmassenbestimmung nach der ECC_{kor} -Methode liefert bei Raumtemperatur in THF-*d*₈ ein Molekulargewicht von $MW_{det,kor} = 741$ g/mol. Dieser Wert weicht um $MW_{dif,kor} = 20\%$ vom kalkulierten Molekulargewicht der intakten Katalysator-Spezies (**14**) von $MW_{calc} = 885$ g/mol ab. Diese ungewöhnlich hohe Abweichung $MW_{dif,kor}$ deutet darauf hin, dass die Festkörperstruktur in Lösung nicht erhalten bleibt. Das durch die ECC_{kor} -Methode bestimmte Molekulargewicht spricht dafür, dass es unter den gegebenen Umständen zur Dissoziation eines Brompyridin-Liganden unter Bildung einer pentakoordinierten Katalysator-Spezies

kommt. In der Tat reduziert sich die Abweichung des determinierten korrigierten Molekulargewichts unter Annahme dieser Mono-Brompyridin-Spezies auf $MW_{\text{dif,kor}} = 2\%$ (Tabelle 3-18). Damit bestätigen die Ergebnisse Annahmen von WALSH ET AL. hinsichtlich des Dissoziationsverhaltens des Grubbs-III-Katalysators in Lösung.^[101]

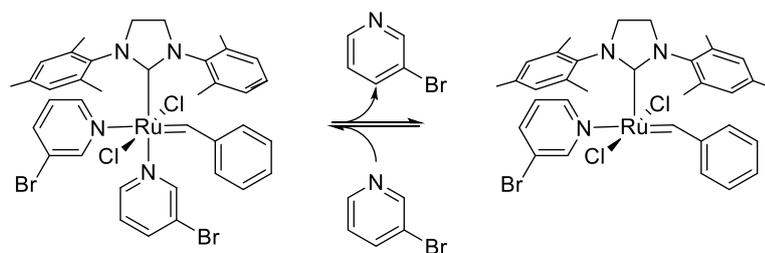
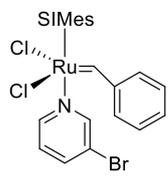


Abbildung 3-28: Schematische Darstellung des Gleichgewichts zwischen der einfach und zweifach mit Brompyridin koordinierten Grubbs-III-Katalysator-Spezies in Lösung.

Zusätzlich untermauert werden können die hier gemachten Annahmen durch eine weitere Spezies, die im aromatischen Bereich des ^1H -DOSY-NMR-Spektrums zu erkennen ist. Diese Spezies kann über die DOSY-NMR-basierte Molekulargewichtsbestimmung als freies 3-Brompyridin identifiziert werden (Abbildung 6-18). Die molekulargewichtsbezogene Analyse der ^1H -DOSY-Daten ergibt ein Molekulargewicht für diese Spezies von $MW_{\text{det,kor}} = 162 \text{ g/mol}$, womit die Abweichung zum tatsächlichen Molekulargewicht von 3-Brompyridin bei lediglich $MW_{\text{dif,kor}} = -2\%$ liegt.

Tabelle 3-18: Ergebnisse der temperaturabhängigen ECC_{kor} -basierten Molmassenbestimmung des Grubbs-III-Katalysators sowie freien 3-Brompyridins in THF-*ds*; Grubbs-III* bezeichnet den Grubbs-III-Komplex nach Dissoziation eines 3-Brompyridin-Liganden.

MW_{calc} [g/mol]	T [°C]	Aggregat	$MW_{det,kor}$ [g/mol]	$MW_{dif,kor}$ [%]	 <p>Grubbs-III*</p>
885	25	Grubbs-III	741	20	
727	25	Grubbs-III*	711	2	
158	25	3-Brompyridin	162	-2	
885	-30	Grubbs-III	879	1	
727	-30	Grubbs-III*	844	-14	
158	-30	3-Brompyridin	173	-9	

Bei tiefen Temperaturen ($T = -30^\circ\text{C}$) reduziert sich die Abweichung zwischen dem über die ECC_{kor} -Methode bestimmten Molekulargewicht und dem tatsächlichen Molekulargewicht der intakten sechsfach koordinierten Spezies auf lediglich $MW_{dif,kor} = 1\%$. Für die Mono-Brompyridin-Spezies (Grubbs-III*) ergibt sich hingegen eine Abweichung von $MW_{dif,kor} = -14\%$. Somit ermöglichen die Daten einen Einblick in das dynamische Verhalten der Ligand-Dissoziation des Komplexes (**14**) in Lösung, wobei nachvollzogen werden kann, wie sich das Gleichgewicht der reversiblen Dissoziation bei tiefen Temperaturen auf die Seite der Di-Brompyridin-Spezies verschiebt.

Da die Molmassen der für die Erzeugung der ECC_{merge} -Daten eingesetzten Referenzverbindungen im Massenbereich bis $MW \approx 700$ g/mol liegen, wurde im nächsten Schritt der dinukleare Palladiumkomplex $[\text{Pd}(\text{SIPr})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ -Komplex (**15**) mit einer Molmasse von $MW_{calc} = 1136$ g/mol DOSY-NMR-spektroskopisch untersucht, um das Potential der ECC_{kor} -Methode bei der Molmassenbestimmung auch von schweren Katalysatorsystemen auszuloten.

Ungeachtet des hohen Molekulargewichts wird die Masse des Komplexes (15) in Benzol- d_6 mit $MW_{\text{det, kor}} = 1110$ g/mol sehr präzise bestimmt, wobei die Abweichung zum tatsächlichen Molekulargewicht bei nur $MW_{\text{dif, kor}} = 3\%$ liegt (Tabelle 6-57).

In THF- d_8 ergibt sich ein anderes Bild. Dort zeigt sich ein doppelter Signalsatz für den Komplex (15). Im Bereich der Imidazolidin-Protonen des Carben-Liganden zwischen $\delta = 3,93$ und $\delta = 4,07$ ppm sind zwei Signale zu erkennen, die aus zwei verschiedenen Spezies mit deutlich voneinander abweichendem Molekulargewicht resultieren (Abbildung 3-29).

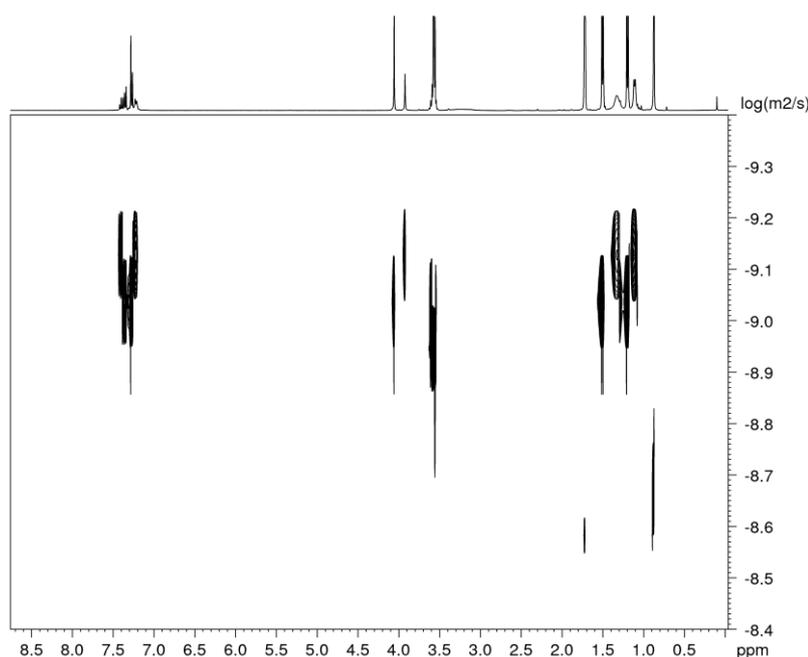


Abbildung 3-29: ^1H -DOSY-Spektrum des $[\text{Pd}(\text{SIPr})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ -Komplexes (15) in THF- d_8 bei Raumtemperatur. Deutlich zu erkennen ist der doppelte Signalsatz, der die Existenz zweier verschiedener Pd-Spezies in Lösung anzeigt. Die Restprotonensignale des Lösungsmittels resonieren bei Verschiebungen von $\delta = 1,72$ und $\delta = 3,58$ ppm. Die Probe enthält zusätzlich noch TMB bei einer Verschiebung von $\delta = 0,86$ ppm.

Für die Spezies mit der Resonanz der Imidazolidin-Protonen bei $\delta = 3,93$ ppm ergibt sich durch die ECC_{kor} -Auswertung der DOSY-Daten eine determinierte Molmasse von $MW_{\text{det, kor}} = 1004$ g/mol, was unter der Annahme der dimeren Komplexstruktur einer Abweichung von $MW_{\text{dif, kor}} = 13\%$ entspricht (Tabelle 6-56).

Für die zweite Spezies mit der Verschiebung der Imidazolidin-Protonen bei $\delta = 4,07$ ppm ergibt sich eine Abweichung von $MW_{\text{dif,kor}} = 73\%$ bezogen auf das tatsächliche Molekulargewicht des Dimers. Diese hohe Abweichung deutet darauf hin, dass unter den gegebenen Bedingungen das dimere Komplexsystem anders als in Benzol- d_6 nicht stabil ist, sondern eine teilweise Dissoziation des Dimers in die entsprechenden monomeren Struktureinheiten erfolgt. Die Tatsache, dass es sich bei THF- d_8 im Vergleich zu Benzol- d_6 um das stärker donierende Lösungsmittel handelt, ist mit dieser Annahme in Einklang. Unter der Annahme einer monomeren Komplexstruktur reduziert sich die Abweichung des für die leichtere Spezies bestimmten Molekulargewichtes vom tatsächlichen Wert MW_{calc} auf lediglich $MW_{\text{dif,kor}} = -14\%$ (Tabelle 6-56). Die leichte Überschätzung des Molekulargewichts für das Monomer ist möglicherweise auf die Koordination von Lösungsmittelmolekülen zurückzuführen. So stimmt die über die ECC_{kor} -Methode bestimmte Molmasse $MW_{\text{det,kor}}$ mit der Annahme einer monomeren Struktur überein, bei der ein THF-Molekül an das Komplexzentrum angelagert ist. Die Abweichung vom tatsächlichen Molekulargewicht beträgt in diesem Fall lediglich $MW_{\text{dif,kor}} = 3\%$.

Das Dissoziationsverhalten des Komplexes (15) wurde in einem orthogonalen Ansatz durch eine ESI-massenspektrometrische Analyse untersucht und bestätigt. Dabei zeigt sich ein Peak bei m/z 591,1, welcher auf ein Monomer- Na^+ -Addukt zurückzuführen ist, und ein weiterer Peak bei m/z 1138,3, welcher einem protonierten Dimer zugeordnet werden kann. Durch quantenchemische Rechnungen wurde die Dissoziationsenergie des Dimers von ZHOU ET AL. in THF auf 16,8 kcal/mol bestimmt, sodass auch auf diesem Wege nachvollziehbar ist, dass die Überführung des Präkatalysators in die monomere Spezies mit geringem Energieaufwand verbunden ist und daher schon bei Raumtemperatur ermöglicht wird.^[102]

Im ^1H -NMR-Spektrum des mononuklearen Rhodium-Komplexes $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}]$ (**16**) in $\text{THF-}d_8$ ist neben den aromatischen Protonen der Triphenylphosphin-Liganden im Bereich von $\delta \approx 7 - 8$ ppm ein verbreitertes ins Hochfeld verschobene Singulett bei $\delta = -9,7$ ppm zu beobachten, welches auf die an das Metallzentrum gebundene Hydrid-Einheit zurückzuführen ist. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur zwei Signale. Ein verbreitertes Dublett bei $\delta = 40,11$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $J = 154,57$ Hz sowie ein scharfes Singulett bei $\delta = 23,27$ ppm. Das erste Signal rührt von den äquatorialen Phosphoratomen des Komplexes (**16**) her, wobei die beobachtete Aufspaltung auf die 1J -Kopplung zwischen dem Rhodium-Zentrum und den äquatorialen Phosphoratomen zurückzuführen ist. Das Singulett ist nach der Lage der Verschiebung auf die Anwesenheit von Triphenylphosphanoxid zurückzuführen.

Das in Hydrogenierungs- und Hydroformulierungsreaktionen effektive Katalysatorsystem (**16**) ist für sein dynamisches Verhalten in Lösung bekannt.^[103] Die Triphenylphosphin-Gruppen können als labile Liganden in einem nach erster Ordnung verlaufenden Dissoziationsmechanismus die Koordinationsstelle am Metallzentrum verlassen und dadurch eine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum ermöglichen.^[104]



Abbildung 3-30: Die Dissoziation eines PPh_3 -Liganden markiert den Übergang zur katalytisch aktiven tetrakoordinierten Spezies. In schwach koordinierenden Lösungsmitteln liegt das Gleichgewicht stärker auf der linken Seite. Mit steigender Konzentration nehmen Re-Assoziierungsprozesse zu.

Bei Raumtemperatur ist die Dissoziation schnell auf der NMR-Zeitskala, was sich unter anderem darin widerspiegelt, dass die Hydrid-Einheit als Singulett detektiert wird. Abkühlen der NMR-Probe auf $T = -30^\circ\text{C}$ führt zu einer Aufspaltung des Hydrid-Signals in ein Quartett, aufgrund der Kopplung zu den Phosphoratomen in der äquatorialen Position ($^2J_{\text{P,H}} = 13,96$ Hz).

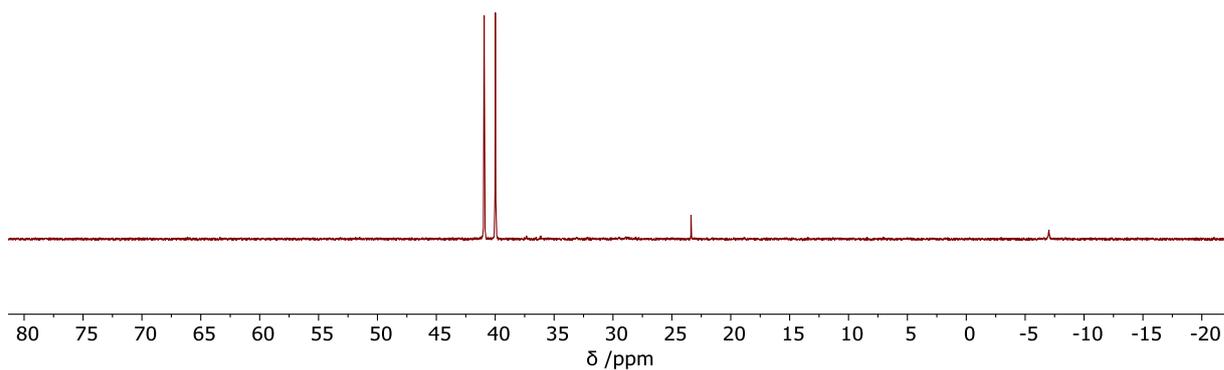


Abbildung 3-31: Gezeigt ist das ^{31}P -NMR-Spektrum von Komplex (16) bei $T = -30^\circ\text{C}$ in $\text{THF-}d_8$.

Im ^{31}P -NMR-Spektrum tritt neben den beiden bereits angesprochenen Signalen ein Singulett bei $\delta = -7$ ppm auf, welches der chemischen Verschiebung nach zu urteilen nicht-koordiniertem PPh_3 zuzuordnen ist.

Dieses dynamische Verhalten hat Auswirkungen auf die über die ECC_{kor} -Methode ermittelte Molekülmasse $MW_{\text{det,kor}}$. So ergibt sich aus den DOSY-Daten in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur ein determiniertes Molekulargewicht von $MW_{\text{det,kor}} = 823$ g/mol, was einer Abweichung von $MW_{\text{dif,kor}} = 12\%$ bezogen auf das tatsächliche Molekulargewicht MW_{calc} der fünffach koordinierten Komplex-Spezies (16) entspricht (Tabelle 6-59). Unter Berücksichtigung des eingangs erwähnten Dissoziationsprozesses ergibt sich bezogen auf das tatsächliche Molekulargewicht der vierfach koordinierten Spezies $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{H}]$ eine Abweichung von $MW_{\text{dif,kor}} = -22\%$.

Die Ergebnisse sind dadurch zu erklären, dass aufgrund des dynamischen Verhaltens nur gemittelte Diffusionskoeffizienten bestimmt werden, die entsprechend zu gemittelten Molekulargewichten führen, welche in diesem Fall zwischen den jeweiligen Molmassen der vierfach- und fünffach koordinierter Spezies angesiedelt sind.

Um zu klären, ob Lösungsmittelkoordination an der vakanten Koordinationsstelle des Metallzentrums erfolgt, wurde die Untersuchung des Komplexes (16) in CD_2Cl_2 wiederholt, wobei zum gelösten Komplex schrittweise THF (0,5 bis 2 Äq.) zugegeben wurde. Die Messung wurde in CD_2Cl_2 als polarem und damit die Dissoziation förderndem aber nicht koordinierendem Lösungsmittel durchgeführt. Die ECC-MW-Auswertung für die THF-Moleküle ergab dabei kein erhöhtes Molekulargewicht, sodass ausgeschlossen werden kann, dass es zu einer nennenswerten Koordination der THF-Einheiten an das Metallzentrum kommt, die zu einer erheblichen Änderung ihrer Diffusionseigenschaften führen würde. THF-Moleküle stellen entsprechend für das Triphenylphosphin mit seinen σ -Donor- und π -Akzeptor-Fähigkeiten keine Konkurrenz um die vakante Koordinationsstelle am Metallzentrum dar.

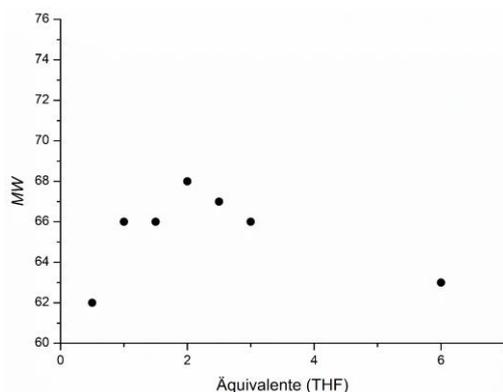


Abbildung 3-32: Auftragung der determinierten Masse $MW_{\text{det,kor}}$ von THF in Abhängigkeit von der zur Lösung des Komplexes (16) in CD_2Cl_2 zugeführten Menge an THF-Äquivalenten. Da kein erhöhtes Molekulargewicht für THF beobachtet werden kann, kann davon ausgegangen werden, dass Lösungsmittelkoordination an das Komplexzentrum weitgehend unterbleibt.

Entsprechend der Gleichung (3-4)

$$MW_{\text{gemittelt}} = x \cdot MW_1 + (1 - x) \cdot MW_2 \quad (3-4)$$

mit x als dem prozentualen Anteil des Moleküls mit der Masse MW_1 am gemittelten Molekulargewicht kann aus den Ergebnissen der Untersuchung des Komplexes (16) in THF- d_8 bei Raumtemperatur ermittelt werden, in welchem Verhältnis die vierfach- und die fünfchkoordinierte Spezies nebeneinander vorliegen. Dabei ergibt sich, dass

die vierfach koordinierte Spezies in diesem Fall mit einem Stoffmengenanteil von $x = 37\%$ vorliegt.

Über Temperaturabnahme kann eine Verlangsamung des Dissoziationsprozesses erreicht werden (**Abbildung 3-31**), wie aus Untersuchungen mittels des ECC_{kor} -Ansatzes beobachtet und nachvollzogen werden kann. Die aus der Tieftemperaturmessung ($T = -30^\circ\text{C}$) gewonnenen Daten ergeben über die ECC_{kor} -Methode ein determiniertes Molekulargewicht von $MW_{det,kor} = 922 \text{ g/mol}$, was einer Abweichung zum tatsächlichen Molekulargewicht des fünffach koordinierten Komplexes $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}]$ von $MW_{dif,kor} = 0\%$ entspricht.

Temperaturerhöhung führt entsprechend zu einer Beschleunigung des Dissoziationsmechanismus. So beträgt bei $T = 45^\circ\text{C}$ die Abweichung der determinierten Masse zur fünffach koordinierten Spezies $MW_{dif,kor} = 27\%$, zur vierfachkoordinierten Spezies jedoch lediglich $MW_{dif,kor} = -12\%$. Der Anteil an dissoziiert vorliegenden Komplexen liegt somit gemäß Gleichung (3-4) bei $x = 73\%$. Im schwach koordinierenden Lösungsmittel Benzol- d_6 liegt das Gleichgewicht stark auf der Seite der undissoziierten fünffach-koordinierten Ausgangsverbindung. So wird das Molekulargewicht unter Annahme des $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}]$ -Komplexes auf $MW_{det,kor} = 919 \text{ g/mol}$ bestimmt ($MW_{dif,kor} = 0\%$).

Ein weiteres Beispiel für Liganden-Dissoziation, die über die ECC_{kor} -Methode molmassentechnisch untersucht werden kann, ergibt sich für die Untersuchung des mononuklearen Palladium-Komplexes $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2]$ (**17**). Es ist bekannt, dass Komplex (**17**) in Lösung über eine irreversible intramolekulare reduktive Eliminierung von AcO-PPh_3^+ eine anionische Pd^0 -Spezies ($[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{OAc})^-]$) bildet (**Abbildung 3-33**).^[105,106]

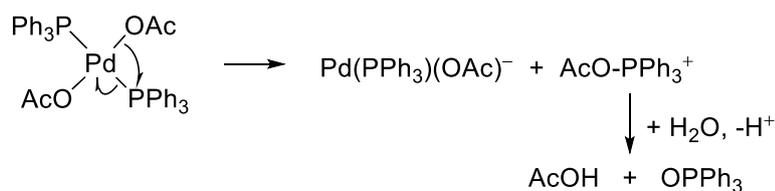


Abbildung 3-33: Schematische Darstellung des Mechanismus der Bildung einer Pd⁰-Spezies aus dem Komplex [Pd(PPh₃)₂(OAc)₂] durch reduktive Eliminierung.^[107]

Die oben beschriebene Eliminierung lässt sich nicht nur im ¹H-NMR-Spektrum aufgrund von zunehmender Intensität eines Signals bei δ = 11,04 ppm, welches aus der entstehenden Essigsäure resultiert, nachvollziehen, sondern zeigt sich ebenfalls im ³¹P-NMR-Spektrum. So zeigt sich im ³¹P-NMR-HMBC-Spektrum nicht nur die Resonanz des Komplexes (17), sondern einer Vielzahl anderer phosphortragender Spezies (Abbildung 3-34).

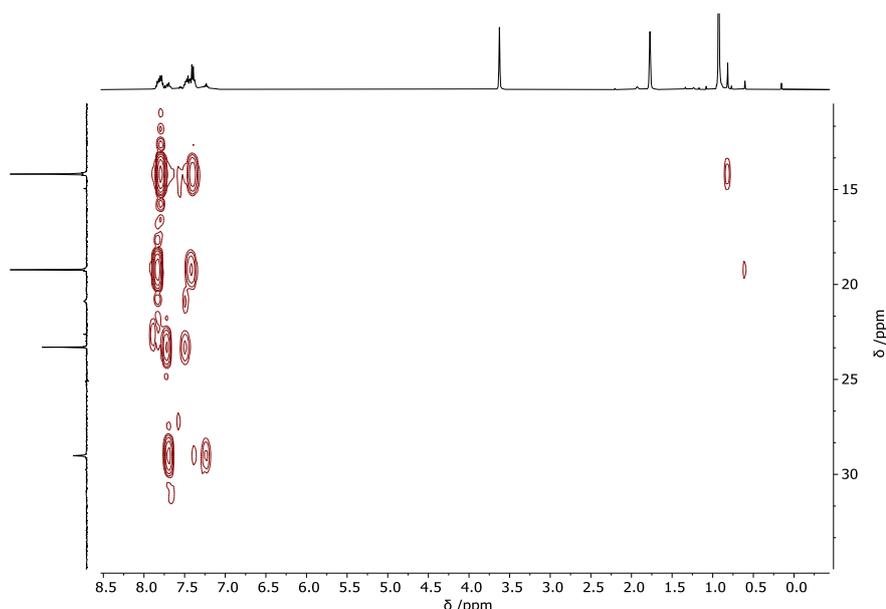


Abbildung 3-34: Gezeigt ist das ³¹P-HMBC-Spektrum des Komplexes [Pd(PPh₃)₂(OAc)₂] in THF-*d*₈ aufgenommen bei Raumtemperatur.

Die Phosphor-Spezies mit der Resonanz bei δ = 14,2 ppm koppelt sowohl mit Protonen im aromatischen Bereich als auch mit Protonen im alkyischen Bereich bei δ = 0,82 ppm, welche der Methylgruppe des OAc-Liganden entstammen. Dieses Signal ist dem Komplex [Pd(PPh₃)₂(OAc)₂] zuzuordnen.^[106] Ein weiteres prominentes

Signal, welches mit zunehmender Zeit an Intensität gewinnt, zeigt sich bei $\delta = 23,3$ ppm und ist auf Triphenylphosphanoxid zurückzuführen (PPh_3O). Das breite Signal kleiner Intensität bei $\delta = 20,89$ ppm könnte auf einen PPh_3 -Austausch hindeuten. Bemerkenswert ist das Signal bei der Verschiebung $\delta = 19,2$ ppm, denn ähnlich wie das Signal bei $\delta = 14,2$ ppm, welches von den Phosphoratomen des intakten Komplexsystems herrührt, koppelt auch dieses Phosphoratom sowohl mit Protonen im aromatischen Bereich als auch mit Methyl-Protonen. Über die Auswertung der Signalintensitäten der Methylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum lässt sich sagen, dass der Komplex $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2]$ mit etwa dreifach höherer Intensität auftritt als die unbekannte Phosphor-Spezies – das Intensitätsverhältnis der beiden Methylgruppensignale im ^1H -NMR-Spektrum beträgt $3,2 : 1$. Die Intensität des zum Komplex $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2]$ gehörenden Signals bei $\delta = 0,82$ ppm nimmt mit der Zeit ab, sodass nach 3 Tagen das Verhältnis der Spezies zueinander bei $1,2 : 1$ liegt.

Eine Auflösung aller im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachteten Spezies in einem DOSY-Experiment ist aufgrund von Signalüberlagerungen oder geringer Intensitäten nicht möglich. Das ^1H -DOSY-Spektrum in $\text{THF-}d_8$ zeigt im Bereich der Acetatgruppe zwei gleich schwere Spezies: zum einen den Komplex (**17**) bei $\delta = 0,82$ ppm und die oben erwähnte zweite Spezies bei $\delta = 0,60$ ppm. Die ECC_{kor} -basierte Molmassenbestimmung ergibt ein identisches Gewicht für beide Spezies von $MW_{\text{det,kor}} = 786$ g/mol, was einer Abweichung zum realen Molekulargewicht des Komplexes (**17**) von $MW_{\text{dif,kor}} = -5\%$ entspricht (Tabelle 6-61). Eine ^{31}P - ^{31}P -EXSY-Untersuchung ergibt, dass zwischen den beiden Spezies keine Kopplung besteht, sodass es sich bei dem bestimmten Diffusionskoeffizienten nicht um einen gemittelten Wert zweier Spezies handeln kann.

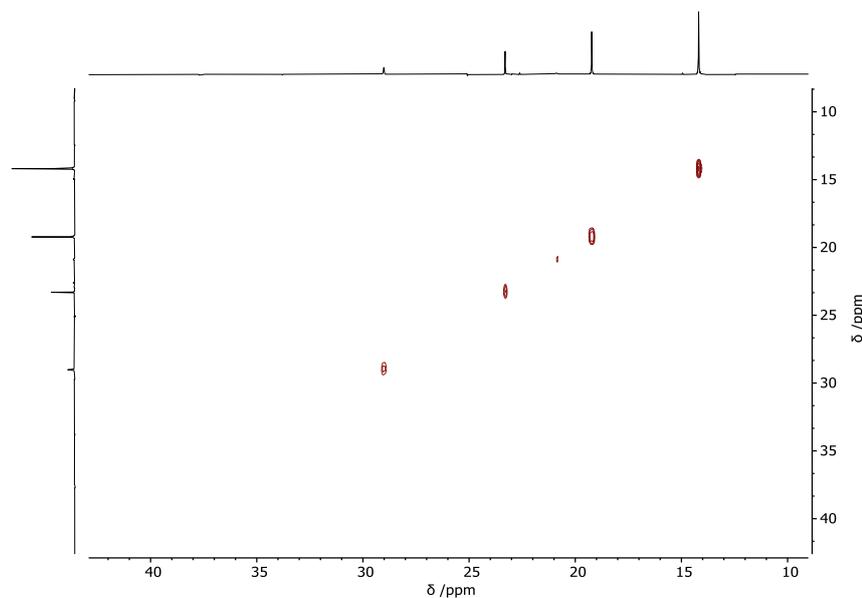


Abbildung 3-35: Gezeigt ist das ^{31}P - ^{31}P -EXSY-Spektrum des $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2]$ -Komplexes in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur. Die gewählte Mischzeit wurde anhand der Diffusionszeit angepasst.

Aufgrund der DOSY-Ergebnisse kann das Signal nicht der entstehenden anionischen Pd^0 -Spezies ($[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{OAc})]^-$) zugeordnet werden. Die Ergebnisse wären jedoch in Einklang mit der Bildung der *cis*-Form des Komplexes (17).

Allerdings ist theoretischen Rechnungen jüngster Vergangenheit zufolge dieses Isomer verglichen mit der *trans*-Form energetisch ungünstiger. So ist die Energiebarriere für den Übergangszustand, der zur *cis*-Form führt um 5,8 kcal/mol (24,2 kJ/mol) ungünstiger als jener, der zur *trans*-Form führt.^[108] Diese Energiedifferenz wird auf die erhöhte sterische Abstoßung der beiden PPh_3 -Liganden in der *cis*-Form zurückgeführt. Zur Klärung könnte die $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Konstante herangezogen werden, die für die jeweilige *cis*- bzw. *trans*-Form unterschiedliche Werte annehmen würde. Allerdings konnte diese Kopplung in den vorliegenden Experimenten nicht aufgelöst werden.

Die in **Abbildung 3-33** dargestellte reduktive Eliminierung kann auch in Benzol beobachtet werden. Auch in diesem Lösungsmittel ist im ^{31}P -NMR-Spektrum nach kurzer Zeit eine Vielzahl an Signalen zu beobachten (**Abbildung 6-19**). Neben dem

Signal für das entstehende Triphenylphosphanoxid ($\delta = 25,1$ ppm), sind im ^{31}P -HMBC-Spektrum auch zwei Signale vorhanden, die Kopplungen zu Protonen im aromatischen Bereich und im Methyl-Bereich aufweisen und deren erzeugende Spezies durch die DOSY-NMR-Auswertung mit gleicher Molmasse charakterisiert werden. Des Weiteren kann ein verbreitertes Singulett bei einer Verschiebung von $\delta = 21,3$ ppm identifiziert werden.

Das Intensitätsverhältnis der beiden Methylgruppensignale im ^1H -NMR-Spektrum zueinander beträgt zu Beginn der Untersuchung $5,7 : 1$. Nach $t = 6$ d beträgt das Intensitätsverhältnis $2,8 : 1$. Eine ECC_{kor} -basierte Molmassenauswertung der experimentellen Diffusionskoeffizienten determiniert das Molekulargewicht zu $MW_{\text{det, kor}} = 782$ g/mol für das intensivere Signal bei $\delta = 1,20$ ppm, was eine Abweichung von $MW_{\text{dif, kor}} = -4\%$ zum realen Molekulargewicht des Komplexes (17) markiert (Tabelle 6-62). Für das Signal bei $\delta = 1,04$ ppm wird eine Molmasse von $MW_{\text{det, kor}} = 757$ g/mol bestimmt, womit die Abweichung zum Komplex $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2]$ lediglich $MW_{\text{dif, kor}} = -1\%$ beträgt (Tabelle 6-62).

Aus einer ECC-MW-Analyse der ^{31}P -DOSY-Daten des Komplexes kann zweifelsfrei die Zuordnung des Signals mit der Verschiebung von $\delta = 25,1$ ppm zu PPh_3O erfolgen. Das Molekulargewicht wird zu $MW_{\text{det, DSE}} = 284$ g/mol bestimmt, damit beträgt die Abweichung zu der tatsächlichen Molmasse des Triphenylphosphanoxids lediglich $MW_{\text{dif, DSE}} = -2\%$ (Tabelle 6-63). Aus den Daten der Signale mit den Verschiebungen $\delta = 14,8$ ppm und $\delta = 19,8$ ppm ergibt sich jeweils eine Abweichung von $MW_{\text{dif, DSE}} = -11\%$ zum realen Molekulargewicht MW_{calc} des $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2]$ -Komplexes. Im ^{31}P -DOSY-Spektrum zeigt sich für die phosphortragende Spezies der Verschiebung $\delta = 21,3$ ppm ein ähnliches Diffusionsverhalten wie für die beiden bereits diskutierten Signale bei $\delta = 14,8$ ppm und $\delta = 19,8$ ppm. Eine zweifelsfreie Zuordnung dieser Spezies kann auf alleiniger Grundlage der DOSY-Untersuchung

nicht erfolgen. Die geringsten Abweichungen bestehen jedoch für postulierte Aggregate des Typs $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3(\text{OAc})_m]$ mit $m = 0$ und 1 (Tabelle 6-63).

Abschließende Fehlereinschätzung

Zur Abschätzung der Tauglichkeit der hier vorgestellten DOSY-NMR-basierten Verfahren zur Molmassenbestimmung der katalytisch wertvollen metallorganischen Schlüsselverbindungen ist eine Betrachtung der Messgenauigkeit von zentraler Bedeutung. Ein wesentlicher Aspekt der Messgenauigkeit ist die Richtigkeit der jeweiligen Ergebnisse, also der Grad der Übereinstimmung der experimentell ermittelten Werte des Molekulargewichtes mit dem tatsächlichen Molekulargewicht MW_{calc} . Dazu wurde für die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse jeweils die prozentuale Abweichung der entsprechenden Größen als MW_{diff} angegeben. Diese Angaben erlauben für alle vorgestellten Verfahren und Ansätze eine Abschätzung der Richtigkeit der experimentellen Ergebnisse.

Neben der Richtigkeit der Messung hängt die Genauigkeit zudem von der Präzision, also dem Maß der Wiederholbarkeit ab. Zur Abschätzung der Präzision wurden stellvertretend für die Vielzahl der untersuchten Verbindungen die Übergangsmetallkomplexe $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}]$ und der Grubbs-I-Katalysator einer wiederholten Untersuchung unter exakt gleichen Messbedingungen unterzogen. Um dabei verschiedene Systeme abzudecken, wurden zwei unterschiedliche Lösungsmittel – Benzol- d_6 und THF- d_8 – für die Präzisionsbestimmung ausgewählt.

Die 6-fache Wiederholung der Bestimmung des normalisierten Diffusionskoeffizienten ergab für den $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}]$ -Komplex in Benzol- d_6 einen Mittelwert von $\text{av. } \log(D_{x,\text{norm}}) = -9,2291$ (Tabelle 3-19). Die Standardabweichung für diese Messungen liegt bei $\sigma = 0,004$ und zeigte damit eine geringe Größenordnung.

Ausgehend von diesem Wert liegen die entsprechenden Abweichungen zwischen der experimentell ermittelten Molekülmasse und dem realen Molekulargewicht bei 1% bzw. 4%.

Tabelle 3-19: Messungen des $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}]$ -Komplexes in Benzol- d_6 .

	$\log(D_{x,\text{norm}})$	$MW_{\text{det,kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,kor}}$ [%]
	-9,2341	919	0
	-9,2310	907	1
	-9,2311	908	1
	-9,2293	901	2
	-9,2261	889	3
	-9,2231	879	5
$\log(\bar{D}_{x,\text{norm}})$	-9,2291		$-\sigma$ 1
σ	0,004		$+\sigma$ 4

Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der Untersuchung des Grubbs-I-Katalysators in THF- d_8 . Der Mittelwert aus vier experimentellen Bestimmungen des normalisierten Diffusionskoeffizienten liegt bei $\text{av. } \log(D_{x,\text{norm}}) = -9,1869$ (Tabelle 3-20). Die Standardabweichung für diesen Wert beträgt $\sigma = 0,006$. Die aus diesen Schwankungen resultierenden Fehler in Bezug auf die Bestimmung des Molekulargewichts sind mit 0% bzw. 5% ebenfalls gering.

Tabelle 3-20: Messungen des Grubbs-I-Katalysators in THF- d_8 .

	$\log(D_{x,\text{norm}})$	$MW_{\text{det,kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,kor}}$ [%]
	-9,1845	796	3
	-9,1928	824	0
	-9,1913	819	0
	-9,1790	778	6
$\log(\bar{D}_{x,\text{norm}})$	-9,1869		$-\sigma$ 0
σ	0,006		$+\sigma$ 5

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass die auf Basis DOSY-NMR-spektroskopischer Untersuchungen ermittelten Werte des Molekulargewichtes für die untersuchten Beispielsysteme nicht nur mit einem hinreichend hohen Grad an Richtigkeit bestimmt werden können, sondern die Messungen auch ein hohes Maß an Präzision aufweisen.

Exkurs: Reaktionsverfolgung

Um die Anwendbarkeit der DOSY-ECC-Methode in Bezug auf mechanistische Reaktionsaufklärung zu evaluieren, wurde im Rahmen einer orthogonalen Studie aus NMR-spektroskopischer und ESI-massenspektrometrischer Untersuchung eine Rhodium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion von Vinylarenen mit Aluminiumarenen betrachtet. Das palladiumkatalysierte Pendant dieses Reaktionstyps ist als MIZOROKI-HECK-Reaktion bekannt. Unabhängig voneinander stellten die beiden Chemiker T. MIZOROKI und R. F. HECK Anfang der 70er Jahre eine palladiumvermittelte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfungsreaktion von ungesättigten Kohlenwasserstoffhalogeniden bzw. entsprechenden Triflatverbindungen, wie zum Beispiel Alkenylhalogeniden oder Arylhalogeniden, mit Alkenen unter Bildung substituierter Olefine vor.^[109]

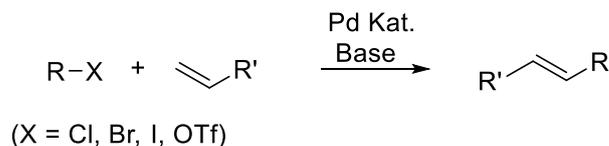


Abbildung 3-36: Schematische Darstellung einer MIZOROKI-HECK-Reaktion. Kohlenwasserstoffhalogenide oder -triflate reagieren mit Alkenen in Anwesenheit eines Palladiumkatalysators zu substituierten Olefinen; R und R' stehen dabei stellvertretend für organische Reste.

Die MIZOROKI-HECK-Reaktion wurde hinsichtlich der Reaktionsbedingungen der Ausbeute und anderer Parameter in den folgenden Jahrzehnten kontinuierlich weiterentwickelt. So fanden auch Rhodium-Katalysatoren Verwendung in

entsprechenden Heck-artigen Reaktionen.^[110] TANAKA ET AL. erhielten aus der Umsetzung von Diethyl(phenyl)aluminium mit Styrol in Anwesenheit des Cyclooctadienrhodiumkomplexes (7) und Diisopropylketonen die entsprechenden *E*-Stilbenderivate in quantitativer Ausbeute.^[111] Die Aryl-übertragende Aluminium-Spezies wird aus der Umsetzung von Diethylaluminiumchlorid (Et_2AlCl) mit einer Phenylgrignard-Verbindung (PhMgBr) gewonnen.^[112] Im ersten Schritt des von TANAKA ET AL. postulierten Katalysezyklus wird der Arylrest der Aluminium-Spezies in einer Transmetallierungsreaktion auf den Rhodium-Katalysator übertragen (Abbildung 3-37).

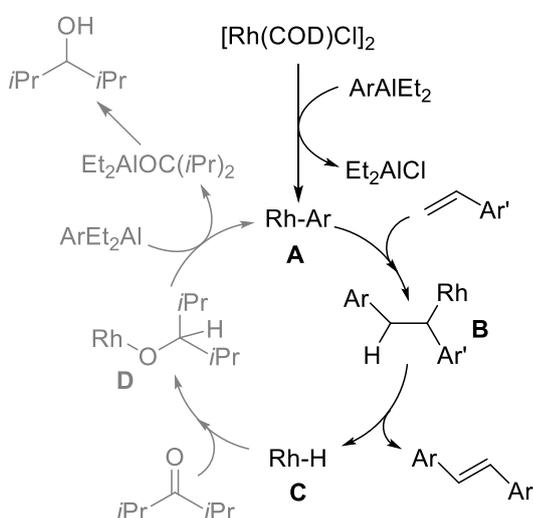


Abbildung 3-37: Vorgeschlagener Katalysezyklus für die Rhodium-katalysierte Kreuzkupplungsreaktion von Vinylarenen mit Aluminiumarenen in Anwesenheit von Diisopropylketonen.

Die Insertion des Styrols in die Kohlenstoff-Metall-Bindung der Aryl-Rhodium-Spezies **A** führt zur Bildung des intermediären Produktes **B**. Eine β -Hydrid-Eliminierung setzt schließlich das Stilbenprodukt frei, wobei die Rhodiumhydrid-Spezies **C** entsteht. Komplex **C** reagiert mit dem Diisopropylketon zu der Rhodiumalkoxid-Verbindung **D**. Über eine Transmetallierung mit der Diethylarylaluminium-Spezies wird sowohl das entsprechende Aluminiumalkoxid gebildet als auch die Arylrhodium-Spezies **A** restituiert.

Charakterisierung der Phenylaluminium-Spezies

Im ersten Schritt wurde die in der Literatur postulierte Phenylaluminium-Spezies (Et_2AlPh) aus Diethylaluminiumchlorid (Et_2AlCl) und Phenylmagnesiumbromid (PhMgBr) mittels NMR-Spektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie untersucht. Im ^1H -NMR-Spektrum von Et_2AlCl ist ein stark abgeschirmtes Quartett (**A**) der direkt an das Aluminiumzentrum gebundenen Ethyl-Gruppen bei $\delta = -0,09$ ppm erkennbar (**Abbildung 3-38**).

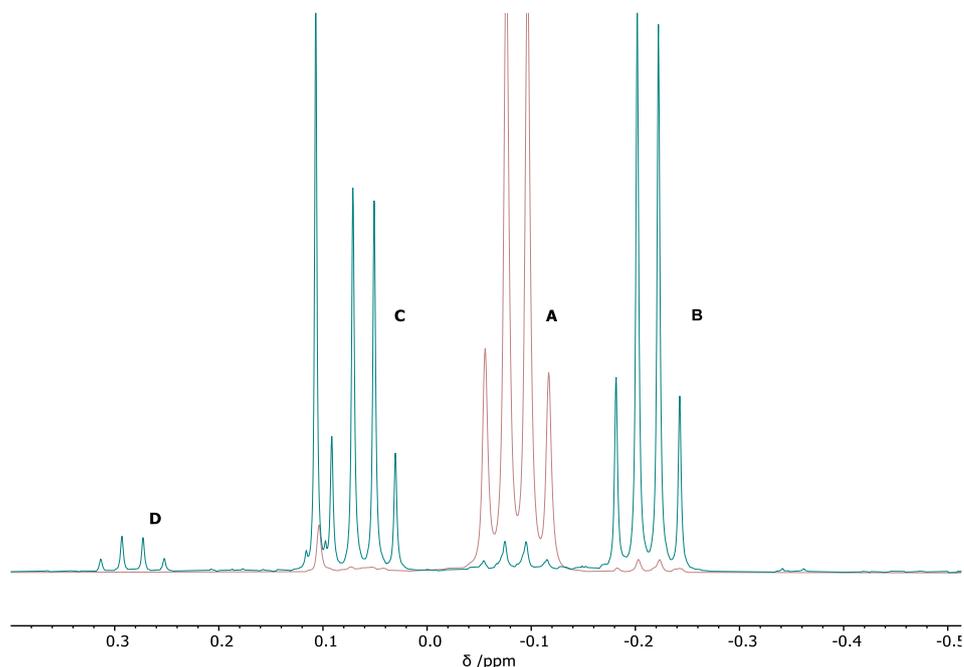


Abbildung 3-38: Überlagerung der ^1H -NMR-Spektren von Et_2AlCl vor (rot) und nach der Umsetzung mit PhMgBr (blau) in $\text{THF-}d_8$. In der zusatzfreien Et_2AlCl -Lösung zeigen die Signale **A** und **B** ein Intensitätsverhältnis von 26 : 1. Das Verhältnis der Intensitäten der Signale **B** und **C** nach Zugabe der Grignard-Verbindung beträgt 2 : 3.

Zudem ist ein weiteres Quartett (**B**) mit deutlich geringerer Intensität bei $\delta = -0,21$ ppm vorhanden. Nach Zugabe von 1 Äq. PhMgBr verschwindet das ursprüngliche Quartett des Et_2AlCl nahezu vollständig. Neben der Entstehung zweier weiterer Quartett-Signale bei $\delta = 0,06$ ppm (**C**) und $\delta = 0,28$ ppm (**D**) führt die Grignard-Zugabe zu einer Intensitätssteigerung des bereits erwähnten Signals **B** bei $\delta = -0,21$ ppm. Ein ^1H -NOESY-Spektrum nach der Zugabe von PhMgBr zeigt ein

NOE-Kreuzsignal der beiden Quartetts **C** und **D** mit Protonen im aromatischen Bereich. Für das Quartett **B** konnte ein solches Kreuzsignal nicht beobachtet werden.

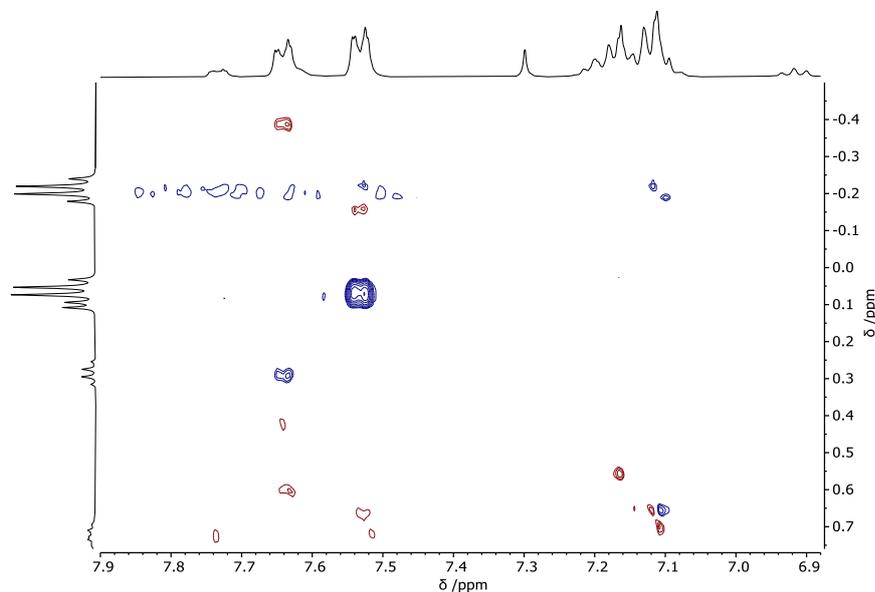


Abbildung 3-39: Gezeigt ist ein Ausschnitt eines ^1H -NOESY-Spektrums nach Zugabe von einem Äquivalent PhMgBr zu einer Lösung von Et_2AlCl in THF-d_8 .

Eine DOSY-NMR-basierte Analyse zeigt die Existenz von drei verschiedenen ethyltragenden Spezies mit jeweils unterschiedlicher Molmasse an. Für die das Signal **B** hervorrufende Spezies können auf Basis der DOSY-NMR-basierten Molmassenbestimmung zwei Aggregate postuliert werden. Zum einen ein chloridverbrücktes Dimer ($[\text{Et}_2\text{AlCl}]_2$) mit einem Molekulargewicht von $MW_{\text{calc}} = 241 \text{ g/mol}$ und zum anderen eine zweifach phenylierte Aluminat-Spezies ($[\text{Ph}_2\text{AlEt}_2]^-$) mit einem Molekulargewicht von $MW_{\text{calc}} = 239 \text{ g/mol}$.

Tabelle 3-21: ECC-MW-Auswertung der äquimolaren Umsetzung von Et_2AlCl mit PhMgBr in THF-*ds*. Dargestellt sind die potentiell den Signalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zugehörigen Spezies mit deren tatsächlicher Molmasse MW_{calc} , den experimentell bestimmten Werten $MW_{\text{det,merge}}$ sowie den jeweiligen Abweichungen $MW_{\text{dif,merge}}$. Weiterführende Tabellen sind im Anhang gegeben. Aufgrund der geringen Intensität des Signals **D** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, konnte für diese Spezies kein Diffusionskoeffizient ermittelt werden.

Signal	MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$MW_{\text{det,merge}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,merge}}$ [%]
B	241	$[\text{Et}_2\text{AlCl}]_2$	222	9
	239	$[\text{Ph}_2\text{AlEt}_2]^-$	222	8
C	287	$[\text{Ph}_3\text{AlEt}]^-$	275	4
	239	$[\text{Ph}_2\text{AlEt}_2]^-$	275	-13
	198	$[\text{PhAlEt}_2\text{Cl}]^-$	275	-28
	162	$[\text{PhAlEt}_2]$	275	-41

Die Abweichungen zu diesen postulierten Aggregaten betragen jeweils $MW_{\text{dif}} = 9\%$ bzw. $MW_{\text{dif}} = 8\%$, sodass auf Basis dieser Werte keine eindeutige Zuordnung möglich ist. Da das Signal **B** jedoch bereits bei Untersuchung der reinen Et_2AlCl -Lösung nachgewiesen werden kann, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um chloridverbrücktes Dimer ($[\text{Et}_2\text{AlCl}]_2$) handelt. Offenbar wird das Dimer in donierenden Lösungsmitteln zu einem großen Teil aufgebrochen und durch die Koordination von THF-Molekülen stabilisiert. So wird bei ECC_{merge}-MW-basierter Untersuchung einer zusatzfreien Et_2AlCl -Lösung das Molekulargewicht der zu Signal **A** gehörenden Spezies auf $MW_{\text{det,merge}} = 188$ g/mol bestimmt. Die Abweichung zu einem einfach von THF koordinierten Monomer ($[\text{Et}_2\text{AlCl-THF}]$) beträgt somit lediglich $MW_{\text{dif,merge}} = 2\%$ (Tabelle 6-65).

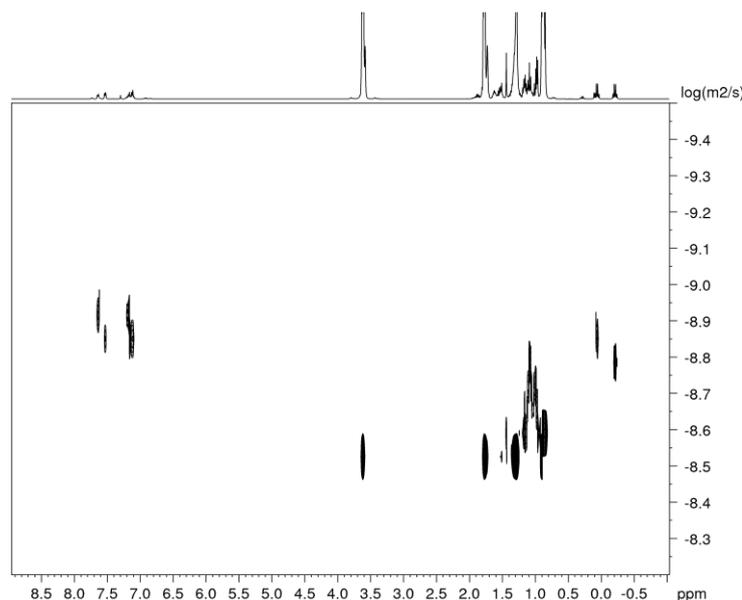


Abbildung 3-40: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum der äquimolaren Umsetzung von Et_2AlCl mit PhMgBr in THF-d_8 .

Anhand der klassischen $\text{ECC}_{\text{merge-MW}}$ -Auswertung der DOSY-Daten kann das Signal C des ^1H -NMR-Spektrums einer dreifach phenylierten Aluminium-Spezies ($[\text{Ph}_3\text{AlEt}]^-$) zugeordnet werden. Das Molekulargewicht wird in Lösung auf $MW_{\text{det,merge}} = 275 \text{ g/mol}$ bestimmt, was eine Abweichung von $MW_{\text{dif,merge}} = 4\%$ zum kalkulierten Molekulargewicht von $MW_{\text{calc}} = 287 \text{ g/mol}$ markiert. Die Ausbildung dieser dreifach phenylierten Spezies scheint angesichts einer äquimolaren Umsetzung von Et_2AlCl mit PhMgBr bemerkenswert. Offenbar fördert die Koordination eines Phenyl-Liganden die Anlagerung weiterer Phenyl-Liganden an dasselbe Aluminiumzentrum. Zur genaueren Untersuchung wurde die Lösung von Et_2AlCl und PhMgBr in einem orthogonalen Ansatz ESI-massenspektrometrisch analysiert. Unter den zahlreichen negativ geladenen Spezies, die im ESI-Massenspektrum nachgewiesen werden können, können verschiedene Aluminat-Spezies identifiziert werden (**Abbildung 3-41**). Im unteren m/z -Bereich konnten vier Aluminat-Spezies nachgewiesen werden, bei denen es sich im Wesentlichen um einfach und zweifach phenylierte Spezies handelt. Zudem bestätigt die ESI-massenspektrometrische Untersuchung, die aus der ECC-MW -Betrachtung

abgeleitete Existenz der dreifach phenylierten Aluminat-Spezies ($[\text{Ph}_3\text{AlEt}]^-$) durch einen prominenten Peak bei m/z 287. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die ESI-Massenspektrometrie keine quantitative Methode darstellt und daher aus den Intensitätsverhältnissen der Peaks nicht ohne Weiteres auf die tatsächliche Verteilung der Spezies in Lösung geschlossen werden darf.

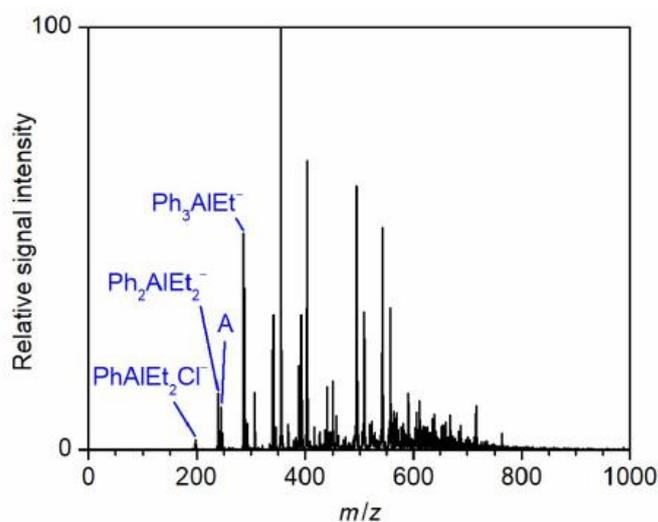


Abbildung 3-41: ESI-MS-Spektrum einer äquimolaren Umsetzung von Et_2AlCl mit PhMgBr in $\text{THF-}d_8$ aufgenommen im Anionenmodus; mit $\text{A} = [\text{Ph}_2\text{AlEtCl}]^-$. Die Aufnahme der ESI-MS-Spektren erfolgte durch Dr. Friedrich Kreyenschmidt.

Im nächsten Schritt der Untersuchung wurde die Lösung von Et_2AlCl und PhMgBr mit dem Rhodium-Katalysator und Styrol umgesetzt und anschließend zeitabhängig mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Dabei zeigt sich, dass es mit der Zeit zu einer deutlichen Abnahme der Signalintensität für die $[\text{Ph}_3\text{AlEt}]^-$ -Spezies kommt. Diese Beobachtung legt die Vermutung nahe, dass es ausgehend von dieser Spezies zu einer effektiven Transmetallierung eines Phenylrestes auf das Rhodium-Zentrum des Katalysators kommt.

Im aromatischen Bereich deutet die Abnahme des Signals bei $\delta = 6,6$ ppm auf den Verbrauch des Styrol-Substrates hin. Die Intensitätszunahme von Signalen im Bereich von $\delta = 7$ ppm und $\delta = 7,5$ ppm zeigt die Bildung des Reaktionsproduktes (Abbildung 6-22). Ein $^{103}\text{Rh-HMQC}$ -Spektrum lässt eine phenyltragende Rhodium-

Spezies erkennen, eine weitere Charakterisierung war aufgrund der geringen Signalintensität jedoch nicht möglich (Abbildung 6-21).

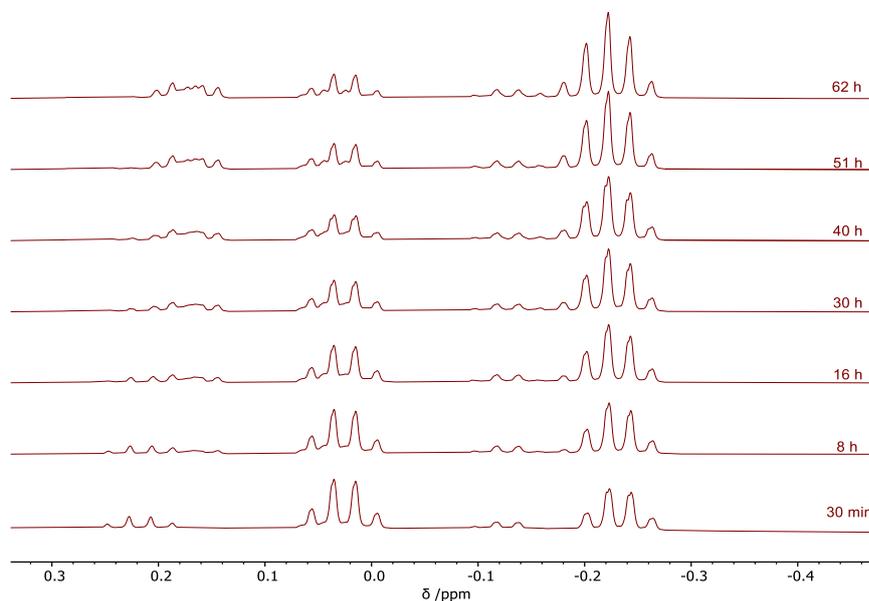


Abbildung 3-42: Zeitabhängige Serie von ^1H -NMR-Spektren einer Reaktionslösung aus Et_2AlCl , PhMgBr (1 Äq.), dem Rhodiumkatalysator $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und Styrol in $\text{THF-}d_8$. Erkennbar ist die Intensitätsabnahme der Aluminat-Spezies $[\text{Ph}_3\text{AlEt}]^-$ ($\delta = 0,06$ ppm) bei gleichzeitiger Intensitätszunahme des chloridverbrückten Dimers $([\text{Et}_2\text{AlCl}]_2)$ ($\delta = -0,21$ ppm).

Bei einer ESI-massenspektrometrischen Untersuchung der Reaktionslösung wurde anstelle von neutralem Styrol das positiv geladene Triphenyl(4-vinylphenyl)phosphonium (sty^{ct}) verwendet, um neutrale Spezies im Massenspektrum sichtbar werden zu lassen. Im Kationenmodus einer entsprechenden Reaktionslösung aus dem Rh-Katalysator $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, der Grignard-Verbindung PhMgBr , Et_2AlCl und sty^{ct} zeigt sich unter anderem die mononukleare Rhodium-Spezies $[(\text{sty}^{\text{ct}}\text{Rh}(\text{COD})\text{Ph})]^+$ (m/z 653), bei der beide zu koppelnden aromatischen Systeme an das Rhodium-Zentrum gebunden sind, und die –auch nach TANAKA ET AL. – als Schlüsselintermediat des Katalysezyklus betrachtet werden kann.

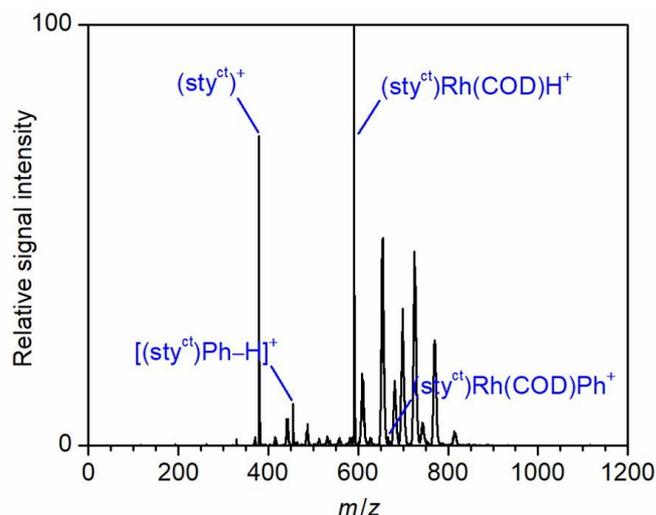


Abbildung 3-43: ESI-Massenspektrum einer Mischung aus $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$, Et_2AlCl , PhMgBr und sty^{ct} in $\text{THF-}d_8$ aufgenommen im Kationenmodus. Die Aufnahme der ESI-MS-Spektren erfolgte durch Dr. Friedrich Kreyenschmidt.

Ferner kann neben einem Peak bei m/z 441, der dem Produkt der Kreuzkupplung $[(\text{sty}^{\text{ct}})\text{Ph-H}]^+$ zugeordnet werden kann eine weitere Rhodium-Spezies bei m/z 577 identifiziert werden. Dabei handelt es sich um die Rhodium-Hydrid-Spezies $[(\text{sty}^{\text{ct}})\text{Rh}(\text{COD})\text{H}]^+$. Die Hydrid-Übertragung auf das Rhodium-Zentrum hat vermutlich im Rahmen einer β -Hydrid-Eliminierung stattgefunden, die als entscheidender Schritt zur Produktbildung angenommen werden kann und bei der eine der vinylischen Wasserstoffeinheiten aus dem Styrol-artigen Substrat auf das Metallzentrum übertragen wird. Die Anlagerung eines weiteren Substratmoleküls führt anschließend zur Zusammensetzung des beobachteten Komplexes $[(\text{sty}^{\text{ct}})\text{Rh}(\text{COD})\text{H}]^+$.

Zur Untersuchung der Gasphasenreaktivität der $[(\text{sty}^{\text{ct}})\text{Rh}(\text{COD})\text{Ph}]^+$ -Spezies wurden die entsprechenden Aggregate im Massenspektrometer massenselektiert und anschließend im Rahmen eines CID-Experimentes (*collision induced dissociation*) mit der Spannung V_{exc} beschleunigt und durch gezielte Kollision mit Argonatomen fragmentiert. Im entsprechenden Massenspektrum kann die Bildung zahlreicher

durch stoßinduzierte Fragmentierung entstandener Spezies beobachtet werden (Abbildung 3-44).

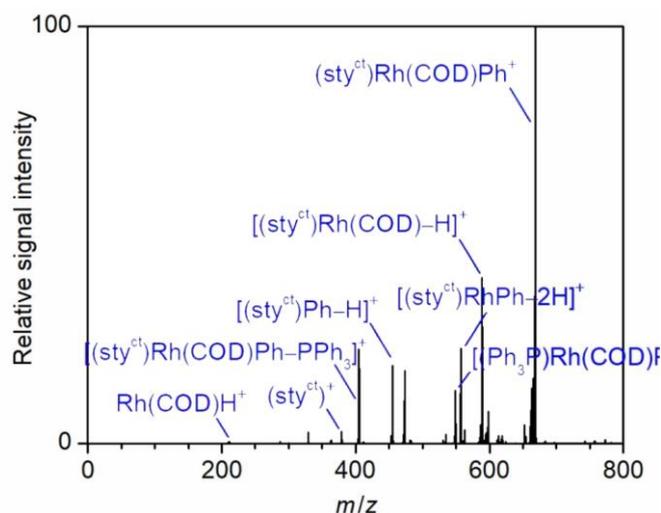


Abbildung 3-44: Massenspektrum von massenselektiertem $[(\text{sty}^{\text{ct}}\text{Rh}(\text{COD})\text{Ph})^+]$ (m/z 653) und seinen Fragmentationen nach Stoß-induziertem Zerfall mit $V_{\text{exc}} = 0,4$ V. Die Aufnahme der ESI-MS-Spektren erfolgte durch Dr. Friedrich Kreyenschmidt.

Im Rahmen der stoßinduzierten Fragmentierung des Mutterions $[(\text{sty}^{\text{ct}}\text{Rh}(\text{COD})\text{Ph})^+]$ (m/z 653) konnte neben verschiedenen weiteren Fragmentierungskanälen die Bildung des Produktes der Kreuzkupplungsreaktion beobachtet werden. So entsteht bei m/z 441 ein Peak, der auf das Produktion $[(\text{sty}^{\text{ct}})\text{Ph}-\text{H}]^+$ zurückzuführen ist.

Insgesamt zeigt sich, dass anhand der orthogonalen Untersuchung der hier diskutierten Beispielreaktion gezeigt werden konnte, dass durch den Einsatz von ESI-Massenspektrometrie und ECC-MW-basierter Molmassenbestimmung zahlreiche im Rahmen einer homogen katalysierten Reaktion entstehende Spezies nachgewiesen werden konnten. Die beobachteten Spezies lassen Rückschlüsse auf den mechanistischen Ablauf der Reaktion zu und decken sich mit den von TANAKA und MORI postulierten Annahmen^[111]. Damit konnte der vorgeschlagene Katalysezyklus bis zum Intermediat C bestätigt werden.

Dabei liegt der Wert des NMR-spektroskopischen Ansatzes insbesondere darin, dass er nicht-invasiv ist, in Lösung durchgeführt werden kann und auch Neutralteilchen sichtbar gemacht werden können.

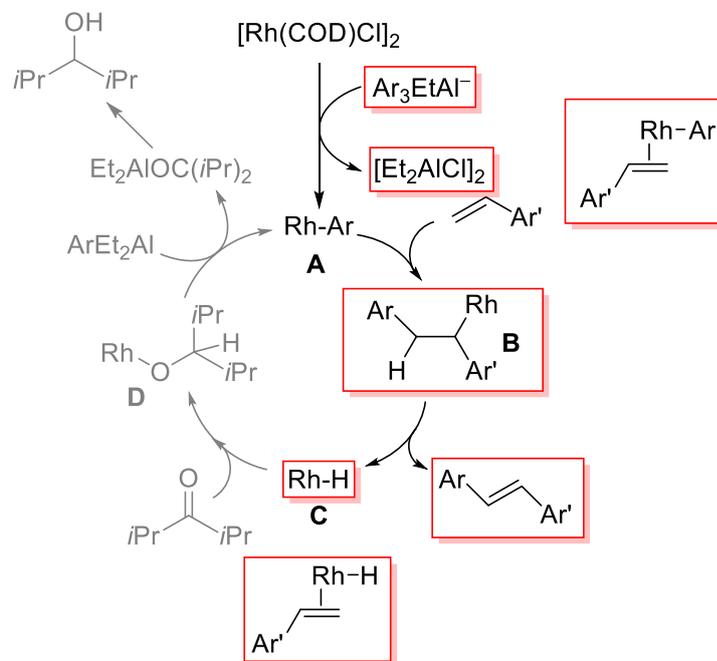


Abbildung 3-45: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Rhodium-katalysierte Heck-artige Kreuzkupplungsreaktion nach TANAKA und MORI. Über NMR-Spektroskopie bzw. ESI-Massenspektrometrie nachgewiesene Spezies sind rot umrahmt dargestellt.

Über Heterokern-Experimente könnten Schwierigkeiten, die sich bei der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten aufgrund von Signalüberlagerung bei ^1H -DOSY-NMR-Experimenten ergeben, umgangen werden. Rhodium mit seinem Spin- $\frac{1}{2}$ -Kern mit einer natürlichen Häufigkeit von 100% würde sich hier bei entsprechender technischer Ausstattung in Bezug auf den Probenkopf anbieten.

3.1.3.2 Untersuchung von Grignard-Systemen

Durch die Umsetzung von elementarem Magnesium mit Alkylhalogeniden in etherischer Lösung gelang GRIGNARD die Entdeckung der metallorganischen Substanzklasse der Organomagnesium-Verbindungen.^[113] Zur Ehrung des Entdeckers werden bis heute Verbindungen des Typs RMgX (mit R = organischer Rest; X = Halogen-Einheit) als Grignard-Reagenzien bezeichnet. Das große synthetische Potential, welches sich aus dem günstigen Verhältnis von Stabilität und Reaktivität für viele Vertreter dieser Verbindungsklasse ergibt, führte schnell zu einer breiten Anwendung der Grignard-Reagenzien in der organischen und organometallischen Synthese.^{[114][115]} Die Polarisation der Kohlenstoff-Magnesium-Bindung mit einer negativen Teilladung am Kohlenstoffzentrum in der Art $C^{\delta-}-Mg^{\delta+}$ prädestiniert Grignard-Reagenzien für nukleophile Additionen oder Substitutionsreaktionen und macht diese zu einem wichtigen Werkzeug zur Synthese komplexer Kohlenstoffgerüste.^[116,117] Auch Elektron-Transfer-Prozesse mit geeigneten Elektronen-Akzeptor-Substraten sind möglich.^[118] Zudem sind Grignard-Reagenzien zur Deprotonierung von Cyclopentadienen und terminalen Acetylenen fähig. Die Basizität von Grignard-Verbindungen kann durch Zugabe von HMPA (Hexamethylphosphorsäuretriamid) und NMP (*N*-Methyl-2-pyrrolidon) gesteigert werden.^[119]

Formal handelt es sich bei der Bildung eines Grignard-Reagenz um die Insertion eines Magnesiumatoms in eine Halogen-Kohlenstoff-Bindung. Die exakten mechanistischen Abläufe dieser Reaktion sind bis heute jedoch nicht restlos aufgeklärt, wobei es offenbar zur Ausbildung sowohl radikalischer als auch ionischer Spezies kommen kann.^[120,117] Gegenstand aktueller Forschungen ist daneben die Determination der exakten molekularen Struktur von Grignard-Reagenzien in Lösung.^[121,122] Hinweise liefern hier vor allem die Festkörperuntersuchungen mittels Röntgenstrukturanalyse, die an zahlreichen Grignard-Verbindungen vorgenommen

wurden. So wurde für EtMgBr (aus Diethylether) eine tetraedrische Koordination am Magnesiumzentrum durch den organischen Rest, ein Bromid-Ion sowie zwei Lösungsmittelmoleküle im Festkörper nachgewiesen.^[123] STUCKY und RUNDLE fanden das gleiche Strukturmotiv im Festkörper für PhMgBr (aus Diethylether).^[124] Neben der für Magnesium bevorzugten und vielfach gefundenen Koordinationszahl 4^[125,126] deuten zahlreiche Experimente auf die Existenz auch höher koordinierter Metallzentren hin. Auf Grundlage von Emissionsgasanalysen schlugen ASBHY und BECKER im Jahr 1963 erstmalig $\text{RMg}_2(\mu\text{-Cl}_3)$ als mögliches Konstitutionsmotiv vor.^[127] TONY und STUCKY isolierten Kristalle aus einer EtMgCl-Lösung in THF bestehend aus tetrameren EtMg_2Cl_3 -Aggregaten (Abbildung 3-46).^[128]

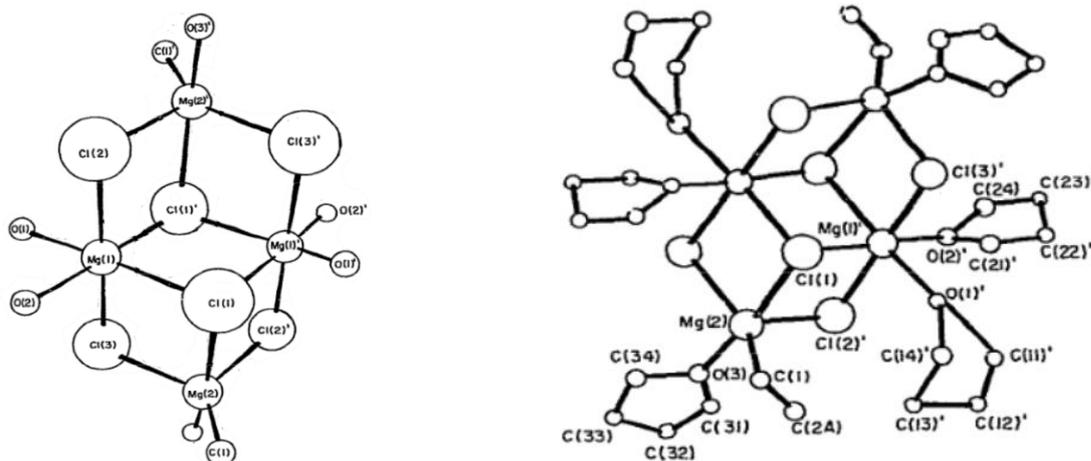


Abbildung 3-46: Schematische Darstellung der Festkörperstrukturen von $[\text{EtMg}_2\text{Cl}_3(\text{THF})_3]_2$. In der rechten Abbildung wurde auf die Darstellung der Kohlenstoffatome in den THF-Molekülen sowie die terminalen Kohlenstoffatome der Ethyl-Einheit aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Die Darstellung wurde der Quelle^[128] entnommen und leicht verändert.

In einer orthogonalen Studie aus Röntgenstrukturanalyse und *coldspray ionization mass spectrometry* (CSI-MS) identifizierten YAMAGUCHI ET AL. $\text{RMg}_2(\mu\text{-Cl}_3)(\text{THF})_5$ (mit $\text{R} = \text{Me}, t\text{-Bu}, \text{Ph}$ und Bn) als mögliches dominantes Koordinationsmotiv.^[129] Bekannt sind offen-kubische Struktur motive auch von Turbo-Grignard-Systemen.^[130] Auf Grund von unterschiedlichen Einflüssen, denen Verbindungen in fester bzw. flüssiger Phase unterworfen sind, können strukturelle Ergebnisse aus Röntgenstrukturanalysen nicht bedenkenlos auf die Situation in Lösung übertragen

werden. Untersuchungen mittels NMR- und IR-Spektroskopie^[131] sowie ebullioskopische^[132] und kalorimetrische^[133,134] Methoden deuten in Lösung auf von den Festkörperstrukturen abweichende Koordinationsmotive hin. Schon im Jahr 1929 beschrieben SCHLENK und SCHLENK die Komposition von Grignard-Reagenzien in Lösung über die Formulierung eines Gleichgewichts zwischen Verbindungen des Typs RMgX und einem Gemisch der Diorganyl-Spezies (R₂Mg) mit dem entsprechenden Magnesiumsalz (MgX₂) (**Abbildung 3-47**).^[135]

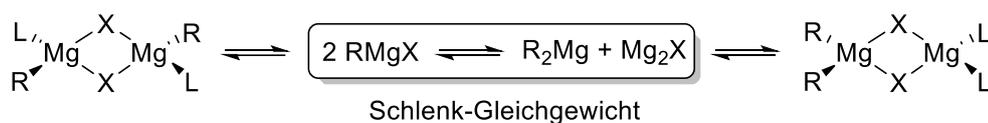


Abbildung 3-47: Formulierung des Schlenk-Gleichgewichtes mit halogenidverbrückten dimeren Strukturen. Höhere Aggregate sind in der Darstellung vernachlässigt. Die Lage des Gleichgewichts wird unter anderem durch die Eigenschaften des Lösungsmittels L bestimmt.

Neuere Erkenntnisse legen nahe, dass das ursprüngliche Schlenk-Gleichgewicht der Komplexität der tatsächlichen Verhältnisse nur teilweise gerecht wird und um dimere und oligomere Spezies erweitert werden muss.^[129,136] Systematische Untersuchungen von ASHBY und WALKER zeigen eine Lösungsmittelabhängigkeit der jeweils ausgebildeten Addukte. In THF zeigen sich demnach vermehrt einkernige Verbindungen, während in Diethylether Strukturen mit bis zu vier Mg-Zentren, abhängig von der Konzentration der Grignard-Verbindung, beobachtbar sind.^[132] Maßgeblichen Einfluss auf die Tendenz zur Verbrückung haben ferner die Beschaffenheit des organischen Restes hinsichtlich seines sterischen Anspruchs, die Größe und Elektronegativität des Halogens X sowie die Temperatur.^[121,137]

In den folgenden Abschnitten sollen ausgewählte Grignard-Systeme im Rahmen einer systematischen NMR-basierten Untersuchung analysiert werden. Dabei soll mittels der ECC-MW-Methode insbesondere die Abhängigkeit des Schlenk-Gleichgewichts von Faktoren wie der Konzentration oder der Temperatur beleuchtet werden.

Konzentrationsabhängigkeit des Schlenk-Gleichgewichts

Zur Untersuchung einer möglichen Konzentrationsabhängigkeit des Schlenk-Gleichgewichts wurden Grignard-Systeme des Typs RMgBr (mit R = Ph, Me, Et und *i*-Pr) in einem Konzentrationsbereich von $c = 20 - 450$ mM mithilfe von DOSY-NMR-spektroskopischen Methoden untersucht. In Bezug auf eine Molmassenauswertung ist zu beachten, dass die ECC-MW-Methode nur bis hin zu Konzentrationen von $c = 240$ mM belastbar ist.^[54] Als Indikator für eine mögliche Konzentrationsabhängigkeit dient daher an dieser Stelle einzig der normalisierte Diffusionskoeffizient.

Die normalisierten Diffusionskoeffizienten der untersuchten Grignard-Systeme schwanken nur in geringem Maße. Für das PhMgBr-Grignard-System bewegen sich die normalisierten logarithmischen Diffusionskoeffizienten im untersuchten Konzentrationsbereich zwischen $\log(D_{x,\text{norm}}) = -9,0121$ und $\log(D_{x,\text{norm}}) = -9,0254$. Das entspricht einer maximalen Differenz des Molekulargewichts von $\Delta MW = 20$ g/mol. Somit deutet die ECC-MW-Auswertung für das PhMgBr-System darauf hin, dass im untersuchten Konzentrationsbereich die Lage des Schlenk-Gleichgewichts weitestgehend unabhängig von der Konzentration ist.

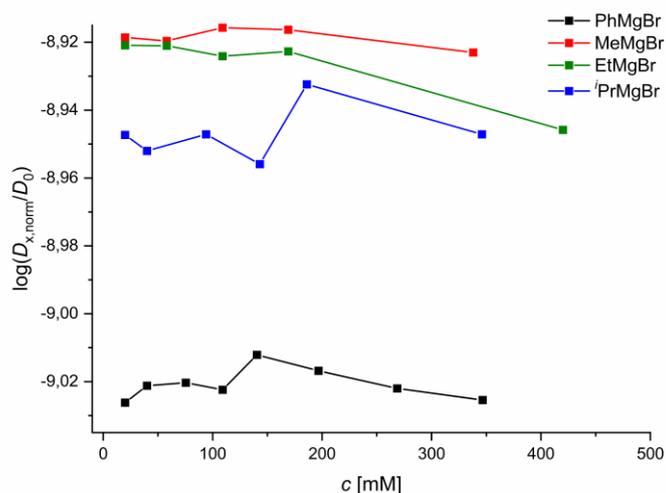


Abbildung 3-48: Auftragung der experimentell ermittelten normalisierten Diffusionskoeffizienten $\log(D_{x,\text{norm}}/D_0)$ gegen die Konzentration c ausgewählter Grignard-Systeme.

Ein ähnlicher Befund ergibt sich für die übrigen Grignard-Systeme bis zu Konzentrationen von $c \approx 150$ mM. Bei höheren Konzentrationen zeigt sich bei EtMgBr eine stärkere Abnahme des Diffusionskoeffizienten. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die Gesetze zur qualitativen Beschreibung der Diffusion lediglich in verdünnten Lösungen Gültigkeit besitzen und es somit bei höheren Konzentrationen zu entsprechenden Auswirkungen auf die experimentell bestimmten Werte der Diffusionskoeffizienten kommt. Es zeigt sich für die untersuchten Ph-, Me-, und Et-Grignard-Systeme im ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur nur ein einzelner Signalsatz für die organischen Gruppen über den gesamten Konzentrationsbereich (Abbildung 6-23 bis Abbildung 6-25). Falls in Lösung mehrere Spezies präsent sein sollten, sind sie auf der NMR-Zeitskala äquivalent und damit nicht unterscheidbar.

Für die Bestimmung des Molekulargewichts in verdünnten Lösungen anhand der experimentellen Diffusionskoeffizienten sind je nach postuliertem Aggregat verschiedene Kalibrierungskurven zu nutzen. Die Molmassen für Diorganyl-Magnesium-Spezies werden mit dem klassischen $\text{ECC}_{\text{merge}}\text{-MW}$ -Ansatz berechnet, wohingegen Aggregate mit inkorporiertem Bromid mittels des $\text{ECC}_{\text{kor}}\text{-MW}$ -Ansatzes

untersucht werden müssen. Grundsätzlich ergeben die Daten der DOSY-MW-Analyse für die untersuchten Grignard-Systeme, dass bei Raumtemperatur höhernukleare Spezies nur in geringem Maße auftreten bzw. als nicht existent betrachtet werden können.

Bei der Untersuchung von PhMgBr ($c = 20$ mM) in THF ergibt sich für die experimentell ermittelte Molmasse $MW_{\text{det,DSE}} = 357$ g/mol eine Abweichung zu einer hypothetischen zweifach solvenzkoordinierten Diorganylmagnesium-Spezies $\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ von $MW_{\text{dif,DSE}} = -10\%$. Die Abweichung zum Molekulargewicht einer entsprechenden dreifach von THF-Molekülen koordinierten Spezies $\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{THF})_3$ beträgt $MW_{\text{dif,DSE}} = 11\%$, so dass die absoluten Fehlerbeträge nahezu identisch sind und daher auf Basis der DOSY-NMR-Daten eine Differenzierung zwischen beiden Verbindungen nicht möglich ist.

Unter Annahme einer Bromid-haltigen Verbindung ist zur Auswertung die ECC_{kor} -Methodik anzuwenden. Dabei wird lediglich bei der Zuordnung der determinierten Molmasse $MW_{\text{det,kor}} = 433$ g/mol zu einer dreifach solvenzkoordinierten Spezies $\text{PhMgBr}(\text{THF})_3$ eine akzeptable Abweichung von $MW_{\text{dif,kor}} = -8\%$ erzielt (Tabelle 3-22). In der Literatur werden meist für Magnesium-Zentren tetrakoordinierte Spezies favorisiert.^[138,126] Auf der anderen Seite zeigen sowohl Röntgenstrukturanalysen als auch theoretische Rechnungen die Fähigkeit von Magnesium-Zentren die Koordinationssphäre aufzuweiten.^[139,137]

Die Abweichungen ergeben sich im vorliegenden Fall intrinsisch aus der Natur des schnellen Aryl-Halogenid-Austausches. Die genaue Lage des Gleichgewichts ist Gegenstand der Forschung und aktuell nicht abschließend geklärt. SMITH und BECKER bestimmten die Gleichgewichtskonstante des Systems ($[\text{PhMgBr}]^2/[\text{Ph}_2\text{Mg}][\text{MgBr}_2]$) auf $K = 3,77$,^[134] während in der jüngeren Literatur in THF die homoleptischen Diorganyl-Spezies als favorisiert gelten.^[140] Die Ergebnisse

der ECC-MW-Analyse liegen im Grenzbereich und lassen sich daher keiner der beiden Auffassungen eindeutig zuordnen.

Tabelle 3-22: Ergebnisse der ECC-MW-Analyse der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Grignard-Systeme ($c = 20 \text{ mM}$). Die Bestimmung des Molekulargewichts erfolgte im Falle von schweratomfreien Aggregaten unter Verwendung der ECC_{DSE}-Methode. Bei Bromid-tragenden Spezies erfolgte die Bestimmung der Molmasse unter Verwendung der ECC_{kor}-Methode.

MW_{calc} [g/mol]	Aggregat	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
232	Ph ₂ Mg(THF) ₂	357	-10
395	Ph ₂ Mg(THF) ₃	357	11
326	PhMgBr(THF) ₂	448	-27
398	PhMgBr(THF) ₃	433	-8
199	Me ₂ Mg(THF) ₂	234	-15
271	Me ₂ Mg(THF) ₃	234	16
263	MeMgBr(THF) ₂	294	-10
336	MeMgBr(THF) ₃	281	19
227	Et ₂ Mg(THF) ₂	236	-4
299	Et ₂ Mg(THF) ₃	236	22
277	EtMgBr(THF) ₂	291	-5
350	EtMgBr(THF) ₃	280	25
255	<i>i</i> -Pr ₂ Mg(THF) ₂	262	-7
327	<i>i</i> -Pr ₂ Mg(THF) ₃	262	20
292	<i>i</i> -PrMgBr(THF) ₂	319	-9
364	<i>i</i> -PrMgBr(THF) ₃	308	18

Kalimetrische Untersuchungen an MeMgBr und EtMgBr determinierten die entsprechenden Gleichgewichtskonstanten zu $K = 4^{[141]}$ bzw. $K = 5,09^{[134]}$ und bestimmen somit die heteroleptischen Spezies als favorisiert. Diese Ergebnisse decken sich mit den Befunden aus der ECC-MW-Analyse für das MeMgBr-System, bei der das determinierte Molekulargewicht $MW_{\text{det, kor}}$ eine deutlich geringere Abweichung zur entsprechenden heteroleptischen Spezies MeMgBr(THF)₂

($MW_{\text{dif,kor}} = -10\%$) aufweist als zur homoleptischen Verbindung $\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ ($MW_{\text{dif,DSE}} = 15\%$) (Tabelle 3-22).

Bei der Untersuchung des Et- und *i*-Pr-Grignards liegt diese Differenz zwischen den zweifach solvenzkoordinierten Spezies $\text{RMgBr}(\text{THF})_2$ und $\text{R}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ (mit $\text{R} = \text{Et}$, *i*-Pr) lediglich bei maximal $\Delta MW_{\text{dif}} = 2\%$, sodass auf Basis dieser Daten keine eindeutige Zuordnung hinsichtlich der vorherrschenden Spezies bzw. der Lage des Gleichgewichtes getroffen werden kann (Tabelle 3-22). Ausführliche Tabellen unter Auflistung aller relevanten DOSY-Daten sind im Anhang gegeben (Tabelle 6-68 bis Tabelle 6-71).

Temperaturabhängige Untersuchungen der Grignard-Systeme

Im ^1H -NMR-Spektrum sind im Falle des PhMgBr -Systems ($c = 20 \text{ mM}$) in $\text{THF-}d_8$ bei einer Raumtemperaturmessung drei Signale im aromatischen Bereich zwischen $\delta = 6,90 \text{ ppm}$ und $\delta = 7,70 \text{ ppm}$ zu erkennen. Die *meta*- und *para*-gebundenen Protonen des Phenylrings erscheinen jeweils als Triplet bei $\delta = 6,90 \text{ ppm}$ und bei $\delta = 7,00 \text{ ppm}$. Die *ortho*-Protonen resonieren als verbreitertes Dublett bei $\delta = 7,70 \text{ ppm}$. Durch Untersuchung der Probe bei tiefen Temperaturen wird deutlich, dass die Signale eine Überlagerung verschiedener in Lösung vorkommender Spezies darstellen, da es zu einer Aufspaltung der aromatischen Signale kommt.

Das bei Raumtemperatur verbreiterte Singulett der *ortho*-gebundenen Protonen spaltet bei $T = 10^\circ\text{C}$ in getrennte Signale auf, die in einem Intensitätsverhältnis von 1 : 1 stehen. Weiteres Abkühlen führt zur schärferen Multiplett-Ausbildung, sowie zu einer Intensitätsverteilung der beiden Dubletts im Verhältnis 3 : 1 zu Gunsten des weiter tieffeldverschobenen Signals bei $\delta = 7,75 \text{ ppm}$ bei $T = -60^\circ\text{C}$.

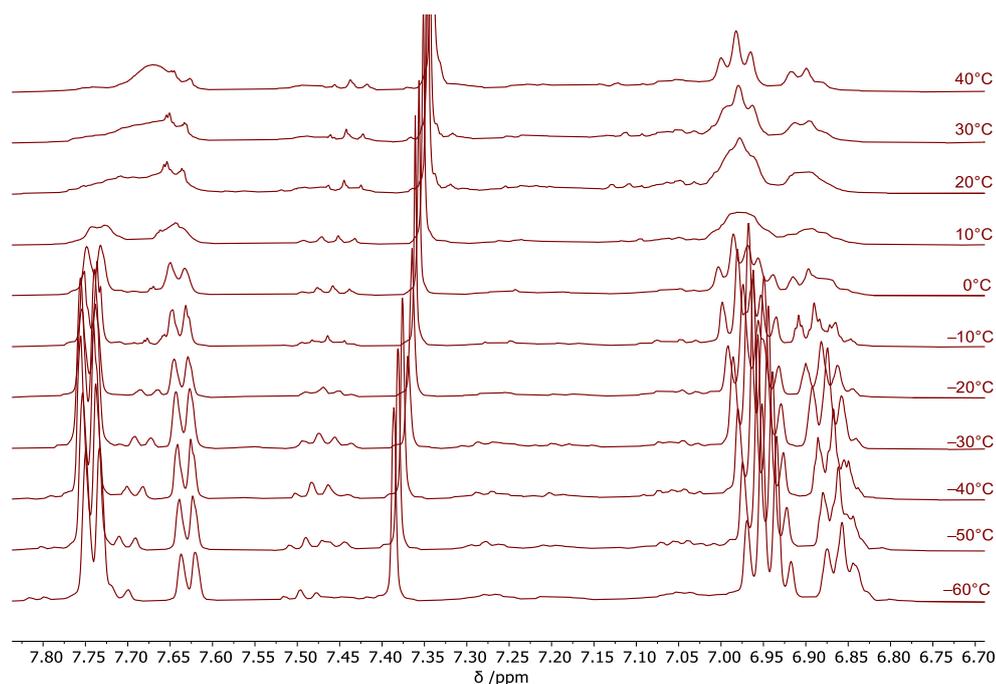


Abbildung 3-49: Temperaturabhängige Serie von ^1H -NMR-Spektren einer Lösung von PhMgBr ($c = 20 \text{ mM}$) in $\text{THF-}d_8$. Neben den Signalen, die den aromatischen Protonen der Grignard-Spezies zugeordnet werden können, enthält die Probe eine Benzol-Verunreinigung.

Durch die Temperaturabnahme wird der Arylgruppenaustausch verlangsamt, sodass die homo- und heteroleptischen Grignard-Spezies auf der NMR-Zeitskala getrennt detektiert werden können. Das intensivere *ortho*-Protonen-Signal bei einer Verschiebung von $\delta = 7,75 \text{ ppm}$ ordneten EVANS und FAZAKERLEY im Rahmen einer NMR-spektroskopischen Untersuchung von $[\text{3,5-}^2\text{H}_2\text{]-Phenylmagnesiumbromid}$ Ph_2Mg zu.^[142,143] Das Dublett, welches bei $\delta = 7,63 \text{ ppm}$ erscheint, resultiert aus einer PhMgBr -Spezies. Die Aufspaltungsmuster der *meta*- und *para*-Protonen weisen ebenfalls mit abnehmender Temperatur Änderungen auf, eine Interpretation ist hier jedoch aufgrund von Überlagerungen komplexer.

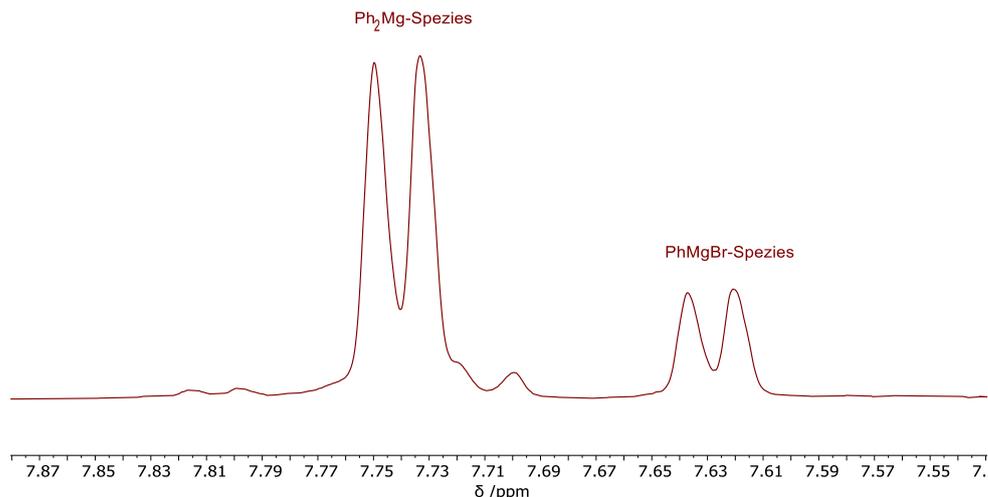


Abbildung 3-50: ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von PhMgBr ($c = 20 \text{ mM}$) in $\text{THF-}d_8$ bei $T = -50^\circ\text{C}$ in einem Bereich von $\delta = 7,50 - 7,81 \text{ ppm}$. Die bei Raumtemperatur aufgrund von schnellem Arylgruppen-Halogen-Austausch gemittelten Signale der in Lösung vorliegenden Aggregate werden bei tiefen Temperaturen getrennt detektiert.

Aus einer molekulargewichtsbezogenen Analyse der experimentellen Diffusionskoeffizienten bei $T = -50^\circ\text{C}$ mittels klassischer ECC ergibt sich für die Spezies, welche bei $\delta = 7,74 \text{ ppm}$ resoniert, ein determiniertes Molekulargewicht von $MW_{\text{det,DSE}} = 421 \text{ g/mol}$ (Tabelle 6-72). Die postulierte Spezies $\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ würde damit um $MW_{\text{dif,DSE}} = 23\%$ überschätzt. Die Abweichung zu einer entsprechenden dreifach solvenzkoordinierten Spezies $\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{THF})_3$ ist mit $MW_{\text{dif,DSE}} = -6\%$ deutlich geringer.

Bei der Formulierung des Schlenk-Gleichgewichts sind Teilgleichgewichte unter anderem zwischen der Diorganylmagnesium-Spezies Ph_2Mg mit freiem MgBr_2 und einem entsprechenden assoziiertem Aggregat $\text{Ph}_2\text{Mg}\cdot\text{MgBr}_2$ zu berücksichtigen.^[122] Die über DOSY-ECC- MW_{kor} determinierte Molmasse ($MW_{\text{det,kor}} = 561 \text{ g/mol}$) weicht von der realen Masse einer solchen zweifach solvenzkoordinierten Spezies $\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{THF})_2\cdot\text{MgBr}_2$ um $MW_{\text{dif,kor}} = -10\%$ ab.

Die Massenähnlichkeit der einzelnen Komplex-Komponenten (Phenyl-Einheit [$MW = 77 \text{ g/mol}$], THF [$MW = 72 \text{ g/mol}$], Bromid-Ion [$MW = 79 \text{ g/mol}$]) erschwert in diesem System die Zuordnung, sodass definitive Aussagen hier nur mit

Einschränkungen möglich sind. Das weniger intensive Dublett bei einer Verschiebung von $\delta = 7,63$ ppm kann auf Basis des ECC_{kor} -Ansatzes mit einer Abweichung von $MW_{dif,kor} = -11\%$ einem $PhMgBr(THF)_2$ -Aggregat zugeordnet werden (Tabelle 6-72).

Eine weitere Tieftemperatur-Messung des $PhMgBr$ -Systems in $THF-d_8$ wurde bei $T = -30^\circ C$ durchgeführt. Hier zeigt sich aufgrund von Austauschphänomenen eine deutliche Annäherung der Werte für die normalisierten Diffusionskoeffizienten, die aus den beiden *ortho*-Signalen extrahiert werden können. Für den aus dem Signal bei $\delta = 7,74$ ppm resultierenden Diffusionskoeffizienten wird ein über die klassische ECC-Methode determiniertes Molekulargewicht von $MW_{det,DSE} = 377$ g/mol bestimmt (Tabelle 6-73). Dieses liegt mit einer Abweichung von $MW_{dif,DSE} = -14\%$ bzw. $MW_{dif,DSE} = 5\%$ zwischen den Molmassen einer von zwei bzw. drei Lösungsmittelmolekülen koordinierten Magnesium-Diorganyl-Spezies $Ph_2Mg(THF)_x$ ($x = 2$ oder 3).

Aus dem experimentellen Diffusionskoeffizienten des zweiten Dubletts bei einer Verschiebung von $\delta = 7,63$ ppm ergibt sich nach einer klassischen ECC-MW-Analyse ein Molekulargewicht von $MW_{det,DSE} = 362$ g/mol (Tabelle 6-73). Offenbar resultiert aus dem schnellen Austausch auch bei tiefen Temperaturen ein gemittelter Diffusionskoeffizient, was durch ein EXSY-Experiment bestätigt werden kann. Hier zeigt sich im relevanten aromatischen Bereich bei einer Messung bei $T = -30^\circ C$ zwischen den beiden *ortho*-Protonen bei $\delta = 7,74$ ppm und $\delta = 7,63$ ppm ein Austauschsignal in Form eines Kreuzsignals (Abbildung 3-51).

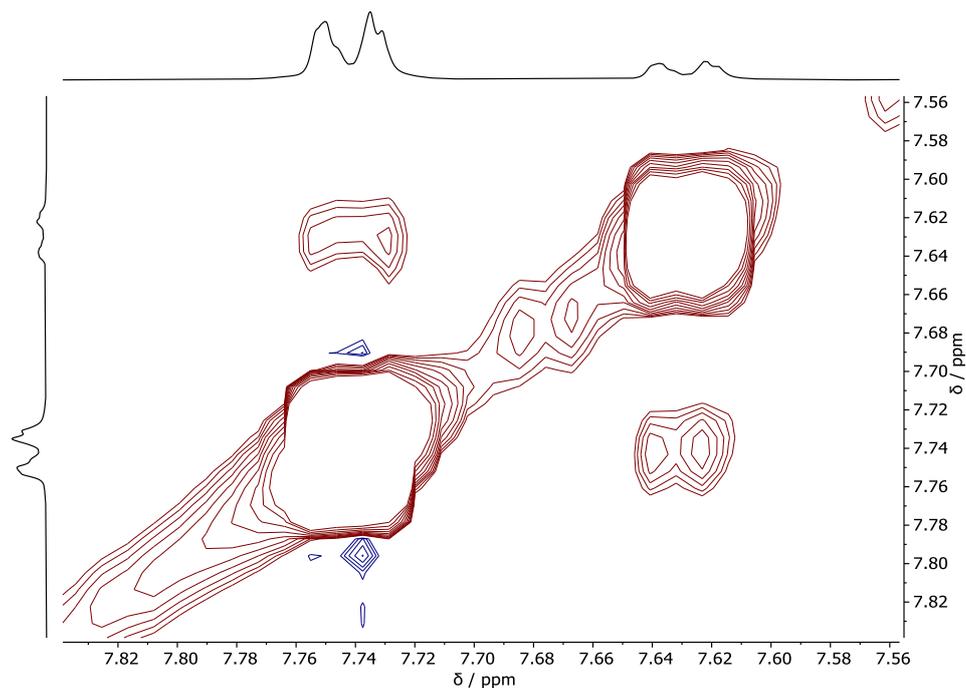


Abbildung 3-51: Ausschnitt des EXSY-Spektrums einer Lösung von PhMgBr ($c = 20 \text{ mM}$) in THF- d_6 bei $T = -30^\circ\text{C}$. Zwischen den Signalen der Resonanzen bei $\delta = 7,74 \text{ ppm}$ und $\delta = 7,62 \text{ ppm}$ sind die Kreuzsignale zu erkennen. Die Mischzeit wurde anhand der verwendeten Diffusionszeit angepasst. Aus der Integration der Signale können Austauschraten zwischen den Spezies bestimmt werden.

Die grundsätzliche Verlangsamung des Organyl-Halogenid-Austauschs mit abnehmender Messtemperatur ist auch für die übrigen untersuchten Grignard-Systeme zu beobachten. Im Falle der MeMgBr-Grignardverbindung zeigt das ^1H -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur zunächst ein breites Singulett bei einer Verschiebung im Bereich von $\delta = -1,72 \text{ ppm}$ (Abbildung 3-52). Abkühlung der Probe führt zunächst zu einer Verbreiterung des Signals und ab einer Temperatur von $T = -40^\circ\text{C}$ zu einer vollständigen Separierung der Signale für die Me_2Mg - und die MeMgBr-Spezies. Demzufolge ergibt sich bei einer Messung bei $T = -30^\circ\text{C}$ nur ein gemittelter Diffusionskoeffizient bzgl. der beiden miteinander im Austausch stehenden Spezies.

Die massenanalytische Auswertung des normalisierten Diffusionskoeffizienten mittels klassischer ECC-Methode liefert ein Molekulargewicht von

$MW_{\text{det,DSE}} = 229 \text{ g/mol}$. Die Abweichung zum realen Molekulargewicht der $\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ -Spezies beträgt damit $MW_{\text{dif,DSE}} = -13\%$ (Tabelle 6-75).

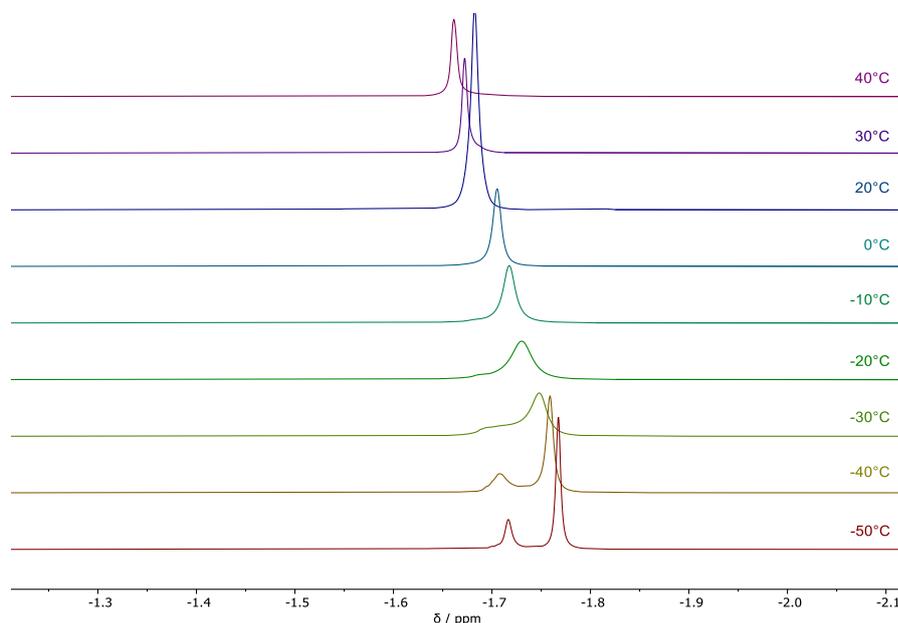


Abbildung 3-52: Temperaturabhängige ¹H-NMR-Spektren einer Lösung von MeMgBr ($c = 20 \text{ mM}$) in THF-*ds*. Die Methyl-Resonanz mit geringerer Intensität bei $\delta = -1,72 \text{ ppm}$ ($T = -50^\circ\text{C}$) ordneten EVANS und FAZKERLEY der MeMgBr-Spezies zu. Das intensivere Signal bei einer Verschiebung von $\delta = -1,77 \text{ ppm}$ ($T = -50^\circ\text{C}$) ist einer Me_2Mg -Spezies zuzuordnen.^[143] Das Verhältnis der beiden Signale zueinander beträgt 1 : 3,2.

Das Molekulargewicht der heteroleptischen $\text{MeMgBr}(\text{THF})_2$ -Spezies wird bei Anwendung des ECC_{kor} -Ansatzes mit $MW_{\text{dif,kor}} = -9\%$ leicht überschätzt. Die massenanalytische Auswertung bei $T = -50^\circ\text{C}$ kann für dieses System aus vollständig separierten Signalen erfolgen. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von EVANS und FAZKERLEY kann das Signal bei $\delta = -1,76 \text{ ppm}$ der Diorganyl-Spezies mit $MW_{\text{calc}} = 199 \text{ g/mol}$ zugeordnet werden. Die experimentell determinierte Masse beträgt $MW_{\text{det,DSE}} = 198 \text{ g/mol}$ ($MW_{\text{dif,DSE}} = 0\%$) (Tabelle 6-74).

Das weniger intensive Signal bei einer Verschiebung von $\delta = -1,72 \text{ ppm}$ resultiert aus der MeMgBr-Spezies. Die molmassenbezogene Analyse der DOSY-Daten dieses Signals führt zu einer Abweichung von $MW_{\text{dif,kor}} = -12\%$ unter der Annahme einer $\text{MeMgBr}(\text{THF})_2$ -Spezies (Tabelle 6-74)

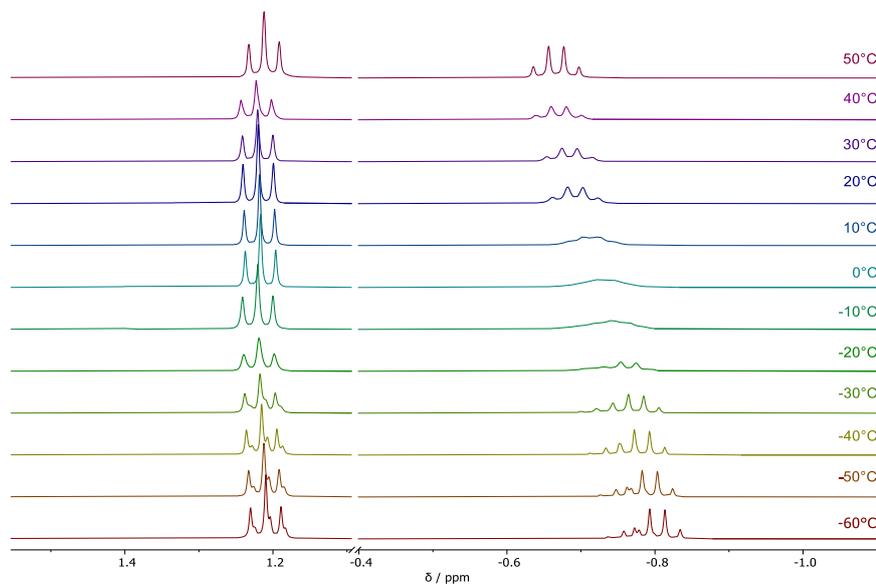


Abbildung 3-53: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren einer Lösung von EtMgBr ($c = 20 \text{ mM}$) in $\text{THF-}d_8$. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde der Bereich $\delta = -0,4$ bis 1 ppm ausgeschnitten.

Im ^1H -NMR-Spektrum des EtMgBr -Grignards in $\text{THF-}d_8$ zeigen sich bei Raumtemperatur ein Triplett bei einer Verschiebung von $\delta = 1,19 \text{ ppm}$ resultierend aus der Methyl-Gruppe sowie ein Quartett bei einer Verschiebung von $\delta = -0,73 \text{ ppm}$, welches der an das Magnesium-Zentrum gebundenen CH_2 -Gruppe zugeordnet werden kann (Abbildung 3-53). Mit abnehmender Temperatur nimmt zunächst die Auflösung des Quartett-Kopplungsmusters ab. Bei $T = -40^\circ\text{C}$ wird die Ausprägung kleiner Schultern deutlich, die bei weiterer Temperaturabnahme stärker heraustreten. Bei $T = -60^\circ\text{C}$ entwickelt sich das Kopplungsmuster zu einer Überlagerung aus zwei Quartetts. Auch hier wird der Organyl-Halogen-Austausch derart verlangsamt, dass die resultierenden Signale der Et_2Mg - und der EtMgBr -Spezies getrennt detektiert werden können. Die massenanalytische Auswertung der DOSY-Daten bei $T = -30^\circ\text{C}$ ergibt Abweichungen von $MW_{\text{dif,DSE}} = -5\%$ zu der realen Masse der $\text{Et}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ -Spezies und von $MW_{\text{dif,kor}} = -6\%$ zum Gewicht der $\text{EtMgBr}(\text{THF})_2$ -Spezies (Tabelle 6-77). Eine definitive Aussage über die Lage des SCHLENK-Gleichgewichts ist damit nur mit Einschränkungen möglich.

Eine Messung bei $T = -50^{\circ}\text{C}$ erlaubt teilweise die Extraktion der getrennten Diffusionskoeffizienten aus den beiden Quartett-Signalen. Eine Auswertung dieser Daten über die ECC-Methodik bestimmt das Molekulargewicht des intensiveren Quartetts bei $\delta = -0,80$ ppm auf $MW_{\text{det,DSE}} = 228$ g/mol. Die Abweichung zum realen Molekulargewicht des zweifach von THF koordinierten Diorganylmagnesiums $\text{Et}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ ($MW_{\text{calc}} = 227$ g/mol) ist somit sehr gering (Tabelle 6-76). Aus den DOSY-Daten des weniger intensiven Quartetts ergibt sich nach einer massenanalytischen Auswertung eine Abweichung von $MW_{\text{dif,kor}} = 13\%$ zur realen Masse der $\text{EtMgBr}(\text{THF})_2$ -Spezies.

Im ^1H -NMR-Spektrum der *i*-PrMgBr-Grignardverbindung in $\text{THF-}d_8$ sind bei Raumtemperatur zwei separierte Septett-Signale bei Verschiebungen von $\delta = -0,27$ ppm und $\delta = -0,40$ ppm zu sehen, die in einem Intensitätsverhältnis von 1 : 1,2 stehen.

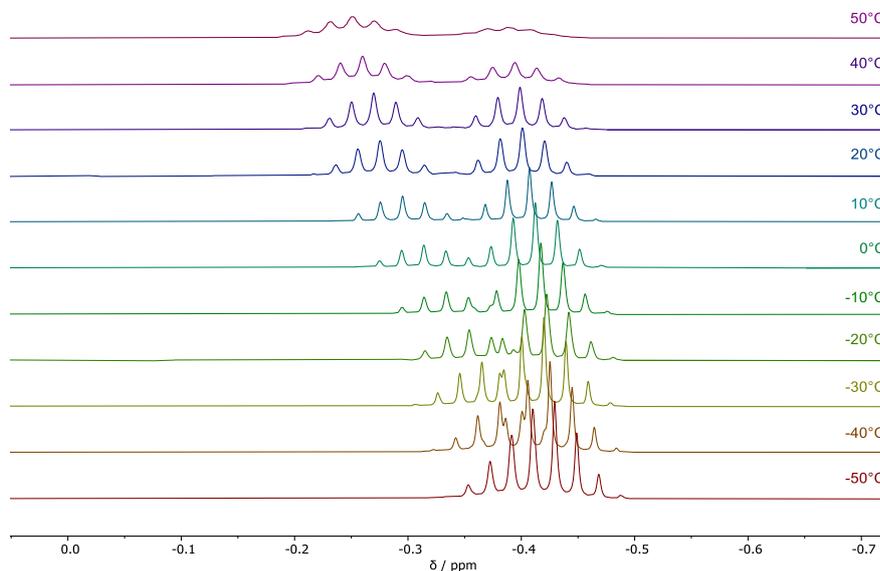


Abbildung 3-54: Temperaturabhängige ^1H -NMR-Spektren einer Lösung von *i*-PrMgBr ($c = 20$ mM) in $\text{THF-}d_8$.

Während bei Temperaturzunahme der Probe die Septett-Signale gegeneinander verschoben werden, bewirkt eine Temperaturabnahme die Verschiebung der beiden

Signale ineinander, sodass diese bei einer Messtemperatur von $T = -50^{\circ}\text{C}$ nicht mehr getrennt detektiert werden können. Die Resonanzen der Methylgruppen, welche der $i\text{-Pr}_2\text{Mg}$ - und $i\text{-PrMgBr}$ -Spezies zugeordnet werden können, sind bei Raumtemperatur überlagert und können bei einer Temperatur von $T = -30^{\circ}\text{C}$ aufgelöst werden. Beide Spezies stehen jedoch im Austausch miteinander, sodass nur ein gemittelter Diffusionskoeffizient bestimmt werden kann. Die massenanalytische Auswertung dieser Daten reproduziert die Ergebnisse, die bei der Raumtemperatur-Messung gewonnen werden konnten. Die Abweichungen der determinierten Massen zu den tatsächlichen Molekulargewichten für die postulierten Aggregate der $i\text{-Pr}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ - und der $i\text{-PrMgBr}(\text{THF})_2$ -Spezies betragen $MW_{\text{dif,DSE}} = -5\%$ bzw. $MW_{\text{dif,DSE}} = -6\%$ (Tabelle 6-79). Bei einer Messtemperatur von $T = -50^{\circ}\text{C}$ liefert die ECC-MW-Auswertung der DOSY-Daten für das Dublett bei einer Verschiebung von $\delta = 1,26$ ppm ein determiniertes Molekulargewicht von $MW_{\text{det,DSE}} = 254$ g/mol, welches damit exakt dem tatsächlichen Molekulargewicht eines $i\text{-Pr}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ -Aggregates entspricht (Tabelle 6-78). Für das zweite Dublett, welches einer halogenidtragenden Spezies zugeordnet wird, ergibt die ECC-MW_{kor}-Auswertung eine erhöhte Abweichung von $MW_{\text{dif,kor}} = -23\%$ zum tatsächlichen Molekulargewicht des Aggregats $i\text{-PrMgBr}(\text{THF})_2$. Die Abweichung zum Molekulargewicht eines von drei THF-Molekülen koordinierten Monomers $i\text{-PrMgBr}(\text{THF})_3$ beträgt demgegenüber lediglich $MW_{\text{dif,kor}} = -1\%$.

Umsetzung mit 1,4-Dioxan

Die Zugabe von 1,4-Dioxan zu einem Grignard-Reagenz bietet die Möglichkeit zur Synthese halogenidfreier Diorganyl-Magnesium-Verbindungen.^[135,144] Das Magnesiumhalogenid wird dabei als polymeres Dioxan-Addukt ausgefällt und kann so dem Schlenk-Gleichgewicht entzogen werden.^[145] In Diethylether findet diese

Reaktion nahezu quantitativ statt. In THF ist die Ausfällung auch bei einem hohen Dioxan-Überschuss unvollständig.

Nach der Zugabe von Dioxan zeigt sich bei allen im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Grignard-Systemen im ^1H -NMR-Spektrum bei tiefen Temperaturen eine Abnahme der Signalintensität der jeweiligen RMgBr -Spezies (mit $R = \text{Ph}$, Et , Me und $i\text{-Pr}$) bei gleichzeitigem Intensitätsgewinn der entsprechenden Diorganyl-Magnesium-Spezies R_2Mg (Abbildung 3-55).

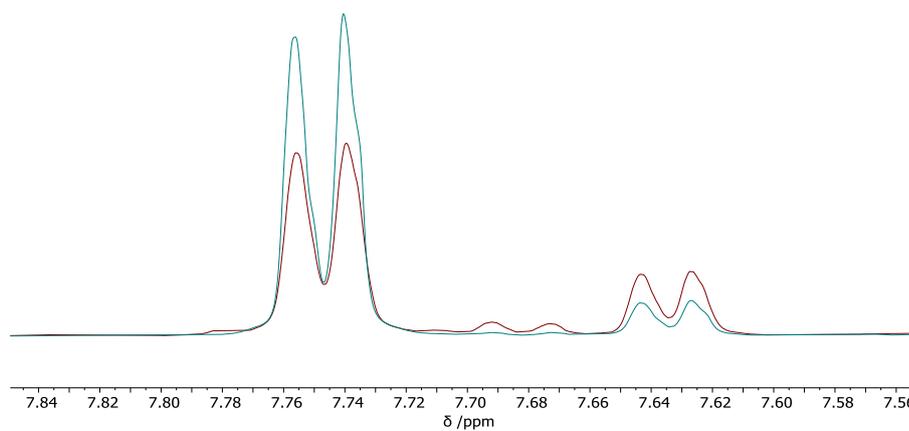


Abbildung 3-55: Überlagerung der ^1H -NMR-Spektren einer Lösung von PhMgBr ($c = 20 \text{ mM}$) in THF-d_8 bei $T = -30^\circ\text{C}$ vor (blau) und nach (rot) Zugabe eines 1,4-Dioxan-Überschusses. Deutlich wird die unvollständige Fällung des MgBr_2 sowie eine gesteigerte Intensität des Ph_2Mg -Signals relativ zur PhMgBr -Resonanz. Entsprechende Spektren weiterer untersuchter Grignard-Systeme sind im Anhang gegeben.

Tabelle 3-23: Verhältnisse der Signalintensitäten für die jeweilige RMgBr - und R_2Mg -Spezies für sämtliche untersuchten Grignard-Systeme vor und nach der Umsetzung mit 1,4-Dioxan. Die Messungen wurden jeweils bei $T = -50^\circ\text{C}$ durchgeführt.

			nach Dioxan-Zugabe	
	R_2Mg	RMgBr	R_2Mg	RMgBr
PhMgBr	3	1	11	1
MeMgBr	3	1	5	1
EtMgBr	3	1	5	1
$i\text{-PrMgBr}$	1,2	1	6	1

Die Umsetzung mit 1,4-Dioxan führt im Falle der PhMgBr -Grignardverbindung für die Tieftemperatur-Messung ($T = -30^\circ\text{C}$) zu einer leichten Erhöhung des

logarithmischen Diffusionskoeffizienten im Vergleich zur Dioxan-freien Probe ($\log(D_{x,\text{norm}}) = -9,0171$ statt $\log(D_{x,\text{norm}}) = -9,0579$). Damit einhergehend verringert sich die über die DOSY-Daten bestimmte Molekülmasse des diffundierenden Aggregats zu $MW_{\text{det,DSE}} = 345$ g/mol, was eine Abweichung von $MW_{\text{dif,DSE}} = -6\%$ zur realen Molekülmasse der $\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ -Spezies markiert (Tabelle 6-80).

Für die Messung bei Raumtemperatur wird nach Zugabe von 1,4-Dioxan ebenfalls ein verringerter normalisierter Diffusionskoeffizienten von ($\log(D_{x,\text{norm}}) = -9,0007$) bestimmt. Die Abweichung des aus diesem Diffusionskoeffizienten nach klassischer ECC resultierenden Molekulargewichts zum tatsächlichen Gewicht der von zwei THF-Molekülen koordinierten Diorganyl-Spezies $\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ beträgt damit $MW_{\text{dif,DSE}} = 0\%$ (Tabelle 6-81). An dieser Stelle gilt zu beachten, dass Dioxan ebenfalls als Donor um eine Koordinationsstelle am Magnesium konkurrieren könnte.^[146] Da THF jedoch im Überschuss vorliegt, würde sich diese Koordination nur in sehr geringem Ausmaß im Diffusionskoeffizienten niederschlagen.

Auch bei der Untersuchung des MeMgBr -Grignards zeigt sich nach Zugabe von 1,4-Dioxan eine geringere Abweichung zum tatsächlichen Molekulargewicht der entsprechenden $\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$ -Spezies. Bei Raumtemperatur beträgt diese Abweichung lediglich $MW_{\text{dif,DSE}} = -8\%$ (Tabelle 6-82) und reduziert sich bei tiefen Temperaturen ($T = -60^\circ\text{C}$) und der damit einhergehenden Verlangsamung des Organyl-Halogen-Austauschs zu $MW_{\text{dif,DSE}} = 4\%$ (Tabelle 6-83). Die determinierte korrigierte Masse, die sich aus dem Diffusionskoeffizienten des Singulets bei einer Verschiebung von $\delta = 1,72$ ppm ergibt, weicht um $MW_{\text{dif,kor}} = 9\%$ vom realen Molekulargewicht der heteroleptischen Spezies $\text{MeMgBr}(\text{THF})_2$ ab. Auch hier reduziert sich die Abweichung im Vergleich zu den Ergebnissen der Dioxan-freien Probe. Der Anteil des Schweratoms am gemittelten Diffusionskoeffizienten wird durch die – wenn auch unvollständige – Fällung minimiert.

Die Änderung im Verhältnis der Signalintensitäten zeigt sich ebenfalls bei der Untersuchung der EtMgBr- und der *i*-PrMgBr-Grignardverbindung (Tabelle 3-23). Aufgrund einer mangelnden Signalseparierung bei Raumtemperatur können nur über beide Spezies gemittelte Diffusionskoeffizienten zur Molmassenbestimmung eingesetzt werden. Aus der massenanalytischen Auswertung der experimentellen Diffusionskoeffizienten ergeben sich ähnliche Abweichungen wie bei der Untersuchung der Dioxan-freien Probe. Das determinierte Molekulargewicht liegt für das EtMgBr-System zwischen dem realen Molekulargewicht einer Et₂Mg(THF)₂- und einer EtMgBr(THF)₂-Spezies (Tabelle 6-85 und Tabelle 6-86).

Bei der Untersuchung der *i*-Pr-Grignardverbindung zeigt sich eine leichte Verschiebung des logarithmischen normalisierten Diffusionskoeffizienten zu höheren Werten und damit korrelierend zu niedrigeren Massen MW_{det} . Die determinierte Masse bei Raumtemperatur liegt bei $MW_{det,DSE} = 257$ g/mol und entspricht damit sehr genau der realen Masse der *i*-Pr₂Mg(THF)₂-Spezies ($MW_{calc} = 255$ g/mol) (Tabelle 6-86). Bei einer Tieftemperatur-Untersuchung ($T = -30^{\circ}\text{C}$) des Diffusionsverhaltens zeigt sich eine leichte Massenzunahme. Die Abweichung zur zweifach von THF-Molekülen koordinierten Diorganyl-Spezies *i*-Pr₂Mg(THF)₂ beträgt $MW_{det,DSE} = -6\%$. Die Abweichung zum realen Molekulargewicht einer *i*-PrMgBr(THF)₂-Spezies liegt bei $MW_{det,kor} = -12\%$. Der Einfluss des Schweratoms wird somit überschätzt, es kann von einer Verschiebung des Schlenk-Gleichgewichts in Richtung der homoleptischen Spezies ausgegangen werden, die in der ECC-MW-Analyse sichtbar gemacht werden kann.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Entwicklung und Anwendung von NMR-diffusionsspektroskopischen Techniken zur Bestimmung des Molekulargewichts von Verbindungen in Lösung erweitert werden. Dabei wurde die Bandbreite an NMR-typischen Lösungsmitteln, die für die Anwendung der klassischen ECC-basierten Molmassen-Analyse eingesetzt werden können, um Methylcyclohexan- d_{14} erweitert. Es wurden ECC-Kurven erstellt, die nach einer semi-empirischen Einteilung der verwendeten Referenzverbindungen die jeweilige hüllengeometrische Beschaffenheit der zu untersuchenden Verbindungen berücksichtigen.

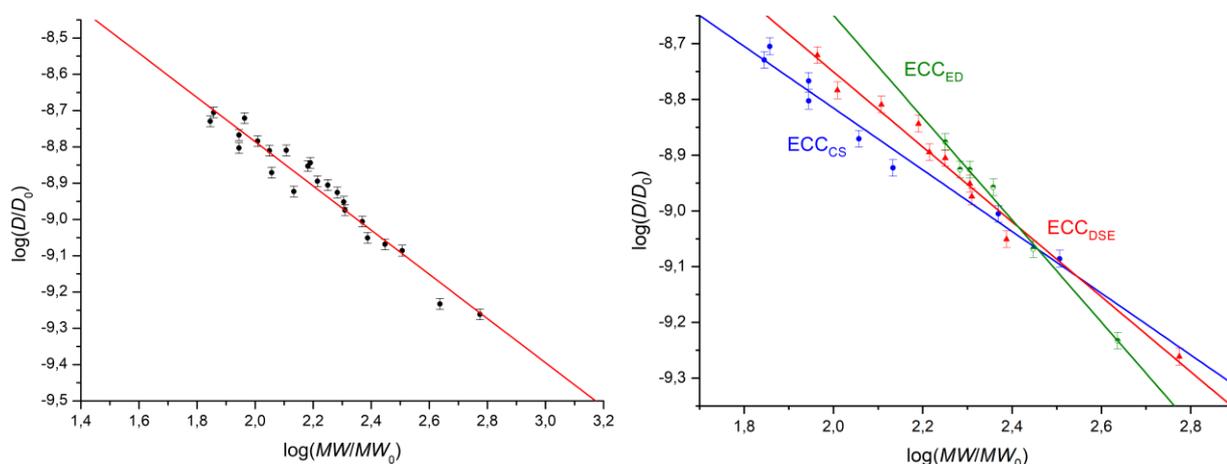


Abbildung 4-1: Neue ECC-Kurven in Methylcyclohexan- d_{14} . Die Gesamtheit aller Datenpunkte kann zu einer ECC_{merge} -Datenkurve zusammengefasst werden (links). Unter Berücksichtigung der jeweiligen geometrischen Beschaffenheit der Referenzverbindungen können die hüllenspezifischen ECCs generiert werden (rechts).

Das Molekulargewicht kann auf Grundlage dieser ECCs mit hoher Präzision bestimmt werden. Die mittleren Fehler für die Molmassenbestimmung unter Verwendung dieser Kurven liegen zwischen $MW_{dif} = 4\%$ und $MW_{dif} = 8\%$. Eine Kenntnis der äußeren Beschaffenheit von zu untersuchenden Verbindungen ist jedoch *a priori* nicht nötig. In einem solchen Fall kann die Gesamtheit aller Datenpunkte, die zu einer ECC_{merge} zusammengefasst wurden, verwendet werden. Eine Molekulargewichtsbestimmung in Lösung für Verbindungen, die sich aus Atomen der zweiten und dritten Periode zusammensetzen, auf Grundlage von

DOSY-Experimenten ist nun möglich in Tetrahydrofuran- d_8 , Benzol- d_6 , Toluol- d_8 , Chloroform- d , Dichlormethan- d_2 , Dimethylsulfoxid- d_6 , Cyclohexan- d_{12} , Acetonitril- d_3 , Methanol- d_4 und Methylcyclohexan- d_{14} .

In einem zweiten Teil der Arbeit fand die klassische ECC-MW-Methode Anwendung bei der Untersuchung von Bis(R,R' -Benzoxazol-2-yl)methanid-basierten Verbindungen, welche als Ligandensystem zur Stabilisierung niedervalenter Metallzentren im Fokus aktueller Forschung stehen. Im Mittelpunkt der Untersuchung lag dabei insbesondere die Gegenüberstellung des Aggregationsverhaltens im Festkörper und in Lösung. So zeigt sich bei einer NMR-diffusionsspektroskopischen Molekulargewichtsanalyse des $[\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$ -Systems in Lösung der Erhalt des im Festkörper determinierten solvenzkoordinierten Monomers. Die Strukturmotivbestimmungen im Festkörper und in Lösung sind somit kongruent und unterscheiden sich lediglich in der Anzahl der koordinierenden Solvenzmoleküle. Während im Festkörper eine trisolvenzkoordinierte Spezies gefunden wird, kann in Lösung bei Raumtemperatur auf Grundlage der experimentellen Diffusionskoeffizienten auf das Vorliegen einer disolvenzkoordinierten Spezies geschlossen werden. Abhängig von der Messtemperatur variiert die Anzahl der koordinierenden Solvenzmoleküle. Auch das in der C4-Position methylierte Ligandensystem $[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ wurde einer orthogonalen Studie aus Röntgenstruktur- und NMR-Analyse unterzogen. Hier zeigt sich im Festkörper ein Solvenz-separiertes Ionenpaar bestehend aus einem in verzerrt tetraedrischer Form von zwei monoanionischen 4-MeBox₂CH-Liganden koordinierten Natrium-Zentrum und einem von sechs THF-Molekülen umgebenen Natrium-Kation. Dieses Strukturmotiv bleibt in Lösung nicht erhalten. Die diffusionsspektroskopische Molekulargewichtsbestimmung zeigt bei Raumtemperatur eine von zwei THF-Molekülen koordinierte $[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ -

Spezies. Bei einer Tieftemperatur-Messung ($T = -40^{\circ}\text{C}$) zeigt sich eine auf der Diffusionsskala deutlich verschobene weitere Spezies.

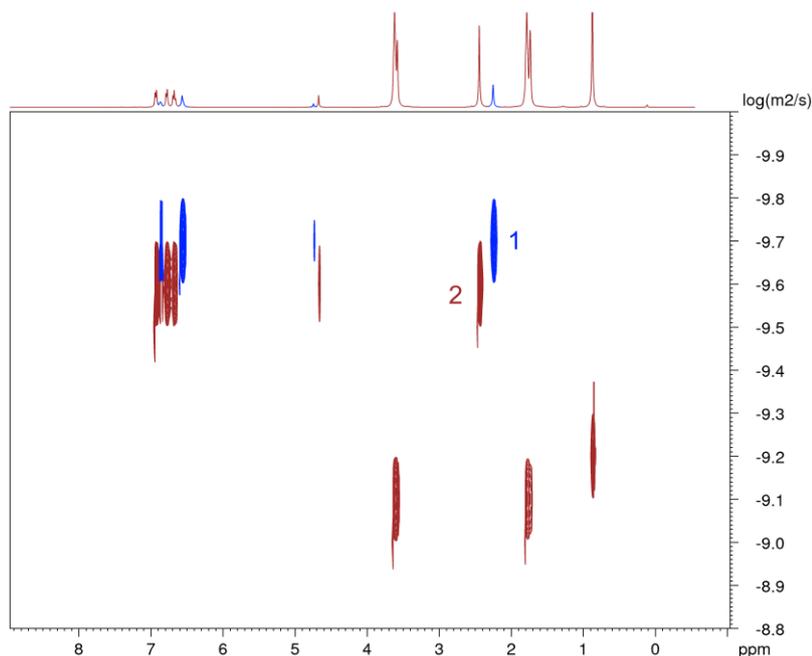


Abbildung 4-2: ^1H -DOSY-NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ in $\text{THF-}d_8$ bei $T = -40^{\circ}\text{C}$. Die zusammengehörenden Signale für nur bei tiefen Temperaturen sichtbare Spezies (im Nachfolgenden Spezies 1 und 2 genannt) sind in blau und rot farblich gekennzeichnet.

Die Existenz dieser zu kleineren normalisierten Diffusionskoeffizienten verschobenen Spezies (1, blau, **Abbildung 4-2**) lässt sich nicht mit der von zwei Liganden koordinierten mononuklearen Festkörper-Spezies $[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})_2]^-$ erklären. Die Abweichungen des auf Grundlage der ECC-Methode experimentell bestimmten Molekulargewichts vom realen Molekulargewicht MW_{calc} einer solchen Spezies beträgt $MW_{\text{dif,DSE}} = 23\%$. Unter der Annahme eines zweikernigen Komplexes $[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})_2]$ beträgt die Abweichung zwischen den jeweiligen Molmassen $MW_{\text{dif}} = 0\%$. Spezies 2 kann nach einer ECC-MW-Analyse einer $[(\text{THF})_3\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ -Spezies zugeordnet werden. Untermuert wird dieser Befund durch weitere Tieftemperatur-Messungen in Acetonitril. Diese Untersuchungen deuten ebenfalls auf die Existenz dimerer Strukturen hin. Auch bei der Untersuchung des sterisch anspruchsvolleren Benzhydryl-Systems wird im Fall einer Natrium-

Koordination die monomere Festkörperstruktur in Lösung abgebildet. Die diffusionspektroskopisch basierte Molmassen-Analyse des Kalium-Analogons zeigt im Gegensatz zum Festkörper nur eine monomere lösungsmittelfreie $[K(4\text{-BzhH}_2\text{Box}_2\text{CH})]$ -Spezies.

Die Festkörperstruktur des Dialans $[(4\text{-MeBox}_2\text{CH})\text{HAL}-\text{AlH}(\text{DippNacNac})]$ ist ebenfalls kongruent mit der Molekulargewichtsanalyse über DOSY-NMR-Spektroskopie in Lösung. Das Box- und das DippNacNac-Liganden-Fragment bleiben dabei in Lösung über eine Aluminium-Aluminium-Bindung miteinander verknüpft.

Im dritten Teil der Arbeit wurde das Problem der Exklusion von schweratomhaltigen Verbindungen von der ECC-MW-Analyse adressiert. So zeigt sich bei der Untersuchung von halogenierten Verbindungen mittels klassischer ECC eine systematische Unterschätzung des Molekulargewichts. Zurückzuführen ist dieser Umstand darauf, dass die klassischen ECCs mehrheitlich auf Basis von Referenzverbindungen erstellt wurden, die aus Atomen der ersten drei Perioden bestehen. Jedoch reduziert sich der *Van-der-Waals*-Radius beispielsweise beim Übergang von einem Brom-Atom zu einem Kohlenstoff-Atom zwar nur um 8,1% (185 vs. 170 pm), Brom weist jedoch eine um 558% höhere Masse im Vergleich zum Kohlenstoff-Atom auf. Daher besitzen bspw. bromierte Verbindungen eine erhöhte molare *Van-der-Waals*-Dichte im Vergleich zu schweratomfreien Kohlenwasserstoffen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue spezielle Kalibrierungskurven für *Tol-ds* erarbeitet, auf deren Grundlage das Molekulargewicht halogenierter Verbindungen mit hoher Präzision bestimmt werden kann. So liegen die Abweichungen zwischen den realen Massen der verwendeten halogenierten Referenzverbindungen und den über die speziellen ECCs experimentell bestimmten Molmassen zwischen $MW_{\text{dif,spz}} = 1\%$ und

$MW_{\text{dif,spz}} = 3\%$. Der maximale Fehler unter Berücksichtigung aller 87 untersuchten Verbindungen lag bei $MW_{\text{dif,spz}} = 13\%$.

Zur Erweiterung des Anwendungsbereichs der klassischen ECCs wurde im Rahmen dieser Arbeit ferner ein Korrekturfaktor X_{kor} vorgestellt, der das Molekulargewicht schweratomhaltiger Verbindungen in Abhängigkeit von der molaren *Van-der-Waals*-Dichte korrigiert. Unter Verwendung dieses Korrekturfaktors kann das Molekulargewicht der untersuchten 87 halogenierten Verbindungen auch auf Basis des klassischen ECC_{merge} -Ansatzes mit hoher Präzision bestimmt werden. Die durchschnittliche Abweichung zwischen dem auf Grundlage des Korrekturfaktors bestimmten und dem realen Molekulargewicht beträgt $av. MW_{\text{dif,kor}} = 4\%$. Es konnte gezeigt werden, dass dabei für die Untersuchung kleinerer halogenierter Verbindungen die Nutzung der nach den geometrischen Klassen differenzierten ECCs nur bedingt zu einer Verbesserung der Ergebnisse führt, da für solche Systeme der Einfluss des Schweratoms überwiegt.

Durch die Einführung des Korrekturfaktors konnte der Anwendungsbereich der ECCs vergrößert werden. Dadurch sind nun Verbindungen mit Schweratomen wie bspw. Übergangsmetallzentren einer diffusionspektroskopischen Molekulargewichtsbestimmung ebenfalls zugänglich. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten übergangsmetalltragenden Moleküle reichen dabei von einfachen Cyclopentadienyl-Verbindungen bis hin zu strukturell komplexeren und präparativ bedeutsamen Systemen wie den Katalysatoren der Grubbs-Familie. Von besonderem Interesse in diesem Zusammenhang ist die Beobachtung von Liganden-Dissoziationsphänomenen mittels der $ECC-MW_{\text{kor}}$ -Methode, da diese häufig den Übergang zur katalytisch aktiven Spezies markieren und so Informationen zur Aufklärung mechanistischer Abläufe erhalten werden können. So konnte die Dissoziation des labilen PPh_3 -Liganden im $[Rh(PPh_3)_3(CO)H]$ -Komplex in

donierenden Lösungsmitteln auf Grundlage einer ECC- MW_{kor} -Analyse nachvollzogen werden.

Zudem konnte das Dissoziationsverhalten eines 3-Brompyridin-Liganden im Grubbs-III-Katalysator anhand der ECC- MW_{kor} -Analyse aufgrund der Molmasse visualisiert werden. Es zeigt sich unter Annahme der intakten sechsfach koordinierten Katalysator-Spezies zwischen der diffusionsspektroskopisch bestimmten Molmasse und dem realen Molekulargewicht ($MW_{\text{calc}} = 886 \text{ g/mol}$) eine Abweichung von $MW_{\text{dif,kor}} = 20\%$. Wird jedoch das Dissoziationsverhalten des 3-Brompyridins berücksichtigt, beträgt die Abweichung des über die ECC $_{\text{kor}}$ - MW -Untersuchung bestimmten Molekulargewichts zu einer entsprechenden fünffach koordinierten Monobrompyridin-Katalysator-Spezies lediglich $MW_{\text{dif,kor}} = -2\%$.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden verschiedene RMgBr-Grignard-Systeme ($R = \text{Ph, Me, Et}$ und $i\text{-Pr}$) einer systematischen NMR-basierten Untersuchung unterworfen. Ziel war es, Informationen über die Aggregation im Schlenk-Gleichgewicht sowie die Einflüsse von Konzentration, Temperatur sowie die Zugabe von Dioxan auf die Lage des Schlenk-Gleichgewichts zu erhalten. Im Fokus der Untersuchungen stand dabei die ECC- MW - bzw. ECC $_{\text{kor}}$ - MW -Analyse von diffusionsspektroskopischen Experimenten dieser Systeme. Die in der Literatur beschriebene Konzentrationsunabhängigkeit des Schlenk-Gleichgewichts konnte über eine Analyse der normalisierten Diffusionskoeffizienten in verdünnten Lösungen bestätigt werden. Eine massenanalytische Auswertung der Diffusionsdaten über die ECC-Methode legt ferner ein Gleichgewicht zwischen den beiden monomeren Spezies $R_2\text{Mg}$ und RMgBr nahe, welche durch Koordination zweier THF-Moleküle koordinativ abgesättigt werden. Wie in der Literatur postuliert, kann die Existenz mehrkerniger Aggregate bei Raumtemperatur ausgeschlossen werden. Mit abnehmender Temperatur wird der Aryl-Halogenid-Austausch verlangsamt, sodass die Signale der Diorganyl-Spezies und der RMgBr -Spezies getrennt voneinander

detektiert werden. Hingewiesen sei an dieser Stelle auf die Tieftemperatur-Messungen ($T = -50^{\circ}\text{C}$) des Phenyl- und des *i*-Propyl-Grignards, deren massenanalytische Auswertung der Diffusionsdaten eine deutliche Erniedrigung des normalisierten Diffusionskoeffizienten aufweisen und damit auf die Existenz von MgBr_2 -assoziierten Aggregaten bzw. dreifach solvenzkoordinierten Spezies hindeuten. Vertiefendere orthogonale Studien könnten zu einem besseren Verständnis beitragen. Lohnenswert wären hier bspw. Untersuchungen auf Grundlage von EXSY-Experimenten.

Die Ausfällung von Magnesiumbromid durch Umsetzung mit 1,4-Dioxan führte in allen untersuchten Grignard-System zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes auf die Seite der jeweiligen Diorganyl-Spezies, wie nicht zuletzt die minimierten Fehlerbeträge der molmassenbasierten Auswertung belegen.

Interessant wäre in diesem Zusammenhang ebenfalls die Untersuchung des Aggregationsverhaltens in Et_2O . Aufgrund mangelnder ECC-Datenlage konnte diese Untersuchung bis jetzt nicht erfolgen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte durch die Untersuchung zahlreicher metallorganischer Verbindungen das Potential der ECC-MW-Methodik zum besseren Verständnis des Verhaltens solcher Verbindungen in Lösung unter Beweis gestellt werden. Dieses Wissen könnte perspektivisch dazu dienen, mechanistische Abläufe besser zu verstehen und somit letztlich gezielt zu designen. Ein erster Einblick konnte dabei im Rahmen der Untersuchung einer Heck-artigen Kreuzkupplungsreaktion gewonnen werden. Hier zeigt sich vor allem das enorme Potential der Methode im Verbund mit anderen analytischen Methoden, wie in diesem Falle der ESI-Massenspektrometrie.

5 Experimentelles

5.1 Techniken und Experimente

5.1.1 Handhabung hydrolyseempfindlicher Substanzen

Die Messung von oxidations- und hydrolyseempfindlichen Substanzen erfolgte unter Inertgas-Bedingungen nach der Schlenk-Technik^[147] oder in einer Argon *Glove Box*. Die Referenzverbindungen und Komplexverbindungen wurden kommerziell erworben. Die deuterierten Lösungsmittel wurden über Natrium, Kalium oder einer Legierung dieser beiden Substanzen getrocknet, destilliert und anschließend über Molsieb (3 Å) unter Argon-Atmosphäre gelagert.

1,4-Dioxan wurde entgast und anschließend über Molsieb unter Argon-Atmosphäre gelagert. Die jeweiligen Grignard-Lösungen wurden mit einem Überschuß an 1,4-Dioxan versetzt. Nach Rühren (12 h) der Reaktionslösung wurde das Gemisch zentrifugiert und der klare Überstand pipettiert. Die verwendeten Glasgeräte wurden bei $T = 130^{\circ}\text{C}$ getrocknet. Der Aufbau von Apparaturen erfolgte mit heißer Glasware, die unter Vakuum abkühlte.

5.1.2 NMR-Probenvorbereitung und Experimente

Die zu untersuchenden Proben wiesen – soweit nicht anders angegeben – Konzentrationen zwischen $c = 15 \text{ mM}$ und $c = 20 \text{ mM}$ auf. Bei der Durchführung von diffusionspektroskopischen Untersuchungen wurde eine äquimolare Menge einer internen Referenz hinzugefügt.

Tabelle 5-1: Je nach Lösungsmittel verwendete interne Referenzen. Bei ADAM wurden die aus den zwei Signalen resultierenden experimentellen Diffusionskoeffizienten gemittelt.

	Interne Referenz
THF- <i>d</i> ₈	TMB
Benzol- <i>d</i> ₆	ADAM
Methylcyclohexan	ADAM
Toluol	ADAM
Chloroform	ADAM
Dimethylsulfoxid	TMB

Für die Untersuchung von oxidations- bzw. hydrolyseempfindlichen Substanzen wurden *Young-Tubes* verwendet. Alle anderen Verbindungen wurden in 5-mm-Borosilikatgläsern untersucht. Die Aufnahme der DOSY-NMR-Spektren erfolgte entweder an einem BRUKER AVANCE III 400 MHz Spektrometer ausgestattet mit einem BBFO-Probenkopf, z-Gradienten mit einer maximalen Gradientenstärke von 57 G/cm und einer variablen Temperatureinheit oder an einem BRUKER AVANCE III HD NANOBAY 400 MHz Spektrometer ausgestattet mit einem BBI-Probenkopf, einem z-Gradienten mit einer maximalen Gradientenstärke von 51 G/cm und ebenfalls einer variablen Temperatureinheit.

Bei der Durchführung der DOSY-Experimente wurde ausschließlich das Pulsprogramm *dstebpgp3s* (*double-stimulated echo sequence in combination with bipolar gradient pulses*)^[28] verwendet. Die Gradientenstärke wird dabei linear von 2% auf 98% des maximalen Wertes erhöht. Im Rahmen eines Experimentes wurden 16 Spektren mit 32 K Datenpunkten aufgenommen. Die Länge des Gradientenpulses (δ) wurde vor jedem Experiment über die Aufnahme zweier *dstebpgp3s1d*-Experimente mit jeweils einer Gradientenstärke von 5% bzw. 95% des maximalen Wertes justiert. Die Signalintensität bei Verwendung der maximalen Gradientenstärke sollte dabei 5% der Ausgangssignalintensität aufweisen. Des Weiteren wurde vor jedem Experiment die Dauer des 90°-Pulses bestimmt und angepasst. Die Diffusionszeit (Δ) betrug 0,1 s.

Tabelle 5-2: Die gewählten Pulsprogramme und weitere Experimentparameter der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten ein- und zweidimensionalen NMR-Experimente.

Experiment	Pulsprogramm	Anzahl der Scans (NS)	Aquisitionszeit [s]
^1H	zg30	8-16	4,6-6,2
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	zgdc30	256-1280	1,2-1,4
^7Li	zg30	128	0,8-1,2
^{19}F	zg30	32	1,0-1,2
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$	zgdc30	12-64	1,2-1,8
^1H - ^1H -COSY	cosygpqf	2	0,2
^1H - ^{13}C -HSQC	hsqcedgpqh	2-4	0,2
^1H - ^{13}C -HMBC	hmbcgp12ndqf	2-4	0,2-0,4
^1H - ^{103}Rh -HMQC	hmqcndqf ^[148]	6-8	0,3-0,5
^1H - ^{15}N -HMBC	hmbcgpndqf	2-24	0,2-0,4
^1H - ^{31}P -HMBC	hmbcgpndqf	2-4	0,2-0,4
^1H -NOESY	noesygpqh ^[149]	2-4	0,4-2,6
			<i>Mixing-Time: 0,1-5</i>
^{31}P - ^{31}P -EXSY	noesygpqhdc	2-4	0,08
			<i>Mixing-Time: 0,1</i>

Zur Aufnahme des Rhodium-HMQC-Spektrums wurde der Probenkopf *5 mm BBI 1H/ 2H-BB Z1000/ 0001* verwendet. Zur Optimierung des Rh-Pulses wurde eine Serie eindimensionaler HMQC-Untersuchungen einer $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ -Probe durchgeführt, in denen die Länge des Rhodium-Pulses sukzessive von $10\ \mu\text{s}$ auf $74\ \mu\text{s}$ erhöht wurde (**Abbildung 5-1**).

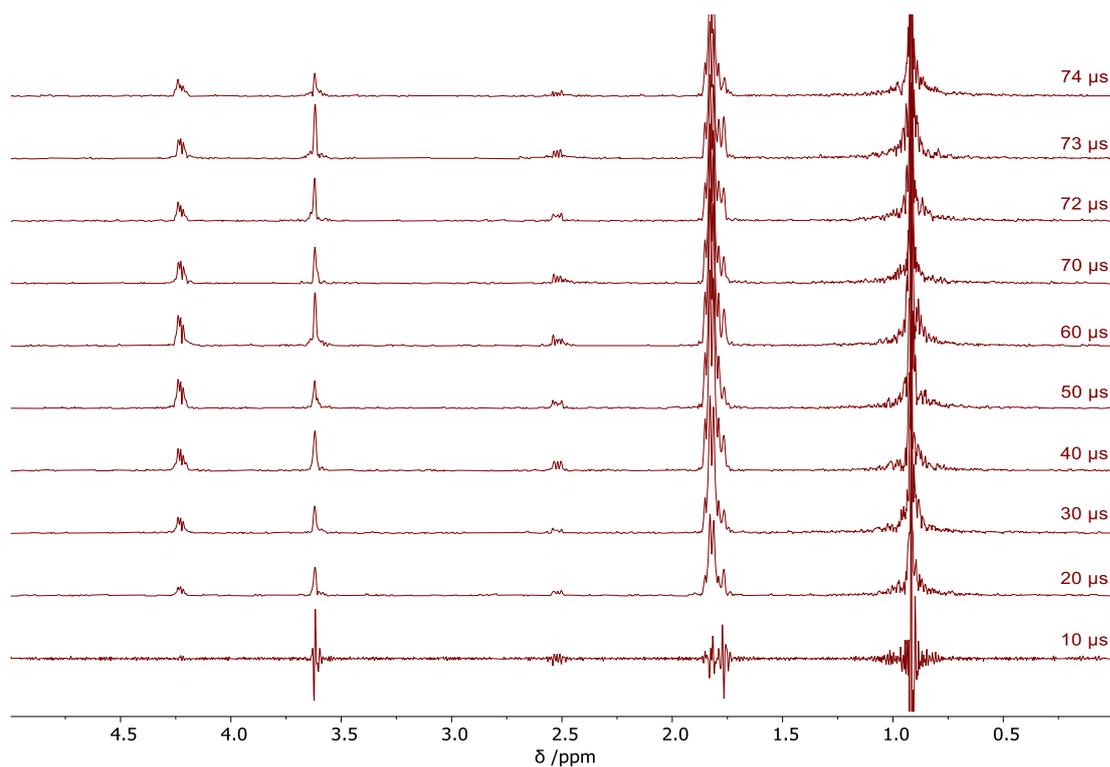


Abbildung 5-1: Serie von eindimensionalen HMQC-Spektren mit variierender Rhodium-Pulslänge einer Lösung von $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ in $\text{THF-}d_8$ ($c = 20 \text{ mM}$). Die ^1H -Pulslänge lag konstant bei $10,9 \mu\text{s}$. Für die Kopplungskonstante $J(^{103}\text{Rh}, ^1\text{H})$ wurde ein Wert von 3 Hz angenommen.

Die größte Kopplung zum Rhodium-Kern wurde bei $\delta = 1,8 \text{ ppm}$ (COD-Signal) beobachtet. Aus der Auftragung der Rhodium-Pulslänge gegen das absolute Integral des Signals wurde die Pulslänge, die zu maximaler Intensität des Signals führt, bestimmt. Die so ermittelte Rhodumpulslänge beträgt $51,5 \mu\text{s}$.

5.1.3 Datenauswertung

Die NMR-Spektren wurden prozessiert mit MESTRENOVA 14.1.1 oder TOPSPIN 4.0.7. Die chemische Verschiebung (δ) wird in ppm entweder relativ zu TMS oder zum Restprotonen-Signal des Lösungsmittels angegeben. Die Kopplungskonstante (J) wird in Hz angegeben. Ferner werden die folgenden Abkürzungen verwendet um die Multiplizitäten zu beschreiben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett, quart. = Quartett, quin. = Quintett, br = broad. Die Diffusionskoeffizienten wurden mit Hilfe des T_1/T_2 -Relaxationsmoduls im Programm TOPSPIN ermittelt.

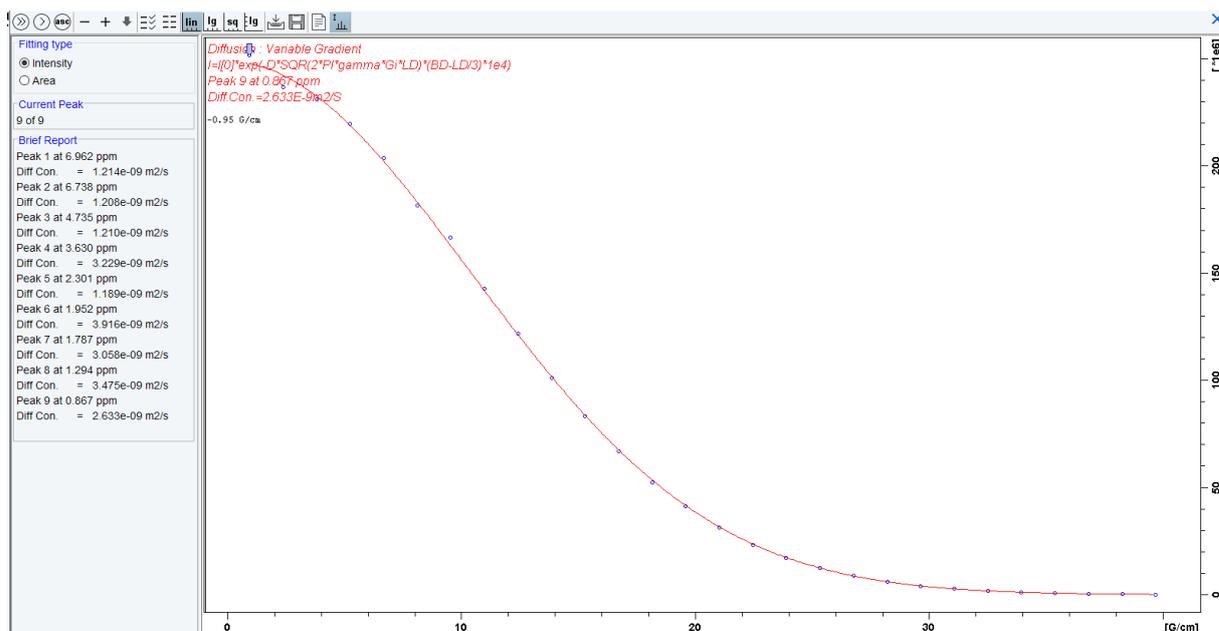


Abbildung 5-2: Screenshot des T_1/T_2 -Relaxationsmoduls von TOPSPIN 4.0.7. Die Regressionskurven beruhen auf Gauß-Funktionen.

Die molmassenbezogene Auswertung erfolgte mit der *ECC-MW-Estimation* Software. Die Auftragungen wurden mit ORIGINPRO 8.5G erstellt.

5.1.4 Konzentrationsbestimmung von Grignard-Lösungen

Die Titration sämtlicher verwendeten Grignard-Reagenzien erfolgte gemäß der Vorschrift von KNOCHEL.^[150] Dazu wurde eine definierte Menge Iod (40 - 80 mg, 0,16 - 0,31 mmol) in eine Lösung aus LiCl in THF ($c = 0,5 \text{ M}$) gegeben. Die Lösung wurde auf $T = 0^\circ\text{C}$ gekühlt und anschließend wurde mit der jeweiligen metallorganischen Lösung bis zur vollständigen Entfärbung titriert. Die Stoffmenge des umgesetzten Iods entspricht der Konzentration der Grignard-Lösung. Die Messungen wurden mindestens zweimal durchgeführt und die Konzentrationen aus den Mittelwerten der Ergebnisse bestimmt.

5.1.5 Durchführung der Kreuzkupplungsreaktion

Diethylaluminiumchlorid in *n*-Hexan (1 mL, 1 M) wurde auf $T = 0^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Unter Rühren wurde zu dieser Lösung langsam eine Lösung von Phenylmagnesiumbromid (0,5 mL, 2 M) in THF gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde das Eisbad entfernt.

Zur Reaktionslösung wurde unter Rühren eine Lösung aus $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ (6,6 mg, 13,4 mmol) in THF (2 mL) gegeben. Anschließend wurde Styrol (0,5 mL), welches zuvor über eine säulenchromatographische Aufreinigung vom Radikalinhibitor gereinigt wurde, zugegeben.

5.1.6 ESI-Massenspektrometrie

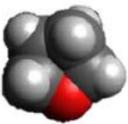
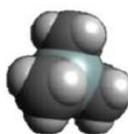
Die Probelösungen zur Untersuchung der Rhodium-katalysierten Kreuzkupplungsreaktion wurden mittels einer Hamiltonspritze (1 mL) und einer Spritzenpumpe der Firma *KD Scientific* bei einer Flussrate von $5 \mu\text{L}/\text{min}$ in den Probeneinlass der ESI-Quelle eines HCT-Quadrupol-Ionenfallen-Massenspektrometers der Firma *Bruker Daltonik* überführt, welches mit einem Spraykopf der Firma *Agilent* ausgestattet ist. Die ESI-Quelle wurde mit einer Spannung von $\pm 3000 \text{ V}$ betrieben. Stickstoff wurde als Trocken- und Zerstäubergas eingesetzt ($5 \text{ L}/\text{min}$, 60°C und $0,7 \text{ bar}$). Nach dem Übertritt in die Gasphase wurden die Analytionen durch eine Glaskapillare (*Capillary Exit*: $\pm 20 \text{ V}$), einen Skimmer ($\pm 20 \text{ V}$) und zwei Transferoktopole ($\pm 4 \text{ V}/\pm 1,7 \text{ V}$) in die Ionenfalle überführt. Um eine effiziente Detektion der Ionen im untersuchten Massenbereich (m/z 50-1200) zu gewährleisten, wurde die Ionenfalle (He 99,9999%) bei einer *Trap Drive* von 40 betrieben. Die Massenspektren wurden über einen Zeitraum von 2,5 min aufgenommen. Für die Untersuchung der unimolekularen Reaktivität wurden Ionen eines bestimmten m/z -Verhältnisses in der Ionenfalle selektiert, über einen Zeitraum von 40 ms mit einer Anregungsspannung V_{exc} beschleunigt und durch Kollisionen mit Heliumatomen fragmentiert.

6 Anhang

6.1 Einteilung der Referenzverbindungen

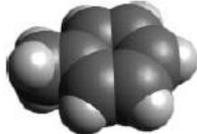
Die Referenzverbindungen in Methylcyclohexan werden hinsichtlich ihrer Geometrie in die drei Kategorien *dissipated spheres and ellipsoids* (DSE), *compact spheres* (CS) oder *expanded discs* (ED) eingeteilt. Die Übergänge zwischen den Kategorien sind nicht scharf, es können jedoch Richtlinien zur Einordnung in die Klassen gegeben werden. Moleküle der Kategorie *compact spheres* weisen in alle drei Raumrichtung die gleiche Ausdehnung ohne Ausbildung von Kavitäten auf. Verbindungen, welche der Gruppe der *dissipated spheres and ellipsoids* zugeordnet werden können, weisen eine verlängerte Hauptachse und/oder Kavitäten auf. Moleküle mit ausgedehnten π -Systemen fallen unter die Kategorie der *expanded discs*.

Tabelle 6-1: Kategorisierung aller verwendeten Referenzverbindungen für die Erstellung der ECCs in C_7D_{14} unter Angabe des jeweiligen Molekulargewichts.

<i>compact spheres</i> (CS)	<i>dissipated spheres and ellipsoids</i> (DSE)	<i>expanded discs</i> (ED)
 Cyclopentan (70 g/mol)		
 THF (72 g/mol)		
 TMS (88 g/mol)		



MTBE (88 g/mol)



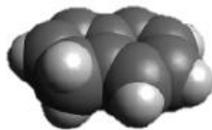
Toluol (92 g/mol)



Diisopropylether (102 g/mol)



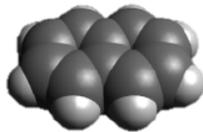
TMB (114 g/mol)



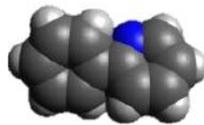
Inden (116 g/mol)



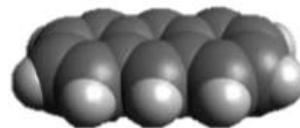
ADAM (136 g/mol)



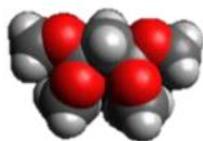
Naphthalin (128 g/mol)



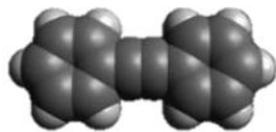
2-Phenylpyridin (155 g/mol)



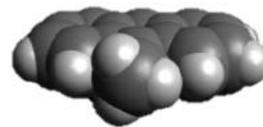
Anthracen (178 g/mol)



Tetramethoxypropan (164 g/mol)



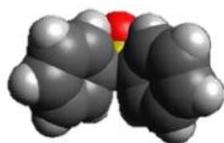
Diphenylacetylen (178 g/mol)



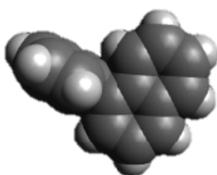
9-Methylanthracen (192 g/mol)



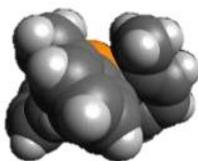
N(SiMe₃)₃



Diphenylsulfoxid (202 g/mol)



1-Phenyl-naphthalin (204 g/mol)



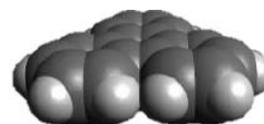
Tri(*o*-tolyl)phosphin (304 g/mol)



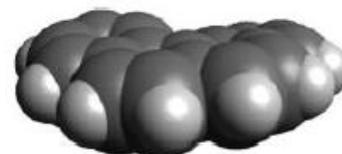
Si(SiMe₃)₄ (321 g/mol)



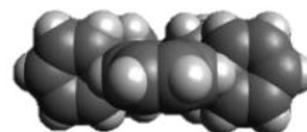
Pyren (202 g/mol)



Triphenylene (228 g/mol)



DHBP (280 g/mol)



Tetraphenyl-naphthalin
(433 g/mol)



Hexaphenyltrisiloxan (595 g/mol)

6.2 Externe Kalibrierungskurven und Referenzen für C₇D₁₄

Als Referenzverbindungen für die Erstellung der klassischen ECCs in Methylcyclohexan dienten die in Tabelle 6-3 aufgeführten Verbindungen. Aus der Aufnahme von zwölf verschiedenen DOSY-Experimenten wurde der Mittelwert des Diffusionskoeffizienten für Adamantan als interne Referenz bestimmt und als $\log(D_{\text{ref,fix}})$ festgesetzt. Die doppelte maximale Abweichung gilt als Fehler $\Delta\log(D)$.

Für die gesamten Referenzverbindung wurde auf Grundlage dieses $\log(D_{\text{ref,fix}})$ der normalisierte Diffusionskoeffizient $\log(D_{\text{x,norm}})$ bestimmt (6-1).

$$\log(D_{\text{x,norm}}) = \log(D_{\text{ref,fix}}) - \log(D_{\text{ref}}) + \log(D_{\text{x}}) \quad (6-1)$$

Der Wert $\log(D_{\text{ref}})$ bezeichnet den experimentellen Diffusionskoeffizienten der internen Referenz, $\log(D_{\text{x}})$ steht für den experimentellen Diffusionskoeffizienten der jeweiligen Referenzverbindung. Die logarithmische Form des Potenzgesetzes zeigt den linearen Zusammenhang zwischen dem normalisierten Diffusionskoeffizienten und dem Molekulargewicht.

$$D = K \cdot MW^{-\alpha} \quad (6-2)$$

$$\log(D) = \log(K) - \alpha \cdot \log(MW) \quad (6-3)$$

Eine lineare Regression der doppellogarithmischen Auftragung des normalisierten Diffusionskoeffizienten gegen das Molekulargewicht liefert die Größen $\log(K)$ als Ordinaten-Schnittpunkt und $-\alpha$ als Steigung. Anhand dieser Parameter kann für eine Verbindung das Molekulargewicht nach Gleichung (6-4) bestimmt werden.

$$MW_{\text{det}} = 10^{\left(\frac{\log(D_{\text{x,norm}}) - \log(K)}{\alpha}\right)} \quad (6-4)$$

Die prozentuale Abweichung (MW_{dif}) der auf experimentellem Wege ermittelten molaren Masse der Verbindung (MW_{det}) von der real vorliegenden (MW_{calc}) ergibt sich nach Gleichung (6-5).

$$MW_{\text{dif}} = \left(\frac{MW_{\text{calc}} - MW_{\text{det}}}{MW_{\text{det}}}\right) \cdot 100 \quad (6-5)$$

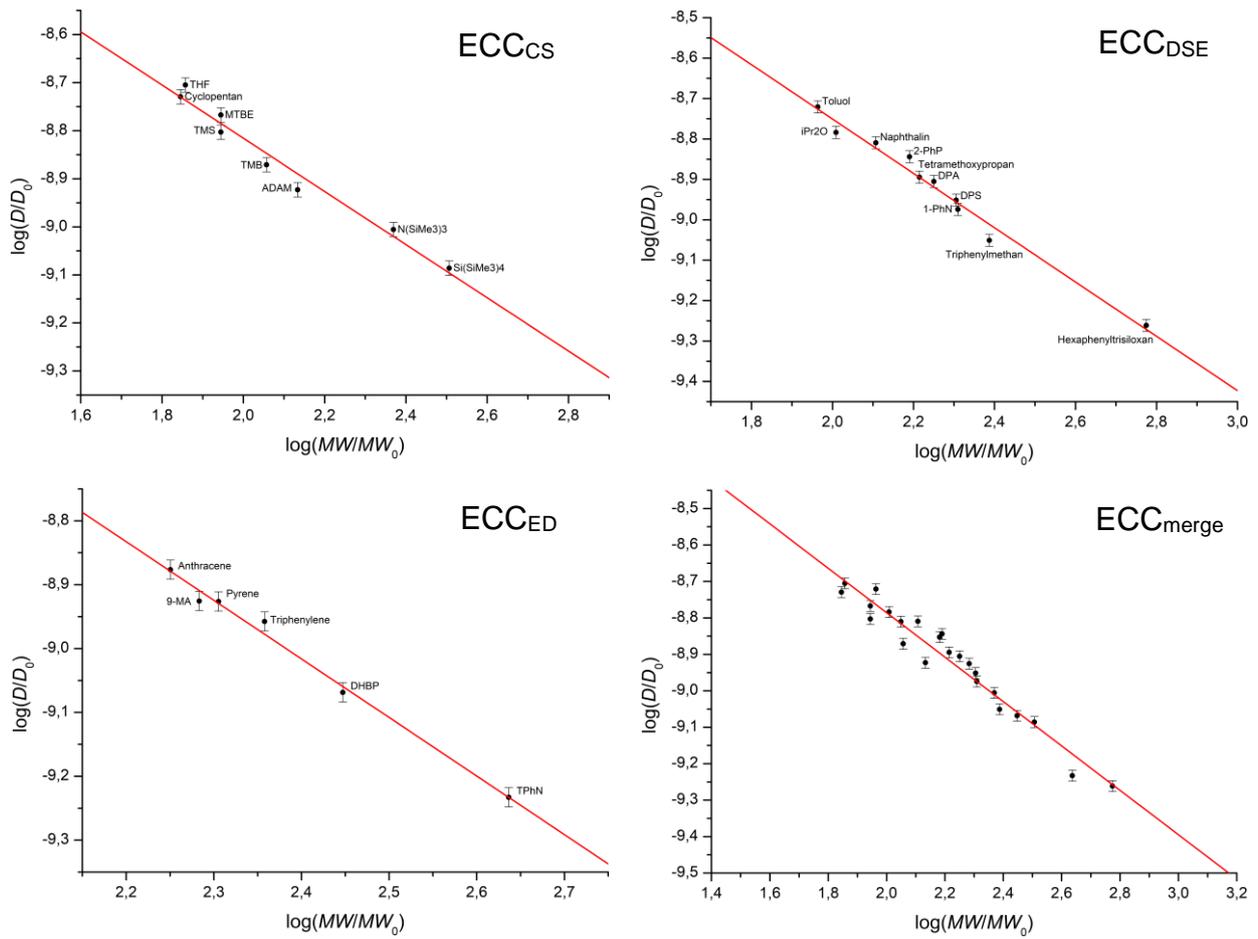


Abbildung 6-1: Die klassischen externen Kalibrierungskurven in Methylcyclohexan-*d*₁₄ unter Berücksichtigung der Hüllengeometrie sowie die Kombination aller Referenzen zur ECC_{merge}.

Tabelle 6-2: Regressionsparameter für die externen Kalibrierungskurven in Methylcyclohexan-*d*₁₄.

	$\log(K)$	$\Delta\log(K)$	$-\alpha$	$\Delta\alpha$	R^2
ECC _{DSE}	-7,41	0,0768	-0,672	0,0339	0,977
ECC _{cs}	-7,71	0,0803	-0,553	0,0382	0,967
ECC _{ED}	-6,81	0,1033	-0,917	0,0433	0,989
ECC _{merge}	-7,57	0,0694	-0,609	0,0316	0,945

Tabelle 6-3: Zusammenstellung aller Referenzverbindungen für die Erstellung der klassischen ECC_{C7H14}. Gegeben sind die normalisierten Diffusionskoeffizienten $\log(D_{x,\text{norm}})$, das auf Grundlage der ECC ermittelte Molekulargewicht MW_{det} sowie die prozentuale Abweichung MW_{dif} zum tatsächlichen Molekulargewicht MW_{calc} . Als interne Referenz wurde ADAM genutzt $\log(D_{\text{ref,fix}}) = -8,9229$.

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$D_{x,\text{norm}}$ [m ² /s]	$\log(D_{x,\text{norm}})$	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
<i>Compact Spheres</i>					
70	Cyclopentan	$1,8647 \cdot 10^{-9}$	-8,7294	70	0
72	THF	$1,9724 \cdot 10^{-9}$	-8,7050	63	14
88	MTBE	$1,7092 \cdot 10^{-9}$	-8,7672	82	8
88	TMS	$1,5743 \cdot 10^{-9}$	-8,8029	95	-7
114	TMB	$1,3465 \cdot 10^{-9}$	-8,8708	126	-9
136	ADAM	$1,1943 \cdot 10^{-9}$	-8,9229	156	-13
234	N(SiMe ₃) ₃	$9,8754 \cdot 10^{-10}$	-9,0054	220	6
321	Si(SiMe ₃) ₄	$8,2035 \cdot 10^{-10}$	-9,0860	308	4
<i>Dissipated Spheres & Ellipsoids</i>					
92	Toluol	$1,9015 \cdot 10^{-9}$	-8,7209	89	3
102	<i>i</i> -Pr ₂ O	$1,6451 \cdot 10^{-9}$	-8,7838	111	-8
128	Naphthalin	$1,5510 \cdot 10^{-9}$	-8,8094	121	6
155	2-PhP	$1,4325 \cdot 10^{-9}$	-8,8439	136	14
164	Tetramethoxypropan	$1,2747 \cdot 10^{-9}$	-8,8946	162	1
178	DPA	$1,2437 \cdot 10^{-9}$	-8,9053	168	6
202	DPS	$1,1187 \cdot 10^{-9}$	-8,9513	197	3
204	1-PhN	$1,0610 \cdot 10^{-9}$	-8,9743	213	-4
244	Triphenylmethan	$8,8920 \cdot 10^{-10}$	-9,0510	277	-12
595	Hexaphenyltrisiloxan	$5,4765 \cdot 10^{-10}$	-9,2615	569	5
<i>Expanded Discs</i>					
178	Anthracen	$1,3292 \cdot 10^{-9}$	-8,8764	179	-1
192	9-MA	$1,1869 \cdot 10^{-9}$	-8,9256	203	-5
202	Pyren	$1,1849 \cdot 10^{-9}$	-8,9263	203	-1
228	Triphenylen	$1,1026 \cdot 10^{-9}$	-8,9576	220	4
280	DHBP	$8,5389 \cdot 10^{-10}$	-9,0686	290	-4
433	TPhN	$5,8479 \cdot 10^{-10}$	-9,2330	439	-1

6.2.1 Molare Van-der-Waals-Dichten

Die molare *Van-der-Waals*-Dichte MD_W einer Verbindung ergibt sich aus dem Quotienten des Molekulargewichts und der Summe der *Van-der-Waals*-Volumina V_W :

$$MD_W = \frac{MW}{V_W} = \frac{MW}{\sum_{i=1}^n \frac{4}{3} \pi r_{W,i}^3} \quad (6-6)$$

mit $r_{W,i}$ als *Van-der-Waals*-Radius der jeweiligen Atome.^[35,56,151,58,57]

Tabelle 6-4: Die *Van-der-Waals*-Dichten MD_W für die Referenzverbindungen, die zur Erstellung der ECC in Methylcyclohexan- d_{14} herangezogen wurden. Die *Van-der-Waals*-Dichten liegen in einem Bereich von 3,6 bis $5,1 \cdot 10^{29}$ g/molm³. Dies markiert den Gültigkeitsbereich der ECCs.

MW_{det} [g/mol]	Verbindung	Summenformel	MD_W [g/molm ³]
70	Cyclopentan	C ₅ H ₁₀	$3,72 \cdot 10^{29}$
72	THF	C ₄ H ₈ O	$4,37 \cdot 10^{29}$
88	MTBE	C ₅ H ₁₂ O	$4,06 \cdot 10^{29}$
88	TMS	C ₄ H ₁₂ Si	$3,94 \cdot 10^{29}$
114	TMB	C ₈ H ₁₈	$3,61 \cdot 10^{29}$
136	ADAM	C ₁₀ H ₁₆	$3,91 \cdot 10^{29}$
234	N(SiMe ₃) ₃	C ₉ H ₂₇ NSi ₃	$4,2 \cdot 10^{29}$
321	Si(SiMe ₃) ₄	C ₁₂ H ₃₆ Si ₅	$4,23 \cdot 10^{29}$
92	Toluol	C ₇ H ₈	$4,18 \cdot 10^{29}$
102	<i>i</i> -Pr ₂ O	C ₆ H ₁₄ O	$4,01 \cdot 10^{29}$
128	Naphthalin	C ₁₀ H ₈	$4,42 \cdot 10^{29}$
155	2-PhP	C ₁₁ H ₉ N	$4,57 \cdot 10^{29}$
164	Tetramethoxypropan	C ₇ H ₁₆ O ₄	$4,9 \cdot 10^{29}$
178	DPA	C ₁₄ H ₁₀	$4,48 \cdot 10^{29}$
202	DPS	C ₁₂ H ₁₂ SO	$5,14 \cdot 10^{29}$
204	1-PhN	C ₁₆ H ₁₂	$4,46 \cdot 10^{29}$
244	Triphenylmethan	C ₁₉ H ₁₆	$4,39 \cdot 10^{29}$
595	Hexaphenyltrisiloxan	C ₃₆ H ₃₀ O ₃ Si ₃	$4,85 \cdot 10^{29}$
178	Anthracen	C ₁₄ H ₁₀	$4,48 \cdot 10^{29}$
192	9-MA	C ₁₅ H ₁₂	$4,42 \cdot 10^{29}$
202	Pyren	C ₁₆ H ₁₀	$4,56 \cdot 10^{29}$
228	Triphenylen	C ₁₈ H ₁₂	$4,52 \cdot 10^{29}$
280	DHBP	C ₂₂ H ₁₆	$5,17 \cdot 10^{29}$
433	TPhN	C ₃₄ H ₂₄	$4,49 \cdot 10^{29}$

6.3 ECC-MW-Untersuchungen von Bis(*R-R'*-Benzoxazol-2-yl) methanid-Verbindungen

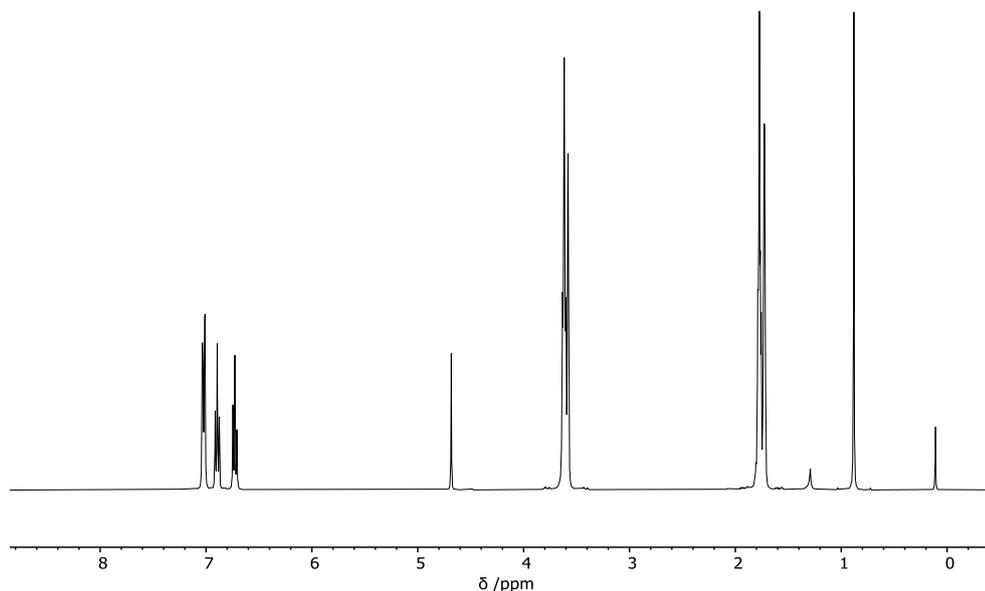


Abbildung 6-2: ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung $[\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$ in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur. Die Probe enthält zusätzlich TMB als interne Referenz ($\delta = 0,88$ ppm). Explizite Signalzuordnung ist gegeben in Ref.^[78].

Tabelle 6-5: ^1H -DOSY-NMR-Daten des $[\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$ -Komplexes in $\text{THF-}d_8$ bei verschiedenen Temperaturen T .

^1H -DOSY	T [°C]		
	50	25	-30
D_x [m^2/s]	$1,407 \cdot 10^{-9}$	$9,359 \cdot 10^{-10}$	$3,387 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_x)$	-8,8519	-9,0288	-9,4702
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-9,0333	-9,0524	-8,9874
D_{ref} [m^2/s]	$2,550 \cdot 10^{-9}$	$1,773 \cdot 10^{-9}$	$5,525 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,5935	-8,7513	-9,2577

Tabelle 6-6: Ergebnisse einer ECC-MW-Auswertung auf Grundlage der Diffusionsdaten für die Verbindung [Na(Box₂CH)] in THF-*d*₈ aus **Tabelle 6-5** unter Angabe verschiedener postulierter Aggregate. Um die geometrische Beschaffenheit des Komplexes zu berücksichtigen, erfolgte die Auswertung dieser Verbindung sowie aller folgender Box-basierter Systeme unter der Annahme der DSE-Geometrie.

<i>T</i> [°C]	Aggregat	<i>MW</i> _{calc}	<i>MW</i> _{det,DSE}	<i>MW</i> _{dif,DSE}
		[g/mol]	[g/mol]	[%]
50	[Na(Box ₂ CH)]	272	368	-26
	[Na(Box ₂ CH)] ₂	689	368	87
	[(THF)Na(Box ₂ CH)]	344	368	-6
	[(THF) ₂ Na(Box ₂ CH)]	416	368	13
	[(THF) ₃ Na(Box ₂ CH)]	489	368	33
25	[Na(Box ₂ CH)]	272	397	-31
	[Na(Box ₂ CH)] ₂	689	397	73
	[(THF)Na(Box ₂ CH)]	344	397	-13
	[(THF) ₂ Na(Box ₂ CH)]	416	397	5
	[(THF) ₃ Na(Box ₂ CH)]	489	397	23
-30	[Na(Box ₂ CH)]	272	416	-35
	[Na(Box ₂ CH)] ₂	689	416	66
	[(THF)Na(Box ₂ CH)]	344	416	-17
	[(THF) ₂ Na(Box ₂ CH)]	416	416	0
	[(THF) ₃ Na(Box ₂ CH)]	489	416	17

Tabelle 6-7: ¹H-DOSY-NMR-Daten des [Na(4-MeBox₂CH)]-Komplexes in THF-*d*₈ bei Raumtemperatur, sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung unter Angabe verschiedener postulierter Aggregate.

¹ H-DOSY		Aggregat	<i>MW</i> _{calc}	<i>MW</i> _{det,DSE}	<i>MW</i> _{dif,DSE}
			[g/mol]	[g/mol]	[%]
<i>D</i> _x [m ² /s]	8,906·10 ⁻¹⁰	[Na(4-MeBox ₂ CH)] ₂ ⁻	578	428	35
log(<i>D</i> _x)	-9,0503	[Na(Box ₂ CH)]	300	428	-30
log(<i>D</i> _{x,norm})	-9,0710	[(THF)Na(Box ₂ CH)]	372	428	-13
<i>D</i> _{ref} [m ² /s]	1,764·10 ⁻⁹	[(THF) ₂ Na(Box ₂ CH)]	445	428	4
log(<i>D</i> _{ref})	-8,7353	[(THF) ₃ Na(Box ₂ CH)]	517	428	21

Tabelle 6-8: ^1H -DOSY-NMR-Daten des $[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ -Komplexes in THF- d_8 bei $T = 50^\circ\text{C}$, sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung unter Angabe verschiedener postulierter Aggregate.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc}	$MW_{\text{det,DSE}}$	$MW_{\text{dif,DSE}}$
			[g/mol]	[g/mol]	[%]
D_x [m^2/s]	$1,376 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})_2]^-$	578	414	35
$\log(D_x)$	-8,8613	$[\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$	300	414	-27
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-9,0632	$[(\text{THF})\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$	372	414	-10
D_{ref} [m^2/s]	$3,590 \cdot 10^{-9}$	$[(\text{THF})_2\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$	445	414	7
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,4450	$[(\text{THF})_3\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$	517	414	25

Tabelle 6-9: ^1H -DOSY-NMR-Daten des $[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ -Komplexes in THF- d_8 bei $T = -40^\circ\text{C}$, sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung für die beiden Spezies **1** und **2** unter Angabe verschiedener postulierter Aggregate. 1 Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,1}$. 2 Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,2}$.

^1H -DOSY		Aggregate	MW_{calc}	$MW_{\text{det,DSE}}$	$MW_{\text{dif,DSE}}$
			[g/mol]	[g/mol]	[%]
$D_{x,1}$ [m^2/s]	$1,5595 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})_2]^-$	578	748 ¹	-23
$\log(D_{x,1})$	-9,8070	$[(\text{THF})\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})_2]_2$	745	748 ¹	0
$\log(D_{x,1,\text{norm}})$	-9,2125	$[(\text{THF})_3\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$	517	748 ¹	-31
$D_{x,2}$ [m^2/s]	$1,9784 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})_2]^-$	578	497 ²	16
$\log(D_{x,2})$	-9,7037	$[(\text{THF})\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})_2]_2$	745	497 ²	50
$\log(D_{x,2,\text{norm}})$	-9,1092	$[(\text{THF})_3\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$	517	497 ²	4
D_{ref} [m^2/s]	$4,272 \cdot 10^{-10}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-9,3694				

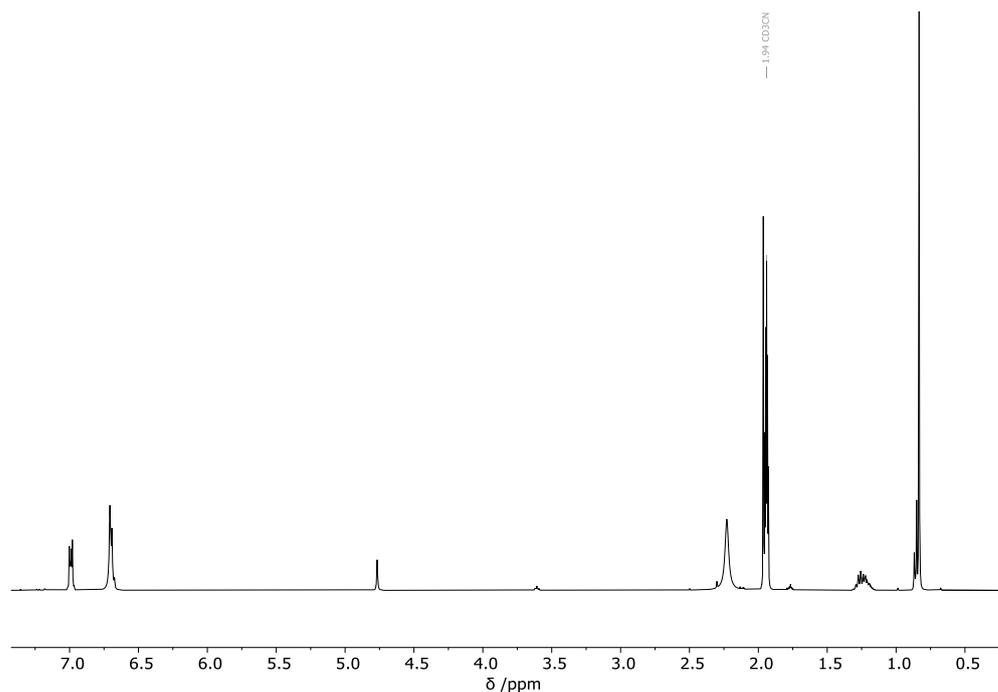


Abbildung 6-3: ^1H -NMR-Spektrum des $[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ -Komplexes in $\text{MeCN-}d_3$ bei $T = -30^\circ\text{C}$. Zusätzlich wurde zu der Probe TMB als interne Referenz für die ECC-MW-Auswertung hinzugefügt.

Tabelle 6-10: ^1H -DOSY-NMR-Daten des $[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ -Komplexes in $\text{MeCN-}d_3$ bei $T = -30^\circ\text{C}$, sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung. Als interne Referenz dient TMB.

^1H -DOSY		Aggregate	MW_{calc}	$MW_{\text{det,DSE}}$	$MW_{\text{dif,DSE}}$
			[g/mol]	[g/mol]	[%]
D_x [m ² /s]	$3,858 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})_2]^-$	578	606	-5
$\log(D_{x,1})$	-9,4136	$[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})_2]_2$	601	606	-1
$\log(D_{x,1,\text{norm}})$	-8,9544				
D_{ref} [m ² /s]	$9,871 \cdot 10^{-10}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-9,0056				

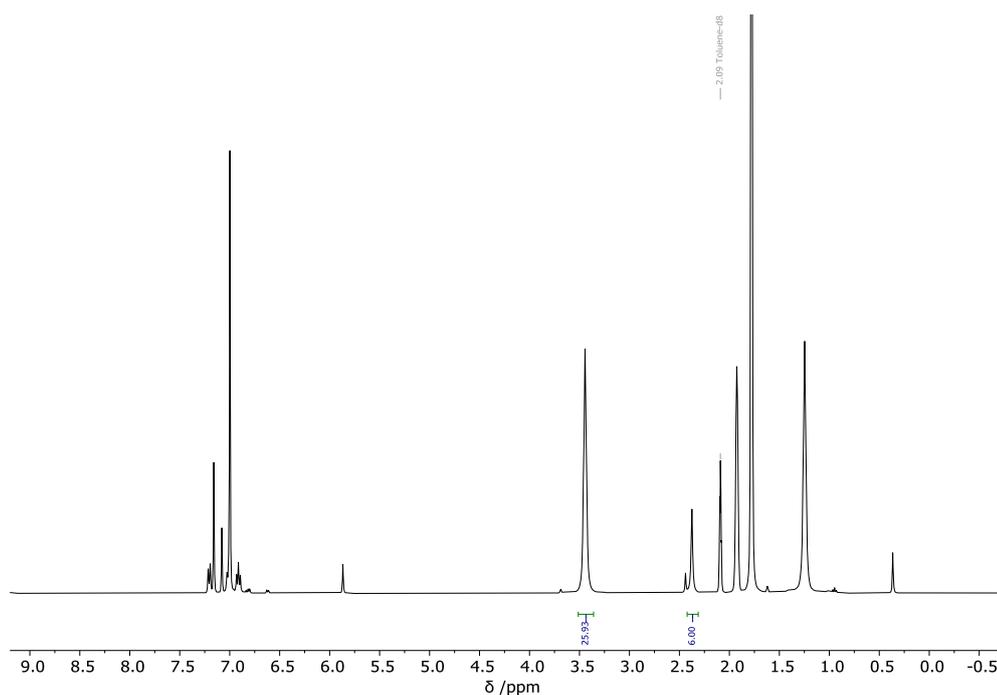


Abbildung 6-4: ^1H -NMR-Spektrum des $[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ -Komplexes in $\text{Tol-}d_8$ bei $T = -30^\circ\text{C}$. Die Integrale zeigen eine fast sechseinhalbfache Menge an THF im Verhältnis zum Komplex an. Zusätzlich wurde zu der Probe ADAM als interne Referenz für die ECC-MW-Auswertung hinzugefügt.

Tabelle 6-11: ^1H -DOSY-NMR-Daten des $[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ -Komplexes in $\text{Tol-}d_8$ bei RT, sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung. Zusätzlich angegeben sind die Daten für THF als $D_{x,2}$. Als interne Referenz dient ADAM. ¹Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,1}$. ²Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,2}$.

^1H -DOSY		Aggregate	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{\text{det,DSE}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,DSE}}$ [%]
$D_{x,1}$ [m^2/s]	$7,434 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})_2]_2$	601	509^1	18
$\log(D_{x,1})$	-9,1288	$[(\text{THF})_2\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$	445	509^1	-13
$\log(D_{x,1,\text{norm}})$	-9,1692	$[(\text{THF})_3\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$	517	509^1	1
$D_{x,2}$ [m^2/s]	$1,901 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{x,2})$	-8,7211	THF	72	110^2	-34
$\log(D_{x,2,\text{norm}})$	-8,7615				
D_{ref} [m^2/s]	$1,567 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,8049				

Tabelle 6-12: ^1H -DOSY-NMR-Daten des $[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ -Komplexes in $\text{Tol-}d_8$ bei $T = -30^\circ\text{C}$, sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung. Zusätzlich angegeben sind die Daten für THF als $D_{X,2}$. Als interne Referenz dient ADAM. ¹Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{X,1}$. ²Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{X,2}$.

^1H -DOSY		Aggregate	MW_{calc}	$MW_{\text{det,DSE}}$	$MW_{\text{diff,DSE}}$
			[g/mol]	[g/mol]	[%]
$D_{X,1}$ [m^2/s]	$1,836 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Na}(4\text{-MeBox}_2\text{CH})_2]_2$	601	535 ¹	12
$\log(D_{X,1})$	-9,7360	$[(\text{THF})_2\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$	445	535 ¹	-17
$\log(D_{X,1,\text{norm}})$	-9,1826	$[(\text{THF})_3\text{Na}(\text{Box}_2\text{CH})]$	517	535 ^o	-3
$D_{X,2}$ [m^2/s]	$4,959 \cdot 10^{-10}$				
$\log(D_{X,2})$	-9,3046	THF	72	106 ²	-32
$\log(D_{X,2,\text{norm}})$	-8,7512				
D_{ref} [m^2/s]	$3,993 \cdot 10^{-10}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-9,3987				

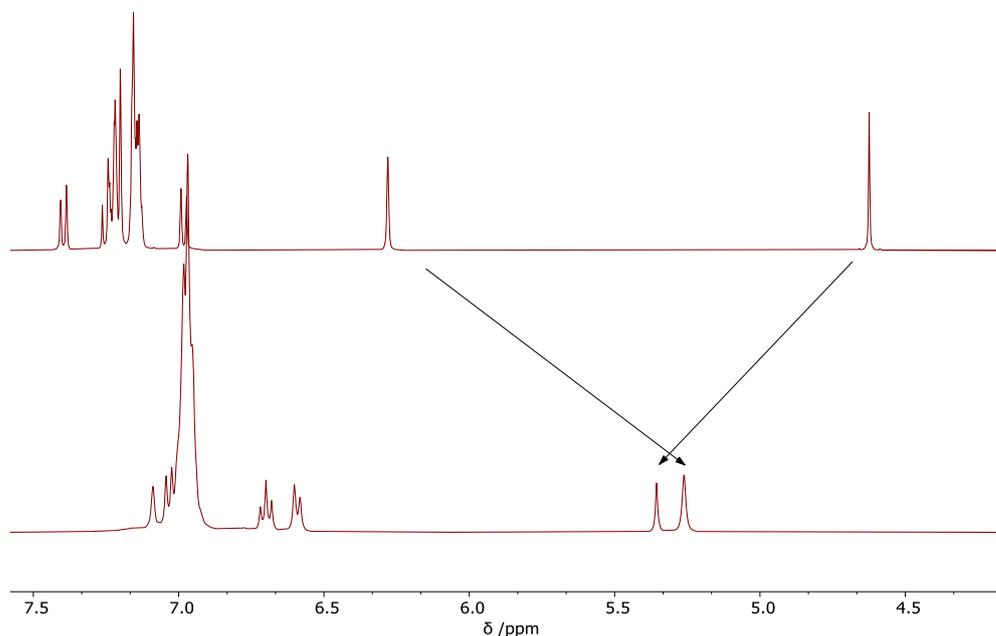


Abbildung 6-5: Ausschnitt und Überlagerung zweier ^1H -NMR-Spektren in $\text{Tol-}d_8$. Das obere Spektrum zeigt den protonierten Liganden 4-BzhH₂Box₂CH₂, das untere Spektrum zeigt die erfolgreiche Deprotonierung nach Umsetzung mit Natrium mit der resultierenden Spezies $[\text{Na}(4\text{-BzhH}_2\text{Box}_2\text{CH})]$. Signifikant ist die Tieffeldverschiebung der Resonanz des Brückenkopfprotons im Zuge der Deprotonierung sowie die Hochfeldverschiebung der Benzhydrylprotonenresonanz von $\delta = 6,28$ ppm hin zu $\delta = 5,27$ ppm.

Tabelle 6-13: ^1H -DOSY-NMR-Daten des Liganden-Systems 4-BzhH₂Box₂CH₂ in THF-*d*₈, sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung. Als interne Referenz dient TMB.

^1H -DOSY		Aggregate	MW_{calc}	$MW_{\text{det,DSE}}$	$MW_{\text{dif,DSE}}$
			[g/mol]	[g/mol]	[%]
D_x [m ² /s]	$6,953 \cdot 10^{-10}$	4-BzhH ₂ Box ₂ CH ₂	583	649	-10
$\log(D_x)$	-9,1578				
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-9,1767				
D_{ref} [m ² /s]	$1,754 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,7560				

Tabelle 6-14: ^1H -DOSY-NMR-Daten des Komplexes [Na(4-BzhH₂Box₂CH)] in Tol-*d*₈, sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung. Als interne Referenz dient ADAM.

^1H -DOSY		Aggregate	MW_{calc}	$MW_{\text{det,DSE}}$	$MW_{\text{dif,DSE}}$
			[g/mol]	[g/mol]	[%]
D_x [m ² /s]	$5,902 \cdot 10^{-10}$	[Na(4-BzhH ₂ Box ₂ CH)]	605	664	-9
$\log(D_x)$	-9,2290				
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-9,2400				
D_{ref} [m ² /s]	$1,465 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,8343				

Tabelle 6-15: ^1H -DOSY-NMR-Daten des Komplexes [K(4-BzhH₂Box₂CH)] in THF-*d*₈, sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung. Als interne Referenz dient TMB.

^1H -DOSY		Aggregate	MW_{calc}	$MW_{\text{det,DSE}}$	$MW_{\text{dif,DSE}}$
			[g/mol]	[g/mol]	[%]
D_x [m ² /s]	$6,302 \cdot 10^{-10}$	[K(4-BzhH ₂ Box ₂ CH)]	621	667	-7
$\log(D_x)$	-9,2005	[K(4-BzhH ₂ Box ₂ CH)] ₂	1242	667	86
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-9,1838				
D_{ref} [m ² /s]	$1,616 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,7916				

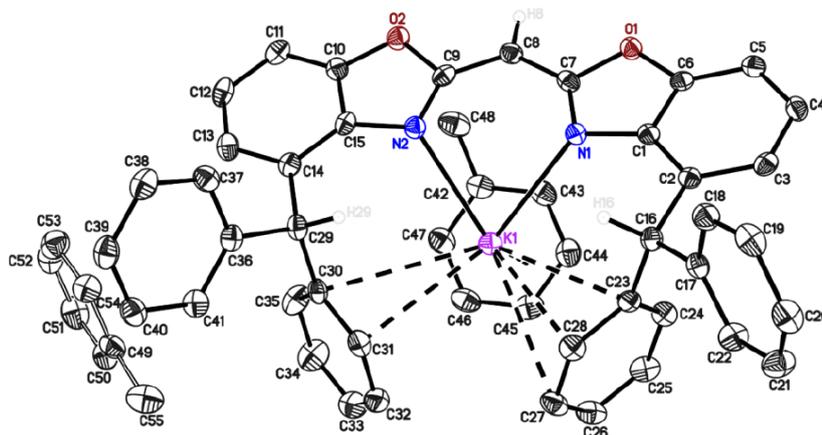


Abbildung 6-6: Festkörperstruktur des monomeren $[K(4\text{-BzhH}_2\text{Box}_2\text{CH})]$ kristallisiert aus einer gesättigten Toluol-Lösung. Gezeigt ist die asymmetrische Einheit. Anisotrope Auslenkungsparameter werden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Lediglich gezeigt sind die Wasserstoffatome der Benzhydryl- sowie der Brückenkopfposition (H16, H29 und H8). Synthese und Röntgenstrukturanalyse erfolgten durch J. KRETSCH. Die Grafik wurde der Quelle^[77] entnommen. Eine detaillierte Auflistung der kristallographisch relevanten Daten kann der Literatur entnommen werden.^[83]

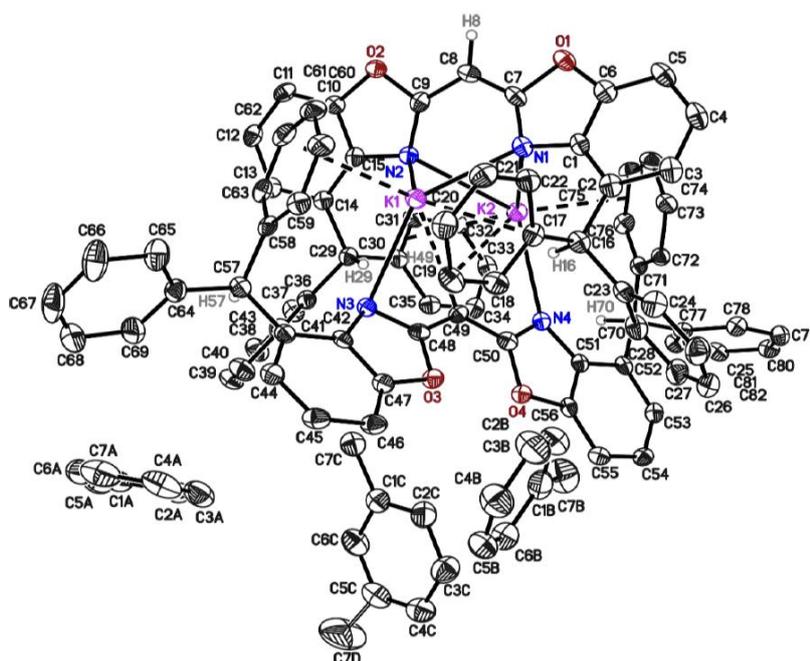


Abbildung 6-7: Festkörperstruktur des dimeren $[K(4\text{-BzhH}_2\text{Box}_2\text{CH})_2]$ kristallisiert aus einer gesättigten Toluol-Lösung. Gezeigt ist die asymmetrische Einheit. Anisotrope Auslenkungsparameter werden mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Auf die Darstellung der Wasserstoffatome wird aus Gründen der Übersichtlichkeit verzichtet. Lediglich gezeigt sind die Wasserstoffatome der Benzhydryl- sowie der Brückenkopfposition (H16, H29, H57, H70 sowie H9 und H49). Synthese und Röntgenstrukturanalyse erfolgten durch J. KRETSCH. Die Grafik wurde der Quelle^[77] entnommen. Eine

detaillierte Auflistung der kristallographisch relevanten Daten kann der Literatur entnommen werden.^[83]

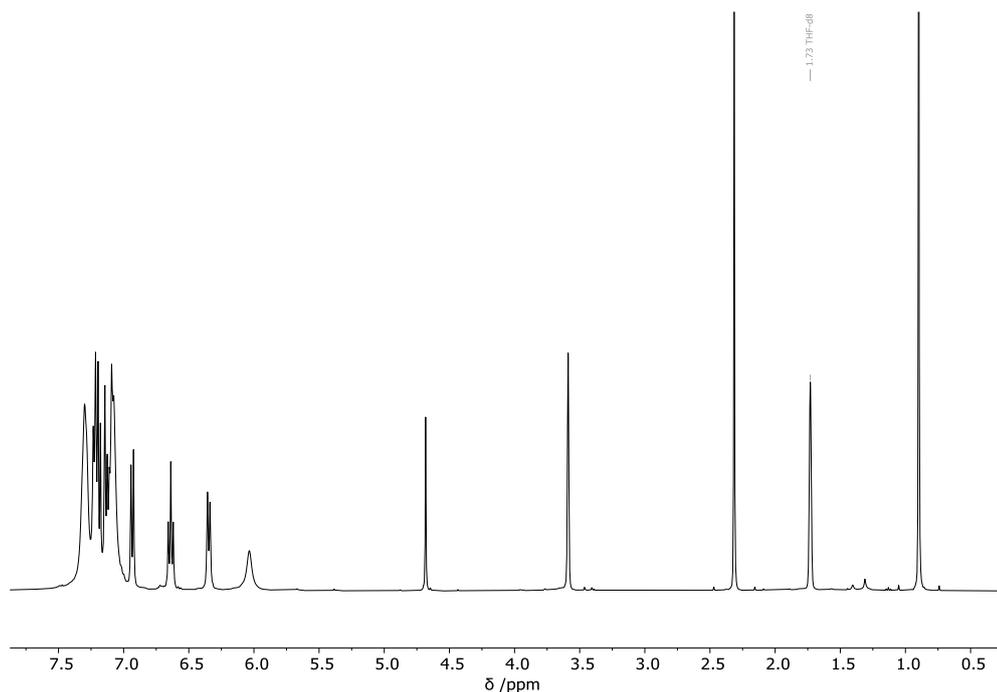


Abbildung 6-8: ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{K}(4\text{-BzhH}_2\text{Box}_2\text{CH})]$ in $\text{THF-}d_8$. Die Probe enthält ferner TMB als interne Referenz sowie Toluol ($\delta = 2,31$ ppm). Die Benzhydrylprotonen resonieren bei einer Verschiebung von $\delta = 6,03$ ppm. Für weitere explizite Signalzuordnungen sei an dieser Stelle auf die Fachliteratur verwiesen.^[77,82,83]

Tabelle 6-16: ^1H -DOSY-NMR-Daten des Dialans $[(4\text{-MeBox}_2\text{CH})\text{HAl}-\text{AlH}(\text{DippNacNac})]$ in $\text{Tol-}d_8$, sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung. Als interne Referenz dient ADAM.

^1H -DOSY		Aggregate	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{\text{det,DSE}}$ [g/mol]	$MW_{\text{diff,DSE}}$ [%]
D_x [m^2/s]	$5,465 \cdot 10^{-10}$	$[(4\text{-MeBox}_2\text{CH})\text{HAl}-\text{AlH}(\text{DippNacNac})]$	751	709	6
$\log(D_x)$	-9,2624	$[(4\text{-MeBox}_2\text{CH})\text{H}_2\text{Al}]$	306	709	-57
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-9,2575	$[\text{AlH}_2(\text{DippNacNac})]$	447	709	-37
D_{ref} [m^2/s]	$1,412 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,8502				

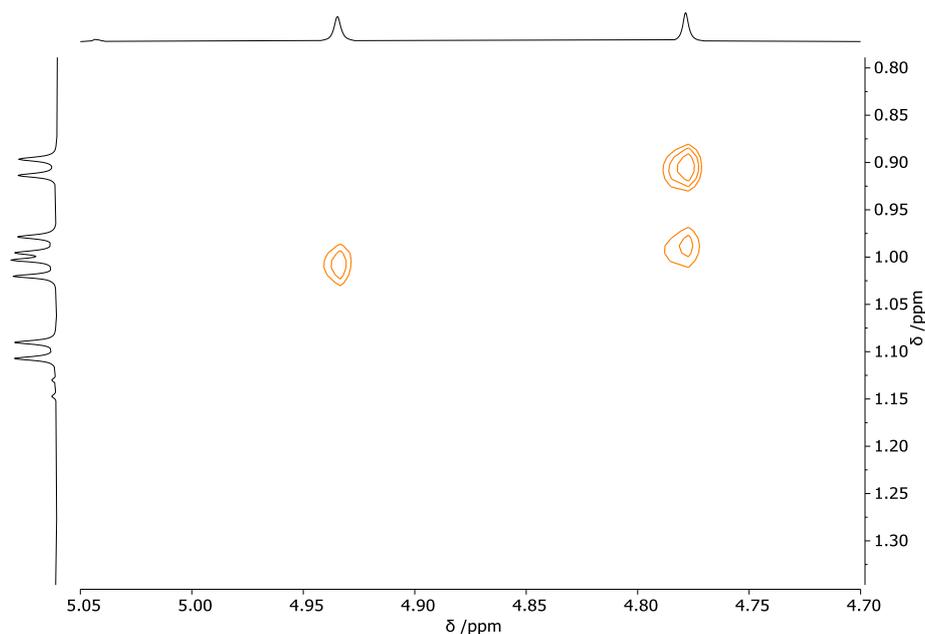


Abbildung 6-9: Ausschnitt eines ^1H -NOESY-Spektrums des Dialans [(4-MeBox₂CH)HAl–AlH(DippNacNac)] aufgenommen in Tol-*d*₈ bei Raumtemperatur. Zu erkennen ist die räumliche Korrelation der beiden Methanid-Brückenkopfprotonen bei $\delta = 4,79$ ppm und $\delta = 4,94$ ppm mit den Methylgruppen der Dipp-Funktion.

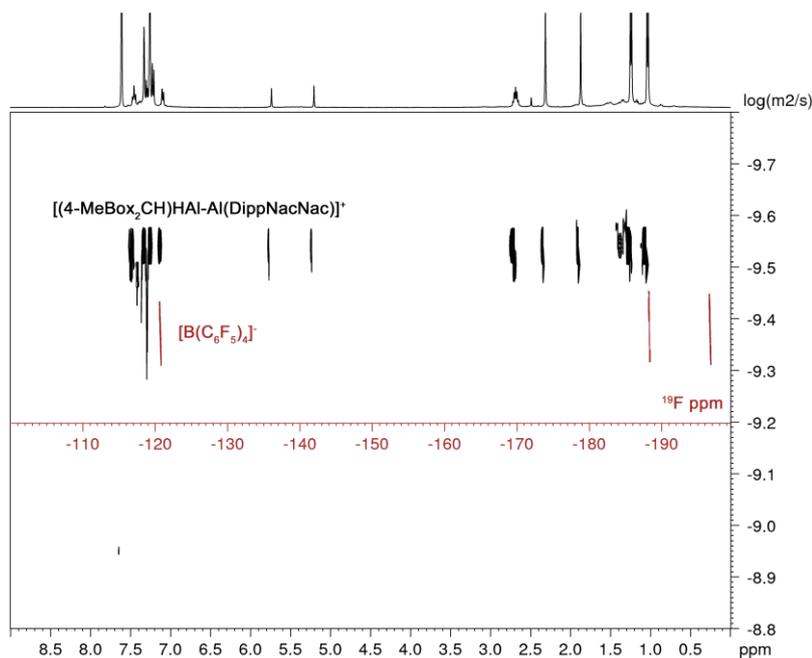


Abbildung 6-10: Die Umsetzung des Dialans [(4-MeBox₂CH)HAl–AlH(DippNacNac)] mit Trityl-Tetrakis(pentafluorphenyl)borat aufgenommen in Tol-*d*₈ bei Raumtemperatur. Die Deprotonierung geht offenbar nicht einher mit einer Auflösung der dimeren Struktur. In roter Farbe ist zudem das ^{19}F -DOSY-Spektrum gezeigt sowie die zugehörige chemische Verschiebung.

Tabelle 6-17: ^1H -DOSY-NMR-Daten der Umsetzung von $[\text{Li}(\text{Et}_2\text{O})_2(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ ($D_{x,1}$) mit $[\text{AlH}_2(4\text{-MeBox}_2\text{CH})]$ ($D_{x,2}$) zur Synthese eines heterobimetallischen Dimers in Benzol- d_6 , sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung. Weitere Information zur Durchführung und zur Synthese der eingesetzten Verbindungen sind der Literatur zu entnehmen.^[79,83] Als interne Referenz dient das Restprotonensignal des Lösungsmittels. Die DOSY-Daten für Diethylether sind als $D_{x,3}$ gegeben.

^1H -DOSY		Aggregate	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{\text{det,DSE}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,DSE}}$ [%]
$D_{x,1}$ [m ² /s]	$6,708 \cdot 10^{-10}$	[(4-MeBox ₂ CH)HAl- HLi(4-MeBox ₂ CH)]	665	386	72
$\log(D_{x,1})$	-9,1734				
$\log(D_{x,1,\text{norm}})$	-9,0790	[Li(Et ₂ O) ₂ (4-MeBox ₂ CH)]	432	386	12
D_{ref} [m ² /s]	$1,645 \cdot 10^{-9}$	[Li(Et ₂ O)(4-MeBox ₂ CH)]	358	386	-7
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,7838				
$D_{x,2}$ [m ² /s]	$7,845 \cdot 10^{-10}$	[(4-MeBox ₂ CH)HAl- HLi(4-MeBox ₂ CH)]	665	300	122
$\log(D_{x,2})$	-9,1054				
$\log(D_{x,2,\text{norm}})$	-9,0110	[AlH ₂ (4-MeBox ₂ CH)]	306	300	2
$D_{x,3}$ [m ² /s]	$8,880 \cdot 10^{-10}$	Et ₂ O	74	256	-71
$\log(D_{x,3})$	-9,0516				
$\log(D_{x,3,\text{norm}})$	-8,9572				

6.4 Erweiterte ECC-Methoden in Toluol

6.4.1 Spezielle Kalibrierungskurven

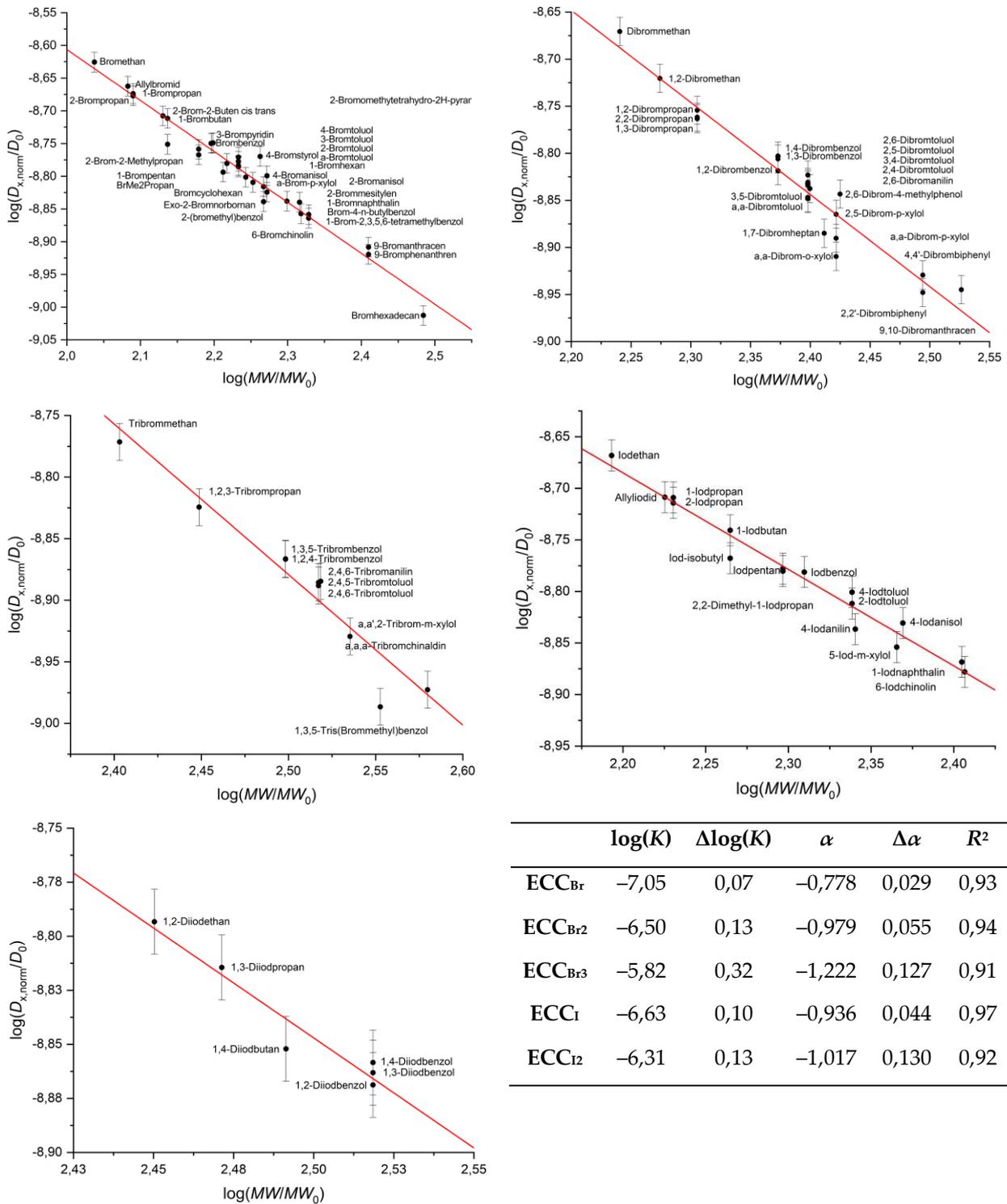


Abbildung 6-11: Die neuen speziellen Kalibrierungskurven für die Untersuchung halogenerter Verbindungen in Tol-*ds* mit den zugehörigen Regressionsparametern.

Tabelle 6-18: Auflistung der verwendeten Modellverbindungen zur Erstellung der speziellen Kalibrierungskurve für monobromierte Substanzen in Tol-*ds*, sowie die normalisierten Diffusionskoeffizienten $D_{x,norm}$, die logarithmische Form dieser Größe $\log(D_{x,norm})$, die aus der speziellen ECC_{Br} ermittelten molaren Massen $MW_{det,Br}$ und die Abweichung $MW_{dif,Br}$ zur tatsächlichen Masse MW_{calc} . Als interne Referenz wurde ADAM verwendet mit $\log(D_{ref,fix}) = -8,8454$.

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$D_{x,norm}$ [m ² /s]	$\log(D_{x,norm})$	$MW_{det,Br}$ [g/mol]	$MW_{dif,Br}$ [%]
208	6-Bromchinolin	$1,3900 \cdot 10^{-9}$	-8,8570	210	-1
151	1-Brompentan	$1,7434 \cdot 10^{-9}$	-8,7586	157	-4
171	α -Bromtoluol	$1,6463 \cdot 10^{-9}$	-8,7835	169	1
137	2-Brom-2-Methylpropan	$1,7742 \cdot 10^{-9}$	-8,7510	153	-11
123	2-Brompropan	$2,1033 \cdot 10^{-9}$	-8,6771	123	0
179	2-BrMe-tetrahydro-2H-pyran	$1,5517 \cdot 10^{-9}$	-8,8092	182	-2
137	1-Brombutan	$1,9427 \cdot 10^{-9}$	-8,7116	137	0
207	1-Bromnaphthalin	$1,4464 \cdot 10^{-9}$	-8,8397	199	4
185	2-Bromethyl-Benzol	$1,4498 \cdot 10^{-9}$	-8,8387	199	-7
109	Bromethan	$2,3692 \cdot 10^{-9}$	-8,6254	106	3
175	Exo-2-Bromnorbornan	$1,5798 \cdot 10^{-9}$	-8,8014	178	-2
213	1-Br-2,3,5,6-Me ₄ -Benzol	$1,3677 \cdot 10^{-9}$	-8,8640	214	-1
121	Allylbromid	$2,1757 \cdot 10^{-9}$	-8,6624	118	3
157	Brombenzol	$1,7799 \cdot 10^{-9}$	-8,7496	153	3
213	Brom-4- <i>n</i> -butylbenzol	$1,3855 \cdot 10^{-9}$	-8,8584	211	1
187	4-Bromanisol	$1,5878 \cdot 10^{-9}$	-8,7992	177	6
151	BrMe ₂ Propan	$1,7096 \cdot 10^{-9}$	-8,7671	161	-6
305	Bromhexadecan	$9,7118 \cdot 10^{-10}$	-9,0127	333	-8
158	3-Brompyridin	$1,7824 \cdot 10^{-9}$	-8,7490	152	4
257	9-Bromanthracen	$1,2354 \cdot 10^{-9}$	-8,9082	244	5
257	9-Bromphenanthren	$1,2036 \cdot 10^{-9}$	-8,9195	253	2
135	2-Brom-2-Buten	$1,9606 \cdot 10^{-9}$	-8,7076	135	0
165	1-Bromhexan	$1,6588 \cdot 10^{-9}$	-8,7802	167	-1
171	2-Bromtoluol	$1,6383 \cdot 10^{-9}$	-8,7856	170	1
171	3-Bromtoluol	$1,6703 \cdot 10^{-9}$	-8,7772	166	3
187	2-Bromanisol	$1,4990 \cdot 10^{-9}$	-8,8242	190	-2
199	2-Brommesitylen	$1,4521 \cdot 10^{-9}$	-8,8380	198	0
171	4-Bromtoluol	$1,6955 \cdot 10^{-9}$	-8,7707	163	5
123	1-Brompropan	$2,1193 \cdot 10^{-9}$	-8,6738	122	1
185	α -Brom- <i>p</i> -xylol	$1,5283 \cdot 10^{-9}$	-8,8158	186	0

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$D_{x,\text{norm}}$ [m ² /s]	$\log(D_{x,\text{norm}})$	$MW_{\text{det,Br}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,Br}}$ [%]
183	4-Bromstyrol	$1,6990 \cdot 10^{-9}$	-8,7698	162	13
163	Bromcyclohexan	$1,6084 \cdot 10^{-9}$	-8,7936	174	-6
	av. MW_{dif}				3

Tabelle 6-19: Auflistung der verwendeten Modellverbindungen zur Erstellung der speziellen Kalibrierungskurve für dibromierte Substanzen in Tol- d_8 , sowie die normalisierten Diffusionskoeffizienten $D_{x,\text{norm}}$, die logarithmische Form dieser Größe $\log(D_{x,\text{norm}})$, die aus der speziellen ECC_{Br_2} ermittelten molaren Massen $MW_{\text{det,Br}_2}$ und die Abweichung $MW_{\text{dif,Br}_2}$ zur tatsächlichen Masse MW_{calc} . Als interne Referenz wurde ADAM verwendet mit $\log(D_{\text{ref,fix}}) = -8,8454$.

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$D_{x,\text{norm}}$ [m ² /s]	$\log(D_{x,\text{norm}})$	$MW_{\text{det,Br}_2}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,Br}_2}$ [%]
202	2,2-Dibrompropan	$1,7314 \cdot 10^{-9}$	-8,7616	207	-2
266	2,6-Br ₂ -4-Me-Phenol	$1,4345 \cdot 10^{-9}$	-8,8433	251	6
251	2,6-Dibromanilin	$1,4538 \cdot 10^{-9}$	-8,8375	247	1
202	1,2-Dibrompropan	$1,7608 \cdot 10^{-9}$	-8,7543	203	-1
258	1,7-Dibromheptan	$1,3032 \cdot 10^{-9}$	-8,8850	277	-7
264	2,5-Dibrom- <i>p</i> -xylol	$1,3652 \cdot 10^{-9}$	-8,8648	264	0
174	Dibrommethan	$2,1350 \cdot 10^{-9}$	-8,6706	167	4
250	3,4-Dibromtoluol	$1,4645 \cdot 10^{-9}$	-8,8343	246	2
264	α,α -Dibrom- <i>o</i> -xylol	$1,2314 \cdot 10^{-9}$	-8,9096	293	-10
336	9,10-Dibromanthracen	$1,1353 \cdot 10^{-9}$	-8,9449	319	5
250	2,5-Dibromtoluol	$1,4706 \cdot 10^{-9}$	-8,8325	245	2
188	1,2-Dibromethan	$1,9037 \cdot 10^{-9}$	-8,7204	188	0
250	2,6-Dibromtoluol	$1,5028 \cdot 10^{-9}$	-8,8231	239	4
250	2,4-Dibromtoluol	$1,4764 \cdot 10^{-9}$	-8,8308	244	3
250	3,5-Dibromtoluol	$1,4227 \cdot 10^{-9}$	-8,8469	253	-1
236	1,2-Dibrombenzol	$1,5188 \cdot 10^{-9}$	-8,8185	237	0
236	1,4-Dibrombenzol	$1,5747 \cdot 10^{-9}$	-8,8028	228	3
264	α,α -Dibrom- <i>p</i> -xylol	$1,2874 \cdot 10^{-9}$	-8,8903	280	-6
202	1,3-Dibrompropan	$1,7246 \cdot 10^{-9}$	-8,7633	208	-3
236	1,3-Dibrombenzol	$1,5631 \cdot 10^{-9}$	-8,8060	230	3
312	2,2'-Dibrombiphenyl	$1,1275 \cdot 10^{-9}$	-8,9479	321	-3
250	α,α -Dibromtoluol	$1,4184 \cdot 10^{-9}$	-8,8482	254	-1
312	4,4'-Dibrombiphenyl	$1,1765 \cdot 10^{-9}$	-8,9294	307	2
	av. MW_{dif}				3

Tabelle 6-20: Auflistung der verwendeten Modellverbindungen zur Erstellung der speziellen Kalibrierungskurve für tribromierte Substanzen in Tol-*ds*, sowie die normalisierten Diffusionskoeffizienten $D_{x,norm}$, die logarithmische Form dieser Größe $\log(D_{x,norm})$, die aus der speziellen ECC_{Br3} ermittelten molaren Massen $MW_{det,Br3}$ und die Abweichung $MW_{dif,Br3}$ zur tatsächlichen Masse MW_{calc} . Als interne Referenz wurde ADAM verwendet mit $\log(D_{ref,fix}) = -8,8454$.

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$D_{x,norm}$ [m ² /s]	$\log(D_{x,norm})$	$MW_{det,Br3}$ [g/mol]	$MW_{dif,Br3}$ [%]
281	1,2,3-Tribrompropan	$1,4983 \cdot 10^{-9}$	-8,8244	285	-1
329	2,4,6-Tribromtoluol	$1,2936 \cdot 10^{-9}$	-8,8882	322	2
343	$\alpha,\alpha',2$ -Tribrom- <i>m</i> -xylol	$1,1765 \cdot 10^{-9}$	-8,9294	348	-1
380	α,α,α -Tribromchinaldin	$1,0651 \cdot 10^{-9}$	-8,9726	377	1
329	2,4,5-Tribromtoluol	$1,3014 \cdot 10^{-9}$	-8,8856	320	3
315	1,3,5-Tribrombenzol	$1,3602 \cdot 10^{-9}$	-8,8664	309	2
357	1,3,5-(BrMe) ₃ -Benzol	$1,0316 \cdot 10^{-9}$	-8,9865	387	-8
330	2,4,6-Tribromanilin	$1,3044 \cdot 10^{-9}$	-8,8846	319	3
315	1,2,4-Tribrombenzol	$1,3593 \cdot 10^{-9}$	-8,8667	309	2
253	Tribrommethan	$1,6924 \cdot 10^{-9}$	-8,7715	258	-2
	av. MW_{dif}				3

Tabelle 6-21: Auflistung der verwendeten Modellverbindungen zur Erstellung der speziellen Kalibrierungskurve für monoiodierte Substanzen in Tol-*ds*, sowie die normalisierten Diffusionskoeffizienten $D_{x,norm}$, die logarithmische Form dieser Größe $\log(D_{x,norm})$, die aus der speziellen ECC_i ermittelten molaren Massen $MW_{det,I}$ und die Abweichung $MW_{dif,I}$ zur tatsächlichen Masse MW_{calc} . Als interne Referenz wurde ADAM verwendet mit $\log(D_{ref,fix}) = -8,8454$.

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$D_{x,norm}$ [m ² /s]	$\log(D_{x,norm})$	$MW_{det,I}$ [g/mol]	$MW_{dif,I}$ [%]
234	4-Iodanisol	$1,4767 \cdot 10^{-9}$	-8,8307	227	3
204	Iodbenzol	$1,6550 \cdot 10^{-9}$	-8,7812	201	2
168	Allyliodid	$1,9561 \cdot 10^{-9}$	-8,7086	168	0
218	2-Iodtoluol	$1,5424 \cdot 10^{-9}$	-8,8118	217	1
198	2,2-Me ₂ -1-Iodpropan	$1,6584 \cdot 10^{-9}$	-8,7803	200	-1
156	Iodethan	$2,1468 \cdot 10^{-9}$	-8,6682	152	3
198	Iodpentan	$1,6680 \cdot 10^{-9}$	-8,7778	199	-1
255	6-Iodchinolin	$1,3243 \cdot 10^{-9}$	-8,8780	255	0
184	1-Iodbutan	$1,8168 \cdot 10^{-9}$	-8,7407	182	1
219	4-Iodanilin	$1,4568 \cdot 10^{-9}$	-8,8366	230	-5
254	1-Iodnaphthalin	$1,3536 \cdot 10^{-9}$	-8,8685	249	2
232	5-Iod- <i>m</i> -xylol	$1,3996 \cdot 10^{-9}$	-8,8540	240	-3
184	1-Iod-2-Methylpropan	$1,7069 \cdot 10^{-9}$	-8,7678	194	-5

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$D_{x,\text{norm}}$ [m ² /s]	$\log(D_{x,\text{norm}})$	$MW_{\text{det,I}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,I}}$ [%]
170	2-Iodpropan	$1,9311 \cdot 10^{-9}$	-8,7142	170	0
170	1-Iodpropan	$1,9543 \cdot 10^{-9}$	-8,7090	168	1
218	4-Iodtoluol	$1,5823 \cdot 10^{-9}$	-8,8007	211	3
	av. MW_{dif}				2

Tabelle 6-22: Auflistung der verwendeten Modellverbindungen zur Erstellung der speziellen Kalibrierungskurve für diiodierte Substanzen in Tol- d_s , sowie die normalisierten Diffusionskoeffizienten $D_{x,\text{norm}}$, die logarithmische Form dieser Größe $\log(D_{x,\text{norm}})$, die aus der speziellen ECC_{I2} ermittelten molaren Massen $MW_{\text{det,I2}}$ und die Abweichung $MW_{\text{dif,I2}}$ zur tatsächlichen Masse MW_{calc} . Als interne Referenz wurde ADAM verwendet mit $\log(D_{\text{ref,fix}}) = -8,8454$.

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$D_{x,\text{norm}}$ [m ² /s]	$\log(D_{x,\text{norm}})$	$MW_{\text{det,I2}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,I2}}$ [%]
330	1,3-Diiodbenzol	$1,3706 \cdot 10^{-9}$	-8,8631	328	1
310	1,4-Diiodbutan	$1,4057 \cdot 10^{-9}$	-8,8521	320	-3
282	1,2-Diiodethan	$1,6095 \cdot 10^{-9}$	-8,7933	280	1
330	1,2-Diiodbenzol	$1,3527 \cdot 10^{-9}$	-8,8688	332	-1
330	1,4-Diiodbenzol	$1,3855 \cdot 10^{-9}$	-8,8584	324	2
296	1,3-Diiodpropan	$1,5332 \cdot 10^{-9}$	-8,8144	294	1
	av. MW_{dif}				1

Tabelle 6-23: Schnittpunkte ($P_x | P_y$) der einzelnen speziellen Kalibrierungskurven mit der ECC_{merge}-Kurve.

	P_x	P_y
ECC _{Br}	2,71	-9,1560
ECC _{Br2}	2,74	-9,1742
ECC _{Br3}	2,74	-9,1785
ECC _I	2,70	-9,1515
ECC _{I2}	2,93	-9,2865

6.4.2 Datensätze für ECC-MW_{kor}-Methode

Wie in Kapitel 3.1.2.2 beschrieben setzt die Nutzung der speziellen Kalibrierungskurven das Wissen um Art und Zahl der inkorporierten Schweratome voraus, wobei die Berücksichtigung jenseits von bromierten bzw. iodierten Verbindungen nur schwer möglich ist. Die Korrektur des über klassische ECCs determinierten Molekulargewichts MW_{det} in Abhängigkeit der molaren *Van-der-Waals*-Dichte ist praktikabler und erweitert den Gültigkeitsbereich der klassischen Methode. Für sämtliche Referenzverbindungen der **Tabelle 6-24** wurde der Quotient X_{kor} aus realem Molekulargewicht und dem über die klassische ECC_{merge} determiniertem Molekulargewicht gebildet (6-7).

$$X_{kor} = \frac{MW_{calc}}{MW_{det}} \quad (6-7)$$

Eine Auftragung dieser X_{kor} -Werte gegen die molare *Van-der-Waals*-Dichte der jeweiligen Verbindungen wird beschrieben durch eine Funktion mit beschränktem Wachstum (6-8).

$$X_{kor} = \frac{a}{\left(1 + \exp(-k(MD_W - xc))\right)} \quad (6-8)$$

Bei der Untersuchung einer schweratomderivatisierten Verbindung würde zunächst eine mögliche Summenformel postuliert, die entsprechende *Van-der-Waals*-Dichte bestimmt und anhand der Regressionsparameter aus **Abbildung 6-12** der X_{kor} -Faktor berechnet, welcher nach Multiplikation mit dem über klassische ECC determinierten Molekulargewicht das korrigierte Molekulargewicht $MW_{det,kor}$ ergibt.

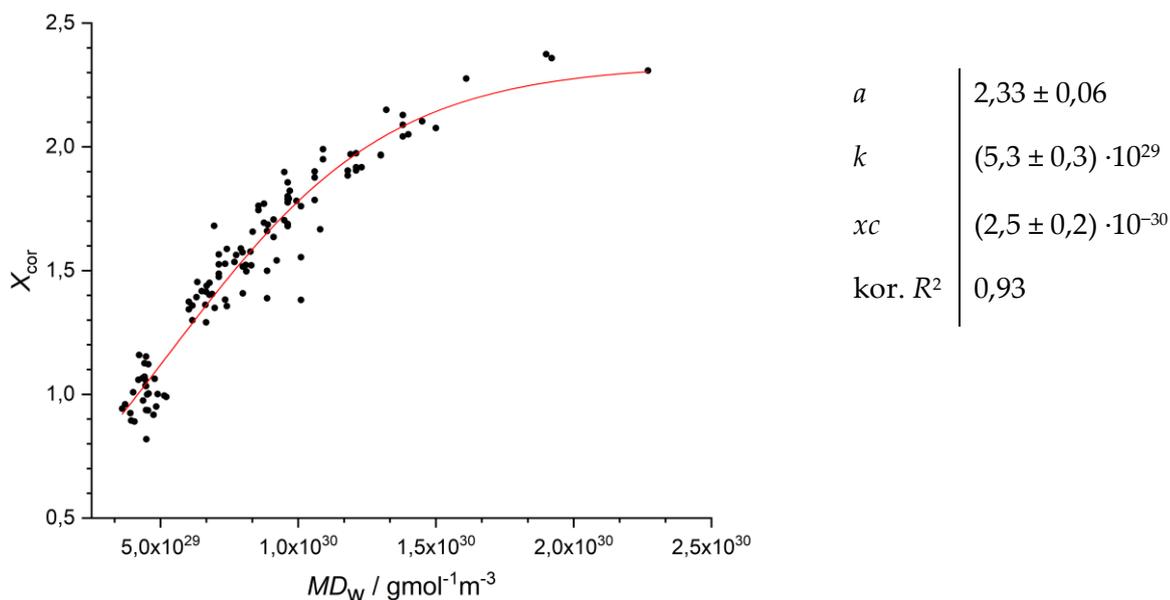


Abbildung 6-12: Die Auftragung des Korrekturfaktors der halogenierten Referenzverbindungen gegen die molare *Van-der-Waals*-Dichte in *Tol-ds*. Des Weiteren sind die Regressionsparameter der beschränkten Wachstumsfunktion gegeben.

Tabelle 6-24: Übersicht der Referenzverbindungen, die zur Erstellung der beschränkten Wachstumsfunktion genutzt wurden. Ferner gegeben sind die Ergebnisse aus einer Rückkalkulation anhand der Regressionsparameter aus **Abbildung 6-12** als $MW_{\text{det,kor}}$ und $MW_{\text{dif,kor}}$.

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	X_{kor}	$MW_{\text{det,kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,kor}}$
208	6-Bromchinolin	1,4030	216	-4
151	1-Brompentan	1,3763	143	5
171	α -Bromtoluol	1,4239	164	4
137	2-Brom-2-Methylpropan	1,4638	148	-7
123	2-Brompropan	1,6808	126	-3
179	2-BrMe-tetrahydro-2H-pyran	1,3904	177	1
137	1-Brombutan	1,4638	126	8
207	1-Bromnaphthalin	1,3621	196	6
185	2-Bromethyl-Benzol	1,3593	195	-5
109	Bromethan	1,7738	109	0
175	Exo-2-Bromnorbornan	1,3365	165	6
213	1-Br-2,3,5,6-Me ₄ -Benzol	1,2689	201	6
121	Allylbromid	1,6808	119	2
157	Brombenzol	1,5097	152	4
213	Brom-4- <i>n</i> -butylbenzol	1,2689	197	8
187	4-Bromanisol	1,4556	178	5
151	BrMe ₂ Propan	1,3763	148	2

Anhang

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	X_{kor}	$MW_{\text{det,kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,kor}}$
305	Bromhexadecan	1,0883	312	-2
158	3-Brompyridin	1,5771	158	0
257	9-Bromanthracen	1,2877	244	6
257	9-Bromphenanthren	1,2877	255	1
135	2-Brom-2-Buten	1,5322	130	4
165	1-Bromhexan	1,3136	149	11
171	2-Bromtoluol	1,4239	165	4
171	3-Bromtoluol	1,4239	160	7
187	2-Bromanisol	1,4556	197	-5
199	2-Brommesitylen	1,3093	187	6
171	4-Bromtoluol	1,4239	156	10
123	1-Brompropan	1,5878	118	4
185	α -Brom- <i>p</i> -xylol	1,3593	178	4
183	4-Bromstyrol	1,4002	152	20
163	Bromcyclohexan	1,3551	162	0
202	2,2-Dibrompropan	1,9711	208	-3
266	2,6-Br ₂ -4-Me-Phenol	1,7479	255	4
251	2,6-Dibromanilin	1,7907	255	-2
202	1,2-Dibrompropan	1,9711	202	0
258	1,7-Dibromheptan	1,5583	269	-4
264	2,5-Dibrom- <i>p</i> -xylol	1,6522	263	0
174	Dibrommethan	2,2595	166	5
250	3,4-Dibromtoluol	1,7391	245	2
264	α,α -Dibrom- <i>o</i> -xylol	1,6522	314	-16
336	9,10-Dibromanthracen	1,5017	329	2
250	2,5-Dibromtoluol	1,7391	243	3
188	1,2-Dibromethan	2,1197	189	-1
250	2,6-Dibromtoluol	1,7391	234	7
250	2,4-Dibromtoluol	1,7391	241	4
250	3,5-Dibromtoluol	1,7391	258	-3
236	1,2-Dibrombenzol	1,8410	243	-3
236	1,4-Dibrombenzol	1,8410	229	3
264	α,α -Dibrom- <i>p</i> -xylol	1,6522	291	-9
202	1,3-Dibrompropan	1,9711	209	-3
236	1,3-Dibrombenzol	1,8410	232	2
312	2,2'-Dibrombiphenyl	1,5414	342	-9

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	X_{kor}	$MW_{\text{det,kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,kor}}$
250	α,α -Dibromtoluol	1,7391	259	-3
312	4,4'-Dibrombiphenyl	1,5414	317	-2
281	1,2,3-Tribrompropan	2,1428	290	-3
329	2,4,6-Tribromtoluol	1,9476	340	-3
343	$\alpha,\alpha',2$ -Tribrom- <i>m</i> -xylol	1,8602	383	-10
380	α,α,α -Tribromchinaldin	1,7907	438	-13
329	2,4,5-Tribromtoluol	1,9476	337	-2
315	1,3,5-Tribrombenzol	2,0348	326	-3
330	2,4,6-Tribromanilin	1,9862	342	-3
315	1,2,4-Tribrombenzol	2,0348	326	-3
253	Tribrommethan	2,3035	252	0
234	4-Iodanisol	1,6558	230	2
204	Iodbenzol	1,7435	199	3
168	Allyliodid	1,9556	167	1
218	2-Iodtoluol	1,6389	211	3
198	2,2-Me ₂ -1-Iodpropan	1,6142	183	8
156	Iodethan	2,0476	149	5
198	Iodpentan	1,6142	181	9
255	6-Iodchinolin	1,5815	265	-4
184	1-Iodbutan	1,7257	167	10
219	4-Iodanilin	1,6937	241	-9
254	1-Iodnaphthalin	1,5401	249	2
232	5-Iod- <i>m</i> -xylol	1,5558	237	-2
184	1-Iod-2-Methylpropan	1,7257	186	-1
170	2-Iodpropan	1,8695	163	4
170	1-Iodpropan	1,8695	160	6
218	4-Iodtoluol	1,6389	202	8
330	1,3-Diiodbenzol	2,0832	329	0
310	1,4-Diiodbutan	2,0941	317	-2
282	1,2-Diiodethan	2,2630	271	4
330	1,2-Diiodbenzol	2,0832	337	-2
330	1,4-Diiodbenzol	2,0832	323	2
296	1,3-Diiodpropan	2,1857	284	4
	av. MW_{dif}			4

Tabelle 6-25: Auflistung der Referenzverbindungen der klassischen ECC-Kurve in Tol-*ds*, die bei der Generierung der ECC_{kor}-Kurve berücksichtigt wurden. Ferner angegeben sind die kalkulierten Massen MW_{calc} , die normalisierten Diffusionskoeffizienten $D_{x,\text{norm}}$, die logarithmische Form dieser Größe $\log(D_{x,\text{norm}})$, die über die ECC_{merge} determinierten Massen $MW_{\text{det,merge}}$, sowie die Korrekturfaktoren X_{kor} , die aufgetragen wurden. Die experimentellen Daten entstammen der Quelle [53].

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	$D_{x,\text{norm}}$ [m ² /s]	$\log(D_{x,\text{norm}})$	$MW_{\text{det,merge}}$ [g/mol]	X_{kor}
<i>Compact Spheres</i>					
70	Cyclopentan	$2,141 \cdot 10^{-9}$	-8,6694	73	0,9598
72	THF	$2,126 \cdot 10^{-9}$	-8,6725	74	0,9751
88	MTBE	$1,796 \cdot 10^{-9}$	-8,7456	99	0,8903
88	TMS	$1,801 \cdot 10^{-9}$	-8,7445	98	0,8942
114	TMB	$1,598 \cdot 10^{-9}$	-8,7963	121	0,9421
136	ADAM	$1,428 \cdot 10^{-9}$	-8,8454	147	0,9240
234	N(SiMe ₃) ₃	$1,129 \cdot 10^{-9}$	-8,9473	221	1,0589
321	Si(SiMe ₃) ₄	$9,913 \cdot 10^{-9}$	-9,0038	277	1,1592
<i>Dissipated Spheres & Ellipsoids</i>					
102	<i>i</i> -Pr ₂ O	$1,773 \cdot 10^{-9}$	-8,7514	101	1,0099
116	Inden	$1,699 \cdot 10^{-9}$	-8,7698	109	1,0642
146	1,3-Indandion	$1,426 \cdot 10^{-9}$	-8,8460	148	0,9865
128	Naphthalin	$1,610 \cdot 10^{-9}$	-8,7932	120	1,0667
155	2-PhP	$1,388 \cdot 10^{-9}$	-8,8576	155	1,0000
164	Tetramethoxypropan	$1,342 \cdot 10^{-9}$	-8,8722	164	1,0000
178	DPA	$1,232 \cdot 10^{-9}$	-8,9095	190	0,9368
202	DPS	$1,186 \cdot 10^{-9}$	-8,9260	203	0,9951
204	1-PhN	$1,207 \cdot 10^{-9}$	-8,9184	197	1,0355
304	Tri(<i>o</i> -tolyl)phophin	$8,927 \cdot 10^{-10}$	-9,0493	325	0,9354
623	BINAP	$1,389 \cdot 10^{-9}$	-8,8574	626	0,9952
595	Hexaphenyltrisiloxan	$6,192 \cdot 10^{-10}$	-9,2082	679	0,8763
<i>Expanded Discs</i>					
178	Anthracen	$1,389 \cdot 10^{-9}$	-8,8574	154	1,1528
179	Acridin	$1,319 \cdot 10^{-10}$	-9,8797	169	1,0592
192	9-MA	$1,311 \cdot 10^{-9}$	-8,8824	171	1,2228
202	Pyren	$1,271 \cdot 10^{-9}$	-8,8960	180	1,1222
208	Antrachinon	$1,192 \cdot 10^{-9}$	-8,9239	201	1,0348
228	Triphenylen	$1,109 \cdot 10^{-9}$	-8,9552	228	1,0000
433	TPhN	$6,823 \cdot 10^{-10}$	-9,1660	529	0,8185

Tabelle 6-26: Gegeben sind die molaren *Van der Waals*-Dichten MD_w der Verbindungen, die zur Generierung der ECC_{kor}-Methode verwendet wurden. Zugeordnet sind ferner die molaren Massen MW_{calc} und die Summenformeln dieser Verbindungen.

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	Summenformel	MD_w [g/molm ³]
208	6-Bromchinolin	C ₉ H ₆ NBr	6,97·10 ²⁹
151	1-Brompentan	C ₅ H ₁₁ Br	6,78·10 ²⁹
171	α-Bromtoluol	C ₇ H ₇ Br	7,12·10 ²⁹
137	2-Brom-2-Methylpropan	C ₄ H ₉ Br	7,41·10 ²⁹
123	2-Brompropan	C ₃ H ₇ Br	8,35·10 ²⁹
179	2-BrMe-tetrahydro-2H-pyran	C ₆ H ₁₁ OBr	6,88·10 ²⁹
137	1-Brombutan	C ₄ H ₉ Br	7,41·10 ²⁹
207	1-Bromnaphthalin	C ₁₀ H ₇ Br	6,68·10 ²⁹
185	2-Bromethylbenzol	C ₈ H ₉ Br	6,66·10 ²⁹
109	Bromethan	C ₂ H ₅ Br	9,94·10 ²⁹
175	Exo-2-Bromnorbornan	C ₇ H ₁₁ Br	6,50·10 ²⁹
213	1-Br-2,3,5,6-Me ₄ -Benzol	C ₁₀ H ₁₃ Br	6,03·10 ²⁹
121	Allylbromid	C ₃ H ₅ Br	9,11·10 ²⁹
157	Brombenzol	C ₆ H ₅ Br	7,75·10 ²⁹
213	Brom-4- <i>n</i> -butylbenzol	C ₁₀ H ₁₃ Br	6,03·10 ²⁹
187	4-Bromanisol	C ₇ H ₇ OBr	7,35·10 ²⁹
151	BrMe ₂ Propan	C ₅ H ₁₁ Br	6,78·10 ²⁹
305	Bromhexadecan	C ₁₆ H ₃₃ Br	4,79·10 ²⁹
158	3-Brompyridin	C ₅ H ₄ BrN	8,26·10 ²⁹
257	9-Bromanthracen	C ₁₄ H ₉ Br	6,16·10 ²⁹
257	9-Bromphenanthren	C ₁₄ H ₉ Br	6,16·10 ²⁹
135	2-Brom-2-Buten	C ₄ H ₇ Br	7,92·10 ²⁹
165	1-Bromhexan	C ₆ H ₁₃ Br	6,34·10 ²⁹
171	2-Bromtoluol	C ₇ H ₇ Br	7,12·10 ²⁹
171	3-Bromtoluol	C ₇ H ₇ Br	7,12·10 ²⁹
187	2-Bromanisol	C ₇ H ₇ BrO	7,35·10 ²⁹
199	2-Brommesitylen	C ₉ H ₁₁ Br	6,31·10 ²⁹
171	4-Bromtoluol	C ₇ H ₇ Br	7,12·10 ²⁹
123	1-Brompropan	C ₃ H ₇ Br	8,35·10 ²⁹
185	α-Brom- <i>p</i> -xylo	C ₈ H ₉ Br	6,66·10 ²⁹
183	4-Bromstyrol	C ₈ H ₇ Br	6,95·10 ²⁹
163	Bromcyclohexan	C ₆ H ₁₁ Br	6,63·10 ²⁹
202	2,2-Dibrompropan	C ₃ H ₆ Br ₂	1,21·10 ²⁹
266	2,6-Br ₂ -4-Me-Phenol	C ₇ H ₆ Br ₂ O	9,70·10 ²⁹

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	Summenformel	MD_w [g/molm ³]
251	2,6-Dibromanilin	C ₆ H ₅ Br ₂ N	1,01·10 ³⁰
202	1,2-Dibrompropan	C ₃ H ₆ Br ₂	1,21·10 ³⁰
258	1,7-Dibromheptan	C ₇ H ₁₄ Br ₂	8,12·10 ²⁹
264	2,5-Dibrom- <i>p</i> -xylol	C ₈ H ₈ Br ₂	8,87·10 ²⁹
174	Dibrommethan	CH ₂ Br ₂	1,90·10 ³⁰
250	3,4-Dibromtoluol	C ₇ H ₆ Br ₂	9,62·10 ²⁹
264	α,α -Dibrom- <i>o</i> -xylol	C ₈ H ₈ Br ₂	8,87·10 ²⁹
336	9,10-Dibromanthracen	C ₁₄ H ₈ Br ₂	7,69·10 ²⁹
250	2,5-Dibromtoluol	C ₇ H ₆ Br ₂	9,62·10 ²⁹
188	1,2-Dibromethan	C ₂ H ₄ Br ₂	1,45·10 ³⁰
250	2,6-Dibromtoluol	C ₇ H ₆ Br ₂	9,62·10 ²⁹
250	2,4-Dibromtoluol	C ₇ H ₆ Br ₂	9,62·10 ²⁹
250	3,5-Dibromtoluol	C ₇ H ₆ Br ₂	9,62·10 ²⁹
236	1,2-Dibrombenzol	C ₆ H ₄ Br ₂	1,06·10 ³⁰
236	1,4-Dibrombenzol	C ₆ H ₄ Br ₂	1,06·10 ³⁰
264	α,α -Dibrom- <i>p</i> -xylol	C ₈ H ₈ Br ₂	8,87·10 ²⁹
202	1,3-Dibrompropan	C ₃ H ₆ Br ₂	1,21·10 ³⁰
236	1,3-Dibrombenzol	C ₆ H ₄ Br ₂	1,06·10 ³⁰
312	2,2'-Dibrombiphenyl	C ₁₂ H ₈ Br ₂	7,99·10 ²⁹
250	α,α -Dibromtoluol	C ₇ H ₆ Br ₂	9,62·10 ²⁹
312	4,4'-Dibrombiphenyl	C ₁₂ H ₈ Br ₂	7,99·10 ²⁹
281	1,2,3-Tribrompropan	C ₃ H ₅ Br ₃	1,50·10 ³⁰
329	2,4,6-Tribromtoluol	C ₇ H ₅ Br ₃	1,18·10 ³⁰
343	α,α' -2-Tribrom- <i>m</i> -xylol	C ₈ H ₇ Br ₃	1,08·10 ³⁰
380	α,α,α -Tribromchinaldin	C ₁₀ H ₆ Br ₃ N	1,01·10 ³⁰
329	2,4,5-Tribromtoluol	C ₇ H ₅ Br ₃	1,18·10 ³⁰
315	1,3,5-Tribrombenzol	C ₆ H ₃ Br ₃	1,30·10 ³⁰
330	2,4,6-Tribromanilin	C ₆ H ₄ Br ₃ N	1,23·10 ³⁰
315	1,2,4-Tribrombenzol	C ₆ H ₃ Br ₃	1,30·10 ³⁰
253	Tribrommethan	CHBr ₃	2,27·10 ³⁰
234	4-Iodanisol	C ₇ H ₇ IO	8,90·10 ²⁹
204	Iodbenzol	C ₆ H ₅ I	9,66·10 ²⁹
168	Allyliodid	C ₃ H ₅ I	1,19·10 ³⁰
218	2-Iodtoluol	C ₇ H ₇ I	8,76·10 ²⁹
198	2,2-Me ₂ -1-Iodpropan	C ₅ H ₁₁ I	8,56·10 ²⁹
156	Iodethan	C ₂ H ₅ I	1,32·10 ³⁰
198	Iodpentan	C ₅ H ₁₁ I	8,56·10 ²⁹

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	Summenformel	MD_w [g/molm ³]
255	6-Iodchinolin	C ₉ H ₆ IN	8,30·10 ²⁹
184	1-Iodbutan	C ₄ H ₉ I	9,50·10 ²⁹
219	4-Iodanilin	C ₆ H ₆ IN	9,22·10 ²⁹
254	1-Iodnaphthalin	C ₁₀ H ₇ I	7,98·10 ²⁹
232	5-Iod- <i>m</i> -xylol	C ₈ H ₉ I	8,10·10 ²⁹
184	1-Iod-2-Methylpropan	C ₄ H ₉ I	9,50·10 ²⁹
170	2-Iodpropan	C ₃ H ₇ I	1,09·10 ³⁰
170	1-Iodpropan	C ₃ H ₇ I	1,09·10 ³⁰
218	4-Iodtoluol	C ₇ H ₉ I	8,76·10 ²⁹
330	1,3-Diiodbenzol	C ₆ H ₄ I ₂	1,38·10 ³⁰
310	1,4-Diiodbutan	C ₄ H ₈ I ₂	1,40·10 ³⁰
282	1,2-Diiodethan	C ₂ H ₄ I ₂	1,92·10 ³⁰
330	1,2-Diiodbenzol	C ₆ H ₄ I ₂	1,38·10 ³⁰
330	1,4-Diiodbenzol	C ₆ H ₄ I ₂	1,38·10 ³⁰
296	1,3-Diiodpropan	C ₃ H ₆ I ₂	1,61·10 ³⁰

Tabelle 6-27: Regressionsparameter der Sättigungskurven, welche die Korrelation zwischen X_{kor} und der molaren *Van-der-Waals*-Dichte MD_w beschreiben in den fünf bis jetzt etablierten Lösungsmittel.

	a	xc	k	R^2
Tol-<i>d</i>₈	(2,33 ± 0,06)	(5,3 ± 0,3)·10 ²⁹	(2,5 ± 0,2)·10 ⁻³⁰	0,93
DMSO-<i>d</i>₆	(2,14 ± 0,07)	(5,0 ± 0,3)·10 ²⁹	(3,3 ± 0,4)·10 ⁻³⁰	0,79
THF-<i>d</i>₈	(2,26 ± 0,05)	(5,12 ± 0,2)·10 ²⁹	(2,9 ± 0,2)·10 ⁻³⁰	0,93
C₆D₆	(2,56 ± 0,05)	(5,8 ± 0,2)·10 ²⁹	(2,7 ± 0,2)·10 ⁻³⁰	0,96
CDCl₃	(2,47 ± 0,09)	(6,2 ± 0,3)·10 ²⁹	(2,6 ± 0,2)·10 ⁻³⁰	0,87

6.5 ECC- MW_{kor} basierte Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen

Tabelle 6-28: Aufgeführt sind sowohl die ^1H -DOSY-NMR-Daten als auch die Ergebnisse der ECC_{kor}-Molmassen-Auswertung für die verschiedenen Cyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexe in THF-*d*₈. Unter Angabe des tatsächlichen Molekulargewichts MW_{calc} , der korrigierten Molmasse $MW_{det, kor}$ sowie der Abweichung zu der realen Masse $MW_{dif, kor}$.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{det, kor}$ [g/mol]	$MW_{dif, kor}$ [%]
D_x [m ² /s]	$1,558 \cdot 10^{-9}$	FeCp ₂	186	171	9
log(D_x)	-8,7991				
log($D_{x, norm}$)	-8,8073				
D_{ref} [m ² /s]	$1,711 \cdot 10^{-9}$				
log(D_{ref})	-8,7667				
^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{det, kor}$ [g/mol]	$MW_{dif, kor}$ [%]
D_x [m ² /s]	$1,147 \cdot 10^{-9}$	[FeCp(CO) ₂] ₂	354	393	-10
log(D_x)	-8,9404	[FeCp(CO) ₂]	177	393	-55
log($D_{x, norm}$)	-8,9718				
D_{ref} [m ² /s]	$1,805 \cdot 10^{-9}$				
log(D_{ref})	-8,7435				
^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{det, kor}$ [g/mol]	$MW_{dif, kor}$ [%]
D_x [m ² /s]	$1,679 \cdot 10^{-9}$	MnCp(CO) ₃	204	205	0
log(D_x)	-8,7749	MnCp(CO) ₂	176	201	-12
log($D_{x, norm}$)	-8,8123				
D_{ref} [m ² /s]	$1,830 \cdot 10^{-9}$				
log(D_{ref})	-8,7375				

$^1\text{H-DOSY}$		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{\text{det,kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,kor}}$ [%]
D_x [m ² /s]	$1,811 \cdot 10^{-9}$	MnCpMe(CO) ₃	218	210	4
$\log(D_x)$	-8,7935	MnCpMe(CO) ₂	190	205	-7
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-8,8263				
D_{ref} [m ² /s]	$1,609 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,7421				

Tabelle 6-29: Aufgeführt sind die $^1\text{H-DOSY-NMR}$ -Daten des $[\text{RuCp}(\text{CO})_2]_2$ -Komplexes in THF-*d*₈ bei verschiedenen Temperaturen *T*.

$^1\text{H-DOSY}$	<i>T</i> [°C]		
	45	25	-30
D_x [m ² /s]	$1,743 \cdot 10^{-9}$	$1,831 \cdot 10^{-9}$	$4,206 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_x)$	-8,7587	-8,9464	-9,3951
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-8,9509	-8,9685	-8,9643
D_{ref} [m ² /s]	$2,614 \cdot 10^{-9}$	$1,767 \cdot 10^{-9}$	$6,227 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,5827	-8,7528	-8,9643

Tabelle 6-30: Angegeben sind die Ergebnisse der $\text{ECC}_{\text{kor-MW}}$ -Bestimmung des $[\text{RuCp}(\text{CO})_2]_2$ -Komplexes auf Grundlage der DOSY-NMR-Daten aus **Tabelle 6-29**.

<i>T</i> [°C]	Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{\text{det,kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,kor}}$ [%]
45	$[\text{RuCp}(\text{CO})_2]_2$	444	426	4
25	$[\text{RuCp}(\text{CO})_2]_2$	444	458	-3
-30	$[\text{RuCp}(\text{CO})_2]_2$	444	450	-1

Tabelle 6-31. Aufgeführt sind sowohl die ^1H -DOSY-NMR-Daten als auch die Ergebnisse der ECC_{kor}-basierten Molmassen-Auswertung für die verschiedenen Cp-Übergangsmetallkomplexe in Benzol-*d*₆.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{\text{det, kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif, kor}}$ [%]
D_x [m ² /s]	$1,456 \cdot 10^{-9}$	FeCp ₂	186	174	7
$\log(D_x)$	-8,8368				
$\log(D_{x, \text{norm}})$	-8,8236				
D_{ref} [m ² /s]	$1,529 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,8157				
^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{\text{det, kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif, kor}}$ [%]
D_x [m ² /s]	$1,432 \cdot 10^{-9}$	MnCp(CO) ₃	204	184	11
$\log(D_x)$	-8,8441				
$\log(D_{x, \text{norm}})$	-8,7980				
D_{ref} [m ² /s]	$1,417 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,8486				
^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{\text{det, kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif, kor}}$ [%]
D_x [m ² /s]	$1,318 \cdot 10^{-9}$	MnCpMe(CO) ₃	218	205	7
$\log(D_x)$	-8,8802				
$\log(D_{x, \text{norm}})$	-8,8331				
D_{ref} [m ² /s]	$1,414 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8, 8497				
^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{\text{det, kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif, kor}}$ [%]
D_x [m ² /s]	$6,998 \cdot 10^{-10}$	[RhCp*(μ -Cl)Cl] ₂	618	686	-10
$\log(D_x)$	-9,1550				
$\log(D_{x, \text{norm}})$	-9,1079				
D_{ref} [m ² /s]	$1,414 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,8496				

$^1\text{H-DOSY}$		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{\text{det,kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,kor}}$ [%]
D_x [m ² /s]	$9,984 \cdot 10^{-10}$	[RuCp(CO) ₂] ₂	444	435	2
$\log(D_x)$	-9,0007				
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-8,8311				
D_{ref} [m ² /s]	$1,475 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,9721				

Tabelle 6-32: Aufgeführt sind die $^1\text{H-DOSY-NMR}$ -Daten des $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ -Komplexes (7) in $\text{THF-}d_6$ bei verschiedenen Temperaturen T .

$^1\text{H-DOSY}$	T [°C]		
	45	25	-30
D_x [m ² /s]	$1,422 \cdot 10^{-9}$	$1,082 \cdot 10^{-9}$	$4,824 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_x)$	-8,8472	-8,9659	-9,3166
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-9,0059	-8,9987	-9,0100
D_{ref} [m ² /s]	$2,420 \cdot 10^{-9}$	$1,811 \cdot 10^{-9}$	$8,289 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,9721	-8,7421	-9,0815

Tabelle 6-33: Gegeben sind die Ergebnisse der $\text{ECC}_{\text{kor-MW}}$ -Bestimmung des $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ -Komplexes (7) auf Grundlage der DOSY-NMR -Daten aus **Tabelle 6-32**.

T [°C]	Aggregat	MW_{calc}	$MW_{\text{det,kor}}$	$MW_{\text{dif,kor}}$
		[g/mol]	[g/mol]	[%]
45	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	493	478	3
25	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	493	501	-2
-30	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	493	493	0

Tabelle 6-34: Aufgeführt sind die $^1\text{H-DOSY-NMR}$ -Daten des $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ Komplexes (7) in $\text{Benzol-}d_6$ sowie die Ergebnisse der $\text{ECC}_{\text{kor-MW}}$ -Auswertung.

$^1\text{H-DOSY}$		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{\text{det,kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,kor}}$ [%]
D_x [m ² /s]	$9,043 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$	493	502	2
$\log(D_x)$	-9,0437				
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-9,0303				
D_{ref} [m ² /s]	$1,528 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,8159				

Tabelle 6-35: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten des $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ -Komplexes (**8**) in Benzol- d_6 sowie die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc}	$MW_{\text{det, kor}}$	$MW_{\text{dif, kor}}$
			[g/mol]	[g/mol]	[%]
D_x [m^2/s]	$1,107 \cdot 10^{-10}$	[Rh(C ₂ H ₄) ₂ Cl] ₂	389	416	-7
$\log(D_x)$	-8,9559				
$\log(D_{x, \text{norm}})$	-8,9382				
D_{ref} [m^2/s]	$1,513 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,8202				

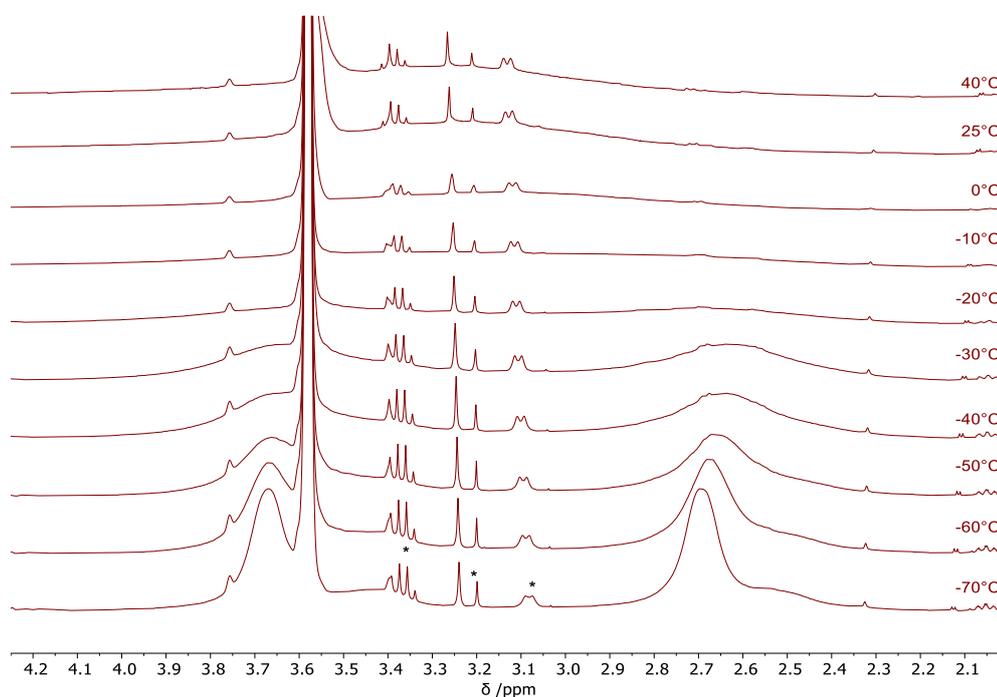


Abbildung 6-13: ^1H -NMR-Spektren des $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}]_2$ -Komplexes in THF- d_8 in Abhängigkeit der Temperatur T . Verunreinigungen sind mit * gekennzeichnet. Das Restprotonen-Signal des Lösungsmittels erscheint bei $\delta = 3,58$ ppm.

Tabelle 6-36: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten des $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ -Komplexes (**9**) in THF- d_6 bei verschiedenen Temperaturen T .

^1H -DOSY	T [°C]		
	50	25	-30
D_x [m ² /s]	$1,819 \cdot 10^{-9}$	$1,272 \cdot 10^{-9}$	$4,411 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_x)$	-8,7402	-8,5955	-9,3555
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-8,9120	-8,8998	-8,8901
D_{ref} [m ² /s]	$2,49 \cdot 10^{-9}$	$1,696 \cdot 10^{-9}$	$5,750 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,6031	-8,7706	-9,2403

Tabelle 6-37: Aufgeführt sind die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung des $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ -Komplexes (**9**) auf Grundlage der DOSY-NMR-Daten aus **Tabelle 6-36**.

T [°C]	Aggregat	MW_{calc}	$MW_{\text{det,kor}}$	$MW_{\text{dif,kor}}$
		[g/mol]	[g/mol]	[%]
45	$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$	366	434	-15
25	$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$	366	422	-13
-30	$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$	366	405	-10

Tabelle 6-38: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten des $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$ -Komplexes (**9**) in Benzol- d_6 sowie die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung.

^1H -DOSY	Aggregat	MW_{calc}	$MW_{\text{det,kor}}$	$MW_{\text{dif,kor}}$	
		[g/mol]	[g/mol]	[%]	
D_x [m ² /s]	$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]_2$	$1,092 \cdot 10^{-9}$	366	410	-10
$\log(D_x)$		-8,9618			
$\log(D_{x,\text{norm}})$		-8,9004			
D_{ref} [m ² /s]		$1,368 \cdot 10^{-9}$			
$\log(D_{\text{ref}})$		-8,8639			

Tabelle 6-39: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten des $[\text{Pd}(\text{SIPr})(\text{Allyl})\text{Cl}]$ -Komplexes (**10**) in THF-*d*₈ bei verschiedenen Temperaturen *T*.

^1H -DOSY	<i>T</i> [°C]		
	50	25	-30
D_x [m ² /s]	$1,308 \cdot 10^{-9}$	$8,091 \cdot 10^{-10}$	$2,616 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_x)$	-8,8835	-9,0920	-9,5824
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-9,1253	-9,0940	-9,1315
D_{ref} [m ² /s]	$2,930 \cdot 10^{-9}$	$1,687 \cdot 10^{-9}$	$5,946 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,5331	-8,7729	-9,2258

Tabelle 6-40: Gegeben sind die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung des $[\text{Pd}(\text{SIPr})(\text{Allyl})\text{Cl}]$ -Komplexes (**10**) auf Grundlage der DOSY-NMR-Daten aus **Tabelle 6-39**.

<i>T</i> [°C]	Aggregat	MW_{calc}	$MW_{\text{det,kor}}$	$MW_{\text{dif,kor}}$
		[g/mol]	[g/mol]	[%]
50	$[\text{Pd}(\text{SIPr})(\text{Allyl})\text{Cl}]$	574	648	-14
25	$[\text{Pd}(\text{SIPr})(\text{Allyl})\text{Cl}]$	574	570	1
-30	$[\text{Pd}(\text{SIPr})(\text{Allyl})\text{Cl}]$	574	666	-11

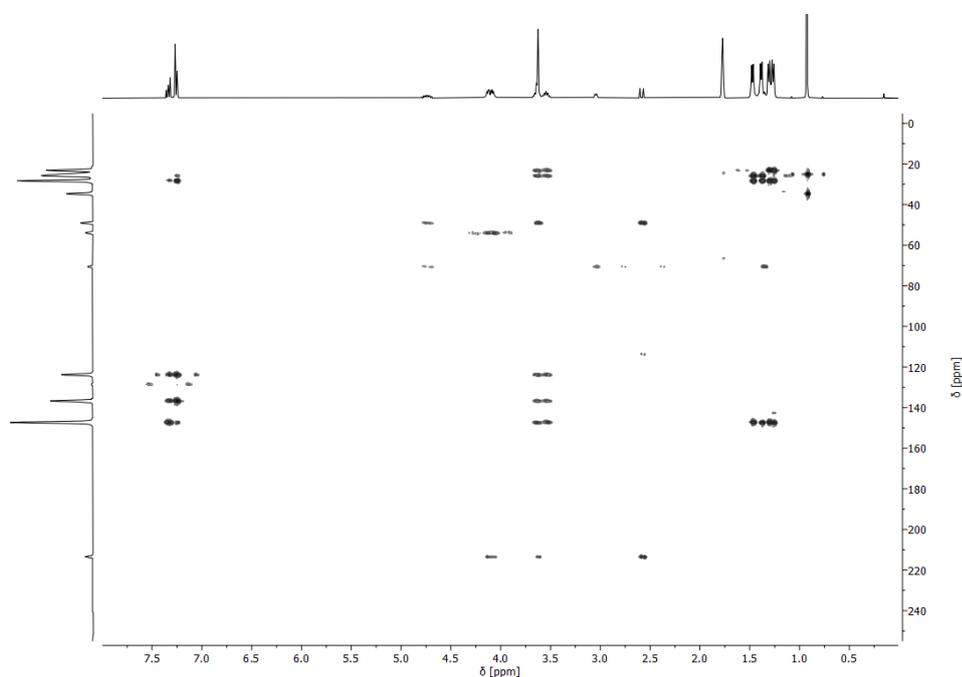
**Abbildung 6-14:** ^{13}C -HMBC-Spektrum von $[\text{Pd}(\text{SIPr})(\text{Allyl})\text{Cl}]$ in THF-*d*₈. Charakteristisch ist die Verschiebung des an das Palladium-Zentrum koordinierten Carben-Kohlenstoffs bei $\delta = 213,5$ ppm.

Tabelle 6-41: Aufgeführt sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten des $[\text{Pd}(\text{SIPr})(\text{Allyl})\text{Cl}]$ -Komplexes (**10**) in Benzol- d_6 sowie die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc}	$MW_{\text{det, kor}}$	$MW_{\text{dif, kor}}$
			[g/mol]	[g/mol]	[%]
D_x [m ² /s]	$7,000 \cdot 10^{-9}$	[Pd(SIPr)(Allyl)Cl]	574	595	-4
$\log(D_x)$	-9,1549				
$\log(D_{x, \text{norm}})$	-9,1281				
D_{ref} [m ² /s]	$1,481 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,8293				

Tabelle 6-42: Aufgeführt sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten des $[\text{Pd}(\text{IPr})(\text{Cinnamyl})\text{Cl}]$ -Komplexes (**11**) in THF- d_8 bei verschiedenen Temperaturen T .

^1H -DOSY	T [°C]		
	50	25	-20
D_x [m ² /s]	$1,167 \cdot 10^{-9}$	$8,356 \cdot 10^{-10}$	$3,647 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_x)$	-8,9331	-9,0780	-9,4381
$\log(D_{x, \text{norm}})$	-9,1601	-9,1376	-9,1424
D_{ref} [m ² /s]	$2,832 \cdot 10^{-9}$	$1,926 \cdot 10^{-9}$	$5,946 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,5479	-8,7153	-9,0706

Tabelle 6-43: Gegeben sind die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung des $[\text{Pd}(\text{IPr})(\text{Cinnamyl})\text{Cl}]$ -Komplexes (**11**) auf Grundlage der DOSY-NMR-Daten aus **Tabelle 6-42**.

T [°C]	Aggregat	MW_{calc}	$MW_{\text{det, kor}}$	$MW_{\text{dif, kor}}$
		[g/mol]	[g/mol]	[%]
50	[Pd(IPr)(Cinnamyl)Cl]	648	746	-13
25	[Pd(IPr)(Cinnamyl)Cl]	648	679	-5
-20	[Pd(IPr)(Cinnamyl)Cl]	648	693	-6

Tabelle 6-44: Angeführt sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten des $[\text{Pd}(\text{IPr})(\text{Cinnamyl})\text{Cl}]$ -Komplexes (**13**) in Benzol- d_6 sowie die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc}	$MW_{\text{det,kor}}$	$MW_{\text{dif,kor}}$
			[g/mol]	[g/mol]	[%]
D_x [m^2/s]	$6,780 \cdot 10^{-9}$	[Pd(IPr)(Cinnamyl)Cl]	648	679	-5
$\log(D_x)$	-9,1688				
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-9,1474				
D_{ref} [m^2/s]	$1,500 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,8239				

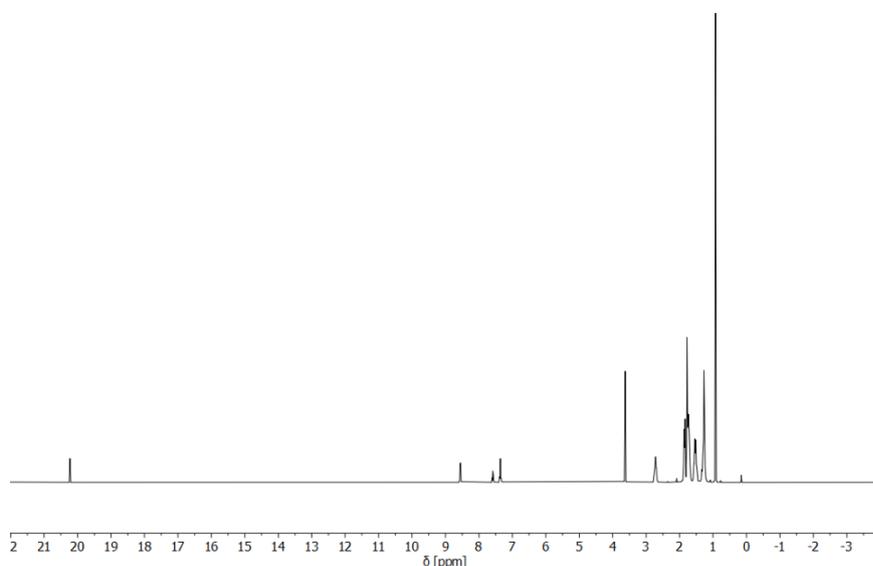


Abbildung 6-15: Gezeigt ist das ^1H -NMR-Spektrum des Grubbs-I-Katalysators in THF- d_8 bei Raumtemperatur. Charakteristisch ist die Verschiebung des Alkyldin-Protons bei $\delta = 20,2$ ppm.

Tabelle 6-45: Angegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten des Grubbs-I-Katalysators (**12**) in THF- d_8 bei verschiedenen Temperaturen T .

^1H -DOSY	T [$^{\circ}\text{C}$]		
	40	25	-30
D_x [m^2/s]	$8,595 \cdot 10^{-10}$	$6,823 \cdot 10^{-10}$	$2,078 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_x)$	-9,0657	-9,1660	-9,6824
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-9,1912	-9,1928	-9,2160
D_{ref} [m^2/s]	$1,926 \cdot 10^{-9}$	$1,786 \cdot 10^{-9}$	$5,737 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,6494	-8,7481	-9,2413

Tabelle 6-46: Gegeben sind die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung des Grubbs-I-Katalysators (12) auf Grundlage der DOSY-NMR-Daten aus **Tabelle 6-45**.

T [°C]	Aggregat	MW_{calc}	$MW_{det, kor}$	$MW_{dif, kor}$
		[g/mol]	[g/mol]	[%]
40	Grubbs-I	823	819	0
40	Grubbs-I*	542	886	-39
25	Grubbs-I	823	824	0
25	Grubbs-I*	542	891	-39
-30	Grubbs-I	823	908	-9
-30	Grubbs-I*	542	982	-45

Tabelle 6-47: Gegeben sind die ^{31}P -DOSY-NMR-Daten des Grubbs-I-Katalysators (12) in THF- d_8 sowie die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung bei Raumtemperatur.

1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc}	$MW_{det, kor}$	$MW_{dif, kor}$
			[g/mol]	[g/mol]	[%]
D_x [m ² /s]	$7,16 \cdot 10^{-10}$	Grubbs-I	823	870	-5
$\log(D_x)$	-9,1449				
$\log(D_{x, norm})$	-9,2058				
D_{ref} [m ² /s]	$1,917 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{ref})$	-8,87174				

Tabelle 6-48: Aufgeführt sind die 1H -DOSY-NMR-Daten des Grubbs-I-Katalysators (12) in Benzol- d_6 sowie die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung.

1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc}	$MW_{det, kor}$	$MW_{dif, kor}$
			[g/mol]	[g/mol]	[%]
D_x [m ² /s]	$5,917 \cdot 10^{-10}$	Grubbs-I	823	790	4
$\log(D_x)$	-9,2279				
$\log(D_{x, norm})$	-9,2085				
D_{ref} [m ² /s]	$1,343 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{ref})$	-8,8719				

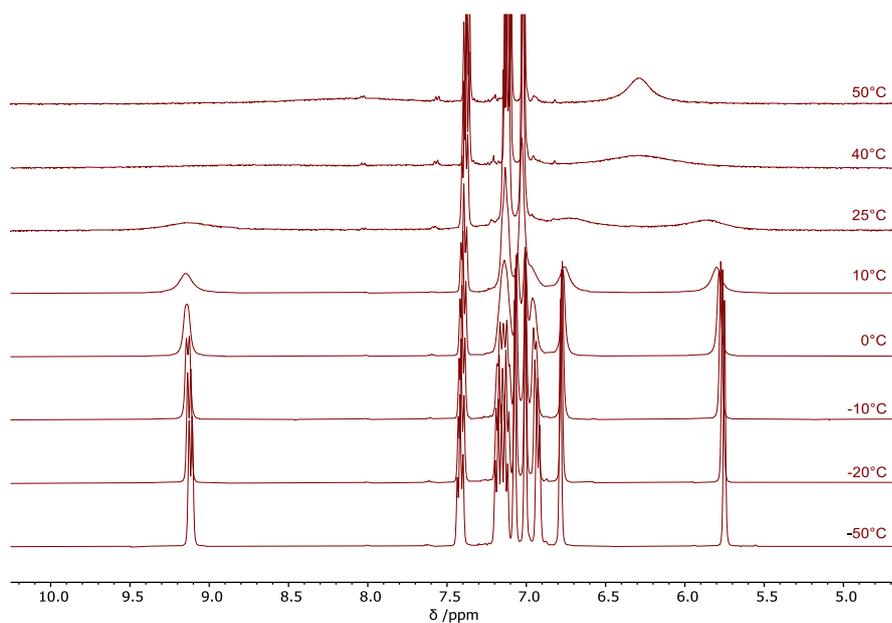


Abbildung 6-16: Gezeigt sind die ^1H -NMR-Spektren des Grubbs-II-Katalysators (**13**) in einem Bereich von $\delta = 4,7$ ppm bis $\delta = 10,3$ ppm gemessen in $\text{THF-}d_8$ in Abhängigkeit der Temperatur T .

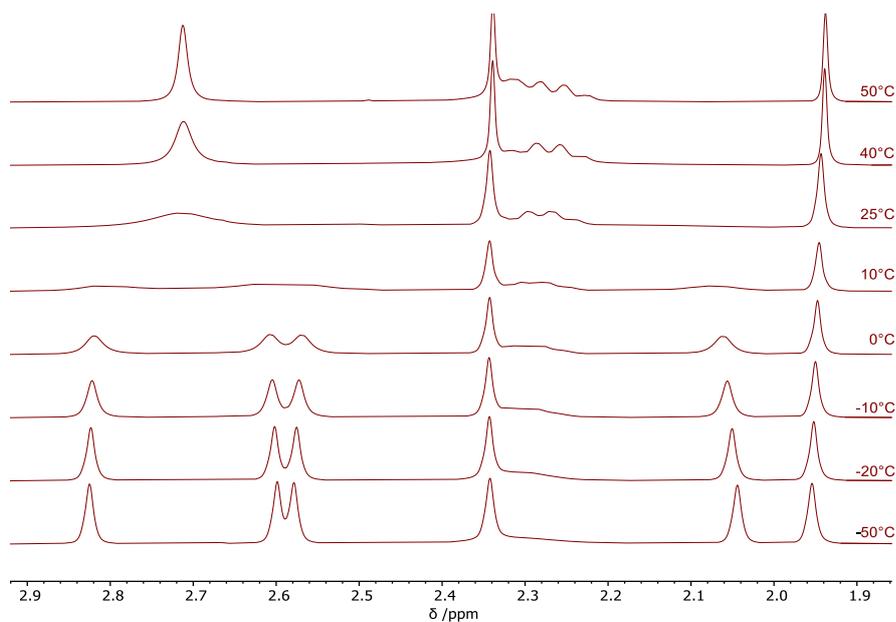


Abbildung 6-17: Gezeigt sind die ^1H -NMR-Spektren des Grubbs-II-Katalysators (**13**) im Bereich der Methylgruppen-Resonanzen von $\delta = 1,86$ ppm bis $\delta = 2,92$ ppm gemessen in $\text{THF-}d_8$ in Abhängigkeit der Temperatur T .

Tabelle 6-49: Aufgeführt sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten des Grubbs-II-Katalysators (**13**) in THF- d_6 bei verschiedenen Temperaturen T .

^1H -DOSY	T [°C]		
	50	25	-30
D_x [m ² /s]	$9,991 \cdot 10^{-10}$	$6,699 \cdot 10^{-10}$	$2,069 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_x)$	-9,0040	-9,1740	-9,6842
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-9,1705	-9,1747	-9,2175
D_{ref} [m ² /s]	$2,464 \cdot 10^{-9}$	$1,682 \cdot 10^{-9}$	$5,729 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,6084	-8,7742	-9,2419

Tabelle 6-50: Gegeben sind die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung des Grubbs-II-Katalysators (**13**) auf Grundlage der DOSY-NMR-Daten aus **Tabelle 6-49**.

T [°C]	Aggregat	MW_{calc}	$MW_{\text{det,kor}}$	$MW_{\text{dif,kor}}$
		[g/mol]	[g/mol]	[%]
50	Grubbs-II	849	757	12
50	Grubbs-II*	569	821	-31
25	Grubbs-II	849	770	10
25	Grubbs-II*	569	864	-34
-30	Grubbs-II	849	919	-8
-30	Grubbs-II*	569	997	-43

Tabelle 6-51: Aufgeführt sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten des Grubbs-II-Katalysators (**13**) in Benzol- d_6 sowie die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc}	$MW_{\text{det,kor}}$	$MW_{\text{dif,kor}}$
			[g/mol]	[g/mol]	[%]
D_x [m ² /s]	$6,031 \cdot 10^{-10}$	Grubbs-II	849	823	3
$\log(D_x)$	-9,2196	Grubbs-II*	569	841	-32
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-9,2021				
D_{ref} [m ² /s]	$1,514 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,8200				

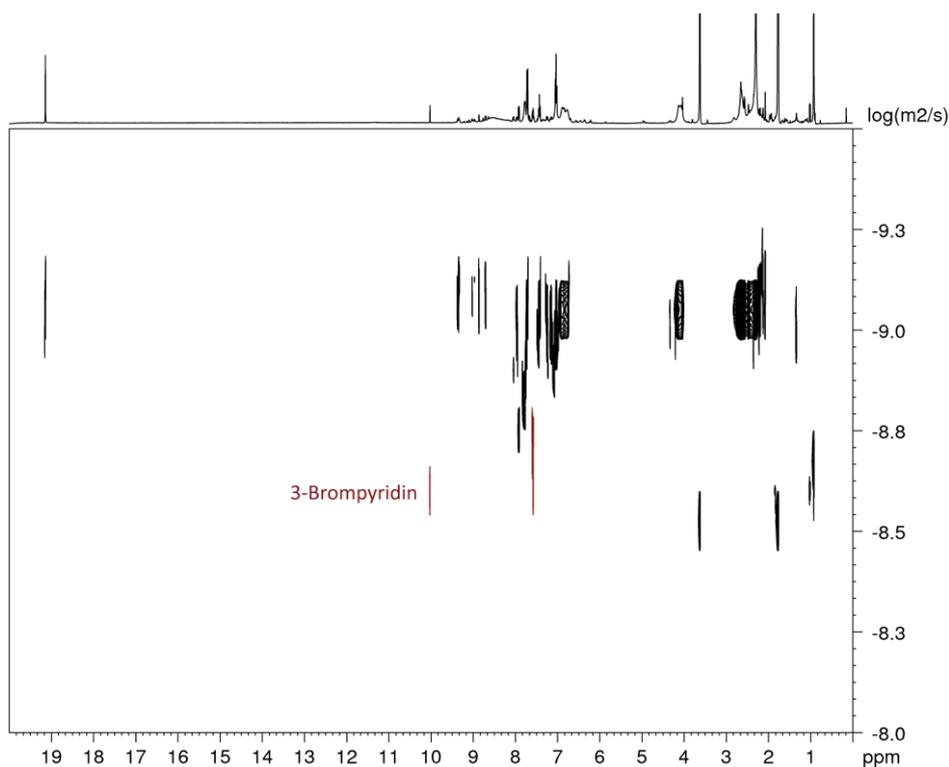


Abbildung 6-18: Gezeigt ist das ^1H -DOSY-NMR-Spektrum des Grubbs-III-Katalysators (**14**) in $\text{THF-}d_8$. Die Messung erfolgte bei Raumtemperatur. Die Signale des freien 3-Brompyridins sind farblich hervorgehoben, aufgrund von Überlagerung wurde lediglich das Signal bei der Verschiebung $\delta = 10,1$ ppm zur Molekulargewichtsbestimmung des freien 3-Brompyridins herangezogen.

Tabelle 6-52: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten aus der Messung des Grubbs-III-Katalysators (**14**) in $\text{THF-}d_8$ bei verschiedenen Temperaturen. Die Daten für den Katalysator (**14**) folgen der Nomenklatur $D_{X,1}$. Die Daten, die aus freiem 3-Brompyridin stammen, sind als $D_{X,2}$ gegeben.

$^1\text{H-DOSY}$	T [°C]		
	50	25	-30
$D_{X,1}$ [m^2/s]	$1,128 \cdot 10^{-9}$	$7,574 \cdot 10^{-10}$	$2,44 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_{X,1})$	-8,9477	-9,1207	-9,6126
$\log(D_{X,1,\text{norm}})$	-9,1330	-9,1219	-9,1630
$D_{X,2}$ [m^2/s]	$3,052 \cdot 10^{-9}$	$1,969 \cdot 10^{-9}$	$6,728 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_{X,2})$	-8,5154	-8,7057	-9,1721
$\log(D_{X,2,\text{norm}})$	-8,7007	-8,7069	-8,7225
D_{ref} [m^2/s]	$2,573 \cdot 10^{-9}$	$1,684 \cdot 10^{-9}$	$5,963 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,5896	-8,7737	-9,2245

Tabelle 6-53: Gegeben sind die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung für den Grubbs-III-Katalysator (**14**) auf Grundlage der DOSY-NMR-Daten aus **Tabelle 6-52**.

T [°C]	Aggregat	MW_{calc}	$MW_{det,kor}$	$MW_{dif,kor}$
		[g/mol]	[g/mol]	[%]
50	Grubbs-III	885	776	14
50	Grubbs-III*	727	745	-2
50	3-Brompyridin	158	158	0
25	Grubbs-III	885	741	20
25	Grubbs-III*	727	711	2
25	3-Brompyridin	158	162	-2
-30	Grubbs-III	885	879	1
-30	Grubbs-III*	727	844	-14
-30	3-Brompyridin	158	173	-9

Tabelle 6-54: Gegeben sind die 1H -DOSY-NMR-Daten des Grubbs-III-Katalysators (**14**) ($D_{X,1}$) und die des 3-Brompyridins ($D_{X,2}$) in Benzol- d_6 . Ferner aufgeführt sind die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung.

1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc}	$MW_{det,kor}$	$MW_{dif,kor}$
			[g/mol]	[g/mol]	[%]
$D_{X,1}$ [m ² /s]	$6,688 \cdot 10^{-10}$	Grubbs-III	885	784	13
$\log(D_{X,1})$	-9,1747	Grubbs-III*	727	752	-3
$\log(D_{X,1,norm})$	-9,1595	3-Brompyridin	158	182	-15
D_{ref} [m ² /s]	$1,522 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{ref})$	-8,8177				
$D_{X,2}$ [m ² /s]	$1,825 \cdot 10^{-10}$				
$\log(D_{X,2})$	-8,7387				
$\log(D_{X,2,norm})$	-8,7235				

Tabelle 6-55: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten aus der Messung des Komplexes $[\text{Pd}(\text{SIPr})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (**15**) in THF- d_8 bei verschiedenen Temperaturen. Die Daten für die schwerere Spezies, deren Imidazolidin-Protonen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3,93$ ppm resonieren, sind als $D_{x,1}$ gegeben. Die Daten der leichteren Spezies mit einer Imidazolidin-Protonen-Resonanz bei $\delta = 4,07$ ppm sind als $D_{x,2}$ gekennzeichnet.

^1H -DOSY	T [°C]		
	40	25	-30
$D_{x,1}$ [m^2/s]	$7,968 \cdot 10^{-10}$	$6,392 \cdot 10^{-10}$	$2,642 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_{x,1})$	-9,1026	-9,1940	-9,5781
$\log(D_{x,1,\text{norm}})$	-9,2285	-9,2189	-9,2648
$D_{x,2}$ [m^2/s]	$1,011 \cdot 10^{-9}$	$8,067 \cdot 10^{-10}$	$3,916 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_{x,2})$	-8,9951	-9,0933	-9,4072
$\log(D_{x,2,\text{norm}})$	-9,1210	-9,1179	-9,0939
D_{ref} [m^2/s]	$2,244 \cdot 10^{-9}$	$1,777 \cdot 10^{-9}$	$8,162 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,6490	-8,7503	-9,0882

Tabelle 6-56: Aufgeführt sind die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung auf Grundlage der DOSY-NMR-Daten aus **Tabelle 6-55**.

	T [°C]	Aggregat	MW_{calc}	$MW_{\text{det,kor}}$	$MW_{\text{dif,kor}}$
			[g/mol]	[g/mol]	[%]
$D_{x,1}$	40	$[\text{Pd}(\text{SIPr})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$	1136	1045	9
	40	$[\text{Pd}(\text{SIPr})\text{Cl}_2]$	568	1045	-46
$D_{x,2}$	40	$[\text{Pd}(\text{SIPr})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$	1136	668	70
	40	$[\text{Pd}(\text{SIPr})\text{Cl}_2]$	568	668	-15
$D_{x,1}$	25	$[\text{Pd}(\text{SIPr})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$	1136	1004	13
	25	$[\text{Pd}(\text{SIPr})\text{Cl}_2]$	568	1004	-43
$D_{x,2}$	25	$[\text{Pd}(\text{SIPr})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$	1136	659	73
	25	$[\text{Pd}(\text{SIPr})\text{Cl}_2]$	568	659	-14
$D_{x,1}$	-30	$[\text{Pd}(\text{SIPr})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$	1136	1215	-6
	-30	$[\text{Pd}(\text{SIPr})\text{Cl}_2]$	568	1215	-53
$D_{x,2}$	-30	$[\text{Pd}(\text{SIPr})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$	1136	596	91
	-30	$[\text{Pd}(\text{SIPr})\text{Cl}_2]$	568	596	-5

Tabelle 6-57: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten des Komplexes $[\text{Pd}(\text{SIPr})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$ (**15**) in Benzol- d_6 sowie die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc}	$MW_{\text{det,kor}}$	$MW_{\text{dif,kor}}$
			[g/mol]	[g/mol]	[%]
D_x [m ² /s]	$4,917 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Pd}(\text{SIPr})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_2$	1136	1102	3
$\log(D_x)$	-9,3083	$[\text{Pd}(\text{SIPr})\text{Cl}_2]$	568	1102	-48
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-9.2692				
D_{ref} [m ² /s]	$1,440 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8.8416				

Tabelle 6-58: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten aus der Messung des Komplexes $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}]$ (**16**) in THF- d_8 bei verschiedenen Temperaturen T .

^1H -DOSY	T [°C]		
	45	25	-30
$D_{x,1}$ [m ² /s]	$7,847 \cdot 10^{-10}$	$6,977 \cdot 10^{-10}$	$2,159 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_x)$	-9,1053	-9,1551	-9,6658
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-9,1279	-9,1795	-9,2083
D_{ref} [m ² /s]	$2,176 \cdot 10^{-9}$	$1,776 \cdot 10^{-9}$	$5,856 \cdot 10^{-10}$
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,6623	-8,7506	-9,2324

Tabelle 6-59: Aufgeführt sind die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung auf Grundlage der DOSY-NMR-Daten aus **Tabelle 6-58**.

T [°C]	Aggregat	MW_{calc}	$MW_{\text{det,kor}}$	$MW_{\text{dif,kor}}$
		[g/mol]	[g/mol]	[%]
45	$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}]$	919	726	27
45	$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{H}]$	656	748	-12
25	$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}]$	919	823	12
25	$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{H}]$	656	843	-22
-30	$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}]$	919	922	0
-30	$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{H}]$	656	951	-31

Tabelle 6-60: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten des Komplexes $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}]$ (**16**) in Benzol- d_6 sowie die Ergebnisse der ECC_{kor}-MW-Auswertung.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{\text{det, kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif, kor}}$ [%]
D_x [m ² /s]	$5,139 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3(\text{CO})\text{H}]$	919	919	0
$\log(D_x)$	-9,2891	$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{H}]$	656	947	-31
$\log(D_{x, \text{norm}})$	-9,2341				
D_{ref} [m ² /s]	$1,388 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,8575				

Tabelle 6-61: Aufgeführt sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten aus der Messung des Komplexes $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2]$ (**17**) in THF- d_8 sowie die Ergebnisse der ECC_{kor}-MW-Auswertung. Die Daten resultierend aus der Methylgruppe bei $\delta = 0,78$ ppm sind als $D_{x,1}$ gegeben, die Daten resultierend aus der Methylgruppe bei $\delta = 0,57$ ppm sind als $D_{x,2}$ gekennzeichnet. ¹Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,1}$. ²Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,2}$.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{\text{det, kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif, kor}}$ [%]
$D_{x,1}$ [m ² /s]	$7,373 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2]$	749	786 ¹	-5
$\log(D_{x,1})$	-9,1324	$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2]$	749	787 ²	-5
$\log(D_{x,1, \text{norm}})$	-9,1570				
D_{ref} [m ² /s]	$1,777 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,7503				
$D_{x,2}$ [m ² /s]	$7,371 \cdot 10^{-10}$				
$\log(D_{x,2})$	-9,1325				
$\log(D_{x,2, \text{norm}})$	-9,1571				

Tabelle 6-62: Aufgeführt sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten aus der Messung des Komplexes $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2]$ (**17**) in Benzol- d_6 sowie die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung. Die Daten resultierend aus der Methylgruppe bei $\delta = 1,24$ ppm sind als $D_{X,1}$ gegeben, die Daten resultierend aus der Methylgruppe bei $\delta = 1,08$ ppm sind als $D_{X,2}$ gekennzeichnet. ¹Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{X,1}$. ²Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{X,2}$.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{\text{det,kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,kor}}$ [%]
$D_{X,1}$ [m^2/s]	$6,387 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2]$	749	782 ¹	-4
$\log(D_{X,1})$	-9,1947	$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2]$	749	757 ²	-1
$\log(D_{X,1,\text{norm}})$	-9,1808				
D_{ref} [m^2/s]	$1,521 \cdot 10^{-9}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,8164				
$D_{X,2}$ [m^2/s]	$6,511 \cdot 10^{-10}$				
$\log(D_{X,2})$	-9,1864				
$\log(D_{X,2,\text{norm}})$	-9,1725				

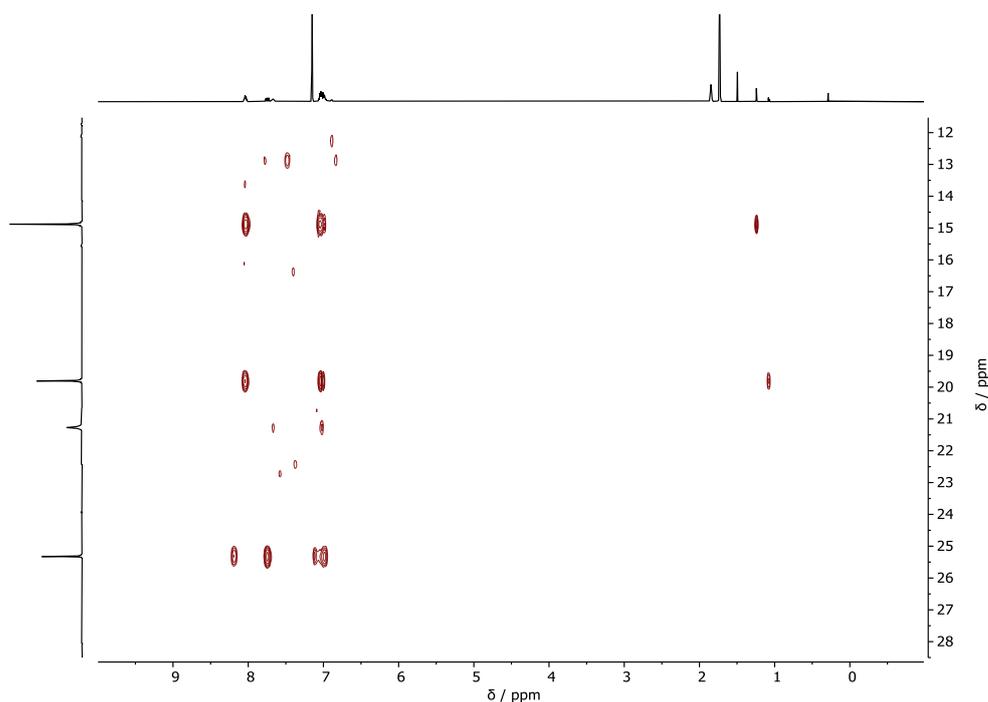


Abbildung 6-19: Gezeigt ist das ^{31}P -HMBC-Spektrum des Komplexes $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2]$ (**17**) in Benzol- d_6 bei Raumtemperatur.

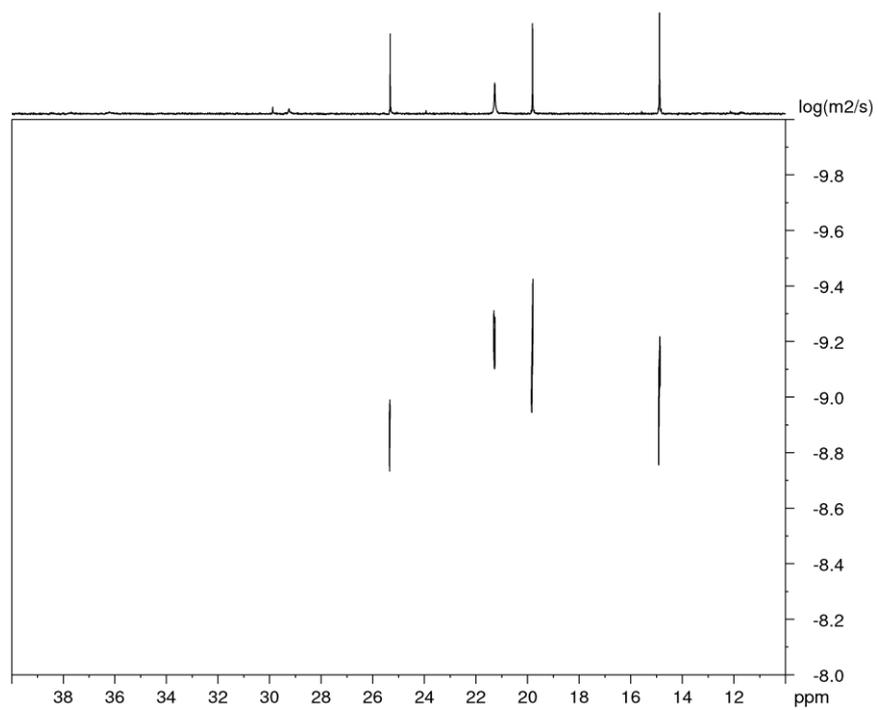


Abbildung 6-20: Gezeigt ist das ³¹P-DOSY-Spektrum des Komplexes [Pd(PPh₃)₂(OAc)₂] (**17**) in Benzol-*d*₆ bei Raumtemperatur.

Tabelle 6-63: Gegeben sind die ^{31}P -DOSY-NMR-Daten aus der Messung des Komplexes $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2]$ (**17**) in Benzol- d_6 sowie die Ergebnisse der ECC_{kor} -MW-Auswertung. Die Daten resultierend aus dem Singulett bei $\delta = 25,1$ ppm sind als $D_{X,1}$ gegeben. Die Daten resultierend aus dem Singulett bei $\delta = 21,3$ ppm sind als $D_{X,2}$ gekennzeichnet. Die Daten resultierend aus den Singulettis bei $\delta = 19,8$ ppm und $14,8$ ppm, welche im ^{31}P -HMBC-Spektrum Korrelationen jeweils mit den Methylgruppen des Acetat-Liganden zeigen, sind als $D_{X,3}$ bzw. $D_{X,4}$ gegeben. ¹Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{X,1}$ unter Zuhilfenahme der klassischen ECC. ²Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{X,2}$. ³Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{X,3}$. ⁴Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{X,4}$

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{\text{det,kor}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,kor}}$ [%]
$D_{X,1}$ [m^2/s]	$8,674 \cdot 10^{-10}$	(PPh ₃)O	278	284 ¹	-2
$\log(D_{X,1})$	-9,0618	$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})]^-$	690	1003 ²	-31
$\log(D_{X,1,\text{norm}})$	-8,9958	$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)(\text{OAc})]^-$	428	1094 ²	-61
D_{ref} [m^2/s]	$1,354 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3]$	893	962 ²	-7
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,8685	$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_3(\text{OAc})]^-$	952	968 ²	-2
$D_{X,2}$ [m^2/s]	$4,898 \cdot 10^{-10}$	$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2]$	749	837 ³	-11
$\log(D_{X,2})$	-9,3100	$[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{OAc})_2]$	749	838 ⁴	-11
$\log(D_{X,2,\text{norm}})$	-9,2440				
$D_{X,3}$ [m^2/s]	$5,452 \cdot 10^{-10}$				
$\log(D_{X,3})$	-9,2634				
$\log(D_{X,3,\text{norm}})$	-9,1974				
$D_{X,4}$ [m^2/s]	$5,448 \cdot 10^{-10}$				
$\log(D_{X,4})$	-9,2638				
$\log(D_{X,4,\text{norm}})$	-9,1978				

Tabelle 6-64: Aufgeführt sind die molaren *Van-der-Waals*-Dichten MD_w für die in Kapitel 3.1.3.1 vorgestellten Übergangsmetallkomplexe, deren Molekulargewicht MW_{calc} sowie die Summenformel.

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	Summenformel	MD_w [g/molm ³]
1156	[Pd(PPh ₃) ₄]	C ₇₂ H ₆₀ P ₄ Pd	5,11·10 ²⁹
893	[Pd(PPh ₃) ₃]	C ₅₄ H ₄₅ P ₃ Pd	5,23·10 ²⁹
186	FeCp ₂	C ₁₀ H ₁₀ Fe	5,09·10 ²⁹
354	[FeCp(CO) ₂] ₂	C ₁₄ H ₁₀ Fe ₂ O ₄	6,15·10 ²⁹
177	[FeCp(CO) ₂]	C ₇ H ₅ FeO ₂	6,15·10 ²⁹
204	MnCp(CO) ₃	C ₈ H ₅ MnO ₃	6,26·10 ²⁹
176	MnCp(CO) ₂	C ₇ H ₅ MnO ₂	6,10·10 ²⁹
218	MnCpMe(CO) ₃	C ₉ H ₇ MnO ₃	6,00·10 ²⁹
190	MnCpMe(CO) ₂	C ₈ H ₇ MnO ₂	5,82·10 ²⁹
444	[RuCp(CO) ₂] ₂	C ₁₄ H ₁₀ O ₄ Ru ₂	7,68·10 ²⁹
618	[RhCp*(μ-Cl)Cl] ₂	C ₂₀ H ₃₀ Cl ₄ Rh ₂	6,83·10 ²⁹
493	[Rh(COD)Cl] ₂	C ₁₆ H ₂₄ Cl ₂ Rh ₂	6,87·10 ²⁹
389	[Rh(C ₂ H ₄) ₂ Cl] ₂	C ₈ H ₁₆ Cl ₂ Rh ₂	8,21·10 ²⁹
366	[Pd(η ³ -C ₃ H ₅)Cl] ₂	C ₆ H ₁₀ Cl ₂ Pd ₂	1,06·10 ³⁰
574	[Pd(SIPr)(Allyl)Cl]	C ₃₀ H ₄₃ ClN ₂ Pd	5,15·10 ²⁹
648	[Pd(IPr)(Cinnamyl)Cl]	C ₃₆ H ₄₅ ClN ₂ Pd	5,11·10 ²⁹
823	Grubbs-I	C ₄₃ H ₇₂ Cl ₂ P ₂ Ru	4,87·10 ²⁹
542	Grubbs-I*	C ₂₅ H ₃₉ Cl ₂ PRu	5,40·10 ²⁹
849	Grubbs-II	C ₄₆ H ₆₅ Cl ₂ N ₂ PRu	4,92·10 ²⁹
569	Grubbs-II*	C ₂₈ H ₃₂ Cl ₂ N ₂ Ru	5,47·10 ²⁹
885	Grubbs-III	C ₃₈ H ₄₀ Br ₂ Cl ₂ N ₄ Ru	6,22·10 ²⁹
727	Grubbs-III*	C ₃₃ H ₃₆ BrCl ₂ N ₃ Ru	5,91·10 ²⁹
158	Brompyridin	C ₅ H ₄ BrN	8,26·10 ²⁹
1136	[Pd(SIPr)(μ-Cl)Cl] ₂	C ₅₄ H ₇₆ Cl ₄ N ₄ Pd ₂	5,47·10 ²⁹
568	[Pd(SIPr)Cl] ₂	C ₂₇ H ₃₈ Cl ₂ N ₂ Pd	5,47·10 ²⁹
919	[Rh(PPh ₃) ₃ (CO)H]	C ₅₅ H ₄₆ OP ₃ Rh	5,19·10 ²⁹
656	[Rh(PPh ₃) ₂ (CO)H]	C ₃₇ H ₃₁ OP ₂ Rh	5,40·10 ²⁹
749	[Pd(PPh ₃) ₂ (OAc) ₂]	C ₄₀ H ₃₆ O ₄ P ₂ Pd	5,57·10 ²⁹
278	(PPh ₃)O	C ₁₈ H ₁₅ OP	4,89·10 ²⁹
690	[Pd(PPh ₃) ₂ (OAc)] ⁻	C ₃₈ H ₃₃ O ₂ P ₂ Pd	5,53·10 ²⁹
428	[Pd(PPh ₃)(OAc)] ⁻	C ₂₀ H ₁₈ O ₂ PPd	6,17·10 ²⁹
968	[Pd(PPh ₃) ₃ (OAc)] ⁻	C ₅₆ H ₄₈ O ₂ P ₃ Pd	5,28·10 ²⁹
893	[Pd(PPh ₃) ₃]	C ₅₄ H ₄₅ P ₃ Pd	5,23·10 ²⁹

Tabelle 6-65: Aufgeführt sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Et_2AlCl -Hexan-Lösung in THF-*ds*. Aufgrund von Überlagerung des TMB-Signals mit Signalen des Hexans wurde als interne Referenz das Restprotonen-Signal des Lösungsmittels herangezogen.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{\text{det,merge}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,merge}}$ [%]
D_x [m^2/s]	$1,516 \cdot 10^{-9}$	Et_2AlCl	121	188	-36
$\log(D_x)$	-8,8194	$[\text{Et}_2\text{AlCl}]_2$	241	188	28
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-8,8582	$[\text{Et}_2\text{AlCl-THF}]$	193	188	2
D_{ref} [m^2/s]	$2,543 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Et}_2\text{AlCl-THF}_2]$	265	188	40
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,5947				

Tabelle 6-66: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung nach der äquimolaren Umsetzung einer Et_2AlCl -Hexan-Lösung mit PhMgBr -Grignard in THF-*ds*. Aufgrund von Überlagerung des TMB-Signals mit Signalen des Hexans wurde als interne Referenz das Restprotonen-Signal des Lösungsmittels herangezogen. Die Daten aus dem Quartett, welches bei $\delta = 0,053$ ppm resoniert sind als D_C gegeben. Die Daten des höherfeldverschobenen Quartetts bei $\delta = -0,21$ ppm sind als D_B gegeben. ¹Die Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten des Signals C. ²Die Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten des Signals B.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	$MW_{\text{det,merge}}$ [g/mol]	$MW_{\text{dif,merge}}$ [%]
$D_{x,C}$ [m^2/s]	$1,234 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Ph}_3\text{AlEt}]^-$	287	275^1	4
$\log(D_{x,C})$	-8,9087	$[\text{Ph}_2\text{AlEt}_2]^-$	239	275^1	-13
$\log(D_{x,C,\text{norm}})$	-8,9491	$[\text{PhAlEt}_2\text{Cl}]^-$	198	275^1	-28
D_{ref} [m^2/s]	$2,552 \cdot 10^{-9}$	$[\text{PhAlEt}_2]$	162	275^1	-41
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,5931				
$D_{x,B}$ [m^2/s]	$1,389 \cdot 10^{-9}$	$[\text{Ph}_2\text{AlEt}_2]^-$	239	222^2	8
$\log(D_{x,B})$	-8,8573	$[\text{Et}_2\text{AlCl}]_2$	241	222^2	9
$\log(D_{x,B,\text{norm}})$	-8,8977				

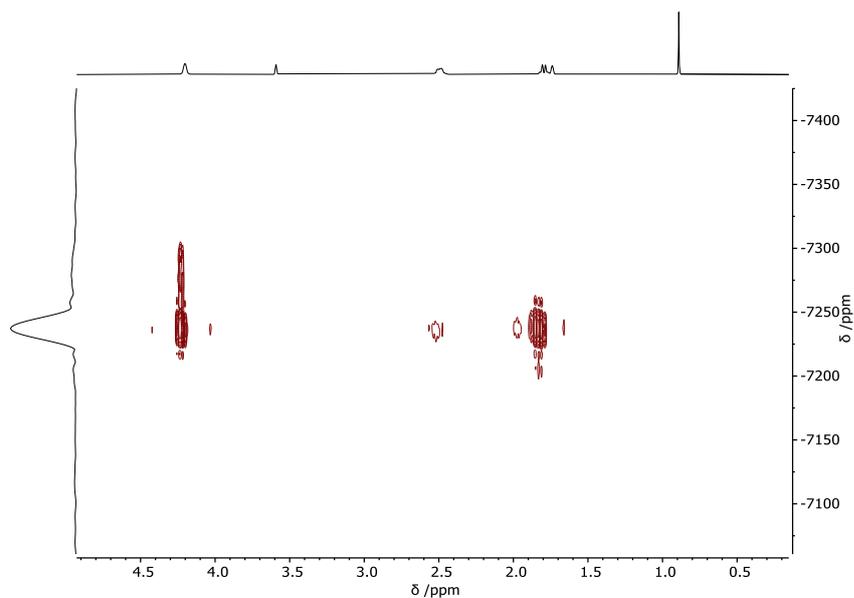


Abbildung 6-21: Gezeigt ist das ^{103}Rh -HMOC-Spektrum einer Lösung des $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]$ -Dimers in $\text{THF-}d_8$. Die chemische Verschiebung des Rhodium-Signals beträgt $\delta = -7237$ ppm und liegt damit in der Größenordnung der Verschiebung, die in der Literatur bei der Untersuchung in anderen Lösungsmitteln gefunden werden konnte.^[152]

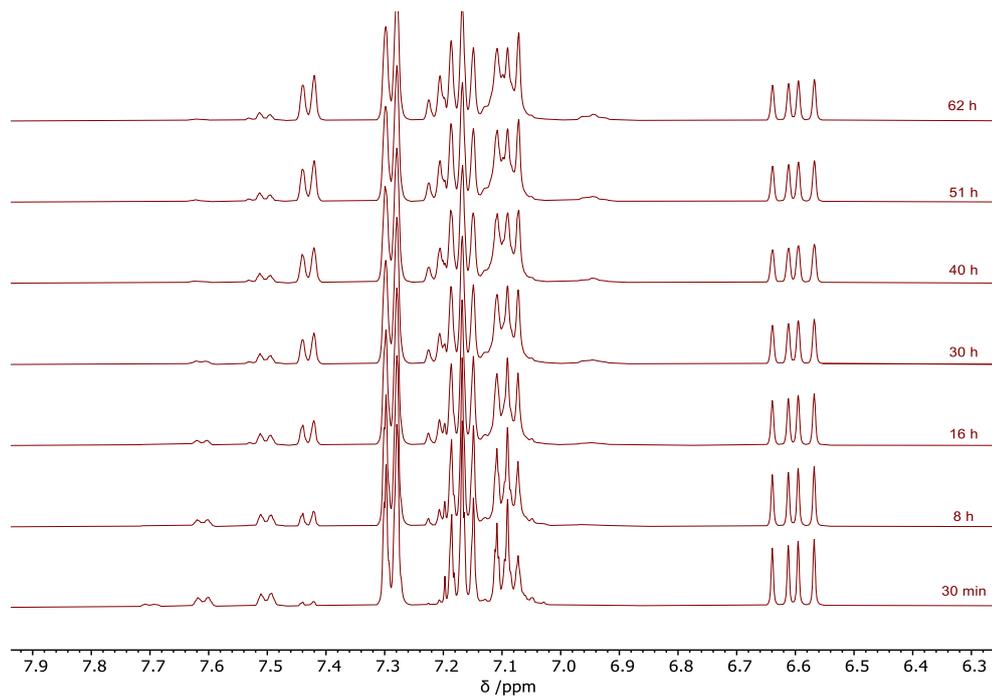


Abbildung 6-22: Gezeigt ist die zeitliche Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren einer Reaktionslösung in $\text{THF-}d_8$, die Et_2AlCl , PhMgBr , den Rhodiumkatalysator $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ und Styrol enthält.

Tabelle 6-67: Aufgeführt sind die molaren *Van-der-Waals*-Dichten MD_w für die im Exkurs Reaktionsverfolgung in Kapitel 3.1.3.1 vorgestellten Verbindungen, deren reales Molekulargewicht MW_{calc} sowie die Summenformel.

MW_{calc} [g/mol]	Verbindung	Summenformel	MD_w [g/molm ³]
121	Et ₂ AlCl	C ₄ H ₁₀ AlCl	5,06·10 ²⁹
241	[Et ₂ AlCl] ₂	C ₈ H ₂₀ Al ₂ Cl ₂	5,06·10 ²⁹
193	[Et ₂ AlCl-THF]	C ₈ H ₁₈ AlClO	4,78·10 ²⁹
265	[Et ₂ AlCl-THF ₂]	C ₁₂ H ₂₆ AlClO ₂	4,66·10 ²⁹
287	[Ph ₃ AlEt] ⁻	C ₂₀ H ₂₀ Al	4,37·10 ²⁹
239	[Ph ₂ AlEt ₂] ⁻	C ₁₆ H ₂₀ Al	4,24·10 ²⁹
198	[PhAlEt ₂ Cl] ⁻	C ₁₀ H ₁₅ AlCl	4,78·10 ²⁹
162	[PhAlEt ₂]	C ₁₀ H ₁₅ Al	4,17·10 ²⁹

6.6 Untersuchung von Grignard-Systemen

6.6.1 Konzentrationsabhängige Untersuchungen

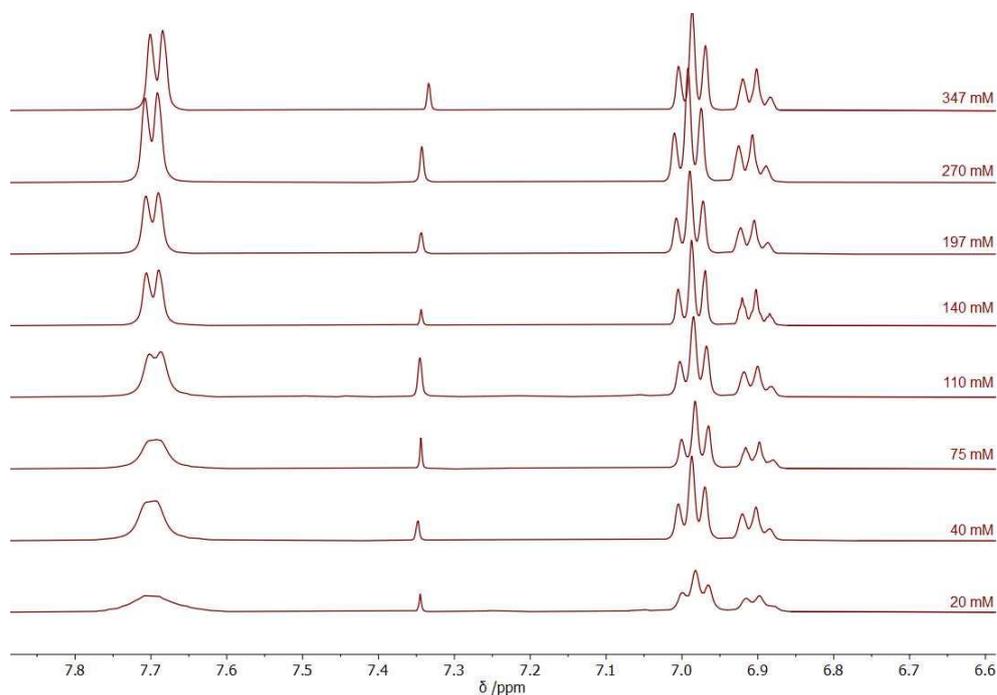


Abbildung 6-23: Gezeigt sind die ¹H-NMR-Spektren verschieden konzentrierter PhMgBr-Lösungen in THF-*d*₈ bei Raumtemperatur.

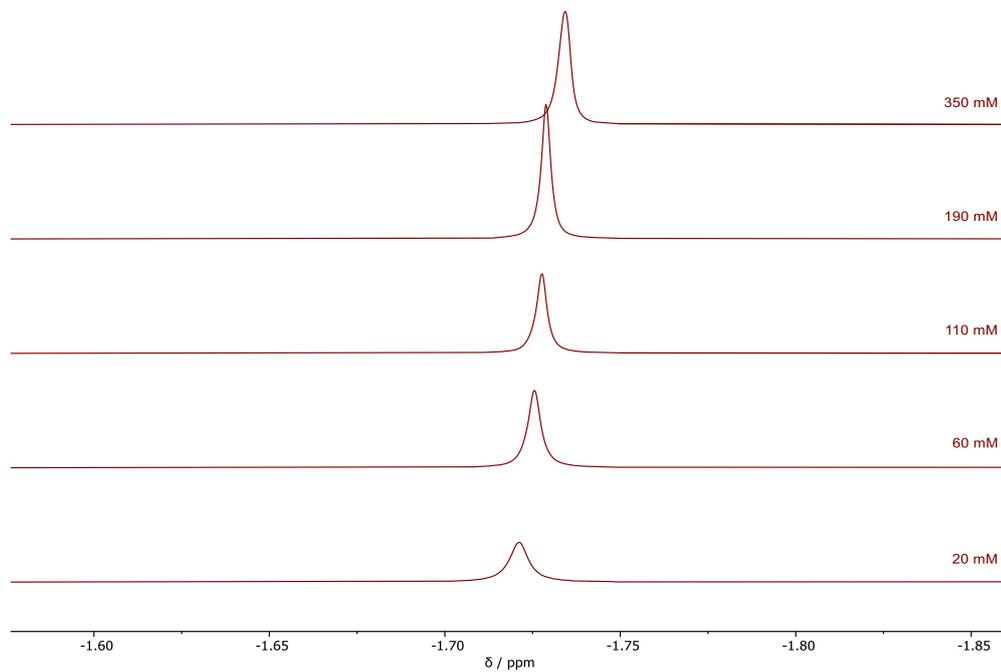


Abbildung 6-24: Gezeigt sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren verschieden konzentrierter MeMgBr-Lösungen in THF-d_8 bei Raumtemperatur.

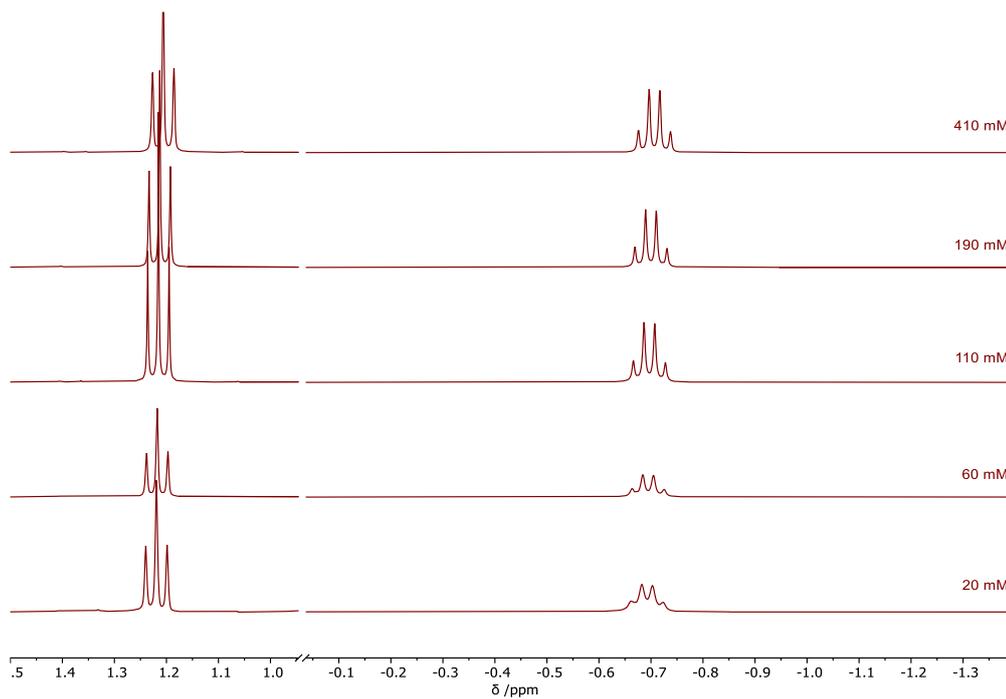


Abbildung 6-25: Gezeigt sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren verschieden konzentrierter EtMgBr-Lösungen in THF-d_8 bei Raumtemperatur.

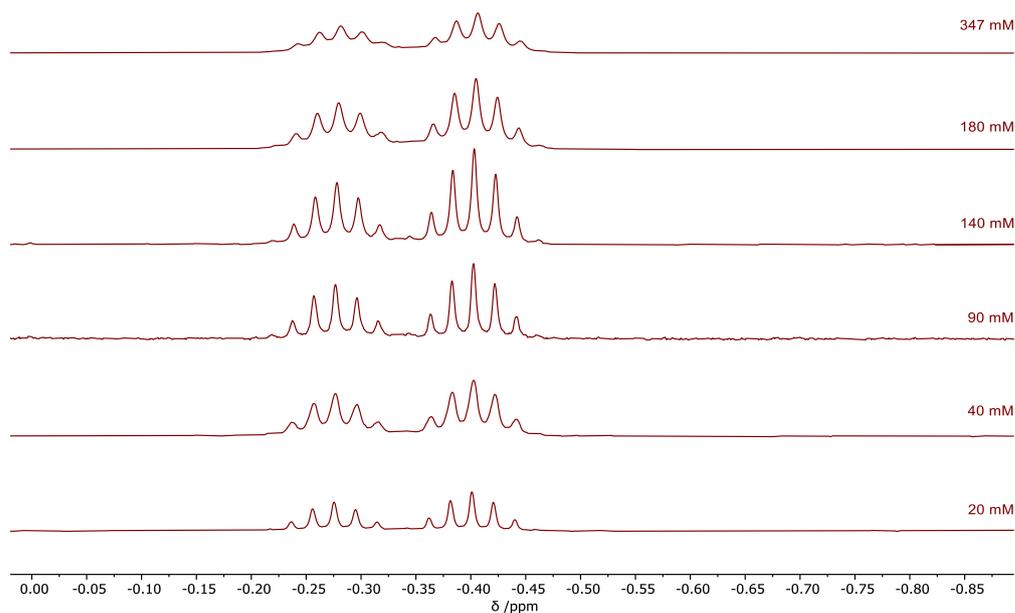


Abbildung 6-26: Gezeigt sind die ^1H -NMR-Spektren verschieden konzentrierter $i\text{-PrMgBr}$ -Lösungen in $\text{THF-}d_8$ bei Raumtemperatur.

Tabelle 6-68: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des PhMgBr -Grignards ($c = 20 \text{ mM}$) bei Raumtemperatur in $\text{THF-}d_8$ mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE} -Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
D_x [m^2/s]	$1,009 \cdot 10^{-9}$	$\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	323	357	-10
$\log(D_x)$	-8,9961	$\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{THF})_3$	395	357	11
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-9,0262	$\text{PhMgBr}(\text{THF})_2$	326	448	-27
D_{ref} [m^2/s]	$1,799 \cdot 10^{-9}$	$\text{PhMgBr}(\text{THF})_3$	398	433	-8
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,7450				

Tabelle 6-69: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des MeMgBr -Grignards ($c = 20 \text{ mM}$) bei Raumtemperatur in THF- d_8 mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE} -Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
D_x [m^2/s]	$1,528 \cdot 10^{-9}$	$\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	199	234	-15
$\log(D_x)$	-8,8159	$\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_3$	271	234	16
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-8,9186	$\text{MeMgBr}(\text{THF})_2$	263	294	-10
D_{ref} [m^2/s]	$2,127 \cdot 10^{-9}$	$\text{MeMgBr}(\text{THF})_3$	336	281	19
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,6722				

Tabelle 6-70: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des EtMgBr -Grignards ($c = 20 \text{ mM}$) bei Raumtemperatur in THF- d_8 mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE} -Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
D_x [m^2/s]	$1,528 \cdot 10^{-9}$	$\text{Et}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	227	236	-4
$\log(D_x)$	-8,8159	$\text{Et}_2\text{Mg}(\text{THF})_3$	299	236	22
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-8,9186	$\text{EtMgBr}(\text{THF})_2$	277	291	-5
D_{ref} [m^2/s]	$2,127 \cdot 10^{-9}$	$\text{EtMgBr}(\text{THF})_3$	350	280	25
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,6722				

Tabelle 6-71: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des *i*-PrMgBr-Grignards ($c = 20 \text{ mM}$) bei Raumtemperatur in THF-*ds* mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE}-Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst. Es wurde lediglich der Diffusionskoeffizient resultierend aus dem überlagerten Signal der beiden Methylgruppen zur Auswertung genutzt. Aus den Septett-Signalen konnten keine verlässlichen Daten extrahiert werden.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
D_x [m ² /s]	$1,193 \cdot 10^{-9}$	<i>i</i> -Pr ₂ Mg(THF) ₂	255	262	-7
$\log(D_x)$	-8,9234	<i>i</i> -Pr ₂ Mg(THF) ₃	327	262	25
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-8,9473	<i>i</i> -PrMgBr(THF) ₂	292	319	-9
D_{ref} [m ² /s]	$1,774 \cdot 10^{-9}$	<i>i</i> -PrMgBr(THF) ₃	364	308	18
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,7510				

6.6.2 Temperaturabhängige Untersuchungen

Tabelle 6-72: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des PhMgBr-Grignards ($c = 20 \text{ mM}$) bei $T = -50^\circ\text{C}$ in THF-*ds* mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE}-Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst. ¹Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,1}$ ($\delta = 7,74 \text{ ppm}$). ²Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,2}$ ($\delta = 7,63 \text{ ppm}$).

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
$D_{x,1}$ [m ² /s]	$2,082 \cdot 10^{-10}$	Ph ₂ Mg(THF) ₂	323	421 ¹	-23
$\log(D_{x,1})$	-9,6815	Ph ₂ Mg(THF) ₃	395	421 ¹	-6
$\log(D_{x,1,\text{norm}})$	-9,0671	Ph ₂ Mg(THF) ₂ ·MgBr ₂	507	561 ¹	-10
$D_{x,2}$ [m ² /s]	$2,565 \cdot 10^{-10}$	PhMgBr(THF) ₂	326	364 ²	-11
$\log(D_{x,2})$	-9,5909	PhMgBr(THF) ₃	398	352 ²	13
$\log(D_{x,2,\text{norm}})$	-8,9765				
D_{ref} [m ² /s]	$4,08 \cdot 10^{-10}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-9,3893				

Tabelle 6-73: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des PhMgBr -Grignards ($c = 20 \text{ mM}$) bei $T = -30^\circ\text{C}$ in $\text{THF-}d_8$ mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE} -Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst. ¹Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,1}$ ($\delta = 7,74 \text{ ppm}$). ²Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,2}$ ($\delta = 7,63 \text{ ppm}$).

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
$D_{x,1}$ [m ² /s]	$3,472 \cdot 10^{-10}$	$\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	323	377^1	-14
$\log(D_{x,1})$	-9,4595	$\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{THF})_3$	395	377^1	5
$\log(D_{x,1,\text{norm}})$	-9,0396	$\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	323	362^2	9
$D_{x,2}$ [m ² /s]	$3,556 \cdot 10^{-10}$	$\text{PhMgBr}(\text{THF})_2$	326	453^2	-28
$\log(D_{x,2})$	-9,4490	$\text{PhMgBr}(\text{THF})_3$	398	453^2	-9
$\log(D_{x,2,\text{norm}})$	-9,0291				
D_{ref} [m ² /s]	$6,385 \cdot 10^{-10}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-9,1948				

Tabelle 6-74: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des MeMgBr -Grignards ($c = 20 \text{ mM}$) bei $T = -50^\circ\text{C}$ in $\text{THF-}d_8$ mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE} -Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst. ¹Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,1}$ ($\delta = -1,76 \text{ ppm}$). ²Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,2}$ ($\delta = -1,72 \text{ ppm}$).

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
$D_{x,1}$ [m ² /s]	$2,431 \cdot 10^{-9}$	$\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	199	198^1	0
$\log(D_{x,1})$	-9,6143	$\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_3$	271	198^1	33
$\log(D_{x,1,\text{norm}})$	-8,922	$\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_2 \cdot \text{MgBr}_2$	383	269^2	42
$D_{x,2}$ [m ² /s]	$2,375 \cdot 10^{-9}$	$\text{MeMgBr}(\text{THF})_2$	263	298^2	-12
$\log(D_{x,2})$	-9,5685	$\text{MeMgBr}(\text{THF})_3$	336	285^2	18
$\log(D_{x,2,\text{norm}})$	-8,8762				
D_{ref} [m ² /s]	$3,410 \cdot 10^{-10}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-9,4672				

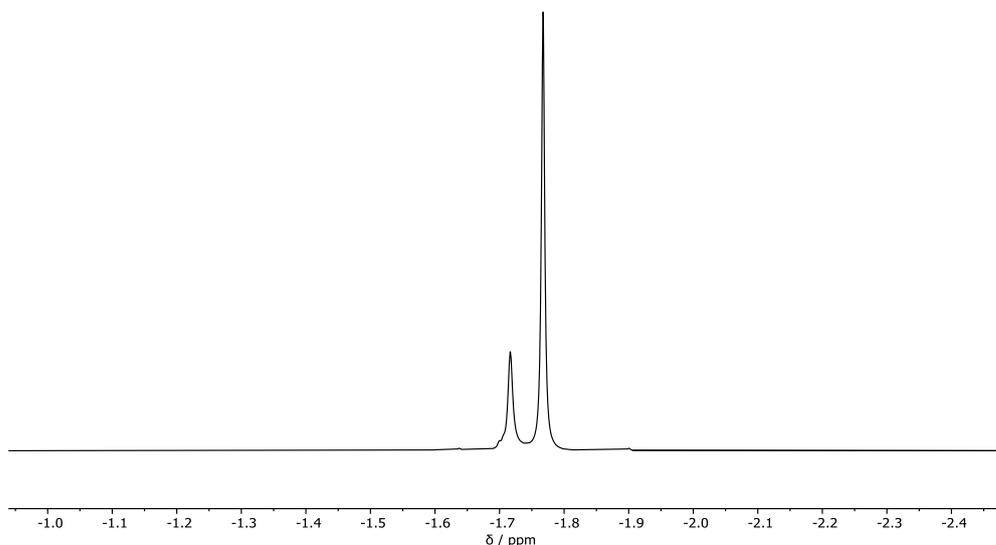


Abbildung 6-27: Gezeigt ist das ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von MeMgBr ($c = 20\text{mM}$) in THF- d_8 bei $T = -50^\circ\text{C}$.

Tabelle 6-75: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des MeMgBr-Grignards ($c = 20\text{ mM}$) bei $T = -30^\circ\text{C}$ in THF- d_8 mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE}-Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{diff} [%]
D_x [m^2/s]	$4,67 \cdot 10^{-9}$	$\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	199	229	-13
$\log(D_x)$	-9,3307	$\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_3$	271	229	18
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-8,9138	$\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_2 \cdot \text{MgBr}_2$	383	315	21
D_{ref} [m^2/s]	$6,43 \cdot 10^{-10}$	$\text{MeMgBr}(\text{THF})_2$	263	288	-9
$\log(D_{\text{ref}})$	-9,1918	$\text{MeMgBr}(\text{THF})_3$	336	275	22

Tabelle 6-76: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des EtMgBr-Grignards ($c = 20 \text{ mM}$) bei $T = -50^\circ\text{C}$ in THF- d_8 mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE}-Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst. ¹Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,1}$ ($\delta = -0,8 \text{ ppm}$). ²Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,2}$ ($\delta = -0,78 \text{ ppm}$).

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
$D_{x,1}$ [m ² /s]	$2,574 \cdot 10^{-10}$	Et ₂ Mg(THF) ₂	227	228 ¹	-1
$\log(D_{x,1})$	-9,5894	Et ₂ Mg(THF) ₃	299	228 ¹	31
$\log(D_{x,1,\text{norm}})$	-8,9126	EtMgBr(THF) ₂	277	291 ²	13
$D_{x,2}$ [m ² /s]	$2,769 \cdot 10^{-10}$	EtMgBr(THF) ₃	350	280 ²	48
$\log(D_{x,2})$	-9,5577				
$\log(D_{x,2,\text{norm}})$	-8,8809				
D_{ref} [m ² /s]	$3,535 \cdot 10^{-10}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-9,4517				

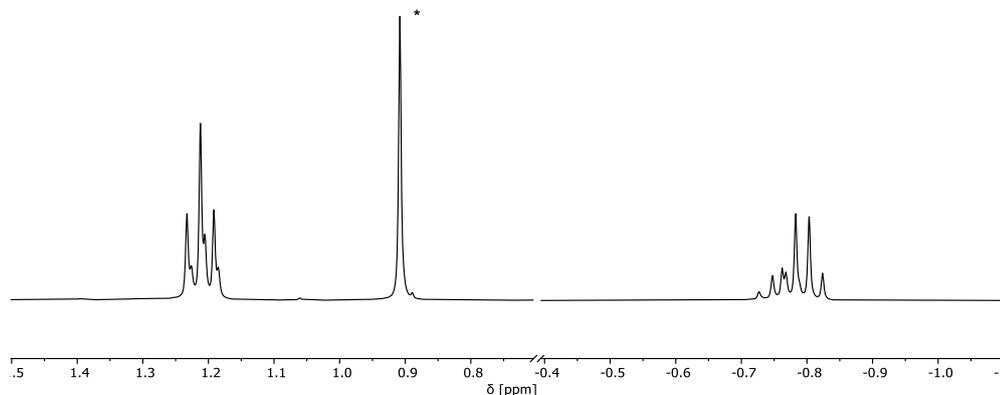


Abbildung 6-28: Gezeigt ist das ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von EtMgBr ($c = 20 \text{ mM}$) in THF- d_8 bei $T = -50^\circ\text{C}$. Mit *gekennzeichnet ist TMB, welches als interne Referenz zugefügt wurde.

Tabelle 6-77: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des EtMgBr -Grignards ($c = 20 \text{ mM}$) bei $T = -30^\circ\text{C}$ in $\text{THF-}d_8$ mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE} -Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
D_x [m^2/s]	$4,357 \cdot 10^{-10}$	$\text{Et}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	227	239	-5
$\log(D_x)$	-9,3608	$\text{Et}_2\text{Mg}(\text{THF})_3$	299	239	25
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-8,9243	$\text{EtMgBr}(\text{THF})_2$	277	295	-6
D_{ref} [m^2/s]	$6,146 \cdot 10^{-9}$	$\text{EtMgBr}(\text{THF})_3$	350	284	23
$\log(D_{\text{ref}})$	-9,2114				

Tabelle 6-78: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des $i\text{-PrMgBr}$ -Grignards ($c = 20 \text{ mM}$) bei $T = -50^\circ\text{C}$ in $\text{THF-}d_8$ mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE} -Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst. ¹Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,1}$ ($\delta = 1,26 \text{ ppm}$). ²Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,2}$ ($\delta = 1,22 \text{ ppm}$).

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
$D_{x,1}$ [m^2/s]	$2,699 \cdot 10^{-10}$	$i\text{-Pr}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	255	254 ¹	0
$\log(D_{x,1})$	-9,5688	$i\text{-Pr}_2\text{Mg}(\text{THF})_3$	327	254 ¹	29
$\log(D_{x,1,\text{norm}})$	-8,9394	$i\text{-Pr}_2\text{Mg}(\text{THF})_2 \cdot \text{MgBr}_2$	439	404 ²	9
$D_{x,2}$ [m^2/s]	$2,406 \cdot 10^{-10}$	$i\text{-PrMgBr}(\text{THF})_2$	292	380 ²	-23
$\log(D_{x,2})$	-9,6187	$i\text{-PrMgBr}(\text{THF})_3$	364	367 ²	-1
$\log(D_{x,2,\text{norm}})$	-8,9893				
D_{ref} [m^2/s]	$3,942 \cdot 10^{-10}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,7510				

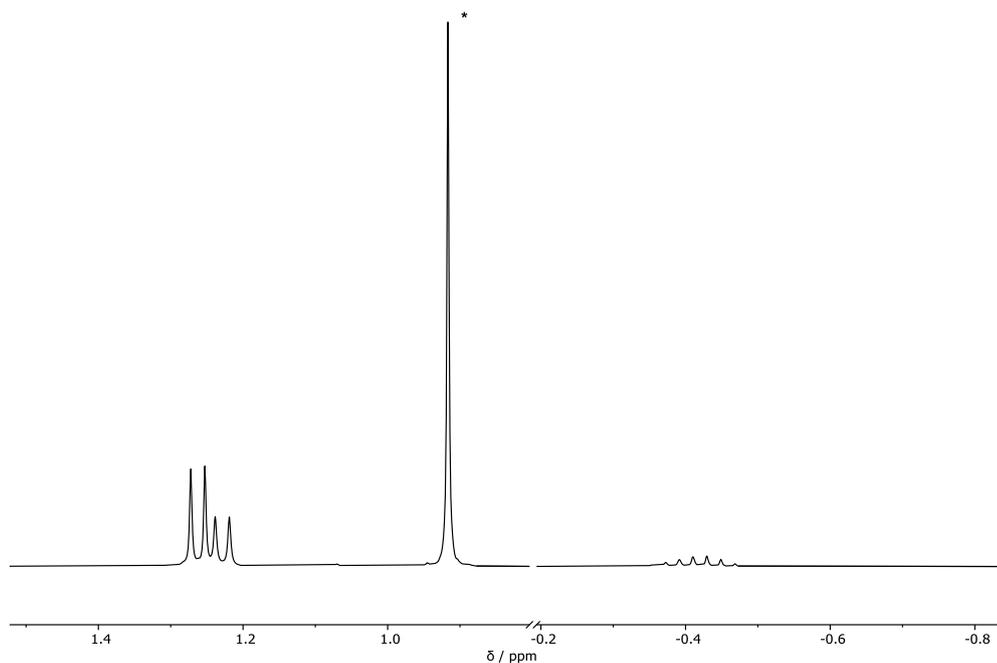


Abbildung 6-29: Gezeigt ist das ^1H -NMR-Spektrum einer Lösung von $i\text{-PrMgBr}$ ($c = 20\text{mM}$) in $\text{THF-}d_8$ bei $T = -50^\circ\text{C}$. Mit * gekennzeichnet ist TMB, welches als interne Referenz zugefügt wurde.

Tabelle 6-79: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des $i\text{-PrMgBr}$ -Grignards ($c = 20\text{mM}$) bei $T = -30^\circ\text{C}$ in $\text{THF-}d_8$ mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE} -Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst. ¹Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,1}$ ($\delta = 1,26\text{ ppm}$). ²Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,2}$ ($\delta = 1,22\text{ ppm}$).

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
$D_{x,1}$ [m^2/s]	$4,242 \cdot 10^{-10}$	$i\text{-Pr}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	255	267	-5
$\log(D_{x,1})$	-9,3724	$i\text{-Pr}_2\text{Mg}(\text{THF})_3$	327	267	22
$\log(D_{x,1,\text{norm}})$	-8,9519	$i\text{-Pr}_2\text{Mg}(\text{THF})_2 \cdot \text{MgBr}_2$	439	345	27
$D_{x,2}$ [m^2/s]	$4,360 \cdot 10^{-10}$	$i\text{-PrMgBr}(\text{THF})_2$	292	310	-6
$\log(D_{x,2})$	-9,3605	$i\text{-PrMgBr}(\text{THF})_3$	364	253	29
$\log(D_{x,2,\text{norm}})$	-8,400				
D_{ref} [m^2/s]	$6,377 \cdot 10^{-10}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-9,1954				

6.6.3 Umsetzung mit Dioxan

Tabelle 6-80: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des PhMgBr -Grignards ($c = 20 \text{ mM}$) nach Umsetzung mit Dioxan bei $T = -30^\circ\text{C}$ in $\text{THF-}d_8$ mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE} -Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst. Die Auswertung erfolgte auf Grundlage der Diffusionsdaten des Signals $\delta = 7,74 \text{ ppm}$. Aus dem Signal der Verschiebung $\delta = 7,63 \text{ ppm}$ konnten keine verlässlichen Daten gewonnen werden.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
D_x [m^2/s]	$4,088 \cdot 10^{-10}$	$\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	323	345	-6
$\log(D_x)$	-9,3885	$\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{THF})_3$	395	345	14
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-9,0171	$\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	323	456	11
D_{ref} [m^2/s]	$7,140 \cdot 10^{-10}$	$\text{PhMgBr}(\text{THF})_2$	326	431	-24
$\log(D_{\text{ref}})$	-9,1463	$\text{PhMgBr}(\text{THF})_3$	398	417	-5

Tabelle 6-81: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des PhMgBr -Grignards ($c = 20 \text{ mM}$) nach Umsetzung mit Dioxan bei Raumtemperatur in $\text{THF-}d_8$ mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE} -Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
D_x [m^2/s]	$9,721 \cdot 10^{-9}$	$\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	323	323	0
$\log(D_x)$	-9,0112	$\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{THF})_3$	395	323	22
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-9,0007	$\text{Ph}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	323	426	19
D_{ref} [m^2/s]	$1,640 \cdot 10^{-9}$	$\text{PhMgBr}(\text{THF})_2$	326	403	-19
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,7854	$\text{PhMgBr}(\text{THF})_3$	398	390	2

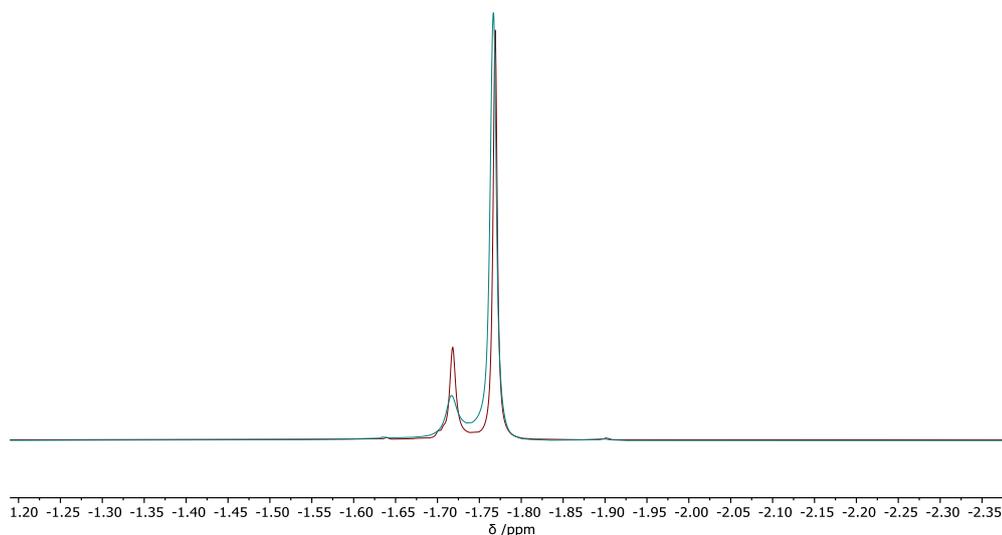


Abbildung 6-30: Gezeigt ist eine Überlagerung der ^1H -NMR-Spektren einer Lösung von MeMgBr ($c = 20 \text{ mM}$) in $\text{THF-}d_8$ bei $T = -30^\circ\text{C}$ vor (rot) und nach (blau) Zugabe eines 1,4-Dioxan-Überschusses.

Tabelle 6-82: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des MeMgBr -Grignards ($c = 20 \text{ mM}$) nach Umsetzung mit Dioxan bei Raumtemperatur in $\text{THF-}d_8$ mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE} -Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
D_x [m^2/s]	$1,425 \cdot 10^{-9}$	$\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	199	215	-8
$\log(D_x)$	-8,8462	$\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_3$	271	215	26
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-8,8899	$\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_2 \cdot \text{MgBr}_2$	383	285	34
D_{ref} [m^2/s]	$1,857 \cdot 10^{-10}$	$\text{MeMgBr}(\text{THF})_2$	263	261	1
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,7312	$\text{MeMgBr}(\text{THF})_3$	336	249	35

Tabelle 6-83: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des MeMgBr -Grignards ($c = 20 \text{ mM}$) nach Umsetzung mit Dioxan bei $T = -60^\circ\text{C}$ in $\text{THF-}d_8$ mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE} -Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst. ¹Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,1}$. ²Die massenanalytische Auswertung erfolgte auf Grundlage der Daten $D_{x,2}$.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
$D_{x,1}$ [m^2/s]	$2,913 \cdot 10^{-10}$	$\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	199	191^1	4
$\log(D_{x,1})$	-9,5357	$\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_3$	271	191^1	42
$\log(D_{x,1,\text{norm}})$	-8,8610	$\text{Me}_2\text{Mg}(\text{THF})_2\text{-MgBr}_2$	383	315^2	21
$D_{x,2}$ [m^2/s]	$2,577 \cdot 10^{-10}$	$\text{MeMgBr}(\text{THF})_2$	263	289^2	-9
$\log(D_{x,2})$	-9,5889	$\text{MeMgBr}(\text{THF})_3$	336	276^2	22
$\log(D_{x,2,\text{norm}})$	-8,9143				
D_{ref} [m^2/s]	$3,551 \cdot 10^{-10}$				
$\log(D_{\text{ref}})$	-9,4496				

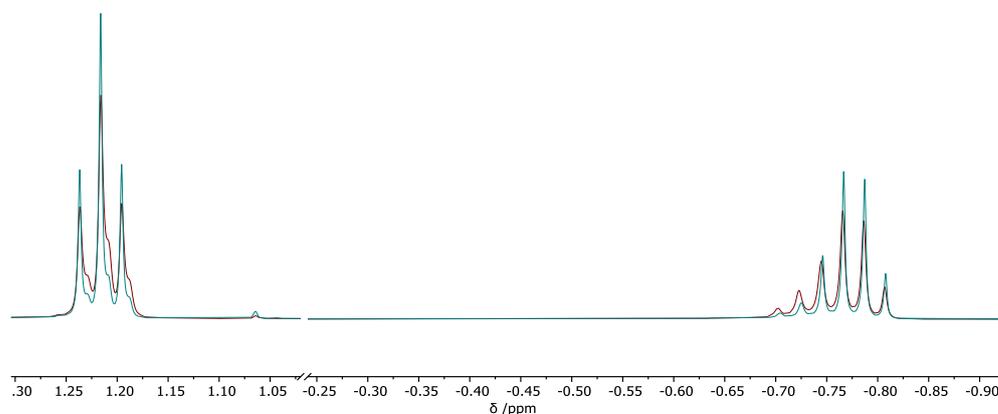


Abbildung 6-31: Gezeigt ist die Überlagerung der ^1H -NMR-Spektren einer Lösung von EtMgBr ($c = 20 \text{ mM}$) in $\text{THF-}d_8$ bei $T = -30^\circ\text{C}$ vor (rot) und nach (blau) Zugabe eines 1,4-Dioxan-Überschusses.

Tabelle 6-84: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des EtMgBr-Grignards ($c = 20 \text{ mM}$) nach Umsetzung mit Dioxan bei $T = -30^\circ\text{C}$ in THF- d_8 mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE}-Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
D_x [m^2/s]	$5,112 \cdot 10^{-10}$	$\text{Et}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	227	230	-1
$\log(D_x)$	-9,2906	$\text{Et}_2\text{Mg}(\text{THF})_3$	299	230	30
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-8,9062	$\text{EtMgBr}(\text{THF})_2$	277	274	1
D_{ref} [m^2/s]	$6,930 \cdot 10^{-9}$	$\text{EtMgBr}(\text{THF})_3$	350	263	33
$\log(D_{\text{ref}})$	-9,1593				

Tabelle 6-85: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des EtMgBr-Grignards ($c = 20 \text{ mM}$) nach Umsetzung mit Dioxan bei Raumtemperatur in THF- d_8 mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE}-Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
D_x [m^2/s]	$1,257 \cdot 10^{-9}$	$\text{Et}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	227	238	-5
$\log(D_x)$	-8,9007	$\text{Et}_2\text{Mg}(\text{THF})_3$	299	238	26
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-8,9228	$\text{EtMgBr}(\text{THF})_2$	277	293	-5
D_{ref} [m^2/s]	$1,767 \cdot 10^{-9}$	$\text{EtMgBr}(\text{THF})_3$	350	282	24
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,7528				

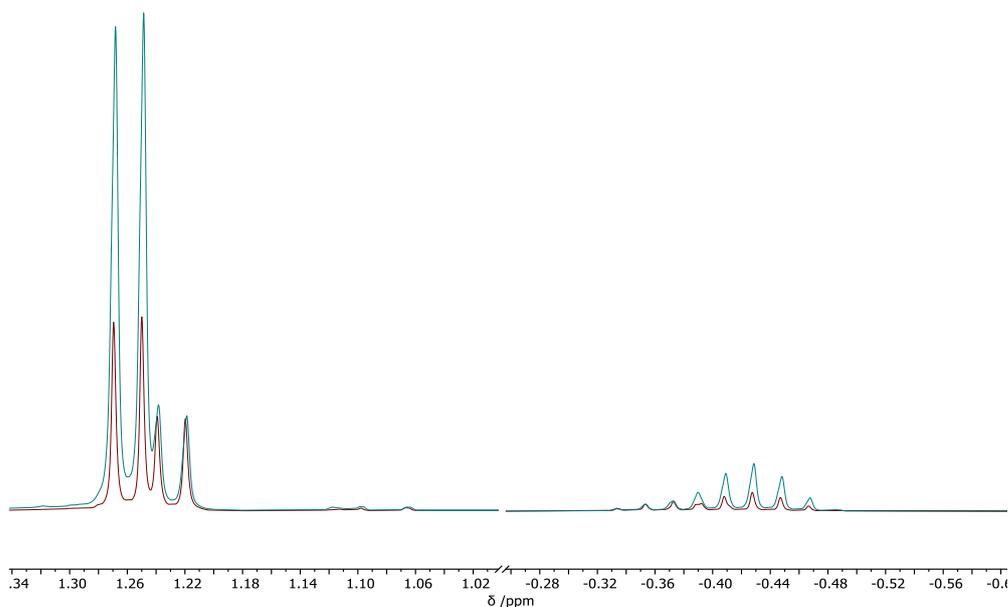


Abbildung 6-32: Gezeigt sind die Überlagerung der ^1H -NMR-Spektren einer Lösung von $i\text{-PrMgBr}$ ($c = 20 \text{ mM}$) in $\text{THF-}d_8$ bei $T = -30^\circ\text{C}$ vor (rot) und nach (blau) Zugabe eines 1,4-Dioxan-Überschusses.

Tabelle 6-86: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des $i\text{-PrMgBr}$ -Grignards ($c = 20 \text{ mM}$) nach Umsetzung mit Dioxan bei Raumtemperatur in $\text{THF-}d_8$ mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE} -Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
D_x [m^2/s]	$1,223 \cdot 10^{-9}$	$i\text{-Pr}_2\text{Mg}(\text{THF})_2$	255	257	-1
$\log(D_x)$	-8,9126	$i\text{-Pr}_2\text{Mg}(\text{THF})_3$	327	257	22
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-8,9429	$i\text{-Pr}_2\text{Mg}(\text{THF})_2 \cdot \text{MgBr}_2$	439	333	32
D_{ref} [m^2/s]	$1,801 \cdot 10^{-9}$	$i\text{-PrMgBr}(\text{THF})_2$	292	313	-7
$\log(D_{\text{ref}})$	-8,7443	$i\text{-PrMgBr}(\text{THF})_3$	364	303	20

Tabelle 6-87: Gegeben sind die ^1H -DOSY-NMR-Daten sowie die Ergebnisse der ECC-MW-Auswertung einer Probe des *i*-PrMgBr-Grignards ($c = 20 \text{ mM}$) nach Umsetzung mit Dioxan bei $T = -30^\circ\text{C}$ in THF-*ds* mit TMB als interner Referenz. Die Molmassen bezogene Analyse erfolgte bei postulierten Aggregaten ohne inkorporiertes Schweratom unter Verwendung der ECC_{DSE}-Daten. Die determinierten Massen von bromidtragenden Aggregaten wurden mittels ECC-Korrekturmethode angepasst.

^1H -DOSY		Aggregat	MW_{calc} [g/mol]	MW_{det} [g/mol]	MW_{dif} [%]
D_x [m^2/s]	$3,943 \cdot 10^{-10}$	<i>i</i> -Pr ₂ Mg(THF) ₂	255	271	-6
$\log(D_x)$	-9,4042	<i>i</i> -Pr ₂ Mg(THF) ₃	327	271	21
$\log(D_{x,\text{norm}})$	-8,9564	<i>i</i> -Pr ₂ Mg(THF) ₂ ·MgBr ₂	439	353	25
D_{ref} [m^2/s]	$5,988 \cdot 10^{-10}$	<i>i</i> -PrMgBr(THF) ₂	292	331	-12
$\log(D_{\text{ref}})$	-9,2227	<i>i</i> -PrMgBr(THF) ₃	364	320	14

7 Literaturverzeichnis

- [1] a) C. L. Perrin, T. J. Dwyer, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 935; b) A. D. Bain, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2003**, *43*, 63.
- [2] D. Fărcașiu, A. Ghenciu, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1996**, *29*, 129.
- [3] a) E. M. Purcell, H. C. Torrey, R. V. Pound, *Phys. Rev.* **1946**, *69*, 37; b) F. Bloch, *Phys. Rev.* **1946**, *70*, 460.
- [4] a) J. Jeener, *Ampère International Summer School*, Basko Polje, ehem. Jugoslawien, **1971**; b) W. P. Aue, J. Karhan, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 4226.
- [5] J. J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy*, 2. Aufl., Wiley, Chichester, **2011**.
- [6] a) H. Friebolin, *Basic one- and two-dimensional NMR spectroscopy*, 5. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2011**; b) H. Günther, *NMR spectroscopy. Basic principles, concepts and applications in chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim an der Bergstrasse, Germany, **2013**; c) H. Kessler, M. Gehrke, C. Griesinger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 490.
- [7] a) C. L. Partain, *J. Magn. Reson. Imaging* **2004**, *19*, 515; b) C. Boesch, *J. Magn. Reson. Imaging* **2004**, *20*, 177.
- [8] a) R. Mills, *J. Phys. Chem.* **1973**, *77*, 685; b) D. F. Evans, T. Tominaga, H. T. Davis, *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 1298; c) H. Chakraborti, S. N. Changdar, *Pramana - J Phys* **1991**, *37*, 105.
- [9] a) J. E. Baur, R.M. Wightman, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *305*, 73; b) G. Denuault, M. V. Mirkin, A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *308*, 27.
- [10] Y. Cohen, L. Avram, L. Frish, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 520.
- [11] a) A. Pastor, E. Martínez-Viviente, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2314; b) T. Megyes, H. Jude, T. Grósz, I. Bakó, T. Radnai, G. Tárkányi, G. Pálincás, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10731.

- [12] a) E. M. de Carvalho, M. H. R. Velloso, L. W. Tinoco, J. D. Figueroa-Villar, *J. Magn. Reson.* **2003**, *164*, 197; b) G. S. Kapur, E. J. Cabrita, S. Berger, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 7181.
- [13] E. J. Cabrita, S. Berger, *Magn. Reson. Chem.* **2001**, *39*, 142-148.
- [14] H. Mo, T. C. Pochapsky, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 4485.
- [15] E. Martínez-Viviente, P. S. Pregosin, L. Vial, C. Herse, J. Lacour, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2912.
- [16] a) R. Rymdn, J. Carlfors, P. Stilbs, *J. Incl. Phenom.* **1983**, *1*, 159; b) A. Le Gresley, E. Simpson, A. J. Sinclair, N. Williams, G. R. Burnett, D. J. Bradshaw, R. A. Lucas, *Anal. Methods* **2015**, *7*, 2323.
- [17] L. Frish, S. E. Matthews, V. Böhmer, Y. Cohen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 669.
- [18] E. O. Stejskal, J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 288.
- [19] a) E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **1950**, *80*, 580; b) H. Y. Carr, E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **1954**, *94*, 630.
- [20] T. D. W. Claridge, *High-resolution NMR techniques in organic chemistry*, Elsevier, Oxford, **2016**.
- [21] K. F. Morris, C. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3139.
- [22] J. S. Gounarides, A. Chen, M. J. Shapiro, *J. Chromatogr. B* **1999**, *725*, 79.
- [23] J. E. Tanner, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 2523.
- [24] W. S. Price, *NMR studies of translational motion*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, **2009**.
- [25] G. Wider, V. Dotsch, K. Wuthrich, *J. Magn. Reson. A* **1994**, *108*, 255.
- [26] S. J. Gibbs, C. S. Johnson, *J. Magn. Reson.* **1991**, *93*, 395.
- [27] D. H. Wu, A. D. Chen, C. S. Johnson, *J. Magn. Reson. A* **1995**, *115*, 260.
- [28] A. Jerschow, N. Müller, *J. Magn. Reson.* **1997**, *125*, 372.

- [29] a) S. Balayssac, M.-A. Delsuc, V. Gilard, Y. Prigent, M. Malet-Martino, *J. Magn. Reson.* **2009**, *196*, 78; b) G. Zheng, T. Stait-Gardner, P. G. Anil Kumar, A. M. Torres, W. S. Price, *J. Magn. Reson.* **2008**, *191*, 159.
- [30] J. A. Aguilar, S. Faulkner, M. Nilsson, G. A. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3901.
- [31] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH; Ciando, Weinheim, München, **2013**.
- [32] R. Brown, *Ann. Phys.* **1828**, *90*, 294.
- [33] A. Einstein, *Ann. Phys.* **1905**, *322*, 549.
- [34] a) L. Avram, Y. Cohen, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 586; b) J. J. Tanahatoc, M. E. Kuil, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8389; c) R. Walser, B. Hess, A. E. Mark, W. F. van Gunsteren, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *334*, 337.
- [35] J. T. Edward, *J. Chem. Educ.* **1970**, *47*, 261.
- [36] F. Perrin, *J. Phys. Radium* **1936**, *7*, 1.
- [37] A. Gierer, K. Wirtz, *Z. Naturforsch. A* **1953**, *8*, 532.
- [38] H. C. Chen, S. H. Chen, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5118.
- [39] A. Macchioni, G. Ciancaleoni, C. Zuccaccia, D. Zuccaccia, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 479.
- [40] R. Evans, Z. Deng, A. K. Rogerson, A. S. McLachlan, J. J. Richards, M. Nilsson, G. A. Morris, *Angew. Chem.* **2013**, *125*, 3281.
- [41] a) V. Abet, R. Evans, F. Guibbal, S. Caldarelli, R. Rodriguez, *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 4962; b) A. Poveda, I. Alonso, M. Á. Fernández-Ibáñez, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3873; c) E. Rideau, H. You, M. Sidera, T. D. W. Claridge, S. P. Fletcher, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 5614.
- [42] P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*, 1. Aufl., Cornell Univ. Press, Ithaca, NY, **1953**.

- [43] a) F. M. Arrabal-Campos, L. M. Aguilera-Sáez, I. Fernández, *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123*, 943; b) A. Chen, D. Wu, C. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7965; c) S. Viel, D. Capitani, L. Mannina, A. Segre, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1843.
- [44] S. Augé, P.-O. Schmit, C. A. Crutchfield, M. T. Islam, D. J. Harris, E. Durand, M. Clemancey, A.-A. Quoineaud, J.-M. Lancelin, Y. Prigent et al., *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 1914.
- [45] C. A. Crutchfield, D. J. Harris, *J. Magn. Reson.* **2007**, *185*, 179.
- [46] J. A. Jones, D. K. Wilkins, L. J. Smith, C. M. Dobson, *J. Biomol. NMR* **1997**, *10*, 199.
- [47] D. Li, I. Keresztes, R. Hopson, P. G. Williard, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 270.
- [48] D. Li, G. Kagan, R. Hopson, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5627.
- [49] G. Kagan, W. Li, R. Hopson, P. G. Williard, *Org. Lett.* **2010**, *12*, 520.
- [50] Paul G. Williard, Weibin Li, Gerald Kagan, Russell Hopson, *Arkivoc* **2011**, *5*, 180.
- [51] a) C. Su, R. Hopson, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12400; b) C. Su, R. Hopson, P. G. Williard, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4136; c) C. Su, R. Hopson, P. G. Williard, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14367.
- [52] H. Subramanian, C. P. Jasperse, M. P. Sibi, *Org. Lett.* **2015**, *17*, 1429.
- [53] R. Neufeld, D. Stalke, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3354.
- [54] Roman Neufeld, *DOSY External Calibration Curve Molecular Weight Determination as a Valuable Methodology in Characterizing Reactive Intermediates in Solution*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2016**.
- [55] S. Bachmann, R. Neufeld, M. Dzemski, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 8462.
- [56] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [57] S. S. Batsanov, *Inorg. Mater.* **2001**, *37*, 871.
- [58] S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8617.

- [59] C. Schnegelsberg, S. Bachmann, M. Kolter, T. Auth, M. John, D. Stalke, K. Koszinowski, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 7752.
- [60] A.-K. Kreyenschmidt, S. Bachmann, T. Niklas, D. Stalke, *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 6957.
- [61] Anne-Kathrin Kreyenschmidt, *Masterarbeit*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2016**.
- [62] R. Neufeld, M. John, D. Stalke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6994.
- [63] R. Neufeld, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 12624.
- [64] a) F. M. Arrabal-Campos, P. Oña-Burgos, I. Fernández, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 4326; b) P.-J. Voorter, A. McKay, J. Dai, O. Paravagna, N. R. Cameron, T. Junkers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*.
- [65] D. R. Lide (Hrsg.) *CRC handbook of chemistry and physics. A ready-reference book of chemical and physical data*, CRC Press, Boca Raton, FL., **2009**.
- [66] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031.
- [67] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, *318*, 1754.
- [68] B. Rösch, T. X. Gentner, J. Eysel, J. Langer, H. Elsen, S. Harder, *Nature* **2021**, *592*, 717.
- [69] Chunming Cui, Herbert W. Roesky, Hans-Georg Schmidt, Mathias Noltemeyer, Haijun Hao, Fanica Cimpoesu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4444.
- [70] N. J. Hardman, B. E. Eichler, P. P. Power, *Chem. Commun.* **2000**, 1991.
- [71] L. Forlani, C. Boga, E. D. Vecchio, M. Padovani, *Arkivoc* **2004**, 2003, 75.
- [72] H. Ben Ammar, J. Le Nôtre, M. Salem, M. T. Kaddachi, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *662*, 63.
- [73] D.-R. Dauer, D. Stalke, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14432.
- [74] D.-R. Dauer, M. Flügge, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 6149.
- [75] I. Koehne, S. Bachmann, T. Niklas, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 13141.

- [76] I. Koehne, N. Graw, T. Teuteberg, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorganic chemistry* **2017**, *56*, 14968.
- [77] J. Kretsch, A.-K. Kreyenschmidt, T. Schillmöller, M. Lökov, R. Herbst-Irmer, I. Leito, D. Stalke, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 9858.
- [78] D. Lüert, A.-K. Kreyenschmidt, C. M. Legendre, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2022**, *61*, 5234.
- [79] J. Kretsch, A. Kreyenschmidt, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 12606.
- [80] D. Lüert, *Synthesis and Magnetic Properties of Polyimidosulfur- and Bis(benzoxazolyl)methanide-ligated Complexes*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2022**.
- [81] W.-P. Leung, Q. W.-Y. Ip, T.-W. Lam, T. C. W. Mak, *Organometallics* **2004**, *23*, 1284.
- [82] J. Kretsch, A. Kreyenschmidt, T. Schillmöller, C. Sindlinger, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 7389.
- [83] J. Kretsch, *Chelate Ligands for the Stabilisation of Low-Valent Main Group Compounds*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2021**.
- [84] J. Kretsch, A. Kreyenschmidt, T. Schillmöller, R. Herbst-Irmer, D. Stalke, *Inorg. Chem.* **2020**, *59*, 13690.
- [85] T. Chu, I. Korobkov, G. I. Nikonov, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9195.
- [86] Anna Doppler, *DOSY-NMR Spectroscopic Investigation of Heavy Atom Compounds*, Georg-August-Universität, Göttingen, **2021**.
- [87] a) L. Malatesia, M. Angoletta, *J. Chem. Soc.* **1957**, 1186; b) W. Kuran, A. Musco, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *12*, 187; c) J.-F. Fauvarque, F. Pflüger, M. Troupel, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *208*, 419; d) C. Amatore, F. Pflüger, *Organometallics* **1990**, *9*, 2276; e) C. Amatore, M. Azzabi, A. Jutand, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8375.
- [88] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5970.

- [89] a) T. Hayashi, K. Ueyama, N. Tokunaga, K. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11508; b) C. Defieber, J.-F. Paquin, S. Serna, E. M. Carreira, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 3873; c) Y. Otomaru, K. Okamoto, R. Shintani, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2503; d) J.-F. Paquin, C. Defieber, C. R. J. Stephenson, E. M. Carreira, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10850; e) K. Vandyck, B. Matthys, M. Willen, K. Robeyns, L. van Meervelt, J. van der Eycken, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 363; f) T. Korenaga, K. Osaki, R. Maenishi, T. Sakai, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 2325; g) C.-C. Liu, D. Janmanchi, C.-C. Chen, H.-L. Wu, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 2503.
- [90] a) G. L. Statton, K. C. Ramey, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1327; b) J. Lindley, *J. Chem. Educ.* **1980**, *57*, 671; c) C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., Vieweg+Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [91] a) A. J. Arduengo, D. A. Dixon, K. K. Kumashiro, C. Lee, W. P. Power, K. W. Zilm, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6361; b) A. J. Arduengo, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913; c) D. Tapu, D. A. Dixon, C. Roe, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3385.
- [92] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- [93] a) M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247; b) J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674; c) M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749; d) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18; e) T.-L. Choi, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1743; f) G. C. Vougioukalakis, R. H. Grubbs, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1746.
- [94] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [95] J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3153.
- [96] J. Schraml, M. Čapka, V. Blechta, *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30*, 544.
- [97] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543.
- [98] M. M. Gallagher, A. D. Rooney, J. J. Rooney, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1252.

- [99] J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4035.
- [100] K. Mennecke, R. Wartchow, A. Kirschning, *CCDC 1940486: Experimental Crystal Structure Determination*, Cambridge Crystallographic Data Centre, **2019**.
- [101] D. J. Walsh, S. H. Lau, M. G. Hyatt, D. Guironnet, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13644.
- [102] T. Zhou, S. Ma, F. Nahra, A. M. C. Obled, A. Poater, L. Cavallo, C. S. J. Cazin, S. P. Nolan, M. Szostak, *iScience* **2020**, *23*, 101377.
- [103] a) S. S. Bath, L. Vaska, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3500; b) D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1968**, 3133; c) G. Yagupsky, C. K. Brown, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1970**, 1392; d) R. M. Deshpande, R. V. Chaudhari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, *27*, 1996.
- [104] D. Evans, G. Yagupsky, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1968**, 2660.
- [105] a) C. Amatore, E. Carre, A. Jutand, M. A. M'Barki, G. Meyer, *Organometallics* **1995**, *14*, 5605; b) C. Amatore, E. Carre, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **1995**, *14*, 1818.
- [106] C. Amatore, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **1992**, *11*, 3009.
- [107] a) A. J. C. Amatore, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 254; b) C. Amatore, A. Jutand and A. Thuilliez, *Organometallics* **2001**, 3241; c) Christian Amatore, Anny Jutand, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 314.
- [108] A. Bottoni, M. A. Carvajal, G. P. Miscione, J. J. Novoa, *Mol. Phys.* **2010**, *108*, 1619.
- [109] a) R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320; b) T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *BCSJ* **1971**, *44*, 581.
- [110] Y. Shen, G. Liu, Z. Zhou, X. Lu, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3366.
- [111] S. Tanaka, A. Mori, *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 2014, 1167.

- [112] a) N. A. Bumagin, A. B. Ponomaryov, I. P. Beletskaya, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 4819; b) J. Westermann, U. Imbery, A. T. Nguyen, K. Nickisch, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **1998**, 1998, 295.
- [113] V. Grignard, *C. R. Acad. Sci* **1900**, 130, 1322.
- [114] S. R. Harutyunyan, T. den Hartog, K. Geurts, A. J. Minnaard, B. L. Feringa, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2824.
- [115] a) E. C. Ashby, *Pure Appl. Chem.* **1980**, 52, 545; b) G. Fouquet, M. Schlosser, W. Malisch, M. Kuhn, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 50; c) E. C. Ashby, *Organomet. Chem. Rev., Sec. B.* **1968**, 4, 198.
- [116] a) F. A. Carey, R. J. Sundberg, H. J. Schäfer (Hrsg.) *Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) J. Clayden, S. Warren, N. Greeves, P. Wothers, *Organic chemistry*, Oxford Univ. Press, Oxford, **2009**.
- [117] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Aufl., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, s.l., **2004**.
- [118] P. Carloni, L. Greci, P. Stipa, L. Ebersson, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 4733.
- [119] M. Tomoi, H. Kakiuchi, *Polym J* **1973**, 5, 195.
- [120] a) M. Gomberg, W. E. Bachmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, 236; b) H. R. Rogers, C. L. Hill, Y. Fujiwara, R. J. Rogers, H. L. Mitchell, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 217; c) H. M. Walborsky, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 286; d) J. F. Garst, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 95; e) H. G. Richey (Hrsg.) *Grignard reagents. New developments*, Wiley, Chichester, Weinheim, **2000**; f) J. F. Garst, M. P. Soriaga, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 623.
- [121] D. Seyferth, *Organometallics* **2009**, 28, 1598.
- [122] R. M. Peltzer, O. Eisenstein, A. Nova, M. Cascella, *J. Phys. Chem. B* **2017**, 121, 4226.
- [123] L. J. Guggenberger, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5375.
- [124] G. D. Stucky, R. E. Rundle, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 1002.

- [125] O. Carugo, K. Djinovi, M. Rizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2127.
- [126] F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 475, 1.
- [127] E. C. Ashby, W. E. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 118.
- [128] J. Toney, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 28, 5.
- [129] S. Sakamoto, T. Imamoto, K. Yamaguchi, *Org. Lett.* **2001**, 3, 1793.
- [130] F. Blasberg, M. Bolte, M. Wagner, H.-W. Lerner, *Organometallics* **2012**, 31, 1001.
- [131] E. C. Ashby, J. Nackashi, G. E. Parris, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 3162.
- [132] F. W. Walker, E. C. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3845.
- [133] M. B. Smith, W. E. Becker, *Tetrahedron Lett.* **1965**, 6, 3843.
- [134] M. B. Smith, W. E. Becker, *Tetrahedron* **1967**, 23, 4215.
- [135] W. Schlenk, W. Schlenk, *Ber. dtsh. Chem. Ges. A/B* **1929**, 62, 920.
- [136] P. Sobota, B. Duda, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 332, 239.
- [137] J. Tammiku-Taul, P. Burk, A. Tuulmets, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 133.
- [138] a) P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J.J. Smeets, A. L. Spek in *Advances in Organometallic Chemistry* (Hrsg.: F. G. A. Stone), Academic Press, New York, **1964-1992**, S. 147–226; b) P. R. Markies, G. Schat, S. Griffioen, A. Villena, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *Organometallics* **1991**, 10, 1531; c) E. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501; d) C. E. Holloway, M. Melnik, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 465, 1.
- [139] a) M. Vallino, *J. Organomet. Chem.* **1969**, 20, 1; b) F. Ramirez, R. Sarma, Y. F. Chaw, T. M. McCaffrey, J. F. Marecek, B. McKeever, D. Nierman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5285; c) M. Vestergren, J. Eriksson, M. Håkansson, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 681, 215; d) S. Pirinen, I. O. Koshevoy, P. Denifl, T. T. Pakkanen, *Organometallics* **2013**, 32, 4208.
- [140] a) J. F. Liebman, T. holm, S. W. Slayden (Hrsg.) *Patai series*, John Wiley, Chichester, **2008**; b) M. Westerhausen, A. Koch, H. Görls, S. Krieck, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 1456.

- [141] E. C. Ashby, G. E. Parris, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1206.
- [142] D. F. Evans, V. Fazakerley, *Chem. Commun.* **1968**, 974.
- [143] D. F. Evans, G. V. Fazakerley, *J. Chem. Soc., A* **1971**, 184.
- [144] a) W. Schienk, *Ber. dtsch. Chem. Ges. A/B* **1931**, 64, 734; b) *Organikum. Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 19. Aufl., Barth Ed. Dt. Verl. der Wiss, Leipzig, Berlin, Heidelberg, **1993**.
- [145] J. Langer, S. Kriek, R. Fischer, H. Görls, D. Walther, M. Westerhausen, *Organometallics* **2009**, 28, 5814.
- [146] R. Fischer, H. Görls, P. R. Meisinger, R. Suxdorf, M. Westerhausen, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 12830.
- [147] a) W. Schlenk, *Methoden Org. Chem* **1924**, 4, 720; b) W. Schlenk, Johanna Holtz, *Chem. Ber.* **1917**, 50, 262.
- [148] A. Bax, R. H. Griffey, B. L. Hawkins, *J. Magn. Reson.* **1983**, 55, 301.
- [149] a) J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *Chem. Phys.* **1979**, 71, 4546; b) R. Wagner, S. Berger, *J. Magn. Reson.* **1996**, 123, 119.
- [150] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Synthesis* **2006**, 2006, 890.
- [151] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **113**, 2009, 5806.
- [152] P. S. Pregosin, *NMR in Organometallic Chemistry*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.

8 Danksagung

Mein erster Dank gilt Prof. Dr. Dietmar Stalke für die Möglichkeit, auf diesem Gebiet forschen zu dürfen und für die engagierte wissenschaftliche Betreuung in den zurückliegenden Jahren.

Ein weiterer Dank gilt Prof. Dr. Manuel Alcarazo für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens.

PD Dr. Michael John danke ich für sein Engagement als Drittgutachter, seine Unterstützung bei NMR-spektroskopischen Fragestellungen und seine Hilfe bei technischen Problemen mit den NMR-Spektrometern. In diesem Zusammenhang möchte ich auch den weiteren Mitgliedern der NMR-Abteilung herzlich danken.

Bei Dr. Holm Frauendorf, Prof. Dr. Konrad Koszinowski und Jun.-Prof. Dr. Daniel Obenchain möchte ich mich für ihre Bereitschaft, der Prüfungskommission anzugehören, bedanken.

Meinen Kooperationspartnern möchte ich für die angenehme und interessante Zusammenarbeit danken. Dr. Friedrich Kreyenschmidt danke ich für seine Beratung bei massenspektrometrischen Fragestellungen.

Ein weiterer Dank geht an Heike Tappe, der guten Seele des Arbeitskreises. Allen Mitgliedern des Arbeitskreises sei gedankt für eine angenehme Arbeitsatmosphäre und die Unterstützung in vielerlei Hinsicht, sei es technischer oder fachlicher Natur. Ein herzliches Dankeschön an Dr. Nico Graw, Franziska Rüttger, Dr. Daniel Lüert, Tim Patten, Xiaobai Wang, Paula Kallenbach, Laura Garske, Niklas Ruth, Tobias Ernemann, Christian Köhler und Katharina Rachuy.

Den Korrekturlesern dieser Arbeit gilt ebenfalls mein herzlichster Dank: Michael, Daniel, Franziska, Tim und Steve.

Danksagung

Zudem möchte ich mich bei Janne Cordes und Klaas Kock sowie Marius Deuker, Finn Kraft und Franziska Rüttger bedanken, die ich während ihrer Bachelorarbeiten bzw. AC-F-Praktika betreuen durfte.

Mein größter Dank gilt meiner geliebten Familie.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Anne-Kathrin Kreyenschmidt, an Eides statt, dass ich die vorliegende Doktorarbeit

„Weiterentwicklung diffusionsspektroskopischer NMR-Methoden für metallorganische Schlüsselverbindungen“

am Institut für Anorganische Chemie der Georg-August-Universität Göttingen im Zeitraum vom 1. Mai 2018 bis zum 30. Januar 2023 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dietmar Stalke angefertigt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Göttingen, den 30.01.2023 _____