

*Neue mono- und dinukleare Nickel(II)-Komplexe
chelatisierender Guanidin-Liganden:*

Grundlegende Untersuchungen der strukturellen und elektronischen
Charakteristika sowie der potentiellen Anwendungen

INAUGURAL DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Pascal Roquette
aus Heidelberg

2010

INAUGURAL DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der
Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Pascal Roquette
aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung: 19. November 2010

*Neue mono- und dinukleare
Nickel(II)-Komplexe chelatisierender
Guanidin-Liganden:*

Grundlegende Untersuchungen der strukturellen und
elektronischen Charakteristika sowie der potentiellen
Anwendungen

Gutachter: Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel
Prof. Dr. Markus Enders

Abstract

The aim of this thesis is a fundamental and detailed understanding of the structural and electronic characteristics of new mono- and dinuclear Ni(II) complexes featuring chelating bis- and tetrakisguanidines. A variety of complexes with different coordination geometries is synthesized and their molecular structures in the crystalline state are derived from single-crystal X-ray diffraction. Characteristic structural and electronic details of these complexes are discussed and supported by quantum chemical (DFT) calculations.

The magnetic susceptibility is studied in detail by superconducting quantum interference device (SQUID) measurements revealing an electronic *high-spin* state at each nickel center of all investigated complexes. Furthermore, a significant zero-field splitting (ZFS) resulting from spin-orbit mixing of excited states into the ground state is determined.

The electronic consequences are explored by an experimental charge density study of [(btmgb)NiCl₂] (btmgb = 1,2-bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzene) at low temperatures (7 K). Examination of the bonding situation of the Ni(II) center reveals both a σ - as well as a π -donor character for the coordinating N→Ni bonds. Herein, zones of local charge concentration of the nitrogen donor atoms point to a local charge depletion zone at the nickel atom in a key-and-lock principle. The strong donor character of the bisguanidine ligand is confirmed. Hence, [(btmgb)NiCl₂] provides a reference system for studies on the mixing of certain excited states into the ground state unbiased from any ligand induces electronic influence.

Moreover, a detailed ¹H- and ¹³C-NMR spectroscopic study is carried out on a selection of these paramagnetic, tetrahedrally coordinated nickel(II) dihalide complexes to explain the fluxional behaviour within these complexes. The kinetics of this process, namely the flipping of the metal from one side of the ligand aromatic plane to the other, is studied in detail by dynamic NMR. Here, the same values of ΔG^\ddagger and ΔS^\ddagger than for the analogous Zn(II) complexes are obtained. However, due to paramagnetism, this process can already be observed at 40 °C higher temperatures. This situation affords the evaluation of the rate constants of fast fluxional processes within paramagnetic metal complexes, which are not resolveable in diamagnetic NMR spectroscopy. In this context, a complete assignment of the NMR signals for all of these complexes is achieved by sophisticated NMR experiments including correlation spectra. The effects of halide exchange as well as variation in the guanidine-metal bite angles on the paramagnetic shifts are assessed. Experimental paramagnetic shifts are derived with the aid of the diamagnetic NMR spectra of the analogous Zn(II) complexes and are then compared with the values obtained from quantum chemical (DFT) calculations.

Finally, the catalytic potential of [LNiBr₂] (L being a chelating bisguanidine ligand) for the polymerization of ethylene is investigated. The theoretical results (DFT) reveal that the nickel(II) btmge complex (btmge = 1,2-bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)ethane) can be regarded as a good polymerization precatalyst.

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, ein grundlegendes und detailliertes Verständnis der strukturellen und elektronischen Eigenschaften neuer ein- und zweikerniger Bis- und Tetrakisguanidin-Ni(II)-Komplexe zu erlangen. Die Synthesen einer Reihe von Komplexen mit unterschiedlichen Koordinationsgeometrien sowie deren Molekülstrukturen in der kristallinen Phase, die mit Hilfe der Einkristallstrukturanalyse erhalten wurden, werden vorgestellt. Charakteristische strukturelle und elektronische Besonderheiten werden diskutiert. Dabei fließen auch die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT) mit ein.

Die magnetische Suszeptibilität wird mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers (SQUID = Superconducting Quantum Interference Device) ausführlich untersucht und es wird ein elektronischer *high-spin* Zustand jedes Nickelatoms in allen untersuchten Komplexen festgestellt. Zudem wird eine signifikante Nullfeldaufspaltung (ZFS) gefunden, die als Folge des durch die Spin-Bahn-Kopplung induzierten Einmischens der angeregten Zustände in den Grundzustand resultiert.

Im Experiment werden die sich daraus ergebenden elektronischen Eigenschaften auf der Basis einer Ladungsdichte-Verteilung an dem System [(btmgb)NiCl₂] (btmgb = 1,2-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol) bei tiefen Temperaturen (7 K) untersucht. Die Betrachtung der Bindungssituation um das Nickelatom ergibt für die koordinativen N→Ni-Bindungen sowohl einen σ - als auch einen π -Donor-Anteil. Die Zonen erhöhter Ladungskonzentration an den koordinierenden Stickstoffatomen zeigen darin in einem Schlüssel-Schloss-Prinzip direkt auf die Bereiche der Ladungsauslöschungszonen am Nickelatom. Der starke Donor-Charakter des Bisguanidin-Ligandens wird bestätigt. Es wird gezeigt, dass dieser Komplex ein Referenzsystem darstellt, der es ermöglicht, unbeeinflusst von jeglichem elektronischen Ligandeneinfluss, das Einmischen bestimmter angeregter Zustände in den Grundzustand zu untersuchen.

Es werden zudem ausführliche ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen an einer Auswahl dieser paramagnetischen und tetraedrisch koordinierten Bisguanidin-Ni(II)-Dihalogenid-Komplexe durchgeführt um die dynamischen Prozesse, die diesen Komplexen zueigen sind, aufzuklären. Aus den NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen werden die Ratenkonstanten des Durchschwingmechanismus des Nickelions bestimmt. Es ergeben sich hierbei Werte für ΔG^\ddagger und ΔS^\ddagger , die in der selben Größenordnung analoger Zn(II)-Komplexe liegen. Jedoch kann dieser Prozess, bedingt durch den Paramagnetismus, bereits bei einer um 40 °C höheren Temperatur beobachtet werden, was die Möglichkeit eröffnet, die Ratenkonstanten so schneller dynamischer Prozesse zu bestimmen, die mit Hilfe der diamagnetischen NMR-Spektroskopie nicht mehr auflösbar wären. In diesem Zusammenhang erfolgt für alle untersuchten Komplexe eine vollständige Zuordnung der NMR-Signale, die durch Korrelationsspektren gestützt wird und es kann der Einfluss der Halogenid-Substitution und der Variation des Guanidin-Metall-Bisswinkels herausgestellt werden. Die aus dem Experiment erhaltenen paramagnetischen Verschiebungen, die mit Hilfe der NMR-Spektren analoger Zn(II)-Komplexe ermittelt werden, werden mit den aus der Theorie (DFT) erhaltenen Werten verglichen.

Schließlich wird das katalytische Potential der Komplexe [LNiBr₂] (L = chelatierender Bisguanidin-Ligand) hinsichtlich der Polymerisation von Ethylen untersucht. Die theoretischen Ergebnisse (DFT) zeigen, dass der btmge-Ni(II)-Komplex (btmge = 1,2-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)ethan) als Präkatalysator für die Polymerisation durchaus in Frage kommt.

Für Lisa und meine Eltern

*„Es sind die letzten Meter, bevor du den Gipfel erreichst,
in denen du das Glücksgefühl verspürst, es zu schaffen.“*

EDURNE PASABÁN
Erste Europäerin auf allen 14 Achttausendern

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2007 bis November 2010 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich besonders Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel für das interessante und abwechslungsreiche Thema meiner Arbeit, für die Unterstützung bei all meinen Fragen, der persönlichen Betreuung mit vielen wertvollen Anregungen und für die mir stets gewährte Freiheit bei der Ausführung dieser Arbeit danken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Kenntnisstand	5
2.1	Guanidine	5
2.1.1	Synthese	7
2.1.2	Basizität	9
2.1.3	Koordinationschemie der Guanidine	12
2.2	Olefinpolymerisation	17
2.3	Molekularer Magnetismus	21
2.3.1	Grundlegende Definitionen	21
2.3.2	Diamagnetische und Paramagnetische Suszeptibilität	22
2.3.3	Die Fundamentalgleichung des Molekularen Magnetismus und die vanVleck-Gleichung	23
2.3.4	Das Curie-Gesetz	27
2.3.5	Der Temperaturunabhängige Paramagnetismus (<i>TIP</i>)	28
2.3.6	Sättigungsmagnetisierung und Brillouin-Funktion	29
2.3.7	Die Nullfeldaufspaltung (ZFS)	31
2.3.8	Kopplung magnetischer Zentren	34
2.4	NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Verbindungen	38
2.4.1	Die Hyperfeinkopplung	40
2.4.2	Chemische Verschiebung und Linienbreite	46

3	Ergebnisse und Diskussion	49
3.1	Synthese und Charakterisierung der Guanidin-Liganden . . .	49
3.1.1	btmge	49
3.1.2	btmgb, bdmegb, btmgm und btmgbp	55
3.1.3	btmgmpy	56
3.1.4	ttmgb und ttmgm	59
3.2	Synthese und Charakterisierung der Komplexe	59
3.2.1	Mononukleare Nickel(II)-Komplexe	59
3.2.1.1	$[(\text{btmge})\text{NiX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	60
3.2.1.2	$[(\text{btmgb})\text{NiX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	64
3.2.1.3	$[(\text{bdmegb})\text{NiX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	71
3.2.1.4	$[(\text{btmgm})\text{NiX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	77
3.2.1.5	Nickel(II)-Komplexe des btmgmpy	82
3.2.2	Dinukleare Nickel(II)-Komplexe	90
3.2.2.1	$[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiX}_2\}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{acac}$) . . .	92
3.2.2.2	$[(\mu\text{-ttmgm})\{\text{NiX}_2\}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{acac}$) . . .	98
3.3	Untersuchung des Molekularen Magnetismus	101
3.3.1	Mononukleare Nickel(II)-Komplexe	101
3.3.2	Dinukleare Nickel(II)-Komplexe	110
3.4	pNMR-Untersuchungen und die Dynamik der Komplexe . . .	116
3.4.1	NMR-Experimente und Zuordnung der Signale	117
3.4.1.1	$[(\text{btmgbp})\text{NiX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	117
3.4.1.2	$[(\text{btmgm})\text{NiX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	124
3.4.1.3	$[(\text{bdmegb})\text{NiX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)	131
3.4.2	Vergleich der experimentell bestimmten paramagnetischen Verschiebungen mit den berechneten	134
3.4.3	Dynamische Prozesse	139
3.5	Elektronische Eigenschaften von $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$	144
3.6	Polymerisationpotential der Bisguanidin-Ni(II)-Komplexe . .	152

3.6.1	Theoretische Untersuchungen	154
3.6.2	Experimentelle Untersuchungen	159
4	Zusammenfassung	163
5	Experimenteller Teil	167
5.1	Allgemeine Informationen	167
5.2	Aktivierungen der verwendeten Harnstoffe	171
5.2.1	Aktivierung des <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoffs mit Phosgen	171
5.2.2	Aktivierung des <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoffs mit Oxalylchlorid	172
5.2.3	Aktivierung des 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinons mit Oxalylchlorid	173
5.3	Synthesen der Liganden	174
5.3.1	Synthese von 1,2-Bis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)- ethan (btmge)	174
5.3.2	Synthese von 1,2-Bis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)- benzol (btmgb)	176
5.3.3	Synthese von 1,2-Bis(<i>N,N'</i> -dimethylethylenguanidino)- benzol (bdmgeb)	178
5.3.4	Synthese von 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin	180
5.3.5	Synthese von 2,6-Bis(phthalimidomethyl)pyridin	181
5.3.6	Synthese von 2,6-Bis(aminomethyl)pyridin	182
5.3.7	Synthese von 2,6-Bis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino- methyl)pyridin (btmgmpy)	183
5.4	Synthesen der mononuklearen Komplexe	185
5.4.1	Synthese von [(btmge)NiCl ₂]	185
5.4.2	Synthese von [(btmge)NiBr ₂]	187
5.4.3	Synthese von [(btmgb)NiCl ₂]	189

5.4.4	Synthese von [(btmgb)NiBr ₂]	191
5.4.5	Synthese von [(bdmegb)NiCl ₂]	193
5.4.6	Synthese von [(bdmegb)NiBr ₂]	195
5.4.7	Synthese von [(btmgn)NiCl ₂]	197
5.4.8	Synthese von [(btmgn)NiBr ₂]	199
5.4.9	Synthese von [(btmgmpy)NiCl ₂]	201
5.4.10	Synthese von [(btmgmpy)NiBr ₂]	203
5.4.11	Synthese von [(btmgmpy)NiClPF ₆]	205
5.5	Synthesen der dinuklearen Komplexe	207
5.5.1	Synthese von [(μ-ttmgb){NiCl ₂ } ₂]	207
5.5.2	Synthese von [(μ-ttmgb){NiBr ₂ } ₂]	209
5.5.3	Synthese von [(μ-ttmgb){Ni(acac) ₂ } ₂]	211
5.5.4	Synthese von [(μ-ttmgn){NiCl ₂ } ₂]	213
5.5.5	Synthese von [(μ-ttmgn){NiBr ₂ } ₂]	215
5.5.6	Synthese von [(μ-ttmgn){Ni(acac) ₂ } ₂]	217
5.6	Polymerisationsversuche	219
5.6.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation von Ethen	219
5.6.2	Polymerisation von 2-Norbornen	220
6	Literaturverzeichnis	221
	Anhänge	239
A	Verwendete Abkürzungen und Konventionen	239
B	Übersicht der synthetisierten Komplexe	242
C	Kristallographische Daten	246
D	Magnetische Kenngrößen	252
E	Physikalische Konstanten	253
	Publikationen und Patente	255

1 Einleitung und Motivation

Es war Alfred Werner*, der Ende des neunzehnten Jahrhunderts die anorganische Strukturchemie mit seiner revolutionären Theorie der Koordinationschemie auf eine neue Grundlage stellte. Zuerst indirekt durch Präparation der jeweils postulierten Anzahl isomerer Formen bestimmter vierfach oder sechsfach koordinierter Komplexe, später, als geometrische Konsequenz seines Modells, durch die Synthese optisch aktiver Metallkomplexe gelang ihm der Beweis seiner Koordinationstheorie. Im zwanzigsten Jahrhundert konnte seine Theorie, auch Dank der Entwicklung der Röntgenkristallographie, abgesichert und weiter entwickelt werden. Heute hat sich die Komplexchemie zu einem Schwerpunktsthema der anorganischen Chemie entwickelt und insbesondere auf dem Gebiet der homogenen Katalyse führte der Einsatz von Übergangsmetallkomplexen zu bahnbrechenden Erfolgen. In den letzten Jahrzehnten konnte gezeigt werden, dass durch gezieltes Ligandendesign die Eigenschaften und damit auch die katalytische Selektivität und Aktivität der synthetisierten Metallkomplexe direkt beeinflusst werden können. So ist es nicht verwunderlich, dass sich die chemische Forschung zunehmend verstärkt auf die Variation der eingesetzten Ligandensysteme konzentriert. So ist u. a. auch die Koordinationschemie von Stickstoffverbindungen seit geraumer Zeit Gegenstand der Forschung und man findet stickstoffhaltige Liganden heutzutage in vielen Gebieten der Katalysechemie. Ein Beispiel, das Ende des zwanzigsten Jahrhunderts (1998) für Aufsehen sorgte, war die Entdeckung der katalytischen Aktivität von Diimin-Komplexen später Übergangsmetalle, wie Ni, Pd und Pt, in der Olefinpolymerisation durch Maurice Brookhart.†

Anders verhielt es sich mit der Koordinationschemie der Guanidine. Während sich diese wohl auf Grund der hohen Basizität dieser Verbindungen zunächst recht langsam entwickelte, wurde der erste Guanidin-Komplex 1965 von Longhi und Drago vorgestellt.^[1] Daraufhin wuchs das Interesse an Guanidinen als Liganden in Koordinationsverbindungen kontinuierlich weiter, und so konnten innerhalb der letzten zwei Jahrzehnte eine Vielzahl neuer Guanidinkomplexe mit besonderen Eigenschaften synthetisiert werden. Ge-

** 12. Dezember 1866 in Mülhausen (FR), † 15. November 1919 in Zürich (CH).

†* 1943 (USA)

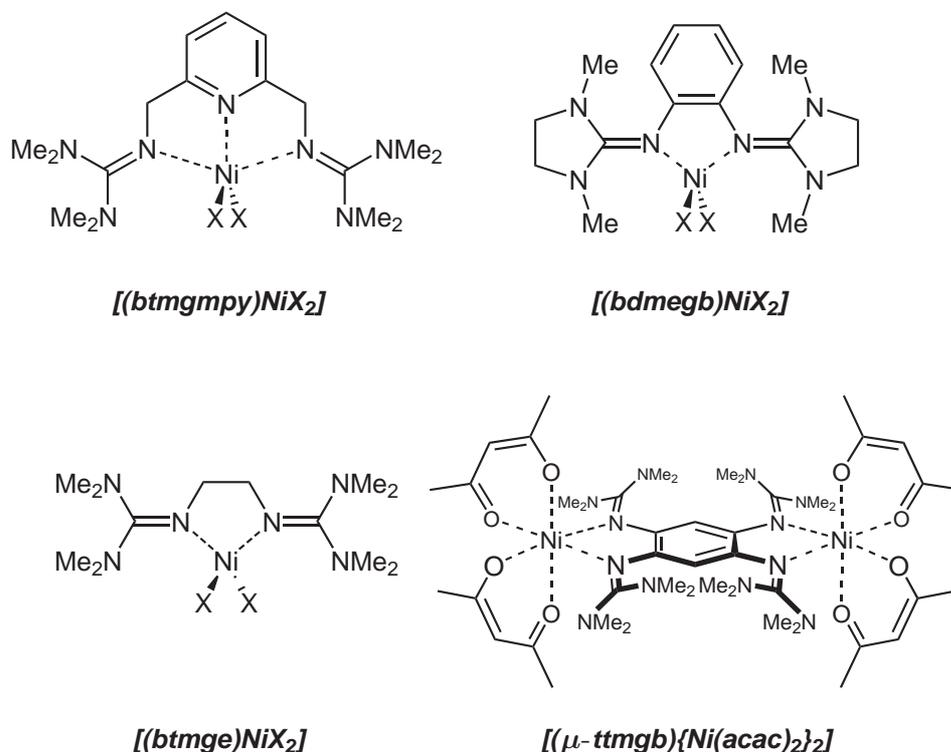


Abbildung 1.1. Auswahl der in dieser Arbeit synthetisierten und untersuchten Bis- und Tetrakisguanidin-Ni(II)-Komplexe mit deren hier verwendeten Abkürzungen (X = Cl, Br). Eine vollständige Übersicht aller Systeme kann in Anhang B gefunden werden.

rade zyklische Guanidine wie hppH (hppH = 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin) ermöglichen die Synthese zweikerniger Komplexe mit erstaunlich kurzen Metall-Metall Abständen bzw. Metall-Metall Mehrfachbindungen.^[2–8] Zudem konnte in den letzten Jahren auch von erfolgreichen Anwendungen einiger Guanidinkomplexe als Katalysatoren in unterschiedlichen Bereichen der Katalysechemie berichtet werden.^[9–11]

Durch Variation der *N*-Substituenten ist es leicht möglich, die Eigenschaften der Guanidine wie ihre Basizität, Löslichkeit und ihren sterischen Anspruch zu beeinflussen. Auf diese Weise können auch Liganden synthetisiert werden die mehr als eine Guanidgruppe tragen. Sundermeyer *et al.* konnten so die Stoffklasse der Protonenschwämme um ein Bisguanidinsystem erweitern.^[12] Zudem ermöglichen diese Bisguanidine auch deren Einsatz als chelatisierende Ligandensysteme in einer Vielzahl von Übergangsmetallkomplexen.^[13–15]

Es sollten somit neue mono- und dinukleare Ni(II)-Komplexe von unterschiedlichen Bis- und Tetrakisguanidinen synthetisiert und charakterisiert werden und der Einfluss der Guanidinliganden auf die strukturellen,

elektronischen und magnetischen Eigenschaften der Komplexe untersucht werden. Abbildung 1.1 zeigt eine Auswahl dieser Komplexe.* Gerade deren *open-shell* d^8 -Elektronenkonfiguration und der daraus resultierende Paramagnetismus machte die Untersuchung dieser Systeme mit Hilfe verschiedenster Analytikmethoden, wie SQUID-Magnetometer oder paramagnetischer NMR-Spektroskopie notwendig um ein grundlegendes Verständnis der Eigenschaften dieser Komplexe zu erhalten. Sie können als Modellverbindungen für zukünftige Untersuchungen ähnlicher Verbindungen dienen und werden es ermöglichen Rückschlüsse aus deren elektronischen und magnetischen Verhalten zu ziehen.

Zudem besitzen diese Komplexe auch ideale Voraussetzungen, um analog der Diimin-Komplexe von Brookhart eine stabilisierte kationische Spezies mit einer 14-Valenzelektronenkonfiguration auszubilden, die oft als aktive Katalysatorspezies in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen gefunden wird. Dies macht die Synthese dieser Komplexe vor dem Hintergrund einer potentiellen Anwendung als Polymerisationskatalysatoren zusätzlich interessant.

*Eine vollständige Übersicht kann in Anhang B gefunden werden.

2 Kenntnisstand

2.1 Guanidine

Guanidine sind die Iminoderivate des Harnstoffs. Sie leiten sich von der Stammverbindung $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$, dem Guanidin, ab. Guanidin selbst konnte erstmals 1861 von Strecker durch Oxidation der Purinbase Guanin synthetisiert werden.^[16] In der Natur findet man Guanidin im Saft der Zuckerrübe und in Wickensamen sowie als Baustein im Streptomycin.^[16] Derivate des Guanidins kommen beispielsweise in Form der Aminosäure Arginin (α -Amino- δ -guanidino-valeriansäure) vor, die an der Bildung des Neurotransmitters NO beteiligt ist. Darüber hinaus sind Guanidinderivate Bestandteil des Kreatins (*N*-Methyl-guanidino-essigsäure) im Muskel und des Kreatinins, das als Endprodukt des Muskelstoffwechsels als Komponente des Harns ausgeschieden wird. Neben der Verwendung in Flammschutzmitteln und als Fungizide finden Guanidinderivate, vor allem in Form von Nitroguanidin, Verwendung als Komponente von Sprengstoffen.

Zentraler Baustein aller Guanidine ist eine Imin-Einheit, an deren sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom zwei Aminogruppen gebunden sind. Jedes der an dieses zentrale Kohlenstoffatom gebundene Stickstoffatom hat ein freies Elektronenpaar zur Verfügung, wodurch eine Mesomeriestabilisierung ermöglicht wird (Abbildung 2.1.1). Diese Art der Mesomerie wird auch als Kreuz-Konjugation oder Y-delokalisiertes Hetero- π -System bezeichnet.

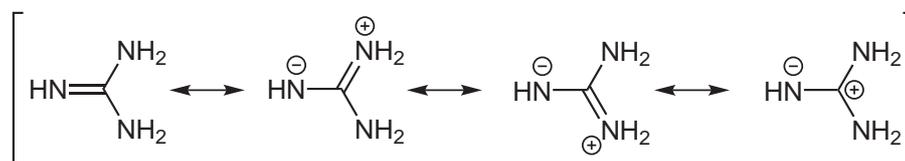


Abbildung 2.1.1. Mesomere Grenzstrukturen des Guanidins

Substituierte azyklische Guanidinderivate zeichnen sich durch eine intramolekulare *syn-anti*-Isomerisierung aus, die allen Iminen vom Typ $\text{R}_2\text{C}=\text{NR}'$ zueigen ist. Dass diese Isomerisierung auch bei den Guanidinen stattfindet, konnte erstmals 1970 von Kessler und Leibfritz NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden^[17] und ist seitdem bei einer Reihe von Guanidinen

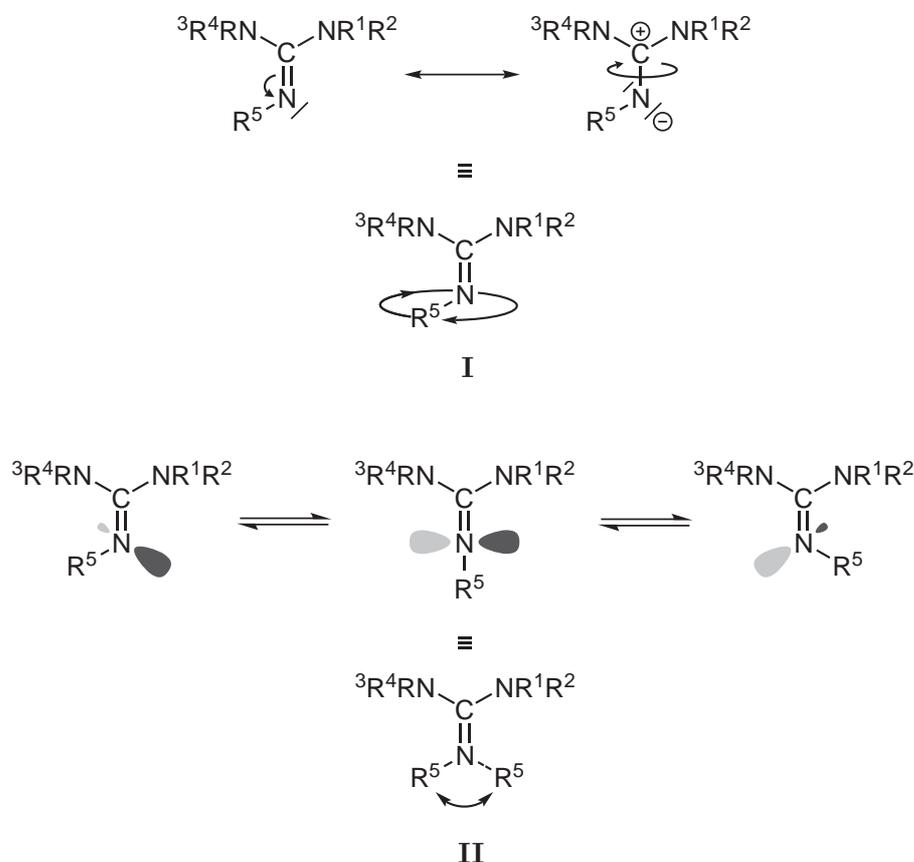


Abbildung 2.1.2. Mechanismen der *syn-anti*-Isomerisierung bei substituierten azyklischen Guanidinen. Rotation (*oben*, **I**) und Inversion (*unten*, **II**).

beobachtet worden.^[12,17–20] Dabei kann diese *syn-anti*-Isomerisierung entweder durch eine Rotation (**I**) um die CN-Doppelbindung oder durch Inversion (**II**) am Imin-Stickstoff erfolgen (Abbildung 2.1.2). Die Polarisierung der CN-Bindung (vgl. Abbildung 2.1.1, mesomere Grenzstrukturen) ermöglicht eine Rotation um diese Bindung, wobei der Substituent R^5 dabei eine Kreisbahn um die CN-Bindungsachse (**I**) beschreibt. Hierbei bleibt die sp^2 -Hybridisierung am Stickstoff zu jeder Zeit erhalten. Im Gegensatz dazu ändert sich die Hybridisierung des Stickstoffatoms bei der Inversion (**II**) von $sp^2 \rightleftharpoons sp \rightleftharpoons sp^2$. Hierbei klappt die NR^5 -Bindung in die Ebene des Iminsystems und geht von der *syn*- in die *anti*-Stellung über. Das Orbital des freien Elektronenpaares hat in diesem Übergangszustand reinen p-Charakter. Kessler und Leibfritz konnten zeigen, dass die Geschwindigkeit dieser Isomerisierungsprozesse von dem Substituenten R^5 am Imino-Stickstoff abhängig ist. So erfolgt die Inversion in der Reihe $OCH_3 \approx N(CH_3)_2 < \text{Alkyl} < \text{Aryl} < \text{Acyl}$ zunehmend leichter. Diese Prozesse laufen bei Guanidinen mit R^5

= Aryl oder Acyl mit den organischen Resten $R^{1-4} = \text{Me}$ in Bezug auf die NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur so schnell ab, dass nur ein Signal für die Methylprotonen im NMR-Spektrum zu beobachten ist. Erst ein Absenken der Temperatur führt zu einem „Einfrieren“ der Isomerisierung, während sie hingegen bei den analogen Alkylverbindungen ($R^5 = \text{Alkyl}$) schon soweit beeinträchtigt ist, dass bereits bei Raumtemperatur zwei Signale für die Methylprotonen beobachtet werden können.

2.1.1 Synthese

Die Synthese pentasubstituierter Guanidine ist prinzipiell über mehrere Methoden möglich. Die einfachste ist die Alkylierung bzw. Arylierung der tetrasubstituierten Guanidine mit Alkylhalogeniden.^[17,20] Für diese Methode ist jedoch lediglich ein Beispiel in der Literatur bekannt, da hierbei oft Nebenreaktionen, wie Mehrfachalkylierung und Eliminierung stattfinden können.

Die älteste und häufig verwendete Guanidinsynthese geht von dem tetrasubstituierten Thioharnstoff aus. Dieser wird mittels Methyljodid oder Dimethylsulfat aktiviert. Man erhält so das entsprechende *S*-Methylthiuroniumsalz, welches wiederum mit Aminen unter Abspaltung von Methanthiol kondensiert. Diese Route wurde erstmals von Rathke 1884 beschrieben (Abbildung 2.1.3, I).^[21]

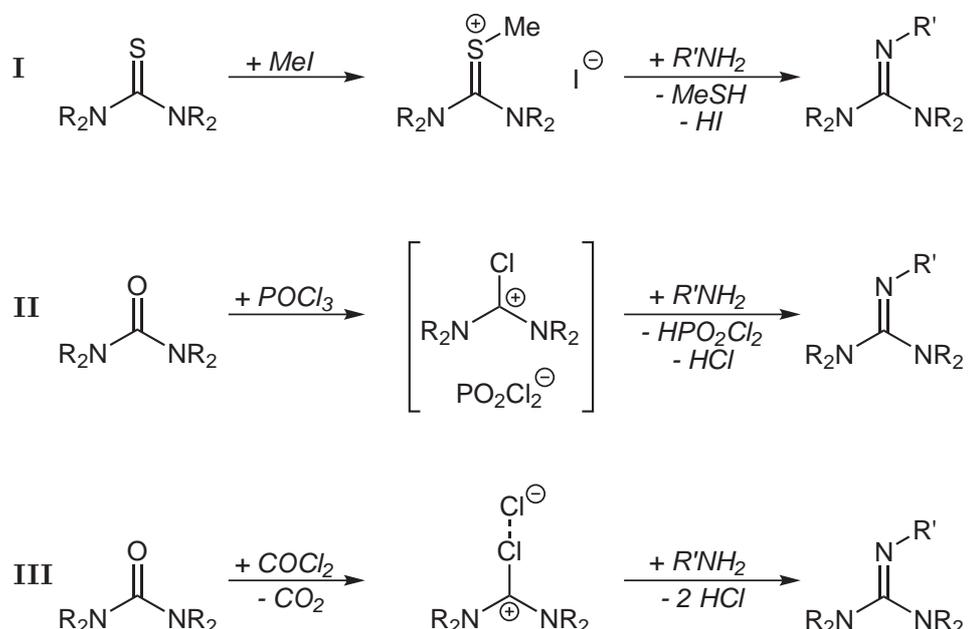


Abbildung 2.1.3. Verschiedene Syntheserouten pentasubstituierter Guanidine. Synthese nach Rathke (I), nach Bredereck (II) und über das Vilsmeier-Salz (III).

Eine weitere Methode, in welcher der Harnstoff mit POCl_3 umgesetzt wird, wurde von Bredereck vorgestellt. Diese Methode macht, anders als die von Rathke beschriebene, auch sterisch anspruchsvolle Guanidine zugänglich (Abbildung 2.1.3, **II**).^[22]

Die Aktivierung des Harnstoffs gelingt ebenfalls unter Verwendung von Phosgen oder Oxalylchlorid und wurde von Eilingsfeld, Seefelder und Weidinger entwickelt.^[23] Man gelangt hierbei zu den isolierbaren Chloroformamidiniumchloriden, die auch als Vilsmeier-Salze bezeichnet werden (Abbildung 2.1.3, **III**). Diese werden dann durch Kondensation mit den entsprechenden Aminen zum gewünschten Produkt umgesetzt. Es wird vermutet, dass die Chloroformamidiniumchloride in einer linearen Form (bezgl. $\text{C}-\text{Cl}\cdots\text{Cl}$) mit schwachen $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ Kontakten vorliegen, was bereits für einige der Vilsmeier-Salze gezeigt werden konnte.^[24,25]

Oft kann bei dieser Methode die Ausbeute erheblich gesteigert werden, wenn ein Überschuss Amin oder eine Hilfsbase wie NEt_3 eingesetzt wird.^[26] Dies kann nachvollzogen werden, wenn man den Mechanismus der Kondensation von Aminen mit Vilsmeier-Salzen genauer betrachtet (Abbildung 2.1.4).

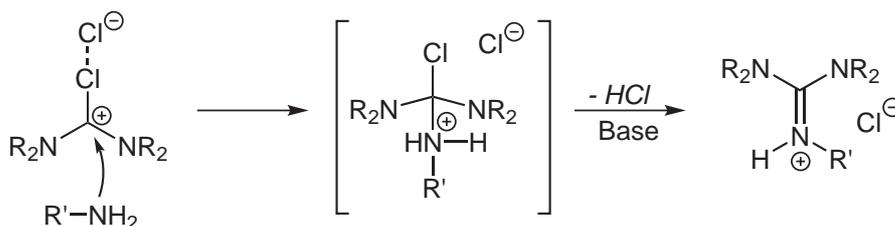


Abbildung 2.1.4. Angenommener Mechanismus der Aminkondensation mit Vilsmeier-Salzen.

Nach Angriff und Anlagerung desamins an das Chloroformamidiniumchlorid wird ein Äquivalent HCl abgespalten, welches mit Hilfe einer Base abgefangen werden kann. Ist diese Base ein weiteres Aminmolekül, steht dieses folglich nicht mehr zur Umsetzung zum Guanidin zur Verfügung. Durch Einsatz von Triethylamin als Hilfsbase kann das HCl abgefangen werden. Das entstandene Triethylammoniumchlorid wird im Zuge der Aufarbeitung entfernt.

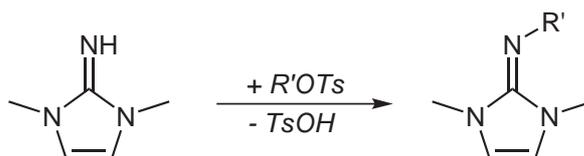


Abbildung 2.1.5. Syntheseroute pentasubstituierter Guanidine aus tetrasubstituierten Guanidinen.

Um pentasubstituierte Guanidine zu erhalten, kann zudem auch von einem tetrasubstituierten System ausgegangen werden. Dieses wird, anders als bei den zuvor beschriebenen Syntheserouten, nicht mit einem Amin, sondern mit dem entsprechenden Alkohol umgesetzt. Dazu wird dieser mit Hilfe von TsCl aktiviert (Abbildung 2.1.5). Diese Methode gelingt vor allem bei ungesättigt verbrückten tetrasubstituierten Guanidinen.^[27,28]

Als letztes sei die Synthese asymmetrischer pentasubstituierter Guanidine aus Isocyaniddichloriden erwähnt. Diese können dargestellt werden, indem man das Isocyaniddichlorid mit sekundären Aminen umsetzt. Interessant hierbei ist auch die Möglichkeit Aziridin als Aminkomponente einzusetzen.^[29,30]

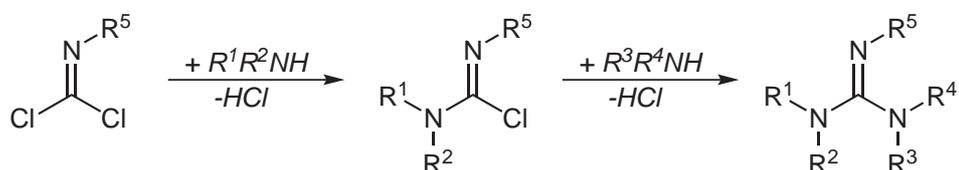


Abbildung 2.1.6. Syntheseroute asymmetrischer pentasubstituierter Guanidine aus Isocyaniddichloriden.

2.1.2 Basizität

Generell besitzen Guanidine eine sehr hohe Basizität, die auf die sehr gute Delokalisierung der positiven Ladung im Guanidinium-Kation zurückzuführen ist (Abbildung 2.1.7). Sie zählen zu den stärksten organischen Basen

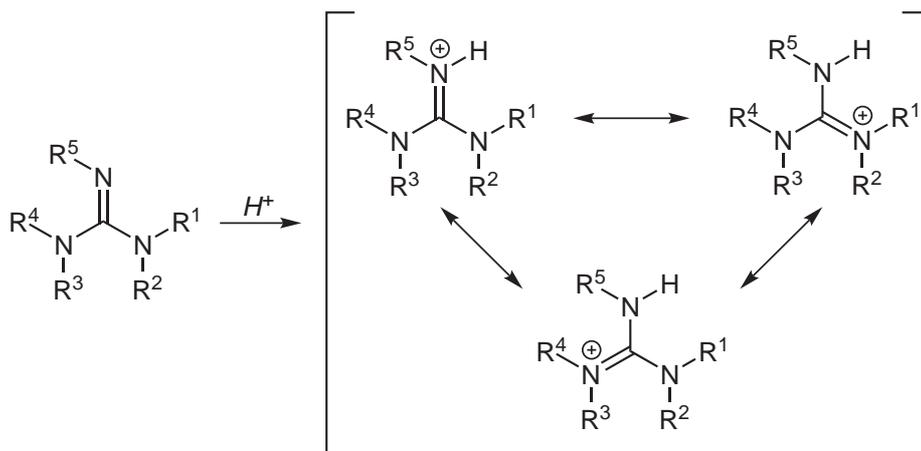


Abbildung 2.1.7. Mesomeriestabilisierung des Guanidinium-Kations.

Tabelle 2.1.1. pK_S -Werte der korrespondierenden Säuren substituierter Guanidine in H_2O und CH_3CN .^[31–33] Die Bezeichnung der Substituenten erfolgt analog Abbildung 2.1.7.

Nr.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	pK_S (H_2O)	pK_S (CH_3CN)
1	H	H	H	H	H	13.6	
2	H	H	H	H	Me	13.4	
3	H	H	H	H	Ph	10.8	
4	H	H	H	H	Ac	8.2	
5	Me	Me	Me	Me	H	13.6	23.3
6	Me	Me	Me	Me	Me	15.6	25.0
7	ⁱ Pr	13.8					

und ihre pK_S -Werte* sind vergleichbar mit denen der Alkalihydroxide. Aus diesem Grund werden substituierte Guanidine in der organischen Synthese häufig als Deprotonierungsreagenz eingesetzt, da sie Vertreter nicht nukleophiler und sterisch anspruchsvoller Neutralbasen sind.

Die Basizität der Guanidine kann maßgeblich durch die Substituenten R¹ bis R⁵ beeinflusst werden (Abbildung 2.1.7 und Tabelle 2.1.1). Während das Guanidin einen pK_S -Wert von 13.6 (in H_2O) aufweist (Eintrag 1), wird durch Einführung einer Methylgruppe (Eintrag 2) die Basizität leicht erniedrigt. Gleiches gilt für die Substitution durch eine Phenyl- bzw. Acetylgruppe (Einträge 3 und 4). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Äquivalenz der Resonanzstrukturen des konjugierten Kations aufgehoben wird.^[31] Diesem Effekt kann jedoch entgegengewirkt werden, wenn mehrere Reste durch Methylgruppen substituiert werden (Eintrag 5) und die Basizität übertrifft im Falle des Pentamethylguanidins sogar die des Guanidins (Eintrag 6). Werden sterisch anspruchsvollere Substituenten eingeführt (Eintrag 7), kann wiederum eine Absenkung der Basizität beobachtet werden. Hier führt eine Verdrillung der Substituentenebenen dazu, dass die Konjugation nicht mehr im gleichen Maße aufrecht erhalten werden kann.

Die Basizität kann noch weiter gesteigert werden, indem eine zweite Guanidineinheit (beispielsweise verbrückt über eine Alkylkette) in das Molekül eingebaut wird. Bei diesen sogenannten Bisguanidinen übersteigt die Basizität sogar diejenige klassischer Protonenschwämme.

Generell sind klassische Protonenschwämme aromatische Diamine, deren Stickstoffzentren so orientiert sind, dass die Aufnahme eines Protons dazu führt, dass sich das System durch die Ausbildung einer intramolekularen $[N\cdots H\cdots N]^+$ -Bindung stabilisiert (Abbildung 2.1.8). Dabei ergibt sich die

*Die im Text angegeben pK_S -Werte beziehen sich auf die korrespondierenden Säuren der entsprechenden Guanidine.

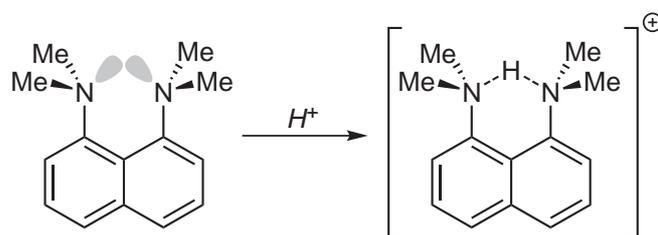


Abbildung 2.1.8. Die erhöhte Basizität ergibt sich aus drei Faktoren: i) Starke Abstoßung der freien Elektronenpaare in der freien Base, ii) Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken und damit Stabilisierung des Systems sowie iii) Abbau der sterischen Spannung als Folge der Protonierung, hier am Beispiel des dman.

erhöhte Basizität sowohl aus einer starken Abstoßung der freien Elektronenpaare in der freien Base, was zu einer Destabilisierung führt, als auch aus der Ausbildung der intramolekularen Wasserstoffbrücke sowie dem Abbau der sterischen Spannung als Folge der Protonierung. Das klassische Beispiel eines Protonenschwamms ist das 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (dman),

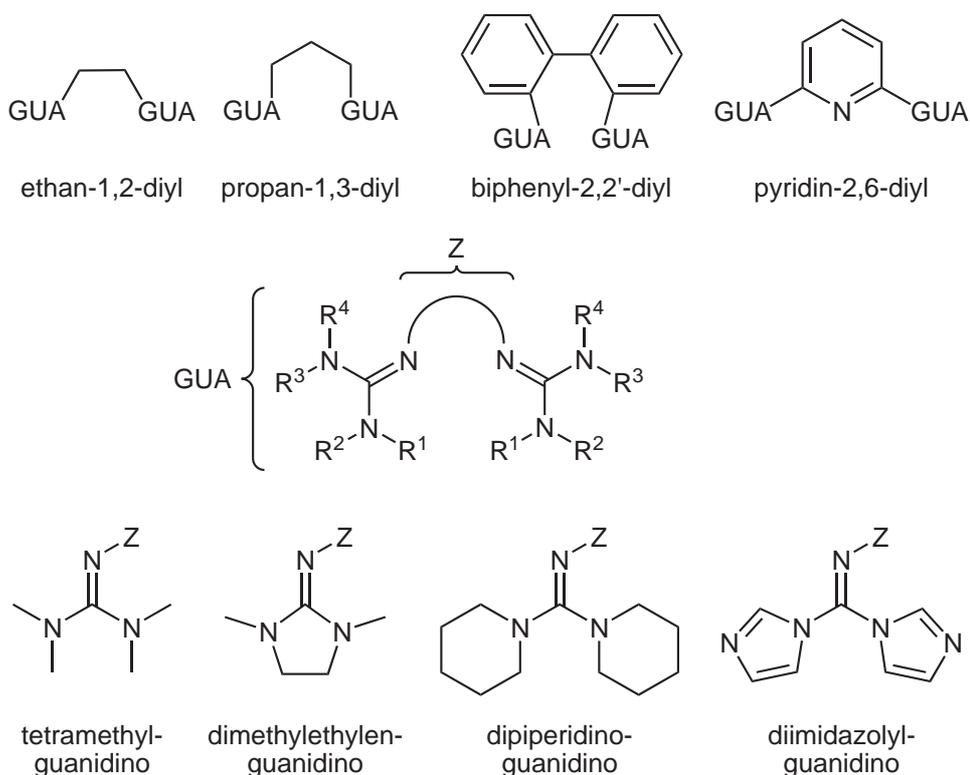


Abbildung 2.1.9. Variationsmöglichkeiten der Bisguanidine am Spacer Z (*oben*) oder an der Guanidineinheit GUA (*unten*).

dessen hohe Basizität 1968 erstmals von Alder beobachtet wurde (Abbildung 2.1.8, $pK_S = 18.18$ in CH_3CN).^[34]

In den darauffolgenden Jahren konnte gezeigt werden, dass sich die Basizität der Bisguanidine direkt beeinflussen lässt. Zum einen kann dies durch Substitution des Naphthyl-Gerüsts durch andere aromatische Spacer geschehen was zu einer Änderung des N...N Abstands führt.^[35–38] Zum anderen kann die Basizität durch Variation der basischen Stickstoffzentren oder deren direkter Bindungsnachbarn angepasst werden.^[39–47] Abbildung 2.1.9 zeigt die Variationsmöglichkeiten solcher Bisguanidine. Im Speziellen führt die Substitution der Aminogruppen durch Guanidino-Gruppen im dman zu btmg (btmg = 1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)naphthalin), das 2002 von Sundermeyer *et al.* synthetisiert wurde.^[48,49] Abbildung 2.1.10 zeigt einige aktuelle Bisguanidin-Protonenschwämme und deren experimentell (in CH_3CN) oder theoretisch bestimmten pK_S -Werte.^[12,35–38,49–51]

In jüngerer Zeit konnten in unserer Arbeitsgruppe die ersten Doppel-Protonenschwämme synthetisiert werden. Diese neuen Systeme besitzen vier Guanidino-Gruppen, von denen jeweils zwei so angeordnet sind, dass sie die oben diskutierten Kriterien eines Protonenschwammes erfüllen. Es gelang, diese Tetrakisguanidine sowohl von dem Benzol- als auch dem Naphthalin-gerüst zu synthetisieren. Abbildung 2.1.11 zeigt die beiden Systeme ttmg (ttmg = 1, 2, 4, 5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol) und ttmg (ttmg = 1, 4, 5, 8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)naphthalin).^[52,53]

2.1.3 Koordinationschemie der Guanidine

Im Gegensatz zu anderen Stickstoff-Analoga, wie Harnstoffen, Amidinen und Aminen, entwickelte sich die Koordinationschemie der Guanidine zunächst recht langsam. Vermutlich war die hohe Basizität und die daraus resultierende leichte Bildung des Guanidinium-Kations unter wässrigen Bedingung Grund für die schleppende Entwicklung. Die ersten Koordinationsverbindungen eines Guanidins als Neutralliganden wurden 1965 von Longhi und Drago vorgestellt.^[1] Sie vermuteten auf Grund der hohen Basizität von tmg (tmg = *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin) gute Ligandeneigenschaften, was sie durch die Synthesen einiger tmg Übergangsmetallkomplexe von Co(II), Cu(II), Zn(II), Pd(II), Ni(II) und Cr(III) bestätigen konnten.

1970 stießen Wade *et al.* während ihren Untersuchungen über die Wechselwirkungen von Iminen mit Lewis-Säuren auf die Aluminium-Addukte von tmg. Die Verbindungen vom Typ $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}\cdot\text{AlX}_3]$ mit $\text{X} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Cl}$ konnten durch 1:1-Umsetzungen direkt dargestellt werden (Abbildung 2.1.12, I).^[54]

Das Interesse an Guanidinen wuchs weiter, als die Umsetzung von Guanidinen mit $[\text{Pt}(\text{trpy})\text{Cl}]^+$ (trpy = 2,2',6',2''-terpyridin) 1988 erstmals von Kostic *et al.* vorgestellt wurde, wobei ihre Motivation in der Modellierung

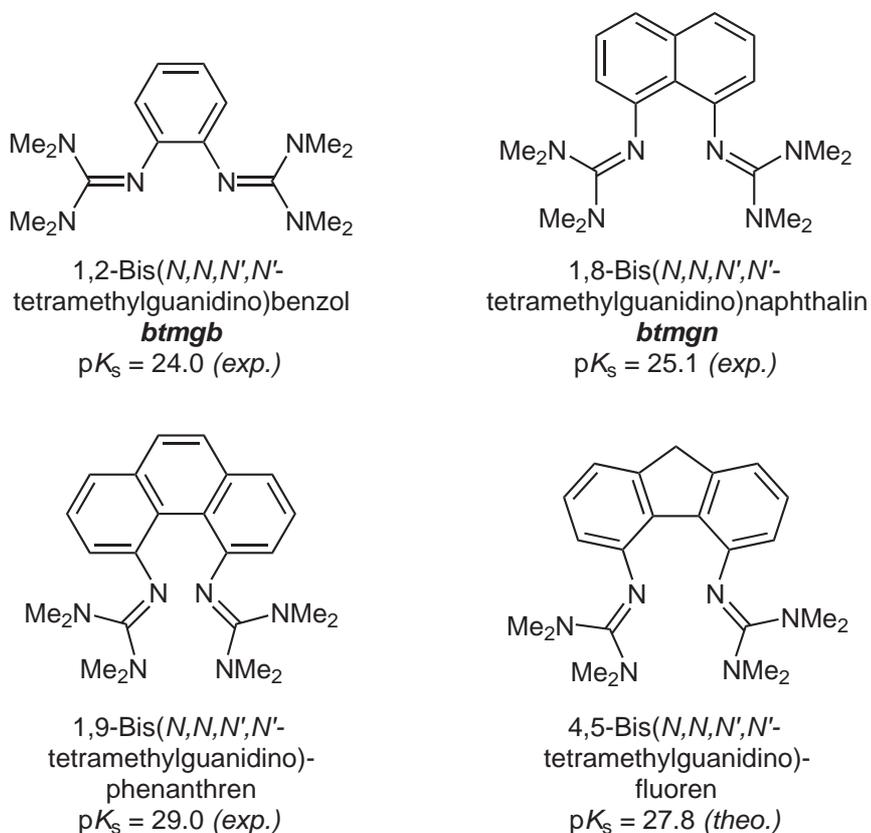


Abbildung 2.1.10. Moderne Bisguanidin-Protonenschwämme.

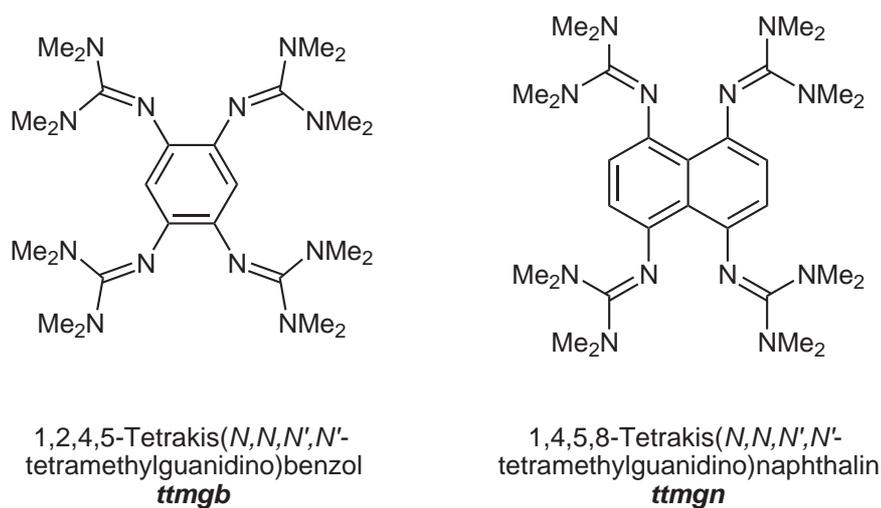


Abbildung 2.1.11. Neue Doppel-Protonenschwämme auf Basis aromatischer Tetrakisguanidine.

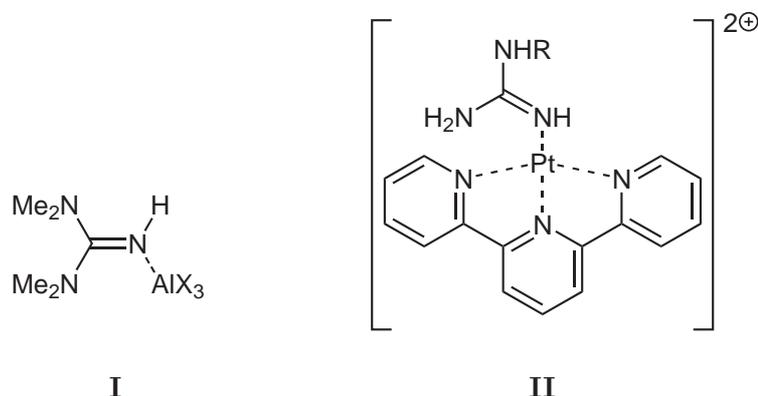


Abbildung 2.1.12. (I) $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}\cdot\text{AlX}_3]$ ($\text{X} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Cl}$) von Wade *et al.* (1970), (II) $[\text{Pt}(\text{trpy})\text{Cl}]^+$ von Kostic *et al.* (1988).

der Bindungsstelle von Metalloproteinen lag (Abbildung 2.1.12, II).^[55] Ihnen gelang u.a. die Koordination von Methylguanidin, Arginin und Canavin, dem δ -Oxo-Analogen des Arginins, an Platin unter Verdrängung des Chloroliganden. Der erhaltene Komplex weist ein quadratisch-planares Pt(II)-Zentrum auf, an das zum einen der dreizählige trpy Ligand und zum anderen das Guanidin über dessen Imin-Stickstoff koordiniert ist.

Seitdem festgestellt wurde, dass metall-katalysierte Reaktionen auch durch Veränderung des Liganden (Ligandentuning) beeinflusst werden können, wuchs das Interesse an Guanidinen in den unterschiedlichsten Bereichen der Komplexchemie in den letzten zwei Jahrzehnten weiter an. Sie zeichnen sich neben einer großen Vielfalt an möglichen Koordinationsgeometrien vor allem durch eine große Variabilität in Bezug auf ihre Struktur und die damit verbundenen elektronischen Eigenschaften aus. So können zyklische und azyklische Guanidine als monodentate oder chelatisierende Liganden, als Guanidiniumkationen, anionische Guanidinate oder auch als Neutral-liganden an das Metall koordinieren. Generell erfolgt die Komplexbildung fast ausschließlich über das freie Elektronenpaar des Imin-Stickstoffs.^[15] In Analogie zur Brønsted-Basizität der Protonenschwammverbindungen beeinflussen die Substituenten auch maßgeblich die Lewis-Base-Eigenschaften des Guanidins und somit auch die Eigenschaften des Metallkomplexes.

Heute finden Guanidine auf den verschiedensten Gebieten der Chemie Anwendung. So können sie als neutrale oder geladene Liganden in Übergangsmetallkomplexen aber auch in Verbindungen der Hauptgruppenelemente sowie der Lanthanoide eingesetzt werden.^[61,62] Zudem werden sie aber auch in Gallium-Verbindungen bei der Herstellung dünner Halbleiterschichten in CVD-Prozessen verwendet (*engl.: chemical vapour deposition*)^[63] oder finden in der Biochemie Anwendung als Guanidinium-Rezeptoren.^[64] Abbildung 2.1.13 zeigt einen Überblick einiger aktueller Systeme. Die Komplexe vom Typ **V** sind Vertreter tripodaler Guanidinkomplexe und

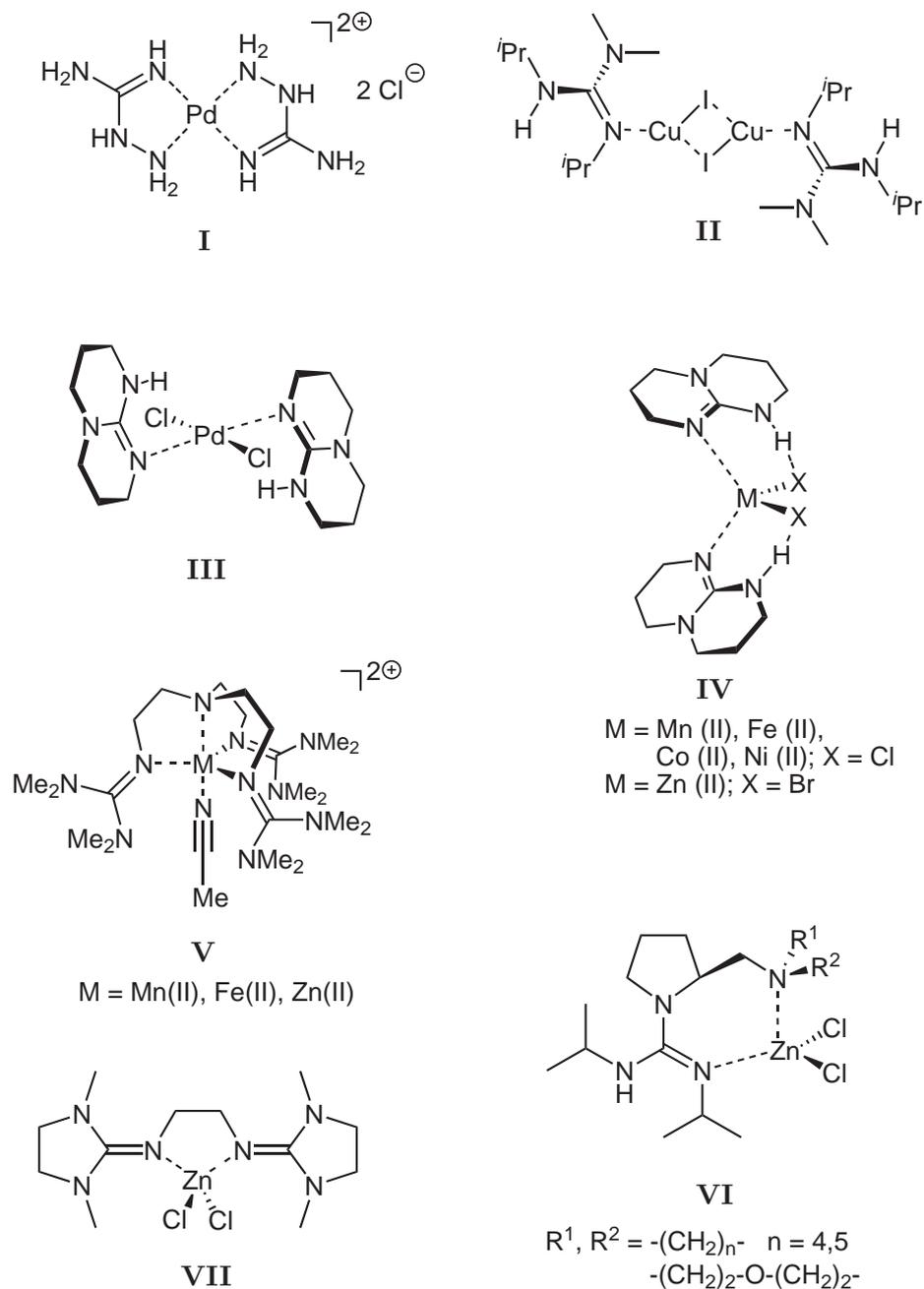


Abbildung 2.1.13. Verschiedene Übergangsmetallkomplexe mit neutralen Mono-, Bis- und Trisguanidin-Liganden. (I) Aitken *et al.*,^[56] (II) Coles *et al.*,^[10] (III) Coles *et al.*,^[57] (IV) Cotton *et al.*,^[8] und Coles *et al.*,^[58] (V) Sundermeyer *et al.*,^[59] (VI) Anders *et al.*,^[60] (VII) Huber *et al.*,^[14]

wurden von Sundermeyer *et al.* dargestellt,^[59] Komplex **VII** wird erfolgreich in der Polymerisation von Laktid eingesetzt^[60] und **VI** repräsentiert das erste Beispiel eines Komplexes mit einem asymmetrischen Guanidinliganden, der in der asymmetrischen Nitroaldolreaktion Verwendung findet.^[14] 2003 konnten Coles *et al.* zeigen, dass Chloro(bisguanidin)kupfer(I)-Komplexe als Katalysatorvorstufen für die radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat geeignet sind^[9,10] und Stelzer *et al.* berichteten von einer durch Palladium-Guanidinophosphin-Komplexe katalysierten Stephens-Castro-Kupplung.^[11]

Zyklische Guanidine spielen in deren Koordinationschemie eine besondere Rolle, da sie sich durch ihre hohe Rigidität im Gegensatz zu ihren azyklischen Vertretern hervorheben. Das bedeutendste Beispiel eines bityklischen Guanidins ist das hppH (hppH = 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin, häufig auch als tbd bezeichnet, tbd = 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en). Das starre bityklische Gerüst des hppH fixiert die Substituenten in einer Position und verhindert dadurch eine Rotation um die C-N_{Amin}-Bindungen. Zudem steht bei Komplexen mit hppH als Neutralliganden das NH der Aminogruppe in einer günstigen Position um intramolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungen aufzubauen (vgl. Abbildung 2.1.13, **III** und **IV**).

Die ersten Arbeiten auf dem Gebiet der Komplexchemie von hppH wurden von Cotton *et al.* durchgeführt und richteten sich zunächst auf die Synthese des [hpp]⁻-Anions und dessen Koordination in zweikernigen Metallkomplexen.^[4-7,65-70] Sein Ziel war die Bildung von M-M-Mehrfachbindungen (z.B.: Ir₂⁶⁺) und er machte mit Hilfe des [hpp]⁻ eine Stabilisierung von zweikernigen Rhenium-, Osmium-, Wolfram-, Vanadium- und Iridium-Komplexen auch in höheren Oxidationsstufen zugänglich. Auch ein zweikerniger Mo₂⁴⁺-Komplex konnte auf diese Weise synthetisiert werden (Abbildung

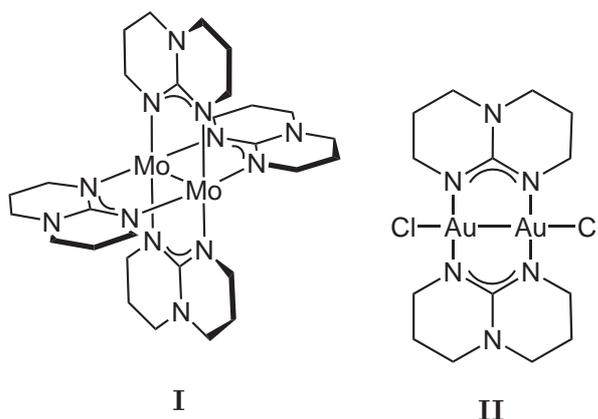


Abbildung 2.1.14. Zweikernige Metallkomplexe mit [hpp]⁻ als Guanidin-Liganden. (**I**) Cotton *et al.*, (**II**) Fackler *et al.*.

2.1.14, I). Hervorzuheben sei an dieser Stelle die Synthese des entsprechenden Re_2 -Komplexes, der ebenfalls mit dem $[\text{hpp}]^-$ -Liganden stabilisiert werden konnte. Er repräsentiert den Komplex mit dem bis dato kürzesten Abstand zwischen zwei Rheniumzentren.^[4]

Ein weiterer Pionier auf dem Gebiet zweikerniger Guanidinat-Komplexe ist John P. Fackler Jr.. Seine Forschung richtet sich vorwiegend auf die Synthese zwei-, drei- und vierkerniger Gold- und Silber-Komplexe, die durch das $[\text{hpp}]^-$ -Anion stabilisiert werden. Ihm gelang 2003 die Synthese und Charakterisierung des zweikernigen $\text{Au}(\text{II})_2[\text{hpp}]_2\text{Cl}_2$ mit einem Au-Au Abstand von 2.47 Å, während dieser in metallischem Gold 2.88 Å beträgt (Abbildung 2.1.14, II).^[71,72]

2.2 Olefinpolymerisation

Polyolefine nehmen heute die Spitzenposition der kommerziell erzeugten makromolekularen Werkstoffe ein.^[73] Das steigende Interesse ist darauf zurückzuführen, dass deren Struktur/Eigenschafts-Beziehungen in den letzten Jahrzehnten zunehmend verstanden wurde. Durch Synthese neuer stereospezifischer Katalysatoren können nun die Eigenschaften der herzustellenden Polymere auf die entsprechenden Einsatzgebiete individuell angepasst werden.

Diese Entwicklung fand ihren Ursprung 1955 mit der Entdeckung von K. Ziegler, Ethen, anders als bis dahin üblich, bei Normaldruck und 25 °C zu polymerisieren.^[74] Noch im selben Jahr gelang G. Natta die Polymerisation von Propen unter denselben Reaktionsbedingungen.^[75] Herausragend war dabei der streng isotaktische Aufbau des Polypropylens, was sich direkt auf dessen Eigenschaften auswirkt (Dichte, Härte). Diese klassischen heterogenen *multi-site* Katalysatoren bestehen aus einem frühen Übergangsmetallhalogenid und einer metallorganischen Hauptgruppenverbindung und weisen die allgemeine Zusammensetzung MX_n/AlR_3 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}; \text{X} = \text{Hal}$) auf. Da bei heterogenen Katalysatoren auf Grund der uneinheitlichen Oberfläche Unterschiede in der Reaktivität der Metallzentren auftreten, lassen sich auf diese Weise nur Polymere mit breiter Molmassenverteilung synthetisieren. Durch die Entwicklung der heutigen *single-site* Metallocen-Katalysatoren vom Typ Cp_2MCl_2 Ende der 60er Jahre durch Natta *et al.*^[76] konnte unter Verwendung von MAO (MAO = Methylaluminoxan) als Co-Katalysator die homogenkatalysierte Polymerisation bei niedrigeren Drücken durchgeführt werden, was eine weniger breite Molmassenverteilung der Polymere zur Folge hat.^[77] MAO wirkt hierbei zum einen als Methylierungsreagenz des Präkatalysators und stabilisiert zudem in methylierter anionischer Form die vermutlich als aktive Zwischenspezies gebildete kationische 14-Valenzelektronen-Spezies (Abbildung 2.2.1). Als schwach koordinierendes Anion lässt es sich leicht von α -Olefinen verdrängen. Die Bindung eines α -Olefins an die freie

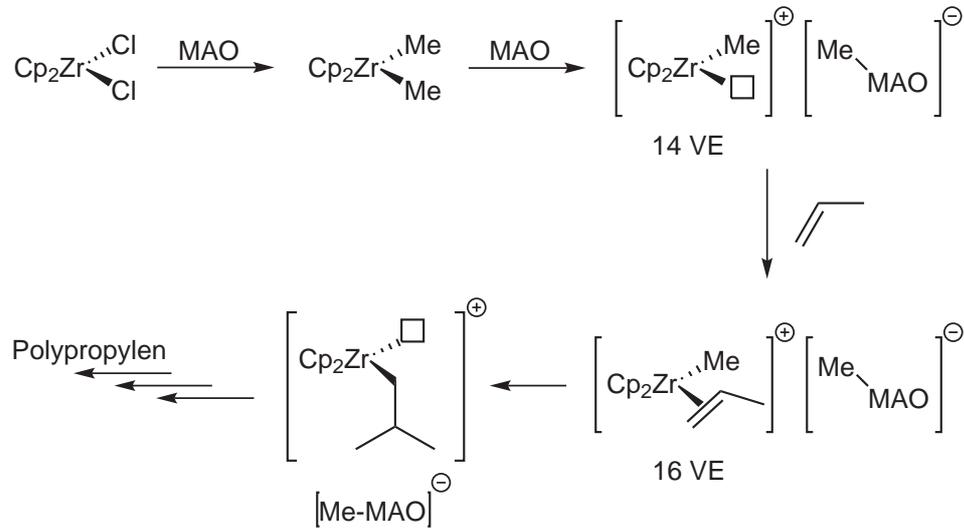


Abbildung 2.2.1. Mechanismus der Aktivierung und Stabilisierung durch MAO.

Koordinationsstelle und die anschließende migratorische Insertion weiterer α -Olefine in die M-C-Bindung führen zur Bildung der Polymerkette.

Durch den Einsatz chiraler *ansa*-Zirkonocene (Brintzinger, 1985),^[80] wie Ethylen-bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid (Abbildung 2.2.2), und Titanocenderivaten (Ewen, 1984),^[81] wie Diphenyl-bis(cyclopentadienyl)-titan(IV), kann die Taktizität des entstehenden Polypropylens direkt beeinflusst werden.

Lange war der Einsatz homogener Katalysatoren für die Synthese langkettiger Polyolefine nur auf Systeme früher Übergangsmetalle limitiert wobei die Herstellung funktionalisierter Polymere mit diesen Systemen nicht

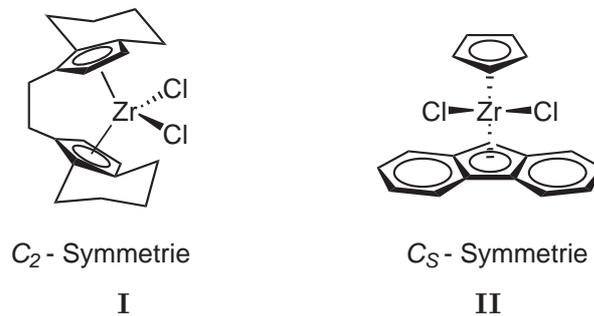


Abbildung 2.2.2. Beispiele früher Übergangsmetall-Katalysatoren. (I) Die C₂-Symmetrie ergibt isotaktisches Polypropylen während bei einer C_S-Symmetrie (II) syndiotaktisches Polypropylen entsteht. (I) Brintzinger *et al.*,^[78] (II) Ewen *et al.*,^[79]

möglich war. Die Chemie der späten Übergangsmetalle beschränkte sich auf die Olefinoligomerisierung, wie sie auch im Shell Higher Olefin Process (SHOP) durchgeführt wird. In diesem werden durch Kombination verschiedener Oligomerisierungs-, Isomerisierungs- und Metatheseschritte Olefine mittlerer Kettenlänge (C_8 - C_{18}) mit Hilfe von Nickel-Phospin-Komplexen großtechnisch dargestellt. Die grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiet der Olefinoligomerisierung mit Nickelverbindungen gehen hierbei auf Wilke zurück.^[82] Ihm gelang durch die gleichzeitige Verwendung von Aluminiumalkylverbindungen und Nickelsalzen 1961 die Trimerisierung von Butadien zu Cyclododecatrien. Der dabei auftretende Ni(0)-Olefin-Komplex war die erste Verbindung dieser Art. Wegen seiner hohen Reaktivität wird er auch als „nacktes Nickel“ bezeichnet.

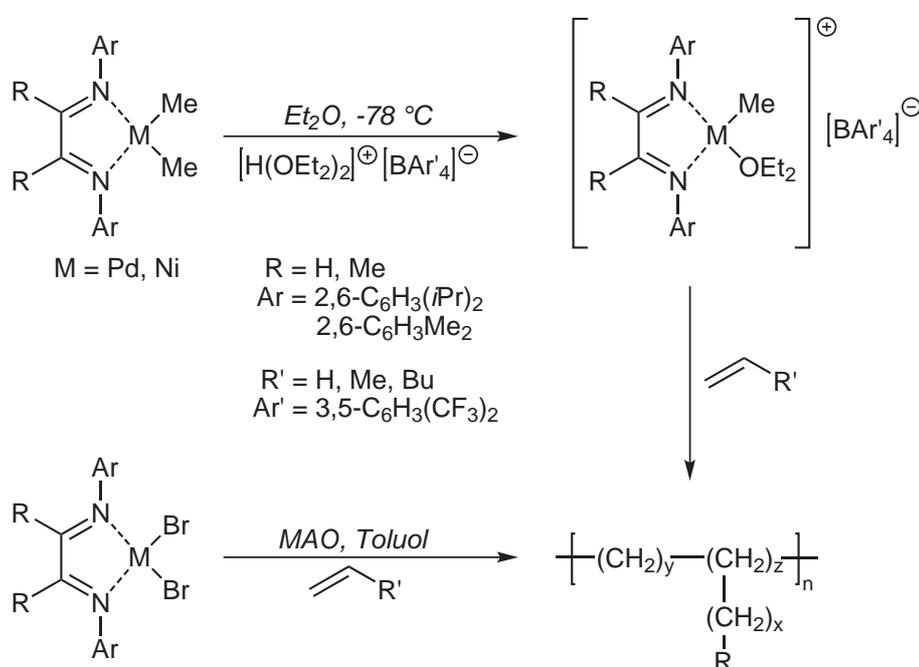


Abbildung 2.2.3. Olefinpolymerisation mit Ni(II) und Pd(II)-Diiminkomplexen nach Brookhart *et al.*.

Erst 40 Jahre nach der Entdeckung klassischer Ziegler-Natta-Systeme konnten von Brookhart *et al.* 1995 die ersten Katalysatoren später Übergangsmetalle synthetisiert werden, die ähnlich aktiv waren, wie die Systeme der frühen Übergangsmetalle.^[83] Dies gelang ihm durch den Einsatz sperrig substituierter Diiminkomplexe des Nickels und Palladiums (Abbildung 2.2.3). Zudem sind eine hohe Elektrophilie der kationischen Metallzentren und ein schwach- oder nicht-koordinierendes Gegenion notwendig, um, ähnlich wie bei den Ziegler-Natta-Katalysatoren, die Katalysatorvorstufe zu aktivieren und eine freie Koordinationsstelle für das Olefin zu schaffen. Die

hohe Elektrophilie ermöglicht eine schnelle Insertion des Olefins und der sterische Anspruch begünstigt die Olefininsertion gegenüber einer Kettenwanderung.^[84] Verzweigungsgrad und Molmassenverteilung können direkt durch Modifikation des Liganden gesteuert werden. Zudem führt ein Wechsel des Zentralatoms von Ni(II) zu Pd(II) bei gleichbleibenden Reaktionsbedingungen zu einem höheren Verzweigungsgrad.^[73]

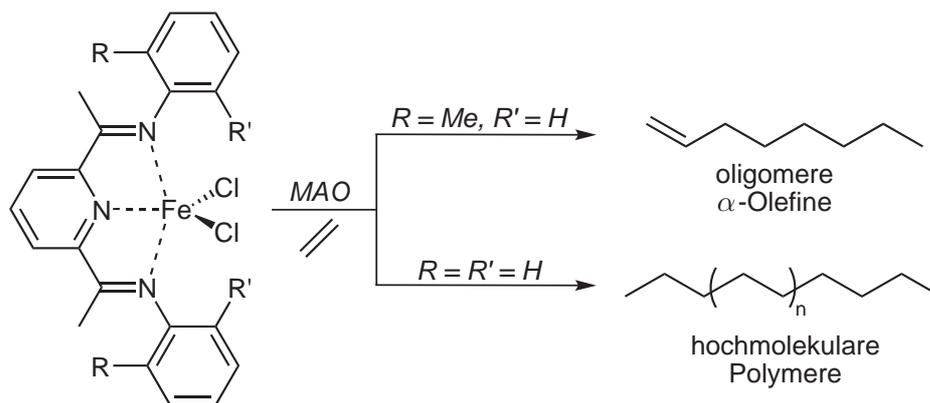


Abbildung 2.2.4. Eisenkomplex eines 2,6-Bis(imino)pyridinderivats nach Gibson *et al.* und der Einfluss der Substituenten R und R' auf das Reaktionsprodukt.

Gibson *et al.* erweiterten die Reihe der späten Übergangsmetall-Katalysatoren noch um Komplexe von Fe(II) und Co(II), ebenfalls auf Basis sterisch anspruchsvoller Diimin-Liganden (Abbildung 2.2.4), wobei die Aktivität der Kobaltkomplexe geringer ist als die der Eisenkomplexe.^[85] Vergleichbare Mangan- oder Ruthenium-Komplexe zeigen hingegen wenig oder gar keine katalytische Aktivität.^[86] Wie bei den Systemen von Brookhart beeinflussen auch hier die Substituenten des Liganden den Verlauf der Polymerisation entscheidend. Während Methyl-Substituenten am Aromaten ($R = \text{Me}$, $R' = \text{H}$) zu oligomeren α -Olefinen führen, ergibt der unsubstituierte Ligand hochmolekulare Polymere.

2.3 Molekularer Magnetismus^[87–94]

2.3.1 Grundlegende Definitionen

Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften einer Substanz zählt zu den wichtigsten physikalischen Untersuchungsmethoden in der Übergangsmetallchemie, da diese in direktem Zusammenhang mit der elektronischen Konfiguration des zu untersuchenden Moleküls stehen.

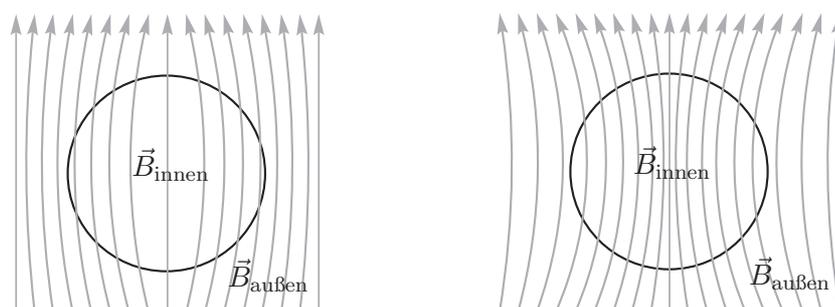


Abbildung 2.3.1. Beeinflussung eines Magnetfelds durch eine diamagnetische (*links*) und eine paramagnetische Substanz (*rechts*).

Grundsätzlich wechselwirkt jede Substanz mit einem äußeren Magnetfeld, wobei durch die Art der Wechselwirkung eine Unterteilung in verschiedene Typen durchgeführt wird. Beeinflusst eine Probe das Magnetfeld auf eine Weise, dass das Magnetfeld innerhalb der Probe kleiner ist als außerhalb ($\vec{B}_{\text{innen}} < \vec{B}_{\text{außen}}$) (Abbildung 2.3.1, *links*), so bezeichnet man diese Substanz als diamagnetisch. Ist das innere Magnetfeld größer als das äußere ($\vec{B}_{\text{innen}} > \vec{B}_{\text{außen}}$), spricht man von einer paramagnetischen Substanz (*rechts*). Die Differenz zwischen innerem und äußerem Magnetfeld ist die Magnetisierung \vec{M} . Bezieht man sich auf 1 Mol einer Substanz, so spricht man demzufolge von der molaren Magnetisierung \vec{M}_m .

Die Abhängigkeit der molaren Magnetisierung von dem äußeren magnetischen Feld bezeichnet man als molare magnetische Suszeptibilität χ_m und ist definiert über:

$$\chi_m = \frac{\partial \vec{M}_m}{\partial \vec{H}} \quad (2.3.1)$$

Hierbei sind \vec{M}_m und \vec{H} Vektoren, während χ_m einen Tensor* zweiter Ordnung darstellt. Bei einer isotropen Probe ist es jedoch immer möglich die Referenzachsen für χ_m so zu wählen, dass χ_m in Diagonalform erscheint und ein Skalar ergibt. Bei genügend kleinem Feld wird χ_m feldunabhängig (zu \vec{H}) und so wird Gleichung 2.3.1 zu:

$$\vec{M}_m = \chi_m \cdot \vec{H} \quad (2.3.2)$$

*Im Folgenden werden Tensoren immer fett gedruckt dargestellt.

Die Stärke eines Magnetfeldes kann durch zwei verschiedene physikalische Größen ausgedrückt werden. Zum einen durch die Magnetfeldstärke \vec{H} (Einheit (SI): A m^{-1}) zum anderen durch die magnetische Flussdichte bzw. die magnetische Induktion \vec{B} (Einheit (SI): $\text{T} = \text{Tesla}$). Während die Magnetfeldstärke bei Berechnungen mit elektrischen Strömen von Vorteil ist, verwendet man die magnetische Flussdichte zum Berechnen von induzierten Spannungen oder der Lorentzkraft. Beide Größen sind über die Materialgleichungen der Elektrodynamik miteinander verknüpft, welche sich im einfachsten Fall über einen Proportionalitätsfaktor, die magnetische Permeabilität, ausdrücken lässt (siehe Anhang D).

Desweiteren konnte sich das seit 1960 eingeführte SYSTÈME INTERNATIONAL D'UNITÉS (SI)^[95], das in den Naturwissenschaften zu dem gültigen Einheitensystem geworden ist, auf dem Gebiet des molekularen Magnetismus nicht durchsetzen. Man verwendet anstelle dessen das so genannte cgs-emu-System (kurz: cgs-System). Einer der großen Vorteile dieses Systems ist die Tatsache, dass die Vakuumpermeabilität $\mu_0 = 1$ ist. Somit wird $\vec{B}_0 = \vec{H}$. Die Zusammenhänge und Beziehungen der einzelnen magnetischen Kenngrößen zwischen beiden Einheitensystemen finden sich in Anhang D zusammengefasst. Zudem sind die relevanten physikalischen Konstanten in beiden Einheitensystemen in Anhang E angegeben.

2.3.2 Diamagnetische und Paramagnetische Suszeptibilität

Die oben bereits erwähnte molare magnetische Suszeptibilität einer Substanz setzt sich grundsätzlich aus zwei Komponenten zusammen, die beide von unterschiedlichen Phänomenen herrühren:

$$\chi_m = \chi_m^{dia} + \chi_m^{para} \quad (2.3.3)$$

Die diamagnetische Suszeptibilität χ_m^{dia} ist immer < 0 und resultiert aus der Wechselwirkung des Magnetfelds mit der Bewegung der Elektronen in ihren Orbitalen und ist somit jedem Stoff zueigen. Die diamagnetische Suszeptibilität ist sowohl temperatur- als auch feldunabhängig. Im Gegensatz dazu ist die paramagnetische Suszeptibilität χ_m^{para} vom angelegten Magnetfeld und der Temperatur abhängig und ist immer > 0 . In vielen Verbindungen dominiert der diamagnetische Term und man spricht von einer diamagnetischen Verbindung. Wenn jedoch χ_m^{para} zu einem signifikanten Teil zu der Gesamtsuszeptibilität beiträgt, spricht man von einer paramagnetischen Verbindung.

Da auf dem Gebiet des molekularen Magnetismus der Paramagnetismus im Zentrum der Untersuchung steht, muss χ_m^{dia} von der gemessenen Gesamtsuszeptibilität χ_m subtrahiert werden.* Diese Korrektur kann exakt mit

*Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass die gemessene Suszeptibilität χ_m bereits bzgl. der diamagnetischen Komponente χ_m^{dia} korrigiert ist.

Hilfe von zeitaufwendigen *ab initio* Rechnungen durchgeführt werden. Ausreichend gute Näherungswerte können jedoch erhalten werden, wenn man nach der von PASCAL 1910 vorgeschlagenen Methode einer additiven Zusammensetzung des Diamagnetismus ausgeht, bei der sich die diamagnetische Suszeptibilität eines Moleküls aus einem Beitrag jedes Atoms und jeder Bindung zusammensetzt.^[96] Später wurden diese Werte angepasst und tabelliert, sodass heute zum einen atomare Suszeptibilitäten und konstitutive Korrekturen, zum anderen aber auch Werte für bestimmte funktionelle Gruppen verwendet werden.^[97,98]

Eine andere, etwas ungenauere Methode der Bestimmung von χ_m^{dia} ist die Abschätzung über das Molekulargewicht (MW):

$$\chi_m^{dia} \approx -\frac{1}{2}MW \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (2.3.4)$$

Für Systeme mit kleinen Molmassen ist die additive Methode oder auch die Abschätzung über das Molekulargewicht ausreichend, da es sich in diesen Fällen nur um kleine Korrekturterme handelt, die den diamagnetischen Beitrag einer Substanz beschreiben. Nur wenn, wie beispielsweise in der Biochemie, Moleküle mit sehr großen Molmassen und nur wenigen paramagnetischen Zentren untersucht werden, müssen aufwendigere Verfahren verwendet werden.

2.3.3 Die Fundamentalgleichung des Molekularen Magnetismus und die vanVleck-Gleichung

Da die magnetischen Eigenschaften von Substanzen direkt aus dem Verhalten der ungepaarten Elektronen in einem äußeren Magnetfeld resultieren, bedarf es einer intensiveren, quantenmechanischen Betrachtung dieser.

Elektronen besitzen sowohl einen Spin- als auch einen Bahndrehimpuls. Beide sind über das magnetische Moment $\vec{\mu}_e$ miteinander verbunden. Es gilt:

$$\vec{\mu}_e = \gamma_e(\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (2.3.5)$$

Hierbei repräsentiert \vec{L} den Gesamtbahndrehimpuls und \vec{S} den Gesamtspin. Die Proportionalitätskonstante zwischen magnetischem Moment und den Drehimpulsen bezeichnet man als gyromagnetisches Verhältnis γ_e . Die molare Suszeptibilität χ_m beschreibt, wie das äußere Magnetfeld \vec{H} mit dem Gesamtdrehimpuls $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ der thermisch besetzten Zustände des Moleküls wechselwirkt (vgl. Gleichung 2.3.1).

In der klassischen Physik wird die Magnetisierung einer Probe durch die Besetzung der im Magnetfeld aufgespaltenen Energiezustände in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld beschrieben:

$$\vec{M}_m = -\frac{\partial E}{\partial \vec{H}} \quad (2.3.6)$$

Wird diese Aussage auf die Quantenmechanik angewendet und nimmt man ein Molekül mit den Energiezuständen ε_i (mit $i = 1, 2, \dots$) an, so kann man für jedes Energieniveau eine mikroskopische Magnetisierung $\vec{\mu}_i$ definieren:

$$\vec{\mu}_i = -\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial \vec{H}} \quad (2.3.7)$$

Die makroskopische molare Magnetisierung \vec{M}_m einer Substanz erhält man folglich aus der Boltzmann-gewichteten Aufsummierung der mikroskopischen Magnetisierungen jedes Energieniveaus zu:

$$\vec{M}_m = \frac{N_A \sum_i \left(-\partial \varepsilon_i / \partial \vec{H} \right) \exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum_i \exp(-\varepsilon_i/kT)} \quad (2.3.8)$$

Diese Gleichung wird häufig als FUNDAMENTALGLEICHUNG DES MOLEKULAREN MAGNETISMUS bezeichnet, da sie sich auf keinerlei Näherung oder Annahme stützt. Aus ihr kann direkt die molare paramagnetische Suszeptibilität nach Gleichung 2.3.1 erhalten werden.

In der Praxis ist die Anwendung von Gleichung 2.3.8 jedoch oftmals problematisch, da man zu deren Lösung die Energieänderungen ($\partial \varepsilon_i / \partial \vec{H}$ mit $\varepsilon_i = f(\vec{H})$) aller thermisch besetzten Zustände kennen muss. Um dieses Problem zu lösen müssen zwei Vereinfachungen eingeführt werden, die erstmals 1932 von vanVleck vorgeschlagen wurden.^[99]

Zunächst müssen die Energieniveaus mit Hilfe einer Reihenentwicklung bis zur zweiten Potenz ausgedrückt werden:

$$\varepsilon_i = \varepsilon_i^{(0)} + \varepsilon_i^{(1)} \vec{H} + \varepsilon_i^{(2)} \vec{H}^2 + \dots \quad (2.3.9)$$

Hierbei beschreibt $\varepsilon_i^{(0)}$ die Energie des Zustands i ohne äußeres angelegtes Magnetfeld. $\varepsilon_i^{(1)}$ und $\varepsilon_i^{(2)}$ werden als Zeeman-Koeffizienten erster und zweiter Ordnung bezeichnet (siehe auch weiter unten). Anwendung dieser Reihenentwicklung auf Gleichung 2.3.7 führt zu:

$$\vec{\mu}_i = -\varepsilon_i^{(1)} - 2\varepsilon_i^{(2)} \vec{H} + \dots \quad (2.3.10)$$

Zudem wird angenommen, dass \vec{H}/kT unendlich klein wird. Diese Annahme bedeutet, dass sowohl von einem sehr kleinen äußeren Magnetfeld \vec{H} als auch von einer nicht zu kleinen Temperatur T ausgegangen wird. Diese Einschränkung ermöglicht eine Umformung der Exponentialterme von Gleichung 2.3.8 mit:

$$\exp(-\varepsilon_i/kT) = \exp\left(-\varepsilon_i^{(0)}/kT\right) \left(1 - \varepsilon_i^{(1)} \vec{H}/kT\right) \quad (2.3.11)$$

und somit wird Gleichung 2.3.8 zu:

$$\vec{M}_m = \frac{N_A \sum_i \left(-\varepsilon_i^{(1)} - 2\varepsilon_i^{(2)} \vec{H} \right) \left(1 - \varepsilon_i^{(1)} \vec{H}/kT \right) \exp \left(-\varepsilon_i^{(0)}/kT \right)}{\sum_i \left(1 - \varepsilon_i^{(1)} \vec{H}/kT \right) \exp \left(-\varepsilon_i^{(0)}/kT \right)} \quad (2.3.12)$$

Ohne äußeres Magnetfeld verschwindet die Magnetisierung, sodass gilt:

$$\sum_i \varepsilon_i^{(1)} \exp \left(-\varepsilon_i^{(0)}/kT \right) = 0 \quad (2.3.13)$$

wobei sich Verbindungen, die eine spontane Magnetisierung aufweisen, nicht mit dieser Annahme beschreiben lassen. Man erhält nun durch Einsetzen von Gleichung 2.3.13 in Gleichung 2.3.12 den Ausdruck für die Magnetisierung:

$$\vec{M}_m = N_A \vec{H} \frac{\sum_i \left(\varepsilon_i^{(1)2}/kT - 2\varepsilon_i^{(2)} \right) \exp \left(-\varepsilon_i^{(0)}/kT \right)}{\sum_i \exp \left(-\varepsilon_i^{(0)}/kT \right)} \quad (2.3.14)$$

und somit nach Gleichung 2.3.1 für die molare Suszeptibilität den Ausdruck

$$\chi_m = N_A \frac{\sum_i \left(\varepsilon_i^{(1)2}/kT - 2\varepsilon_i^{(2)} \right) \exp \left(-\varepsilon_i^{(0)}/kT \right)}{\sum_i \exp \left(-\varepsilon_i^{(0)}/kT \right)} \quad (2.3.15)$$

Diese Gleichung bezeichnet man als VANVLECK-GLEICHUNG.

Zur Berechnung der molaren Suszeptibilität benötigt man jetzt lediglich die Energieeigenwerte $\varepsilon_i^{(0)}$, $\varepsilon_i^{(1)}$ und $\varepsilon_i^{(2)}$ und nicht mehr die Ableitungen $\partial\varepsilon_i/\partial\vec{H}$. Aus quantenchemischer Sicht kann die molare Suszeptibilität über die vanVleck-Gleichung berechnet werden, wenn die Eigenwerte $\varepsilon_i^{(0)}$ sowie die Eigenfunktionen $|i\rangle$ des Hamilton-Operators des zu untersuchenden Moleküls *ohne* angelegtes Magnetfeld bekannt sind. Die Energieeigenwerte können dann für ein *angelegtes* Magnetfeld mit Hilfe der Störungstheorie als Korrekturen 1. und 2. Ordnung ($\varepsilon_i^{(1)}$ und $\varepsilon_i^{(2)}$) berechnet werden:

$$\varepsilon_i^{(1)} = \langle i | \hat{H}^{\text{ZE}} | i \rangle \quad (2.3.16a)$$

$$\varepsilon_i^{(2)} = \sum_j' \frac{\langle i | \hat{H}^{\text{ZE}} | j \rangle^2}{\left(\varepsilon_i^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)} \right)} \quad (2.3.16b)$$

wobei \sum' bedeutet, dass alle Energiezustände mit $\varepsilon_j^{(0)} \neq \varepsilon_i^{(0)}$ aufsummiert werden. \hat{H}^{ZE} wird dabei als der Zeeman-Operator bezeichnet und beschreibt

die Wechselwirkung zwischen dem Magnetfeld und dem Gesamtdrehimpuls der Elektronen.

$$\hat{H}^{\text{ZE}} = \mu_B \sum_n \left(\vec{L}_n + g_e \vec{S}_n \right) \cdot \vec{H} \quad (2.3.17)$$

In dieser Gleichung ist \vec{L}_n der Bahndrehimpuls des Elektrons n und \vec{S}_n der Spindrehimpuls desselben Elektrons. $g_e = g$ wird als Landé-Faktor bezeichnet und beträgt für das freie Elektron $g_e = 2.00231930$. $\mu_B = \beta^*$ ist das Bohr'sche Magneton (siehe Anhang E).

Die Wechselwirkung der Elektronen mit dem Magnetfeld wird nach dessen Entdecker als ZEEMAN-EFFEKT bezeichnet: In Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes ist die Ausrichtung der magnetischen Momente der Elektronen statistisch verteilt und sie sind energetisch entartet. Diese Entartung wird aufgehoben, sobald ein äußeres Magnetfeld angelegt wird, was von den unterschiedlichen Ausrichtungen des Gesamtdrehimpulsvektors \vec{J} bezüglich des äußeren Magnetfeldes herrührt. Dieser Effekt ist allerdings nicht nur auf Elektronen beschränkt, sondern wird auch bei Atomkernen beobachtet, was man sich beispielsweise in der NMR-Spektroskopie zunutze macht (vgl. Kapitel 2.4). Wie bereits oben angesprochen (vgl. Gleichung 2.3.5), setzt sich das magnetische Moment der Elektronen $\vec{\mu}_e$ in einem freien Atom oder Ion sowohl aus deren Spin- als auch aus deren Bahndrehimpulsen zusammen. Der Beitrag des Bahndrehimpulses in einem Komplex kann ganz oder teilweise durch die Wechselwirkung der Elektronen mit ihrer Umgebung aufgehoben werden. Man spricht dann von *orbital-quenching*. Ist dies der Fall, und ist zusätzlich eine große Energielücke zwischen den angeregten Zuständen und dem Grundzustand vorhanden, sodass eine Wechselwirkung mit den angeregten Zuständen vernachlässigbar ist, spricht man von einem *spin-only*-Fall. Hieraus folgt, dass die magnetischen Eigenschaften des Systems lediglich durch den Spindrehimpuls der Elektronen vermittelt werden. Dies führt zu folgenden Energieeigenwerten ε_i :

$$\begin{aligned} \varepsilon_i^{(0)} &= 0 \quad (\text{durch die freie Wahl des Energieursprungs}) \\ \varepsilon_i^{(1)} &= M_S g_e \mu_B \vec{H} \quad (\text{mit: } M_S = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S) \\ \varepsilon_i^{(2)} &= 0 \quad (\text{kein Zeeman-Effekt zweiter Ordnung}) \end{aligned}$$

Abbildung 2.3.2 zeigt die energetische Aufspaltung der Zustände mit unterschiedlicher M_S -Quantenzahl.

*Es gilt: $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$

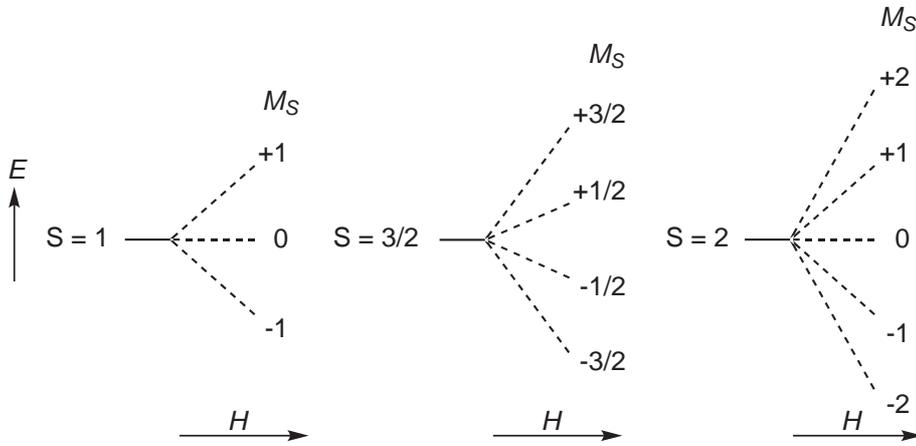


Abbildung 2.3.2. Zeeman-Aufspaltung der richtungsgequantelten Spinzustände für $S = 1$, $S = 3/2$ und $S = 2$.

2.3.4 Das Curie-Gesetz

Der *spin-only*-Fall ist das einfachste Beispiel auf das sich die vanVleck-Gleichung anwenden lässt. Unter Anwendung der oben diskutierten Vereinfachungen der Energieeigenwerte auf Gleichung 2.3.15 und der Annahme, dass \vec{H}/kT klein ist, erhält man:

$$\chi_m = \frac{N_A g_e^2 \mu_B^2}{kT} \sum_{M_S=-S}^{+S} (M_S^2 / (2S + 1)) \quad (2.3.18)$$

Die Berechnung der endlichen Summe ergibt die Beziehung:

$$\chi_m = \frac{N_A g_e^2 \mu_B^2}{3kT} S(S + 1) = \frac{C}{T} \quad (2.3.19)$$

$$\text{mit } C = \frac{N_A g_e^2 \mu_B^2}{3k} S(S + 1)$$

die auch als CURIE-GESETZ bekannt ist. Die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität von der Temperatur wurde 1895 von Pierre Curie entdeckt.^[100] Abbildung 2.3.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität verschiedener Arten des Magnetismus.

Die molaren Suszeptibilitäten von Substanzen, die ein klassisches Curie-Verhalten zeigen, sollten in der Auftragung χ_m^{-1} gegen die Temperatur (χ_m^{-1} -T-Diagramm) ein lineares Verhalten zeigen und durch den Ursprung gehen.

Da es jedoch nur wenige Stoffe gibt, deren magnetisches Verhalten sich befriedigend durch das Curie-Gesetz beschreiben lässt, wird der Temperatur in Gleichung 2.3.19 ein Korrekturterm hinzugefügt. Man gelangt so zu dem CURIE-WEISS-GESETZ:

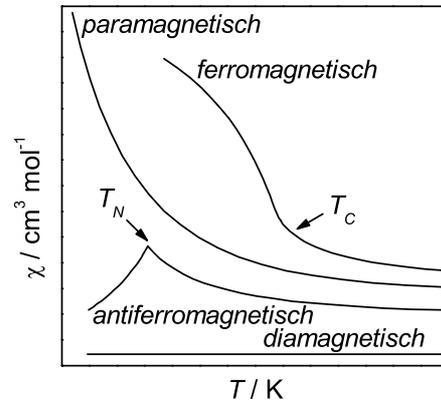


Abbildung 2.3.3. Abhängigkeit von χ von der Temperatur bei diamagnetischen, paramagnetischen, ferromagnetischen und antiferromagnetischen Substanzen. Bei ferromagnetischen Stoffen erfolgt der Übergang zum paramagnetischen Verhalten bei der Curie-Temperatur T_C , bei antiferromagnetischen Stoffen bei der Neel-Temperatur T_N .

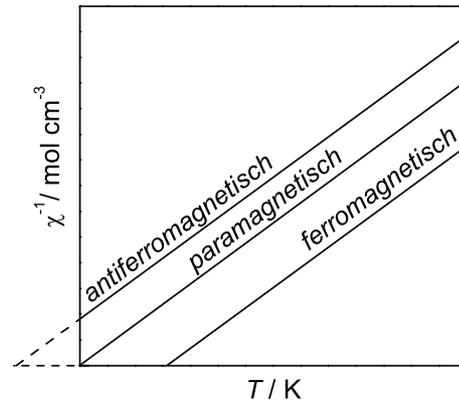


Abbildung 2.3.4. Abhängigkeit von χ^{-1} von der Temperatur bei paramagnetischen, ferromagnetischen und antiferromagnetischen Substanzen: Das Curie-Gesetz bei paramagnetischen Stoffen und das Curie-Weiss'sche Gesetz bei ferro- und antiferromagnetischen Stoffen.

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta_W} \quad (2.3.20)$$

Diese Formel wird verwendet, wenn unterhalb bestimmter Temperaturen kooperative Effekten auftreten. Die Weiss-Konstante θ_W wird erhalten, indem der lineare Verlauf auf $\chi_m^{-1} = 0$ extrapoliert wird (Abbildung 2.3.4). Ist $\theta_W > 0$ spricht man von einer ferromagnetischen Kopplung d.h. einer magnetischen Ordnung mit parallel ausgerichteten Dipolen. Ist hingegen $\theta_W < 0$, findet eine antiparallele Ausrichtung benachbarter Dipole statt und die Substanz hat antiferromagnetisches Verhalten. Die erhaltenen Werte lassen sich jedoch nur dann verlässlich diskutieren, wenn ein thermisch isolierter Grundzustand vorliegt.

2.3.5 Der Temperaturunabhängige Paramagnetismus (*TIP*)

Wie in Kapitel 2.3.3 gezeigt werden konnte, beschreibt die vanVleck-Gleichung die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität als Boltzmann-Verteilung über die Zeeman-aufgespaltenen Zustände. Ausgehend von einem Singulett-Grundzustand eines Komplexes ist für die paramagnetische Suszeptibilität $\chi_m^{para} = 0$ zu erwarten. Nach Gleichung 2.3.3 würde man nun eine negative (nur diamagnetische) Suszeptibilität messen. Trotz eines Singulett-Grundzustands wird allerdings in manchen Fällen eine

positive magnetische Suszeptibilität gemessen. Dieses Phänomen lässt sich ebenfalls durch die vanVleck-Gleichung erklären. Mit der Wahl des Energieursprungs als Energie des Grundzustands ($\varepsilon_0^{(0)} = 0$) und der Tatsache, dass der Gesamtspin-Zustand $\vec{S} = 0$ und $\vec{L} = 0$ ist, ergibt sich für $\varepsilon_0^{(1)} = 0$, sodass aus Gleichung 2.3.15 und Einsetzen von Gleichung 2.3.16b

$$\chi_m = 2N_A\varepsilon_0^{(2)} = -2N_A \sum_{j \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{H}^{\text{ZE}} | j \rangle^2}{\left(\varepsilon_0^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)} \right)} \quad (2.3.21)$$

wird. Bei hinreichend kleiner Energielücke $\varepsilon_0^{(0)} - \varepsilon_j^{(0)}$, tritt eine „Mischung“ des Grundzustands mit orbitalentarteten angeregten Zuständen auf. Dies hat zur Folge, dass der Bahndrehimpuls und damit das magnetische Moment des Grundzustands $\neq 0$ ist. Da die Nenner in Gleichung 2.3.21 alle negativ sind, wird χ_m positiv und ist nicht temperaturabhängig. Diesen Effekt bezeichnet man als temperaturunabhängigen Paramagnetismus (*TIP* = engl.: *temperature independent paramagnetism*).

Der *TIP* ist nicht nur auf Singulett-Grundzustände beschränkt. Er tritt vielmehr auch bei paramagnetischen Verbindungen auf, wird dort allerdings von dem temperaturabhängigen Paramagnetismus überdeckt, da sein Betrag vergleichsweise klein ist (für einkernige Ni(II)-Komplexe im Bereich von $100 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$).

2.3.6 Sättigungsmagnetisierung und Brillouin-Funktion

Das Curie-Gesetz wurde unter der Annahme hergeleitet, dass \vec{H}/kT klein ist. Ist dies der Fall, stehen \vec{M}_m und \vec{H} in einem linearen Zusammenhang zueinander. Wird \vec{H}/kT jedoch groß, so muss die molare Magnetisierung \vec{M}_m direkt aus der Fundamentalgleichung (Gleichung 2.3.8) berechnet werden. Hierzu wird die Zustandssumme Z definiert als

$$Z = \sum_i \exp(-\varepsilon_i/kT) \quad (2.3.22)$$

und in Gleichung 2.3.8 eingesetzt, was zu

$$\vec{M}_m = N_A kT (\partial \ln Z / \partial \vec{H}) \quad (2.3.23)$$

führt. Durch Einsetzen der Energieeigenwerte $\varepsilon_i = M_S g_e \mu_B \vec{H}$ (Kapitel 2.3.3) wird die Zustandssumme zu:

$$Z = \sum_{M_S=-S}^{+S} \exp(-M_S g_e \mu_B \vec{H} / kT) \quad (2.3.24)$$

Durch explizite Summierung und anschließende partielle Ableitung von Z nach \vec{H} , erhält man mit Gleichung 2.3.23 den Ausdruck:

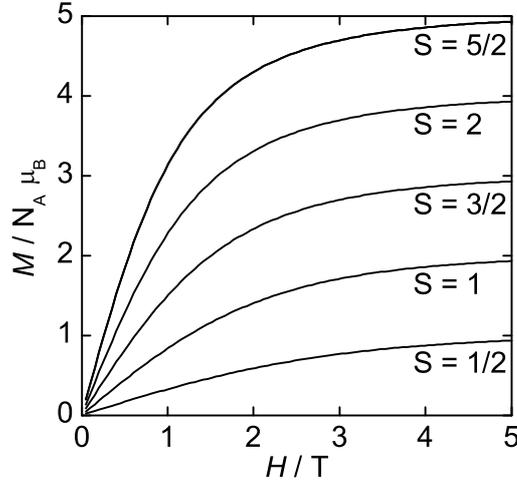


Abbildung 2.3.5. Simulation der molaren Magnetisierung \vec{M}_m mit Hilfe der Brillouin-Funktion für ein System mit einem $^{2S+1}\Gamma$ Grundzustand bei 2 K und $g_e = 2$.

$$\vec{M}_m = N_A g \mu_B S B_S \quad (2.3.25)$$

wobei B_S als BRILLOUIN-FUNKTION definiert ist als:

$$B_S = \frac{2S+1}{2S} \coth\left(\frac{2S+1}{2S} \cdot \frac{\eta \vec{H}}{kT}\right) - \frac{1}{2S} \coth\left(\frac{1}{2S} \cdot \frac{\eta \vec{H}}{kT}\right) \quad (2.3.26)$$

mit $\eta = g_e \mu_B S$ (Simulation siehe Abbildung 2.3.5).

Für kleine Werte von \vec{H}/kT wird die molare Magnetisierung mittels der Brillouin-Funktion anhand des Curie-Gesetzes beschrieben. Wird \vec{H}/kT jedoch groß, strebt die Funktion gegen 1 und \vec{M}_m wird zur Sättigungsmagnetisierung \vec{M}_{sat} :

$$\vec{M}_{sat} = N_A g \mu_B S \quad (2.3.27)$$

Bei der Anwendung der Brillouin-Funktion muss beachtet werden, dass ihr dieselben Annahmen zugrunde liegen wie dem Curie-Gesetz. Ihre Gültigkeit ist auf Systeme beschränkt, deren Bahndrehimpuls und Kopplung des Grundzustands mit den angeregten Zuständen vernachlässigbar sind. Zudem weichen die experimentellen Daten bei der Anwesenheit einer Nullfeldaufspaltung (siehe Kapitel 2.3.7) von der Brillouin-Funktion ab.

2.3.7 Die Nullfeldaufspaltung (ZFS)

Die Nullfeldaufspaltung (ZFS = *engl.: zero-field splitting*) kann allgemein als Wechselwirkung des Grundzustands eines Systems mit dessen angeregten Zuständen in Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes beschrieben werden. Ursache der Nullfeldaufspaltung ist eine schwache Wechselwirkung (einige cm^{-1}) der Spins, die durch die Spin-Bahn-Kopplung hervorgerufen wird und hat eine Aufhebung der Entartung der Energiezustände zur Folge (Abbildung 2.3.6). Voraussetzung für das Auftreten der Nullfeldaufspaltung ist ein Gesamtspin $S \geq 1$ des Systems. Zudem kann eine Symmetrierniedrigung durch Verzerrung des Systems für das Auftreten der Nullfeldaufspaltung mit verantwortlich sein. Es gibt jedoch auch Beispiele, in denen eine Nullfeldaufspaltung schon in einer perfekt kubischen Symmetrie auftritt (*high-spin d^5*). Die Nullfeldaufspaltung hat eine Anisotropie der magnetischen Eigenschaften zur Folge, was schwerwiegende Folgen für die Untersuchung entsprechender Moleküle hat.

Bei einer ungeraden Anzahl Elektronen ($S = x/2$) kann eine Spin-Entartung auch ohne angelegtes Magnetfeld nicht vollständig aufgehoben werden und bei genügend kleiner Symmetrie des Systems, sind alle Energiezustände zweifach entartet was man als KRAMERS-DUBLETT bezeichnet. ^[101]

Zur quantitativen Beschreibung der Nullfeldaufspaltung eines Systems ohne Bahndrehimpuls mit einem $^{2S+1}\Gamma$ -Grundzustand beginnt man mit dem phänomenologischen Hamilton-Operator:

$$\hat{H}^{\text{ZFS}} = \vec{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S} \quad (2.3.28)$$

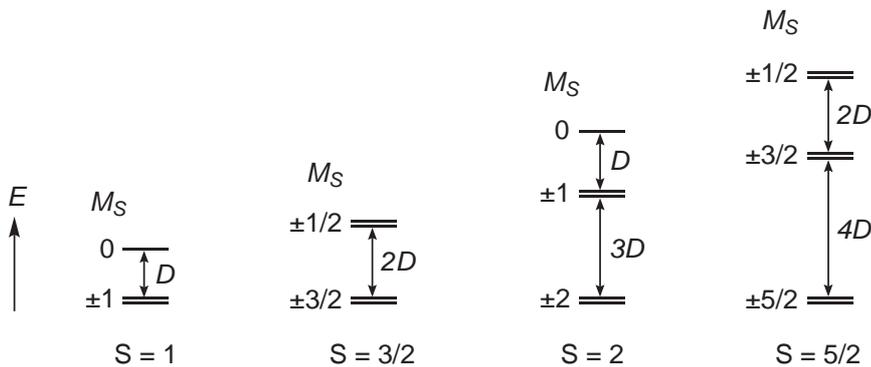


Abbildung 2.3.6. Aufhebung der Entartung der Spin-Mikrozustände unterschiedlicher M_S -Quantenzahl für $S = 1$, $S = 3/2$, $S = 2$ und $S = 5/2$ mit $D < 0$. Zweifach entartete Energiezustände werden als Kramers-Dublett bezeichnet. Für $D > 0$ wäre der kleinste Wert für M_S der Grundzustand.

Somit ergibt sich für den formalen Spin-Hamilton-Operator unter Berücksichtigung von Gleichung 2.3.17:

$$\begin{aligned}\hat{H}^S &= \hat{H}^{ZE} + \hat{H}^{ZFS} \\ &= \mu_B \cdot \vec{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \vec{H} + \vec{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S}\end{aligned}\quad (2.3.29)$$

Unter Annahme einer diagonalisierten und spurlosen Form des D -Tensors und unter der Voraussetzung, dass der D - und der g -Tensor dieselbe Achsenausrichtung haben, kann Gleichung 2.3.29 in äquivalenter Form ausgedrückt werden:

$$\hat{H}^S = g_a \mu_B \hat{S}_a H_a + \left[D(\vec{S}_z^2 - S(S+1)/3) + E(\vec{S}_x^2 + \vec{S}_y^2) \right] \quad (2.3.30)$$

wobei der Index a die Richtung des angelegten Magnetfelds angibt. \hat{S}_a und H_a sind die Komponenten von \vec{S} und \vec{H} in dieser Richtung. Zudem werden die beiden Parameter D und E mit

$$D = \frac{1}{2}(-D_{xx} - D_{yy} + 2D_{zz}) = \frac{3}{2}D_{zz} \quad (2.3.31a)$$

$$E = \frac{1}{2}(D_{xx} - D_{yy}) \quad (2.3.31b)$$

als axiale (D) und rhombische (E) Nullfeld-Aufspaltungs-Parameter eingeführt. Dabei wird angenommen, dass die Beziehung

$$|D| \geq 3E \geq 0 \quad (2.3.32)$$

erfüllt wird. Durch Anwendung von Gleichung 2.3.30 erhält man die Energieeigenwerte eines Systems unter Berücksichtigung eines ZFS. Abbildung 2.3.7 zeigt schematisch die Aufspaltung der Energieniveaus eines $S = 3/2$ -Systems mit $D > 0$.

Aus den Gleichungen 2.3.31a und 2.3.31b wird deutlich, dass die Parameter D und E null werden, wenn die Bedingung $D_{xx} = D_{yy} = D_{zz}$ gegeben ist. Dies ist der Fall, wenn man von einer kubischen Symmetrie ausgeht. Bei einer axialen Symmetrie hingegen gilt $D_{xx} = D_{yy}$ und somit wird $E = 0$. Das heisst, dass bei einer axialen Umgebung lediglich der D -Parameter benötigt wird um die Energieeigenwerte zu bestimmen.

Während der Wert der ZFS-Parameter aus Suszeptibilitätsmessungen mit einem SQUID-Magnetometer relativ leicht zugänglich ist, ist es oft nicht möglich das Vorzeichen eindeutig zu bestimmen. Lediglich eine winkelabhängige Messung am Einkristall könnte die Bestimmung des Vorzeichens der ZFS-Parameter ermöglichen. Aus Abbildung 2.3.8 und Gleichung 2.3.30 wird deutlich, wie sich die Suszeptibilität einer Probe winkelabhängig

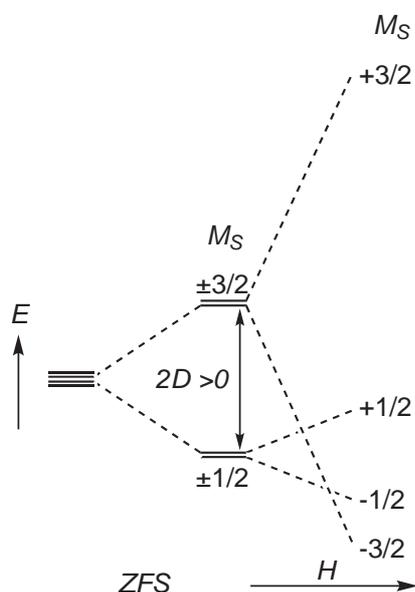


Abbildung 2.3.7. Beispiel der Aufspaltung eines ZFS Systems mit $S = 3/2$ mit $D > 0$.

zum äußeren Magnetfeld verändert. Da jedoch die Suszeptibilität (in Abhängigkeit der Temperatur und des äußeren Magnetfeldes) einer *Pulverprobe* gemessen wird, erhält man eine durchschnittliche Suszeptibilität, die über alle Raumrichtungen gemittelt ist:

$$\chi_{av} = \frac{(\chi_z + 2 \cdot \chi_x)}{3} = \frac{1}{3} (\chi_x + \chi_y + \chi_z) \quad (2.3.33)$$

Hierbei gilt: $\chi_z = \chi_{\parallel}$ parallel zum angelegten Magnetfeld und $\chi_x = \chi_y = \chi_{\perp}$ senkrecht zu diesem. Während die Suszeptibilitäten der einzelnen Raumrichtungen eine Abhängigkeit von D zeigen, wird aus dem Kurvenverlauf der gemittelten Suszeptibilität χ_{av} deutlich, dass diese nicht sehr empfindlich auf das Vorzeichen des D -Parameters reagiert.

Die Eigenschaften eines Moleküls, die Wert und Vorzeichen des D -Parameters beeinflussen, sind bis jetzt noch nicht eindeutig geklärt und die Möglichkeit zur gezielten Beeinflussung der ZFS-Parameter ist bis jetzt noch nicht gefunden worden.

Bei der Diskussion der auf dem Curie-Gesetz basierenden Brillouin-Funktion wurde der Einfluss der Nullfeldaufspaltung noch nicht betrachtet. Je größer die ZFS-Parameter, umso stärker überschätzt die Brillouin-Funktion die Magnetisierung bei hohen Feldern.

Dieser Effekt liefert die Möglichkeit durch eine feld- und temperaturabhängige Messung der Magnetisierung die Parameter D und E einer Sub-

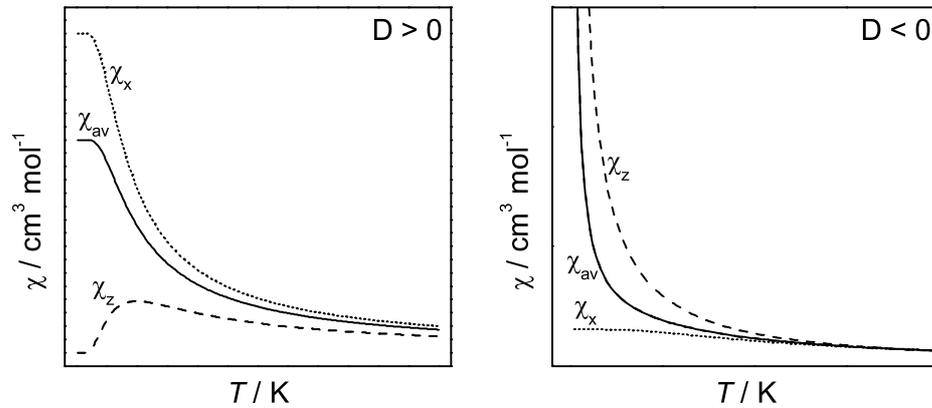


Abbildung 2.3.8. Winkelabhängigkeit der Suszeptibilität auf die Nullfeldaufspaltung bei axialer Verzerrung (*links* für $D > 0$, *rechts* für $D < 0$). Während die Suszeptibilitäten in den einzelnen Raumrichtungen stark von D abhängig sind (χ_z und χ_x), zeigt die Messung einer Pulverprobe (χ_{av}) keine deutliche Abhängigkeit von D .

stanz zu bestimmen. Durch Auftragung der Magnetisierung (\vec{M}_m) gegen H/T für ein bestimmtes Feld, lassen sich die Werte aus dem Verlauf der sogenannten Isofeldlinien ermitteln. Diese Methode wird auch als *reduzierte Magnetisierungsmessung* bezeichnet. Jedoch kann das Vorzeichen der ZFS-Parameter auch hierbei häufig nicht eindeutig bestimmt werden.

2.3.8 Kopplung magnetischer Zentren

Befinden sich in dem zu untersuchenden Komplex mehr als ein magnetisches Zentrum, können diese miteinander wechselwirken, was zur Folge hat, dass sich das magnetische Verhalten dieser Substanz im Vergleich zu einem mono-

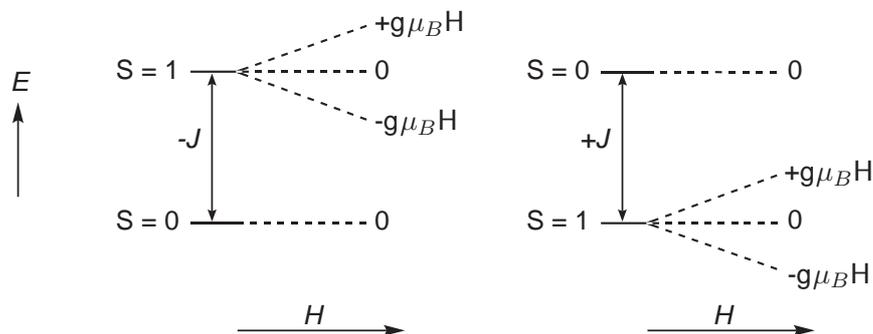


Abbildung 2.3.9. Aufspaltung der Energieniveaus für den Fall einer antiferromagnetischen Kopplung $J < 0$ (*links*) und einer ferromagnetischen Kopplung $J > 0$ (*rechts*).

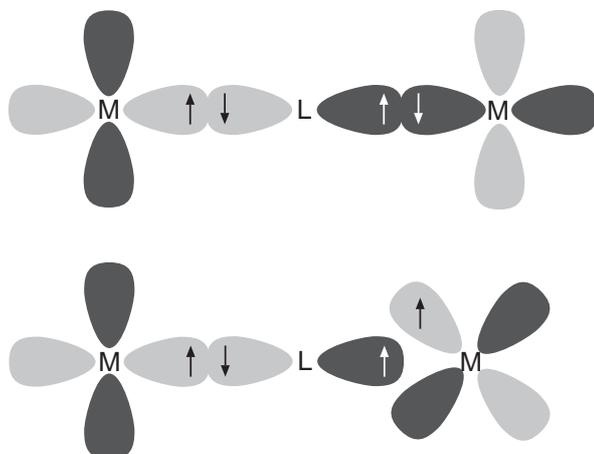


Abbildung 2.3.10. Antiferromagnetische (*oben*) und ferromagnetische (*unten*) Austauschpfade am Beispiel gebundener Brückenliganden.

nuklearen Komplex durchaus unterscheiden kann. Betrachtet man den einfachsten Fall von zwei Spin- $\frac{1}{2}$ -Kernen, können sich die Spins auf Grund dieser sogenannten Austauschwechselwirkung entweder antiparallel ($S = 0, \uparrow\downarrow$) oder parallel ($S = 1, \uparrow\uparrow$) ausrichten. Somit ist eine Behandlung zweier isolierter Spins nicht mehr möglich. Die beiden Zustände haben unterschiedliche Energien deren Differenz durch den isotropen Wechselwirkungsparameter J ausgedrückt wird, wobei gilt:

$$\varepsilon_{S=0} - \varepsilon_{S=1} = J \quad (2.3.34)$$

Ist $J < 0$, so ist $S = 0$ der Grundzustand des Systems und es wird von einer antiferromagnetischen Kopplung gesprochen. Für $J > 0$ hingegen ist $S = 1$ der Grundzustand und man spricht von einer ferromagnetischen Kopplung (Abbildung 2.3.9). 1952 beschrieben Bleaney und Bowers das erste Mal solch ein koppelndes System.^[102]

Die Kopplung magnetischer Zentren kann über unterschiedliche Austauschpfade stattfinden. Es wird hierbei zwischen einem *direkten Austausch*, bei dem beide Metallzentren direkt miteinander wechselwirken und dem *Superaustausch*, bei dem die Wechselwirkung über einen Brückenliganden erfolgt, unterschieden. Das Vorzeichen von J ist dabei von den magnetischen Orbitalen und deren Geometrie abhängig.*

Betrachtet man den Fall zweier einfach besetzter d-Orbitale an unterschiedlichen Metallzentren, die über ein doppelt besetztes p-Orbital eines Brückenliganden miteinander verbunden sind (Abbildung 2.3.10, *oben*), kann

*Allgemein bezeichnet man die einfach besetzten Orbitale eines Moleküls als magnetische Orbitale. In der Übergangsmetallchemie sind dies somit die d-Orbitale des Metallatoms.

die Wechselwirkung wie folgt erklärt werden. Ausgehend von dem Orbital des linken Metallzentrums, das ein Elektron mit α -Spin besitzt kommt es aufgrund dipolarer Wechselwirkungen dieses Elektrons mit einem der beiden Elektronen im p-Orbital zu einer β -Spinpolarisation und somit zu einer erhöhten β -Spindichte im linken Überlappungsbereich. Als Folge dessen findet man im Bereich des rechten Orbitallappens eine erhöhte α -Spindichte, die wiederum einen β -Spin im d-Orbital des rechten Metallzentrums induziert. Diese Wechselwirkung wird als antiferromagnetisch bezeichnet. Ein Beispiel einer ferromagnetischen Wechselwirkung zeigt Abbildung 2.3.10, *unten*. In diesem Fall ist das linke Metallzentrum vom rechten verschieden und somit weisen die d-Orbitale der Metallzentren unterschiedliche Symmetrie auf. In vollständiger Analogie zu obigem Beispiel induziert ein α -Spin im d-Orbital des linken Metallatoms einen β -Spin im Überlappungsbereich des p-Orbitals des Brückenliganden. Es resultiert eine erhöhte α -Spindichte im rechten Orbitallappen. Dieser jedoch kann auf Grund der Symmetrie nicht mit dem d-Orbital des rechten Metallzentrums überlappen, d.h. es resultiert keine bindende Wechselwirkung. Somit wird das Elektron im d-Orbital ebenfalls bevorzugt α -Spin besitzen (Hund'sche Regel, maximale Multiplizität) und es resultiert eine ferromagnetische Kopplung.

Zur quantenmechanischen Herleitung der in Gleichung 2.3.34 bereits vorgestellten Differenz der Energieeigenwerte wird von dem phänomenologischen HEISENBERG-DIRAC-VANVLECK-Operator ausgegangen: *^[99,103,104]

$$\hat{H}^{\text{HDVV}} = -J(\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B) \quad (2.3.35)$$

Mit:

$$\vec{S} = \vec{S}_A + \vec{S}_B$$

und

$$\vec{S}^2 = \vec{S}_A^2 + 2 \cdot \vec{S}_A \vec{S}_B + \vec{S}_B^2$$

lässt sich Gleichung 2.3.35 umformen zu:

$$\hat{H}^{\text{HDVV}} = -\frac{1}{2}J \left(\vec{S}^2 - \vec{S}_A^2 - \vec{S}_B^2 \right) \quad (2.3.36)$$

und die Energieeigenwerte ergeben sich direkt zu:

$$\varepsilon_{S,S_A,S_B} = -\frac{1}{2}J [S(S+1) - S_A(S_A+1) - S_B(S_B+1)] \quad (2.3.37)$$

Durch Wahl des Energieursprungs als $\varepsilon_{S=0} = 0$ ergibt sich die Beziehung:

*In der Literatur finden sich auch andere Schreibweisen von \hat{H}^{HDVV} . Dies ist auf unterschiedliche Konventionen bezgl. Vorzeichen und numerischen Vorfaktoren zurückzuführen. Sie führen alle zu den selben Ergebnissen, jedoch hat J umgekehrtes Vorzeichen oder wird mit dem Faktor 2 multipliziert.

$$\varepsilon_S = -\frac{1}{2}J[S(S+1)] \quad (2.3.38)$$

Für das anfangs beschriebene Beispiel eines zweikernigen Spin- $\frac{1}{2}$ -Systems ergibt sich somit direkt wieder Gleichung 2.3.34. Der entsprechende Gesamtspin-Hamilton-Operator für ein dinukleares System (\vec{S}_A, \vec{S}_B) mit isotroper Austauschwechselwirkung unter Berücksichtigung der Zeeman-Aufspaltung führt zu:

$$\begin{aligned} \hat{H}^S &= \hat{H}_A^{ZE} + \hat{H}_B^{ZE} + \hat{H}^{HDVV} + \hat{H}^{asym} \\ &= \mu_B \vec{S}_A g_A \vec{H} + \mu_B \vec{S}_B g_B \vec{H} - J(\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B) + \vec{S}_A \cdot \mathbf{D}_{AB} \cdot \vec{S}_B \end{aligned} \quad (2.3.39)$$

wobei hier ein zusätzlicher Operator \hat{H}^{asym} eingeführt wurde, der die Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen jedes Zentrums mit dem jeweils anderen beschreibt (asymmetrische Austauschwechselwirkung).

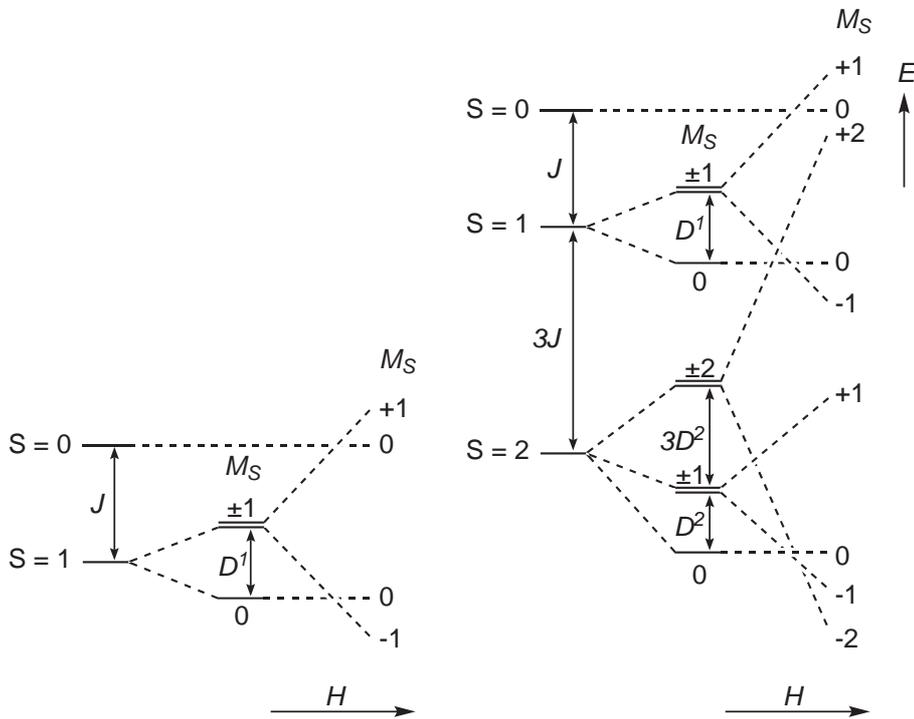


Abbildung 2.3.11. Magnetische Energieniveaus in axialer Richtung ($E = 0$) eines ferromagnetisch koppelnden Systems ($J > 0$) und positiver Nullfeldaufspaltung ($D > 0$). Für ein System $\vec{S}_A = \vec{S}_B = \frac{1}{2}$ (links) und für ein System $\vec{S}_A = \vec{S}_B = 1$ (rechts).

Eine allgemeine Darstellung des formalen Spin-Hamilton-Operators di-nuklearer Systeme beinhaltet zudem noch den Einfluss der lokalen Anisotropie (ZFS) jedes magnetischen Zentrums:

$$\begin{aligned}\hat{H}^S &= \hat{H}_A^{\text{ZE}} + \hat{H}_B^{\text{ZE}} + \hat{H}^{\text{HDVV}} + \\ &\quad + \hat{H}^{\text{asym}} + \hat{H}_A^{\text{ZFS}} + \hat{H}_B^{\text{ZFS}} \\ &= \mu_B \vec{S}_A \mathbf{g}_A \vec{H} + \mu_B \vec{S}_B \mathbf{g}_B \vec{H} - J(\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B) + \\ &\quad + \vec{S}_A \cdot \mathbf{D}_{AB} \cdot \vec{S}_B + \vec{S}_A \cdot \mathbf{D}_A \cdot \vec{S}_A + \vec{S}_B \cdot \mathbf{D}_B \cdot \vec{S}_B\end{aligned}\quad (2.3.40)$$

In beiden Darstellungen wurde der Einfluss der antisymmetrischen Austauschwechselwirkung vernachlässigt, da bisher kein Beispiel bekannt ist, bei dem diese charakterisiert wurde. Abbildung 2.3.11 veranschaulicht exemplarisch die Einflüsse der unterschiedlichen, hier vorgestellten Effekte.

Bei der Lösung des Eigenwertproblems gibt es zwei Grenzfälle, die getrennt behandelt werden müssen:

1. Findet eine *starke Austauschwechselwirkung* statt, kann angenommen werden, dass die isotrope Austauschwechselwirkung viel größer ist als der asymmetrische Anteil ($|J_{AB}| \gg |D_{AB}|, |D_A|, |D_B|$). Das bedeutet, dass der isotrope Austausch dominiert und die asymmetrische und lokale Anisotropie (ZFS) lediglich als Störung anzusehen sind. Somit ergibt eine störungstheoretische Betrachtung von Gleichung 2.3.40 die entsprechenden vanVleck-Koeffizienten.
2. Findet hingegen lediglich eine *schwache Austauschwechselwirkung* statt, ist der Einfluss von asymmetrischer und lokaler Anisotropie (ZFS) stark und man darf keine störungstheoretischen Vereinfachungen mehr annehmen. In diesem Fall ist es sinnvoller von zwei getrennten Spinsystemen auszugehen.

2.4 NMR-Spektroskopie an paramagnetischen Verbindungen^[105–107]

In Kapitel 2.3 wurde bereits das magnetische Moment von Elektronen $\vec{\mu}_e$ und die daraus resultierenden Effekte in Anwesenheit eines äußeren Magnetfeldes diskutiert. Jedoch besitzen nicht nur Elektronen ein magnetisches Moment, sondern auch viele Atomkerne ($\vec{\mu}_I$). Grundvoraussetzung hierbei ist ein Kernspin $I \geq \frac{1}{2}$. Auf der Wechselwirkung der magnetischen Momente $\vec{\mu}_I$ mit einem äußeren Magnetfeld beruht die klassische NMR-Spektroskopie.

Das magnetische Moment des Kerns kann analog dem des Elektrons (Gleichung 2.3.5, Kapitel 2.3.3) aufgestellt werden zu:

$$\vec{\mu}_I = \hbar \gamma_I \vec{I} = g_I \beta_I \vec{I} \quad (2.4.1)$$

Hierbei ist γ_I das gyromagnetische Verhältnis des Kerns, g_I der Kern-g-Wert (abhängig von dem zu untersuchenden Kern), $\beta_I = \mu_I$ das Bohr-Magneton des Kerns* und \vec{I} der Drehimpuls.

Der Hamilton-Operator, der die Wechselwirkung des Kerns mit einem äußeren Magnetfeld beschreibt, ergibt sich somit zu:

$$\hat{H}^{\text{ZE},I} = -\vec{\mu}_I \cdot \vec{H} = -\hbar\gamma_I \vec{I} \vec{H} = -g_I \beta_I \vec{I} \vec{H} \quad (2.4.2)$$

Diese Gleichung erinnert an Gleichung 2.3.17, in der der Zeeman-Operator für die Aufspaltung der Energieniveaus der Elektronen im Magnetfeld vorgestellt wurde. Signifikanter Unterschied ist hier jedoch das negative Vorzeichen, was auf die unterschiedliche Ladung der zu untersuchenden Teilchen zurückzuführen ist. Geht man davon aus, dass die z-Achse des zu betrachtenden Systems parallel zu \vec{H} ausgerichtet ist, kann in Gleichung 2.4.2 die Projektion von \vec{I} auf die z-Achse eingesetzt werden:

$$\hat{H}^{\text{ZE},I} = -\hbar\gamma_I I_z \vec{H} = -g_I \beta_I I_z \vec{H} \quad (2.4.3)$$

Die Anwendung von I_z auf die Wellenfunktion $|I, M_I\rangle$ liefert die Eigenwerte

$$\varepsilon_i = -M_I \hbar\gamma_I \vec{H} = -M_I g_I \beta_I \vec{H} \quad (2.4.4)$$

die, wie bereits für den Fall der Elektronen besprochen, ohne angelegtes Magnetfeld entartet sind (Ausnahmen machen hierbei Quadrupolkerne). Durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wird die Entartung aufgehoben und die Energieniveaus spalten in $2I + 1$ Zustände auf. Die Energiedifferenz zweier benachbarter Energielevel ergibt sich dann zu:

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_2 - \varepsilon_1 = \hbar\gamma_I \vec{H} = g_I \beta_I \vec{H} \quad (2.4.5)$$

und ist somit abhängig vom angelegten äußeren Magnetfeld. Wird die Probe nun Strahlung der Frequenz ν ausgesetzt, tritt zwischen dem Abstand der Energieniveaus und der einfallenden Strahlung Resonanz ein, wenn die Frequenz die Resonanzbedingung

$$h\nu = \hbar\gamma_I \vec{H} = g_I \beta_I \vec{H} = h\nu_L \quad (2.4.6)$$

mit ν_L als Larmor-Frequenz erfüllt. Es tritt eine Kopplung der Kernspins mit dem äußeren Magnetfeld ein und die Kerne, die zuvor Boltzmann-verteilt in beiden Energieniveaus vorlagen, werden aus ihrem thermischen Gleichgewicht in den energetisch höheren Zustand angehoben.

*Auch hier gilt $\beta_I = \frac{e\hbar}{2m_P}$. Um Verwechslungsgefahr mit $\vec{\mu}_I$ (und dessen Betrag μ_I) zu vermeiden, wird im Fall der Kerne auf den Ausdruck β_I zurückgegriffen. Der mathematische Ausdruck für μ_B und β_I ist identisch, bei letzterem handelt es sich jedoch um die Masse des *Protons*.

Auf dieser physikalischen Grundlage der Wechselwirkung der Kernspins mit dem äußeren Magnetfeld baut die klassische NMR-Spektroskopie auf. Ihre Anwendung ist allerdings auf Systeme begrenzt, die eine *closed-shell* Elektronenkonfiguration aufweisen. Ungepaarte Elektronen, wie man sie häufig in Systemen der Komplexchemie findet, stören die NMR-Experimente derart, dass man zu deren Untersuchung die Messbedingung stark abändern muss. Somit ist ein Verständnis der Wechselwirkung ungepaarter Elektronen mit den zu untersuchenden Kernen unerlässlich.

Insbesondere seitdem Übergangsmetallkomplexe als effektive homogene Katalysatoren^[108] für eine Vielzahl von Reaktionen entwickelt wurden, wird es immer wichtiger eine Analyseverfahren zur Hand zu haben, mit der man die konformelle Struktur und die Dynamik der aktiven Spezies in Lösung während der Reaktion analysieren kann. Was für diamagnetische Verbindungen mittels NMR-Spektroskopie schon längst möglich ist, wird durch die ungepaarten Elektronen vieler paramagnetischer Katalysatoren verhindert.

Paramagnetische Substanzen führen zu einem NMR-Spektrum, deren Peaks zum einen über einen sehr großen ppm-Bereich verteilt sind und zum anderen beachtlich verbreitert sind. Somit ist eine Signalzuordnung schwierig und die schnelle Relaxation verhindert zudem die komplexe Pulsfolge moderner 2D-Experimente. In den letzten Jahrzehnten konnten allerdings durch das verbesserte theoretische Verständnis der Kern-Elektronen-Wechselwirkung sowie durch bessere Computer und NMR-Spektrometer auch paramagnetische Verbindungen mittels Magnetresonanzexperimenten untersucht werden. Bis heute wurden eine ganze Reihe von Metallkomplexen der ersten Übergangsmetallreihe durch paramagnetische NMR-Spektroskopie charakterisiert^[109–113] und die Methode gewann immer mehr an Bedeutung, wie beispielsweise bei der Charakterisierung von Kobalt und Eisen in Metalloporphyrinen^[114] oder Rubredoxin^[115] oder aber auch von Ni(II).^[116] Vor allem vierfach koordinierte Ni(II)-Komplexe wurden intensiv von Benson *et al.* bereits in den 1960ern untersucht.^[117–121]

2.4.1 Die Hyperfeinkopplung

Als Hyperfeinkopplungen werden magnetische Kopplungen zwischen Elektronen und Kernen bezeichnet. Somit könnte man den formalen Hamilton-Operator schreiben als:

$$\hat{H} = \hat{H}^{\text{ZE}} + \hat{H}^{\text{ZE,I}} + \hat{H}^{\text{HF}} \quad (2.4.7)$$

wobei \hat{H}^{ZE} die Zeeman-Aufspaltung der Elektronen und $\hat{H}^{\text{ZE,I}}$ die Zeeman-Aufspaltung der Kerne beschreibt sowie \hat{H}^{HF} die Hyperfeinkopplung. Es gibt verschiedene Faktoren, die einen Beitrag zur Hyperfeinkopplung leisten. Die beiden dominantesten Beiträge sind die *Fermi-Kontakt-Wechselwirkung* und

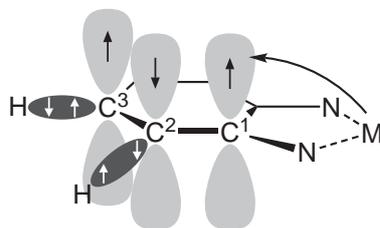


Abbildung 2.4.1. Darstellung der Spinpolarisation in einem aromatischen System. Die vom Elektron am Metallzentrum induzierte α -Spindichte an C^1 führt zunächst zu einem Überschuss von β -Spin an C^2 . Dies hat zur Folge, dass sowohl an C^3 als auch am $H-C^2$ -Wasserstoffatom mehr α -Spindichte lokalisiert ist.

die *dipolare Wechselwirkung*, wobei erstere isotrop und letztere anisotrop ist.

Die *Fermi-Kontakt-Wechselwirkung* (auch als Fermi-Kontakt-Term bezeichnet) wird erzeugt durch zusätzliche Spindichte am Kern und ist proportional zu deren Betrag. Diese Spindichte stammt von dem magnetischen Moment $\vec{\mu}_e$ des Elektrons, das ein kleines zusätzliches Magnetfeld erzeugt (vgl. dazu auch die Dipolare Wechselwirkung und Abbildung 2.4.2) und sich zu dem angelegten äußeren Magnetfeld dazu addiert. Ein Kern, der ein ungepaartes Elektron trägt, spürt das gesamte magnetische Moment des Elektrons. Da jedoch die zu untersuchenden Kerne einige Bindungen vom freien Kerne einige Bindungen vom freien Kerne entfernt sind, spüren diese nur einen kleinen Teil des magnetischen Moments, der durch Delokalisation und Spinpolarisation übertragen wird. Die Spindichte wird dabei entweder über σ - oder über π -Bindungen über das Ligandengerüst delokalisiert. Betrachtet man ein aromatisches System, wie in Abbildung 2.4.1 gezeigt, an dessen C^1 -Atom im p_z -Orbital durch das freie Elektron α -Spindichte induziert wird, so beeinflusst diese die Spindichte am benachbarten Kohlenstoffatom (C^2) in einer Weise, dass das dort lokalisierte Elektron bevorzugt β -Spin einnimmt. Das wiederum beeinflusst zum einen die Elektronen des sp^2 -Orbital dieses Kohlenstoffatoms (z. B. eine $C-H$ -Bindung) derart, dass die Spindichte an dem benachbarten Wasserstoffatom umgekehrtes Vorzeichen hat. Zum anderen wird auch die Spindichte am C^3 -Atom wieder positives Vorzeichen haben. Es findet somit ein alternierender Vorzeichenwechsel der Spindichte sowohl von Atom zu Atom als auch von H zu H in aromatischen Systemen statt. Der Hamilton-Operator, der diese Wechselwirkung beschreibt ist:

$$\hat{H}^{\text{con}} = A \cdot \vec{I} \vec{S} \quad (2.4.8)$$

mit

$$A = \frac{8\pi}{3} \hbar \gamma I g_e \mu_B \rho_{\alpha\beta} \quad (2.4.9)$$

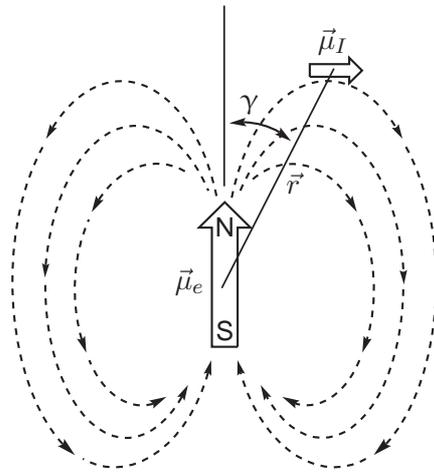


Abbildung 2.4.2. Ausrichtung eines kleinen magnetischen Moments ($\vec{\mu}_I$, Kern) in einem von einem größeren magnetischen Moment ($\vec{\mu}_e$, Elektron) generierten Magnetfeld. r ist hier der Abstand zwischen Elektron und Kern, γ beschreibt den Winkel zwischen $\vec{\mu}_e$ und dem Vektor \vec{r} .

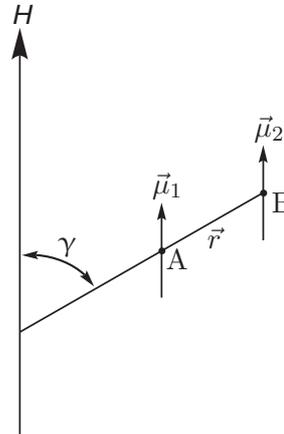


Abbildung 2.4.3. Zwei magnetische Dipole, die einem äußeren magnetischen Feld ausgesetzt werden und im Raum an den imaginären Punkten A und B mit dem Abstand r fixiert sind. γ beschreibt den Winkel zwischen dem äußeren Magnetfeld \vec{H} und dem Metall-Kern-Vektor \vec{r} .

der Fermi-Kontakt-Konstante, die angibt, wie stark sich Kern und Elektron gegenseitig spüren. $\rho_{\alpha\beta}$ ist hierbei die Spindichte am Kernort. Es lassen sich somit zwei wichtige Faktoren festhalten:

1. Die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung wird über Bindungen vermittelt (*through-bond* Wechselwirkung).
2. Je weiter entfernt der zu untersuchende Kern vom freien Elektron entfernt ist, desto schwächer wird die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung.

Die *dipolare Wechselwirkung* beschreibt generell die Wechselwirkung zweier magnetischer Dipole. Ein magnetischer Dipol ist durch einen Nord- und einen Südpol charakterisiert, was wiederum ein Magnetfeld verursacht. Wenn nun ein zweiter, kleinerer Dipol in dieses Magnetfeld gebracht wird, wird sich dieser entsprechend den Magnetfeldlinien des ersten ausrichten (Abbildung 2.4.2).

Man kann dieses Bild gut auf die Wechselwirkung zwischen Elektron und Kern übertragen, da man ein magnetisches Moment allgemein als magnetischen Dipol auffassen kann. Es ist sinnvoll, den größeren Dipol dem Elektron zuzuordnen und den kleineren Dipol dem Kern, da das magnetische Moment eines Elektrons 658 Mal größer ist als das des Wasserstoffs,

welches wiederum das stärkste magnetische Kernmoment besitzt (Ausnahme: Tritium). Folglich richtet sich der Dipol des Kerns entsprechend dem Magnetfeld des Elektrons aus. Der Hamilton-Operator, der diese dipolare Wechselwirkung beschreibt, ergibt sich zu

$$\hat{H}^{\text{dip}} = \hbar^2 \gamma_e \gamma_I \left(\frac{3(\vec{\mu}_e \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_I \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_I}{r^3} \right) \quad (2.4.10)$$

und die entsprechenden Energieeigenwerte nach:

$$\epsilon^{\text{dip}} = \frac{3(\vec{\mu}_e \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_I \cdot \vec{r})}{r^5} - \frac{\vec{\mu}_e \cdot \vec{\mu}_I}{r^3} \quad (2.4.11)$$

Setzt man nun beide Dipole einem starken externen Magnetfeld \vec{H} aus (Abbildung 2.4.3), so richten sich diese parallel zu den Magnetfeldlinien aus, was einem Energieminimum entspricht. Die Energie der Wechselwirkung, die beide Dipole verspüren, lässt sich dann vereinfachen zu:

$$\epsilon^{\text{dip}} = \frac{\mu_e \mu_I}{r^3} (3 \cos^2 \gamma - 1) \quad (2.4.12)$$

Hierbei sind μ_e und μ_I die Beträge von $\vec{\mu}_e$ und $\vec{\mu}_I$, r ist die Länge des Vektors \vec{r} und γ ist der Winkel zwischen dem Vektor \vec{r} und dem äußeren Magnetfeld \vec{H} .

Es wird ersichtlich, dass diese Wechselwirkung, anders als die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung, durch den gesamten Raum spürbar ist. Untersucht man also einen Übergangsmetallkomplex, so ist es zunächst sinnvoll anzunehmen, dass das ungepaarte Elektron am Metallzentrum lokalisiert ist. In diesem Fall spricht man von einer *metall-zentrierten dipolaren Wechselwirkung*. Um die Energie dieser Wechselwirkung zu bestimmen, muss somit über den gesamten Raum integriert werden. Arbeitet man in Lösung, in der eine zufällige und isotrope Rotation auftritt, wird Gleichung 2.4.12 = 0 für einen isotropen g -Wert, da das Integral

$$\int_{-1}^1 (3 \cos^2 \gamma - 1) d \cos \gamma = 0 \quad (2.4.13)$$

Nimmt man nun an, dass das magnetische Moment $\vec{\mu}_e$ anisotrop ist, sich also seine Größe in Abhängigkeit der Ausrichtung des Moleküls zum äußeren Magnetfeld ändert, wird Gleichung 2.4.13 $\neq 0$. Somit kommt ein zusätzlicher Beitrag zur Hyperfeinkopplung hinzu. Wie bereits in Kapitel 2.3.7 angesprochen, wird $\vec{\mu}_e$ bei Anwesenheit einer Spin-Bahn-Kopplung anisotrop. In diesem Fall wird auch g anisotrop und somit richtungsabhängig. Im einfachsten Fall ist die z -Achse des magnetisch anisotropen Moleküls parallel zum äußeren Magnetfeld ausgerichtet und γ beschreibt den Winkel zwischen dem äußeren Magnetfeld und dem des Metall-Kern-Vektors \vec{r} .

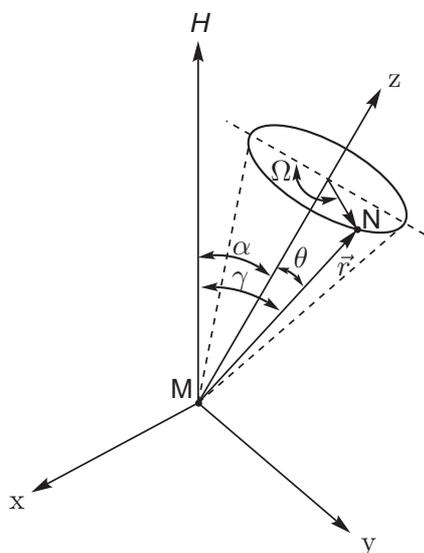


Abbildung 2.4.4. Darstellung der metall-zentrierten dipolaren Wechselwirkung an einem Molekül mit magnetischer Anisotropie. α beschreibt den Winkel zwischen äußerem Magnetfeld und der z-Achse. θ ist der Winkel zwischen der z-Achse und dem Metall-Kern-Vektor \vec{r} und γ der Winkel zwischen diesem und dem äußeren Magnetfeld. Ω definiert die Position von \vec{r} auf der Oberfläche eines Kegels um die z-Achse.

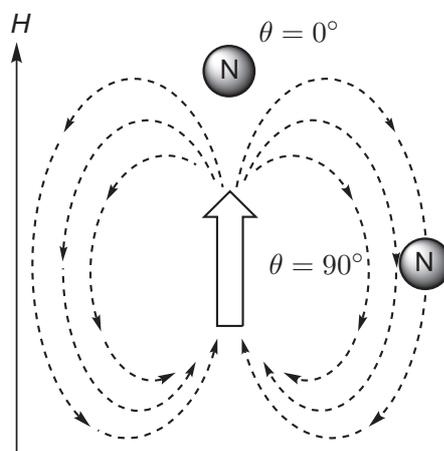


Abbildung 2.4.5. Intuitivere Darstellung der Winkelabhängigkeit der dipolaren Wechselwirkung. Ein Kern, der dem dipolare Magnetfeld eines Elektrons ausgesetzt ist, verspürt entweder ein zusätzliches Magnetfeld ($\theta = 0^\circ$) oder ein schwächeres ($\theta = 90^\circ$).

Nimmt man jetzt an, dass die z-Achse des Koordinatensystems des Moleküls nicht länger parallel zu \vec{H} ausgerichtet ist, erhält man den allgemeingültigen Fall (Abbildung 2.4.4). γ beschreibt weiterhin den Winkel zwischen externem Magnetfeld und dem Metall-Kern-Vektor, jedoch benötigt man vielmehr den Winkel θ zwischen interner z-Achse und dem Vektor \vec{r} . Da die Substanz in Lösung gemessen wird, rotiert das Molekül um seine z-Achse. \vec{r} rotiert somit auf einer Kegeloberfläche (*cone-shape*) um die z-Achse. Ω ist der Winkel, den \vec{r} auf der Oberfläche beschreibt. Ω wird null, wenn \vec{r} in der $\vec{H}z$ -Ebene liegt.

Diese komplexe Darstellung lässt sich auch etwas intuitiver darstellen. Das Magnetfeld eines Elektrons, das ein Kern spürt ist abhängig von dessen räumlicher Lage (Abbildung 2.4.5). Es ist positiv, wenn \vec{r} parallel zum äußeren Feld ausgerichtet ist und negativ, wenn dieser Vektor senkrecht dazu steht. Es ist somit verständlich, dass der Mittelwert über alle Raumausrichtungen null ist. Wenn hingegen das magnetische Moment seine Intensität

mit der molekularen Ausrichtung ändert, ist eine vollständige Auslöschung nicht mehr möglich. Für $\theta = 54.74^\circ$ wird der Beitrag der dipolaren Wechselwirkung null.

Die *ligand-zentrierte dipolare Wechselwirkung* spielt dann eine Rolle, wenn das freie Elektron nicht am Metallzentrum lokalisiert ist, sondern über einen gewissen Bereich des Moleküls delokalisiert ist. Während dieser Effekt für Atome vernachlässigbar ist, die weit entfernt vom Metallzentrum sitzen, kann er für Kerne nahe dem paramagnetischen Zentrum durchaus relevant werden. Vor allem für Heterokerne, wie ^{13}C und ^{15}N , kann dieser Effekt eine Rolle spielen, da sie in den p_z -Orbitalen Spindichte von Nachbaratomen aufnehmen können. Wasserstoffatome sind dazu nicht befähigt und diese Wechselwirkung ist somit sehr klein.

Zusammenfassend lässt sich somit festhalten:

1. Die dipolare Wechselwirkung wird über den Raum vermittelt (*through-space* Wechselwirkung).
2. Die Stärke der Wechselwirkung ist nicht allein vom Abstand des zu untersuchenden Kerns vom ungepaarten Elektron, sondern vielmehr von dessen räumlicher Lage abhängig (*cone-shape*).

Betrachtet man das Wasserstoffatom als einfachstes Beispiel, in dessen Grundzustand eine sphärische Elektronenverteilung vorliegt, wird der dipolare Beitrag null und Gleichung 2.4.7 lässt sich schreiben als:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{H}^{\text{ZE}} + \hat{H}^{\text{ZE,I}} + \hat{H}^{\text{con}} \\ &= g_e \mu_B \vec{H} S_z - \hbar \gamma_I \vec{H} I_z + A \vec{I} \vec{S}\end{aligned}\quad (2.4.14)$$

Abbildung 2.4.6 stellt den Einfluss der einzelnen Terme von Gleichung 2.4.14 auf die Aufspaltung der Energieniveaus dar. Die nach den Auswahlregeln

$$\Delta S_z = 0 \quad \Delta I_z = \pm 1 \quad (2.4.15)$$

erlaubten Übergänge, die für die NMR-Spektroskopie relevant sind, haben somit Frequenzen von:

$$h\nu_1 = \hbar \gamma_I \vec{H} + \frac{1}{2} A \quad (2.4.16a)$$

$$h\nu_2 = \hbar \gamma_I \vec{H} - \frac{1}{2} A \quad (2.4.16b)$$

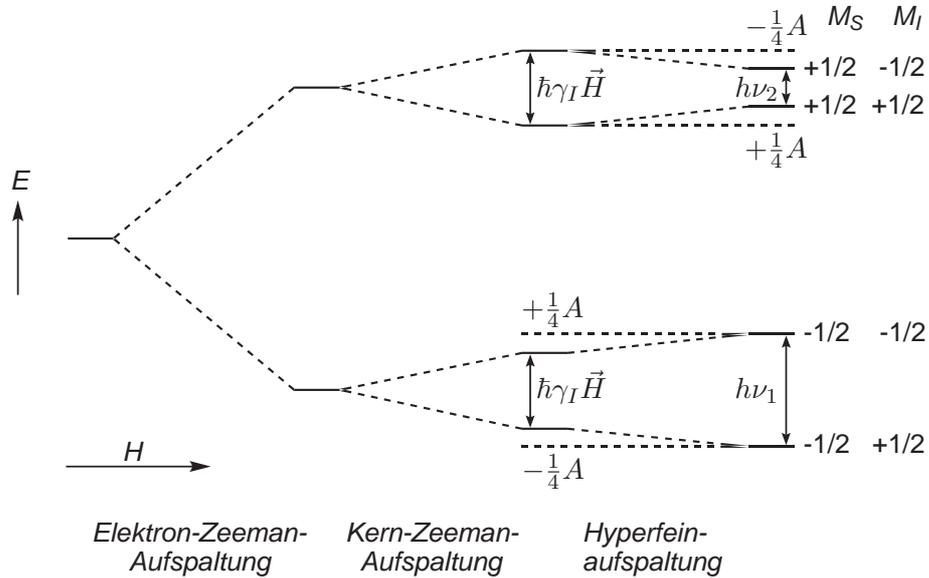


Abbildung 2.4.6. Energieniveaueaufspaltung des Wasserstoffatoms mit schwacher Hyperfeinwechselwirkung. Die Aufspaltung der oberen Sets von Energieniveaus zu den unteren Sets ist 100 Mal größer als gezeigt.

2.4.2 Chemische Verschiebung und Linienbreite

Die beschriebenen Wechselwirkungen haben direkten Einfluss auf die chemische Verschiebung des zu untersuchenden Kerns. Eine allgemeine Form stellt dabei Gleichung 2.4.17 dar:

$$\delta^{\text{obs},T} = \delta^{\text{orb}} + \delta^{\text{HF},T} = \delta^{\text{orb}} + \frac{S(S+1)\mu_e}{3kT\gamma_e} \cdot \mathbf{g}\mathbf{A}^\dagger \quad (2.4.17)$$

Die beobachtete chemische Verschiebung $\delta^{\text{obs},T}$ ist temperaturabhängig und setzt sich aus dem temperaturunabhängigen Orbitalterm δ^{orb} und dem temperaturabhängigen Hyperfeinterm $\delta^{\text{HF},T}$ zusammen. Werden diamagnetische Substanzen NMR-spektroskopisch untersucht dominiert der Orbitalterm δ^{orb} , der deshalb auch als diamagnetischer Term bezeichnet wird. Für die NMR-Untersuchung paramagnetischer Komplexe kann dieser Anteil experimentell von den entsprechenden *closed-shell* Molekülen erhalten werden (bspw. analoge Zn-Komplexe). Die Wechselwirkungen zwischen Kern und ungepaartem Elektron resultieren im Hyperfeinterm, der manchmal auch als paramagnetischer Shift bezeichnet wird. \mathbf{g} und \mathbf{A}^\dagger sind der g -Tensor und der Hyperfeintensor. Sie können als 3x3-Matrizen mit isotropen und anisotropen Anteilen geschrieben werden. Das Produkt zweier solcher Matrizen kann somit isotrop, anisotrop oder gemischt-isotrop-anisotrop sein.^[122] Dies führt zu einer Reihe von Beiträgen zu $\delta^{\text{HF},T}$, von denen einige schwer experimentell zu bestimmen sind. Viele experimentelle Daten und neue DFT-Rechnungen

konnten jedoch zeigen, dass die paramagnetische Verschiebung überwiegend von der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung und den dipolaren Wechselwirkungen dominiert wird.^[105,106,109,122]

$$\delta^{\text{HF,T}} = \delta^{\text{con}} + \delta^{\text{dip,MC}} + \delta^{\text{dip,LC}} + \dots \quad (2.4.18)$$

Wie bereits oben diskutiert, ist der Fermi-Kontakt-Term eine *through-bond* Wechselwirkung und induziert Restspindichte am zu untersuchenden Kern, die direkt proportional zu δ^{con} ist.*^[105,106,109,110]

$$\delta^{\text{con}} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g_e^2 (S+1)}{9 kT} \cdot \rho_{\alpha\beta} \quad (2.4.19)$$

Die physikalischen Konstanten lassen sich zu m zusammenfassen, sodass gilt:

$$\delta^{\text{con}} = m \cdot \frac{(S+1)}{T} \cdot \rho_{\alpha\beta} \quad (2.4.20a)$$

$$m = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g_e^2}{9 k} = 23.5 \cdot 10^6 \text{ ppm K a.u.}^{-1} \quad (2.4.20b)$$

Die benötigten Konstanten wurden in ihren SI-Einheiten eingesetzt, wodurch sowohl die Vakuumpermeabilität μ_0 berücksichtigt werden muss als auch die Umrechnungsfaktoren $a_0 = 52.9177 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ und ppm.^[110,114]

Diese Formel ist zunächst nur für Systeme ohne ZFS gültig, die nicht vom Curie-Temperaturverhalten abweichen ($1/T$), wobei Kurland und McGarvey zeigen konnten, dass auch bei Anwesenheit eines ZFS die chemische Verschiebung des Fermi-Kontakts in guter Näherung Gleichung 2.4.20a folgt.^[123]

Die *metall-zentrierte* dipolare chemische Verschiebung kann, wie bereits diskutiert, als dipolare Wechselwirkung zweier magnetische Dipole betrachtet werden. Sie wird vor allem durch den Abstand zwischen Metall und Kern (Metall-Kern-Vektor) r mit dem Faktor r^{-3} und dem Winkel θ zwischen dem Vektor \vec{r} und der internen z-Achse bestimmt:[†]

$$\delta^{\text{dip,MC}} = \frac{\Delta\chi}{12\pi r^3} \cdot (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (2.4.21)$$

Unter axial magnetischer Symmetrie ist die metall-zentrierte dipolare chemische Verschiebung proportional zur Anisotropie der Suszeptibilität $\Delta\chi$.

*Eine Herleitung dieser Gleichung, ausgehend von dem formalen Hamilton-Operator Gleichung 2.4.7 und der Fermi-Konstante (Gleichung 2.4.9) kann in *Solution NMR of Paramagnetic Molecules* (I. Bertini, C. Luchinat und G. Parigi) nachvollzogen werden.^[106]

†Auch die mathematische Herleitung dieser Gleichung lässt sich ausgehend von Gleichung 2.4.12 in *Solution NMR of Paramagnetic Molecules* (I. Bertini, C. Luchinat und G. Parigi) nachvollziehen.^[106]

Die *ligand-zentrierte* dipolare Wechselwirkung resultiert aus der Kopplung der Spindichte an einem p-Orbital des Liganden $\Delta\rho_p$ mit dem magnetisch aktiven Kern dieses Atoms oder seines direkten Nachbarn (*one-center model* vs. *two-center model*).^[110] Auch dieser Term ist abhängig von der lokalen Anisotropie der Suszeptibilität und von dem Geometriefaktor G_i^L :

$$\delta^{\text{dip,LC}} = \Delta\chi \sum_i \left(G_i^L (\Delta\rho_p)_i \right) \quad (2.4.22)$$

Ob man NMR-Übergänge paramagnetischer Moleküle beobachten kann hängt von dem Relaxationsverhalten des gemessenen NMR-Kerns ab, welches wiederum stark von der Relaxationsrate des Elektrons und der magnetischen Wechselwirkung zwischen Elektron und Kernspin abhängig ist. Grob gilt, dass gut aufgelöste NMR-Signale erhalten werden können, wenn die Spin-Gitter Relaxationsrate $T_{1,e}^{-1}$ im Vergleich zur Hyperfein-Wechselwirkung A schnell ist. Anders ausgedrückt, muss die Bedingung $T_{1,e}^{-1} \gg A/\hbar$ erfüllt sein, damit die Multiplettstruktur der NMR-Übergänge zu einem Signal zusammenfallen (vgl. Abbildung 2.4.6). Sie garantiert jedoch noch keine schmalen NMR-Signale.* Diese sind erst zu beobachten, wenn $T_{1,e}^{-1} \approx (A/\hbar)^2$, was für einige high-spin Co(II) und Ni(II) Komplexe der Fall ist ($T_{1,e} \approx 10^{-12}$ s).^[106,124]

*vgl. hierzu *Kapitel 2: The Paramagnetic Linewidth* (T. J. Swift) in *NMR of Paramagnetic Molecules Principles and Applications* (G. N. La Mar, W. DeW. Horrocks Jr. and R. H. Holm)^[105]

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Charakterisierung der Guanidin-Liganden

In Kapitel 2.1 wurden bereits die Anwendungs- und Variationsmöglichkeiten von Guanidinen vorgestellt. Durch Variation der verbrückenden Einheit einerseits und des Guanidins andererseits ist somit eine Reihe von Ligandensystemen zugänglich. Abbildung 3.1.1 zeigt die in dieser Arbeit verwendeten Bis- und Tetrakisguanidine mit deren entsprechenden Abkürzungen.

3.1.1 btmge

Das 1,2-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)ethan (btmge) repräsentiert das Bisguanidin mit der in dieser Aufstellung kleinsten verbrückenden Einheit. Die Ethylenbrücke gibt dem System eine gewisse Flexibilität um mit variablem Biss als bidentater Ligand fungieren zu können. Die Synthese von btmge wird analog der Literatur durchgeführt und geht von 1,2-Diaminoethan aus, das kommerziell erhältlich ist.^[125] Der *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff wird dabei, wie bereits in Kapitel 2.1.1 angesprochen, zunächst in einer Vilsmeier-analogen Reaktion mit einer toluolischen Phosgen-Lösung (20 %-ig) zum Chloroformamidiniumchlorid umgesetzt (Abbildung 3.1.2), mit Diethylether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet.^[26] Dieses luft- und wasserempfindliche Salz wird in einem zweiten Schritt in CH_3CN aufgenommen und 1,2-Diaminoethan, welches zuvor ebenfalls in CH_3CN gelöst und mit NEt_3 als Hilfsbase versetzt wurde, langsam hinzugegeben. Nach Beendigung der Reaktion erhält man die protonierte Form des Systems, die durch basische Aufarbeitung zum freien Liganden führt. Umkristallisation aus CH_3CN liefert btmge in 88 % Ausbeute. Die Charakterisierung erfolgte mittels klassischer Analytikmethoden.

An dieser Stelle seien die typischen Charakteristika von Guanidinen an Hand des btmge kurz erläutert, deren Isomerisierungsprozesse bereits in Kapitel 2.1 angesprochen wurden: Während bei den arylsubstituierten Guanidinen dieser Prozess in der NMR-Zeitskala nicht mehr aufgelöst werden kann, findet man im ^1H -NMR Spektrum im Falle des alkylsubstituierten

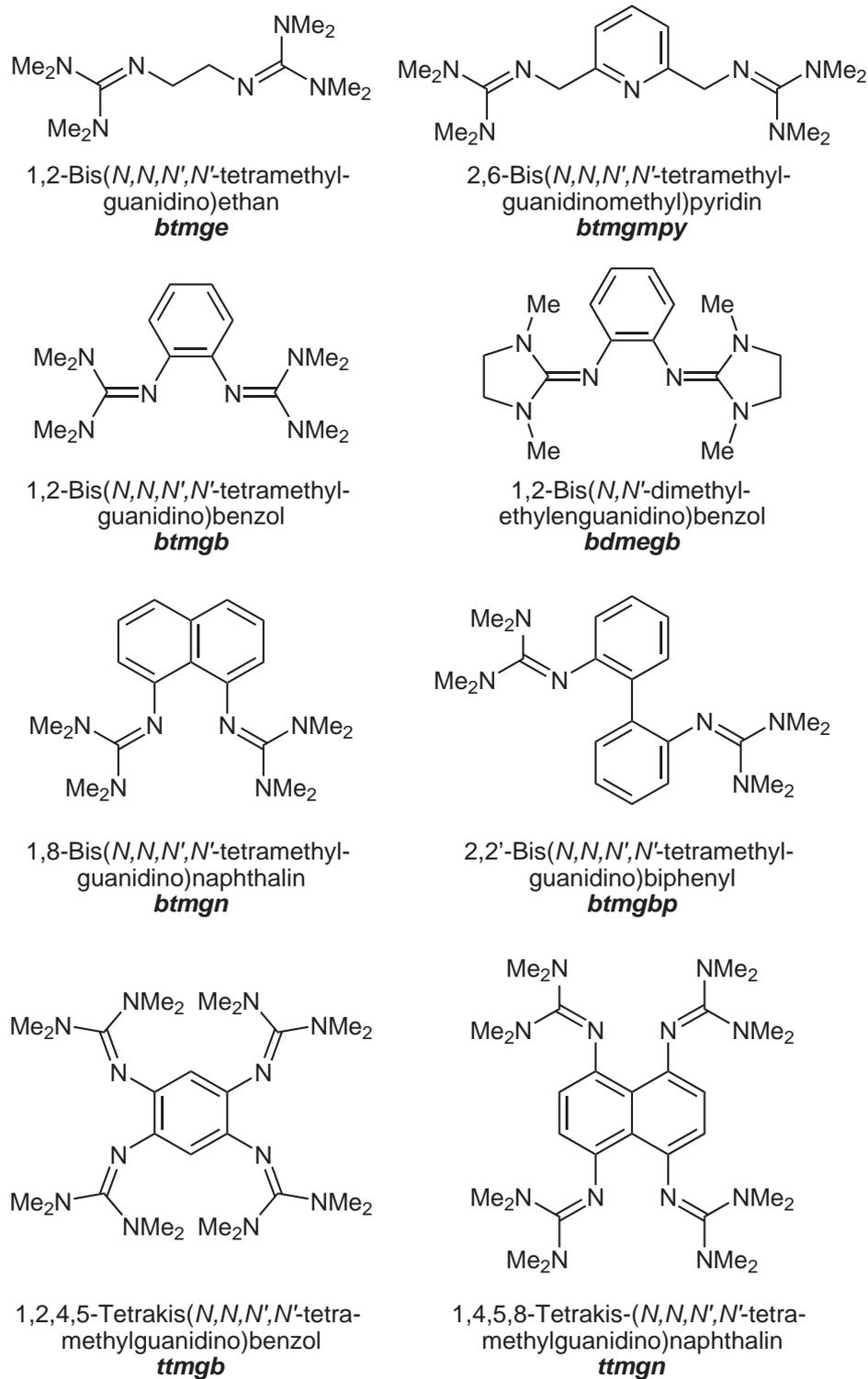


Abbildung 3.1.1. Übersicht der eingesetzten Bis- und Tetrakisguanidine.

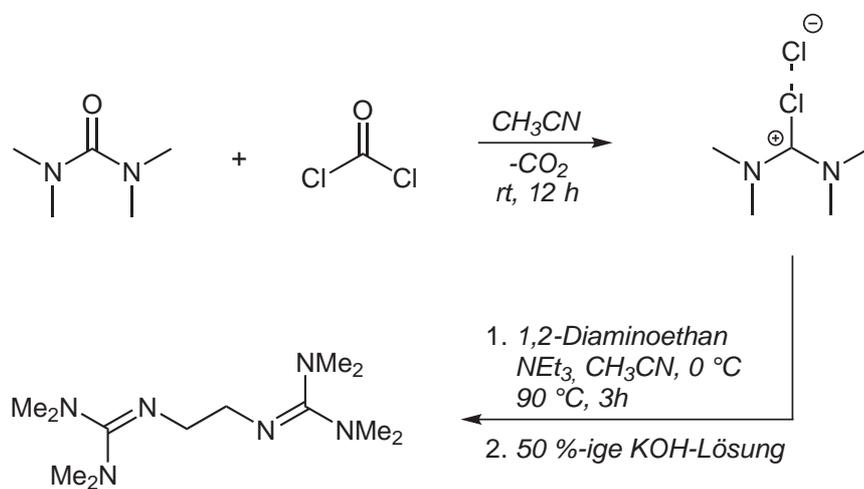
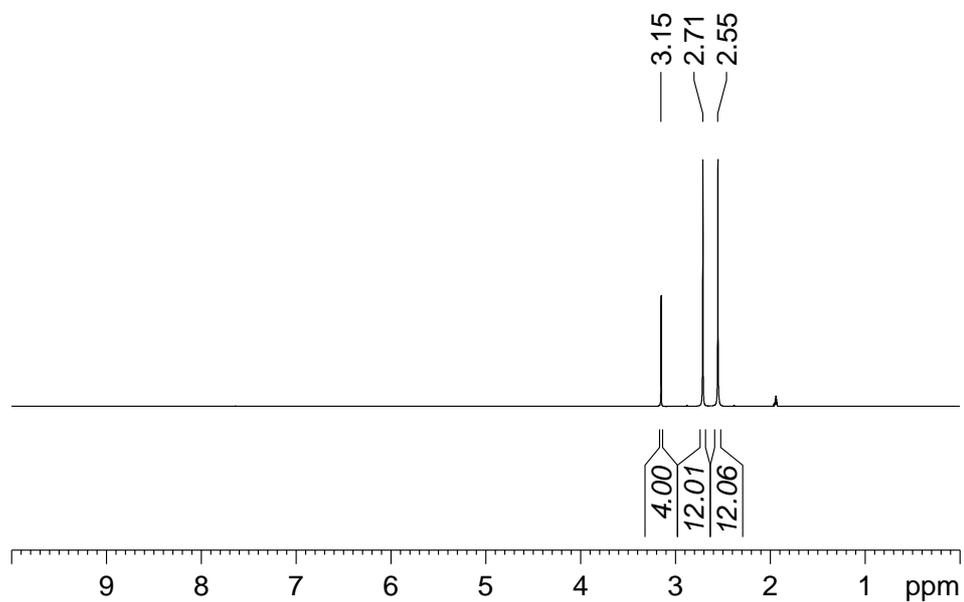


Abbildung 3.1.2. Syntheseroute für btmge.

Abbildung 3.1.3. ¹H-NMR-Spektrum von btmge (CD₃CN, 399.89 MHz, 22 °C).

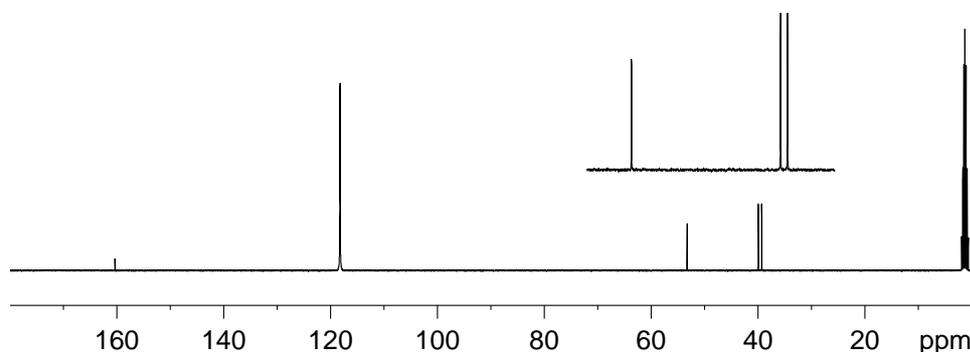


Abbildung 3.1.4. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von btmge (CD_3CN , 100.56 MHz, 22°C).

btmge zwei Signale für die Methylprotonen bei 2.55 und 2.71 ppm (Abbildung 3.1.3). Auch das entsprechende ^{13}C -NMR Spektrum zeigt hierfür zwei Signale bei 39.36 und 39.99 ppm (Abbildung 3.1.4). Das Signal des quartären Guanidin-Kohlenstoffs erscheint charakteristisch bei 160.42 ppm und im IR-Spektrum findet man die erwarteten Banden der $\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung bei 1595 cm^{-1} .

Geeignete Kristalle des freien Liganden konnten aus CH_3CN bei Raumtemperatur gezüchtet werden (Abbildung 3.1.5). In der Literatur wurde btmge bisher nicht kristallographisch charakterisiert, lediglich dessen protonierte Form $\text{btmgeH}_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ wurde bereits von Sundermeyer *et al.* vorgestellt.^[125] Tabelle 3.1.1 zeigt die wichtigsten Bindungsparameter des freien Liganden und stellt diese der mit Hilfe von DFT-Rechnungen optimierten Struktur gegenüber (B3LYP/6-311g(d)). Als Vergleich sind zudem die Bindungslängen und -winkel des zweifach protonierten Systems aus der Literatur aufgelistet.^[125] Betrachtet man sich die Bindungslängen innerhalb der Guanidineinheit, so stellt man fest, dass die beiden Bindungen C5-N1 und C5-N2 mit $1.3859(4)\text{ \AA}$ bzw. $1.3950(3)\text{ \AA}$ im Vergleich zu der C5-N3 Bindung leicht elongiert sind ($1.2882(4)\text{ \AA}$). Während letztere leicht länger als eine klassische $\text{C}=\text{N}$ -Imin-Doppelbindung (mit 1.279 \AA) ist, sind die beiden ersteren im Vergleich zu einer $\text{C}-\text{N}$ -Imin-Einfachbindung (mit 1.465 \AA) leicht verkürzt.^[126] Alle Werte liegen dennoch im typischen Bereich von CN-Bindungslängen in Guanidinen.^[13] Die Aminbindungen (N–Me) entsprechen mit $1.4536(3)\text{ \AA}$ für C1-N1 den Bindungslängen klassischer Amine (1.469 \AA).^[127] Die Winkelsumme der Guanidineinheit ergibt sich zu $\sum' = 359.934(17)^\circ$ und somit kann diese Einheit als planar angenommen werden, wobei der Winkel $\sphericalangle(\text{N2}-\text{C5}-\text{N3})$ mit $119.188(9)^\circ$ dem theoretischen Wert von 120° am nächsten kommt, während $\sphericalangle(\text{N1}-\text{C5}-\text{N3})$ auf Kosten von $\sphericalangle(\text{N1}-\text{C5}-\text{N2})$ etwas vergrößert ist. Wie erwartet liegt das freie Bisguanidin mit einem Diederwinkel $\sphericalangle(\text{N3}-\text{C6}-\text{C6A}-\text{N3A})$ von $180.000(8)^\circ$ vor.

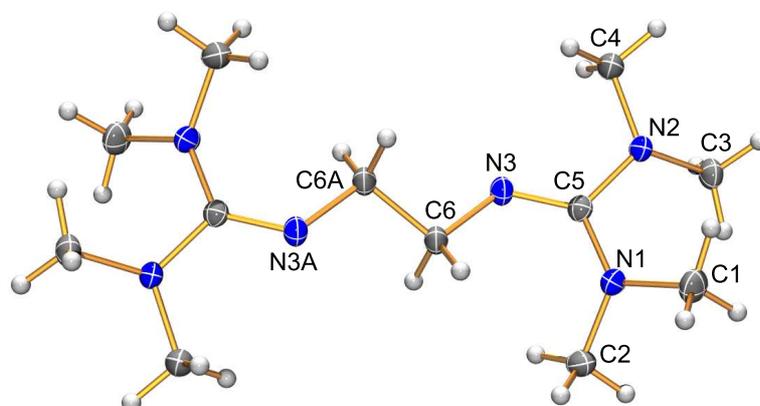


Abbildung 3.1.5. Kristallstruktur von btmge bei 200 K. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide bei 50 % Wahrscheinlichkeits-Level (außer Wasserstoff).

Tabelle 3.1.1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von btmge (200 K), die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/6-311g(d)) und als Vergleich die Strukturparameter der protonierten Form aus der Literatur.^[125]

	btmge (exp.)	btmge (theo.)	btmgeH ₂ Cl ₂ (H ₂ O) ₄
C1-N1	1.4536(3)	1.45017	1.463(2)
C2-N1	1.4460(3)	1.44889	1.458(2)
C3-N2	1.4606(3)	1.45893	1.463(2)
C4-N2	1.4529(4)	1.45516	1.463(2)
C5-N1	1.3859(4)	1.40135	1.342(2)
C5-N2	1.3950(3)	1.40459	1.338(2)
C5-N3	1.2882(4)	1.27987	1.336(2)
N1-C5-N3	126.415(10)	126.846	120.12(14)
N1-C5-N2	114.358(9)	113.676	120.39(13)
N2-C5-N3	119.161(10)	119.460	119.46(13)
Σ'	359.934(17)	359.982	359.97(23)
C5-N3-C6	119.188(9)	121.397	123.53(14)
N3-C6-C6A-N3A	180.000(8)	180.000	–

Der Vergleich zwischen berechneter Struktur und Kristallstruktur zeigt generell eine sehr gute Übereinstimmung aller Bindungsparameter. Lediglich die Bindungslängen von C5-N1 bzw. C5-N2 werden leicht überschätzt, während die C=N-Doppelbindung leicht unterschätzt wird. Auch der etwas vergrößerte Winkel \sphericalangle (N1-C5-N3) wird bei den DFT-Rechnungen vorhergesagt. Vergleicht man die erhaltene Struktur mit der protonierten Spezies aus der Literatur, so fällt zunächst auf, dass in jener die Delokalisation der Doppelbindung stärker ausgeprägt ist, als im freien btmge. Zudem sind dort die Winkel um das quartäre Kohlenstoff des Guanidins alle in etwa gleich groß.

Aus der Kristallstruktur wird deutlich, dass sich das System zunächst präorganisieren muss um als bidentater Ligand in Ni(II)-Komplexen fungieren zu können und um über dessen Imin-Stickstoffatome an das Metallion zu koordinieren. Hierzu ist eine Drehung um die C6-C6A Bindung notwendig. Um diese energetische Barriere quantifizieren zu können, wurden an dem System quantenchemische Rechnungen (DFT) durchgeführt, die einen Scan des Diederwinkels in 10° -Schritten und eine partielle Strukturoptimierung unter Fixierung dieses Diederwinkels beinhalteten (Abbildung 3.1.6). Das globale Energieminimum erreicht das System, wenn beide Guanidingruppen in entgegengesetzte Richtungen zeigen und der Diederwinkel bei 180° liegt. Dies entspricht exakt dem gefundenen Wert aus der Kristallstrukturanalyse. Werden die Guanidineinheiten so gedreht, dass beide Gruppen in dieselbe Richtung zeigen, so stellt das mit $47.42 \text{ kJ mol}^{-1}$ (B3LYP/6-311g)

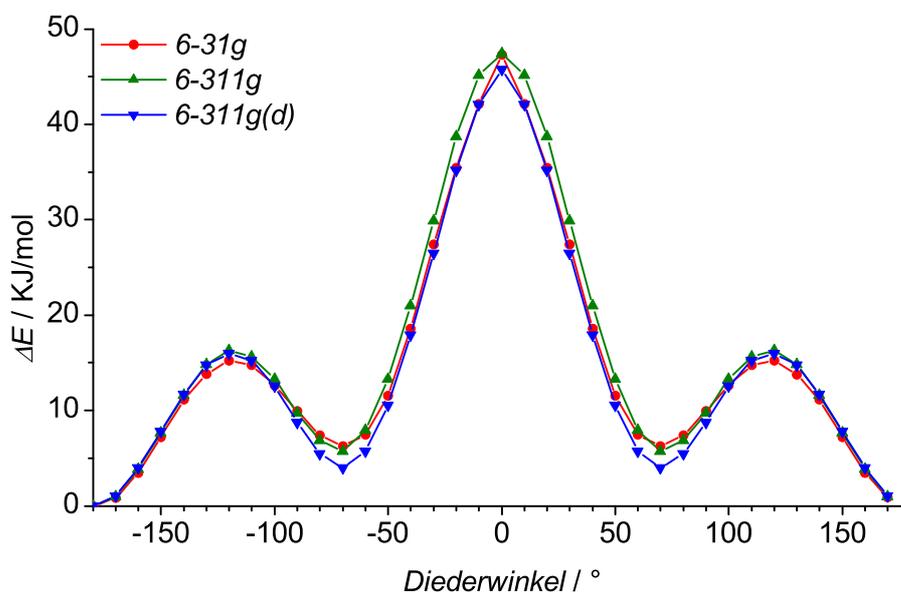


Abbildung 3.1.6. Energiediagramm von btmge bei einer schrittweisen Drehung in 10° -Schritten um den Diederwinkel \sphericalangle (N3-C6-C6A-N3A) (vgl. Abbildung 3.1.5) (B3LYP mit entsprechendem Basissatz).

die energetisch ungünstigste Struktur dar (Diederwinkel 0°), da der sterische Anspruch beider Guanidineinheiten so groß ist, dass sie sich gegenseitig behindern. Es fällt jedoch auf, dass bei diesem Scan zwei weitere Minima durchlaufen werden und zwar bei -70° und 70° . In dieser Position stehen die beiden Guanidineinheiten so zueinander, dass sie sich gerade noch nicht gegenseitig beeinträchtigen. Wiederholt man die Rechnungen mit unterschiedlichen Basissätzen, so kann allgemein eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Ergebnisse festgestellt werden, wobei eine zusätzliche Polarisationsfunktion (6-311g vs. 6-311g(d)) die beiden Minima und das globale Maximum energetisch etwas günstiger bestimmt.

3.1.2 btmgb, bdmegb, btmgn und btmgbp

Erweitert man das Rückgrat von btmge dahingehend, dass man die gerade beschriebene Möglichkeit einer gegenseitigen Verdrillung beider Guanidindgruppen verhindert, den Biss des Liganden jedoch zunächst nicht beeinflusst, gelangt man zu 1,2-(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol (btmgb). Dessen Synthese wurde 2006 von Kawahata *et al.* vorgestellt.^[128] Anders als bei btmge wird hier zur Aktivierung des Harnstoffs das Phosgen durch das etwas weniger giftige Oxalylchlorid substituiert, wobei bei dessen Umsetzung zusätzlich CO entsteht. Um eine vollständige Umsetzung zu gewährleisten muss zudem für 18 h unter Rückfluss erhitzt werden (Abbildung 3.1.7) und man greift auf CH_2Cl_2 als Lösungsmittel zurück.

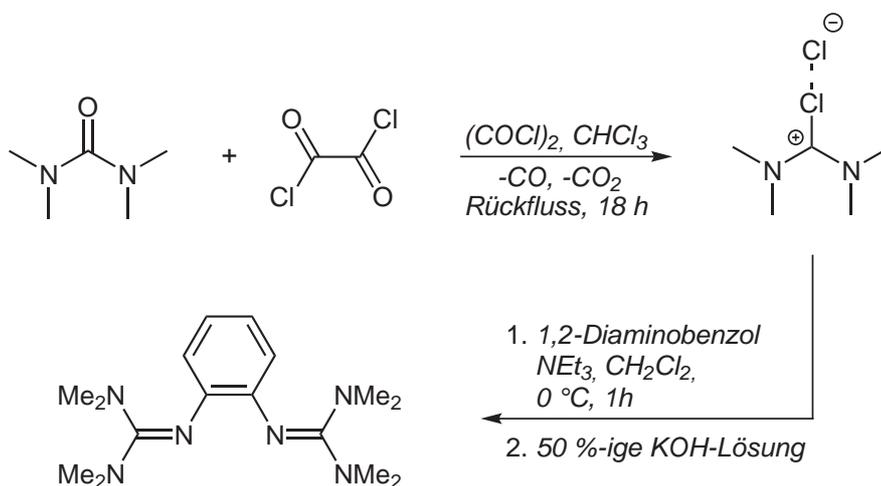


Abbildung 3.1.7. Syntheseroute für btmgb.

Das $^1\text{H-NMR}$ zeigt ein Signal für die 24 Methylprotonen bei 2.64 ppm, wie man es für aromatisch substituierte Guanidine erwartet und das quartäre Kohlenstoff des Guanidins erscheint im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum bei 158.84 ppm.

Ausgehend von diesem Bisguanidin ist es zum einen möglich durch Variation des Rückgrats den Bisswinkel des Liganden zu verändern, wodurch man zu dem System 1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)naphthalin (btmgn) gelangt, zum anderen kann die Guanidineinheit verändert werden, was zu bdmegb (bdmegb = 1,2-Bis(*N,N'*-dimethylethylenguanidino)benzol) führt (vgl. Abbildung 3.1.1). Ersteres wurde 2002 von Sundermeyer *et al.* erstmals synthetisiert und ist heute bereits kommerziell erhältlich,^[12] letzteres wurde, wie btmgb, 2006 von Kawahata *et al.* dargestellt.^[128] Durch weitere Veränderung des Spacers gelangt man zu 2,2'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)biphenyl (btmgbp), welches 1992 von Cameron *et al.* vorgestellt wurde.^[129] Durch Koordination an ein Übergangsmetall entsteht ein sieben-gliedriger Metallazyklus und das variable Biphenyl-Rückgrat erlaubt einen flexibleren Bisswinkel.

3.1.3 btmgmpy

Als letztes Bisguanidin-System aus Abbildung 3.1.1 nimmt das btmgmpy eine Sonderstellung ein (btmgmpy = 2,6-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidinomethyl)pyridin) da es durch den Pyridinring eine weitere Koordinationsstelle anbietet. Dessen Synthese ist lediglich in der Dissertation von H. Wittmann (Philipps-Universität Marburg, Arbeitsgruppe Prof. Dr. J. Sundermeyer) beschrieben,^[33] wobei die Molekülstruktur nicht erhalten werden konnte.

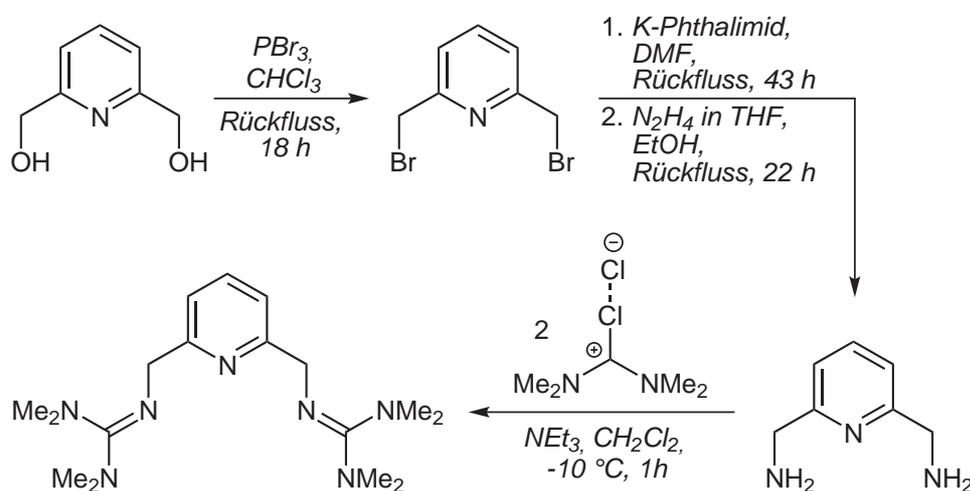


Abbildung 3.1.8. Syntheseroute für btmgmpy.

Die Synthese von btmgmpy geht, wie die der anderen Bisguanidine, von der Diaminorstufe aus (Abbildung 3.1.8). Diese ist jedoch, anders als bei den bisher vorgestellten Verbindungen, nicht kommerziell erhältlich. Zu dessen Synthese geht man von 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin aus, wel-

ches durch Bromierung mit PBr_3 zu 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin umgesetzt wird. Man erhält das Produkt in 65 % Ausbeute als farblose Kristalle. In einer anschließenden Gabriel-Synthese wird das 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin zunächst mit Kaliumphthalimid zu 2,6-Bis(phthalimidomethyl)pyridin umgesetzt. Anschließende Hydrazinolyse ergibt das freie Diamin in 53 % Ausbeute als weißen Feststoff. Das 2,6-Bis(aminomethyl)pyridin wird im Folgeschritt mit dem durch Oxalylchlorid aktivierten Harnstoff zur Reaktion gebracht.

Auch bei btmgmpy ist die *syn-anti*-Isomerisierung soweit gehindert, dass im $^1\text{H-NMR}$ zwei Signale für die Methylprotonen bei 2.74 und 2.77 ppm gefunden werden. Dementsprechend zeigen diese Gruppen auch im $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrum zwei Resonanzen bei 38.91 und 39.63 ppm. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms ist wiederum spezifisch stark tieffeldverschoben ($\delta = 162.32$ ppm).

Die Molekülstruktur konnte aus Kristallen erhalten werden, die aus einer toluolischen Lösung des Bisguanidins bei Raumtemperatur gezüchtet wurden. Abbildung 3.1.9 und Tabelle 3.1.2 stellen die Ergebnisse der Kristall-

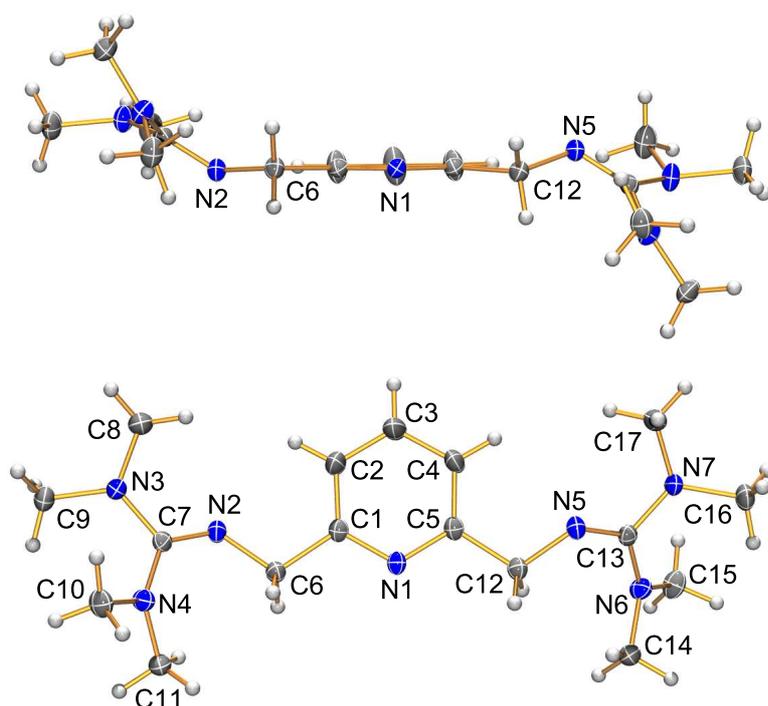


Abbildung 3.1.9. Kristallstruktur von btmgmpy bei 100 K. Ansicht parallel zur Pyridinring-Ebene (*oben*) und senkrecht dazu (*unten*). Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeits-Level (außer Wasserstoffatome).

Tabelle 3.1.2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von btmgm-py (100 K) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/6-311g(d,p)).

	(exp.)	(theo.)		(exp.)	(theo.)
C7-N2	1.2883(3)	1.28192	N2-C7-N3	119.294(19)	119.521
C7-N3	1.3836(5)	1.40066	N2-C7-N4	125.717(18)	126.428
C7-N4	1.3905(2)	1.40037	N3-C7-N4	114.947(11)	114.022
N3-C8	1.4604(3)	1.45599	Σ'	359.958(28)	359.971
N3-C9	1.4556(2)	1.45991			
N4-C10	1.4446(3)	1.45106			
N4-C11	1.4480(5)	1.45190			
C13-N5	1.2845(3)	1.28192	N5-C13-N7	118.472(21)	119.521
C13-N6	1.3838(5)	1.40037	N5-C13-N6	126.544(17)	126.428
C13-N7	1.3896(3)	1.40066	N6-C15-N7	114.898(12)	114.022
N6-C14	1.4528(3)	1.45106	Σ''	359.914(30)	359.971
N6-C15	1.4488(2)	1.45109			
N7-C16	1.4537(2)	1.45991	C7-N2-C6-C1	-134.707(18)	-146.924
N7-C17	1.4519(6)	1.45599	C13-N5-C12-C5	-141.662(18)	146.926
N1-C1	1.3470(4)	1.33854			
C1-C2	1.3807(4)	1.39520			

strukturanalyse dar. Zudem finden sich in Tabelle 3.1.2 die Bindungsparameter der optimierten Struktur aus der DFT-Rechnung (B3LYP/6-311g(d,p)). Wie in btmgc sind die beiden Imin-Bindungen der Guanidineinheiten im Vergleich zu den beiden Amin-Bindungen um ca. 0.1 Å verkürzt. Sie liegen dennoch alle im typischen Bereich für CN-Bindungen in Guanidinen. Die restlichen CN-Bindungsabstände sind mit Werten um 1.45 Å (1.4556(2) Å für N3-C9) im Bereich klassischer Aminbindungen. Gleiches gilt für die Bindungslängen im Heteroaromaten (1.3470(4) Å (N1-C1) und 1.3807(4) Å (C1-C2)). Die einzelnen Bindungswinkel der Guanidineinheiten weichen wieder leicht vom idealen Wert einer trigonal-planaren Struktur von 120° ab, die Winkelsumme lässt dennoch auf eine solche schließen. Der leicht vergrößerte Wert des \sphericalangle (N2-C7-N4)-Winkels mit 125.717(18)° bzw. des Winkels \sphericalangle (N5-C13-N6) mit 126.544(17)° lässt sich auf die sterische Abstoßung der Methylgruppen mit den Methylen-Protonen der -CH₂- Gruppe zurückführen. Betrachtet man das System entlang der Pyridinring-Ebene (Abbildung 3.1.9,

oben), so liegt eine Guanidineinheit oberhalb, die andere unterhalb dieser Ebene, was durch die Diederwinkel $\sphericalangle(\text{C7-N2-C6-C1})$ und $\sphericalangle(\text{C13-N5-C12-C5})$ beschrieben wird. Vergleicht man die gemessenen Werte mit denen aus der Strukturoptimierung, so kann generell eine sehr gute Übereinstimmung zwischen beiden festgestellt werden. Die CN-Einfachbindungen der Guanidingruppe werden jedoch um 0.2 Å zu lang abgeschätzt. Zudem liegen in der volloptimierten Struktur beide Guanidingruppen unterhalb der Pyridinring-Ebene.

3.1.4 ttmgb und ttmgn

Die beiden Tetrakisguanidine ttmgb (ttmgb = 1,2,4,5-Tetrakis-(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol) und ttmgn (ttmgn = 1,4,5,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)naphthalin) aus Abbildung 3.1.1 wurden von Mitarbeitern unserer Arbeitsgruppe nach den von uns veröffentlichten Arbeitsvorschriften synthetisiert.^[52,53]

3.2 Synthese und Charakterisierung der Komplexe

3.2.1 Mononukleare Nickel(II)-Komplexe

Generell kann Nickel(II) in Koordinationsverbindungen mit KZ = 4 entweder in einer quadratisch-planaren oder in einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie vorliegen. Für die Komplexe vom Typ $[(\text{LNiX}_2)]$ (mit X = Cl, Br und L = Bisguanidin) werden jedoch ausschließlich (verzerrt) tetraedrische Komplexgeometrien gefunden, wie die Kristallstrukturen der Verbindungen zeigen werden. Als Folge dessen stellen diese Systeme Vertreter einer elektronischen *open-shell* Konfiguration dar, was eine Charakterisierung mit Hilfe üblicher NMR-Spektroskopie zunächst verhindert. Die Komplexe wurden deshalb zunächst durch HR-Massenspektren und Kristallstrukturanalysen charakterisiert. Für die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften der Systeme sowie eine Charakterisierung der Komplexe mit Hilfe der NMR-Spektroskopie sei auf die Kapitel 3.3, 3.4 und 3.5 verwiesen.



Abbildung 3.2.1. Allgemeines Schema der Syntheseroute der Bisguanidin-Nickel(II)-Komplexe (X = Cl, Br, DME = 1,2-Dimethoxyethan, $\text{R}^1\text{-R}^4 = \text{Me}$ oder $\text{R}^1 = \text{R}^4 = \text{Me}$ und $\text{R}^2, \text{R}^3 = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

Alle hier vorgestellten mononuklearen Bisguanidin-Nickel(II)-Komplexe können nach dem allgemeinen Schema aus Abbildung 3.2.1 dargestellt werden. Hierzu wird der Bisguanidin-Ligand gelöst und auf die entsprechende Temperatur gekühlt. Der $\text{NiX}_2 \cdot \text{DME}$ -Precursor wird im selben Lösungsmittel suspendiert und ebenfalls gekühlt. Die Ligandlösung wird langsam über eine Kanüle zu dieser Suspension gegeben und die Reaktionsmischung über 18 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die Komplexe können nach Filtration, Waschen und Trocknen am Hochvakuum in guten Ausbeuten erhalten werden. Bei der Durchführung der Reaktion muss unter vollständigem Luft- und Wasserausschluss gearbeitet werden, da bereits Spuren von Feuchtigkeit zu einer Protonierung der Liganden führen (alle verwendeten Liganden gehören zu der Klasse der Protonenschwämme, siehe Kapitel 2.1.2).

3.2.1.1 [(btmge)NiX₂] (X = Cl, Br)

Die Komplexe [(btmge)NiCl₂] und [(btmge)NiBr₂] sind die einfachsten Vertreter der vorgestellten Verbindungen. Ihre Synthese erfolgt, anders als bei den übrigen Komplexen, in abs. CH₃CN bei -40 °C, da in abs. CH₂Cl₂ sofortige Protonierung des Liganden stattfindet und keine Komplexbildung mehr zu beobachten ist. Das HR-EI⁺-Massenspektrum von [(btmge)NiCl₂] zeigt den Molpeak bei $m/z = 384.1137$ (12.09 %) mit dem zu erwartenden Isotopenmuster und auch das Zerfallsmuster stimmt mit dem zu erwartenden überein. Das Massenspektrum (HR-EI⁺) des Bromo-Analogons [(btmge)NiBr₂] zeigt dessen Molpeak bei $m/z = 474.0046$ (11.12 %), ein entsprechendes Isotopenmuster und das erwartete Zerfallsmuster.

Kristalle von [(btmge)NiCl₂] konnten bei 3 °C aus abs. CH₃CN erhalten werden. Wie bereits eingangs angesprochen, führen die sterisch anspruchsvollen Bisguanidin-Liganden mit mittlerer Ligandenfeld- und die Chloroliganden mit kleiner Ligandenfeldstärke zu einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie am Ni(II)-Zentrum. Im Fall des Komplexes [(btmge)NiCl₂] ist mit 61.246(49)° (Tabelle 3.2.1) jedoch eine erhebliche Abweichung vom idealen Tetraederwinkel zu beobachten, was auf den sterischen Anspruch der Methylgruppen zurückzuführen ist, welche in Richtung der Chloroliganden zeigen. Durch die Koordination entsteht ein C₂-symmetrisches Molekül und man kann zwei Enantiomere in der Elementarzelle unterscheiden (Abbildung 3.2.2).

In Tabelle 3.2.1 sind die wichtigsten Bindungsparameter der Kristallstruktur bei 200 K zusammengefasst und der optimierten Struktur aus der DFT-Rechnung gegenüber gestellt. Die Bindungslängen Ni-N und Ni-Cl wurden zu 1.9988(24) bzw. 2.2540(9) Å bestimmt. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit anderen, diesem System ähnlichen Komplexen. So findet man beispielsweise für die Ni-N und Ni-Cl Bindungen in einem Ni(II)Cl₂-Komplex, an dem zwei, an ein Calix[4]aren gebundene Bipyridin-Einheiten koordiniert sind, Bindungsabstände von 2.003(4)/2.010(4) bzw. 2.180(2)/

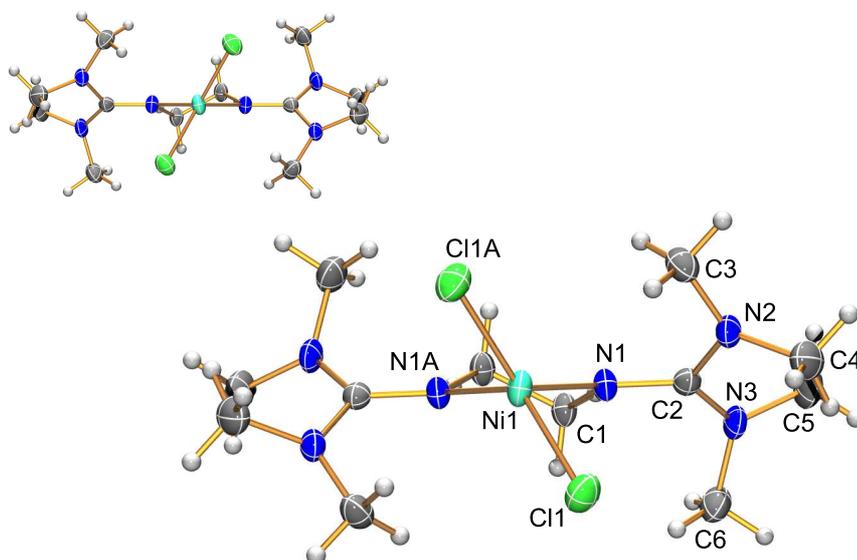


Abbildung 3.2.2. Molekülstruktur von $[(\text{btmge})\text{NiCl}_2]$. In der Elementarzelle liegen zwei Enantiomere nebeneinander vor: Das δ -Enantiomer (*oben-links*) und das λ -Enantiomer (*rechts*). Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeits-Level (außer Wasserstoff) bei 200 K.

2.240(1) Å.^[130] Vergleicht man die Bindungsabstände der Guanidineinheit im freien Liganden mit denen im Komplex, so ist in letzterem die C=N-Iminbindung etwas elongiert, während die beiden C–N-Aminbindungen etwa um den gleichen Betrag verkürzt sind. Dies kann durch die N-Koordination erklärt werden, da die Bisguanidine sowohl gute σ - als auch gute π -Donoren sind, und somit eine Verschiebung der Elektronendichte stattfindet. Die Winkelsumme um das quartäre Kohlenstoffatom des Guanidins beträgt $\sum' = 359.963(430)^\circ$ und man kann somit, wie im freien Liganden, von einer trigonal-planeren Geometrie ausgehen. Die einzelnen Winkel um dieses zentrale Kohlenstoffatom weichen in etwa im gleichen Maße von Idealwert ab, wie im freien *btmge*. Die beiden Tetraederwinkel $\angle(\text{N1-Ni1-N1A})$ und $\angle(\text{Cl1-Ni1-Cl1A})$ sind beide kleiner als der ideale Wert von 120° . Für den Diederwinkel $\angle(\text{N1-C1-Cl1A-N1A})$ der Ethylenbrücke wird ein Wert von $-55.912(267)^\circ$ gefunden. Berücksichtigt man dabei die theoretischen Ergebnisse des Scans um den $\angle(\text{N-C-C-N})$ -Diederwinkel im freien *btmge* aus Abbildung 3.1.6, so konnten dort neben dem globalen Energieminimum bei 180° zwei weitere Minima bei $\pm 70^\circ$ gefunden werden. Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem im Komplex gefundenen Wert des Diederwinkels $\angle(\text{N1-C1-Cl1A-N1A})$, so wird deutlich, dass der Ligand im Komplex durch diese Verdrillung eine energetisch günstigere Position einnimmt.

Tabelle 3.2.1. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [(btmge)NiCl₂] bei 200 K und die Ergebnisse der Strukturoptimierung aus DFT-Rechnungen (B3LYP/BS-I).

	(exp.)	(theo.)		(exp.)	(theo.)
Ni1-Cl1	2.2540(9)	2.26834 2.28035	N1-Ni1-N1A	84.411(91)	83.866
Ni1-N1	1.9988(24)	2.04408 2.04625	Cl1-Ni1-Cl1A	112.939(28)	129.256
C2-N1	1.3076(39)	1.30871	N1-C2-N2	119.950(244)	120.235
C2-N2	1.3690(36)	1.36990	N1-C2-N3	123.729(256)	123.365
C2-N3	1.3613(37)	1.37887	N2-C2-N3	116.284(244)	116.377
N2-C3	1.4495(37)	1.45993	Σ'	359.963(430)	359.977
N2-C4	1.4468(43)	1.46089	N1-C1-C1A-N1A	-55.912(267)	-55.477
N3-C5	1.4542(48)	1.45552			
N3-C6	1.4600(35)	1.45982	\sphericalangle (Cl1-Ni1-Cl1A, N1-Ni1-N1A)	61.246(49)	71.479

Für die an den Komplexen durchgeführten DFT-Rechnungen wurde eine Kombination zweier Basissätze verwendet. Das zentrale Ni(II)-Atom wurde dabei durch einen def2-TZVPP Basissatz beschrieben, während alle Ligandatome sowie die Halogenatome mit einem 6-311g(d,p) Basissatz beschrieben wurden. Man erkennt im Vergleich zwischen Kristallstruktur und Rechnung allgemein eine gute Übereinstimmung der Bindungsparameter. Abweichungen ergeben sich zum einen bei dem Winkel \sphericalangle (Cl1-Ni1-Cl1A) und dem Winkel \sphericalangle (Cl1-Ni1-Cl1A, N1-Ni1-N1A) zwischen den beiden Ebenen. Für diese Abweichungen scheint das Einmischen bestimmter angeregter Zustände in den elektronischen Grundzustand verantwortlich zu sein und wird in Kapitel 3.5 an dem Benchmark-System [(btmgb)NiCl₂] untersucht werden.

Für den Komplex [(btmge)NiCl₂] wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, in denen ein potentieller Wechsel des Spinzustands von einem Triplett- (³A, Tetraeder) in einen Singulettzustand (¹A) betrachtet werden sollte. Der Energieunterschied zwischen den optimierten Strukturen beider elektronischer Zustände ergibt sich zu 57.82 kJ mol⁻¹ ($\Delta G = 73.86$ kJ mol⁻¹) (B3LYP/BS-I) mit Favorisierung des Triplettzustands und für eine B3LYP/def2-TZVPP Kombination an allen Atomen zu $\Delta E = 54.36$ kJ mol⁻¹. Darüber hinaus wurde die (Cl¹-Ni-Cl²)-Ebene, ausgehend von einer parallelen Ausrichtung (quadratisch-planare Koordinationsgeometrie, 0°) in 10°-Schritten gegen die (N¹-Ni-N²)-Ebene verdreht bis man zu einer tetraedrischen Geometrie gelangt (90°). Diese Rechnungen wurden sowohl für einen $S = 0$ als auch für einen $S = 1$ Zustand durchgeführt. Es wurde hierfür im internen

Z-Koordinatensystem gearbeitet um die Zuhilfenahme eines Dummy-Atoms (X) zu ermöglichen, dessen Position wiederum relativ zu den es umgebenden Atomen definiert werden konnte. Die Position von X wurde so gewählt, dass $d(N^1-X) = d(N^2-X) = d(N^1-N^2)/2$ und $\angle(N^1-X-Ni^2) = \angle(N^2-X-Ni^1) = 90^\circ$, sodass die Atome N^1, N^2, Ni und X alle in einer Ebene fixiert wurden. Die Torsion beider Ebenen zueinander konnte somit durch gleichzeitige Drehung der Diederwinkel $\angle(N^1-X-Ni-Cl^1)$ und $\angle(N^1-X-Ni-Cl^2)$ beschrieben werden. Für jeden Schritt wurde die Struktur partiell, heisst unter Fixierung der besagten Diederwinkel, optimiert. Diese Optimierungen erfolgten mit einer Kombination aus B3LYP-Funktional und 6-31g(d)-Basissatz. Die Energien wurden daraus durch Singlepoint-Rechnungen mit einem def2-TZVPP Basissatz und gleichem Funktional erhalten (Abbildung 3.2.3).

Es ergibt sich aus den Rechnungen eine klare Favorisierung des $S = 1$ Zustands gegenüber dem $S = 0$ Zustand über fast den kompletten Bereich (20° bis 90°). Ein Wechsel der Koordinationsgeometrie von tetraedrisch auf quadratisch-planar ist somit mit einer großen strukturellen Reorientierung verbunden und geht mit einem Energieaufwand von etwa $\Delta E = 60 \text{ kJ mol}^{-1}$ einher. Dies steht im Einklang mit den Erkenntnissen aus der NMR-Spektroskopie (paramagnetisch im Temperaturbereich von -40°C bis 80°C) sowie der Molekülstruktur aus der Einkristallstrukturanalyse, worin

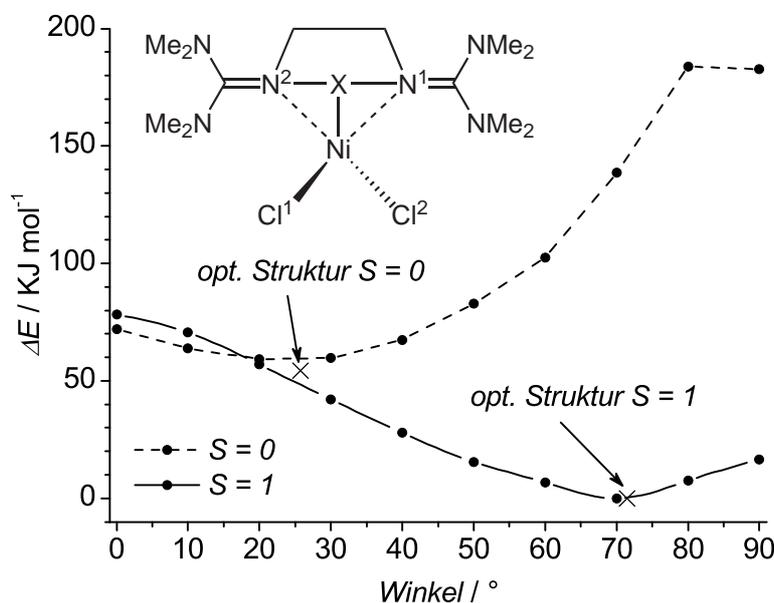


Abbildung 3.2.3. Energiediagramm aus dem Scan des Winkels zwischen den beiden Ebenen (N^1-Ni-N^2) und ($Cl^1-Ni-Cl^2$). Die partielle Stukturoptimierung erfolgte mit einem B3LYP Funktional und 6-31g(d) Basissatz, die Bestimmung der Energien mit einem def2-TZVPP Basissatz und gleichem Funktional.

eine verzerrt tetraedrische Struktur gefunden wird, was wiederum als Folge der schwachen bzw. mittelstarken Ligandenfeldaufspaltung durch den Bisguanidin- und die Chloroliganden verstanden werden kann.

Bei der Synthese der Komplexe fiel eine temperaturabhängige, reversible Farbänderung der Reaktionslösung auf (Abbildung 3.2.4). Dieses Phänomen wurde mit Hilfe temperaturabhängiger UV/Vis-Experimente untersucht, wobei auf Grund des gerätespezifischen Aufbaus lediglich Messungen im Temperaturbereich von 20 bis 65 °C möglich waren (Abbildung 3.2.5). Man erkennt in Abbildung 3.2.5 (*oben*) für [(btmge)NiCl₂] bei 20 °C eine Bande bei 570 nm. Erwärmt man die Probe auf 65 °C können zwei Übergänge bei 505 und 670 nm beobachtet werden. Eine schrittweise Erwärmung einer Probe von [(btmge)NiBr₂] führt zu einem ähnlichen Ergebnis (Abbildung 3.2.5, *unten*). Während man bei 20 °C eine Bande bei 565 nm beobachtet, wächst mit steigender Temperatur eine neue Bande bei 690 nm, wobei erstere eine hypsochrome Verschiebung erfährt. Der isobestische Punkt liegt dabei bei 660 nm. Die Ursachen dieses Phänomens sind noch nicht geklärt und so müssen weitere Untersuchungen folgen.

3.2.1.2 [(btmgb)NiX₂] (X = Cl, Br)

Um eine Verdrillung des Rückgrats des Liganden zu verhindern, wurde formal die Ethylenbrücke des btmge durch einen aromatischen Ring substituiert, woraufhin man zu btmgb und dessen NiX₂-Komplexen gelangt. Die Synthese wird nach obigen Schema (Abbildung 3.2.1) in abs. CH₂Cl₂ durchgeführt und man erhält die Verbindungen in Ausbeuten von 86 % (X = Cl) bzw. 87 % (X = Br).

Die HR-EI⁺-Massenspektren zeigen für [(btmgb)NiCl₂] den Molpeak bei $m/z = 434.1087$ (100.00 %) und für [(btmgb)NiBr₂] bei $m/z = 522.0071$ (77.20 %). Für beide Komplexe stimmt sowohl das Isotopenmuster als auch das Zerfallspektrum mit dem zu erwartenden überein.

Von beiden Komplexen konnten bei 2 °C aus abs. CH₃CN Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse gezüchtet werden. Für [(btmgb)NiCl₂] zeigt Abbildung 3.2.6 die Kristallstruktur bei 200 K. Beide Komplexe kristallisieren in einer leicht verzerrten tetraedrischen Koordinationengeometrie aus. Die wichtigsten Strukturparameter sowie der Vergleich mit der aus DFT-Rechnungen erhaltenen, optimierten Struktur sind in Tabelle 3.2.2 zusammengefasst. Die Ni1-N und Ni-Cl Abstände wurden bei 200 K zu 1.9996(8)/1.9928(4) bzw. 2.2547(5)/2.2436(3) Å bestimmt. Diese Werte stimmen mit den entsprechenden, in [(btmge)NiCl₂] gefundenen, Bindungslängen überein. Die C7-N1 und die C12-N4 Bindung sind mit 1.3097(2) und 1.3268(3) Å nur marginal länger als im freien Liganden ((1.2996(16) und 1.2910(16) Å).^[128] Die C=N-Iminbindungen in den beiden Guanidineinheiten sind dabei etwas kürzer als die C-N-Aminbindungen (1.3646(2)/1.3580(3) Å bzw. 1.3533(6)/1.3618(2) Å). Mit Winkelsummen von 359.972(27) und 359.932(26)° kann so-

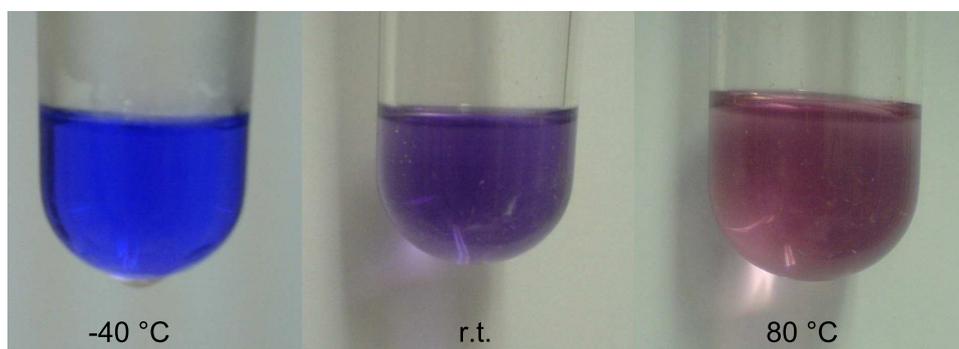


Abbildung 3.2.4. Temperaturabhängiger, reversibler Farbumschlag der Reaktionslösung von $[(\text{btmge})\text{NiCl}_2]$ (in abs. CH_3CN).

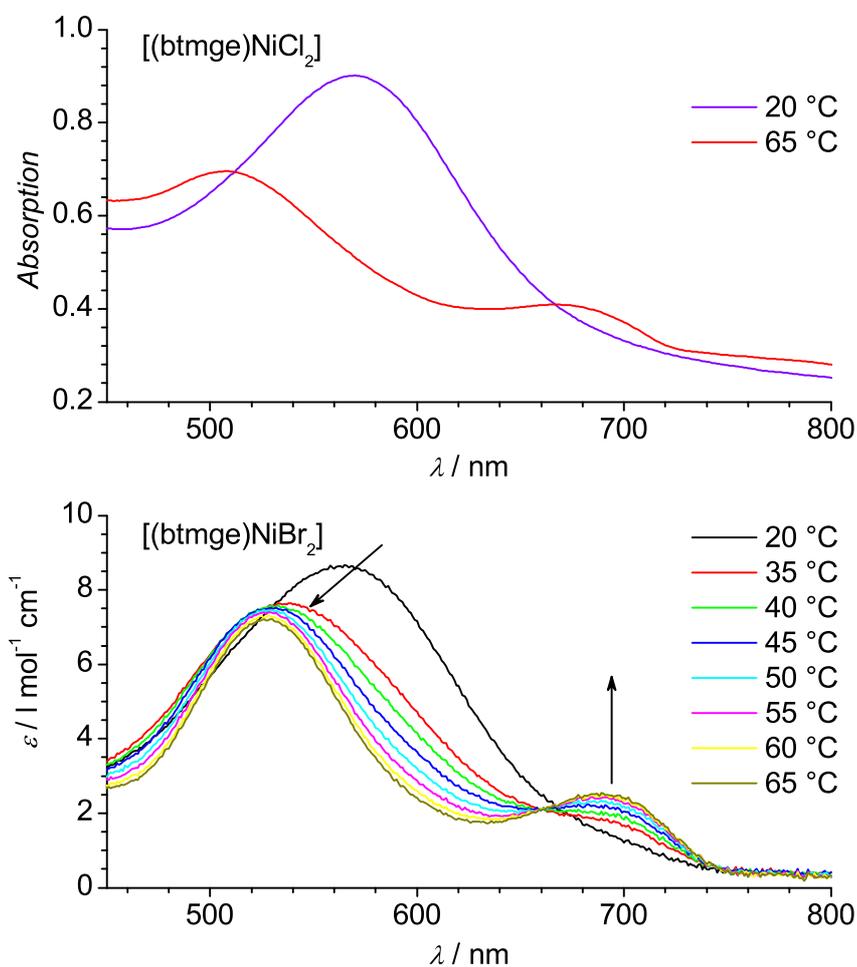


Abbildung 3.2.5. UV/Vis-Spektren in CH_3CN von $[(\text{btmge})\text{NiCl}_2]$ (oben) und $[(\text{btmge})\text{NiBr}_2]$ (unten) bei verschiedenen Temperaturen.

Tabelle 3.2.2. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [(btmgb)NiCl₂] (200 K) und der Vergleich mit der optimierten Struktur aus DFT-Rechnungen (B3LYP/BS-I).

	(exp.)	(theo.)		(exp.)	(theo.)
Ni1-Cl1	2.2547(5)	2.27811	Cl1-Ni1-Cl2	130.658(10)	105.795
Ni1-Cl2	2.2436(3)	2.25022	N1-Ni1-N4	83.363(9)	80.973
Ni1-N1	1.9996(8)	2.04259	\sphericalangle (Cl1-Ni1-Cl2, N1-Ni1-N4)	88.260(8)	90.000
Ni1-N4	1.9928(4)	2.04259			
C7-N1	1.3097(2)	1.33045	N1-C7-N2	119.674(14)	119.073
C7-N2	1.3646(2)	1.35759	N1-C7-N3	124.845(19)	123.603
C7-N3	1.3580(3)	1.36833	N2-C7-N3	115.453(13)	117.268
N2-C8	1.4586(3)	1.46224	Σ'	359.972(27)	359.944
N2-C9	1.4531(2)	1.46452	d(out-of-plane)*	0.6689(2)	0.1806
N3-C10	1.4523(5)	1.45777	\sphericalangle (N1-C1-C5-N4, N1-Ni1-N4)	18.709(5)	2.701
N3-C11	1.4642(3)	1.45882			
C12-N4	1.3268(3)	1.33045	N4-C12-N5	119.577(17)	119.073
C12-N5	1.3533(6)	1.35759	N4-C12-N6	123.798(13)	123.603
C12-N6	1.3618(2)	1.36833	N5-C12-N6	116.557(15)	117.268
N5-C13	1.4547(2)	1.46452	Σ''	359.932(26)	359.944
N5-C14	1.4551(3)	1.46224	C1-C2	1.3925(5)	1.40031
N6-C15	1.4547(2)	1.45777	C1-C6	1.4070(3)	1.41791
N6-C16	1.4289(4)	1.45882	C2-C3	1.3811(2)	1.39225

*Dieser Wert beschreibt den Abstand zwischen der Aromatenebene und dem Ni-Atom.

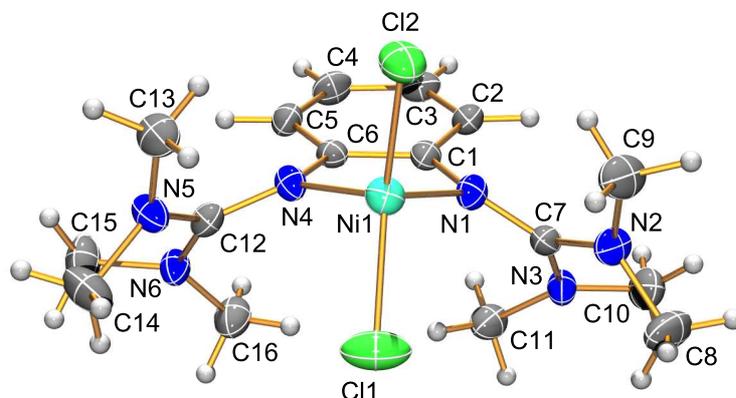


Abbildung 3.2.6. Molekülstruktur von $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ bei 200 K. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeits-Level (außer Wasserstoff).

mit zum einen von einer trigonal-planaren Umgebung, zum anderen von einer ausgeprägten π -Elektronen-Delokalisation in jedem Guanidinrest ausgegangen werden. Die N2-C und N3-C sowie die N5-C und N6-C Abstände entsprechen klassischen Aminbindungen. Bemerkenswert an dieser Verbindung ist die Tatsache, dass das Nickelatom um $0.6689(2)$ Å von der Phenylring-Ebene versetzt ist. Damit unterscheidet es sich deutlich von seinem diamagnetischen und nahezu quadratisch-planaren Analogon $[(\text{btmgb})\text{PtCl}_2]$, in dem das Platinatom innerhalb dieser Ebene liegt.^[131] Dieser Versatz im $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ ist eine Folge der *envelope-type* Ringfaltung des fünfgliedrigen Metallazyklusses (-Ni1-N1-C1-C6-N4-), die mit $18.709(5)^\circ$ zwischen der N1-C1-C6-N4-Einheit und der N1-Ni1-N4-Einheit sehr ausgeprägt ist. Der $\sphericalangle(\text{N1-Ni1-N4})$ -Bisswinkel ist mit $83.363(9)^\circ$, wie im $[(\text{btmge})\text{NiCl}_2]$ sehr klein, wohingegen der $\sphericalangle(\text{Cl1-Ni1-Cl2})$ -Winkel mit $130.658(10)^\circ$ außergewöhnlich groß ist und deutlich von dem korrespondierenden diamagnetischen Platinkomplex mit $88.961(6)^\circ$ abweicht. Der Winkel zwischen den Ebenen (Cl1-Ni1-Cl2) und (N1-Ni1-N4) liegt bei $88.260(8)^\circ$ somit kann die lokale Symmetrie am Nickelatom als annähernd C_{2v} angesehen werden. Die DFT-Rechnungen sind größtenteils in sehr guter Näherung zu der gemessenen Struktur. Der große $\sphericalangle(\text{Cl-Ni-Cl})$ -Winkel wird jedoch durch die Theorie nicht vorhergesagt. Es sei an dieser Stelle auf die Diskussion über die stark vergrößerten $\sphericalangle(\text{Cl-Ni-Cl})$ -Winkel der untersuchten Komplexe im Zusammenhang mit den Untersuchungen der elektronischen Eigenschaften von $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ in Kapitel 3.5 hingewiesen.

Die Molekülstruktur und die wichtigsten Strukturparameter des Bromokomplexes $[(\text{btmgb})\text{NiBr}_2]$ sind in Abbildung 3.2.7 und Tabelle 3.2.3 wiedergegeben. Hierbei sind die Ni1-X Bindungen in $[(\text{btmgb})\text{NiBr}_2]$ mit $2.3831(4)$ bzw. $2.3975(4)$ Å um 0.1 Å länger als im Chlorokomplex, was auf Grund des

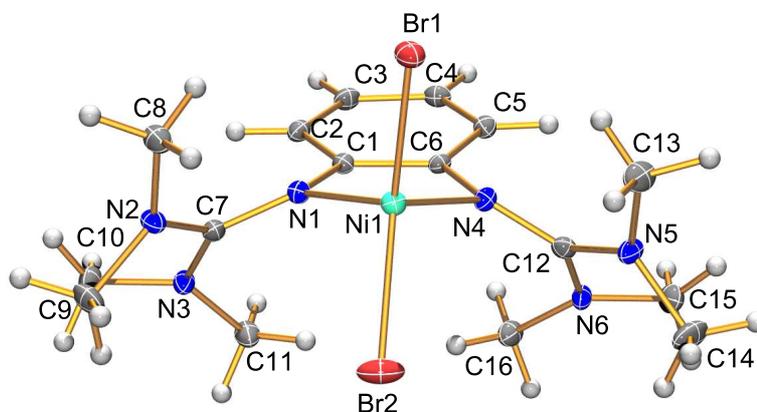


Abbildung 3.2.7. Molekülstruktur von $[(\text{btmgb})\text{NiBr}_2]$ bei 173 K. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeits-Level (außer Wasserstoff).

größeren van-der-Waals-Radius von Br ersichtlich ist. Der Bisswinkel $\angle(\text{N1-Ni1-N4})$ ist mit $83.951(8)^\circ$ auch in diesem Fall relativ klein, während der Winkel $\angle(\text{Br1-Ni1-Br2})$, in Analogie zum Chlorokomplex, mit $131.818(8)^\circ$ in ähnlichem Maße vergrößert ist. Auch hier kann beobachtet werden, dass das zentrale Nickelatom um $0.6488(3) \text{ \AA}$ aus der Phenylenring-Ebene versetzt ist, was wieder als Folge der *envelope-type* Ringfaltung des fünfgliedrigen Metallazyklus ($-\text{Ni1-N1-C1-C6-N4}-$) verstanden werden kann und die auch in diesem Fall mit $17.994(84)^\circ$ zwischen der N1-C1-C5-N4 -Einheit und der N1-Ni1-N4 -Einheit sehr ausgeprägt ist. Die restlichen Bindungsparameter, vor allem im Ligandengerüst des $[(\text{btmgb})\text{NiBr}_2]$, stimmen mit denjenigen von $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ gut überein. Die DFT-Rechnungen ergeben ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment, wobei sie auch hier den $\angle(\text{Br1-Ni1-Br2})$ -Winkel unterschätzen.

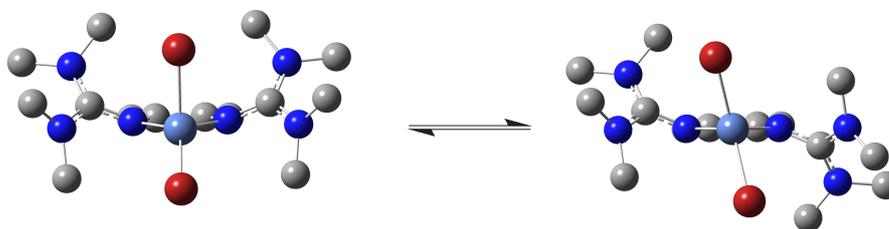


Abbildung 3.2.8. *cis*- und *trans*-artige Konformation der Guanidingruppen am Beispiel von $[(\text{btmgb})\text{NiBr}_2]$. Die *trans*-artige Konformation (*rechts*) ist gegenüber der *cis*-artigen (*links*), die man in der Kristallstruktur findet, um 4.3 kJ mol^{-1} energetisch bevorzugt ($\Delta G = 5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) (B3LYP/BS-I).

Tabelle 3.2.3. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [(btmgb)NiBr₂] bei 173 K und der Vergleich mit der optimierten Struktur aus DFT-Rechnungen (B3LYP/BS-I).

	(exp.)	(theo.)		(exp.)	(theo.)
Ni1-Br1	2.3831(4)	2.39141	Br1-Ni1-Br2	131.818(8)	114.031
Ni1-Br2	2.3975(4)	2.44668	N1-Ni1-N4	83.951(8)	81.960
Ni1-N1	1.9860(4)	2.04615	∠(Br1-Ni1-Br2, N1-Ni1-N4)	87.195(51)	90.000
Ni1-N4	1.9878(3)	2.04613			
C7-N1	1.3296(2)	1.32740	N1-C7-N2	119.432(212)	119.304
C7-N2	1.3500(2)	1.36139	N1-C7-N3	123.407(204)	123.927
C7-N3	1.3608(3)	1.36859	N2-C7-N3	117.078(201)	116.748
N2-C8	1.4547(2)	1.46221	∑'	359.917(356)	359.979
N2-C9	1.4521(3)	1.46130	d(out-of-plane)*	0.6488(3)	0.384
N3-C10	1.4532(3)	1.45745	∠(N1-C1-C5-N4, N1-Ni1-N4)	17.994(84)	3.987
N3-C11	1.4519(3)	1.45876			
C12-N4	1.3299(3)	1.32740	N4-C12-N5	119.674(204)	119.304
C12-N5	1.3535(3)	1.36139	N4-C12-N6	123.959(209)	123.927
C12-N6	1.3582(2)	1.36856	N5-C12-N6	116.298(199)	116.748
N5-C13	1.4535(2)	1.46221	∑''	359.931(353)	359.979
N5-C14	1.4521(2)	1.46130	C1-C2	1.3972(34)	1.40098
N6-C15	1.4642(2)	1.45745	C1-C6	1.4082(30)	1.41716
N6-C16	1.4477(3)	1.45876	C2-C3	1.3907(31)	1.39156

*Dieser Wert beschreibt den Abstand zwischen der Aromatenebene und dem Ni-Atom.

Sowohl für den Chloro- als auch für den Bromokomplex wurde im Einkristall eine Struktur gefunden, in der beide Guanidingruppen oberhalb bzw. unterhalb der Phenylring-Ebene liegen. Neben diesen Strukturen konnte durch DFT-Rechnungen für beide Komplexe jeweils eine weitere Minimumstruktur gefunden werden, in der die eine Guanidingruppe oberhalb, die andere unterhalb der Aromatenebene liegt (Abbildung 3.2.8). Für den Fall von $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ ist diese Struktur um 30.7 kJ mol^{-1} ($\Delta G = 29.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) gegenüber der im Kristall gefundenen bevorzugt, während der Energieunterschied für $[(\text{btmgb})\text{NiBr}_2]$ lediglich bei 4.3 kJ mol^{-1} liegt ($\Delta G = 5.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) (B3LYP/BS-I).

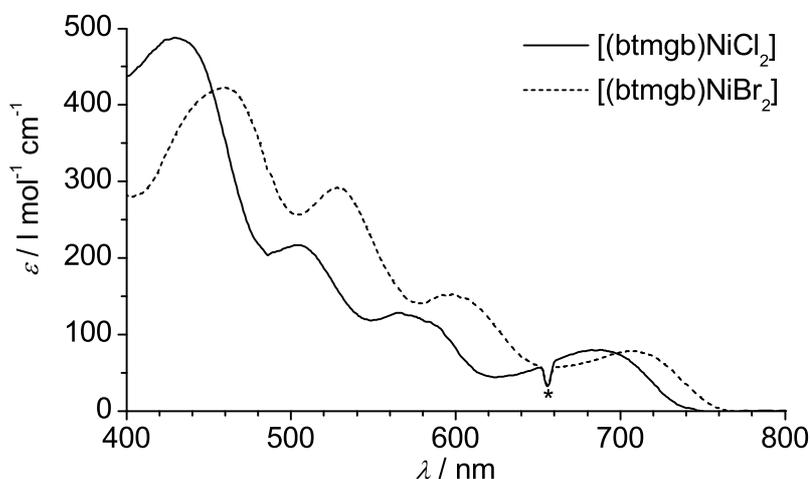


Abbildung 3.2.9. UV/Vis-Spektren der Systeme $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ und $[(\text{btmgb})\text{NiBr}_2]$ bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 . Der Peak bei 656 nm (*) ist gerätespezifisch und gehört nicht zum Spektrum.

Beide Komplexe $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ und $[(\text{btmgb})\text{NiBr}_2]$ zeigen in Lösung eine intensiv dunkelgrüne Farbe. In den UV/Vis-Spektren kann man vier Banden im sichtbaren Bereich beobachten (Abbildung 3.2.9). Das Korrelationsdiagramm von Komplexen mit d^8 -Konfiguration sowohl für den oktaedrischen als auch für den tetredrischen Fall sowie die Verzerrung aus beiden idealen Körpern ist in Abbildung 3.2.10 unter der Annahme eines schwachen Ligandenfeldes dargestellt.^[132,133] In $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ können die Übergänge bei $\lambda(\varepsilon) = 430$ (488), 504 (217), 570 (125) und 690 nm ($791 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) unter der Annahme der Lockerung des Laporte-Verbots durch eine teilweise p-d-Hybridisierung den d-d-Übergängen zugeordnet werden. Deren Intensitäten stimmen zudem gut mit den ε -Werten tetradrischer Koordinationsverbindungen aus der Literatur überein.^[87] Gleiches gilt für die Übergänge $\lambda(\varepsilon) = 457$ (422), 526 (291), 598 (153) und 707 nm ($781 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) von $[(\text{btmgb})\text{NiBr}_2]$. Generell verschiebt die Substitution der Chloroliganden

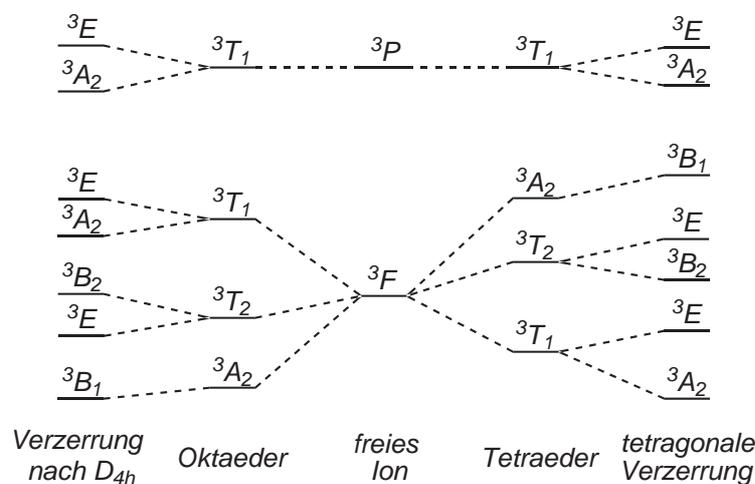


Abbildung 3.2.10. Korrelationsdiagramm der d^8 -Konfiguration unter der Annahme eines schwachen Ligandenfeldes für den oktaedrischen Fall (*links*) und den tetraedrischen Fall (*rechts*) sowie für die Verzerrungen aus den entsprechenden idealen Körpern (*ganz links* bzw. *ganz rechts*). Abgebildet sind lediglich Terme gleicher Multiplizität.

durch Bromoliganden das Spektrum in bathochrome Richtung. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur, worin Systeme vom Typ $[\text{LNiX}_2]$ und $[\text{NiX}_4]^{2-}$ hinsichtlich dieses Effekts untersucht wurden.^[132,134,135] Er ist auf die unterschiedliche Stellung der Halogenatome in der spektrochemischen Reihe zurückzuführen, wonach der Chloroligand eine größere Ligandenfeldaufspaltung Δ als der Bromoligand verursacht. Nach dem Korrelationsdiagramm erwartet man für eine tetraedrische Koordination drei erlaubte Übergänge. Erst durch eine tetragonale Verzerrung des Systems sind mehr Banden zu erwarten. Diese Verzerrung kann ihren Ursprung u. a. auch in der Einmischung bestimmter angeregter Zustände in den Grundzustand haben (ZFS),^[132] wovon in diesem Beispiel auszugehen ist (vgl. hierzu die Ergebnisse aus Kapitel 3.3). Die Zuordnung der Übergänge in $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ erfolgt somit zu 690 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3E$), 570 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3B_2$), 504 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3E$) und 430 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3B_1$). In analoger Weise ergibt sich die Zuordnung der Übergänge in $[(\text{btmgb})\text{NiBr}_2]$ zu 707 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3E$), 598 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3B_2$), 526 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3E$) und 457 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3B_1$).

3.2.1.3 $[(\text{bdmgb})\text{NiX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Die beiden Komplexe $[(\text{bdmgb})\text{NiCl}_2]$ und $[(\text{bdmgb})\text{NiBr}_2]$ unterscheiden sich von den übrigen hier vorgestellten Komplexen durch die zyklischen Guanidineinheiten. Die Synthese erfolgt entsprechend der allgemeinen Vorschrift in abs. CH_2Cl_2 (Abbildung 3.2.1) und man erhält daraus den Kom-

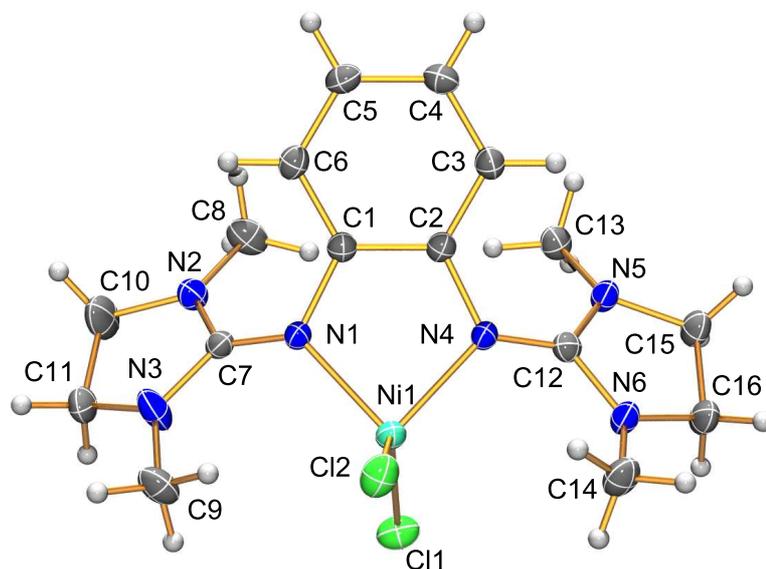


Abbildung 3.2.11. Molekülstruktur von $[(\text{bdmegb})\text{NiCl}_2]$ bei 100 K. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeits-Level (außer Wasserstoff).

plex $[(\text{bdmegb})\text{NiCl}_2]$ in 87 % bzw. den Komplex $[(\text{bdmegb})\text{NiBr}_2]$ in 91 % Ausbeute.

Die HR-EI⁺-Massenspektren zeigen für $[(\text{bdmegb})\text{NiCl}_2]$ den Molpeak bei $m/z = 430.0784$ (35.58 %) und für $[(\text{bdmegb})\text{NiBr}_2]$ bei $m/z = 517.9731$ (100.00 %). Die jeweiligen Zerfallsmuster und die entsprechenden Isotopenmuster stimmen mit den zu erwartenden Daten überein.

Kristalle beider Komplexe, die für die Einkristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten bei Raumtemperatur aus einem Gemisch aus CH_2Cl_2 und *n*-Hexan gezüchtet werden. Abbildungen 3.2.11 und 3.2.12 zeigen die Molekülstrukturen der Komplexe, die Tabellen 3.2.4 und 3.2.5 die zugehörigen Bindungsparameter sowie den Vergleich mit den aus DFT-Rechnungen erhaltenen, optimierten Strukturen.

Da sich diese beiden Systeme von den zuvor vorgestellten Komplexen $[(\text{btmgb})\text{NiX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) lediglich in den Guanidineinheiten unterscheiden, lohnt es sich deren Einfluss auf die Strukturparameter zu untersuchen. Vergleicht man die direkte Koordinationssphäre des Nickelatoms in $[(\text{bdmegb})\text{NiCl}_2]$ mit der in $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$, so ergeben sich keine signifikanten Unterschiede. Sowohl die Ni1-Cl-Bindungen (2.2537(8)/2.2514(7) Å für Ni1-Cl1/Ni1-Cl2) als auch die Ni1-N-Bindungen (1.9996(16)/1.9925(18) Å für Ni1-N1/Ni1-N4) in $[(\text{bdmegb})\text{NiCl}_2]$ haben innerhalb des Messfehlers die gleichen Bindungsabstände wie in $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ (2.2547(5)/2.2436(3) Å Ni1-Cl1/Ni1-Cl2 und 1.9996(8)/1.9928(4) Å Ni1-N1/Ni1-N4). Auch die Bin-

Tabelle 3.2.4. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [(bdmegb)NiCl₂] bei 100 K und der Vergleich mit der aus DFT-Rechnungen optimierten Struktur (B3LYP/BS-I).

	(exp.)	(theo.)		(exp.)	(theo.)
Ni1-Cl1	2.2537(8)	2.27903	Cl1-Ni1-Cl2	126.163(25)	134.597
Ni1-Cl2	2.2514(7)	2.25617	N1-Ni1-N4	83.556(70)	82.158
Ni1-N1	1.9996(16)	2.04800	∠(Cl1-Ni1-Cl2, N1-Ni1-N4)	87.348(52)	90.000
Ni1-N4	1.9925(18)	2.04800			
C7-N1	1.3203(27)	1.31496	N1-C7-N2	127.194(174)	127.971
C7-N2	1.3526(24)	1.37158	N1-C7-N3	123.740(189)	123.335
C7-N3	1.3493(30)	1.35957	N2-C7-N3	109.065(179)	108.685
N2-C8	1.4429(29)	1.44992	∑'	359.999(313)	359.991
N2-C10	1.4505(30)	1.46428	d(out-of-plane)*	0.6985(3)	0.5438
N3-C9	1.4336(28)	1.45073	∠(N1-C1-C2-N4, N1-Ni1-N4)	20.146(77)	20.625
N3-C11	1.4489(31)	1.45850			
C12-N4	1.3217(26)	1.31496	N4-C12-N5	127.948(197)	127.970
C12-N5	1.3567(27)	1.37159	N4-C12-N6	122.501(186)	123.335
C12-N6	1.3515(23)	1.35956	N5-C12-N6	109.536(173)	108.685
N5-C13	1.4494(24)	1.44993	∑''	359.985(321)	359.991
N5-C15	1.4652(26)	1.46428			
N6-C14	1.4438(28)	1.45073			
N6-C16	1.4520(29)	1.45850	C10-C11	1.5168(31)	1.53587
N1-C1	1.4215(28)	1.40917	∠(N2-C10-C11-N3)	14.094(224)	22.785
C1-C2	1.4107(27)	1.41671	C15-C16	1.5139(29)	1.53587
C1-C6	1.3985(27)	1.39894	∠(N5-C15-C16-N6)	-10.960(217)	-22.788

*Dieser Wert beschreibt den Abstand zwischen der Aromatenebene und dem Ni-Atom.

Tabelle 3.2.5. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [(bdmegb)NiBr₂] (100 K) und der Vergleich mit der aus DFT-Rechnungen optimierten Struktur (B3LYP/BS-I).

	(exp.)	(theo.)		(exp.)	(theo.)
Ni1-Br1	2.3863(6)	2.39958	Br1-Ni1-Br2	124.862(18)	132.955
Ni1-Br2	2.3863(7)	2.42446	N1-Ni1-N4	83.86194	82.183
Ni1-N1	1.9957(20)	2.05030	∠(Br1-Ni1-Br2, N1-Ni1-N4)	86.702(58)	90.000
Ni1-N4	1.9888(23)	2.05024			
C7-N1	1.3275(37)	1.31584	N1-C7-N2	127.273(250)	127.700
C7-N2	1.3520(34)	1.37152	N1-C7-N3	123.575(231)	123.591
C7-N3	1.3511(34)	1.35891	N2-C7-N3	109.145(215)	108.698
N2-C8	1.4560(39)	1.46442	∑'	359.993(403)	359.989
N2-C10	1.4372(39)	1.45022	d(out-of-plane)*	0.6853(3)	0.7941
N3-C9	1.4512(40)	1.45857	∠(N1-C1-C2-N4, N1-Ni1-N4)	19.464(105)	20.898
N3-C11	1.4402(36)	1.45048			
C12-N4	1.3212(38)	1.31584	N4-C12-N5	128.030(291)	127.685
C12-N5	1.3528(39)	1.37152	N4-C12-N6	122.612(251)	123.598
C12-N6	1.3491(29)	1.35887	N5-C12-N6	109.347(238)	108.706
N5-C13	1.4659(35)	1.46448	∑''	359.989(452)	359.989
N5-C15	1.4528(34)	1.45031			
N6-C14	1.4475(39)	1.45858			
N6-C16	1.4394(37)	1.45048	C8-C9	1.5239(41)	1.53555
N1-C1	1.4218(35)	1.40924	∠(N2-C8-C9-N3)	18.451(275)	22.912
C1-C2	1.3970(33)	1.39902	C13-C14	1.5319(38)	1.53557
C1-C6	1.3988(34)	1.41653	∠(N5-C13-C14-N6)	-13.646(273)	-22.896

*Dieser Wert beschreibt den Abstand zwischen der Aromatenebene und dem Ni-Atom.

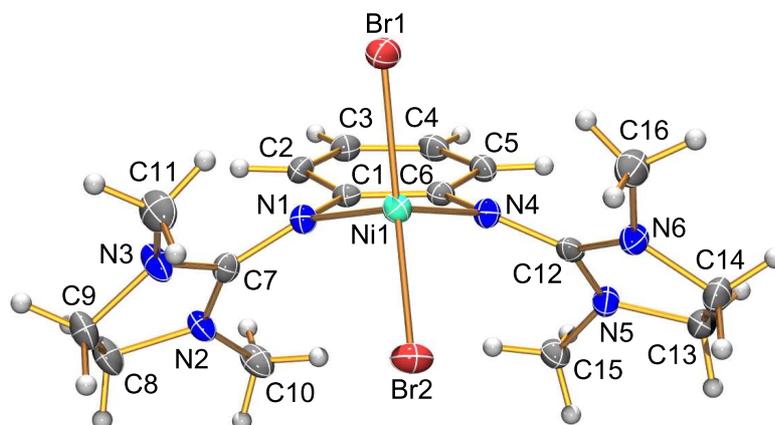


Abbildung 3.2.12. Molekülstruktur von $[(\text{bdmegb})\text{NiBr}_2]$ bei 100 K. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeits-Level (außer Wasserstoff).

dungslängen innerhalb der Guanidineinheiten selbst bleiben mit $1.3203(27)/1.3526(24)/1.3493(30)$ Å (C7-N1/C7-N2/C7-N3) und $1.3217(26)/1.3567(27)/1.3515(23)$ Å ($\text{C12-N4/C12-N5/C12-N6}$) relativ unbeeinflusst. Gleiches gilt für die Amingruppen, deren Bindungslängen trotz Zyklisierung nicht beeinflusst werden. Sie weisen mit $1.4429(29)/1.4494(24)$ Å (N2-C8/N5-C13) und $1.4336(28)/1.4438(28)$ Å (N3-C9/N6-C14) weiterhin Bindungsabstände klassischer C–N-Einfachbindungen auf und auch die verbrückenden Ethylengruppen liegen mit $1.4505(30)/1.4652(26)$ Å für N2-C10 bzw. N5-C15 und $1.4489(31)/1.4520(29)$ Å für N3-C11 bzw. N6-C16 im Bereich klassischer Aminbindungen. Markanter werden die Unterschiede zwischen $[(\text{bdmegb})\text{NiCl}_2]$ und $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ bei der Betrachtung der Bindungswinkel. Durch die Zyklisierung wird die Guanidineinheit fixiert, woraus eine drastische Verkleinerung des $\sphericalangle(\text{N2-C7-N3})$ -Winkels von $115.453(13)^\circ$ in $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ ($116.557(15)^\circ$ für $\sphericalangle(\text{N5-C12-N6})$) auf $109.065(179)^\circ$ in $[(\text{bdmegb})\text{NiCl}_2]$ resultiert ($109.536(173)^\circ$ für $\sphericalangle(\text{N5-C12-N6})$). Infolgedessen sind die Winkel $\sphericalangle(\text{N1-C7-N2})/\sphericalangle(\text{N4-C12-N5})$ mit $127.194(174)/127.948(197)^\circ$ um knapp 10° vergrößert ($[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ ($119.674(14)/119.577(17)^\circ$)). Die Winkel $\sphericalangle(\text{N1-C7-N3})/\sphericalangle(\text{N4-C12-N6})$ bleiben hiervon unbeeinflusst und es ergeben sich Werte von $123.740(189)$ und $122.501(186)^\circ$. Die Winkelsummen in beiden Guanidingruppen liegen bei $359.999(313)$ bzw. $359.985(321)^\circ$ und man kann auch in diesen Komplexen von einer trigonal-planaren Umgebung der Guanidingruppen mit einem gewissen Grad einer π -Elektronendelokalisation ausgehen. Daraus resultiert für die beiden Heterozyklen der beiden Guanidine eine *envelope-type* Ringfaltung mit Diederwinkeln $\sphericalangle(\text{N2-C10-C11-N3})$ und $\sphericalangle(\text{N5-C15-C15-N6})$ von $14.094(224)$ und $-10.960(217)^\circ$. Wie in $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ zeigen auch in $[(\text{bdmegb})\text{NiCl}_2]$ die beiden Guanidingruppen auf eine Seite der Aromatenebene und es liegt somit eine *cis*-artige Kon-

formation bezüglich dieser Gruppen vor. Der $\angle(\text{N1-Ni1-N4})$ -Winkel ist mit $83.556(70)^\circ$ in Bezug auf den idealen Tetraederwinkel auch in diesem Beispiel sehr klein, der $\angle(\text{Cl1-Ni1-Cl2})$ -Winkel mit $126.163(25)^\circ$ im Gegensatz dazu stark vergrößert. Auch in $[(\text{bdmegb})\text{NiCl}_2]$ liegt das Nickelzentrum $0.6985(3) \text{ \AA}$ oberhalb der Phenylring-Ebene, was wiederum die Konsequenz der Ringfaltung des Metallazyklus mit $20.146(77)^\circ$ ist.

Die Strukturparameter des Bromokomplexes $[(\text{bdmegb})\text{NiBr}_2]$ sind mit denen des Chlorokomplexes in weiten Teilen vergleichbar, vernachlässigt man die aus der Halogensubstitution resultierende Elongation der X-Ni Bindungen ($2.3863(6)/2.3863(7) \text{ \AA}$ Ni1-Br1/Ni1-Br2) und den im Vergleich zu diesem etwas verkleinerten $\angle(\text{Br1-Ni1-Br2})$ -Winkel mit $124.862(18)^\circ$. Für beide Komplexe zeigen die DFT-Rechnungen eine gute Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Daten. Wie bei den vorangegangenen Komplexen wird auch in diesen Fällen der $\angle(\text{X-Ni-X})$ -Winkel zu klein vorherbestimmt. Bemerkenswert ist, dass die Systeme trotz ihrer strukturellen Ähnlichkeiten mit ihren Tetramethylguanidin-Analoga eine durchaus unterschiedliche Dynamik zeigen. Es sei hierfür speziell auf Kapitel 3.4 verwiesen.

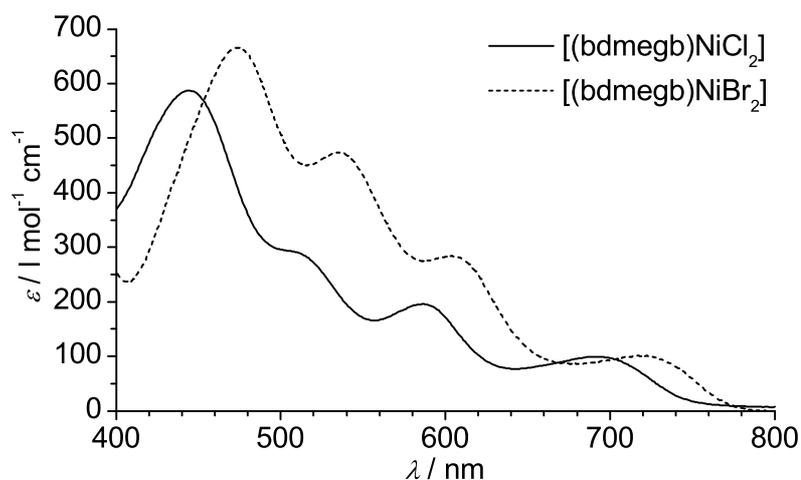


Abbildung 3.2.13. Sichtbarer Bereich des UV/Vis-Spektrums der Systeme $[(\text{bdmegb})\text{NiCl}_2]$ und $[(\text{bdmegb})\text{NiBr}_2]$ bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 .

Beide Komplexe $[(\text{bdmegb})\text{NiCl}_2]$ und $[(\text{bdmegb})\text{NiBr}_2]$ zeigen in Lösung eine intensiv dunkelgrüne Farbe. Im sichtbaren Bereich der UV/Vis-Spektren beobachtet man in beiden Fällen vier Banden (Abbildung 3.2.13). Nach den bereits bei den Komplexen $[(\text{btmgb})\text{NiX}_2]$ diskutierten Einflüssen auf die Aufspaltung der Energieterme sollte eine entsprechende Zuordnung möglich sein. Sie ergibt sich für die d-d-Übergänge von $[(\text{bdmegb})\text{NiCl}_2]$ mit $\lambda = 445 \text{ nm}$ (${}^3A_2 \rightarrow {}^3B_1$), 511 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3E$), 587 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3B_2$) und 693 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3E$). Für den Bromokomplex kann wieder eine Verschiebung des

Spektrums in bathochrome Richtung beobachtet werden und die Zuordnung der Banden erfolgt zu $\lambda = 473 \text{ nm}$ (${}^3A_2 \rightarrow {}^3B_1$), 536 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3E$), 605 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3B_2$) und 721 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3E$).

3.2.1.4 [(btmgn)NiX₂] (X = Cl, Br)

Erweitert man die Größe des Metallzyklus in [(btmgb)NiX₂] (-Ni1-N1-C1-C6-N4-) formal um eine Kohlenstoffeinheit, gelangt man zu den Systemen [(btmgn)NiX₂]. Als Folge des vergrößerten Ringes ändert sich der Bisswinkel ohne dabei dem System mehr Flexibilität zu gewähren. Wie btmgb gehört auch das btmgn zu der Klasse der Protonenschwämme. Jedoch konnten in unserer Arbeitsgruppe auch Übergangsmetallkomplexe von Palladium ([[(btmgn)PdCl₂]]) und Platin ([[(btmgn)PtCl₂]], [[(btmgn)PtCl₂(C₂H₄)]]) synthetisiert werden.^[136] Während bei den Systemen [(btmgn)MCl₂] (mit M = Pd, Pt) beide Imin-Stickstoffatome an das Metall koordinieren und wie es auch im Fall mit M = Ni gefunden wird, ist in [[(btmgn)]PtCl₂(C₂H₄)] lediglich eines der beiden Stickstoffatome an das Pt-Atom gebunden.

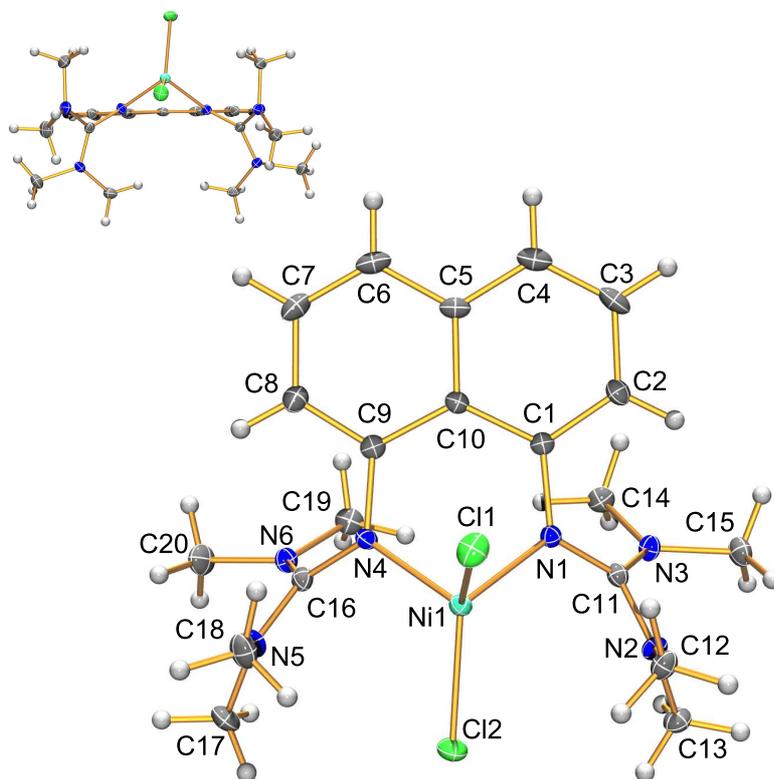


Abbildung 3.2.14. Kristallstruktur von [(btmgn)NiCl₂] bei 100 K. Blickrichtung auf die Aromatenebene (*rechts*) und parallel zu dieser (*oben links*). Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeits-Level (außer Wasserstoff).

Die Synthese der beiden Komplexe vom Typ $[(\text{btmgn})\text{NiX}_2]$ folgt dem allgemeinen Schema aus Abbildung 3.2.1. Wie die Systeme $[(\text{btmgb})\text{NiX}_2]$ konnten auch diese Komplexe durch HR-Massenspektren eindeutig identifiziert werden. So ergibt das HR-EI⁺-Spektrum für $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ den Molpeak bei $m/z = 484.1236$ (98.92 %) mit dem entsprechenden Isotopenmuster. Das Zerfallsspektrum entspricht ebenfalls dem zu erwartenden. Auch für den Bromokomplex $[(\text{btmgn})\text{NiBr}_2]$ erhält man bei 572.0224 (100.00 %) den Molpeak und Isotopen- und Zerfallsmuster entsprechen den zu erwartenden.

Kristalle beider Komplexe konnten jeweils aus abs. CH_3CN bei 2 °C erhalten werden. Die Molekülstruktur von $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ ist in Abbildung 3.2.14 wiedergegeben, die wichtigsten Strukturparameter finden sich in Tabelle 3.2.6. Molekülstruktur und Bindungsparameter von $[(\text{btmgn})\text{NiBr}_2]$ sind in Abbildung 3.2.15 dargestellt bzw. in Tabelle 3.2.7 zusammengefasst.

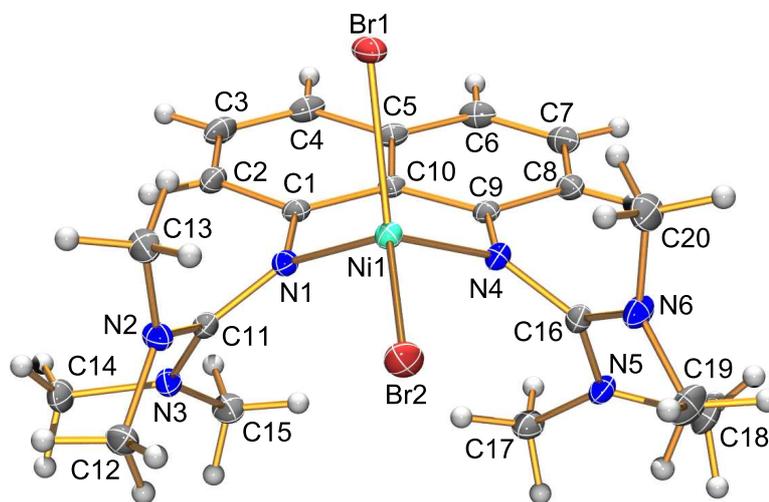


Abbildung 3.2.15. Kristallstruktur von $[(\text{btmgn})\text{NiBr}_2]$ bei 173 K. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeits-Level (außer Wasserstoff).

Die Bindungslängen von $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ sind in weiten Teilen mit denen des phenylen-verbrückten $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ vergleichbar. So sind die Cl-Ni1 Abstände mit 2.2395(7) und 2.2562(9) Å sowie die N-Ni1 Abstände mit 1.9740(18) und 1.9727(19) Å innerhalb des experimentellen Fehlers mit denen in $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ identisch. Auch die CN-Bindungslängen innerhalb beider Guanidingruppen sind mit Werten von 1.3314(28) Å und 1.3417(28) Å (C11-N1 und C16-N4) für die C=N-Iminbindungen und mit 1.3483(30) und 1.3640(29) Å (C11-N2/C11-N3) sowie mit 1.3466(29) und 1.3514(29) Å (C16-N5/C16-N6) für die C-N-Aminbindungen innerhalb der erwarteten Bereiche. Wie im Fall von $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ zeigen auch in $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ beide Guanidineinheiten auf die selbe Seite der Aromatenebene. Durch die Variati-

Tabelle 3.2.6. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [(btmgn)NiCl₂] bei 100 K und der Vergleich mit der aus DFT-Rechnungen optimierten Struktur (B3LYP/BS-I).

	(exp.)	(theo.)		(exp.)	(theo.)
Ni1-Cl1	2.2395(7)	2.24986	Cl1-Ni1-Cl2	125.586(24)	133.581
Ni1-Cl2	2.2562(9)	2.30695	N1-Ni1-N4	89.759(73)	89.291
Ni1-N1	1.9740(18)	2.02258	∠(Cl1-Ni1-Cl2, N1-Ni1-N4)	85.603(54)	90.000
Ni1-N4	1.9727(19)	2.02580			
C11-N1	1.3314(28)	1.32861	N1-C11-N2	119.876(119)	120.669
C11-N2	1.3483(30)	1.35771	N1-C11-N3	123.972(195)	123.288
C11-N3	1.3640(29)	1.37625	N2-C11-N3	116.119(194)	116.017
N2-C12	1.4610(3)	1.46146	∑'	359.967(300)	359.974
N2-C13	1.4595(29)	1.46191	d(out-of-plane)*	1.1010(3)	0.960
N3-C14	1.4468(31)	1.45331	∠(N1-C10-N4, N1-Ni1-N4)	42.534(79)	40.340
N3-C15	1.4640(3)	1.45763			
C16-N4	1.3417(28)	1.32861	N4-C16-N5	119.779(195)	120.669
C16-N5	1.3466(29)	1.35771	N4-C16-N6	122.163(193)	123.288
C16-N6	1.3514(29)	1.37625	N5-C16-N6	118.032(198)	116.017
N5-C17	1.4614(31)	1.46184	∑''	359.974(338)	359.974
N5-C18	1.4621(31)	1.46153	N1-C1	1.4192(28)	1.41245
N6-C19	1.4542(30)	1.45331	C1-C10	1.4378(30)	1.44450
N6-C20	1.4636(31)	1.45763	C1-C2	1.3890(3)	1.38996

*Dieser Wert beschreibt den Abstand zwischen der Aromatenebene und dem Ni-Atom.

Tabelle 3.2.7. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [(btmgn)NiBr₂] (173 K) und der Vergleich mit der aus DFT-Rechnungen optimierten Struktur (B3LYP/BS-I).

	(exp.)	(theo.)		(exp.)	(theo.)
Ni1-Br1	2.3762(3)	2.39422	Br1-Ni1-Br2	122.845(10)	131.650
Ni1-Br2	2.3844(3)	2.45296	N1-Ni1-N4	90.116(48)	89.405
Ni1-N1	1.9644(12)	2.02250	∠(Br1-Ni1-Br2, N1-Ni1-N4)	85.483(31)	89.253
Ni1-N4	1.9665(13)	2.02560			
C11-N1	1.3308(18)	1.32953	N1-C11-N2	119.532(124)	120.838
C11-N2	1.3549(19)	1.35726	N1-C11-N3	124.254(128)	123.136
C11-N3	1.3601(19)	1.37675	N2-C11-N3	116.175(124)	116.010
N2-C12	1.4575(19)	1.46140	∑'	359.961(217)	359.984
N2-C13	1.4593(20)	1.46183	d(out-of-plane)*	1.0805(2)	0.9311
N3-C14	1.4623(20)	1.45804	∠(N1-C10-N4, N1-Ni1-N4)	42.396(48)	40.332
N3-C15	1.4510(19)	1.45339			
C16-N4	1.3417(19)	1.33139	N4-C16-N5	122.326(132)	122.988
C16-N5	1.3524(19)	1.37602	N4-C16-N6	119.486(128)	120.826
C16-N6	1.3480(19)	1.35570	N5-C16-N6	118.153(128)	116.166
N5-C17	1.4534(20)	1.45373	∑''	359.965(224)	359.980
N5-C18	1.4617(21)	1.45804	N1-C1	1.4175(17)	1.41363
N6-C19	1.4652(21)	1.46188	C1-10	1.4387(19)	1.44378
N6-C20	1.4547(20)	1.46170	C1-C2	1.3902(20)	1.38971

*Dieser Wert beschreibt den Abstand zwischen der Aromatenebene und dem Ni-Atom.

on des Liganden wird in $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ mit $89.759(73)^\circ$ ein im Vergleich zu $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ um etwa 5° größerer $\angle(\text{N1-Ni1-N4})$ -Bisswinkel gemessen. Im Gegensatz dazu findet man in den homologen Palladium- und Platinverbindungen ($[(\text{btmgn})\text{PdCl}_2]$ und $[(\text{btmgn})\text{PtCl}_2]$) Komplexen $\angle(\text{N-M-N})$ -Bisswinkel, die mit $81.937(197)$ und $82.054(127)^\circ$ im Vergleich zu $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ eindeutig kleiner sind. Dennoch ist dieser Winkel auch im Vergleich zum idealen Tetraederwinkel weiterhin sehr klein. Der $\angle(\text{Cl1-Ni1-Cl2})$ -Winkel hingegen ist auch in $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ mit $125.586(24)^\circ$ stark vergrößert, wenn auch nicht so ausgeprägt wie in $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$. Die Verzerrung der tetraederischen Koordinationsgeometrie ist mit $85.603(54)^\circ$ in $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ etwas ausgeprägter als im phenylen-verbrückten System. Das Nickelatom ist auch in diesem Fall als Folge der *envelope-type* Ringfaltung des Metallazyklus (-Ni1-N1-C1-C10-C9-N4-) um $1.0805(2)$ Å zur Aromatenebene versetzt, was mit $42.534(79)^\circ$ zwischen der (N1-C10-N4)-Ebene und der (N1-Ni1-N4)-Ebene noch ausgeprägter ist als in $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$. Vernachlässigt man den zu groß abgeschätzten $\angle(\text{Cl1-Ni1-Cl2})$ -Winkel stimmen die quantenchemischen Rechnungen gut mit dem Experiment überein.

Für $[(\text{btmgn})\text{NiBr}_2]$ sind die Strukturparameter mit denen des Chlorokomplexes größtenteils vergleichbar (Abbildung 3.2.15 und Tabelle 3.2.7). Durch die Halogensubstitution ergibt sich lediglich ein mit $2.3762(3)$ bzw. $2.3844(3)$ Å (Ni1-Br1 bzw. Ni1-Br2) etwas elongierter Ni-X Bindungsabstand und ein etwas kleinerer $\angle(\text{Br1-Ni1-Br2})$ -Winkel mit $122.845(10)^\circ$. Auch hier zeigen Experiment und Theorie eine gute Übereinstimmung wobei der $\angle(\text{X-Ni-X})$ -Winkel mit 131.650° um knapp 10° zu groß vorausgesagt wird.

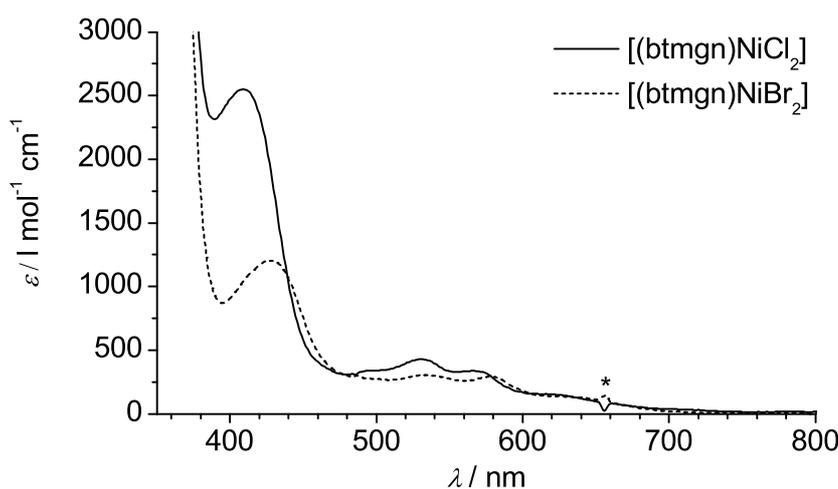


Abbildung 3.2.16. UV/Vis-Spektren der Systeme $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ und $[(\text{btmgn})\text{NiBr}_2]$ bei Raumtemperatur in CH_2Cl_2 . Der Peak bei 656 nm (*) ist gerätespezifisch und gehört nicht zum Spektrum.

In Lösung zeigen beide Komplexe eine tief dunkelbraune Farbe. Im sichtbaren Bereich der UV/Vis-Spektren findet man für [(btmgn)NiCl₂] vier Banden bei $\lambda = 409$ (2549), 530 (428), 568 (335), und 619 nm ($137 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), wobei die Bande bei 530 nm eine Schulter zeigt. Die Intensitäten der drei Banden im längerwelligen Bereich des Spektrums sprechen für d-d-Übergänge und sollten in gleicher Weise zugeordnet werden können, wie in den Systemen [(btmgb)NiX₂] und [(bdmegb)NiX₂]: $\lambda = 530$ nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3E$), 568 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3B_2$) und 619 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3E$). Der Übergang bei 409 nm ($2549 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) wird in den Spektren der zuvor diskutierten Komplexe ebenfalls gefunden, dessen Intensität ist hier jedoch deutlich größer als die der anderen Übergänge und es könnte sich auch um einen LMCT-Übergang handeln. Eine eindeutige Zuordnung kann jedoch nicht erfolgen. Für den Bromokomplex [(btmgn)NiBr₂] wird wieder eine bathochrome Verschiebung des Spektrums beobachtet und man findet dieselbe Anzahl Übergänge wie in [(btmgn)NiCl₂]. Auch hier sollte eine Zuordnung der Banden zu 630 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3E$), 577 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3B_2$) und 533 nm (${}^3A_2 \rightarrow {}^3E$) möglich sein. Die Intensität der Absorption bei 428 nm ($1204 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ist im Bromokomplex deutlich geringer als im Chlorokomplex. Eine Zuordnung kann auch hier nicht eindeutig erfolgen.

3.2.1.5 Nickel(II)-Komplexe des btmgmpy

[(btmgmpy)NiX₂] (X = Cl, Br). Der Chloro- und Bromokomplex des Liganden btmgmpy nehmen in der Reihe der vorgestellten Bisguanidin-Komplexe eine besondere Stellung ein. Durch den Pyridinring wird dem Metallion eine zusätzliche Koordinationstelle angeboten und somit sind sowohl eine κ^3 - als auch eine κ^2 -Koordination denkbar. Um die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten zu analysieren wurden quantenchemische Rechnungen (DFT) durchgeführt und drei mögliche Strukturen untersucht (Abbildung 3.2.17). Zunächst wurde eine κ^3 -Koordination angenommen, in der beide Guanidineinheiten in einer *cis*-artigen Konformation in eine Richtung zeigen. Diese Geometrie ist naheliegend, da diese auch bei allen zuvor untersuchten Komplexen zu beobachten war. Zudem wurde eine, bezüglich der Guanidingruppen, *trans*-artige Konformation berücksichtigt, da bereits bei den Systemen [(btmgb)NiX₂] gezeigt werden konnte, dass eine derartige Strukturgeometrie in einem sehr ähnlichen energetischen Bereich liegen kann. Da vor der Koordination des Liganden an das Metallzentrum eine Präorganisation stattfinden muss, könnte außerdem eine κ^2 -Koordination statistisch möglich sein. Die Strukturen wurden sowohl für den Spinzustand $S = 1$ als auch $S = 0$ optimiert. Zunächst fällt auf, dass für alle drei Strukturen der Triplettzustand vor dem Singulettzustand energetisch begünstigt ist. Im Fall der κ^3 -Koordination ist die *cis*-artige Anordnung der Guanidineinheiten gegenüber einer *trans*-artigen Anordnung mit 39.9 kJ mol^{-1} ener-

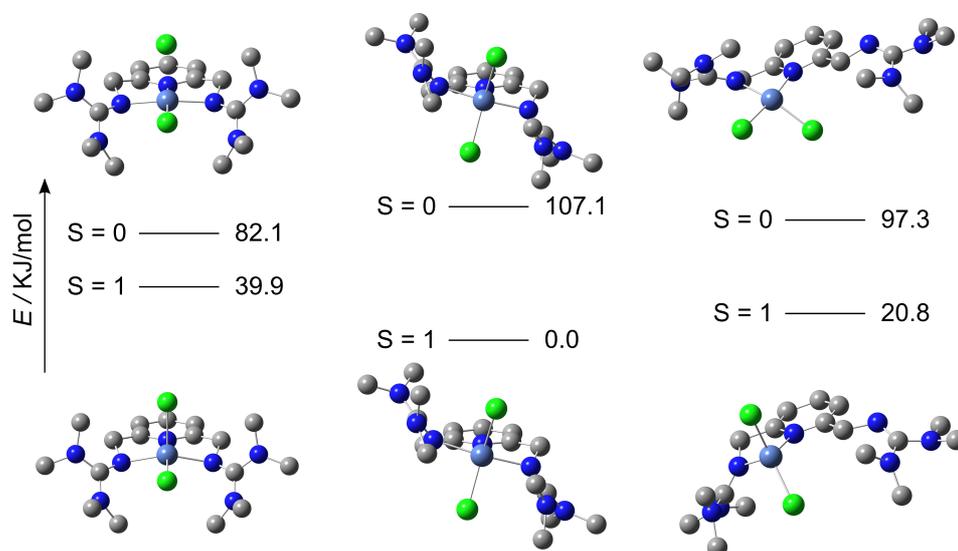


Abbildung 3.2.17. DFT-optimierte Strukturen der möglichen Koordinationsgeometrien von $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ für die Spinzustände $S = 1$ und $S = 0$ (B3LYP/BS-I).

getisch günstiger. Der Triplettzustand der κ^2 -Koordinationsart ist dagegen um 20.8 kJ mol^{-1} ungünstiger.

Die Synthese der Komplexe erfolgt entsprechend der für die zuvor vorgestellten Bisguanidin-Systeme in abs. CH_2Cl_2 bei -80°C wie im allgemeinen Schema in Abbildung 3.2.1 dargestellt. Da auch diesen Systemen ein starker Paramagnetismus zu eigen ist, was die Aussage der DFT-Rechnungen bezüglich einer Begünstigung des Triplettzustands unterstützt, wurden auch diese Systeme zunächst mit Hilfe der HR-Massenspektrometrie untersucht. Im Unterschied zu den vorangegangenen Komplexen werden von den Systemen $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ und $[(\text{btmgmpy})\text{NiBr}_2]$ nur kleine bzw. keine Molpeaks gefunden, dennoch können anhand der Zerfallsspektren und der Isotopenmuster die Systeme eindeutig identifiziert werden. So findet man im HR-EI⁺-Massenspektrum für den Komplex $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ einen Molpeak bei $m/z = 463.1315$ ($[\text{M}]^+$, 3.29 %) und den Basispeak mit 100.00 % von $[\text{M}-\text{HCl}]^+$ bei 425.1084. Im Fall von $[(\text{btmgmpy})\text{NiBr}_2]$ findet man das Fragment $[\text{M}-\text{Br}]^+$ als Basispeak mit $m/z = 472.1140$. In beiden Fällen stimmen Isotopen- und Zerfallsmuster mit den erwarteten Spektren überein.

Von dem Komplex $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ konnten bei Raumtemperatur Kristalle aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n$ -Hexan erhalten werden. Abbildung 3.2.18 zeigt die Molekülstruktur, Tabelle 3.2.8 fasst die wichtigsten Strukturparameter zusammen. Wie durch die DFT-Rechnungen vorhergesagt, findet man eine Struktur mit einer *trans*-artigen Konformation bezüglich der Guanidiniumgruppen.

Tabelle 3.2.8. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [(btmgmpy)NiCl₂] (100 K) und der Vergleich mit der aus DFT-Rechnungen optimierten Struktur (B3LYP/BS-I).

	(exp.)	(theo.)		(exp.)	(theo.)
Ni1-Cl1	2.3280(8)	2.34171	Cl1-Ni1-Cl2	152.619(24)	147.550
Ni1-Cl2	2.3198(7)	2.34171	N2-Ni1-N5	159.518(69)	156.785
Ni1-N1	1.9635(19)	2.0204	N1-Ni1-N2	79.652(71)	78.393
Ni1-N2	2.1065(18)	2.16594	N1-Ni1-N5	79.867(73)	78.393
Ni1-N5	2.1050(19)	2.16594			
C7-N2	1.3071(31)	1.30511	N2-C7-N3	119.827(198)	120.312
C7-N3	1.3652(30)	1.36649	N2-C7-N4	123.700(183)	123.618
C7-N4	1.3715(25)	1.38974	N3-C7-N4	116.459(191)	116.049
N3-C8	1.4504(34)	1.46142	Σ'	359.986(330)	359.979
N3-C9	1.4607(30)	1.45873	\sphericalangle (Cl1-Ni1-Cl2, N2-Ni1-N5)	89.946(111)	89.434
N4-C10	1.4521(30)	1.45457	\sphericalangle (Cl1-Ni1-Cl2, C1-N1-C5)	75.827(121)	77.359
N4-C11	1.4575(35)	1.45299	\sphericalangle (C1-N1-C5, N2-Ni1-N5)	14.183(153)	13.207
C13-N5	1.3065(25)	1.30511	N5-C13-N6	119.209(186)	120.312
C13-N6	1.3583(27)	1.36649	N5-C13-N7	124.237(182)	123.618
C13-N7	1.3706(32)	1.38974	N6-C13-N7	116.511(192)	116.049
N6-C14	1.4595(32)	1.45873	Σ''	359.957(323)	359.979
N6-C15	1.4594(24)	1.46142			
N7-C16	1.4659(32)	1.45299	N1-C1	1.3464(26)	1.33648
N7-C17	1.4582(29)	1.45457	C1-C2	1.3844(33)	1.39257

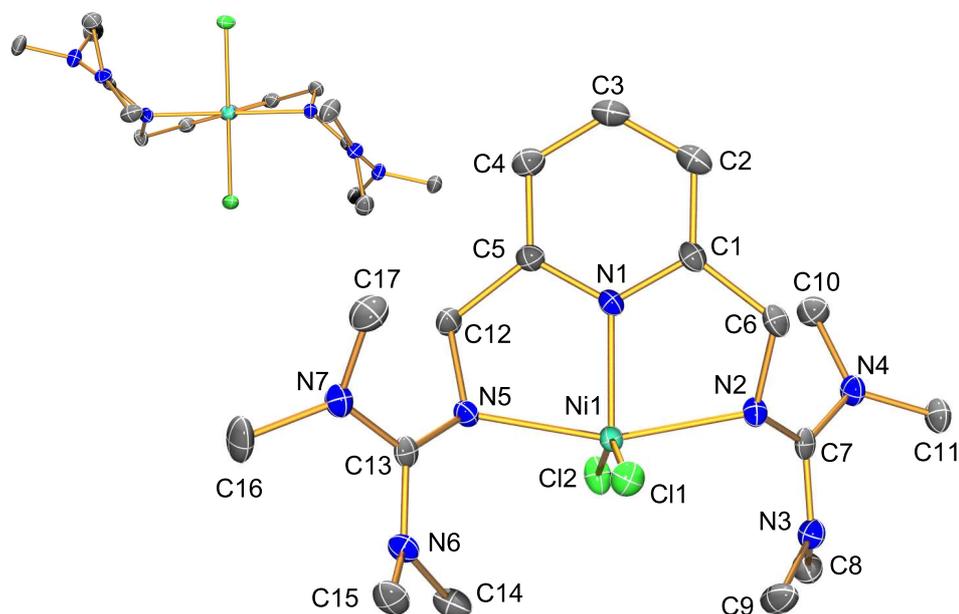


Abbildung 3.2.18. Molekülstruktur von $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ bei 100 K mit Blickrichtung senkrecht zur Aromatenebene (*rechts*) und parallel zu dieser (*oben links*). Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeits-Level. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Vergleicht man das System mit den zuvor vorgestellten Komplexen, in denen das Nickelatom eine tetraedrische Koordinationsgeometrie aufweist, so koordiniert es im Fall von $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ vielmehr in einer trigonalbipyramidalen Geometrie. Daraus resultiert zum einen ein um etwa 0.1 \AA vergrößerter Cl-Ni1-Bindungsabstand von $2.3280(8)$ bzw. $2.3198(7) \text{ \AA}$ für Ni1-Cl1 und Ni1-Cl2, zum anderen werden auch die Bindungsabstände zu den Stickstoff-Donor-Atomen durch die unterschiedliche Koordinationsgeometrie beeinflusst. So ist der Abstand zu dem Pyridin-Stickstoffatom mit $1.9635(19) \text{ \AA}$ um etwa 0.2 \AA kürzer als die Bindungslängen zu den Guanidin-Stickstoffatomen mit $2.1065(18)/2.1050(19) \text{ \AA}$ (Ni1-N2/Ni1-N5). Diese wiederum sind im Vergleich zu denen der anderen Bisguanidin-Nickel(II)-Komplexe um etwa den gleichen Betrag verlängert (vgl. $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ $1.9996(8)/1.9928(4) \text{ \AA}$ (Ni1-N1/Ni1-N4)). Innerhalb der Guanidineinheiten sind die Bindungsabstände der C=N-Iminbindungen mit $1.3071(31)/1.3065(25) \text{ \AA}$ (C7-N2/C13-N5) etwas kürzer als die C-N-Aminbindungen mit $1.3652(30)/1.3715(25) \text{ \AA}$ für C7-N3/C7-N4 und $1.3583(27)/1.3706(32) \text{ \AA}$ für C13-N6/C13-N7. Im Vergleich zum freien btmgmpy sind die C=N-Iminbindungen im Komplex etwas elongiert während die C-N-Aminbindungen um etwa den selben Betrag verkürzt vorliegen. Die Winkelsummen an beiden Guanidin-

einheiten ergeben sich zu $\sum' = 359.986(330)^\circ$ und $\sum'' = 359.957(323)^\circ$. Somit kann auch in diesem Fall von einer teilweisen π -Elektronen-Delokalisation in einer trigonal-planaren Umgebung ausgegangen werden. Die Bindungslängen innerhalb des Pyridinringes werden durch die Koordination nicht beeinflusst und man findet für die Bindungen N1-C1 und C1-C2 Werte von 1.3464(26) und 1.3844(33) Å. Die trigonale Bipyramide ist allerdings stark verzerrt und es ergibt sich für den $\sphericalangle(\text{C11-Ni1-Cl2})$ -Winkel ein Wert von $152.619(24)^\circ$, der um ca. 30° größer ist als der Idealwert. Im Gegensatz zu den übrigen, hier vorgestellten Bisguanidin-Nickel(II)-Komplexen (Ausnahme [(btmge)NiCl₂]) liegt das Metallion hier innerhalb der Aromatenebene. Diese ist allerdings durch die erhöhte Flexibilität, die aus der „alkylischen“ (-CH₂-py-CH₂-) Spacereinheit, analog dem System [(btmge)NiCl₂], resultiert, in Bezug auf die (N2-Ni1-N5) Ebene um $14.183(153)^\circ$ verdreht. Hieraus darf jedoch nicht direkt auf eine Verzerrung der Koordinationsgeometrie geschlossen werden, liegt doch der Winkel $\sphericalangle(\text{C11-Ni1-Cl2, N2-Ni1-N5})$ mit $89.946(111)^\circ$ nahe am Idealwert. In der aus den quantenchemischen Rechnungen (DFT) erhaltenen Struktur (κ^3 , *trans*-artig, $S = 1$) stimmen die Bindungsparameter gut mit denen im Experiment gefundenen Werten überein. Kleine Abweichungen sind auch hier wieder in Bezug auf den $\sphericalangle(\text{C11-Ni1-Cl2})$ -Winkel festzustellen.

Bei der Synthese der beiden btmgmpy-Komplexe konnte festgestellt werden, dass die Lösungen dieser Systeme violett sind, das reine Produkt als Feststoff, sowohl als Pulver als auch im Einkristall, jedoch gelblich-grün. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass beide Systeme bei Raumtemperatur paramagnetisch sind. Kühlt man die Probe jedoch langsam ab, so können die Signale der Protonen im Spektrum dort gefunden werden, wo man sie für eine diamagnetische Substanz erwarten würde. Dieser Prozess ist reversibel und so verschwinden die Signale der Probe im diamagnetischen Bereich des Spektrums bei anschließender Erwärmung wieder. Es sei an dieser Stelle vorweg genommen, dass die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften der *Pulverproben* sowohl des Chloro- als auch des Bromkomplexes im gesamten Temperaturbereich (2-300 K) ein magnetisches Verhalten zeigen, wie es für paramagnetische Substanzen mit zwei ungepaarten Elektronen zu erwarten ist (siehe Kapitel 3.3.1). Ein Spin-crossover kann hierbei über den gesamten Temperaturbereich nicht beobachtet werden. Somit scheint sich dieses Phänomen auf die Substanzen in *Lösung* zu beschränken. Aus diesem Grund wurden die magnetischen Eigenschaften der Lösung von [(btmgmpy)NiCl₂] mit Hilfe der EVANS-METHODE bei verschiedenen Temperaturen NMR-spektroskopisch untersucht.^[137,138] Mit Hilfe der Evans-Methode kann die magnetische Suszeptibilität χ_m einer Substanz in Lösung gemessen werden, da sich die chemische Verschiebung der Signale in Gegenwart paramagnetischer Kerne ändert. So kann durch die Änderung der chemischen Verschiebung des Lösungsmittelsignals die magnetische Suszept-

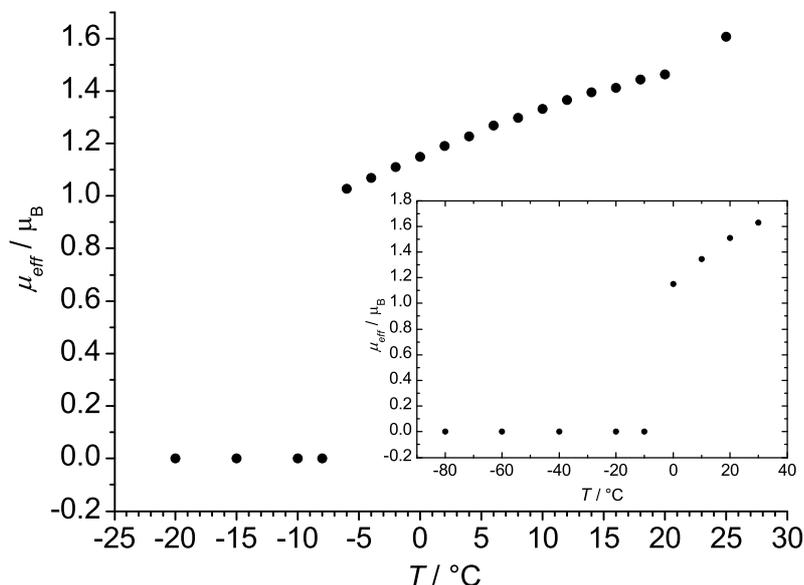


Abbildung 3.2.19. Effektives magnetisches Moment μ_{eff} von $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ in einem Temperaturbereich von von $-20\text{ }^\circ\text{C}$ bis $25\text{ }^\circ\text{C}$ und über den gesamten Temperaturbereich von $-80\text{ }^\circ\text{C}$ bis $30\text{ }^\circ\text{C}$ (*innen*) (CD_2Cl_2 , 200.13 MHz).

tibilität erhalten werden. Beide Größen stehen dabei in folgender Beziehung zueinander:^[139]

$$\chi_m^{\text{para}} = \frac{3 \cdot \Delta\nu \cdot M^{\text{para}}}{4\pi \cdot \nu_0 \cdot c^{\text{para}}} - \chi_m^{\text{dia}} \quad (3.2.1)$$

Der diamagnetische Einfluss des Lösungsmittels wird in dieser Gleichung nicht mit berücksichtigt. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass dies keinen signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse hat.^[140] In Gleichung 3.2.1 ist $3/(4\pi)$ ein geometrischer Vorfaktor für das NMR-Gerät mit vertikaler Magnetfeldachse, ν_0 ist die ^1H -Messfrequenz des Spektrometers (in Hz), $\Delta\nu$ ist die Änderung der chemischen Verschiebung des Lösungsmittels relativ zu der des reinen Lösungsmittels (in Hz) und c^{para} sowie M^{para} geben die Konzentration der Lösung und die Molmasse der paramagnetischen Substanz an (in g/ml bzw. g/mol). Der diamagnetische Beitrag der molaren Suszeptibilität (χ_m^{dia} in cm^3/mol) der Substanz wurde auf Basis der diamagnetischen Suszeptibilitäten und konstitutiven Pascal-Konstanten bestimmt und abgezogen.

Abbildung 3.2.19 stellt die Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit des effektiven magnetischen Moments von $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ graphisch dar.*

*Der mathematische Zusammenhang zwischen χ_m und μ_{eff} wird in Kapitel 3.3 vorgestellt.

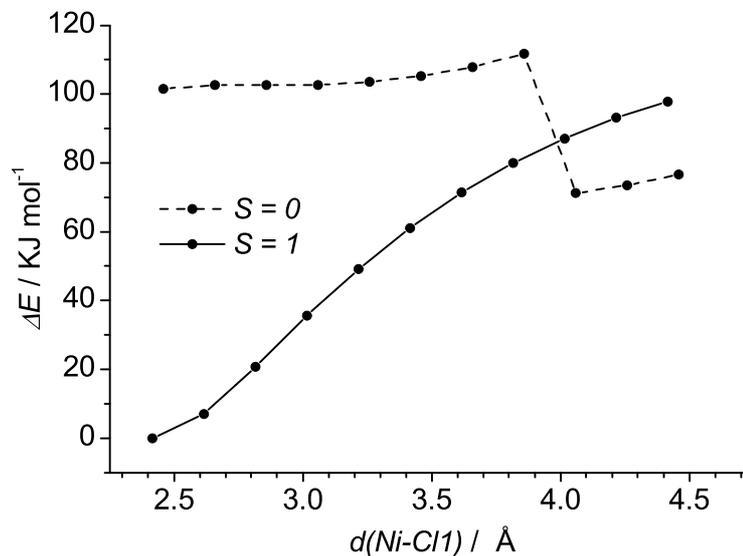


Abbildung 3.2.20. Energiediagramm des Scans über die schrittweise Elongation des Ni-Cl1 Abstands sowohl für $S = 0$ als auch für $S = 1$ der DFT-optimierten Strukturen von $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ aus Abbildung 3.2.17 (*mitte*) (B3LYP/LANL2DZ).

Darin bestätigt sich die Vermutung, dass ein Spin-crossover vorliegen muss. Bei einem sukzessiven Absenken der Temperatur wird das magnetische Moment der Probe immer kleiner bis es bei -8°C auf null abfällt. Dieser Wert bleibt dann im ganzen Tieftemperaturbereich erhalten. Erst ein Erwärmen der Probe führt dazu, dass das magnetische Moment bei Temperaturen größer -8°C wieder einen Wert $\neq 0$ annimmt. Allgemein sind die Werte oberhalb dieser Temperatur kleiner als sie aus den magnetischen Messungen der Pulverprobe erhalten wurden (vgl. Kapitel 3.3, $\mu_{\text{eff}} = 2.88 \mu_B$). Dies wird darauf zurückgeführt, dass bereits ein gewisser Anteil des Komplexes in Lösung in der diamagnetischen Form vorliegt.

Es wurde zunächst versucht, diesen Effekt mit Hilfe von DFT-Rechnungen zu erklären. Ausgehend von der optimierten Struktur (κ^3 , *trans*-artig, Abbildung 3.2.17 (*mitte*)) wurde der Ni-Cl Abstand von einem der beiden Chloroliganden schrittweise vergrößert. Diese Rechnungen wurden für beide Spinzustände durchgeführt und die Energieänderungen miteinander verglichen (Abbildung 3.2.20). Für den Triplettzustand resultiert, ausgehend von der globalen Minimumstruktur, eine Energieerhöhung bei jeder Verlängerung dieser Bindung. Anders verhält es sich damit im Fall des Singulettzustandes. Eine schrittweise Verlängerung der Ni-Cl Bindung scheint zunächst kaum Einfluss auf die Energie des Systems zu haben. Bei einem Abstand $>3.8 \text{ Å}$ ist jedoch ein Energiegewinn von etwa 40 kJ mol^{-1} zu beob-

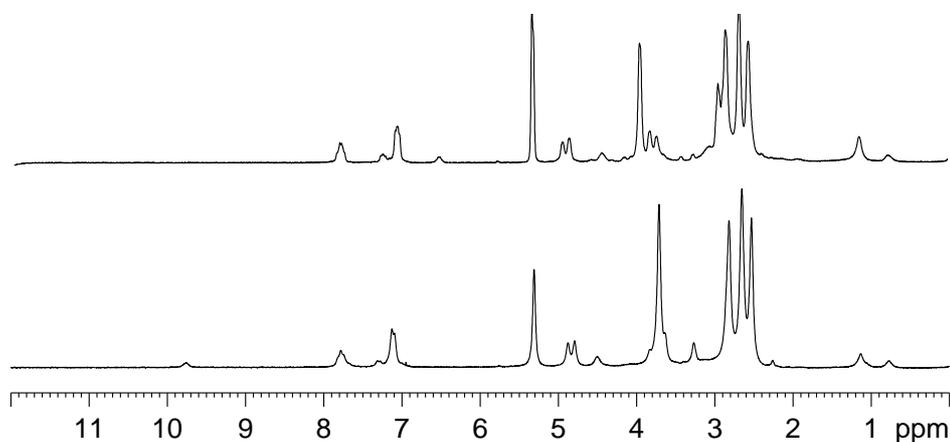


Abbildung 3.2.21. Vergleich der ^1H -NMR Spektren von $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ (*unten*) und $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}][\text{PF}_6]$ (*oben*) bei -80°C (CD_2Cl_2 , 200.13 MHz).

achten und der Singulettzustand wird energetisch günstiger als der Triplettzustand. Ursache ist hierfür eine Reorientierung einer der beiden Guanidineinheiten. Eine Überstrapazierung der Ergebnisse darf jedoch auf Grund der unterschiedlichen Bedingungen (Gasphase in der Theorie, Lösung im Experiment) nicht erfolgen.

$[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}][\text{PF}_6]$. Im Experiment wurde versucht, gezielt einen der beiden Chloroliganden aus $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ mit AgPF_6 zu abstrahieren um so zu dem Produkt $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}][\text{PF}_6]$ zu gelangen, in dem das Zentralatom in einer quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie vorliegt. Die Reaktion wurde, ausgehend von $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ bei Raumtemperatur in abs. Aceton durchgeführt. Das entstandene AgCl wurde entfernt um das Produkt in 96 % Ausbeute als violettes Produkt zu erhalten. Die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Lösung von $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}][\text{PF}_6]$ zeigt über den Temperaturbereich von -80°C bis 30°C diamagnetisches Verhalten. Gleiches magnetisches Verhalten kann für die Pulverprobe über den gesamten Messbereich (2-300 K) gefunden werden. In den ^1H -NMR Spektren von $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ und $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}][\text{PF}_6]$ bei -80°C (Abbildung 3.2.21) findet man in beiden Fällen die Signale der aromatischen Protonen bei 7.78 und 7.13 ppm, die der $-\text{CH}_2-$ Gruppen bei 3.71 und die der bei dieser Temperatur aufgespalteten Methylgruppen der Guanidineinheiten bei 2.67 ppm. Es könnte sich somit bei diesem Effekt des temperaturabhängigen *Spin-Crossovers* in $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ um einen Solvatationseffekt handeln und in Lösung eher eine ionische Spezies der Form $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}]\text{Cl}$ vorliegen. Jedoch sind hier noch weitere Untersuchungen notwendig um diese

Aussage zu stützen. Speziell der Wechsel des Lösungsmittels in den Suszeptibilitätsmessungen nach Evans sollte weitere Aufschlüsse über die elektronischen Eigenschaften dieses Systems geben.

3.2.2 Dinukleare Nickel(II)-Komplexe

Die in unserer Arbeitsgruppe entwickelten aromatischen Tetrakisguanidin-Verbindungen *ttmgb* und *ttmgn*, konnten bereits sowohl als Doppelprotonenschwämme als auch als starke organische Elektronendonoren und redoxaktive Liganden Anwendung finden.^[52,53] Der Ligand *ttmgb* hat die Eigenschaft, nicht nur in neutraler Form Komplexe zu bilden, sondern zudem auch durch Ein-Elektron-Oxidation als Radikal-Kation oder durch Zwei-Elektronen-Oxidation als dikationischer Ligand zu fungieren.^[141,142] Für die Synthese der Tetrakisguanidin-Nickel(II)-Komplexe wurden die Liganden jedoch in ihrer neutralen Form zur Reaktion gebracht. Man legt hierbei

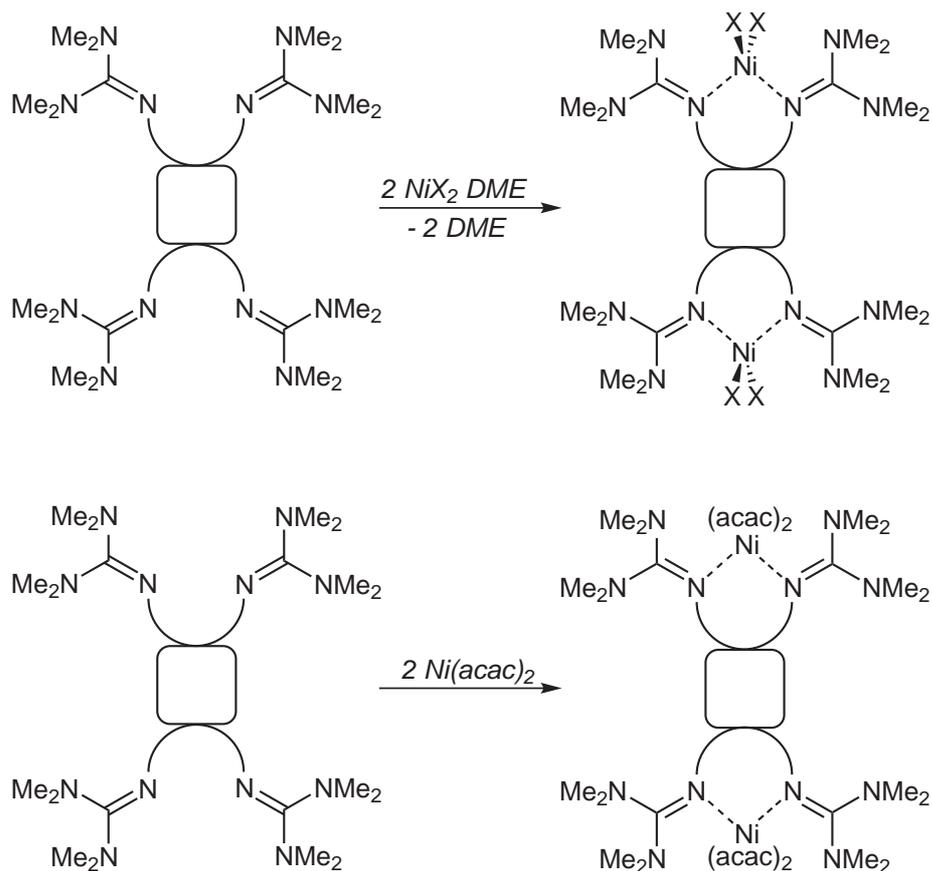


Abbildung 3.2.22. Allgemeines Schema der Syntheseroute der Tetrakisguanidin-Nickel(II)-Komplexe: (*oben*) Synthese der Halogenokomplexe (X = Cl, Br; DME = 1,2-Dimethoxyethan), (*unten*) Synthese der Acetylacetonatokomplexe.

den Tetrakisguanidin-Liganden in abs. CH_2Cl_2 vor, kühlt diese Lösung auf -80°C und gibt sie langsam über eine Kanüle zu einer Suspension von zwei Äquivalenten $\text{NiX}_2\cdot\text{DME}$ -Precursor ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) bzw. $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ($\text{acac} = \text{Acetylacetonato}$) im selben Lösungsmittel, die ebenfalls auf -80°C gekühlt wurde. Man lässt die Reaktionsmischung über 18 h langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Die Komplexe können nach Filtration, Waschen und Trocknen am Hochvakuum in guten Ausbeuten erhalten werden. Abbildung 3.2.22 zeigt das allgemeine Schema der Syntheseroute.

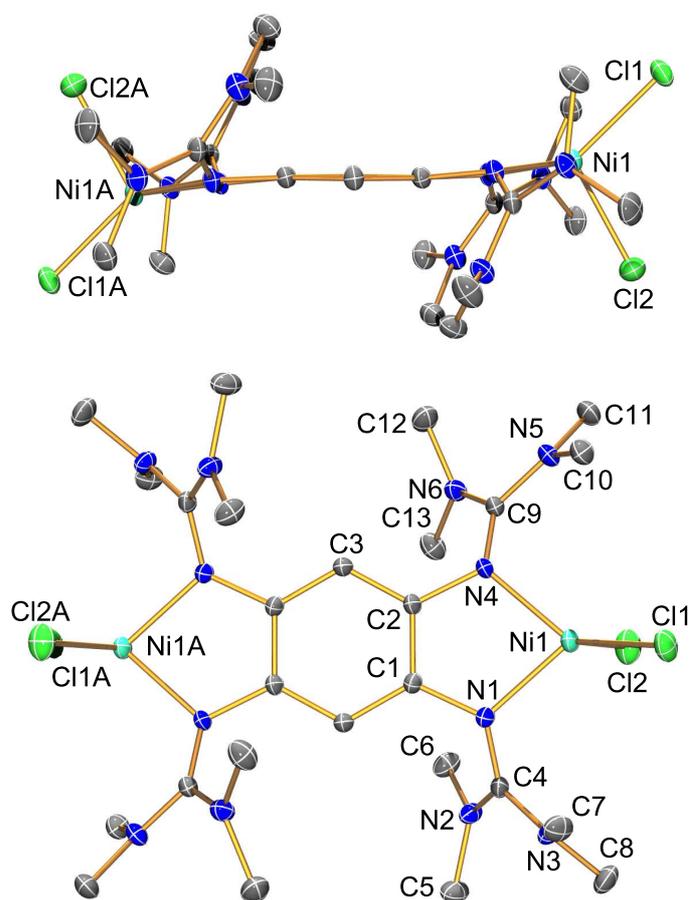


Abbildung 3.2.23. Molekülstruktur von $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiCl}_2\}_2]$ bei 100 K mit Blickrichtung senkrecht zur Aromatenebene (*unten*) und parallel zu dieser (*oben*). Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeits-Level. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

3.2.2.1 $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiX}_2\}_2]$ (X = Cl, Br, acac)

Ausgehend von dem chelatisierenden Ligandensystem ttmgb konnten die beiden Halogeno-Komplexe $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiCl}_2\}_2]$ und $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiBr}_2\}_2]$ sowie der acac-Komplex $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$, analog der allgemeinen Syntheseroute nach Abbildung 3.2.22 synthetisiert werden. Da alle drei Komplexe paramagnetisches Verhalten zeigen und klassische NMR-Experimente dadurch verhindert wurden, erfolgte die Charakterisierung zunächst mit Hilfe der HR-Massenspektrometrie. Für die beiden Halogeno-Komplex findet man in den HR-EI⁺-Massenspektren die Molpeaks bei $m/z = 788.1658$ (20.36 %) für $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiCl}_2\}_2]$ und bei $m/z = 965.9666$ (45.28 %) für den Bromo-Komplex $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiBr}_2\}_2]$. Zudem können die Basispeaks beider Verbindungen den Fragmenten $[\text{M-NiX}_2]^+$ zugeordnet werden. Auch das weitere Zerfallsmuster und die Isotopenverhältnisse stimmen mit den Erwartungswerten gut überein. Für den Komplex $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$ wurde ein HR-FAB⁺-Massenspektrum aufgenommen und man findet den Molpeak bei $m/z = 1042.4756$ (100.00 %), der somit auch den Basispeak darstellt.

Von dem System $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiCl}_2\}_2]$ konnten geeignete Kristalle aus einem *n*-Hexan/CH₂Cl₂-Lösungsmittelgemisch bei Raumtemperatur gezüchtet werden (Abbildung 3.2.23 und Tabelle 3.2.9). Man findet darin die typischen Cl-Ni1-Bindungsabstände mit 2.2373(8) (Ni1-Cl1) und 2.2543(6) Å (Ni1-Cl2). Diese sind vergleichbar mit denen des mononuklearen Komplexes $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ (2.2547(5) Å (Ni1-Cl1), 2.2436(3) Å (Ni1-Cl2)). Auch die N-Ni1-Bindungsabstände liegen mit 1.9866(14) und 2.0040(17) Å (Ni1-N1/Ni1-N4) in dem Bereich, der auch in den zuvor vorgestellten Komplexen für diese Bindungsabstände gefunden wurde. Die C=N-Iminbindungen der Gua-

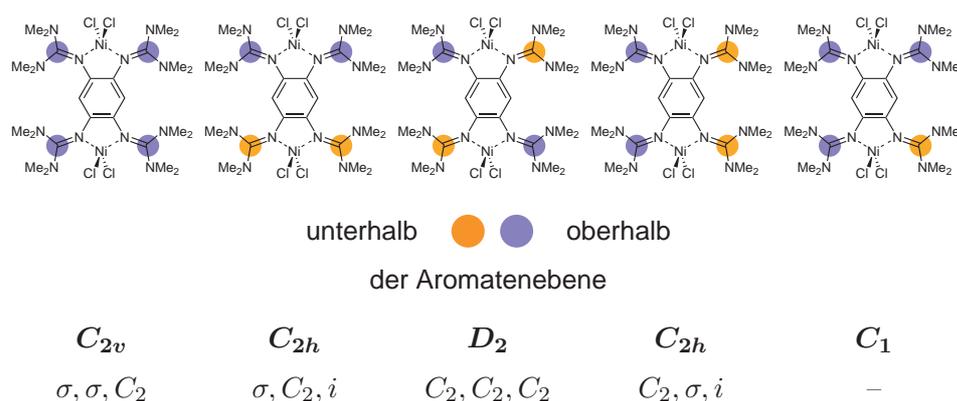


Abbildung 3.2.24. Mögliche Konfigurationsisomere der dinuklearen Halogeno-Komplexe von ttmgb am Beispiel von $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiCl}_2\}_2]$ und die entsprechenden überführenden Symmetrieelemente. Unter Annahme einer idealen Molekülstruktur ergeben sich fünf Stereoisomere.

Tabelle 3.2.9. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) (100 K) von $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiCl}_2\}_2]$ und der Vergleich mit der aus DFT-Rechnungen optimierten Struktur (B3LYP/SVP).

	(exp.)	(theo.)		(exp.)	(theo.)
Ni1-Cl1	2.2373(8)	2.25172	Cl1-Ni1-Cl2	106.974(21)	112.943
Ni1-Cl2	2.2543(6)	2.29970	N1-Ni1-N4	83.222(59)	81.729
C4-N1	1.3379(24)	1.32331	N1-C4-N2	123.601(145)	124.468
C4-N2	1.3482(19)	1.37053	N1-C4-N3	118.719(156)	118.484
C4-N3	1.3529(26)	1.36831	N2-C4-N3	117.663(157)	117.023
N2-C5	1.4634(25)	1.45263	Σ'	359.983(247)	359.975
N2-C6	1.4582(27)	1.45539	$\sphericalangle(\text{Cl1-Ni1-Cl2},$ $\text{N1-Ni1-N4})$	83.969(34)	87.075
N3-C7	1.4615(23)	1.45967	d(out-of-plane)*	0.3163(2)	0.1581
N3-C8	1.4562(29)	1.45802	$\sphericalangle(\text{N1-C1-C2-N4},$ $\text{N1-Ni1-N4})$	4.866(59)	6.830
C9-N4	1.3264(24)	1.32182	N4-C9-N5	119.814(114)	118.787
C9-N5	1.3511(19)	1.37003	N4-C9-N6	123.790(158)	124.470
C9-N6	1.3655(23)	1.37160	N5-C9-N6	116.384(153)	116.721
N5-C10	1.4533(23)	1.45833	Σ''	359.988(248)	359.978
N5-C11	1.4628(25)	1.45766			
N6-C12	1.4564(32)	1.45225	N1-C1	1.4111(23)	1.40366
N6-C13	1.4503(22)	1.45612	N4-C2	1.4173(18)	1.40517
Ni1-N1	1.9866(14)	2.03961	C1-C2	1.4031(27)	1.42366
Ni1-N4	2.0040(17)	2.04163	C1-C3	1.3940(2)	1.40619
Ni1-Ni1A	7.9332(25)	8.03693	C2-C3	1.3950(26)	1.40280

*Dieser Wert beschreibt den Abstand zwischen der Aromatenebene und dem Ni-Atom.

nidineinheiten sind mit 1.3379(24) für C4-N1 und 1.3264(24) Å für C9-N4 leicht verkürzt in Bezug auf die entsprechenden C–N-Aminbindungen mit 1.3482(19)/1.3529(26) Å (C4-N2/C4-N3) und 1.3511(19)/1.3655(23) Å (C9-N5/C9-N6). Betrachtet man die Winkelsumme der Guanidineinheiten ergeben sich wiederum Werte von knapp 360°, was für eine trigonal-planare Anordnung der Substituenten um das zentrale Kohlenstoffatom spricht. Somit ist auch in der Verbindung $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiCl}_2\}_2]$ von einem gewissen Grad der Delokalisation der π -Elektronen an den Guanidingruppen auszugehen. Innerhalb des aromatischen Rings liegen alle Bindungsabstände im typischen Bereich delokalierter C=C-Bindungen. Somit kann eine, während der Reaktion erfolgte, Oxidation des Liganden ausgeschlossen werden. Für die späteren magnetischen Untersuchungen dieser Systeme spielt der Abstand der beiden paramagnetischen Nickelatome zueinander eine zentrale Rolle. Resultiert doch durch den gegenseitigen Einfluss der ungepaarten Elektronen beider Ionen Art und Stärke der magnetischen Kopplung. Dieser Abstand liegt im Fall von $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiCl}_2\}_2]$ bei 7.9332(25) Å (N1-N1A). Bemerkenswerte Unterschiede dieses Systems im Vergleich mit seinem mononuklearen Analogon ergeben sich zum einen in dem mit 106.974(21)° viel kleineren Cl-Ni1-Cl Winkel (vgl. $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$: 130.658(10)°) zum anderen der Tatsache, dass die zentralen Nickelatome mit 0.3163(2) Å signifikant

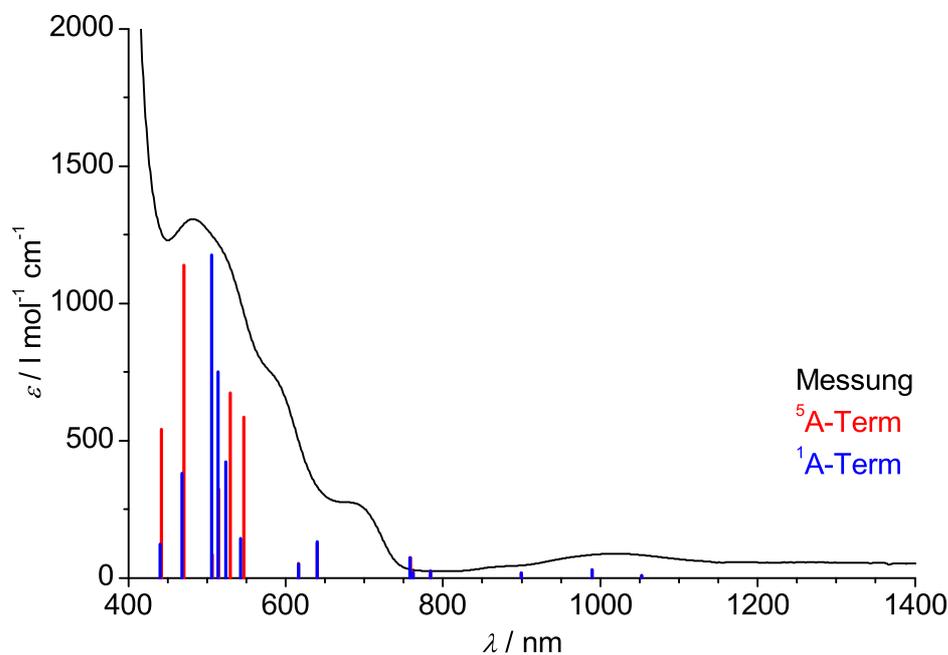


Abbildung 3.2.25. UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2) von $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiCl}_2\}_2]$ und die berechneten Absorptionsübergänge für einen Quintett- und Singulett-Spinzustand (*Turbomole*, B3LYP/def2-SV(P))

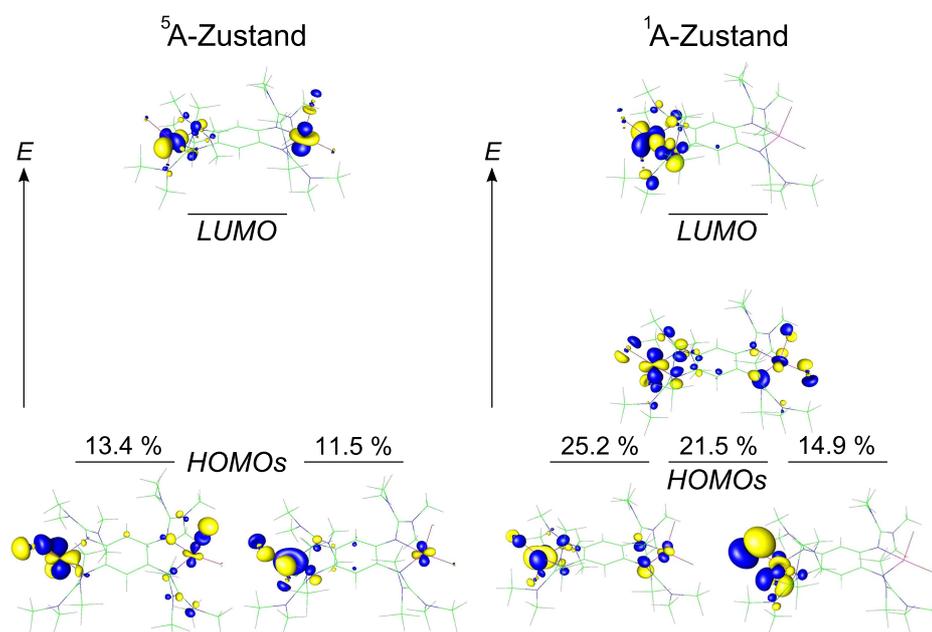


Abbildung 3.2.26. Berechnete HOMOs und LUMO der an dem Übergang bei 1025 nm beteiligten Orbitale (in Prozent, Isooberfläche = ± 0.02 a.u.). Diese sind metallzentriert und besitzen überwiegend d-Charakter. Im 5A -Zustand erfolgt der Übergang durch Elektronen mit β -Spin, im 1A -Zustand durch Elektronen mit α -Spin. Die energetische Lage der Orbitale ist zur besseren Darstellung willkürlich gewählt.

weniger ausgeprägt aus der Ebene herausgehoben sind. Dies spiegelt sich zudem in dem mit $4.866(59)^\circ$ kleineren Wert des $\sphericalangle(N1-C1-C2-N4, N1-Ni1-N4)$ -Winkels wider. Stimmen die Strukturparameter aus Experiment und optimierter Struktur aus DFT-Rechnungen zunächst gut überein, so ergibt sich in der Molekülstruktur dennoch ein deutlicher Unterschied. Während in der Kristallstruktur die Guanidineinheiten an beiden Metallzentren in einer *cis*-artigen Konformation ausgerichtet sind, wird in der Theorie eine Minimum-Struktur gefunden, bei welcher an einem der beiden Nickelzentren die Guanidingruppen *trans*-artig ausgerichtet sind. Durch die Möglichkeit jeder Guanidingruppe entweder oberhalb oder unterhalb der Aromatenebene positioniert zu sein, ergeben sich unter der Annahme einer idealen Molekülstruktur fünf mögliche Stereoisomere (Abbildung 3.2.24).

Das aufgenommene UV/Vis-Spektrum zeigt vier Banden im Wellenlängenbereich von 400 bis 1500 nm (Abbildung 3.2.25). Um die Art der beobachteten Übergänge zu bestimmen wurden TD-DFT-Rechnungen durchgeführt (TD = *engl.: time-dependant*). Man ging hierbei zum einen von einem Quintettzustand (5A) mit paralleler Ausrichtung der lokalen Spins beider Nickelzentren und zum anderen von einem *broken-symmetry* (1A)

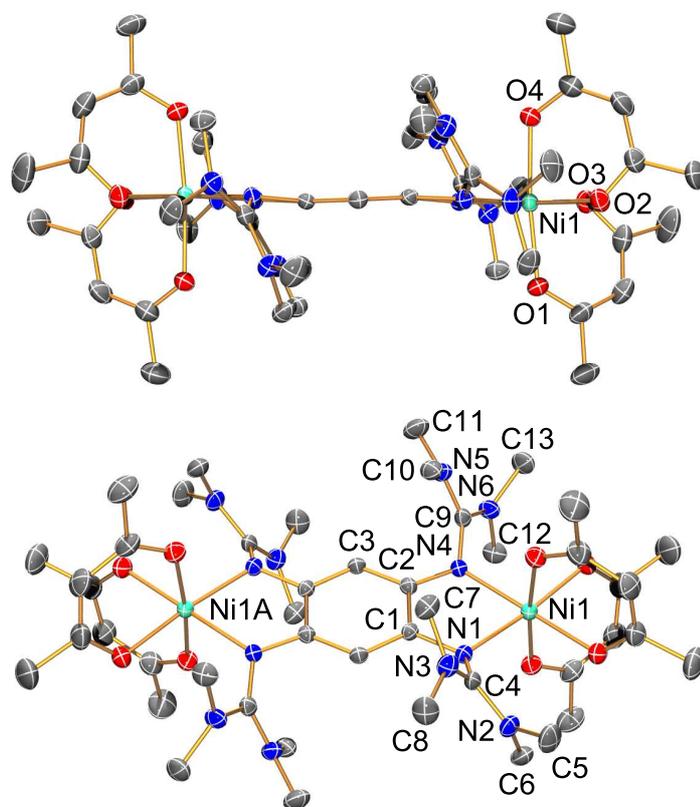


Abbildung 3.2.27. Molekülstruktur von $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$ bei 100 K mit Blickrichtung in 45° zur Aromatenebene (*unten*) und parallel zu dieser (*oben*). Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeits-Level. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Singulettzustand aus. Die Optimierung beider Komplexe erfolgte mit einer BP86/def2-SV(P) Kombination mit RI-Näherung (RI = *engl.: resolution of the identity*) mit dem Programmpaket *Turbomole*. Die Energien und Übergangsmomente der angeregten Zustände beider optimierter Strukturen wurden anschließend mit Hilfe von TD-DFT Rechnungen mit dem B3LYP-Funktional und gleichem Basissatz erhalten. Hierbei unterscheiden sich die Energien beider Strukturen um nur $0.0096 \text{ kJ mol}^{-1}$ und sind somit innerhalb des Fehlers energetisch gleich, woraus man eine lediglich schwache Kopplung beider magnetischer Zentren schließen kann, was auch die Ergebnisse der magnetischen Messungen belegen (Kapitel 3.3). Für beide Zustände bestimmen die Rechnungen einen Übergang bei etwa 1000 nm. Bei der Untersuchung der für diese Übergänge beteiligten Orbitale ergibt sich eine dominante Beteiligung der Metall-d-Orbitale (Abbildung 3.2.26). Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit dem Experiment, worin man einen breiten und schwachen Übergang bei etwa 1025 nm findet.

Tabelle 3.2.10. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$ (100 K).

	(exp.)		(exp.)		(exp.)
Ni1-N1	2.1038(21)	C9-N4	1.3194(32)	N1-C4-N2	119.458(229)
Ni1-N4	2.1287(23)	C9-N5	1.3721(35)	N1-C4-N3	124.341(240)
Ni1-O1	2.0268(23)	C9-N6	1.3600(35)	N2-C4-N3	116.194(228)
Ni1-O2	2.0575(22)	N5-C10	1.4435(45)	Σ'	359.993(403)
Ni1-O3	2.0430(19)	N5-C11	1.4560(4)	N4-C9-N5	125.011(234)
Ni1-O4	2.0579(22)	N6-C12	1.4535(42)	N4-C9-N6	119.036(227)
C4-N1	1.3269(37)	N6-C13	1.4636(37)	N5-C9-N6	115.946(229)
C4-N2	1.3583(34)	N1-C1	1.4103(32)	Σ''	359.993(398)
C4-N3	1.3603(39)	N4-C2	1.3269(37)	N1-Ni1-N4	79.612(82)
N2-C5	1.4566(46)	C1-C2	1.4095(36)	O1-Ni1-O2	88.687(84)
N2-C6	1.4568(47)	C1-C3	1.4002(31)	O3-Ni1-O4	87.689(82)
N3-C7	1.4528(35)	C2-C3	1.3941(35)	O2-Ni1-O3	83.393(84)
N3-C8	1.4566(39)	Ni-Ni1A	8.2021(21)	O1-Ni1-O4	173.614(87)
				N1-Ni1-O2	96.215(84)
		$\sphericalangle(\text{N1-C1-C2-N4}, \text{N1-Ni1-N4})$	1.796(97)	N4-Ni1-O3	98.661(84)
				Σ'''^*	359.881(167)

* $\Sigma''' = \sphericalangle(\text{N1-Ni1-N4}) + \sphericalangle(\text{N1-Ni1-O2}) + \sphericalangle(\text{O2-Ni1-O3}) + \sphericalangle(\text{N4-Ni1-O3})$.

Von dem Komplex $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$ konnten ebenfalls für die Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Diese wurden bei Raumtemperatur aus einer Mischung aus abs. CH_2Cl_2 und *n*-Hexan gezüchtet. Abbildung 3.2.27 zeigt die erhaltene Molekülstruktur, Tabelle 3.2.10 fasst die wichtigsten Strukturparameter zusammen. Erster signifikanter Unterschied im Vergleich der erhaltenen Struktur zu den bisher vorgestellten Komplexen ist die oktaedrische Koordinationsgeometrie am Metallion. Es ergeben sich für die Abstände der koordinativen Bindungen Werte von 2.1038(21)/2.1287(23) Å von Ni1-N1/Ni1-N4 für die N-Ni1-Bindungen und 2.0268(23)/2.0575(22) Å (Ni1-O1/Ni1-O2) sowie 2.0430(19)/2.0579(22) Å für die O-Ni1-Bindungsabstände (Ni1-O4/Ni1-O4). Die Bindungslängen innerhalb der Guanidineinheiten sind mit 1.3269(37)/1.3194(32) Å (C4-N1/C9-N4) für die C=N-Iminbindungen und mit 1.3583(34)/1.3603(39) Å (C4-N2/C4-N3) sowie 1.3721(35)/1.3600(35) Å (C9-N5/C9-N6) für die C-N-Aminbindungen im selben Bereich wie in $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiCl}_2\}_2]$. Auch hier sind

die Iminbindungen im Vergleich zu den Aminbindungen leicht verkürzt, dennoch kann auch in diesem Beispiel ein gewisser Grad der Delokalisation der π -Elektronen angenommen werden. Die Winkelsummen \sum' und \sum'' , mit jeweils knapp 360° , sprechen für eine trigonal-planare Geometrie um das quartäre Kohlenstoff der Guanidingruppen. Die zwei Guanidingruppen an jeder Seite des Komplexes sind zueinander jeweils *cis*-artig angeordnet. Die Bindungslängen innerhalb des aromatischen Phenylrings liegen mit 1.4095(36) (C1-C2) und 1.3941(35) Å (C2-C3) alle im selben Bereich und man kann hier eine Delokalisation des π -Systems des Aromaten annehmen und eine Oxidation des Liganden während der Komplexbildung ausschließen. Durch die oktaedrische Koordination ergibt sich ein im Vergleich zu $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiCl}_2\}_2]$ etwas verkleinerter $\angle(\text{N1-Ni1-N4})$ -Winkel von $79.612(82)^\circ$. Die Bisswinkel der acac-Liganden liegen mit $88.687(84)$ (O1-Ni1-O2) und $87.689(82)^\circ$ (O3-Ni1-O4) leicht verkleinert vor. In Bis(acetylacetonato)-bis(pyridin-N-oxid)-Nickel(II) findet man hierfür einen Wert von $90.111(56)^\circ$ ^[143] und in *trans*-Bis(acetylacetonato)bis(4-methylpyridin)-Nickel(II) einen Winkel von $90.798(81)^\circ$.^[144] Durch die jeweils drei zweizähligen Chelatliganden bilden sich zwei chirale Zentren aus. Während an Ni1 das Λ -Isomer auftritt, findet man an Ni1A das Δ -Isomer.

3.2.2.2 $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{NiX}_2\}_2]$ (X = Cl, Br, acac)

Entsprechend den ttmgb-Komplexen wurden die Verbindungen $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{NiCl}_2\}_2]$, $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{NiBr}_2\}_2]$ und $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$ nach der allgemeinen Syntheseroute aus Abbildung 3.2.22 synthetisiert. Da diese Komplexe ebenfalls paramagnetisches Verhalten zeigen, wodurch die Anwendung von Standard-NMR-Experimenten zu deren Charakterisierung verhindert wurden, erfolgte diese wieder mit Hilfe der HR-Massenspektrometrie. Der Chloro- und der Bromokomplex zeigen in den HR-FAB⁺-Spektren den Molpeak bei $m/z = 838.1840$ (10.39 %) bzw. $m/z = 1017.9841$ (100.00 %). In beiden Fällen stimmen die Isotopenmuster mit den berechneten Werten überein und auch die Zerfallsmuster und deren Isotopenverhältnisse stimmen mit den erwarteten Werten überein. Für den Komplex $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$ findet man lediglich das Fragment $[\text{M-acac-H}]^+$ bei $m/z = 992.8489$ (73.36 %). Auch hier stimmen Isotopen- und Zerfallsmuster mit den erwarteten Spektren überein. Die übrige Analytik sowie das magnetische Verhalten der Komplexe bestätigen die erfolgreiche Synthese.

Kristalle, die für die Strukturaufklärung geeignet gewesen wären, konnten nicht gezüchtet werden, jedoch ist in Abbildung 3.2.28 die aus DFT-Rechnungen erhaltene optimierte Struktur dargestellt, die wichtigsten Bindungsparameter sind in Tabelle 3.2.11 zusammengefasst. Die Rechnungen finden eine Minimumstruktur in der die Guanidingruppen an beiden Nickelzentren jeweils in einer *cis*-artigen Konformation ausgerichtet sind. Die Ni1-Cl Bindungen werden mit 2.24749 Å für Ni1-Cl1 und 2.30454 Å für Ni1-Cl2

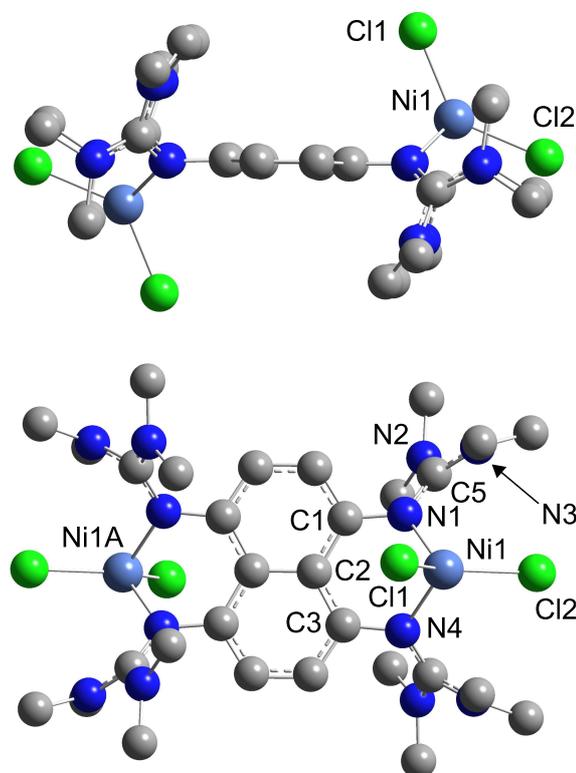


Abbildung 3.2.28. DFT-optimierte Struktur von $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{NiCl}_2\}_2]$ (B3LYP/SVP). Die Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

genauso bestimmt, wie in der mononuklearen Verbindung $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ (2.24986/2.30695 Å (Ni1-Cl1/Ni1-Cl2)). Auch die Ni-N Bindungen werden mit Abständen von 2.01638 und 2.01596 Å (Ni1-N1/Ni1-N4) ebenso lang abgeschätzt, wie in $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$. Gleiches gilt für die Bindungslängen innerhalb der Guanidineinheit (1.32502 Å für die C=N-Iminbindung (C5-N1) und 1.37945 bzw. 1.36418 Å für die C-N-Aminbindungen (C5-N2/C5-N3), die, wie die entsprechenden Winkel $\sphericalangle(\text{N1-C5-N2})$, $\sphericalangle(\text{N1-C5-N3})$ und $\sphericalangle(\text{N2-C5-N3})$ mit Werten von 123.400, 120.547 und 116.049° genau so berechnet werden, wie für das mononukleare Analogon. Die Rechnung ergibt zudem in $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{NiCl}_2\}_2]$ eine fast ideale tetraedrische Koordination mit einem Winkel von $\sphericalangle = 89.729^\circ$ zwischen den beiden Ebenen (Cl1-Ni1-Cl2) und (N1-Ni1-N4), wobei auch im Falle der dinuklearen Verbindung die Nickelatome um 1.1296 Å oberhalb bzw. unterhalb der Ebene des Aromaten positioniert sind. Daraus resultiert unmittelbar eine sehr ausgeprägte *envelope-type* Ringstruktur des sechsgliedrigen Metallazyklus (-Ni1-N1-C1-C2-C3-N4-) von 45.354°. Die beiden, den Tetraeder aufspannenden Winkel

Tabelle 3.2.11. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der aus DFT-Rechnungen erhaltenen optimierten Struktur von $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{NiCl}_2\}_2]$ (B3LYP/SVP, $S = 5$).

	(theo.)		(theo.)		(theo.)
Ni1-Cl1	2.24749	Ni1-N1	2.01638	N1-Ni1-N4	86.456
Ni1-Cl2	2.30454	Ni1-N4	2.01596	Cl1-Ni1-Cl2	135.339
Ni1-Ni1A	8.00870	N1-C5-N2	123.400	$\sphericalangle(\text{Cl1-Ni1-Cl2},$ $\text{N1-Ni1-N4})$	89.729
C5-N1	1.32502	N1-C5-N3	120.547	d(out-of-plane)*	1.1296
C5-N2	1.37945	N2-C5-N3	116.049	$\sphericalangle(\text{N1-C2-N4},$ $\text{N1-Ni1-N4})$	45.354
C5-N3	1.36418	Σ'	359.996		

*Dieser Wert beschreibt den Abstand zwischen der Aromatenebene und dem Ni-Atom.

$\sphericalangle(\text{N1-Ni1-N4})$ und $\sphericalangle(\text{Cl1-Ni1-Cl2})$ werden durch die Rechnung zu 86.456 bzw. 135.339° bestimmt. Für das mononukleare $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ wurden sehr ähnliche Werte für diese Bindungsparameter berechnet und man konnte, mit Ausnahme des wie in allen Verbindungen zu groß abgeschätzten $\sphericalangle(\text{Cl1-Ni1-Cl2})$ -Winkels, eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und quantenchemischen Rechnungen feststellen. Somit sollte auch im Fall des dinuklearen $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{NiCl}_2\}_2]$ die Kristallstruktur nicht signifikant von der berechneten Struktur abweichen.

3.3 Untersuchung des Molekularen Magnetismus

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalysen und der DFT-Rechnungen ließen den Schluss zu, dass die in Kapitel 3.2 vorgestellten mono- und dinuklearen Bis- bzw. Tetrakisguanidinkomplexe in einer *open-shell* d^8 -Elektronenkonfiguration vorliegen müssen. Sie wurden deshalb mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers (SQUID = *engl.: Superconducting Quantum Interference Device*) auf ihr magnetisches Verhalten hin untersucht. Hierzu wurde die pulverisierte Probensubstanz in ein PTFE-Band eingepresst. Diese Art der Präparation dient dazu eine feldinduzierte Ausrichtung der Moleküle während der Messung zu verhindern. Die magnetischen Eigenschaften der Substanzen konnten dann aus der Messung der *Änderung* des magnetischen Flusses [longMomentum] (nicht dem magnetischen Fluss selbst) innerhalb der supraleitenden Messspule erhalten werden. Durch Variation der Temperatur T oder der Magnetfeldstärke \vec{H} wird die Temperatur- bzw. Feldabhängigkeit der molaren magnetische Suszeptibilität und der molaren Magnetisierung der Probe nach:

$$\chi_m^{para} = \frac{[\text{longMomentum}]}{\left(\frac{m}{M}\right) \cdot H} - \chi_m^{dia} \quad (3.3.1)$$

und

$$M_m = \frac{[\text{longMomentum}]}{\left(\frac{m}{M}\right) \cdot N_A \cdot \mu_B} \quad (3.3.2)$$

erhalten. Hierbei stellt H in Gleichung 3.3.1 den Betrag von \vec{H} in z-Richtung dar (cgs-Einheit Oe). Der stoffspezifische diamagnetische Anteil der gemessenen Probe wird mit Hilfe der Pascal-Konstanten bestimmt und von der gemessenen Suszeptibilität abgezogen um den paramagnetischen Anteil χ_m^{para} zu erhalten. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass alle Proben hinsichtlich des diamagnetischen Anteils korrigiert wurden, weshalb für die paramagnetische molare magnetische Suszeptibilität in diesem Kapitel χ_m verwendet wird.*

3.3.1 Mononukleare Nickel(II)-Komplexe

In Abbildung 3.3.1 sind die Ergebnisse der temperaturabhängigen Suszeptibilitätsmessung von [(btmgb)NiCl₂] dargestellt. Gemessen wurde hierbei in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K. Der Kurvenverlauf der Auftragung der molaren Suszeptibilität gegen die Temperatur bestätigt das erwartete paramagnetische Verhalten der Substanz (vgl. Abbildung 2.3.3 in Kapitel 2.3.4). In der graphischen Darstellung der inversen molaren Suszeptibilität gegen die Temperatur (Curie-Weiss-Plot) ist ein lineares Temperaturverhalten von $\chi^{-1}(T)$ oberhalb 50 K zu beobachten. Durch lineare Regression der

*In den graphischen Darstellungen ist $\chi = \chi_m$.

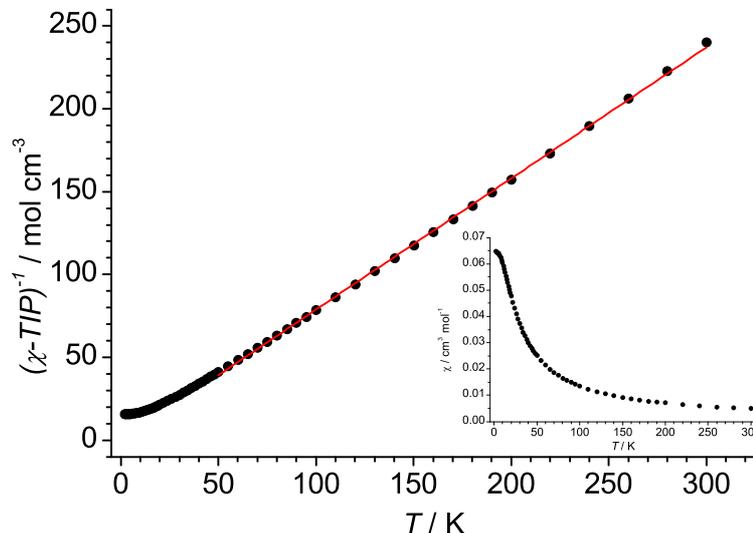


Abbildung 3.3.1. Temperaturabhängigkeit der inversen magnetischen Suszeptibilität $(\chi - TIP)^{-1}$ und der magnetischen Suszeptibilität (*unten rechts*) von $[(btmgb)NiCl_2]$ bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 50 mT (2 - 300 K).

Messwerte von 50 bis 300 K erhält man das effektive magnetische Moment μ_{eff} nach:*

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k}{N_A \mu_B^2}} \cdot \sqrt{\chi_m T} \quad (3.3.3)$$

Diese Gleichung stellt zudem den Zusammenhang zwischen μ_{eff} und der molaren magnetischen Suszeptibilität (χ_m) her.[†] Für $[(btmgb)NiCl_2]$ ergibt sich daraus das effektive magnetische Moment $\mu_{eff} = 3.18 \mu_B$. Die Ergebnisse bestätigen somit den Triplett-Grundzustand des Systems. Dies steht im Einklang mit den Ergebnissen aus den DFT-Rechnungen (Tabelle 3.3.1).

Aus dem Betrag von μ_{eff} zeigt sich, dass das System einen Gesamtdrehimpuls von $J = 1$ besitzt. Da zwei ungepaarte Elektronen anwesend sind, scheint somit der Bahndrehimpuls null zu sein ($L = 0$), was der Erwartung für Ni(II)-Verbindungen entspricht. Das magnetische Moment von $[(btmgb)NiCl_2]$ stimmt dabei mit den in der Literatur gefundenen Werten tetraedrisch koordinierter Ni(II)-Verbindungen überein,^[89,90] wobei tetraedrische Komplexe im Allgemeinen größere magnetische Momente aufweisen als oktaedrische.^[145] Tabelle 3.3.2 stellt einige berechnete magnetische

*In der Darstellung wurde der aus dem $\chi T(T)$ -Diagramm ermittelte TIP von den Messwerten abgezogen um direkt aus der Steigung μ_{eff} erhalten zu können.

[†]Es gilt: $\frac{N_A \mu_B^2}{3k} = 0.12505$

Tabelle 3.3.1. Berechneter Energieunterschied $\Delta E_{\text{T-S}}$ zwischen Triplett- und Singulettzustand sowie der Unterschied der freien Enthalpie $\Delta G_{\text{T-S}}$ (B3LYP/BS-1).

	$\Delta E_{\text{T-S}}$	$\Delta G_{\text{T-S}}$
[(btmgb)NiCl ₂]	43.3	55.3
[(btmgb)NiBr ₂]	79.5	88.9
[(btmgn)NiCl ₂]	133.1	138.0
[(btmgn)NiBr ₂]	134.5	139.2

Momente für Ni²⁺-Ionen in unterschiedlicher räumlicher Umgebung zusammen.^[145]

Unterhalb 25 K beginnt die Messkurve signifikant vom idealen Curie-Weiss-Verhalten abzuweichen und erreicht einen Sättigungswert bei Temperaturen <6 K. Dies steht im Einklang mit der Darstellung von χT in Abhängigkeit von T , in der man bei höheren Temperaturen einen linearen Anstieg beobachtet, während bei Temperaturen unter 50 K ein starker Abfall der χT -Werte zu beobachten ist (Abbildung 3.3.2). Die Darstellung der Messdaten in dieser Art von Diagramm ist sinnvoll, da das effektive magnetische Moment direkt proportional zu χT ist ($\mu_{\text{eff}} \propto \chi T$, vgl. Gleichung 3.3.3). Der Abfall im Kurvenverlauf bei tiefen Temperaturen kann von einer antiferromagnetischen Kopplung oder, wie im vorliegenden Fall, von der Nullfeldaufspaltung herrühren. Im Idealfall wird bei höheren Temperaturen ein konstanter χT -Wert erhalten. Die Abweichung hiervon ist die Folge des temperaturunabhängigen Paramagnetismus (*TIP*).

Um aus den Messdaten g -Wert und Nullfeldaufspaltungsparameter D zu erhalten, ist eine Regression an die gemessenen Daten notwendig. Ausgangs-

Tabelle 3.3.2. Berechnete magnetische Momente für Ni²⁺-Ionen in unterschiedlicher räumlicher Umgebung.^[145]

Umgebung des Ni ²⁺ -Atoms	μ_{eff} (ber.)
Freies Ni ²⁺ -Ion mit $S = 1$, $L = 0$, $\lambda^{\text{S-B}} = 0$ ^[a]	$2.83 \mu_B$ ^[b]
Freies Ni ²⁺ -Ion mit $S = 1$, $L = 3$, $\lambda^{\text{S-B}} = 0$ ^[a]	$4.47 \mu_B$ ^[b]
Ni ²⁺ -Ion im perfekt oktaedrischen Ligandenfeld	$2.83 \mu_B$
Ni ²⁺ -Ion im starken tetraedrischen Ligandenfeld, $L = 1$, $\lambda^{\text{S-B}} = 0$	$3.16 \mu_B$
Ni ²⁺ -Ion im starken tetraedrischen Ligandenfeld, $L = 1$, $\lambda^{\text{S-B}} \neq 0$	$\sim 3.6 \mu_B$
Ni ²⁺ -Ion im schwachen tetraedrischen Ligandenfeld, $L = 1$, $\lambda^{\text{S-B}} \neq 0$	$\sim 4.1 \mu_B$

^[a] $\lambda^{\text{S-B}}$ = Spin-Bahn-Kopplungskonstante

^[b] Mit $\mu = \sqrt{4S(S+1) + L(L+1)}$

punkt ist der formale Spin-Hamilton-Operator, der die Spin-Spin-Wechselwirkung mitberücksichtigt (Gleichung 2.3.30 und Diskussion Kapitel 2.3.7):

$$\hat{H}^S = g_a \mu_B \hat{S}_a H_a + \left[D(\vec{S}_z^2 - S(S+1)/3) + E(\vec{S}_x^2 + \vec{S}_y^2) \right] \quad (2.3.30)$$

Die Energieniveaus können dann mit Hilfe des Eigenwert-Problems gelöst werden. Man macht hierbei die Annahme, dass der rhomboedrische ZFS-Parameter vernachlässigt werden kann ($E = 0$) und betrachtet den Zeeman-Term als kleine Störung von D (wenn D groß genug ist). Die molare magnetische Suszeptibilität wird durch Einsetzen der Energieeigenwerte in die vanVleck-Gleichung (Gleichung 2.3.15) erhalten. Unter der Annahme einer pulverförmigen Probe ($\chi_{av} = \frac{1}{3}(\chi_x + \chi_y + \chi_z)$) ergibt sich für Systeme mit $S = 1$:

$$\chi_m = \frac{2N_A g^2 \mu_B^2}{3k(T - \theta_{CW})} \frac{\exp(-D/kT) + 2\frac{kT}{D} [1 - \exp(-D/kT)]}{[1 + 2\exp(-D/kT)]} + TIP \quad (3.3.4)$$

Hierbei wurde zum einen eine Curie-Weiss-Temperatur θ_{CW} eingeführt um mögliche intermolekulare Wechselwirkungen zu beschreiben, zum anderen wurde der temperaturunabhängige Paramagnetismus (TIP) in Form eines weiteren additiven Terms berücksichtigt. Die graphische Darstellung der numerischen Näherung für [(btmgb)NiCl₂] ist in Abbildung 3.3.2 dargestellt. Die Ergebnisse wurden in Tabelle 3.3.3 zusammengefasst. Der g -Wert wird dabei mit $g = 2.25$ bestimmt und der Nullfeldaufspaltungsparameter D ist mit 32.4 cm^{-1} relativ groß. Beide Werte sind jedoch in guter Übereinstimmung mit anderen, in der Literatur beschriebenen, tetraedrisch koordinierten Ni(II)-Komplexen, in denen der Effekt der Nullfeldaufspaltung berücksichtigt wurde.^[90,146,147]

[(btmgb)NiBr₂] zeigt, wie erwartet, ein sehr ähnliches magnetisches Verhalten wie [(btmgb)NiCl₂] (Abbildung und Tabelle 3.3.3). Das effektive magnetische Moment μ_{eff} liegt mit $3.00 \mu_B$ im selben Bereich wie für den Chlorokomplex und auch g - sowie D -Wert ($g = 2.12$, $D = 21.3 \text{ cm}^{-1}$) sind mit denen von [(btmgb)NiCl₂] vergleichbar.

Eine Variation der Guanidineinheiten übt erwartungsgemäß nur einen geringen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften der Komplexe aus. So werden auch für die Komplexe [(bdmegb)NiCl₂] und [(bdmegb)NiBr₂] magnetische Momente von 2.98 bzw. $3.24 \mu_B$ (Tabelle 3.3.3) erhalten, ebenso liegen die g -Werte mit $g = 2.12$ für [(bdmegb)NiCl₂] und $g = 2.29$ für [(bdmegb)NiBr₂] im selben Bereich wie die der btmgb-Komplexe. Die Nullfeldaufspaltung ist allerdings mit $D = 40.2$ bzw. 32.0 cm^{-1} noch etwas größer als in den Komplexen [(btmgb)NiCl₂] und [(btmgb)NiBr₂]. In den Abbildungen 3.3.4 und 3.3.5 werden die Temperaturabhängigkeiten von χT und χ^{-1} beider Komplexe dargestellt.

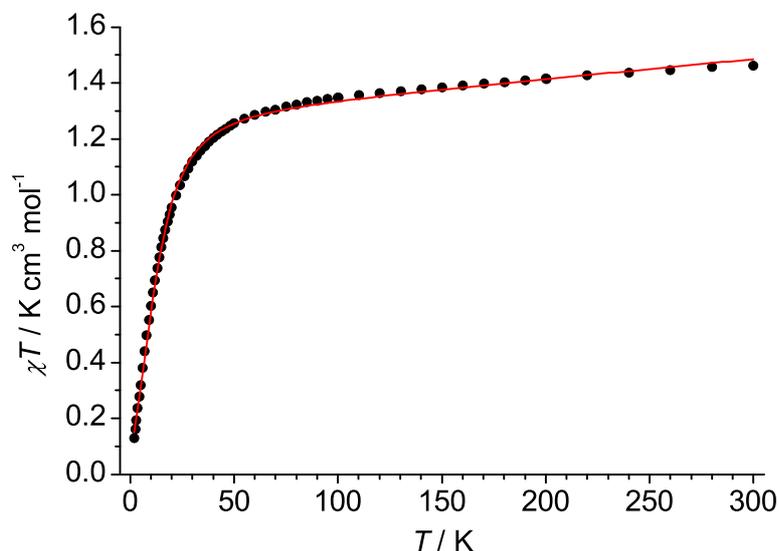


Abbildung 3.3.2. Temperaturabhängigkeit von χT von $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 50 mT und der Fit (—) nach Gleichung 3.3.4

Tabelle 3.3.3. Die aus den Daten der inversen Suszeptibilität $(\chi - TIP)^{-1}$ bestimmten effektiven magnetischen Momente μ_{eff} der phenylen-verbrückten Bisguanidin-Nickel(II)-Komplexe, deren Umrechnung in Werte von χT und die aus der Regression an die $\chi T(T)$ -Kurve erhaltenen Fit-Parameter g , D , θ_{CW} und TIP . Alle Messungen wurden bei einem angelegten Magnetfeld von 50 mT in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K durchgeführt.

	[[btmgb)NiX ₂]		[[bdmegb)NiX ₂]	
	X = Cl	X = Br	X = Cl	X = Br
μ_{eff} / μ_B	3.18	3.00	2.98	3.24
$\chi T / \text{K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	1.26	1.13	1.11	1.31
g	2.25	2.12	2.12	2.29
D / cm^{-1}	32.4	21.3	40.2	32.0
θ_{CW} / K	0.53	0.26	0.67	0.44
$TIP / 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	0.71	1.77	2.63	0.54

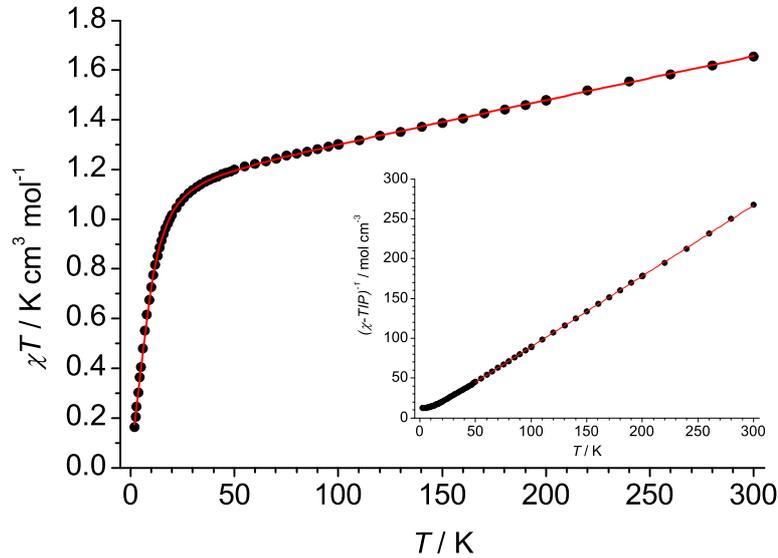


Abbildung 3.3.3. Temperaturabhängigkeit von χT von $[(\text{btmgb})\text{NiBr}_2]$ und der Fit (—) nach Gleichung 3.3.4 sowie die Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität $(\chi - \text{TIP})^{-1}$ mit linearer Regression im Bereich von 50-300 K (—) (*unten rechts*). Die Messung erfolgte bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 50 mT (2 - 300 K).

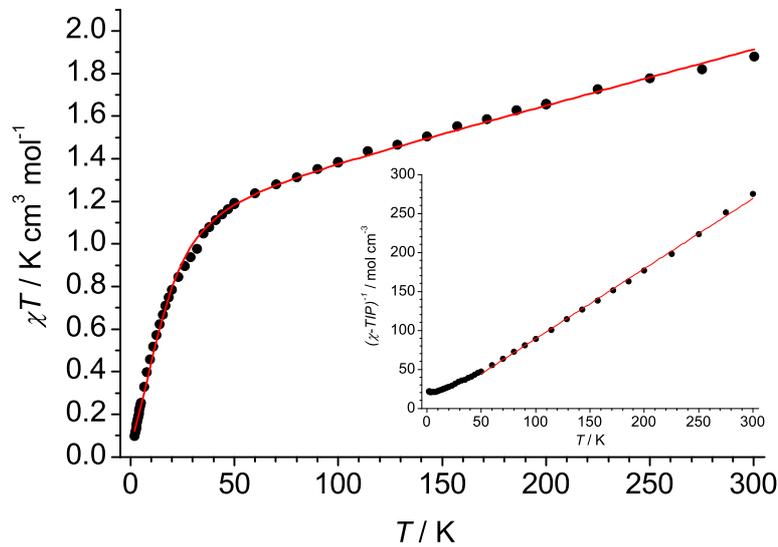


Abbildung 3.3.4. Temperaturabhängigkeit von χT von $[(\text{bdmegb})\text{NiCl}_2]$ und die Regression (—) nach Gleichung 3.3.4 und die Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität $(\chi - \text{TIP})^{-1}$ (*unten rechts*) mit linearer Regression im Bereich von 50-300 K (—). Die Messung erfolgte bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 50 mT (2 - 300 K).

Tabelle 3.3.4. Die aus den Regressionskurven bestimmten Parameter von den Komplexen $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$, $[(\text{btmgn})\text{NiBr}_2]$, $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ und $[(\text{btmgmpy})\text{NiBr}_2]$. Alle Messungen wurden bei einem angelegten Magnetfeld von 50 mT in einem Temperaturbereich von 2 - 300 K durchgeführt.

	[[btmgn)NiX ₂]		[[btmgmpy)NiX ₂]	
	X = Cl	X = Br	X = Cl	X = Br
μ_{eff} / μ_B	2.86	2.97	2.88	2.98
$\chi T / \text{K cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	1.02	1.11	1.04	1.11
g	2.06	2.08	2.06	2.10
D / cm^{-1}	14.0	8.0	2.5	2.9
$\theta_{\text{CW}} / \text{K}$	0.81	-2.92	-2.54	-2.28
$TIP / 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	2.81	0.88	0.00	0.07

Bei der Untersuchung der magnetischen Eigenschaften der Komplexe von btmgn fällt auf, dass diese im Vergleich zu ihren phenylen-verbrückten Analoga (btmgb) sowohl ein deutlich kleineres magnetisches Moment als auch kleinere Nullfeldaufspaltungsparameter D besitzen (Tabelle 3.3.4 und Abbildungen 3.3.6 und 3.3.7). $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ weist ein magnetisches Moment von $2.86 \mu_B$ auf und es ist somit ebenfalls von der Abwesenheit eines Bahndrehimpulses L auszugehen. Gleiches gilt für die Verbindung $[(\text{btmgn})\text{NiBr}_2]$, in der ein effektives magnetisches Moment von $2.97 \mu_B$ gefunden wird.

Im Gegensatz zu den übrigen mononuklearen Nickel(II)-Komplexen weist die in Kapitel 3.2.1 vorgestellte Kristallstruktur des Chlorokomplexes vom Typ $[(\text{btmgmpy})\text{NiX}_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) κ^3 -Koordinationsgeometrie auf. Dies sollte sich auch auf das magnetische Verhalten auswirken. Die Messungen der Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität beider Komplexe ergibt effektive magnetische Momente von $2.88 \mu_B$ für $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ bzw. $2.98 \mu_B$ für $[(\text{btmgmpy})\text{NiBr}_2]$ (Tabelle 3.3.4). Somit liegt auch in diesen Fällen ein Triplett-Grundzustand vor und aus dem Betrag von μ_{eff} kann der Bahndrehimpuls für diese Systeme als vernachlässigbar klein bestimmt werden. Die veränderte Koordinationsgeometrie hat direkten Einfluss auf die Größe von D (Tabelle 3.3.4 und Abbildungen 3.3.8 und 3.3.9). Die Nullfeldaufspaltungsparameter werden aus dem Experiment mit Hilfe der Fit-Funktion zu 2.5 ($[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$) bzw. 2.9 cm^{-1} ($[(\text{btmgmpy})\text{NiBr}_2]$) bestimmt und sind somit deutlich kleiner als die der übrigen Komplexe. In den beiden Systemen ist die Curie-Weiss-Temperatur etwas größer als in den zuvor vorgestellten Beispielen, sie kann jedoch in allen hier gezeigten mononuklearen Verbindungen als vernachlässigbar klein angenommen und somit eine intermolekulare Wechselwirkung ausgeschlossen werden.

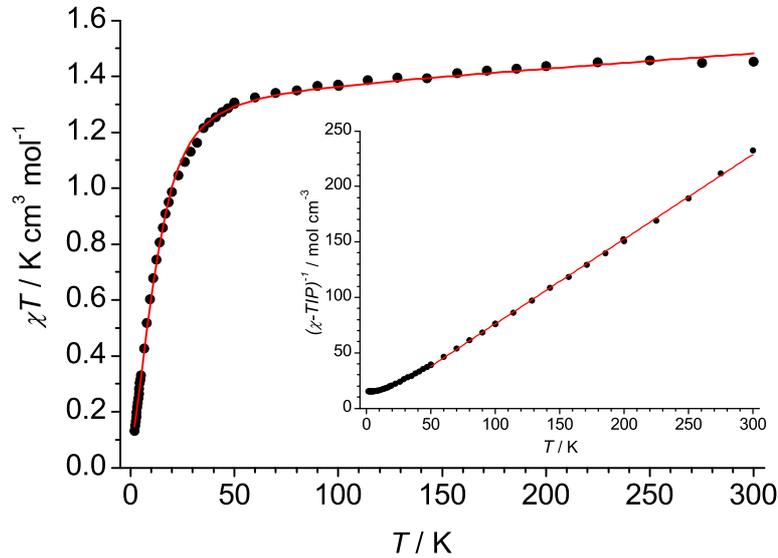


Abbildung 3.3.5. Temperaturabhängigkeit von χT von $[(\text{bdmegb})\text{NiBr}_2]$ und die Näherungskurve (—) nach Gleichung 3.3.4 und die Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität $(\chi - \text{TIP})^{-1}$ mit linearer Regression im Bereich von 50-300 K (—) (*unten rechts*). Die Messung erfolgte bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 50 mT (2 - 300 K).

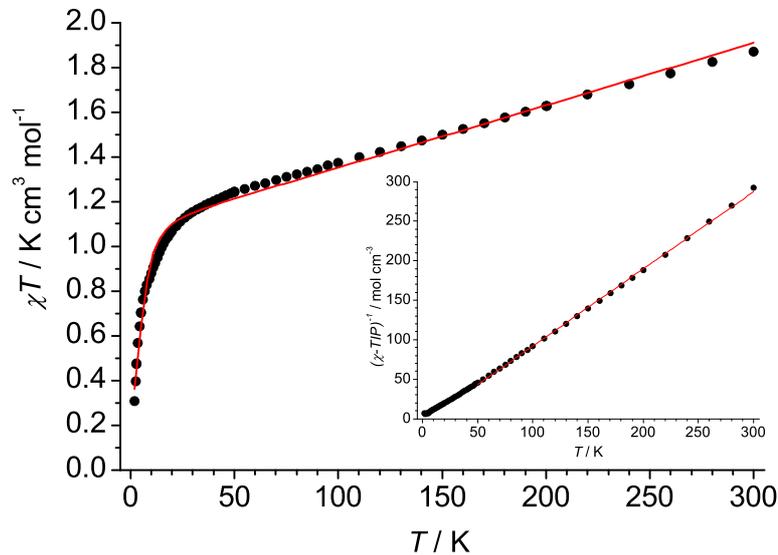


Abbildung 3.3.6. $\chi T(T)$ -Diagramm von $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ und die Näherungskurve (—) nach Gleichung 3.3.4 sowie die Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität $(\chi - \text{TIP})^{-1}$ (*unten rechts*) inkl. linearer Regression im Bereich von 50-300 K (—). Die Messung erfolgte bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 50 mT (2 - 300 K).

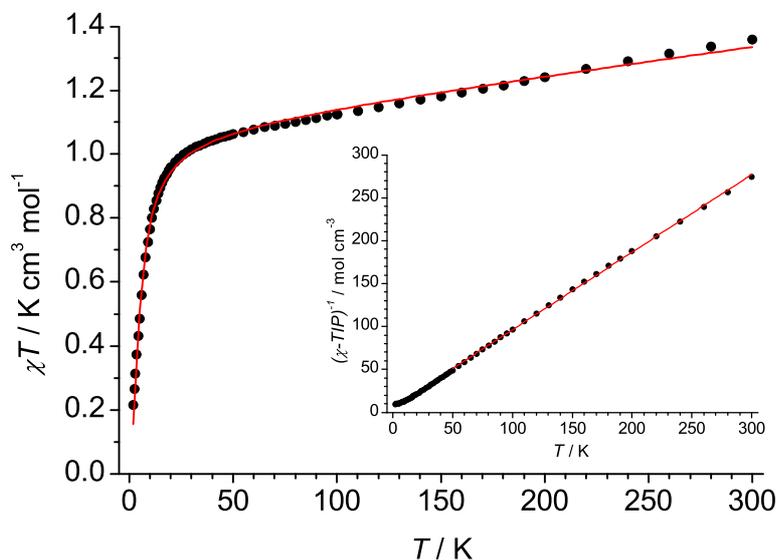


Abbildung 3.3.7. Temperaturabhängigkeit von χT und der Fit (—) nach Gleichung 3.3.4 von $[(\text{btmgn})\text{NiBr}_2]$ und die Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität $(\chi - TIP)^{-1}$ mit linearer Regression im Bereich von 50-300 K (—) (*unten rechts*). Die Messung erfolgte bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 50 mT (2 - 300 K).

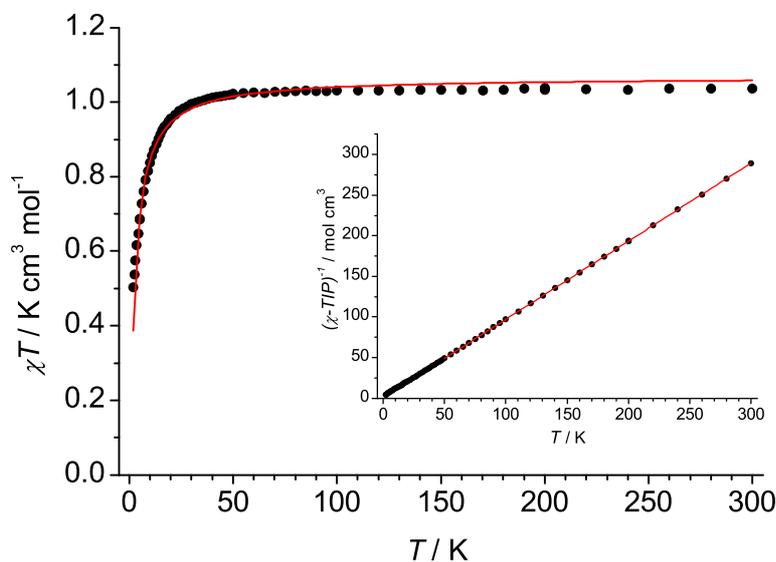


Abbildung 3.3.8. $\chi T(T)$ -Diagramm von $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ und die Näherungskurve (—) nach Gleichung 3.3.4 und die Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität $(\chi - TIP)^{-1}$ (*unten rechts*) mit linearer Regression im Bereich von 50-300 K (—). Die Messung erfolgte bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 50 mT (2 - 300 K).

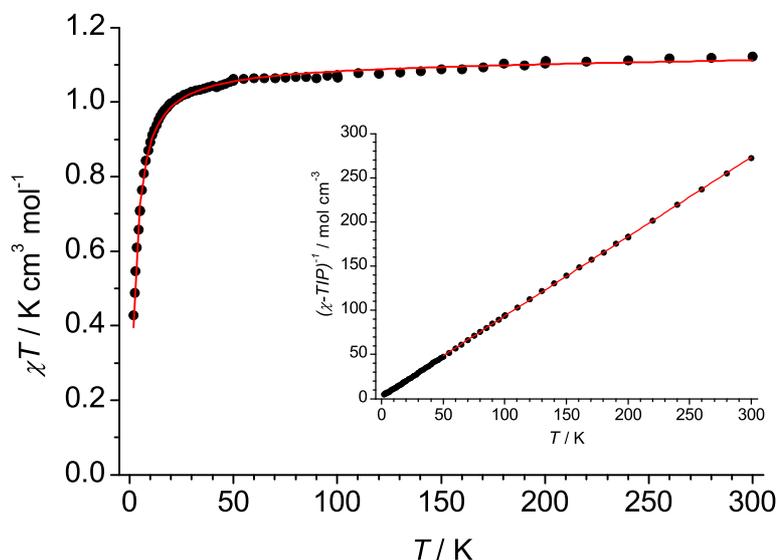


Abbildung 3.3.9. Temperaturabhängigkeit von χT und der Fit (—) nach Gleichung 3.3.4 von $[(\text{btmgmpy})\text{NiBr}_2]$ sowie die Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität $(\chi - TIP)^{-1}$ mit linearer Regression im Bereich von 50-300 K (—) (*unten rechts*). Die Messung erfolgte bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 50 mT (2 - 300 K).

3.3.2 Dinukleare Nickel(II)-Komplexe

Im Fall der dinuklearen Nickel(II)-Komplexe muss zur Bestimmung der magnetischen Eigenschaften zudem noch die Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen der magnetischen Zentren mit den ungepaarten Elektronen des jeweiligen Nachbarzentrums berücksichtigt werden. Der Spin-Hamilton-Operator, der diese Wechselwirkungen sowie eine weiterhin mögliche Nullfeldaufspaltung beschreibt, wurde am Ende von Kapitel 2.3.8, Gleichung 2.3.40 aufgestellt. Dort wurde zudem über die Notwendigkeit einer differenzierten Betrachtung einer starken gegenüber einer schwachen isotropen Austauschwechselwirkung eingegangen und deren Konsequenzen diskutiert. Da es sich in den vorliegenden dinuklearen Komplexen um Systeme handelt, in denen die beiden paramagnetischen Zentren $\sim 8 \text{ \AA}$ (vgl. Kapitel 3.2.2) voneinander entfernt sind, ist hier mit einer schwachen Austauschwechselwirkung zu rechnen. Die Bedingung, dass $|J_{AB}| \gg |D_{AB}|, |D_A|, |D_B|$ ist somit nicht erfüllt. Neben dem zu erwartenden kleinen J muss zudem von einem, ähnlich der in den mononuklearen Verbindungen gefundenen, relativ großen D -Wert ausgegangen werden. Eine Möglichkeit der Bestimmung des Nullfeldaufspaltungsparameters von dinuklearen Verbindungen wäre die Annahme von zwei nicht-koppelnden paramagnetischen Zentren, jedoch würde hier die (vielleicht über das aromatische Systeme vermittelte) isotrope Aus-

Tabelle 3.3.5. Die aus den Regressionskurven der molaren Magnetisierung erhaltenen Parameter der Komplexe von ttmg**b**.

	[(μ -ttmg b){NiX ₂ }] ₂		
	X = Cl	X = Br	X = acac
$g_1 = g_2$	2.09	2.09	2.20
J / cm^{-1}	0.68	0.48	-0.04
$D_1 = D_2 / \text{cm}^{-1}$	30.3	33.1	4.4
$(E/D)_1 = (E/D)_2$	0.33	0.50	0.00
$\theta_{\text{CW}} / \text{K}$	0.01	0.09	0.09
$\text{TIP} / 10^{-6} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	0.1	30.3	1.2

tauschwechselwirkung vollständig ignoriert. Eine alternative Möglichkeit zur Bestimmung der Parameter g , D und J ergibt sich mit einer feld- und temperaturabhängigen Messung der Magnetisierung der Substanzen. Durch Auftragung von \vec{M}_m gegen H/T für ein bestimmtes Feld, lassen sich die Werte aus dem Verlauf der Isofeldlinien ermitteln. Vorteil dieser Methode gegenüber der bei den mononuklearen Verbindungen vorgestellten, ist die Tatsache, dass hierbei keinerlei Einschränkungen (kleines H , nicht zu kleine T , $E = 0$) angenommen werden müssen. Die numerischen Regressionen hiervon wurden mit *juIX* durchgeführt.^[148] Dieses Programm nimmt die selben Spin-Hamilton-Operatoren für Zeeman- und Nullfeldaufspaltung als Ausgangspunkt, wie sie bereits in Kapitel 2.3 vorgestellt wurden. Die isotrope Austauschwechselwirkung wird darin allerdings mit folgendem Hamilton-Operator beschrieben:

$$\hat{H}^{\text{HDVV}'} = -2J(\vec{S}_A \cdot \vec{S}_B) \quad (3.3.5)$$

Hier tritt der Fall auf, dass eine andere als in Kapitel 2.3.8 verwendete Konvention bezüglich numerischem Vorfaktor verwendet wird, worauf dort bereits eingegangen wurde. Die mikroskopische Magnetisierung wird durch numerische Ableitung der Energieeigenwerte ε_i nach Gleichung 2.3.7: $\vec{\mu}_i = -\partial\varepsilon_i/\partial\vec{H}$ berechnet, nachdem der Hamilton-Operator zuvor ohne Eigenfunktionen diagonalisiert wurde. Diese können anschließend in die Fundamentalgleichung (Gleichung 2.3.8) eingesetzt und die molare Magnetisierung daraus durch numerische Regression ermittelt werden.

In Tabelle 3.3.5 sind die aus diesen numerischen Regressionen erhaltenen Parameter für die dinuklearen Komplexe von ttmg**b** zusammengefasst. Abbildungen 3.3.10 - 3.3.12 zeigen die Temperaturabhängigkeit von χT und der molaren Magnetisierungskurven dieser Komplexe. Für den Chloro- und den Bromokomplex ergeben sich mit $g = 2.09$ (sowohl für [(μ -ttmg**b**){NiCl₂}]₂) als auch für [(μ -ttmg**b**){NiBr₂}]₂) verglichen mit den mononuklearen btmg**b**

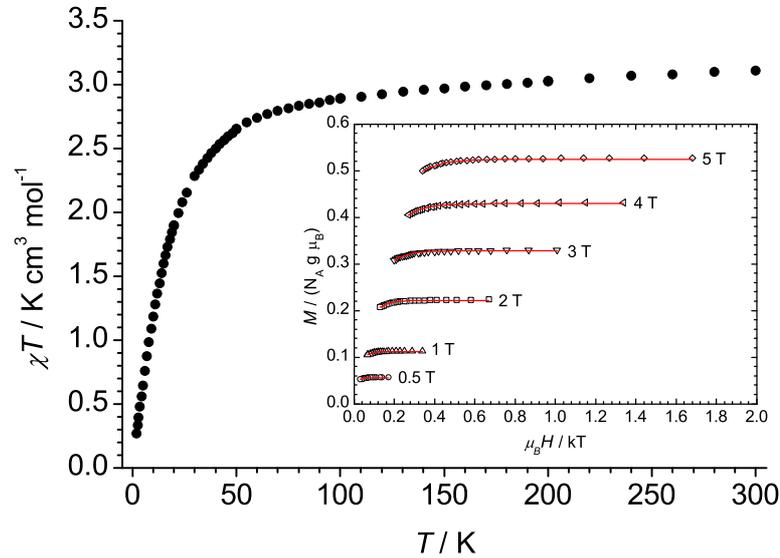


Abbildung 3.3.10. $\chi T(T)$ -Diagramm von $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiCl}_2\}_2]$ (*große Abbildung*) bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 50 mT (2 - 300 K) und die Temperaturabhängigkeit der molaren Magnetisierung (*unten rechts*) inkl. der aus der Regression erhaltenen Näherungskurven (—) bei einem angelegten Magnetfeld von 0.5, 1, 2, 3, 4 und 5 T in einem Temperaturbereich von 2 - 10 K.

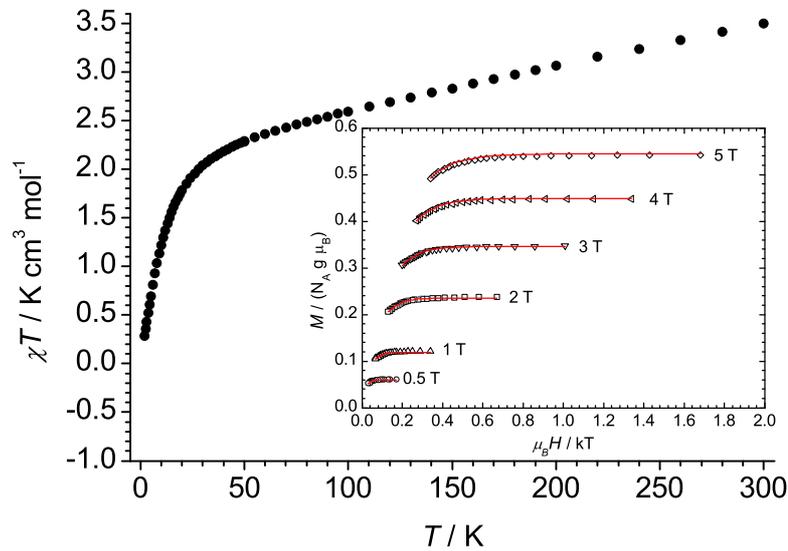


Abbildung 3.3.11. $\chi T(T)$ -Diagramm von $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiBr}_2\}_2]$ (50 mT, 2 - 300 K) sowie die Temperaturabhängigkeit der Isofeldlinien der molaren Magnetisierung (*unten rechts*) einschließlich der erhaltenen Näherungskurven (—) bei einem angelegten Magnetfeld von 0.5, 1, 2, 3, 4 und 5 T in einem Temperaturbereich von 2 - 10 K.

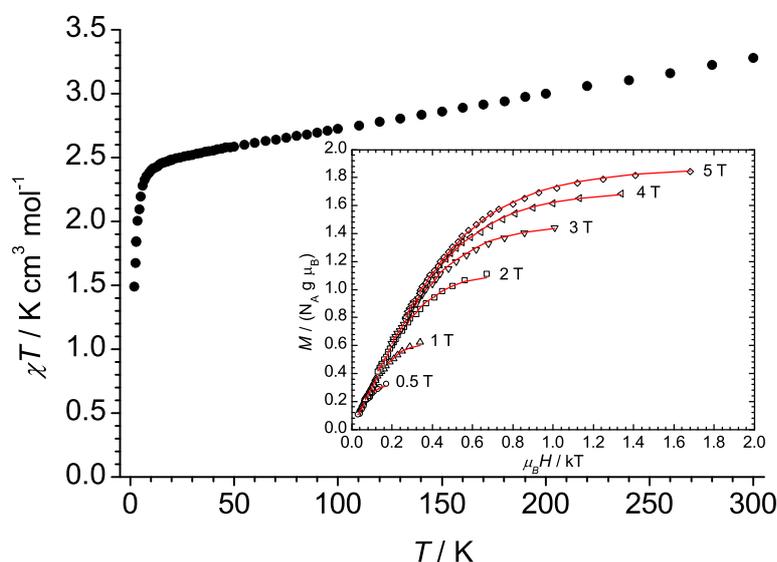


Abbildung 3.3.12. Temperaturabhängigkeit von χT von $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$ (*große Abbildung*) bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 50 mT (2 - 300 K). (*unten rechts*) ist die Temperaturabhängigkeit der molaren Magnetisierung inkl. der aus der Regression erhaltenen Näherungskurven (—) bei einem angelegten Magnetfeld von 0.5, 1, 2, 3, 4 und 5 T in einem Temperaturbereich von 2 - 10 K dargestellt.

Komplexen leicht kleinere g -Werte, während die axialen Nullfeldaufspaltungsparameter D in etwa vergleichbar sind. Im Fall der dinuklearen Komplexe wurde zudem noch der rhomboedrische Nullfeldaufspaltungsparameter E berücksichtigt. Die J -Werte sind mit ca. 0.5 cm^{-1} sehr klein und das Vorzeichen kann nicht eindeutig bestimmt werden. Allerdings ist davon aus-

Tabelle 3.3.6. Die aus den Regressionskurven der molaren Magnetisierung erhaltenen Parameter der Komplexe von ttmgn.

	$[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{NiX}_2\}_2]$		
	$\text{X} = \text{Cl}$	$\text{X} = \text{Br}$	$\text{X} = \text{acac}$
$g_1 = g_2$	2.02	2.13	2.18
J / cm^{-1}	-0.033	1.91	2.52
$D_1 = D_2 / \text{cm}^{-1}$	34.7	46.2	7.0
$(E/D)_1 = (E/D)_2$	0.33	0.61	0.00
$\theta_{\text{CW}} / \text{K}$	0.05	0.02	-0.48
$TIP / 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	0.4	0.1	0.0

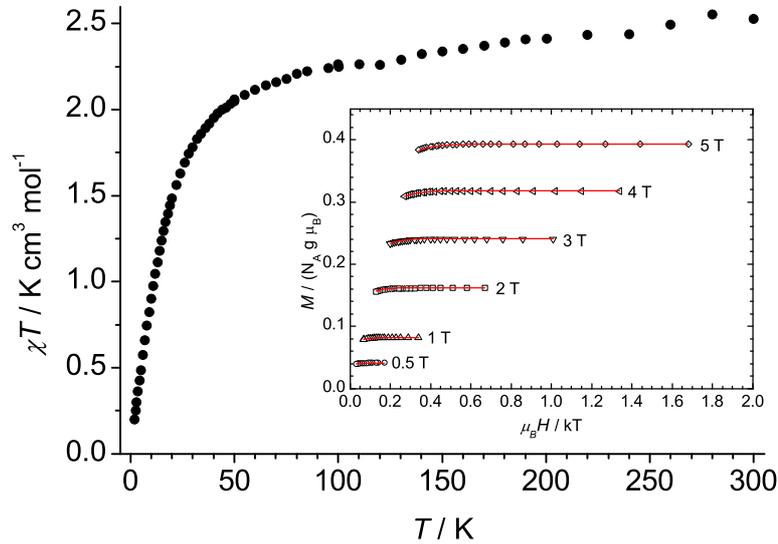


Abbildung 3.3.13. $\chi T(T)$ -Diagramm von $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{NiCl}_2\}_2]$ (*große Abbildung*) bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 50 mT (2 - 300 K) und die Temperaturabhängigkeit der molaren Magnetisierung (*unten rechts*) inkl. der aus der Regression erhaltenen Näherungskurven (—) bei einem angelegten Magnetfeld von 0.5, 1, 2, 3, 4 und 5 T in einem Temperaturbereich von 2 - 10 K.

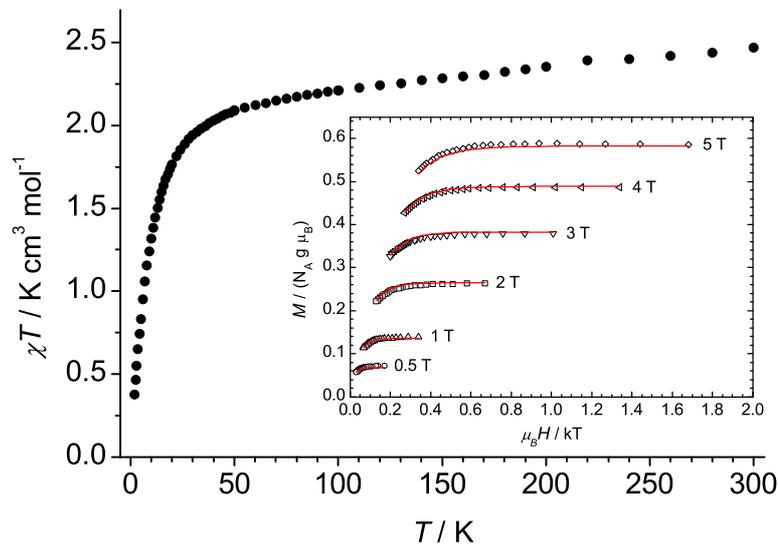


Abbildung 3.3.14. $\chi T(T)$ -Diagramm von $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{NiBr}_2\}_2]$ (50 mT, 2 - 300 K) sowie die Temperaturabhängigkeit der Isfeldlinien der molaren Magnetisierung (*unten rechts*) einschließlich der erhaltenen Näherungskurven (—) bei einem angelegten Magnetfeld von 0.5, 1, 2, 3, 4 und 5 T in einem Temperaturbereich von 2 - 10 K.

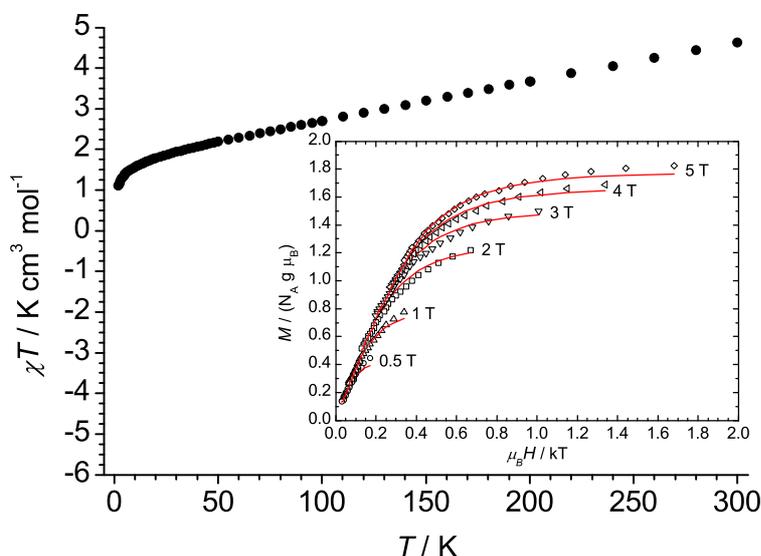


Abbildung 3.3.15. Temperaturabhängigkeit von χT von $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$ (*große Abbildung*) bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 50 mT (2 - 300 K). (*unten rechts*) Temperaturabhängigkeit der molaren Magnetisierung inkl. der aus der Regression erhaltenen Näherungskurven (—) bei einem angelegten Magnetfeld von 0.5, 1, 2, 3, 4 und 5 T in einem Temperaturbereich von 2 - 10 K.

zugehen, dass die beiden Zentren in einer antiferromagnetischen Weise miteinander koppeln. Der Komplex $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$ unterscheidet sich von den Halogenokomplexen mit 4.4 cm^{-1} deutlich in der Größe von D . Ursache hierfür ist die im Gegensatz zu den zuvor untersuchten Komplexen oktaedrische Koordinationsgeometrie. Dennoch liegt dieser Wert gut im Bereich der in der Literatur gefundenen D -Werte oktaedrischer dinuklearer Ni(II)-Komplexe mit $S_1 = S_2 = 1$.^[90,149-151] Die Diagramme der Magnetisierungsmessungen stellen diesen Unterschied direkt graphisch dar: Bei den Halogeno-Komplexen mit großen D -Werten verlaufen die Isosfeldlinien im gesamten Temperaturbereich deutlich voneinander getrennt. Im acac-Komplex hingegen laufen die Isosfeldlinien bei höheren Temperaturen zusammen. Dieser Effekt ist einzig auf die Nullfeldaufspaltung zurückzuführen und wird weder von J noch von einem anderen Parameter beeinflusst.

Ein ähnliches Ergebnis findet man bei den Komplexen von ttmgn (Tabelle 3.3.6, Abbildungen 3.3.13 - 3.3.15). Auch hier kann man bereits aus dem Verlauf der Isosfeldlinien sehen, dass sich die Komplexe hinsichtlich ihrer ZFS-Parameter unterscheiden werden. So zeigen die Halogeno-Komplexe mit $D = 34.7$ ($[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{NiCl}_2\}_2]$) und 46.2 cm^{-1} ($[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{NiBr}_2\}_2]$) eine deutliche Nullfeldaufspaltung, während die oktaedrische Verbindung $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$ mit $D = 7.0\text{ cm}^{-1}$ einen relativ kleinen Wert für

D aufweist. Die Komplexe von ttmgn zeigen im Vergleich zu den mononuklearen btmgn Komplexen sehr ähnliche Werte für den g -Parameter. Die J -Werte der drei Verbindungen sind, wie in den ttmgb-Systemen, sehr klein und eine Bestimmung des Vorzeichens ist auch in diesem Fall nicht eindeutig möglich. Es wird jedoch auch hier davon ausgegangen, dass die beiden paramagnetischen Zentren in einer antiferromagnetischen Weise miteinander koppeln.

3.4 NMR-spektroskopische Untersuchungen und die Dynamik paramagnetischer Bisguanidin-Nickel(II)-Komplexe

Einige der mononuklearen Bisguanidin-Komplexe wurden detailliert mit Hilfe der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie untersucht um zum einen Aufschluss über die exakte Signalzuordnung zu erhalten, und zum anderen, um die die Systeme aufweisende Dynamik zu untersuchen. Neben den bereits vorgestellten Komplexen vom Typ $[(\text{btmgn})\text{NiX}_2]$ und $[(\text{bdmegb})\text{NiX}_2]$ wurden auch die Systeme $[(\text{btmgbp})\text{NiX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) näher untersucht. Die Synthese und Charakterisierung dieser Komplexe wurde im Zuge einer Diplomarbeit durchgeführt.^[152,153] Sie besitzen, wie die zuvor vorgestellten Komplexe ein tetraedrisch koordiniertes Nickelzentrum und sind C_2 -symmetrisch. Diese unterschiedlichen mononuklearen Komplexe wurden ausgewählt um den Einfluss der $\angle(\text{N-Ni-N})$ - und $\angle(\text{X-Ni-X})$ -Winkel auf die paramagnetischen Verschiebungen zu untersuchen (Bindungsparameter siehe Kapitel 3.2.1, für $[(\text{btmgbp})\text{NiCl}_2]$: $\angle(\text{Cl1-Ni1-Cl1A}) = 140.336(18)^\circ$, $\angle(\text{N1-Ni1-N1A}) = 104.377(58)^\circ$, für $[(\text{btmgbp})\text{NiBr}_2]$: $\angle(\text{Br1-Ni1-Br1A}) = 145.000(14)^\circ$, $\angle(\text{N1-Ni1-N1A}) = 105.445(84)^\circ$).

Wie in Kapitel 2.4 erläutert, wechselwirken die ungepaarten Elektronen der paramagnetischen Zentren auch mit den Spins der sie umgebenden Kerne. Die erhaltenen Spektren einer paramagnetischen Substanz können somit nicht mehr wie klassische NMR-Spektren bezüglich Abschirmung („Hochfeldverschiebung“) und Entschirmung („Tiefeldverschiebung“) bestimmter Gruppen behandelt werden. Vielmehr muss die Hyperfeinkopplung der ungepaarten Elektronen mit den Kernen berücksichtigt und die Signalzuordnung entsprechend vorgenommen werden. Zudem können NMR-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen bei der Zuordnung der Signale hilfreich sein, da durch die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung ($\Delta\delta$) Rückschlüsse auf den Abstand des zu untersuchenden Kerns zum paramagnetischen Zentrum möglich sind. Alle hier vorgestellten Ni(II)-Komplexe zeigen gut aufgelöste NMR-Spektren, was von einer schnellen Elektronenrelaxation und folglich einer relativ langsamen NMR-Relaxation herrührt. Dies führt zu scharfen Signalen sowohl in den ^1H - als auch den ^{13}C -NMR-Spektren der untersuchten Verbindungen und ermöglicht eine direkte Mes-

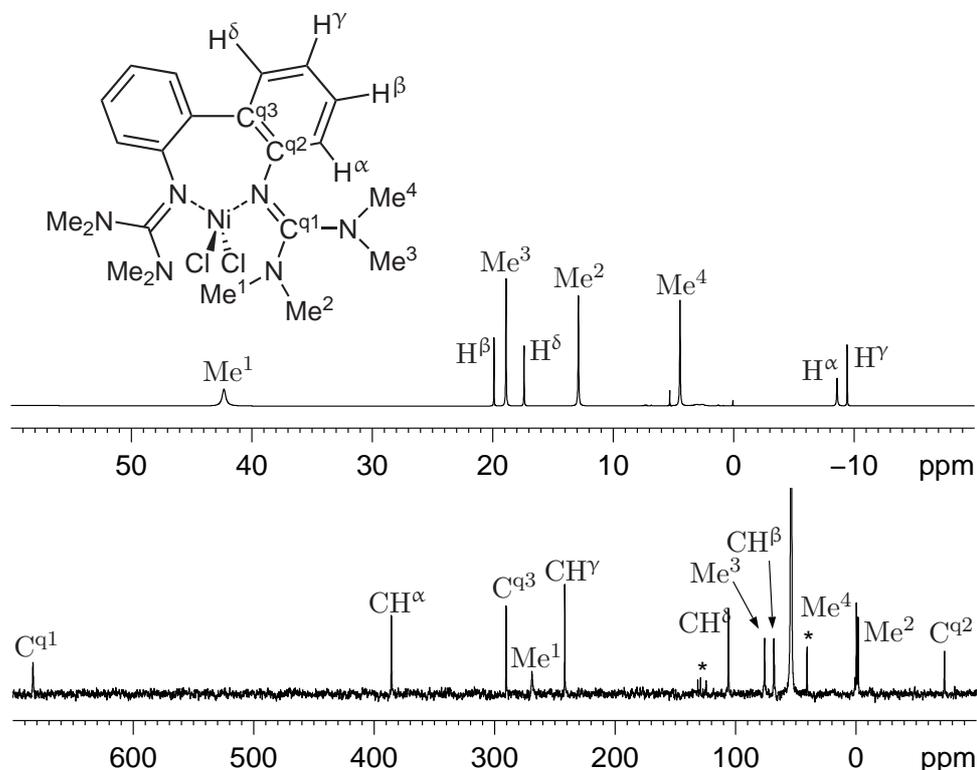


Abbildung 3.4.1. ^1H -NMR-Spektrum (*oben*, 600.13 MHz) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (*unten*, 150.92 MHz) von $[(\text{btmgbp})\text{NiCl}_2]$ (CD_2Cl_2 , 22 °C). * bezeichnet Spuren von nicht koordiniertem Liganden.

sung der ^1H - und ^{13}C -Signale. Die Zuordnung der Signale in den Spektren der einzelnen Komplexe beruht zum einen auf der Auswertung der chemischen Verschiebungen und den Signalintensitäten aber auch auf den Untersuchungen zum Relaxationsverhalten, den C-H-Korrelationspektren und der aus DFT-Rechnungen erhaltenen Verteilung der Spindichte.

3.4.1 NMR-Experimente und Zuordnung der Signale

3.4.1.1 $[(\text{btmgbp})\text{NiX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

In Abbildung 3.4.1 sind das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum des Chlorokomplexes $[(\text{btmgbp})\text{NiCl}_2]$ dargestellt (siehe Abbildung 3.4.2 für die entsprechenden VT-NMR-Spektren (VT = *engl.: variable temperature*)). Das ^1H -NMR zeigt bei 22 °C ein breites Signal bei 42.2 ppm und zudem zwei Sets von Signalen unterschiedlicher Intensität. Das Verhältnis der Integrale des gemessenen Spektrums kann zu 3:1:3:1:3:3:1:1 bestimmt werden, was in Übereinstimmung mit einer Gesamtzahl von 32 Protonen in $[(\text{btmgbp})\text{NiCl}_2]$ steht. Das Set von Signalen der relativen Intensität 1 bei 19.9 und 17.4 ppm

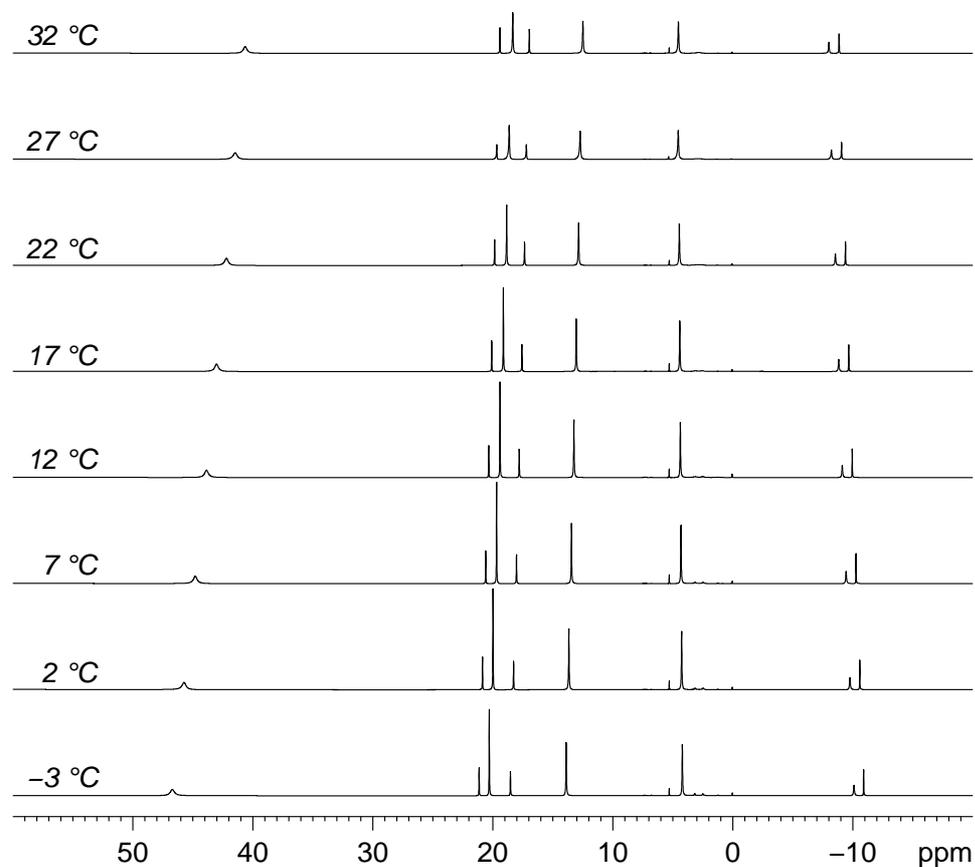


Abbildung 3.4.2. VT- ^1H -NMR-Spektren von $[(\text{btmgbp})\text{NiCl}_2]$ (CD_2Cl_2 , 600.13 MHz).

sowie -8.5 und -9.4 ppm kann dabei dem aromatischen Rückgrat des Liganden zugeordnet werden, wobei die Zuordnung in der Reihenfolge H^β , H^δ , H^α und H^γ erfolgt. Dominierende Wechselwirkung ist hierbei der Fermi-Kontakt-Term. Die Spindichte im aromatischen Ringsystem führt dazu, dass das dem paramagnetischen Zentrum am nächsten liegende H^α im Hochfeldbereich des NMR-Spektrums erscheint. Das, im Vergleich zu H^β und H^δ , verbreiterte Signal des H^α -Protons steht in Einklang mit einem kleineren Abstand und einer daraus resultierenden schnelleren dipolaren Relaxation der ungepaarten Elektronen am Nickel und dem ^1H -Kern. Durch die starke Abhängigkeit der dipolaren Relaxation vom Abstand zum paramagnetischen Zentrum (r^{-6}) ist dieser Effekt für die übrigen Protonen viel schwächer als für H^α . Über das Molekülgerüst ist H^α zudem über eine gerade Anzahl an Bindungen mit dem Metallion verbunden. Somit kann das zweite Signal im Hochfeldbereich des Spektrums H^γ zugeordnet werden, da auch dieses mit dem Ni(II)-Zentrum über eine gerade Anzahl an Bindungen verbunden ist.

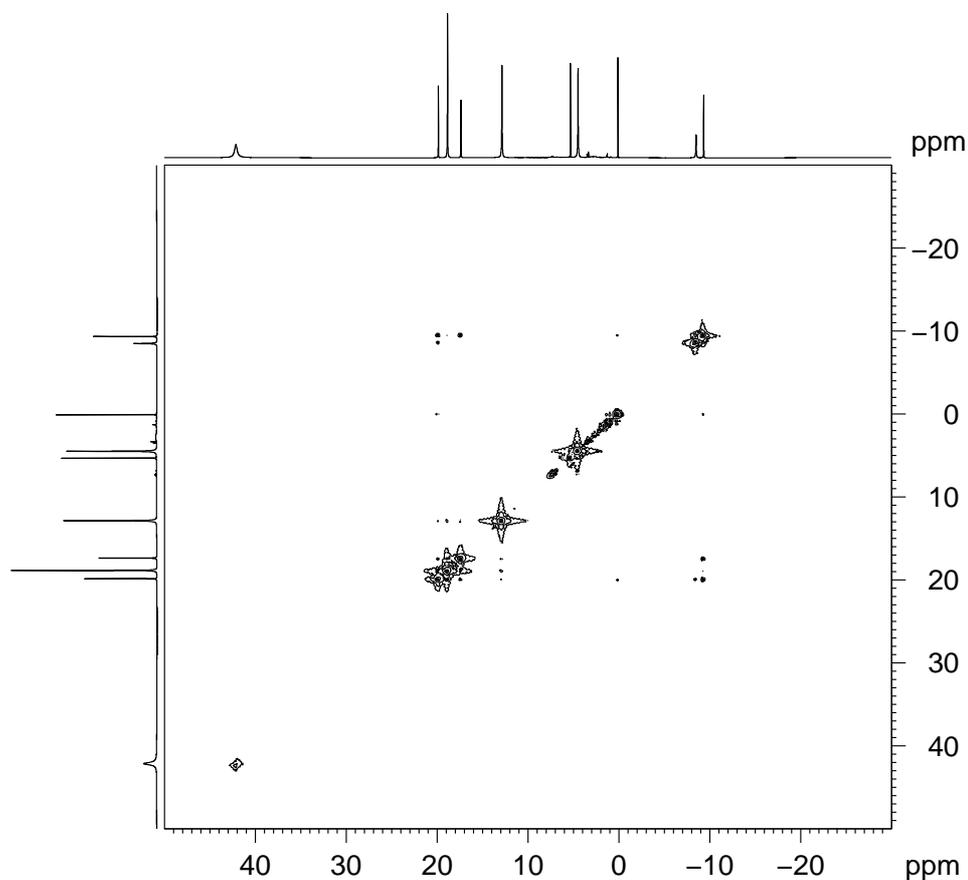


Abbildung 3.4.3. H,H-COSY von $[(\text{btmgbp})\text{NiCl}_2]$ (CD_2Cl_2 , 600.13 MHz, 22 °C).

Da die chemische Verschiebung der Signale von H^β und H^δ sehr ähnlich ist, kann eine Zuordnung allein über das 1D-Spektrum nicht erfolgen. Die bei diamagnetischen Verbindungen häufig angewandte Methode zweidimensionaler H,H-COSY Experimente ist im Fall paramagnetischer Verbindungen auf Grund schneller Relaxationsprozesse häufig erfolglos. In den meisten Fällen relaxiert das Spinsystem vollständig während der *evolution time* (t_1). Diese Zeit ist jedoch zur Beobachtung der Kreuzpeaks notwendig und ist proportional zu J^{-1} . Somit können lediglich große Kopplungen bei kleiner *evolution time* beobachtet werden. Im Fall von $[(\text{btmgbp})\text{NiCl}_2]$ können auf Grund der relativ langsamen Relaxationsrate der aromatischen Protonen in Kombination mit einer 3J -Kopplungskonstante von 6 Hz dennoch Kreuzpeaks im H,H-COSY gefunden werden (Abbildung 3.4.3). Daraus lassen sich die ^1H -Resonanzen von H^β und H^δ in der oben beschriebenen Reihenfolge zuordnen.

Das zweite Set an Signalen mit der relativen Intensität 3 sowie der breite Peak bei 42.2 ppm kann den Methylprotonen zugeordnet werden. Eine eindeutige Zuordnung erfordert jedoch eine Betrachtung der räumlichen La-

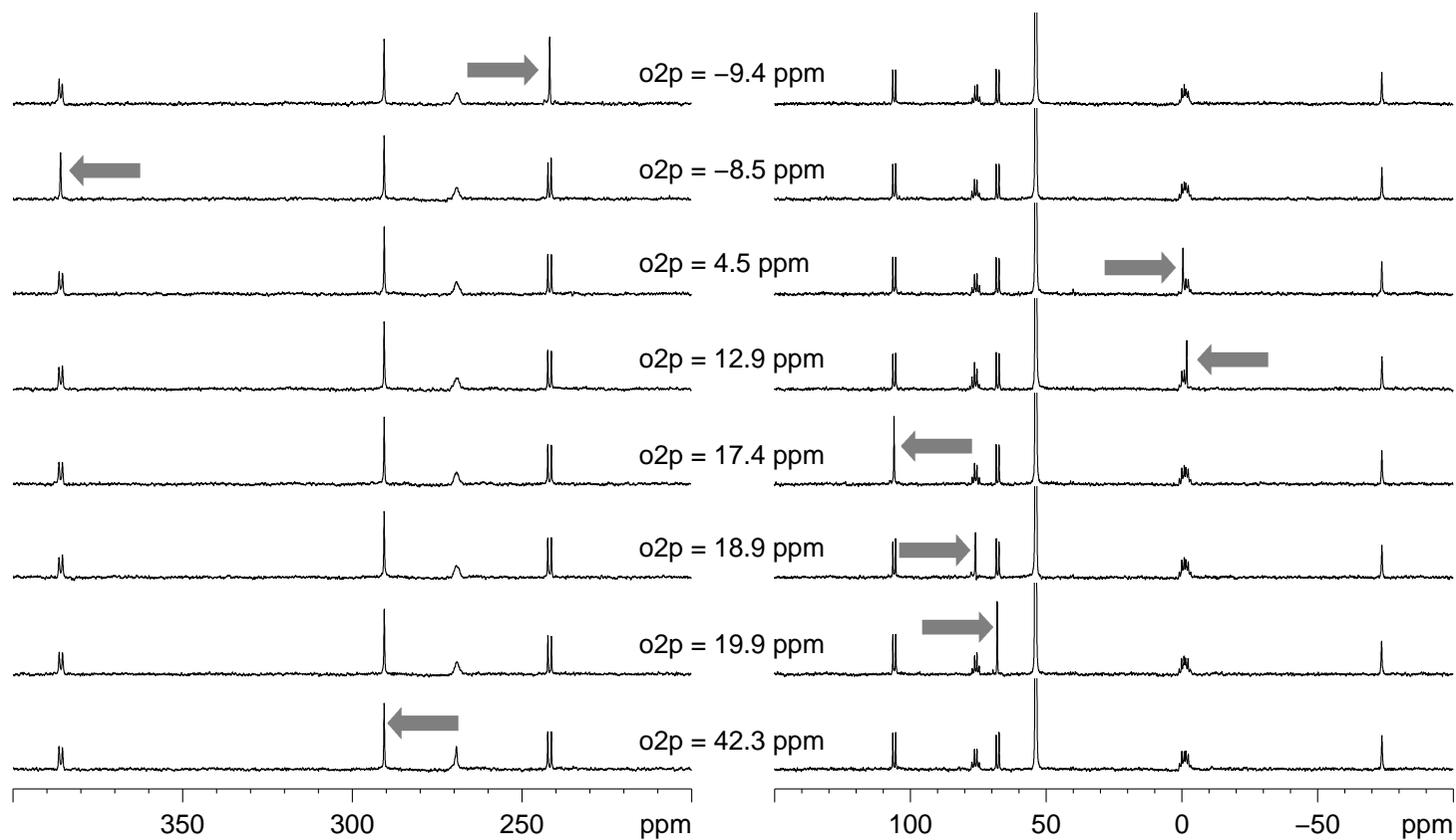


Abbildung 3.4.4. ^{13}C -NMR-Spektren von $[(\text{btmgbp})\text{NiCl}_2]$ mit selektiver ^1H -Entkopplung. $\text{o}2\text{p}$ = gibt den Frequenzversatz des ^1H -Entkopplers an, die Pfeile markieren die entkoppelten ^{13}C -Signale (CD_2Cl_2 , 150.92 MHz, 22°).

ge der Guanidineinheiten. Durch die eingeschränkte Rotation um die CN-Bindungen sind die Methylgruppen innerhalb einer Guanidineinheit chemisch nicht mehr äquivalent und man beobachtet vier Signale im ^1H -NMR-Spektrum. Auch hierbei führt, wie bereits oben erwähnt, die dipolare Wechselwirkung zwischen den ^1H -Kernen und den metall-zentrierten Elektronenspins (r^{-6} -Abhängigkeit der Kern-Relaxation) zu einer schnelleren Relaxation derjenigen H-Atome, die näher am Ni(II)-Zentrum lokalisiert sind. Somit erfolgt die Zuordnung des Signals bei 42.2 ppm zur Methylgruppe Me^1 . Die Zuordnung der übrigen drei Resonanzen erfolgte, wie in Kapitel 3.4.2 erläutert werden wird, mit Hilfe von DFT-Rechnungen zu 18.9 (Me^3), 12.9 (Me^2) und 4.5 ppm (Me^4), wobei sich letzteres immer noch im diamagnetischen Bereich befindet.

In den ^{13}C -Spektren kann ein analoges Temperaturverhalten der Signale wie in den ^1H -Spektren beobachtet werden. Die Zuordnung der Signale stützt sich hierbei sowohl auf eine Serie spezieller ^{13}C -NMR-Experimente (Abbildung 3.4.4) als auch auf die Temperaturabhängigkeit der jeweiligen Signale in einer VT-NMR-Messreihe (Curie-Plots, Abbildung 3.4.5). Bei ersterem wurden die ^{13}C -NMR-Experimente mit einer selektiven Entkopplung derjenigen ^1H -Resonanzen aufgenommen, die den ^1H -NMR-Spektren entnommen wurden. Dies hat zur Folge, dass das ^{13}C -Signal desjenigen Kohlenstoffatoms entkoppelt erscheint, welches an das entsprechende Proton gebunden ist. Die aromatischen Kohlenstoffatome, die an die hochfeldverschobenen Protonen H^α und H^γ gebunden sind, können auf diese Weise den Resonanzen bei 384.9 (CH^α) und 241.4 ppm (CH^γ) zugeordnet werden. Die Signale der beiden anderen aromatischen Kohlenstoffe CH^δ und CH^β finden sich bei 105.9 und 68.1 ppm. Die beiden Quartetts der Methylgruppen Me^2 und Me^4 überlappen bei nicht-entkoppelter Aufnahme des ^{13}C -Spektrums. Die selektive Entkopplung erlaubt allerdings eine Zuordnung der Peaks bei -0.3 ppm zu Me^4 und bei -1.7 ppm zu Me^2 . Die Signale der beiden übrigen Methylgruppen erscheinen im Spektrum bei 268.5 (Me^1) und 75.7 ppm (Me^3). Die Resonanzen der drei zu erwartenden quartären Kohlenstoffatome findet man bei 681.0, 290.0 und -72.7 ppm. Hierbei kann man sich den in Kapitel 2.4.1 beschriebenen Vorzeichenwechsel der Spindichte benachbarter Kohlenstoffatome in einem aromatischen π -System zunutze machen. Dieser Vorzeichenwechsel wird ebenfalls für das an ein bestimmtes Kohlenstoffatom gebundenes Proton gefunden. Dieses Verhalten wird auch durch die entsprechenden DFT-Rechnungen belegt (siehe Kapitel 3.4.2, Abbildung 3.4.15). Da H^α eine negative chemische Verschiebung erfährt (entsprechend negativer Spindichte) sollte die Spindichte an $\text{C}^{\text{q}2}$ ebenfalls negativ und das entsprechende Signal in den Hochfeldbereich des Spektrums verschoben sein. Somit kann der Peak bei -72.7 ppm $\text{C}^{\text{q}2}$ zugeordnet werden ($\delta_{\text{exp}}^{\text{HF,T}} = -221.1$ ppm).^{*} Das benachbarte $\text{C}^{\text{q}3}$ ist eine Bindung weiter entfernt von dem parama-

^{*}Für die Definition von $\delta_{\text{exp}}^{\text{HF,T}}$ siehe Kapitel 3.4.2

gnetischen Ni(II)-Zentrum und sollte eine positive Spindichte aufzeigen, welche zudem etwas kleiner sein sollte als diejenige von C^{q2}. Aus diesem Grund gehört das Signal bei 290.0 ppm zu dem quartären Kohlenstoff C^{q3} ($\delta_{\text{exp}}^{\text{HF},T} = 153.1$ ppm) und das quartäre Guanidin-Kohlenstoff führt zu dem ¹³C-Signal, welches mit 681.0 ppm den stärksten paramagnetischen Shift erfährt.

Diese Zuordnung der ¹³C-Resonanzen wird durch deren Temperatur-

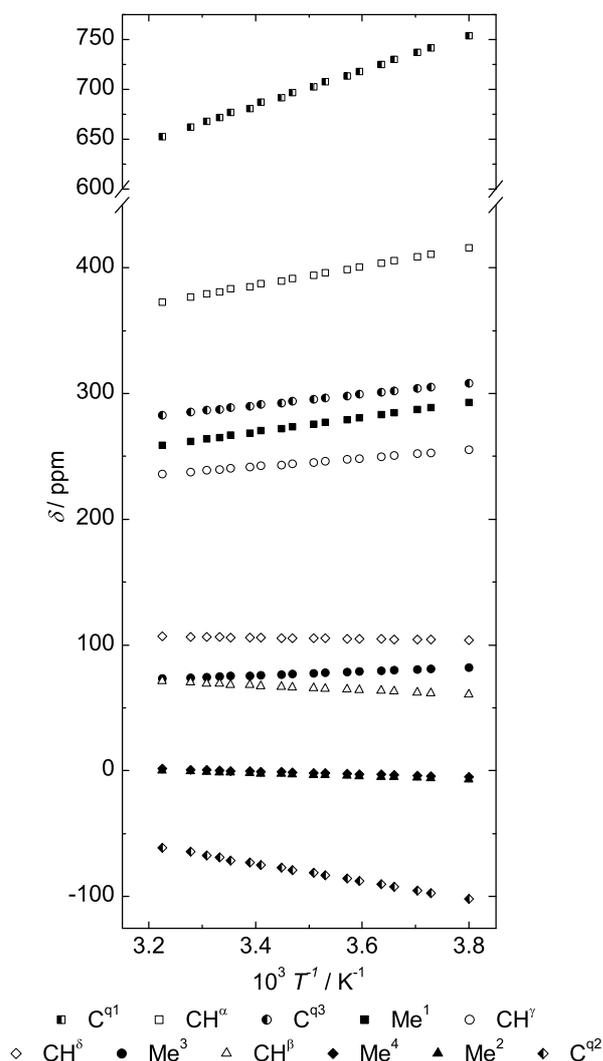


Abbildung 3.4.5. Curie-Plot der VT-¹³C-NMR Daten (CD₂Cl₂, 150.92 MHz) für [(btmgbp)NiCl₂]. Die chemischen Verschiebungen der ¹³C-Signale der Methylgruppen werden mit ausgefüllten Datenpunkten dargestellt, halb gefüllte Datenpunkte repräsentieren die quartären Kohlenstoffatome und die nicht gefüllten Datenpunkte bezeichnen die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome.

Tabelle 3.4.1. Die chemischen Verschiebungen δ in den ^1H -NMR-Spektren von $[(\text{btmgbp})\text{NiCl}_2]$ und $[(\text{btmgbp})\text{NiBr}_2]$ bei 22°C (600.13 MHz, CD_2Cl_2).

$[(\text{btmgbp})\text{NiX}_2]$	H^α	H^β	H^γ	H^δ	Me^1	Me^2	Me^3	Me^4
$\text{X} = \text{Cl}$ δ / ppm	-8.5	19.9	-9.4	17.4	42.2	12.9	18.9	4.5
$\text{X} = \text{Br}$ δ / ppm	-10.6	19.6	-9.6	14.0	28.6	14.0	18.8	6.4

abhängigkeit gestützt (Abbildung 3.4.5). Für alle chemischen Verschiebungen δ wird eine lineare T^{-1} -Beziehung gefunden, was im Einklang mit einem Curie-Verhalten steht. Eine Erwärmung des Systems führt zu einer Verschiebung aller Signale in Richtung des diamagnetischen Bereichs, wobei diese auf der δ -Skala, abhängig von der Spindichte, entweder positiv oder negativ sein kann. Das Signal mit der stärksten Tieffeldverschiebung zeigt die stärkste Temperaturabhängigkeit im Curie-Plot (C^{q1} bei 681.0 ppm). Während die Signale von CH^β und CH^δ in den Bereich typischer diamagnetischer aromatischer Kohlenstoffatome wandern, verschiebt sich das Signal von Me^3 bei höherer Temperatur in Richtung kleinerer ppm-Werte und führt schließlich zu einer fast vollständigen Überlappung der Signale von CH^β und Me^3 .

Die ^1H -NMR-Spektren von $[(\text{btmgbp})\text{NiCl}_2]$ und $[(\text{btmgbp})\text{NiBr}_2]$ unterscheiden sich in zwei wichtigen Punkten (Tabelle 3.4.1). Zum einen sind die Signale der Me^1 -Protonen in $[(\text{btmgbp})\text{NiBr}_2]$ mit 28.6 ppm viel weniger tieffeldverschoben als in $[(\text{btmgbp})\text{NiCl}_2]$ zum anderen ist die Hochfeldverschiebung des aromatischen H^α (-10.6 ppm) noch größer. Alle anderen Protonen können in derselben Weise zugeordnet werden, wie in $[(\text{btmgbp})\text{NiCl}_2]$. Daraus ergibt sich eine chemische Verschiebung der Me^2 -Protonen zu 14.0 ppm, der Me^3 -Protonen zu 18.8 ppm und der Me^4 -Protonen zu 6.4 ppm. Die Resonanzen der aromatischen Protonen werden bei 19.6 (H^β), -9.6 (H^γ) und 14.0 ppm H^δ gefunden.

Diese Zuordnung wird außerdem durch die longitudinalen Relaxationszeiten (T_1) aller Signale von $[(\text{btmgbp})\text{NiCl}_2]$ und $[(\text{btmgbp})\text{NiBr}_2]$ unterstützt (Tabelle 3.4.2). Die Bestimmung erfolgte dabei nach der *Inversion-Recovery*-Methode. Hierbei wird zunächst ein 180° -Puls in die Probe eingestrahlt, der ein Umklappen des Magnetisierungsvektors bewirkt (Abbildung 3.4.6). Die Magnetisierung zeigt nach dem Impuls in die $-z$ -Richtung. Nach einem bestimmten Intervall τ wird ein 90° -Puls eingestrahlt, der die Magnetisierung in die xy -Ebene dreht und somit detektierbar macht. Vorzeichen und Intensität des erhaltenen Signals hängen davon ab, wie groß der Betrag und die Richtung der Magnetisierung nach dem Intervall τ war. Da der Betrag der Magnetisierung im Zeitintervall τ exponentiell auf seinen Gleichgewichtswert relaxiert, kann T_1 für ein bestimmtes Signal ermittelt werden, indem man eine Reihe von Spektren nach unterschiedlichen Intervallen τ aufnimmt und an deren Intensitäten eine exponentielle Regression durchführt.

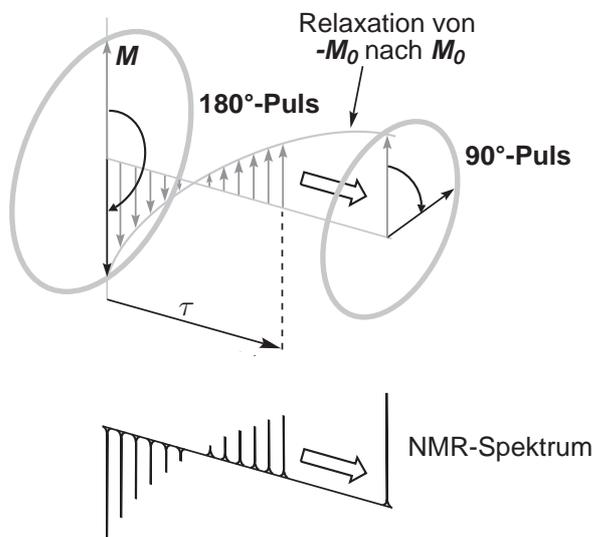


Abbildung 3.4.6. Schematische Darstellung der Bestimmung der T_1 -Relaxationszeit nach der *Inversion-Recovery*-Methode.

In den Beispielen $[(\text{btmgbp})\text{NiCl}_2]$ und $[(\text{btmgbp})\text{NiBr}_2]$ relaxieren die Signale der Me^1 -Gruppen beider Komplexe um den Faktor 10 schneller als diejenigen der anderen Methylgruppen. Zudem vergrößert sich bei den aromatischen Protonen die Relaxationzeit mit zunehmendem Abstand zum paramagnetischen Zentrum in der Reihe $\text{H}^\alpha < \text{H}^\beta < \text{H}^\gamma$. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit der Theorie überein, wobei die Hyperfeinkopplungskonstante bei zunehmender Anzahl an Bindungen zwischen paramagnetischem Zentrum und untersuchtem Kern kleiner wird. Aus diesem Grund zeigen sowohl H^β als auch H^δ , die beide fünf Bindungen von dem Nickel(II)-Atom entfernt sind und deren Abstand dazu durch den Raum ebenfalls sehr ähnlich ist, vergleichbare T_1 -Werte.

3.4.1.2 $[(\text{btmgn})\text{NiX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

In Kapitel 3.2.1 wurde bereits angesprochen, in wieweit sich die Variation des Liganden auf die räumliche Struktur des Komplexes auswirkt. So ergibt sich durch die formale Substitution von btmgbp durch btmgn zum einen ein kleinerer $\angle(\text{N-Ni-N})$ -Winkel, zum anderen ein planares aromatisches Rückgrat. Es überrascht somit nicht, dass sich dadurch auch das dynamische Verhalten der Methylgruppen der Guanidineinheiten verändert. Können $[(\text{btmgbp})\text{NiCl}_2]$ und $[(\text{btmgbp})\text{NiBr}_2]$ in der NMR-Zeitskala bei Raumtemperatur als starr angesehen werden (z. B. vier verschiedene Methylsignale), so sind die Systeme $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ und $[(\text{btmgn})\text{NiBr}_2]$ flexibler und man erkennt in den entsprechenden ^1H -NMR-Spektren bei 30°C

Tabelle 3.4.2. Chemische Verschiebung δ und longitudinale (Spin-Gitter-) Relaxationszeit T_1 für ^1H bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ (CD_2Cl_2 , 200.13 MHz).

	[(btmgbp)NiX ₂]				[(btmgn)NiX ₂]				[(bdmegb)NiX ₂]				
	X = Cl		X = Br		X = Cl		X = Br		X = Cl		X = Br		
	δ/ppm	T_1/ms	δ/ppm	T_1/ms	δ/ppm	T_1/ms	δ/ppm	T_1/ms	δ/ppm	T_1/ms	δ/ppm	T_1/ms	
H ^{α}	-13.2	27.3	-16.0	4.9	-7.9	29.9	-11.0	11.1	H ^{α}	9.2	63.2	9.8	62.7
H ^{β}	23.7	137.3	23.4	69.4	29.7	231.5	29.8	125.0	H ^{β}	5.4	#	4.7	354.5
H ^{γ}	-13.9	268.4	-14.2	83.4	-12.7	170.5	-10.7	74.0	Me	57.9	8.9	52.1	12.6
H ^{δ}	21.0	78.5	20.3	66.9	–	–	–	–	-CH ₂ -	59.3	43.7	63.7	81.5
Me ¹	55.7	3.5	36.8	2.8	64.4	4.0	43.3	2.2	-CH ₂ -	59.6	52.5	67.1	88.0
Me ²	16.0	29.4	17.4	18.0	32.0	28.3	34.0	17.2					
Me ³	23.1	98.6	23.0	52.9	38.9	69.2	37.8	40.4					
Me ⁴	3.7	50.1	6.4	27.5	19.0	23.6	21.2	9.6					

#Bei $-40\text{ }^\circ\text{C}$ überlappt das Signal des Lösungsmittels das entsprechende Signal der Probe.

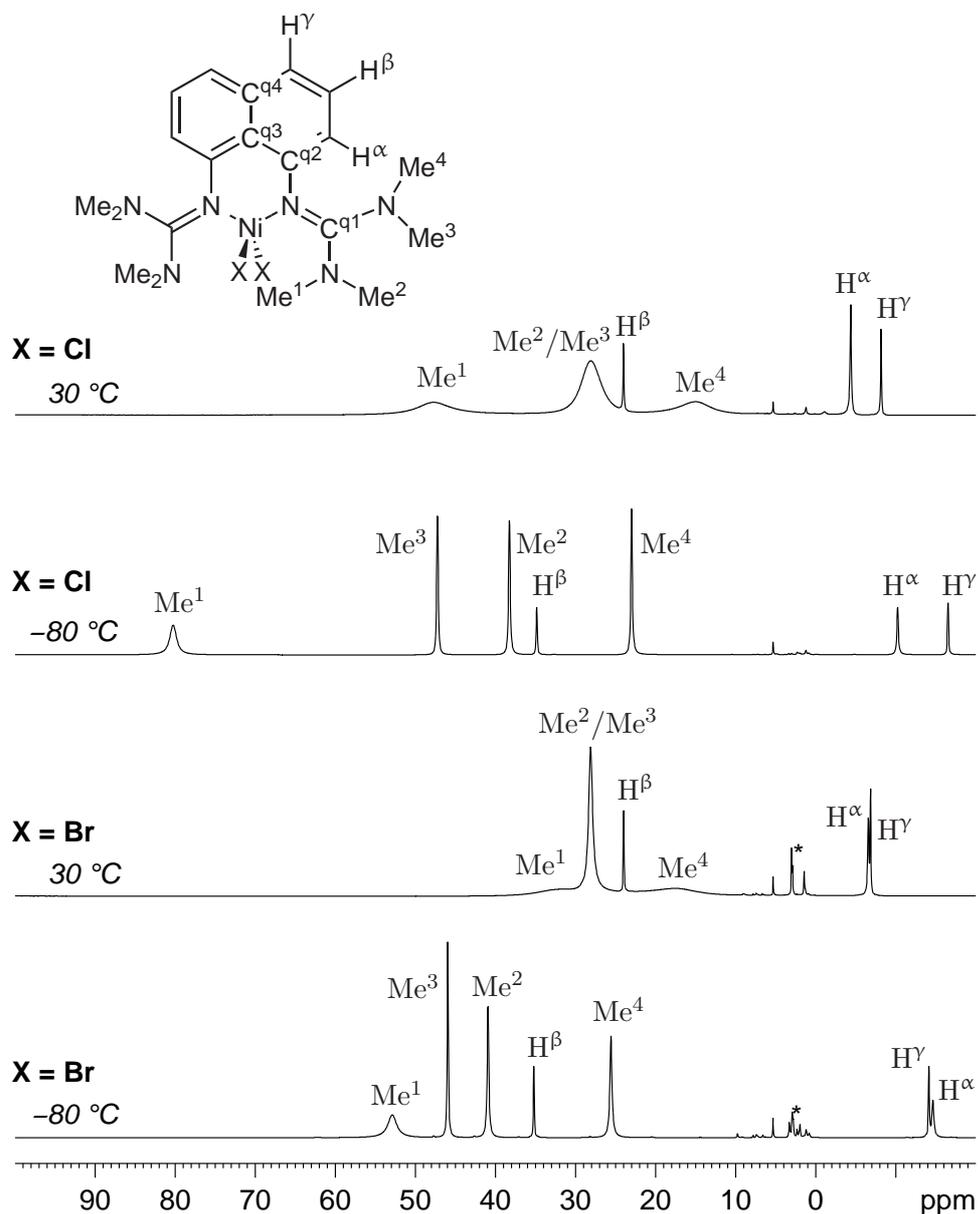


Abbildung 3.4.7. ^1H -NMR-Spektren von $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ und $[(\text{btmgn})\text{NiBr}_2]$ (CD_2Cl_2 , 200.13 MHz). * = Spuren des nicht koordinierten Liganden.

lediglich die Resonanzen der aromatischen Protonen (Abbildung 3.4.7). Für [(btmgn)NiCl₂] sind diese bei 24.0, -4.4 und -8.2 ppm gut aufgelöst. Bei dieser Temperatur findet man für die Methylgruppen nur drei breite Signale bei 47.7, 28.1 und 15.0 ppm. Jedoch kann bereits beim Abkühlen auf 20 °C eine Aufspaltung des zentralen breiten Signals in zwei separate Peaks beobachtet werden und bei -80 °C erkennt man vier scharfe, diskrete Peaks der Methylprotonen bei 80.2, 47.2, 38.3 und 23.0 ppm. Zudem wandern die Signale der Methylgruppen und des aromatischen H^β (34.8 ppm) in Richtung tiefes Feld, während die übrigen Signale, die den aromatischen Protonen H^α (10.3 ppm) und H^γ (16.5 ppm) zugeordnet werden können, eine Hochfeldverschiebung erfahren. Die Zuordnung der Signale kann hierbei in gleicher Weise wie in [(btmgbp)NiCl₂] und [(btmgbp)NiBr₂] erfolgen, wiederum unter der Annahme einer dominierenden Fermi-Kontakt-Wechselwirkung. Integration der Signale bei -80 °C ergibt das erwartete Intensitätsverhältnis von 3:3:3:1:3:1:1. Die VT-¹H-NMR-Spektren zeigen zudem, dass das Signal bei 47.2 (Me³) mit demjenigen bei 38.3 ppm (Me²) sowie das Signal bei 80.2 (Me¹) mit demjenigen bei 23.0 ppm (Me⁴) austauschen. Diese Austauschwechselwirkung überführt die Gruppen Me¹ und Me⁴ ineinander (Me¹ ↔ Me⁴), genauso wie die Gruppen Me² und Me³ (Me² ↔ Me³). Dieser Effekt wird in Kapitel 3.4.3 näher behandelt.

In Abbildung 3.4.8 ist die chemische Verschiebung δ aller Signale als Funktion von T^{-1} über einen Temperaturbereich von -90 bis 30 °C dargestellt. Für Temperaturen bis 10 °C zeigen alle Signale ein typisches Curie-Verhalten. Oberhalb dieser Temperatur weichen die Werte von einem solchen Verhalten auf Grund dynamischer Effekte ab. Speziell die Austauschwechselwirkung zwischen Me² und Me³ kann hier sehr gut beobachtet werden.

Das dynamische Verhalten, wie es in den ¹H-NMR-Spektren zu beobachten ist, kann in den ¹³C-NMR-Spektren nicht gefunden werden. Dies lässt sich durch die größere Signalverschiebung erklären, was wiederum zu höheren Koaleszenztemperaturen führt. Die Zuordnung der Signale erfolgt dabei analog zu der des Komplexes [(btmgbp)NiCl₂] und so kann bei einer Temperatur von 22 °C das Signal bei 685.1 ppm der Resonanz von C^{q1} zugeordnet werden, während das Signal von C^{q2} mit -179.7 ppm stark in den Hochfeldbereich des Spektrums verschoben erscheint (Abbildung 3.4.9). Die Resonanz von C^{q3} liegt bei 262.1 ppm und diejenige von C^{q4} bei 0.4 ppm. Die Signale der aromatischen CH-Gruppen werden bei 683.7, 114.1 sowie 218.1 ppm gefunden und CH^α, CH^β und CH^γ zugeordnet. Die Signale der Methylgruppen können in der Reihenfolge Me¹ für das am stärksten tieffeldverschobene Signal bei 224.6 ppm, Me³ bei 20.3 ppm, Me² bei -17.1 ppm und Me⁴ bei -5.3 ppm zugewiesen werden.

In den ¹H-Spektren des entsprechenden Bromo-Derivates [(btmgn)NiBr₂] ist ein analoges Temperaturverhalten festzustellen (Abbildungen 3.4.7 und 3.4.10). Bei 30 °C geben lediglich die Protonen des Aromaten gut aufgelöste Signale bei 24.0, -6.6 und -6.8 ppm die H^β, H^α und H^γ zugeordnet werden

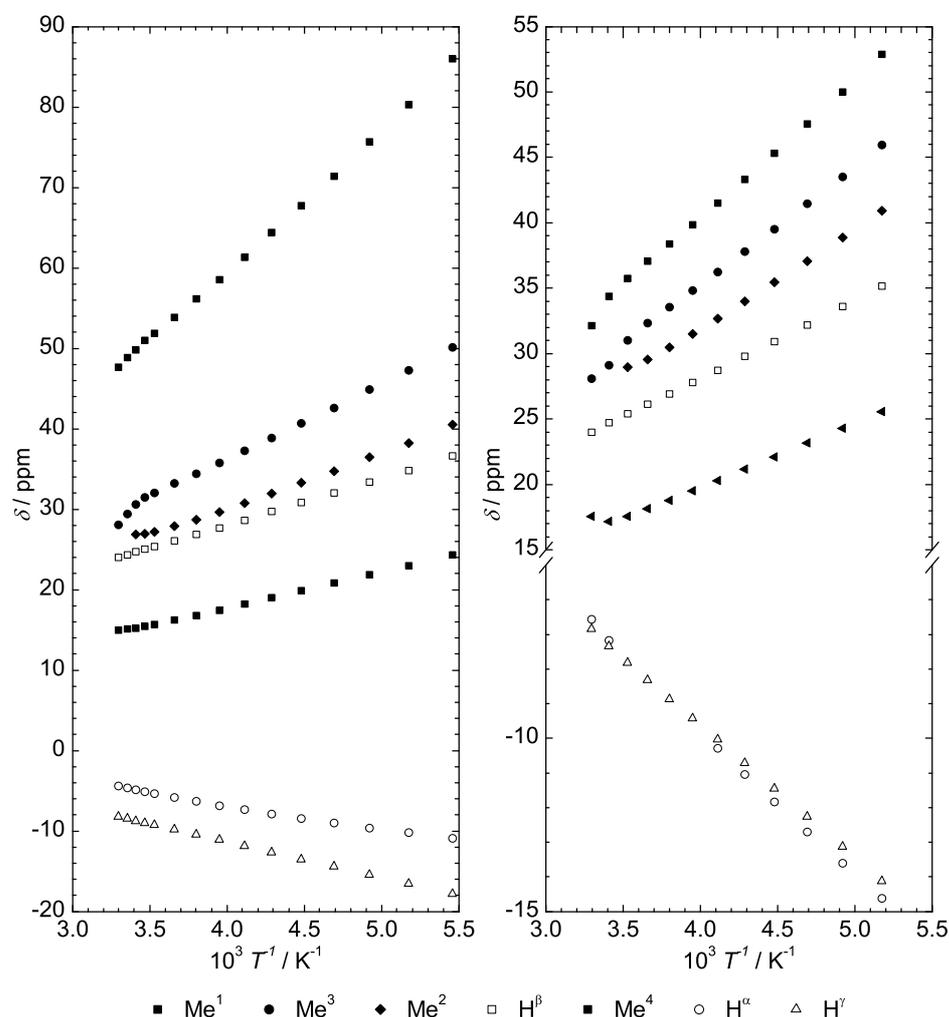


Abbildung 3.4.8. Curie-Plots der VT-¹H-NMR Daten von [(btmgn)NiCl₂] (*links*) und [(btmgn)NiBr₂] (*rechts*) (CD₂Cl₂, 200.13 MHz). Die chemischen Verschiebungen der Methylprotonen werden mit gefüllten Datenpunkten dargestellt, nicht gefüllte Datenpunkte bezeichnen die Werte der aromatischen Protonen.

können. Die Methylprotonen Me¹ und Me⁴ sind nur als sehr breite Signale bei 31.7 bzw. 17.5 ppm erkennbar und die Resonanzen von Me² und Me³ ergeben bei dieser Temperatur ein Signal bei 28.1 ppm. Durch Abkühlen der Probe auf 10 °C spaltet sich dieses Signal in zwei trennbare Resonanzen auf. Weiteres Absenken der Temperatur führt zu scharfen Signalen, wobei sich die Signale unterhalb von -30 °C aufgrund paramagnetischer Effekte wieder verbreitern. Aus der Linienbreite der aromatischen Protonen und dem Curie-Plot (Abbildung 3.4.8) wird deutlich, dass die Resonanz, die H^α zuzuordnen

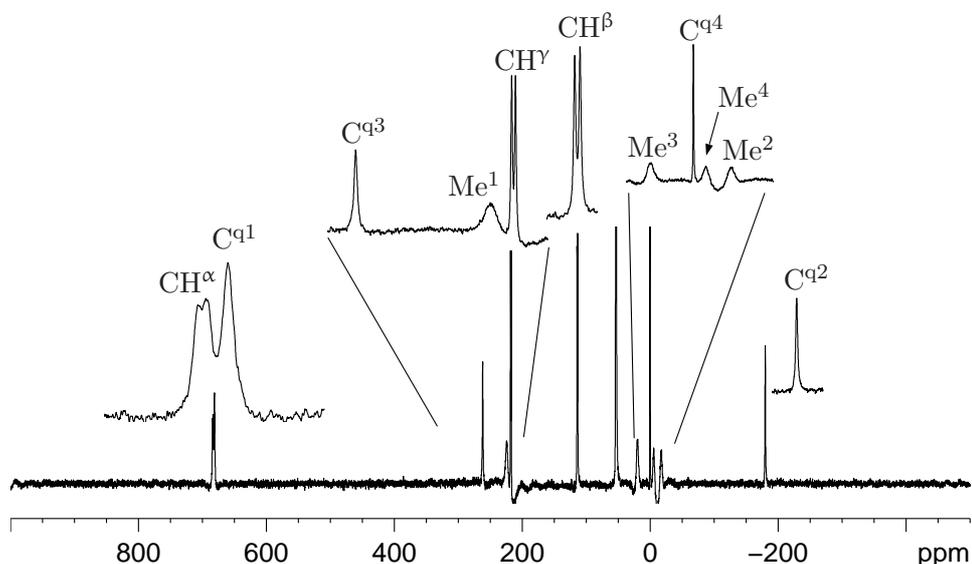


Abbildung 3.4.9. ^{13}C -NMR-Spektrum von $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ (CD_2Cl_2 , 150.92 MHz, 22°C).

ist, sich empfindlicher gegenüber einer Temperaturveränderung verhält als diejenige von H^γ . Dies führt dazu, dass das Signal von H^α dasjenige von H^γ beim Abkühlen im Temperaturbereich von 10°C bis -20°C überläuft. Bei -80°C sind alle Signale von $[(\text{btmgn})\text{NiBr}_2]$ weniger verschoben als in $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$, zeigen allerdings dasselbe Aufspaltungsmuster (Abbildung 3.4.7) und so ergeben die Integrale ein Verhältnis von 3:3:3:1:3:1:1, wie es bereits für $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ gefunden wurde.

Ein Vergleich der T_1 -Relaxationszeiten beider *btmgn*-Komplexe zeigt, dass alle Werte für $[(\text{btmgn})\text{NiBr}_2]$ um den Faktor 2-3 kleiner sind als diejenigen von $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ (Tabelle 3.4.2). Dennoch wird in beiden Komplexen der gleiche allgemeine Trend ersichtlich. So zeigen sowohl in $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ als auch in $[(\text{btmgn})\text{NiBr}_2]$ die Protonen der Me^1 -Gruppen jeweils die kürzesten Relaxationszeiten, gefolgt von ihren Austauschpartnern der Me^4 -Gruppe. Die Signale von Me^2 und Me^3 zeigen beide größere T_1 -Werte. Das aromatische Proton H^α , das jeweils dem paramagnetischen Zentrum am nächsten steht, zeigt eine Relaxationszeit, die in der selben Größenordnung wie die der Me^4 -Gruppe liegt. Wie erwartet, werden für die Resonanzen von H^β und H^γ in beiden Komplexen längere Relaxationszeiten bestimmt, was im Einklang dazu steht, dass diese Protonen weiter vom paramagnetischen Zentrum entfernt sind.

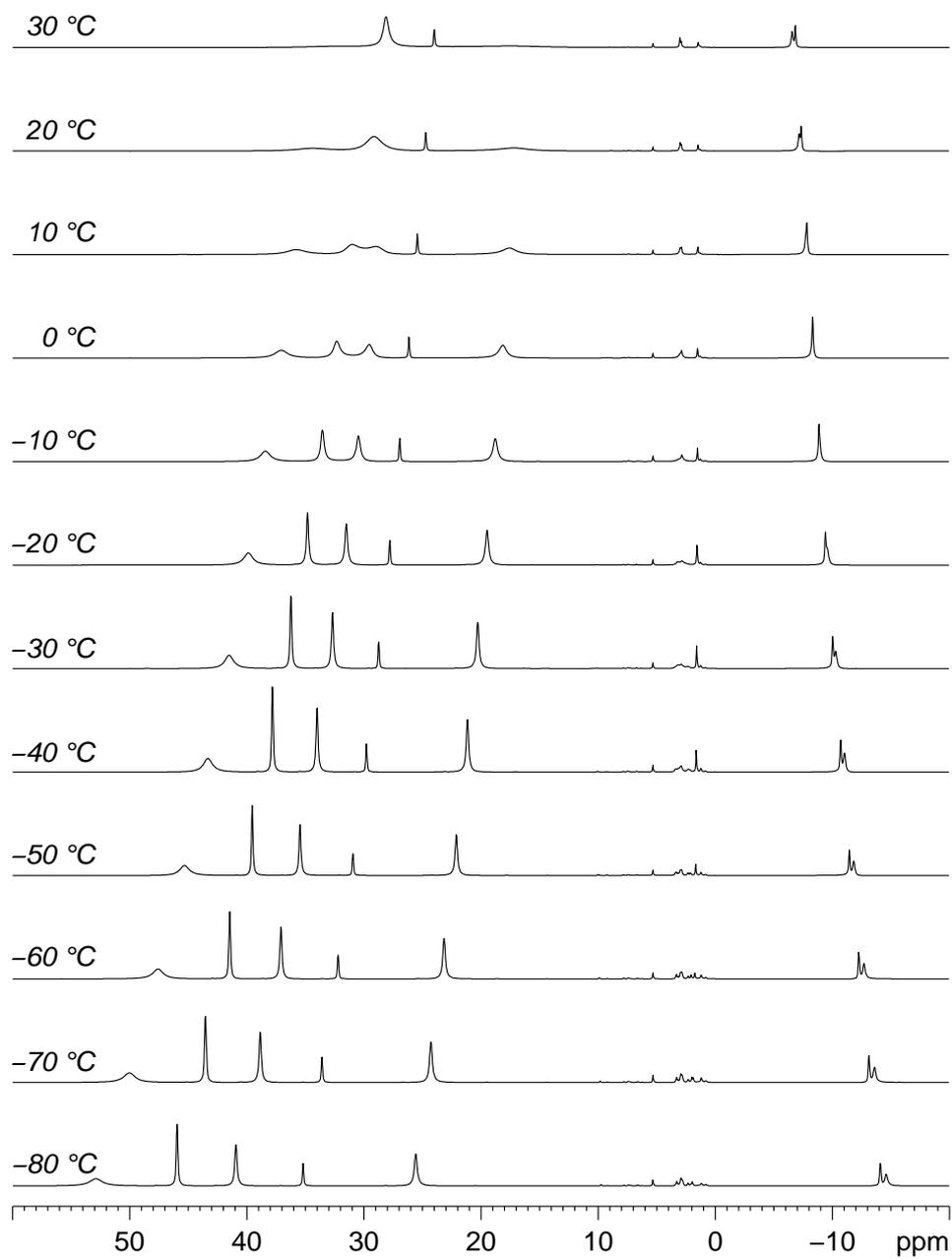


Abbildung 3.4.10. VT- ^1H -NMR-Spektren von $[(\text{btmgn})\text{NiBr}_2]$ (CD_2Cl_2 , 200.13 MHz).

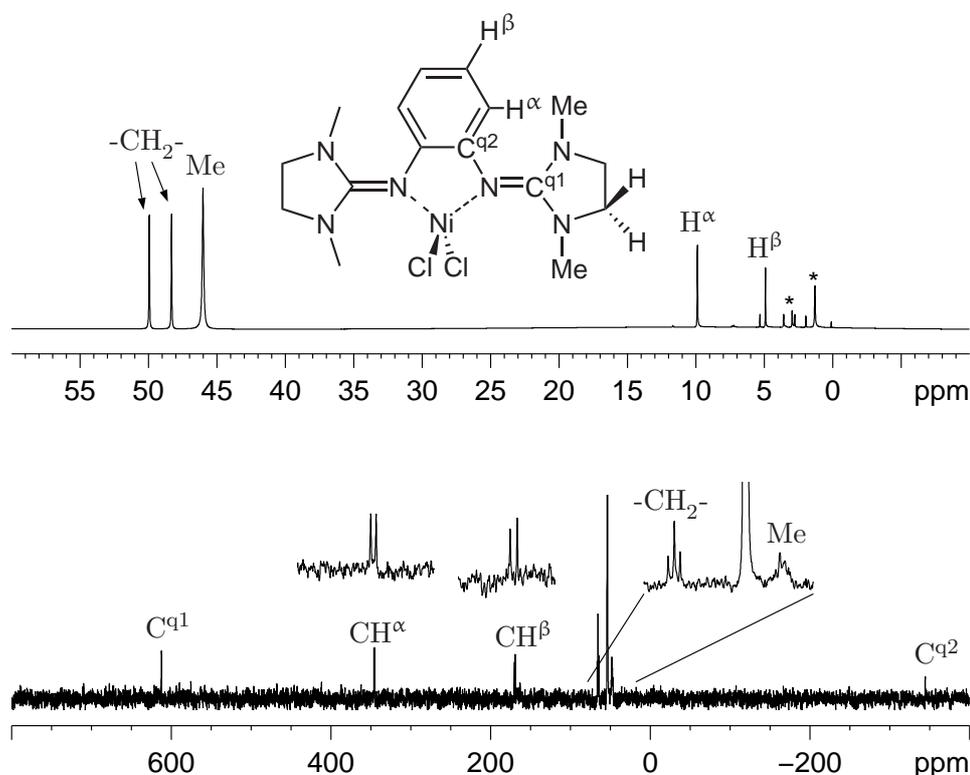


Abbildung 3.4.11. 1H -NMR-Spektrum (oben, 600.13 MHz) und ^{13}C -NMR-Spektrum (unten, 150.92 MHz) von $[(bdmegb)NiCl_2]$ (22 °C, CD_2Cl_2). * = Spuren des nicht koordinierten Liganden.

3.4.1.3 $[(bdmegb)NiX_2]$ (X = Cl, Br)

Durch den formalen Austausch des btmgn-Liganden durch bdmegb erhält man ein System, das die gleiche Symmetrie, jedoch einen kleineren Bisswinkel aufweist als die Komplexe $[(btmgn)NiX_2]$. Zudem ist hierbei die Rotation um die C^{q1} -N-Aminbindungen blockiert. Abbildung 3.4.11 zeigt das 1H - sowie das ^{13}C -NMR-Spektrum, Abbildung 3.4.12 die entsprechenden VT- 1H -NMR-Spektren von $[(bdmegb)NiCl_2]$. Bei Raumtemperatur führt der schnelle Austausch der NMe-Gruppen dazu, dass nur ein Signal der Methylgruppen sowohl im 1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum gefunden wird. Gleiches gilt für die $-CH_2-$ Gruppen, die im 1H -Spektrum zwei Signale, im ^{13}C -NMR-Spektrum allerdings nur ein Signal ergeben. Die Signale der aromatischen Protonen verspüren lediglich einen geringen paramagnetischen Einfluss und erscheinen bei 9.9 ppm für H^α und 4.9 ppm für H^β . Die Erklärung hierfür ist, dass sich nur ein vernachlässigbar kleiner Anteil an Spindichte im aromatischen Rückgrat des Systems befindet, wodurch die elektronische Umgebung von H^α etwas mehr beeinflusst wird als diejenige von H^β (siehe Diskussion Kapitel 3.4.2 und Abbildung 3.4.15). Im gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum

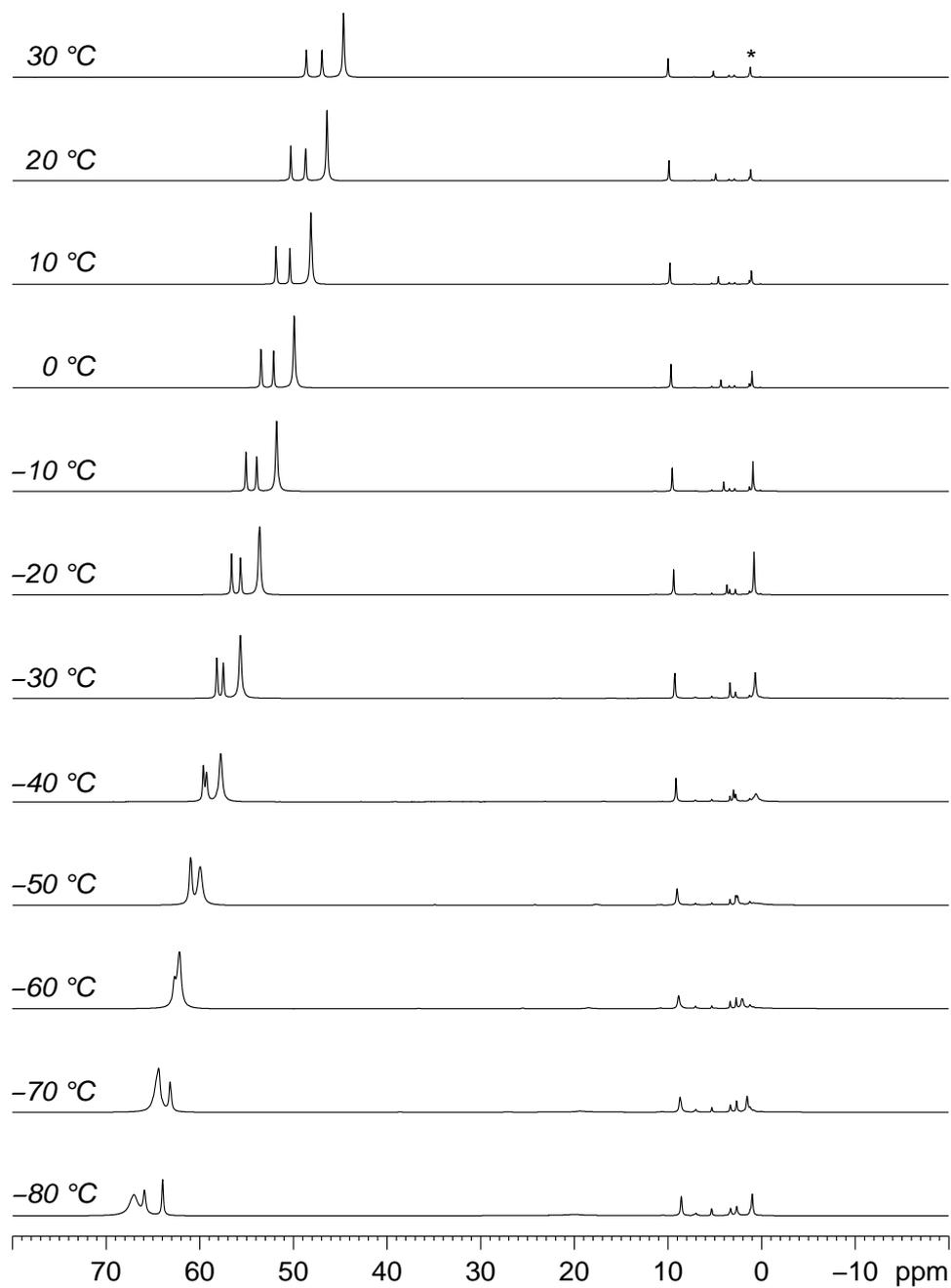


Abbildung 3.4.12. VT- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[(\text{bdmegb})\text{NiCl}_2]$ (CD_2Cl_2 , 200.13 MHz).

werden alle erwarteten Resonanzen gefunden (Abbildung 3.4.11). Die Signale der beiden quartären Kohlenstoffe erscheinen bei 612.3 und -344.5 ppm. In Analogie zu den zuvor besprochenen Komplexen $[(\text{btmgbp})\text{NiX}_2]$ und $[(\text{btmgn})\text{NiX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) und mit Hilfe von DFT-Rechnungen (siehe Tabelle 3.4.5 und Abbildung 3.4.15) erfolgt die Zuordnung in der Weise, dass das Signal im Tieffeldbereich des Spektrums C^{q1} zugeordnet werden kann und das Signal bei hohem Feld C^{q2} . Im Spektrum sind zudem zwei Dubletts bei 345.5 und bei 169.6 ppm zu beobachten, die den beiden aromatischen Kohlenstoffatomen CH^{α} und CH^{β} zugeordnet werden können. Wie im ^1H -NMR-Spektrum liegt auch hier das Signal von CH^{β} bereits im diamagnetischen Bereich. Das Signal bei 65.5 ppm kann auf Grund seiner Aufspaltung zu einem Triplet der verbrückenden Ethylengruppe zugeordnet werden und das breite Singulett bei 47.5 ppm gehört somit zu den Methylgruppen. Mit Hilfe eines zweidimensionalen $^1\text{J}\text{-C,H}$ -Korrelations-experiments konnte eine direkte Zuordnung der Protonenresonanzen zu den zugehörigen Kohlenstoffsignalen erfolgen (Abbildung 3.4.13). Die quartären Kohlenstoffato-

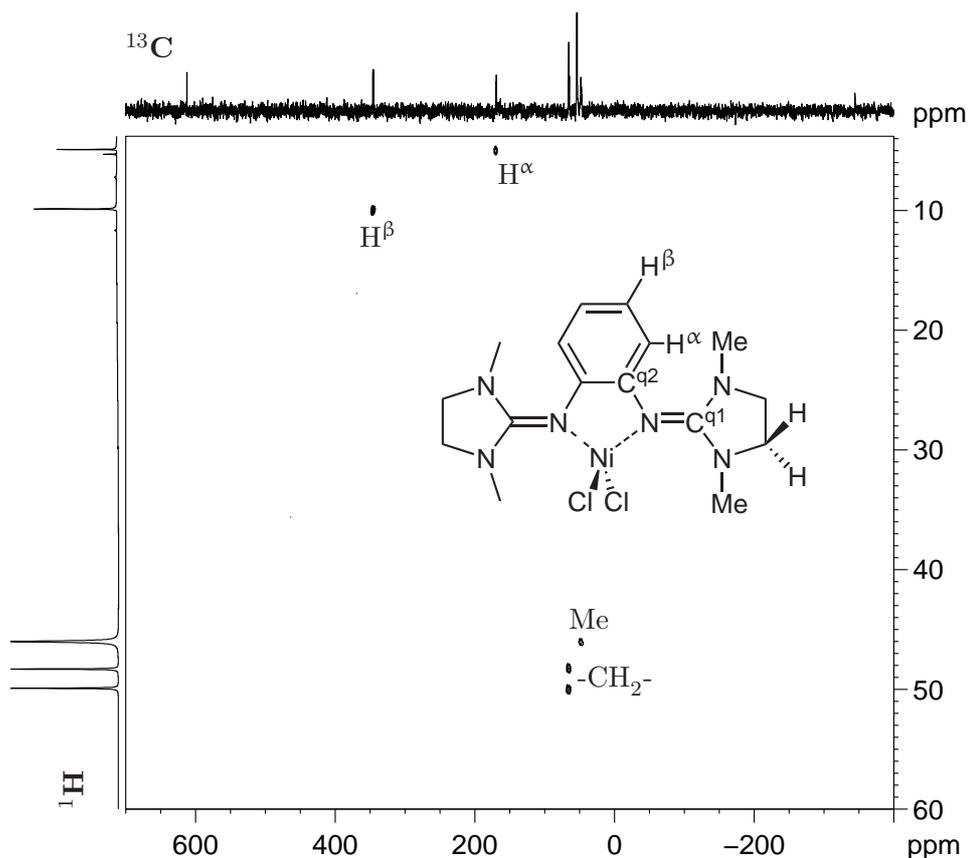


Abbildung 3.4.13. $^1\text{J}\text{-C,H}$ -Korrelations-NMR von $[(\text{bdmegb})\text{NiCl}_2]$ (CD_2Cl_2 , 600.13 MHz, 22 °C, ^{13}C in der direkten Dimension (F2)).

me können direkt identifiziert werden, da sie keine $^1J\text{-C,H}$ -Kopplungen mit den Protonen eingehen und dadurch auch keine Kreuzpeaks im Spektrum sichtbar sind. Die aromatischen Protonen wechselwirken mit den beiden Dubletts im ^{13}C -NMR-Spektrum und werden, wie oben diskutiert, zugeordnet. Gleiches gilt für die Methylprotonen, die einen Kreuzpeak mit dem breiten Singulett zeigen. Das Triplett im ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt eindeutig eine Wechselwirkung mit *beiden* Signalen der Ethylengruppe und somit stammen diese von den beiden Protonen die an *dasselbe* Kohlenstoffatom gebunden sind.

Der strukturell äquivalente Komplex $[(\text{bdmegg})\text{NiBr}_2]$ zeigt dieselben Charakteristika im ^1H -NMR-Spektrum wie der Chlorokomplex. Auch hier findet man zwei Signale für die Protonen der Ethylenbrücke und ein Signal für die Methylprotonen. Die Resonanzen der aromatischen Protonen befinden sich ebenfalls nahe des diamagnetischen Bereichs.

Die T_1 -Relaxationszeitmessungen für beide Komplexe $[(\text{bdmegg})\text{NiCl}_2]$ und $[(\text{bdmegg})\text{NiBr}_2]$ sind im Allgemeinen mit denen der zuvor diskutierten Komplexe identisch. Die Protonen der Methylgruppen, die dem paramagnetischen Zentrum am nächsten stehen, relaxieren um etwa eine Zehnerpotenz schneller als die Ethylenprotonen, wobei deren T_1 -Relaxationszeiten in derselben Größenordnung liegen, wie die des aromatischen H^α (Tabelle 3.4.2). In $[(\text{bdmegg})\text{NiBr}_2]$ zeigt H^β die längste Relaxationszeit, was im Einklang dazu steht, dass dieses Protonen am weitesten vom paramagnetischen Zentrum entfernt ist.

3.4.2 Vergleich der experimentell bestimmten paramagnetischen Verschiebungen mit den berechneten

Wie in Kapitel 2.4.2 bereits gezeigt wurde, setzt sich die chemische Verschiebung aus einem diamagnetischen und einem paramagnetischen Anteil zusammen. Die paramagnetische chemische Verschiebung wiederum ist proportional zur Hyperfeinkopplungskonstante und zur Spindichte am beobachteten Kern (vgl. Gleichungen 2.4.17 und 2.4.19). Somit kann aus der beobachteten chemischen Verschiebung die experimentelle Spindichte bestimmt und diese mit der Spindichte verglichen werden, die aus DFT-Rechnungen erhalten wird. Der experimentelle Hyperfeinterm $\delta_{\text{exp}}^{\text{HF},\text{T}}$ der Ni(II)-Komplexe kann ermittelt werden, wenn man die diamagnetische chemische Verschiebung von der beobachteten abzieht. Die diamagnetischen chemischen Verschiebungen (δ^{orb}) lassen sich entweder aus DFT-Rechnungen bestimmen oder aus den NMR-Spektren analoger diamagnetischer Verbindungen. In den vorliegenden Fällen konnte auf die NMR-Spektren der entsprechenden Zn(II)-Komplexe zurückgegriffen werden.^[154] Um die Güte dieser Methode zu überprüfen wurden die Orbitalterme δ^{orb} aller Wasserstoff- und Kohlenstoffatome des Referenzsystems $[(\text{btmgn})\text{MCl}_2]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Ni}$) quantenchemisch berechnet, die Werte, wenn nötig, gemittelt und mit den experi-

mentellen Daten verglichen (Tabelle 3.4.3). Es fällt auf, dass zwischen den berechneten chemischen Verschiebungen und den experimentellen Werten von [(btmgn)ZnCl₂] durchaus Unterschiede festzustellen sind, der allgemeine Trend sowohl im ¹H wie auch im ¹³C-NMR-Spektrum von Rechnung und Experiment stimmt jedoch überein. Im ¹H-NMR-Spektrum werden Abweichungen von etwa 0.1 ppm gefunden. Die Orbitalterme der ¹³C-Kohlenstoffatome weisen Abweichungen von bis zu 20 ppm auf, wobei die chemischen Verschiebungen der Methylgruppen deutlich exakter berechnet werden als die der quartären Kohlenstoffatome. Die quantenchemischen Berechnungen der Orbitalterme für [(btmgn)NiCl₂] ergeben mit denen für den Zn(II)-Komplex vergleichbare Werte. Tabelle 3.4.4 zeigt eine Gegenüberstellung der mit diesen Daten aus Gleichung 2.4.17 berechneten Hyperfeintermen von [(btmgn)NiCl₂] ($\delta_{\text{exp-exp}}^{\text{HF,T}}$ und $\delta_{\text{exp-calcd}}^{\text{HF,T}}$) und den ebenfalls für [(btmgn)NiCl₂] nach Gleichung 2.4.19 aus der Spindichte am entsprechenden Kernort berechneten Fermi-Kontakt-Termen.

Es wird dabei deutlich, dass eine bessere Übereinstimmung der Werte erhalten wird, wenn der Hyperfeinterm aus dem experimentell bestimmten Orbitalterm ermittelt wird. Aus diesem Grund wurden zur Bestimmung der Hyperfeinterme der übrigen Komplexe die experimentellen chemischen Verschiebungen der analogen Zn(II)-Komplexe verwendet ($\delta_{\text{exp-exp}}^{\text{HF,T}}$ *). Abbildung 3.4.14 stellt die gute strukturelle Übereinstimmung der Zn(II)- und Ni(II)-Komplexe dar.

Abbildung 3.4.15 zeigt die quantenchemisch (DFT) berechneten Spindichten der Komplexe [(btmgbp)NiCl₂], [(btmgn)NiCl₂] und [(bdmegb)NiCl₂]. Der alternierende Vorzeichenwechsel, insbesondere innerhalb des aromatischen Systems, lässt sich daraus sehr gut erkennen. Wie bereits erläutert wurde, spielt dieser eine entscheidende Rolle bei der Zuordnung der Signale in den NMR-Spektren. Die erhaltenen Spindichten wurden verwendet um die Fermi-Kontakt-Verschiebungen der Ni(II)-Komplexe zu berechnen und mit den experimentell erhaltenen paramagnetischen Verschiebungen zu vergleichen, welche, wie eben dargestellt, durch Subtraktion der chemischen Verschiebung der diamagnetischen Zn(II)-Referenzverbindung von der beobachteten chemischen Verschiebung, ermittelt werden können. Tabelle 3.4.5 fasst die Ergebnisse für die Komplexe [(btmgbp)NiCl₂], [(btmgn)NiCl₂] und [(bdmegb)NiCl₂] zusammen, Abbildung 3.4.16 stellt den Vergleich graphisch dar.

Für alle drei Komplexe kann eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung gefunden werden, dies gilt besonders für Atomzentren mit einem hohen Anteil an Spindichte. Es ergeben sich jedoch auch Diskrepanzen, wie beispielsweise für H^α und Me¹ in [(btmgn)NiCl₂] oder für -CH₂- und Me in [(bdmegb)NiCl₂]. Der Vergleich zeigt, dass sowohl Vorzeichen als auch Betrag der NMR-Resonanzen gerade im Fall der quartären Kohlen-

*im weiteren Textverlauf lediglich $\delta_{\text{exp}}^{\text{HF,T}}$

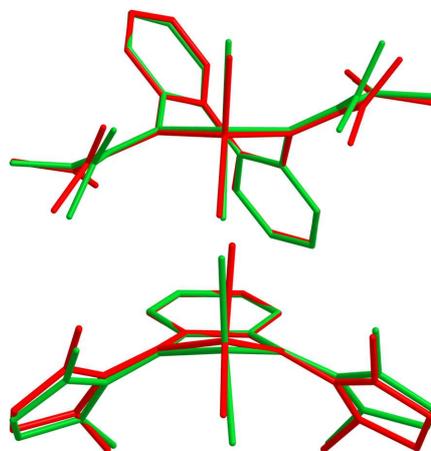


Abbildung 3.4.14. Darstellung der übereinandergelegten Kristallstrukturen des Zn(II) (*rot*) und des Ni(II)-Komplexes (*grün*) von [(btmgbp)MCl₂] (*oben*) und [(bdmegb)MCl₂] (*unten*) (M = Zn, Ni) zeigt deren gute strukturelle Übereinstimmung. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

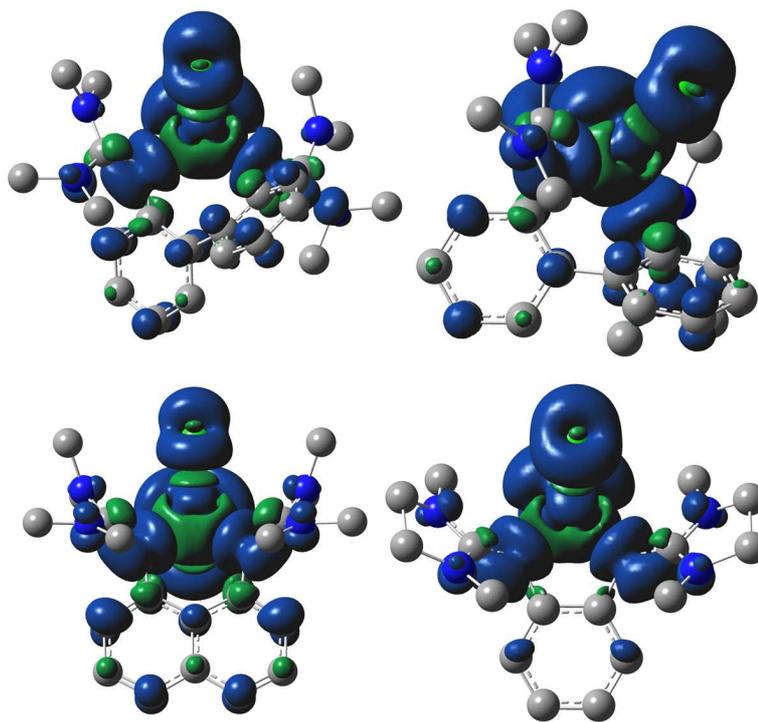


Abbildung 3.4.15. Darstellung der Spindichte ($\rho_s(\vec{r}) = 0.0004$ a.u., grün = positiv, blau = negativ) der Komplexe [(btmgbp)NiCl₂] (*oben links*) in Richtung des Ni-Cl-Vektors und (*oben rechts*) mit Blickrichtung auf die aromatische Ebene sowie von [(btmgbn)NiCl₂] (*unten links*) und [(bdmegb)NiCl₂] (*unten rechts*) (B3LYP/BS-I). Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

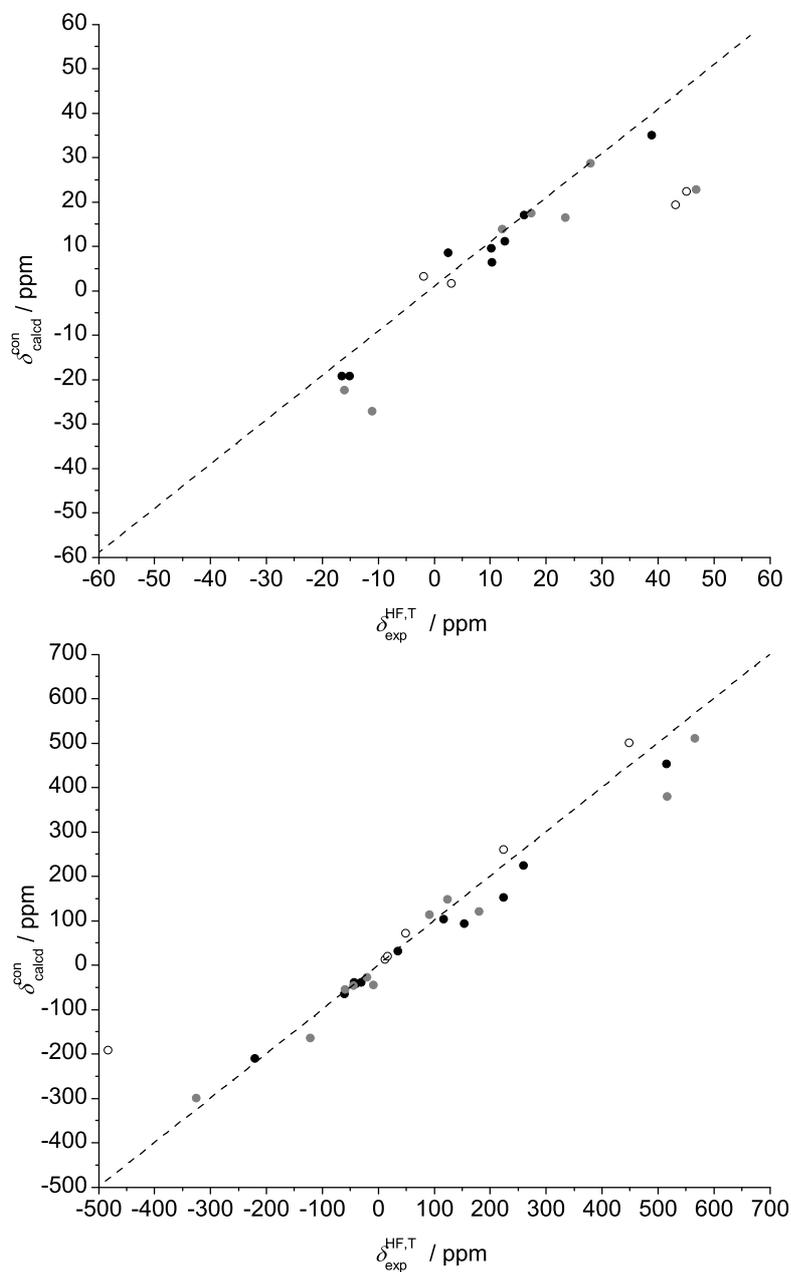


Abbildung 3.4.16. Vergleich der berechneten (Fermi-Kontakt) mit den experimentell erhaltenen paramagnetischen chemischen Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ (*oben*) und $^{13}\text{C-NMR}$ (*unten*). \bullet = $[(\text{btmgbp})\text{NiCl}_2]$, \circ = $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$, \circ = $[(\text{bdmegb})\text{NiCl}_2]$.

Tabelle 3.4.3. Vergleich der berechneten gemittelten Orbitalterme $\delta_{\text{calcd}}^{\text{orb}}$ von $[(\text{btmgn})\text{ZnCl}_2]$ und $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ (B3LYP/BS-I) mit den experimentell erhaltenen Werte ($\delta_{\text{exp}}^{\text{orb}}$) von $[(\text{btmgn})\text{ZnCl}_2]$. Werte in ppm

	$[(\text{btmgn})\text{ZnCl}_2]$	$[(\text{btmgn})\text{ZnCl}_2]$	$[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$
$^1\text{H-NMR}$	$\delta_{\text{calcd}}^{\text{orb}}$	$\delta_{\text{exp}}^{\text{orb}}$	$\delta_{\text{calcd}}^{\text{orb}}$
H $^\alpha$	6.36	6.29	6.58
H $^\beta$	7.38	7.25	7.41
H $^\gamma$	7.55	7.41	7.58
Me 1	3.30	3.16	3.33
Me 2	2.98	2.92	2.91
Me 3	2.71	2.78	2.71
Me 4	2.12	2.17	2.05
$^{13}\text{C-NMR}$			
C $^{\text{q}1}$	171.69	165.36	173.70
C $^{\text{q}2}$	155.51	146.08	155.95
C $^{\text{q}3}$	129.10	138.12	130.63
C $^{\text{q}4}$	144.67	121.71	144.39
CH $^\alpha$	123.81	118.01	124.97
CH $^\beta$	130.69	123.42	130.58
CH $^\gamma$	129.00	126.25	129.12
Me 1	43.11	45.13	42.46
Me 2	42.37	40.37	42.64
Me 3	43.33	42.2	43.50
Me 4	39.91	39.11	39.77

stoffatome und der CH-Gruppen recht exakt berechnet werden können. Die größte Abweichung im Fall der $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wird für C $^{\text{q}2}$ mit $\delta_{\text{exp}}^{\text{HF,T}} = -483.6$ ppm gegenüber $\delta_{\text{calcd}}^{\text{con}} = -191.5$ ppm gefunden. Für dieses Atom kann der Fermi-Kontakt nicht länger als dominanter Faktor der Gleichung 2.4.18 angenommen werden und die übrigen Terme müssen zusätzlich mit berücksichtigt werden. Als Hauptursache dieser starken Abweichung wird die erhebliche dipolare Wechselwirkung an C $^{\text{q}2}$ vermutet, da es das dem Ni(II)-Zentrum am nächsten stehende Kohlenstoffatom ist ($d(\text{Ni1-C}2^{\text{q}2}) = 2.8124(21)$ Å in der Kristallstruktur). Alle übrigen Kohlenstoffatome sind weiter vom paramagnetischen Zentrum entfernt, sodass der dipolare Beitrag zum Hyperfeinterm geringer ist.

Tabelle 3.4.4. Vergleich beider Methoden am Referenzsystem [(btmgn)NiCl₂]: Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnung ist besser, wenn die Orbitalterme aus dem Experiment des diamagnetischen Zn(II)-Komplexes ($\delta_{\text{exp-exp}}^{\text{HF,T}}$) anstelle der aus DFT-Rechnungen erhaltenen Werte ($\delta_{\text{exp-calcd}}^{\text{HF,T}}$) verwendet werden. Werte in ppm, $T = 22$ °C.

¹ H-NMR	$\delta_{\text{calcd}}^{\text{con}}$	$\delta_{\text{exp-exp}}^{\text{HF,T}}$	$\delta_{\text{exp-calcd}}^{\text{HF,T}}$
H ^α	-27.1	-11.1	-23.1
H ^β	17.6	17.3	27.4
H ^γ	-22.3	-16.1	-17.8
Me ¹	22.9	46.8	76.9
Me ²	16.5	23.4	35.5
Me ³	28.7	27.9	44.3
Me ⁴	13.8	12.2	20.9
<hr/>			
¹³ C-NMR			
C ^{q1}	379.7	516.1	507.8
C ^{q2}	-300.0	-325.8	-335.6
C ^{q3}	148.4	124.0	131.5
C ^{q4}	-164.3	-121.3	-144.0
CH ^α	510.6	565.7	557.0
CH ^β	-44.7	-9.4	-16.5
CH ^γ	113.3	91.9	89.0
Me ¹	121.3	179.5	182.2
Me ²	-54.3	-59.3	-60.6
Me ³	-27.1	-20,1	-22.4
Me ⁴	-46.3	-44.4	-45.1

3.4.3 Dynamische Prozesse

Die Komplexe [(btmgbp)NiX₂], [(btmgn)NiX₂] und [(bdmegb)NiX₂] (X = Cl, Br) zeigen in den NMR-Spektren alle ein bestimmtes dynamisches Verhalten, welches bereits von unserer Arbeitsgruppe für diamagnetische Komplexe beschrieben wurde:^[155] In den Spektren können zwei Austausch-Wechselwirkungen mit unterschiedlicher Austauschrate beobachtet werden, wobei bei tiefen Temperaturen die Methylgruppen Me¹ und Me⁴ sowie Me² und Me³ austauschen. Mit Hilfe einer Reihe diamagnetischer Komplexe (u. a. auch [(btmgn)ZnCl₂]) konnte gezeigt werden, dass dieser Austausch nicht von einer Rotation um die Doppelbindung herrührt, sondern vielmehr von

Tabelle 3.4.5. Paramagnetische NMR-Verschiebungen (600.13 MHz für ^1H -NMR, 150.92 MHz für ^{13}C -NMR, CD_2Cl_2) und berechnete Fermi-Kontakt Verschiebungen bei 22 °C. Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm.

^1H -NMR	[(btmgbp)NiCl ₂]		[(btmgn)NiCl ₂]		[(bdmegb)NiCl ₂]		
	$\delta_{\text{exp}}^{\text{HF,T}}$	$\delta_{\text{calcd}}^{\text{con}}$	$\delta_{\text{exp}}^{\text{HF,T}}$	$\delta_{\text{calcd}}^{\text{con}}$	$\delta_{\text{exp}}^{\text{HF,T}}$	$\delta_{\text{calcd}}^{\text{con}}$	
H ^α	-15.1	-19.2	-11.1	-27.1	H ^α	3.1	1.6
H ^β	12.6	11.2	17.3	17.6	H ^β	-1.9	3.2
H ^γ	-16.5	-19.2	-16.1	-22.3	Me	43.2	19.4
H ^δ	10.3	6.4	–	–	-CH ₂ -	45.1*	22.3
Me ¹	38.8	35.1	46.8	22.9			
Me ²	10.2	9.6	23.4	16.5			
Me ³	16.1	17.0	27.9	28.7			
Me ⁴	2.4	8.5	12.2	13.8			
^{13}C -NMR							
CH ^α	259.6	225.0	565.7	510.6	CH ^α	223.9	260.1
CH ^β	-61.1	-65.4	-9.4	-44.7	CH ^β	48.5	71.8
CH ^γ	117.1	103.7	91.9	113.3	Me	11.8	13.6
CH ^δ	-30.9	-38.3	–	–	-CH ₂ -	16.5	19.9
Me ¹	223.3	153.2	179.5	121.3	C ^{q1}	448.6	501.0
Me ²	-43.9	-38.3	-59.3	-54.3	C ^{q2}	-483.6	-191.5
Me ³	35.3	31.9	-20.1	-27.1			
Me ⁴	-39.4	-41.5	-44.4	-46.3			
C ^{q1}	514.8	453.1	516.1	379.7			
C ^{q2}	-221.1	-210.6	-325.8	-300.0			
C ^{q3}	153.1	94.1	124.0	148.4			
C ^{q4}	–	–	-121.3	-164.3			

*Mittelwert.

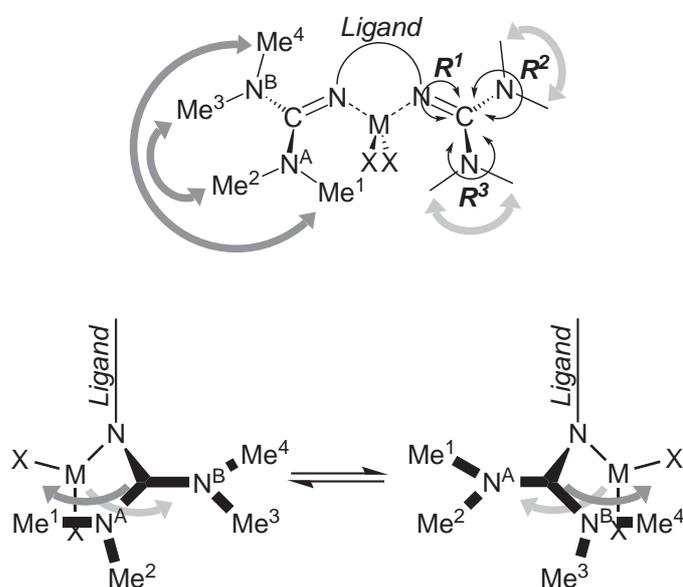


Abbildung 3.4.17. (oben) Dunkelgraue Pfeile beschreiben die beobachtete Austausch-Wechselwirkung bei tiefen Temperaturen, hellgraue Pfeile beschreiben den Austausch der Methylprotonen bei höheren Temperaturen. (unten) Seitenansicht entlang der Ligandenebene: Eine intramolekulare Oszillation des Metallzentrums ist für den beobachteten Austausch verantwortlich.

einer oszillierenden Bewegung des Metallatoms oberhalb und unterhalb der Ebene, die durch das Rückgrat des Liganden definiert ist, stammt. Bei höheren Temperaturen beobachtet man die erwartete Rotation um die $C-N$ -Einfachbindungen, die wiederum zu einem Austausch der Methylgruppen Me^1 und Me^2 sowie von Me^3 und Me^4 führt. Abbildung 3.4.17 stellt die beschriebenen Austausch-Wechselwirkungen vor.

Diese Wechselwirkungen sollten, wie es bereits bei den diamagnetischen Verbindungen, die ähnliche Strukturparameter aufweisen, geschehen ist,^[155] quantifiziert werden. Bei der Anwendung dynamischer NMR-Spektroskopie müssen zwei grundsätzliche Unterschiede zwischen diamagnetischen und paramagnetischen Verbindungen beachtet werden: i) Die paramagnetische Verschiebung selbst ist temperaturabhängig. Sie folgt in den meisten Fällen dem Curie-Gesetz, sodass die Resonanzfrequenz bei kleiner Änderung der Temperatur immernoch ausreichend gut vorhergesagt werden kann. Zudem ändert sich auch die Linienbreite der paramagnetischen Signale mit der Temperatur. ii) Die Trennung der Signale zweier miteinander chemisch austauschender Gruppen im NMR-Spektrum ist für gewöhnlich bei paramagnetischen Verbindungen viel größer als bei deren diamagnetischen Analoga. Dementsprechend sollten auch schnellere dynamische Prozesse in paramagnetischen Verbindungen beobachtbar sein. Findet man beispielsweise bei einer diamagnetischen Verbindung eine Signalkoaleszenz bei 300 K mit einem Un-

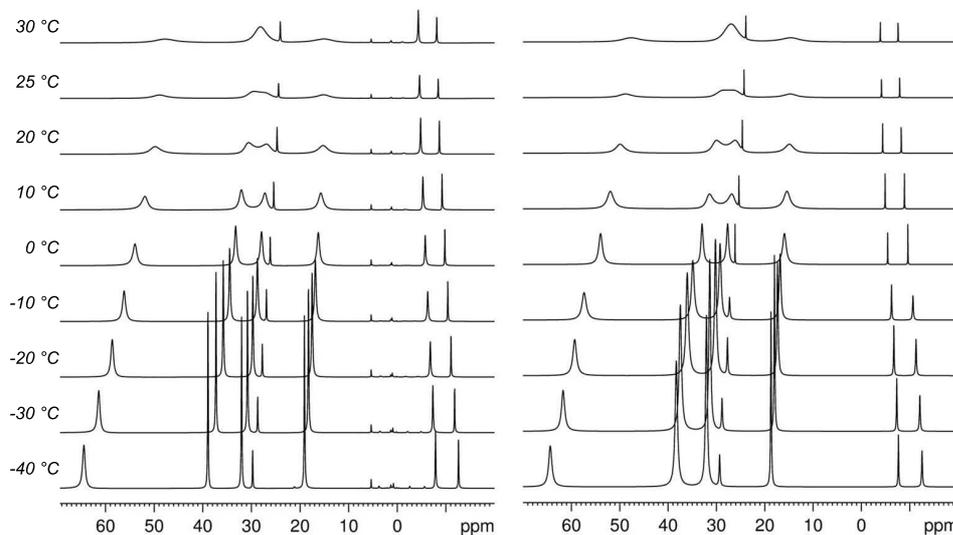


Abbildung 3.4.18. Experimentell erhaltene dynamische ^1H -NMR-Spektren von $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ (*links*) und simulierte NMR-Spektren (*rechts*).

terschied der chemischen Verschiebung der Signale von 1 ppm (600 Hz bei 600 MHz), entspricht dies einer Austauschrate $k_c = 1332 \text{ s}^{-1}$, während in einem paramagnetischen Beispiel der Unterschied der chemischen Verschiebung der Signale bei 50 ppm liegt (30000 Hz bei 600 MHz), was einer Austauschrate $k_c = 66000 \text{ s}^{-1}$ entspricht. k_c am Koaleszenzpunkt erhält man hierbei durch die Aufspaltung der Signale bei tiefen Temperaturen ($\Delta\nu$, in Hz) über (Prozesse 1. Ordnung):^[156]

$$k_c = \frac{\pi \Delta\nu}{\sqrt{2}} \approx 2.22 \cdot \Delta\nu \quad (3.4.1)$$

Die Freie Aktivierungsenthalpie ΔG_c^\ddagger bei der Koaleszenztemperatur T_c erhält man mit Hilfe von Gleichung 3.4.1 und der EYRING-GLEICHUNG:^[17,157]

$$k_c = \frac{\pi \Delta\nu}{\sqrt{2}} = \frac{k_B T_c}{h} \exp\left(-\Delta G_c^\ddagger / RT_c\right) \quad (3.4.2)$$

Somit sollte die dynamische NMR-Spektroskopie Einblicke in relativ schnelle dynamische Prozesse in Lösung erlauben. Um diese Aussage zu überprüfen, wurde die Dynamik von $[(\text{btmgn})\text{NiCl}_2]$ mit Hilfe der Linienformanalyse untersucht.^[158]* Hierzu wurde jedes einzelne paramagnetische Signal durch Annahme eines schnellen Austausches (10^9 s^{-1}) eines Signalpaars unterschiedlicher Intensität erhalten. Dabei ist dieses Signalpaar das aus der Hyperfeinkopplung mit dem ungepaarten Elektron resultierende Dublett. Das

*Es wurde eine von J. Rohonczy (Eötvös Loránd Universität, Ungarn) abgeänderte Version verwendet.

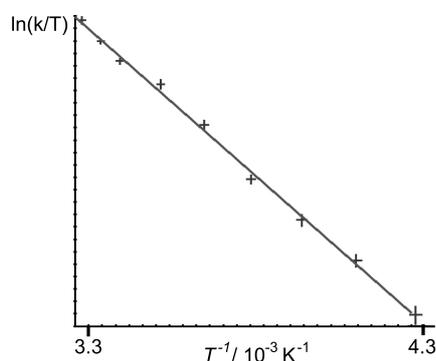


Abbildung 3.4.19. Eyring-Plot der Ergebnisse der Linienformanalyse von [(btmgn)NiCl₂]. $\Delta G^\ddagger = 39.6 \pm 2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -48 \pm 1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

NMR-Signal mit der größten Hyperfeinverschiebung (64.4 ppm bei -40°C) wurde durch zwei schnell austauschende Signale bei +1002 und -998 ppm simuliert. Mit einer großen Austauschrate und gleicher Intensität dieser beiden Signale erhält man die diamagnetische Verschiebung der NMe-Gruppe zu 2 ppm. Werden beide Resonanzen als unterschiedlich groß angenommen, verschiebt sich das gemittelte Signal in Richtung des Signals größerer Intensität. Daraus wurde die Größe des Elektron-Zeeman-Verhältnis zu 46.88 : 53.12

Tabelle 3.4.6. Parameter der paramagnetischen dynamischen Linienformanalyse ($T = -40^\circ\text{C}$) von [(btmgn)NiCl₂].

δ^{exp}	$\delta^{\text{dia,*}}$	Zuordnung	$\Delta\delta / \text{ppm}$
64.4	2	Me ¹	2000
38.9	2	Me ³	1188
32.0	2	Me ²	984
29.7	7.5	H ^{β}	715
19.1	2	Me ⁴	536
-7.9	7.5	H ^{α}	-495
-12.6	7.5	H ^{γ}	-655

*Ungefährer Wert.

Tabelle 3.4.7. Geschwindigkeitskonstanten k von [(btmgn)NiCl₂] aus der Linienformanalyse. Das Verhältnis gibt den willkürlich angenommenen Besetzungsunterschied der Elektron-Zeeman-Niveaus an. Die Elektronrelaxation wurde zu 10^9 s^{-1} angenommen.

$T / ^\circ\text{C}$	k / s^{-1}	Verhältnis
+30	3000	47.70 : 52.30
+25	2100	47.65 : 52.35
+20	1500	47.60 : 52.40
+10	1000	47.50 : 52.50
0	500	47.40 : 52.60
-10	200	47.30 : 52.70
-20	100	47.13 : 52.87
-30	50	47.01 : 52.99
-40	20	46.88 : 53.12

bestimmt, sodass die experimentell erhaltene chemische Verschiebung reproduziert wurde.* Da die Zeeman-Besetzung bei einer bestimmten Temperatur für alle NMR-Signale gleich groß ist, wurden die Regressionen an die übrigen paramagnetischen Signale mit demselben Verhältnis durchgeführt. Zur Simulation der Spektren bei unterschiedlicher Temperatur muss lediglich das Besetzungsverhältnis der Zeeman-Niveaus verändert werden. Mit dieser Methode konnte die experimentelle Abhängigkeit der Temperatur sehr gut reproduziert werden (Abbildung 3.4.18 und Tabellen 3.4.6).

Die Ergebnisse der Linienformanalyse sind in Tabelle 3.4.7 zusammengefasst. Die beobachteten Austauschraten führen zu einem EYRING-Plot, wie er in Abbildung 3.4.19 dargestellt ist. Sowohl die Aktivierungsenthalpie als auch die -entropie sind denen für das zuvor bestimmte diamagnetische Analogon [(btmgn)ZnCl₂] sehr ähnlich ($\Delta G^\ddagger = 43 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -41 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$).^[155] Der Koaleszenzpunkt liegt hier jedoch auf Grund der größeren Signalverteilung um 40 °C höher als in [(btmgn)ZnCl₂]. Diese Ergebnisse eröffnen die Möglichkeit, durch die Anwendung paramagnetischer NMR-Untersuchungen auch sehr schnelle dynamische Prozesse noch untersuchbar zu machen, die in der diamagnetischen NMR-Spektroskopie nicht mehr beobachtbar wären.

3.5 Elektronische Eigenschaften des Benchmark-Systems [(btmgb)NiCl₂]

Da die Katalysefähigkeiten der von Brookhart *et al.* entwickelten Diimin-Komplexe später Übergangsmetalle (Ni, Pd, Pt) erstaunlich groß sind (vgl. Kapitel 2.2) wuchs das Interesse, deren elektronische Strukturen im Detail zu verstehen. Gerade die Bisdiimin-Nickelkomplexe erfuhren dabei großes Interesse, als man sowohl durch experimentelle als auch durch theoretische Untersuchungen herausfand, dass der Ligand eine signifikante Rolle beim Elektronentransfer innerhalb des Moleküls spielt.^[159,160] Wieghardt *et al.* prägte in diesem Zusammenhang den Begriff der *nicht-unschuldigen Liganden*.^[161,162] Eines der ersten Beispiele hierfür ist das Dianion des *o*-Phenylendiamins (opda) und dessen Derivate.^[163,164] Lewis-Formeln von Metallkomplexen dieser Systeme können dabei auf verschiedene Arten aufgestellt werden (Abbildung 3.5.1). Welche der drei elektronischen Strukturen dieses Systems vorliegt, kann am einfachsten über die strukturellen Daten, insbesondere der CC-Bindungslängen im Benzolring und der C-N-Bindungen, abgeschätzt werden. So sind in dem System [Co(sbqdi)₂] (sbqdi = *engl.*: *semi-o-benzoquinonediimine*) die C2-C3- und die C4-C5-Bindungslängen signifikant kürzer als die übrigen C-C-Bindungen im Aromaten

*Die verwendete Zeeman-Besetzung entspricht hierbei nicht der realen Besetzung, da die Hyperfein-Aufspaltung des Referenzsignals von Me¹ aus technischen Gründen willkürlich auf 2000 ppm gesetzt wurde.

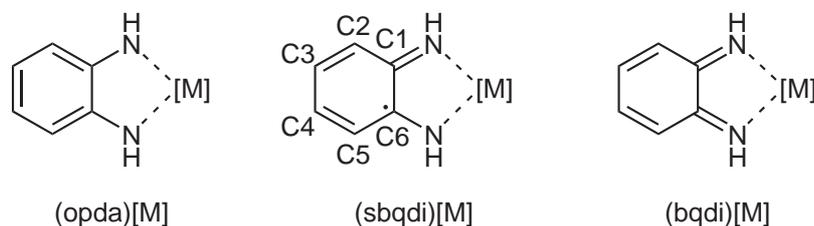


Abbildung 3.5.1. Erste Beispiele nicht-unschuldiger Liganden. Die Lewis-Formeln können hierbei auf verschiedene Arten formuliert werden, wobei ligandzentrierte Redox-Prozesse mit zu berücksichtigen sind.

und auch die C-N-Abstände sind hier mit 1.348(3) bis 1.371(8) Å relativ klein.^[165] Auch in dem System $[Ni(^Fsbqdi)_2]$ (wobei in Fsbqdi die an das Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch eine Pentafluorophenylgruppe substituiert sind) sind die Abstände zwischen C2-C3 und C4-C5 mit 1.350(6) und 1.352(7) Å verkürzt, während die restlichen C-C-Bindungen im Ring zwischen 1.409(6) und 1.429(6) Å liegen.^[166] Ein Beispiel, in dem eher eine bqdi-artige (bqdi = engl.: *benzoquinonediimine*) Elektronenverteilung vorliegt, kann in dem System $[Ru(bqdi)(PPh_3)_2(CH_3CN)_2][PF_6]_2$ gefunden werden:^[167] Die C2-C3 und C4-C5-Bindungslängen liegen bei 1.354(5) Å und bei 1.435(4)-1.457(5) Å für die restlichen C-C-Bindungen der C_6 -Einheit. Vergleicht man den btmgb-Liganden mit opda können durchaus strukturelle Parallelen gefunden werden, besitzen doch beide ein verbückendes Phenylen-Rückgrat mit einem delokalisierten π -Elektronensystem.

In Kooperation mit Prof. Dr. W. Scherer (Universität Augsburg) sollte der Komplex $[(btmgb)NiCl_2]$ als *Benchmark-System* herangezogen werden um die Topologie der aus Experimenten und theoretischen Untersuchungen erhaltenen Elektronendichte-Verteilung in den Bisguanidin-Komplexen sowie die Ursache für den großen $\sphericalangle(Cl-Ni-Cl)$ -Winkel zu verstehen. Desweiteren sollte der nicht-unschuldige Charakter von btmgb mit Hilfe der elektronischen Struktur des Komplexes untersucht werden.^[153]

Auf die magnetischen Eigenschaften dieses Systems wurde bereits in Kapitel 3.3 detailliert eingegangen und es konnte für das System $[(btmgb)NiCl_2]$ eine Nullfeldaufspaltung von $D = 32.4 \text{ cm}^{-1}$ bestimmt werden. Wie bereits in Kapitel 2.3.7 besprochen, liegt die Ursache des ZFS in einer schwachen Wechselwirkung der Spins, die durch die Spin-Bahn-Kopplungen hervorgerufen wird. Somit wird die Einmischung der Spin-Bahn-Kopplung bestimmter angeregter Zustände in den Grundzustandsterm des Bisguanidin- d^8 -Nickelkomplexes dessen elektronische Struktur und folglich dessen Elektronendichte-Verteilung beeinflussen. Aus diesem Grund wurden an dem System $[(btmgb)NiCl_2]$ experimentelle Ladungsdichte-Untersuchungen vorgenommen. Generell können diese gängige Methoden wie ESR sowie magnetische Suszeptibilitäts- oder Magnetisierungsmessungen unterstützen und

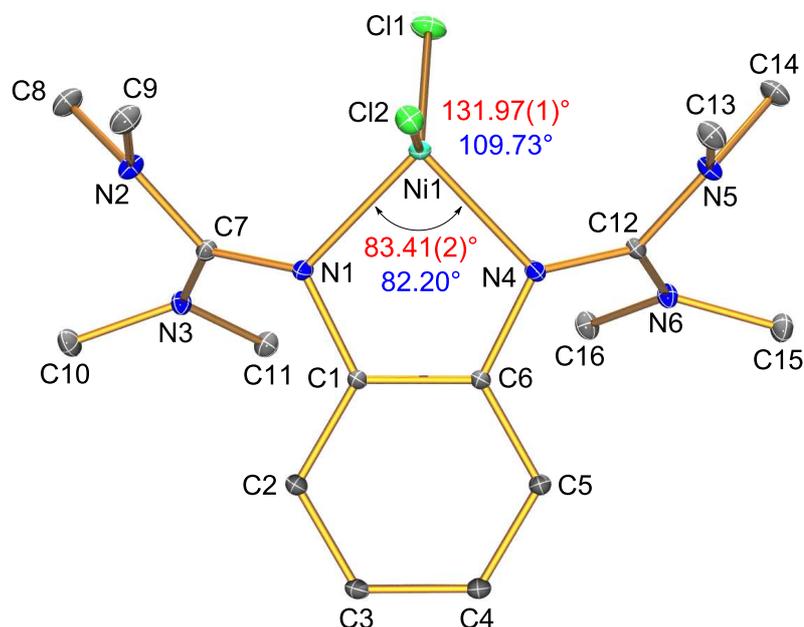


Abbildung 3.5.2. Molekülstruktur von $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ auf Basis hochauflösender Kristallstrukturdaten bei 7 K und anschließender Multipolverfeinerung sowie gemessene (*rot*) und theoretische Werte (*blau*) (PBE/PBE/6-311+g(d,p)) der $\angle(\text{Cl1-Ni1-Cl2})$ - und $\angle(\text{N1-Ni1-N4})$ -Winkel. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide auf 50 % Wahrscheinlichkeits-Level. Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Rückschlüsse auf das Vorhandensein eines ZFS zulassen. Da sie zudem nicht von relativistischen Effekten und Elektronenkorrelationen abhängig sind, können die experimentellen Ladungsdichteverteilungen ebenfalls als Referenzdichten für theoretische Untersuchungen herangezogen werden.^[168] Die Analyse der Topologie der experimentell erhaltenen Ladungsdichte-Verteilung von $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ sollte schließlich eine Quantifizierung des nicht-unschuldigen Ligandenverhaltens ermöglichen.

Hierfür wurden aus Einkristallen des Benchmark-Systems $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ dessen Molekülstruktur mit Hilfe hochauflösender Kristallstrukturdaten und anschließender Multipolverfeinerung bei 7 K erhalten und diese mit den DFT-optimierten Strukturen verglichen (siehe Abbildung 3.5.1 (für den Phenylring) und 3.5.2 (für Ni und die Guanidingruppen)). Es fällt hierbei eine gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment auf. Einzige Ausnahme macht dabei, wie bereits in den Diskussionen der Kristallstrukturen der Komplexe in Kapitel 3.2 hervorgehoben, ein weiteres Mal der Winkel $\angle(\text{Cl-Ni-Cl})$. Während er von beiden theoretischen Modellen mit 109.7° als fast idealer Tetraederwinkel vorhergesagt wird, liegt hier ein stark vergrößerter $\angle(\text{Cl-Ni-Cl})$ -Winkel mit $131.973(6)^\circ$ vor. Führt man jedoch eine DFT-Strukturoptimierung durch, in der dieser

Tabelle 3.5.1. Vergleich ausgewählter experimenteller und theoretischer Bindungslängen und topologischer Parameter der Elektronendichte-Verteilung am BCP des aromatischen Rings von $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ und dem freien btmgb Liganden.

Einheit	Methode	Bdg.länge / Å	$\rho(\vec{r}_c) / \text{eÅ}^{-3}$	$\nabla^2\rho(\vec{r}_c) / \text{eÅ}^{-5}$
C1-C6	(exp.)	1.4105(7)	2.15(4)	-22.3(1)
	(theo.) ^[a]	1.424	1.98	-18.3
	(theo.) ^[b]	1.419	2.03	-19.4
freies btmgb	(theo.) ^[a]	1.430	1.93	-17.3
C1-C2	(exp.)	1.3999(7)	2.08(5)	-18.9(2)
	(theo.) ^[a]	1.408	1.99	-18.4
	(theo.) ^[b]	1.405	2.04	-19.3
freies btmgb	(theo.) ^[a]	1.411	1.98	-18.1
C2-C3	(exp.)	1.3922(8)	2.07(5)	-17.3(2)
	(theo.) ^[a]	1.395	2.02	-18.9
	(theo.) ^[b]	1.394	2.07	-19.9
freies btmgb	(theo.) ^[a]	1.399	2.02	-19.0
C3-C4	(exp.)	1.3958(8)	2.21(4)	-25.0(1)
	(theo.) ^[a]	1.401	2.02	-19.0
	(theo.) ^[b]	1.397	2.07	-19.7
freies btmgb	(theo.) ^[a]	1.401	2.02	-19.0
C4-C5	(exp.)	1.3927(7)	2.07(5)	-17.3(2)
	(theo.) ^[a]	1.394	2.07	-19.8
	(theo.) ^[b]	1.389	2.02	-18.9
C5-C6	(exp.)	1.3984(7)	2.09(5)	-19.1(2)
	(theo.) ^[a]	1.405	2.04	-19.1
	(theo.) ^[b]	1.408	1.99	-18.4
N1-C1	(exp.)	1.4117(7)	1.97(6)	-15.9(2)
	(theo.) ^[a]	1.405	1.95	-18.6
	(theo.) ^[b]	1.400	2.00	-18.9
freies btmgb	(theo.) ^[a]	1.399/1.406	1.98/1.96	-19.3/-19.0

^[a]PBEPBE/6-311+g(d,p).^[b]PBE-ZORA/TZ2P.

Tabelle 3.5.2. Vergleich ausgewählter experimenteller und theoretischer Bindungslängen und topologischer Parameter der Elektronendichte-Verteilung am BCP um die zentrale Koordinationssphäre des Ni-Atoms und der Guanidineinheiten von [(btmgb)NiCl₂] und dem freien btmgb Liganden.

Einheit	Methode	Bdg.länge / Å	$\rho(\vec{r}_c) / \text{eÅ}^{-3}$	$\nabla^2\rho(\vec{r}_c) / \text{eÅ}^{-5}$
Ni-Cl1	(exp.)	2.2563(2)	0.54(1)	6.3(1)
	(theo.) ^[a]	2.283	0.47	4.8
	(theo.) ^[b]	2.268	0.49	5.2
Ni-Cl2	(exp.)	2.2468(2)	0.56(1)	7.0(1)
	(theo.) ^[a]	2.211	0.56	6.0
	(theo.) ^[b]	2.201	0.59	6.2
Ni-N1	(exp.)	1.9961(4)	0.56(2)	6.7(1)
	(theo.) ^[a]	2.010	0.58	8.7
	(theo.) ^[b]	2.005	0.59	8.3
Ni-N4	(exp.)	1.9888(5)	0.60(1)	8.9(1)
	(theo.) ^[a]	2.011	0.58	8.7
	(theo.) ^[b]	2.005	0.59	8.3
N1-C7	(exp.)	1.3245(7)	2.58(7)	-30.3(3)
	(theo.) ^[a]	1.337	2.29	-23.6
	(theo.) ^[b]	1.333	2.37	-25.3
freies btmgb	(theo.) ^[a]	1.303/1.301	2.44	-24.6/-24.7
N4-C12	(exp.)	1.3266(7)	2.57(7)	-29.6(3)
	(theo.) ^[a]	1.333	2.37	-25.6
	(theo.) ^[b]	1.336	2.29	-23.6
C7-N2	(exp.)	1.3555(7)	2.26(6)	-18.4(3)
	(theo.) ^[a]	1.369	2.12	-21.2
	(theo.) ^[b]	1.365	2.19	-22.9
N2-C8	(exp.)	1.4497(7)	1.79(6)	-15.8(3)
	(theo.) ^[a]	1.462	1.72	-20.5
	(theo.) ^[b]	1.458	1.75	-14.7

^[a]PBEPBE/6-311+g(d,p)

^[b]PBE-ZORA/TZ2P

Winkel mit dem Wert aus dem Experiment fixiert wird, so erhöht sich die Energie lediglich um 3 kJ mol^{-1} , ohne dass sich dabei die restlichen Strukturparameter signifikant ändern. Somit kann von einem relativ flachen Energiepotential bezüglich der Verzerrung des $\sphericalangle(\text{Cl-Ni-Cl})$ -Winkels ausgegangen werden. Ursache könnte hierfür das aus der Nullfeldaufspaltung resultierende Einmischen bestimmter angeregter Zustände in den Grundzustand sein. Dieser Unterschied des $\sphericalangle(\text{X-Ni-X})$ -Winkels (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zwischen Experiment und DFT-Rechnung von ca. 15° , verbunden mit einem flachen Energiepotential, konnte ebenfalls für das System $[(btmgb)NiBr_2]$ gefunden werden. Auch die übrigen untersuchten Bisguanidin-Ni(II)-Komplexe zeigen in diesem Punkt Abweichungen zwischen Theorie und Experiment (vgl. Kapitel 3.2). Um mehr Informationen über den $\sphericalangle(\text{Cl-Ni-Cl})$ -Winkel zu erhalten, wurde eine Statistik mit Strukturen aus der CSD-Datenbank (Cambridge-Structural-Database) durchgeführt,^[169] wobei lediglich Strukturen der allgemeinen Form $[\text{L}_2\text{NiCl}_2]$ ($\text{L} = \text{Ligand}$ mit einem Stickstoff-Donor-Atom) berücksichtigt wurden, die ein tetraedrisch koordiniertes Nickelatom besitzen (zwei Ni-N- und zwei Ni-Cl-Bindungen). Diese Einschränkung senkt die Zahl der Treffer auf 43, wobei die hier vorgestellten Bisguanidin-Komplexe mit berücksichtigt wurden (Abbildung 3.5.3). Daraus wird deutlich, dass die Mehrzahl der Komplexe Winkel zwischen 125 und 135° in der kristallinen Phase bevorzugen und der große $\sphericalangle(\text{Cl-Ni-Cl})$ -Winkel wohl nicht das

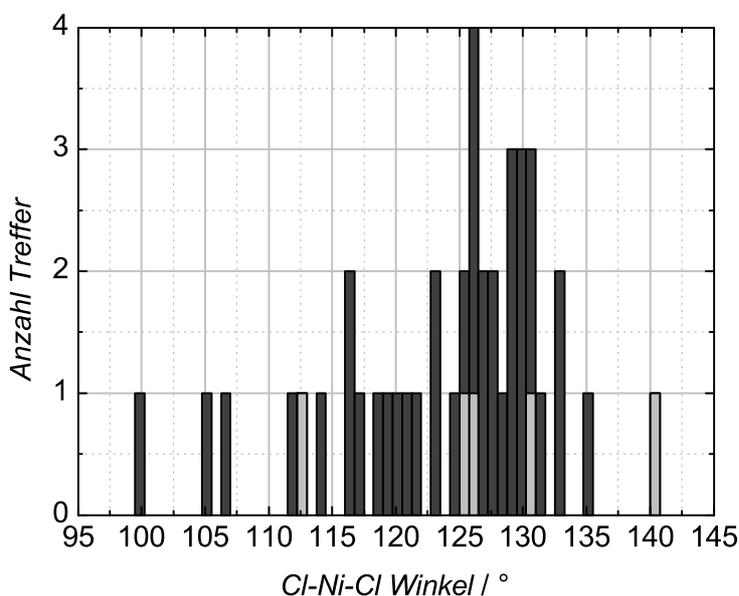


Abbildung 3.5.3. Darstellung der Ergebnisse der Statistik über den $\sphericalangle(\text{Cl-Ni-Cl})$ -Winkel aus den Strukturen der CSD-Datenbank (*dunkelgrau*) und den vorgestellten Bisguanidin-Ni(II)-Komplexen (*hellgrau*).

Resultat elektrostatischer Abstoßungen ist. Dieses Ergebnis stützt vielmehr die Vermutung, dass dieser Trend bei d^8 -Komplexen vom Typ $[\text{LNiX}_2]$ (mit $L = \text{Bisguanidinligand}$ und $X = \text{Halogenoligand}$) eher von elektronischen Effekten (ZFS) als von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen oder Packungseffekten herrührt, wobei hier noch weitere Untersuchungen notwendig sind.

Um dem System $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ auf einen nicht-unschuldigen Charakter hin zu untersuchen, wurden die topologischen Eigenschaften der C-C-Bindungen an deren bindungskritischen Punkten (BCP = *engl.: bond critical point*) verglichen (Tabellen 3.5.1 und 3.5.2). Trotz einer im Vergleich zu den übrigen C-C-Bindungen geringfügig verkürzten Bindungslängen von C2-C3 und C4-C5, zeigen die topologischen Daten keinerlei Anhaltspunkte einer benzochinondiimin-artigen Elektronenverteilung. Obwohl die leicht verkürzten C2-C3/C4-C5 Bindungen eine kleinere Ladungsdichtekonzentration an den bindungskritischen Punkten zeigen, sind diese Unterschiede klein und die zweidimensionale Darstellung des Laplacian in der Phenylen-Ring-Ebene zeigt eine gleichmäßige Ladungskonzentration und -auslöschung in den Valenzschalen aller Kohlenstoffatome (Abbildung 3.5.4). Da auch aus dieser Darstellung keinerlei Verzerrung des π -Elektronensystem des Phenylrings ersichtlich ist, sprechen alle Fakten gegen eine Klassifizierung von btmgb als nicht-unschuldigen Liganden in $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$.

Des Weiteren wurde die lokale elektronische Struktur am Ni-Zentrum untersucht (Abbildung 3.5.4). Die wichtigsten Strukturparameter dieser Einheit sind in Tabelle 3.5.2 zusammengefasst. Das positive Vorzeichen des Laplacians und die deutliche Elektronendichte-Akkumulation (ca. $0.6 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$) an den bindungskritischen Punkten der Ni1-N Bindungen spiegeln die hohe Polarität dieser kovalenten Bindungen wider. Da sich starke Ni1-N1/Ni1-N4 Bindungen auf Kosten der benachbarten N1-C7/N4-C12 Bindungen ausbilden, erwartet man, dass der formale Doppelbindungscharakter dieser Bindungen im Vergleich zum freien btmgb geschwächt ist. Dieser Effekt ist jedoch, ausgedrückt in der Änderung der N1-C7/N4-C12 Bindungslängen zwischen Komplex und freiem Liganden, schwach (Tabelle 3.5.2). Starke Metall-Ligand-Wechselwirkungen können auch durch eine ausgeprägte Struktur der VSCC (VSCC = *engl.: (effective) valence shell charge concentration*)* an den N-Donoratomen und dem zentralen Nickelatom gekennzeichnet sein. Lokale Maxima und Minima des negativen Laplacian der Elektronendich-

*Bader *et al.* konnten zeigen, dass der negative Laplacian der Ladungsdichteverteilung $L(\vec{r}) = -\nabla^2\rho(\vec{r})$ in direktem Zusammenhang mit der lokalen Ladungsdichtekonzentration ($L(\vec{r}) > 0$) oder -auslöschung ($L(\vec{r}) < 0$) steht. Der Laplacian beschreibt jedoch die Schalenstruktur der Elemente $Z > 18$ nicht vollständig und die vierte, fünfte und sechste Schale der Elemente der Periode 4-6 wird dabei nicht mehr berücksichtigt. Als Konvention wurde von ihm vorgeschlagen, dass die äußerste Schale eines Atoms in der Ladungsdichtekonzentration (CC) auftritt, dessen VSCC repräsentiert (Kohlenstoff: zweite Schale; Nickel: dritte Schale). Siehe hierzu auch die Literatur.^[170]

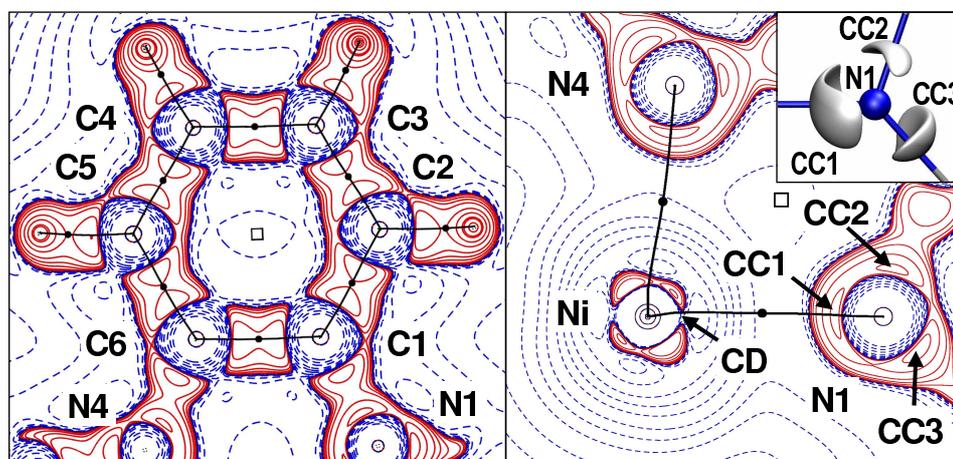


Abbildung 3.5.4. Die aus der experimentell erhaltenen Ladungsdichteverteilung resultierende zweidimensionale Darstellung des $L(\vec{r}) = -\nabla^2 \rho(\vec{r})$ in der Phenylenring-Ebene (*links*) und in der N1-Ni1-N4 Ebene (*rechts*) von $[(btmgb)NiCl_2]$. Darstellung der Isolinien bei $0, \pm 2.0 \cdot 10^n, \pm 4.0 \cdot 10^n$ und $\pm 8.0 \cdot 10^n \text{ e\AA}^{-5}$ mit $n = 0, \pm 3, \pm 2, \pm 1$. Positive Werte sind rot, negative Werte blau dargestellt. Durchgezogene Linien bezeichnen die Bindungspfade. Bindungskritische Punkte sind mit ausgefüllten Kreisen, ringkritische Punkte mit Quadraten dargestellt. Im kleinen Bild oben rechts ist der $L(\vec{r})$ am N1-Atom dargestellt. Hierbei gibt es drei Zonen, in denen bindungsgerichtete Ladungskonzentrationen der Valenzschalen auftreten (CC1-CC3) (CC = engl.: *valence charge concentration*). Hierbei zeigt CC1 von N1 in einem Schlüssel-Schloss-Prinzip direkt auf eine Ladungsauslöschungzone (CD = engl.: *charge depletion*) am Ni-Atom.

te $L(\vec{r}) = -\nabla^2 \rho(\vec{r})$ beschreiben dabei Bereiche lokaler Ladungskonzentration (CC = engl.: *valence charge concentration*) und Ladungsauslöschung (CD = engl.: *charge depletion*). Im Fall der koordinierenden Stickstoffatome in $[(btmgb)NiCl_2]$ zeigen zwei der CCs in Richtung der benachbarten Kohlenstoffatome (C1/C7 und C6/C12) und deuten damit kovalente Bindungen an (Abbildung 3.5.4, *oben rechts*). Zudem wird aus Abbildung 3.5.4 ersichtlich, dass eine dritte Ladungskonzentrationszone (CC1) jedes Stickstoffatoms auf eine Ladungsauslöschungzone (CD-Zone) am Nickelatom in einem Schlüssel-Schloss-Prinzip gerichtet ist. Diese metall-gerichteten CCs sind zu einem gewissen Anteil auch oberhalb und unterhalb der N1-Ni1-N4 Ebene lokalisiert, was in guter Übereinstimmung mit einer $\pi(N \rightarrow Ni)$ -Donor-Bindung steht. Der $\sigma(N \rightarrow Ni)$ -Donor-Anteil überwiegt dabei jedoch den π -Anteil. Es bilden sich somit drei äquatoriale bindungsgerichtete Ladungskonzentrationen (CC1-CC3 in Abbildung 3.5.4) an N1 und N4 aus. Aus einer topologischen Sicht kann die diffuse und ausgedehnte Form von CC1 als Ergebnis der Mischung einer axialen nichtbindenden und der metallgerichteten Ladungsdichte des freien Elektronenpaares an N1/N4 betrachtet werden, was den gemischten σ/π -Charakter der Ni-N-Bindung widerspie-

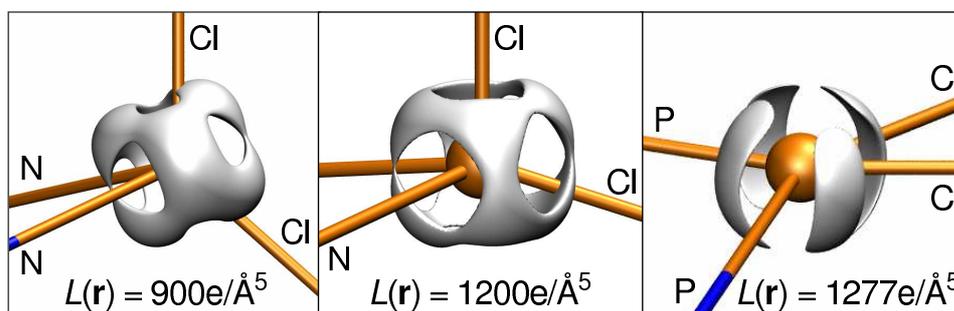


Abbildung 3.5.5. Dreidimensionale Ansicht des aus der Ladungsdichteverteilung erhaltenen Laplacians $L(\vec{r})$ am Nickelatom in $[(btmgb)NiCl_2]$ aus dem Experiment (*links*) und der Rechnung (*mitte*) (PBE/PBE/6-311+g(d,p)). Im Vergleich dazu die VSCC am Nickelzentrum in $[(dbpe)_2Ni(C_2H_4)]$, ebenfalls aus dem Experiment (*rechts*).

gelt. Die nicht-kordinierenden sp^2 -hybridisierten Stickstoffzentren N3 und N6 zeigen hingegen über den Raum verteilte axiale Ladungskonzentrationen, was in Übereinstimmung damit steht, dass in den NC_3 -Einheiten eine signifikante π -Delokalisation vorherrscht. Betrachtet man das VSCC des zentralen Nickelatoms, findet man sechs lokale Ladungsauslöschungszonen in oktaedrischer Anordnung, was in guter Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment steht (Abbildung 3.5.5). Bei höheren Werten der $L(\vec{r})$ Isofläche ergeben sich jedoch klare Unterschiede: Während in der Theorie acht Bereiche der Ladungskonzentration bestimmt werden, findet man im Experiment lediglich sechs. Dieser Unterschied könnte in direktem Zusammenhang mit der unvollständigen Behandlung der Einmischung der Spin-Bahn-Wechselwirkung der angeregten Zustände in den Grundzustand im theoretischen Modell herrühren. Vergleicht man jedoch die beiden Isoflächen aus Theorie und Experiment mit der von $[(dbpe)_2Ni(C_2H_4)]$ ($dbpe = 1,2$ -Bis(di-*tert*-butylphosphino)ethan) stellt man fest, dass dennoch beide in guter Übereinstimmung zueinander sind und sich eindeutig von der des diamagnetischen d^{10} -Komplexes unterscheiden. In diesem Beispiel ist das Nickelzentrum quadratisch-planar koordiniert und die Zahl der CCs sinkt dabei sowohl im Experiment als auch in der Theorie auf vier.

3.6 Polymerisationpotential der Bisguanidin-Ni(II)-Komplexe

Sowohl in Kapitel 2.2 als auch im vorangegangenen Kapitel wurden die Diimin-Komplexe später Übergangsmetalle bereits als sehr gute Polymerisationskatalysatoren vorgestellt. Wegen ihrem Potential Organometall-Komplexe zu stabilisieren und ihrer guten Zugänglichkeit führte die Variation von Ligandrückgrat auf der einen Seite und N -Substituenten auf der anderen

zu einer großen Zahl unterschiedlicher Komplexe dieses Typs. Der Reaktionsmechanismus und jeder Teilschritt wurden dabei, wie bereits in Kapitel 3.5 diskutiert, experimentell untersucht.^[82,171,172] Hierbei konnte festgestellt werden, dass die aktive Spezies des Katalysators der kationische Methylkomplex ist, der entweder durch Reaktion des Dimethyl-Precursors mit $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2^+ \text{BAR}'_4^-]$ (vgl. Abbildung 2.2.3) erhalten wird, was in der Abspaltung eines Äquivalents Methan und der Bildung des Diethylether-Addukts resultiert, oder durch Behandlung der entsprechenden Dibromo-Komplexe *in situ* mit MAO in Anwesenheit des α -Olefins. Zusätzlich wurden in den letzten Jahrzehnten, u. a. auch von Ziegler *et al.*, eine Vielzahl theoretischer Untersuchungen angestellt, die sich sowohl auf den Insertionsmechanismus des α -Olefins als auch auf den Vergleich der unterschiedlichen Metalle (Ni(II), Pd(II), Pt(II)) konzentrierten.^[173–179] In diesen Untersuchungen wurden allerdings Ligandeneffekte, außer der grundlegenden Tatsache, dass für die Polymerisationskatalysatoren ein Diphenyldiimin mit sterisch anspruchsvollen Substituenten an den Phenylresten notwendig ist, nicht berücksichtigt. Die ersten Untersuchungen, die dies mitberücksichtigen, wurden von Tomita *et al.* 2002 vorgestellt.^[180] Darin wurde die Insertion von Ethylen in die Ni(II)–CH₃-Bindung in den Systemen $[\text{Ni}(\text{CH}_3)\text{L}]^+$ mit DFT-Methoden untersucht, wobei L ein Diimin-Ligand aus Abbildung 3.6.1 darstellt. Diese Liganden wurden ausgewählt, da sie wie das diim, welches zudem das einfachste Diimin-System darstellt, entweder bereits in vielen theoretischen Untersuchungen verwendet wurden oder in Katalysatoren bereits Anwendung finden und ein realistischeres Modell darstellen (dpdiim) oder weil bei den experimentellen Untersuchungen keine erfolgreiche Polymerisation festgestellt werden konnte (bpy). Es konnte dabei gezeigt werden, dass dpdiim den aus dieser Auswahl besten Liganden darstellt, während die Polymerisation mit dem Komplex $[\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{bpy})]^+$ energetisch am ungünstigsten ist.

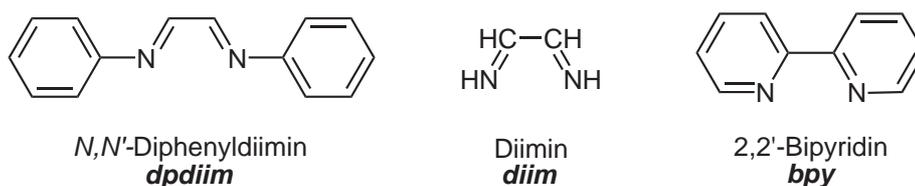


Abbildung 3.6.1. Diimin-Systeme in der von Tamita *et al.* durchgeführten Untersuchung von Komplexen des Typs $[\text{Ni}(\text{CH}_3)\text{L}]^+$ (L = Diimin).^[180]

Auf Grund der strukturellen Ähnlichkeit der Bisguanidin-Liganden und der Diimin-Systeme, sollte getestet werden, ob diese Systeme auch für die Polymerisation von α -Olefinen geeignet seien. Es wurden hierfür zunächst quantenchemische Rechnungen (DFT) durchgeführt, die ebenfalls potentielle Ligandeneinflüsse mit berücksichtigen sollten, zudem wurden einige der in

Kapitel 3.2 vorgestellten Bisguanidin-Nickel(II)-Komplexe hinsichtlich ihres Polymerisationspotentials untersucht.

3.6.1 Theoretische Untersuchungen

Die quantenchemischen Rechnungen (DFT) für die Insertion des Ethylens in die Ni(II)–CH₃-Bindung wurden an dem System [(btmge)Ni(CH₃)]⁺ durchgeführt. Der btmge-Ligand sollte strukturell dem dpdiim-Liganden, der den für die Polymerisation besten Diimin-Liganden darstellt, als ähnlich anzusehen sein. Dabei sollten die raumfüllenden Tetramethylguanidingruppen in etwa dem sterischen Anspruch der Phenylsubstituenten aus dpdiim entsprechen. Zudem ermöglicht die Größe des Systems eine theoretische Betrachtung, die ausschließlich auf DFT-Rechnungen basieren kann. Die Rechnungen wurden dabei sowohl für einen Singulett- als auch für einen Triplettzustand berechnet, wobei diese für beide Spinzustände zum einen mit einem LANL2DZ Basissatz zum anderen mit der Basissatz-Kombination BS-I durchgeführt wurden. Der LANL2DZ Basissatz wurde gewählt um die Ergebnisse mit denen von Tomita *et al.* grob vergleichen zu können, da dort ebenfalls eine Basissatzkombination verwendet wurde, welche die Kernelek-

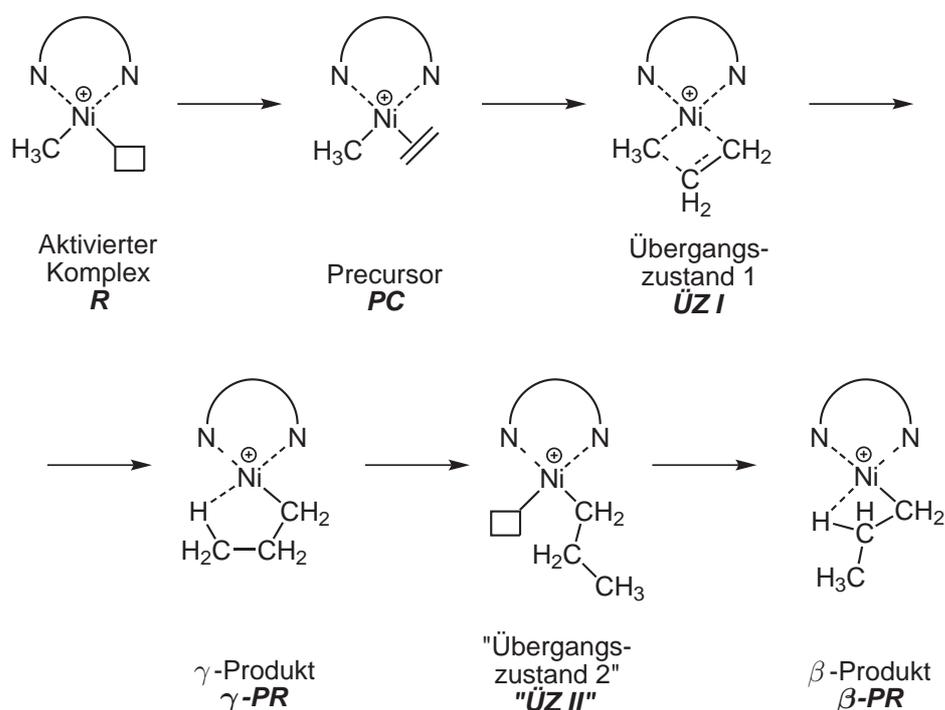


Abbildung 3.6.2. Allgemeiner Mechanismus der Insertion des Ethylens in die Ni(II)–CH₃-Bindung. Der Ligand N...N steht hier allgemein für einen Bisguanidin- oder einen Diimin-Liganden.

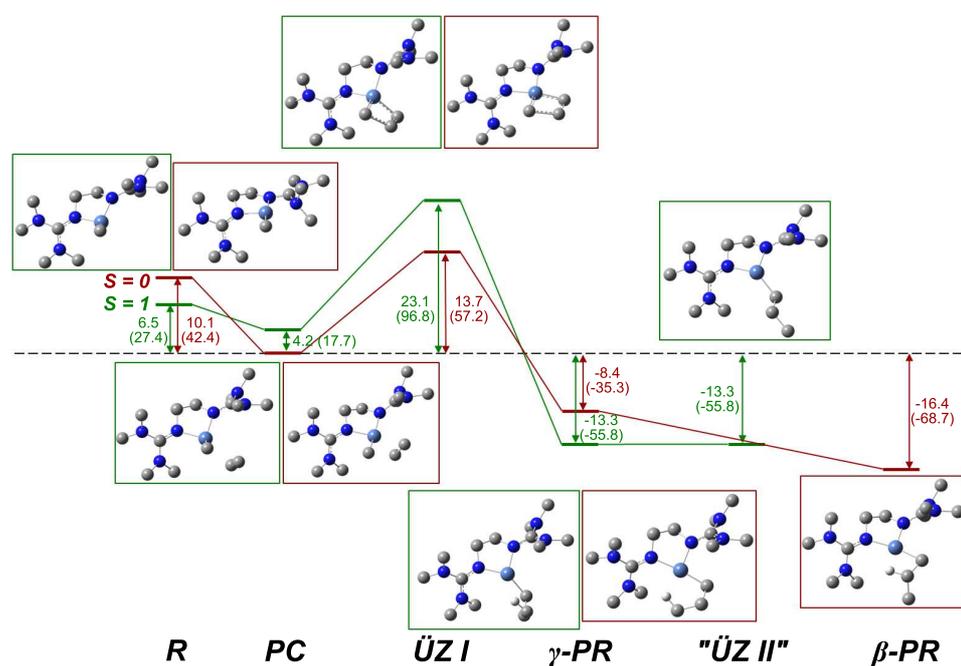


Abbildung 3.6.3. Energiediagramm und DFT-optimierte Strukturen der Ethylen-Insertion in das System $[(\text{btmge})\text{Ni}(\text{CH}_3)]^+$ für den Singulettzustand (*rot*) sowie den Triplettzustand (*grün*). Die Energiedifferenzen wurden auf den Precursor *PC* des Singulettzustands referenziert. Angaben in kcal/mol (kJ/mol) (B3LYP/LANL2DZ). Wasserstoffatome wurden, außer wenn sie eine zentrale Rolle spielen, der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

tronen durch ein ECP beschreibt (ECP = *engl.: effective core potential*). Der größere Basissatz wurde gewählt um exaktere Werte für die Energiedifferenzen zu erhalten. Untersucht wurde speziell die Insertion des ersten Ethylenmoleküls in die Ni(II)–CH₃-Bindung des aktivierten Komplexes sowie die anschließende Stabilisierung über das γ -Produkt zum β -Produkt (Abbildung 3.6.2).

Abbildung 3.6.3 stellt die Ergebnisse der Rechnungen für beide Spin-zustände auf dem Niveau des LANL2DZ Basissatzes dar. Bei der Insertion ergeben sich sowohl im Singulett- als auch im Triplettzustand einige strukturelle Besonderheiten. Betrachtet man zunächst den, nach der spektrochemischen Reihe zu erwartenden, Singulettzustand von $[(\text{btmge})\text{Ni}(\text{CH}_3)]^+$ so zeigt sich bereits im aktivierten Komplex die erste Besonderheit. Die freie Koordinationsstelle am Nickelatom, wie sie in den Diimin-Systemen gefunden wurde, tritt in dieser Art nicht auf. Vielmehr wird dieser Zustand durch die Koordination eines Amin-Stickstoffs von einer der Guanidineinheiten stabilisiert (Abbildung 3.6.4, *links*). Der Abstand zwischen dem Nickelzentrum und dem Stickstoffatom wird hierbei zu 2.11007 Å bestimmt. Die im nächsten Schritt erfolgende Koordination des Ethylens führt da-

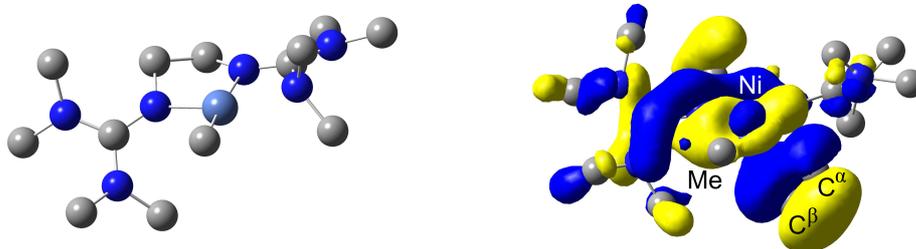


Abbildung 3.6.4. Besondere Eigenschaften des Systems $[(\text{btmge})\text{Ni}(\text{CH}_3)]^+$ während des Insertionsmechanismus im Singulettzustand: Der aktivierte Komplex (**R**, links) wird durch Koordination eines Amin-Stickstoffs stabilisiert ($d(\text{Ni}-\text{N}) = 2.11007 \text{ \AA}$). Die Koordination des Ethylens an das Nickelzentrum im Precursor (**PC**, rechts) erfolgt unterhalb der N-Ni-N Ebene, da so die Überlappung der π -Orbitale mit den Orbitalen des Metallzentrums (überwiegend d_{z^2} -Charakter) am größten ist. Darstellung der MOs bei einer Isooberfläche von $\pm 0.02 \text{ a.u.}$ (B3LYP/LANL2DZ).

zu, dass diese stabilisierende Wechselwirkung gelöst wird und das Ethylen an diese Koordinationsstelle gebunden wird. Es koordiniert dabei an das Ni(II)-Zentrum unterhalb der N-Ni-N Ebene, was als Konsequenz einer besseren Überlappung der π -Orbitale mit den Orbitalen des Metallzentrums zu verstehen ist (Abbildung 3.6.4, rechts). Während des eigentlichen Insertionsschrittes (**PC** \rightarrow **ÜZ I**) verlängert sich die Ni-CH₃-Bindung um 0.151 \AA ($d_{PC}(\text{Ni}-\text{CH}_3) = 1.93865 \text{ \AA}$ vs. $d_{\text{ÜZ I}}(\text{Ni}-\text{CH}_3) = 2.08961 \text{ \AA}$), die dieser Bindung gegenüberliegende Ni-N²-Bindung wird dabei um 0.073 \AA kürzer ($d_{PC}(\text{Ni}-\text{N}^2) = 2.03333 \text{ \AA}$ vs. $d_{\text{ÜZ I}}(\text{Ni}-\text{N}^2) = 1.96042 \text{ \AA}$) und die Ni-N¹-Bindung wird um 0.049 \AA länger ($d_{PC}(\text{Ni}-\text{N}^1) = 1.965220 \text{ \AA}$ vs. $d_{\text{ÜZ I}}(\text{Ni}-\text{N}^1) = 2.01387 \text{ \AA}$). Dabei dreht sich das Ethylen in die Ebene ein, um die neue C-C-Bindung aufbauen zu können. Nach erfolgter Insertion stabilisiert sich das System, indem es eine agostische Wechselwirkung zwischen dem γ -H und dem Nickelatom aufbaut. Dieser Zustand ist jedoch ungünstiger als eine Stabilisierung durch Aufbau einer β -agostischen Wechselwirkung. Für den Singulettzustand konnte jedoch kein zweiter Übergangszustand (**ÜZ II**) vom γ -Produkt zum β -Produkt gefunden werden.

Im Vergleich dazu ist es interessant festzustellen, dass der aktivierte Komplex (**R**) unter Annahme eines Triplettzustandes nicht durch Koordination eines Amin-Stickstoffs stabilisiert wird. Aber auch hier koordiniert das Ethylen unterhalb der N-Ni-N Ebene. Im Insertionsschritt jedoch dreht dieses nicht in die Ebene ein, es bleibt vielmehr unterhalb dieser Ebene und das Nickelzentrum befindet sich in einer stark verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrie. Die Ni-CH₃-Bindung verlängert sich dabei um 0.231 \AA ($d_{PC}(\text{Ni}-\text{CH}_3) = 1.98240 \text{ \AA}$ vs. $d_{\text{ÜZ I}}(\text{Ni}-\text{CH}_3) = 2.21376 \text{ \AA}$), die

Tabelle 3.6.1. Energieunterschiede der einzelnen Schritte des Insertionsmechanismus von Ethylen und der Vergleich mit denen in der Literatur^[180] für entsprechende Diimin-Komplexe gefundenen Werte (Werte in kcal/mol).

	<i>R</i>	<i>PC</i>	<i>ÜZ I</i>	<i>γ-PR</i>	„ <i>ÜZ II</i> “	<i>β-PR</i>
btmge, <i>S</i> = 0 ^[a]	10.1	0.0	13.7	-8.4	–	-16.4
btmge, <i>S</i> = 1 ^[a]	6.5	4.2	23.1	-13.3	-13.3	–
btmge, <i>S</i> = 0 ^[b]	13.8	0.0	15.5	-5.2	–	-16.0
btmge, <i>S</i> = 1 ^[b]	9.0	7.4	26.7	-9.8	-9.9	–
dpdiim	26.6	0.0	12.5	-7.0	–	-16.4
diim	34.4	0.0	10.7	-4.1	–	-11.8
bpy	29.2	0.0	14.0	-5.8	–	-14.6

^[a]B3LYP/LANL2DZ^[b]B3LYP/BS-I

Ni–N²-Bindungslänge verändert sich dabei praktisch nicht ($d_{PC}(\text{Ni–N}^2) = 2.00798 \text{ \AA}$ vs. $d_{\ddot{U}Z I}(\text{Ni–N}^2) = 2.01256 \text{ \AA}$) und gleiches gilt für die Ni–N¹-Bindung ($d_{PC}(\text{Ni–N}^1) = 2.00965 \text{ \AA}$ vs. $d_{\ddot{U}Z I}(\text{Ni–N}^1) = 2.01935 \text{ \AA}$). Auch für den Triplettzustand kann eine Struktur gefunden werden, in der eine agostische Wechselwirkung zwischen γ -H und Nickel zu einer Stabilisierung führt. Das β -Produkt wird hier nicht ausgebildet, vielmehr findet man eine zweite, energetisch identische Minimumstruktur, in der keine agostische Wechselwirkung aufgebaut und eine freie Koordinationsstelle am Nickelatom vorgefunden wird („*ÜZ II*“, da keine negative Frequenz).

Betrachtet man den energetischen Verlauf der Ethylen-Insertion in den aktivierten Komplex $[(\text{btmge})\text{Ni}(\text{CH}_3)]^+$ für den Fall des Singulettzustandes (B3LYP/LANL2DZ), so resultiert aus der Koordination des Ethylens ein Energiegewinn von $10.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Tabelle 3.6.1). Die Aktivierungsenergie E_A (mit $E_A = E_{\ddot{U}Z I} - E_{PC}$) liegt bei $13.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ und es resultiert das γ -Produkt, welches um $8.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ energetisch günstiger als der Precursor ist. Weitere Reorientierung zum β -Produkt führt mit $-16.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ zu der energetisch günstigsten Struktur. Unter der Annahme eines Triplettzustandes ergibt sich durch die Koordination des Ethylens lediglich ein Energiegewinn von $2.3 \text{ kcal mol}^{-1}$. Auch die Aktivierungsenergie liegt mit $E_A = 18.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ deutlich höher als für den Singulettzustand, das resultierende γ -Produkt ist jedoch bereits mit $-13.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ energetisch günstiger als für den $S = 0$ -Fall. Die Reorientierung zu dem System, in dem wieder eine freie Koordinationsstelle zur Verfügung steht, läuft indessen ohne einen zusätzlichen Energiegewinn ab. Auch mit dem größeren Basissatz wird dieser allgemeine Trend der Energiedifferenzen beobachtet.

Interessant ist der Vergleich der theoretischen Ergebnisse der Systeme $[\text{Ni}(\text{CH}_3)\text{L}]^+$ mit dem Liganden $\text{L} = \text{btmge}$ und den Diimin-Liganden aus

Abbildung 3.6.1. In der Literatur werden aus den energetischen Daten folgende Schlüsse gezogen:^[180] Das bpy-System hat mit $14.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ die höchste Aktivierungsenergie und ist somit für die Reaktion der Ethylen-Insertion eher ungeeignet. Zudem ist das resultierende Produkt weniger stabil als bei den Systemen der übrigen Diimin-Liganden (Ausnahme diim). Das dpdiim-System zeigt mit $12.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ eine etwas kleinere Aktivierungsenergie und ergibt das stabilste β -Produkt. Es sollte somit das für die Polymerisation günstigste System darstellen. Unter diesen Gesichtspunkten zeigt der Komplex $[(\text{btmge})\text{Ni}(\text{CH}_3)]^+$ mit dem Bisguanidin-Liganden btmge mit $13.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ($S = 0$, B3LYP/LANL2DZ) eine Aktivierungsenergie die zwischen beiden Diimin-Systemen liegt. Es kann jedoch durch Ausbildung einer agostischen β -H-Wechselwirkung ein mit $16.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ sehr stabiles Produkt gebildet werden, welches energetisch dem dpdiim-System entspricht. Von einem rein energetischen Standpunkt aus wäre somit die Ethylen-Insertion in das btmge-System durchaus möglich.

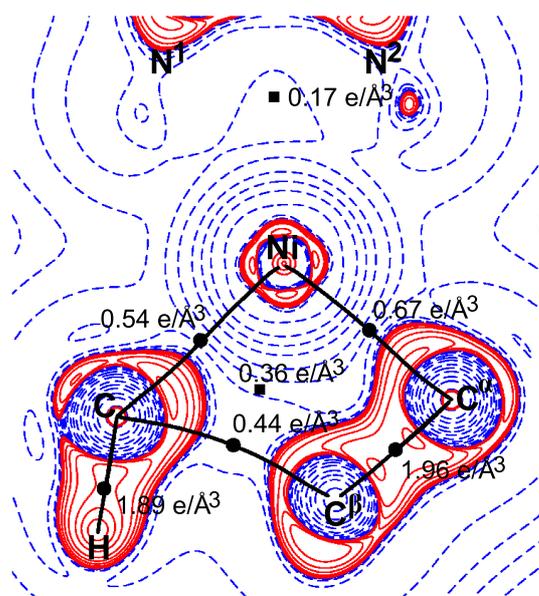


Abbildung 3.6.5. Zweidimensionale Darstellung des aus der theoretisch erhaltenen Ladungsdichteverteilung resultierenden $L(\vec{r}) = -\nabla^2 \rho(\vec{r})$ des geometrie-optimierten Übergangszustandes $\ddot{U}Z I$ von $[(\text{btmge})\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ (ADF, OPBE/ZORA-TZ2P, $S = 0$). Darstellung der Isolinien bei $0, \pm 2.0 \cdot 10^n, \pm 4.0 \cdot 10^n$ und $\pm 8.0 \cdot 10^n \text{ e}\text{\AA}^{-5}$ mit $n = 0, \pm 3, \pm 2, \pm 1$. Positive Werte sind rot, negative Werte blau dargestellt. Durchgezogene Linien bezeichnen die Bindungspfade. Bindungskritische Punkte sind mit ausgefüllten Kreisen dargestellt.

Um die Ursache des Ligandeneinflusses auf die Aktivierungsenergie zu finden, ist es sinnvoll sowohl die Bindungs- als auch die elektronischen Verhältnisse im Übergangszustand zu betrachten, was mit Hilfe des Laplacians der Elektronendichte für den Übergangszustand des Systems $[(\text{btmge})\text{Ni}$

$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)^+$] möglich ist (Abbildung 3.6.5). Hierbei fällt auf, dass die Elektronendichte am C^α -Atom des Ethylens in Richtung des Ni(II)-Atoms zeigt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass diese Bindung schon zu einem gewissen Grad ausgebildet ist. Zur gleichen Zeit bewegt sich die Elektronendichte an der CH_3 -Einheit in Richtung des C^β . Diese Verschiebung ist jedoch im Übergangszustand noch nicht ganz vollzogen und somit kann davon ausgegangen werden, dass die C-C-Bindung noch nicht vollständig ausgebildet ist. Für diese Tatsache sprechen auch die Bindungsparameter: Während die Ni– C^α Bindung mit 1.98751 Å bereits fast schon die Bindungslänge hat, die für diese Bindung im γ -Produkt gefunden wird (1.91529 Å) ist die CH_3 – C^β -Bindung mit 2.15524 Å immernoch viel größer als eine normale C–C-Einfachbindung. Zudem spielen die bereits oben angesprochenen Geometrieänderungen eine wichtige Rolle. Im Insertionschritt ($\text{PC} \rightarrow \ddot{\text{U}}\text{Z I}$) verlängert sich die Ni– N^1 -Bindung um 0.049 Å. Dies kann so verstanden werden, dass die Ausbildung der neuen Ni–Alkyl-Bindung in einer zum N^1 -Atom *trans*-ständigen Position, auf Grund des *trans*-Einflusses, den Ladungstransfer vom N^1 -Atom auf das Nickelatom unterdrückt. Die neu gebildete Ni–Alkyl-Bindung wird also auf Kosten der Ni– N^1 -Bindung gestärkt. Für das zweite Stickstoffatom N^2 ergibt sich ein ganz ähnlicher Fall. Die Ni– N^2 -Bindung wird während der Insertion um 0.073 Å kürzer, da der Transfer der Ladungsdichte vom N^2 auf das Nickelatom durch den sich vollziehenden Ni– CH_3 -Bindungsbruch stärker wird. Die Destabilisierung durch den Bindungsbruch der Ni– CH_3 -Bindung wird somit durch eine Verstärkung der Ni– N^2 -Bindung kompensiert. Es lässt sich somit festhalten, dass die Flexibilität eines Ligandensystems ausschlaggebend für dessen Aktivierungsbarriere E_A zu sein scheint, wobei zu beachten ist, dass die Bindungsschwächung von Ni– N^1 im selben Bereich sein sollte, wie die Bindungsstärkung von Ni– N^2 . Tabelle 3.6.2 fasst die Ergebnisse der Rechnungen zusammen und zeigt den Vergleich mit der Literatur.^[180] Grund für die hohe Aktivierungsenergie des Diimin-Systems bpy ist die ungleiche Bindungselongation und -verkürzung von Ni– N^1 bzw. Ni– N^2 und der daraus resultierenden schlechten Flexibilität des Systems, während diese in dem dpdiim-System gegeben ist, was folglich zu einer niedrigeren E_A führt. Wendet man diese Kriterien auf das btmge-System an, so zeigt sich, dass dieser Komplex ein dem diim-System sehr ähnliches Verhalten zeigt, zwischen aktivstem (dpdiim) und inaktivstem (bpy) Diimin-System liegt und somit für die Polymerisation potentiell geeignet sein sollte.

3.6.2 Experimentelle Untersuchungen

Die aus den theoretischen Betrachtungen erhaltenen Ergebnisse sollten im Folgenden auf das Experiment übertragen werden. Hierzu wurde zunächst der Bromo-Komplex des btmge-Liganden verwendet (Tabelle 3.6.3, Eintrag 1 und 2). Dieser wurde hierfür mit Hilfe einer MAO-Lösung für eine

Tabelle 3.6.2. Änderung der Bindungslängen (in Å) zwischen **ÜZ I** und **PC** sowohl für den Singulett- als auch für den Triplettzustand des btmge-Systems (B3LYP/LANL2DZ) und der Vergleich mit den Diimin-Systemen aus der Literatur.^[180]

	$\Delta R(\text{Ni}-\text{N}^1)$	$\Delta R(\text{Ni}-\text{N}^2)$
btmge, $S = 0$	+0.049	-0.073
btmge, $S = 1$	+0.010	+0.005
dpdiim	+0.117	-0.157
diim	+0.076	-0.082
bpy	+0.019	-0.052

bestimmte Zeit aktiviert und anschließend in einen Kolben mit Ethylen-Atmosphäre überführt. Nach einer definierten Zeit wurde die Reaktion gestoppt und potentiell entstandenes Polyethylen durch Zugabe von Aceton ausgefällt. Für das System [(btmge)NiBr₂] konnte jedoch keine erfolgreiche Polymerisation beobachtet werden. Für den Bromo-Komplex von btmgb kann bei Durchführung der Reaktion bei Raumtemperatur ebenfalls keine Polymerisation beobachtet werden (Einträge 4 und 5 in Tabelle 3.6.3). Anders sieht es jedoch aus, wenn die Reaktion bei 50 °C für 1 h durchgeführt wird (Eintrag 3). So findet man bei der mit Hilfe der GC/MS-Spektroskopie durchgeführten Untersuchung auf eine erfolgreiche Oligomerisierung Oligomere mit einer Kettenlänge von bis zu 16 Kohlenstoffatomen (0.3 %). Hauptanteilig finden sich jedoch C6-Einheiten (3-Methyl-pentan (20.4 %), Hexan (31.7 %) und Methyl-Cyclopentan (8.2 %)). Da das System [(btmgb)NiBr₂] somit als potentiell katalytisch aktiv angesehen werden kann, wurde es in der Polymerisation von 2-Norbornen getestet. Dass die Diimin-Komplexe später Übergangsmetalle auch für diese Polymerisationsreaktion in Frage kommen, konnte u.a. von Gao und Wu gezeigt werden und sollte in entsprechender Weise auf die Bisguanidin-Systeme übertragbar sein.^[181] Durch Aktivierung

Tabelle 3.6.3. Reaktionsbedingungen der Polymerisationsversuche von Ethylen

Nr.	Komplex	Ein- waage	eq. MAO	Zeit d. Aktiv.	Temp.	Rkt. zeit
1	[(btmge)NiBr ₂]	1.18 mg	1000	5 min	r.t.	30 min
2	[(btmge)NiBr ₂]	7.30 mg	1000	5 min	r.t.	30 min
3	[(btmgb)NiBr ₂]	0.53 mg	2000	10 min	50 °C	1 h
4	[(btmgb)NiBr ₂]	4.10 mg	100	30 min	r.t.	30 min
5	[(btmgb)NiBr ₂]	3.77 mg	100	5 min	r.t.	30 min

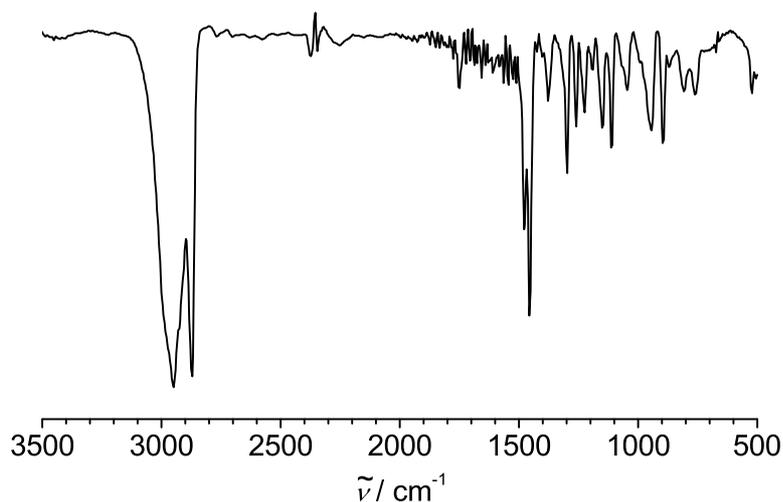


Abbildung 3.6.6. IR-Spektrum des Polynorbornens (CsI-Pressling).

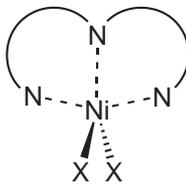
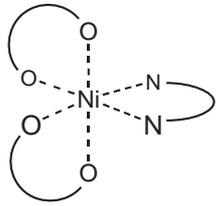
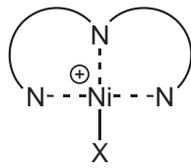
des Präkatalysators $[(\text{btmgb})\text{NiBr}_2]$ mit 315 eq. MAO und anschließender Umsetzung mit 2-Norbornen konnten 218.5 mg eines weißen Feststoffes erhalten werden. Eine Charakterisierung erfolgte mit Hilfe der IR-Spektroskopie (Abbildung 3.6.6) sowie mittels TG/DSC.

Im IR-Spektrum des erhaltenen weißen Feststoffes kann die für das Monomer charakteristische Bande der C=C-Doppelbindung im Bereich von $1620\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ nicht mehr gefunden werden und somit sollte eine vollständige Umsetzung zu Polynorbornen stattgefunden haben.^[182–184] Eine thermogravimetrische Analyse des Produkts ergibt eine thermische Stabilität bis 433 °C , was einem Wert entspricht der auch für die Vinyl-Polynorbornene aus der Literatur gefunden wird.^[181,185] Eine Bestimmung der Glasstemperatur des Produkts, die im selben Temperaturbereich wie die Zersetzungstemperatur liegt, war nicht möglich. Das erwartete endotherme Signal konnte im Kurvenverlauf des DSC-Spektrums bis 390 °C nicht gefunden werden.^[181]

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte ein grundlegendes Verständnis der strukturellen und elektronischen Eigenschaften sowie der Bindungsverhältnisse ein- und zweikerniger Bis- und Tetrakisguanidin-Nickel(II)-Verbindungen erhalten werden. Hierzu wurde eine Serie von Komplexen mit unterschiedlichen Koordinationsgeometrien synthetisiert um umfassende Erkenntnisse mit Hilfe verschiedenster Analytikmethoden, wie SQUID (Supraleitende Quanten-Interferenz Einheit), NMR und Elektronendichte-Untersuchungen

Tabelle 4.1. Übersicht über die mono- und dinuklearen Nickel(II)-Verbindungen. Die untersuchten Komplexe umspannen die Koordinationszahlen 4 bis 6 (X = Cl und Br, N...N = Guanidin-Ligand, O...O = Acetylacetonato).

KZ = 4	KZ = 5	KZ = 6
 [(btmge)NiX ₂] [(btmgb)NiX ₂] [(bdmegb)NiX ₂] [(btmgn)NiX ₂] [(btmgbp)NiX ₂]* [(μ-ttmgb){NiX ₂ } ₂] [(μ-ttmgn){NiX ₂ } ₂]	 [(btmgmpy)NiX ₂]	 [(μ-ttmgb){Ni(acac) ₂ } ₂] [(μ-ttmgn){Ni(acac) ₂ } ₂]
 [(btmgmpy)NiCl][PF ₆]		

*Die Synthese erfolgte im Rahmen einer Diplomarbeit, Literatur, siehe Kapitel 3.4.

zu gewinnen (Tabelle 4.1). Bei den vierfach koordinierten Komplexen wurden Bis- bzw. Tetrakisguanidin-Liganden eingesetzt, die sich sowohl in der verbrückenden Einheit als auch in der Guanidineinheit unterscheiden. Je nach verwendetem chelatisierenden Guanidin-Liganden kann der Bisswinkel variiert und somit die Eigenschaften der Systeme verändert werden. Diese Systeme zeigen alle eine verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie am zentralen Nickelatom, Ausnahme bildet hierbei der Komplex $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}][\text{PF}_6]$, der eine quadratisch-planare Geometrie aufweist ($\text{btmgmpy} = 2,6\text{-Bis}(N,N,N',N'\text{-tetramethylguanidinomethyl})\text{pyridin}$). Man erhält so die mononuklearen Komplexe $[(\text{btmge})\text{NiX}_2]$ ($\text{btmge} = 1,2\text{-Bis}(N,N,N',N'\text{-tetramethylguanidino})\text{ethan}$), $[(\text{btmgb})\text{NiX}_2]$ ($\text{btmgb} = 1,2\text{-Bis}(N,N,N',N'\text{-tetramethylguanidino})\text{benzol}$), $[(\text{bdmegb})\text{NiX}_2]$ ($\text{bdmegb} = 1,2\text{-Bis}(N,N'\text{-dimethylethylenguanidino})\text{benzol}$), $[(\text{btmgn})\text{NiX}_2]$ ($\text{btmgn} = 1,8\text{-Bis}(N,N,N',N'\text{-tetramethylguanidino})\text{naphthalin}$) und $[(\text{btmgbp})\text{NiX}_2]$ ($\text{btmgbp} = 2,2'\text{-Bis}(N,N,N',N'\text{-tetramethylguanidino})\text{biphenyl}$) sowie die dinuklearen Komplexe $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiX}_2\}_2]$ ($\text{ttmgb} = 1,2,4,5\text{-Tetrakis}(N,N,N',N'\text{-tetramethylguanidino})\text{benzol}$) und $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{NiX}_2\}_2]$ ($\text{ttmgn} = 1,4,5,8\text{-Tetrakis}(N,N,N',N'\text{-tetramethylguanidino})\text{naphthalin}$) (jeweils $X = \text{Cl}, \text{Br}$). Die Komplexe vom Typ $[(\text{btmgmpy})\text{NiX}_2]$ repräsentieren Systeme, in denen das zentrale Nickelatom fünffach koordiniert ist. Es bildet sich hierbei eine verzerrte trigonale Bipyramide aus. Als Beispiele oktaedrisch koordinierter Komplexe wurden die dinuklearen acac-Komplexe $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$ und $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$ synthetisiert ($\text{acac} = \text{Acetylacetonato}$). Gestützt durch quantenchemische Rechnungen (DFT) wurden die charakteristischen strukturellen und elektronischen Besonderheiten aller Komplexe eingehend untersucht.

Die magnetischen Eigenschaften wurden mit Hilfe eines SQUID-Magnetometers untersucht und es konnte für alle Komplexe ein elektronischer *high-spin* Grundzustand gefunden werden. Zudem ergaben die Messungen eine starke Nullfeldaufspaltung (ZFS), wie sie durch Einmischen angeregter Zustände in den Grundzustandsterm resultiert. Während für die mononuklearen Komplexe der phenylen-verbrückten Bisguanidine ($[(\text{btmgb})\text{NiX}_2]$ und $[(\text{bdmegb})\text{NiX}_2]$) eine Nullfeldaufspaltung von etwa 30 cm^{-1} gefunden werden konnte, zeigen die Systeme der naphthylen-verbrückten Komplexe eine Nullfeldaufspaltung von etwa 11 cm^{-1} ($[(\text{btmgn})\text{NiX}_2]$). Die fünffach koordinierten Komplexe $[(\text{btmgmpy})\text{NiX}_2]$ hingegen zeigen lediglich eine Nullfeldaufspaltung von wenigen cm^{-1} . Für die zweikernigen Halogeno-Komplexe ($[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiX}_2\}_2]$ und $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{NiX}_2\}_2]$) konnte neben der großen Nullfeldaufspaltung von $D \approx 30\text{ cm}^{-1}$ eine sehr kleine J -Kopplung von etwa 2 cm^{-1} bestimmt werden, was im Einklang mit dem großen Metall-Metall-Abstand von etwa 8 \AA steht. Auf Grund ihrer oktaedrischen Koordination ergab sich für die beiden Acetylacetonato-Komplexe lediglich ein D -Wert von 4 bzw. 7 cm^{-1} ($[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$ bzw. $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$). Die Bestimmung des Wechselwirkungsparameters neben einer starken Null-

feldaufspaltung in den zweikernigen Komplexen gelang durch Messung der reduzierten Magnetisierung.

Die Komplexe $[(\text{btmgbp})\text{NiX}_2]$, $[(\text{btmgn})\text{NiX}_2]$ und $[(\text{bdmegb})\text{NiX}_2]$ (mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) wurden NMR-spektroskopisch eingehend untersucht, wobei der Fokus auf der Analyse der Dynamik dieser Systeme lag. Hierbei konnten für einen typischen, schnell ablaufenden Prozess in diesen Komplexen, nämlich die Bewegung des Nickelatoms von der einen Seite der Ebene, die durch das aromatische Liganden-Rückgrat definiert wird, auf die andere, die Ratenkonstanten aus der Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Verschiebungen und der Linienformanalyse erhalten werden. Es ergaben sich hierbei Werte, die in der selben Größenordnung wie für die analogen Zn(II) -Komplexe sind. Jedoch ist die Koaleszenztemperatur für diesen Prozess auf Grund der Signalverschiebung über einen viel größeren ppm-Bereich, bedingt durch den Paramagnetismus, erst bei einer um 40°C höheren Temperatur zu finden als für die entsprechenden diamagnetischen Zn(II) -Komplexe. Dieses Ergebnis eröffnet die Möglichkeit, mit Hilfe paramagnetischer Substanzen auch noch so schnelle dynamische Prozesse zu detektieren, die für entsprechende diamagnetische Substanzen nicht mehr auflösbar wären.

In diesem Zusammenhang gelang u. a. durch selektive Entkopplungsexperimente, Relaxationszeit- und direkte $^1\text{J-C,H}$ -Korrelationsmessungen, eine vollständige Signalzuordnung für die untersuchten Komplexe. Der Vergleich der NMR-Spektren der Chloro- und der entsprechenden Bromokomplexe zeigte die Empfindlichkeit der chemischen Verschiebungen gegenüber der Änderung in der Elektronenspin-Verteilung. Zudem konnten die experimentellen Spindichten unter Zuhilfenahme der NMR-Spektren der entsprechenden Zn(II) -Komplexe erhalten werden und diese mit den Werten verglichen werden, die aus DFT-Rechnungen erhalten wurden.

Um die Bindungsverhältnisse innerhalb der Systeme zu verstehen, wurde an dem System $[(\text{btmg})\text{NiCl}_2]$ eine Ladungsdichte-Untersuchung bei tiefen Temperaturen (7 K) durchgeführt. Die Betrachtung der Bindungssituation um das zentrale Nickelatom ergibt für die koordinativen $\text{N}\rightarrow\text{Ni}$ -Bindungen sowohl einen σ - als auch einen π -Donor-Anteil. Obwohl der σ -Anteil den π -Anteil dominiert, kann letzterer eindeutig auf Grund der diffuseren Bereiche erhöhter Ladungskonzentration an den koordinierenden Stickstoffatomen nachgewiesen werden. Diese zeigen zudem in einem Schlüssel-Schloss-Prinzip direkt auf die Bereiche der Ladungsauslöschungszonen am Nickelatom. Somit bestätigt sich der starke Donor-Charakter des Bisguanidin-Ligandens.

Da die mononuklearen Bisguanidin-Komplexe ähnliche strukturelle Eigenschaften zeigen, wie Diimin-Komplexe, wurde deren potentielle Anwendbarkeit in der homogenen Olefinpolymerisation untersucht. Die Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen von einem energetischen und einem strukturellen Standpunkt aus lassen darauf schließen, dass diese Komplexe in der Polymerisation als durchaus potent anzusehen sind.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Informationen

DFT-Rechnungen

Standardmäßig wurden alle DFT-Rechnungen mit dem Programm *Gaussian03, Revision E.01* durchgeführt.^[186] Hierzu wurde ein B3LYP-Funktional^[187–189] verwendet und die Basissätze entsprechend ausgewählt. Es wurden folgende Pople-Basissätze verwendet: 6-31g, 6-311g, 6-311g(d) und 6-311g(d,p).^[190–192] Zudem wurde für die Strukturoptimierungen der Komplexe $[(\mu\text{-ttmgb})\text{NiCl}_2]$ und $[(\mu\text{-ttmgn})\text{NiCl}_2]$ ein SVP-Basissatz verwendet.^[193] Für die Optimierungen der übrigen Komplexe wurde eine Kombination von Basissätzen eingesetzt, die in dieser Arbeit als BS-I bezeichnet wird: Für das Ni(II)-Atom wurde ein Karlsruhe Triple- ζ -Basissatz der zweiten Generation mit einer erweiterten Polarisationsfunktion verwendet (def2-TZVPP),^[194] während die Kohlenstoff-, Stickstoff-, Wasserstoff- und Halogenatome mit einem 6-311g(d,p) Pople-Basisatz beschrieben wurden.

Die Berechnungen der Chlorid-Abstraktion aus $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ für beide elektronischen Zustände wurde mit einer B3LYP/LANL2DZ-Kombination durchgeführt.^[195]

Bei der Berechnung der UV/Vis-Spektren von $[(\mu\text{-ttmgb})\text{NiCl}_2]$ erfolgte die Strukturoptimierung der Komplexe mit einer BP86^[196]/def2-SV(P)^[197]-Kombination mit RI-Näherung^[198] (RI = *engl.: resolution of the identity*) mit dem Programmpaket *Turbomole*.^[199] Die Energien und Übergangsmomente der angeregten Zustände beider optimierter Strukturen wurden anschließend mit Hilfe von TD-DFT^[200] Rechnungen mit einem B3LYP-Funktional und gleichem Basissatz erhalten.

Die Strukturoptimierung für die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften von $[(\text{btmgb})\text{NiCl}_2]$ wurden mit einem PBEPBE^[201]-Funktional und einem 6-311+g(d,p) bzw. einem TZ2P Basisatz durchgeführt, wie sie in *Gaussian03* und *ADF*^[202] implementiert sind. Im Fall von Rechnungen mit dem *ADF* Programmpaket wurden skalar-relativistische Effekte mittels des ZORA^[203] Formalismus berücksichtigt. Die gleiche Kombination wurde auch für die Berechnung des Laplacians für der theoretische Betrachtung des Übergangszustands von $[(\text{btmge})\text{Ni}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ verwendet. Diese Dar-

stellungen sind die Ergebnisse der Untersuchungen die in Kooperation mit Prof. Dr. W. Scherer (Universität Augsburg) durchgeführt wurden.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker DRX 200 (200.13 MHz) mit Temperatureinheit, einem Bruker Avance II 400 (399.89 MHz) und einem Bruker Avance III 600 (600.13 MHz) mit Kryo-Probenkopf aufgenommen. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden vor der Verwendung entgast und unter einer Argon-Atmosphäre und über Molekularsieb entsprechender Porengröße gelagert. Die Spektren wurden auf das verwendete deuterierte Lösungsmittel als internen Standard (relativ zu TMS) kalibriert: ^1H -NMR: $\delta(\text{CDCl}_3) = 7.26$ ppm, $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 5.31$ ppm, $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1.94$ ppm, $\delta(\text{d}_6\text{-Aceton}) = 2.05$ ppm. ^{13}C -NMR: $\delta(\text{CDCl}_3) = 77.16$ ppm, $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 53.80$ ppm, $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1.32$ bzw. 118.26 ppm, $\delta(\text{d}_6\text{-Aceton}) = 30.83$ ppm bzw. 207.16 ppm. Die chemische Verschiebung δ wird in parts per million (ppm) und die Kopplungskonstanten J in Hertz (Hz) angegeben. Bedeutung der Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, sept. = Septett, m = Multiplett, br = breit.

Die VT-NMR Messungen wurden entweder auf dem Bruker DRX 200 (Kühlung durch flüssigen Stickstoff, elektronische Heizeinheit) oder auf dem Bruker Avance III 600 (direkte Kühlung durch Kryo-Probenkopf, Temperaturbereich ≥ -10 °C, elektronische Heizeinheit) durchgeführt.

Die T_1 -Relaxationszeitmessungen wurden bei -40 °C auf dem Bruker DRX 200 aufgenommen. Die Aufnahme erfolgte nach der *Inversion Recovery* Methode.

Magnetische Messungen

Die magnetischen Eigenschaften der synthetisierten Komplexe wurden an einem Quantum Design MPMS-XL 5 (5 Tesla) SQUID-Magnetometer aufgenommen. Hierfür wurde sowohl die Temperatur- als auch die Feldabhängigkeit der molaren Suszeptibilitäten (χ_m) der einzelnen Verbindungen in einem Temperaturbereich von 2-300 K und einem Feldbereich von 0-5 T gemessen. Um eine feldinduzierte Ausrichtung der Probe während der Messung zu verhindern, wurde die Probe als feines Pulver in ein PTFE-Band eingepresst. Der Pressling wurde in einem Kunststoffstrohhalm als Probenhalter befestigt.^[204] Die Messdaten wurden für den Diamagnetismus des PTFE-Bandes und des Probenhalters korrigiert. Zudem wurde der diamagnetische Anteil der Probe mit Hilfe der PASCAL-Konstanten herausgerechnet (siehe Kapitel 2.3.2).

Massenspektren

Die Massenspektren wurden im MS-Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg gemessen. Die EI^+ -, FAB^+ - (Matrix =

o-Nitrophenyloctylether (NPOE)), und LIFDI-Spektren wurden auf einem JEOL JMS-700 gemessen, auf dem auch die HR-Spektren aufgenommen wurden. Die ESI⁺-Spektren wurden auf einem Bruker ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR aufgenommen.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden am Mikroanalytischen Labor des Chemischen-Instituts der Universität Heidelberg mittels *C,H,N*-Analysator Vario EL der Firma Elementar durchgeführt.

IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Gerät BioRad Merlin Excalibur FT 3000 gemessen. Die Proben wurden als CsI- bzw. als KBr-Presslinge vermessen. Bedeutung der Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit.

UV/Vis-Spektren

Die UV/Vis-Spektren wurden als Lösungen der Substanzen in den angegebenen Lösungsmitteln aufgenommen. Die Spektren wurden entweder auf einem Perkin Elmer Lambda 19 UV/Vis-NIR-Spektrometer, einem Varian Cary 5000 UV/Vis-NIR-Spektrometer oder einem Tidas II J&M UV/Vis-Spektrometer gemessen.

Kristallstrukturen

Die Aufnahme der Messdaten für die Kristallstrukturanalyse erfolgte auf einem Bruker AXS Smart1000 CCD Diffraktometer mit MoK_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Lösung der Strukturen erfolgte mit direkten Methoden und die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2 . Die Berechnungen erfolgten mit SADABS-2004/1^[205], SHELXL-97^[206] und SHELXS-97^[207].

Schmelzpunkte

Die Schmelzpunkte der Substanzen wurden in offenen Glaskapillaren an einem Schmelzpunktbestimmungsgerät der Firma Gallenkamp bestimmt und sind nicht korrigiert.

TG/DSC

Die Aufnahmen der TG und DSC Spektren wurden an einem Mettler Toledo TC15 TA Controller durchgeführt. Für das DSC wurde eine Mettler DSC30 Low Temperature Cell und für das TG die Komponenten Mettler TG50 und Mettler M3 verwendet.

GC-MS

Die GC-MS-Chromatogramme/-Spektren wurden auf einem Agilent 6890 Series aufgenommen, das mit einer HP-5MS-Säule ausgestattet ist (5 % Phenyl-Methyl-Siloxan; 29.8 m · 250 μm · 0.25 μm). Als Trägergas wurde Helium verwendet.

Reagenzien und Lösungsmittel

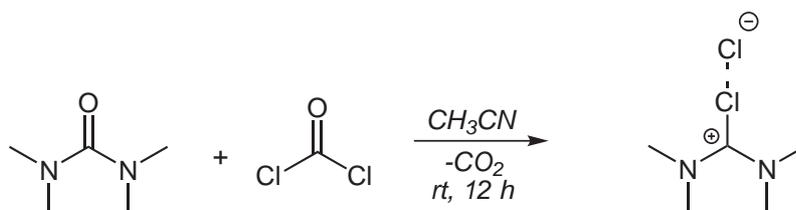
Alle Reaktionen wurden unter einer inerten Argon-Atmosphäre nach Standard Schlenk-Technik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden von der Chemikalienausgabe des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg bezogen. Sie wurden vor ihrer Verwendung entsprechend den üblichen Methoden destilliert, entgast und unter Schutzgas-Atmosphäre sowie über Molekularsieb entsprechender Porengröße gelagert.

Folgende Chemikalien wurden direkt bezogen und ohne weitere Aufreinigung in den Reaktionen eingesetzt:

Aceton, absolut, $\geq 99.5\%$	Fluka
Acetonitril (CH_3CN), wasserfrei, 99.8 %	Sigma-Aldrich
2,6-Bis(bromomethyl)pyridin, 98 %	Sigma-Aldrich
2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin, 98 %	Sigma-Aldrich
1,8-Bis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)-naphthalin (btmgn), $\geq 98.0\%$	Sigma-Aldrich
Chloroform, (CHCl_3), wasserfrei, $\geq 99\%$	Sigma-Aldrich
1,2-Diaminobenzol, 98 %	Sigma-Aldrich
1,2-Diaminoethan, absolut, $\geq 99.5\%$	Fluka
1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, 98 %	ABCR
<i>n</i> -Hexan, $\geq 99.0\%$	Sigma-Aldrich
Hydrazin-Lösung, 1.0 M in THF	Sigma-Aldrich
Kaliumphthalimid, 98 %	Sigma-Aldrich
Methylaluminoxan-Lösung (MAO), 10 %ig in Toluol	Sigma-Aldrich
Nickel(II)acetylacetonat ($\text{Ni}(\text{acac})_2$), wasserfrei, $\geq 98\%$	STREM
Nickel(II)bromid, DME Addukt ($\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$), 98 %	ABCR
Nickel(II)chlorid, DME Addukt ($\text{NiCl}_2 \cdot \text{DME}$), 98 %	ABCR
2-Norbornen, 99 %	ACROS
Oxalylchlorid, 98 %	Sigma-Aldrich
Phosgen, 20 %-ig in Toluol	Fluka
Phosphor(III)tribromid (PBr_3), 97 %	Sigma-Aldrich
Silber(I)hexafluorophosphat (AgPF_6), 98 %	STREM
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoff, 99 %	Sigma-Aldrich
Triethylamin (NEt_3), 99.5 %	Sigma-Aldrich

5.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften zur Aktivierung der verwendeten Harnstoffe

5.2.1 Aktivierung des *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoffs mit Phosgen



Ansatz:

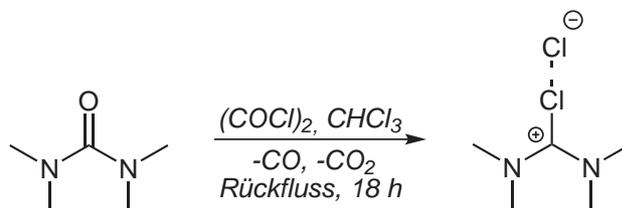
- 1.00 eq. *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff
- 1.03 eq. Phosgen, 20 %-ig in Toluol
- CH_3CN abs.

Durchführung:

Achtung: Phosgen ist ein sehr toxisches Gas. Exposition kann zu Lungenembolien führen oder, in höheren Dosen, tödlich sein!

Die Reaktion wurde in einem ausgeheizten 3-Hals-Kolben mit Hahn durchgeführt, der mit Innenthermometer, Rückflusskühler und Septum ausgestattet war. Um entstehende Gase abzufangen, wurden an die Apparatur vier Sicherheits-Waschflaschen geschaltet (2.: 10 %-ige KOH-Lsg., 4.: halbkonz. NH_3 -Lsg.). Der *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff wurde in abs. CH_3CN vorgelegt und auf -20°C gekühlt. Die toluolische Lsg. des Phosgens wurde mittels einer Spritze langsam zu der Reaktionslösung getropft, wobei die Temperatur nicht über -15°C steigen sollte. Nach vollständiger Zugabe wurde die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde am Hochvakuum entfernt und man erhielt einen gelblich-weißen Feststoff, der ohne weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt wurde.

5.2.2 Aktivierung des *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoffs mit Oxalylchlorid



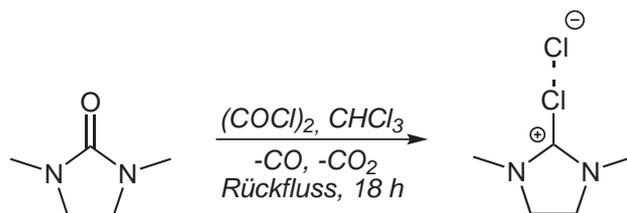
Ansatz:

- 1.0 eq. *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff
 4.9 eq. Oxalylchlorid
 CHCl₃ abs.

Durchführung:

In einem ausgeheizten 3-Hals-Kolben mit Rückflusskühler, Schlauchanschluss mit Hahn und Septum wurde der *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff in abs. CHCl₃ vorgelegt. Das Oxalylchlorid wurde langsam zugetropft, wobei sich die Reaktionsmischung leicht erwärmte und leicht gelblich wurde. Im Anschluss wurde die Reaktion für 18 h unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wurde am Hochvakuum entfernt und der gelbliche Feststoff zwei Mal mit abs. Diethylether gewaschen. Man erhielt so das weiße *N,N,N',N'*-Tetramethylchloroformamidiniumchlorid, welches direkt weiter umgesetzt wurde.

5.2.3 Aktivierung des 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinons mit Oxalylchlorid

**Ansatz:**

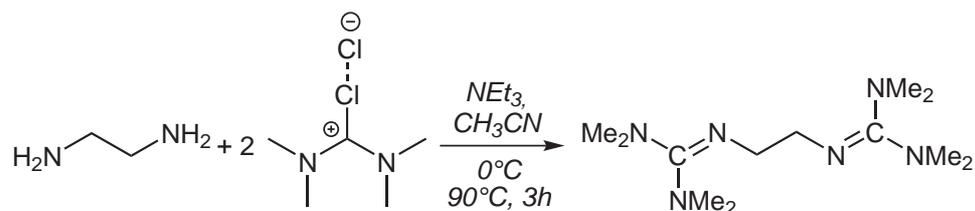
- 1.0 eq. 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon
- 5.0 eq. Oxalylchlorid
- CHCl₃ abs.

Durchführung:

Die Reaktion wurde in einem ausgeheizten 3-Hals-Kolben mit Rückflusskühler, Schlauchanschluss mit Hahn und Septum durchgeführt. Das 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon wurde in abs. CHCl₃ vorgelegt und das Oxalylchlorid wurde langsam bei Raumtemperatur zugetropft, wobei die Reaktionsmischung langsam gelblich wurde. Danach wurde die Reaktion für 18 h unter Rückfluss gekocht. Das Lösungsmittel wurde am Hochvakuum entfernt und der caramelfarbene Feststoff zwei Mal mit abs. Diethylether gewaschen. Man erhielt so das caramelfarbene Produkt, welches direkt in der weiteren Synthese umgesetzt wurde.

5.3 Synthesen der Liganden

5.3.1 Synthese von 1,2-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-ethan (btmge)



Ansatz:

4.1 ml	(34.44 mmol)	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoff
17.6 ml	(33.44 mmol)	Phosgen, 20 %-ig in Toluol
6 ml		CH ₃ CN abs.
1.1 ml	(16.72 mmol)	1,2-Diaminoethan
4.7 ml	(33.44 mmol)	Triethylamin (NEt ₃)
20 ml		CH ₃ CN abs.

Durchführung:

Das *N,N,N',N'*-Tetramethylchloroformamidiniumchlorid wurde analog der Vorschrift 5.2.1 dargestellt. Hierzu wurden 4.14 ml (34.44 mmol) des Harnstoffs in 6 ml abs. CH₃CN gelöst und 17.6 ml (33.44 mmol) der 20 %-igen toluolischen Phosgenlösung zutropft.

Der aktivierte Harnstoff wurde in 10 ml abs. CH₃CN gelöst und auf 0°C gekühlt. Das 1,2-Diaminoethan wurde ebenfalls in 10 ml abs. CH₃CN gelöst und zusammen mit dem Triethylamin auch auf 0°C gekühlt. Diese Reaktionsmischung wurde langsam zu der Lösung des Harnstoffs getropft, wobei die Temperatur unter 5°C bleiben sollte. Nach der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für 3 h unter Rückfluss gekocht, wobei sich ein weißer Niederschlag bildete. Das Lösungsmittel wurde am Hochvakuum entfernt und der Feststoff mit 50 %-iger KOH-Lösung versetzt, bis pH=14 eingestellt war. Das Produkt wurde drei Mal mit CH₃CN aus der wässrigen Phase extrahiert, mit MgSO₄ und Aktivkohle getrocknet und über Celite abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Hochvakuum entfernt. Man erhielt einen weißen Feststoff in 88% Ausbeute (3.78 g, 14.74 mmol). Kristalle zur Untersuchung mittels Einkristallstrukturanalyse konnten aus abs. CH₃CN bei Raumtemperatur erhalten werden.

^1H -NMR (399.89 MHz, CD_3CN): $\delta = 3.15$ (s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2.71 (s, 12H, NMe_2), 2.55 (s, 12H, NMe_2). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz, CD_3CN):** $\delta = 160.42$ (C^q), 53.32 ($-\text{CH}_2-$), 39.99 (Me), 39.36 (Me).**Massenspektrum (ESI^+ in CH_3CN):** $m/z = 257.2448$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100.0 %). $[\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{N}_6]^+$
 $[\text{M}+\text{H}]^+$

ber.: 257.2454

gef.: 257.2448

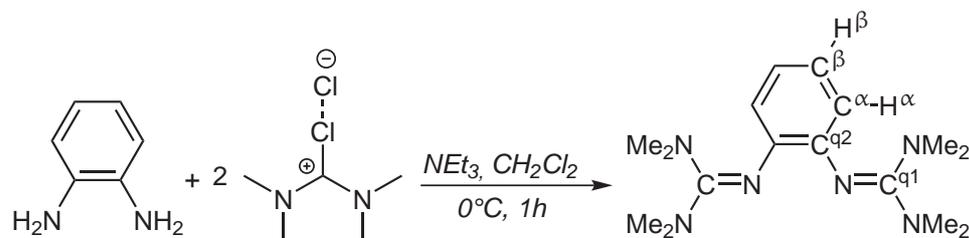
Diff.: -0.6 mmu.**Elementaranalyse ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_6$, MW : 256.39, %)**

ber.: C: 56.21; H: 11.01; N: 32.78.

gef.: C: 55.91; H: 10.77; N: 32.86.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3001\text{w}$ (C-H val.), 2943w (C-H val.), 2920w (C-H val.), 2887w (C-H val.), 2833w (C-H val.), 2806w (C-H val.), 1595s (C=N val.), 1496w , 1476m , 1452s , 1431s , 1406s , 1371vs , 1234m , 1134s , 1062m , 989m .

5.3.2 Synthese von 1,2-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-benzol (btmgb)



Ansatz:

6.0 ml	(50.00 mmol)	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoff
12.2 ml	(247.00 mmol)	Oxalylchlorid
30 ml		CHCl ₃ abs.
2.46 g	(21.80 mmol)	1,2-Diaminobenzol
13.0 ml	(92.30 mmol)	Triethylamin (NEt ₃)
120 ml		CH ₂ Cl ₂ abs.

Durchführung:

Die Aktivierung des Harnstoffs erfolgte nach der Vorschrift 5.2.2 unter Verwendung von 6.0 ml (50.00 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff und 12.2 ml (247.00 mmol) Oxalylchlorid in 30 ml abs. CH₂Cl₂.

Es wurden 2.46 g (21.80 mmol) 1,2-Diaminobenzol zusammen mit Triethylamin (13.0 ml, 92.30 mmol) in 80 ml abs. CH₂Cl₂ vorgelegt und auf 0 °C abgekühlt. Das Vilsmeier-Salz wurde in 40 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst, ebenfalls auf 0 °C gekühlt und langsam zum 1,2-Diaminobenzol getropft. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei 0 °C gerührt und danach mit 10%-iger HCl-Lösung versetzt (50 ml). Die wässrige Phase wurde mit CH₂Cl₂ gewaschen und im Anschluss mit 50%-iger KOH-Lösung auf pH=14 gebracht. Die wässrige Phase wurde drei Mal mit CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Extraktionen mit K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Das hellbraune Pulver wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert um 2.14 g weißes Produkt zu erhalten (32 %, 7.02 mmol).

^1H -NMR (600.13 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 6.66$ (m, 2H, CH^β), 6.39 (m, 2H, CH^α), 2.64 (s, 24H, NMe_2). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.92 MHz, CD_2Cl_2):** $\delta = 158.84$ ($\text{C}^{\eta 1}$), 144.43 ($\text{C}^{\eta 2}$), 121.92 (C^α), 120.49 (C^β), 39.59 (Me).**Massenspektrum (ESI⁺ in MeOH):** $m/z = 305.2449$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100.0 %).

$[\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{N}_6]^+$	ber.: 305.2454	
$[\text{M}+\text{H}]^+$	gef.: 305.2449	Diff.: -0.5 mmu.

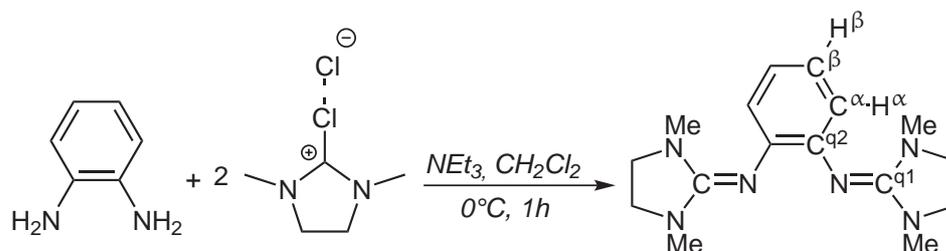
Elementaranalyse ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6$, MW: 304.43, %):

ber.: C: 63.12; H: 9.27; N: 27.61.

gef.: C: 63.22; H: 9.45; N: 27.40.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3047\text{w}$ (C-H val.), 3008w (C-H val.), 2932m (C-H val.), 2878m (C-H val.), 2808w (C-H val.), 1605s (C=N), 1497s , 1466s , 1373s , 1273s , 1242m , 1211m , 1142s , 1065m , 1018vs .

5.3.3 Synthese von 1,2-Bis(*N,N'*-dimethylethylenguanidino)-benzol (bdmegb)



Ansatz:

2.7 ml	(25.00 mmol)	1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon
10.9 ml	(125.00 mmol)	Oxalylchlorid
15 ml		CHCl ₃ abs.
1.08 g	(10.00 mmol)	1,2-Diaminobenzol
6.3 ml	(45.00 mmol)	Triethylamin (NEt ₃)
40 ml		CH ₂ Cl ₂ abs.

Durchführung:

Das Vilsmeier-Salz wurde nach Vorschrift 5.2.3 unter Verwendung von 2.7 ml (25.00 mmol) 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon und 10.9 ml (125.00 mmol) Oxalylchlorid in 15 ml abs. CH₂Cl₂ dargestellt.

Dieses wurde in 20 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und auf –10 °C gekühlt. Das 1,2-Diaminobenzol (1.08 g, 10.00 mmol) wurde zusammen mit dem Triethylamin (13.0 ml, 92.30 mmol) ebenfalls in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst und auf –10 °C abgekühlt. Die Reaktionslösung des Harnstoffs wurde langsam zu dieser Mischung getropft und für 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Durch Zugabe von 25 ml 10 %-iger HCl-Lösung wurde die Reaktion gestoppt, auf Raumtemperatur erwärmt und die wässrige Phase extrahiert. Die organische Phase wurde drei Mal mit je 20 ml 10 %-iger HCl-Lösung gewaschen. Im Anschluss wurden die vereinigten wässrigen Phasen mit 50 %-iger KOH-Lösung auf pH=14 gebracht. Das Produkt wurde aus der wässrigen Phase mit Toluol (4x 25 ml) extrahiert, die vereinigten organischen Extraktionen mit K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Man erhielt farblose Kristalle in 89 % Ausbeute (2.60 g, 8.65 mmol). Smp.: 66 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CDCl_3):

$\delta = 6.81$ (m, 2H, CH^β), 6.74 (m, 2H, CH^α), 3.20 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2.63 (s, 6H, NMe_2).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz, CDCl_3):

$\delta = 153.27$ (C^1), 141.85 (C^2), 122.68 (C^β), 120.68 (C^α), 48.41 ($-\text{CH}_2-$), 34.59 (Me).

Massenspektrum (HR-EI $^+$):

$m/z = 300.2079$ ($[\text{M}]^+$, 100.00 %), 202.1342 ($[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2]^+$, 15.42 %), 188.1198 ($[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_3]^+$, 29.69 %).

$[\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_6]^+$	ber.: 300.2062	
$[\text{M}]^+$ (100.0 %)	gef.: 300.2079	Diff.: +3.1 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_6$, MW: 300.40, %):

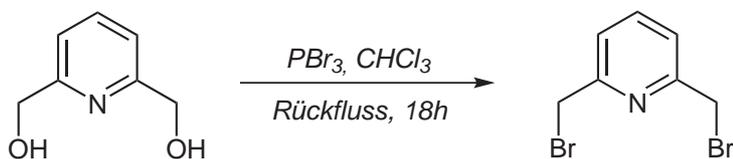
ber.: C: 63.97; H: 8.05; N: 27.98.

gef.: C: 63.87; H: 8.01; N: 27.90.

IR-Spektrum (KBr-Pressling, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2931\text{m}$ (C-H val.), 2846m (C-H val.), 1659vs (C=N val.), 1573m (C=N val.), 1481s , 1435m , 1388m , 1280m , 1026s , 964m , 763m , 725m .

5.3.4 Synthese von 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin

**Ansatz:**

5.00 g	(35.93 mmol)	2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridin
3.38 ml	(35.93 mmol)	Phosphortribromid (PBr ₃)
60 ml		CHCl ₃ abs.

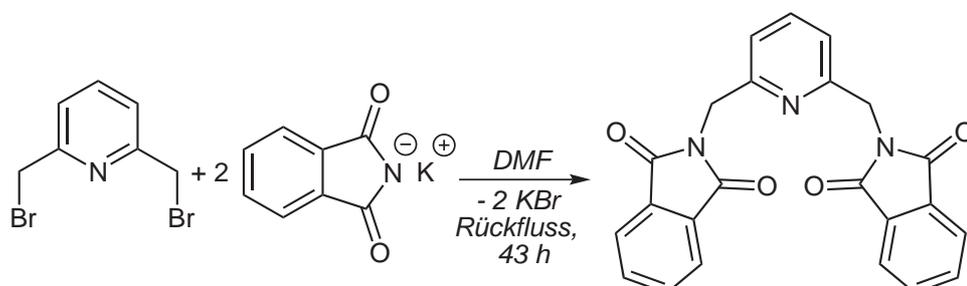
Durchführung:

In einem 3-Hals-Kolben mit Rückflusskühler und Schlauchanschluss wurden 5.00 g (35.93 mmol) des 2,6-Bis(hydroxymethyl)pyridins in 60 ml abs. CHCl₃ vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Das PBr₃ (3.38 ml, 35.93 mmol) wurde langsam zu der Reaktion zugetropft. Im Anschluss wurde die Reaktion auf Raumtemperatur erwärmt, auf 75 °C erhitzt und für 18 h unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur abkühlen gelassen und mit 50 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde extrahiert und die wässrige Phase drei Mal mit je 40 ml CHCl₃ gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 40 ml gesättigter NaCl-Lsg. gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Es wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Man erhielt 6.20 g (23.40 mmol, 65 %) farblose Kristalle.

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃):

$\delta = 7.70$ (t, 1H, $^3J = 7.6$ Hz, H^{para}), 7.37 (d, 2H, $^3J = 7.7$ Hz, H^{meta}), 4.53 (s, 4H, $-CH_2-$).

5.3.5 Synthese von 2,6-Bis(phthalimidomethyl)pyridin

**Ansatz:**

3.00 g	(11.32 mmol)	2,6-Bis(bromomethyl)pyridin
4.19 g	(22.64 mmol)	Kaliumphthalimid
20 ml		DMF

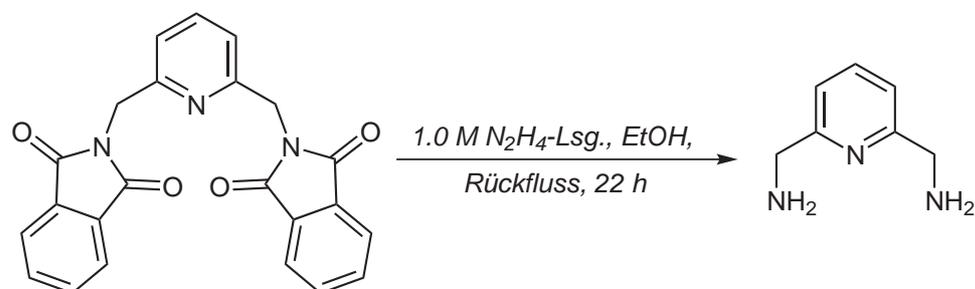
Durchführung:

Es wurden 3.00 g (11.32 mmol) 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin zusammen mit 4.19 g (22.64 mmol) Kaliumphthalimid in einem 1-Hals-Kolben mit Rückflusskühler in 20 ml DMF suspendiert und bei 100 °C für 43 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und 50 ml Eis hinzugegeben. Man ließ 2 h stehen, bis der Niederschlag vollständig ausgefallen war. Dieser wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und am Hochvakuum für 48 h getrocknet. Man erhielt 3.48 g (8.77 mmol, 78 %) farbloses 2,6-Bis(phthalimidomethyl)pyridin.

¹H-NMR (399.89 MHz, CDCl₃):

δ = 7.76 - 7.66 (m, 8H, $H^{Phth.}$), 7.59 (t, 1H, $^3J = 7.7$ Hz, H^{para}), 7.12 (d, 2H, $^3J = 7.7$ Hz, H^{meta}), 4.91 (s, 4H, $-CH_2-$).

5.3.6 Synthese von 2,6-Bis(aminomethyl)pyridin



Ansatz:

3.46 g	(8.62 mmol)	2,6-Bis(phthalimidomethyl)pyridin
25.86 ml	(25.86 mmol)	1.0 M-N ₂ H ₄ -Lsg. in THF
20 ml		EtOH abs.

Durchführung:

In einem 3-Hals-Kolben mit Rückflusskühler und Schlauchanschluss wurden 3.46 g (8.62 mmol) 2,6-Bis(phthalimidomethyl)pyridin in 20 ml abs. EtOH vorgelegt und die Hydrazin-Lösung (1.0 M in THF) (25.86 ml, 25.86 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 22 h bei 90 °C gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Zugabe von 20 ml 6 M HCl-Lsg. auf pH=1 gebracht. Im Anschluss wurde die Reaktion für 2 h auf 100 °C erhitzt, wieder auf Raumtemperatur abkühlen und über Nacht stehen gelassen, bis die Ausfällung vollständig war. Der Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und das Filtrat bis fast zur Trockene eingengt. Durch Zugabe von 5 ml 50 %-iger KOH-Lsg. wurde die Reaktionsmischung auf pH=14 gebracht und die wässrige Phase drei Mal mit je 100 ml CHCl₃ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet, dieses abfiltriert und das Lösungsmittel am Vakuum entfernt. Es konnten 625.9 mg (4.56 mmol, 53 %) eines weißen Feststoffes erhalten werden.

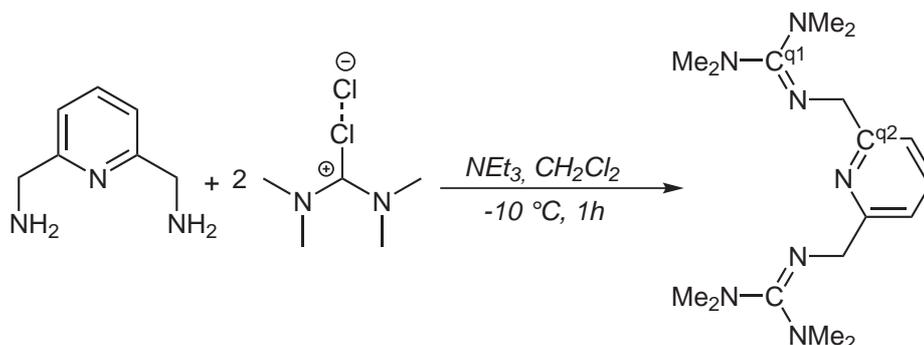
¹H-NMR (399.89 MHz, CDCl₃):

$\delta = 7.42$ (t, 1H, ³J = 7.7 Hz, *H*^{para}), 6.96 (d, 2H, ³J = 7.7 Hz, *H*^{meta}), 3.77 (s, 4H, -CH₂-), 1.57 (s, 4H, -NH₂-).

¹³C{¹H}-NMR (100.56 MHz, CDCl₃):

$\delta = 161.03$ (*C*^q), 136.60 (*C*^{para}), 118.73 (*C*^{meta}), 47.37 (-CH₂-).

5.3.7 Synthese von 2,6-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino- methyl)pyridin (btmgmpy)



Ansatz:

1.21 ml	(10.05 mmol)	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoff
4.30 ml	(49.38 mmol)	Oxalylchlorid
8 ml		CHCl ₃ abs.
0.6 g	(4.37 mmol)	2,6-Bis(aminomethyl)pyridin
2.62 ml	(18.79 mmol)	Triethylamin (NEt ₃)
30 ml		CH ₂ Cl ₂ abs.

Durchführung:

Das Vilsmeier-Salz wurde nach Vorschrift 5.2.2 unter Verwendung von 1.21 ml (10.05 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff, 4.30 ml (49.38 mmol) Oxalylchlorid und 8 ml abs. CHCl₃ dargestellt.

Das 2,6-Bis(aminomethyl)pyridin (0.6 g, 4.37 mmol) wurde in 20 ml abs. CH₂Cl₂ vorgelegt und mit 2.62 ml (18.79 mmol) Triethylamin versetzt. Das Guanidiniumchlorid wurde in 10 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und langsam bei -10 °C zu der Lösung des Diamins gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 1 h bei -10 °C gerührt und danach mit 10 %-iger HCl-Lösung versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase wurde zwei Mal mit je 10 ml 10 %-iger HCl-Lösung gewaschen. Die vereinigten wässrigen Phasen wurden zunächst mit 10 ml CH₂Cl₂ gewaschen und danach mit 20 ml KOH-Lösung (50 %-ig) auf pH=14 gebracht. Das Produkt wurde mit Toluol (3x 20 ml) aus der organischen Phase extrahiert. Die vereinigten Toluol-Fractionen wurden mit K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Man erhielt einen gelblich-weißen Feststoff in 73 % Ausbeute (1.03 g, 3.09 mmol) Smp.: 97 °C. Kristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten aus einer toluolischen Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CDCl_3):

$\delta = 7.62$ (t, 1H, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, H^{para}), 7.48 (d, 2H, $^3\text{J} = 7.6$ Hz, H^{meta}), 4.51 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2.77 (s, 12H, NMe_2), 2.74 (s, 12H, NMe_2).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz, CDCl_3):

$\delta = 162.32$ (C^{q1}), 161.06 (C^{q2}), 136.67 (C^{para}), 118.33 (C^{meta}), 55.42 ($-\text{CH}_2-$), 39.63 (Me), 38.91 (Me).

Massenspektrum (HR-EI $^+$):

$m/z = 333.2630$ ($[\text{M}]^+$, 100.0 %), 218.1509 ($[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_3]^+$, 29.05 %), 174.1033 ($[\text{M}-\text{C}_7\text{H}_{19}\text{N}_4]^+$, 23.52 %), 160.0908 ($[\text{M}-\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_4]^+$, 22.21 %), 150.9996 ($[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{19}\text{N}_4]^+$, 14.28 %), 132.0671 ($[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{23}\text{N}_5]^+$, 20.12 %), 122.5821 ($[\text{M}-\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{N}_4]^+$, 19.44 %), 106.0663 ($[\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{N}_6]^+$, 25.84 %).

$[\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{N}_7]^+$	ber.: 333.2641	
$[\text{M}]^+$ (100.0 %)	gef.: 333.2630	Diff.: -1.1 mmu.

$[\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4]^+$	ber.: 218.1531	
$[\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{13}\text{N}_3]^+$ (29.1 %)	gef.: 218.1509	Diff.: -2.2 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{N}_7$, $MW: 333.47$, %)

ber.: C: 61.23; H: 9.37; N: 29.40.

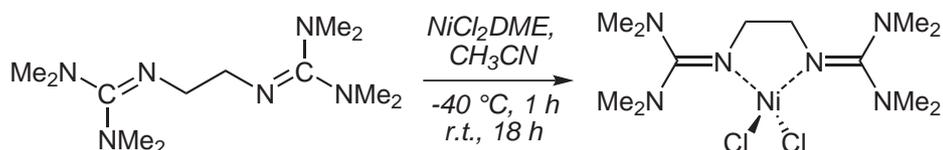
gef.: C: 61.27; H: 9.38; N: 28.96.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 3001\text{m}$ (C-H val.), 2924m (C-H val.), 2862m (C-H val.), 2808m (C-H val.), 1612m (C=N val.), 1504m, 1373m, 1242s, 1142vs, 1065s, 1018s, 980s, 918s, 779vs.

5.4 Synthesen der mononuklearen Komplexe

5.4.1 Synthese von [(btmge)NiCl₂]



Ansatz:

50.6 mg	(0.23 mmol)	NiCl ₂ ·DME
59.0 mg	(0.23 mmol)	btmge
5 ml		CH ₃ CN abs.

Durchführung:

50.6 mg NiCl₂·DME (0.23 mmol) wurden in 3 ml abs. CH₃CN vorgelegt und auf -40 °C gekühlt. Der btmge Ligand wurde in 2 ml abs. CH₃CN gelöst, ebenfalls auf -40 °C gekühlt und bei dieser Temperatur zu der Suspension des NiCl₂·DME gegeben. Nach 1 h wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 18 h gerührt. Die violette Lösung wurde von dem grau-grünen Feststoff mittels Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Der rosafarbene Feststoff wurde zwei Mal mit je 5 ml abs. *n*-Hexan gewaschen um 69.6 mg [(btmge)NiCl₂] (0.18 mmol, 78 %) zu erhalten. Kristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten bei 3 °C aus abs. CH₃CN erhalten werden.

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$m/z = 384.1137$ ([M]⁺, 12.09 %), 348.1338 ([M-HCl]⁺, 64.27 %), 313.1150 ([M-HCl₂]⁺, 7.60 %), 306.9871 ([M-C₂H₄NCl]⁺, 16.37 %), 235.0386 ([M-C₆H₁₄N₂Cl]⁺, 6.55 %), 212.1878 ([M-C₃H₈Cl₂Ni]⁺, 47.50 %), 210.1711 ([M-CH₆N₂Cl₂Ni]⁺, 13.48 %), 142.1341 ([M-C₅H₁₂N₃Cl₂Ni]⁺, 21.16 %), 128.1202 ([C₆H₁₄N₃]⁺, 49.26 %), 85.0773 ([C₄H₉N₂]⁺, 100.00 %).

[C ₁₂ H ₂₈ N ₆ ³⁷ Cl ₂ ⁶⁰ Ni] ⁺	ber.: 390.1001	
[M] ⁺ (1.5 %)	gef.: 390.1039	Diff.: +3.8 mmu.
[C ₁₂ H ₂₈ N ₆ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁶⁰ Ni] ⁺	ber.: 388.1031	
[M] ⁺ (5.4 %)	gef.: 388.1042	Diff.: +1.1 mmu.

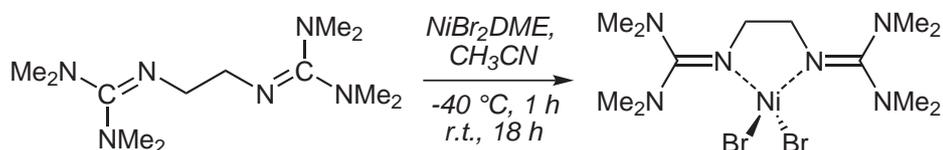
$[\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_6^{35}\text{Cl}_2^{60}\text{Ni}]^+$ $[\text{M}]^+$ (12.6 %)	ber.: 386.1060 gef.: 386.1082	Diff.: +1.1 mmu.
$[\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_6^{35}\text{Cl}_2^{58}\text{Ni}]^+$ $[\text{M}]^+$ (12.1 %)	ber.: 384.1106 gef.: 384.1137	Diff.: +3.1 mmu.
$[\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_6^{37}\text{Cl}^{60}\text{Ni}]^+$ $[\text{M-HCl}]^+$ (12.5 %)	ber.: 352.1264 gef.: 352.1243	Diff.: -2.1 mmu.
$[\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_6^{35}\text{Cl}^{60}\text{Ni}]^+$ $[\text{M-Cl}]^+$ (46.7 %)	ber.: 350.1294 gef.: 350.1275	Diff.: -1.9 mmu.
$[\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{N}_6^{35}\text{Cl}^{58}\text{Ni}]^+$ $[\text{M-Cl}]^+$ (46.7 %)	ber.: 348.1339 gef.: 348.1338	Diff.: -0.1 mmu.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2951\text{w}$ (C-H val.), 2905w (C-H val.), 1624vs (C=N val.), 1578vs (C=N def.), 1406vs (C-H def.), 1233s , 1159 .

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , nm ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)):

$\lambda(\varepsilon) = 550$ (2)

5.4.2 Synthese von [(btmge)NiBr₂]**Ansatz:**

154.3 mg (0.50 mmol)	NiBr ₂ ·DME
128.2 mg (0.50 mmol)	btmge
10 ml	CH ₃ CN abs.

Durchführung:

Das NiBr₂·DME (154.3 mg, 0.50 mmol) wurde in 5 ml abs. CH₃CN suspendiert und auf -40 °C gekühlt. Das btmge (12.2 mg, 0.50 mmol) wurde in 5 ml abs. CH₃CN gelöst und ebenfalls auf -40 °C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Lösung des Liganden zu der Suspension des NiBr₂·DME gegeben und 1 h gerührt. Nach dieser Zeit wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht und weitere 18 h gerührt. Die dunkelviolette Lösung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde zwei Mal mit je 5 ml abs. *n*-Hexan gewaschen und man erhielt einen blauen Feststoff in 42 % Ausbeute (98.7 mg, 0.21 mmol).

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$m/z = 474.0046$ ([M]⁺, 11.12 %), 395.0895 ([M-Br]⁺, 100.00 %), 313.1637 ([M-HBr₂]⁺, 70.64 %), 212.1871 ([M-C₃H₈Br₂Ni]⁺, 20.08 %).

[C ₁₂ H ₂₈ N ₆ ⁸¹ Br ₂ ⁶⁰ Ni] ⁺ [M] ⁺ (2.5 %)	ber.: 478.0009 gef.: 478.0038	Diff.: +2.9 mmu.
[C ₁₂ H ₂₈ N ₆ ⁷⁹ Br ⁸¹ Br ⁶⁰ Ni] ⁺ [M] ⁺ (8.5 %)	ber.: 476.0030 gef.: 476.0031	Diff.: +0.1 mmu.
[C ₁₂ H ₂₈ N ₆ ⁷⁹ Br ₂ ⁶⁰ Ni] ⁺ [M] ⁺ (11.1 %)	ber.: 474.0050 gef.: 474.0046	Diff.: -0.4 mmu.
[C ₁₂ H ₂₈ N ₆ ⁷⁹ Br ₂ ⁵⁸ Ni] ⁺ [M] ⁺ (4.7 %)	ber.: 472.0096 gef.: 472.0079	Diff.: -1.7 mmu.

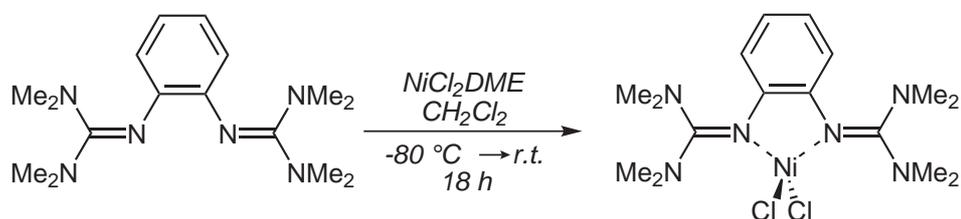
$[\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_6^{81}\text{Br}^{60}\text{Ni}]^+$ $[\text{M-Br}]^+$ (38.3 %)	ber.: 397.0846 gef.: 397.0840	Diff.: -0.6 mmu.
$[\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_6^{81}\text{Br}^{58}\text{Ni}]^+$ $[\text{M-Br}]^+$ (100.0 %)	ber.: 395.0892 gef.: 395.0895	Diff.: +0.3 mmu.
$[\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{N}_6^{79}\text{Br}^{58}\text{Ni}]^+$ $[\text{M-Br}]^+$ (100.0 %)	ber.: 393.0912 gef.: 393.0926	Diff.: +1.4 mmu.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 3007\text{w}$ (C-H val.), 2947w (C-H val.), 2899w (C-H val.), 2853 (C-H val.), 1618vs (C=N val.), 1578vs (C=N def.), 1551s, 1476m, 1425s, 1408vs (C-H def.), 1234s, 1157s, 1045m.

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , nm ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)):

$\lambda(\varepsilon) = 562$ (9)

5.4.3 Synthese von [(btmgb)NiCl₂]**Ansatz:**

109.9 mg (0.50 mmol)	NiCl ₂ ·DME
152.2 mg (0.50 mmol)	btmgb
10 ml	CH ₂ Cl ₂ abs.

Durchführung:

152.2 mg (0.50 mmol) des btmgb wurden in 5 ml abs. CH₂Cl₂ vorgelegt und auf –80 °C gekühlt und bei dieser Temperatur langsam zu einer Suspension von NiCl₂·DME (109.9 mg, 0.50 mmol) in 5 ml abs. CH₂Cl₂ gegeben, welche zuvor ebenfalls auf –80 °C abgekühlt worden war. Die Reaktionsmischung wurde über 18 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die überstehende Lösung wurde abfiltriert und das CH₂Cl₂ am Hochvakuum entfernt. Man erhielt einen dunkelgrünen Feststoff, der zwei Mal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen wurde. Ausbeute: 188.1 mg (0.43 mmol, 87 %). Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse konnten bei 2 °C aus abs. CH₃CN gezüchtet werden.

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$m/z = 434.1087$ ([M]⁺, 100.00 %), 397.1410 ([M-Cl]⁺, 6.06 %), 304.2376 ([M-Cl₂Ni]⁺, 41.93 %), 260.1865 ([M-C₂H₆NCl₂Ni]⁺, 58.52 %), 233.1765 ([M-C₃H₇N₂Cl₂Ni]⁺, 39.62 %), 190.1446 ([M-C₅H₁₂Cl₂N₃Ni]⁺, 17.95 %), 188.1309 ([M-C₅H₁₄Cl₂N₃Ni]⁺, 30.68 %).

[C ₁₆ H ₂₈ N ₆ ³⁷ Cl ₂ ⁶⁰ Ni] ⁺ [M] ⁺ (9.9 %)	ber.: 438.1002 gef.: 438.0998	Diff.: –0.4 mmu.
[C ₁₆ H ₂₈ N ₆ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁶⁰ Ni] ⁺ [M] ⁺ (41.7 %)	ber.: 436.1031 gef.: 436.1021	Diff.: –1.0 mmu.
[C ₁₆ H ₂₈ N ₆ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁵⁸ Ni] ⁺ [M] ⁺ (100.0 %)	ber.: 434.1076 gef.: 434.1087	Diff.: +1.1 mmu.

$[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6^{35}\text{Cl}_2^{58}\text{Ni}]^+$ $[\text{M}]^+$ (96.9 %)	ber.: 432.1106 gef.: 434.1087	Diff.: +0.0 mmu.
$[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6^{37}\text{Cl}^{60}\text{Ni}]^+$ $[\text{M-Cl}]^+$ (1.3 %)	ber.: 401.1342 gef.: 401.1304	Diff.: -3.8 mmu.
$[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6^{35}\text{Cl}^{60}\text{Ni}]^+$ $[\text{M-Cl}]^+$ (4.3 %)	ber.: 399.1372 gef.: 399.1357	Diff.: -1.5 mmu.
$[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6^{35}\text{Cl}^{58}\text{Ni}]^+$ $[\text{M-Cl}]^+$ (6.1 %)	ber.: 397.1417 gef.: 397.1410	Diff.: -0.7 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Ni}$, MW : 434.03, %):

ber.: C: 44.28; H: 6.50; N: 19.36.

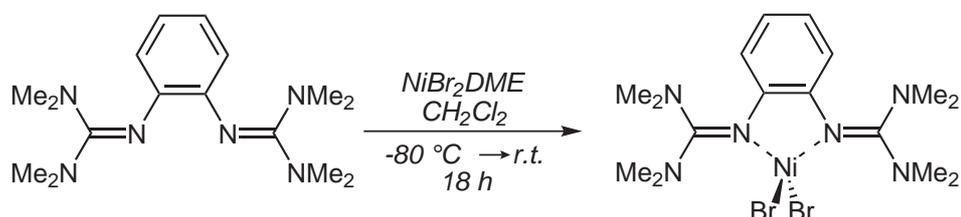
gef.: C: 46.37; H: 6.80; N: 20.33.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2932\text{w}$ (C-H val.), 2886w (C-H val.), 2801w (C-H val.), 1535vs (C=N val.), 1465m, 1404s (C-H def. und C=C val.), 1157m, 1034m.

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , nm ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)):

$\lambda(\varepsilon) = 430$ (488), 504 (217), 570 (125), 690 (79).

5.4.4 Synthese von [(btmgb)NiBr₂]**Ansatz:**

77.2 mg	(0.25 mmol)	NiBr ₂ ·DME
76.1 mg	(0.25 mmol)	btmgb
10 ml		CH ₂ Cl ₂ abs.

Durchführung:

Eine Suspension von NiBr₂·DME (77.2 mg, 0.25 mmol) in 5 ml abs. CH₂Cl₂ wurde auf –80 °C gekühlt. Zu dieser gab man eine Lösung des btmgb (76.1 mg, 0.25 mmol) in 5 ml abs. CH₂Cl₂, die zuvor ebenfalls auf –80 °C gekühlt worden war. Die dunkelbraune Reaktionsmischung wurde über 18 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die Lösung abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde am Hochvakuum entfernt und der dunkelgrüne Feststoff zwei Mal mit *n*-Hexan (je 5 ml) gewaschen um 114.8 mg (0.22 mmol, 88 %) Produkt zu erhalten. Kristalle für die Strukturanalyse konnten bei 2 °C aus abs. CH₃CN erhalten werden.

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$m/z = 522.0071$ ([M]⁺, 77.20 %), 443.0910 ([M-Br]⁺, 100.00 %), 361.1634 ([M-HBr₂]⁺, 8.90 %), 305.7143 ([M-Br₂Ni+H]⁺, 9.06 %), 260.1862 ([M-C₂H₆NBr₂Ni]⁺, 59.31 %), 233.1746 ([M-C₃H₇N₂Br₂Ni]⁺, 30.97 %), 188.1316 ([M-C₅H₁₄Br₂N₃Ni]⁺, 46.55 %).

[C ₁₆ H ₂₈ N ₆ ⁸¹ Br ₂ ⁶⁰ Ni] ⁺ [M] ⁺ (16.8 %)	ber.: 526.0009 gef.: 526.0032	Diff.: +2.3 mmu.
[C ₁₆ H ₂₈ N ₆ ⁸¹ Br ₂ ⁵⁸ Ni] ⁺ [M] ⁺ (59.2 %)	ber.: 524.0055 gef.: 524.0043	Diff.: –1.1 mmu.
[C ₁₆ H ₂₈ N ₆ ⁷⁹ Br ⁸¹ Br ⁵⁸ Ni] ⁺ [M] ⁺ (77.2 %)	ber.: 522.0075 gef.: 522.0071	Diff.: –0.4 mmu.

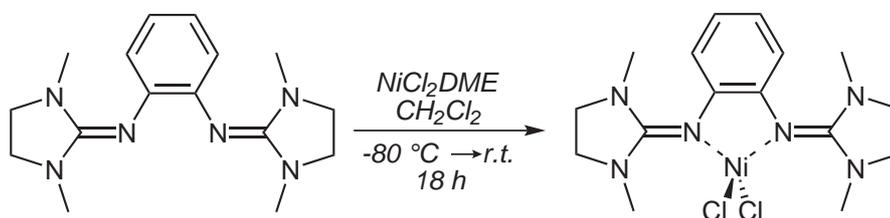
$[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6^{79}\text{Br}_2^{58}\text{Ni}]^+$ $[\text{M}]^+$ (33.0 %)	ber.: 520.0096 gef.: 520.0090	Diff.: -0.6 mmu.
$[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6^{81}\text{Br}^{60}\text{Ni}]^+$ $[\text{M-Br}]^+$ (32.4 %)	ber.: 445.0846 gef.: 445.0831	Diff.: -1.5 mmu.
$[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6^{81}\text{Br}^{58}\text{Ni}]^+$ $[\text{M-Br}]^+$ (100.0 %)	ber.: 443.0892 gef.: 445.0831	Diff.: +1.8 mmu.
$[\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6^{79}\text{Br}^{58}\text{Ni}]^+$ $[\text{M-Br}]^+$ (77.4 %)	ber.: 441.0912 gef.: 441.0917	Diff.: +0.5 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Ni}$, $MW: 522.94$, %):

ber.: C: 36.75; H: 5.40; N: 16.07.

gef.: C: 34.98; H: 5.40; N: 15.26.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2933\text{w}$ (C-H val.), 2880w (C-H val.), 2797w (C-H val.), 1545s (C=N val.), 1483m , 1398s (C-H def. und C=C val.), 1159m , 1034m .**UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , nm ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)):** $\lambda(\varepsilon) = 457$ (422), 526 (291), 598 (153), 707 (78).

5.4.5 Synthese von [(bdmegb)NiCl₂]**Ansatz:**

164.2 mg	(0.75 mmol)	NiCl ₂ ·DME
224.5 mg	(0.75 mmol)	bdmegb
10 ml		CH ₂ Cl ₂ abs.

Durchführung:

Das NiCl₂·DME (164.2 mg, 0.75 mmol) wurde bei -80°C in 5 ml abs. CH₂Cl₂ vorgelegt und der bdmegb Ligand (224.5 mg, 0.75 mmol), gelöst in 5 ml abs. CH₂Cl₂ und ebenfalls auf -80°C gekühlt, zu dieser Reaktionsmischung gegeben. Die Reaktion wurde über 18 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt und im Anschluss filtriert. Das Filtrat wurde am Hochvakuum zur Trockene eingeeengt und drei Mal mit je 5 ml abs. *n*-Hexan gewaschen. Man erhielt 64.5 mg (0.65 mmol, 87 %) eines grünen Feststoffs. Durch Umkristallisation bei Raumtemperatur aus einem Lösungsmittelgemisch von CH₂Cl₂/*n*-Hexan konnten Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse gezüchtet werden.

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$m/z = 430.0784$ ([M]⁺, 35.58 %), 393.1085 ([M-Cl]⁺, 16.92 %), 300.2034 ([bdmegb]⁺, 100.00 %), 299.1946 ([bdmegb-H]⁺, 100.00 %).

[C ₁₆ H ₂₄ N ₆ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁶⁰ Ni] ⁺	ber.: 432.0718	
[M] ⁺ (17.3 %)	gef.: 432.0701	Diff.: -1.7 mmu.
[C ₁₆ H ₂₄ N ₆ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁵⁸ Ni] ⁺	ber.: 430.0764	
[M] ⁺ (37.7 %)	gef.: 430.0784	Diff.: +2.0 mmu.
[C ₁₆ H ₂₄ N ₆ ³⁵ Cl ₂ ⁵⁸ Ni] ⁺	ber.: 428.0793	
[M] ⁺ (35.6 %)	gef.: 428.0760	Diff.: -3.3 mmu.

Elementaranalyse ($C_{16}H_{24}N_6Cl_2Ni$, $MW: 430.00$, %):

ber.: C: 44.69; H: 5.63; N: 19.54.

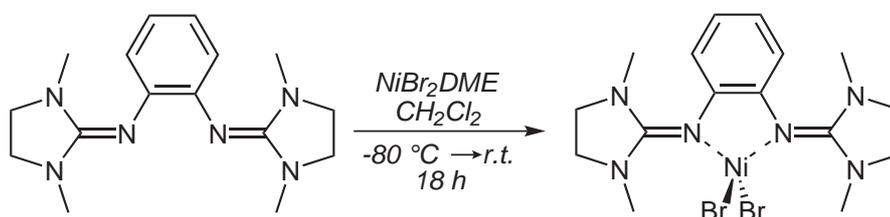
gef.: C: 44.98; H: 5.60; N: 19.13.

IR-Spektrum (KBr-Pressling, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2932m$ (C-H val.), $2870m$ (C-H val.), $1597s$ (C=N val.), $1558vs$ (C=N val.), $1481s$ (C=N val.), $1411s$ (C-H def.), $1288s$, $1242s$, $1033m$, $763m$.

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , nm ($l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$)):

$\lambda(\varepsilon) = 290$ (13930), 314 (10278), 445 (587), 511 (289), 587 (196), 693 (99).

5.4.6 Synthese von [(bdmegb)NiBr₂]**Ansatz:**

253.9 mg (0.83 mmol)	NiBr ₂ ·DME
247.1 mg (0.83 mmol)	bdmegb
10 ml	CH ₂ Cl ₂ abs.

Durchführung:

Sowohl das bdmegb (0.83 mmol, 247.1 mg) als auch das NiBr₂·DME (253.9 mg, 0.83 mmol) wurden in abs. CH₂Cl₂ gelöst bzw. suspendiert (jeweils 5 ml) und auf –80 °C gekühlt. Die Lösung des Liganden wurde langsam zu der Suspension des NiBr₂·DME gegeben. Man ließ das Reaktionsgemisch über 18 h auf Raumtemperatur erwärmen, und filtrierte den entstandenen Feststoff ab. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde am Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt drei Mal mit je 5 ml abs. *n*-Hexan gewaschen. Man erhielt einen braunen Feststoff in 91 % Ausbeute (390.7 mg, 0.75 mmol). Kristalle konnten aus einem CH₂Cl₂/*n*-Hexan Lösungsmittelgemisch erhalten werden.

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$m/z = 517.9731$ ([M]⁺, 100.00 %), 437.0536 ([M-Br]⁺, 37.79 %).

[C ₁₆ H ₂₄ N ₆ ⁸¹ Br ₂ ⁶⁰ Ni] ⁺ [M] ⁺ (23.5 %)	ber.: 521.9696 gef.: 521.9702	Diff.: +0.6 mmu.
[C ₁₆ H ₂₄ N ₆ ⁸¹ Br ₂ ⁵⁸ Ni] ⁺ [M] ⁺ (74.8 %)	ber.: 519.9742 gef.: 519.9736	Diff.: –0.6 mmu.
[C ₁₆ H ₂₄ N ₆ ⁷⁹ Br ₂ ⁶⁰ Ni] ⁺ [M] ⁺ (100.0 %)	ber.: 517.9737 gef.: 517.9731	Diff.: –0.6 mmu.
[C ₁₆ H ₂₄ N ₆ ⁷⁹ Br ₂ ⁵⁸ Ni] ⁺ [M] ⁺ (44.5 %)	ber.: 515.9783 gef.: 515.9787	Diff.: +0.4 mmu.

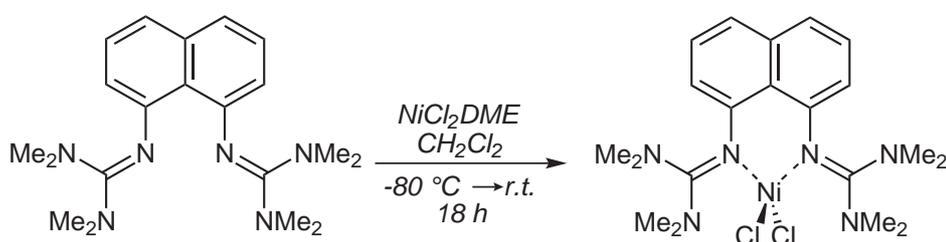
$[\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_6^{81}\text{Br}^{60}\text{Ni}]^+$	ber.: 441.0534	
$[\text{M}-\text{Br}]^+$ (16.5 %)	gef.: 441.0468	Diff.: -6.6 mmu.
$[\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_6^{79}\text{Br}^{60}\text{Ni}]^+$	ber.: 439.0554	
$[\text{M}-\text{Br}]^+$ (48.0 %)	gef.: 439.0530	Diff.: -2.4 mmu.
$[\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_6^{79}\text{Br}^{58}\text{Ni}]^+$	ber.: 437.0600	
$[\text{M}-\text{Br}]^+$ (37.8 %)	gef.: 437.0536	Diff.: -6.4 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Br}_2\text{Ni}$, MW: 518.90, %):

ber.: C: 37.03; H: 4.66; N: 16.20.

gef.: C: 37.53; H: 4.78; N: 16.05.

IR-Spektrum (KBr-Pressling, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 2932\text{m}$ (C-H val.), 2870m (C-H val.), 1597vs (C=N val.), 1558vs (C=N val.), 1481s (C=N val.), 1411s (C-H def.), 1288s , 1242s , 1033m , 763m .**UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , nm ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)):** $\lambda(\varepsilon) = 251$ (17800), 292 (11674), 473 (666), 536 (473), 605 (283), 721 (100).

5.4.7 Synthese von [(btmgn)NiCl₂]**Ansatz:**

109.9 mg	(0.50 mmol)	NiCl ₂ ·DME
177.3 mg	(0.50 mmol)	btmgn
10 ml		CH ₂ Cl ₂ abs.

Durchführung:

Eine auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlte Lösung von btmgn (177.3 mg, 0.50 mmol) in 5 ml abs. CH₂Cl₂ wurde zu einer auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Suspension von NiCl₂·DME (109.9 mg, 0.50 mmol) gegeben (in 5 ml abs. CH₂Cl₂). Das Reaktionsgemisch wurde über 18 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die Lösung wurde von dem braunen Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Durch Waschen mit *n*-Hexan (zwei Mal mit je 5 ml) konnten 127.7 mg (0.26 mmol, 53 %) dunkelbraunes Produkt erhalten werden. Kristalle, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus abs. CH₃CN bei $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ erhalten werden.

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$m/z = 484.1236$ ([M]⁺, 98.92 %), 447.1572 ([M-Cl]⁺, 13.15 %), 354.2498 ([M-Cl₂Ni]⁺, 100.00 %), 310.2047 ([M-C₂H₆NCl₂Ni]⁺, 34.26 %), 283.1918 ([M-C₄H₉NCl₂Ni]⁺, 43.40 %), 253.1573 ([M-C₅H₁₃N₂Cl₂Ni]⁺, 78.77 %), 210.1083 ([M-C₇H₁₈N₃Cl₂Ni]⁺, 24.37 %).

[C ₂₀ H ₃₀ N ₆ ³⁷ Cl ₂ ⁶⁰ Ni] ⁺	ber.: 488.1158	
[M] ⁺ (9.7 %)	gef.: 488.1156	Diff.: -0.2 mmu.
[C ₂₀ H ₃₀ N ₆ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁶⁰ Ni] ⁺	ber.: 486.1187	
[M] ⁺ (43.4 %)	gef.: 486.1165	Diff.: -2.2 mmu.
[C ₂₀ H ₃₀ N ₆ ³⁵ Cl ₂ ⁶⁰ Ni] ⁺	ber.: 484.1217	
[M] ⁺ (98.9 %)	gef.: 484.1236	Diff.: +1.9 mmu.

$[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_6^{35}\text{Cl}_2^{58}\text{Ni}]^+$ ber.: 482.1262
 $[\text{M}]^+$ (93.7 %) gef.: 482.1273 Diff.: +1.1 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Ni}$, MW: 484.11, %):

ber.: C: 49.62; H: 6.25; N: 17.36.

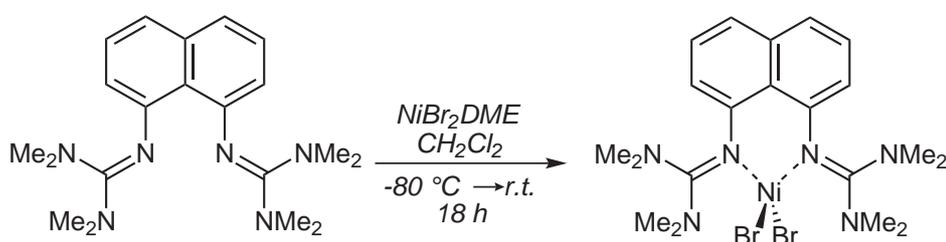
gef.: C: 47.10; H: 6.05; N: 16.09.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 3003\text{w}$ (C-H val.), 2934w (C-H val.), 2887w (C-H val.) 2801w (C-H val.),
1612s (C=N val.), 1560vs (C=N def.), 1467s (C=N def.), 1427s, 1404s (C-H
def.), 1230m, 1159s, 1014m.

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , nm ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)):

$\lambda(\varepsilon) = 409$ (2549), 530 (428), 568 (335), 619 (137).

5.4.8 Synthese von [(btmgn)NiBr₂]**Ansatz:**

154.3 mg	(0.50 mmol)	NiBr ₂ ·DME
177.3 mg	(0.50 mmol)	btmgn
10 ml		CH ₂ Cl ₂ abs.

Durchführung:

0.50 mmol NiBr₂·DME (154.3 mg) wurden in 5 ml abs. CH₂Cl₂ suspendiert und auf –80 °C gekühlt. Die Lösung des btmgn (177.3 mg, 0.50 mmol, in 5 ml abs. CH₂Cl₂) wurde ebenfalls auf –80 °C gekühlt und bei dieser Temperatur langsam zum NiBr₂·DME gegeben. Man ließ die Reaktion über 18 h auf Raumtemperatur erwärmen und filtrierte anschließend die dunkelbraune Lösung ab. Das CH₂Cl₂ wurde am Hochvakuum entfernt und der dunkelbraune Feststoff wurde zwei Mal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen. Man erhielt das Produkt in 48 % Ausbeute (137.3 mg, 0.24 mmol). Aus abs. CH₃CN konnten bei 2 °C Kristalle gezüchtet werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$m/z = 572.0224$ ([M]⁺, 100.00 %), 493.0898 ([M-Br]⁺, 92.42 %), 411.1783 ([M-HBr₂]⁺, 6.75 %), 354.2549 ([M-Br₂Ni]⁺, 53.76 %), 310.1995 ([M-C₂H₆NBr₂Ni]⁺, 27.85 %), 283.1924 ([M-C₄H₉NCl₂Ni]⁺, 20.76 %), 253.1571 ([M-C₅H₁₃N₂Cl₂Ni]⁺, 37.08 %).

[C ₂₀ H ₃₀ N ₆ ⁸¹ Br ₂ ⁶⁰ Ni] ⁺	ber.: 576.0166	
[M] ⁺ (4.9 %)	gef.: 576.0127	Diff.: –3.9 mmu.

[C ₂₀ H ₃₀ N ₆ ⁷⁹ Br ⁸¹ Br ⁶⁰ Ni] ⁺	ber.: 574.0186	
[M] ⁺ (16.0 %)	gef.: 574.0159	Diff.: –2.7 mmu.

[C ₂₀ H ₃₀ N ₆ ⁷⁹ Br ₂ ⁶⁰ Ni] ⁺	ber.: 572.0207	
[M] ⁺ (21.1 %)	gef.: 572.0204	Diff.: –0.3 mmu.

$[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_6^{79}\text{Br}_2^{58}\text{Ni}]^+$ $[\text{M}]^+$ (9.4 %)	ber.: 570.0252 gef.: 570.0251	Diff.: -0.1 mmu.
$[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_6^{81}\text{Br}^{60}\text{Ni}]^+$ $[\text{M-Br}]^+$ (6.7 %)	ber.: 495.1003 gef.: 495.1032	Diff.: +2.9 mmu.
$[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_6^{81}\text{Br}^{58}\text{Ni}]^+$ $[\text{M-Br}]^+$ (19.2 %)	ber.: 493.1048 gef.: 493.1063	Diff.: +1.5 mmu.
$[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_6^{79}\text{Br}^{58}\text{Ni}]^+$ $[\text{M-Br}]^+$ (14.2 %)	ber.: 491.1069 gef.: 491.1057	Diff.: -1.2 mmu.
$[\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_6]^+$ $[\text{btmgn}]^+$ (100.0 %)	ber.: 354.2532 gef.: 354.2513	Diff.: -1.9 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Ni}$, $MW: 573.03$, %):

ber.: C: 41.92; H: 5.28; N: 14.67.

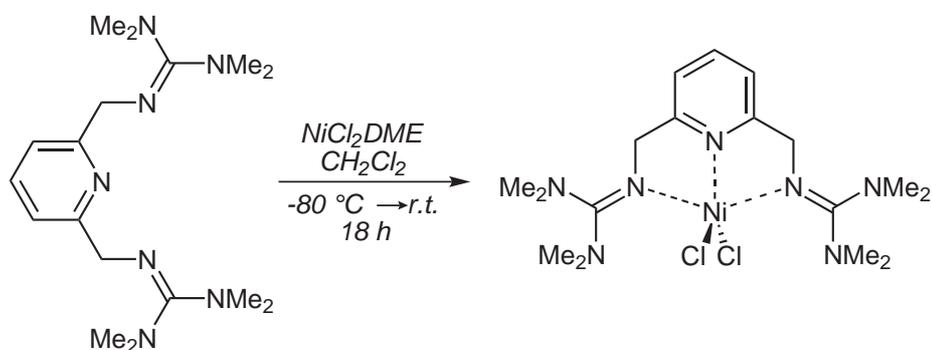
gef.: C: 42.58; H: 5.47; N: 14.64.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2924\text{w}$ (C-H val.), 2886w (C-H val.), 1633s (C=N val.), 1564s (C=N val.), 1465s (C=N def.), 1402s , 1231s , 1161s , 1065s , 1016s .

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , nm ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)):

$\lambda(\varepsilon) = 428$ (1204), 533 (305), 577 (292), 630 (135).

5.4.9 Synthese von [(btmgmpy)NiCl₂]**Ansatz:**

109.9 mg	(0.50 mmol)	NiCl ₂ ·DME
200.1 mg	(0.60 mmol)	btmgmpy
20 ml		CH ₂ Cl ₂ abs.

Durchführung:

200.1 mg (0.60 mmol) des Liganden btmgmpy wurden in 10 ml abs. CH₂Cl₂ vorgelegt und auf –80 °C abgekühlt. Das NiCl₂·DME (109.9 mg, 0.50 mmol) wurde in 10 ml abs. CH₂Cl₂ suspendiert und ebenfalls auf –80 °C gekühlt. Zu dieser Suspension wurde die Ligandlösung langsam hinzugegeben und die Reaktionsmischung über 18 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die violette Lösung wurde vom entstandenen Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde drei Mal mit je 2 ml abs. Toluol gewaschen und man erhielt einen grünlich-gelben Feststoff in 87 % Ausbeute (201.9 mg, 0.44 mmol). Aus einer Mischung von CH₂Cl₂/*n*-Hexan konnte der Komplex bei Raumtemperatur auskristallisiert werden.

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$m/z = 463.1315$ ([M]⁺, 3.29 %), 425.1084 ([M-HCl]⁺, 100.00 %), 333.2652 ([btmgmpy]⁺, 25.44 %).

[C ₁₇ H ₃₁ N ₇ ³⁵ Cl ₂ ⁶⁰ Ni] ⁺	ber.: 463.1326	
[M] ⁺ (3.3 %)	gef.: 463.1315	Diff.: –1.1 mmu.
[C ₁₇ H ₃₁ N ₇ ³⁵ Cl ₂ ⁵⁸ Ni] ⁺	ber.: 461.1371	
[M] ⁺ (3.1 %)	gef.: 461.1367	Diff.: –0.4 mmu.

$[\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_7^{37}\text{Cl}^{58}\text{Ni}]^+$ $[\text{M-HCl}]^+$ (73.6 %)	ber.: 427.1575 gef.: 427.1574	Diff.: -0.1 mmu.
$[\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{N}_7^{35}\text{Cl}^{58}\text{Ni}]^+$ $[\text{M-HCl}]^+$ (100.0 %)	ber.: 425.1605 gef.: 425.1605	Diff.: +0.0 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{Cl}_2\text{Ni}$, MW : 463.07, %):

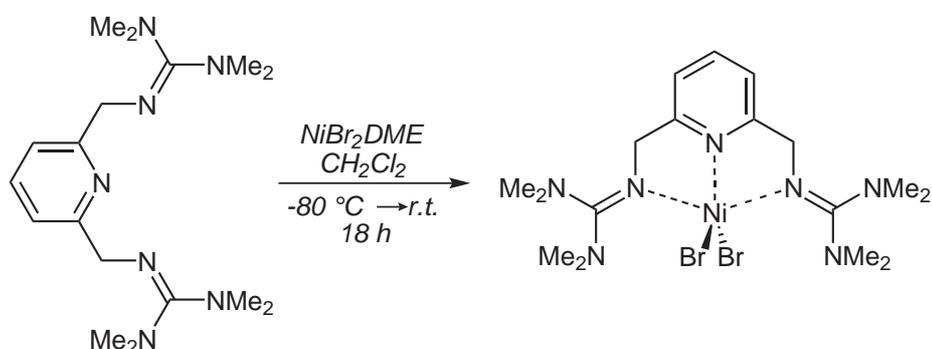
ber.: C: 44.09; H: 6.75; N: 21.17.

gef.: C: 44.24; H: 6.84; N: 20.93.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 3001\text{w}$ (C-H val.), 2931m (C-H val.), 2877m (C-H val.), 2800w (C-H val.), 1573s (C=N val.), 1527s (C=N val.), 1465s (C=N val.), 1427s (C-H val.), 1396s, 1335m, 1249s, 1149vs, 1072s, 1033s, 910s, 810vs, 771m, 740m, 586m.

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , nm ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)): $\lambda(\varepsilon) = 316$ (11172), 523 (163).

5.4.10 Synthese von $[(\text{btmgmpy})\text{NiBr}_2]$ **Ansatz:**

154.3 mg	(0.50 mmol)	$\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$
166.8 mg	(0.50 mmol)	btmgmpy
30 ml		CH_2Cl_2 abs.

Durchführung:

154.3 mg (0.50 mmol) $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$ wurden in 15 ml abs. CH_2Cl_2 suspendiert und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Das btmgmpy (166.8 mg, 0.50 mmol) wurde ebenfalls in 15 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und bei dieser Temperatur langsam zu der Suspension des $\text{NiBr}_2 \cdot \text{DME}$ gegeben. Man ließ die Reaktion über 18 h auf Raumtemperatur erwärmen und filtrierte den entstandenen Feststoff über eine Kanüle ab. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde am Hochvakuum entfernt und das Rohprodukt drei Mal mit je 5 ml *n*-Hexan gewaschen. Es konnten 241.7 mg (88 %, 0.44 mmol) eines grün-gelben Feststoffs isoliert werden.

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$m/z = 472.1140$ ($[\text{M}-\text{Br}]^+$, 100.00 %), 426.1678 ($[\text{M}-\text{NC}_2\text{H}_6\text{Br}]^+$, 11.46 %), 390.1888 ($[\text{M}-\text{Br}_2]^+$, 47.83 %), 333.2609 ($[\text{btmgmpy}]^+$, 9.89 %).

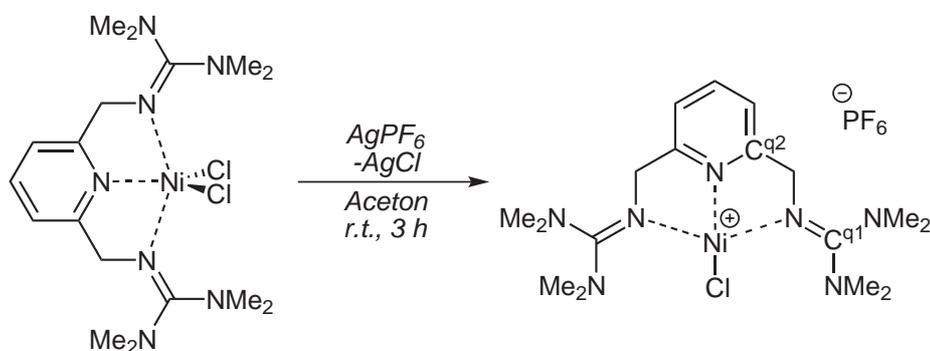
$[\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{N}_7^{79}\text{Br}^{60}\text{Ni}]^+$	ber.: 472.1132	
$[\text{M}-\text{Br}]^+$ (100.0 %)	gef.: 472.1140	Diff.: +0.8 mmu.
$[\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{N}_7^{79}\text{Br}^{58}\text{Ni}]^+$	ber.: 470.1178	
$[\text{M}-\text{Br}]^+$ (72.5 %)	gef.: 470.1209	Diff.: +3.1 mmu.

Elementaranalyse (C₁₇H₃₁N₇Br₂Ni, MW: 551.98, %):

ber.: C: 36.99; H: 5.66; N: 17.76.

gef.: C: 36.83; H: 5.94; N: 17.36.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm⁻¹): $\tilde{\nu} = 3001\text{w}$ (C-H val.), 2931m (C-H val.), 2877m (C-H val.), 2793w (C-H val.), 1566s (C=N val.), 1527s (C=N val.), 1465s (C=N val.), 1396s, 1334m, 1257s, 1157vs, 1064s, 1033s, 910s, 802vs, 771m, 586m.**UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂, nm (1 mol⁻¹ cm⁻¹)):** $\lambda(\varepsilon) = 324$ (6756), 534 (199).

5.4.11 Synthese von $[(\text{btmgmpy})\text{NiClPF}_6]$ **Ansatz:**

25.5 mg	(0.06 mmol)	$[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$
13.9 mg	(0.06 mmol)	AgPF_6
5 ml		Aceton abs.

Durchführung:

25.5 mg (0.06 mmol) des Komplexes $[(\text{btmgmpy})\text{NiCl}_2]$ wurden in 3 ml abs. Aceton vorgelegt. Das AgPF_6 wurde separat in 2 ml abs. Aceton gelöst und im Anschluss zu dem Komplex gegeben, wobei sich sofort ein weißer Niederschlag bildete. Die Reaktion wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das sich gebildete AgCl wurde absitzen gelassen, abfiltriert und im Anschluss abzentrifugiert. Die erhaltene violette Lösung wurde bis zur Trockene am Hochvakuum eingengt und man erhielt 33.0 mg (0.058 mmol, 96 %) des violetten Produkts.

 $^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, $\text{d}_6\text{-Aceton}$):

$\delta = 7.95$ (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, H^{para}), 7.27 (d, 2H, $^3J = 7.8$ Hz, H^{meta}), 5.01 (br s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.88 (br s, 6H, NMe_2), 3.77 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), $3.22 - 2.62$ (m, 18H, NMe_2).

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz, $\text{d}_6\text{-Aceton}$):

$\delta = 162.77$ ($\text{C}^{\text{q}2}$), 140.49 (C^{para}), 118.44 (C^{meta}), 61.31 ($-\text{CH}_2-$), 41.96 (Me), 40.09 (Me).

^{31}P -NMR (161.89 MHz, d_6 -Aceton): $\delta = -144.25$ (sept., PF_6^-). **^1H -NMR (399.89 MHz, CD_2Cl_2):** $\delta = 7.79$ (t, 1H, $^3J = 7.8$ Hz, H^{para}), 7.10 (d, 2H, $^3J = 7.8$ Hz, H^{meta}), 4.89 (br s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 3.80 (br s, 6H, NMe_2), 3.00 (s, 2H, $-\text{CH}_2-$), 2.92 (br s, 6H, NMe_2), 2.68 (br s, 12H, NMe_2). **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz, CD_2Cl_2):** $\delta = 168.80$ (C^{q1}) 161.72 (C^{q2}), 139.82 (C^{para}), 118.05 (C^{meta}), 60.73 ($-\text{CH}_2-$), 41.97 (Me), 40.17 (Me). **^{31}P -NMR (161.89 MHz, CD_2Cl_2):** $\delta = -144.47$ (sept., PF_6^-).**Massenspektrum (ESI^+):** $m/z = 426.1678$ ($[\text{btmgmpyNiCl}]^+$, 100.0 %).

$[\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{ClNi}]^+$	ber.: 426.1678	
$[\text{btmgmpyNiCl}]^+$ (100.0 %)	gef.: 426.1678	Diff.: +0.0 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{N}_7\text{ClNiPF}_6$, $MW: 572.59$, %):

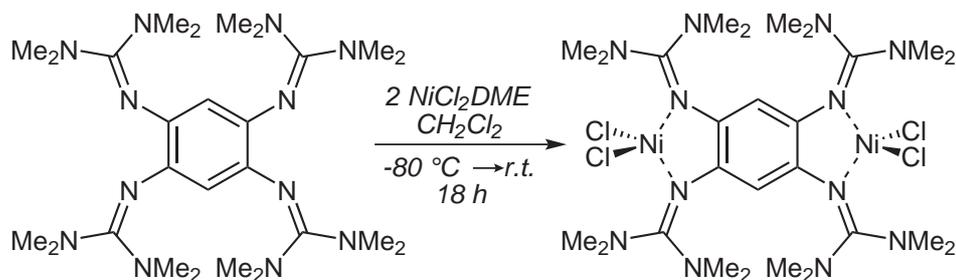
ber.: C: 35.66; H: 5.46; N: 17.12.

gef.: C: 36.16; H: 5.75; N: 15.76.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3001\text{w}$ (C-H val.), 2940m (C-H val.), 2901m (C-H val.), 2801w (C-H val.), 1612s (C=N val.), 1551s (C=N val.), 1474s (C-H def.), 1420s (C-H def.), 1404s (C-H def.), 1358m, 1242m, 1165m, 1065m, 903s, 833vs, 556s.**UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , nm ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)):** $\lambda(\varepsilon) = 250$ (13664), 262 (11242), 313 (4558), 520 (204).

5.5 Synthesen der dinuklearen Komplexe

5.5.1 Synthese von $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiCl}_2\}_2]$



Ansatz:

109.9 mg	(0.50 mmol)	$\text{NiCl}_2\cdot\text{DME}$
132.6 mg	(0.25 mmol)	ttmgb
30 ml		CH_2Cl_2 abs.

Durchführung:

In zwei Schlenkkolben wurden in je 15 ml abs. CH_2Cl_2 109.9 mg (0.50 mmol) $\text{NiCl}_2\cdot\text{DME}$ bzw. 132.6 mg (0.25 mmol) ttmgb gelöst und auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Die Lösung des Guanidinliganden wurde in die Suspension des $\text{NiCl}_2\cdot\text{DME}$ überführt, welche innerhalb von 18 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Nach Filtration der Lösung wurde das Lösungsmittel unter Hochvakuum entfernt. Der braune Feststoff wurde drei Mal mit je 5 ml abs. *n*-Hexan gewaschen. Ausbeute: 92 % (182.1 mg, 0.23 mmol). Für die Kristallstrukturanalyse wurden geeignete Kristalle aus einem *n*-Hexan/ CH_2Cl_2 -Lösungsmittelgemisch bei Raumtemperatur gezüchtet.

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$m/z = 788.1658$ ($[\text{M}]^+$, 20.36 %), 660.2958 ($[\text{M-NiCl}_2]^+$, 100.00 %).

$[\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}^{35}\text{Cl}_3^{58}\text{Ni}_2]^+$	ber.: 792.1654	
$[\text{M}]^+$ (11.4 %)	gef.: 792.1643	Diff.: -1.1 mmu.

$[\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}^{35}\text{Cl}_4^{60}\text{Ni}_2]^+$	ber.: 790.1683	
$[\text{M}]^+$ (14.1 %)	gef.: 790.1651	Diff.: -3.2 mmu.

$[\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}^{35}\text{Cl}_4^{58}\text{Ni}^{60}\text{Ni}]^+$	ber.: 788.1697	
$[\text{M}]^+$ (20.4 %)	gef.: 788.1658	Diff.: -3.9 mmu.

$[\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Cl}_4^{35}\text{Ni}_2]^{+}$ $[\text{M}]^{+}$ (10.8 %)	ber.: 786.1742 gef.: 786.1723	Diff.: -1.9 mmu.
$[\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Cl}_4^{35}\text{Ni}_2]^{+}$ $[\text{M-NiCl}_2]^{+}$ (40.3 %)	ber.: 662.2937 gef.: 662.2888	Diff.: -4.9 mmu.
$[\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}^{58}\text{Ni}]^{+}$ $[\text{M-NiCl}_2]^{+}$ (100.0 %)	ber.: 660.2966 gef.: 660.2958	Diff.: -0.8 mmu.
$[\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Cl}_2^{35}\text{Ni}]^{+}$ $[\text{M-NiCl}_2]^{+}$ (100.0 %)	ber.: 658.3012 gef.: 658.2981	Diff.: -3.1 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Cl}_4\text{Ni}_2$, MW: 789.95, %):

ber.: C: 39.53; H: 6.38; N: 21.28.

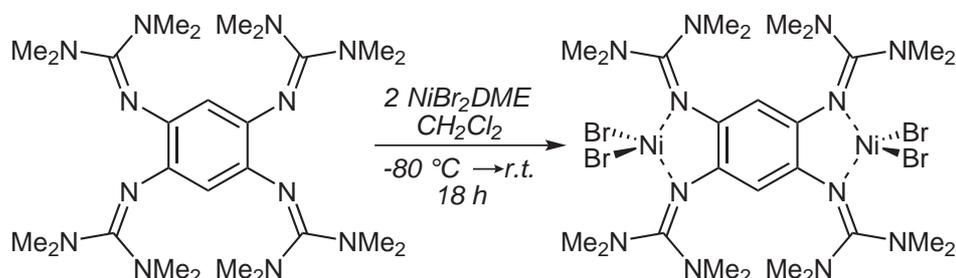
gef.: C: 40.94; H: 7.28; N: 21.53.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 3013\text{w}$ (C-H val.), 2936w (C-H val.), 2881w (C-H val.), 2801w (C-H val.), 1624s (C=N val.), 1562s, 1524vs (C=N val.), 1474s (C=N val.), 1400vs, 1234w, 1177s, 1034s, 895w, 814w.

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , nm ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)):

$\lambda(\epsilon) = 283$ (31607), 338 (22269), 483 (1306), 579 (758), 680 (275), 1021 (87).

5.5.2 Synthese von $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiBr}_2\}_2]$ **Ansatz:**

154.3 mg	(0.50 mmol)	NiBr ₂ ·DME
132.6 mg	(0.25 mmol)	ttmgb
30 ml		CH ₂ Cl ₂ abs.

Durchführung:

132.6 mg (0.25 mmol) des ttmgb-Liganden wurden in 15 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Das NiBr₂·DME (154.3 mg, 0.50 mmol) wurde ebenfalls in 15 ml abs. CH₂Cl₂ gegeben und auf $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde die Lösung des Guanidinliganden langsam zu der Suspension des NiBr₂·DME gegeben und die Reaktionsmischung über 18 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der entstandene Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats am Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde drei Mal mit je 5 ml abs. *n*-Hexan gewaschen um das dunkel-violette Produkt in 76 % Ausbeute zu erhalten (184.2 mg, 0.19 mmol).

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$m/z = 965.9666$ ($[\text{M}]^+$, 45.28 %), 887.0544 ($[\text{M}-\text{Br}]^+$, 3.46 %), 750.1630 ($[\text{M}-\text{NiBr}_2]^+$, 100.00 %).

$[\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Br}_4^{81}\text{Br}_4^{58}\text{Ni}^{60}\text{Ni}]^+$	ber.: 971.9594	
$[\text{M}]^+$ (13.9 %)	gef.: 971.9665	Diff.: +7.1 mmu.
$[\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Br}_3^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}_3^{58}\text{Ni}^{60}\text{Ni}]^+$	ber.: 969.9615	
$[\text{M}]^+$ (26.4 %)	gef.: 969.9630	Diff.: +1.5 mmu.
$[\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Br}_2^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2^{58}\text{Ni}^{60}\text{Ni}]^+$	ber.: 967.9635	
$[\text{M}]^+$ (44.2 %)	gef.: 967.9637	Diff.: +0.2 mmu.

$[\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}^{58}\text{Ni}^{60}\text{Ni}]^+$ ber.: 965.9656
 $[\text{M}]^+$ (45.3 %) gef.: 965.9666 Diff.: +1.0 mmu.

$[\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}^{58}\text{Ni}_2]^+$ ber.: 963.9701
 $[\text{M}]^+$ (26.6 %) gef.: 963.9721 Diff.: +2.0 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{N}_{12}\text{Br}_4\text{Ni}_2$, MW: 967.76, %):

ber.: C: 32.27; H: 5.21; N: 17.37.

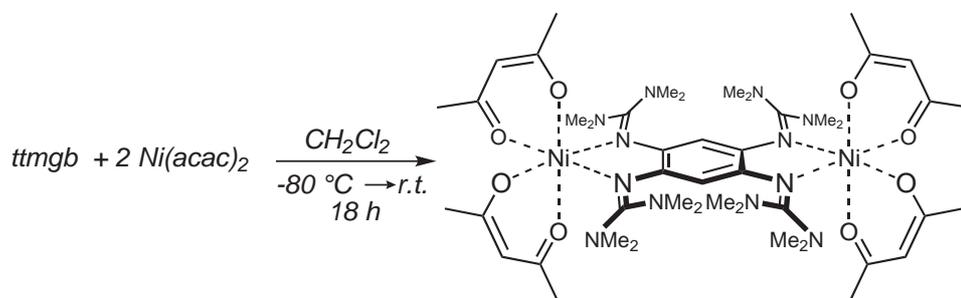
gef.: C: 33.13; H: 6.08; N: 17.30.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 3009\text{w}$ (C-H val.), 2932w (C-H val.), 2893w (C-H val.), 2796 (C-H val.), 1628m (C=N val.), 1558vs (C=N val.), 1527 (C=N val.), 1481w, 1400vs (C=N val.), 1331w, 1176m, 1157m, 1030m, 891w, 814w.

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , nm ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)):

$\lambda(\varepsilon) = 280$ (38669), 335 (27976), 532 (891), 616 (591).

5.5.3 Synthese von $[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$ **Ansatz:**

256.9 mg	(1.00 mmol)	Ni(acac) ₂
262.2 mg	(0.50 mmol)	ttmgb
30 ml		CH ₂ Cl ₂ abs.

Durchführung:

Beide Edukte wurden mit je 15 ml abs. CH₂Cl₂ versetzt und auf –80 °C gekühlt (Ni(acac)₂: 256.9 mg, 1.00 mmol; ttmgb: 262.2 mg, 0.50 mmol). Die Lösung des ttmgb wurde langsam zu der Suspension des Ni(acac)₂ gegeben und die Reaktion über 18 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Filtration der Lösung wurde das Lösungsmittel unter Hochvakuum entfernt. Der grüne Feststoff wurde in 67 % Ausbeute (351.0 mg, 0.34 mmol) erhalten, indem zwei Mal mit je 5 ml abs. *n*-Hexan gewaschen wurde. Kristalle für die Kristallstrukturanalyse konnten bei Raumtemperatur aus einer Mischung von CH₂Cl₂ und *n*-Hexan gezüchtet werden.

Massenspektrum (FAB⁺):

$m/z = 1042.6$ ([M]⁺, 10 %), 786.5 ([M-Ni(acac)₂]⁺, 40 %), 687.5 ([M-acac-Ni(acac)₂]⁺, 100 %), 530.5 ([ttmgb]⁺, 100 %).

Massenspektrum (HR-FAB⁺):

$m/z = 1042.4756$ ([M]⁺, 100.00 %), 943.4452 ([M-acac]⁺, 21.93 %).

$[\text{C}_{46}\text{H}_{78}\text{N}_{12}\text{O}_8^{60}\text{Ni}_2]^+$
[M]⁺ (35.8 %)

ber.: 1046.4681

gef.: 1046.4769

Diff.: +8.8 mmu.

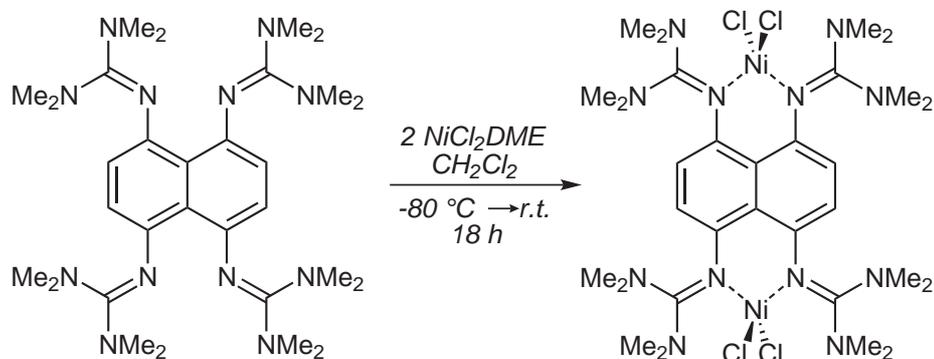
$[\text{C}_{46}\text{H}_{78}\text{N}_{12}\text{O}_8^{58}\text{Ni}^{60}\text{Ni}]^+$ $[\text{M}]^+$ (81.8 %)	ber.: 1044.4727 gef.: 1044.4717	Diff.: -1.0 mmu.
$[\text{C}_{46}\text{H}_{78}\text{N}_{12}\text{O}_8^{58}\text{Ni}_2]^+$ $[\text{M}]^+$ (100.0 %)	ber.: 1042.4773 gef.: 1042.4756	Diff.: -1.7 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{46}\text{H}_{78}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Ni}_2$, MW : 1044.57, %):

ber.: C: 52.89; H: 7.53; N: 16.09.

gef.: C: 50.98; H: 7.42; N: 15.45.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3001\text{w}$ (C-H val.), 2920w (C-H val.), 2870w (C-H val.), 2801w (C-H val.), 1616s (C=N val.), 1540s (C=N val.), 1513vs (C=N val.), 1474vs (C=N val.), 1420vs, 1404vs, 1254m, 1188m, 1150m, 1026s, 918w, 748m, 710m.**UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , nm ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)):** $\lambda(\epsilon) = 245$ (13871), 302 (20332), 356 (7135), 400 (7393), 632 (644).

5.5.4 Synthese von $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{NiCl}_2\}_2]$ **Ansatz:**

89.3 mg (0.41 mmol) NiCl₂·DME
 118.1 mg (0.20 mmol) ttmgn
 30 ml CH₂Cl₂ abs.

Durchführung:

In zwei Schlenkkolben wurden 89.3 mg (0.41 mmol) NiCl₂·DME und 118.1 mg (0.20 mmol) ttmgn in je 15 ml abs. CH₂Cl₂ suspendiert bzw. gelöst und auf -80 °C gekühlt. Die Lösung des Liganden wurde unter Rühren in die NiCl₂·DME-Suspension überführt und langsam während 18 h auf Raumtemperatur erwärmt, wobei eine Farbänderung der Suspension von dunkelbraun zu schwarz auftrat. Der Feststoff wurde durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt, drei Mal mit je 10 ml abs. Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 88 % (147.8 mg, 0.18 mmol).

Massenspektrum (FAB⁺):

$m/z = 840.2$ ([M]⁺, 12 %), 803.2 ([M-Cl]⁺, 18 %), 768.2 ([M-2Cl]⁺, 5 %), 711.3 ([M+H-NiCl₂]⁺, 100 %).

Massenspektrum (HR-FAB⁺):

$m/z = 838.1840$ ([M]⁺, 10.39 %), 803.2133 ([M-Cl]⁺, 18.02 %), 768.2383 ([M-2Cl]⁺, 4.93 %),

$[\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{Cl}_4\text{}^{35}\text{Cl}_4\text{}^{60}\text{Ni}_2]^+$
 [M]⁺ (13.1 %)

ber.: 840.1808

gef.: 840.1806

Diff.: -0.2 mmu.

$[\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_{12}^{35}\text{Cl}_4^{58}\text{Ni}^{60}\text{Ni}]^+$ [M] ⁺ (10.4 %)	ber.: 838.1854 gef.: 838.1840	Diff.: -1.4 mmu.
$[\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_{12}^{35}\text{Cl}_4^{58}\text{Ni}_2]^+$ [M] ⁺ (5.8 %)	ber.: 836.1899 gef.: 836.1825	Diff.: -6.5 mmu.
$[\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_{12}^{35}\text{Cl}_3^{58}\text{Ni}^{60}\text{Ni}]^+$ [M-Cl] ⁺ (18.0 %)	ber.: 803.2165 gef.: 803.2133	Diff.: +3.2 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{Cl}_4\text{Ni}_2$, MW: 840.01, %):

ber.: C: 42.89; H: 6.24; N: 20.01.

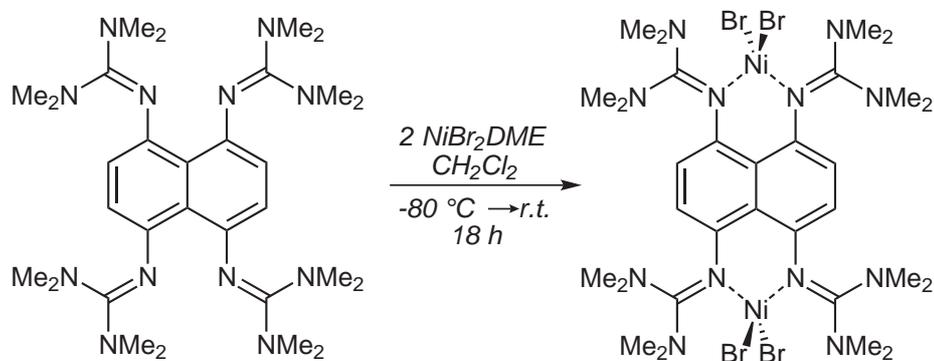
gef.: C: 44.20; H: 6.92; N: 19.97.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 3009\text{w}$ (C-H val.), 2932w (C-H val.), 2886w (C-H val.), 2793w (C-H val.), 1605m (C=N val.), 1551vs (C=N val.), 1466s, 1404s, 1381s, 1319w, 1288w, 1157m, 1042m, 887w, 802m.

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , nm ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)):

$\lambda(\varepsilon) = 250$ (39397), 295 (9165), 387 (20592), 405 (18574), 466 (8265).

5.5.5 Synthese von $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{NiBr}_2\}_2]$ **Ansatz:**

123.4 mg (0.40 mmol) NiBr₂·DME
 118.1 mg (0.20 mmol) ttmgn
 30 ml CH₂Cl₂ abs.

Durchführung:

Sowohl das ttmgn (118.1 mg, 0.20 mmol) als auch das NiBr₂·DME (123.4 mg, 0.40 mmol) wurden in jeweils 15 ml abs. CH₂Cl₂ gelöst bzw. suspendiert und auf -80 °C gekühlt. Die Lösung des Liganden wurde unter Rühren in die Suspension des NiBr₂·DME überführt und langsam während 18 h auf Raumtemperatur erwärmt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filtration vom Lösungsmittel getrennt, drei Mal mit 5 ml abs. Toluol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt so 118.3 mg (58 %, 0.12 mmol) eines schwarzen Feststoffs.

Massenspektrum (FAB⁺):

$m/z = 1017.8$ ([M]⁺, 16 %), 936.9 ([M-Br]⁺, 22 %), 799.1 ([M-NiBr₂]⁺, 85 %), 719.2 ([M-Br-NiBr₂]⁺, 55 %), 581.4 ([ttmgn+H]⁺, 55 %),

Massenspektrum (HR-FAB⁺):

$m/z = 1017.9841$ ([M]⁺, 100.00 %), 937.0603 ([M-Br]⁺, 99.10 %).

$[\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{Br}_4^{81}\text{Ni}^{58}\text{Ni}^{60}]^+$
 [M]⁺ (23.0 %)

ber.: 1021.9751

gef.: 1021.9807

Diff.: +5.6 mmu.

$[\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_{12}^{81}\text{Br}_4^{58}\text{Ni}_2]^+$ [M] ⁺ (57.0 %)	ber.: 1019.9797 gef.: 1019.9828	Diff.: +3.1 mmu.
$[\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_{12}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}^{58}\text{Ni}_2]^+$ [M] ⁺ (100.0 %)	ber.: 1017.9817 gef.: 1017.9841	Diff.: +2.4 mmu.
$[\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_{12}^{79}\text{Br}_2^{81}\text{Br}_2^{58}\text{Ni}_2]^+$ [M] ⁺ (85.4 %)	ber.: 1015.9837 gef.: 1015.9846	Diff.: +0.9 mmu.
$[\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_{12}^{79}\text{Br}_3^{81}\text{Br}^{58}\text{Ni}_2]^+$ [M] ⁺ (41.0 %)	ber.: 1013.9858 gef.: 1013.9861	Diff.: +0.3 mmu.
$[\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_{12}^{79}\text{Br}_4^{58}\text{Ni}_2]^+$ [M] ⁺ (9.1 %)	ber.: 1011.9878 gef.: 1011.9922	Diff.: +4.4 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{N}_{12}\text{Br}_4\text{Ni}_2$, MW: 1017.82, %):

ber.: C: 35.40; H: 5.15; N: 16.51.

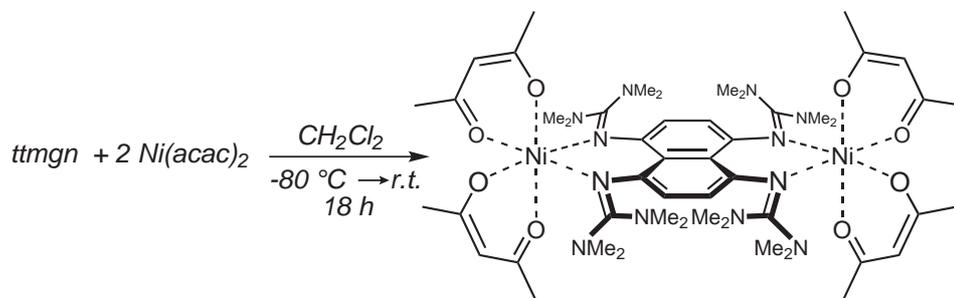
gef.: C: 36.92; H: 5.69; N: 16.37.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 3009\text{w}$ (C-H val.), 2932w (C-H val.), 2886w (C-H val.), 2793w (C-H val.), 1551vs (C=N val.), 1520vs (C=N val.), 1466s, 1404s, 1381s, 1319m, 1288m, 1234m, 1157m, 1041w, 887w, 709w.

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , nm ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)):

$\lambda(\varepsilon) = 243$ (41087), 303 (14728), 389 (18673), 407 (16663), 476 (5143).

5.5.6 Synthese von $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$ **Ansatz:**

102.8 mg	(0.40 mmol)	$\text{Ni}(\text{acac})_2$
118.1 mg	(0.20 mmol)	ttmgn
30 ml		CH_2Cl_2 abs.

Durchführung:

Das $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (102.8 mg, 0.40 mmol) und der ttmgn-Ligand (118.1 mg, 0.20 mmol) wurden jeweils in 15 ml abs. CH_2Cl_2 gelöst und beide Lösungen auf $-80\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt. Die Lösung des Liganden wurde bei dieser Temperatur in die $\text{Ni}(\text{acac})_2$ -Lösung überführt und langsam über 18 h auf Raumtemperatur erwärmt. Die Reaktionsmischung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats am Hochvakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde zwei Mal mit je 5 ml abs. *n*-Hexan gewaschen. Man erhielt 159.7 mg $[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$ (73 %, 0.15 mmol).

Massenspektrum (FAB⁺):

$m/z = 992.7$ ($[\text{M-acac-H}]^+$, 15 %), 737.3 ($[\text{M-Ni}(\text{acac})_2\text{-acac}]^+$, 60 %), 581.4 ($[\text{ttmgn}]^+$, 100 %).

Massenspektrum (HR-FAB⁺):

$m/z = 992.8489$ ($[\text{M-acac-H}]^+$, 73.36 %), 895.8131 ($[\text{M-2}\cdot\text{acac+H}]^+$, 100.0 %).

$[\text{C}_{35}\text{H}_{59}\text{N}_{12}\text{O}_2^{60}\text{Ni}_2]^+$	ber.: 739.4192	
$[\text{M-Ni}(\text{acac})_2\text{-acac}]^+$ (47.8 %)	gef.: 739.4222	Diff.: +3.1 mmu.
$[\text{C}_{35}\text{H}_{59}\text{N}_{12}\text{O}_2^{58}\text{Ni}_2]^+$	ber.: 737.4237	
$[\text{M-Ni}(\text{acac})_2\text{-acac}]^+$ (100.0 %)	gef.: 737.4216	Diff.: +2.2 mmu.

Massenspektrum (LIFDI, FD^+ , CH_2Cl_2):

$m/z = 580.17$ [(ttmgn)]⁺, 100 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{50}\text{H}_{80}\text{N}_{12}\text{O}_8\text{Ni}_2$, *MW*: 1094.63, %):

ber.: C: 54.86; H: 7.37; N: 15.35.

gef.: C: 55.52; H: 7.39; N: 13.25.

IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm^{-1}):

$\tilde{\nu} = 2993\text{w}$ (C-H val.), 2924w (C-H val.), 2888w (C-H val.), 2801w (C-H val.), 1605vs (C=N val.), 1558s (C=N val.), 1520s (C=N val.), 1466s, 1404s, 1257w, 1142m, 1018m, 918w, 748w.

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , nm ($1 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)):

$\lambda(\varepsilon) = 251$ (56494), 300 (42842), 390 (17141), 415 (18237).

5.6 Polymerisationsversuche

5.6.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation von Ethen

Durchführung:

Es wurden zwei Schlenkrohre mit je 15 ml frisch destilliertem abs. Toluol präpariert. In eines der Schlenkrohre wurde der Komplex gegeben und mit der entsprechenden Menge MAO-Lösung (10 %-ig in Toluol) für eine bestimmte Zeit aktiviert. Im zweiten Kolben wurde eine Ethen-Atmosphäre geschaffen ($p = 1$ bar) und die Lösung des aktivierten Katalysators in diesen mittels Kanüle überführt (250 ml Schlenkrohr, 1100 U/min). Die Reaktion wurde bei der gewünschten Temperatur für die entsprechende Zeit gerührt, danach im Viehsalz/Eisbad auf -10 °C abgekühlt und die Reaktion mit einer Mischung aus EtOH/HCl-Lsg. (95:5) gestoppt. Entstandenes Polyethylen sollte durch Zugabe von Aceton (50 ml) gefällt werden.

Für die Untersuchung auf eine erfolgreiche Oligomerisierung mittels GC/MS wurden 2 ml der Reaktionsmischung mit MgSO_4 getrocknet und direkt im GC/MS-Gerät gemessen (*solvent-delay OFF*).

Die Versuche der Polymerisation und die Variation der Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3.6.3 wiedergegeben.

5.6.2 Polymerisation von 2-Norbornen

Ansatz:

1.7 mg	(3.25 μ mol)	[(btmgb)NiBr ₂]
1.33 ml	(2.00 mmol)	MAO-Lösung, 10 %-ig in Toluol
3.00 g	(31.86 mmol)	2-Norbornen
30 ml		Toluol abs.

Durchführung:

In zwei Schlenkrohren wurde jeweils 15 ml frisch destilliertes abs. Toluol gegeben und in einen das [(btmgb)NiBr₂] (1.7 mg, 3.25 μ mol) und in den anderen das 2-Norbornen eingewogen (3.00 g, 31.86 mmol). In ersteren wurden 1.33 ml der MAO-Lösung gegeben und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt, bevor die Reaktionsmischung mittels Kanüle in das zweite Schlenkrohr überführt wurde. Es wurde zunächst für 10 min. bei Raumtemperatur, danach für 35 min. bei 50 °C gerührt. Im Anschluss wurde die Reaktion mit 20 ml einer Mischung aus EtOH/HCl-Lsg. (95:5) gestoppt, wobei sofort ein weißer Niederschlag zu beobachten war. Dieser wurde abfiltriert und mittels TG/DSC und IR-Spektroskopie weiter analysiert. Ausbeute: 218.5 mg.

6 Literaturverzeichnis

- [1] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11.
- [2] J. F. Berry, F. A. Cotton, P. Huang, C. A. Murillo, X. Wang, *Dalton Trans.* **2005**, *23*, 3713–3715.
- [3] R. Clerac, F. A. Cotton, L. M. Daniels, J. P. Donahue, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 2581–2584.
- [4] A. F. Cotton, N. S. Dalal, P. Huang, S. A. Ibragimov, C. A. Murillo, P. M. B. Piccoli, C. M. Ramsey, A. J. Schultz, X. Wang, Q. Zhao, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1718–1726.
- [5] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, D. J. Timmons, C. C. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 670–672.
- [6] F. A. Cotton, J. Gu, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Chem. Comm.* **1999**, *15*, 1427–1428.
- [7] F. A. Cotton, P. Huang, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 501–504.
- [8] F. A. Cotton, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1999**, *18*, 423.
- [9] S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3154–3156.
- [10] S. H. Oakley, D. B. Soria, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, *4*, 537–546.
- [11] A. Hessler, O. Stelzer, H. Dibowski, F. S. K. Worm, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2362–2369.
- [12] V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1682–1693.
- [13] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985–1001.

- [14] J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5645–5651.
- [15] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *91*, 141.
- [16] W. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 24 Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2004**.
- [17] H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1805–1820.
- [18] a) H. Kessler, D. Leibfritz, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 2158–2169; b) H. Kessler, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 237–253; c) H. Kessler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 219–235; d) H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1969**, *25*, 5127–5145.
- [19] a) K. Kanamori, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4698–4701; b) H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *6*, 427–430; c) H. Kessler, D. Leibfritz, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *737*, 53–60.
- [20] A. V. Santoro, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 117–120.
- [21] B. Rathke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 297–309.
- [22] a) H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2278–2295; b) K. T. Leffek, P. Pruszyński, K. Thanapaalasingham, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 590–595.
- [23] a) H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 836–845; b) H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1232–1245.
- [24] a) N. Kuhn, J. Fahl, R. Fawzi, C. Maichle-Mößmer, M. Steinmann, *Z. Naturforsch. B* **1998**, *53*, 720; b) N. Kuhn, A. Abu-Rayyan, M. Göhner, M. Steinmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 1721.
- [25] S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 996–998.
- [26] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, *1*, 108–126.
- [27] N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steinmann, G. Henkel, *Z. Naturforsch.* **1998**, *53b*, 997–1003.
- [28] D. Petrovic, T. Bannenber, S. Randoll, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2007**, 2812–2822.
- [29] T. Weyl, H. Houben, *Methoden der Organischer Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, Bd. E 4, **1983**, 608–624.

-
- [30] a) E. Kühle, *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 18–32; b) E. Kühle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1969**, *8*, 20–34.
- [31] Y. Yamamoto, S. Kojima, *The Chemistry of Amidines and Imidates*, John Wiley & Sons, Chichester, Bd. 2, **1991**, 485–526.
- [32] R. Schwesinger, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1990**, *38*, 1214–1226.
- [33] H. Wittmann, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **1999**.
- [34] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Comm. (London)* **1968**, 723–724.
- [35] a) H. A. Staab, T. Saupe, C. Krieger, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 748–749; b) H. A. Staab, T. Saupe, C. Krieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 731–732.
- [36] H. A. Staab, M. Höne, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1905–1908.
- [37] a) T. Saupe, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 460–461; b) T. Saupe, C. Krieger, H. A. Staab, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 451–452.
- [38] H. A. Staab, M. Höne, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5629–5632.
- [39] R. W. Alder, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1215–1223.
- [40] a) H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 895–909; b) H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 865–879.
- [41] A. F. Pozharskii, *Russ. Chem. Rev.* **1998**, *67*, 1–24.
- [42] a) P. Hodgson, G. C. Lloyd-Jones, M. Murray, T. M. Peakman, R. L. Woodward, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4451–4460; b) C. Cox, H. Wack, T. Lectka, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 864–867; c) C. Cox, H. Wack, T. Lectka, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 798–800.
- [43] R. W. Alder, M. R. Bryce, N. C. Goode, N. Miller, J. Owen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 2840–2847.
- [44] a) W. Wong-Ng, S. C. Nyburg, A. Awwal, R. Jankie, A. J. Kresge, *Acta Crystallogr. B* **1982**, *38*, 559–564; b) Y. Nagaw, M. Goto, K. Honda, H. Nakanishi, *Acta Crystallogr. C* **1986**, *42*, 478–480; c) G. Rimmler, C. Krieger, F. A. Neugebauer, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 723–728.

- [45] a) C. Krieger, I. Newsom, M. A. Zirnstein, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 72–73; b) C. Krieger, I. Newsom, M. A. Zirnstein, H. A. Staab, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 84–86; c) M. A. Zirnstein, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 460–461; d) M. A. Zirnstein, H. A. Staab, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 460–461; e) P. G. Jones, *Z. Kristallogr.* **1993**, *208*, 341–343.
- [46] a) R. W. Alder, N. C. Goode, N. Miller, F. Hibbert, K. P. P. Hunte, H. J. Robbins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 89–90; b) F. Hibbert, K. P. P. Hunte, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 1895–1899; c) F. Hibbert, G. R. Simpson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, 243–246.
- [47] a) H. A. Staab, M. Diehm, C. Krieger, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 8357–8360; b) H. A. Staab, M. A. Zirnstein, C. Krieger, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 73–75; c) H. A. Staab, M. A. Zirnstein, C. Krieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 86–88.
- [48] E. Gauchenova, A. Merkoulov, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacevic, Z. Maksic, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15738–15743.
- [49] B. Kovacevic, Z. Maksic, R. Vianello, M. Primorac, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1329–1334.
- [50] V. Raab, E. Gauchenova, A. Merkoulov, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacevic, Z. Maksic, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15738–15743.
- [51] Z. B. Kovacevic, B.; Maksic, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1694–1702.
- [52] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5907–5914.
- [53] V. Vitske, C. König, E. Kaifer, O. Hübner, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 115–126.
- [54] R. Snaith, K. Wade, B. K. Wyatt, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 380.
- [55] a) E. M. A. Ratilla, N. M. Kostic, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4427; b) E. M. A. Ratilla, B. K. Scott, M. S. Moxness, N. M. Kostic, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 918.
- [56] D. J. Aitken, A. Albinati, A. Gautier, H.-P. Husson, G. Morgant, D. Nguyen-Huy, J. Kozelka, P. Lemoine, S. Onger, S. Rizzato, B. Viossat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *21*, 3327–3334.
- [57] S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7564–7566.

- [58] S. H. Oakley, B. B. Soria, M. P. Coles, P. Hitchcock, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1247 – 1255.
- [59] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937.
- [60] U. Köhn, W. Günther, H. Görls, E. Anders, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 1419.
- [61] F. T. Edelmann, *Adv. Organomet. Chem.* **2008**, *57*, 183–352.
- [62] F. T. Edelmann, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2253–2268.
- [63] a) C. J. Carmalt, A. C. Newport, S. A. O'Neill, I. P. Parkin, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 615–619; b) D. Rische, H. Parala, E. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Chem. Mat.* **2006**, *18*, 6075–6082.; c) A. P. Milanov, R. Bhakta, A. Baunemann, H.-W. Becker, R. Thomas, P. Ehrhart, M. Winter, A. Devi, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 11008–11018; d) A. Baunemann, D. Bekermann, T. B. Thiede, H. Parala, M. Winter, C. Gemel, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2008**, *28*, 3715–3722; e) A. P. Milanov, T. B. Thiede, A. Devi, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17062–17063; f) A. P. Milanov, T. Toader, H. Parala, D. Barreca, G. A. Davide, C. Bock, H.-W. Becker, D. K. Ngwashi, R. Cross, S. Paul, U. Kunze, R. A. Fischer, A. Devi, *Chem. Mat.* **2009**, *21*, 5443–5455; g) A. P. Milanov, K. Xu, A. Laha, E. Bugiel, R. Ranjith, D. Schwendt, H. J. Osten, H. Parala, R. A. Fischer, A. Devi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 36–37.
- [64] a) M. Berger, F. P. Schmidtchen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2840–2842; b) F. P. Schmidtchen, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2175–2182.
- [65] F. A. Cotton, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1997**, *17*, 179–184.
- [66] F. A. Cotton, X. Feng, D. J. Timmons, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4066–4069.
- [67] F. A. Cotton, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1998**, *17*, 179–184.
- [68] F. A. Cotton, J. P. Donahue, D. L. Lichtenberger, C. A. Murillo, D. Villagran, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10808–10809.
- [69] C. F. Cotton, C. A. Murillo, X. Wang, C. C. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 5493–5500.
- [70] F. A. Cotton, J. P. Donahue, N. E. Gruhn, D. L. L. C. A. Murillo, D. J. Timmons, L. O. V. Dorn, D. Villagran, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 201–213.

- [71] M. D. Irwin, H. E. Abdou, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, *Chem. Comm.* **2003**, 2882–2883.
- [72] H. E. Abdou, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 166–168.
- [73] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **2005**.
- [74] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, *13*, 545–553.
- [75] G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, *13*, 553–566.
- [76] a) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975–2976; b) D. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072–5073.
- [77] W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1983**, *4*, 417–421.
- [78] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283.
- [79] J. A. Ewen, R. L. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255–6256.
- [80] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507–508.
- [81] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355–6364.
- [82] G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 185–206.
- [83] a) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414–6415; b) M. Brookhart, L. Johnson, C. Killian, *C. Organometallics* **1997**, *16*, 2005–2007.
- [84] S. Ittel, L. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169–1204.
- [85] a) G. Britovsek, M. Bruce, V. Gibson, B. Kimberley, P. Maddox, S. Mastroianni, S. McTavish, C. Redshaw, G. Solan, S. Stromberg, A. White, D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728–8740; b) G. Britovsek, V. Gibson, D. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 428–447.
- [86] V. Gibson, S. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283–316.
- [87] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [88] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**.

-
- [89] R. Boča, *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*, Elsevier, Amsterdam, **1999**.
- [90] R. Boča, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 757–815.
- [91] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [92] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **1986**.
- [93] D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford, **2006**.
- [94] C. Busche, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2009**.
- [95] *Le Système International d'Unités - The International System of Units*, 8. Aufl., Bureau International des Poids et Mesures, **2006**.
- [96] a) P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1910**, *19*, 5; b) P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1912**, *25*, 289; c) P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1913**, *28*, 218.
- [97] A. Pacault, *A. Rev. Sci.* **1946**, *84*, 1596.
- [98] P. Pascal, A. Pacault, J. Hoarau, *L. Compt. Rend.* **1951**, *233*, 1078.
- [99] J. H. v. Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities*, Oxford University Press, Oxford, **1932**.
- [100] P. Curie, *Ann. Chim. Phys.* **1895**, *5*, 289.
- [101] H. A. Kramers, *Proc. Acad. Sci. Amsterdam* **1930**, *33*, 959.
- [102] B. Bleaney, K. D. Bowers, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* **1952**, *214*, 451.
- [103] W. Heisenberg, *Z. Phys.* **1926**, *38*, 411.
- [104] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. (London) A* **1929**, *123*, 714.
- [105] G. N. La Mar, W. DeW. Horrocks, R. H. Holm, *NMR of Paramagnetic Molecules Principles and Applications*, Academic Press, New York, London, **1973**.
- [106] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, *Solution NMR of Paramagnetic Molecules Applications to Metallobiomolecules and Models*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [107] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.

- [108] a) T. Katsuki, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *140*, 189–214; b) K. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15–24; c) L. Canali, D. C. Sherrington, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 85–93; d) G. J. P. Britovsek, M. Bruce, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. Mastroianni, S. J. McTavish, C. Redshaw, G. A. Solan, S. Strömberg, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 8728–8740; e) A. Fürstner, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 991–1046; f) A. Döhring, J. Göhre, P. W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics* **2000**, *19*, 388–402; g) S. Gambarotta, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *237*, 229–243; h) C. Bolm, J. Legros, J. L. Paih, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 6217–6254; i) V. Coeffard, M. Aylward, P. J. Guiry, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 9152–9155; j) J. Gromada, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *238*, 397–410; k) D. J. Jones, V. C. Gibson, S. M. Green, P. J. Maddox, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11037 – 11046.; l) W. Kaminsky, A. Funck, H. Hähnsen, *Dalton Trans.* **2009**, *41*, 8803–8810; m) Q. Khamker, Y. D. M. Champouret, K. Singh, G. A. Solan, *Dalton Trans.* **2009**, *41*, 8935–8944; n) E. Kirillov, T. Roisnel, A. Razavi, J.-F. Carpentier, *Organometallics* **2009**, *28*, 2401–2409; o) V. G. Organo, A. S. Filatov, J. S. Quartararo, Z. M. Friedman, E. V. Rybak-Akimova, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 8456–8468; p) B. D. Sherry, A. Fürstner, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1500–1511; q) D. F. Wass, *Dalton Trans.* **2007**, 816–819; r) (Hrsg.: G. Bernd Plietker (Universität Stuttgart), *Iron Catalysis in Organic Chemistry: Reactions and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, xvi + 280; s) J. England, R. Gondhia, L. Bigorra-Lopez, A. R. Petersen, A. J. P. White, G. J. P. Britovsek, *Dalton Trans.* **2009**, *27*, 5319–5334; t) S. Kemper, P. Hrobarik, M. Kaupp, N. E. Schloerer., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4172–4173; u) K. Albahily, D. Al-Baldawi, S. Gambarotta, R. Duchateau, E. Koc, T. Burchell, *J. Organometallics* **2008**, *27*, C.5708–5711; v) P. Comba, C. Lang, C. L. de Laorden, A. Muruganatham, G. Rajaraman, H. Wadepohl, M. Zajaczkowski, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5313–5328; w) S. Russell, J. Darmon, E. Lobkovsky, P. Chirik, *Inorg Chem.* **2010**, *49*, 2782.
- [109] a) F. H. Köhler, *Magnetism: Molecules to Materials*, **2001**, 379–430; b) I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2002**, *40*, 249–273; c) I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, R. Pierattelli, *ChemBioChem* **2005**, *6*, 1536–1549; d) F. Rastrelli, A. Bagno, *Chem. Eur. J.* **2009**, 7990–8004; e) M. Kaupp, F. H. Köhler, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2376 – 2386.
- [110] a) N. Hebdanz, F. H. Köhler, F. Scherbaum, B. Schlesinger, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1989**, *27*, 798 – 802; b) F. H. Köhler, B. Metz, W. Strauss, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4402–4413; c)

- B. Bräunlein, F. H. Köhler, W. Strauss, H. Zeh, *Z. Naturforsch. B: Chemical Sciences* **1995**, *50*, 1739–1747; d) R. Feher, F. H. Köhler, F. Nief, L. Ricard, S. Rossmayer, *Organometallics* **1997**, *16*, 4606–4610; e) I. Gattinger, M. A. Herker, W. Hiller, F. H. Köhler, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2359–2368; f) O. M. Heigl, E. Herdtweck, S. Grasser, F. H. Köhler, W. Strauss, H. Zeh, *Organometallics* **2002**, *21*, 3572–3579; g) F. H. Köhler, R. Mölle, W. Strauss, B. Weber, R. W. Gedridge, R. Basta, W. Trakarnpruk, R. Tomaszewski, A. M. Arif, R. D. Ernst, *Organometallics* **2003**, *22*, 1923–1930.
- [111] R. Knorr, H. Hauer, A. Weiss, H. Polzer, F. Ruf, P. Löw, P. Dvortsák, P. Böhler, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8379–8390.
- [112] P. Fernandez, H. Pritzkow, J. J. Carbo, P. Hofmann, M. Enders, *Organometallics* **2007**, *26*, 4402–4412.
- [113] J. Schmedt auf der Günne, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2009**, *48*, 3401–3403.
- [114] J. Mao, Y. Zhang, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13911–13920.
- [115] S. J. Wilkens, B. Xia, F. Weinhold, J. L. Markley, W. M. Westler, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4806–4814.
- [116] C. Belle, C. Bougault, M.-T. Averbuch, A. Durif, J.-L. Pierre, J.-M. Latour, L. L. Pape, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8053–8066.
- [117] W. D. Phillips, R. E. Benson, *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 607–608.
- [118] R. E. Benson, D. R. Eaton, A. D. Josey, W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3714–3716.
- [119] D. R. Eaton, A. D. Josey, R. E. Benson, W. D. Phillips, T. L. Cairns, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4100–4106.
- [120] D. R. Eaton, A. D. Josey, W. D. Phillips, R. E. Benson, *Mol. Phys.* **1962**, *5*, 407.
- [121] D. R. Eaton, A. D. Josey, W. D. Phillips, R. E. Benson, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 347–360.
- [122] H. Liimatainen, T. O. Pennanen, J. Vaara, *Can. J. Chem.* **2009**, *87*, 954–964.
- [123] R. J. Kurland, B. R. McGarvey, *J. Magn. Reson.* **1970**, *2*, 286–301.
- [124] R. S. Drago, *Physical Methods for Chemists*, Saunders College Publishing, **1992**.

- [125] H. Wittmann, A. Schorm, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1583–1590.
- [126] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, S1.
- [127] M. Jones, *Organic Chemistry*, Norton Company, New York, London, **2000**.
- [128] M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ishikawa, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o3301–o3302.
- [129] P. Pruszyński, K. T. Leffek, B. Borecka, T. S. Cameron, *Acta Cryst.* **1992**, *C 48*, 1638–1641.
- [130] J.-O. Dalbavie, J.-B. Regnouf-de Vains, R. Lamartine, M. Perrin, S. Lecocq, B. Fenet, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 901–909.
- [131] A. Peters, U. Wild, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7813–7821.
- [132] M. Gerloch, R. C. Slade, *J. Chem. Soc. (A)* **1969**, 1012–1022.
- [133] D. A. Rowley, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 1092–1096.
- [134] B. Figgis, J. Lewis, G. A. Webb, *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1411–1421.
- [135] D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, F. A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4161–4167.
- [136] U. Wild, O. Hübner, A. Maronna, M. Enders, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4440–4447.
- [137] a) D. F. Evans, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 115; b) D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.
- [138] a) A. Furuhashi, I. Ono, A. Yamasaki, *Magn. Reson. Chem.* **1991**, *29*, 1175–1180; b) J. L. Deutsch, S. M. Poling, *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 167–168; c) J. Löliger, R. Scheffold, *J. Chem. Educ.* **1972**, *49*, 646–647.
- [139] C. Piguet, *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 815–816.
- [140] D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 39–40.
- [141] C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3102–3108.
- [142] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3791–3800.

-
- [143] W. D. Horrocks, D.H.Templeton, A.Zalkin, *Inorg.Chem.* **1968**, *7*, 1552–1557.
- [144] C. E. Pfluger, R.L.Harlow, *Cryst.Struct.Commun.* **1975**, *4*, 633.
- [145] N. S. Gill, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3997–4007.
- [146] H. Frydendahl, H. Toftlund, J. Becher, J. C. Dutton, K. S. Murray, L. F. Taylor, O. P. Anderson, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4467–4476.
- [147] H. R. Jiménez, J. Salgado, J. M. Moratal, I. Morgenstern-Badarau, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2737–2741.
- [148] E. Bill, *juIX v.1.4.1 - Simulation of Molecular Magnetic Data*, Max-Planck Institut für Bioanorganische Chemie, Mülheim/Ruhr.
- [149] A. Ginsberg, R. Martin, R. Brookes, R. Sherwood, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 2884.
- [150] T. Rojo, R. Cortes, L. Lezama, M. Arriortua, K. Urtiaga, G. Wille-neuve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1779.
- [151] C. Pierpont, D. Hendrickson, D. Duggan, F. Wagner, E. Barefield, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 604.
- [152] A. Maronna, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2008**.
- [153] P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, C. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1336–1350.
- [154] P. Roquette, A. Maronna, M. Reinmuth, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *submitted*.
- [155] M. Reinmuth, U. Wild, D. Rudolf, E. Kaifer, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4795 – 4808.
- [156] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [157] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 107.
- [158] *DNMR Lineshape Analysis program as part of Topspin 2.1 NMR software package*, Bruker Biospin 2009.
- [159] a) D. Herebian, K. Wieghardt, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10997–11005; b) K. Ray, T. Petrenko, K. Wieghardt, F. Neese, *Dalton Trans.* **2007**, 1552–1566.

- [160] O. Siri, P. Braunstein, M.-M. Rohmer, M. Bénard, R. Welter, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13793–13803.
- [161] K. Wieghardt, U. Quilitzsch, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 381–382.
- [162] K. Wieghardt, U. Quilitzsch, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 351–352.
- [163] A. L. Balch, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5201–5209.
- [164] P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213–2223.
- [165] S.-M. Peng, C.-T. Chen, D.-S. Liaw, C.-I. Chen, Y. Wang, *Inorg. Chim. Acta Cryst.* **1985**, *101*, L31–L33.
- [166] M. M. Khusniyarov, K. Harms, O. Burghaus, J. Sundermeyer, B. Sarkar, W. Kaim, J. van Slageren, C. Duboc, J. Fiedler, *Dalton Trans.* **2008**, 1355–1365.
- [167] D. Venegas-Yazigi, H. Mirza, A. B. P. Lever, A. J. Lough, J. Costamagna, R. Latorre, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, e281–e282.
- [168] a) G. Eickerling, R. Mastalerz, V. Herz, W. Scherer, H.-J. Himmel, M. Reiher, *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 2182–2197; b) B. Rohmoser, G. Eickerling, M. Presnitz, W. Scherer, V. Eyert, R.-D. Hoffmann, U. C. Rodewald, C. Vogt, R. Pöttgen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9356–9365; c) D. Himmel, N. Trapp, I. Krossing, S. Altmannshofer, V. Herz, G. Eickerling, W. Scherer, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 8445–8449; d) D. Himmel, N. Trapp, I. Krossing, S. Altmannshofer, V. Herz, G. Eickerling, W. Scherer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2007**, *46*, 8295–8300.
- [169] F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2002**, *58*, 380–388.
- [170] a) R. F. W. Bader, P. J. MacDougall, C. D. H. Lau, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1594–1605; b) R. F. W. Bader, H. Essén, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1943–1960; c) R. P. Sagar, A. C. T. Ku, V. Smith, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4367–4374; d) Z. Shi, R. J. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 4375–4377; e) W.-T. Chan, I. P. Hamilton, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 2473–2485; f) M. Kohout, A. Savin, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 1928–1933; g) R. F. W. Bader, R. J. Gillespie, F. Martín, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290*, 488–494; h) G. S. McGrady, A. Haaland, H. P. Verne, H. V. Volden, A. J. Downs, D. Shorokhov, G. Eickerling, W. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4921–4934; i) G. Eickerling, M. Reiher, *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 286–296.

- [171] J. Skupinski, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 613.
- [172] P. W. Jolly, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, Bd. 8, **1982**, 615.
- [173] a) L. Fan, A. Krzywicki, A. Somogyvari, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5287; b) L. Fan, A. Krzywicki, A. Somogyvari, T. Ziegler, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4003.
- [174] P. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7337.
- [175] a) L. Deng, P. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1094; b) A. Michalak, T. Ziegler, *Organometallics* **2001**, *20*, 1521.
- [176] a) L. Deng, T. K. Woo, L. Cavallo, P. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6177; b) T. K. Woo, T. K., P. Blöchl, T. J. Ziegler, *Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 121.
- [177] a) D. G. Musaev, R. D. J. Froese, M. Svensson, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 367; b) D. G. Musaev, M. Svensson, K. Morokuma, S. Strömberg, K. Zetterberg, P. E. M. Siegbahn, *Organometallics* **1997**, *16*, 1933.
- [178] D. G. Musaev, R. D. J. Froese, K. Morokuma, *New J. Chem.* **1997**, *21*, 1267.
- [179] a) R. D. J. Froese, D. G. Musaev, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *20*, 1581; b) D. G. Musaev, R. D. J. Froese, K. Morokuma, *Organometallics* **1998**, *17*, 1850.
- [180] T. Tomita, T. Takahama, M. Sugimoto, S. Sakaki, *Organometallics* **2002**, *21*, 4138.
- [181] J. Long, H. Gao, K. Song, F. Liu, H. Hu, L. Zhang, F. Zhu, Q. Wu, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4296–4305.
- [182] X. Mi, Z. Ma, L.-Y. Wang, Y.-C. Ke, Y.-L. Hu, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 868–876.
- [183] a) P. G. Lassahn, C. Janiak, J. S. Oh, *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 16–20; b) H. Liang, J.-Y. Liu, X.-F. Li, Y.-S. Li, *Polyhedron* **2004**, *23*, 1619–1627; c) P. G. Lassahn, V. Lozan, B. Wu, A. S. Weller, C. Janiak, *Dalton Trans.* **2003**, 4437–4450.
- [184] a) X.-F. Li, Y.-S. Li, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2680–2685; b) T. Hu, Y.-G. Li, Y.-S. Li, N.-H. Hu, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *253*, 155–164.
- [185] P.-G. Lassahn, Dissertation, Universität Freiburg, **2003**.

- [186] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Men-
nucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. Petersson, H. Nakatsuji,
M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida,
T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E.
Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramil-
lo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi,
C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth,
P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D.
Daniels, M. C. Strain, F. O., D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghava-
chari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clif-
ford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz,
I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. Al-Laham, C. Y.
Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson,
W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revi-
sion E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [187] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [188] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [189] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [190] a) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724; b) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257; c) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chem. Acc.* **1973**, *28*, 213–22; d) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209–14; e) M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163–68; f) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. A. Pople, M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–65; g) R. C. Binning, L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 1206–16; h) V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 976–84.
- [191] a) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–48; b) K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–54.
- [192] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–69.
- [193] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–77.
- [194] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

- [195] T. H. Dunning, P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, Bd. 3, (Hrsg.: H. F. Schaefer), Plenum, New York, **1976**, 1–28.
- [196] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; b) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [197] R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [198] K. Eichkorn, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652.
- [199] a) R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *192*, 165; b) O. Treutler, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346.
- [200] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454.
- [201] a) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868; b) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett. Am. Phys. Soc.* **1997**, *78*, 1396–1396.
- [202] *ADF2007.01, SCM, Theoretical Chemistry*, Vrije Universiteit Amsterdam.
- [203] a) E. van Lenthe, J. Snijders, E. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505–6516; b) E. van Lenthe, J. Snijders, E. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943–8953.
- [204] Quantum Design, *MPMS Application Note 1014-201 Sample Mounting Considerations*, **2000**.
- [205] G. M. Sheldrick, *SADABAS-2004/1, Bruker AXS* **2004**.
- [206] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, University of Göttingen* **1997**.
- [207] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, University of Göttingen* **1997**.

Anhänge

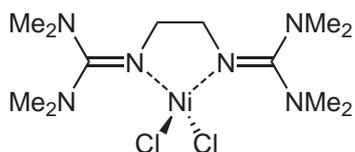
A Verwendete Abkürzungen und Konventionen

abs.	absolut
Ac	Acetyl-Gruppe
acac	Acetylacetonato-Gruppe ($C_5H_7O_2^-$)
BCP	Bindungskritischer Punkt (<i>engl.: bond critical point</i>)
bdmeqb	1,2-Bis(<i>N,N'</i> -dimethylethylenguanidino)benzol
ber.	berechnet
bpy	2,2'-Bipyridin
bqdi	Benzochinondiimin (<i>engl.: benzoquinonediimine</i>)
btmgb	1,2-Bis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)benzol
btmgbp	2,2'-Bis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)biphenyl
btmge	1,2-Bis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)ethan
btmgmpy	2,6-Bis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidinomethyl)pyridin
btmgn	1,8-Bis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)naphthalin
CC	Ladungskonzentration (<i>engl.: charge concentraion</i>)
CD	Ladungsauslöschung (<i>engl.: charge depletion</i>)
cgs-emu	Zentimeter-Gramm-Sekunde- Elektronmagnetische-Massen Einheit (<i>engl.:centimetre-gram-second-electromagnetic-mass unit</i>)
COSY	Correlated Spectroscopy
Cp	Cyclopentadienyl-Gruppe
CSD	Cambridge-Strukturdatenbank (<i>engl.: Cambridge Structural Database</i>)
δ	Chemische Verschiebung im NMR / ppm
<i>D</i>	Axialer Nullfeldaufspaltungparameter / cm^{-1}
dbpe	1,2,-Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphino)ethan)
DFT	Dichtefunktional-Theorie (<i>engl.: density functional theory</i>)
diim	Diimin
DME	1,2-Dimethoxyethan

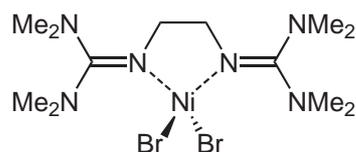
dpdiim	<i>N,N'</i> -Diphenyldiimin
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (<i>engl.: Differential Scanning Calorimetry</i>)
<i>E</i>	Rhomboedrischer Nullfeldaufspaltungsparemeter / cm^{-1}
ECP	Effektives Kernelektronen Potential (<i>engl.: effective core potential</i>)
EI ⁺	Elektronenstoß Ionisation
eq.	Äquivalente (<i>engl.: equivalents</i>)
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
Et ₂ O, Ether	Diethylether
EtOH	Ethanol
FAB ⁺	Fast-Atom-Bombardement
gef.	gefunden
hppH	1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin
HR-	Hochauflösend (<i>engl.: high resolution</i>)
IR	Infrarot
<i>J</i>	NMR-Spektroskopie: Kopplungskonstante / Hz Magnetochemie: Magnet. Wechselwirkungsparameter / cm^{-1}
\vec{J}	Gesamtdrehimpuls
LIFDI	Liquid Injection Field Desorption
M	Molarität / mol l^{-1}
MAO	Methylaluminoxan
MeOH	Methanol
MS	Massen-Spektrometrie
NMR	Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie (<i>engl.: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i>)
ppm	parts per million
RCP	Ringkritischer Punkt (<i>engl.: ring critical point</i>)
r.t.	Raumtemperatur

sbqdi	Semi- <i>o</i> -benzochinondiimin (<i>engl.</i> : <i>semi-o-benzoquinonediimine</i>)
SI	Internationales Einheitensystem (<i>franz.</i> : <i>Système International d'Unités</i>)
SQUID	Supraleitende Quanten-Interferenz-Einheit (<i>engl.</i> : <i>Superconducting Quantum Interference Device</i>)
TBD	1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en = hppH
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
tmg	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylguanidin
trpy	2,2',6',2''-Terpyridin
Ts	Tosyl-Gruppe
ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)benzol
ttmgn	1,4,5,8-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)- naphthalin
UV/Vis	Ultraviolett/Sichtbarer Bereich (<i>engl.</i> : <i>ultraviolet/visible</i>)
VSCC	(Effektive) Valenzschalen-Ladungskonzentration (<i>engl.</i> : (<i>effective</i>) <i>valence shell charge concentration</i>)
VT	Variable Temperatur (<i>engl.</i> : <i>variable temperature</i>)

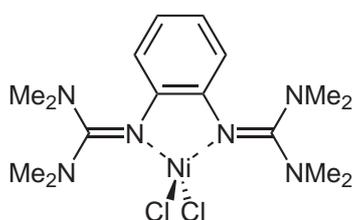
B Übersicht der synthetisierten Komplexe



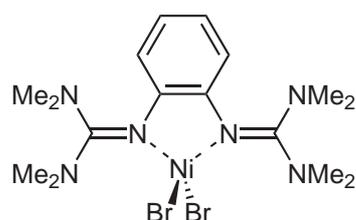
[(btmge)NiCl₂]
 C₁₂H₂₈Cl₂N₆Ni
 MW: 385.99



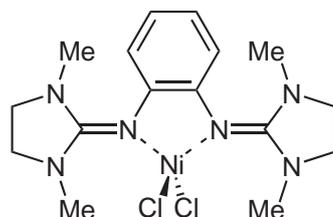
[(btmge)NiBr₂]
 C₁₂H₂₈Br₂N₆Ni
 MW: 474.89



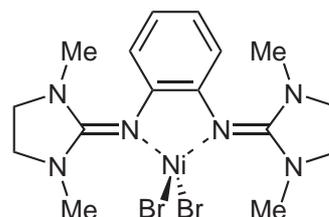
[(btmgb)NiCl₂]
 C₁₆H₂₈Cl₂N₆Ni
 MW: 434.03



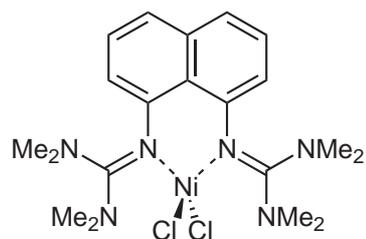
[(btmgb)NiBr₂]
 C₁₆H₂₈Br₂N₆Ni
 MW: 522.94



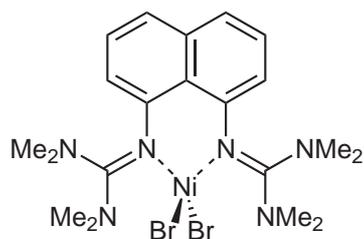
[(bdmegb)NiCl₂]
 C₁₆H₂₄Cl₂N₆Ni
 MW: 430.00



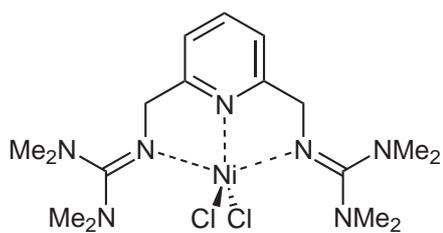
[(bdmegb)NBr₂]
 C₁₆H₂₄Br₂N₆Ni
 MW: 518.90



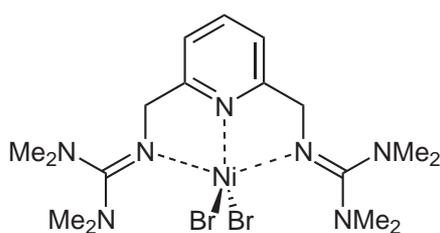
[(btmgn)NiCl₂]
C₂₀H₃₀Cl₂N₆Ni
MW: 484.09



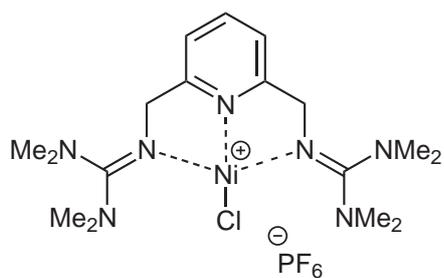
[(btmgn)NiBr₂]
C₂₀H₃₀Br₂N₆Ni
MW: 572.99



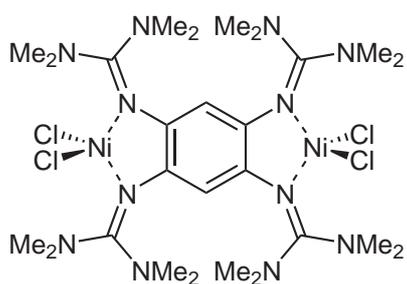
[(btmgmpy)NiCl₂]
C₁₇H₃₁Cl₂N₇Ni
MW: 463.07



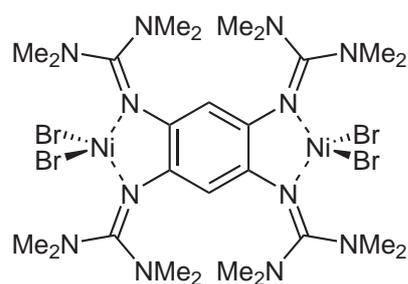
[(btmgmpy)NiBr₂]
C₁₇H₃₁Br₂N₇Ni
MW: 551.98



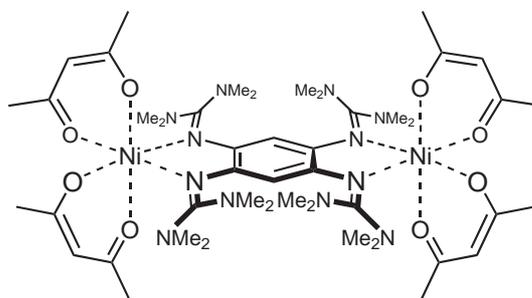
[(btmgmpy)NiCl][PF₆]
C₁₅H₃₁ClF₆N₇NiP
MW: 548.56

 **$[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiCl}_2\}_2]$**

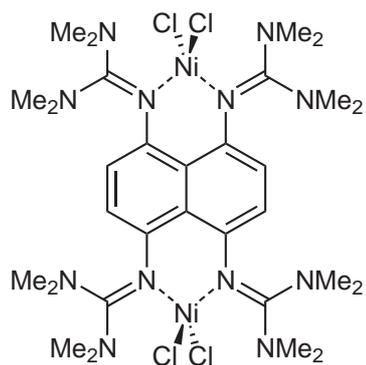
$\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{Cl}_4\text{N}_{12}\text{Ni}_2$
MW: 789.95

 **$[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{NiBr}_2\}_2]$**

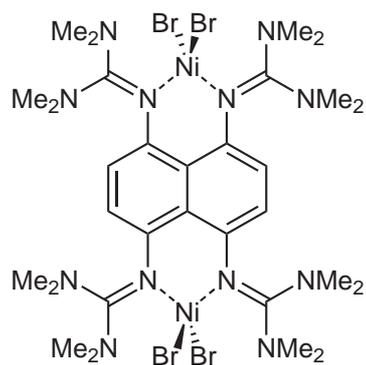
$\text{C}_{26}\text{H}_{50}\text{Br}_4\text{N}_{12}\text{Ni}_2$
MW: 967.76

 **$[(\mu\text{-ttmgb})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$**

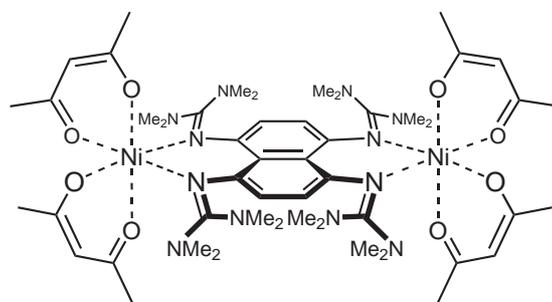
$\text{C}_{46}\text{H}_{78}\text{N}_{12}\text{Ni}_2\text{O}_8$
MW: 1044.57

 **$[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{NiCl}_2\}_2]$** $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{Cl}_4\text{N}_{12}\text{Ni}_2$

MW: 840.01

 **$[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{NiBr}_2\}_2]$** $\text{C}_{30}\text{H}_{52}\text{Br}_4\text{N}_{12}\text{Ni}_2$

MW: 1017.82

 **$[(\mu\text{-ttmgn})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$** $\text{C}_{50}\text{H}_{80}\text{N}_{12}\text{Ni}_2\text{O}_8$

MW: 1094.63

C Kristallographische Daten

	btmge	btmgmpy
Summenformel	C ₁₂ H ₂₈ N ₆	C ₁₇ H ₃₁ N ₇
Molmasse / g mol ⁻¹	1025.60	333.49
Messtemperatur / K	200	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n	P2(1)/c
a / Å	8.3680(17)	15.327(3)
b / Å	8.3810(17)	8.2340(16)
c / Å	10.962(2)	15.760(3)
α, β, γ / °	90, 107.31(3), 90	90, 110.45(3), 90
Zellvolumen / Å ³	734.0(3)	1863.6(6)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 1	Z = 4
Dichte (ber.) / g cm ⁻³	1.160	1.189
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	0.074	0.076
F ₀₀₀	284	728
Kristalldimensionen / mm ³	0.90 x 0.50 x 0.40	0.30 x 0.25 x 0.15
Messbereich θ / °	2.71 bis 27.51	2.62 bis 28.64
Indexbereich	-10 ≤ h ≤ 10 -10 ≤ k ≤ 10 -14 ≤ l ≤ 14	-20 ≤ h ≤ 20 -11 ≤ k ≤ 10 -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	3370	9430
Unabhängige Reflexe (R_{int})	1685 (0.0183)	4774 (0.0536)
Daten / Restraints / Parameter	1685 / 0 / 88	4774 / 0 / 225
Goodness-of-fit F^2	1.068	1.032
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0398 wR_2 = 0.1023	R ₁ = 0.0531 wR_2 = 0.1170
R Indizes	R ₁ = 0.0482 wR_2 = 0.1079	R ₁ = 0.1054 wR_2 = 0.1386
Max. Restelektronendichte / eÅ ⁻³	0.184 und -0.271	0.236 und -0.250

	[(btmge)NiCl ₂]	[(btmgmpy)NiCl ₂]
Summenformel	C ₁₂ H ₂₈ Cl ₂ N ₆ Ni	C ₃₅ H ₆₂ Cl ₆ N ₁₄ Ni ₂
Molmasse / g mol ⁻¹	772.02	1009.02
Messtemperatur / K	200	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2(1)/n
a / Å	18.445(4)	8.9850(18)
b / Å	7.4090(15)	15.382(3)
c / Å	13.456(3)	17.460(4)
α / °	90	90
β / °	101.24(3)	104.05(3)
γ / °	90	90
Zellvolumen / Å ³	1803.6(6)	2340.9(8)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 2
Dichte (ber.) / g cm ⁻³	1.422	1.432
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	1.375	1.190
F ₀₀₀	816	1056
Kristalldimensionen / mm ³	0.50 x 0.20 x 0.20	0.40 x 0.40 x 0.40
Messbereich θ / °	2.25 bis 27.27	1.79 bis 33.00
Indexbereich	-23 ≤ h ≤ 23 -9 ≤ k ≤ 9 -17 ≤ l ≤ 17	-13 ≤ h ≤ 13 -23 ≤ k ≤ 18 -26 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe	3665	18757
Unabhängige Reflexe (R_{int})	1975 (0.0541)	8823 (0.0544)
Daten / Restraints / Parameter	1975 / 0 / 102	8823 / 0 / 270
Goodness-of-fit F^2	1.005	1.050
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0424 wR_2 = 0.0880	R ₁ = 0.0478 wR_2 = 0.1066
R Indizes	R ₁ = 0.0705 wR_2 = 0.1004	R ₁ = 0.1014 wR_2 = 0.1255
Max. Restelektronendichte / eÅ ⁻³	0.594 und -0.445	0.864 und -1.436

	[(btmgb)NiCl ₂]	[(btmgb)NiBr ₂]
Summenformel	C ₁₆ H ₂₈ Cl ₂ N ₆ Ni	C ₁₆ H ₂₈ Br ₂ N ₆ Ni
Molmasse / g mol ⁻¹	434.05	522.97
Messtemperatur / K	200	173
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n	P2(1)/n
a / Å	14.292(3)	14.214(3)
b / Å	10.838(2)	10.840(3)
c / Å	14.436(3)	14.616(3)
α / °	90	90
β / °	113.06(3)	113.110(4)
γ / °	90	90
Zellvolumen / Å ³	2057.4(7)	2071.4(8)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 4
Dichte (ber.) / g cm ⁻³	1.401	1.677
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	1.214	4.806
F ₀₀₀	912	1056
Kristalldimensionen / mm ³	0.35 x 0.35 x 0.20	0.23 x 0.14 x 0.04
Messbereich θ / °	1.70 bis 27.50	1.69 bis 31.50
Indexbereich	-18 ≤ h ≤ 18 -11 ≤ k ≤ 13 -18 ≤ l ≤ 18	-20 ≤ h ≤ 20 -15 ≤ k ≤ 15 -21 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	8775	51930
Unabhängige Reflexe (<i>R_{int}</i>)	4555 (0.0910)	6847 (0.0657)
Daten / Restraints / Parameter	4555 / 0 / 234	6847 / 0 / 234
Goodness-of-fit <i>F</i> ²	0.972	1.025
Endgültige R Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R ₁ = 0.0558 <i>w</i> R ₂ = 0.1095	R ₁ = 0.0308 <i>w</i> R ₂ = 0.0598
R Indizes	R ₁ = 0.1443 <i>w</i> R ₂ = 0.1457	R ₁ = 0.0585 <i>w</i> R ₂ = 0.0738
Max. Restelektronendichte / eÅ ⁻³	0.427 und -0.567	0.632 und -0.505

	[(bdmegb)NiCl ₂]	[(bdmegb)NiBr ₂]
Summenformel	C ₁₆ H ₂₄ Cl ₂ N ₆ Ni	C ₁₆ H ₂₄ Br ₂ N ₆ Ni
Molmasse / g mol ⁻¹	430.02	518.94
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n	P2(1)/n
a / Å	12.666(3)	13.024(3)
b / Å	11.299(2)	11.170(2)
c / Å	14.104(3)	14.357(3)
α / °	90	90
β / °	108.71(3)	108.57(3)
γ / °	90	90
Zellvolumen / Å ³	1911.8(7)	1979.9(7)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 4
Dichte (ber.) / g cm ⁻³	1.494	1.741
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	1.306	5.028
F ₀₀₀	896	1040
Kristalldimensionen / mm ³	0.40 x 0.35 x 0.35	0.40 x 0.37 x 0.37
Messbereich θ / °	1.88 bis 29.13	1.84 bis 27.50
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17 -15 ≤ k ≤ 15 -19 ≤ l ≤ 19	-16 ≤ h ≤ 16 -14 ≤ k ≤ 14 -18 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	5158	9058
Unabhängige Reflexe (R_{int})	5158 (0.0382)	4546 (0.0327)
Daten / Restraints / Parameter	5158 / 0 / 230	4546 / 0 / 230
Goodness-of-fit F^2	1.030	1.044
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0377 wR_2 = 0.0839	R ₁ = 0.0328 wR_2 = 0.0763
R Indizes	R ₁ = 0.0646 wR_2 = 0.0938	R ₁ = 0.0483 wR_2 = 0.0817
Max. Restelektronendichte / eÅ ⁻³	0.441 und -0.568	0.552 und -0.816

	[(btmgn)NiCl ₂]	[(btmgn)NiBr ₂]
Summenformel	C ₂₀ H ₃₀ Cl ₂ N ₆ Ni	C ₂₀ H ₃₀ Br ₂ N ₆ Ni
Molmasse / g mol ⁻¹	484.11	573.03
Messtemperatur / K	100	173
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c	P2(1)/c
a / Å	11.195(2)	11.3063(11)
b / Å	11.425(2)	11.6281(12)
c / Å	17.856(4)	18.0834(18)
α / °	90	90
β / °	92.33(3)	91.265(2)
γ / °	90	90
Zellvolumen / Å ³	2282.2(8)	2376.9(4)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4	Z = 4
Dichte (ber.) / g cm ⁻³	1.409	1.601
Absorptionskoeff. / mm ⁻¹	1.103	4.197
F ₀₀₀	1016	1160
Kristalldimensionen / mm ³	0.15 x 0.14 x 0.09	0.24 x 0.21 x 0.18
Messbereich θ / °	1.82 bis 32.27	1.80 bis 31.50
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16 -16 ≤ k ≤ 17 -26 ≤ l ≤ 26	-16 ≤ h ≤ 16 -16 ≤ k ≤ 16 -26 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe	57836	58401
Unabhängige Reflexe (R_{int})	7750 (0.0802)	7829 (0.0352)
Daten / Restraints / Parameter	7750 / 0 / 270	7829 / 0 / 270
Goodness-of-fit F^2	1.057	1.048
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0.0413 wR_2 = 0.0828	R ₁ = 0.0246 wR_2 = 0.0630
R Indizes	R ₁ = 0.0920 wR_2 = 0.1070	R ₁ = 0.0322 wR_2 = 0.0665
Max. Restelektronendichte / eÅ ⁻³	0.619 und -0.751	1.283 und -0.41

L = ttmgb	$[(\mu\text{-L})\{\text{NiCl}_2\}_2]$	$[(\mu\text{-L})\{\text{Ni}(\text{acac})_2\}_2]$
Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{Cl}_8\text{N}_{12}\text{Ni}_2$	$\text{C}_{99}\text{H}_{170}\text{Cl}_{14}\text{N}_{24}\text{Ni}_4\text{O}_{16}$
Molmasse / g mol^{-1}	859.81	2683.65
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n	P2(1)/c
a / Å	13.908(3)	12.818(3)
b / Å	11.188(2)	12.583(3)
c / Å	15.572(3)	21.923(4)
α / °	90	90
β / °	114.51(3)	106.97(3)
γ / °	90	90
Zellvolumen / Å ³	2204.7(8)	3382.0(12)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 1
Dichte (ber.) / g cm^{-3}	1.446	1.318
Absorptionskoeff. / mm^{-1}	1.375	0.887
F_{000}	996	1410
Kristalldimensionen / mm^3	0.30 x 0.15 x 0.15	0.40 x 0.35 x 0.35
Messbereich θ / °	1.65 bis 33.00	1.89 bis 30.02
Indexbereich	$-21 \leq h \leq 21$ $-17 \leq k \leq 17$ $-23 \leq l \leq 23$	$-17 \leq h \leq 18$ $-17 \leq k \leq 17$ $-30 \leq l \leq 30$
Gemessene Reflexe	19231	30582
Unabhängige Reflexe (R_{int})	8306 (0.0340)	9601 (0.0556)
Daten / Restraints / Parameter	8306 / 0 / 252	9601 / 0 / 373
Goodness-of-fit F^2	1.035	1.051
Endgültige R Indizes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0396$ $wR_2 = 0.0940$	$R_1 = 0.0583$ $wR_2 = 0.1472$
R Indizes	$R_1 = 0.0635$ $wR_2 = 0.1043$	$R_1 = 0.0966$ $wR_2 = 0.1676$
Max. Restelektronendichte / $e\text{Å}^{-3}$	0.785 und -0.699	2.609 und -0.752

D Magnetische Kenngrößen

Symbol	Größe	SI	cgs-emu	Faktor
\vec{B}	Magnetische Induktion	$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$ [\vec{B}] = T = V s m ⁻²	$\vec{B} = \vec{H}^{(ir)} + 4\pi\vec{M}$ [\vec{B}] = G	10 ⁻⁴
\vec{H}	Magnetfeldstärke	[\vec{H}] = A m ⁻¹	[\vec{H}] = Oe	10 ³ /(4π)
\vec{B}_0	„Magnetfeld“	$\vec{B}_0 = \mu_0\vec{H}$ [\vec{B}_0] = T = V s m ⁻²	[\vec{B}_0] = G	10 ⁻⁴
\vec{M}	Magnetisierung	[\vec{M}] = A m ⁻¹	[\vec{M}] = G	10 ³
\vec{M}_m	molare Magnetisierung	$\vec{M}_m = \vec{M} \cdot M/\rho$ [\vec{M}_m] = A m ⁻¹ mol ⁻¹	$\vec{M}_m = \vec{M} \cdot M/\rho$ [\vec{M}_m] = G cm ³ mol ⁻¹	10 ⁻³
χ	Magnetische Volumenssuszeptibilität	$\vec{M} = \chi\vec{H}$	$\vec{M} = \chi^{(ir)}\vec{H}^{(ir)}$	4π
χ_m	Molare magnetische Suszeptibilität	$\chi_m = \chi \cdot M/\rho$ [χ_m] = m ³ mol ⁻¹	$\chi_m^{(ir)} = \chi^{(ir)} \cdot M/\rho$ [χ_m] = m ³ mol ⁻¹	4π/10 ⁶

E Physikalische Konstanten

		SI	cgs-emu
h	Planck-Konstante	$6.62606896 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	$6.62606896 \cdot 10^{-27} \text{ erg s}$
\hbar	$h/2\pi$	$1.05457163 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	$1.05457163 \cdot 10^{-28} \text{ erg s}$
k	Boltzmann-Konstante	$1.38065812 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	$1.38065812 \cdot 10^{-16} \text{ erg K}^{-1}$ bzw. $0.69503877 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$
μ_0	Vakuum-permeabilität	$4\pi \cdot 10^{-7} \text{ V s A}^{-1} \text{ m}^{-1}$	1
g_e	g-Faktor des Elektrons (Landé-Faktor)		2.00231930
μ_B od. β	Bohr-Magneton (Elektron) $\mu_B = e\hbar/2m_e$	$9.27401549 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^3$	$9.27401549 \cdot 10^{-21} \text{ erg T}^{-1}$ bzw. $4.66864374 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1} \text{ G}^{-1}$
μ_I od. β_I	Bohr-Magneton (Kern) $\mu_I = e\hbar/2m_p$	$5.05078324 \cdot 10^{-27} \text{ A m}^3$	$5.05078324 \cdot 10^{-24} \text{ erg T}^{-1}$
N_A	Avogadro-Zahl	$6.02213674 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	
m_e	Masse des Elektrons	$9.10938975 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$	$9.10938975 \cdot 10^{-28} \text{ g}$
m_p	Masse des Protons	$1.67262163 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$	$1.67262163 \cdot 10^{-24} \text{ g}$
e	Elementarladung	$1.60217733 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	
R	Allgemeine Gaskonstante	$8.31451199 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	

Publikationen und Patente

Donor-Acceptor Couples and Late Transition Metal Complexes of Oxidative-labile 1,4,5,8-Tetrakis(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)naphthalene Superbases

V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, manuscript in preparation.

A Dynamic NMR Study on Paramagnetic Compounds: Fluxional High-Spin Nickel(II) Complexes Bearing Bisguanidine Ligands

P. Roquette, A. Maronna, M. Reinmuth, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, submitted.

Mononuclear and Binuclear Ni(II) and Co(II) Complexes featuring Chelating Guanidine Ligands: Structural Characteristics and Molecular Magnetism.

P. Roquette, C. König, O. Hübner, N. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, in press.

On the Electronic Structure of Ni(II) Complexes That Feature Chelating Bisguanidine Ligands.

P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, Ch. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 1336-1350.

Thermal and Catalytic Dehydrogenation of the Guanidine-Borane Adducts $H_3B\cdot hppH$ ($hppH = 1,2,4,6,7,8$ -hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidine) and $H_3B\cdot N(H)C(NMe_2)_2$: A Combined Experimental and Quantum Chemical Study.

O. Ciobanu, F. Allouti, P. Roquette, S. Leingang, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 5482-5493.

Synthesis and Characterization of cis- and trans- $[(hppH)_2PtCl_2]$ ($hppH = 1,3,4,6,7,8$ -hexahydro-2H-pyrimido-[1,2-a]pyrimidine), $[(hppH)_3PtCl]Cl$ and Some New Salts of the $[hppH_2]^+$ Cation: The Importance of Hydrogen Bonding.

U. Wild, P. Roquette, E. Kaifer, J. Mautz, O. Hübner, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 1248-1257.

Synthesis and Characterization of a New Guanidine-Borane Complex and a Dinuclear Boron (II) Hydride with Bridging Guanidinate Ligands.

O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4530-4534.

Patentanmeldung: *Eine neue Klasse molekularer Wasserstoffspeicher und Wasserstofftransferreagenzien für Hydrierungsreaktionen.*

H.-J. Himmel, E. Kaifer, O. Ciobanu, P. Roquette, W. Siebert

Danksagung

Nun ist es geschafft! Nach insgesamt neun Jahren Studium, Diplomarbeit und Promotion endet hier meine chemische Ausbildung. Oder nicht...? Oft weiß man nicht, was die Zukunft bringt. Anders verhält es sich da mit der Vergangenheit. Ohne die Unterstützung und Hilfe vieler lieber Menschen hätte ich diesen langen und zeitweise auch schweren Weg nicht gemeistert und ich möchte mich an dieser Stelle bei allen bedanken.

Ein riesengroßes Dankeschön geht an meine ganze Familie. Da sei als erstes meiner Frau Lisa zu danken. Ohne ihre Liebe, Zuneigung, unendliche Treue und ohne ihre Unterstützung in allen Lebenslagen hätte ich schon vor so vielen (scheinbar unüberwindbaren) Gipfeln aufgegeben. Dann sind da meine Eltern, die mich ebenfalls durch ihre Liebe und ihre Unterstützung durch alle meine Lebenssituationen begleitet haben. Oft denke ich noch drüber nach, was wäre, wenn ich manche Entscheidungen *vor* den Klausuren gefällt hätte. Und da sind die für mich so wichtigen Gespräche über all meine Probleme und die vielen fruchtbaren Diskussionen, die ich mit meinen Eltern geführt habe. Ein großer Dank gilt auch meinen Großeltern. Meiner Großmutter, die mir als kleines Kind die Farbenlehre näher brachte und für die vielleicht der ein oder andere meiner Komplexe eine Koordinationsgeometrie darstellt, die einem platonischen Körper nahe kommt und natürlich auch meinem Großvater, der immer mit großem Interesse meine „Uni-Laufbahn“ verfolgt hat und mir auch oft mit Rat und Tat, auch bezgl. Latex, zur Seite stand. Euch allen möchte ich von ganzen Herzen danken.

Alexander möchte ich dafür danken, dass er mich als sehr guter Freund seit langer Zeit auf meinem Weg begleitet. Und auch Matthias möchte ich dafür danken, dass aus dem Kollegen ein wahrer Freund geworden ist, auch wenn er Dinge unterschreibt, für die er später keine Verantwortung mehr übernehmen will (☺). Danke auch dafür, dass du und Dan mich bis jetzt immer gefangen habt, wenn ich gefallen bin.

Auf wissenschaftlicher Seite möchte ich an erster Stelle Prof. Himmel dafür danken, dass ich meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe durchführen durfte. Es war interessant in so viele, mir teils bis dato noch unbekannt Facetten der Chemie Einblicke zu bekommen. Zudem möchte ich mich bei ihm für das mir entgegengebrachte Vertrauen bedanken.

Außerdem möchte ich mich bei Prof. Enders bedanken, der mir bei den Messungen aller Arten von NMR-Spektren jederzeit hilfsbereit zur Seite stand und der sich auch die Zeit genommen hat, mit mir Messungen zu versuchen, die weit weg vom „Standard“ waren.

Ein ganz großer Dank geht auch an die fleißigen Korrektureure Astrid, Christine, Alexander und Matthias. Ich weiß, dass ich euch viel Arbeit gemacht habe und das auch noch unter Zeitdruck.

Karin möchte ich ganz besonders dafür danken, dass sie ihre beschützenden Flügel über mich gehalten hat, wenn die Bürokratie versucht hat, mich zu fassen.

Dann möchte ich auch ganz besonders Christine danken, ohne die mir an so manchem Tag der Himmel auf den Kopf gefallen wäre und mit der ich mein Leid mit den ungepaarten Elektronen teilen durfte. Danke auch dafür, dass du so oft

meine (für andere leider oft unsichtbare) dritte, vierte und manchmal sogar fünfte Hand warst, wenn ich sie gebraucht habe.

Ein mehr als großes Dankeschön geht an Christoph und Stefan. Ohne euch würde das SQUID heute noch nicht funktionieren und ich hätte von Magneten soviel Ahnung, wie ich als Kind beim Spielen mit der Brio-Eisenbahn gelernt hätte.

Zudem sei an dieser Stelle auch Carolin gedankt. Sie hat mich eine Zeit lang auf dem Weg durch den Urwald des Paramagnetismus begleitet und mich oft mit Diskussionen und vor allem guten Fragen, auf die ich selten sofort Antworten hatte, nochmals über Dinge nachdenken lassen, von denen ich vorher noch dachte, sie uneingeschränkt verstanden zu haben. In diesem Sinne: Warum? 😊

Ein Dankeschön für die gute Zusammenarbeit im Labor geht an meine Laborpartnerin Nikola. Wir haben doch immer dafür gesorgt, dass die „Outer-Labs“ nicht in Vergessenheit geraten sind. Wenn wir jetzt noch eine Kaffeemaschine bekommen, sind wir völlig autark.

Bei Lizzy, Ute und Matthias möchte ich mich für die Messung und die Auswertung meiner Kristallstrukturen bedanken.

Und natürlich sei auch dem ganzen Arbeitskreis Himmel gedankt. Danke für all die schönen und fröhlichen Stunden, die ich mit euch verbringen durfte.

Ein Dankeschön geht auch an meine Forschungspraktikanten und Bachelor-Studenten Elvira, Simone, Arne und Christian. Zwei von euch bilden ja jetzt die nächste Generation des AK Himmel.

Christoph und Verena aus Augsburg möchte ich auch einen großen Dank aussprechen. Es hat mir große Freude gemacht, mit euch zusammen zu arbeiten. Auch für die herzliche Aufnahme bei Euch in Augsburg ein Dankeschön.

Außerdem sei an dieser Stelle das Graduierten-Kolleg 850: Modellieren von Moleküleigenschaften erwähnt. Zum einen für die finanzielle Unterstützung aber auch dafür, dass ich durch die Workshops, Summer-Schools und diverse weitere Veranstaltungen Einblicke in die Computerchemie erhalten habe, die mir sonst verwehrt geblieben wären. Hierfür möchte ich mich bei Prof. Comba bedanken. Außerdem gilt mein Dank auch Bodo und Sascha, die im Hintergrund immer dafür gesorgt haben, dass alles lief.

„Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.“

Unterschrift: