

*Ein- und mehrkernige Metallkomplexe mit stark  
nukleophilen Liganden*

Synthese neuer Imid- und Guanidinatkomplexe sowie  
quantenchemische Untersuchungen und synthetische Ansätze zur  
CO<sub>2</sub>-Aktivierung an einem Kryptatkomplex

*INAUGURAL DISSERTATION*

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

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Alexander Fuchs  
aus Bammental

*2011*



# *INAUGURAL DISSERTATION*

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

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Alexander Fuchs  
aus Bammental

Tag der mündlichen Prüfung: 03. Februar 2012



*Ein- und mehrkernige Metallkomplexe  
mit stark nukleophilen Liganden*

Synthese neuer Imid- und Guanidinatkomplexe sowie  
quantenchemische Untersuchungen und synthetische  
Ansätze zur CO<sub>2</sub>-Aktivierung an einem Kryptatkomplex

Gutachter: Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel  
Prof. Dr. Gerald Linti

# Abstract

The thesis deals with the development of new magnesium compounds with the ability for CO<sub>2</sub>-fixation and conversion into more useful compounds. The transformation begins with the coordination of the greenhouse gas at the magnesium center and is enabled by electron-rich nitrogen atoms. After that, the proper conversion of the CO<sub>2</sub>-molecule takes place. During the process, the metal atom serves as a catalytic center and enables an efficient transformation.

Such CO<sub>2</sub>-fixation reactions work well using magnesium amides, especially the monomeric representatives of this group. As the class of magnesium amide compounds tends to dimerization and oligomerization, respectively, these undesired reactions must be prevented by an appropriate choice of ligands. Another important criterion is the prevention of the insertion reaction of the bound CO<sub>2</sub>-molecule into the magnesium nitrogen bond to give a carbamate, which is often observed in magnesium amide systems. In this case, the CO<sub>2</sub>-molecule is caught irreversibly in the magnesium complex and not available for further transformations.

Guanidines like the bicyclic hppH (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidine) are considered as electron-rich nitrogen systems. The reaction with a grignard compound results in the corresponding magnesium halide guanidinate, a capable aspirant for a potential CO<sub>2</sub>-fixation reaction. However, in this case the molecular structure reveals that it is composed of a tetrameric and not a monomeric structure. That means this compound is unsuitable for the desired reversible CO<sub>2</sub>-fixation reaction.

A newer approach is the use of the bulky primary amine Ph<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub>, as its volume may prevent a dimerization. The reaction between the amine and a dialkyl magnesium compound leads to a tetrameric magnesium imide compound. This unexpected product is analyzed using quantum chemical methods. Here, it is of particular interest to clarify the building mechanism of such a compound.

With the knowledge of the previous results, it is necessary to develop a system containing an almost enclosed magnesium atom in order to synthesize a monomeric magnesium amide compound successfully. Here, cryptands feature the required properties to prohibit dimerization. Using quantum chemical calculations, a suitable cryptand is designed. After the successful synthesis of the cryptand, the challenge is the preparation of the corresponding magnesium bis-amide system. For this purpose, three different reaction pathways are executed using various magnesium compounds. However, a synthesis instruction for the preparation of the magnesium bis-amide is not presented. But the experiments validate that magnesium cations and metal cations of similar size, e. g. lithium and zinc cations, are encapsulated in the new cryptand.

# Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, neue Magnesiumverbindungen zu entwickeln, die die Fähigkeit besitzen, das Treibhausgas  $\text{CO}_2$  zu binden und in Verbindungen mit höherem Nutzen umzuwandeln. Der erste Schritt der Transformation ist die Koordination des zu bindenden Moleküls am Magnesiumzentrum. Dieser Prozess wird in Anwesenheit von elektronenreichen Stickstoffatomen erleichtert. Im nächsten Schritt wird die eigentliche Umwandlung des  $\text{CO}_2$ -Moleküls in neue Produkte vollzogen. Das Metallatom dient hierbei als Katalysatorzentrum und ermöglicht eine effizientere Umwandlung.

Solche  $\text{CO}_2$ -Fixierungen funktionieren gut mit Magnesiumamidverbindungen, insbesondere mit monomeren Vertretern dieser Spezies. Da die Klasse der Magnesiumamidverbindungen zur Dimerisierung bzw. Oligomerisierung neigt, müssen durch geschickte Wahl des Ligandgerüsts diese ungewollten Reaktionen unterbunden werden. Ein weiteres wichtiges Kriterium ist, dass das fixierte  $\text{CO}_2$ -Molekül keine Insertionsreaktion in die Magnesium-Stickstoff-Bindung eingehen darf, wie es oft in Magnesiumamidsystemen beobachtet wird. Dadurch wird das  $\text{CO}_2$ -Molekül in die Struktur des Magnesiumkomplexes unumkehrbar eingebaut und ist für spätere Transformationen nicht mehr verfügbar.

Als elektronenreiche Stickstoffsysteme gelten Guanidine wie hppH (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin). Durch Umsetzung mit einer Grignardverbindung wird das entsprechende Magnesiumhalogenidguanidinat erhalten, welches für eine potentielle  $\text{CO}_2$ -Fixierung eingesetzt werden soll. Da es sich laut Kristallstrukturanalyse aber nicht um eine monomere, sondern um eine tetramere Spezies handelt, ist dieses Molekül für solche Prozesse ungeeignet.

Dem gegenüber steht ein vielversprechender Ansatz, der vom sterisch anspruchsvollen primären Amin  $\text{Ph}_3\text{SiNH}_2$  ausgeht. Durch dessen voluminösen Rest soll eine Dimerisierung verhindert werden. Mit Dialkylmagnesiumverbindungen reagiert es jedoch zu einer tetrameren Magnesiumimidspezies. Dieses unerwartete Produkt wird quantenchemisch untersucht, wobei die Aufklärung des Bildungsmechanismus von besonderem Interesse ist.

Um das Ziel der Synthese einer monomeren Magnesiumamidspezies zu erreichen, wird nach den obigen Erkenntnissen ein System mit einem nahezu eingeschlossenem Magnesiumatom benötigt. Hier bieten sich Kryptanden an, die den Magnesiumkomplex durch ihre Ligandenhülle vor Dimerisierung schützen. Mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen wird ein geeignetes Käfigsystem bestimmt. Nach erfolgreicher Synthese des Kryptanden muss dieser zu einem Magnesiumbisamid funktionalisiert werden. Dazu werden auf drei unterschiedlichen Wegen Experimente mit verschiedenen Magnesiumverbindungen durchgeführt. Eine Synthesevorschrift für die Darstellung des Magnesiumbisamids kann allerdings nicht präsentiert werden. Die Experimente bestätigen aber, dass Magnesiumionen und Metallionen mit ähnlich großem Ionenradius, wie z.B. Lithium- und Zinkionen komplexiert werden.



*Für meine Eltern*



*„Non est ad astra mollis e terris via.“*

LUCIUS ANNAEUS SENECA IN "HERCULES FURENS"  
Römischer Philosoph und Dramatiker (\* etwa 1; † 65 n. Chr.)

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2007 bis Dezember 2011 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 in besonderem Maße Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel für das faszinierende und abwechslungsreiche Thema meiner Dissertation danken. Betonen möchte ich auch die gute persönliche Betreuung, die Unterstützung, die ich von ihm bei all meinen Fragen erhalten habe und nicht zuletzt die großzügigen Freiheiten, die er mir während meinen Forschungen gewährt hat.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>5</b>
2.1	Aktivierung von CO <sub>2</sub> . . . . .	5
2.2	Carbamate in der Natur . . . . .	8
2.3	CO <sub>2</sub> -Fixierung in Pflanzen . . . . .	9
2.4	Darstellung von Metallcarbamaten . . . . .	10
2.5	Metallcarbamate . . . . .	12
2.5.1	Magnesiumcarbamate . . . . .	18
2.5.2	Lithiumcarbamate . . . . .	22
2.5.3	CO <sub>2</sub> -Transferreaktionen . . . . .	25
2.6	Magnesiumamide und -imide . . . . .	28
2.7	Lithiumkryptate . . . . .	36
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>43</b>
3.1	Magnesiumbromidguanidinat [MgBr(hpp)] <sub>4</sub> . . . . .	43
3.2	Magnesiumimid [THF · MgNSiPh <sub>3</sub> ] <sub>4</sub> . . . . .	46
3.2.1	Theoretische Untersuchungen . . . . .	49
3.2.1.1	Berechnung des <i>pK<sub>s</sub></i> -Wertes von Ph <sub>3</sub> SiNH <sub>2</sub> . . . . .	49
3.2.1.2	Berechnungen zur Magnesiumimidbildung . . . . .	52
3.2.2	Imidtransfereaktion . . . . .	66
3.3	L <sup>1</sup> H <sub>2</sub> (4-Oxa-1,7,10,15-tetraazabi-cyclo[5.5.5]heptadecan) . . . . .	69

3.3.1	Quantenchemische Rechnungen zu $\text{MgL}^1$ und $\text{CO}_2$ . . .	70
3.3.2	Synthese von $\text{L}^1\text{H}_2$ . . . . .	76
3.3.3	Eigenschaften von $\text{L}^1\text{H}_2$ . . . . .	90
3.3.4	Komplexierungsexperimente... . . . .	98
3.3.4.1	... mit Alkylmagnesiumreagenzien . . . . .	99
3.3.4.2	... über den Weg des Dianions $[\text{L}^1]^{2-}$ . . . . .	101
3.3.4.3	... über den Weg des Dikations $[\text{ML}^1\text{H}_2]^{2+}$ . . . . .	104
3.3.5	Quantenchemische Rechnungen zu $\text{ZnL}^1$ und $\text{CO}_2$ . . .	116
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>121</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>125</b>
5.1	Allgemeine Informationen . . . . .	125
5.2	Synthese des $\text{MgBr-hpp-Tetramers}$ . . . . .	128
5.3	Synthese der Magnesium- und Germaniumimidverbindungen	129
5.3.1	Synthese von $[\text{THF} \cdot \text{MgNSiPh}_3]_4$ . . . . .	129
5.3.2	Synthese von $[\text{GeNSiPh}_3]_4$ . . . . .	131
5.4	Synthese des Liganden $\text{L}^1\text{H}_2$ und Komplexierungsexperimente	133
5.4.1	Synthese von Diethylenglykolditosylat . . . . .	133
5.4.2	Synthese von $\text{CyclenTs}_2$ . . . . .	135
5.4.3	Synthese von $\text{L}^1\text{Ts}_2 \cdot \text{TsOH}$ . . . . .	137
5.4.4	Synthese von $\text{L}^1\text{Ts}_2 \cdot \text{HCl}$ . . . . .	139
5.4.5	Synthese von $\text{L}^1\text{Ts}_2$ . . . . .	141
5.4.6	Synthese von $\text{L}^1\text{H}_2$ . . . . .	143
5.4.7	Synthese von $[\text{Li}(\text{L}^1\text{H}_2)](\text{ClO}_4)$ . . . . .	145
5.4.8	Synthese von $[\text{Mg}(\text{L}^1\text{H}_2)]^{2+} \cdot 2\text{I}^-$ . . . . .	147
5.4.9	Synthese von $[\text{Zn}(\text{L}^1\text{H}_2)]^{2+} \cdot 2\text{OTf}^-$ . . . . .	149
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>151</b>

---

<b>Anhänge</b>	<b>169</b>
A    Verwendete Abkürzungen und Konventionen . . . . .	169
B    Kristallographische Daten . . . . .	171
<b>Publikationen</b>	<b>181</b>



# 1 Einleitung und Motivation

Durch seinen Beitrag zur globalen Erwärmung verändert das Treibhausgas Kohlenstoffdioxid unsere Umwelt. Daher wurde und wird heute intensiv nach Lösungen für dieses Problem gesucht. Dies führte zur Entwicklung vieler Konzepte und Materialien, die das Treibhausgas aus der Luft entfernen bzw. einlagern. Darunter befinden sich auf der einen Seite Stoffe wie Aluminiumoxide, Kieselgele, Zeolithe oder poröser Kohlenstoff<sup>[1]</sup> und auf der anderen Seite metallorganische Gerüste (MOFs), die für Kohlenstoffdioxid maßgeschneiderte Hohlräume im Innern bereitstellen.<sup>[2-6]</sup> Alternativ kann Kohlenstoffdioxid aber auch als C<sub>1</sub>-Baustein genutzt werden. In seiner Eigenschaft als chemischer Grundstoff ist es möglich, daraus komplexere Moleküle aufzubauen. Oft werden hierzu Strategien angewandt, die das Potenzial der Übergangsmetalle und der Metallkatalyse ausnutzen.<sup>[7-10]</sup> Beispielsweise kann mit Hilfe von Katalysatoren auf Rutheniumbasis sehr effektiv die Hydrierung von Kohlenstoffdioxid zu Derivaten der Ameisensäure durchgeführt werden.<sup>[9]</sup>

Ein wesentliches Problem bei der Entwicklung neuer Strategien zur Absorption oder chemischen Verwendung von Kohlenstoffdioxid stellt die begrenzte Reaktivität aufgrund seiner thermodynamische Stabilität dar. Kohlenstoffdioxid reagiert in Abwesenheit von Wasser mit starken Nucleophilen und geht Reaktionen mit koordinativ ungesättigten Übergangsmetallkomplexen ein.<sup>[11]</sup> Insgesamt sind allerdings wenige Reaktionen zwischen Kohlenstoffdioxid und Verbindungen der Hauptgruppenelemente bekannt.<sup>[3,4,6]</sup> Darunter fallen Insertionsreaktionen von Kohlenstoffdioxid in die Si-N-Bindung, P-N-Bindung oder As-N-Bindung.<sup>[12,13]</sup> Außerdem gibt es neue Erkenntnisse, dass auch die Carboxylierung von N-heterocyclischen Carbenen möglich ist.<sup>[14-16]</sup>

Obwohl das Kohlendioxidmolekül eine geringe Reaktivität besitzt, werden heute in der chemischen Industrie im großen Maßstab Reaktionen durchgeführt, in denen CO<sub>2</sub> als C<sub>1</sub>-Baustein ein bereits bestehendes Kohlenstoffgerüst erweitert. Bekannt ist vor allem die Kolbe-Schmitt-Reaktion, die die Reaktion zwischen Natriumphenolat und CO<sub>2</sub> beschreibt. Dieser Prozess wird auch oft als Salicylsäuresynthese bezeichnet (Abbildung 1.0.1).<sup>[17]</sup>

Genauso wichtig ist für die chemische Industrie die Umsetzung von CO<sub>2</sub> mit Ammoniak in der Harnstoffsynthese. Bei dieser Reaktion entsteht zu-

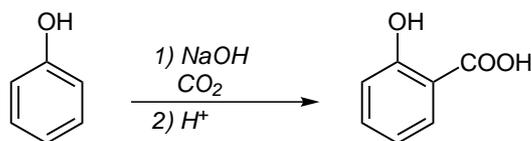


Abbildung 1.0.1. Kolbe-Schmitt-Reaktion.

nächst das Salz Ammoniumcarbamat, welches durch Abspaltung von Wasser in Harnstoff umgewandelt wird (Abbildung 1.0.1).<sup>[18]</sup>

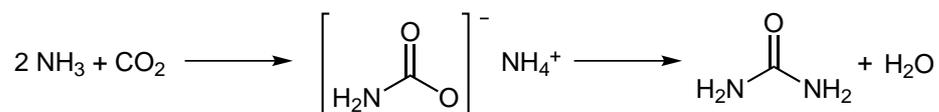
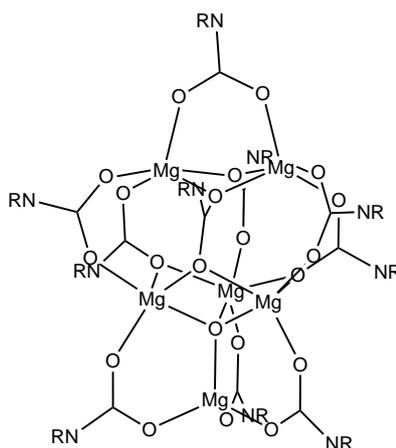


Abbildung 1.0.2. Industrielle Harnstoffsynthese.

Es ist also durchaus möglich, das als Abfallprodukt in Verbrennungsprozessen anfallende  $\text{CO}_2$  im industriellen Maßstab zu recyceln, indem daraus verschiedene organische Produkte hergestellt werden.

Als weitere Möglichkeit zur  $\text{CO}_2$ -Fixierung rücken die bereits erwähnten Hauptgruppenmetallamide in den Fokus des Interesses.<sup>[20]</sup> Durch die Umsetzung mit  $\text{CO}_2$  entstehen die entsprechenden Metallcarbamate, die zum Beispiel im Falle von Magnesium mehrkernige Cluster ausbilden (Abbildung 1.0.3).<sup>[19]</sup> Aus solchen oligomeren Verbindungen ist es jedoch schwierig, das gebundene, aktivierte  $\text{CO}_2$  wieder abzuspalten, um es für Folgereaktion einsetzen zu können. Deshalb ist die Entwicklung monomerer Metallcarbamate von Interesse, die eine reversible  $\text{CO}_2$ -Aufnahme ermöglichen.

Abbildung 1.0.3. Hexamerer Magnesiumcarbamate.  $\text{R} = \textit{i}\text{Pr}$ .<sup>[19]</sup>

Wie theoretische Untersuchungen an Magnesiumamiden zeigen, funktio-

niert auch die CO<sub>2</sub>-Fixierung aufgrund einer niedrigeren Aktivierungsbarriere besser mit monomeren als mit dimeren Alkylmetallamiden.<sup>[21,22]</sup> Daher ist es zusätzlich aus diesem Grund von Vorteil, wenn die eingesetzten Alkylmagnesiumamide als Monomer und nicht als Dimer vorliegen.

Es sollen somit neue Magnesiumamidkomplexe synthetisiert werden, die einen einkernigen, molekularen Aufbau aufweisen. Außerdem ist es wünschenswert, dass in Lösung keine komplizierten Gleichgewichte vorliegen, die eine Analyse der Verbindungen erschweren.<sup>[23]</sup> Bei der Koordination von CO<sub>2</sub> an die Magnesiumamidkomplexe ist darauf zu achten, dass es reversibel gebunden wird, damit es für Folgereaktionen zur Verfügung steht. Um ein solches System herzustellen, sollen mehrere Ansätze auf ihre Eignung hin getestet werden. Hier ist es von großem Vorteil, wenn frühzeitig, möglichst vor der Syntheseplanung, quantenchemische Rechnungen eingesetzt werden, mit deren Hilfe Schwachstellen im Aufbau der Systeme aufgedeckt und beseitigt werden können.



## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Aktivierung von CO<sub>2</sub>

Das CO<sub>2</sub>-Molekül ist linear gebaut und besitzt im Zentrum ein Kohlenstoffatom in der für dieses Element höchsten Oxidationsstufe IV. Unter Normalbedingungen (273,15 K und 10<sup>5</sup> Pa)<sup>[24]</sup> ist diese Verbindung gasförmig. Es entsteht bei der vollständigen Verbrennung von kohlenstoffhaltigen Substanzen und bei der Zellatmung. Da es eine Bildungsenthalpie von -393 kJ/mol<sup>[18]</sup> besitzt, ist seine Reaktivität relativ gering. Aufgrund dieser thermodynamischen Stabilität geht es nur mit energiereichen Spezies neue Verbindungen ein. Dazu besitzt das CO<sub>2</sub>-Molekül Bereiche unterschiedlicher Reaktivität. Die Sauerstoffatome können mit ihren freien Elektronenpaaren als Nukleophile andere Spezies angreifen (Abbildung 2.1.1). Andersherum kann das Kohlenstoffatom selbst als elektrophiles Zentrum von elektronenreichen Molekülen attackiert werden. Zusätzlich kann es auch über eine η<sup>2</sup>-Koordination an ein Metall koordinieren.<sup>[25,26]</sup> Sobald das CO<sub>2</sub>-Molekül auf die eine oder andere Weise eine Reaktion eingegangen ist, ändern sich sowohl Struktur als auch die elektronischen Verhältnisse. Durch eine solche Operation verlässt das CO<sub>2</sub>-Molekül das thermodynamische Minimum und ist somit aktiviert worden.

Es gibt mehrere Methoden für eine CO<sub>2</sub>-Aktivierung. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von frustrierten Lewis-Paaren. Das sind Systeme, in denen eine sterische Blockierung des Lewis-Paares vorliegt, wodurch dessen Neutralisation verhindert wird.<sup>[28,29]</sup> Somit besitzen sie eine latente Lewis-

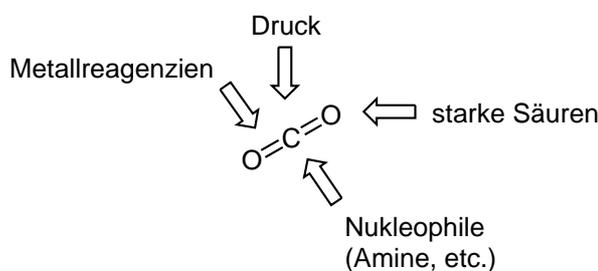
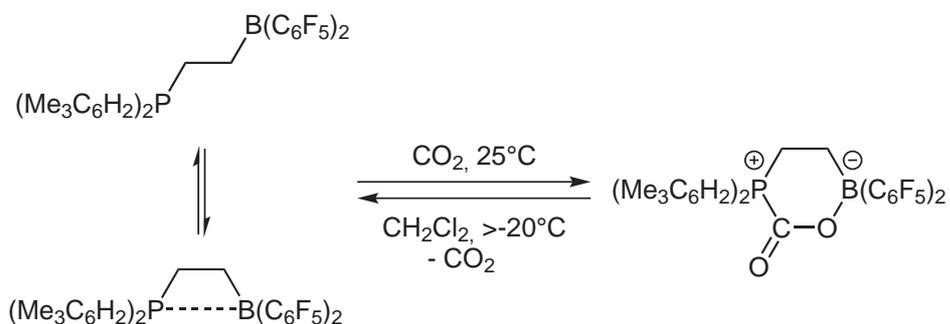
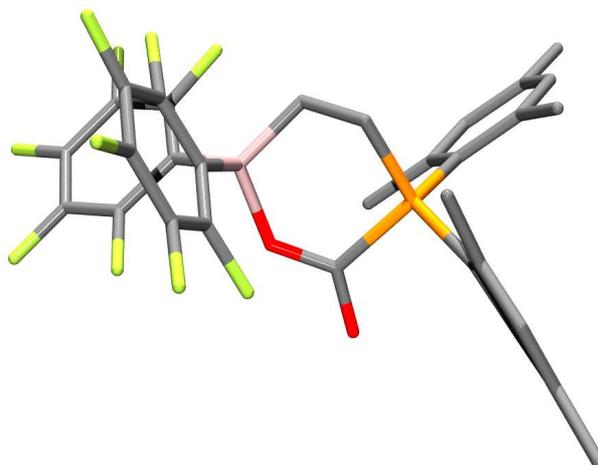


Abbildung 2.1.1. Übliche Wege zur Aktivierung von CO<sub>2</sub>.<sup>[27]</sup>



**Abbildung 2.1.2.** Reversible  $\text{CO}_2$ -Aufnahme und -Abgabe durch ein frustriertes Phosphin-Boran-Lewis-Paar.

Acidität und -Basizität und können dadurch mit kleinen Molekülen eine Reaktion eingehen. Neben der heterolytischen Aktivierung von Wasserstoff<sup>[30]</sup> können frustrierte Lewis-Paare als metallfreie Katalysatoren ebenso  $\text{CO}_2$  aktivieren.<sup>[16]</sup> Abbildung 2.1.2 zeigt die Reaktion der reversiblen  $\text{CO}_2$ -Aufnahme am Beispiel eines frustrierten Phosphin-Boran-Lewis-Paares. Durch die Zugabe von  $\text{CO}_2$  kann dieses neue P-C und O-B-Bindungen ausbilden und einen sechsgliedrigen Ring mit dem aktivierten  $\text{CO}_2$ -Molekül erzeugen (Abbildung 2.1.3).



**Abbildung 2.1.3.** Schematische Molekülstruktur von  $(\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  mit aktiviertem  $\text{CO}_2$ . Orange Phosphoratom; Rosa, Boratom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Grün, Fluoratom.<sup>[16]</sup>

Eine weitere Möglichkeit, wie diese Aktivierung vonstatten gehen kann, ist die Reaktion von  $\text{CO}_2$  zu Metallcarbamaten. Hier ist wie im Fall des obigen frustrierten Lewis-Paares die Aktivierung durch eine Änderung des O-C-O Winkels zu beobachten. Während dieser im freien  $\text{CO}_2$  noch  $180^\circ$  beträgt, verringert er sich im entsprechenden Carbamat (Abbildung 2.1.4).

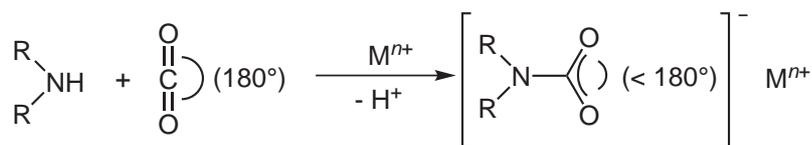


Abbildung 2.1.4. Änderung des O-C-O-Winkels durch die Carbamatbildung.

Als Carbamate bezeichnet man Verbindungen mit der allgemeinen Formel  $\text{O}_2\text{CNR}_2^{(-)}$ . Sie tragen als Ligand in ionischen Verbindungen wie im Dialkylammoniumderivat  $[\text{NH}_2\text{R}_2][\text{O}_2\text{CNR}_2]$  eine negative Ladung. Falls sie in metallhaltigen Verbindungen kovalent gebunden sind, erhöhen sie die Oxidationszahl des Metalls um eine Einheit. Solche Metallkomplexe haben die allgemeine Struktur  $[\text{M}(\text{O}_2\text{C-X})_n]_m$ , wobei  $n$  und  $m$  die Oxidationszahl des Metalls M beziehungsweise die Clustergröße angeben.

Diese Verbindungen tragen den Namen Carbamate, da sie formal als Derivate der Carbaminsäure  $\text{H}_2\text{NCO}_2\text{H}$  betrachtet werden können. Diese Verbindung teilt sich mit der Kohlensäure  $\text{HOCO}_2\text{H}$  die wichtige Eigenschaft, dass sie nicht isoliert werden kann. Ihre korrespondierenden Anionen  $\text{H}_2\text{NCO}_2^-$  (**A**) und  $\text{HOCO}_2^-$  (**B**) in Abbildung 2.1.5 hingegen sind als Salze ohne weiteres fassbar. Außerdem besitzen diese je ein  $\text{CO}_2$ -Fragment in ihrer Struktur.

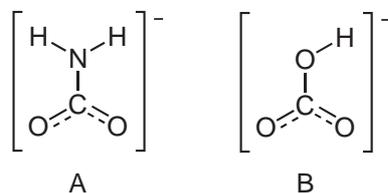


Abbildung 2.1.5. Carbamat (**A**) - und Hydrogencarbonat (**B**) - Anion.

Die Carbaminsäure und ihre Derivate sind thermisch instabil. Erst kürzlich konnte das Dibenzylderivat der Carbaminsäure  $\text{Bz}_2\text{NCO}_2\text{H}$  isoliert und strukturell charakterisiert werden.<sup>[4]</sup> Ihren Charakter, nicht isolierbar zu sein, verdanken diese Verbindungen ihrer Tendenz,  $\text{CO}_2$  abzuspalten, um in das entsprechende Amin überführt zu werden.

Das Interesse an Metallcarbamaten liegt daran, dass sie als Ausgangsverbindungen sehr nützlich sind. Zum einen können damit Metallkomplexe in wasserfreien Medien synthetisiert werden<sup>[31-33]</sup> und zum anderen dienen sie als Precursor für die Herstellung von Metalloxid-Nanopartikeln.<sup>[34-37]</sup> Außerdem wurde festgestellt, dass Metallcarbamatkomplexe auch als Katalysatoren für die Polymerisation von Ethylen eingesetzt werden können.<sup>[38]</sup>

Sehr wichtig sind sie aber auch deshalb, weil durch die Bindung eines  $\text{CO}_2$ -Moleküls an ein Metall eine Änderung dessen Aktivität erreicht werden kann. In den letzten Jahren wurden sowohl die Synthese als auch die Unter-

suchungen der Bindungsverhältnisse und Strukturen von Carbamatkomplexen genauso weiterentwickelt wie die Synthese und Charakterisierung von Metallformiatkomplexen.<sup>[39,40]</sup> Der Grund für das Interesse an Carbamaten liegt in diesem Fall auch an der Tatsache, dass diese den Zwischenstufen sehr ähneln, wie sie bei der katalytischen Aktivierung von  $\text{CO}_2$  auftreten.

Durch seine Aktivierung wird das  $\text{CO}_2$ -Molekül auch katalytisch interessant. Durch die vorausgehende Vorkoordination an das Metallzentrum können gleich zwei Zielvorgaben erfüllt werden. Zum einen wird das  $\text{CO}_2$ -Molekül als O-Donor stabilisiert und zum anderen wird dadurch seine Reaktivität gegenüber Elektrophilen begünstigt.

Aufgrund der Tatsache, dass  $\text{CO}_2$  eine im Überschuss vorhandene Kohlenstoffquelle darstellt, macht es Sinn, diese in wertvolle organische Verbindungen umzuwandeln, die für uns von größerem Nutzen sind.

## 2.2 Carbamate in der Natur

Bis heute sind einige metallhaltige Enzyme bekannt, die carbamatgebundenes  $\text{CO}_2$  enthalten, wobei dieses verschiedene Funktionen einnimmt:

- In *Biotin* ist es der Träger von aktiviertem  $\text{CO}_2$ . Da bis heute wenig über die Struktur der beteiligten Spezies bekannt ist, wird über die  $\text{CO}_2$ -Fixierung und den  $\text{CO}_2$ -Transfer der *biotin*abhängigen Enzyme kontrovers diskutiert. Unter anderem ist nicht geklärt, welche Metallionen diese Reaktionen stabilisieren.<sup>[41]</sup>
- Das Carbamat kann auch als verbrückender Ligand dienen, der zwei Metallzentren miteinander verbindet. Durch diesen festgelegten Abstand zueinander können diese Metallatome als aktives Zentrum dienen und ihre katalytische Aufgabe durchführen. Als ein Beispiel für solch ein Enzym ist *Urease* zu nennen. Mit seinen zwei Nickel(II)-Kationen katalysiert es die Hydrolyse von Harnstoff zu Ammoniak und Carbaminsäure, welches schnell in  $\text{CO}_2$  und Ammoniak zerfällt (Abbildung 2.2.1).<sup>[42–44]</sup> Ein weiteres wichtiges Enzym ist *Phosphotriesterase*. Es besitzt im aktiven Zentrum eine zweikernige Zn(II)- und eine überbrückende Carbamateinheit, die aus der Aminosäure Lysin gebildet wird (Abbildung 2.2.2).<sup>[44,45]</sup> Wie aus dem Namen des Enzyms zu schließen ist, hydrolysiert es verschiedene Phosphorsäureester.
- In *RuBisCO* (Ribulose-1,5-bisphosphat-Carboxylase/Oxygenase) aktiviert es die Carboxylierung des Substrates Ribulose-1,5-bisphosphat, indem es als Steuerligand und Elektronenrelais dient. Hier gibt es aber keinen Hinweis darauf, dass  $\text{CO}_2$  vom Carbamat auf das Substrat transferiert wird.<sup>[46]</sup>

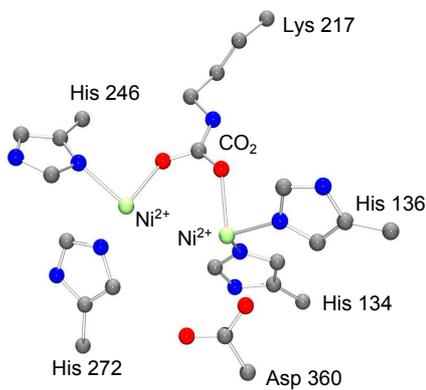


Abbildung 2.2.1. Aktives Zentrum von Urease.<sup>[43]</sup>

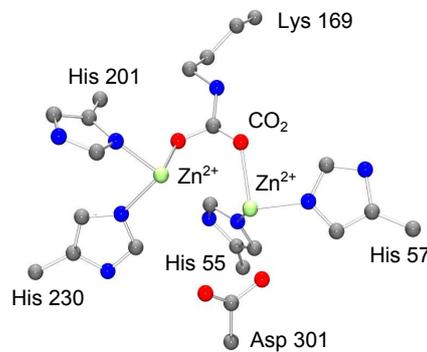


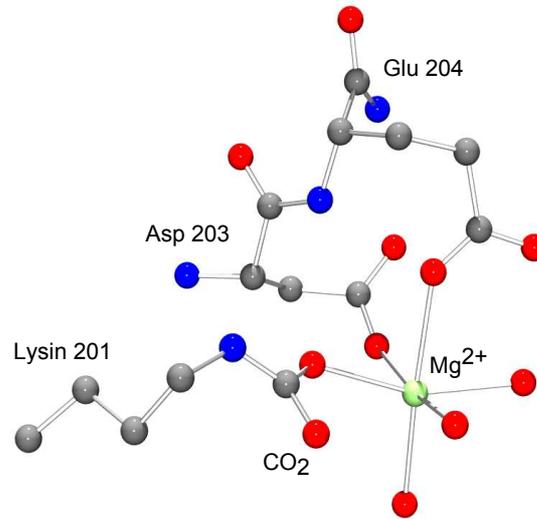
Abbildung 2.2.2. Aktives Zentrum von Phosphotriesterase.<sup>[45]</sup>

Da in dieser Arbeit sowohl die Fixierung als auch die Aktivierung von CO<sub>2</sub> über Magnesiumcarbamate eine wichtige Rollen spielen soll, wird im folgenden Abschnitt 2.3 etwas näher auf das *RuBisCO*-Enzym eingegangen.

## 2.3 CO<sub>2</sub>-Fixierung in Pflanzen

In der Natur kann man zwischen zwei Arten von Organismen unterscheiden. Die autotrophen Organismen, zu denen die Pflanzen gehören, verwenden CO<sub>2</sub> als einzige Kohlenstoffquelle, um Biomoleküle wie Cellulose, Stärke, Proteine oder Lipide aufzubauen. Zu den anderen, den heterotrophen Organismen, gehören die Tiere und der Mensch. Diese können im Gegensatz zu den Pflanzen keine Netto-reduktion von CO<sub>2</sub> zu Glucose durchführen. Zwar sind sie in der Lage, CO<sub>2</sub> in organische Moleküle einzubauen - wie bei der Pyruvat-Carboxylase-Reaktion,<sup>[47,48]</sup> doch dieses wird in einer nachfolgender Reaktion wieder abgespalten. Weitere Beispiele sind in der Fettsäuresynthese durch Acetyl-CoA-Carboxylase<sup>[49,50]</sup> oder in der Harnstoffbildung durch Carbamoyl-Phosphat-Synthetase I<sup>[51,52]</sup> zu finden. Auch hier wird das CO<sub>2</sub>-Molekül zunächst von einem Substrat aufgenommen und in einem späteren Syntheseschritt wieder entfernt.

Pflanzen besitzen Enzyme, mit deren Hilfe sie CO<sub>2</sub> katalytisch zu Biomolekülen umsetzen können. Diesen Prozess nennt man CO<sub>2</sub>-Assimilation, und er ist Teil der Photosynthese. Die Fixierung von CO<sub>2</sub> ist Bestandteil des sogenannten Calvin-Zyklus, benannt nach Melvin Calvin.<sup>[53-56]</sup> Ihm ist es gelungen, die chemischen Umsetzungen zu verstehen, durch die CO<sub>2</sub> in drei Schritten zu Glucose reduziert wird. Hier spielt das Enzym Ribulose-1,5-bisphosphat-Carboxylase/Oxygenase (kurz: *RuBisCO*) die entscheidende Rolle. An dieses koordiniert das Substrat Ribulose-1,5-bisphosphat, welches durch Aufnahme von CO<sub>2</sub> zunächst um ein Kohlenstoffatom verlängert wird, um gleich darauf in zwei C<sub>3</sub>-Einheiten 3-Phosphoglycerat geteilt zu



**Abbildung 2.3.1.** Aktives Zentrum des *RuBisCO*-Enzyms, isoliert aus Spinat.<sup>[63]</sup>

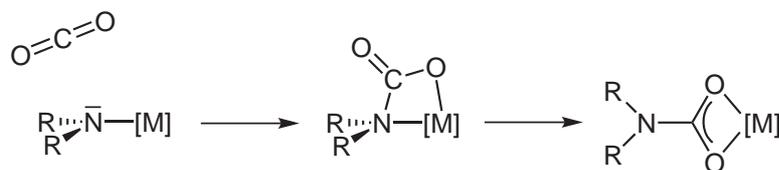
werden.<sup>[57]</sup>

Pflanzen stellen den größten Teil der photoautotrophen Organismen dar. Neben universellen Wegen der Glycolyse<sup>[58–60]</sup> und der Gluconeogenese<sup>[61]</sup> besitzen sie für die Reduktion von  $\text{CO}_2$  zu Triosephosphaten einzigartige Reaktionssequenzen. Um Leerlaufzeiten zu vermeiden und um sicherzustellen, dass der Kohlenstoff für die Energieerzeugung und auch für die Produktion von Stärke und Saccarose im richtigen Verhältnis zur Verfügung steht, müssen alle Wege - z. B. durch den Calvin-Zyklus - reguliert werden.

Eine Möglichkeit einer solchen Regulation ist die Aktivierung bzw. Deaktivierung des *RuBisCO*-Enzyms. Diese erfolgt durch Änderung dessen aktiven Zentrums und wird durch das Enzym *RuBisCO-Aktivase* gesteuert.<sup>[62]</sup> Wie in Abbildung 2.3.1 zu sehen ist, besteht das aktive Zentrum des *RuBisCO*-Enzyms aus einem sechsfach-koordinierten Magnesiumkation. Die Koordinationsstellen werden von den Aminosäuren Glutamat, Aspartat und Lysin des Enzyms sowie drei Wassermolekülen besetzt.<sup>[57]</sup> Zwischen Lysin und dem Magnesiumion befindet sich noch ein  $\text{CO}_2$ -Molekül. Durch diese Carbamoylierung des Lysins wird das Enzym aktiviert. *RuBisCO* braucht somit  $\text{CO}_2$  sowohl als Substrat für den Biomolekülaufbau als auch zu dessen Aktivierung.

## 2.4 Darstellung von Metallcarbamaten

Da das  $\text{CO}_2$ -Molekül wie Kohlenstoffmonoxid oder organische Verbindungen mit C-C-Doppel- bzw. Dreifachbindung ungesättigte Bindungen enthält, kann es auch, wie aus der Koordinationschemie bekannt ist, eine Insertionsreaktion eingehen. Folglich wird es in eine Metall-Ligand-Bindung eingebaut.



**Abbildung 2.4.1.** Vorgeschlagener Mechanismus der Metallcarbamatbildung aus  $\text{CO}_2$  und Metallamid.<sup>[21]</sup>

Um gezielt durch eine Insertion Metallcarbamate zu synthetisieren, braucht man neben  $\text{CO}_2$  auch eine Verbindung mit einer Metall-Stickstoff- $\sigma$ -Bindung als Substrat. Wie quantenchemische Rechnungen zeigen, gelingt dieser Einbau ohne größere Energiebarriere. Im ersten Schritt bildet sich ein viergliedriger Ring bestehend aus der Metallamidbindung und dem Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom des  $\text{CO}_2$ -Moleküls (Abbildung 2.4.1). Durch eine nahezu barrierefreie Umlagerung entsteht das gewünschte Metallcarbamate.<sup>[21,22]</sup>

Neben der Insertion gibt es auch weitere Möglichkeiten, Metallcarbamate herzustellen. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick gegeben:<sup>[6]</sup>

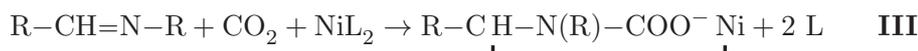
Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit einem sekundären Amin und Metallhalogenid<sup>[64]</sup>



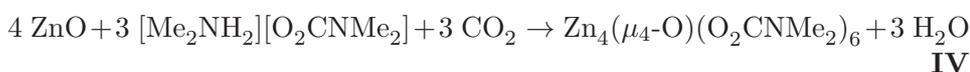
Insertion von  $\text{CO}_2$  in eine Metallamidbindung<sup>[64]</sup>



Oxidative Kupplung von  $\text{CO}_2$  mit einer Schiff'schen Base<sup>[64]</sup>



Reaktion zwischen einem Ammoniumcarbamate und einem Metalloxid<sup>[65]</sup>



Die Pionierarbeit von Calderazzo führte zu einer großen Vielfalt an homoleptischen Carbamatekomplexen, die nach Reaktion **I** hergestellt wurden.<sup>[66,67]</sup> Die Struktur vieler dieser Komplexe konnte durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.<sup>[68,69]</sup>

Organometallcarbamatekomplexe, besonders die von Zink und Aluminium, wurden analog zu Reaktion **II** synthetisiert.<sup>[70,71]</sup> Außerdem sind Insertionsreaktionen zu Komplexen bekannt, die durch zusätzliche Liganden

stabilisiert wurden. Diese Methode ist allerdings nur beschränkt einsetzbar, da oft die als Ausgangsverbindung eingesetzten Metallamide nicht stabil genug sind. Dies gilt besonders für die Elemente der d- und f-Schale.

Die Reaktion **III** ist begrenzt auf Ni(0). Hier ist es gelungen, ein zyklisches Carbamat zu erzeugen, das zusätzlich eine Ni-C-Bindung enthält. [72–74]

Eine weitere Möglichkeit, Metallcarbamate herzustellen, ist die Umsetzung von Ammoniumcarbamaten mit Metalloxiden wie es Beispiel **IV** zeigt. Neben ZnO konnte diese Reaktion auch mit Ag<sub>2</sub>O und MgO durchgeführt werden. [65,75,76]

In den letzten Jahren wurde viel auf dem Gebiet der Carbamatechemie geforscht und dadurch konnten auch viele neue Carbamatkomplexe synthetisiert werden, die auch über eine große Anzahl an verschiedenen Koordinationsmodi verfügen. Dies zeigt, dass sich diese Verbindungen durch eine reichhaltige Koordinationschemie auszeichnen. [66,67]

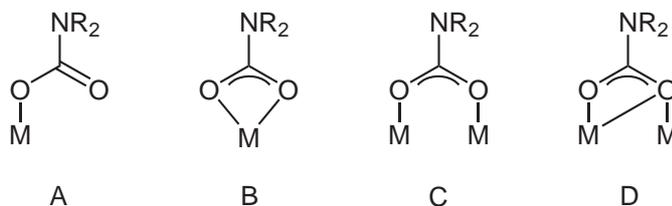


Abbildung 2.4.2. Mögliche Bindungstypen I: **A**  $\mu_1, \eta^1$ ; **B**  $\mu_1, \eta^2$ ; **C**  $\mu_2, \eta^2$ ; **D**  $\mu_2, \eta^3$ .

In den Abbildungen 2.4.2 und 2.4.3 sind die wichtigsten Koordinationsmodi der Carbamate zu sehen, die bis heute bekannt sind. Betrachtet man allerdings die kleine Anzahl an strukturell gut charakterisierten Komplexen und das Fehlen von systematischen Untersuchungen, die die Reaktivität der Carbamatfunktion überprüfen, muss festgestellt werden, dass sich die Chemie der Metallcarbamatkomplexe noch in ihren Anfängen befindet.

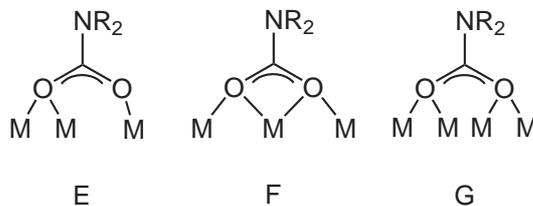


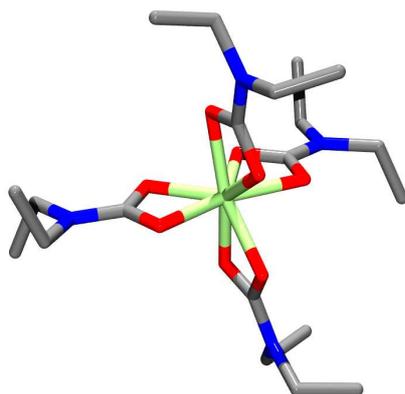
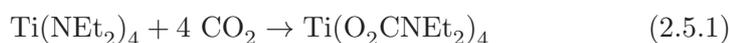
Abbildung 2.4.3. Mögliche Bindungstypen II: **E**  $\mu_3, \eta^3$ ; **F**  $\mu_3, \eta^4$ ; **G**  $\mu_4, \eta^4$ .

## 2.5 Metallcarbamate

Im Prinzip können alle chemischen Elemente, von denen bekannt ist, dass sie eine stabile positive Oxidationsstufe besitzen, Carbamatkomplexe bil-

den. Um solche Verbindungen zu erzeugen, sollte man beachten, dass der bequemste Weg, um dies zu erreichen, der Chlorid/Carbamate-Austausch ist, also die Reaktion zwischen einem Metallchlorid oder allgemein einem Metallhalogenid und einem Amin in Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  (siehe Reaktion **I** in Abschnitt 2.4).

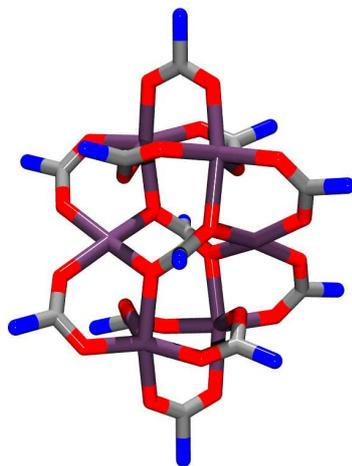
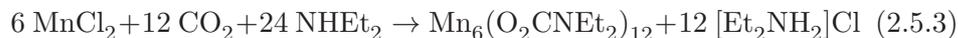
Beim Betrachten der Übergangsmetallelemente ist festzustellen, dass sowohl von den frühen als auch den späten Elementen dieser Gruppe Carbamatekomplexe bekannt sind. Die ersten Verbindungen dieser Klasse wurden mit den frühen Übergangsmetallen erhalten. Hierbei wurden über Route **II** (Abschnitt 2.4) - also durch das Versetzen eines Metallamids mit  $\text{CO}_2$  - die entsprechenden Metallcarbamate erhalten. Der erste Vertreter ist  $\text{Ti}(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_4$ , der durch den entsprechenden homoleptischen N,N-Dialkylamid-Komplex synthetisiert werden konnte (Abbildung 2.5.1).<sup>[77,78]</sup>



**Abbildung 2.5.1.** Schematische Molekülstruktur von  $\text{Ti}(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_4$ . Grün, Titanatom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Blau, Stickstoffatom.<sup>[79]</sup>

Der Mangan(II)-Komplex der Form  $\text{Mn}_6(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_{12}$  konnte auf zwei unterschiedlichen Wegen synthetisiert werden.<sup>[80,81]</sup> In beiden Fällen wurde von Route **I** ausgegangen (siehe Abschnitt 2.4). In der ersten Methode wurde  $\text{MnCp}_2$  als Mangan(II)salz eingesetzt und mit dem Amin in Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  umgesetzt. In der zweiten wurde klassisch wasserfreies Mangan(II)chlorid verwendet. Die Molekülstruktur besteht aus vier fünffach koordinierten Manganatomen in annähernd trigonal-pyramidaler Geometrie. Die restlichen zwei Manganatome befinden sich in einer verzerrt oktaedrischen Koordination (Abbildung 2.5.2).



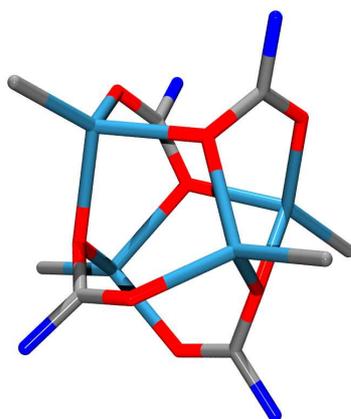


**Abbildung 2.5.2.** Schematische Molekülstruktur von  $\text{Mn}_6(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_{12}$ . Violett, Manganatom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Blau, Stickstoffatom.<sup>[80]</sup>

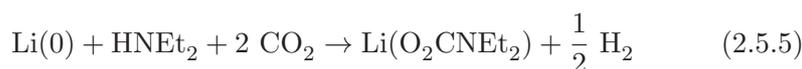
Während Cobalt(II) und Eisen(II) wie der oben gezeigte Mangankomplex ebenso hexamere Carbamatkomplexe ausbilden (Abbildung 2.5.2),<sup>[67,82]</sup> zieht Zink tetramere Cluster vor. In diesen Komplexen verbindet der Carbamatligand gewöhnlich zwei Zinkzentren, wobei diese Überbrückung als ein  $\mu_2, \eta^2$ - Bindungsmodus aufgefasst werden kann. Der Zugang zu solchen Verbindungen gelingt entweder über Weg **I** oder Weg **II** (siehe Abschnitt 2.4). Hierbei wird im Allgemeinen als Zinkquelle nicht das Chloridsalz sondern die Dialkylspezies verwendet. Der tetramere Komplex enthält, wie aus der Molekülstruktur zu erkennen ist, Zink- und Carbamateinheiten im Verhältnis 1:1 mit je einem Alkylrest am Zinkatom (Abbildung 2.5.3).<sup>[83]</sup>



Unter den Alkali- und Erdalkalimetallkationen wurden die Carbamatkomplexe von Lithium und Magnesium umfangreich untersucht. Die Diethylcarbamaterivate der allgemeinen Formel  $\text{M}(\text{O}_2\text{CNEt}_2)$ ,  $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$  wurden durch Umsetzung einer Suspension des Alkalimetalls bei  $50^\circ\text{C}$  mit dem verwendeten Amin in Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  erhalten.<sup>[84–86]</sup> Es wurde festgestellt, dass die Produkte unlöslich in Ether oder Kohlenwasserstoffen sind, aber löslich bei einem Aminüberschuss oder in polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder Dimethylformamid. Ähnliche Ergebnisse konnten durch die Umsetzung zwischen einem Alkalimetall und Diethylamin oder einem primären Amin in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel erhalten werden.<sup>[85,86]</sup>

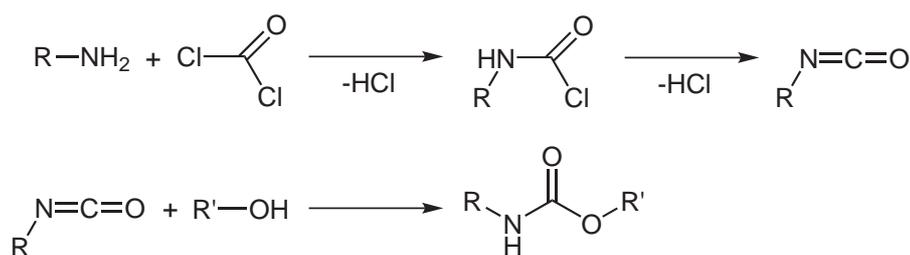


**Abbildung 2.5.3.** Schematische Molekülstruktur von  $[\text{ZnMe}(\text{O}_2\text{CNEt}_2)]_4$ . Hellblau, Zinkatom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Blau, Stickstoffatom.<sup>[70]</sup>



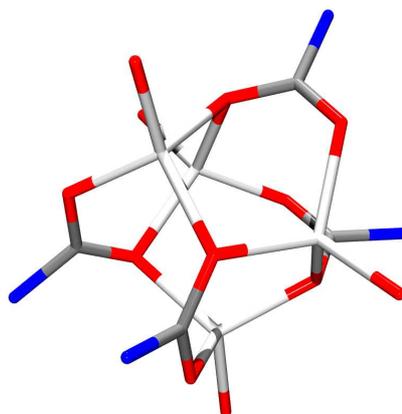
Die Alkalimetallcarbamate sind von großem Interesse, weil aus diesen Isocyanate hergestellt werden können.<sup>[87,88]</sup> Außerdem dienen sie als Intermediate in den unterschiedlichsten Bereichen wie in der Agrar- und medizinischen Chemie.<sup>[89,90]</sup>

Generell ist bei der Synthese von Carbamaten die Methode, bei der  $\text{CO}_2$  insertiert wird, zu bevorzugen. Früher wurden sie nämlich über Isocyanate unter Verwendung des hochgiftigen Phosgens hergestellt, wobei zusätzlich als Nebenprodukt  $\text{HCl}$  entsteht (Abbildung 2.5.4).



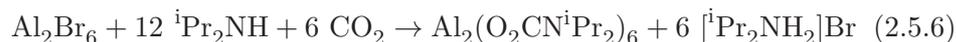
**Abbildung 2.5.4.** Darstellung von Carbamaten mit Isocyanat und Alkohol.

Trotz des umfassenden Interesses an Alkalimetallcarbamaten ist es überraschend festzustellen, dass nur wenige Festkörperstrukturen dieser Verbindungsklasse bekannt sind. Zum einen wurde von dem Diphenylamidcarbammat  $\text{LiO}_2\text{CNPh}_2$  berichtet, bei dem das Lithiumatom durch TMEDA stabilisiert wird,<sup>[91]</sup> zum anderen von einem indolbasierten Carbamat, bei dem THF-Moleküle am Lithiumatom koordiniert sind (Abbildung 2.5.5).<sup>[92]</sup>



**Abbildung 2.5.5.** Schematische Molekülstruktur von  $[\text{Li}_4(2,3\text{-dimethylindol})_4 \cdot (\text{THF})_4]$ . Hellgrau, Lithiumatom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Blau, Stickstoffatom.<sup>[92]</sup>

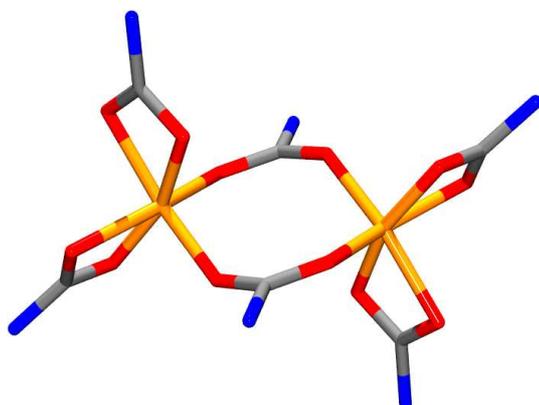
Bevor in Kapitel 2.5.1 bzw. 2.5.2 die Magnesium- und Lithiumcarbamate genauer besprochen werden, wird im Folgenden auf weitere Carbamatverbindungen der Hauptgruppenelemente eingegangen. Aus der 13. Gruppe sind neben Gallium(III)carbamaten<sup>[93]</sup> auch Aluminiumderivate bekannt. Die Letzteren sind aus  $\text{Al}_2\text{Br}_6$ ,  $\text{CO}_2$  und dem entsprechenden Amin herstellbar. Als Lösungsmittel wird hier Toluol verwendet, in dem Aluminiumbromid besser als das Chlorid löslich ist. Die Molekülstruktur des erhaltenen Clusters  $\text{Al}_2(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_6$  enthält zwei hexagonale Aluminiumatome, die von vier Sauerstoffatomen zweier bidentater und von zwei Sauerstoffatomen zweier überbrückender Liganden umgeben sind (Abbildung 2.5.6).<sup>[94]</sup>



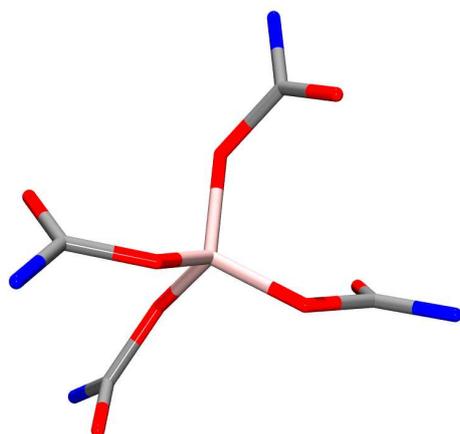
Ein Beispiel aus der 14. Gruppe des Periodensystems ist  $\text{Si}(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_4$ . Dieses N,N-Dialkylcarbamaterivat des Siliciums wurde aus  $\text{SiCl}_4$ , dem entsprechenden Amin und  $\text{CO}_2$  in Toluol hergestellt.<sup>[94,95]</sup>



Durch die Kristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass dieser Komplex mononuklear ist. Außerdem ist dies der einzig bekannte homoleptische Komplex dieser Serie, der nur monodentate Gruppen enthält (Abbildung 2.5.7). Betrachtet man das IR-Spektrum, sieht man eine deutliche Absorption bei  $1710 \text{ cm}^{-1}$ . Dies ist der höchste Wert dieser Verbindungsgruppe, der bis heute beobachtet wurde, und wurde der C=O-Streckschwingung des monodentaten Liganden zugeordnet, die aufgrund der Symmetrie äquivalent sind.

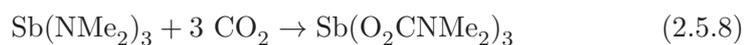


**Abbildung 2.5.6.** Schematische Molekülstruktur von  $\text{Al}_2(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_6$ . Orange, Aluminiumatom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Blau, Stickstoffatom.<sup>[94]</sup>



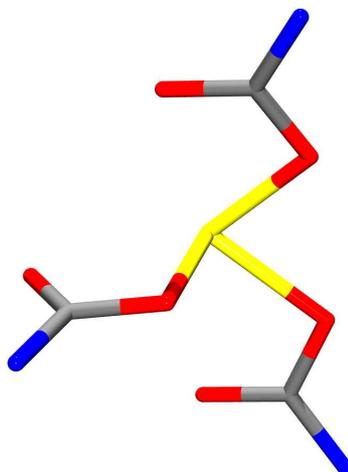
**Abbildung 2.5.7.** Schematische Molekülstruktur von  $\text{Si}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_4$ . Rosa, Siliciumatom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Blau, Stickstoffatom.<sup>[94,95]</sup>

Aus der 15. Gruppe ist zum Beispiel ein Derivat des Antimons bekannt. Der homoleptische Carbamatkomplex lässt sich durch die Umsetzung des Dimethylamid-Derivats mit  $\text{CO}_2$  oder aus Antimon(III)chlorid und dem entsprechenden Amin darstellen.



Die Kristallstrukturanalyse ergab im Fall des Methylderivats, dass diese intermolekulare Wechselwirkungen innerhalb von Molekülpaaren eingehen.

Die Ethylverbindungen hingegen sind mononuklear und besitzen eine pyramidale Geometrie, die zu einem stereochemisch aktiven freien Elektronenpaar passt.



**Abbildung 2.5.8.** Schematische Molekülstruktur von  $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_3$ . Gelb, Antimonatom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Blau, Stickstoffatom.<sup>[96]</sup>

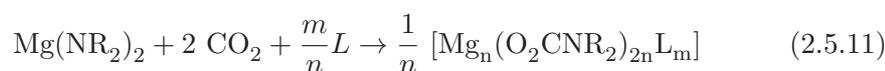
### 2.5.1 Magnesiumcarbamate

Das erste Carbamatderivat des Magnesiums wurde durch eine Reaktion zwischen  $\text{MgCp}_2$  und  $\text{Ti}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_3$  erhalten.<sup>[97]</sup> Letztere Verbindung ist vermutlich ein carbamatverbrücktes Dimer aus sechsfach-koordiniertem Titan(III). Im Verlauf des Ligandenaustauschprozesses wurde die unlösliche Magnesiumverbindung  $\text{Mg}(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2$  in guten Ausbeuten erhalten und konnte leicht vom Koppelprodukt  $\text{TiCp}_2(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_2$  durch Filtration abgetrennt werden.



Abbildung 2.5.9 verweist auf homoleptische Dialkylcarbamate des Magnesiums, die durch Carbonisierung der entsprechenden Bisamide erhalten wurden. Diese wurden wiederum entweder *in situ*<sup>[98]</sup> oder als Vorstufe aus  $\text{MgR}_2/\text{NHR}_2$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ ) hergestellt.<sup>[19]</sup> Der zusätzliche neutrale Ligand, der letztendlich in der Verbindung des Produktes gefunden wurde, stammte aus dem Lösungsmittel, welches für die Reaktion verwendet wurde. Alternativ kann der Diethylcarbamate-Komplex des Magnesiums über Route I (siehe Abschnitt 2.4) erhalten werden.<sup>[99]</sup>

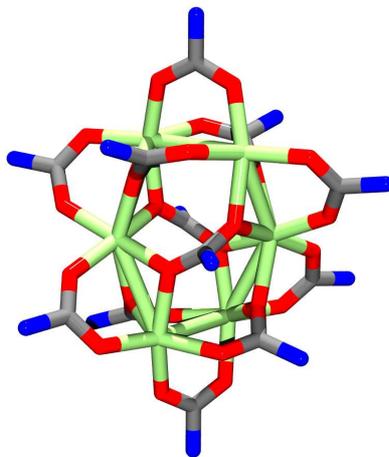
Da Organomagnesiumverbindungen extrem luftempfindlich und hygroskopisch sind, ist es schwierig Einkristalle zu erhalten. Diese sind aber es-



R	L	n	m
Me	THF	3	2
Me	HMPT	3	2
Et	-	6	0
Ph	-	6	0

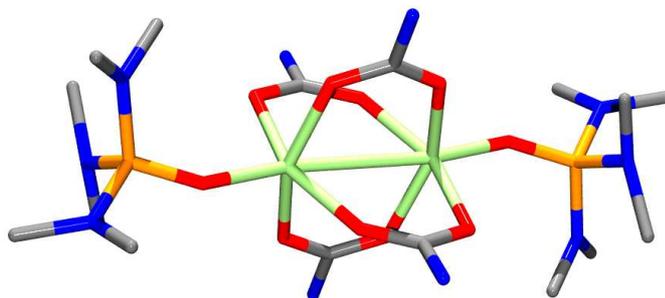
**Abbildung 2.5.9.** Darstellung von Dialkylcarbamatkomplexe des Magnesiums.

sentiell, um die Struktur dieser Verbindungen aufzuklären. Bei der Einkristallstrukturanalyse von Magnesiumcarbamaten mit verschiedenen Aminen wurde herausgefunden, dass abhängig vom Amin unterschiedliche Clustergrößen erhalten werden (Abbildung 2.5.9). Nicht so voluminöse Gruppen in  $\text{MgY}_2$  ( $\text{Y} = \text{NMe}_2$ ) ergeben nach der Reaktion mit  $\text{CO}_2$  ein trimeres Magnesiumcarbamate. Sperrigere Gruppen in  $\text{MgY}_2$  ( $\text{Y} = \text{NEt}_2, \text{N}^i\text{Pr}_2, \text{NPh}_2$ ) hingegen reagieren mit  $\text{CO}_2$  zu einer käfigartigen Magnesiumcarbamateverbindung.



**Abbildung 2.5.10.** Schematische Molekülstruktur von  $[\text{Mg}_6(\text{O}_2\text{CNPh}_2)_{12}]$ . Grün, Magnesiumatom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Blau, Stickstoffatom.<sup>[19]</sup>

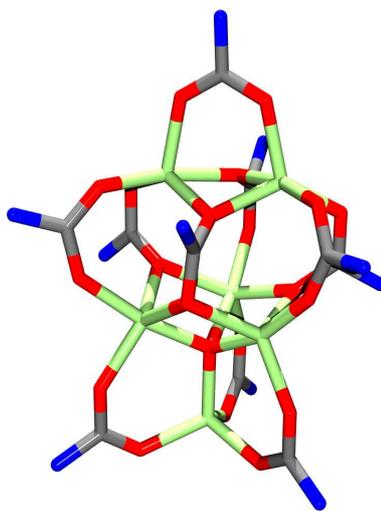
Im Falle von  $\text{Y} = \text{NPh}_2$  ergibt sich das Hexamer  $[\text{Mg}_6(\text{O}_2\text{CNPh}_2)_{12}]$ . In diesem Komplex, der im Zentrum ein Inversionszentrum besitzt, liegen zwei Bindungsmodi des Magnesiumcarbamats nebeneinander vor (Abbildung 2.5.10). Zum einen enthält der Komplex Modus **C** mit einem Carbamatligand, der zwei Magnesiumatome überbrückt, und zum anderen Modus **E**, bei dem der zweizählige Carbamatligand mit einer seiner beiden Bindungsstellen an zwei und mit der anderen an ein einzelnes Magnesiumatom



**Abbildung 2.5.11.** Schematische Molekülstruktur der an ein Wasserrad erinnernden Verbindung  $[\text{Mg}_2(\text{O}_2\text{CNPh}_2)_4]$  ( $\text{HMPT})_2$ . Grün, Magnesiumatom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Blau, Stickstoffatom; Orange Phosphoratom.<sup>[19]</sup>

koordiniert (Abbildung 2.4.2 und 2.4.3).

Außerdem wurden bei solchen hexameren Komplexen auch Lösungsmittelleffekte beobachtet. Es wurde zum Beispiel der dimere Carbamatkomplex  $[\text{Mg}_2(\text{O}_2\text{CNPh}_2)_4]$  ( $\text{HMPT})_2$  durch eine Umsetzung der hexameren Käfigverbindung  $[\text{Mg}_6(\text{O}_2\text{CNPh}_2)_{12}]$  mit  $\text{HMPT}/\text{THF}$  erhalten (Abbildung 2.5.11). In dieser Verbindung werden die zwei Magnesiumatome durch vier bidentate bindende Carbamatliganden überbrückt, wobei dieses Strukturelement eine gewisse Ähnlichkeit zu einem Wasserrad aufweist,<sup>[19]</sup> wie es auch in den beiden Übergangsmetallkomplexen  $[\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{Hbetain})_2]$  und  $[\text{Zn}_2(\text{MeCH}=\text{CO}_2)_4(\text{quinoline})_2]$  auftritt.<sup>[100,101]</sup>

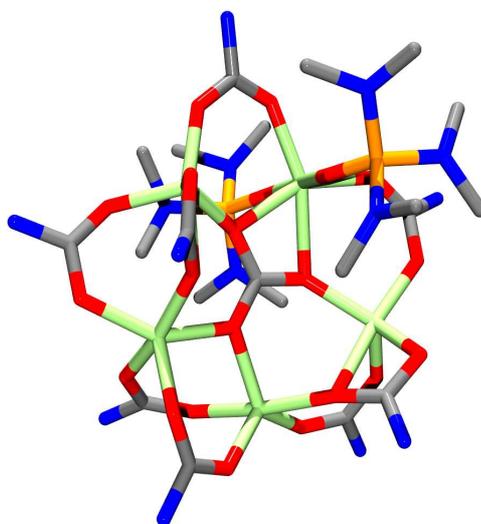


**Abbildung 2.5.12.** Schematische Molekülstruktur des Clusters  $[\text{Mg}_6(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_{10}]$ . Grün, Magnesiumatom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Blau, Stickstoffatom.<sup>[19]</sup>

Neben der Wahl des Lösungsmittels kann auch die Dauer der Behand-

lung mit  $\text{CO}_2$  entscheidend für die Struktur des Reaktionsproduktes sein. Bei der Reaktion zwischen  $\text{Mg}(\text{N}^i\text{Pr}_2)_2$  und  $\text{CO}_2$  zum Beispiel entstanden abhängig von der Dauer der  $\text{CO}_2$ -Einleitung unterschiedliche Produkte. Durch die Einführung von  $\text{CO}_2$  in eine Lösung des Magnesiumbisanids wechselte nach fünf Minuten die Farbe der Lösung von hellgelb nach dunkelrot. Aus dieser Lösung konnten nach Zugabe von Hexan Kristalle von  $[\text{Mg}_6(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_{10}]$  erhalten werden (Abbildung 2.5.12). Wenn aber die  $\text{CO}_2$ -Einleitung eine halbe Stunde erfolgte, änderte sich die Farbe von gelb über rot nach orange. Durch Umkristallisation aus HMPT/Toluol konnten Kristalle von  $[\text{Mg}_5(\mu_5,\eta^6\text{-CO}_3)(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_8(\text{HMPT})_2]$  gezüchtet werden (Abbildung 2.5.13).<sup>[19]</sup>

Die Molekülstruktur von  $[\text{Mg}_6(\mu_4\text{-O})(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_{10}]$  besteht aus einer hexanuklearen Einheit von Magnesiumatomen, die über  $\mu_4$ -oxo-Liganden und Diisopropylcarbamatbrücken verknüpft sind. Die Bindungen zwischen den Diisopropylcarbamatgruppen und den Magnesiumatomen beziehen die Bindungstypen **C**, **E** und **G** ein (Abbildungen 2.4.2 und 2.4.2).



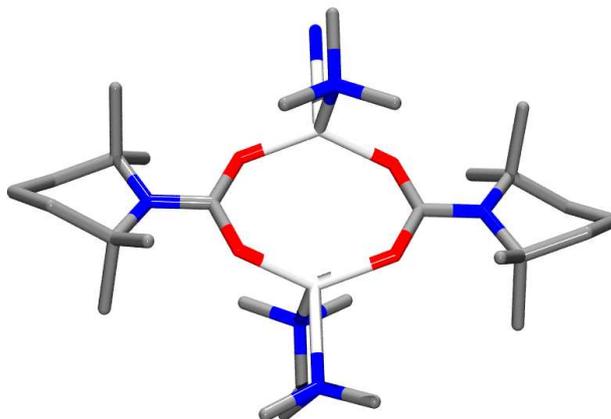
**Abbildung 2.5.13.** Schematische Molekülstruktur des Clusters  $[\text{Mg}_5(\mu_5,\eta^6\text{-CO}_3)(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_8(\text{HMPT})_2]$ . Grün, Magnesiumatom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Blau, Stickstoffatom; Orange Phosphoratom.<sup>[19]</sup>

Dem gegenüber steht die Molekülstruktur der Verbindung  $[\text{Mg}_5(\mu_5,\eta^6\text{-CO}_3)(\text{O}_2\text{CN}^i\text{Pr}_2)_8(\text{HMPT})_2]$ , bei der es sich um einen pentanuklearen Magnesiumcluster handelt. Hier werden die Metallatome durch die Sauerstoffatome der Diisopropylcarbamate und die des Carbonats überbrückt. Die Bindungsmodi der Carbamatgruppen sind **C** und **D**, wobei jedes Carbonatsauerstoffatom zwei Magnesiumatome überspannt.

### 2.5.2 Lithiumcarbamate

Neben der bereits in Kapitel 2.5 vorgestellten Darstellung von Lithiumcarbamaten, wird hier zunächst näher auf die Verwendung von LiTMP als Precursor für Carbamate eingegangen (TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidid). Von dieser Base wurde zuerst 1971 berichtet.<sup>[102]</sup> Sie wird von Syntheschemikern bevorzugt, weil sie neben einer relativ starken Brønsted-Basizität, die ein wenig geringer als die der Alkylolithiumreagenzien ist, auch eine geringe Nukleophilie besitzt, die höher als die der gebräuchlichen Alkylolithiumreagenzien  $^n\text{BuLi}$  oder  $^t\text{BuLi}$  ist. Diese Eigenschaften von LiTMP werden weiter durch die gute Löslichkeit in Ether und Kohlenwasserstoffen, die bequeme Darstellung durch kommerziell erhältliche Reagenzien [ $^n\text{BuLi}$  und das Ausgangsamin TMP(H)] und die relativ einfache Handhabung im Bezug zu den Alkylolithiumreagenzien aufgewertet.

Aus diesen Gründen ist dieses sekundäre Alkaliamid das am häufigsten eingesetzte Amid. Außerdem soll es in der Lage sein, eine der wichtigsten Reaktionen in der Chemie, nämlich die deprotonierende Metallierung, in der die relativ inerte C-H-Bindung durch die reaktivere C-M-Bindung (M = Alkalimetall) ersetzt wird, durchzuführen.

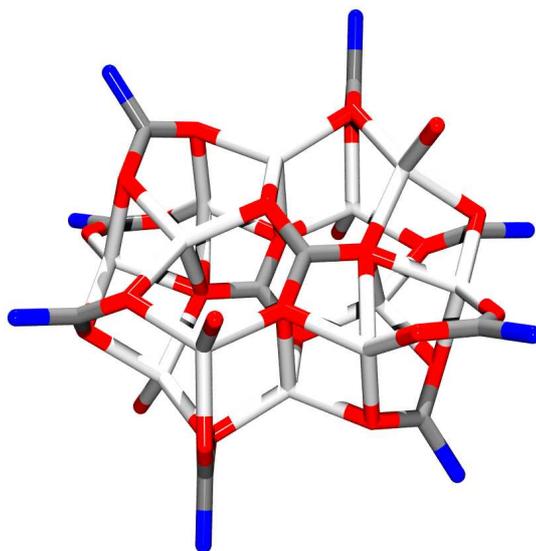


**Abbildung 2.5.14.** Schematische Molekülstruktur von  $[(\text{TMPCO}_2)\text{Li} \cdot \text{TMEDA}]_2$  (TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidid). Hellgrau, Lithiumatom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Blau, Stickstoffatom.<sup>[103]</sup>

Lithiumcarbamate des oben erwähnten Amins TMP(H) wurden schon im Vorfeld dargestellt. Es fand auch Anwendung als eine Carbamatquelle in einer Metathesereaktion, um Bisamidgalliumcarbamate zu erzeugen. Aber neben Elementaranalyse und einem IR-Spektrum wurde keine weitere Charakterisierung von  $\text{LiO}_2\text{C}(\text{TMP})$  unternommen.<sup>[93]</sup> Erst 2010 konnten Festkörperuntersuchungen an solchen Carbamaten durchgeführt werden. In Abbildung 2.5.14 ist die Struktur von  $[(\text{TMPCO}_2)\text{Li} \cdot \text{TMEDA}]_2$  zu sehen. Das zyklische Dimer besteht im Kern aus einem achtgliedrigen Ring  $(\text{LiOCO})_2$ , der um ein Inversionszentrum angeordnet ist. In diesem liegen

die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome in derselben Ebene und die beiden Lithiumatome positionieren sich ober- und unterhalb jeweils am Ende dieser Ebene. Die Abweichung von der Planarität hat vermutlich seine Ursache in den freien Elektronenpaaren der Sauerstoffatome. Die Lithiumatome befinden sich in einer verzerrt tetraedrischen Umgebung. Durch die Anlagerung eines chelatisierenden TMEDA-Moleküls wird ihre Koordinationssphäre komplettiert.<sup>[103]</sup>

Durch Änderung des Donormoleküls von TMEDA zu THF konnte der dodekanukleare Lithiumcluster  $[\text{Li}_{12}(\mu_8, \eta^8\text{-CO}_3)_2(\text{O}_2\text{CTMP})_8(\text{THF})_4]$  erhalten werden, welcher zwei zentrale Carbonatgruppen  $[\text{CO}_3]$  enthält. Wahrscheinlich war dieses unerwartete Produkt das Resultat von hinzukommender Oxidation. Die Molekülstruktur lässt sich am besten als ein Paar von antiparallelen trigonal-planaren Carbonateinheiten beschreiben, die ein Inversionszentrum besitzen, wobei jedes dieser Carbonate von sechs Lithiumatomen umgeben ist und jedes Carbonatsauerstoffatom an zwei dieser sechs Lithiumatome koordiniert (Abbildung 2.5.15).<sup>[103]</sup>

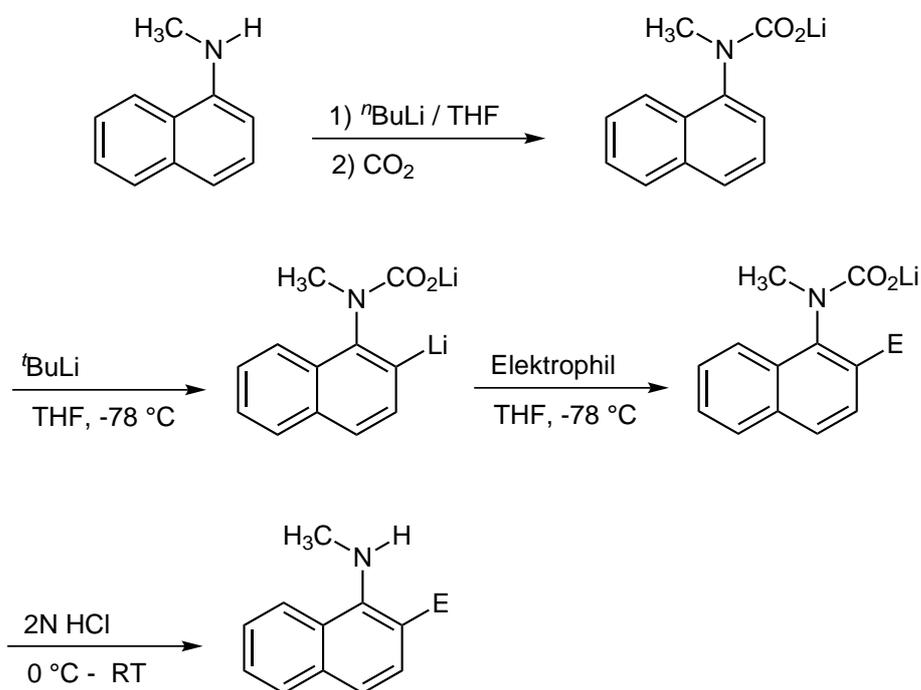


**Abbildung 2.5.15.** Schematische Molekülstruktur des Clusters  $[\text{Li}_{12}(\mu_8, \eta^8\text{-CO}_3)_2(\text{O}_2\text{CTMP})_8(\text{THF})_4]$ . Hellgrau, Lithiumatom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Blau, Stickstoffatom.<sup>[103]</sup>

Aber auch in der organischen Synthesechemie bekommen Lithiumcarbamate eine immer größere Bedeutung. Dies gilt vor allem bei der Darstellung neuer Amine. Hier werden vor allem synthetische Äquivalente ihrer Carbanionen immer wichtiger, weil sie für die Funktionalisierung von Aminen durch elektrophile Substitution benötigt werden.<sup>[104,105]</sup> Allerdings erfordern die meisten dieser Methoden drei Arbeitsschritte: Schützen, Substitution, Entschützen. Außerdem sind eine große Zahl an funktionellen Gruppen, die üblicherweise zum Schützen von NH-Gruppen verwendet werden,

in Systemen mit Carbanionen nicht anwendbar. Grund ist hierbei ihre Empfindlichkeit gegenüber einem nucleophilen Angriff.

Wichtige Ausgangsverbindungen für viele Medikamente sind ortho-substituierte aromatische Amine.<sup>[106]</sup> Neben konventionellen Methoden<sup>[107–110]</sup> wurde eine weitere Möglichkeit gefunden, CO<sub>2</sub> als einfach einzuführende und abgehende Schutzgruppe zu verwenden. In solch einer Eintopfsynthese wurde erfolgreich *N*-Methyl-1-naphthylamin in verschiedene 2-substituierte Derivate umgewandelt. Hierbei entsteht zunächst das Lithiumcarbammat als Zwischenstufe. Im nächsten Schritt wird in ortho-Stellung lithiiert und durch den Angriff eines Elektrophils in das Produkt überführt (Abbildung 2.5.16).<sup>[111]</sup>

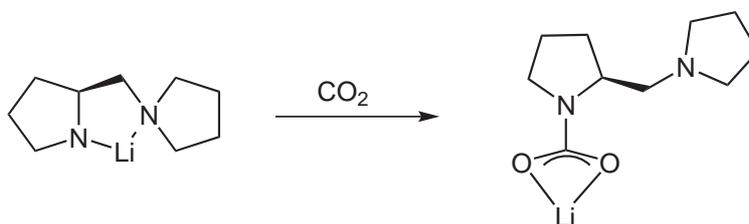


**Abbildung 2.5.16.** CO<sub>2</sub> als Reagenz für das gleichzeitige Schützen des nukleophilen Zentrums und die Aktivierung der alternativen Position für einen elektrophilen Angriff. Beispiel: Umwandlung von *N*-Methyl-1-naphthylamin in unterschiedliche 2-substituierte Derivate. Elektrophil = Ph<sub>2</sub>CO, 3-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHO, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCHO, PhCH<sub>2</sub>Br, <sup>t</sup>BuNCO.<sup>[111]</sup>

Einen Hinweis darauf, dass bei dieser Reaktion eine Lithiumcarbammat-Zwischenstufe durchlaufen wird, gibt eine Molekülstruktur wieder, die bei der Umsetzung von 2,3-Dimethylindol mit <sup>n</sup>BuLi und CO<sub>2</sub> in THF erhalten wurde (Abbildung 2.5.5). Dieser Lithiumcarbammatkomplex besteht im Festkörper aus einer tetrameren Struktur, die zwei bootsförmige (-LiOCOLi-OCO-) Ringe enthält.<sup>[92]</sup>

Im Zusammenhang mit biotinvermittelten Reaktionen und für Anwendungen in der organischen Synthese mit CO<sub>2</sub> scheinen auch chirale Carbamate

wichtig zu sein.<sup>[5,112]</sup> In der Natur wird zum Beispiel auf biologischem Weg  $\text{CO}_2$  aktiviert und dessen Fixierung durch eine C-C-Bindungsknüpfung mit Hilfe von biotinabhängigen Enzymen realisiert. 2002 konnten die ersten chiralen Lithiumcarbamate hergestellt werden. Diese wurden über eine praktische und effiziente Synthese gewonnen, in der von einem  $\alpha$ -substituierten Methylpyrrolidinderivat ausgegangen wurde, das zuerst mit Lithiumhydrid deprotoniert und anschließend mit  $\text{CO}_2$  umgesetzt wurde.<sup>[113]</sup> Um diese Strukturen besser zu verstehen, wurden DFT-Rechnungen am chiralen Lithium-(S)-2-(pyrrolidin-1-ylmethyl)pyrrolidid und dessen Reaktion mit  $\text{CO}_2$  durchgeführt (Abbildung 2.5.17).<sup>[114]</sup>



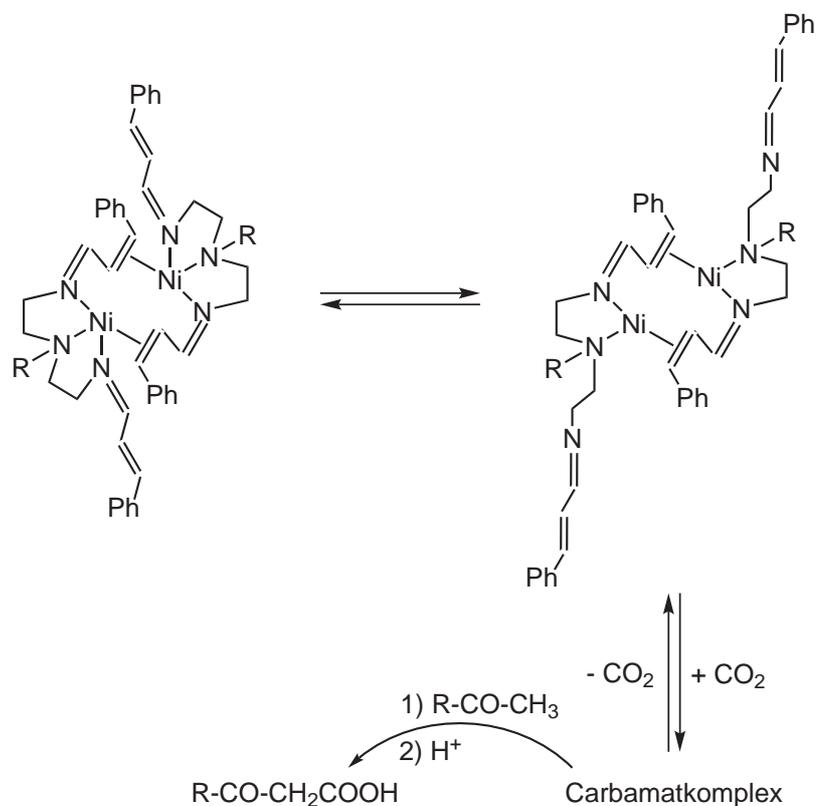
**Abbildung 2.5.17.** Bildung eines chiralen Lithiumcarbamats aus einem Lithiumamid und  $\text{CO}_2$ .<sup>[114]</sup>

In dieser Reaktion fungiert der zweite Ring als ein intramolekularer Ligand. Deshalb müssen bei dieser Reaktion „symmetrische“ und „antisymmetrische“ Dimere berücksichtigt werden. Auf dem energetisch bevorzugten Reaktionspfad existiert das Amid in erster Linie als (gelöstes) Dimer. Der  $\text{CO}_2$ -Angriff erfolgt „end-on“. Daraus entstehen mehrere Heterodimere, die sich aus einem Lithiumamid und einem Lithiumcarbamate zusammensetzen.<sup>[114]</sup>

### 2.5.3 $\text{CO}_2$ -Transferreaktionen

Es gibt nur wenige Veröffentlichungen in der klassischen organischen Chemie, die sich mit der Carboxylierung von organischen Substraten mit Hilfe von nicht näher charakterisierten Magnesiumtriethylaminverbindungen befassen.<sup>[115]</sup> Hier ist die Umwandlung eines Ketons in die entsprechende  $\beta$ -Ketosäure durch Zugabe von  $\text{CO}_2$  von Interesse. Zwar ist diese Reaktion schon seit langem bekannt, aber bei der verbreitetsten Methode von Stiles und Finkbeiner gibt es einige Nachteile. Zum einen wird bei hohen Temperaturen in DMF gearbeitet und zum anderen ist die Herstellung von Magnesiummethylcarbonat, das als entscheidendes Reagenz eingesetzt wird, schwierig.<sup>[116,117]</sup>

Bei der neueren, verbesserten Methode werden Magnesiumchlorid, Triethylamin und DMF in Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  als Reagenzien eingesetzt. Aber es besteht das Problem, dass die eingesetzten Transferreagenzien mindestens



**Abbildung 2.5.18.**  $\text{CO}_2$ -Fixierung durch 1-Azadien-Ni(0)-Komplexe und Transfer des aktivierten  $\text{CO}_2$ -Moleküls in eine C-H-Bindung.<sup>[118,122]</sup>

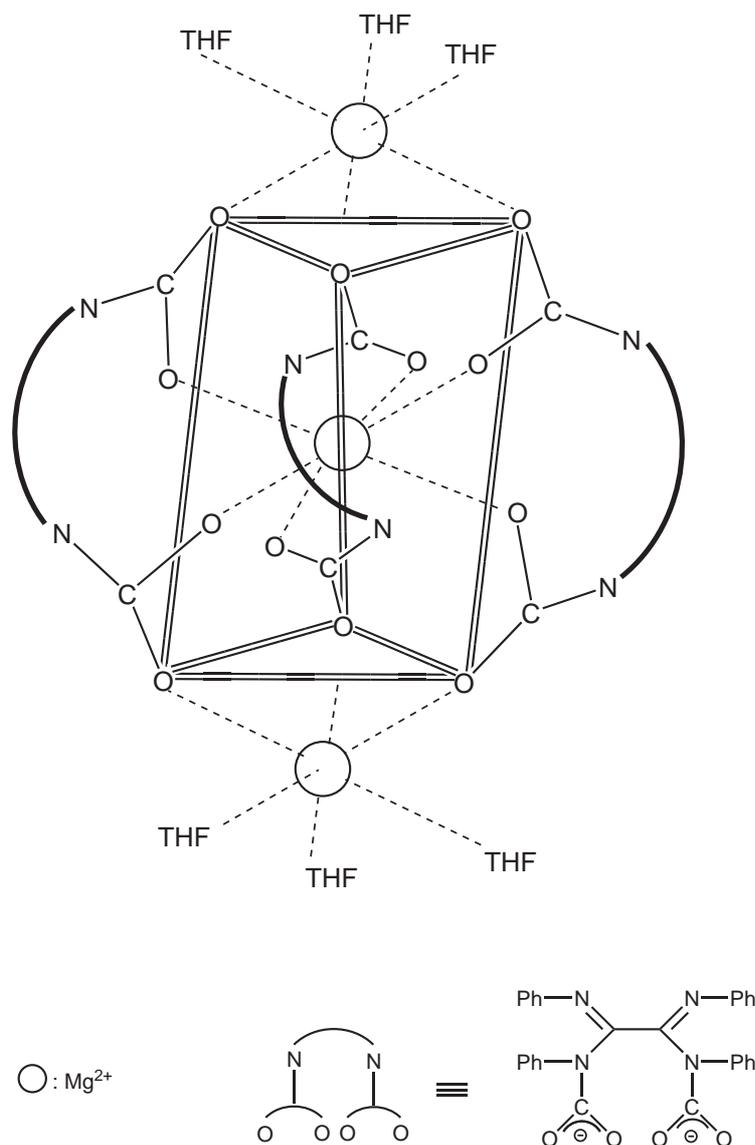
stöchiometrisch verwendet werden müssen, um vernünftige Ausbeuten zu erhalten.<sup>[118]</sup>

Bei einer anderen Reaktion wird zyklischer Harnstoff oder eine ähnliche Verbindung mit  $\text{RMgX}$  ( $\text{R}$  = Amidinat;  $\text{X}$  = Bromid oder Methanolat) umgesetzt. Das Resultat ist ein Magnesiumamid, das für die Carboxylierung einer Vielzahl von C-H-acider Verbindungen eingesetzt werden kann.<sup>[119-121]</sup>

Die thermisch reversible Fixierung von  $\text{CO}_2$  und dessen Transfer auf Acetophenon ist durch die Anwesenheit verschiedener Nickel(0)verbindungen möglich, die spezielle Liganden des 1-Azadiens tragen (Abbildung 2.5.18). Die Strukturen der zweikernigen Ausgangskomplexe, welche überbrückende 1-Azadiene besitzen, sind bekannt, nicht jedoch die entsprechenden Carbamatverbindungen, die durch Umsetzung mit  $\text{CO}_2$  als Zwischenstufe entstehen.<sup>[122,123]</sup> Die Ausbeute dieser Reaktion beträgt 15 - 20 % und ist somit geringer als die mit Magnesium- oder Mangankomplexen, die Diazadiene als Liganden tragen.<sup>[124]</sup> Diese Tatsache unterstreicht die herausragende Stellung dieser beiden Metalle in Transcarboxylierungsreaktionen.

Die erste strukturelle Charakterisierung eines  $\text{CO}_2$ -übertragenden Car-

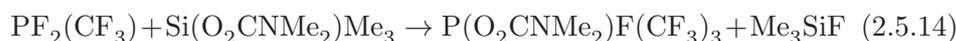
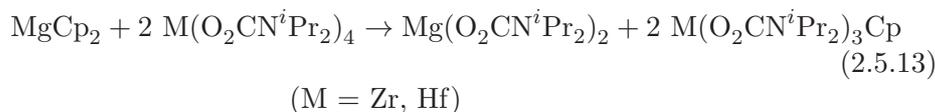
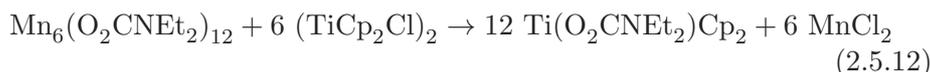
bamatkomplexes ist an dem dreikernigen Magnesiumkomplex  $\text{Mg}_3(\text{CO}_2)_6$ - $(\text{TPOA})_3(\text{THF})_6$  ( $\text{TPOA}$  = Tetraphenyl-Oxalamidinat) durchgeführt worden (Abbildung 2.5.19).<sup>[125]</sup> Dieses  $\text{CO}_2$ -Übertragungsreagenz ist ebenfalls in der Lage, Acetophenon zur Benzoylessigsäure zu carboxylieren.<sup>[126]</sup>



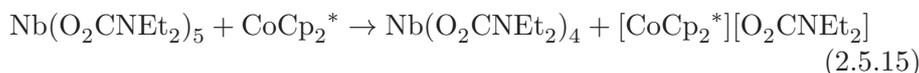
**Abbildung 2.5.19.** Festkörperstruktur des trimeren homoleptischen Magnesiumcarbamatkomplexes mit der formalen Zusammensetzung  $\text{Mg}_3(\text{CO}_2)_6(\text{TPOA})_3(\text{THF})_6$  ( $\text{TPOA}$  = Tetraphenyl-Oxalamidinat).<sup>[125]</sup>

Neben den hier gezeigten  $\text{CO}_2$ -Transferreaktionen gibt es auch solche Reaktionen, bei denen der gesamte Carbamatligand von einem Metall auf ein anderes übertragen wird. Diese Eigenschaft wurde ausgenutzt, um neue Car-

bamatkomplexe wie  $\text{Ti}(\text{O}_2\text{CNR}_2)\text{Cp}_2$ ,  $\text{Mg}(\text{O}_2\text{CNR}_2)_2$  und  $\text{P}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)\text{F}(\text{CF}_3)_3$  herzustellen ( $\text{R} = \text{Et}^i\text{Pr}$ ).<sup>[80,127,128]</sup> Hierbei werden die anionischen Liganden in den Produkten neu verteilt, wobei keine Änderung der Oxidationsstufe stattfindet.



Eine andere Art von Ligandentransferreaktionen wird von einem Elektronentransferprozess begleitet. Bei der Gruppe der homoleptischen Carbamate sind Beispiele von Redoxreaktionen zwischen  $\text{Ti}(\text{III})$  und  $\text{Cu}(\text{II})$ ,<sup>[129]</sup>  $\text{Fe}(\text{III})$  und  $\text{Ti}(\text{III})$ <sup>[129]</sup> und zwischen  $\text{Pd}(\text{II})$  und  $\text{Cr}(\text{II})$ <sup>[129,130]</sup> bekannt. Außerdem wurde ein Ligandentransfer von  $\text{Nb}(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_5$  auf  $\text{CoCp}_2^*$  beobachtet, wobei gleichzeitig  $\text{Nb}(\text{V})$  durch  $\text{Co}(\text{II})$  reduziert wird.<sup>[131]</sup>



## 2.6 Magnesiumamide und -imide

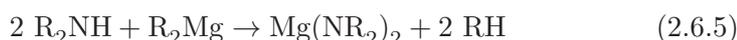
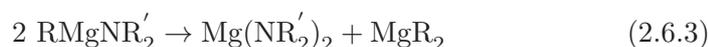
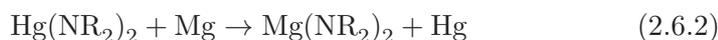
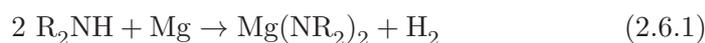
Die Verbindungsklasse der Magnesiumamide gewinnt immer mehr an Bedeutung. Dies liegt vor allem auch daran, dass Lithiumamidkomplexe als Reagenzien in der Synthesechemie einen herausragenden Status erworben haben.<sup>[105,132,133]</sup> Durch seine Schrägbeziehung zu Lithium steht Magnesium deutlich im Interesse, seitdem bekannt ist, dass seine Komplexe im Vergleich zu den Lithiumderivaten unterschiedliche Selektivität und Reaktivität besitzen. Beispielsweise kann in Aldolreaktionen Antiselektivität (bis zu 98:2 anti/syn-Aldolat) durch das Verwenden der Hauser-Base Chlormagnesium-di-*iso*-propylamid ( $^i\text{Pr}_2\text{NMgCl}$ ) unter thermodynamischen Bedingungen in guten bis hohen Ausbeuten erreicht werden.<sup>[134]</sup> Dem gegenüber ist das thermodynamische Gleichgewicht von Lithiumaldolaten oft kompliziert aufgrund der Retroaldolreaktion, was zu niedrigeren Ausbeuten führt.<sup>[135]</sup>

Neben ihrer Fähigkeit, hoch effizient Magnesiumenolate zu bilden, führt das komplexe Verhalten der Hauser-Base in Lösung zu Problemen, da dort

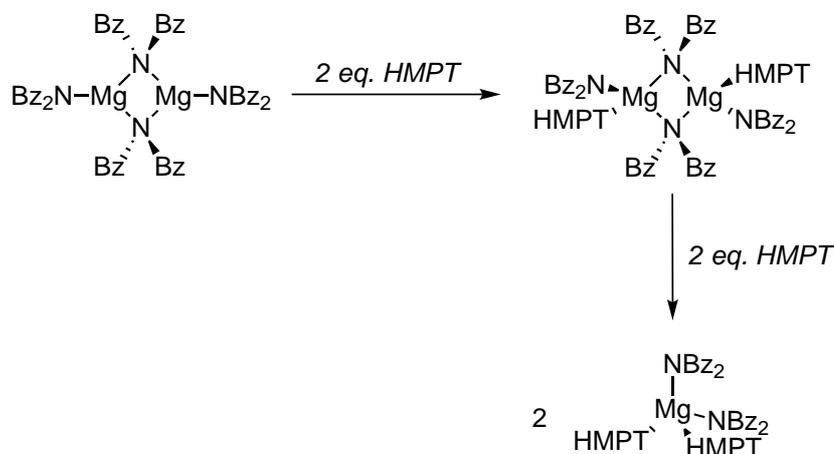
Schlenkgleichgewichte auftreten. Erst durch die Entwicklung neuer Methoden zur Darstellung von Magnesiumbisamiden als Ersatz für die Hauser-Base bekam diese Stoffklasse eine größere Aufmerksamkeit. Die fünf Schlüsselmerkmale der Magnesiumbisamide sind:

- Ihre Aggregation in Lösung ist im Allgemeinen einfach und vorhersehbar.
- Es sind sowohl homo- als auch heteroleptische organometallische Magnesiumverbindungen herstellbar.
- Die Divalenz von Magnesium, verknüpft mit den obigen Punkten, macht es möglich, an einem Magnesiumzentrum zwei unterschiedliche Amide zu verwenden, von denen das eine an der Reaktion beteiligt und das andere inaktiv ist.
- Magnesiumbisamide sind einfach und in hochreiner Form herstellbar, und
- sie sind weniger reaktiv, aber thermodynamisch stabiler als ihre Lithiumanaloga, was wiederum zu einem Selektivitätsunterschied der beiden Basen führt.

Es gibt mehrere Möglichkeiten Magnesiumbisamide herzustellen. Diese beinhalten die direkte Synthese zwischen dem Metall und einem protischen Amin (Gleichung 2.6.1), diverse Transmetallierungsstrategien (Gleichung 2.6.2), Disproportionierung von Alkylmagnesiumamiden (Gleichung 2.6.3) und Transaminierungsreaktionen (Gleichung 2.6.4). Die gängigste Synthese geht von einem Äquivalent Dialkylmagnesiumamid und zwei Äquivalenten desamins aus (Gleichung 2.6.5).<sup>[136]</sup>



Der strukturelle Aufbau von Magnesiumbisamiden ist bis heute noch nicht vollständig geklärt. Von dem einfachsten Bisamid  $(\text{Me}_2\text{N})_2\text{Mg}$  wird angenommen, dass es eine polymere Struktur besitzt und aus verknüpften



**Abbildung 2.6.1.** Abhängigkeit der Aggregation eines Magnesiumbisamids von HMPT.

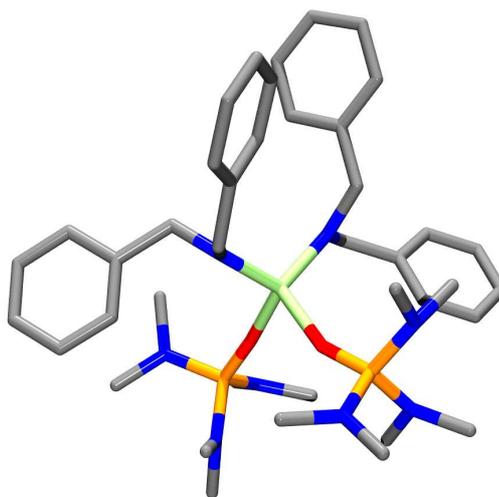
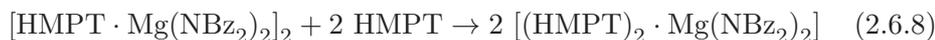
$\text{Mg}_2\text{N}_2$ -Ringen besteht.<sup>[137]</sup> Bei sperrigen Amiden ist die Aggregation des Komplexes im Allgemeinen auf ein Monomer oder Dimer begrenzt.<sup>[138]</sup> Diese einfache und reproduzierbare Aggregation in Lösung ist von Vorteil, wenn solche Komplexe als selektive Reagenzien verwendet werden sollen. Für jedes einzelne Molekül erfolgt hier die Umsetzung in einer identischen physikalischen Umgebung. Dies ist im völligen Gegensatz zu der zwar gut untersuchten, aber hoch komplexen Chemie der analogen Lithiumreagenzien.<sup>[139]</sup>

In magnesiumhaltigen Systemen ist die Lage des Gleichgewichts in Lösung abhängig von der Größe und der Natur der Amide, der Konzentration und der Polarität des Lösungsmittels und der Stöchiometrie und Zähigkeit der anwesenden Lewisbasen (Abbildung 2.6.1).

Im Allgemeinen liegen Monomere vorwiegend in polaren Lösungsmitteln oder in Anwesenheit von zwei oder mehr Äquivalenten einer starken Lewisäure wie HMPT vor. Eine höhere Aggregation von Magnesium-Stickstoffkomplexen kann erreicht werden, indem spezielle Liganden wie ein dianionisches Amid oder Imid ( $\text{RN}^{2-}$ ) eingesetzt werden.<sup>[140,141]</sup>

Das HMPT-kordinierte Magnesiumbisamid entsteht gemäß den in Gleichungen 2.6.6 und 2.6.7 gezeigten Teilschritten. Im ersten Schritt entsteht zunächst das dimere Magnesiumbisamid, in dem formal jedes Monomer durch je ein überbrückendes Amidstickstoffatom an der Dimerbildung beteiligt ist. Durch die Zugabe von zwei Äquivalenten HMPT wird die dimere Spezies nicht gespalten. Vielmehr können die Lewis-Basen die freie Koordinationsstelle am Magnesiumatom besetzen. Erst durch weitere Zugabe von HMPT-Äquivalenten entstehen aus dem Dimer  $[\text{HMPT} \cdot \text{Mg}(\text{NBz}_2)_2]_2$  zwei Monomere  $[(\text{HMPT})_2 \cdot \text{Mg}(\text{NBz}_2)_2]$  (Gleichung 2.6.8 und Abbildung 2.6.2).



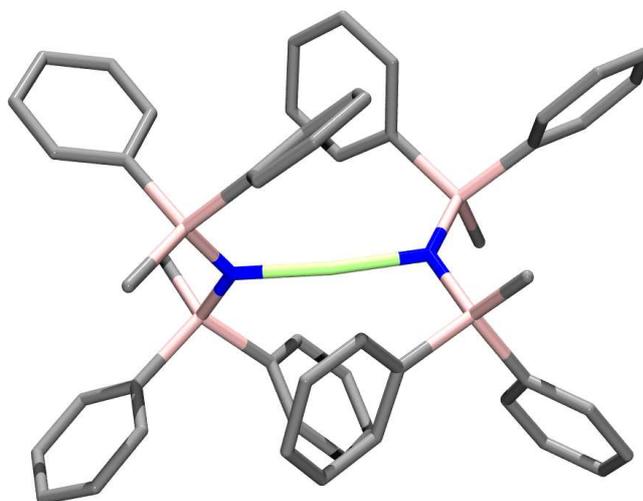


**Abbildung 2.6.2.** Schematische Molekülstruktur des einkernigen Magnesiumamids  $(\text{HMPT})_2 \cdot [\text{Mg}(\text{NBz})_2]$ . Grün, Magnesiumatom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Blau, Stickstoffatom; Orange, Phosphoratom.<sup>[138]</sup>

Bei der Umsetzung von  $\text{HN}(\text{SiMePh}_2)_2$  mit  $\text{Bu}_2\text{Mg}$  in einem Lösungsmittelgemisch aus Toluol und Hexan entsteht die interessante Verbindung  $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMePh}_2)_2]_2$ . Mittels Kristallstrukturanalyse konnte festgestellt werden, dass die Struktur aus nicht wechselwirkenden Monomeren besteht. Das Magnesiumatom ist mit den zwei Stickstoffatomen beider  $-\text{N}(\text{SiMePh}_2)_2$ -Gruppen verbunden. Der durchschnittliche Mg-N Abstand beträgt 1.966(6) Å. Die zweifache Koordination am Magnesiumatom ist mit einem Winkel  $\angle(\text{N-Mg-N}) = 162.8(3)^\circ$  linear verzerrt (Abbildung 2.6.3).<sup>[142]</sup> Bei dieser Struktur handelt es sich um das erste Magnesiumbisamid der allgemeinen Formel  $\text{Mg}(\text{NR}_2)_2$  (R = Alkyl, Aryl oder ähnliche Gruppen) im Festkörper.

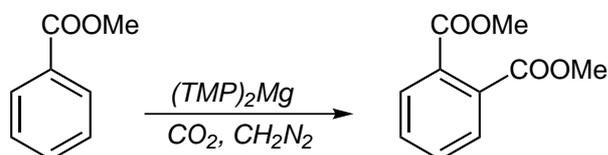


Magnesiumbisamide können in Reaktionen eingesetzt werden, in denen sie zunächst als Reagenz ein acides Proton vom Substrat entfernen, um

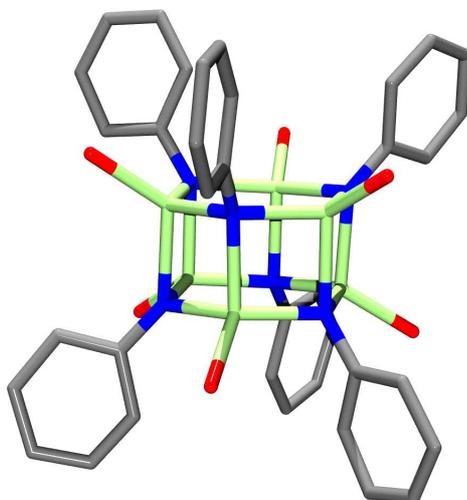


**Abbildung 2.6.3.** Schematische Molekülstruktur von  $\text{Mg}[\text{N}(\text{SiMePh}_2)_2]_2$ . Grün, Magnesiumatom; Grau, Kohlenstoffatom; Blau, Stickstoffatom; Rosa, Siliciumatom.<sup>[142]</sup>

im nächsten Schritt selbst von einem Elektrophil ersetzt zu werden. Solche vielseitigen Reaktionen sind denen mit dem weit verbreiteten Lithiumamid sehr ähnlich. Allerdings führt die unterschiedliche Reaktivität und die thermische Stabilität der Magnesiumbisamide in vielen Fällen zu abweichender bzw. komplementärer Selektivität. Im Jahr 1989 wurde das erste Mal berichtet, dass  $(\text{TMP})_2\text{Mg}$  die Fähigkeit besitzt, selektive Protonen zu abstrahieren.<sup>[143]</sup> Erwähnenswert ist die Einfachheit, mit der *ortho*-Magnesierungsreaktionen in Anwesenheit von Estern durchgeführt werden können, die normalerweise bei der Verwendung von lithiumbasierenden Reagenzien gegenüber einem nukleophilen Angriff empfindlicher sind. Abbildung 2.6.4 zeigt ein Beispiel für eine aromatische Substitution in *ortho*-Stellung zu einer Estergruppe mit Hilfe eines Magnesiumbisamids und nachfolgender Substitution dessen durch eine weitere Esterfunktion.<sup>[144]</sup>



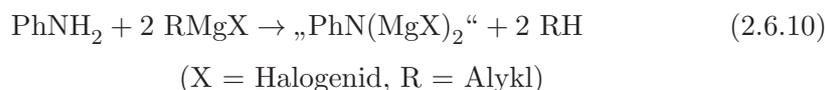
**Abbildung 2.6.4.** Darstellung von Arylsäuremethylester als Beispiel für eine organische Transformation mit Hilfe der Hauserbase  $(\text{TMP})_2\text{Mg}$  ( $\text{TMP} = 2,2,6,6$ -Tetramethylpiperidid).<sup>[144]</sup>



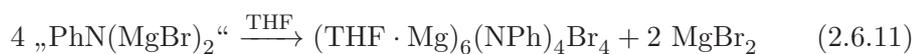
**Abbildung 2.6.5.** Schematische Molekülstruktur von  $[(\text{THF}) \cdot \text{MgNPh}]_6$ . Grün, Magnesiumatom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Blau. Zur besseren Übersicht werden von den koordinierenden THF-Molekülen nur die Sauerstoffatome gezeigt.<sup>[141]</sup>

*Metallimide* lassen sich vereinfacht durch die monomere Formel  $\text{MNR}$  ( $\text{M}$  = zweiwertiges Metall,  $\text{R}$  = H, Alkyl oder Aryl) wiedergeben. In Wirklichkeit tendieren sie jedoch dazu in Lösung stark zu assoziieren. In der Chemie der Hauptgruppenelemente wird dieses Verhalten durch die Polyiminoalane  $(\text{R}_2\text{AlNR})_n$ <sup>[145]</sup> und durch Verbindungen der Zusammensetzung  $(\text{MNR})_n$  ( $\text{M}$  = Metall der vierten Hauptgruppe (Germanium, Zinn, Blei) in einer niedrigen Oxidationsstufe) veranschaulicht.<sup>[146–148]</sup> Meistens bilden sich dreidimensionale Käfige mit einer Assoziationszahl  $n \geq 4$ .<sup>[141]</sup>

Magnesiumimide haben ihren Ursprung in Reaktionen von Grignardreagenzien mit primären Arylaminen, welche schon 1903 beschrieben wurden.<sup>[149]</sup>



Seit dieser Zeit haben Magnesiumimide nur wenig Aufmerksamkeit erhalten.<sup>[150]</sup> Erst 1994 konnte gezeigt werden, dass die Struktur der zu dieser Zeit unbekanntes „ $\text{RN(MgX)}_2$ “-Spezies ein von Adamantan abgeleitetes Gerüst mit der Formel  $(\text{Et}_2\text{OMg})_6(\text{NPh})_4\text{Br}_4$  besitzt,<sup>[141]</sup> welches vermutlich aus folgender Disproportionierung entsteht:



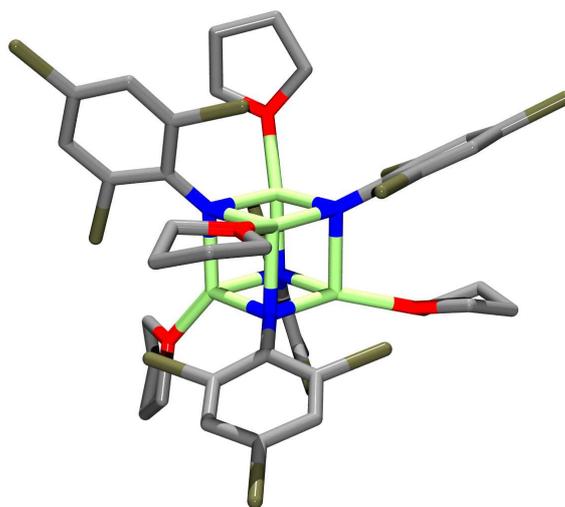
Parallele Arbeiten zeigten, dass die Reaktion zwischen Anilin und  $\text{MgEt}_2$

die neue halogenfreie Imidspezies  $(\text{THF} \cdot \text{MgNPh})_6$  hervorbringt, die einen hexagonal prismatischen  $\text{Mg}_6\text{N}_6$ -Käfig aufweist.<sup>[141]</sup>



Abbildung 2.6.5 zeigt die Molekülstruktur des hexameren Magnesiumimids  $[(\text{THF}) \cdot \text{MgNPh}]_6$ . Der innere Teil besteht aus einem leicht verzerrten hexagonalen Prisma, wobei die Ecken alternierend von Magnesium- und Stickstoffatomen besetzt werden. Jedes Stickstoffatom trägt einen Phenylsubstituenten und jedes Magnesiumatom wird von einem einzelnen THF-Molekül koordiniert.

Durch Substitution des primärenamins Anilin durch das acidere 2,4,6-Trichloroanilin erhält man das tetramere Magnesiumimid  $[(\text{THF}) \cdot \text{MgN}-2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2]_4$ . Dieser Komplex enthält ein ungewöhnliches, würfelförmiges  $\text{Mg}_4\text{N}_4$ -Aggregat, in dem jedes Metallatom von einem THF-Molekül koordiniert wird.<sup>[151]</sup>



**Abbildung 2.6.6.** Schematische Molekülstruktur des Clusters  $[(\text{THF}) \cdot \text{MgN}-2,4,6\text{-Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2]_4$ . Grün, Magnesiumatom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Blau, Stickstoffatom; Dunkelgrün, Chloratom.<sup>[151]</sup>

Alle oben erwähnten Verbindungen wurden durch die Reaktion von einem primären Amin mit einer Grignardverbindung bzw. einer Dialkylmagnesiumspezies dargestellt. Auffällig ist, dass die eingesetzten Amine alle einen Arylrest aufweisen, der direkt mit dem Aminstickstoffatom verbunden ist. Werden anstelle der aromatischen Amine Alkylamine eingesetzt, entstehen nur die entsprechenden Alkylmagnesiumamide der allgemeinen For-

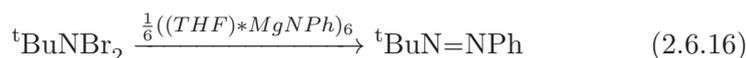
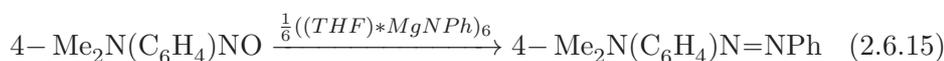
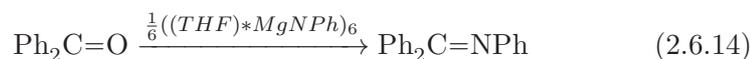
mel  $[\text{R}'\text{MgN}(\text{H})\text{R}]$ , bei der R und R' Alkylgruppen sind. Sie können als Intermediate auf dem Weg zu Magnesiumimiden angesehen werden. Im Falle, dass R ein Alkylrest ist, sind sie aber nicht in der Lage, ein zweites Äquivalent Alkanmolekül abzuspalten. Wie die obigen Beispiele belegen, ist bei der Verwendung eines aromatischen Amins diese zweite Alkaneliminierung möglich. Grund hierfür kann der niedrigere  $pK_s$ -Werte der primären Arylamine sein.<sup>[23,152]</sup>

Neben der obigen Route sind Magnesiumimide auch auf anderen Wegen darstellbar wie Gleichung 2.6.13 am Beispiel einer Transaminierungsreaktion zeigt.



Mit dieser Methode ist es außerdem möglich, Imide mit Metallen der vierzehnten Gruppe  $(\text{MNR})_2$  ( $\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ; R = organische Substituenten) darzustellen.<sup>[153]</sup>

Neben der Synthese und Charakterisierung wurden auch einige Untersuchungen zu möglichen Reaktionen von Magnesiumimiden, besonders von  $[(\text{THF}) \cdot \text{MgNPh}]_6$ , durchgeführt. Der synthetische Nutzen dieses Magnesiumimid als Imidtransferreagenz konnte an Cyclopentadienylderivaten von frühen Übergangsmetallen demonstriert werden. Zum Beispiel konnte durch die Behandlung von  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$  mit  $[(\text{THF}) \cdot \text{MgNPh}]_6$  das verbrückte Titanimid  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{Cl})(\text{NPh})_2]$  erhalten werden.<sup>[154]</sup> Aber auch auf andere Metalle läßt sich der Imidrest übertragen. Bei der Reaktion zwischen  $[(\text{THF}) \cdot \text{MgNPh}]_6$  und den Metallchloriden  $\text{GeCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{PbCl}_2$  konnten die entsprechenden tetrameren Komplexe der Formel  $(\text{MPh})_4$  ( $\text{M} = \text{Ge}(\text{II}), \text{Sn}(\text{II})$  oder  $\text{Pb}(\text{II})$ ) synthetisiert werden. Neben Metallsalzen reagieren auch Ketone, Nitroverbindungen und Alkyldibromoamine mit  $[(\text{THF}) \cdot \text{MgNPh}]_6$ , wobei die entsprechenden Imine (Gleichung 2.6.14) und Azoverbindungen (Gleichung 2.6.15 und 2.6.16) erhalten werden.



Desweiteren ist es gelungen,  $\text{SO}_2$  in die Mg–NPh-Bindung des Imids  $[(\text{THF}) \cdot \text{MgNPh}]_6$  zu insertieren. Durch  $\text{SO}_2$ -Einleitung in eine Lösung des Imids in THF entsteht sofort eine gelbe Lösung und ein blassgelber Feststoff. Die Kristallstrukturanalyse offenbart, dass es sich um die hexamere Verbindung  $[\text{THF} \cdot \text{Mg}\{\text{O}_2\text{S}(\mu\text{-NPh})\text{SO}_2\}]_6$  handelt. Der Cluster kann

als das Ergebnis einer Insertion von zwölf  $\text{SO}_2$ -Molekülen in die Mg–NPh-Bindungen angesehen werden. Dadurch wird das neue Azadisulfit-Dianion  $[\text{O}_2\text{S}(\mu\text{-NPh})\text{SO}_2]^{2-}$  erzeugt, welches als bichelater Ligand zwei  $\text{Mg}^{2+}$ -Kationen überbrückt und jeweils ein Sauerstoffatom eine monodentate Koordination zu einem dritten  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion eingeht.<sup>[155]</sup>

## 2.7 Lithiumkryptate

Da für diese Dissertation auch Kryptanden und die entsprechenden Kryptate hergestellt wurden, wird im Folgenden etwas genauer auf diese Stoffklasse eingegangen, wobei der Schwerpunkt auf Lithiumkryptate gesetzt wird.

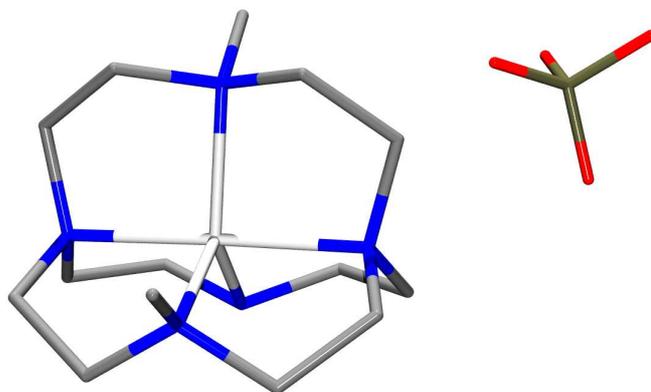
Makrozyklische Polyamine sind vielseitige Moleküle, die wohldefinierte Komplexe mit einer großen Auswahl an Metallionen formen. Die Bildung und Stabilität dieser Metallkomplexe ist auf vielen Faktoren begründet, zu denen die Anzahl der bindenden Stickstoffatome, ihre relative Anordnung und das molekulare Gerüst, welches für die Präorganisation der Bindungsstellen verantwortlich ist, gehören.

Das wachsende Interesse an Lithium ist hauptsächlich auf die gegenwärtigen und potentiellen Anwendungen von  $\text{Li}^+$  in Wissenschaft, Medizin und Technologie begründet.<sup>[156,157]</sup> Lithiumsalze wurden umfangreich und erfolgreich für die Behandlung von manischer Depression und anderen neurologischen und psychiatrischen Fehlsteuerungen verwendet.<sup>[156,158,159]</sup> Außerdem weisen Lithiumionen eine antivirale Aktivität gegen DNS-Viren auf.<sup>[160]</sup> Dennoch ist die Verwendung von Lithiumsalzen in Medikamenten aufgrund ihrer Nebenwirkungen und Toxizität begrenzt. Die Mechanismen, an denen Lithiumionen in biologischen Systemen beteiligt sind, sind noch nicht geklärt. Außerdem sind bis heute weder Biomoleküle bekannt, noch konnten künstliche Ionophore hergestellt werden, die eine so hohe Selektivität zu Lithiumionen aufweisen, dass sie diese Kationen auch dann binden können, wenn sie in ihrer physiologisch niedrigen Konzentration vorliegen. Dabei ist eine einfache Lithiumgehaltsbestimmung bei Patienten, die sich in Behandlung gegen manische Depression mit Hilfe von selektiven Reagenzien befinden, sehr wichtig. In der Tat sollten Strategien zur Darstellung neuer Lithiumverbindungen und zusätzlich die Koordinationseigenschaften von  $\text{Li}^+$  aufgeklärt werden, was zum einen zu einem verbesserten Verständnis seiner biologischen Aktivität und zum anderen zum Design von besseren Liganden führt.<sup>[161]</sup>

Die Natur der Donoratome und die molekulare Topologie sind die wichtigsten Parameter, die die chemischen Eigenschaften von makrozyklischen Verbindungen beeinflussen. Die Familie der Aza-Kronen, die neben der der Kronenether studiert worden ist, kann ebenfalls als eine Art Kronenether betrachtet werden, bei denen die Sauerstoffdonoren durch weichere Stick-

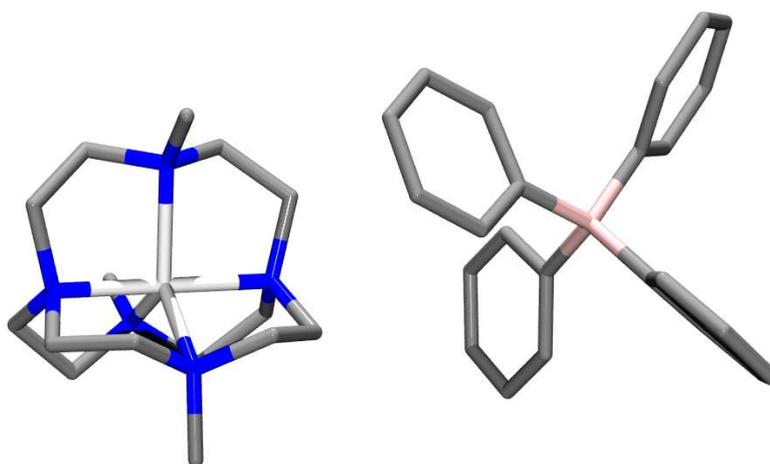
stoffatome ersetzt wurden. Diese Veränderung spielt eine entscheidende Rolle für die Koordination von Metallionen. Die Anwesenheit von Stickstoffatomen erhöht die Wasserlöslichkeit dieser Moleküle in einem weiten pH-Bereich und sorgt dafür, dass eine große Vielzahl von Übergangsmetallen gebunden werden kann.<sup>[162,163]</sup> Zur Koordination von Lithiumionen wurden aber zunächst nur Makrozyklen verwendet, die Sauerstoffatome als Donoren besitzen. Da diese harte Basen sind, können sie mit Lithiumionen starke Wechselwirkungen eingehen.<sup>[164–166]</sup> Ein anderer Ansatz zur Koordination von Lithiumionen kann durch das Verwenden von makropolyzyklischen Polyaminrezeptoren erreicht werden, die aus einem kleinen starren dreidimensionalen Käfig bestehen, in dem das Metallion eingeschlossen werden kann. Diese Verbindungsklasse wurde von Jean-Marie Lehn eingeführt und ihre Vertreter werden als Kryptanden und die entsprechenden Metallkomplexe als Kryptate bezeichnet.<sup>[161,167–169]</sup>

Es sind bis heute einige Kryptanden bekannt, die selektiv Lithiumionen binden können<sup>[170–173]</sup> Die kleinen  $\text{Li}^+$ -Ionen haben einen Durchmesser von 118 pm<sup>[174]</sup> und werden vom Hohlraum der Kryptanden eingeschlossen. Als Beispiele sollen hier die beiden Kryptanden 4,10-Dimethyl-1,4,7,10,15-penta-azabicyclo[5.5.5]heptadecan und 4,10,15-Trimethyl-1,4,7,10,15-penta-azabicyclo[5.5.5]heptadecan genannt werden. Nach Lehns Nomenklatur handelt es sich hier um [1.1.1]-Kryptanden, da zwischen den beiden apikalen Stickstoffatomen drei Brücken vorliegen, die jeweils nur eine einzige Koordinationsstelle besitzen<sup>[169,175,176]</sup>



**Abbildung 2.7.1.** Schematische Molekülstruktur von 4,10-Dimethyl-1,4,7,10,15-penta-azabicyclo[5.5.5]heptadecan- $\text{Li}(\text{ClO}_4)$ . Hellgrau, Lithiumatom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Blau, Stickstoffatom; Grün, Chloratom.<sup>[173]</sup>

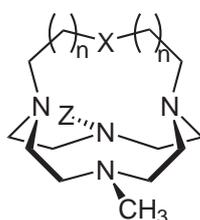
In der Molekülstruktur von 4,10-Dimethyl-1,4,7,10,15-pentaazabicyclo[5.5.5] heptadecan- $\text{Li}(\text{ClO}_4)$  liegt das Lithiumatom im Zentrum einer ziemlich regelmäßigen trigonalen Bipyramide und ist von fünf Stickstoffatomen umgeben (Abbildung 2.7.1). Das bestätigen auch die Bindungswinkel, die



**Abbildung 2.7.2.** Schematische Molekülstruktur von 4,10,15-Trimethyl-1,4,7,10,15-pentaazabicyclo[5.5.5]heptadecan-Li(BPh<sub>4</sub>). Hellgrau, Lithiumatom; Grau, Kohlenstoffatom; Blau, Stickstoffatom; Rosa, Boratom.<sup>[178]</sup>

für  $\angle(\text{N-Li-N})$  117.07, 120.73 und 122.19° und für  $\angle(\text{N}_{\text{apex}}\text{-Li-N}_9)$  88.48 und 91.08° betragen. Der durchschnittliche Li-N-Abstand ist mit einem Wert von 2.04 Å (im Bereich zwischen 2.008-2.083 Å) der kürzeste, der bis heute in Lithiumkryptaten gefunden wurde.<sup>[177]</sup>

Die Molekülstruktur des Lithiumkryptats 4,10,15-Trimethyl-1,4,7,10,15-penta-azabicyclo[5.5.5]heptadecan-Li(BPh<sub>4</sub>) enthält ebenfalls ein Lithiumatom, das trigonal-bipyramidal von fünf Stickstoffatomen umgeben ist (Abbildung 2.7.2). Die Bindungswinkel  $\angle(\text{N-Li-N})$  betragen 199.1, 199.9, bzw. 121.0° und die Winkel  $\angle(\text{N}_{\text{apex}}\text{-Li-N})$  zwischen 89.5 und 90.4°. Diese Winkel spiegeln den hochsymmetrischen Charakter der Struktur wieder, die der C<sub>3h</sub>-Punktgruppe zugewiesen werden kann, wobei auf der C<sub>3</sub>-Achse das Li-



Kryptand 1	X = C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ,	Z = CH <sub>3</sub> ,	n=1
Kryptand 2	X = NH,	Z = (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub> ,	n=2
Kryptand 3	X = N-CH <sub>3</sub> ,	Z = CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ,	n=1

**Abbildung 2.7.3.** Allgemeine Darstellung und Abkürzungen von einigen makrozyklischen Käfigen.

**Tabelle 2.7.1.** Potentiometrisch bestimmte Protonierungskonstanten ( $\log K$ ) in wässriger Lösung und in einer DMSO-Wasser-Mischung im Verhältnis 80:20 (v/v) bei 25 °C.

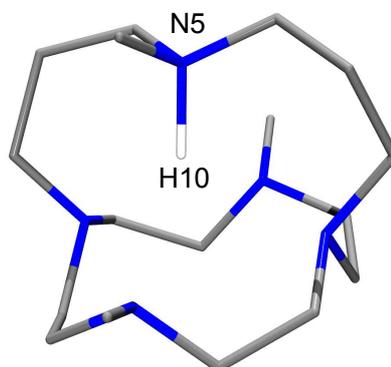
Reaktionen	Wässrige Lösung			
	Kryptand 1	Kryptand 2	Kryptand 3	Kryptand 4
(L = Kryptand)				
1. Protonierung	-	11.22(2) <sup>[179]</sup>	11.8(1) <sup>[180]</sup>	11.46 (9) <sup>[181]</sup>
2. Protonierung	-	9.00(2)	8.3(1)	5.40(9)
3. Protonierung	-	3.6(1)	-	-
	DMSO–H <sub>2</sub> O			
1. Protonierung	13.9(1) <sup>[179]</sup>	15.5(1) <sup>[179]</sup>	-	
2. Protonierung	5.2(1)	4.2(1)	-	
3. Protonierung	1.7(1)		-	

Die letzte Stelle in Klammern ist die Standardabweichung der letzten signifikanten Stelle. Die Messungen wurden in NaCl Lösung durchgeführt: Konzentration  $I = 0.15 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

thiumatom und die apikalen Stickstoffatome liegen und die weiteren Stickstoffatome in der zur Drehachse horizontalen Ebene liegen.<sup>[178]</sup>

Viele Kryptanden sind Moleküle, die in hohem Maße präorientiert sind, und zeigen eine ungewöhnliche Basizität sowie bemerkenswerte Bindungseigenschaften. Außerdem verfügen sie über einen dreidimensionalen Hohlraum, in welchem ein Metallion eingeschlossen werden kann, und einen hydrophoben Rest, der die Komplexe in apolaren Lösungsmitteln lösbar machen kann. Zusätzlich zeichnen sich viele der bekannten Kryptanden durch eine hohe Basizität im ersten Protonierungsschritt aus. Die Werte der Konstanten für die erste Protonierung in einer Wasser-DMSO-Mischung sind für Verbindungen, die nur tertiäre Amingruppen besitzen wie Kryptand 1 und Kryptand 3 oder noch ein sekundäres Amin wie Kryptand 2, ungewöhnlich hoch (Abbildung 2.7.3 und Tabelle 2.7.1).

Dieses Verhalten zeigt an, dass das Proton sehr stark mit den Stickstoffatomen wechselwirkt und dadurch die monoprotionierte Spezies  $[\text{HL}]^+$  (L = Kryptand) stabilisiert wird. In diesen  $[\text{HL}]^+$ -Kationen ist das acide Proton wahrscheinlich im Innern des makrozyklischen Hohlraums eingeschlossen und wird durch ein starkes Netzwerk aus Wasserstoffbrücken zu den Stickstoffatomen stabilisiert. Dies wird auch durch Molekülstrukturen von ähnlichen Verbindungen unterstützt.<sup>[171,182]</sup> Ein Beispiel ist die monoprotionierte Spezies des Liganden 5,12,17-Trimethyl-1,5,9,12,17-pentaazabicyclo-[7.5.5]nonadecan, die in Abbildung 2.7.4 zu sehen ist. Die Molekülstruktur zeigt das saure Proton (H10) im Innern des Käfigs, das an ein Stickstoffatom



**Abbildung 2.7.4.** Schematische Molekülstruktur des protonierten Kryptanden 4,10,15-Trimethyl-1,4,7,10,15-penta-azabicyclo[5.5.5]heptadecan. Grau, Kohlenstoffatom; Blau, Stickstoffatom; Weiß, Wasserstoffatom.<sup>[171]</sup>

(N5) gebunden ist und zusätzlich durch Wasserstoffbrücken stabilisiert wird, an denen die anderen vier Amingruppen beteiligt sind.

Die Koordination eines Lithiumions kann in wässriger Lösung mit Hilfe von  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, besonders aber mittels  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Beim Studieren des gebundenen Lithiumions ist die magnetische Eigenschaft dieses Kerns sehr hilfreich. Das  $^7\text{Li}$ -Isotop besitzt einen Kernspin von  $I = \frac{3}{2}$  und hat eine natürliche Häufigkeit von 92.58 %. Außerdem weisen  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren für gewöhnlich scharfe Signale auf. Dieses Charakteristikum in Verbindung mit der molekularen Struktur des Kryptanden erlaubt es, die Komplexierung des Ions zu bestimmen. Analog zum protonierten Kryptanden wird in der Tat auch die Stabilisierung des Lithiumkomplexes durch die Aufnahme des Ions in die dreidimensionale Struktur des Hohlraums gefördert. Durch dieses Abschirmen wird in Lösung der Ionenaustausch zwischen der komplexierten Spezies und - falls vorhanden - vom freien Ion blockiert. Ist dies der Fall zeigt das resultierende  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum beide Resonanzen: Zum einen die des komplexierten Ions und zum anderen die des freien, gelösten Ions.

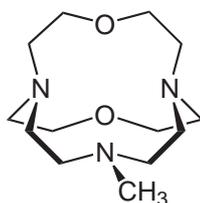
Die gute Einlagerung des Lithiumions macht es außerdem unempfindlich gegenüber dem Lösungsmittel. Auf diese Weise ändert sich die chemische Verschiebung des Ions im Komplex durch Änderung des Mediums nicht.

In Tabelle 2.7.2 sind die chemischen Verschiebungen aus den  $^7\text{Li}$ -NMR-

**Tabelle 2.7.2.** Chemische Verschiebungen aus  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren der Lithiumkomplexe in Lösung.

Li-Komplexe der Kryptanden	1 <sup>[179]</sup>	2 <sup>[179]</sup>	3 <sup>[180]</sup>	4 <sup>[181]</sup>
$\delta$ (ppm)	1.25, 1.70 <sup>[a]</sup>	0.98, 1.02 <sup>[a]</sup>	2.47 <sup>[a]</sup>	3.91 <sup>[a]</sup>

<sup>[a]</sup>  $\text{D}_2\text{O}$ -Lösung



Kryptand 4

**Abbildung 2.7.5.** Allgemeine Darstellung und Abkürzung des makrozyklischen Käfigs 10-Methyl-4,15-dioxo-1,7,1 triaza[5.5.5]cycloheptadecan.<sup>[181]</sup>

Spektren komplexierter Verbindungen zusammengestellt. Alle hier genannten Liganden sind selektiv für Lithiumionen und wechselwirken nicht oder nur schwach mit anderen Alkalimetallionen.

Eine Lösung, die den Komplex  $[\text{Li} \subset \text{Kryptand 3}][\text{ClO}_4]$  enthält, weist ein scharfes Signal bei 2.47 ppm auf. Dies zeigt an, dass das Kation in hohem Maße entschirmt wird, was typisch für eingeschlossene Lithiumionen ist.<sup>[180]</sup>  $[\text{Li} \subset \text{Kryptand 4}]^+$  (Vergleiche mit Abbildung 2.7.5) weist sogar eine noch höhere chemische Verschiebung auf, was durch eine stärkere Wechselwirkung der Sauerstoffatome erklärt wird.<sup>[181]</sup>

Die Komplexe der Kryptanden 1 und 2 zeigen im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum jeweils zwei Signale bei 1.25 und 1.70 bzw. bei 0.98 und 1.02 ppm für eingeschlossene Lithiumionen. Diese können komplexierten Lithiumionen zugeschrieben werden, die auf der NMR-Zeitskala langsam untereinander und mit freien Lithiumionen austauschen. Die zwei Signale der komplexierten Lithiumionen werden auf die Anwesenheit von zwei Konformeren der Komplexe  $[\text{Li} \subset \text{Kryptand 1}]^+$  bzw.  $[\text{Li} \subset \text{Kryptand 2}]^+$  zurückgeführt.<sup>[179]</sup>



# 3 Ergebnisse und Diskussion

## 3.1 Magnesiumbromidguanidinat $[\text{MgBr}(\text{hpp})]_4$

Es ist bekannt, dass das basische Guanidin hppH (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin) fähig ist,  $\text{CO}_2$  in Form von Carbamaten zu binden.<sup>[183]</sup>

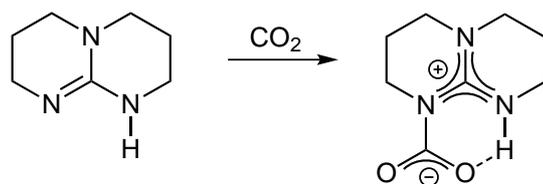


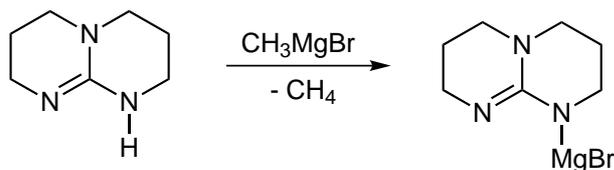
Abbildung 3.1.1.  $\text{CO}_2$ -Fixierung an der Guanidinbase hppH.

Dies gelingt mit Hilfe des elektronenreichen Stickstoffatoms, welches in der Lage ist, das  $\text{CO}_2$ -Molekül über dessen elektrophiles Kohlenstoffatom zu koordinieren. Dies hat zur Folge, dass der Winkel  $\sphericalangle(\text{O}-\text{C}-\text{O})$  in der Carbamateinheit auf ca.  $129^\circ$  verkleinert und zusätzlich durch Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung zur benachbarten N-H-Gruppe stabilisiert wird (Abbildung 3.1.1).

Dieses Ergebnis zeigt, dass Guanidine sowohl zur  $\text{CO}_2$ -Fixierung als auch zu dessen Aktivierung fähig sind. Obwohl diese Reaktion eine Reversibilität aufweist, kann sie trotzdem nicht für katalytische Prozesse eingesetzt werden. Der Grund dafür ist ein fehlendes Katalysatorzentrum, an dem diese Art von Vorgängen stattfinden können. Üblicherweise stellen Metalle den entscheidenden und zentralen Punkt in einem solchen Zentrum dar. Wie bereits in Abschnitt 2.3 erwähnt worden ist, verwenden alle photosynthetisch aktiven Pflanzen für  $\text{CO}_2$ -Aktivierungsreaktionen das Enzym *RuBisCO* (Ribulose-1,5-bisphosphat-carboxylase/-oxygenase). Das zentrale Element im aktiven Zentrum stellt ein Magnesiumion dar, welches die aktive Konformation des Enzyms stabilisiert. Gleichzeitig dient dieses auch als Katalysatorzentrum zur  $\text{CO}_2$ -Assimilation.

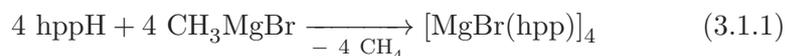
Werden diese Überlegungen als Basis genommen, gilt es nun zu ermitteln, ob die  $\text{CO}_2$ -Fixierung mit Hilfe von hppH (Abbildung 3.1.1) ebenfalls

funktioniert, wenn in einer vorher durchgeführten Reaktion zunächst ein Magnesiumatom an das Guanidin gebunden worden ist. Um die basischen Eigenschaften des Guanidins nicht zu schwächen und um sicherzustellen, dass ein nukleophiles Stickstoffatom verfügbar ist (Abbildung 3.1.1), soll die Einführung des Magnesiumions an der N-H-Einheit erfolgen. Hierzu wird die Grignardverbindung  $\text{CH}_3\text{MgBr}$  gewählt, die wie in Abbildung 3.1.2 durch Abspaltung von einem Methanmolekül zum entsprechenden Magnesiumguanidinat reagieren soll.



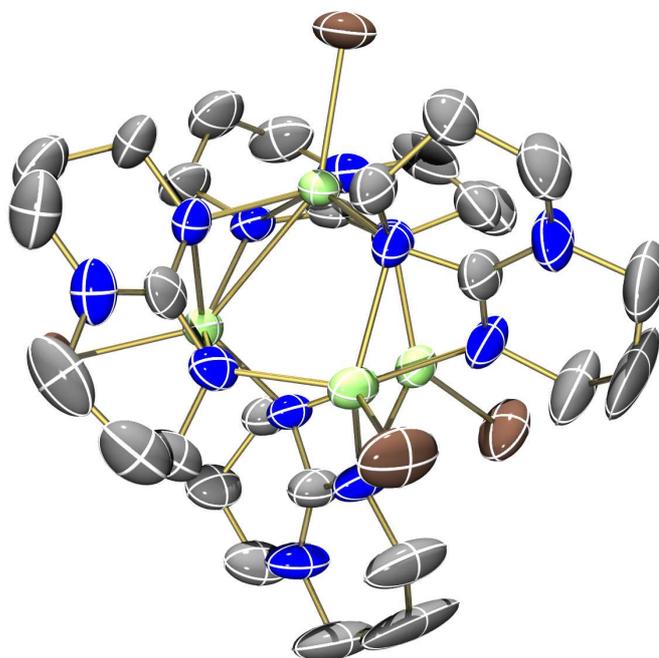
**Abbildung 3.1.2.** Aktivierung des Guanidins hppH mit  $\text{MeMgBr}$  zum Magnesiumguanidinat.

Nach der Zugabe von einer  $\text{CH}_3\text{MgBr}$ -Lösung bei  $-4^\circ\text{C}$  zu einer Lösung aus hppH in Toluol und Rühren für 30 min unter Rückfluss, konnten nach Lagerung der Lösung bei  $-20^\circ\text{C}$  Kristalle erhalten werden. Durch die Kristallstrukturanalyse war es möglich, die Struktur dieser Verbindung zu bestimmen. Es handelt sich nicht um eine monomere, sondern um eine tetramere Spezies der allgemeinen Formel  $[\text{MgBr}(\text{hpp})]_4$  (Abbildung 3.1.3). Somit lautet die Gesamtgleichung der Reaktion folgendermaßen:



Das Magnesiumguanidinat  $[\text{MgBr}(\text{hpp})]_4$  kristallisiert lösungsmittelfrei in Form von farblosen, monoklinen Quadern in der Raumgruppe  $C2/c$  aus. Im Kern des Tetramers befinden sich vier Magnesiumatome, an welche jeweils ein Bromatom gebunden ist (Abbildung 3.1.3). Jedes Magnesiumatom besitzt insgesamt fünf Bindungspartner. Neben dem Bromatom wird es noch von insgesamt drei Guanidinat anionen koordiniert, von denen wiederum eins zwei Bindungen zum entsprechenden Magnesiumatom ausbildet. Dies bedeutet, dass sich jedes Magnesiumatom in einer verzerrt quadratisch-pyramidalen Umgebung befindet. Die Mg-Mg-Abstände betragen 294.3(3), 295.2(2), 340.86(16), 341.81(16) und 341.82(16) pm. Daraus wird ersichtlich, dass der Aufbau dieser  $\text{Mg}_4$ -Einheit dem eines verzerrten Tetraeders entspricht. Dies wird auch beim Betrachten der zwölf Winkel  $\angle(\text{Mg-Mg-Mg})$  deutlich. Von diesen sind acht größer (64.29, 64.63, 64.54, 64.21, 64.29, 64.63, 64.21, 64.54) und vier (51.08, 51.25, 51.08, 52.25) kleiner als der ideale Winkel von  $60^\circ$ , der für die Innenwinkel der Dreiecksflächen eines idealen Tetraeders erwartet wird. Über den Flächen dieses verzerrten Tetraeders befinden sich die vier Guanidinat anionen. Wie im Allgemeinen

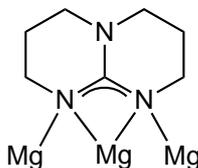
üblich, sind diese Liganden in der Molekülstruktur teilweise fehlgeordnet. Besonders die Propyleneinheiten im Rückgrat orientieren sich im Kristall unterschiedlich. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind bei der Darstellung der Molekülstruktur in Abbildung 3.1.3 die fehlgeordneten Atome nicht zu sehen. Beim Betrachten des Bindungsmodus des Guanidins ist auffällig, dass beide koordinierende Stickstoffatome an jeweils zwei Magnesiumatome binden. Da jedoch von jedem dieser Stickstoffatome je eine Bindung zu demselben Magnesiumatom besteht, koordiniert folglich ein Guanidinat-anion genau drei Metallatome (Abbildung 3.1.4). Es handelt sich um einen  $\kappa^{1,2}N-\kappa^{2,3}N'$ -Koordinationsmodus.



**Abbildung 3.1.3.** Molekülstruktur von  $[MgBr(hpp)]_4$  bei 200 K. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Grün, Magnesiumatom; Grau, Kohlenstoffatom; Braun, Bromatom; Blau, Stickstoffatom. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Mg-N-Bindungsabstände zwischen einem  $hpp^-$ -Anion und dem Magnesiumatom, welches mit diesem Liganden durch zwei Mg-N-Bindungen verbunden ist, haben unterschiedliche Längen. Die kürzeren Abstände sind 218.8(3) pm und längeren sind zwischen 229.3(4) und 232.2(3) pm lang. Für die restlichen Mg-N-Abstände betragen die Werte 209.8(3), 211.3(3), 213.2(3) und 216.3(3) pm und sind somit kleiner als die obigen.

Um einen besseren Vergleich zu erhalten, werden diese Mg-N-Bindungs-längen denen aus dem dimeren Magnesiumguanidinat  $[(Priso)Mg(\mu-I)_2Mg-$



**Abbildung 3.1.4.** Bindungsmodus des Guanidinatianions  $\text{hpp}^-$  im Tetramer  $[\text{MgBr}(\text{hpp})]_4$ . Zum Vergleich siehe Abbildung 2.4.2 und 2.4.3, insbesondere Bindungsmodus **F**.

$(\text{OEt}_2)(\text{Priso})$ ], wobei  $\text{Priso} = [(\text{Ar})\text{NC}(\text{N}^i\text{Pr}_2)\text{N}(\text{Ar})]^-$  und  $\text{Ar} = 2,6$ -Diisopropylphenyl, gegenübergestellt. Hier bewegen sich die Mg-N-Abstände zwischen 204.1(2) und 210.4(2) pm.<sup>[184]</sup> Daraus folgt, dass der Bereich dieser Bindungslängen viel kleiner als der in  $[\text{MgBr}(\text{hpp})]_4$  ist. Beim Vergleich der Mg-Mg-Abstände stellt sich heraus, dass wie oben bereits erwähnt in  $[\text{MgBr}(\text{hpp})]_4$  mit 294.3(3) pm relativ kurze Abstände bestimmt werden konnten. Diese sind von geringerer Ausdehnung als die kürzesten Mg-Mg-Abstände, die in metallischem Magnesium gemessen worden sind (319.9 pm).<sup>[185]</sup>

Da in  $\text{Mg}_2(\text{Priso})_2$  der Metall-Metall-Abstand 285.08(12) pm beträgt, wurde auch versucht, durch Behandlung von  $[\text{MgBr}(\text{hpp})]_4$  mit einem Kalium- bzw. Natriumspiegel, die Oxidationsstufe der Magnesiumatome von +II auf +I zu reduzieren.<sup>[184]</sup> Allerdings resultierte daraus nur ein Niederschlag, der sich aus elementarem Magnesium zusammensetzt. Somit lässt sich auf diesem Weg eine Verbindung wie  $[\text{Mg}(\text{hpp})]_4$  nicht darstellen.

Bei dieser Reaktion wurde nicht wie gewünscht eine monomere Magnesiumspezies mit elektronenreichen Stickstoffatomen gebildet (siehe Kapitel 1), sondern ein Tetramer, wie es durch die Kristallstrukturanalyse ermittelt wurde. Dieser Sachverhalt und die Tatsache, dass diese Verbindung äußerst empfindlich gegen Feuchtigkeit und nur sehr schwer in größeren Mengen darstellbar ist, wurde dieser Weg, eine molekulare, möglichst einkernige Magnesiumspezies für die  $\text{CO}_2$ -Fixierung zu erzeugen, nicht weiter verfolgt.

### 3.2 Magnesiumimid $[\text{THF} \cdot \text{MgNSiPh}_3]_4$

Eine weitere Möglichkeit, um Magnesiumverbindungen mit elektronenreichen Stickstoffatomen zu erhalten, stellt die Reaktion zwischen einem Amin und einer Dialkylmagnesiumverbindung dar. Werden beide Komponenten im Verhältnis 1 : 1 umgesetzt, entsteht eine Alkylmagnesiumamidspezies. Diese Art von Verbindungen neigen dazu, sich zu Dimeren oder Oligomeren zusammenzulagern. Aus neuen quantenchemischen Untersuchungen geht allerdings hervor, dass die  $\text{CO}_2$ -Fixierung am besten aus der monomeren Spezies heraus erfolgt.<sup>[22]</sup> Aus diesem Grund muss dafür gesorgt werden, dass

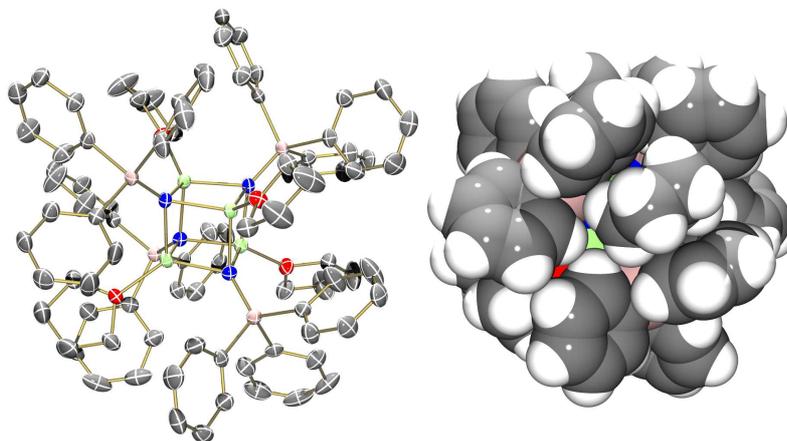
das Alkylmagnesiumamid sterisch anspruchsvolle Gruppen trägt, um eine Dimerisierung zu verhindern.

Hierfür wird im Folgenden die Reaktion zwischen dem primären Amin  $Ph_3SiNH_2$ , welches einen sehr voluminösen Substituenten trägt, und dem Dialkylmagnesiumreagenz  ${}^nBu_2Mg$  untersucht. Werden diese Ausgangsverbindungen äquimolar eingesetzt, sollte entsprechend Gleichung 3.2.1 Verbindung  ${}^nBuMgNHSiPh_3$  entstehen, die im darauffolgenden Schritt durch Umsetzung mit  $CO_2$  in ein Carbamat umgewandelt werden soll.



Erfolgt allerdings die Umsetzung des primärenamins mit der Dialkylmagnesiumspezies in THF, kann das gewünschte Produkt  ${}^nBuMgNHSiPh_3$  nicht erhalten werden. Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie kann gezeigt werden, dass das Produkt dieser Reaktion keine  ${}^n$ Butylmagnesiumeinheit enthält. Im  ${}^1H$ -NMR-Spektrum sind neben den aromatischen Signalen der Phenylgruppen, nur noch die von THF-Molekülen zu beobachten. Im Hochfeldbereich, in dem die Absorptionen von Metallorganen erwartet werden, sind keine Signale vorhanden (Abbildung 3.2.2).

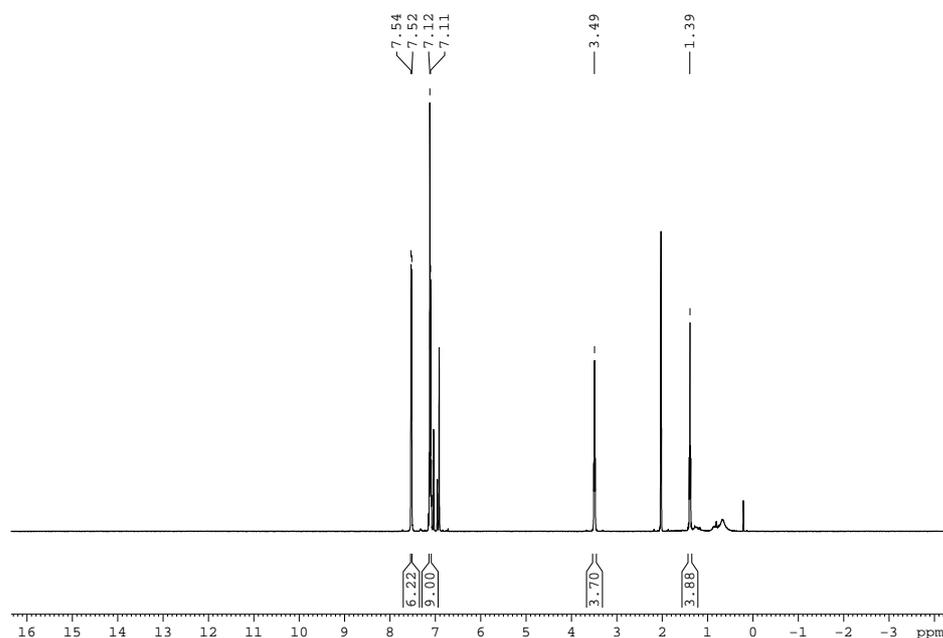
Durch das Lagern der Reaktionslösung bei  $-19^\circ C$  wachsen nach wenigen Tagen Kristalle, die auch für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind. Das Ergebnis ist ein tetrameres Cluster aus Magnesiumimideinheiten, die zusätzlich durch THF-Moleküle stabilisiert werden. In Abbildung 3.2.1 (links) ist die Molekülstruktur von  $[THF \cdot MgNSiPh_3]_4$  zu sehen.



**Abbildung 3.2.1.** Molekülstruktur von  $[THF \cdot MgNSiPh_3]_4$  bei 200 K. Linke Seite: Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Rechte Seite: Raumfüllende Darstellung. Grün, Magnesiumatom; Grau, Kohlenstoffatom; Rot, Sauerstoffatom; Blau, Stickstoffatom; Rosa Siliciumatom. Die Wasserstoffatome wurden im linken Teil der Abbildung aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

$[\text{THF} \cdot \text{MgNSiPh}_3]_4$  kristallisiert lösungsmittelfrei in Form von farblosen, tetragonalen Quadern in der Raumgruppe I-4 aus. Das Molekül ist hochsymmetrisch und gehört zur Punktgruppe  $S_4$ . Bei dieser Symmetrieoperation wird das Molekül wieder mit sich zur Deckung gebracht, in dem es  $90^\circ$  um eine  $C_4$ -Drehachse gedreht und anschließend an einer Ebene, die senkrecht zu dieser Achse liegt, gespiegelt wird. In diesem Fall verläuft die Drehspiegelachse durch die Mittelpunkte zweier gegenüberliegender Würfelflächen.

Die Mg-N-Bindungslängen betragen 207.9(3), 208.9(3) und 210.1(3) pm. Die Winkel  $\angle(\text{N-Mg-N})$  sind mit den Werten von  $94.88(12)^\circ$ ,  $95.11(12)^\circ$  und  $95.52(12)^\circ$  etwas größer und die Winkel  $\angle(\text{Mg-N-Mg})$  mit den Werten von  $84.29(12)^\circ$ ,  $84.63(12)^\circ$  und  $84.82(12)^\circ$  etwas kleiner als der  $90^\circ$ -Winkel eines Würfels. Die vier N-Si- und Mg-O-Bindungen, welche die verzerrte Heterocubanstruktur mit der Ligandenhülle verbinden, wurden auf eine Länge von 168.4(3) bzw. 201.0(3) pm bestimmt. Der sterische Anspruch der  $\text{SiPh}_3$ -Gruppe ist mit großer Wahrscheinlichkeit dafür verantwortlich, dass hier die Bildung eines tetrameren Imidclusters der eines hexameren bevorzugt wird (Abschnitt 2.6). Aus der raumfüllenden Darstellung der Verbindung in Abbildung 3.2.1 (rechts) ist zu erkennen, dass die Ligandenhülle den zentralen Kern, das Heterocuban, fast komplett abschirmt.



**Abbildung 3.2.2.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{THF} \cdot \text{MgNSiPh}_3]_4$  (399.89 MHz, Toluol- $d_8$ ).

Anhand der Kristallstrukturdaten muss die Gesamtgleichung für diese Reaktion neu formuliert werden (Gleichung 3.2.2). Mit großer Wahrscheinlichkeit entsteht, wie später auch DFT-Rechnungen zeigen werden, zunächst

die in Gleichung 3.2.1 beschriebene Alkylmagnesiumamidspezies. Dieses Intermediat reagiert aber sofort weiter, in dem es sowohl oligomerisiert als auch Alkanmoleküle eliminiert.



Die oben erwähnte hohe Symmetrie des Clusters, macht sich auch im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bemerkbar. Die aromatischen Signale für die Phenylreste des Amins substituenten kommen für alle zwölf Gruppen bei derselben chemischen Verschiebung. Ebenso verhält es sich für die vier THF-Moleküle, die an den Magnesiumatomen gebunden sind. Hier gibt es für beide Signale jeweils nur eine Absorption bei 3.49 bzw. 1.39 ppm (Abbildung 3.2.2).

Bei diesem neuen Cluster handelt es sich um das erste Magnesiumimid der allgemeinen Formel  $[(\text{D})\text{MgNR}]_n$  (D = Donormolekül; z. B. 1,4-Dioxan, THF), bei dem R keine Arylgruppe ist. Jetzt gilt es zu klären, aus welchem Grund in diesem Fall die Alkaneliminierung aus der vermutlich zwischenzeitlich entstandenen Verbindung  $^n\text{BuMgNHSiPh}_3$  problemlos vonstatten geht. Da bis heute Verbindungen der Formel  $\text{RMgNHR}'$  nur dann ein Molekül Alkan  $\text{RH}$  abspalten, wenn das Amid einen aromatischen und keinen Alkylrest  $\text{R}'$  aufweist, wird vermutet, dass der  $pK_s$ -Wert des Amins den Fortschritt der Reaktion beeinflusst.<sup>[23]</sup>

Im nächsten Abschnitt werden DFT-Rechnungen vorgestellt, die zunächst die Berechnung des  $pK_s$ -Wertes des Amins  $\text{Ph}_3\text{SiNH}_2$  behandeln. Im Anschluss daran wird ausgehend vom Alkylmagnesiumamid genauer auf den Mechanismus der Imidbildung eingegangen. Hier gilt es die folgenden Fragen zu beantworten:

- Wie sieht der mögliche Übergangszustand vom Alkylmagnesiumamid zum Magnesiumimid aus?
- Erfolgt die Bildung des Magnesiumimids aus einer monomeren, dimeren oder oligomeren Verbindung heraus?
- Welche Rolle spielt das Lösungsmittel?
- Hat die Größe des Alkylrests am Magnesiumatom eine Auswirkung auf den Reaktionsverlauf?
- Welchen Einfluss besitzen unterschiedliche Reste am Amidstickstoffatom?

### 3.2.1 Theoretische Untersuchungen

#### 3.2.1.1 Berechnung des $pK_s$ -Wertes von $\text{Ph}_3\text{SiNH}_2$

Es wird schon seit geraumer Zeit vermutet, dass der  $pK_s$ -Wert ein wichtiger Indikator für die Magnesiumimidbildung aus dem entsprechenden Alkylma-

gnesiumamid ist.<sup>[23]</sup> Daher ist es auch wichtig, diesen für das hier verwendete Amin zu kennen. Da allerdings für  $\text{Ph}_3\text{SiNH}_2$  keine experimentellen Daten vorliegen, wird im Folgenden der  $pK_s$ -Wert für dieses Amin berechnet. Damit soll ein besseres Verständnis für eine solche Reaktion erreicht werden.

Die quantenchemische Berechnung von  $pK_s$ -Werten speziell für Amine kann mit Hilfe des CPC-Modells (conductor-like polarizable continuum model) durchgeführt werden. Bei CPCM handelt es sich um eine Implementierung von Barone und Cossi,<sup>[186]</sup> die auf dem „Polarized Continuum model (PCM) von J. Tomasi und seinen Mitarbeitern basiert.<sup>[187]</sup> In dieser Methode wird um die optimierte molekulare Struktur eine Kavität modelliert, um die sich wiederum das Lösungsmittel befindet. Außerdem beinhaltet dieses Modell sowohl elektrostatische als auch nicht elektrostatische Beiträge zur Energie.<sup>[186,188,189]</sup>

Für die  $pK_s$ -Werte werden pro Base zwei Berechnungen angestellt: eine für das neutrale Molekül und eine weitere für die konjugierte Säure. Außerdem werden noch die  $ZPE$ -Korrekturen benötigt, die aus B3LYP/6-311G\*\*<sup>-</sup>Rechnungen stammen. Die Differenz der totalen Energien ergibt die Protonenaffinität ( $PA$ ) in Acetonitril, welches wiederum durch die Permittivitätskonstante  $\epsilon = 36.64$  simuliert wird.<sup>[190]</sup>

Neben der Protonenaffinität als Maß für die Basizität kann auch die freie Enthalpie für die Berechnung des  $pK_s$ -Wertes verwendet werden (Gleichung 3.2.3 [ $^\circ \hat{=}$  bei Standardbedingungen = 1 bar]).

$$pK_s = -\log K_s = \Delta G_{aq,deprot.}^\circ(\text{BaseH}^+)/ (2.303 RT) \quad (3.2.3)$$

Bei der hier durchgeführten Berechnung für die  $pK_s$ -Werte wird allerdings auf die Verwendung der freien Enthalpie verzichtet, da das gewählte Lösungsmittelmodell CPCM eine relativ einfache Beschreibung der Wirklichkeit ist, so dass weitere Verfeinerungen nicht angebracht sind.<sup>[191]</sup>

Die folgenden Gleichungen wurden verwendet, um die  $pK_s$ -Werte zu berechnen. Die Gleichung 3.2.4 stammt von Kovačević *et al.*, wobei die Protonenaffinitäten  $PA$  in Acetonitril mit experimentellen Daten korreliert wurden, um einen linearen Zusammenhang zu erhalten.

$$pK_s(\text{theor.}) = 0.4954 PA(\text{Acetonitril}) - 119.7 \quad (3.2.4)$$

Die dazu benötigten Protonenaffinitäten stammen aus folgenden Berechnungen [ $E_{el.}$  = elektronische Energie auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-311+G\*\* unter Verwendung des CPC-Modells mit Acetonitril als Lösungsmittel ( $\epsilon = 36.64$ );  $ZPE_{Korr.}$  = Korrektur durch Berücksichtigung der Nullpunktsenergie auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-311G\*\*]:

$$\Delta E_{el.} = E(\text{Base}) - E(\text{BaseH}^+) \quad [\text{in kcal} * \text{mol}^{-1}] \quad (3.2.5)$$

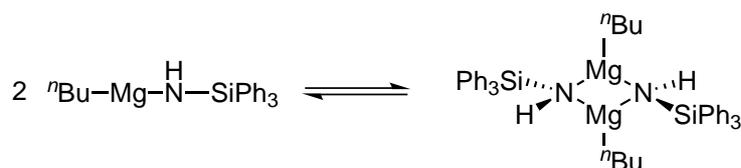
$$\Delta ZPE_{Korr.} = ZPE(\text{Base}) - ZPE(\text{BaseH}^+) \quad [\text{in kcal} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (3.2.6)$$

$$PA = \Delta E_{el.} + \Delta ZPE_{Korr.} \quad [\text{in kcal} \cdot \text{mol}^{-1}] \quad (3.2.7)$$

Um die Ergebnisse aus der Veröffentlichung von Kovačević *et al.* zu bestätigen, wurden zunächst zu dem gewünschten  $pK_s$ -Wert von Ph<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub> auch diejenigen für das weniger saure Ethylamin und für das aromatische Molekül Anilin berechnet. Die Werte für die letzteren stimmen ziemlich gut mit den bereits veröffentlichten theoretischen und den experimentellen Werten überein (Tabelle 3.2.1).<sup>[191]</sup>

Durch die obigen quantenchemischen Berechnungen wird der  $pK_s$ -Wert von Ph<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub> auf 13.4 bestimmt. Dieser Wert liegt ziemlich genau zwischen denen für das primäre Alkylamin EtNH<sub>2</sub> (16.7) und für das aromatische Amin PhNH<sub>2</sub> (10.1).

Mit Hilfe der Bestimmung von  $pK_s$ -Werten lässt sich möglicherweise verstehen, wie es ausgehend von Alkylmagnesiumamiden zur Imidbildung kommt. Die berechneten  $pK_s$ -Werte geben einen Hinweis darauf, wie leicht ein Proton von einem quartären Aminstickstoffatom abgespalten werden kann. Wie bereits in Kapitel 2.6 erwähnt wurde, liegen Alkylmagnesiumamidspezies in Lösung vermutlich nicht als Monomer, sondern als Dimer oder Oligomer vor. Bei der Annahme, dass es sich um ein Monomer-Dimer-Gleichgewicht handelt (Abbildung 3.2.3), wird deutlich, dass sich im Dimer die Aminstickstoffatome in einer tetragonalen Umgebung befinden. Trifft dieser Sachverhalt zu, ist eine Abspaltung der Protonen an den Stickstoffatomen unter gleichzeitiger Alkaneliminierung nur dann möglich, wenn die Protonen sauer genug sind, also die  $pK_s$ -Werte der verwendeten Amine einen bestimmten Wert nicht überschreiten.



**Abbildung 3.2.3.** Monomer-Dimer-Gleichgewicht des als Intermediat vorkommenden Alkylmagnesiumamids <sup>n</sup>BuMgNHSiPh<sub>3</sub>.

Aufgrund der Tatsache, dass die Imidbildung mit dem Amin Ph<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub> noch möglich ist, muss die Grenze, ab der die Alkanabspaltung nicht mehr funktioniert, voraussichtlich zwischen den  $pK_s$ -Werten der beiden Amine von Ph<sub>3</sub>SiNH<sub>2</sub> und EtNH<sub>2</sub> liegen. Dies bestätigen auch frühere Versuche, bei denen die Alkaneliminierung aus Verbindungen der allgemeinen Formel RMgNHR' (R' = Alkylrest) durch Erhitzen eingeleitet werden sollte. Hier

**Tabelle 3.2.1.** Totale molekulare Energien, berechnet auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-311+G\*\*//B3LYP/6-311G\*\* in Gasphase (g) sowie *ZPE*-Korrekturen, Protonenaffinitäten in Acetonitril und  $pK_s$ -Werte.<sup>[a]</sup>

Molekül	.../6-311G** <sub>(g)</sub>	<i>ZPE</i> -Korr.	PA <sub>(CH<sub>3</sub>CN)</sub>	$pK_s$ <sub>(exp.)</sub>	$pK_s$ <sub>(theor.)</sub>
EtNH <sub>2</sub>	-135.22597	58.0			
EtNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-135.67982	67.4	275.3	18.4 <sup>[192]</sup>	16.7
Anilin	-287.69465	73.2			
AnilinH <sup>+</sup>	-288.12696	82.3	262.2	10.6 <sup>[192]</sup>	10.1
Ph <sub>3</sub> SiNH <sub>2</sub>	-1040.68106	187.3			
Ph <sub>3</sub> SiNH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	-1041.12425	196.6	268.8	–	13.4

<sup>[a]</sup> Die totalen Energien der Moleküle sind in atomaren Einheiten (Hartree) angegeben; Die Protonenaffinität und die *ZPE*-Korrektur sind in kcal · mol<sup>-1</sup> angegeben; Die *ZPE*-Korrektur wurde auf dem theoretischen Niveau B3LYP/6-311G\*\* durchgeführt.

schlugen alle Reaktionen fehl, wobei sie entweder zu einer Zersetzung führten oder ein unlöslicher Feststoff entstand, der nicht charakterisierbar war.<sup>[23]</sup>

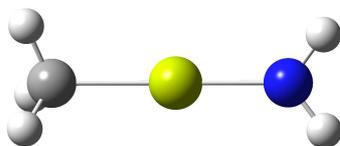
### 3.2.1.2 Berechnungen zur Magnesiumimidbildung

Als einfachstes Alkylmagnesiumamid kann das MeMgNH<sub>2</sub> angesehen werden. Das Monomer besteht mit einem Winkel  $\sphericalangle$ (C-Mg-N) von 179.9° aus einem nahezu lineargebauten Molekül. Da die Wechselwirkung zwischen der Amingruppe -NH<sub>2</sub> und dem Alkylrest -CH<sub>3</sub> vernachlässigbar klein ist, können beide Gruppen barrierefrei um die Einfachbindungen rotieren. Deshalb konnte mit Hilfe von DFT-Rechnungen auch keine Minimumsstruktur gefunden werden. Jeder Versuch, durch eine Geometrieoptimierung ein lokales Minimum zu erhalten, führte zu einer Struktur mit einer imaginären Frequenz. Da sich die Energie dieses Übergangszustandes vermutlich recht nahe an der für das tatsächliche Minimum befindet, werden im Folgenden die Energiewerte aus dieser DFT-Rechnung verwendet (Abbildung 3.2.4).

Bei der Untersuchung der relativen Energien der hypothetischen Reaktion des Methylmagnesiumamids zum Magnesiumimid MgNH unter Eliminierung eines Methanmoleküls (Gleichung 3.2.8) fällt sofort die mit  $\Delta(E + ZPE)^\ddagger = 329$  kJ · mol<sup>-1</sup> hohe Aktivierungsbarriere der Reaktion auf.



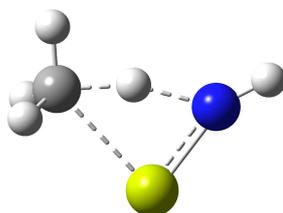
Auch die Summe der Energien beider Produkte MgNH und CH<sub>4</sub> liegt



**Abbildung 3.2.4.** Mit DFT-Methoden berechnete Struktur des MeMgNH<sub>2</sub> Monomers.

mit  $\Delta(E + ZPE) = 297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  deutlich über dem Energieniveau der Ausgangsverbindung ( $\Delta(E + ZPE) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Wenn zusätzlich noch die Entropie der Reaktion berücksichtigt wird, wird der Unterschied etwas geringer ( $\Delta G^\circ = 264 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).<sup>\*</sup> Dies liegt daran, dass bei dieser Reaktion die Anzahl an Teilchen von eins auf zwei erhöht wird.

Während des Reaktionsverlaufs vom monomeren Alkylmagnesiumamid zum entsprechenden Magnesiumimid und Methan, muss ein Wasserstoffatom von der -NH<sub>2</sub>-Gruppe auf die Methylgruppe übertragen werden. Dazu muss der Winkel  $\sphericalangle(\text{C-Mg-N})$  des linearen Moleküls auf 78.9° verringert werden (Abbildung 3.2.5). Gleichzeitig wird der Mg-C-Abstand von 208.7 pm auf 240.7 pm verlängert und der Mg-N-Abstand von 189.8 pm auf 182.9 pm verkürzt.



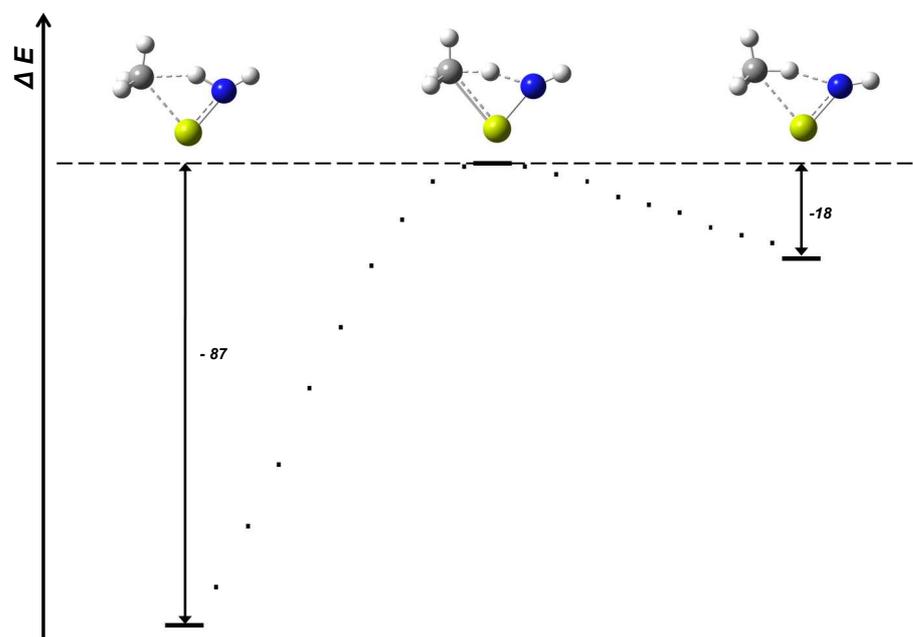
**Abbildung 3.2.5.** Mit DFT-Methoden berechneter Übergangszustand des Monomers MeMgNH<sub>2</sub> zum Magnesiumimid und Methan.

Um zu überprüfen, ob es sich tatsächlich um den Übergangszustand der Reaktion aus Gleichung 3.2.8 handelt, wird in einer zusätzlich durchgeführten Berechnung der Reaktionspfad durch Integration der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC) bestimmt. In Abbildung 3.2.6 sind die Energien von jeweils zehn berechneter Strukturen in beide Richtungen entlang des Reaktionspfades berechnet worden. Die Schrittweite beträgt 0.1 Bohr.<sup>†</sup> Ausgangspunkt ist der zuvor berechnete Übergangszustand (siehe Abbildung 3.2.5).

Abbildung 3.2.6 ist zu entnehmen, dass der berechnete Übergangszustand mit großer Wahrscheinlichkeit auch derjenige ist, der den Übergang zu der in Gleichung 3.2.8 beschriebenen Reaktion beschreibt. Zu beiden Seiten

<sup>\*</sup>Die Berechnung aller  $\Delta G^\circ$ -Werte erfolgte bei 1.0 atm. und 298.15 K.

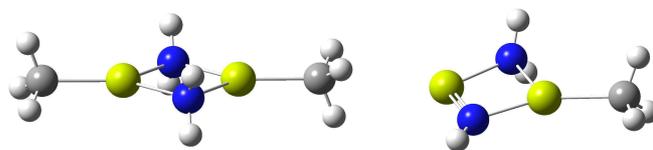
<sup>†</sup>Bohr: Atomare Längeneinheit,  $a_0 \approx 5.29177249(24) \cdot 10^{-11} \text{ m}$ .



**Abbildung 3.2.6.** Relative Energien (in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) der Strukturen entlang des Reaktionspfades sowohl in Richtung des Reaktanden  $\text{MeMgNH}_2$  (*links*) als auch in Richtung der Produkte  $\text{MgNH}$  und  $\text{CH}_4$  (*rechts*) ausgehend vom Übergangszustand. Die Schrittweite beträgt 0.1 Bohr.

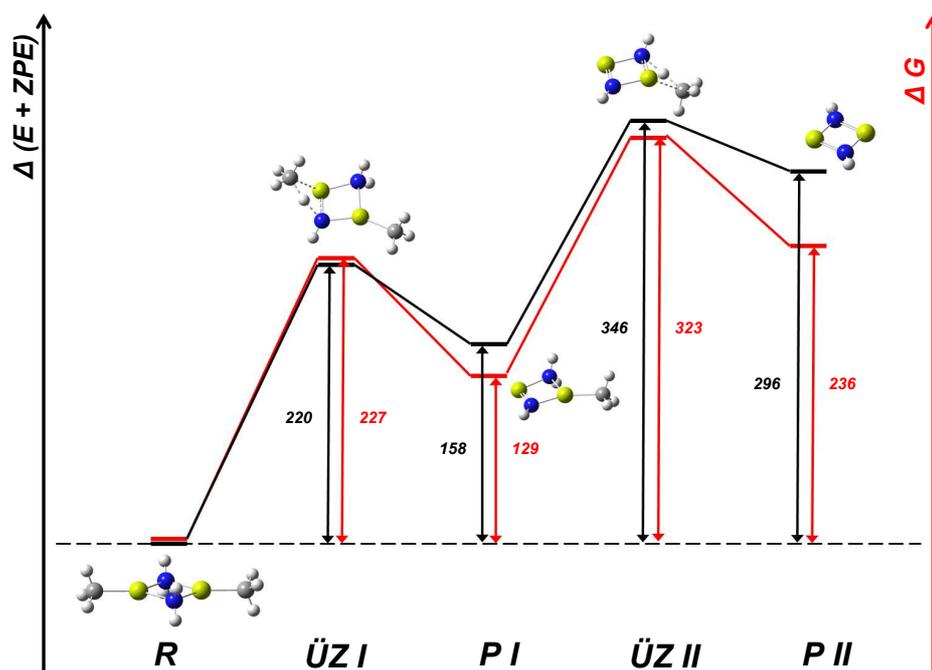
der Startgeometrie fällt die Energie ab. Nach zehn Schritten ist die Energie in Richtung des Reaktanden um  $87 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  gesunken, hingegen werden in die andere Richtung nur  $18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  frei. Somit ist der Übergangszustand produktähnlich. Dies wird auch durch die Bindungslängen, die weiter oben bereits diskutiert worden sind, unterstützt. Während sich der Mg-N-Abstand im Verlauf der gesamten Reaktion von 189.8 auf 186.2 pm im Produkt verkürzt, verlängert sich der Mg-C-Abstand im Übergangszustand stark (von 208.7 pm auf 240.7 pm). Dies bedeutet, dass hier der Bindungsbruch der Mg-C-Bindung und die Bildung des Methan- und Magnesiumimidmoleküls schon sehr weit fortgeschritten sind, was wiederum den produktähnlichen Übergangszustand bestätigt.

Aufgrund dieser Ergebnisse, allem voran wegen der hohen Aktivierungsbarriere, ist es unwahrscheinlich, dass aus diesem Monomer heraus das entsprechende Imid gebildet wird. Da in der Literatur nur Kristallstrukturen von tetrameren und hexameren Magnesiumimiden bekannt sind, ist es durchaus möglich und nach diesen Ergebnissen sogar wahrscheinlich, dass die Alkaneliminierung aus dimeren oder oligomeren Spezies heraus erfolgt.<sup>[141,151,193]</sup> Aus diesem Grund wird im Folgenden überprüft, ob es energetisch günstiger ist, das Monomer zunächst zu dimerisieren und anschließend in das Imid zu überführen.



**Abbildung 3.2.7.** Mit DFT-Methoden berechnete Strukturen von  $[MeMgNH_2]_2$  (*links*) und  $[MeMgNH_2] \cdot [MgNH]$  (*rechts*).

Entsteht aus zwei Molekülen  $MeMgNH_2$  das Dimer  $[MeMgNH_2]_2$ , wird wie erwartet Energie frei ( $\Delta(E + ZPE) = -214 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und  $\Delta G^\circ = -177 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). In diesem Dimer sind die Mg-N-Abstände 208.9 pm lang und somit um 19.1 pm länger als im Monomer ( $d_{Monomer}(\text{Mg-N}) = 189.8 \text{ pm}$ ). Zusätzlich besitzt dieses Molekül  $C_{2h}$ -Symmetrie, wobei die  $C_2$ -Achse durch die beiden Stickstoffatome verläuft und die Magnesium- und Kohlenstoffatome Teil der Spiegelebene sind (Abbildung 3.2.7 (*links*)). Das entsprechende Magnesiumimid  $[MgNH]_2$  entsteht durch schrittweise Methaneliminierung, wobei die Übergangszustände  $\ddot{U}Z I$  und  $\ddot{U}Z II$  durchlaufen werden (Ab-

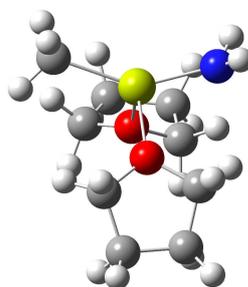


**Abbildung 3.2.8.** Energiediagramm und optimierte Strukturen (B3LYP/def2-TZVP) der zweifachen Methaneliminierung aus  $[MeMgNH_2]_2$ . Neben der elektronischen Energie  $\Delta E$  mit Nullpunktsenergiekorrektur (*schwarz*) wurde auch die freie Enthalpie  $\Delta G^\circ$  (*rot*) berechnet. Die Energien wurden jeweils auf den Reaktanden  $R$  referenziert. Die Angaben sind in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Zur besseren Übersicht wurden die während der Reaktion entstehenden Methanmoleküle nicht dargestellt.

bildung 3.2.8). Zunächst wird das Produkt **P I** gebildet, dessen Energie  $\Delta(E + ZPE)$  um  $158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  oberhalb des Niveaus für den Reaktanden **R** liegt. Aufgrund der Alkanabspaltung wird der aus Magnesium- und Stickstoffatomen bestehende Vierring durch Bindungslängenänderungen stark verzerrt. Auf zwei sich gegenüberliegenden Seiten wurde der Abstand auf 198.0 bzw. 198.9 pm verkürzt. Ein Abstand der beiden übriggebliebenen Seiten wird sogar noch weiter auf 186.2 pm reduziert, wohingegen der andere auf 225.9 pm verlängert wird (Abbildung 3.2.7). Die starke Reduktion des Mg-N-Abstandes auf 186.2 pm spricht für die Ausbildung einer Magnesiumimidbindung.

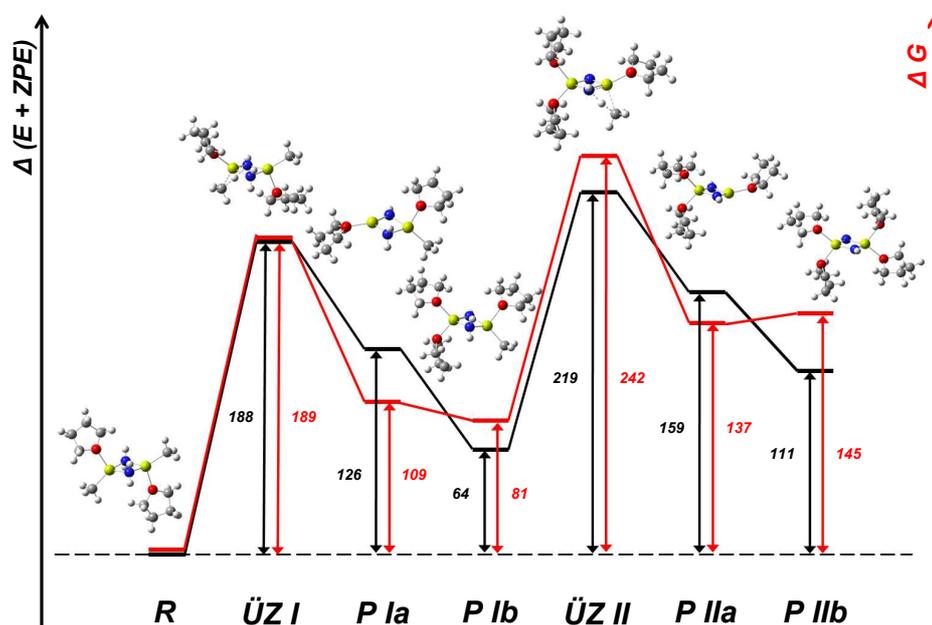
Mit der zweiten Methanabspaltung entsteht wieder ein hochsymmetrisches Molekül ( $[\text{MgNH}]_2$ ), welches  $D_{2h}$ -Symmetrie besitzt. Hier haben alle vier Mg-N-Abstände eine Länge von 192.3 pm. Für beide Methanabspaltungen wird insgesamt eine Energie von  $296 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  benötigt.

Der Vergleich mit der monomeren Spezies  $\text{MeMgNH}_2$  offenbart allerdings, dass im Dimer die Energieaufnahme durch beide Alkaneliminierungsschritte ( $158$  bzw.  $138 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) deutlich geringer ausfällt als beim Monomer  $\text{MeMgNH}_2$  ( $297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Somit kann davon ausgegangen werden, dass auch die bekannten Magnesiumimidspezies nicht über eine monomere Verbindung entstehen, sondern dass es energetisch günstiger ist, die Alkane aus einer dimeren oder oligomeren Spezies heraus abzuspalten.



**Abbildung 3.2.9.** Mit DFT-Methoden berechnete Struktur von  $\text{MeMgNH}_2 \cdot 2\text{THF}$ .

Als nächstes wird etwas genauer auf die Verwendung des Lösungsmittels eingegangen. Hier wird zuerst wieder eine monomere Spezies betrachtet, bei der das Methylmagnesiumamid zusätzlich von zwei THF-Molekülen koordiniert wird. Aufgrund der veränderten Geometrie wird im Vergleich zum Monomer  $\text{MeMgNH}_2$  der Mg-N-Abstand von 189.8 auf 197.9 pm verlängert. Wie in Abbildung 3.2.9 zu sehen ist, befindet sich das Magnesiumatom in einer tetraedrischen Umgebung. Dadurch ist der Winkel  $\angle(\text{C-Mg-N})$  bereits auf  $145.7^\circ$  verkleinert worden. Dies bedeutet, dass im Vergleich zum Monomer ohne THF eine nicht ganz so große Verzerrung des Systems vorgenommen werden muss, um im Übergangszustand ein Wasserstoffatom vom



**Abbildung 3.2.10.** Energiediagramm und optimierte Strukturen (B3LYP/def2-TZVP) der zweifachen Methaneliminierung aus  $[MeMgNH_2]_2 \cdot 2 THF$ . Neben der elektronischen Energie  $\Delta E$  mit Nullpunktsenergiekorrektur (*schwarz*) wurde auch die freie Enthalpie  $\Delta G^\circ$  (*rot*) berechnet. Die Energien wurden jeweils auf den Reaktanden **R** referenziert. Die Angaben sind in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Zur besseren Übersicht wurden auf der einen Seite die zusätzlich benötigten THF-Moleküle und auf der anderen Seite die während der Reaktion entstehenden Methanmoleküle nicht dargestellt.

Amidstickstoff- auf das Kohlenstoffatom zu übertragen. Somit fällt auch die Aktivierungsbarriere mit  $(\Delta(E + ZPE))^\ddagger = 278 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  deutlich geringer aus als für das Monomer ohne THF-Koordination  $(\Delta(E + ZPE))^\ddagger = 329 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ebenso sind die daraus resultierenden Produkte  $MgNH \cdot 2 THF$  und  $CH_4$  energetisch gesehen mit  $242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  unterhalb der Energie wie sie für die Reaktion ohne koordinierendes THF berechnet worden ist ( $\Delta(E + ZPE) = 297 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

Jetzt ist es interessant zu berechnen, wie sich die Energien verändern, wenn die beiden eben diskutierten Fälle kombiniert werden und das System  $MeMgNH_2$  sowohl dimerisiert und die Magnesiumatome mit THF-Molekülen gesättigt werden. Zu diesem Zweck wurden DFT-Rechnungen durchgeführt, die genau diese beiden Bedingungen erfüllen. Insbesondere wurde berücksichtigt, dass sobald das Magnesiumatom aufgrund der Methanabspaltung eine vakante Koordinationsstelle aufweist, diese sofort durch ein zusätzliches THF-Molekül besetzt wird (Abbildung 3.2.10).

In der Struktur von  $[MeMgNH_2]_2 \cdot 2 THF$  befindet sich je ein THF-Molekül ober- und unterhalb der  $Mg_2N_2$ -Ebene. Die Mg-N-Abstände sind mit

Längen zwischen 209.9 und 211.3 pm deutlich länger als im entsprechenden Monomer  $\text{MeMgNH}_2 \cdot 2 \text{ THF}$  ( $d_{\text{Monomer}}(\text{Mg-N}) = 189.8 \text{ ppm}$ ), aber nur etwas erweitert als im Dimer  $[\text{MeMgNH}_2]_2$  ( $d_{\text{Dimer}}(\text{Mg-N}) = 208.9 \text{ ppm}$ ). Beim Vergleich der Bindungswinkel innerhalb der  $\text{Mg}_2\text{N}_2$ -Einheit fällt auf, dass im Dimer  $[\text{MeMgNH}_2]_2$  die Winkel  $\sphericalangle(\text{Mg-N-Mg}$  bzw.  $\text{N-Mg-N})$  91.0 bzw. 89.0° betragen. Im Dimer  $[\text{MeMgNH}_2]_2 \cdot 2 \text{ THF}$  hingegen ist die Streuung der Winkel  $\sphericalangle(\text{Mg-N-Mg}$  bzw.  $\text{N-Mg-N})$  mit Werten zwischen 89.5 und 90.0° merklich geringer. Dafür weicht aber der Diederwinkel  $\Phi(\text{Mg-N-Mg-N})$  innerhalb dieser Einheit mit den beiden Werten + 7.2 und - 7.2° deutlich von der Planarität ab. Wie zu erwarten ist, liegen diese Werte beim Dimer ohne THF deutlich darunter ( $\Phi = \pm 0.2^\circ$ ).

Der Reaktand **R** besitzt im Energiediagramm (Abbildung 3.2.10) die niedrigste Energie. Somit wird für die Bildung der beiden Produkte **P I** und **P II** Energie benötigt. Nach dem Durchlaufen des ersten Übergangszustandes besitzt das Produkt **P Ia** eine Energie von  $126 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Durch die Koordination eines dritten THF-Molekül im Produkt **P Ib** halbiert sich die Energie auf  $\Delta(E + ZPE) = 64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Wenn der zweite Übergangszustand überwunden worden ist, nimmt das System im Vergleich zu **P Ib** weitere  $95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  auf. Erst durch das vierte THF-Molekül wird dieser Zuwachs auf  $47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  verringert. Außerdem ist zu beachten, dass bei der Betrachtung der freien Enthalpie  $\Delta G^\circ$  die Energieunterschiede der Übergänge **P Ia**  $\rightarrow$  **P Ib** bzw. **P IIa**  $\rightarrow$  **P IIb** relativ gering ausfallen ( $-28$  bzw.  $+8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Dies ist damit zu erklären, dass während der weiteren Koordination eines THF-Moleküls die Entropie des gesamten Systems abnimmt, da die Anzahl an Teilchen reduziert wird. Damit lässt sich auch verstehen, dass bei den Produkten **P Ib** und **P IIb** die freie Enthalpie  $\Delta G^\circ$  höher als die der elektronischen Energie  $\Delta(E + ZPE)$  ist.

Durch die Abspaltung des ersten Methanmoleküls ändern sich in **P Ia** die Bindungsabstände  $d(\text{Mg-N})$  im Vergleich zum Reaktanden **R**. Wie oben erwähnt besitzen diese vor der Reaktion Längen zwischen 209.9 und 211.3 pm. In **P Ia** werden drei Bindungslängen kürzer ( $d(\text{Mg-N}) = 187.4, 201.3, 201.3 \text{ pm}$ ) und eine länger ( $d(\text{Mg-N}) = 225.0 \text{ pm}$ ). Der Abstand mit dem Wert von 187.4 pm befindet sich zwischen einem Magnesium- und einem Stickstoffatom, welches nur noch ein Wasserstoffatom trägt. Formal kann die Spezies **P Ia** als ein Magnesiumimid angesehen werden, an welches noch ein Methylmagnesiumamid gebunden ist.

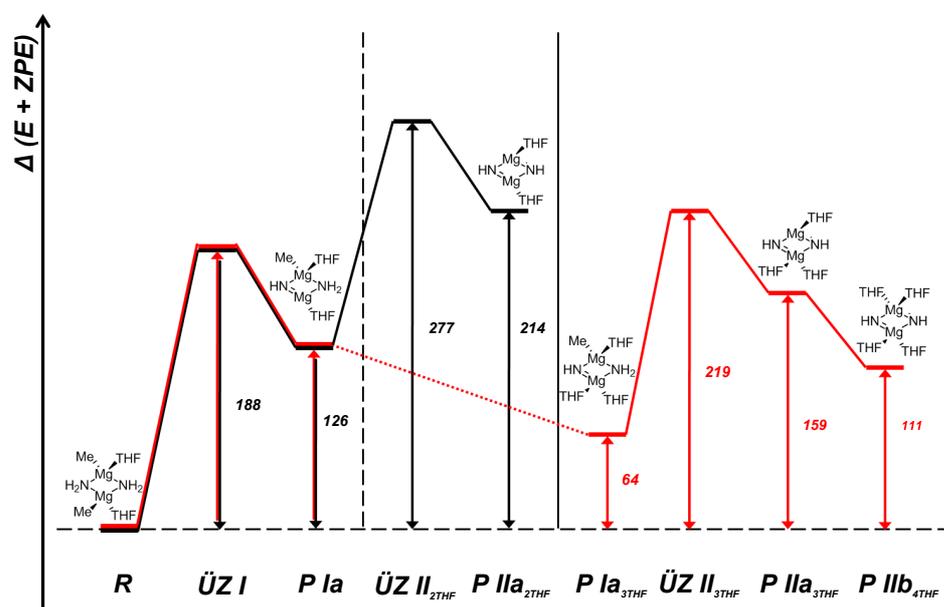
Nachdem durch die Koordination eines weiteren THF-Moleküls die Verbindung **P Ib** gebildet wurde, erfolgt erneut eine Korrektur der Bindungsabstände. Die drei kürzesten Mg-N-Bindungslängen betragen 190.6, 200.5 und 203.4 pm. Der Wert der längsten Bindung hat sich von 225.0 auf 223.2 pm leicht verkürzt. Durch die Bindung der THF-Moleküle hat sich auch der Winkel  $\sphericalangle(\text{C-Mg-N})$  von 125.3° (Reaktand **R**) über 117.7° (Produkt **P Ia**) zu 115.2° (Produkt **P Ib**) verringert. Diese Entwicklung begünstigt auch die erneute Methaneliminierung zum Produkt **P II**. Die veränderte Geometrie

macht sich auch in der Energie des zweiten Übergangszustandes  $\ddot{U}Z II$  bemerkbar. Während der Übergangszustand  $\ddot{U}Z I$  noch eine Energiebarriere von  $188 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\sphericalangle(\text{C-Mg-N}) = 125.3^\circ$ ) darstellt, beträgt sie im  $\ddot{U}Z II$  im Vergleich zu  $P Ib$  nur noch  $155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\sphericalangle(\text{C-Mg-N}) = 115.2^\circ$ ).

Im Produkt  $P IIa$  gibt es zwei kürzere Bindungsabstände ( $d(\text{Mg-N}) = 193.2$  bzw.  $193.4 \text{ pm}$ ) und zwei längere ( $d(\text{Mg-N}) = 196.9$  bzw.  $198.0 \text{ pm}$ ). Bemerkenswert ist die Tatsache, dass die beiden kurzen Bindungslängen je die Mg-N-Bindungen beschreiben, die von demselben Magnesiumatom ausgehen, welches wiederum nur von einem THF-Molekül koordiniert wird. Dementsprechend gehören die beiden längeren Abstände zu den beiden Mg-N-Bindungen, die vom anderen Magnesiumatom ausgehen, an dem zwei THF-Moleküle gebunden sind. Somit hat hier die Anzahl der gebundenen THF-Moleküle Auswirkungen auf den Mg-N-Bindungsabstand. Im Vergleich der Produkte  $P IIa$  und  $P IIb$  mit dem Produkt  $[MgNH]_2$  ohne Lösungsmittel setzt sich dieser Trend fort. Ohne THF-Molekül beträgt der Mg-N-Abstand nur  $192.3 \text{ pm}$  (siehe auch Abbildung 3.2.8), wohingegen die Bindungsabstände in Anwesenheit von vier THF-Molekülen zwischen  $196.0$  und  $197.0 \text{ pm}$  liegen. Damit nähern sich diese Längen immer mehr denen in der Molekülstruktur von  $[THF \cdot MgNSiPh_3]_4$  an. Dort haben die Abstände Werte zwischen  $207.9(3)$  und  $210.1(3) \text{ pm}$ .

In den Molekülstrukturen der bekannten tetrameren und hexameren Magnesiumimide sind jedoch nicht wie in Abbildung 3.2.10 bis zu zwei THF-Moleküle an je ein Magnesiumatom gebunden, sondern immer nur ein einziges. In diesen oligomeren Verbindungen ist an den Magnesiumatomen aber auch nur Platz für ein THF-Molekül. Wird bei den quantenchemischen Berechnungen ebenfalls nur eine THF-Koordination pro Magnesiumatom berücksichtigt, wird zwar den Erkenntnissen aus den Kristallstrukturen Rechnung getragen, allerdings wird dadurch auch in Kauf genommen, dass Magnesiumatome mit nur drei Substituenten eine viel höhere Energie besitzen als die entsprechenden mit vier. Um dies zu verdeutlichen ist in Abbildung 3.2.11 diese Problematik aufgeführt, bei der die Alkaneliminierung von  $\text{MeMgNH}_2 \cdot 2 \text{ THF}$  einmal mit und einmal ohne zusätzliche THF-Moleküle durchgeführt wird. Wird während der Reaktion die Anzahl der THF-Moleküle konstant bei zwei gehalten, geht die Energie der zweiten Methanabspaltung steil noch oben. Für den Übergangszustand ( $\ddot{U}Z II_{2\text{THF}}$ ) werden  $152 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (relativ zu  $P Ia$ ) benötigt. Das entsprechende Produkt  $P IIa_{2\text{THF}}$  besitzt eine Energie, die immerhin noch  $88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  über der von  $P Ia$  liegt.

Wird die Reaktion mit zusätzlichen THF-Molekülen durchgeführt, fällt die Energie erwartungsgemäß zum Produkt  $P Ia_{3\text{THF}}$  auf  $64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ab. Für das Überwinden des Übergangszustandes  $\ddot{U}Z II_{3\text{THF}}$  wird mit  $155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ähnlich viel Energie gebraucht wie für  $\ddot{U}Z II_{2\text{THF}}$ . Grund für diese Tatsache wird vermutlich der fast identische Winkel  $\sphericalangle(\text{C-Mg-N})$  von  $117.7^\circ$  ( $P Ia$ ) bzw.  $115.2^\circ$  ( $P Ia_{3\text{THF}}$ ) sein. Auch der Energieunterschied



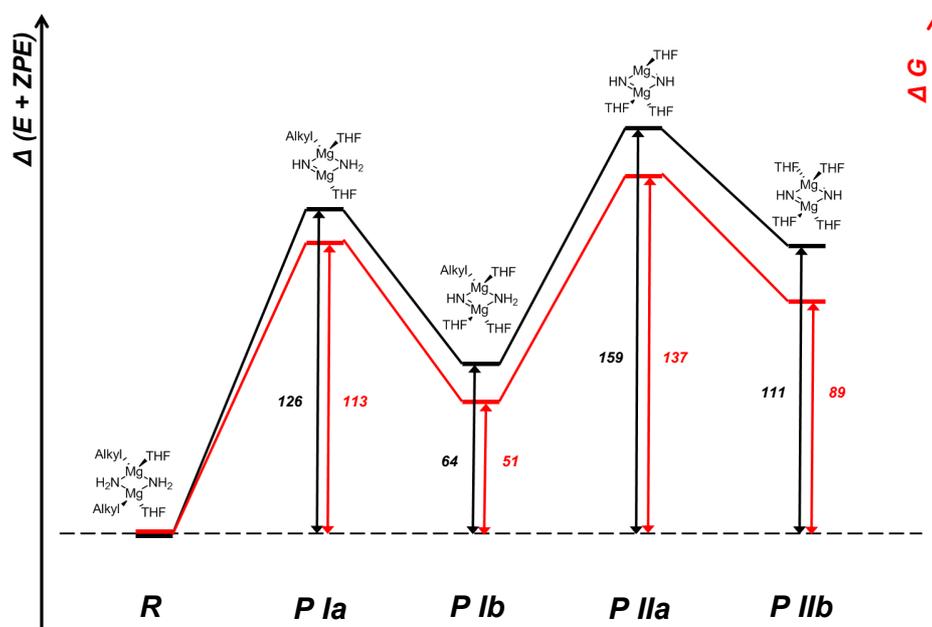
**Abbildung 3.2.11.** Energiediagramm (B3LYP/def2-TZVP) der zweifachen Methaneliminierung aus  $\text{MeMgNH}_2 \cdot 2 \text{ THF}$  mit 2 THF-Molekülen (*schwarz*) und mit insgesamt vier (*rot*). Die Energien  $\Delta(E + ZPE)$  wurden jeweils auf den Reaktanden **R** referenziert. Die Angaben sind in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Zur besseren Übersicht wurden auf der eine Seiten die zusätzlich benötigten THF-Moleküle und auf der anderen Seite die während der Reaktion entstehenden Methanmoleküle nicht dargestellt.

zwischen  $\text{P Ia} \rightarrow \text{P IIa}_{2\text{THF}}$  und  $\text{P Ia}_{3\text{THF}} \rightarrow \text{P IIa}_{3\text{THF}}$  ist mit Werten von  $\Delta(E + ZPE) = 88$  bzw.  $95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  vergleichbar groß.

Insgesamt ist allerdings der Energiebedarf der Reaktion, bei der die Magnesiumatome mit zusätzlichen THF-Moleküle gesättigt werden, gemessen relativ zu den Reaktanden deutlich geringer. Im Vergleich der Gesamtreaktionen  $\text{R} \rightarrow \text{P IIa}_{2\text{THF}}$  und  $\text{R} \rightarrow \text{P IIb}_{4\text{THF}}$  wird Energie in Höhe von 214 bzw.  $111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  benötigt.

Nachdem nun verstanden worden ist, dass sowohl ein durch THF-Moleküle gesättigtes Magnesiumatom als auch eine Oligomerisierung des Alkylmagnesiumamids notwendig ist, gibt es noch zwei weitere Möglichkeiten, an denen variiert und das System optimiert werden kann. Die erste beschäftigt sich mit dem Alkylsubstituenten, der am Magnesiumatom gebunden ist. Hier stellt sich die Frage, wie sich die Energie der Reaktion ändert, wenn der Rest von einer Methylgruppe zu einer  $n$ Butylgruppe verlängert wird. Hierzu wird die Reaktion des Dimers  $[\text{RMgNH}_2]_2 \cdot 2 \text{ THF}$  ( $\text{R} = \text{Me}, n\text{Bu}$ ) betrachtet, wobei die Alkylreste variiert und miteinander verglichen werden. Wie im Energiediagramm in Abbildung 3.2.12 zu sehen ist, ist die Energie sämtlicher Produkte mit der  $n$ Butylgruppe (*rot*) günstiger als die mit dem Methylrest (*schwarz*). Vermutlich ist der Grund für diese Tatsache der größere sterische

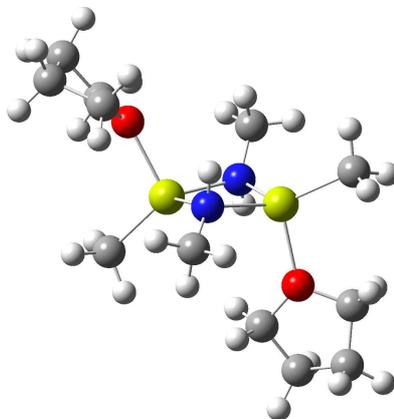
Anspruch des langkettigen Alkylrestes. Durch dessen Abspaltung wird dieses System im Vergleich zu dem mit der Methylgruppe stärker stabilisiert. Daraus folgt, dass in diesem Fall weniger Energie für die Alkaneliminierung als beim kleineren Methylsubstituenten aufgenommen werden muss.



**Abbildung 3.2.12.** Energiediagramm (B3LYP/def2-TZVP) der zweifachen Alkaneliminierung für  $[MeMgNH_2]_2 \cdot 2 THF$  (schwarz) und  $[nBuMgNH_2]_2 \cdot 2 THF$  (rot). Die Energien  $\Delta(E + ZPE)$  wurden jeweils auf den Reaktanden  $R$  referenziert. Die Angaben sind in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Zur besseren Übersicht wurden auf der einen Seite die zusätzlich benötigten THF-Moleküle und auf der anderen Seite die während der Reaktion entstehenden Alkanmoleküle nicht dargestellt.

Die zweite Möglichkeit, an der das System optimiert werden kann, stellt die Variation des eingesetzten Amins dar. Bis jetzt wurde nur Ammoniak als Aminquelle betrachtet. Das hatte zur Folge, dass im Alkylmagnesiumamid immer zwei Wasserstoffatome am Stickstoffatom gebunden waren. Wird anstelle dessen allerdings ein primäres Amin verwendet, ändern sich die elektronischen und sterischen Eigenschaften. Zusätzlich muss dann auf die Konfiguration der verschiedenen Gruppen im Dimer geachtet werden. Damit im Übergangszustand ein Alkanmolekül abgespalten werden kann, müssen je ein Alkylrest am Magnesiumatom und ein Wasserstoffatom des Amids auf derselben Seite des  $Mg_2N_2$ -Ringes stehen. Ist diese Konfiguration nicht gegeben, kann die Übertragung des Wasserstoffatoms auf den entsprechenden Alkylrest nicht stattfinden. In Abbildung 3.2.13 ist am Beispiel von  $[MeMgNHMe]_2 \cdot 2 THF$  diese Situation beschrieben. Hier sind am  $Mg_2N_2$ -Ring die  $MgCH_3-NH$ -Einheiten alternierend angeordnet. Es befindet sich

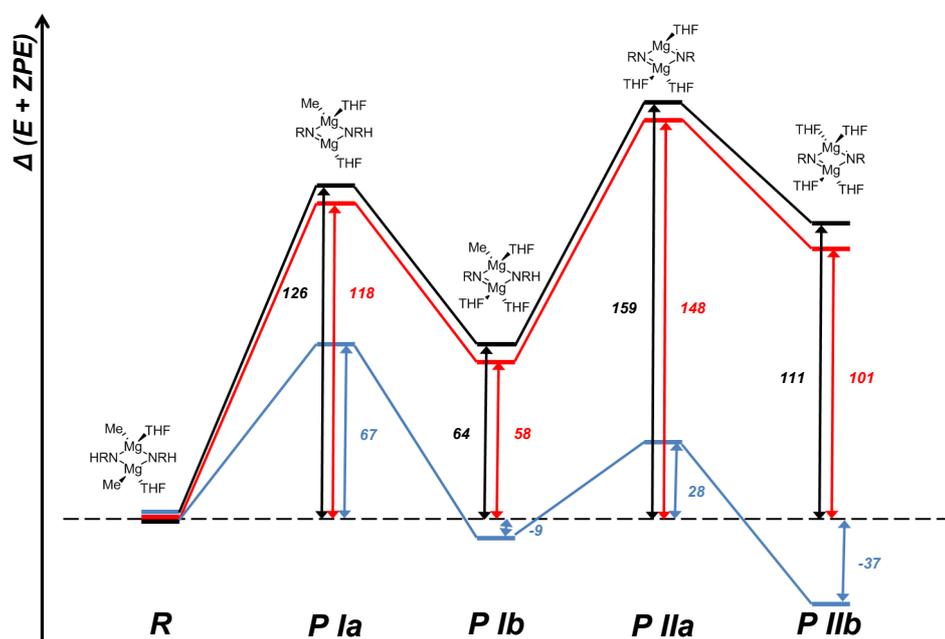
somit auf jeder Seite der Ebene ein Paar der reagierenden Gruppe.



**Abbildung 3.2.13.** Mit DFT-Methoden berechnete Struktur von  $[\text{MeMgNHMe}]_2 \cdot 2 \text{THF}$ . Auf jeder Seite des  $\text{Mg}_2\text{N}_2$ -Ringes befinden sich je eine Methylgruppe, die an ein Magnesiumatom gebunden ist, und ein Wasserstoffatom des Amids

Zur Untersuchung der Reaktivität des Alkylmagnesiumamids bei Variation der Aminsubstituenten werden neben dem bereits oben ausführlich behandelten Dimer  $[\text{MeMgNH}_2]_2 \cdot 2 \text{THF}$  auch die entsprechenden Systeme mit  $\text{MeNH}_2$  und Anilin als Aminquelle berechnet. Damit sich die Systeme vergleichen lassen, werden alle Rechnungen als Methylmagnesiumamidverbindung durchgeführt. Die Wahl der verschiedenen Reste hat den Grund, dass hier unter anderem untersucht werden soll, inwiefern ein aromatischer Ring, der direkt am Stickstoffatom gebunden ist, Einfluss auf die Reaktion nimmt. Es ist aufgrund der experimentellen Ergebnisse zu erwarten, dass es zwischen  $\text{MeNH}_2$  und  $\text{PhNH}_2$  deutliche Unterschiede geben wird.<sup>[23]</sup>

Die Differenz der Energien zwischen den beiden Alkaneliminierungsreaktionen von  $[\text{MeMgNH}_2]_2 \cdot 2 \text{THF}$  (*schwarz*) und  $[\text{MeMgNHMe}]_2 \cdot 2 \text{THF}$  (*rot*) ist sehr gering. Bei Durchführung der Reaktion mit  $\text{MeNH}_2$  ist bei allen berechneten Strukturen die Energie stets um maximal  $11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  geringer (Abbildung 3.2.14). Wird allerdings Anilin (*blau*) verwendet, ergeben sich erhebliche Unterschiede zu den obigen Reaktionen. Hier ist das Energieprofil völlig verschieden. Schon die Energiezunahme in **P Ia** fällt mit  $67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  im Vergleich zu 118 bzw.  $126 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  deutlich geringer aus. Wird an diese Verbindung ein weiteres THF-Molekül angelagert, ergibt sich im Vergleich zur Ausgangsverbindung **R** sogar ein leichter Energiegewinn von  $9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Im zweiten Teil der Reaktion ist die Alkanspaltung noch günstiger als im ersten. Hier beträgt die Energieaufnahme in **P IIa** nur  $37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Hier liegt somit zum ersten Mal bei all diesen Betrachtungen für die zweite Alkaneliminierung eine deutlich günstigere Ausgangssituation (**P Ib**) vor. Während wie in den ersten Beobachtungen die Gesamtenergiezunahme in **P IIa** größer als in **P Ia** ist (im Vergleich zu **R**), liegt hier

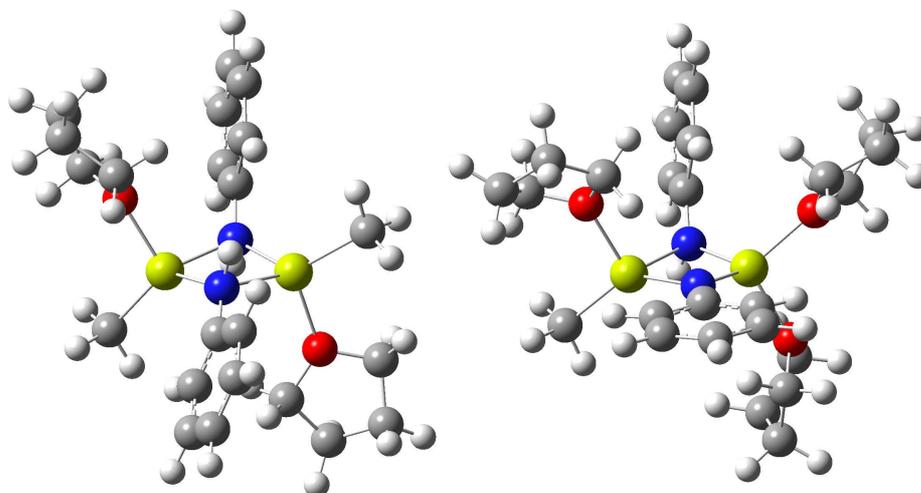


**Abbildung 3.2.14.** Energiediagramm (B3LYP/def2-TZVP) der zweifachen Alkaneliminierung für  $[\text{MeMgNH}_2]_2 \cdot 2 \text{ THF}$  (schwarz),  $[\text{MeMgNHMe}]_2 \cdot 2 \text{ THF}$  (rot) und  $[\text{MeMgNHPh}]_2 \cdot 2 \text{ THF}$  (blau). Die Energien  $\Delta(E + ZPE)$  wurden jeweils auf den Reaktanden **R** referenziert. Die Angaben sind in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Zur besseren Übersicht wurden auf der eine Seiten die zusätzlich benötigten THF-Moleküle und auf der anderen Seite die während der Reaktion entstehenden Alkanmoleküle nicht dargestellt.

eine Energieabnahme vor. Auch das endgültige Produkt **P IIb** zeigt einen Energiegewinn für das gesamte System von  $-37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Der Grund für diese unterschiedlichen Beobachtungen beim Anilin im Vergleich zu  $\text{MeNH}_2$  liegen wie bereits weiter oben beschrieben (Abschnitt 3.2.1.1) vermutlich an der Tatsache, dass Anilin als aromatisches Amin einen niedrigeren  $pK_s$ -Wert (10.6) besitzt als primäre Alkylamine ( $pK_s$  für  $\text{EtNH}_2 = 18.4$ ). Dadurch wird eine Wasserstoffübertragung auf den Alkylrest erleichtert.

Wie aus der Ausrichtung des Phenylringes hervorgeht, gibt es vom Reaktanden zu den Produkten eine deutliche Veränderung. In der Startverbindung  $[\text{MeMgNHPh}]_2 \cdot 2 \text{ THF}$ , in dem sich die Stickstoffatome in einer tetraedrischen Geometrie befinden, steht die Ebene, in der sich die Phenylgruppe befindet, senkrecht zur  $\text{Mg}_2\text{N}_2$ -Ebene (Abbildung 3.2.15 (links)). Hier betragen die Diederwinkel  $\Phi(\text{C}_{\text{arom.}}-\text{C}_{\text{quart.}}-\text{N}-\text{Mg})$  108.2 bzw. 91.2°. Im Vergleich dazu hat dieser Winkel im Produkt **P Ib**  $[\text{MeMgNHPh}][\text{MgNPh}] \cdot 3 \text{ THF}$  nur noch einen Wert von 0.2° (Abbildung 3.2.15 (rechts)). Neben dieser Beobachtung ändert sich auch der C-N-Abstand im Anilin. Im Reaktanden beträgt



**Abbildung 3.2.15.** Vergleich der unterschiedlichen Ausrichtungen der Phenylringe der berechneten Strukturen (B3LYP/def2-TZVP) von  $[\text{MeMgNHPH}]_2 \cdot 2 \text{ THF}$  (*links*) und  $[\text{MeMgNHPH}][\text{MgNPh}] \cdot 3 \text{ THF}$  (*rechts*).

er noch 140.0 bzw. 140.5 pm. Nach der ersten Methanabspaltung wird dieser auf 135.0 pm verkürzt. Diese Tatsachen lassen sich damit erklären, dass sich das tetraedrisch koordinierte Stickstoffatom in ein trigonal-planar koordiniertes umwandelt. Außerdem wird das konjugierte System vom Phenylring auf das Stickstoffatom erweitert.

Werden diese Ergebnisse mit der Molekülstruktur des hexameren Magnesiumimids  $[(\text{THF}) \cdot \text{MgNPh}]_6$  verglichen (Abbildung 2.6.5 in Abschnitt 2.6), ist festzustellen, dass dort die Diederwinkel  $\Phi(\text{C}_{\text{arom.}}-\text{C}_{\text{quart.}}-\text{N}-\text{Mg})$  ähnliche Tendenzen aufweisen. Hier besitzen diese Winkel Werte von 0.93, 6.73, 8.65, 14.23, 15.33 und 16.00°. Werden die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen nun auf dieses Imid übertragen, lässt sich der Aufbau dieses Hexamers so vorstellen, als ob es aus sechs linearen  $[\text{PhNMg} \cdot \text{THF}]$ -Einheiten besteht. Jede dieser Einheiten besitzt ein Stickstoffatom, welches idealerweise eine trigonal-planare Geometrie aufweist. Aufgrund der Tatsache, dass es sich allerdings um einen hexameren, ringförmigen Cluster handelt, werden diese makellosen Strukturen verzerrt.

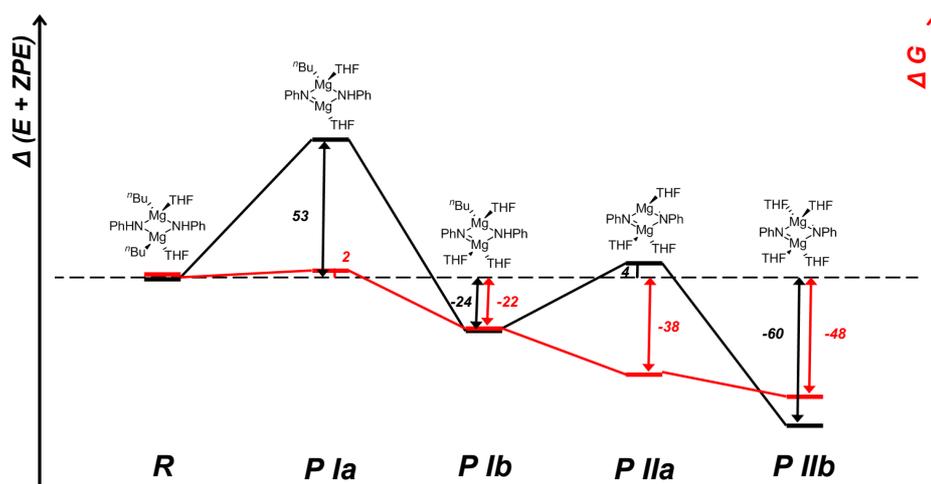
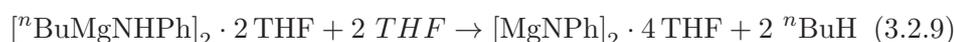
Die Rechnungen scheinen somit auch die Beobachtungen aus Experimenten wiederzuspiegeln, nämlich dass die Imidbildung aus einem Alkylmagnesiumamid nur mit sauren Aminen wie Anilin funktioniert. Außerdem konnten mit quantenchemischen Berechnungen folgende Ergebnisse erzielt werden:

- Für die Magnesiumimidbildung ist ein monomeres Alkylmagnesiumamid weniger geeignet als ein Dimer oder Oligomer (Abbildung 3.2.8).
- Es ist von Vorteil, wenn während der Reaktion zusätzliche Donormo-

leküle wie THF anwesend sind, die die vakanten Koordinationsstellen am Magnesiumatom besetzen, um damit die Gesamtenergie zu senken (Abbildung 3.2.11).

- Ein langkettiger Alkylrest (z. B.  $^nBu$ -) am Magnesiumatom ist einem kurzkettigen (Me-) vorzuziehen (Abbildung 3.2.12).

Werden nun diese obig erzielten Resultate zusammengefasst, müsste ein durch THF-Moleküle stabilisiertes Dimer, welches am Magnesiumatom eine  $^nBu$ -Gruppe trägt und Anilin als Aminquelle besitzt, das energetisch günstigste Ergebnis liefern. In Gleichung 3.2.9 ist die Gesamtreaktion für die nun folgende Berechnung zu sehen.



**Abbildung 3.2.16.** Energiediagramm (B3LYP/def2-TZVP) der zweifachen Alkaneliminierung für  $[^nBuMgNHPH]_2 \cdot 2 THF$ . Neben der elektronischen Energie  $\Delta E$  mit Nullpunktenergiekorrektur (*schwarz*) wurde auch die freie Enthalpie  $\Delta G^\circ$  (*rot*) berechnet. Die Energien wurden jeweils auf den Reaktanden **R** referenziert. Die Angaben sind in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Zur besseren Übersicht wurden auf der einen Seite die zusätzlich benötigten THF-Moleküle und auf der anderen Seite die während der Reaktion entstehenden Alkanmoleküle nicht dargestellt.

Das Energiediagramm in Abbildung 3.2.16 offenbart zum einen die Änderungen der elektronischen Energien  $\Delta E$  (*schwarz*) und der freien Enthalpien  $\Delta G^\circ$  (*rot*). Während für Produkt **Ia** der Unterschied in der elektronischen Energie noch  $53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  im Vergleich zum Reaktanden **R** beträgt, hat die freie Enthalpie nur einen Wert von  $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Durch die Anlage eines zusätzlichen THF-Moleküls in Produkt **P Ib** sinkt die Energie

auf  $-24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\Delta G^\circ = -22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Dieser Trend setzt sich bis zur endgültigen Verbindung **P IIb** fort. Dort haben sowohl  $\Delta E$  und  $\Delta G^\circ$  negative Wert ( $-60$  bzw.  $-48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

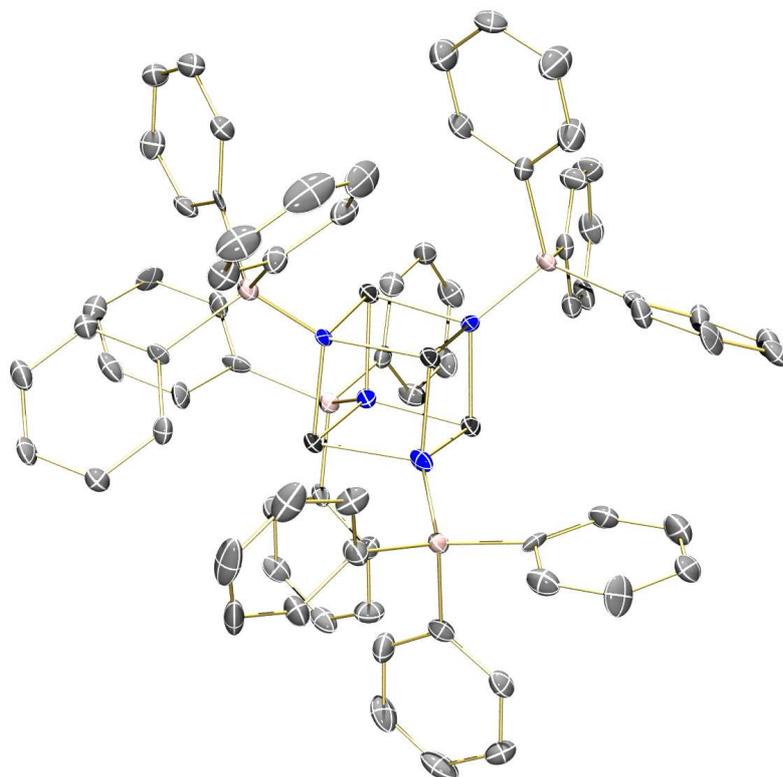
Wie bereits schon bei der Reaktion ausgehend von  $[\text{MeMgNHPH}]_2 \cdot 2 \text{ THF}$  festgestellt wurde, ändern sich auch hier die C-N-Bindungslängen. Im Reaktanden **R** betragen diese Abstände  $140.0$  bzw.  $140.5 \text{ pm}$ . In Produkt **P Ib** hat sich einer aufgrund der Alkanabspaltung auf  $135.0 \text{ pm}$  verkürzt, wobei der andere mit  $139.5 \text{ pm}$  fast gleich groß geblieben ist. Am Ende der Reaktion sind beide Bindungslängen  $134.2 \text{ pm}$  lang. Werden die Diederwinkel  $\Phi(\text{C}_{arom.}-\text{C}_{quart.}-\text{N}-\text{Mg})$  betrachtet, ändern sie sich von  $70$  bzw.  $90^\circ$  (**R**), über  $6$  bzw.  $59^\circ$  (**P Ib**) auf  $5^\circ$  (**P IIb**). Auch hier wird durch die veränderte Hybridisierung der Stickstoffatome ( $sp^3 \rightarrow sp^2$ ) der planare Phenylring in die  $\text{Mg}_2\text{N}_2$ -Ebene gedreht.

Zur Untersuchung der Magnesiumimidbildung aus einem Alkylmagnesiumamid heraus sind zunächst verschiedene Parameter in Einzelbetrachtungen überprüft worden, inwieweit diese das Energieprofil der Reaktion beeinflussen. Darunter sind zum Beispiel die Dimerisierung und die Änderung des Aminrestes bzw. des Alkylsubstituenten gefallen. Von diesen ist zum Schluss die jeweilige Variante ausgewählt worden, durch die die Energie am stärksten verbessert wurde. Daraufhin wurden in einer neuen Berechnung diese Varianten in einer neuen Reaktion zusammengefasst (Gleichung 3.2.9). Es hat sich herausgestellt, dass das dadurch erhaltene Energieprofil alle Berechnungen der Einzelbetrachtungen deutlich übertrifft. Dies bedeutet, dass durch Addition der einzelnen Ergebnisse das optimale Resultat erhalten werden konnte.

### 3.2.2 Imidtransfereaktion

Nach der erfolgreichen Synthese des Magnesiumimids  $[\text{THF} \cdot \text{MgNSiPh}_3]_4$  gilt es nun zu überprüfen, ob es potentielle Anwendungen für diese neue Verbindung gibt. Wie bereits in Kapitel 2.6 beschrieben wurde, ist bekannt, dass der Imidrest auf andere Metalle wie Germanium, Zinn oder Blei übertragen werden kann. Um einen möglichen Imidtransfer für diese Spezies nachzuweisen, ist das neu hergestellte Magnesiumimid  $[\text{THF} \cdot \text{MgNSiPh}_3]_4$  in Toluol mit dem Germanium(II)-salz  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$  umgesetzt worden. Nach Rühren unter Rückfluss für mehrere Stunden und Filtration wurde die erhaltene farblose Lösung bei  $-20^\circ \text{ C}$  gelagert. Nach mehreren Tagen konnten Kristalle erhalten werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Aus der Molekülstruktur geht hervor, dass eine Übertragung des Imidrestes von Magnesium auf Germanium(II) tatsächlich möglich ist. Die dadurch neu erhaltende Verbindung besteht wie das Magnesiumimid  $[\text{THF} \cdot \text{MgNSiPh}_3]_4$  aus einem tetrameren Cluster  $[\text{GeNSiPh}_3]_4$ . Hier sind allerdings an den Metallatomen keine THF-Moleküle koordiniert. Diese Tatsache ist ganz einfach

dadurch zu erklären, dass Ge(II) für ein Element der vierzehnten Gruppe zwei Elektronen in der Valenzschale übrig hat, die an keiner Bindung beteiligt sind. Aufgrund der hohen Elektronendichte am Germaniumatom ist es für ein koordinierendes Lösungsmittel wie THF nicht mehr möglich, das Metallatom zu koordinieren. In Abbildung 3.2.17 ist die Molekülstruktur von  $[GeNSiPh_3]_4$  zu sehen.



**Abbildung 3.2.17.** Molekülstruktur von  $[GeNSiPh_3]_4$  bei 100 K. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; Dunkelgrau, Germaniumatom; Grau, Kohlenstoffatom; Blau, Stickstoffatom; Rosa Siliciumatom. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

$[GeNSiPh_3]_4$  kristallisiert lösungsmittelfrei in Form von farblosen, monoklinen Quadern in der Raumgruppe P 21/c aus. Im Zentrum des Moleküls befindet sich ein verzerrter Würfel, dessen Ecken alternierend mit Germanium- und Stickstoffatomen besetzt sind. Die Ge-N-Bindungslängen betragen 201.7(7), 202.1(7), 202.8(8), 203.3(7), 203.5(7), 203.8(7), 203.9(7), 204.2(8), 204.5(7), 204.6(8) und 205.7(7) pm. Beim Betrachten der Winkel im inneren Würfel fällt auf, dass die Winkel  $\angle(N-Ge-N)$  mit Werten zwischen  $83.6(3)$  und  $85.5(3)^\circ$  alle kleiner als  $90^\circ$  sind. Hingegen sind die Winkel  $\angle(Ge-N-Ge)$  alle größer als  $90^\circ$  (von  $93.6(3)$  bis  $96.4(3)^\circ$ ). Dieser verzerrte Würfel wird über eine Si-N-Bindung mit der Ligandenhülle ver-

bunden. Die Länge dieser Bindungen betragen 173.2(8), 173.5(8), 174.1(8) und 175.5(7) pm.

Wie aus den Molekülstrukturen beider Imide  $[\text{THF} \cdot \text{MgNSiPh}_3]_4$  und  $[\text{GeNSiPh}_3]_4$  hervorgeht, besitzen diese im inneren Kubus inverse Winkelkonfigurationen. Im Magnesiumimid sind die Winkel  $\sphericalangle(\text{N-Mg-N})$  alle größer als  $90^\circ$  (95,  $96^\circ$ ) und die Winkel  $\sphericalangle(\text{Mg-N-Mg})$  alle kleiner als  $90^\circ$  (84,  $85^\circ$ ). Dem gegenüber sind im Germaniumimid die Winkel  $\sphericalangle(\text{N-Ge-N})$  kleiner und die Winkel  $\sphericalangle(\text{Ge-N-Ge})$  größer als  $90^\circ$ .

Dieses Verhalten lässt sich mit Hilfe von Orbitalbeteiligungen an den involvierten Elementen erklären. Dazu werden diese als Lewisäuren bzw. -basen betrachtet. Die Imide mit ihren Stickstoffatomen übernehmen hierbei die Rolle der Donororbitale, welche  $\text{sp}^3$ -hybridisiert sind. Bei den Metallionen besitzt das Akzeptororbital des Magnesiums ebenfalls eine  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung. Im Falle des schwereren Elementes Germanium wird von einer geringeren Neigung zur Hybridisierung ausgegangen.

Beiden Elementen, aus denen der Kubus des Magnesiumimids aufgebaut ist, kann somit eine  $\text{sp}^3$ -Hybridisierung zugeschrieben werden. Hier ist die Abweichung vom tetraedrischen Winkel zum idealen Winkel des Kubus für die Stickstoffatome größer als für die Magnesiumatome. Diese Auslenkungen betragen 24 bzw.  $25^\circ$  für die Stickstoff- und 13 bzw.  $14^\circ$  für die Magnesiumatome.\*

Im Falle des Germaniumimids sind die Stickstoffatome wieder  $\text{sp}^3$ -hybridisiert, während für die niedervalenten Germaniumatome keine Hybridisierung notwendig ist, da die nichtbindenden Elektronenpaare größtenteils am jeweiligen s-Orbital lokalisiert sind.<sup>[146,194]</sup> Die Akzeptororbitale an den Germaniumatomen sind demnach p-Orbitale und im rechten Winkel zueinander angeordnet. Durch Kombination der Germanium- und Stickstoffatome wird ein Kubus erzeugt, der an den Germanium- spitzere Winkel als an den Stickstoffatomen aufweist. Die Abweichung von idealen Werten sind für die Germaniumatome (4 bzw.  $6^\circ$ ) kleiner als für die Stickstoffatome (13 bzw.  $15^\circ$ ).<sup>[153]</sup>

Der Vergleich beider Imidverbindungen zeigt, dass im Falle des Germaniumclusters die Abweichung zu den idealen Winkeln deutlich geringer ausfällt als beim entsprechenden Magnesiumimid. Somit lässt sich daraus der Schluss ziehen, dass die tetramere Struktur des Magnesiumimids instabiler als die entsprechende Germaniumverbindung ist, wodurch wiederum der Imidtransfer begünstigt wird.

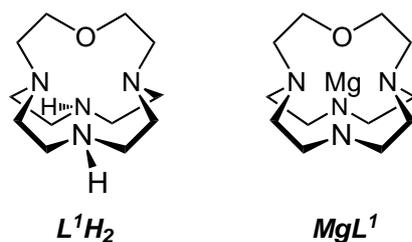
---

\*Die Abweichungen berechnen sich für die  $\text{sp}^3$ -hybridisierten Atome aus der Differenz zwischen dem idealen Tetraederwinkel und dem Winkel in der Molekülstruktur; Bei den Germaniumatomen wird die Differenz zwischen  $90^\circ$  und dem Winkel aus der Molekülstruktur berechnet.

### 3.3 Kryptand $L^1H_2$ (4-Oxa-1,7,10,15-tetraazabi-cyclo[5.5.5]heptadecan)

Nachdem in Kapitel 3.1 und 3.2 die gewünschten Produkte für die  $CO_2$ -Aktivierung nicht erhalten werden konnten, wird nun über einen alternativen Lösungsweg diskutiert. Bis jetzt sind ausschließlich käuflich erwerb-bare elektronenreiche bzw. sterisch anspruchsvolle Guanidine und Amine verwendet worden. Die Reaktionen mit verschiedenen metallorganischen Magnesiumreagenzien haben zu neuen Verbindungen geführt, die allerdings keinen Beitrag zur ursprünglichen Fragestellung leisten konnten.

Aus diesem Grund wird im Folgenden ein neuer Lösungsansatz gesucht, um erfolgreich eine  $CO_2$ -Fixierung durchzuführen. Für diesen Zweck wird das aktive Zentrum des *RuBisCO*-Enzyms näher betrachtet (siehe auch Kapitel 2.3). Im aktiven Zentrum des Enzyms befindet sich ein Magnesiumion, an das die Aminosäuren Glutamat, Aspartat und Lysin koordinieren. Dies bedeutet, dass das Metallion nur von Sauerstoff- und Stickstoffatomen umgeben ist. Auf Basis dieser Information soll zunächst nach einer Verbindung gesucht werden, die für eine Magnesiumkoordination ebenfalls nur Sauerstoffgruppen (wie Glutamat und Aspartat) und Stickstofffunktionen (wie Lysin) aufweist. Ein weiteres Kriterium ist, dass das Zielmolekül mit Magnesium eine monomere Einheit bildet,<sup>[21,22]</sup> das zusätzlich in der Lage ist, über ein nukleophiles Stickstoffatom ein  $CO_2$ -Molekül aufzunehmen. Dahinter verbirgt sich die Absicht, das aktivierte  $CO_2$ -Molekül mit Hilfe des Magnesiumzentrums zu Folgeprodukten wie z. B. Formiaten umzusetzen. Da verhindert werden muss, dass das  $CO_2$ -Molekül unumkehrbar in die Struktur des Magnesiumkomplexes eingebaut wird, soll als letztes Kriterium eine Reversibilität der  $CO_2$ -Anlagerung gegeben sein.



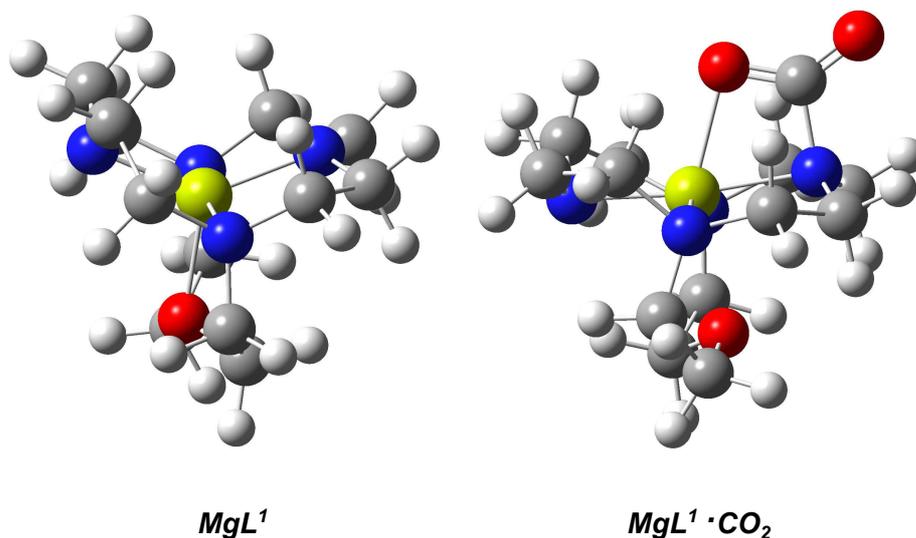
**Abbildung 3.3.1.** Kryptand  $L^1H_2$  mit zwei tertiären Aminen, zwei sekundären Aminen und einer Etherfunktion (*links*) und der entsprechende Magnesiumkryptat  $MgL^1$  (*rechts*).

Ein Molekül, das neben einer Etherbrücke zwei tertiäre und zwei sekundäre Amine aufweist, würde alle Eigenschaften erfüllen und wäre somit ein geeigneter Kandidat. Diese funktionellen Gruppen sind zum Beispiel in einem Kryptanden vereint, dessen Struktur in Abbildung 3.3.1 gezeigt ist. Die sekundären Amine haben die Aufgabe, mit dem später einzuführenden

Magnesiumion eine Magnesiumbisamidbindung auszubilden, um den Kryptaten  $\text{MgL}^1$  zu erzeugen. Dadurch enthält der Komplex elektronenreiche Amide, die über die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome  $\text{CO}_2$  aufnehmen können.

### 3.3.1 Quantenchemische Rechnungen zu $\text{MgL}^1$ und $\text{CO}_2$

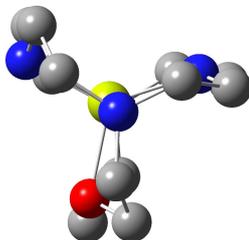
Mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen wird die Struktur des Magnesiumkryptats  $\text{MgL}^1$  optimiert. Außerdem wird durch Hinzunahme von einem  $\text{CO}_2$ -Molekül die  $\text{CO}_2$ -Assimilation zum Magnesiumcarbamat simuliert. Die Berechnungen erfolgen auf dem theoretischen Niveau B3LYP/def2-TZVP. In Abbildung 3.3.2 sind die berechneten und optimierten Strukturen sowohl des Magnesiumkomplexes (*links*) als auch der imaginären Umsetzung mit  $\text{CO}_2$  zu sehen (*rechts*).



**Abbildung 3.3.2.** Mit DFT-Methoden (B3LYP/def2-TZVP) berechnete Strukturen des Magnesiumkryptats  $\text{MgL}^1$  (*links*) und des Magnesiumkomplexes mit  $\text{CO}_2$   $\text{MgL}^1 \cdot \text{CO}_2$  (*rechts*).

Im Magnesiumbisamidkomplex (*links*) befindet sich das Magnesiumatom in einer verzerrt pentagonalen Umgebung. Neben den beiden Stickstoffatomen, die mit den Magnesiumatomen eine Bisamidbindung eingehen, wird es von den zwei tertiären Aminen und der Sauerstofffunktion durch dative Bindungen koordiniert. Die Mg-O-Bindung hat eine Länge von 203.8 pm und die Mg- $\text{N}_{\text{sek.}}$ - bzw. Mg- $\text{N}_{\text{tert.}}$ -Abstände haben Werte von 195.0 und 195.1 bzw. 208.4 und 208.0 pm (Tabelle 3.3.1). Außerdem beträgt die Weite des Winkels  $\sphericalangle(\text{N}_{\text{sek.}}-\text{Mg}-\text{N}_{\text{sek.}})$   $135^\circ$  und die des Winkels  $\sphericalangle(\text{N}_{\text{tert.}}-\text{Mg}-\text{N}_{\text{tert.}})$   $169^\circ$ . Auffällig ist außerdem die Ausrichtung der beiden sekundären Amine. Das freie Elektronenpaar befindet sich einmal oberhalb und einmal unterhalb

des Rings, in dem sich die vier Stickstoffatome befinden (Abbildung 3.3.3).



**Abbildung 3.3.3.** Mit DFT-Methoden (B3LYP/def2-TZVP) berechnete Struktur des Magnesiumkryptats  $MgL^1$ . Die freien Elektronenpaar der Amidstickstoffatome befinden sich einmal oberhalb (*rechts*) und einmal unterhalb des Rings, in dem sich die vier Stickstoffatome befinden. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Wird der Magnesiumkomplex  $MgL^1$  mit einem  $CO_2$ -Molekül umgesetzt, bildet sich ein viergliedriger Ring aus. Dieser besteht zum einen aus dem Magnesium- und einem Stickstoffatom der Magnesiumbisamideinheit und zum anderen aus dem Kohlenstoff- und einem Sauerstoffatom des  $CO_2$ -Moleküls. Außerdem ist dieser Ring mit einem Diederwinkel  $\Phi(Mg-N_{sek.}-C_{CO_2}-O_{CO_2}) = 5^\circ$  beinahe planar und befindet sich zusätzlich in der Ebene, die von den Atomen  $N_{sek.}$ , Mg und  $N_{sek.}$  aufgespannt wird. Durch die Koordination des  $CO_2$ -Moleküls ändert sich die Geometrie des Komplexes deutlich. Während sich die  $Mg-N_{sek.}$  und  $Mg-N_{tert.}$  Abstände kaum verändern, wird die  $Mg-O_{Ether}$ -Bindung auf 232.9 pm stark verlängert. Gleichzeitig wird der Winkel  $\sphericalangle(N_{tert.}-Mg-N_{tert.})$  um  $35.8^\circ$  auf  $204.3^\circ$  und der Winkel  $\sphericalangle(N_{sek.}-Mg-N_{sek.})$  um  $37.8^\circ$  auf  $172.5^\circ$  vergrößert (Tabelle 3.3.1).

Durch die  $CO_2$ -Koordination an das Magnesiumatom wird dieses aus dem Kryptanden herausgezogen. Es bewegt sich vom Sauerstoffatom der Etherbrücke im Liganden hin zum Sauerstoffatom des angreifenden  $CO_2$ -Moleküls. Der Abstand ( $Mg-O_{CO_2}$ ) beträgt 213.1 pm. Besonders wichtig ist aber auch die Reduzierung des Winkels  $\sphericalangle(O-C-O)$  im gebundenen  $CO_2$ -Molekül. Die Abwinklung um  $47^\circ$  auf  $133^\circ$  bedeutet, dass  $CO_2$  aktiviert worden ist und für Folgereaktion zugänglicher geworden ist. Außerdem verlängert sich durch die Bindung an das Magnesiumbisamid die C-O-Bindungslänge im  $CO_2$ -Molekül. Im freien Zustand beträgt sie 116.0 pm, im Magnesiumcarbamats hingegen 121.3 bzw. 126.7 pm. Die größte Verlängerung ist zwischen dem Kohlenstoff- und dem Sauerstoffatom, das an das Magnesiumatom bindet, zu beobachten. Dies ist dadurch zu erklären, dass durch die Ausbildung der zusätzlichen Koordination an das Metallatom Elektronendichte von dem Sauerstoffatom in die Bindung verschoben wird. Dadurch fehlt der entsprechenden C-O-Bindung Elektronendichte, was zu einer Bindungsweitung führt.

Beim Vergleich dieses Magnesiumcarbamats mit den in der Literatur ge-

**Tabelle 3.3.1.** Vergleich ausgewählter Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) und Diederwinkel ( $^{\circ}$ ) der berechneten Strukturen (B3LYP/def2-TZVP) von  $\text{MgL}^1$  und  $\text{MgL}^1 \cdot \text{CO}_2$ .

	$\text{MgL}^1$	$\text{MgL}^1 \cdot \text{CO}_2$
$\text{N}_{tert.}-\text{N}_{tert.}$	414.4	408.1
$\text{N}_{sek.}-\text{N}_{sek.}$	360.0	398.7
$\text{N}_{tert.}-\text{Mg}$	208.4 bzw. 208.0	208.1 bzw. 209.2
$\text{N}_{sek.}-\text{Mg}$	195.1 bzw. 195.0	195.2 bzw. 204.4
$\text{O}_{Ether}-\text{Mg}$	203.8	232.9
$\text{O}_{\text{CO}_2}-\text{Mg}$		213.1
$\text{C}_{\text{CO}_2}-\text{N}_{sek.}$		152.4
$\text{C}_{\text{CO}_2}-\text{O}_{\text{CO}_2(Mg)}$		126.7
$\text{C}_{\text{CO}_2}-\text{O}_{\text{CO}_2(frei)}$		121.3
$\text{N}_{tert.}-\text{Mg}-\text{N}_{tert.}$	168.5	204.3
$\text{N}_{sek.}-\text{Mg}-\text{N}_{sek.}$	134.7	187.5
$\text{O}_{\text{CO}_2}-\text{C}_{\text{CO}_2}-\text{O}_{\text{CO}_2}$		132.7
$\text{O}_{\text{CO}_2}-\text{C}_{\text{CO}_2}-\text{N}_{tert.}-\text{Mg}$		5.2

funden Vertretern gibt es einen entscheidenden Unterschied. Bei dem hier vorgestellten neuen Modellsystem bleibt die Magnesium-Stickstoff-Bindung weiterhin intakt, während sie bei den meisten anderen Verbindungen durch die  $\text{CO}_2$ -Insertion gebrochen wird, was dazu führt, dass mehrkernige Cluster gebildet werden (siehe Kapitel 2.5).<sup>[19,98]</sup> Dadurch ist die gewünschte Rückreaktion nicht möglich, also eine Freisetzung von  $\text{CO}_2$  unter Rückgewinnung des eingesetzten Magnesiumkomplexes. Eine erneute Abgabe von  $\text{CO}_2$  führt zu einer irreversiblen Zerstörung der Verbindung. In dem hier gezeigten neuen System  $\text{MgL}^1$  erfolgt nur eine Koordination des  $\text{CO}_2$ -Moleküls an die Magnesium-Stickstoff-Bindung, wodurch es bei optimalen thermodynamischen Voraussetzungen ohne Zersetzung des Magnesiumbisamids wieder abgestoßen werden kann. Die Struktur des Carbamats erinnert stark

**Tabelle 3.3.2.**  $\Delta(E+ZPE)$  und  $\Delta G^\circ$ -Werte für die  $\text{CO}_2$ -Bindung an das Molekül  $\text{MgL}^1$ . Die Berechnungen erfolgen auf verschiedenen theoretischen Niveaus.

	$\Delta(E + ZPE)$ [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	$\Delta G^\circ$ [ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]
B3LYP/6-31+G*	-65	-20
B3LYP/6-311++G**	-52	-5
B3LYP/def2-TZVP	-42	+4

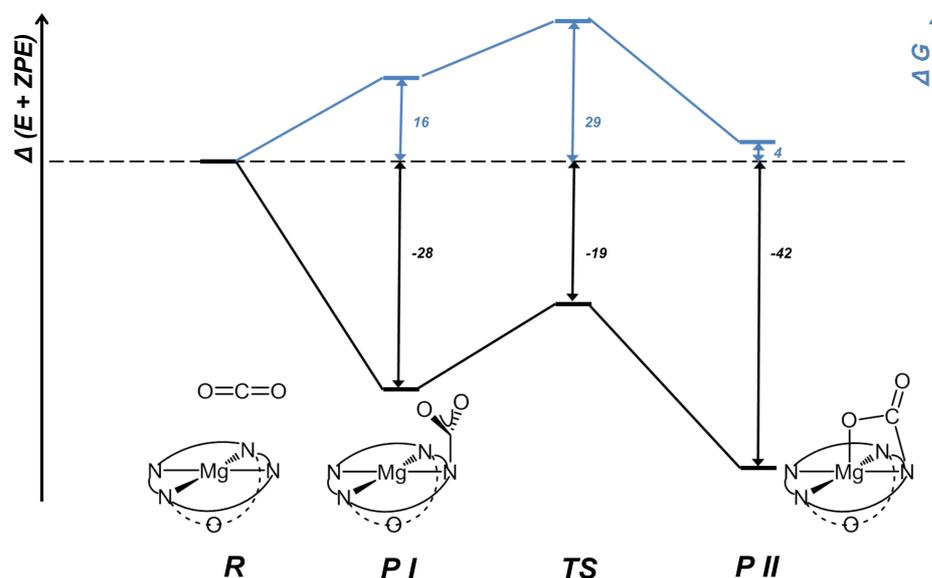
an das Intermediat, das nach quantenchemischen Rechnungen bei einer herkömmlichen Insertion von  $\text{CO}_2$  in die Magnesium-Stickstoffbindung entsteht (siehe Abbildung 2.4.1 in Kapitel 2.4). Doch aufgrund der starren Struktur des Magnesiumbisamids  $\text{MgL}^1$  ist die nachfolgende Insertionsreaktion ausgeschlossen.

Um die Qualität dieses Systems auf die gewünschte Reversibilität hin zu überprüfen, müssen die Energien aller beteiligter Verbindungen für diese Reaktion bestimmt werden (Gleichung 3.3.1). Wichtig ist zum einen der Unterschied der elektronischen Energie  $\Delta(E + ZPE)$  und zum anderen der der freien Enthalpie  $\Delta G^\circ$ , die darüber Auskunft gibt, auf welche Seite der Gleichung sich die Reaktion bei einer vorgegebenen Temperatur (hier 298.15 K) verschiebt.



Die berechneten Werte befinden sich in Tabelle 3.3.2. Es wurden für die Berechnungen das B3LYP-Funktional unter Verwendung verschiedener Basissätze herangezogen. Abhängig vom Basissatz ergeben sich Energieunterschiede von -65, -52 und -42  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Für alle drei Berechnungen ist die erhaltene Energiedifferenz negativ. Da sich allerdings bei dieser Reaktion die Anzahl der Teilchen von zwei auf eins reduziert, spielt zwangsläufig auch die Entropie eine Rolle. Aus diesem Grund ist eine Betrachtung der freien Enthalpie  $\Delta G^\circ$  unerlässlich.

Die Berechnungen mit den Basissätzen 6-31+G\* und 6-311++G\*\* ergeben Werte von -20 und -5  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Das Gleichgewicht befindet sich auf der Seite des Produkts  $\text{MgL}^1 \cdot \text{CO}_2$ . Wird allerdings der Triple- $\zeta$  Basissatz def2-TZVP verwendet, ist der Energiewert mit +4  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  leicht positiv. Dies beutet, dass sich das Gleichgewicht auf die Seite der Reaktanden verschiebt. Aufgrund der Genauigkeit von Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie (Der mittlere absolute Fehler des B3LYP-Functionals beträgt ca. 13  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>[195]</sup> lässt sich festhalten, dass sich der Wert der freien Enthalpie für das betrachtete System nahe am thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Ist  $\Delta G^\circ = 0$ , liegt eine Gleichgewichtssituation vor und keine Reaktion findet statt. Somit sollte es in dem hier vorliegenden Fall möglich



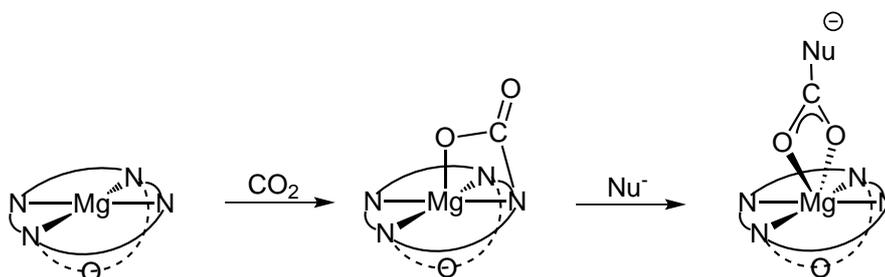
**Abbildung 3.3.4.** Möglicher Reaktionspfad der  $\text{CO}_2$ -Aufnahme durch  $\text{MgL}^1$  (**R**) über die Zwischenstufe **PI** zum Produkt **PII**. Neben der elektronischen Energie  $\Delta E$  mit Nullpunktsenergiekorrektur (*schwarz*) wurde auch die freie Enthalpie  $\Delta G^\circ$  (*blau*) berechnet (B3LYP/def2-TZVP). Die Energien wurden jeweils auf den Reaktand **R** referenziert. Die Angaben sind in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

sein, gemäß Gleichung 3.3.2 durch geeignete Temperaturänderungen die Lage des Gleichgewichtes zu beeinflussen. Dadurch ist eine reversible Reaktion möglich. Nur durch Variation der Temperatur wird entweder  $\text{CO}_2$  aufgenommen oder abgegeben.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T * \Delta S^\circ \quad (3.3.2)$$

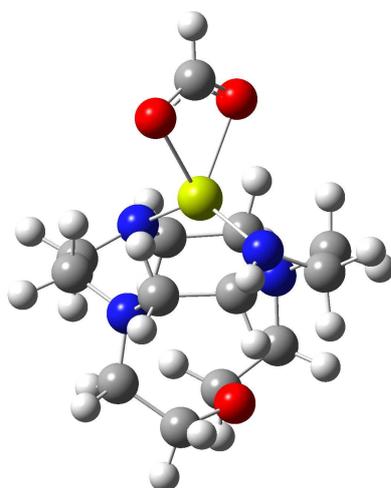
Um den Verlauf der Aufnahme und Abgabe besser zu verstehen, ist in Abbildung 3.3.4 ein theoretischer Reaktionspfad skizziert. Laut diesem bildet sich bei der Reaktion zwischen  $\text{MgL}^1$  und  $\text{CO}_2$  (**R**) zunächst eine Zwischenstufe **PI**, deren Energie um  $28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  niedriger als die der Reaktanden ist. Da allerdings durch die  $\text{CO}_2$ -Aufnahme die Entropie erniedrigt wird, steigt die freie Enthalpie  $\Delta G^\circ$  um  $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  an.

In dieser Zwischenstufe ist das  $\text{CO}_2$ -Molekül zwar schon abgewinkelt, die Reduktion des Winkels  $\angle(\text{O-C-O})$  beträgt allerdings im Vergleich zum Produkt **PII** nur  $135^\circ$ . Außerdem liegt hier ein Diederwinkel  $\Phi(\text{Mg-N}_{\text{sek.}}-\text{C}_{\text{CO}_2}-\text{O}_{\text{CO}_2})$  von  $90^\circ$  vor. Die  $\text{CO}_2$ -Gruppe steht somit senkrecht zur Magnesiumbisamidenebene. Nach Durchschreiten eines Übergangszustandes von  $9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $\Delta G^\circ = 13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) geht die Verbindung ins Produkt **PII** über, dessen Geometrie und Energie bereits diskutiert worden sind (siehe Tabellen 3.3.1 und 3.3.2).



**Abbildung 3.3.5.** Schematische Darstellung der  $CO_2$ -Aufnahme durch  $MgL^1$  und anschließende Umsetzung mit einem Nukleophil.

Aufgrund dieser quantenchemischen Rechnungen hat sich herausgestellt, dass  $MgL^1$  ein geeigneter Kandidat für eine potentielle  $CO_2$ -Fixierung ist. Jetzt stellt sich die Frage, ob es auch in der Lage ist, das aktivierte  $CO_2$ -Molekül durch die Hinzunahme eines Nukleophils in eine andere Verbindung umzuwandeln (Abbildung 3.3.5).

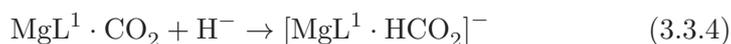


**Abbildung 3.3.6.** Mit DFT-Methoden (B3LYP/def2-TZVP) berechnete Struktur des Hydrierungsprodukts  $[MgL^1 \cdot HCO_2]^-$  aus der Umsetzung von  $MgL^1 \cdot CO_2$  mit einem Hydridanion  $H^-$ .

Wird in einer weiteren DFT-Rechnung der Komplex  $MgL^1 \cdot CO_2$  zum Beispiel mit einem Hydridanion umgesetzt, entsteht ein Magnesiumkryptat, an dem ein Formiatanion gebunden ist. Dieses Anion entsteht durch einen nukleophilen Angriff des Hydridions an das elektrophile Kohlenstoffatom des gebundenen  $CO_2$ -Moleküls. Dadurch kommt es zu einer Umlagerung innerhalb der Verbindung. Im neuen Magnesiumformiatkomplex bindet das Anion der Ameisensäure über eine Dihapto-Koordination (Abbildung 3.3.6). Gleichzeitig wird das Magnesiumatom weiter aus dem Kryptanden heraus-

gezogen. Der Winkel  $\sphericalangle(\text{N}_{\text{sek.}}-\text{Mg}-\text{N}_{\text{sek.}})$  vergrößert sich auf  $228^\circ$  und die  $\text{Mg}-\text{N}_{\text{tert.}}$  Abstände verlängern sich auf 287.1 und 280.5 pm. Wie auch in der Abbildung 3.3.6 zu erkennen ist, ist das Magnesiumatom nicht mehr vom Kryptanden eingeschlossen. Durch die starke Magnesium-Sauerstoffbindung zu dem Formiatanion kann es nicht mehr im Käfig gehalten werden. Der  $\text{Mg}-\text{O}_{\text{Ether}}$  Abstand verlängert sich auf 418.4 pm.

Interessant ist auch der energetische Vergleich der Hydridanionaufnahme zum einen durch ein freies  $\text{CO}_2$ -Molekül und zum anderen durch das im  $\text{MgL}^1 \cdot \text{CO}_2$ -Komplex gebundene, wobei ein freies bzw. komplexiertes Formiat-Anion entsteht. Hierzu werden die Änderungen der elektronischen Energie  $\Delta(E + ZPE)$  und der freien Enthalpie  $\Delta G^\circ$  (B3LYP/def2-TZVP) beider Reaktionen (Gleichung 3.3.3 und 3.3.4) miteinander verglichen.

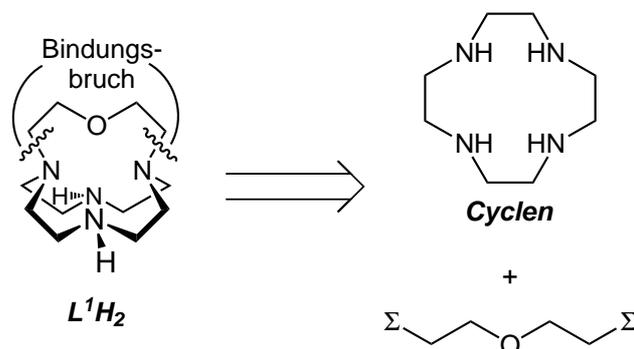


Aus den durchgeführten quantenchemischen Rechnungen geht hervor, dass die Reaktion aus Gleichung 3.3.4 um  $\Delta[\Delta(E + ZPE)] = 129 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bzw.  $\Delta(\Delta G^\circ) = 127 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  günstiger als die unkatalysierte Reaktion ist (Gleichung 3.3.3). Durch die vorangegangene Aktivierung des  $\text{CO}_2$ -Moleküls wird die Bildung des Formiat-Anions erleichtert. Dies liegt vor allem an der Tatsache, dass im  $\text{MgL}^1 \cdot \text{CO}_2$ -Komplex das  $\text{CO}_2$ -Molekül bereits um  $47^\circ$  auf  $133^\circ$  abgewinkelt worden ist. Im Formiatkomplex  $[\text{MgL}^1 \cdot \text{HCO}_2]^-$  beträgt der  $\sphericalangle(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ -Winkel  $124^\circ$  (im freien Formiat-Anion  $131^\circ$ ). Dies bedeutet, dass im gebundenen  $\text{CO}_2$  nur eine zusätzliche Winkeländerung von  $9^\circ$  erforderlich ist. Im Vergleich dazu muss für die Darstellung des Formiat-Anions aus nicht gebundenem  $\text{CO}_2$  (Gleichung 3.3.3) der  $\sphericalangle(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ -Winkel um  $49^\circ$  verkleinert werden.

Damit konnte gezeigt werden, dass der Magnesiumkryptatkomplex laut den obigen quantenchemischen Rechnungen zum einen  $\text{CO}_2$  aufnehmen und aktivieren kann und zum anderen auch die Fähigkeit besitzt, es zum Beispiel durch die Hinzugabe eines Nukleophils in eine neue Verbindung zu überführen. Für diese Transformation des  $\text{CO}_2$ -Moleküls ist es unabdingbar, dass ein Metallzentrum (in diesem Fall ein Magnesiumatom) anwesend ist, um diese Schritte katalytisch zu ermöglichen.

### 3.3.2 Synthese von $\text{L}^1\text{H}_2$

Nach den quantenchemischen Betrachtungen des Magnesiumbisamidkomplexes  $\text{MgL}^1$  sollen nun die erhaltenen Resultate durch Experimente bestätigt werden. Dazu soll der Ligand  $\text{L}^1\text{H}_2$  hergestellt werden, wobei zunächst eine retrosynthetische Analyse erfolgt. Der Ligand stellt ein bizyklisches System dar und weist zusätzlich eine hohe Symmetrie auf. Die besten Schnitte zum

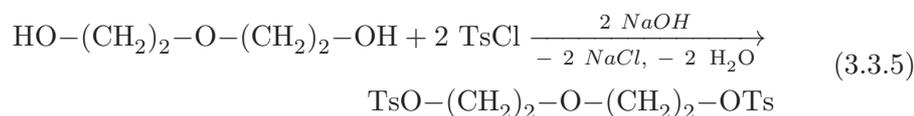


**Abbildung 3.3.7.** Retrosynthese für die Darstellung von  $L^1H_2$  aus Cyclen und einem funktionalisierten Diethylglykol.

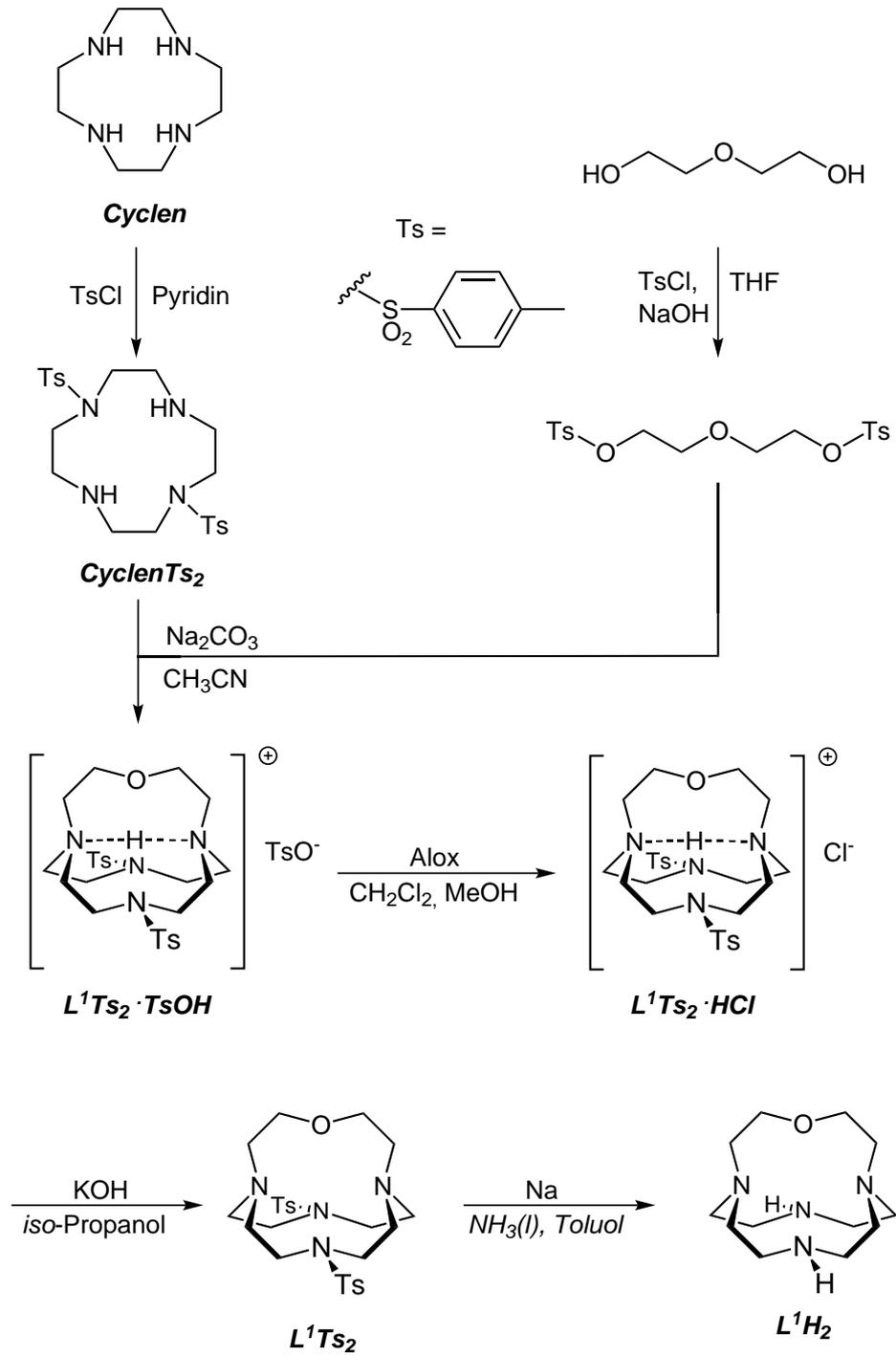
Zerlegen des Bicyklus sind daher an den tertiären Aminen zu finden. Erfolgt das Schneiden zwischen den Stickstoff- und den Kohlenstoffatomen, die in Nachbarschaft zur Sauerstofffunktion liegen, wird zum einen ein Ether erhalten und zum anderen ein zyklischer Ring mit vier sekundären Aminen (Abbildung 3.3.7). Damit hat man zwei Ausgangsverbindungen: Das zyklische Tetraamin, das auch Cyclen genannt wird, und ein Diethylether, der an beiden Enden für eine nukleophile Substitution funktionalisiert werden muss.

In Abbildung 3.3.8 ist eine Übersicht über die verwendete Syntheseroute zu sehen. Ausgangsstoffe sind das zyklische Tetraamin Cyclen und der zweiwertige Alkohol Diethylglykol. Beide Verbindungen müssen aber zunächst für die Bildung des gewünschten Bicyklus modifiziert werden, bevor sie miteinander reagieren können.

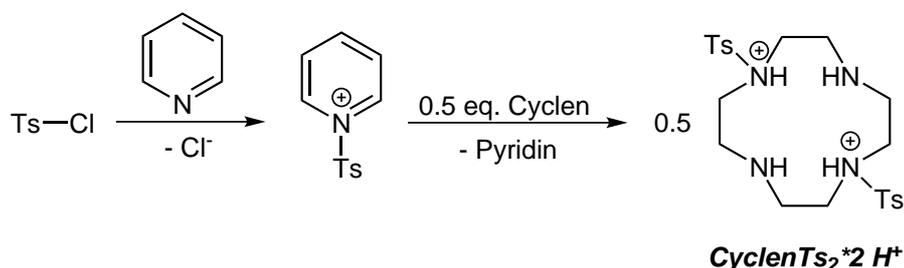
Zunächst muss der Diethylether aktiviert werden, wobei für solch eine Funktionalisierung Tosylatgruppen, die als gute Abgangsgruppen bekannt und ideal für nukleophile Substitutionen sind, eine gute Wahl darstellen. Als Ausgangsverbindung wird hierfür der zweiwertige Alkohol Diethylglykol verwendet. Durch Umsetzung mit zwei Äquivalenten Tosylchlorid in Anwesenheit der Base Natriumhydroxid in THF, wird in hohen Ausbeuten Ditosyldiethylglykol erhalten (Gleichung 3.3.5).<sup>[196]</sup>



Lässt man diesen aktivierten Ether mit dem Cyclenring reagieren, sind zwei Produkte vorstellbar. Zum einen kann es eine 1,4-Verknüpfung geben, wobei hier zwei benachbarte, sekundäre Amin mit dem Ditosyldiethylglykol eine Bindung eingehen, und zum anderen die gewünschte 1,7-Verknüpfung. Um sicherzustellen, dass die letztere Variante eintritt, wird



**Abbildung 3.3.8.** Syntheseroute für den Kryptanden  $L^1H_2$  aus Cyclen und Diethylenglykol.



**Abbildung 3.3.9.** Darstellung des Dikations  $\text{CyclenTs}_2 \cdot 2\text{H}^+$  aus Cyclen und Tosylchlorid in Pyridin.

das Cyclen vor dieser Reaktion modifiziert. Durch Einführung von zwei Tosylgruppen an zwei gegenüberliegenden sekundären Aminen, wird das Cyclen so geschützt, dass nur noch eine 1,7-Verknüpfung möglich ist.<sup>[197,198]</sup>

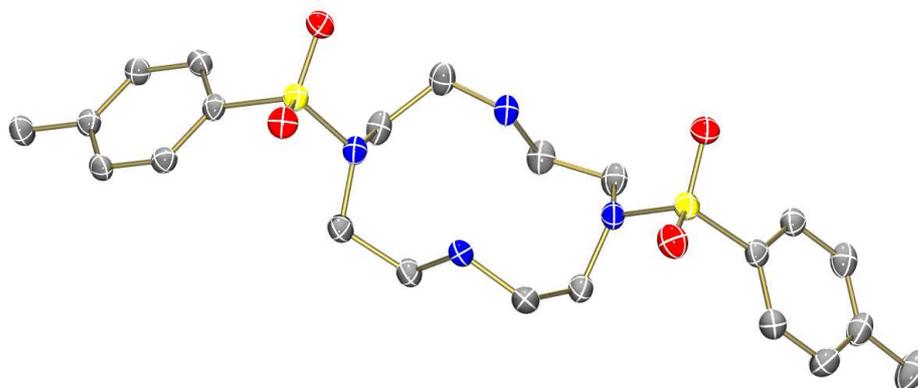


Die selektive Umsetzung der beiden gegenüberliegenden Amine zum 1,7-Regioisomer ist bei dieser Reaktion hauptsächlich mit der Größe der Tosylgruppen und ihrer damit verbundenen sterischen Abstoßung zu begründen (Gleichung 3.3.6).<sup>[197]</sup> Eine weitere Ursache ist in der Beobachtung zu finden, dass die zweifache Protonierung von Cyclen durch Säuren immer an den gegenüberliegenden Stickstoffatomen stattfindet. Dies bedeutet, dass auch die Ladungsabstoßung für die Selektivität verantwortlich ist.<sup>[199]</sup> Hierbei kann die Wahl des Lösungsmittel entscheidend sein. Das eingesetzte Tosylchlorid reagiert mit Pyridin zum Tosylpyridiniumkation, welches viel reaktiver als Tosylchlorid ist. Dieses kann wiederum schnell mit Cyclen über einen Amin-austauschmechanismus ein Dikation bilden (Abbildung 3.3.9). Dadurch wird aufgrund der oben beschriebenen Ladungsabstoßung keine weitere Reaktion zu Produkten mit höherem Substitutionsgrad stattfinden.

Das dargestellte zweifachgeschützte Cyclen wird ohne weitere Aufarbeitung für die nächste Reaktion eingesetzt. Durch Umkristallisation aus Methanol ist allerdings eine Aufreinigung von  $\text{CyclenTs}_2$  möglich (Abbildung 3.3.10).

$\text{CyclenTs}_2$  kristallisiert lösungsmittelfrei in Form von farblosen, orthorhombischen Quadern in der Raumgruppe  $Pbca$  aus. Hier beträgt der  $N_{\text{sek.}}-N_{\text{sek.}}$ -Abstand 337.2 pm und der  $N_{\text{tert.}}-N_{\text{tert.}}$ -Abstand hat eine Länge von 492.8 pm. In der Molekülstruktur sind die Tosylgruppen so angeordnet, dass beide auf einer Seite des Cyclenrings stehen.

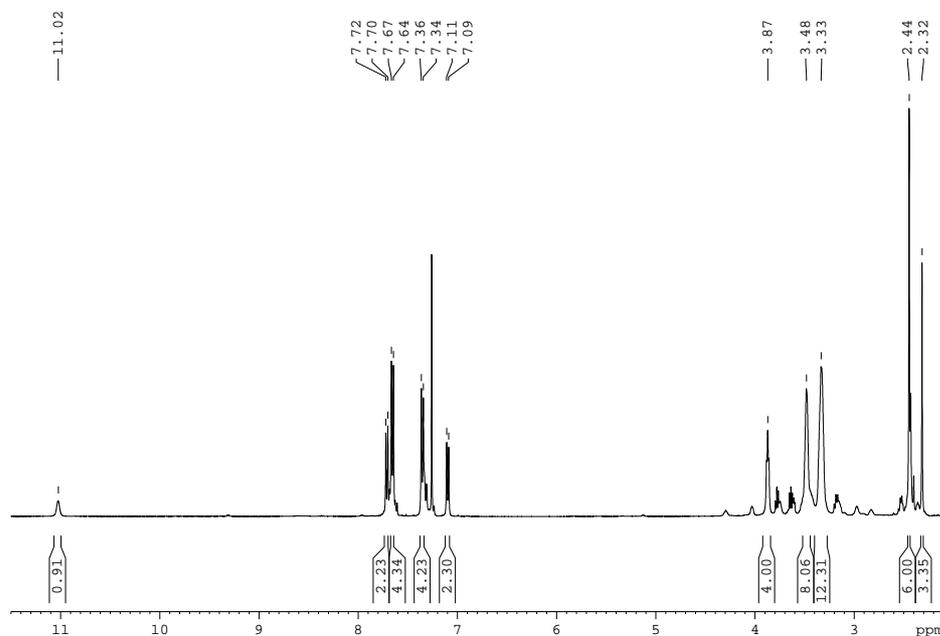
Im nächsten Syntheseschritt wird das geschützte Cyclen ( $\text{CyclenTs}_2$ ) mit dem aktivierten Diethylenglykol zur Reaktion gebracht. Dazu wird zusätzlich Natriumcarbonat im Überschuss zugegeben, um die bei dieser Umset-



**Abbildung 3.3.10.** Molekülstruktur von CyclenTs<sub>2</sub> bei 200 K. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Grau, Kohlenstoffatom; Gelb, Schwefelatom; Blau, Stickstoffatom; Rot, Sauerstoffatom. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

zung entstehenden protonierten Spezies zu neutralisieren. Nach zwei Tagen Rühren unter Rückfluss ist die Reaktion beendet.

Beim Betrachten des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums (Abbildung 3.3.11) sieht man zunächst zwei Singulets bei 2.45 und 2.32 ppm im Verhältnis 6:3, die von den Methylgruppen der Tosyleinheiten stammen. Bei tieferem Feld gibt es

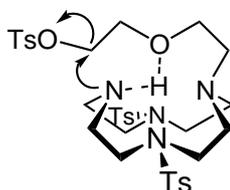


**Abbildung 3.3.11.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Salzes L<sup>1</sup>Ts<sub>2</sub> · TsOH - verunreinigt (399.89 MHz, CDCl<sub>3</sub>).

Absorptionen bei 3.87, 3.48 und 3.33 ppm (4:8:12), die zu den Protonen des Cyclenringes gehören. Im aromatische Bereich sind vier Signalsätze im Verhältnis 2:4:4:2 zu sehen, die zum einen zu den beiden Tosylamiden und zum anderen zu einem Tosylatanion gehören. Außerdem befindet sich im sehr tiefen Feld bei 11.0 ppm eine breite Absorption, die zu einem NH-Proton gehört.

Das Spektrum ist mit der Struktur des gewünschten Kryptanden in Einklang zu bringen, der neben den zwei Tosylgruppen noch zusätzlich ein Proton trägt. Das Gegenion ist vermutlich ein Tosylatanion. Auch das Massenspektrum ( $FAB^+$ ) bestätigt, dass die Synthese des bityklischen Systems erfolgreich war. Dieses zeigt neben dem Signal für die protonierte Spezies  $[L^1Ts_2 \cdot H]^+$  ( $m/z = 551.2$ ) ebenfalls ein schwaches Signal bei  $m/z = 1273.4$ , welches dem Cluster  $\{[L^1Ts_2 \cdot H]_2(TsO)\}^+$  zugeordnet werden kann.

Nun gilt es zu klären, warum im  $^1H$ -NMR-Spektrum das oben erwähnte NH-Signal bei 11.0 ppm zu finden ist. Die starke Entschirmung lässt darauf schließen, dass dieses Proton von mehreren elektronenziehenden Bindungspartnern koordiniert wird. Die logische Erklärung dafür ist, dass es im Innern des Kryptanden eingeschlossen ist und an den vier Stickstoff- und einem Sauerstoffatom gebunden ist. Aufgrund der Tatsache, dass es im  $^1H$ -NMR-Spektrum nur ein Signal liefert, kann davon ausgegangen werden, dass es sich relativ zur NMR-Zeitskala bei allen fünf möglichen Koordinationspartnern mit gleicher Wahrscheinlichkeit aufhält.

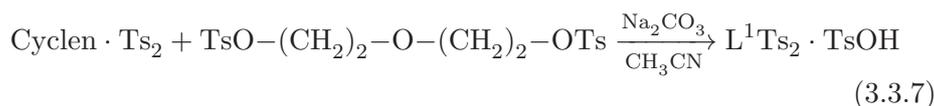


**Abbildung 3.3.12.** Templateffekt des NH-Protons bei der Ringbildung zu  $CyclenTs_2 \cdot TsOH$ .

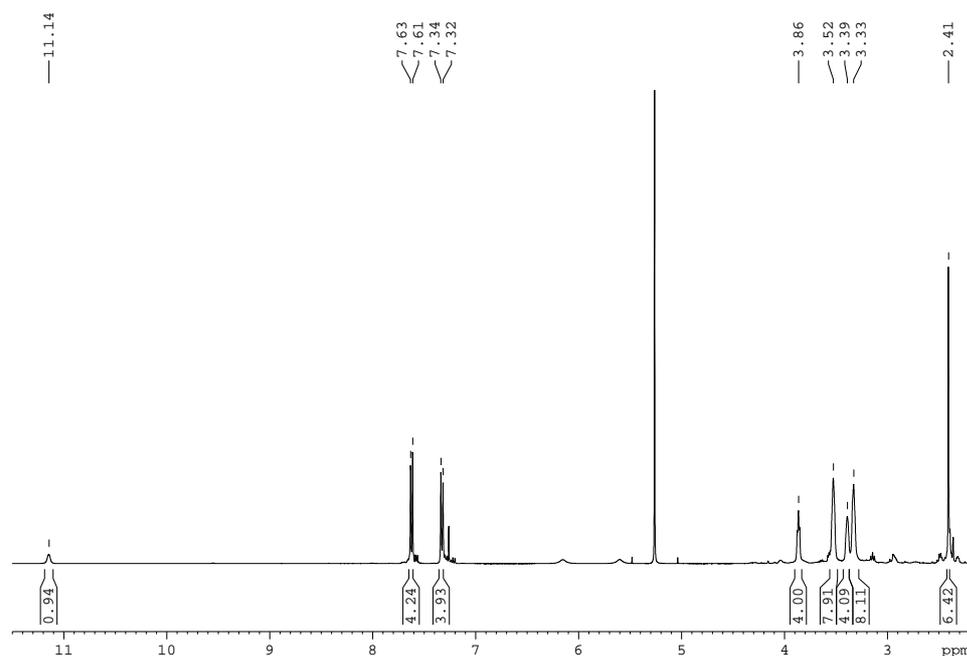
Der Grund für den Einschluss dieses Protons ist ein Templateffekt, der während des Ringschlusses auftritt. Nachdem die erste nukleophile Substitutionsreaktion zwischen Diethylenglykol und  $CyclenTs_2$  stattgefunden hat, kann das Intermediat eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem zweiten, verbleibenden NH-Proton des Cyclenringes und der Etherfunktion des Diethylenglykols ausbilden (Abbildung 3.3.12).<sup>[200]</sup> Das bedeutet, dass für die Koordination das Proton im Innern der Verbindung sein muss und dort durch mehrere koordinative Bindungen stabilisiert wird. Das zweite Tosylation des Diethylenglykols spaltet sich ab und stellt das Gegenion zur protonierten Spezies  $[L^1Ts_2 \cdot H]^+$  dar. Eine schematische Zeichnung dieser Verbindung ist in Abbildung 3.3.8 zu sehen ( $L^1Ts_2 \cdot TsOH$ ). Da es sich beim Kation um einen Kryptanden handelt, der ein Proton in seinem Hohlraum

aufgenommen hat, lässt sich das dazugehörige Kation auch folgendermaßen ausdrücken:  $[H^+ \subset L^1Ts_2]$ .<sup>[201]</sup> J. M. Lehn hat für Kryptate, die Einlagerungsverbindungen darstellen, das mathematische Teilmengensymbol eingeführt, um diese von anderen Komplexverbindungen abzugrenzen.

Die Gleichung für diese Reaktion lautet folgendermaßen:



Wird das Salz  $L^1Ts_2 \cdot TsOH$  säulenchromatographisch (Aluminiumoxid 90 neutral) unter Verwendung von  $CH_2Cl_2$  und MeOH (97:3) als mobile Phase gereinigt, erfolgt ein Austausch des Anions. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum des Eluats sind die Signale des Tosylatanions nahezu verschwunden, wobei die anderen Absorptionen im Vergleich zu  $L^1Ts_2 \cdot TsOH$  weitestgehend gleich bleiben. Dies bedeutet, dass die kationische Spezies unverändert  $[L^1Ts_2 \cdot H]^+$  ist und das Anion gegen eine Verbindung ausgetauscht wird, die im  $^1H$ -NMR-Spektrum keine Absorptionen zeigt (Abbildung 3.3.13).



**Abbildung 3.3.13.**  $^1H$ -NMR-Spektrum des Salzes  $L^1Ts_2 \cdot HCl$  - verunreinigt (399.89 MHz,  $CDCl_3$ ).

Mit Hilfe einer massenspektrometrischen Untersuchung kann gezeigt werden, dass es sich vermutlich um ein Chlorid-Anion handelt. Hier gibt es neben dem Signal bei  $m/z = 551.2$ , das dem Kation  $[L^1Ts_2 \cdot H]^+$  zugeordnet werden kann, noch ein kleineres bei  $m/z = 1273.4$ , welches dem Cluster

$\{[L^1Ts_2 \cdot H]_2(Cl)\}^+$  entspricht. Durch die säulenchromatographische Reinigung wird somit zusätzlich das große, voluminöse Tosylatanion durch das kleine Chlorid-Anion ersetzt. Als Quelle für das Chlorid-Anion kommt nur das Lösungsmittel  $CH_2Cl_2$  in Frage, da sonst keine chlorhaltigen Chemikalien eingesetzt worden sind.

Da bei der obigen Reaktion (Gleichung 3.3.7) eine salzartige Verbindung erhalten wird, die ein eingeschlossenes Proton trägt, muss im nächsten Schritt dieses wieder entfernt werden, um zur neutralen Spezies  $L^1 \cdot Ts_2$  zu gelangen. Aus einigen Veröffentlichungen geht hervor, dass die Deprotonierung in ähnlichen Systemen nur sehr schwer durchzuführen ist.<sup>[168,202,203]</sup> Daher wird zunächst die Reaktion mit den kleinen, reaktiven Deprotonierungsreagenzien Natrium- und Kaliumhydrid auf ihre Deprotonierungsfähigkeit hin überprüft. Obwohl Kalium- im Vergleich zu Natriumhydrid das größere Gegenion zum Hydridanion besitzt, wird die Reaktion aufgrund seiner höheren Reaktivität zuerst mit diesem Salz in THF durchgeführt. Da hier allerdings keine Deprotonierung feststellbar ist, kommt das Natriumsalz zum Einsatz. In diesem Fall tritt eine Reaktion ein. Das ist besonders gut daran zu erkennen, dass im  $^1H$ -NMR-Spektrum das breite NH-Signal bei 11.0 ppm verschwindet. Die Größe des Gegenions der eingesetzten Base scheint eine wichtige Rolle bei der Reaktion zu spielen.

Interessant ist auch die Tatsache, dass beim Durchführen dieser Umsetzung mit  $L^1Ts_2 \cdot TsOH$  statt mit dem Chloridsalz  $L^1Ts_2 \cdot HCl$  keine Reaktion eintritt. Der Erfolg der Reaktion ist somit auch von der Größe des Gegenions der protonierten Ausgangsverbindung abhängig. Möglicherweise liegt hier in dem verwendeten unpolaren Lösungsmittel THF ein Kontaktpaar vor, wobei das Tosylatanion das Proton so stark abschirmt, dass dieses für eine Reaktion mit dem Hydridsalz nicht mehr zugänglich ist.

Es hat sich bei dieser Methode zur Deprotonierung allerdings gezeigt, dass die Verwendung mit Natriumhydrid nicht sehr zuverlässig ist. Oft hat es bei identischen Reaktionsbedingungen keine Umsetzung gegeben. Aus diesem Grund ist auch nach einer Alternative gesucht worden. Sehr gut hat die Reaktion mit Kaliumhydroxid in *iso*-Propanol funktioniert. Hierbei wird zunächst sowohl  $L^1Ts_2 \cdot HCl$  als auch Kaliumhydroxid in *iso*-Propanol gelöst. Werden beide Lösungen vereint, beginnt sofort ein farbloser Niederschlag auszufallen (Gleichung 3.3.8).



Im  $^1H$ -NMR-Spektrum ist das NH-Signal im tiefen Feld vollständig verschwunden (Abbildung 3.3.14). Auch im übrigen Spektrum ist keine Verunreinigung festzustellen. Obwohl Verbindung  $L^1Ts_2 \cdot HCl$  nur als Rohprodukt eingesetzt wird, fällt von den organischen Komponenten nur das gewünschte Produkt aus. Die Verunreinigungen bleiben in *iso*-Propanol gelöst und kön-

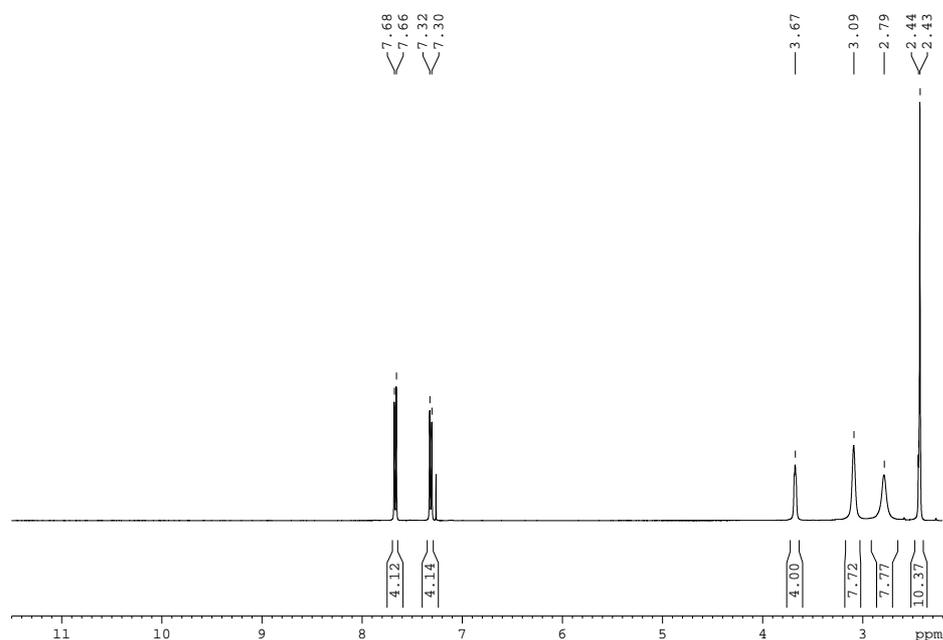


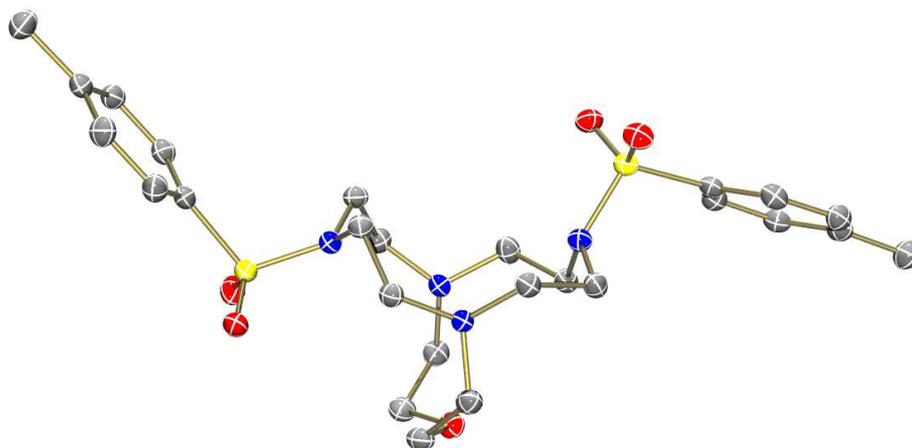
Abbildung 3.3.14.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\text{L}^1\text{Ts}_2$  (399.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

nen leicht abgetrennt werden. Es ist somit in diesem Fall leicht möglich, den Kryptanden  $\text{L}^1\text{Ts}_2$  zu deprotonieren auch ohne drastische Reaktionsbedingungen anzuwenden. Ein Grund für diese leichte Deprotonierung kann die Tatsache sein, dass  $\text{L}^1\text{Ts}_2$  im Kryptandkäfig nur ein Sauerstoffatom besitzt. Die anderen derartig untersuchten Verbindungen, bei denen die Deprotonierung sehr schwierig ist, haben wie der [1.1.1]-Kryptand drei Sauerstofffunktionen.<sup>[168]</sup> Durch die größere Elektronegativität von Sauerstoff im Vergleich zu Stickstoff wird vermutlich das Proton stärker im Käfig festgehalten und ist schwerer mit Deprotonierungsreagenzien zu entfernen.

Zur genaueren Untersuchung dieser Verbindung ist es gelungen, von der neutralen Spezies  $\text{L}^1\text{Ts}_2$  die Molekülstruktur mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse zu erhalten. Es kristallisiert lösungsmittelfrei in Form von farblosen, monoklinen Quadern in der Raumgruppe  $\text{P}2(1)/n$  aus Acetonitril aus (Abbildung 3.3.15).

Die Gestalt des Käfigs kommt der des berechneten Moleküls  $\text{MgL}^1$  sehr nahe. Der  $\text{N}_{\text{tert.}}-\text{N}_{\text{tert.}}$ -Abstand beträgt 361.3 pm und der  $\text{N}_{\text{Tosyl}}-\text{N}_{\text{Tosyl}}$ -Abstand besitzt eine Länge von 449.0 pm (Tabelle 3.3.3). Mit den Abständen von 423.8 bzw. 419.8 pm sind die  $\text{N}_{\text{Tosyl}}-\text{O}$ -Abstände etwas kleiner als die Distanz zwischen den beiden  $\text{N}_{\text{Tosyl}}$ -Atomen. Hier ist ebenfalls auffällig, dass beide Tosylgruppen eine unterschiedliche Ausrichtung besitzen. Hier befindet sich eine oberhalb und eine unterhalb des Cyclenrings.

Nach der erfolgreichen Deprotonierung von  $\text{L}^1\text{Ts}_2 \cdot \text{HCl}$  zu  $\text{L}^1\text{Ts}_2$  müssen im letzten Schritt beide Schutzgruppen entfernt werden. Die Standardme-



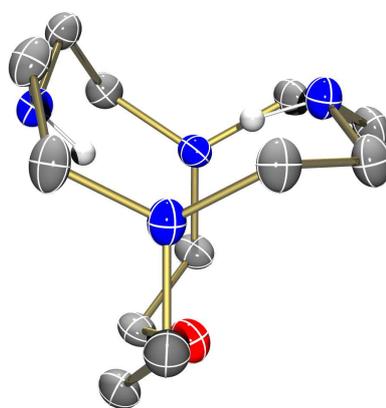
**Abbildung 3.3.15.** Molekülstruktur von  $L^1Ts_2$  bei 100 K. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Grau, Kohlenstoffatom; Gelb, Schwefelatom; Blau, Stickstoffatom; Rot, Sauerstoffatom. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

thode ist hierbei die reduktive Spaltung mit einem Alkalimetall in flüssigem Ammoniak. Üblicherweise wird bei dieser Reaktion in einer THF/ $NH_3(l)$ -Mischung gearbeitet.<sup>[204]</sup> In dem hier vorliegenden Fall führt diese Vorgehensweise allerdings zu Problemen. Bei der wässrigen Aufarbeitung, die üblicherweise im Anschluss daran durchgeführt wird, werden die Reduktionsprodukte der Tosylschutzgruppe mitgeschleppt und lassen sich hieraus nur schwer abtrennen. Der freie Ligand  $L^1H_2$  ist zwar sublimierbar, die Verunreinigungen aber zum Teil auch. Deshalb wird hier ein alternativer Weg zur Darstellung des reinen Liganden vorgestellt. Statt THF zu verwenden, kommt Toluol zum Einsatz. Dieses bildet mit  $NH_3(l)$  zwar nur eine Suspension, unter kräftigem Rühren ist die reduktive Spaltung aber trotzdem problemlos durchführbar. Nach beendeter Umsetzung wird die Reaktion nicht mit Wasser oder Methanol gequenchet, sondern es wird der gesamte Ammoniak bei Raumtemperatur verdampft. Von der zurückbleibenden Reaktionsmischung wird die Toluollösung abfiltriert und eingeeengt. Da sich die Reduktionsprodukte der Tosylgruppe nicht in Toluol lösen, lassen sich diese dadurch leicht abtrennen. Der Rückstand des Filtrats kann zum Schluss mit Hilfe einer Kugelrohrdestillationsapparatur unter milden Bedingungen sublimiert werden. Das Sublimat ist der gewünschte Ligand  $L^1H_2$  in sehr reiner Form.

Nach der erfolgreichen Abspaltung der Schutzgruppen während der Reduktion müssen anschließend die entsprechenden Stickstoffatome wieder protoniert worden sein. Da bei dieser Synthese keine Protonenquelle (wie Methanol oder  $NH_4Cl$ ) zugegeben worden ist, müssen die nötigen Protonen aus dem Reaktionsmedium stammen. Die einzige plausible Möglichkeit stellt die

**Tabelle 3.3.3.** Vergleich ausgewählter Bindungslängen (pm) aus den Molekülstrukturen von  $L^1Ts_2$  und  $L^1H_2$ .

	$L^1Ts_2$	$L^1H_2$
$N_{Tosyl}-N_{Tosyl}$ bzw. $N_{sek.}-N_{sek.}$	449.0	345.3
$N_{tert.}-N_{tert.}$	361.3	410.6
$N_{Tosyl}/N_{sek.}-O$	419.8 bzw. 423.8	343.9 bzw. 344.9



**Abbildung 3.3.16.** Molekülstruktur von  $L^1H_2$  bei 100 K. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Grau, Kohlenstoffatom; Blau, Stickstoffatom; Rot, Sauerstoffatom. Die Wasserstoffatome wurden mit Ausnahme der NH-Protonen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Abstraktion von Protonen aus dem Ammoniak dar. Mit einem  $pK_s$ -Wert von 41 (DMSO)<sup>[205]</sup> ist Ammoniak zwar eine sehr schwache Säure, aber immerhin saurer als sekundäre Amine ( $pK_s$ -Wert (Pyrrolidin in DMSO) = 44).<sup>[205]</sup> Demzufolge hat das basischere Aminanion, welches formal bei der reduktiven Spaltung der Tosylgruppen entsteht, das Potential, dem Lösungsmittel  $NH_3$  ein Proton zu entziehen.

Wird eine konzentrierte Acetonitrillösung des Liganden bei  $-20\text{ °C}$  gelagert, fallen nach einem Tag Kristalle aus, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet sind.  $L^1H_2$  kristallisiert lösungsmittelfrei in Form von farblosen, monoklinen Quadern in der Raumgruppe  $P2(1)/n$  aus (Abbildung 3.3.16).

Tabelle 3.3.3 stellt die wichtigsten Bindungslängen zwischen  $L^1Ts_2$  und  $L^1H_2$  gegenüber. Der Vergleich beider Molekülstrukturen zeigt, dass der  $N_{tert.}-N_{tert.}$ -Abstand von 361.1 pm ( $L^1Ts_2$ ) auf 410.6 pm ( $L^1H_2$ ) verlängert wird. Gleichzeitig wird allerdings der  $N_{Tosyl}-N_{Tosyl}$ -Abstand in  $L^1Ts_2$  von 449.0 pm auf 345.3 pm ( $N_{sek.}-N_{sek.}$ ) in  $L^1H_2$  verkürzt. Die sterisch anspruchsvollen Tosylgruppen scheinen einen Einfluss auf die Struktur des

**Tabelle 3.3.4.** Ausgewählte Bindungslängen (pm) von  $L^1H_2$  bei 100 K und der Vergleich sowohl mit der optimierten Struktur als auch mit der berechneten Struktur des Komplexes  $MgL^1$  aus DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP).

	(exp.)[ $L^1H_2$ ]	(theo.)[ $L^1H_2$ ]	(theo.)[ $MgL^1$ ]
$N_{sek.}-N_{sek.}$	345.3	351.3	360.0
$N_{tert.}-N_{tert.}$	410.6	416.5	414.4
$N_{sek.}-O$	343.9 bzw. 344.9	344.7 bzw. 347.2	318.0 bzw. 344.7
$N_{tert.}-O$	286.4 bzw. 285.5	289.6 bzw. 289.6	281.3 bzw. 285.1

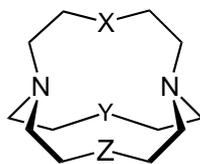
Kryptanden auszuüben, was zu einer Verzerrung derselben führt. Wichtig ist auch die Tatsache, dass in beiden Verbindungen die sogenannten apikalen Amine eine sogenannte *endo-endo*-Konfiguration einnehmen. Die Nomenklatur ist von J. M. Lehn eingeführt worden und soll dabei helfen, zwischen solchen Kryptanden zu unterscheiden, deren apikale Amine nach innen (*endo*) bzw. nach außen (*exo*) gerichtet sind.<sup>[168,206]</sup>

In  $L^1H_2$  sind die Abstände  $N_{sek.}-N_{sek.}$  und  $N_{sek.}-O$  fast gleich lang. Dies deutet auf eine hohe Symmetrie innerhalb des Moleküls hin. Wird durch diese drei Atome eine Ebene gelegt, ist erkennbar, dass es sich um eine  $C_s$ -Symmetrie handelt (Abbildung 3.3.18).

Beim Betrachten des  $^{13}C$ -NMR-Spektrums fällt allerdings auf, dass nur vier Absorptionen des Liganden sichtbar sind. Laut Molekülstruktur aus der Kristallstrukturanalyse müssten jedoch sechs Signale auftreten. Dies bedeutet, dass in Lösung die Symmetrie nochmals erhöht wird. Die NH-Gruppen, die im Kristall nicht äquivalent sind, verhalten sich in Lösung identisch. Aus diesem Grund kann durch das Molekül eine zweizählige Drehachse gelegt werden. Das Molekül gehört in Lösung zur Punktgruppe  $C_{2v}$ .

Wird die Molekülstruktur  $L^1H_2$  sowohl mit der optimierten Struktur als auch mit der berechneten Struktur des Komplexes  $MgL^1$  (B3LYP/def2-TZVP) verglichen, ist bemerkenswert, dass die Abstände  $N_{sek.}-N_{sek.}$  bzw.  $N_{tert.}-N_{tert.}$  sehr ähnlich sind (Tabelle 3.3.4). Die Unterschiede sind kleiner als 15 bzw. 6 pm. Dies bedeutet, dass die Struktur des Liganden schon sehr nahe an die des Magnesiumkomplexes herankommt. Es sind somit kaum strukturelle Anpassungen erforderlich, die die Aufnahme des Metallions erschweren könnten. Als Grund für diese Tatsache ist die rigide Struktur dieses Käfigs zu nennen, durch die die Anzahl an konformellen Freiheitsgraden stark eingeschränkt ist. Möglicherweise tragen auch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den NH-Protonen und dem Sauerstoffatom der Etherbrücke zur Stabilität bei. Auf diese Wasserstoffbrückenbindungen wird im nächsten Abschnitt genauer eingegangen (Kapitel 3.3.3).

Zuvor werden die Daten aus der Molekülstruktur mit denen von ande-



$L^1H_2$	X = NH,	Y = NH,	Z = O
<b>A</b>	X = NMe,	Y = O,	Z = O
<b>B</b>	X = NMe,	Y = NMe,	Z = NMe
<b>C</b>	X = NMe,	Y = NMe,	Z = NBz

**Abbildung 3.3.17.** Schematische Darstellung von vier Kryptanden.

ren bereits bekannten Kryptanden verglichen. Eine schematische Darstellung der untersuchten Verbindungen ist in Abbildung 3.3.17 zu sehen. Es handelt sich hier um Liganden, von denen ebenfalls der entsprechende Lithiumkomplex existiert. Obwohl in dem hier vorliegenden Fall Magnesiumkryptate von größerem Interesse sind, sind von diesen noch keine Molekülstrukturen veröffentlicht worden. Da der Ionenradius von Lithiumkationen eine ähnliche Größe wie der von Magnesiumkationen aufweist, sollte es möglich sein, im Falle einer erfolgreichen Lithiumkomplexierung auch eine Komplexierung mit Magnesiumionen durchzuführen.

Deshalb ist es sinnvoll, die Atomabstände des Liganden  $L^1H_2$  mit denen der Kryptanden **A**, **B** und **C** zu vergleichen (Tabelle 3.3.5). Die Abstände der apikalen Stickstoffatome der freien Liganden variieren sehr stark. Der größte Wert (410.6 pm) liegt in  $L^1H_2$  vor und der kleinste in Kryptand **C** (298.8 pm). Demgegenüber sind die Schwankungen in den Abständen zwischen den apikalen Stickstoffatomen und den funktionellen Gruppen **X**, **Y**, **Z** in den Brücken sehr ähnlich. Dies ist ein erstes Anzeichen dafür, dass der Hohlraum der Käfige ein vergleichbares Volumen aufweist. Allerdings sind demgegenüber die Abstände zwischen diesen funktionellen Gruppen untereinander wieder sehr uneinheitlich. In Kryptand **B** und **C** sind sie eher größer (402.3 - 424.9 pm). Beim Betrachten von Ligand **A** geht die Verteilung von 301.3 pm bis hin zu 444.5 pm. Der Kryptand  $L^1H_2$  hat gegenüber den anderen Kryptanden zum einen sehr einheitliche Abstände aufzuweisen und zum anderen aber auch sehr kurze. Diese geben möglicherweise den Ausschlag, ob ein kleines Metallion im Komplex Platz hat oder nicht.

Im Vergleich mit anderen Molekülstrukturen scheint der Kryptand  $L^1H_2$  eine relativ kleine Kavität zu besitzen. Der Abstand zwischen den beiden apikalen Stickstoffatomen ist zwar größer als der der anderen betrachteten Verbindungen. Dafür sind die übrigen Abstände, die die Kavität umspannen geringer, so dass der Kryptand  $L^1H_2$  insgesamt möglicherweise zu klein für ein Kation ist.

Zur Abschätzung der Größe der Kavität des neuen Kryptanden wird

**Tabelle 3.3.5.** Vergleich ausgewählter Bindungslängen (pm) aus den Molekülstrukturen von  $L^1H_2$  und den Kryptanden **A**, **B** und **C** aus Abbildung 3.3.17.

	$L^1H_2$	<b>A</b> <sup>[181],[a]</sup>	<b>B</b> <sup>[178],[b]</sup>	<b>C</b> <sup>[180],[b]</sup>
$N_{apikal}-N_{apikal}$	410.6	362.5	302.9	298.8
$N_{apikal}-\mathbf{X}/\mathbf{Y}/\mathbf{Z}$	285.3, 286.3	265.5, 274.4	263.7, 288.8	277.8, 293.3
	284.3, 287.6	285.7, 288.9	270.0, 287.7	271.4, 301.3
	285.5, 286.4	286.3, 288.0	279.0, 301.1	279.9, 296.8
<b>X-Y</b>	345.3	301.3	416.2	421.8
<b>X-Z</b>	343.9	318.8	402.3	421.9
<b>Y-Z</b>	344.9	444.5	412.7	424.9

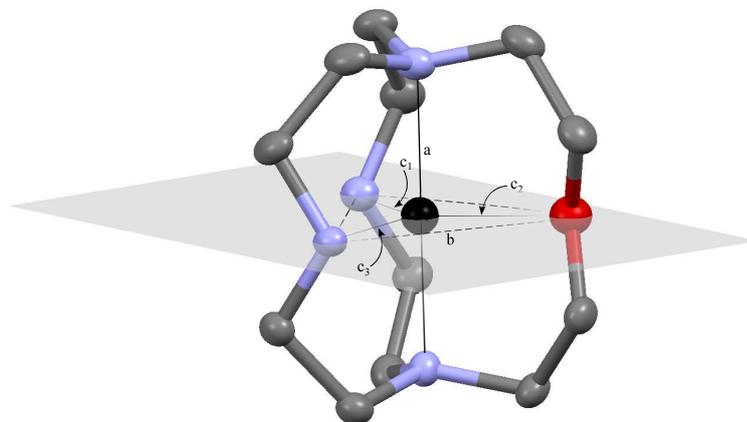
<sup>[a]</sup>Die Molekülstruktur liegt nur in der protonierten Form vor. Die Protonierung erfolgt an der NMe-Gruppe.

<sup>[b]</sup>Die Molekülstruktur liegt nur in der protonierten Form vor. Aus dieser geht allerdings nicht hervor, an welchem Atom das Proton sitzt.

im Folgenden versucht, das Volumen dieses Hohlraumes zu bestimmen. Dadurch lässt sich vorhersagen, welchen Radius die Gastionen ungefähr haben müssen, um gut komplexiert zu werden. Durch viele Experimente hat sich herausgestellt, dass der Hohlraum eines Kryptanden vom Kation sehr gut ausgefüllt werden muss, damit der Komplex stabil ist. Ist das Metallion zu klein, kann es sehr leicht durch größere ersetzt werden.<sup>[201,207]</sup> Das spricht für eine starke Ionenselektivität der Kryptanden.

Um die Größe der Kavität eines Kryptanden abzuschätzen, wird der Radius der Kugel bestimmt, die im Innern eingeschlossen werden kann, ohne dabei den Liganden zu deformieren.<sup>[207]</sup> Um diese Methode auf den Liganden  $L^1H_2$  anzuwenden, wird zunächst erneut dessen Geometrie betrachtet.

Die beiden NH-Gruppen und das Sauerstoffatom liegen auf der Schnittebene des  $C_s$ -symmetrischen Liganden (Abbildung 3.3.18). Die Abstände zueinander betragen ungefähr 345 pm. In grober Näherung bilden sie somit ein gleichseitiges Dreieck mit der Kantenlänge  $b$ . Der Schnittpunkt der Winkelhalbierenden  $c_1$ ,  $c_2$  und  $c_3$  ist gleichzeitig Mittelpunkt des Dreiecks. In unserem Fall ist dies auch das Zentrum des eingeschlossenen Kations im Kryptanden. Der Abstand vom Mittelpunkt beträgt für die sekundäre Aminstickstoffatome bzw. das Sauerstoffatom ungefähr 200 pm. Der Mittelpunkt dieses Dreiecks halbiert außerdem den Abstand zwischen beiden tertiären Aminen. Damit beträgt die Strecke  $a$  zwischen einem tertiären Amin und dem Mittelpunkt des Dreiecks 205 pm. Aufgrund der ähnlich großen Abstände zwischen dem Mittelpunkt des Hohlraumes und den Stickstoff- und Sauerstoffatomen befindet sich die Kugel im Idealfall in einer trigonal-bipyramidalen Umgebung. Zur Bestimmung des maximalen



**Abbildung 3.3.18.** Schematische Zeichnung zur Bestimmung des Ionenradius des eingeschlossenen Metallions (schwarz). Die Stickstoffatome der sekundären Amine und das Sauerstoffatom liegen in einer Ebene. Die Seitenlänge  $b$  des gleichseitigen Dreiecks beträgt ca. 345 pm. Der Schnittpunkt der Winkelhalbierenden  $c$  ergibt die Position des Metallions. Der Abstand  $a$  zwischen den Stickstoffatomen der tertiären Amine und dem Metallion beträgt 205 pm.

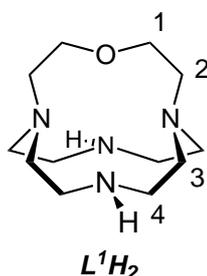
Ionenradius der eingeschlossenen Kugel muss die Differenz aus der Strecke (Mittelpunkt<sub>Dreieck</sub> - N/O-Atom<sub>Kryptand</sub>) und den Radien der Stickstoff- und Sauerstoffatome gebildet werden. Um die Berechnungen einfach zu halten, wird für die Radien der Stickstoff- und Sauerstoffatome der Ionenradius für  $N^{3-}$  verwendet. Somit ergibt sich eine Differenz von  $200 - 146 \text{ pm} = 54 \text{ pm}$ .\* Dies stellt in etwa den maximalen Ionenradius dar, den ein Metallion haben darf, um in den Käfig hineinzupassen. Magnesium hat in tetraedrischer Umgebung einen Ionenradius von 57 pm.<sup>[18]</sup> Im Rahmen des Berechnungsfehlers ist es im Bereich des Möglichen, dass die Größe eines solchen Kations gut zur Kavität des Kryptanden passt.

### 3.3.3 Eigenschaften von $L^1H_2$

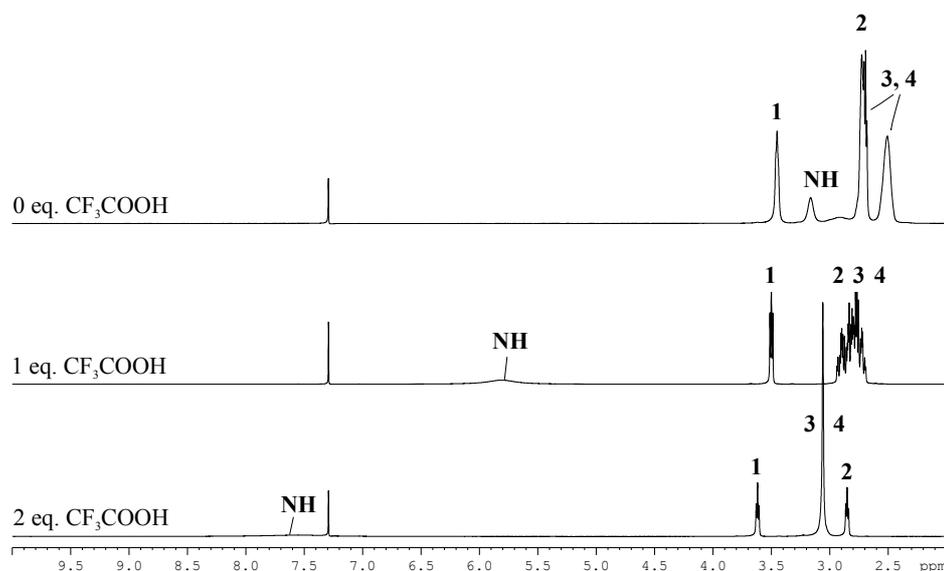
Der Ligand  $L^1H_2$  mit seinen zwei sekundären und zwei tertiären Aminen ist ein guter Protonenakzeptor und ist somit leicht protonierbar. Wird er schrittweise mit der stark sauren Trifluoressigsäure umgesetzt ( $pK_s$ -Wert = 0.26)<sup>[208]</sup> erfolgt jeweils unmittelbar nach Zugabe eine vollständige Aufnahme der Protonen. In Abbildung 3.3.20 sind  $^1H$ -NMR-Spektren und in Abbildung 3.3.21 sind  $^{13}C$ -NMR-Spektren dieser Protonierungen nach Zugabe von 0, 1 und 2 Äquivalenten  $CF_3COOH$  zu sehen.

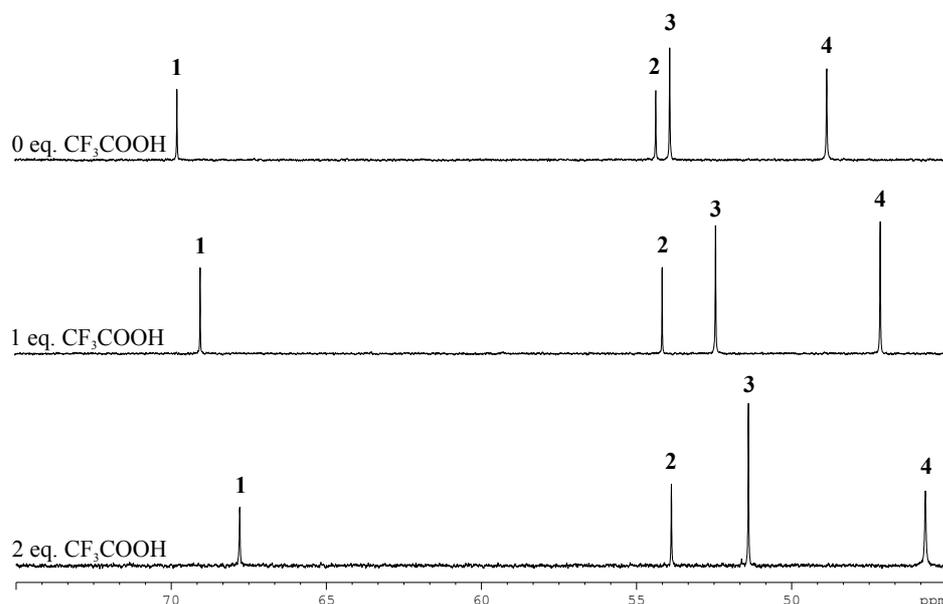
Nach der ersten Zugabe von Trifluoressigsäure wird das Proton unmittelbar vom Kryptanden aufgenommen. Im  $^1H$ -NMR-Spektrum sind zwischen

\*Zur Berechnung wurde hier das Anion  $N^{3-}$  (146 pm) herangezogen. Dies ist nur eine grobe Abschätzung. Der wahre Wert für die Größe des Radius ist kleiner.

Abbildung 3.3.19. Schematische Zeichnung von  $L^1H_2$ .

3.00 und 2.50 ppm im Vergleich zum neutralen Liganden deutliche Aufspaltungen der Signale zu beobachten. Da sich diese stark überlagern, ist eine genaue Zuordnung schwer möglich. Bei 5.78 ppm gibt es ein breites Signal, das drei NH-Protonen entspricht. Diese Absorption ist deutlich breiter als das entsprechende Signal im  $^1H$ -NMR-Spektrum des neutralen Liganden. Da auch nur eine Absorption vorhanden ist, deuten diese beiden Beobachtungen daraufhin, dass die NH-Protonen relativ zur NMR-Zeitskala schnell austauschen können. Im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum sind wie beim neutralen Liganden vier Absorptionen zu sehen, die alle durch die Protonierung weiter ins Hochfeld verschoben werden. Aufgrund der Tatsache, dass sich die Anzahl der Signale nicht ändert, muss davon ausgegangen werden, dass die zeitlich gemittelte Symmetrie durch die Zugabe von einem Äquivalent  $CF_3COOH$  nicht erniedrigt wird. Aus diesen Informationen lässt sich ableiten, dass sich

Abbildung 3.3.20.  $^1H$ -NMR-Spektren von  $L^1H_2$  nach Zugabe von 0, 1 und 2 Äquivalenten  $CF_3COOH$  (399.89 MHz,  $CDCl_3$ ).

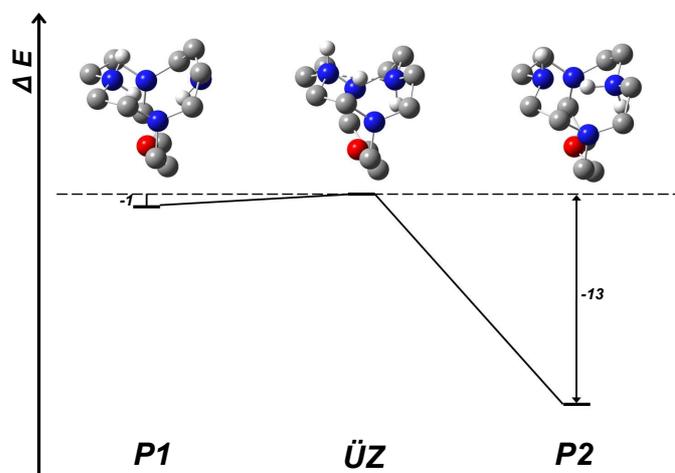


**Abbildung 3.3.21.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{L}^1\text{H}_2$  nach Zugabe von 0, 1 und 2 Äquivalenten  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (100.56 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

in der einfach protonierten Spezies ein Proton innerhalb des Kryptanden befindet. Im zeitlichen Mittel ist es nicht an ein einziges Donoratom gebunden. Es wandert vielmehr zwischen den Donoratomen hin und her. Dies ist allerdings nur möglich, wenn der Übergangszustand zwischen allen Minimastrukturen, bei denen das Proton an ein einziges Donoratom koordiniert ist, eine geringe Energie aufweist.

Die Energie für einen solchen Übergangszustand kann mit Hilfe von DFT-Rechnungen bestimmt werden. Dazu wird im Folgenden die Barriere für den Übergang des Protons von einem sekundären Amin zum anderen sekundären Amin berechnet. Die Energie  $\Delta E$  dieser Barriere wird auf dem theoretischen Niveau B3LYP/def-TZVP berechnet und beträgt 1 bis 13  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Laut diesen Rechnungen sind beide Minima energetisch nicht äquivalent aber sehr ähnlich (Abbildung 3.3.22). Das ist darauf zurückzuführen, dass für diese Berechnungen die Molekülstruktur von  $\text{L}^1\text{H}_2$  (siehe Abbildung 3.3.16) als Ausgangsgeometrie verwendet wird und hier beide sekundäre Amine nicht identisch sind. Da aber die Protonierung in Lösung stattfindet, sollten im Experiment beide Minimastrukturen gleichwertig sein. Die Barriere des berechneten Übergangszustandes ist sehr gering, so dass davon ausgegangen werden kann, dass bei Raumtemperatur diese ohne Probleme in beide Richtungen überwunden werden kann.

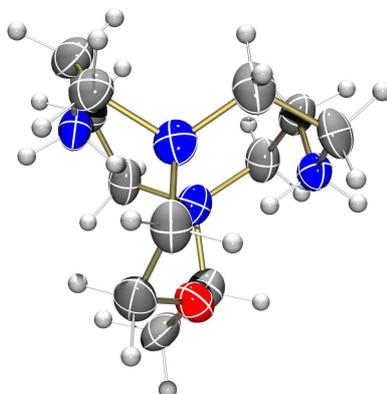
Nach der Zugabe des zweiten Äquivalents Trifluoressigsäure verschwinden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die starken Aufspaltungen der Signale zwischen 3.00 und 2.50 ppm wieder. Hier ist ein breites Signal bei 7.55 ppm zu be-



**Abbildung 3.3.22.** Energiediagramm (B3LYP/def2-TZVP) zum Übergangszustand des Protonentransfers zwischen beiden sekundären Aminen im Kation  $[L^1H_3]^+$ . Die Energien  $\Delta E$  wurde auf den Übergangszustand **ÜZ** referenziert. Die Angaben sind in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Zur besseren Übersicht wurden mit Ausnahme der NH-Protonen alle Wasserstoffatome nicht dargestellt.

obachten, welches vier NH-Protonen zugeordnet werden kann. Wie auch schon bei der einfachen Protonierung beobachtet wird, ist dieses Signal noch stärker verbreitert, was ebenfalls auf Austauschreaktionen schließen lässt. Auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum sind die Signale wieder weiter ins Hochfeld verschoben worden. Da im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die Signalaufspaltung, die bei Zugabe vom ersten Äquivalent  $\text{CF}_3\text{COOH}$  aufgetreten ist, wieder verschwindet, kann daraus geschlossen werden, dass in dieser Spezies die Protonen stärker an je einem Donoratom lokalisiert sind. Im Käfig selbst ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für die Protonen aufgrund der elektrostatischen Abstoßung geringer geworden. Da die freien Elektronenpaare der beiden tertiären Amine in Richtung Zentrum des Kryptanden zeigen (*endo-endo*), wäre bei deren Protonierung der Abstand der positiven Ladung im Vergleich zur Protonierung der sekundären Amine am geringsten. Somit ist es günstiger, wenn die sekundären Amine protoniert werden. Die starke Verbreiterung der NH-Signale bei 7.55 ppm lässt sich möglicherweise damit erklären, dass ein intermolekularer Protonenaustausch mit dem Gegenion  $\text{CF}_3\text{COO}^-$  stattfindet.

Die zweifache Protonierung der sekundären Amine wird auch durch eine Molekülstruktur bestätigt, die durch Auskristallisation der Spezies  $[L^1H_4]^{2+} \cdot 2\text{CF}_3\text{COO}^-$  erhalten werden kann (Abbildung 3.3.23). Aus den Daten der Kristallstrukturanalyse ergeben sich im Vergleich zum neutralen Liganden abweichende Atomabstände. Im Cyclenring von  $[L^1H_4]^{2+}$  betragen die Distanzen  $N_{\text{sek.}}-N_{\text{sek.}}$  342.4 pm und  $N_{\text{tert.}}-N_{\text{tert.}}$  405.9 pm. Diese sind denen aus dem neutralen Liganden sehr ähnlich (siehe Tabelle 3.3.4) Zwischen den



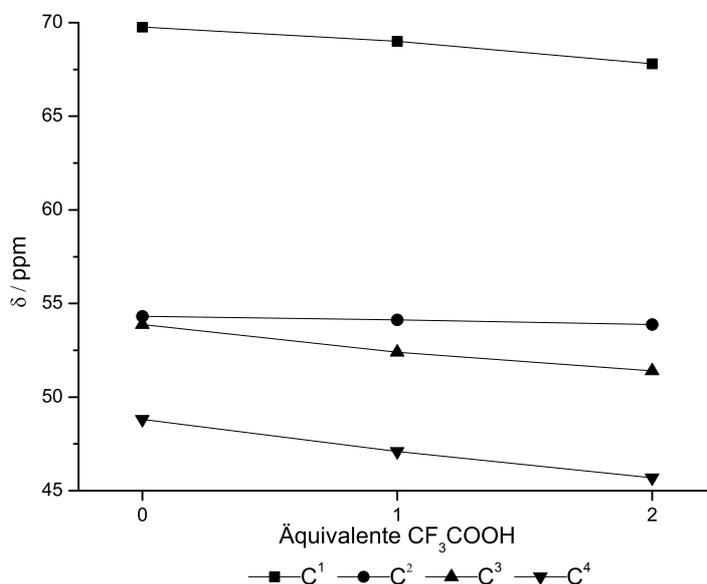
**Abbildung 3.3.23.** Fragment der Molekülstruktur von  $[L^1H_4]^{2+} \cdot 2 CF_3COO^-$  bei 100 K. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Grau, Kohlenstoffatom; Blau, Stickstoffatom; Rot, Sauerstoffatom.

Stickstoffatomen und dem Sauerstoffatom ergeben sich Abstände von 312.2 und 325.3 pm ( $N_{sek.}-O$ ) bzw. 273.7 und 274.4 pm ( $N_{tert.}-O$ ). Hier sind die Unterschiede zu  $L^1H_2$  deutlicher und betragen ca. 33 bzw. 12 pm.

**Tabelle 3.3.6.** Änderungen der chemischen Verschiebungen der  $^{13}C$ -Signale zwischen der 0. und 1. Zugabe ( $\Delta(\delta_0-\delta_1)$ ) und zwischen der 1. und 2. Zugabe ( $\Delta(\delta_1-\delta_2)$ ) von  $CF_3COOH$  zu  $L^1H_2$ .

	$\Delta(\delta_0-\delta_1)$	$\Delta(\delta_1-\delta_2)$
C <sup>1</sup>	0.75	1.21
C <sup>2</sup>	0.20	0.24
C <sup>3</sup>	1.47	1.06
C <sup>4</sup>	1.72	1.40

Werden die chemischen Verschiebungen  $\delta$  der Signale in den drei  $^{13}C$ -NMR-Spektren (Abbildung 3.3.21) genauer betrachtet, wird deutlich, dass die Änderungen der einzelnen Signale unterschiedlich groß sind (Abbildung 3.3.24). Mit Hilfe von Tabelle 3.3.6 können Rückschlüsse über die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der überschüssigen Protonen in den Kationen  $[L^1H_3]^+$  und  $[L^1H_4]^{2+}$  gezogen werden. In  $[L^1H_3]^+$  ist die Änderung der chemischen Verschiebung im Vergleich zum neutralen Kryptanden  $L^1H_2$  an den Kohlenstoffatomen C<sup>3</sup> und C<sup>4</sup> (siehe Abbildung 3.3.19) am größten ( $\Delta(\delta_0-\delta_1 = 1.47$  bzw.  $1.72$  ppm). Da die chemische Verschiebung  $\delta$  abhängig von der chemischen Umgebung am jeweiligen Atom ist, bedeuten diese Änderungen, dass das erste zugegebene Proton eher zwischen den Stickstoffatomen anzu-



**Abbildung 3.3.24.** Änderung der Absorptionen in den  $^{13}C$ -NMR-Spektren bei 0, 1 und 2 Äquivalenten  $CF_3COOH$ .

treffen ist. Nach der Zugabe des zweiten Protons sieht die Sache anders aus. Die Kohlenstoffatome  $C^1$  und  $C^4$  zeigen die stärkste Änderung der chemischen Verschiebung im Vergleich zum einfach protonierten Liganden  $[L^1H_3]^+$  ( $\Delta(\delta_1-\delta_2) = 1.21$  bzw.  $1.40$  ppm). In diesem Fall wandern die beiden Protonen zwischen den sekundären Aminen und dem Sauerstoffatom hin und her. In beiden Protonierungsstufen weist  $C^2$  eine geringere Änderung der chemischen Verschiebung auf als die übrigen Kohlenstoffatome ( $\Delta(\delta_0-\delta_1)$  bzw.  $\Delta(\delta_1-\delta_2) = 0.20$  bzw.  $0.24$  ppm). Dies ist auch darauf zurückzuführen, dass vor allem bei der zweifachen Protonierung die Protonen mit einer geringen Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei den tertiären Aminen anzutreffen sind.

Wie in der Molekülstruktur von  $L^1H_2$  in Abbildung 3.3.16 zu sehen ist, zeigen die Protonen der sekundären Amine beide in die Mitte des Kryptanden. Obwohl es mittels der Kristallstrukturanalyse schwierig ist, Wasserstoffatome zu detektieren, können in diesem Fall aufgrund von Restelektroendichte die Positionen beider NH-Protonen bestimmt und frei verfeinert werden.

Da es sich bei der Molekülstruktur um eine Darstellung der Verbindung im Festkörper handelt, ist damit noch keine Aussage darüber getroffen worden, wie sich der Ligand  $L^1H_2$  in Lösung verhält. Auch sind hier die Konfigurationen der NH-Protonen von Interesse. Es stellt sich die Frage, ob die NH-Protonen, wenn der Kryptand gelöst wird, weiterhin im Käfig bleiben oder

ob eine Wechselwirkung zwischen ihnen und dem Lösungsmittel vorhanden ist. Um dies festzustellen, werden NMR-spektroskopische Untersuchungen mit verschiedenen polaren Lösungsmitteln durchgeführt. In  $D_2O$  bzw. deuteriertem Methanol verschwinden die Signale für die Protonen der sekundären Amine vollständig. Dies bedeutet, dass es in diesen Lösungsmitteln einen Austausch der Protonen mit dem Lösungsmittel gibt.

Um zu überprüfen, ob es zwischen den NH-Protonen und einem polaraprotischen Lösungsmittel eine Wechselwirkung existiert, werden Hochtemperatur-NMR-Messungen im Lösungsmittel  $DMSO-d_6$  durchgeführt und die NH-Signale in Abhängigkeit der Temperatur miteinander verglichen. In Abbildung 3.3.25 sind die aufgenommenen Spektren dargestellt. Die NH-Protonen verschieben sich aufgrund von schwächer werdenden Wasserstoffbrückenbindungen mit steigender Temperatur Richtung Hochfeld. Außerdem wird das bei  $40^\circ C$  noch relativ breite Signal bei höher werdender Temperatur immer schmaler.

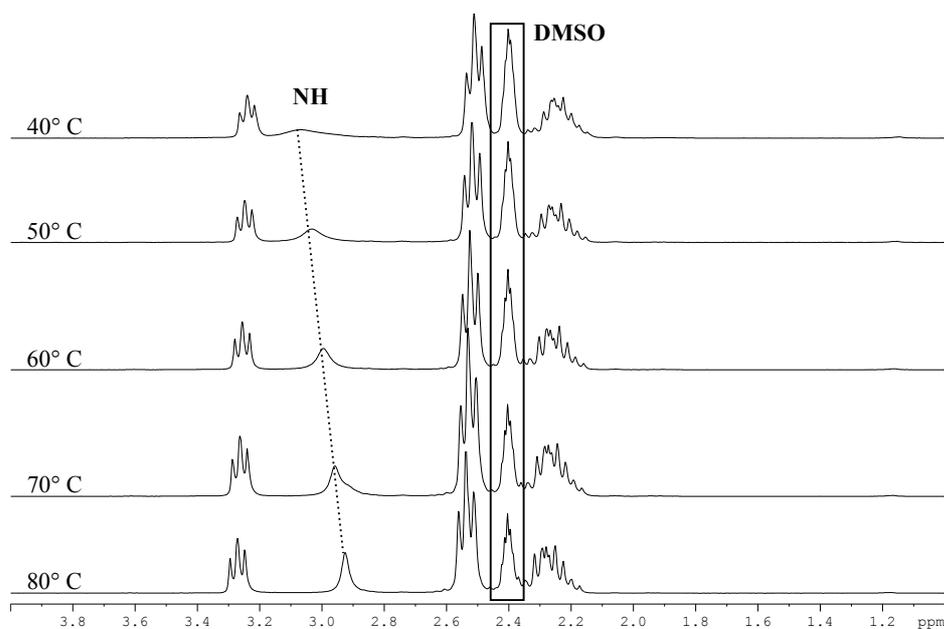
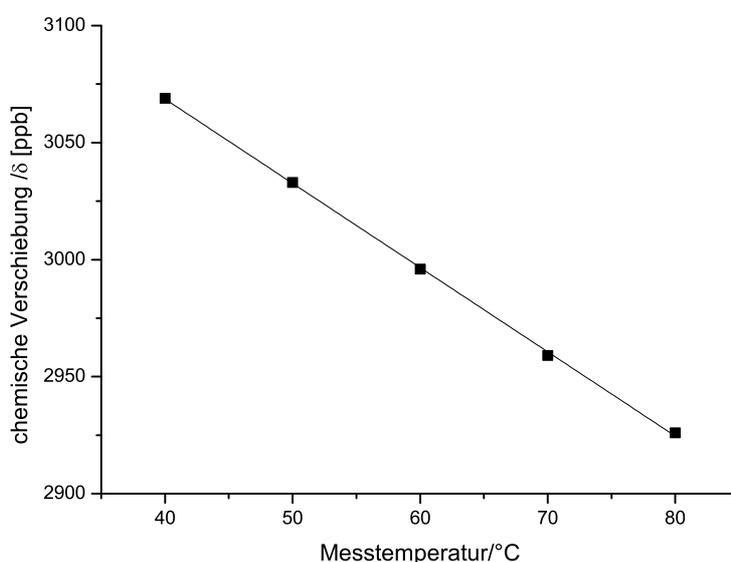


Abbildung 3.3.25. VT- $^1H$ -NMR-Spektren von  $L^1H_2$  (200.13 MHz, DMSO).

In variablen Temperaturmessungen zeigen NH-Protonen, die mit dem Lösungsmittel eine koordinative Bindung eingehen, eine starke Abhängigkeit von der Messtemperatur. Dies macht sich mit einem Wert von  $-5$  bis  $-10$   $ppb \cdot K^{-1}$  bemerkbar.<sup>[209]</sup> Im Fall von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen ändert sich hingegen die chemische Verschiebung nur zwischen  $-1$  und  $-3$   $ppb \cdot K^{-1}$ .\* Wird für Ligand  $L^1H_2$  die chemische Verschiebung  $\delta$  der NH-Signale in  $ppb$  gegen die Messtemperatur aufgetragen, ergibt sich das

\*ppb steht für *parts per billion*

Diagramm in Abbildung 3.3.26. Da aus den Messpunkten ein linearer Zusammenhang feststellbar ist, wird eine Gerade durch diese gelegt. Aus deren Steigung lässt sich die Änderung der chemischen Verschiebung pro °C ablesen. In diesem Fall beträgt sie  $-3.6 \text{ ppb} \cdot \text{K}^{-1}$ . Dies bedeutet, dass es sich im Kryptanden  $L^1H_2$  nur um intramolekulare Wasserstoffbrücken handelt. Selbst bei hohen Temperaturen (80 °C) gibt es in DMSO keine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel. Diese intramolekularen Bindungen sind somit sehr stabil.

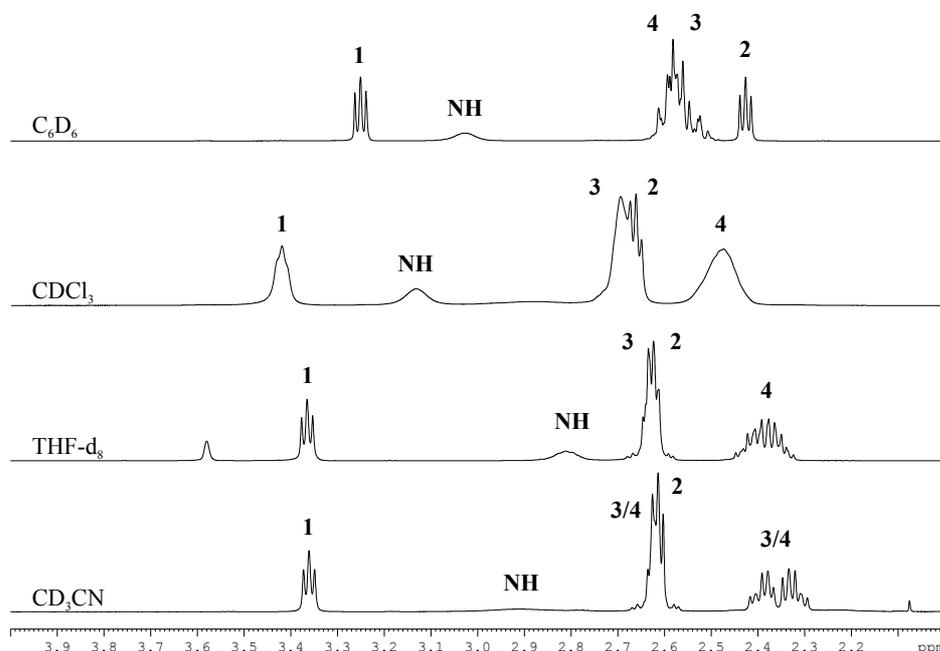


**Abbildung 3.3.26.** Abhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta$  in ppb des NH-Signals von der Messtemperatur.

In Abbildung 3.3.27 sind die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des Liganden  $L^1H_2$ , die in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen worden sind, einander gegenübergestellt. Auffällig ist zunächst die starke Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der NH-Protonen vom Lösungsmittel. Sie ist allerdings unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels. In  $\text{C}_6\text{D}_6$  bzw.  $\text{CDCl}_3$  erscheint das Signal in relativ tiefem Feld ( $\delta = 3.03$  bzw.  $3.13$  ppm). Im Vergleich dazu betragen die chemischen Verschiebungen in  $\text{THF}-d_8$  bzw.  $\text{CD}_3\text{CN}$   $2.81$  bzw.  $2.92$  ppm.

Die Protonen der Methylengruppen **1** und **2** wandern bei höher werdender Polarität in Richtung Tieffeld. Demgegenüber bewegt sich die Methylengruppe **4** in Richtung Hochfeld. Bei der Methylene protonen **3** ist kein Trend feststellbar.

Interessant ist die starke Aufspaltung des Signals für die Protonen **4** in



**Abbildung 3.3.27.**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Kryptanden  $\text{L}^1\text{H}_2$  in verschiedenen Lösungsmitteln (399.89 MHz;  $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{THF-d}_8$ ,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

$\text{THF-d}_8$  und **3/4** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ . In letzterem Fall sind es vermutlich die Protonen der Methylengruppen **4**, die in Nachbarschaft zu den  $\text{NH}$ -Gruppen stehen.\* Dieser Effekt tritt bei den unpolaren und nicht koordinierenden Lösungsmitteln  $\text{C}_6\text{D}_6$  und  $\text{CDCl}_3$  nicht auf. Möglicherweise gibt es hierbei einen Zusammenhang. Dass es allerdings aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den  $\text{NH}$ -Gruppen des Liganden und den koordinierenden Lösungsmitteln zu diesem Phänomen kommt, gilt als unwahrscheinlich, wie es bereits durch VT-NMR-Experimente des Liganden in  $\text{DMSO-d}_6$  bewiesen werden konnte. Somit kommen koordinierende Eigenschaften zwischen Lösungsmittelmolekülen und Liganden als Erklärung nicht mehr in Frage. Trotzdem scheinen diese polaren Lösungsmittel die Beweglichkeit der Methylengruppen **4** einzuschränken, so dass ein komplexes Aufspaltungsmuster im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auftritt.

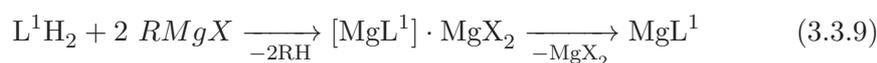
### 3.3.4 Komplexierungsexperimente...

Nachdem die Größe des Hohlraums, der sich im Kryptanden befindet, abgeschätzt worden ist (Abbildung 3.3.18), gilt es nun, diesen mit einem Metallion auszufüllen. Ziel ist es, aus dem Liganden  $\text{L}^1\text{H}_2$  einen Magnesiumbis-

\*Im Lösungsmittel  $\text{THF-d}_8$  kann über COSY-Experimente eine genaue Zuordnung getroffen werden. In  $\text{CD}_3\text{CN}$  ist das Ergebnis dieses Experiments nicht eindeutig interpretierbar.

amid-Komplex  $MgL^1$  herzustellen. Um ein Metallbisamid zu erzeugen, sind im Allgemeinen drei Strategien vorstellbar. Die erste Möglichkeit besteht darin, zunächst beide sekundäre Amine zu deprotonieren, um zum Dianion  $[L^1]^{2-}$  zu gelangen. Hier ist die Herausforderung, ein geeignetes Reagenz zu finden, welches in der Lage ist, die schwach sauren Protonen zu entfernen. Im Anschluss daran, kann durch Zugabe eines Metallsalzes die Komplexierung zum Bisamid erfolgen (Abbildung 3.3.28 (*links*)).

Der zweite und direkte Weg verläuft über die entsprechende Dialkylmetallspezies. Unter Abspaltung von zwei Äquivalenten Alkan dient solch eine Verbindung einerseits als Deprotonierungsmittel, gleichzeitig aber auch als Komplexierungsreagenz (Abbildung 3.3.28 (*Mitte*)). Außerdem ist es denkbar, durch die Umsetzung mit zwei Äquivalenten einer Grignard-Spezies  $RMgX$  ( $R = \text{Alykl}$ ,  $X = \text{Halogenid}$ ) das gesuchte Bisamid herzustellen (Gleichung 3.3.9).

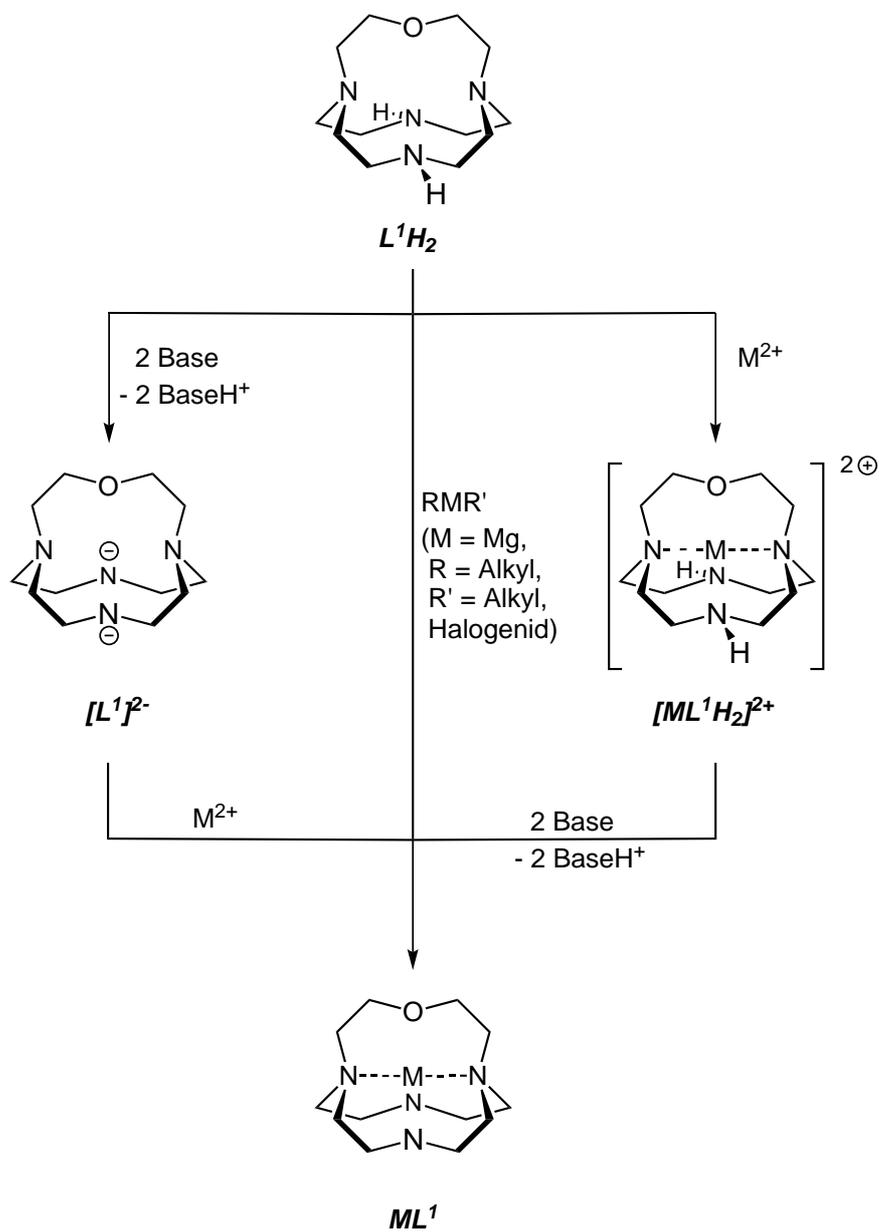


Die dritte, vorstellbare Variante beginnt zunächst mit der Komplexierung zum dikationischen Metallkomplex  $[ML^1H_2]^{2+}$ , welcher anschließend noch deprotoniert werden muss (Abbildung 3.3.28 (*rechts*)).

Als Zusatz ist hier zu erwähnen, dass die Strategien **1** und **3** einen weiteren Vorteil besitzen. Soll die Komplexierungsfähigkeit des Kryptanden  $L^1H_2$  später auf andere Metalle ausgeweitet werden, so ist man bei diesen zwei Strategien nicht so sehr eingeschränkt und hat eine große Vielfalt an Metallsalzen - abhängig von der Größe des jeweiligen Kations - zur Verfügung. Bei Variante **2** sind nur solche Metalle einsetzbar, von denen Metallorganische Reagenzien bekannt und verfügbar sind wie  $ZnR_2$ ,  $HgR_2$  oder  $LiR$  ( $R = \text{organischer Rest}$ ).<sup>[210]</sup> Um zunächst allerdings den Magnesiumbisamidkomplex zu erhalten, werden alle drei Strategien auf ihre Tauglichkeit hin untersucht.

### 3.3.4.1 ... mit Alkylmagnesiumreagenzien

Die mittlere Syntheseroute in Abbildung 3.3.28 ist die direkteste Methode, um das gewünschte Magnesiumbisamid  $MgL^1$  zu erhalten. Hierbei werden Alkylmagnesiumreagenzien verwendet, die durch Alkanabspaltung zur vorgesehenen Komplexierung führen sollen. Zunächst wird die Dialkylmagnesiumverbindungen  ${}^nBu_2Mg$  mit dem Liganden  $L^1H_2$  umgesetzt. Trotz unterschiedlicher Vorgehensweisen durch Variation der Temperatur, Reihenfolge der Reagenzienzugabe, Lösungsmittel und Konzentration ist es nicht möglich, das Zielmolekül zu erhalten. Teilweise tritt keine Umsetzung auf oder der ausgefallene Niederschlag lässt sich nicht weiter charakterisieren, da er in keinem vorhandenen Lösungsmittel solvatisiert werden kann.



**Abbildung 3.3.28.** Drei mögliche Reaktionsrouten zur Synthese eines Metallbis-amids  $ML^1$  aus  $L^1H_2$ .

Wird das eingesetzte Magnesiumreagenz  ${}^n\text{Bu}_2\text{Mg}$  gegen eine Grignardverbindung  $\text{EtMgCl}$ ,  $\text{MeMgBr}$  bzw.  $\text{MeMgI}$  ausgetauscht, entsteht bei jeder Umsetzung ein Niederschlag, dessen Zusammensetzung unbekannt ist. Nach Gleichung 3.3.9 sollte bei Zugabe von zwei Äquivalenten der Grignardverbindung eine Halogenidübertragung von einem Magnesiumatom zum anderen erfolgen. Da die überstehende Lösung aber weder den freien Liganden noch das erwartete Produkt enthält, ist davon auszugehen, dass sich der Niederschlag möglicherweise aus einem Magnesiumhalogenidaddukt  $[\text{MgL}^1] \cdot \text{MgX}_2$  ( $\text{X} = \text{Halogenid}$ ) zusammensetzt. Aus dieser Überlegung heraus wird 1,4-Dioxan zugesetzt, um das Magnesiumhalogenidsalz zu komplexieren und damit abzutrennen. Der gewünschte Effekt kann damit jedoch nicht erzielt werden. Auch durch eine Reaktionskontrolle mittels Aufnahme eines  ${}^1\text{H-NMR}$ -Spektrums kann keine Veränderung beobachtet werden. Möglicherweise entsteht bei dieser Reaktion nicht die erhoffte Umhalogenisierung, sondern sie bleibt auf der ersten Stufe der Reaktion stehen und es bildet sich nur das Magnesiumamidprodukt  $[(\text{XMg})_2\text{L}^1]$  aus Gleichung 3.3.10.

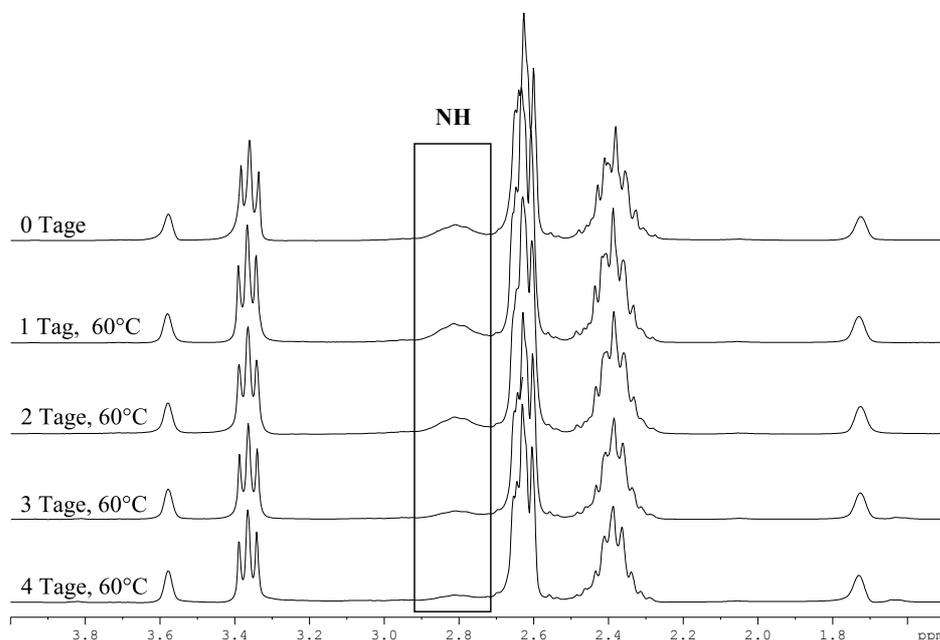
Da es auf dem direkten Weg nicht möglich scheint, die gewünschte Magnesiumbisamidspezies zu erhalten, müssen mehrstufige Synthesen angewandt werden, um das Zielmolekül herzustellen.



### 3.3.4.2 ... über den Weg des Dianions $[\text{L}^1]^{2-}$

Beim Beschreiten des ersten Weges über das Dianion (Abbildung 3.3.28) muss zunächst der Fokus auf die  $pK_s$ -Werte gerichtet werden. Sekundäre Amine wie Pyrrolidin haben  $pK_s$ -Werte, die um den Wert 40 herum anzusiedeln sind ( $pK_s$ -Wert (Pyrrolidin in DMSO) = 44).<sup>[205]</sup> Starke Basen, die das Potential haben, diese Amine zu deprotonieren, sind Metallorganyle wie lithiumorganische Verbindungen ( $pK_s$ -Wert  $\sim 50$ ).<sup>[211]</sup> Diese haben allerdings den Nachteil, dass die Gefahr besteht, dass nach der Deprotonierung das freigesetzte Lithiumion, dessen Größe gut zu der des Hohlraum des Kryptanden passt, vom Liganden komplexiert wird. Andere Basen, die noch in Frage kommen, stellt die Gruppe der Alkalimetallhydride dar. Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ), also die korrespondierende Säure des Hydridanions, weist einen  $pK_s$ -Wert von ca. 35 (gemessen in  $\text{H}_2\text{O}$ ) auf. Hier gilt es allerdings zu beachten, dass die Reaktivität der verschiedenen Hydride sehr unterschiedlich ist. Während Lithium- und Natriumhydrid nur ein mäßiges Reaktionsvermögen besitzen, ist das von Kaliumhydrid äußerst hoch, was durch mehrere Experimente bestätigt werden konnte.<sup>[212–215]</sup> Aus diesem Grund wird dieses für die Deprotonierung verwendet.

Die Auswahl an geeigneten Lösungsmitteln ist aufgrund der starken Base Kaliumhydrid stark eingeschränkt. Für die Deprotonierungsversuche stehen

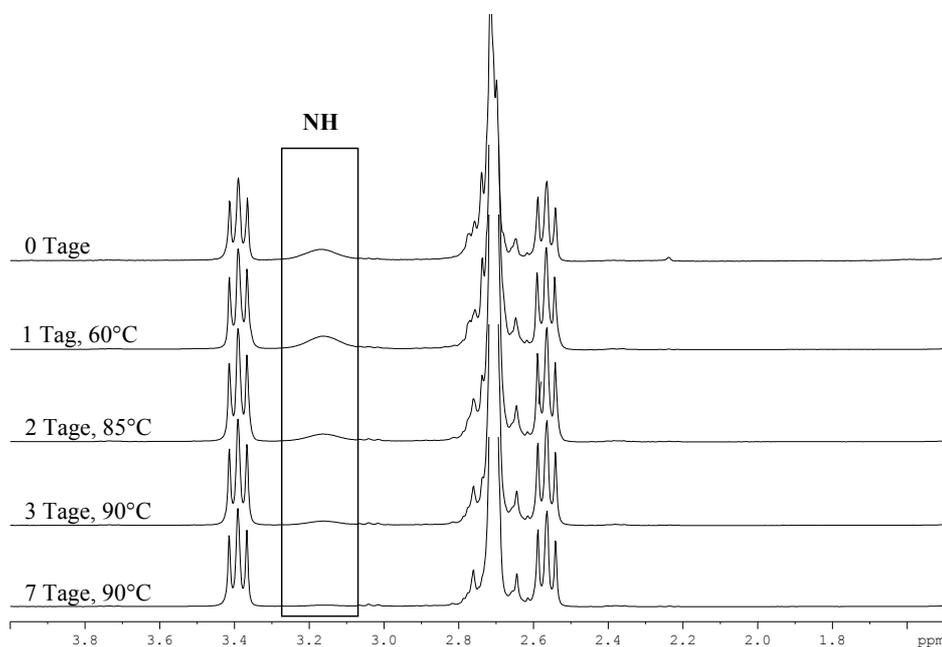


**Abbildung 3.3.29.** <sup>1</sup>H-NMR-Spektren der Umsetzung von L<sup>1</sup>H<sub>2</sub> mit KH in THF-d<sub>8</sub> bei 60 °C (200.13 MHz).

mit THF und Benzol zwei Kandidaten zur Verfügung, die auf ihre Tauglichkeit als Lösungsmittel untersucht werden.<sup>[215]</sup> Zur besseren Reaktionskontrolle erfolgen die Experimente im NMR-Röhrchen. Hierzu wird der wasserfreie Ligand L<sup>1</sup>H<sub>2</sub> mit frisch gewaschenem Kaliumhydrid und dem entsprechenden deuterierten Lösungsmittel versetzt. Die Reaktionen erfolgen bei 60 °C bzw. 80 bis 90 °C.

In Abbildung 3.3.29 sind <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zu sehen, die in THF-d<sub>8</sub> aufgenommen worden sind. Das breite Signal bei 2.81 ppm entspricht den beiden NH-Protonen von L<sup>1</sup>H<sub>2</sub>. Mit der Zeit werden die Integrale dieser Absorptionen immer kleiner. Die Deprotonierung scheint zu funktionieren. Auffällig ist auch die Beobachtung, dass die chemische Verschiebung der Signale der anderen Protonen unverändert bleibt. Für diese bleibt somit die chemische Umgebung unverändert.

Bei einer relativen Intensität von 0.73 (im Vergleich zu der ursprünglichen Intensität von 2.00) für beide NH-Protonen nach vier Tagen Behandlungszeit mit Kaliumhydrid gibt es allerdings keine Verbesserung mehr. Auch nach weiterem Erwärmen bei 60 °C verringert sich die Intensität des NH-Signals nicht weiter. Ein Grund für diese Beobachtung ist nicht leicht zu finden. Da Kaliumhydrid im Überschuss zugesetzt worden ist, kann dieses als mögliche Fehlerquelle ausgeschlossen werden. Außerdem verharrt das NH-Signal bei einer relativen Intensität von kleiner 1. Das bedeutet, dass es ebenfalls auch nicht daran liegen kann, dass nach der Deprotonierung



**Abbildung 3.3.30.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Umsetzung von  $L^1\text{H}_2$  mit KH in  $\text{C}_6\text{D}_6$  bei 60 bis 90 °C (200.13 MHz).

des ersten NH-Protons von  $L^1\text{H}_2$  zu  $\text{K}[L^1\text{H}]$  die zweite Deprotonierung aus sterischen bzw. elektronischen Effekten nicht stattfinden kann.

Durch den Wechsel des Lösungsmittels von THF- $\text{d}_8$  auf  $\text{C}_6\text{D}_6$  sind die folgenden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren aufgenommen worden (Abbildung 3.3.30). In diesem Fall verschwindet das Signal der NH-Protonen nach mehreren Tagen durch die Behandlung der Probe bei 60 bis 90 °C von der relativen Intensität 2.00 auf 0.18 nahezu vollständig. Da die Reaktion mit Ausnahme des eingesetzten Lösungsmittels unter ähnlichen Bedingungen stattgefunden hat, muss dieses als Ursache für die nicht vollständige Deprotonierung im Fall von THF- $\text{d}_8$  angesehen werden. Der genaue Grund kann bis heute nicht angegeben werden.

Wird die Reaktion nun in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und zusätzlich im Ultraschallbad durchgeführt, gibt es eine deutliche Verbesserung der Reaktionszeit. Statt mehrere Tage dauert sie durch die Behandlung mit Ultraschall nur wenige Stunden. Ein Grund für diese Tatsache können die beim Ultraschall lokalen hohen Temperaturen verantwortlich gemacht werden.<sup>[216]</sup> Dadurch wird es für das Hydridion leichter, an die im Innern der Kryptanden durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierten und eingeschlossenen Protonen der NH-Gruppen zu gelangen (siehe Abschnitt 3.3.3).

Nach der erfolgreichen Deprotonierung des Liganden, müssen diesem im finalen Schritt wasserfreie Magnesiumsalze angeboten werden, um das gewünschte Magnesiumbisamid zu erhalten.<sup>[217]</sup> In Frage kommen zum Bei-

spiel die Salze Magnesiumsulfat, -triflat und -perchlorat, deren Anionen einen schwach koordinierenden Charakter aufweisen. Die Umsetzung der Salze mit dem Dianion  $[L^1]^{2-}$  führt allerdings nicht zum gewünschten Ergebnis. Alle Umsetzungen mit diesen Salzen zeigen keine Reaktion. Eine Begründung für diese Beobachtung ist möglicherweise, dass das Kaliumsalz des Liganden  $K_2L^1$  in dem unpolaren Lösungsmittel Benzol nicht das Potential besitzt, Magnesiumionen aus dem Kristallgitter herauszulösen, um sie dann zu komplexieren. Auch die Reaktion mit Magnesiumiodid, das bereits erfolgreich in Toluol mit Porphyrin zum entsprechenden Magnesiumkomplex umgesetzt werden konnte, bleibt ohne Erfolg.<sup>[218]</sup> Da hier allerdings aufgrund des hohen  $pK_s$ -Werts des Liganden ( $pK_s$ -Werte von sekundären Aminen wie Pyrrolidin  $\sim 40$ ) die Auswahl an Lösungsmitteln beschränkt ist, können keine polareren eingesetzt werden, in denen die Magnesiumsalze besser löslich sind. Auch ein Versuch in THF- $d_6$ , in dem der Ligand nicht vollständig deprotoniert wird, führt nicht zu dem gewünschten Ergebnis.

Nachdem die Umsetzung mit anorganischen Magnesiumsalzen aussichtslos verlaufen ist, wird im Folgenden ein Metallaustausch mit einer zugegebenen Magnesiumbisamidspezies auf sein Potential hin untersucht (Gleichung 3.3.11). Die Überlegung dahinter ist, dass im Verlauf dieser Reaktion aus zwei Teilchen drei entstehen. Durch die Erhöhung der Entropie während dieser Umsetzung sollte deshalb das Gleichgewicht auf die rechte Seite verschoben werden.



Die Reaktion zwischen Magnesium-bis-(diisopropylamid) und dem Dianion offenbart in NMR-spektroskopischen Untersuchungen, dass eine Reaktion stattfindet. Wie es aussieht, entstehen allerdings viele unterschiedliche Reaktionsprodukte, deren Struktur nicht bestimmt werden kann.

### 3.3.4.3 ... über den Weg des Dikations $[ML^1H_2]^{2+}$

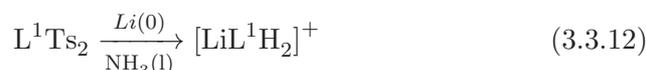
Während der Ligandsynthese sind Beobachtungen aufgetreten, die für eine Komplexbildung durch den Kryptanden  $L^1H_2$  von Bedeutung sind. Daher werden diese, bevor auf den dritten und letzten Syntheseweg näher eingegangen wird, im Folgenden beschrieben.

#### Komplexierung mit Lithium

Im letzten Syntheseschritt zur Darstellung von  $L^1H_2$  werden beide Tosylgruppen reaktiv abgespalten (Abbildung 3.3.8). Für die Reaktion wird im Rahmen der Synthese das Alkalimetall Natrium eingesetzt. Wird es jedoch durch Lithium ersetzt, kommt es bereits während dieser Reaktion zur Komplexbildung (Gleichung 3.3.12). Das Ergebnis der massenspektrometrischen Untersuchung liefert ein Signal bei  $m/z = 249.33$ . Dies entspricht der

Masse des Liganden  $L^1H_2$  mit einem Lithiumion. Aufgrund dieser Beobachtung wird hier zunächst untersucht, zu welchem Zeitpunkt der Reaktion, die Lithiumkomplexierung stattfindet. Es sind zwei Varianten vorstellbar. Zum einen kann das Metallion schon vom tosylgeschützten Liganden  $L^1Ts_2$  und zum anderen erst nach erfolgreicher Abspaltung der Schutzgruppen aufgenommen werden.

Beide Fälle werden nun nacheinander untersucht. Dazu wird die Reaktion unter ähnlichen Bedingungen, wie sie bei der reduktiven Spaltung mit metallischem Lithium vorherrschen, durchgeführt. Als Lithiumquelle kommt hier allerdings Lithiumiodid zum Einsatz. Da in flüssigem Ammoniak elementares Lithium ebenfalls als kationische Spezies gelöst vorliegt, ist das Iodidsalz eine gute Wahl, weil dieses mit seinem großen und schwach koordinierenden Gegenion ebenfalls solvatisierte Ionen liefert.



Zunächst wird  $L^1Ts_2$  mit LiI in flüssigem Ammoniak versetzt (Gleichung 3.3.13). Nach zwei Stunden Rühren bei  $-60^\circ\text{C}$  wird keine Reaktion festgestellt. Dies ist mit Hilfe der  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie auf einfachem Weg feststellbar. Da in dem erwarteten Bereich für komplexierte Lithiumionen kein Signal auftritt, kann auch davon ausgegangen werden, dass  $L^1Ts_2$  zumindest unter diesen Bedingungen keine Reaktion zeigt.

Wird allerdings der entschützte Ligand  $L^1H_2$  direkt eingesetzt, findet bei gleichen Reaktionsbedingungen eine Komplexierung statt. Im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum (THF- $d_8$ ) ist bei 3.29 ppm ein Signal für das eingeschlossene Lithiumion detektierbar. Dies bedeutet, dass für eine Komplexierungsreaktion am besten vom schon entschützten freien Liganden ausgegangen werden muss. Ein Grund für die mangelnde Komplexierungsbereitschaft von  $L^1Ts_2$  kann sein, dass hier die Öffnung des Käfigs im Vergleich zu  $L^1H_2$  verzerrt ist, wodurch es für das Lithiumion schwieriger wird, vom Kryptanden komplexiert zu werden. Die unterschiedlichen Atomabstände sind bereits in Tabelle 3.3.3 diskutiert worden. Ein weiterer Grund ist die weniger ausgeprägte Flexibilität von  $L^1Ts_2$ . Da die großen voluminösen Tosylgruppen noch die sekundären Amine schützen, bedeutet dies auch eine andere Konfiguration der freien Elektronenpaare dieser Stickstoffatome im Kryptanden (Abbildung 3.3.15). Dadurch zeigen die Elektronenpaare nicht in Richtung des Zentrums und können durch mangelnde Koordinationsfähigkeit des Metallions keinen Beitrag zu einer stabilen Komplexierung leisten.

Im Fall des entschützten Liganden bedeutet dies aber, dass sein Hohlraum groß genug für eine Aufnahme von Metallionen ist, die eine ähnliche Größe wie das Lithiumkation aufweisen (Ionenradius  $r$  für KZ = 6: 76 pm). Dazu zählen zum Beispiel Magnesium ( $r(\text{Mg}^{2+}) = 72$  pm) und Zink ( $r(\text{Zn}^{2+}) = 73$  pm).<sup>[18]</sup>

Obwohl die Komplexierung von Lithiumionen in flüssigem Ammoniak durchführbar ist, ist diese Vorgehensweise etwas unhandlich, da ein relativ großer Aufwand betrieben werden muss, um gasförmiges Ammoniak einzukondensieren. Daher wird nach einem alternativen Lösungsmittel gesucht, in dem die Reaktion ebenfalls abläuft.

Da es sich bei Ammoniak um ein sehr polares Lösungsmittel handelt ( $\epsilon = 26.7$  ( $-60$  °C)),<sup>[219]</sup> werden zunächst weitere Lösungsmittel mit hohen Permittivitätskonstanten auf ihre Eignung untersucht. Dazu zählt natürlich Wasser, welches als sehr polares Lösungsmittel gilt ( $\epsilon = 81.7$  ( $18$  °C)).

Wird ein protisches Lösungsmittel verwendet, muss darauf geachtet werden, dass der pH-Wert der Lösung möglichst hoch ist. Sonst besteht die Gefahr, dass der basische Ligand protoniert wird und somit für eine mögliche Komplexierung nicht mehr zur Verfügung steht. Aus diesem Grund wird als Lithiumquelle das Hydroxidsalz LiOH verwendet. Trotz dieser Maßnahmen ist es allerdings nicht möglich, auf diesem Weg eine Komplexierung in Wasser zu erreichen. Das gleiche gilt für die Verwendung vom ebenfalls protischen Lösungsmittel Methanol.<sup>[177]</sup>

Hier stellt sich die Frage, was der Grund für dieses Phänomen ist, dass in protischen Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkoholen eine Komplexierung mit  $\text{L}^1\text{H}_2$  fehlschlägt, obwohl diese Vorgehensweise in vielen Veröffentlichungen als die Methode der Wahl beschrieben wird, um erfolgreich Lithiumionen mit Hilfe von Kryptanden zu binden.<sup>[173,178,182]</sup> Beim Vergleich der dort eingesetzten Liganden fällt auf, dass diese als Donoratome nur Sauerstoffatome und tertiäre Amine besitzen. Nur von einem einzigen Kryptanden wird berichtet, der als funktionelle Gruppe ein sekundäres Amin trägt.<sup>[177]</sup> Als wichtigsten Grund für das Vorziehen von tertiären Aminen gegenüber sekundären ist deren unterschiedliche Basizität. In wässrigen Medien sind sekundäre Amine basischer als ihre tertiären Verwandten.<sup>[211]</sup> Demzufolge ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass beim Verwenden von sekundären Amingruppen, nur eine Protonierung desamins und keine Komplexierung erreicht wird. Abhängig von der Höhe des  $pK_s$ -Wertes der ersten Protonierungsstufe ist somit vorhersagbar, ob ein Metallion aufgenommen werden kann oder nicht. Aus diesem Grund ist in dem Fall des Liganden  $\text{L}^1\text{H}_2$  besonders darauf zu achten, dass kein Wasser anwesend ist.

Beim Wechsel zu polaren, aprotischen Lösungsmitteln wird Acetonitril auf das Potential hin untersucht, das geeignete Reaktionsmedium für eine Komplexierung zu sein. Mit einer Permittivitätskonstante  $\epsilon$  von 33 ist es ähnlich polar wie Methanol.<sup>[219]</sup> Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Umsetzung

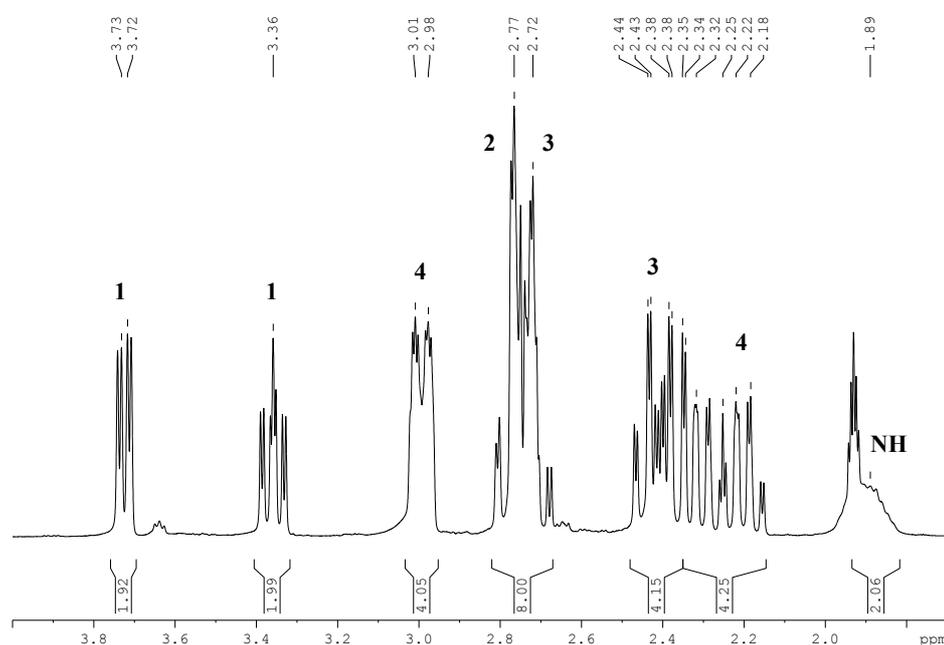
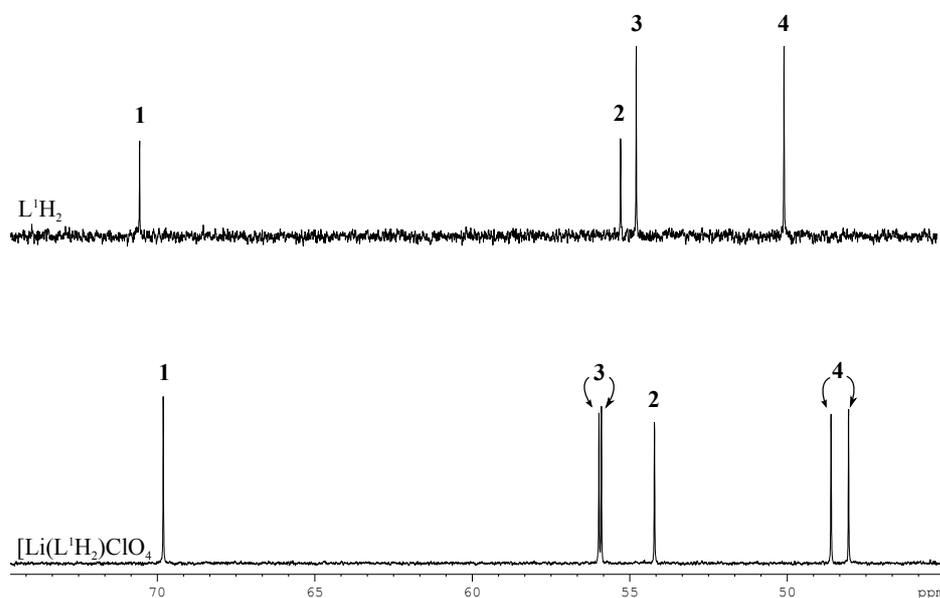


Abbildung 3.3.31.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{LiL}^1\text{H}_2]\text{ClO}_4$  (399.89 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

zwischen wasserfreiem  $\text{LiClO}_4$  und dem Liganden  $L^1\text{H}_2$  in Acetonitril zeigt zum einen, dass nach erfolgter Reaktion kein freier Ligand mehr vorhanden ist (Abbildung 3.3.27), und zum anderen, dass im Vergleich zu  $L^1\text{H}_2$  eine deutliche Aufspaltung der Signale stattgefunden hat (Abbildung 3.3.31). Dies ist als erstes Zeichen zu werten, dass eine Komplexierung möglich ist.

Eine Zuordnung der Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist mittels zweidimensionaler NMR-Korrelationsspektroskopie möglich. Da alle Signale ein komplexeres Aufspaltungsmuster aufweisen als die des freien Liganden, muss davon ausgegangen werden, dass es hier zu einer starker Einschränkung der Freiheitsgrade gekommen ist. Zum Beispiel spalten die Protonen von der Methylengruppe **1** in direkter Nachbarschaft zum Sauerstoffatom in zwei Signalsätze auf. Somit sind diese zwei Protonen nicht mehr äquivalent. Ebenso verhält es sich mit den anderen Methyleneinheiten. Die Beweglichkeit dieser ist so stark reduziert worden, dass sie nicht mehr identisch sind.

Auch im  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum ist eine Absorption bei 3.19 ppm zu beobachten, die für eine erfolgreiche Kryptatsynthese spricht. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weist statt den erwarteten vier genau sechs Signale auf (Abbildung 3.3.32 (unten)). Dies bedeutet, dass die Symmetrie durch die Komplexierung erniedrigt wird. Anhand zweidimensionaler Korrelationsspektren ist eine Zuordnung der sechs Absorptionen möglich. Die Kohlenstoffatome **1** und **2** verschieben sich beide durch die Komplexierung in Richtung Hochfeld. Demgegenüber spalten die Absorptionen der Kohlenstoffatome **3** und **4** in je zwei Signale auf. Über die Kernresonanzspektroskopie lässt sich diese



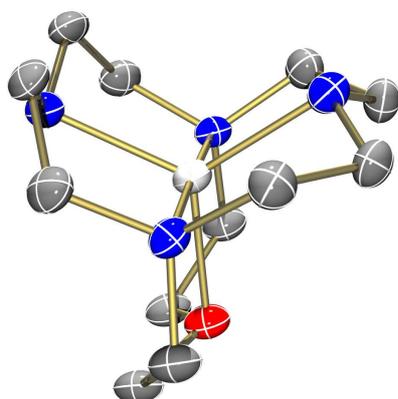
**Abbildung 3.3.32.**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $\text{L}^1\text{H}_2$  (oben) und  $[\text{LiL}^1\text{H}_2]\text{ClO}_4$  (unten) (100.56 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

Symmetrieänderung innerhalb des Komplexes nur schwer erklären. Dafür müssen andere Analysemethoden verwendet werden.

Durch Auskristallisieren dieser neuen Verbindung aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{Et}_2\text{O}$  können für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Es handelt sich um den Lithiumkomplex  $[\text{LiL}^1\text{H}_2]\text{ClO}_4$ . Die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.3.33 zu sehen.

$[\text{LiL}^1\text{H}_2]\text{ClO}_4$  kristallisiert lösungsmittelfrei in Form von farblosen, monoklinen Quadern in der Raumgruppe Cm aus. Der  $\text{N}_{\text{sek.}}-\text{N}_{\text{sek.}}$ -Abstand beträgt 347.3 pm und die Distanz zwischen  $\text{N}_{\text{tert.}}-\text{N}_{\text{tert.}}$  ist 402.1 pm groß. Für die Bindungslängen zwischen dem Lithiumatom und den Donoratomen N und O betragen die Werte 200.3(7), 200.4(7), 201.0(2), 201.0(2) und 192.6(6) pm. Der Winkel  $\angle(\text{N}_{\text{tert.}}-\text{Li}-\text{N}_{\text{tert.}})$  ist 178.98 groß und damit beinahe gestreckt. Die drei Atome liegen somit nahezu auf einer Geraden. Wird die Winkelsumme  $\text{N}_{\text{sek.}}/\text{O}-\text{Li}-\text{N}_{\text{sek.}}/\text{O}$  gebildet, ergeben sich exakt  $360.00^\circ$ . Dies bedeutet, dass sich das Lithiumatom in einer quasi trigonal-bipyramidalen Umgebung befindet. Dies bestätigen auch die Winkel  $\angle(\text{N}_{\text{tert.}}-\text{Li}-\text{N}_{\text{sek.}}/\text{O})$ . Mit Werten von  $90.48^\circ$ ,  $89.61^\circ$  und  $89.91^\circ$  ergeben alle beinahe den für diese Geometrie typischen Winkel von  $90^\circ$ .

In Tabelle 3.3.7 sind die Ergebnisse der wichtigsten Bindungsabstände des Kryptanden  $\text{L}^1\text{H}_2$  denen des Komplexes  $[\text{LiL}^1\text{H}_2]\text{ClO}_4$  gegenübergestellt. Daraus ist eindeutig zu erkennen, dass durch das Einschließen des Lithiumatoms keine großen Veränderungen der Ligandgeometrie notwendig sind. Dies bedeutet, dass der freie Kryptand in großem Maße präorganisiert ist.

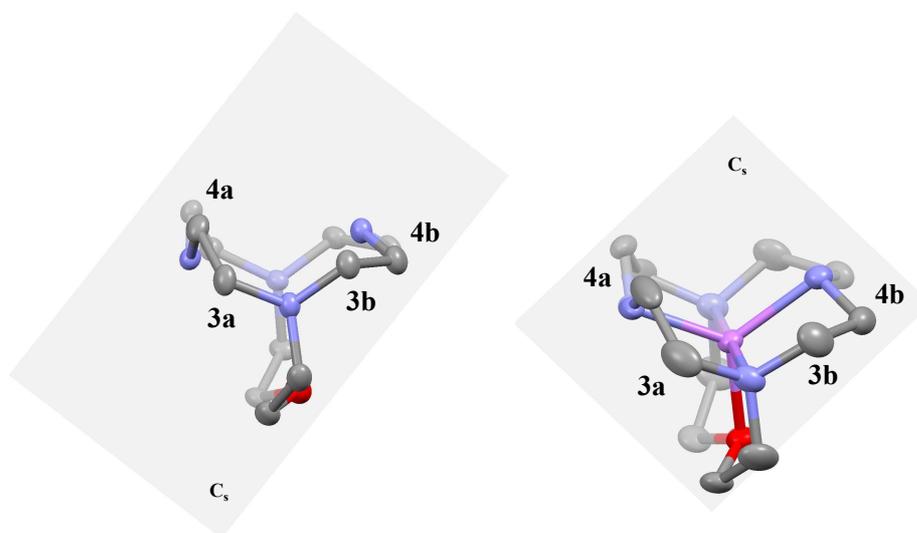


**Abbildung 3.3.33.** Fragment der Molekülstruktur von  $[LiL^1H_2]ClO_4$  bei 100 K. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Hellgrau, Lithium; Grau, Kohlenstoffatom; Blau, Stickstoffatom; Rot, Sauerstoffatom. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

**Tabelle 3.3.7.** Ausgewählte Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^\circ$ ) von  $L^1H_2$ ,  $[LiL^1H_2]ClO_4$ , je bei 100 K, sowie von der optimierten Struktur von  $[LiL^1H_2]^+$  (B3LYP/def2-TZVP).

	$L^1H_2$	$[LiL^1H_2]ClO_4$ ( <i>exp.</i> )	$[LiL^1H_2]^+$ ( <i>theor.</i> )
$N_{sek.}-N_{sek.}$	345.3	347.3	357.5
$N_{tert.}-N_{tert.}$	410.6	402.1	409.3
$N_{sek.}-O$	343.8 bzw. 344.9	338.8 bzw. 341.6	345.9 bzw. 340.5
$N_{tert.}-O$	286.4 bzw. 285.5	277.5	279.4
$N_{sek.}-Li$		200.3(7) bzw. 200.4(7)	204.4 bzw. 203.6
$N_{tert.}-Li$		201.0(2)	204.7
$N_{tert.}-Li-N_{tert.}$		178.98	177.54
$N_{sek.}-Li-N_{sek.}$		120.17	122.31
$N_{tert.}-Li-N_{sek.}$		90.48 bzw. 89.91	90.41 bzw. 90.76
$N_{tert.}-Li-O$		89.61	88.79 bzw. 88.80

Anhand der Molekülstruktur ist es außerdem möglich, das Phänomen des Auftretens von sechs statt vier Signalen im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum zu erklären. Dazu werden die Molekülstrukturen des Liganden und des Kryptats



**Abbildung 3.3.34.** Die Spiegelebene  $C_s$  verläuft durch das Sauerstoffatom und beide sekundäre Aminstickstoffatome der Strukturen  $L^1H_2$  und  $[LiL^1H_2]^+$ . In den Molekülstrukturen liegt eine Unterscheidung der Kohlenstoffatome des Cyclenfragments in **3a** und **3b** bzw. **4a** und **4b** vor.

genauer untersucht. Beide enthalten als Fragment den Cyclenring, der vier Stickstoffatome beinhaltet. Wird nun jeweils durch das gesamte Molekül eine Spiegelebene gelegt, die durch beide sekundäre Amine und durch das Sauerstoffatom verläuft, ist zu erkennen, dass beide Verbindungen eine  $C_s$ -Symmetrie aufweisen (Abbildung 3.3.34). Daraus ist zu erkennen, dass die Kohlenstoffatome **3** bzw. **4** nicht komplett identisch sind. Vielmehr bilden sie je zwei Sätze von je zwei gleichen Atomen (**3a** und **3b** bzw. **4a** und **4b**). Damit ist zu erklären, warum es im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum des Kryptats auch genau sechs Absorptionen für die Kohlenstoffkerne gibt. Außerdem kann durch den Abstand der neuen Signale eine Zuordnung der Kohlenstoffatome getroffen werden. In der Molekülstruktur von  $[LiL^1H_2]ClO_4$  sind die Geometrien aller vier Atome **3**, die an den tertiären Aminstickstoffatomen gebunden sind, noch recht ähnlich, somit muss auch die chemische Umgebung dieser fast identisch sein. Daraus folgt, dass auch der Abstand der Signale recht klein ausfällt ( $|\Delta(\delta_{3a}-\delta_{3b})| = 0.08$  ppm). Demgegenüber haben die Kohlenstoffatome **4** recht unterschiedliche chemische Umgebungen, was gut im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum zu erkennen ist ( $|\Delta(\delta_{4a}-\delta_{4b})| = 0.56$  ppm).

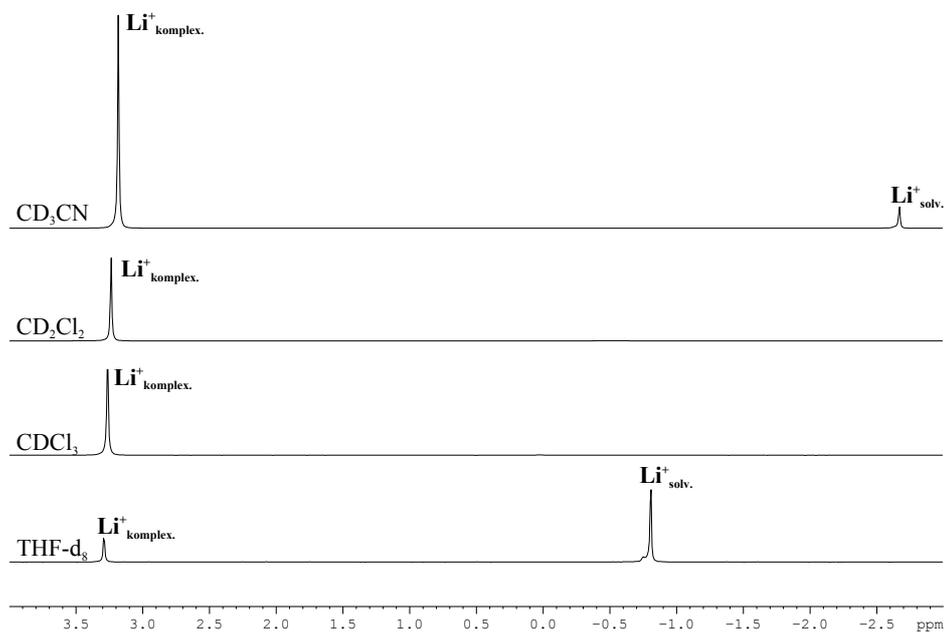
Im freien Liganden hingegen sind die NH-Gruppen frei beweglich und sind somit in Lösung nicht zu unterscheiden. Dies bedeutet, dass für  $L^1H_2$  auch nur vier Signale im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum erwartet werden.

Als nächstes gilt es zu überprüfen, inwieweit die Absorption des eingeschlossenen Lithiumions im  $^7Li$ -NMR-Spektrum vom Lösungsmittel abhängig ist. Dazu wird eine Messreihe mit einer Probe des Lithiumkomplexes

**Tabelle 3.3.8.** Vergleich der chemischen Verschiebung  $\delta$  im  $^7\text{Li}$ -NMR der komplexierten  $\text{Li}^+$ -Ionen in verschiedenen Lösungsmitteln (155.41 MHz).

	$\delta$ [ppm]
$\text{CD}_3\text{CN}$	3.19
$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	3.24
$\text{CDCl}_3$	3.27
$\text{THF-d}_8$	3.29

durchgeführt. Diese kann direkt im NMR-Röhrchen durchgeführt werden. Zunächst wird das  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum in deuteriertem Acetonitril aufgenommen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird deuteriertes Dichlormethan zugegeben und erneut ein  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Dieser Vorgang wird zusätzlich für die Lösungsmittel  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{THF-d}_8$  wiederholt. In Tabelle 3.3.8 sind die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengefasst.

**Abbildung 3.3.35.**  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektren von  $[\text{LiL}^1\text{H}_2]\text{ClO}_4$  in verschiedenen deuterierten Lösungsmitteln (155.41 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{THF-d}_8$ ).

In deuteriertem Acetonitril beträgt die Absorption relativ zu wässrigen  $\text{Li}^+$ -Ionen 3.19 ppm. Für die anderen drei Lösungsmittel ergeben sich Werte von 3.24, 3.27 bzw. 3.29 ppm (Tabelle 3.3.8). Die weite Verschiebung ins

Tieffeld lässt sich durch die insgesamt fünf elektronenziehenden Donoratome erklären, die alle Elektronendichte vom Metallion abziehen. Außerdem ist bemerkenswert, dass es unabhängig von der Polarität des Lösungsmittels sehr ähnliche chemische Verschiebungen für das eingeschlossene Lithiumion gibt. Daraus lässt sich ableiten, dass keine Wechselwirkung zwischen den Lösungsmittelmolekülen und dem Lithiumkation im Kryptanden existiert.

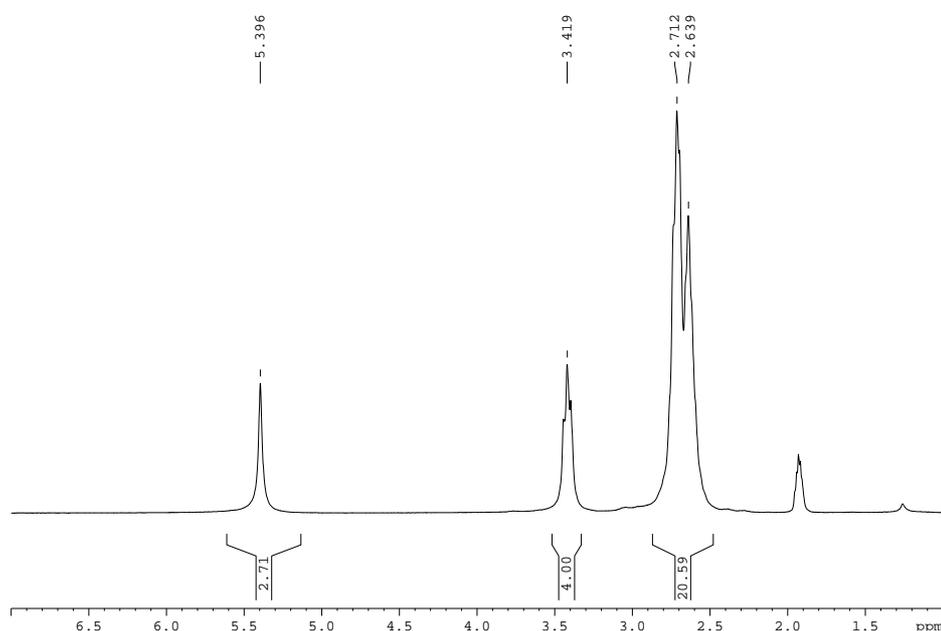
In Abbildung 3.3.35 sind als Ergänzung die aufgenommenen Spektren zu sehen. Neben den komplexierten Lithiumionen, gibt es in den polaren Reaktionsmedien außerdem noch Signale für freie, gelöste Lithiumionen. Diese treten deshalb auf, da für diese Untersuchungen ein kleiner Überschuss des Lithiumsalzes  $\text{LiClO}_4$  eingesetzt worden ist. In deuteriertem THF ist die Löslichkeit vom solvatisierten Metallion sogar höher als die des Lithiumkomplexes. Wird DMSO als Lösungsmittel verwendet, kommt es zu einer Zersetzung des Komplexes. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist nur noch der freie Ligand zu sehen. Durch ergänzende Versuche mit  $\text{D}_2\text{O}$  kann gezeigt werden, dass hier ebenfalls eine Dekomplexierung eintritt. Da DMSO meist Spuren von Wasser enthält, liegt die Vermutung nahe, dass es für die Zerstörung des Lithiumkryptats verantwortlich ist.

### Komplexierung mit Magnesium und Zink

Nachdem bewiesen werden konnte, dass ein Lithiumion, welches einen ähnlichen Ionenradius wie das Magnesiumdication aufweist, vom Kryptanden eingeschlossen werden kann, werden im Folgenden die Ergebnisse vorgestellt, die bei dem Versuch erhalten werden, auch Magnesium zu komplexieren. Hierzu werden die gleichen Reaktionsbedingungen gewählt, wie sie auch bei der Lithiumkomplexierung zum Einsatz gekommen sind. Da sich dort Acetonitril als geeignetes Lösungsmittel herausgestellt hat, wird es nun auch im Falle der Magnesiumsalze verwendet. Diese sind als Perchlorat ( $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ ), Triflat ( $\text{Mg}(\text{OTf})_2$ ) und Sulfat ( $\text{MgSO}_4$ ) wasserfrei käuflich erwerbbar. Wird  $\text{MgSO}_4$  mit dem Liganden  $\text{L}^1\text{H}_2$  umgesetzt, tritt keine Reaktion ein. Es ist dem Liganden nicht möglich, Magnesiumionen dem Kristallgitter des Salzes zu entreißen.

Demgegenüber stehen die anderen beiden Salze, die je nur einfach negativ geladene Anionen ( $\text{ClO}_4^-$  bzw.  $\text{OTf}^-$ ) enthalten. Hier tritt, wie aus NMR-spektroskopischen Analysen hervorgeht, eine Reaktion ein. Wie in Abbildung 3.3.36 zu sehen weist das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum keine Ähnlichkeit mit dem Spektrum auf, das aus der Komplexierung mit einem Lithiumsalz entstanden ist (Abbildung 3.3.31). Vielmehr gibt es Parallelen zu dem einfach protonierten Liganden  $[\text{L}^1\text{H}_3]^+$ , dessen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in Abbildung 3.3.20 dargestellt ist.

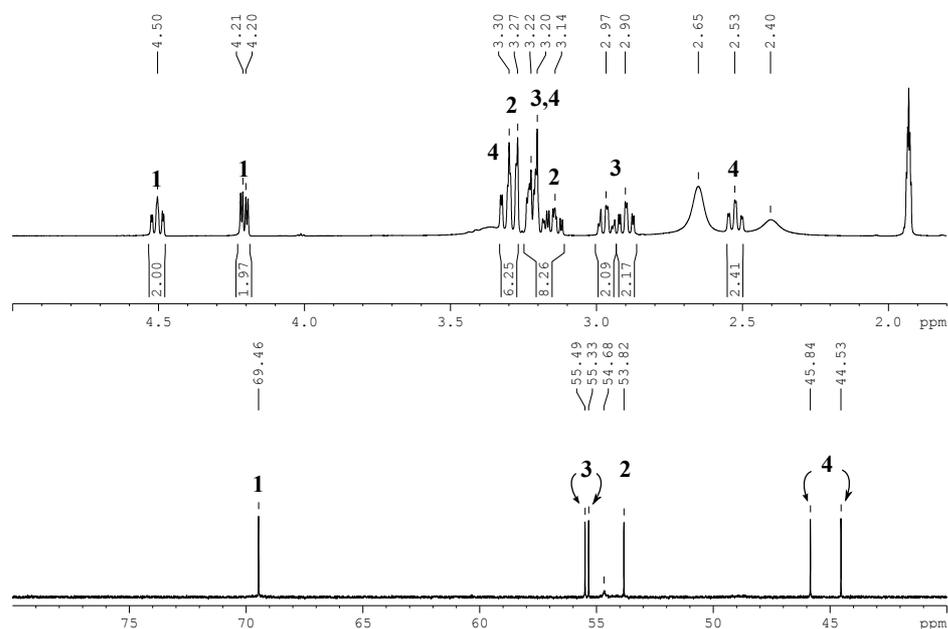
Als Quelle für die zusätzlich vorhandenen Protonen kann nur Wasser in Frage kommen, welches entweder durch das Lösungsmittel oder durch das



**Abbildung 3.3.36.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von der Umsetzung zwischen  $L^1H_2$  und  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  (200.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

Magnesiumsalz in die Reaktion eingeschleppt worden ist. Da ausgeschlossen werden kann, dass im verwendeten Acetonitril Wasserspuren vorhanden sind, bleibt nur die eingesetzte Magnesiumverbindung als Träger von Wasser übrig. Aufgrund der Tatsache, dass Magnesium zu den zweiwertigen Metallen zählt, deren Kationen eine besonders hohe Hydratationsenthalpie aufweisen, ist es sehr schwierig dessen Salze vollständig zu trocknen. Für Magnesium ist eine Hydratationsenthalpie von  $-1992.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  gemessen worden. Dem gegenüber besitzt Lithium eine von  $-499.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .<sup>[220]</sup> Trotz Erhitzen der Magnesiumsalze über mehrere Stunden im Vakuum ist es nicht möglich die Spuren an Wasser zu entfernen.

Da die Magnesiumsalze mit den Anionen Sulfat, Perchlorat und Triflat aus unterschiedlichen Gründen ungeeignet für eine Komplexierung sind, muss nach einer alternativen Magnesiumquelle gesucht werden. Käuflich zu erwerben ist auch das Salz Magnesiumiodid, welches auf Metallbasis hergestellt und kommerziell vertrieben wird. Wird dieses verwendet und mit dem Liganden  $L^1H_2$  in Acetonitril umgesetzt, können  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen werden, welche große Ähnlichkeit mit denjenigen des Lithiumkomplexes aufweisen (Abbildung 3.3.37). Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum ist ebenfalls eine starke Aufspaltung zu sehen. Auffällig ist unter anderem, dass die Signale der Methyleinheit **1**, die direkt am Sauerstoffatom gebunden ist, eine viel größere Tieffeldverschiebung aufweist als die entsprechenden Signale des Lithiumkryptats. Hier macht sich das zweifach positiv geladene



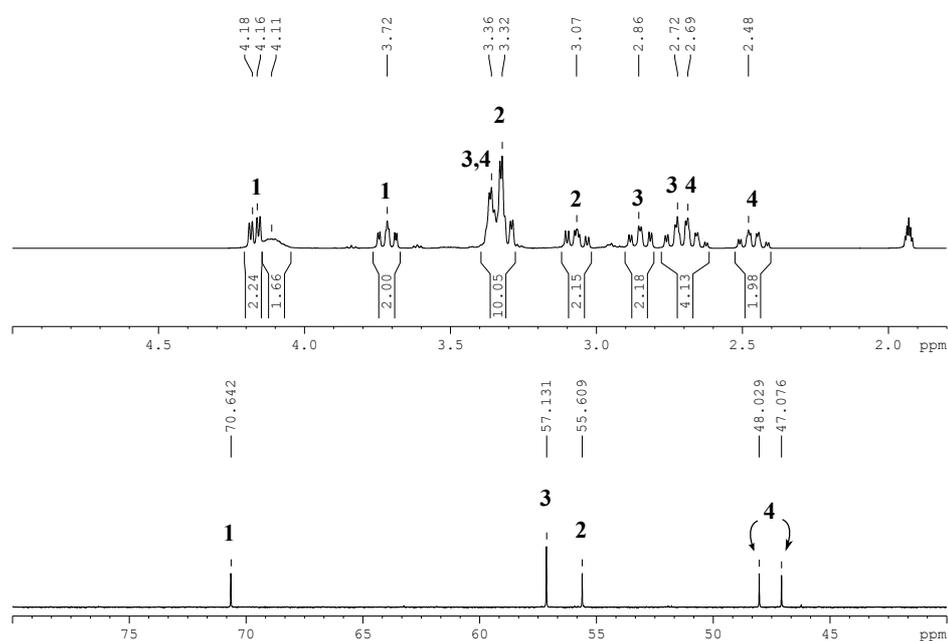
**Abbildung 3.3.37.**  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von der Umsetzung zwischen  $\text{L}^1\text{H}_2$  und  $\text{MgI}_2$  (600.13 MHz bzw. 150.91 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ).

Magnesiumion bemerkbar, das im Vergleich zum Lithiumkation mehr Elektronendichte aus dem Kryptanden in Richtung Metallion verschiebt.

Allerdings sind bei 2.65 und 2.40 ppm zwei breite Signale zu beobachten, deren Ursprung nicht geklärt werden kann. Versuche, eine Molekülstruktur durch Kristallstrukturanalyse zu erhalten, waren nicht erfolgreich, da keine geeigneten Kristalle gezüchtet werden konnten.

Aufgrund dieser Probleme, den Magnesiumkomplex  $[\text{Mg}(\text{L}^1\text{H}_2)]^{2+} \cdot 2\text{I}^-$  durch Auskristallisation aufzureinigen, wird daraufhin die Umsetzung mit  $\text{Zn}(\text{OTf})_2$  durchgeführt. Die Kationen  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Zn}^{2+}$  haben beide einen ähnlichen Ionenradius und besitzen deshalb teilweise vergleichbare Eigenschaften.<sup>[221]</sup> In einer analogen Umsetzung wie bei dem Versuch mit  $\text{MgI}_2$  wird Zinktriflat mit  $\text{L}^1\text{H}_2$  in Acetonitril zur Reaktion gebracht. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sind in Abbildung 3.3.38 dargestellt. Auch hier ist eine Aufspaltung zu sehen, wie sie bereits bei der Umsetzung mit einem Lithium- bzw. Magnesiumsalz aufgetreten sind. Im Vergleich zum  $\text{MgI}_2$  ist hier allerdings eine nicht allzu ausgeprägte Tieffeldverschiebung vor allem der in Nachbarschaft zum Sauerstoffatom stehenden Methylengruppen **1** zu beobachten. Grund hierfür ist die Tatsache, dass Zink eine höhere Elektronegativität als Magnesium aufweist. Folglich ist dessen Lewis-Acidität nicht so groß, was bedeutet, dass es nicht so stabile Komplexe mit Donormolekülen wie zum Beispiel Ether eingeht.<sup>[23]</sup>

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abbildung 3.3.38 unten) fällt auf, dass hier nur



**Abbildung 3.3.38.**  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren von der Umsetzung zwischen  $L^1H_2$  und  $Zn(OTf)_2$  (399.89 MHz bzw. 100.56 MHz,  $CD_3CN$ ).

fünf Absorptionen vorhanden sind. Nach der Analyse der Molekülstruktur des vergleichbaren Lithiumkomplexes  $[LiL^1H_2]ClO_4$  (Abbildung 3.3.33) sollten es hingegen sechs Signale sein. Da aber das Kohlenstoffatom **4** in zwei Signale aufspaltet, liegt höchstwahrscheinlich auch hier eine Komplexbildung vor. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass in diesem Fall die Signale der Kohlenstoffatome **3** sehr viel ähnlicher sind und bei 100.56 MHz nicht aufgelöst werden.

Neben den NMR-Untersuchungen ist auch eine massenspektrometrische Analyse unternommen worden. Hier kann ein Signal bei  $m/z = 455.1$  detektiert werden, was der Masse des Kations  $\{[ZnL^1H_2](O_3SCF_3)\}^+$  entspricht. Auch das Isotopenmuster spricht dafür, dass dieses Teilchen ein Zinkatom besitzt.

Analog zum rechten Schema aus Abbildung 3.3.28 muss aus dem kationischen Komplex im letzten Schritt noch das Zinkbisamid gewonnen werden. Aus diesem Grund werden verschiedene Deprotonierungsreagenzien auf ihre Tauglichkeit hin getestet. Da der Zinkkomplex  $[Zn(L^1H_2)]^{2+} \cdot 2OTf^-$  nur in Acetonitril löslich ist, erfolgt diese Analyse zunächst nur mit solchen Deprotonierungsreagenzien, deren  $pK_s$ -Werte nicht höher als der des Lösungsmittels sind.

Die Verwendung der Reagenzien  $KO^tBu$ ,  $hppH$  bzw.  $DIPEA$  führt nicht zum Erfolg.  $DIPEA$  wird ohne zusätzliches Lösungsmittel mit dem Zinkkomplex umgesetzt. Bei allen drei Verbindungen kann allerdings keine De-

**Tabelle 3.3.9.**  $pK_s$ -Werte von Acetonitril und verschiedener Deprotonierungsreaktionen (korrespondierende Säuren).

	$pK_s$ -Wert
Acetonitril	$\sim 25$ <sup>[211]</sup> (Wasser)
Kalium-tert-Butanolat, $\text{KO}^t\text{Bu}$ ( $^t\text{BuOH}$ )	18 <sup>[222]</sup>
hppH ( $\text{hppH}_2^+$ )	25.96 <sup>[223]</sup> (MeCN)
Diisopropylethylamin (Hünig-Base), DIPEA ( $\text{DIPEAH}^+$ )	11.4 <sup>[224]</sup> (Octanol)
Butyllithium BuLi ( $\text{BuH}$ )	$\sim 48$ <sup>[211]</sup> (Wasser)
Kaliumhexamethyldisilazan, KHMDS (HMDS)	26
Kaliumhydrid, KH ( $\text{H}_2$ )	$\sim 35$ <sup>[211]</sup> (Wasser)

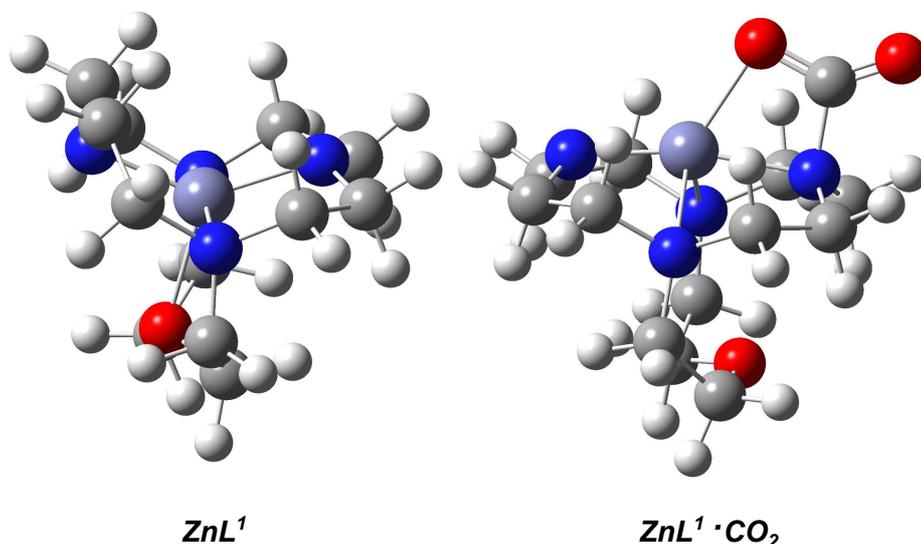
protonierung festgestellt werden.

Aus diesem Grund wird daraufhin versucht, mit stärkeren Basen das gewünschte Bisamid zu erhalten. Hier ist aber das Lösungsmittel Acetonitril, in dem die Ausgangsverbindung gut löslich ist, aufgrund seines zu niedrigen  $pK_s$ -Wertes ungeeignet. Daher werden die nächsten Reaktionen entweder in THF oder Benzol durchgeführt. Auch KHMDS ist nicht in der Lage, die Verbindung zu deprotonieren. Bei der Verwendung von Kaliumhydrid kann ebenfalls keine Reaktion beobachtet werden. Dies kann allerdings daran liegen, dass bei der Reaktion in THF beide Reaktanden fast vollständig ungelöst vorliegen. Kaliumhydrid ist hier vollkommen unlöslich und das Zinksalz sehr schlecht löslich. Obwohl die Reaktion zusätzlich über mehrere Stunden im Ultraschallbad durchgeführt wird, bildet sich nicht der gewünschte Zinkbisamidkomplex. Es tritt lediglich eine Zersetzung des Komplexes ein, wobei der unkomplexierte Ligand erhalten wird, der aufgrund des Kaliumhydrids teilweise deprotoniert vorliegt.

### 3.3.5 Quantenchemische Rechnungen zu $\text{ZnL}^1$ und $\text{CO}_2$

Da eine Komplexierung des Kryptanden auch mit Zinkkationen durchgeführt werden kann, stellt sich die Frage, ob mit dem entsprechenden Zinkbisamid  $\text{ZnL}^1$  eine  $\text{CO}_2$ -Fixierung ähnlich der bereits berechneten mit Magnesiumbisamid  $\text{MgL}^1$  möglich ist (Kapitel 3.3.1). Dazu werden im Folgenden die Ergebnisse präsentiert, die durch Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie erhalten werden.

Die berechnete Struktur des Zinkbisamids ist der des Magnesiumbisamids sehr ähnlich. Das Zinkatom sitzt im Innern des Kryptanden und wird durch die Ausbildung von zwei Zinkamidbindungen und drei koordinieren-



**Abbildung 3.3.39.** Mit DFT-Methoden (B3LYP/def2-TZVP) berechnete Strukturen des Zinkkryptats  $ZnL^1$  (*links*) und des Zinkkomplexes mit  $CO_2$   $ZnL^1 \cdot CO_2$  (*rechts*).

den Bindungen stabilisiert. Die Atomabstände  $O_{Ether}-Zn$  sind mit 218.3 pm im Vergleich zum Magnesiumkomplex (203.8 pm) erheblich länger. Sonst gibt es bei der Gegenüberstellung der Bindungslängen und -winkel zur Magnesiumverbindung keine Auffälligkeiten.

Beim Vergleich der theoretischen Carbamatkomplexe  $ZnL^1 \cdot CO_2$  und  $MgL^1 \cdot CO_2$  zeichnen sich hingegen Unterschiede ab. Ein Blick auf die rechte Darstellung der Abbildung 3.3.39 verrät auch eine starke Geometrieänderung des Zinkcarbamat im Vergleich zu  $ZnL^1$ . Das Zinkatom ist massiv aus der Kavität des Kryptanden in Richtung des koordinierenden  $CO_2$ -Moleküls gezogen worden. Dadurch ist der  $O_{Ether}-Zn$ -Abstand von 218.3 auf 353.9 pm verlängert worden. Durch diese starke Geometrieänderung sind auch die Winkel  $\sphericalangle(N_{tert.}-Zn-N_{tert.})$  und  $\sphericalangle(N_{sek.}-Zn-N_{sek.})$  betroffen, die sich von 166.0 bzw. 137.1 auf 248.3 bzw. 192.9 vergrößert haben. Der Abstand  $O_{CO_2}-Mg/Zn$  ist im Fall des Zinkkomplexes mit 209.7 pm leicht kürzer

**Tabelle 3.3.10.** Vergleich der  $\Delta E$  und  $\Delta G^\circ$ -Werte für die  $CO_2$ -Bindung an das Molekül  $MgL^1$  bzw.  $ZnL^1$ . Die Berechnungen erfolgen auf dem theoretischen Niveau B3LYP/def2-TZVP.

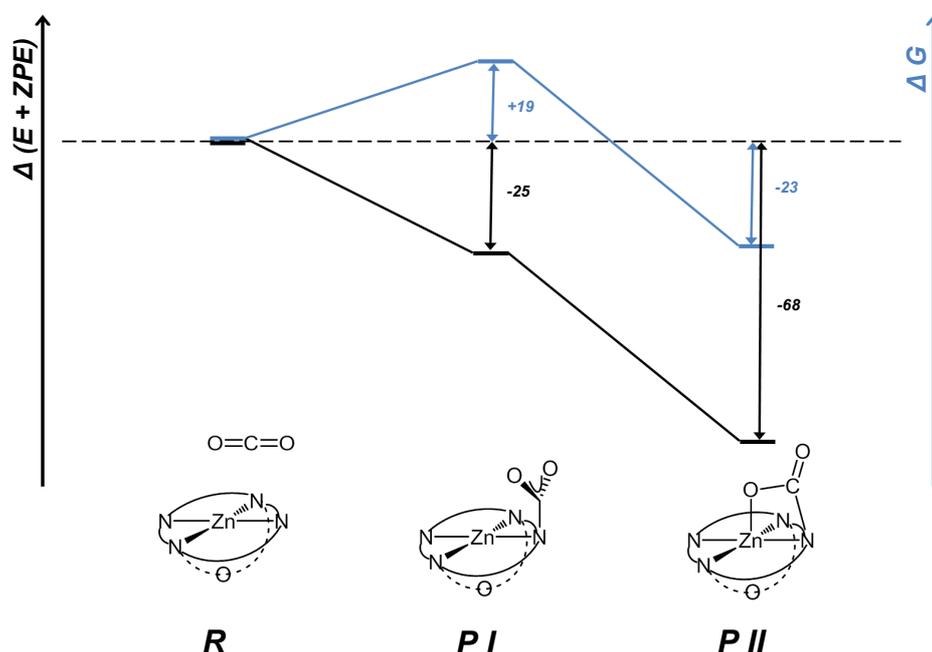
B3LYP/def2-TZVP	$\Delta(E + ZPE)$ [kJ · mol <sup>-1</sup> ]	$\Delta G^\circ$ [kJ · mol <sup>-1</sup> ]
$MgL^1 \cdot CO_2$	-42	+4
$ZnL^1 \cdot CO_2$	-68	-23

**Tabelle 3.3.11.** Vergleich ausgewählter Bindungslängen (pm) und -winkel ( $^{\circ}$ ) und Diederwinkel ( $^{\circ}$ ) der berechneten Strukturen (B3LYP/def2-TZVP) von  $\text{MgL}^1$ ,  $\text{ZnL}^1$ ,  $\text{MgL}^1 \cdot \text{CO}_2$  und  $\text{ZnL}^1 \cdot \text{CO}_2$ .

	$\text{MgL}^1$	$\text{ZnL}^1$	$\text{MgL}^1 \cdot \text{CO}_2$	$\text{ZnL}^1 \cdot \text{CO}_2$
$\text{N}_{tert.}-\text{N}_{tert.}$	414.4	418.6	408.1	388.3
$\text{N}_{sek.}-\text{N}_{sek.}$	360.0	357.5	398.7	390.9
$\text{N}_{tert.}-\text{Mg}/\text{Zn}$	208.4 bzw. 208.0	210.2 bzw. 211.6	208.1 bzw. 209.2	232.2 bzw. 237.1
$\text{N}_{sek.}-\text{Mg}/\text{Zn}$	195.1 bzw. 195.0	191.9 bzw. 192.2	195.2 bzw. 204.4	188.7 bzw. 204.1
$\text{O}_{Ether}-\text{Mg}/\text{Zn}$	203.8	218.3	232.9	353.9
$\text{O}_{\text{CO}_2}-\text{Mg}/\text{Zn}$			213.1	209.7
$\text{C}_{\text{CO}_2}-\text{N}_{sek.}$			152.4	153.6
$\text{C}_{\text{CO}_2}-\text{O}_{\text{CO}_2}(\text{Mg}/\text{Zn})$			126.7	127.2
$\text{C}_{\text{CO}_2}-\text{O}_{\text{CO}_2}(\text{frei})$			121.3	120.9
$\text{N}_{tert.}-\text{Mg}/\text{Zn}-\text{N}_{tert.}$	168.5	166.0	204.3	248.3
$\text{N}_{sek.}-\text{Mg}/\text{Zn}-\text{N}_{sek.}$	134.7	137.1	187.5	192.9
$\text{O}_{\text{CO}_2}-\text{C}_{\text{CO}_2}-\text{O}_{\text{CO}_2}$			132.7	132.6
$\text{O}_{\text{CO}_2}-\text{C}_{\text{CO}_2}-\text{N}_{tert.}-\text{Mg}/\text{Zn}$			5.2	2.1

als im Magnesiumkomplex (213.1 pm). Auch im Zinkcarbammat hat sich ein viergliedriger Ring bestehend aus  $\text{O}_{\text{CO}_2}$ ,  $\text{C}_{\text{CO}_2}$ ,  $\text{N}_{tert.}$  und Zn ausgebildet. Der Diederwinkel  $\Phi$  ( $\text{O}_{\text{CO}_2}-\text{C}_{\text{CO}_2}-\text{N}_{tert.}-\text{Zn}$ ) beträgt  $2.1^{\circ}$ . Hier liegt somit ähnlich wie beim Magnesiumkomplex ein fast planarer Ring vor, der in der Ebene der Zinkbisamidebene liegt (Tabelle 3.3.11).

Die berechneten Energien für die Reaktion des Zinkkomplexes mit  $\text{CO}_2$  offenbaren ein etwas anderes Bild als bei der Reaktion mit dem Magnesiumkryptat  $\text{MgL}^1$ . In beiden Fällen ist die elektronische Energie  $\Delta(E+ZPE)$  negativ. Während die freie Enthalpie bei der Umsetzung des Magnesiumkom-



**Abbildung 3.3.40.** Möglicher Reaktionspfad der CO<sub>2</sub>-Aufnahme durch ZnL<sup>1</sup> (**R**) über die Zwischenstufe **P I** zum Produkt **P II**. Neben der elektronischen Energie  $\Delta E$  mit Nullpunktenergiekorrektur (*schwarz*) wurde auch die freie Enthalpie  $\Delta G^\circ$  (*blau*) berechnet. Die Energien wurden jeweils auf den Reaktand **R** referenziert. Die Angaben sind in  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

plexes ein positives Vorzeichen trägt, ist diejenige mit Zink mit  $-23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  weit im negativen Bereich (Tabelle 3.3.10). Außerdem konnte wie bereits bei der Berechnung des Reaktionspfades für die CO<sub>2</sub>-Aufnahme durch MgL<sup>1</sup> in Abbildung 3.3.4 zu sehen ist, auch in diesem Fall eine Zwischenstufe gefunden werden. Deren Energien haben die Werte  $\Delta(E + ZPE) = -25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  bzw.  $\Delta G^\circ = +19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Die Struktur ist ähnlich aufgebaut wie die des entsprechenden Magnesiumkomplexes. Die Ebene des koordinierten CO<sub>2</sub>-Moleküls steht beinahe senkrecht zu der der Zinkbisamidebene ( $\Phi(\text{O}_{\text{CO}_2} - \text{C}_{\text{CO}_2} - \text{N}_{\text{tert.}} - \text{Zn}) = 89.9^\circ$ ).

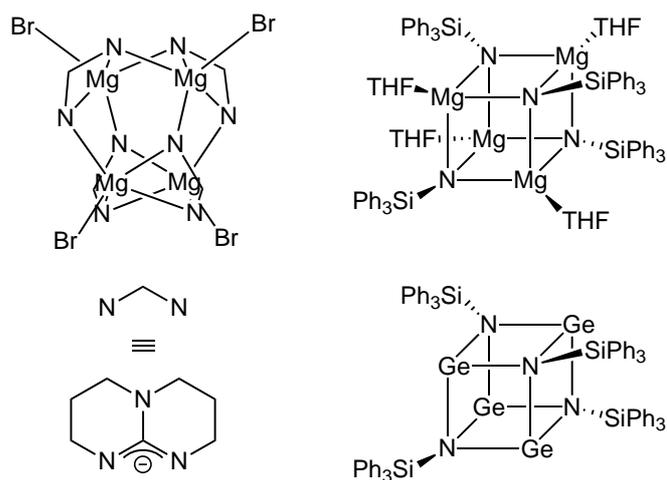
Die Ergebnisse dieser quantenchemischen Untersuchung zeigen, dass die Reaktion zwischen CO<sub>2</sub> und dem Zinkkomplex ZnL<sup>1</sup> auf ähnlich gute Weise funktionieren sollte, wie diejenige mit dem Magnesiumkryptat MgL<sup>1</sup>. Allerdings ist aufgrund der freien Enthalpie  $\Delta G^\circ = -23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  eine Reversibilität der CO<sub>2</sub>-Aufnahme im Vergleich zum Magnesiumkomplex unwahrscheinlicher.



## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten neue Magnesiumverbindungen entwickelt werden, die mit Hilfe von elektronenreichen Stickstoffatomen in der Lage sind,  $\text{CO}_2$  reversibel zu binden. Diese sollten einen möglichst monomeren Aufbau aufweisen, um eine  $\text{CO}_2$ -Aufnahme zu erleichtern. Außerdem sollte die entstandene Zwischenstufe in einer nachfolgenden Reaktion in neue Produkte umgewandelt werden. Da solche Transformationen am elegantesten auf katalytischem Weg funktionieren, ist die Anwesenheit von Metallen wie zum Beispiel Magnesium unerlässlich.

Zunächst erfolgte aus der Reaktion zwischen einer Grignardverbindung und dem elektronenreichen Guanidin hppH die Darstellung des entsprechenden Magnesiumguanidins. Aus der Kristallstrukturanalyse ging hervor, dass es sich hier nicht um das gewünschte Monomer, sondern um ein Tetramer handelt. Im Kern dieses Clusters sind vier Magnesiumatome in einer verzerrt tetraedrischen Geometrie angeordnet, die von vier Guanidinataniolen stabilisiert werden (Abbildung 4.0.1 (*links*)).



**Abbildung 4.0.1.** Schematische Darstellungen der drei Tetramere  $[\text{MgBr}(\text{hpp})]_4$  (*links*),  $[\text{THF} \cdot \text{MgNSiPh}_3]_4$  und  $[\text{GeNSiPh}_3]_4$  (*beide rechts*).

Da hier keine monomere Spezies synthetisiert werden konnte, wurde dar-

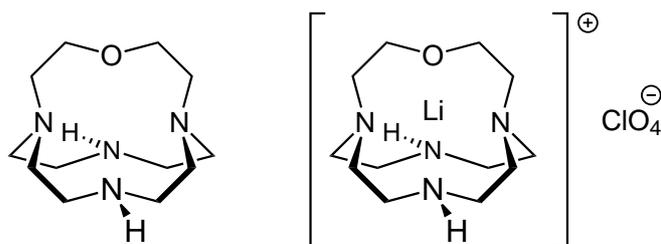
aufhin das mit sterisch anspruchsvollen Resten ausgestattete primäre Amin  $\text{Ph}_3\text{SiNH}_2$  mit Di-*n*-butylmagnesium umgesetzt, um die entsprechende Alkylmagnesiumamidverbindung zu erhalten. Auch hier lag die Absicht zugrunde, durch die große voluminöse Gruppe am Amin möglichst eine Dimerisierung bzw. Oligomerisierung zu unterbinden. Unerwarteterweise ist es bei dieser Reaktion gelungen, beide Alkylgruppen des Magnesiumorganyls abzuspalten. Das Ergebnis war ein Magnesiumimid. Mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse konnte bestimmt werden, dass es sich hier um einen tetrameren Cluster handelt (Abbildung 4.0.1 (*rechts oben*)). Die Besonderheit dieser Verbindung ist, dass es sich um den ersten bekannten Vertreter der Magnesiumimide handelt, der über diese Syntheseroute dargestellt worden ist, aber keinen aromatischen Ring aufweist, der direkt mit dem Stickstoffatom des Imids verbunden ist. Für ein besseres Verständnis der Entstehung solcher Magnesiumimide wurden daraufhin intensive theoretische Untersuchungen auf Basis der Dichte-Funktional-Theorie durchgeführt. Ausgehend von einer Alkylmagnesiumamidspezies wurde unter anderem überprüft, inwieweit das Lösungsmittel, die Größe der Alkylgruppe oder der organische Rest desamins, das Energieprofil der Reaktion beeinflusst. Hierbei stellte sich letztendlich heraus, dass die Imidbildung leichter aus einem Dimer als aus einem Monomer heraus erfolgt. Außerdem sollten koordinierende Moleküle wie THF anwesend sein, um das Magnesiumatom zu stabilisieren. Durch Variation des Alkylrests am Magnesiumatom bzw. des Amins substituente wurde festgestellt, dass eine längere Alkylkette bevorzugt verwendet werden sollte und dass Amine mit niedrigen  $pK_s$ -Werten die Reaktion begünstigen.

Anschließend wurde überprüft, ob es mit diesem Magnesiumimid möglich ist, den Imidrest auf andere Metalle zu übertragen. Hier hat sich zum Beispiel die Reaktion mit  $\text{Ge(II)Cl}_2$  als geeignet erwiesen. Es konnte hier ohne weiteres das entsprechende Germaniumimid synthetisiert werden. Auch hier konnte aufgrund von einer kristallstrukturanalytischen Untersuchung bestimmt werden, dass es sich um eine tetramere Spezies handelt (Abbildung 4.0.1 (*rechts unten*)).

Wie die obigen experimentellen Resultate gezeigt haben, konnte mit dem Amin  $\text{Ph}_3\text{SiNH}_2$  ebenfalls kein Monomer für die Umsetzung mit  $\text{CO}_2$  erhalten werden. Daher wurde auf Basis des Enzyms *RuBisCO* der neuer Ligand  $\text{L}^1\text{H}_2$  entwickelt, der die Struktur eines Kryptanden besitzt (Abbildung 4.0.2 (*links*)). Die Ligandenhülle sollte im entsprechenden Magnesiumkryptat das eingeschlossene Metallion vor Dimerisierung schützen. Unter Zuhilfenahme quantenchemischer Rechnungen (B3LYP/def2-TZVP) konnte gezeigt werden, dass der berechnete Magnesiumbisamidkryptat  $\text{MgL}^1$  dieses Kryptanden in der Lage sein sollte, ein  $\text{CO}_2$ -Molekül zu fixieren. Die geometrische Anordnung dieses Magnesiumcarbamats unterscheidet sich stark von den meisten bekannten Vertretern dieser Klasse, bei denen das  $\text{CO}_2$ -Molekül in die Metallamidbindung eingebaut wird. In dem hier vorliegenden Fall koor-

diniert das  $\text{CO}_2$ -Molekül an die Magnesium-Stickstoffbindung. Nach quantenchemischen Rechnungen sollte die  $\text{CO}_2$ -Aufnahme durch Variation der äußeren Bedingungen reversibel ablaufen. Ebenfalls konnte gezeigt werden, dass durch Zugabe eines Nucleophils wie zum Beispiel eines Hydridions eine strukturelle Änderung des Magnesiumcarbamats stattfindet. Als stabilstes Produkt konnte in diesem Fall ein Magnesiumformiatkomplex ausgemacht werden.

Da diese quantenchemischen Rechnungen aussichtsreiche Ergebnisse geliefert hatten, mussten diese daraufhin durch Experimente bestätigt werden. Zuerst wurde hierfür der Ligand  $\text{L}^1\text{H}_2$  synthetisiert (Abbildung 4.0.2 (*links*)). Mit Cyclen (1,4,7,10-Tetraazacyclododecan) als Ausgangsverbindung konnte dieser in einer fünfstufigen Synthese erhalten werden. Der Kryptand besitzt zwei sekundäre Amine, deren Protonen in Richtung des Innern der Kavität zeigen. Mit Hilfe von VT-NMR-Experimenten konnte hierbei bewiesen werden, dass keine Wechselwirkungen dieser Protonen mit polaraprotischen Lösungsmittelmolekülen vorliegt.



**Abbildung 4.0.2.** Schematische Darstellungen des Kryptanden  $\text{L}^1\text{H}_2$  (*links*) und des Lithiumkomplexes  $[\text{Li}(\text{L}^1\text{H}_2)](\text{ClO}_4)$  (*rechts*).

Für die Darstellung des Metallamids wurden drei mögliche Wege auf ihre Tauglichkeit hin getestet. Die direkte Methode mit Dialkylmagnesiumreagenzien führte nicht zum Ziel. Wurde über das Dianion  $[\text{L}^1]^{2-}$  die Komplexbildung versucht, konnte ebenfalls nicht das gewünschte Metallamid synthetisiert werden. Der erste erfolgreiche Komplex wurde durch die Umsetzung des neutralen Liganden mit verschiedenen Metallsalzen erhalten. Neben dem Magnesiumkryptat  $[\text{Mg}(\text{L}^1\text{H}_2)]^{2+} \cdot 2\text{I}^-$  wurden auch die Verbindungen mit den Kationen  $\text{Zn}^{2+}$  bzw.  $\text{Li}^+$ , die einen ähnlich großen Ionenradius wie  $\text{Mg}^{2+}$  aufweisen, erfolgreich hergestellt. Im Fall des Lithiumkryptats  $[\text{Li}(\text{L}^1\text{H}_2)](\text{ClO}_4)$  konnte eine Molekülstruktur erhalten werden (Abbildung 4.0.2 (*rechts*)). Mit Hilfe der  $^7\text{Li}$ -NMR-Spektroskopie wurde außerdem bewiesen, dass das eingeschlossene Lithiumion keine Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel zeigt. Zuletzt wurde mit verschiedenen Deprotonierungsreagenzien versucht, die Protonen der sekundären Amine des Zinkkryptats  $[\text{Zn}(\text{L}^1\text{H}_2)]^{2+} \cdot 2\text{OTf}^-$  abzuspalten, um das entsprechende Metallamid zu erhalten. Die dafür eingesetzten Basen konnten allerdings keine Deprotonierung herbeiführen.



# 5 Experimenteller Teil

## 5.1 Allgemeine Informationen

### DFT-Rechnungen

Alle DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian03, Revision E.01 bzw. Gaussian09, Revision A.02* durchgeführt.<sup>[225]</sup> Hierzu wurde ein B3LYP-Funktional<sup>[226–228]</sup> eingesetzt und die Basissätze entsprechend ausgewählt. Es wurden folgende Pople-Basissätze verwendet: 6-31+g(d) und 6-311++g(d,p).<sup>[229–231]</sup> Außerdem wurde der Karlsruhe Triple- $\zeta$ -Basissatz mit Polarisationsfunktion eingesetzt (def2-TZVP).<sup>[232]</sup>

### NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden entweder auf einem Bruker DRX 200 (200.13 MHz) mit Temperatureinheit, einem Bruker Avance II 400 (399.89 MHz) oder einem Bruker Avance III 600 (600.13 MHz) mit Kryo-Probenkopf aufgenommen. Für die NMR-Messungen wurden deuterierte Lösungsmittel verwendet, die vor Verwendung entgast und über Molekularsieb entsprechender Porengröße und unter Argonatmosphäre gelagert wurden. Die Spektren wurden im Fall des Wasserstoffkerns auf die Restprotonensignale der verwendeten deuterierten Lösungsmittel als internen Standard (relativ zu TMS) kalibriert:  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{CDCl}_3) = 7.26$  ppm,  $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 5.31$  ppm,  $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1.94$  ppm,  $\delta(\text{Toluol-d}_8) = 2.03$  ppm. Die  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren wurden auf die Signale des Lösungsmittels referenziert.  $\delta(\text{CDCl}_3) = 77.00$  ppm,  $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 53.80$  ppm,  $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1.30$ ,  $\delta(\text{Toluol-d}_8) = 20.40$  ppm. Im Fall der  $^7\text{Li-NMR}$ -Spektren erfolgte die Kalibrierung auf den externen Standard  $\text{Li}_{aq}^+$ .

Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgte in parts per million (ppm) und die der Kopplungskonstanten  $J$  in Hertz (Hz). Bedeutung der Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multiplett, br = breit.

Die VT-NMR Messungen wurden auf einem Bruker DRX 200 (Kühlung durch flüssigen Stickstoff, elektronische Heizeinheit) durchgeführt.

### Massenspektren

Die massenspektrometrischen Analysen erfolgten in den MS-Laboren der Anorganisch- und Organisch-Chemischen Institute der Universität Heidelberg. Die FAB<sup>+</sup>- (Matrix = 4-Nitrobenzylalkohol (NBA)), EI<sup>+</sup>- und HR-EI<sup>+</sup>-Spektren wurden auf einem JOEL JMS-700 oder MAT 8230 aufgenommen. Die ESI<sup>+</sup>-Spektren wurden auf einem Bruker ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR gemessen.

### Elementaranalysen

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

### IR-Spektren

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

### Kristallstrukturen

Die Aufnahme der Messdaten für die Kristallstrukturanalyse erfolgte auf einem Bruker AXS Smart 1000- bzw. einem BRUKER AXS Kappa CCD-Einkristalldiffraktometer. Beide Geräte werden mit MoK<sub>α</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) betrieben. Die Lösung der Strukturen erfolgte mit direkten Methoden und die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate  $F^2$ . Die Datenreduktion erfolgte entweder mit SADABS-2004/1<sup>[233]</sup> oder TWINABS,<sup>[234]</sup> die Strukturlösung mit SHELXS-97<sup>[235]</sup> bzw. SUPERFLIP<sup>[236]</sup> und die Strukturverfeinerung mit SHELXL-97.<sup>[237]</sup>

### Schmelzpunkte

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

### Sublimation

Die Aufreinigung von Feststoffen durch Sublimation erfolgte in der Kugelrohrdestillationsapparatur „Glasofen B-585 Kugelrohr“ der Firma Büchi.

### Reagenzien und Lösungsmittel

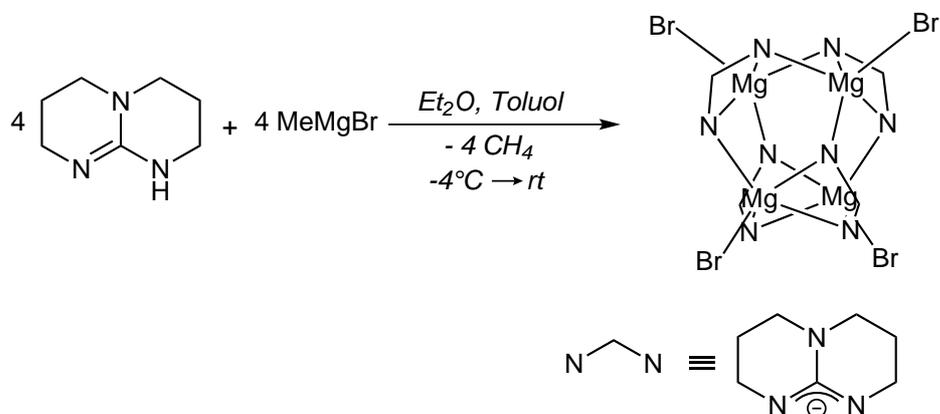
Alle Reaktionen wurden unter einer inerten Argon-Atmosphäre nach Standard Schlenk-Technik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden von der Chemikalienausgabe des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg bezogen. Sie wurden vor ihrer Verwendung entsprechend den

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:

Aluminiumoxid 90 neutral, pH $7 \pm 0.5$	
Aktivitätsstufe I, Partikelgröße 50–200 $\mu\text{m}$	Machery Nagel
<i>n</i> -BuLi, 2.0 M in Cyclohexan	Aldrich
Di- <i>n</i> -butylmagnesium (1.0 M in Heptan)	Sigma-Aldrich
Diethylenglykol, $\geq 99.0\%$	Sigma-Aldrich
DMF, 99.8 %, wasserfrei	Acros
1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2 <i>H</i> -pyrimido[1,2- <i>a</i> ]pyrimidine, 98 %	Sigma-Aldrich
<i>n</i> -Hexan, 96 %, wasserfrei	Acros
Kaliumhydrid, Dispersion in Mineralöl, $\sim 35\%$	Sigma-Aldrich
Lithiumperchlorat 95 %, wasserfrei	Strem
Magnesiumiodid, $\geq 99.998\%$	Sigma-Aldrich
Magnesiumperchlorat, 99.9 %	Strem
Magnesiumsulfat, wasserfrei, 99+ %	Strem
Magnesiumtriflat, min. 98 %	ABCR
Pyridin, 99.5 %, wasserfrei	Acros
1,4,7,10-Tetraazacyclododecan	CheMatech
TMEDA, zur Synthese	Merck
<i>p</i> -Toluolsulfonsäurechlorid, $\geq 99.0\%$	Fluka
Triphenylsilylamin, 97 %	Fluka
Zinktriflat min. 98 %	Strem

## 5.2 Synthese des MgBr-hpp-Tetramers



### Ansatz:

1.8 ml	(5.4 mmol)	MeMgBr (3.0 M in Et <sub>2</sub> O)
637.0 mg	(4.58 mmol)	hppH
17 ml		Toluol abs.
10 ml		Et <sub>2</sub> O abs.

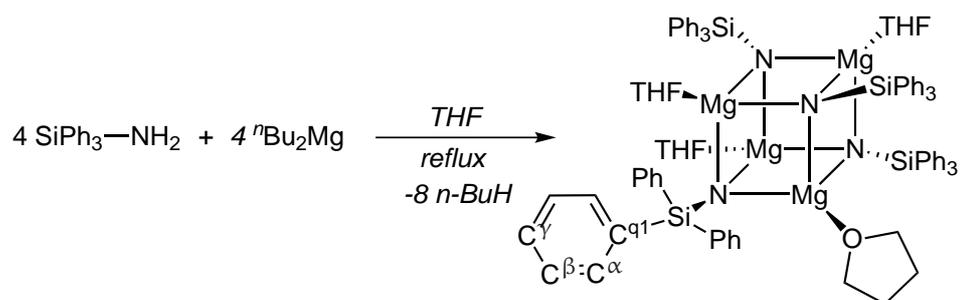
### Durchführung:

Zu einer Lösung aus 5.4 mmol MeMgBr in 10 ml Et<sub>2</sub>O wurde bei  $-4^\circ\text{C}$  eine Lösung aus 637.0 mg (4.58 mmol) hppH in 17 ml Toluol getropft. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für 30 min unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wurden 20 ml Toluol zugegeben und die Lösung filtriert. Nach mehreren Tagen bei  $-20^\circ\text{C}$  entstanden farblose Kristalle.

Da die Verbindung sehr empfindlich ist, konnten keine weiteren analytischen Untersuchungen durchgeführt werden.

## 5.3 Synthese der Magnesium- und Germaniumimidverbindungen

### 5.3.1 Synthese von $[\text{THF} \cdot \text{MgNSiPh}_3]_4$



#### Ansatz:

413.1 mg	(1.5 mmol)	$\text{Ph}_3\text{SiNH}_2$
1.5 ml	(1.5 mmol)	Di- <i>n</i> -butylmagnesium (1.0 M in Heptan)
20 ml		THF abs.

#### Durchführung:

Zu einer Lösung aus Di-*n*-butylmagnesium (1.5 mmol) in 10 ml THF wurde unter Rückfluss eine Lösung aus  $\text{Ph}_3\text{SiNH}_2$  in 10 ml THF getropft. Nach weiteren 17 h Rühren unter Rückfluss wurden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und es blieb ein farbloser Feststoff zurück. Es konnten farblose Kristalle aus einer THF-Lösung erhalten werden, die bei  $-19^\circ\text{C}$  mit *n*-Hexan überschichtet wurde. Ausbeute: 20 - 30 % (Kristalle).

**$^1\text{H-NMR}$  (399.89 MHz, Toluol- $d_8$ ):**

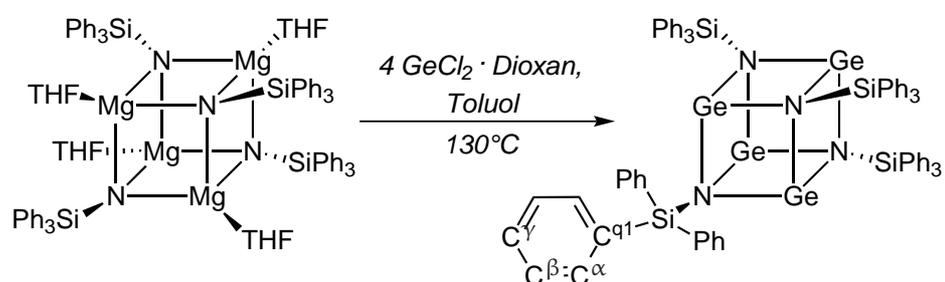
$\delta = 7.52 - 7.55$  (m, 24H,  $H^\beta$ ), 7.10 - 7.14 (m, 36H,  $H^\alpha$ ,  $H^\gamma$ ), 3.50 (m, 16H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 1.39 (m, 16H,  $\text{CH}_2$ ).

 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.56 MHz, Toluol- $d_8$ ):**

$\delta = 137.26$  ( $\text{C}^{\eta 1}$ ), 135.57 ( $\text{C}^\beta$ ), 129.68 ( $\text{C}^\gamma$ ), 127.99 ( $\text{C}^\alpha$ ), 67.72 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 25.82 ( $\text{CH}_2$ ).

**IR-Spektrum (KBr-Pressling,  $\text{cm}^{-1}$ ):**

$\tilde{\nu} = 3067\text{w}$  (C-H val.), 1655w (C-H def.), 1589w (C-H def.), 1562w (C-H def.), 1427m (C-H def.), 1261s, 1115vs, 999s, 845m, 702s, 513s.

5.3.2 Synthese von  $[\text{GeNSiPh}_3]_4$ **Ansatz:**

369.8 mg	(0.25 mmol)	$[\text{THF} \cdot \text{MgNSiPh}_3]_4$
231.6 mg	(1.00 mmol)	$\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$
20 ml		Toluol abs.

**Durchführung:**

Zu 369.8 mg (0.25 mmol)  $[\text{THF} \cdot \text{MgNSiPh}_3]_4$  wurde eine Suspension aus 231.6 mg (1.00 mmol)  $\text{GeCl}_2 \cdot \text{Dioxan}$  in 20 ml Toluol gegeben. Nach 22 h Rühren unter Rückfluss wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Lösung filtriert. Nach mehreren Tagen bei  $-20^\circ\text{C}$  fiel das Produkt als kristalliner Feststoff aus. Ausbeute: 34 % (0.34 mmol, 470.5 mg).

**$^1\text{H-NMR}$  (399.89 MHz, Toluol- $\text{d}_8$ ):**

$\delta = 7.40$  (m, 24H,  $H^\alpha$ ), 7.11 (m, 12H,  $H^\gamma$ ), 6.94 (m, 24H,  $H^\beta$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz, Toluol- $\text{d}_8$ ):**

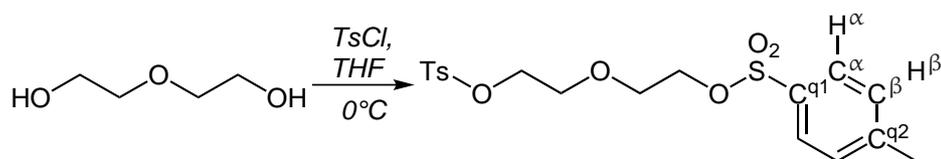
$\delta = 136.36$  ( $C^\alpha$ ), 134.99 ( $C^{q1}$ ), 129.99 ( $C^\gamma$ ), 128.32 ( $C^\beta$ ).

**IR-Spektrum (KBr-Pressling,  $\text{cm}^{-1}$ ):**

$\tilde{\nu} = 3136\text{w}$  (C-H val.), 3048w (C-H val.), 1427s (C-H def.), 1261m (C-H def.), 1111s, 1056s, 822s, 741m, 702s, 579m, 513s.

## 5.4 Synthese des Liganden $L^1H_2$ und Komplexierungsexperimente

### 5.4.1 Synthese von Diethylenglykolditosylat<sup>[196]</sup>



#### Ansatz:

2.85 ml	(30.0 mmol)	Diethylenglykol
12.58 g	(66.0 mmol)	Tosylchlorid
4.20 g	(106.0 mmol)	NaOH
50 ml		THF
20 ml		H <sub>2</sub> O

#### Durchführung:

In einem 250 ml DHK wurden 2.85 ml (30.0 mmol) Diethylenglykol in 20 ml THF vorgelegt und mit einer Lösung aus 4.20 g (106.0 mmol) NaOH in 30 ml H<sub>2</sub>O versetzt. Hierzu wurde bei 0 °C über einen Tropftrichter in 30 ml THF gelöstes Tosylchlorid (12.58 g, 66.0 mmol) über einen Zeitraum von 2 h zugetropft. Es wurde weitere 2 h bei 0 °C gerührt und anschließend auf 100 ml eiskalte 10%ige Salzsäure gegossen, wobei das Rohprodukt als farbloser Feststoff ausfiel. Der Niederschlag wurde in einer Fritte gesammelt, mit H<sub>2</sub>O, gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und wiederum mit H<sub>2</sub>O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Aufreinigung wurde aus heißem Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 78 % (23.5 mmol, 9.75 g).

**$^1\text{H-NMR}$  (600.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

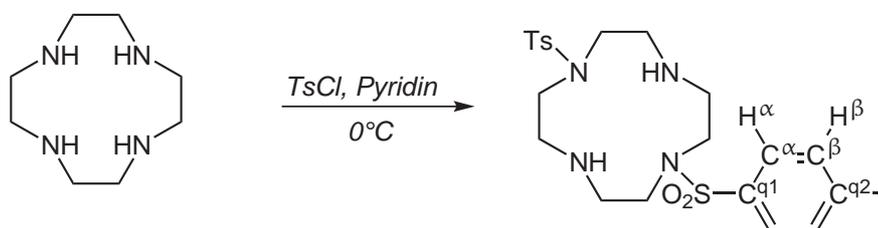
$\delta = 7.77$  (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 4H,  $\text{CH}^\alpha$ ),  $7.34$  (d,  $^3J = 8.0$  Hz, 4H,  $\text{CH}^\beta$ ),  $4.08$  (m, 4H,  $\text{SO}_2\text{-O-CH}_2$ ),  $3.60$  (m, 4H,  $\text{O-CH}_2$ ),  $2.44$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (150.91 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 144.94$  ( $\text{C}^{\alpha 1}$ ),  $132.74$  ( $\text{C}^{\alpha 2}$ ),  $129.86$  ( $\text{C}^\beta$ ),  $127.90$  ( $\text{C}^\alpha$ ),  $68.97$  ( $\text{SO}_2\text{-O-CH}_2$ ),  $68.68$  ( $\text{O-CH}_2$ ),  $21.61$  ( $\text{CH}_3$ ).

**Massenspektrum ( $\text{FAB}^+$ ):**

$m/z = 415.2$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100.0 %).

5.4.2 Synthese von CyclenTs<sub>2</sub><sup>[197,198]</sup>**Ansatz:**

1.72 g	(10.0 mmol)	Cyclen
3.81 g	(20.0 mmol)	Tosylchlorid
42 ml		Pyridin abs.

**Durchführung:**

In einem 100 ml Schlenkcolben wurden 3.81 g (20.0 mmol) Tosylchlorid in 10 ml Pyridin gelöst. Zu dieser gelben Lösung wurde bei 0°C im Eisbad in 32 ml Pyridin gelöstes Cyclen (1,72 g, 10.0 mmol) in einem Zeitraum von 20 min unter kräftigem Rühren zugetropft, wobei ein gelber Niederschlag entstand. Nach 4 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Pyridin im Vakuum entfernt. Zum Feststoff wurden 15 ml dest. Wasser gegeben und die Suspension 3 h bei Raumtemperatur kräftig gerührt. Der blassgelbe Niederschlag wurde in einer Glasfritte gesammelt, viermal mit je 10 ml gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und viermal mit je 10 ml Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute des Rohproduktes beträgt 95 % (9.56 mmol, 4.60 g). Durch Umkristallisation aus MeOH konnten Kristalle gezüchtet werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

**$^1\text{H-NMR}$  (399.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 8.47$  (bs, 2H, NH), 7.65 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 4H,  $\text{CH}^\alpha$ ), 7.33 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 4H,  $\text{CH}^\beta$ ), 3.40 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{-N}_{\text{tert.}}$ ), 3.16 (t,  $^3J = 4.8$  Hz, 8H, O- $\text{CH}_2\text{-NH}$ ), 2.42 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.56 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 144.40$  ( $\text{C}^1$ ), 133.87 ( $\text{C}^2$ ), 130.09 ( $\text{C}^\beta$ ), 127.27 ( $\text{C}^\alpha$ ), 49.03 ( $-\text{CH}_2$ ), 48.79 ( $-\text{CH}_2$ ), 21.49 ( $-\text{CH}_3$ ).

**Massenspektrum ( $\text{ESI}^+$  in MeOH):**

$m/z = 481.1937$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100.0 %).

$[\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2]^+$	ber.: 481.1943	
$[\text{M}+\text{H}]^+$	gef.: 481.1937	Diff.: $-0.6$ mmu.

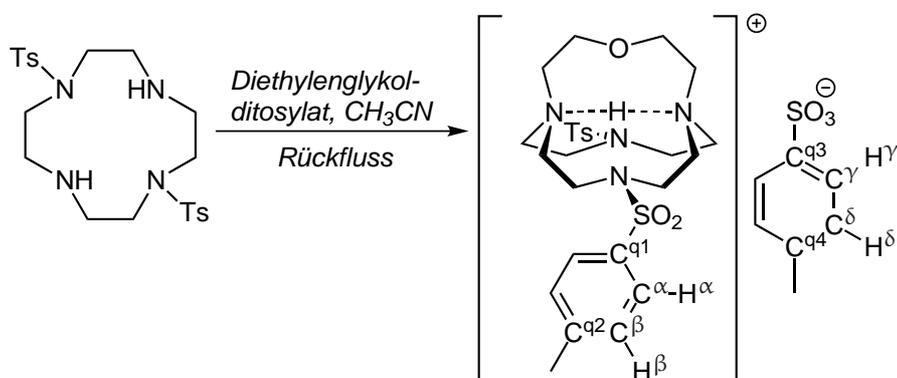
**Elementaranalyse ( $\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2$ , MW: 480.64, %)**

ber.: C: 54.98; H: 6.71; N: 11.66.

gef.: C: 53.92; H: 6.60; N: 53.92.

**IR-Spektrum (CsI-Pressling,  $\text{cm}^{-1}$ ):**

$\tilde{\nu} = 3462\text{w}$  (N-H val.), 2974w (C-H val.), 2919w (C-H val.), 1600w (arom. def.), 1451m (C-H def.), 1336s, 1158vs, 1093s, 810m, 696vs, 543s.

5.4.3 Synthese von  $L^1Ts_2 \cdot TsOH$ **Ansatz:**

3.94 g	(8.2 mmol)	CyclenTs <sub>2</sub>
3.43 g	(8.28 mmol)	Diethylenglykolditosylat
2.19 g	(20.7 mmol)	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
160 ml		CH <sub>3</sub> CN abs.

**Durchführung:**

Das Rohprodukt CyclenTs<sub>2</sub> (8.2 mmol, 3.94 g), Diethylenglykolditosylat (8.28 mmol, 3.43 g) und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (20.7 mmol, 2.19 g) wurden für eine Dauer von 42 h in Acetonitril (160 ml) unter Rückfluss erhitzt. Der Feststoff wurde über Celite filtriert und zweimal mit Ethanol (40 ml) gewaschen. Die flüchtigen Bestandteile der vereinigten organischen Filtrate wurden im Vakuum entfernt. Die Ausbeute des orange farbenen Rohprodukts betrug 98 % (8.08 mmol, 5.85 g).

**$^1\text{H-NMR}$  (399.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

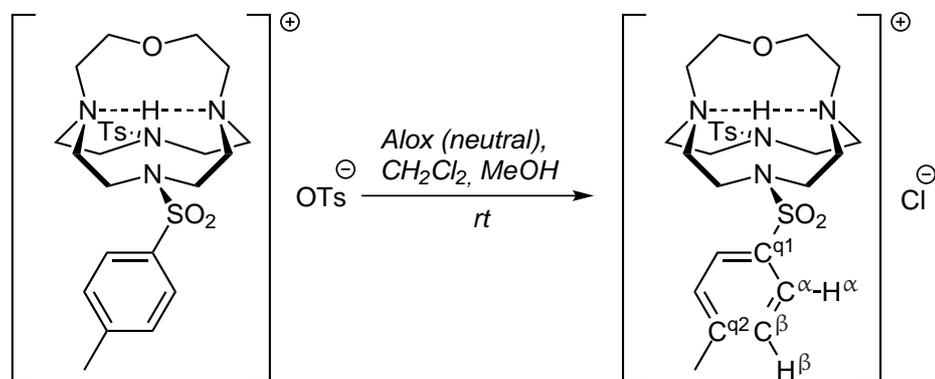
$\delta = 11.02$  (bs, 1H, NH), 7.71 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}^\gamma$ ), 7.66 (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}^\alpha$ ), 7.35 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 4H,  $\text{CH}^\beta$ ), 7.10 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}^\delta$ ), 3.87 (t,  $^3J = 4.7$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.48 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{-NTs}$ ), 3.33 (bs, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 2.45 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{-NTs}$ ), 2.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{-OTs}$ ).

 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.56 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 145.02$  ( $\text{C}^1$ ), 143.59 ( $\text{C}^3$ ), 139.14 ( $\text{C}^2$ ), 131.76 ( $\text{C}^4$ ), 130.18 ( $\text{C}^5$ ), 128.57 ( $\text{C}^6$ ), 127.85 ( $\text{C}^\alpha$ ), 125.84 ( $\text{C}^\gamma$ ), 64.11 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 55.65 ( $\text{CH}_2\text{-NTs}$ ), 55.36 ( $-\text{CH}_2-$ ), 46.98 ( $-\text{CH}_2-$ ), 21.56 ( $\text{CH}_3\text{-NTs}$ ), 21.26 ( $\text{CH}_3\text{-OTs}$ ).

**Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>):**

$m/z = 551.2$  ( $[\text{M-TsO}]^+$ , 100.0 %), 1273.4 ( $[\text{2}\cdot\text{M-TsO}]^+$ , 0.5 %).

5.4.4 Synthese von  $L^1Ts_2 \cdot HCl$ **Ansatz:**

2.75 g	(3.80 mmol)	$L^1Ts_2 \cdot TsOH$
200 g		Alox neutral
		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , MeOH

**Durchführung:**

Es wurden 2.75 g (3.80 mmol)  $L^1Ts_2 \cdot TsOH$  von einer Säule eluiert. Die stationäre Phase bestand aus Aluminiumoxid 90 neutral, die mobile Phase aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und MeOH im Verhältnis 97:3 ( $R_f = 0.88$ ). Nach dem Entfernen aller flüchtiger Bestandteile konnte das Rohprodukt als gelber Feststoff erhalten werden. Ausbeute: 98.9 % (3.76 mmol, 2.21 g).

**$^1\text{H-NMR}$  (399.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

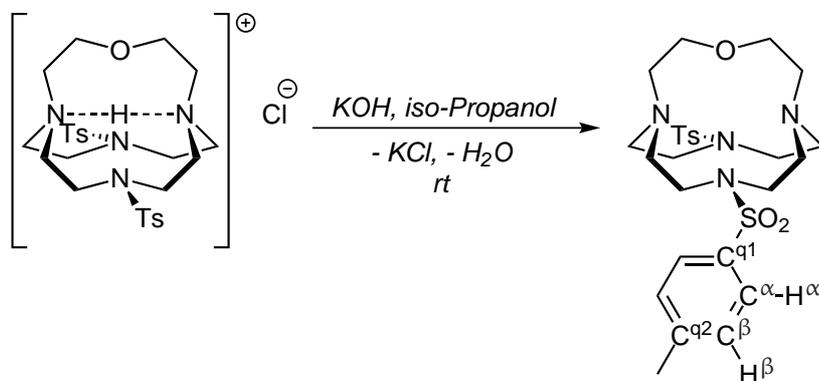
$\delta = 11.14$  (bs, 1H, NH), 7.62 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 4H,  $\text{CH}^\alpha$ ), 7.33 (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}^\beta$ ), 3.86 (t,  $^3J = 4.7$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.53 (bs, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 3.39 (bs, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 3.33 (bs, 8H,  $\text{CH}_2\text{-NTs}$ ), 2.41 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.56 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 145.02$  ( $\text{C}^{\alpha 1}$ ), 139.14 ( $\text{C}^{\alpha 2}$ ), 130.18 ( $\text{C}^\beta$ ), 127.85 ( $\text{C}^\alpha$ ), 64.11 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 55.65 ( $\text{CH}_2\text{-NTs}$ ), 55.36 ( $\text{CH}_2$ ), 46.98 ( $\text{CH}_2\text{-NTs}$ ), 21.56 ( $\text{CH}_3$ ).

**Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>):**

$m/z = 551.2$  ( $[\text{M-TsO}]^+$ , 100.0 %), 1137.2 ( $[\text{2}\cdot\text{M-Cl}]^+$ , 0.2 %).

5.4.5 Synthese von  $L^1Ts_2$ **Ansatz:**

2.26 g	(3.85 mmol)	$L^1Ts_2 \cdot HCl$
2.16 g	(38.50 mmol)	KOH
100 ml		<i>iso</i> -Propanol

**Durchführung:**

Es wurden 2.26 g (3.85 mmol)  $L^1Ts_2 \cdot HCl$  in 30 ml *iso*-Propanol gelöst und zu einer Lösung von 2.16 g (38.50 mmol) KOH in 70 ml *iso*-Propanol gegeben. Nach kurzer Zeit entstand ein feiner farbloser Niederschlag. Die überstehende Lösung wurde entfernt, der Rückstand mit 150 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt, zweimal mit 75 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über  $K_2CO_3$  getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Ausbeute des farblosen Produkts betrug 58 % (2.26 mmol, 1.27 g). Für die Kristallstrukturanalyse konnten geeignete Kristalle durch Umkristallisation aus Acetonitril erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$  (399.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 7.67$  (d,  $^3J = 8.2$  Hz, 4H,  $\text{CH}^\alpha$ ),  $7.31$  (d,  $^3J = 8.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}^\beta$ ),  $3.67$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ),  $3.09$  (s, 8H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.79$  (s, 8H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.44$  (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $2.43$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 143.42$  ( $\text{C}^{\alpha 1}$ ),  $133.74$  ( $\text{C}^{\alpha 2}$ ),  $129.56$  ( $\text{C}^\beta$ ),  $127.83$  ( $\text{C}^\alpha$ ),  $71.91$  ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ),  $57.99$  ( $\text{CH}_2$ ),  $57.21$  ( $\text{CH}_2$ ),  $55.15$  ( $\text{CH}_2$ ),  $21.47$  ( $\text{CH}_3$ ).

**Schmelzpunkt:**

186 - 187 °C.

**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup> in MeOH):**

$m/z = 551.2359$  ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100.0 %).

$[\text{C}_{22}\text{H}_{33}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}_2]^+$   
 $[\text{M}+\text{H}]^+$

ber.: 551.2362

gef.: 551.2359

Diff.: -0.3 mmu.

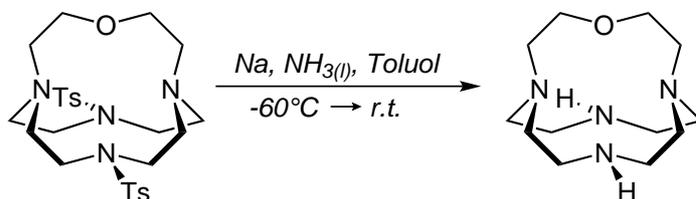
**Elementaranalyse ( $\text{C}_{26}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2$ , MW: 550.73, %):**

ber.: C: 56.70; H: 6.95; N: 10.17.

gef.: C: 56.83; H: 6.93; N: 10.31.

**IR-Spektrum (CsI-Pressling,  $\text{cm}^{-1}$ ):**

$\tilde{\nu} = 2854\text{m}$  (C-H val.),  $1597\text{w}$ ,  $1458\text{m}$  (C-H def.),  $1334\text{s}$  (C-H def.),  $1157\text{s}$  (arom. def.),  $1096\text{m}$ ,  $1003\text{m}$ ,  $694\text{s}$ ,  $548\text{s}$ .

5.4.6 Synthese von  $L^1H_2$ **Ansatz:**

0.29 g	(0.52 mmol)	$L^1Ts_2$
0.35 g	(15.2 mmol)	Natrium
5 ml		Toluol abs.

**Durchführung:**

Zu einer Lösung von 0.29 g (0.52 mmol)  $L^1Ts_2$  in Toluol wurde bei  $-60^\circ C$  soviel Ammoniakgas eingeleitet, bis im Reaktionskolben ca. 50 ml flüssiges Ammoniak einkondensiert war. Nach Zugabe von 0.35 g (15.2 mmol) Natrium färbte sich die Reaktionsmischung dunkelblau. Nach weiteren 45 min Rühren bei  $-60^\circ C$  wurde auf Raumtemperatur erwärmt, wobei das Ammoniak verdampfte. Der Rückstand wurde dreimal mit je 5 ml Toluol extrahiert und die vereinigten Lösungen im Vakuum getrocknet. Der Rückstand wurde in einer Kugelrohrdestillationsapparatur bei  $3.0 \cdot 10^{-3}$  mbar und  $50^\circ C$  sublimiert. Die Ausbeute des farblosen Produkts betrug 88 % (0.46 mmol, 0.11 g). Durch Abkühlen einer konzentrierten Lösung in Acetonitril auf  $-20^\circ C$  konnten für die Kristallstrukturanalyse brauchbare Kristalle erhalten werden.

**$^1\text{H-NMR}$  (399.89 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 3.42$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 3.3 (bs, 2H,  $\text{NH}$ ), 2.70 - 2.65 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ), 2.48 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ).

 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$\delta = 69.76$  ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 54.32 ( $\text{CH}_2$ ), 53.87 ( $\text{CH}_2$ ), 48.81 ( $\text{CH}_3$ ).

 **$^1\text{H-NMR}$  (399.89 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 3.37$  (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 2.92 (bs, 2H,  $\text{NH}$ ), 2.62 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 2.43 - 2.31 (m, 12H,  $\text{CH}_2$ ).

 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 70.78$  ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 55.24 ( $\text{CH}_2$ ), 54.73 ( $\text{CH}_2$ ), 49.95 ( $\text{CH}_3$ ).

**Schmelzpunkt:**

52 - 53 °C (in geschlossener Glaskapillare durchgeführt).

**Massenspektrum (HR-EI<sup>+</sup>):**

$m/z = 242.2104$  ( $[\text{M}]^+$ , 28 %), 212.1752 (31 %), 186.1617 (27 %), 151.0010 (20 %), 129.1065 (25 %), 113.1049 (21 %), 112.0962 (21 %), 111.0910 (32 %), 99.0919 (100 %), 97.0792 (21 %).

$[\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}]^+$   
 $[\text{M}]^+$

ber.: 242.2107

gef.: 242.2104

Diff.: -0.3 mmu.

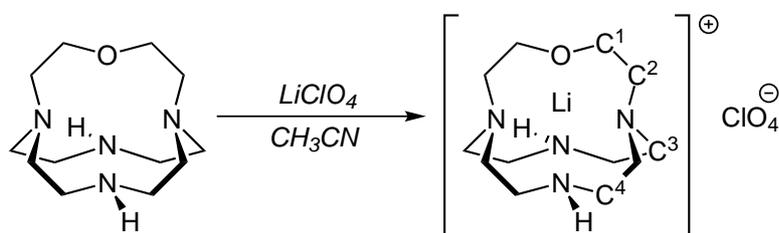
**Elementaranalyse ( $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}$ ,  $MW$ : 242.36, %):**

ber.: C: 59.47; H: 10.81; N: 23.12.

gef.: C: 58.28; H: 10.83; N: 22.19.

**IR-Spektrum (CsI-Pressling,  $\text{cm}^{-1}$ ):**

$\tilde{\nu} = 3426\text{b}$  (N-H val.), 3264w (C-H val.), 2947m (C-H val.), 2886m (C-H val.), 2831s (C-H val.), 1659w, 1481s, 1373w, 1304m, 1126s, 1072s, 1034w, 980w, 903m, 810w, 725m, 555w.

5.4.7 Synthese von  $[Li(L^1H_2)](ClO_4)$ **Ansatz:**

0.030 g	(0.12 mmol)	$L^1H_2$
0.026 g	(0.24 mmol)	$LiClO_4$ wasserfrei
2 ml		$CH_3CN$ abs.

**Durchführung:**

In einem Schlenkrohr wurden frisch sublimiertes  $L^1H_2$  (0.12 mmol, 0.030 g) und wasserfreies  $LiClO_4$  (0.24 mmol, 0.026 g) vorgelegt und in 2 ml  $CH_3CN$  gelöst. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Rückstand dreimal mit je 2 ml wasserfreiem  $CH_2Cl_2$  extrahiert. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Ausbeute 82 % (0.10 mmol, 0.035 g). Es konnten farblose Kristalle aus einer  $CH_2Cl_2$ -Lösung erhalten werden, die bei Raumtemperatur mit  $Et_2O$  überschichtet wurde.

**$^1\text{H}$ -NMR (399.89 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 3.73$  (dd,  $^2J = 9.7$  Hz,  $^3J = 3.7$  Hz, 2H, 1-H), 3.37 (m, 2H, 1-H), 3.03 - 2.98 (m, 4H, 4-H), 2.82 - 2.68 (m, 8H, 3-H(4H) und 4-H(4H)), 2.48 - 2.35 (m, 4H, 3-H), 2.36 - 2.16 (m, 4H, 4-H), 1.90 (bs, 2H,  $\text{NH}_2$ ).

 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 69.76$  (1-C), 55.93 (3-C), 55.85 (3-C), 54.16 (2-C), 48.56 (4-C), 48.00 (4-C).

 **$^7\text{Li}$ -NMR (155.41 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 3.19$  (s).

**Schmelzpunkt:**

Zersetzung bei 245 °C.

**Massenspektrum (HR-ESI<sup>+</sup> in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**

$m/z = 249.22609$  ( $[\text{M}-\text{ClO}_4]^+$ , 100.0 %).

$[\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{LiN}_4\text{O}]^+$	ber.: 249.22614	
$[\text{M}-\text{ClO}_4]^+$	gef.: 249.22609	Diff.: -0.05 mmu.

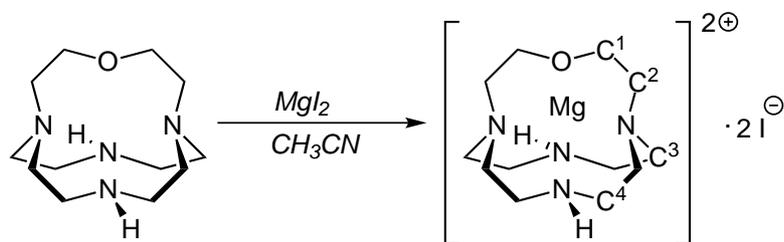
**Elementaranalyse ( $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{ClLiN}_4\text{O}_5$ , MW: 348.75, %):**

ber.: C: 41.33; H: 7.51; N: 16.06.

gef.: C: 41.34; H: 7.70; N: 16.09.

**IR-Spektrum (KBr-Pressling,  $\text{cm}^{-1}$ ):**

$\tilde{\nu} = 3339\text{m}$  (N-H val.), 2948m (C-H val.), 2903m (C-H val.), 2857m (C-H val.), 1446m (C-H def.), 1307m, 1206w, 1088s, 982w, 910m, 863m, 768m, 624s, 583s, 554s, 495m.

5.4.8 Synthese von  $[Mg(L^1H_2)]^{2+} \cdot 2 I^-$ **Ansatz:**

0.015 g	(0.06 mmol)	$L^1H_2$
0.026 g	(0.09 mmol)	$MgI_2$ wasserfrei
0.5 ml		$CH_3CN$ abs.

**Durchführung:**

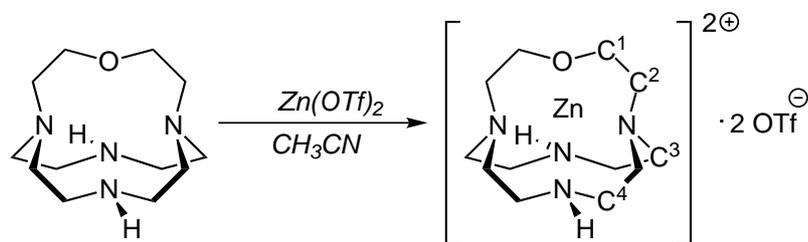
In einem Schlenkrohr wurden frisch sublimiertes  $L^1H_2$  (0.06 mmol, 0.015 g) und wasserfreies  $MgI_2$  (0.09 mmol, 0.026 g) vorgelegt. Nach Zugabe von 0.5 ml  $CH_3CN$  wurde die Reaktionsmischung für mehrere Minuten mit Ultraschall behandelt, bis der Niederschlag komplett gelöst war.

**$^1\text{H}$ -NMR (399.89 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 4.54 - 4.49$  (m, 2H, 1-H), 4.22 (dd,  $^2J = 10.7$  Hz,  $^3J = 4.4$  Hz, 2H, 1-H), 3.34 - 3.28 (m, 6H, 4-H(4H) und 2-H(2H)), 3.25 - 3.13 (m, 8H, 4-H(2H), 3-H(4H) und 2-H(2H)), 3.00 - 2.88 (m, 4H, 3-H), 2.53 (dt,  $^2J = 14.7$  Hz,  $^3J = 2.9$  Hz, 2H, 4-H).

 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 69.47$  (1-C), 55.49 (3-C), 55.33 (3-C), 53.82 (2-C), 45.84 (4-C), 44.53 (4-C).

5.4.9 Synthese von  $[Zn(L^1H_2)]^{2+} \cdot 2 OTf^-$ **Ansatz:**

0.013 g	(0.05 mmol)	$L^1H_2$
0.025 g	(0.07 mmol)	$Zn(OTf)_2$ wasserfrei
0.5 ml		$CH_3CN$ abs.

**Durchführung:**

In einem Schlenkrohr wurden frisch sublimiertes  $L^1H_2$  (0.05 mmol, 0.013 g) und wasserfreies  $Zn(OTf)_2$  (0.07 mmol, 0.025 g) vorgelegt. Nach Zugabe von 0.5 ml  $CH_3CN$  wurde die Reaktionsmischung für mehrere Minuten mit Ultraschall behandelt bis der Niederschlag komplett gelöst war.

**$^1\text{H-NMR}$  (399.89 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 4.18$  (dd,  $^2J = 10.6$  Hz,  $^3J = 4.2$  Hz, 2H, 1-H), 4.12 (bs, 2H, NH), 3.76 - 3.69 (m, 2H, 1-H), 3.38 - 3.30 (m, 10H, 3-H(4H), 4-H(4H) und 2-H(2H)), 3.08 (ddd,  $^2J = 15.4$  Hz,  $^3J = 12.5$  Hz,  $^3J = 4.3$  Hz, 2H, 2-H), 2.90 - 2.82 (m 2H, 3-H), 2.77 - 2.64 (m, 4H, 3-H(2H) und 4-H (2H)), 2.53 - 2.42 (m, 2H, 4-H).

 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = 70.65$  (1-C), 57.14 (3-C), 55.61 (2-C), 48.03 (4-C), 47.08 (4-C).

**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup> in  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**

$m/z = 455.1$  ([M-OTf]<sup>+</sup>, 29.9 %), 193.6 (100.0 %), 173.3 (64.7 %).

$[\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_4\text{S } ^{64}\text{Zn}]^+$ [M-OTf] <sup>+</sup>	455.1 (29.9 %)
$[\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_4\text{S } ^{66}\text{Zn}]^+$ [M-OTf] <sup>+</sup>	457.1 (17.9 %)
$[\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{F}_3\text{N}_4\text{O}_4\text{S } ^{68}\text{Zn}]^+$ [M-OTf] <sup>+</sup>	459.1 (11.0 %)

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] K. B. Lee, M. G. Beaver, H. S. Caram, S. Sircar, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8048–8062.
- [2] a) R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, *319*, 939–943; b) J. C. Rowell, E. C. Spencer, J. Eckert, J. A. K. Howard, O. M. Yaghi, *Science* **2005**, *309*, 1350–1354; c) A. C. Sudik, A. R. Millward, N. W. Ockwig, A. P. Cote, J. Kim, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7110–7118.
- [3] P. D. Vaidya, E. Y. Kenig, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30*, 1467–1474.
- [4] M. Aresta, D. Ballivet-Tkatchenko, D. B. Dell’Amico, M. C. Bonnet, D. Boschi, F. Calderazzo, R. Faure, L. Labella, F. Marchetti, *Chem. Commun.* **2000**, *13*, 1099–1100.
- [5] P. Adams, F. A. Baron, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1965**, *65*, 567–602.
- [6] D. B. Dell’Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, G. Pampaloni, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2003**, *103*, 3857–3898.
- [7] a) M. Aresta, A. Dibenedetto, *Dalton Trans.* **2007**, 2975–2992; b) T. Sakakura, J. C. Choi, H. Yasuda, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2007**, *107*, 2365–2387; c) R. Steeneveldt, B. Berger, T. A. Torp, *Chem. Eng. Res. Des.* **2006**, *84*, 739–763; d) W. Leitner, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 257–284.
- [8] W. Leitner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 2207–2221; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2391–2405.
- [9] P. G. Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1995**, *95*, 259–272.
- [10] a) M. E. van der Boom, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 28–30; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 30–32; b) C. H. Lee, D. S. Laitar, P. Mueller, J. P. Sadighi, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13802–13803; c) J. Louie,

- Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 605–623; d) R. Johansson, M. Jarenmark, O. F. Wendt, *Organometallics* **2005**, *24*, 4500–4502.
- [11] a) I. Castro-Rodriguez, H. Nakai, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *Science* **2004**, *305*, 1757–1759; b) M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni, M. Manassero, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, *15*, 636–637; c) J. S. Anderson, V. M. Iluc, G. L. Hillhouse, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10203–10207.
- [12] G. Oertel, H. Malz, H. Holtschmidt, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 891–902.
- [13] K. I. The, L. V. Griend, W. A. Whitla, R. G. Cavell, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7379–7380.
- [14] a) H. Zhou, W.-Z. Zhang, C.-H. Liu, J.-P. Qu, X.-B. Lu, *Journal of Organic Chemistry* **2008**, *73*, 8039–8044; b) H. A. Duong, T. N. Te-kavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, *1*, 112–113.
- [15] a) S. N. Riduan, Y. Zhang, J. Y. Ying, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 3322–3325; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3372–3375; b) Y. Kayaki, M. Yamamoto, T. Ikariya, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 4194–4197; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4258–4261; c) Y. Kayaki, M. Yamamoto, T. Ikariya, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 647–649.
- [16] C. M. Mömning, E. Otten, G. Kehr, R. Fröhlich, S. Grimme, D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6643–6646; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6770–6773.
- [17] A. S. Lindsey, H. Jeskey, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1957**, *57*, 583–620.
- [18] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, Gruyter, **1999**.
- [19] K.-C. Yang, C.-C. Chang, C.-S. Yeh, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Organometallics* **2001**, *20*, 126–137.
- [20] D. A. Dickie, M. V. Parkes, R. A. Kemp, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 9955–9957; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 10103–10105.
- [21] H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 675–683.
- [22] H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2191–2198.
- [23] M. M. Olmstead, W. J. Grigsby, D. R. Chacon, T. Hascall, P. P. Power, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *251*, 273–284.
- [24] A. D. McNaught, A. Wilkinson (Eds.), *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.

- 
- [25] M. Aresta, C. F. Nobile, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 7, 708–711.
- [26] M. Sakamoto, I. Shimizu, A. Yamamoto, *Organometallics* **1994**, 13, 407–409.
- [27] S. Minakata, I. Sasaki, T. Ide, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 122, 1309–1311; *Angew. Chem.* **2010**, 195, 1331–1333.
- [28] D. W. Stephan, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, 6, 1535–1539.
- [29] D. W. Stephan, *Dalton Trans.* **2009**, 17, 3129–3136.
- [30] G. C. Welch, R. R. S. Juan, J. D. Masuda, D. W. Stephan, *Science* **2006**, 314, 1124.
- [31] F. Calderazzo, S. Ianelli, G. Pampaloni, G. Pelizzi, M. Sperrle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 693–698.
- [32] D. B. Dell’Amico, F. Calderazzo, S. Ianelli, L. Labella, F. Marchetti, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 23, 4339–4342.
- [33] L. Abis, L. Armelao, D. B. Dell’Amico, F. Calderazzo, F. Garbassi, A. Merigo, E. A. Quadrelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 23, 2704–2709.
- [34] Y. Tang, W. S. Kassel, I. N. Zakharov, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 359–364.
- [35] M. R. Hill, P. Jensen, J. J. Russell, R. N. Lamb, *Dalton Trans.* **2008**, 20, 2751–2758.
- [36] D. Domide, O. Walter, S. Behrens, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 860–867.
- [37] D. Domide, O. Hübner, S. Behrens, O. Walter, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 1387–1394.
- [38] F. Marchetti, G. Pampaloni, Y. Patil, A. M. R. Gallettia, F. Renili, S. Zacchini, *Organometallics* **2011**, 30, 1682–1688.
- [39] S. Sakaki, K. Kitaura, K. Morokuma, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 760–765.
- [40] M. Rosi, A. Sgamellotti, F. Tarantelli, C. Floriani, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3805–3811.
- [41] J. R. Knowles, *Annu. Rev. Biochem.* **1989**, 58, 195–221.
- [42] E. Jabri, M. B. Carr, R. P. Hausinger, P. A. Karplus, *Science* **1995**, 268, 998–1004.

- [43] E. Jabri, P. A. Karplus, *Biochemistry* **1996**, *35*, 10616–10626.
- [44] S. D. Aubert, L. Yingchun, F. M. Raushel, *Biochemistry* **2004**, *43*, 5707–5715.
- [45] M. M. Benning, H. Shim, F. M. Raushel, H. M. Holden, *Biochemistry* **2001**, *40*, 2712–2722.
- [46] W. W. Cleland, T. J. Andrews, S. Gutteridge, F. C. Hartman, G. H. Lorimer, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1998**, *98*, 549–562.
- [47] M. F. Utter, D. B. Keech, *J. Biol. Chem.* **1960**, *235*, 17–18.
- [48] S. Jitrapakdee, A. Vidal-Puig, J. Wallace, *Cellular and Molecular Life Sciences, Vol. 63*, Birkhäuser Basel, **2006**.
- [49] S. J. Wakil, J. K. Stoops, V. C. Joshi, *Annu. Rev. Biochem.* **1983**, *52*, 537–579.
- [50] L. Tong, *Cell. Mol. Life Sci.* **2005**, *62*, 1784–1803.
- [51] M. Kothe, B. Eroglu, H. Mazza, H. Samudera, S. Powers-Lee, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1997**, *94*, 12348–12353.
- [52] J. B. Thoden, S. G. Miran, J. C. Phillips, A. J. Howard, F. M. Raushel, H. M. Holden, *Biochemistry* **1998**, *37*, 8825–8831.
- [53] E. J. Badin, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 5266–5270.
- [54] J. A. Bassham, A. A. Benson, M. Calvin, *J. Biol. Chem.* **1950**, *185*, 781–787.
- [55] M. Calvin, *Chem. Eng. News* **1953**, *31*, 1622–1625.
- [56] M. Calvin, *Science* **1962**, *135*, 879–889.
- [57] T. C. Taylor, I. Andersson, *J. Mol. Biol.* **1997**, *265*, 432–444.
- [58] O. Meyerhof, R. Junowicz-Kocholaty, *J. Biol. Chem.* **1943**, *149*, 71–92.
- [59] O. Meyerhof, *J. Biol. Chem.* **1945**, *157*, 105–120.
- [60] O. Meyerhof, P. Oesper, *J. Biol. Chem.* **1947**, *170*, 1–22.
- [61] D. L. Nelson, M. M. Cox, *Lehninger Principles of Biochemistry*, Worth Publishers., **2000**.
- [62] A. R. Portis, *Photosynthesis Research* **2003**, *75*, 11–27.
- [63] I. Andersson, *J. Mol. Biol.* **1996**, *259*, 160–174.

- 
- [64] D. Walther, M. Ruben, S. Rau, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 67–100.
- [65] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics 82nd ed.*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **2001**.
- [66] U. Abram, S. Kaskel, J. Strähle, D. B. Dell’Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, R. Rovai, *Chem. Commun.* **1997**, *20*, 1941–1942.
- [67] D. B. Dell’Amico, F. Calderazzo, L. Labella, C. Maichle-Mössmer, J. Strahle, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *13*, 1555–1556.
- [68] A. Belforte, D. B. Dell’Amico, F. Calderazzo, U. Giurlani, L. Labella, *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, *123*, 119.
- [69] A. Bacchi, D. B. Dell’Amico, F. Calderazzo, U. Giurlani, G. Pelizzi, L. Rocchi, *Gazz. Chim. Ital.* **1992**, *122*, 429.
- [70] I. Abrahams, M. A. Malik, M. Motevalli, P. O’Brien, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, *6*, 1043–1046.
- [71] C.-C. Chang, B. Srinivas, W. Mung-Liang, C. Wen-Ho, M. Y. Chiang, H. Chung-Sheng, *Organometallics* **1995**, *14*, 5150–5159.
- [72] D. Walther, E. Dinjus, *Z. Chem.* **1981**, *21*, 415.
- [73] D. Walther, V. Herzog, *Z. Chem.* **1987**, *27*, 373.
- [74] D. Walther, *Z. Chem.* **1989**, *29*, 146.
- [75] D. B. Dell’Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, M. Martini, I. Mazzoncini, *C. R. Chim.* **2004**, *7*, 877–884.
- [76] R. Alessio, D. B. Dell’Amico, F. Calderazzo, U. Englert, A. Guarini, L. Labella, P. Strasser, *HCA* **1998**, *81*, 219–230.
- [77] G. Chandra, M. F. Lappert, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1965**, *1*, 83–84.
- [78] G. Chandra, A. D. Jenkins, M. F. Lappert, R. C. Srivastava, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 2550–2558.
- [79] N. A. Straessler, M. T. Caudle, T. L. Groy, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2008**, *64*, m48.
- [80] A. Belforte, F. Calderazzo, P. F. Zanazzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, *12*, 2921–2926.
- [81] A. Belforte, *PhD. Thesis, Scuola Normale Superiore di Pisa* **1990**, Pisa, Italy.

- [82] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, B. Giovannitti, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 4, 647–652.
- [83] D. Domide, E. Kaifer, J. Mautz, O. Walter, S. B. H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3177–3185.
- [84] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, U. Giurlani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 13, 1000–1001.
- [85] A. Belforte, F. Calderazzo, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 5, 1007–1009.
- [86] A. Belforte, D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, *Chem. Ber.* **1988**, 121, 1891–1897.
- [87] D. J. Woodcock, *Chem. Commun. (London)* **1968**, 5, 267b–268.
- [88] D. C. D. Butler, H. Alper, *Chem. Commun.* **1998**, 23, 2575–2576.
- [89] T. T. Wu, J. Huang, N. D. Arrington, G. M. Dill, *J. Agric. Food Chem.* **1987**, 35, 817–823.
- [90] I. Vauthey, F. Valot, C. Gozzi, F. Fache, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 6347–6350.
- [91] S. C. Ball, I. Cragg-Hine, M. G. Davidson, R. P. Davies, A. J. Edwards, I. Lopez-Solera, P. R. Raithby, R. Snaith, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 921–923; *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1002–1005.
- [92] R. P. Davies, P. R. Raithby, R. Snaith, *Organometallics* **1996**, 15, 4355–4356.
- [93] O. Feier-Iova, G. Linti, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 559–564.
- [94] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, M. D. Innocenti, B. Gldenpfennig, S. Ianelli, G. Pelizzi, P. Robino, *Gazz. Chim. Ital.* **1993**, 123, 283.
- [95] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, M. D. Innocenti, B. Gldenpfennig, S. Ianelli, G. Pelizzi, *Gazz. Chim. Ital.* **1990**, 120, 819.
- [96] G. A. Horley, M. F. Mahon, K. C. Molloy, P. W. Haycock, C. P. Myers, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 5052–5058.
- [97] F. Calderazzo, G. Pampaloni, M. Sperrle, U. Englert, *Z. Naturforsch.* **1992**, 47b, 389–394.
- [98] M. T. Caudle, R. A. Nieman, V. G. Young, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1571–1575.

- 
- [99] M. T. Caudle, J. B. Benedict, C. K. Mobley, N. A. Straessler, T. L. Groy, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3183–3190.
- [100] M. Nakagawa, Y. Inomata, F. S. Howell, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *295*, 121–124.
- [101] W. Clegg, I. R. Little, B. P. Straughan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, *6*, 1283–1288.
- [102] M. W. Rathke, R. Kow, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6854–6856.
- [103] A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, D. E. Oliver, S. D. Robertson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6190–6197.
- [104] P. Beak, W. J. Zajdel, D. B. Reitz, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1984**, *84*, 471–523.
- [105] V. Snieckus, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1990**, *90*, 879–933.
- [106] G. S. Zenchoff, A. Walser, R. I. Fryer, *J. Heterocycl. Chem.* **1976**, *13*, 33.
- [107] T. Sugawara, T. Toyoda, M. Adachi, K. Sasakura, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4842–4852.
- [108] C. Eaborn, P. Golborn, R. Taylor, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 171–174.
- [109] W. Fuhrer, H. W. Gschwend, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 1133–1136.
- [110] J. M. Muchowski, M. C. Venuti, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 4798–4801.
- [111] A. R. Katritzky, M. Black, W. Q. Fan, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5045–5048.
- [112] J. Moss, M. D. Lane, *Adv. Enzymol. Relat. Areas Mol. Biol.* **1971**, *35*, 321.
- [113] U. Köhn, E. Anders, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 9585–9589.
- [114] S. O. N. Lill, U. Köhn, E. Anders, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, *2004*, 2868–2880.
- [115] R. E. Tirpak, R. S. Olsen, M. W. Rathke, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4877–4879.
- [116] M. Stiles, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 2598–2599.
- [117] M. Stiles, H. L. Finkbeiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 505–506.
- [118] D. Walther, M. Ruben, S. Rau, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *182*, 67–100.

- [119] N. Matsumura, T. Ohba, H. Inoue, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1982**, *55*, 3949–3950.
- [120] N. Matsumura, N. Asai, S. Yoneda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, *24*, 1487–1488.
- [121] N. Matsumura, T. Ohba, S. Yoneda, *Chem. Lett.* **1983**, 317–318.
- [122] D. Walther, S. Geßler, U. Ritter, A. Schmidt, K. Hamza, W. Imhof, H. Görls, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 281–287.
- [123] D. Walther, S. Geßler, J. Sieler, *Z. anorg. allg. Chem.* **1995**, *621*, 635–639.
- [124] D. Walther, U. Ritter, B. Undeutsch, R. Kempe, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1529–1536.
- [125] M. Ruben, *Proceedings 3rd Congresso Nazionale di Chimica Supramolecolare, Rimini, Italien* **1997**, 75.
- [126] M. Ruben, *Dissertation, Universität Jena* **1998**.
- [127] R. G. Cavell, K. I. The, L. V. de Griend, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3813–3818.
- [128] R. G. Cavell, L. V. Griend, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4699–4704.
- [129] L. Labella, *Tesi di Perfezionamento in Chimica; Scuola Normale Superiore* **1992**.
- [130] D. B. Dell’Amico, F. Calderazzo, F. Gingl, L. Labella, J. Strähle, *Gazz* **1994**, *124*, 375.
- [131] P. B. Arimondo, F. Calderazzo, U. Englert, C. Maichle-Mossmer, G. Pampaloni, J. Strähle, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, *3*, 311–319.
- [132] N. S. Simpkins, *Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, *2*, 1.
- [133] J. d’Angelo, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2979.
- [134] K. A. Swiss, C. Woo-Baeg, D. C. Liotta, A. F. Abdel-Magrid, C. A. Maryanoff, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5978.
- [135] C. H. Heathcock, C. T. Buse, W. A. Kleschick, M. C. Pirrung, J. E. Sohn, J. Lampe, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1066.
- [136] K. W. Henderson, W. J. Kerr, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3430–3437.
- [137] G. E. Coates, D. Ridley, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 56–59.

- 
- [138] a) W. Clegg, F. J. Craig, K. W. Henderson, A. R. Kennedy, R. E. Mulvey, P. A. O'Neil, D. Reed, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 6238–6246; b) M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 96–101.
- [139] R. E. Mulvey, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 167–209.
- [140] W. Clegg, M. Frank, R. E. Mulvey, P. A. O'Neil, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, *1*, 97–98.
- [141] T. Hascall, K. Ruhlandt-Senge, P. P. Power, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1994**, *33*, 356–357; *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 350–351.
- [142] R. A. Bartlett, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4800–4803.
- [143] P. E. Eaton, C. H. Lee, Y. Xiong, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8016–8018.
- [144] C.-C. Chang, M. S. Ameerunisha, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *189*, 199–278.
- [145] I. Haiduc, D. B. Sowerby (Eds.), *The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles, Vol. 1*, Academic Press, London, **1987**.
- [146] a) M. Veith, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1987**, *26*, 1–14; *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1–14; b) J. Michl, J. Gladysz, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1990**, *90*, 1–1.
- [147] a) R. A. Bartlett, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3660–3662; b) H. Chen, R. A. Bartlett, H. V. R. Dias, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3390–3394.
- [148] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1587.
- [149] L. C. R. Meunier, *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1903**, *136*, 758.
- [150] P. A. Petyunin, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* **1962**, *31*, 100.
- [151] J. A. Rood, B. C. Noll, K. W. Henderson, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7259–7261.
- [152] D. Perrin, *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworth, London, **1965**.
- [153] M. Veith, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1990**, *90*, 3–16.
- [154] W. J. Grigsby, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 173–180.

- [155] J. K. Brask, T. Chivers, M. Parvez, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 958–960; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 988–990.
- [156] R. Bach, *Lithium-Current Applications in Science, Medicine and Technology*, Wiley-Interscience, New York, **1985**.
- [157] K. Kimura, H. Oishi, T. Miura, T. Shono, *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2331–2334.
- [158] D. Tosteson, *Sci. Am.* **1981**, *244*, 164.
- [159] J. Lazarus, K. Collard, *Endocrine and Metabolic Effects of Lithium*, Plenum, New York, **1986**.
- [160] R. O. Bach, *Medical Hypotheses* **1987**, *23*, 157–170.
- [161] M. Formica, V. Fusi, M. Micheloni, R. Pontellini, P. Romani, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *184*, 347–363.
- [162] A. Bianchi, M. Micheloni, P. Paoletti, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 525–532.
- [163] A. Bianchi, M. Micheloni, P. Paoletti, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *110*, 17–113.
- [164] K. E. Krakowiak, J. S. Bradshaw, D. J. Zamecka-Krakowiak, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1989**, *89*, 929–972.
- [165] R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1991**, *91*, 1721–2085.
- [166] U. Olsher, R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, N. K. Dalley, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **1991**, *91*, 137–164.
- [167] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *34*, 2889–2892.
- [168] J. Cheney, J. M. Lehn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 487–489.
- [169] B. Dietrich, J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *Chemie in unserer Zeit* **1973**, *7*, 120–128.
- [170] M. Ciampolini, M. Micheloni, F. Vizza, F. Zanobini, S. Chimichi, P. Dapporto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, *3*, 505–510.
- [171] A. Bencini, A. Bianchi, A. Borselli, M. Ciampolini, E. Garcia-Espana, P. Dapporto, M. Micheloni, P. Paoli, J. A. Ramirez, B. Valtancoli, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 4279–4284.

- 
- [172] A. Bianchi, M. Ciampolini, M. Micheloni, N. Nardi, B. Valtancoli, S. Mangani, E. Garcia-Espana, J. A. Ramirez, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 8, 1131–1137.
- [173] A. Bencini, A. Bianchi, A. Borselli, M. Ciampolini, M. Micheloni, N. Nardi, P. Paoli, B. Valtancoli, S. Chimichi, P. Dapporto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 2, 174–175.
- [174] D. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, New York, **1997**.
- [175] J.-M. Lehn, *Acc. Chem. Res.* **1978**, 11, 49–57.
- [176] J. Cheney, J. P. Kintzinger, J. M. Lehn, *Nouv. J. Chim.* **1978**, 411–418.
- [177] A. Bencini, A. Bianchi, A. Borselli, S. Chimichi, M. Ciampolini, P. Dapporto, M. Micheloni, N. Nardi, P. Paoli, B. Valtancoli, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3282–3286.
- [178] A. Bencini, A. Bianchi, S. Chimichi, M. Ciampolini, P. Dapporto, E. Garcia-Espana, M. Micheloni, N. Nardi, P. Paoli, B. Valtancoli, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3687–3691.
- [179] A. Bencini, V. Fusi, C. Giorgi, M. Micheloni, N. Nardi, B. Valtancoli, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 11, 2297–2302.
- [180] A. Bencini, A. Bianchi, M. Ciampolini, P. Dapporto, M. Micheloni, N. Nardi, P. Paoli, B. Valtancoli, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1992**, 2, 181–184.
- [181] C. Bazzicalupi, A. Bencini, A. Bianchi, M. Ciampolini, V. Fusi, M. Micheloni, N. Nardi, P. Paoli, B. Valtancoli, *Supramol. Chem.* **1994**, 3, 279–290.
- [182] A. Bencini, A. Bianchi, M. Ciampolini, E. Garcia-Espana, P. Dapporto, M. Micheloni, P. Paoli, J. A. Ramirez, B. Valtancoli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 11, 701–703.
- [183] C. Villiers, J.-P. Dognon, R. Pollet, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 3465–3468; *Angew. Chem.* **2010**, 122, 3543–3546.
- [184] S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754–1757.
- [185] O. Ciobanu, A. Fuchs, M. Reinmuth, A. Lebkücher, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 543–550.
- [186] V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 1995–2001.

- [187] a) S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117–129; b) S. Miertus, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239–245; c) M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327–335; d) E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032; e) V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*(8), 3210–3221; f) M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 253–260; g) V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 404–417.
- [188] A. M. Toth, M. D. Liptak, D. L. Phillips, G. C. Shields, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4595.
- [189] M. D. Liptak, G. C. Shields, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7314–7319.
- [190] a) Z. B. Maksic, M. Eckert-Maksic, *Theoretical and Computational Chemistry*, Elsevier Science Ltd, **1997**; b) P. Politzer, Z. B. Maksic, *Theoretical Organic Chemistry*, Elsevier: Amsterdam, **1998**.
- [191] B. Kovacevic, Z. B. Maksic, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1523–1526.
- [192] I. M. Kolthoff, M. K. C. Jr., S. Bhowmik, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 23–28.
- [193] J. A. Rood, S. E. Hinman, B. C. Noll, K. W. Henderson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3935–3942.
- [194] M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *104*, 1.
- [195] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129.
- [196] M. Ouchi, Y. Inoue, T. Kanzaki, T. Hakushi, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1408–1412.
- [197] A. Dumont, V. Jacques, P. Qixiu, J. F. Desreux, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3707–3710.
- [198] J. Springborg, P. Kofod, C. E. Olsen, H. Toftlund, I. Søjtofte, *Acta Chem. Scand.* **1995**, *49*, 547–554.
- [199] J. F. Desreux, E. Merciny, M. F. Loncin, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 987–991.
- [200] P. L. Anelli, F. Montanari, S. Quici, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 3453–3457.
- [201] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 6700–6707.
- [202] P. B. Smith, J. L. Dye, J. Cheney, J. M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6044–6048.

- 
- [203] D. Landini, A. Maia, F. Montanari, S. Quici, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 117–118.
- [204] S. K. Hendrie, J. Leonard, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3289–3294.
- [205] F. G. Bordwell, G. E. Drucker, H. E. Fried, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 632–635.
- [206] H. J. Bruegge, D. Carboo, K. Von Deuten, A. Knoechel, J. Kopf, W. Dreissig, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 107–112.
- [207] J. M. Lehn, J. P. Sauvage, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 440–441.
- [208] M. Hudlický, H. Bazantová, *Chemie der organischen Fluorverbindungen*, WILEY-VCH, **1961**.
- [209] M. A. Jimenez, J. L. Nieto, M. Rico, J. Santoro, J. Herranz, F. J. Bermejo, *J. Mol. Struct.* **1986**, *143*, 435–438.
- [210] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Vieweg+Teubner, **2008**.
- [211] Autorenkollektiv:, *Organikum 21st ed.*, Wiley-VCH Weinheim, **2001**.
- [212] C. A. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 982–983.
- [213] H. W. Pinnick, *Org. Prep. Proced. Int.* **1983**, *15*, 199–223.
- [214] C. A. Brown, *Synthesis* **1974**, 427–428.
- [215] C. A. Brown, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 3913–3918.
- [216] a) P. Boudjouk, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *9*, 123–148; b) T. J. Mason, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 443–451.
- [217] H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, *J. Organomet. Chem.* **1965**, *3*, 113–120.
- [218] J. S. Lindsey, J. N. Woodford, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1063–1069.
- [219] J. E. Huheey, E. Keiter, R. L. Keiter, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität. 3rd ed.*, Gruyter, **2003**.
- [220] H. P. Latscha, M. Mutz, *Chemie Der Elemente: Chemie-Basiswissen IV*, Springer, **2011**.
- [221] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **1976**, *32*, 751–767.
- [222] P. Y. Bruice, *Organische Chemie: Studieren kompakt 5th ed.*, Pearson, **2011**.

- [223] T. Ishikawa (Ed.), *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*, Wiley, **2009**.
- [224] R. A. Scherrer, S. F. Donovan, *Anal. Chem.* **2009**, *81*, 2768–2778.
- [225] 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. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazzyev, 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. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, 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, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [226] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [227] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [228] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [229] 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*, 976–984.
- [230] 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.
- [231] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–69.

- 
- [232] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [233] G. M. Sheldrick, *SADABAS-2004/1, Bruker AXS* **2004**.
- [234] G. M. Sheldrick, *TWINABS, Bruker AXS* **2004-2008**.
- [235] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, University of Göttingen* **1997**.
- [236] a) L. Palatinus, *SUPERFLIP, EPF, Lausanne, Switzerland* **2007-2009**; b) G. C. L. Palatinus, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786.
- [237] a) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, University of Göttingen* **1997**; b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, *A64*, 112.



# Anhänge



## A Verwendete Abkürzungen und Konventionen

abs.	absolut
atm.	Atmosphäre (Druckeinheit)
ber.	berechnet
Bz	Benzyl
COSY	Correlated Spectroscopy
Cp	Cyclopentadienyl-Gruppe
Cp·	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl-Gruppe
Cyclen	1,4,7,10-Tetraazacyclododecan
$\delta$	Chemische Verschiebung im NMR / ppm
DFT	Dichtefunktional-Theorie ( <i>engl.: density functional theory</i> )
DHK	Dreihalskolben
DMF	Dimethylformamid
EI <sup>+</sup>	Elektronenstoß Ionisation
eq.	Äquivalente ( <i>engl.: equivalents</i> )
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
Et <sub>2</sub> O, Ether	Diethylether
FAB <sup>+</sup>	Fast-Atom-Bombardement
gef.	gefunden
h	Stunde
HMPT	Hexamethylphosphorsäuretriamid
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
K	Kelvin
KZ	Koordinationszahl
min	Minute

---

M	Molarität / mol l <sup>-1</sup>
MOF	metall-organische Gerüste ( <i>engl: metal-organic framework</i> )
MS	Massen-Spektroskopie
NMR	Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie ( <i>engl: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i> )
pa	pascal
Ph	Phenyl-Gruppe
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
RT	Raumtemperatur
Tf	Triflat-Gruppe (Trifluormethansulfonyl)
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TMPH	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
Ts	Tosyl-Gruppe (p-Toluolsulfonyl)
VT	Variable Temperatur ( <i>engl: variable temperature</i> )
ZPE	Nullpunktsenergie ( <i>engl: zero-point energy</i> )

## B Kristallographische Daten

	[MgBr(hpp)] <sub>4</sub>
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> Br <sub>4</sub> Mg <sub>4</sub> N <sub>12</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	969.66
Messtemperatur / K	200
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
a / Å	23.489(5)
b / Å	10.762(2)
c / Å	20.541(4)
α, β, γ / °	90, 104.68(3), 90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	5023.0(18)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.282
Absorptionskoeff. / mm <sup>-1</sup>	3.285
F <sub>000</sub>	1952
Kristalldimensionen / mm <sup>3</sup>	0.25 x 0.25 x 0.22
Messbereich θ / °	2.05 bis 27.62
Indexbereich	-30 ≤ h ≤ 30 -13 ≤ k ≤ 13 -26 ≤ l ≤ 26
Gemessene Reflexe	11341
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	5761 (0.0362)
Daten / Restraints / Parameter	5761 / 4 / 235
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	0.913
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0467 wR <sub>2</sub> = 0.1225
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.0991 wR <sub>2</sub> = 0.1369
Max. Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.463 und -0.480

muss noch ausgefüllt werden L1H4 2+ CF<sub>3</sub>COO-

	[THF·MgNSiPh <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>
Summenformel	C <sub>88</sub> H <sub>92</sub> Mg <sub>4</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	5917.04
Messtemperatur / K	200
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	I-4
a / Å	17.347(3)
b / Å	17.347(3)
c / Å	14.266(3)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	4292.9(12)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 1
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.144
Absorptionskoeff. / mm <sup>-1</sup>	0.148
F <sub>000</sub>	1568
Kristalldimensionen / mm <sup>3</sup>	0.50 x 0.50 x 0.50
Messbereich θ / °	1.85 bis 27.47
Indexbereich	-22 ≤ h ≤ 22 -15 ≤ k ≤ 15 -18 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	42127
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	4893 (0.0335)
Daten / Restraints / Parameter	4893 / 0 / 236
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	0.964
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0686 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1583
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.1116 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1784
Max. Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.418 und -0.444

	[GeNSiPh <sub>3</sub> ] <sub>4</sub>
Summenformel	C <sub>72</sub> H <sub>60</sub> Ge <sub>4</sub> N <sub>4</sub> Si <sub>4</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	1383.96
Messtemperatur / K	100(2)
$\lambda$ / Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 21/c
$a$ / Å	14.235(3)
$b$ / Å	12.653(2)
$c$ / Å	34.910(7)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	90.452(3)
$\gamma$ / °	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	6288(2)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.462
Absorptionskoeff. / mm <sup>-1</sup>	2.017
F <sub>000</sub>	2816
Kristalldimensionen / mm <sup>3</sup>	0.10 x 0.10 x 0.05
Messbereich $\theta$ / °	1.17 bis 25.77
Indexbereich	-17 ≤ h ≤ 17 0 ≤ k ≤ 15 0 ≤ l ≤ 42
Gemessene Reflexe	106414
Unabhängige Reflexe ( $R_{int}$ )	11970 (0.1002)
Daten / Restraints / Parameter	11970 / 0 / 757
Goodness-of-fit $F^2$	1.303
Endgültige R Indizes [ $F_o > 4 \sigma (F_o)$ ] R(F), $wR(F^2)$	R <sub>1</sub> = 0.0871 $wR_2$ = 0.2103
Endgültige R Indizes (alle Daten) R(F), $wR(F^2)$	R <sub>1</sub> = 0.1131 $wR_2$ = 0.2201
Max. Restelektronendichte (rms, max, min) / eÅ <sup>-3</sup>	0.170, 1.366, -1.745

<b>Cyclen·Ts<sub>2</sub></b>	
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>32</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	480.64
Messtemperatur / K	200
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca
a / Å	10.671(2)
b / Å	10.051(2)
c / Å	44.061(9)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	4725.7(16)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 8
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.351
Absorptionskoeff. / mm <sup>-1</sup>	0.262
F <sub>000</sub>	2048
Kristalldimensionen / mm <sup>3</sup>	0.40 x 0.30 x 0.20
Messbereich θ / °	2.12 bis 29.50
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14 -13 ≤ k ≤ 13 -61 ≤ l ≤ 60
Gemessene Reflexe	13630
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	6526 (0.0499)
Daten / Restraints / Parameter	6526 / 2 / 275
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.034
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0524 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1244
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.0918 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1432
Max. Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.359 und -0.538

<b>L<sup>1</sup>Ts<sub>2</sub></b>	
Summenformel	C <sub>26</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	550.74
Messtemperatur / K	100
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
a / Å	17.292(4)
b / Å	12.622(3)
c / Å	25.270(5)
α / °	90
β / °	91.65(3)
γ / °	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	45513(2)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 8
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.327
Absorptionskoeff. / mm <sup>-1</sup>	0.236
F <sub>000</sub>	2352
Kristalldimensionen / mm <sup>3</sup>	0.40 x 0.30 x 0.30
Messbereich θ / °	1.41 bis 30.05
Indexbereich	-24 ≤ h ≤ 24 -17 ≤ k ≤ 17 -35 ≤ l ≤ 35
Gemessene Reflexe	32191
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	16139 (0.0510)
Daten / Restraints / Parameter	16139 / 0 / 16139
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.029
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0467 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1060
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.0917 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1231
Max. Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.467 und -0.460

	<b>L<sup>1</sup>H<sub>2</sub></b>
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub> O
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	242.37
Messtemperatur / K	100
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/n
a / Å	8.9450(18)
b / Å	11.858(2)
c / Å	13.027(3)
α / °	90
β / °	101.63(3)
γ / °	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	1353.4(5)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.189
Absorptionskoeff. / mm <sup>-1</sup>	0.078
F <sub>000</sub>	536
Kristalldimensionen / mm <sup>3</sup>	0.40 x 0.30 x 0.30
Messbereich θ / °	2.34 bis 30.07
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -16 ≤ k ≤ 16 -18 ≤ l ≤ 18
Gemessene Reflexe	7761
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	3943 (0.0284)
Daten / Restraints / Parameter	3943 / 1 / 162
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.038
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0572 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1504
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.0814 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1679
Max. Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.894 und -0.294

	[L <sup>1</sup> H <sub>4</sub> ](CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>28</sub> F <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O <sub>5</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	470.42
Messtemperatur / K	100(2)
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P 21/n
a / Å	8.765(4)
b / Å	15.104(8)
c / Å	15.313(7)
α, β, γ / °	90, 90.596(13) , 90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	2027.2(16)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.541
Absorptionskoeff. / mm <sup>-1</sup>	0.148
F <sub>000</sub>	984
Kristalldimensionen / mm <sup>3</sup>	0.20 x 0.15 x 0.08
Messbereich θ / °	1.89 bis 32.21
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 13 0 ≤ k ≤ 22 0 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	50899
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	6829 (0.0437)
Daten / Restraints / Parameter	6829 / 0 / 296
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.106
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0520 wR <sub>2</sub> = 0.1344
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.0650 wR <sub>2</sub> = 0.1408
Max. Restelektronendichte (rms, max, min) / eÅ <sup>-3</sup>	0.071, 0.565, -0.372

	<b>L<sup>1</sup>H<sub>2</sub> · LiClO<sub>4</sub></b>
Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub> ClLiN <sub>4</sub> O <sub>5</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	348.76
Messtemperatur / K	100(2)
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C m
a / Å	14.887(8)
b / Å	25.858(15)
c / Å	8.565(6)
α / °	90
β / °	91.660(10)
γ / °	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	3296(3)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 8
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.406
Absorptionskoeff. / mm <sup>-1</sup>	0.261
F <sub>000</sub>	1488
Kristalldimensionen / mm <sup>3</sup>	0.21 x 0.15 x 0.14
Messbereich θ / °	1.58 bis 30.51
Indexbereich	-21 ≤ h ≤ 21 0 ≤ k ≤ 36 -12 ≤ l ≤ 12
Gemessene Reflexe	39286
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	10245 (0.0419)
Daten / Restraints / Parameter	10245 / 17 / 457
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.026
Endgültige R Indizes [ <i>F<sub>o</sub></i> > 4 σ ( <i>F<sub>o</sub></i> )] R(F), <i>w</i> R( <i>F</i> <sup>2</sup> )	R <sub>1</sub> = 0.0486 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1150
Endgültige R Indizes (alle Daten) R(F), <i>w</i> R( <i>F</i> <sup>2</sup> )	R <sub>1</sub> = 0.0661 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1252
Max. Restelektronendichte (rms, max, min) / eÅ <sup>-3</sup>	0.060, 0.684, -0.643



# Publikationen

*Reactions between Boron and Magnesium Halides and the Bicyclic Guanidine hppH (1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidine): Guanidines with New Structural Motifs*

O. Ciobanu, A. Fuchs, M. Reinmuth, A. Lebkücher, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, 636, 543-550.

*Synthesis and Characterization of the New Tetrameric Magnesium Imide Compound  $[(THF)MgNSiPh_3]_4$*

A. Fuchs, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem. (Communication)*, **2008**, 41-43.

*CO<sub>2</sub> Activation at Cryptate Complexes: Quantum Chemical Predictions and Synthetic Efforts*

A. Fuchs, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *in Vorbereitung*.



# Danksagung

Nach über zehn Jahren Studium, Diplom- und Promotionsarbeit ist nunmehr auch meine Zeit an der Universität beendet. Als ich mit dem Abitur in der Tasche zum ersten Mal die Universität betrat, war mir nicht bewusst, wie lange mich diese Institution begleiten wird. Während dieser Zeit gab und gibt es viele Freunde und Kollegen, die mich unterstützt und mir oft geholfen haben. Bei all denen möchte ich mich hier bedanken.

Anfangen möchte ich allerdings bei meinen Eltern. Während der gesamten Zeit an der Universität haben sie mich stets unterstützt und mir einiges an Arbeit abgenommen, damit ich mich intensiver auf das Studium konzentrieren konnte. Hier ist natürlich auch die finanzielle Hilfe nicht zu vergessen, durch die ich mich problemlos über die Jahre hinweg mit allem Nötigen zum Leben versorgen konnte.

An zweiter Stelle möchte ich natürlich meine beiden Brüder erwähnen. Besonders dafür, dass sie mich auch in den Zeiten, in denen ich wahrscheinlich „unausstehlich“ gewesen bin, vor allem dann, wenn im Studium nicht alles so klappte, wie ich es mir vorgestellt habe, trotzdem ertragen und weiterhin motiviert haben.

Sehr wichtig für mich sind auch meine Freunde aus der Schulzeit, die ich teilweise schon seit der fünften Klasse kenne. Da die heutige Zeit immer kurzlebiger wird, und Freunde schneller wieder gehen, bevor man sie richtig kennengelernt hat, finde ich es immer wieder erstaunlich, dass diese Freundschaft so lange gehalten hat und hoffentlich noch sehr lange anhält.

Während des Studiums möchte ich mich vor allem bei Annemarie, Pascal, Sascha und Timon bedanken. Neben den vielen Wochenenden, die durch zahllose Übungsblätter draufgegangen sind, möchte ich nur an die Filmabende oder die Zeiten auf dem Weihnachtsmarkt denken.

Ein großer Dank geht selbstverständlich an meinen Doktorvater Prof. Dr. Dr. Hans-Hörg Himmel. Er hat mir durch seine vielen konstruktiven Vorschläge und Ideen immer wieder neue Ansatzpunkte gezeigt, wie man scheinbar unlösbare Probleme, doch noch in den Griff bekommen kann.

Wenn ich an unseren Arbeitskreis denke, fällt mir sofort Karin ein. Durch ihre freundliche und hilfsbereite Art, kann man sie auch liebenswerter Weise die Seele des Arbeitskreises nennen. Sie hat mich des Öfteren durch den tiefen Dschungel der unbezwingbaren Uni-Bürokratie geführt und mich so vor dem Wahnsinn gerettet. Herzlichen Dank dafür. Aber auch für die etlichen Tassen Kaffee, die ich bei dir schlürfen durfte, wenn ich mal von der Arbeit eine Pause gebraucht habe.

Oben habe ich ihn schon mal kurz erwähnt, jetzt möchte ich mich aber noch mal ausdrücklich bei Pascal bedanken. Da wir uns schon seit den Anfängen des Studiums kennen und auch noch während der Doktorarbeit viel zusammen unternommen haben, ist er doch über die Jahre hinweg bis heute immer ein sehr guter Freund gewesen.

Ein riesen Dank gilt auch meinen beiden Boxnachbarn Dan und Sven, die es beide - ich weiß heute zwar nicht genau wie - über lange Zeit hinweg mit mir und meinen Launen ausgehalten haben. Es war eine sehr schöne und vor allem auch lustige Zeit.

Da ich während meines Nebenjobs im Arbeitskreis auch für das Funktionieren sämtlicher Computer, Drucker und Server mitverantwortlich war, ist mir auch

wichtig, mich bei Olaf, Bodo und Sascha zu bedanken, die mir die große weite Welt von Linux ein klein wenig näher gebracht haben.

Ein großer Dank geht auch an unsere kristallographische Abteilung. Ich weiß nicht wie viele „Kristalle“ ich schon Lizzy, Ute oder Matthias gegeben habe, bei denen sich herausgestellt hat, dass sie alles andere waren, nur eben keine Kristalle. („Gib niemals auf!“)

Desweiteren war mir Thomas durch seine massenspektrometrischen Messungen immer eine große Hilfe.

Bedanken möchte ich mich auch bei unseren NMR-Spezialisten Nikola, Astrid und Vika, die mir bei Problemen und Sonderwünschen mit Rat und Tat zur Seite standen.

Wenn ich an „meine Chemie“ denke, ist es mir wichtig, mich bei den beiden Chemielaboranten Petra und Simone zu bedanken. Durch ihre Hilfe und Unterstützung war es überhaupt erst möglich, dass ich mich auf meine Hauptarbeit konzentrieren konnte und mich nicht ständig um das Nachziehen der Vorstufen kümmern musste. Außerdem habe ich durch ihre Erfahrungen und Anregungen ein paar Optimierungen der Synthesen vornehmen können.

Ohne meine Forschis Benjamin und Malte, wäre ich wahrscheinlich für noch längere Zeit im Labor gewesen, als mir lieb gewesen wäre. Durch ihre Arbeiten bin ich einen großen Schritt in meinen Forschungsarbeiten weitergekommen. Dafür möchte ich mich auch bei euch bedanken.

Da ich in unserem Großraumlabor, ehemals DOFA, gearbeitet und geforscht habe, möchte ich mich auch bei allen bedanken, die es mit mir so lange ausgehalten haben. In einem großen Labor ist es wichtig, dass alle miteinander und nicht gegeneinander arbeiten, damit die alltäglichen Arbeiten reibungslos vonstatten gehen. Da dies alles im allen gut funktioniert hat, sei hier ein großer Dank an Ute, Simone, Vika, Petra, Anastasia, Anna, Elvira, Nane, Simone L., Daniel, Sven und Dan angebracht. Dies gilt neben den vielen „chemischen“ und „nicht-chemischen“ Gesprächen auch für das Ertragen meiner nicht immer angenehmen akustischen Äußerungen.

Ein ganz großes Lob geht auch an diejenigen, denen ich die „Rohfassung“ der Arbeit zum Lesen in die Hand gedrückt habe. Durch ihre Hilfe sind einige unglückliche Formulierungen aus der Arbeit verschwunden. Anastasia, Anna, Astrid, Elvira, Nane, Simone und Sven, tausend Dank für eure Unterstützung (einigen hat das Lesen - glaube ich - auch ein wenig Spaß gemacht!?!)

Aus finanzieller Sicht ist das Graduierten-Kolleg 850: „Modeling of Molecular Properties“ nicht zu vergessen. Hier möchte ich hervorheben, dass mir die zahlreichen Workshops und Summer Schools eine neue Welt eröffnet haben. Dadurch ist mir erst bewusst geworden, wie wichtig die Computerchemie für die Wissenschaft ist und in Zukunft sein wird.

Nicht weniger wichtig sind neben der Arbeit im Labor für mich auch die „social events“ gewesen. Hier sind vor allem die Pokerrunden zu nennen, mit denen viele aus dem Arbeitskreis den Freitagabend bzw. die ganze Nacht hindurch verbracht haben. Für dieses gesellige Beisammensein möchte ich vor allem Anastasia, Anna, Astrid, Christine, Elvira, Lena, Simone, Ulli, Vika, Arne, Benjamin, Dan, Daniel, Faycal, Hendrik, Jens, Matthias und Sven danken. Nicht zu vergessen sind die Kochkünste einiger Beteiligter, ohne die ich die Abende bestimmt nicht überlebt hätte.

„Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.“

Unterschrift:

