

*Ein- und mehrkernige Zinkkomplexe
mit Guanidin- und Guanidinatliganden:*

Bindungsverhältnisse, dynamische Prozesse
und potentielle Anwendungen

INAUGURAL DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Matthias Reinmuth
aus Bad Rappenau

2012

INAUGURAL DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Matthias Reinmuth

aus Bad Rappenau

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Februar 2012

*Ein- und mehrkernige Zinkkomplexe
mit Guanidin- und Guanidinatliganden:*

Bindungsverhältnisse, dynamische Prozesse
und potentielle Anwendungen

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

Abstract

The aim of this thesis is to get a fundamental and detailed understanding of the structural characteristics of new mono- and multinuclear zinc complexes featuring (aromatic) bis- and tetrakisguanidines as well as bicyclic guanidine and guanidinate ligands and to elucidate dynamic processes in solution. Zinc guanidine system was chosen, because of the stability of the zinc complexes with the strong Lewis basic guanidines, the redox inactivity, and in contrast to other transition metals the diamagnetic behavior. Bicyclic guanidine and acyclic bisguanidine ligands lead to mononuclear zinc complexes, whereas binuclear complexes were obtained with tetrakisguanidines. With bicyclic guanidinate ligands even tri- and tetra nuclear zinc complexes could be achieved including two different types of bonding modes.

As first experiments in our working group figured out the catalytic activity of GFA (guanidine functionalized aromatic system) complexes, several zinc complexes with bis- and tetrakisguanidino ligands with different aromatic spacers were synthesized and characterized by x-ray analysis. The dynamic processes in solution were investigated in cooperation with Prof. Dr. Enders by vt-NMR experiments. A flipping process of the zinc and the guanidine groups through the aromatic plane was observed. These findings could also explain the behavior of all tetrahedral coordinated GFA complexes known until now.

In principal, guanidines could use both their imino and amino nitrogen to establish a dative metal–N bond. However, generally only the imino N of a guanidine ligand is bound to a metal. The amino group could establish an additional link to a metal center acting as a hemilabile ligand. This is likely to be of relevance for catalytic reactions due to the possibility to stabilize a vacancy at the metal without prohibiting substrate coordination. Such a bonding situation could not be realized with GFA-2 or GFA-4 ligands but with the novel tmua and bdmeua ligands by linking directly the guanidine groups without any aromatic or aliphatic spacer. And indeed, in cooperation with the working group of Prof. Dr. Herres-Pawlis the catalytic activity of the $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ complex for the ring-opening polymerization of lactid could be proved.

Kurzzusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es ein grundlegendes und detailliertes Verständnis der strukturellen Eigenschaften neuer ein- und mehrkerniger Zinkkomplexe mit (aromatischen) Bis- und Tetrakisguanidin- sowie bicyklischen Guanidin- und Guanidinatliganden zu erlangen und deren Verhalten in Lösung zu untersuchen. Das Zinkguanidinsystem wurde ausgewählt, da Zink(II) mit den stark Lewis-basischen Guanidinen stabile Komplexe bildet, prinzipiell als redoxinaktiv gilt und im Gegensatz zu einigen anderen Übergangsmetallen diamagnetisch ist. Während bicyklische Guanidin- und azyklische Bisguanidinliganden zu einkernigen Zinkkomplexen führen, konnten mit Tetrakisguanidinen zweikernige Komplexe erhalten werden. Mit bicyklischen Guanidinatliganden konnten sogar drei- und vierkernige Zinkguanidinatkomplexe mit unterschiedlichen Koordinationsmodi synthetisiert werden.

Desweiteren wurde eine Reihe von Zinkkomplexen mit Bis- und Tetrakisguanidinliganden mit unterschiedlichen aromatischen Spacereinheiten synthetisiert. Erste Versuche in unserer Arbeitsgruppe zeigten, dass aromatische Bisguanidine als Liganden in katalytischen Reaktionen eingesetzt werden können. Die synthetisierten Zinkkomplexe wurden strukturell mit der Röntgenstrukturanalyse, sowie die dynamischen Prozesse in Lösung in Kooperation mit Prof. Dr. Enders anhand von VT-NMR-Experimenten untersucht. Dabei konnte ein Durchschwingmechanismus des Zinks und der Guanidineinheiten durch die aromatische Ebene beschrieben werden. Dieser Mechanismus ist für alle bisher bekannten (verzerrt) tetraedrisch koordinierten Komplexe mit Bis- und Tetrakisguanidinliganden mit starrem aromatischem Gerüst gültig.

Neben den Iminstickstoffatomen sind prinzipiell auch die Aminstickstoffatome der Guanidineinheiten in der Lage an das Metallzentrum zu koordinieren. Eine hemilabile Metall-Amin-Bindung kann für katalytische Reaktionen interessant sein, bei denen, ohne die Koordination eines Substrates zu behindern, eine freie Koordinationsstelle am Zentralatom stabilisiert werden muss. Bisher konnte weder bei den Bisguanidin- noch bei den Tetrakisguanidinkomplexen eine direkte Metall-Amin-Bindung nachgewiesen werden. Beim Verzicht auf ein aromatisches oder aliphatisches Rückgrat, einhergehend mit der direkten Verknüpfung der beiden Guanidineinheiten wie in den beiden neuen Bisguanidinen tmua (Tetramethylurea-azin) und bdmeu (*N,N*-Dimethylethylenurea-azin), ist es allerdings gelungen eine Metall-Amin-Bindung zu bilden. In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Herres-Pawlis konnte gezeigt werden, dass der $[ZnCl_2(tmua)]$ -Komplex in der Tat katalytische Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid besitzt.

Für meine Eltern und Kathrin

*„Zu verlangen, dass einer alles,
was er je gelesen, behalten haben sollte,
ist wie verlangen, dass er alles,
was er je gegessen hat, noch in sich trage.
Er hat von diesem leiblich, von jenem geistig gelebt,
und ist dadurch geworden, was er ist.“*

(Arthur Schopenhauer)

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2008 bis Februar 2012 unter der Anleitung von Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

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

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1 | Einleitung und Motivation | 1 |
| 2 | Kenntnisstand | 4 |
| 2.1 | Guanidine | 4 |
| 2.2 | Koordinationschemie der Guanidine | 9 |
| 2.2.1 | Koordinationschemie mit azyklischen Guanidinen..... | 9 |
| 2.2.2 | Koordinationschemie mit bityklischen Guanidinen und Guanidinen .. | 12 |
| 2.3 | Zinkkomplexe mit Guanidin- und Guanidinatligen | 16 |
| 3 | Ergebnisse und Diskussion | 19 |
| 3.1 | Zinkchloridkomplexe mit aromatischen Bisguanidinliganden | 19 |
| 3.1.1 | [ZnCl ₂ (btmgn)]..... | 20 |
| 3.1.2 | Dynamische Prozesse von aromatischen Bisguanidinkomplexen..... | 22 |
| 3.1.3 | [ZnCl ₂ (btmgbp)]..... | 25 |
| 3.1.4 | [ZnCl ₂ (btmgb)]..... | 28 |
| 3.1.5 | [ZnCl ₂ (bdmegb)]..... | 33 |
| 3.2 | Diethylzinkkomplexe mit aromatischen Bisguanidinliganden | 36 |
| 3.2.1 | [Zn(Et) ₂ (btmgn)] | 36 |
| 3.2.2 | [Zn(Et) ₂ (btmgb)] | 38 |
| 3.2.3 | [Zn(Et) ₂ (bdmegb)] | 40 |
| 3.3 | Zinkkomplexe mit aromatischen Tetrakisguanidinliganden | 42 |
| 3.3.1 | ttmgbn und tdmegbn | 43 |
| 3.3.2 | [(ZnCl ₂) ₂ (ttmgbn)] | 45 |
| 3.3.3 | [(ttmgp)][I ₃] ₂ | 47 |
| 3.3.4 | [(ttmgpH ₂)] [ZnI ₃ Cl] ₂ | 49 |
| 3.3.5 | [(ZnCl ₂) ₂ (ttmgb)] | 51 |
| 3.3.6 | [(ZnCl ₂)(ttmgbH ₂)] [ZnCl ₄]..... | 56 |
| 3.3.7 | [(Zn(Et) ₂) ₂ (ttmgb)]..... | 58 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.4 | Zusammenfassung der strukturellen Untersuchungen der Zinkkomplexe mit Bis- und Tetrakisguanidinliganden, sowie deren Verhalten in Lösung | 60 |
| 3.5 | Zinkkomplexe mit Urea-Bisguanidinliganden | 62 |
| 3.5.1 | tmua | 62 |
| 3.5.2 | [ZnCl ₂ (tmua)] | 64 |
| 3.5.3 | Dynamische Prozesse von Urea-Bisguanidinkomplexen | 66 |
| 3.5.4 | [ZnCl ₂ (tmua)] als Katalysator in der ROP von Lactid | 71 |
| 3.5.5 | [ZnCl ₃ (tmuaH)] | 73 |
| 3.5.6 | [tmuaH][Triflat] | 74 |
| 3.5.7 | [Zn(Et) ₂ (tmua)] | 76 |
| 3.5.8 | bdmeua | 78 |
| 3.5.9 | [ZnCl ₂ (bdmeua)] | 79 |
| 3.5.10 | [ZnCl ₃ (bdmeuaH)] | 82 |
| 3.6 | Zinkkomplexe mit bicyklischen Guanidinen..... | 84 |
| 3.6.1 | [ZnCl ₂ (hppH) ₂] | 84 |
| 3.6.2 | [ZnCl ₂ (Htbn) ₂] | 88 |
| 3.6.3 | [ZnCl ₂ (Htbo) ₂] | 90 |
| 3.7 | Zinkkomplexe mit bicyklischen Guanidinen | 95 |
| 3.7.1 | [Zn ₃ Cl ₂ (tbo) ₂] | 95 |
| 3.7.2 | [Zn ₃ Cl ₂ (tbn) ₂] | 97 |
| 3.7.3 | [OZn ₄ (tbo) ₆] | 99 |
| 3.7.4 | [ZnCl ₂ (H ₂ C(tbo) ₂)] | 101 |
| 3.7.5 | Umsetzungen von [ZnCl ₂ (Htbo) ₂] | 102 |
| 3.7.5.1 | [(AlMe) ₂ (μ-tbo) ₃] ₂ [Zn ₂ Cl ₆] | 104 |
| 3.7.5.2 | [ZnCl ₂ (tboCHCNH)] | 106 |
| 4 | Zusammenfassung..... | 109 |
| 5 | Experimenteller Teil | 113 |
| 5.1 | Allgemeine Informationen..... | 113 |
| 5.2 | Synthese der neuen Bis- und Tetrakisguanidinliganden | 116 |
| 5.2.1 | Synthese des 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid | 116 |
| 5.2.2 | Synthese des 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumchlorid | 116 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 5.2.3 | Synthese des tmua | 117 |
| 5.2.4 | Synthese des bdmeua | 119 |
| 5.2.5 | Synthese des 4,4'-Dinitro-1,1'-binaphtyl | 121 |
| 5.2.6 | Synthese des 4,4'-5,5'-Tetranitro-1,1'-binaphtyl | 122 |
| 5.2.7 | Synthese des 4,4'-5,5'-Tetraamino-1,1'-binaphtyl | 123 |
| 5.2.8 | Synthese des ttmgbn | 124 |
| 5.2.9 | Synthese des tdmegbn | 126 |
| 5.2.10 | Synthese des [ttmgp][I ₃] ₂ | 128 |

5.3 Synthese der Zinkkomplexe mit Bis- und Tetrakisguanidin-

liganden: Allgemeine Arbeitsvorschriften 130

| | | |
|--------|--|-----|
| 5.3.1 | Synthese des [ZnCl ₂ (btmgn)]..... | 131 |
| 5.3.2 | Synthese des [ZnCl ₂ (btmgbp)]..... | 132 |
| 5.3.3 | Synthese des [ZnCl ₂ (btmgb)]..... | 134 |
| 5.3.4 | Synthese des [ZnCl ₂ (bdmegb)]..... | 135 |
| 5.3.5 | Synthese des [(ZnCl ₂) ₂ (ttmgbn)] | 136 |
| 5.3.6 | Synthese des [(ttmgpH ₂)] [ZnI ₃ Cl] ₂ | 138 |
| 5.3.7 | Synthese des [(ZnCl ₂) ₂ (ttmgb)] | 139 |
| 5.3.8 | Synthese des [(ZnCl ₂)(ttmgb(H) ₂)] [ZnCl ₄] | 140 |
| 5.3.9 | Synthese des [ZnCl ₂ (tmua)]..... | 141 |
| 5.3.10 | Synthese des [ZnCl ₂ (bdmeua)]..... | 143 |
| 5.3.11 | Synthese des [ZnCl ₃ (tmuaH)] | 144 |
| 5.3.12 | Synthese des [ZnCl ₃ (bdmeuaH)] | 144 |
| 5.3.13 | Synthese des [Zn(Et) ₂ (btmgn)] | 145 |
| 5.3.14 | Synthese des [Zn(Et) ₂ (btmgb)] | 147 |
| 5.3.15 | Synthese des [Zn(Et) ₂ (bdmegb)] | 148 |
| 5.3.16 | Synthese des [(Zn(Et ₂)) ₂ (ttmgb)]..... | 149 |
| 5.3.17 | Synthese des [Zn(Et) ₂ (tmua)] | 150 |

5.4 Synthese der Zinkkomplexe mit bizyklischen Guanidinen

und Guanidinen 151

| | | |
|-------|--|-----|
| 5.4.1 | Synthese des [ZnCl ₂ (hppH) ₂]..... | 151 |
| 5.4.2 | Synthese des [ZnCl ₂ (Htbn) ₂]..... | 153 |
| 5.4.3 | Synthese des [ZnCl ₂ (Htbo) ₂]..... | 155 |
| 5.4.4 | Synthese des K(tbo) | 157 |
| 5.4.5 | Synthese des [Zn ₃ Cl ₂ (tbo ₄)] | 158 |
| 5.4.6 | Synthese des K(tbn) | 159 |
| 5.4.7 | Synthese des [Zn ₃ Cl ₂ (tbo ₄)] | 159 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.3.8 | Synthese des $[\text{OZn}_4(\text{tbo}_6)]$ | 160 |
| 5.3.9 | Synthese des $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{C}(\text{tbo})_2)]$ | 162 |
| 5.3.10 | Synthese des $[(\text{AlMe})_2(\mu\text{-tbo})_3]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ | 163 |
| 5.3.11 | Synthese des $[\text{ZnCl}_2(\text{tboC}(\text{CH}_3)\text{NH})]$ | 164 |
| 6 | Literaturverzeichnis | 165 |
| | Anhang | 172 |
| | A Verwendete Abkürzungen | 172 |
| | B Übersicht der neuen Verbindungen | 174 |
| | C Kristallografische Daten | 179 |
| | Publikationen | 214 |

1 Einleitung und Motivation

Zink nimmt auf Grund seiner Stellung im Periodensystem eine besondere Position ein, indem es Eigenschaften von Haupt- und Nebengruppenelementen vereint. Wegen seiner abgeschlossenen d-Schale bleiben ihm zwar einige besondere Eigenschaften der Übergangsmetalle verwehrt, dennoch ist Zink(II) in der Lage zahlreiche Komplexe zu bilden. Die Koordinationszahl in Zinkkomplexen variiert von zwei bis sechs. Am häufigsten liegt es in der Koordinationszahl vier und fünf vor. Diese lässt sich für eine gegebene Situation schon durch sehr geringe Änderung der Bedingungen wechseln. Die damit gegebenen Bezüge zur katalytischen und biochemischen Rolle des Zinks sind unübersehbar [Vah88]. Die wesentlichen biologischen Funktionen des Zinks beschränken sich auf seine Lewis-Acidität, zum Beispiel in hydrolysierenden oder kondensationskatalysierenden Enzymen, sowie auf strukturelle beziehungsweise konformationsfixierende Aufgaben. In solchen biologischen Systemen ist Zink sehr häufig an elektronenreiche Stickstoffatome wie der Iminfunktion des Imidazolrings von Histidin oder der Iminfunktion der Guanidgruppe von Arginin gebunden [KaS10].

So verwundert es nicht, dass auch katalytisch aktive Zinkguanidinkomplexe außerhalb biologischer Systeme bekannt sind. 2004 gelang die Synthese eines Zinkchlorid-Guanidin-Komplexes, der in einer asymmetrischen Nitroaldolreaktion eingesetzt wurde [Köh04], [Köh05]. In den letzten Jahren spielen auch Zinkkomplexe mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden und aliphatisch verknüpften Bisguanidinliganden eine immer größere Rolle. Diese Zinkguanidinkomplexe zeigen katalytische Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid [Bör07], [Bör09], [Bör11]. Das so gewonnene Polylactid stellt eine biologisch abbaubare Alternative zu erdölbasierten Kunststoffen dar [Vin03] und findet schon heute im medizinischen Bereich Verwendung [Jer08].

Während die Bisguanidine mit aliphatischer Verbrückung in katalytisch aktiven Komplexen bereits bekannt waren, war über Komplexe mit aromatisch verbrückten Bisguanidinen, den sogenannten GFA-2 (Guanidin-funktionalisierte aromatische Verbindungen mit zwei Guanidineinheiten), wenig bekannt. So wurden 2008 in unserer Arbeitsgruppe die ersten Komplexe mit dem aromatisch verbrückten Bisguanidin btmgn (1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)naphthalin), welches schon 2002 von Raab *et al.* vorgestellt wurde [Raa02], synthetisiert [Wil08]. In ersten Experimenten zeigte der Palladiumkomplex [PdCl₂(btmgn)] katalytische Aktivität in der Heckreaktion von Styren und Phenyljodid zum *trans*-Stilben. Die Platinkomplexe von btmgn wurden bei der katalytischen Hydrosilylierung von Et₃SiH und Me₃SiC(H)CH₂ zum Me₃SiC(H)CH(SiEt₃) eingesetzt. Hierbei

stellte der κ^1 -btmgn-Komplex $[\text{PtCl}_2(\text{btmgn})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ein hoch aktives Katalysatorsystem dar, während der κ^2 -Komplex $[\text{PtCl}_2(\text{btmgn})]$ kaum katalytisch aktives Verhalten zeigte [Wil08]. Dies zeigt, dass der Bindungsmodus des Liganden eine entscheidende Rolle bei der Reaktivität des Komplexes spielt.

Die Einführung eines aromatischen Rückgrats anstelle einer aliphatischen Verbrückung führt zu einem relativ starren Bisswinkel. Strukturell stellte sich die grundlegende Frage, wie sich eine Variation der aromatischen Spacereinheit auf den Bindungsmodus, die Bisswinkel, sowie die Bindungslänge zum Zentralatom und damit die Bindungsstärke auswirkt. Auch könnte sich eine unterschiedliche Flexibilität des aromatischen Gerüsts auf die Lage des Zentralatoms auswirken. 2008 wurde in unserer Arbeitsgruppe erstmals ein GFA-4 System dargestellt [Pet08]. Durch die Einführung des neuen leicht oxidierbaren GFA-4-Liganden (Guanidin-funktionalisierte aromatische Verbindungen mit vier Guanidineinheiten) ttmgb (1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol), waren nun auch zweikernige Komplexe mit neutralem Guanidinliganden zugänglich. So stellte sich die Frage, in wieweit die Koordination eines Metalls die Koordination des gegenüberliegenden Metalls beeinflusst. Desweiteren tauchte die Frage auf, ob es bei den Bis- oder Tetrakisguanidinliganden bedingt durch das relativ starre aromatische Gerüst zu einer Wechselwirkung mit den Aminogruppen der Guanidineinheit kommen kann, was beispielsweise für katalytische Reaktionen, bei denen eine freie Koordinationsstelle am Metallatom stabilisiert werden muss, interessant ist.

Da Zink(II) mit elektronenreichen Stickstoffverbindungen wie den Guanidinen stabile Komplexe bildet, prinzipiell als redoxinaktiv gilt und im Gegensatz zu einigen anderen Übergangsmetallen diamagnetisch ist, eignen sich Zink(II)-Verbindungen bestens um grundlegende strukturelle Untersuchungen durchzuführen, sowie das Verhalten von Metallkomplexen mit GFA-2 und GFA-4 Liganden, also aromatische Bis- und Tetrakisguanidinliganden, in Lösung zu untersuchen. Um die Lewisacidität des Zinks zu ändern und damit die Bindungsstärke zu den Guanidinliganden zu variieren wurden neben Zinkchloridkomplexen auch Diethylzinkkomplexe hergestellt. Da viele katalytische Reaktionen in Lösung ablaufen, galt dem Verhalten der Guanidinkomplexe in Lösung, das mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Experimenten bei variablen Temperaturen untersucht wurde, besondere Aufmerksamkeit.

Eine weitere interessante Klasse der Guanidinliganden stellen die bizyklischen Guanidine wie hppH (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin), Htbn (1,5,7-Triazabicyclo[4.3.0]non-6-en) und Htbo (1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en) dar. Die Komplexe von hppH sind durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen charakterisiert [Cot99], [Oak03], [Oak04a], [Oak04b], [Oak06]. Durch Deprotonierung der

Guanidinliganden mit starken Basen sind die entsprechenden Guanidinate zugänglich. Diese sind für ihre Variabilität bezüglich des Bindungsmodus bekannt [Col09]. Vor allem zweikernige Guanidinatverbindungen besitzen interessante Eigenschaften. So sind die bityklischen Guanidine in der Lage auf der einen Seite besonders kurze Metall-Metall-Bindungen [Cot07], [Irw03], auf der anderen Seite besonders lange Mehrfachbindungen zu stabilisieren [Cot06]. Zusätzlich können sie sowohl besonders hohe Oxidationsstufen [Sor05] als auch niedrige Oxidationsstufen stabilisieren [Din07], [Cio07]. Anwendungen finden sich bei den hetero-dinuklearen Eisen- und Kupferkomplexen von $[\text{CH}_2(\text{hpp})_2]$, die als Präkatalysatoren bei der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat eingesetzt werden [Oak03] und dem homo-dinuklearen Zinkkomplex $[\text{Zn}(\text{hpp})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$, der in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid katalytische Aktivität zeigt [Col04].

Die in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten guanidinatverbrückten hydridischen Bor- und Galliumdimere können als Wasserstoffspeicher oder als Hydrierungsreagenzien dienen [Cio07], [Rud10]. Durch Abspaltung von elementarem Wasserstoff kann das hydridische Bordimer von der Oxidationsstufe +III in die Oxidationsstufe +II unter Bildung einer Bor-Bor-Bindung überführt werden [Cio07]. Auch die Synthese eines dinuklearen-guanidinatverbrückten Zinkkomplexes oder eines hetero-dinuklearen-guanidinatverbrückten Komplexes mit einem Gruppe-13-Element und Zink erschien möglich um anschließend die Reaktivitäten dieses neuen Strukturmotivs zu testen. Weiterhin sind zweikernige Zn(I)-Verbindungen wie zum Beispiel Zn_2Cp^*_2 [Res04] und Mg(I)-Verbindungen bekannt [Gre07]. Im Falle von Magnesium sogar eine guanidinatstabilisierte Mg(I)-Verbindung. Auf Grund der großen Ähnlichkeiten von Bor(II) beziehungsweise Gallium(II) zu Zink(I) schien ein subvalenter zweikerniger guanidinatverbrückter Zinkkomplex oder eine hetero-dinukleare guanidinatverbrückte Zink(I)-Gruppe-13(II)-Element-Spezies möglich zu sein.

2 Kenntnisstand

2.1 Guanidine

Guanidine können als die Iminoderivate des Harnstoffs betrachtet werden und leiten sich von der Stammverbindung Guanidin ($\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$) ab. Guanidin selbst konnte erstmals 1861 von Strecker durch den oxidativen Abbau der Purinbase Guanin synthetisiert werden [Str61]. Trotz seiner einfachen Molekülstruktur gelang die Aufklärung der Kristallstruktur erst rund 150 Jahre später durch Yamada *et al.* 2009 [Yam09]. In der Natur kommt Guanidin im Saft der Zuckerrübe, in Wickensamen, sowie als Baustein im Streptomycin vor [Bey04], welches erstmals 1944 von Schatz *et al.* aus *Streptomyces griseus* isoliert wurde [Sch44] und als erstes Antibiotikum gegen Tuberkulose eingesetzt wurde.

Guanidine, also Derivate des Guanidins kommen ebenfalls als Naturstoffe vor, beispielsweise die proteinogene Aminosäure Arginin (α -Amino- δ -guanidino-valeriansäure), die an der Bildung des Neurotransmitters NO beteiligt ist. Darüberhinaus spielen Arginin und Argininosuccinat eine wichtige Rolle im Harnstoffzyklus und damit bei der Entgiftung des durch Stoffwechselprozesse gebildeten Ammoniaks. Weitere Guanidinderivate, die eine wichtige Rolle im menschlichen Körper übernehmen, sind das Kreatin (*N*-Methyl-guanidino-essigsäure) im Muskel und das Kreatinin, das als Endprodukt des Muskelstoffwechsels als Komponente des Harns ausgeschieden wird. In der Technik finden Guanidinderivate Verwendung in Flammenschutzmitteln, sowie als Fungizide. Desweiteren werden Guanidinsalze wie das Guanidiniumnitrat und Guanidinderivate wie Nitroguanidin, Aminoguanidiniumnitrat und Tetrazen als Sprengstoffe verwendet.

Der zentrale Baustein aller Guanidine ist eine Imin-Einheit, an dessen quartären Kohlenstoffatom zwei Aminogruppen gebunden sind. Das quartäre Kohlenstoffatom ist sp^2 -hybridisiert und ermöglicht zusammen mit den freien Elektronenpaaren der Aminogruppen eine Mesomeriestabilisierung wie in Abbildung 2.1.1 am Beispiel des Guanidins gezeigt ist. Dabei handelt es sich um ein Y-delokalisiertes Hetero- π -System, welches auch als Kreuz-Konjugation bezeichnet wird.

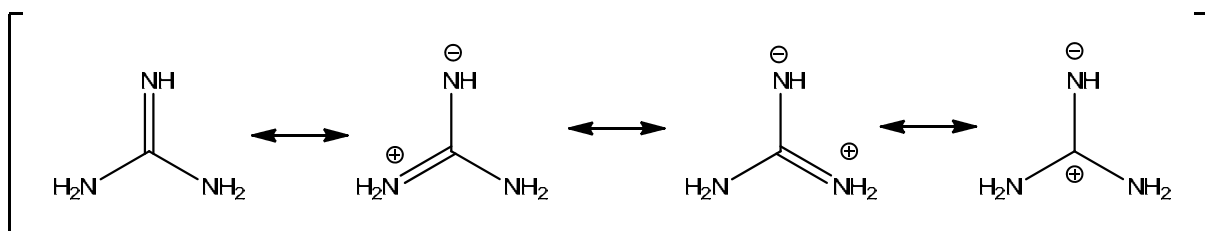


Abbildung 2.1.1: Mesomere Grenzformen des Guanidins.

Wie bei allen Iminen des Typs $R_2C=NR'$ kann auch bei substituierten azyklischen Guanidinderivaten eine intramolekulare *syn-anti*-Isomerisierung beobachtet werden. Kessler und Leibfritz konnten diese Isomerisierung bei Guanidinen erstmals 1969 NMR-spektroskopisch nachweisen [Kes69a,b]. Diese und spätere Untersuchungen zeigten, dass sich diese Ergebnisse auf viele andere Guanidine übertragen lassen [Kes70a-d], [Kes71], [San79], [Kan83], unter anderem auch auf das aromatische Bisguanidinsystem btmg (1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidin)naphthalin) [Raa02].

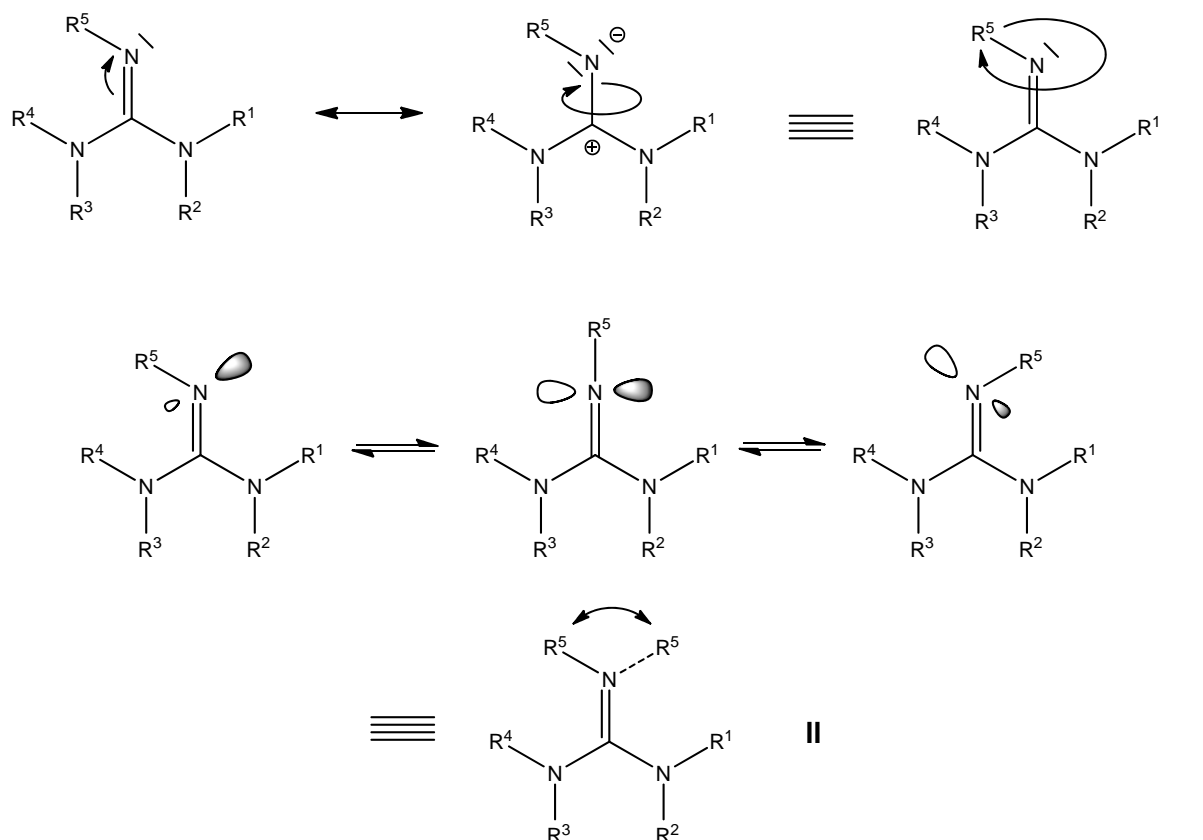


Abbildung 2.1.2: Mechanismen der *syn-anti*-Isomerisierung bei substituierten azyklischen Guanidinen. Rotation (oben, I) und Inversion (unten, II).

Wie Abbildung 2.1.2 zeigt kann die *syn-anti*-Isomerisierung der Guanidine durch zwei verschiedene Prozesse erklärt werden. Zum einen durch eine Rotation (I) um die C=N-Doppelbindung, zum anderen durch Inversion (II) am Imin-Stickstoff. Die Rotation um die C=N-Bindung wird durch Polarisierung der Bindung erleichtert, wie aus der rechten mesomeren Grenzstruktur in Abbildung 2.1.1 hervor geht, da der Doppelbindungscharakter verringert wird. Die sp^2 -Hybridisierung am Stickstoff bleibt bei der Rotation (I) erhalten. Im Gegensatz dazu ändert sich die Hybridisierung des Stickstoffatoms während der Inversion (II) von sp^2 zu sp und zurück zu sp^2 . Das Orbital des freien Elektronenpaares besitzt im Übergangszustand reinen p-Charakter. Die Geschwindigkeit dieser Isomerisierungsprozesse ist vom Substituenten R^5 am Imino-Stickstoff abhängig. Die Geschwindigkeit der Inversion

nimmt in der Reihe $\text{OCH}_3 \approx \text{N}(\text{CH}_3)_2 < \text{Alkyl} < \text{Aryl} < \text{Acyl}$ zu. Die Isomerisierungsprozesse laufen bei Guanidinen mit $\text{R}^5 = \text{Aryl}$ oder Acyl und den Resten $\text{R}^{1-4} = \text{Me}$ schon bei Raumtemperatur so schnell ab, dass für die Methylgruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Signal beobachtet werden kann. Die Isomerisierung kann durch Abkühlen der Proben eingefroren werden. Wenn der Rest R^5 eine Alkylgruppe ist, laufen die Isomerisierungsprozesse so langsam ab, dass auch noch bei Raumtemperatur im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zwei Signale für die Methylprotonen beobachtet werden können.

Guanidine zählen zu den stärksten organischen Basen, deren $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werte mit denen der Alkalihydroxide vergleichbar sind. So besitzt das Guanidin einen $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert von 13.6 in Wasser. Deshalb werden substituierte Guanidine in der organischen Synthesechemie häufig als Vertreter nicht nukleophiler und sterisch anspruchsvoller Neutralbasen als Deprotonierungsreagenz eingesetzt. Diese stark basische Eigenschaft lässt sich wie in Abbildung 2.1.3 gezeigt auf die sehr starke Delokalisierung der positiven Ladung im Guanidinium-Kation zurückführen.

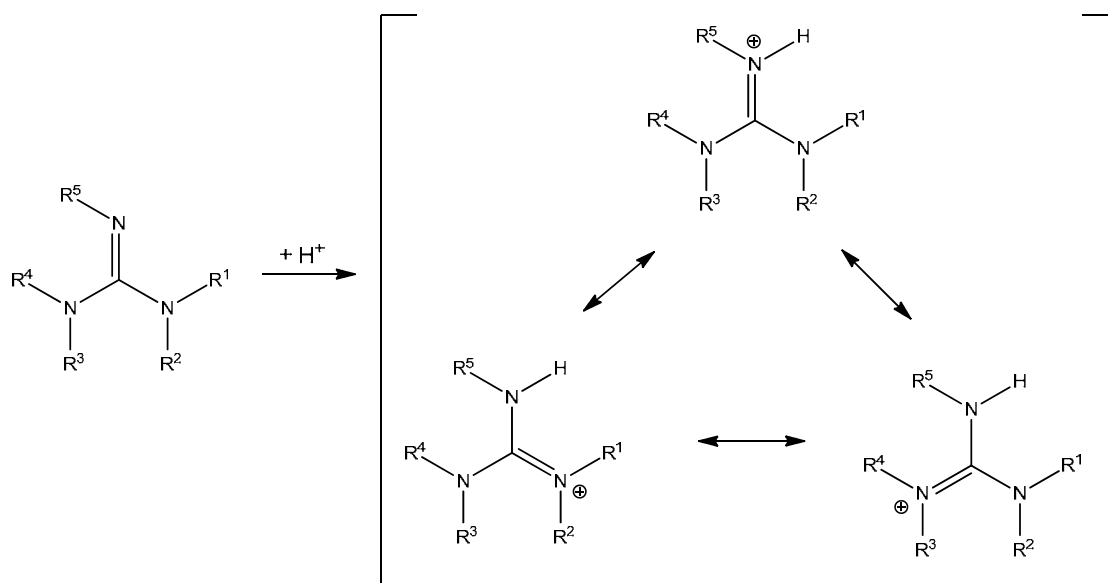


Abbildung 2.1.3: Mesomeriestabilisierung des Guanidinium-Kations.

Neben der Variation der Stärke der Basizität der Guanidine durch verschiedene Substituenten von R^1 bis R^5 , kann die Stärke der Basizität noch weiter erhöht werden, indem eine zweite Guanidineinheit zum Beispiel über eine verbrückende Spacereinheit an R^5 eingebaut wird. Bei diesen Bisguanidinsystemen übersteigt die Stärke der Basizität sogar diejenige klassischer Protonenschwämme wie die des in Abbildung 2.1.4 gezeigten dman (1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin), das erstmals 1968 von Alder *et al.* synthetisiert wurde und einen $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert von 18.18 in Acetonitril besitzt [Ald68]. Die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome im aromatische Diamin dman sind so orientiert, dass die Protonierung dazu

führt, dass sich das System durch die Ausbildung einer intramolekularen $[N\cdots H\cdots N]^+$ -Bindung stabilisieren kann (Abbildung 2.1.4). Die starke Abstoßung der freien Elektronenpaare in der freien Base wird durch die Anlagerung eines Protons stark verringert. Desweiteren führt die Ausbildung der intramolekularen Wasserstoffbrücke zum Abbau der sterischen Spannung zwischen den beiden Aminogruppen.

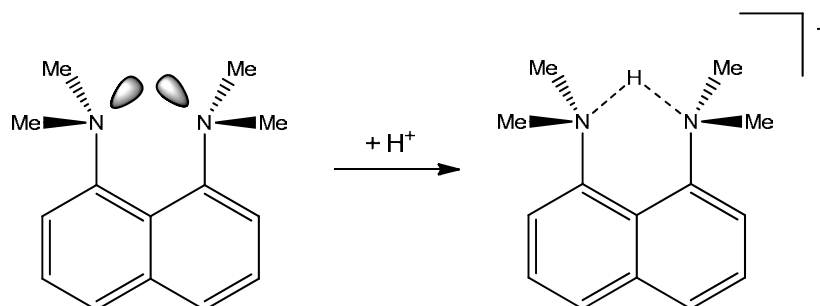


Abbildung 2.1.4: Die starke Basizität von dman ist auf drei Faktoren zurückzuführen: I) Starke Abstoßung der freien Elektronenpaare in der freien Base, II) Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken und damit Stabilisierung des Systems, III) Abbau der sterischen Spannung.

Dieses Prinzip lässt sich auf die Bisguanidine übertragen, wobei der Effekt im Vergleich zu den Diaminen auf Grund der elektronenreicheren Imingruppen verstärkt wird. Durch die Substitution der Aminogruppen im dman durch Guanidingruppen entsteht das Bisguanidin btmgn (btmgn = 1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)naphthalin), das 2002 von Raab *et al.* synthetisiert wurde [Raa02]. Die Variation der aromatischen Spacereinheit führt zu einer Änderung des N-N-Abstands und damit der Stärke der Basizität des Bisguanidins. So führt beispielsweise die Einführung einer Biphenyleinheit zum btmgbp (2,2'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)biphenyl) [Pru92] und die Einführung eines Phenylrings als Spacer zum btmgb-Ligand (1,2-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol) [Kaw06]. Desweiteren lassen sich die Reste an den Aminostickstoffatomen variieren, was beispielsweise zum bdmegb (1,2-Bis(*N,N'*-dimethylethylenguanidino)benzol) führt [Kaw06]. Zusätzlich kann auch die Anzahl der Guanidineinheiten am aromatischen System erhöht werden, sodass ein Doppel-Protonenschwamm entsteht. Als erste Vertreter der Klasse der aromatischen Tetrakisguanidine wurden ttmgb (1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol) und ttmgn (1,4,5,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)naphthalin) in unserer Arbeitsgruppe 2008 [Pet08] und 2010 [Vit10] synthetisiert. Neben der Eigenschaft eines Doppelprotonenschwamms besitzen die aromatischen Tetrakisguanidinsysteme redoxaktive Eigenschaften. In Abbildung 2.1.5 sind die bisher vorgestellten Guanidine gezeigt.

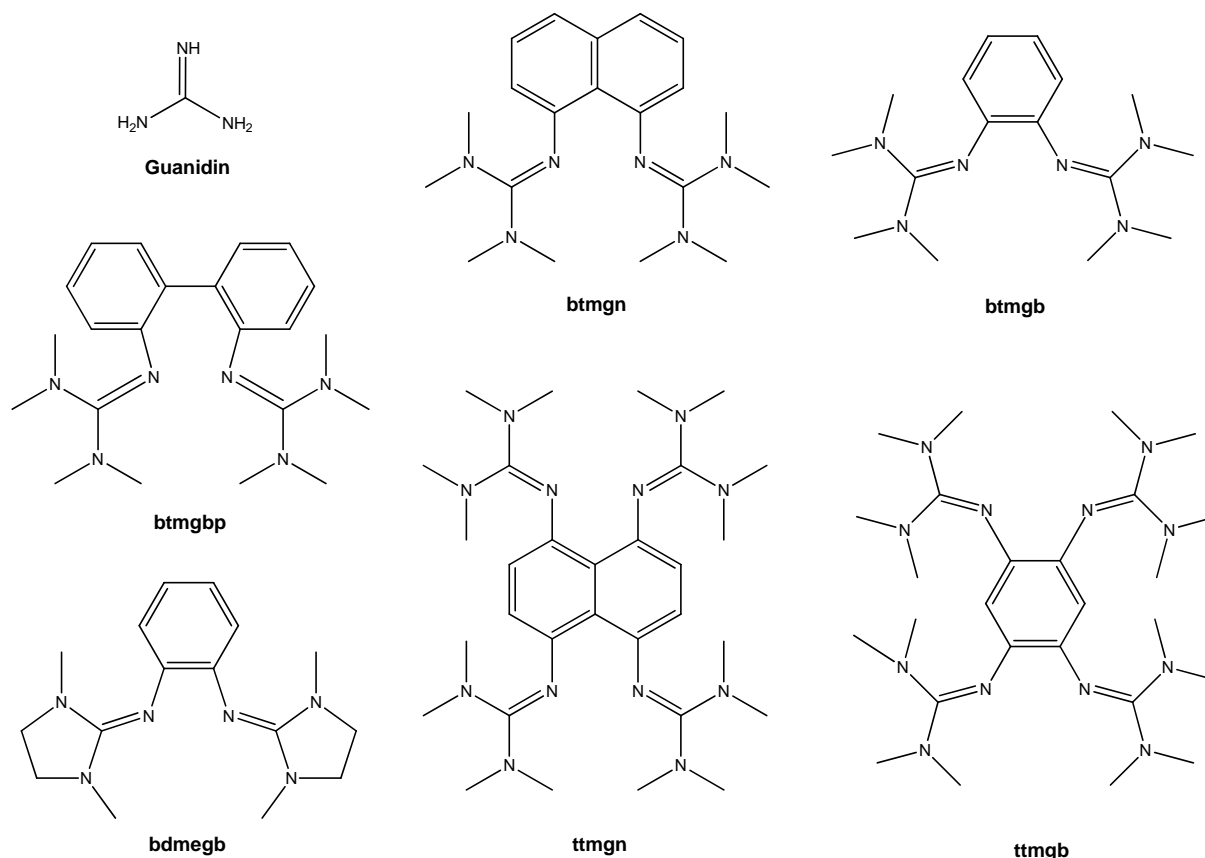


Abbildung 2.1.5: ausgewählte Guanidine.

Neben den azyklischen Guanidinen sind die bicyklischen Guanidine eine weitere Klasse von Guanidinderivaten. Die drei wichtigsten Vertreter sind die in Abbildung 2.1.6 gezeigten Guanidine hppH (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin), Htbn (1,5,7-Triazabicyclo[4.3.0]non-6-en) und Htbo (1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en) [Cot06]. Das kommerziell erhältliche hppH wird in der organischen Synthese als Deprotonierungsreagenz eingesetzt. Ein weiteres Einsatzgebiet stellt die Ringöffnungspolymerisation von Lactid dar [Kam07].

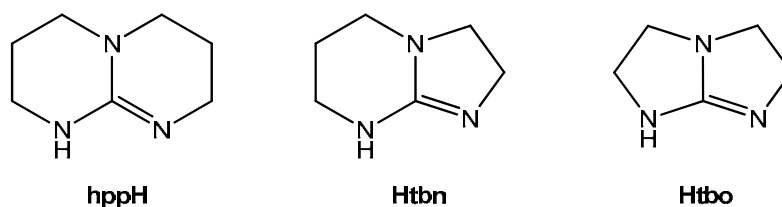


Abbildung 2.1.6: Übersicht der drei wichtigsten Vertreter der bicyklischen Guanidine: hppH (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin), Htbn (1,5,7-Triazabicyclo[4.3.0]non-6-en) und Htbo (1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en).

Ein genauerer Blick auf die Eigenschaften der bicyklischen Guanidine zeigt, dass in Lösung eine schnelle Tautomerisierung über die NH-Protonen stattfindet, wie in Abbildung

2.1.7 am Beispiel eines hppH-Derivates gezeigt wird. Dadurch werden die beiden Zyklen von hppH und Htbo in den NMR-Spektren nicht mehr unterscheidbar.

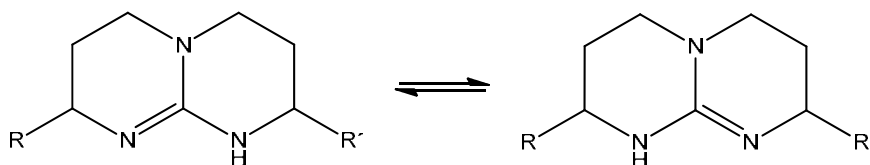


Abbildung 2.1.7: Tautomere von hppH(-Derivaten).

Mit sehr starken Basen wie beispielsweise *n*-BuLi oder Alkalihydriden können die bityklischen Guanidine deprotoniert werden, was zu den entsprechenden Guanidinanionen führt. Diese sind wie das Beispiel des hpp-Anions in Abbildung 2.1.8 zeigt mesomeriestabilisiert. Wie aus der Abbildung hervorgeht ist die negative Ladung an den beiden sekundären Stickstoffatomen am stärksten lokalisiert.

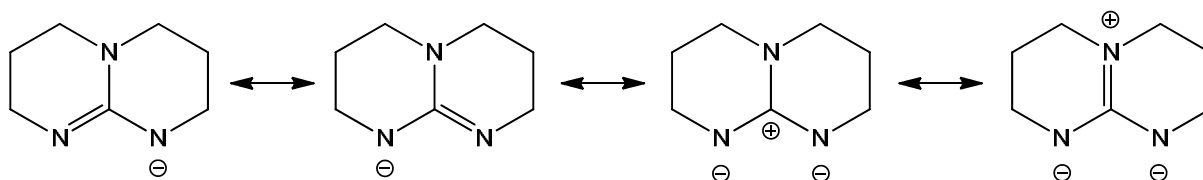


Abbildung 2.1.8: mesomere Grenzformeln des Guanidinanions hpp⁻.

Die unterschiedlichen Ringgrößen der bityklischen Guanidine beeinflusst die Lage der freien Elektronenpaare in den entsprechenden Anionen. Wie in Abbildung 2.1.9 gezeigt liegen die Orbitale im hpp-Anion parallel zueinander. Im tbn-Anion und im tbo-Anion werden die Winkel deutlich größer. Dies hat Auswirkungen auf die Bisswinkel der Anionen in den jeweiligen Komplexen.

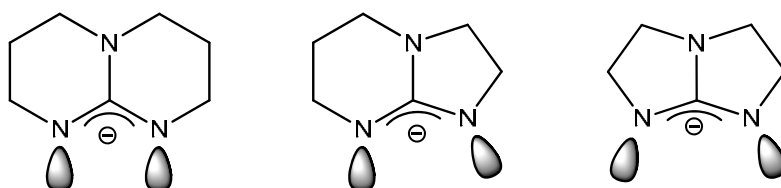


Abbildung 2.1.9: Lage der Orbitale der freien Elektronenpaare in den Guanidinanionen hpp⁻, tbn⁻ und tbo⁻.

2.2 Koordinationschemie der Guanidine

2.2.1 Koordinationschemie mit azyklischen Guanidinen

Guanidine sind auf Grund des elektronenreichen Iminstickstoffs nicht nur starke Basen sondern bedingt durch die hohe Elektronendonorstärke auch überaus gute Liganden. Die Koordinationschemie der Guanidine entwickelte sich im Vergleich zu anderen Stickstoff-Analoga, wie Harnstoffen, Amidinen und Aminen zunächst recht langsam [Bai01], was vermutlich auf die hohe Basizität und die daraus resultierende leichte Bildung des Guanidinium-Kations unter wässrigen Bedingungen zurückgeführt werden kann. Die ersten Koordinationsverbindungen eines neutralen Guanidins wurden 1965 von Longhi und Drago synthetisiert [Lon65]. Durch Umsetzung von Co(II)-, Cu(II)-, Zn(II)-, Pd(II)-, Ni(II)- und Cr(III)-Salzen mit tmg (*N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin) konnten die entsprechenden Übergangsmetallkomplexe erhalten werden. 1970 konnten Snaith *et al.* während ihren Untersuchungen über die Wechselwirkungen von Iminen mit Lewis-Säuren den ersten Komplex eines Guanidins mit einem Hauptgruppenelement erhalten. Die Verbindungen vom Typ $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}\cdot\text{AlX}_3]$ (mit $X = \text{Me}, \text{Et}, \text{Cl}$) konnten durch Umsetzungen der Aluminiumverbindungen mit tmg dargestellt werden [Sna70]. Um Bindungsstellen von Metalloproteinen zu modellieren, synthetisierten Ratilla *et al.* 1988 Platinkomplexe mit dem natürlich vorkommenden Guanidin Arginin und Canavin, dem δ -Oxo-Analogon des Arginins, sowie mit Methylguanidin [Rat88], [Rat90]. Dazu setzten sie die Guanidine mit $[\text{Pt}(\text{trpy})\text{Cl}]^+$ ($\text{trpy} = 2,2',6',2''$ -terpyridin) um, wobei der Chloridligand durch die Guanidine verdrängt wurde und ein quadratisch-planares Pt(II)-Zentrum entstand (Abbildung 2.2.1).

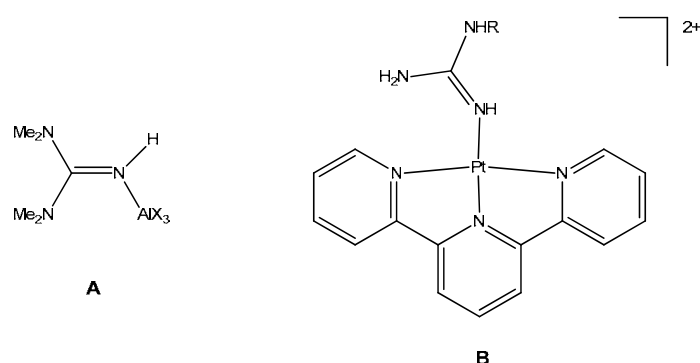


Abbildung 2.2.1: (A) $[(\text{Me}_2\text{N})_2\text{C}=\text{NH}\cdot\text{AlX}_3]$ ($X = \text{Me}, \text{Et}, \text{Cl}$) [Sna70], (B) $[\text{Pt}(\text{trpy})\text{Cl}]^+$ [Rat88].

Guanidine zeichnen sich neben einer großen Vielfalt an möglichen Koordinationsgeometrien vor allem durch eine große Variabilität in Bezug auf ihre Struktur und die damit verbundenen elektronischen und sterischen Eigenschaften aus. So können zyklische und azyklische Guanidine als monodentate oder chelatisierende Liganden, als

Neutralliganden, als anionische Guanidinate und sogar als Guanidiniumkationen an das Zentralatom koordinieren [Col06], [Col09]. Generell erfolgt dabei die Komplexierung über das freie Elektronenpaar des Imin-Stickstoffs [Bai01], [Col06]. Die Substituenten der Guanidineinheit beeinflussen auch maßgeblich die Lewis-Base-Eigenschaften des Guanidins und somit auch die Eigenschaften des Metallkomplexes.

Metall-katalysierte Reaktionen können durch Ligandentuning, also Veränderung des Liganden, beeinflusst werden, weshalb auch das Interesse an Guanidinliganden in den letzten Jahren stieg. So berichtete zum Beispiel Hessler *et al.* 1997 von einer durch Palladium-Guanidinophosphin-Komplexe katalysierten Stephens-Castro-Kupplung [Hes97]. Weitere katalytisch aktive Guanidinkomplexe konnten in unserer Arbeitsgruppe mit dem in Kapitel 2.1 vorgestellten aromatischen Bisguanidin btmgn als Ligand synthetisiert werden. Der Palladium-Komplex $[\text{PdCl}_2(\text{btmgn})]$ (Abbildung 2.2.2) zeigt katalytische Aktivität in der Heckreaktion von Styren und Phenyljodid zum *trans*-Stilben [Wil08]. Die Platinkomplexe von btmgn zeigen bei der katalytischen Hydrosilylierung von Et_3SiH und $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{H})\text{CH}_2$ zum $\text{Me}_3\text{SiC}(\text{H})\text{CH}(\text{SiEt}_3)$ bei Raumtemperatur interessante Eigenschaften. Während der κ^1 -btmgn-Komplex $[\text{PtCl}_2(\text{btmgn})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ (Abbildung 2.2.2) ein hoch aktives Katalysatorsystem darstellt, zeigt der κ^2 -Komplex $[\text{PtCl}_2(\text{btmgn})]$ (Abbildung 2.2.2) kaum katalytische aktives Verhalten [Wil08]. Dies zeigt, dass neben dem Zentralatom und dem Guanidinligand auch der Bindungsmodus des Liganden eine entscheidende Rolle bei der Reaktivität des Komplexes spielt.

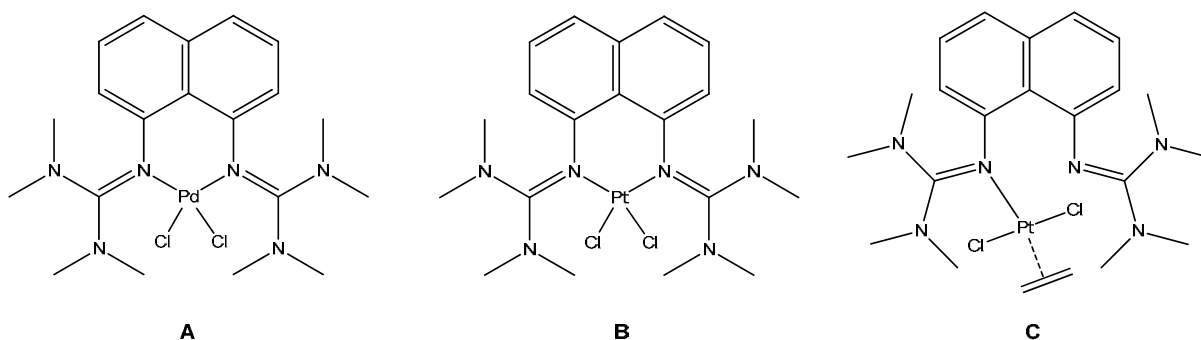


Abbildung 2.2.2: Katalytische aktive Übergangsmetallkomplexe mit den aromatischen Bisguanidin btmgn: (A) $[\text{PdCl}_2(\text{btmgn})]$, (B) $[\text{PtCl}_2(\text{btmgn})]$ und (C) $[\text{PtCl}_2(\text{btmgn})(\text{C}_2\text{H}_4)]$ [Wil08].

Weitere Anwendungen finden Guanidinkomplexe mit verschiedenen Metallen wie beispielsweise Titan, Wolfram oder Gallium in CVD-Prozessen (chemical vapour deposition), wie sie bei der Herstellung dünner Halbleiterschichten eingesetzt werden [Car05], [Ris06], [Mil06].

2.2.2 Koordinationschemie mit bicyklischen Guanidinen und Guanidinen

Das bekannteste bicyklische Guanidin ist das kommerziell erhältliche hppH (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin). Ausgehend vom hppH und den entsprechenden Metallhalogeniden gelang es Coles *et al.* eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen zu synthetisieren. Dabei bindet das Metallzentrum immer an die Iminfunktion des neutralen hppH. Der Wasserstoff der Aminogruppe bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zum Halogenid-Liganden aus, die den Komplex zusätzlich stabilisiert [Oak03], [Oak04a]. Hierbei konnten je nach verwendetem Übergangsmetall unterschiedliche Koordinationsgeometrien beobachtet werden (Abbildung 2.2.2.1). So bilden Kupfer und Silber in der Oxidationsstufe +I verzerrt trigonale Komplexe (C) [Oak03], [Oak04a], während Platin quadratisch-planare [Oak04b] (A) und Eisen, Nickel, Mangan, Kobalt und Zink bevorzugt tetraedrische Komplexe ausbilden (B) [Cot99], [Oak06].

Die Struktur der Komplexe übt auch Einfluss auf das Verhalten der Methylengruppen der beiden Zyklen im NMR-Spektrum aus. Die Kupfer- und Silberkomplexe liegen in Lösung in einem dynamischen Gleichgewicht vor und somit lassen sich die Methylengruppen im NMR-Spektrum nicht unterscheiden. Anders verhält es sich bei den übrigen Komplexen, bei denen die annularen Methylengruppen nicht äquivalent und deshalb im NMR-Spektrum unterscheidbar sind [Cot06], [Oak04a], [Oak06].

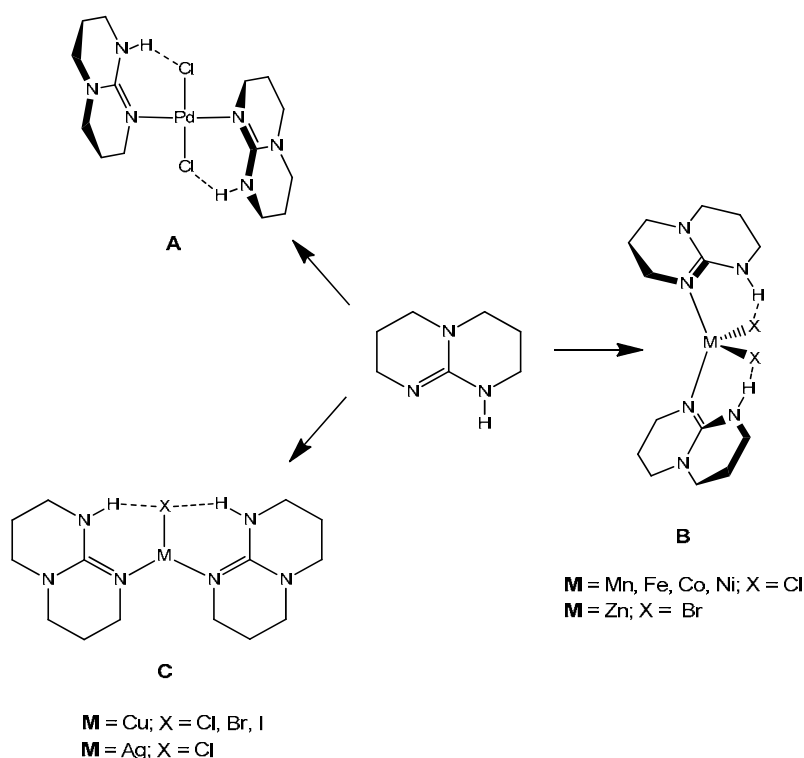


Abbildung 2.2.2.1: Beispiele für Metallhalogenid-hppH-Komplexe [Cot06], [Oak04a], [Oak06].

Obwohl die Forschung im Bereich katalytischer Eigenschaften von Guanidin-Komplexen noch am Anfang steht, konnte dennoch bereits bei einigen Komplexen eine katalytische Aktivität nachgewiesen werden. So haben sich gerade Systeme mit hppH-Liganden, wie die in Abbildung 2.2.2.1 gezeigten Eisen- und Kupferkomplexe (**B** und **C**), als geeignete Präkatalysatoren bei der radikalischen Polymerisation von Methylmethacrylat herausgestellt [Oak03]. Diese Systeme lieferten nicht nur eine breite Molmassenverteilung, sondern auch eine größere Molmasse als die gewünschte. Durch die Verwendung von methylenverbrückten hetero-dinuklearen-Guanidinatkomplexen (Abbildung 2.2.2.2) anstelle von hppH konnten jedoch die Resultate verbessert werden. 2003 konnten Oakley *et al.* zeigen, dass Chloro(bisguanidin)kupfer(I)-Komplexe als Katalysatorvorstufen für die radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat geeignet sind [Oak03].

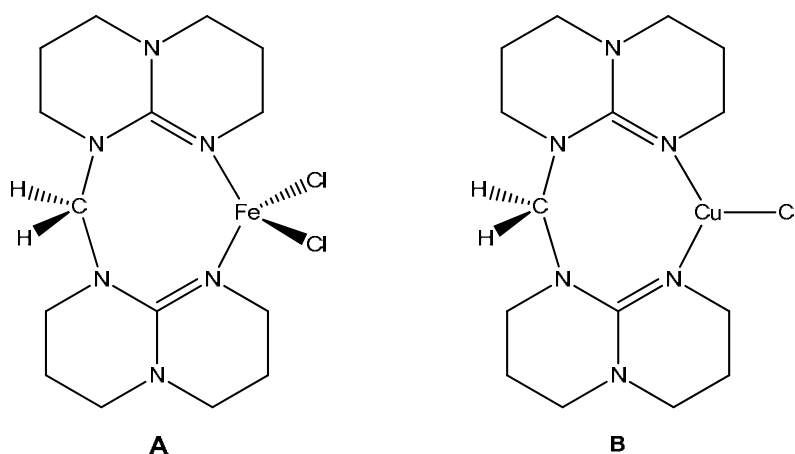


Abbildung 2.2.2.2: Eisen- und Kupferkomplex mit methylenverbrückten hppH Derivaten.

Durch Deprotonierung mit sehr starken Basen können aus bicyklischen Guanidinen die entsprechenden Guanidinate erhalten werden. Mittlerweile konnte eine relativ große Anzahl verschiedener Komplexe von bicyklischen Guanidinen mit unterschiedlichen Zentralatomen charakterisiert werden. Die verschiedenen Bindungsmodi, welche in den Komplexen beobachtet werden konnten, sind in Abbildung 2.2.2.3 dargestellt. Insgesamt lässt sich hierbei die Tendenz erkennen, dass das Guanidinat umso weniger Bindungspartner besitzt, je größer das Zentralatom und je höher die Oxidationsstufe ist. So sind Lithium-Guanidinat-Custer in den Koordinationmodi ($\kappa^{1,2}\text{N}-\kappa^{3,4}\text{N}'$) und ($\kappa^{1,2}\text{N}-\kappa^{1,3}\text{N}'$) bekannt [Col09], während Niob in der Oxidationsstufe +5 im $[\text{NbCl}_4(\text{hpp})]$ -Komplex im Koordinationsmodus ($\kappa^1\text{N}-\kappa^1\text{N}'$) vorliegt [Sor05].

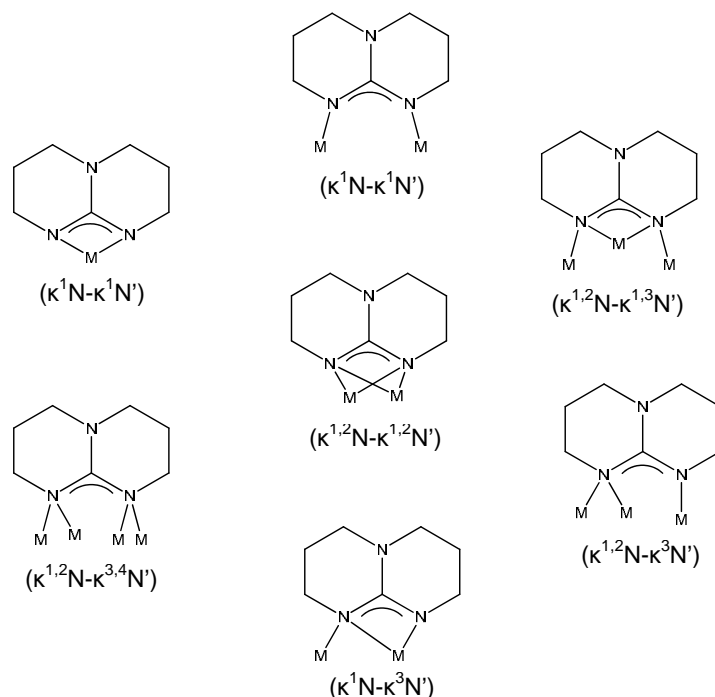


Abbildung 2.2.2.3: Bindungsmodi von bicyklischen Guanidinat-Complexen [Col09].

Homo-dinukleare-Guanidinatkomplexe stellen eine wichtige Klasse von Komplexen mit bicyklischen Guanidinat-Complexen dar. Das bicyklische Guanidinat ist dabei meist im $(\kappa^1N-\kappa^2N')$ -Koordinationsmodus gebunden. Cotton *et al.* gelang eine Reihe von zweikernigen Komplexen von Rhenium, Osmium, Wolfram, Vanadium und Iridium mit Hilfe des hpp^- zu stabilisieren [Col09]. Besonders interessant ist hierbei der entsprechende Re-Re-Komplex, der den bisher kürzesten Abstand zwischen zwei Rheniumzentren repräsentiert (Abbildung 2.2.2.4) [Cot07]. Irwin *et al.* gelang 2003 die Darstellung und Charakterisierung des zweikernigen $[Au(II)_2Cl_2(hpp)_2]$ (Abbildung 2.2.2.4). Das besondere an diesem Komplex ist der mit 2.47 Å extrem kurze Au-Au-Bindungsabstand verglichen mit 2.88 Å im metallischen Gold [Irw03]. Neben hohen Oxidationsstufen wie im $[NbCl_4(hpp)]$ -Komplex [Sor05] und den besonderen kurzen Bindungsabständen wie im Rhenium- oder Golddimer, können durch bicyklische Guanidinate aber auch besonders lange Metall-Metall-Vierfachbindungen wie im $Mo_2(tbo)_4$ -Komplex stabilisiert werden [Cot06].

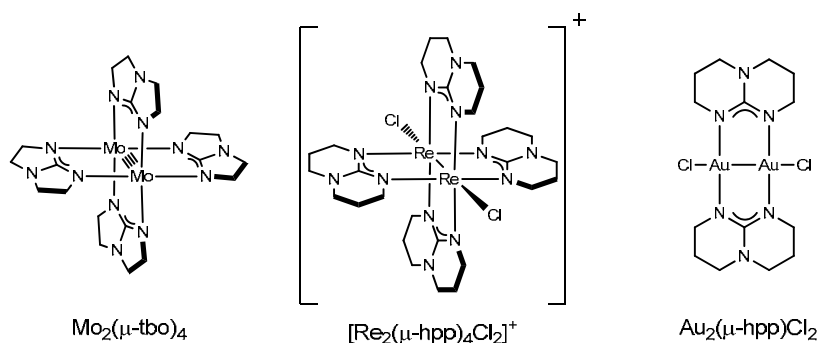


Abbildung 2.2.2.4: Zweikernige Mo-, Re- und Au-Guanidinat-Complexe [Cot07], [Irw03], [Cot06].

Neben den Übergangsmetallkomplexen konnten auch eine Reihe an Homodinuklearen-Guanidinatkomplexen mit Gruppe-13-Elementen synthetisiert werden. Abbildung 2.2.2.5 zeigt die dimeren Komplexe von Aluminium mit den bityklichen Guanidinen tbo^- [Kha08] und hpp^- [Aei98].

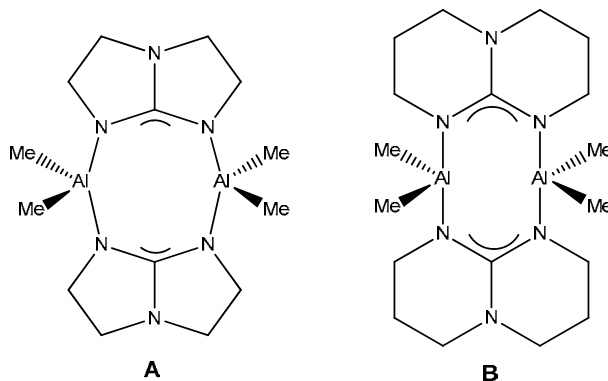


Abbildung 2.2.2.5: $[\text{Al}(\mu\text{-tbo})\text{Me}_2]_2$ (**A**) [Kha08], $[\text{Al}(\mu\text{-hpp})\text{Me}_2]_2$ (**B**) [Aei98].

Desweiteren konnten in unserer Arbeitsgruppe eine Reihe von dimeren guanidinatverbrückten Bor- und Galliumverbindungen synthetisiert werden. Die hydridischen Bor- und Galliumverbindungen könnten zum Beispiel als Hydrierungsreagenzien oder als Wasserstoffspeicher dienen [Cio07], [Rud10]. Abbildung 2.2.2.6 zeigt eine Auswahl dieser Verbindungen.

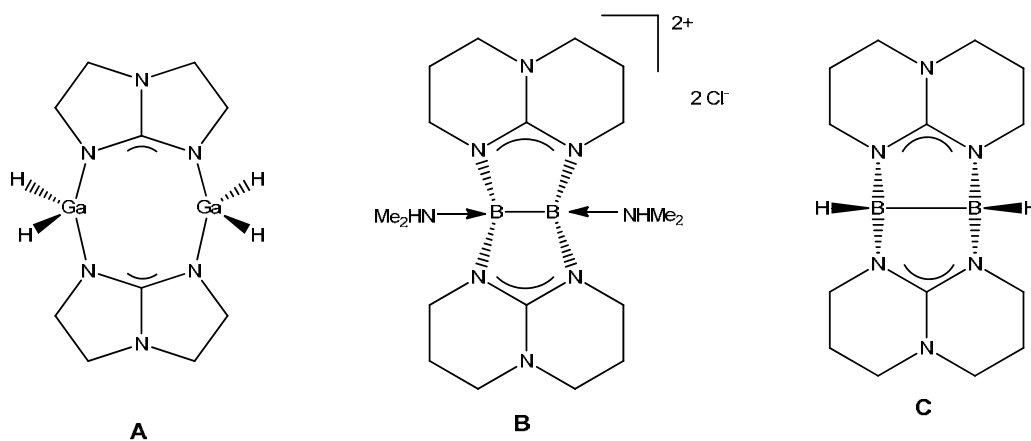


Abbildung 2.2.2.6: Guanidinatverbrückte dimere Gallium(III) (**A**) [Rud10] und Bor(II) Komplexe [(**B**) und (**C**)] [Din07], [Cio07].

In den oben gezeigten Komplexen **B** und **C** besitzt das Bor formal die Oxidationszahl +2. Das ungepaarte s-Elektron des Bors steht somit zur Bildung einer Bor-Bor-Bindung zur Verfügung. Aufgrund der Ähnlichkeiten von Bor(II) und Zn(I) könnte dieses Motiv der durch Guanidinat stabilisierten Bor-Bor-Bindung auch auf die Chemie von subvalentem Zink übertragbar sein.

2.3 Zinkkomplexe mit Guanidin- und Guanidinatliganden

2004 gelang Birch *et al.* die erste Synthese eines Zink-Guanidinat-Clusters. Dabei wurde Dimethylzink mit hppH umgesetzt, wobei ein $[\text{Zn}_3(\text{Me})_2(\text{hpp})_4]$ -Komplex (Abbildung 2.3.1) isoliert werden konnte [Bir04]. Der entstandene Zn_3hpp_4 -Kern ist laut Literatur so stabil, dass eine Umsetzung mit Mes_2BOH (Mes = mesityl) zur Abspaltung der beiden Methylgruppen führt, wobei der Zn_3hpp_4 -Kern erhalten bleibt. 2008 wurde von Khalaf *et al.* der entsprechende tbo-Komplex $[\text{Zn}_3(\text{Me})_2(\text{tbo})_4]$ synthetisiert [Kha08]. Das besondere an den beiden Zinkguanidinat-Clustern ist, dass das Guanidinat in zwei verschiedenen Koordinationsmodi nebeneinander vorliegt, nämlich zwei Anionen im $(\kappa^{1,2}\text{N}-\kappa^3\text{N}')$ -Bindungsmodus und zwei im $(\kappa^1\text{N}-\kappa^2\text{N}')$ -Bindungsmodus.

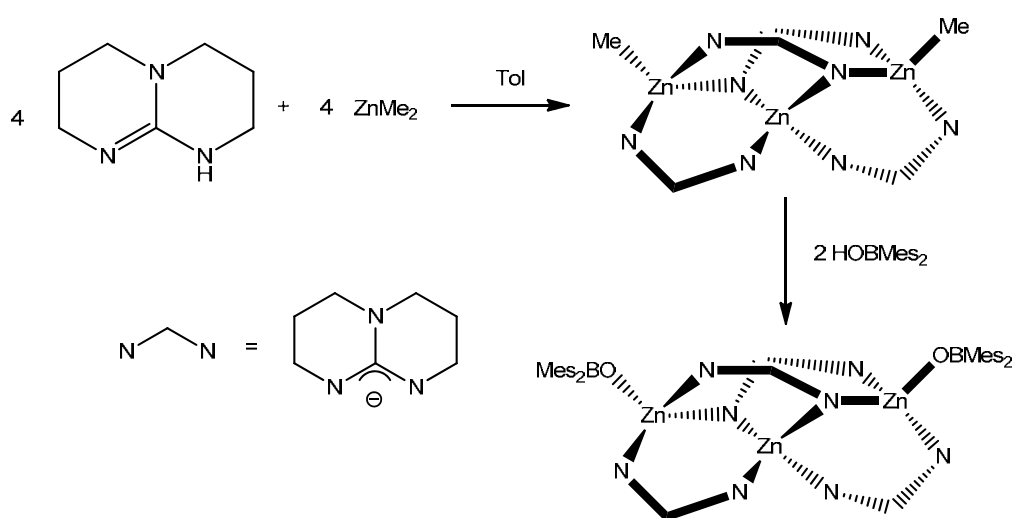


Abbildung 2.3.1: Syntheseroute von $[\text{Zn}_3(\text{Me})_2(\text{hpp})_4]$ und $[\text{Zn}_3(\text{OBMes}_2)_2(\text{hpp})_4]$ [Bir04].

Eine weitere Zn-hpp-Verbindung ist der in Abbildung 2.3.2 gezeigte dimere $[\text{Zn}(\text{hpp})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ -Komplex, der 2004 von Coles *et al.* veröffentlicht wurde [Col04]. Interessanterweise ist der Bindungsmodus des hpp^- -Anions ein anderer als beim $[\text{Zn}_3(\text{Me})_2(\text{hpp})_4]$ -Komplex. Das Guanidinat liegt im $[\text{Zn}(\text{hpp})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ -Komplex im $(\kappa^1\text{N}-\kappa^{1,2}\text{N}')$ -Koordinationsmodus vor. Dies zeigt, dass der Bindungsmodus des Guanidinat-anions am Metall nicht nur von der Art des Zentralatoms, sondern auch von dessen chemischer Umgebung beziehungsweise den zusätzlich koordinierenden Liganden abhängig ist. Desweiteren ist der $[\text{Zn}(\text{hpp})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ -Komplex in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid katalytisch aktiv [Col04].

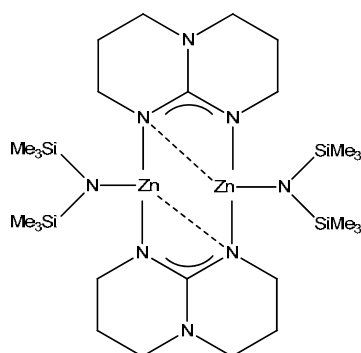


Abbildung 2.3.2: Struktur von $[\text{Zn}(\text{hpp})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$.

Auch in der asymmetrischen Synthese gibt es mittlerweile ein Beispiel eines katalytisch aktiven Zink-Guanidinkomplexes. So zeigt der Zinkchloridkomplex des (*S*)-2-(*N,N*-dialkylaminomethyl)pyrrolidins katalytische Aktivität bei der asymmetrischen Nitroaldolreaktion (Abbildung 2.3.3) [Köh04], [Köh05]. Obwohl mit Hilfe dieses Komplexes sehr hohe Ausbeuten erzielt werden konnten, waren die *ee*-Werte schlecht.

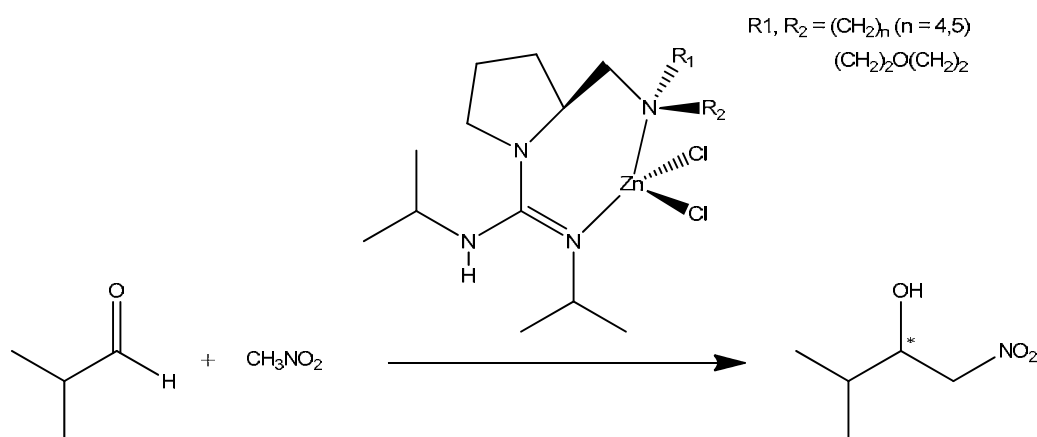


Abbildung 2.3.3: Asymmetrische Nitroaldolreaktion mit Zinkguanidinkomplexen.

Neben dem oben gezeigten $[\text{Zn}(\text{hpp})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ -Komplex spielen in den letzten Jahren vor allem Zinkkomplexe mit neutralen Guanidinliganden in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid eine wichtige Rolle. Diese sind im Gegensatz zu den Komplexen mit anionischen Liganden deutlich unempfindlicher gegenüber Feuchtigkeit und Verunreinigungen im Lactid [Bör11]. Abbildung 2.3.4 zeigt einen Überblick der in der ROP von Lactid eingesetzten Guanidinkomplexe. Als Liganden dienen zum einen die Guanidin-Pyridin-Hybridliganden DMEGpy [*N*-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)pyridin-8-amin], TMGpy [1,1,3,3-tetramethyl-2-[(pyridin-2-yl)methyl]guanidin], DMEGqu [*N*-(1,3-dimethylimidazolidin-2-yliden)quinolin-8-amin], TMGqu [1,1,3,3-tetramethyl-2-(quinolin-8-yl)guanidin] [Bör09], sowie der Bisguanidinligand bdmege [1,2-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)ethan] [Bör07]. Als Zinksalze werden Zinkchlorid, -acetat und -triflat eingesetzt.

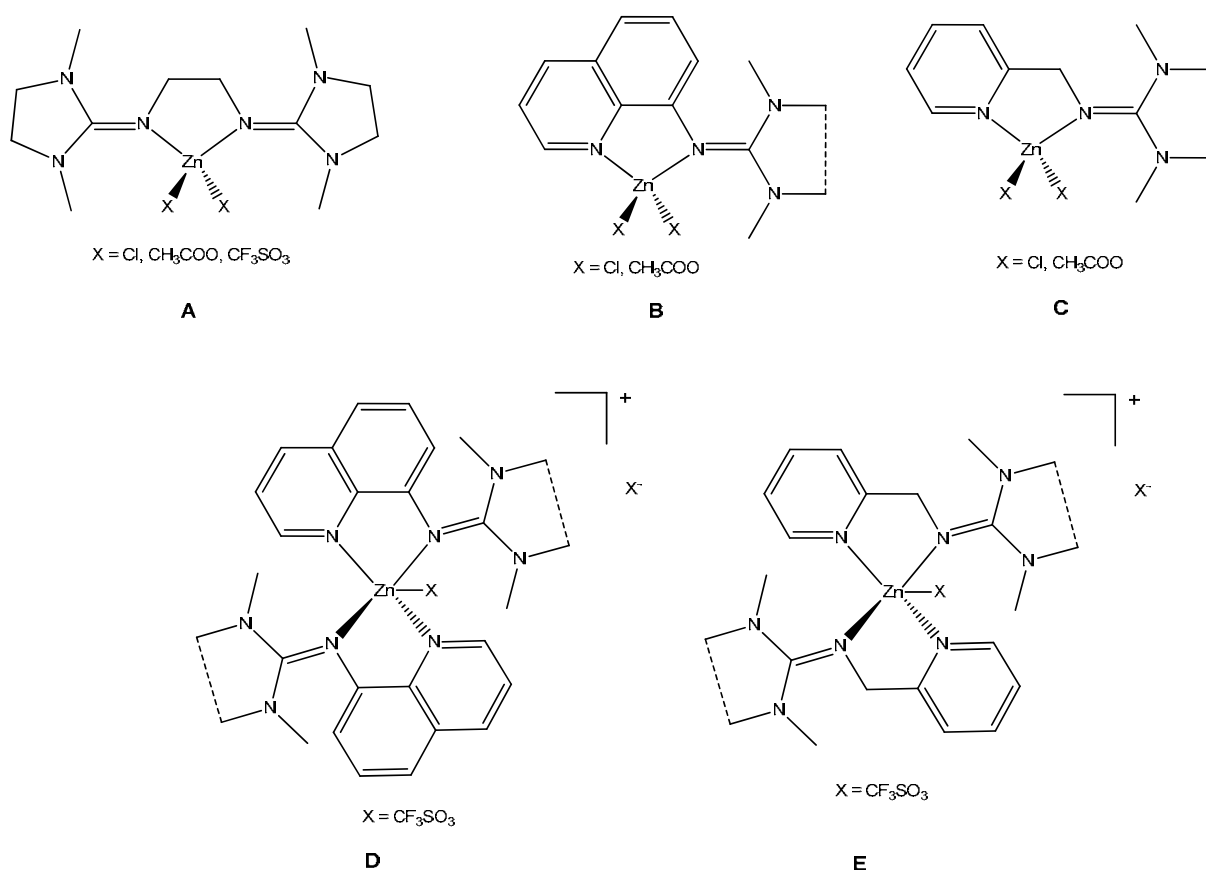


Abbildung 2.3.4: Zinkkomplexe mit neutralen Guanidinliganden, die in der ROP von Lactid katalytisch aktiv sind: $[\text{ZnX}_2(\text{bdmege})]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3\text{COO}, \text{CF}_3\text{SO}_3$ (**A**), $[\text{ZnX}_2(\text{DMEGpy})]$ und $[\text{ZnX}_2(\text{TMGPpy})]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3\text{COO}$ (**B**), $[\text{ZnX}_2(\text{DMEGqu})]$ und $[\text{ZnX}_2(\text{TMGqu})]$ mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{CH}_3\text{COO}$ (**C**), $[\text{ZnX}(\text{DMEGpy})_2]$ und $[\text{ZnX}(\text{TMGPpy})_2]$ mit $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3$ (**D**), $[\text{ZnX}(\text{DMEGqu})_2]$ und $[\text{ZnX}(\text{TMGqu})_2]$ mit $\text{X} = \text{CF}_3\text{SO}_3$ (**E**).

Die ROP von Lactid ist deshalb interessant, da Lactid leicht aus Biomasse durch Fermentationsprozesse zugänglich ist und auf diesem Weg ein CO_2 -emissionsneutraler und erdölunabhängiger Kunststoff produziert werden kann [Bör11]. Große Mengen an Polylactid werden im industriellen Maßstab hergestellt [Vin03]. Beispielsweise für den Einsatz im medizinischen Bereich, wo das Polylactid als chirurgisches Nahtmaterial oder als Schraubimplantate Verwendung findet [Jer08]. Zinkkomplexe mit neutralen Guanidinliganden sind farblos, relativ günstig und vermutlich nicht giftig, sodass sie in Zukunft auch in der Verpackungsindustrie im Nahrungsmittelbereich auf Interesse stoßen könnten, um andere zum Teil schwermetallhaltige Katalysatoren zu ersetzen.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Zinkchloridkomplexe mit aromatischen Bisguanidinliganden

Während die Bisguanidine mit aliphatischer Verbrückung in katalytisch aktiven Komplexen bereits bekannt waren, war über Komplexe mit aromatisch verbrückten Bisguanidinen, den sogenannten GFA-2 (Guanidin-funktionalisierte aromatische Verbindungen mit zwei Guanidineinheiten), wenig bekannt. So wurden 2008 in unserer Arbeitsgruppe die ersten Komplexe mit dem aromatisch verbrückten Bisguanidin btmgn (1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)naphthalin), welches schon 2002 von Raab *et al.* vorgestellt wurde [Raa02], synthetisiert [Wil08]. In ersten Experimenten zeigte der Palladiumkomplex [PdCl₂(btmgn)] katalytische Aktivität in der Heckreaktion von Styren und Phenyljodid zum *trans*-Stilben. Hierbei stellte der κ^1 -btmgn-Komplex [PtCl₂(btmgn)(C₂H₄)] ein hoch aktives Katalysatorsystem dar, während der κ^2 -Komplex [PtCl₂(btmgn)] kaum katalytisch aktives Verhalten zeigte [Wil08]. Dies zeigt, dass der Bindungsmodus des Liganden eine entscheidende Rolle bei der Reaktivität des Komplexes spielt.

Die Einführung eines aromatischen Rückgrats anstelle einer aliphatischen Verbrückung führt zu einem relativ starren Bisswinkel. Strukturell stellte sich die grundlegende Frage, wie sich eine Variation der aromatischen Spacereinheit auf den Bindungsmodus, die Bisswinkel, sowie die Bindungslänge zum Zentralatom und damit der Bindungsstärke auswirkt. Auch könnte sich eine unterschiedliche Flexibilität des aromatischen Gerüsts auf die Lage des Zentralatoms auswirken. Desweiteren tauchte die Frage auf, ob es bei den Bisguanidinliganden bedingt durch das relativ starre aromatische Gerüst zu einer Wechselwirkung mit den Aminogruppen der Guanidineinheit kommen kann, was beispielsweise für katalytische Reaktionen, bei denen eine freie Koordinationsstelle am Metallatom stabilisiert werden muss, interessant ist.

Da viele katalytische Reaktionen in Lösung ablaufen, galt dem Verhalten der Guanidinkomplexe in Lösung, das mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Experimenten bei variablen Temperaturen untersucht wurde, besondere Aufmerksamkeit.

Alle hier vorgestellten Zinkchloridkomplexe können wie in Abbildung 3.1.1 gezeigt durch einfache Umsetzung der Bisguanidinliganden mit Zinkchlorid in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril bei Raumtemperatur dargestellt werden.

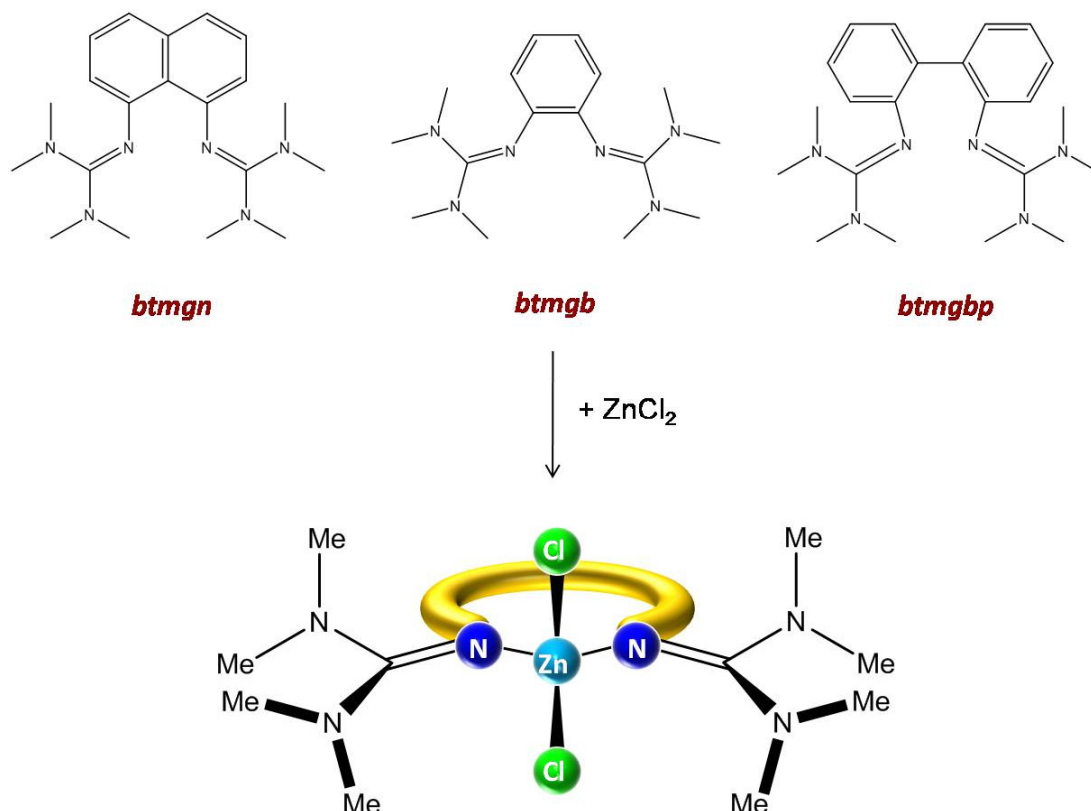


Abbildung 3.1.1: Schematische Darstellung der Zinkchloridbisguanidinkomplexe.

3.1.1 [ZnCl₂(btmgn)]

Die Untersuchungen an den Bisguanidinen begannen mit dem von Raab *et al.* [Raa02] erstmals synthetisierten und mittlerweile kommerziell erhältlichen btmgn (1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)naphthalin). Die Umsetzung dieses Liganden mit Zinkchlorid führt zu einem Komplex, bei dem das Zinkchlorid an die beiden Iminstickstoffe des btmgn gebunden ist. Der entstandene Komplex besitzt dabei nahezu C_s-Symmetrie.

Durch die Koordination der Lewis-sauren Zinkchlorideinheit ergeben sich interessante strukturelle Eigenschaften innerhalb der Guanidineinheiten. So führt die Komplexierung des Zinkchlorids zu einer etwas veränderten Bindungssituation innerhalb der Guanidine, indem es zu einer Elongation der formalen Iminbindung von 128.2 pm im freien Liganden auf 132.7 pm beziehungsweise 133.7 pm im Zinkchloridkomplex kommt. Zum anderen verkürzen sich die Kohlenstoff-Amin-Bindungen von 138.4 pm im btmgn auf 134.9 pm bis 135.4 pm im Komplex. Das bedeutet, dass sich der Doppelbindungscharakter im Komplex stärker auf die gesamte Guanidineinheit verteilt. Die Bindungslänge des Iminstickstoffs zum aromatischen System verlängert sich im Komplex auf 141.5 pm beziehungsweise 142.5 pm im Vergleich zum freien btmgn mit 140.1 pm und 139.6 pm.

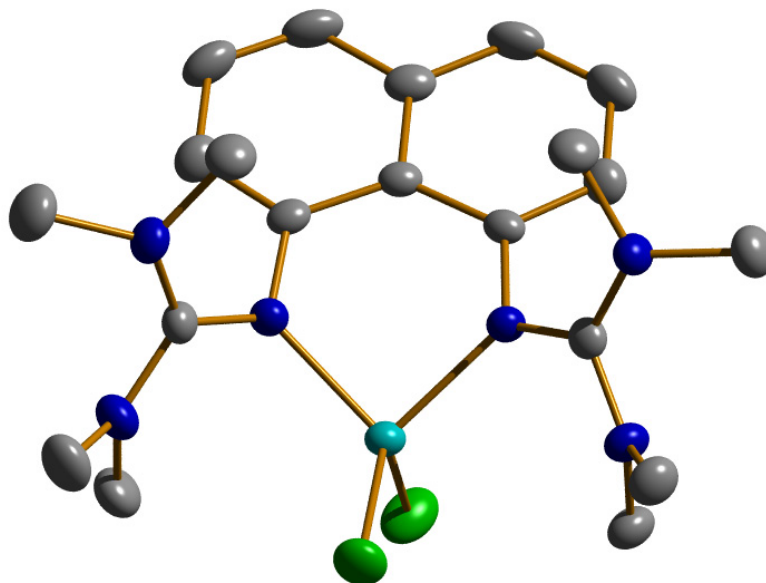


Abbildung 3.1.1.1: Molekülstruktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgn})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

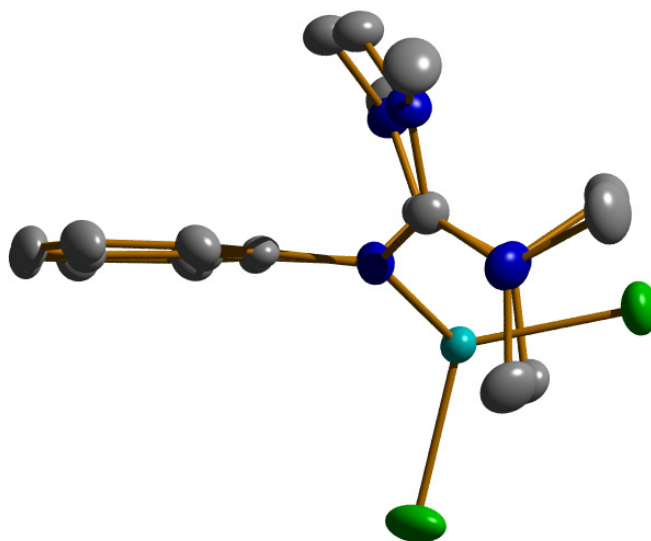


Abbildung 3.1.1.2: Molekülstruktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgn})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Das Zinkatom ist verzerrt tetraedrisch von je zwei Chloridionen im Abstand von 223.6 pm und 224.2 pm und den Iminstickstoffatomen im Abstand von 200.8 pm und 201.0 pm umgeben. Der Cl-Zn-Cl-Bindungswinkel beträgt dabei 114.94° und der Bisswinkel des Bisguanidins 89.97° . Der durch die Koordination des Zinks entstandene sechsgliedrige Metallazyklus ist wie in Abbildung 3.1.1.2 zu erkennen durch eine envelope-type Ringfaltung charakterisiert. Das Zinkatom ist dabei um 110.2 pm aus der aromatischen Ebene versetzt.

Die Guanidineinheiten ordnen sich im Kristall so an, dass sie entgegengesetzt zur Zinkchlorideinheit aus der aromatischen Ebene zeigen. Dabei stehen sich die Guanidineinheiten syn zueinander gegenüber.

Die elektronenziehende Wirkung der Zinkchlorideinheit auf das Ligandensystem zeigt sich auch bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen. So sind die NMR-Signale im Vergleich zum freien Liganden deutlich tieffeldverschoben. Während die ^1H -Signale der aromatischen Protonen in deuteriertem Methylchlorid bei einer chemischen Verschiebung von 7.21 ppm, 7.15 ppm und 6.27 ppm liegen, zeigen sie sich im Zinkchloridkomplex bei 7.46 ppm, 7.28 ppm und 6.32 ppm. Die Signale der Protonen der Methylgruppen liegen im freien Liganden bei 2.66 ppm und bei 2.92 ppm im Komplex. Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegen die quartären Guanidinkohlenstoffatome bei 155.0 ppm im freien Liganden und bei 165.56 ppm im Komplex.

Neben den NMR-Versuchen und der Röntgenstrukturanalyse bestätigen auch die IR-Experimente die elektronenziehende Wirkung der Zinkchlorideinheit auf das koordinierte Bisguanidin. Die charakteristische Wellenzahl der C=N-Schwingung verschiebt sich von 1630 cm^{-1} bei freien btmgN auf 1555 cm^{-1} im Zinkchloridkomplex. Durch die Koordination wird also Elektronendichte aus der Iminbindung abgezogen und deshalb kann sich die formale C=N-Bindung im komplexierten Liganden weniger stark ausbilden.

3.1.2 Dynamische Prozesse von aromatischen Bisguanidinkomplexen

Um die dynamischen Prozesse von aromatischen Bisguanidinkomplexen in Lösung zu untersuchen wurden in Kooperation mit Prof. Dr. Enders NMR-spektroskopische Untersuchungen bei variabler Temperatur (VT) durchgeführt. Als erstes Modellsystem wurde dabei der $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgN})]$ -Komplex gewählt. Abbildung 3.1.2.1 zeigt das VT-NMR-Spektrum des Komplexes von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ bis $30\text{ }^\circ\text{C}$ in deuteriertem Methylchlorid. Dabei erkennt man, dass bei einer Temperatur von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ die Protonen der Methylgruppen der Guanidineinheiten in vier Signale aufspalten. Bei höheren Temperaturen laufen diese Signale zusammen, sodass bei einer Temperatur von $30\text{ }^\circ\text{C}$ nur noch ein Signal mit einer breiten Schulter erkennbar ist. Bei Untersuchungen in deuteriertem Acetonitril laufen die Signale bei einer Temperatur von $60\text{ }^\circ\text{C}$ zu einem Singulett zusammen. Das Vorhandensein von nur vier Signalen bei niedrigen Temperaturen und nicht von den maximal möglichen acht Signalen zeigt, dass die beiden Guanidineinheiten, die in der Kristallstruktur ohnehin nahezu äquivalent waren, in Lösung komplett äquivalent werden.

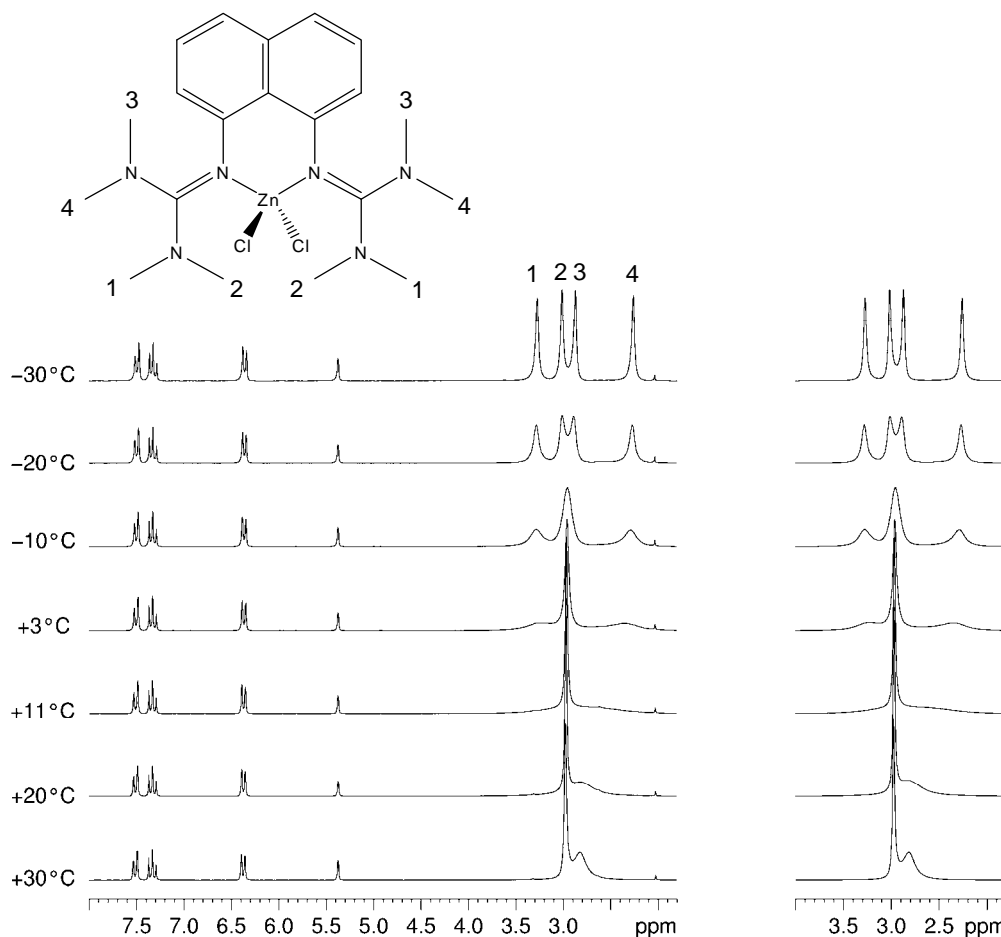


Abbildung 3.1.2.1: VT-NMR Spektrum von $[\text{ZnCl}_2(\text{btmg})]$ in CD_2Cl_2 (399.89 MHz) (links), und simulierte NMR-Spektren (rechts).

Die in Abbildung 3.1.2.1 gezeigte Zuordnung der Signale konnte auf Grund von NOE-Experimenten und weiteren 2D-NMR-Experimenten getroffen werden. So konnte ein NOE-Austausch zwischen den Methylgruppen Me_3 und H_{ar} , Me_3 und Me_4 , Me_1 und Me_2 und ein chemischer Austausch zwischen Me_1 und Me_4 sowie Me_2 und Me_3 beobachtet werden.

In den Spektren können dabei zwei Austausch-Wechselwirkungen mit unterschiedlicher Austauschrate beobachtet werden. Bei tiefen Temperaturen tauschen die Methylgruppen Me_1 und Me_4 sowie Me_2 und Me_3 aus. Dies würde im Prinzip einer Rotation um die C=N-Iminbindung entsprechen. Bei höheren Temperaturen beobachtet man die erwartete Rotation um die C-N-Einfachbindungen, die zu einem Austausch der Methylgruppen Me_1 und Me_2 sowie von Me_3 und Me_4 führt. Abbildung 3.1.2.2 stellt die beschriebenen Austausch-Wechselwirkungen bei unterschiedlichen Temperaturen im Überblick dar.

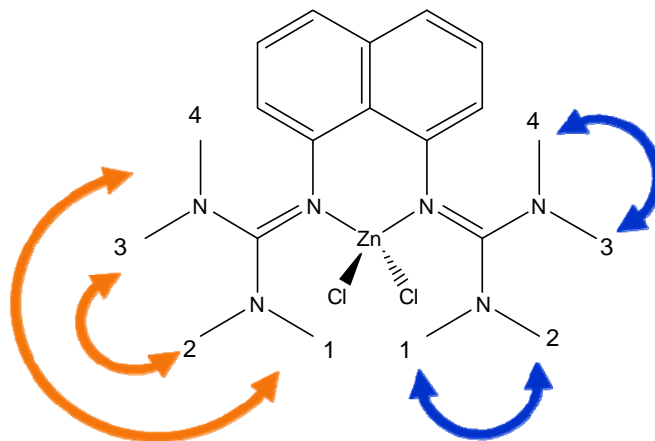


Abbildung 3.1.2.2: Die orangen Pfeile beschreiben die beobachtete Austausch-Wechselwirkung bei tiefen Temperaturen, die blauen Pfeile beschreiben den Austausch der Methylprotonen bei höheren Temperaturen.

Dies würde aber bedeuten, dass die Rotation um die C=N-Iminbindung eine deutlich größere Austauschrate besitzt und damit weniger Energie benötigt als die Rotation um die C-N-Aminbindung. Wie die Kristallstruktur zeigt ist die formale Iminbindung im Komplex zwar etwas länger als im freien Liganden, aber trotzdem deutlich kürzer als die Aminbindungen. Desweiteren wird eine Rotation um die C=N-Iminbindung durch die Koordination der Zinkchlorideinheit zusätzlich erschwert. Dieser Austausch kann also nicht durch die Rotation um die Doppelbindung erklärt werden. Stattdessen liefert vielmehr eine oszillierende Bewegung des Zinkchlorids durch die Ebene, die durch das aromatische Rückgrat des Liganden aufgespannt wird, eine Erklärung dieses Phänomens. Dabei orientieren sich die Guanidineinheiten ebenfalls in die entsprechend entgegengesetzte Richtung zu der Zinkchlorideinheit. Abbildung 3.1.2.3 verdeutlicht dieses „Durchschwingen“ des Zinkchlorids durch die aromatische Ebene.



Abbildung 3.1.2.3: Intramolekulare Oszillation der Zinkchlorideinheit durch die aromatische Ebene.

Aus den Austauschraten bei verschiedenen Temperaturen kann durch das Auftragen eines Eyring-plots die Aktivierungsenthalpie und -entropie geschätzt werden. Dabei ergeben sich bei Standardbedingungen eine Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger von $(+43 \pm 2)$ kJ/mol und eine

Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger von (-41 ± 10) J/mol für das Durchschwingen der Zinkchlorideinheit durch die aromatische Ebene. Der zweite Prozess, der zum Austausch der Methylgruppen Me3 und Me4 sowie Me1 und Me2 führt und durch die Rotation der C-N-Aminbindung erklärt werden kann, besitzt eine Aktivierungsenthalpie ΔH^\ddagger von $(+45 \pm 2)$ kJ/mol und eine Aktivierungsentropie ΔS^\ddagger (-67 ± 10) J/mol.

Dieselben dynamischen Prozesse in Lösung zeigen sich neben dem $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgn})]$ -Komplex auch bei anderen aromatischen Bisguanidinkomplexen. So liefern die hier beschriebenen Prozesse eine Erklärung für das Verhalten in Lösung von allen weiteren Bis- und Tetrakisguanidinkomplexen mit starrem aromatischen Gerüst, die in dieser Arbeit vorgestellt werden. Dies gilt sowohl für die Zinkchloridkomplexe als auch für die Diethylzinkkomplexe. Desweiteren zeigen auch aromatische Bisguanidinkomplexe mit anderen Zentralatomen dieses Verhalten. Neben Hauptgruppenelement-Komplexen wie im $[\text{MgBr}_2(\text{btmgn})]$ -Komplex oder im $[\text{Al}(\text{Me})_2(\text{btmgn})][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ konnte ein solcher Mechanismus auch in Übergangsmetall-Komplexen wie den btmgn- und bdmegb-Komplexen von Nickelchlorid und Nickelbromid [Roq11] nachgewiesen werden. Außerdem kann dieser Mechanismus das Verhalten von $[\text{CoCl}_2(\text{btmgb})]$ im VT-NMR-Spektrum erklären [Kön09]. Diese Beispiele zeigen, dass dieser „Durchschwingmechanismus“ des Zentralatoms durch die aromatische Ebene auf weitere Bisguanidinkomplexe mit (verzerrt) tetraedrisch koordiniertem Zentralatom übertragen werden kann. Im Fall von Nickelbisguanidinkomplexen wurden die in dieser Arbeit beschriebenen Zinkbisguanidinkomplexe als Modellverbindung für die diamagnetische Komponente der chemischen Verschiebung im paramagnetischen NMR-Spektrum eingesetzt [Roq11].

3.1.3 $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgbp})]$

Eine Möglichkeit einen höheren Grad an Flexibilität im aromatischen Rückgrat zu erreichen ist die Substitution des Naphthalingerüsts durch ein Biphenyl-System. Der entsprechende Bisguanidinligand btmgbp (2,2'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)biphenyl) wurde bereits 1992 durch Pruszyński *et al.* [Pru92] vorgestellt.

Wie auch beim btmgn übt die Koordination des Zinkchlorids einen Einfluss auf die Guanidingruppen aus, wie ein Blick auf die Bindungslängen zeigt. So weist die formale Iminbindung im freien Liganden einen Bindungsabstand von 131.1 pm, die C-N_{Amin}-Bindungen von 133.5 pm bis 133.9 pm auf. Im Zinkchloridkomplex werden sowohl die Iminbindungen auf 133.3 pm beziehungsweise 133.9 pm verlängert als auch die übrigen Zink-Stickstoff-Bindungen innerhalb der Guanidineinheiten mit Abständen von 134.0 pm bis

136.2 pm. Eine Verteilung des Doppelbindungscharakters der Iminbindung auf die übrigen C-N-Bindungen wie im Falle von *btmgn*, das heißt eine weitere Angleichung der Bindungslängen durch die Zinkchloridkoordination, tritt hier nur bedingt auf. Dies hängt vermutlich auch damit zusammen, dass bereits im freien Liganden der Unterschied in den Bindungslängen innerhalb der beiden Guanidinenheiten relativ gering ist.

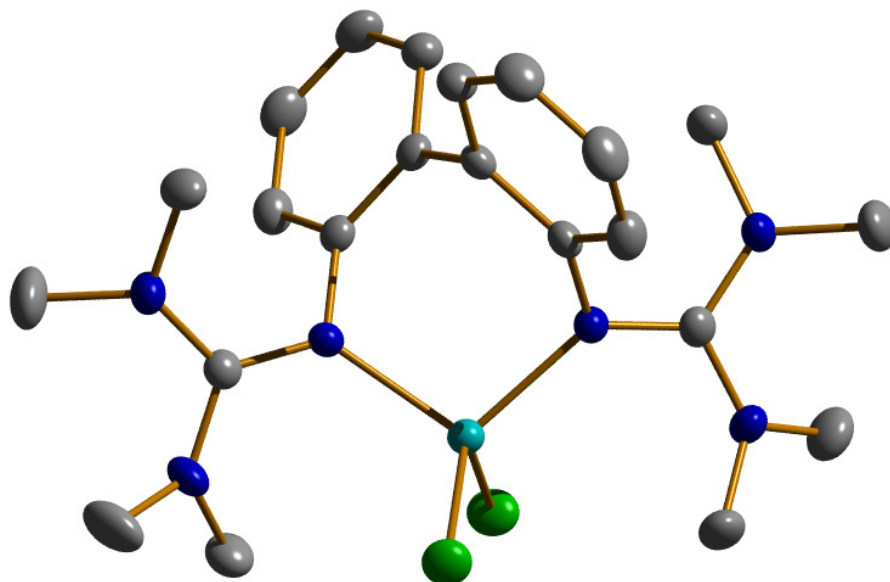


Abbildung 3.1.3.1: Molekülstruktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgbp})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Diederwinkel zwischen den aromatischen Ebenen der beiden Phenylringe beträgt 63.24° wie in Abbildung 3.1.3.2 gezeigt und ist damit deutlich kleiner als im protonierten Liganden mit 80.4° [Pru92] aber größer als im freien Liganden mit 55° [Mar11]. Dies lässt die gewisse Flexibilität des Ligandensystems durch die Drehung an der C-C-Achse zwischen den beiden aromatischen Ringen erkennen. Die C-C-Bindungslänge zwischen den aromatischen Ringen beträgt 149.3 pm und ist damit etwas länger als der mit 146.6 pm relativ kurze Bindungsabstand des protonierten und 148.8 pm des freien Liganden.

Das Zink ist durch die beiden Iminstickstoffe des Bisguanidins und die Chloridliganden verzerrt tetraedrisch koordiniert. Der Cl-Zn-Cl-Bindungswinkel fällt mit 115.12° etwas größer aus als im bereits vorgestellten $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgn})]$ -Komplex. Der Bisswinkel des *btmgbp* mit 103.44° im Vergleich zu 89.97° deutlich größer. Die Bindungslängen zwischen Zink und den Iminstickstoffatomen sind mit 202.6 pm und 202.7 pm etwas länger als beim *btmgn*-Komplex und auch die Zink-Chlorid-Abstände sind mit 225.6 pm und 226.3 pm etwas länger.

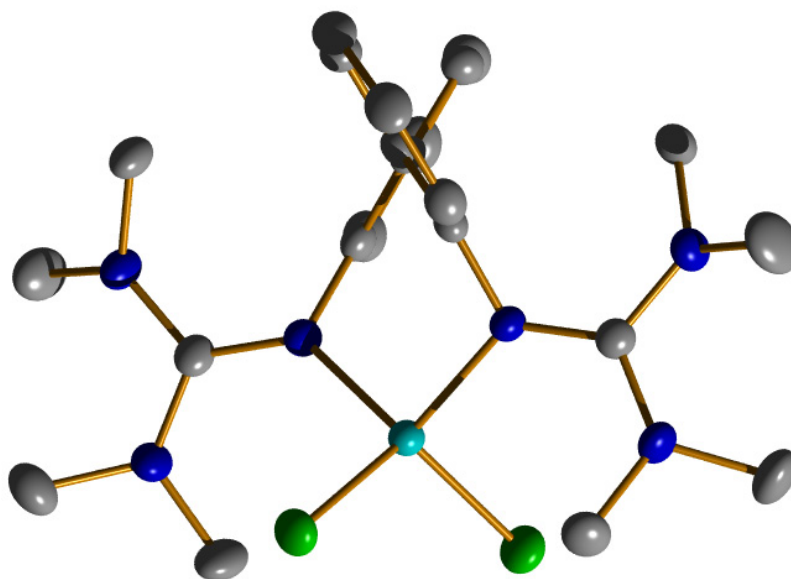


Abbildung 3.1.3.2: Molekülstruktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgbp})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Durch die Koordination des Zinkchlorids an den Liganden entsteht ein siebengliedriger Metallazyklus. Die bereits angesprochene Flexibilität bezüglich der Drehung um die C-C-Achse des Biphenylsystems und damit auch des Bisswinkels führt dazu, dass das Zink im Gegensatz zu allen anderen in dieser Arbeit beschriebenen Zinkchlorid-Bisguanidin-Komplexe nicht ober- beziehungsweise unterhalb der aromatischen Ebene steht, sondern wie die Abbildungen 3.1.3.1 und 3.1.3.2 veranschaulichen auf Höhe der C-C-Achse der Phenylsysteme. Die Guanidineinheiten stehen dabei anti zueinander, sodass das gesamte Molekül nahezu C_2 -Symmetrie aufweist.

Die elektronenziehende Wirkung des Zinkchlorids wirkt sich wie zu erwarten auf die Lage der NMR-Signale aus. Sowohl die ^1H -NMR-Signale als auch die ^{13}C -Signale sind im Vergleich zum freien Liganden in Richtung tiefes Feld verschoben, wie das Beispiel des quartären Guanidinkohlenstoffs mit einer chemischen Verschiebung in deuteriertem Methylenchlorid von 158.38 ppm im freien Ligand [Mar11] und 166.41 ppm im Komplex verdeutlicht. Auch die Lage der Zinkchlorideinheit bezüglich der aromatischen Ringe und der Guanidineinheiten hat Auswirkungen auf das Verhalten in Lösung. Im Gegensatz zum $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgn})]$ -Komplex kann die Zinkchlorideinheit nicht wie dort beschrieben durch die aromatische Ebene schwingen. Wie in Abbildung 3.1.3.3 zu sehen ist, zeigen sich, die vier zu erwartenden Methylsignale im ^1H -NMR schon bei 30 °C. Auch ein Abkühlen bis -40 °C führt, wie die Symmetrie des Moleküls in der Kristallstruktur erwarten lässt, zu keiner weiteren Aufspaltung der Methylsignale. Beim Erwärmen auf 70 °C erkennt man, dass die

Signale zunehmend zusammen laufen. Dabei entstehen zwei breite Signale, was durch die beginnende Rotation um die C-N_{Me}-Achse erklärt werden kann.

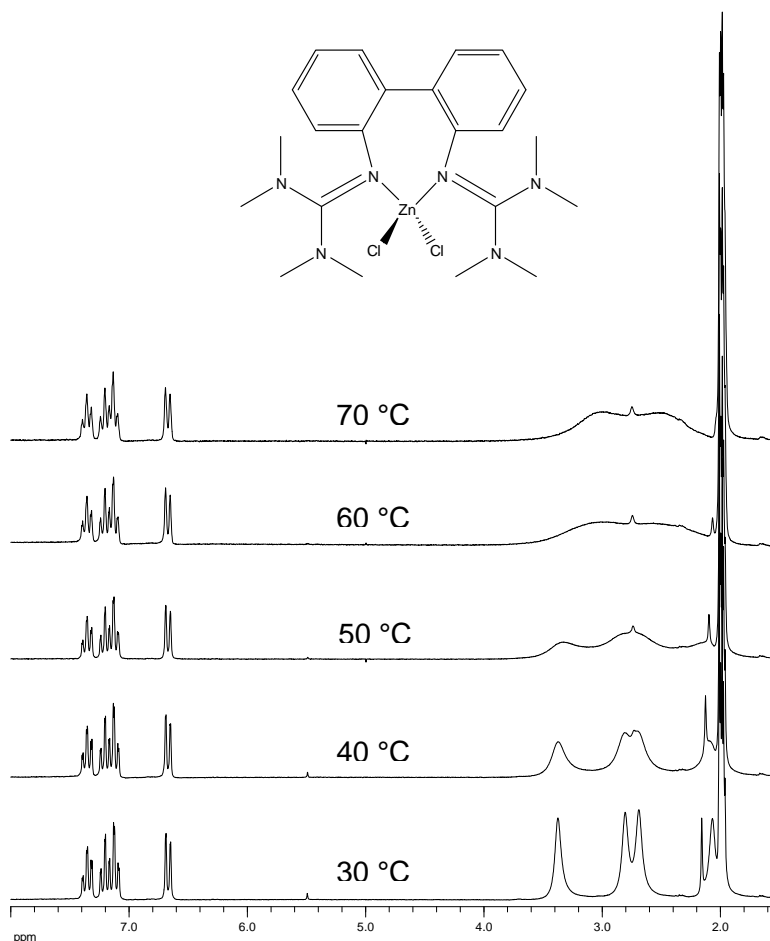


Abbildung 3.1.3.3: VT-NMR Spektrum von $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgbp})]$ in CD_3CN (200.13 MHz).

Neben den NMR-Versuchen bestätigen auch die IR-Experimente die elektronenziehende Wirkung der Zinkchlorideinheit auf das koordinierte bicyclische Guanidin. Die charakteristische Wellenzahl der C=N-Schwingung verschiebt sich von 1607 cm^{-1} beim freien btmgbp auf 1530 cm^{-1} im Zinkchloridkomplex. Durch die Koordination wird also Elektronendichte aus der Iminbindung abgezogen, was dazu führt, dass sich die formale Doppelbindung im komplexierten Liganden weniger stark ausbilden kann.

3.1.4 $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$

Eine weitere Möglichkeit den Bisswinkel der beiden Guanidineinheiten zu verändern ist die Einführung von nur einem aromatischen Ring als Spacereinheit. Der entsprechende btmgb-

Ligand (1,2-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol) wurde 2006 von Kawahata *et al.* [Kaw06] synthetisiert.

Der bei der Umsetzung des Liganden mit Zinkchlorid entstandene $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$ -Komplex zeigt viele Gemeinsamkeiten mit dem in Kapitel 3.1.1 beschriebenen $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgn})]$ -Komplex. Auch dieser Komplex besitzt nahezu C_s -Symmetrie, wie die Abbildungen 3.1.4.1 und 3.1.4.2 verdeutlichen. Das Zink liegt wie in Abbildung 3.1.4.2 dargestellt, unterhalb der aromatischen Ebene, die beiden Guanidineinheiten zeigen nach oben und stehen wieder syn zueinander.

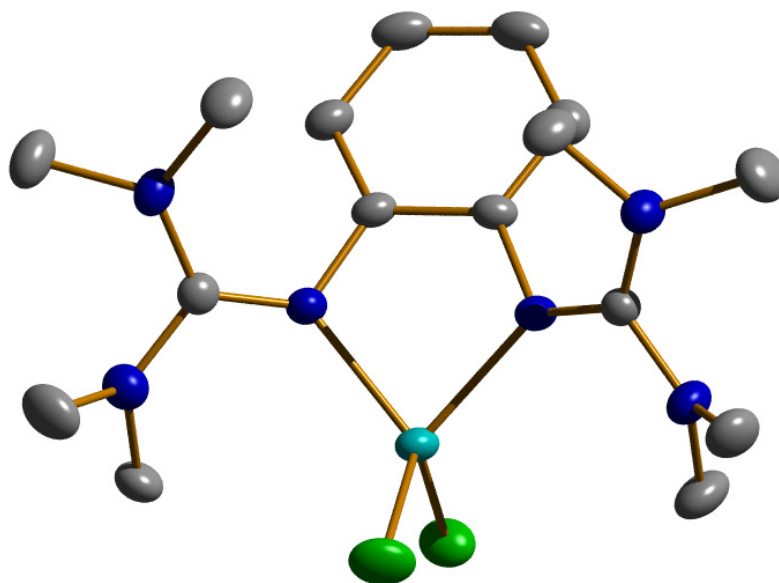


Abbildung 3.1.4.1: Molekülstruktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Auswirkungen der Koordination des Zinkchlorids auf die Bindungslängen innerhalb der Guanidineinheiten sind ebenfalls ähnlich. Die formalen Iminbindungen mit Längen von 130.0 pm und 129.1 pm verlängern sich im Komplex auf 131.3 pm beziehungsweise 132.9 pm. Die anderen C-N-Abstände verkürzen sich von 137.7 pm bis 138.9 pm im btmgb auf 135.0 pm bis 136.3 pm im Zinkchloridkomplex. Dies spricht wieder für eine stärkere Verteilung des Doppelbindungscharakters auf die ganze Guanidineinheit.

Durch die Koordination des Zinks entsteht ein fünfgliedriger Metallazyklus, bei dem das Zink durch eine envelope-type Faltung um 87.9 pm aus der aromatischen Ebene ragt (siehe Abbildung 3.1.4.2). Dies ist im Vergleich zum entsprechenden btmgn-Komplex etwas geringer. Der Bisswinkel des Bisguanidins fällt auf Grund des Fünfrings mit 81.86° etwas kleiner als im btmgn-Komplex mit 89.97° aus. Geringfügig kleiner fällt auch der Cl-Zn-Cl-Bindungswinkel mit 113.64° aus. Die Zink-Stickstoff-Bindungen sind mit 203.4 pm und

204.2 pm etwas länger, die Zink-Chlorid-Bindungsabstände mit 223.7 und 224.6 pm nahezu identisch.

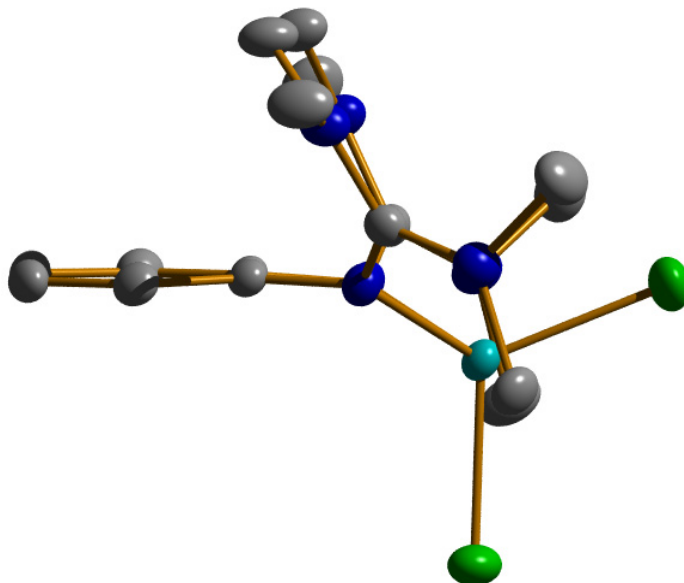


Abbildung 3.1.4.2: Molekülstruktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Eine gleichmäßigere Verteilung des Doppelbindungscharakters auf die gesamte Guanidineinheit durch die elektronenziehende Wirkung der Zinkchlorideinheit konnte bereits durch die Röntgenstrukturanalyse gezeigt werden. Die IR-Experimente bestätigen dies ebenfalls. So verschiebt sich die Wellenzahl der formalen Iminbindung von 1606 cm^{-1} im freien btmgb auf 1533 cm^{-1} im Zinkchloridkomplex.

Wie auch schon bei den beiden zuvor beschriebenen Komplexen, bewirkt die Koordination des Zinkchlorids insgesamt eine Tieffeldverschiebung, sowohl der ^1H -NMR-Signale als auch der ^{13}C -NMR-Signale. Der zuvor beschriebene geringere Abstand der Zinkchlorideinheit zur aromatischen Ebene scheint auch Einfluss auf das Verhalten des Komplexes in Lösung zu haben. Prinzipiell kann wieder wie beim $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgn})]$ -Komplex in Kapitel 3.1.2 beschrieben von einem Durchschwingen der Zinkchlorideinheit durch die aromatische Ebene ausgegangen werden. Der Übergangszustand scheint jedoch energetisch etwas niedriger zu liegen, da wie in Abbildung 3.1.4.3 zu sehen, schon bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ nur noch ein breites ^1H -Signal für die Methylgruppen sichtbar ist. Beim Abkühlen auf $-30\text{ }^\circ\text{C}$ sind wie auf Grund der Symmetrieebene des Moleküls zu erwarten, vier verschiedene Methylsignale sichtbar. Beim weiteren Abkühlen der NMR-Probe auf $-50\text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zu einer weiteren Aufspaltung der vier Methylsignale. Ebenfalls kommt es zu einer geringen Aufspaltung der aromatischen ^1H -Signale bei tiefen Temperaturen.

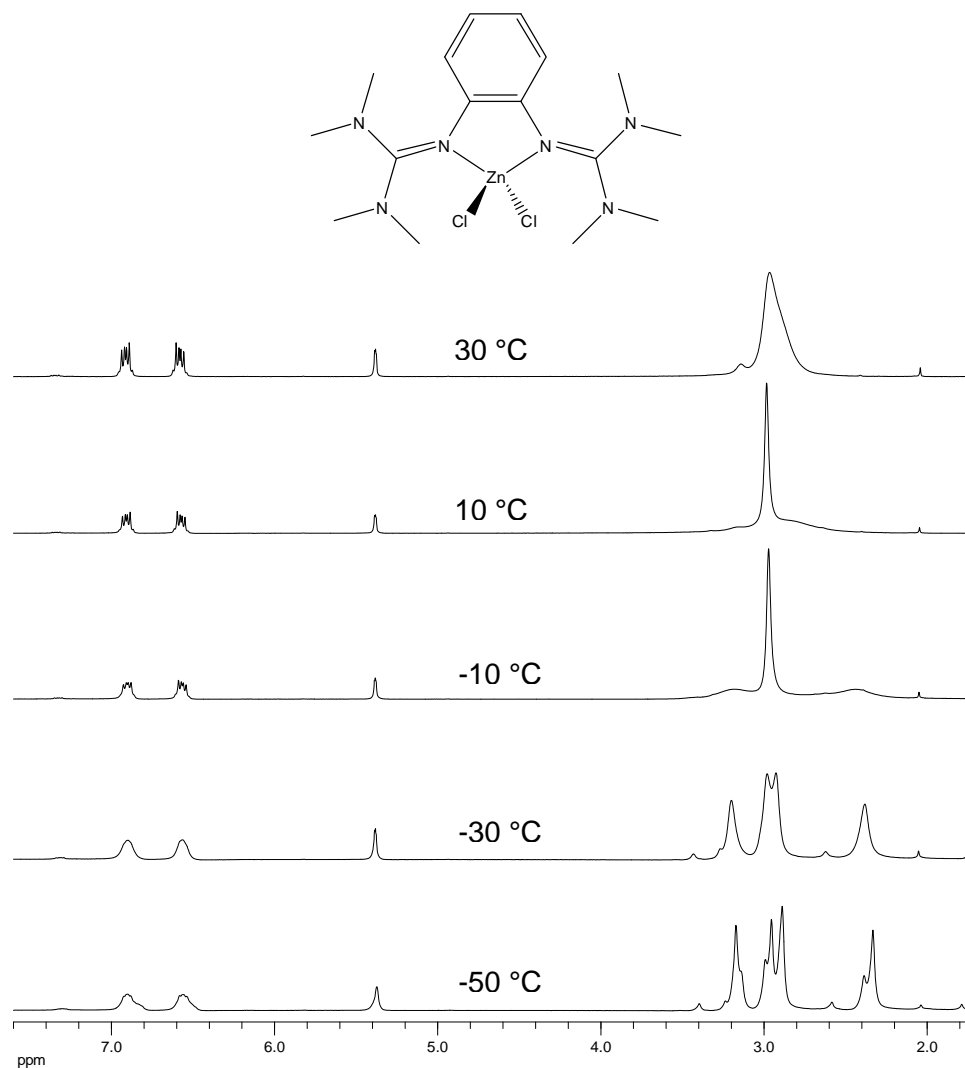


Abbildung 3.1.4.3: VT-NMR Spektrum von $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$ in CD_2Cl_2 (200.13 MHz).

Diese Beobachtungen lassen sich nur dadurch erklären, dass die Symmetrieebene gebrochen wird. Um die Symmetrieebene zu brechen müssen sich die beiden Guanidineinheiten anti zueinander anordnen. Mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen wurde die mögliche Struktur eines $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$ -Komplexes mit anti-Isomerisierung der beiden Guanidineinheiten berechnet. In den Abbildungen 3.1.4.4 und 3.1.4.5 sind die beiden möglichen isomeren Strukturen von $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$ gezeigt.

Die in der Gasphase berechnete Struktur in Abbildung 3.1.4.4 stimmt in den wesentlichen strukturellen Merkmalen und Bindungslängen mit der Kristallstruktur überein. Allerdings ragt das Zinkatom deutlich weniger aus der aromatischen Ebene heraus. Die syn-Anordnung der beiden Guanidineinheiten, wie sie auch in der Kristallstruktur vorliegt, ist mit einem ΔG^0 von 4.2 kJ/mol energetisch günstiger als die anti-Anordnung der Guanidineinheiten. In der berechneten Struktur mit der anti-Isomerisierung der Guanidineinheiten befindet sich das Zinkatom, wie Abbildung 3.1.4.5 zeigt, nahezu in der aromatischen Ebene. Wie aus den Abbildungen 3.1.4.4 und 3.1.4.5 ersichtlich wird, ergeben

auch geringe Unterschiede zwischen beiden berechneten Strukturen in der chemischen Umgebung der aromatischen Protonen.

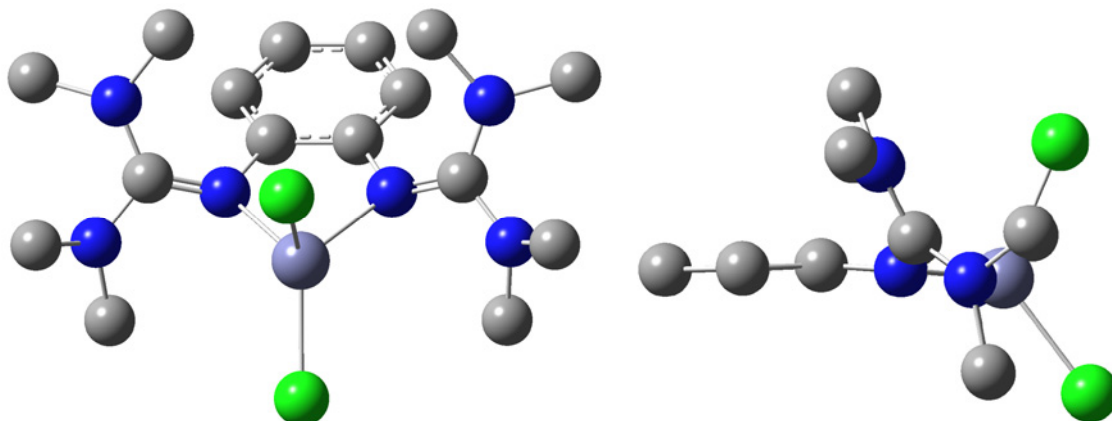


Abbildung 3.1.4.4: berechnete Struktur von syn-[ZnCl₂(btmgb)] mit Gaussian09 [Gau09] und B3LYP/def2-TZVP [Lee88], [Bec93], [Ste94], [Wei05]. Strukturoptimierung erfolgte aus den Kristalldaten. Zn (graublau), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

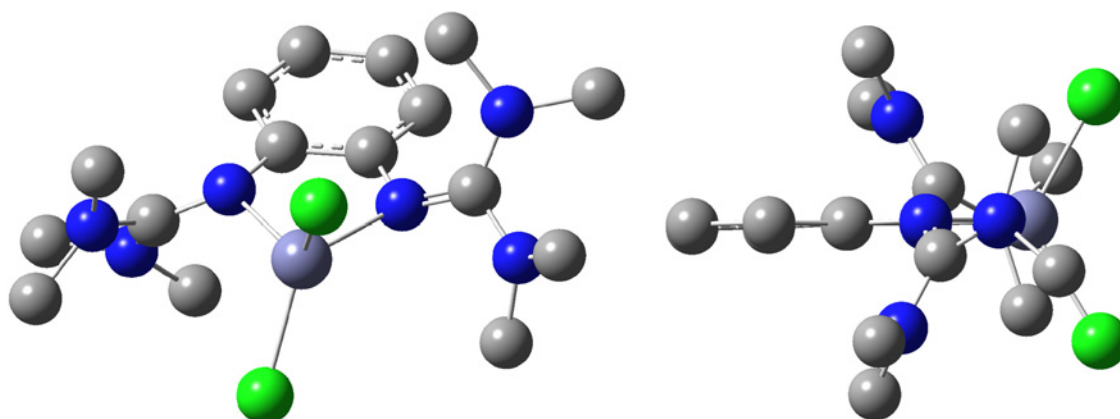


Abbildung 3.1.4.5: berechnete Struktur von anti-[ZnCl₂(btmgb)] mit Gaussian09 [Gau09] und B3LYP/def2-TZVP [Lee88], [Bec93], [Ste94], [Wei05]. Zn (graublau), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Theoretisch können die beiden Isomere durch eine Rotation um die C=N-Iminbindung ineinander überführt werden. Dies ist jedoch wie bereits in Kapitel 3.1.2 beschrieben unwahrscheinlich. Wahrscheinlicher ist, dass der in Kapitel 3.1.2 beschriebene dynamische Prozess des Durchschwingens der Zinkchlorideinheit und der beiden Guanidineinheiten durch die aromatische Ebene, bei niedrigen Temperaturen sozusagen auf halbem Wege eingefroren werden kann. Die Folge ist eine syn-anti-Isomerisierung der beiden Guanidineinheiten, die das in Abbildung 3.1.4.3 gezeigte Verhalten im VT-NMR von [ZnCl₂(btmgb)] erklären.

Neben den strukturellen Betrachtungen und dem Verhalten in Lösung wurde der $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$ -Komplex auch auf die mögliche Anwendung in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid untersucht. Bisher wurden bei der ROP von D,L-Lactid mit Zinkchlorid-Bisguanidin-Komplexen als Katalysatorsysteme nur das aliphatisch-verbrückte btmge [1,2-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)ethan] [Bör07] als Ligand verwendet. Um die Auswirkungen einer aromatischen Verbrückung des Bisguanidins zu testen wurde in einem ersten Versuch der $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$ -Komplex verwendet. Dazu wurde das $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$ zusammen mit Lactid im Verhältnis 1:500 in einem geschlossenen Schlenkcolben vorgelegt und für 24 h auf 135 °C erhitzt. Das $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$ löst sich dabei im geschmolzenen Lactid, sodass auf die Verwendung eines Lösungsmittels verzichtet werden kann. Anschließend wurde die erstarrte Schmelze in Methylenchlorid aufgenommen. Durch Zugabe von eiskaltem Methanol wurde das Polylactid ausgefällt, abgetrennt und getrocknet. Der Schmelzpunkt wurde anschließend auf 72 °C bestimmt. Desweiteren wurde der Feststoff massenspektrometrisch mit Hilfe einer MALDI-TOF Massenanalyse untersucht. Hierzu wurde als Lösungsmittel THF verwendet und als Matrix 1,8,9-Anthracenriol eingesetzt. Zusätzlich wurde NaI als Kationisierungsmittel eingesetzt. Im Massenspektrum zeigt sich ein Signal bei 6853.296 m/z. Die Ausbeute an Polylactid war nach dem Ausfällen in Methanol mit 30 % relativ gering im Vergleich zum $[\text{ZnCl}_2(\text{btmge})]$ -Komplex als Katalysator mit Ausbeuten von 60-80 % [Bör07]. Dennoch kann festgehalten werden, dass der $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$ -Komplex prinzipiell die Ringöffnungspolymerisation von Lactid initiiert und katalytisches Verhalten zeigt.

3.1.5 $[\text{ZnCl}_2(\text{bdmegb})]$

Um die Auswirkungen einer Ethylenbrücke innerhalb der Guanidineinheiten zu untersuchen, wurde anstelle des btmgb -Liganden der strukturell sehr ähnliche bdmegb (1,2-Bis(*N,N'*-dimethylethylenguanidino)benzol) verwendet [Kaw06]. Wie der Ligand ist auch der $[\text{ZnCl}_2(\text{bdmegb})]$ -Komplex strukturell dem unverbrückten btmgb -Komplex sehr ähnlich. Der Komplex besitzt nahezu C_s -Symmetrie, wie die Abbildungen 3.1.5.1 und 3.1.5.2 zeigen. Das Zink liegt in Abbildung 3.1.5.2 unterhalb der aromatischen Ebene, während die beiden Guanidineinheiten nach oben zeigen und syn zueinander stehen.

Auch bei näherer Betrachtung fallen die Unterschiede zwischen dem btmgb und bdmegb -Komplex gering aus. Durch die Koordination des Zinks entsteht wiederum ein fünfgliedriger Metallazyklus, bei dem das Zink durch eine envelope-type Faltung aus der aromatischen Ebene ragt wie in Abbildung 3.1.5.2 sichtbar wird. Der Abstand zwischen dem Zinkatom und der durch den Phenylring aufgespannten Ebene ist mit 83.8 pm nur etwas

kleiner als im btmgb-Analogon. Der Bisswinkel des Bisguanidins ist mit 82.53° ebenfalls nur geringfügig größer als im btmgb-Komplex mit 81.86° , der Cl-Zn-Cl-Bindungswinkel mit 113.50° sogar nahezu identisch. Auch die Zink-Stickstoff-Bindungen weichen mit 202.4 pm und 204.2 pm nur unwesentlich ab und die Zink-Chlorid-Bindungsabstände unterscheiden sich mit 222.5 pm und 225.0 pm kaum. Selbst die Bindungslängen innerhalb der Guanidineinheiten unterscheiden sich kaum von den Längen im btmgb-Komplex. Die beiden Iminbindungen besitzen eine Länge von 132.2 pm und die übrigen C-N-Abstände stimmen mit 134.8 pm bis 136.4 pm ebenfalls fast überein. Lediglich der $N_{\text{Amin}}\text{-C-N}_{\text{Amin}}$ -Bindungswinkel ist durch die Ethylenverbrückung von 115.96° und 116.09° im btmgb-Komplex auf 109.19° und 109.4° geschrumpft.

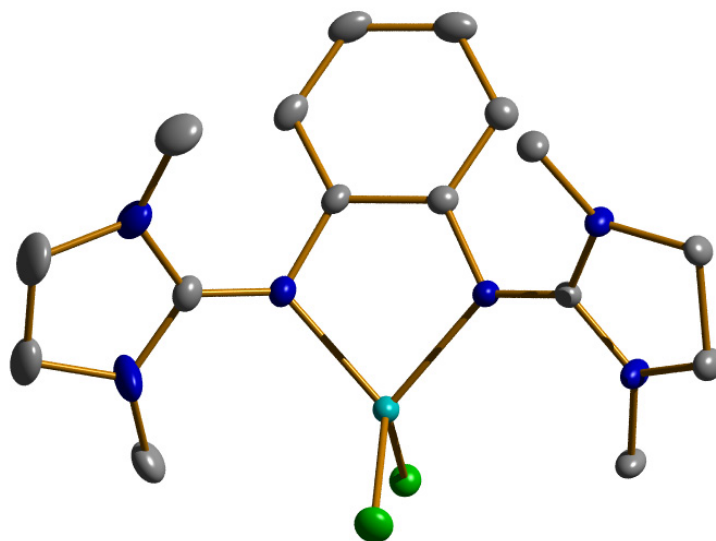


Abbildung 3.1.5.1: Molekülstruktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{bdmegb})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

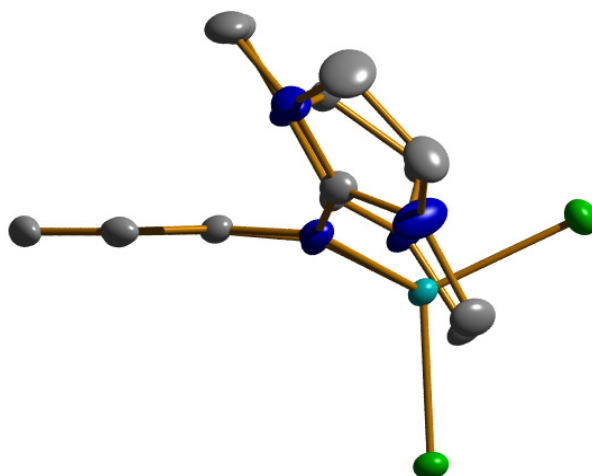


Abbildung 3.1.5.2: Molekülstruktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{bdmegb})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Obwohl sich $[\text{ZnCl}_2(\text{bdmgeb})]$ und $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$ strukturell nur sehr geringfügig unterscheiden, verhalten sich die beiden Verbindungen in Lösung unterschiedlich. Wie in Abbildung 3.1.5.3 zu erkennen ist fallen die $^1\text{H-NMR}$ -Signale am Aromaten in deuteriertem Methylenchlorid zusammen. Desweiteren zeigt das NMR-Spektrum von $[\text{ZnCl}_2(\text{bdmgeb})]$, wie in Abbildung 3.1.5.3 gezeigt, im Gegensatz zum btmgb -Komplex keine Temperaturabhängigkeit und damit keine Aufspaltung der Methylsignale bei tiefen Temperaturen. Dies lässt sich damit erklären, dass die Ethylenbrücke eine Rotation um die C-N_{Amin} -Achse verhindert. Dadurch verringert sich der sterische Anspruch der Guanidininheit in Lösung erheblich, sodass die Energiebarriere zum Durchschwingen der Zinkchlorideinheit durch die aromatische Ebene kleiner wird. Somit ist auch bei Temperaturen von $-90\text{ }^\circ\text{C}$ ein Durchschwingen der Zinkchlorideinheit durch die aromatische Ebene möglich und sowohl die Ethylgruppen, als auch die Methylgruppen bleiben chemisch äquivalent.

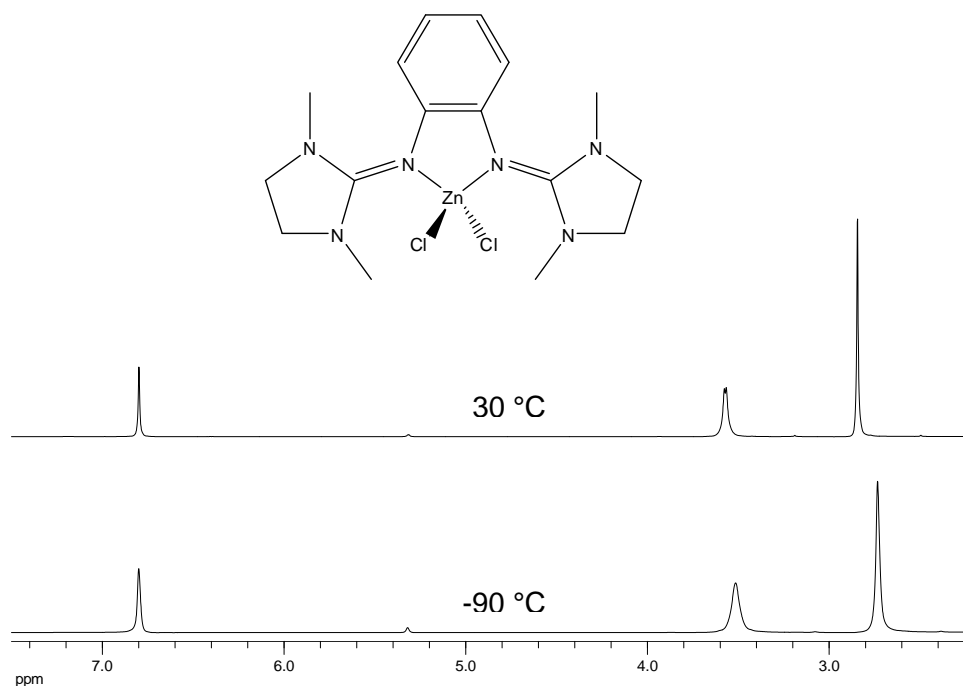


Abbildung 3.1.5.3: VT-NMR Spektrum von $[\text{ZnCl}_2(\text{bdmgeb})]$ in CD_2Cl_2 (200.13 MHz).

3.2 Diethylzinkkomplexe mit aromatischen Bisguanidinliganden

Die Ethylgruppe ist im Vergleich zum Chloridion deutlich weniger elektronenziehend. Dadurch ist das Zink weniger Lewis-sauer, sodass die Metall-Ligand-Wechselwirkungen geringer als bei den Zinkchloridkomplexen ausfallen. Dies wiederum beeinflusst die Bindungsstärke zum Bisguanidinliganden und damit Bindungslängen und Bindungswinkel. Neben den Zinkchloridguanidinkomplexen gibt es auch Beispiele in der Literatur, die katalytische Eigenschaften von Ethylzinkverbindungen [Sar04] bei der Ringöffnungspolymerisationen von Lactonen beschreiben.

3.2.1 $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{btmgn})]$

Der bei der Umsetzung des btmgn-Liganden mit Diethylzink entstandene $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{btmgn})]$ -Komplex weist viele Gemeinsamkeiten mit dem in Kapitel 3.1.1 beschriebenen $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgn})]$ -Komplex auf. So besitzt dieser Komplex nahezu C_s -Symmetrie, wie die Abbildungen 3.2.1.1 und 3.2.1.2 verdeutlichen. Das Zink liegt in Abbildung 3.2.1.2 unterhalb der aromatischen Ebene, die beiden Guanidineinheiten zeigen nach oben und stehen wieder syn zueinander.

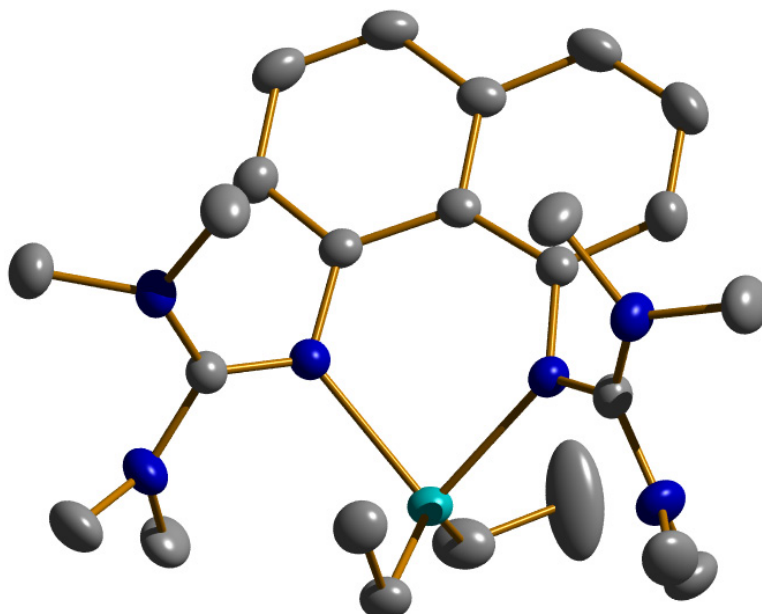


Abbildung 3.2.1.1: Molekülstruktur von $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{btmgn})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Komplexierung des Diethylzinks führt wie schon im Falle des Zinkchlorids zu einer Elongation der formalen Iminbindung von 128.2 pm im freien Liganden auf 132.1 pm beziehungsweise 133.3 pm im Diethylzinkkomplex. Die Kohlenstoff-Amin-Bindungen verkürzen sich von 138.4 pm im btmgn auf 135.7 pm bis 136.8 pm im Komplex. Der Doppelbindungscharakter der formalen Iminfunktion ist somit stärker auf die gesamte Guanidineinheit verteilt, als im freien Liganden, aber weniger stark als im Zinkchloridkomplex. Dies spricht für eine etwas schwächere Metall-Ligand-Wechselwirkung. Auch die Bindungslängen der Iminstickstoffe zum aromatischen System liegen mit 141.2 pm und 141.3 pm zwischen denen des Zinkchloridkomplexes mit 141.5 pm beziehungsweise 142.5 pm und denen des freien btmgn mit 140.1 pm und 139.6 pm.

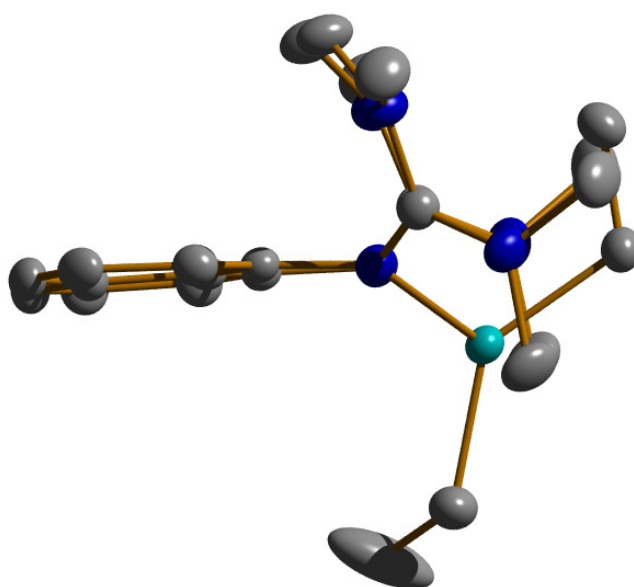


Abbildung 3.2.1.2: Molekülstruktur von $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{btmgn})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Das Zinkatom ist verzerrt tetraedrisch von je zwei Ethyleinheiten im Abstand von 202.0 pm und den Iminstickstoffatomen im Abstand von 218.4 pm und 214.9 pm umgeben. Damit ist der Zn-N-Bindungsabstand zum Bisguanidin deutlich länger als beim entsprechenden Zinkchloridkomplex, gleichzeitig aber deutlich kürzer als in anderen Diethylzinkkomplexen, wie zum Beispiel $[\text{Zn}(\text{Et})_2(2,2'\text{-bipy})]$ mit 222.0 pm [Kra08] oder $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{tmeda})]$ mit 229.4 pm [And98]. Diese für Diethylzinkkomplexe relativ starke Metall-Ligand-Wechselwirkung erklärt auch den recht kleinen C-Zn-C-Bindungswinkel mit 135.73° . Der N-Zn-N-Bisswinkel des Bisguanidins fällt mit 82.41° kleiner aus als beim Zinkchloridkomplex mit 89.97° . Der durch die Koordination des Zinks entstandene sechsgliedrige Metallazyklus ist wie in Abbildung 3.2.1.2 zu erkennen wieder durch eine

envelope-type Ringfaltung charakterisiert. Das Zinkatom ist dabei mit 118.3 pm etwas weiter aus der aromatischen Ebene versetzt als beim Zinkchloridkomplex.

Neben der Röntgenstrukturanalyse bestätigen auch die IR-Experimente, dass sich durch die Metall-Ligand-Wechselwirkungen im Komplex der Doppelbindungscharakter der Iminbindung abnimmt. Die charakteristische Wellenzahl der C=N-Schwingung verschiebt sich von 1630 cm⁻¹ bei freien btmgn auf 1541 cm⁻¹ im Diethylzinkkomplex.

Die NMR-Untersuchungen wiederum zeigen nur relativ geringe Differenzen in der chemischen Verschiebung der Signale. So liegen die chemischen Verschiebungen der ¹H-Signale mit 7.20 ppm, 7.09 ppm und 6.15 ppm für die Protonen des aromatischen Systems und 2.75 ppm für die Methylprotonen in deuteriertem THF, im Vergleich zum freien Liganden nur ein wenig tieffeldverschoben. Die chemische Verschiebung liegt zwischen den Werten des freien Liganden und denen des Zinkchloridkomplexes. Desweiteren zeigt sich im ¹H-NMR-Spektrum des Komplexes nur ein Triplettsignal für die CH₃-Gruppe der Etyleneinheit bei 0.92 ppm und ein Quartett bei -0.33 ppm. Das bedeutet, dass der beim [ZnCl₂(btmgn)]-Komplex beschriebene Durchschwingmechanismus des Zinks durch die aromatische Ebene in Lösung ebenfalls bei diesem Komplex angenommen werden kann.

3.2.2 [Zn(Et)₂(btmgb)]

Der bei der Umsetzung des btmgb-Liganden mit Diethylzink entstandene [Zn(Et)₂(btmgn)]-Komplex weist viele Gemeinsamkeiten mit dem in Kapitel 3.1.1 beschriebenen [ZnCl₂(btmgb)]-Komplex auf. So besitzt dieser Komplex nahezu C_s-Symmetrie, wie die Abbildungen 3.2.2.1 und 3.2.2.2 verdeutlichen. Das Zink liegt in Abbildung 3.2.2.2 unterhalb der aromatischen Ebene, die beiden Guanidineinheiten zeigen nach oben und stehen wieder syn zueinander.

Die Koordination des Diethylzinks führt wie schon im Falle des Zinkchlorids und des Diethylzinks im vorherigen Komplex zu einer Elongation der formalen Iminbindung von 128.2 pm im freien Liganden auf 131.6 pm beziehungsweise 131.8 pm im Diethylzinkkomplex. Die Kohlenstoff-Amin-Bindungen verkürzen sich von 138.4 pm im btmgn auf 136.8 pm bis 137.5 pm im Komplex. Der Doppelbindungscharakter der formalen Iminfunktion ist somit stärker auf die gesamte Guanidineinheit verteilt als im freien Liganden, aber deutlich weniger als im Zinkchloridkomplex und beim [Zn(Et₂)(btmgn)]-Komplex. Dies deutet auf eine für Bisguanidin-Zinkkomplexe relativ schwache Metall-Ligand-Wechselwirkung hin.

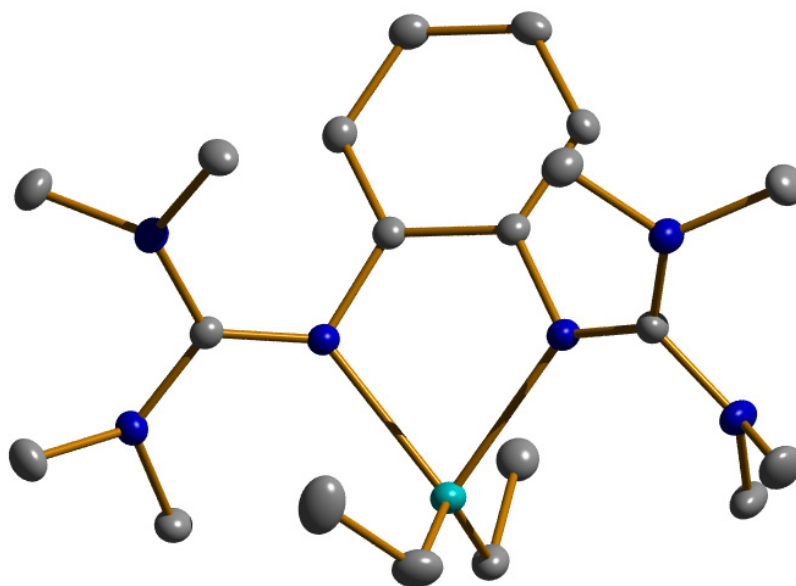


Abbildung 3.2.2.1: Molekülstruktur von $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{btmgb})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

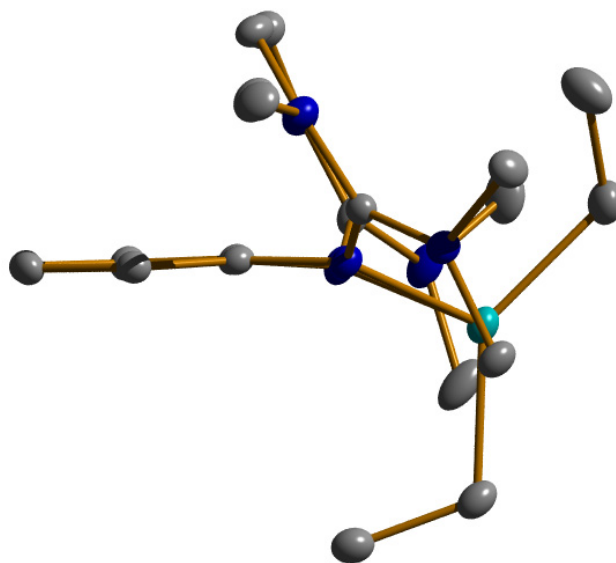


Abbildung 3.2.2.2: Molekülstruktur von $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{btmgb})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Das Zinkatom wird verzerrt tetraedrisch von je zwei Ethyleinheiten im Abstand von 201.8 pm beziehungsweise 202.5 pm und den Iminstickstoffatomen im Abstand von 222.3 pm und 223.5 pm umgeben. Der Zn-N-Bindungsabstand zum Bisguanidin ist damit nicht nur deutlich größer als beim entsprechenden Zinkchloridkomplex, sondern auch deutlich größer als beim Diethylzink-btmgn-Komplex. Dies steht im Einklang mit den relativ schwachen Metall-Ligand-Wechselwirkungen. So fällt auch der C-Zn-C-Bindungswinkel mit 136.73° etwas größer als beim btmgn-Komplex aus. Der N-Zn-N-Bisswinkel des

Bisguanidins fällt mit 75.02° deutlich kleiner aus als beim Zinkchloridkomplex mit 81.86° . Der Abstand des Zinks von der aromatischen Ebene ist mit 87.6 pm ähnlich groß wie im Zinkchloridkomplex.

Obwohl die Daten aus der Kristallstruturanalyse auf eine im Vergleich zum Zinkchloridkomplex weniger starke Metall-Ligand-Wechselwirkungen hindeuten, liegt die Bande der C=N-Streckschwingung mit 1528 cm^{-1} im selben Bereich.

Die NMR-Untersuchungen wiederum bestätigen die Ergebnisse der Kristalldaten. So liegen die chemischen Verschiebungen der ^1H -Signale mit 6.75 ppm und 6.42 ppm für die Protonen des aromatischen Systems und 2.76 ppm für die Methylprotonen in deuteriertem Methylenchlorid. Die chemische Verschiebung liegt somit zwischen den Werten des freien Liganden und denen des Zinkchloridkomplexes. Desweiteren zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes nur ein Triplettssignal für die CH_3 -Gruppe der Etyleneinheit bei 0.96 ppm und ein Quartett bei -0.39 ppm . Das bedeutet, dass man ebenfalls von einem Durchschwingmechanismus des Zinks und der Guanidineinheiten durch die aromatische Ebene in Lösung, wie bei den Zinkchlorid-Bisguanidin-Komplexen vorher beschrieben, ausgehen kann.

3.2.3 $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{bdmegb})]$

Durch Umsetzung von Diethylzink mit bdmegb entsteht der $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{bdmegb})]$ -Komplex. Dieser weist wie schon die Zinkchloridkomplexe große Ähnlichkeit mit dem nicht verbrückten $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{btmgb})]$ -Komplex auf. Wie in den meisten bisher vorgestellten Bisguanidin-komplexen besitzt auch dieser Komplex nahezu C_s -Symmetrie, wie die Abbildungen 3.2.3.1 und 3.2.3.2 zeigen. Das Zink liegt in Abbildung 3.2.3.2 unterhalb der aromatischen Ebene, die beiden Guanidineinheiten zeigen wiederum nach oben und stehen syn zueinander.

Auch bei näherer Betrachtung fallen die Unterschiede zwischen dem btmgb und bdmegb-Komplex gering aus. Das durch die beiden Etyhleinheiten und den Biguanidinliganden verzerrt koordinierte Zinkatom ragt durch die envelope-type Faltung des fünfgliedrigen Metallazyklus wie in Abbildung 3.2.3.2 sichtbar um 69.7 pm aus der aromatischen Ebene heraus. Dies ist deutlich kleiner als beim unverbrückten btmgb-Komplex und einer der wenigen strukturellen Unterschiede. Der Bisswinkel des Bisguanidins ist mit 76.08° nur geringfügig größer als im btmgb-Komplex mit 75.02° . Der C-Zn-C-Bindungswinkel mit 136.08° nahezu identisch. Auch die Zink-Stickstoff-Bindungslängen sind mit 220.6 pm

und 222.9 pm nur etwas kleiner als im btmgb-Komplex. Die Zink-Kohlenstoff-Bindungsabstände mit 201.2 und 201.5 pm unterscheiden sich kaum.

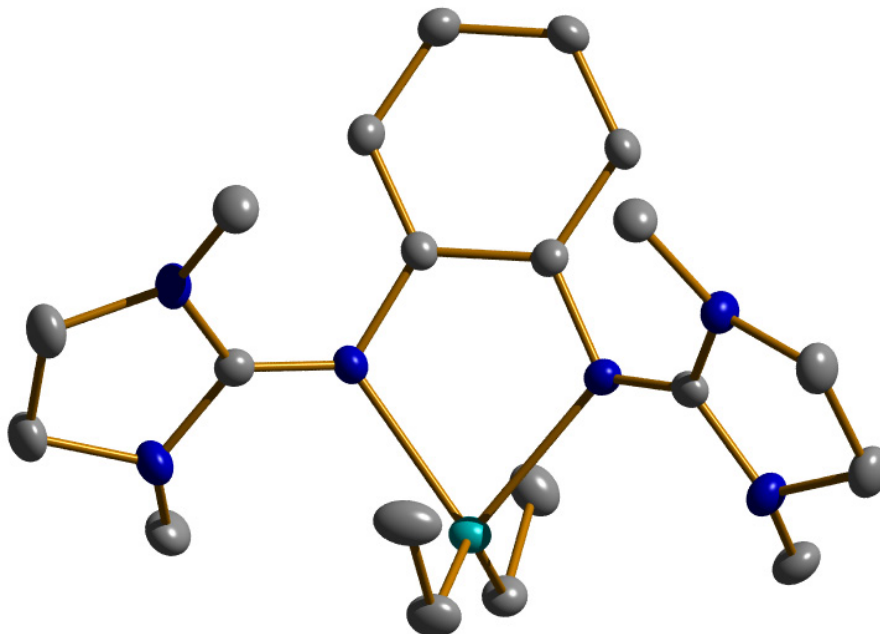


Abbildung 3.2.3.1: Molekülstruktur von $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{bdmegb})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

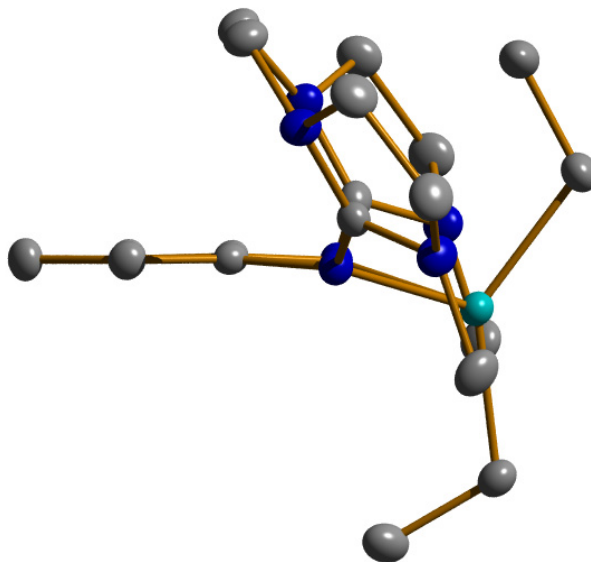


Abbildung 3.2.3.2: Molekülstruktur von $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{bdmegb})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die durch die Koordination des Zinks hervorgerufene Umverteilung des Doppelbindungscharakters der Iminbindung auf die gesamte Guanidineinheit zeigt sich auch im $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{bdmegb})]$ -Komplex wieder. Die Iminbindungsängen sind mit 130.6 und 130.7 pm

etwas kürzer als im Diethylzink-btmgb-Komplex ebenfalls deutlich kleiner als im Zinkchloridkomplex. Die übrigen Zink-Stickstoffbindungsabstände sind mit 136.0 pm bis 138.0 pm recht lang. Dies deutet auf eine relativ schwache Metall-Ligand-Wechselwirkung hin.

Die Verschiebung der Wellenzahl der C=N-Bindung zwischen dem Zinkchlorid- und dem Diethylzink-Komplex fällt wie schon beim den btmgb-Komplexen beschrieben mit 1606 cm^{-1} beim $[\text{Zn}(\text{Et}_2)(\text{bdmgn})]$ und 1599 cm^{-1} beim $[\text{ZnCl}_2(\text{bdmgn})]$ sehr gering aus.

Das NMR-Spektrum unterscheidet sich von dem des btmgb-Komplexes nicht nur bei den ^1H -Signalen der Guanidineinheit. So fallen die Signale der aromatischen Protonen in deuteriertem Methylenchlorid zu einem Signal bei 6.72 ppm zusammen. Wie beim btmgb-Komplex zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum nur ein Triplettsignal für die CH_3 -Gruppe der Etyleneinheit bei 0.99 ppm und ein Quartett bei -0.33 ppm. Das bedeutet, dass der bei den Zinkchlorid-Bisguanidin-Komplexen beschriebene Durchschwingmechanismus des Zinks durch die aromatische Ebene in Lösung auch bei diesem Komplex angenommen werden kann.

3.3 Zinkkomplexe mit aromatischen Tetrakisguanidinliganden

Dinukleare Zinkkomplexe spielen beispielsweise in hydrolisierenden Enzymen in der Natur eine wichtige Rolle [Sot98], [Che94], [Bur92]. In den bisher gezeigten Komplexen koordiniert das Zink als κ^2 -Komplex an die beiden Iminstickstoffatome der Bisguanidinliganden. Um dinukleare Zinkkomplexe zu erhalten müssen die Ligandsysteme um zwei zusätzliche Guanidineinheiten erweitert werden. Dies kann entweder durch Erweiterung des Ligandengerüsts wie im Falle der neuen Tetrakisguanidine ttmgn (1,8,1',8'-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)binaphthalin) und tdmgn (1,8,1',8'-Tetrakis(*N,N,N',N'*-dimethylethylenguanidino)binaphthalin), bei denen zwei btmgn-Systeme beziehungsweise bdmgn-Systeme durch eine Kohlenstoffbrücke verbunden sind, oder durch formale Substitution von Wasserstoffatomen am aromatischen System wie im Falle des ttmgn (1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol) [Pet08] erreicht werden.

3.3.1 ttmgbn und tdmegbn

Die Darstellung des ttmgbn und des tdmegbn verlaufen über mehrere Stufen. Dabei wird das kommerziell verfügbare 1,1'-Binaphtyl im ersten Schritt am C4, C4', C6 und C6' nitriert und im zweiten Schritt zum entsprechenden Amin reduziert. Anschließend erfolgt die in unserer Arbeitsgruppe etablierte Umsetzung mit den Vilsmeier-Salzen 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid und 2-Chloro-1,3-dimethylimidazolium-chlorid, die aus den entsprechenden Harnstoffderivaten und Oxalylchlorid dargestellt werden.

Bei der Synthese des 4,4',6,6'-tetranitro-1,1'-binaphtyl zeigte sich, dass die in der Literatur vorgestellten Syntheserouten von Jones *et al.* [Jon73] so nicht bestätigt werden konnten. Die Umsetzung von 1,1'-Binaphtyl mit Nitroniumtetrafluorborat in Sulfolan führte nur zu einer Zweifach-Nitrierung. Dabei konnte als Hauptprodukt das 4,4'-Dinitro-1,1'-binaphtyl anhand von NMR-Experimenten sowie massenspektrometrisch nachgewiesen werden und Kristalle aus Eisessig gezüchtet werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Diese Verbindung wurde ebenfalls in der Literatur beschrieben, allerdings war die Kristallstruktur bisher unbekannt. Abbildung 3.3.1.1 zeigt die Kristallstruktur von 4,4'-Dinitro-1,1'-binaphtyl. Die Verbindung kristallisiert als Racemat aus. Der Diederwinkel der zwischen den beiden aromatischen Ebenen der Naphtyleinheiten beträgt dabei 60.64° und ist damit etwas weniger stark gewinkelt als das rac-1,1'-binaphtyl [Kre80]. Der C-C-Abstand zwischen den aromatischen Systemen ist im 4,4'-Dinitro-1,1'-binaphtyl mit 149.5 pm nur unwesentlich länger als im rac-1,1'-binaphtyl mit 148.6 pm.

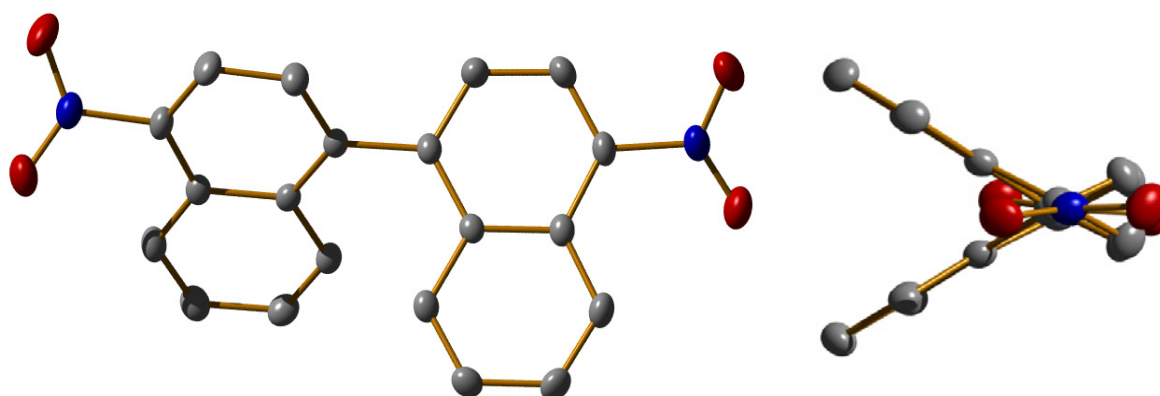


Abbildung 3.3.1.1: Molekülstruktur von 4,4'-Dinitro-1,1'-binaphtyl. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. O (rot), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die anderen von Jones *et al.* vorgestellten Nitrierungsreaktionen führten je nach Variante unter den beschriebenen Bedingungen zu einer Mischung von zweifach, vierfach und fünffach nitriertem 1,1'-Binaphtyl, weshalb die Reaktionsbedingungen verändert wurden. Die besten Resultate brachte die Nitrierung mit konzentrierter Schwefelsäure und

rauchender Salpetersäure in Eisessig bei 40 °C und anschließender Umkristallisation in Eisessig. Dabei konnte das 4,4',5,5'-Tetranitro-1,1'-binaphtyl in über 50%iger Ausbeute erhalten werden und es konnten Kristalle gezüchtet werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. In Abbildung 3.3.1.2 ist die bisher unbekannte Kristallstruktur gezeigt. Die Verbindung kristallisiert als Racemat aus. Der Diederwinkel der zwischen den beiden aromatischen Ebenen der Naphtyleinheiten beträgt 85.42° beziehungsweise 86.95° und ist damit deutlich größer als im rac-1,1'-binaphtyl [Kre80] und im 4,4'-Dinitro-1,1'-binaphtyl. Der C-C-Abstand zwischen den aromatischen Systemen ist im 4,4',5,5'-Tetranitro-1,1'-binaphtyl mit 149.8 pm nur geringfügig länger als im rac-1,1'-binaphtyl mit 148.6 pm.

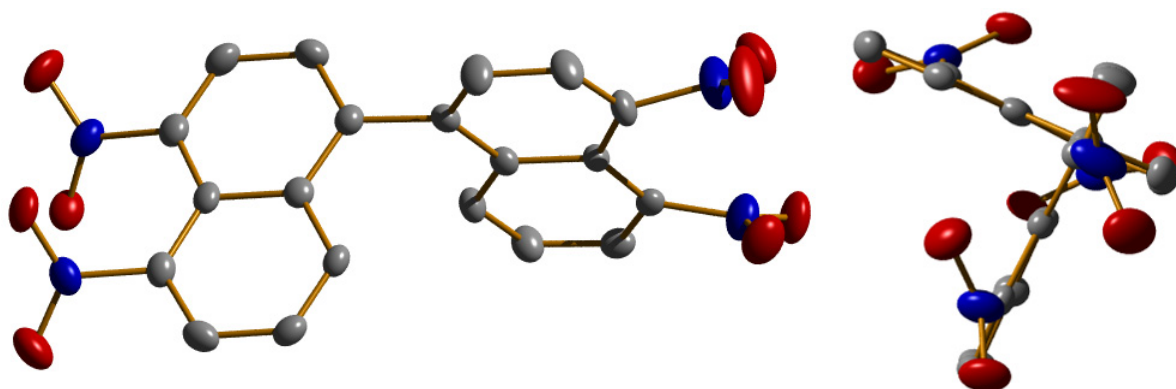


Abbildung 3.3.1.2: Molekülstruktur von 4,4',5,5'-Tetranitro-1,1'-binaphtyl. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. O (rot), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die anschließende Reduktion der Nitrogruppen zu Aminogruppen wurde wie in der Literatur beschrieben mit Palladium auf Aktivkohle und Hydrazin durchgeführt [Jon73]. Allerdings wurde das Rohprodukt mit Wasser gewaschen um es von überschüssigem Hydrazin zu befreien. Das so erhaltene 4,4',5,5'-Tetraamino-1,1'-binaphtyl wurde dann mit den frisch hergestellten Vilsmeier-Salzen zu den neuen Liganden ttmgbn beziehungsweise tdmegbn umgesetzt. Obwohl es bisher von beiden Verbindungen nicht gelungen ist, Kristalle zu züchten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten sie mittels hochauflösender Massenanalyse, NMR-Experimenten, IR-Messungen und Elementaranalyse charakterisiert werden.

Wie zu erwarten sind die chemischen Verschiebungen der NMR-Signale der aromatischen Protonen in beiden Tetrakisguanidinen mit 6.22 ppm bis 7.14 ppm beim ttmgbn und 6.53 ppm bis 7.14 ppm beim tdmegbn im Vergleich zum 4,4',5,5'-Tetranitro-1,1'-binaphtyl mit 7.62 ppm bis 8.45 ppm stark hochfeldverschoben. Wie auch bei anderen aromatischen Guanidinsystemen in Lösung, ist die Drehung sowohl um die C-N_{Amin}- als auch um die C-N_{imin}-Bindungen bei Raumtemperatur nicht eingeschränkt, sodass beim ttmgbn für die Methylprotonen im ¹H-NMR Spektrum in deuteriertem Methylenchlorid zwei dicht

beieinanderliegende Signale bei 2.75 ppm und 2.72 ppm sichtbar sind. Durch die C-C-Verbrückung sind die Guanidineinheiten an C4 und C5 beziehungsweise C4' und C5' nicht äquivalent. Beim tdmegbn erscheinen die CH₂-Gruppen im ¹H-NMR-Spektrum in deuteriertem Methylenchlorid bei 3.25 ppm und die CH₃-Gruppen bei 2.63 ppm.

Dass die Guanidineinheiten durch die Verbrückung der beiden aromatischen Systeme chemisch nicht äquivalent sind, zeigt sich auch in den ¹³C-NMR-Spektren von ttmgbn und tdmegbn. Die quartären Kohlenstoffatome der Guanidineinheiten von ttmgbn weisen in deuteriertem Methylenchlorid eine chemische Verschiebung von 155.09 ppm und 154.92 ppm auf, die von tdmegbn weisen eine chemische Verschiebung von 151.35 ppm und 151.18 ppm auf.

Im IR-Spektrum vom ttmgbn liegt die Wellenzahl der charakteristischen C=N-Valenzschwingungsbande bei 1627 cm⁻¹ und ist damit nahezu identisch mit der C=N-Bande im btmgbn mit 1630 cm⁻¹. Die Wellenzahl der C=N-Bande von tdmegbn liegt wie in anderen Verbindungen mit ethylenverbückter Guanidineinheit mit 1685 cm⁻¹ bei etwas größeren Wellenzahlen als in den Tetramethylguanidinen, was durch einen kürzeren Bindungsabstand und damit höheren Doppelbindungscharakter der formalen Iminbindung erklärt werden kann. Die Wellenzahl der C=N-Valenzschwingungsbande von tdmegbn ist dabei identisch mit der von bdmegbn (1,8-Bis(dimethylethyleneguanidino)naphthalene) [Raa03]. Dies zeigt, dass die beiden aromatischen Ringe, wie bei den anderen Binaphtylsystemen, als zwei aromatische Systeme ohne π-Elektronenwechselwirkung zu betrachten sind.

3.3.2 [(ZnCl₂)₂(ttmgbn)]

Analog der Darstellung der Bisguanidin-Zinkchlorid-Komplex erfolgt die Darstellung von [(ZnCl₂)₂(ttmgbn)] durch Umsetzung von ttmgbn mit zwei Äquivalenten Zinkchlorid in Acetonitril. Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren konnten aus Chloroform gezüchtet werden. In Abbildung 3.3.2.1 ist die Kristallstruktur von [(ZnCl₂)₂(ttmgbn)] gezeigt. Wie schon das 4,4'-Dinitro-1,1'-binaphtyl und das 4,4',5,5'-Tetraamino-1,1'-binaphtyl kristallisiert das [(ZnCl₂)₂(ttmgbn)] als Racemat aus. Die beiden Zinkatome sind verzerrt tetraedrisch von je zwei Chloridliganden und zwei Iminstickstoffatomen des ttmgbn-Liganden umgeben. Betrachtet man nur eine Hälfte des [(ZnCl₂)₂(ttmgbn)]-Komplexes, das heißt einen aromatischen Ring mit den beiden zugehörigen Bisguanidineinheiten und einer Zinkchlorideinheit, ergibt sich nahezu eine C_s-Symmetrie. Das Zink ragt wie bei den meisten aromatischen Bisguanidinkomplexen aus der

aromatischen Ebene heraus. Die beiden Guanidineinheiten zeigen in die entgegengesetzte Richtung und sind, wie bei den meisten Bisguanidin-Zinkkomplexen syn zueinander angeordnet.

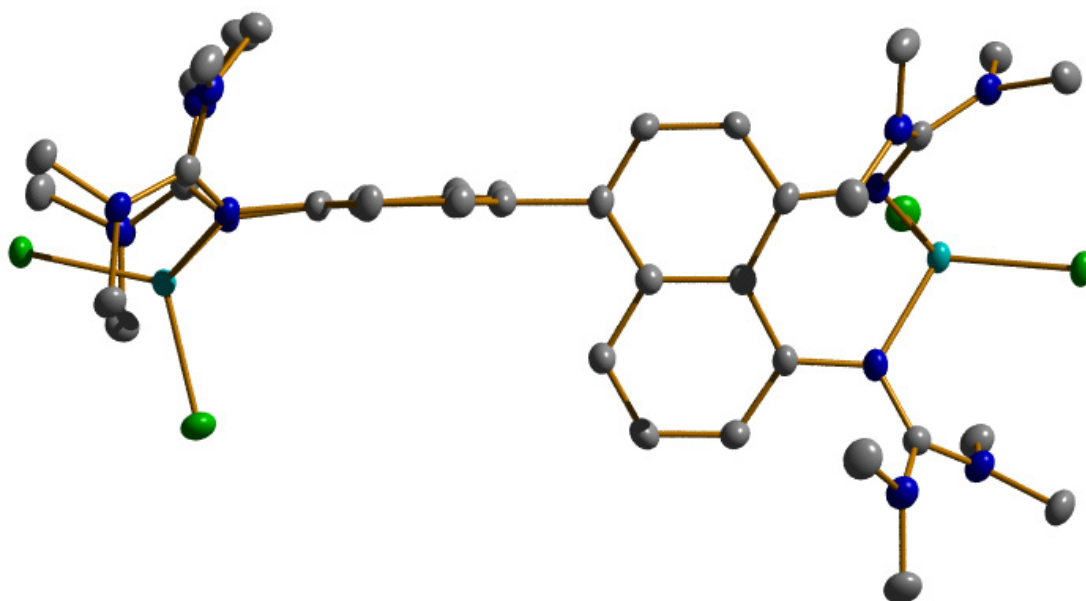


Abbildung 3.3.2.1: Molekülstruktur von $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgn})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Durch die Koordination des Zinks entsteht wie im Falle des btmgn ein sechsgliedriger Metallazyklus, bei dem das Zink durch eine envelope-type Faltung um 110.8 pm aus der aromatischen Ebene ragt wie in Abbildung 3.3.2.1 gezeigt wird. Dies ist nahezu derselbe Wert wie im entsprechenden btmgn-Komplex. Auch der Bisswinkel des ttmgn stimmt mit 89.55° fast mit dem des btmgn-Komplexes mit 89.97° überein. Geringfügig größer fällt der Cl-Zn-Cl-Bindungswinkel mit 115.58° im Vergleich zu 114.94° beim btmgn-Zinkchloridkomplex aus. Die Zink-Stickstoff-Bindungen unterscheiden sich mit 200.2 pm und 200.9 pm ebenfalls kaum vom btmgn-Komplex, nur die Zink-Chlorid-Bindungsabstände fallen mit 225.2 pm und 225.9 pm verglichen mit 223.6 pm und 224.2 pm geringfügig länger aus. Auch innerhalb der Guanidineinheiten sind die Unterschiede zwischen beiden Komplexen gering. Die Iminbindungsängen betragen 133.0 pm und 133.9 pm im ttmgn-Komplex und sind damit etwas länger als im btmgn-Komplex mit 132.7 beziehungsweise 133.7 pm. Die Kohlenstoff-Amin-Bindungen sind mit 135.1 pm bis 136.4 pm etwas länger als im btmgn-Komplex mit 134.9 bis 135.4 pm. Die Bindungsänge des Iminstickstoffs zum aromatischen System ist mit 141.0 pm und 141.8 pm etwas kürzer als im btmgn-Komplex mit 141.5 und 142.5 pm. Der C-C-Abstand der beiden aromatischen Ringe liegt mit 149.9 pm im Bereich anderer Binaphthylsysteme. Der Diederwinkel der beiden Naphtylebenen liegt mit 75.33°

zwischen denen des 4,4'-Dinitro-1,1'-binaphtyl mit 60.64° und des 4,4',5,5'-Tetraamino-1,1'-binaphtyl mit 85.42°.

Die Gemeinsamkeiten des $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgn})]$ -Komplexes mit dem $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgn})]$ -Komplex zeigen sich nicht nur in deren strukturellen Eigenschaften, sondern auch bei den IR- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen. So erscheinen die Protonen der Methylgruppen der Guanidineinheiten des ttmgn-Komplexes im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in deuteriertem Methylenchlorid bei 2.95 ppm, die des btmgn-Komplexes bei 2.92 ppm. Im ^{13}C -Spektrum ist die chemische Verschiebung des quartären Guanidinkohlenstoffatoms des $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgn})]$ -Komplexes mit 165.64 ppm nahezu identisch mit der chemischen Verschiebung im btmgn-Komplex mit 165.56 ppm. Die IR-Experimente bestätigen ebenso die Gemeinsamkeiten der beiden Komplexe. Die charakteristische Wellenzahl der C=N-Valenzschwingung unterscheidet sich mit 1559 cm^{-1} im $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgn})]$ -Komplex nur unwesentlich von der des im btmgn-Zinkchlorid-Komplexes mit 1555 cm^{-1} .

Sowohl die strukturellen Daten als auch die spektroskopischen Eigenschaften des $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgn})]$ -Komplexes zeigen, dass die beiden aromatischen Naphtylsysteme nicht oder nur wenig miteinander wechselwirken und über kein gemeinsames π -Elektronensystem verfügen. Somit kann der ttmgn-Ligand als doppelter btmgn-Ligand beziehungsweise als doppeltes Bisguanidin verstanden werden kann.

3.3.3 $[(\text{ttmgn})][\text{I}_3]_2$

Aromatische Tetrakisguanidine wie ttmgb [Pet08], [Pet09] und ttmgn [Vit10], [Vit11] besitzen ein großflächiges, über die vier Guandineinheiten, ausgeprägtes π -Elektronensystem, weshalb sie redoxaktive Eigenschaften besitzen. Im Gegensatz dazu sind die π -Elektronensysteme im ttmgn nur über je ein Naphthyl und zwei Guanidineinheiten verteilt. Dennoch reagiert das ttmgn mit oxidierenden Substanzen wie elementarem Iod. Bei der Umsetzung von ttmgn mit elementarem Iod in Acetonitril konnten geringe Mengen an dunkelgrünen Kristallen isoliert werden. Dabei findet ein Ringschluss zwischen den beiden Naphtylsystemen statt, indem es zu einer C-C-Knüpfung zwischen C8 und C8' kommt, wie die Kristallstruktur in Abbildung 3.3.3.1 zeigt.

Das Kohlenstoffgerüst des entstandenen Tetrakis-Tetramethylguanidin-Perylenkations ist nicht ganz planar. Insbesondere C6 und C7 ragen etwas aus der Ebene heraus. Ebenfalls ragen die Stickstoffatome N1 und N4 aus der Molekülebene in

entgegengesetzter Richtung heraus. Die beiden benachbarten Guanidineinheiten stehen dabei leicht trans zueinander.

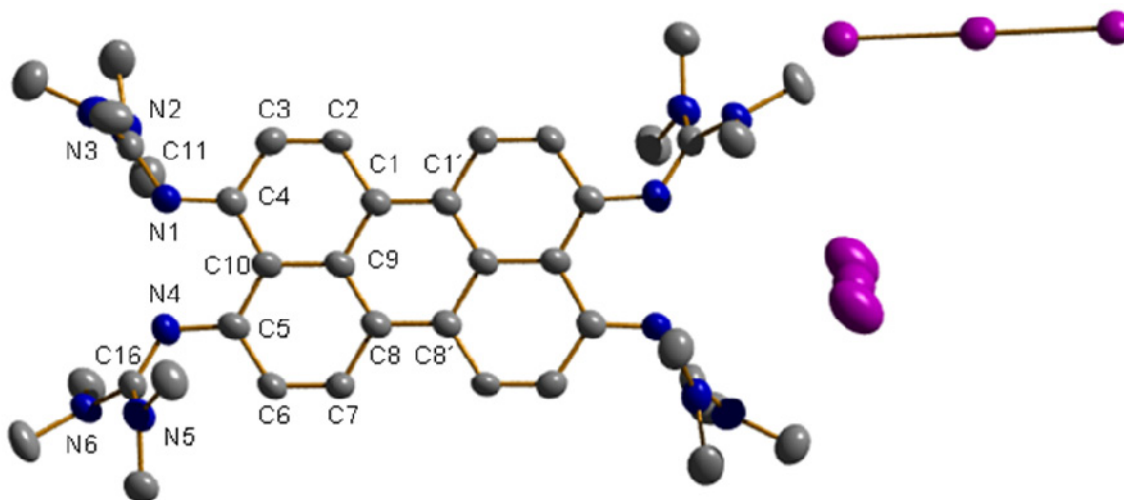


Abbildung 3.3.3.1: Molekülstruktur von $[(ttmgp)][I_3]_2$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. I (violett), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 3.3.3.1: Ausgewählte Bindungslängen von $[(ttmgp)][I_3]_2$

| Bindungslängen in [pm] | | Bindungslängen in [pm] | |
|------------------------|-------|------------------------|-------|
| C1-C1' | 141.5 | C9-C1 | 140.0 |
| C1-C2 | 142.1 | C8-C8' | 141.5 |
| C2-C3 | 135.9 | C4-N1 | 136.2 |
| C3-C4 | 142.3 | N1-C11 | 134.0 |
| C4-C10 | 140.1 | C11-N2 | 133.9 |
| C10-C5 | 144.7 | C11-N3 | 134.1 |
| C5-C6 | 144.3 | C5-N4 | 132.8 |
| C6-C7 | 131.7 | N4-C16 | 133.6 |
| C7-C8 | 143.9 | C16-N5 | 133.7 |
| C8-C9 | 143.8 | C16-N6 | 134.4 |
| C9-C10 | 144.7 | | |

Die C-N-Bindungsabstände innerhalb der Guanidineinheiten unterscheiden sich kaum voneinander, das bedeutet, dass der Doppelbindungscharakter auf die gesamte Guanidineinheit verteilt ist, wie ein Blick auf die Bindungslängen zeigt. So beträgt der

Bindungsabstand zwischen C11 und N1, N2 und N3 133.9 pm bis 134.1 pm, der zwischen C16 und N4, N5 und N6 133.6 pm bis 134.4 pm. Der Abstand zwischen den Guanidineinheiten und dem Kohlenstoffgerüst ist sehr unterschiedlich. So beträgt die N1-C4 Bindungslänge 136.2 pm, die zwischen N4 und C5 nur 132.8 pm. Innerhalb des Kohlenstoffgerüsts sticht insbesondere der relativ kurze C6-C7-Bindungsabstand mit 131.7 pm hervor. Ebenfalls noch relativ kurz ist der Abstand zwischen C2 und C3 mit 135.9 pm. Die übrigen C-C-Bindungslängen liegen mit 140.0 pm bis 144.7 pm im Bereich aromatischer C-C-Bindungsabständen.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in deuteriertem Acetonitril erscheint ein Dublett bei einer chemischen Verschiebung von 8.79 ppm und ein Dublett bei 6.91 ppm. Die Protonen der Methylgruppen der Guanidineinheiten ergeben ein Singulett bei 2.97 ppm. Ein NH-Signal ist nicht sichtbar. Im IR-Spektrum erscheint die charakteristische Wellenzahl der C-N-Valenzschwingung der Guanidineinheit 1615 cm^{-1} und ist damit im Vergleich zum ttmgbn mit 1627 cm^{-1} etwas kleiner. Auch im IR-Spektrum ist keine NH-Bande sichtbar.

Auf Grund der Fehlorderungen der I_3^- -Einheiten und der mäßigen Güte der Kristalle kann jedoch kein abschließendes Urteil bezüglich Ladung beziehungsweise Protonierung des Tetrakis-tetramethylguanidin-Perylenkations getroffen werden. Sowohl die Daten der Röntgenstrukturanalyse als auch die NMR-Experimente und IR-Messungen deuten auf ein zweifach positiv geladenes Tetrakis-Tetramethylguanidin-Perylenkation hin ohne Protonierung der Guanidineinheiten.

3.3.4 $[(\text{ttmgpH}_2)][\text{ZnI}_3\text{Cl}]_2$

Analog zur Umsetzung des freien ttmgbn-Liganden mit elementarem Iod wurde auch der $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgbn})]$ -Komplex mit Iod umgesetzt, um zu sehen ob eine Verbrückung des ttmgbn zum Tetrakis-Tetramethylguanidin-Perylenkation auch innerhalb des Komplexes stattfinden kann. Auch bei dieser Umsetzung konnten dunkelgrüne Kristalle isoliert werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Abbildung 3.3.4.1 zeigt die Kristallstruktur des entstandenen Tetrakis-Tetramethyl-Perylenkations. Wie die Kristallstruktur zeigt ist das Zinkchlorid nicht mehr am entstandenen Perylen-Liganden komplexiert. Stattdessen hat sich ein $[\text{ZnI}_3\text{Cl}]^{2-}$ -Ion gebildet, was bedeutet, dass das Tetrakis-tetramethyl-Perylenkation zweifach positiv geladen sein muss. Im Gegensatz zu dem Tetrakis-tetramethyl-Perylenkation aus dem Kapitel 3.3.3 entsteht diese Ladung dadurch, dass zwei Guanidineinheiten protoniert wurden.

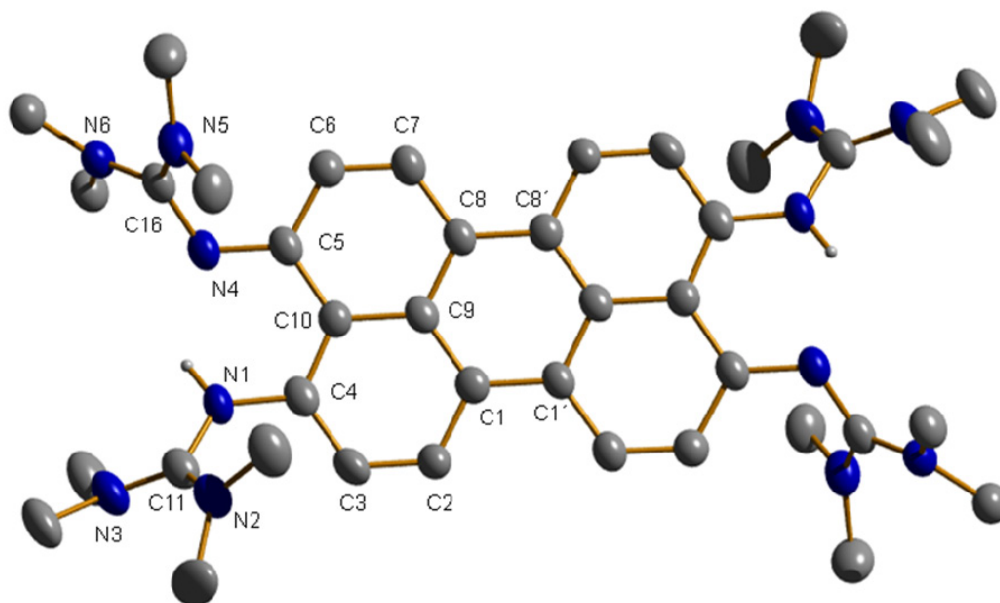


Abbildung 3.3.4.1: Molekülstruktur von $[(ttmgpH_2)][ZnI_3Cl]_2$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. N (blau), C (grau), H (weiß). Die Wasserstoffatome die an Kohlenstoffatome gebunden sind und das Anion werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Auch strukturell unterscheidet sich das entstandene Tetrakis-Tetramethyl-Perylenkation von dem zuvor beschriebenen. Das Kohlenstoffgerüst des entstandenen Kations ist nahezu planar. Die Stickstoffatome N1 und N4 ragen kaum aus der Molekülebene heraus und die beiden benachbarten Guanidineinheiten stehen cis zueinander. Die C-N-Bindungsabstände innerhalb der Guanidineinheiten unterscheiden sich in dieser Verbindung deutlich voneinander, wie ein Blick auf die Bindungslängen zeigt. So beträgt der Bindungsabstand zwischen C11 und N1 137.3 pm, der zwischen C11 und N2 nur 132.2 pm und zwischen C11 und N3 nur 131.8 pm. Eine ähnliche Situation liegt auch in der gegenüberliegenden Guanidineinheit vor. Der Bindungsabstand beträgt zwischen C16 und N4 136.1 pm, jener zwischen C16 und N5 nur 131.7 pm und zwischen C16 und N6 134.2 pm. Damit liegt der Doppelbindungsanteil bei den beim ttmgbn formalen C-N_{Amin}-Bindungen höher als bei den ehemals C-N_{imin}-Bindungen. Der Abstand zwischen den Guanidineinheiten und dem Kohlenstoffgerüst ist auch in diesem Tetrakis-Tetramethyl-Perylenkation sehr unterschiedlich. So beträgt die N1-C4 Bindungslänge 138.0 pm, die zwischen N4 und C5 nur 133.8 pm. Innerhalb des Kohlenstoffgerüsts sind es wieder die Bindungsabstände zwischen C2 und C3 mit 137.1 pm und C6 und C7 mit 134.6 pm die relativ kurz sind. Die übrigen C-C-Bindungslängen liegen mit 140.4 pm bis 144.6 pm, wie aus Tabelle 3.3.4.1 hervorgeht, im Bereich aromatischer C-C-Bindungsabständen.

Tabelle 3.3.4.1: Ausgewählte Bindungslängen von $[(\text{ttmgbH}_2)][\text{ZnI}_3\text{Cl}]_2$

| Bindungslängen in [pm] | | Bindungslängen in [pm] | |
|------------------------|-------|------------------------|-------|
| C1-C1' | 142.3 | C9-C1 | 141.6 |
| C1-C2 | 142.4 | C8-C8' | 142.3 |
| C2-C3 | 137.1 | C4-N1 | 138.0 |
| C3-C4 | 140.4 | N1-C11 | 137.3 |
| C4-C10 | 142.2 | C11-N2 | 132.2 |
| C10-C5 | 143.1 | C11-N3 | 131.8 |
| C5-C6 | 144.6 | C5-N4 | 133.8 |
| C6-C7 | 134.6 | N4-C16 | 136.1 |
| C7-C8 | 142.7 | C16-N5 | 131.7 |
| C8-C9 | 143.4 | C16-N6 | 134.2 |
| C9-C10 | 143.3 | | |

Bisher ist es noch nicht gelungen ist einen Metall-Komplex mit dem redoxaktiven Tetrakis-Tetramethyl-Perylen herzustellen. Trotzdem stellt die oxidative C-C-Knüpfung des *ttmgbn*-Liganden möglicherweise eine wertvolle Syntheseroute für substituierte Perylene dar. Vorallem vor dem Hintergrund, dass eine direkte Nitrierung des Perylens mit niedrigen Ausbeuten verbunden ist [Rie08] und die beschriebene alternative Route mit gesundheitlich sehr bedenklichen Chemicalien wie Quecksilber und Thalliumsalzen arbeitet.

3.3.5 $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgb})]$

Der redoxaktive *ttmgb*-Ligand bietet die Möglichkeit zweikernige Metallkomplexe, die im Gegensatz zum *ttmgbn* nur über ein aromatisches System miteinander verknüpft sind, zu untersuchen. Das *ttmgb* (1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol) wurde erstmals 2008 von Peters *et al.* [Pet08] in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert.

Der bei der Umsetzung des Liganden mit Zinkchlorid entstandene $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgb})]$ -Komplex weist gewisse Gemeinsamkeiten mit dem in Kapitel 3.1.2 beschriebenen Bisguanidinkomplex $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$ auf. Auch dieser Komplex besitzt nahezu C_s -Symmetrie, wie die Abbildungen 3.3.5.1 und 3.3.5.2 verdeutlichen. Ein Zinkatom liegt unterhalb, das andere Zinkatom oberhalb der aromatischen Ebene, die beiden Guanidineinheiten zeigen in

die jeweils andere Richtung. Die beiden gegenüberliegenden Guanidineinheiten stehen wieder syn zueinander.

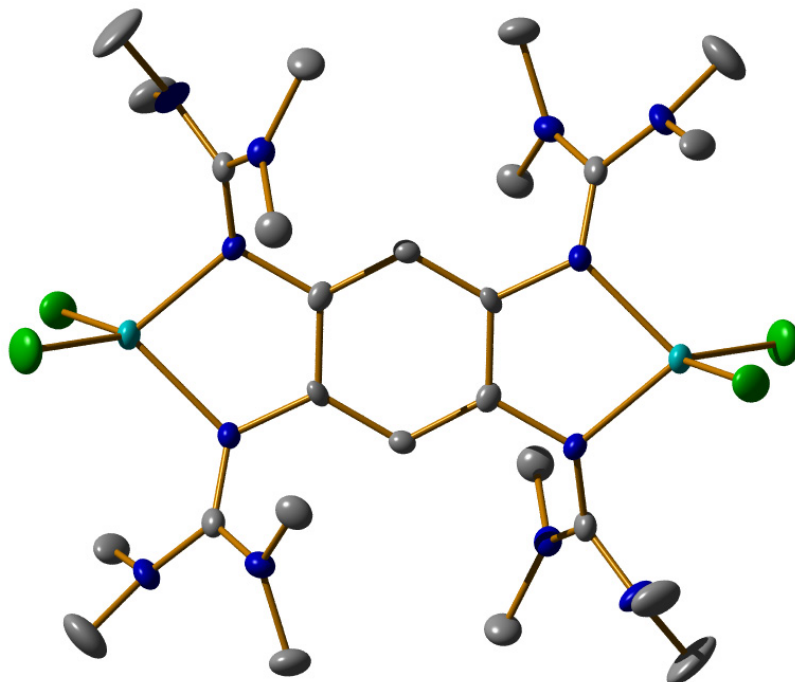


Abbildung 3.3.5.1: Molekülstruktur von $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgb})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

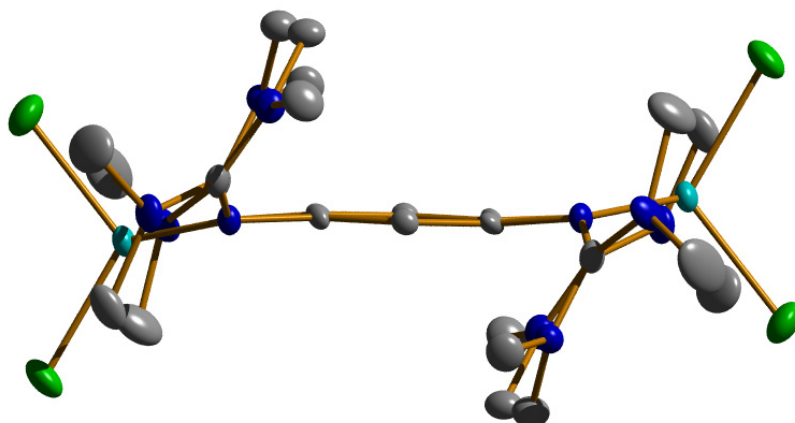


Abbildung 3.3.5.2: Molekülstruktur von $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgb})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Durch die Koordination der beiden Zinkatome entstehen zwei fünfgliedrige Metallazyklen, bei denen das Zink durch eine envelope-type Faltung um 75.0 pm aus der aromatischen Ebene ragt (siehe Abbildung 3.3.5.2). Dies ist im Vergleich zum entsprechenden btmgb-Komplex mit 87.9 pm deutlich geringer. Der Bisswinkel der

Guanidineinheiten fällt mit 82.87° etwas größer als im btmgb-Komplex mit 81.86° aus. Der Cl-Zn-Cl-Bindungswinkel wiederum fällt mit 112.65° geringfügig kleiner als im Bisguanidinkomplex mit 113.64° aus. Die Zink-Stickstoff-Bindungen sind mit 203.8 pm nahezu gleichlang, die Zink-Chlorid-Bindungsabstände mit 223.6 und 223.7 pm geringfügig kleiner.

Die C-N-Bindungslängen zwischen dem aromatischen System und den beiden Guanidineinheiten sind mit 142.1 pm und 142.4 pm etwas länger als beim btmgb-Komplex mit 141.7 pm und 142.1 pm. Auch innerhalb der Guanidineinheiten sind die Bindungslängen ähnlich. So besitzen die formalen Iminbindungen im ttmgb-Komplex Längen von 132.3 pm und 132.4 pm, im Bisguanidinkomplex 131.3 pm beziehungsweise 132.9 pm, während im freien ttmgb die C=N-Bindungen mit 128.8 pm und 129.1 pm kürzer waren als im freien btmgb mit 129.1 pm und 130.1 pm. Die anderen C-N-Abstände sind mit 135.3 bis 136.3 pm im Tetrakisguanidinkomplex und 135.0 bis 136.3 pm im btmgb-Komplex ebenfalls fast identisch. Die Angleichung der Iminbindungslängen im ttmgb- und btmgb-Komplex kann auf die elektronenziehende Wirkung der Zinkchlorideinheit zugeführt werden.

Im IR-Spektrum verschiebt sich die charakteristische Wellenzahl der C=N-Schwingung von 1597 cm^{-1} bei freien ttmgb auf 1533 cm^{-1} im Zinkchloridkomplex. Durch die Koordination wird also Elektronendichte aus der Iminbindung abgezogen, sodass sich deshalb die formale Doppelbindung im komplexierten Liganden weniger stark ausbilden kann. Die elektronenziehende Wirkung der Zinkchlorideinheiten besitzt auch direkten Einfluss auf die Redoxeigenschaften des Systems. So steigt das Redoxpotential von -0.32 V im freien Liganden auf +0.33 V im $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgb})]$ -Komplex an, dadurch dass Elektronendichte aus dem aromatischen System entzogen wird.

Auch die NMR-Daten bestätigen nochmals den elektronenziehenden Effekt der Zinkchlorideinheit. So verschieben sich sämtliche NMR-Signale im Komplex in Richtung Tieffeld. Im ^{13}C -NMR-Spektrum verschiebt sich beispielsweise das quartäre Kohlenstoffatom von 158.27 ppm auf 164.36 ppm. Das ^1H -NMR Spektrum zeigt in deuteriertem Methylenchlorid ein Signal bei 5.62 ppm für die aromatischen Protonen und ein breites Signal bei 2.87 ppm für die Protonen der Methylgruppen.

Wie auch schon bei der Bisguanidinkomplexen wurde die Temperatur der ^1H -NMR-Messungen variiert, um dynamische Prozesse in Lösung zu untersuchen. Abbildung 3.3.5.3 zeigt die Aufnahmen der VT-NMR-Experimente.

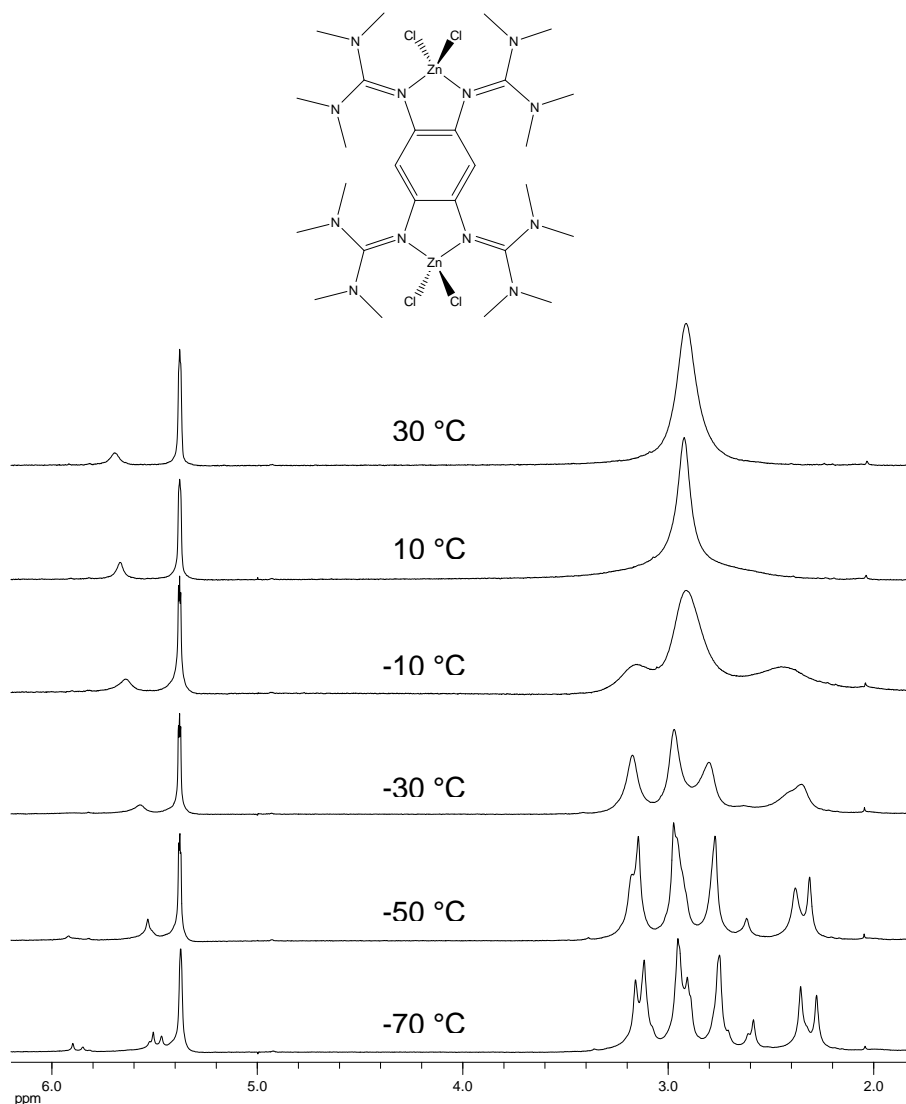


Abbildung 3.3.5.3: VT-NMR Spektrum von $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{tmgb})]$ in CD_2Cl_2 (200.13 MHz)

Wie beim $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgn})]$ -Komplex und $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$ -Komplex in Kapitel 3.1.2 und Kapitel 3.1.4 beschrieben, kann von einem Durchschwingen der Zinkchlorideinheit durch die aromatische Ebene und einer Rotation um die C-N-Aminbindungen ausgegangen werden. Der Übergangszustand scheint wie schon im $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$ -Komplex energetisch etwas niedriger zu liegen als im $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgn})]$ -Komplex, da wie in Abbildung 3.1.5.3 zu sehen, schon bei 30 °C nur noch ein breites ^1H -Signal für die Methylgruppen sichtbar ist. Beim Abkühlen auf -10 °C sind drei breite Methylsignale sichtbar. Beim weiteren Abkühlen der NMR-Probe auf -50 °C kommt es zu einer weiteren Aufspaltung der Methylsignale. Auffällig ist die Aufspaltung der aromatischen ^1H -Signale bei -70 °C.

Eine mögliche Erklärung für die Aufspaltung der Signale der aromatischen Protonen und der Methylsignale, ist wie im Falle des $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$ -Komplexes eine syn-anti-Isomerisierung der Guanidineinheiten. Da jede Guanidingruppe entweder oberhalb oder unterhalb der Aromatenebene positioniert sein kann, ergeben sich unter der Annahme einer

idealen Molekülstruktur fünf mögliche Stereoisomere. In Abbildung 3.3.5.4 sind alle möglichen Konfigurationsisomere von $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgb})]$ mit den entsprechenden überführenden Symmetrieoperationen aufgeführt.

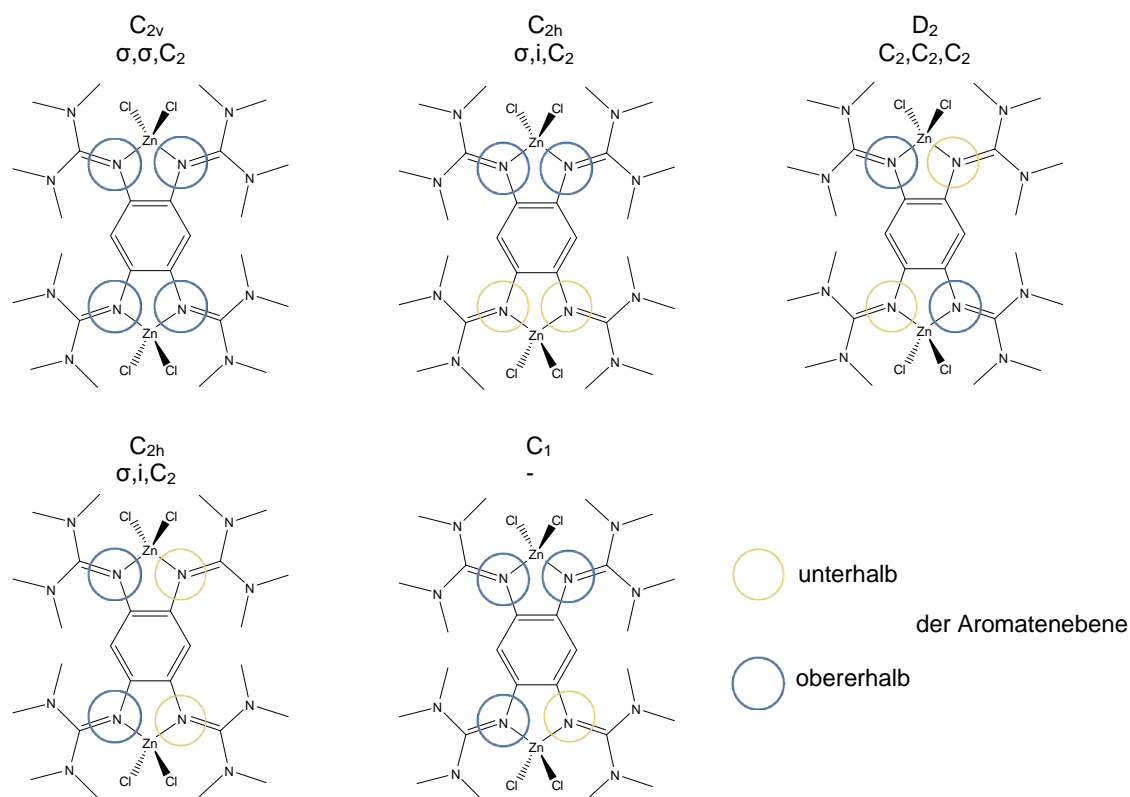


Abbildung 3.3.5.4: Mögliche Konfigurationsisomere von $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgb})]$ und die entsprechenden überführenden Symmetrieoperationen.

Die Isomere, die vermutlich energetisch am günstigsten sind, wurden mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen berechnet. Nämlich diese mit C_{2h} -Symmetrie (Abbildung 3.3.5.4), die der Kristallstruktur entspricht, wie in Abbildung 3.3.5.5 gezeigt, und jene mit D_2 Symmetrie (Abbildung 3.3.5.4), die einer anti-anti Anordnung der Guanidineinheiten entspricht wie in Abbildung 3.3.5.6 gezeigt. Die in der Gasphase berechnete Struktur in Abbildung 3.3.5.5 stimmt in den wesentlichen strukturellen Merkmalen und Bindungslängen mit der Kristallstruktur überein. Die syn-syn-Anordnung der Guanidineinheiten, wie sie auch in der Kristallstruktur vorliegt, ist mit einem ΔG^0 von 6.3 kJ/mol energetisch günstiger als die anti-anti-Anordnung der Guanidineinheiten. In der berechneten Struktur mit der anti-anti-Isomerisierung der Guanidineinheiten befindet sich das Zinkatom, wie Abbildung 3.3.5.6 zeigt, nahezu in der aromatischen Ebene. Wie aus den Abbildungen 3.3.5.5 und 3.3.5.6 ersichtlich wird, ergeben auch geringe Unterschiede zwischen beiden berechneten Strukturen in der chemischen Umgebung der aromatischen Protonen. Wie bereits in Kapitel 3.1.4 beschrieben lässt sich auch in Abbildung 3.3.5.3 gezeigte Verhalten im VT-NMR von $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$ das als Folge einer syn-anti-Isomerisierung der beiden Guanidineinheiten bei tiefen Temperaturen erklären.

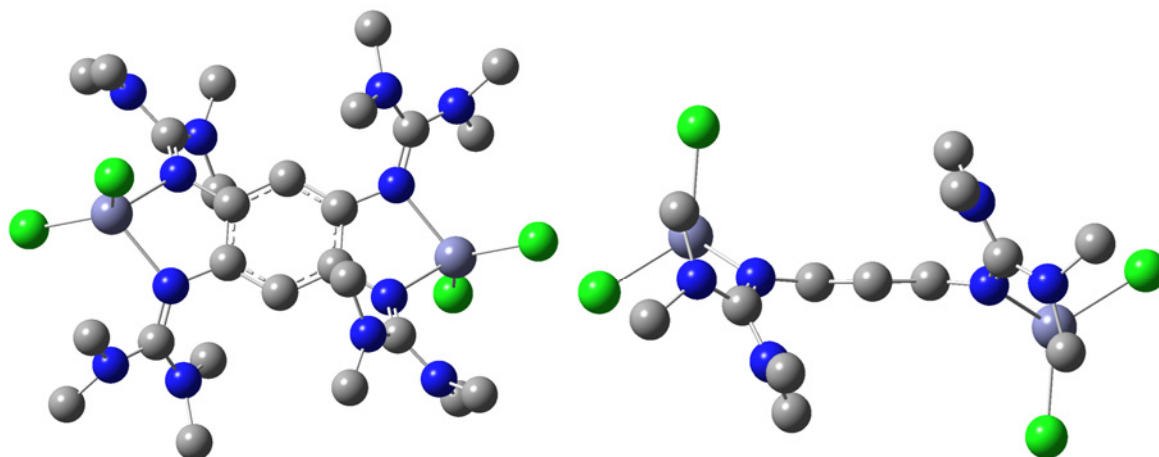


Abbildung 3.3.5.5: berechnete Struktur von syn-syn-[(ZnCl₂)₂(ttmgb)] mit Gaussian09 [Gau09] und B3LYP/def2-TZVP [Lee88], [Bec93], [Ste94], [Wei05]. Strukturoptimierung erfolgte aus den Kristalldaten. Zn (graublau), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

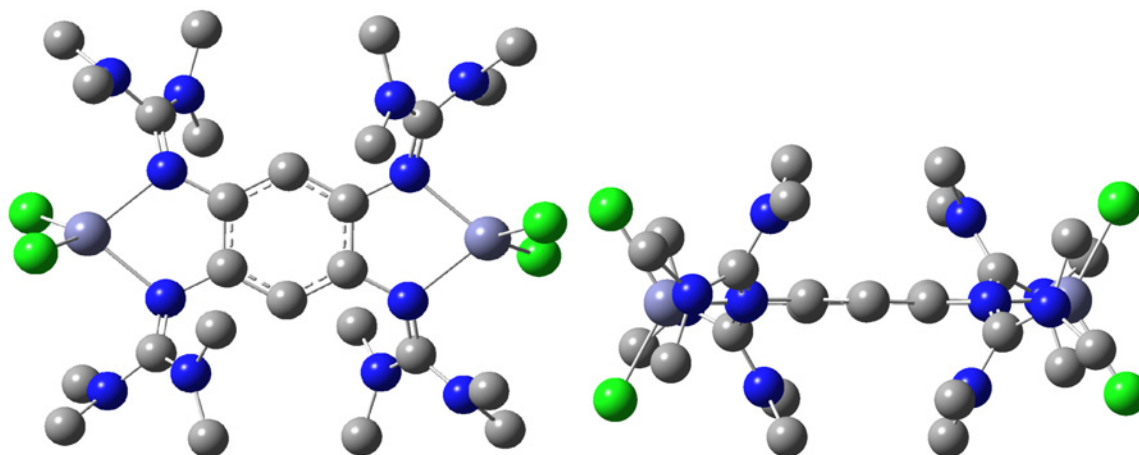


Abbildung 3.3.5.6: berechnete Struktur von anti-anti-[(ZnCl₂)₂(ttmgb)] mit Gaussian09 [Gau09] und B3LYP/def2-TZVP [Lee88], [Bec93], [Ste94], [Wei05]. Zn (graublau), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

3.3.6 [(ZnCl₂)(ttmgbH₂)] [ZnCl₄]

Bei der Reaktion von ttmgb und ZnCl₂ an Luft konnten aus CH₂Cl₂ farblose Einkristalle isoliert werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Wie in Abbildung 3.3.6.1 sichtbar ist eine Zinkchlorideinheit an zwei Guanidinen koordiniert. Die anderen beiden Guanidineinheiten wurden protoniert. Diese Wasserstoffatome bilden intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zum [ZnCl₄]²⁻-Gegenion aus. Im Gegensatz zu allen bisherigen Zinkkomplexen mit aromatischen Bis- und Tetrakisguanidinliganden ordnen sich die Guanidineinheiten im Kristall trans zueinander an wie Abbildung 3.3.6.2 zeigt. Vermutlich

spielen die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zum Gegenion eine Rolle. Die am Zinkchlorid koordinierten Guanidineinheiten werden dann auf Grund sterischer Effekte in die trans-Position gedrängt. Dabei steht das Zinkatom fast innerhalb der aromatischen Ebene.

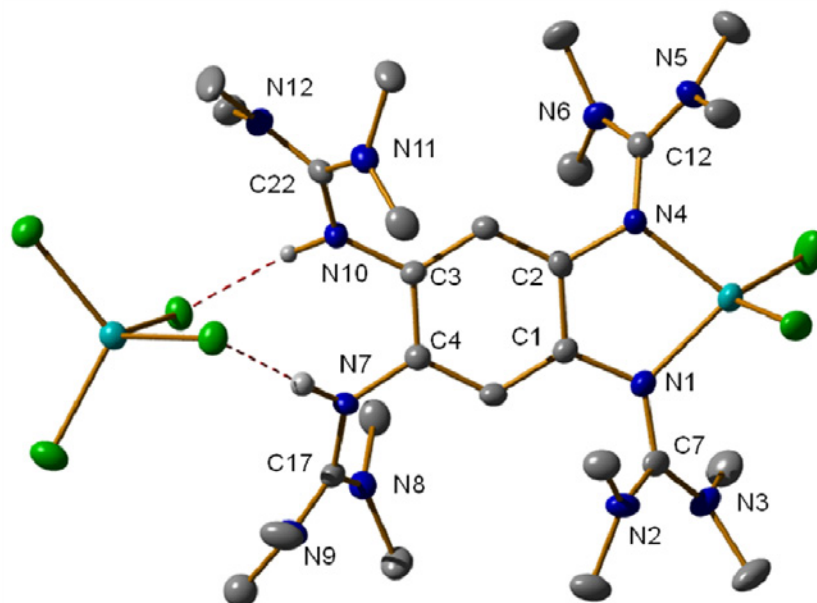


Abbildung 3.3.6.1: Molekülstruktur von $[(\text{ZnCl}_2)(\text{ttmgbH}_2)][\text{ZnCl}_4]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Protonierung der Guanidineinheiten übt großen Einfluss auf die Bindungslängen innerhalb der Guanidineinheit aus. So sind die Bindungslängen zwischen C17 und N9 mit 132.4 pm und C22 und N12 mit 132.8 pm besonders kurz. Die Bindungslängen zwischen C17 und N8 mit 134.1 pm und zwischen C22 und N11 mit 133.9 pm dagegen fallen etwas länger aus. Die Bindungsabstände zwischen C17 und N7 und C22 und N10 sind mit 136.3 pm beziehungsweise 134.7 pm am längsten, obwohl sie sowohl im freien Liganden als auch im $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgb})]$ -Komplex den größten Doppelbindungsanteil aufweisen. Auch innerhalb der Guanidineinheiten, die an das Zinkchlorid koordiniert sind, übt die Protonierung noch einen gewissen Einfluss aus. So gleichen sich sämtliche Kohlenstoff-Stickstoff-Bindungen mit 133.5 pm bis 135.5 pm einander an, sodass der Doppelbindungsanteil auf die gesamte Guanidineinheit verteilt ist.

Die Bindungslängen zwischen dem aromatischen System und den Guanidineinheiten unterscheiden sich etwas voneinander. So sind die Bindungslängen zwischen C1 und N1 mit 140.7 pm und C2-N4 mit 141.3 pm etwas kleiner als zwischen C5-N4 mit 141.4 pm und C4-N10 mit 141.5 pm. Der Bisswinkel der Guanidineinheiten fällt mit 83.74° geringfügig größer aus als im $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgb})]$ -Komplex mit 82.87° . Auch der Cl-Zn-Cl-Bindungswinkel fällt mit

115.10° größer aus. Die Zink-Stickstoff-Bindungen sind mit 201.0 pm und 203.1 pm im Schnitt etwas kürzer als im $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgb})]$ -Komplex mit 203.8 pm. Die Zink-Chlorid-Bindungsabstände mit 223.7 pm und 224.1 pm gegenüber 223.6 pm und 223.7 pm geringfügig größer.

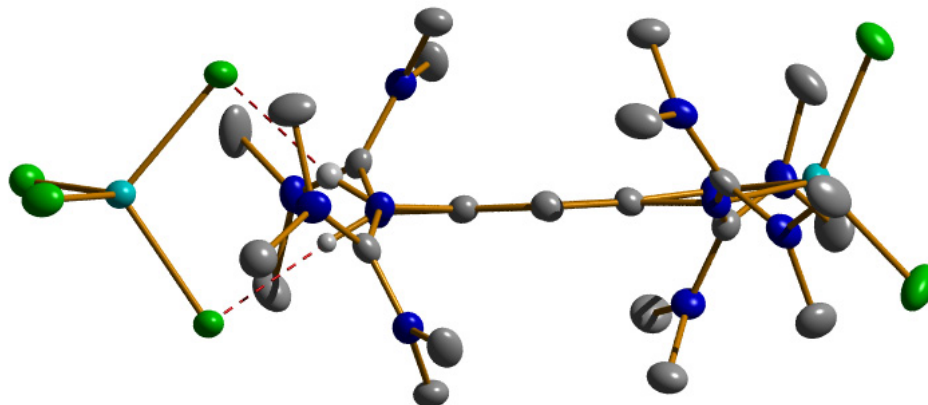


Abbildung 3.3.6.2: Molekülstruktur von $[(\text{ZnCl}_2)(\text{ttmgbH}_2)][\text{ZnCl}_4]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

3.3.7 $[(\text{Zn}(\text{Et})_2)_2(\text{ttmgb})]$

Wie auch schon die Bisguanidinliganden wurde das ttmgb mit Diethylzink umgesetzt, um die Auswirkungen einer im Vergleich zu Zinkchlorid etwas schwächeren Lewisäure in Bezug auf Bindungsstärke, Bindungslagen und Bindungswinkel zum Guanidinliganden zu untersuchen. Der bei der Umsetzung des ttmgb-Liganden mit Diethylzink entstandene $[(\text{Zn}(\text{Et})_2)_2(\text{ttmgb})]$ -Komplex weist viele Gemeinsamkeiten mit dem zuvor beschriebenen $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgb})]$ -Komplex auf. Auch dieser Komplex besitzt nahezu C_s -Symmetrie, wie die Abbildungen 3.3.7.1 und 3.3.7.2 zeigen. Ein Zinkatom befindet sich wie in Abbildung 3.2.7.2 zu sehen unterhalb der aromatischen Ebene, das andere oberhalb. Die Guanidineinheiten zeigen in die jeweils andere Richtung und stehen wieder syn zueinander.

Die Koordination des Diethylzinks führt wie schon im Falle des Zinkchlorid-Komplexes zu einer Elongation der formalen Iminbindung von 128.8 pm und 129.1 pm im freien Liganden auf 130.7 beziehungsweise 131.1 pm im Diethylzinkkomplex. Die Kohlenstoff-Amin-Bindungen im $[(\text{Zn}(\text{Et})_2)_2(\text{ttmgb})]$ -Komplex liegen zwischen 135.4 pm und 138.5 pm. Wie schon bei den Bisguanidinkomplexen ist der Doppelbindungscharakter der formalen Iminfunktion somit stärker auf die gesamte Guanidineinheit verteilt, als im freien Liganden, aber deutlich weniger als im Zinkchloridkomplex. Dies deutet wiederum auf eine schwächere Metall-Ligand-Wechselwirkung als im Zinkchloridkomplex hin.

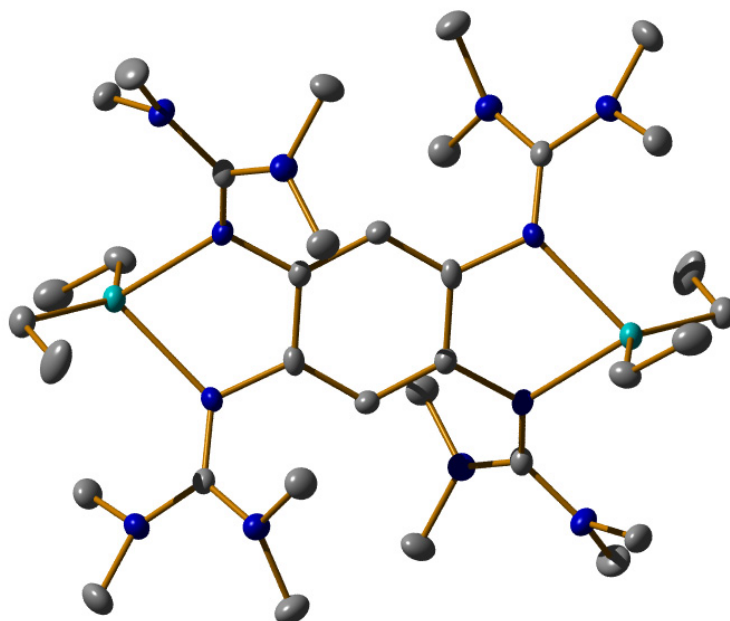


Abbildung 3.3.7.1: Molekülstruktur von $[(\text{Zn}(\text{Et})_2)_2(\text{tmgb})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

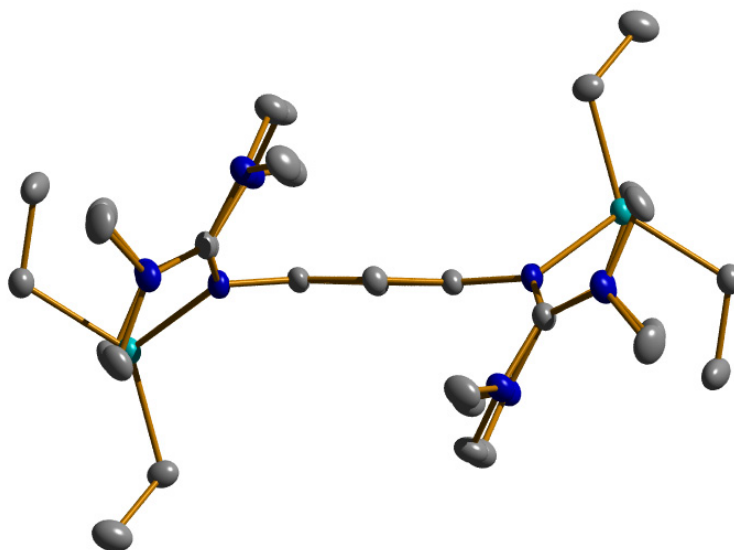


Abbildung 3.3.7.2: Molekülstruktur von $[(\text{Zn}(\text{Et})_2)_2(\text{tmgb})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die durch jeweils zwei Etylseinheiten und den Biguanidinliganden verzerrt tetraedrisch koordinierten Zinkatome, ragen durch die envelope-type Faltung der fünfgliedrigen Metallzyklen wie in Abbildung 3.3.7.2 sichtbar um 115.3 pm aus der aromatischen Ebene heraus. Dies ist deutlich mehr als im entsprechenden Zinkchloridkomplex mit 75.0 pm, während in den bisher vorgestellten Bisguanidinkomplexen der Abstand des Zinks zur aromatischen Ebene bei den Zinkchloridkomplexen größer war

als bei den Diethylzinkkomplexen. Der Bisswinkel des Bisguanidins ist mit 75.36° deutlich kleiner als im ttmgb-Zinkchloridkomplex und mit dem des Diethylzink-btmgb-Komplexes mit 75.02° vergleichbar. Der C-Zn-C-Bindungswinkel liegt mit 137.10° genauso wie, die Zink-Stickstoff-Bindungenlängen mit 220.0 pm und 223.29 pm und die Zink-Kohlenstoff-Bindungsabstände mit 201.5 und 201.9 pm im Bereich der anderen bisher beschriebenen Diethylzinkkomplexen.

Sowohl die Daten aus den IR-Messungen als auch aus den NMR-Experimenten bestätigen die schwächere Metall-Ligand-Wechselwirkung im Diethylzinkkomplex gegenüber dem Zinkchloridkomplex. So liegt die Wellenzahl der charakteristischen C=N-Valenzschwingungsbande im $[(\text{Zn}(\text{Et})_2)_2(\text{ttmgb})]$ -Komplex bei 1549 cm^{-1} zwischen der des freien Liganden mit 1597 cm^{-1} und der des Zinkchloridkomplexes mit 1533 cm^{-1} . Die chemischen Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum der quartären Kohlenstoffatome der Guanidineinheit beträgt 160.54 ppm im Diethylzinkkomplex, verglichen mit 158.27 ppm im freien Liganden und 164.36 ppm im Zinkchloridkomplex.

Im ^1H -NMR Spektrum von $[(\text{Zn}(\text{Et})_2)_2(\text{ttmgb})]$ liegt die chemische Verschiebung der aromatischen Protonen bei 5.39 ppm in deuteriertem Methylenchlorid, die Protonen der Methylgruppen der Guanidineinheiten ergeben ein breites Signal bei 2.1 bis 3.1 ppm. Im Gegensatz zu den anderen Diethylzinkkomplexen spalten die Ethylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum von $[(\text{Zn}(\text{Et})_2)_2(\text{ttmgb})]$ schon bei Raumtemperatur in zwei Quartettsignale bei -0.33 ppm und -0.46 ppm für die CH_2 -Gruppen und ein Multiplett bei 0.95 ppm für die CH_3 -Gruppen auf.

3.4 Zusammenfassung der strukturellen Untersuchungen der Zinkkomplexe mit Bis- und Tetrakisguanidinliganden, sowie deren Verhalten in Lösung

Bei allen hier synthetisierten Zinkkomplexen mit aromatischen Bisguanidin- und Tetrakisguanidinliganden (GFA-2 und GFA-4) handelt es sich um κ^2 -Komplexe. Das Zinkatom wird in sämtlichen Komplexen verzerrt tetraedrisch von je zwei Iminstickstoffatomen der Guanidineinheiten und von je zwei Chloridionen beziehungsweise Ethylgruppen koordiniert. Dabei bildet das Zink nur zu den Iminstickstoffatomen der Guanidineinheit eine koordinative Bindung aus. Eine Wechselwirkung mit den Aminostickstoffatomen konnte nicht beobachtet werden. In allen Komplexen wird eine im Vergleich zu den freien Liganden gleichmäßigere Verteilung des Doppelbindungscharakters

auf die gesamte Guanidineinheit beobachtet. Das bedeutet, dass die Iminbindungsabstände deutlich länger werden, während die Aminbindungen entsprechend kürzer werden. Dieser Effekt lässt sich dadurch erklären, dass die Guanidine neben σ -Donoreigenschaften auch π -Donoreigenschaften besitzen. Auf Grund der kürzeren Zink-Ligand-Bindungsabstände und den damit stärkeren Metall-Ligand-Wechselwirkungen ist dieser Effekt in den Zinkchloridkomplexen stärker ausgeprägt als in den Diethylzinkkomplexen. Die Verbrückung der Guanidineinheiten durch Ethylenbrücken führt nur zu geringen strukturellen Unterschieden wie der Vergleich zwischen den btmgb- und den bdmegb-Komplexen zeigt. Deutliche strukturelle Unterschiede zwischen den einkernigen btmgb-Komplexen und dem zweikernigen ttmgb-Komplexen können bezüglich Bindungslängen und -winkeln nicht festgestellt werden, sodass festhalten werden muss, dass sich die beiden Zinkeinheiten kaum gegenseitig beeinflussen. Im Gegensatz zum $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgbp})]$ -Komplex, bei dem sich das Zinkatom auf Grund der größeren Flexibilität durch die Drehung um die C-C-Achse auf der Höhe dieser Achse befindet, befindet sich das Zink in allen GFA-2- und GFA-4-Komplexen mit dem starrem aromatischen Gerüst außerhalb der aromatischen Ebene. Die Guanidineinheiten stehen in diesen Komplexen in der Kristallstruktur syn zueinander. Sowohl die Bindungsabstände der Zn-N-Bindungen als auch der Iminbindungen deuten darauf hin, dass der btmgn-Ligand stärker an das Zinkatom bindet als der btmgb-Ligand. Die Entfernung des Zinkatoms zur aromatischen Ebene in der Kristallstruktur kann nicht als Maß der Bindungsstärke dienen, da wie das Beispiel des $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgb})]$ -Komplexes zeigt die Auslenkung aus der aromatischen Ebene die mittels DFT-Rechnung bestimmt wurde stark von der Auslenkung im Kristall abweicht. Dies lässt zusammen mit dem in Lösung beobachteten schnellen dynamischen Prozess darauf schließen, dass die Potentialkurve für die Auslenkung des Zinks aus der aromatischen Ebene relativ flach sein muss, sodass im Kristall Packungseffekte eine Rolle spielen.

In Lösung konnte ein dynamischer Prozess beobachtet werden, der durch ein Durchschwingen des Zinks und der Guanidineinheiten durch die aromatische Ebene erklärt werden kann, wie durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bei variablen Temperaturen in Kooperation mit Prof. Dr. Enders gezeigt werden konnte. Weiterführende Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe zeigen, dass sich dieser Mechanismus ebenfalls auf andere (verzerrt) tetraedrisch koordinierte Komplexe, sowohl mit Hauptgruppenelementen wie Aluminium und Magnesium, als auch auf Übergangsmetalle wie Kobalt [Kön08] und Nickel [Roq11] übertragen lassen. Die synthetisierten Zinkbisguanidinkomplexe wurden auf Grund der großen strukturellen Ähnlichkeiten zu den Nickelbisguanidinkomplexen als Modellverbindung für die diamagnetische Komponente der chemischen Verschiebung im paramagnetischen NMR-Spektrum eingesetzt [Roq11]. Zusätzlich zu dem beschriebenen Durchschwingmechanismus kann bei sehr tiefen Temperaturen bei btmgb- und ttmgb-

Komplexen eine syn-anti-Isomerisierung der Guanidineinheiten beobachtet werden, wie in den Kapiteln 3.1.4 und 3.3.5 beschrieben wurde. Während die Verbrückung der Guanidineinheiten durch Ethylenbrücken nur zu geringen strukturellen Unterschieden führt, unterscheidet sich das Verhalten des $[\text{ZnCl}_2(\text{bdmgeb})]$ -Komplex deutlich von dem des btmgb -Komplexes. Auch bei sehr tiefen Temperaturen konnte keine Aufspaltung der Methlensignale beobachtet werden. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass die freie Drehbarkeit um die C-N-Aminbindung durch die Ethylenverbrückung der Guanidingruppe aufgehoben ist. Dies hat zur Folge, dass in Lösung der sterische Anspruch der Guanidineinheit abnimmt, sodass die Zinkchlorideinheit und die Guanidineinheiten auch bei tiefen Temperaturen noch frei durch die aromatische Ebene schwingen können.

3.5 Zinkkomplexe mit Urea-Bisguanidinliganden

Neben den Iminstickstoffatomen sind prinzipiell auch die Aminstickstoffatome der Guanidineinheiten in der Lage eine Wechselwirkung mit einem Metallzentrum einzugehen beziehungsweise an dieses zu koordinieren. In der Literatur konnte bisher jedoch weder bei Bisguanidinkomplexen noch bei Tetrakisguanidinkomplexen eine direkte Metall-Amin-Bindung nachgewiesen werden. Eine Metall-Amin-Bindung ist schwächer als eine Metall-Iminbindung, sodass die Aminogruppe prinzipiell als hemilabiler Ligand dienen kann. Dies kann interessant für katalytische Reaktionen sein, bei denen ohne die Koordination eines Substrates zu behindern, eine freie Koordinationsstelle am Zentralatom stabilisiert werden muss. Eine solche Bindungssituation, in der eine Aminogruppe einer Guanidineinheit mit dem Zentralatom eine hemilabile Bindung aufbaut, konnte erreicht werden, indem die beiden neuen Bisguanidine tmua (Tetramethylurea-azin) und bdmeu (*N,N*-Dimethylethylenurea-azin) eingesetzt wurden. Das besondere ist dabei der Verzicht eines aromatischen oder aliphatischen Rückgrats, die Iminstickstoffatome der beiden Guanidineinheiten werden stattdessen direkt miteinander verknüpft.

3.5.1 tmua

Der neue tmua Ligand kann durch Umsetzung von Hydrazin mit dem Vilsmeier-Salz 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid synthetisiert werden. Die Aufreinigung

erfolgte über Sublimation im Hochvakuum bei 90 °C. Dabei konnten Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Abbildung 3.5.1.1. zeigt die Kristallstruktur von tmua.

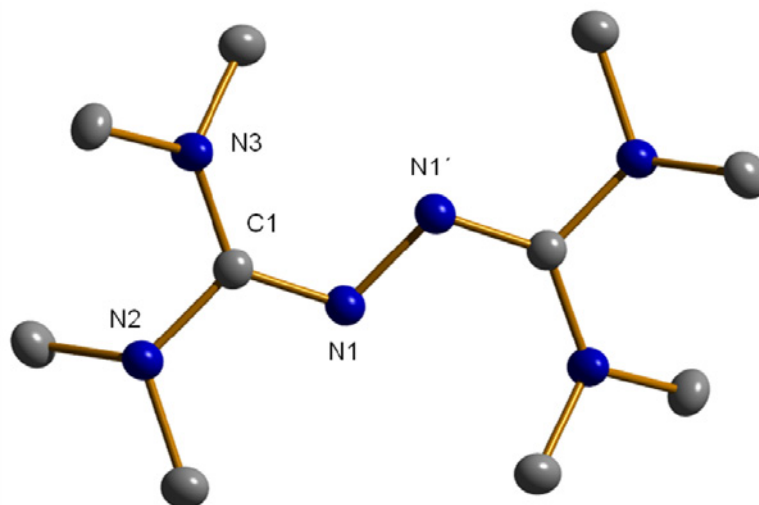


Abbildung 3.5.1.1: Molekülstruktur von tmua. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Das Bisguanidin besitzt in der Kristallstruktur ein Inversionszentrum zwischen den Stickstoffatomen N1 und N1'. Der Iminbindungsabstand zwischen C1 und N1 liegt mit 130.6 pm im charakteristischen Bereich von C=N-Bindungen anderer Bisguanidine. Die Aminbindungsabstände liegen mit 137.1 pm zwischen C1 und N2 und 140.3 pm zwischen C1 und N3 ebenfalls im Bereich anderer Bisguanidine. Der Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen N1 und N1' ist mit 141.5 pm geringfügig kleiner als in dem von Villiers *et al.* 2007 synthetisierten Urea-azin [Cy(H)N]₂C=N-N=C[N(H)Cy]₂ (Cy = cyclohexyl) mit 142.9 pm [Vil07]. Dennoch scheint mit Blick auf die Bindungslängen der Doppelbindungscharakter zwischen den beiden Stickstoffatomen sehr schwach ausgeprägt zu sein. So beträgt der Bindungsabstand der N-N-Einfach-Bindung in Hydrazin 145 pm, die Bindungslänge der N=N-Doppel-Bindung in Diazen nur 125 pm [HoWi01].

Wie schon bei den Bisguanidinen mit aliphatischem Rückgrat ist die Rotation um die C=N-Iminbindung bei Raumtemperatur in Lösung eingeschränkt, während die C-N_{Amin}-Bindungen frei rotieren können. So ergeben sich im ¹H-NMR-Spektrum in deuteriertem Methylenechlorid zwei Signale für die Protonen der Methylgruppen bei einer chemischen Verschiebung von 2.83 ppm und 2.61 ppm. Im ¹³C-NMR-Spektrum liegt das Signal des quartären Kohlestoffs der Guanidineinheit bei 157.32 ppm im Bereich anderer Tetramethylguanidine. Da Hydrazin auch mit ¹⁵N-Isotopenanreicherung kommerziell verfügbar ist, konnte das tmua auch mit ¹⁵N angereicherten Iminstickstoffatomen dargestellt

werden, sodass ein ^{15}N -NMR-Spektrum aufgenommen werden konnte. Das ^{15}N -Signal der Imingruppe besitzt dabei eine chemische Verschiebung von 239.47 ppm.

Im IR-Spektrum liegt die charakteristische C=N-Iminvalenzschwingung von tmua ohne ^{15}N -Anreicherung bei einer Wellenzahl von 1575 cm^{-1} , während sie für tmua das aus ^{15}N -Hydrazin synthetisiert wurde bei einer deutlich kleineren Wellenzahl von 1557 cm^{-1} liegt. Dieser Effekt lässt sich dadurch erklären, dass die größere Masse des ^{15}N -Isotops für eine Verschiebung der Schwingungsbande zu einer kleineren Wellenzahlen im IR-Spektrum führt. Auf die übrigen Wellenzahlen hat die ^{15}N -Isotopenanreicherung fast keinen Einfluss.

3.5.2 $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$

Bei der Umsetzung des tmua-Liganden mit Zinkchlorid in Acetonitril wird der entsprechende $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplex in hohen Ausbeuten erhalten. Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus Acetonitril auskristallisiert werden. Abbildung 3.5.2.1 zeigt die Kristallstruktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$. Dabei ist auffällig, dass im Gegensatz zu den bisherigen Bisguanidinkomplexen die Zinkchlorideinheit nicht an zwei Iminstickstoffatomen gebunden ist, sondern an ein Iminstickstoffatom der einen Guanidineinheit und an ein Aminstickstoffatom der anderen Guanidineinheit. Folglich ist der Komplex unsymmetrisch koordiniert, während der freie Ligand noch symmetrisch mit einem Inversionszentrum aufgebaut ist.

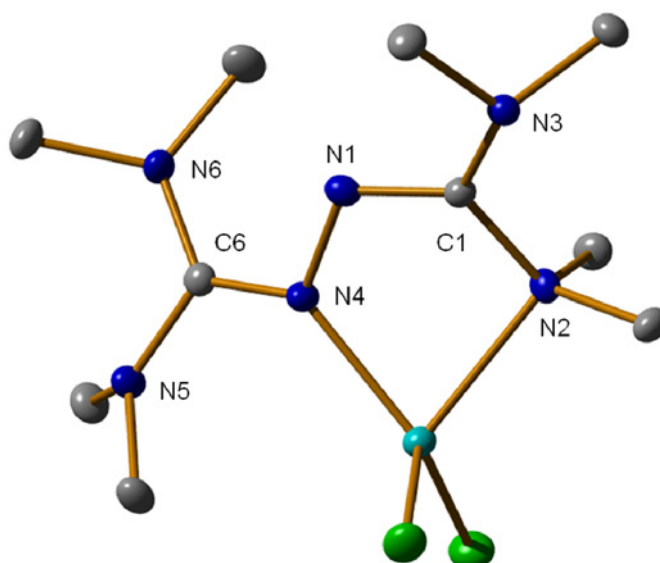


Abbildung 3.5.2.1: Molekülstruktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Durch die Koordination des Zinks entsteht ein fünfgliedriger Metallzyklus wie in Abbildung 3.5.2.1 zu sehen ist. Der Bisswinkel des Bisguanidins ist mit 78.70° der kleinste der bisher vorgestellten Zinkchloridkomplexe. Im Gegensatz dazu fällt der Cl-Zn-Cl-Bindungswinkel mit 118.13° größer als bei den anderen vorgestellten Bisguanidinkomplexen aus. Die Zink-Chlorid-Bindungsabstände fallen mit 221.1 pm und 221.9 pm besonders kurz aus. Der Zink-N4-Bindungsabstand ist mit 200.2 pm der kürzeste aller bisher vorgestellten Zink-N_{imin}-Abstände. Die Bindung zwischen dem Zinkatom und dem Aminstickstoffatom N2 fällt mit 215.5 pm deutlich länger aus und kann wie die weiteren Untersuchungen zeigen als hemilabil angesehen werden.

Der Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen N1 und N4 ist mit 141.6 pm nahezu gleich lang wie im freien Liganden. Die unsymmetrische Koordination des Zinkchlorids übt hingegen großen Einfluss auf die Bindungslängen innerhalb der beiden Guanidineinheiten aus. Die formalen Iminbindungen mit Bindungslängen von 130.6 pm im freien tmua-Liganden verlängern sich im tmua-Komplex am koordinierten Iminstickstoffatom auf 132.2 pm zwischen N4 und C6. Die anderen C-N-Abstände in dieser Guanidineinheit verkürzen sich von 137.1 pm und 140.3 pm im freien tmua auf 136.6 pm zwischen C6 und N5 und 135.2 pm zwischen C6 und N6 im Zinkchloridkomplex. Damit ist wie schon in anderen Bisguanidin-Zinkchlorid-Komplexen der Doppelbindungscharakter über die gesamte Guanidineinheit verteilt. Ganz anders stellt sich die Situation in der über die Aminogruppe an das Zink koordinierte Guanidineinheit dar. Die Iminbindungslänge zwischen N1 und C1 beträgt nur noch 128.6 pm. Damit ist der $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplex der erste Bisguanidin-Zink-Komplex, in dem die Iminbindungen im Durchschnitt kürzer sind als im entsprechenden freien Liganden. Obwohl die Bindung zwischen dem Zinkatom und dem Aminstickstoffatom N2 als hemilabil betrachtet werden kann, ist sie dennoch stark genug um einen Einfluss auf die Bindungslänge zum quartären Guanidinkohlenstoff auszuüben. So beträgt der Bindungsabstand von C1 zu N3 137.8 pm, während der Bindungsabstand von C1 zu N2 durch die Wechselwirkung zum Zinkatom deutlich verlängert wurde und 145.2 pm beträgt.

Die unsymmetrische Koordination der Zinkchlorideinheit zeigt sich auch im IR-Spektrum. So verschiebt sich die Wellenzahl der charakteristischen C=N-Valenzschwingung von 1575 cm^{-1} im freien Liganden auf 1570 cm^{-1} und 1533 cm^{-1} im $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplex. Im Komplex mit dem aus ^{15}N -Hydrazin dargestellten tmua liegen die Wellenzahlen für die C=N-Valenzschwingung, auf Grund der größeren Masse bei kleineren Wellenzahlen. Wie die Bindungslängen der Iminbindung im Kristall vermuten lassen, ist eine Wellenzahl der C=N-Valenzschwingung mit 1562 cm^{-1} etwas größer, die andere mit 1532 cm^{-1} etwas kleiner als im freien Liganden mit 1557 cm^{-1} .

Wie bei den zuvor beschriebenen Bisguanidin-Komplexen, bewirkt die Koordination des Zinkchlorids in den NMR-Spektren insgesamt eine Tieffeldverschiebung, sowohl der ^1H -NMR-Signale, als auch der ^{13}C -NMR-Signale. Während im freien tmua-Liganden die chemischen Verschiebungen der Methylsignale im ^1H -NMR noch bei 2.83 ppm und 2.61 ppm lagen, liegen sie im $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplex bei durchschnittlich 2.88 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum liegt das Signal für das quartäre Kohlenstoffatom im freien tmua-Liganden bei 157.32 ppm. Im Zinkchloridkomplex zeigt sich wie erwartet eine Aufspaltung in zwei Signale bei 162.59 ppm und 154.43 ppm.

Da im $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplex nur ein Iminstickstoffatom an das Zink gebunden ist, steht das zweite Iminstickstoffatom für eine weitere koordinative Bindung zur Verfügung. Auf Grund der strukturellen Eigenschaften des $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplexes, besteht somit die Möglichkeit ein zweites Metall an den tmua-Liganden zu komplexieren. Die beiden Metallatome würden sich vermutlich in relativ großer räumlicher Nähe zueinander befinden, was zu einer katalytisch interessanten Verbindung führen könnte, wie ein Blick auf dinukleare hydrolysierende Enzyme [Sot98], [Che94], [Bur92] zeigt. Neben einem zweikernigen Zinkkomplex wäre auch die Entstehung einer polymeren Kettenstruktur denkbar.

Bei der Reaktion des tmua-Liganden mit einem Überschuss Zinkchlorid entstand ein schwer löslicher weißer Feststoff. Bis zum jetzigen Zeitpunkt ist es nicht gelungen Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, zu züchten. Die massenspektrometrische Analyse brachte ebenfalls keinen Nachweis einer zweikernigen Verbindung. Das ^1H -NMR Spektrum zeigte zwei neue tieffeldverschobene Signale der Methylgruppen an, wie sie bei einer weiteren Koordination einer Zinkchlorideinheit zu erwarten sind. Die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums war auf Grund der geringen Löslichkeit nicht möglich. Auf Grund der chemischen Verschiebung der NMR-Signale kann davon ausgegangen werden, dass eine Koordination eines weiteren Zinkchlorids stattgefunden hat, auch wenn die Struktur der Verbindung nicht aufgeklärt werden konnte.

3.5.3 Dynamische Prozesse von Urea-Bisguanidinkomplexen

Um die dynamischen Prozesse von Urea-Bisguanidinkomplexen in Lösung zu untersuchen, wurden NMR-Spektroskopische-Untersuchungen bei variabler Temperatur durchgeführt. Abbildung 3.5.3.1 zeigt das VT-NMR-Spektrum des $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplexes von $-60\text{ }^\circ\text{C}$ bis $60\text{ }^\circ\text{C}$ in deuteriertem Chloroform. Dabei erkennt man, dass bei einer Temperatur von $60\text{ }^\circ\text{C}$ die Protonen der Methylgruppen der Guanidineinheiten ein einziges

Singulettsignal ergeben. Bei Raumtemperatur spaltet das Signal in drei Signale im Verhältnis von 1:2:1 auf. Bei 0 °C sind vier Methylsignale im Verhältnis 1:1:1:1 im Spektrum zu erkennen. Bei noch tieferen Temperaturen findet eine weitere Aufspaltung statt. Um dieses Verhalten in Lösung zu verstehen und einen möglichen Mechanismus zu beschreiben, musste im ersten Schritt eine Zuordnung der Signale getroffen werden. Dazu wurden 2D-NMR Experimente bei 0 °C durchgeführt.

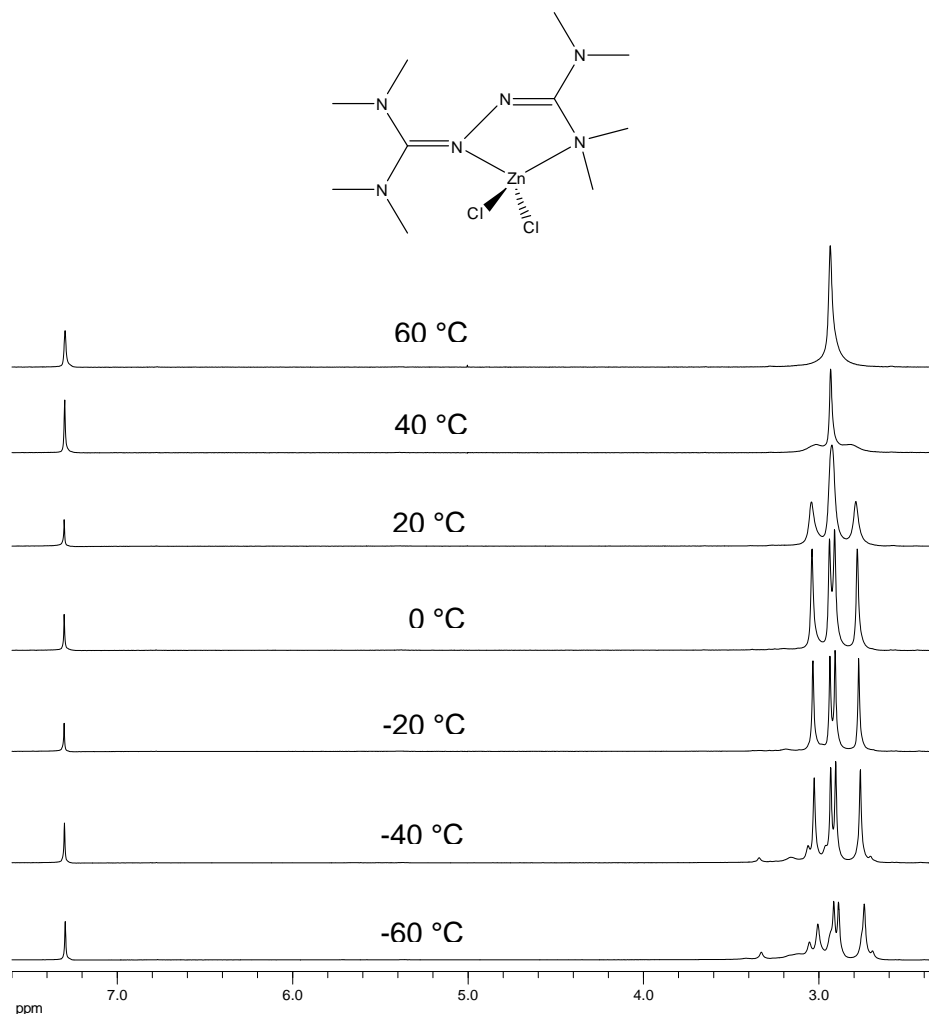


Abbildung 3.5.3.1: VT-NMR Spektrum von $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ in CD_3Cl (200.13 MHz).

Mit Hilfe der gängigen 2D-NMR-Experimente gelang diese Zuordnung aber nicht vollständig, weshalb der in Kapitel 3.5.1 beschriebene tmua-Ligand mit ^{15}N angereichertem Iminstickstoffatom eingesetzt wurde. Im ^{15}N -Spektrum des Zinkchloridkomplexes sind zwei Dublettsignale der Iminstickstoffatome bei 265.55 ppm und 180.72 ppm sichtbar. Die chemische Verschiebung des ^{15}N -Iminstickstoffatoms im freien tmua-Liganden liegt mit 239.47 ppm zwischen den Signalen des $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplexes. Da die chemische Verschiebung des freien Liganden aber deutlich näher am Signal bei 265.55 ppm liegt kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei diesem um das nichtkoordinierte Iminstickstoffatom handelt. Somit war es möglich durch ^{15}N - ^1H -Korrelation eine Zuordnung

der einzelnen ^1H -NMR-Signalen zu den jeweiligen Methylgruppen zu treffen. Abbildung 3.5.3.2 zeigt das N-H-Korrelationsspektrum und den $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplex mit den zugeordneten NMR-Signalen.

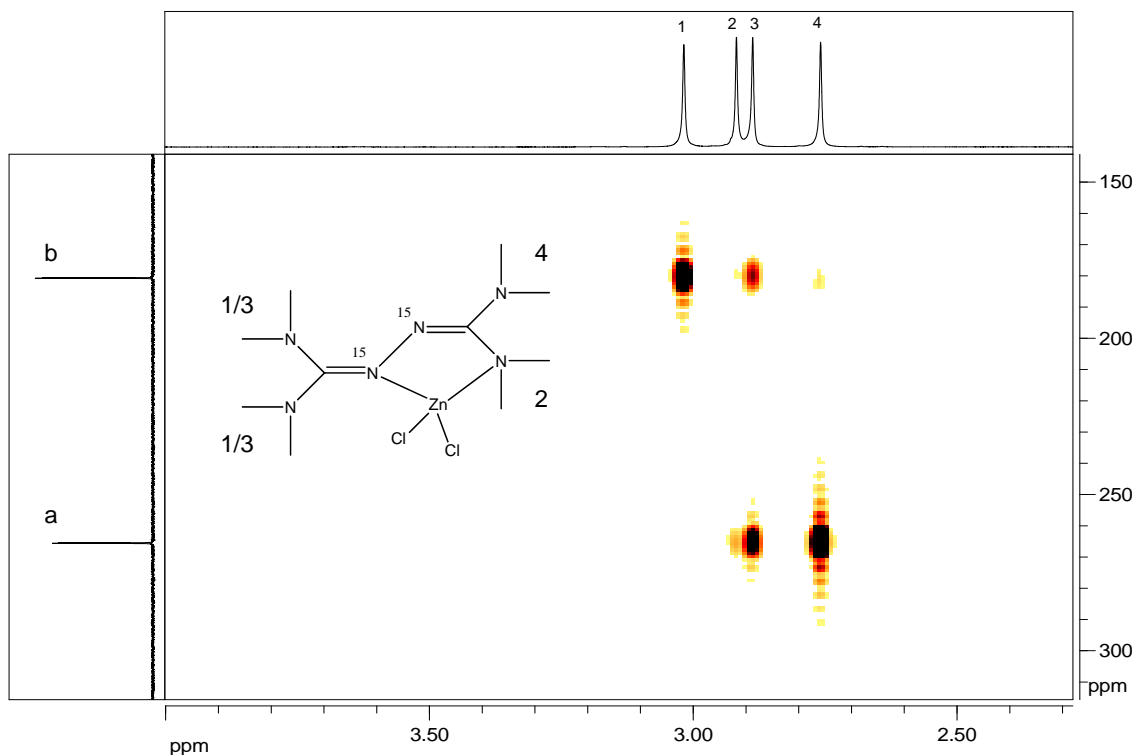


Abbildung 3.5.3.2: ^{15}N - ^1H -Korrelationsspektrum mit zugeordneten ^{15}N und ^1H -Signalen.

Das Abbildung 3.5.3.1 dargestellte temperaturabhängige Verhalten im NMR-Spektrum des $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplexes in Lösung kann durch das Auftreten zweier dynamischer Prozesse erklärt werden. Der erste relativ schnell ablaufende Prozess führt zu einem Austausch zwischen den beiden mittleren Signalen Me2 und Me3, sowie zwischen den beiden äußeren Signalen Me1 und Me4. Eine mögliche Erklärung ist das in Abbildung 3.5.3.3 dargestellte schnelle Herumklappen der Zinkchlorideinheit von der einen Seite des tmua-Liganden auf die andere Seite.

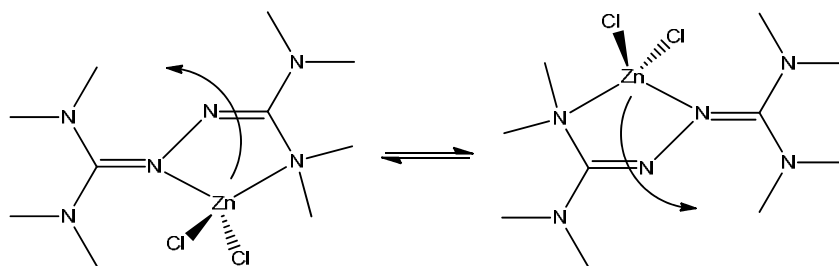


Abbildung 3.5.3.3: Austauschmechanismus in Lösung.

Bei diesem Prozess werden sowohl die Zinkiminbindung, als auch die Zinkaminbindung gebrochen und an der jeweils anderen Guanidineinheit erneut geknüpft.

Dadurch ist es schwierig über diesen Weg Informationen über die Stärke der hemilabilen Zinkaminbindung zu erhalten. Möglicherweise bildet am Übergangszustand das Zinkatom eine koordinative Bindung mit beiden Iminstickstoffatomen aus. Mit Hilfe der Linienbreitenanalyse kann für diesen Prozess die Gibbs'sche freie Aktivierungsenergie auf ein ΔG^\ddagger bei 313 K von 66 kJ/mol geschätzt werden. Die Arrhenius Aktivierungsenergie kann auf 51 ± 3 kJ/mol geschätzt werden, die Aktivierungsenthalpie auf 49 ± 3 kJ/mol und die Aktivierungsentropie auf -57 ± 10 JK/mol. Der zweite langsamer ablaufende Prozess führt zu einem Austausch von den beiden mittleren Signalen Me2 und Me3 mit den beiden äußeren Signalen Me1 und Me4. Dieser Prozess könnte einer Rotation um die Iminbindung entsprechen, die zu einem Austausch der beiden NMe₂-Gruppen einer Guanidineinheit führt. Für diesen Prozess wird die Gibbs'sche freie Aktivierungsenergie auf ein ΔG^\ddagger bei 313 K von 74 kJ/mol geschätzt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die hemilabile Aminogruppe nicht nur im Feststoff an das Zinkatom gebunden ist, sondern auch in Lösung eine gewisse Stabilität besitzt. Um mehr über die Bindungsstärke dieser Bindung zu erfahren wurden auch temperaturabhängige NMR-Experimente in einem koordinierenden Lösungsmittel wie Acetonitril durchgeführt.

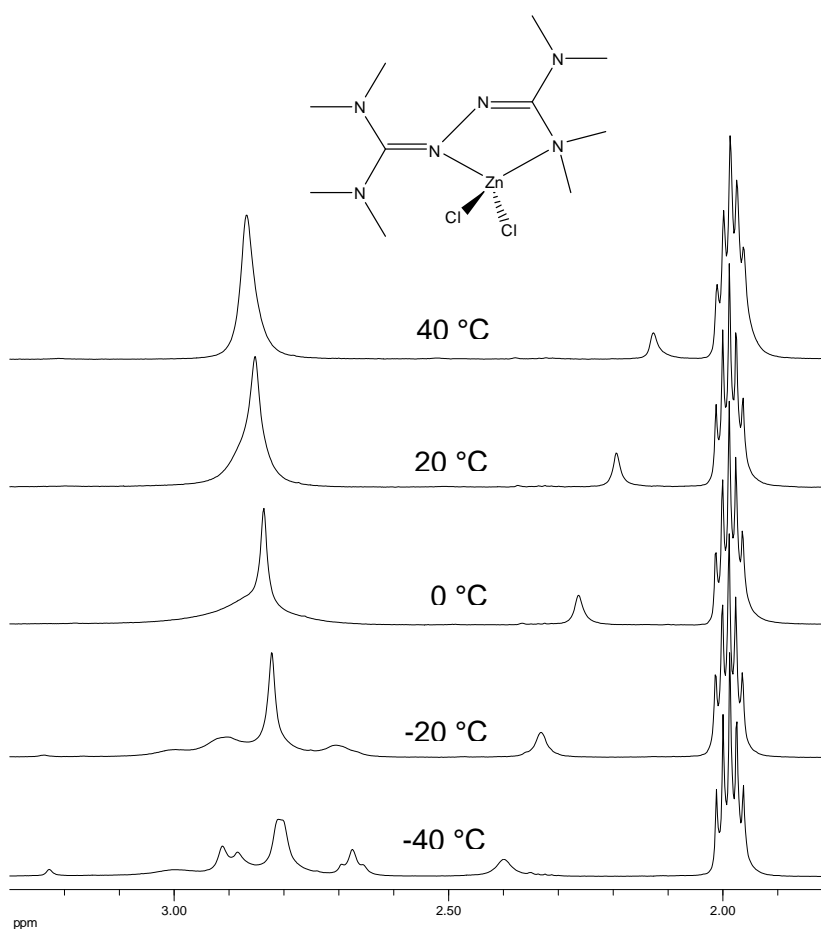


Abbildung 3.5.3.4: VT-NMR Spektrum von [ZnCl₂(tmua)] in CD₃CN (200.13 MHz).

In Abbildung 3.5.3.4 ist das ^1H -VT-NMR des $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplexes in deuteriertem Acetonitril gezeigt. Wie zu erkennen, fallen dort die Protonensignale der Methylgruppen, schon bei $40\text{ }^\circ\text{C}$ zusammen. Selbst bei Raumtemperatur ist nur ein Signal mit einer breiten Schulter zu erkennen. Erst bei Temperaturen von weniger als $-20\text{ }^\circ\text{C}$ kommt es zu einer Aufspaltung der Methylsignale. Das bedeutet, dass die beiden zuvor beschriebenen dynamischen Prozesse in Acetonitril deutlich schneller ablaufen als in Chloroform. Eine möglich Erklärung wäre die in Abbildung 3.4.3.5 dargestellte Koordination von Acetonitril am Zinkatom als Konkurrenz zur hemilabilen Aminogruppe.

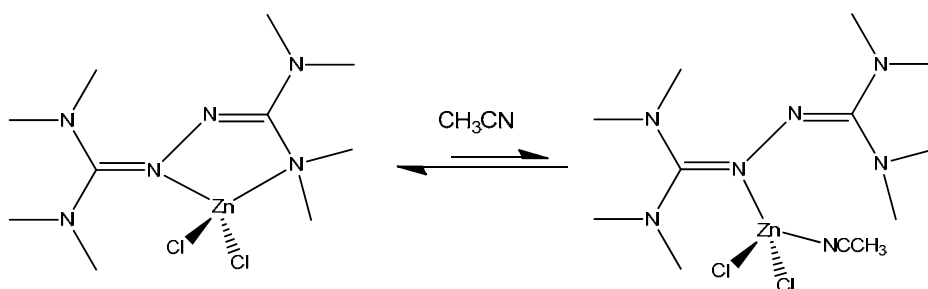


Abbildung 3.5.3.5: Konkurrenz zwischen der Koordination von Acetonitril und der hemilabilen Aminogruppe am Zinkatom.

Um diese Annahme zu überprüfen wurde quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Abbildung 3.5.3.6 zeigt die berechnete Minimumstruktur des durch die Substitution der Aminogruppe durch ein Acetonitril entstandenen $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})(\text{CH}_3\text{CN})]$ -Komplexes.

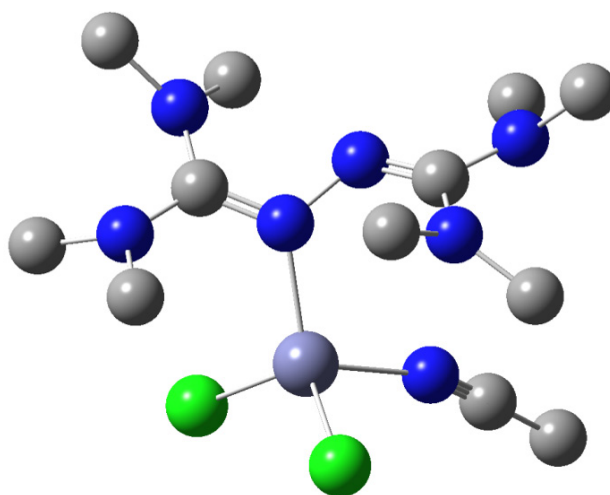


Abbildung 3.5.2.6: berechnete Struktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})(\text{CH}_3\text{CN})]$ mit Gaussian09 [Gau09] und B3LYP/def2-TZVP [Lee88], [Bec93], [Ste94], [Wei05]. Zn (graublau), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der berechnete Acetonitrilkomplex ist, wie die Ergebnisse zeigen, im Vergleich zu den Edukten energetisch etwas ungünstiger. Die berechneten Energie liegen bei

$\Delta E = 0.4$ kJ/mol, $\Delta H^0 = 4.7$ kJ/mol und $\Delta G^0 = 33.5$ kJ/mol. Dies bedeutet, dass die Reaktion leicht endergonisch ist und damit das in Abbildung 3.5.3.5 gezeigte Gleichgewicht auf der linken Seite liegen muss. Somit trägt die in Abbildung 3.5.3.6 gezeigte Struktur vermutlich wenig zu dem unterschiedlichen Verhalten des $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplexes in verschiedenen Lösungsmitteln bei. Gleichwohl wird der Übergangszustand der dynamischen Prozesse in Lösung durch das Lösungsmittel beeinflusst und wie im Falle von Acetonitril energetisch abgesenkt.

3.5.4 $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ als Katalysator in der ROP von Lactid

Die semistabile Bindung zwischen der Aminogruppe des tmua-Liganden und dem Zentralatom könnte für katalytische Reaktionen eine interessante Rolle spielen. Zinkguanidin-Komplexe werden als Katalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation von Lactid zur Synthese des biologisch abbaubaren Kunststoffes Polylactid verwendet [Bör07]. Im Falle des $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ ist anzunehmen dass es zu einer Öffnung der Zink-Aminbindung und Koordination des Substrats kommt. Abbildung 3.5.4.1 zeigt die berechnete Struktur des möglichen $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})(\text{Lactid})]$ -Komplexes.

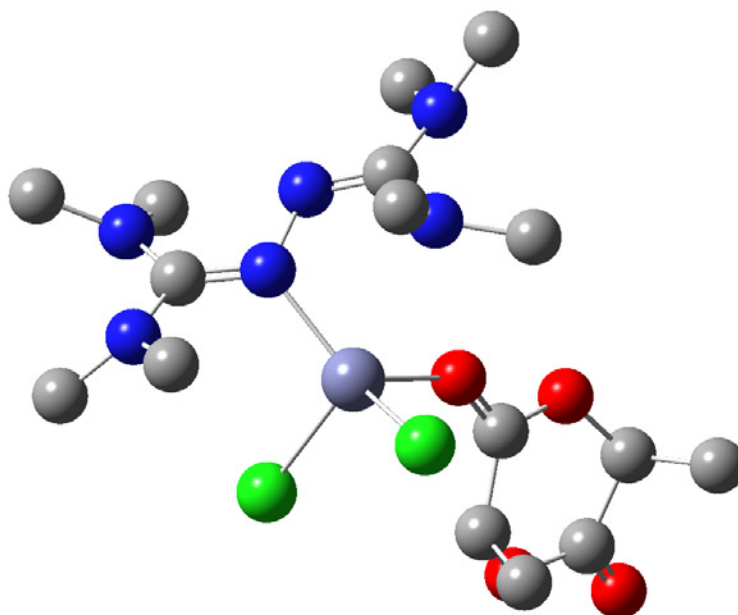


Abbildung 3.5.4.1: berechnete Struktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})(\text{Lactid})]$ mit Gaussian09 [Gau09] und B3LYP/def2-TZVP [Lee88], [Bec93], [Ste94], [Wei05]. Zn (graublau), Cl (grün), O (rot), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der berechnete $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})(\text{Lactid})]$ -Komplex ist im Vergleich zu den Edukten mit berechneten Energie von $\Delta E = 3.2$ kJ/mol, $\Delta H^0 = 0.7$ kJ/mol und $\Delta G^0 = 44.2$ kJ/mol

energetisch etwas ungünstiger. Da die Ringöffnungspolymerisation von Lactid häufig in der Schmelze durchgeführt wird und somit höhere Temperaturen gegeben sind, ist der berechnete $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})](\text{Lactid})$ -Komplex durchaus als Initiator-Komplex denkbar.

Der $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplex wurde in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Herres-Pawlis auf katalytische Aktivität in der ROP von Lactid getestet. Die Reaktion wurde in der Schmelze bei 135 °C über einen Zeitraum von 24 h durchgeführt. Dabei wurde auch getestet ob die Zugabe eines Initiators notwendig ist oder ob der $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplex selbst die Polymerisation initiieren kann. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.5.4.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.5.4.1: Ergebnisse der Polymerisation von Lactid mit $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ als Katalysator in der Lactidschmelze bei 135 °C. Die Versuche wurden von der Arbeitsgruppe von Dr. Herres-Pawlis durchgeführt.

| [Komplex]/ [Monomer] | Polymeri- sationszeit [h] | Zugabe von Benzylalkohol | Umsatz [%] | M_n [g/mol] | M_w [g/mol] | PD |
|-------------------------|------------------------------|-----------------------------|---------------|------------------|------------------|------|
| 1:500 | 24 | nein | 87 | 18300 | 29600 | 1.63 |
| 1:500 | 24 | nein | 90 | 18500 | 29700 | 1.61 |
| 1:500 | 24 | 1 Äquivalent | 91 | 17000 | 28200 | 1.66 |
| 1:500 | 24 | 1 Äquivalent | 93 | 15800 | 25700 | 1.62 |

Wie in Tabelle 3.5.4.1 zu erkennen ist, ist die Zugabe eines Initiators nicht notwendig. Das bedeutet, dass der $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplex neben seiner katalytischen Aktivität auch im Stande ist die Polymerisation zu initiieren. Der Umsatz zum Polylactid ist mit ungefähr 90% höher als bei vergleichbaren Zinkchloridkomplexen wie der $[\text{ZnCl}_2(\text{btmge})]$ -Komplex mit 60-80% Umsatz [Bör07]. Die gewichtsgemittelten Molekulargewichte sind im Bereich anderer Zinkchloridkomplexe, der Polydispersitätsindex ist für die Verwendung von Zinkchloridkomplexen als Katalysatoren relativ klein. Die Vorteile einer semistabilen Zink-Aminbindung kommen möglicherweise unter diesen relativ drastischen Reaktionsbedingungen in der Lactidschmelze nicht in vollem Umfang zum tragen. Dennoch zeigt der $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplex katalytische Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid. Möglicherweise eignet sich dieses neue Strukturmotiv eines Bisguanidinkomplexes mit einer hemilabilen Metall-Aminbindung auch für andere katalytische Reaktionen.

3.5.5 [ZnCl₃(tmuaH)]

Bei der Reaktion von tmua und ZnCl₂ an Luft konnten aus CH₃CN beziehungsweise CH₂Cl₂ farblose Einkristalle isoliert werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Kristallstruktur des entstandenen [ZnCl₃(tmuaH)]-Komplexes ist in Abbildung 3.5.5.1 gezeigt.

Wie schon beim [(ZnCl₂)(ttmgbH₂)]₂[ZnCl₄] in Kapitel 3.3.6 zeigen sich auch beim [ZnCl₃(tmuaH)] Unterschiede in den Bindungslängen innerhalb der Guanidineinheiten zwischen protonierten Guanidineinheiten und koordinierten Guanidineinheiten. Die Koordination des Iminstickstoffatoms durch eine Lewisäure bewirkt eine gleichmäßigere Verteilung des Doppelbindungscharakters auf die gesamte Guanidineinheit wie ein Blick auf die Bindungslängen erneut zeigt. Die formale Iminbindungen verlängert sich von 130.6 pm im freien tmua-Liganden auf 134.4 pm zwischen N1 und C1 durch die Koordination des ZnCl₃. Die anderen C-N-Abstände in dieser Guanidineinheit verkürzen sich von 137.1 pm und 140.3 pm im freien tmua auf 134.6 pm zwischen C1 und N2 und 135.3 pm zwischen C1 und N3. Ganz anders stellt sich die Situation in der protonierten Guanidineinheiten dar. Die Bindungslänge zwischen N4 und C4 verlängert sich auf 135.3 pm, die Bindungslängen zwischen C4 und N5 betragen 133.7 pm und zwischen C4 und N6 133.5 pm. Damit scheint der Doppelbindungscharakter in der Bindung zwischen C4 und N6, die im freien Liganden noch eine C-N_{Amin}-Bindung war, größer als in der Bindung zwischen N4 und C4, die im freien Liganden noch als Iminbindung betrachtet werden konnte. Die Bindungslänge zwischen N1 und N4 ist mit 143.6 pm etwas länger als im freien Liganden und im [ZnCl₂(tmua)]-Komplex.

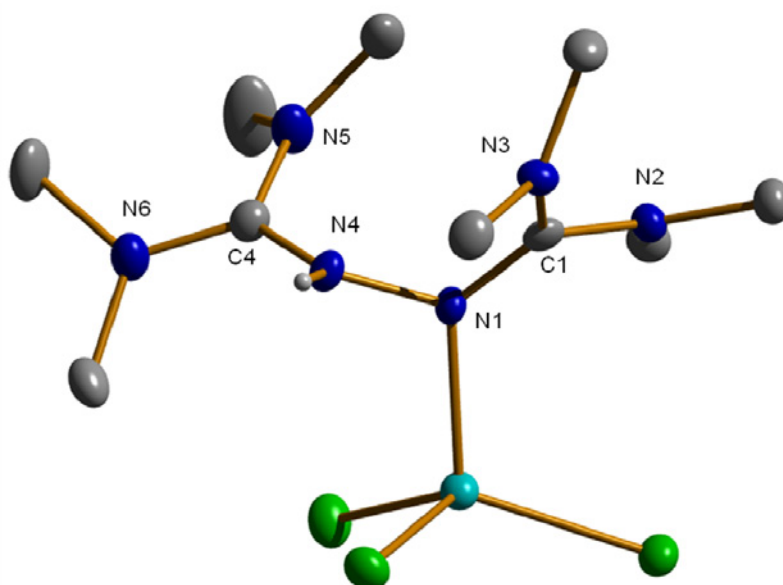


Abbildung 3.5.5.1: Molekülstruktur von [ZnCl₃(tmuaH)]. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Bindungsabstand zwischen Zink und dem Stickstoffatom N4 beträgt 203.1 pm. Die Zink-Chlorid-Bindungsabstände sind mit 224.1 pm bis 229.0 pm relativ lang. Der $[\text{ZnCl}_3(\text{tmuaH})]$ -Komplex kann auf Grund der strukturellen Eigenschaften als Zwitterionen-Komplex des protonierten Liganden und der Zinktrichlorideinheit aufgefasst werden. Ein weiteres strukturelles Merkmal sind die in Abbildung 3.5.5.2 dargestellten intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Zinktrichlorideinheit und dem protonierten Liganden mit einer Länge von 272.5 pm.

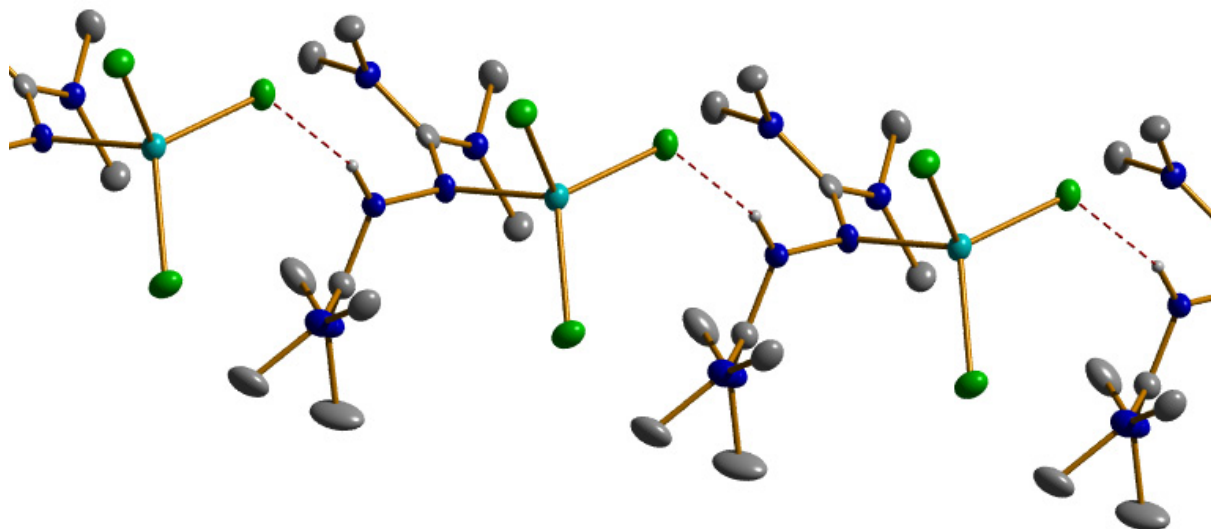


Abbildung 3.5.5.2: Molekülstruktur von $[\text{ZnCl}_3(\text{tmuaH})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

3.5.6 $[\text{tmuaH}][\text{Triflat}]$

Der tmua Ligand eignet sich wie in Kapitel 3.5.2 beschrieben prinzipiell als Ligandensystem in katalytisch aktiven Komplexen. Die Zinktriflatguanidinkomplexe haben sich als besonders geeignet für die Ringöffnungspolymerisation von Lactid herausgestellt [Bör07], [Bör09], deshalb wurde auch der tmua-Ligand mit Zinktriflat umgesetzt. Bisher konnten jedoch noch keine Kristalle gezüchtet werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Auch in der Massenanalyse konnte bisher nur der Ligand nachgewiesen werden. Lediglich die chemische Verschiebung der Methylsignale zeigt eine Umsetzung an. Bei der Umsetzung von Zinktriflat und tmua an Luft konnten Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Dabei zeigte sich, dass es sich um den protonierten tmua-Liganden und dem Triflatanion handelt.

Da das Triflatanion als schwach koordinierend gilt und sich im Kristall keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, kann diese Struktur Aufschlüsse über die Auswirkungen der Protonierung einer Guanidineinheit auf die Bindungslängen ohne zusätzliche Koordination einer Lewissäure geben.

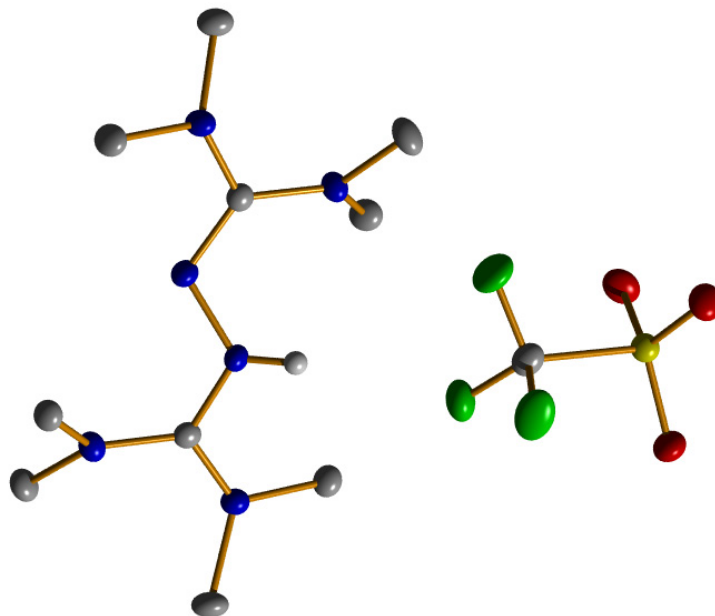


Abbildung 3.5.6.1: Molekülstruktur von [tmuaH][Triflat]. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. F (grün), S (gelb), O (rot), N (blau), C (grau), H (weiß). Die Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Protonierung der Guanidineinheit bewirkt wieder eine Verlängerung der formalen Iminbindung, allerdings weniger stark als in der in Kapitel 3.5.3 vorgestellten Verbindung. So verlängert sich die Bindungslänge von 130.6 pm im freien tmua-Liganden auf 133.2 pm in der protonierten Guanidineinheit und bleibt damit kürzer als die anderen beiden C-N-Bindungen mit 134.4 pm und 135.1 pm. Somit ist der Doppelbindungscharakter fast gleichmäßig über die gesamte Guanidineinheit verteilt. Bei der unprotonierten Guanidineinheit bleibt die Iminbindungslänge mit 131.3 pm weitgehend gleich. Die anderen beiden C-N-Abstände in dieser Guanidineinheit verkürzen sich leicht von 137.1 pm und 140.3 pm im freien tmua auf 136.9 pm und 137.2 pm. Die N-N-Bindungslänge fällt mit 140.9 pm etwas kürzer aus als im freien Liganden mit 141.5 pm.

3.5.7 [Zn(Et)₂(tmua)]

Wie in Kapitel 3.2 wurde auch beim tmua-Liganden der Einfluss einer im Vergleich zum Zinkchlorid etwas schwächeren Lewisäure auf die strukturellen Merkmale untersucht, indem der Ligand mit Diethylzink umgesetzt wurde. Aus *n*-Hexan konnten Kristalle gezüchtet werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Abbildung 3.5.7.1 zeigt die Kristallstruktur von [Zn(Et)₂(tmua)].

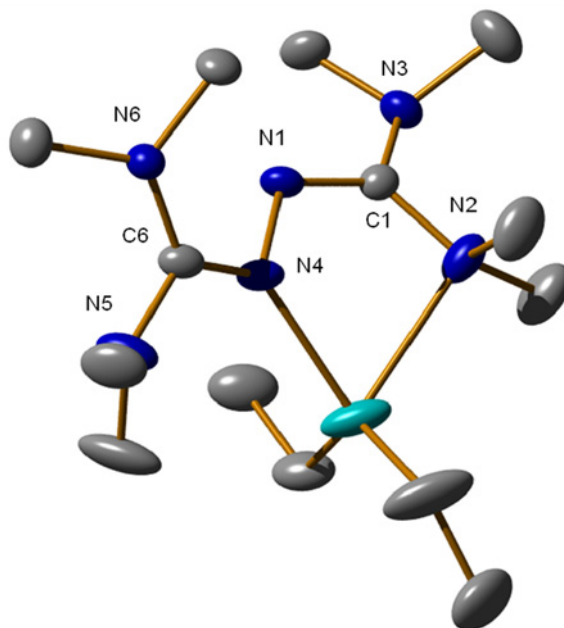


Abbildung 3.5.7.1: Molekülstruktur von [Zn(Et)₂(tmua)]. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Struktur weist insgesamt große Ähnlichkeit mit der des in Kapitel 3.5.2 vorgestellten [ZnCl₂(tmua)] auf. Das Zink bildet ebenso eine relativ starke Zink-Iminbindung und eine deutlich schwächere Zink-Amin-Bindung aus. Durch die Koordination des Zinks entsteht wieder ein fünfgliedriger Metallazyklus wie in Abbildung 3.5.7.1 zu sehen ist. Der Bisswinkel des Bisguanidins ist mit 71.74° sehr klein und nochmals deutlich kleiner als im Zinkchloridkomplex mit 78.70°. Der C-Zn-C-Bindungswinkel ist mit 133.24° der kleinste aller in dieser Arbeit dargestellten Diethylzinkkomplexe. Die Zink-Kohlenstoff-Bindungsabstände fallen mit 201.0 pm und 201.2 pm relativ kurz aus. Die geringere Lewisacidität von Diethylzink gegenüber Zinkchlorid wirkt sich auf die Zink-Stickstoff-Bindungsabstände aus. Der Zink-N₄-Bindungsabstand ist mit 214.3 pm zum einen deutlich länger als im entsprechenden Zinkchloridkomplex und zum anderen aber deutlich kürzer als die Zink-N_{Imin}-Bindungen in anderen Diethylzink-Bisguanidinkomplexen. Die Bindung zwischen dem Zinkatom und dem Aminstickstoffatom N2 fällt mit 236.3 pm nochmals deutlich länger als im [ZnCl₂(tmua)]-Komplex aus.

Der Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen N1 und N4 ist mit 141.4 pm nahezu gleich lang wie im freien Liganden und im Zinkchloridkomplex. Die unsymmetrische Koordination des Zinks übt auch bei diesem Komplex einen gewissen Einfluss auf die Bindungslängen innerhalb der beiden Guanidineinheiten aus. Die formalen Iminbindungen verkürzen sich von 130.6 pm im freien tmua-Liganden auf 128.6 pm zwischen C1 und N1 und 130.4 pm zwischen C6 und N4. Damit verstärkt sich der Trend aus dem Zinkchloridkomplex zur Verkürzung der Iminbindung noch. Dies ist sehr ungewöhnlich, da man wie bei den anderen Bisguanidinkomplexen eigentlich eine Elongation durch die Koordination einer Lewissäure erwarten würde. Eine mögliche Erklärung ist, dass die π -Donoreigenschaften deutlich schwächer ausgeprägt sind als bei aromatischen Bisguanidinen, sodass die σ -Donoreigenschaften deutlich überwiegen. Die C-N-Abstände zwischen C6 und N5 und C6 und N6 sind mit 136.6 beziehungsweise 136.5 pm nahezu identisch. Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die C-N_{Amin}-Bindungsabstände in der anderen Guanidineinheit wieder deutlich voneinander. Obwohl die Bindung zwischen dem Zinkatom und dem Aminstickstoffatom N2 noch schwächer als im Zinkchloridkomplex ist, ist sie dennoch stark genug, um einen Einfluss auf die Bindungslänge zum quartären Guanidinkohlenstoff auszuüben. So beträgt der Bindungsabstand von C1 zu N3 139.3 pm, während der Bindungsabstand von C1 zu N2 von der Wechselwirkung zum Zinkatom auf 142.3 pm verlängert wurde.

Das ¹H-NMR-Spektrum weist zwei Signale der Protonen der Methylgruppen der Guanidineinheiten bei einer chemischen Verschiebung von 2.78 ppm und 2.63 ppm auf. Die Ethylgruppen ergeben bei Raumtemperatur ein Triplettssignal bei 1.12 ppm und ein Quartett bei -0.24 ppm. Das bedeutet, dass der dynamische Prozess, wie er in Kapitel 3.5.3 für den [(tmua)ZnCl₂]-Komplex beschrieben wurde und in Abbildung 3.5.3.3 gezeigt wird, auch für den [Zn(Et)₂(tmua)]-Komplex angenommen werden kann. Diese Beobachtung wird auch durch das ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt. So ist dort nur ein Signal für das quartäre Guanidinkohlenstoffatom bei 158.04 ppm sichtbar. Im Vergleich zum freien tmua-Liganden ist dieses Signal nur relativ schwach tieffeldverschoben, was auf die relativ schwache Lewisacidität des Diethylzinks zurückgeführt werden kann.

Die im Vergleich zum Zinkchloridkomplex relativ schwache Metall-Ligand-Wechselwirkung im Diethylzinkkomplex wird durch die IR-Experimente bestätigt. So liegt die Wellenzahl der charakteristischen C=N-Valenzschwingungsbande im [Zn(Et)₂(tmua)]-Komplex bei 1571 cm⁻¹ und damit sehr nahe am freien tmua-Liganden.

3.5.8 bdmeua

Der neue bdmeua Ligand kann durch Umsetzung von Hydrazin mit dem Vilsmeier-Salz 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumchlorid synthetisiert werden. Die Aufreinigung erfolgte über Sublimation im Hochvakuum bei 90 °C. Dabei konnten Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Abbildung 3.5.8.1. zeigt die Kristallstruktur von bdmeua.

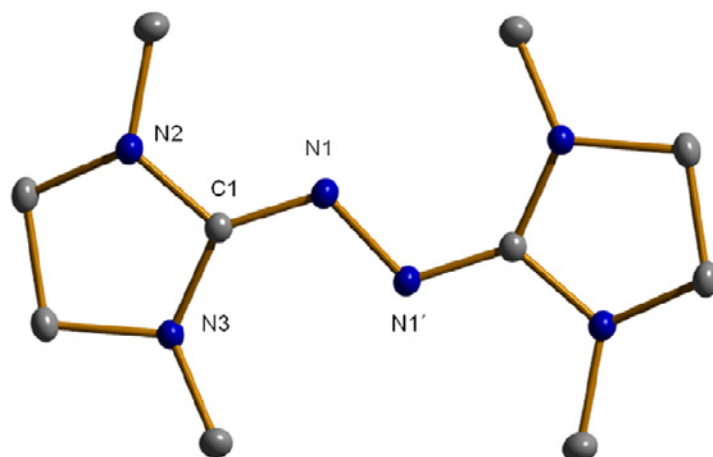


Abbildung 3.5.8.1: Molekülstruktur von bdmeua. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Strukturell ist das Bisguanidin bdmeua sehr eng mit dem tmua verwandt. So besitzt es ebenso in der Kristallstruktur ein Inversionszentrum zwischen den Stickstoffatomen N1 und N1'. Der Iminbindungsabstand zwischen C1 und N1 liegt mit 129.6 pm im charakteristischen Bereich von C=N-Bindungen anderer Bisguanidine und ist im Vergleich zum tmua mit 130.6 pm etwas kürzer. Die Aminbindungsabstände liegen mit 139.4 pm zwischen C1 und N2 und 139.8 pm zwischen C1 und N3 ebenfalls im Bereich anderer Bisguanidine. Der Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen N1 und N1' ist mit 141.6 pm nahezu mit dem des tmua identisch.

Wie schon beim tmua und den Bisguanidinen mit aliphatischem Rückgrat ist in Lösung die Rotation um die C=N-Bindung bei Raumtemperatur eingeschränkt. Die Rotation der C-N_{Amin}-Bindungen ist durch die Ethylenverbrückung der Guanidineinheiten blockiert. So ergeben sich im ¹H-NMR-Spektrum in deuteriertem Methylenchlorid zwei Signale für die Protonen der Methylgruppen bei einer chemischen Verschiebung von 3.26 ppm und 2.61 ppm und zwei Signale für die CH₂-Einheiten bei 3.09 ppm und 3.08 ppm. Im ¹³C-NMR-Spektrum liegt das Signal des quartären Kohlenstoffatoms der Guanidineinheit bei 154.92 ppm und ist dabei etwas hochfeldverschoben im Vergleich mit tmua.

Die charakteristische C=N-Valenzschwingung von bdmeua im IR-Spektrum liegt bei einer Wellenzahl von 1611 cm^{-1} und ist damit etwas größer als im tmua, was sich auch gut mit den strukturellen Eigenschaften deckt.

3.5.9 $[\text{ZnCl}_2(\text{bdmeua})]$

Bei der Umsetzung des neuen tmua-Liganden mit Zinkchlorid in Acetonitril wird der entsprechende $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplex in hohen Ausbeuten erhalten. Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus Acetonitril auskristallisiert werden. Abbildung 3.5.9.1 zeigt die Kristallstruktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{bdmeua})]$. Die Struktur zeigt dabei große Ähnlichkeit mit dem $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplex. Wie bei diesem ist auch im bdmeua-Komplex die Zinkchlorideinheit nicht an zwei Iminstickstoffatomen gebunden, sondern an ein Iminstickstoffatom der einen Guanidineinheit und an ein Aminstickstoffatom der anderen Guanidineinheit. Folglich ist auch dieser Komplex unsymmetrisch koordiniert. Die Aminogruppe kann wiederum als lemilabiler Ligand dienen, was zu einem dem $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplex ähnlichen Verhalten in Lösung führen sollte.

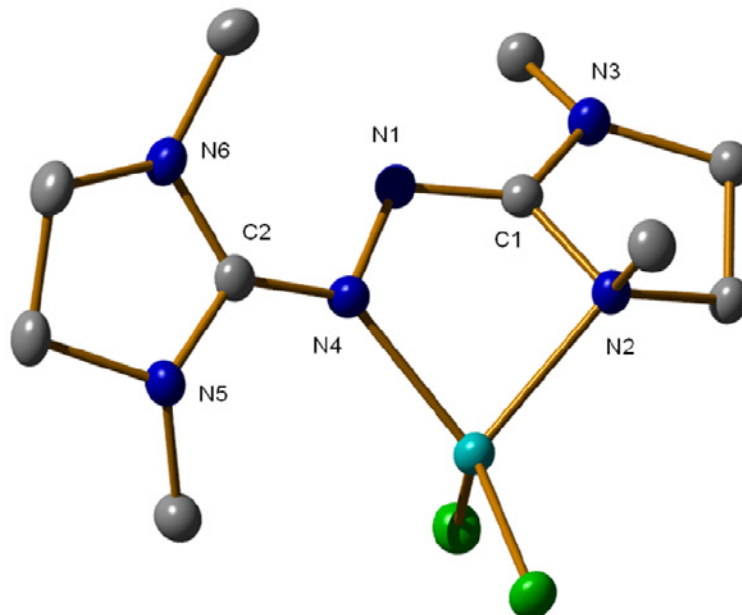


Abbildung 3.5.9.1: Molekülstruktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{bdmeua})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Durch die Koordination des Zinks entsteht ein fünfgliedriger Metallazyklus wie in Abbildung 3.5.9.1 zu sehen ist. Der Bisswinkel des Bisguanidins ist mit 79.42° etwas größer

als im tmua-Komplex. Im Gegensatz dazu fällt der Cl-Zn-Cl-Bindungswinkel mit 118.97° nochmals etwas größer als im $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplex aus. Die Zink-Chlorid-Bindungsabstände fallen mit 220.8 pm und 224.0 pm im Schnitt ebenfalls etwas länger aus. Der Zink-N4-Bindungsabstand ist mit 202.0 pm etwas länger als beim tmua-Komplex. Die Bindung zwischen dem Zinkatom und dem Aminstickstoffatom N2 fällt im Gegenzug mit 212.2 pm etwas kürzer aus. Trotzdem bleibt eine deutliche Differenz zwischen der Zink-Imin- und der Zink-Aminbindung bestehen. Die Aminogruppe kann auch hier als hemilabiler Ligand betrachtet werden.

Der Abstand zwischen den beiden Stickstoffatomen N1 und N4 beträgt wie schon im freien bdmeua-Liganden 142.9 pm. Die unsymmetrische Koordination des Zinkchlorids übt großen Einfluss auf die Bindungslängen innerhalb der beiden Guanidineinheiten aus. Die formale Iminbindung mit einer Bindungslänge von 129.6 pm im freien bdmeua-Liganden verlängert sich im Zinkchlorid-Komplex am koordinierten Iminstickstoffatom auf 131.0 pm zwischen N4 und C6. Die anderen C-N-Abstände in dieser Guanidineinheit verkürzen sich von 139.4 pm und 139.8 pm im freien bdmeua auf 136.4 pm zwischen C6 und N5 und 136.5 pm zwischen C6 und N6 im Zinkchloridkomplex. Damit ist wie schon in anderen Bisguanidin-Komplexen der Doppelbindungscharakter, durch die Koordination einer Lewissäure, etwas stärker über die gesamte Guanidineinheit verteilt. Im Gegensatz dazu stellt sich die Situation in der über die Aminogruppe an das Zink koordinierte Guanidineinheit ganz anders dar. Die Iminbindungslänge zwischen N1 und C1 beträgt nur noch 128.7 pm. Anders als im $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplex sind die Iminbindungen durchschnittlich länger als im freien Liganden. Obwohl die Bindung zwischen dem Zinkatom und dem Aminstickstoffatom N2 als hemilabil betrachtet werden kann, ist sie erneut stark genug um einen Einfluss auf die Bindungslänge zum quartären Guanidinkohlenstoff auszuüben. So beträgt der Bindungsabstand von C1 zu N3 nur 135.6 pm, während der Bindungsabstand von C1 zu N2 auf Grund der Wechselwirkung zum Zinkatom deutlich verlängert wurde und 144.4 pm beträgt.

Wie die Bindungslängen aus der Kristallstrukturanalyse erwarten lassen, zeigt sich die unsymmetrische Koordination der Zinkchlorideinheit am bdmeua-Liganden auch im IR-Spektrum des Komplexes. So verschiebt sich die Wellenzahl der charakteristischen C=N-Valenzschwingung von 1611 cm^{-1} im freien Liganden auf 1667 cm^{-1} für die aminokoordinierte Guanidineinheit und 1603 cm^{-1} für die iminkoordinierte Guanidineinheit im $[\text{ZnCl}_2(\text{bdmeua})]$ -Komplex.

Wie auch schon bei den zuvor beschriebenen Bis- und Tetrakisguanidin-Komplexen, bewirkt die Koordination des Zinkchlorids in den NMR-Spektren insgesamt eine Tieffeldverschiebung, sowohl der ^1H -NMR-Signale, als auch der ^{13}C -NMR-Signale. Während

im ^1H -NMR-Spektrum des freien bdmeua-Liganden noch zwei Methylsignale bei 3.26 ppm und 2.61 ppm und zwei Signale für die CH_2 -Gruppen bei 3.09 ppm und 3.08 ppm sichtbar waren, fallen im $[\text{ZnCl}_2(\text{bdmeua})]$ -Komplex die Signale wie in Abbildung 3.5.9.2 zu sehen zusammen. Dabei zeigt sich eine chemische Verschiebung von 3.36 ppm für die Protonensignale der Ethylenbrücke und 2.96 ppm für die Methylsignale in deuteriertem Methylenchlorid beziehungsweise 3.40 ppm und 2.91 ppm in deuteriertem Acetonitril. Im ^{13}C -NMR Spektrum ist wie schon im freien Liganden trotz unsymmetrischer Koordination der Zinkchlorideinheit in der Kristallstruktur nur ein Signal für das quartäre Kohlenstoffatom der Guanidineinheit bei 159.76 ppm zu sehen. Um wie schon beim $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplex die dynamischen Prozesse in Lösung zu untersuchen, wurde das in Abbildung 3.5.9.2 dargestellte VT-NMR mit Temperaturen von 30 °C bis -70 °C in deuteriertem Methylenchlorid aufgenommen.

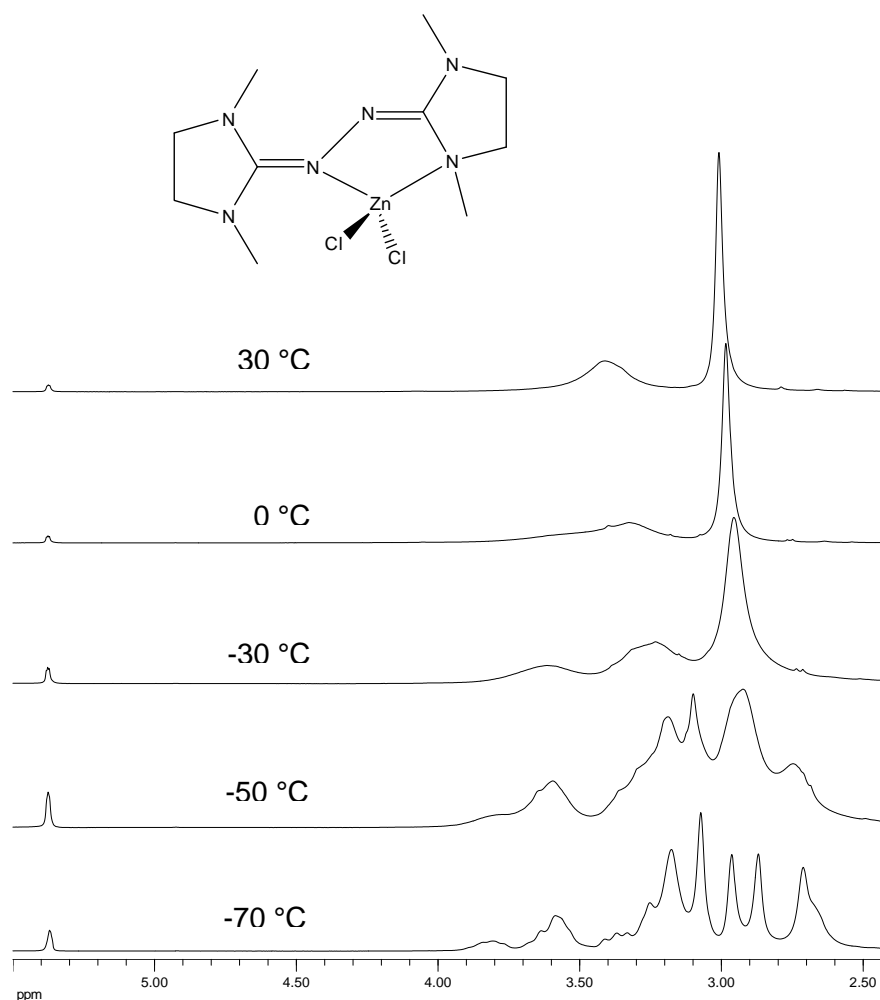


Abbildung 3.5.9.2: VT-NMR Spektrum von $[\text{ZnCl}_2(\text{bdmeua})]$ in CD_2Cl_2 (200.13 MHz).

Wie Abbildung 3.5.9.2 zeigt ist bei 30 °C je ein Signal für die Ethylenbrücke und ein Signal für die Methylprotonen sichtbar. Bei -30 °C spaltet das Signal der CH_2 -Gruppen in zwei Signale auf. Bei noch tieferen Temperaturen spalten sich die CH_2 - und auch die CH_3 -

Gruppen in weitere Signale auf, die sich dabei überlagern. Eine Unterscheidung zwischen den CH₂- und CH₃-Signalen ist dabei nicht mehr möglich. Im Gegensatz zu den aromatischen Bisguanidinkomplexen, bei denen die Einführung einer Ethylenbrücke innerhalb der Guanidineinheit, zu einer deutlichen Vereinfachung der VT-NMR-Spektren durch die Unterbindung der Rotation um die C-N-Aminbindung führt, wie im Falle des in Kapitel 3.1.5 vorgestellten [ZnCl₂(bdmegb)]-Komplexes, ist das Spektrum von [ZnCl₂(bdmeua)] ähnlich komplex wie das des nicht verbrückten [ZnCl₂(tmua)]. Prinzipiell kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die beiden für den [ZnCl₂(tmua)]-Komplex in Kapitel 3.5.3 beschriebenen dynamischen Prozesse in Lösung, nämlich das Umklappen der Zinkchlorideinheit auf die andere Seite des Urea-Bisguanidinkomplexes und bei höheren Temperaturen die Rotation um die C=N-Iminbindung, für das Verhalten von [ZnCl₂(bdmeua)] bei variablen Temperaturen in Lösung verantwortlich sind.

3.5.10 [ZnCl₃(bdmeuaH)]

Bei der Reaktion von bdmeua und ZnCl₂ an Luft konnten aus CH₃CN beziehungsweise CH₂Cl₂ farblose Einkristalle gezüchtet werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Kristallstruktur des entstandenen [ZnCl₃(bdmeuaH)]-Komplexes ist in Abbildung 3.5.10.1 gezeigt und ähnelt der des in Kapitel 3.5.3 vorgestellten [ZnCl₃(tmuaH)]. Doch im Gegensatz zu den beiden Komplexen [ZnCl₂(bdmegb)] und [ZnCl₂(btmgb)], in denen die Etyhlenverbrückung der beiden Guanidineinheiten kaum Einfluss auf die Struktur der Verbindungen ausübt, und sich die wesentlichen Unterschiede im NMR-Verhalten zeigen, weisen beide Komplexe auch gewisse strukturelle Unterschiede auf.

Wie beim tmua-Komplex zeigen sich auch beim [ZnCl₃(bdmeuaH)] Unterschiede in den Bindungslängen innerhalb der Guanidineinheiten zwischen der protonierten Guanidineinheit und der durch das Zinktrichlorid koordinierter Guanidineinheit. Die Koordination des Iminstickstoffatoms durch eine Lewissäure bewirkt eine gleichmäßigere Verteilung des Doppelbindungscharakters auf die gesamte Guanidineinheit, wie ein Blick auf die Bindungslängen zeigt. Die formale Iminbindungen verlängert sich von 129.6 pm im freien bdmeua-Liganden auf 133.4 pm zwischen N1 und C1 durch die Koordination des ZnCl₃. Die anderen C-N-Abstände in dieser Guanidineinheit verkürzen sich von 137.1 pm und 140.3 pm im freien bdmeua auf 135.5 pm zwischen C1 und N2 und 133.6 pm zwischen C1 und N3. In der protonierten Guanidineinheit dagegen verlängert sich die Bindungslänge zwischen N4 und C6 auf 134.0 pm. Die Bindungslängen zwischen C6 und N5 beträgt 135.6 pm und zwischen C6 und N6 132.2 pm. Damit scheint der Doppelbindungscharakter in der Bindung

zwischen C6 und N6, die im freien Liganden noch eine C-N_{Amin}-Bindung war, größer als in der Bindung zwischen N4 und C6, die im freien Liganden noch als Iminbindung betrachtet werden konnte. Allerdings ist dies längst nicht so ausgeprägt wie beim [(tmuaH)ZnCl₃]-Komplex dies der Fall war. Die Bindungslänge zwischen N1 und N4 ist mit 142.3 pm etwas kürzer als im freien Liganden und im [(bdmeua)ZnCl₂]-Komplex.

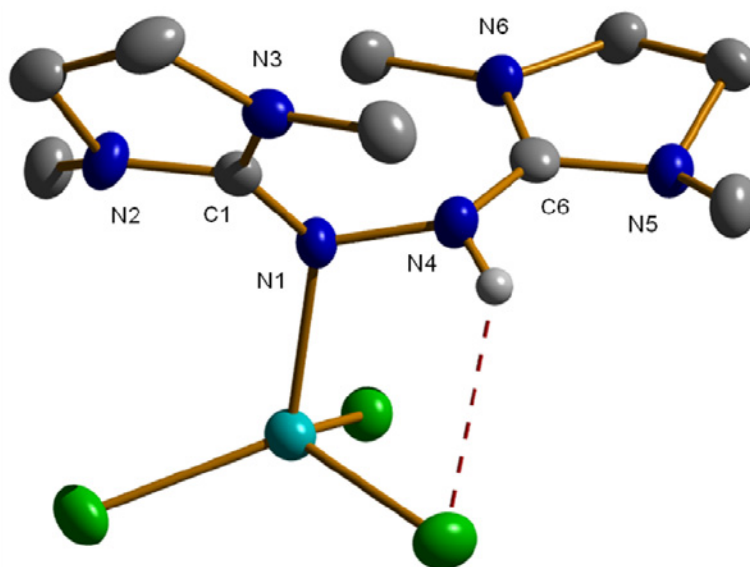


Abbildung 3.5.10.1: Molekülstruktur von [ZnCl₃(bdmeuaH)]. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Bindungsabstand zwischen Zink und dem Stickstoffatom N4 beträgt 206.7 pm und ist damit länger als im entsprechenden tmua-Komplex. Die Zink-Chlorid-Bindungsabstände sind mit 223.7 pm bis 229.7 pm ähnlich lang wie in der ZnCl₃-Einheit des tmua-Komplexes. Wie der [ZnCl₃(tmuaH)]-Komplex kann der [ZnCl₂(bdmeua)]-Komplex auf Grund der strukturellen Eigenschaften als Zwitterionen-Komplex des protonierten Liganden und einer Zinktrichlorideinheit aufgefasst werden. Im Gegensatz zum [ZnCl₃(tmuaH)]-Komplex bildet der [ZnCl₂(bdmeua)]-Komplex keine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, sondern intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen der Zinktrichlorideinheit und dem protonierten Liganden aus. Diese sind mit einer Länge von 258.1 pm deutlich stärker ausgeprägt.

3.6 Zinkkomplexe mit bicyklischen Guanidinen

Bei der Umsetzung von Zinkchlorid mit dem bicyklischen Guanidin hppH (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin) auch (H)tbd (1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en) genannt, das kommerziell erhältlich ist, und den beiden von Cotton *et al.* 2006 synthetisierten bicyklischen Guanidinen Htbn (1,5,7-Triazabicyclo[4.3.0]non-6-en) und Htbo (1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en) [Cot06] erhält man, wie in Abbildung 3.6.1, gezeigt mononukleare Komplexe, bei denen das Zinkatom verzerrt tetraedrisch von je zwei Chlorid- und zwei Guanidinliganden umgeben ist. Eine charakteristische Eigenschaft dieser Verbindungen ist die Ausbildung von zwei intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminowasserstoffatomen und den Chloridliganden. Weiterhin wurde neben der strukturellen Betrachtung der Komplexe ein besonderes Augenmerk auf NMR-spektroskopische Untersuchungen bezüglich Lösungsmittel- und Temperaturabhängigkeit gelegt.

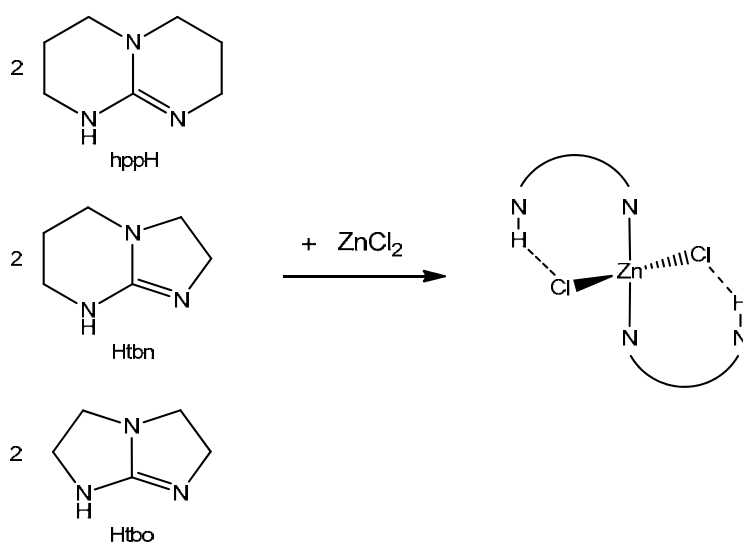


Abbildung 3.6.1: Mononukleare Zinkchloridkomplexe mit bicyklischen Guanidinen.

3.6.1 $[\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2]$

Bei der Umsetzung von Zinkchlorid mit zwei Äquivalenten hppH in Acetonitril entsteht in hohen Ausbeuten der in Abbildung 3.6.1.1 gezeigte mononukleare $[\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2]$ -Komplex. Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus Acetonitril und Toluol auskristallisiert werden.

Die Struktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2]$ zeigt insgesamt große Ähnlichkeit mit dem von Oakley *et al.* 2006 beschriebenen $[\text{ZnBr}_2(\text{hppH})_2]$ [Oak06]. So sind in beiden Verbindungen die Zinkatome verzerrt tetraedrisch koordiniert und in beiden Komplexen stehen die Aminowasserstoffe für intramolekulare Wasserstoffbrücken zu den Halogenidliganden zur Verfügung. Dennoch weisen beide Verbindungen einige Unterschiede in Bezug auf Bindungslängen und -winkeln auf.

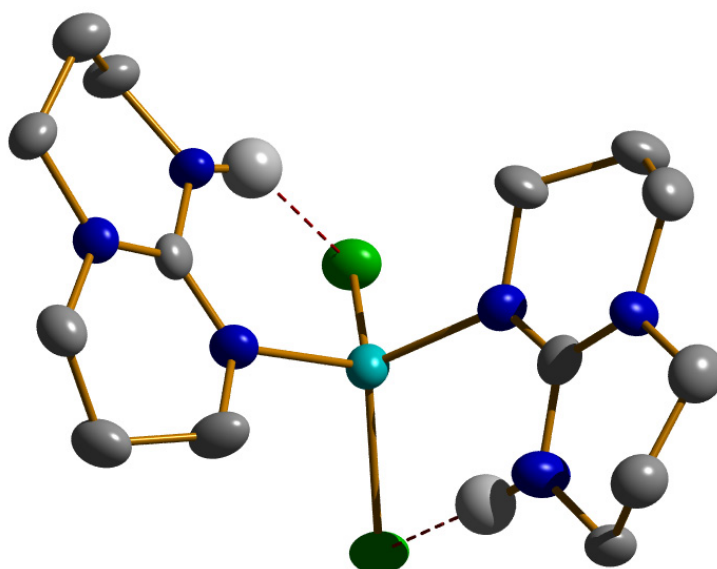


Abbildung 3.6.1.1: Molekülstruktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau), H (weiß). Die Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

In Tabelle 3.6.1.1 sind die wichtigsten Bindungslängen und Winkel der beiden Verbindungen gegenübergestellt. Neben der etwas längeren Zn-N_{imin}-Bindung mit 200.7 pm beziehungsweise 201.2 pm in $[\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2]$ gegenüber 199.3 pm im Bromidkomplex und dem natürlich geringeren Zink-Halogenid-Abstand, besitzt der Chloridkomplex mit 252.2 pm und 253.1 pm gegenüber 259 pm im Bromidkomplex kürzere Abstände zwischen den Aminowasserstoffatomen und den Halogenidliganden und damit stärkere intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Der N-Zn-N-Bindungswinkel ist im $[\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2]$ mit 106.6° deutlich kleiner als im Bromid mit 110.8°. Weiterhin ist der Halogenid-Zn-Halogenid-Bindungswinkel mit 110.47° im Chlorid zu 112.24° im Bromid ebenfalls kleiner. Obwohl der Cl-Zn-Cl-Bindungswinkel damit immer noch größer als der Tetraederwinkel von 109.4° ist, ist dieser im Vergleich mit anderen donor-stabilisierten ZnCl_2 -Spezies relativ klein. So wird der Cl-Zn-Cl-Bindungswinkel in der folgenden Reihenfolge kleiner: $[\text{ZnCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (120.7°) [Bel89] \approx $[\text{ZnCl}_2\{(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}\}_2]$ (120.6°) [Zel01] \approx $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (120.6°) [Liu07] > $[\text{ZnCl}_2(\text{TMEDA})]$ (119.0°) [Che06] > $[\text{ZnCl}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2)_2]$ (118.7°) ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$ = dipyridazin) [Paz04] > $[\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2]$ (110.5°). Gleichzeitig ist der Zink-Chlorid-Bindungsabstand mit 226.8 pm

beziehungsweise 228.0 pm größer als in vergleichbaren Verbindungen, beispielsweise in $[\text{ZnCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (219.8 pm und 219.9 pm) [Bel89], $[\text{ZnCl}_2(\text{TMEDA})]$ (221.2 pm und 221.7 pm) [Che06] oder $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (221.1 pm) [Liu07].

Tabelle 3.6.1.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[(\text{hppH})_2\text{ZnCl}_2]$ und $[(\text{hppH})_2\text{ZnBr}_2]$.

| | $[\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2]$ | $[\text{ZnBr}_2(\text{hppH})_2]$ |
|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Abstände in [pm] | | |
| Zn-N _{lmin} | 200.7; 201.2 | 199.3 |
| C=N _{lmin} | 130.0; 130.3 | 132.5 |
| C-NR ₂ | 135.0; 135.7 | 135.5 |
| H [⋯] Hal | 252.2; 253.1 | 259 |
| Bindungswinkel in [°] | | |
| N-Zn-N | 106.62 | 110.8 |
| X-Zn-X | 110.47 | 112.24 |

Ergänzend zu der Kristallstrukturanalyse wurde die Verbindung mit NMR-Messungen charakterisiert. Während im ^1H -NMR Spektrum des hppH in Folge einer schnellen Protonen-Wanderung des Amin-Wasserstoffs zwischen den beiden Stickstoffatomen in deuteriertem Benzol, nur drei Signale der Methylengruppen bei $\delta = 3.18$ (t), 2.60 (t), und 1.55 (quin) ppm sichtbar sind, werden diese beim $[\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2]$ in weitere Signale aufgespalten. Die ZnCl_2 -Gruppe blockiert die Wanderung des Protons und zerstört somit die Symmetrie des hppH. Korrelierende Methylengruppen der beiden Zyklen sind daher chemisch nicht mehr äquivalent und ergeben deshalb weitere Signale. So zeigen sich für das $\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2$ im ^1H -NMR-Spektrum die Methylen-Signale bei 3.45 (t), 2.58 (t), 2.34 (t), 2.17 (t), 1.44 (quin) und 1.02 (quin) ppm in deuteriertem Benzol. Insgesamt lässt sich bei allen Signalen im Vergleich zu freiem hppH eine Tieffeldverschiebung erkennen, die auf die elektronenziehende Wirkung der ZnCl_2 -Gruppe zurückzuführen ist. Im Vergleich zu der entsprechenden Bromidverbindung sind die Signale ebenfalls tieffeldverschoben, wegen der geringeren Lewisacidität von Zinkbromid gegenüber Zinkchlorid. Auch das NH Signal bei 7.65 ppm ist deutlich in Richtung Tieffeld verschoben im Vergleich zum NH-Signal bei 6.77 ppm in freiem hppH beziehungsweise 7.44 ppm in $[\text{ZnBr}_2(\text{hppH})_2]$. Diese Beobachtung kann man durch die

stärkeren intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen im Zinkchloridkomplex gegenüber dem Zinkbromidkomplex erklären.

Die chemische Verschiebung der Methylen-signale des hppH im Zinkchloridkomplex als auch deren Aufspaltung im ^1H -NMR-Spektrum ist stark lösungsmittelabhängig. Während in deuteriertem Benzol für die Methylenprotonen, wie die Kristallstruktur erwarten lässt und oben beschrieben, vier Triplett und zwei Quintett im NMR-Spektrum zu sehen sind, fallen bei zunehmender Polarität der deutierten Lösungsmittel immer mehr Signale der Methylengruppen zusammen. So erkennt man in deuteriertem THF ein Triplett bei 3.22 ppm und ein Multiplett bei 3.16 ppm. In deuteriertem Methylenchlorid und Acetonitril fallen auch diese Signale zusammen, sodass man nur noch ein Multiplett bei 3.33-3.07 ppm beziehungsweise 3.34-3.15 ppm für die zu den Stickstoffatomen benachbarten Methylengruppen beobachten kann. Im Gegensatz dazu bleiben in allen getesteten Lösungsmitteln die beiden Quintettsignale erhalten, wobei sich auch hier der Abstand der chemischen Verschiebung zueinander sich von 0.42 ppm im deuterierten Benzol auf 0.08 ppm im deuteriertem Acetonitril verringert. Die NH-Signale wandern mit steigender Polarität der Lösungsmittel in Richtung Hochfeld. Von 7.65 ppm in Benzol, über 7.24 ppm in THF zu 6.66 ppm in Methylenchlorid und 6.64 ppm in Acetonitril. Die Signale werden mit steigender Polarität des Lösungsmittels ist immer breiter. Daraus lässt sich schließen, dass die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in polaren Lösungsmitteln schwächer ausgeprägt ist. Bei dem beschriebene lösungsmittelabhängigen Verhalten, also die Aufspaltungen der Methylen-signale und die Breite und chemische Verschiebung der NH-Signale, scheint die Polarität eine größere Rolle zu spielen als die koordinativen Fähigkeiten der Lösungsmittel wie das Beispiel THF zeigt.

Die ^{13}C -Spektren von $[\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2]$ zeigen wie erwartet ebenfalls eine Tieffeldverschiebung der Signale im Vergleich zu hppH. So verschiebt sich beispielsweise das Signal des quartären Imin-Kohlenstoffs von 151.40 ppm bei hppH auf 154.46 ppm im Komplex. Die bei den ^1H -Spektren beobachtete Lösungsmittelabhängigkeit konnte auch in den ^{13}C -Spektren beobachtet werden. In Benzol zeigen sich die Kohlenstoffsignale der Methylengruppen bei 47.51, 47.35, 43.21, 38.46, 22.70 und 21.75 ppm, in Acetonitril bei 48.27, 48.25, 43.60, 39.36, 23.14 und 22.66 ppm. Auch wenn hier keine Signale zusammen fallen, so verringert sich doch die Differenz der chemischen Verschiebung der entsprechenden Methylen-signale von 0.16, 4.75 und 0.95 ppm bei Benzol auf 0.02, 4.24 und 0.48 ppm bei Acetonitril.

Wie die NMR-Daten bestätigen auch die IR-Experimente die elektronenziehende Wirkung der Zinkchlorideinheit auf das koordinierte bityklische Guanidin. So verschieben sich die charakteristischen Wellenzahlen der C=N-Schwingung von 1646 cm^{-1} bei hppH auf

1612 cm^{-1} im Komplex. Durch die Koordination wird also Elektronendichte aus der Iminbindung abgezogen wobei sich die formale Doppelbindung im komplexierten hppH weniger stark ausbildet.

3.6.2 $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbn})_2]$

Durch Umsetzung von Htbn mit Zinkchlorid in Acetonitril konnte der in Abbildung 3.6.2.1 dargestellte Komplex $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbn})_2]$ erhalten werden. Strukturell ist dieser Komplex eng mit dem hppH-Analogon verwandt. Die Aminowasserstoffatome sind hierbei ebenfalls intramolekular über Wasserstoffbrückenbindungen an die Chloridliganden gebunden. Dennoch gibt es strukturelle Unterschiede bezüglich Bindungslängen und Winkeln- und der Bindungsstärke der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen.

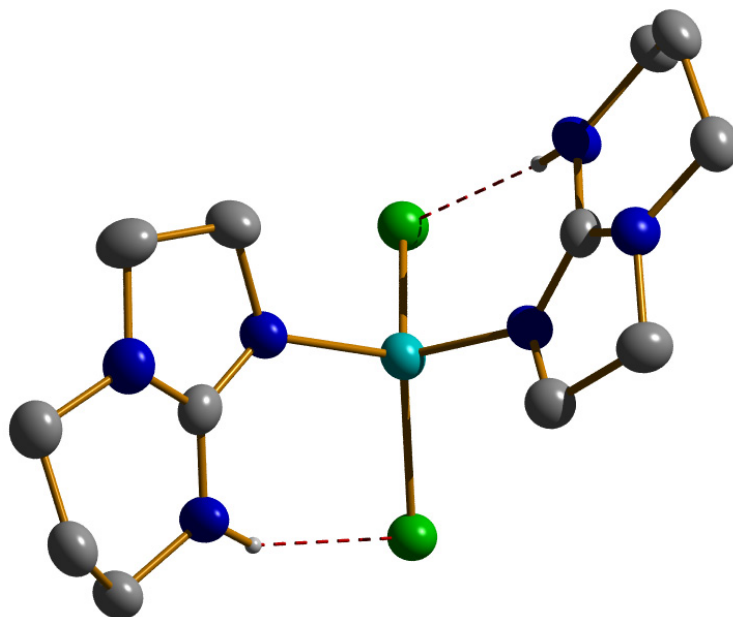


Abbildung 3.6.2.1: Molekülstruktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbn})_2]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau), H (weiß). Die Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Cl-Zn-Cl-Bindungswinkel ist mit 115.36° deutlich größer als beim $[\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2]$ -Komplex mit 110.47° . Die Zink-Chloridabstände sind mit 227.1 pm und 227.2 pm im Schnitt etwas kürzer als im hppH-Komplex mit 226.8 pm und 228.0 pm. Der N-Zn-N-Bindungswinkel ist im Htbn-Komplex mit 105.66° nur geringfügig kleiner als im hppH-Komplex mit 106.61° . Der Zink-Stickstoff-Bindungsabstand ist im $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbn})_2]$ -Komplex mit 198.9 pm beziehungsweise 199.8 pm im Vergleich zu dem hppH-Analogon mit 200.7 pm und 201.2 pm

etwas geringer. Gleichzeitig fallen die C-N-Imin-Bindungslängen mit 131.2 pm und 131.4 pm im Htbn-Komplex etwas größer aus gegenüber dem hppH-Komplex mit 130.0 pm und 130.3 pm. Die Bindungslänge der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung fällt mit 239.5 beziehungsweise 244.5 pm kürzer als beim $[(\text{hppH})_2\text{ZnCl}_2]$ mit 252.2 pm und 253.2 pm aus, damit sind die Wasserstoffbrückenbindung im Htbn-Komplex deutlich stärker ausgeprägt.

Das freie Htbn liegt als Tautomerengemisch in Lösung vor, also zum einen mit formaler Imin-Doppelbindung am Fünfring, zum anderen am Sechsring, sodass die Koordination des Zinkchlorids zu einem Isomerengemisch führt. Dies lässt sich anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Abbildung 3.6.2.2 erkennen.

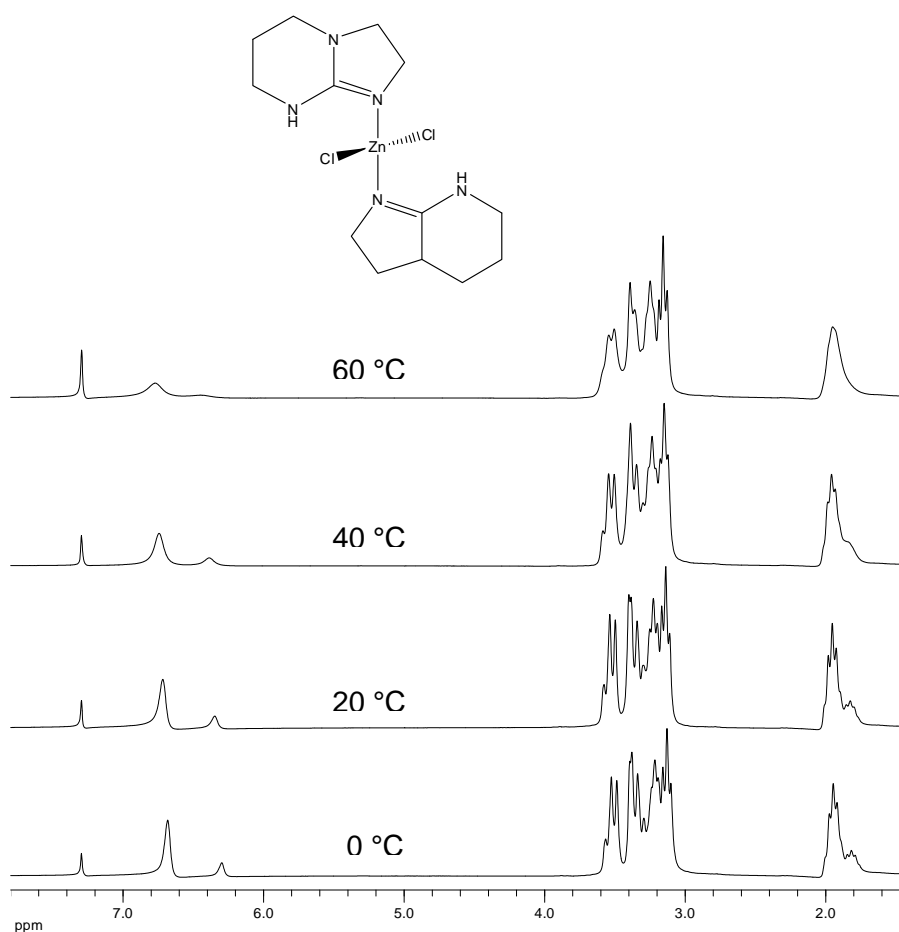


Abbildung 3.6.2.2: VT- $^1\text{H-NMR}$ von $\text{ZnCl}_2(\text{Htbn})_2$ in CDCl_3 (200.13 MHz).

Bei der Komplexierung scheint die Koordination am Iminstickstoff des Fünfrings wie sie auch in der Kristallstruktur beschrieben ist, bevorzugt zu sein. Die zugehörigen NMR-Signale sind dabei mit $\delta = 6.82$ (NH), 3.58 (CH_2), 3.36 (CH_2), 3.25 (CH_2), 3.15 (CH_2), 1.98 (CH_2) ppm etwas weiter tieffeldverschoben als bei dem Isomer mit der Koordination des Sechsrings am Zinkchlorid mit Signalen bei $\delta = 6.44$ (NH), 3.41 (CH_2), 3.32 (CH_2), 3.18

(CH₂), 1.86 (CH₂) ppm. Beim Erwärmen der Lösung auf 60 °C wandern die Protonensignale ineinander. Dies scheint ein reversibler dynamischer Prozess zu sein, da bei Abkühlung die Signale der beiden Isomere in derselben Intensität wie zuvor sichtbar sind. Insgesamt lässt sich im Komplex im Vergleich zum freien Htbn mit chemischen Verschiebungen von 3.43, 3.29-3.23, 3.10 und 1.92 ppm in CDCl₃ durch die elektronenziehende Wirkung des Zinkchlorids eine Verschiebung der Signale in Richtung Tieffeld erkennen.

Wie die NMR-Daten bestätigen auch die IR-Experimente die elektronenziehende Wirkung der Zinkchlorideinheit auf das koordinierte bizyklische Guanidin. So Verschieben sich die charakteristischen Wellenzahlen der C=N-Schwingung von 1650 cm⁻¹ bei Htbn auf 1622 cm⁻¹ im Komplex. Durch die Koordination wird also Elektronendichte aus der Iminbindung abgezogen, wobei die formale Doppelbindung sich im komplexierten hppH weniger stark ausbildet.

3.6.3 [ZnCl₂(Htbo)₂]

Die Reaktion zwischen zwei Äquivalenten Htbo und einem Äquivalent ZnCl₂ führt zum Additionsprodukt [ZnCl₂(Htbo)₂]. Als Lösungsmittel wurde Acetonitril verwendet. Das Zink wird wie schon in den beiden zuvor vorgestellten Komplexen verzerrt tetraedrisch von zwei Chloridliganden und zwei Guanidineinheiten koordiniert wie in Abbildung 3.6.3.1 gezeigt ist. Die charakteristischen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen treten hier ebenfalls auf. Diese weisen allerdings mit einem Abstand zwischen den Aminowasserstoffatomen und dem Chloridliganden von 258.5 pm beziehungsweise 256.5 pm den größten Abstand und damit die schwächste Wasserstoffbrückenbindung der drei hier vorgestellten Zinkguanidinkomplexe auf (vgl. Tabelle 3.6.3.1).

Der Cl-Zn-Cl-Bindungswinkel ist mit 115.53° deutlich größer als beim [ZnCl₂(hppH)₂]-Komplex mit 110.47° und etwas größer als im [ZnCl₂(Htbn)₂]-Komplex. Die Zink-Chloridabstände sind mit 226.8 pm und 227.9 pm genauso lang wie im hppH-Komplex. Der N-Zn-N-Bindungswinkel ist im Htbn-Komplex mit 111.96° deutlich größer als in den hppH- und Htbn-Komplexen. Der Zink-Stickstoff-Bindungsabstand ist im [ZnCl₂(Htbo)₂]-Komplex mit 198.2 pm und 199.5 pm im Vergleich zu dem hppH-Analogon mit 200.7 pm und 201.2 pm und dem Htbn-Analogon mit 198.9 pm und 199.8 pm etwas geringer. Gleichzeitig fallen die C-N-Imin-Bindungslängen mit 129.6 pm und 130.6 pm im Schnitt genauso kurz wie beim hppH-Komplex aus. Die Bindungslänge der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung fällt mit 258.5 beziehungsweise 256.5 pm am längsten der drei bizyklischen

Guanidinkomplexe aus. Damit weist der $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ -Komplex die schwächsten intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen und die stärksten Zink-Stickstoff-Bindungen der drei Komplexe auf.

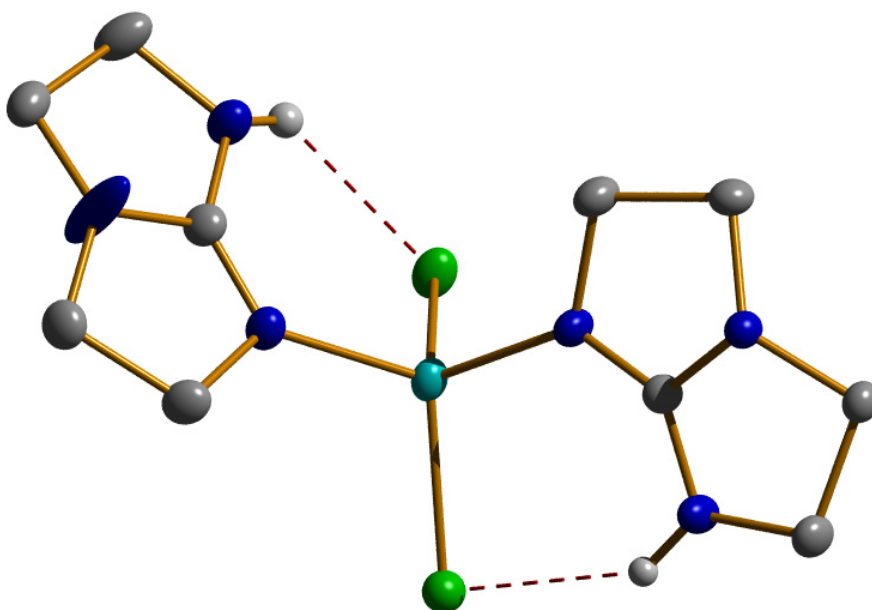


Abbildung 3.6.3.1: Molekülstruktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau), H (weiß). Die Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Tabelle 3.6.3.1: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel von $[\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2]$, $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbn})_2]$ und $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ im Überblick.

| | $[\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2]$ | $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbn})_2]$ | $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ |
|----------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | Abstände in [pm] | | |
| Zn-N _{Imin} | 200.7; 201.2 | 198.9; 199.8 | 198.2; 199.5 |
| Zn-Cl | 226.8; 228.0 | 227.1, 227.2 | 226.8; 227.9 |
| C=N _{Imin} | 130.0; 130.3 | 131.3; 134.4 | 130.6; 129.6 |
| C-NR ₂ | 135.0; 135.7 | 134.9; 136.0 | 136.9; 134.1 |
| H [⋯] Cl | 252.2; 253.1 | 239.5; 244.5 | 258.5; 256.5 |
| | $[\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2]$ | $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbn})_2]$ | $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ |

| Bindungswinkel in [°] | | | |
|-----------------------|--------|--------|--------|
| N-Zn-N | 106.61 | 105.66 | 111.96 |
| Cl-Zn-Cl | 110.47 | 112.24 | 115.53 |

Neben der Kristallstrukturanalyse wurde die Verbindung zusätzlich durch NMR-Messungen charakterisiert. Während im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum des Htbo in Folge einer schnellen Protonen-Wanderung des Amin-Wasserstoffs zwischen den beiden Stickstoffatomen in deuteriertem Chloroform nur zwei Signale der Methylengruppen bei chemischen Verschiebung von 3.14 ppm und 3.08 ppm sichtbar sind, spalten diese beim $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ wie auch schon beim hppH-Analogon in weitere Signale auf. Da die koordinierte ZnCl_2 -Einheit die Tautomerie blockiert und somit die Symmetrie des Htbo zerstört sind die korrelierenden Methylengruppen der beiden Zyklen nicht mehr chemisch äquivalent und ergeben deshalb weitere Signale. So ergeben sich für das $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Methylen-Signale mit einer chemischen Verschiebung von 3.97, 3.84, 3.24 und 3.20 ppm in deuteriertem Chloroform. Insgesamt lässt sich also bei allen Signalen im Vergleich zu freiem Htbo eine Tieffeldverschiebung erkennen, die auf die elektronenziehende Wirkung der ZnCl_2 -Gruppe zurückzuführen ist.

Weiterhin zeigt sich wie schon beim entsprechenden hppH-Komplex, dass sowohl die chemische Verschiebung der Methylensignale des Guanidins, als auch deren Aufspaltung im Zinkchloridkomplex stark Lösungsmittelabhängig sind wie Abbildung 3.6.3.2 zeigt. Während in deuteriertem Benzol für die Methylenprotonen wie auch die Kristallstruktur erwarten lässt, vier Triplettssignale im NMR-Spektrum mit chemischen Verschiebungen von 3.91, 2.71, 2.29 und 2.01 ppm zu sehen sind, fallen bei zunehmender Polarität der deutierten Lösungsmittel immer mehr ^1H -Signale der Methylengruppen zusammen. In Abbildung 3.6.3.2 erkennt man, dass in deuteriertem Acetonitril nur noch zwei Triplettssignale bei 3.82 ppm und bei 3.20 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheinen. Wie ebenfalls beim $[\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2]$ wandern die NH-Signale mit steigender Polarität der Lösungsmittel in Richtung Hochfeld von 6.62 ppm in deuteriertem Benzol, über 6.29 ppm in Chloroform zu 6.18 ppm in Methylenchlorid und 6.03 ppm in Acetonitril. Bei steigender Polarität des Lösungsmittels werden die NH-Signale immer breiter. Daraus lässt sich schließen, dass die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in polaren Lösungsmitteln schwächer ausgeprägt ist.

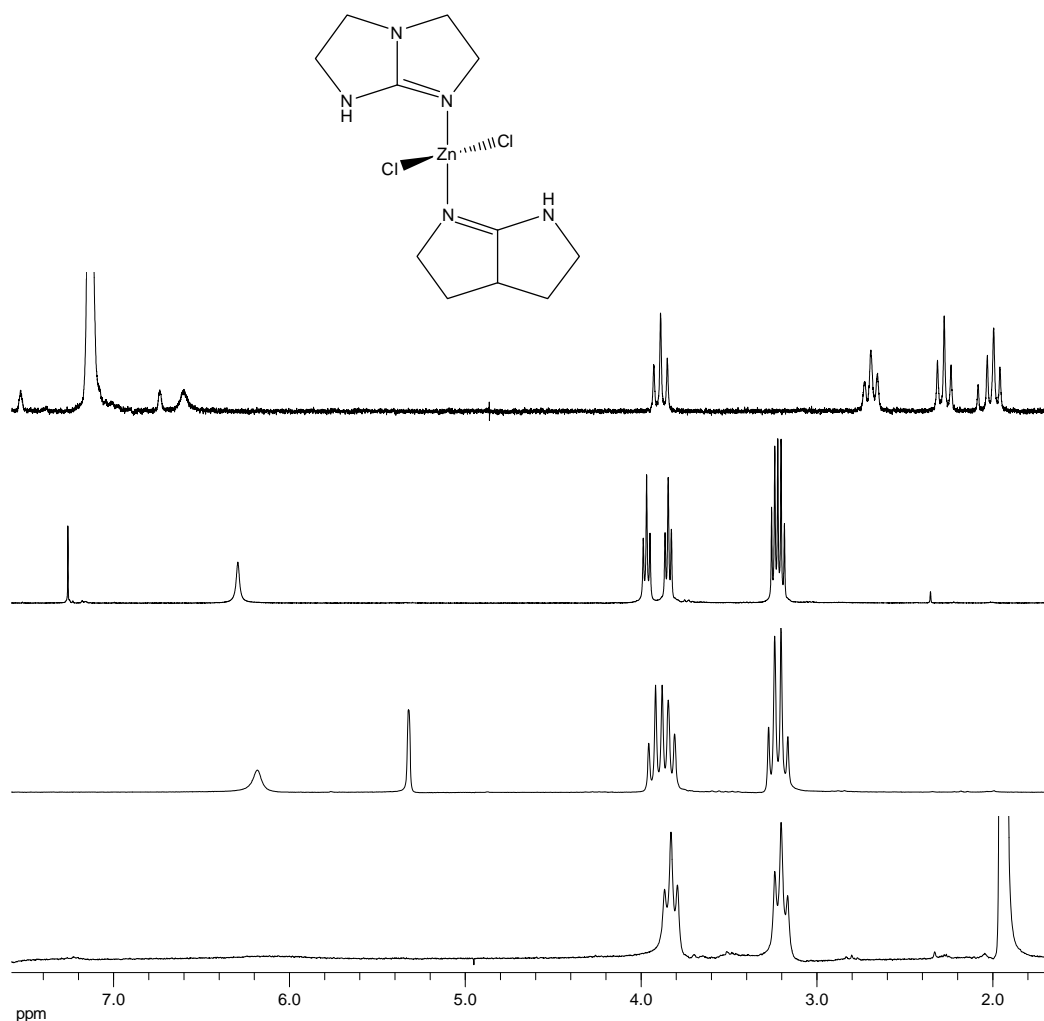


Abbildung 3.6.3.2: Lösungsmittelabhängige Aufspaltung der Methylensignale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ (399.89 MHz). Von oben nach unten: $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ in deuteriertem Benzol, Chloroform, Methylenchlorid, Acetonitril.

Neben der Lösungsmittelabhängigkeit der NMR-Signale wurde die Verbindung auch auf das Verhalten in Lösung bei verschiedenen Temperaturen untersucht. In Abbildung 3.6.3.3 ist das jeweilige $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in deuteriertem Chloroform bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ bis $60\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Es zeigte sich, dass die Signale der Methylengruppen bei steigenden Temperaturen zusammenlaufen. So erkennt man bei einer Temperatur von $0\text{ }^\circ\text{C}$ zwei Triplettsignale bei 3.94 ppm und 3.83 ppm und zwei ineinander verschobene Triplettsignale bei 3.23 ppm und 3.19 ppm. Bei einer Temperatur von $60\text{ }^\circ\text{C}$ laufen diese Signale zu einem Signal bei 3.91 ppm und einem bei 3.21 ppm zusammen. Dies deutet auf einen in Lösung ablaufenden dynamischen Prozess hin, bei dem die beiden zyklischen Systeme äquivalent werden, analog zum freien Htbo. Der Einfluss der Temperatur auf die chemische Verschiebung des NH-Signals ist sehr gering. Nur dessen Breite nimmt bei höheren Temperaturen, vermutlich auf Grund der sich weniger stark ausbildenden intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen, zu.

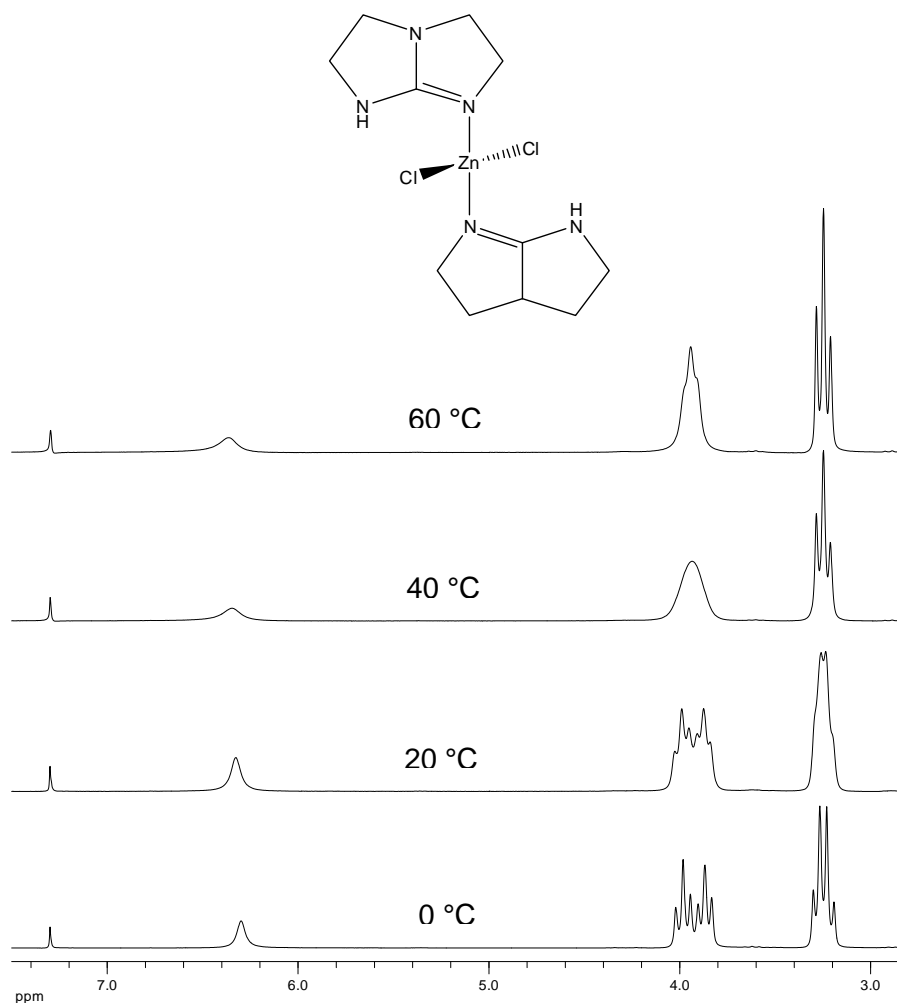


Abbildung 3.6.3.3: VT-NMR-Spektrum von $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ in deuteriertem Chloroform (200.13 MHz).

Im IR-Spektrum kann man sowohl die charakteristische N-H-Streckschwingung bei 3374 cm^{-1} als auch die C=N-Streckschwingung bei 1653 cm^{-1} beobachten. Im Vergleich dazu ist die Wellenzahl der C=N-Schwingung von freiem Htbo mit 1750 cm^{-1} deutlich größer. Dies lässt sich wieder auf die elektronenziehende Wirkung der Zinkchlorideinheit zurückführen. Die Wellenzahlen von der N-H- und C=N-Streckschwingung von $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ sind im direkten Vergleich mit $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbn})_2]$ und $[\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2]$ etwas größer und somit auch energetisch höher als bei den anderen beiden Komplexen. Die größere Wellenzahl der N-H-Schwingung spricht, wie auch durch die Kristallstruktur bestätigt wird, für eine im Vergleich mit dem hppH- und Htbn-Komplex weniger stark ausgeprägte intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung.

3.7 Zinkkomplexe mit bizyklischen Guanidinen

Wie Kapitel 2.2.2 beschrieben zeichnet sich die Chemie der bizyklischen Guanidine durch die vielfältigen Bindungsmöglichkeiten und Koordinationsmodi der Liganden aus. So stellte sich zum einen die Frage nach dem Koordinationsmodus und zum anderen nach der stöchiometrischen Zusammensetzung eines Zinkchlorid-Guanidin-Komplexes. Möglich erschien zum Beispiel eine dimere Verbindung ähnlich dem $[\text{Zn}(\text{hpp})\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ -Komplex [Col04] welcher bereits in Kapitel 2.3 vorgestellt wurde und in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid katalytische Eigenschaften besitzt. Desweiteren wäre, wie bereits in Kapitel 2.3 beschrieben, ein dimerer Zinkchlorid-Guanidin-Komplex vermutlich eine aussichtsreiche Ausgangssubstanz für die Reduktion zu einem guanidinverbrückten dinuklearen subvalenten Zinkkomplex. Zum anderen könnten Zink-Guanidin-Cluster wie die von Coles beschriebenen $[\text{Zn}_3(\text{Me})_2(\text{hpp})_4]$ [Bir04] und $[\text{Zn}_3(\text{Me})_2(\text{tbo})_4]$ -Komplexe [Kha08] entstehen. Hierbei scheint das Gegenion eine entscheidende Rolle zu spielen, ob ein dinuklearer Zink-Guanidin-Komplex oder ein Zink-Guanidin-Cluster entsteht. Eine weitere Möglichkeit wäre eine tetramere Verbindung, ähnlich dem des in unserem Arbeitskreis hergestellten $[\text{MgBr}(\text{hpp})]_4$ [Cio10].

Die Synthese der Zinkchlorid-Guanidin-Komplexe führt im ersten Schritt zu einer Deprotonierung der Guanidine mit Kaliumhydrid unter Freisetzung von elementarem Wasserstoff zu den entsprechenden Kalium-Guanidinen. Anschließend erfolgt die Umsetzung mit Zinkchlorid. Die Reaktionen erfolgen in Toluol, aus dem auch Kristalle auskristallisiert sind, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren.

3.7.1 $[\text{Zn}_3\text{Cl}_2(\text{tbo})_4]$

Bei der Reaktion von Ktbo mit Zinkchlorid in Toluol konnten Kristalle erhalten werden, die sich als $[\text{Zn}_3\text{Cl}_2(\text{tbo})_4]$ herausgestellt haben. Die erhaltene Kristallstruktur $[\text{Zn}_3\text{Cl}_2(\text{tbo})_4]$ -Komplexes weist große Ähnlichkeiten mit dem von Coles synthetisierten $[\text{Zn}_3(\text{Me})_2(\text{tbo})_4]$ auf. So ist das Guanidin mit zwei verschiedenen Koordinationsmodi an das Zink gebunden. Zwei der tbo-Anionen besitzen einen $(\kappa^{1,2}\text{N}-\kappa^3\text{N}')$ -Bindungsmodus wie Abbildung 3.7.1.1 zeigt, die anderen beiden einen $(\kappa^1\text{N}-\kappa^2\text{N}')$ -Bindungsmodus wie in Abbildung 3.7.1.2 dargestellt. Die beiden unterschiedlichen Koordinationsmodi der tbo-Anionen üben einen entscheidenden Einfluss auf die Bindungslängen der Zink-Stickstoff-Bindungen, sowie auf die Bindungslängen innerhalb der Guanidineinheit aus.

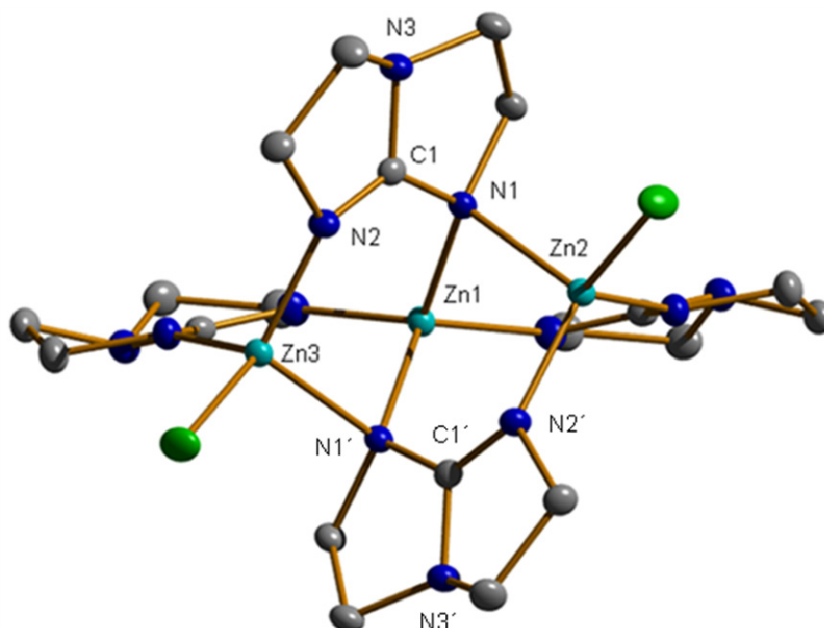


Abbildung 3.7.1.1: Molekülstruktur von $[\text{Zn}_3\text{Cl}_2(\text{tbo})_4]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Zink-Stickstoff-Bindungsabstand ist in der Zn3-N2-Bindung mit 197.8 pm ähnlich kurz wie beim $(\kappa^1\text{N}-\kappa^2\text{N}')$ -verbrückten Guanidinat mit Bindungslängen an Zn1-N4 mit 197.9 pm beziehungsweise an Zn2-N5 mit 195.2 pm. Anders verhält es sich am N1 Stickstoff, der mit Bindungslängen von 207.4 pm zum Zn1 und 213.9 pm zum Zn2 deutlich größere Bindungsabstände aufweist. Innerhalb der Guanidinateinheiten zeigen die Bindungslängen von C2 zu N4 mit 132.2 pm und C2 zu N5 mit 132.3 pm beziehungsweise 138.4 pm von C2 zu N6, dass der $(\kappa^1\text{N}-\kappa^2\text{N}')$ -Koordinationsmodus zu einer Gleichverteilung der negativen Ladung und des Doppelbindungscharakters an N4-C2-N5 führt. Obwohl die Zink-Chlorid-Bindung mit 222.9 pm relativ kurz ist, spielt die elektronenziehende Wirkung des Chloridions am Zn2 beziehungsweise Zn3 hierbei offensichtlich keine Rolle.

Die Bindungsverhältnisse im Guanidinat mit $(\kappa^{1,2}\text{N}-\kappa^3\text{N}')$ -Bindungsmodus unterscheiden sich erheblich von jenen des Guanidins mit $(\kappa^1\text{N}-\kappa^2\text{N}')$ -Koordinationsmodus. So ist die Bindungslänge von C1-N2 mit 130.9 pm deutlich kürzer als zu N1 mit 136.2 pm und zu N3 mit 136.4 pm und damit ebenfalls kürzer als die entsprechenden Bindungslängen im $(\kappa^1\text{N}-\kappa^2\text{N}')$ -verbrückten Guanidinat. Somit ist hier der Doppelbindungscharakter an der C1-N2-Bindung deutlich stärker ausgeprägt als an der C1-N1-Bindung.

Der Bindungswinkel von Zn1-N1-Zn2 beträgt 95.72° . Die Bindungslängen zwischen Zink und den Stickstoffatomen fallen mit 195.2 pm bis 213.9 pm deutlich kürzer als beim vergleichbaren $[\text{Zn}_3(\text{Me})_2(\text{tbo})_4]$ -Komplex von Coles mit Bindungslängen von 196.3 pm bis 220.4 pm aus. Die Abstände zwischen den Zinkatomen sind ebenfalls deutlich kleiner. Der

Abstand von Zn1 zu Zn2 beziehungsweise Zn3 beträgt 312.4 pm im $[\text{Zn}_3\text{Cl}_2(\text{tbo})_4]$ -Komplex und 325.4 pm und 326.4 pm im $[\text{Zn}_3(\text{Me})_2(\text{tbo})_4]$ -Komplex. Wegen der Substitution der Methylgruppe durch ein Chlorid wird der Zink-Guanidinat-Cluster kompakter, woraus die stärkere Bindung der Guanidinateinheiten an die Zinkatome folgt.

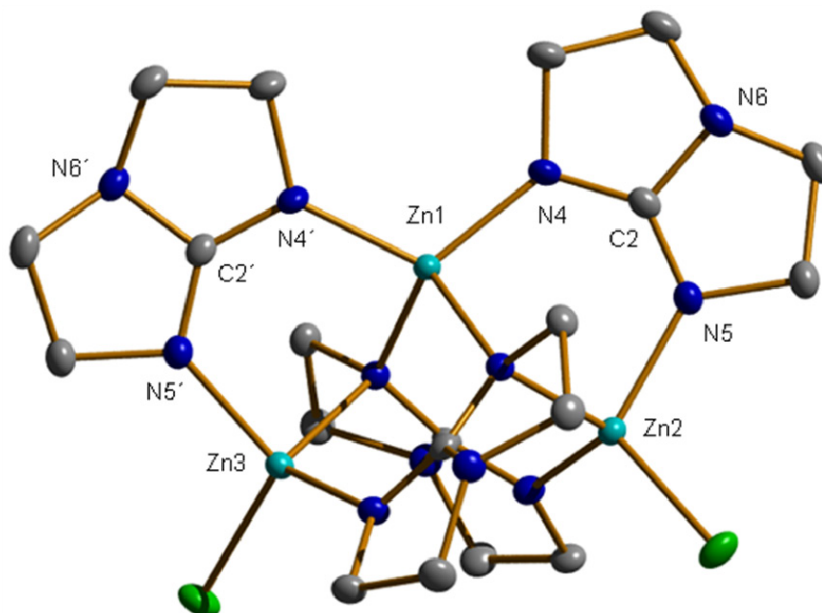


Abbildung 3.7.1.2: Molekülstruktur von $[\text{Zn}_3\text{Cl}_2(\text{tbo})_4]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

3.7.2 $[\text{Zn}_3\text{Cl}_2(\text{tbn})_4]$

Der $\text{Zn}_3\text{tbn}_4\text{Cl}_2$ -Komplex ist strukturell eng mit dem zuvor beschriebenen $\text{Zn}_3\text{tbo}_4\text{Cl}_2$ -Komplex verwandt. Das Guanidinat ist ebenfalls in zwei verschiedenen Koordination Modi an das Zink gebunden. Zwei der tbn-Anionen liegen im $(\kappa^{1,2}\text{N}-\kappa^3\text{N}')$ -Bindungsmodus vor wie in Abbildung 3.7.2.1 zu sehen, während die anderen beiden im $(\kappa^1\text{N}-\kappa^2\text{N}')$ -Bindungsmodus vorliegen wie in Abbildung 3.7.2.2 gezeigt.

Wie beim entsprechenden tbo-Komplex spielen auch hier die verschiedenen Koordinationsmodi der tbn-Anionen eine entscheidende Rolle bezüglich der Zink-Stickstoff-Bindungslängen als auch der Bindungslängen innerhalb der Guanidinateinheit. Der Zink-Stickstoff-Bindungsabstand ist bei der Zn3-N2-Bindung mit 197.9 pm ähnlich kurz wie beim $(\kappa^1\text{N}-\kappa^2\text{N}')$ -verbrückten Guanidinat mit Bindungslängen an Zn1-N4 mit 196.7 pm beziehungsweise an Zn2-N5 mit 197.6 pm. Damit sind die Zink-Stickstoff-Bindungslängen am Fünfring- und Sechsringsystem nahezu gleich. Obwohl die Zink-Chlorid-Bindung mit

225.7 pm erneut relativ kurz ist, scheint die elektronenziehende Wirkung des Chloridions am Zn2 beziehungsweise Zn3 keine größere Rolle zu spielen. Viel einflussreicher in Bezug auf die Bindungslängen zwischen Zink und Stickstoff ist der Koordinationsmodus des Guanidins. So beträgt die Bindungslänge des N1 Stickstoff zum Zn1 206.4 pm und 209.5 pm zum Zn2. Im Gegensatz zu der in Kapitel 3.6.2 vorgestellten Struktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbn})_2]$ scheint der Doppelbindungscharakter am Sechsring größer zu sein als am Fünfring, wie ein Blick auf die Bindungslängen zeigt. So ist der Bindungsabstand von C2 zu N4 mit 133.7 pm etwas größer als der Abstand von C2 zu N5 mit 131.1 pm. Der Bindungsabstand C2-N6 beträgt 137.8 pm und ist damit deutlich länger als der vergleichbare Abstand von C1 zu N3 mit 135.6 pm. Damit ist wie beim tbo-Analogen der Doppelbindungscharakter und die negative Ladung stärker auf die N4-C2-N5-Atome verteilt als beim entsprechenden ($\kappa^{1,2}\text{N}-\kappa^3\text{N}'$)-Bindungsmodus. Hier ergeben sich Bindungslängen von N1-C1 mit 138.0 pm und N2-C1 mit 130.7 pm und wie schon erwähnt C1-N3 mit 135.6 pm. Der Doppelbindungscharakter ist hierbei am Sechsring somit noch stärker ausgeprägt.

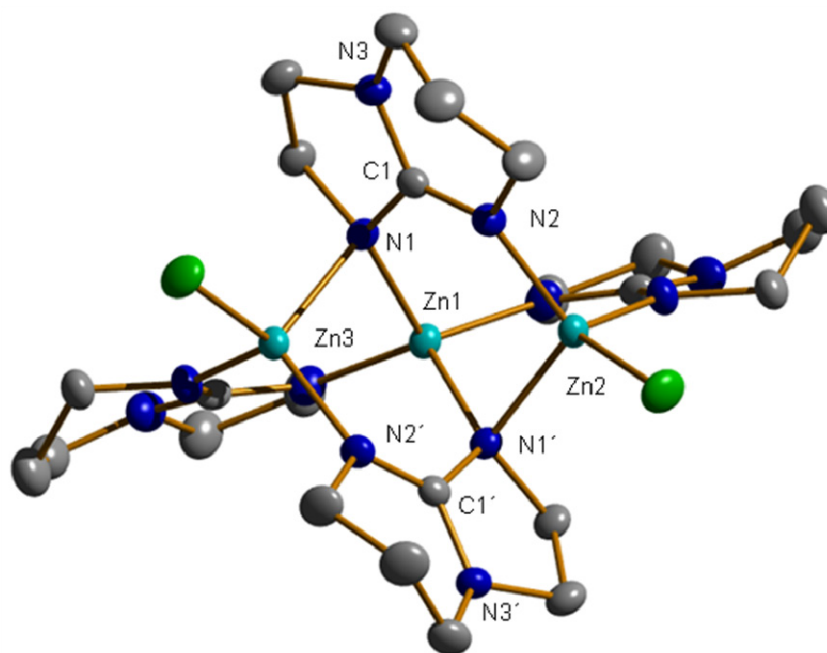


Abbildung 3.7.2.1: Molekülstruktur von $[\text{Zn}_3\text{Cl}_2(\text{tbn})_4]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Der Bindungswinkel von Zn1-N1-Zn2 beträgt 91.27° und ist damit im Vergleich zum tbo-Komplex etwas kleiner. Weiterhin sind die Zinkabstände beim $[\text{Zn}_3\text{Cl}_2(\text{tbn})_4]$ -Komplex zwischen Zn1 und Zn2 mit 297.3 pm deutlich kürzer als im $[\text{Zn}_3\text{Cl}_2(\text{tbo}_4)]$ -Komplex mit 325.4 pm auf Grund des kleineren Bisswinkels des tbn-Anions gegenüber des tbo-Anions.

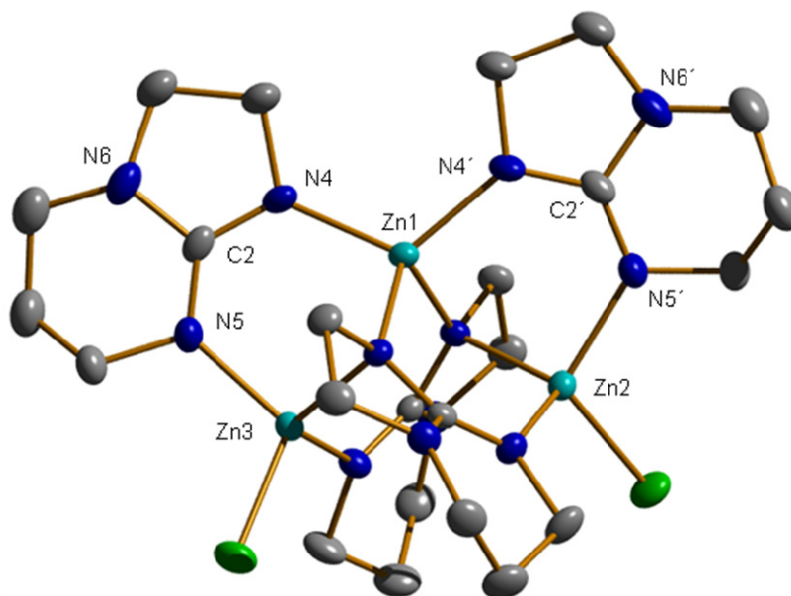


Abbildung 3.7.2.2: Molekülstruktur von $[Zn_3Cl_2(tbn)_4]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

3.7.3 $[OZn_4(tbo)_6]$

Durch Umsetzung von Zinkhydrid mit Htbo und Zugabe von Toluol, welches zuvor im Scheidetrichter mit Wasser gesättigt wurde, entsteht ein Zink-tbo-Komplex, bei dem die Zinkatome in einem nahezu perfekten Tetraeder ein Sauerstoffatom umgeben. An jeder der entstehenden Tetraederkante ist ein tbo-Anion an je zwei Zinkatome im $(\kappa^1N-\kappa^2N')$ -Koordinationsmodus gebunden. Dieser Komplex entsteht ebenfalls bei der Umsetzung von Ktbo mit Zinkchlorid, sobald Spuren von Wasser vorhanden sind. Bisher konnten Kristalle sowohl aus Acetonitril als auch aus Toluol auskristallisiert werden.

Im Gegensatz zu den beiden vorherigen Verbindungen liegt das Guanidinateanion ausschließlich im $(\kappa^1N-\kappa^2N')$ -Koordinationsmodus vor. Die Kristallstruktur der Verbindung weist eine hohe Symmetrie auf, in der auch die Bindungslängen der tbo-Anionen an den Zinkatomen mit Zn-N-Abständen von 198.5 pm bis 199.8 pm nur sehr wenig voneinander abweichen. Die Bindungslängen sind damit etwas länger als im $[Zn_3Cl_2(tbo)_4]$ -Komplex. Innerhalb der Guanidinateinheit sind der Doppelbindungscharakter und die negative Ladung wie in den beiden vorherigen Verbindungen beim $(\kappa^1N-\kappa^2N')$ -Koordinationsmodus am quartären Kohlenstoffatom C1 und den beiden bindenden Stickstoffatomen N1 und N2 lokalisiert. Dies zeigen die Bindungslängen von C1 zu N1 beziehungsweise N2 mit 131.1 bis 132.1 pm, sowie der Bindungsabstand C1 zu N3 mit 139.5 pm bis 140.3 pm. Die Zink-

Sauerstoff-Abstände sind mit 199.9 pm bis 200.6 pm deutlich länger als in anderen Verbindungen mit OZn_4 -Strukturmotiv, wie beispielsweise in $[\text{OZn}_4(\text{Acetat})_6]$ mit Bindungslängen von 197 pm [Kun90] oder in $[\text{OZn}_4(7\text{-azaindolat})_6]$ mit Bindungslängen von 190.3 pm bis 197.5 pm [Lee93]. Die Zink-Sauerstoff-Zink-Winkel liegen mit 108.73° und 110.20° dicht am idealen Tetraederwinkel von 109.47° .

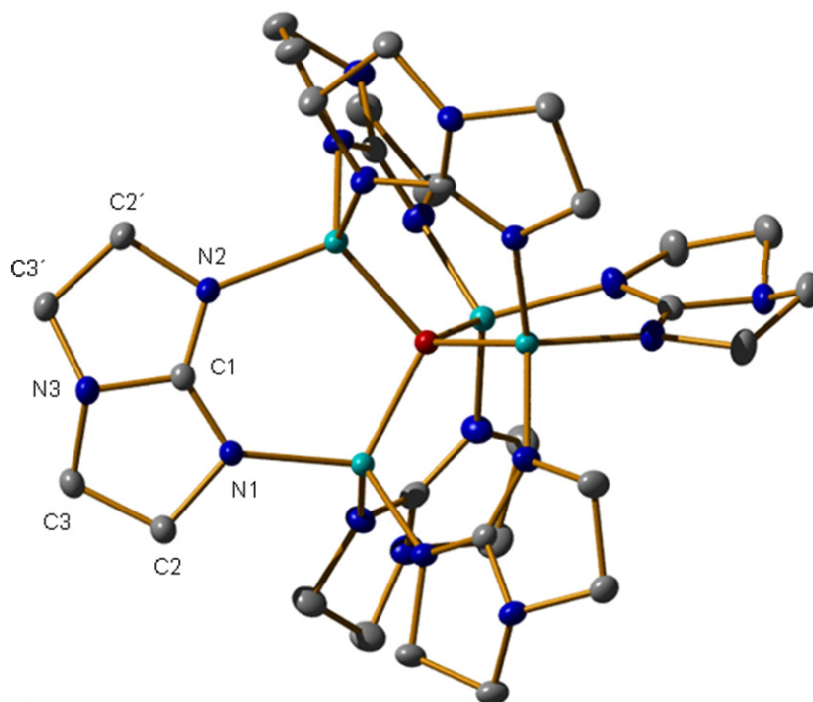


Abbildung 3.7.3.1: Molekülstruktur von $[\text{OZn}_4(\text{tbo})_6]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), O (rot), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die hohe Symmetrie der Verbindung zeigt sich auch bei den NMR-Spektroskopischen Untersuchungen. So erhält man im $^1\text{H-NMR}$ in deuteriertem Benzol ein Triplettssignal bei 3.73 ppm für die Protonen an C2 und C2' und ein Triplettssignal bei 2.70 ppm für die Protonen an C3 und C3'. Diese sind im Vergleich zum $[\text{ZnCl}_2(\text{tbo})_2]$ oder freiem Htbo relativ weit tieffeldverschoben. Ebenso ist das quartäre C1-Atom im $^{13}\text{C-NMR}$ mit 178.35 ppm in Richtung Tieffeld verschoben.

Das IR-Spektrum weist bei 1644 cm^{-1} eine starke Schwingungsbande für die C=N-Schwingung auf. Dies zeigt im Vergleich zu $[\text{ZnCl}_2(\text{tbo})_2]$ mit einer Schwingungsbande von 1653 cm^{-1} eine leichte Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen hin, was auf die Verteilung des Doppelbindungcharakters auf zwei Bindungen zurückgeführt werden kann.

3.7.4 [ZnCl₂(H₂C(tbo)₂)]

Im Vergleich zu den Homo-Dinuklearen-Guanidinatkomplexen wie sie in Kapitel 2.3 vorgestellt wurden, gibt es für die Hetero-Dinuklearen-Guanidinatkomplexe sehr wenige Beispiele. Von ihnen sind bisher die Methylenverbückten-Bizyklischen Guanidinliganden am besten erforscht. Wie schon in Kapitel 2.3 beschrieben können Metallkomplexe mit Methylenverbückten-Bizyklischen Guanidinliganden als Präkatalysatoren für die radikalische Polymerisation von Methylmethacrylat eingesetzt werden.

Bei der Umsetzung des von Khalaf *et al.* 2010 vorgestellten [H₂C(tbo)₂] mit Zinkchlorid in Acetonitril entstand ein weißer schwerlöslicher Feststoff der mit Hilfe von massenspektroskopischen Untersuchungen als [ZnCl₂(H₂C(tbo)₂)]-Komplex identifiziert werden konnte. NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten auf Grund der schlechten Löslichkeit nicht durchgeführt werden. Alternativ konnte der [ZnCl₂(H₂C(tbo)₂)]-Komplex auf eine andere Art dargestellt werden. Der [Zn(Et)₂(btmgb)]-Komplex, der in Kapitel 3.2.2 vorgestellt wurde, wurde mit einem Äquivalent Htbo in THF umgesetzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und der Feststoff in deuteriertem Methylenchlorid aufgenommen. Aus dieser Lösung konnten Kristalle von [ZnCl₂(H₂C(tbo)₂)] erhalten werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

Die CH₂-Verbrückung der beiden tbo-Einheiten führt zu interessanten strukturellen Merkmalen des Zinkchloridkomplexes. So erkennt man in der Kristallstruktur in Abbildung 3.7.4.1, dass der Zinkchloridkomplex, wie auch schon die dimeren Guanidinat-Komplexe der Gruppe-13-Elemente in Kapitel 2.3, eine Art Dachstruktur ausbildet. Die beiden Winkel, die diese Dachstruktur bilden betragen 115.19° zwischen N2-C3-N5 und 106.59° zwischen N1-Zn-N4. Die Zink-Chlorid-Bindungslängen sind mit 225.9 pm und 225.4 pm kürzer als im unverbrückten [ZnCl₂(Htbo)₂]-Komplex mit 226.8 pm und 227.9 pm. Der Cl-Zn-Cl-Bindungswinkel ist mit 114.32° etwas kleiner als im unverbrückten Htbo-Komplex mit 115.53°. Die Zink-Stickstoff-Bindungsabstände sind mit 201.5 pm von Zn zu N1 und 199.6 pm von Zn zu N4 geringfügig länger als im [ZnCl₂(Htbo)₂]-Komplex mit 198.2 pm und 199.5 pm. Die Bindungsabstände innerhalb der Guanidineinheiten weisen darauf hin, dass der Doppelbindungscharakter an den Bindungen C1-N1 mit 129.4 pm und C2-N4 mit 130.2 pm am stärksten ausgeprägt ist und damit in etwa so lang wie im Htbo-Komplex. Die anderen Bindungen innerhalb der Guanidineinheiten sind mit Bindungsabständen von C1-N2 mit 134.8 pm beziehungsweise C2-N5 mit 134.3 pm und C1-N3 mit 137.3 pm beziehungsweise C2-N6 mit 136.2 pm deutlich länger. Die Stickstoff-Kohlenstoff-Bindungen der Methylenbrücke sind zwar nochmals deutlich länger, dennoch fallen sie mit einem C3-N2-Abstand von 143.7 pm und einem C3-N5-Abstand von 144.9 pm für eine formale Kohlenstoff-Amin-Bindung relativ kurz aus.

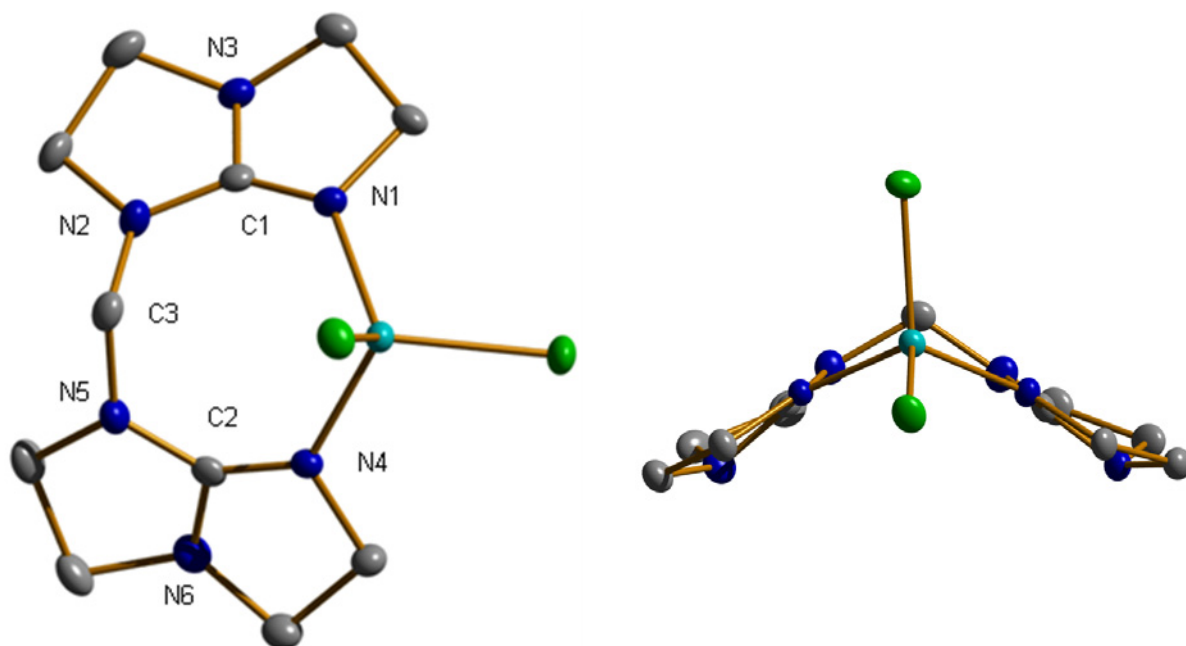


Abbildung 3.7.4.1: Molekülstruktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{C}(\text{tbo})_2)]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Auf Grund der Struktur des $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{C}(\text{tbo})_2)]$ -Komplexes schien es möglich eine Zink-Gruppe-13-Element-Guanidinatverbrückte Spezies zu synthetisieren, um die Reaktivität dieses neuen Strukturmotivs zu untersuchen. Möglicherweise könnte auf diesem Wege sogar eine subvalente Zink-Gruppe-13-Element Spezies zugänglich sein.

3.7.5 Umsetzungen von $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$

Auf Grund der höheren Lewisacidität der Gruppe-13-Elemente gegenüber Zink, sollte es schwierig sein ein Gruppe-13-Element aus den in Kapitel 2.3 vorgestellten Guanidinatverbrückten Dimeren durch ein Zink zu ersetzen. So zeigen auch Arbeiten aus unserem Arbeitskreis, dass es bei der Umsetzung des BH_2 -tbo-Dimers mit Zinkchlorid zu einer Anlagerung des Zinks an die hydridischen Wasserstoffatome des Bors kommt und die Dimere Struktur erhalten bleibt [Sch11].

Aus diesem Grund wurde ein anderer Syntheseweg vorgeschlagen, um zu einer Zink-Gruppe-13-Element-Guanidinatverbrückten Spezies zu gelangen. Das in Kapitel 3.6.3 vorgestellte mononukleare $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ sollte als Precursormolekül dienen. Dieses wurde wegen folgender Eigenschaften ausgewählt: Erstens ist das Zink im Htbo-Komplex stärker an das Guanidin gebunden als in den entsprechenden hppH- und Htbn-Komplexen, zweitens

ist der Komplex geringer durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert als bei den hppH- und Htbn-Komplexen und sollte deshalb am einfachsten zu deprotonieren sein. Dabei sind zwei Varianten denkbar. In der ersten Variante wird das Htbo im Komplex zuerst mit einer starken Base deprotoniert und anschließend die freiwerdende Koordinationsstelle an ein Gruppe-13-Element koordiniert. In der zweiten Variante läuft die Deprotonierung und Koordination simultan ab, indem der Zink-Htbo-Komplex mit Alkylverbindungen oder Hydriden der Gruppe-13 umgesetzt wird.

Die Umsetzung mit Kaliumhydrid führte laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen zur Bildung von Ktbo und dem in Kapitel 3.7.3 vorgestelltem Zink-tbo-Cluster. Aus diesem Grund wurde in weiteren Experimenten versucht die freiwerdende Koordinationsstelle zu stabilisieren. Zu diesem Zweck wurde das $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ mit *n*-BuLi deprotoniert. NMR-spektroskopische Untersuchungen weisen auf eine vollständige Deprotonierung hin, da kein NH-Signal sichtbar war und kein Edukt mehr vorhanden war. Eine Umsetzung mit Zinkchlorid führte zu keiner Änderung des NMR-Spektrums. Daraus lässt sich schließen, dass es zur Bildung von Lithiumclustern kam, die wie in der Literatur beschrieben [Bos03], [Kha08] recht stabil zu sein scheinen. Ob es dabei allerdings zu einer Bildung von heterokernigen Komplexen kam konnte auch durch massenspektroskopische Untersuchungen nicht geklärt werden.

Aus den oben genannten Gründen konzentrierte sich die weitere Forschung auf die simultane Deprotonierung und Koordination eines Gruppe-13-Elements mit Hilfe von Alkyl- und Hydridverbindungen. Die Umsetzung mit $\text{BH}_3(\text{NMe}_3)$, $\text{B}(\text{OMe})(\text{Et})_2$, $\text{BH}_2\text{Cl}(\text{SMe}_2)$, sowie GaH_3 in Toluol führte jedoch laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen zu keiner Deprotonierung des $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ -Komplexes. Stattdessen konnten im Spektrum nur die Edukte beobachtet werden. Auch das Erwärmen der Reaktionslösungen auf 100 °C führte zu keiner Umsetzung.

Im Gegensatz zu den Bor- und Galliumverbindungen führten die Umsetzungen von $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ mit Aluminiumhydrid und Aluminiummethylverbindungen in Toluol beziehungsweise Acetonitril zu einer Deprotonierung des Komplexes. Sowohl bei der Umsetzung des Zinkkomplexes mit AlMe_3 und AlMe_2Cl , als auch mit $\text{AlH}_3(\text{NEtMe}_2)$, entstanden jeweils laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen mehrere nicht äquivalente tbo-Ringe. Dies deutet darauf hin, dass es sich hierbei um Produktgemische handeln muss. Dennoch konnten aus den zwei Umsetzungen mit AlMe_3 und AlMe_2Cl Kristalle gezüchtet werden die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

3.7.5.1 [(AlMe)₂(μ-tbo)₃]₂[Zn₂Cl₆]

Die Umsetzung von [ZnCl₂(Htbo)₂] mit AlMe₃ in Toluol erfolgte für 18 Stunden bei Raumtemperatur. Die ¹H-NMR-Spektren der Umsetzung zeigen, dass eine Deprotonierung stattfand und dass es sich um eine Mischung aus neuen tbo⁻-Spezies handeln muss. Aus der Reaktionslösung konnten Kristalle erhalten werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren und sich als [(AlMe)₂(μ-tbo)₃]₂[Zn₂Cl₆] herausgestellt haben. Abbildung 3.7.5.1.1 zeigt die Kristallstruktur von [(AlMe)₂(μ-tbo)₃]₂[Zn₂Cl₆].

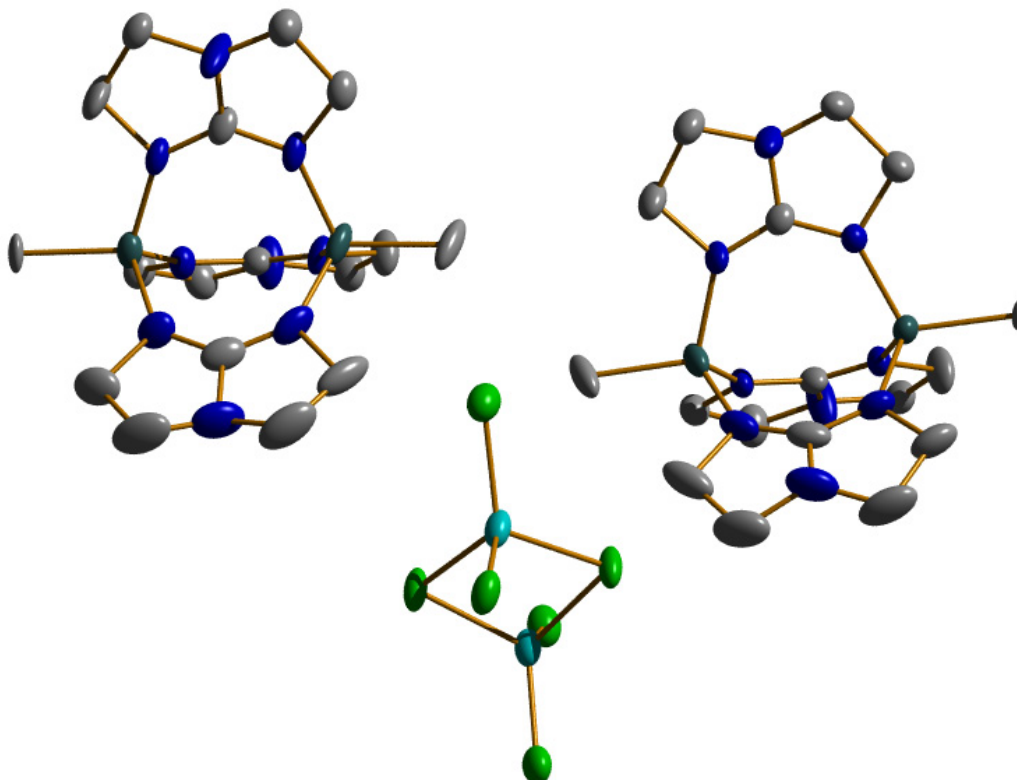


Abbildung 3.7.5.1.1: Molekülstruktur von [(AlMe)₂(μ-tbo)₃]₂[Zn₂Cl₆]. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Al (dunkelgrün), Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau). Die Wasserstoffatome werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Im Anion sind die zentralen Zink(II)-Atome von vier Chlorid-Liganden verzerrt tetraedrisch umgeben, wobei der Winkel Cl-Zn-Cl mit 118.36° deutlich größer ist, als der Winkel (μ-Cl)-Zn-(μ-Cl) mit 93.50°. Desweiteren ist die Bindungslänge von Zn-Cl mit 220.2 pm und 221.6 pm im Vergleich zum Zn-(μ-Cl) mit 233.5 pm beziehungsweise 237.8 pm deutlich kürzer. Der Abstand der beiden Zinkatome zueinander beträgt 322.2 pm.

Das Kation [(AlMe)₂(μ-tbo)₃]₂⁺ besitzt eine *paddle-wheel*-Struktur und nahezu D_{3h}-Symmetrie. Der Aluminium-Aluminium-Abstand beträgt 370.0 pm und ist damit deutlich kürzer als jener im neutralen [Al(Me)₂(μ-tbo)]₂-Komplex mit 399 pm, der 2008 von Khalaf *et al.* synthetisiert [Kha08] wurde und bereits in Kapitel 2.2.2 vorgestellt wurde. Die

Aluminiumatome besitzen mit Bindungswinkeln zwischen 107.73° und 111.51° zu den Methyl- und tbo-Liganden eine nahezu tetraedrische Geometrie. Der Abstand zwischen den Aluminiumatomen und den Kohlenstoffatomen der Methyl-Gruppe beträgt 196.9 pm bis 200.8 pm und ist damit im Schnitt etwas länger als im neutralen $[\text{Al}(\text{Me})_2(\mu\text{-tbo})]_2$ -Komplex mit Bindungslängen von 196.1 pm bis 197.9 pm. Die Bindungslängen zwischen den Aluminiumatomen und den Stickstoffatomen der tbo-Liganden liegen im kationischen $[(\text{AlMe})_2(\mu\text{-tbo})_3]_2^+$ -Komplex zwischen 186.4 pm und 188.9 pm und sind damit deutlich kürzer als im neutralen $[\text{Al}(\text{Me})_2(\mu\text{-tbo})]_2$ -Komplex mit Bindungsabständen zwischen 190.3 pm und 191.6 pm. Dies bedeutet, dass der tbo-Ligand im kationischen-Komplex deutlich stärker an die Aluminiumatome gebunden ist als im neutralen Komplex.

Neben dem Aluminium-Aluminium-Abstand und den Bindungsstärken zwischen den Aluminiumatomen und den Liganden wirkt sich die positive Ladung des Komplexes auch auf den Guanidinatliganden selbst aus. Während die Bindungsabstände zwischen dem quartären Kohlenstoffatom und den sekundären Stickstoffatomen mit 131.3 pm bis 134.3 pm im $[(\text{AlMe})_2(\mu\text{-tbo})_3]_2^+$ -Komplex und 132.4 pm bis 132.9 pm im neutralen Komplex im selben Bereich liegen, unterscheiden sich die Bindungslängen zwischen den quartären Kohlenstoffatomen und den tertiären Stickstoffatomen deutlich voneinander. So betragen diese 133.8 pm bis 136.6 pm im kationischen Komplex und sind damit deutlich kürzer als im neutralen Komplex mit 138.4 pm und 140.3 pm.

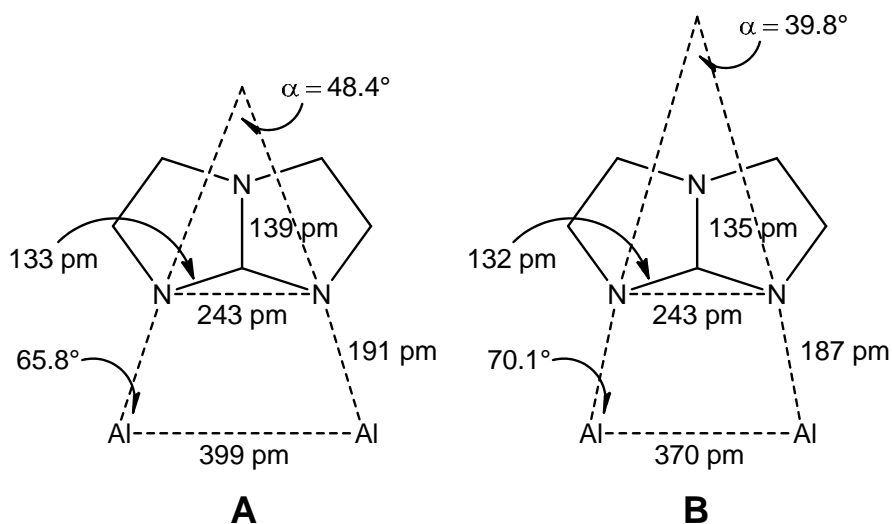


Abbildung 3.7.5.1.2: Bestimmung der Bisswinkel α der tbo-Liganden in $[\text{Al}(\text{Me})_2(\mu\text{-tbo})]_2$ (A) und $[(\text{AlMe})_2(\mu\text{-tbo})_3]_2^+$ (B) in Abhängigkeit des Aluminium-Aluminium Abstandes.

Die oben beschriebenen strukturellen Unterschiede in den Aluminium-Aluminium-Abständen und den Bindungslängen zwischen den Aluminiumatomen und den tbo-Liganden führen zu unterschiedlichen Bisswinkeln der tbo-Liganden wie in Abbildung 3.7.5.1.2 gezeigt.

Der Bisswinkel beträgt 39.8° im neuen $[(\text{AlMe})_2(\mu\text{-tbo})_3]^+$ -Komplex und 48.4° im neutralen $[\text{Al}(\text{Me})_2(\mu\text{-tbo})_2]$ -Komplex. Damit wird deutlich, dass neben der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Variabilität bezüglich des Koordinationsmodus der bityklichen Guanidinatliganden, eine gewisse Flexibilität bezüglich ihrer Bisswinkel beachtet werden muss.

3.7.5.2 $[\text{ZnCl}_2(\text{tboCHCNH})]$

Die Umsetzung von $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ in Acetonitril mit AlMe_2Cl führte wie schon die Umsetzung mit AlMe_3 in Toluol zu einer Deprotonierung des Komplexes. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen deuteten wieder auf ein Gemisch von verschiedenen tbo-Spezies hin. Nach vier Tagen konnten aus der Reaktionsmischung Kristalle isoliert werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren und sich als der in Abbildung 3.7.5.2.1 gezeigte $[\text{ZnCl}_2(\text{tboCHCNH})]$ -Komplex erwiesen. In diesem Fall kam es zu einer Insertion von Acetonitril an einer Zink-Htbo-Einheit unter formaler Abspaltung eines Htbo-Liganden, wobei ein völlig neues Ligandensystem entstand. Das sekundäre Stickstoffatom N2 des tbo bindet an das quartäre Kohlenstoffatom der Nitrilgruppe, sodass ein Bisamidin entsteht.

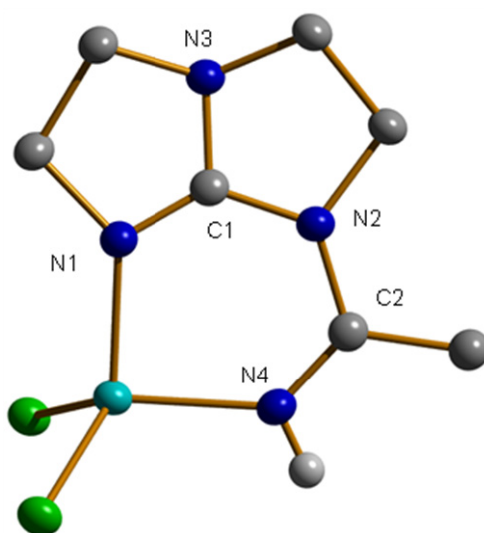


Abbildung 3.7.5.2.1: Molekülstruktur von $[\text{ZnCl}_2(\text{tboC}(\text{CH}_3)\text{NH})]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau), H (weiß). Die Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Koordination des Zinkchlorids an die Iminstickstoffatome lässt einen sechsgliedrigen Metallazyklus entstehen. Die Bindungslängen zwischen dem Zinkatom und den Iminstickstoffatomen liegen mit 199.6 pm zwischen Zn-N1 und 202.3 pm zwischen Zn-

N4 im Bereich der anderen vorgestellten Zinkchloridkomplexen mit bicyklischen Guanidinen. Die Zink-Chlor-Abstände sind 222.6 pm und 225.9 pm im Schnitt deutlich kürzer als bei den zuvor vorgestellten Zinkchloridkomplexen mit bicyklischen Guanidinen. Innerhalb des neuen Ligandensystems ist mit Bindungsabständen von C1-N1 mit 129.7 pm und C2-N4 mit 128.3 pm der Doppelbindungscharakter dort am größten. Die anderen Kohlenstoff-Stickstoffabstände fallen mit C1-N3 135.3 pm, C1-N2 137.5 pm und C2-N2 mit 138.9 pm deutlich größer aus.

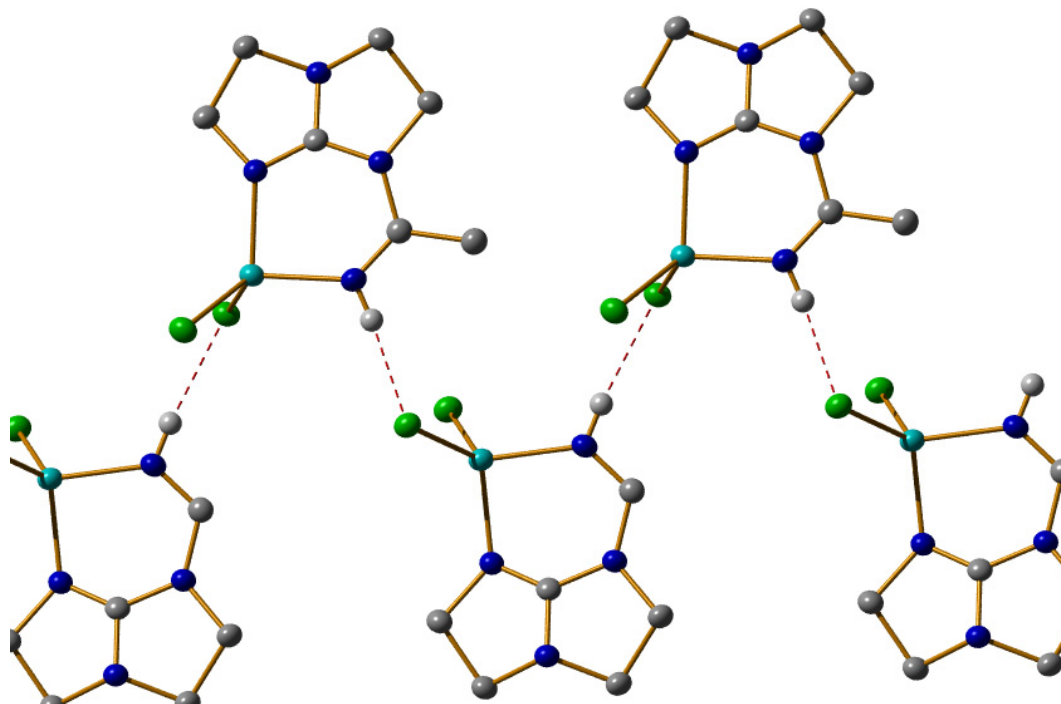


Abbildung 3.7.5.2.2: Molekülstruktur von $[ZnCl_2(tboC(CH_3)NH)]$. Darstellung der thermischen Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 100 K. Zn (türkis), Cl (grün), N (blau), C (grau), H (weiß). Die Wasserstoffatome, die an Kohlenstoffatome gebunden sind, werden auf Grund der besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Strukturell weist dieser Komplex noch einige Besonderheiten auf. So kommt es im Kristall zur Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Aminowasserstoffatomen und den Chloridliganden eines benachbarten Moleküls. Dabei ordnen sich die Moleküle so an, dass wie in Abbildung 3.7.5.2.2 gezeigt Ketten entstehen. Weitere Besonderheiten sind die relativ kleinen Bindungswinkel am Zinkatom. So ist zum einen der N1-Zn-N4-Bindungswinkel mit 91.06° recht klein und zum anderen ist der Cl-Zn-Cl-Bindungswinkel mit 108.72° kleiner als der Tetraederwinkel. Selbst für eine donorstabilisierte Zinkchlorideinheit ist dies ungewöhnlich klein und der kleinste der bisher vorgestellten Cl-Zn-Cl-Bindungswinkel. Dies spricht für eine ungewöhnlich starke Elektronendonorfähigkeit des neuen Ligandensystems.

Bisher konnten zwar noch keine Hetero-Dinukleare-Zink-Guanidinatkomplexe mit einem Element der Gruppe-13 isoliert werden, dennoch konnten wichtige Erkenntnisse über die Reaktivität des $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ -Komplexes gegenüber Deprotonierungsreagenzien sowie die Wahl des Lösungsmittels gewonnen werden.

Man benötigt sehr starke Basen wie das eingesetzte *n*-BuLi oder Kaliumhydrid und gleichzeitig muss die freiwerdende Koordinationsstelle stabilisiert werden. Bor- und Galliumhydride sowie Alkylverbindungen reichen unter den gewählten Bedingungen nicht aus, um den Komplex zu deprotonieren. Stattdessen scheint auch die Art der eingesetzten Lewisäure eine entscheidende Rolle zu spielen, wie die Umsetzungen mit Aluminiumhydriden und Aluminiummethylverbindungen zeigen. Hierbei scheint es jedoch verstärkt zu einer Ligandenübertragung des Guanidinate vom Zink auf das stärker Lewis-saure Aluminium zu kommen, wie die zuvor vorgestellte Verbindung $[\text{Al}_2(\mu\text{-tbo})_3\text{Me}_2]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ zeigt.

Die Wahl des Lösungsmittels spielt eine entscheidende Rolle, wie die Beispiele von $[\text{ZnCl}_2(\text{CH}_2(\text{tbo})_2)]$ und $[\text{ZnCl}_2(\text{tboCHCNH})]$ zeigen. In beiden Fällen wird das Lösungsmittel zu einem zusätzlichen Reaktanden. Dies führt zwar zu einer Einschränkung der Auswahl an geeigneten Lösungsmitteln, gleichzeitig eröffnet es aber auch eine Möglichkeit zur Synthese neuartiger Liganden wie im Falle des $[\text{ZnCl}_2(\text{tboCHCNH})]$ -Komplexes.

4 Zusammenfassung

Während Bisguanidine mit aliphatischer Verbrückung in katalytisch aktiven Komplexen bekannt waren [Bör07], war über Komplexe mit aromatisch verbrückten Bisguanidinen, den sogenannten GFA-2 (Guanidin-funktionalisierte aromatische Verbindungen mit zwei Guanidineinheiten), wenig bekannt. Erste Komplexe mit dem aromatischen Bisguanidin *btmgn* (1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)naphthalin) [Raa02], die in unserer Arbeitsgruppe dargestellt wurden, zeigten ein von dem Koordinationsmodus abhängiges katalytisches Verhalten [Wil08]. Da Zink(II) mit Guanidinen stabile Komplexe bildet, auf Grund seiner abgeschlossenen d-Schale diamagnetisch ist und prinzipiell als redoxinaktiv gilt, eignen sich Zink(II)-Verbindungen besonders gut um grundlegende strukturelle Untersuchungen durchzuführen, sowie das Verhalten von Metallkomplexen mit GFA-2 und GFA-4 Liganden, also aromatische Bis- und Tetrakisguanidinliganden, in Lösung zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten eine Reihe neuer Zinkchloridkomplexe mit den aromatischen Bis- und Tetrakisguanidinliganden *btmgn* (1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)naphthalin) [Raa02], *btmgbp* (2,2'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)biphenyl) [Pru92], *btmgb* (1,2-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol) [Kaw06], *bdmgb* (1,2-Bis(*N,N'*-dimethylethylenguanidino)benzol) [Kaw06], *ttmgb* (1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol) [Pet08] sowie dem neuen Tetrakisguanidinliganden *ttmgbn* (1,8,1',8'-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)binaphthalin) synthetisiert und charakterisiert werden. Hervorzuheben ist, dass sich *ttmgbn* durch oxidative C-C-Knüpfung mit Iod in ein guanidinfunktionalisiertes Perylenkation überführen lässt. Dies stellt möglicherweise eine wertvolle Syntheseroute für substituierte Perylene dar. Vorallem vor dem Hintergrund, dass eine direkte Nitrierung des Perylens mit niedrigen Ausbeuten verbunden ist [Rie08] und die beschriebene alternative Route mit gesundheitlich sehr bedenklichen Chemikalien wie Quecksilber und Thalliumsalzen arbeitet.

Um die Lewisacidität des Zinks zu ändern und damit die Bindungsstärke zu den Guanidinliganden zu variieren wurden neben Zinkchloridkomplexen auch Diethylzinkkomplexe mit den aromatischen Bis- und Tetrakisguanidinliganden *btmgn* (1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)naphthalin) [Raa02], *btmgb* (1,2-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol) [Kaw06], *bdmgb* (1,2-Bis(*N,N'*-dimethylethylenguanidino)benzol) [Kaw06] und *ttmgb* (1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol) [Pet08] dargestellt und charakterisiert. Sämtliche Diethylzinkkomplexe sind äußerst empfindlich gegenüber Spuren von Wasser und nur durch strikte Anwendung der Schlenktechnik darstellbar. Durch

selektive Protonierung einer Ethylgruppe könnten für katalytische Reaktionen interessante kationische Zinkkomplexe zugänglich sein.

Sämtliche Zinkkomplexe mit aromatischen Bis- und Tetrakisguanidinliganden liegen im κ^2 -Koordinationsmodus vor. Im Gegensatz zum $[\text{ZnCl}_2(\text{btmgbp})]$ -Komplex, bei dem sich das Zinkatom auf Grund der größeren Flexibilität durch die Drehung um die C-C-Achse auf der Höhe dieser Achse befindet, befindet sich das Zink in allen GFA-2- und GFA-4-Komplexen mit starrem aromatischen Gerüst außerhalb der aromatischen Ebene. Die Guanidineinheiten stehen in diesen Komplexen in der Kristallstruktur syn zueinander. In Lösung konnte ein dynamischer Prozess beobachtet werden, der durch ein Durchschwingen des Zinks und der Guanidineinheiten durch die aromatische Ebene erklärt werden kann, wie durch NMR-spektroskopische Untersuchungen bei variablen Temperaturen in Kooperation mit Prof. Dr. Enders gezeigt werden konnte. Weiterführende Arbeiten in unserer Arbeitsgruppe zeigen, dass sich dieser Mechanismus ebenfalls auf andere (verzerrt) tetraedrisch koordinierte Komplexe, sowohl mit Hauptgruppenelementen wie Aluminium und Magnesium, als auch auf Übergangsmetalle wie Kobalt [Kön08] und Nickel [Roq11] übertragen lassen. Die in dieser Arbeit vorgestellten Zinkbisguanidinkomplexe wurden auf Grund der großen strukturellen Ähnlichkeiten zu den Nickelbisguanidinkomplexen als Modellverbindung für die diamagnetische Komponente der chemischen Verschiebung im paramagnetischen NMR-Spektrum eingesetzt [Roq11]. Zusätzlich zu dem beschriebenen Durchschwingmechanismus kann bei sehr tiefen Temperaturen bei btmgb- und ttmgb-Komplexen eine syn-anti-Isomerisierung der Guanidineinheiten beobachtet werden.

Neben den Iminstickstoffatomen sind prinzipiell auch die Aminstickstoffatome der Guanidineinheiten in der Lage eine Wechselwirkung mit einem Metallzentrum einzugehen beziehungsweise an dieses zu koordinieren. Dies kann interessant für katalytische Reaktionen sein, bei denen ohne die Koordination eines Substrates zu behindern, eine freie Koordinationsstelle am Zentralatom stabilisiert werden muss. Eine Metall-Amin-Bindung ist schwächer als eine Metall-Iminbindung, sodass die Aminogruppe prinzipiell als hemilabiler Ligand dienen kann. Bisher konnte bei GFA-Komplexen keine direkte Metall-Amin-Bindung nachgewiesen werden. In der vorliegenden Arbeit gelang es durch die Synthese der beiden neuen Bisguanidine tmua (Tetramethylurea-azin) und bdmeu (*N,N*-Dimethylethylenurea-azin) eine solche Bindungssituation, in der eine Aminogruppe einer Guanidineinheit mit dem Zentralatom eine hemilabile Bindung aufbaut, zu schaffen. Diese neuen Ligandensysteme zeichnen sich durch den Verzicht eines aromatischen oder aliphatischen Rückgrats aus, stattdessen werden die Iminstickstoffatome der beiden Guanidineinheiten direkt miteinander verknüpft. Das Verhalten des $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplexes in Lösung wurde mit NMR-

spektroskopischen Untersuchungen bei variablen Temperaturen untersucht. Dabei konnte bestätigt werden, dass der Ligand hemilabil an die Zinkchlorideinheit gebunden ist.

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Herres-Pawlis konnte gezeigt werden, dass der $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ -Komplex katalytische Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation von Lactid besitzt und diese Reaktion ebenfalls initiiert. Möglicherweise eignet sich dieses neue Strukturmotiv eines Bisguanidinkomplexes mit einer hemilabilen Metall-Aminbindung auch für andere katalytische Reaktionen.

Eine weitere interessante Klasse der Guanidinliganden stellen die bicyklischen Guanidine dar. Durch Umsetzungen von Zinkchlorid mit den bicyklischen Guanidinen hppH (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin), Htbn (1,5,7-Triazabicyclo[4.3.0]non-6-en) und Htbo (1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en) konnten die mono-nuklearen Komplexe $[\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2]$, $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbn})_2]$ und $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ erhalten werden, welche sich strukturell durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszeichnen. Es konnte mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen gezeigt werden, dass das Verhalten in Lösung sowohl lösungsmittel- als auch temperaturabhängig ist. Je polarer das Lösungsmittel und je höher die Temperatur, desto schneller läuft ein dynamischer Prozess ab, der dazu führt, dass beide zyklischen Systeme äquivalent werden.

Die Umsetzung der Kaliumsalze von Htbo und Htbn mit Zinkchlorid führte nicht wie erwartet zu zweikernigen guanidinatverbrückten Zinkkomplexen, sondern zu den dreikernigen Zinkguanidinatkomplexen $[\text{Zn}_3\text{Cl}_2(\text{tbo})_4]$ und $[\text{Zn}_3\text{Cl}_2(\text{tbn})_4]$. Das besondere an diesen Komplexen ist, dass die Guanidinatliganden in unterschiedlichen Koordinationsmodi an die Zinkatome gebunden sind. Obwohl es sich nicht um zweikernige guanidinatverbrückte Zinkkomplexe handelt, könnten die dargestellten mehrkernigen Komplexe dennoch Ausgangsverbindungen für eine subvalente Zinkspezies darstellen.

Um einen hetero-dinuklearen Zink-Guanidinatkomplex mit einem Element der Gruppe-13 zu synthetisieren, diente der mononukleare $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ als Precursormolekül. Dieses wurde wegen folgender Eigenschaften ausgewählt: Erstens ist das Zink im Htbo-Komplex stärker an das Guanidin gebunden als in den entsprechenden hppH- und Htbn-Komplexen, zweitens ist der Komplex geringer durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert als bei den hppH- und Htbn-Komplexen und sollte deshalb am einfachsten zu deprotonieren sein. Bisher konnten zwar noch keine hetero-dinuklearen Zink-Guanidinatkomplexe mit einem Element der Gruppe-13 isoliert werden, dennoch konnten wichtige Erkenntnisse über die Reaktivität des $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ -Komplexes gegenüber Deprotonierungsreagenzien sowie die Wahl des Lösungsmittels gewonnen werden. Man benötigt sehr starke Basen und gleichzeitig muss die freierwerdende Koordinationsstelle

stabilisiert werden. Bor- und Galliumhydride sowie Alkylverbindungen reichen unter den gewählten Bedingungen nicht aus, um den Komplex zu deprotonieren. Im Gegensatz dazu führen die Umsetzungen mit Aluminiumhydriden und Aluminiummethylverbindungen zur Deprotonierung. Hierbei scheint es jedoch verstärkt zu einer Ligandenübertragung des Guanidinats von Zink auf das stärker Lewis-saure Aluminium zu kommen, wie die Verbindung $[\text{Al}_2(\mu\text{-tbo})_3\text{Me}_2]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ zeigt. Die Wahl des Lösungsmittels spielt eine entscheidende Rolle, wie die Beispiele von $[\text{ZnCl}_2(\text{CH}_2(\text{tbo})_2)]$ und $[\text{ZnCl}_2(\text{tboCHCNH})]$ zeigen. In beiden Fällen werden die jeweiligen Lösungsmittel Methylenchlorid beziehungsweise Acetonitril zu zusätzlichen Reaktanden. Dies führt zwar zu einer Einschränkung der Auswahl an geeigneten Lösungsmitteln, gleichzeitig eröffnet es aber neue Möglichkeiten zur Synthese neuartiger Liganden wie im Falle des $[\text{ZnCl}_2(\text{tboCHCNH})]$ -Komplexes.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Informationen

$^1\text{H-NMR}$ Spektren wurden mit folgenden Geräten gemessen:

Bruker DRX 200 (200.13 MHz), Bruker AVII 400 (399.89 MHz), Bruker AVIII 600 (600.13 MHz). Die Auswertung der Spektren erfolgte nach erster Ordnung. Die Angaben der chemischen Verschiebung δ werden in ppm (parts per million) angegeben. Die Spektren wurden auf das entsprechende deuterierte Lösungsmittel als internen Standard relativ zu TMS kalibriert: δ (CDCl_3) = 7.26, δ (CD_2Cl_2) = 5.32, δ (CD_3CN) = 1.94, δ (C_6D_6) = 7.15, δ (d8-THF) = 3.58. Bedeutung der Abkürzungen: s = Singulett, br s = breites Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sept = Septett, m = Multiplett, sh = Signalhaufen.

$^{13}\text{C-NMR}$ Spektren wurden mit folgenden Geräten gemessen:

Bruker AVII 400 (399.89 MHz), Bruker AVIII 600 (600.13 MHz). Die ^{13}C Spektren sind ^1H -breitbandentkoppelt. δ (CDCl_3) = 77.16, δ (CD_2Cl_2) = 54.00, δ (CD_3CN) = 1.32, δ (C_6D_6) = 128.02, δ (d8-THF) = 67.57.

$^{15}\text{N-NMR}$ Spektren wurden mit folgendem Gerät gemessen:

Bruker AVIII 600 (600.13 MHz)

IR-Spektren:

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

Massenspektren:

Die Massenspektren wurden im MS-Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg aufgenommen. Sowohl die EI^+ - und FAB^+ -Spektren als auch die entsprechenden HR-Spektren wurden auf einem JEOL JMS-700 gemessen. Als Matrix der FAB-Messungen diente NPOE (*ortho*-Nitrophenyloctylether). Die ESI^+ -Spektren wurden auf einem Bruker ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR aufgenommen.

Kristallstrukturen:

Die Messung der Daten für die Röntgenstrukturanalyse erfolgte auf einem BRUKER AXS Kappa CCD Diffraktometer mit MoKa-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Lösung der Strukturen erfolgte über direkte Methoden und die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2 . Die Berechnungen wurden mit SADABS-2004/1 [She04], SHELXL-97 [She97a] und SHELXS-97 [She97b] durchgeführt.

DFT-Rechnungen:

Alle Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian09 [Gau09] durchgeführt. Hierzu wurde ein B3LYP-Funktional [Lee88], [Bec93], [Ste94], und ein LANLY2DZ- [Dun76] beziehungsweise def2-TZVP-Basissatz [Wei05] verwendet.

Reagenzien und Lösungsmittel

Alle Reaktionen wurden unter Verwendung von Standard-Schlenk-Methoden und unter einer inerten Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden, soweit nicht anders angegeben, von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute der Universität Heidelberg bezogen. Sie wurden vor ihrer Verwendung entsprechend den üblichen Methoden destilliert, entgast und unter Schutzgas-Atmosphäre sowie über einem 4 \AA beziehungsweise 3 \AA Molekularsieb aufbewahrt.

Deuterierte Lösungsmittel wurden vor der Benutzung entgast und ebenfalls unter Schutzgas-Atmosphäre sowie über einem 4 \AA Molekularsieb gelagert.

Das Kaliumhydrid wurde dreimal mit *n*-Hexan gewaschen, um es vom Mineralöl zu befreien. Anschließend wurde im Hochvakuum das restliche *n*-Hexan entfernt.

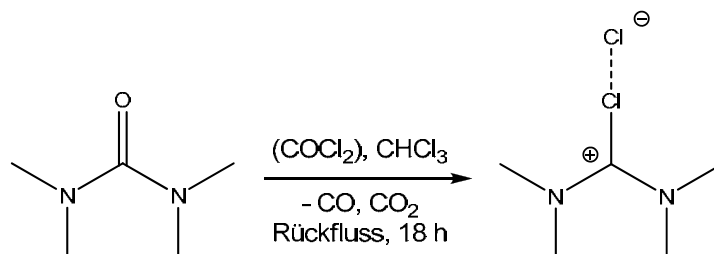
Folgende Chemikalien wurden direkt bezogen und ohne weitere Aufreinigung in den Reaktionen eingesetzt:

| | |
|--|---------------|
| Acetonitril, wasserfrei, 99.8 % | Sigma-Aldrich |
| Tetrahydrofuran, wasserfrei | Acros |
| Toluol, wasserfrei | Acros |
| <i>n</i> -Hexan, > 99 % | Sigma-Aldrich |
| Zinkchlorid, 1 M in Diethylether, wasserfrei | Acros |
| Diethylzink, 1.5 M in Toluol | Acros |
| Kaliumhydrid, in Mineralöl | Acros |
| Hydrazinhydrat, 1.0 M in THF | Sigma-Aldrich |
| Oxalylchlorid, 98 % | Sigma-Aldrich |
| <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoff, 99 % | Sigma-Aldrich |
| 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon, 98 % | ABCR |

| | |
|---|---------------|
| Triethylamin, > 99.5 % | Sigma-Aldrich |
| Dimethylaluminiumchlorid, 0.9 M in <i>n</i> -Heptan | Acros |
| Trimethylaluminium, 2 M in Toluol | Acros |
| Chloroform, wasserfrei | Acros |
| 1,1'-Binaphtyl, 98 % | ABCR |
| Nitroniumtetrafluorborat, 0.5 M in Sulfolan | Acros |

5.2 Synthese der neuen Bis- und Tetrakisguanidinliganden

5.2.1 Synthese des 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid



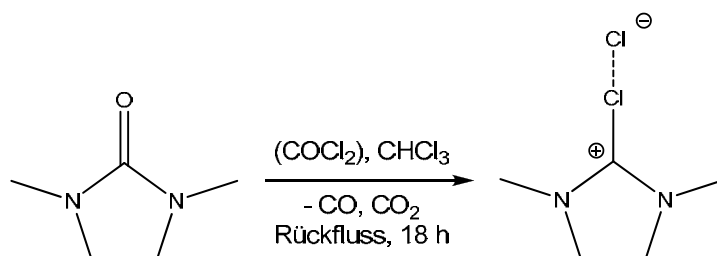
Ansatz:

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

Durchführung:

N,N,N',N'-Tetramethylharnstoff wurde in abs. CHCl₃ vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Das Oxalylchlorid wurde langsam zugegeben wobei sich die Reaktionslösung gelb färbte und es zu einer geringen Gasentwicklung kam. Anschließend wurde die Reaktionslösung für 18 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und der gelbliche Rückstand zweimal mit 10 ml abs. Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Das so erhaltene weiße 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid wurde im Anschluss weiter umgesetzt.

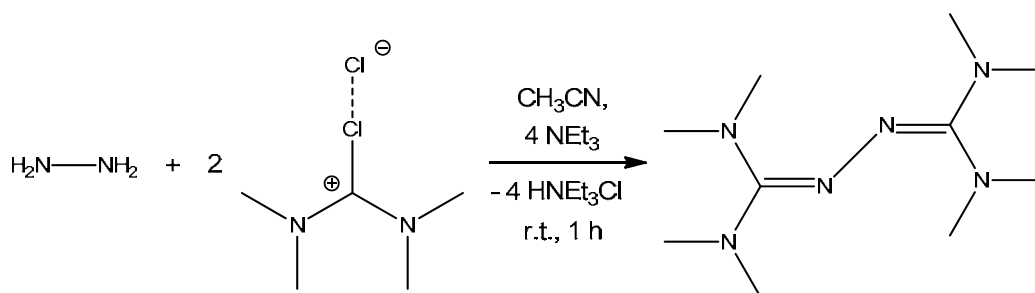
5.2.2 Synthese des 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumchlorid



Ansatz und Durchführung:

analog Synthese des 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid mit 1,3-Dimethyl-2-imidazolidinon als Harnstoffderivat.

5.2.3 Synthese des tmua

**Ansatz:**

| | |
|----------------------|--|
| 0.15 ml (3.10 mmol) | Hydrazinhydrat |
| 2.869 g (16.67 mmol) | 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid |
| 8.5 ml (6.30 mmol) | Triethylamin |
| 30 ml | Acetonitril |

Durchführung:

8.5 ml (6.30 mmol) Triethylamin wurde in 10 ml Acetonitril vorgelegt und 0.15 ml (3.10 mmol) Hydrazinhydrat bei 0 °C zugegeben. Anschließend wurden die in 30 ml Acetonitril gelösten 2.869 g (16.67 mmol) 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid langsam zugetropft und 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei entstandene weiße kristalline Feststoff (HNEt_3Cl) wurde abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der ockergelbe Rückstand wurde in verdünnter Salzsäure (1 ml 10 % HCl , 40 ml Wasser) gelöst, mit 40 ml 25%-iger Natronlauge versetzt und viermal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde im Hochvakuum bei 90 °C zur Reinigung sublimiert.

Ausbeute: 542.7 mg (2.38 mmol) → 77 % farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C): $\delta = 2.83$ (s, 12H, CH_3), 2.61 (s, 12H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C): $\delta = 157.32$ (CN_3), 40.53 (CH_3), 40.11 (CH_3) ppm.

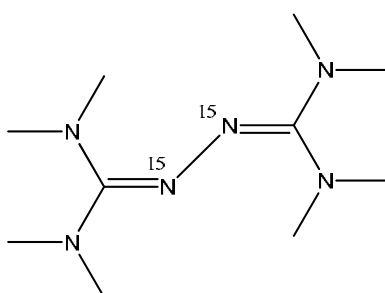
IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2994$ (w), 2916 (m), 2855 (m), 2794 (w), 1575 (vs), 1501 (s), 1452 (s), 1372 (s), 1304 (w), 1223 (s), 1134 (s), 1003 (s), 914 (m), 718 (m), 586 (m), 525 (w) cm^{-1} .

EI⁺: $m/z = 228.2$ [M]⁺

HR-EI⁺: ber: $m/z = 228.2072$ [$C_{10}H_{24}N_6$]
gem: $m/z = 228.2082$ [M]⁺

Elementaranalyse: ber: C 52.60 H 10.59 N 36.81
gem: C 52.75 H 10.73 N 36.59

Synthese des ¹⁵N-tmua

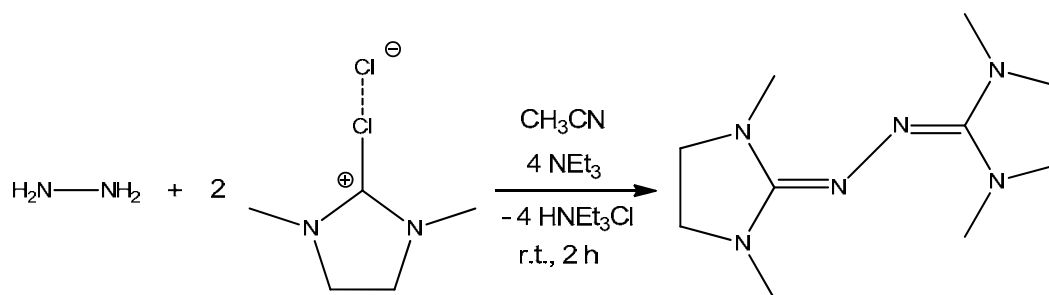


Durchführung: Analog tmua mit ¹⁵N-Hydrazinhydrat

¹⁵N-NMR (60.81 MHz, CDCl₃, 23 °C): $\delta = 239.47$ (s, 2N_{azin}).

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2994$ (w), 2919 (m), 2855 (m), 2794 (w), 1557 (vs), 1500 (s), 1458 (s), 1372 (s), 1223 (s), 1134 (s), 1006 (s), 913 (m), 718 (m), 586 (m), 535 (w) cm⁻¹.

5.2.5 Synthese des bdmeua

**Ansatz:**

| | |
|---------------------|---|
| 0.15 ml (3.1 mmol) | Hydrazinhydrat |
| 8.095 g (47.6 mmol) | 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumchlorid |
| 18 ml (129 mmol) | Triethylamin |
| 50 ml | Acetonitril |

Durchführung:

0.15 ml (3.1 mmol) Triethylamin wurde in 20 ml Acetonitril vorgelegt und das Hydrazinhydrat bei 0 °C zugegeben. Anschließend wurden die in 30 ml Acetonitril gelösten 8.095 g (47.6 mmol) 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumchlorid langsam zugetropft und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Der dabei entstandene weiße kristalline Feststoff (HNEt_3Cl) wurde abfiltriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der orangefarbene Rückstand wurde in 80 ml 0.5%iger Salzsäure gelöst, mit 100 ml 25%-iger Natronlauge versetzt und sechsmal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde im Hochvakuum bei 90 °C zur Reinigung sublimiert.

Ausbeute: 3.3478 g (14.6 mmol) → 73 % farblose Kristalle

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C): δ = 3.26 (s, 6H, CH_3), 3.09 (s, 4H, CH_2), 3.08 (s, 4H, CH_2), 2.61 (s, 6H, CH_3) ppm.

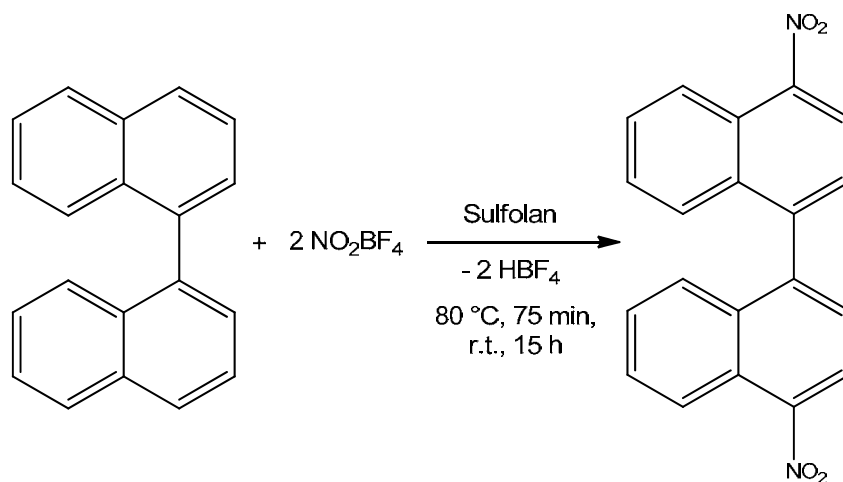
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.55 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C): δ = 154.92 (CN_3), 51.66 (CH_2), 49.52 (CH_2), 38.73 (CH_3), 35.29 (CH_3) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3028 (w), 2926 (m), 2865 (m), 2824 (m), 1611(vs), 1474 (s), 1428 (m), 1381 (m), 1279 (m), 1260 (s), 1227 (m), 1207 (w), 1139 (w), 1098 (m), 1028 (s), 956 (m), 855 (w), 802 (m), 758 (w), 693 (m), 647 (w), 554 (m) cm^{-1} .

HR-ESI: ber: $m/z = 225.18222$ [$C_{10}H_{22}N_6$]
gem: $m/z = 225.18203$ [M]⁺

Elementaranalyse: ber: C 53.55 H 9.00 N 37.45
gem: C 53.37 H 8.93 N 37.26

5.2.5 Synthese des 4,4'-Dinitro-1,1'-binaphtyl

**Ansatz:**

776.8 mg (3.05 mmol) 1,1'-Binaphtyl, 98 %
 25 ml (12.5 mmol) Nitroniumtetrafluoroborat 0.5 M in Sulfolan

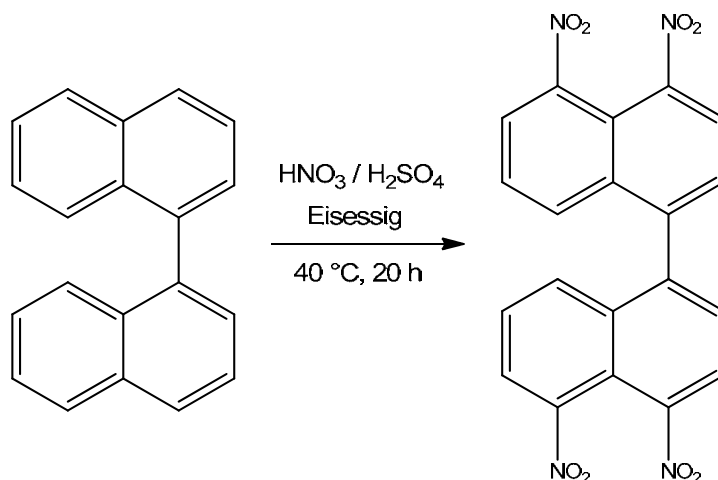
Durchführung:

776.8 mg (3.05 mmol) 1,1'-Binaphtyl wurde in einem Schlenkkolben vorgelegt und 25 ml (12.5 mmol) Nitroniumtetrafluoroborat in Sulfolan zugegeben. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 75 min auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde 50 ml Wasser zugegeben und 15 h gerührt. Der entstandene Feststoff wurde abgetrennt und zweimal in Eisessig umkristallisiert.

¹H-NMR (200.13 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ = 8.61 (d, *J* = 8.59 Hz, 2 H, CH_{arom.}); 8.32 (d, *J* = 7.75 Hz, 2H, CH_{arom.}), 7.76 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.60 (d, *J* = 7.76 Hz, 2H, CH_{arom.}), 7.43 (m, 4H, CH_{arom.}) ppm.

EI⁺: *m/z* = 344.2 [M]⁺

5.2.6 Synthese des 4,4'-5,5'-Tetranitro-1,1'-binaphtyl

**Ansatz:**

| | |
|--------------------|-------------------------|
| 5.50 g (21.6 mmol) | 1,1'-Binaphtyl, 98 % |
| 75 ml | Eisessig |
| 25 ml | konz. Schwefelsäure |
| 15 ml | rauchende Salpetersäure |

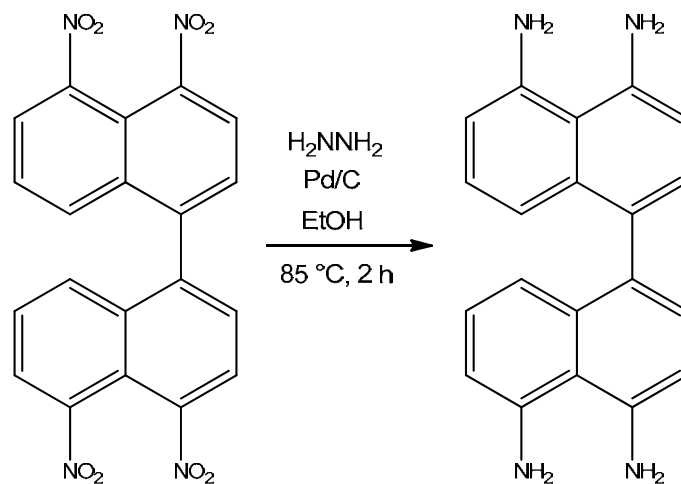
Durchführung:

Zu einer Suspension von 5.50 g (21.6 mmol) 1,1'-Binaphtyl in 75 ml Eisessig wurde unter starkem Rühren bei 10 °C 25 ml konzentrierte Schwefelsäure und 15 ml rauchende Salpetersäure zugetropft. Die gelbliche Suspension wurde 20 h bei 40 °C gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen und der Feststoff abgetrennt. Zur Reinigung wurde der Feststoff in Dichlormethan gelöst und mit Wasser säurefrei gewaschen. Nach Trocknung der organischen Phase über Calciumchlorid wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der erhaltene Feststoff in Eisessig umkristallisiert. Man erhielt ein hellbeigefarbenes Pulver.

Ausbeute: 5.25 g (12.1 mmol → 56 %)

¹H-NMR (200.13 MHz, CD₂Cl₂, 30 °C): δ = 8.45 (d, *J* = 7.81 Hz, 2 H, CH_{arom.}), 8.34 (m, 2H, CH_{arom.}), 7.83 (d, *J* = 7.79 Hz, 2H, CH_{arom.}), 7.62 (m, 4H, CH_{arom.}) ppm.

5.2.7 Synthese des 4,4',5,5'-Tetraamino-1,1'-binaphtyl

**Ansatz:**

| | |
|--------------------|-------------------------------------|
| 1.49 g (3.43 mmol) | 4,4',5,5'-Tetraamino-1,1'-binaphtyl |
| 6 ml (123 mmol) | Hydrazinmonohydrat |
| 450 mg | Palladium auf Aktivkohle (10 %) |
| 30 ml | Ethanol |

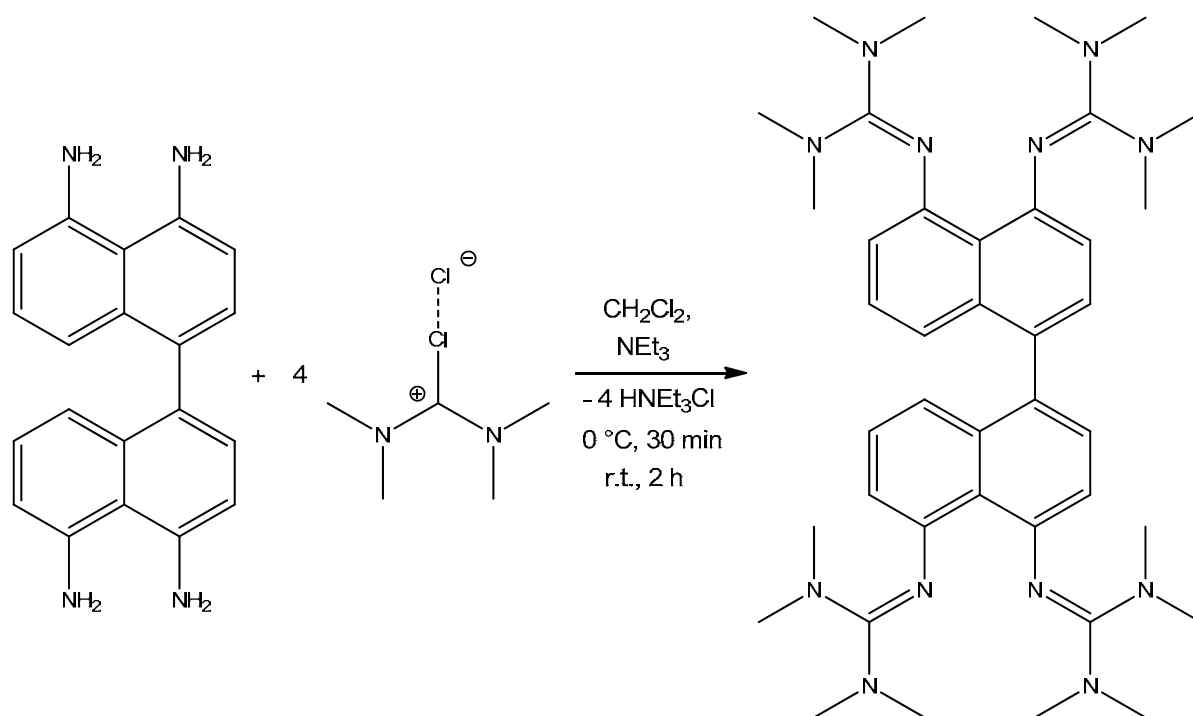
Durchführung:

1.49 g (3.43 mmol) 4,4',5,5'-Tetraamino-1,1'-binaphtyl wurde mit Palladium auf Aktivkohle in 30 ml wasserfreiem Ethanol suspendiert. Nach Erwärmung auf 50 °C wurde 6 ml (123 mmol) Hydrazinmonohydrat langsam zugetropft und 2 h bei 85 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch über Kieselgur filtriert und man erhielt eine violette Lösung. Diese wurde auf 5 ml eingeeengt, mit Wasser versetzt und der entstandene grüne Feststoff abfiltriert mit Wasser gewaschen und am Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 653.0 mg (2.1 mmol → 60 %)

Das Produkt wurde ohne weitere Aufarbeitung in der nachfolgenden Reaktion eingesetzt.

5.2.8 Synthese des ttmgbn

**Ansatz:**

| | |
|--------------------|--|
| 500 mg (1.6 mmol) | 4,4',5,5'-Tetranitro-1,1'-binaphtyl |
| 1.334 g (7.8 mmol) | 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid |
| 2.6 ml (19 mmol) | Triethylamin |
| 34 ml | Dichlormethan |

Durchführung:

500 mg (1.6 mmol) 4,4',5,5'-Tetranitro-1,1'-binaphtyl und 2.6 ml (19 mmol) Triethylamin wurde in 25 ml Dichlormethan vorgelegt. Die Lösung wurde auf $-10\text{ }^\circ\text{C}$ abgekühlt und die in 9 ml Dichlormethan gelösten 1.334 g (7.8 mmol) 2-Chloro-1,1',3,3'-tetramethylformamidiumchlorid zugetropft. Anschließend wurde 30 min bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ sowie 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 5%iger Salzsäure extrahiert und das Endprodukt mit 50%iger KOH-Lösung deprotoniert. Schließlich wurde mit Dichlormethan extrahiert und die organische Phase über K_2CO_3 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Man erhielt 871 mg (Ausbeute: 77 %) Rohprodukt. Nach Umkristallisation aus Acetonitril erhielt man 116 mg eines cremefarbenen Feststoffs.

Ausbeute: 116.0 mg (0.16 mmol \rightarrow 10 %)

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C): δ = 7.14 (d, J = 7.40 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.95 (dd, J = 7.60 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.78 (d, J = 8.27 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.35 (d, J = 7.40 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.22 (d, J = 7.09 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.75 (s, 24H, CH_3), 2.72 (s, 24H, CH_3) ppm.

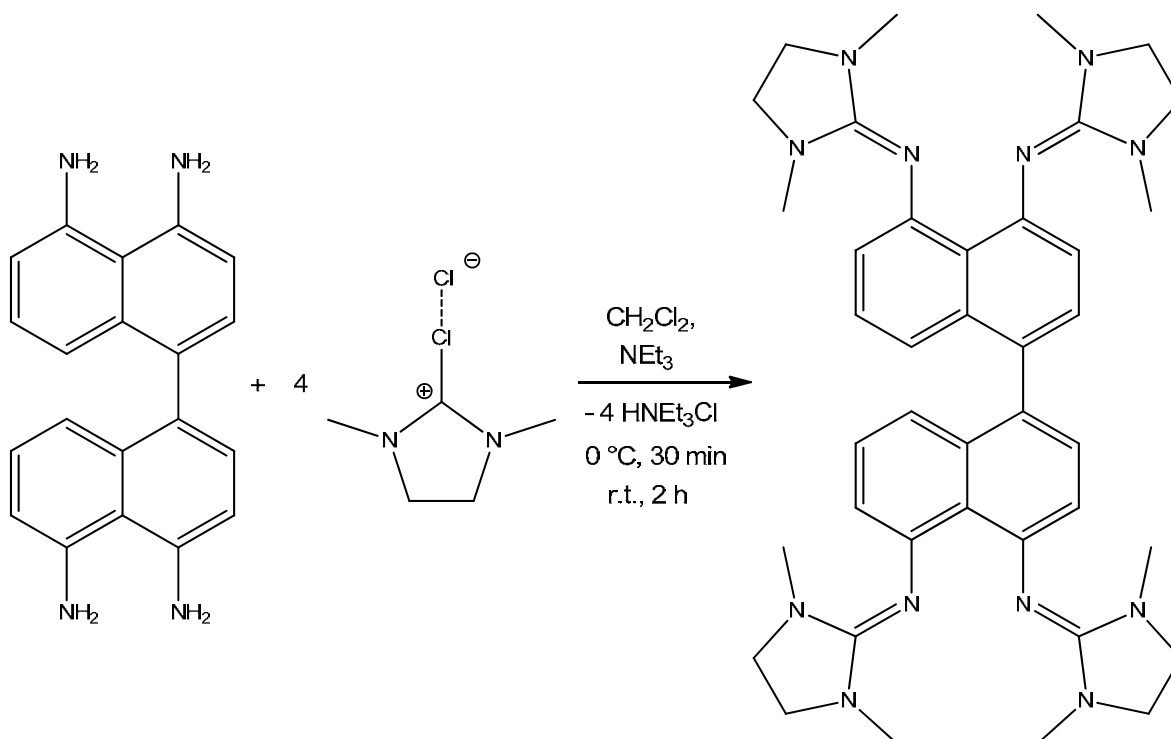
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.55 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C): δ = 155.09 (CN_3), 154.92 (CN_3), 150.71 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 149.89 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 136.83 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 132.01 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128.39 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 125.70 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 123.34 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 119.23 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 115.59 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 115.48 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 40.04 (CH_3) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2999 (w), 2922 (m), 2870 (m), 2798 (w), 1627 (vs), 1571 (s), 1493 (m), 1456 (w), 1424 (w), 1396 (w), 1364 (s), 1264 (w), 1231 (m), 1136 (s), 1098 (w), 1061 (w), 1003 (w), 986 (m), 923 (w), 835 (w), 768 (w), 750 cm^{-1} .

HR-ESI⁺: ber: m/z = 354.25265 [$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_6$]
gem: m/z = 354.25272 [$\text{M}-2\text{H}$]²⁺
ber: m/z = 707.49802 [$\text{C}_{40}\text{H}_{59}\text{N}_6$]
gem: m/z = 707.49895 [$\text{M}-\text{H}$]⁺

Elementaranalyse: ber: C 67.96 H 8.27 N 23.77
gem: C 67.71 H 8.07 N 23.84

5.2.9 Synthese des tdmegbn

**Ansatz:**

| | |
|---------------------|---|
| 653.0 mg (2.1 mmol) | 4,4',5,5'-Tetranitro-1,1'-binaphthyl |
| 1.691 g (10 mmol) | 2-Chloro-1,3-dimethylimidazoliumchlorid |
| 2.75 ml (20 mmol) | Triethylamin |
| 30 ml | Dichlormethan |

Durchführung: Analog ttmgm

Ausbeute: Rohprodukt 71 %, nach Umkristallisation 170.0 mg (0.24 mmol \rightarrow 11.6 %)

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2 , 23 $^\circ\text{C}$): δ = 7.14 (d, J = 7.23 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.93 (dd, J = 7.73 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.80 (d, J = 8.28 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.66 (d, J = 7.29 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.53 (d, J = 6.93 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3.25 (s, 16H, CH_2), 2.63 (m, 24H, CH_3) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.55 MHz, CD_2Cl_2 , 23 $^\circ\text{C}$): δ = 151.35 (CN_3), 151.18 (CN_3), 149.43 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 148.53 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 136.70 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 132.54 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 128.30 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 125.52 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 124.80 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 119.80 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 117.46 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 115.36 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 49.12 (CH_2), 35.31 (CH_3) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3027 (w), 2928 (m), 2845 (m), 1685 (vs), 1662 (s), 1574 (m), 1560 (m), 1485 (m), 1437 (w), 1411 (w), 1389 (m), 1279 (m), 1242 (m), 1136 (w), 1094 (w), 1075 (w), 1010 (m), 959 (m), 910 (w), 833 (w), 803 (w), 760 (w), 693 (w) cm^{-1} .

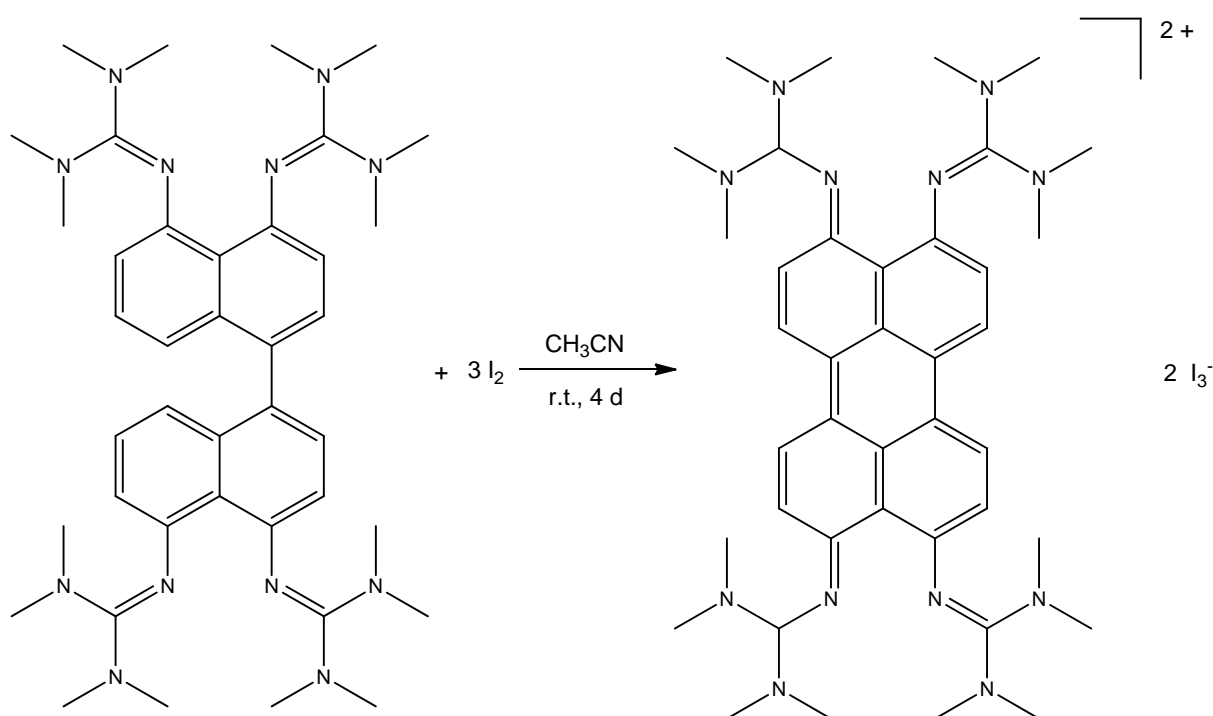
FAB⁺: m/z = 699.7 [M+H]⁺

HR-FAB⁺: ber: m/z = 699.4360 [C₄₀H₅₁N₁₂]

gem: m/z = 699.4379 [M+H]⁺

Elementaranalyse: ber: C 68.74 H 7.21 N 24.05

gem: C 68.26 H 7.24 N 23.78

5.2.10 Synthese des [ttmgp][I₃]₂**Ansatz:**

| | |
|-------------------|----------------|
| 53 mg (0.08 mmol) | ttmgbn |
| 39 mg (0.15 mmol) | I ₂ |
| 20 ml | Acetonitril |

Durchführung:

39 mg (0.15 mmol) I₂ wurde in 10 ml Acetonitril gelöst und die in ebenfalls 10 ml Acetonitril gelösten 53 mg (0.08 mmol) ttmgbn bei Raumtemperatur zugetropft und 1 h gerührt. Danach wurde für 30 min auf 40 °C erhitzt und schließlich 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Durch Lagerung bei -21 °C konnten dunkelgrüne Einkristalle isoliert werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₃CN, 23 °C): δ = 8.79 (d, *J* = 9.68 Hz, 4H, CH), 6.91 (d, *J* = 9.47 Hz, 4H, CH), 2.97 (s, 48H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CD₃CN, 23 °C): δ = 40.62 (CH₂) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3003 (w), 2921 (w), 2863 (w), 2794 (w), 1615 (m), 1533 (vs), 1462 (m), 1399 (s), 1355 (m), 1320 (w), 1290 (m), 1201 (m), 1163 (w), 1138 (w), 1105 (w), 1064 (w), 1024

(w), 1001 (m), 920 (w), 830 (m), 789 (w), 759 (w), 737 (w), 714 (w), 667 (w), 635 (w), 567 (w), 533 (w), 476 (w), 417 (w) cm^{-1} .

HR-ESI: ber: $m/z = 353.24482$ [$\text{C}_{40}\text{H}_{58}\text{N}_{12}$]
gem: $m/z = 353.24500$ [$\text{M}-2\text{H}$]²⁺

5.3 Synthese der Zinkkomplexe mit Bis- und Tetrakisguanidinliganden

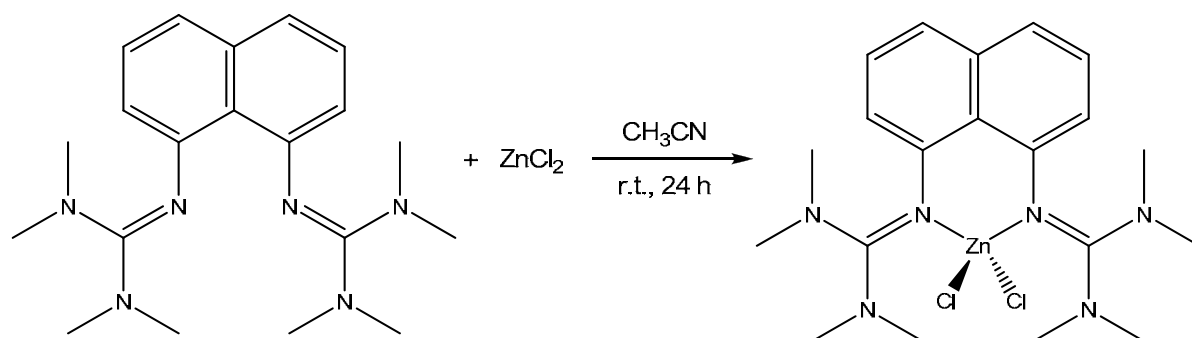
Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAv1) zur Darstellung von Zinkchloridkomplexen mit Bis- und Tetrakisguanidinliganden und bicyklischen Guanidinen:

Der Ligand wurde im leichten Überschuss in CH_3CN vorgelegt. Nach der tropfenweisen Zugabe einer 1 M ZnCl_2 -Lösung (in Et_2O) wurde das Reaktionsgemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit Toluol gewaschen, um den überschüssigen Liganden zu entfernen. Schließlich wurden die Lösungsmittelreste im Vakuum entfernt, um die Zinkchloridkomplexe als weißes Pulver zu erhalten.

Durch Umkristallisieren des Produkts aus CH_3CN bei -21 °C konnten farblose Einkristalle isoliert werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAv2) zur Darstellung von Diethylzinkkomplexen mit Bis- und Tetrakisguanidinliganden:

Der Ligand wurde in THF gelöst und anschließend im leichten Überschuss eine 1.5 M ZnEt_2 -Lösung (in Toluol) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Überschichten mit *n*-Hexan und Lagerung bei -21 °C konnten farblose Kristalle des Produkts isoliert werden.

5.3.1 Synthese des [ZnCl₂(btmgn)]**Ansatz:**

| | |
|----------------------|--|
| 216.8 mg (0.61 mmol) | btmgn |
| 0.6 ml (0.60 mmol) | ZnCl ₂ (1 M in Et ₂ O) |
| 12 ml | Acetonitril |

Durchführung: nach AAv1**Ausbeute:** 279.9 mg (0.57 mmol → 95 %)

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ = 7.46 (dd, *J* = 8.06 Hz, 0.61 Hz, 2H, CH_{arom.}), 7.28 (dd, *J* = 7.79 Hz, 2H, CH_{arom.}), 6.32 (d, *J* = 7.47 Hz, 0.82 Hz, 2H, CH_{arom.}), 2.92 (m, 24H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ = 165.56 (CN₃), 146.29 (C_{arom.}), 138.33 (C_{arom.}), 126.45 (CH_{arom.}), 123.62 (CH_{arom.}), 121.71 (C_{arom.}), 118.21 (CH_{arom.}), 41.60 (CH₃), 40.35 (CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3005 (w), 2952 (m), 2865 (m), 2789 (w), 1555(s), 1527 (vs) 1467 (s), 1403 (vs), 1377 (s), 1332 (s), 1280 (m), 1233 (m), 1157 (s), 1108 (w), 1065 (m), 988 (s), 922 (w), 850 (w), 809 (m), 757 (m), 691 (m), 624 (w), 505 (w), 478 (w) cm⁻¹.

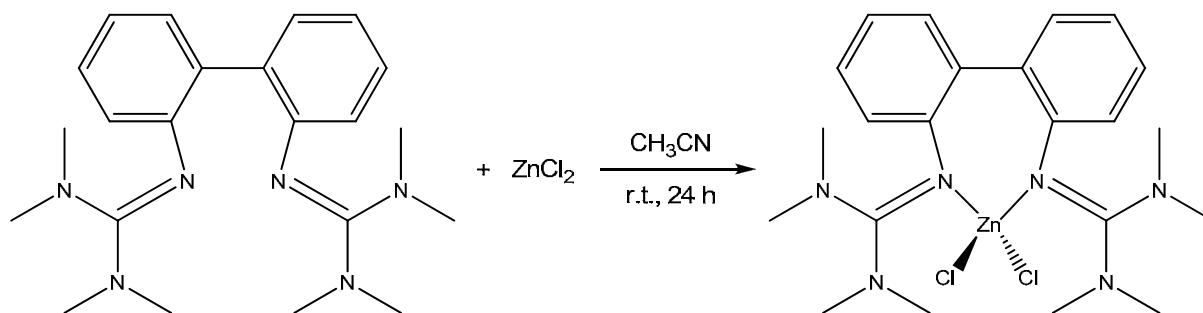
EI⁺: *m/z* = 490.3 [M]⁺, 453.3 [M-Cl]⁺, 354.4 [btmgn]⁺

HR-EI⁺: ber: *m/z* = 490.1170 [C₂₀H₃₀N₆Cl₂Zn]

gem: *m/z* = 490.1139 [M]⁺

Elementaranalyse: ber: C 48.94 H 6.16 N 17.12 Cl 14.45 Zn 13.32

gem: C 48.95 H 6.21 N 17.12

5.3.2 Synthese des [ZnCl₂(btmgbp)]**Ansatz:**

| | |
|----------------------|--|
| 125.5 mg (0.33 mmol) | btmgbp |
| 0.3 ml (0.30 mmol) | ZnCl ₂ (1 M in Et ₂ O) |
| 10 ml | Acetonitril |

Durchführung: nach AA v1**Ausbeute:** 141.1 mg (0.27 mmol → 91 %)

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ = 7.30 (dt, *J* = 7.75 Hz, 7.64 Hz, 1.64 Hz, 2H, CH_{arom.}), 7.15 (dt, *J* = 7.49 Hz, 7.42 Hz, 1.26 Hz, 2H, CH_{arom.}), 7.06 (dd, *J* = 7.64 Hz, 1.55 Hz, 2H, CH_{arom.}), 6.59 (dd, *J* = 7.86 Hz, 1.08 Hz, 2H, CH_{arom.}), 3.37 (s, 6H, CH₃), 2.78 (s, 6H, CH₃), 2.64 (s, 6H, CH₃), 2.04 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₃CN, 23 °C): δ = 7.30 (dt, *J* = 7.76 Hz, 7.68 Hz, 1.64 Hz, 2H, CH_{arom.}), 7.15 (dt, *J* = 7.50 Hz, 7.43 Hz, 1.19 Hz, 2H, CH_{arom.}), 7.06 (dd, *J* = 7.63 Hz, 1.55 Hz, 2H, CH_{arom.}), 6.62 (dd, *J* = 7.87 Hz, 0.96 Hz, 2H, CH_{arom.}), 3.32 (s, 6H, CH₃), 2.76 (s, 6H, CH₃), 2.64 (s, 6H, CH₃), 2.01 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ = 166.41 (CN₃), 148.52 (C_{arom.}), 137.03 (C_{arom.}), 133.61 (C_{arom.}), 129.44 (CH_{arom.}), 125.50 (CH_{arom.}), 124.47 (CH_{arom.}), 42.40 (CH₃), 41.57 (CH₃), 40.59 (CH₃), 39.31 (CH₃) ppm.

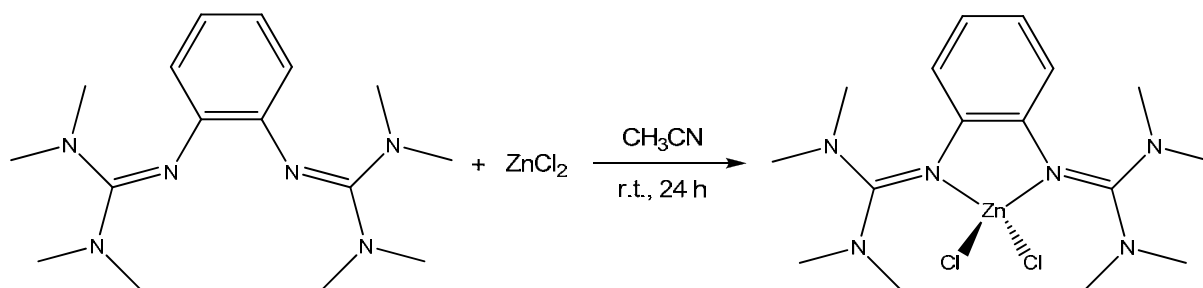
¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CD₃CN, 23 °C): δ = 166.84 (CN₃), 149.08 (C_{arom.}), 137.51 (C_{arom.}), 134.03 (C_{arom.}), 129.79 (CH_{arom.}), 126.03 (CH_{arom.}), 124.86 (CH_{arom.}), 42.38 (CH₃), 41.52 (CH₃), 40.49 (CH₃), 39.25 (CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3058 (w), 3012 (w), 2932 (m), 2885 (m), 2799 (w), 1530 (vs), 1467 (s), 1417 (s), 1333 (m), 1272 (w), 1242 (m), 1203 (w), 1157 (m), 1104 (w), 1036 (w), 1002 (w), 935 (w), 863 (m), 813 (m), 753 (m), 697 (w), 626 (w), 576 (w), 522 (m) cm⁻¹.

FAB⁺: m/z = 516.1 [M]⁺, 478.2 [M-Cl]⁺, 380.3 [btmgbp]⁺.

HR-FAB⁺: ber: m/z = 516.1346 [C₂₂H₃₂N₆Cl₂Zn]
gem: m/z = 516.1362 [M]⁺

Elementaranalyse: ber: C 51.12 H 6.24 N 16.26 Cl 13.72 Zn 12.66
gem: C 51.40 H 6.37 N 16.08

5.3.3 Synthese des [ZnCl₂(btmgb)]**Ansatz:**

| | |
|----------------------|--|
| 170.0 mg (0.56 mmol) | btmgb |
| 0.55 ml | ZnCl ₂ (1 M in Et ₂ O) |
| 12 ml | Acetonitril |

Durchführung: nach AAv1**Ausbeute:** 231.3 mg (0.52 mmol → 94 %)

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ = 6.85 (m, 2H, CH_{arom.}), 6.52 (m, 2H, CH_{arom.}), 2.92 (m, 24H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ = 140.24 (C_{arom.}), 122.45 (CH_{arom.}), 119.96 (CH_{arom.}), 40.82 (CH₃), 40.43 (CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3010 (w), 2935 (m), 2853 (m), 2795 (w), 1533 (vs), 1467 (s), 1400 (s), 1336 (m), 1227 (m), 1151 (s), 1029 (m), 928 (w), 816 (w), 746 (w), 634 (w), 593 (w) cm⁻¹.

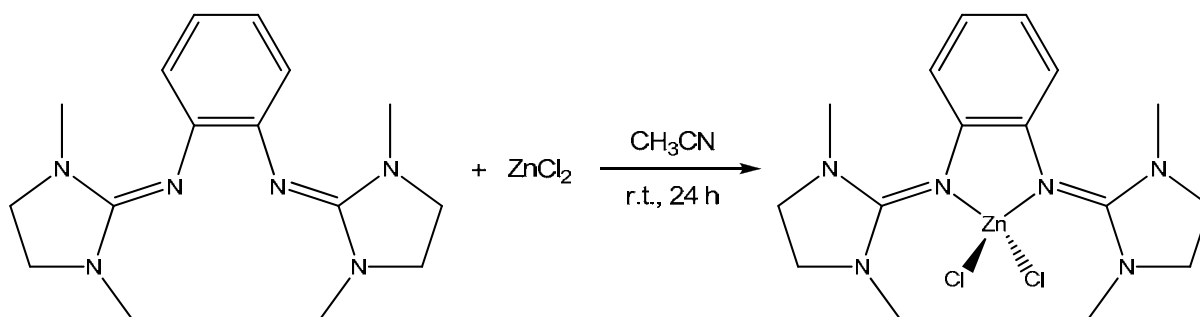
EI⁺: m/z = 440.1 [M]⁺, 405.1 [M-Cl]⁺, 304.3 [btmgb]⁺.

HR-EI⁺: ber: m/z = 440.1346 [C₁₆H₂₈N₆Cl₂Zn]

gem: m/z = 440.1306 [M]⁺

Elementaranalyse: ber: C 43.60 H 6.40 N 19.07 Cl 16.09 Zn 14.84

gem: C 44.08 H 6.41 N 19.40

5.3.4 Synthese des $[\text{ZnCl}_2(\text{bdmegb})]$ **Ansatz:**

| | |
|----------------------|---|
| 148.0 mg (0.49 mmol) | bdmegb |
| 0.4 ml (0.40 mmol) | ZnCl_2 (1 M in Et_2O) |
| 10 ml | Acetonitril |

Durchführung: nach AAv1**Ausbeute:** 160.7 mg (0.37 mmol \rightarrow 92 %)

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C): δ = 6.81 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3.58 (m, 8H, CH_2), 2.85 (m, 6H, CH_3) ppm.

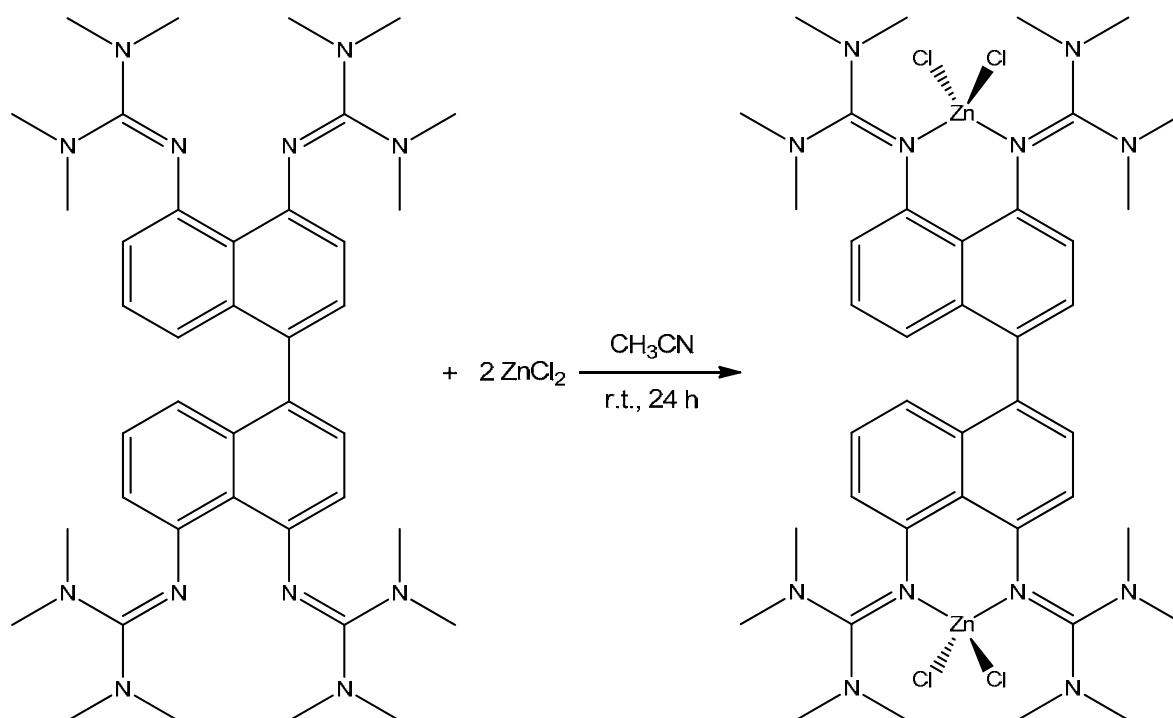
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.55 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C): δ = 163.75 (CN_3), 139.30 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121.86 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 121.24 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 49.12 (CH_2), 36.21 (CH_3) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3052 (w), 2932 (m), 2881 (m), 2805 (w), 1599(s), 1563 (vs), 1481 (s), 1412 (s), 1392 (s), 1289 (s), 1237 (m), 1105 (w), 1087 (w), 1035 (m), 980 (w), 855 (w), 811 (m), 764 (m), 741 (m), 702 (w), 650 (w), 603 (w), 555 (w) cm^{-1} .

FAB⁺: m/z = 436.2 $[\text{M}]^+$, 399.2 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 300.3 $[\text{bdmegb}]^+$

HR-FAB⁺: ber: m/z = 436.0695 $[\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Zn}]$
gem: m/z = 436.0699 $[\text{M}]^+$

Elementaranalyse: ber: C 44.00 H 5.54 N 19.24 Cl 16.24 Zn 14.98
gem: C 44.10 H 5.58 N 19.07

5.3.5 Synthese des $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgbn})]$ **Ansatz:**

| | |
|----------------------|--|
| 174.0 mg (0.25 mmol) | ttmgbn |
| 0.44 ml (0.44 mmol) | ZnCl ₂ (1 M in Et ₂ O) |
| 15 ml | Acetonitril |

Durchführung: nach AAv1, Kristallisation aus CHCl₃

Ausbeute: 206.7 mg (0.21 mmol → 95 %)

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ = 7.27 (d, *J* = 7.58 Hz, 2H, CH_{arom.}), 7.10 (dd, *J* = 7.91 Hz, 2H, CH_{arom.}), 6.99 (d, *J* = 8.37 Hz, 2H, CH_{arom.}), 6.44 (d, *J* = 7.59 Hz, 2H, CH_{arom.}), 6.30 (d, *J* = 7.30 Hz, 2H, CH_{arom.}), 2.95 (bs, 48H, CH₃) ppm.

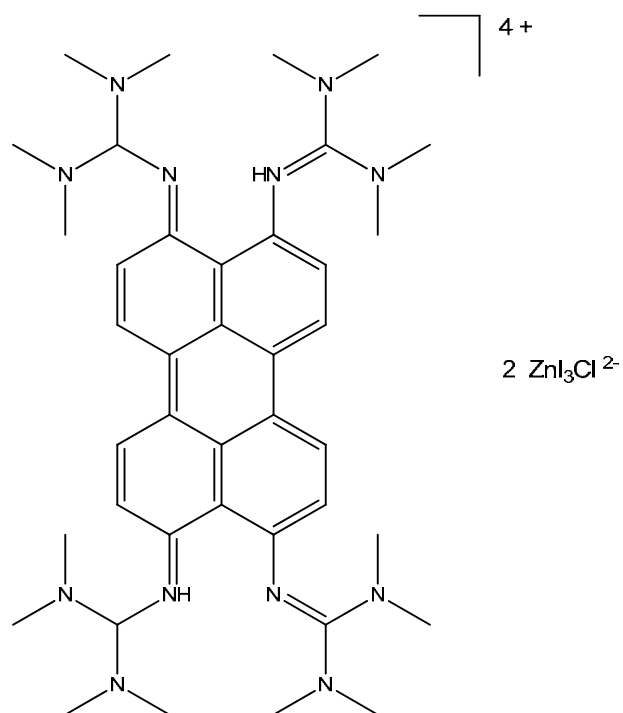
¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ = 165.63 (CN₃), 165.56 (CN₃), 146.50 (C_{arom.}), 145.90 (C_{arom.}), 137.46 (C_{arom.}), 134.44 (C_{arom.}), 128.84 (CH_{arom.}), 126.36 (CH_{arom.}), 122.30 (CH_{arom.}), 121.71 (C_{arom.}), 118.14 (CH_{arom.}), 117.90 (CH_{arom.}), 41.55 (CH₃), 40.41 (CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3007 (w), 2939 (m), 2888 (m), 2794 (w), 1559 (vs), 1524 (vs), 1464 (m), 1400 (s), 1368 (m), 1331 (m), 1272 (w), 1236 (w), 1160 (s), 1105 (w), 1065 (w), 1019 (w), 1000 (m), 926 (w), 853 (w), 803 (w), 757 (w), 698 (w), 626 (w), 543 (w), 505 (w), 478 (w) cm⁻¹.

ESI⁺: m/z = 942.9 [M-Cl]⁺
m/z = 454.3 [(M-2Cl)]²⁺

HR-ESI⁺: ber: m/z = 945.24763 [C₄₀H₅₈N₁₂Cl₃Zn₂]
gem: m/z = 945.24942 [M-Cl]⁺

Elementaranalyse: ber: C 49.05 H 5.97 N 17.15
gem: C 48.90 H 6.10 N 16.86

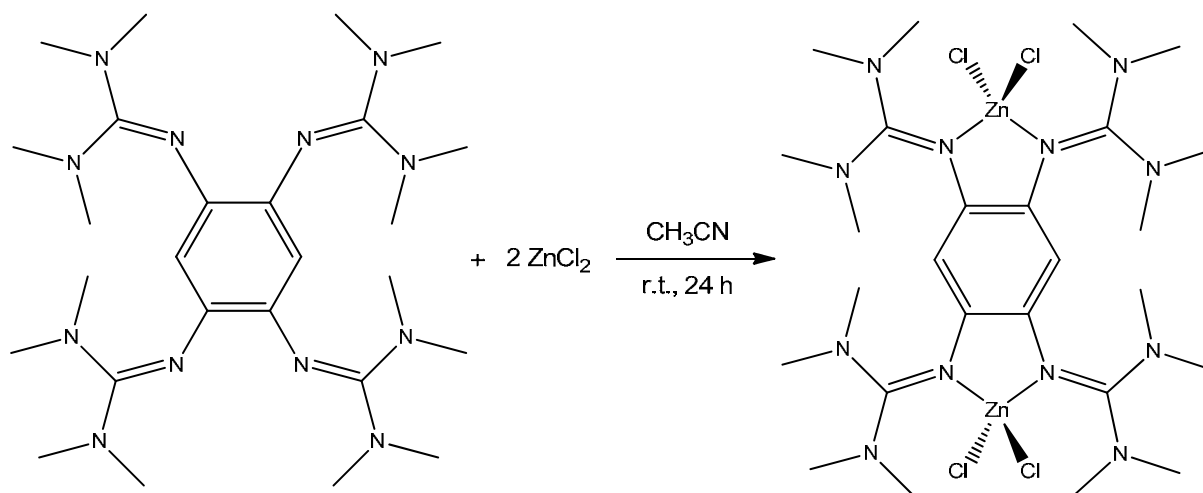
5.3.6 Synthese des $[(\text{ttmgpH}_2)][\text{ZnI}_3\text{Cl}]_2$ **Ansatz:**

| | |
|--------------------|--------------------------------------|
| 9.8 mg (0.01 mmol) | $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgbn})]$ |
| 54 mg (0.08 mmol) | Iod |
| 12 ml | Acetonitril |

Durchführung:

9.8 mg (0.01 mmol) $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgbn})]$ und 54 mg (0.08 mmol) elementares Iod wurden in einem Schlenkcolben vorgelegt und in 12 ml Acetonitril gelöst und 2 h bei 50 °C gerührt. Aus der Reaktionslösung konnten dunkelgrüne Kristalle, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CD_3CN , 30 °C): $\delta = 12.47$ (s, 2H, NH), 9.22 (d, 2H, CH), 7.40 (d, 2H, CH), 3.20 (s, 48H, CH_3) ppm.

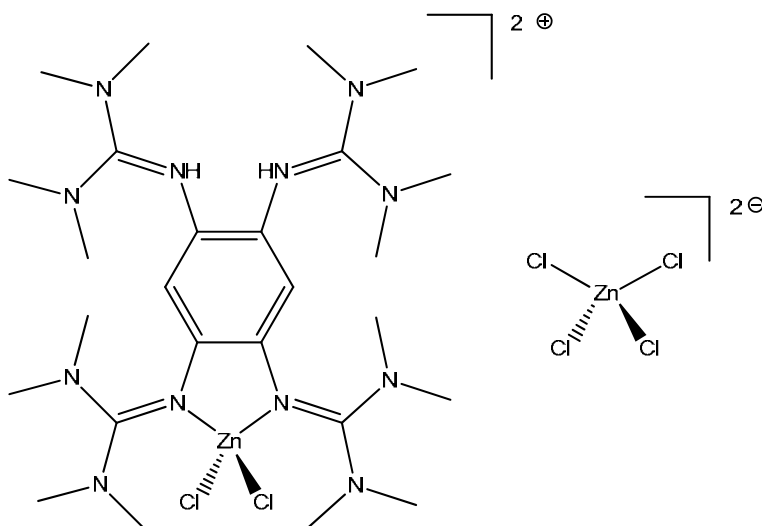
5.3.7 Synthese des $[(\text{ZnCl}_2)_2(\text{ttmgb})]$ **Ansatz:**

| | |
|----------------------|--|
| 204.6 mg (0.39 mmol) | ttmgb |
| 0.7 ml (0.70 mmol) | ZnCl ₂ (1 M in Et ₂ O) |
| 20 ml | Acetonitril |

Durchführung: nach AAv1**Ausbeute:** 284.9 mg (0.35 mmol → 92 %)**¹H-NMR** (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ = 5.62 (s, 2H, CH_{arom.}), 2.87 (bs, 48H, CH₃) ppm.**¹³C{¹H}-NMR** (100.55 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ = 164.36 (CN₃), 135.26 (C_{arom.}), 110.19 (CH_{arom.}), 40.52 (CH₃) ppm.**IR (KBr):** $\tilde{\nu}$ = 2999 (w), 2928 (m), 2883 (m), 2799 (w), 1547 (vs) 1481 (s), 1397 (s), 1333 (m), 1260 (m), 1232 (m), 1180 (m), 1153 (m), 1061 (w), 1029(m), 959 (w), 892 (m), 868 (m), 810 (w), 719 (m), 660 (w), 580 (w), 410 (w) cm⁻¹.**FAB⁺:** m/z = 802.2 [M]⁺, 767.3 [M-Cl]⁺, 666.4 [ZnCl₂(ttmgb)]⁺, 629.4 [ZnCl(ttmg)]⁺, 530.5 [ttmgb]⁺.**HR-FAB⁺:** ber: m/z = 802.1641 [C₂₆H₅₀N₁₂Cl₄Zn₂]
gem: m/z = 802.1608 [M]⁺**CV:** E₀ = +0.33 V gegen SCE in CH₂Cl₂

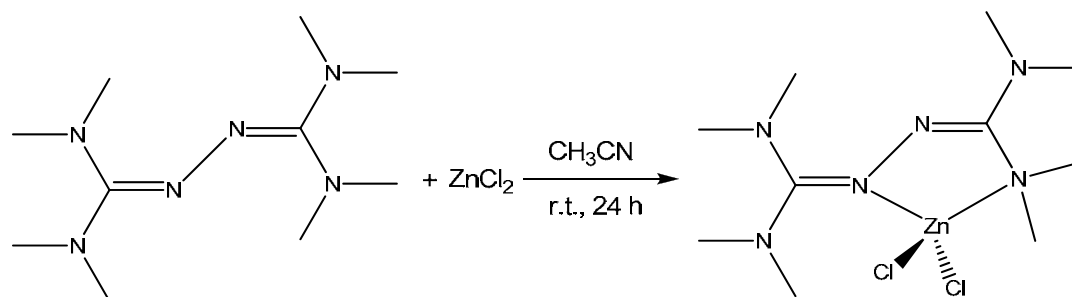
Elementaranalyse: ber: C 38.87 H 6.27 N 20.92 Cl 17.65 Zn 16.28
gem: C 38.49 H 6.28 N 20.20

5.3.8 Synthese des $[(\text{ZnCl}_2)(\text{ttmgb}(\text{H})_2)][\text{ZnCl}_4]$



Durchführung:

Bei der Reaktion von ttmgb und ZnCl_2 an Luft konnten aus CH_2Cl_2 farblose Einkristalle isoliert werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

5.3.9 Synthese des [ZnCl₂(tmua)]**Ansatz:**

| | |
|----------------------|--|
| 115.0 mg (0.50 mmol) | tmua |
| 0.4 ml (0.40 mmol) | ZnCl ₂ (1 M in Et ₂ O) |
| 10 ml | Acetonitril |

Durchführung: nach AA_v1**Ausbeute:** 147.1 mg (0.404 mmol → 80 %)

¹H-NMR (600.13 MHz, CDCl₃, 0 °C): δ = 2.99 (s, 6H, CH₃), 2.89 (s, 6H, CH₃), 2.86 (s, 6H, CH₃), 2.73 (s, 6H, CH₃) ppm.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ = 2.90 (s, 6H, CH₃), 2.84 (s, 12H, CH₃), 2.71 (s, 6H, CH₃), ppm.

¹H-NMR (200.13 MHz, CD₃CN, 30 °C): δ = 2.81 (s, 24H, CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CDCl₃, 0 °C): δ = 162.59 (CN₃), 154.43 (CN₃), 43.00 (CH₃), 40.50 (CH₃), 40.36 (CH₃), 39.97 (CH₃) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ = 43.40 (CH₃), 40.90 (CH₃), 40.72 (CH₃), 40.37 (CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3005 (w), 2951 (m), 2873 (m), 2800 (w), 1570 (vs), 1533 (s), 1466 (m), 1424 (m), 1396 (s), 1359 (m), 1257 (w), 1223 (w), 1181 (w), 1142 (m), 1104 (w), 1059 (w), 1026 (m), 971 (w), 910 (w), 828 (w), 722 (w), 635 (w), 592 (w), 570 (w) cm⁻¹.

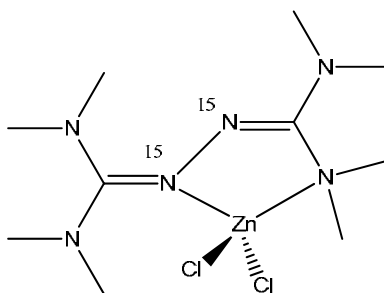
EI⁺: m/z = 327.1 [M-Cl]⁺, 228.2 [tmua]⁺

HR-EI⁺: ber: m/z = 327.1081 [C₁₀H₂₄N₆ClZn]
gem: m/z = 327.1078 [M-Cl]⁺

Elementaranalyse: ber: C 32.94 H 6.63 N 23.05 Cl 19.44 Zn 17.94
gem: C 33.00 H 6.63 N 22.80

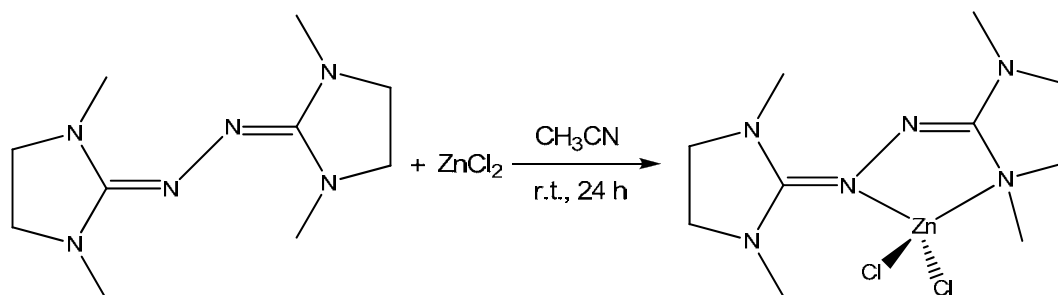
Synthese des $[\text{ZnCl}_2(^{15}\text{N-tmua})]$

Durchführung: analog $[\text{ZnCl}_2(\text{tmua})]$ mit ^{15}N -tmua



^{15}N -NMR (60.84 MHz, CDCl_3 , 0 °C): $\delta = 265.55$ (d, $^1J = 9.19$ Hz, N_{azin}), 180.72 (d, $^1J = 9.16$ Hz, N_{azin}), 61.5 (N_{amin}), 61.0 (N_{amin}) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3004$ (w), 2949 (m), 2872 (m), 2800 (w), 1562 (vs), 1532 (s), 1467 (m), 1421 (m), 1396 (s), 1357 (m), 1255 (w), 1222 (w), 1181 (w), 1142 (m), 1104 (w), 1055 (w), 1035 (w), 1006 (w), 967 (w), 909 (w), 821 (w), 722 (w), 625 (w), 592 (w), 570 (w) cm^{-1} .

5.3.10 Synthese des [ZnCl₂(bdmeua)]**Ansatz:**

| | |
|----------------------|--|
| 105.9 mg (0.47 mmol) | bdmeua |
| 0.4 ml (0.4 mmol) | ZnCl ₂ (1 M in Et ₂ O) |
| 10 ml | Acetonitril |

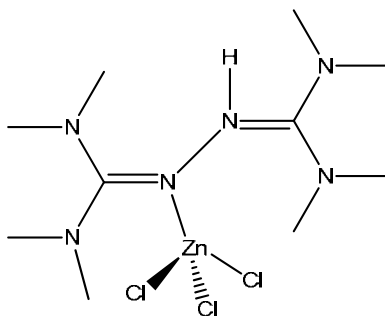
Durchführung: nach AAv1**Ausbeute:** 119.7 mg (0.33 mmol → 83 %)¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ = 3.36 (bs, 8H, CH₂), 2.96 (s, 12H, CH₃), ppm.¹H-NMR (399.89 MHz, CD₃CN, 23 °C): δ = 3.40 (bs, 8H, CH₂), 2.91 (s, 12H, CH₃) ppm.¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CD₃CN, 23 °C): δ = 159.76 (CN₃), 50.14 (CH₂), 34.50 (CH₃) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2988 (w), 2934 (m), 2865 (m), 2831 (w), 1667 (s), 1603 (vs), 1512 (m), 1483 (m), 1427 (m), 1406 (m), 1391 (m), 1340 (w), 1287 (s), 1228 (w), 1196 (w), 1142 (w), 1117 (w), 1061 (w), 1032 (m), 1010 (w), 988 (m), 961 (m), 935 (w), 822 (w), 776 (w), 722 (w), 702 (w), 654 (w), 591 (w), 566 (w) cm⁻¹.

EI⁺: m/z = 323.3 [M-Cl]⁺, 224.3 [tmua]⁺.

Elementaranalyse: ber: C 33.31 H 5.59 N 23.31 Cl 19.66 Zn 18.13
gem: C 33.09 H 5.52 N 22.51

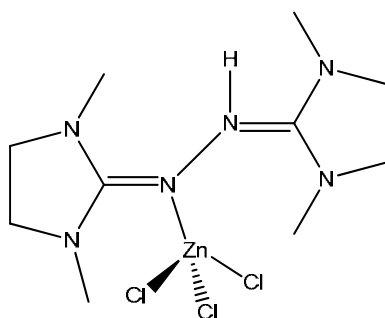
5.3.11 Synthese des $[\text{ZnCl}_3(\text{tmuaH})]$



Durchführung:

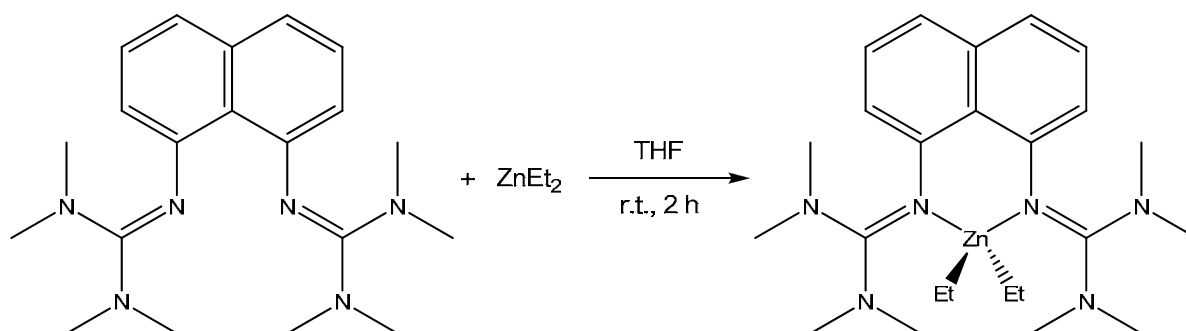
Bei der Reaktion von tmua und ZnCl_2 an Luft konnten aus CH_3CN beziehungsweise CH_2Cl_2 farblose Einkristalle isoliert werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

5.3.12 Synthese des $[\text{ZnCl}_3(\text{bdmeuaH})]$



Durchführung:

Bei der Reaktion von tmua und ZnCl_2 an Luft konnten aus CH_3CN beziehungsweise CH_2Cl_2 farblose Einkristalle isoliert werden die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

5.3.13 Synthese des $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{btmgn})]$ **Ansatz:**

| | |
|--------------------|--------------------------------|
| 103 mg (0.29 mmol) | btmgn |
| 0.3 ml (0.45 mmol) | ZnEt_2 (1.5 M in Tol) |
| 5 ml | THF |

Durchführung: nach AA_v2**Ausbeute:** 73.0 mg (0.15 mmol → 52 %)

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, C_6D_6 23 °C): δ = 7.45 (dd, J = 8.16 Hz, 1 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.26 (dd, J = 7.69 Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.32 (d, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.49 (m, 24 H, CH_3), 1.49 (t, 6H, $\text{CH}_{3,\text{Et}}$), 0.32 (q, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Et}}$).

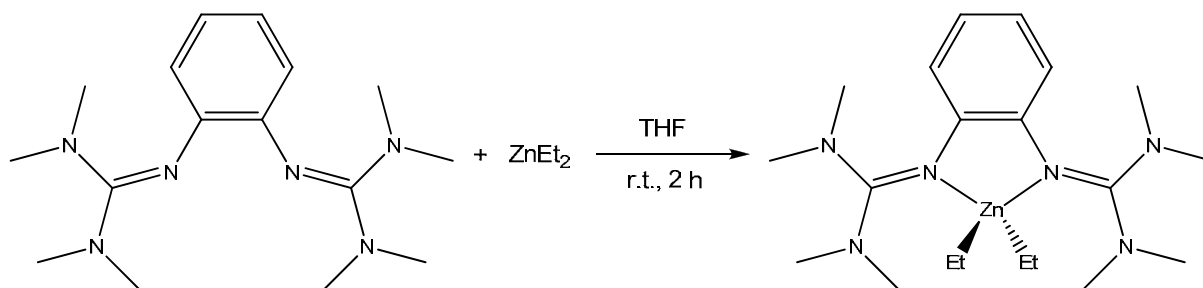
$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$ 23 °C): δ = 7.20 (d, J = 7.91 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 7.09 (dd, J = 7.68 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.15 (d, J = 7.30 Hz, 2 H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.75 (m, 24 H, CH_3), 0.92 (t, 6H, $\text{CH}_{3,\text{Et}}$), - 0.33 (q, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Et}}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.55 MHz, C_6D_6 , 23 °C): δ = 149.90 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 138.07 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 125.98 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 123.48 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121.45 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 116.52 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 39.65 (CH_3), 15.35 ($\text{CH}_{3,\text{Et}}$), 3.73 ($\text{CH}_{2,\text{Et}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.55 MHz, $\text{d}_8\text{-THF}$, 23 °C): δ = 150.46 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 138.59 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 126.20 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 123.93 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121.49 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 116.84 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 40.31 (CH_3), 14.45 ($\text{CH}_{3,\text{Et}}$), 3.58 ($\text{CH}_{2,\text{Et}}$) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3043 (w), 3002 (w), 2929 (s), 2861 (s), 2787 (s), 1541 (vs), 1462 (vs), 1398 (vs), 1372 (vs), 1279 (m), 1234 (s), 1145 (s), 1061 (s), 988 (s), 925 (m), 837(s), 761 (s), 686 (m), 584 (m), 472 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber: C 60.31 H 8.43 N 17.58 Zn 13.68
gem: C 58.31 H 8.03 N 16.13

5.3.14 Synthese des $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{btmgb})]$ **Ansatz:**

| | |
|----------------------|--------------------------------|
| 100.0 mg (0.33 mmol) | btmegb |
| 0.3 ml (0.45 mmol) | ZnEt_2 (1.5 M in Tol) |
| 2 ml | THF |

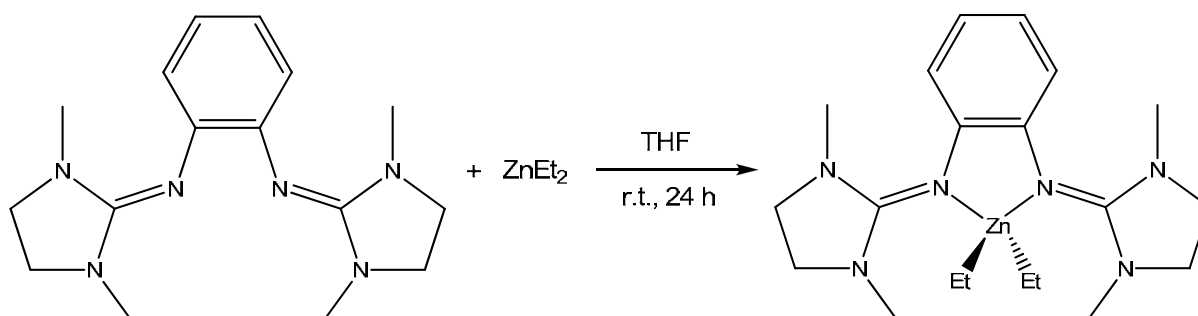
Durchführung: nach AAv2**Ausbeute:** 111.1 mg (0.26 mmol \rightarrow 79 %)

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C): δ = 6.75 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 6.42 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 2.76 (m, 24H, CH_3), 0.96 (t, 6H, $\text{CH}_{3,\text{Et}}$), -0.39 (q, 4H, $\text{CH}_{2,\text{Et}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.55 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C): δ = 143.75 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 121.60 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 121.04 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 39.77 (CH_3), 14.61 ($\text{CH}_{3,\text{Et}}$), 3.49 ($\text{CH}_{2,\text{Et}}$) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3046 (w), 3003 (w), 2924 (m), 2866 (m), 2831 (m), 2694 (w), 1528 (vs), 1468 (s), 1390 (vs), 1338 (m), 1273 (m), 1236 (m), 1211 (m), 1148 (s), 1109 (m), 1061 (m), 1022 (s), 984 (m), 928 (m), 870 (w), 826 (m), 737 (vs), 706 (m), 627 (w), 590 (m), 560 (m) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber: C 56.13 H 8.95 N 19.64 Zn 15.28
gem: C 56.27 H 9.03 N 19.52

5.3.15 Synthese des $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{bdmegg})]$ **Ansatz:**

| | |
|----------------------|--------------------------------|
| 100.1 mg (0.33 mmol) | bdmegg |
| 0.3 ml (0.45 mmol) | ZnEt_2 (1.5 M in Tol) |
| 2 ml | THF |

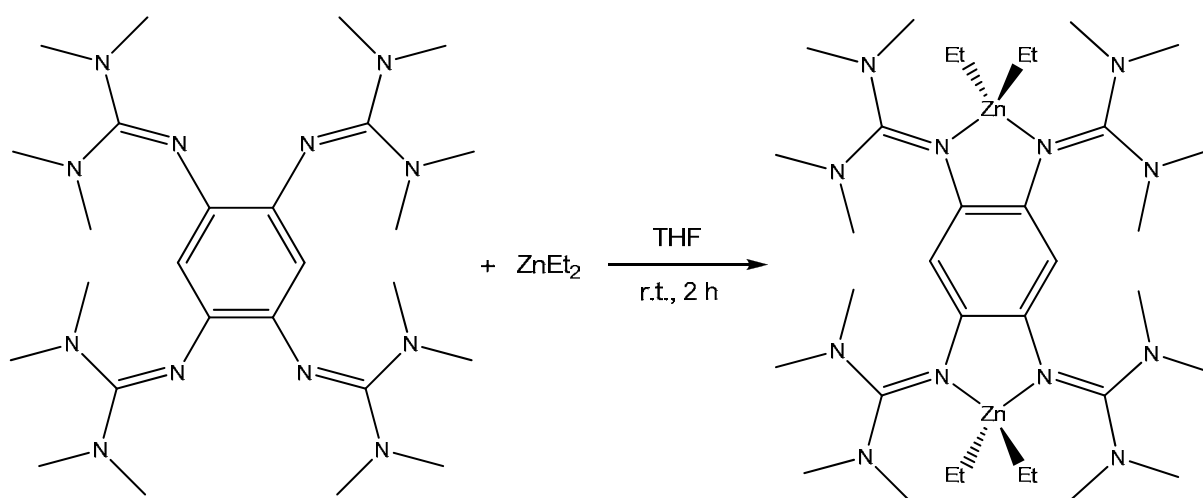
Durchführung: nach AAv2**Ausbeute:** 99.3 mg (0.23 mmol \rightarrow 71 %).

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C): δ = 6.72 (m, 4H, $\text{CH}_{\text{arom.}}$), 3.36 (s, 8H, CH_2), 2.70 (s, 6H, CH_3), 0.99 (t, 6H, $\text{CH}_{3,\text{Et}}$), -0.33 (q, 6H, $\text{CH}_{2,\text{Et}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.55 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C): δ = 160.72 (CN_3), 142.61 ($\text{C}_{\text{arom.}}$), 122.33 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 121.02 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$), 49.37 (CH_2), 36.07 (CH_3), 14.39 ($\text{CH}_{3,\text{Et}}$), 3.13 ($\text{CH}_{2,\text{Et}}$) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3050 (w), 2924 (m), 2847 (m), 2698 (w), 1606 (s), 1567 (vs), 1482 (s), 1451 (m), 1408 (m), 1281 (m), 1236 (m), 1204 (w), 1136 (w), 1108 (w), 1074 (w), 1034 (m), 973 (m), 936 (w), 886 (w), 865 (w), 784 (w), 740 (m), 706 (w), 650 (w), 588 (m), 548 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse: ber: C 56.66 H 8.08 N 19.82 Zn 15.43
gem: C 56.92 H 8.11 N 19.47

5.3.16 Synthese des $[(Zn(Et_2))_2(ttmgb)]$ **Ansatz:**

| | |
|----------------------|----------------------------------|
| 119.1 mg (0.22 mmol) | btmegb |
| 0.45 ml (0.68 mmol) | ZnEt ₂ (1.5 M in Tol) |
| 5 ml | THF |

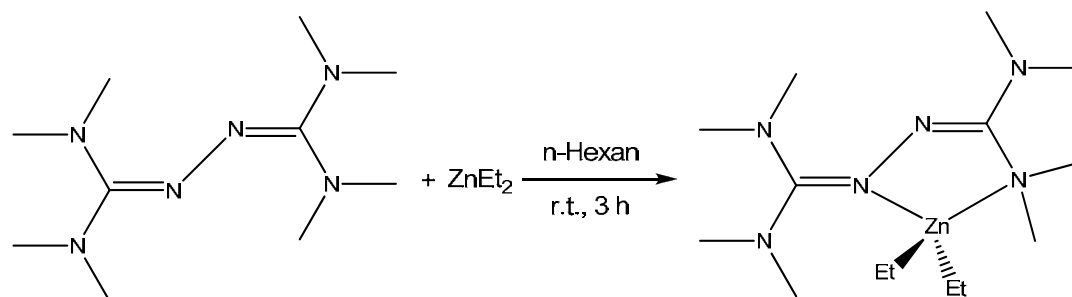
Durchführung: nach AAv2**Ausbeute:** 134.1 mg (0.17 mmol → 77 %)

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ = 5.39 (m, 2H, CH_{arom.}), 2.1-3.1 (m, 48H, CH₃), 0.95 (m, 12H, CH_{3,Et}), -0.33 (q, 4H, CH_{2,Et}), -0.46 (q, 4H, CH_{2,Et}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ = 160.94 (CN₃), 137.83 (C_{arom.}), 111.95 (CH_{arom.}), 39.44 (CH₃), 14.78 (CH_{3,Et}), 14.50 (CH_{3,Et}), 3.71 (CH_{2,Et}), 3.46 (CH_{2,Et}) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2999 (w), 2924 (m), 2867 (m), 2822 (m), 2695 (w), 1549 (vs), 1479 (s), 1414 (s), 1386 (vs), 1267 (m), 1236 (m), 1178 (m), 1144 (s), 1063 (m), 1022(s), 988 (m), 934 (m), 889 (w), 866 (m), 796 (w), 716 (m), 571 (m), 486 (m), 440 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse: ber: C 52.50 H 9.07 N 21.61 Zn 16.81
gem: C 52.28 H 9.04 N 21.09

5.3.17 Synthese des $[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{tmua})]$ **Ansatz:**

| | |
|---------------------|--------------------------------|
| 75.0 mg (0.32 mmol) | tmua |
| 0.3 ml (0.45 mmol) | ZnEt_2 (1.5 M in Tol) |
| 1 ml | <i>n</i> -Hexan |

Durchführung:

75.0 mg (0.32 mmol) tmua wurde in 1 ml *n*-Hexan gelöst und 0.3 ml (0.45 mmol) toluolische ZnEt_2 -Lösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde anschließend bei $-21\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert, um farblose Kristalle zu erhalten.

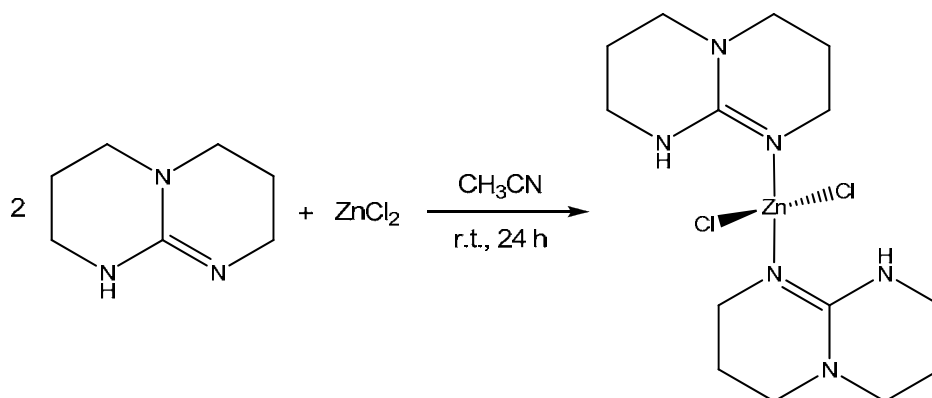
$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2 , $23\text{ }^\circ\text{C}$): 2.78 (s, 12H, CH_3), 2.63 (s, 12H, CH_3), 1.12 (t, 6H, $\text{CH}_{3,\text{Et}}$), -0.24 (q, 6H, $\text{CH}_{2,\text{Et}}$) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.55 MHz, CD_2Cl_2 , $23\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 158.04$ (CN_3), 40.62 (CH_3), 40.05 (CH_3), 13.92 ($\text{CH}_{3,\text{Et}}$), 2.16 ($\text{CH}_{2,\text{Et}}$) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2998$ (w), 2923 (m), 2872 (m), 2795 (w), 1571 (vs), 1522 (m), 1457 (m), 1430 (m), 1372 (m), 1258 (w), 1228 (w), 1138 (m), 1104 (w), 1053 (w), 1011 (m), 940 (w), 917 (w), 806 (w), 725 (w) cm^{-1} .

5.4 Synthese der Zinkkomplexe mit bicyklischen Guanidinen und Guanidinen

5.4.1 Synthese des $[\text{ZnCl}_2(\text{hppH})_2]$



Ansatz:

| | |
|----------------------|---|
| 263.0 mg (1.89 mmol) | hppH |
| 0.63 ml (0.63 mmol) | ZnCl_2 (1 M in Et_2O) |
| 20 ml | Acetonitril |

Durchführung: nach AAv1

Ausbeute: 222.0 mg (0.54 mmol \rightarrow 85 %)

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, C_6D_6 , 23 °C): δ = 7.65 (s, 2H, NH), 3.45 (t, 4H, CH_2), 2.58 (t, 4H, CH_2), 2.34 (t, 4H, CH_2), 2.17 (t, 4H, CH_2), 1.44 (quin, 4H, CH_2), 1.02 (quin, 4H, CH_2) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, d8-THF, 23 °C): δ = 7.24 (s, 2H, NH), 3.22 (t, 4H, CH_2), 3.16 (m, 12H, CH_2), 1.88 (quin, 4H, CH_2), 1.79 (quin, 4H, CH_2) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C): δ = 6.66 (s, 2H, NH), 3.33-3.07 (m, 16H, CH_2), 1.90 (quin, 4H, CH_2), 1.82 (quin, 4H, CH_2) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_3CN , 23 °C): δ = 6.64 (bs, 2H, NH), 3.34-3.15 (m, 16H, CH_2), 1.91 (quin, 4H, CH_2), 1.82 (quin, 4H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.55 MHz, C_6D_6 , 23 °C): δ = 154.46 (CN_3), 47.51 (CH_2), 47.35 (CH_2), 43.21 (CH_2), 38.46 (CH_2), 22.70 (CH_2), 21.75 (CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.55 MHz, CD_2Cl_2 , 23 °C): δ = 154.60 (CN_3), 48.14 (CH_2), 47.25 (CH_2), 43.22 (CH_2), 39.18 (CH_2), 22.89 (CH_2), 22.41 (CH_2) ppm.

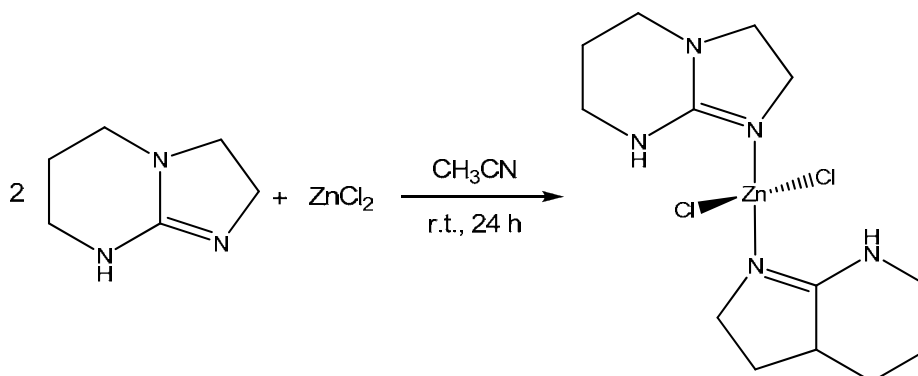
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.55 MHz, CD_3CN , 23 °C): δ = 155.31 (CN_3), 48.27 (CH_2), 48.25 (CH_2), 43.60 (CH_2), 39.36 (CH_2), 23.14 (CH_2), 22.66 (CH_2) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3300 (m), 3205 (w), 3029 (w), 2968 (w), 2935 (w), 2855 (m), 2750 (w), 1612 (s), 1548 (s), 1439 (m), 1395 (w), 1367 (w), 1317 (s), 1196 (m), 1133 (w), 1112 (w), 1065 (m), 1025 (m), 941 (w), 893 (w), 801 (w), 733 (m), 718 (m), 578 (w), 527 (w) cm^{-1} .

FAB⁺: m/z = 415.1 [M+H]⁺, 377.2 [M-Cl]⁺, 341.2 [M-Cl₂]⁺, 315.2 [M-(ZnCl)]⁺, 279.3 [M-(hppH)]⁺, 140.1 [(hppH)+H]⁺.

HR-FAB⁺: ber: m/z = 415.0944 [C₁₄H₂₇N₆Cl₂Zn]
gem: m/z = 415.0940 [M+H]⁺
ber: m/z = 377.1171 [C₁₄H₂₇N₆ClZn]
gem: m/z = 377.1185 [M-Cl]⁺

Elementaranalyse: ber: C 40.55 H 6.32 N 20.26 Cl 17.10 Zn 15.77
gem: C 40.21 H 6.16 N 20.09

5.4.2 Synthese des $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbn})_2]$ **Ansatz:**

| | |
|----------------------|---|
| 291.1 mg (2.32 mmol) | Htbn |
| 0.77 ml (0.77 mmol) | ZnCl_2 (1 M in Et_2O) |
| 24 ml | Acetonitril |

Durchführung: nach AAv1**Ausbeute:** 260.0 mg (0.67 mmol \rightarrow 87 %)

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CDCl_3 , 23 °C): δ = 6.82 (s, 2H, NH), 3.58 (t, 4H, CH_2), 3.36 (t, 4H, CH_2), 3.25 (t, 4H, CH_2), 3.15 (t, 4H, CH_2), 1.98 (quin, 4H, CH_2) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_3CN , 23 °C): δ = 6.57 (s, 2H, NH), 3.42 (m, 4H, CH_2), 3.37 (m, 4H, CH_2), 3.23 (m, 4H, CH_2), 3.16 (m, 4H, CH_2), 1.94 (quin, 4H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.55 MHz, CDCl_3 , 23 °C): δ = 160.31 (CN_3), 50.02 (CH_2), 46.78 (CH_2), 43.22 (CH_2), 38.94 (CH_2), 21.29 (CH_2) ppm.

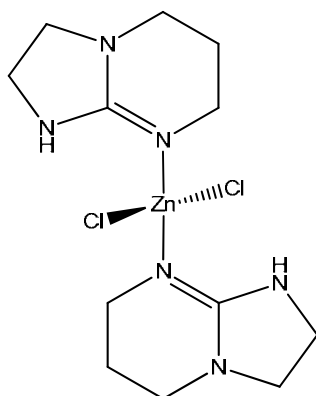
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.55 MHz, CD_3CN , 23 °C): δ = 161.33 (CN_3), 50.57 (CH_2), 47.45 (CH_2), 43.80 (CH_2), 39.77 (CH_2), 22.02 (CH_2) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3308 (m), 2959 (w), 2938 (w), 2872 (m), 1622 (s), 1568 (s), 1527 (m), 1467 (w), 1433 (m), 1381 (w), 1327 (m), 1327 (m), 1279 (m), 1232 (w), 1203 (w), 1178 (w), 1099 (w), 1043 (m), 980 (w), 949 (w), 886 (w), 783 (w), 717 (m), 657 (w), 588 (w) cm^{-1} .

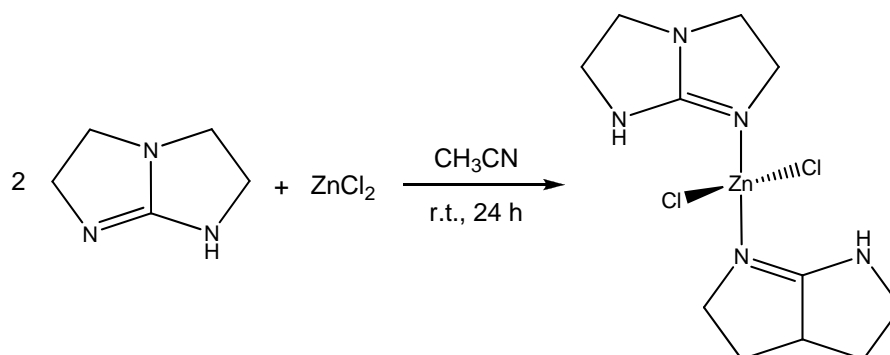
FAB⁺: m/z = 387.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$, 349.1 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 313.1 $[\text{M}-\text{Cl}_2]^+$, 287.1 $[\text{M}-(\text{ZnCl})]$ 224.0 $[\text{M}-(\text{Htbn})]^+$, 126.0 $[(\text{Htbn})+\text{H}]^+$.

HR-FAB⁺: ber: $m/z = 387.0737$ [$C_{12}H_{23}N_6Cl_2Zn$]
gem: $m/z = 387.0680$ [$M+H$]⁺
ber: $m/z = 349.0870$ [$C_{12}H_{23}N_6ClZn$]
gem: $m/z = 349.0878$ [$M-Cl$]⁺

Elementaranalyse: ber: C 37.28 H 5.73 N 21.73 Cl 18.34 Zn 16.92
gem: C 36.85 H 5.69 N 21.20



¹H-NMR (399.89 MHz, $CDCl_3$, 23 °C): $\delta = 6.44$ (s, 2H, NH), 3.41 (8H, CH_2), 3.32 (4H, CH_2), 3.18 (4H, CH_2), 1.86 (4H, CH_2) ppm.

5.4.3 Synthese des $[\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2]$ **Ansatz:**

| | |
|----------------------|--|
| 365.0 mg (3.32 mmol) | Htbo |
| 1.1 ml (1.10 mmol) | ZnCl ₂ (1 M in Et ₂ O) |
| 42 ml | Acetonitril |

Durchführung: nach AAv1

Ausbeute: 355.0 mg (0.99 mmol → 90 %)

¹H-NMR (399.89 MHz, C₆D₆, 23 °C): δ = 6.62 (s, 2H, NH), 3.91 (t, 4H, CH₂), 2.71 (t, 4H, CH₂), 2.29 (t, 4H, CH₂), 2.01 (t, 4H, CH₂) ppm.

¹H-NMR (399.89 MHz, CDCl₃, 23 °C): δ = 6.29 (s, 2H, NH), 3.97 (t, 4H, CH₂), 3.84 (t, 4H, CH₂), 3.24 (t, 4H, CH₂), 3.20 (t, 4H, CH₂) ppm.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 23 °C): δ = 6.18 (s, 2H, NH), 3.92 (t, 4H, CH₂), 3.85 (t, 4H, CH₂), 3.24 (t, 4H, CH₂), 3.20 (t, 4H, CH₂) ppm.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₃CN, 23 °C): δ = 6.03 (s, 2H, NH), 3.82 (t, 8H, CH₂), 3.20 (t, 8H, CH₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CDCl₃, 23 °C): δ = 171.33 (CN₃), 55.71 (CH₂), 48.68 (CH₂), 47.79 (CH₂), 46.77 (CH₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.55 MHz, CD₃CN, 23 °C): δ = 172.01 (CN₃), 54.91 (CH₂), 49.06 (CH₂), 47.72 (CH₂), 45.92 (CH₂) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3374 (m), 2964 (w), 2879 (w), 2847 (w), 1653 (s), 1551 (m), 1458 (w), 1298 (m), 1274 (m), 1244 (w), 1206 (m), 1162 (w), 1103, (w), 1048 (m), 1001(w), 945 (w), 928 (w), 873 (w), 810 (w), 774 (w), 727 (w), 678 (w), 630 (w), 588 (w), 514 (m) cm⁻¹.

FAB⁺: m/z = 357.0 [M+H]⁺, 321.0 [M-Cl]⁺, 209.9 [M-Cl-(Htbo)]⁺, 112.0 [(Htbo)+H]⁺.

HR-FAB⁺: ber: m/z = 357.0472 [C₁₀H₁₉N₆Cl₂Zn]

gem: m/z = 357.0407 [M+H]⁺

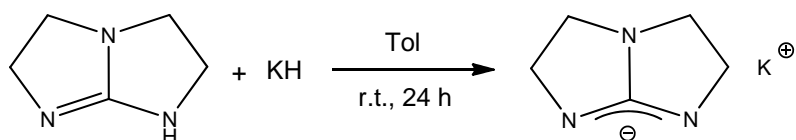
ber: m/z = 357.0588 [C₁₀H₁₈N₆ClZn]

gem: m/z = 321.0580 [M-Cl]⁺

Elementaranalyse: ber: C 33.49 H 5.06 N 23.44 Cl 19.77 Zn 18.24

gem: C 34.49 H 5.61 N 23.40

5.4.4 Synthese des K(tbo)



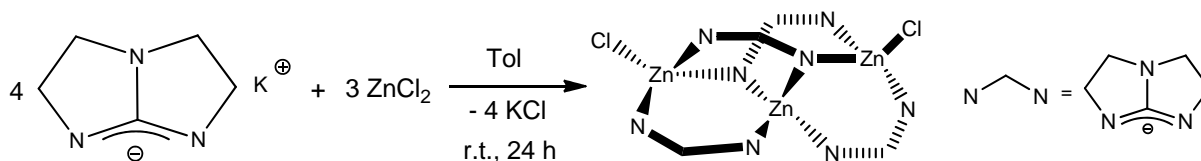
Ansatz:

| | |
|----------------------|--------------|
| 112 mg (2.80 mmol) | Kaliumhydrid |
| 237.0 mg (2.10 mmol) | Htbo |
| 48 ml | Toluol |

Durchführung:

112 mg (2.80 mmol) Kaliumhydrid wurde zusammen mit 237.0 mg (2.10 mmol) Htbo in einem Schlenkkolben vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Nach Zugabe von Toluol wurde die Suspension auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt. Der so erhaltene weiße Feststoff wurde im Anschluss weiter umgesetzt.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, C_6D_6 , $30\text{ }^{\circ}\text{C}$): $\delta = 3.54$ (t, 4H, CH_2 , $J = 6.96$ Hz), 2.45 (t, 4H, CH_2 , $J = 6.98$ Hz) ppm.

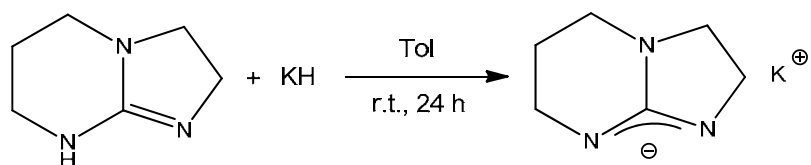
5.4.5 Synthese des $[\text{Zn}_3\text{Cl}_2(\text{tbo}_4)]$ **Ansatz:**

| | |
|----------------------|-------------------|
| 313.4 mg (2.10 mmol) | K(tbo) |
| 214.7 mg (1.60 mmol) | ZnCl ₂ |
| 48 ml | Toluol |

Durchführung:

313.4 mg (2.10 mmol) Ktbo und 214.7 mg (1.60 mmol) Zinkchlorid wurden in einen Schlenkkolben vorgelegt und nach Zugabe von 48 ml Toluol 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Schließlich wurde das entstandene Kaliumchlorid abfiltriert. Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus Toluol auskristallisiert werden.

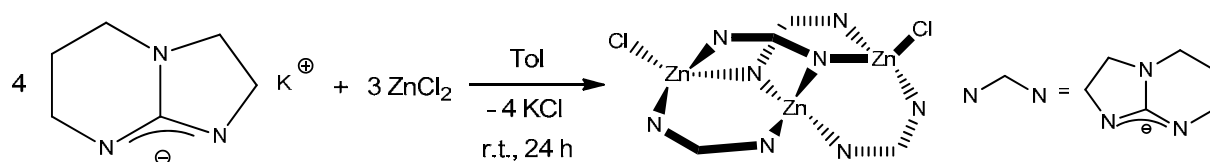
5.4.6 Synthese des K(tbn)

**Ansatz:**

| | |
|--------------------|--------------|
| 297 mg (2.37 mmol) | Htbn |
| 140 mg (0.45 mmol) | Kaliumhydrid |
| 48 ml | Toluol |

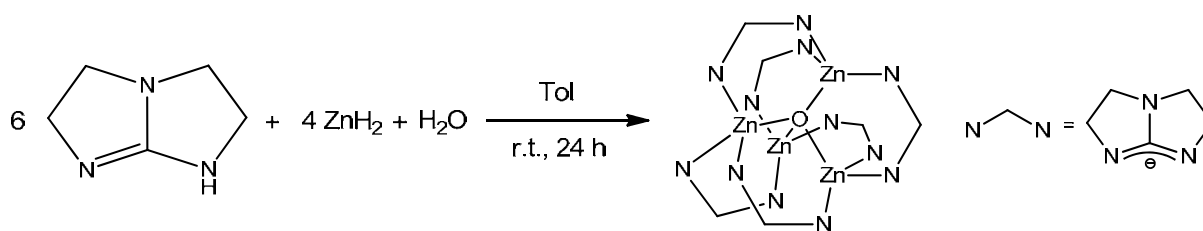
Durchführung: analog K(tbo)

¹H-NMR (200.13 MHz, CD₃CN, 30 °C): δ = 3.0 - 3.4 (m, 8H, CH₂), 1.82 (m, 2H, CH₂) ppm.

5.4.7 Synthese des [Zn₃Cl₂(tbn₄)]**Ansatz:**

| | |
|----------------------|--|
| 386.9 mg (2.37 mmol) | Ktbn |
| 1.77 ml (1.77 mmol) | ZnCl ₂ (1 M in Et ₂ O) |
| 48 ml | Toluol |

Durchführung: analog [Zn₃Cl₂(tbo₄)]

5.4.8 Synthese des $[\text{OZn}_4(\text{tbo}_6)]$ **Ansatz:**

| | |
|----------------------|------------|
| 316.2 mg (2.84 mmol) | Htbo |
| 126.8 mg (1.88 mmol) | Zinkhydrid |
| 25 ml | Toluol |

Durchführung:

In einem Schlenkkolben wurden 126.8 mg (1.88 mmol) Zinkhydrid und 316.2 mg (2.84 mmol) Htbo in 20 ml Toluol vorgelegt. Zur Reaktionslösung wurde 5 ml mit Wasser gesättigtes Toluol zugetropft und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Durch Umkristallisieren des Produkts aus CH_3CN oder Toluol bei $-21\text{ }^\circ\text{C}$ konnten farblose Einkristalle isoliert werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

Ausbeute: 599.8 mg (0.64 mmol \rightarrow 35 %)

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, C_6D_6 , $23\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 3.73$ (t, 24H, CH_2), 2.70 (t, 24H, CH_2) ppm.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_3CN , $23\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 3.72$ (t, 24H, CH_2), 2.97 (t, 24H, CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.55 MHz, C_6D_6 , $23\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 178.35$ (CN_3), 55.74 (CH_2), 50.70 (CH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.55 MHz, CD_3CN , $23\text{ }^\circ\text{C}$): $\delta = 178.75$ (CN_3), 55.91 (CH_2), 51.23 (CH_2) ppm.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2952$ (m), 2916 (m), 2835 (m), 1644 (vs), 1490 (m), 1471 (w), 1433 (s), 1347 (w), 1292 (w), 1271 (m), 1237 (w), 1196 (m), 1113 (w), 1088 (s), 1012 (w), 941 (w), 923 (w), 816 (w), 797 (m), 741 (m), 664 (w), 639 (m), 485 (m), 464 (w) cm^{-1} .

EI⁺: $m/z = 938.5$ $[\text{M}]^+$, 828.3 $[\text{M}-(\text{tbo})]^+$, 542.3 $[\text{M}-((\text{tbo})_3\text{Zn})]^+$.

HR-EI⁺: ber: $m/z = 541.9929$ $[\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_9\text{OZn}_3]$

gem: $m/z = 541.9854$ $[\text{M}-((\text{tbo})_3\text{Zn})]^+$

ber: $m/z = 828.0635$ $[\text{C}_{25}\text{H}_{40}\text{N}_{15}\text{OZn}_4]$

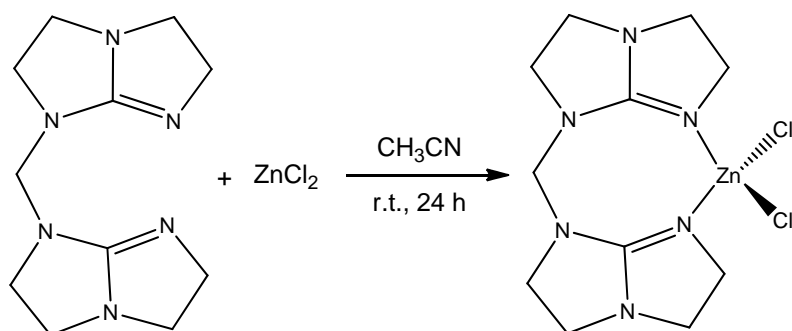
gem: $m/z = 828.0605$ $[M-(tbo)]^+$

ber: $m/z = 938.1355$ $[C_{30}H_{48}N_{18}OZn_4]$

gem: $m/z = 938.1271$ $[M]^+$

Elementaranalyse: ber: C 38.40 H 5.16 N 26.87 O 1.71 Zn 27.87

gem: C 38.18 H 5.20 N 25.45

5.4.9 Synthese des $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{C}(\text{tbo})_2)]$ **Ansatz:**

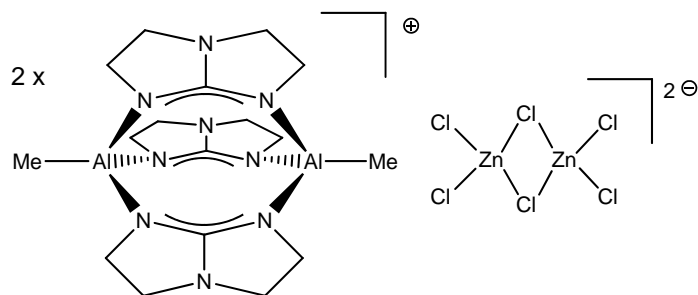
| | |
|-----------------------|---|
| 22.4 mg (0.093 mmol) | $\text{CH}_2(\text{tbo})_2$ |
| 0.085 ml (0.085 mmol) | ZnCl_2 (1 M in Et_2O) |
| 12 ml | Acetonitril |

Durchführung: nach AAv1, dabei entstand ein weißer schwerlöslicher Feststoff

FAB⁺: $m/z = 333.1$ $[\text{M}-\text{Cl}]^+$

alternative Durchführung:

$[\text{Zn}(\text{Et})_2(\text{btmgb})]$ und ein Äquivalent Htbo wurden in THF gelöst und 2 d bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt. Zur NMR-Spektroskopischen Untersuchung wurde ein Teil des Feststoffes in CD_2Cl_2 gelöst und damit ein abschmelzbares NMR-Röhrchen päpriet. Nach 14 d konnten aus dieser Lösung Kristalle von $[\text{ZnCl}_2(\text{H}_2\text{C}(\text{tbo})_2)]$ erhalten werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

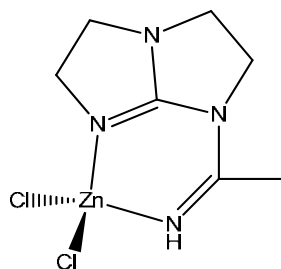
5.4.10 Synthese des $[(\text{AlMe})_2(\mu\text{-tbo})_3]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ **Ansatz:**

| | |
|--------------------|--------------------------------|
| 200 mg (0.58 mmol) | $\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2$ |
| 0.4 ml (0.80 mmol) | AlMe_3 (2 M in Tol) |
| 50 ml | Toluol |

Durchführung:

200 mg (0.58 mmol) $\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2$ wurde in einem Schlenkcolben vorgelegt, 50 ml Toluol hinzugegeben und auf $-72\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurde zu der Suspension langsam 0.4 ml (0.80 mmol) einer 2 M toluolischen AlMe_3 Lösung zugetropft und für 30 min gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 4 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach weiteren 4 d kristallisierte $[(\text{AlMe})_2(\mu\text{-tbo})_3]_2[\text{Zn}_2\text{Cl}_6]$ aus.

5.4.11 Synthese des $[\text{ZnCl}_2(\text{tboC}(\text{CH}_3)\text{NH})]$



Ansatz:

| | |
|----------------------|--|
| 148.0 mg (0.41 mmol) | $\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2$ |
| 0.6 ml (0.54 mmol) | AlMe_2Cl (0.9 M in <i>n</i> -Heptan) |
| 25 ml | Acetonitril |

Durchführung:

148.0 mg (0.41 mmol) $\text{ZnCl}_2(\text{Htbo})_2$ wurde in einem Schlenkcolben vorgelegt, 25 ml Acetonitril zugegeben und auf $-72\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlt. Anschließend wurden zu der Suspension langsam 0.6 ml (0.54 mmol) einer 0.9 M AlMe_2Cl -Lösung zugetropft und 30 min gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach 3 d entstanden Kristalle, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

6 Literaturverzeichnis

- [Ald68] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Comm. (London)* **1968**, 723-724.
- [Aei98] S. L. Aeilts, M. P. Coles, D. C. Swenson, R. F. Jordan, V. G. Young, Jr, *Organometallics*, **1998**, *17*, 3265-3270.
- [And98] P. C. Andres, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1998**, *17*, 779-782.
- [Bai01] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91-141.
- [Bec93] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [Bel89] V. K. Bel'sky, N. R. Streltsova, B. M. Bulychev, P. A. Storozhenko, L. V. Ivankina, A. I. Gorbunov, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *164*, 211-220.
- [Bey04] W. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 24. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2004**.
- [Bir04] S. J. Birch, S. R. Boss, S. C. Cole, M. P. Coles, R. Haigh, P. B. Hitchcock, A. E. H. Wheatley, *Dalton Trans.*, **2004**, *21*, 3568-3574.
- [Bör07] J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg.Chem.* **2007**, *36*, 5645-5651.
- [Bör09] J. Börner, U. Flörke, K. Huber, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2362-2376.
- [Bör11] J. Börner, I. dos Santos Vieira, A. Pawlis, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4507-4512.
- [Bos03] S. R. Boss, M. P. Coles, R. Haigh, P. B. Hitchcock, R. Snaith, A. E. H. Wheatley, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2003**, *42*, 5593-5596.
- [Bur92] S. K. Burley, P. R David, R. M. Sweet, A. Taylor, W. N. Lipscomb, *J. Mol. Biol.* **1992**, *224*, 113.
- [Car05] C. J. Carmalt, A. C. Newport, S. A. O'Neill, I. P. Parkin, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 615-619.

- [Che94] B. Chevrier, C. Schalk, H. D'Orchymont, J. M. Rondeau, D. Moras, C. Tarnus, *Structure* **1994**, 2, 283.
- [Che06] D.-M. Chen, X.-J. Ma, B. Tu, W.-J. Feng, Z.-M. Jin, *Acta Cryst.* **2006**, E62, m3174-m3175.
- [Cio07] O. Ciobanu, P. Roquette, S. Leingang, H. Wadepohl, J. Mautz, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 28, 4530-4534.
- [Cio10] O. Ciobanu, A. Fuchs, M. Reinmuth, A. Lebkücher, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 3, 543-550.
- [Col04] M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2662-2672.
- [Col06] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 8, 985-1001.
- [Col09] M. P. Coles, *Chem. Commun.* **2009**, 25, 3659-3676.
- [Cot99] F. A. Cotton, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1999**, 18, 423-428.
- [Cot06] F. A. Cotton, C. A. Murillo, X. Wang, C. C. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 5493-5500.
- [Cot07] F. A. Cotton, N. S. Dalal, P. Huang, S. A. Ibragimov, C. A. Murillo, M. B. Piccoli, C. M. Ransey, A. J. Schultz, X. Wang, Q. Zaoh, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1718-1726.
- [Din07] R. Dinda, O. Ciobanu, H. Wadepohl, O. Hübner, R. Acharyya, H.-J. Himmel, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 9270-9273, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 9110-9113.
- [Dun76] T. H. Dunning, P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, Bd. 3, (Hrsg.: H. F. Schaefer), Plenum, New York, **1976**, 1-28.
- [Gau09] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J.

Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

- [Gre07]** S. P. Green, C. Jones, A. Stasch, *Science* **2007**, 318, 1754-1757.
- [Hes97]** A. Hessler, O. Stelzer, H. Dibowski, F. S. K. Worm, *J. Org.Chem.* **1997**, 62, 2362-2369.
- [HoWi]** E. Wiberg, N. Wiberg, A. F. Holleman, *Inorganic chemistry*, **2001**.
- [Irw03]** M. D. Irwin, H. E. Abdou, A. A. Mohammed, J. P. Fackler, *Chem. Comm.* **2003**, 2882-2883.
- [Jer08]** C. Jérôme, P. Lecomte, *Advanced Drug Delivery Reviews*, **2008**, 60, 1056-1076.
- [Jon73]** L. A. Jones, C. T. Joyner, *J. Chem. Eng. Data* **1973**, 18, 105-108.
- [Kam07]** N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, J. L. Hedrick, *Chemical Reviews* **2007**, 107, 12.
- [Kan83]** K. Kanamori, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4698-4701.
- [Kas10]** W. Kaim, B. Schwederski: *Bioanorganische Chemie*. 5. Auflage, Wiesbaden **2010**.
- [Kaw06]** M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ishikawa, *Acta Cryst.* **2006**, E 62, o3301-o3302.
- [Kes69a]** H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1969**, 25, 5127-5145.
- [Kes69b]** H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron Lett.* 1969, 6, 427-430.
- [Kes70a]** H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1970**, 26, 1805-1820.
- [Kes70b]** H. Kessler, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 237-253.
- [Kes70c]** H. Kessler, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 219-235.
- [Kes70d]** H. Kessler, D. Leibfritz, *Liebigs Ann. Chem.* **1970**, 737, 53-60.

- [Kes71] H. Kessler, D. Leibfritz, *Chem. Ber.* **1971**, *104*, 2158-2169.
- [Kha08] M. S. Khalaf, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.*, **2008**, *40*, 4288-4295.
- [Kha10] M. S. Khalaf, S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.*, **2010**, *39*, 1635-1642.
- [Köh04] U. Köhn, W. Günther, H. Görls, E. Anders, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2004**, *15*, 1419-1426.
- [Köh05] U. Köhn, M. Schulz, H. Görls, E. Anders, *Tetrahedron: Asymmetry*, **2005**, *16*, 2125-2131.
- [Kön09] C. König, *Co(II)-Komplexe mit 1,2-Bis(tetramethylguanidino)benzol und 1,2,4,5-Tetrakis(tetramethylguanidino)benzol* Diplomarbeit, Arbeitsgruppe Himmel, Anorg. Chem. Inst., Universität Heidelberg **2009**.
- [Kra08] J. Krahmer, R. Beckhaus, W. Saak, D. Haase, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 1696-1702.
- [Kre80] R. B. Kress, E. N. Duesler, M. C. Etter, I. C. Paul, D. Y. Curtin, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7709-7714.
- [Kun90] H. Kunkely, A. Vogler, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1204-1205.
- [Lee88] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [Lee93] C.-F. Lee, K.-F. Chin, S.-M. Peng, C.-M. Che, *Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1993**, *15*, 467-470.
- [Liu07] X. Liu, G.-C. Guo, Y.-Y. Sun, *Acta Cryst.* **2007**, *E63*, m275-m277.
- [Lon65] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11-14.
- [Mar11] A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepol, H.-J. Himmel *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *8*, 1302-1314.
- [Mil06] A. P. Milanov, R. Bhakta, A. Baunemann, H.-W. Becker, R. Thomas, P. Ehrhart, M. Winter, A. Devi, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 11008-11018.
- [Oak03] S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3154.

- [Oak04a] S. H. Oakley, D. B. Soria, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, 537.
- [Oak04b] S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7564.
- [Oak06] S. H. Oakley, D. B. Soria, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1247-1255.
- [Paz04] L. Pazderski, E. Szytk, A. Wojtczak, L. Kozerski, J. Sitkowski, *Acta Cryst.* **2004**, *E60*, m1270-m1272.
- [Pet08] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, *35*, 5907-5914.
- [Pet09] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *25*, 3791-3800.
- [Pru92] P. Pruszynski, K. T. Leffek, B. Borecka, T. S. Cameron, *Acta Cryst.* **1992**, *C 48*, 1638-1641.
- [Raa02] V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1682-1693.
- [Raa03] V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovacević, Z. B. Maksić, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8790-8797.
- [Rat88] E. M. A. Ratilla, N. M. Kostic, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4427-4428.
- [Rat90] E. M. A. Ratilla, B. K. Scott, M. S. Moxness, N. M. Kostic, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 918-926.
- [Res04] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge, *Science* **2004**, *305*, 1136-1138.
- [Rie08] T. Riehm, *Tetraazaperopyrene und heterozyklische Tetra-N-substituierte Perylene: Zwei neue Klassen funktioneller Farbstoffe*, Doktorarbeit, Arbeitsgruppe Gade, Anorg. Chem. Inst., Universität Heidelberg **2008**.
- [Ris06] D. Rische, H. Parala, E. Gemel, M. Winter, R. A. Fischer, *Chem. Mat.* **2006**, *18*, 6075-6082.
- [Roq11] P. Roquette, A. Maronna, M. Reinmuth, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1942-1955.
- [Rud10] D. Rudolf, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *31*, 4952-4961.

- [San79] A. V. Santoro, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 117-120.
- [Sar04] Y. Sarazin, M. Schormann, M. Bochmann, *Organometallics* **2004**, *23*, 3296-3302.
- [Sch44] A. Schatz, E. Bugie, S. Waksman, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.* **1944**, *55*, 66-69.
- [Sch11] N. Schulenberg, S. Litters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2657-2661.
- [She04] G. M. Sheldrick, *SADABAS-2004/1, Bruker AXS* **2004**.
- [She97a] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, University of Göttingen* **1997**.
- [She97b] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, University of Göttingen* **1997**.
- [Sna70] R. Snaith, K. Wade, B. K. Wyatt, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 380-383.
- [Sor05] D. B. Soria, J. Grundy, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2278-2284.
- [Sot98] R. Paul-Soto, M. Hernandez-Valladares, M. Galleni, R. Bauer, M. Zeppezauer, J.-M. Frère, H.W. Adolph, *FEBS. Lett.* **1998**, *438*, 137-140.
- [Ste94] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- [Str61] A. Strecker, *Liebigs Ann. Chem.* **1861**, *118*, 151-177.
- [Vil07] C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Chem. Commun.* **2007**, *27*, 2832-2834.
- [Vin03] E. T. H. Vink, K. R. Rabago, D. A. Glassner, P. R. Gruber, *Polym. Degrad. Stab.*, **2003**, *147*, 403-419.
- [Vit10] V. Vitske, C. König, E. Kaifer, O. Hübner, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *1*, 115-126.
- [Vit11] V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *10*, 1593-1604.
- [Wei05] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [Wil08] U. Wild, O. Hübner, A. Maronna, M. Enders, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *28*, 4440-4447.

[Yam09] T. Yamada, X. Liu, U. Englert, H. Yamane, R. Dronskowski, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5651-5655.

[Zel01] A. Zeller, E. Herdtweck, T. Strassner, *Acta Cryst.* **2001**, *E57*, m480-m482.

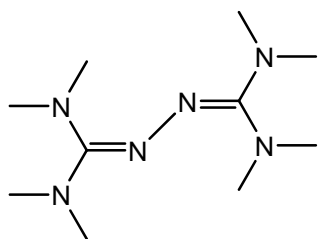
Anhang

A Verwendete Abkürzungen

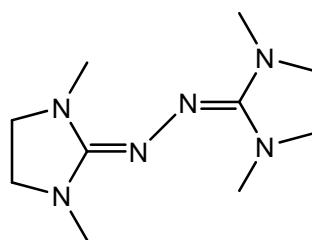
| | |
|-------------------|--|
| abs. | absolut |
| bdmeqb | 1,2-Bis(<i>N,N'</i> -dimethylethylguanidino)benzol |
| bdmeua | <i>N,N'</i> -Dimethylethylenurea-azin |
| ber. | berechnet |
| btmgb | 1,2-Bis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)benzol |
| btmgbp | 2,2'-Bis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)biphenyl |
| btmge | 1,2-Bis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)ethan |
| btmgn | 1,8-Bis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)naphthalin |
| COSY | Correlated Spectroscopy |
| Cp* | 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienyl |
| CSD | Cambridge-Strukturdatenbank (<i>engl.: Cambridge Structural Database</i>) |
| CV | Cyclovoltametrie |
| δ | Chemische Verschiebung im NMR / ppm |
| DFT | Dichtefunktional-Theorie (<i>engl.: density functional theory</i>) |
| ee | Enantiomerenüberschuss |
| EI+ | Elektronenstoß Ionisation |
| eq. | Äquivalente (<i>engl.: equivalents</i>) |
| Et ₂ O | Diethylether |
| EtOH | Ethanol |
| FAB+ | Fast-Atom-Bombardement |
| gef. | gefunden |
| hppH | 1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin |
| HR- | Hochauflösend (<i>engl.: high resolution</i>) |
| Htbn | 1,5,7-Triazabicyclo[4.3.0]non-6-en |
| Htbo | 1,4,6-Triazabicyclo[3.3.0]oct-4-en |
| IR | Infrarot |
| J | NMR-Spektroskopie: Kopplungskonstante / Hz |
| M | Molarität / mol l ⁻¹ |
| MS | Massen-Spektrometrie |
| NMR | Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie (<i>engl.: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i>) |
| ppm | parts per million |

| | |
|---------|--|
| r.t. | Raumtemperatur |
| tdmegbn | 1,8,1',8'-Tetrakis-(<i>N,N,N',N'</i> -dimethylethylguanidino)binaphthalin |
| THF | Tetrahydrofuran |
| tmg | <i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylguanidin |
| tmua | Tetramethylurea-azin |
| ttmgb | 1,2,4,5-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)benzol |
| ttmgbn | 1,8,1',8'-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)binaphthalin |
| ttmgn | 1,4,5,8-Tetrakis(<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)naphthalin |
| Tol | Toluol |
| VT | Variable Temperatur (<i>engl: variable temperature</i>) |

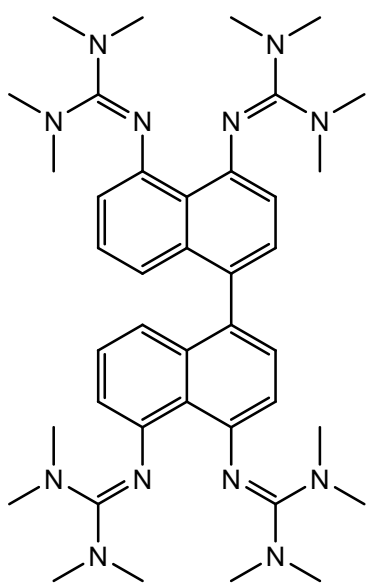
B Übersicht der neuen Verbindungen



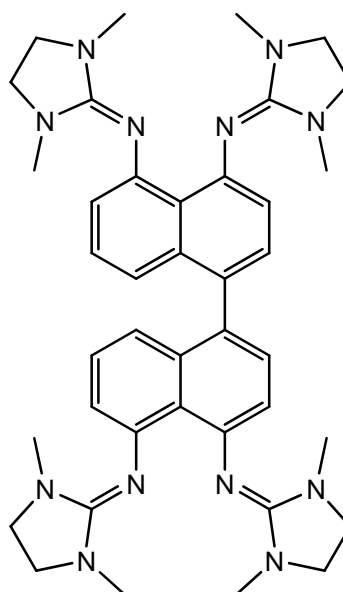
tmua



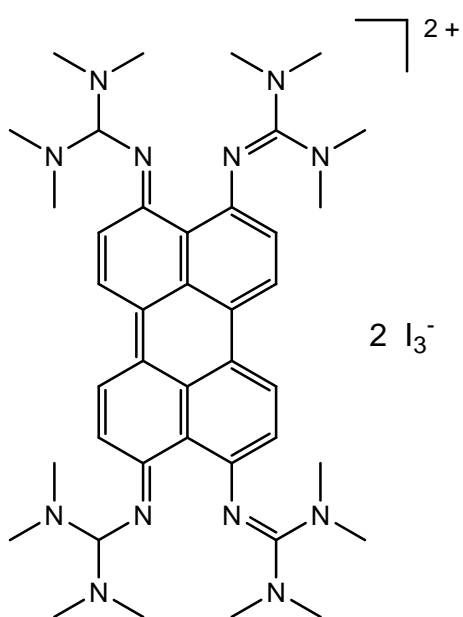
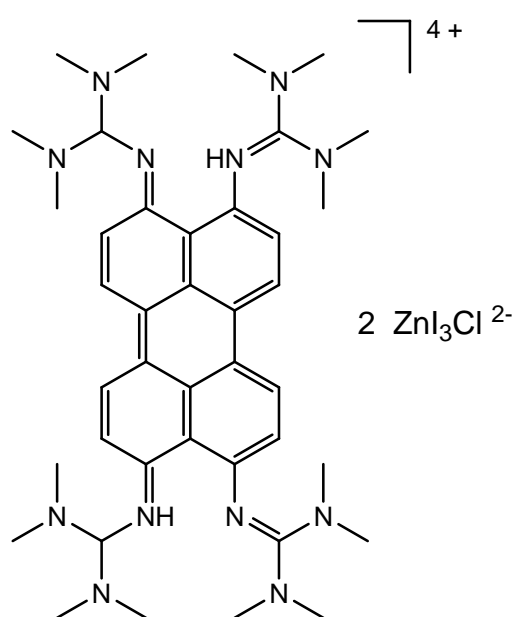
bdmeua

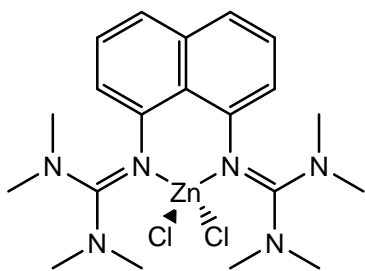
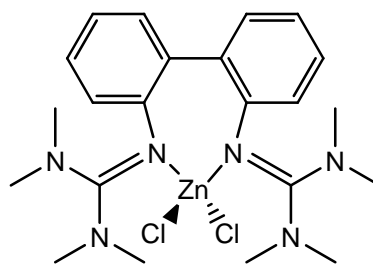
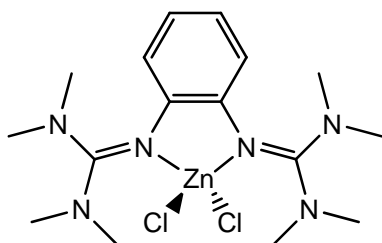
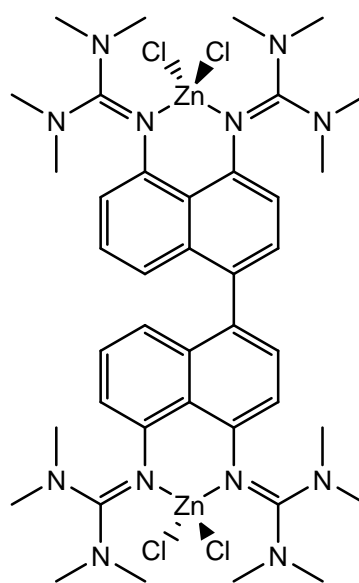
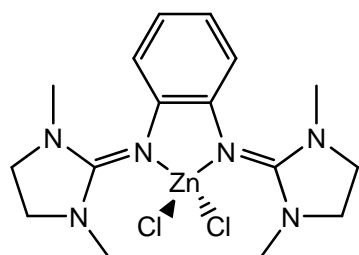
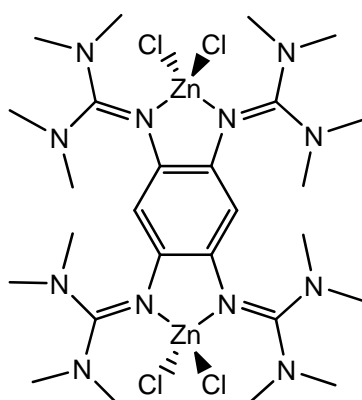
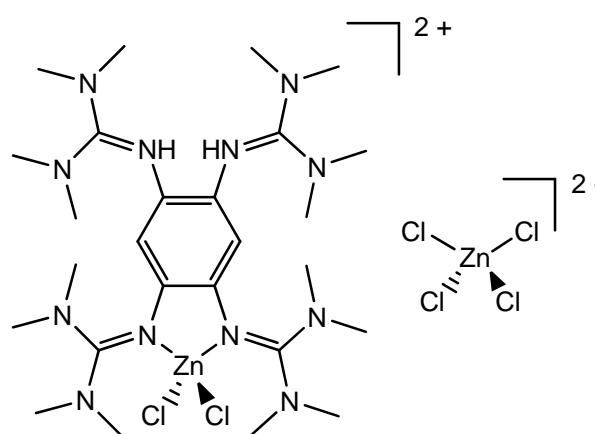


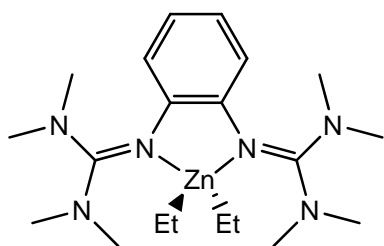
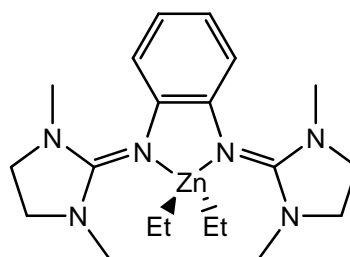
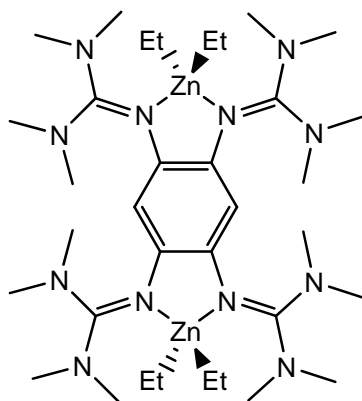
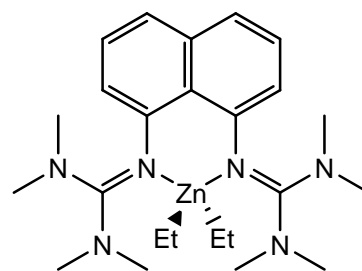
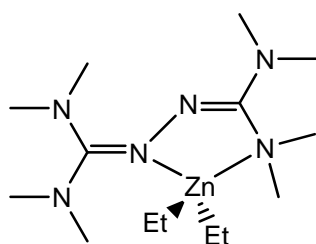
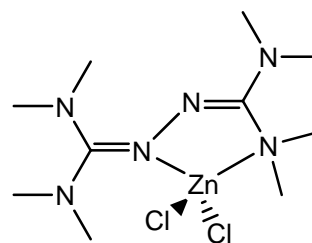
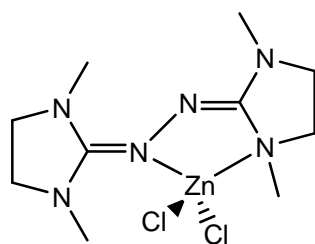
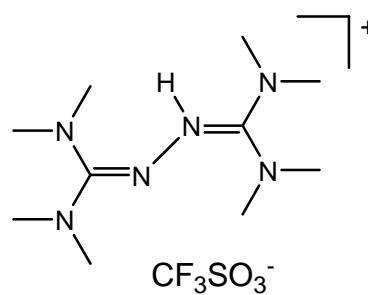
ttmgbn

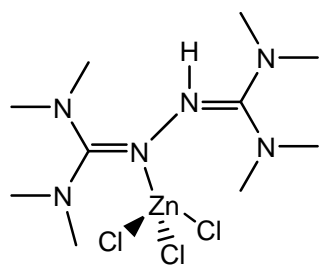
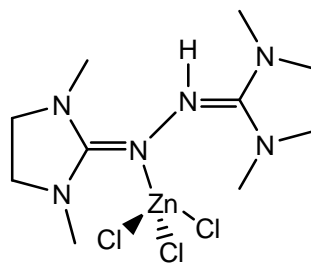
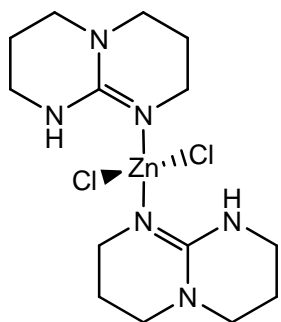
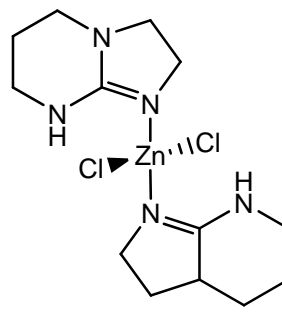
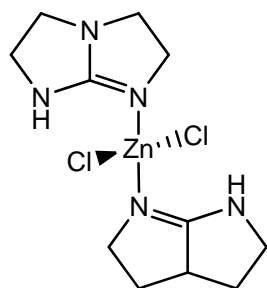
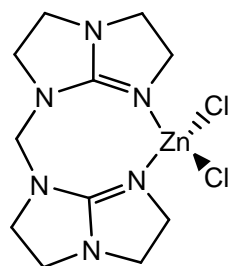
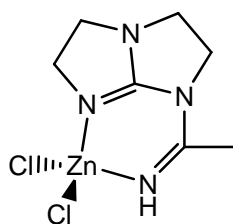


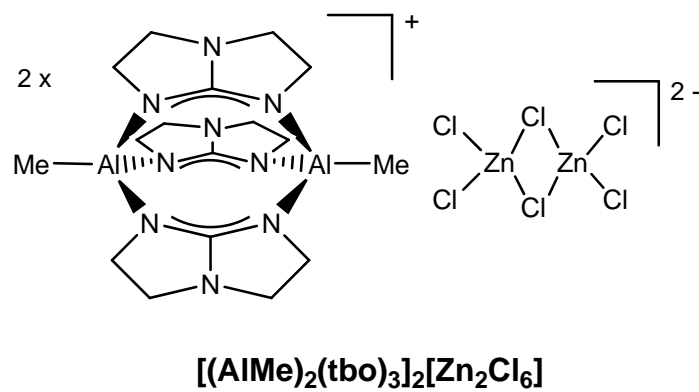
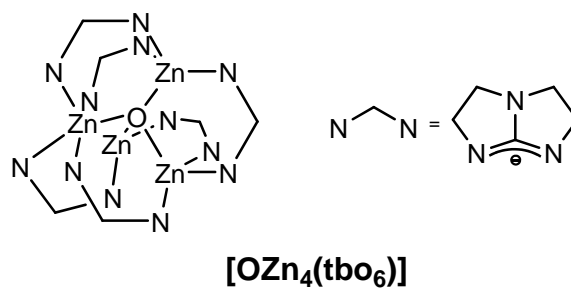
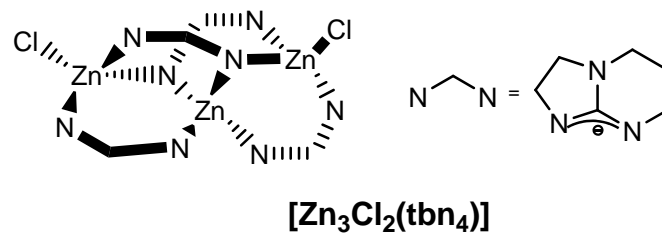
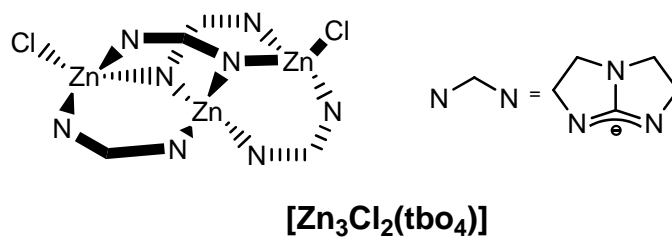
tdmegbn

[ttmgp][I₃]₂[(ttmgpH₂)] [ZnI₃Cl]₂

**[ZnCl₂(btmgn)]****[ZnCl₂(btmgbp)]****[ZnCl₂(btmgb)]****[(ZnCl₂)₂(ttmgbn)]****[ZnCl₂(bdmegb)]****[(ZnCl₂)₂(ttmgb)]****[(ZnCl₂)(ttmgb(H)₂)] [ZnCl₄]**

**[Zn(Et)₂(btmgb)]****[Zn(Et)₂(bdmegb)]****[(Zn(Et)₂)₂(tmggb)]****[Zn(Et)₂(btmgn)]****[Zn(Et)₂(tmua)]****[ZnCl₂(tmua)]****[ZnCl₂(bdmeua)]****[(tmuaH)][Trif]**

[ZnCl₃(tmuaH)][ZnCl₃(bdmeuaH)][ZnCl₂(hppH)₂][ZnCl₂(Htbn)₂][ZnCl₂(Htbo)₂][ZnCl₂(H₂C(tbo)₂)₂][ZnCl₂(tboC(CH₃)NH)]



C Kristallografische Daten

| | [ZnCl₂(btmgn)] | [ZnCl₂(btmgbp)] |
|---|---|---|
| Summenformel | C20 H30 Cl2 N6 Zn | C24 H35 Cl2 N7 Zn |
| Molmasse [g/mol] | 490.77 | 557.86 |
| Messtemperatur [K] | 200 | 200 |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoclinic | Monoclinic |
| Raumgruppe | P2(1)/c | P2(1)/n |
| a [Å] | 11.288(2) | 15.586(3) |
| b [Å] | 11.438(2) | 9.788(2) |
| c [Å] | 17.965(4) | 18.326(4) |
| α, β, γ [°] | 90, 94.56(3), 90 | 90, 98.87(3), 90 |
| Zellvolumen [cm ⁻¹] | 2312.2(8) | 2762.3(10) |
| Formeleinheit pro Zelle | 4 | 4 |
| Dichte (ber.) [g/cm ³] | 1.410 | 1.341 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 1.312 | 1.108 |
| F ₀₀₀ | 1024 | 1168 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.20 x 0.15 x 0.15 | 0.40 x 0.30 x 0.30 |
| Messbereich θ [°] | 1.81 bis 30.01 | 1.60 bis 30.05 |
| Indexbereich | -15<=h<=15, -16<=k<=16, -25<=l<=25 | -21<=h<=21, -13<=k<=13, -25<=l<=25 |
| Gemessene Reflexe | 64545 | 95957 |
| Unabhängige Reflexe (R _{int}) | 6738 [R(int) = 0.0676] | 8074 [R(int) = 0.0507] |
| Daten / Restraints / Parameter | 6738 / 0 / 270 | 8074 / 0 / 316 |
| Goodness-of-fit F ² | 0.965 | 1.019 |
| Endgültige R Indizes [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0436, wR ₂ = 0.0844 | R ₁ = 0.0431, wR ₂ = 0.0921 |
| R Indizes | R ₁ = 0.1120, wR ₂ = 0.1055 | R ₁ = 0.0887, wR ₂ = 0.1082 |
| Max. Restelekt.dichte [e ^o A ⁻³] | 0.617 und -0.473 | 0.469 und -0.435 |

| | [ZnCl₂(btmgb)] | [ZnCl₂(bdmeqb)] |
|---|--|---|
| Summenformel | C ₂₀ H ₃₈ N ₆ Zn | C ₁₈ H ₂₇ Cl ₂ N ₇ Zn |
| Molmasse [g/mol] | 427.93 | 477.74 |
| Messtemperatur [K] | 100 | 100 |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Triclinic | Monoclinic |
| Raumgruppe | P-1 | P2(1) |
| a [Å] | 8.4230(17) | 8.7900(18) |
| b [Å] | 9.0370(18) | 10.346(2) |
| c [Å] | 17.103(3) | 12.569(3) |
| α, β, γ [°] | 92.57(3), 102.49(3), 116.77(3) | 90, 106.43(3), 90 |
| Zellvolumen [cm ⁻³] | 1119.5(4) | 1096.4(4) |
| Formeleinheit pro Zelle | 2 | 2 |
| Dichte (ber.) [g/cm ³] | 1.269 | 1.447 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 1.113 | 1.382 |
| F ₀₀₀ | 460 | 496 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.50 x 0.40 x 0.40 | 0.40 x 0.40 x 0.35 |
| Messbereich θ [°] | 1.24 bis 33.10 | 1.69 bis 33.19 |
| Indexbereich | -12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -26 ≤ l ≤ 26 | -13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19 |
| Gemessene Reflexe | 15634 | 25847 |
| Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int}) | 8472 [<i>R</i> (int) = 0.0285] | 7832 [<i>R</i> (int) = 0.0476] |
| Daten / Restraints / Parameter | 8472 / 0 / 254 | 7832 / 1 / 258 |
| Goodness-of-fit <i>F</i> ² | 1.075 | 1.048 |
| Endgültige <i>R</i> Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | <i>R</i> ₁ = 0.0365, w <i>R</i> ₂ = 0.0940 | <i>R</i> ₁ = 0.0318, w <i>R</i> ₂ = 0.0668 |
| <i>R</i> Indizes | <i>R</i> ₁ = 0.0526, w <i>R</i> ₂ = 0.1008 | <i>R</i> ₁ = 0.0406, w <i>R</i> ₂ = 0.0699 |
| Max. Restelektronendichte [e ^o Å ⁻³] | 0.463 und -0.472 | 0.432 und -0.478 |

| | [ZnEt₂(btmgn)] | [ZnEt₂(btmgb)] |
|---|---|---|
| Summenformel | C27 H46 N6 O0.75 Zn | C20 H38 N6 Zn |
| Molmasse [g/mol] | 532.07 | 427.93 |
| Messtemperatur [K] | 200 | 100 |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoclinic | Triclinic |
| Raumgruppe | P2(1)/c | P-1 |
| a [Å] | 14.959(3) | 8.4230(17) |
| b [Å] | 10.988(2) | 9.0370(18) |
| c [Å] | 18.961(4) | 17.103(3) |
| α, β, γ [°] | 90, 108.37(3), 90 | 92.57(3), 102.49(3), 116.77(3) |
| Zellvolumen [cm ⁻¹] | 2957.7(10) | 1119.5(4) |
| Formeleinheit pro Zelle | 4 | 2 |
| Dichte (ber.) [g/cm ³] | 1.195 | 1.269 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 0.858 | 1.113 |
| F ₀₀₀ | 1144 | 460 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.40 x 0.35 x 0.30 | 0.50 x 0.40 x 0.40 |
| Messbereich θ [°] | 1.43 bis 30.00 | 1.24 bis 33.10 |
| Indexbereich | -21 ≤ h ≤ 21, -15 ≤ k ≤ 15, -26 ≤ l ≤ 26 | -12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -26 ≤ l ≤ 26 |
| Gemessene Reflexe | 54801 | 15634 |
| Unabhängige Reflexe (R _{int}) | 8622 [R(int) = 0.0705] | 8472 [R(int) = 0.0285] |
| Daten / Restraints / Parameter | 8622 / 0 / 317 | 8472 / 0 / 254 |
| Goodness-of-fit F ² | 1.068 | 1.075 |
| Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0512, wR ₂ = 0.1378 | R ₁ = 0.0365, wR ₂ = 0.0940 |
| R Indizes | R ₁ = 0.0816, wR ₂ = 0.1544 | R ₁ = 0.0526, wR ₂ = 0.1008 |
| Max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³] | 1.251 und -0.407 | 0.463 und -0.472 |

| | [ZnEt₂(bdmegb)] | 4,4'-Dinitro-1,1'-binaphtyl |
|---|---|---|
| Summenformel | C ₂₀ H ₃₄ N ₆ Zn | C ₂₀ H ₁₂ N ₂ O ₄ |
| Molmasse [g/mol] | 423.90 | 344.32 |
| Messtemperatur [K] | 100 | 100 |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoclinic | Monoclinic |
| Raumgruppe | P2(1)/n | C2/c |
| a [Å] | 13.442(3) | 13.370(3) |
| b [Å] | 11.095(2) | 6.8320(14) |
| c [Å] | 15.631(3) | 17.054(3) |
| α, β, γ [°] | 90, 114.89(3), 90 | 90, 100.79(3), 90 |
| Zellvolumen [cm ⁻¹] | 2114.7(7) | 1530.2(5) |
| Formeleinheit pro Zelle | 4 | 4 |
| Dichte (ber.) [g/cm ³] | 1.331 | 1.495 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 1.178 | 0.106 |
| F ₀₀₀ | 904 | 712 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.50 x 0.45 x 0.40 | 0.30 x 0.20 x 0.20 |
| Messbereich θ [°] | 1.68 und 31.00 | 2.43 bis 27.49 |
| Indexbereich | -18<=h<=19, -16<=k<=16, -22<=l<=22 | -17<=h<=17, -8<=k<=8, -22<=l<=22 |
| Gemessene Reflexe | 13244 | 3507 |
| Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int}) | 6743 [R(int) = 0.0648] | 1762 [R(int) = 0.0242] |
| Daten / Restraints / Parameter | 6743 / 0 / 250 | 1762 / 0 / 119 |
| Goodness-of-fit <i>F</i> ² | 1.017 | 1.081 |
| Endgültige R Indizes [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0400, wR ₂ = 0.0824 | R ₁ = 0.0686, wR ₂ = 0.1687 |
| R Indizes | R ₁ = 0.0716, wR ₂ = 0.0931 | R ₁ = 0.0867, wR ₂ = 0.1850 |
| Max. Restelektronendichte [e ^o Å ⁻³] | 0.448 und -0.512 | 0.738 und -0.786 |

| | [(ZnCl₂)₂(ttmgbn)] | [(ZnCl₂)₂(ttmgb)] |
|---|---|---|
| Summenformel | C23 H32 Cl11 N6 Zn | C30 H56 Cl4 N14 Zn2 |
| Molmasse [g/mol] | 847.87 | 885.42 |
| Messtemperatur [K] | 100 | 200 |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoclinic | Triclinic |
| Raumgruppe | C2/c | P-1 |
| a [Å] | 29.187(6) | 12.198(2) |
| b [Å] | 14.148(3) | 13.859(3) |
| c [Å] | 17.919(4) | 15.075(3) |
| α, β, γ [°] | 90, 96.52(3), 90 | 95.97(3), 108.39(3), 109.63(3) |
| Zellvolumen [cm ⁻¹] | 7352(3) | 2213.9(8) |
| Formeleinheit pro Zelle | 8 | 2 |
| Dichte (ber.) [g/cm ³] | 1.532 | 1.328 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 1.493 | 1.363 |
| F ₀₀₀ | 3432 | 924 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.2 x 0.15 x 0.1 | 0.30 x 0.25 x 0.20 |
| Messbereich θ [°] | 2.01 bis 27.59 | 1.46 bis 28.00 |
| Indexbereich | -37<=h<=37, -18<=k<=18, -23<=l<=23 | -16<=h<=16, -18<=k<=18, -19<=l<=19 |
| Gemessene Reflexe | 16299 | 42782 |
| Unabhängige Reflexe (R _{int}) | 8431 [R(int) = 0.0224] | 10584 [R(int) = 0.0641] |
| Daten / Restraints / Parameter | 8431 / 0 / 378 | 10584 / 0 / 469 |
| Goodness-of-fit F ² | 1.082 | 1.006 |
| Endgültige R Indizes [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0553, wR ₂ = 0.1613 | R ₁ = 0.0471, wR ₂ = 0.1014 |
| R Indizes | R ₁ = 0.0728, wR ₂ = 0.1726 | R ₁ = 0.0843, wR ₂ = 0.1118 |
| Max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³] | 1.731 und -1.192 | 0.855 und -0.503 |

| | [(ttmgp)]I₃]₂ | [(ttmgpH₂)]ZnI₃Cl]₂ |
|---|---|--|
| Summenformel | C ₂₀ H ₂₈ I ₃ N ₆ | C ₂₂ H ₃₂ Cl _{1.65} I _{2.35} N ₇ Zn |
| Molmasse [g/mol] | 733.18 | 816.62 |
| Messtemperatur [K] | 100 | 100 |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Triclinic | Monoclinic |
| Raumgruppe | P-1 | P2(1)/c |
| a [Å] | 8.4450(17) | 9.772(2) |
| b [Å] | 12.271(3) | 14.753(3) |
| c [Å] | 14.107(3) | 20.281(4) |
| α, β, γ [°] | 77.73(3), 77.11(3), 84.37(3) | 90, 91.89(3), 90 |
| Zellvolumen [cm ⁻¹] | 1390.5(5) | 2922.2(10) |
| Formeleinheit pro Zelle | 2 | 4 |
| Dichte (ber.) [g/cm ³] | 1.751 | 1.856 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 3.388 | 3.498 |
| F ₀₀₀ | 698 | 1582 |
| Kristalldimensionen [mm] | 015 x 01 x 01 | 0.2 x 0.15 x 0.15 |
| Messbereich θ [°] | 2.48 bis 27.52 | 2.50 bis 27.53 |
| Indexbereich | -10<=h<=10, -15<=k<=15, -18<=l<=18 | -12<=h<=12, -19<=k<=18, -26<=l<=26 |
| Gemessene Reflexe | 25118 | 12536 |
| Unabhängige Reflexe (R _{int}) | 6368 [R(int) = 0.0567] | 6664 [R(int) = 0.0296] |
| Daten / Restraints / Parameter | 6368 / 0 / 303 | 6664 / 0 / 322 |
| Goodness-of-fit F ² | 1.044 | 1.037 |
| Endgültige R Indizes [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0857, wR ₂ = 0.2517 | R ₁ = 0.0645, wR ₂ = 0.1885 |
| R Indizes | R ₁ = 0.1315, wR ₂ = 0.2939 | R ₁ = 0.0882, wR ₂ = 0.2072 |
| Max. Restelektronendichte [e ^o Å ⁻³] | 2.797 und -1.658 | 2.231 und -2.307 |

| | [(ZnCl₂)(ttmgb(H)₂)]₂[ZnCl₄] | [(Zn(Et)₂)₂(ttmgb)] |
|---|---|---|
| Summenformel | C15.75 H30.5 Cl4.5 N7 Zn | C34 H70 N12 Zn2 |
| Molmasse [g/mol] | 542.87 | 777.76 |
| Messtemperatur [K] | 100 | 100 |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoclinic | Monoclinic |
| Raumgruppe | P2(1)/c | P2(1)/c |
| a [Å] | 17.092(3) | 9.927(2) |
| b [Å] | 18.848(4) | 13.259(3) |
| c [Å] | 16.643(3) | 15.650(3) |
| α, β, γ [°] | 90, 97.32(3), 90 | 90, 90.24(3), 90 |
| Zellvolumen [cm ⁻¹] | 5317.8(18) | 2059.9(7) |
| Formeleinheit pro Zelle | 8 | 2 |
| Dichte (ber.) [g/cm ³] | 1.356 | 1.254 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 1.391 | 1.203 |
| F ₀₀₀ | 2244 | 836 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.35 x 0.30 x 0.25 | 0.20 x 0.15 x 0.15 |
| Messbereich θ [°] | 1.62 bis 27.56 | 2.01 bis 31.00 |
| Indexbereich | -21 ≤ h ≤ 22, -24 ≤ k ≤ 24, -21 ≤ l ≤ 21 | -14 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22 |
| Gemessene Reflexe | 97673 | 13060 |
| Unabhängige Reflexe (R _{int}) | 12216 [R(int) = 0.0675] | 6560 [R(int) = 0.0770] |
| Daten / Restraints / Parameter | 12216 / 0 / 538 | 6560 / 0 / 227 |
| Goodness-of-fit F ² | 1.054 | 1.022 |
| Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0506, wR ₂ = 0.1307 | R ₁ = 0.0480, wR ₂ = 0.0978 |
| R Indizes | R ₁ = 0.0791, wR ₂ = 0.1446 | R ₁ = 0.1066, wR ₂ = 0.1150 |
| Max. Restelextronendichte [e ^o A ⁻³] | 1.957 und -0.716 | 0.938 und -0.431 |

| | [(ZnCl₂)(ttmgb(H)₂)]₂[ZnCl₄] | [(Zn(Et)₂)₂(ttmgb)] |
|---|---|---|
| Summenformel | C15.75 H30.5 Cl4.5 N7 Zn | C34 H70 N12 Zn2 |
| Molmasse [g/mol] | 542.87 | 777.76 |
| Messtemperatur [K] | 100 | 100 |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoclinic | Monoclinic |
| Raumgruppe | P2(1)/c | P2(1)/c |
| a [Å] | 17.092(3) | 9.927(2) |
| b [Å] | 18.848(4) | 13.259(3) |
| c [Å] | 16.643(3) | 15.650(3) |
| α, β, γ [°] | 90, 97.32(3), 90 | 90, 90.24(3), 90 |
| Zellvolumen [cm ⁻¹] | 5317.8(18) | 2059.9(7) |
| Formeleinheit pro Zelle | 8 | 2 |
| Dichte (ber.) [g/cm ³] | 1.356 | 1.254 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 1.391 | 1.203 |
| F ₀₀₀ | 2244 | 836 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.35 x 0.30 x 0.25 | 0.20 x 0.15 x 0.15 |
| Messbereich θ [°] | 1.62 bis 27.56 | 2.01 bis 31.00 |
| Indexbereich | -21 ≤ h ≤ 22, -24 ≤ k ≤ 24, -21 ≤ l ≤ 21 | -14 ≤ h ≤ 14, -19 ≤ k ≤ 19, -22 ≤ l ≤ 22 |
| Gemessene Reflexe | 97673 | 13060 |
| Unabhängige Reflexe (R _{int}) | 12216 [R(int) = 0.0675] | 6560 [R(int) = 0.0770] |
| Daten / Restraints / Parameter | 12216 / 0 / 538 | 6560 / 0 / 227 |
| Goodness-of-fit F ² | 1.054 | 1.022 |
| Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0506, wR ₂ = 0.1307 | R ₁ = 0.0480, wR ₂ = 0.0978 |
| R Indizes | R ₁ = 0.0791, wR ₂ = 0.1446 | R ₁ = 0.1066, wR ₂ = 0.1150 |
| Max. Restelektronendichte [e ^o Å ⁻³] | 1.957 und -0.716 | 0.938 und -0.431 |

| | tmua | [ZnCl ₂ (tmua)] |
|---|---|---|
| Summenformel | C10 H24 N6 | C10 H24 Cl2 N6 Zn |
| Molmasse [g/mol] | 228.35 | 364.62 |
| Messtemperatur [K] | 100 | 100 |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoclinic | Monoclinic |
| Raumgruppe | P2(1)/c | P2(1) |
| a [Å] | 8.821(3) | 9.3670(19) |
| b [Å] | 8.3920(14) | 8.1770(16) |
| c [Å] | 10.443(5) | 10.560(2) |
| α, β, γ [°] | 90, 121.41(3), 90 | 90, 96.68(3), 90 |
| Zellvolumen [cm ⁻¹] | 659.8(5) | 803.3(3) |
| Formeleinheit pro Zelle | 2 | 2 |
| Dichte (ber.) [g/cm ³] | 1.149 | 1.507 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 0.075 | 1.858 |
| F ₀₀₀ | 252 | 380 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.30 x 0.30 x 0.15 | 0.40 x 0.35 x 0.35 |
| Messbereich θ [°] | 2.71 bis 32.00 | 1.94 bis 29.19 |
| Indexbereich | -13<=h<=13, -12<=k<=12, -15<=l<=14 | -12<=h<=12, -11<=k<=11, -14<=l<=14 |
| Gemessene Reflexe | 8440 | 8068 |
| Unabhängige Reflexe (R _{int}) | 2287 [R(int) = 0.0702] | 4282 [R(int) = 0.0329] |
| Daten / Restraints / Parameter | 2287 / 0 / 77 | 4282 / 1 / 180 |
| Goodness-of-fit F ² | 1.025 | 1.033 |
| Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0518, wR ₂ = 0.1255 | R ₁ = 0.0293, wR ₂ = 0.0619 |
| R Indizes | R ₁ = 0.1005, wR ₂ = 0.1524 | R ₁ = 0.0362, wR ₂ = 0.0650 |
| Max. Restelektronendichte [e ^o Å ⁻³] | 0.456 und -0.251 | 0.422 und -0.441 |

| | [ZnCl ₃ (tmuaH)] | [tmuaH][Triflat] |
|---|---|---|
| Summenformel | C10 H25 Cl3 N6 Zn | C22 H50 F6 N12 O6 S2 |
| Molmasse [g/mol] | 401.08 | 756.86 |
| Messtemperatur [K] | 100 | 100 |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoclinic | Monoclinic |
| Raumgruppe | P2(1)/n | P2(1)/c |
| a [Å] | 7.3170(15) | 9.5590(19) |
| b [Å] | 14.977(3) | 8.9090(18) |
| c [Å] | 16.294(3) | 20.758(4) |
| α, β, γ [°] | 90, 94.69(3), 90 | 90, 95.15(3), 90 |
| Zellvolumen [cm ⁻¹] | 1779.6(6) | 1760.6(6) |
| Formeleinheit pro Zelle | 4 | 2 |
| Dichte (ber.) [g/cm ³] | 1.497 | 1.428 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 1.830 | 0.237 |
| F ₀₀₀ | 832 | 800 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.30 x 0.20 x 0.20 | 0.3 x 0.25 x 0.2 |
| Messbereich θ [°] | 1.85 bis 28.69 | 1.97 bis 30.06 |
| Indexbereich | -9<=h<=9, -20<=k<=20, -21<=l<=21 | -13<=h<=13, -12<=k<=12, -29<=l<=29 |
| Gemessene Reflexe | 8986 | 9923 |
| Unabhängige Reflexe (R _{int}) | 4576 [R(int) = 0.0489] | 5156 [R(int) = 0.0314] |
| Daten / Restraints / Parameter | 4576 / 0 / 189 | 5156 / 0 / 229 |
| Goodness-of-fit F ² | 1.039 | 1.037 |
| Endgültige R Indizes [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0426, wR ₂ = 0.0882 | R ₁ = 0.0386, wR ₂ = 0.0914 |
| R Indizes | R ₁ = 0.0853, wR ₂ = 0.1014 | R ₁ = 0.0627, wR ₂ = 0.1026 |
| Max. Restelextronendichte [e ^o A ⁻³] | 0.681 und -0.644 | 0.396 und -0.458 |

| | [Zn(Et)₂(tmua)] | bdmeua |
|---|---|---|
| Summenformel | C14 H34 N6 Zn | C10 H20 N6 |
| Molmasse [g/mol] | 351.84 | 224.32 |
| Messtemperatur [K] | 1000 | 100 |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoclinic | Monoclinic |
| Raumgruppe | C2/c | P21/c |
| a [Å] | 15.366(3) | 7.4950(15) |
| b [Å] | 15.530(3) | 10.694(3) |
| c [Å] | 16.412(3) | 7.508(2) |
| α, β, γ [°] | 90, 103.54(3), 90 | 90, 107.33(3), 90 |
| Zellvolumen [cm ⁻¹] | 3807.6(13) | 574.5(3) |
| Formeleinheit pro Zelle | 8 | 2 |
| Dichte (ber.) [g/cm ³] | 1.228 | 1.297 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 1.294 | 0.085 |
| F ₀₀₀ | 1520 | 244 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.50 x 0.45 x 0.40 | 0.35 x 0.35 x 0.30 |
| Messbereich θ [°] | 1.89 bis 28.70 | 2.85 bis 33.18 |
| Indexbereich | -20 ≤ h ≤ 20, -20 ≤ k ≤ 20, -22 ≤ l ≤ 22 | -11 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -10 ≤ l ≤ 11 |
| Gemessene Reflexe | 9594 | 2198 |
| Unabhängige Reflexe (R _{int}) | 4927 [R(int) = 0.0339] | 2198 [R(int) = 0.0348] |
| Daten / Restraints / Parameter | 4927 / 0 / 200 | 2198 / 0 / 75 |
| Goodness-of-fit F ² | 1.089 | 1.050 |
| Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0476, wR ₂ = 0.1126 | R ₁ = 0.0398, wR ₂ = 0.1035 |
| R Indizes | R ₁ = 0.0881, wR ₂ = 0.1359 | R ₁ = 0.0486, wR ₂ = 0.1099 |
| Max. Restelektronendichte [e ^o Å ⁻³] | 0.670 und -1.638 | 0.469 und -0.242 |

| | [ZnCl₂(bdmeua)] | [ZnCl₃(bdmeuaH)] |
|---|---|---|
| Summenformel | C10 H20 Cl2 N6 Zn | C10 H21 Cl3 N6 Zn |
| Molmasse [g/mol] | 360.59 | 397.05 |
| Messtemperatur [K] | 100 | 100 |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Triclinic | Monoclinic |
| Raumgruppe | P-1 | P2(1)/c |
| a [Å] | 7.8680(16) | 14.966(3) |
| b [Å] | 9.5030(19) | 7.2540(15) |
| c [Å] | 10.360(2) | 15.666(3) |
| α, β, γ [°] | 92.52(3), 92.24(3), 102.57(3) | 90, 104.31(3), 90 |
| Zellvolumen [cm ⁻¹] | 754.4(3) | 1648.0(6) |
| Formeleinheit pro Zelle | 2 | 4 |
| Dichte (ber.) [g/cm ³] | 1.588 | 1.600 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 1.978 | 1.976 |
| F ₀₀₀ | 372 | 816 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.30 x 0.20 x 0.20 | 0.30 x 0.25 x 0.23 |
| Messbereich θ [°] | 2.20 bis 33.22 | 1.40 bis 28.99 |
| Indexbereich | -12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 15 | -20 ≤ h ≤ 20, -9 ≤ k ≤ 9, -21 ≤ l ≤ 21 |
| Gemessene Reflexe | 10196 | 8320 |
| Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int}) | 5652 [R(int) = 0.0430] | 4309 [R(int) = 0.0967] |
| Daten / Restraints / Parameter | 5652 / 0 / 176 | 4309 / 0 / 189 |
| Goodness-of-fit <i>F</i> ² | 1.029 | 1.052 |
| Endgültige R Indizes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)] | R ₁ = 0.0448, wR ₂ = 0.1032 | R ₁ = 0.0562, wR ₂ = 0.0992 |
| R Indizes | R ₁ = 0.0708, wR ₂ = 0.1163 | R ₁ = 0.1289, wR ₂ = 0.1272 |
| Max. Restelektronendichte [e ^o Å ⁻³] | 0.677 und -0.921 | 0.694 und -0.693 |

| | [ZnCl ₂ (hppH) ₂] | [ZnCl ₂ (Htbn) ₂] |
|---|---|---|
| Summenformel | C14 H26 Cl2 N6 Zn | C12 H22 Cl2 N6 Zn1 |
| Molmasse [g/mol] | 414.68 | 386.63 |
| Messtemperatur [K] | 200 | 100 |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoclinic | Triclinic |
| Raumgruppe | P2(1)/n | P-1 |
| a [Å] | 8.2350(16) | 8.2780(17) |
| b [Å] | 14.067(3) | 8.9620(18) |
| c [Å] | 15.589(3) | 12.352(3) |
| α, β, γ [°] | 90, 97.32(3), 90 | 68.86(3), 88.91(3), 73.52(3) |
| Zellvolumen [cm ⁻¹] | 1791.1(6) | 816.0(3) |
| Formeleinheit pro Zelle | 4 | 2 |
| Dichte (ber.) [g/cm ³] | 1.538 | 1.574 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 1.677 | 1.835 |
| F ₀₀₀ | 864 | 400 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.30 x 0.10 x 0.10 | 0.20 x 0.10 x 0.10 |
| Messbereich θ [°] | 1.96 bis 27.40 | 2.51 bis 27.56 |
| Indexbereich | -10<=h<=10, -18<=k<=18, -20<=l<=20 | -10<=h<=10, -11<=k<=11, -16<=l<=15 |
| Gemessene Reflexe | 14524 | 6701 |
| Unabhängige Reflexe (R _{int}) | 4052 [R(int) = 0.1265] | 3687 [R(int) = 0.0442] |
| Daten / Restraints / Parameter | 4052 / 0 / 210 | 3687 / 0 / 190 |
| Goodness-of-fit F ² | 1.016 | 1.038 |
| Endgültige R Indizes [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0592, wR ₂ = 0.1053 | R ₁ = 0.0431, wR ₂ = 0.0942 |
| R Indizes | R ₁ = 0.1422, wR ₂ = 0.1292 | R ₁ = 0.0700, wR ₂ = 0.1063 |
| Max. Restelektronendichte [e ^o A ⁻³] | 0.883 und -0.528 | 0.461 und -0.524 |

| | [ZnCl ₂ (Htbo) ₂] | [Zn ₃ Cl ₂ (Htbo) ₄] |
|---|---|--|
| Summenformel | C80 H144 Cl16 N48 Zn8 | C20 H32 Cl2 N12 Zn3 |
| Molmasse [g/mol] | 2868.59 | 707.59 |
| Messtemperatur [K] | 100 | 100 |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Orthorhombic | Monoclinic |
| Raumgruppe | Pbca | C2/c |
| a [Å] | 8.0690(16) | 16.925(3) |
| b [Å] | 14.770(3) | 9.880(2) |
| c [Å] | 24.131(5) | 16.390(3) |
| α, β, γ [°] | 90, 90, 90 | 90, 90.65(3), 90 |
| Zellvolumen [cm ⁻¹] | 2875.9(10) | 2740.5(10) |
| Formeleinheit pro Zelle | 1 | 4 |
| Dichte (ber.) [g/cm ³] | 1.656 | 1.715 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 2.075 | 2.835 |
| F ₀₀₀ | 1472 | 1440 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.40 x 0.40 x 0.3 | 0.3 x 0.3 x 0.25 |
| Messbereich θ [°] | 1.69 bis 30.04 | 2.39 bis 33.15 |
| Indexbereich | -11 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 20, -33 ≤ l ≤ 33 | -25 ≤ h ≤ 26, -15 ≤ k ≤ 15, -25 ≤ l ≤ 25 |
| Gemessene Reflexe | 8445 | 9710 |
| Unabhängige Reflexe (R _{int}) | 4207 [R(int) = 0.0204] | 5210 [R(int) = 0.0239] |
| Daten / Restraints / Parameter | 4207 / 0 / 174 | 5210 / 0 / 168 |
| Goodness-of-fit F ² | 1.088 | 1.040 |
| Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0376, wR ₂ = 0.0786 | R ₁ = 0.0289, wR ₂ = 0.0677 |
| R Indizes | R ₁ = 0.0510, wR ₂ = 0.0830 | R ₁ = 0.0416, wR ₂ = 0.0727 |
| Max. Restelektronendichte [e ^o Å ⁻³] | 1.251 und -1.114 | 0.913 und -0.592 |

| | [Zn₃Cl₂(Htbn)₄] | [OZn₄(tbo)₆] |
|---|---|---|
| Summenformel | C24 H40 Cl2 N12 Zn3 | C36.8 H58.2 N21.4 O1 Zn4 |
| Molmasse [g/mol] | 763.75 | 1077.98 |
| Messtemperatur [K] | 100 | 100 |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoclinic | Hexagonal |
| Raumgruppe | C2/c | R-3 |
| a [Å] | 16.912(3) | 12.5860(18) |
| b [Å] | 10.151(2) | 12.5860(18) |
| c [Å] | 17.523(4) | 51.406(10) |
| α, β, γ [°] | 90, 92.33(3), 90 | 90, 90, 120 |
| Zellvolumen [cm ⁻¹] | 3005.8(10) | 7052(2) |
| Formeleinheit pro Zelle | 4 | 6 |
| Dichte (ber.) [g/cm ³] | 1.688 | 1.523 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 2.591 | 2.072 |
| F ₀₀₀ | 1568 | 3341 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.60 x 0.60 x 0.5 | 0.50 x 0.40 x 0. |
| Messbereich θ [°] | 2.33 bis 30.52 | 2.38 bis 32.92 |
| Indexbereich | -23<=h<=24, -14<=k<=14, -24<=l<=24 | -15<=h<=19, -19<=k<=17, -78<=l<=77 |
| Gemessene Reflexe | 8903 | 58385 |
| Unabhängige Reflexe (R _{int}) | 4575 [R(int) = 0.0233] | 5892 [R(int) = 0.1133] |
| Daten / Restraints / Parameter | 4575 / 0 / 186 | 5892 / 0 / 198 |
| Goodness-of-fit F ² | 1.030 | 1.040 |
| Endgültige R Indizes [I>2σ(I)] | R ₁ = 0.0323, wR ₂ = 0.0735 | R ₁ = 0.0389, wR ₂ = 0.1037 |
| R Indizes | R ₁ = 0.0492, wR ₂ = 0.0802 | R ₁ = 0.0637, wR ₂ = 0.1124 |
| Max. Restelektronendichte [e ^o Å ⁻³] | 0.854 und -0.471 | 1.567 und -0.714 |

| | [ZnCl₂(H₂C(tbo)₂)₂] | [(AlMe)₂(tbo)₃]₂[Zn₂Cl₆] |
|---|--|--|
| Summenformel | C11 H18 Cl2 N6 Zn | C34 H60 Al4 Cl6 N18 Zn2 |
| Molmasse [g/mol] | 370.58 | 1172.36 |
| Messtemperatur [K] | 100 | 100 |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 | 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoclinic | Monoclinic |
| Raumgruppe | Cc | C2/c |
| a [Å] | 15.792(3) | 22.386(5) |
| b [Å] | 11.849(2) | 12.330(3) |
| c [Å] | 7.8660(16) | 38.685(8) |
| α, β, γ [°] | 90, 90.28(3), 90 | 90, 106.02(3), 90 |
| Zellvolumen [cm ⁻¹] | 1471.9(5) | 10263(4) |
| Formeleinheit pro Zelle | 4 | 8 |
| Dichte (ber.) [g/cm ³] | 1.672 | 1.517 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 2.030 | 1.363 |
| F ₀₀₀ | 760 | 4832 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.45 x 0.45 x 0.38 | 0.3 x 0.2 x 0.2 |
| Messbereich θ [°] | 2.15 bis 30.06 | 1.90 bis 27.56 |
| Indexbereich | -21 ≤ h ≤ 22, -16 ≤ k ≤ 16, -11 ≤ l ≤ 10 | -27 ≤ h ≤ 29, -15 ≤ k ≤ 16, -50 ≤ l ≤ 50 |
| Gemessene Reflexe | 15208 | 48510 |
| Unabhängige Reflexe (R _{int}) | 4020 [R(int) = 0.0436] | 10550 [R(int) = 0.0497] |
| Daten / Restraints / Parameter | 4020 / 2 / 181 | 10550 / 0 / 581 |
| Goodness-of-fit F ² | 1.058 | 1.051 |
| Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0347, wR ₂ = 0.0700 | R ₁ = 0.0653, wR ₂ = 0.1917 |
| R Indizes | R ₁ = 0.0489, wR ₂ = 0.0749 | R ₁ = 0.0939, wR ₂ = 0.2184 |
| Max. Restelektronendichte [e ^o Å ⁻³] | 0.419 und -0.598 | 1.691 und -1.102 |

| [ZnCl₂(tboCHCNH)] | |
|---|---|
| Summenformel | C7 H12 Cl2 N4 Zn |
| Molmasse [g/mol] | 288.50 |
| Messtemperatur [K] | 100 |
| Wellenlänge [Å] | 0.71073 |
| Kristallsystem | Monoclinic |
| Raumgruppe | P2(1)/n |
| a [Å] | 7.9720(16) |
| b [Å] | 8.4540(17) |
| c [Å] | 15.930(3) |
| α, β, γ [°] | 90, 94.39(3), 90 |
| Zellvolumen [cm ⁻¹] | 1070.4(4) |
| Formeleinheit pro Zelle | 4 |
| Dichte (ber.) [g/cm ³] | 1.790 |
| Absorptionskoeff. [mm ⁻¹] | 2.759 |
| F ₀₀₀ | 584 |
| Kristalldimensionen [mm] | 0.20 x 0.10 x 0.10 |
| Messbereich θ [°] | 2.56 bis 28.71 |
| Indexbereich | -10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 21 |
| Gemessene Reflexe | 5481 |
| Unabhängige Reflexe (R _{int}) | 2774 [R(int) = 0.0277] |
| Daten / Restraints / Parameter | 2774 / 0 / 123 |
| Goodness-of-fit F ² | 1.109 |
| Endgültige R Indizes [I > 2σ(I)] | R ₁ = 0.0363, wR ₂ = 0.0882 |
| R Indizes | R ₁ = 0.0467, wR ₂ = 0.0932 |
| Max. Restelektronendichte [e ⁻ Å ⁻³] | 0.800 und -0.665 |

Die Bindungslängen und -winkeln der noch nicht veröffentlichten Strukturen werden in den folgenden Tabellen angegeben. Die Übrigen sind der CCDC-Datenbank (The Cambridge Crystallographic Data Centre) zu entnehmen.

[(ttmgp)]I₃]₂

Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]

| | | | |
|-------------|------------|--------------|-----------|
| I(1)-I(2)# | 2.9359(10) | C(2)-H(2) | 0.9300 |
| I(1)-I(2) | 2.9359(10) | C(3)-C(4) | 1.421(13) |
| I(3)-I(4) | 2.931(4) | C(3)-H(3) | 0.9300 |
| I(3)-I(4)#2 | 2.931(4) | C(4)-C(5) | 1.400(13) |
| I(5)-I(6) | 2.815(10) | C(4)-C(6)#5 | 1.415(13) |
| I(5)-I(6)#3 | 2.815(10) | C(5)-C(6) | 1.438(12) |
| I(6)-I(6)#4 | 2.85(2) | C(5)-C(10) | 1.447(12) |
| I(7)-I(8) | 2.861(12) | C(6)-C(4)#5 | 1.415(13) |
| I(7)-I(8)#4 | 2.861(12) | C(6)-C(7) | 1.439(13) |
| I(8)-I(8)#3 | 2.73(2) | C(7)-C(8) | 1.317(13) |
| N(1)-C(11) | 1.340(13) | C(7)-H(7) | 0.9300 |
| N(1)-C(1) | 1.362(12) | C(8)-C(9) | 1.443(13) |
| N(2)-C(11) | 1.339(12) | C(8)-H(8) | 0.9300 |
| N(2)-C(12) | 1.458(13) | C(9)-C(10) | 1.447(13) |
| N(2)-C(13) | 1.468(12) | C(12)-H(12A) | 0.9600 |
| N(3)-C(11) | 1.341(13) | C(12)-H(12B) | 0.9600 |
| N(3)-C(15) | 1.438(14) | C(12)-H(12C) | 0.9600 |
| N(3)-C(14) | 1.457(13) | C(13)-H(13A) | 0.9600 |
| N(4)-C(9) | 1.328(12) | C(13)-H(13B) | 0.9600 |
| N(4)-C(16) | 1.336(13) | C(13)-H(13C) | 0.9600 |
| N(5)-C(16) | 1.337(13) | C(14)-H(14A) | 0.9600 |
| N(5)-C(18) | 1.444(15) | C(14)-H(14B) | 0.9600 |
| N(5)-C(17) | 1.465(15) | C(14)-H(14C) | 0.9600 |
| N(6)-C(16) | 1.344(13) | C(15)-H(15A) | 0.9600 |
| N(6)-C(20) | 1.457(15) | C(15)-H(15B) | 0.9600 |
| N(6)-C(19) | 1.456(15) | C(15)-H(15C) | 0.9600 |
| C(1)-C(10) | 1.401(13) | C(17)-H(17A) | 0.9600 |
| C(1)-C(2) | 1.423(14) | C(17)-H(17B) | 0.9600 |
| C(2)-C(3) | 1.359(13) | C(17)-H(17C) | 0.9600 |

Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]

| | | | |
|------------------|-----------|---------------------|----------|
| C(18)-H(18A) | 0.9600 | C(2)-C(3)-C(4) | 121.0(9) |
| C(18)-H(18B) | 0.9600 | C(2)-C(3)-H(3) | 119.5 |
| C(18)-H(18C) | 0.9600 | C(4)-C(3)-H(3) | 119.5 |
| C(19)-H(19A) | 0.9600 | C(5)-C(4)-C(6)#5 | 120.9(8) |
| C(19)-H(19B) | 0.9600 | C(5)-C(4)-C(3) | 118.1(8) |
| C(19)-H(19C) | 0.9600 | C(6)#5-C(4)-C(3) | 121.0(9) |
| C(20)-H(20A) | 0.9600 | C(4)-C(5)-C(6) | 118.4(8) |
| C(20)-H(20B) | 0.9600 | C(4)-C(5)-C(10) | 121.1(8) |
| C(20)-H(20C) | 0.9600 | C(6)-C(5)-C(10) | 120.5(8) |
| I(2)#1-I(1)-I(2) | 180.0 | C(4)#5-C(6)-C(7) | 122.5(8) |
| I(4)-I(3)-I(4)#2 | 180.0 | C(4)#5-C(6)-C(5) | 120.6(8) |
| I(6)-I(5)-I(6)#3 | 180.0 | C(7)-C(6)-C(5) | 116.8(8) |
| I(5)-I(6)-I(6)#4 | 169.3(3) | C(8)-C(7)-C(6) | 122.9(8) |
| I(8)-I(7)-I(8)#4 | 180.0 | C(8)-C(7)-H(7) | 118.6 |
| I(8)#3-I(8)-I(7) | 173.5(4) | C(6)-C(7)-H(7) | 118.6 |
| C(11)-N(1)-C(1) | 120.6(9) | C(7)-C(8)-C(9) | 122.8(9) |
| C(11)-N(2)-C(12) | 120.5(8) | C(7)-C(8)-H(8) | 118.6 |
| C(11)-N(2)-C(13) | 123.0(8) | C(9)-C(8)-H(8) | 118.6 |
| C(12)-N(2)-C(13) | 114.8(8) | N(4)-C(9)-C(8) | 121.4(9) |
| C(11)-N(3)-C(15) | 121.1(9) | N(4)-C(9)-C(10) | 121.6(8) |
| C(11)-N(3)-C(14) | 121.2(9) | C(8)-C(9)-C(10) | 116.9(8) |
| C(15)-N(3)-C(14) | 113.8(9) | C(1)-C(10)-C(5) | 119.0(8) |
| C(9)-N(4)-C(16) | 120.6(8) | C(1)-C(10)-C(9) | 122.0(8) |
| C(16)-N(5)-C(18) | 124.4(9) | C(5)-C(10)-C(9) | 119.0(8) |
| C(16)-N(5)-C(17) | 118.9(9) | N(2)-C(11)-N(3) | 119.1(8) |
| C(18)-N(5)-C(17) | 115.4(9) | N(2)-C(11)-N(1) | 118.5(9) |
| C(16)-N(6)-C(20) | 121.9(10) | N(3)-C(11)-N(1) | 122.2(9) |
| C(16)-N(6)-C(19) | 120.5(9) | N(2)-C(12)-H(12A) | 109.5 |
| C(20)-N(6)-C(19) | 115.9(9) | N(2)-C(12)-H(12B) | 109.5 |
| N(1)-C(1)-C(10) | 121.7(9) | H(12A)-C(12)-H(12B) | 109.5 |
| N(1)-C(1)-C(2) | 119.3(8) | N(2)-C(12)-H(12C) | 109.5 |
| C(10)-C(1)-C(2) | 118.5(9) | H(12A)-C(12)-H(12C) | 109.5 |
| C(3)-C(2)-C(1) | 122.1(9) | H(12B)-C(12)-H(12C) | 109.5 |
| C(3)-C(2)-H(2) | 118.9 | N(2)-C(13)-H(13A) | 109.5 |
| C(1)-C(2)-H(2) | 118.9 | N(2)-C(13)-H(13B) | 109.5 |

Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]

| | | | |
|---------------------|----------|---------------------|-------|
| H(13A)-C(13)-H(13B) | 109.5 | H(19A)-C(19)-H(19C) | 109.5 |
| N(2)-C(13)-H(13C) | 109.5 | H(19B)-C(19)-H(19C) | 109.5 |
| H(13A)-C(13)-H(13C) | 109.5 | N(6)-C(20)-H(20A) | 109.5 |
| H(13B)-C(13)-H(13C) | 109.5 | N(6)-C(20)-H(20B) | 109.5 |
| N(3)-C(14)-H(14A) | 109.5 | H(20A)-C(20)-H(20B) | 109.5 |
| N(3)-C(14)-H(14B) | 109.5 | N(6)-C(20)-H(20C) | 109.5 |
| H(14A)-C(14)-H(14B) | 109.5 | H(20A)-C(20)-H(20C) | 109.5 |
| N(3)-C(14)-H(14C) | 109.5 | H(20B)-C(20)-H(20C) | 109.5 |
| H(14A)-C(14)-H(14C) | 109.5 | | |
| H(14B)-C(14)-H(14C) | 109.5 | | |
| N(3)-C(15)-H(15A) | 109.5 | | |
| N(3)-C(15)-H(15B) | 109.5 | | |
| H(15A)-C(15)-H(15B) | 109.5 | | |
| N(3)-C(15)-H(15C) | 109.5 | | |
| H(15A)-C(15)-H(15C) | 109.5 | | |
| H(15B)-C(15)-H(15C) | 109.5 | | |
| N(4)-C(16)-N(5) | 119.7(9) | | |
| N(4)-C(16)-N(6) | 120.5(9) | | |
| N(5)-C(16)-N(6) | 119.6(9) | | |
| N(5)-C(17)-H(17A) | 109.5 | | |
| N(5)-C(17)-H(17B) | 109.5 | | |
| H(17A)-C(17)-H(17B) | 109.5 | | |
| N(5)-C(17)-H(17C) | 109.5 | | |
| H(17A)-C(17)-H(17C) | 109.5 | | |
| H(17B)-C(17)-H(17C) | 109.5 | | |
| N(5)-C(18)-H(18A) | 109.5 | | |
| N(5)-C(18)-H(18B) | 109.5 | | |
| H(18A)-C(18)-H(18B) | 109.5 | | |
| N(5)-C(18)-H(18C) | 109.5 | | |
| H(18A)-C(18)-H(18C) | 109.5 | | |
| H(18B)-C(18)-H(18C) | 109.5 | | |
| N(6)-C(19)-H(19A) | 109.5 | | |
| N(6)-C(19)-H(19B) | 109.5 | | |
| H(19A)-C(19)-H(19B) | 109.5 | | |
| N(6)-C(19)-H(19C) | 109.5 | | |

[(ttmgpH₂)] [ZnI₃Cl]₂

Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]

| | | | |
|-------------|------------|--------------|-----------|
| I(1)-Zn(1) | 2.6155(11) | C(9)-C(8) | 1.404(11) |
| I(2)-Zn(1) | 2.6157(12) | C(8)-C(7) | 1.371(10) |
| I(3)-Zn(1) | 2.4207(15) | C(8)-H(8) | 0.9300 |
| Cl(3)-Zn(1) | 2.4207(15) | C(7)-C(6) | 1.424(10) |
| Cl(4)-Zn(1) | 2.330(2) | C(7)-H(7) | 0.9300 |
| N(4)-C(16) | 1.373(10) | C(12)-H(12A) | 0.9600 |
| N(4)-C(9) | 1.380(9) | C(12)-H(12B) | 0.9600 |
| N(4)-H(4) | 0.8600 | C(12)-H(12C) | 0.9600 |
| N(5)-C(16) | 1.322(11) | C(6)-C(4)#1 | 1.423(9) |
| N(5)-C(18) | 1.462(12) | C(13)-H(13A) | 0.9600 |
| N(5)-C(17) | 1.501(12) | C(13)-H(13B) | 0.9600 |
| N(6)-C(16) | 1.318(11) | C(13)-H(13C) | 0.9600 |
| N(6)-C(20) | 1.462(11) | C(15)-H(15A) | 0.9600 |
| N(6)-C(19) | 1.466(13) | C(15)-H(15B) | 0.9600 |
| N(1)-C(1) | 1.338(9) | C(15)-H(15C) | 0.9600 |
| N(1)-C(11) | 1.361(10) | C(14)-H(14A) | 0.9600 |
| N(3)-C(11) | 1.317(10) | C(14)-H(14B) | 0.9600 |
| N(3)-C(15) | 1.449(10) | C(14)-H(14C) | 0.9600 |
| N(3)-C(14) | 1.456(10) | C(17)-H(17A) | 0.9600 |
| N(2)-C(11) | 1.342(10) | C(17)-H(17B) | 0.9600 |
| N(2)-C(12) | 1.448(11) | C(17)-H(17C) | 0.9600 |
| N(2)-C(13) | 1.453(11) | C(18)-H(18A) | 0.9600 |
| N(7)-C(21) | 1.056(13) | C(18)-H(18B) | 0.9600 |
| C(10)-C(9) | 1.422(10) | C(18)-H(18C) | 0.9600 |
| C(10)-C(1) | 1.431(11) | C(19)-H(19A) | 0.9600 |
| C(10)-C(5) | 1.433(10) | C(19)-H(19B) | 0.9600 |
| C(5)-C(6) | 1.416(10) | C(19)-H(19C) | 0.9600 |
| C(5)-C(4) | 1.434(10) | C(20)-H(20A) | 0.9600 |
| C(4)-C(6)#1 | 1.423(9) | C(20)-H(20B) | 0.9600 |
| C(4)-C(3) | 1.427(10) | C(20)-H(20C) | 0.9600 |
| C(3)-C(2) | 1.346(10) | C(21)-C(22) | 1.431(16) |
| C(3)-H(3) | 0.9300 | C(22)-H(22A) | 0.9600 |
| C(2)-C(1) | 1.446(10) | C(22)-H(22B) | 0.9600 |
| C(2)-H(2) | 0.9300 | C(22)-H(22C) | 0.9600 |

Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]

| | | | |
|-------------------|-----------|---------------------|----------|
| Cl(4)-Zn(1)-Cl(3) | 111.55(6) | C(2)-C(3)-C(4) | 122.6(7) |
| Cl(4)-Zn(1)-I(3) | 111.55(6) | C(2)-C(3)-H(3) | 118.7 |
| Cl(3)-Zn(1)-I(3) | 0.00(5) | C(4)-C(3)-H(3) | 118.7 |
| Cl(4)-Zn(1)-I(1) | 105.07(7) | C(3)-C(2)-C(1) | 121.2(7) |
| Cl(3)-Zn(1)-I(1) | 110.71(5) | C(3)-C(2)-H(2) | 119.4 |
| I(3)-Zn(1)-I(1) | 110.71(5) | C(1)-C(2)-H(2) | 119.4 |
| Cl(4)-Zn(1)-I(2) | 110.99(7) | N(1)-C(1)-C(10) | 120.8(7) |
| Cl(3)-Zn(1)-I(2) | 105.27(5) | N(1)-C(1)-C(2) | 121.0(7) |
| I(3)-Zn(1)-I(2) | 105.27(5) | C(10)-C(1)-C(2) | 118.1(6) |
| I(1)-Zn(1)-I(2) | 113.38(4) | N(4)-C(9)-C(8) | 119.1(7) |
| C(16)-N(4)-C(9) | 126.0(7) | N(4)-C(9)-C(10) | 120.1(7) |
| C(16)-N(4)-H(4) | 117.0 | C(8)-C(9)-C(10) | 120.7(6) |
| C(9)-N(4)-H(4) | 117.0 | C(7)-C(8)-C(9) | 120.7(7) |
| C(16)-N(5)-C(18) | 125.3(8) | C(7)-C(8)-H(8) | 119.6 |
| C(16)-N(5)-C(17) | 119.2(8) | C(9)-C(8)-H(8) | 119.6 |
| C(18)-N(5)-C(17) | 115.4(9) | C(8)-C(7)-C(6) | 121.4(7) |
| C(16)-N(6)-C(20) | 123.0(8) | C(8)-C(7)-H(7) | 119.3 |
| C(16)-N(6)-C(19) | 121.6(7) | C(6)-C(7)-H(7) | 119.3 |
| C(20)-N(6)-C(19) | 114.5(8) | N(3)-C(11)-N(2) | 121.6(7) |
| C(1)-N(1)-C(11) | 121.0(6) | N(3)-C(11)-N(1) | 119.9(7) |
| C(11)-N(3)-C(15) | 123.1(7) | N(2)-C(11)-N(1) | 118.5(7) |
| C(11)-N(3)-C(14) | 121.3(7) | N(2)-C(12)-H(12A) | 109.5 |
| C(15)-N(3)-C(14) | 114.7(6) | N(2)-C(12)-H(12B) | 109.5 |
| C(11)-N(2)-C(12) | 119.9(7) | H(12A)-C(12)-H(12B) | 109.5 |
| C(11)-N(2)-C(13) | 124.4(7) | N(2)-C(12)-H(12C) | 109.5 |
| C(12)-N(2)-C(13) | 115.5(7) | H(12A)-C(12)-H(12C) | 109.5 |
| C(9)-C(10)-C(1) | 122.3(6) | H(12B)-C(12)-H(12C) | 109.5 |
| C(9)-C(10)-C(5) | 117.7(6) | N(6)-C(16)-N(5) | 124.8(8) |
| C(1)-C(10)-C(5) | 119.9(6) | N(6)-C(16)-N(4) | 115.8(8) |
| C(6)-C(5)-C(10) | 121.3(6) | N(5)-C(16)-N(4) | 119.1(7) |
| C(6)-C(5)-C(4) | 118.7(6) | C(5)-C(6)-C(4)#1 | 121.2(6) |
| C(10)-C(5)-C(4) | 120.0(6) | C(5)-C(6)-C(7) | 118.1(6) |
| C(6)#1-C(4)-C(3) | 121.9(6) | C(4)#1-C(6)-C(7) | 120.7(6) |
| C(6)#1-C(4)-C(5) | 120.1(6) | N(2)-C(13)-H(13A) | 109.5 |
| C(3)-C(4)-C(5) | 118.0(6) | N(2)-C(13)-H(13B) | 109.5 |

Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]

| | | | |
|---------------------|-------|---------------------|-----------|
| H(13A)-C(13)-H(13B) | 109.5 | H(20A)-C(20)-H(20B) | 109.5 |
| N(2)-C(13)-H(13C) | 109.5 | N(6)-C(20)-H(20C) | 109.5 |
| H(13A)-C(13)-H(13C) | 109.5 | H(20A)-C(20)-H(20C) | 109.5 |
| H(13B)-C(13)-H(13C) | 109.5 | H(20B)-C(20)-H(20C) | 109.5 |
| N(3)-C(15)-H(15A) | 109.5 | N(7)-C(21)-C(22) | 178.2(13) |
| N(3)-C(15)-H(15B) | 109.5 | C(21)-C(22)-H(22A) | 109.5 |
| H(15A)-C(15)-H(15B) | 109.5 | C(21)-C(22)-H(22B) | 109.5 |
| N(3)-C(15)-H(15C) | 109.5 | H(22A)-C(22)-H(22B) | 109.5 |
| H(15A)-C(15)-H(15C) | 109.5 | C(21)-C(22)-H(22C) | 109.5 |
| H(15B)-C(15)-H(15C) | 109.5 | H(22A)-C(22)-H(22C) | 109.5 |
| N(3)-C(14)-H(14A) | 109.5 | H(22B)-C(22)-H(22C) | 109.5 |
| N(3)-C(14)-H(14B) | 109.5 | | |
| H(14A)-C(14)-H(14B) | 109.5 | | |
| N(3)-C(14)-H(14C) | 109.5 | | |
| H(14A)-C(14)-H(14C) | 109.5 | | |
| H(14B)-C(14)-H(14C) | 109.5 | | |
| N(5)-C(17)-H(17A) | 109.5 | | |
| N(5)-C(17)-H(17B) | 109.5 | | |
| H(17A)-C(17)-H(17B) | 109.5 | | |
| N(5)-C(17)-H(17C) | 109.5 | | |
| H(17A)-C(17)-H(17C) | 109.5 | | |
| H(17B)-C(17)-H(17C) | 109.5 | | |
| N(5)-C(18)-H(18A) | 109.5 | | |
| N(5)-C(18)-H(18B) | 109.5 | | |
| H(18A)-C(18)-H(18B) | 109.5 | | |
| N(5)-C(18)-H(18C) | 109.5 | | |
| H(18A)-C(18)-H(18C) | 109.5 | | |
| H(18B)-C(18)-H(18C) | 109.5 | | |
| N(6)-C(19)-H(19A) | 109.5 | | |
| N(6)-C(19)-H(19B) | 109.5 | | |
| H(19A)-C(19)-H(19B) | 109.5 | | |
| N(6)-C(19)-H(19C) | 109.5 | | |
| H(19A)-C(19)-H(19C) | 109.5 | | |
| H(19B)-C(19)-H(19C) | 109.5 | | |
| N(6)-C(20)-H(20A) | 109.5 | | |
| N(6)-C(20)-H(20B) | 109.5 | | |

[(ZnCl₂)₂(ttmgbn)]

Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]

| | | | |
|--------------|------------|--------------|----------|
| Zn(1)-N(1) | 2.002(3) | C(4)-C(5) | 1.401(5) |
| Zn(1)-N(4) | 2.009(3) | C(4)-H(4) | 0.9300 |
| Zn(1)-Cl(2) | 2.2525(11) | C(5)-C(6) | 1.358(5) |
| Zn(1)-Cl(1) | 2.2590(10) | C(5)-H(5) | 0.9300 |
| Cl(3)-C(21) | 1.770(5) | C(6)-C(7) | 1.428(5) |
| Cl(4)-C(21) | 1.756(5) | C(6)-H(6) | 0.9300 |
| Cl(5)-C(21) | 1.745(5) | C(7)-C(8) | 1.432(5) |
| Cl(6)-C(22) | 1.740(5) | C(8)-C(9) | 1.362(5) |
| Cl(7)-C(22) | 1.774(5) | C(8)-C(8)#1 | 1.499(6) |
| Cl(8)-C(22) | 1.759(5) | C(9)-C(10) | 1.413(5) |
| Cl(9)-C(23) | 1.753(5) | C(9)-H(9) | 0.9300 |
| Cl(10)-C(23) | 1.756(5) | C(10)-H(10) | 0.9300 |
| Cl(11)-C(23) | 1.751(6) | C(12)-H(12A) | 0.9600 |
| N(1)-C(11) | 1.330(5) | C(12)-H(12B) | 0.9600 |
| N(1)-C(1) | 1.418(4) | C(12)-H(12C) | 0.9600 |
| N(2)-C(11) | 1.354(5) | C(13)-H(13A) | 0.9600 |
| N(2)-C(13) | 1.455(5) | C(13)-H(13B) | 0.9600 |
| N(2)-C(12) | 1.467(4) | C(13)-H(13C) | 0.9600 |
| N(3)-C(11) | 1.364(5) | C(14)-H(14A) | 0.9600 |
| N(3)-C(14) | 1.446(5) | C(14)-H(14B) | 0.9600 |
| N(3)-C(15) | 1.464(5) | C(14)-H(14C) | 0.9600 |
| N(4)-C(16) | 1.339(5) | C(15)-H(15A) | 0.9600 |
| N(4)-C(3) | 1.410(4) | C(15)-H(15B) | 0.9600 |
| N(5)-C(16) | 1.351(5) | C(15)-H(15C) | 0.9600 |
| N(5)-C(18) | 1.448(5) | C(17)-H(17A) | 0.9600 |
| N(5)-C(17) | 1.458(4) | C(17)-H(17B) | 0.9600 |
| N(6)-C(16) | 1.354(5) | C(17)-H(17C) | 0.9600 |
| N(6)-C(20) | 1.456(5) | C(18)-H(18A) | 0.9600 |
| N(6)-C(19) | 1.458(5) | C(18)-H(18B) | 0.9600 |
| C(1)-C(10) | 1.389(5) | C(18)-H(18C) | 0.9600 |
| C(1)-C(2) | 1.441(5) | C(19)-H(19A) | 0.9600 |
| C(2)-C(7) | 1.444(5) | C(19)-H(19B) | 0.9600 |
| C(2)-C(3) | 1.446(5) | C(19)-H(19C) | 0.9600 |
| C(3)-C(4) | 1.389(5) | C(20)-H(20A) | 0.9600 |

Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]

| | | | |
|-------------------|-----------|---------------------|----------|
| C(20)-H(20B) | 0.9600 | C(4)-C(3)-C(2) | 119.5(3) |
| C(20)-H(20C) | 0.9600 | N(4)-C(3)-C(2) | 121.7(3) |
| C(21)-H(21) | 0.9800 | C(3)-C(4)-C(5) | 122.1(3) |
| C(22)-H(22) | 0.9800 | C(3)-C(4)-H(4) | 118.9 |
| C(23)-H(23) | 0.9800 | C(5)-C(4)-H(4) | 118.9 |
| N(1)-Zn(1)-N(4) | 89.55(12) | C(6)-C(5)-C(4) | 120.1(3) |
| N(1)-Zn(1)-Cl(2) | 112.10(8) | C(6)-C(5)-H(5) | 120.0 |
| N(4)-Zn(1)-Cl(2) | 110.85(8) | C(4)-C(5)-H(5) | 120.0 |
| N(1)-Zn(1)-Cl(1) | 112.06(8) | C(5)-C(6)-C(7) | 121.0(3) |
| N(4)-Zn(1)-Cl(1) | 113.92(9) | C(5)-C(6)-H(6) | 119.5 |
| Cl(2)-Zn(1)-Cl(1) | 115.58(4) | C(7)-C(6)-H(6) | 119.5 |
| C(11)-N(1)-C(1) | 120.3(3) | C(6)-C(7)-C(8) | 118.7(3) |
| C(11)-N(1)-Zn(1) | 122.6(2) | C(6)-C(7)-C(2) | 119.9(3) |
| C(1)-N(1)-Zn(1) | 117.0(2) | C(8)-C(7)-C(2) | 121.4(3) |
| C(11)-N(2)-C(13) | 121.7(3) | C(9)-C(8)-C(7) | 119.4(3) |
| C(11)-N(2)-C(12) | 122.1(3) | C(9)-C(8)-C(8)#1 | 119.7(3) |
| C(13)-N(2)-C(12) | 115.7(3) | C(7)-C(8)-C(8)#1 | 120.9(3) |
| C(11)-N(3)-C(14) | 121.8(3) | C(8)-C(9)-C(10) | 120.3(3) |
| C(11)-N(3)-C(15) | 122.0(3) | C(8)-C(9)-H(9) | 119.8 |
| C(14)-N(3)-C(15) | 114.8(3) | C(10)-C(9)-H(9) | 119.8 |
| C(16)-N(4)-C(3) | 119.1(3) | C(1)-C(10)-C(9) | 122.4(3) |
| C(16)-N(4)-Zn(1) | 121.8(2) | C(1)-C(10)-H(10) | 118.8 |
| C(3)-N(4)-Zn(1) | 119.1(2) | C(9)-C(10)-H(10) | 118.8 |
| C(16)-N(5)-C(18) | 121.1(3) | N(1)-C(11)-N(2) | 119.9(3) |
| C(16)-N(5)-C(17) | 122.6(3) | N(1)-C(11)-N(3) | 123.7(3) |
| C(18)-N(5)-C(17) | 115.6(3) | N(2)-C(11)-N(3) | 116.3(3) |
| C(16)-N(6)-C(20) | 121.5(3) | N(2)-C(12)-H(12A) | 109.5 |
| C(16)-N(6)-C(19) | 122.5(3) | N(2)-C(12)-H(12B) | 109.5 |
| C(20)-N(6)-C(19) | 114.2(3) | H(12A)-C(12)-H(12B) | 109.5 |
| C(10)-C(1)-N(1) | 117.7(3) | N(2)-C(12)-H(12C) | 109.5 |
| C(10)-C(1)-C(2) | 119.4(3) | H(12A)-C(12)-H(12C) | 109.5 |
| N(1)-C(1)-C(2) | 122.8(3) | H(12B)-C(12)-H(12C) | 109.5 |
| C(1)-C(2)-C(7) | 117.0(3) | N(2)-C(13)-H(13A) | 109.5 |
| C(1)-C(2)-C(3) | 125.7(3) | N(2)-C(13)-H(13B) | 109.5 |
| C(7)-C(2)-C(3) | 117.4(3) | H(13A)-C(13)-H(13B) | 109.5 |
| C(4)-C(3)-N(4) | 118.6(3) | N(2)-C(13)-H(13C) | 109.5 |

Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]

| | | | |
|---------------------|----------|---------------------|----------|
| H(13A)-C(13)-H(13C) | 109.5 | N(6)-C(20)-H(20B) | 109.5 |
| H(13B)-C(13)-H(13C) | 109.5 | H(20A)-C(20)-H(20B) | 109.5 |
| N(3)-C(14)-H(14A) | 109.5 | N(6)-C(20)-H(20C) | 109.5 |
| N(3)-C(14)-H(14B) | 109.5 | H(20A)-C(20)-H(20C) | 109.5 |
| H(14A)-C(14)-H(14B) | 109.5 | H(20B)-C(20)-H(20C) | 109.5 |
| N(3)-C(14)-H(14C) | 109.5 | Cl(5)-C(21)-Cl(4) | 111.1(3) |
| H(14A)-C(14)-H(14C) | 109.5 | Cl(5)-C(21)-Cl(3) | 110.5(2) |
| H(14B)-C(14)-H(14C) | 109.5 | Cl(4)-C(21)-Cl(3) | 110.1(2) |
| N(3)-C(15)-H(15A) | 109.5 | Cl(5)-C(21)-H(21) | 108.4 |
| N(3)-C(15)-H(15B) | 109.5 | Cl(4)-C(21)-H(21) | 108.4 |
| H(15A)-C(15)-H(15B) | 109.5 | Cl(3)-C(21)-H(21) | 108.4 |
| N(3)-C(15)-H(15C) | 109.5 | Cl(6)-C(22)-Cl(8) | 109.4(3) |
| H(15A)-C(15)-H(15C) | 109.5 | Cl(6)-C(22)-Cl(7) | 111.5(3) |
| H(15B)-C(15)-H(15C) | 109.5 | Cl(8)-C(22)-Cl(7) | 109.6(3) |
| N(4)-C(16)-N(5) | 119.0(3) | Cl(6)-C(22)-H(22) | 108.7 |
| N(4)-C(16)-N(6) | 124.1(3) | Cl(8)-C(22)-H(22) | 108.7 |
| N(5)-C(16)-N(6) | 116.8(3) | Cl(7)-C(22)-H(22) | 108.7 |
| N(5)-C(17)-H(17A) | 109.5 | Cl(11)-C(23)-Cl(9) | 110.3(3) |
| N(5)-C(17)-H(17B) | 109.5 | Cl(11)-C(23)-Cl(10) | 113.0(3) |
| H(17A)-C(17)-H(17B) | 109.5 | Cl(9)-C(23)-Cl(10) | 109.4(3) |
| N(5)-C(17)-H(17C) | 109.5 | Cl(11)-C(23)-H(23) | 108.0 |
| H(17A)-C(17)-H(17C) | 109.5 | Cl(9)-C(23)-H(23) | 108.0 |
| H(17B)-C(17)-H(17C) | 109.5 | Cl(10)-C(23)-H(23) | 108.0 |
| N(5)-C(18)-H(18A) | 109.5 | | |
| N(5)-C(18)-H(18B) | 109.5 | | |
| H(18A)-C(18)-H(18B) | 109.5 | | |
| N(5)-C(18)-H(18C) | 109.5 | | |
| H(18A)-C(18)-H(18C) | 109.5 | | |
| H(18B)-C(18)-H(18C) | 109.5 | | |
| N(6)-C(19)-H(19A) | 109.5 | | |
| N(6)-C(19)-H(19B) | 109.5 | | |
| H(19A)-C(19)-H(19B) | 109.5 | | |
| N(6)-C(19)-H(19C) | 109.5 | | |
| H(19A)-C(19)-H(19C) | 109.5 | | |
| H(19B)-C(19)-H(19C) | 109.5 | | |
| N(6)-C(20)-H(20A) | 109.5 | | |

[(ZnCl₂)(ttmgb(H)₂)] [ZnCl₄]

Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]

| | | | |
|--------------|------------|--------------|----------|
| Zn(1)-Cl(4) | 2.2509(11) | N(9)-C(17) | 1.324(4) |
| Zn(1)-Cl(3) | 2.2690(10) | N(9)-C(20) | 1.457(5) |
| Zn(1)-Cl(1) | 2.2864(10) | N(9)-C(21) | 1.465(5) |
| Zn(1)-Cl(2) | 2.2998(10) | N(10)-C(22) | 1.347(4) |
| Zn(2)-N(4) | 2.010(3) | N(10)-C(4) | 1.415(4) |
| Zn(2)-N(1) | 2.031(3) | N(10)-H(10N) | 0.9226 |
| Zn(2)-Cl(6) | 2.2368(11) | N(11)-C(22) | 1.339(4) |
| Zn(2)-Cl(5) | 2.2405(12) | N(11)-C(24) | 1.460(4) |
| Cl(7)-C(31) | 1.808(9) | N(11)-C(23) | 1.467(5) |
| Cl(8)-C(31) | 1.769(8) | N(12)-C(22) | 1.328(4) |
| Cl(9)-C(32) | 1.790(8) | N(12)-C(26) | 1.455(5) |
| Cl(10)-C(32) | 1.720(7) | N(12)-C(25) | 1.470(5) |
| N(1)-C(7) | 1.342(4) | N(13)-C(27) | 1.150(5) |
| N(1)-C(1) | 1.407(4) | N(14)-C(29) | 1.114(5) |
| N(2)-C(7) | 1.337(5) | C(1)-C(6) | 1.385(5) |
| N(2)-C(8) | 1.461(5) | C(1)-C(2) | 1.427(5) |
| N(2)-C(9) | 1.464(5) | C(2)-C(3) | 1.379(5) |
| N(3)-C(7) | 1.355(5) | C(3)-C(4) | 1.394(5) |
| N(3)-C(10) | 1.463(5) | C(3)-H(3) | 0.9300 |
| N(3)-C(11) | 1.464(5) | C(4)-C(5) | 1.398(5) |
| N(4)-C(12) | 1.338(4) | C(5)-C(6) | 1.396(5) |
| N(4)-C(2) | 1.413(4) | C(6)-H(6) | 0.9300 |
| N(5)-C(12) | 1.340(5) | C(8)-H(8A) | 0.9600 |
| N(5)-C(13) | 1.453(5) | C(8)-H(8B) | 0.9600 |
| N(5)-C(14) | 1.461(5) | C(8)-H(8C) | 0.9600 |
| N(6)-C(12) | 1.354(4) | C(9)-H(9A) | 0.9600 |
| N(6)-C(15) | 1.456(5) | C(9)-H(9B) | 0.9600 |
| N(6)-C(16) | 1.459(5) | C(9)-H(9C) | 0.9600 |
| N(7)-C(17) | 1.363(4) | C(10)-H(10A) | 0.9600 |
| N(7)-C(5) | 1.414(4) | C(10)-H(10B) | 0.9600 |
| N(7)-H(7N) | 0.9568 | C(10)-H(10C) | 0.9600 |
| N(8)-C(17) | 1.341(4) | C(11)-H(11A) | 0.9600 |
| N(8)-C(18) | 1.462(5) | C(11)-H(11B) | 0.9600 |
| N(8)-C(19) | 1.463(5) | C(11)-H(11C) | 0.9600 |

Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]

| | | | |
|--------------|--------|-------------------|-----------|
| C(13)-H(13A) | 0.9600 | C(27)-C(28) | 1.447(6) |
| C(13)-H(13B) | 0.9600 | C(28)-H(28A) | 0.9600 |
| C(13)-H(13C) | 0.9600 | C(28)-H(28B) | 0.9600 |
| C(14)-H(14A) | 0.9600 | C(28)-H(28C) | 0.9600 |
| C(14)-H(14B) | 0.9600 | C(29)-C(30) | 1.474(6) |
| C(14)-H(14C) | 0.9600 | C(30)-H(30A) | 0.9600 |
| C(15)-H(15A) | 0.9600 | C(30)-H(30B) | 0.9600 |
| C(15)-H(15B) | 0.9600 | C(30)-H(30C) | 0.9600 |
| C(15)-H(15C) | 0.9600 | C(31)-H(31A) | 0.9700 |
| C(16)-H(16A) | 0.9600 | C(31)-H(31B) | 0.9700 |
| C(16)-H(16B) | 0.9600 | C(32)-H(32A) | 0.9700 |
| C(16)-H(16C) | 0.9600 | C(32)-H(32B) | 0.9700 |
| C(18)-H(18A) | 0.9600 | Cl(4)-Zn(1)-Cl(3) | 112.72(4) |
| C(18)-H(18B) | 0.9600 | Cl(4)-Zn(1)-Cl(1) | 110.43(4) |
| C(18)-H(18C) | 0.9600 | Cl(3)-Zn(1)-Cl(1) | 108.77(4) |
| C(19)-H(19A) | 0.9600 | Cl(4)-Zn(1)-Cl(2) | 108.68(4) |
| C(19)-H(19B) | 0.9600 | Cl(3)-Zn(1)-Cl(2) | 110.25(4) |
| C(19)-H(19C) | 0.9600 | Cl(1)-Zn(1)-Cl(2) | 105.76(4) |
| C(20)-H(20A) | 0.9600 | N(4)-Zn(2)-N(1) | 83.74(11) |
| C(20)-H(20B) | 0.9600 | N(4)-Zn(2)-Cl(6) | 106.06(8) |
| C(20)-H(20C) | 0.9600 | N(1)-Zn(2)-Cl(6) | 123.21(9) |
| C(21)-H(21A) | 0.9600 | N(4)-Zn(2)-Cl(5) | 117.51(8) |
| C(21)-H(21B) | 0.9600 | N(1)-Zn(2)-Cl(5) | 107.80(8) |
| C(21)-H(21C) | 0.9600 | Cl(6)-Zn(2)-Cl(5) | 115.10(5) |
| C(23)-H(23A) | 0.9600 | C(7)-N(1)-C(1) | 120.2(3) |
| C(23)-H(23B) | 0.9600 | C(7)-N(1)-Zn(2) | 123.6(2) |
| C(23)-H(23C) | 0.9600 | C(1)-N(1)-Zn(2) | 110.8(2) |
| C(24)-H(24A) | 0.9600 | C(7)-N(2)-C(8) | 121.1(3) |
| C(24)-H(24B) | 0.9600 | C(7)-N(2)-C(9) | 123.7(3) |
| C(24)-H(24C) | 0.9600 | C(8)-N(2)-C(9) | 114.8(3) |
| C(25)-H(25A) | 0.9600 | C(7)-N(3)-C(10) | 123.2(3) |
| C(25)-H(25B) | 0.9600 | C(7)-N(3)-C(11) | 120.7(3) |
| C(25)-H(25C) | 0.9600 | C(10)-N(3)-C(11) | 115.0(3) |
| C(26)-H(26A) | 0.9600 | C(12)-N(4)-C(2) | 120.3(3) |
| C(26)-H(26B) | 0.9600 | C(12)-N(4)-Zn(2) | 121.8(2) |
| C(26)-H(26C) | 0.9600 | C(2)-N(4)-Zn(2) | 111.4(2) |

Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]

| | | | |
|--------------------|----------|---------------------|----------|
| C(12)-N(5)-C(13) | 121.4(3) | C(6)-C(5)-C(4) | 119.5(3) |
| C(12)-N(5)-C(14) | 121.9(3) | C(6)-C(5)-N(7) | 120.9(3) |
| C(13)-N(5)-C(14) | 115.5(3) | C(4)-C(5)-N(7) | 119.5(3) |
| C(12)-N(6)-C(15) | 122.3(3) | C(1)-C(6)-C(5) | 121.9(3) |
| C(12)-N(6)-C(16) | 120.8(3) | C(1)-C(6)-H(6) | 119.1 |
| C(15)-N(6)-C(16) | 115.9(3) | C(5)-C(6)-H(6) | 119.1 |
| C(17)-N(7)-C(5) | 124.2(3) | N(2)-C(7)-N(1) | 118.1(3) |
| C(17)-N(7)-H(7N) | 117.1 | N(2)-C(7)-N(3) | 118.5(3) |
| C(5)-N(7)-H(7N) | 118.7 | N(1)-C(7)-N(3) | 123.4(3) |
| C(17)-N(8)-C(18) | 122.1(3) | N(2)-C(8)-H(8A) | 109.5 |
| C(17)-N(8)-C(19) | 121.6(3) | N(2)-C(8)-H(8B) | 109.5 |
| C(18)-N(8)-C(19) | 115.7(3) | H(8A)-C(8)-H(8B) | 109.5 |
| C(17)-N(9)-C(20) | 122.7(3) | N(2)-C(8)-H(8C) | 109.5 |
| C(17)-N(9)-C(21) | 121.9(3) | H(8A)-C(8)-H(8C) | 109.5 |
| C(20)-N(9)-C(21) | 114.6(3) | H(8B)-C(8)-H(8C) | 109.5 |
| C(22)-N(10)-C(4) | 124.5(3) | N(2)-C(9)-H(9A) | 109.5 |
| C(22)-N(10)-H(10N) | 110.6 | N(2)-C(9)-H(9B) | 109.5 |
| C(4)-N(10)-H(10N) | 124.6 | H(9A)-C(9)-H(9B) | 109.5 |
| C(22)-N(11)-C(24) | 121.2(3) | N(2)-C(9)-H(9C) | 109.5 |
| C(22)-N(11)-C(23) | 123.1(3) | H(9A)-C(9)-H(9C) | 109.5 |
| C(24)-N(11)-C(23) | 115.0(3) | H(9B)-C(9)-H(9C) | 109.5 |
| C(22)-N(12)-C(26) | 123.4(3) | N(3)-C(10)-H(10A) | 109.5 |
| C(22)-N(12)-C(25) | 120.8(3) | N(3)-C(10)-H(10B) | 109.5 |
| C(26)-N(12)-C(25) | 115.5(3) | H(10A)-C(10)-H(10B) | 109.5 |
| C(6)-C(1)-N(1) | 124.9(3) | N(3)-C(10)-H(10C) | 109.5 |
| C(6)-C(1)-C(2) | 118.4(3) | H(10A)-C(10)-H(10C) | 109.5 |
| N(1)-C(1)-C(2) | 116.6(3) | H(10B)-C(10)-H(10C) | 109.5 |
| C(3)-C(2)-N(4) | 124.1(3) | N(3)-C(11)-H(11A) | 109.5 |
| C(3)-C(2)-C(1) | 119.1(3) | N(3)-C(11)-H(11B) | 109.5 |
| N(4)-C(2)-C(1) | 116.7(3) | H(11A)-C(11)-H(11B) | 109.5 |
| C(2)-C(3)-C(4) | 122.2(3) | N(3)-C(11)-H(11C) | 109.5 |
| C(2)-C(3)-H(3) | 118.9 | H(11A)-C(11)-H(11C) | 109.5 |
| C(4)-C(3)-H(3) | 118.9 | H(11B)-C(11)-H(11C) | 109.5 |
| C(3)-C(4)-C(5) | 118.8(3) | N(4)-C(12)-N(5) | 118.3(3) |
| C(3)-C(4)-N(10) | 121.8(3) | N(4)-C(12)-N(6) | 123.7(3) |
| C(5)-C(4)-N(10) | 119.3(3) | N(5)-C(12)-N(6) | 118.0(3) |

Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]

| | | | |
|---------------------|----------|---------------------|----------|
| N(5)-C(13)-H(13A) | 109.5 | N(8)-C(19)-H(19C) | 109.5 |
| N(5)-C(13)-H(13B) | 109.5 | H(19A)-C(19)-H(19C) | 109.5 |
| H(13A)-C(13)-H(13B) | 109.5 | H(19B)-C(19)-H(19C) | 109.5 |
| N(5)-C(13)-H(13C) | 109.5 | N(9)-C(20)-H(20A) | 109.5 |
| H(13A)-C(13)-H(13C) | 109.5 | N(9)-C(20)-H(20B) | 109.5 |
| H(13B)-C(13)-H(13C) | 109.5 | H(20A)-C(20)-H(20B) | 109.5 |
| N(5)-C(14)-H(14A) | 109.5 | N(9)-C(20)-H(20C) | 109.5 |
| N(5)-C(14)-H(14B) | 109.5 | H(20A)-C(20)-H(20C) | 109.5 |
| H(14A)-C(14)-H(14B) | 109.5 | H(20B)-C(20)-H(20C) | 109.5 |
| N(5)-C(14)-H(14C) | 109.5 | N(9)-C(21)-H(21A) | 109.5 |
| H(14A)-C(14)-H(14C) | 109.5 | N(9)-C(21)-H(21B) | 109.5 |
| H(14B)-C(14)-H(14C) | 109.5 | H(21A)-C(21)-H(21B) | 109.5 |
| N(6)-C(15)-H(15A) | 109.5 | N(9)-C(21)-H(21C) | 109.5 |
| N(6)-C(15)-H(15B) | 109.5 | H(21A)-C(21)-H(21C) | 109.5 |
| H(15A)-C(15)-H(15B) | 109.5 | H(21B)-C(21)-H(21C) | 109.5 |
| N(6)-C(15)-H(15C) | 109.5 | N(12)-C(22)-N(11) | 119.9(3) |
| H(15A)-C(15)-H(15C) | 109.5 | N(12)-C(22)-N(10) | 118.8(3) |
| H(15B)-C(15)-H(15C) | 109.5 | N(11)-C(22)-N(10) | 121.3(3) |
| N(6)-C(16)-H(16A) | 109.5 | N(11)-C(23)-H(23A) | 109.5 |
| N(6)-C(16)-H(16B) | 109.5 | N(11)-C(23)-H(23B) | 109.5 |
| H(16A)-C(16)-H(16B) | 109.5 | H(23A)-C(23)-H(23B) | 109.5 |
| N(6)-C(16)-H(16C) | 109.5 | N(11)-C(23)-H(23C) | 109.5 |
| H(16A)-C(16)-H(16C) | 109.5 | H(23A)-C(23)-H(23C) | 109.5 |
| H(16B)-C(16)-H(16C) | 109.5 | H(23B)-C(23)-H(23C) | 109.5 |
| N(9)-C(17)-N(8) | 121.6(3) | N(11)-C(24)-H(24A) | 109.5 |
| N(9)-C(17)-N(7) | 118.5(3) | N(11)-C(24)-H(24B) | 109.5 |
| N(8)-C(17)-N(7) | 119.9(3) | H(24A)-C(24)-H(24B) | 109.5 |
| N(8)-C(18)-H(18A) | 109.5 | N(11)-C(24)-H(24C) | 109.5 |
| N(8)-C(18)-H(18B) | 109.5 | H(24A)-C(24)-H(24C) | 109.5 |
| H(18A)-C(18)-H(18B) | 109.5 | H(24B)-C(24)-H(24C) | 109.5 |
| N(8)-C(18)-H(18C) | 109.5 | N(12)-C(25)-H(25A) | 109.5 |
| H(18A)-C(18)-H(18C) | 109.5 | N(12)-C(25)-H(25B) | 109.5 |
| H(18B)-C(18)-H(18C) | 109.5 | H(25A)-C(25)-H(25B) | 109.5 |
| N(8)-C(19)-H(19A) | 109.5 | N(12)-C(25)-H(25C) | 109.5 |
| N(8)-C(19)-H(19B) | 109.5 | H(25A)-C(25)-H(25C) | 109.5 |
| H(19A)-C(19)-H(19B) | 109.5 | H(25B)-C(25)-H(25C) | 109.5 |

Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]

| | |
|---------------------|----------|
| N(12)-C(26)-H(26A) | 109.5 |
| N(12)-C(26)-H(26B) | 109.5 |
| H(26A)-C(26)-H(26B) | 109.5 |
| N(12)-C(26)-H(26C) | 109.5 |
| H(26A)-C(26)-H(26C) | 109.5 |
| H(26B)-C(26)-H(26C) | 109.5 |
| N(13)-C(27)-C(28) | 178.4(5) |
| C(27)-C(28)-H(28A) | 109.5 |
| C(27)-C(28)-H(28B) | 109.5 |
| H(28A)-C(28)-H(28B) | 109.5 |
| C(27)-C(28)-H(28C) | 109.5 |
| H(28A)-C(28)-H(28C) | 109.5 |
| H(28B)-C(28)-H(28C) | 109.5 |
| N(14)-C(29)-C(30) | 178.5(5) |
| C(29)-C(30)-H(30A) | 109.5 |
| C(29)-C(30)-H(30B) | 109.5 |
| H(30A)-C(30)-H(30B) | 109.5 |
| C(29)-C(30)-H(30C) | 109.5 |
| H(30A)-C(30)-H(30C) | 109.5 |
| H(30B)-C(30)-H(30C) | 109.5 |
| Cl(8)-C(31)-Cl(7) | 109.3(5) |
| Cl(8)-C(31)-H(31A) | 109.8 |
| Cl(7)-C(31)-H(31A) | 109.8 |
| Cl(8)-C(31)-H(31B) | 109.8 |
| Cl(7)-C(31)-H(31B) | 109.8 |
| H(31A)-C(31)-H(31B) | 108.3 |
| Cl(10)-C(32)-Cl(9) | 110.5(4) |
| Cl(10)-C(32)-H(32A) | 109.6 |
| Cl(9)-C(32)-H(32A) | 109.6 |
| Cl(10)-C(32)-H(32B) | 109.6 |
| Cl(9)-C(32)-H(32B) | 109.6 |
| H(32A)-C(32)-H(32B) | 108.1 |

[tmuaH][Triflat]

Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]

| | | | |
|------------|------------|-----------------|------------|
| S(1)-O(3) | 1.4359(10) | C(5)-H(5C) | 0.9600 |
| S(1)-O(2) | 1.4417(11) | C(7)-H(7A) | 0.9600 |
| S(1)-O(1) | 1.4507(11) | C(7)-H(7B) | 0.9600 |
| S(1)-C(11) | 1.8267(15) | C(7)-H(7C) | 0.9600 |
| F(1)-C(11) | 1.3351(16) | C(8)-H(8A) | 0.9600 |
| F(2)-C(11) | 1.3423(17) | C(8)-H(8B) | 0.9600 |
| F(3)-C(11) | 1.3323(17) | C(8)-H(8C) | 0.9600 |
| N(1)-C(1) | 1.3317(16) | C(9)-H(9A) | 0.9600 |
| N(1)-N(4) | 1.4094(15) | C(9)-H(9B) | 0.9600 |
| N(1)-H(1N) | 0.838(17) | C(9)-H(9C) | 0.9600 |
| N(2)-C(1) | 1.3514(16) | C(10)-H(10A) | 0.9600 |
| N(2)-C(3) | 1.4584(17) | C(10)-H(10B) | 0.9600 |
| N(2)-C(2) | 1.4616(17) | C(10)-H(10C) | 0.9600 |
| N(3)-C(1) | 1.3442(16) | O(3)-S(1)-O(2) | 115.85(7) |
| N(3)-C(5) | 1.4641(16) | O(3)-S(1)-O(1) | 114.96(6) |
| N(3)-C(4) | 1.4645(17) | O(2)-S(1)-O(1) | 114.62(6) |
| N(4)-C(6) | 1.3125(16) | O(3)-S(1)-C(11) | 103.29(6) |
| N(5)-C(6) | 1.3721(16) | O(2)-S(1)-C(11) | 103.04(7) |
| N(5)-C(7) | 1.4503(17) | O(1)-S(1)-C(11) | 102.45(6) |
| N(5)-C(8) | 1.4567(17) | C(1)-N(1)-N(4) | 119.24(11) |
| N(6)-C(6) | 1.3693(16) | C(1)-N(1)-H(1N) | 119.9(11) |
| N(6)-C(10) | 1.4557(17) | N(4)-N(1)-H(1N) | 120.1(11) |
| N(6)-C(9) | 1.4622(18) | C(1)-N(2)-C(3) | 122.67(11) |
| C(2)-H(2A) | 0.9600 | C(1)-N(2)-C(2) | 121.26(11) |
| C(2)-H(2B) | 0.9600 | C(3)-N(2)-C(2) | 114.47(11) |
| C(2)-H(2C) | 0.9600 | C(1)-N(3)-C(5) | 121.95(11) |
| C(3)-H(3A) | 0.9600 | C(1)-N(3)-C(4) | 122.28(11) |
| C(3)-H(3B) | 0.9600 | C(5)-N(3)-C(4) | 115.65(11) |
| C(3)-H(3C) | 0.9600 | C(6)-N(4)-N(1) | 114.20(11) |
| C(4)-H(4A) | 0.9600 | C(6)-N(5)-C(7) | 121.92(11) |
| C(4)-H(4B) | 0.9600 | C(6)-N(5)-C(8) | 122.32(11) |
| C(4)-H(4C) | 0.9600 | C(7)-N(5)-C(8) | 115.36(11) |
| C(5)-H(5A) | 0.9600 | C(6)-N(6)-C(10) | 119.12(11) |
| C(5)-H(5B) | 0.9600 | C(6)-N(6)-C(9) | 120.11(11) |

Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]

| | | | |
|------------------|------------|---------------------|------------|
| C(10)-N(6)-C(9) | 114.38(11) | H(7B)-C(7)-H(7C) | 109.5 |
| N(1)-C(1)-N(3) | 121.50(11) | N(5)-C(8)-H(8A) | 109.5 |
| N(1)-C(1)-N(2) | 118.65(11) | N(5)-C(8)-H(8B) | 109.5 |
| N(3)-C(1)-N(2) | 119.83(11) | H(8A)-C(8)-H(8B) | 109.5 |
| N(2)-C(2)-H(2A) | 109.5 | N(5)-C(8)-H(8C) | 109.5 |
| N(2)-C(2)-H(2B) | 109.5 | H(8A)-C(8)-H(8C) | 109.5 |
| H(2A)-C(2)-H(2B) | 109.5 | H(8B)-C(8)-H(8C) | 109.5 |
| N(2)-C(2)-H(2C) | 109.5 | N(6)-C(9)-H(9A) | 109.5 |
| H(2A)-C(2)-H(2C) | 109.5 | N(6)-C(9)-H(9B) | 109.5 |
| H(2B)-C(2)-H(2C) | 109.5 | H(9A)-C(9)-H(9B) | 109.5 |
| N(2)-C(3)-H(3A) | 109.5 | N(6)-C(9)-H(9C) | 109.5 |
| N(2)-C(3)-H(3B) | 109.5 | H(9A)-C(9)-H(9C) | 109.5 |
| H(3A)-C(3)-H(3B) | 109.5 | H(9B)-C(9)-H(9C) | 109.5 |
| N(2)-C(3)-H(3C) | 109.5 | N(6)-C(10)-H(10A) | 109.5 |
| H(3A)-C(3)-H(3C) | 109.5 | N(6)-C(10)-H(10B) | 109.5 |
| H(3B)-C(3)-H(3C) | 109.5 | H(10A)-C(10)-H(10B) | 109.5 |
| N(3)-C(4)-H(4A) | 109.5 | N(6)-C(10)-H(10C) | 109.5 |
| N(3)-C(4)-H(4B) | 109.5 | H(10A)-C(10)-H(10C) | 109.5 |
| H(4A)-C(4)-H(4B) | 109.5 | H(10B)-C(10)-H(10C) | 109.5 |
| N(3)-C(4)-H(4C) | 109.5 | F(3)-C(11)-F(1) | 107.54(11) |
| H(4A)-C(4)-H(4C) | 109.5 | F(3)-C(11)-F(2) | 106.91(12) |
| H(4B)-C(4)-H(4C) | 109.5 | F(1)-C(11)-F(2) | 106.91(12) |
| N(3)-C(5)-H(5A) | 109.5 | F(3)-C(11)-S(1) | 111.63(10) |
| N(3)-C(5)-H(5B) | 109.5 | F(1)-C(11)-S(1) | 111.69(10) |
| H(5A)-C(5)-H(5B) | 109.5 | F(2)-C(11)-S(1) | 111.88(9) |
| N(3)-C(5)-H(5C) | 109.5 | | |
| H(5A)-C(5)-H(5C) | 109.5 | | |
| H(5B)-C(5)-H(5C) | 109.5 | | |
| N(4)-C(6)-N(6) | 117.01(11) | | |
| N(4)-C(6)-N(5) | 125.67(12) | | |
| N(6)-C(6)-N(5) | 117.29(11) | | |
| N(5)-C(7)-H(7A) | 109.5 | | |
| N(5)-C(7)-H(7B) | 109.5 | | |
| H(7A)-C(7)-H(7B) | 109.5 | | |
| N(5)-C(7)-H(7C) | 109.5 | | |
| H(7A)-C(7)-H(7C) | 109.5 | | |

[ZnCl₂(bdmeau)]

Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]

| | | | |
|-------------|------------|-------------------|------------|
| Zn(1)-N(4) | 2.020(2) | C(8)-H(8A) | 0.9700 |
| Zn(1)-N(3) | 2.1210(18) | C(8)-H(8B) | 0.9700 |
| Zn(1)-Cl(2) | 2.2082(8) | C(9)-H(9A) | 0.9700 |
| Zn(1)-Cl(1) | 2.2400(10) | C(9)-H(9B) | 0.9700 |
| N(1)-C(1) | 1.287(3) | C(10)-H(10A) | 0.9600 |
| N(1)-N(4) | 1.429(3) | C(10)-H(10B) | 0.9600 |
| N(2)-C(1) | 1.356(3) | C(10)-H(10C) | 0.9600 |
| N(2)-C(2) | 1.448(3) | N(4)-Zn(1)-N(3) | 79.42(7) |
| N(2)-C(3) | 1.467(3) | N(4)-Zn(1)-Cl(2) | 124.66(6) |
| N(3)-C(1) | 1.444(3) | N(3)-Zn(1)-Cl(2) | 111.86(6) |
| N(3)-C(4) | 1.495(3) | N(4)-Zn(1)-Cl(1) | 109.32(6) |
| N(3)-C(5) | 1.495(3) | N(3)-Zn(1)-Cl(1) | 103.38(6) |
| N(4)-C(6) | 1.310(3) | Cl(2)-Zn(1)-Cl(1) | 118.97(3) |
| N(5)-C(6) | 1.364(3) | C(1)-N(1)-N(4) | 111.67(18) |
| N(5)-C(7) | 1.456(3) | C(1)-N(2)-C(2) | 121.66(18) |
| N(5)-C(8) | 1.468(3) | C(1)-N(2)-C(3) | 111.14(18) |
| N(6)-C(6) | 1.365(3) | C(2)-N(2)-C(3) | 121.59(18) |
| N(6)-C(10) | 1.465(3) | C(1)-N(3)-C(4) | 104.48(17) |
| N(6)-C(9) | 1.477(3) | C(1)-N(3)-C(5) | 110.42(17) |
| C(2)-H(2A) | 0.9600 | C(4)-N(3)-C(5) | 112.18(16) |
| C(2)-H(2B) | 0.9600 | C(1)-N(3)-Zn(1) | 98.17(12) |
| C(2)-H(2C) | 0.9600 | C(4)-N(3)-Zn(1) | 120.51(13) |
| C(3)-C(4) | 1.532(3) | C(5)-N(3)-Zn(1) | 109.72(13) |
| C(3)-H(3A) | 0.9700 | C(6)-N(4)-N(1) | 115.63(18) |
| C(3)-H(3B) | 0.9700 | C(6)-N(4)-Zn(1) | 135.03(15) |
| C(4)-H(4A) | 0.9700 | N(1)-N(4)-Zn(1) | 109.18(13) |
| C(4)-H(4B) | 0.9700 | C(6)-N(5)-C(7) | 121.39(18) |
| C(5)-H(5A) | 0.9600 | C(6)-N(5)-C(8) | 109.34(18) |
| C(5)-H(5B) | 0.9600 | C(7)-N(5)-C(8) | 117.88(18) |
| C(5)-H(5C) | 0.9600 | C(6)-N(6)-C(10) | 123.13(18) |
| C(7)-H(7A) | 0.9600 | C(6)-N(6)-C(9) | 108.53(18) |
| C(7)-H(7B) | 0.9600 | C(10)-N(6)-C(9) | 115.85(18) |
| C(7)-H(7C) | 0.9600 | N(1)-C(1)-N(2) | 125.1(2) |
| C(8)-C(9) | 1.520(3) | N(1)-C(1)-N(3) | 124.49(19) |

Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°]

| | | | |
|------------------|------------|---------------------|------------|
| N(2)-C(1)-N(3) | 110.40(18) | N(5)-C(8)-H(8A) | 111.4 |
| N(2)-C(2)-H(2A) | 109.5 | C(9)-C(8)-H(8A) | 111.4 |
| N(2)-C(2)-H(2B) | 109.5 | N(5)-C(8)-H(8B) | 111.4 |
| H(2A)-C(2)-H(2B) | 109.5 | C(9)-C(8)-H(8B) | 111.4 |
| N(2)-C(2)-H(2C) | 109.5 | H(8A)-C(8)-H(8B) | 109.2 |
| H(2A)-C(2)-H(2C) | 109.5 | N(6)-C(9)-C(8) | 102.53(18) |
| H(2B)-C(2)-H(2C) | 109.5 | N(6)-C(9)-H(9A) | 111.3 |
| N(2)-C(3)-C(4) | 102.33(17) | C(8)-C(9)-H(9A) | 111.3 |
| N(2)-C(3)-H(3A) | 111.3 | N(6)-C(9)-H(9B) | 111.3 |
| C(4)-C(3)-H(3A) | 111.3 | C(8)-C(9)-H(9B) | 111.3 |
| N(2)-C(3)-H(3B) | 111.3 | H(9A)-C(9)-H(9B) | 109.2 |
| C(4)-C(3)-H(3B) | 111.3 | N(6)-C(10)-H(10A) | 109.5 |
| H(3A)-C(3)-H(3B) | 109.2 | N(6)-C(10)-H(10B) | 109.5 |
| N(3)-C(4)-C(3) | 104.24(17) | H(10A)-C(10)-H(10B) | 109.5 |
| N(3)-C(4)-H(4A) | 110.9 | N(6)-C(10)-H(10C) | 109.5 |
| C(3)-C(4)-H(4A) | 110.9 | H(10A)-C(10)-H(10C) | 109.5 |
| N(3)-C(4)-H(4B) | 110.9 | H(10B)-C(10)-H(10C) | 109.5 |
| C(3)-C(4)-H(4B) | 110.9 | | |
| H(4A)-C(4)-H(4B) | 108.9 | | |
| N(3)-C(5)-H(5A) | 109.5 | | |
| N(3)-C(5)-H(5B) | 109.5 | | |
| H(5A)-C(5)-H(5B) | 109.5 | | |
| N(3)-C(5)-H(5C) | 109.5 | | |
| H(5A)-C(5)-H(5C) | 109.5 | | |
| H(5B)-C(5)-H(5C) | 109.5 | | |
| N(4)-C(6)-N(5) | 120.9(2) | | |
| N(4)-C(6)-N(6) | 128.7(2) | | |
| N(5)-C(6)-N(6) | 110.35(18) | | |
| N(5)-C(7)-H(7A) | 109.5 | | |
| N(5)-C(7)-H(7B) | 109.5 | | |
| H(7A)-C(7)-H(7B) | 109.5 | | |
| N(5)-C(7)-H(7C) | 109.5 | | |
| H(7A)-C(7)-H(7C) | 109.5 | | |
| H(7B)-C(7)-H(7C) | 109.5 | | |
| N(5)-C(8)-C(9) | 101.95(17) | | |

Publikationen

The Flexible Coordination Modes of Guanidine Ligands in Zn Alkyl and Halide Complexes: Chances for Catalysis.

M. Reinmuth, C. Neuhäuser, P. Walter, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1, 83-90.

Stabilization and Activation: New Alkyl Complexes of Zinc, Magnesium and Cationic Aluminium Featuring Chelating Bisguanidino Ligands.

M. Reinmuth, U. Wild, E. Kaifer, M. Enders, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 32, 4795-4808.

Synthesis of Oligomeric Zinc Complexes with Bicyclic and Acyclic Guanidine Ligands.

C. Neuhäuser, M. Reinmuth, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, zur Veröffentlichung eingereicht.

Combining Paramagnetic With Dynamic NMR: Fluxional High-Spin Nickel(II) Complexes Bearing Bisguanidine Ligands.

P. Roquette, A. Maronna, M. Reinmuth, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 1942-1955.

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

O. Ciobanu, A. Fuchs, M. Reinmuth, A. Lebkücher, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 336, 543-550.

On the Chemistry of the Strong Organic Electron Donor 1,2,4,5 Tetrakis(tetramethylguanidino)benzene: Electron Transfer in Donor-Acceptor Couples and Binuclear Late Transition Metal Complexes.

A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 25, 3791-3800.

Danksagung

Als ich damals in die Schule kam, hätte ich niemals auch nur im Traum daran gedacht irgendwann mal Abitur zu machen. Als ich mein Abitur hatte, war ein Diplom noch ein Traum und nun habe ich eine Doktorarbeit geschrieben. Mein größter Dank gilt deshalb den Meschen, die den größten Anteil an diesem Erfolg haben, nämlich meinen Eltern. In all den Jahren standet ihr mir stets mit Rat und Tat an meiner Seite auch wenn ihr manchmal selbst verzichten musstet.

Auch mein Herz hat nun eine Heimat gefunden. Was hätte ich in den letzten Wochen und Monaten nur ohne meine Freundin gemacht? Danke Kathrin für all das was du mir schenkst!

Ja Bruder, auch du hast deinen Beitrag geliefert. Immer dann wenn es bei mir gar nicht lief hast du mir ein offenes Ohr und ein Schlafplatz und ein kühles Bier angeboten.

Hi Melchen danke, dass du mich immer daran erinnerst was wirklich wichtig ist im Leben.

Ein ganz großer Dank gilt auch Pascal, Christine und Astrid die mich aufgefangen haben als es nötig war. Danke Christine für das „soooo klein mit Hut machen“. Ach ja Pascal und danke nochmal für die vielen Umzüge, aber hier bleibe ich jetzt.

Ein großer Dank richtet sich an Herrn Prof. Himmel. Danke dass ich meine Promotion in ihrem Arbeitskreis durchführen durfte und danke für das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Danke an Prof. Dr. Enders für die Hilfe bei der Interpretation der NMR-Spektren. Danke an Prof. Dr. Herres-Pawlis für die Versuche bei der Polyactidkatalyse.

Ach ja Agi die beste Laborpartnerin. Danke für die schöne Zeit, für deine Raschläge und danke dass wir gesprungen sind. Viel Spaß noch mit dem Accessoire zwischen unseren Laboren.

Ein ganz großer Dank geht an meine fleißige Laborantin Petra. Ohne dich wären die vielen Ergebnisse nicht in dieser großen Anzahl zustande gekommen.

Danke Lizzy für die Einführung in die Kristallographie und für deine Hilfe beim Strukturlösen. Danke auch für die vielen weiteren Ratschläge.

Ein ganz großer Dank nochmal an Pascal und Christine, aber auch Rudi, Caro und Ute für die vielen chemischen Diskussionen und Ratschläge, die mir immer weitergeholfen haben.

Ein weiterer großer Dank gilt der guten Seele des Arbeitskeises. Danke Karin für dein „Ach Matthias, ja das is ja blöd,.....da rufen wir jetzt gleich mal an“.

Danke auch an meinen Bachelor Ludger Schöttner und meinen Forschi Thimon Schwaebel für die schönen Ergebnisse und die schöne Zeit.

Ein ganz besonderer Dank an meine beiden fleißigen Korrektoren Kathrin und Christine, denen ich viel zu wenig Zeit gelassen habe und sie deshalb im Schnelldurchlauf das ganze Überfliegen mussten.

Danke an den gesamten Arbeitskreis für die vielen schönen Stunden während und nach der Arbeitszeit. Danke für die FABs, die Grillabende und die Pokerrunden.

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

Unterschrift: