

**Ein- und mehrkernige Alkylzinkkomplexe  
mit stark nukleophilen Stickstoffliganden:  
Synthese und Reaktivität**

*INAUGURAL DISSERTATION*

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

vorgelegt von  
Diplom-Chemikerin Christiane Neuhäuser  
aus Freising

*2012*



# *INAUGURAL DISSERTATION*

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

vorgelegt von  
Diplom-Chemikerin Christiane Neuhäuser  
aus Freising

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juni 2012



# Ein- und mehrkernige Alkylzinkkomplexe mit stark nukleophilen Stickstoffliganden: Synthese und Reaktivität

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

# Abstract

This work focuses on the synthesis and characterization of new alkylzinc compounds with strong nucleophilic nitrogen ligands, as well as the analysis of their chemical properties and reactivity.

Alkylzinc complexes with basic amide ligands are suitable for CO<sub>2</sub> fixation. The insertion of CO<sub>2</sub> into the Zn-N bond leads to the formation of zinc carbamate complexes. Reacting these tetrameric carbamate complexes with *N,N'*-chelating bisguanidines yielded monomeric alkylzinc compounds, in which the carbamate ligands adopt the rare  $\mu_1, \eta^1$ -coordination mode. In further experiments, the alkyl abstraction from the monomeric complex to a cationic zinc compound was investigated.

In addition, some trisubstituted guanidine ligands were synthesized. These ligands can be deprotonated to give anionic guanidinate ligands which form metal amide bonds within complexes. The ligands could be obtained by catalytic guanylation of the corresponding amines. The fluorescent guanidine-pyridine hybrid ligands 2-(*N,N'*-Diisopropylguanidino)-pyridine (**L**<sup>1</sup>H<sub>2</sub>) and 2-(*N,N'*-Diisopropylguanidino)quinoline (**L**<sup>2</sup>H<sub>2</sub>) could be converted into zinc guanidinate complexes with the aid of ZnMe<sub>2</sub>. It was shown, that monoanionic zinc guanidates are obtained at room temperature, while at higher temperatures the complete deprotonation of **L**<sup>1</sup>H<sub>2</sub> occurs to yield a dianionic zinc guanidinate. Besides two zinc atoms with the preferred coordination number 4, the dianionic zinc guanidinate also contained two zinc atoms which are only threefold coordinated. Low-coordinated metal centres show properties which are of interest for a number of applications, for example, in catalysis. The reactivity of the synthesized dimeric zinc guanidates was investigated with coordinated compounds like CH<sub>3</sub>CN or pyridine, as well as CO<sub>2</sub>.

Furthermore, new guanidine ligands with more than one guanidine group were synthesized. Among these was the tetrakisguanidine ligand 1,2,4,5-tetrakis(*N,N'*-diisopropylguanidino)benzene (**L**<sup>4</sup>H<sub>8</sub>). **L**<sup>4</sup>H<sub>8</sub> belongs to the family of the guanidine-functionalized aromatic compounds (GFAs) and displays the typical properties expected of this group of compounds, such as redox activity and high basicity. This was demonstrated by oxidation and complexation of the ligand. In contrast to the GFAs already known, **L**<sup>4</sup>H<sub>8</sub> features not only electron donor but also proton donor properties. These properties were shown through the isolation of neutral **L**<sup>4</sup>H<sub>6</sub>. The new compound **L**<sup>4</sup>H<sub>8</sub> therefore might be of interest for oxidation reactions.

# Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und Charakterisierung neuer Alkylzinkverbindungen mit stark nukleophilen Stickstoffliganden sowie der Untersuchung der chemischen Eigenschaften und der Reaktivität dieser Verbindungen.

Alkylzinkkomplexe mit basischen Amidliganden eignen sich zur Fixierung von  $\text{CO}_2$ , wobei es durch Insertion eines  $\text{CO}_2$ -Moleküls in die Zn-N-Bindung zur Bildung von Zinkcarbamaten kommt. Durch Umsetzung dieser tetrameren Carbamatkomplexe mit  $N,N'$ -chelatisierenden Bisguanidinen konnten monomere Alkylzinkkomplexe synthetisiert werden, deren Carbamatliganden in dem seltenen  $\mu_1, \eta^1$ -Bindungsmodus vorliegen. In anschließenden Experimenten wurde die Umsetzung der monomeren Komplexe zu kationischen Zinkverbindungen durch Alkylabstraktion untersucht.

Des Weiteren wurden mehrere trisubstituierte Guanidinliganden synthetisiert. Diese können zu anionischen Guanidinate deprotoniert werden, die in Komplexen Metallamidbindungen ausbilden. Die Ligandsynthesen gelangen durch katalytische Guanylierung der jeweiligen Amine. Die fluoreszierenden Guanidin-Pyridin-Hybridliganden 2-( $N,N'$ -Diisopropylguanidino)pyridin ( $\mathbf{L}^1\text{H}_2$ ) und 2-( $N,N'$ -Diisopropylguanidino)chinolin ( $\mathbf{L}^2\text{H}_2$ ) konnten mit Hilfe von  $\text{ZnMe}_2$  in die entsprechenden Zinkguanidinate überführt werden. Es konnte dabei gezeigt werden, dass bei Raumtemperatur monoanionische Zinkguanidinate zugänglich sind, während eine Erhöhung der Reaktionstemperatur zu einer vollständigen Deprotonierung des Liganden  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  und zur Bildung eines dianionischen Zinkguanidinate führt. Dieses enthält neben zwei Zinkatomen mit der bevorzugten Koordinationszahl vier auch zwei Zinkatome, die lediglich dreifach koordiniert sind. Niedrig koordinierte Metallzentren zeigen Eigenschaften, die beispielsweise für Anwendungen in der Katalyse interessant sind. Die Reaktivität der synthetisierten dimeren Zinkguanidinate wurde sowohl gegenüber koordinierenden Verbindungen wie  $\text{CH}_3\text{CN}$  oder Pyridin, als auch gegenüber  $\text{CO}_2$  untersucht.

Es wurden außerdem neue Guanidinliganden mit mehreren Guanidineinheiten dargestellt, so unter anderem das Tetrakisguanidin 1,2,4,5-Tetrakis( $N,N'$ -diisopropylguanidino)benzol ( $\mathbf{L}^4\text{H}_8$ ).  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  gehört der Verbindungsklasse der Guanidin-funktionalisierten Aromaten (GFAs) an und zeigt die hierfür typischen Eigenschaften wie Redoxaktivität und hohe Basizität, die durch Umsetzung mit Oxidationsmitteln und Komplexierung des Liganden belegt werden konnten. Im Gegensatz zu bereits bekannten GFAs stellt  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  nicht nur einen Elektronendonator, sondern auch einen Protonendonator dar, was durch Isolierung des neutralen Produkts  $\mathbf{L}^4\text{H}_6$  bestätigt werden konnte und die neue Verbindung interessant für den Einsatz in Oxidationsreaktionen macht.





*Für Humberto und meine Eltern*



*„Das Außerordentliche geschieht nicht auf glattem,  
gewöhnlichem Wege.“*

JOHANN WOLFGANG VON GOETHE



Diese Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2008 bis April 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

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand</b>	<b>3</b>
2.1	Zinkamide und Zinkcarbamate . . . . .	3
2.1.1	Zinkamide für die CO <sub>2</sub> -Aktivierung . . . . .	3
2.1.2	Zinkcarbamate: Struktur und Reaktivität . . . . .	6
2.1.3	Heterobimetallische Carbamatkomplexe . . . . .	11
2.1.4	Monomere kationische Zinkkomplexe . . . . .	13
2.2	Guanidine . . . . .	15
2.2.1	Allgemeines und elektronische Eigenschaften . . . . .	15
2.2.2	Guanidin-Amin-Hybridliganden . . . . .	20
2.2.3	Guanidin-funktionalisierte Aromaten . . . . .	22
2.2.4	Trisubstituierte Guanidine . . . . .	24
2.3	Zinkguanidinate . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>29</b>
3.1	Zinkcarbamatkomplexe . . . . .	29
3.1.1	Reaktionen mit Guanidinbasen . . . . .	30
3.1.2	Untersuchungen zur Synthese kationischer Zinkcarbamate . . . . .	36
3.1.3	Versuche zur Synthese heterobimetallischer Carbamate . . . . .	41
3.2	Trisubstituierte Guanidinliganden . . . . .	47
3.2.1	Monoguanidinliganden <b>L</b> <sup>1</sup> H <sub>2</sub> und <b>L</b> <sup>2</sup> H <sub>2</sub> . . . . .	48
3.2.1.1	Synthese . . . . .	48

3.2.1.2	Charakterisierung und Eigenschaften . . . . .	48
3.2.2	Bisguanidinligand $\mathbf{L}^3\text{H}_4$ . . . . .	58
3.2.3	Tetrakisguanidinligand $\mathbf{L}^4\text{H}_8$ . . . . .	62
3.2.3.1	Synthese . . . . .	62
3.2.3.2	Charakterisierung und Eigenschaften . . . . .	65
3.2.3.3	Redoxchemie . . . . .	71
3.2.3.4	Komplexierung . . . . .	83
3.3	Zinkguanidinatkomplexe . . . . .	89
3.3.1	Monoanionische Zinkguanidinate . . . . .	89
3.3.1.1	Synthese und Charakterisierung von $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$ . . . . .	89
3.3.1.2	Synthese und Charakterisierung von $[(\mathbf{L}^2\text{H})\text{ZnMe}]_2$ . . . . .	92
3.3.1.3	Optische Eigenschaften der Komplexe . . . . .	95
3.3.1.4	Reaktivität der Komplexe . . . . .	99
3.3.2	Dianionische Zinkguanidinate . . . . .	99
3.3.2.1	Synthese und Charakterisierung von $[\mathbf{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$ . . . . .	99
3.3.2.2	Reaktivität des Komplexes . . . . .	105
3.3.3	Umsetzung mit $\text{CO}_2$ . . . . .	105
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b> . . . . .	<b>111</b>
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b> . . . . .	<b>115</b>
5.1	Allgemeine Informationen . . . . .	115
5.2	Synthesen der Zinkcarbamatkomplexe . . . . .	118
5.2.1	Synthese von Ethylzinkdiisobutylamid ( $[\text{EtZnN}(i\text{Bu})_2]_2$ ) . . . . .	118
5.2.2	Synthese von Ethylzinkdiisobutylcarbammat ( $[\text{EtZnO}_2\text{CN}(i\text{Bu})_2]_4$ ) . . . . .	119
5.2.3	Synthese von $[(\text{btmgn})\text{ZnEt}(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Bu})_2)]$ . . . . .	120
5.2.4	Synthese von $[(\text{btmgb})\text{ZnEt}(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Bu})_2)]$ . . . . .	122
5.3	Synthesen der Liganden . . . . .	123
5.3.1	Synthese von 2-( $N,N'$ -Diisopropylguanidino)pyridin ( $\mathbf{L}^1\text{H}_2$ ) . . . . .	123
5.3.2	Synthese von 2-( $N,N'$ -Diisopropylguanidino)chinolin ( $\mathbf{L}^2\text{H}_2$ ) . . . . .	125
5.3.3	Synthese von 1,2-Bis( $N,N'$ -diisopropylguanidino)benzol ( $\mathbf{L}^3\text{H}_4$ ) . . . . .	127



---

5.3.4	Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis( <i>N,N'</i> -diisopropylguanidino)benzol - Tetrahydrochlorid ( $[\mathbf{L}^4\text{H}_{12}]\text{Cl}_4$ ) . . . . .	129
5.3.5	Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis( <i>N,N'</i> -diisopropylguanidino)benzol ( $\mathbf{L}^4\text{H}_8$ ) . . . . .	131
5.4	Reaktionen von 1,2,4,5-Tetrakis( <i>N,N'</i> -diisopropylguanidino)benzol ( $\mathbf{L}^4\text{H}_8$ ) .	133
5.4.1	Synthese von $[\text{C}_6\text{IH}\{\text{NC}(\text{NH}i\text{Pr})_2\}_4][\text{I}_3]_2$ . . . . .	133
5.4.2	Synthese von $\mathbf{L}^4\text{H}_8(\text{PF}_6)_2$ . . . . .	135
5.4.3	Synthese von $[(\mathbf{L}^4\text{H}_8)(\text{ZnCl}_2)_2]$ . . . . .	137
5.5	Synthesen der Zinkguanidinatkomplexe . . . . .	138
5.5.1	Synthese von $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$ . . . . .	138
5.5.2	Synthese von $[(\mathbf{L}^2\text{H})\text{ZnMe}]_2$ . . . . .	140
5.5.3	Synthese von $[\mathbf{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$ . . . . .	142
<b>6</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>145</b>
	<b>Anhänge</b>	<b>159</b>
A	Verwendete Abkürzungen . . . . .	159
B	Kristallographische Daten . . . . .	162
	<b>Publikationen</b>	<b>173</b>



# 1 Einleitung und Motivation

Zink ist eines der am häufigsten vorkommenden Übergangselemente in Lebewesen. Es ist Bestandteil von über 400 Enzymen und damit beteiligt an vielen bedeutenden Reaktionen der Natur. Als die Katalysatoren biochemischer Abläufe sind Enzyme von ganz besonderem Interesse für die Forschung, da sie in der Natur zahlreiche, oft komplizierte Prozesse äußerst schnell und effizient ausführen. Die große Bedeutung von Zink in solchen Abläufen ist vor allem seiner Redoxstabilität, hohen Lewisacidität und flexiblen Koordinationsgeometrie zuzuschreiben.<sup>[1]</sup>

Eine der Herausforderungen der modernen Katalyse besteht in der Entwicklung von neuen molekularen Katalysatoren für die Erkennung, Aktivierung und den Transfer von kleinen, relativ unreaktiven Molekülen wie beispielsweise  $\text{CO}_2$ . So wird seit vielen Jahren intensiv an der  $\text{CO}_2$ -Aktivierung mit Hilfe von organometallischen Verbindungen geforscht. In der Natur stehen für diese Aufgabe eine Reihe von Enzymen zur Verfügung, die neben Magnesium auch häufig Zink im katalytisch aktiven Zentrum aufweisen. Es verwundert somit nicht, dass Zinkkomplexe auch außerhalb biologischer Systeme katalytische Aktivität bei der Aktivierung von kleinen Molekülen zeigen. Insbesondere mit Insertionsreaktionen von  $\text{CO}_2$  in die Zn-N-Bindungen von Zinkamiden wurden beachtenswerte Erfolge erzielt.<sup>[2-6]</sup> Dabei ist für eine erfolgreiche Insertion entscheidend, dass die Nukleophilie des Stickstoffliganden groß genug ist, um den elektrophilen Kohlenstoff von  $\text{CO}_2$  angreifen zu können. Auch andere Heterokumulene wie Carbodiimide oder Isocyanate können auf diese Weise in Zn-N-Bindungen insertieren.

In den letzten Jahren sind im Bereich der katalytisch aktiven Zinkkomplexe vor allem anionische  $N,N'$ -Chelatliganden, wie  $\beta$ -Diketiminat,<sup>[7]</sup> Amidinat<sup>[8,9]</sup> und Guanidi-

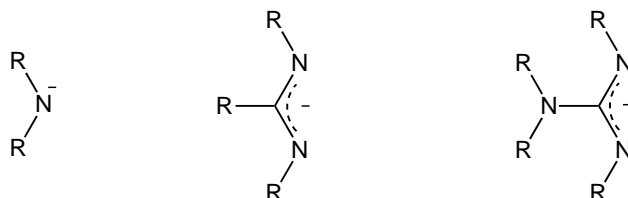


Abbildung 1.0.1. Amid- (*links*), Amidinat- (*Mitte*) und Guanidinatliganden (*rechts*).

nate<sup>[10]</sup> in den Blickpunkt gerückt (siehe Abbildung 1.0.1). Diese zeigen eine bemerkenswerte Bindungsvariabilität, da sie sowohl als bidentater als auch als monodentater oder verbrückender Ligand unter Ausbildung von Metall-N-Bindungen fungieren können. Des Weiteren können ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften leicht durch Variation des Substitutionsmusters beeinflusst und den entsprechenden Anforderungen angepasst werden. Komplexe dieser Liganden werden bereits in zahlreichen industriellen Prozessen wie beispielsweise in der Olefinpolymerisation<sup>[11–15]</sup> der Lactidpolymerisation<sup>[16]</sup> und der Ringöffnungspolymerisation (ROP) von  $\epsilon$ -Caprolacton<sup>[17]</sup> eingesetzt.

Im Bereich der Organozinkchemie konzentrierten sich die Studien bislang vor allem auf  $\beta$ -Diketiminatkomplexe.<sup>[18,19]</sup> Zinkamidinat- und insbesondere Zinkguanidinatkomplexe wurden dagegen deutlich weniger untersucht und sind deshalb ein guter Ansatzpunkt für weitere Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet.

Guanidine, insbesondere solche mit mehreren, über ein aromatisches System miteinander verknüpften Guanidineinheiten (*guanidino-functionalized aromatic compounds* = GFAs), konnten in jüngster Zeit mit einer Reihe von attraktiven Eigenschaften in Verbindung gebracht werden.<sup>[20–22]</sup> Sie stellen außergewöhnlich starke organische Elektronendonoren dar und sind redoxaktiv. Dies macht die Synthese neuer Guanidinliganden, die sich zur Umsetzung zu Guanidinen eignen zusätzlich interessant.

## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Zinkamide und Zinkcarbamate

#### 2.1.1 Zinkamide für die CO<sub>2</sub>-Aktivierung

Die organometallische Verbindung Diethylzink wurde 1849 erstmals synthetisiert, seine strukturelle Charakterisierung in der kristallinen Phase gelang jedoch erst kürzlich durch Bacsa *et al.*<sup>[23]</sup> Nur wenige Jahre nach der Entdeckung der ersten Organozinkverbindung konnten Frankland *et al.* von der ersten Zink-Stickstoffverbindung berichten.<sup>[24,25]</sup> Es gelang jedoch erst 1983, mehr als 100 Jahre später, ein molekulares Zinkamid strukturell zu charakterisieren.<sup>[26]</sup> In der Regel treten Zinkamide als dimere, trimere oder höher aggregierte Systeme mit meist vierfach koordinierten Zinkatomen auf.<sup>[27,28]</sup> Durch die Verwendung von sterisch anspruchsvollen Amidliganden gelang es auch monomere Zinkamide darzustellen, so beispielsweise Zn[N(*t*Bu)<sub>2</sub>]<sub>2</sub><sup>[29]</sup> oder Verbindungen mit silylsubstituierten Amididen.<sup>[30–32]</sup> Die äußerst polare Zn-NRR'-Bindung führt zu einem nukleophilen Zentrum am Amidstickstoffatom und zu einer hohen Reaktivität von Zinkamiden in einer breiten Vielfalt von Reaktionen. So finden sie beispielsweise Verwendung bei der Aktivierung von relativ inerten Molekülen wie CO<sub>2</sub>.

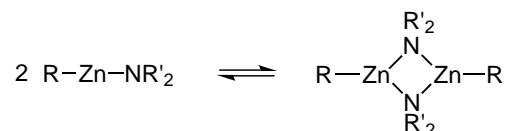
Die Aktivierung von kleinen, unreaktiven Molekülen steht bereits seit vielen Jahren im Fokus zahlreicher Forschungsarbeiten. Ende der 80er Jahre konnten Walther *et al.*<sup>[33]</sup> und Behr<sup>[34]</sup> erstmalig von einer CO<sub>2</sub>-Aktivierung durch Insertion in eine Metall-Kohlenstoff- bzw. Metall-Stickstoff-Bindung berichten. Seit der Veröffentlichung dieser Ergebnisse besteht ein anhaltendes Interesse sowohl an Umsetzungen, die eine Addition von CO<sub>2</sub> an Metall-Stickstoff-Bindungen beinhalten, als auch an deren Anwendung als biochemische Modelle in CO<sub>2</sub>-Transfer-Reaktionen.<sup>[35]</sup> Auf diese Weise wurden bereits zahlreiche Metallcarbamate erhalten. Walther *et al.* konnten mehrere Carbamatkomplexe beschreiben, die Magnesium<sup>[36]</sup> und Nickel<sup>[37]</sup> als Metall enthalten. Auch die Forschungsgruppe um Chang beschäftigte sich in zahlreichen Arbeiten mit dem Gebiet der Magnesiumcarbamate.<sup>[38,39]</sup> Köhn *et al.* lieferten das erste Beispiel zur Darstellung chiraler Carbamate durch Reaktion von CO<sub>2</sub> mit chiralen Lithiumamididen.<sup>[40,41]</sup>

Wie bereits erwähnt führen auch Zinkamide in entsprechenden Reaktionen mit  $\text{CO}_2$  zu interessanten und äußerst vielfältigen Resultaten. Dabei sind, neben vielen anderen, die Forschungsergebnisse von Caudle *et al.*<sup>[42,43]</sup> und O'Brien *et al.*<sup>[2,4]</sup> bedeutend (siehe Kapitel 2.1.2).

Ein in den genannten Arbeiten häufig genutzter Weg ist die Reaktion von  $\text{CO}_2$  mit Alkylzinkamiden. Diese werden dabei meist *in situ* aus einer Dialkylzinklösung und einem Äquivalent Amin hergestellt und anschließend direkt mit  $\text{CO}_2$  umgesetzt. Gleichung 2.1.1 gibt die allgemeine Reaktionsgleichung der Darstellung eines Alkylzinkamids wieder:



Die Gleichung zeigt einen stark vereinfachten Ablauf der Reaktion. Wie bereits beschrieben liegen Zinkamide, die keine sterisch anspruchsvollen Gruppen enthalten, im Festkörper als Dimere vor.<sup>[44]</sup> In Lösung sollte jedoch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen der monomeren und der dimeren Form bestehen (Abbildung 2.1.1).

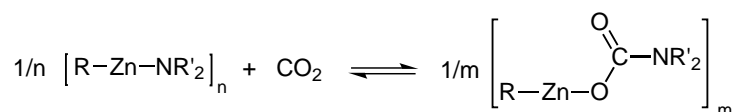


**Abbildung 2.1.1.** Dynamisches Gleichgewicht zwischen Monomer und Dimer eines Alkylzinkamids.

Am Beispiel der Alkylzinkamide  $\text{EtZnN}(i\text{Pr})_2$  und  $\text{EtZnN}(i\text{Bu})_2$ , die auch in dieser Arbeit verwendet wurden (siehe Kapitel 3.1), wurden von Himmel *et al.* quantenchemische Rechnungen (BP/SV(P)) durchgeführt, die dieses Gleichgewicht genauer analysieren.<sup>[3]</sup> Die Dimerisierungsenergie der Verbindung  $\text{EtZnN}(i\text{Pr})_2$  ergab sich dabei zu  $-70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , die Änderung der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta G^0$  zu lediglich  $-2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Damit unterstützen die Rechnungen die Annahme eines Monomer-/Dimer-Gleichgewichts. Im Falle der zweiten untersuchten Verbindung  $\text{EtZnN}(i\text{Bu})_2$  kann ebenfalls von der Existenz eines solchen Gleichgewichts in Lösung ausgegangen werden.

Neben den beschriebenen Rechnungen konnte auch experimentell für das Beispiel des Amids  $[(\text{PhCH}_2)_2\text{N}]_2\text{Zn}_2$  anhand von NMR-Untersuchungen gezeigt werden, dass es in Arenlösungen nicht ausschließlich als Dimer vorliegt, sondern ein dynamisches Gleichgewicht nach Abbildung 2.1.1 existiert.<sup>[45]</sup>

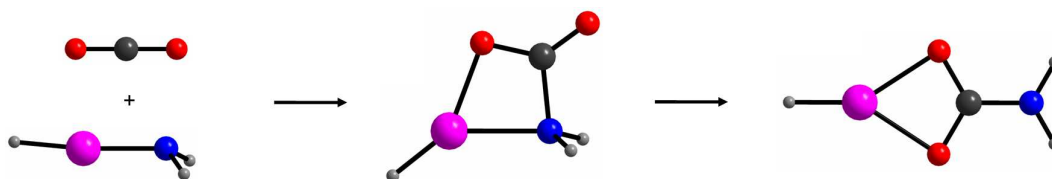
Wie bereits erwähnt werden die Lösungen der Alkylzinkamide zumeist *in situ* mit  $\text{CO}_2$  umgesetzt. Abbildung 2.1.2 zeigt die Reaktionsgleichung, in der allgemeine Ausdrücke für die Formulierung von Monomeren, Dimeren bzw. Oligomeren verwendet wurden.



**Abbildung 2.1.2.** Allgemeine Reaktionsgleichung zur Darstellung eines Alkylzinkcarbamats.

Zur Untersuchung des Mechanismus der Reaktion wurden von Himmel weitere quantenchemische Rechnungen durchgeführt.<sup>[46]</sup> Die verschiedenen möglichen Reaktionswege der CO<sub>2</sub>-Fixierung ausgehend von Monomeren oder Dimeren des Amids wurden dabei genauer betrachtet. Als Modellverbindungen für die Rechnungen wurden die Monomere HZnNH<sub>2</sub> und H<sub>3</sub>CZnN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, sowie das Dimer [HZnNH<sub>2</sub>]<sub>2</sub> verwendet.

Die Reaktion der monomeren Alkylzinkamide führt den Rechnungen zufolge zunächst zu einem Intermediat, das einen viergliedrigen [ZnNCO]-Ring aufweist (Abbildung 2.1.3). Die Aktivierungsenergie  $\Delta G^0$  dieses ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritts beträgt etwa +60 kJ·mol<sup>-1</sup>. Im nächsten Teilschritt der Reaktion des Intermediats zum monomeren Carbamat muss eine wesentlich kleinere Energiebarriere überwunden werden. Es folgen die Dimerisierung und die Tetramerisierung des monomeren Carbamats mit jeweils negativen  $\Delta G^0$ -Werten.



**Abbildung 2.1.3.** Berechneter Mechanismus für die Reaktion von monomeren Alkylzinkamiden mit CO<sub>2</sub>.

Für die Reaktion der dimeren Alkylzinkamide mit CO<sub>2</sub> ergibt sich den Rechnungen zufolge eine Barriere mit  $\Delta G^0$ -Werten von über +100 kJ·mol<sup>-1</sup>. Das erste lokale Minimum auf der Potentialkurve dieser Reaktion besteht aus einem sechsgliedrigen Ring, wobei jedoch ein Übergangszustand mit einem viergliedrigen Ring [ZnNCO] durchlaufen wird. Die Energiebarriere zwischen Intermediat und Produkt ist dabei erneut sehr klein.

Die Rechnungen zeigen also im Ergebnis, dass die Energiebarriere für die CO<sub>2</sub>-Fixierung mit dimeren Alkylzinkamiden (ca. 100 kJ·mol<sup>-1</sup>) deutlich höher liegt als die der Reaktion mit den monomeren Verbindungen (ca. 60 kJ·mol<sup>-1</sup>). Außerdem fällt auf, dass sie auch die negative Dimerisierungsenergie der Monomere (ca. 70 kJ·mol<sup>-1</sup>) übertrifft. Damit sollte der Mechanismus der CO<sub>2</sub>-Fixierung energetisch bevorzugt von den monomeren

Alkylzinkamiden ausgehend statt finden, selbst wenn im Gleichgewicht der Amide (Abbildung 2.1.1) das Dimer als stabilere Verbindung vorherrscht.

Des Weiteren konnte bei dem Vergleich verschiedener Monomere mit unterschiedlichen Resten R und R' als Ausgangsverbindung anhand der jeweiligen errechneten Reaktionsenergien festgestellt werden welchen Einfluss diese Änderungen auf die Reaktion ausüben. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass die Basizität der Amidgruppe bei der CO<sub>2</sub>-Insertion eine entscheidende Rolle spielt, während die Variation des Alkyl-Restes (R) kaum Einfluss auf die Reaktivität ausübt. Die von Himmel untersuchten Systeme ergeben für die verschiedenen Reste desamins (R') folgende Steigerung der Reaktionsenergie:



Der gefundene Trend kann durch die steigende Basizität der Amide erklärt werden, da diese den nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaares des Stickstoffs auf das Lewis-acide Zentrum von CO<sub>2</sub> unterstützt.

### 2.1.2 Zinkcarbamate: Struktur und Reaktivität

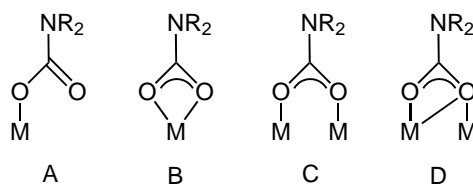


Abbildung 2.1.4. Mögliche Bindungstypen: **A**  $\mu_1, \eta^1$ ; **B**  $\mu_1, \eta^2$ ; **C**  $\mu_2, \eta^1:\eta^1$ ; **D**  $\mu_2, \eta^2:\eta^1$ .

Es sind vier unterschiedliche Bindungstypen zwischen einem Carbamat und einem oder zwei Metallzentren bekannt.<sup>[47]</sup> Diese sind in Abbildung 2.1.4 dargestellt.

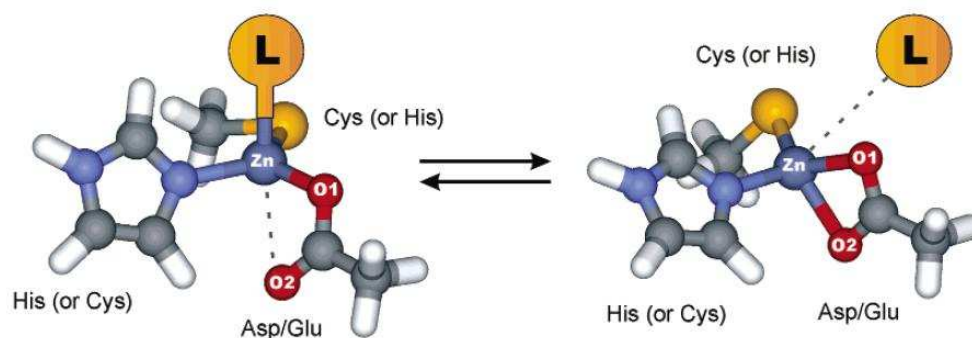
Eine monodentate Carbamatkoordination nach Bindungstyp **A** ist in der Chemie der Metallcarbamate eher ungewöhnlich. Der dinukleare anionische Komplex  $[Zn_2(O_2CNMe_2)_5]^-$  stellt eines der seltenen Beispiele dar. Er besitzt eine terminale  $\eta^1$ -koordinierte Carbamatgruppe (Bindungstyp **A**) je Zinkatom und außerdem noch drei verbrückende Carbamateinheiten (Bindungstyp **C**).<sup>[48]</sup> Von unserer Arbeitsgruppe konnte 2008 mit dem Biscarbamat  $[(tmg)_2Zn(O_2CN(iBu)_2)_2]$  erstmals ein mononukleares Zinkcarbamat dieses Bindungstyps **A** strukturell charakterisiert werden.<sup>[49]</sup> In der vorliegenden Arbeit gelang es ein weiteres Beispiel eines Zinkkomplexes mit  $\eta^1$ -koordinierter Carbamatgruppe zu synthetisieren (siehe Kapitel 3.1.1).

Auch die bidentate Bindung des Carbamats an ein einzelnes Metallzentrum (Bindungstyp **B**) kommt nur sehr selten vor. Ein Beispiel für eine derartige Verbindung mit Zink

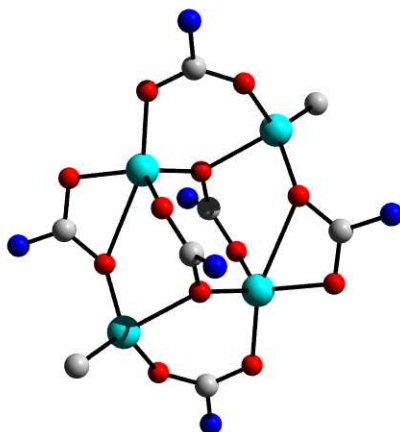


als Metallzentrum stellt der Biscarbamatkomplex  $[(\text{tmeda})\text{Zn}(\text{O}_2\text{CNET}_2)_2]$  dar, der als zusätzlichen Liganden die Base Tetramethylethyldiamin (tmeda) enthält (siehe auch Kapitel 3.1.1).<sup>[4]</sup> Bindungstyp **B** wurde erst spät entdeckt. Es wurde sogar durch Chang *et al.* anhand von Magnesiumcarbamaten mehrfach diskutiert, ob es diesen Modus überhaupt geben kann.<sup>[39]</sup> Chang vermutete, dass die Elektronendichte an den beiden Sauerstoffatomen zu groß ist, um den gespannten viergliedrigen Ring auszubilden. Er nahm an, dass das System stattdessen auf andere Bindungsmodi ausweicht, bei denen die Sauerstoffatome Elektronendichte auf mehrere Metallionen abgeben können. Zu diesen Bindungstypen mit verbrückendem Carbamatliganden gehört Bindungstyp **C**, der am weitesten häufigsten vorkommt. Es konnte schließlich auch ein Beispiel für ein Magnesiumcarbamat mit Bindungstyp **B** gefunden werden. In dem unsymmetrischen Komplex  $[\text{Mg}_2(\text{O}_2\text{CNCy})_4(\text{hmpa})]$  (Cy = Cyclohexyl, hmpa = Hexamethylphosphoramid) fungiert das Carbamat als bidentater Ligand.<sup>[47]</sup>

Ein möglicher Wechsel zwischen monodentater (Bindungstyp **A**) und bidentater (Bindungstyp **B**) Bindung eines Carbamatliganden ist auch für katalytische Anwendungen interessant, da so ein leichter Ligandenaustausch ermöglicht werden kann. Es wird vermutet, dass die katalytische Funktion bestimmter Enzyme von einem Bindungsmoduswechsel der Carbamat- oder Carboxylatfunktion einer koordinierenden Aminosäure unterstützt wird. Genauer untersucht wurde dieses interessante mechanistische Phänomen bereits für an das Metallzentrum gebundene Carboxylate, die durch die Aminosäuren Glutamat und Aspartat gebildet werden. Die auch als Carboxylat-Shift bekannte Änderung des Koordinationsmodus der Carboxylatgruppe wurde von Sousa *et al.* mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen (B3LYP) an Zink-Modellkomplexen untersucht.<sup>[1]</sup> In mononuklearen Systemen tritt die Änderung des Modus typischerweise in Form eines Wechsels von monodentater zu bidentater Bindung auf, wobei ein Ligand (z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ) aus der ersten Koor-



**Abbildung 2.1.5.** Mechanismus der Bindungsmodusänderung in typischen mononuklearen Zinkenzymen<sup>[1]</sup>.

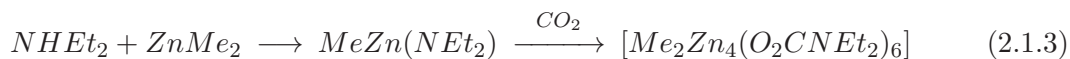


**Abbildung 2.1.6.** Molekülstruktur des Tetramers  $[\text{Me}_2\text{Zn}_4(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_6]$ , die Alkylgruppen der Carbamate werden nicht gezeigt; Zn (türkis), N (blau), O (rot), C (grau).

dinationssphäre austritt (Abbildung 2.1.5). Die Fähigkeit der Carboxylatgruppe sich in dieser Weise umzuordnen führt dazu, dass die Koordinationszahl während des gesamten katalytischen Prozesses konstant gehalten werden kann. Dadurch ergibt sich ein effizienterer Mechanismus mit niedrigeren Aktivierungsbarrieren für Ligandenaustauschprozesse. In polynuklearen Systemen können solche Änderungen des Bindungsmodus komplexere Formen annehmen, da Wechsel zwischen verschiedenen monodentaten, bidentaten und verbrückenden Modi vorkommen.<sup>[7]</sup>

Die verbrückenden Bindungstypen **C** und **D** gehören zu den am häufigsten auftretenden Koordinationen von Carbamatliganden. Zu den zahlreich charakterisierten Vertretern gehören insbesondere viele tetramere Zinkcarbamate. Im Folgenden sollen einige Beispiele zur Synthese solcher Zinkcarbamatkomplexe betrachtet werden. In der Literatur sind zahlreiche Methoden zur Herstellung von Carbamaten bekannt. Die Synthese durch Insertion von  $\text{CO}_2$  in eine Metall-Stickstoff-Bindung stellt dabei eine Möglichkeit dar, die im Vergleich zu den klassischen Methoden ohne toxische Reagenzien (wie beispielsweise Phosgen<sup>[50]</sup>) auskommt.

Wie bereits im vorherigen Kapitel erwähnt konnten Abrahams *et al.* in den 90er Jahren durch  $\text{CO}_2$ -Insertion in die Zn-N-Bindung eines aus Dimethylzink und Diethylamin gebildeten Amids verschiedene Alkylzinkcarbamate herstellen.<sup>[4]</sup> Er erhielt zunächst ein tetranukleares Zinkcarbamate ungewöhnlicher Stöchiometrie:

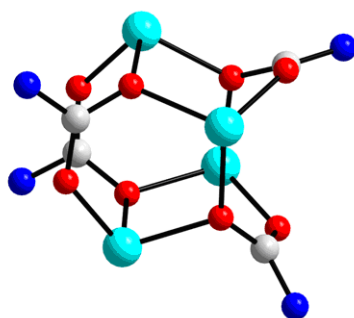


Die Kristallstruktur des Produktes  $[\text{Me}_2\text{Zn}_4(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_6]$  zeigt, dass die vier Zinkatome in einer Ebene liegen und die Carbamatliganden jeweils verbrückend angeordnet sind (Ab-

bildung 2.1.6). In einer anschließenden Umsetzung wurde diese Verbindung mit einem Überschuss  $\text{ZnMe}_2$  versetzt, was zu einem Tetramer anderer Zusammensetzung führte:



Der Mechanismus des ablaufenden Methyl-Carbamat-Austauschs ist nicht bekannt. Die Kristallstruktur zeigt, dass im Gegensatz zum Produkt der Reaktion 2.1.3 die Zinkatome des Produktes  $[\text{MeZn}(\text{O}_2\text{CNEt}_2)]_4$  näherungsweise tetraedrisch angeordnet sind. Die allgemeine Struktur des Grundgerüsts ist in Abbildung 2.1.7 zu sehen. Vier Zinkatome formen zusammen mit den verbrückenden Carbamaten zwei  $\text{Zn}_2\text{O}_3\text{C}$ -Ringe. Von den Sauerstoffatomen der verbrückenden Carbamate ist jeweils eines an nur ein Zinkatom und eines an zwei Zinkatome koordiniert.



**Abbildung 2.1.7.** Grundgerüst des Tetramers  $[\text{RZn}(\text{O}_2\text{CNR}'_2)]_4$ ; Zn (türkis), N (blau), O (rot), C (grau).

Kemp *et al.* erhielten 2005 mit verwandten Amiden  $\text{RZnNR}'_2$  ( $\text{R} = \text{Me}$ ,  $\text{R}' = i\text{Pr}$ ,  $i\text{Bu}$ ) schon bei Umsetzung nach Bedingungen der Reaktion 2.1.3 mit einem Äquivalent der Alkylzinkverbindung direkt das Produkt  $[\text{RZn}(\text{O}_2\text{CNR}'_2)]_4$ , in dem Carbamat und Alkylrest im gleichen Verhältnis enthalten sind.<sup>[6]</sup> In unserer Arbeitsgruppe konnten außerdem die Zinkcarbamatkomplexe  $[\text{RZn}(\text{O}_2\text{CNR}'_2)]_4$  ( $\text{R} = \text{Et}$ ,  $\text{R}' = i\text{Pr}$ ,  $i\text{Bu}$ ) charakterisiert werden, die diese Verbindungsklasse um zwei weitere Beispiele erweitern.<sup>[3]</sup>

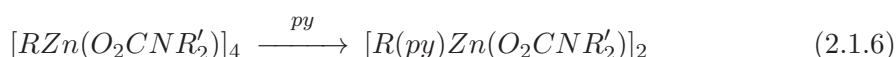
Unter nicht wasserfreien Bedingungen werden Zinkcarbamate erhalten, die ebenfalls tetranuklear vorliegen, jedoch in ihrem Zentrum ein Sauerstoffatom zwischen den vier tetraedrisch angeordneten Zinkatomen enthalten.<sup>[3,43]</sup> In den sehr symmetrischen Komplexen der allgemeinen Formel  $[\text{OZn}_4(\text{O}_2\text{CNR}_2)_6]$  befinden sich um den  $\text{Zn}_4\text{O}^{6+}$ -Kern sechs Carbamatliganden, die je zwei Zinkatome verbrücken (Bindungstyp **C**, Abbildung 2.1.4).

Es existieren zahlreiche weitere Beispiele für Zinkcarbamatsynthesen. Beispielsweise gelang es Dell'Amico *et al.* analoge *N,N*-Dimethylcarbamato-Komplexe unter Verwendung

von Zinkoxid als Metallkomponente darzustellen:<sup>[51]</sup>

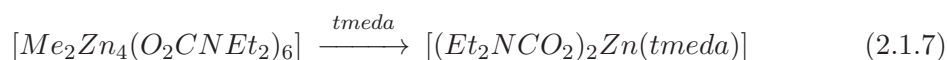


Die tetrameren Komplexe der Form  $[RZn(O_2CNR'_2)]_4$  (Abbildung 2.1.7) können mit einem Überschuss Pyridin in kleinere, dimere Einheiten aufgespalten werden, in denen die zwei Zinkatome von zwei  $(\mu_2, \eta^1:\eta^1)$ -gebundenen Carbamaten verbrückt werden (Bindungstyp **C**):<sup>[6,52]</sup>



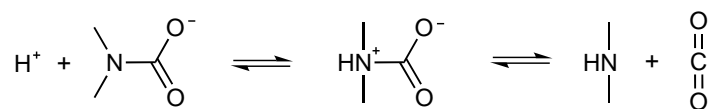
Auch die Verwendung von  $[Me_2Zn_4(O_2CNEt_2)_6]$  (Gl. 2.1.3) als Edukt führt zum gleichen Ergebnis.<sup>[2]</sup>

Außerdem konnte diese Verbindung mit der Base Tetramethylethyldiamin (tmeda) umgesetzt werden, wobei überraschenderweise mononukleare Biscarbamate entstehen:<sup>[2]</sup>



Sowohl die Carbamate, als auch tmeda koordinieren in diesem Produkt bidentat an das Zinkzentrum. Von einer solchen  $(\mu_1, \eta^2)$ -Bindung des Carbamats (Bindungstyp **B**) sind, wie bereits erläutert, nur wenige Beispiele bekannt. Durch Arbeiten unserer Forschungsgruppe konnte gezeigt werden, dass die Koordination von stark basischen Guanidinliganden zu mononuklearen Komplexen mit einer terminalen  $\mu_1, \eta^1$ -Konfiguration (Bindungstyp **A**) des Carbamatliganden führt (siehe Kapitel 3.1.1).<sup>[49,52]</sup>

Neben Reaktionen mit Stickstoffbasen sind auch Austauschreaktionen der Zinkcarbamate bekannt, in denen die  $CO_2$ - oder die Aminkomponente ersetzt werden. Caudle *et al.* beschäftigten sich intensiv mit diesen Phänomenen.<sup>[43,53]</sup> Die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung in Carbamaten ist durch ihre Instabilität gekennzeichnet. Bereits unter mäßig sauren Bedingungen kommt es zur Bindungsspaltung und damit zur Freisetzung von  $CO_2$  und dem entsprechenden Amin (Abbildung 2.1.8).<sup>[54]</sup>



**Abbildung 2.1.8.** Sauer katalysierte Zersetzung von Carbamaten.

Auch die Möglichkeit des Austausches der Aminkomponente beruht auf dieser Labilität der  $O_2C$ -N-Bindung. Caudle führte seine Experimente an den oben beschriebenen Kom-

plexen  $(\text{Zn}_4\text{O})(\text{O}_2\text{CNR}_2)_6$  ( $\text{NR}_2 = \text{NEt}_2$ , Piperidino, Pyrrolidino) durch. Dabei konnte er in Transaminierungsreaktionen die drei verschiedenen Komplexe einfach durch Umsetzung mit dem jeweiligen sekundären Amin der anderen Verbindung ineinander überführen (Abbildung 2.1.9). Die Reaktion entspricht einer Metathese der C-N-Bindung.

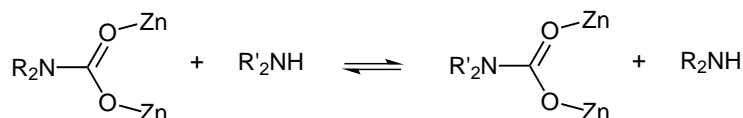


Abbildung 2.1.9. Transaminierung in Zinkcarbamaten.

### 2.1.3 Heterobimetallische Carbamatkomplexe

Homo- und heterometallische Oxide sind aufgrund ihrer optischen, elektrischen, magnetischen und katalytischen Eigenschaften von großer Bedeutung in der Entwicklung neuer effektiver Materialien. Sie finden unter anderem Anwendung als Halb-<sup>[55,56]</sup> und Supraleiter,<sup>[57]</sup> Pigmente,<sup>[58]</sup> Leuchtstoffe<sup>[59]</sup> und heterogene Katalysatoren.<sup>[60,61]</sup> Den bi- oder multimetallischen Oxiden ist bisher noch relativ wenig Aufmerksamkeit geschenkt worden, obwohl sie ein breites Spektrum an interessanten Eigenschaften versprechen.<sup>[62]</sup> Nachdem gezeigt werden konnte, dass sich Metallcarbamatkomplexe als Vorläuferverbindungen („precursor“) für neue oxidische Materialien eignen,<sup>[3,63,64]</sup> rückte auch die Synthese von heterobimetallischen Carbamaten ins Blickfeld mehrerer Forschungsarbeiten.

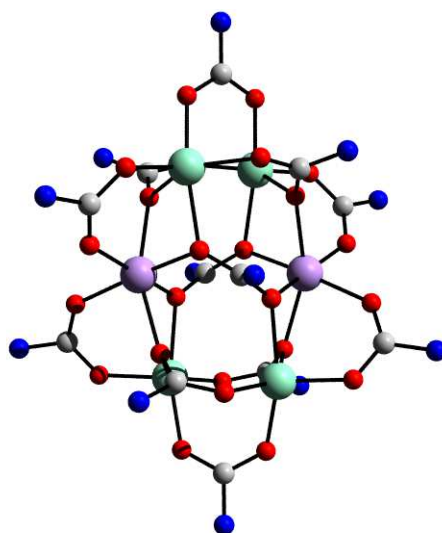


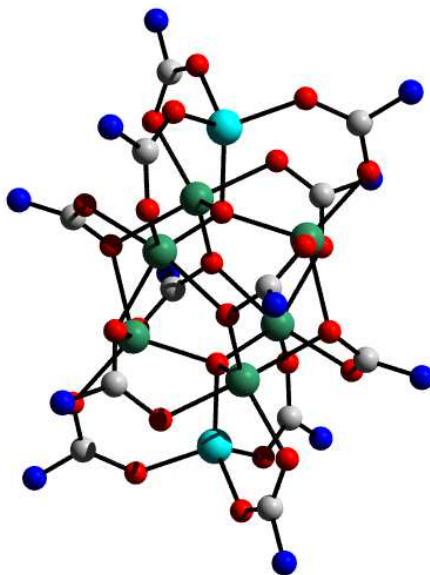
Abbildung 2.1.10. Molekülstruktur von  $[\text{Co}_n\text{Mg}_{6-n}(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_{12}]$ , die Alkylgruppen der Carbamate werden nicht gezeigt; Mg (hellgrün), Co/Mg (violett), N (blau), O (rot), C (grau).

Caudle *et al.* erhielten heteronukleare Diethylcarbamatkomplexe der allgemeinen Formel  $[\text{Co}_n\text{Mg}_{6-n}(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_{12}]$  durch Erhitzen von  $\text{Mg}_6(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_{12}$  mit  $\text{Mg}_6(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_{12}$  in *n*-Heptan, wobei der Parameter *n* durch Variation der eingesetzten Mengenverhältnisse der Metallkomponenten kontrolliert werden kann.<sup>[65]</sup> Die beiden homonuklearen Präkursoren wurden zuvor durch Umsetzung des jeweiligen Metallhalogenids mit Diethylamin und anschließendem Einleiten von  $\text{CO}_2$  synthetisiert.<sup>[66,67]</sup> Abbildung 2.1.10 zeigt die Molekülstruktur der Verbindung. Insgesamt sind vier pentakoordinierte Magnesiumatome und zwei zentrale hexakoordinierte Metallatome enthalten, die im Kristallgitter sowohl von Magnesium- als auch von Cobaltatomen besetzt sind.

Die Reaktion zwischen  $\text{Mn}_6(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_{12}$  und  $\text{Mg}_6(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_{12}$  führt in gleicher Weise zu den heteronuklearen Komplexen  $[\text{Mn}_n\text{Mg}_{6-n}(\text{O}_2\text{CNEt}_2)_{12}]$ . Auch hier konnte eine Reihe verschiedener Materialien durch Variation der Mn/Mg-Mengenverhältnisse synthetisiert werden.<sup>[68]</sup>

In unserer Arbeitsgruppe konnte eine Methode zur Darstellung von heterobimetallischen Zn/Co- und Zn/Mn-Carbamaten entwickelt werden, die über einen anderen Syntheseweg verläuft (siehe Kapitel 3.1.3). Durch thermische Zersetzung bei vergleichsweise milden Bedingungen (200–300 °C) konnten Nanopartikel magnetischer Oxide erhalten werden.<sup>[69,69]</sup>

Über die Darstellung von heterobimetallischen Zn/Ni-Carbamaten ist bisher nur äußerst wenig bekannt. Bacchi *et al.* konnten von der Bildung eines Zn/Ni-Carbamatkomplexes  $[\text{Zn}_2\text{Ni}_6(\mu_4\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Pr})_2)_{12}]$  berichten (Abbildung 2.1.11).<sup>[70]</sup> Die Verbindung ent-



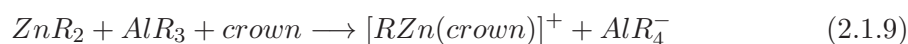
**Abbildung 2.1.11.** Molekülstruktur von  $[\text{Zn}_2\text{Ni}_6(\mu_4\text{-O})_2(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Pr})_2)_{12}]$ , die Alkylgruppen der Carbamate werden nicht gezeigt; Ni (grün), Zn (türkis), N (blau), O (rot), C (grau).

stand als Nebenprodukt in 3 % Ausbeute durch Umsetzung von  $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{ZnCl}_4]$  mit  $i\text{Pr}_2\text{NH}/\text{CO}_2$ . Innerhalb des oktanuklearen Kerns befinden sich tetraedrisch und trigonal bipyramidal koordinierte Metallzentren, wobei die Zinkatome bevorzugt die tetraedrisch koordinierten Plätze einnehmen.

### 2.1.4 Monomere kationische Zinkkomplexe

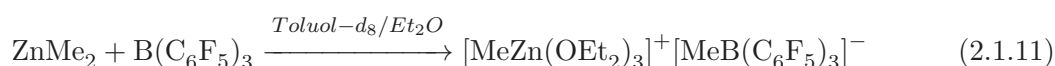
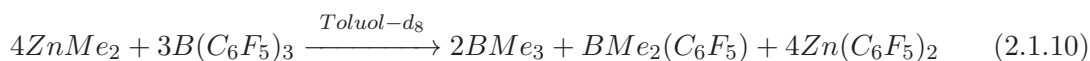
Die Zinkzentren kationischer Zinkkomplexe besitzen eine besonders hohe Lewis-Acidität und sind damit bei der Entwicklung neuer Katalysatoren von großem Interesse. Die Bedeutung von stark elektrophilen Zinkzentren wurde lange unterschätzt. Bereits seit vielen Jahren wird beispielsweise ein heterogener Kupfer/Zinkoxid/Aluminiumoxid-Katalysator bei der Methanolsynthese eingesetzt. Mit modernsten Methoden der Oberflächenanalytik kamen verschiedene Arbeitsgruppen jedoch erst vor kurzem der komplexen Wirkungsweise dieses Katalysators auf die Spur. Es zeigte sich, dass Sauerstofflücken im Zinkoxidgitter für die katalytische Aktivität hoch relevant sind und die aktiven Zentren des Zinkoxid-Katalysators durch niedrig koordinierte, stark elektrophile Zinkzentren gebildet werden.<sup>[71–73]</sup>

Auf molekularer Ebene werden zur Stabilisierung des stark elektrophilen Zentrums kationischer Zinkkomplexe schwach koordinierende Anionen, Lösungsmittel und Liganden benötigt. Ausgehend von reaktiven Zinkdiorganylen gilt es einen der Substituenten zu entfernen und das kationische Produkt zu stabilisieren. Schon vor den umfangreichen Untersuchungen zu kationischen Zinkkomplexen von Bochmann *et al.* waren Synthesen mit Kronenether oder Kryptanden literaturbekannt. In Anwesenheit der polydentaten Liganden wird  $\text{ZnR}_2$  mit Tetraphenylcyclopentadien ( $\text{Ph}_4\text{C}_5\text{H}_2$ ) protoniert (Gleichung 2.1.8) oder ein Alkylrest mit  $\text{AlR}_3$  abstrahiert (Gleichung 2.1.9).<sup>[74,75]</sup>



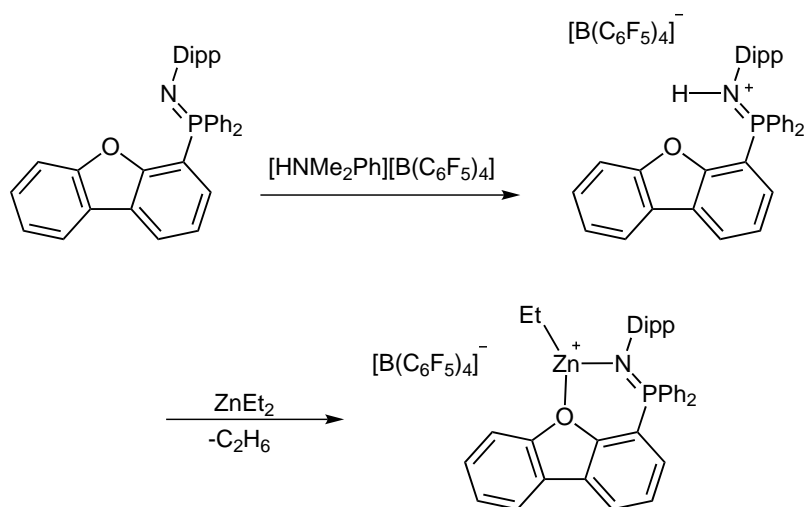
Bochmann *et al.* erhielten kationische Zinkkomplexe ausgehend von  $\text{ZnMe}_2$  und  $\text{ZnEt}_2$  durch Umsetzung in  $\text{Et}_2\text{O}$  mit einem Äquivalent der *Jutzi*-Säure  $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{H}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .<sup>[76]</sup> Die Kristallstruktur des Produkts zeigt, dass das Zinkzentrum des Kations  $[\text{EtZn}(\text{OEt})_3]^+$  tetraedrisch koordiniert vorliegt.<sup>[77]</sup> Für eine Umsetzung von  $\text{ZnMe}_2$  mit der starken *Lewis*-Säure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  wurde eine Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs von der Art des eingesetzten Lösungsmittels gefunden. Während in Toluol- $d_8$  keine Abstraktion der Alkylgruppe stattfindet, sondern ein Ligandenaustausch und die Bildung von  $\text{Zn}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (Gleichung 2.1.10), kann durch Zugabe von koordinierendem Lösungsmittel wie Diethylether

der Ligandenaustausch als unerwünschte Nebenreaktion unterdrückt werden (Gleichung 2.1.11).<sup>[77]</sup> NMR-Experimente zeigen, dass nur geringe Mengen  $BMe_3$  entstehen und die ionische Verbindung  $[MeZn(OEt_2)_3]^+[MeB(C_6F_5)_3]^-$  als Hauptprodukt vorliegt. Obwohl bei der Reaktion von  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$  mit Zinkdialkylen ein anderer Mechanismus durchlaufen wird, lassen sich dabei in Toluol- $d_8$  Austauschreaktionen analog Gleichung 2.1.10 beobachten.<sup>[77]</sup>



Studien von Bochmann *et al.* an Komplexen des Typs  $CpZnR$  zeigten weiterhin, dass durch Reaktion des *tmeda*-Addukts  $Cp^{Mes}ZnR(tmeda)$  mit  $B(C_6F_5)_3$  die ionische Verbindung  $[Cp^{Mes}Zn(tmeda)][RB(C_6F_5)_3]$  erhalten werden kann. Hierbei werden für Komplexe mit  $R = Me$  bessere Ergebnisse erzielt als für Verbindungen mit  $R = Et$ .<sup>[78]</sup>

Wheaton *et al.* konnten 2009 eine sehr elegante Alternative zur Synthese kationischer Zinkkomplexe vorstellen. Er setzte einen zuvor mit  $[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$  protonierten Liganden mit Zinkorganylen direkt zu kationischen Komplexen um (Abbildung 2.1.12).<sup>[79]</sup>



**Abbildung 2.1.12.** Synthese eines kationischen Zinkkomplexes mit Dibenzofuranligand (Dipp = 2,6-Diisopropylphenyl).

Viele der hier beschriebenen kationischen Zinkkomplexe zeigen katalytische Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Cyclohexenoxid und  $\epsilon$ -Caprolacton oder der Polymerisation von L-Lactid bzw. Ethen.



## 2.2 Guanidine

### 2.2.1 Allgemeines und elektronische Eigenschaften

Guanidin, das Iminoderivat des Harnstoffs, wurde erstmals 1861 von A. Strecker durch Oxidation der Purinbase Guanin synthetisiert.<sup>[80]</sup> Derivate des Guanidins kommen in verschiedenster Form in der Natur vor. Beispielsweise in der proteinogenen Aminosäure Arginin ( $\alpha$ -Amino- $\delta$ -guanidinovaleriansäure), die an der Bildung des Neurotransmitters NO beteiligt ist. Guanidinderivate sind außerdem Bestandteil des Kreatins (*N*-Methylguanidinoessigsäure), das den Muskel von Wirbeltieren mit Energie versorgt und des Kreatinins, das als Endprodukt des Muskelstoffwechsels mit dem Harn ausgeschieden wird. Neben der Verwendung in Flammenschutzmitteln und als Fungizide finden Guanidinderivate auch in Form von Nitroguanidin Verwendung als Sprengstoffkomponente.

Die Grundstruktur aller Guanidine besteht aus einer Imin-Einheit, an deren Kohlenstoffatom zwei Aminogruppen gebunden sind. Das zentrale Kohlenstoffatom ist  $sp^2$ -hybridisiert und ermöglicht zusammen mit den freien Elektronenpaaren der Stickstoffatome eine Mesomeriestabilisierung wie in Abbildung 2.2.1 am Beispiel des Guanidins dargestellt ist.

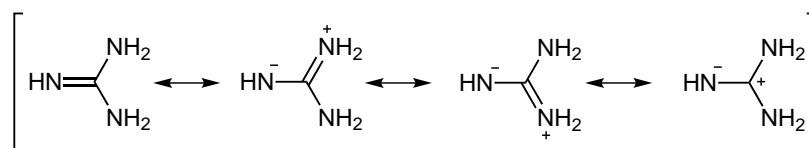


Abbildung 2.2.1. Mesomere Grenzstrukturen des Guanidins.

Wegen ihrer besonderen Eigenschaften als Liganden wurden in den letzten Jahren zahlreiche *N*-substituierte Derivate des Guanidins entwickelt, darunter trisubstituierte Guanidine (siehe Kapitel 2.2.4) wie *N,N'*-Diphenylguanidin (**1**)<sup>[81]</sup>, bicyclische Varianten wie hppH (**2**) und chirale Guanidine (**3**)<sup>[82]</sup> (Abbildung 2.2.2).

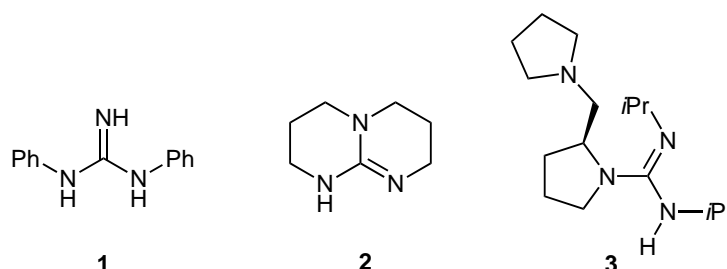
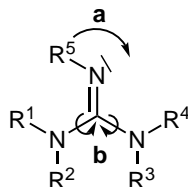


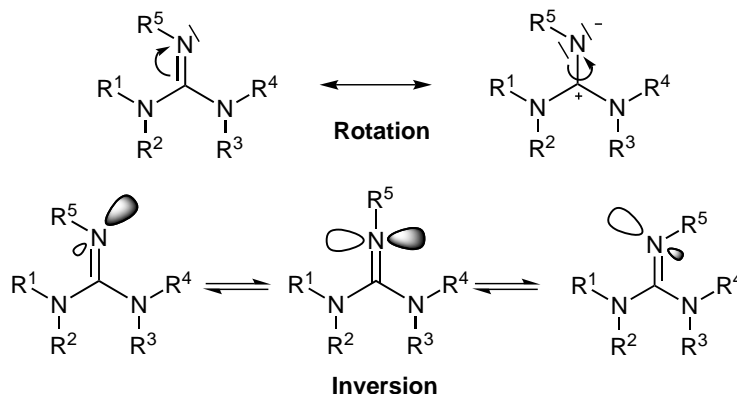
Abbildung 2.2.2. Beispiele für verschiedene Guanidine.

Azyklische Guanidine sind in der Lage auf verschiedene Weise zu isomerisieren. Neben einer *syn-anti*-Isomerisierung (**a**) kann auch eine Rotation um die C-NR<sub>2</sub>-Einfachbindung (**b**) stattfinden (Abbildung 2.2.3).



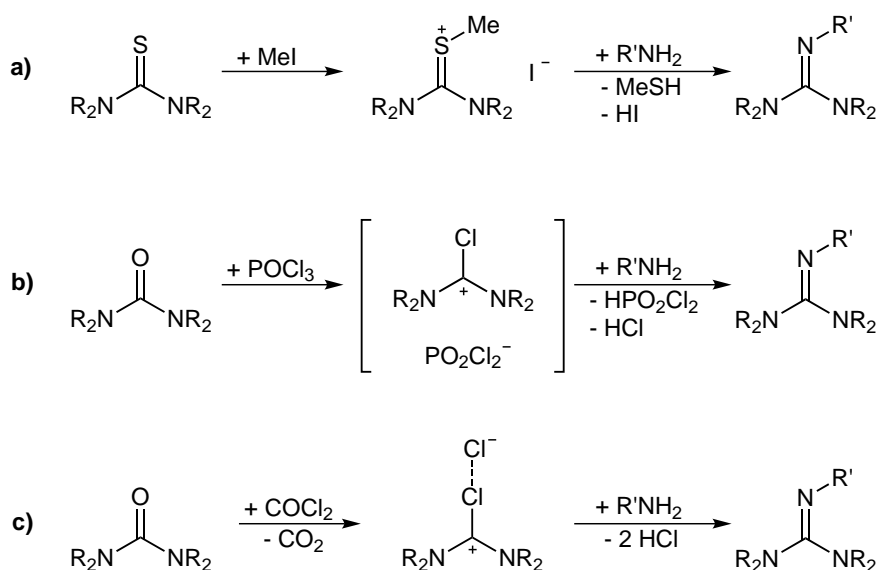
**Abbildung 2.2.3.** Intermolekulare Beweglichkeit in Guanidinen: **a** = *syn-anti*-Isomerisierung, **b** = Rotation um die C-NR<sub>2</sub>-Einfachbindung.

Kessler *et al.* führten mit Hilfe von NMR-Experimenten an *N*-substituierten Tetramethylguanidinen intensive Untersuchungen zu der intermolekularen Beweglichkeit solcher Systeme durch.<sup>[83]</sup> Für die *syn-anti*-Isomerisierung sind prinzipiell zwei Grenzfälle als Reaktionsmechanismen denkbar. Sie kann einerseits von einer Rotation um die C-N-Doppelbindung oder andererseits von einer Inversion am Imin-Stickstoffatom verursacht werden (Abbildung 2.2.4).



**Abbildung 2.2.4.** Die beiden Mechanismen der *syn-anti*-Isomerisierung: Rotation und Inversion.

In vielen Fällen läuft die Rotation um die C-NR<sub>2</sub>-Einfachbindung in Bezug auf die NMR-Zeitskala schnell ab. Es können also keine getrennten Signale wahrgenommen werden. Die Barriere für die *syn-anti*-Isomerisierung kann jedoch so stark gehindert sein, dass auch bei Raumtemperatur getrennte NMR-Signale für die Methylprotonen der beiden C-NR<sub>2</sub>-Einheiten gefunden werden.<sup>[84]</sup> Die Hinderung der Isomerisierungen wird stark durch die Substituenten beeinflusst. Sterische und elektronische Effekte der Substituenten können auch dazu führen, dass die Rotation um die C-NR<sub>2</sub>-Einfachbindung stärker gehindert ist als die *syn-anti*-Isomerisierung.<sup>[83]</sup>



**Abbildung 2.2.5.** Verschiedene Syntheserouten zu pentasubstituierten Guanidinen. Synthese nach Rathke (a)), nach Bredereck (b)) und über das Vilsmeier-Salz (c)).

Es sind mehrere Methoden zur Synthese pentasubstituierter Guanidine bekannt. Eine der einfachsten besteht in der Alkylierung bzw. Arylierung von tetrasubstituierten Guanidinen mit Alkylhalogeniden.<sup>[83,85]</sup> Da hierbei jedoch häufig Nebenreaktionen, wie Mehrfachalkylierung und Eliminierung stattfinden, wird diese Methode nur selten angewendet.

Die älteste bekannte Guanidinsynthese, die sehr häufig verwendet wird, geht von einem tetrasubstituierten Thioharnstoff aus. Dieser wird mittels Methyljodid oder Dimethylsulfat aktiviert. Das so erhaltene *S*-Methylthiuroniumsalz wird anschließend mit Aminen unter Abspaltung von Methanthiol kondensiert. Diese Route wurde erstmals 1884 von Rathke beschrieben (Abbildung 2.2.5, a)).<sup>[86]</sup>

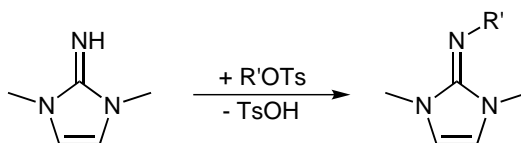
Eine weitere Methode zur Guanidinsynthese, in welcher der Harnstoff mit  $\text{POCl}_3$  aktiviert und anschließend mit Aminen umgesetzt wird, wurde 1961 von Bredereck *et al.* vorgestellt. Im Gegensatz zu der von Rathke beschriebenen Methode sind mit dieser auch sterisch anspruchsvolle Guanidine zugänglich (Abbildung 2.2.5, b)).<sup>[87,88]</sup>

Die Aktivierung des Harnstoffs gelingt, wie Eilingsfeld *et al.* berichteten, ebenfalls unter Verwendung von Phosgen oder Oxalylchlorid.<sup>[89,90]</sup> Dabei entstehen als Zwischenprodukt isolierbare Chloroformamidiniumchloride, die auch als Vilsmeier-Salze bezeichnet werden (Abbildung 2.2.5, c)). Auch diese werden dann durch Kondensation mit den entsprechenden Aminen zum gewünschten Produkt umgesetzt.

Oft kann bei dieser Methode die Ausbeute erheblich gesteigert werden, wenn ein Überschuss an Amin oder eine Hilfsbase wie  $\text{NEt}_3$  eingesetzt wird.<sup>[91]</sup> Ohne Einsatz einer Hilfs-

base findet durch das bei der Reaktion entstehende HCl eine Protonierung desamins statt, das somit nicht mehr für die Umsetzung zum Guanidin zur Verfügung steht. Durch Einsatz von Triethylamin kann das HCl abgefangen werden.

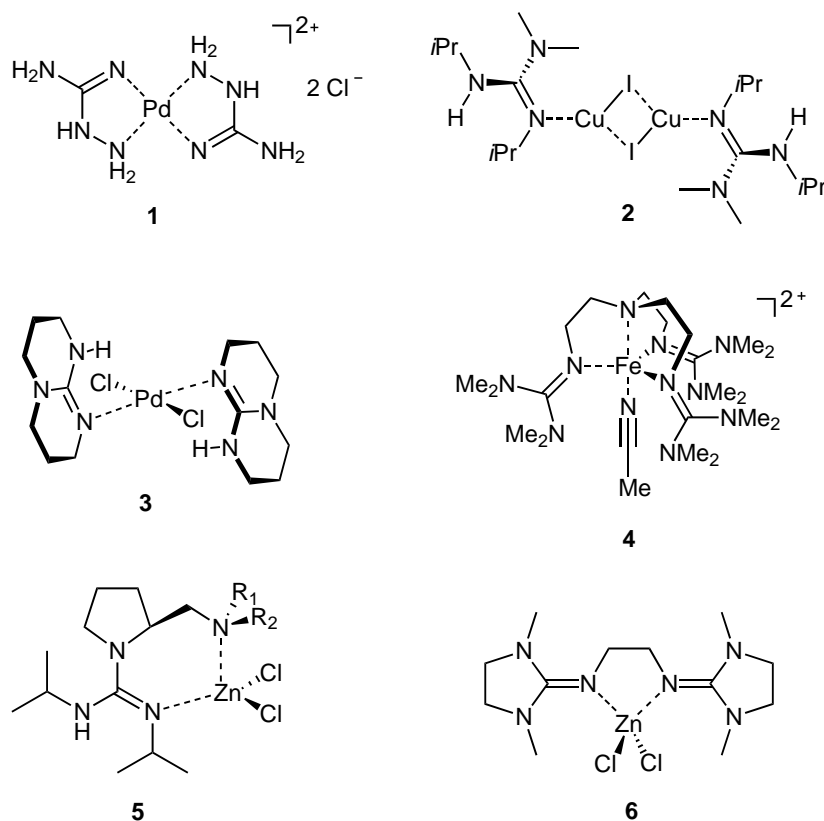
Um pentasubstituierte Guanidine zu erhalten, kann zudem auch von einem tetrasubstituierten System ausgegangen werden. Dieses wird, anders als bei den zuvor beschriebenen Syntheserouten, nicht mit einem Amin, sondern mit dem entsprechenden Alkohol umgesetzt. Dazu wird dieser mit Hilfe von TsCl aktiviert (Abbildung 2.2.6). Diese Methode ist vor allem für ungesättigt verbrückte Guanidine geeignet.<sup>[92,93]</sup>



**Abbildung 2.2.6.** Synthese pentasubstituierter Guanidine aus tetrasubstituierten Guanidinen.

Die *N*-substituierten Derivate des Guanidins eignen sich wie bereits erwähnt sehr gut als Liganden. 1965 wurden von Longhi *et al.* die ersten Koordinationsverbindungen mit Guanidin als Neutralligand hergestellt. Sie vermuteten auf Grund der hohen Basizität von tmg (tmg = *N,N,N',N'*-Tetramethylguanidin) gute Ligandeneigenschaften, was sie durch die Synthese mehrerer tmg-Komplexe mit verschiedenen Übergangsmetallen bestätigen konnten.<sup>[94]</sup> In den darauffolgenden Jahren gerieten diese Ergebnisse wieder in Vergessenheit. Als sich mit den Fortschritten der metallorganischen Chemie jedoch herausstellte, dass sich metallkatalysierte Reaktionen durch die Eigenschaften der Liganden kontrollieren lassen, wurden Guanidine wieder interessant. Sie zeichnen sich neben einer großen Vielfalt an möglichen Koordinationsgeometrien vor allem durch eine große Variabilität in Bezug auf ihre Struktur und die damit verbundenen elektronischen Eigenschaften aus. So können zyklische und azyklische Guanidine als monodentate oder chelatisierende Liganden, als Guanidiniumkationen, anionische Guanidinate oder auch als Neutralliganden an das Metall koordinieren. Heute sind zahlreiche Guanidinkomplexe bekannt, die auf den verschiedensten Gebieten der Chemie Anwendung finden. Abbildung 2.2.7 gibt einen Überblick über einige aktueller Systeme.

Besonders im Interesse der aktuellen Forschung liegen zyklische Guanidine wie beispielsweise hppH (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin). Durch sein gegenüber den azyklischen Derivaten starres bicyklisches Gerüst werden die Substituenten in einer Position fixiert. Dadurch steht die NH-Einheit der Aminogruppe in einer günstigen Position, um in Komplexen intramolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungen aufzubauen (**3**, Abbildung 2.2.7). Komplexe bicyklischer Guanidinliganden zeigen vielversprechende Ansätze



**Abbildung 2.2.7.** Verschiedene Übergangsmetallkomplexe mit neutralen Mono-, Bis- und Trisguanidin-Liganden. (1) Aitken *et al.*,<sup>[95]</sup> (2) Coles *et al.*,<sup>[96]</sup> (3) Coles *et al.*,<sup>[97]</sup> (4) Sundermeyer *et al.*,<sup>[98]</sup> (5) Anders *et al.*,<sup>[82]</sup> (6) Huber *et al.*<sup>[99]</sup>

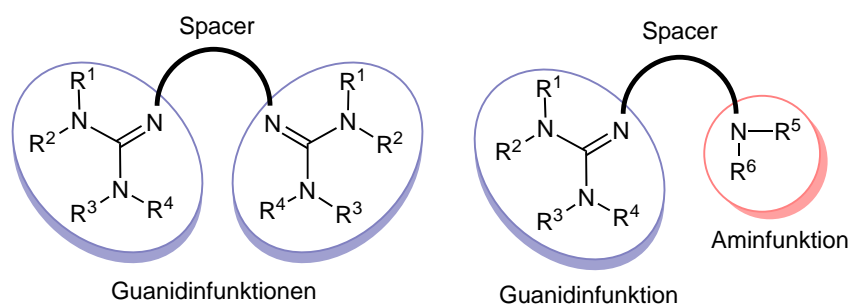
für Anwendungen in der Katalyse. Wichtige Arbeiten hierzu stammen von Cotton *et al.* und Coles *et al.*<sup>[7,100]</sup>

Die Komplexe vom Typ 4 sind Vertreter tripodaler Guanidinkomplexe und wurden von Sundermeyer *et al.* dargestellt.<sup>[98]</sup> Verbindung 5 repräsentiert das erste Beispiel eines Komplexes mit einem asymmetrischen Guanidinliganden, der in der asymmetrischen Nitroaldolreaktion Verwendung findet.<sup>[99]</sup> Verbindung 6 stellt ein Beispiel für einen Komplex eines Bisguanidins dar und wird erfolgreich in der Polymerisation von Laktid eingesetzt.<sup>[82]</sup>

Bisguanidine, die in der Lage sind als bidentate Liganden zu fungieren, haben sich als besonders variable Systeme herausgestellt. Als Varianten dieser Ligandenklasse können auch die Guanidin-Amin-Hybridliganden (Kapitel 2.2.2) gesehen werden, sowie die neue Verbindungsklasse der Guanidin-funktionalisierten Aromaten (GFAs), die mindestens vier Guanidineinheiten aufweisen (Kapitel 2.2.3).

## 2.2.2 Guanidin-Amin-Hybridliganden

Bisguanidine bestehen aus zwei Guanidineinheiten, die über einen organischen Spacer miteinander verbunden sind (Abbildung 2.2.8). Die Synthese erfolgt nach den oben beschriebenen Bedingungen durch Reaktion eines Bisamins mit zwei Äquivalenten eines Chloroformamidiniumchlorids. Um die Eigenschaften solcher Guanidin-basierter Liganden zu modifizieren, kann eine Guanidineinheit durch eine Amingruppe ersetzt werden. Zum einen wird durch den Austausch der „harten“ Guanidinfunktion durch eine „weiche“ Aminfunktion die elektronische Umgebung des Ligandensystems beeinflusst, zum anderen kann die Zugänglichkeit des Metallzentrums in Komplexen durch eine weniger voluminöse Amingruppe erhöht werden. Die sogenannten Guanidin-Amin-Hybridliganden vereinen somit die sehr guten Guanidin-Donoreigenschaften mit dem geringeren sterischen Anspruch von Aminen und einem daraus resultierenden Raumgewinn für die Substratkoordination in katalytischen Anwendungen.<sup>[101]</sup>



**Abbildung 2.2.8.** Molekularer Aufbau von Bisguanidinen (*links*) und Guanidin-Amin-Hybridliganden (*rechts*).<sup>[102]</sup>

Sowohl Bisguanidine als auch Guanidin-Amin-Hybridliganden erlauben durch eine Vielzahl möglicher Kombinationen von Spacer und Guanidineinheit ein flexibles Ligandendesign und eine optimale Anpassung des Systems an die entsprechende Anwendung. Während durch die Wahl des Spacers der Bisswinkel des Liganden und die Koordinationengeometrie beeinflusst werden kann, werden durch die Verwendung verschiedener Guanidin- und Amineinheiten die  $\sigma$ -Donor und  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften des koordinierenden Stickstoffatoms bestimmt.<sup>[102]</sup>

Die Verwendung von Pyridyl- und Chinoly substituenten als Amineinheit führt zu Liganden, die allgemein als Guanidin-Pyridin-Hybridliganden bezeichnet werden (Abbildung 2.2.9). Diese zeigen zusätzlich zu den bereits beschriebenen Ligandeneigenschaften eine intensive blaue Fluoreszenz, die auf  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge des heterozyklischen aromatischen Systems zurückzuführen sind.<sup>[103]</sup> Fluoreszierende Liganden mit guten Donoreigenschaften sind seit mehreren Jahren Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten.<sup>[104–107]</sup> Anwendungsgebiete

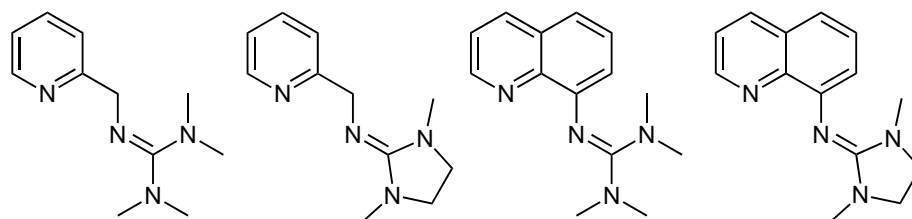


Abbildung 2.2.9. Verschiedene Guanidin-Pyridin-Hybridliganden.<sup>[103]</sup>

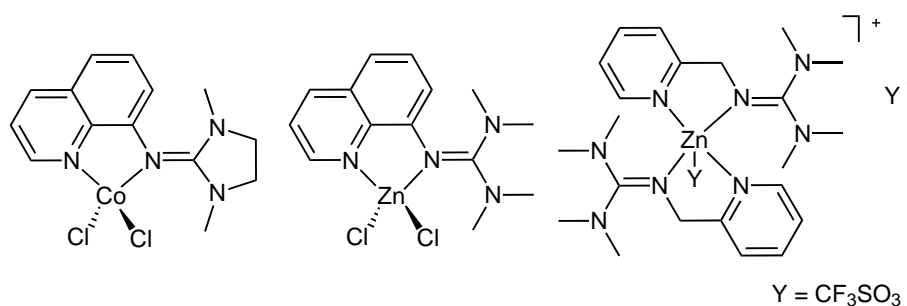


Abbildung 2.2.10. Verschiedene Komplexe mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden.<sup>[101,103]</sup>

liegen dabei beispielsweise in der Sensortechnologie, in elektrolumineszenten Elementen oder molekularen Schaltern.<sup>[103]</sup>

In Abbildung 2.2.10 sind verschiedene Komplexe mit Guanidin-Pyridin-Hybridliganden schematisch dargestellt.<sup>[101,103]</sup> Die abgebildeten Zinkkomplexe finden in der metallkatalysierten Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Lactid zu Polylactiden (PLA, Polymilchsäuren) Anwendung (Abbildung 2.2.11).<sup>[101]</sup> Sie zeigen dabei ein großes katalytisches Potenzial und sind eine sehr gute Alternative zu dem herkömmlicherweise als Initiator verwendeten Zinn(II)-ethylhexanoat (Zinnoctanoat), das wie alle Zinnverbindungen zytotoxisch ist.<sup>[108]</sup> Ungiftige und kostengünstige Zinkkomplexe mit *N*-donorfunktionalisierten Liganden erfreuen sich daher immer größerer Beliebtheit, vor allem wenn die Polylactide in den Bereichen der Medizin oder Pharmazie eingesetzt werden sollen.<sup>[99]</sup>

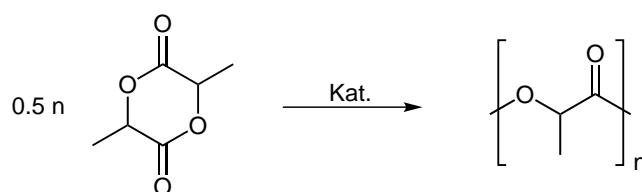


Abbildung 2.2.11. Ringöffnungspolymerisation von D,L-Lactid zu Polylactid.

### 2.2.3 Guanidin-funktionalisierte Aromaten

Der Begriff der Guanidin-funktionalisierten Aromaten (GFAs, *guanidino-functionalized aromatic compounds*) wurde von unserer Arbeitsgruppe neu eingeführt und umfasst Aromaten mit vier oder mehr Guanidinsubstituenten, die direkt über den Iminstickstoff mit dem aromatischen System verbunden sind.<sup>[109]</sup> Die Anzahl  $n$  der vorhandenen Guanidinsubstituenten kann in der Form GFA- $n$  hervorgehoben werden. Zur Gruppe der GFA-4 zählen beispielsweise die Guanidinliganden 1,2,4,5-Tetrakis( $N,N,N',N'$ -tetramethylguanidino)benzol (ttmgb), das entsprechende verbrückte Derivat mit vier Dimethylethylenguanidin-Substituenten (tdmegb) und 1,4,5,8-Tetrakis( $N,N,N',N'$ -tetramethylguanidino)naphthalin (ttmgn) (Abbildung 2.2.12).<sup>[110–112]</sup>

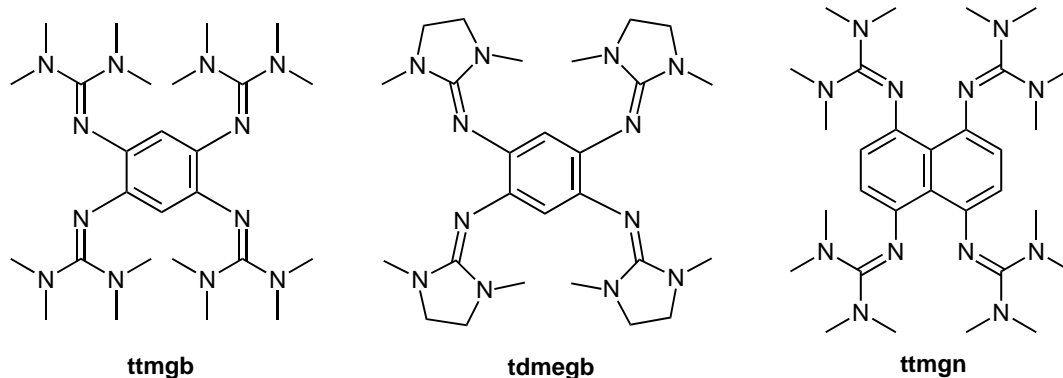


Abbildung 2.2.12. Die Tetrakisguanidinliganden (GFA-4) ttmgb, tdmegb und ttmgn.

Generell besitzen Guanidine eine sehr hohe Basizität, die auf die sehr gute Delokalisierung der positiven Ladung im entsprechenden Guanidiniumkation zurückzuführen ist. In Verbindungen mit mehreren Guanidineinheiten wie die GFAs ist die Basizität noch deutlich höher. Schon die der Bisguanidine übersteigt die Basizität der klassischen Protonenschwämme. Üblicherweise sind Protonenschwämme aromatische Diamine, deren Stickstoffzentren so orientiert sind, dass sich das System bei Aufnahme eines Protons durch die Ausbildung einer intramolekularen  $[N\cdots H\cdots N]^+$ -Bindung stabilisiert (Abbildung 2.2.13). Die erhöhte Basizität ergibt sich dabei sowohl aus einer Destabilisierung der freien Base durch die starke Abstoßung der freien Elektronenpaare, als auch aus der Ausbildung der intramolekularen Wasserstoffbrücke und dem Abbau der sterischen Spannung als Folge der Protonierung. Das klassische Beispiel eines Protonenschwamms ist das 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (dman), dessen hohe Basizität 1968 erstmals von Alder beobachtet wurde (Abbildung 2.2.13).<sup>[113]</sup>

Die GFA-4 aus Abbildung 2.2.12 besitzen vier Guanidiningruppen, von denen jeweils zwei so angeordnet sind, dass sie die beschriebenen Kriterien eines Protonenschwamms



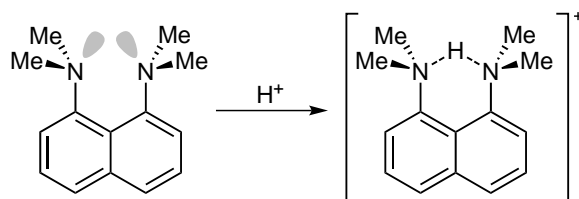


Abbildung 2.2.13. Der Protonenschwamm 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (dman).

erfüllen und können damit als Doppel-Protonenschwämme aufgefasst werden. Darüber hinaus können die GFA-4 aufgrund ihres vergleichsweise ausgedehnten  $\pi$ -Systems zur Klasse der redoxaktiven Liganden gezählt werden. Ihr Redoxverhalten wurde in unserem Arbeitskreis ebenfalls intensiv untersucht, dafür eignen sich insbesondere Umsetzungen mit Oxidationsmitteln wie  $I_2$ ,  $Br_2$ ,  $AgPF_6$  und  $O_2$ , sowie Untersuchungen mit Hilfe der Cyclovoltammetrie. So stellte sich beispielsweise ttmgb als ein hervorragenden Elektronendonator und gleichzeitig als ein außergewöhnlicher Ligand heraus, der selbst in zweifach oxidiert Form noch stabile Komplexe bilden kann.<sup>[20]</sup>

Durch die paarweise Anordnung der Guanidine auf gegenüberliegenden Seiten des aromatischen Systems kann ttmgb durch Komplexierung außerdem lineare Polymerketten ausbilden. So konnte beispielsweise ein iodverbrücktes Polymer mit Kupfer(I)-Kationen und oxidiertem Liganden  $ttmgb^{2+}$  hergestellt werden (Abbildung 2.2.14, *links*).<sup>[114]</sup> Da dieses eine Bandlücke von etwa 1 eV und damit Halbleitereigenschaften aufweist, könnten derartige Verbindungen in der Elektrotechnik von praktischer Bedeutung sein. Durch die Verwendung von Silbersalzen mit schwach koordinierenden Anionen wie  $PF_6^-$  können auch kationische Koordinationspolymere erhalten werden, die neben Silberkationen und oxidiertem Ligand  $ttmgb^{2+}$  keine weiteren Atome in der Kette tragen (Abbildung 2.2.14, *rechts*).<sup>[22]</sup>

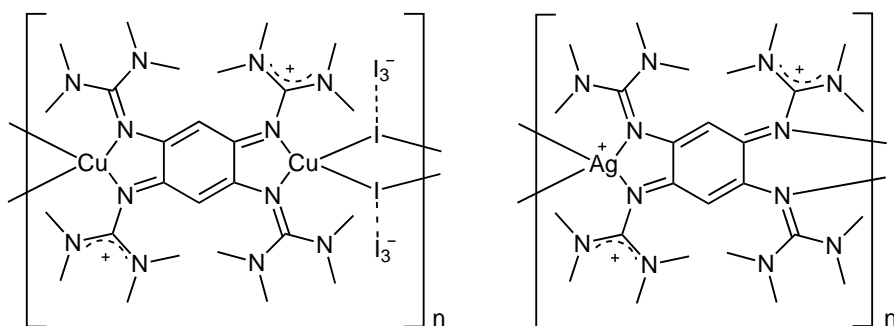


Abbildung 2.2.14. GFA-4-Polymere. Iodverbrückte Polymerkette mit Cu(I) (*links*) bzw. kationisches Silberpolymer (*rechts*).

## 2.2.4 Trisubstituierte Guanidine

Die Synthese trisubstituierter Guanidine gelingt nicht nach der im vorigen Abschnitt beschriebenen zweistufigen Synthese über den aktivierten Harnstoff. Der Grund hierfür sind die unsubstituierten NH-Funktionen der entsprechenden Amine, die mit Aktivierungsmitteln wie Oxalylchlorid reagieren.

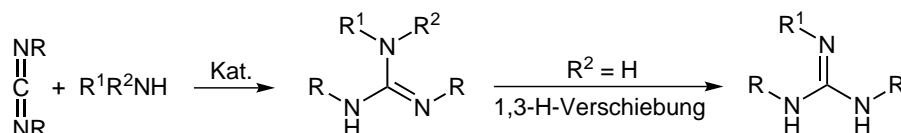


Abbildung 2.2.15. Reaktionsschema für die Guanylierung aromatischer Amine.

Eine sehr gute Alternative für die Synthese trisubstituierter Guanidine stellt die Guanylierung von sekundären Aminen mit Carbodiimiden dar. Nukleophile Amine reagieren dabei direkt unter Addition des Carbodiimids, während für die Guanylierung relativ elektronenarmer, aromatisch substituierter Amine ein Katalysator notwendig ist.<sup>[115]</sup> Abbildung 2.2.15 zeigt ein allgemeines Reaktionsschema für die Guanylierung aromatischer Amine. Der Schlüsselschritt im Katalysezyklus ist hierbei die Insertion der Carbodiimidkomponente in die Metall-Amid-Bindung, die zur Bildung eines Guanidinats führt. Dieses

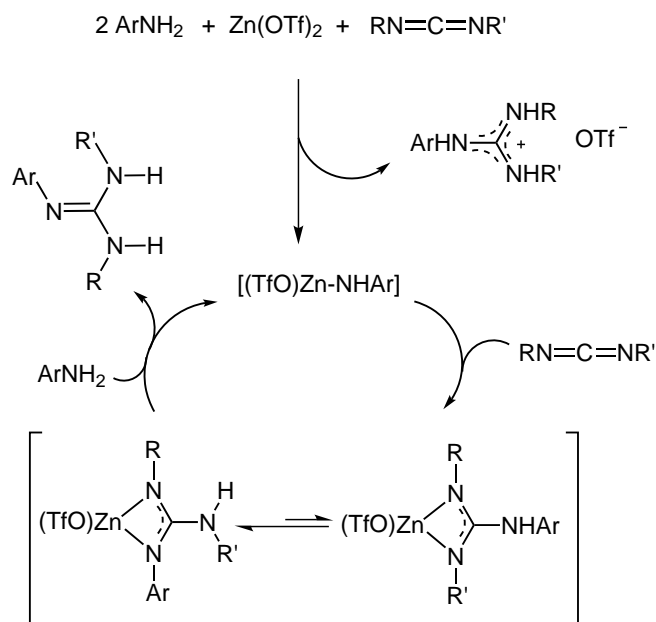


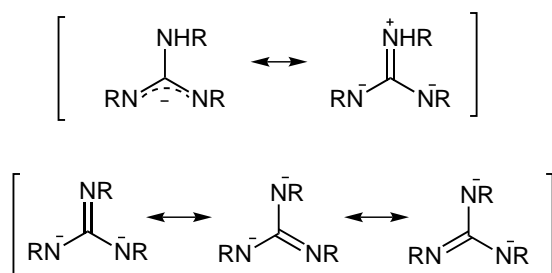
Abbildung 2.2.16. Möglicher Mechanismus der katalytischen Addition eines Amins an ein Carbodiimid mit Zinktriflat.

wird anschließend durch Übertragung eines Protons der Amingruppe in das entsprechende Guanidin überführt. Bei der Darstellung  $N,N',N''$ -trisubstituierter Guanidine ( $R^2 = H$ ) mit einem aromatischen Substituenten erfolgt im Anschluss eine 1,3-H-Verschiebung, die zu dem Guanidinisomer führt, in dem die Imin-Doppelbindung in Konjugation mit dem aromatischen Substituenten steht.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Katalysatorsysteme für die Guanylierung von Aminen vorgestellt, darunter  $Zn(OTf)_2$ ,<sup>[116]</sup>  $MgBu_2$ - und  $n-BuLi$ ,<sup>[117]</sup>  $Yb(OTf)_3$ ,<sup>[118]</sup>  $SmI_2$ ,<sup>[119]</sup>  $AlR_3$ - und  $AlEt_2Cl$ -Katalysatoren<sup>[120]</sup> sowie Systeme, die auf Metallamide seltener Erden<sup>[121]</sup> oder Lithium bzw. Aluminium<sup>[115]</sup> basieren.

Der vermutete Mechanismus für die Katalyse mit  $Zn(OTf)_2$  als Präkatalysator ist in Abbildung 2.2.16 dargestellt. Die Reaktion zwischen dem aromatischen Amin, dem Präkatalysator Zinktriflat und der Carbodiimidkomponente liefert eine Zinkamido-Spezies, sowie Guanidiniumtriflat als Nebenprodukt. Die Zinkamido-Spezies kann im nächsten Schritt nukleophil an das Carbodiimid addieren, so dass eine Zinkguanidinat-Spezies entsteht. Im letzten Schritt kommt es zur Übertragung eines Protons des Amins auf das Guanidinat, sodass das Guanidin unter Regenerierung der Zinkamido-Spezies freigesetzt wird. Die Katalyse wurde 2010 vorgestellt, erwies sich als weitestgehend unempfindlich gegen Luft und zeigt eine enorm hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen.<sup>[116]</sup>

Die NH-Funktionen trisubstituierter Guanidine können mit Hilfe von starken Basen deprotoniert werden. Abbildung 2.2.17 zeigt die mesomeren Grenzstrukturen von einfach- und zweifach deprotonierten Guanidinen. Letztere, die dianionischen Guanidinate sind isoelektronisch zum Carbonation  $[CO_3]^{2-}$ .



**Abbildung 2.2.17.** Mesomere Grenzstrukturen der monoanionischen (*oben*) und dianionischen (*unten*)  $N,N',N''$ -trisubstituierten Guanidinate.

## 2.3 Zinkguanidinate

Guanidine, die nicht vollständig substituiert sind und damit reaktive NH-Gruppen enthalten, können mit Hilfe von starken Basen deprotoniert und in die entsprechenden Guanidinate überführt werden. Eine Stabilisierung der Anionen kann durch Koordination an ein Übergangsmetall erfolgen. Umfangreiche Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von Cotton *et al.* durchgeführt und richteten sich vor allem auf das bicyklische Guanidin hppH bzw. dessen Anion  $[\text{hpp}]^-$ . Er konnte zahlreiche zweikernige Metallguanidinate mit  $[\text{hpp}]^-$ -Anionen synthetisieren.<sup>[100,122–125]</sup> Dabei zeigte er, dass mit Hilfe des  $[\text{hpp}]^-$  eine Stabilisierung von Metall-Metall-Mehrfachbindungen (z.B.:  $\text{Ir}_2^{6+}$ ) möglich ist und zweikernige Metallkomplexe in hohen Oxidationsstufen zugänglich gemacht werden können. Es gelang auf diese Weise die Synthese eines zweikernigen  $\text{Mo}_2^{4+}$ -Komplexes und eines entsprechenden  $\text{Re}_2^{4+}$ -Komplexes, der den bis dahin kürzesten Abstand zwischen zwei Rheniumzentren aufweist.<sup>[100]</sup>

Auch azyklische Guanidine eignen sich zur Darstellung von Metallguanidinen. Abbildung 2.3.1 zeigt einige ausgewählte Beispiele monoanionischer Zinkguanidinate. Bunge *et al.* konnten zahlreiche Zinkguanidinate mit  $N,N,N',N'$ -Tetraalkylguanidinen synthetisieren, darunter die in Abbildung 2.3.1 dargestellten niedrig koordinierten di- und trinuklearen Komplexe  $[\text{Zn}\{\mu\text{-NC}(\text{NMe}_2)_2\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]_2$ <sup>[126]</sup> (**1**) und  $[\text{Zn}\{\mu\text{-NC}(\text{NMe}_2)_2\}(\text{Et})_3]_3$ <sup>[127]</sup> (**2**). In beiden Komplexen koordiniert das Guanidinat anion mit dem Iminstickstoffatom verbrückend an jeweils zwei Zinkatome. Coles *et al.* arbeitete mit verschiedenen  $N,N,N',N''$ -tetrasubstituierten Guanidinen und synthetisierte nach dem Vorbild der katalytisch aktiven  $\beta$ -Diketiminatkomplexe eine Reihe von Zinkguanidinatkomplexen wie die Verbindungen  $[\text{Zn}\{(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NC}(\text{N}i\text{Pr})_2\}]_2$  (**3**) und  $[\{\text{Zn}(\text{OAr})_2(\mu\text{-}\{\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}i\text{Pr})_2\})\}(\mu\text{-NMe}_2)]$  (**4**). Die Guanidinat anionen treten hierbei wie  $\beta$ -Diketiminat anionen als  $N,N'$ -chelatisierender Ligand auf.<sup>[128]</sup> Das mononukleare Zinkguanidinat **5** sowie der heterobimetallische Komplex **6** wurden von Jones *et al.* für eine Stabilitätsstudie synthetisiert, in der er die thermischen Stabilitäten einer Reihe von Amidinat- und Guanidinatkomplexen miteinander verglich.<sup>[129]</sup>

Es sind bis heute nur wenige Beispiele von Übergangsmetallkomplexen bekannt, die dianionische Guanidinatliganden enthalten. Von dem ersten Komplex dieser Art konnten Bremer *et al.* 1970 berichten. Die dinuklearen Fe(II)-Komplexe  $[\{(\text{OC})_3\text{Fe}\}_2\{\mu\text{-}(\text{RN})_3\text{C}\}]$  (**7**, Abbildung 2.3.2) mit  $\text{R} = \text{Cy}$  und  $i\text{Pr}$  wurden überraschend durch Reaktion von  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mit Carbodiimiden erhalten.<sup>[130]</sup> Zwei der Stickstoffatome des Dianions bilden jeweils eine Bindung zu beiden Eisenatomen aus, während das dritte Stickstoffatom nicht koordiniert. Daneben konnten auch Richeson *et al.* von einigen dianionischen Guanidinen berichten, insbesondere untersuchte er Ta(V)- und Nb(V)-Komplexe. In Abbildung

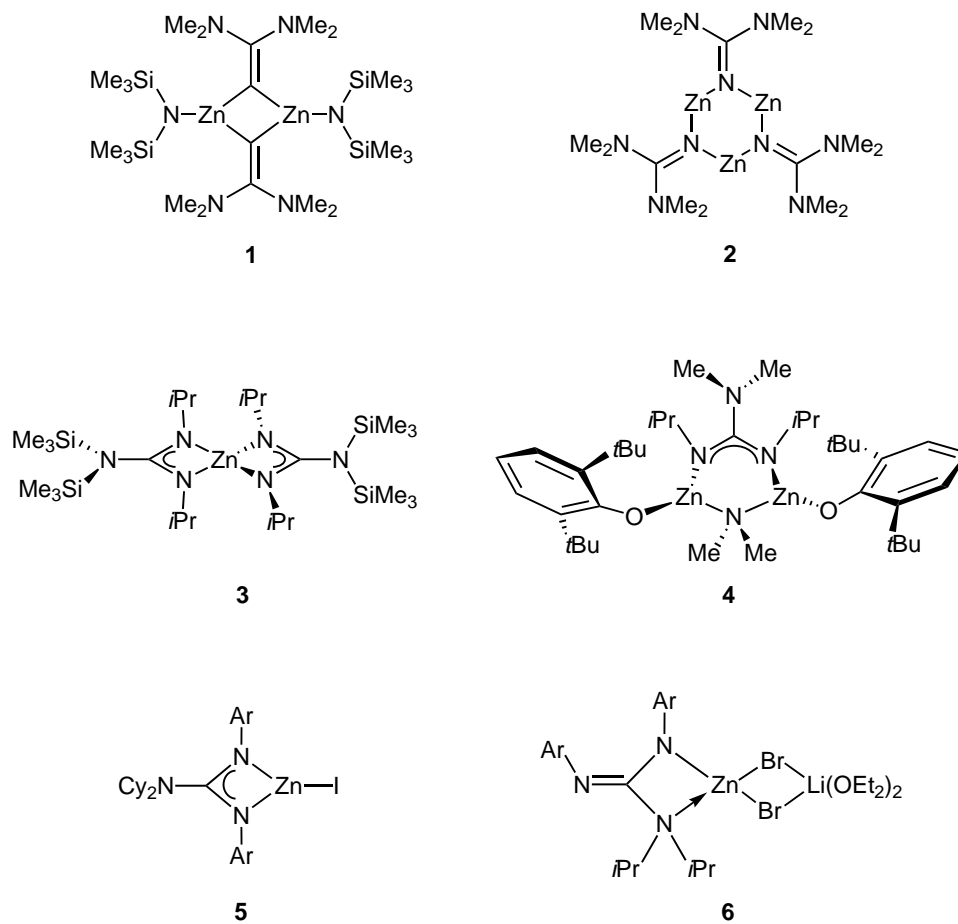


Abbildung 2.3.1. Ausgewählte monoanionische Zinkguanidinatkomplexe. (1)<sup>[126]</sup> und (2)<sup>[127]</sup> Bunge *et al.*, (3) und (4) Coles *et al.*,<sup>[128]</sup> (5) und (6) Jones *et al.*<sup>[129]</sup>

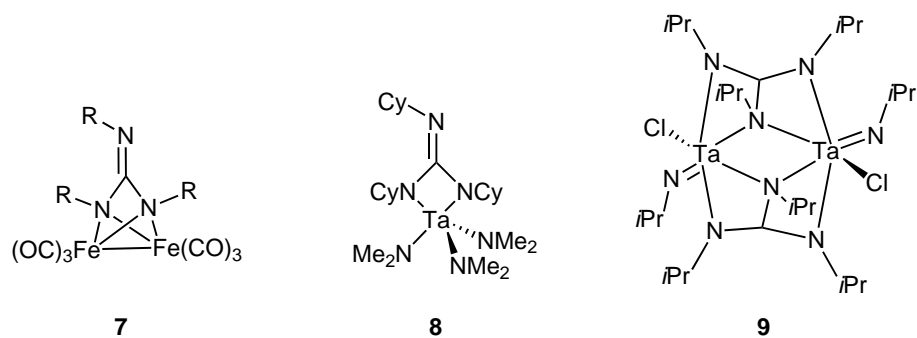


Abbildung 2.3.2. Ausgewählte dianionische Guanidinatkomplexe. (7) Bremer *et al.*,<sup>[130]</sup> (8)<sup>[131]</sup> und (9)<sup>[132]</sup> Richeson *et al.*

2.3.2) sind der mononukleare Komplex  $[(\text{Me}_3\text{N})_3\text{Ta}\{(\text{CyN})_3\text{C}\}]$  (**8**) und die dinukleare Verbindung  $[(i\text{Pr})\text{NTa}(\text{Cl})\{\mu-(i\text{PrN})_3\text{C}\}]_2$  (**9**) gezeigt.<sup>[131,132]</sup>

Die genannten Beispiele zeigen die großen Vielfalt an möglichen Koordinationsgeometrien der Guanidinatliganden und die enorme Flexibilität dieser Ligandenklasse, die auch zur Stabilisierung ungewöhnlich niedervalenter oder niedrig koordinierter Komplexe führen kann. Einige der Komplexe mit Guanidinatliganden wurden auch als Katalysatoren angewendet, beispielsweise bei der Polymerisation von Lactid<sup>[7,128,133]</sup> (siehe Abbildung 2.2.11).

# 3 Ergebnisse und Diskussion

## 3.1 Zinkcarbamatkomplexe

Alkylzinkamide sind in der Lage  $\text{CO}_2$  zu aktivieren (siehe Kapitel 2.1.1). Dabei entstehen durch Insertion des  $\text{CO}_2$ -Moleküls in die Zink-Stickstoff-Bindung Zinkcarbamate (siehe Kapitel 2.1.2). Quantenchemische Rechnungen konnten zeigen, dass die Basizität der Amidgruppe bei der  $\text{CO}_2$ -Insertion eine wichtige Rolle spielt, da diese den nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms auf das Lewis-acide Zentrum von  $\text{CO}_2$  unterstützt.<sup>[46]</sup>

Die Zinkamide  $\text{EtZnN}(i\text{Pr})_2$  und  $\text{EtZnN}(i\text{Bu})_2$  weisen durch ihre elektronenschiebenden Alkylgruppen sehr gute Voraussetzungen für eine Insertion von  $\text{CO}_2$  auf und lassen sich analog einer Vorschrift von Tang *et al.* in die entsprechenden Carbamate  $[\text{EtZnO}_2\text{CNR}_2]_4$  ( $\text{R} = i\text{Pr}, i\text{Bu}$ ) überführen. Beide Zinkcarbamate konnten bereits in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert werden.<sup>[3]</sup>

Die Zinkamide wurden durch Reaktion der entsprechenden Amine (Diisopropylamin und Diisobutylamin) mit je einem Äquivalent Diethylzink erhalten. Anschließend erfolgte die Umsetzung zum Carbamat durch 30-minütige  $\text{CO}_2$ -Einleitung in die Zinkamidlösung (Ab-

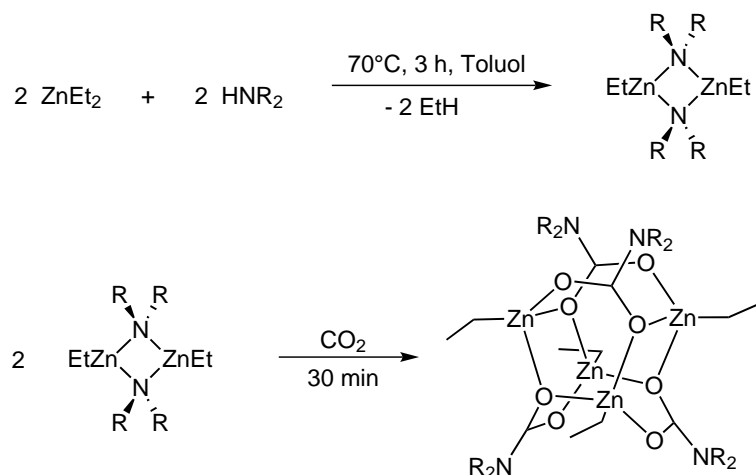


Abbildung 3.1.1. Synthese der Zinkcarbamate  $[\text{EtZnO}_2\text{CNR}_2]_4$  ( $\text{R} = i\text{Pr}, i\text{Bu}$ ).<sup>[3]</sup>

bildung 3.1.1). Die Zinkamide liegen in Lösung in einem Monomer-Dimer-Gleichgewicht vor, bei dem das Dimer als stabilere Verbindung vorherrscht. Dennoch deuten quantenchemische Rechnungen darauf hin, dass die CO<sub>2</sub>-Insertion bevorzugt von den monomeren Alkylzinkamiden ausgehend stattfindet. Der Mechanismus, nach dem die Reaktion vermutlich abläuft, wurde in Kapitel 2.1.1 bereits genauer beschrieben.

Die erfolgreiche Insertion von CO<sub>2</sub> in die Zn-N-Bindung kann mit Hilfe von <sup>13</sup>C-NMR-Spektren belegt werden. Nach erfolgter Carbamatbildung sollte ein charakteristisches Signal bei etwa 165 ppm auftreten. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von [EtZnO<sub>2</sub>CN(*i*Bu)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> zeigt diesen NCO<sub>2</sub>-Peak bei 164.62 ppm. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen außerdem eine Tieffeldverschiebung aller Protonen, sowohl für die der Zinkalkylgruppe als auch für die stickstoffgebundenen Alkylgruppen. Des Weiteren sind bei Carbamaten IR-Spektren von analytischem Interesse. Die symmetrische und die antisymmetrische C-O-Valenzschwingung führen im Carbamatanion laut Literatur zu zwei starken IR-Banden bei etwa 1600 und 1550 cm<sup>-1</sup>.<sup>[134]</sup> Im Falle des Zinkcarbamats [EtZnO<sub>2</sub>CN(*i*Bu)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> weisen die C-O-Schwingungen etwas niedrigere Wellenzahlen von 1568 und 1499 cm<sup>-1</sup> auf.

Die Kristallstrukturen der Zinkcarbamate offenbaren den tetrameren Aufbau der Moleküle (siehe Kapitel 2.1.2), der allen vier Zinkatomen erlaubt die Koordinationszahl vier einzunehmen.

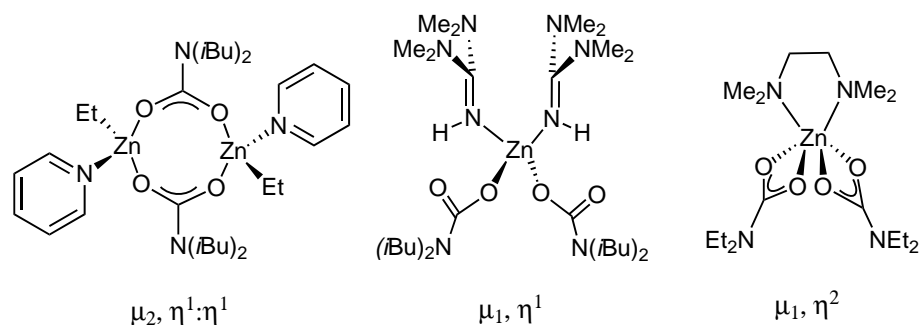
### 3.1.1 Reaktionen mit Guanidinbasen

Tetramere Zinkcarbamate lassen sich durch Umsetzung mit koordinierenden Reagenzien in kleinere oligomere Einheiten spalten. Mit Stickstoffbasen wie Pyridin oder tmg (N,N,N',N'-Tetramethylguanidin) konnten in früheren Arbeiten durch Koordination der Base an die Zinkzentren dimere und monomere Verbindungen erhalten werden.<sup>[135]</sup>

Die Umsetzung mit Pyridin ergab eine Spaltung des Tetramers in dimere Einheiten. Das resultierende Dimer [Et(py)Zn(O<sub>2</sub>CN(*i*Bu)<sub>2</sub>)]<sub>2</sub> weist zwei überbrückende Carbamatliganden ( $\mu_2, \eta^1 : \eta^1$ ) auf.<sup>[52]</sup> Durch die Verwendung des stärker basischen tmg konnte das mononukleare Zinkcarbamat [(tmg)<sub>2</sub>Zn(O<sub>2</sub>CN(*i*Bu)<sub>2</sub>)] erhalten werden, das sich durch eine seltene terminale  $\mu_1, \eta^1$ -Koordination der Carbamatliganden auszeichnet (siehe Abbildung 3.1.2).<sup>[49]</sup>

Durch einen Vergleich mit dem ebenfalls mononuklearen Zinkcarbamat [(Et<sub>2</sub>NCO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Zn-(tmeda)]<sup>[2]</sup> (tmeda = N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin), in dem eine bidentate  $\eta^2$ -Koordination des Carbamats vorliegt, und mit Hilfe von quantenchemischen Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die hohe Basizität des Guanidinliganden tmg und die damit erhöhte Elektronendichte am zentralen Zinkatom zu der terminalen Koordination der Carbamatliganden führt.





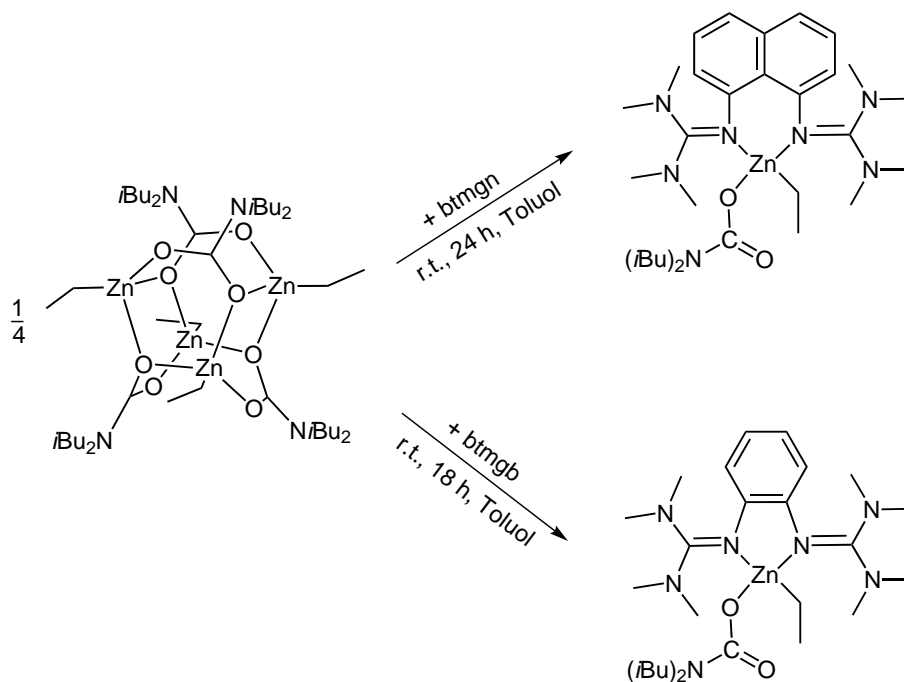
**Abbildung 3.1.2.** Strukturformeln der Zinkcarbamatkomplexe  $[\text{Et}(\text{py})\text{Zn}(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Bu})_2)]_2$ ,<sup>[52]</sup>  $[(\text{tmg})_2\text{Zn}(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Bu})_2)]$ <sup>[49]</sup> und  $[(\text{Et}_2\text{NCO}_2)_2\text{Zn}(\text{tmeda})]$ <sup>[2]</sup> und der jeweilige Bindungsmodus der Carbamatliganden.

Eine weitere mögliche Erklärung für die  $\eta^1$ -Koordination in  $[(\text{tmg})_2\text{Zn}(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Bu})_2)]$  stellen die Wasserstoffbrücken zwischen den NH-Gruppen des tmg-Liganden und den nicht an das zentrale Zinkatom koordinierten Sauerstoffatomen des Carbamatliganden dar. In den Rechnungen wurde jedoch auch für verbrückte Bisguanidinliganden, die keine Möglichkeit zu Wasserstoffbrückenbildung besitzen, eine  $\mu_1, \eta^1$ -Koordination der Carbamate vorhergesagt. Dieses Ergebnis sollte experimentell überprüft werden. Es wurden daher Umsetzungen des tetrameren Zinkcarbamats  $[\text{EtZnO}_2\text{CN}(i\text{Bu})_2]_4$  mit den Bisguanidinen btmgn (1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)naphthalin) und btmgb (1,2-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol) durchgeführt.

Abbildung 3.1.3 zeigt die Reaktionsbedingungen beider Umsetzungen bei denen jeweils vier Äquivalente des Liganden zum Einsatz kamen. Das Reaktionsgemisch wurde 24 (für btmgn) bzw. 18 h (für btmgb) bei Raumtemperatur gerührt, um eine möglichst vollständige Umsetzung zu erreichen.

Die NMR-Spektren der jeweiligen Produkte zeigen abgesehen von den aromatischen Protonen sehr ähnliche Signale, die anhand der Umsetzung des Tetramers  $[\text{EtZnO}_2\text{CN}(i\text{Bu})_2]_4$  mit btmgn erläutert werden sollen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt, dass durch Koordination des Bisguanidins btmgn ein Zinkcarbamatkomplex entsteht, der neben dem Liganden und einer Carbamatgruppe auch eine zinkgebundene Ethylgruppe enthält. Damit unterscheidet er sich in seiner Stöchiometrie von dem Carbamatkomplex des Monoguanidins tmg (siehe Abbildung 3.1.2).

Im Vergleich zur tetrameren Ausgangsverbindung sind die Signale des Ethylgruppe mit Verschiebungen von 0.33 und 1.45 ppm deutlich hochfeldverschoben, während die Signale der Isobutylgruppen des Carbamats mit 0.96, 2.11 und 3.19 ppm nur eine geringfügige Tieffeldverschiebung erfahren. Die aromatischen Protonen des btmgn befinden sich bei 6.12, 7.08 und 7.30 ppm, die der Methylgruppen zeigen bei Raumtemperatur eine auf



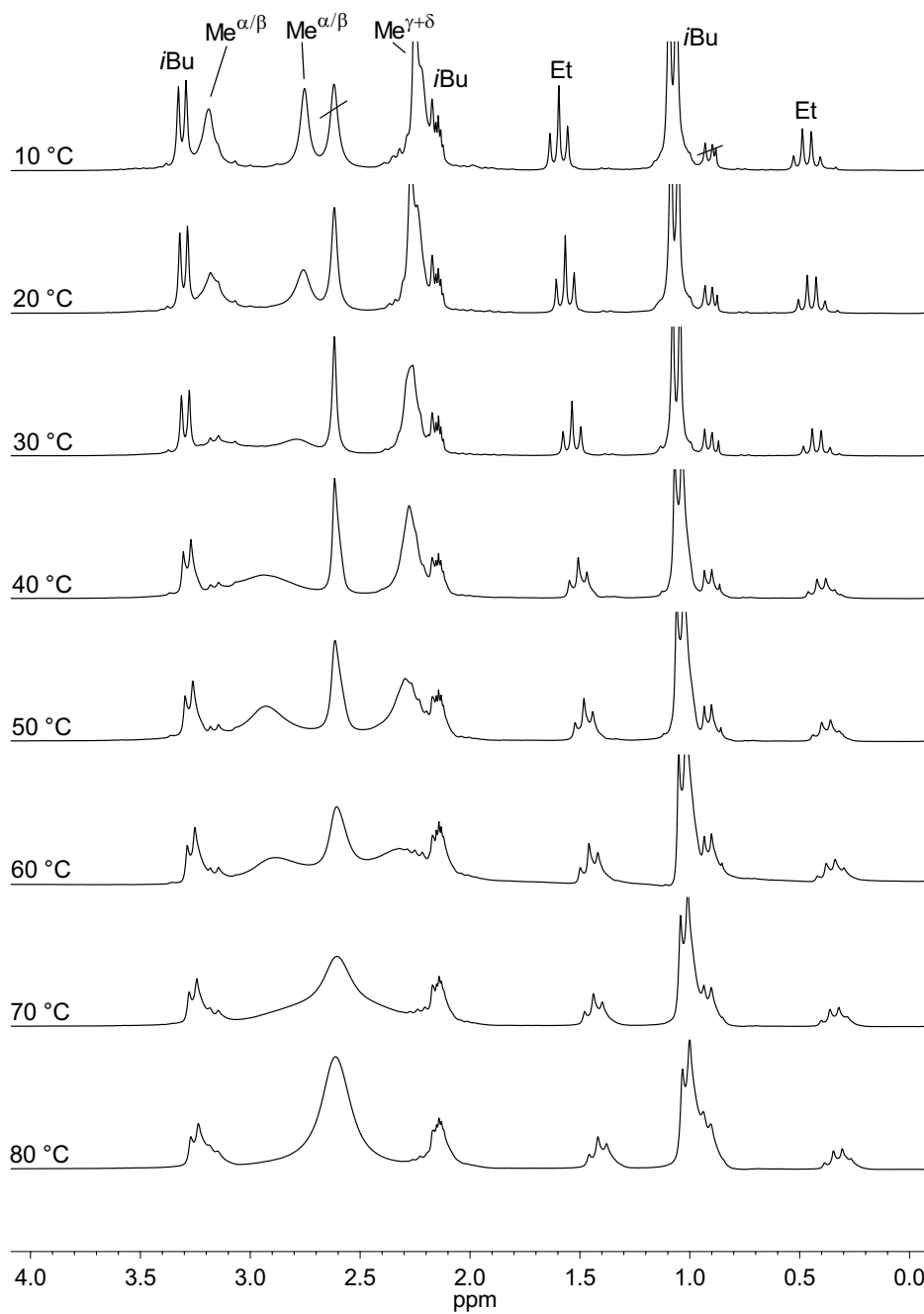
**Abbildung 3.1.3.** Synthese der Zinkcarbamate  $[(btmgm)ZnEt(O_2CN(iBu)_2)]$  und  $[(btmgb)ZnEt(O_2CN(iBu)_2)]$ .

sterische Hinderung beruhende Aufspaltung mit verbreiterten Peaks bei 2.16, 2.64 und 3.08 ppm.

Um mögliche Informationen über die Struktur der Verbindung und ihre intramolekulare Dynamik zu erhalten, wurden VT-NMR-Spektren der Verbindung aufgenommen. Abbildung 3.1.4 zeigt den aliphatischen Bereich der  $^1H$ -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen von 10 bis 80 °C.

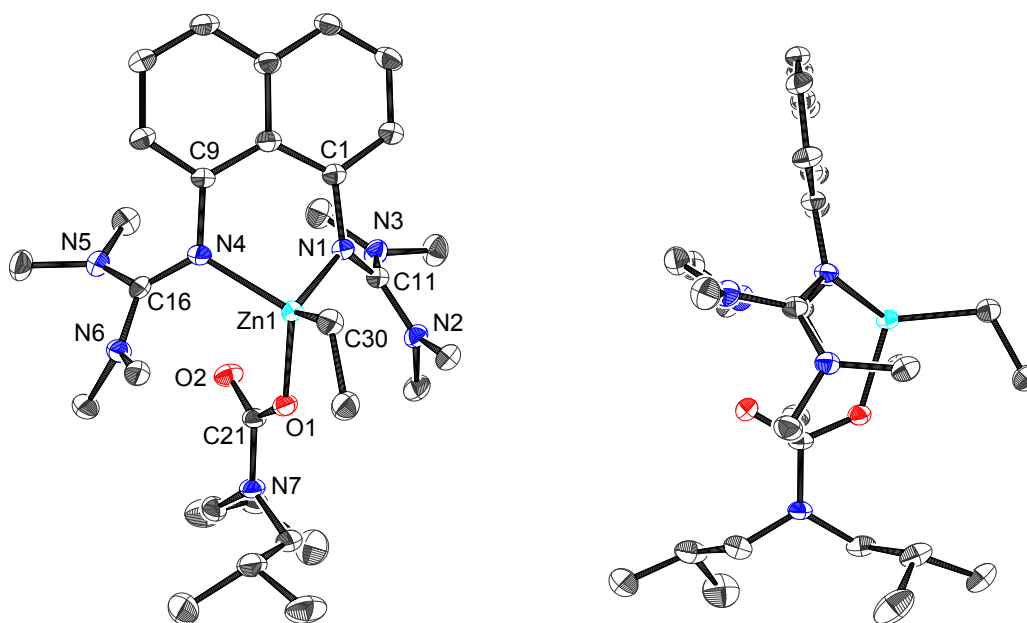
Das Spektrum bei 10 °C zeigt die bereits beschriebenen Signale der zinkgebundenen Ethylgruppe, der Butylgruppen des Carbamats und der Methylgruppen der Guanidineinheiten. Die Signale bei 0.81 und 2.50 ppm können Verunreinigungen des Produkts durch die Reaktanden btmgm und  $[EtZnO_2CN(iBu)_2]_4$  zugeordnet werden. Eine Erhöhung der Temperatur führt zunächst zu einer Verbreiterung der beiden Methylsignale ( $Me^{\alpha/\beta}$ ) bei 2.64 und 3.08 ppm, die jeweils sechs Protonen entsprechen. Ab etwa 40 °C tritt ein gemeinsames Signal bei 2.84 ppm auf. Bei weiterer Steigerung der Temperatur auf bis zu 80 °C vereint sich dieser Peak, der nun zwölf Protonen entspricht mit dem Methylpeak ( $Me^{\gamma+\delta}$ ) bei 2.16 ppm, der ebenfalls für zwölf Protonen steht zu einem gemeinsamen Durchschnittssignal bei 2.50 ppm.

Eine eindeutige Zuordnung der einzelnen Methylsignale konnte nicht erfolgen. Es kommen verschiedene intramolekulare Konformationsänderungen als Ursache für die Beob-



**Abbildung 3.1.4.** Ausschnitt des aliphatischen Bereichs der VT- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $[(\text{btmgn})\text{-ZnEt}(\text{O}_2\text{CN}(\text{iBu})_2)]$  (200 MHz, Toluol- $\text{d}_8$ ).

achtungen aus den NMR-Experimenten in Frage. Dazu zählen eine Rotation um die C-N-Einfachbindung der Guanidineinheit, sowie eine *cis-trans*-Isomerisierung des Guanidins. Die verschiedenen möglichen Mechanismen einer solchen Dynamik in Guanidinen wurden bereits in Kapitel 2.2.1 erläutert. Darüber hinaus könnte auch eine oszillierende Bewegung des Metallatoms zwischen einer Anordnung oberhalb und unterhalb der aromatischen Ebene des Liganden eine Rolle spielen. Dieses Phänomen wurde für  $MCl_2$ -Komplexe von Bisguanidinen nachgewiesen.<sup>[136]</sup>



**Abbildung 3.1.5.** Molekülstruktur von  $[(btmgn)ZnEt(O_2CN(iBu)_2)]$ . Blickrichtung auf die Aromatenebene (*links*) und parallel zu dieser (*rechts*). Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Während es für  $[(btmgb)ZnEt(O_2CN(iBu)_2)]$  nicht gelang Kristalle zu erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnte dies für  $[(btmgn)ZnEt(O_2CN(iBu)_2)]$  aus einer Toluollösung bei  $-20\text{ °C}$  erreicht werden. Die Elementarzelle enthält neben zwei sich leicht unterscheidenden Molekülen der Verbindung auch Lösungsmittelmoleküle. In Abbildung 3.1.5 ist eines der beiden Moleküle aus zwei verschiedenen Perspektiven dargestellt, Tabelle 3.1.1 zeigt eine Auswahl der zugehörigen Bindungsparameter. Zunächst konnte festgestellt werden, dass der Carbamatligand in dem mononuklearen Komplex wie in dem Carbamatkomplex mit *tmg* ( $[(tmg)_2Zn(O_2CN(iBu)_2)_2]$ )  $\eta^1$ -koordiniert vorliegt. Die Abstände des zentralen Zinkatoms zu den Sauerstoffatomen der Carbamatgruppe unterscheiden sich mit Werten von  $1.980(3)$  (Zn1-O1) und  $3.323(1)$  Å (Zn1...O2) sehr deut-

**Tabelle 3.1.1.** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [(btmgn)ZnEt(O<sub>2</sub>C-N(*i*Bu)<sub>2</sub>)].

Zn2-O1	1.980(3)	O1-Zn2-N1	102.9(1)
Zn1...O2	3.323(1)	O1-Zn2-N4	106.6(1)
Zn2-C30	2.006(4)	O1-Zn1-C30	111.6(1)
Zn2-N1	2.053(3)	N1-Zn2-N4	86.9(1)
Zn2-N4	2.063(3)		
N7-C21	1.386(4)	O2-C21-O1	126.9(3)
O1-C21	1.287(5)	O2-C21-N7	119.3(3)
O2-C21	1.247(4)	O1-C21-N7	113.7(3)
N1-C11	1.315(5)	N1-C11-N2	120.6(3)
N2-C11	1.356(4)	N1-C11-N3	124.3(3)
N3-C11	1.367(5)	N2-C11-N3	115.1(3)
N4-C16	1.318(4)	N4-C16-N6	120.5(3)
N5-C16	1.373(5)	N4-C16-N5	124.5(3)
N6-C16	1.350(4)	N6-C16-N5	115.0(3)
N1-C1	1.419(4)	C2-C1-N1-C11	-41.58(2)
N4-C9	1.425(4)	C8-C9-N4-C16	39.62(2)
d(out-of-plane)*	1.036(1)		

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

lich voneinander. Damit konnten die Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen<sup>[49]</sup> bestätigt werden, die vorhersagten, dass die stärkere Basizität der Guanidinliganden und nicht die Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken den beobachteten Wechsel des Carbamatbindungsmodus hervorrufen.

Das Zinkatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert, wobei der kleinste Winkel N1-Zn1-N4 86.9(1)° beträgt und durch den Bisswinkel des Liganden vorgegeben ist. Der Carbamatligand befindet sich in der kristallinen Phase zwischen den beiden Guanidineinheiten des btmgn-Liganden.

Der Zn1-O1-Bindungsabstand ist mit 1.980(3) Å etwas größer als die beiden Zn-O-Abstände im Zinkcarbammat [(tmg)<sub>2</sub>Zn(O<sub>2</sub>CN(*i*Bu)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] mit 1.951(2) und 1.956(2) Å. Wie dies bereits für Komplexe des Liganden btmgn mit Gruppe-10-Metallen beobachtet werden konnte,<sup>[137]</sup> liegt das Metallatom nicht in der durch das aromatische System des Li-

ganden definierten Ebene. Der Abstand des Zinkatoms zu der Ligandenebene beträgt 1.036(1) Å. Im Gegensatz zu den Komplexen [(btmgn)PdCl<sub>2</sub>] und [(btmgn)PtCl<sub>2</sub>],<sup>[137]</sup> bleibt das Naphthylsystem in [(btmgn)ZnEt(O<sub>2</sub>CN(*i*Bu)<sub>2</sub>)] planar. Auch die Guanidineinheiten weisen jeweils eine planare Anordnung auf, wie die Winkelsummen ( $\Sigma = 360^\circ$ ) der entsprechenden Winkel zeigen.

Die Zn-N-Abstände des Zinkatoms zu den direkt gebundenen Stickstoffatomen des btmgn-Liganden sind mit 2.053(3) und 2.063(3) Å relativ lang. Die beiden Zn-N-Abstände zu den Guanidinstickstoffatomen der beiden tmg-Liganden in [(tmg)<sub>2</sub>Zn(O<sub>2</sub>CN(*i*Bu)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] liegen im Vergleich dazu mit Werten von 1.989(2) und 1.985(2) Å unter 2 Å.

Der Carbamatkomplex [(btmgn)ZnEt(O<sub>2</sub>CN(*i*Bu)<sub>2</sub>)] stellt gemeinsam mit dem analogen Komplex [(btmgn)ZnEt(O<sub>2</sub>CN(*i*Pr)<sub>2</sub>)]<sup>[52]</sup> das erste strukturell charakterisierte monomere Alkylzinkcarbamate dar. Gewöhnlich bilden diese Verbindungen oligomere Einheiten, wie etwa die eingesetzten Zinkcarbamate [EtZnO<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (R = *i*Pr, *i*Bu).

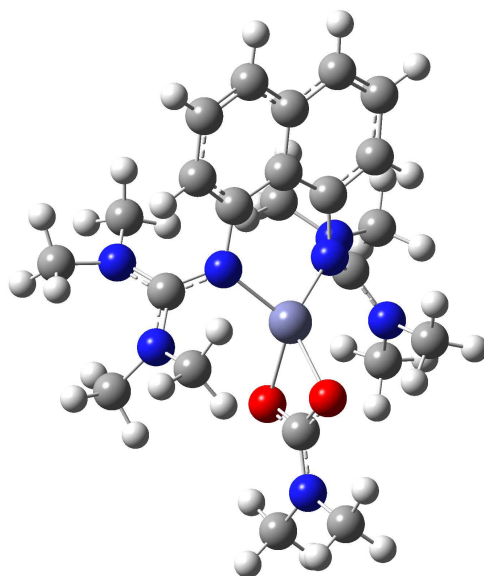
Die synthetisierten Komplexe bieten eine Reihe von interessanten Möglichkeiten zur weiteren Umsetzung. Im nächsten Kapitel werden Umsetzungen beschrieben, die die Synthese eines kationischen Zinkcarbamats zum Ziel haben. Dabei kamen vor allem die Carbamatkomplexe mit btmgn-Liganden zum Einsatz, da diese aufgrund der Möglichkeit zur Umkristallisation besser in reiner Form zugänglich sind als die entsprechenden Alkylzinkcarbamate mit btmgb-Liganden.

### 3.1.2 Untersuchungen zur Synthese kationischer Zinkcarbamate

Kationische Zinkkomplexe sind aufgrund der hohen Lewis-Acidität ihrer Zinkzentren bei der Entwicklung neuer Katalysatoren von besonderem Interesse. In Kapitel 2.1.4 wurden bereits verschiedene Wege zur Synthese monomerer kationischer Zinkverbindungen beschrieben. Häufig wird dabei durch Übertragung einer zinkgebundenen Alkylgruppe auf eine Lewissäure ein kationischer Zinkkomplex mit schwach koordinierendem Anion erzeugt.

Die monomeren Alkylzinkcarbamate [(btmgn)ZnEt(O<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>)] (R = *i*Pr und *i*Bu) scheinen für eine solche Umsetzung besonders geeignet, da durch einen Bindungsmoduswechsel des Carbamatliganden die Möglichkeit zu einer zusätzlichen Stabilisierung des Kations besteht. Während die Carbamatliganden in [(btmgn)ZnEt(O<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>)] wie beschrieben aufgrund der relativ hohen Elektronendichte am zentralen Zinkatom  $\eta^1$ -gebunden vorliegen, sollte das elektrophile Zinkzentrum der entsprechenden kationischen Komplexe [(btmgn)Zn(O<sub>2</sub>CNR<sub>2</sub>)<sup>+</sup>] (R = *i*Pr und *i*Bu) zu einer  $\eta^2$ -Koordination des Carbamats führen.

Um dies zu überprüfen wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Dabei wurde die Modellverbindung [(btmgn)Zn(O<sub>2</sub>CNMe<sub>2</sub>)<sup>+</sup>] verwendet, in der die Isopropyl- bzw.

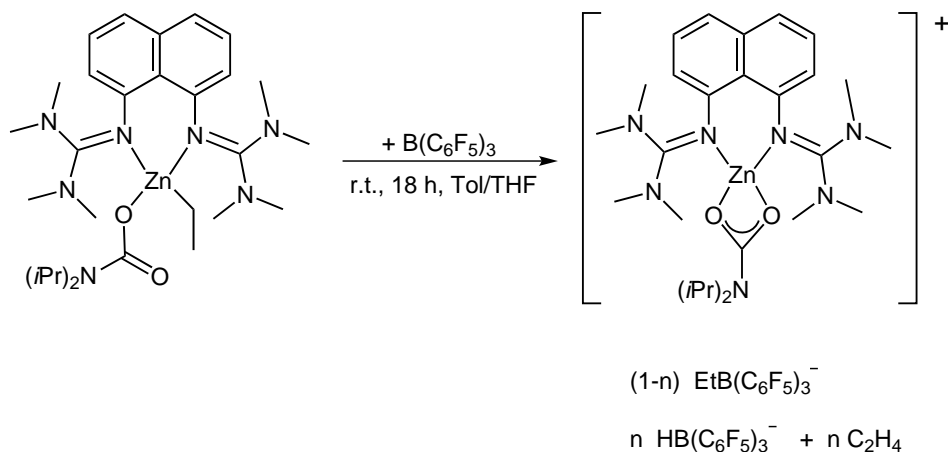


**Abbildung 3.1.6.** Mit DFT-Methoden (B3LYP/6-31+G(d)) berechnete Struktur des Kations [(btmgn)Zn(O<sub>2</sub>CNMe<sub>2</sub>)]<sup>+</sup>.

Isobutylgruppen durch Methylgruppen ersetzt wurden. Abbildung 3.1.6 zeigt die mit Hilfe von DFT-Methoden (B3LYP/6-31+G(d)) optimierte Struktur. Wie zu erkennen ist, sind die beiden Zn-O-Abstände der Struktur sind mit 2.086 und 2.028 Å annähernd gleich lang und bestätigen damit die vermutete  $\eta^2$ -Koordination des Carbamatliganden. Im Neutralkomplex [(btmgn)ZnEt(O<sub>2</sub>CNMe<sub>2</sub>)] mit  $\eta^1$ -gebundenem Carbamat sind bei gleicher Rechenmethode die Sauerstoffatome der Carbamatgruppe 1.978 und 3.313 Å vom Zinkatom entfernt.

Um diese Ergebnisse experimentell zu überprüfen, wurde das monomere Zinkcarbamat [(btmgn)ZnEt(O<sub>2</sub>CN(*i*Pr)<sub>2</sub>)] bei Raumtemperatur mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> umgesetzt (Abbildung 3.1.7). Hierbei muss das kommerziell erhältliche B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> kurz vor Verwendung sublimiert werden, um Wasserspuren, die mit der Lewisäure Addukte bilden, zu entfernen. Das Zinkcarbamate wurde als kristalliner Feststoff eingesetzt, dennoch zeigten NMR-Spektren stets leichte Verunreinigungen durch das btmgn-freie Tetramer [EtZnO<sub>2</sub>CN(*i*Pr)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> und den freien Liganden btmgn, die nicht vermieden werden konnten.

Da von Bochmann *et al.* gewonnene Erkenntnisse darauf hindeuten, dass die Wahl des Lösungsmittels einen Einfluss auf die Entstehung der gewünschten ionischen Verbindung hat,<sup>[77]</sup> wurden mehrere Lösungsmittelgemische getestet (siehe auch Kapitel 2.1.4). Für alle vier getesteten Gemische (Et<sub>2</sub>O : Toluol = 1 : 8, THF : Toluol = 1 : 8, THF : Toluol = 1 : 4 und THF) sind nach Umsetzung im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum die gleichen Signale zu beob-



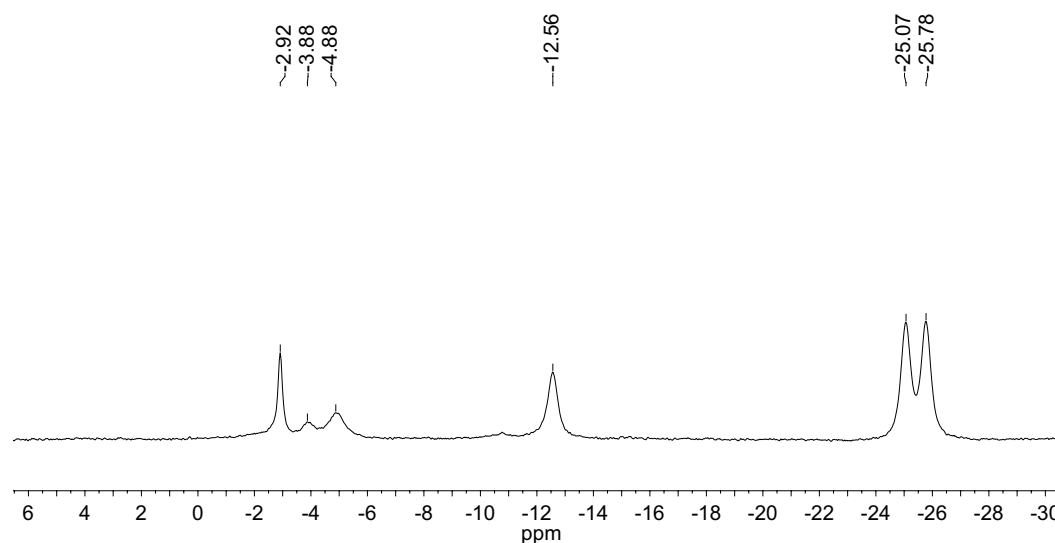
**Abbildung 3.1.7.** Umsetzung des monomeren Ethylzinkcarbamats [(btmgn)ZnEt(O<sub>2</sub>CN(*i*Pr)<sub>2</sub>)] mit der Lewissäure B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>.

achten. B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> ( $\delta = 62.2$  ppm, Toluol-*d*<sub>8</sub>) ist jeweils vollständig umgesetzt worden. Zwischen -2 und -5 ppm auftretende Signale können verschiedenen Verbindungen zugeordnet werden, die sich durch Reaktion der Lewissäure B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> mit Wasser bilden und miteinander im Gleichgewicht stehen.<sup>[138]</sup> Den geringsten Anteil solcher Verunreinigungen zeigten die <sup>11</sup>B-NMR-Spektren nach Reaktion in einem THF/Toluol-Lösungsmittelgemisch (Abbildung 3.1.8). Das Signal bei -2.92 ppm stammt vermutlich von dem Wasseraddukt B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O, das Signal bei -4.88 ppm hingegen von dem Anion [HOB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>.<sup>[139]</sup>

Das Boratanion [EtB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> zeigt nach Literaturangaben in <sup>11</sup>B-NMR-Messungen je nach Gegenion Werte von -9.4 bis -13.6 ppm.<sup>[78,140]</sup> Das Signal bei -12.56 ppm liegt in diesem Bereich und kann so vermutlich dem gewünschten Boratanion zugeordnet werden. Als intensivstes Signal des Spektrums zeigt sich jedoch ein Dublett bei -25.43 ppm (<sup>1</sup>J(B,H) = 92,7 Hz), das dementsprechend im protonenkoppelten <sup>11</sup>B{<sup>1</sup>H}-Spektrum als Singulett auftritt und dem Anion [HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> zugeordnet werden kann. Diese Zuordnung spricht für eine Abstraktion des  $\beta$ -H des Ethylliganden und die Bildung von Ethen, wie sie bereits von Walker *et al.* bei der Umsetzung von Ethylzinkkomplexen mit B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> als Nebenreaktion beobachtet werden konnte.<sup>[78]</sup> Um die  $\beta$ -H-Eliminierung als Ursache der [HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>-Bildung zu bestätigen, wurde die Reaktion als NMR-Experiment in deuteriertem Lösungsmittel durchgeführt. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (THF-*d*<sub>8</sub>/Toluol-*d*<sub>8</sub>) des Experiments konnte gelöstes Ethen durch ein scharfes Singulett bei 5.44 ppm nachgewiesen werden.

Die <sup>19</sup>F-NMR-Spektren bestätigen die Entstehung der beiden Anionen [EtB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> und [HB(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> mit chemischen Verschiebungen von -132.2 (d, o-F), -166.9 (t, p-F) und -169.0 ppm (m, m-F) für ersteres und -133.4 (d, o-F), -166.6 ppm (t, p-F) und 168.9 (m,



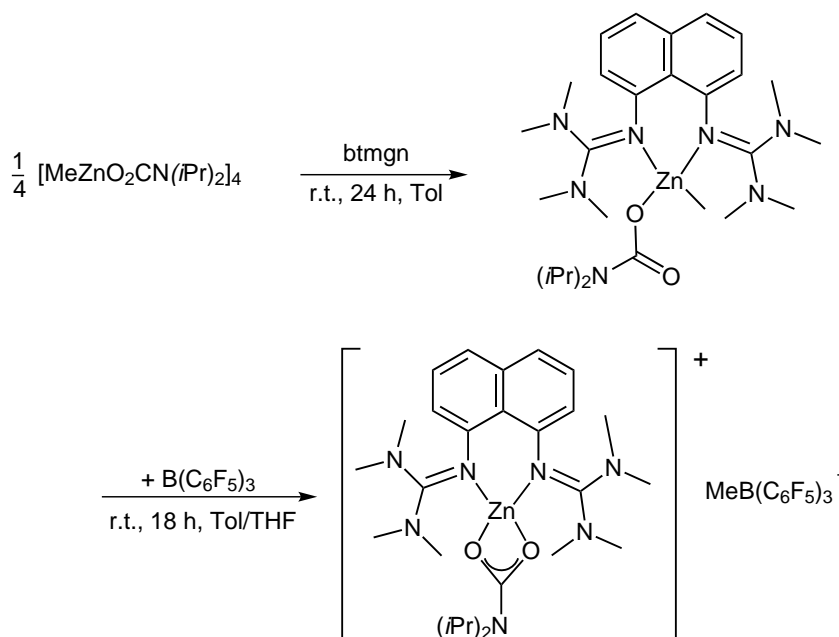


**Abbildung 3.1.8.**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (THF- $d_8$ , 128.30 MHz) nach Umsetzung des Ethylzinkcarbamats  $[(\text{btmgn})\text{ZnEt}(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Pr})_2)]$  mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

m-F) für zweites Anion. Die Differenz der Werte von o-F und p-F von weniger als 3 ppm spricht in beiden Fällen für das Vorliegen von nicht-koordinierenden Anionen.<sup>[78,141]</sup> Die aufgenommenen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen Signale in den zu erwartenden Bereichen, lassen aber keine eindeutige Zuordnung oder einen Erhalt zusätzlicher Informationen zu.

Zur weiteren Analyse des erhaltenen Produkts wurden ESI<sup>+</sup>-Massenspektren aufgenommen. Das gewünschte Kation  $[(\text{btmgn})\text{Zn}(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Pr})_2)]^+$  ( $m/z$  562.3, 100 %) konnte dadurch nachgewiesen werden, wobei jedoch auch eine Entstehung dieser Spezies mit Hilfe des zur Messung verwendeten protischen Lösungsmittels Methanol in Frage kommt. Die durch NMR-Spektroskopie identifizierten Anionen konnten mittels ESI<sup>-</sup>-Massenspektren nicht nachgewiesen werden. An Stelle der hydrolyseempfindlichen Teilchen konnte lediglich  $[\text{HOB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  ( $m/z$  528.8, 100 %) gefunden werden.

Insgesamt sprechen die analytischen Daten dafür, dass die Reaktion zwischen dem Zinkcarbammat  $[(\text{btmgn})\text{ZnEt}(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Pr})_2)]$  und  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  unselektiv abläuft und sowohl eine  $\beta$ -H- als auch eine Ethylabstraktion stattfindet. Beide Prozesse führen zu dem gewünschten kationischen Zinkcarbammat  $[(\text{btmgn})\text{Zn}(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Pr})_2)]^+$ . Trotz der zahlreichen Hinweise auf das kationische Produkt gelang der endgültige Nachweis durch Röntgenstrukturanalyse nicht, da keine geeigneten Kristalle erhalten werden konnten. Da dies möglicherweise auf das durch zwei verschiedene Anionen sehr uneinheitliche Produkt zurückzuführen ist, wurde versucht die Reaktion der  $\beta$ -H-Eliminierung zu unterbinden, indem statt des Ethyl-



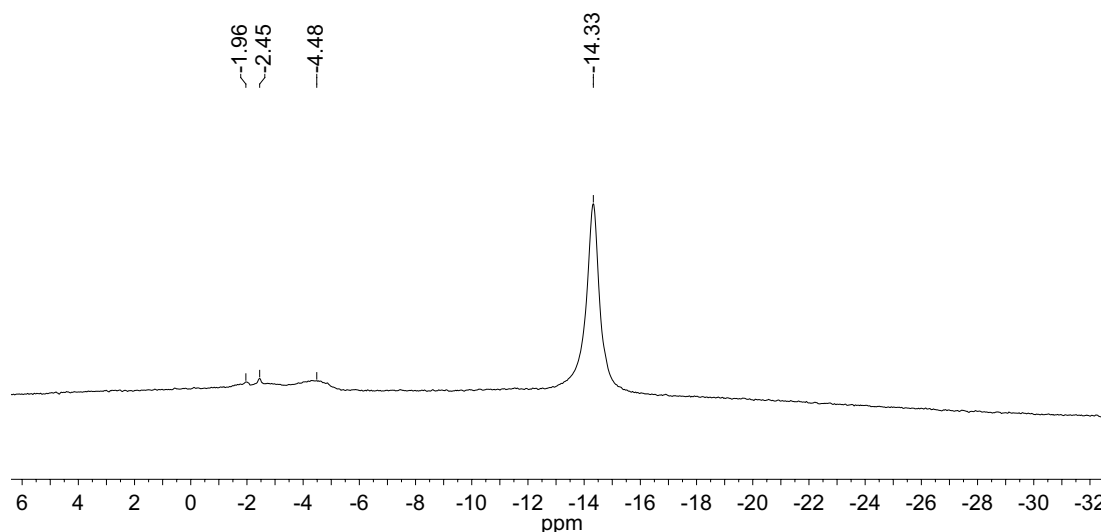
**Abbildung 3.1.9.** Synthese des monomeren Methylzinccarbamats  $[(\text{btmgm})\text{ZnMe}(\text{O}_2\text{CN}(\text{iPr})_2)]$  und anschließende *In-situ*-Umsetzung mit der Lewisäure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

zinccarbamats  $[(\text{btmgm})\text{ZnEt}(\text{O}_2\text{CN}(\text{iPr})_2)]$  das entsprechende Methylzinkderivat als Ausgangsverbindung eingesetzt wurde.

Zunächst wurde dazu analog zu der Synthese der tetrameren Etylzinccarbamate  $[\text{EtZnO}_2\text{CNR}_2]_4$  ( $\text{R} = \text{iPr}, \text{iBu}$ ) (siehe Abbildung 3.1.1) und nach einer Literaturvorschrift von Tang *et al.* das tetramere Methylzinccarbamate  $[\text{MeZnO}_2\text{CN}(\text{iPr})_2]_4$  durch  $\text{CO}_2$ -Insertion in die Zn-N-Bindung des zuvor hergestellten Zinkamids  $(\text{iPr})_2\text{NZnMe}$  dargestellt.<sup>[6]</sup> Anschließend wurde das Tetramer mit  $\text{btmgm}$  umgesetzt, um das monomere Zinccarbamate  $[(\text{btmgm})\text{ZnMe}(\text{O}_2\text{CN}(\text{iPr})_2)]$  zu erhalten. Dieses wiederum wurde *in situ* mit etwas THF und der Lewisäure  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  versetzt (Abbildung 3.1.9).

Die Analyse der Reaktionslösung nach 18 h ergab, dass durch Verwendung der Methylzinkverbindung wie erwartet die  $\beta$ -H-Eliminierung verhindert werden kann.  $^{11}\text{B}$ - und  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren belegen, dass neben sehr geringen Verunreinigungen durch Wasseraddukte nur das Anion  $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  vorliegt (Abbildung 3.1.10). Die gemessenen Signale bei -14.34 ppm im  $^{11}\text{B}$ -NMR und bei -132.11 (d, o-F), -165.47 (t, p-F) und -167.71 ppm (m, m-F) im  $^{19}\text{F}$ -NMR stimmen mit den Literaturwerten überein.<sup>[78,142]</sup>

Die Abstraktion der Methylgruppe läuft also vollständig ab. Dennoch zeigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, dass keine reine Verbindung  $[(\text{btmgm})\text{Zn}(\text{O}_2\text{CN}(\text{iPr})_2)][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  vorliegt, was aufgrund des *in situ* eingesetzten Reaktanden  $[(\text{btmgm})\text{MeZn}(\text{O}_2\text{CN}(\text{iPr})_2)]$ , der wie der entsprechende Etylzinkkomplex in Lösung nicht in reiner Form erhalten werden kann,



**Abbildung 3.1.10.**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (THF- $d_8$ , 128.30 MHz) nach Umsetzung des Methylzinkcarbamats  $[(\text{btmgn})\text{ZnMe}(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Pr})_2)]$  mit  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ .

auch nicht zu erwarten ist. Das Salz des kationischen Zinkcarbamats konnte so auch mit einheitlichem Gegenion  $[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  nicht kristallisiert werden.

Weitere Versuche eine Entfernung der zinkgebundenen Alkylgruppe mit Reagenzien wie  $[\text{CPh}_3]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  oder der Jutzi-Säure  $[\text{H}(\text{OEt}_2)_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  <sup>[76]</sup> führten im ersten Fall zu komplexen Produktmischungen, die nicht näher charakterisiert werden konnten und im zweiten Fall zu einer Zersetzung der Carbamatgruppe.

Obwohl analytische Daten auf das kationische Zinkcarbamats  $[(\text{btmgn})\text{Zn}(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Pr})_2)]^+$  hindeuten, konnte kein eindeutiger Nachweis oder eine strukturelle Charakterisierung des Produkts erreicht werden. Somit konnte auch keine Aussage über den Bindungsmodus des Carbamatliganden getroffen werden.

Arbeiten von Walker *et al.* zeigen jedoch, dass auch komplexe Mischungen aus einer Alkylzinkverbindung und  $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$  die Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Cyclohexenoxid und  $\epsilon$ -Caprolacton katalysieren. <sup>[78]</sup>

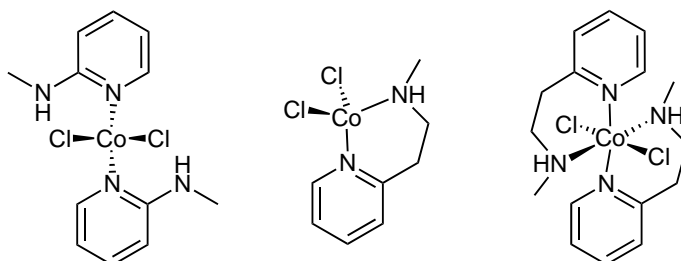
### 3.1.3 Versuche zur Synthese heterobimetallischer Carbamate

Heterobimetallische Komplexe sind Gegenstand zahlreicher Forschungsarbeiten (siehe Kapitel 2.1.3). Metallcarbamate, die zwei verschiedene Metalle enthalten, sind insbesondere interessant, da sie in Zersetzungsexperimenten zur Synthese neuer funktionaler Materialien eingesetzt werden können. <sup>[63,64]</sup> Eine der erfolgreichsten Strategien zur Synthese heteronuklearer Spezies ist die „complex as ligand“-Methode, bei der mononukleare Komple-

xe verwendet werden, die Donorgruppen enthalten, die an ein weiteres Metallion binden können.<sup>[143]</sup>

Die bereits in Kapitel 3.1.1 vorgestellten mononuklearen Zinkcarbamate [(tmg)<sub>2</sub>Zn(O<sub>2</sub>CN(*i*Bu)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] und [(btmgn)ZnEt(O<sub>2</sub>CN(*i*Bu)<sub>2</sub>)] schienen mit ihren terminal  $\mu_1, \eta^1$ -koordinierten Carbamatliganden als Synthesebaustein für einen gezielten Aufbau von heterobimetallischen Carbamaten geeignet. Zahlreiche Syntheserversuche durch Umsetzung mit verschiedenen Nickel(II)-Salzen wie Ni(acac)<sub>2</sub>, NiCl<sub>2</sub> und NiCl<sub>2</sub> · DME führten jedoch nicht zu dem gewünschten Ergebnis.

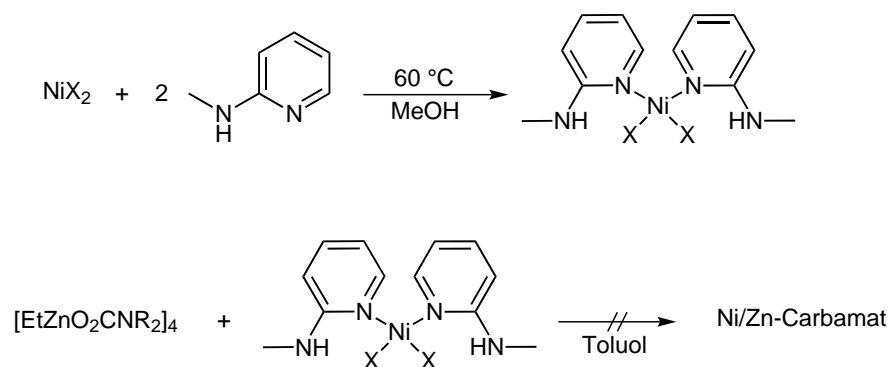
Es wurde daher eine andere Synthesestrategie verfolgt, die in unserer Arbeitsgruppe entwickelt wurde und nach der bereits tetra- und oktanukleare Zn/Co- und Zn/Mn-Carbamatkomplexe dargestellt wurden.<sup>[69,144]</sup> Dabei wurden zunächst Co(II)- und Mn(II)-Komplexe hergestellt, die eine Stickstoffbase als Ligand enthalten und diese dann jeweils mit den tetrameren Zinkcarbamaten [RZnO<sub>2</sub>CN(*i*Pr)<sub>2</sub>]<sub>4</sub> (R = Et, Me) umgesetzt. Abbildung 3.1.11 zeigt die dabei verwendeten Co(II)-Komplexe mit 2-(Methylamino)pyridin (= MAP) und 2-[2-(Methylamino)ethyl]pyridin (= MAEP). Es konnte gezeigt werden, dass lediglich die Verwendung von (MAP)<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub> zu heterobimetallischen Carbamatkomplexen führt. Dies kann vermutlich auf die in dieser Verbindung vorliegenden Wasserstoffbrücken zwischen den NH-Funktionen und den Chloroliganden zurückgeführt werden, die eine leichte Schwächung der Metall-Chlorid-Bindung bewirken und so möglicherweise die Chloridabspaltung unterstützen.<sup>[144]</sup>



**Abbildung 3.1.11.** Strukturformeln der Co(II)-Komplexe (MAP)<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub>, (MAEP)CoCl<sub>2</sub> und (MAEP)<sub>2</sub>CoCl<sub>2</sub>.<sup>[144]</sup>

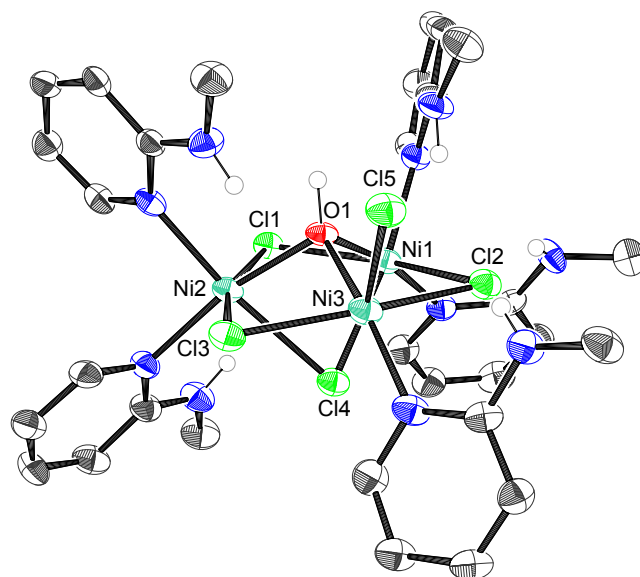
Das beschriebene Verfahren sollte nun auf die Synthese von gemischten Zn/Ni-Carbamatkomplexen übertragen werden. Dazu sollte zunächst der entsprechende Ni(II)-Komplex (MAP)<sub>2</sub>NiCl<sub>2</sub> synthetisiert und dieser anschließend mit einem tetrameren Zinkcarbamat umgesetzt werden (Abbildung 3.1.12).

Durch Versetzen einer Suspension von NiCl<sub>2</sub> in Methanol mit MAP und Rühren über Nacht bei 60 °C wurde eine hellgrüne Lösung erhalten. Das paramagnetische <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (200 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>, 30 °C) zeigt Signale, die in Anzahl und Intensitäten

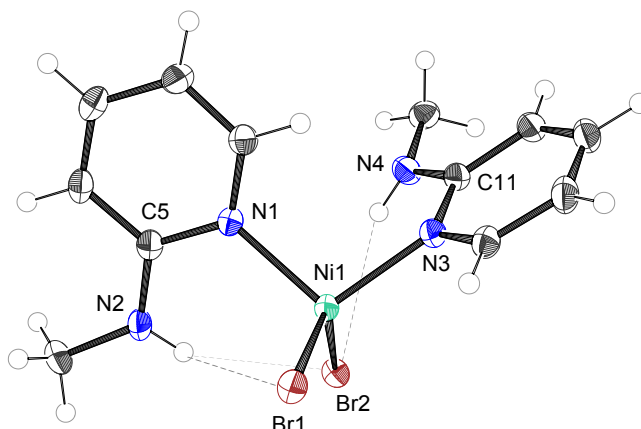


**Abbildung 3.1.12.** Synthese der Ni(II)-Komplexe  $(\text{MAP})_2\text{NiX}_2$  (X = Cl, Br) und anschließende Umsetzung mit den Zinkcarbamaten  $[\text{EtZnO}_2\text{CNR}_2]_4$  (R = *i*Pr, *i*Bu).

den für  $(\text{MAP})_2\text{NiCl}_2$  erwarteten Signalen entsprechen. Auch in Massenspektren (ESI<sup>+</sup>, MeOH) können durch die nachgewiesenen Fragmente  $[\text{M}-\text{H}-2\text{Cl}]^+$  (100 %),  $[\text{M}-\text{Cl}]^+$  (38 %) und  $[2\text{M}-2\text{MAP}-\text{Cl}]^+$  (63 %) Hinweise auf Verbindung  $(\text{MAP})_2\text{NiCl}_2$  gefunden werden. Es gelang jedoch nicht Kristalle des Komplexes für eine Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Aus einer Toluollösung konnte nach mehreren Wochen lediglich der Komplex  $[(\text{MAP})_5\text{Ni}_3\text{Cl}_5(\text{OH})]$  kristallisiert werden, der vermutlich durch Reaktion mit in Spuren vorhandenem Wasser entstehen konnte (Abbildung 3.1.13). Die Struktur enthält drei



**Abbildung 3.1.13.** Molekülstruktur von  $[(\text{MAP})_5\text{Ni}_3\text{Cl}_5(\text{OH})]$ . Die thermischen Schwingungselipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



**Abbildung 3.1.14.** Molekülstruktur von  $(\text{MAP})_2\text{NiCl}_2$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 3.1.2.** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) von  $(\text{MAP})_2\text{NiBr}_2$ .

Ni1-Br1	2.3621(7)	Br1-Ni1-Br2	123.76(3)
Ni1-Br2	2.3889(7)	N1-Ni1-N3	103.16(8)
Ni1-N1	2.003(2)		
Ni1-N3	2.003(2)		
N1-C5	1.359(3)	H(N2)⋯Br1	3.6091(8)
N2-C5	1.349(3)	H(N2)⋯Br2	2.6590(4)
N3-C11	1.359(3)	H(N4)⋯Br2	2.7310(8)
N4-C11	1.362(3)		

Nickel(II)-Zentren, die von mehreren Chloridionen und einer OH-Gruppen verbrückt werden. Die kristallographischen Daten der Struktur sind in Anhang B zu finden.

Die anschließende Umsetzung des Ni(II)-Komplexes mit den Zinkcarbamaten  $[\text{EtZn-O}_2\text{CNR}_2]_4$  ( $\text{R} = i\text{Pr}, i\text{Bu}$ ) bei Raumtemperatur führte in beiden Fällen zu einer Braunfärbung der Lösung und zu einem nicht weiter charakterisierbaren Gemisch mehrerer Verbindungen. Eine Synthese analog den Umsetzungen mit  $(\text{MAP})_2\text{CoCl}_2$  und  $(\text{MAP})_2\text{MnCl}_2$  scheint somit unter gleichen Reaktionsbedingungen nicht möglich.

Der Komplex  $(\text{MAP})_2\text{NiCl}_2$  zeigt in Toluollösung temperaturabhängig verschiedene Farben ( $> -50\text{ }^\circ\text{C}$ : tiefblau,  $\leq -50\text{ }^\circ\text{C}$ : hellgrün), was darauf hindeutet, dass bei tiefen Temperaturen eine andere und möglicherweise reaktivere Spezies vorliegt als bei Raumtemperatur. Aus diesem Grund wurden die Reaktionen zusätzlich bei  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  durchgeführt. Es konnten dabei jedoch keine Veränderung der Reaktivität beobachtet werden.

Da vermutet wurde, dass die Beschaffenheit der Metall-Halogenid-Bindung entscheidend für den Erfolg der Reaktion ist, wurde außerdem Verbindung  $(\text{MAP})_2\text{NiBr}_2$  synthetisiert. Die Darstellung gelang analog der für  $(\text{MAP})_2\text{NiCl}_2$  (Abbildung 3.1.12) und ist bereits nach zwei Stunden Reaktionszeit vollständig. Der Komplex  $(\text{MAP})_2\text{NiBr}_2$  konnte massenspektrometrisch nachgewiesen werden und es konnten Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse aus einer Toluollösung erhalten werden (Abbildung 3.1.14). Die wichtigsten Strukturparameter der Verbindung sind in Tabelle 3.1.2 zusammengefasst. Die Struktur der Verbindung im Festkörper ist unsymmetrisch und zeichnet sich durch mehrere Wasserstoffbrücken zwischen den NH-Gruppen der MAP-Liganden und den Bromatomen aus. Anders als in der Molekülstruktur von  $(\text{MAP})_2\text{CoCl}_2$  bilden beide NH-Wasserstoffatome eine Wasserstoffbrücke zu dem gleichen Halogenatom (Br2) aus. Die  $\text{H}(\text{N})\cdots\text{Br}$ -Abstände betragen 2.6590(4) und 2.7310(8) Å und sind wie zu erwarten deutlich länger als im entsprechenden  $\text{CoCl}_2$ -Komplex mit  $\text{H}(\text{N})\cdots\text{Cl}$ -Abständen von 2.449(3) und 2.511(3) Å. Ein weiterer  $\text{H}(\text{N})\cdots\text{Br}$ -Kontakt zwischen H(N2) und Br1 ist mit 3.6091(8) Å deutlich schwächer ausgeprägt. Auch die Metall-Halogenid-Bindungen sind in dem  $\text{NiBr}_2$ -Komplex mit 2.3621(7) und 2.3889(7) erwartungsgemäß länger als die in der analogen  $\text{CoCl}_2$ -Verbindung mit 2.2493(6) und 2.2435(6) Å.

Mit Komplex  $(\text{MAP})_2\text{NiBr}_2$  erfolgte erneut die Umsetzung mit dem tetrameren Zinkcarbammat  $[\text{EtZnO}_2\text{CN}(i\text{Bu})_2]_4$  (Abbildung 3.1.12) bei verschiedenen Temperaturen. Die Darstellung eines heterobimetallischen Ni/Zn-Carbamats konnte jedoch ebenso wie mit zahlreichen Ni(II)-Komplexen, die keine Halogenidionen enthalten, nicht erreicht werden.





## 3.2 Trisubstituierte Guanidinliganden

In Kapitel 2.2 wurden Anwendungs- und Variationsmöglichkeiten sowie gängige Synthesewege von Guanidinen vorgestellt. Auch im vorangegangenen Kapitel 3.1.1 wurde bereits von den Tetramethylguanidinen  $\text{btmgb}$  und  $\text{btmgn}$  und deren Einfluss auf die Koordinationschemie von Zinkcarbamatkomplexen berichtet.

Es werden nun eine Reihe von neuen trisubstituierten Guanidinliganden vorgestellt, die sich durch reaktive NH-Funktionen auszeichnen. Es handelt sich dabei um die Guanidin-Pyridin-Hybridliganden  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  und  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$  (Kapitel 3.2.1), die jeweils eine Guanidinfunktion aufweisen, das Bisguanidin  $\mathbf{L}^3\text{H}_4$  (Kapitel 3.2.2) und das Tetrakisguanidin  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  (Kapitel 3.2.3). Abbildung 3.2.1 zeigt die synthetisierten Liganden mit ihren entsprechenden Bezeichnungen. Dabei stehen die dem jeweiligen Ligandsymbol angefügten Wasserstoffatome für die Anzahl der im Molekül befindlichen stickstoffgebundenen Protonen, die durch geeignete Reagenzien zur Reaktion gebracht werden können (siehe Kapitel 3.3).

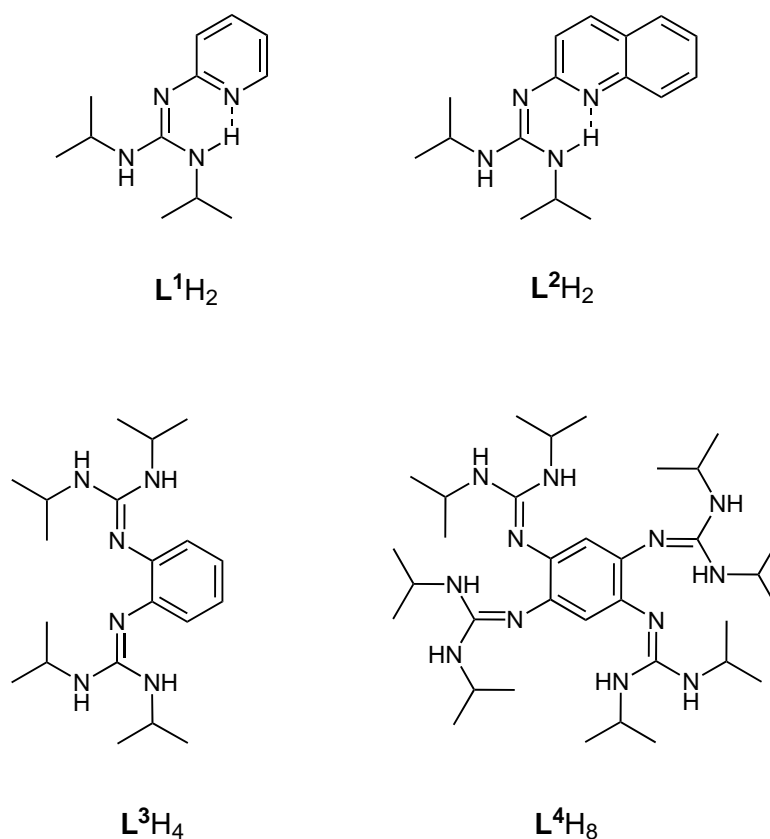
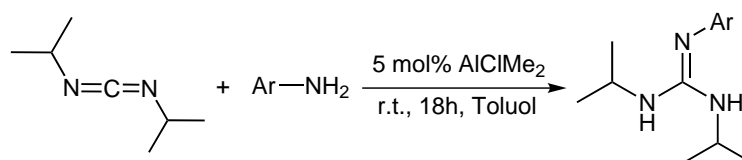


Abbildung 3.2.1. Übersicht der synthetisierten Liganden.

### 3.2.1 Monoguanidinliganden $L^1H_2$ und $L^2H_2$

#### 3.2.1.1 Synthese

Die Monoguanidinliganden 2-(*N,N'*-Diisopropylguanidino)pyridin ( $L^1H_2$ ) und 2-(*N,N'*-Diisopropylguanidino)chinolin ( $L^2H_2$ ) zählen zu den sogenannten Guanidin-Pyridin-Hybridliganden. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 genauer beschrieben, zeichnen diese sich dadurch aus, dass sie einerseits eine Guanidinfunktion und andererseits als zweite Donorfunktion einen N-Heterozyklus aufweisen, die beide zur Koordination an Metalle befähigt sind. Des Weiteren bieten die Liganden durch zwei reaktive NH-Gruppen im Molekül die Möglichkeit zur zweifachen Deprotonierung (siehe Kapitel 2.2.4).



**Abbildung 3.2.2.** Allgemeines Reaktionsschema zur Darstellung der Guanidine  $L^1H_2$  (Ar = 2-Pyridin) und  $L^2H_2$  (Ar = 2-Chinolin).

Die Synthese wird analog der Literatur durchgeführt und geht von den jeweiligen aromatischen Aminen 2-Aminopyridin und 2-Aminochinolin aus, die kommerziell erhältlich sind.<sup>[115]</sup> Die Amine können wie in Abbildung 3.2.2 gezeigt mit Hilfe eines Äquivalents *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid in Toluol katalytisch guanyliert werden. Als Katalysator dient dabei  $AlClMe_2$ . Nach 18-stündigem Rühren bei Raumtemperatur ist die Reaktion abgeschlossen. Die Rohprodukte lassen sich bei einem Druck von  $10^{-2}$  mbar und  $90\text{ }^\circ\text{C}$  ( $L^1H_2$ ) bzw.  $100\text{ }^\circ\text{C}$  ( $L^2H_2$ ) sublimieren und können auf diese Weise in sehr hoher Reinheit und guten Ausbeuten von 90 % für  $L^1H_2$  und 75 % für  $L^2H_2$  erhalten werden. Die Charakterisierung erfolgte mittels klassischer Analytikmethoden. Um die bemerkenswerten Eigenschaften dieser Liganden zu verdeutlichen soll nun auf einige dieser Methoden näher eingegangen werden.

#### 3.2.1.2 Charakterisierung und Eigenschaften

$L^1H_2$  zeigt im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei Raumtemperatur neben den Signalen der aromatischen Protonen des Pyridins zwischen 6.4 und 8.2 ppm zwei weitere Signale, die den Isopropylgruppen zugeschrieben werden können. Trotz der möglichen Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke zwischen einem der NH-Protonen und dem Stickstoffatom des Pyridins läuft die *syn-anti*-Isomerisierung des Guanidins (siehe Kapitel 2.2.1) so schnell ab, dass sie relativ zur NMR-Zeitskala nicht mehr aufgelöst werden kann. Während

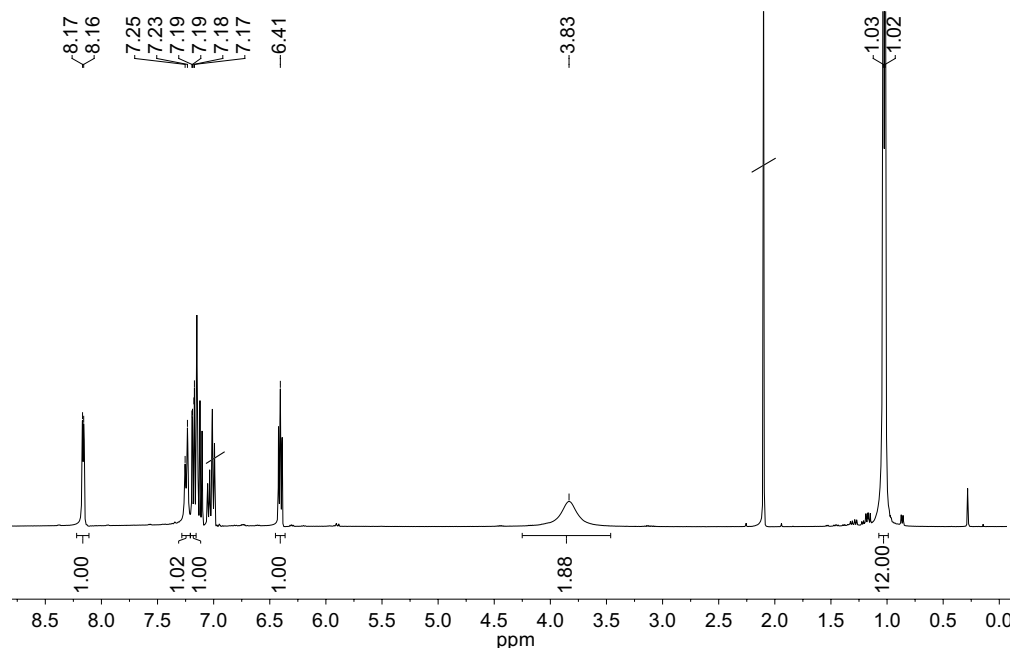


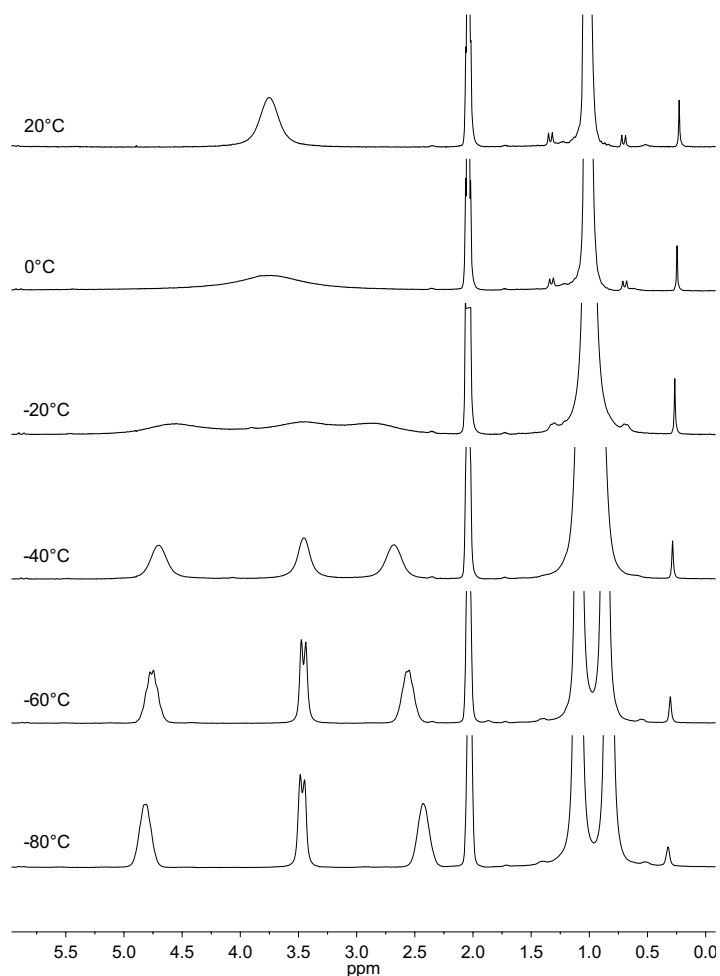
Abbildung 3.2.3.  $^1\text{H-NMR}$  von  $\text{L}^1\text{H}_2$  (400 MHz, Toluol- $d_8$ ).

das Dublett bei 1.03 ppm für die  $\text{CH}_3$ -Protonen steht, kann das breite Signal bei 3.83 ppm mit Hilfe von 2D-Korrelationspektren den beiden CH-Protonen der Isopropylgruppen zugeordnet werden, die keine sichtbare Aufspaltung zeigen (Abbildung 3.2.3). Die Protonen der NH-Gruppen sind bei Raumtemperatur im Spektrum nicht vorzufinden.

Das entsprechende  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum zeigt ebenfalls lediglich einen Signalsatz für die Isopropylgruppen mit Verschiebungen von 23.43 und 42.65 ppm. Das Signal des quartären Guanidin-Kohlenstoffatoms erscheint charakteristisch bei 153.88 ppm.

Das beschriebene dynamische Verhalten von  $\text{L}^1\text{H}_2$  in Lösung trifft auch für den Liganden  $\text{L}^2\text{H}_2$  zu. Dementsprechend gleicht das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei Raumtemperatur dem bereits besprochenen Spektrum. Die Signale der aromatischen Protonen des Chinolins liegen zwischen 7.10 und 7.83 ppm, die der Isopropylgruppen bei 1.04 und 3.81 ppm. Um die dynamischen Eigenschaften genauer zu untersuchen wurden außerdem NMR-Experimente bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Abbildung 3.2.4 zeigt die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Verbindung  $\text{L}^2\text{H}_2$  bei Temperaturen von  $-80$  bis  $20\text{ }^\circ\text{C}$ . Dabei wird zur besseren Übersicht der Bereich der aromatischen Protonen, in dem keine nennenswerten Veränderungen stattfinden, nicht abgebildet.

Zunächst fällt auf, dass das breite CH-Signal der Isopropylgruppen bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  zu tiefen Temperaturen hin in drei Signale übergeht. Zum einen entstehen zwei auseinanderlaufenden

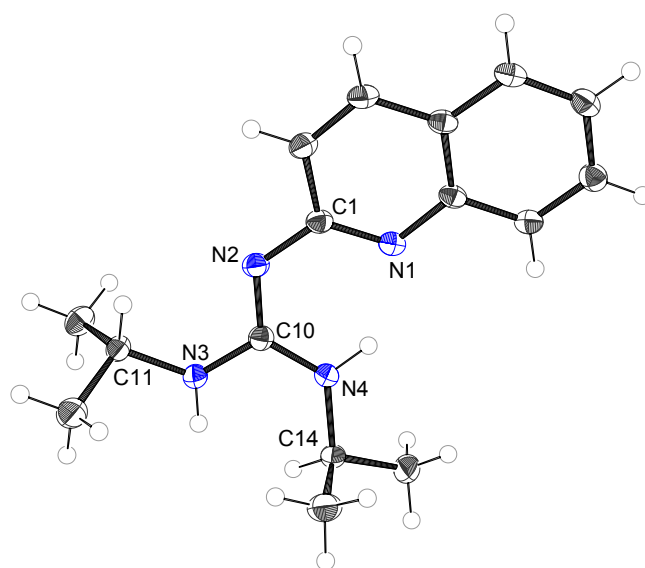


**Abbildung 3.2.4.** Ausschnitt des aliphatischen Bereichs der VT-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren von L<sup>2</sup>H<sub>2</sub> (200 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>).

de verbreiterte Peaks, die weiterhin den CH-Protonen zugeordnet werden können, zum anderen erscheint ein neues Dublett, das für ein stickstoffgebundenes Proton steht. Die Integrale der Signale zeigen, dass es sich bei allen drei Signalen um jeweils ein Proton handelt.

Die Aufteilung des CH-Signals in zwei Signale bei tieferen Temperaturen spricht für eine sich verlangsamende *cis-trans*-Isomerisierung des Guanidins, die dazu führt, dass die zwei chemisch nicht äquivalenten Protonen aufgelöst werden. Auch das Dublett der Methylgruppen bei 1.04 ppm spaltet dementsprechend in zwei Dubletts auf (in Abbildung 3.2.4 nur im Ansatz zu erkennen). Die verschiedenen möglichen Mechanismen einer solchen Dynamik wurden bereits in Kapitel 2.2.1 erläutert.

Das erst bei tieferen Temperaturen erscheinende Dublett bei 3.57 ppm geht auf eines der beiden NH-Protonen zurück. Die Zuordnung erfolgt aufgrund der Überlegung, dass die Wasserstoffbrücke das NH-Proton an seiner Position stabilisieren und somit dessen schnellen Austausch verhindern kann. Damit wird der Prozess relativ zur NMR-Zeitskala langsam und das Signal sichtbar. Das Signal nimmt soweit an Schärfe zu, dass sogar eine Kopplung zum CH-Proton mit einer Kopplungskonstante von  ${}^3J = 7.5$  Hz (bei  $-80$  °C) zu erkennen ist. Das zweite NH-Proton tauscht auch bei tiefen Temperaturen so schnell aus, dass kein Signal sichtbar wird.



**Abbildung 3.2.5.** Molekülstruktur von  $L^2H_2$ . Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Nachdem bereits einige Aspekte des Verhaltens der Verbindungen  $L^1H_2$  und  $L^2H_2$  in Lösung diskutiert wurden, soll nun die Molekülstruktur (Abbildung 3.2.5) genauer betrachtet werden. Lediglich im Falle des Liganden  $L^2H_2$  konnten Kristalle gezüchtet werden, die sich für eine Kristallstrukturanalyse eignen. Dies gelang aus einer  $CH_3CN$ -Lösung bei Raumtemperatur. Tabelle 3.2.1 zeigt die wichtigsten Bindungsparameter des Liganden und stellt diese der mit Hilfe von DFT-Rechnungen optimierten Struktur gegenüber (B3LYP/def2-TZVP).

Zunächst fällt auf, dass die bereits bei Betrachtung der NMR-Spektren angenommene intramolekulare Wasserstoffbrücke auch in der Molekülstruktur wiedergefunden werden kann. Der Abstand  $N1 \cdots H(N4)$  wird mit  $1.912(4)$  Å angegeben und liegt damit in einem Bereich, der als typisch für eine  $N \cdots H$ -Wasserstoffbrückenbindung gilt. Gemäß der Klas-

sifizierung nach Jeffrey handelt es sich um eine mäßig starke Wasserstoffbrücke mit einer Dissoziationsenergie von etwa 4–15 kcal/mol.<sup>[145]</sup>

Betrachtet man die Bindungslängen innerhalb der Guanidineinheit, so stellt man fest, dass die beiden Bindungen N3-C10 und N4-C10 mit 1.358(2) Å bzw. 1.348(2) Å im Vergleich zu der N2-C10-Bindung mit 1.331(2) Å nur unwesentlich länger sind. Damit ist letztere Bindung etwas länger als vergleichbare C=N-Imin-Doppelbindungen (mit 1.279 Å) aus der Literatur, während die beiden anderen Bindungen im Vergleich zu einer entsprechenden C–N-Amin-Einfachbindung (mit 1.465 Å) leicht verkürzt sind.<sup>[146]</sup> Dieser Effekt der Angleichung der CN-Bindungslängen ist auch in pentasubstituierten Guanidinen wie beispielsweise dem bereits erwähnten 1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol (btmgb) zu beobachten. Er ist jedoch hier mit C-N-Bindungslängen von 1.381, 1.388 und 1.290 Å wesentlich geringer ausgeprägt.<sup>[110]</sup> Daraus kann abgeleitet werden, dass in trisubstituierten Guanidinen eine deutlich stärkere Delokalisierung der Doppelbindung über die Guanidineinheit stattfindet. Der leicht verkürzte Abstand von N4-C10 gegenüber N3-C10 ist vermutlich auf die Wasserstoffbrücke zurückzuführen, die die N-H-Bindung verlängert

**Tabelle 3.2.1.** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von  $\mathbf{L}^2\mathbf{H}_2$  und der Vergleich mit den aus DFT-Rechnungen optimierten Strukturen (B3LYP/def2-TZVP).

	exp.	theo.	
		$\mathbf{L}^2\mathbf{H}_2$	Tautomer
N1...H(N4)	1.912(4)	1.844	–
N4...H(N1)	–	–	1.771
N2-C10	1.331(2)	1.316	1.379
N3-C10	1.358(2)	1.367	1.375
N4-C10	1.348(2)	1.353	1.306
N2-C1	1.372(2)	1.366	1.310
N1-C1	1.340(2)	1.332	1.367
N4-C14	1.465(2)	1.457	1.454
N3-C11	1.465(2)	1.463	1.461
N2-C10-N4	125.1(1)	124.90	123.56
N2-C10-N3	117.2(1)	117.44	112.93
N3-C10-N4	117.7(1)	117.65	123.50
N1-C1-N2-C10	11.1(2)	-2.48	-0.60



**Tabelle 3.2.2.**  $\Delta E$ ,  $\Delta H^0$  und  $\Delta G^0$ -Werte (in kJ/mol) der Umwandlung von  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  und  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$  in ihre Tautomere. Die Berechnungen erfolgten auf verschiedenen theoretischen Niveaus (B3LYP).

	$\mathbf{L}^1\text{H}_2 \longrightarrow \text{Tautomer}$		$\mathbf{L}^2\text{H}_2 \longrightarrow \text{Tautomer}$	
	6-31+G(d)	def2-TZVP	6-31+G(d)	def2-TZVP
$\Delta E$	41	39	30	28
$\Delta H^0$	39	36	28	26
$\Delta G^0$	41	39	30	28

Um die optischen Eigenschaften der freien Liganden zu untersuchen wurden UV/Vis-Spektren aufgenommen. Abbildung 3.2.7 zeigt die Absorptionen von  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  und  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$  in *n*-Hexan. Die farblosen Lösungen zeigen intensive Banden im UV-Bereich. Für  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  werden bei  $\lambda_{max} = 271/276$  und  $312/326$  nm zwei Absorptionen beobachtet, die Anzeichen einer Schwingungsprogression bzw. Schwingungsfineinstruktur zeigen. Das Spektrum von  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$  ist mit Banden bei  $\lambda_{max} = 210$ ,  $266/286/295$  und  $332/347/364$  nm in *n*-Hexan relativ komplex. In  $\text{CH}_3\text{CN}$  sind dagegen alle Banden breiter, was zu einer weniger deutlich aufgelösten Schwingungsfineinstruktur führt (siehe Abbildungen 3.2.8 und 3.2.9, jeweils auf der linken Seite).

Der Vergleich mit literaturbekannten Guanidin-Pyridin-Hybridliganden zeigt für  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$  eine gute Übereinstimmung. Der von Hoffmann *et al.* vorgestellte pentasubstituierte Guanidinligand 1,1,3,3-Tetramethyl-2-(chinolin-8-yl)guanidin zeigt im UV-Spektrum drei sehr ähnliche Übergänge.<sup>[103]</sup> Danach entspricht die mit über  $30000 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  sehr intensive Absorption bei 210 nm einem  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergang des Guanidin- $\pi$ -Systems, während die beiden Banden bei niedrigeren Energien von  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen des Chinolin- $\pi$ -Systems hervorgerufen werden. Entsprechende Ligandensysteme mit Pyridin zeigen neben der Absorption des Guanidins nur eine weitere Bande für das aromatische System. Wie zu erwarten liegen die Absorptionen für das im Vergleich zu Pyridin größere  $\pi$ -System des Chinolins in den längerwelligen Bereich verschoben vor.

Beide Liganden zeigen unter der UV-Lampe blaue Fluoreszenz. Während  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  in kristalliner Form eine deutlich intensivere Fluoreszenz zeigt als  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$ , verhält sich dies in Lösungen polarer Lösungsmittel wie  $\text{CH}_3\text{CN}$  gerade umgekehrt. Um die Emissionen der Liganden genauer zu untersuchen wurden Fluoreszenz-Spektren aufgenommen. Die Abbildungen 3.2.8 und 3.2.9 zeigen jeweils auf der linken Seite die Absorptionsspektren der Verbindungen in  $\text{CH}_3\text{CN}$  und im Vergleich dazu auf der rechten Seite die entsprechenden Emissionsspektren.

Das Fluoreszenzsignal des Liganden  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$  erreicht sein Maximum bei  $\lambda_{max} = 402$  nm (Abbildung 3.2.9), was einer Stokesverschiebung von etwa 50 nm entspricht. Die Fluores-



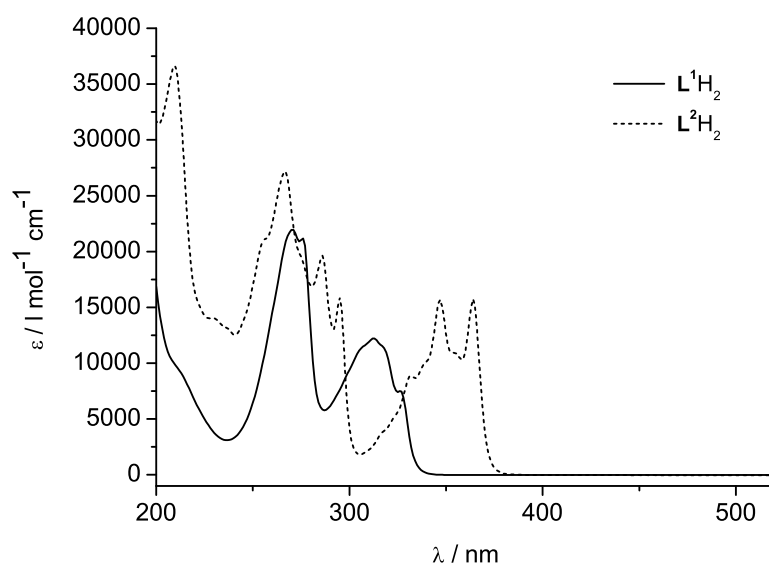
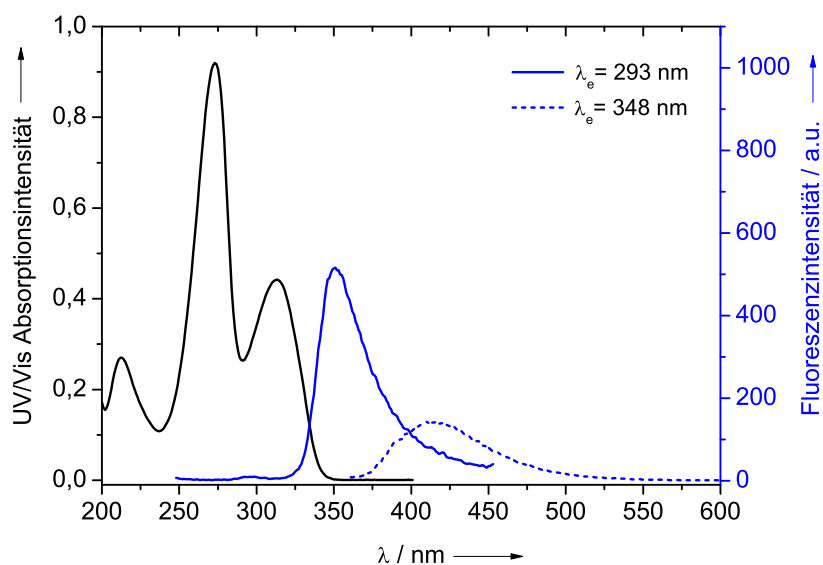


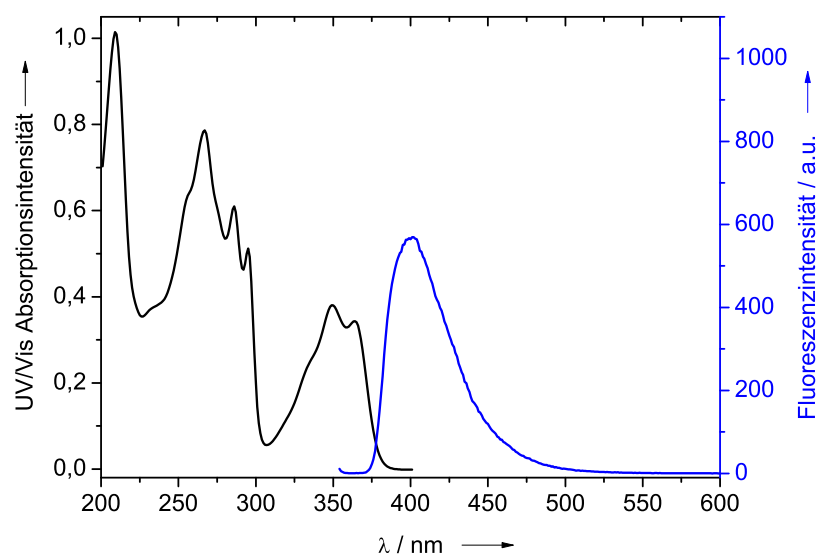
Abbildung 3.2.7. UV/Vis-Spektren von  $\mathbf{L}^1\mathbf{H}_2$  und  $\mathbf{L}^2\mathbf{H}_2$  in *n*-Hexan.

zenz kann mit den Wellenlängen aller drei UV-Banden angeregt werden, vor allem jedoch aus den beiden Banden niedrigerer Energie heraus. Das Fluoreszenzanregungsspektrum, das die Fluoreszenzemission bei einer konstanten Wellenlänge detektiert, während die Anregungswellenlänge verändert wird bestätigt diese Beobachtung.

Im Fall des Liganden  $\mathbf{L}^1\mathbf{H}_2$  wurde eine starke Abhängigkeit der Fluoreszenzeigenschaften von der Konzentration der Lösung beobachtet. Bei niedrigen Konzentrationen von etwa  $10^{-5}$  mol/l konnte keine messbare Fluoreszenz beobachtet werden, bei höheren Konzentrationen von  $10^{-4}$  bis  $10^{-3}$  mol/l konnten hingegen zwei verschiedene Emissionen detektiert werden (Abbildung 3.2.8). Das Fluoreszenzsignal bei  $\lambda_{max} = 413$  nm wird durch Einstrahlung von Licht mit einer Wellenlänge von 348 nm angeregt. Wie auch das zugehörige Fluoreszenzanregungsspektrum (Abbildung 3.2.10, dunkelblaue Kurve) zeigt, kann diese Emission außerdem durch Licht mit 293 und 234 nm angeregt werden. Bei einer Anregung mit diesen beiden Wellenlängen wird das Fluoreszenzsignal jedoch von einer zweiten deutlich intensiveren Emission bei  $\lambda_{max} = 351$  nm überlagert. Das zugehörige Anregungsspektrum bestätigt die Anregung dieser kürzerwelligen Emission durch Licht der Wellenlängen 293 und 234 nm (Abbildung 3.2.10, hellblaue Kurve). Bei hohen Konzentrationen des Liganden  $\mathbf{L}^1\mathbf{H}_2$  von  $10^{-2}$  mol/l wurde schließlich eine Löschung der Emission bei 351 nm beobachtet. Die Fluoreszenz bei 413 nm konnte jedoch weiterhin angeregt wer-



**Abbildung 3.2.8.** UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von  $L^1H_2$  in  $CH_3CN$ . Das Fluoreszenzspektrum wurde mit Anregungswellenlängen ( $\lambda_e$ ) von 293 und 348 nm aufgenommen.

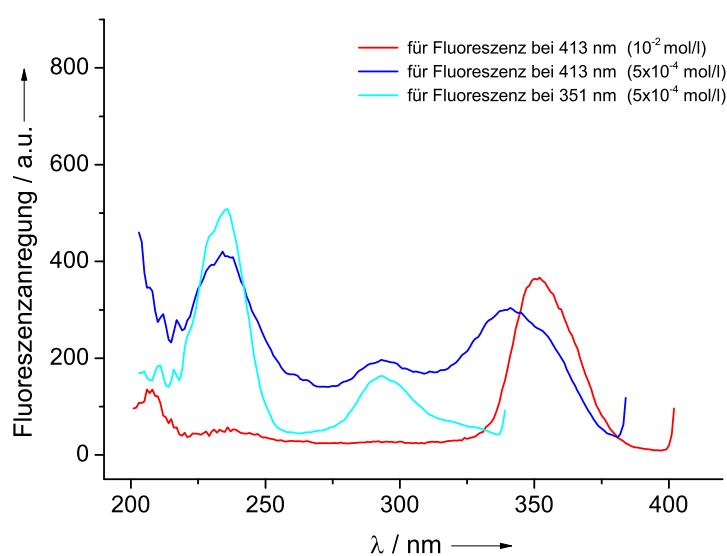


**Abbildung 3.2.9.** UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von  $L^2H_2$  in  $CH_3CN$ . Das Fluoreszenzspektrum wurde mit einer Anregungswellenlänge von 349 nm aufgenommen.

den, insbesondere durch Einstrahlung von Licht mit  $\lambda = 348$  nm bzw. laut entsprechendem Anregungsspektrum mit  $\lambda = 351$  nm (Abbildung 3.2.10, rote Kurve).

Die Löschung des kürzerwelligen Fluoreszenzsignals ( $\lambda_{max} = 351$  nm) scheint durch eine Absorption des emittierten Lichts durch die Probenlösung selbst hervorgerufen zu werden, die erwartungsgemäß vor allem bei hohen Konzentrationen auftritt. Das so absorbierte Licht ist dann in der Lage eine weitere Fluoreszenz bei größeren Wellenlängen ( $\lambda_{max} = 413$  nm) auszulösen.

Die genauen Ursachen dieses Phänomens konnten bis jetzt noch nicht eindeutig geklärt werden. Ungewöhnlich bleibt auch, dass die Absorptionsbanden des UV/Vis-Spektrums bei 212, 273 und 313 nm liegen (Abbildung 3.2.8) und somit keinerlei Übereinstimmung mit den in den Anregungsspektren gefundenen Banden zeigen. Mögliche Effekte, die dabei eine Rolle spielen sind die Bildung von Aggregaten, Autoquenching und der innere Filtereffekt.<sup>[148]</sup>



**Abbildung 3.2.10.** Anregungsspektren von  $L^1H_2$  in  $CH_3CN$  für Fluoreszenz bei 413 nm (bei zwei verschiedenen Konzentrationen) und 351 nm.

In diesem Kapitel konnten eine Reihe von interessanten Eigenschaften der Guanidin-Pyridin-Hybridliganden  $L^1H_2$  und  $L^2H_2$  beleuchtet werden. Kapitel 3.3 beschäftigt sich mit der Umsetzung der Liganden mit Dimethylzink zu mono- und dianionischen Zinkguanidinen.

### 3.2.2 Bisguanidinligand $L^3H_4$

Die zur Synthese der Liganden  $L^1H_2$  und  $L^2H_2$  verwendete katalytische Guanylierung von Aminen macht trisubstituierte Guanidine in den verschiedensten Variationen gut zugänglich.<sup>[149]</sup> In der Literatur sind bisher nur wenige Bisguanidine mit zwei jeweils trisubstituierten Guanidineinheiten bekannt. Verbindung  $L^3H_4$  wurde 2011 von Zhang *et al.* als Produkt eines Katalysescreenings vorgestellt. Dabei wurde die Aktivität von heterobimetallischen Lanthanoid-Lithium-Katalysatoren zur Guanylierung von Aminen untersucht.<sup>[150]</sup> Des Weiteren konnten Dong *et al.* das entsprechende aromatische Bisguanidin mit Cyclohexylsubstituenten,<sup>[151]</sup> sowie Guo *et al.* ein zweifach Boc-geschütztes Bisguanidinderivat darstellen.<sup>[152]</sup> Keine dieser Verbindungen wurde bisher umfassend charakterisiert, auf ihre Reaktivität getestet oder als Ligand in Komplexyierungsreaktionen eingesetzt. Mehrfach guanylierte Aromaten zeigen insbesondere durch ihre hohe Basizität interessante Eigenschaften, die bereits an einer Reihe von Bisguanidinen mit pentasubstituierten Guanidineinheiten eingehend untersucht wurden.<sup>[84,110,112]</sup> Auf dem Weg zu trisubstituierten GFAs (=guanidino-functionalized aromatic compounds) mit mindestens vier Guanidinfunktionen (siehe Kapitel 2.2.3 und 3.2.3) sollte nun das Bisguanidin 1,2-Bis(*N,N'*-diisopropylguanidino)benzol ( $L^3H_4$ ) synthetisiert werden. Die Darstellung des Liganden gelang analog den Synthesen der Monoguanidine  $L^1H_2$  und  $L^2H_2$  nach einer allgemeinen Literaturvorschrift zur Guanylierung,<sup>[149]</sup> ausgehend von 1,2-Diaminobenzol und zwei Äquivalenten *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid. Es kamen dabei 16 mol% des Katalysators  $AlClMe_2$  zum Einsatz. Die weiteren Reaktionsbedingungen sind Abbildung 3.2.11 zu entnehmen.

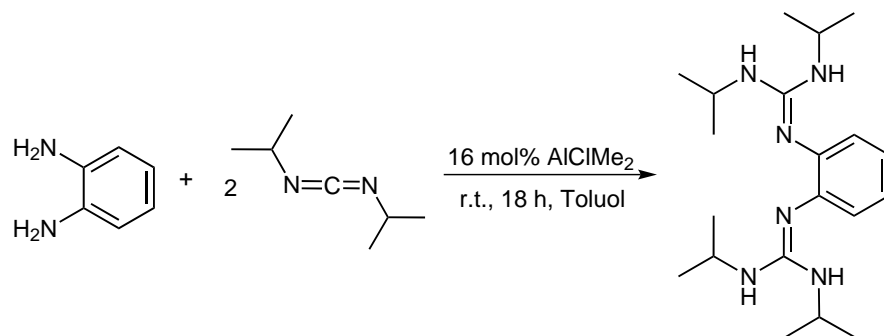
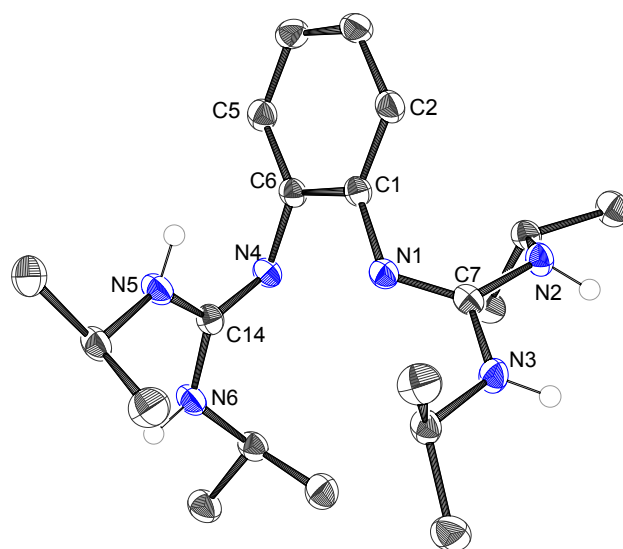


Abbildung 3.2.11. Synthese des Liganden  $L^3H_4$ .

Da es nicht gelang das Rohprodukt, das noch Reste des Katalysators als Verunreinigung enthielt, zur Aufreinigung zu sublimieren, wurde aus *n*-Hexan umkristallisiert. Dies ging mit einem deutlichen Ausbeuteverlust einher, so dass Kristalle des Produkts schließlich in einer Ausbeute von 37% erhalten werden konnten. Die Verbindung  $L^3H_4$

zeigt in NMR-Spektren bei Raumtemperatur ähnliches Verhalten wie die beiden Pyridin-Guanidin-Hybridliganden  $L^1H_2$  und  $L^2H_2$ . In dem unpolaren Lösungsmittel  $C_6D_6$  tritt ein leicht verbreitertes Signal bei 0.98 ppm für die 24 Methylprotonen auf sowie zwei ebenfalls keine Aufspaltung zeigenden Peaks für die vier aromatischen Protonen bei 7.03 und 7.25 ppm. Das sehr breite Signal bei 3.64 ppm weist im Gegensatz zu den entsprechenden Peaks in den bereits diskutierten Spektren von  $L^1H_2$  und  $L^2H_2$  jedoch eine nahezu doppelt so hohe relative Intensität auf. Daraus lässt sich schließen, dass es sich um eine Überlagerung der Signale der vier Protonen der CH-Gruppen, sowie der vier Protonen der NH-Einheiten handelt. Im Falle des Liganden  $L^3H_4$  sind die NH-Protonen demnach weniger beweglich, das heißt sie tauschen langsamer aus und sind dadurch als Signal im Spektrum sichtbar.



**Abbildung 3.2.12.** Molekülstruktur von  $L^3H_4$ , kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die Molekülstruktur der Verbindung  $L^3H_4$  ist in Abbildung 3.2.12 dargestellt. Die beiden Guanidineinheiten ordnen sich darin unsymmetrisch an. Die Bindungen N1-C1 und N4-C6, die den Aromaten mit den Guanidineinheiten verbinden, unterscheiden sich beispielsweise mit Werten von 1.400(1) und 1.421(2) Å relativ deutlich voneinander. Beide Guanidingruppen sind aus der Ebene des Aromaten herausgedreht, eine mit einem Torsionswinkel  $\angle(C2-C1-N1-C7)$  von  $-58.5(2)^\circ$  auf die eine Seite, die andere mit  $\angle(C5-C6-N4-C14) = -104.5(1)^\circ$  auf die gegenüberliegende Seite der aromatischen Ebene. Eine Ausweitung des delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystems auf die Guanidinstrukturen ist damit nur eingeschränkt möglich.

Auch die beiden Bindungen N1-C1 und N4-C6 liegen nicht vollständig in der Ebene des aromatischen Rings, ihre Verdrillung  $\sphericalangle(\text{N1-C1-C6-N4})$  beträgt  $-11.1(2)^\circ$ . In den Guanidineinheiten ordnen sich die Aminfunktionen auf unterschiedliche Weise an. Die beiden NH-Gruppen der Stickstoffatome N2 und N3 deuten in die gleiche, die der Atome N5 und N6 in entgegengesetzte Richtungen. Betrachtet man schließlich die drei C-N-Bindungslängen der Guanidinzentren, fällt auf, dass auch hier eine unsymmetrische Anordnung auftritt. Insbesondere die Bindungen N3-C7, N5-C14 und N6-C14 zeigen sich deutlich verkürzt. Im Allgemeinen ähneln die Guanidinabstände jedoch denen im analogen pentasubstituierten Bisguanidin btmgb.<sup>[110]</sup> Die bei den Monoguanidinen  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  und  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$  beobachtete Delokalisierung der Doppelbindung über alle drei Guanidinbindungen tritt hier in deutlich geringerem Ausmaß auf. Einige der beschriebenen Effekte können auf Packungseffekte zurückgeführt werden. Zwar treten in Komplexen von  $\mathbf{L}^3\text{H}_4$  keine intramolekularen Wasserstoffbrücken auf, die reaktiven NH-Gruppen treten jedoch in Wechselwirkung mit einem Nachbarmolekül. So zeigen sich zwischen den gleich ausgerichteten Wasserstoffatomen H(N2) und H(N3) und den Guanidinstickstoffatomen N6 und N4 eines Nachbarmoleküls kurze Abstände von 2.244 bis 2.612 Å.

Tabelle 3.2.3 enthält weitere ausgewählte Bindungslängen und -winkel, sowie die Bindungsparameter der mit Hilfe von DFT-Rechnungen (B3LYP/6-31+g(d)) optimierten Struktur zum Vergleich. Für die Rechnungen wurde die Kristallstruktur als Grundlage verwendet, verschiedene mögliche Konformationsisomere des Moleküls wurden nicht berücksichtigt. Die berechneten Strukturparameter bestätigen den unsymmetrischen Aufbau

**Tabelle 3.2.3.** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) von  $\mathbf{L}^3\text{H}_4$  und der Vergleich mit der aus DFT-Rechnungen optimierten Struktur (B3LYP/6-31+G(d)).

	(exp.)	(theo.)		(exp.)	(theo.)
C1-C6	1.416(2)	1.4218	N1-C1-C6-N4	-11.1(2)	-9.38
N1-C1	1.400(1)	1.4122	C2-C1-N1-C7	-58.5(2)	-62.01
N4-C6	1.421(2)	1.4035	C5-C6-N4-C14	-104.5(1)	-121.16
N1-C7	1.292(1)	1.2930	N1-C7-N2	126.5(1)	127.19
N2-C7	1.398(1)	1.3905	N1-C7-N3	119.4(1)	120.10
N3-C7	1.362(1)	1.3908	N2-C7-N3	114.2(1)	112.66
N4-C14	1.298(1)	1.2970	N4-C14-N5	123.7(1)	125.74
N5-C14	1.369(2)	1.3781	N4-C14-N6	119.4(1)	119.15
N6-C14	1.372(2)	1.3904	N5-C14-N6	116.6(1)	115.05
N1...N4	2.8012(5)	2.9459			

des Moleküls, wie beispielsweise die sich stark unterscheidenden Torsionswinkel  $\angle(\text{C2-C1-N1-C7})$  und  $\angle(\text{C5-C6-N4-C14})$ . Dabei wird jedoch der N1-C1-Abstand in den Rechnungen über- und der N4-C6-Abstand unterschätzt. Auch die Verkürzung der Bindungen N3-C7, N5-C14 und N6-C14 wird in den theoretischen Werten zwar wiedergegeben, jedoch in geringerem Maße.

Die Verbindung  $\mathbf{L}^3\text{H}_4$  wurde des Weiteren mit verschiedenen klassischen Analysemethoden, wie Massenspektrometrie (HR-EI<sup>+</sup>) und Elementaranalyse charakterisiert. Das UV/Vis-Spektrum der Verbindung in  $\text{CH}_3\text{CN}$  wird in Kapitel 3.2.3.3 gezeigt (Abbildung 3.2.19). Im Gegensatz zu den Guanidin-Pyridin-Hybridliganden zeigen guanidinsubstituierte Aromaten ohne Heterozyklus wie  $\mathbf{L}^3\text{H}_4$  gewöhnlich keine Fluoreszenz.

Nach erfolgreicher Synthese des Bisguanidinliganden  $\mathbf{L}^3\text{H}_4$  sollte seine Reaktivität gegenüber Dimethylzink getestet werden. Ziel hierbei war die Darstellung eines Zinkguanidinats durch Abstraktion von Protonen der NH-Funktionen und gleichzeitiger Koordination des entstehenden Guanidinats an das Zn(II)-Atom. Aus den Pyridin-Guanidin-Hybridliganden  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  und  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$ , die jeweils zwei NH-Funktionen besitzen, lassen sich so bei verschiedenen Temperaturen Zinkkomplexe mit mono- und dianionischen Guanidinatligen erhalten (siehe Kapitel 3.3).

Ligand  $\mathbf{L}^3\text{H}_4$  wurde zunächst bei Raumtemperatur und unter Schutzgasatmosphäre mit vier Äquivalenten Dimethylzink in Toluol umgesetzt. Entsprechend den Reaktionen der Monoguanidinliganden (Kapitel 3.3.1) wurde dabei die Abspaltung von zwei der vier NH-Funktionen erwartet. Eine sofort einsetzende Gasentwicklung belegte eine ablaufende Reaktion mit Entstehung von Methan. Und auch in den zur Reaktionskontrolle aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektren deutet die Tieffeldverschiebung der Isopropylsignale auf eine gewünschte Umsetzung zu Zinkguanidinverbindungen hin. Die Spektren, die zu verschiedenen Reaktionszeiten aufgenommen wurden, zeigen jedoch auch, dass mehrere verschiedene Produkte gebildet wurden und dass die irreversibel ablaufenden Reaktionen sehr schnell abgeschlossen sind. Eine eindeutige Identifizierung der verschiedenen Produkte konnte aufgrund der Vielzahl der Signale nicht erfolgen.

Es wurden daraufhin verschiedene Reaktionsbedingungen getestet, um die Bildung eines bestimmten Produkts zu begünstigen. Dabei wurde versucht durch langsames Zutropfen der Dimethylzinklösung bei 0 °C die Reaktion zu verlangsamen, um so möglicherweise überwiegend ein Produkt zu erhalten, das kinetisch bevorzugt ist. Des Weiteren wurde die Reaktion auch bei 60 °C und mit zwei, vier und sechs Äquivalenten Dimethylzink durchgeführt. Alle NMR-Spektren der verschiedenen Ansätze zeigten jedoch ein ähnliches Bild. Die Bildung eines charakterisierbaren Zinkguanidinats aus  $\mathbf{L}^3\text{H}_4$  konnte nicht erreicht werden. Die schnelle und irreversible Reaktion von Dimethylzink mit einer sekundären

Aminogruppe kann offensichtlich bei mehr als einer trisubstituierten Guanidingruppe im Molekül nicht soweit kontrolliert werden, dass ein bevorzugtes Produkt entsteht.

### 3.2.3 Tetrakisguanidinligand $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$

Wie bereits erwähnt, stellen mehrfach guanylierte Aromaten eine sehr interessante neue Verbindungsklasse dar. Aromaten mit vier oder mehr Guanidineinheiten werden als GFAs (guanidino-functionalized aromatic compounds) bezeichnet und zeigen neben stark basischen auch redoxaktive Eigenschaften (siehe Kapitel 2.2.3).<sup>[109]</sup> Das im vorangegangenen Kapitel vorgestellte Bisguanidin  $\mathbf{L}^3\mathbf{H}_4$  sollte dementsprechend auf ein vierfach guanyliertes System erweitert werden. Die resultierende Verbindung 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-diisopropylguanidino)benzol ( $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$ ) stellt den ersten Vertreter der Klasse der GFAs dar, der keine vollständig substituierten Guanidineinheiten aufweist, sondern stattdessen über acht sekundäre Aminogruppen verfügt. Besonders interessant ist hierbei, dass damit ein System entsteht, das sich einerseits als ein hervorragender Elektronendonator auszeichnet und andererseits durch seine NH-Gruppen auch als Protonendonator fungieren kann.

#### 3.2.3.1 Synthese

Zur Synthese des Tetrakisguanidinliganden  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$  wurde zunächst eine Strategie verfolgt, die analog den erfolgreichen Synthesen von  $\mathbf{L}^1\mathbf{H}_2$ ,  $\mathbf{L}^2\mathbf{H}_2$  und  $\mathbf{L}^3\mathbf{H}_4$  von einer Umsetzung mit Dimethylaluminiumchlorid als Katalysator ausging.<sup>[115]</sup> Dabei mussten jedoch einige Modifikationen vorgenommen werden, da das entsprechende Amin 1,2,4,5-Tetraaminobenzol kommerziell nur als Hydrochlorid erhältlich ist. Das neutrale Amin ist als sehr elektronenreiche Verbindung äußerst empfindlich gegen Oxidation und neigt aufgrund seiner großen Reaktivität zu Polymerisation und Autokondensation.

Ausgehend von dem Hydrochlorid, das in Toluol als Suspension vorliegt, sollte dieses zunächst mit Hilfe eines Überschusses Triethylamin *in situ* deprotoniert werden. Dieses Vorgehen wird auch bei der Synthese anderer Tetrakisguanidinen wie ttmgf (1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol) angewandt.<sup>[153]</sup> Die Umsetzung erfolgte dann bei Raumtemperatur durch Zugabe von vier Äquivalenten Diisopropylcarbodiimid und 20 mol% Dimethylaluminiumchlorid als Katalysator (Abbildung 3.2.13 a)). Im nach verschiedenen Reaktionszeiten aufgenommenen <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Reaktionslösung konnte lediglich ein Addukt aus Carbodiimid und Triethylamin identifiziert werden. Das Hydrochlorid zeigte dagegen keine Anzeichen einer Deprotonierung oder einer Reaktion.

In neuen Versuchen wurden einige Abwandlungen in der Vorgehensweise vorgenommen. So wurde zum einen mit Acetonitril ein polareres Lösungsmittel verwendet, um die Löslichkeit der Ausgangsverbindung zu erhöhen, zum anderen kam als Katalysator



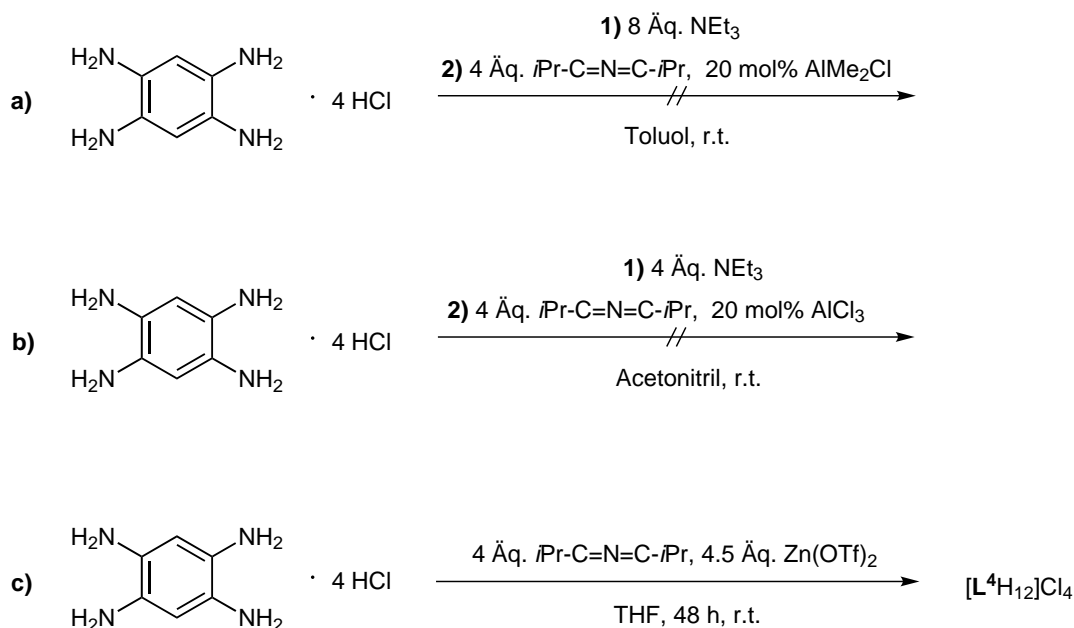


Abbildung 3.2.13. Verschiedene Ansätze zur Darstellung des Liganden  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$ .

Aluminiumtrichlorid zum Einsatz, da dieses besser in Acetonitril löslich und weniger empfindlich ist als  $\text{AlMe}_2\text{Cl}$ .<sup>[149]</sup> Außerdem wurde die Menge der Hilfsbase  $\text{NEt}_3$  auf die notwendigen vier Äquivalente reduziert, um eine Reaktion der Carbodiimidkomponente mit Triethylamin möglichst zu vermeiden (Abbildung 3.2.13 b)). Mit Hilfe von NMR-Spektren konnte jedoch erneut nachgewiesen werden, dass die gewünschte Reaktion nicht stattfand.

Daraufhin wurde eine Möglichkeit gesucht eine *In-situ*-Deprotonierung mit Triethylamin als Base zu umgehen. Es sollte deshalb eine Umsetzung ohne Hilfsbase versucht werden, bei der der Katalysator Zinktriflat im Überschuss zugesetzt wurde, um eine mögliche Blockierung des Katalysators durch Chloride zu verhindern (Abbildung 3.2.13 c)). Mit Zinktriflat kam ein weiterer Katalysator für Guanylierungen zum Einsatz, der 2010 von Zhang *et al.* vorgestellt wurde.<sup>[116]</sup> Eine beginnende Reaktion wurde bereits nach wenigen Minuten beobachtet; der beige Feststoff der THF-Suspension färbte sich hellrosa, blieb jedoch weiterhin unlöslich. Mit Hilfe von NMR- und Massenspektrometrie konnte das gewünschte Produkt 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-diisopropylguanidino)benzol in Form seines Tetrahydrochlorids ( $[\mathbf{L}^4\mathbf{H}_{12}]\text{Cl}_4$ ) identifiziert werden.

In weiteren Umsetzungen konnte gezeigt werden, dass auch katalytische Mengen Zinktriflat (2 mol%) ausreichen, um die gewünschte Reaktion zu erreichen (Abbildung 3.2.14). Diese findet bemerkenswerterweise ohne vollständige Deprotonierung des Hydrochloridsalzes statt und führt in einem Schritt von der Suspension des protonierten Edukts zu ei-

ner Suspension des protonierten Produkts. Die Reduzierung der Katalysatormenge führte zu einer deutlich längeren Reaktionszeit von 6 Tagen, verringerte jedoch Probleme bei der Aufarbeitung des Produkts, da sich eine Trennung der Katalysatorrückstände von  $[\mathbf{L}^4\text{H}_{12}]\text{Cl}_4$  als relativ schwierig herausstellte. Als geeignet erwies sich eine Aufarbeitung durch mehrmaliges Waschen mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Aus einer  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung bei Raumtemperatur konnten Kristalle des Produktes zu erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Molekülstruktur, sowie weitere Analytik des protonierten Liganden wird im nächsten Abschnitt (Kapitel 3.2.3.2) diskutiert.

Die Deprotonierung des Katalyseprodukts  $[\mathbf{L}^4\text{H}_{12}]\text{Cl}_4$  zum freien Liganden  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  gestaltete sich zunächst schwierig, konnte jedoch nach zahlreichen Versuchen mit verschiedenen Deprotonierungsreagenzien wie 25%-ige NaOH-Lösung, Kaliumhydrid, Natriumhydrid und Natriummethanolat in verschiedenen Lösungsmitteln schließlich gelingen, indem eine 1-molare NaOH-Lösung und für die anschließenden Extraktion  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zum Einsatz kam. Hierbei ist die Konzentration der verwendeten NaOH-Lösung entscheidend. Der protonierte Ligand wurde zunächst in Wasser aufgenommen und anschließend mit dem Hydroxid versetzt. Während eine 25%-ige NaOH-Lösung in Wasser zu einer teilweisen Zersetzung des Liganden führte, konnte mit einer verdünnten 1-molaren Lösung die gewünschte Depro-

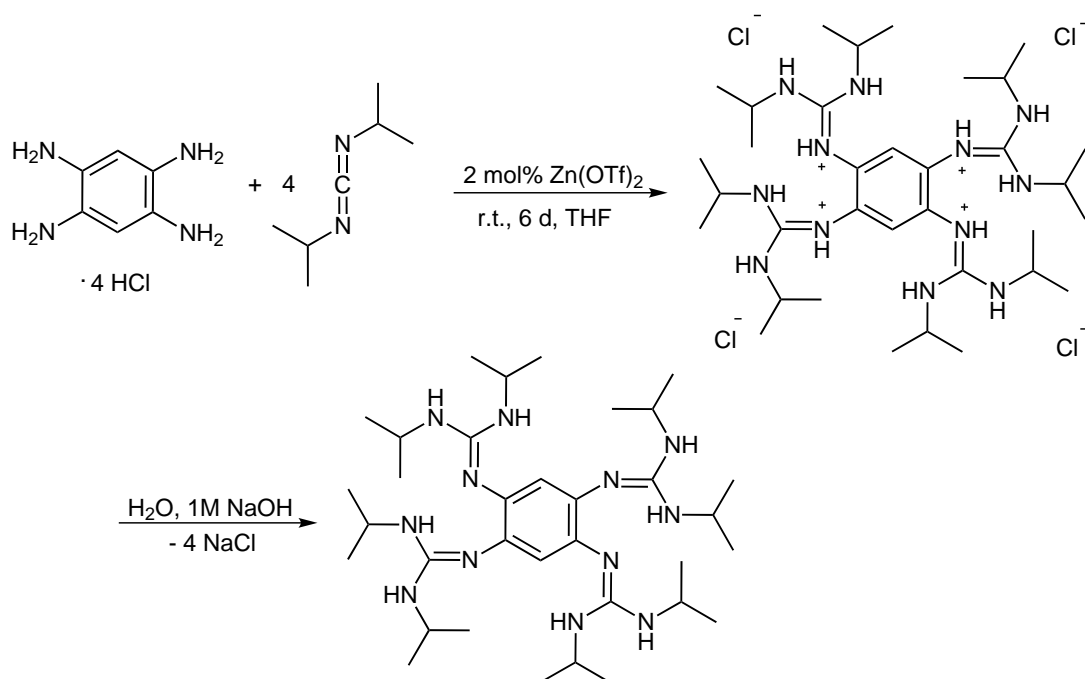


Abbildung 3.2.14. Synthese des Liganden  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$ .

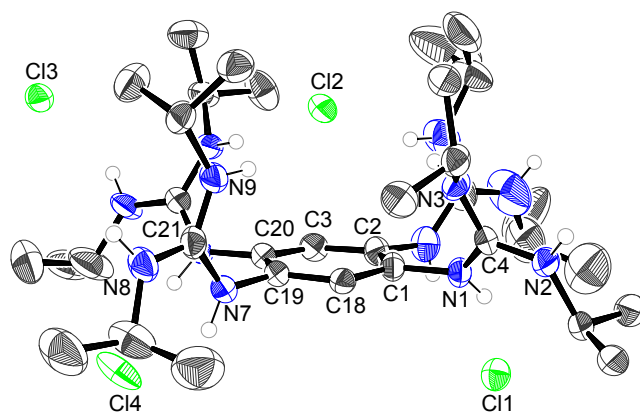
tonierung zu  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  in sehr guten Ausbeuten von 93% erreicht werden. Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit des freien Tetrakisguanidins wurde dabei unter Argonatmosphäre und mit entgastem Lösungsmitteln gearbeitet. Abbildung 3.2.14 zeigt den beschriebenen Syntheseweg zum Tetrakisguanidin  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$ . Die neue Verbindung konnte mit Hilfe klassischer Analysemethoden charakterisiert werden, die zusammen mit den Eigenschaften des neuartigen Tetrakisguanidins im folgenden Kapitel ausführlicher betrachtet werden.

### 3.2.3.2 Charakterisierung und Eigenschaften

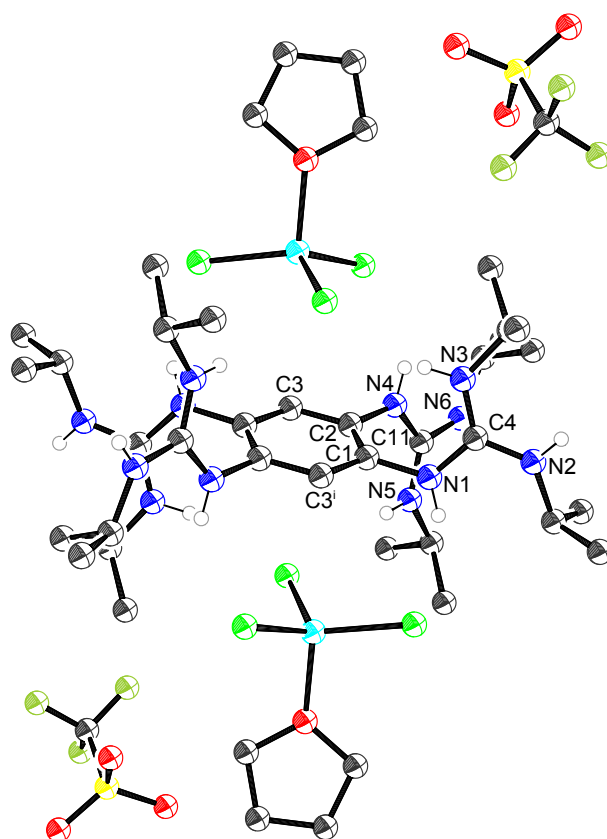
Für den vierfach protonierten Liganden  $[\mathbf{L}^4\text{H}_{12}]^{4+}$  konnten zwei sich unterscheidende Molekülstrukturen mit verschiedenen Anionen erhalten werden. Abbildung 3.2.15 zeigt das Zwischenprodukt der Ligandsynthese, das Salz aus Guanidiniumion und vier Chloridionen. In der zweiten erhaltenen Struktur liegen als Anionen zwei Triflationen und zwei einfachgeladene Zinkat-Ionen  $[\text{ZnCl}_3(\text{THF})]^-$  vor (Abbildung 3.2.16). Die Darstellung dieser Verbindung gelang bei dem Versuch den protonierten Liganden mit Zinktriflat in THF umzusetzen (siehe auch Kapitel 3.2.3.4). Statt der angestrebten Deprotonierung und Komplexierung des Liganden, kam es stattdessen zu einer Kristallisation des protonierten Liganden mit ausgetauschten Anionen. Tabelle 3.2.4 zeigt eine Zusammenfassung ausgewählter Bindungslängen und -winkel beider Strukturen, auch im Vergleich zu den Parametern des neutralen Liganden  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$ .

In beiden Verbindungen sind die vier Protonen jeweils an die Iminstickstoffatome des neutralen Liganden gebunden. Bei einem Vergleich der Strukturen fällt jedoch auf, dass es sich um zwei verschiedene Konformationsisomere des Guanidiniumions handelt. Während in den Kristallen des Hydrochloridsalzes alle Guanidineinheiten in Bezug zur aromatischen Ebene in eine Richtung weisen, liegen in dem zentrosymmetrischen Molekül des Tetrakations mit Triflat- und Zinkatanionen jeweils zwei Guanidineinheiten über und zwei unter der aromatischen Ebene. Erstere Struktur erweist sich als recht unsymmetrisch, was vermutlich auf Packungseffekte im Kristall und die relativ kurzen N–H...Cl-Kontakte zu den Chloridionen zurückzuführen ist. Die Chloratome Cl1 und Cl4 weisen Kontakte zu jeweils zwei der protonierten Iminstickstoffatome auf, das Cl2-Atom befindet sich hingegen zentral über der Aromatenebene und zeigt Kontakte zu je einer NH-Gruppe aller vier Guanidineinheiten.

Die C-C-Abstände innerhalb des Benzolrings weisen in beiden Strukturen nur kleine Abweichungen untereinander auf, die Bindungslängen der Verbindung  $[\mathbf{L}^4\text{H}_{12}]\text{Cl}_4$  variieren zwischen 1.3796(4) und 1.4045(3) Å, die der symmetrischen  $[\mathbf{L}^4\text{H}_{12}]^{4+}$ -Struktur lediglich zwischen 1.385(5) und 1.390(4) Å. Die Aromatizität des Benzolrings ist somit weitestgehend erhalten.



**Abbildung 3.2.15.** Molekülstruktur von  $[\text{L}^4\text{H}_{12}]\text{Cl}_4$ , kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



**Abbildung 3.2.16.** Molekülstruktur von  $[\text{L}^4\text{H}_{12}]^{4+}[\text{ZnCl}_3(\text{THF})]_2^- [\text{OTf}]_2^-$ , kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 3.2.4.** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) der Strukturen von  $[\mathbf{L}^4\mathbf{H}_{12}]\text{Cl}_4$ ,  $[\mathbf{L}^4\mathbf{H}_{12}]^{4+}[\text{ZnCl}_3(\text{THF})]_2^-[ \text{OTf} ]_2^-$  und  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$ .

	$[\mathbf{L}^4\mathbf{H}_{12}]\text{Cl}_4$	$[\mathbf{L}^4\mathbf{H}_{12}]^{4+}[\text{ZnCl}_3(\text{THF})]_2^-[ \text{OTf} ]_2^-$		$\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$	
C3-C2	1.3849(3)	C3-C2	1.389(5)	C3-C2	1.399(5)
C2-C1	1.3900(4)	C2-C1	1.390(4)	C2-C1	1.407(5)
C18-C1	1.4045(3)	C3 <sup>i</sup> -C1	1.385(5)	C3 <sup>i</sup> -C1	1.392(5)
C18-C19	1.3796(4)				
C19-C20	1.4006(4)				
C20-C3	1.3904(3)				
C1-N1	1.4105(4)	C1-N1	1.423(4)	C1-N1	1.405(5)
N1-C4	1.3504(4)	N1-C4	1.350(4)	N1-C4	1.309(5)
N2-C4	1.3222(4)	N2-C4	1.330(4)	N2-C4	1.379(5)
N3-C4	1.3274(6)	N3-C4	1.341(4)	N3-C4	1.347(5)
C19-N7	1.4200(3)	C2-N4	1.431(4)	C2-N4	1.423(5)
N7-C21	1.3660(6)	N4-C11	1.351(4)	N4-C11	1.282(5)
N8-C21	1.3046(2)	N5-C11	1.309(5)	N5-C11	1.372(5)
N9-C21	1.3509(4)	N6-C11	1.342(4)	N6-C11	1.372(5)
N1...N4	2.8193(8)	N1...N4	2.864(5)	N1...N4	2.980(2)
C11...H(N1)	2.3347(9)				
C11...H(N4)	2.5432(9)				
C12...H(N3)	2.4030(8)				
C12...H(N6)	2.4173(7)				
C12...H(N9)	2.4112(5)				
C12...H(N12)	2.7182(6)				
C13...H(N11)	2.0322(8)	C3 <sup>i</sup> -C1-N1-C4	-108.3(4)	C3 <sup>i</sup> -C1-N1-C4	65.01(3)
C14...H(N7)	2.7101(8)	C3-C2-N4-C11	-107.7(4)	C3-C2-N4-C11	119.37(2)
C14...H(N10)	2.3495(8)	N1-C1-C2-N4	-5.8(5)	N1-C1-C2-N4	9.92(3)
N1-C4-N3	118.83(4)	N1-C4-N3	118.2(3)	N1-C4-N3	119.5(3)
N1-C4-N2	119.27(2)	N1-C4-N2	120.0(3)	N1-C4-N2	123.7(3)
N2-C4-N3	121.90(2)	N2-C4-N3	121.7(3)	N2-C4-N3	116.6(3)
N7-C21-N9	119.79(3)	N4-C11-N6	117.3(3)	N4-C11-N6	127.0(4)
N7-C21-N8	118.65(3)	N4-C11-N5	119.9(3)	N4-C11-N5	118.7(4)
N8-C21-N9	121.54(4)	N5-C11-N6	122.8(3)	N5-C11-N6	114.3(3)

Die Bindungsabstände der Struktur mit Triflat- und Zinkatanionen zeigen innerhalb der Guanidineinheiten für die ursprünglichen CN-Doppelbindungen N1-C4 und N4-C11 mit Abständen von 1.350(4) und 1.351(4) Å eine deutliche Verlängerung gegenüber den entsprechenden Bindungslängen der neutralen Verbindung  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$ . Alle anderen C-N-Bindungslängen innerhalb des Guanidins N2-C4, N3-C4, N5-C11 und N6-C11 sind dagegen deutlich kürzer als im deprotonierten Liganden. Daraus kann geschlossen werden, dass eine Delokalisierung der positiven Ladung über alle drei C-N-Bindungen stattfindet. Die Voraussetzung hierfür ist durch die Planarität der Guanidineinheiten gegeben, die Winkelsummen um die Guanidinkohlenstoffatome C1 und C4 ergeben im Rahmen der Fehlergenauigkeit  $360^\circ$ . Die vier Guanidineinheiten des unsymmetrischen Hydrochloridsalzes weisen leichte Abweichungen untereinander auf, in Tabelle 3.2.4 sind beispielhaft die Bindungsabstände zweier dieser Einheiten aufgeführt. Die genannten Eigenschaften der Guanidinbindungslängen im protonierten Liganden treten auch hier auf, die NCNN-Einheiten sind ebenfalls planar. Da  $[\mathbf{L}^4\mathbf{H}_{12}]\text{Cl}_4$  in organischen Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_3\text{CN}$  nur mäßig gut löslich ist, wurden NMR-Spektren der Verbindung in  $\text{D}_2\text{O}$  aufgenommen. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt die zu erwartenden Peaks bei 1.14 und 3.77 ppm für die Isopropylgruppe und bei 7.30 ppm für die aromatischen CH-Protonen. Keines der zwölf stickstoffgebundenen Protonen kann im Spektrum aufgefunden werden, was auf einen schnellen H-D-Austausch schließen lässt. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum, für das 1,4-Dioxan als interner Standard verwendet wurde, kann neben den Signalen für die Isopropylgruppen und die aromatischen C-Atome auch das charakteristische Signal für das Guanidinkohlenstoffatom  $\text{N}=\text{CN}_2$  bei 154.55 ppm identifiziert werden. Zusätzlich wurde die Verbindung mit Methoden der Massenspektrometrie (ESI+), der UV/Vis-Spektroskopie und der Elementaranalyse charakterisiert.

Nach der oben beschriebenen basischen Aufarbeitung (Kapitel 3.2.3.1) des protonierten Liganden zum neutralen  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$  ist das Tetrakisguanidin sehr gut löslich in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , jedoch vermutlich aufgrund der zahlreichen polaren NH-Gruppen nahezu unlöslich in Toluol. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  zeigt bei Raumtemperatur die Signale der Isopropylgruppen bei 1.12 und 3.71 ppm, die aromatischen Protonen bei 6.31 ppm und außerdem auch einen verbreiterten Peak für die vier NH-Protonen bei 4.01 ppm. Das Signal geringer Intensität bei 5.69 ppm ist auf Verunreinigungen zurückzuführen.

Es wurden für Verbindung  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$  außerdem  $^1\text{H}$ -NMR-Experimente bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Abbildung 3.2.17 zeigt die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindung  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$  bei -105 bis  $30^\circ\text{C}$ . Signifikante Änderungen mit der Temperatur ergeben sich wie zu erwarten vor allem für die Protonen der CH- und der NH-Gruppen, die in Lösung einer erhöhten Dynamik unterliegen. Beide Signale werden bei sinkenden Temperaturen

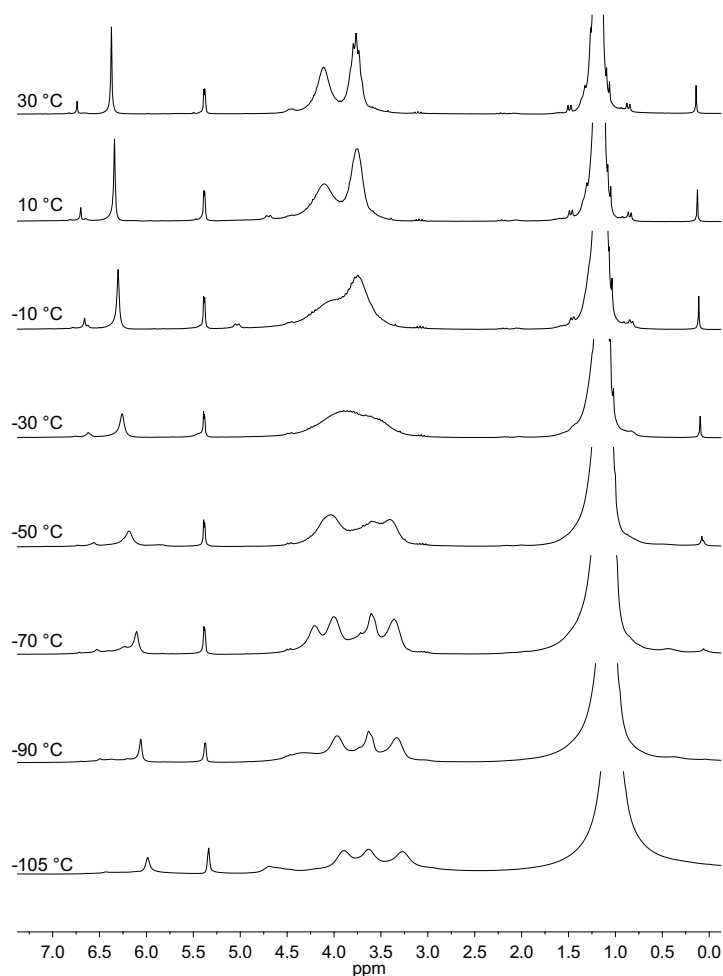
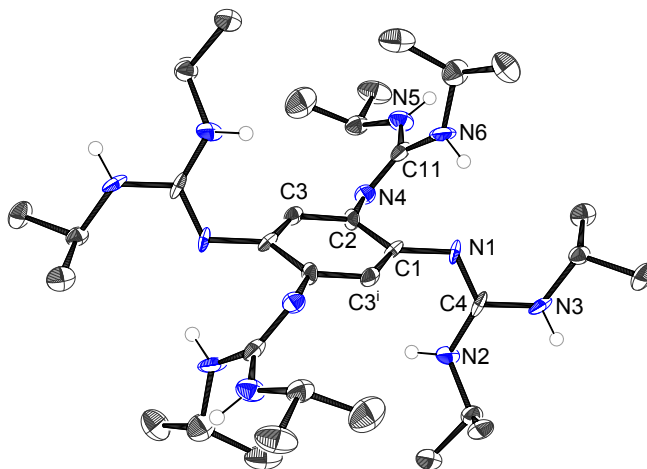


Abbildung 3.2.17. VT-<sup>1</sup>H-NMR-Spektren (200 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) von **L**<sup>4</sup>H<sub>8</sub>.

zunächst breiter und gehen dann bei etwa -70 °C in insgesamt vier Signale über. Eine genaue Zuordnung der einzelnen Signale scheint nicht ohne weiteres möglich. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Aufspaltung der Signale auf einer sich verlangsamenden Isomerisierung der Guanidineinheiten beruht (siehe Kapitel 2.2.1). Eines der neuen Signale wird mit sinkenden Temperaturen deutlich in Richtung Tieffeld verschoben, was darauf hindeutet, dass es sich dabei um das Signal von NH-Protonen handeln könnte, die aufgrund von in der Kälte stärker ausgeprägten intermolekularen Wechselwirkungen bei niedrigen Temperaturen häufig eine Tieffeldverschiebung zeigen. Im Fall der Verbindung **L**<sup>4</sup>H<sub>8</sub> sind intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den NH-Protonen und den Chloratomen des Lösungsmittels CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wahrscheinlich. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt die erwarteten Signale mit einem Peak für den Guanidinkohlenstoff bei 149.77 ppm.



**Abbildung 3.2.18.** Molekülstruktur von  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$ , kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten aus einer  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung bei Raumtemperatur erhalten werden (Abbildung 3.2.18). Die Strukturparameter der Verbindung sind in Tabelle 3.2.4 zusammengefasst. Das Molekül besitzt im Festkörper ein Inversionszentrum und zeigt damit eine der protonierten Struktur  $[\mathbf{L}^4\text{H}_{12}]^{4+}[\text{ZnCl}_3(\text{THF})]_2^-[ \text{OTf} ]_2^-$  ähnliche Konformation, bei der jeweils zwei Guanidineinheiten über und zwei unter der aromatischen Ebene liegen. Mit Bindungslängen von 1.399(5), 1.407(5) und 1.392(5) Å unterscheiden sich die C-C-Bindungen des Benzolrings in  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  leicht von den ideal gleichlangen C-C-Bindungen in Benzol (1.398 Å) und ähneln denen des verwandten Liganden *ttmgb* (1.398(2)–1.4089(2) Å). Wie erwartet sind die N1-C4- und N4-C11-Abstände mit 1.309(5) und 1.282(5) Å deutlich kürzer als die übrigen C-N-Bindungen der Guanidineinheit, was im Einklang mit ihrer Charakterisierung als C=N-Doppelbindungen steht. Das Bisguanidin  $\mathbf{L}^3\text{H}_4$  (siehe Tabelle 3.2.3, Seite 60) weist im Vergleich ähnliche Bindungslängen auf, die Werte für die C=N-Doppelbindungen betragen hier 1.292(1) und 1.298(1) Å. Die Winkelsummen um die Guanidinkohlenstoffatome C1 und C4 ergeben im Rahmen der Fehlergenauigkeit  $360^\circ$ , die Guanidineinheiten in  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  sind somit planar.

Lösungen des Liganden  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigen eine gelbe und in  $\text{CH}_3\text{CN}$  eine orangefarbene Farbe. Um die optischen Eigenschaften des Liganden genauer zu untersuchen wurden UV/Vis-Spektren aufgenommen. Abbildung 3.2.19 zeigt die Absorptionen von  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  im Vergleich zu denen des entsprechenden Bisguanidinliganden  $\mathbf{L}^3\text{H}_4$ . Beide Liganden zeigen intensive Absorptionen im UV-Bereich. Für  $\mathbf{L}^3\text{H}_4$  werden bei  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm} = 217, 269$  und  $301$  nm drei Absorptionen beobachtet, für  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  dagegen zwei Absorptionen bei  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm} = 241$  und  $325$ . Die Verschiebung der Banden des Tetrakisliganden hin



zu geringerer Energie steht im Einklang mit der größeren Ausdehnung seines  $\pi$ -Systems im Vergleich zu der des Bisguanidinliganden. Der Vergleich mit den korrespondierenden vollständig substituierten Guanidinen btmgb und ttmgb zeigt eine gute Übereinstimmung für die jeweils langwelligste Bande (btmgb: 292 nm, ttmgb: 329 nm), die nur wenige Nanometer von den Absorptionen der Verbindungen  $\mathbf{L}^3\text{H}_4$  und  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  abweicht.<sup>[153]</sup> Neben den bereits beschriebenen Charakteristika des Tetrakisguanidins sind vor allem seine Eigenschaften als redoxaktive organische Verbindung hervorzuheben. Diese sollen im folgenden Kapitel ausgeführt werden.

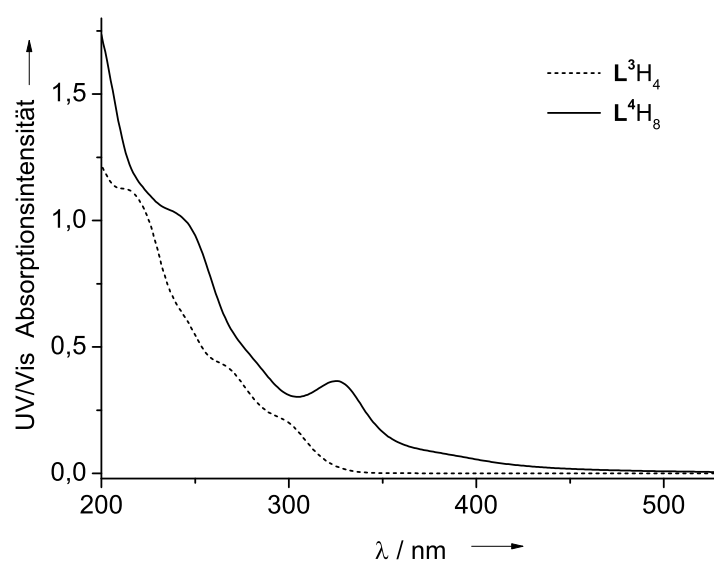


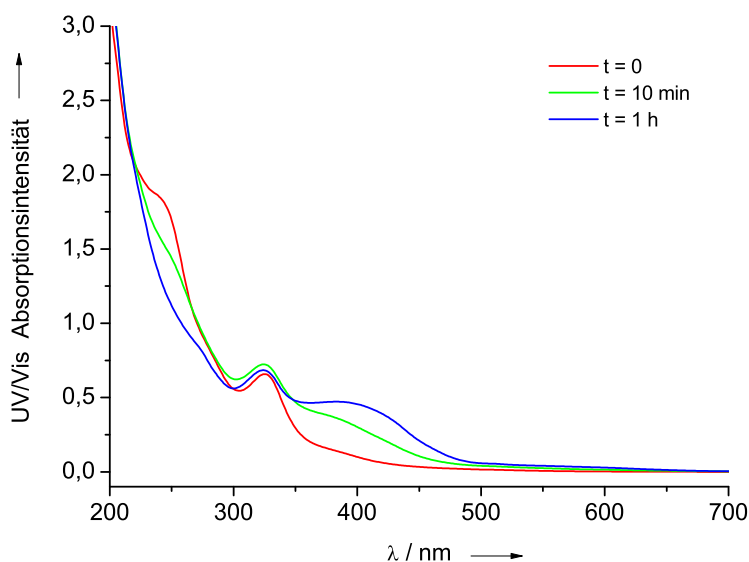
Abbildung 3.2.19. UV/Vis-Spektren von  $\mathbf{L}^3\text{H}_4$  und  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

### 3.2.3.3 Redoxchemie

Die Redoxaktivität guanylierter Aromaten ist bei Verbindungen ab vier Guanidineinheiten (siehe 2.2.3) von Bedeutung. Die in unserer Arbeitsgruppe entwickelten aromatischen Tetrakisguanidine ttmgb und ttmgcn zeigen interessante Eigenschaften als molekulare Elektronendonatoren und konnten bereits als redoxaktive Liganden Anwendung finden (Kapitel 2.2.3).<sup>[20,111]</sup> Auch die neue Verbindung  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  zählt zu dieser Klasse redoxaktiver Guanidine. Sie nimmt hierbei jedoch eine Sonderstellung ein, da sie die erste Verbindung dieser Klasse darstellt, die zusätzlich zu der Tendenz Elektronen abzugeben auch die Fähigkeit zur Abspaltung von Protonen der NH-Gruppen besitzt. Es liegt somit eine Verbindung vor die gleichzeitig als Elektronen- und als Protonendonator wirken kann.

Erste experimentelle Hinweise auf die hohe Elektronendonorkapazität von  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  können bereits bei der Lagerung von Lösungen der Substanz an Luft erhalten werden. Schon nach kurzer Zeit kann eine Farbänderung beobachtet werden, die auf eine langsame Reaktion der Verbindung mit Luftsauerstoff zurückzuführen ist. Der Oxidationsvorgang in  $\text{CH}_3\text{CN}$  wurde mit Hilfe von UV/Vis-Spektren verfolgt. Wie in Abbildung 3.2.20 zu sehen ist, tritt schon nach 10 Minuten eine Veränderung auf. Neben der Absorptionsbande bei 325 nm tritt eine neue Bande bei niedrigerer Energie bei etwa 400 nm auf, die an Intensität gewinnt. Die hochfrequente Bande bei 241 nm ist nach einer Stunde vollständig verschwunden, während sich bei etwa 270 nm eine neue Bande andeutet.

Neben der Oxidation von  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  ist wie beschrieben auch dessen Deprotonierung denkbar. Und tatsächlich gelang es Kristalle einer Verbindung zu erhalten, die bestätigt, dass beide Prozesse nebeneinander ablaufen können. Aus einer Lösung des Liganden  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  in THF kristallisierten in Anwesenheit von Kaliumhydrid nach mehreren Wochen rote Kristalle der sowohl oxidierten als auch deprotonierten Verbindung  $\mathbf{L}^4\text{H}_6$  aus. Abbildung 3.2.21 veranschaulicht den wahrscheinlichen Ablauf der Reaktion. Dabei wird der neutrale Ligand  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  zunächst durch Luftsauerstoff unter Abgabe von zwei Elektronen zu einer zweifach positiv geladenen Spezies oxidiert und anschließend deprotoniert. Die Anwesenheit von Kaliumhydrid ist vermutlich erforderlich, um das dabei als Nebenprodukt entstehende



**Abbildung 3.2.20.** UV/Vis-Spektren von  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  zu verschiedenen Zeiten nach der Exposition mit Luftsauerstoff.

Wasser zu entfernen, das zu einer Protonierung der Verbindung führen würde. Die so entstehende oxidierte Verbindung  $L^4H_6$  ist erneut neutral.

Die Molekülstruktur der Verbindung  $L^4H_6$  ist in Abbildung 3.2.22 dargestellt. Die Struktur ist zentrosymmetrisch, an den beiden gegenüberliegenden Guanidineinheiten wurden jeweils die Wasserstoffatome an N5 und N5<sup>i</sup> abgespalten. Als Folge der Oxidation ergeben sich charakteristische Veränderungen der elektronischen Struktur des organischen Moleküls. So deuten die C-C-Bindungslängen des Kohlenstoffrings auf eine Aufhebung der Aromatizität hin. Während die C3<sup>i</sup>-C1-Bindung mit 1.367(6) Å deutlich kürzer ist als in Verbindung  $L^4H_8$  (siehe Tabelle 3.2.4), sind die Bindungen C2-C3 mit 1.443(6) Å und C1-C2 mit 1.498(6) Å deutlich länger. Dennoch bleibt die Planarität des C<sub>6</sub>-Rings annähernd erhalten ( $\angle(C3-C2-C1-C3^i) = -0.2(6)^\circ$ ). Insgesamt zeigen die beiden unversehrten Guanidineinheiten nur geringfügige Änderungen, in den deprotonierten Einheiten werden dagegen die Auswirkungen der Oxidation deutlich. Die Bindungen N4-C2 und N5-C11

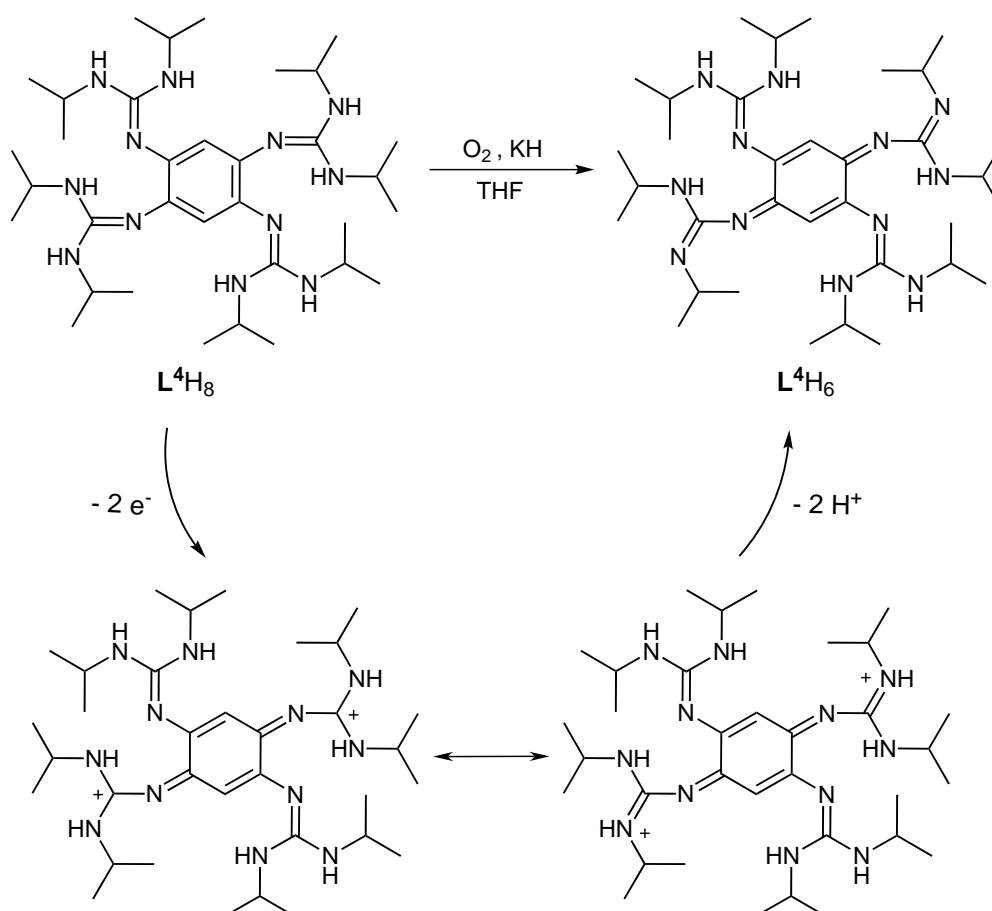
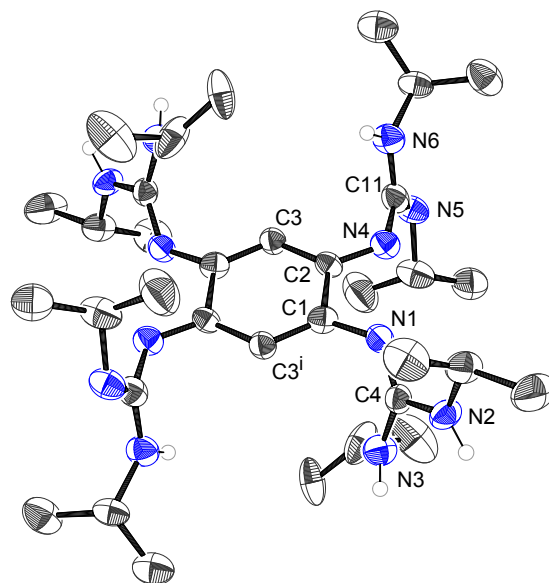


Abbildung 3.2.21. Entstehung des oxidierten Tetrakisguanidins  $L^4H_6$ .



**Abbildung 3.2.22.** Molekülstruktur von  $L^4H_6$ , kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

sind mit 1.292(5) und 1.281(6) Å genau wie die entsprechenden symmetrisch äquivalenten Bindungen  $N4^i-C2^i$  und  $N5^i-C11^i$  deutlich verkürzt und sprechen für vergleichsweise lokalisierte C=N-Doppelbindungen. Dementsprechend zeigt sich die ursprüngliche C=N-Doppelbindung N4-C11 deutlich verlängert und deutet mit 1.405(6) Å auf einen hohen Anteil einer C–N-Einfachbindung hin. Die unterschiedliche elektronische Struktur der Guanidineinheiten schlägt sich auch in der Geometrie des Moleküls nieder. Während die N1-C4-Bindung aus der Benzolringebene heraus deutet ( $\angle(C3^i-C1-N1-C4) = 45.8(7)^\circ$ ), liegen die Atome C11 und N4 annähernd in dieser Ebene ( $\angle(C3-C2-N4-C11) = 1.0(7)^\circ$ ), was auf den beschriebenen hohen  $\pi$ -Bindungsanteil der N4-C2-Bindung zurückzuführen ist. Die Ebene, die durch die Atome C11, N5 und N6 definiert ist steht mit einem Torsionswinkel  $\angle(C2-N4-C11-N6)$  von  $84.4(5)^\circ$  beinahe senkrecht zu der Ebene der Atome C11, N4 und C2. Dies bedeutet, dass die N5-C11- und die N4-C2- $\pi$ -Bindung in der kristallinen Phase nicht miteinander in Verbindung stehen können.

Tabelle 3.2.5 enthält weitere ausgewählte Bindungslängen und -winkel, sowie die Bindungsparameter der mit Hilfe von DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311g(d,p)) optimierten Struktur zum Vergleich. Für die Rechnungen wurde die Kristallstruktur als Grundlage verwendet, verschiedene mögliche Konformationsisomere des Moleküls wurden nicht berücksichtigt. Die berechneten Strukturparameter zeigen eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Alle erwähnten Besonderheiten der Struktur werden auch

**Tabelle 3.2.5.** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_6$  und der Vergleich mit der aus DFT-Rechnungen optimierten Struktur (B3LYP/6-311g(d,p)).

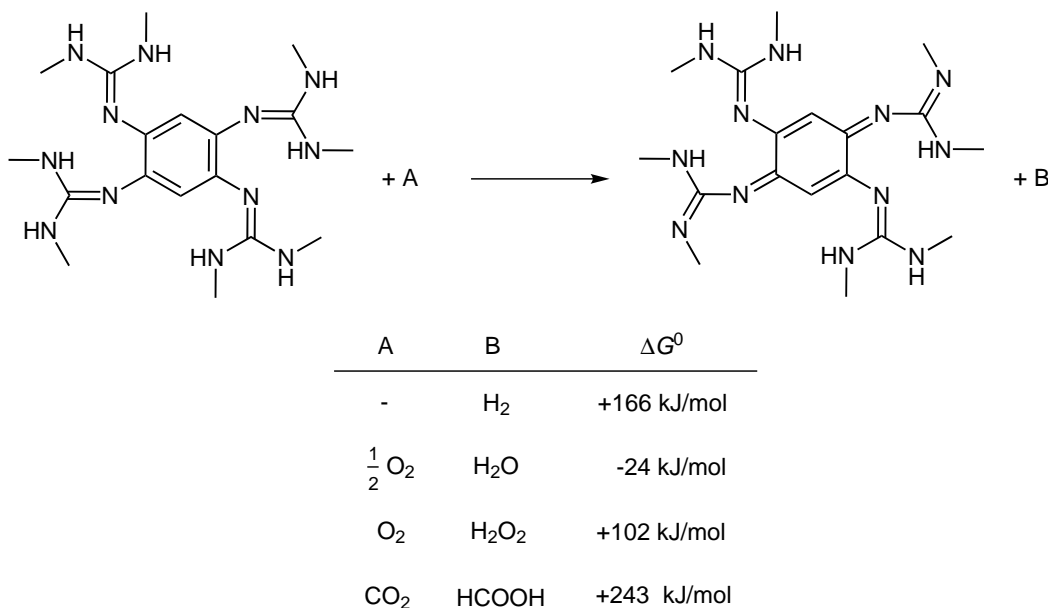
	exp.	theo.		exp.	theo.
N1-C1	1.372(5)	1.3663	C3 <sup>i</sup> -C1-N1-C4	45.8(7)	45.38
N1-C4	1.294(5)	1.2912	N1-C4-N2	118.5(4)	119.26
N2-C4	1.359(5)	1.3761	N2-C4-N3	113.8(4)	113.89
N3-C4	1.355(9)	1.3831	N3-C4-N1	127.5(4)	126.86
N4-C2	1.292(5)	1.2932	C3-C2-N4-C11	1.0(7)	0.62
N4-C11	1.405(6)	1.4057	N4-C11-N5	124.2(4)	127.06
N5-C11	1.281(6)	1.2796	N5-C11-N6	123.3(4)	120.74
N6-C11	1.367(6)	1.3913	N6-C11-N4	112.4(4)	112.06
C1-C2	1.498(6)	1.4995	C2-N4-C11-N6	84.4(5)	94.53
C2-C3	1.443(6)	1.4466	C1-N1-C4-N3	25.5(7)	22.79
C3 <sup>i</sup> -C1	1.367(6)	1.3651	C3-C2-C1-C3 <sup>i</sup>	-0.2(6)	0.27

durch die Rechnungen bestätigt. Es werden lediglich die insgesamt sechs *i*Pr(H)N-C-Bindungslängen (N2-C4, N3-C4 und N6-C11) in den theoretischen Berechnungen leicht überschätzt.

Verbindung  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_6$  wurde auch NMR-spektroskopisch untersucht, die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen deutlich verschiedene Signalsätze für die Isopropylgruppen an deprotonierten und an nicht deprotonierten Guanidineinheiten, wobei die Gruppen an den deprotonierten NH-Funktionen eine Tieffeldverschiebung aufweisen.

Bei der Reaktion von Verbindung  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$  zu  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_6$  werden wie beschrieben zunächst zwei Elektronen und anschließend zwei Protonen übertragen. Formal betrachtet handelt es sich dabei um die Abspaltung eines Wasserstoffmoleküls  $\text{H}_2$ . In DFT-Rechnungen (B3LYP/6-311g(d,p)) sollte untersucht werden, inwieweit eine direkte Wasserstoffabspaltung aus  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$  möglich ist. Um die Rechenzeiten zu verkürzen und um Schwierigkeiten mit verschiedenen Isomeren zu vermeiden, wurden die Isopropylreste in einer Modellverbindung durch Methylgruppen ersetzt. Die Rechnungen zeigen, dass die Reaktion in der Gasphase mit einem  $\Delta G^0$ -Wert von +166 kJ/mol stark endergonisch ist und somit keine spontane  $\text{H}_2$ -Abspaltung aus der Modellverbindung zu erwarten ist (Abbildung 3.2.23). Demzufolge kann auch für Verbindung  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$  angenommen werden, dass die Reaktion zu  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_6$  die Anwesenheit eines Oxidationsmittels und eines Protonenakzeptors zwingend erfordert. So beträgt beispielsweise der berechnete  $\Delta G^0$ -Wert einer Reaktion der Modellverbindung mit

Sauerstoff zu der oxidierten Spezies und Wasser -24 kJ/mol und ist damit exergonisch. Es wurden daraufhin auch die entsprechenden Hydrierungsreaktionen von  $O_2$  zu  $H_2O_2$  und von  $CO_2$  zu  $HCOOH$  berechnet, die von großem Interesse sind. Beide Reaktionen erwiesen sich jedoch mit  $\Delta G^0$ -Werten von +102 und +243 kJ/mol als stark endergonische Prozesse. Die Ergebnisse der Rechnungen sprechen jedoch insgesamt dafür, dass Komplexe von  $L^4H_8$  potentiell für eine Anwendung in Oxidationsreaktionen interessant sein könnten.



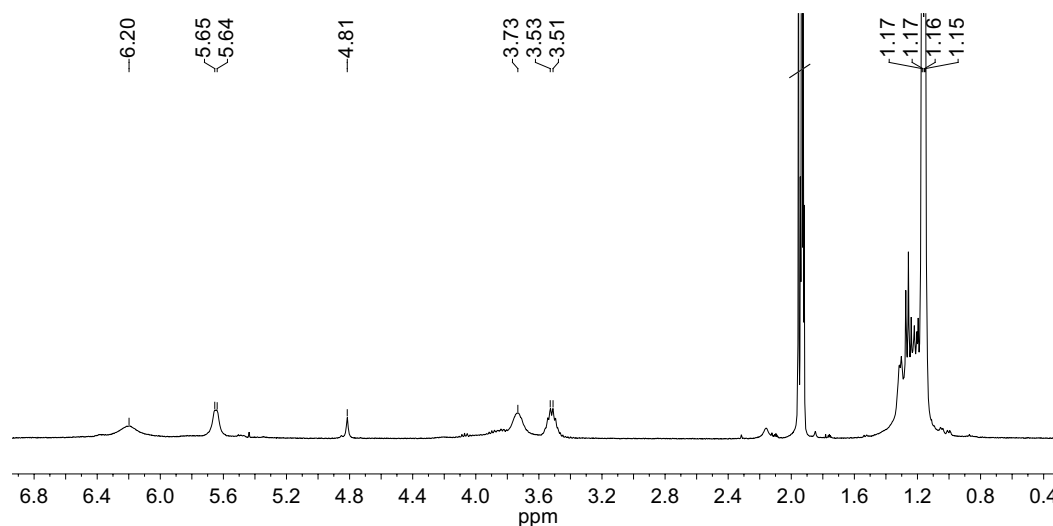
**Abbildung 3.2.23.** Reaktionen der Modellverbindung 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-dimethylguanidino)-benzol und die berechneten  $\Delta G^0$ -Werte (B3LYP/6-311g(d,p)).

Die Oxidation der Verbindung  $L^4H_8$  sollte in einem nächsten Schritt mit Iod als Oxidationsmittel durchgeführt werden. Nach Zugabe eines dreifachen Überschusses von  $I_2$  in  $CH_3CN$  wurde eine dunkelgrüne Lösung erhalten. Diese Beobachtung stimmt überein mit dem Farbwechsel der Reaktion von  $ttmgb$  und Iod zu  $ttmgb(I_3)_2$ .<sup>[153]</sup>  $^1H$ -NMR-Spektren, die zur Reaktionskontrolle aufgenommen wurden zeigten jedoch, dass keine vollständige Umsetzung zu einer zweifach oxidierten Spezies  $L^4H_8^{2+}$  stattfindet. Es konnte stets auch ein intensives Signal bei 7.20 ppm beobachtet werden, welches auf die Entstehung des protonierten Liganden  $L^4H_{12}^+$  hindeutet. Eine mögliche Erklärung für dessen Bildung stellt eine Reaktion des oxidierten Liganden als Protonendonator mit dem noch unreaktierten basischen Reaktanden  $L^4H_8$  dar. Gleichung 3.2.1 gibt einen denkbaren Ablauf dieser Säure-Base-Reaktion wieder. Dabei entsteht neben dem protonierten Liganden die bereits bekannte oxidierte und deprotonierte Verbindung  $L^4H_6$ .

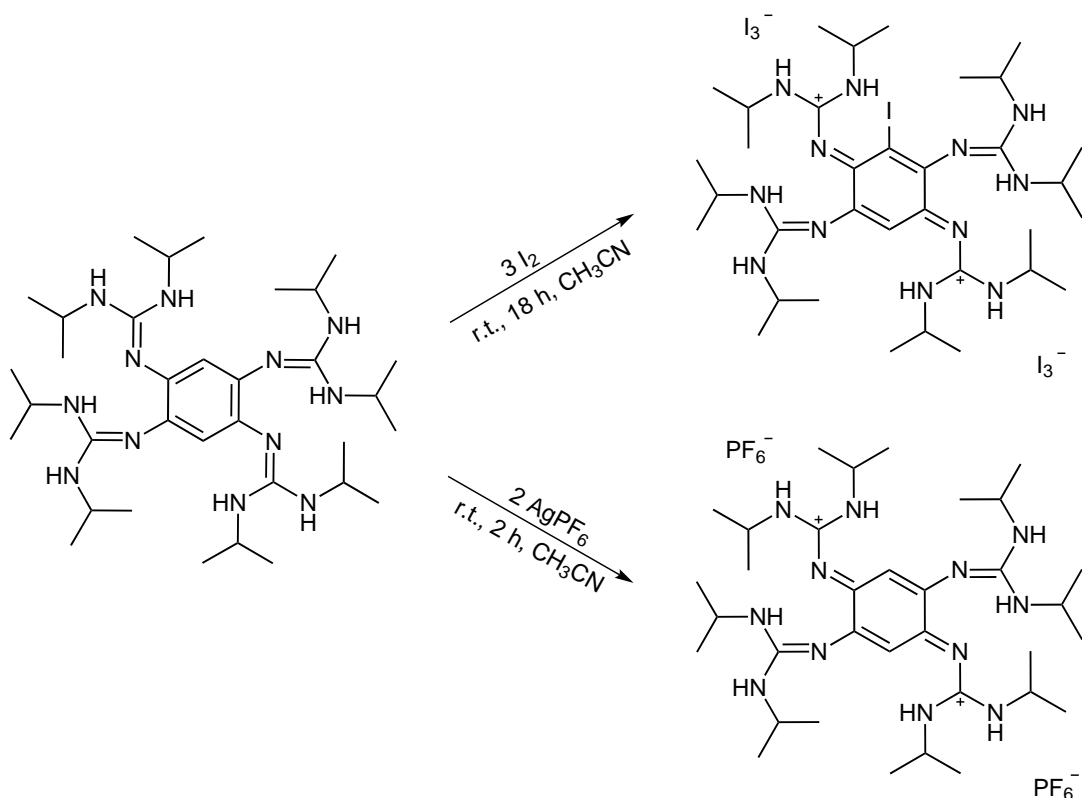


Um das Ablauen dieser möglichen Nebenreaktion einzudämmen wurden die Bedingungen für die Umsetzung mit  $\text{I}_2$  entsprechend angepasst und eine Lösung von  $\text{I}_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  vorgelegt, in die langsam und unter starkem Rühren eine Lösung der Verbindung  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  getropft wurde. Auf diese Weise gelang die vergleichsweise vollständige Oxidation des Liganden. Abbildung 3.2.24 zeigt das von der Reaktionslösung aufgenommene  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Es können zwei unterschiedliche Signalsätze für die Isopropylgruppen bei 1.15 und 3.52 bzw. bei 1.17 und 3.73 ppm identifiziert werden. Das Signal für die Ringprotonen liegt relativ weit hochfeldverschoben bei 4.81 ppm, während für die NH-Protonen zwei Signale bei tiefem Feld (5.77 und 6.33 ppm) beobachtet werden. Die Tieffeldverschiebung steht im Einklang mit dem sauren Charakter dieser Protonen. Ein Vergleich der Intensitäten der Signale legt Nahe, dass ein Proton des  $\text{C}_6$ -Rings der Verbindung ausgetauscht wurde, da das Signal bei 4.81 ppm lediglich einem Proton entspricht. Massenspektren ( $\text{ESI}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ) konnten schließlich zeigen, dass vermutlich ein Austausch von einem Ringproton gegen ein Iodatomb stattgefunden hat und die Verbindung  $[\text{C}_6\text{IH}\{\text{NC}(\text{NH}i\text{Pr})_2\}_4][\text{I}_3]_2$  entstanden ist (Abbildung 3.2.25). Ein solcher Austausch bei Anwesenheit von elementarem Iod ist für den Liganden *ttmgb* bereits bekannt.<sup>[20]</sup>

Nach der Oxidation mit Iod sollte eine Deprotonierung mit  $\text{NaOH}$  die Zugänglichkeit einer oxidierten und deprotonierten Verbindung analog zu  $\mathbf{L}^4\text{H}_6$  bestätigen. Die Zugabe



**Abbildung 3.2.24.**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (200 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) der Reaktionslösung nach Umsetzung von  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  mit  $\text{I}_2$  zu  $[\text{C}_6\text{IH}\{\text{NC}(\text{NH}i\text{Pr})_2\}_4][\text{I}_3]_2$ .



**Abbildung 3.2.25.** Oxidation von  $L^4H_8$  mit  $I_2$  zu  $[C_6IH\{NC(NH*i*Pr)_2\}_4][I_3]_2$  und mit  $AgPF_6$  zu  $L^4H_8(PF_6)_2$ .

eines Überschusses an NaOH-Lösung (1M in  $H_2O$ ) zu einer Lösung der oxidierten Spezies  $[C_6IH\{NC(NH*i*Pr)_2\}_4][I_3]_2$  in  $CH_3CN$  führte zunächst zu einem Dunklerwerden der Reaktionslösung und nach einigen Stunden zu einer helleren braunroten Lösung. Die Farbe der Lösung stimmte überein mit den dunkelroten Kristallen von  $L^4H_6$  und auch die NMR-Spektren sprechen für die Entstehung der entsprechenden neutralen Spezies durch zweifache Deprotonierung.

Eine Oxidation der Verbindung  $L^4H_8$  konnte auch mit  $AgPF_6$  erreicht werden (Abbildung 3.2.25). Die Reaktion zu  $L^4H_8(PF_6)_2$  ist nach 2 h abgeschlossen und liefert das oxidierte Produkt in sehr guten Ausbeuten von 91 %. Wie das Produkt der Oxidation mit Iod, zeigt auch  $L^4H_8(PF_6)_2$  eine dunkelgrüne Farbe. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt neben dem Signal der zwei Ringprotonen bei 5.20 ppm, anders als das der unsymmetrischen Verbindung  $[C_6IH\{NC(NH*i*Pr)_2\}_4][I_3]_2$  (siehe Abbildung 3.2.24), lediglich einen Signalsatz für die vier Guanidingruppen. Die chemischen Verschiebungen betragen 1.16 und 3.67 ppm für die Isopropylgruppen und 5.92 ppm für die NH-Protonen. Abbildung 3.2.26 zeigt das UV/Vis-Spektrum von  $L^4H_8(PF_6)_2$  im Vergleich mit dem des



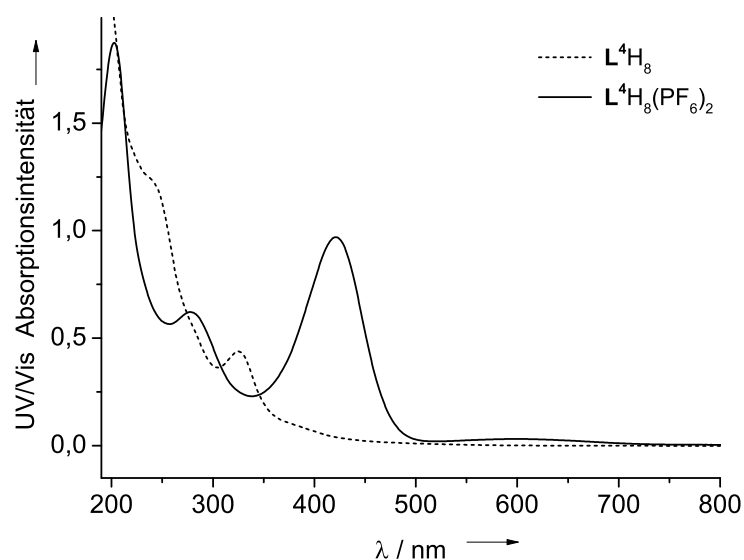


Abbildung 3.2.26. UV/Vis-Spektren von  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$  und  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8(\text{PF}_6)_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

neutralen Liganden  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$ . Aufgrund der signifikanten Änderungen des  $\pi$ -Elektronensystems durch die Zwei-Elektronen-Oxidation des Liganden zu  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8^{2+}$  kommt es zu einer deutlichen Verschiebung der Absorptionen in Richtung längerer Wellenlängen in den Bereich des sichtbaren Lichts. Neben Absorptionen bei 203 und 278 nm tritt eine intensive Absorption bei 421 nm auf. Außerdem kann eine schwache Absorption bei etwa 600 nm beobachtet werden. Die Absorptionen bei 278 und 421 nm deuteten sich auch bereits in dem UV/Vis-Spektrum des durch Luftsauerstoff oxidierten Liganden an (siehe Abbildung 3.2.20).

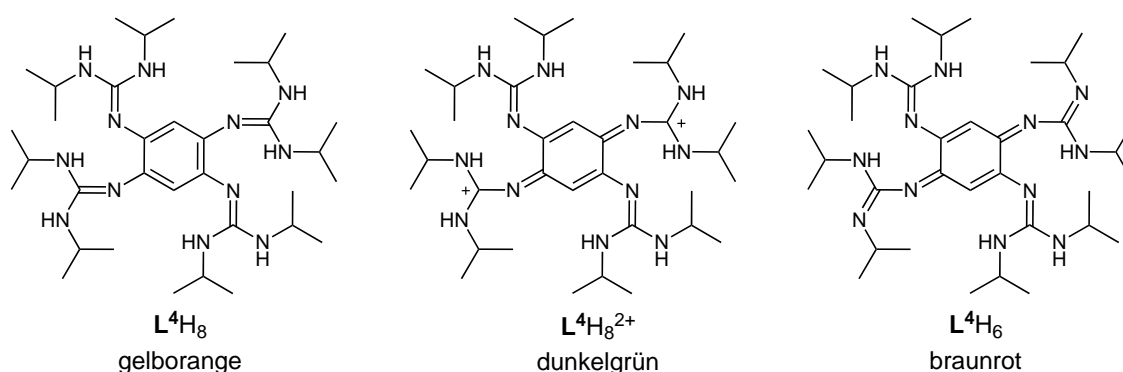
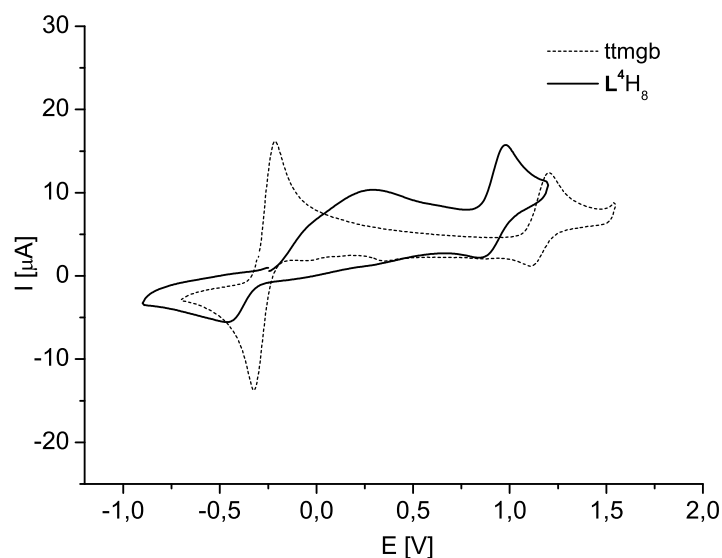


Abbildung 3.2.27. Farben des Tetrakisguanidins in  $\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung:  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$ ,  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8^{2+}$  und  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_6$ .

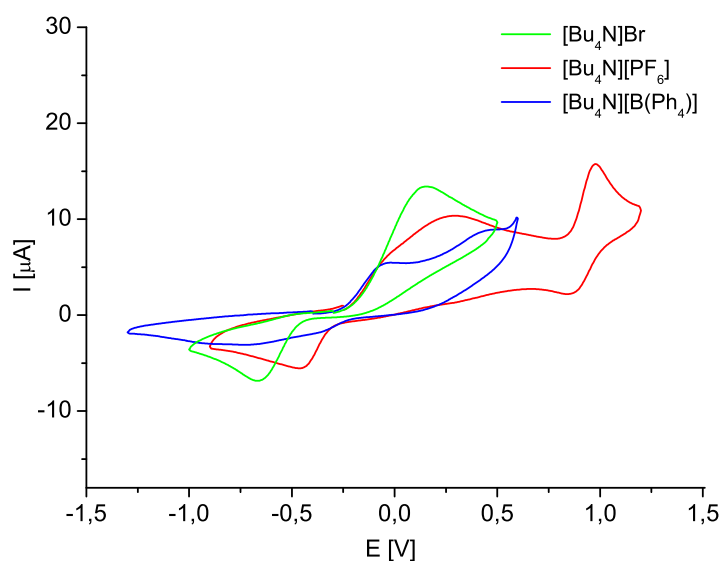


**Abbildung 3.2.28.** Cyclovoltammogramm von  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$  und ttmgb in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gegen SCE mit  $v = 100 \text{ mV/s}$  und  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$ .

Die Farbabfolge der drei identifizierten Verbindungen des  $\mathbf{L}^4$ -Ligandensystems für Lösungen in  $\text{CH}_3\text{CN}$  ist in Abbildung 3.2.27 zusammengefasst.

Um die Untersuchungen der Redox Eigenschaften von  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$  abzurunden wurden CV-Messungen durchgeführt. Abbildung 3.2.28 zeigt die Cyclovoltammogramme von  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$  und ttmgb im Vergleich. Gemessen wurde dabei in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , gegen die Kalomelektrode (SCE) und mit  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{PF}_6]$  als Leitsalz. Wie die verwandte Verbindung zeigt  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$  zwei Oxidationspeaks, wobei der erste Schritt vermutlich die Zwei-Elektronen-Oxidation zu  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8^{2+}$  darstellt und der zweite eine weitere Oxidation in einem Ein-Elektronen-Prozess zu  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8^{3+}$ . Das Formalpotential ( $E^0$ ) des zweiten Redoxprozesses liegt für  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$  bei  $0.92 \text{ V}$  und damit bei einem deutlich niedrigerem Wert als für ttmgb ( $E^0 = 1.16 \text{ V}$ ). Bei Betrachtung des ersten Prozesses werden deutliche Unterschiede zwischen den beiden Tetrakisguanidinen erkennbar. Die Peaks der Verbindung  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$  erscheinen stark verbreitert. Die Peakpotentialdifferenz  $\Delta E_p$  beträgt etwa  $0.72 \text{ V}$  und ist damit wesentlich größer als dies in einem idealen reversiblen Verlauf der Fall wäre ( $\Delta E_{p,rev} = 0.06 \text{ V}$ ). Es muss somit von einem gehemmten Ladungsdurchtritt an der Elektrode ausgegangen werden.

Des Weiteren fällt auf, dass insbesondere der Oxidationspeak eine deutliche Schulter aufweist. Da dies möglicherweise auf eine beginnende Separation der Zwei-Elektronen-Oxidation in zwei Einzelschritte zurückzuführen ist, sollte dieser Effekt genauer untersucht werden. Zu diesem Zweck wurden die CV-Messungen mit verschiedenen Leitsalzen

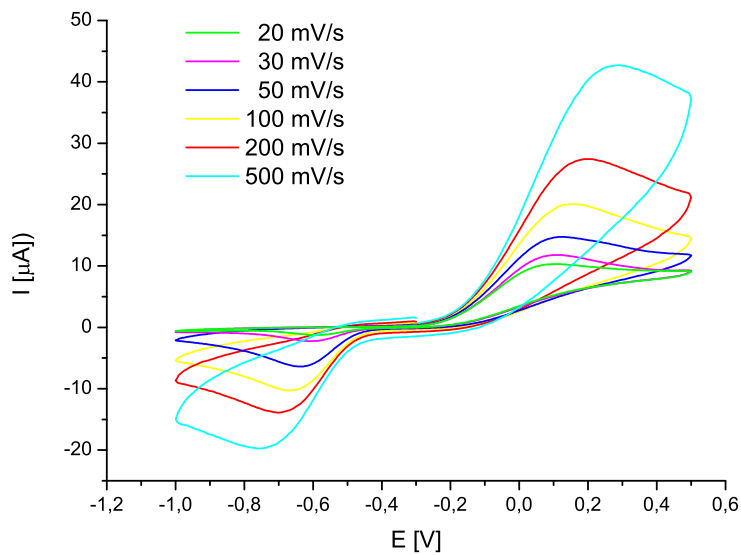


**Abbildung 3.2.29.** Cyclovoltammogramm von  $L^4H_8$ , in  $CH_2Cl_2$  gegen SCE mit  $v = 100$  mV/s und den Leitsalzen  $[Bu_4N][Br]$ ,  $[Bu_4N][PF_6]$  und  $[Bu_4N][B(Ph)_4]$ .

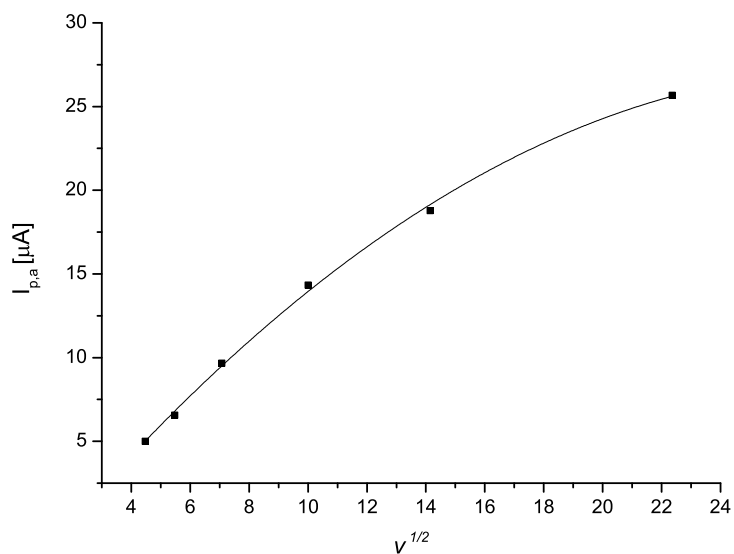
wiederholt, die unterschiedlich große Anionen aufweisen. Nach Nafady *et al.* sind große nichtkoordinierende Anionen eher in der Lage die bei Redoxprozessen auftretenden instabilen Zwischenprodukte zu stabilisieren.<sup>[154]</sup> Adams *et al.* konnte auf diese Weise in Verbindungen wie 1,2,4,5-Tetrakis(dimethylamino)benzol, die den Tetrakisguanidinen ähneln, das monokationische, radikalische Intermediat nachweisen und isolieren.<sup>[155]</sup>

Es wurden die Tetrabutylammonium-Salze mit den Anionen  $Br^-$ ,  $[PF_6]^-$  und  $[B(Ph)_4]^-$  verwendet. Abbildung 3.2.29 zeigt die erhaltenen Cyclovoltammogramme. Wie deutlich zu erkennen ist, führt das Leitsalz mit dem kleineren Anion Bromid zu einem Verschwinden der Schulter und zu einem intensiven Zwei-Elektronen-Peak, während das größere Anion Tetraphenylborat wie erwünscht zu einer weiteren Separation der beiden Peaks führt. Auch der zugehörige Reduktionspeak weist nun zwei erkennbare Erhebungen auf. Die Peakpotentiale der Oxidation ergeben sich dabei zu  $-0.05$  und  $0.44$  V, die der Reduktion zu  $-0.38$  und  $-0.74$  V.

Eine weitere Auffälligkeit aller für  $L^4H_8$  gemessenen CV-Kurven besteht darin, dass die Peakströme der Oxidation jeweils deutlich größer sind als die der Reduktion. Einerseits kann dies eine Folge des langsamen Ladungstransfers sein, der dazu führt, dass die Oberflächenkonzentrationen an der Elektrode weit von einem thermodynamischen Gleichgewicht entfernt sind. Andererseits ist auch eine Folgereaktion denkbar, bei der das Oxidationsprodukt in einer chemischen Reaktion weiterreagiert (EC-Mechanismus). Die bereits



**Abbildung 3.2.30.** Cyclovoltammogramme von  $L^4H_8$ , in  $CH_2Cl_2$  gegen SCE mit  $[Bu_4N][Br]$  bei verschiedenen Vorschubgeschwindigkeiten ( $v$ ).



**Abbildung 3.2.31.** Auftragung der anodischen Peakströme ( $I_{p,a}$ ) von  $L^4H_8$  ( $CH_2Cl_2$ , SCE,  $[Bu_4N][Br]$ ) gegen die Wurzel der Potenzialvorschubgeschwindigkeiten ( $v^{1/2}$ ).

erwähnte Möglichkeit einer Reaktion der oxidierten Spezies  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8^{2+}$  mit der unoxidierten Base  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$  (Gleichung 3.2.1) könnte hierbei von Bedeutung sein. Durch Variation der Vorschubgeschwindigkeiten ( $v$ ) können weitere Informationen über die ablaufenden Prozesse erhalten werden (Abbildung 3.2.30). Eine Analyse der erhaltenen Werte zeigt eine leichte Abhängigkeit des Peakpotentials ( $E_p$ ) von  $v$ , was erneut gegen einen reversiblen Prozess spricht. Bei einer Auftragung der Peakströme ( $I_p$ ) gegen  $\sqrt{v}$  wird eine ansteigende Kurve mit sich verringernder Steigung erhalten (Abbildung 3.2.31). Daraus lässt sich auf einen quasi-reversiblen Prozess schließen bei dem die Geschwindigkeit des heterogenen Ladungstransfers zwischen der für reversible und für irreversible Prozesse liegt.<sup>[156]</sup> Es treten jedoch bei Variation von  $v$  kaum qualitative Änderungen der CV-Kurve auf, so dass auch bei Absenken der Scanrate auf bis zu 20 mV/s kein reversibles Verhalten beobachtet werden kann.

### 3.2.3.4 Komplexierung

Wie die vorherigen synthetisierten Guanidinliganden sollte auch der neue Tetrakisligand  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$  durch Reaktion mit Dimethylzink zu einem Zinkguanidinat umgesetzt werden. Aus den Pyridin-Guanidin-Hybridliganden  $\mathbf{L}^1\mathbf{H}_2$  und  $\mathbf{L}^2\mathbf{H}_2$  lassen sich bei verschiedenen Temperaturen Zinkkomplexe mit mono- und dianionischen Guanidinatliganden erhalten (siehe Kapitel 3.3). Der Bisguanidinligand  $\mathbf{L}^3\mathbf{H}_4$  zeigt zwar Reaktivität gegenüber  $\text{ZnMe}_2$ , die Reaktion liefert jedoch ein nicht charakterisierbares Produktgemisch (Kapitel 3.2.2). Ganz ähnliche Probleme ergeben sich auch für den Tetrakisligand  $\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8$ . Die Reaktionen wurden auf Grund der geringen Löslichkeit des Liganden in Toluol stattdessen in Acetonitril durchgeführt. Nach Zugabe der  $\text{ZnMe}_2$ -Lösung in Toluol färbte sich die gelbe Reaktionslösung braun und NMR-spektroskopische Untersuchungen deuteten erneut auf die Bildung mehrerer Produkte hin.

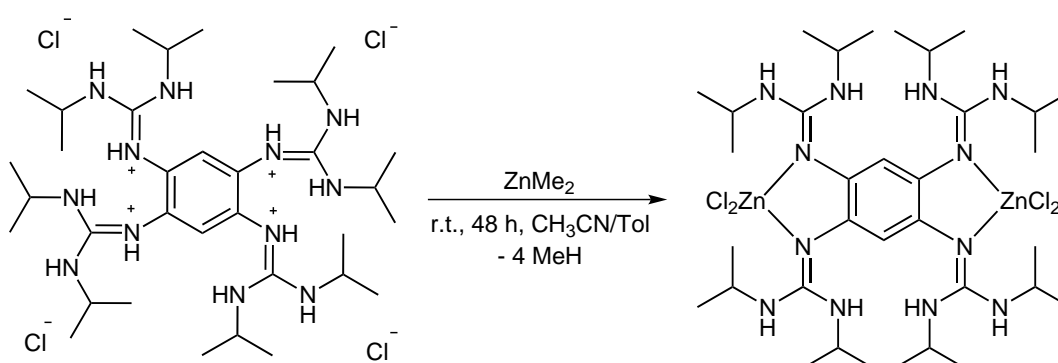
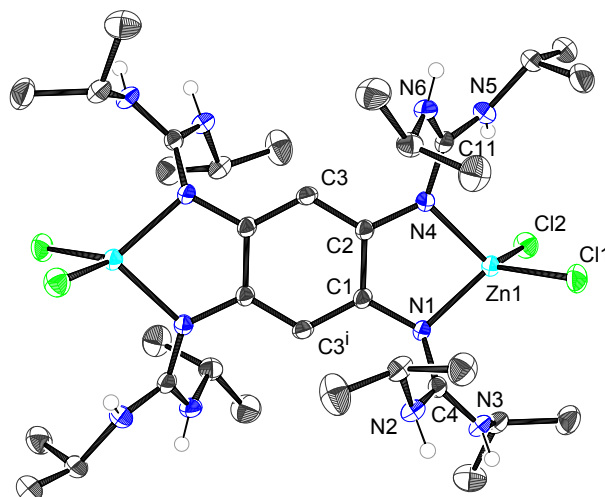


Abbildung 3.2.32. Synthese des Komplexes  $[(\mathbf{L}^4\mathbf{H}_8)(\text{ZnCl}_2)_2]$ .

In einem weiteren Versuch wurde der protonierte Ligand  $[\mathbf{L}^4\text{H}_{12}]\text{Cl}_4$  mit einem Überschuss an Dimethylzink versetzt, um so möglicherweise nach einer *In-situ*-Deprotonierung des Liganden eine gleichzeitige Umsetzung mit  $\text{ZnMe}_2$  zu einem Zinkguanidinat zu erreichen. Stattdessen konnte jedoch eine Komplexierung von  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  zu einem zweikernigen Zinkchlorid-Guanidinkomplex beobachtet werden (Abbildung 3.2.32). Bei der Reaktion tritt zunächst eine Deprotonierung von  $[\mathbf{L}^4\text{H}_{12}]\text{Cl}_4$  unter Abspaltung von Methan ein und anschließend die Komplexierung des neutralen Liganden mit  $\text{ZnCl}_2$ , wobei eine Färbung der Lösung nach gelb bis gelbgrün eintritt. Aus der filtrierten Reaktionslösung konnten bei Raumtemperatur schwerlösliche, gelbe Kristalle in einer Ausbeute von 28 % erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Abbildung 3.2.33 zeigt die zugehörige Molekülstruktur, die eine  $C_i$ -Symmetrie aufweist. Ausgewählte Bindungsparameter der Struktur, sowie die des entsprechenden  $\text{ZnCl}_2$ -Komplexes von *ttmgb*, der bereits in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert wurde,<sup>[20]</sup> sind in Tabelle 3.2.6 aufgeführt.



**Abbildung 3.2.33.** Molekülstruktur von  $[(\mathbf{L}^4\text{H}_8)(\text{ZnCl}_2)_2]$ , kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Es binden jeweils zwei Iminstickstoffatome in einem  $\kappa^2$ -Bindungsmodus an ein Zinkatom. Die beiden Zinkatome liegen dabei außerhalb der Ebene des aromatischen Rings. Eines liegt 44 pm über, das andere dementsprechend 44 pm unter der Aromatenebene. Damit ist die Faltung weniger stark ausgeprägt als in der angegebenen Struktur von  $[(\text{ttmgb})(\text{ZnCl}_2)_2]$ , in der die Zinkatome annähernd 76 pm aus der Ebene ragen. Allerdings enthält die Elementarzelle des *ttmgb*-Komplexes ein weiteres sich leicht unterscheidendes Molekül, in dem dieser Abstand ebenfalls lediglich 45 pm beträgt. Die beiden Guanidineinheiten an jedem Zinkatom zeigen bezogen auf die Aromatenebene jeweils in die gleiche

Richtung, wenn auch in unterschiedlichen Winkeln von  $44.4(3)^\circ$  und  $27.5(3)^\circ$  (Torsionswinkel  $\sphericalangle(\text{C3}^i\text{-C1-N1-C4})$  und  $\sphericalangle(\text{C3-C2-N4-C11})$ ). Damit nehmen die Guanidineinheiten wie im ttmgb-Komplex eine Anordnung an, die als syn-syn-Anordnung bezeichnet werden kann. Für  $[(\text{ttmgb})(\text{ZnCl}_2)_2]$  wurden die verschiedenen möglichen Isomere mit Hilfe von DFT-Rechnungen untersucht, wobei sich zeigte, dass die beschriebene syn-syn-Anordnung

**Tabelle 3.2.6.** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel ( $^\circ$ ) von  $[(\mathbf{L}^4\text{H}_8)(\text{ZnCl}_2)_2]$  und  $[(\text{ttmgb})(\text{ZnCl}_2)_2]$ <sup>[20]</sup>.

	$[(\mathbf{L}^4\text{H}_8)(\text{ZnCl}_2)_2]$	$[(\text{ttmgb})(\text{ZnCl}_2)_2]$ <sup>[20]</sup>
Zn1–N4	2.012(2)	2.038(2)
Zn1–N1	2.029(2)	2.038(3)
Zn1–Cl2	2.2392(8)	2.236(1)
Zn1–Cl1	2.2663(7)	2.237(1)
C1–N1	1.425(3)	1.422(4)
N1–C4	1.331(3)	1.323(4)
N2–C4	1.352(3)	1.363(4)
N3–C4	1.349(3)	1.359(4)
C2–N4	1.410(3)	1.424(4)
N4–C11	1.336(3)	1.324(4)
N5–C11	1.347(3)	1.353(5)
N6–C11	1.348(3)	1.358(3)
C1–C3 <sup>i</sup>	1.397(3)	1.393(4)
C1–C2	1.417(3)	1.406(4)
C2–C3	1.393(3)	1.393(4)
d(out-of-plane)*	0.4400(4)	0.7560(5)
Cl1...H(N2)	2.5334(4)	–
Cl1...H(N3)	2.4878(4)	–
N1–Zn1–N4	83.34(7)	82.9(1)
Cl1–Zn1–Cl2	110.02(3)	112.65(4)
C3 <sup>i</sup> –C1–N1–C4	-44.4(3)	-35.7(4)
C3–C2–N4–C11	27.5(3)	33.0(4)

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

in der Gasphase das energetisch günstigste Isomer darstellt.<sup>[157]</sup> Andere Konformationen können jedoch in Lösung eine Rolle spielen.

Die Zinkatome zeigen eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre mit einem N1-Zn1-N4-Winkel von  $83.34(7)^\circ$  und einem C11-Zn1-C12-Winkel von  $110.02(3)^\circ$ . Die Zn-N-Bindungsabstände sind dabei mit  $2.012(2)$  und  $2.029(2)$  Å etwas kürzer als die des ttmgb-Komplexes. Die Bindungslängen innerhalb der Guanidineinheiten zeigen einen bereits bei allen bisher beschriebenen trisubstituierten Guanidinliganden beobachteten Effekt. Während die formalen C=N-Imin-Doppelbindungen N1-C4 und N4-C11 jeweils etwas länger sind als die des ttmgb-Komplexes, sind alle anderen C-N-Bindungen der Guanidineinheiten im Vergleich kürzer. Das Vorhandensein von N-H- anstelle von N-Alkyl-Gruppen führt also auch im Komplex zu einer Angleichung der drei Guanidinbindungsängen untereinander und damit zu einer stärkeren Delokalisierung der Doppelbindung. Die C-C-Bindungslängen innerhalb des Benzolrings unterscheiden sich nur leicht voneinander ( $1.393$ – $1.417$  Å), was bestätigt, dass das aromatische System weiterhin besteht und keine Oxidation eingetreten ist.

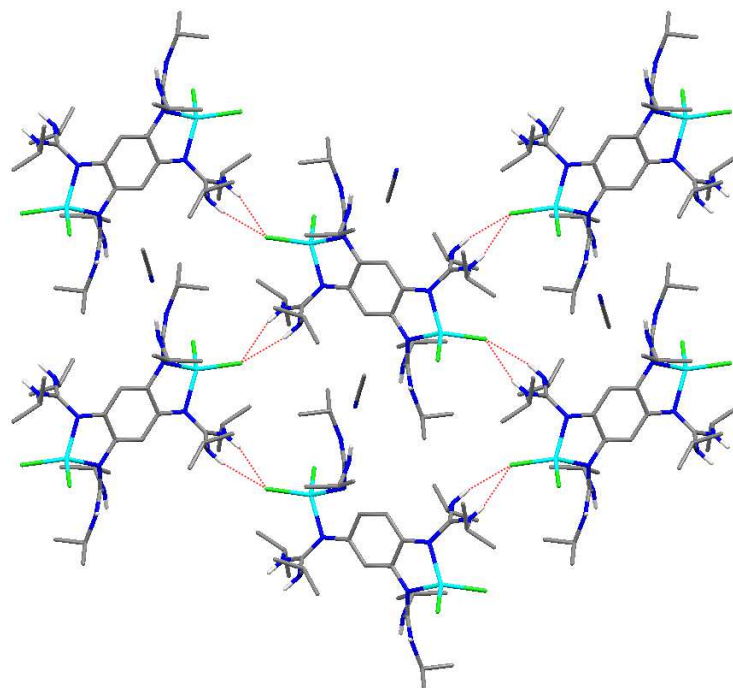
Die Kristalle der Verbindung  $[(\mathbf{L}^4\text{H}_8)(\text{ZnCl}_2)_2]$  stellten sich als äußerst schlecht löslich in den gängigen organischen Lösungsmitteln heraus. Die Ursache hierfür liegt in den starken intermolekularen Bindungskräften im Festkörper begründet. Die einzelnen Moleküle bilden dabei mit Hilfe von Wasserstoffbrücken ein stabiles Netzwerk aus. Die Abbildungen 3.2.34 und 3.2.35 zeigen einen Ausschnitt dieses Netzwerkes aus verschiedenen Blickwinkeln. Jeweils eines der beiden Chloratome (C11) einer  $\text{ZnCl}_2$ -Einheit bindet an die Wasserstoffatome H(N2) und H(N3) der NH-Gruppen eines benachbarten Moleküls und bildet somit zwei intermolekulare Wasserstoffbrücken aus. Die Bindungsabstände  $\text{C11}\cdots\text{H(N2)}$  und  $\text{C11}\cdots\text{H(N3)}$  betragen  $2.5334(4)$  und  $2.4878(4)$  Å.

Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Kristalle waren die Möglichkeiten zur weiteren Charakterisierung des Komplexes, beispielsweise mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, deutlich eingeschränkt. Auch die Massenspektrometrie erwies sich in diesem Fall als ungeeignet. Eine Elementaranalyse konnte jedoch die Darstellung des reinen  $\text{ZnCl}_2$ -Komplexes bestätigen.

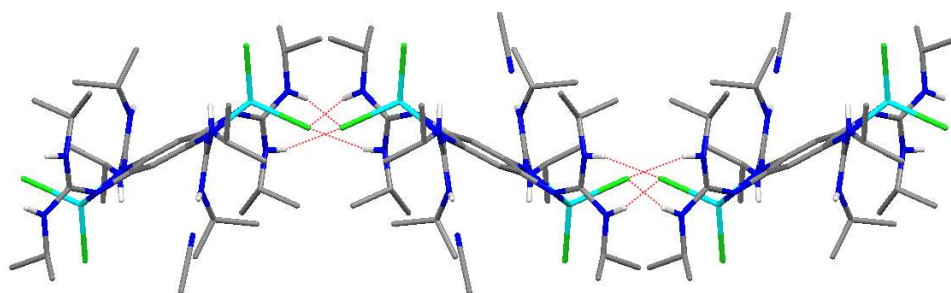
Obwohl es nicht gelang den Liganden  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  in einen für diese Arbeit interessanten Zinkguanidinatkomplex zu überführen, zeigte dieses Kapitel dennoch, dass mit  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  ein äußerst interessantes neues Tetrakisguanidin synthetisiert werden konnte.

Mit der Darstellung des  $\text{ZnCl}_2$ -Komplexes konnte gezeigt werden, dass  $\mathbf{L}^4\text{H}_8$  ähnlich wie das verwandte ttmgb sehr gute Ligandeigenschaften aufweist. Es wurden jedoch auch Unterschiede zwischen beiden Ligandsystemen deutlich, beispielsweise beim Redoxverhalten des freien Liganden in den CV-Messungen. Insbesondere zeichnet sich der neue Ligand durch die vorhandenen reaktiven NH-Gruppen aus, die wie beschrieben wurde bei einer





**Abbildung 3.2.34.** Intermolekulare Kontakte in der Kristallstruktur von  $[(L^4H_8)(ZnCl_2)_2]$ , kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.



**Abbildung 3.2.35.** Intermolekulare Kontakte in der Kristallstruktur von  $[(L^4H_8)(ZnCl_2)_2]$  (Seitenansicht), kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.

Oxidation des Liganden deprotoniert werden können und möglicherweise auch in Komplexen eine weitere Manipulation des Liganden zulassen. Von Interesse sind vor allem auch Komplexe des Liganden mit redoxaktiven Metallen, die wie für ttmgb bereits gezeigt wurde unter bestimmten Bedingungen polymere Ketten bilden, die leitende Eigenschaften zeigen.<sup>[21]</sup>

### 3.3 Zinkguanidinatkomplexe

Die in Kapitel 3.2.1 vorgestellten Liganden  $L^1H_2$  und  $L^2H_2$  sollten nun in Zinkguanidinate überführt werden. Im einführenden Kapitel 2.3 wurde bereits von verschiedenen Beispielen solcher Komplexe aus der Literatur berichtet. Zinkguanidinate sind unter anderem von großem Interesse für die Katalyse, so wurden sie bereits erfolgreich bei der katalytischen Ringöffnungspolymerisation von Lactid eingesetzt.<sup>[128]</sup>

#### 3.3.1 Monoanionische Zinkguanidinate

##### 3.3.1.1 Synthese und Charakterisierung von $[(L^1H)ZnMe]_2$

Der Monoguanidinligand  $L^1H_2$  verfügt über zwei stickstoffgebundene Wasserstoffe, die durch geeignete Reagenzien abgespalten werden können, um den Ligand in ein Guanidinat zu überführen. Durch Umsetzung mit Dimethylzink kann eine gleichzeitige Komplexierung zu einem Zinkguanidinat erreicht werden. Der Ligand bietet neben der Ausbildung einer solchen Zinkamidbindung noch zwei weitere Koordinationsmöglichkeiten für ein Metallzentrum, zum einen das formale Iminstickstoffatom der Guanidinfunktion und zum anderen das Pyridinstickstoffatom.

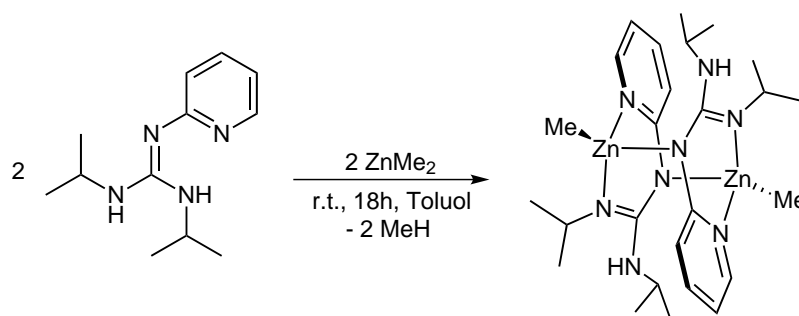


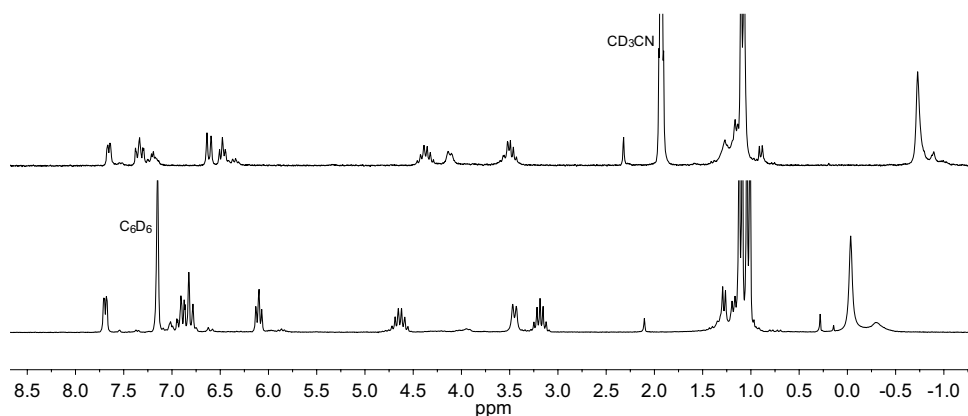
Abbildung 3.3.1. Synthese des Komplexes  $[(L^1H)ZnMe]_2$ .

Die Reaktion wurde mit einem zweifachen Überschuss an  $ZnMe_2$  in Toluol und bei Raumtemperatur durchgeführt (Abbildung 3.3.1). Eine sofort einsetzende Gasentwicklung zeigte die Entstehung von Methan und damit eine erfolgreiche Reaktion an. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt um eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Die Analyse des entstehenden Produkts zeigte, dass trotz eines zweifachen Überschusses an  $ZnMe_2$  nur eine der beiden  $NH$ -Gruppen reagiert. Dementsprechend findet sich im  $^1H$  nmR-Spektrum der Verbindung ein Signal für das verbleibende  $NH$ -Proton. Das Signal ist kaum verbreitert und wird durch eine Kopplung mit dem  $CH$ -Proton der Isopropylgruppe zum Dublett aufgespalten. In  $C_6D_6$  weist dieses Dublett eine Verschiebung von

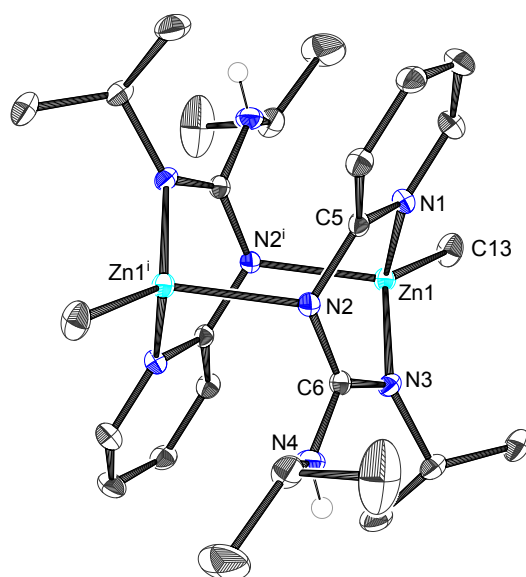
3.45 ppm auf, im polarerer Lösungsmittel  $\text{CD}_3\text{CN}$  befindet es sich im Vergleich tieffeldverschoben bei 4.12 ppm, was auf die Ausbildung von schwachen Wasserstoffbrücken mit dem Lösungsmittel zurückgeführt werden kann (Abbildung 3.3.2). Auch IR-Spektren des Komplexes (KBr-Pressling) bestätigen mit einer Schwingungsbande bei  $3449\text{ cm}^{-1}$  das Vorhandensein einer NH-Gruppe.

Die NMR-Spektren zeigen weiterhin, dass die Verbindung eine an Zink gebundene Methylgruppe enthält, deren chemische Verschiebung in  $\text{C}_6\text{D}_6$  0.03 ppm und in  $\text{CD}_3\text{CN}$  -0.73 ppm beträgt. Es treten in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zwei verschiedene Signalsätze für die Isopropylgruppen des Liganden auf, einer für den Isopropylrest in unmittelbarer Nähe zur Zinkamidbindung bei 1.10 und 3.19 ppm, der andere für den Isopropylrest an der unversehrten sekundären Aminogruppe bei 1.02 und 4.64 ppm (Abbildung 3.3.2, unten). Die Zuordnung erfolgt dabei mit Hilfe von zweidimensionalen NMR-Experimenten (HH-COSY) und der Aufspaltung des Isopropylmethinprotons das bei 4.64 ppm durch die Kopplung mit dem NH-Proton als Doppelseptett erscheint. Das Isopropylmethinproton der *iPrNZn*-Gruppe, an der eine Deprotonierung und Komplexierung stattgefunden hat erscheint bei deutlich höherem Feld als das der *iPrNH*-Gruppe. In  $\text{CD}_3\text{CN}$  werden sich die beiden unterschiedlichen Isopropylgruppen in ihrer chemischen Verschiebung ähnlicher, so dass für die jeweiligen Methylgruppen nur noch ein gemeinsames Dublett gefunden wird (Abbildung 3.3.2, oben). Die vier aromatischen Protonen des Pyridinrestes treten zwischen 6.10 und 7.69 ppm auf.

Von der Verbindung konnten aus Toluol bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  Kristalle erhalten werden, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren. Abbildung 3.3.3 zeigt die erhaltene Molekülstruktur, die ergab, dass es sich bei dem Produkt um den dinuklearen Komplex  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$



**Abbildung 3.3.2.**  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz) von  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (unten) und  $\text{CD}_3\text{CN}$  (oben).



**Abbildung 3.3.3.** Molekülstruktur von  $[(L^1H)ZnMe]_2$ , kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

handelt. Die Dimerisierung erlaubt es beiden Zink(II)-Atomen die Koordinationszahl vier einzunehmen. Die beiden monomeren  $[(L^1H)ZnMe]$ -Einheiten ordnen sich dabei in entgegengesetzten Richtungen an, eine mit der Pyridineinheit nach oben zeigend, die andere entsprechend umgekehrt. Daraus resultiert die Symmetrie der Struktur, die der Punktgruppe  $C_i$  entspricht. Beide Einheiten enthalten je einen gefalteten Sechsring (Zn1-N3-C6-N2-C5-N1), die durch zwei Zn-N-Bindungen miteinander verbunden sind. In Tabelle 3.3.1 sind die wichtigsten Strukturparameter der Verbindung zusammengefasst. Die Bindung zwischen dem Stickstoffatom der deprotonierten Aminogruppe N3 und dem Zinkatom Zn1 ist mit  $2.024(1)$  Å relativ kurz und deutet damit auf eine starke Bindung hin. Die ursprüngliche C=N-Imin-Doppelbindung des Guanidins N2-C6 ist mit  $1.370(2)$  Å deutlich verlängert und nun annähernd so lang wie die C-N-Einfachbindung N4-C6 mit  $1.373(2)$  Å. Gleichzeitig verkürzt sich die N3-C6-Bindung auf  $1.317(2)$ , so dass sich formal gesehen die C=N-Doppelbindung innerhalb der Guanidiningruppe verschoben hat. In der Lewisformel des dimeren Produkts in den Abbildungen 3.3.1 und 3.3.4 ist diese Umlagerung angedeutet. Die Winkel der Guanidineinheit summieren sich innerhalb der Fehlergrenzen zu  $360^\circ$  und belegen damit die Planarität dieser Einheit. Die Ebene des aromatischen Systems des Pyridinrings zeigt bezogen auf die Guanidineinheit eine deutliche Abwinklung, die durch den Torsionswinkel  $\angle(N1-C5-N2-C6) = 39.4(2)^\circ$  beschrieben werden kann. Die Bindung Zn1-N2<sup>i</sup>, die die Verbindung zwischen den beiden monomeren Einheiten darstellt ist mit  $2.141(2)$  Å deutlich länger als die Zn1-N1-Bindung zum Pyridin mit  $2.068(1)$  Å. Es

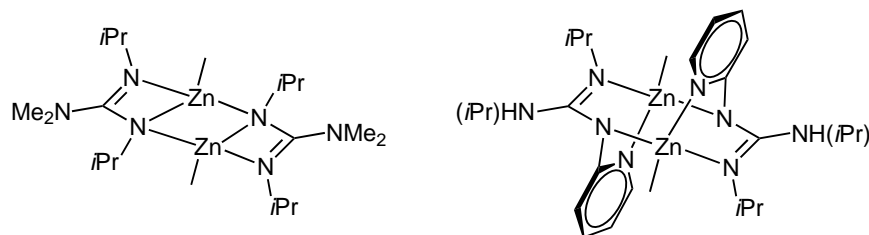


Abbildung 3.3.4. Lewisformeln der Komplexe  $[\{\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}i\text{Pr})_2\}\text{ZnMe}]_2$ <sup>[128]</sup> und  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$ .

kann jedoch davon ausgegangen werden, dass der dimere Aufbau von  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  auch in Lösung stabil ist. In NMR-Spektren mit dem koordinierenden Lösungsmittel  $\text{CD}_3\text{CN}$  konnten keine Hinweise auf ein Auseinanderbrechen der dimeren Einheit gefunden werden (siehe Abbildung 3.3.2).

Der Bindungsmodus des Guanidinats in  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  ist ungewöhnlich, da in den meisten Fällen für azyklische Zinkguanidinate eine bidentate  $\kappa^2$ -Bindung an ein Metallzentrum gefunden wird.<sup>[129]</sup> Für das Guanidinat  $\text{NC}(\text{NMe}_2)_2$  (=tmg) ist außerdem ein überbrückender  $\mu_2$ -Modus bekannt.<sup>[127]</sup> Die Bindungsverhältnisse in  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  stellen sich vollkommen anders dar und zeigen Ähnlichkeiten mit einem Komplex, der von Coles *et al.* synthetisiert wurde.<sup>[128,158]</sup> Abbildung 3.3.4 zeigt zur Veranschaulichung eine schematische Darstellung beider Komplexe als Lewisformeln. In dem ebenfalls dimeren Komplex  $[\{\text{Me}_2\text{NC}(\text{N}i\text{Pr})_2\}\text{ZnMe}]_2$  findet man die Guanidinate in einem  $\mu_2, \eta^2 : \eta^1$ -Koordinationsmodus vor. Dabei bindet eines der Guanidinstickstoffatome an beide Zinkatome (Zn-N-Abstände: 2.101(3) und 2.201(3) Å), was zu einem viergliedrigen Metallazyklus führt. In  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  findet an Stelle dieses zusätzlichen Zn-N-Kontakts eine Bindung über den Pyridinrest des Liganden statt. Die kürzeste der drei Guanidinbindungsängen, die einer formalen Doppelbindung entspricht, befindet sich in der Verbindung von Coles *et al.* an gleicher Position wie in  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$ .

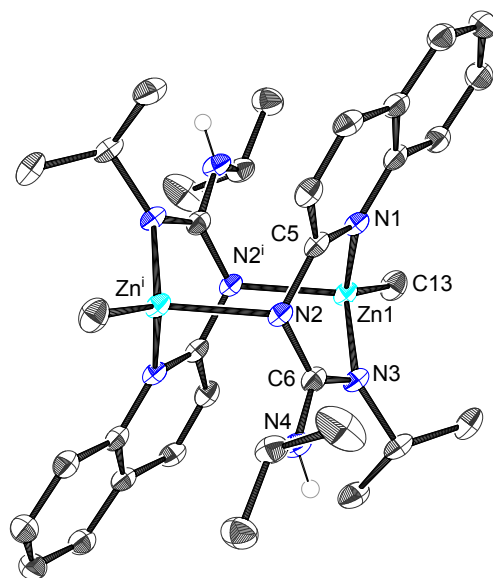
### 3.3.1.2 Synthese und Charakterisierung von $[(\text{L}^2\text{H})\text{ZnMe}]_2$

Auch mit dem Chinolinliganden  $\text{L}^2\text{H}_2$  sollte die analoge Synthese eines dimeren Zinkkomplexes mit monoanischem Guanidinatliganden durchgeführt werden. Dabei war unter anderem von Interesse, wie sich der elektronenreichere Heterozyklus auf die Bindungsparameter des Guanidins auswirkt. Die Darstellung von  $[(\text{L}^2\text{H})\text{ZnMe}]_2$  gelang unter identischen Bedingungen wie die Synthese des Guanidinats mit  $\text{L}^1\text{H}_2$  (siehe Abbildung 3.3.1). Durch Umsetzung mit einem zweifachen Überschuss  $\text{ZnMe}_2$  in Toluol bei Raumtemperatur fand die erwartete Reaktion zu  $[(\text{L}^2\text{H})\text{ZnMe}]_2$  statt. Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren des erhaltenen Produkts entsprechen in allen wesentlichen Merkmalen denen des Guanidinatkomplexes von

$L^1H_2$ . Das Dublett der NH-Protonen erscheint in  $C_6D_6$  im Vergleich leicht hochfeldverschoben bei 3.33 ppm, das breite Signal der Methylzinkgruppe leicht tieffeldverschoben bei 0.32 ppm. Auch von  $[(L^2H)ZnMe]_2$  konnten bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  aus Toluol Kristalle gezüchtet werden. Die Elementarzelle der Kristallstruktur enthält zwei sich leicht voneinander unterscheidende Moleküle. In Abbildung 3.3.5 ist eines der beiden Moleküle dargestellt. Tabelle 3.3.1 zeigt ausgewählte Bindungsparameter dieser Molekülstruktur im Vergleich zu der Struktur von  $[(L^1H)ZnMe]_2$ .

Wie bereits für den  $L^1H_2$ -Komplex beschrieben führt die Deprotonierung und Komplexierung des Liganden zu maßgeblichen strukturellen Veränderungen innerhalb der Guanidineinheit. Die ursprüngliche Doppelbindung N2-C6 verlängert sich von  $1.331(2)\text{ \AA}$  auf  $1.378(3)\text{ \AA}$ , während gleichzeitig die N3-C6-Bindungslänge von  $1.358(2)\text{ \AA}$  im freien  $L^2H_2$  zu  $1.315(3)\text{ \AA}$  in  $[(L^2H)ZnMe]_2$  deutlich abnimmt. Die Bindung N4-C6 wiederum verlängert sich von  $1.348(2)$  auf  $1.366(3)\text{ \AA}$ . Es kann somit auch in Verbindung  $[(L^2H)ZnMe]_2$  von einer Verlagerung der C=N-Doppelbindung gesprochen werden.

Vergleicht man die Bindungsparameter der beiden Zinkguanidinate  $[(L^1H)ZnMe]_2$  und  $[(L^2H)ZnMe]_2$  fällt auf, dass nahezu alle Werte eine gute Übereinstimmung zeigen. Der Wechsel von Pyridin auf das größere aromatische System Chinolin scheint keine bedeutsamen strukturellen Änderungen in den Komplexen zu bewirken. Lediglich die Bindung Zn1-N1 von Zink zum Stickstoffatom des Heterozyklus erweist sich im  $L^2H_2$ -Komplex als leicht



**Abbildung 3.3.5.** Molekülstruktur von  $[(L^2H)ZnMe]_2$ , kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 3.3.1.** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  im Vergleich zu der aus DFT-Rechnungen optimierten Struktur (DFT, B3LYP/6-31+G(d)) und zu  $[(\mathbf{L}^2\text{H})\text{ZnMe}]_2$ .

	$[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$		$[(\mathbf{L}^2\text{H})\text{ZnMe}]_2$
	theo.	exp.	exp.
Zn1-N1	2.1201	2.068(1)	2.088(2)
Zn1-N3	2.0694	2.024(1)	2.028(2)
Zn1-N2 <sup>i</sup>	2.2160	2.141(2)	2.144(2)
Zn1...N2	3.1568	3.114(2)	3.087(2)
Zn1-C13	2.0006	1.986(2)	1.995(2)
C5-N2	1.3798	1.381(2)	1.380(3)
N2-C6	1.3685	1.370(2)	1.378(3)
N3-C6	1.3249	1.317(2)	1.315(3)
N4-C6	1.3844	1.373(2)	1.366(3)
N2-C6-N3	124.84	125.2(1)	124.2(2)
N3-C6-N4	121.76	122.3(1)	122.8(2)
N4-C6-N2	113.36	112.5(1)	113.0(2)
C13-Zn1-N	117.97-128.93	116.4(1)- 131.6(1)	116.0(1)-128.3(1)
N-Zn1-N	85.90-99.37	87.3(1)-98.1(1)	86.9(1)-98.9(1)
N1-C5-N2-C6	41.46	39.4(2)	38.3(4)

verlängert, was auf eine etwas schwächere Bindung hindeutet. Die Bindungslängen der Guanidineinheit werden kaum beeinflusst. Es kann lediglich eine vernachlässigbar längere N2-C6-Bindung und eine etwas kürzere N4-C6-Bindung festgestellt werden.

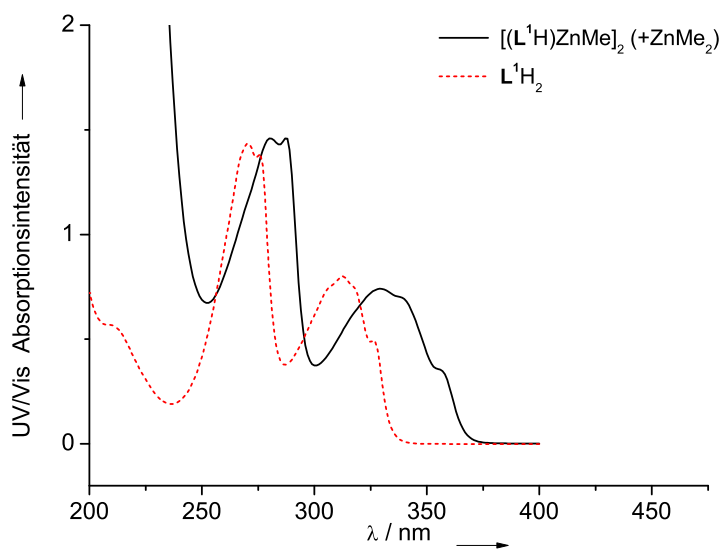
Für  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  wurde außerdem die Struktur mit Hilfe von DFT-Rechnungen optimiert, dabei wurde ausgehend von der Kristallstruktur auf B3LYP/6-31+G(d)-Niveau gerechnet. Die dabei erhaltenen theoretischen Bindungsparameter in der Gasphase stimmen innerhalb der Fehlergrenzen nicht mit den Werten der Kristallstruktur überein. Qualitative Effekte, wie die Verschiebung der Doppelbindung zu Bindung N3-C6 werden jedoch gut wiedergegeben.



### 3.3.1.3 Optische Eigenschaften der Komplexe

Trotz der laut NMR-Spektren und Molekülstrukturen sehr ähnlichen Strukturen der Komplexe  $[(\mathbf{L}^1\mathbf{H})\text{ZnMe}_2]$  und  $[(\mathbf{L}^2\mathbf{H})\text{ZnMe}_2]$ , treten in den optischen Eigenschaften nennenswerte Unterschiede auf. Aufgrund der sehr hohen Empfindlichkeit der Komplexe gegenüber Wasser und Sauerstoff, insbesondere in verdünnten Lösungen, wurden die Verbindungen für die Messung von Absorptionsspektren in speziellen UV-Küvetten unter Schutzgas frisch synthetisiert. Die Reaktion wurde dabei in *n*-Hexan durchgeführt, um die störenden Absorptionen des Lösungsmittels Toluol im UV-Bereich (bei 240-280 nm) zu vermeiden. Da bei der Synthese wie beschrieben (siehe Abbildung 3.3.1) ein Überschuss an  $\text{ZnMe}_2$  zum Einsatz kommt zeigen die erhaltenen UV-Spektren die Ansätze der intensiven UV-Absorption von  $\text{ZnMe}_2$  bei etwa 200 nm (Abbildungen 3.3.6 und 3.3.7). Infolge dieser für die Messungen verwendeten Bedingungen, konnten keine aussagekräftigen Extinktionskoeffizienten bestimmt werden.

Im Falle von  $\mathbf{L}^1\mathbf{H}_2$  zeigt das UV/Vis-Spektrum durch die Umsetzung zum Zinkguanidinat eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbanden, wobei die Schwingungsfeinstruktur der Banden erhalten bleibt (Abbildung 3.3.6). Die Absorption bei 271/276 nm wird um etwa 10 nm auf 280/287 nm verschoben, die Bande bei 312/326 nm wird eben-



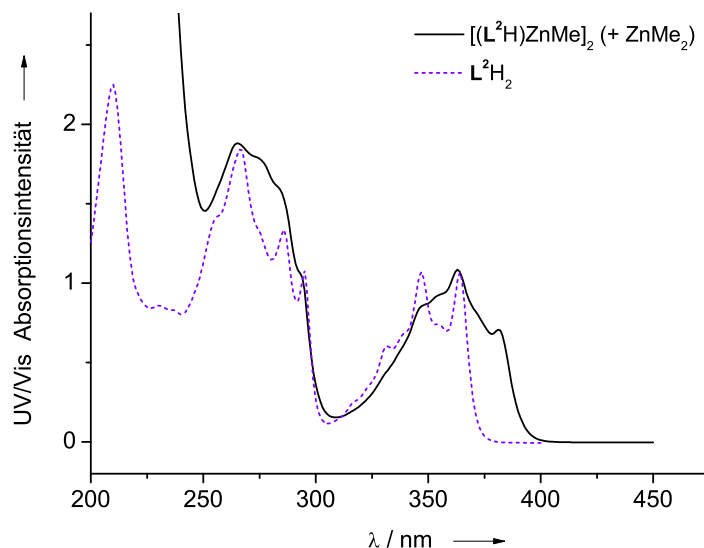
**Abbildung 3.3.6.** UV/Vis-Spektren von  $\mathbf{L}^1\mathbf{H}_2$  und  $[(\mathbf{L}^1\mathbf{H})\text{ZnMe}_2]$  (mit einem Überschuss  $\text{ZnMe}_2$ ) in *n*-Hexan.

falls deutlich verschoben auf 329/339/356 nm und dabei um eine höherwellige Absorption verbreitert.

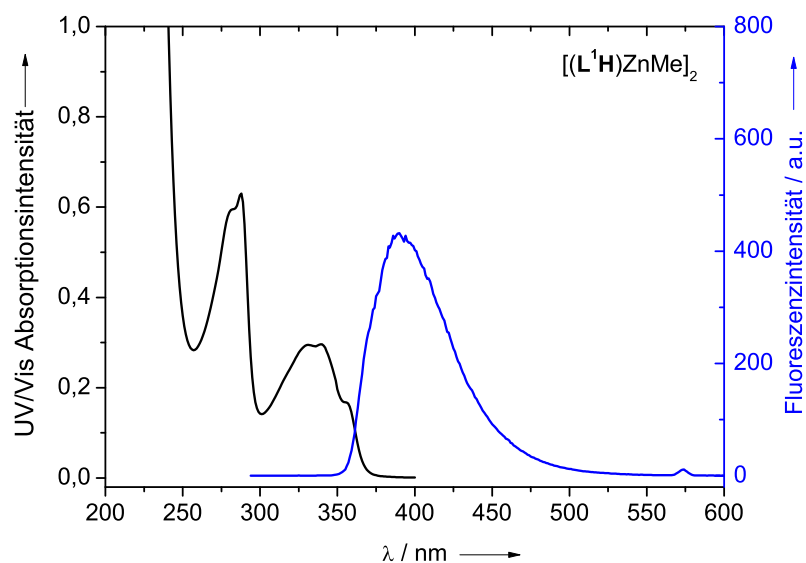
Im Falle von  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$  wird bereits im Absorptionsspektrum des freien Liganden in *n*-Hexan durch die Feinstruktur der Banden ein relativ komplexes Spektrum erhalten (Abbildung 3.3.7). Bei Umsetzung zum Zinkguanidinat wird zwar eine Veränderung in der Strukturierung der Banden, jedoch keine auffällige Verschiebung der Absorptionen beobachtet. Es kommt durch die Komplexbildung allerdings zu einer neu auftretenden Absorption niedrigerer Energie bei 381 nm, so dass der Komplex  $[(\mathbf{L}^2\text{H})\text{ZnMe}_2]_2$  Banden bei 265/276/284/292 und 348/355/363/381 nm aufweist. Diese Beobachtung wurde bestärkt durch zusätzlich angefertigte UV-Spektren in  $\text{CH}_3\text{CN}$ , die durch weniger starke Strukturierung der Banden übersichtlicher erscheinen.

Die Bande bei jeweils niedrigeren Energien wird in den Spektren von  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}_2]_2$  und  $[(\mathbf{L}^2\text{H})\text{ZnMe}_2]_2$  den  $\pi\text{-}\pi^*$ -Übergängen des Heterozyklus- $\pi$ -Systems zugeschrieben und liegt daher wie erwartet für das größere  $\pi$ -System des Chinolins in den längerwelligen Bereich verschoben vor.

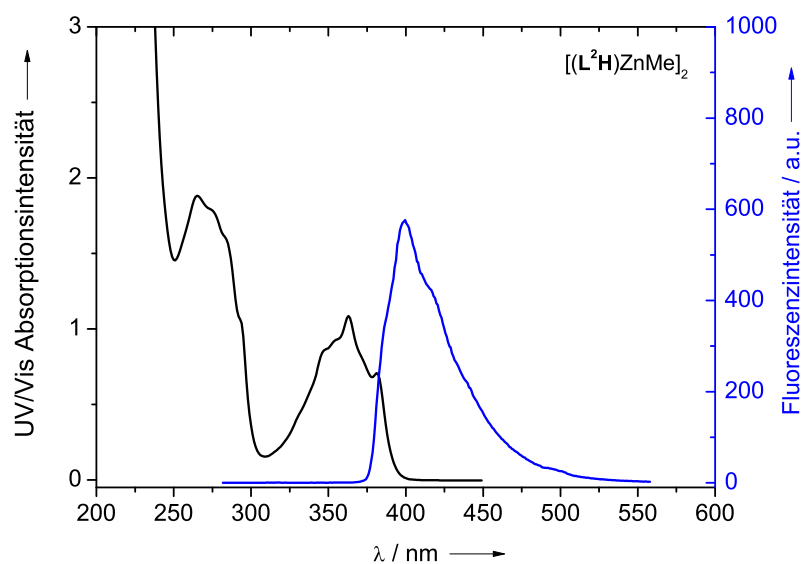
Die Guanidinatkomplexe von  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  und  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$  zeigen wie die beiden freien Liganden blaue Fluoreszenz. In den Abbildungen 3.3.8 und 3.3.9 sind jeweils auf der linken Seite die Absorptionsspektren der Verbindungen und im Vergleich dazu auf der rechten Seite die



**Abbildung 3.3.7.** UV/Vis-Spektren von  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$  und  $[(\mathbf{L}^2\text{H})\text{ZnMe}_2]_2$  (mit einem Überschuss  $\text{ZnMe}_2$ ) in *n*-Hexan.



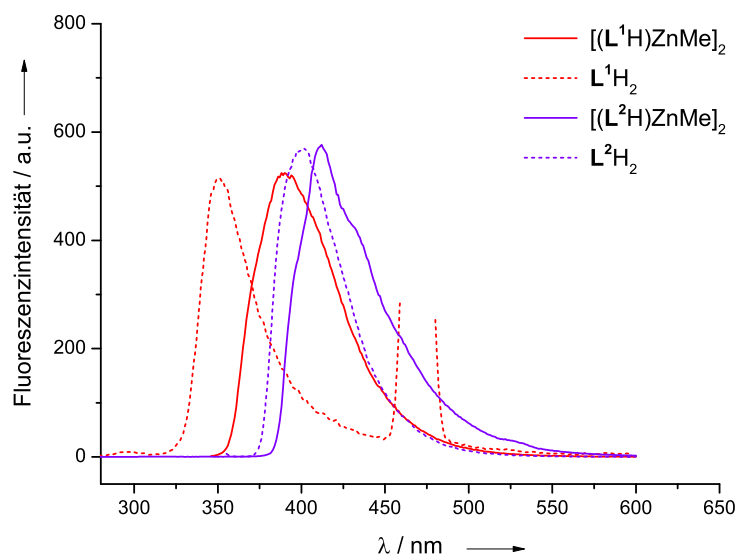
**Abbildung 3.3.8.** UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von  $[(L^1H)ZnMe]_2$  in  $CH_3CN$ . Das Fluoreszenzspektrum wurde mit einer Anregungswellenlänge von 329 nm aufgenommen.



**Abbildung 3.3.9.** UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von  $[(L^2H)ZnMe]_2$  in  $CH_3CN$ . Das Fluoreszenzspektrum wurde mit einer Anregungswellenlänge von 363 nm aufgenommen.

entsprechenden Emissionsspektren in  $\text{CH}_3\text{CN}$  abgebildet. Diese zeigen Emissionsmaxima bei 390 nm für  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  und 412 nm für  $[(\mathbf{L}^2\text{H})\text{ZnMe}]_2$ , wobei letzteres Signal mit einer Schulter bei etwa 430 nm Anzeichen einer Schwingungsfeinstruktur aufweist. Anders als im Fall des freien Liganden  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  (siehe Kapitel 3.2.1.2) werden für beide Komplexe sehr gute Übereinstimmungen der Fluoreszenz-Anregungsspektren mit den Absorptionsspektren beobachtet. Die Fluoreszenz kann demnach mit den Wellenlängen jeder der beobachteten Absorptionsbanden angeregt werden. Für die Fluoreszenz der Verbindung  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  wird eine Stokesverschiebung von etwa 60 nm gefunden, für Verbindung  $[(\mathbf{L}^2\text{H})\text{ZnMe}]_2$  findet dagegen eine Verschiebung um etwa 50 nm statt. Die relativ kleinen Werte der Stokesverschiebungen zeigen, dass die Änderung der Bindungsverhältnisse im angeregten Zustand relativ klein im Vergleich zum Grundzustand sind.

Pentasubstituierte Guanidin-Pyridin-Hybridliganden zeigen bei Komplexierung mit Cobalt(II)-Ionen eine Fluoreszenzlöschung (*engl. Quenching*).<sup>[103]</sup> Im Gegensatz dazu kommt es bei der Komplexierung der hier vorliegenden trisubstituierten Guanidine zu Zinkguanidinen stattdessen zu einer Rotverschiebung der Emissionssignale. In Abbildung 3.3.10 sind die Emissionen der Komplexe im Vergleich zu denen der freien Liganden dargestellt. Während sich die Emission des Liganden  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  durch Deprotonierung und Komplexie-



**Abbildung 3.3.10.** Fluoreszenz-Spektren von  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$ ,  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  (bei 470 nm, der doppelten Wellenlänge des Anregungslichts, tritt ein Signal aufgrund einer Lichtbeugung zweiter Ordnung des Monochromators auf),  $[(\mathbf{L}^2\text{H})\text{ZnMe}]_2$  und  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

lung von 353 zu 390 nm deutlich verschiebt, erfährt die Emission des Liganden  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$  eine geringere Verschiebung von 402 zu 412 nm.

#### 3.3.1.4 Reaktivität der Komplexe

Die synthetisierten monoanionischen Guanidinate  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  und  $[(\mathbf{L}^2\text{H})\text{ZnMe}]_2$  wurden auf ihre Reaktivität untersucht. Wie bereits beschrieben findet mit dem koordinierenden Lösungsmittel Acetonitril keine Reaktion statt, die dimere Einheit der Guanidinate bleibt bestehen. Auch mit der Stickstoffbase Pyridin kann kein Aufbrechen der stabilen dimeren Verbindung erreicht werden. Dass die dimere Einheit in Lösung äußerst stabil ist bestätigt auch die Umsetzung der Komplexe mit einem weiteren Äquivalent des reaktiven Reagenzes  $\text{ZnMe}_2$ . Auch bei erhöhten Temperaturen bis zu 90 °C findet keine Reaktion mit der verbleibenden NH-Funktion des Liganden statt, obwohl diese unter Vermeidung der Dimerbildung *in situ* durchführbar ist (siehe Kapitel 3.3.2.1).

In weiteren Versuchen wurden die Guanidinatkomplexe mit  $\text{CO}_2$  umgesetzt, um eine mögliche Insertion in die Zinkamidbindung des Guanidins zu untersuchen, auch hier konnte keine Reaktivität festgestellt werden.

Lediglich mit  $\text{H}_2\text{O}$  konnte eine Reaktion der Komplexe beobachtet werden, die entstehenden Verbindungen wurden mit Hilfe von NMR-Experimenten charakterisiert. Die Daten des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums für den Komplex des Liganden  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  sind in Tabelle 3.3.3 (auf Seite 110) aufgeführt. Dabei fällt auf, dass die Verbindung keine Methylzinkgruppe mehr enthält. Zudem ändert sich die Stöchiometrie der Verbindung, aus einem Äquivalent  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  entstehen je ein Äquivalent des neuen Komplexes und des freien Liganden.

### 3.3.2 Dianionische Zinkguanidinate

#### 3.3.2.1 Synthese und Charakterisierung von $[\mathbf{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$

Die Liganden  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  und  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$  lassen sich wie beschrieben bei Raumtemperatur zu monoanionischen Guanidinen umsetzen (Kapitel 3.3.1). In den Komplexen  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  und  $[(\mathbf{L}^2\text{H})\text{ZnMe}]_2$  bleibt jeweils eine der beiden NH-Gruppen der Liganden intakt und reagiert trotz eines Überschusses an  $\text{ZnMe}_2$  nicht unter Deprotonierung. In weiteren Experimenten sollte versucht werden eine zweifache Deprotonierung der Liganden zu dianionischen Zinkguanidinen zu erreichen. Dazu wurde die Reaktionstemperatur auf 75 °C angehoben. NMR-Spektren von der Reaktionslösung der Umsetzung mit  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  ließen auf die Bildung zwei verschiedener Produkte schließen. Neben dem bereits bekannten monoanionischen Guanidinatkomplex  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  deutete sich ein neues Produkt an, das kein

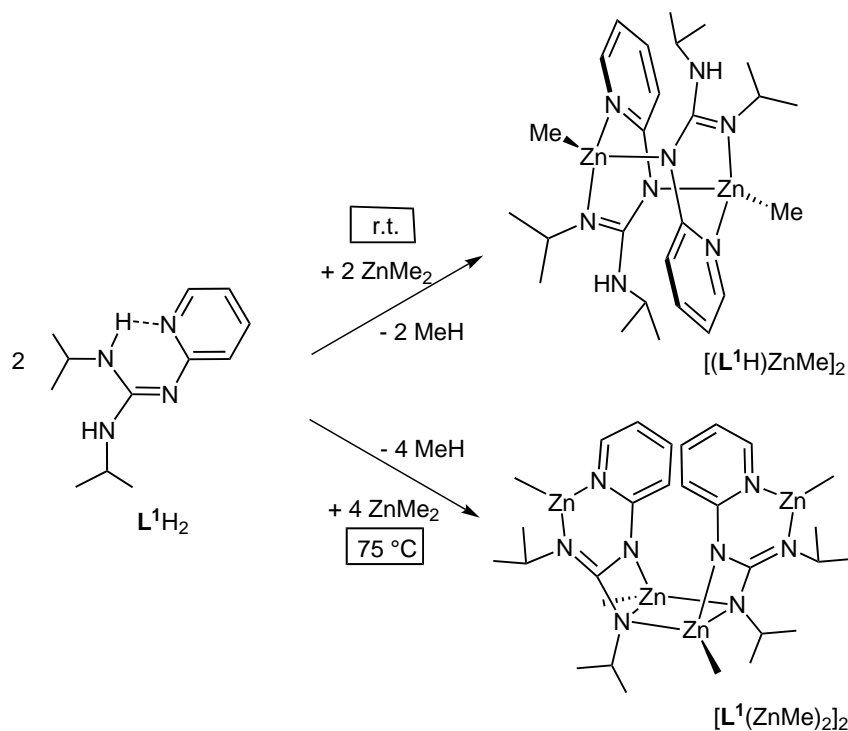
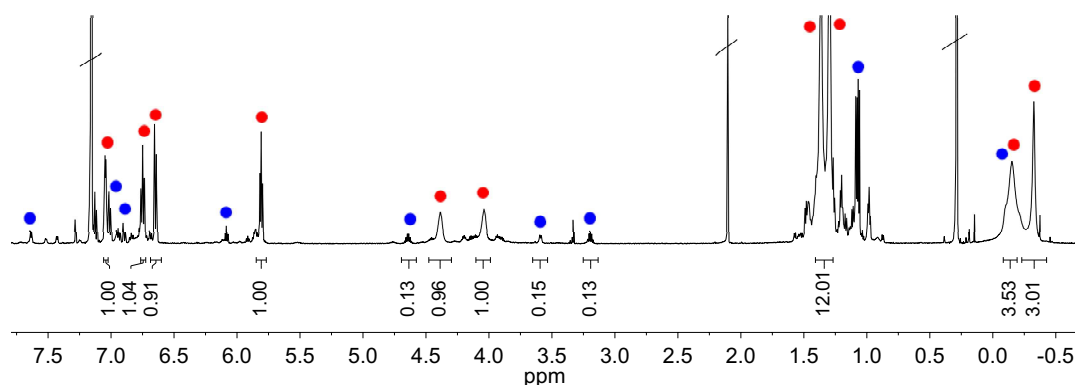


Abbildung 3.3.11. Synthesen der Komplexe  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}_2]$  und  $[\text{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$ .

Signal einer NH-Gruppe zeigte. Dieses konnte als das dimere dianionische Zinkguanidinat  $[\text{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$  identifiziert werden, bei dem auch die zweite NH-Funktion des Liganden  $\text{L}^1\text{H}_2$  durch  $\text{ZnMe}_2$  deprotoniert und komplexiert wurde (Abbildung 3.3.11).

Weitere Experimente zeigten, dass die Bildung des Dimers  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}_2]$  irreversibel erfolgt und daraufhin auch bei erhöhten Temperaturen keine weitere Reaktion mit  $\text{ZnMe}_2$  stattfindet. Die Reaktionsbedingungen wurden dementsprechend angepasst. Es wurde zunächst die Dimethylzinklösung vorgelegt und auf die Reaktionstemperatur von  $75^\circ\text{C}$  erhitzt, anschließend wurde eine vorgewärmte Lösung des Liganden in Toluol langsam zugetropft. Auf diese Weise konnte das Verhältnis der entstehenden Produkte weiter zugunsten des dianionischen Zinkguanidins verschoben werden bis zu einem stöchiometrischen Produktverhältnis von dianionischem zu monoanionischem Produkt von etwa 7:1. Die Bildung des stabiles Dimers  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}_2]$  als Nebenprodukt konnte jedoch nicht vollständig unterbunden werden. Die Trennung der Produkte erfolgte durch Kristallisation. Das in Toluol weniger gut lösliche Produkt  $[\text{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$  konnte in einer Kristallausbeute von 33% erhalten werden.

Abbildung 3.3.12 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung der optimierten Synthese. Die blauen Punkte kennzeichnen das Nebenprodukt  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}_2]$ , die roten

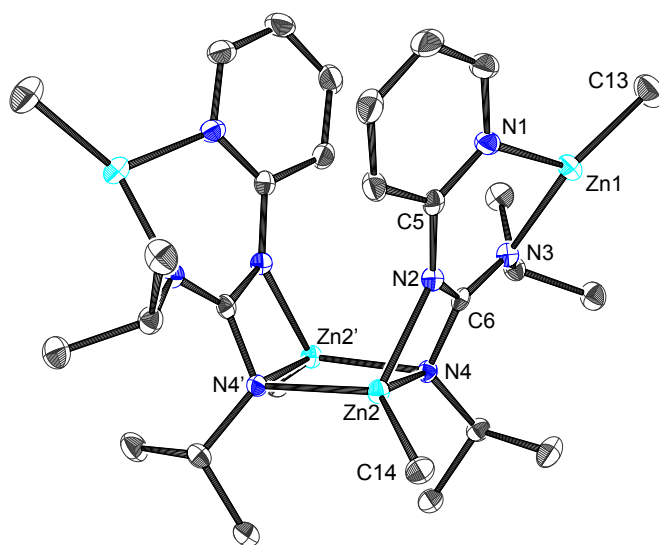


**Abbildung 3.3.12.**  $^1\text{H-NMR}$  der Reaktionslösung der Synthese von  $[\text{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$  (rote Punkte) mit Nebenprodukt  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  (blaue Punkte).

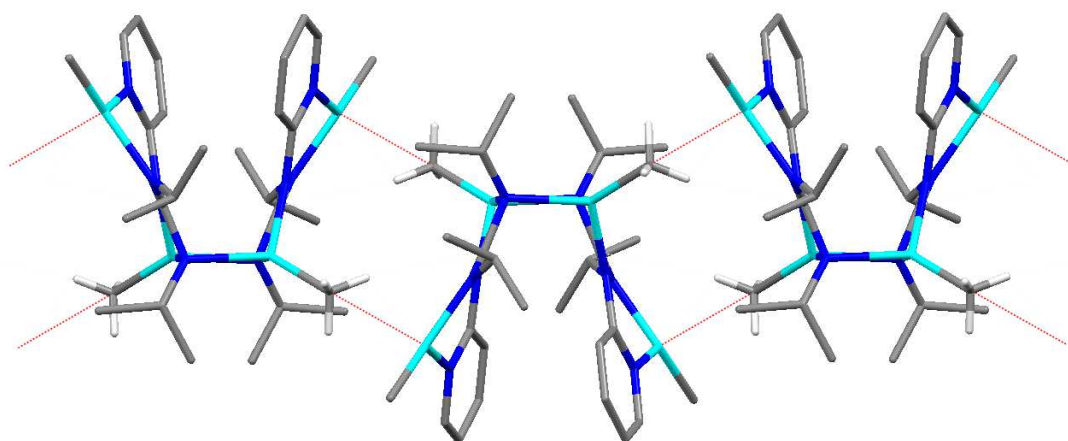
Punkte das Hauptprodukt  $[\text{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$ . Dieses zeigt zwei verschiedene Signale für die Protonen der Methylzinkgruppen bei  $-0.32$  und  $-0.15$  ppm. Die Signale der Isopropylgruppen treten im Vergleich zu denen des monoanionischen Guanidinats leicht verschoben auf. Während die Protonen beider Methylgruppen etwas tieffeldverschoben erscheinen, gleichen sich die beiden Methinprotonen in ihren chemischen Verschiebungen an, was im Einklang mit ihrer durch die zweifache Deprotonierung und Bindung an Zink ähnlicheren chemischen Umgebung steht.

Die aus Toluollösung erhaltenen Kristalle der Verbindung waren für eine Kristallstrukturanalyse geeignet, die Molekülstruktur ist in Abbildung 3.3.13 dargestellt. Im Unterschied zu der entgegengesetzten Anordnung der monomeren Einheiten in den monoanionischen Guanidinatn (Kapitel 3.3.1.1), zeigen die beiden monomeren  $[\text{L}^1(\text{ZnMe})_2]$ -Einheiten eine Anordnung, bei der beide Einheiten mit ihren Pyridinresten in die gleiche Richtung zeigen. Daraus resultiert die Symmetrie der Struktur, die der Punktgruppe  $C_2$  entspricht. Die Dimerisierung führt für zwei der vier Zinkatome zu der bevorzugten Koordinationszahl vier. Sie bilden dabei einen viergliedrigen Metallazyklus ( $\text{Zn2-N4-Zn2'-N4}'$ ), in dem zwei Amidstickstoffatome die zwei Zinkatome verbrücken. Die beiden anderen Zinkatome bleiben dagegen dreifach koordiniert.

Komplexe mit dreifach koordinierten Zinkzentren sind insbesondere für die Anwendung in der Katalyse interessant. Zum einen zeichnen sie sich durch ein Elektronendefizit und eine damit verbundene höhere Lewis-Acidität des  $\text{Zn(II)}$ -Zentrums aus, zum anderen wird durch den freien Koordinationsplatz die Bindung eines Substrats an den Katalysator erleichtert. In der Literatur sind fast ausschließlich Komplexe mit dreifach koordinierten Zinkzentren bekannt, die Liganden aufweisen, die das Zinkzentrum sterisch abschirmen.



**Abbildung 3.3.13.** Molekülstruktur von  $[\mathbf{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$ , Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. Die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



**Abbildung 3.3.14.** Intermolekulare Kontakte in der Kristallstruktur von  $[\mathbf{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$ . Alle Wasserstoffatome, außer die der an den Kontakten beteiligten Methylzinkgruppen, wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt.



Insbesondere nacnac-Liganden (=  $\beta$ -Diketiminat) mit großen aromatischen Resten scheinen geeignet für die Synthese solcher Komplexe.<sup>[159]</sup> Es wurden bereits zahlreiche Beispiele beschrieben und in katalytischen Umsetzungen wie der Ringöffnungspolymerisation (ROP) von Lactid<sup>[160,161]</sup> und der Copolymerisation von CO<sub>2</sub> und Epoxiden<sup>[162]</sup> eingesetzt.

In Abbildung 3.3.14 sind drei Moleküle aus der Kristallpackung von  $[\mathbf{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$  dargestellt, intermolekulare Kontakte wurden rot gekennzeichnet. Die Darstellung zeigt, dass keine Donorgruppe eines Nachbarmoleküls für eine mögliche vierte Koordination an das dreifach koordinierte Zinkatom (Zn1) in Frage kommt. Es existieren lediglich intermolekulare Kontakte zwischen Zn1 und einer zinkgebundenen Methylgruppe (C14), die einen Abstand Zn1...C14(2) von 2.824(3) Å aufweisen. Das Zinkatom Zn1 stellt somit trotz seiner relativ freien Zugänglichkeit ohne große sterische Abschirmung ein dreifach koordiniertes Zinkzentrum dar.

In Tabelle 3.3.2 sind weitere Strukturparameter der Verbindung zusammengefasst. Das Zn1-Atom ist verzerrt trigonal-planar koordiniert. Der Winkel  $\sphericalangle(\text{N3-Zn1-N1})$ , der durch den Bisswinkel des Liganden vorgegeben wird ist mit 93.01(8)° deutlich verkleinert, zugunsten des Winkels  $\sphericalangle(\text{N3-Zn1-N1})$  mit 140.3(1)°. Die Winkelsumme aller drei Winkel um Zn1 deutet mit  $\sum = 356^\circ$  auf eine leichte Abweichung von einer planaren Anordnung hin. Die Bindungslängen zu den Stickstoffatomen des Liganden Zn1-N1 und Zn1-N3 sind mit 2.022(2) und 1.959(2) Å gegenüber den entsprechenden Abständen des vierfach koordinierten Zinkatoms in  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  deutlich verkürzt, was als ein Indiz für ein relativ elektronenarmes Zink(II)-Zentrum gewertet werden kann. Auch die Zn-N-Bindungsabstände des zweiten Zinkatoms im Molekül Zn2 (bzw. Zn2') sind im Vergleich länger, Zn2-N2 entspricht 2.067(2) und Zn2-N4 2.183(2) Å. Die Guanidinbindungenlängen von C6 zu N2, N3 und N4 zeigen erneut eine Verschiebung der kürzesten Bindung mit dem größten Doppelbindungscharakter von Bindung N2-C6 zu N3-C6. Die Winkelsumme der entsprechenden drei Winkel beträgt im Rahmen der Fehlergenauigkeit  $\sum = 360^\circ$ , die Guanidineinheit ist somit planar. Als eine Folge der Dimerisierung befinden sich die Pyridinringe der beiden Liganden beinahe parallel zueinander angeordnet. Die Ebenen, die durch die aromatischen Heterozyklen definiert werden befinden sich in einem Winkel  $\sphericalangle(\text{C4-C5-N1}, \text{C4}'\text{-C5}'\text{-N1}')$  von 22.53(8)° zueinander.

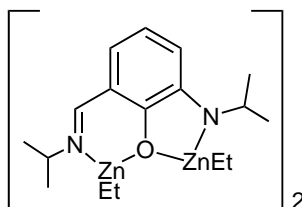
Neben den niedrig koordinierten Zinkzentren weist die dimere Struktur der Verbindung  $[\mathbf{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$  eine weitere Besonderheit auf. Diese betrifft den Koordinationsmodus des Liganden  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$ , der mit allen vier Stickstoffatomen direkt an einer Metallbindung beteiligt ist. Dabei wirkt der Ligand quasi zweifach chelatisierend, indem er mit zwei seiner Stickstoffatome (N3 und N1) an ein Zinkzentrum koordiniert, um dabei einen sechsgliedrigen Metallazyklus (Zn1-N3-C6-N2-C5-N1) zu bilden, während er gleichzeitig mit den beiden

**Tabelle 3.3.2.** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von  $[\mathbf{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$ .

Zn1-N1	2.022(2)	C13-Zn1-N3	140.3(1)
Zn1-N3	1.959(2)	C13-Zn1-N1	122.7(1)
Zn1-C13	1.957(3)	N3-Zn1-N1	93.01(8)
Zn1...C14(2)	2.824(3)		
Zn2-N4	2.183(2)	N4'-Zn2-N4	95.12(7)
Zn2-N4'	2.094(2)	Zn2'-N4-Zn2	84.70(7)
Zn2-N2	2.067(2)	N2-Zn2-N4'	108.77(8)
Zn2-C14	1.980(2)	C6-N4-Zn2'	110.8(1)
Zn2...Zn2'	2.882(1)	N2-Zn2-N4	63.31(8)
N2-C5	1.368(3)	$\sphericalangle(\text{C4-C5-N1},$ $\text{C4'-C5'-N1'})$	22.53(8)
N2-C6	1.370(3)	N3-C6-N2	124.3(2)
N3-C6	1.328(3)	N3-C6-N4	128.1(2)
N4-C6	1.396(3)	N2-C6-N4	107.6(2)

verbliebenen Guanidinstickstoffatomen (N2 und N4) an ein zweites Zinkzentrum bindet und damit einen viergliedrigen Metallazyklus (Zn2-N2-C6-N4) bildet.

Eine ähnliche dimere Struktur, in der ebenfalls zwei dreifach koordinierte Zinkatome und zwei in einem  $\text{Zn}_2\text{N}_2$ -Vierring angeordnete, vierfach koordinierte Zinkatome enthalten sind, wurde bereits mit einem vollkommen andersartigen Liganden erhalten. Abbildung 3.3.15 zeigt den von Biyikal *et al.* synthetisierten tetranuklearen Komplex der eine hohe katalytische Aktivität bei der Hydroaminierung von nicht aktivierten Alkenen bei relativ niedrigen Temperaturen zeigt.<sup>[163]</sup> In mehreren Experimenten wurde versucht auch Ligand  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$  durch Reaktion mit  $\text{ZnMe}_2$  bei erhöhten Temperaturen in ein dem  $[\mathbf{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$  analoges dianionisches Zinkguanidinat zu überführen. Umsetzungen bei verschiedenen Re-

**Abbildung 3.3.15.** Katalytisch aktiver, tetranuklearer Zinkkomplex von Biyikal *et al.*<sup>[163]</sup>

aktionstemperaturen bis zu 100 °C führten jedoch stets zu dem bereits bekannten monoanionischen Zinkguanidinat  $[(\mathbf{L}^2\text{H})\text{ZnMe}]_2$  als Hauptprodukt. Möglicherweise wird durch den elektronenreicheren Chinolinsubstituenten des Liganden  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$  die Deprotonierung der zweiten NH-Einheit so weit verlangsamt, dass es in der Folge vermehrt zu der irreversiblen Dimerisierung zu  $[(\mathbf{L}^2\text{H})\text{ZnMe}]_2$  kommt.

### 3.3.2.2 Reaktivität des Komplexes

Nach der Darstellung der neuen Verbindung  $[\mathbf{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$  sollte seine Reaktivität getestet werden. Dabei war insbesondere von Interesse, inwieweit die niedrig koordinierten Zinkzentren in der Lage sind als Lewisäure zu reagieren. Bereits bei der Synthese wurde die besonders hohe Wasserempfindlichkeit der tetranuklearen Verbindung deutlich. Neben den hydrolyseempfindlichen Methylzinkgruppen sind dafür vermutlich auch die dreifach koordinierten Zinkatome verantwortlich.

Versuche den Komplex  $[\mathbf{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$  mit Pyridin umzusetzen führten stets zu einer Zersetzung der Verbindung. Es wurden daraufhin koordinierende Lösungsmittel wie THF und  $\text{CH}_3\text{CN}$  eingesetzt, um die Reaktivität der Zinkzentren zu überprüfen. Bei der Verwendung von THF anstatt Toluol als Reaktionsmedium, werden die gleichen Reaktionsprodukte erhalten. Dies lässt darauf schließen, dass THF nicht oder höchstens äußerst schwach an die niedrig koordinierten Zink(II)-Zentren bindet.

Im Gegensatz hierzu konnte bei der Verwendung von  $\text{CH}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel eine auffällige Abweichung beobachtet werden. Nach Zugabe des Liganden zu der erwärmten  $\text{ZnMe}_2$ -Lösung kam es nach etwa 30 Minuten zu der Ausfällung eines intensiv gelben Niederschlags, der weder in gängigen organischen Lösungsmitteln, noch in Wasser löslich war. Die Substanz konnte nicht weiter charakterisiert werden.

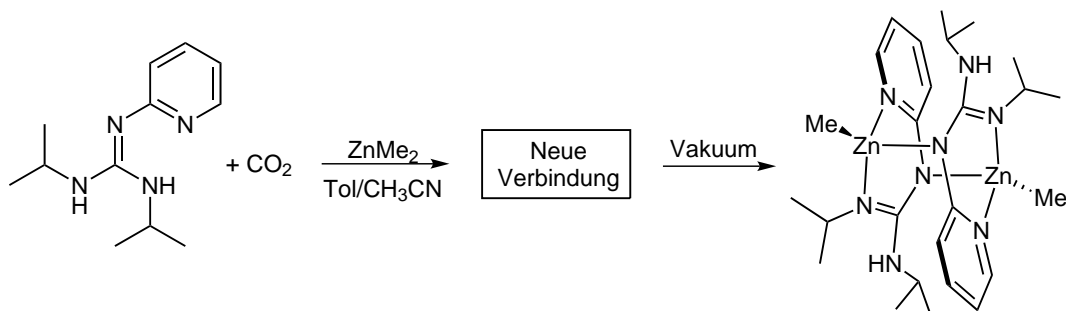
### 3.3.3 Umsetzung mit $\text{CO}_2$

Im einleitenden Kapitel 2.1.1 wurde bereits über die Möglichkeiten zur Insertion von  $\text{CO}_2$  in eine Zn-N-Amidbindung berichtet. Die Reaktivität der als Spezialfall einer solchen Zinkamidbindung anzusehenden Zinkguanidinatbindung wurde bereits am Beispiel der äußerst stabilen Dimere  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  und  $[(\mathbf{L}^2\text{H})\text{ZnMe}]_2$  untersucht. Dabei konnte keine Interaktion der Zinkguanidinate mit  $\text{CO}_2$  festgestellt werden (siehe Kapitel 3.3.1.4).

Unabhängig davon konnte laut Literatur auch mit Hilfe von freien Guanidinen ohne koordiniertes Metallzentrum eine Fixierung von  $\text{CO}_2$  erreicht werden. So isolierte Villiers *et al.* 2010 ein  $\text{CO}_2$ -Addukt des zyklischen Guanidins hppH (1,3,4,6,7,8-hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin).<sup>[164]</sup> Unter analogen Bedingungen wurde versucht die Guanidine

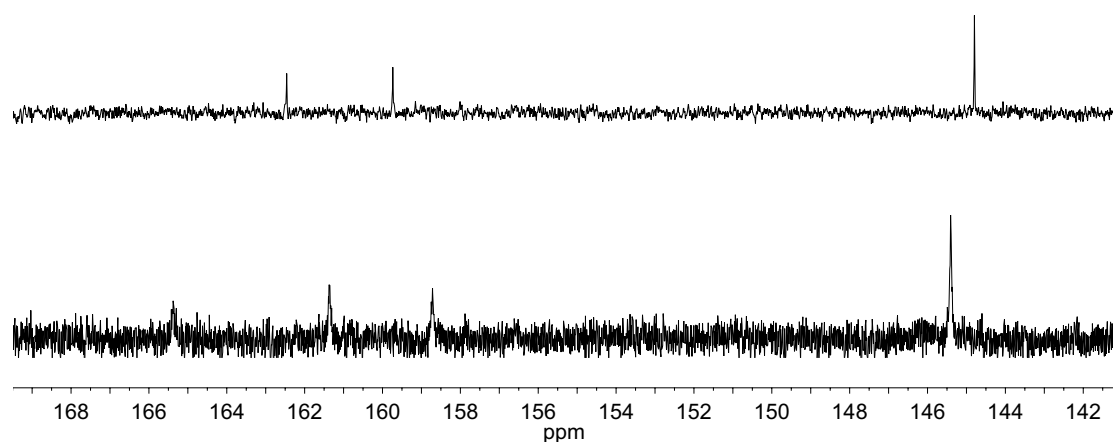
$\mathbf{L}^1\text{H}_2$  und  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$  mit  $\text{CO}_2$  umzusetzen, es konnte jedoch keinerlei Reaktion beobachtet werden.

Dennoch gelang es, eine Fixierung von  $\text{CO}_2$  mit Hilfe des  $\mathbf{L}^1\text{H}_2/\text{ZnMe}_2$ -Systems nachzuweisen. Dazu wurde der Ligand  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  unter einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre (etwa 1 atm) in Toluol gelöst und anschließend analog der Umsetzung zum monoanionischen Zinkguanidinat  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  bei Raumtemperatur mit einem Überschuss (2.5 Äquivalente)  $\text{ZnMe}_2$  versetzt. Durch die Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  kommt es nach etwa 30 Minuten zur Abscheidung eines weißen Feststoffes, nach 18 Stunden ist die Fällung abgeschlossen. Die in Toluol schwerlösliche Substanz löst sich gut in  $\text{CH}_3\text{CN}$  und sollte im Anschluss genauer untersucht werden, insbesondere auf möglicherweise enthaltenes  $\text{CO}_2$ . Dabei stellte sich heraus, dass die entstandene Verbindung bei vermindertem Druck im Feinvakuum nicht beständig ist und in den bekannten dimeren Komplex  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  übergeht, der dann erneut gut in Toluol löslich ist (Abbildung 3.3.16). Auch NMR-Spektren konnten dies bestätigen und außerdem zeigen, dass diese Umwandlung nach etwa 15 Minuten bei  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar abgeschlossen ist. Die vermutete Fixierung von  $\text{CO}_2$  scheint somit zwar vollständig umkehrbar zu sein, eine erneute reversible Bindung ist dann jedoch nicht mehr möglich, da das gegenüber  $\text{CO}_2$  unreaktive Dimer  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  entsteht.



**Abbildung 3.3.16.** Schematische Darstellung von Synthese und Zersetzung einer neuen  $\text{CO}_2$ -enthaltenden Verbindung.

Um eine eindeutigere NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindung zu ermöglichen, wurden Reaktionen in kleinem Maßstab in deuteriertem  $\text{CD}_3\text{CN}$  und  $\text{C}_6\text{D}_6$  als Reaktionsmedium durchgeführt. In beiden Lösungsmitteln läuft die Reaktion vollständig ab, ohne  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  als Nebenprodukt zu bilden. Da  $\text{ZnMe}_2$  nur als Lösung in un-deuterierten Lösungsmitteln kommerziell erhältlich ist und dadurch weiterhin intensive Lösungsmittelpeaks in den NMR-Spektren auftraten, wurde die Reaktion in  $\text{C}_6\text{D}_6$  durchgeführt, nach abgeschlossener Reaktion das Lösungsmittelgemisch ( $\text{C}_6\text{D}_6/\text{Toluol}$ ) dekantiert und der Rückstand im Argonstrom getrocknet. Anschließend wurde die Substanz in wenig  $\text{CD}_3\text{CN}$  gelöst. Auf diese Weise gelang es ohne die Anwendung von Vakuum die

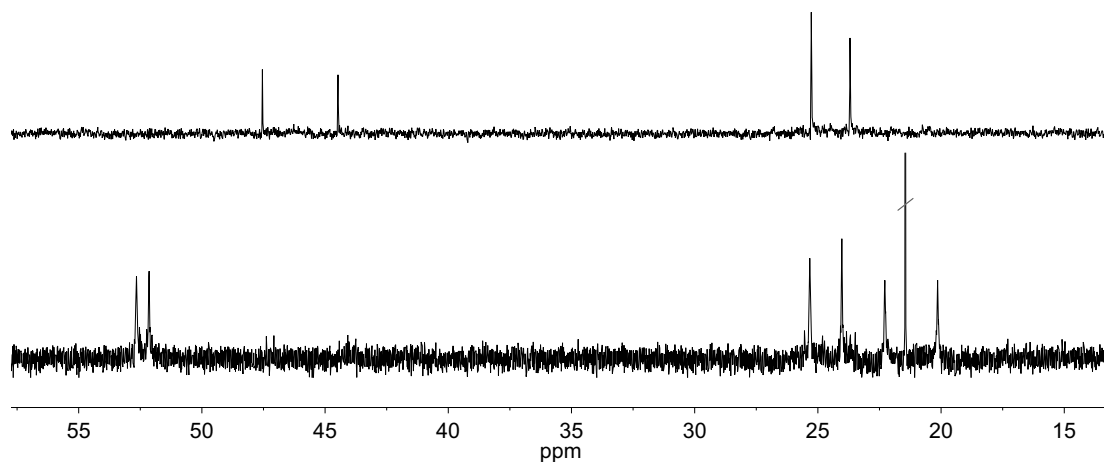


**Abbildung 3.3.17.** Ausschnitt der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  (100.56 MHz, *oben*) und der neuen  $\text{CO}_2$ -enthaltenden Verbindung (150.92 MHz, *unten*) in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

konzentrierten Proben zu erhalten, die für  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen erforderlich sind. Abbildung 3.3.17 zeigt einen Ausschnitt des so erhaltenen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung, das einen Nachweis für in der Verbindung fixiertes  $\text{CO}_2$  liefern konnte.

Das Spektrum des Dimers  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  (Abbildung 3.3.17, *oben*) zeigt Signale bei 144.80 ppm für eines der Kohlenstoffatome des Pyridinrestes ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ), bei 159.73 ppm für den quartären Kohlenstoff der Guanidineinheit und bei 162.36 ppm für das quartäre Kohlenstoffatom der Pyridineinheit ( $\text{C}_{\text{py}}$ ). Im entsprechenden Spektrum der neu erhaltenen Verbindung (Abbildung 3.3.17, *unten*) tritt neben den analogen, leicht verschobenen Peaks bei 145.41, 158.72 und 161.35 ppm ein zusätzliches Signal bei 165.38 ppm auf, in einem für Carbamatkohlenstoffatome charakteristischen Bereich (siehe auch Kapitel 3.1.1). Die Zuordnung der Signale wurde mit zweidimensionalen NMR-Experimenten abgesichert (HS-QC, HMBC). Damit konnte gezeigt werden, dass die hergestellte Verbindung gebundenes  $\text{CO}_2$  enthält. Freies  $\text{CO}_2$  zeigt in Vergleichsspektren aus der Literatur Verschiebungen von 124 ppm in ähnlich polarem  $\text{DMF-d}_7$ <sup>[165]</sup> und 125 ppm in  $\text{CS}_2$ <sup>[166]</sup>.

Es wurden weiterhin IR-Spektren aufgenommen, insbesondere um die  $\text{C}=\text{O}$ -Bindung der Verbindung genauer zu charakterisieren. Die Messungen wurden in  $\text{CD}_3\text{CN}$ -Lösung durchgeführt. Eine Interpretation des erhaltenen Spektrums auch im Vergleich zu dem des Dimers  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  stellte sich jedoch als schwierig heraus, da die  $\text{C}=\text{N}$ -Schwingungen des Guanidins etwa im gleichen Bereich zu sehen ist wie die erwartete  $\text{C}=\text{O}$ -Schwingung (bei etwa  $1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ ).



**Abbildung 3.3.18.** Ausschnitt der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von [(L<sup>1</sup>H)ZnMe]<sub>2</sub> (100.56 MHz, *oben*) und der neuen CO<sub>2</sub>-enthaltenden Verbindung (150.92 MHz, *unten*) in CD<sub>3</sub>CN.

Da es nicht gelang Kristalle der Verbindung zu erhalten, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren, sollte versucht werden weitere strukturelle Informationen aus den NMR-spektroskopischen Daten zu erhalten. In Abbildung 3.3.18 ist der Bereich der Alkylgruppen der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren dargestellt. Im Vergleich zu Verbindung [(L<sup>1</sup>H)ZnMe]<sub>2</sub> zeigt das Spektrum der neuen Verbindung Signale für die beiden CH-Einheiten der Isopropylgruppen, die mit 52.65 und 52.14 ppm deutlich tieffeldverschoben sind. Für die Signale der Methylgruppen tritt eine noch deutlichere Veränderung auf, es werden nun vier verschiedene Signale bei 25.33, 24.03, 22.28 und 20.14 ppm beobachtet. Der Peak bei 21.45 ppm ist der Methylgruppe des Lösungsmittels Toluol zuzuordnen. Das Auftreten von vier Methylsignalen deutet möglicherweise daraufhin, dass in dem entstandenen Komplex die freie Drehbarkeit der Methylgruppen der Isopropyleinheiten durch sterische Hinderung eingeschränkt ist. Die Freisetzung von CO<sub>2</sub> aus der Verbindung bei niedrigen Drücken spricht gegen eine starke Bindung des CO<sub>2</sub>, dennoch scheint die Verbindung sich in ihrem strukturellen Aufbau deutlich von dem monoanionischen Guanidinat [(L<sup>1</sup>H)ZnMe]<sub>2</sub> zu unterscheiden.

Abbildung 3.3.19 zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Verbindung. In Tabelle 3.3.3 sind die chemischen Verschiebungen der einzelnen Signale aufgeführt. Ebenso gezeigt sind die Daten der für einen Vergleich relevanten Komplexe [L<sup>1</sup>(ZnMe)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> und [(L<sup>1</sup>H)ZnMe]<sub>2</sub>, sowie die der strukturell nicht genauer charakterisierten Verbindung, die bei Anwesenheit von Wasserspuren bei der Umsetzung von L<sup>1</sup>H<sub>2</sub> mit ZnMe<sub>2</sub> bei Raumtemperatur entsteht

(siehe auch Kapitel 3.3.1.4). Der Vergleich der Daten zeigt, dass sich die neu dargestellte Verbindung mit  $\text{CO}_2$  deutlich von allen anderen mit  $\text{L}^1\text{H}_2$  erhaltenen Komplexen unterscheidet, einzelne Merkmale zeigen jedoch Ähnlichkeiten und lassen so Rückschlüsse über den Aufbau der neuen Verbindung zu.

Bei Betrachtung des  $^1\text{H}$ -Spektrums (Abbildung 3.3.19) fällt zunächst auf, dass anders als im Spektrum von  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  (siehe Abbildung 3.3.2) kein Signal auftritt, das einem NH-Proton zugeordnet werden könnte. Weiterhin erscheint das Signal der zinkgebundenen Methylgruppe deutlich hochfeldverschoben bei -1.23 ppm. Das Signal bei -0.67 ppm kann vermutlich freiem  $\text{ZnMe}_2$  zugeordnet werden. Auch die Signale bei 1.93, 2.33 und 7.10-7.30 ppm gehören nicht zum Spektrum der Verbindung und sind auf die Lösungsmittel  $\text{CD}_3\text{CN}$  und Toluol zurückzuführen. Die Protonen der aromatischen Pyridineinheit weisen Verschiebungen von 7.92, 7.66, 7.05 und 6.86 ppm auf und liegen damit gegenüber denen der Verbindung  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  tieffeldverschoben vor. Betrachtet man die Signale der Isopropylgruppen, so fällt auf, dass ähnlich wie im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung eine Aufspaltung der Methylsignale in mehrere Peaks auftritt. Dabei könne sechs Protonen dem Signal bei 1.25 ppm zugeordnet werden und jeweils drei Protonen den Signalen bei 1.40 und 1.29 ppm. Bei allen drei Signalen handelt es sich um verbreiterte Dubletts. Eine ähnliche Aufspaltung kann auch bei der Verbindung beobachtet werden, die aus  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  bei Anwesenheit von Wasser entsteht. Die beiden Signale für die Methinprotonen der Isopropylgruppe zeigen Verschiebungen von 4.29 und 3.95 ppm und weisen damit ähnlich wie

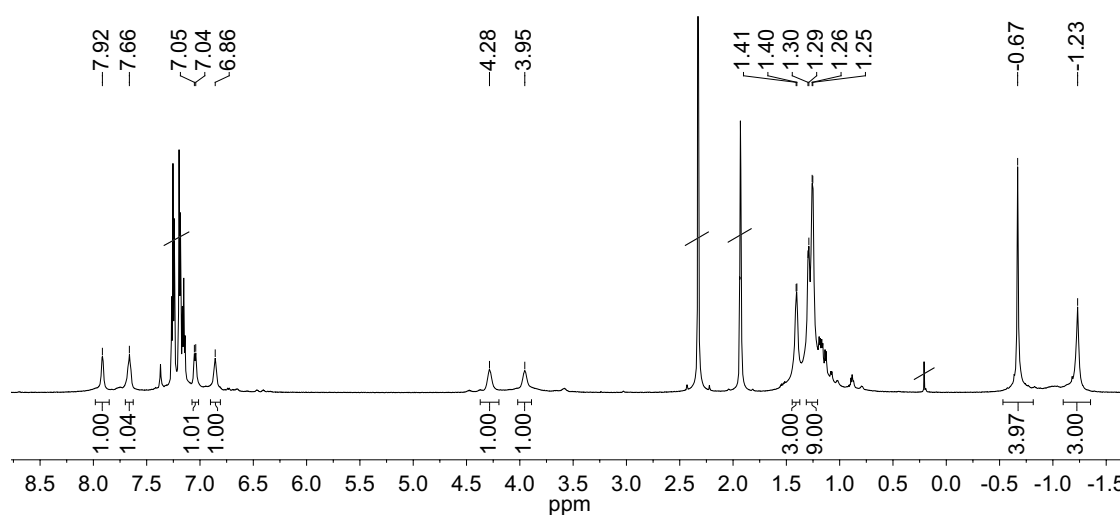


Abbildung 3.3.19.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (600.13 MHz) der neuen Verbindung in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

**Tabelle 3.3.3.**  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der neuen Verbindung im Vergleich zu denen der Komplexe  $[\mathbf{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$ ,  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  und dem Produkt  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Angegeben ist die chemische Verschiebung  $\delta$  in ppm.

	$[\mathbf{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$ (in $\text{C}_6\text{D}_6$ )	$[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$ (in $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2 + \text{H}_2\text{O}$ (in $\text{CD}_3\text{CN}$ )	Neue Verbindung (in $\text{CD}_3\text{CN}$ )
$\text{ZnMe}$	-0.32 (3H) -0.15 (3H)	0.73 (3H)	–	-1.23 (3H)
$\text{Me}_2\text{CH}$	1.30 (6H) 1.36 (6H)	1.09 (12H)	0.98 (3H) 1.15 (3H) 1.18 (6H)	1.26 (6H) 1.29 (3H) 1.40 (3H)
$\text{Me}_2\text{CH}$	4.04 (1H) 4.39 (1H)	3.51 (1H) 4.37 (1H)	3.32 (1H) 4.79 (1H)	3.95 (1H) 4.28 (1H)
$\text{NH}$	–	4.12 (1H)	3.93 (1H)	–
$\text{CH}_{\text{arom}}$	5.81 (1H) 6.64 (1H) 6.74 (1H) 7.04 (1H)	6.48 (1H) 6.62 (1H) 7.34 (1H) 7.65 (1H)	5.95 (1H) 7.10–6.92 (2H) 7.35 (1H)	6.86 (1H) 7.05 (1H) 7.66 (1H) 7.92 (1H)

die des dianionischen Guanidinats  $[\mathbf{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$  (siehe Abbildung 3.3.12) geringere Unterschiede in ihren chemischen Verschiebungen auf als die Methinprotonen in  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$ .

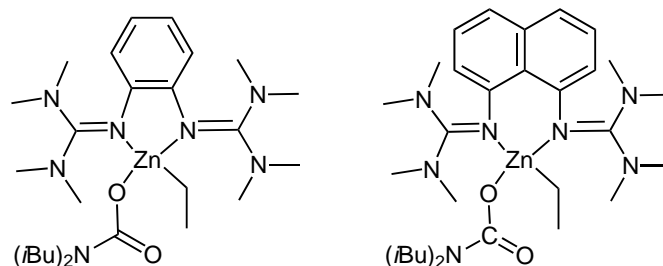
Diese Beobachtung könnte zusammen mit dem Fehlen eines NH-Signals auf eine erfolgte Insertion von  $\text{CO}_2$  in die NH-Bindung des Liganden  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  hinweisen. In der Literatur wurde bereits von Carbamaten berichtet, die mit Hilfe einer solchen Insertion in die NH-Bindung von Aminen erhalten wurden.<sup>[167,168]</sup> Im Falle des Guanidins  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  scheint die Insertion jedoch ausschließlich bei Anwesenheit von  $\text{ZnMe}_2$  stattzufinden, möglicherweise kann das entstehende Carbamat nur durch Koordination an ein Zinkatom stabilisiert werden.



## 4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten neue Zinkverbindungen mit stark nukleophilen Amidliganden synthetisiert werden. Zinkamide eignen sich zur Aktivierung von  $\text{CO}_2$ , wobei es zu einer Insertion des  $\text{CO}_2$ -Moleküls in die Zn-N-Bindung kommt. Auf diesem Weg wurden bereits in vorherigen Arbeiten die tetrameren Zinkcarbamate  $[\text{EtZnO}_2\text{CNR}_2]_4$  ( $\text{R} = i\text{Pr}$  und  $i\text{Bu}$ ) erhalten.<sup>[3]</sup> In der vorliegenden Arbeit wurde zunächst die Reaktivität dieser Verbindungen untersucht. Dabei konnte durch Verwendung der stark basischen Bisguanidine 1,2-Bis( $N,N,N',N'$ -tetramethylguanidino)benzol (btmgb) und 1,8-Bis( $N,N,N',N'$ -tetramethylguanidino)naphthalin (btmgn) die tetramere Einheit aufgespalten und die monomeren Zinkcarbamate  $[(\text{btmgb})\text{ZnEt}(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Bu})_2)]$  und  $[(\text{btmgn})\text{ZnEt}(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Bu})_2)]$  synthetisiert werden (Abbildung 4.0.1). Mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse konnte gezeigt werden, dass der Carbamatligand in  $[(\text{btmgn})\text{ZnEt}(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Bu})_2)]$   $\eta^1$ -koordiniert vorliegt. Eine monodentate Carbamatkoordination kommt in der Chemie der Metallcarbamate nur selten vor. Auch die Isolierung eines Alkylzinkcarbamats in monomerer Form ist äußerst ungewöhnlich.

Die Struktur des synthetisierten Komplexes regte zu weiteren Umsetzungen an. Durch Übertragung der zinkgebundenen Alkylgruppe des monomeren Alkylzinkcarbamats auf eine Lewisäure wie  $\text{B}(\text{C}_5\text{F}_6)_3$  sollte ein kationischer Zinkkomplex mit schwach koordinierendem Anion erzeugt werden. Durch einen Bindungsmoduswechsel des Carbamatliganden wurde eine Stabilisierung des kationischen Komplexes erwartet. Quantenchemische Rechnungen (B3LYP/6-31+G(d)) konnten eine chelatisierende  $\eta^2$ -Koordinat



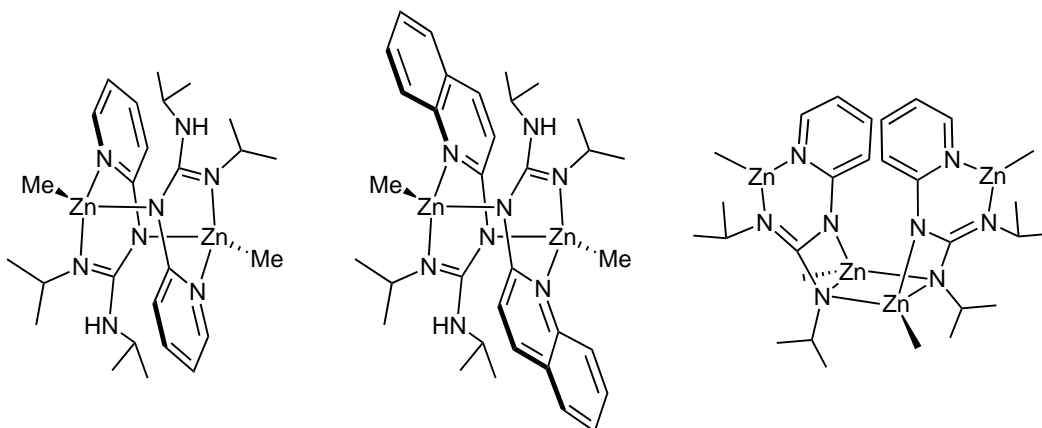
**Abbildung 4.0.1.** Schematische Darstellung der Zinkcarbamatkomplexe  $[(\text{btmgb})\text{ZnEt}(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Bu})_2)]$  (*links*) und  $[(\text{btmgn})\text{ZnEt}(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Bu})_2)]$  (*rechts*).

in der kationischen Modellverbindung  $[(\text{btmgn})\text{Zn}(\text{O}_2\text{CNMe}_2)]^+$  bestätigen. Experimente konnten schließlich zeigen, dass bei der Reaktion des Zinkcarbamats mit  $\text{B}(\text{C}_5\text{F}_6)_3$  die Übertragung der Alkylgruppe mit einer  $\beta$ -H-Eliminierung und einer daraus folgenden Freisetzung von Ethen konkurriert. Die Verwendung des entsprechenden Methylzinkcarbamats konnte diese Nebenreaktion zwar unterbinden, dennoch gelang keine Isolierung der kationischen Zinkverbindung.

Inspiziert von quantenchemischen Rechnungen, die zeigten, dass die Reaktivität von Alkylzinkamiden gegenüber  $\text{CO}_2$  entscheidend von der Basizität der verwendeten Amide abhängt, sollten im Folgenden Zinkguanidinate synthetisiert und anschließend deren Reaktivität untersucht werden. Wie bereits anhand der synthetisierten Carbamatkomplexe gezeigt werden konnte, sind Guanidine besonders elektronenreiche Verbindungen, die sich gut als Liganden für Zinkkomplexe eignen. Anionische Guanidinate bilden in Komplexen mit ihren Aminfunktionen Zinkamidbindungen aus.

Zunächst sollten mehrere trisubstituierte Guanidinliganden synthetisiert werden, die jeweils zwei NH-Funktionen enthalten und mit Hilfe von starken Basen in Guanidinate überführt werden können. Mit Hilfe einer  $\text{AlClMe}_2$ -katalysierten Guanidierung der entsprechenden Amine gelang die Darstellung der Guanidin-Pyridin-Hybridliganden  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  (2-(*N,N'*-Diisopropylguanidino)pyridin) und  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$  (2-(*N,N'*-Diisopropylguanidino)chinolin). Beide Liganden fluoreszieren und zeigen eine Emission im blauen Bereich, die mit Hilfe von Fluoreszenzspektren genauer untersucht wurde.

Durch Umsetzung der Liganden  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  und  $\mathbf{L}^2\text{H}_2$  mit  $\text{ZnMe}_2$  bei Raumtemperatur gelang es die entsprechenden monoanionischen Zinkguanidinate  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  und  $[(\mathbf{L}^2\text{H})\text{ZnMe}]_2$



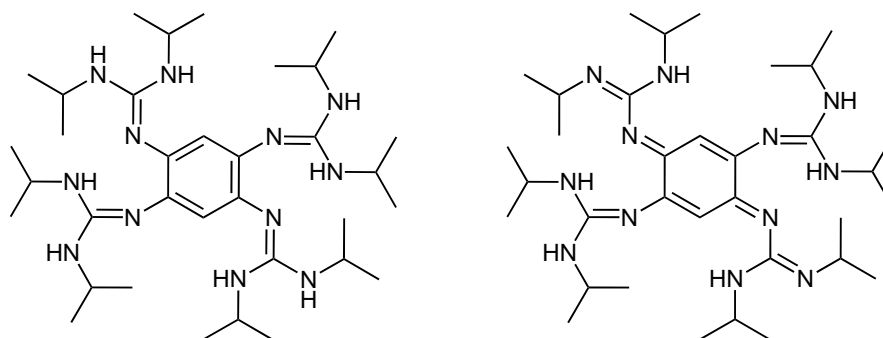
**Abbildung 4.0.2.** Schematische Darstellung der monoanionischen Zinkguanidinate  $[(\mathbf{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  (links) und  $[(\mathbf{L}^2\text{H})\text{ZnMe}]_2$  (Mitte), sowie dem dianionischen Zinkguanidin  $[\mathbf{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$  (rechts).

zu erhalten (Abbildung 4.0.2, *links* und *Mitte*). Die dimere Struktur beider Komplexe erwies sich als äußerst stabil. Versuche, diese mit Hilfe von koordinierenden Verbindungen wie  $\text{CH}_3\text{CN}$  oder Pyridin aufzubrechen, schlugen fehl. In weiteren Versuchen wurden die Guanidinatkomplexe mit  $\text{CO}_2$  umgesetzt, um eine mögliche Insertion in die Zinkamidbindung des Guanidinate zu untersuchen, auch hier konnte jedoch keine Reaktivität festgestellt werden.

Durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf  $75\text{ }^\circ\text{C}$  konnte außerdem eine vollständige Deprotonierung des Liganden  $\text{L}^1\text{H}_2$  durch  $\text{ZnMe}_2$  und die Bildung eines dianionischen Zinkguanidinate erreicht werden. Auch diese Verbindung liegt dimerisiert vor, was für zwei der vier Zinkatome zu der bevorzugten Koordinationszahl vier führt, während die beiden anderen Zinkatome lediglich dreifach koordiniert sind (Abbildung 4.0.2, *rechts*). Diese stellen damit niedrig koordinierte Metallzentren dar, die interessante Eigenschaften z.B. für Anwendungen in der Katalyse mit sich bringen. Versuche Verbindung  $[\text{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$  mit Pyridin oder auch  $\text{CO}_2$  umzusetzen führten zu einer Zersetzung des hoch wasserempfindlichen Komplexes.

Dennoch gelang es, eine Fixierung von  $\text{CO}_2$  mit Hilfe des  $\text{L}^1\text{H}_2/\text{ZnMe}_2$ -Systems nachzuweisen. Diese findet statt, wenn  $\text{L}^1\text{H}_2$  und  $\text{ZnMe}_2$  in Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  miteinander reagieren. Die entstandene  $\text{CO}_2$ -enthaltende Verbindung ist bei vermindertem Druck im Feinvakuum nicht beständig und geht in den dimeren Komplex  $[(\text{L}^1\text{H})\text{ZnMe}]_2$  über.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben den Liganden  $\text{L}^1\text{H}_2$  und  $\text{L}^2\text{H}_2$  noch zwei weitere trisubstituierte Guanidinliganden synthetisiert, die jeweils mehr als eine Guanidineinheit enthalten. Es handelt sich hierbei um das Bisguanidin  $\text{L}^3\text{H}_4$  (1,2-Bis( $N,N'$ -diisopropylguanidino)benzol) und das Tetrakisguanidin  $\text{L}^4\text{H}_8$  (1,2,4,5-Tetrakis( $N,N'$ -diisopropylguanidino)benzol). Die Synthese der Liganden gelang erneut durch eine katalytische Reaktion, wobei bei der Darstellung des Tetrakisguanidins die Verwendung von



**Abbildung 4.0.3.** Der Tetrakisguanidinligand  $\text{L}^4\text{H}_8$  (*links*) und seine oxidierte und deprotonierte Form  $\text{L}^4\text{H}_6$ .

Zn(OTf)<sub>2</sub> als Katalysator zum Erfolg führte. In anschließenden Experimenten konnte gezeigt werden, dass sich beide Liganden in ihren chemischen Eigenschaften deutlich voneinander unterscheiden. **L**<sup>4</sup>H<sub>8</sub> gehört der Verbindungsklasse der GFAs an (Abbildung 4.0.3, *links*) und zeigt die hierfür typischen Eigenschaften wie Redoxaktivität und hohe Basizität. Sowohl mit Luftsauerstoff als auch mit den Oxidationsmitteln I<sub>2</sub> und AgPF<sub>6</sub> konnte eine Zwei-Elektronen-Oxidation der Verbindung beobachtet werden. Das Redoxverhalten wurde auch mit CV-Messungen genauer untersucht. Im Gegensatz zu den Oxidationsprodukten bereits bekannter GFAs enthält die oxidierte Verbindung **L**<sup>4</sup>H<sub>8</sub><sup>2+</sup> reaktive NH-Funktionen, die eine Deprotonierung des geladenen Moleküls zulassen. Es konnte schließlich die neutrale Verbindung **L**<sup>4</sup>H<sub>6</sub> isoliert werden (Abbildung 4.0.3, *rechts*), die bestätigt, dass **L**<sup>4</sup>H<sub>8</sub> gleichzeitig als Elektronen- und Protonendonator wirken kann. Die neue Verbindung ist damit möglicherweise interessant für den Einsatz in Oxidationsreaktionen mit molekularem Sauerstoff. Erste quantenchemische Rechnungen zur Reaktivität der Verbindung gegenüber kleinen Molekülen wurden bereits durchgeführt (B3LYP/6-311g(d,p)). Des Weiteren wurde der erste Metallkomplex des Liganden **L**<sup>4</sup>H<sub>8</sub> synthetisiert. Die zweikernige Zinkverbindung [(**L**<sup>4</sup>H<sub>8</sub>)(ZnCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] konnte erste Erkenntnisse zur Koordinationschemie des neuen redoxaktiven Liganden liefern.

# 5 Experimenteller Teil

## 5.1 Allgemeine Informationen

### DFT-Rechnungen

Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Programm *Gaussian03, Revision E.01* <sup>[169]</sup> bzw. mit *Gaussian09, Revision A.02* <sup>[170]</sup> durchgeführt. Hierzu wurde ein B3LYP-Funktional <sup>[171–173]</sup> verwendet und die Basissätze entsprechend ausgewählt. Es kamen die Pople-Basissätze 6-31+G(d) und 6-311G(d,p), <sup>[174–176]</sup> sowie der def2-TZVP-Basissatz („triple zeta valence“ plus Polarisationsfunktionen) <sup>[177]</sup> zum Einsatz.

### NMR Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker DRX 200 (200.13 MHz) mit Temperatureinheit, einem Bruker Avance II 400 (399.89 MHz) und einem Bruker Avance III 600 (600.13 MHz) mit Kryo-Probenkopf aufgenommen.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor der Verwendung entgast und unter einer Argon-Atmosphäre und über Molekularsieb entsprechender Porengröße gelagert. Bei empfindlichen Verbindungen wurden für die Probenvorbereitung abschmelzbare NMR-Röhrchen mit Schlenk-Aufsatz verwendet, um Messungen unter wasserfreien Bedingungen zu ermöglichen.

Die Spektren wurden auf das verwendete deuterierte Lösungsmittel kalibriert (relativ zu TMS): <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 5.32$  ppm,  $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1.93$  ppm,  $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = 7.15$  ppm,  $\delta(\text{Toluol-d}_8) = 2.03$  ppm,  $\delta(\text{D}_2\text{O}) = 4.67$  ppm. <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 53.80$  ppm,  $\delta(\text{CD}_3\text{CN}) = 1.30$  bzw. 118.20 ppm,  $\delta(\text{C}_6\text{D}_6) = 128.00$  ppm,  $\delta(\text{Toluol-d}_8) = 20.40$  ppm. Für die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren in D<sub>2</sub>O wurde 1,4-Dioxan als interner Standard verwendet mit  $\delta(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2) = 67.19$  ppm.

Die chemische Verschiebung  $\delta$  wird in parts per million (ppm) und die Kopplungskonstanten  $J$  in Hertz (Hz) angegeben. Bedeutung der Abkürzungen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, sept = Septett, m = Multipllett, br = breit.

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

### Massenspektren

Die Massenspektren wurden im MS-Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg gemessen. Die EI<sup>+</sup>- und FAB<sup>+</sup>-Spektren (Matrix = o-Nitrophenyl-octylether (NPOE)) wurden auf einem JEOL JMS-700 gemessen, auf dem auch die HR-Spektren aufgenommen wurden. Die ESI<sup>+</sup>-Spektren wurden auf einem Bruker ApexQe hybrid 9.4 T FT-ICR aufgenommen.

### Elementaranalysen

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

### IR-Spektren

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

### UV/Vis-Spektren

Die UV/Vis-Spektren wurden als Lösungen in den angegebenen Lösungsmitteln aufgenommen. Die Messung der Spektren erfolgte auf einem Varian Cary 5000 UV/Vis/NIR-Spektrometer.

### Fluoreszenz-Spektren

Die Fluoreszenz-Spektren wurden als Lösungen in den angegebenen Lösungsmitteln aufgenommen. Die Messung der Spektren erfolgte auf einem Varian Cary-Eclipse Fluoreszenzspektrometer.

### Kristallstrukturen

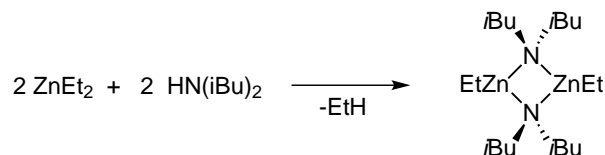
Die Aufnahme der Messdaten für die Kristallstrukturanalyse erfolgte auf einem Bruker AXS Smart1000 CCD Diffraktometer mit MoK $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Die Lösung der Strukturen erfolgte mit direkten Methoden und die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate  $F^2$ . Die Berechnungen erfolgten mit SADABS-2004/1<sup>[178]</sup>, SHELXL-97<sup>[179]</sup> und SHELXS-97<sup>[180]</sup>.

### Reagenzien und Lösungsmittel

Alle Reaktionen wurden unter einer inerten Argon-Atmosphäre nach Standard Schlenk-Technik durchgeführt. Besonders luftempfindliche Reagenzien wurden in einer Glovebox aufbewahrt und abgewogen. Die verwendeten Lösungsmittel wurden von der Chemikalienausgabe des Chemischen Instituts der Universität Heidelberg bezogen. Sie wurden vor ihrer Verwendung entsprechend den üblichen Methoden destilliert, entgast und unter Schutzgas-Atmosphäre sowie über Molekularsieb entsprechender Porengröße gelagert. Weitere Chemikalien und Reagenzien wurden von kommerziellen Quellen (Sigma-Aldrich, Acros Organics, Strem oder ABCR) bezogen und, sofern nicht anders vermerkt, ohne weitere Reinigung eingesetzt.

## 5.2 Synthesen der Zinkcarbamatkomplexe

### 5.2.1 Synthese von Ethylzinkdiisobutylamid ( $[\text{EtZnN}(\text{iBu})_2]_2$ )<sup>[3]</sup>



#### Ansatz:

40 ml	(60 mmol)	Diethylzink (1.5 M in Toluol)
10.4 ml	(60 mmol)	Diisobutylamin (abs.)
90 ml		Toluol (abs.)

#### Synthesebeschreibung:

Es wurden 10.4 ml (60 mmol) Diisobutylamin in 90 ml Toluol gelöst und anschließend 40 ml (60 mmol) Diethylzink mit Hilfe einer Spritze zugetropft. Die Reaktionslösung wurde 3 h bei 70 °C gerührt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Das entstandene Produkt wurde in Lösung und ohne weitere Aufreinigung in der nachfolgenden Reaktion eingesetzt.

#### <sup>1</sup>H-NMR (199.92 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>)

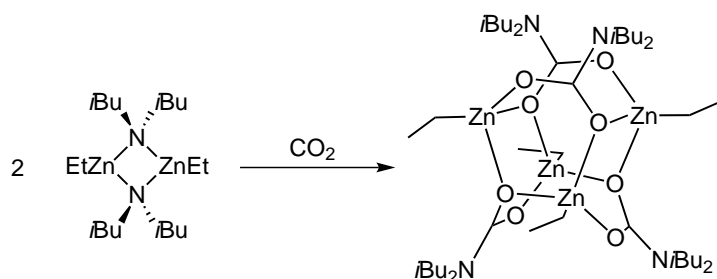
$\delta = 0.22$  (q,  $^3J = 8.31$  Hz, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ ),  $0.71$  (d,  $^3J = 6.61$  Hz, 12H,  $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $1.30$  (t,  $^3J = 8.14$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ ),  $1.51$  (m, 2H,  $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $2.12$  (t,  $^3J = 7.11$  Hz, 4H,  $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ).

#### <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (50.28 MHz, Toluol-d<sub>8</sub>)

$\delta = 4.39$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ ),  $12.28$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ ),  $20.66$  ( $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $28.36$  ( $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $58.03$  ( $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ).



## 5.2.2 Synthese von Ethylzinkdiisobutylcarbamat

**Synthesebeschreibung:**

In die nicht weiter aufgereinigte, auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung des Ethylzinkdiisobutylamids wurde 30 min  $\text{CO}_2$  mit geringem Druck über eine Kanüle eingeleitet. Das  $\text{CO}_2$  wird dabei vor den Eintritt in die Lösung über eine Säule mit Phosphorpentoxid-Trockenmittel geleitet, um Wasserspuren zu entfernen. Das Produkt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als farbloses Öl erhalten, welches aus Hexan bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  umkristallisiert werden konnte. Es wurden 13.8 g (87 %, 13 mmol) farblose Kristalle erhalten.

 **$^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )**

$\delta = 0.66$  (m, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ ,  $^3\text{J} = 6.48$  Hz),  $0.83$  (d, 12H,  $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ,  $^3\text{J} = 6.80$  Hz),  $1.65$  (t, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ ,  $^3\text{J} = 7.92$  Hz),  $1.95$  (m, 2H,  $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $3.10$  (d, 4H,  $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ,  $^3\text{J} = 7.60$  Hz).

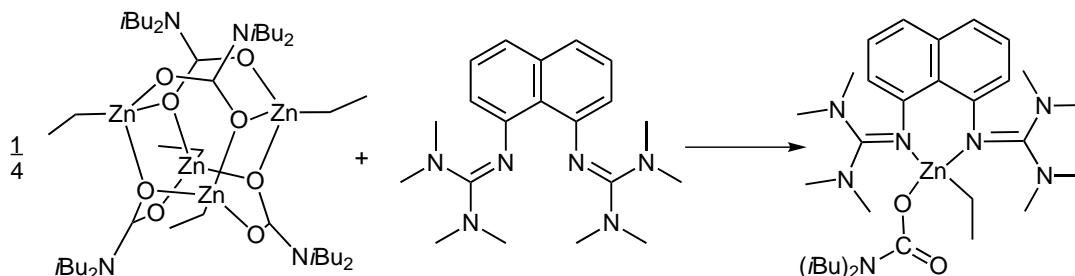
 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )**

$\delta = -1.52$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ ),  $13.01$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ ),  $20.38$  ( $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $27.59$  ( $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $55.39$  ( $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $164.64$  ( $\text{CO}_2$ ).

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2963, 2940, 2897, 2855, 1568$  (CO),  $1499$  (CO),  $1474, 1433, 1389, 1368, 1341, 1273, 1192, 1103, 986, 949, 918, 891, 849, 822, 806, 694, 648, 613, 517, 457$ .

### 5.2.3 Synthese von $[(\text{btmgn})\text{ZnEt}(\text{O}_2\text{CN}(i\text{Bu})_2)]$



#### Ansatz:

0.50 g	(0.47 mmol)	Ethylzinkdiisobutylcarbamate
0.67 g	(1.88 mmol)	1,8-Bis( <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)naphthalin (btmgn)
9 ml		Toluol abs.

#### Synthesebeschreibung:

Zu einer Lösung von Ethylzinkdiisobutylcarbamate (0.50 g, 0.47 mmol) in 5 ml abs. Toluol wurde eine Lösung von 0.67 g (1.88 mmol) 1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)naphthalin in 4 ml abs. Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff in Toluol bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  umkristallisiert. Es konnten 0.96 g farblose Kristalle erhalten werden (1.54 mmol, 82 %), die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

#### $^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, Toluol- $d_8$ ):

$\delta = 0.33$  (q,  $^3J = 8.07$  Hz, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ ),  $0.96$  (d,  $^3J = 6.64$  Hz, 12H,  $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $1.45$  (t,  $^3J = 8.07$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ ),  $2.11$  (br, 2H,  $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $2.16$  (s, 12H,  $\text{Me}_2\text{N}$ ),  $2.64/3.08$  (s, 12 H,  $\text{Me}_2\text{N}$ ),  $3.19$  (d,  $^3J = 7.04$  Hz, 4H,  $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $6.12$  (d,  $^3J_{4-3} = 7.36$  Hz, 2H, H4/5),  $7.08$  (t,  $^3J = 7.73$  Hz),  $7.30$  (d,  $^3J_{2-3} = 8.13$  Hz, 2H, H2/7).

#### $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.92 MHz, Toluol- $d_8$ ):

$\delta = 1.36$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ ),  $14.70$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ ),  $21.29$  ( $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $28.91$  ( $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $38.84/39.48/41.52$  ( $\text{Me}_2\text{N}$ ),  $57.89$  ( $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $117.70$  ( $C_{\text{arom}}$ ),  $122.76$  ( $C_{\text{arom}}$ ),  $125.84$  ( $C_{\text{arom}}$ ),  $129.26$  ( $C_{\text{arom}}$ ),  $138.35$  ( $C_{\text{arom}}$ ),  $148.19$  ( $C_{\text{arom}}$ ),  $162.44$  ( $\text{CO}_2$ ),  $164.56$  ( $\text{N}=\text{CNN}$ ).

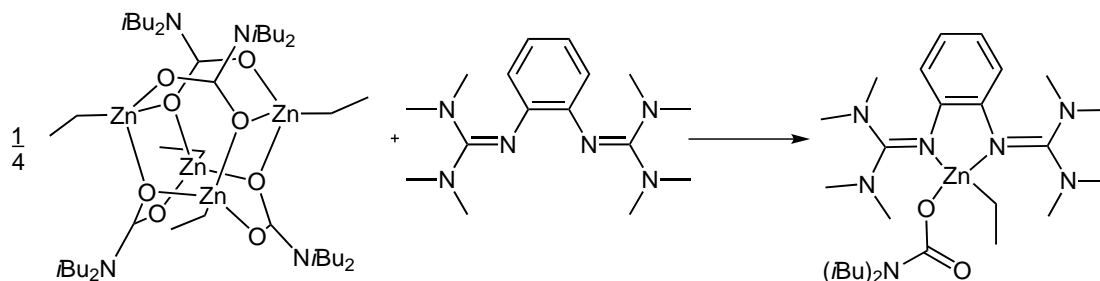
**Elementaranalyse ( $C_{31}H_{53}N_7O_2Zn$ , MW: 621.19):**

ber.: C: 59.94 H: 8.60 N: 15.78 %.

gef.: C: 60.85 H: 8.58 N: 15.37 %.

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3053, 2866, 2822, 2708, 2372, 1599$  (CO),  $1555$  (CO), 1466, 1335, 1269, 1238, 1157, 1063, 999, 934, 849, 806, 773, 696, 594, 486.

5.2.4 Synthese von  $[(\text{btmgb})\text{ZnEt}(\text{O}_2\text{CN}(\text{iBu})_2)]$ **Ansatz:**

0.53 g	(0.50 mmol)	Ethylzinkdiisobutylcarbamate
0.61 g	(2.00 mmol)	1,8-Bis( <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)benzol (btmgb)
10 ml		Toluol abs.

**Synthesebeschreibung:**

Zu einer Lösung von Ethylzinkdiisobutylcarbamate (0.53 g, 0.50 mmol) in 5 ml abs. Toluol wurde eine Lösung von 0.61 g (2.00 mmol) 1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol in 5 ml abs. Toluol gegeben. Die Reaktionslösung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff in Hexan gelöst. Bei -20 °C konnte das weiße Produkt erhalten werden.

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

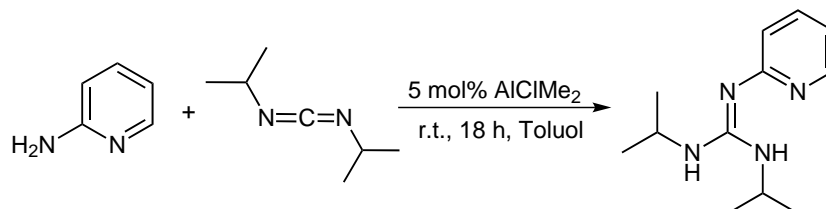
$\delta = 0.46$  (br, 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ ),  $0.94$  (d,  $^3J = 6.80$  Hz, 12H,  $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $1.65$  (t,  $^3J = 8.00$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ ),  $2.09$  (m, 2H,  $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $2.52$  (s, 24H,  $\text{Me}_2\text{N}$ ),  $3.25$  (d,  $^3J = 7.20$  Hz, 4H,  $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $6.35$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $6.80$  (m, 2H,  $\text{CH}_{\text{arom}}$ ).

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

$\delta = 2.11$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ ),  $14.27$  ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Zn}$ ),  $20.87$  ( $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $28.17$  ( $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $39.56$  ( $\text{Me}_2\text{N}$ ),  $56.00$  ( $\text{Me}_2\text{CHCH}_2$ ),  $119.80$  ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $121.15$  ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $142.41$  ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ),  $163.36$  ( $\text{CO}_2$ ),  $165.27$  ( $\text{N}=\text{CNN}$ ).

## 5.3 Synthesen der Liganden

### 5.3.1 Synthese von 2-(*N,N'*-Diisopropylguanidino)pyridin ( $L^1H_2$ )



#### Ansatz:

0.93 ml	(6.00 mmol)	<i>N,N'</i> -Diisopropylcarbodiimid
0.56 g	(6.00 mmol)	2-Aminopyridin
0.33 ml	(0.30 mmol)	Dimethylaluminiumchlorid (0.9 M in Heptan)
15 ml		Toluol abs.

#### Synthesebeschreibung:

Zu einer Lösung von 2-Aminopyridin (0.56 g, 6.00 mmol) in 15 ml abs. Toluol wurden 0.93 ml *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (0.76 g, 6.00 mmol) gegeben. Anschließend wurden 5 mol% des Katalysators  $AlClMe_2$  (0.33 ml einer 0.9 M Lösung in Heptan) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt konnte nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhalten werden, welches durch Sublimation bei 90 °C und  $10^{-2}$  mbar gereinigt wurde. Es konnten 1.19 g weißes Produkt erhalten werden (90 % 5.42 mmol).

#### $^1H$ -NMR (399.89 MHz, $C_6D_6$ ):

$\delta = 1.03$  (d,  $^3J = 6.43$  Hz, 12H,  $Me_2CHN$ ), 3.83 (br, 2H,  $Me_2CHN$ ), 6.41 (m, 1H,  $CH_{py}$ ), 7.18 (m, 1H,  $CH_{py}$ ), 7.24 (m, 1H,  $CH_{py}$ ), 8.16 (m, 1H,  $CH_{py}$ ).

#### $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.56 MHz, $C_6D_6$ ):

$\delta = 23.43$  ( $Me_2CHN$ ), 42.65 ( $Me_2CHN$ ), 114.22 ( $CH_{py}$ ), 121.16 ( $CH_{py}$ ), 136.78 ( $CH_{py}$ ), 145.48 ( $CH_{py}$ ), 153.88 ( $N=CNN$ ), 164.37 ( $C_{py}$ ).

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

$m/z = 220.1695$  ( $[M]^+$ , 88.2 %).

$[C_{12}H_{20}N_4]^+$	ber.: 220.1688	
$[M]^+$ (88.2 %)	gef.: 220.1695	Diff.: +0.7 mmu.
$[C_9H_{13}N_4]^+$	ber.: 177.1140	
$[M-iPr]^+$ (18.4 %)	gef.: 177.1141	Diff.: +0.1 mmu.
$[C_9H_{12}N_3]^+$	ber.: 162.1031	
$[M-NHiPr]^+$ (25.6 %)	gef.: 162.1011	Diff.: -2.0 mmu.
$[C_6H_6N_3]^+$	ber.: 120.0562	
$[M-N(iPr)_2]^+$ (100.0 %)	gef.: 120.0562	Diff.: +0.0 mmu.
$[C_5H_6N_2]^+$	ber.: 94.0531	
$[M-(iPrN)_2C]^+$ (48.8 %)	gef.: 94.0535	Diff.: +0.4 mmu.

**Elementaranalyse (C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>4</sub>, MW: 220.31):**

ber.: C: 65.42 H: 9.15 N: 25.43 %.

gef.: C: 65.32 H: 9.04 N: 25.52 %.

**IR-Spektrum (CsI-Pressling):**

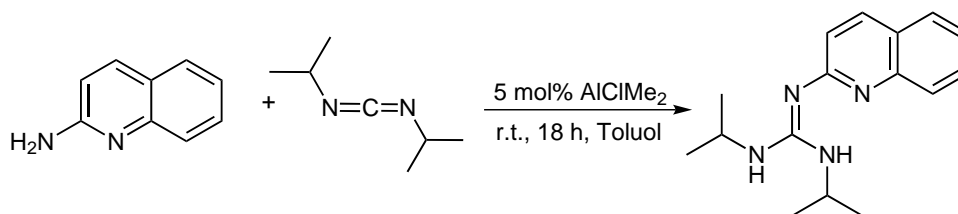
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3383\text{m}, 2970\text{m}, 2928\text{w}, 1616\text{s}, 1589\text{vs}, 1551\text{s}, 1462\text{m}, 1431\text{vs}, 1404\text{w}, 1381\text{w}, 1335\text{m}, 1180\text{m}, 1142\text{w}, 1126\text{w}, 787\text{m}, 729\text{m}.$

**UV/Vis-Spektrum (CH<sub>3</sub>CN, c = 4.230 · 10<sup>-5</sup>, d = 1 cm):**

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) = 212 (6384), 273 (21738), 313 (10453).

**Fluoreszenz-Spektrum (CH<sub>3</sub>CN):**

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm} = 351$  ( $\lambda_{\text{Anr}} = 293 \text{ nm}$ ), 413 ( $\lambda_{\text{Anr}} = 348 \text{ nm}$ ).

5.3.2 Synthese von 2-(*N,N'*-Diisopropylguanidino)chinolin ( $L^2H_2$ )**Ansatz:**

0.62 ml	(4.00 mmol)	<i>N,N'</i> -Diisopropylcarbodiimid
0.58 g	(4.00 mmol)	2-Aminochinolin
0.24 ml	(0.20 mmol)	Dimethylaluminiumchlorid (0.9 M in Heptan)
30 ml		Toluol abs.

**Synthesebeschreibung:**

Zu einer Lösung von 2-Aminochinolin (0.62 g, 4.00 mmol) in 30 ml abs. Toluol wurden 0.62 ml *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (0.50 g, 4.00 mmol) gegeben. Anschließend wurden 5 mol% des Katalysators  $AlClMe_2$  (0.24 ml einer 0.9 M Lösung in Heptan) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt konnte nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhalten werden, welches durch Sublimation bei 100 °C und  $10^{-2}$  mbar gereinigt wurde. Es konnten 0.82 g weißes Produkt erhalten werden (75 %, 3.03 mmol). Durch Umskristallisation aus Acetonitril konnten farblose Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

 **$^1H$ -NMR (399.89 MHz,  $C_6D_6$ ):**

$\delta = 1.04$  (d,  $^3J = 6.48$  Hz, 12H,  $Me_2CHN$ ), 3.81 (br, 2H,  $Me_2CHN$ ), 7.10 (m, 1H,  $CH_{qu}$ ), 7.31 (m, 1H,  $CH_{qu}$ ), 7.37-7.43 (m, 2H,  $CH_{qu}$ ), 7.51 (d,  $^3J = 8.83$  Hz, 1H,  $CH_{qu}$ ), 7.83 (d,  $^3J = 6.29$  Hz, 1H,  $CH_{qu}$ ).

 **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.56 MHz,  $C_6D_6$ ):**

$\delta = 23.32$  ( $Me_2CHN$ ), 42.62 ( $Me_2CHN$ ), 122.62 ( $CH_{qu}$ ), 123.80 ( $CH_{qu}$ ), 124.64 ( $C_{qu}$ ), 126.34 ( $CH_{qu}$ ), 127.63 ( $CH_{qu}$ ), 128.75 ( $CH_{qu}$ ), 136.11 ( $CH_{qu}$ ), 147.19 ( $C_{qu}$ ), 155.21 ( $N=CNN$ ), 163.86 ( $C_{qu}$ ).

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

$m/z = 270.1844$  ( $[M]^+$ , 93.7 %).

$[C_{16}H_{22}N_4]^+$ $[M]^+$ (93.7 %)	ber.: 270.1844 gef.: 270.1868	Diff.: +2.4 mmu.
$[C_{13}H_{15}N_4]^+$ $[M-iPr]^+$ (17.6 %)	ber.: 227.1296 gef.: 227.1297	Diff.: +0.1 mmu.
$[C_{13}H_{14}N_3]^+$ $[M-NHiPr]^+$ (17.8 %)	ber.: 212.1188 gef.: 212.1187	Diff.: -0.1 mmu.
$[C_{10}H_8N_3]^+$ $[M-N(iPr)_2]^+$ (100.0 %)	ber.: 170.0718 gef.: 170.0734	Diff.: +1.6 mmu.
$[C_9H_9N_2]^+$ $[M-C_7H_{13}N_2]^+$ (64.5 %)	ber.: 145.0766 gef.: 145.0768	Diff.: +0.2 mmu.

**Elementaranalyse (C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>, MW: 270.37):**

ber.: C: 71.08 H: 8.20 N: 20.72 %.

gef.: C: 71.14 H: 8.17 N: 20.79 %.

**IR-Spektrum (CsI-Pressling):**

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3441\text{m}, 3047\text{w}, 2978\text{m}, 1627\text{s}, 1585\text{vs}, 1551\text{vs}, 1500\text{s}, 1467\text{m}, 1420\text{vs}, 1405\text{s}, 1325\text{s}, 1174\text{s}, 1140\text{m}, 838\text{s}, 764\text{w}.$

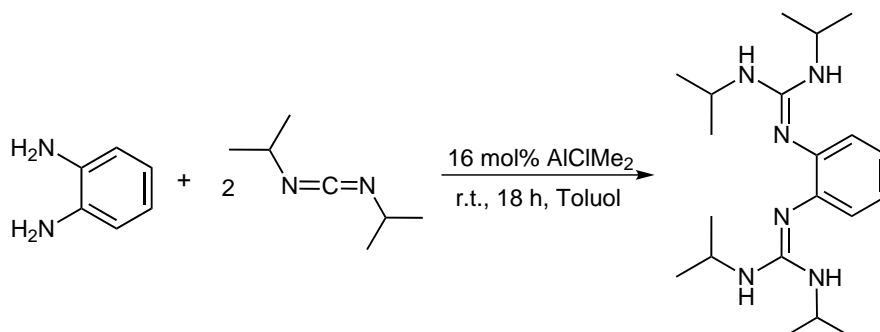
**UV/Vis-Spektrum (CH<sub>3</sub>CN, c = 2.867 · 10<sup>-5</sup>, d = 1 cm):**

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm} (\epsilon/\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}) = 209 (35396), 267/286/295 (27434/21281/17852), 349/64 (13271/11982).$

**Fluoreszenz-Spektrum (CH<sub>3</sub>CN,  $\lambda_{\text{Anr}} = 349 \text{ nm}$ ):**

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm} = 402.$



5.3.3 Synthese von 1,2-Bis(*N,N'*-diisopropylguanidino)-benzol ( $L^3H_4$ )**Ansatz:**

0.93 ml	(6.00 mmol)	<i>N,N'</i> -Diisopropylcarbodiimid
0.32 g	(3.00 mmol)	1,2-Diaminobenzol
0.54 ml	(0.49 mmol)	Dimethylaluminiumchlorid (0.9 M in Heptan)
10 ml		Toluol abs.

**Synthesebeschreibung:**

Zu einer Lösung von 1,2-Diaminobenzol (0.32 g, 3.00 mmol) in 10 ml abs. Toluol wurden 0.93 ml *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (0.76 g, 6.00 mmol) gegeben. Anschließend wurden 16 mol% des Katalysators  $AlClMe_2$  (0.54 ml einer 0.9 M Lösung in Heptan) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Rohprodukt konnte nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhalten werden. Nach Umkristallisieren in *n*-Hexan konnten 395 mg farblose bis leicht gelbliche Kristalle erhalten werden (37 %, 1.10 mmol), die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

 **$^1H$ -NMR (399.89 MHz,  $C_6D_6$ ):**

$\delta = 0.98$  (br, 24H,  $Me_2CHN$ ), 3.64 (br, 8H,  $Me_2CHN / NH$ ) 7.03 (br, 2H,  $CH_{arom}$ ), 7.25 (br, 2H,  $CH_{arom}$ ).

 **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.56 MHz,  $C_6D_6$ ):**

$\delta = 23.51$  ( $Me_2CHN$ ), 43.34 ( $Me_2CHN$ ), 122.85 ( $CH_{arom}$ ), 125.33 ( $CH_{arom}$ ), 143.71 ( $C_{arom}$ ), 148.68 ( $N=CNN$ ).

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

$m/z = 360.3001$  ( $[M]^+$ , 100.0 %).

$[C_{20}H_{36}N_6]^+$ $[M]^+$ (100.0 %)	ber.: 360.3001 gef.: 360.2987	Diff.: -1.4 mmu.
$[C_{17}H_{26}N_5]^+$ $[M-NHiPr]^+$ (12.0 %)	ber.: 300.2188 gef.: 300.2195	Diff.: +0.7 mmu.
$[C_{13}H_{22}N_4]^+$ $[M-(iPrN)_2C]^+$ (60.1 %)	ber.: 234.1844 gef.: 234.1844	Diff.: +0.0 mmu.
$[C_{10}H_{13}N_3]^+$ $[M-C_{10}H_{234}N_3]^+$ (83.6 %)	ber.: 175.1110 gef.: 175.1084	Diff.: -2.6 mmu.
$[C_6H_8N_2]^+$ $[M-2(iPrN)_2C]^+$ (61.9 %)	ber.: 108.0688 gef.: 108.0692	Diff.: +0.4 mmu.

**Elementaranalyse (C<sub>20</sub>H<sub>36</sub>N<sub>6</sub>, MW: 360.54):**

ber.: C: 66.63 H: 10.06 N: 23.31%.

gef.: C: 66.56 H: 10.11 N: 23.24%.

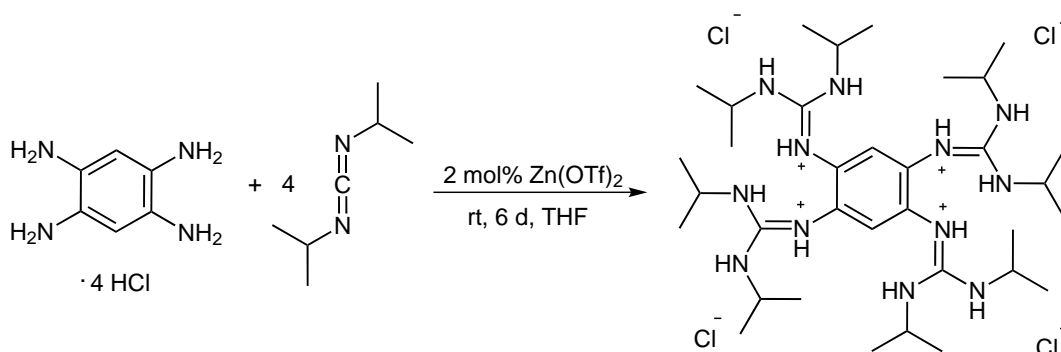
**IR-Spektrum (CsI-Pressling, cm<sup>-1</sup>):**

$\tilde{\nu} = 3437w, 3402w, 3345m, 3248w, 3051w, 2967m, 2932w, 2866w, 1639vs, 1624vs, 1578s, 1543s, 1508s, 1477m, 1366m, 1327m, 1269s, 1254vs, 1227m, 1165vs, 1130s, 1107w, 1061w, 1034w, 930w, 864w, 814w, 756s, 702m, 652w.$

**UV/Vis-Spektrum (CH<sub>3</sub>CN):**

$\lambda_{max}/nm = 217, 245, 269, 301.$

### 5.3.4 Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-diisopropylguanidino)-benzol - Tetrahydrochlorid ( $[L^4H_{12}]Cl_4$ )



#### Ansatz:

0.62 ml	(4.00 mmol)	<i>N,N'</i> -Diisopropylcarbodiimid
0.28 g	(1.00 mmol)	1,2,4,5-Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid
7 mg	(0.02 mmol)	Zinktriflat
10 ml		THF abs.

#### Synthesebeschreibung:

Es wurden 0.28 g (1.00 mmol) 1,2,4,5-Tetraaminobenzol Tetrahydrochlorid und 2 mol% (7 mg) des Katalysators  $Zn(OTf)_2$  vorgelegt und in 10 ml abs. THF suspendiert. Anschließend wurden 0.62 ml *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (0.50 g, 4.00 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für 6 d bei Raumtemperatur gerührt. Nach abgeschlossener Reaktion wurde der Feststoff unter Argon abfiltriert und 3 Mal mit je 5 ml  $CH_2Cl_2$  gewaschen. Nach Trocknen im Hochvakuum konnten 0.58 g hellrosa Produkt erhalten werden (74 %, 0.74 mmol). Kristalle, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten aus  $CH_3CN$  bei Raumtemperatur erhalten werden.

#### $^1H$ -NMR (600.13 MHz, $D_2O$ ):

$\delta = 1.14$  (d,  $^3J = 6.12$  Hz, 48H,  $Me_2CHN$ ),  $3.77$  (br, 8H,  $Me_2CHN$ ),  $7.30$  (s, 2H,  $CH_{arom}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.92 MHz,  $\text{D}_2\text{O}$ ):**

$\delta = 24.47$  ( $\text{Me}_2\text{CHN}$ ),  $47.90$  ( $\text{Me}_2\text{CHN}$ ),  $133.43$  ( $\text{CH}_{\text{arom}}$ ),  $135.23$  ( $\text{C}_{\text{arom}}$ ),  $154.55$  ( $\text{N}=\text{CNN}$ ).

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

$m/z = 322.3$  ( $[\text{MH}_2]^{2+}$ , 100 %).

**Elementaranalyse ( $\text{C}_{34}\text{H}_{70}\text{Cl}_4\text{N}_{12}$ ,  $MW: 788.81$ ):**

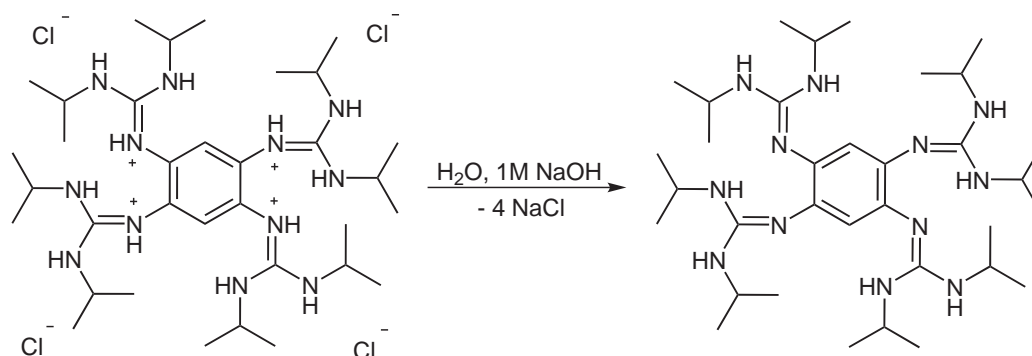
ber.: C: 51.77 H: 8.94 N: 21.31 %.

gef.: C: 48.98 H: 8.80 N: 19.50 %.

**UV/Vis-Spektrum ( $\text{H}_2\text{O}$ ):**

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm} = 217/238, 357/375$ .

### 5.3.5 Synthese von 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-diisopropylguanidino)-benzol ( $L^4H_8$ )



#### Ansatz:

0.12 g	(0.15 mmol)	1,2,4,5-Tetrakis( <i>N,N'</i> -diisopropylguanidino)benzol - Tetrahydrochlorid
0.80 ml	(0.80 mmol)	Natriumhydroxid (1 M in H <sub>2</sub> O)
6 ml		H <sub>2</sub> O

#### Synthesebeschreibung:

Eine Lösung von 0.12 g 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-diisopropylguanidino)benzol - Tetrahydrochlorid in 6 ml Wasser wurde mit 0.8 ml einer 1 M NaOH-Lösung versetzt. Anschließend wurde 3 Mal mit 6 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es konnten 0.09 g gelbes Produkt erhalten werden (93 %, 0.14 mmol). Durch Umkristallisation aus Acetonitril gelang es Kristalle zu erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

#### <sup>1</sup>H-NMR (600.13 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta = 1.12$  (d, <sup>3</sup>J = 6.23 Hz, 48H, Me<sub>2</sub>CHN), 3.71 (br, 8H, Me<sub>2</sub>CHN), 4.01 (br, 8H, NH), 6.31 (s, 2H, CH<sub>arom</sub>).

#### <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (150.92 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

$\delta = 23.60$  (Me<sub>2</sub>CHN), 43.69 (Me<sub>2</sub>CHN), 119.22 (CH<sub>arom</sub>), 136.56 (C<sub>arom</sub>), 149.77 (N=CNN).

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

$m/z = 642.5581$  ( $[M]^+$ , 92.4 %).

$[C_{34}H_{66}N_{12}]^+$	ber.: 642.5533	
$[M]^+$ (88.2 %)	gef.: 642.5581	Diff.: +4.8 mmu.

$[C_{17}H_{29}N_7]^+$	ber.: 331.2579	
$[M-C_{17}H_{37}N_5]^+$ (39.7 %)	gef.: 331.2532	Diff.: +4.7 mmu.

$[C_{14}H_{20}N_6]^+$	ber.: 272.1750	
$[M-C_{20}H_{46}N_6]^+$ (100.0 %)	gef.: 272.1764	Diff.: +1.4 mmu.

**IR-Spektrum (CsI-Pressling):**

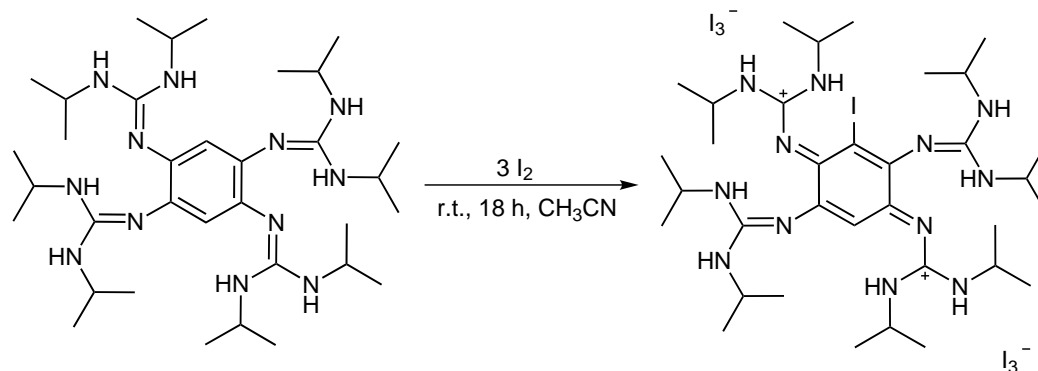
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3454\text{w}, 3381\text{m}, 3333\text{m}, 2969\text{s}, 2933\text{m}, 2870\text{w}, 1631\text{vs}, 1601\text{vs}, 1543\text{s}, 1486\text{s}, 1381\text{s}, 1363\text{s}, 1330\text{m}, 1287\text{m}, 1259\text{w}, 1179\text{s}, 1126\text{m}, 1063\text{w}, 1031\text{w}, 896\text{m}, 874\text{w}, 803\text{w}, 709\text{w}, 574\text{w}, 492\text{w}.$

**UV/Vis-Spektrum (CH<sub>3</sub>CN):**

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm} = 241, 325.$

## 5.4 Reaktionen von 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-diisopropylguanidino)benzol ( $L^4H_8$ )

### 5.4.1 Synthese von $[C_6IH\{NC(NH*i*Pr)_2\}_4][I_3]_2$



#### Ansatz:

20.00 mg (0.03 mmol)	1,2,4,5-Tetrakis( <i>N,N'</i> -diisopropylguanidino)benzol ( $L^4H_8$ )
23.00 mg (0.09 mmol)	Iod
10 ml	CH <sub>3</sub> CN abs.

#### Synthesebeschreibung:

Zu einer Lösung von 23.00 mg (0.09 mmol) Iod in 6 ml abs. CH<sub>3</sub>CN wurde langsam eine Lösung von 20.00 mg (0.03 mmol)  $L^4H_8$  in 4 ml abs. CH<sub>3</sub>CN getropft. Die Farbe der Lösung änderte sich dabei über braun zu dunkelgrün. Das Reaktionsgemisch wurde für 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es konnte ein dunkelgrüner Feststoff isoliert werden.

#### $^1H$ -NMR (199.92 MHz, CD<sub>3</sub>CN):

$\delta$  = 1.15 (d, 24H,  $Me_2CHN$ ), 1.19 (d, 24H,  $Me_2CHN$ ), 3.55 (m, 4H,  $Me_2CHN$ ), 3.73 (m, 4H,  $Me_2CHN$ ), 4.87 (s, 1H,  $CH_{arom}$ ) 5.77 (d, 4H,  $^3J = 7.64$  Hz, NH) 6.33 (d, 4H,  $^3J = 8.21$  Hz, NH).

#### $^{13}C\{^1H\}$ -NMR (150.92 MHz, CD<sub>3</sub>CN):

$\delta$  = 22.70 ( $Me_2CHN$ ), 45.65 ( $Me_2CHN$ ), 92.66 ( $CH_{arom}$ ).

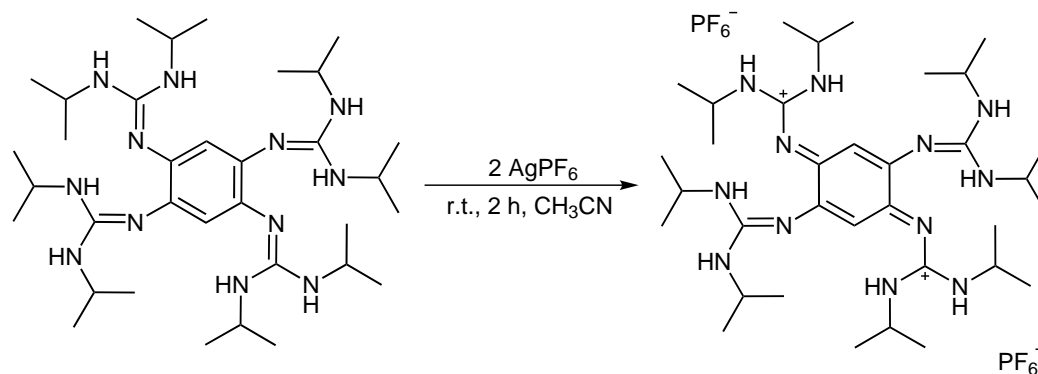
**Massenspektrum (ESI<sup>+</sup>, CH<sub>3</sub>CN):**

$m/z = 384.2$  ([M]<sup>2+</sup>, 100 %),  $894.8$  ([M+I]<sup>+</sup>, 18 %).

**IR-Spektrum (CsI-Pressling):**

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3317\text{br}, 2974\text{m}, 2931\text{w}, 2873\text{w}, 1595\text{vs}, 1559\text{s}, 1500\text{vs}, 1465\text{s}, 1389\text{m}, 1369\text{m}, 1321\text{m}, 1292\text{m}, 1260\text{m}, 1233\text{m}, 1168\text{vs}, 1127\text{s}, 801\text{w}, 503\text{w}, 473\text{w}.$



5.4.2 Synthese von  $L^4H_8(PF_6)_2$ **Ansatz:**

35 mg (0.054 mmol) 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-diisopropylguanidino)benzol ( $L^4H_8$ )  
 28 mg (0.111 mmol) Silberhexafluorophosphat  
 CH<sub>3</sub>CN abs.

**Synthesebeschreibung:**

Es wurden 28 mg Silberhexafluorophosphat (0.111 mmol) und 35 mg 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-diisopropylguanidino)benzol (0.054 mmol) in abs. Acetonitril gelöst, die grüne Lösung 2 h bei Raumtemperatur gerührt und danach über Celite filtriert. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der grüne Rückstand drei Mal mit abs. Diethylether gewaschen. Es konnten 40 mg (65 %, 0.035 mmol) grüner Feststoff erhalten werden.

 **$^1H$ -NMR (399.89 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**

$\delta$  = 1.16 (d,  $^3J$  = 6.49 Hz, 48H,  $Me_2CHN$ ), 3.67 (m, 8H,  $Me_2CHN$ ), 5.20 (s, 2H,  $CH_{arom}$ ), 5.92 (s, 8H,  $NH$ ).

 **$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.56 MHz, CD<sub>3</sub>CN):**

$\delta$  = 22.67 ( $Me_2CHN$ ), 45.63 ( $Me_2CHN$ ), 97.54 ( $CH_{arom}$ ), 158.90 ( $N=CNN$ ), 161.19 ( $C_{arom}$ ).

**$^{31}\text{P}$ -NMR (161.89 MHz,  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):**

$\delta = -144.60$  (sept)

**Massenspektrum ( $\text{ESI}^+$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**

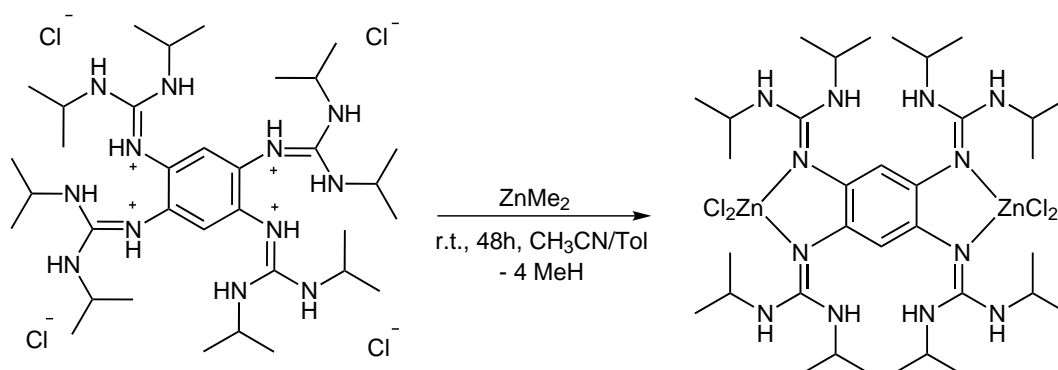
$m/z = 321.2$  ( $[\text{M}]^{2+}$ , 100 %).

**IR-Spektrum (CsI-Pressling):**

$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3396\text{m}, 3259\text{w}, 2979\text{m}, 2939\text{w}, 2879\text{w}, 1606\text{s}, 1510\text{s}, 1392\text{w}, 1372\text{w}, 1326\text{w}, 1260\text{w}, 1169\text{m}, 1130\text{m}, 1130\text{w}, 842\text{vs}, 739\text{w}, 626\text{w}, 559\text{s}, 503\text{m}, 470\text{w}.$

**UV/Vis-Spektrum ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):**

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm} = 203, 278, 421.$

5.4.3 Synthese von  $[(L^4H_8)(ZnCl_2)_2]$ **Ansatz:**

0.05 g	(0.06 mmol)	1,2,4,5-Tetrakis( <i>N,N'</i> -diisopropylguanidino)benzol - Tetrahydrochlorid
0.26 ml	(0.32 mmol)	Dimethylzink (1.2 M in Toluol)
5 ml		CH <sub>3</sub> CN abs.

**Synthesebeschreibung:**

Zu einer Suspension von 0.05 g ( $[L^4H_{12}]Cl_4$ ) in 5 ml CH<sub>3</sub>CN wurden 0.26 ml einer 1.2 M Lösung Dimethylzink (0.32 mmol) getropft, dabei entstand eine gelbe Lösung, die sich langsam grün färbte. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur, wurde die Lösung filtriert. Aus der Lösung konnten bei Raumtemperatur 0.26 g schwerlösliche, gelbe Kristalle erhalten werden (0.017 mmol, 28 %), die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

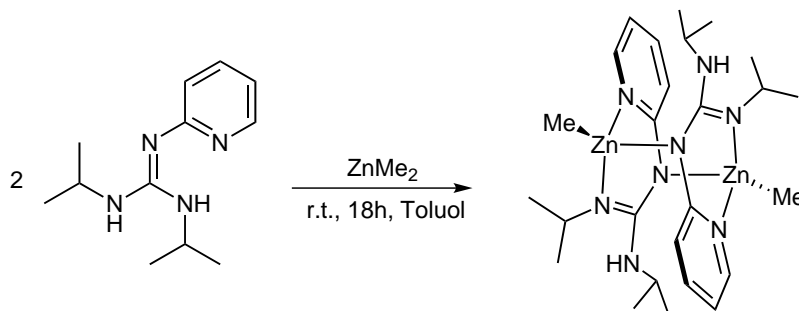
**Elementaranalyse (C<sub>34</sub>H<sub>66</sub>Cl<sub>4</sub>N<sub>12</sub>Zn<sub>2</sub>, MW: 915.60):**

ber.: C: 44.60 H: 7.27 N: 18.36 %.

gef.: C: 43.87 H: 6.99 N: 18.47 %.

## 5.5 Synthesen der Zinkguanidinatkomplexe

### 5.5.1 Synthese von $[(L^1H)ZnMe]_2$



#### Ansatz:

0.26 g	(1.20 mmol)	2-( <i>N,N'</i> -diisopropylguanidino)pyridin ( $L^1H_2$ )
2.00 ml	(2.40 mmol)	Dimethylzink (1.2 M in Toluol)
10 ml		Toluol abs.

#### Synthesebeschreibung:

Zu einer Lösung von  $L^1H_2$  (0.26 g, 1.20 mmol) in 10 ml abs. Toluol wurden 2.00 ml einer 1.2 M Lösung Dimethylzink (2.4 mmol) getropft. Die Reaktionslösung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als weißer Feststoff erhalten, welcher in Toluol bei  $-20^\circ\text{C}$  kristallisiert werden konnte. Es wurden 0.39 g (54%, 0.65 mmol) farblose Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

#### $^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6$ ):

$\delta = 0.00$  (s, 3H,  $MeZn$ ), 1.02 (d,  $^3J = 6.44$  Hz, 6H,  $Me_2CHNH$ ), 1.11 (d,  $^3J = 6.32$  Hz, 6H,  $Me_2CHNZn$ ), 3.17 (sept,  $^3J = 6.28$  Hz, 1H,  $Me_2CHNZn$ ), 3.42 (d,  $^3J = 7.59$  Hz, 1H,  $NH$ ), 4.65 (m, 1H,  $Me_2CHNH$ ), 6.10 (m, 1H,  $CH_{py}$ ), 6.80 (m, 1H,  $CH_{py}$ ), 6.89 (m, 1H,  $CH_{py}$ ), 7.80 (m, 1H,  $CH_{py}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**

$\delta = 13.12$  ( $\text{MeZn}$ ),  $23.27$  ( $\text{Me}_2\text{CHNH}$ ),  $25.29$  ( $\text{Me}_2\text{CHNZn}$ ),  $44.50$  ( $\text{Me}_2\text{CHNH}$ ),  $47.57$  ( $\text{Me}_2\text{CHNZn}$ ),  $113.55$  ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ),  $112.24$  ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ),  $137.66$  ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ),  $144.82$  ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ),  $159.75$  ( $\text{N=CNN}$ ),  $162.48$  ( $\text{C}_{\text{py}}$ ).

**Elementaranalyse ( $\text{C}_{26}\text{H}_{44}\text{N}_8\text{Zn}_2$ ,  $\text{MW: 599.43}$ ):**

ber.: C: 52.09 H: 7.40 N: 18.69 %.

gef.: C: 51.95 H: 7.43 N: 18.42 %.

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

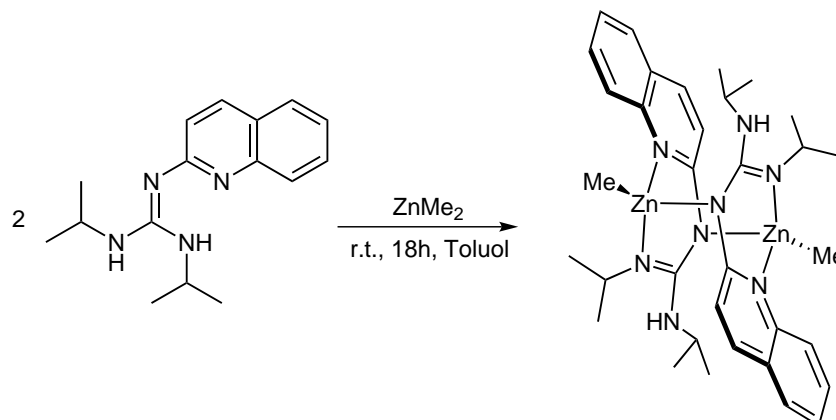
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3449, 2955, 2870, 2824, 1612, 1566, 1474, 1435, 1404, 1312, 1273, 1173, 1142, 1011, 887, 841, 779, 733, 648.$

**UV/Vis-Spektrum (Hexan):**

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm} = 280/287, 329/339/356.$

**Fluoreszenz-Spektrum (Hexan,  $\lambda_{\text{Anr}} = 287$  nm):**

$\lambda_{\text{max}}/\text{nm} = 390.$

5.5.2 Synthese von  $[(L^2H)ZnMe]_2$ **Ansatz:**

60 mg	(0.22 mmol)	2-( <i>N,N'</i> -diisopropylguanidino)chinolin ( $L^2H_2$ )
0.37 ml	(0.44 mmol)	Dimethylzink (1.2 M in Toluol)
5 ml		Toluol abs.

**Synthesebeschreibung:**

Zu einer Lösung von  $L^2H_2$  (60 mg, 0.22 mmol) in 5 ml abs. Toluol wurden 0.37 ml einer 1.2 M Lösung Dimethylzink (0.44 mmol) getropft. Die Reaktionslösung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wurde nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum als weißer Feststoff erhalten, welcher aus Toluol bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert werden konnte. Es wurden 33 mg (43 %, 0.05 mmol) farblose Kristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

 **$^1\text{H-NMR}$  (399.89 MHz,  $C_6D_6$ ):**

$\delta = 0.32$  (s, 3H,  $MeZn$ ),  $0.89$  (d,  $^3J = 6.42$  Hz, 6H,  $Me_2CHNH$ ),  $1.15$  (d,  $^3J = 6.32$  Hz, 6H,  $Me_2CHNZn$ ),  $3.16$  (sept,  $^3J = 6.28$  Hz, 1H,  $Me_2CHNZn$ ),  $3.33$  (d,  $^3J = 8.03$  Hz, 1H,  $NH$ ),  $4.66$  (m, 1H,  $Me_2CHNH$ ),  $6.88$ -  $7.13$  (m, 4H,  $CH_{qu}$ ),  $7.34$  (m, 1H,  $CH_{qu}$ ),  $8.46$  (d,  $^3J = 6.45$  Hz, 1H,  $CH_{qu}$ ).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**

$\delta = -6.74$  ( $\text{MeZn}$ ), 23.50 ( $\text{Me}_2\text{CHNH}$ ), 24.97 ( $\text{Me}_2\text{CHNZn}$ ), 44.65 ( $\text{Me}_2\text{CHNH}$ ), 47.93 ( $\text{Me}_2\text{CHNZn}$ ), 122.94 ( $\text{CH}_{qu}$ ), 124.32 ( $\text{C}_{qu}$ ), 124.56 ( $\text{CH}_{qu}$ ), 124.93 ( $\text{CH}_{qu}$ ), 127.21 ( $\text{CH}_{qu}$ ), 129.24 ( $\text{CH}_{qu}$ ), 136.57 ( $\text{CH}_{qu}$ ), 146.50 ( $\text{C}_{qu}$ ), 159.40 ( $\text{N}=\text{CNN}$ ), 163.00 ( $\text{C}_{qu}$ ).

**Elementaranalyse ( $\text{C}_{34}\text{H}_{48}\text{N}_8\text{Zn}_2$ ,  $MW: 699.54$ ):**

ber.: C: 58.37 H: 6.92 N: 16.02 %.

gef.: C: 57.32 H: 6.78 N: 16.08 %.

**IR-Spektrum (KBr-Pressling):**

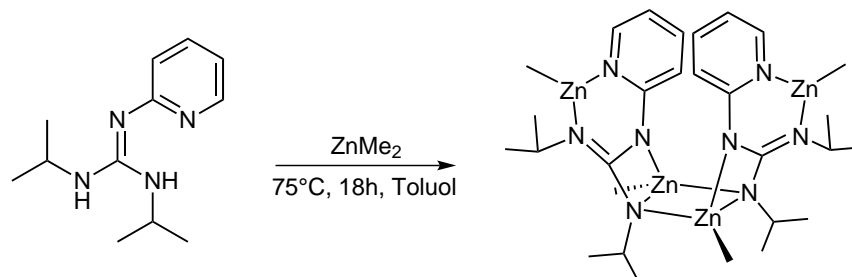
$\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3440, 3058, 2963, 2928, 2870, 2825, 1616, 1570, 1504, 1466, 1404, 1312, 1165, 1142, 1122, 1061, 903, 837, 756, 652, 625, 505.$

**UV/Vis-Spektrum (Hexan):**

$\lambda_{max}/\text{nm} = 265/275/283/293, 347/354/363/381.$

**Fluoreszenz-Spektrum (Hexan,  $\lambda_{Anr} = 265$  nm):**

$\lambda_{max}/\text{nm} = 412.$

5.5.3 Synthese von  $[\mathbf{L}^1(\text{ZnMe})_2]_2$ **Ansatz:**

66 mg	(0.30 mmol)	2-( <i>N,N'</i> -diisopropylguanidino)pyridin ( $\mathbf{L}^1\text{H}_2$ )
1.00 ml	(1.20 mmol)	Dimethylzink (1.2 M in Toluol)
5 ml		Toluol abs.

**Synthesebeschreibung:**

Dimethylzink in Toluol (1.00 ml, 1.20 mmol) wurde auf 75 °C erhitzt und anschließend eine Lösung von  $\mathbf{L}^1\text{H}_2$  (66 mg, 0.30 mmol) in 5 ml Toluol langsam zugetropft. Die Reaktionslösung wurde für 2 h bei 75 °C gerührt. Der aus den NMR-Daten abgeschätzte Umsatz der Reaktion beträgt 85 %. Farblose Kristalle des Produkts, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten bei -20 °C aus einer Toluollösung erhalten werden (37 mg, 0.05 mmol, 33 %).

 **$^1\text{H-NMR}$  (399.89 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**

$\delta = -0.32$  (s, 3H,  $\text{MeZn}$ ),  $-0.15$  (s, 3H,  $\text{MeZn}$ ), 1.30 (br, 6H,  $\text{Me}_2\text{CHN}$ ), 1.36 (br, 6H,  $\text{Me}_2\text{CHN}$ ), 4.04 (m, 1H,  $\text{Me}_2\text{CHN}$ ), 4.39 (m, 1H,  $\text{Me}_2\text{CHN}$ ), 5.81 (t,  $^3\text{J} = 6.25$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{py}}$ ), 6.64 (d,  $^3\text{J} = 8.62$ , 1H,  $\text{CH}_{\text{py}}$ ), 6.74 (m, 1H,  $\text{CH}_{\text{py}}$ ), 7.04 (d,  $^3\text{J} = 4.40$  Hz, 1H,  $\text{CH}_{\text{py}}$ ).

 **$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):**

$\delta = -17.41$  ( $\text{MeZn}$ ),  $-13.25$  ( $\text{MeZn}$ ), 25.89 ( $\text{Me}_2\text{CHN}$ ), 26.34 ( $\text{Me}_2\text{CHN}$ ), 48.55 ( $\text{Me}_2\text{CHN}$ ), 49.43 ( $\text{Me}_2\text{CHN}$ ), 111.79 ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ), 120.64 ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ), 137.96 ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ), 143.96 ( $\text{CH}_{\text{py}}$ ), 157.86 ( $\text{N}=\text{CNN}$ ), 167.45 ( $\text{C}_{\text{py}}$ ).



**Elementaranalyse ( $C_{28}H_{48}N_8Zn_4$ , MW: 758.30):**

ber.: C: 44.34 H: 6.38 N: 14.78 %.

gef.: C: 43.59 H: 6.42 N: 14.53 %.



## 6 Literaturverzeichnis

- [1] S. F. Sousa, P. A. Fernandes, M. J. Ramos, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1378–1385.
- [2] M. A. Malik, M. Motevalli, P. O'Brien, *Inorg. Chem.* **1995**, *34* (24), 6223–6225.
- [3] D. Domide, E. Kaifer, J. Mautz, O. Walter, S. Behrens, H. J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3177–3185.
- [4] I. Abrahams, M. A. Malik, M. Motevalli, P. O'Brien, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 1043–1046.
- [5] M. B. Hursthouse, M. A. Malik, M. Motevalli, P. O'Brien, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1690 – 1691.
- [6] Y. Tang, W. S. Kassel, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 359–364.
- [7] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985–1001.
- [8] J. Barker, M. Kilner, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 219.
- [9] F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 403.
- [10] P. J. Bailey, S. Pace, *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *214*, 91–141.
- [11] R. Gómez, R. Duchateau, A. N. Chernega, J. H. Teuben, F. T. Edelmann, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *491*, 153.
- [12] A. Littke, N. Sleiman, C. Bensimon, D. S. Richeson, G. P. A. Yap, S. J. Brown, *Organometallics* **1998**, *17*, 446.
- [13] V. Volkis, M. Shmulinson, C. Averbuj, A. Lisovskii, F. T. Edelmann, M. S. Eisen, *Organometallics* **1998**, *17*, 3155.
- [14] E. A. C. Brussee, A. Meetsma, B. Hessen, J. H. Teuben, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2000**, 497.

- [15] S.-D. Bai, F. Guan, M. Hu, S.-F. Yuan, J.-P. Guo, D.-S. Liu, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2011**, 40, 7686.
- [16] K. B. Aubrecht, K. Chang, M. A. Hillmyer, W. B. Tolman, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, 39, 284.
- [17] Y. Luo, Y. Yao, Q. Shen, J. Sun, L. Weng, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 662, 144.
- [18] J. Prust, H. Hohmeister, A. Stasch, H. W. Roesky, J. Magull, E. Alexopoulos, I. Usón, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2157.
- [19] S. Aboukacem, W. Tyrra, I. Pantenburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1569.
- [20] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3791–3800.
- [21] D. Emeljanenko, J. Horn, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 695–704.
- [22] C. Trumm, S. Stang, J. Blechinger, H. L. Wittern, C. König, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, im Druck.
- [23] J. Bacsá, F. Hanke, S. Hindley, R. Odedra, G. R. Darling, A. C. Jones, A. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, 50, 11685–11687; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11889–11891.
- [24] E. Frankland, *Proc. Roy. Soc. London* **1856**, 8, 502.
- [25] J. S. Thayer, *Adv. Organomet. Chem.* **1975**, 13, 1.
- [26] N. A. Bell, H. M. M. Shearer, C. B. Spencer, *Acta Cryst.* **1983**, C39, 1182.
- [27] G. E. Coates, D. Ridley, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1870.
- [28] M. G. Davidson, D. Elilio, S. L. Less, A. Martin, P. R. Raithby, R. Snaith, D. S. Wright, *Organometallics* **1993**, 12, 1.
- [29] H. Schumann, J. Gottfriedsen, F. Girgsdies, *Z. anorg. allg. Chem.* **1997**, 623, 1881–1884.
- [30] A. Haaland, K. Hedberg, P. P. Power, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1972.
- [31] W. S. Rees Jr., D. M. Green, W. Hesse, *Polyhedron* **1992**, 11, 1697.
- [32] P. P. Power, K. Ruhlandt-Senge, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 5013.

- 
- [33] D. Walther, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *79*, 135–174.
- [34] A. Behr, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 661–678; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 681–698.
- [35] S. Schenk, J. Notni, U. Köhn, K. Wermann, E. Anders, *Dalton Trans.* **2006**, 4191–4206.
- [36] M. Ruben, D. Walther, R. Knake, H. Görls, R. Beckert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1055–1060.
- [37] D. Walther, C. Fugger, H. Schreer, R. Kilian, H. Görls, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 5214–5221.
- [38] C.-C. Chang, M.-C. Liao, T.-H. Chang, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 7418–7420; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7584–7586.
- [39] K.-C. Yang, C.-C. Chang, C.-S. Yeh, G.-H. Lee, S.-M. Peng, *Organometallics* **2001**, *20*, 126–137.
- [40] U. Köhn, E. Anders, *Tetrahedron Letters* **2002**, *43*, 9585–9589.
- [41] M. Amedjkouh, P. Ahlberg, *Tetrahedron: Asymmetry* **2002**, *13*, 2229–2234.
- [42] M. T. Caudle, W. W. Brennessel, V. G. Young, *Inorg. Chem.* **2005**, *44* (9), 3233–3240.
- [43] C. S. McCowan, T. L. Groy, M. T. Caudle, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1120–1127.
- [44] M. Westernhausen, T. Bollwein, A. Pfitzner, T. Nilges, H.-J. Deiseroth, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *312*, 239–244.
- [45] D. R. Armstrong, G. C. Forbes, R. E. Mulvey, W. Clegg, D. M. Tooke, *Dalton Trans.* **2002**, *8*, 1656–1661.
- [46] H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 675–683.
- [47] Y. Tang, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, R. A. Kemp, *Organometallics* **2004**, *23*, 4788–4791.
- [48] J. Klunker, M. Biedermann, W. Schäfer, H. Hartung, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, *624*, 1503–1508.
- [49] C. Neuhäuser, D. Domide, J. Mautz, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans.* **2008**, 1821–1824.

- [50] X. Xiaoding, J. A. Moulijin, *Energy Fuels* **1996**, *10*, 305–325.
- [51] D. B. Dell’Amico, F. Calderazzo, L. Labella, F. Marchetti, I. Mazzoncini, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3371–3374.
- [52] D. Domide, C. Neuhäuser, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2170–2178.
- [53] C. S. McCowan, M. T. Caudle, *Dalton Trans.* **2005**, 238–246.
- [54] S. P. Ewing, D. Lockshon, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3072–3080.
- [55] A. Ohtomo, M. Kawasaki, T. Koida, K. Masubuchi, H. Koinuma, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2466–2468.
- [56] A. Janotti, C. G. V. d. Walle, *Rep. Prog. Phys.* **2009**, *72*, 126501.
- [57] I. M. Watson, *Chem. Vap. Deposition* **1997**, *3*, 9.
- [58] K. C. Patil, M. S. Hedge, T. Rattan, S. T. Aruna, *Chemistry of Nanocrystalline Oxide Materials*, World Scientific Pub Co, **2008**.
- [59] C.-H. Kim, I.-E. Kwon, C.-H. Park, Y.-J. Hwang, H.-S. Bae, B.-Y. Yu, C.-H. Pyun, G.-Y. Hong, *J. Alloys Compd.* **2000**, *311*, 33.
- [60] Y. Rao, D. M. Antonelli, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 1937.
- [61] T. Ito, J.-X. Wang, C.-H. Lin, J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5062–5068.
- [62] M. Niederberger, N. Pinna, J. Polleux, A. Antonietti, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 2270; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2320.
- [63] M. B. Hursthouse, M. A. Malik, M. Motevalli, P. O’Brien, *Organometallics* **1991**, *10*, 730–732.
- [64] M. A. Malik, P. O’Brien, *Advanced Materials for Optics and Electronics* **1994**, *3*, 171–175.
- [65] M. T. Caudle, J. B. Benedict, C. K. Mobley, N. A. Straessler, T. L. Groy, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3183–3190.
- [66] M. T. Caudle, R. A. Nieman, V. G. Young, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1571–1575.

- 
- [67] D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, B. Giovannitti, G. J. Pelizzi, *Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 647–652.
- [68] M. T. Caudle, C. K. Mobley, L. M. Bafaro, R. LoBrutto, G. T. Yee, T. L. Groy, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 506.
- [69] D. Domide, O. Hübner, S. Behrens, O. Walter, H. Wadepohl, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1387–1394.
- [70] A. Bacchi, D. B. Dell'Amico, F. Calderazzo, U. Giurlani, G. Pelizzi, L. Rocchi, *Gazz. Chim. Ital.* **1992**, *122*, 429.
- [71] S. A. French, A. A. Sokol, S. T. Bromley, C. R. A. Catlow, P. Sherwood, *Top. Catal.* **2003**, *24*, 161–172.
- [72] M. Kurtz, J. Strunk, O. Hinrichsen, M. Muhler, K. Fink, B. Meyer, C. Wöll, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 2790–2794; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2850–2854.
- [73] S. Polarz, J. Strunk, V. Ischenko, M. W. E. van der Berg, O. Hinrichsen, M. Muhler, M. Driess, *Angew. Chem.* **2006**, *45*, 2965–2969; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3031 – 3035.
- [74] R. Fabicon, A. Pojerski, H. Richey, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6680–6681.
- [75] H. Tang, M. Parvez, H. Richey, *Organometallics* **2000**, *19*, 4810–4819.
- [76] P. Jutzi, C. Müller, A. Stammli, H. G. Stammli, *Organometallics* **2000**, *19*, 1442.
- [77] D. A. Walker, T. J. Woodman, D. L. Hughes, M. Bochmann, *Organometallics* **2001**, *20*, 3772–3776.
- [78] D. Walker, T. Woodmann, M. Schormann, D. Luges, M. Bochmann, *Organometallics* **2003**, *22*, 797–803.
- [79] C. A. Wheaton, B. J. Ireland, P. G. Hayes, *Organometallics* **2009**, *28*, 1282–1285.
- [80] W. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie 24th ed.*, Hirzel Verlag, Stuttgart, **2004**.
- [81] A. Tanatani, K. Yamaguchi, I. Azumaya, R. Fukutomi, K. Shudo, H. Kagechika, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6433–6442.
- [82] U. Köhn, W. Günther, H. Görls, E. Anders, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 1419–1426.

- [83] H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1805–1820.
- [84] V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1682–1693.
- [85] A. V. Santoro, G. Mickevicius, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 117–120.
- [86] B. Rathke, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1884**, *17*, 297–309.
- [87] H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2278–2295.
- [88] K. T. Leffek, P. Pruszyński, K. Thanapaalasingham, *Can. J. Chem.* **1989**, *67*, 590–595.
- [89] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 836–845.
- [90] H. Eilingsfeld, G. Neubauer, M. Seefelder, H. Weidinger, *Chem. Ber.* **1964**, *97*, 1232–1245.
- [91] W. Kantlehner, E. Haug, W. W. Mergen, P. Speh, T. Maier, J. J. Kapassakalidis, H.-J. Bräuner, H. Hagen, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, *1*, 108–126.
- [92] N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steinmann, G. Henkel, *Z. Naturforsch., B* **1998**, *53*, 997–1003.
- [93] D. Petrovic, T. Bannenberg, S. Randoll, P. G. Jones, M. Tamm, *Dalton Trans.* **2007**, 2812–2822.
- [94] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11–14.
- [95] D. J. Aitken, A. Albinati, A. Gautier, H.-P. Husson, G. Morgant, D. Nguyen-Huy, J. Kozelka, P. Lemoine, S. Ongeri, S. Rizzato, B. Viossat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *21*, 3327–3334.
- [96] S. H. Oakley, D. B. Soria, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, *4*, 537–546.
- [97] S. H. Oakley, M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7564–7566.
- [98] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937.
- [99] J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5645–5651.



- 
- [100] F. A. Cotton, N. S. Dalal, P. Huang, S. A. Ibragimov, C. A. Murillo, P. M. B. Piccoli, C. M. Ramsey, A. J. Schultz, X. Wang, Q. Zhao, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1718–1726.
- [101] J. Börner, U. Flörke, K. Huber, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2362 – 2376.
- [102] J. Börner, *Dissertation*, Universität Paderborn, **2009**.
- [103] A. Hoffmann, J. Börner, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1185–1193.
- [104] A. de Silva, H. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. Huxley, C. McCoy, J. Rademacher, T. Rice, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1515.
- [105] A. Funston, K. Ghiggino, M. Grannas, W. McFadyen, P. Tregloan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 3704.
- [106] G. D. Santis, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, C. Mangano, D. Sacchi, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3581.
- [107] K. Franz, N. Singh, S. Lippard, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2120–2122; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2194–2197.
- [108] R. Mazarro, A. de Lucas, I. Gracia, J. F. Rodriguez, *J. Biomed. Mater. Res. Part B* **2007**, *85*, 196.
- [109] D. Emeljanenko, A. Peters, V. Vitske, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4783–4789.
- [110] A. Peters, U. Wild, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem.-Eur.J.* **2008**, *14*, 7813.
- [111] V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 115–126.
- [112] A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *8*, 1302–1314.
- [113] R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Comm.* **1968**, 723–724.
- [114] D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1839–1846.

- [115] C. N. Rowley, T.-G. Ong, J. Priem, T. K. Woo, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 9660–9668.
- [116] D. Li, J. Guang, W.-X. Zhang, Y. Wanga, Z. Xi, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 1816–1820.
- [117] C. Alonso-Moreno, F. Carrillo-Hermosilla, A. Garcés, A. Otero, I. López-Solera, A. M. Rodríguez, A. Antinolo, *Organometallics* **2010**, *29*, 2789–2795.
- [118] X. Zhu, Z. Du, F. Xu, Q. Shen, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6347–6349.
- [119] X. Zhu, F. Xu, Q. Shen, *Chinese J. Chem.* **2009**, *27*, 19–22.
- [120] W.-X. Zhang, D. Li, Z. Wang, Z. Xi, *Organometallics* **2009**, *28*, 882–887.
- [121] Y. Wu, S. Wang, L. Zhang, G. Yang, X. Zhu, C. Liu, C. Yin, J. Rong, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 2814–2819.
- [122] F. A. Cotton, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1997**, *17*, 179–184.
- [123] F. A. Cotton, X. Feng, D. J. Timmons, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4066–4069.
- [124] F. A. Cotton, J. Gu, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Chem. Comm.* **1999**, *15*, 1427–1428.
- [125] F. A. Cotton, L. M. Daniels, C. A. Murillo, D. J. Timmons, C. C. Wilkinson, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 670–672.
- [126] T. L. Cleland, S. D. Bunge, *Polyhedron* **2007**, *26*, 5506–5512.
- [127] S. D. Bunge, J. M. Lance, J. A. Bertke, *Organometallics* **2007**, *26*, 6320–6328.
- [128] M. P. Coles, P. B. Hitchcock, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2662–2672.
- [129] C. Jones, L. Furness, S. Nembenna, R. P. Rose, S. Aldridgec, A. Stasch, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 8788–8795.
- [130] N. J. Bremer, A. B. Cutcliffe, M. F. Farona, *Chem. Commun.* **1970**, 932.
- [131] M. K. T. Tin, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6728–6730.
- [132] N. Thirupathi, G. P. A. Yap, D. S. Richeson, *Chem. Commun.* **1999**, 2483–2484.
- [133] N. Ajellal, D. Lyubov, M. Sinenkov, G. Fukin, Cherkasov, C. Thomas, J.-F. Carpentier, A. Trifonov, *Chem.-Eur. J.* **2008**, *14*, 5440–5448.

- 
- [134] P. Ratnasamy, D. Srinivas, R. Srivastava, *Journal of Catalysis* **2005**, *233*, 1–15.
- [135] C. Neuhäuser, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, **2008**.
- [136] P. Roquette, A. Maronna, M. Reinmuth, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1942–1955.
- [137] U. Wild, O. Hübner, A. Maronna, M. Enders, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4440–4447.
- [138] A. Danopoulos, J. Galsworthy, M. Green, S. Cafferkey, L. Doerrer, M. Hursthouse, *Chem. Commun.* **1998**, 2529–2530.
- [139] G. Hill, L. Manojlovic-Muir, K. Muir, R. Puddephatt, *Organometallics* **1997**, *16*, 525–530.
- [140] Y. Sarazin, M. Schormann, M. Bochmann, *Organometallics* **2004**, *23*, 3296–3302.
- [141] A. D. Horton, J. de With, A. J. van der Linden, H. van de Weg, *Organometallics* **1996**, *15*, 2672.
- [142] A. Siedle, R. Newmark, W. Lamanna, J. Huffman, *Organometallics* **1993**, *12*, 1491–1492.
- [143] A. Aukauloo, X. Ottenwaelder, R. Ruiz, Y. Journaux, Y. Pei, E. Rivière, C. Muñoz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 951.
- [144] D. Domide, O. Walter, S. Behrens, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 860–867.
- [145] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, University Press, Oxford, **1997**.
- [146] F. H. Allen, O. Kennard, L. B. D. G. Watson, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1987**, (12), S1–S19.
- [147] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *41*, 48–76; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80.
- [148] J. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York, **1983**.
- [149] W.-X. Zhang, D. Li, Z. Wang, Z. Xi, *Organometallics* **2009**, *28*, 882–887.
- [150] X. Zhang, C. Wang, C. Qian, F. Han, F. Xu, Q. Shen, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 8790–8799, Issue 45.

- [151] Q. Dong, Y. Xu, X. Wei, S. D. Xuebao, Z. Kexueban, *Journal of Shanxi University (Natural Science Edition)* **2008**, 67–69.
- [152] Z.-X. Guo, A. N. Cammidge, D. C. Howellb, *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 2933–2943, Issue 16.
- [153] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5907–5914.
- [154] A. Nafady, T. T. Chin, W. E. Geiger, *Organometallics* **2006**, *25*, 1654–1663.
- [155] C. Adams, R. da Costa, R. Edge, D. Evans, M. Hood, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 1168–1178.
- [156] C. H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH Verlag, **2005**.
- [157] M. Reinmuth, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **2012**.
- [158] S. J. Birch, S. R. Boss, S. C. Cole, M. P. Coles, R. Haigh, P. B. Hitchcock, A. E. H. Wheatley, *Dalton Trans.* **2004**, 3568–3574.
- [159] J. Prust, A. Stasch, W. Zheng, H. W. Roesky, E. Alexopoulos, I. Usón, D. Böhler, T. Schuchardt, *Organometallics* **2001**, *20*, 3825–3828.
- [160] M. Cheng, A. B. Attygalle, E. B. Lobkovsky, G. W. J. Coates, *Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11583.
- [161] F. Drouin, P. O. Oguadinma, T. J. J. Whitehorne, R. E. Prud'homme, F. Schaper, *Organometallics* **2010**, *29*, 2139–2147.
- [162] D. F.-J. Piesik, S. Range, S. Harder, *Organometallics* **2008**, *27(23)*, 6178–6187.
- [163] M. Biyikal, K. Löhnwitz, P. W. Roesky, S. Blechert, *Synlett* **2008**, *20*, 3106–3110.
- [164] C. Villiers, J.-P. Dognon, R. Pollet, P. Thuery, M. Ephritikhine, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 3465–3468; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3543–3546.
- [165] Y. Kosugi, Y. Imaoka, F. Gotoh, M. A. Rahim, Y. Matsui, K. Sakanishi, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 817–821.
- [166] W. Gombler, *Z. Naturforsch., B* **1981**, *36B(12)*, 1561–1565.
- [167] W. McGhee, D. Riley, K. Christ, Y. Pan, B. Parnas, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2820–2830.
- [168] D. Chaturvedi, *Tetrahedron* **2012**, *68*, 15–45.

- 
- [169] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, F. O., D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision E.01*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [170] 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, G. Z. J. Bloino and, 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. J. A. Montgomery, 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [171] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [172] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [173] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [174] a) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724; b) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257; c) P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chem. Acc.* **1973**, *28*, 213–222; d) P. C. Hariharan, J. A. Pople,

- Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209–214; e) M. S. Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *76*, 163–68; f) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. A. Pople, M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–65; g) R. C. Binning, L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 1206–16; h) J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016–21; i) V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223–1229; j) V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 976–984.
- [175] a) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–48; b) K. Raghavachari, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [176] R. Krishnan, J. Binkley, R. Seeger, J. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
- [177] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [178] G. M. Sheldrick, *SADABAS-2004/1*, Bruker AXS, **2004**.
- [179] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97*, University of Göttingen, **1997**.
- [180] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, University of Göttingen, **1997**.

# Anhänge





## A Verwendete Abkürzungen

a.u.	willkürliche Einheit ( <i>engl.: arbitrary unit</i> )
abs.	absolut
acac	Acetylacetonat
ber.	berechnet
btmgb	1,2-Bis( <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)benzol
btmgn	1,8-Bis( <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)naphthalin
COSY	Correlated Spectroscopy
CSD	Cambridge-Strukturdatenbank ( <i>engl.: Cambridge Structural Database</i> )
CV	Cyclovoltammetrie
Cy	Cyclohexyl
$\delta$	Chemische Verschiebung im NMR / ppm
DFT	Dichtefunktionaltheorie ( <i>engl.: density functional theory</i> )
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
dman	1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	N,N-Dimethylformamid
EI	Elektronenstoß-Ionisation
eq.	Äquivalente ( <i>engl.: equivalents</i> )
ESI	Elektrospray-Ionisation
exp.	experimentell
gef.	gefunden
GFA	Guanidin-funktionalisierte aromatische Verbindung ( <i>engl.: guanidino-functionalized aromatic compound</i> )
HMBC	Heteronukleare Korrelation über mehrere Bindungen ( <i>engl.: heteronuclear multiple bond correlation</i> )
hmpa	Hexamethylphosphoramid

---

hppH	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin
HR	Hochauflösend ( <i>engl.: high resolution</i> )
HSQC	Heteronukleare Singlequantenkohärenz ( <i>engl.: heteronuclear single quantum coherence</i> )
IR	Infrarot
<i>J</i>	NMR-Spektroskopie: Kopplungskonstante / Hz
Kat.	Katalysator
M	Molarität / mol l <sup>-1</sup>
MAEP	2-[2-(Methylamino)ethyl]pyridin
MAP	2-(Methylamino)pyridin
MS	Massenspektrometrie
nacnac	$\beta$ -Diketiminat
NMR	Magnetische Kernresonanzspektroskopie ( <i>engl.: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy</i> )
PLA	Polymilchsäuren ( <i>engl.: polylactic acid</i> )
ppm	parts per million
py	Pyridin
r.t.	Raumtemperatur
ROP	Ringöffnungspolymerisation ( <i>engl.: ringopening polymerization</i> )
SCE	Kalomelelektrode ( <i>engl.: Saturated Calomel Electrode</i> )
tdmegb	1,2,4,5-Tetrakis( <i>N,N'</i> -dimethyl- <i>N,N'</i> -ethylenguanidino)benzol
theo.	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
tmeda	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
tmg	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylguanidin
ttmgb	1,2,4,5-Tetrakis( <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)benzol
ttmgn	1,4,5,8-Tetrakis( <i>N,N,N',N'</i> -tetramethylguanidino)naphtalin

UV/Vis      Ultraviolett/Sichtbarer Bereich (*engl: ultraviolet/visible*)

VT            Variable Temperatur (*engl: variable temperature*)

## B Kristallographische Daten

	[(btmgn)ZnEt(O <sub>2</sub> CN( <i>i</i> Bu) <sub>2</sub> )]
Summenformel	C <sub>31</sub> H <sub>53</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Zn · 0.35 C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	653.09
Messtemperatur / K	100
Wellenlänge / Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> / Å	35.750(7)
<i>b</i> / Å	11.986(2)
<i>c</i> / Å	35.141(7)
$\alpha, \beta, \gamma$ / °	90, 90.17(3), 90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	15058(5)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 16
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.152
Absorptionskoeff. / mm <sup>-1</sup>	0.689
F <sub>000</sub>	5618
Kristalldimensionen / mm <sup>3</sup>	0.30 x 0.20 x 0.20
Messbereich $\theta$ / °	1.79 bis 30.54
Indexbereich	-50 ≤ <i>h</i> ≤ 50 -17 ≤ <i>k</i> ≤ 16 -49 ≤ <i>l</i> ≤ 50
Gemessene Reflexe	107712
Unabhängige Reflexe ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	22620 (0.0796)
Daten / Restraints / Parameter	22620 / 0 / 817
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.016
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0790 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.2190
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.1237 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.2463
Max. Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	1.350 und -1.094
CCDC-Nummer	697649

	[(MAP) <sub>5</sub> Ni <sub>3</sub> Cl <sub>5</sub> (OH)]	(MAP) <sub>2</sub> NiCl <sub>2</sub>
Summenformel	C <sub>44</sub> H <sub>57</sub> Cl <sub>5</sub> N <sub>10</sub> Ni <sub>3</sub> O	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> Br <sub>2</sub> N <sub>4</sub> Ni
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	1095.38	434.82
Messtemperatur / K	100	100
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2(1)/n
<i>a</i> / Å	11.270(2)	7.6210(15)
<i>b</i> / Å	11.560(2)	14.129(3)
<i>c</i> / Å	19.741(4)	13.972(3)
$\alpha$ / °	106.91(3)	90
$\beta$ / °	94.90(3)	92.63(3)
$\gamma$ / °	92.50(3)	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	2445.4(8)	1502.9(5)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 4
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.488	1.922
Absorptionskoeff. / mm <sup>-1</sup>	1.462	6.600
F <sub>000</sub>	1136	856
Kristalldimensionen / mm <sup>3</sup>	0.20 x 0.15 x 0.15	0.40 x 0.40 x 0.36
Messbereich $\theta$ / °	1.84 bis 27.50	2.05 bis 33.15
Indexbereich	-14 ≤ h ≤ 14 -15 ≤ k ≤ 14 -25 ≤ l ≤ 25	-11 ≤ h ≤ 11 -21 ≤ k ≤ 21 -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	19198	10648
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	10774 (0.0962)	5704 (0.0330)
Daten / Restraints / Parameter	10774 / 5 / 571	5704 / 0 / 182
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.005	1.011
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0687 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1150	R <sub>1</sub> = 0.0368 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.0807
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.1783 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1459	R <sub>1</sub> = 0.0664 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.0909
Max. Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.853 und -0.550	0.705 und -0.861
CCDC-Nummer	-	-

	<b>L<sup>2</sup>H<sub>2</sub></b>	<b>L<sup>3</sup>H<sub>4</sub></b>
Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>4</sub>	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub> N <sub>6</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	270.38	360.55
Messtemperatur / K	100	100
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)	P2(1)/c
<i>a</i> / Å	9.5140(19)	9.862(2)
<i>b</i> / Å	8.8840(18)	9.862(2)
<i>c</i> / Å	10.069(2)	16.673(3)
$\alpha$ / °	90	90
$\beta$ / °	115.83(3)	103.04(3)
$\gamma$ / °	90	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	766.0(3)	2187.6(8)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 4
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.172	1.095
Absorptionskoeff. / mm <sup>-1</sup>	0.072	0.068
F <sub>000</sub>	292	792
Kristalldimensionen / mm <sup>3</sup>	00.35 x 0.30 x 0.30	0.30 x 0.25 x 0.20
Messbereich $\theta$ / °	2.25 bis 30.07	2.59 bis 30.01
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13 -12 ≤ k ≤ 12 -14 ≤ l ≤ 13	-13 ≤ h ≤ 13 -18 ≤ k ≤ 18 -23 ≤ l ≤ 23
Gemessene Reflexe	7801	12163
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	4386 (0.0334)	6347 (0.0291)
Daten / Restraints / Parameter	4386 / 1 / 194	6347 / 0 / 259
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.029	1.016
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0415 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.0976	R <sub>1</sub> = 0.0477 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1140
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.0568 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1063	R <sub>1</sub> = 0.0755 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.1284
Max. Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.211 und -0.207	0.206 und -0.256
CCDC-Nummer	840837	-

	[L <sup>4</sup> H <sub>12</sub> ]Cl <sub>4</sub>	[L <sup>4</sup> H <sub>12</sub> ] <sup>4+</sup> [ZnCl <sub>3</sub> (THF)] <sub>2</sub> <sup>-</sup> [OTf] <sub>2</sub> <sup>-</sup>
Summenformel	C <sub>70</sub> H <sub>143</sub> Cl <sub>8</sub> N <sub>25</sub>	C <sub>44</sub> H <sub>86</sub> Cl <sub>6</sub> F <sub>6</sub> N <sub>12</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub> Zn <sub>2</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	1618.69	1432.87
Messtemperatur / K	100	100
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	C2/c
<i>a</i> / Å	16.734(3)	19.895(4)
<i>b</i> / Å	17.948(4)	14.953(3)
<i>c</i> / Å	19.594(4)	27.612(6)
α / °	73.74(3)	90
β / °	85.01(3)	101.37(3)
γ / °	71.25(3)	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	5349.7(19)	8053(3)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 4
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.005	1.182
Absorptionskoeff. / mm <sup>-1</sup>	0.255	0.905
F <sub>000</sub>	1748	2984
Kristalldimensionen / mm <sup>3</sup>	0.20 x 0.15 x 0.10	0.28 x 0.20 x 0.20
Messbereich θ / °	2.15 bis 27.46	2.14 bis 30.05
Indexbereich	-20 ≤ h ≤ 21 -23 ≤ k ≤ 23 -25 ≤ l ≤ 25	-27 ≤ h ≤ 28 -20 ≤ k ≤ 20 -38 ≤ l ≤ 38
Gemessene Reflexe	45067	22715
Unabhängige Reflexe ( <i>R</i> <sub>int</sub> )	24259 (0.0542)	11746 (0.0391)
Daten / Restraints / Parameter	24259 / 1 / 989	11746 / 0 / 369
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.062	1.079
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0945 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.2787	R <sub>1</sub> = 0.0731 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.2278
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.1624 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.3137	R <sub>1</sub> = 0.1137 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.2507
Max. Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	1.869 und -0.725	1.469 und -0.731
CCDC-Nummer	-	-

	<b>L<sup>4</sup>H<sub>8</sub></b>	<b>L<sup>4</sup>H<sub>6</sub></b>
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>66</sub> N <sub>12</sub>	C <sub>96</sub> H <sub>190</sub> N <sub>24</sub> O <sub>7</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	642.99	1792.72
Messtemperatur / K	110.00(10)	100
Wellenlänge / Å	1.5418	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P-1	P2(1)/c
<i>a</i> / Å	10.8849(8)	13.499(3)
<i>b</i> / Å	13.5207(11)	11.850(2)
<i>c</i> / Å	14.3555(15)	17.630(4)
$\alpha$ / °	75.540(8)	90
$\beta$ / °	74.897(8)	100.79(3)
$\gamma$ / °	90.038(7)	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	1970.2(3)	2770.3(10)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 2	Z = 1
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.084	1.075
Absorptionskoeff. / mm <sup>-1</sup>	0.525	0.069
F <sub>000</sub>	708	990
Kristalldimensionen / mm <sup>3</sup>	0.1897 x 0.1057 x 0.0400	0.20 x 0.10 x 0.10
Messbereich $\theta$ / °	4.0654 bis 66.4669	2.08 bis 27.47
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12 -16 ≤ k ≤ 16 -17 ≤ l ≤ 17	-17 ≤ h ≤ 17 -15 ≤ k ≤ 15 -22 ≤ l ≤ 22
Gemessene Reflexe	31797	6299
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	11847 (0.087)	6299 (0.1799)
Daten / Restraints / Parameter	11847 / 0 / 432	6299 / 0 / 317
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.260	1.054
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.1018 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.2420	R <sub>1</sub> = 0.1132 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.2860
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.1330 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.2646	R <sub>1</sub> = 0.2599 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.3572
Max. Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.882 und -0.563	0.560 und -0.309
CCDC-Nummer	-	-



	$[(L^4H_8)(ZnCl_2)_2]$
Summenformel	$C_{38}H_{72}Cl_4N_{14}Zn_2$
Molmasse / $g\ mol^{-1}$	997.68
Messtemperatur / K	100
Wellenlänge / $\text{\AA}$	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c
$a$ / $\text{\AA}$	9.893(2)
$b$ / $\text{\AA}$	22.528(5)
$c$ / $\text{\AA}$	11.634(2)
$\alpha$ / $^\circ$	90
$\beta$ / $^\circ$	110.25(3)
$\gamma$ / $^\circ$	90
Zellvolumen / $\text{\AA}^3$	2432.5(10)
Formeleinheit pro Zelle	$Z = 2$
Dichte (ber.) / $g\ cm^{-3}$	1.362
Absorptionskoeff. / $mm^{-1}$	1.249
$F_{000}$	1052
Kristalldimensionen / $mm^3$	0.30 x 0.25 x 0.20
Messbereich $\theta$ / $^\circ$	2.37 bis 30.00
Indexbereich	$-13 \leq h \leq 13$ $-31 \leq k \leq 31$ $-16 \leq l \leq 16$
Gemessene Reflexe	13746
Unabhängige Reflexe ( $R_{int}$ )	7087 (0.0367)
Daten / Restraints / Parameter	7087 / 0 / 287
Goodness-of-fit $F^2$	1.020
Endgültige R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0403$ $wR_2 = 0.0937$
R Indizes	$R_1 = 0.0718$ $wR_2 = 0.1060$
Max. Restelektronendichte / $e\text{\AA}^{-3}$	0.480 und -0.456
CCDC-Nummer	-

	$[(L^1H)ZnMe]_2$	$[(L^2H)ZnMe]_2$
Summenformel	$C_{26}H_{44}N_8Zn_2$	$C_{34}H_{48}N_8Zn_2$
Molmasse / $g\ mol^{-1}$	599.43	699.54
Messtemperatur / K	100	100
Wellenlänge / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P-1
$a$ / Å	8.7590(18)	12.489(3)
$b$ / Å	9.4770(19)	12.882(3)
$c$ / Å	10.626(2)	14.882(3)
$\alpha$ / °	65.58(3)	73.31(3)
$\beta$ / °	71.17(3)	69.22(3)
$\gamma$ / °	71.70(3)	65.10(3)
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	743.3(3)	2003.3(7)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 1	Z = 2
Dichte (ber.) / $g\ cm^{-3}$	1.339	1.160
Absorptionskoeff. / $mm^{-1}$	1.642	1.228
$F_{000}$	316	736
Kristalldimensionen / $mm^3$	0.40 x 0.40 x 0.35	0.45 x 0.40 x 0.40
Messbereich $\theta$ / °	2.16 bis 33.14	1.87 bis 29.50
Indexbereich	-13 ≤ h ≤ 13 -14 ≤ k ≤ 14 -16 ≤ l ≤ 16	-17 ≤ h ≤ 17 -17 ≤ k ≤ 17 -20 ≤ l ≤ 19
Gemessene Reflexe	10173	20031
Unabhängige Reflexe ( $R_{int}$ )	5573 (0.0319)	11052 (0.0302)
Daten / Restraints / Parameter	5573 / 0 / 172	11052 / 2 / 415
Goodness-of-fit $F^2$	1.036	1.025
Endgültige R Indizes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0351$ $wR_2 = 0.0730$	$R_1 = 0.0476$ $wR_2 = 0.1275$
R Indizes	$R_1 = 0.0518$ $wR_2 = 0.0790$	$R_1 = 0.0650$ $wR_2 = 0.1357$
Max. Restelektronendichte / $e\ Å^{-3}$	0.769 und -0.603	1.943 und -1.049
CCDC-Nummer	773975	840838

	[L <sup>1</sup> (ZnMe) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub>
Summenformel	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> N <sub>8</sub> Zn <sub>4</sub>
Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	758.30
Messtemperatur / K	100
Wellenlänge / Å	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	C2/c
<i>a</i> / Å	20.746(4)
<i>b</i> / Å	10.780(2)
<i>c</i> / Å	15.331(3)
$\alpha$ / °	90
$\beta$ / °	99.89(3)
$\gamma$ / °	90
Zellvolumen / Å <sup>3</sup>	3377.7(12)
Formeleinheit pro Zelle	Z = 4
Dichte (ber.) / g cm <sup>-3</sup>	1.491
Absorptionskoeff. / mm <sup>-1</sup>	2.836
F <sub>000</sub>	1568
Kristalldimensionen / mm <sup>3</sup>	0.15 x 0.10 x 0.10
Messbereich $\theta$ / °	2.14 bis 30.11
Indexbereich	-29 ≤ h ≤ 29 -15 ≤ k ≤ 15 -21 ≤ l ≤ 21
Gemessene Reflexe	18259
Unabhängige Reflexe ( <i>R<sub>int</sub></i> )	4959 (0.0732)
Daten / Restraints / Parameter	4959 / 0 / 187
Goodness-of-fit <i>F</i> <sup>2</sup>	1.016
Endgültige R Indizes [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	R <sub>1</sub> = 0.0385 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.0764
R Indizes	R <sub>1</sub> = 0.0734 <i>w</i> R <sub>2</sub> = 0.0869
Max. Restelektronendichte / eÅ <sup>-3</sup>	0.801 und -0.578
CCDC-Nummer	840839

**Kristallographische Daten für [(MAP)<sub>5</sub>Ni<sub>3</sub>Cl<sub>5</sub>(OH)]:**

Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ) für [(MAP)<sub>5</sub>Ni<sub>3</sub>Cl<sub>5</sub>(OH)]. U(eq) ist definiert als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U^{ij}$  Tensors.

	x	y	z	U(eq)
Ni(1)	9786(1)	7795(1)	2827(1)	27(1)
Ni(2)	7767(1)	6692(1)	1614(1)	27(1)
Ni(3)	7977(1)	5835(1)	2953(1)	30(1)
Cl(1)	9427(1)	8204(1)	1642(1)	30(1)
Cl(2)	9636(1)	6923(1)	3821(1)	32(1)
Cl(3)	6459(1)	5212(1)	1939(1)	32(1)
Cl(4)	7590(1)	8006(1)	2873(1)	30(1)
Cl(5)	8680(1)	3909(1)	2817(1)	37(1)
O(1)	9023(3)	6161(3)	2235(2)	24(1)
N(1)	10219(4)	9574(4)	3468(2)	28(1)
N(2)	11609(4)	9093(5)	4260(3)	36(1)
N(3)	11549(4)	7457(4)	2648(2)	28(1)
N(4)	11447(4)	5485(5)	2712(3)	34(1)
N(5)	8125(3)	5549(4)	628(2)	27(1)
N(6)	8618(4)	3910(5)	1032(3)	34(1)
N(7)	6323(3)	7385(4)	1154(2)	29(1)
N(8)	6947(4)	9432(5)	1605(3)	36(1)
N(9)	6829(4)	5914(4)	3722(3)	32(1)
N(10)	8050(4)	5024(5)	4414(3)	35(1)
C(1)	9632(5)	10454(6)	3265(3)	36(2)
C(2)	9778(5)	11657(6)	3629(3)	39(2)
C(3)	10515(5)	12003(6)	4251(3)	43(2)
C(4)	11111(5)	11162(6)	4483(3)	38(2)
C(5)	10965(5)	9944(6)	4084(3)	29(1)
C(6)	12234(5)	9338(7)	4976(3)	53(2)
C(7)	12174(5)	8350(6)	2496(3)	33(2)
C(8)	13302(5)	8292(6)	2295(3)	39(2)
C(9)	13838(5)	7213(6)	2240(3)	40(2)
C(10)	13252(4)	6287(6)	2389(3)	35(2)
C(11)	12090(5)	6414(6)	2587(3)	33(2)
C(12)	11958(5)	4375(6)	2752(3)	44(2)
C(13)	8061(4)	6037(6)	84(3)	31(1)
C(14)	8321(4)	5482(6)	-592(3)	34(2)
C(15)	8723(4)	4308(6)	-727(3)	37(2)
C(16)	8826(4)	3778(6)	-195(3)	32(2)
C(17)	8518(4)	4407(5)	491(3)	27(1)

---

C(18)	8994(5)	2690(5)	940(3)	41(2)
C(19)	5468(4)	6539(6)	761(3)	33(2)
C(20)	4408(5)	6775(6)	463(3)	40(2)
C(21)	4171(5)	7974(7)	574(3)	42(2)
C(22)	5002(5)	8874(6)	964(3)	40(2)
C(23)	6096(5)	8567(6)	1248(3)	33(2)
C(24)	6846(5)	10712(6)	1708(4)	47(2)
C(25)	5819(5)	6455(6)	3637(3)	37(2)
C(26)	5005(5)	6740(6)	4128(3)	37(2)
C(27)	5255(5)	6477(6)	4765(3)	38(2)
C(28)	6263(5)	5908(5)	4869(3)	35(2)
C(29)	7052(5)	5609(5)	4334(3)	29(1)
C(30)	8285(5)	4507(6)	4996(3)	41(2)
C(31)	6021(3)	11371(4)	3564(2)	46(2)
C(32)	5989(3)	12464(4)	3404(2)	54(2)
C(33)	4910(4)	12985(3)	3352(2)	53(2)
C(34)	3863(3)	12415(4)	3461(2)	51(2)
C(35)	3895(3)	11322(4)	3621(2)	44(2)
C(36)	4974(3)	10800(3)	3673(2)	40(2)
C(37)	4988(5)	9624(6)	3874(3)	52(2)
C(38)	2865(4)	1297(4)	373(2)	56(2)
C(39)	1863(5)	484(4)	161(2)	69(2)
C(40)	1281(4)	120(4)	666(3)	71(2)
C(41)	1702(4)	568(4)	1383(3)	59(2)
C(42)	2704(4)	1381(4)	1594(2)	57(2)
C(43)	3286(3)	1746(4)	1089(3)	45(2)
C(44)	4338(6)	2617(8)	1298(5)	85(3)

---



# Publikationen

*Guanidino-Functionalized Aromatic Ligands Synthesized by Catalytic Reactions.*

C. Neuhäuser, S. Wiesner, U. Wild, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *in Vorbereitung.*

*Synthesis of Oligomeric Zinc Complexes with Bicyclic and Acyclic Guanidinate Ligands.*

C. Neuhäuser, M. Reinmuth, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1250-1260.

*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**, 83-90.

*Synthesis of Trinuclear, Dinuclear and Mononuclear Zn-Carbamate Complexes from Tetranuclear Precursors: A Top-Down Synthetic Approach to New Carbamates.*

D. Domide, C. Neuhäuser, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 2170-2178.

*Electron Density Controlled Carbamate Ligand Binding Mode: Towards a Better Understanding of Metalloenzyme Activity.*

C. Neuhäuser, D. Domide, J. Mautz, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Dalton Trans. (Communication)* **2008**, 1821-1824.





# Danksagung

Beinahe ein Jahrzehnt meines Lebens habe ich nun hier an der Uni Heidelberg verbracht und endlich, nach Studium, Diplom- und Doktorarbeit ist es geschafft, das Ende meiner Ausbildung an der Uni steht kurz bevor. Zu diesem erfolgreichen Abschluss haben viele Menschen auf ganz unterschiedliche Weise beigetragen. Allen möchte ich an dieser Stelle von Herzen danken.

Mein ganz besonderer Dank gilt *meinen Eltern*, die mir in all den Jahren immer mit Rat und Tat zur Seite standen und mir in schwierigen Situationen durch ihre aufbauenden Worte immer wieder die Sicherheit zurückgegeben haben, dass ich das schaffen kann.

Bedanken möchte ich mich auch bei meinem Freund *Humberto* für seine Liebe und Unterstützung, die mich immer wenn es gerade nicht gut lief wieder aufgerichtet haben. Danke auch für das Rückenfreihalten und das Verständnis für meinen ungewöhnlichen Arbeitsrhythmus in den letzten Wochen.

Meinen Mädels *Honny*, *Steffi* und *Janina* danke ich dafür, dass sie mich, auch wenn ich während der Zeit dieser Arbeit häufig in der Versenkung verschwunden bin, nie vergessen haben.

*Alex* und *Dan* danke ich dafür, dass sie so etwas wie meine Ersatzlaborpartner waren und mir bei so vielen kleinen Dingen im Laboralltag weitergeholfen haben. *Alex* danke ich besonders auch für die Hilfe und die Geduld beim Lösen von Problemen mit DFT-Rechnungen oder mit Latex.

Meinen Forschungspraktikanten *Lena*, *Anna*, *Sven*, *Christian* und *David* danke ich für ihren Einsatz und ihre Beiträge zu dieser Arbeit.

*Ute* gilt ein herzliches Dankeschön für ihren Einsatz und ihre Hilfe bei dem Versuch meine kurz vor Schluss erhaltenen Ergebnisse zu einem einigermaßen runden Abschluss zu bringen.

*Anastasia* danke ich für ihre Hilfe bei der Aufnahme der CV-Spektren und dafür, dass sie in den letzten Wochen meine Leidensgenossin auf dem Weg bis zur Abgabe war.

Ein herzliches Dankeschön geht auch an meine fleißigen Korrekturleser *Alex F*, *Alex Z*, *Astrid* und *Simone*, sowie an *Dan* und *Faycal* für ihre spontane Hilfe beim Übersetzen. Ganz besonders danke ich auch *Liz* für das kompetente Korrigieren des englischen Abstracts.

*Lizzy* und *Hubert Wadepohl* danke ich für das Messen und Lösen meiner Kristallstrukturen. *Lizzy* danke ich besonders auch für ihr Durchhaltevermögen bei besonders problematischen Kristallen.

Ein ganz besonderer Dank geht an *Karin*, die mit viel Herz und Hilfsbereitschaft alle großen und kleinen Probleme des Uni-Daseins verschwinden hat lassen.

Meinem Doktorvater, *Prof. Himmel* danke ich für das interessante und abwechslungsreiche Thema, die persönliche und immer gesprächsbereite Betreuung und die von ihm stets vermittelte Begeisterung für die Forschung.

*Prof. Markus Enders* danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Zu guter Letzt Danke ich dem gesamten Arbeitskreis mit all seinen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern für die sehr gute Arbeitsatmosphäre und für all die schönen Stunden, während und auch nach der Arbeitszeit. Vielen Dank an die alte Riege der passionierten Pokerspieler und die neue Runde der Koch- und Kinoabende. Danke an alle für die Grillpartys, FABs und Caipirinhas.





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

Unterschrift: