

**Bisguanidine mit flexiblem Biaryl-Rückgrat:
Protonenschwamm-Eigenschaften und Einsatz als
Liganden in ein- und zweikernigen
Gruppe-10-Komplexen**

INAUGURAL-DISSERTATION

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

vorgelegt von
Astrid Christine Maronna
aus Heidelberg

2013

**Bisguanidine mit flexiblem Biaryl-Rückgrat:
Protonenschwamm-Eigenschaften und Einsatz als
Liganden in ein- und zweikernigen
Gruppe-10-Komplexen**

INAUGURAL-DISSERTATION

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

vorgelegt von
Astrid Christine Maronna
aus Heidelberg

Tag der mündlichen Prüfung
21.02.2013

**Bisguanidine mit flexiblem Biaryl-Rückgrat:
Protonenschwamm-Eigenschaften und Einsatz als
Liganden in ein- und zweikernigen
Gruppe-10-Komplexen**

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

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2008 bis Dezember 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 Dissertation, für die Unterstützung bei all meinen Fragen und Problemen, für die persönliche Betreuung mit vielen wertvollen Anregungen und für die mir stets gewährte Freiheit bei der Ausführung meiner Forschungsarbeit danken.

*Für Ulla, Sabine, Wilfried, Jürgen
und Helge*

*„Any sufficiently advanced technology
is indistinguishable from magic.“*

(Clarke's third law)

ARTHUR C. CLARKE

Abstract

This doctoral thesis deals with the synthesis and characterisation of bisguanidines bearing a flexible biaryl backbone and of transition metal complexes of group 10 elements in various coordination modes, which are potentially interesting for catalytic applications. The bisguanidines 2,2'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-1,1'-biphenyl (**LI**), 2,2'-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethyleneguanidino)-1,1'-biphenyl (**LII**), (*R*)-2,2'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-1,1'-binaphthalene (**LIII**), (*R*)-2,2'-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethyleneguanidino)-1,1'-binaphthalene (**LIV**), 3,3'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-2,2'-bipyridine (**LV**) and 3,3'-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethyleneguanidino)-2,2'-bipyridine (**LVI**) are shown to be strong nitrogen bases. Classification of the bisguanidines as proton sponges by structural and spectroscopic data was supported by quantum chemical calculations.

Reacting these nitrogen donor ligands with group 10 element precursors yielded complexes of different nuclearity and geometry. The coordination chemistry reveals the structural and electronical diversity which could be obtained with these ligands and is highlighted by the distinctive complexation behaviour of the compounds with homocyclic (**LI–LIV**) and heterocyclic (**LV** and **LVI**) aromatic backbone. Nickel(II) dihalides form tetrahedrally coordinated complexes with κ^2 bonding mode (**16–19**) when reacted with **LI–LIV**. On the other hand square-planar coordination with κ^1 bonding mode is found in the platinum(II) olefin complexes of these ligands (**28** and **29**), whereas the imine N atoms acted as Lewis bases in both the nickel(II) and the platinum(II) complexes. All metal complexes were fully structurally characterised. In addition, analyses of the nickel(II) complexes were accompanied by magnetic (SQUID) measurements and detailed paramagnetic NMR studies combined with quantum chemical calculations evaluating the spin density distributions. Furthermore, in preliminary experiments the platinum(II) complexes **28** and **29** showed high activity in the catalytic hydrosilylation of olefines. However, the oligomerisation of ethylene catalysed by the nickel(II) complexes did not render a satisfactory selectivity.

In the case of the bipyridyl systems, coordination occurs exclusively via the pyridine N atoms. The ligands exhibit a chelating binding mode in the mononuclear platinum(II) and nickel(II) complexes. Thus, neutral square-planar platinum(II) dihalide complexes (**31** and **32**) and, via complete ligand exchange, dicationic tris(chelat) nickel(II) complexes with octahedral geometry (**20** and **21**) were obtained. In further experiments, dinuclear palladium(II) complexes (**22** and **23**) were synthesised, in which the bis(guanidino)bipyridines adopt the so far unprecedented κ^1 -coordination mode for similar bipyridine ligands. Both palladium(II) complexes were found to be active catalysts in the Heck reaction.

Kurzzusammenfassung

Die vorliegende Dissertation befasst sich mit der Synthese und Analyse von Bisguanidinen mit flexiblem Biaryl-Rückgrat und deren Umsetzung zu Bisguanidinkomplexen der Gruppe-10-Übergangsmetalle. Darüber hinaus wurden potentielle Anwendungen der hergestellten Komplexverbindungen in der Katalysechemie untersucht. Bei den eingesetzten Bisguanidinen 2,2'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-1,1'-biphenyl (**LI**), 2,2'-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylguanidino)-1,1'-biphenyl (**LII**), (*R*)-2,2'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-1,1'-binaphthalin (**LIII**), (*R*)-2,2'-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylguanidino)-1,1'-binaphthalin (**LIV**), 3,3'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-2,2'-bipyridin (**LV**) und 3,3'-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylguanidino)-2,2'-bipyridin (**LVI**) handelt es sich um starke Stickstoffbasen. Anhand von Protonierungsexperimenten wurde gezeigt, dass die vorgestellten Bisguanidine der Klasse der Protonenschwammverbindungen angehören. Diese experimentellen Ergebnisse wurden durch quantenchemische Rechnungen gestützt.

Es wurden Bisguanidinkomplexe unterschiedlicher Nuklearität, Koordinationsmodi und -geometrie erhalten. Die strukturelle und elektronische Vielfalt der Bisguanidine zeigte sich im Besonderen beim Wechsel vom homoaromatischen (**LI–LIV**) zum heteroaromatischen Rückgrat (**LV** und **LVI**). Im Falle der mit **LI–LIV** erhaltenen Koordinationsverbindungen agierten die Imin-Stickstoffatome als Lewis-Basen. Dadurch wurden κ^2 -koordinierte, tetraedrische Nickel(II)-Dihalogenidokomplexe (**16–19**) und κ^1 -koordinierte, quadratisch-planare Platin(II)-Olefinkomplexe (**28** und **29**) synthetisiert. Es erfolgte eine vollständige Charakterisierung der Koordinationsverbindungen, die im Falle der paramagnetischen Nickel(II)-Komplexe zusätzlich durch magnetische Messungen und detaillierte NMR-Untersuchungen sowie quantenchemische Rechnungen zur Bestimmung der Spindichteverteilung ergänzt wurde. In ersten Versuchen zur katalytischen Hydrosilylierung von Olefinen zeigten die Platin(II)-Komplexe **28** und **29** eine hohe katalytische Aktivität. Hingegen war die Selektivität bei der Oligomerisation von Ethen, welche durch die Nickel(II)-Komplexe **16–19** katalysiert wurde, nicht zufriedenstellend.

In den Übergangsmetallkomplexen der Bisguanidine **LV** und **LVI** erfolgte die Koordination ausschließlich über die Pyridin-Stickstoffatome an das Metallzentrum. Das Bipyridin agiert in den Platin(II)- (**31** und **32**) und Nickel(II)-Komplexen (**20** und **21**) als Chelatligand und es werden einkernige Metallkomplexe erhalten. Dabei konnte gezeigt werden, dass das kleinere Nickel(II)-Ion unter vollständiger Ligandensubstitution bevorzugt mit drei Molekülen der Bisguanidinobipyridine zu den dikationischen, oktaedrischen Nickel(II)-Komplexen **20** und **21** reagiert. Des Weiteren gelang die Synthese und vollständige Charakterisierung der binuklearen Palladium(II)-Allylkomplexe **22** und **23** unter der in der Literatur bisher nicht beschriebenen κ^1 -Koordination der Liganden. Als Katalysatoren der Heck-Reaktion zeigten die Verbindungen **22** und **23** in ersten Versuchen eine hohe Aktivität.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Kenntnisstand	3
2.1	Guanidine	3
2.1.1	Basizität und elektronische Eigenschaften	4
2.1.2	Koordinationschemie der Guanidine	8
2.2	Anwendungen von Gruppe-10-Komplexen als Katalysatoren	13
2.2.1	Olefinpolymerisation	13
2.2.2	Heck-Reaktion	17
2.2.3	Hydrosilylierung	18
2.3	Molekularer Magnetismus	21
2.3.1	Die Van Vleck-Gleichung und das Curie-Gesetz	22
2.3.2	Temperaturunabhängiger Paramagnetismus und Nullfeldaufspaltung	25
2.3.3	Paramagnetische NMR-Spektroskopie	27
2.3.3.1	Hyperfeinterm und chemische Verschiebung	27
2.3.3.2	Relaxation und Linienbreite	30
3	Ergebnisse und Diskussion	33
3.1	Bisguanidine	33
3.1.1	Darstellung und Charakterisierung	33
3.1.1.1	LI und LII – btmgbp und bdmegbp	33
3.1.1.2	LIII und LIV – btmgbn und bdmegbn	37
3.1.1.3	LV und LVI – btmgbpy und bdmegbpy	41
3.1.2	Protonierungsversuche und Berechnung der Basizität	46
3.1.3	Fluoreszenzmessungen der Bipyridinliganden LV und LVI	64

3.1.4	Fazit	68
3.2	Nickel(II)-Bisguanidinkomplexe	69
3.2.1	Darstellung und strukturelle Eigenschaften der vierfach koordinierten Nickel(II)-Komplexe	69
3.2.1.1	[NiX ₂ (LII)] (X = Cl, Br)	71
3.2.1.2	[NiX ₂ (LIII)] (X = Cl, Br)	73
3.2.2	Darstellung und strukturelle Eigenschaften der sechsfach koordinierten Nickel(II)-Komplexe	76
3.2.3	pNMR-Untersuchungen und Zuordnung der Signale	79
3.2.3.1	[NiX ₂ (LII)] (X = Cl, Br)	80
3.2.3.2	[NiX ₂ (LIII)] (X = Cl, Br)	87
3.2.3.3	[Ni(LV) ₃]Cl ₂ und [Ni(LVI) ₃]Cl ₂	93
3.2.3.4	Vergleich der experimentell bestimmten chemischen Verschiebung mit den berechneten Werten	95
3.2.4	Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften	100
3.2.4.1	Durchführung und verwendete Formeln	101
3.2.4.2	[NiBr ₂ (LII)] und [NiBr ₂ (LIII)]	102
3.2.4.3	[Ni(LV) ₃]Cl ₂ und [Ni(LVI) ₃]Cl ₂	104
3.2.5	Polymerisationspotential der Nickel(II)-Bisguanidinkomplexe	107
3.2.6	Fazit	109
3.3	Palladium(II)-Bisguanidinkomplexe	110
3.3.1	Darstellung und strukturelle Eigenschaften	110
3.3.2	Verwendung in der Heck-Reaktion	120
3.3.3	Umsetzungen mit den Liganden LI–LIV	122
3.3.4	Fazit	125
3.4	Platin(II)-Bisguanidinkomplexe	127
3.4.1	Darstellung und strukturelle Eigenschaften	127
3.4.1.1	Platin(II)-Komplexe mit $\kappa^1 N$ -koordinierten Liganden	127
3.4.1.2	Platin(II)-Komplexe mit $\kappa^2 N$ -koordinierten Liganden	136
3.4.2	Verwendung in der Hydrosilylierung von Olefinen	140
3.4.3	Verwendung in der Hydrosilylierung von Ketonen	141

3.4.4	Fazit	143
4	Zusammenfassung	145
5	Experimenteller Teil	151
5.1	Allgemeine Bemerkungen	151
5.2	Synthesevorschriften	155
5.2.1	Darstellung der Ligandenvorstufen	155
5.2.1.1	3-Acetylamino-2-chlorpyridin	155
5.2.1.2	3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin (7)	155
5.2.2	Darstellung der Bisguanidinliganden	157
5.2.2.1	LI – btmgbp (V)	157
5.2.2.2	LII – bdmegbp (4)	158
5.2.2.3	LIII – btmgbn (5)	160
5.2.2.4	LIV – bdmegbn (6)	162
5.2.2.5	LV – btmgbpy (8)	164
5.2.2.6	LVI – bdmegbpy (9)	166
5.2.3	Protonierungsversuche	168
5.2.3.1	[(LI)H] ⁺ PF ₆ ⁻ (10)	168
5.2.3.2	[(LII)H] ⁺ PF ₆ ⁻ (11)	168
5.2.3.3	[(LIII)H] ⁺ PF ₆ ⁻ (12)	169
5.2.3.4	[(LIV)H] ⁺ PF ₆ ⁻ (13)	170
5.2.3.5	[(LV)H] ⁺ PF ₆ ⁻ (14)	171
5.2.3.6	[(LVI)H] ⁺ PF ₆ ⁻ (15)	171
5.2.4	Darstellung der Nickel(II)-Bisguanidinkomplexe	173
5.2.4.1	[NiCl ₂ (LII)] (16)	173
5.2.4.2	[NiBr ₂ (LII)] (17)	175
5.2.4.3	[NiCl ₂ (LIII)] (18)	177
5.2.4.4	[NiBr ₂ (LIII)] (19)	179
5.2.4.5	[Ni(LV) ₃]Cl ₂ (20)	181
5.2.4.6	[Ni(LVI) ₃]Cl ₂ (21)	183
5.2.5	Darstellung der Palladium(II)-Bisguanidinkomplexe	185

5.2.5.1	$[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\text{LV}]$ (22)	185
5.2.5.2	$[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\text{LVI}]$ (23)	187
5.2.6	Darstellung der Platin(II)-Bisguanidinkomplexe	189
5.2.6.1	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-LI})]$ (27)	189
5.2.6.2	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-LII})]$ (28)	191
5.2.6.3	$[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-LIV})]$ (29)	193
5.2.6.4	$[\text{PtCl}_2(\text{LV})]$ (31)	195
5.2.6.5	$[\text{PtCl}_2(\text{LVI})]$ (32)	197
5.2.7	Katalyseversuche	199
5.2.7.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Heck-Reaktion	199
5.2.7.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation von Ethen	200
5.2.7.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierung von Acetophenon	200
5.2.7.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierung von Vinyltrimethylsilan	201
A	Verbindungsverzeichnis	203
B	Röntgenstrukturdaten	205
C	Abkürzungsverzeichnis	219
D	Abbildungsverzeichnis	221
E	Tabellenverzeichnis	227
F	Literaturverzeichnis	231

1 Einleitung und Motivation

Ein Schwerpunktthema der anorganischen Chemie ist die Synthese und Charakterisierung neuer Metallkomplexe. Dabei legte Alfred Werners revolutionäre Konstitutionstheorie von Komplexverbindungen Ende des 19. Jahrhunderts den Grundstein für die moderne Koordinationschemie. Diese ist heutzutage eine interdisziplinäre Wissenschaft, die klassische Themengebiete der organischen und anorganischen Chemie vereint und auf das ganze Spektrum naturwissenschaftlicher Methoden zurückgreift.

Der Einsatz von Übergangsmetallkomplexen zur Entwicklung molekularer homogener und heterogener Katalysatoren führte zu bahnbrechenden Erfolgen bei der Entwicklung atomökonomischer Reaktionen unter hoher Energieeffizienz. Bedingt durch die fortschreitende Verknappung natürlicher Ressourcen, der stetig wachsenden Weltbevölkerung und strenger werdender Emissionsgrenzwerte ist der Bedarf an effektiven Katalysatorsystemen heutzutage so hoch wie nie.

Unter den metallorganischen Verbindungen der Nebengruppenelemente nehmen die Verbindungen der späten Übergangsmetalle eine Sonderstellung ein. Diese Verbindungsklasse zeichnet vor allem ihre Bereitschaft auch koordinativ ungesättigt zu existieren und stabile Komplexe mit weniger als 18 Valenzelektronen zu bilden sowie die Fähigkeit zum leichten Wechsel der Koordinationszahl aus. Da das Vorhandensein einer freien Koordinationsstelle oder zumindest die Möglichkeit diese bereit zu stellen eine notwendige Bedingung für die katalytische Wirksamkeit eines Systems ist, sind die späten Übergangsmetalle häufig Bestandteil der wichtigsten homogenkatalytisch aktiven Komplexe.^[1]

Bei vielen industriell durchgeführten Syntheseverfahren kommen demnach Übergangsmetallkomplexe der Gruppe-10-Elemente zum Einsatz.^[2] So werden beim Shell Higher Olefin Prozess (SHOP) zur Oligomerisation von Olefinen Nickel-Phosphinkomplexe verwendet und der Großteil der Weltjahresproduktion an Palladium(0) und Platin(0) wird als Katalysator eingesetzt, unter anderem in Hydrierungsreaktionen. Als homogener Katalysator wird PdCl_2 in Verbindung mit CuCl_2 in der großtechnisch durchgeführten Luftoxidation von Olefinen nach dem Wacker-Hoechst-Prozess genutzt.^[3] Sowohl technisch als auch im Laboratoriumsmaßstab sind die homogen durchgeführten palladiumkatalysierten Reaktionen zur C–C-Bindungsknüpfung – wie die Heck-Reaktion zur Arylierung und Alkenylierung von Olefinen – und die Kreuzkupplungen – wie die Suzuki- oder Negishi-Kupplung –

von Bedeutung.^[4-6] Für ihre Verdienste auf dem Gebiet der organischen Synthesechemie mittels palladiumkatalysierter Kupplungen wurden Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi und Akira Suzuki 2010 mit dem Nobelpreis für Chemie geehrt.^[7]

Elementares Platin ist selbst bei hohen Temperaturen oxidationsbeständig und kann bei Verwendung als heterogener Katalysator in Abhängigkeit von den Reaktanden und Reaktionsbedingungen hochselektiv reagieren. Seine heterogen-katalytische Aktivität wird unter anderem zur Abgasreinigung bei Verbrennungsmotoren sowie bei der Ammoniakverbrennung im Ostwald-Verfahren genutzt.^[8] Nachteilig ist jedoch der hohe Preis*, weswegen in Abgaskatalysatoren zunehmend das kostengünstigere Palladium[†] verwendet wird.^[9,10] Eine nennenswerte Bedeutung in der Übergangsmetall-katalysierten Synthesechemie besitzt Platin in der großtechnisch durchgeführten Hydrosilylierung (siehe auch Kapitel 2.2.3) oder Hydroformylierung von Olefinen.^[11,12]

Mittlerweile liegt auf dem Gebiet der Katalysechemie das Augenmerk der Forschung nicht mehr allein auf der Variation des Metallzentrums, sondern auch zunehmend auf dem gezielten Ligandendesign zur direkten Beeinflussung der Eigenschaften und der damit verbundenen katalytischen Selektivität und Aktivität von Metallkomplexen. Die vielfältigen Varianten zur Gestaltung des Koordinationsraums durch Ligandensysteme unterschiedlicher Geometrie mit verschiedenen Donoratomen eröffnen Wege einer spezifischen Reaktionsführung. Im Zuge dessen hat die Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit Stickstoffdonorliganden, unter anderem durch die erfolgreiche Verwendung in katalytischen Reaktionen und die Identifizierung zahlreicher Nebengruppenelemente als Metall-Cofaktoren in Enzymen, enorm an Bedeutung und Aufmerksamkeit gewonnen.^[13] Für einen Einsatz von Guanidinen als Stickstoffdonorliganden in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen existieren allerdings bislang nur verhältnismäßig wenig Beispiele,^[14-17] obwohl die große Auswahl an leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen zur Synthese von Guanidinen eine elegante Möglichkeit bietet direkt Einfluss auf die Gestaltung des Koordinationsraums zu nehmen.

In der vorliegenden Dissertation wurde daher die Synthese und Charakterisierung neuer Bisguanidinliganden sowie ihre Umsetzung zu Übergangsmetallkomplexen durchgeführt. Der Schwerpunkt lag hierbei auf der Untersuchung des Einflusses der unterschiedlichen Substituenten auf die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Bisguanidine und ihrer Koordinationsverbindungen der Gruppe-10-Elemente Nickel, Palladium und Platin. Des Weiteren wurde in ersten Versuchen das katalytische Potential der entstandenen Bisguanidinkomplexe in verschiedenen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen geprüft.

* Stand 2007: 1308 US-\$, Stand 2011: 1725 US-\$ pro Feinunze.

† Stand 2007: 357 US-\$, Stand 2011: 739 US-\$ pro Feinunze.

2 Kenntnisstand

2.1 Guanidine

Guanidine sind Iminderivate des Harnstoffs. Sie leiten sich von der Stammverbindung $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$, dem Guanidin, ab, das auch als Iminoharnstoff bezeichnet wird. Guanidin kommt im Saft der Zuckerrübe und als Baustein des Antibiotikums Streptomycin vor und konnte erstmals 1861 von Strecker durch Oxidation der Purinbase Guanin synthetisiert werden.^[18] Im menschlichen Körper tritt die Guanidineinheit beispielsweise in der Aminosäure Arginin auf, welche unter anderem an der Biosynthese von Kreatinphosphat beteiligt ist. Letzteres ist für die kurzfristige Bereitstellung von Energie in Muskelzellen verantwortlich und wird nach seiner Metabolisierung als Kreatinin mit dem Harn ausgeschieden.^[19] Synthetisch hergestellte Guanidine finden als Fungizid oder Beizmittel, als Komponente von Sprengstoffen und als Beschleuniger bei der Kautschuk-Vernetzung Verwendung.^[20]

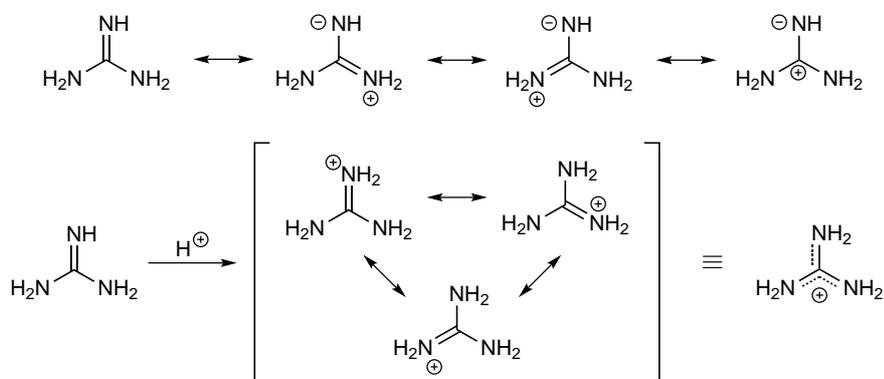


Abbildung 2.1.1. Mesomeriestabilisierung im neutralen Guanidin (oben) und im Guanidiniumkation (unten).

Zentraler Baustein und funktionelle Gruppe aller Guanidine ist die Imin-Einheit CN_3 , an deren sp^2 -hybridisiertem Kohlenstoffatom ein Imin- und zwei Amin-Stickstoffatome gebunden sind. Die freien Stickstoff-Elektronenpaare in Guanidinen und Guanidiniumionen ermöglichen eine spezielle Form der Mesomeriestabilisierung n - π -konjugierter heteroallylischer Systeme, die auch als Kreuz-Konjugation oder Y-delokalisiertes Hetero- π -System bezeichnet wird (Abbildung 2.1.1).^[21] Aufgrund der Mesomeriestabilisierung des Guanidi-

niumkations, die zu einer hohen thermodynamischen Stabilität führt, liegt in Naturstoffen die Guanidin-Funktion über einen weiten pH-Bereich in protonierter Form vor und trägt dadurch maßgeblich zur Löslichkeitsvermittlung bei.

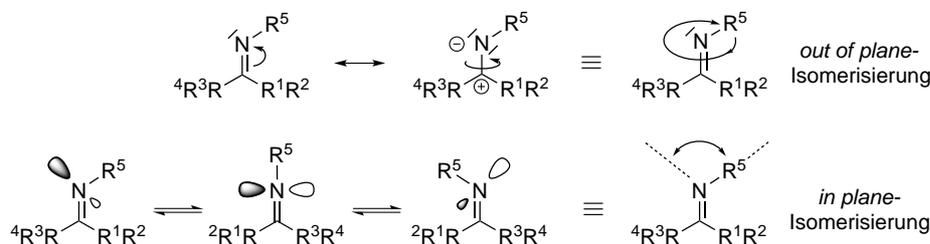


Abbildung 2.1.2. Mechanismen der *syn-anti*-Isomerisierung bei substituierten azyklischen Guanidinen: Rotation (oben) und Inversion (unten).

Azyklische Guanidine besitzen je nach Art und Anzahl der Substituenten eine gewisse intramolekulare Beweglichkeit. Neben der Rotation der Aminreste um die C–N-Einfachbindung ist auch eine *syn-anti*-Isomerisierung am Imin-Stickstoffatom möglich, die durch Rotation um die C=N-Doppelbindung oder durch Inversion am Imin-Stickstoffatom erfolgen kann (Abbildung 2.1.2).^[22] Bei der Rotation beschreibt der Substituent R⁵ eine Kreisbahn um die C=N-Doppelbindung (*out of plane*-Isomerisierung). Hierbei bleibt die sp²-Hybridisierung am Stickstoff und damit der Bindungswinkel C=N–R⁵ zu jeder Zeit erhalten. Das ist bei der Inversion (*in plane*-Isomerisierung) nicht der Fall. Hier ist das Stickstoffatom beim Umklappen der N–R⁵-Bindung von der *syn*- in die *anti*-Stellung im Übergangszustand sp-hybridisiert. Der Bindungswinkel vergrößert sich auf 180° und das Orbital des freien Elektronenpaares hat reinen p-Charakter. Kessler und Leibfritz konnten zeigen, dass für Tetramethylguanidine bei Variation des R⁵-Substituenten die Inversionsgeschwindigkeit in der Reihenfolge OCH₃ ≈ N(CH₃)₂ < Alkyl < Aryl < Acyl zunimmt.^[23] In Guanidinen mit R⁵=Aryl oder Acyl ist aufgrund der möglichen Konjugation der C=N-Doppelbindung mit dem Aryl- bzw. Acylrest die Aktivierungsbarriere für die Inversion bei Raumtemperatur so gering, dass die Isomerisierung im Sinne der NMR-Zeitskala häufig wird und für die Methylprotonen nur ein gemittelt Resonanzsignal zu sehen ist. Erst ein Absenken der Temperatur kann hier zu einem „Einfrieren“ der *syn-anti*-Isomerisierung führen und es werden zwei Signale beobachtet.

2.1.1 Basizität und elektronische Eigenschaften

Guanidine zählen zu den stärksten bekannten organischen Basen, was unter anderem auf die am Anfang des Kapitels 2.1 beschriebene Mesomeriestabilisierung des Guanidiniumkations zurückzuführen ist. Die Basizität von Guanidinverbindungen mit zwei oder mehr

Imineinheiten als funktionelle Gruppen ist ungleich höher als bei Monoguanidinen und übertrifft sogar die Basizität klassischer Protonenschwammverbindungen. Als klassische Protonenschwämme (*PS = engl.: proton sponges*) werden gemeinhin organische Diamine mit einer außergewöhnlich hohen Basizität bezeichnet. 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin (DMAN, **I**) wurde als erstes Beispiel eines Protonenschwamms 1968 von Alder *et al.*^[24] beschrieben und besitzt einen $pK_S(\text{BH}^+)$ -Wert von 18.2 in Acetonitril (Abbildung 2.1.3).

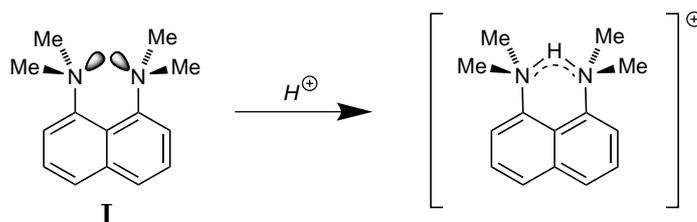


Abbildung 2.1.3. Protonierung von DMAN (**I**).

Ein charakteristisches Merkmal dieser Verbindungen ist die Anwesenheit zweier basischer Stickstoffatome im Molekül. Aufgrund ihrer Ausrichtung können diese bei Einfachprotonierung eine starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung (*IMHB = engl.: intramolecular hydrogen bond*) ausbilden, die zusätzlich durch hydrophobe Gruppen abgeschirmt ist. Die starke Wasserstoffbrückenbindung mit möglicher Delokalisierung der positiven Ladung und die damit einhergehende Stabilisierung der protonierten Form ist ein Grund für die hohe Basizität von PS. Zudem wird bei Protonierung sterische Spannung abgebaut, die infolge der destabilisierend wirkenden Überlappung der einsamen Stickstoff-Elektronenpaare in der neutralen Diaminoverbindung herrscht.^[25] Guanidinverbindungen mit mindestens zwei Guanidinfunktionen in nächster räumlicher Nähe zueinander erfüllen in der Regel diese Voraussetzungen. Neben ihrer hohen thermodynamischen Basizität zeichnet die auf Guanidinen basierenden Protonenschwammverbindungen vor allem eine hohe kinetische Aktivität in Protonenaustauschprozessen aus. Die entsprechenden Diamine besitzen diese kinetische Aktivität üblicherweise nicht, weshalb die guanidinbasierten Verbindungen zur neuen Generation der Protonenschwammverbindungen gezählt werden und sie als organische Superbasen gelten.^[26–28]

Eine Auswahl an Guanidinen und die berechneten $pK_S(\text{BH}^+)$ -Werte ihrer monoprotonierten konjugierten Säuren sind in Abbildung 2.1.4 gezeigt.^[27] Die Abschätzung der $pK_S(\text{BH}^+)$ -Werte guanidinsubstituierter Basen mithilfe quantenchemischer Rechnungen beruht auf einer Methode von Kovačević und Maksić. Über die Korrelation berechneter Protonenaffinitäten in Acetonitril, $PA(\text{CH}_3\text{CN})$, mit experimentell bereits bekannten $pK_S(\text{BH}^+)$ -Werten verschiedener starker Stickstoffbasen stellten sie folgende empirische lineare Beziehung auf:^[29]

$$pK_S^{GuanidinH^+}(\text{theor.}) = 0.4953 \cdot PA(\text{CH}_3\text{CN}) - 119.7 \quad (2.1.1)$$

Das Bisguanidin 1,8-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)naphthalin (**II**) wurde erstmals 2002 von Raab *et al.* synthetisiert.^[30] In **II** wurden die Dimethylaminogruppen des DMAN (**I**) formal durch Tetramethylguanidinogruppen ersetzt, wodurch eine Basizitätssteigerung um sieben $pK_S(\text{BH}^+)$ -Einheiten erzielt wurde.^[31] Der nach Gleichung 2.1.1 theoretische $pK_S(\text{BH}^+)$ -Wert von **II** in Acetonitril von 25.4 stimmt dabei sehr gut mit dem experimentell ermittelten $pK_S(\text{BH}^+)$ -Wert von 25.1 überein. Substitution der Tetramethyl- durch eine zyklische Dimethylethylenguanidinogruppe führt wiederum zu einer Erniedrigung der Basizität in 1,8-Bis(*N,N'*-dimethylethylenguanidino)naphthalin (**III**). In der ebenfalls von Raab *et al.* hergestellten Verbindung **III** und in ihrer monoprotonierten Spezies verhindert die Geometrie des Imidazolinfünfrings eine Planarisierung der Amin-Stickstoffatome und es resultiert ein unvollständig delokalisiertes π -System innerhalb der zentralen CN_3 -Einheit. Als Folge der geringeren Mesomeriestabilisierung der konjugierten Säure ist **III** im Vergleich zu **II** weniger basisch.^[32]

Verantwortlich für die höhere Basizität von 4,5-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-fluoren (**VI**) im Vergleich zu **II** ist die, durch deren räumliche Nähe bedingte, sterische Abstoßung der Stickstoff-Elektronenpaare innerhalb der Neutralverbindung und die etwas stärkere intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in der konjugierten Säure.^[31,33]

Die vierfach Guanidin-funktionalisierten Aromaten **VII** (1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol), **VIII** (1,2,4,5-Tetrakis(*N,N'*-dimethylethylenguanidino)benzol), **IX** (1,4,5,8-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)naphthalin) und **X** (1,4,5,8-Tetrakis(*N,N'*-dimethylethylenguanidino)naphthalin) konnten erstmals in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert werden.^[32,34,35] Die DFT-Rechnungen zur Abschätzung der Basizität der Tetrakisguanidine ergaben, dass sie bei Monoprotonierung eine vergleichbare Basizität wie **II** und **III** besitzen. Im Experiment wurde allerdings keine monoprotonierte Spezies isoliert, sondern je nach Stärke der verwendeten Säure entstanden direkt zweifach oder vierfach protonierte Guanidiniumkationen. Die kristallographische Charakterisierung der zweifach protonierten Guanidiniumkationen von **VII** und **VIII** belegte, dass im Festkörper keine intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen. Aus diesem Grund sind **VII** und **VIII** zwar organische Superbasen, können aber streng genommen nicht zu den Protonenschwammverbindungen gezählt werden. Röntgenstrukturanalysen der zweifach protonierten konjugierten Säuren von **IX** und **X** bestätigten, dass diese wiederum die charakteristischen Merkmale protonierter Protonenschwammverbindungen besaßen. Bei intensiven Untersuchungen zum Redoxverhalten der Guanidine **VII–X** stellte sich heraus, dass sie nicht nur ausgezeichnete Elektronendonoren, sondern auch redoxaktive Liganden

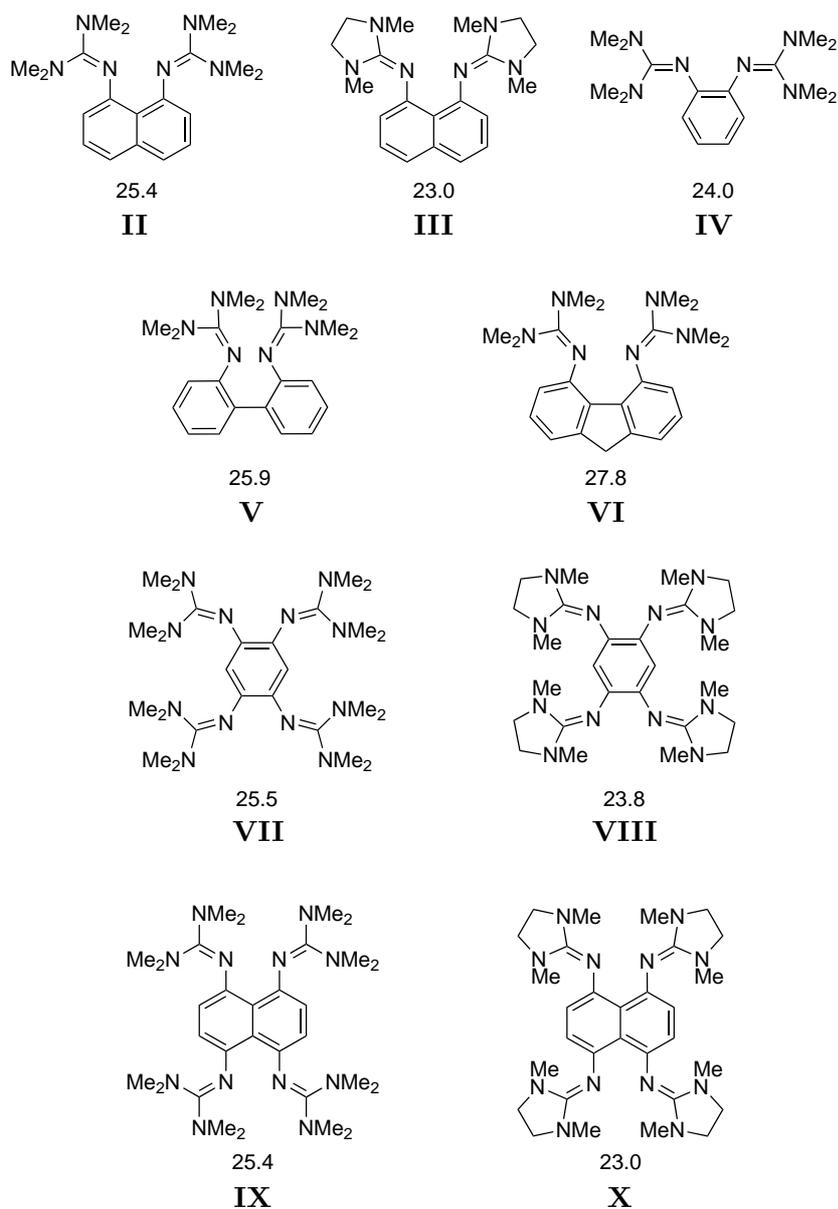


Abbildung 2.1.4. Auswahl verschiedener Guanidine und ihrer $pK_s(\text{BH}^+)$ -Werte in Acetonitril.^[31–35]

sind. Aus diesem Grund wurde für die Verbindungsklasse der Guanidine mit mindestens vier Guanidinfunktionen und aromatischem Rückgrat von unserer Arbeitsgruppe der Begriff der Guanidin-funktionalisierten Aromaten (GFA) neu eingeführt.^[36,37]

In ihrer Eigenschaft als organische Superbasen können Guanidine in der Katalyse bei verschiedenen Arten von basenvermittelten Reaktionen eingesetzt werden.^[28] Barton *et al.* veröffentlichten die Synthese verschiedener Pentaalkylguanidine, der sogenannten Barton-

Basen (**XI**), und ihre potentiellen Anwendungen als sterisch gehinderte Basen in der organischen Synthesechemie.^[38] Die bicyklischen Guanidinbasen 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin (hppH, **XII**), das häufig auch als tbd bezeichnet wird (tbd = 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]-dec-5-en) und dessen *N*-Methylanalogon (MTBD, **XIII**) wurden erstmals von Schwesinger vorgestellt (Abbildung 2.1.5).

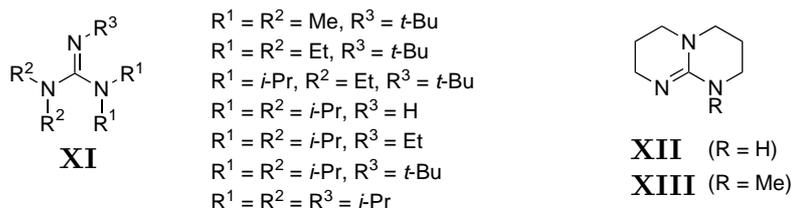


Abbildung 2.1.5. Strukturen der Barton-Basen und der bicyklischen organischen Superbasen von Schwesinger.

Bei der Darstellung der Barton-Basen bedienten sich Barton *et al.* einer gängigen Methode zur Synthese von Alkylguanidinen. Als Ausgangsverbindungen werden hierbei Amine genutzt und mit Harnstoffderivaten, welche in einem vorangehenden Schritt durch POCl_3 ,^[39] Oxalylchlorid,^[40] oder Phosgen^[41] aktiviert wurden, in einer Kondensationsreaktion zum gewünschten Produkt umgesetzt. Die Aminverbindungen definieren das Rückgrat bzw. den *Spacer* der Guanidine (R^3 in Abbildung 2.1.5) und der Harnstoff überträgt die Substituenten (R^1 und R^2) in die Guanidineinheit. Die große Auswahl an potentiellen Edukten und deren vielfältige Kombinationen ermöglichen den leichten Zugang zu einer großen Anzahl an Guanidinen.^[42]

Die Einführung einer chiralen Funktion über das Grundgerüst oder die Aminsubstituenten bietet beispielsweise die Möglichkeit der asymmetrischen Reaktionskontrolle bei guanidinkatalysierten Reaktionen. Unter anderem wurden bereits Aldolreaktionen,^[43] Strecker-Synthesen^[44] und Michael-Reaktionen^[45–47] mithilfe chiraler Guanidine erfolgreich enantioselektiv durchgeführt. Einen Übersichtsartikel über die Verwendung chiraler Guanidine und Guanidiniumsalze als Katalysatoren verschiedener Synthesereaktionen veröffentlichten Leow und Tan im Jahr 2010.^[48]

2.1.2 Koordinationschemie der Guanidine

Bereits im Jahr 1965 wurden von Longhi und Drago erste Übergangsmetallkomplexe mit Tetramethylguanidin als neutralen Liganden und Kobalt(II), Kupfer(II), Zink(II), Palladium(II), Nickel(II) und Chrom(III) als Zentralion synthetisiert.^[49] In den Folgejahren entwickelte sich die Koordinationschemie der Guanidine, vermutlich aufgrund der hohen Basizität von Guanidinen, im Vergleich zu der anderer Stickstoffverbindungen wie Harn-

stoffe, Amidine und Amine allerdings nur sehr langsam.^[50] Erst mit dem zunehmenden Bewusstsein um die Möglichkeiten des *Ligandentunings*, der gezielten Steuerung der Eigenschaften von Metallkomplexen in Katalysereaktionen durch Veränderung der Liganden, rückte innerhalb des letzten Vierteljahrhunderts die Koordinationschemie dieser Verbindungsklasse wieder verstärkt in den Fokus der wissenschaftlichen Forschung.

In Analogie zur einfachen Modulation ihrer Brønsted-Basizität zeichnet sich die Ligandenklasse der Guanidine vor allem durch eine große Variabilität im Bezug auf ihre Struktur und die damit verbundenen elektronischen Eigenschaften aus. Auf diesem Wege wird die Darstellung einer großen Vielfalt an Komplexen mit Metallen aus allen Bereichen des Periodensystems in vielen unterschiedlichen Koordinationsgeometrien ermöglicht.^[51] So können zyklische und azyklische Guanidine als monodentate oder auch als chelatisierende Liganden, als Guanidiniumkationen, anionische Guanidinate oder auch als Neutralliganden an das Zentralatom koordinieren. Die Komplexbildung erfolgt dabei fast ausschließlich über das freie Elektronenpaar des Imin-Stickstoffatoms, wobei dessen Lewis-Base-Eigenschaften und damit auch die Eigenschaften des Metallkomplexes maßgeblich durch die Substituenten der Guanidineinheit beeinflusst werden.^[50]

Vor allem seit Beginn dieses Jahrhunderts erfuhr die Koordinationschemie der Guanidine einen Aufschwung und es konnte bis dato eine Vielzahl neuer Metallkomplexe monodentater und chelatisierender Guanidinliganden synthetisiert werden, die auf den verschiedensten Gebieten der Chemie Anwendung finden.^[35,36,52-74] In Abbildung 2.1.6 sind einige dieser Verbindungen dargestellt, welche zum Teil auch in unserer Arbeitsgruppe hergestellt und charakterisiert wurden (**XXI**, **XXII** und **XXIII**).

Im Laufe der Zeit haben sich vor allem Guanidine, die mehrere Guanidineinheiten aufweisen und in der Lage sind als bidentate Liganden zu fungieren, so wie viele Bisguanidine, als besonders variable Systeme herausgestellt. Zu dieser Kategorie von Liganden zählt auch die bereits vorgestellte neue Verbindungsklasse der Guanidin-funktionalisierten Aromaten (GFAs). Einer ihrer Vertreter, der redoxaktive GFA-4 1,2,4,5-Tetrakis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)benzol (**VII**), besitzt die Eigenschaft nicht nur als Neutralligand stabile Übergangsmetallkomplexe zu bilden, sondern auch einfach oxidiert als Radikalkation^[71] und zweifach oxidiert als Dikation wie zum Beispiel den Silber(I)-Komplex **XXIII**.^[36,74]

Des Weiteren gelang es in unserer Arbeitsgruppe durch Umsetzung des dinuklearen Kupfer(I)-Komplexes **XXIV** mit Iod das Koordinationspolymer **XXV**, in dem der Ligand zweifach oxidiert vorliegt, als metastabiles Intermediat zu synthetisieren (Abbildung 2.1.7). Verbindung **XXV** besitzt Halbleitereigenschaften und weist eine relativ kleine Bandlücke von 1.1 eV auf. Durch die Reaktion der Tetrakisguanidine **VII** und **VIII** mit Silber(I)-Salzen war es weiterhin möglich direkt Koordinationspolymere mit Kettenstruktur und Silber(I)-Ionen als verknüpfende Metllzentren darzustellen.^[74,75] Die Möglichkeit zur Bil-

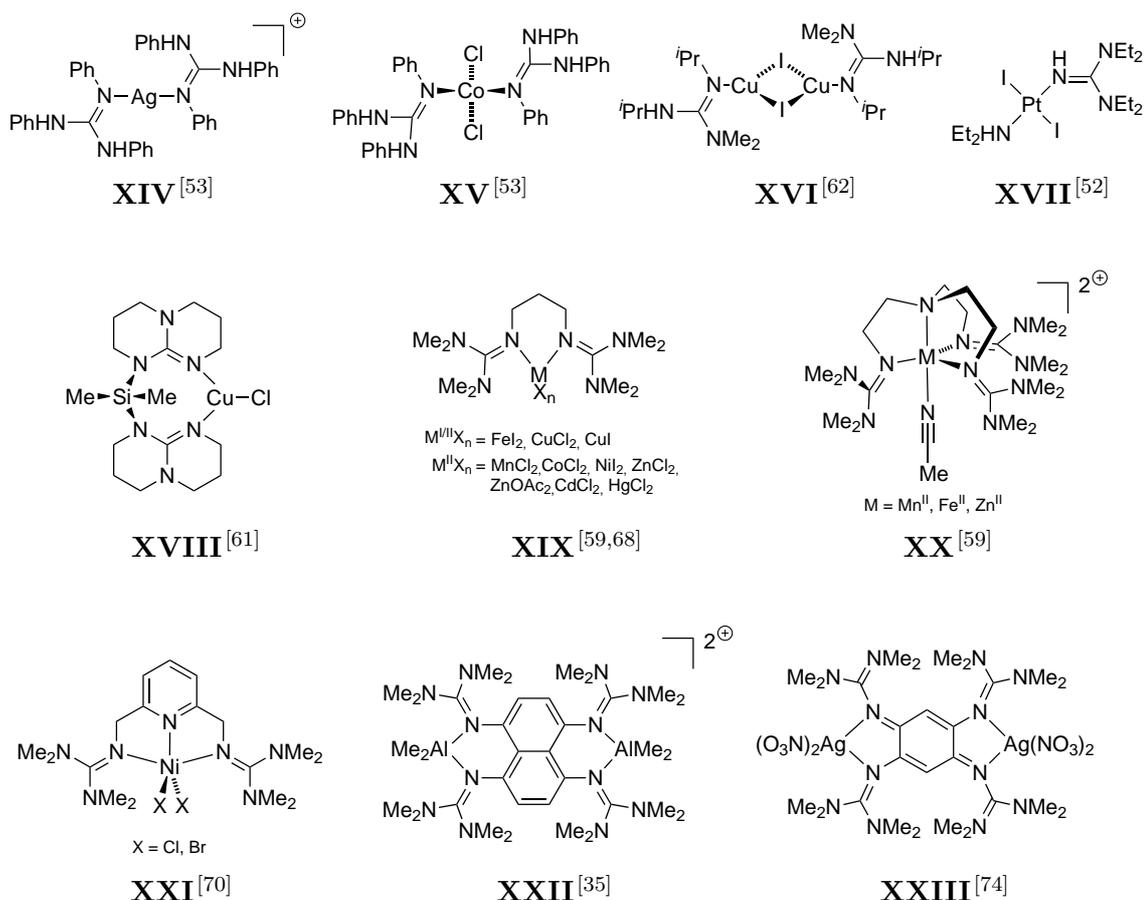


Abbildung 2.1.6. Auswahl verschiedener Metallkomplexe mit Guanidinliganden.

dung hochmolekularer Übergangsmetallkomplexe in der Form polymerer Netzwerke und leitender Koordinationspolymere macht die Verbindungsklasse der GFAs daher insbesondere für die organische Elektronik interessant.

In ihrer Koordinationschemie heben sich die zyklischen Guanidine aufgrund ihrer hohen Rigidität von ihren azyklischen Vertretern ab.^[76] Auf besonders große Resonanz stieß dabei bislang das bicyclische Guanidin 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin (hppH, **XII**). Es vermag sowohl als Neutralligand als auch in deprotonierter Form als Guanidinat und protoniert als Guanidiniumkation an verschiedene Metallzentren zu koordinieren.^[76] Cotton *et al.* veröffentlichten umfassende Arbeiten zur Koordinationschemie des Guanidinat-anions [hpp]⁻, wobei die Synthese mehrkerniger und durch [hpp]⁻ stabilisierter Metallkomplexe in hohen Oxidationsstufen im Mittelpunkt stand. Es gelang Cotton *et al.* zweikernige Guanidinatkomplexe von Vanadium, Chrom, Molybdän,^[77] Kupfer,^[78] Eisen, Cobalt,^[79] Iridium,^[80] Wolfram,^[81] Osmium^[82] und Rhenium^[83] zu

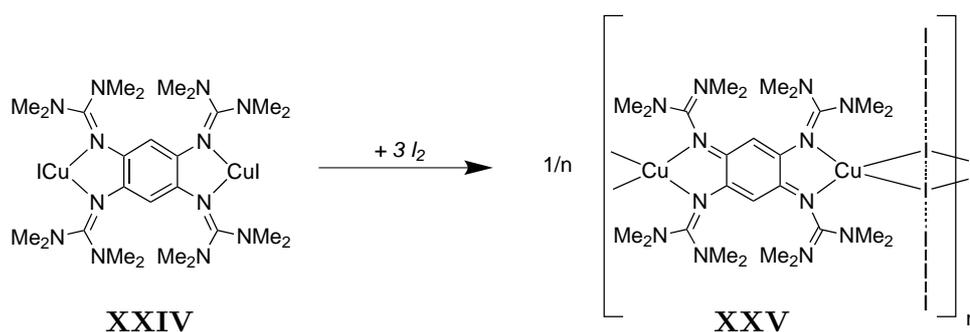


Abbildung 2.1.7. Darstellung eines Koordinationspolymers durch Oxidation des dinuklearen Kupfer(I)-Tetrakisguanidinkomplexes **XXIV** mit Iod.^[74,75]

synthetisieren. Eine Besonderheit dieser Metallkomplexe sind ihre ungewöhnlich kurzen M–M-Bindungsabstände, wobei an dieser Stelle der Rheniumkomplex **XXVI** mit $\text{Re}_2(\text{hpp})_4^{2+}$ -Kern und zwei schwach koordinierenden Triflatanionen hervorzuheben ist (Abbildung 2.1.8a), der den bis dato kürzesten beobachteten Abstand von 2.1562(7) Å zwischen zwei Rheniumzentren besitzt.

Ein weiterer Pionier auf dem Gebiet mehrkerniger Guanidinatkomplexe ist John P. Fackler Jr., dessen Forschung sich vorwiegend auf die Darstellung zwei-, drei- und vierkerniger Gold- und Silberkomplexe konzentrierte.^[84,85] Im Jahr 2003 gelang Fackler *et al.* die Synthese und Charakterisierung des zweikernigen Goldkomplexes **XXVII**, der durch zwei $[\text{hpp}]^-$ -Anionen stabilisiert wird (Abbildung 2.1.8b) und in dem der ermittelte Au–Au-Abstand 2.4752(9) Å beträgt.^[84]

In unserer Arbeitsgruppe wurde die stabilisierende Wirkung des stark basischen Guanidinatliganden $[\text{hpp}]^-$ genutzt um erstmals die Synthese eines B_3H_6^+ -Analogons (**XXVIII**)

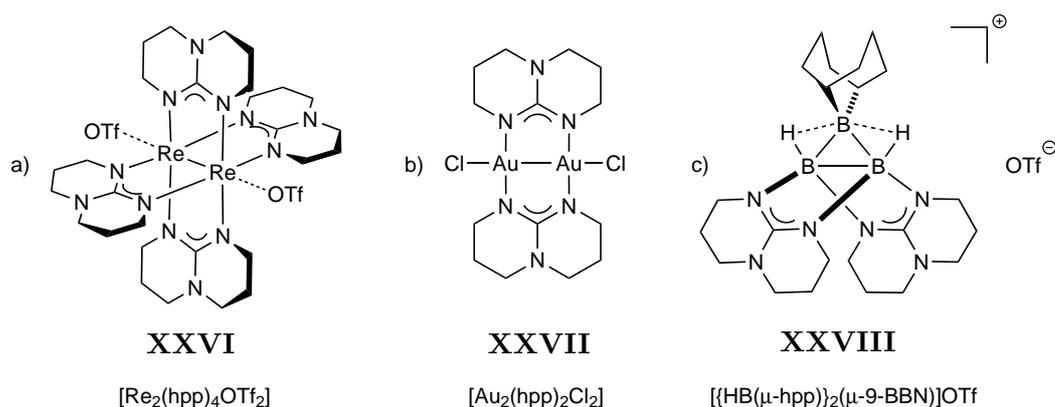


Abbildung 2.1.8. Mehrkernige Koordinationsverbindungen mit $[\text{hpp}]^-$ als stabilisierender Guanidinatligand.^[83,84,86]

zu verwirklichen, welches zudem vollständig charakterisiert wurde (Abbildung 2.1.8c).^[86] Verbindung **XXVIII** entstand durch Umsetzung des ebenfalls doppelt basenstabilisierten Diborans(4) $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})]_2$ mit dem Triflat von 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan (9-BBN-OTf) als Quelle eines stark elektrophilen Boroniumions. Begleitende DFT-Rechnungen zur Bestimmung der Bindungsverhältnisse wurden mittels des Modellsystems $[\text{HB}(\mu\text{-hpp})_2\text{BH}_2]^+$ durchgeführt und zeigten eine 3-Zentren-2-Elektronen-Bindung des B_3 -Rings an.

Neben ihrer Verwendung als stabilisierende Liganden in Verbindungen hoher Nuklearität dienen Guanidinkomplexe mittlerweile auch als Referenzsysteme zur Untersuchung der katalytischen Eigenschaften vieler Metalloenzyme mit Stickstoffdonorliganden. Ratilla *et al.* stellten bereits 1988 die Koordination von Arginin, welches aus Cytochrom *c* Enzymen gewonnen wurde, und zwei Jahre später auch die von *N*-Acetylarginin, Canavanin, Methylguanidin und Guanidin (**XXIX**, Abbildung 2.1.9a) an ein Platinzentrum durch die Reaktion mit $[\text{Pt}(\text{trpy})\text{Cl}]^+$ ($\text{trpy} = 2,2',6',2''$ -terpyridin) unter Verdrängung des Chloridoliganden vor.^[87]

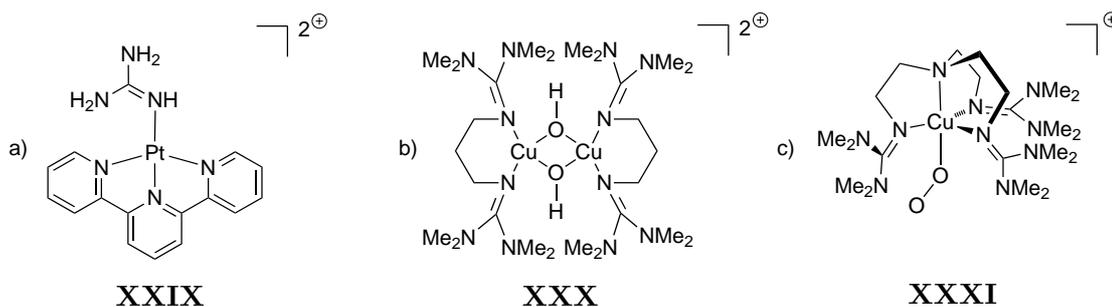


Abbildung 2.1.9. Guanidinkomplexe als Modellsysteme zur Untersuchung von Enzymaktivitäten.^[88,89]

Ebenso wurde die Verwendung mehrzähliger Guanidinliganden zum Aufbau von Kupferkomplexen, welche die Fähigkeit besitzen molekularen Sauerstoff durch Koordination zu aktivieren, bereits intensiv untersucht (**XXX** und **XXXI** in Abbildung 2.1.9b,c).^[88,89] Anhand dieser Modellsysteme ist es möglich den Mechanismus der O_2 -Aktivierung beispielsweise in verschiedenen Monooxygenase-Kupferenzymen und die anschließenden Umwandlungsprozesse in Organismen besser zu verstehen und auch in katalytischen Oxidationsreaktionen nutzbar zu machen.

Im Vergleich zu Koordinationsverbindungen anderer Stickstoffdonorliganden sind Beispiele für eine erfolgreiche Verwendung von Guanidinliganden in Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen weniger zahlreich. Verschiedene direkt eingesetzte oder auch *in situ* erzeugte Guanidinkomplexe bewiesen katalytische Aktivität in palladiumkatalysierten Reaktionen zur C–C-Bindungsknüpfung.^[14,16,90] Die in Abbildung 2.1.10 gezeigte Verbin-

dung **XXXII** repräsentiert das erste Beispiel eines Metallkomplexes mit chiralem Guanidinliganden, der in der asymmetrischen Nitroaldolreaktion Verwendung findet.^[15] Zudem wurde von der Forschungsgruppe um Herres-Pawlis neben anderen Zink(II)-Bisguanidinkomplexen die Verbindung **XXXIII** bereits mit Erfolg als hochaktiver, luft- und feuchtigkeitsstabiler Katalysator für die ringöffnende Polymerisation (*ROP* = engl.: *ring-opening polymerization*) von D,L-Lactid zu Polylactid eingesetzt.^[17] Der von unserer Arbeitsgruppe hergestellte Platin(II)-Olefin-Bisguanidinkomplex **XXXIV** demonstrierte katalytisches Potential in der Hydrosilylierung von Olefinen.^[16] Und bereits 2003 konnten Oakley *et al.* zeigen, dass Chlorido(bisguanidin)kupfer(I)-Komplexe als Katalysatorvorstufen für die ATR-Polymerisation (*ATRP* = engl.: *atom transfer radical polymerization*) von Methylmethacrylat geeignet sind.^[60,62] *In situ* erzeugte Bisguanidinkomplexe mit Kupfer(I) als Zentralatom wurden 2010 von Bienemann *et al.* mit vielversprechenden Ergebnissen in der *ATRP* von Styrol getestet.^[91]

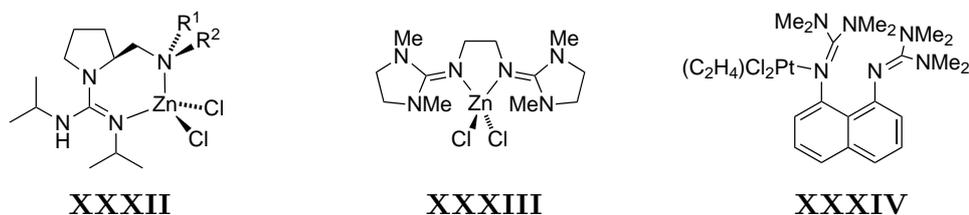


Abbildung 2.1.10. Beispiele von Guanidinkomplexen, die bereits erfolgreich in verschiedenen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen eingesetzt wurden.^[15–17]

2.2 Anwendungen von Gruppe-10-Komplexen als Katalysatoren

Zu Beginn der vorliegenden Arbeit wurde bereits hervorgehoben, dass die wichtigsten homogenkatalytisch aktiven Komplexe die späten Übergangsmetalle enthalten. Im Folgenden werden einige Reaktionen vorgestellt, die durch Übergangsmetallkomplexe mit einer d^8 - oder d^{10} -Elektronenkonfiguration katalysiert werden und die im Rahmen dieser Forschungsarbeit als Modellsysteme dienen um erste Erkenntnisse über die katalytische Aktivität der synthetisierten Metallkomplexe zu gewinnen.

2.2.1 Olefinpolymerisation

Mitte des letzten Jahrhunderts gelang Karl Ziegler die Entwicklung eines neuen Katalysatorsystems zur Ethenpolymerisation, das bereits bei Atmosphärendruck die Synthese von HDPE (*High Density Polyethylene*) ermöglichte.^[92,93] Zeitgleich konnte Giulio Natta zeigen, dass sich unter denselben Reaktionsbedingungen auch prochirale Monomere

wie Propen stereoselektiv polymerisieren lassen.^[94] Mit den Prototypen dieser *multi-site*-Katalysatoren der allgemeinen Zusammensetzung MX_n/AlR_3 ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{X} = \text{Halogenid}$) war die Polymerisation nur heterogenkatalytisch realisierbar. Ein Nachteil der heterogenen Katalysatoren war die breite Molmassenverteilung des gebildeten Polymers, bedingt durch uneinheitliche aktive Zentren an der Katalysatoroberfläche. Erst mit der Einführung von Metallocenderivaten wie Cp_2TiCl_2 als *single-site*-Katalysatoren durch Natta und Breslow konnte die Niederdruckpolymerisation von Ethylen,^[95] homogenkatalytisch und mit engeren Molmassenverteilungen durchgeführt werden. Später war auch die Umsetzung von α -Olefinen unter zusätzlicher Verwendung des Co-Katalysators Methylaluminoxan (MAO) durch Sinn und Kaminsky erfolgreich.^[96] MAO erfüllt dabei die Funktion als Methylierungsreagenz die Präkatalysatoren zu aktivieren und es stabilisiert zudem in methylierter anionischer Form die vermutlich als aktive Zwischenstufe gebildete kationische 14-Valenzelektronen-Spezies (Abbildung 2.2.1). Als schwach koordinierendes Anion lässt es sich leicht durch α -Olefine verdrängen, womit der Katalysezyklus eingeleitet wird. Durch migratorische Insertion weiterer α -Olefine in die M-C-Bindung wächst die Polymerkette und es wird wieder eine Koordinationsstelle frei.

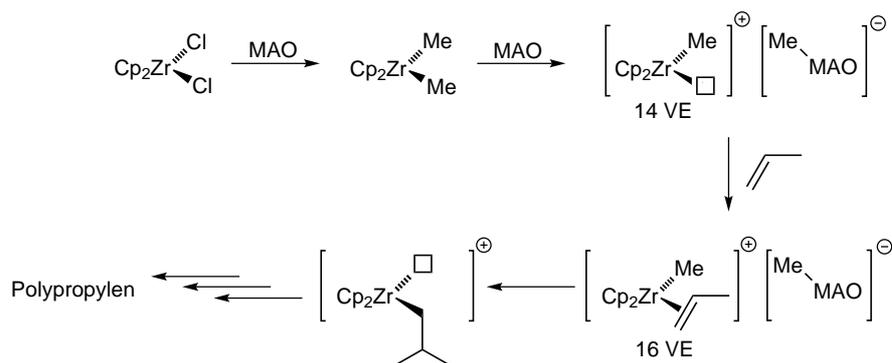


Abbildung 2.2.1. Mechanismus der Aktivierung durch Methylaluminoxan (MAO).

Der entscheidende Durchbruch im Bereich der Metallocenkatalysatoren gelang 1984 durch den Einsatz chiraler Zirconocene und Titanocene. In Abhängigkeit von der Symmetrie der chiralen Metallocenkatalysatoren konnte bei hoher katalytischer Aktivität in der Polymerisation prochiraler Monomere die Taktizität des Produkts direkt beeinflusst werden.^[97,98] Beispielsweise führt bei der Propenpolymerisation die Verwendung von Metallocenen mit C_2 -Symmetrie wie **XXXV** zur Bildung des isotaktischen Polymers.^[99] Syndiotaktisches Polypropylen entsteht stereoselektiv bei der Polymerisation, die von C_S -symmetrischen Metallocenen wie **XXXVI** katalysiert wird (Abbildung 2.2.2).^[100]

Lange Zeit waren auf dem Gebiet der Olefinpolymerisation homogene Katalysatoren auf Systeme der frühen Übergangsmetalle beschränkt. Katalysatorsysteme der späten Über-

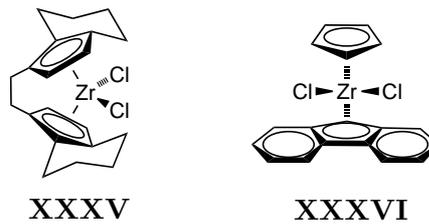


Abbildung 2.2.2. Beispiele früherer Metallocenkatalysatoren: Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid (**XXXV**) und $(\eta^5\text{-Fluorenyl})\text{CpZrCl}_2$ (**XXXVI**).

gangsmetalle wurden seit den späten 1970er Jahren zunächst nur in der Olefinoligomerisierung genutzt. Von besonderer Bedeutung ist dabei der Shell Higher Olefin Process (SHOP), bei dem durch Kombination verschiedener Oligomerisierungs-, Isomerisierungs- und Metatheseschritte und Verwendung eines Nickel-Phosphin-Komplexes als Katalysator Olefine mittlerer Kettenlänge ($\text{C}_8\text{-C}_{18}$) großtechnisch dargestellt werden.^[101] Wegbereitend für den Einsatz von Nickelverbindungen als Oligomerisationskatalysatoren waren grundlegende Arbeiten von Wilke. Durch die gleichzeitige Verwendung von Aluminiumalkylverbindungen und Nickelsalzen gelang es ihm 1961 Butadien zu Cyclododecatrien zu trimerisieren. Der dabei auftretende Nickel(0)-Olefin-Komplex war die erste Verbindung dieser Art und wurde wegen seiner hohen Reaktivität auch als „nacktes Nickel“ bezeichnet.^[102]

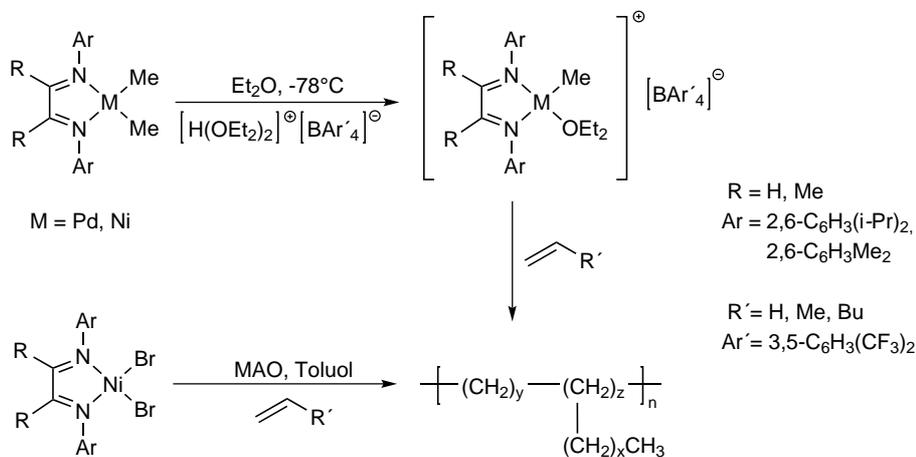


Abbildung 2.2.3. Olefinpolymerisation mit Nickel(II)- und Palladium(II)-Diimin-Komplexen.

Über eine erfolgreiche Anwendung später Übergangsmetalle zur Synthese langkettiger Polyolefine berichteten Brookhart *et al.* 1995, 40 Jahre nach der Entdeckung klassischer Ziegler-Natta-Systeme (Abbildung 2.2.3).^[103] Bedingungen für die katalytische Wirksamkeit der Systeme, die sich zunächst auf Nickel- und Palladiumkomplexe beschränkte, waren neben der Koordination sterisch anspruchsvoller Diiminliganden, die hohe Elektrophilie der

kationischen Metallzentren und der Gebrauch eines schwach- oder nicht-koordinierenden Gegenions, um die Katalysatorvorstufe zu aktivieren und eine freie Koordinationsstelle für das Olefin zu schaffen. Dabei garantiert die hohe Elektrophilie der späten Übergangsmetalle schnelle Olefininsertionsraten und der sterische Anspruch der Liganden begünstigt eine Olefininsertion gegenüber der Kettenwanderung.^[104] Zusätzlich wird durch Modifikation der Liganden und der Reaktionsbedingungen die gezielte Synthese von Polymeren unterschiedlicher Molmassen und Verzweigungsgrade ermöglicht. Bei gleichen Reaktionsbedingungen führt der Einsatz von Palladium(II)-Diiminkomplexen zu einem höheren Verzweigungsgrad als die analogen Nickel(II)-Diiminkomplexe.

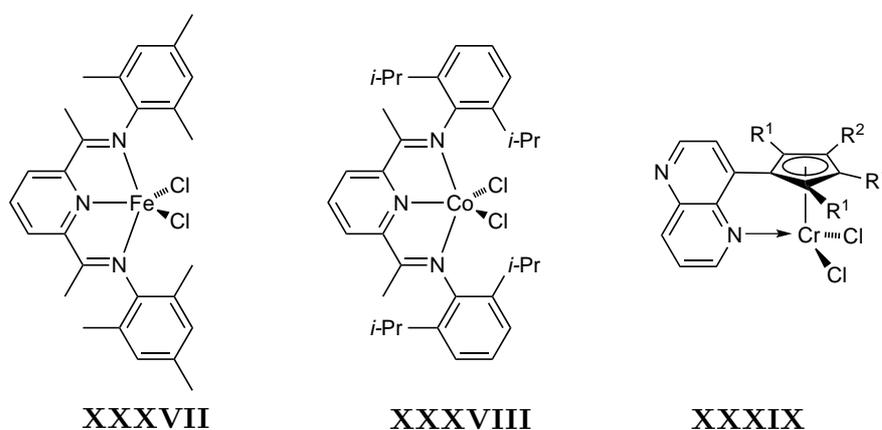


Abbildung 2.2.4. Bis(imino)pyridinkomplexe und ein Cyclopentadienylchromkomplex als Polymerisationskatalysatoren.

Weitere Beispiele für Polymerisationskatalysatoren, die nicht vom Metallocen-Typ sind, stammen aus den Forschungsgruppen von Gibson und von Enders aus Heidelberg (Abbildung 2.2.4). Durch Koordination von Bis(imino)pyridin-Derivaten wurden katalytisch aktive Eisen- und Cobaltkomplexe (**XXXVII** und **XXXVIII**) dargestellt, mit denen streng lineares, hochmolekulares Polyethylen erhalten wurde.^[105,106] In Analogie zu den bereits erwähnten Nickel(II)- und Palladium(II)-Diiminkomplexen unterdrücken die sterisch anspruchsvollen *o*-Arylsubstituenten den Kettenabbruch durch β -H-Eliminierung und ermöglichen dadurch die Synthese hochmolekularer Polyolefine.^[107] Die Aktivität der Cobaltkomplexe war hierbei geringer als die der Eisenkomplexe. Chrom(III)-basierte Halbsandwichkomplexe, die durch einen weiteren Stickstoffdonor koordiniert sind, wie zum Beispiel die Verbindung **XXXIX**, stellen hochaktive molekulare *single-site*-Katalysatoren dar. Mit diesen kann in Abhängigkeit vom verwendeten katalytischen System niedermolekulares bis ultrahochmolekulares Polyethylen (UHMW-PE) mit engen Molekulargewichtsverteilungen gebildet werden.^[108] Zudem gelang durch den Einsatz von Hydridoboranen als Regler die

gezielte homogenkatalytische Bildung von Polyethylen mit exakt einstellbarem mittlerem Molekulargewicht.^[109]

2.2.2 Heck-Reaktion^[1,110]

Die Heck-Reaktion wurde in den 1970er Jahren von Mizoroki *et al.* und Heck *et al.* unabhängig voneinander entdeckt und zählt zu den palladiumkatalysierten Kupplungen.^[4,111] Sie ermöglicht die C–C-Bindungsknüpfung zwischen Olefinen und Arylhalogeniden oder Vinylhalogeniden in Gegenwart einer Base. Das gewünschte Produkt ist direkt über das entsprechende Olefin $RCH=CH_2$ und die Aryl- bzw. Vinylverbindung $R'X$ zugänglich, wobei der Substituent X als Abgangsgruppe fungiert und mittlerweile neben den Halogeniden $X = Cl, Br, I$ unter anderem auch Triflate oder Acetate eingesetzt werden (Abbildung 2.2.5).



Abbildung 2.2.5. Die Heck-Reaktion: $X = Cl, Br, I, OTf, \dots$; $R' = \text{Aryl, Vinyl}$.

Als katalytisch aktive Spezies gilt gemeinhin ein koordinativ ungesättigter Palladium(0)-Komplex Pd^0L_2 , welcher *in situ* durch Reduktion der verwendeten Palladium(II)-Verbindung gebildet wird. Als Reduktionsmittel dient ein der Reaktionsmischung zugesetztes Phosphan oder das Olefin selbst. Zum Mechanismus der Heck-Reaktion (Abbildung 2.2.6) besteht die Vorstellung, dass sich $R'X$ zunächst oxidativ an das Palladiumatom addiert und dabei $R'PdL_2X$ bildet ①. Um einen Zerfall dieser Zwischenstufe unter β -Eliminierung zu unterdrücken, darf $R'X$ nur ein Aryl-, Benzyl oder Vinylhalogenid sein. Nach der Insertion des Olefins in die $Pd-C$ -Bindung ②, welche als konzertierter Prozess betrachtet wird, erfolgt die *syn*- β -Hydrideliminierung unter Freisetzung des Kupplungsprodukts ③. Die anschließende Reaktion mit einer Base, die in stöchiometrischer Menge verwendet wird, regeneriert den Katalysator Pd^0L_2 ④.

Werden unsymmetrisch substituierte Olefine als Ausgangsverbindungen eingesetzt, ist theoretisch die Bildung regioisomerer Produkte möglich. Im gezeigten Katalysezyklus erfolgt die Insertion der Organylpalladiumspezies an der β -Position des Olefins, wodurch das 1,2-disubstituierte Olefin entsteht. Da die Insertion spezifisch *syn* verläuft, ist dieser Reaktionsweg aufgrund sterischer Effekte in der Regel gegenüber der Insertion in α -Position, woraus das 1,1-disubstituierte Produkt resultiert, bevorzugt.

Die Regioselektivität des Insertionsschrittes lässt sich auch gezielt über elektronische Effekte steuern.^[112] Elektronenreiche Olefine werden vorzugsweise über einen kationischen Reaktionsweg zum 1,1-disubstituierten Produkt umgesetzt, wohingegen Olefine mit R als elektronenziehenden Substituenten vorwiegend über neutrale Zwischenstufen zu dem 1,2-

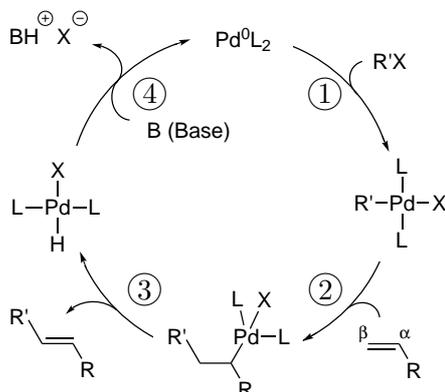


Abbildung 2.2.6. Klassischer Katalysezyklus der Heck-Reaktion.

disubstituierten Produkt reagieren. Die enantioselektive Variante der Heck-Reaktion wird vor allem zur intramolekularen C–C-Bindungsknüpfung genutzt.^[113–115] Als effektive chirale Chelatliganden gelten der bereits 1990 von Noyori und Takaya vorgestellte enantiomerenreine BINAP-Ligand^[116] (**XL**) sowie die von Pfaltz *et al.* entwickelten oxazolinbasierten *P,N*-Liganden wie **XLI**.^[117,118]

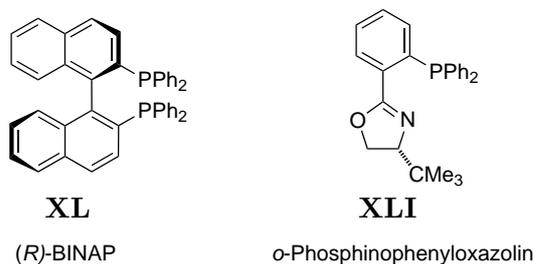


Abbildung 2.2.7. Beispiele chiraler Chelatliganden für die asymmetrische Heck-Reaktion.

2.2.3 Hydrosilylierung

Als eine der ersten in der Wissenschaftsliteratur dokumentierten metallorganischen Verbindungen gilt das Zeise-Salz. Diese Verbindung mit der Summenformel $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)] \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurde nach seinem Entdecker, dem dänischen Apotheker William C. Zeise, benannt.^[2,119] Seitdem wurden zahlreiche Platin-Olefin-Verbindungen dargestellt und ihre Reaktivität sowie die allgemeinen Eigenschaften der Metall–Olefin-Bindung untersucht. Diese Untersuchungen legten den Grundstein für die Entwicklung vieler Übergangsmetall-katalysierter Prozesse, die unter Beteiligung von Metall-Olefin-Komplexen ablaufen wie beispielsweise die Hydrosilylierung.^[120] Eine solche Addition einer reaktiven Si–H-Bindung an eine Doppel-

bindung ist nicht nur in der Organosiliciumchemie, sondern auch in der organischen Synthese, der Dendrimer- und der Polymerchemie eine wichtige Reaktion. Für die katalytisch durchgeführte Hydrosilylierung steht mittlerweile eine große Vielfalt von Katalysatoren zur Verfügung, mit denen Regio- und Stereoselektivität beeinflusst werden können.^[121–123]

Ein nennenswerter Meilenstein in der Entwicklung der Übergangsmetall-katalysierten Hydrosilylierung ist der in den späten 1950er Jahren erstmals hergestellte Speier-Katalysator H_2PtCl_6 .^[124] Als effektivere Katalysatoren haben sich die seit 1973 von Karstedt entwickelten Platin(0)-Olefin Komplexe mit Vinyl-Siloxanliganden erwiesen.^[125] Der sogenannte Karstedt-Katalysator $[\text{Pt}_2(\text{dvds})_3]^*$, der als Produkt aus der Reaktion von H_2PtCl_6 mit $(\text{CH}_2=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}$ entsteht, ist dabei der gängigste und am vielseitigsten einsetzbare Hydrosilylierungskatalysator in der industriellen Synthesechemie (Abbildung 2.2.8). Er gilt auch heutzutage noch als Benchmarksystem für andere Hydrosilylierungskatalysatoren.^[123]

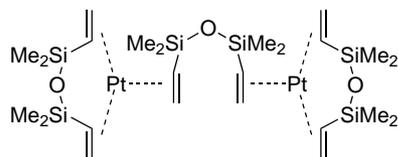


Abbildung 2.2.8. Karstedt-Katalysator zur Hydrosilylierung von Olefinen.

Die meisten homogenen Katalysen folgen dem etablierten Chalk-Harrod-Mechanismus^[126] oder einer seiner Varianten,^[127] die zu einer *cis*-Addition der Si–H-Bindung an das Alken führen. Sowohl im klassischen als auch im sogenannten modifizierten Chalk-Harrod-Mechanismus (Abbildung 2.2.9) addiert sich im ersten Katalyseschritt eine Si–H-Bindung oxidativ an das Metallatom.^[128,129]

Der Insertion des koordinierten Olefins in die M–H- (klassisch) oder in die M–SiR₃-Bindung (modifiziert) schließt sich die reduktive Eliminierung unter einer Si–C- (klassisch) oder C–H-Bindungsknüpfung (modifiziert) an, wodurch das Alkylsilan und der aktive Katalysator freigesetzt werden.

Neben C=C-Doppelbindungen können auch C=O-, N=O-, N=N-, C=N- und C≡N-Mehrfachbindungen hydrosilyliert werden. Als eine der wichtigsten und gängigsten Reduktionsmethoden zur Darstellung sekundärer Alkohole steht die Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen schon seit langer Zeit im Interesse der Forschung. Ein Vorteil der Hydrosilylierung gegenüber anderen Reduktionsmethoden, wie zum Beispiel der Hydrogenierung, sind die in der Regel vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen. Industriell relevant ist insbesondere die enantioselektive Variante bei der Umsetzung prochiraler Ketone.^[130,131]

* dvds = Divinyltetramethyldisiloxan

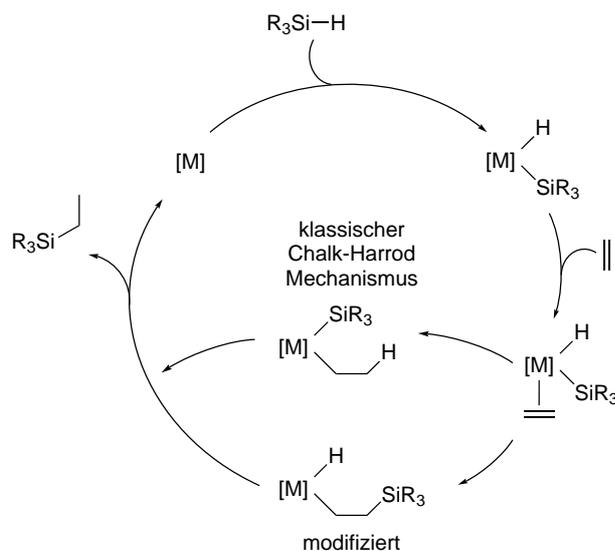


Abbildung 2.2.9. Klassischer und modifizierter Chalk-Harrod-Mechanismus der Hydrosilylierung von Olefinen.

Die synthetisierten chiralen Silylether können durch Hydrolyse in die entsprechenden chiralen Alkohole überführt werden, welche wichtige Synthesebausteine für Pharmazeutika, Duft- und Geschmacksstoffe sind.

Im Jahr 1972 stellten Yamamoto *et al.* die erste enantioselektive Hydrosilylierung eines prochiralen Ketons vor. Dabei wurden unter Verwendung von Platin(II)-Komplexen und chiralen Phosphinliganden Enantioselektivitäten von bis zu 20 % erzielt.^[132] Seitdem wurde eine Vielzahl an Platin(II)-Komplexen mit unterschiedlichen Liganden getestet. Es gelang jedoch nicht ein platinbasiertes Katalysatorsystem zu entwickeln, welches die asymmetrische Hydrosilylierung prochiraler Ketone mit akzeptabler Enantioselektivität zu katalysieren vermochte.^[133–138]

Mittlerweile dominieren vor allem Rhodium(I)-Komplexe dieses Forschungsgebiet der Übergangsmetall-katalysierten Synthese. Als geeignete Liganden zur Synthese aktiver und enantioselektiver Rhodium(I)-Komplexe erwiesen sich bislang viele verschiedene Ligandenklassen wie zum Beispiel stickstoffbasierte Liganden, Diphosphine oder kombinierte, heterobidentate Liganden mit *P,N*-, *P,S*-, und *C,N*-Donoratomen. Verschiedene Liganden mit denen optische Ausbeuten >90 % erzielt wurden sind in Abbildung 2.2.10 gezeigt.^[130,131]

Im Fokus der aktuellen Forschung stehen zunehmend Katalysatorsysteme mit kostengünstigeren Metallen als Rhodium. Vielversprechende Ergebnisse konnten bereits durch Kombination von Zink- bzw. Kupferkomplexen mit PMHS (Polymethylhydrosiloxan) als aktive und ebenfalls kostengünstige Hydridquelle veröffentlicht werden.^[143,144]

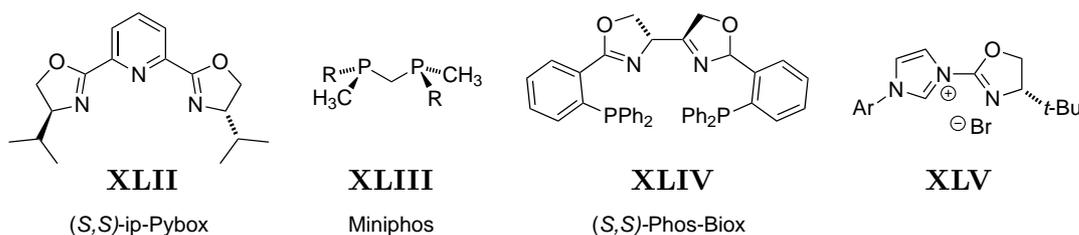


Abbildung 2.2.10. Beispiele bisher erfolgreich verwendeter Liganden in der durch Rhodium(I)-Komplexe katalysierten asymmetrischen Hydrosilylierung: Bis(oxazolin)pyridin (**XLII**)^[139], Diphosphin (**XLIII**)^[140], Bis(phosphinooxazolin) (**XLIV**),^[141] Oxazolinylylcarben (**XLV**).^[142]

2.3 Molekularer Magnetismus^[145–149]

Der Magnetismus von Festkörpern ist ein kooperatives Phänomen, da sich die makroskopische und beobachtbare Magnetisierung additiv aus den einzelnen Komponenten des Festkörpers, also aus seinen Atomen und dadurch aus den Kernen und Elektronen, zusammensetzt. Neben den Substanzen, die selbst bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes \vec{H} eine spontane Magnetisierung besitzen, werden Substanzen, die erst nach Anlegen eines äußeren Magnetfeldes eine Magnetisierung \vec{M} erfahren, nach Art ihrer Wechselwirkung in drei Klassen unterteilt. Ist das Magnetfeld innerhalb der Substanz kleiner als außerhalb, so wird diese Verbindung als diamagnetisch bezeichnet. Ursache hierfür ist die Bewegung der gepaarten Elektronen einer Verbindung, die einen Ringstrom und somit ein Magnetfeld induzieren, welches gemäß der Lenzschen Regel dem ursprünglich angelegten Magnetfeld entgegen gerichtet ist. Diamagnetismus ist allen Verbindungen mit gepaarten Elektronen zu eigen und deshalb eine universelle Stoffeigenschaft. Besitzt eine Verbindung darüber hinaus ungepaarte Elektronen, so richten sich deren magnetische Momente, die aufgrund der Spin- und Bahnbewegung der Elektronen entstehen, parallel zum äußeren Magnetfeld aus. Das innere Magnetfeld ist demnach größer als das äußere. Die Abhängigkeit der molaren Magnetisierung \vec{M}^m vom äußeren magnetischen Feld wird durch die molare magnetische Suszeptibilität χ^m (Gleichung 2.3.1) beschrieben.

$$\chi^m = \frac{\partial \vec{M}^m}{\partial \vec{H}} \quad (2.3.1)$$

Bei schwachen Magnetfeldern ist die molare Suszeptibilität unabhängig vom Feld \vec{H} und Gleichung 2.3.1 vereinfacht sich zu:

$$\vec{M}^m = \chi^m \vec{H} \quad (2.3.2)$$

Die molare magnetische Suszeptibilität, im Folgenden zur Vereinfachung nur noch Sus-

zeptibilität genannt, setzt sich additiv aus dem diamagnetischen χ_{dia}^m und dem paramagnetischen χ_{para}^m Anteil zusammen. Letzterer ist immer > 0 und temperatur- und feldabhängig. χ_{dia}^m ist immer < 0 sowie unabhängig von der Temperatur und dem angelegten Magnetfeld. Aufgrund des dominierenden Anteils wird eine Verbindung als paramagnetisch oder diamagnetisch bezeichnet. Zur Interpretation experimentell bestimmter Suszeptibilitäten von paramagnetischen Verbindungen wie zum Beispiel Übergangsmetallkomplexen müssen diese immer zunächst um den vorhandenen diamagnetischen Anteil korrigiert werden. Diese Korrektur kann unter anderem mithilfe der Pascal-Konstanten durchgeführt werden.^[150] Erst dann kann die paramagnetische Suszeptibilität Aufschluss über die Anzahl der ungepaarten Elektronen und deren Wechselwirkung untereinander geben.

2.3.1 Die Van Vleck-Gleichung und das Curie-Gesetz

In der klassischen Physik wird die Magnetisierung \vec{M}^m einer Substanz durch die Besetzung der Energiezustände in Abhängigkeit von dem angelegten Magnetfeld, welches für die Aufspaltung der Energiezustände verantwortlich ist, beschrieben:

$$\vec{M}^m = -\frac{\partial E}{\partial \vec{H}} \quad (2.3.3)$$

Bei der quantenmechanischen Betrachtung eines Atoms oder Moleküls mit den Energiezuständen ε_n ($n = 1, 2, \dots$) wird die mikroskopische Magnetisierung μ_n jedes einzelnen Energieniveaus durch die folgende Gleichung wiedergegeben:

$$\mu_n = -\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \vec{H}} \quad (2.3.4)$$

Durch Summierung aller nach der Boltzmann-Verteilung gewichteten mikroskopischen Magnetisierungen resultiert die makroskopische molare Magnetisierung als

$$\vec{M}^m = \frac{N_A \sum_n \left(-\partial \varepsilon_n / \partial \vec{H} \right) \exp(-\varepsilon_n/kT)}{\sum_n \exp(-\varepsilon_n/kT)} \quad (2.3.5)$$

Gleichung 2.3.5 wird auch als Fundamentalgleichung des molekularen Magnetismus bezeichnet, da sie auf keiner Näherung beruht. Die Anwendung dieser Gleichung ist in der Praxis allerdings sehr schwierig, da alle Energiezustände in Abhängigkeit von der Stärke des äußeren Magnetfeldes berechnet werden müssten. Im Jahr 1932 stellte Van Vleck eine Vereinfachung vor, die auf wenigen Näherungen beruht. So wird zunächst davon ausgegangen, dass sich die Energien in einer Potenzreihe von \vec{H} entwickeln lassen:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_n^{(0)} + \varepsilon_n^{(1)} \vec{H} + \varepsilon_n^{(2)} \vec{H}^2 + \dots \quad (2.3.6)$$

$\varepsilon_n^{(0)}$ ist die Energie des Zustandes n ohne angelegtes Feld, $\varepsilon_n^{(1)}$ und $\varepsilon_n^{(2)}$ sind die Zeeman-Koeffizienten erster und zweiter Ordnung. Sie beschreiben den nach seinem Entdecker benannten Zeeman-Effekt, wonach sich Spektrallinien nach Anlegen eines äußeren Magnetfeldes aufspalten. Dieser Effekt tritt nicht nur bei den hier behandelten Energiezuständen von Elektronen auf, sondern wird auch bei Atomkernen beobachtet. Diese Eigenschaft wird unter anderem in der NMR-Spektroskopie genutzt. Mit Gleichung 2.3.6 wird μ_n in Gleichung 2.3.4 zu:

$$\mu_n = -\varepsilon_n^{(1)} - 2\varepsilon_n^{(2)}\vec{H} + \dots \quad (2.3.7)$$

Ist \vec{H}/kT sehr klein, kann die Energie in den Exponentialfunktionen in Gleichung 2.3.5 bis zur ersten Ordnung entwickelt werden. Aus experimentellen Untersuchungen ist bekannt, dass molekulare Substanzen keine spontane Magnetisierung zeigen, also $M^m = 0$, wenn kein äußeres Magnetfeld angelegt ist. Mit dieser wichtigen Nebenbedingung und den getroffenen Vereinfachungen ergibt sich Gleichung 2.3.5 zu*

$$\vec{M}^m = N_A \vec{H} \frac{\sum_n \left(\varepsilon_n^{(1)2}/kT - 2\varepsilon_n^{(2)} \right) \exp \left(-\varepsilon_n^{(0)}/kT \right)}{\sum_n \exp \left(-\varepsilon_n^{(0)}/kT \right)} \quad (2.3.8)$$

und die Suszeptibilität nach Gleichung 2.3.1 zur Van Vleck-Gleichung 2.3.9:^[151]

$$\chi^m = N_A \frac{\sum_n \left(\varepsilon_n^{(1)2}/kT - 2\varepsilon_n^{(2)} \right) \exp \left(-\varepsilon_n^{(0)}/kT \right)}{\sum_n \exp \left(-\varepsilon_n^{(0)}/kT \right)} \quad (2.3.9)$$

Die Van Vleck-Gleichung beschreibt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität, zu deren Berechnung nun nicht mehr über alle Energie-Eigenwerte summiert werden muss. Es werden lediglich die in der Regel bekannten Eigenwerte $\varepsilon_n^{(0)}$ und -funktionen des untersuchten Systems bei Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes sowie die aus einer Störungsrechnung erster und zweiter Ordnung resultierenden Zeeman-Koeffizienten $\varepsilon_n^{(1)}$ und $\varepsilon_n^{(2)}$ benötigt.

Der Bahn- und Spindrehimpuls eines Elektrons sind auch im feldfreien Raum über das magnetische Moment $\vec{\mu}_e$ miteinander verknüpft und unterliegen einer Richtungsquantelung, wobei die Proportionalitätskonstante zwischen magnetischem Moment und Drehimpulsen als gyromagnetisches Verhältnis γ_e bezeichnet wird.

$$\vec{\mu}_e = \gamma_e \left(\vec{L} + 2\vec{S} \right) \quad (2.3.10)$$

Der Zeeman-Operator \hat{H}_{ZE} beschreibt als Störoperator die Wechselwirkung zwischen

* Für eine ausführliche Herleitung wird auf die bekannte Literatur verwiesen.

einem angelegten Magnetfeld und dem Gesamtdrehimpuls der Elektronen nach

$$\hat{H}_{ZE} = \mu_B \sum_n (\vec{L}_n + g_e \vec{S}_n) \vec{H} \quad (2.3.11)$$

Dabei ist \vec{L}_n der Bahndrehimpuls und \vec{S}_n der Spindrehimpuls des Elektrons n . $g_e = g$ wird als Landé-Faktor bezeichnet und beträgt für ein freies Elektron $g_e = 2.0023$. μ_B ist das Bohr'sche Magneton.

Bei Abwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes sind die magnetischen Momente der Elektronen statistisch verteilt und energetisch entartet. Wird ein äußeres Magnetfeld angelegt führt der bereits erwähnte Zeeman-Effekt zu einer Aufhebung der Entartung, da sich der Gesamtdrehimpulsvektor \vec{J} , welcher aus der Kopplung des Gesamtbahndrehimpulses \vec{L} mit dem Gesamtspin \vec{S} resultiert ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$), nun unterschiedlich bezüglich des angelegten Magnetfeldes ausrichten kann. Im einfachsten Fall kann der Beitrag des Bahndrehimpulses in einer paramagnetischen Verbindung teilweise oder auch ganz durch die Wechselwirkung der Elektronen mit ihrer Umgebung aufgehoben werden. Das *orbital quenching*, also die vollständige oder teilweise Löschung des Bahnmomentbeitrags zum magnetischen Moment, wird beispielsweise bei Übergangsmetallkomplexen beobachtet, deren Bahnentartung der P-, D-, F-Terme usw. aufgrund der Ligandenfeldaufspaltung aufgehoben wird. Bei vollständiger Löschung und einer großen Energielücke zwischen Grundzustand und ersten angeregten Zustand, wodurch eine Wechselwirkung mit den angeregten Zuständen vernachlässigbar ist, werden die magnetischen Eigenschaften einer Verbindung nur durch den Spinmagnetismus beschrieben. Bei diesem sogenannten *Spin-Only-Fall* ergeben sich für die Van Vleck-Gleichung folgende Vereinfachungen:

$$\varepsilon_n^{(0)} = 0 \quad (\text{durch die freie Wahl des Energieursprungs})$$

$$\varepsilon_n^{(2)} = 0 \quad (\text{kein Zeeman-Effekt zweiter Ordnung})$$

Folglich gilt für die Energieeigenwerte der Zeeman-aufgespaltenen Spinzustände:

$$\varepsilon_n^{(1)} = M_S g_e \mu_B \vec{H} \quad (\text{mit } M_S \text{ als Spinquantenzahl und } M_S = -S, -S + 1, \dots, S - 1, S)$$

Unter der Annahmen, dass \vec{H}/kT klein ist, wird Gleichung 2.3.9 zu

$$\chi^m = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3kT} S(S + 1) = \frac{C}{T} \quad \text{mit } C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3k} S(S + 1) \quad (2.3.12)$$

Gleichung 2.3.12 ist auch als Curie-Gesetz und C als Curie-Konstante bekannt. Beides ist nach Pierre Curie benannt, der bereits 1895 die Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Temperatur experimentell und ohne Kenntnis der Quantentheorie herleitete. Bei

der Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur ($\chi^{-1} - T$ -Diagramm) zeigen paramagnetische Verbindungen Curie-Verhalten, wenn eine Gerade resultiert, die durch den Koordinatenursprung verläuft. Bei starken Magnetfeldern und hinreichend geringer Temperatur, also wenn \vec{H}/kT groß ist, ist die Suszeptibilität χ^m aus Gleichung 2.3.2 nicht mehr feldunabhängig und die Magnetisierung strebt einem konstanten Wert, der Sättigungsmagnetisierung M_∞^m zu, bei der die Projektion aller magnetischen Momente in Feldrichtung maximal ist.

Es gibt jedoch nur wenige Stoffe, deren magnetisches Verhalten sich befriedigend durch das Curie-Gesetz beschreiben lässt. Häufig folgt χ^m in einem bestimmten Bereich dem Curie-Weiss-Gesetz (Gleichung 2.3.13), in dem die Temperatur um den Parameter Θ_{CW} , der Weiss-Konstante, korrigiert ist.

$$\chi^m = \frac{C}{T - \Theta_{CW}} \quad (2.3.13)$$

Das Curie-Weiss-Gesetz gilt für Verbindungen, in denen es unterhalb bestimmter Temperaturen infolge kooperativer Effekte zu einer Ausrichtung der magnetischen Dipole benachbarter Zentren kommt. Durch lineare Regression des $\chi^{-1} - T$ -Diagramms auf $\chi^{-1} = 0$ wird die Weiss-Konstante Θ_{CW} ermittelt. Ist $\Theta_{CW} > 0$ sind die Dipole parallel ausgerichtet und man spricht von einer ferromagnetischen Kopplung. Bei einer antiferromagnetischen Kopplung der magnetischen Dipole mit antiparalleler Ausrichtung ist $\Theta_{CW} < 0$.

2.3.2 Temperaturunabhängiger Paramagnetismus und Nullfeldaufspaltung

Die aus dem $\chi^{-1} - T$ -Diagramm ermittelten Konstanten Θ_{CW} und C lassen sich eigentlich nur dann bezüglich kooperativer Effekte und dem magnetischen Moment verlässlich diskutieren, wenn die untersuchte Verbindung magnetisch verdünnt ist und ein thermisch isolierter Grundzustand vorliegt, wie es beim *Spin-Only*-Fall häufig zutrifft. Ist dies nicht der Fall, müssen weitere Effekte bei der Interpretation von magnetischen Messungen berücksichtigt werden. Insbesondere der temperaturunabhängige Paramagnetismus und die Nullfeldaufspaltung sind für die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Nickel(II)-Komplexe relevant und werden deshalb im Folgenden kurz vorgestellt.

Temperaturunabhängiger Paramagnetismus (TIP = engl.: *temperature-independent paramagnetism*) Ist der Grundzustand einer Verbindung in Abwesenheit eines Bahndrehmomentes erster Ordnung ($L = 0$) ein Spin-Singulett-Zustand ($S = 0$), so sind alle Elektronenspins gepaart und es wird per se angenommen, dass $\chi_{para}^m = 0$ und damit die Gesamtsuszeptibilität negativ ist. Für einige Verbindungen wird jedoch eine positive temperaturunabhängige Suszeptibilität beobachtet, die mithilfe der Van Vleck-Gleichung erklärt

werden kann. Werden die Energie-Eigenwerte des Grundzustandes als „Energie-Ursprung“ gewählt, so gilt $\varepsilon_0^{(0)} = 0$. Ohne Bahndrehmoment und mit einem Gesamtspin-Zustand von $S = 0$ ist die Energie in erster Ordnung Störungstheorie $\varepsilon_0^{(1)} = 0$ und es ergibt sich folgende Beziehung für die paramagnetische Suszeptibilität

$$\chi^m = 2 N_A \varepsilon_0^{(2)} \quad (2.3.14)$$

oder nach der Störungsrechnung mit dem Zeeman-Operator \hat{H}_{ZE}

$$\chi^m = -2 N_A \sum_{m \neq 0} \frac{\langle 0 | \hat{H}_{ZE} | m \rangle^2}{(\varepsilon_0^{(0)} - \varepsilon_m^{(0)})} \quad (2.3.15)$$

Bei einer nicht zu großen Energielücke $\varepsilon_0^{(0)} - \varepsilon_m^{(0)}$ kann sich der diamagnetische Grundzustand mit orbitalentarteten angeregten Zuständen „vermischen“, wodurch der Bahndrehimpuls und damit das magnetische Moment des Grundzustands $\neq 0$ ist. Der *TIP* ist allerdings nicht nur auf Verbindungen mit einem diamagnetischen Grundzustand beschränkt. Die Interaktion zwischen magnetischen Grundzuständen und nicht-thermisch besetzten angeregten Zuständen kann ebenso in paramagnetischen Verbindungen als schwache temperaturunabhängige Komponente der paramagnetischen Suszeptibilität beobachtet werden.

Aus diesem Grund muss das Curie-Gesetz paramagnetischer Verbindungen bei Auftreten eines *TIP* durch einen positiven temperaturunabhängigen Beitrag korrigiert werden.

$$\chi^m = \frac{C}{T - \Theta_{CW}} + TIP \quad (2.3.16)$$

Nullfeldaufspaltung (*ZFS = engl.: zero-field splitting*) Der Begriff der Nullfeldaufspaltung bezeichnet das Phänomen der aufgehobenen Entartung der Zeeman-Komponenten des Grundzustandes im feldfreien Raum. Daraus resultiert eine Aufspaltung, die mit der Zeeman-Aufspaltung vergleichbar ist, mit D als Nullfeldaufspaltungs-Parameter (Abbildung 2.3.1). *ZFS* tritt auf, wenn mehr als ein ungepaartes Elektron in der Verbindung vorhanden ist, also für Systeme mit einem Grundzustand, der eine Spinmultiplizität $(2S+1) > 2$ besitzt. Ursache für die *ZFS* sind Spin-Bahn-Kopplungen des $(2S+1)$ -Grundzustandes mit wenigstens einem tief liegenden und thermisch erreichbaren angeregten Zustand, wodurch dem Grundzustand ein Bahndrehmoment beigemischt werden kann. Oft führt zusätzlich auch eine Symmetrierniedrigung des Systems, zum Beispiel durch den Einfluss des Ligandenfeldes, zur *ZFS*. Die *ZFS* erscheint nur als kleine Aufspaltung von wenigen cm^{-1} , verursacht aber eine erhebliche magnetische Anisotropie, was wiederum schwerwiegende Folgen für die magnetischen Eigenschaften der untersuchten Verbindung hat.

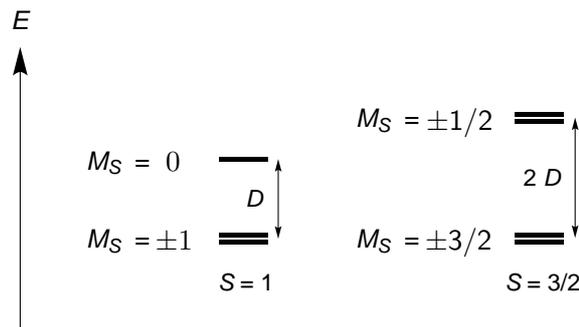


Abbildung 2.3.1. Nullfeldaufspaltung der Spin-Mikrozustände unterschiedlicher M_S -Quantenzahl für $S = 1$ und $S = 3/2$ mit $D < 0$. Zweifach entartete Energiezustände werden auch als Kramer-Dubletts bezeichnet. Für $D > 0$ wäre der Grundzustand der kleinste Wert für M_S .

2.3.3 Paramagnetische NMR-Spektroskopie^[152]

NMR-Spektroskopie beruht auf der Wechselwirkung eines äußeren Magnetfeldes mit dem Kernspin NMR-aktiver Kerne, das heißt solcher Kerne mit $I \geq \frac{1}{2}$. In paramagnetischen Verbindungen können die magnetischen Momente der Kerne zusätzlich mit dem magnetischen Moment der ungepaarten Elektronen*, die im Prinzip molekulare Magnete sind, interagieren. Diese Interaktionen finden in Form von dipolarer Wechselwirkung, die durch den freien Raum (*through-space*) wirkt und durch Bindungen vermittelte (*through-bond*) Fermi-Kontakt-Wechselwirkung statt. Beide Arten der Elektron-Kern-Wechselwirkungen können sowohl Einfluss auf die chemische Verschiebung als auch auf die Relaxationszeiten der Kerne haben.^[153,154]

2.3.3.1 Hyperfeinterm und chemische Verschiebung

Die in NMR-Spektren beobachtete chemische Verschiebung δ_{obs} der Atomkerne paramagnetischer Verbindungen setzt sich aus dem temperaturunabhängigen, diamagnetischen Anteil, auch Orbitalterm (δ_{orb}) genannt, und dem temperaturabhängigen, paramagnetischen Anteil (δ_{HF}) zusammen (Gleichung 2.3.17). Der paramagnetische Anteil, auch als Hyperfeinterm oder Hyperfeinkopplung bezeichnet, wird durch die Anwesenheit ungepaarter Elektronen verursacht und ist für Systeme mit *closed-shell*-Elektronenkonfiguration gleich null.

$$\delta_{obs} = \delta_{orb} + \delta_{HF} \quad (2.3.17)$$

Der Hyperfeinterm wiederum kann durch Gleichung 2.3.18 beschrieben werden, in der S der Gesamtelektronenspin des Moleküls, μ_B das Bohr'sche Magneton, γ_N das gyroma-

* Das magnetische Moment eines freien Elektrons ist 685mal größer als das eines Protons.

gnetische Verhältnis des betrachteten Atomkerns, \mathbf{g} der Tensor des g-Faktors des freien Elektrons und \mathbf{A} der Tensor der Hyperfeinkopplungskonstante A ist.^[155,156]

$$\delta_{HF} = \frac{S(S+1) \mu_B}{3kT \gamma_N} \mathbf{g} \mathbf{A} \quad (2.3.18)$$

\mathbf{g} und \mathbf{A} können als 3×3 Matrizen mit isotropen und anisotropen Anteilen dargestellt werden, wodurch das Produkt zweier solcher Matrizen ebenfalls isotrop, anisotrop oder auch gemischt isotrop-anisotrop sein kann.^[157] Wie an anderer Stelle anhand experimenteller Ergebnisse gezeigt werden konnte,^[108,158–160] entspricht der Hyperfeinterm näherungsweise der Summe der zwei dominantesten Beiträge, der isotropen Fermi-Kontakt-Verschiebung und der anisotropen, dipolaren (bzw. Pseudokontakt-)Verschiebung:

$$\delta_{HF} \approx \delta_{con} + \delta_{dip} \quad (2.3.19)$$

Die Fermi-Kontakt-Verschiebung (δ_{con}), welche durch skalare Kopplungen zwischen den ungepaarten Elektronen und dem NMR-aktiven Kern hervorgerufen wird, repräsentiert den Anteil des Hyperfeintems, der durch chemische Bindungen vermittelt wird. Im einfachsten Fall befindet sich das ungepaarte Elektron in einem einfach besetzten, am Metallatom lokalisierten Molekülorbital (SOMO). Der Spin des ungepaarten Elektrons polarisiert die gepaarten Elektronen anderer Orbitale und überträgt dadurch Spindichte* ($\rho_{\alpha\beta}$) in andere Orbitale des Moleküls, die weiter vom SOMO entfernt sind. Die Fortpflanzung der Spindichte über Molekülbindungen kann abhängig von der Anzahl und Art der beteiligten Orbitale an der Fermi-Kontakt-Verschiebung mit einem Vorzeichenwechsel der Spindichte pro Bindung einhergehen. Dadurch erfahren die Resonanzen benachbarter Kerne eine abwechselnd positive und negative Fermi-Kontakt-Verschiebung (positive und negative Spindichte) und werden aufgrund dessen abwechselnd im Tieffeld- und Hochfeldbereich des Spektrums detektiert. Diese Art der Spindichteübertragung wird auch Spinpolarisation genannt.

Im anderen Fall ist das SOMO selbst über das Molekül delokalisiert. Diese direkte Spinübertragung führt in der Regel nicht zu einem Spinvorzeichenwechsel innerhalb der Atomorbitale, die an der Delokalisation beteiligt sind und zwischen zwei benachbarten Atomen wird keine alternierende Fermi-Kontakt-Verschiebung beobachtet.[†] Die am betrachteten NMR-Kern verbleibende Spindichte $\rho_{\alpha\beta}$ ist direkt proportional zur Hyperfeinkopplungskonstante A und mit Gleichung 2.3.18 auch direkt proportional zum isotropen Anteil des

* Der Begriff Spindichte bezeichnet die Differenz der α - und β -Orientierungen des Elektronenspins an einem bestimmten Punkt der Verbindung und entspricht im Prinzip dem durchschnittlichen magnetischen Moment des Elektrons, das der betrachtete Kern erfährt.

† Eine zusätzliche Spinpolarisation mit Vorzeichenwechsel kann dennoch innerhalb eines einzelnen Atoms erfolgen, falls die Spindichte durch ein Orbital übertragen wird, dessen Wellenfunktion am Kernort gleich null ist (wie z. B. bei p- oder d-Orbitalen).

beobachteten Hyperfeinterms, der Fermi-Kontakt-Verschiebung δ_{con} :

$$\delta_{con} = \frac{\mu_0 \mu_B^2 g^2}{9k} \cdot \frac{(S+1)}{T} \cdot \rho_{\alpha\beta} \quad (2.3.20)$$

Der erste Faktor besteht ausschließlich aus physikalischen Konstanten* und $\rho_{\alpha\beta}$ kann mithilfe quantenchemischer Methoden berechnet werden. Unter der Voraussetzung, dass die molekulare Struktur einer paramagnetischen Verbindung bekannt ist, können mit Gleichung 2.3.20 erste Aussagen über die Fermi-Kontakt-Verschiebungen und sogar Signalzuordnungen getroffen werden. Obwohl Gleichung 2.3.20 streng genommen nur für Verbindungen mit $S = \frac{1}{2}$ gilt, konnten Kurland und McGarvey zeigen,^[161] dass auch für Systeme mit Nullfeldaufspaltung (*zero-field splitting, ZFS*) die Fermi-Kontakt-Verschiebung in guter Näherung ermittelt werden kann. Außerdem ist die lineare T^{-1} -Abhängigkeit der chemischen Verschiebung paramagnetischer Verbindungen aus der Gleichung direkt ersichtlich. Erfüllen die untersuchten Verbindungen diese Abhängigkeit, wird von Curie-Verhalten gesprochen.

Der dipolare Verschiebungsanteil wird durch die Wechselwirkung zweier magnetischer Dipole, dem magnetischen Moment der ungepaarten Elektronen und dem magnetischen Moment der Kerne, verursacht. Diese Art von Wechselwirkung ist im gesamten Raum spürbar, weshalb ihre Auswertung die Integration aller wechselwirkenden Energien zwischen dem Kern und der Spindichte an jedem Punkt des Raums erfordert. Praktisch kann diese Problemstellung vereinfacht werden. Für den Fall, dass die ungepaarten Elektronen ausschließlich metallzentriert (MC) vorliegen, ergibt sich:^[152,155]

$$\delta_{dip}^{MC} = \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{\mu_B^2 S(S+1)}{9kT} \cdot \frac{3\cos^2\theta - 1}{r^3} \cdot \frac{f(g)D}{kT} \quad (2.3.21)$$

r entspricht dem Abstand des betrachteten Atomkerns vom Metallatom, θ bezeichnet den Winkel zwischen dem r -Vektor und der Hauptachse des Moleküls und D ist der Nullfeldaufspaltungsparameter. Der letzte Faktor in Gleichung 2.3.21 enthält eine Funktion des g -Faktors, $f(g)$, der die unterschiedlichen Anteile der parallelen und orthogonalen g -Werte eines Moleküls berücksichtigt und somit dessen magnetischer Anisotropie Rechnung trägt. Aufgrund der r^{-3} -Abhängigkeit ist der dipolare Beitrag zum Hyperfeinterm δ_{HF} nur für Atomkerne in direkter Nähe zum Metallzentrum relevant und für hinreichend große D resultiert eine T^{-2} -Abhängigkeit des Hyperfeinterms. Für die hier untersuchten paramagnetischen Nickel(II)-Verbindungen (siehe Kapitel 3.2.3) wird fast ausschließlich Curie-

* Es gilt: $\frac{\mu_0 \mu_B^2 g^2}{9k} = 23.5 \times 10^6 \text{ ppm K a.u.}^{-1}$, wobei μ_0 der Vakuumpermeabilität entspricht und der Umrechnungsfaktor der SI- in atomare Einheiten ($a_0 = 52.9177 \times 10^{-12} \text{ m}$) und in ppm berücksichtigt wurde.

Verhalten gemäß Gleichung 2.3.20 beobachtet, weshalb die dipolare Verschiebung voraussichtlich in der Regel vernachlässigbar ist.

2.3.3.2 Relaxation und Linienbreite

Die Relaxationszeit der untersuchten Kerne bestimmt maßgeblich, ob von einer paramagnetischen Verbindung gut aufgelöste NMR-Spektren mit schmalen Resonanzsignalen messbar sind oder ob sie erfolgreich als Relaxationsreagenzien eingesetzt werden können. Die resultierenden Halbwertsbreiten $\Delta\nu_{1/2}$ sind dabei direkt proportional zur inversen transversalen Relaxationszeit T_2 der NMR-Kerne:^[153]

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_2} \quad (2.3.22)$$

Innerhalb paramagnetischer Verbindungen induzieren ungepaarte Elektronen mit ihrem großen magnetischen Moment lokal fluktuierende Magnetfelder, wodurch die Relaxation sowohl von Protonen als auch von anderen Kernen beeinflusst wird und signifikant beschleunigt werden kann. Das magnetische Moment der Elektronen und deren Spin-Gitter-Relaxationszeit $T_{1,e}^*$ wird hauptsächlich vom Metallzentrum und der jeweiligen Elektronenkonfiguration bestimmt. Die Relaxationszeiten der Elektronen in Metallionen variieren von 10^{-13} bis 10^{-8} s, wobei zwischen drei Fällen unterschieden wird.^[153,155,162] Eine schnelle Relaxation ($< 10^{-11}$ s) mit schmalen NMR-Signalen resultiert für Verbindungen der *low-spin*- d^5 - und vieler d^6 – d^8 -Metallionen, sowie für Verbindungen der Lanthanoidionen bis auf Gadolinium(III). Das andere Extrem, langsame Relaxation ($> 10^{-10}$ s) führt in der Regel zu sehr breiten, nicht mehr detektierbaren NMR-Signalen, wie zum Beispiel in Gadolinium(III)- oder *high-spin*-Mangan(II)-Ionen-Verbindungen. Dazwischen liegen die Relaxationszeiten der d^3 -Metallionen, bei denen die Signalbreite der untersuchten Kerne in der Regel auch sehr groß ist. Allerdings können die Relaxationsprozesse dieser Verbindungen durch Faktoren wie Koordinationsmodus, Entfernung der betrachteten Kerne vom Metallzentrum oder Temperatur beeinflusst werden, so dass die Detektierbarkeit der Signale im NMR-Experiment teilweise begünstigt wird.

Der Beitrag der dipolaren Wechselwirkung zur Relaxation ist sehr stark vom Abstand r zwischen betrachteten Kern und ungepaarten Elektron, also vom Metallzentrum, abhängig. Für die inverse dipolare Relaxationszeit und damit für die Relaxationsrate R_{dip} der Kerne gilt:

$$R_{dip} = \frac{4}{3} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 g^2 \mu_B S(S+1) \cdot \frac{\gamma_N^2}{r^6 R_{1,e}} \quad \implies \quad R_{dip} \propto \frac{\gamma_N^2}{r^6 R_{1,e}} \quad (2.3.23)$$

* Die inverse Relaxationszeit wird als Relaxationsrate $R_{1,e}$ bezeichnet.

Der Beitrag der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zur Relaxation und dessen Relaxationsrate R_{con} wird durch die folgende Gleichung beschrieben:

$$R_{con} = \frac{2}{3} S(S+1) \left(\frac{A}{\hbar}\right)^2 \cdot \frac{1}{R_{1,e}} \quad \Longrightarrow \quad R_{con} \propto \left(\frac{A}{\hbar}\right)^2 \cdot \frac{1}{R_{1,e}} \quad (2.3.24)$$

Demnach ist R_{con} proportional zum Quadrat der Hyperfeinkopplungskonstante A und mit Gleichung 2.3.20 auch proportional zum Quadrat der Fermi-Kontakt-Verschiebung. Diese Gesetzmäßigkeiten^[155] lassen eine einfache Schlussfolgerung zu. Dominiert die Relaxation, die durch Bindungen vermittelt wird (R_{con}), so besitzen die Signale mit großer Fermi-Kontakt-Verschiebung auch größere Halbwertsbreiten als Signale, die eine geringere Fermi-Kontakt-Verschiebung erfahren. Sind breite Signale eher im diamagnetischen Bereich des Spektrums (im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta = 0 - 10$ ppm) zu finden, spricht das für eine kleine Hyperfeinkopplungskonstante und vor allem für eine große räumliche Nähe des Kerns zum paramagnetischen Zentrum und damit für einen dominanten dipolaren Beitrag zur Relaxation (R_{dip}).

Als dritter Beitrag kann die sogenannte Curie-Relaxation Einfluss auf die Signalbreiten der gemessenen Kerne haben. Da sie allerdings erst bei langsamer dipolarer und Kontakt-Relaxation sichtbar wird, ist dieser Beitrag für die im Folgenden untersuchten Nickel(II)-Komplexe voraussichtlich nicht signifikant.

3 Ergebnisse und Diskussion

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Bisguanidine hinsichtlich ihrer Eignung als Liganden für Übergangsmetallkomplexe der Gruppe-10-Elemente Nickel, Palladium und Platin getestet. Die Liganden wurden dabei durch Variation des verwendeten Harnstoffs und des aromatischen Diamins, welches das Rückgrat der Bisguanidine bildet, gezielt modifiziert. Die erhaltenen Metallkomplexe wurden sowohl im Festkörper als auch in Lösung detailliert charakterisiert und schließlich ihre Eignung als Katalysatoren für ausgewählte industriell interessante Reaktionen untersucht.

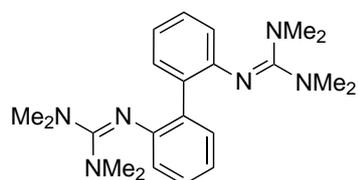
3.1 Bisguanidine

3.1.1 Darstellung und Charakterisierung

In Kapitel 2.1 wurden bereits einige Variationsmöglichkeiten zur Synthese von Guanidinen vorgestellt. Für diese Forschungsarbeit sollten azyklische Bisguanidine hergestellt werden, deren Diaminorückgrat auf der Struktureinheit des 2,2'-Diaminobiphenyl basiert. Hierfür wurde 2,2'-Diaminobiphenyl (bp) selbst, sowie (*R*)-2,2'-Diaminobinaphthalin (bn) und 3,3'-Diaminobipyridin (bpy) als Precursor für die Ligandensynthese gewählt. Als Vorläufer für die Guanidinogruppen wurde jeweils ein azyklischer und ein zyklischer Harnstoff verwendet: *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff (TMU) und *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-ethylenharnstoff (DMEU) zur Synthese der Tetramethyl- (tmg) beziehungsweise der Dimethylethylenguanidine (dmeg). Abbildung 3.1.1 zeigt die resultierenden Bisguanidine **LI–LVI** mit den entsprechenden Abkürzungen.

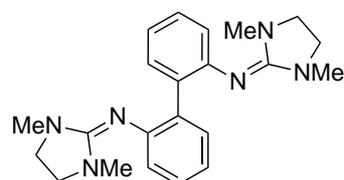
3.1.1.1 LI und LII – btmgbp und bdmegbp

Ausgangspunkt zur Synthese der Bisguanidine 2,2'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-1,1'-biphenyl und 2,2'-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)-1,1'-biphenyl war 2,2'-Dinitrobiphenyl (DNBP), welches mit Hydrazinmonohydrat palladiumkatalysiert zur Diaminoverbindung **1** reduziert wurde (Abbildung 3.1.2).^[163] Vor der Kondensationsreaktion mit der Diaminoverbindung mussten die entsprechenden Harnstoffderivate TMU und DMEU zunächst in einer Vilsmeier-analogen Reaktion mit Oxalylchlorid aktiviert werden



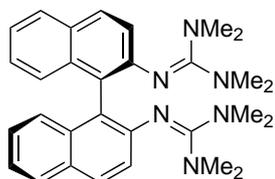
2,2'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethyl-
guanidino)-1,1'-biphenyl
btmgbp = LI

V



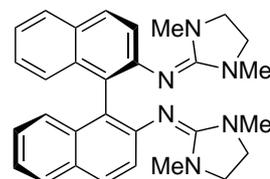
2,2'-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylen-
guanidino)-1,1'-biphenyl
bdmegbp = LII

4



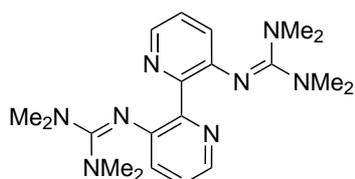
(*R*)-2,2'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethyl-
guanidino)-1,1'-binaphthalin
btmgbn = LIII

5



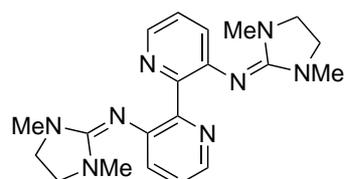
(*R*)-2,2'-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylen-
guanidino)-1,1'-binaphthalin
bdmegbn = LIV

6



3,3'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethyl-
guanidino)-2,2'-bipyridin
btmgbpy = LV

8



3,3'-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylen-
guanidino)-2,2'-bipyridin
bdmegbpy = LVI

9

Abbildung 3.1.1. Übersicht der verwendeten Bisguanidine.

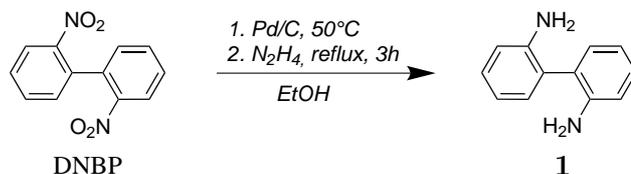


Abbildung 3.1.2. Synthese der Ligandenvorstufe 1.

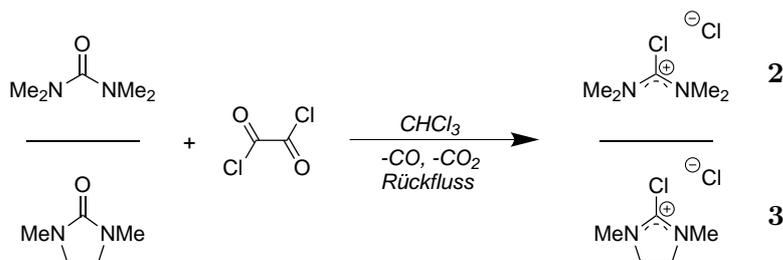
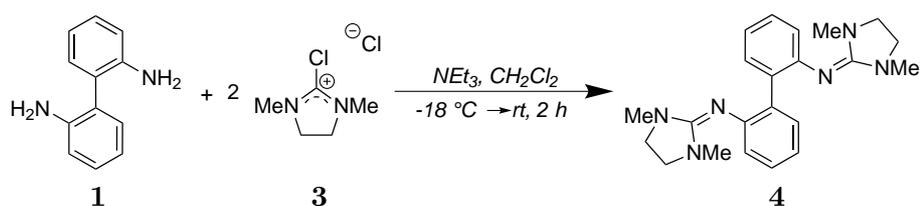


Abbildung 3.1.3. Aktivierung der Harnstoffderivate mit Oxalylchlorid.

(Abbildung 3.1.3). Die luft- und wasserempfindlichen Vilsmeier-Salze **2** und **3** wurden jeweils mit absoluten Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Zur Synthese des literaturbekannten Liganden 2,2'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-1,1'-biphenyl (**V**) wurde nach der Vorschrift von Pruszynski *et al.*^[164] das Vilsmeier-Salz **2** in CH₃CN aufgenommen und 2,2'-Diaminobiphenyl, welches zuvor ebenfalls in CH₃CN gelöst wurde, langsam hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht unter Rückfluss erhitzt und nach beendeter Reaktion das Primärprodukt basisch hydrolysiert. Umkristallisation aus *n*-Hexan lieferte das Bisguanidin **V** in einer Ausbeute von 81%. Eine vollständige Charakterisierung dieser Verbindung erfolgte bereits im Rahmen einer Diplomarbeit.^[165]

Abbildung 3.1.4. Synthese des Liganden bdmegbp (**4**).

Für die Umsetzung von 2,2'-Diaminobiphenyl mit dem Vilsmeier-Salz **3** zum Bisguanidin **4** wurden andere Reaktionsbedingungen gewählt (Abbildung 3.1.4). Gemäß der Synthesevorschrift von Kawahata *et al.*^[166] für 1,2-Bis(*N,N'*-dimethylethylenguanidino)benzol wurde die Reaktion in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel bei Raumtemperatur durchgeführt und Et₃N als Hilfsbase zugesetzt. Nach Ende der Reaktionszeit entstand ebenfalls zuerst die proto-

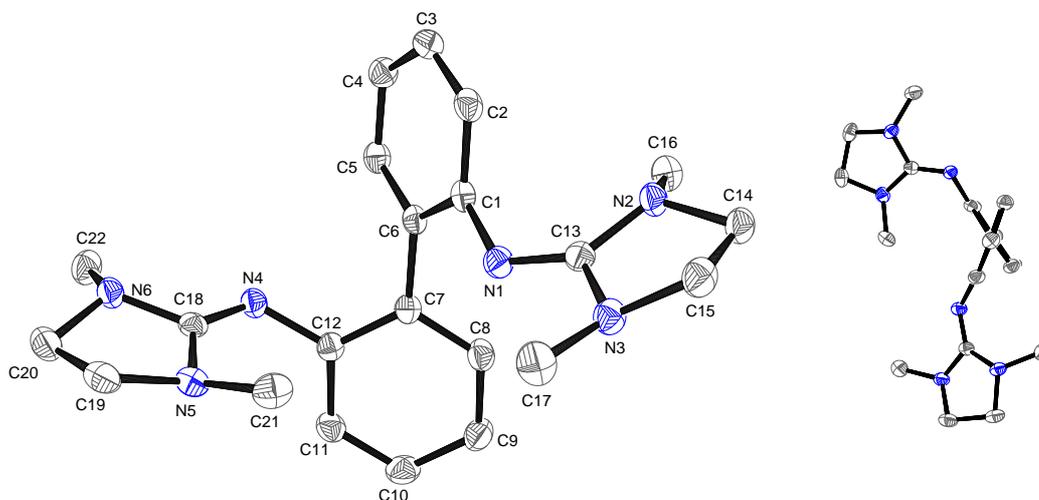


Abbildung 3.1.5. Molekülstruktur von bdmegbp (**4**) im Festkörper (links) und mit Blickrichtung entlang der C–C-Verbindungsachse der Phenylringe (rechts). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome werden nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

nierte Form des Bisguanidins, welche nach basischer Aufarbeitung in den Neutralliganden 2,2'-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)-1,1'-biphenyl (**4**) überführt wurde.

Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden in einer Ausbeute von 77 % durch Überschichten einer gesättigten Lösung des Liganden **4** in Toluol mit *n*-Hexan erhalten. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und die resultierende Molekülstruktur ist in Abbildung 3.1.5 gezeigt. In Tabelle 3.1.1 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen zusammengefasst. Die C–N^{Imin}-Doppelbindungen (C13–N1 und C18–N4) mit 1.289(2) und 1.285(2) Å als auch die C–N^{Amin}-Einfachbindungen (C13–N2, C13–N3, C18–N6 und C18–N5) mit 1.384(2) bis 1.387(2) Å liegen im typischen Bereich der Bindungslängen von Guanidinen.^[51,167] Der Torsionswinkel* C1–C6–C7–C12 der gegeneinander verdrehten Phenylringe beträgt 126.6° und unterscheidet sich damit unwesentlich vom Torsionswinkel des Tetramethylguanidins **V**, welcher 126.1° misst. In dieser Konformation ist die Abstoßung der Guanidingruppen minimal und eine ekliptische Stellung der aromatischen Protonen wird ebenfalls verhindert.

Bisguanidin **4** besitzt näherungsweise molekulare C_2 -Symmetrie, wobei sich die Drehachse zwischen den Phenylringen orthogonal zur C6–C7-Bindung befindet. Dadurch sind die Phenylringe in Lösung rotationsäquivalent und im ¹H-NMR-Spektrum werden für die aromatischen Protonen maximal vier Resonanzsignale mit der Intensität zwei erwartet.

* Als Torsionswinkel der synthetisierten Bisguanidine wird hier und im Folgenden der Diederwinkel $N^{Imin}C=C-C=CN^{Imin}$ bezeichnet.

Tabelle 3.1.1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **bdmegbp** (**4**) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.1.5 verwendet) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/6-311G**).

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i>		<i>exp.</i>	<i>theor.</i>
C1–N1	1.403(2)	1.39652	C1–C6–C7–C12	126.6	121.889
C6–C7	1.494(2)	1.49150	N1–C13–N2	131.1(1)	131.340
C12–N4	1.413(2)	1.39744	N2–C13–N3	108.0(1)	107.529
C13–N1	1.289(2)	1.27831	N3–C13–N1	120.8(1)	121.129
C13–N2	1.384(2)	1.39363	Σ	359.9	359.998
C13–N3	1.387(2)	1.39821			
C18–N4	1.285(2)	1.28003	N4–C18–N5	130.0(1)	131.408
C18–N5	1.387(2)	1.39319	N5–C18–N6	108.4(1)	107.455
C18–N6	1.385(2)	1.40213	N6–C18–N4	121.6(1)	121.137
			Σ	360.0	360.0

Tatsächlich beobachtet man drei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 2:2:4. Zudem ist bei Raumtemperatur für die acht Methylenprotonen bzw. die Ethylenbrücke bei 3.11 ppm und für die zwölf Methylprotonen bei 2.56 ppm jeweils ein Singulett sichtbar, wie man es für aromatisch substituierte Guanidine aufgrund möglicher Isomerisierungsprozesse (siehe Kapitel 2.1) erwartet. VT-Messungen der Verbindung **4** zeigen, dass beim Abkühlen zwar eine Verbreiterung des Resonanzsignals sowohl der Methylprotonen als auch der verbrückenden Methylenprotonen stattfindet, dennoch beobachtet man auch bei -80 °C für keines der Signale eine Aufspaltung. Im Gegensatz dazu werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Liganden **V** bereits bei -40 °C zwei Peaks gleicher Intensität für die Methylprotonen detektiert, welche bei -80 °C weiter in ein Multiplett aufspalten. Die unterschiedlichen Koaleszenztemperaturen sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Kessler und Leibfritz.^[168] Demnach erleichtert der geringe sterische Anspruch der Dimethylethylenbrücke in Verbindung **4** die Konjugation mit dem Iminsystem und die Geschwindigkeit der *syn-anti*-Isomerisierung ist höher als in Tetramethylguanidinen. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum erscheint das Signal der zwei äquivalenten quartären Imin-Kohlenstoffatome bei 154.86 ppm in dem für die CN_3 -Gruppe von Guanidinen charakteristischen Bereich.^[51]

3.1.1.2 LIII und LIV – **btmgbn** und **bdmegbn**

Eine Erweiterung des aromatischen Systems von 2,2'-Diaminobiphenyl auf das entsprechende Binaphthalinderivat hat eine geringere Flexibilität des Biaryl-Rückgrats und eine Einschränkung der Rotation um die C–C-Einfachbindung zur Folge. Dadurch besitzt 2,2'-Diaminobinaphthalin eine Chiralitätsachse und es ist zwischen dem (*R*)- und (*S*)-Enantiomer zu unterscheiden. Als Ausgangsverbindung zur Synthese des Tetramethyl-

und Dimethylethylguanidins wurde das (*R*)-Enantiomer verwendet. Die Aktivierung von TMU und DMEU erfolgte unter den bereits bekannten Reaktionsbedingungen (siehe Abbildung 3.1.3) und die anschließende Umsetzung mit (*R*)-2,2'-Diaminobinaphthalin zu den chiralen Bisguanidinverbindungen btmgbn (**5**) und bdmegbn (**6**) wurde analog der Synthese von Ligand **4** in CH₂Cl₂ als Lösungsmittel und mit Et₃N als Hilfsbase durchgeführt (Abbildung 3.1.6).

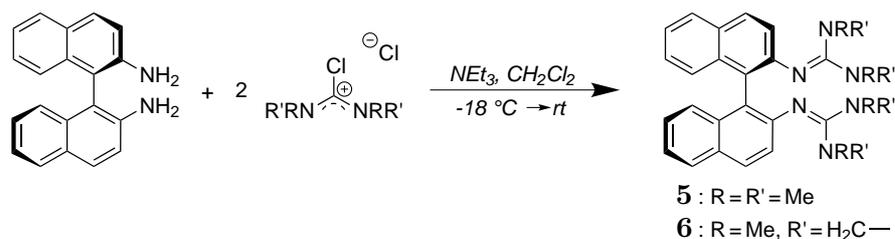


Abbildung 3.1.6. Synthese der Binaphthalinliganden btmgbn (**5**) und bdmegbn (**6**).

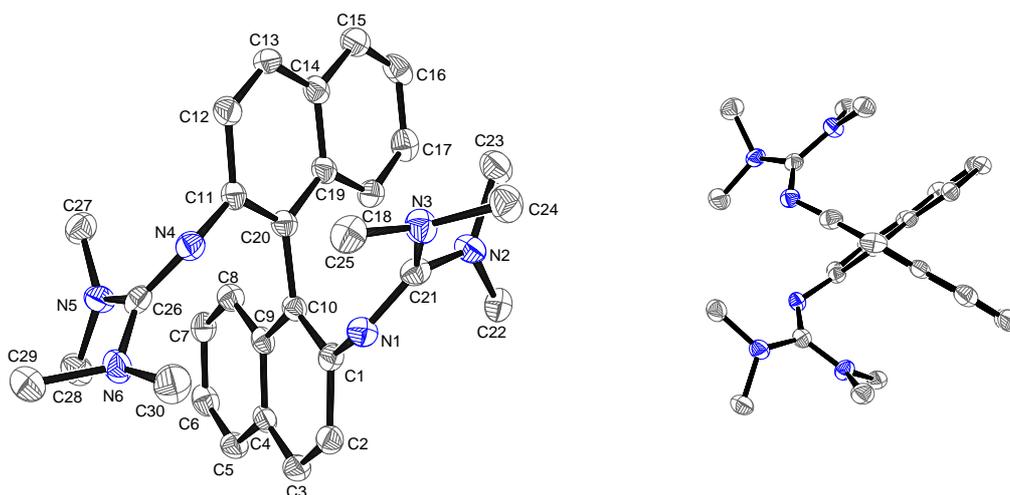


Abbildung 3.1.7. Molekülstruktur von btmgbn (**5**) im Festkörper (links) und mit Blickrichtung entlang der Chiralitätsachse (rechts). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome werden nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von (*R*)-2,2'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-1,1'-binaphthalin (**5**) wurden durch Abkühlen einer heiß gesättigten Lösung des Liganden in *n*-Hexan in einer Ausbeute von 73 % erhalten. Abbildung 3.1.7 und Tabelle 3.1.2 fassen die Ergebnisse der Strukturanalyse zusammen. Zudem sind in Tabelle 3.1.2 die Bindungsparameter der optimierten Struktur aus DFT-Rechnungen dargestellt. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_1$ und die gemessenen Bindungslängen innerhalb der Guanidineinheit sind charakteristisch für die

Tabelle 3.1.2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von btmgbn (**5**) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.1.7 verwendet) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/6-311G**).

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i>		<i>exp.</i>	<i>theor.</i>
C1–N1	1.393(3)	1.39150	C1–C10–C20–C11	–65.89	–70.245
C10–C20	1.489(3)	1.49923	N1–C21–N2	126.0(2)	126.445
C11–N4	1.407(3)	1.39150	N2–C21–N3	114.8(2)	114.445
C21–N1	1.305(3)	1.29140	N3–C21–N1	119.1(2)	119.083
C21–N2	1.374(3)	1.38737	Σ	359.9	359.973
C21–N3	1.379(3)	1.37890			
C26–N4	1.293(3)	1.29140	N4–C26–N5	126.4(2)	126.445
C26–N5	1.378(3)	1.38736	N5–C26–N6	114.4(2)	114.445
C26–N6	1.379(3)	1.38791	N6–C26–N4	119.1(2)	119.084
			Σ	359.9	359.974

Verbindungsklasse. Ein wesentlicher Unterschied zu den biphenylbasierten Bisguanidinen ist der kleinere Torsionswinkel von -65.89° . Dieser wird nun neben den Guanidingruppen auch maßgeblich vom sterischen Anspruch des größeren Biaryl-Rückgrats beeinflusst und durch eine gestaffelte Konformation wird einerseits nicht nur die Abstoßung der Guanidin- und der Arylgruppen untereinander, sondern andererseits auch die Abstoßung zwischen den verschiedenen Gruppen minimiert. Zudem sind in Verbindung **5** die Guanidingruppen im Festkörper voneinander abgewandt und der Abstand zu dem Biaryl-Rückgrat wird schließlich durch eine Verkleinerung des Torsionswinkels vergrößert (siehe Abbildung 3.1.7 rechts).

In den NMR-Spektren spiegelt sich die C_2 -Symmetrie des Moleküls **5** wider. Von den maximal sechs zu erwartenden Resonanzsignalen der aromatischen Protonen haben zwei eine sehr ähnliche chemische Verschiebung, was zu fünf Signalen mit einem Intensitätsverhältnis von 2:2:2:4:2 führt. Bei einer chemischen Verschiebung von 2.43 ppm wird das Signal der Methylprotonen detektiert, welches sich beim Abkühlen der Probe verbreitert und bei -80°C als Multiplett vorliegt. Die Koaleszenztemperatur liegt zwischen -30°C und -40°C . Anders als bei 2,2'-Bis(N,N,N',N' -tetramethylguanidino)-1,1'-biphenyl (**V**) sind während des Abkühlvorgangs zu keinem Zeitpunkt zwei gut aufgelöste Singulett zu erkennen, da im Fall der Binaphthalinderivate die Dynamik des intramolekularen Austauschs der Methylgruppen zusätzlich von der eingeschränkten Rotation um die C–C-Einfachbindung beeinflusst wird. Die ^{13}C -Resonanzen der Imin- und Methyl-Kohlenstoffatome beobachtet man bei charakteristischen Werten von 158.41 bzw. 39.37 ppm und auch die Verschiebungen der zweimal zehn C-Atome des Binaphthalinrings zwischen 148.78 und 122.27 ppm befinden sich im aromatentypischen Bereich.

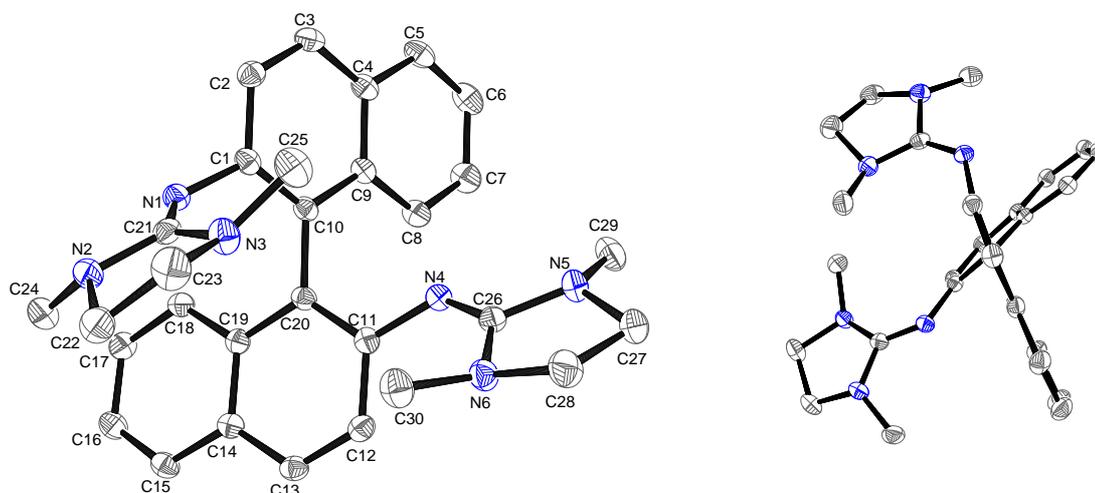


Abbildung 3.1.8. Molekülstruktur von bdmegbn (**6**) im Festkörper (links) und mit Blickrichtung entlang der Chiralitätsachse (rechts). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome werden nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Tabelle 3.1.3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von bdmegbn (**6**) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.1.8 verwendet) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/6-311G**).

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i>		<i>exp.</i>	<i>theor.</i>
C1–N1	1.399(2)	1.39338	C1–C10–C20–C11	–110.2	–98.579
C10–C20	1.491(2)	1.49692	N1–C21–N2	120.4(2)	121.104
C11–N4	1.395(2)	1.39156	N2–C21–N3	108.4(1)	106.825
C21–N1	1.275(2)	1.27848	N3–C21–N1	131.2(2)	132.007
C21–N2	1.390(2)	1.39443	Σ	360.0	359.936
C21–N3	1.382(2)	1.39442			
C26–N4	1.296(2)	1.28096	N4–C26–N5	120.5(2)	120.850
C26–N5	1.369(2)	1.39265	N5–C26–N6	108.4(2)	107.684
C26–N6	1.385(2)	1.40135	N6–C26–N4	131.1(2)	131.463
			Σ	360.1	359.997

Einkristalle des Bisguanidins (*R*)-2,2'-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)-1,1'-binaphthalin (**6**) konnten in einer Ausbeute von 73% durch Überschichten einer gesättigten Lösung des Bisguanidins in Toluol mit *n*-Hexan gewonnen werden. Ligand **6** kristallisiert ebenso wie Ligand **5** orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_1$. Auch die gemessenen Bindungslängen sind den vergleichbaren Atomabständen im Tetramethylguanidin **5** erwartungsgemäß sehr ähnlich (Tabelle 3.1.3). Lediglich der Betrag des Torsionswinkel stimmt mit 110.2° besser mit den Werten der biphenylbasierten Bisguanidine **V** und **4** überein.

Grund hierfür ist die unterschiedliche Ausrichtung der Guanidingruppen im Festkörper in **5** und **6**. In letztgenannter Verbindung wird die Abstoßung zwischen einer Guanidingruppe und dem Binaphthalinrückgrat dadurch minimiert, dass sich die Guanidingruppe mittels Rotation um die C=N-Doppelbindung von der Aryleinheit entfernt (siehe Abbildung 3.1.7 rechts). Die Abstoßung zwischen den zwei Guanidingruppen führt in Verbindung **6** zu einer Vergrößerung des Torsionswinkels, wobei im Gegensatz zum tetramethylsubstituierten Bisguanidin **5** eine koplanare Anordnung der zyklischen Guanidinreste möglich ist, welche deren gegenseitige Abstoßung verringert (siehe Abbildung 3.1.8 rechts).

Im ^1H -NMR-Spektrum wird für die aromatischen Protonen das erwartete Set von sechs Signalen mit der Intensität von jeweils zwei beobachtet. Die eingeschränkte Rotation um die Aryl-Aryl-Achse von *bdmegbn* (**6**) im Vergleich zu *bdmegbp* (**4**) zeigt sich auch im ^1H -NMR-Spektrum deutlich. Bereits bei Raumtemperatur ist eine Aufspaltung der Resonanzsignale der guanidinstämmigen Ethylenbrücke in zwei Multipletts bei 3.12 und 3.03 ppm zu erkennen. Für die Methylgruppen wird ein gemittelt Signal bei 2.48 ppm detektiert, wobei die Koaleszenztemperatur T_C zwischen $-30\text{ }^\circ\text{C}$ und $-40\text{ }^\circ\text{C}$ liegt und bei Temperaturen $\leq -40\text{ }^\circ\text{C}$ zwei Singuletts gleicher Intensität sichtbar sind. Damit stimmt in erster Näherung diese Koaleszenztemperatur mit derjenigen der analogen Tetramethylguanidin-Verbindung **5** überein. Offensichtlich wird in den 2,2'-Bisguanidino-1,1'-binaphthalin-Verbindungen die Austauschgeschwindigkeit der Methylgruppen auch maßgeblich von der geringeren Flexibilität des Biaryl-Rückgrats und nicht nur von den Substituenten des Guanidinrestes beeinflusst, wie es bei den 2,2'-Bisguanidino-1,1'-biphenyl-Verbindungen **V** und **4** der Fall ist. Für die Ethylenbrücken und die Methylgruppen ist im ^{13}C -NMR-Spektrum nur jeweils ein Signal bei 48.44 bzw. 35.52 ppm sichtbar. Die chemische Verschiebung des Imin-Kohlenstoffatoms liegt bei 155.57 ppm und die Werte der zweimal zehn C-Atome des Binaphthalinrings sind mit Werten zwischen 147.11 und 122.35 ppm vergleichbar mit den von *btmgbn* (**5**).

3.1.1.3 LV und LVI – *btmgbpy* und *bdmegbpy*

Die Herstellung des für die Ligandensynthese erforderlichen Diamins erfolgte nach Rice *et al.*^[169] Ausgehend von 3-Amino-2-chlorpyridin wurde durch Acetylierung mit Essigsäureanhydrid eine Aminschutzgruppe eingeführt und durch eine Ullman-Kupplung das Edukt in das entsprechende Bipyridinderivat überführt. Mit anschließender saurer Hydrolyse zum Abspalten der Schutzgruppe und Umkristallisation in Essigsäureanhydrid wurde 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin (**7**) in Form gelber Kristalle in einer Ausbeute von 29% erhalten (Abbildung 3.1.9). Insbesondere für den zweiten Reaktionsschritt, die Ullman-Kupplung, müssen die Reaktionsbedingungen in Zukunft noch optimiert werden, da die Ausbeute von

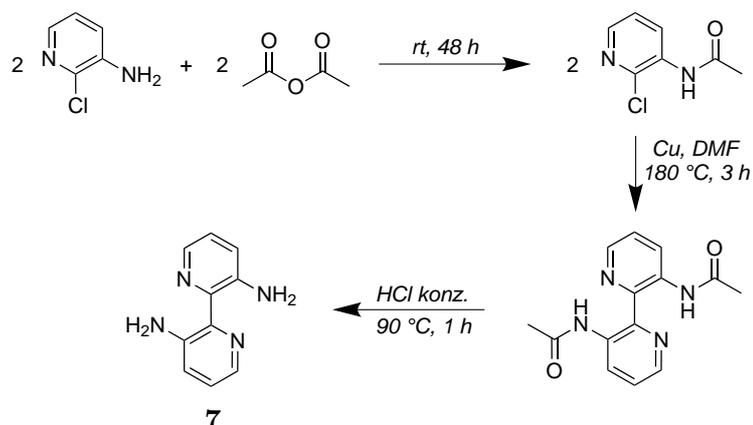


Abbildung 3.1.9. Synthese der Ligandenvorstufe **7**.

42% für die Kupplungsreaktion weit unter den in der Literatur erzielten 73% lag.

Die abschließende Darstellung von 3,3'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-2,2'-bipyridin (**8**) gelang unter den bereits bekannten Reaktionsbedingungen durch Kondensation des Diamins **7** mit aktiviertem TMU in Dichlormethan und mit Et_3N als Hilfsbase (siehe Abbildung 3.1.4). Nach basischer Aufarbeitung und Extraktion mit Toluol konnte das Rohprodukt nicht als Feststoff isoliert werden. Stattdessen wurde ein braunes Öl als Rückstand erhalten, aus dem nach Waschen mit *n*-Hexan und Trocknen im Hochvakuum **8** in einer Ausbeute von 54% kristallisierte. Die Charakterisierung erfolgte mittels klassischer Analytikmethoden und für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Überschichten einer gesättigten Lösung des Bisguanidins **8** in Toluol mit *n*-Hexan gewonnen.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 3.1.10 gezeigt. Ausgewählte Bindungsparameter sowie die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen sind in Tabelle 3.1.4 zusammengefasst. Die Bindungslängen des Guanidinrestes von **8** sind mit 1.29 Å für die C=N-Doppelbindungen und 1.39 Å für die C–N-Einfachbindungen charakteristisch für die funktionelle Gruppe und stimmen näherungsweise mit den Parametern der 2,2'-Bisguanidino-1,1'-biphenyl-Verbindungen **V** und **4** überein.

Durch den formalen Austausch eines Kohlenstoffatoms durch ein Stickstoffatom im aromatischen Ring ergeben sich dort erhebliche strukturelle und elektronische Veränderungen. In **V** und **4** liegen die C–C-Bindungslängen des aromatischen Systems zwischen 1.38 und 1.41 Å und sind damit annähernd gleich lang. Durch die höhere Elektronegativität des Stickstoffatoms ist die Elektronendichte innerhalb des 6- π -Elektronensystems im Pyridinring nicht mehr regelmäßig verteilt und die C–N-Bindungen sind mit einer mittleren Länge

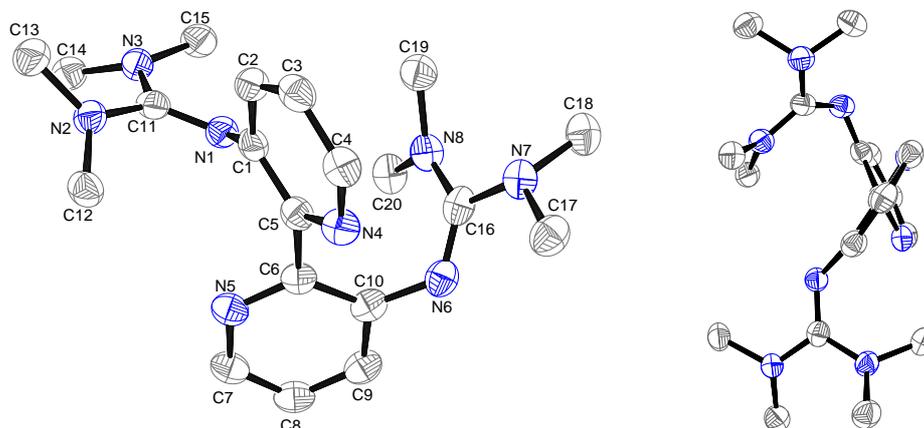


Abbildung 3.1.10. Molekülstruktur von btmgby (**8**) im Festkörper (links) und mit Blickrichtung entlang der C–C-Verbindungsachse der Pyridinringe (rechts). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome werden nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Tabelle 3.1.4. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von btmgby (**8**) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.1.10 verwendet) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/6-311G**).

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i>		<i>exp.</i>	<i>theor.</i>
C1–N1	1.403(2)	1.38126	C1–C5–C6–C10	124.4	130.961
C5–C6	1.494(2)	1.49621	N1–C11–N2	124.6(2)	126.751
C10–N6	1.413(2)	1.39214	N2–C11–N3	115.3(2)	114.867
C11–N1	1.289(2)	1.29193	N3–C11–N1	120.0(2)	118.358
C11–N2	1.384(2)	1.38812	Σ	359.9	359.976
C11–N3	1.387(2)	1.38500			
C16–N6	1.285(2)	1.29142	N6–C16–N7	118.4(2)	118.972
C16–N7	1.387(2)	1.39358	N7–C16–N8	115.1(2)	114.374
C16–N8	1.385(2)	1.38766	N8–C16–N6	126.5(2)	126.649
C1–C2	1.398(3)	1.40681	Σ	360.0	359.995
C2–C3	1.377(3)	1.38542			
C3–C4	1.385(3)	1.39253	C4–N4–C5	118.1(2)	119.977
C4–N4	1.336(3)	1.33153	C7–N5–C6	118.2(2)	119.358
N4–C5	1.343(3)	1.34051			
C5–C1	1.409(3)	1.42299			
C10–C9	1.403(3)	1.40314			
C9–C8	1.379(3)	1.38859			
C8–C7	1.380(3)	1.39099			
C7–N5	1.340(3)	1.33433			
N5–C6	1.349(3)	1.33791			
C6–C10	1.422(3)	1.42041			

von 1.34 Å kürzer als die C–C-Bindungen. Verbindung **8** besitzt auch wie alle bisher vorgestellten Bisguanidine näherungsweise molekulare C_2 -Symmetrie. Die demzufolge erwarteten drei Signale der aromatischen Protonen mit dem Intensitätsverhältnis 2:2:2 werden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei 8.06, 7.05 und 6.89 ppm beobachtet, wobei die Protonen H4/7 bei 8.06 ppm aufgrund des induktiven Effekts des im Ring benachbarten Stickstoffatoms tieffeldverschoben sind. Beim Abkühlen wird zuerst die *syn-anti*-Isomerisierung der Guanidinreste und dann die Rotation der Aminreste um die C–N-Einfachbindung „eingefroren“, so dass sich das bei Raumtemperatur gemittelte Signal der Methylprotonen zunächst in zwei Signale (-35°C) aufspaltet und bei -80°C sogar vier, sich überlagernde Signale zu erkennen sind. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden die fünf Resonanzsignale des Bipyridinrings innerhalb des zu erwartenden Bereichs der Resonanzen aromatischer Kohlenstoffatome in Heterozyklen zwischen 152 und 123 ppm detektiert. Das Signal bei 159.31 ppm der homotopen Imin-Kohlenstoffatome und das Signal der acht Methylgruppen bei 39.59 ppm befinden sich im charakteristischen Verschiebungsbereich der Guanidinreste.

Für die Darstellung von 3,3'-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)-2,2'-bipyridin (**9**) wurden die Reaktionsbedingungen leicht variiert. Durch Umsetzung des aktivierten Harnstoffs mit dem Diamin **7** in Dichlormethan als Lösungsmittel und Extraktion mit Toluol konnte das Bisguanidin **9** nur in sehr schlechten Ausbeuten isoliert werden. Nachfolgende Synthesen wurden in Acetonitril durchgeführt und zur Extraktion des Rohproduktes wurde Diethylether verwendet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter reduziertem

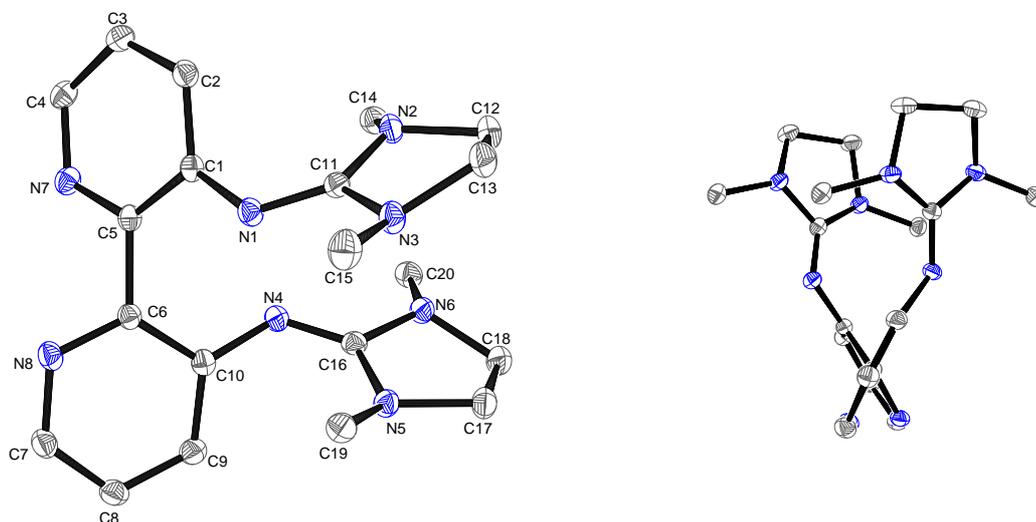


Abbildung 3.1.11. Molekülstruktur von bdmegbpy (**9**) im Festkörper (links) und mit Blickrichtung entlang der C–C-Verbindungsachse der Pyridinringe (rechts). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome werden nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Tabelle 3.1.5. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von bdmegbpy (**9**) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.1.11 verwendet) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/6-311G**).

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i>		<i>exp.</i>	<i>theor.</i>
C1–N1	1.389(1)	1.38916	C1–C5–C6–C10	–59.5	–74.542
C5–C6	1.498(2)	1.50118			
C10–N4	1.397(2)	1.38916	N1–C11–N2	130.8(1)	131.753
C11–N1	1.300(1)	1.28117	N2–C11–N3	108.5(1)	107.674
C11–N2	1.380(2)	1.39706	N3–C11–N1	120.7(1)	120.572
C11–N3	1.381(1)	1.39788	Σ	360.0	359.999
C16–N4	1.296(1)	1.28117			
C16–N5	1.379(2)	1.39706	N4–C16–N5	130.3(1)	131.753
C16–N6	1.382(2)	1.39787	N5–C16–N6	108.4(1)	107.674
C1–C2	1.403(2)	1.40490	N6–C16–N4	121.3(1)	120.572
C2–C3	1.382(2)	1.38828	Σ	360.0	359.999
C3–C4	1.384(2)	1.39085			
C4–N7	1.339(2)	1.33451	C4–N7–C5	118.5(1)	119.119
N7–C5	1.345(1)	1.33467	C7–N8–C6	118.3(1)	119.119
C5–C1	1.417(2)	1.41576			
C10–C9	1.407(2)	1.40490			
C9–C8	1.382(2)	1.38828			
C8–C7	1.384(2)	1.39085			
C7–N8	1.337(2)	1.33450			
N8–C6	1.348(1)	1.33467			
C6–C10	1.414(2)	1.41576			

Druck und Waschen mit *n*-Hexan wurde das Bisguanidin bdmegbpy (**9**) als weißer Feststoff in einer Ausbeute von 66 % erhalten.

Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden durch langsames Konzentrieren einer Lösung von **9** in CD₂Cl₂ erhalten. Verbindung **9** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P*2₁/*n* und die resultierende Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 3.1.11 gezeigt. In Tabelle 3.1.5 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen zusammengefasst. Die Bindungslängen sind den vergleichbaren Atomabständen im Tetramethylguanidin **8** sehr ähnlich und weichen nicht mehr als 0.016 Å voneinander ab. Dafür ist der Torsionswinkel im Betrag weniger als halb so groß wie bei Verbindung **8** und die gegenseitige Abstoßung der Guanidinreste wird nicht durch Rotation um die C–C-Einfachbindung, sondern durch eine koplanare Anordnung der Fünfringe minimiert (siehe Abbildung 3.1.11 rechts).

Die ¹H- und ¹³C-Resonanzen innerhalb des Bipyridinrückgrats sind vergleichbar mit denen der entsprechenden Tetramethylguanidinverbindung **8**. Im ¹H-NMR-Spektrum werden drei Signale der aromatischen Protonen mit einem Intensitätsverhältnis von 2:2:2 bei 8.01,

7.08 und 7.00 ppm beobachtet und das gemittelte Signal der Methylenprotonen wird bei 3.19 ppm detektiert, das der Methylprotonen bei 2.53 ppm. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheinen die Signale der quartären Imin-Kohlenstoffatome bei 156.94 ppm im zu erwartenden Bereich. Die Werte der chemischen Verschiebung der Methylengruppe bei 49.11 ppm und der Methylgruppe bei 35.65 ppm stimmen ebenfalls gut mit den ermittelten ^{13}C -Resonanzen der bislang synthetisierten Dimethylethylguanidinverbindungen **4** und **6** überein. Durch VT-Messungen konnte die Koaleszenztemperatur der Methylgruppen auf circa $-65\text{ }^\circ\text{C}$ bestimmt werden und bei tieferen Temperaturen sind zwei symmetrische Signale der rotationsäquivalenten Methylgruppen sichtbar. Die Aufspaltung des bei Raumtemperatur gemittelten Protonensignals der Ethenbrücke in zwei beim Abkühlen ist unsymmetrisch und wird bereits bei Temperaturen unter $-50\text{ }^\circ\text{C}$ beobachtet. Bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ist schließlich eine Feinstruktur der zwei Methylenprotonensignale zu erkennen, die sich jedoch nicht auflösen ließ. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu den Resultaten der VT-NMR-Experimente des strukturell sehr ähnlichen Bisguanidins bdmegbp (**4**). Für Letzteres kann selbst bei $-80\text{ }^\circ\text{C}$ keiner der Isomerisierungsprozesse ausreichend verlangsamt werden um eine Aufspaltung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum beobachten zu können. Da in bdmegbpy (**9**) zwei Stickstoffatome mehr als in **4** vorhanden sind, die zusätzlich als Lewis-Basen agieren können, führen vermutlich intramolekulare Wechselwirkungen zu einer geringeren Flexibilität der Rotation um die C–C-Einfachbindung oder auch zu einer langsameren Isomerisierung der Guanidinreste. Dadurch werden die Austauschprozesse ausreichend langsam um im ^1H -NMR-Spektrum bei Temperaturen bis $-80\text{ }^\circ\text{C}$ detektiert zu werden.

3.1.2 Protonierungsversuche und Berechnung der Basizität

In Kapitel 2.1.1 wurde bereits dargelegt, dass verschiedene Bisguanidine in Abhängigkeit von Lage und Ausrichtung ihrer Guanidiningruppen zur Klasse der Protonenschwämme gezählt werden. Um die Basizität und damit die Elektronendonoreigenschaften der synthetisierten Bisguanidine **LI** bis **LVI** abschätzen zu können, wurden sie zunächst durch Umsetzung mit einer äquimolaren Menge NH_4PF_6 nach Abbildung 3.1.12 einfach protoniert und die entstandenen Guanidiniumsalze charakterisiert. Elementaranalysen der Salze **10**, **11**, **12**, **13**, **14** und **15** bestätigten ihre molekulare Zusammensetzung und Nebenreaktionen wie eine mögliche Zweifachprotonierung konnten ausgeschlossen werden.

Alle Verbindungen besitzen in Lösung näherungsweise molekulare C_2 -Symmetrie, was anhand der Anzahl der Signale in den NMR-Spektren deutlich wird. Im ^1H -NMR-Spektrum werden im aromatischen Bereich jeweils vier Signale bei den biphenylbasierten Verbindungen **10** und **11** und jeweils sechs Signale bei den binaphthalinbasierten Verbindungen **12** und **13** detektiert. Zwei der drei erwarteten Resonanzen der aromatischen Protonen von **14**

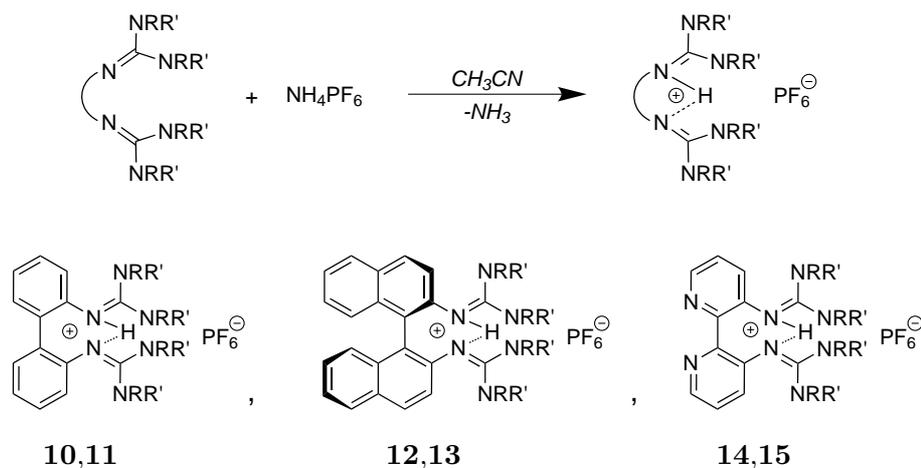


Abbildung 3.1.12. Allgemeines Schema zur Synthese der einfach protonierten Bisguanidine mit NH_4PF_6 (**10,12,14**, $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$ oder **11,13,15**, $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{CH}_2^-$).

erfahren eine ähnliche chemische Verschiebung, weshalb zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2 beobachtet werden, wohingegen im ^1H -NMR-Spektrum von **15** alle drei Signale voneinander getrennt sichtbar sind. Ein Resonanzsignal des NH-Protons ist nur in den Spektren von **10** und **11** bei 10.56 ppm bzw. 10.44 ppm zu erkennen. Entsprechend der gemittelten C_2 -Symmetrie wird in den ^{13}C -NMR-Spektren im Aromatenbereich jeweils maximal für die Hälfte der vorhandenen Kohlenstoffkerne des Rückgrats ein Signal detektiert. Die veränderte chemische Verschiebung nach Protonierung der Neutralliganden ist für die Protonenresonanzen des Guanidinrestes am auffälligsten. Aufgrund der veränderten Elektronendichteverteilung werden die Kerne nahe des positiv geladenen Imin-Stickstoffatoms zusätzlich entschirmt und erfahren im Vergleich zur unprotonierten Verbindung eine Tieffeldverschiebung. Die Werte ihrer chemischen Verschiebungen δ in ppm sowie das Ausmaß der Tieffeldverschiebung $\Delta\delta$ in ppm sind in Tabelle 3.1.6 zusammengefasst.

Bei allen Salzen verursachen die Methylgruppen bei Raumtemperatur ein gemittelt Resonanzsignal mit $\Delta\delta = 0.04 - 0.33$ ppm, das im Gegensatz zu der Resonanz im neutralen Bisguanidin verbreitert ist. Hingegen ist das spektroskopische Verhalten der Resonanzsignale der Methylengruppen in den Dimethylethylenguanidinen nicht einheitlich. Das gemittelte Signal der Methylengruppen bei 3.11 ppm im unprotonierten Bisguanidin **LII** spaltet nach der Protonierung zu **11** in zwei Multipletts auf. Bereits beim Neutralliganden **LIV** wurden die Resonanzen der Methylene protonen in Form von zwei Multipletts beobachtet, welche dann in **13** tieffeldverschoben erscheinen. Ein gemittelt, breites Signal bei 3.50 ppm resultiert für die Methylengruppen in Verbindung **15**.

Geeignete Kristalle für eine Röntgenstrukturanalyse konnten von den Verbindungen **10**,

Tabelle 3.1.6. Chemische Verschiebung δ ausgewählter Resonanzen der monoprotonierten Bisguanidine im ^1H -NMR-Spektrum und charakteristische Tieffeldverschiebung $\Delta\delta$ im Vergleich zum Neutralliganden (CD_2Cl_2 , 22°C).

Guanidinium-Salz	Me		CH ₂	
	δ	$\Delta\delta$	δ	$\Delta\delta$
	ppm	ppm	ppm	ppm
$[(\mathbf{LI})\text{H}]\text{PF}_6$ (10)	2.76	0.19	—————	
$[(\mathbf{LII})\text{H}]\text{PF}_6$ (11)	2.60	0.04	3.50	0.39
			3.31	0.20
$[(\mathbf{LIII})\text{H}]\text{PF}_6$ (12)	2.76	0.33	—————	
$[(\mathbf{LIV})\text{H}]\text{PF}_6$ (13)	2.66	0.18	3.41	0.29
			3.21	0.19
$[(\mathbf{LV})\text{H}]\text{PF}_6$ (14)	2.71	0.13	—————	
$[(\mathbf{LVI})\text{H}]\text{PF}_6$ (15)	2.69	0.16	3.50	0.31

11, **13** und **15** erhalten werden (Details sind im Experimentellen Teil erläutert).^{*} **10** und **11** kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$ bzw. $P2_1/c$. Dabei befinden sich in der asymmetrischen Einheit von **10** zwei unabhängige Moleküle $[(\mathbf{LI})\text{H}]^+$ mit zwei Molekülen PF_6^- als Gegenionen, die asymmetrische Einheit von **11** enthält ein unabhängiges Molekül $[(\mathbf{LII})\text{H}]^+$ mit PF_6^- als Gegenion. Die Abbildungen 3.1.13 und 3.1.14 sowie Tabelle 3.1.7 fassen die Ergebnisse der Strukturanalysen der biphenylbasierten Guanidiniumsalze **10** und **11** zusammen.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse zeigen, dass in den Kationen $[(\mathbf{LI})\text{H}]^+$ und $[(\mathbf{LII})\text{H}]^+$ eine intramolekulare asymmetrische Wasserstoffbrückenbindung (IMHB) zwischen dem protonierten Imin-Stickstoffatom und dem Stickstoffatom der zweiten Imin-einheit ausgebildet wird. Schlussfolgernd erfüllen die Bisguanidine **LI** und **LII** die charakteristischen Merkmale der Protonenschwammverbindungen (siehe Kapitel 2.1.1). Gemäß der Klassifizierung von Jeffrey^[170,171] sind die beobachteten Wasserstoffbrücken mit $\text{N}\cdots\text{HN} = 2.0197(4) \text{ \AA}$ ($2.0240(4) \text{ \AA}$)[†] und $\sphericalangle(\text{N}-\text{H}-\text{N}) = 142.55^\circ$ in **10** und $2.0817(6) \text{ \AA}$ und $\sphericalangle(\text{N}-\text{H}-\text{N}) = 142.21^\circ$ in **11** in die Kategorie der mäßig starken Wasserstoffbrückenbindungen einzuordnen. Schließlich erfolgt durch Ausbildung der IMHB in den meisten Fällen nicht nur eine Resonanzstabilisierung der protungebundenen, sondern auch der zweiten Guanidineinheit, die demnach als indirekt protoniert bezeichnet wird.^[33,172] Die Ei-

^{*} Die NH-Protonen aller protonierten Bisguanidine konnten bei der Röntgenstrukturanalyse aufgrund von Restelektronendichte gesetzt und verfeinert werden.

[†] Sind mehrere unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorhanden, werden deren Bindungsparameter im Folgenden im Fließtext in Klammern angegeben.

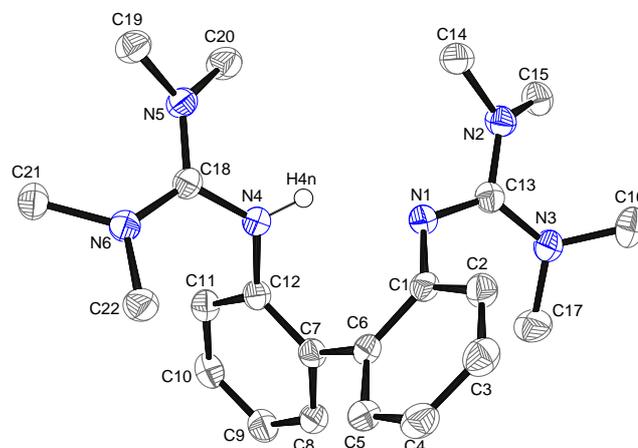


Abbildung 3.1.13. Molekülstruktur von **10** (ohne Gegenion) im Festkörper. Die Schwingungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Mit Ausnahme von *NH* werden Wasserstoffatome nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

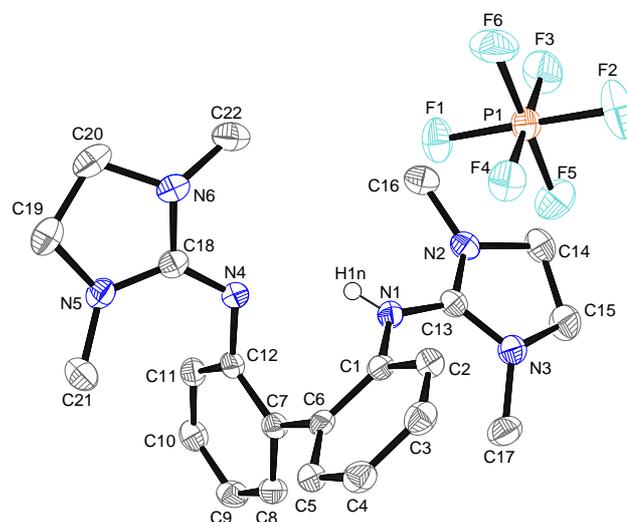


Abbildung 3.1.14. Molekülstruktur von **11** im Festkörper. Die Schwingungselipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Mit Ausnahme von *NH* werden Wasserstoffatome nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Tabelle 3.1.7. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[(\mathbf{LI})\text{H}]\text{PF}_6$ (**10**) und $[(\mathbf{LII})\text{H}]\text{PF}_6$ (**11**) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.1.13 und 3.1.14 verwendet).

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	10	11		10	11
C1–N1	1.4129(19)	1.430(3)	C1–C6–C7–C12	–60.47	–58.46
C6–C7	1.491(2)	1.488(3)			
C12–N4	1.4231(19)	1.419(3)	N1–C13–N2	119.61(14)	123.8(2)
C13–N1	1.3118(19)	1.323(3)	N2–C13–N3	115.65(13)	111.84(19)
C13–N2	1.364(2)	1.334(3)	N3–C13–N1	124.69(14)	124.3(2)
C13–N3	1.375(2)	1.348(3)			
C18–N4	1.3503(19)	1.298(3)	N4–C18–N5	119.04(13)	130.14(19)
C18–N5	1.3391(19)	1.369(3)	N5–C18–N6	121.01(13)	108.55(18)
C18–N6	1.3315(19)	1.379(3)	N6–C18–N4	119.93(14)	121.3(2)
N–H	0.87(2)	0.81(2)			
N1···N4	2.7615(7)	2.7632(7)	N–H···N	142.55	142.21
N···HN	2.0197(4)	2.0817(6)			

genschaft der „teilweisen“ Protonierung trägt wesentlich zum Ausmaß der Stabilisierung durch IMHB bei. Die Auswirkungen der Protonierung und der Resonanzstabilisierung auf die Bindungslängen in den Guanidineinheiten sind in den Verbindungen **10** und **11** unterschiedlich. Die C=N-Iminbindung der direkt protonierten Guanidineinheit in **10** ist auf 1.3503(19) Å (1.3499(19) Å) stark verlängert und die C–N-Aminbindungen mit 1.3391(19) und 1.3315(19) Å (1.333(2) und 1.335(2) Å) sind im Vergleich zu den Bindungslängen im Neutralliganden verkürzt. In geringerem Maße, also um durchschnittlich 0.02 Å statt 0.06 Å, werden auch die Bindungslängen innerhalb der indirekt protonierten Guanidineinheit mit derselben Tendenz beeinflusst. In **11** hingegen findet lediglich eine Aufweitung beziehungsweise Verkürzung der Bindungslängen um 0.03–0.04 Å zu 1.323(3) Å für die direkt protonierte C=N-Iminbindung und zu 1.334(3) sowie 1.348(3) Å für die zugehörigen C–N-Aminbindungen statt. Die Bindungslängen innerhalb der zweiten Guanidineinheit werden trotz Ausbildung der Wasserstoffbrücke unmerklich verändert und entsprechen nahezu den Bindungslängen im neutralen Liganden (± 0.01 Å), weshalb die Delokalisation der positiven Ladung offensichtlich nicht in demselben Umfang wie im Tetramethylguanidinderivat stattfindet.

Eine weitere Möglichkeit das Ausmaß der Ladungsdelokalisation in die Guanidineinheiten zu beschreiben, ist der Grad der Pyramidalisierung ($DP = \text{engl.: degree of pyramidalization}$) der Amin-Stickstoffatome nach Gleichung 3.1.1.^[172] Hierbei wird durch $\sum_{i=1}^3 \alpha_i$ über die drei Bindungswinkel α des betrachteten Stickstoffatoms summiert, wobei angenommen wird, dass eine maximale Pyramidalisierung ($DP = 100\%$) erreicht ist, wenn die Summe

der Bindungswinkel 270° beträgt. Dementsprechend liegt eine planare Amingruppe vor, wenn die Bindungswinkel in der Summe 360° ergeben.

$$DP(\%) = \left[360 - \sum_{i=1}^3 \alpha_i \right] / 0.9 \quad (3.1.1)$$

Bereits in den freien Liganden liegt keine vollständige Pyramidalisierung der Amin-Stickstoffatome vor und die Werte variieren stark in **LI** ($DP(\%) = 0.7, 0.8, 9.9, 14.6$) und **LII** ($DP(\%) = 14.0, 14.8, 14.8, 15.5$). Dies wurde auch bereits bei anderen Guanidinen im Experiment und bei quantenchemischen Rechnungen beobachtet und der DP lag zwischen 2.1 % und 13.4 %.^[33,173] Durch die Protonierung nähern sich die Amingruppen der trigonal-planaren Geometrie an und die DP -Werte betragen $DP(N5)_{dp} = 0.08\%$ und $DP(N6)_{dp} = 0.03\%$ in der direkt protonierten (dp) Guanidineinheit und $DP(N2)_{ip} = 2.0\%$ und $DP(N3)_{ip} = 3.8\%$ in der indirekt protonierten (ip) Guanidineinheit für **10**. Für **11** resultiert $DP(N2)_{dp} = 3.6\%$ und $DP(N3)_{dp} = 13.2\%$ sowie $DP(N6)_{ip} = 13.8\%$ und $DP(N5)_{ip} = 7.6\%$. Diese Werte zeigen abermals, dass auch die nicht direkt protonierten Guanidineinheiten aufgrund der ausgebildeten Wasserstoffbrücke strukturelle Veränderungen erfahren und bestätigen die effektivere Delokalisation im Tetramethylguanidinderivat. So kann neben einem Vergleich der Bindungslängen auch der Grad der Pyramidalisierung als Indikator für die Delokalisation der positiven Ladung dienen.

13 und **15** kristallisieren orthorhombisch in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ beziehungsweise $Pbcn$. In der asymmetrischen Einheit von **13** befinden sich zwei unabhängige Moleküle $[(\mathbf{LIV})\text{H}]^+$ mit zwei Molekülen PF_6^- als Gegenionen und zwei eingeschlossenen Molekülen Dichlormethan.

Die asymmetrische Einheit von **15** enthält ein unabhängiges Molekül $[(\mathbf{LVI})\text{H}]^+$ mit PF_6^- als Gegenion aufgrund der orthorhombischen Raumgruppe nur zur Hälfte. Das Molekül erscheint ideal C_2 -symmetrisch, wodurch beide Imin-Stickstoffatome auch jeweils im Mittel zur Hälfte protoniert sind. Die Abbildungen 3.1.15 und 3.1.16 sowie Tabelle 3.1.8 und 3.1.9 fassen die Ergebnisse der Strukturanalysen der Guanidiniumsalze **13** und **15** zusammen. Auch hier zeigen die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse, dass in den Kationen $[(\mathbf{LIV})\text{H}]^+$ und $[(\mathbf{LVI})\text{H}]^+$ eine asymmetrische IMHB ausgebildet wird, die zur Stabilisierung der Moleküle beiträgt. Somit können die Bisguanidine **LIV** und **LVI** ebenfalls zur Klasse der Protonenschwammverbindungen gezählt werden und die charakteristischen Bindungsparameter der Wasserstoffbrückenbindung der Guanidiniumkationen in **13** und **15** sprechen für eine Einordnung in die Kategorie der mäßig starken IMHB.

Für **13** wird $\text{N} \cdots \text{HN} = 2.0551(3) \text{ \AA}$ ($2.1413(4) \text{ \AA}$) und $\sphericalangle(\text{N}-\text{H}-\text{N}) = 143.35^\circ$ ermittelt. Hierbei werden durch eine partielle Ladungsdelokalisation lediglich die Bindungslängen in

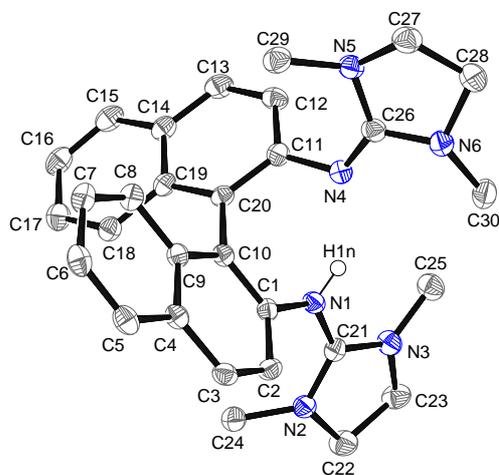


Abbildung 3.1.15. Molekülstruktur von **13** (ohne Gegenion) im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Mit Ausnahme von *NH* werden Wasserstoffatome sowie eingeschlossene Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

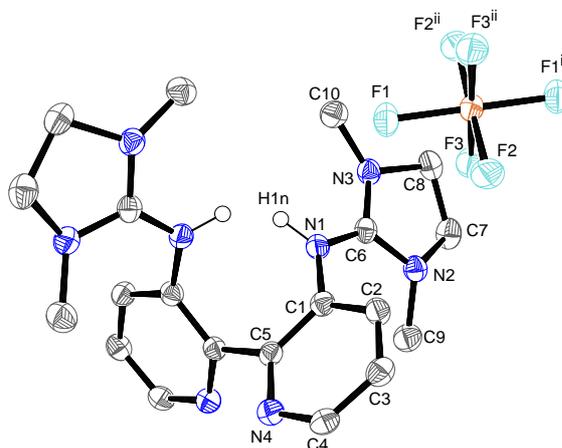


Abbildung 3.1.16. Molekülstruktur von **15** im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Mit Ausnahme von *NH* werden Wasserstoffatome nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Tabelle 3.1.8. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[(\mathbf{LIV})\text{H}]\text{PF}_6$ (**13**) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.1.15 verwendet).

Atome	Abstand / Å	Atome	Winkel / °
C1–N1	1.429(2)	C1–C10–C20–C11	–67.34
C10–C20	1.500(2)		
C11–N4	1.412(2)	N1–C21–N2	125.64(16)
C21–N1	1.336(2)	N2–C21–N3	111.90(15)
C21–N2	1.341(2)	N3–C21–N1	122.45(16)
C21–N3	1.334(2)		
C26–N4	1.297(2)	N4–C26–N5	128.78(16)
C26–N5	1.384(2)	N5–C26–N6	109.15(15)
C26–N6	1.371(2)	N6–C26–N4	122.06(16)
N–H	0.85(2)		
N1···N4	2.7803(5)	N–H···N	143.35
N···HN	2.0551(3)		

Tabelle 3.1.9. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[(\mathbf{LVI})\text{H}]\text{PF}_6$ (**15**) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.1.16 verwendet).

Atome	Abstand / Å	Atome	Winkel / °
C1–N1	1.412(3)	C1–C5–C5'–C1'	–60.47
C5–C5'	1.500(5)		
C6–N1	1.323(3)	N1–C6–N2	126.7(2)
C6–N2	1.365(3)	N2–C6–N3	111.0(2)
C6–N3	1.343(3)	N3–C6–N1	122.3(2)
C1–C2	1.404(4)		
C2–C3	1.377(4)	N–H···N	131.11
C3–C4	1.390(4)		
C4–N4	1.339(3)		
N4–C5	1.346(3)		
C5–C1	1.397(3)		
N–H	0.92(5)		
N1···N1'	2.73394(4)		
N···HN	2.0370(3)		

der direkt protonierten Guanidineinheit verändert und die C=N-Iminbindung und die C–N-Aminbindungen gleichen sich an, wonach sie durchschnittlich 1.34 Å betragen. Die Bindungslängen innerhalb der zweiten Guanidineinheit entsprechen im Wesentlichen den Bindungslängen des neutralen Bisguanidins **LIV** und sind offensichtlich nicht an der Resonanzstabilisierung der positiven Ladung beteiligt. Diese Ergebnisse spiegeln sich auch im Grad der Pyramidalisierung wider. In **LIV** liegen die DP-Werte zwischen 7.5 und 15.9% und verringern sich in der protonierten Guanidineinheit von **13** auf $DP(\text{N3})_{dp} = 0.6\%$ (1.0%) und $DP(\text{N2})_{dp} = 4.6\%$ (1.2%). Mit $DP(\text{N6})_{ip} = 9.9\%$ (9.3%) und $DP(\text{N5})_{ip} = 20.0\%$ (5.7%) ist nicht von einer zunehmenden Planarisierung der Amin-

Stickstoffatome in der nicht protonierten Guanidineinheit auszugehen.

Im bipyridinbasierten Dimethylethylenguanidin **15** resultiert für $N \cdots HN = 2.0370(3) \text{ \AA}$ und $\angle(N-H-N) = 131.11^\circ$. Erwartungsgemäß ist in der protonierten Spezies die C=N-Iminbindung aufgeweitet und die C–N-Aminbindungen sind verkürzt. Die Änderungen sind bei beiden Bindungstypen mit durchschnittlich 0.03 \AA gleich groß. Aufgrund der Symmetrie des Moleküls sind beide Guanidineinheiten gleichartig und es kann nicht zwischen einem direkt und einem indirekt protonierten Imin-Stickstoffatom unterschieden werden. Die DP-Mittelwerte wurden zu $DP(N3) = 7.7\%$ sowie $DP(N2) = 14.2\%$ berechnet.

Theoretische Untersuchungen Da sich die experimentelle Bestimmung der pK_S -Werte von Guanidinen mit mehr als einer Guanidinfunktion bislang aufgrund der Überlappung der einzelnen Protonierungsschritte schwierig gestaltete,^[34,35,174] wurden die pK_S -Werte der Bisguanidine mittels DFT-Methoden und der in Kapitel 2.1.1 vorgestellten Gleichung von Maksić *et al.* (Gleichung 2.1.1) abgeschätzt. Hierbei wurde zunächst eine Grundzustandsrechnung der neutralen Bisguanidine **LI** bis **LVI** sowie der korrespondierenden Säuren $[(\mathbf{LI})H]^+$ bis $[(\mathbf{LVI})H]^+$ in der Gasphase unter Verwendung des B3LYP-Hybridfunktionals mit 6-31G* als Basis durchgeführt. Waren Festkörperstrukturen der Verbindungen vorhanden, so dienten diese als Startpunkt der Optimierung. Durch eine anschließende Frequenzanalyse wurde die Nullpunktschwingungskorrektur ($ZPVE = \text{engl.: zero point vibrational energy}$) ermittelt. Auf Basis der geometrieoptimierten Strukturen erfolgte eine Single Point Rechnung in Acetonitril unter Verwendung des Conductor-Like Polarizable Continuum Modells (CPCM)^[175] mit einem größeren Basissatz (6-311+G**).

Die in Gleichung 2.1.1 verwendeten Werte der Protonenaffinitäten wurden nach Gleichung 3.1.2 berechnet, wobei die aus den Single Point Rechnungen in Acetonitril erhaltenen Energiewerte $E_{el}(B)$ und $E_{el}(BH^+)$ eingesetzt wurden und die ZPVE-Werte der Frequenzanalyse (ohne Skalierung) entstammen. B bezeichnet die Base, in diesem Fall die untersuchten Bisguanidine, und BH^+ bezieht sich auf die korrespondierenden Säuren.

$$\Delta E_{el} = E_{el}(B) - E_{el}(BH^+)$$

$$\Delta ZPVE = ZPVE(B) - ZPVE(BH^+)$$

$$PA(\text{CH}_3\text{CN}) = \Delta E_{el} + \Delta ZPVE \quad (3.1.2)$$

Für die biphenylbasierten protonierten Bisguanidine **10** und **11** wurden neben der pK_S -Berechnung auf Grundlage der erhaltenen Kristallstrukturen von **10** ($[(\mathbf{LI})H]_a^+$) und **11** ($[(\mathbf{LII})H]_a^+$) auch eine Berechnung der pK_S -Werte der hypothetischen Stereoisomere $[(\mathbf{LI})H]_b^+$ und $[(\mathbf{LII})H]_b^+$ unter vorausgehender Strukturoptimierung durchgeführt. In

diesen wird die Ausbildung einer IMHB durch Rotation um die C–C-Einfachbindung und damit durch einen größeren Abstand zwischen Donor- und Akzeptor-Stickstoffatom verhindert (Abbildung 3.1.17). Die geometrieoptimierten Strukturen der Verbindungen **10** ($[(\mathbf{LI})\text{H}]_a^+$) und **11** ($[(\mathbf{LII})\text{H}]_a^+$) sowie ihrer möglichen Konformere $[(\mathbf{LI})\text{H}]_b^+$ und $[(\mathbf{LII})\text{H}]_b^+$ sind in Abbildung 3.1.19 dargestellt.

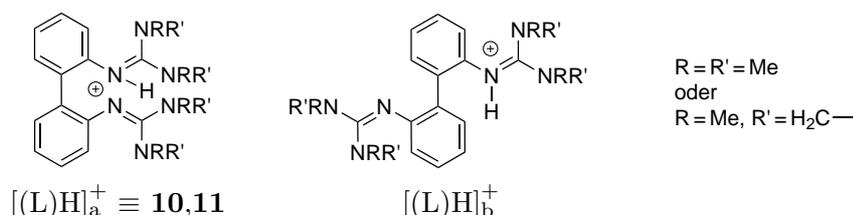


Abbildung 3.1.17. Mögliche Konformationsisomere der protonierten Bisguanidine **10** und **11**.

Die entsprechenden Isomere der binaphthalinbasierten protonierten Bisguanidine **12** und **13** gemäß Abbildung 3.1.17 können aufgrund der eingeschränkten Rotation um die C–C-Einfachbindung nicht formuliert werden. Stattdessen wurde zur Strukturoptimierung eines Konformers $[(\mathbf{L})\text{H}]_b^+$ ein theoretisches Kation postuliert, in dem die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke durch konformelle Änderungen innerhalb der Guanidineinheit unterbunden werden sollte. Für die geometrieoptimierten Strukturen der Konformere $[(\mathbf{LIII})\text{H}]_a^+$ und $[(\mathbf{LIII})\text{H}]_b^+$ des Guanidiniumkations in Verbindung **12** resultieren annähernd dieselben Energieminima und dadurch nahezu identische Moleküle. Folglich kann nicht zwischen den Konformeren unterschieden werden und in den erhaltenen Strukturen ist die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung möglich, wonach sie Konformer $[(\mathbf{L})\text{H}]_a^+$ entspricht.* In Verbindung **13** ergeben sich für die Konformere $[(\mathbf{LIV})\text{H}]_a^+$ und $[(\mathbf{LIV})\text{H}]_b^+$ verschiedene Energieminima. Die optimierten Strukturen der Verbindungen **12** ($[(\mathbf{LI})\text{H}]_a^+$) und **13** ($[(\mathbf{LIV})\text{H}]_a^+$) sowie des hypothetischen Konformers $[(\mathbf{LIV})\text{H}]_b^+$ sind in Abbildung 3.1.20 dargestellt.

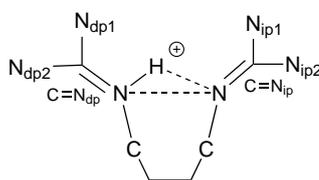


Abbildung 3.1.18. Nomenklatur zur Beschreibung der Bindungsparameter der optimierten Strukturen (dp = direkt protoniert, ip = indirekt protoniert).

* Da für eine Strukturoptimierung des Konformers $[(\mathbf{LIII})\text{H}]_a^+$ keine Röntgenstrukturdaten zur Verfügung standen, wurde die protonierte Spezies auf Basis des neutralen Liganden beschrieben.

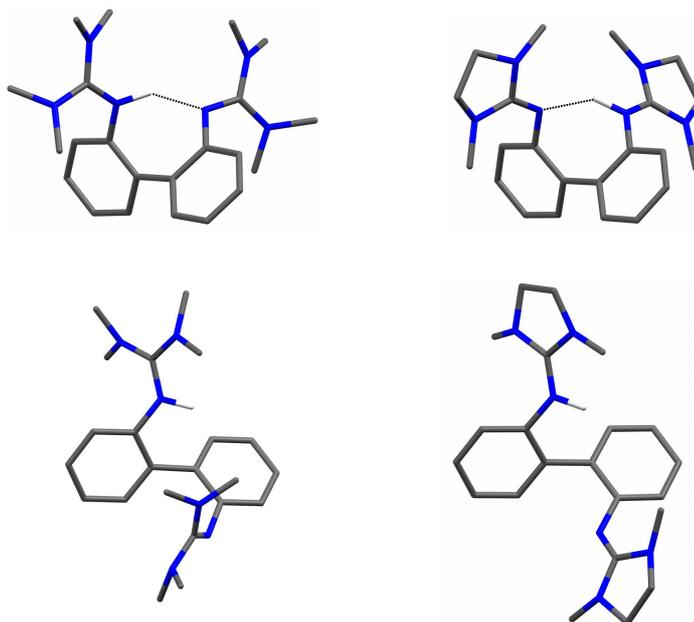


Abbildung 3.1.19. Geometrieoptimierte Strukturen der Guanidiniumkationen von **10** und **11** ($[(\mathbf{LI})\text{H}]_a^+$ und $[(\mathbf{LII})\text{H}]_a^+$, oben) und der hypothetischen Stereoisomere $[(\mathbf{LI})\text{H}]_b^+$ und $[(\mathbf{LII})\text{H}]_b^+$ (unten). Mit Ausnahme von *NH* werden Wasserstoffatome nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

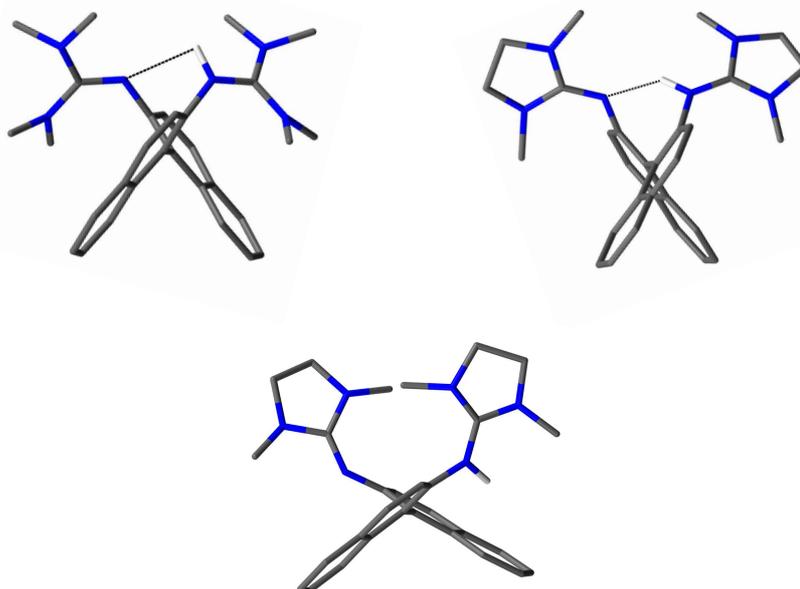


Abbildung 3.1.20. Geometrieoptimierte Strukturen der Guanidiniumkationen von **12** und **13** ($[(\mathbf{LIII})\text{H}]_a^+$ und $[(\mathbf{LIV})\text{H}]_a^+$, oben) und des hypothetischen Stereoisomers von $[(\mathbf{LIV})\text{H}]_b^+$ (unten). Mit Ausnahme von *NH* werden Wasserstoffatome nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Tabelle 3.1.10. Bindungsparameter, Differenz der Freien Enthalpien ΔG^0 von Konformer $[(L)H]_a^+$ und $[(L)H]_b^+$, pK_S -Werte und Protonenaffinitäten (der korrespondierenden Basen) in Acetonitril der geometrieoptimierten Strukturen von **10**, **11**, **12** und **13** und ihrer Stereoisomere (zur Unterscheidung der Atome und Bindungen werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.1.18 verwendet).

	$[(\mathbf{LI})H]_a^+$	$[(\mathbf{LI})H]_b^+$	$[(\mathbf{LII})H]_a^+$	$[(\mathbf{LII})H]_b^+$	$[(\mathbf{LIII})H]_a^+$	$[(\mathbf{LIV})H]_a^+$	$[(\mathbf{LIV})H]_b^+$
$d(C=N)_{dp} / \text{\AA}$	1.3428	1.3490	1.3328	1.3371	1.3506	1.3309	1.3332
$d(C=N)_{ip} / \text{\AA}$	1.3166	1.2949	1.3042	1.2954	1.3028	1.3006	1.2903
$d(C-N)_{dp1} / \text{\AA}$	1.3549	1.3541	1.3571	1.3552	1.3518	1.3611	1.3577
$d(C-N)_{dp2} / \text{\AA}$	1.3538	1.3509	1.3587	1.3542	1.3484	1.3497	1.3535
$d(C-N)_{ip1} / \text{\AA}$	1.3744	1.3838	1.3803	1.3785	1.3897	1.3807	1.3803
$d(C-N)_{ip2} / \text{\AA}$	1.3790	1.3956	1.3865	1.3961	1.3823	1.3881	1.3999
$d(N-H) / \text{\AA}$	1.0454	1.0170	1.0427	1.0156	1.0133	1.0361	1.0175
$d(N \cdots N) / \text{\AA}$	2.7571	4.7598	2.7413	4.5485	3.2111	2.7927	4.2625
$d(N \cdots HN) / \text{\AA}$	1.8421	4.2906	1.8351	4.0522	2.9786	1.9194	4.5861
$DP(N_{dp1}) / \%$	0.3	0.8	5.9	6.9	0.8	6.1	7.6
$DP(N_{dp2}) / \%$	0.5	0.2	9.2	10.7	0.3	0.4	9.3
$DP(N_{ip1}) / \%$	1.1	9.7	9.1	8.5	8.9	8.5	6.3
$DP(N_{ip2}) / \%$	1.4	0.3	12.8	14.9	0.4	13.2	8.6
$\sphericalangle(N-H \cdots N) / ^\circ$	143.99	111.60	143.08	113.16	93.91	139.88	65.31
$\sphericalangle(NC=C-C=CN) / ^\circ$	-56.10	128.04	-56.92	123.89	-71.13	-66.61	-107.20
$pK_S(BH^+)$	25.4*	21.7	22.2	19.7	21.5	21.4	19.1
$PA / \text{kJ mol}^{-1}$	292.9	285.4	286.6	281.3	285.1	284.9	280.3
$\Delta G^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	-53.5		-34.8		-		-31.4

*Von Kovačević *et al.* zu $pK_S(BH^+) = 25.9$ bestimmt. [33]

Die aus den DFT-Grundzustandsrechnungen (B3LYP/6-31G*) erhaltenen Bindungsparameter der Verbindungen **10** bis **13** und ihrer hypothetischen Stereoisomere sowie die berechneten pK_S -Werte und Protonenaffinitäten (der neutralen Bisguanidine) in Acetonitril sind in Tabelle 3.1.10 zusammengefasst. Zur Beschreibung der Bindungsparameter werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.1.18 verwendet. Weiterhin ist Tabelle 3.1.10 die Differenz der Freien Enthalpie ΔG^0 von Konformer $[(L)H]_a^+$ und Konformer $[(L)H]_b^+$ zu entnehmen.

Die optimierten Strukturen der Konformere $[(L)H]_a^+$ sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse, sofern vorhanden. Dabei wird allerdings der Einfluss der IMHB auf die Bindungslängen in der Guanidineinheit durch Elektronendichteververschiebungen in der Regel unterschätzt. Die C=N-Iminbindungen werden mit einer Abweichung von bis zu 0.01 Å als zu kurz berechnet und die C–N-Aminbindungen werden bis zu 0.02 Å länger eingeschätzt als durch die Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde. Ebenso ist die Richtungspräferenz der Wasserstoffbrückenbindung etwas weniger stark ausgeprägt und weicht zunehmend von der bevorzugten Linearität ab. So ist $\angle(N-H \cdots N)$ in $[(LIV)H]_a^+$ 3.5°, in $[(LI)H]_a^+$ 1.4° und in $[(LII)H]_a^+$ 0.9° kleiner als in den experimentell bestimmten Festkörperstrukturen auf deren Basis die Strukturoptimierung durchgeführt wurde.

Von den beiden möglichen Konformeren einer protonierten Spezies ist diejenige mit der Möglichkeit zur Ausbildung einer IMHB stabiler und die berechneten pK_S -Werte der Verbindungen korrelieren mit ihrer Stabilität ($pK_S(BH_a^+) > pK_S(BH_b^+)$). Ebenso werden die Bindungsparameter der nicht direkt protonierten Guanidineinheit in den Konformeren $[(L)H]_b^+$ praktisch nicht durch die Protonierung beeinflusst und ähneln im Wesentlichen den Parametern der neutralen Bisguanidine. Aus diesem Grund kann eigentlich nicht von einer indirekt protonierten Guanidineinheit gesprochen werden und Abbildung 3.1.18 gilt streng nur für die Isomere $[(L)H]_a^+$. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Stereoisomere untereinander wird diese Bezeichnung allerdings beibehalten.

Des Weiteren geht aus den pK_S -Berechnungen hervor, dass die Tetramethylguanidinderivate stärker basisch sind als die Dimethylethylguanidinderivate. Bedingt durch die Geometrie des fünfgliedrigen Imidazolinrings ist die Pyramidalisierung der Amin-Stickstoffatome auch in den protonierten Dimethylethylguanidinen stark ausgeprägt. Dadurch wird die π -Konjugation der Amingruppen mit der zentralen CN_3 -Einheit der funktionellen Gruppen behindert. Es resultieren größere DP-Werte und eine geringere Resonanzstabilisierung und damit kleinere pK_S -Werte als in den protonierten Tetramethylguanidinen.^[32] Bei anderen Guanidinen wurde dieselbe Abhängigkeit der Basizität von der Geometrie der funktionellen Gruppe beobachtet. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 erwähnt, besitzt 1,8-Bis(*N,N*'-dimethylethylguanidino)naphthalin (**III**) mit $pK_S(BH^+) = 23.0$ einen

um ungefähr zwei $pK_S(\text{BH}^+)$ -Einheiten geringeren Wert als 1,8-Bis(N,N,N',N' -tetramethylguanidino)naphthalin (**II**).^[32] Ebenso ist das in unserer Arbeitsgruppe synthetisierte 1,2,4,5-Tetrakis(N,N,N',N' -tetramethylguanidino)benzol (**VII**) mit $pK_S(\text{BH}^+) = 25.5$ basischer als das entsprechende Dimethylethylenguanidinderivat (**VIII**), dessen $pK_S(\text{BH}^+)$ -Wert 23.8 beträgt.^[174]

Erwartungsgemäß beeinflusst auch die Struktur des Bisguanidintrückgrats die Basizität der untersuchten Verbindungen. Die Erweiterung des Biaryl-Rückgrats und somit eine Vergrößerung des elektronenziehenden Substituenten hat ebenfalls eine Erniedrigung der Basizität zur Folge. Aufgrund der geringeren Elektronendichte in den Guanidiningruppen sind die binaphthalinbasierten Bisguanidine **LIII** und **LIV** weniger basisch als die biphenylbasierten **LI** und **LII**. Zudem lässt sich die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung in der theoretisch erhaltenen Festkörperstruktur von $[(\text{LIII})\text{H}]^+$ (**12**) mit $d(\text{N}\cdots\text{N}) = 1.3211 \text{ \AA}$ lediglich in die Kategorie der schwachen IMHB einordnen.^[171]

Die bipyridinbasierten protonierten Bisguanidine **14** und **15** besitzen theoretisch dieselbe freie Drehbarkeit um die C–C-Einfachbindung wie die entsprechenden Biphenylverbindungen **10** und **11**. Aufgrund dessen können ebenfalls die Konformere $[(\text{L})\text{H}]_a^+$ und $[(\text{L})\text{H}]_b^+$ formuliert werden. Im erstgenannten Konformer agiert das Imin-Stickstoffatom der zweiten Guanidineinheit als Akzeptor bei Ausbildung der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung, was auch der Festkörperstruktur von **15** entspricht. Im hypothetischen Konformer $[(\text{L})\text{H}]_b^+$ wäre der nächste Akzeptor ein Pyridin-Stickstoffatom. Zudem sind zwei weitere tautomere Strukturen bei Monoprotonierung denkbar, da die Stickstoffatome der Pyridinringe ebenfalls als Lewis-Basen fungieren können. In diesen könnte sich eine IMHB zwischen den Stickstoffatomen der Pyridinringe ($[(\text{L})\text{H}]_c^+$) oder durch Rotation um die C–C-Einfachbindung zwischen einem Pyridin- und einem Imin-Stickstoffatom ($[(\text{L})\text{H}]_d^+$) ausbilden (Abbildung 3.1.21). Die geometrieoptimierten Strukturen der Verbindungen **14** ($[(\text{LV})\text{H}]_a^+$, postuliert) und **15** ($[(\text{LVI})\text{H}]_a^+$ gemäß Röntgenstrukturanalyse) sowie der formulierten hypothetischen Isomere $[(\text{L})\text{H}]_b^+$, $[(\text{L})\text{H}]_c^+$ und $[(\text{L})\text{H}]_d^+$ sind in Abbildung 3.1.22 und 3.1.23 dargestellt.

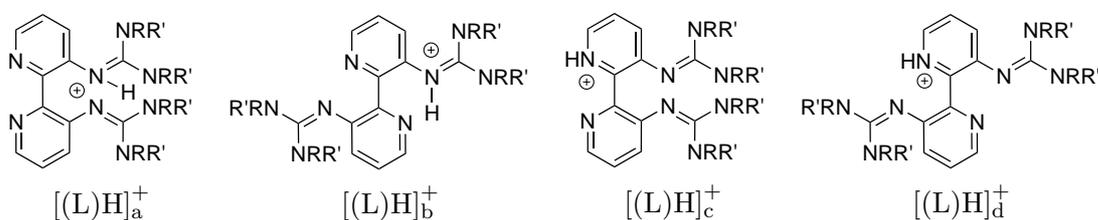


Abbildung 3.1.21. Mögliche Isomere der protonierten Bisguanidine **LV** und **LVI** ($R = R' = \text{Me}$ oder $R = \text{Me}$, $R' = \text{CH}_2^-$).

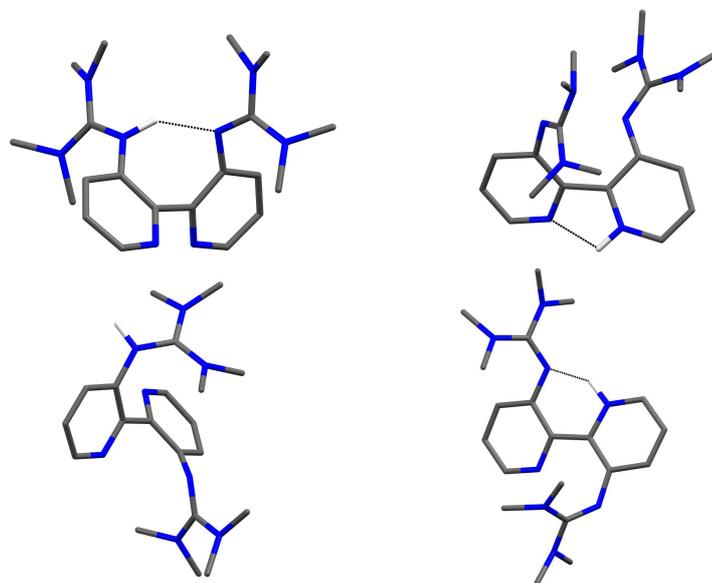


Abbildung 3.1.22. Geometrieoptimierte Strukturen der Stereoisomere $[(\mathbf{LV})\text{H}]_a^+$ und $[(\mathbf{LV})\text{H}]_b^+$ (links) mit protoniertem Imin-Stickstoffatom und ihrer Tautomere $[(\mathbf{LV})\text{H}]_c^+$ und $[(\mathbf{LV})\text{H}]_d^+$ (rechts) mit protoniertem Pyridin-Stickstoffatom von **14**. Mit Ausnahme von *NH* werden Wasserstoffatome nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

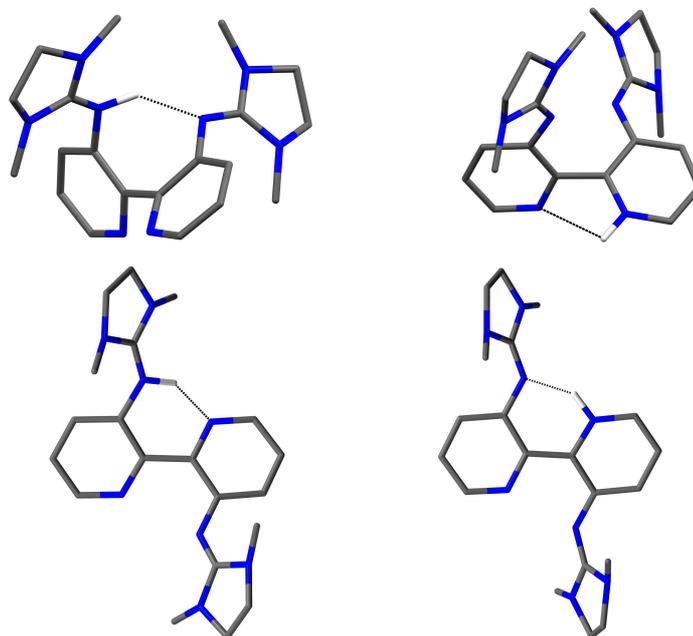


Abbildung 3.1.23. Geometrieoptimierte Strukturen der Stereoisomere $[(\mathbf{LVI})\text{H}]_a^+$ (\equiv **15**) und $[(\mathbf{LVI})\text{H}]_b^+$ (links) mit protoniertem Imin-Stickstoffatom und ihrer Tautomere $[(\mathbf{LVI})\text{H}]_c^+$ und $[(\mathbf{LVI})\text{H}]_d^+$ (rechts) mit protoniertem Pyridin-Stickstoffatom. Mit Ausnahme von *NH* werden Wasserstoffatome nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Tabelle 3.1.11. Bindungsparameter, Differenz der Freien Enthalpien ΔG^0 (relativ zum instabilsten Isomer), pK_S -Werte und Protonenaffinitäten (der korrespondierenden Basen) in Acetonitril der geometrieoptimierten Strukturen von **14** und **15** und ihrer Isomere (zur Unterscheidung der Atome und Bindungen werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.1.18 verwendet).

	$[(\mathbf{LV})\mathbf{H}]_a^+$	$[(\mathbf{LV})\mathbf{H}]_b^+$	$[(\mathbf{LV})\mathbf{H}]_c^+$	$[(\mathbf{LV})\mathbf{H}]_d^+$	$[(\mathbf{LVI})\mathbf{H}]_a^+$	$[(\mathbf{LVI})\mathbf{H}]_b^+$	$[(\mathbf{LVI})\mathbf{H}]_c^+$	$[(\mathbf{LVI})\mathbf{H}]_d^+$
$d(\text{C} = \text{N})_{\text{dp}} / \text{\AA}$	1.3457	1.3546	1.3238	1.3107	1.3397	1.3326	1.3064	1.2959
$d(\text{C} = \text{N})_{\text{ip}} / \text{\AA}$	1.3168	1.3101	1.2989	1.3249	1.3059	1.2971	1.3006	1.3174
$d(\text{C} - \text{N})_{\text{dp1}} / \text{\AA}$	1.3541	1.3496	1.3637	1.3650	1.3548	1.3555	1.3636	1.3694
$d(\text{C} - \text{N})_{\text{dp2}} / \text{\AA}$	1.3517	1.3433	1.3802	1.3796	1.3516	1.3579	1.3877	1.3895
$d(\text{C} - \text{N})_{\text{ip1}} / \text{\AA}$	1.3751	1.3792	1.3876	1.3646	1.3787	1.3712	1.3753	1.3656
$d(\text{C} - \text{N})_{\text{ip2}} / \text{\AA}$	1.3775	1.3806	1.3910	1.3743	1.3821	1.3921	1.3930	1.3765
$d(\text{N} - \text{H}) / \text{\AA}$	1.0393	1.0126	1.0245	1.0548	1.0390	1.0514	1.0177	1.0456
$d(\text{N} \cdots \text{N}) / \text{\AA}$	2.8185	3.0636	2.5875	2.5963	2.7882	2.6052	2.8848	2.6183
$d(\text{N} \cdots \text{HN}) / \text{\AA}$	1.9295	3.5732	2.0835	1.6595	1.9081	1.7107	2.6256	1.6998
$DP(\text{N}_{\text{dp1}}) / \%$	0.5	0.4	3.1	4.8	6.0	7.5	4.3	6.5
$DP(\text{N}_{\text{dp2}}) / \%$	0.2	0.7	0.2	1.3	7.3	11.00	15.4	14.9
$DP(\text{N}_{\text{ip1}}) / \%$	2.7	6.2	11.5	1.9	9.4	6.2	7.1	6.5
$DP(\text{N}_{\text{ip2}}) / \%$	0.7	0.4	0.2	0.7	11.9	14.5	15.2	12.5
$\sphericalangle(\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}) / ^\circ$	141.55	52.48	107.79	117.05	140.37	139.98	94.21	143.92
$\sphericalangle(\text{NC}=\text{C}-\text{C}=\text{CN}) / ^\circ$	61.89	132.96	-45.19	145.18	-61.70	154.57	-68.93	-169.22
$pK_S(\text{BH}^+)$	23.4	18.9	13.6	20.8	19.9	16.6	14.4	19.5
$PA / \text{kJ mol}^{-1}$	289.0	283.9	274.7	283.8	281.8	280.0	276.2	281.0
$\Delta G^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	-41.0	-34.6	0	-48.4	-10.4	-16.0	0	-31.5

Zur Abschätzung der Basizität bei Protonierung der Pyridineinheit kann nicht die in Kapitel 2.1.1 vorgestellte Korrelationsfunktion (Gleichung 2.1.1) verwendet werden.^[29] Das Pyridin-Stickstoffatom befindet sich in einer andersartigen chemischen Umgebung, weshalb auch die Aggregation der Lösungsmittelmoleküle unterschiedlich ist. Es war ebenfalls die Forschungsgruppe um Maksić, die durch die Untersuchung und den Vergleich zehn verschiedener Pyridinderivate eine semi-empirische Korrelationsfunktion zur Berechnung der pK_S -Werte protonierter Pyridin-Stickstoffatome in Acetonitril herleiten konnten.^[176]

$$pK_S^{PyridinH^+} = 0.5751 \cdot PA(\text{CH}_3\text{CN}) - 144.4 \quad (3.1.3)$$

Da die Korrelationsfunktionen von Maksić *et al.* jeweils auf der Grundlage von Guanidinderivaten bzw. Pyridinderivaten erstellt wurden, in denen sich die IMHB nur zwischen gleichartigen funktionellen Gruppen ausbilden,* gilt Gleichung 2.1.1 streng genommen nur für $[(L)H]_a^+$ und Gleichung 3.1.3 nur für $[(L)H]_c^+$. Zur Abschätzung der Basizität von $[(L)H]_b^+$ und $[(L)H]_d^+$, in denen sich die IMHB, falls überhaupt vorhanden, zwischen zwei verschiedenen funktionellen Gruppen befindet, wurden die aus den DFT-Rechnungen erhaltenen Protonenaffinitäten zum Vergleich in beide Korrelationsfunktionen eingesetzt. Es zeigte sich, dass eine etwas bessere Korrelation der pK_S - mit den PA -Werten erreicht wurde, wenn Gleichung 3.1.3 für $[(L)H]_b^+$ und Gleichung 2.1.1 für $[(L)H]_d^+$ verwendet wurde. Die auf diese Weise ermittelten pK_S -Werte sind voraussichtlich eher fehlerbehaftet als die von $[(L)H]_a^+$ und $[(L)H]_c^+$, da keine Korrelationsfunktion verwendet wurde, die auf empirischen Daten von Verbindungen mit der Möglichkeit zur Ausbildung einer IMHB zwischen verschiedenen funktionellen Gruppen beruht. Aus diesem Grund können die auf Grundlage dieser Näherungen errechneten pK_S -Werte für die Isomere $[(L)H]_b^+$ und $[(L)H]_d^+$ nur mit großer Unsicherheit interpretiert werden. Die berechneten pK_S -Werte und Protonenaffinitäten (der neutralen Bisguanidine) in Acetonitril sowie die aus den DFT-Grundzustandsrechnungen (B3LYP/6-31G*) erhaltenen Bindungsparameter der Verbindungen **14** und **15** und einiger ihrer Isomere sind in Tabelle 3.1.11 zusammengefasst. Des Weiteren ist Tabelle 3.1.11 die Differenz der Freien Enthalpie ΔG^0 der Isomere, jeweils relativ zum instabilsten, zu entnehmen. Im Fall einer Protonierung des Imin-Stickstoffatoms werden auch weiterhin zur Beschreibung der Bindungsparameter die Bezeichnungen aus Abbildung 3.1.18 verwendet. Bei Protonierung des Pyridin-Stickstoffatoms wie in $[(L)H]_c^+$ und $[(L)H]_d^+$, kennzeichnet *dp* diejenige Guanidineinheit, die Substituent des protonierten Pyridinrings ist und der nicht protonierte Pyridinring trägt die Guanidineinheit *ip* als Substituenten.

Die geometrieoptimierte Struktur des Isomers $[(LVI)H]_a^+$ spiegelt tendenziell die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse von **15** wider. Im Gegensatz zu den Verbindungen **10**

* Das heißt $N^{\text{Imin}}\text{H} \cdots N^{\text{Imin}}$ und $N^{\text{Pyr}}\text{H} \cdots N^{\text{Pyr}}$

bis **13** wird der Einfluss der Protonierung auf die Bindungslängen innerhalb der direkt protonierten Guanidineinheit eher überschätzt. Allerdings ist eine direkte Gegenüberstellung schwierig, da aufgrund der orthorhombischen Symmetrie der Festkörperstruktur von **15** (siehe Abbildung 3.1.16) nur ein halbes, gemittelttes Molekül für einen Vergleich zur Verfügung steht. Daraus resultiert eine Mittlung der Bindungsparameter zwischen direkt und indirekt protonierter Guanidineinheit, wohingegen in der geometrieoptimierten Struktur klar zwischen beiden unterschieden werden kann.

Von den Verbindungen **14** und **15** sind die Isomere $[(L)H]_d^+$, in denen sich eine IMHB zwischen dem protonierten Pyridin-Stickstoffatom und einem Imin-Stickstoffatom ausbildet, die stabilsten in der Gasphase. Grund hierfür ist vermutlich die Minimierung des sterischen Anspruchs durch die voluminösen Guanidingruppen, die sich auf entgegengesetzten Seiten des Moleküls befinden. Dafür besitzen in Acetonitril die Isomere $[(LV)H]_a^+$ und $[(LVI)H]_a^+$, in denen ein Imin-Stickstoffatom protoniert und die IMHB zur zweiten Guanidineinheit hin ausgerichtet ist, von den berechneten Isomeren den größten pK_S -Wert. Die ermittelte Kristallstruktur von Verbindung **15** spricht auch für die größere Stabilität durch Lösungsmittelleffekte des Isomers $[(L)H]_a^+$ und die größere Basizität des zugehörigen Neutralliganden. Obwohl keine Festkörperstruktur von **14** bestimmt werden konnte, scheint anhand der errechneten Parameter eine Protonierung des Imin-Stickstoffatoms unter Bildung des Isomers $[(LV)H]_a^+$ am wahrscheinlichsten. Die generell geringere Basizität von Aminen aufgrund der fehlenden Resonanzstabilisierung der protonierten Spezies im Vergleich zu Guanidinen ist für den geringen pK_S -Wert der Isomere $[(L)H]_c^+$ verantwortlich. Zudem wird durch die Stellung der sterisch anspruchsvollen Guanidinsubstituenten, die sich in nächster räumlicher Nähe zueinander befinden und gegenseitig abstoßen, das Isomer voraussichtlich zusätzlich destabilisiert.

Für die Isomere $[(L)H]_b^+$ und $[(L)H]_d^+$ der protonierten Bis(guanidino)bipyridinderivate **14** und **15** wurden wegen ihrer großen strukturellen Ähnlichkeit und einem möglichen schnellen Protonentransfer zwischen Pyridin- und Imin-Stickstoffatom ähnliche Eigenschaften und Bindungsparameter vermutet. Allerdings resultierte für $[(LV)H]_b^+$ bei der Geometrieoptimierung eine Minimumstruktur, in der keine IMHB vorhanden ist und der direkte Vergleich der Isomere wird obsolet. In den Protonaffinitäten der Isomere, die auch Lösungsmittelleffekte berücksichtigen und im Gegensatz zu den pK_S -Werten von den semiempirischen Korrelationsfunktionen unabhängig sind, spiegelt sich jedoch die Ähnlichkeit der Isomere $[(L)H]_b^+$ und $[(L)H]_d^+$ wider, da sie sich in **14** nur um 0.1 kJ mol^{-1} und in **15** um 1.0 kJ mol^{-1} unterscheiden.

Damit wird ein generelles Problem beim durchgeführten Vergleich der Isomere von Verbindung **14** mit Verbindung **15** deutlich. Aufgrund der vielfältig möglichen konformellen Änderungen, nicht nur durch Drehung um die C–C-Einfachbindung des Bipyridingerüsts,

sondern auch durch Drehungen innerhalb der Guanidineinheiten, lässt sich eine Vielzahl an Minimumstrukturen, sowohl mit als auch ohne IMHB, berechnen, die alle stark vereinfacht durch Abbildung 3.1.21 wiedergegeben werden. Daher stellen die in Abbildung 3.1.22 und 3.1.23 gezeigten berechneten Strukturen nur einen Teil der theoretisch möglichen Minimumstrukturen dar. Zur vollständigen und korrekten Beschreibung müssten durch Konformationsanalyse nicht nur die Isomere $[(L)H]_a^+$, $[(L)H]_b^+$..., sondern auch die Isomere $[(L)H]_{a1}^+$, $[(L)H]_{a2}^+$, $[(L)H]_{a3}^+$..., $[(L)H]_{b1}^+$, $[(L)H]_{b2}^+$, $[(L)H]_{b3}^+$..., usw. formuliert und mögliche Minimumstrukturen berechnet werden. Ein direkter Vergleich der Stabilitäten und der basischen Eigenschaften wäre nur dann zulässig, wenn die strukturellen Parameter z. B. der Isomere $[(L)H]_{b2}^+$ von **14** und **15** innerhalb eines gewissen Fehlerbereichs übereinstimmen und nicht wie bei $[(LV)H]_b^+$ und $[(LVI)H]_b^+$ einmal eine IMHB vorhanden ist und einmal nicht oder wie bei $[(LV)H]_d^+$ und $[(LVI)H]_d^+$ die räumliche Ausrichtung der Guanidingruppen unterschiedlich ist.

Eine ausführliche Konformationsanalyse der möglichen Isomere war leider im Rahmen dieser Forschungsarbeit nicht mehr möglich, dennoch können anhand der durchgeführten Rechnungen allgemeingültige Schlussfolgerungen, insbesondere im Bezug auf die Isomere $[(L)H]_a^+$, formuliert werden. In Analogie zu den entsprechenden Bis(guanidino)biphenyl- und Bis(guanidino)naphthalinverbindungen findet eine Protonierung in Acetonitril ebenfalls bevorzugt am Imin-Stickstoffatom unter Ausbildung einer asymmetrischen IMHB zwischen den Guanidineinheiten statt. Der direkte Vergleich mit den Biphenylderivaten **10** und **11** zeigt, dass aufgrund der Anwesenheit der elektronegativen Stickstoffatome innerhalb des aromatischen Rings in **14** und **15** pK_S -Werte gefunden werden, die durchschnittlich um zwei pK_S -Einheiten geringer sind. Des Weiteren resultiert abermals für das Dimethylethylenguanidin **15** im Vergleich zum Tetramethylguanidin **14** ein kleinerer pK_S -Wert. Dies lässt sich, wie schon mehrfach erwähnt, auf die weniger effektive Mesomeriestabilisierung über alle Stickstoffatome in den Guanidineinheiten zurückführen und zeigt sich auch deutlich anhand der berechneten DP-Werte

3.1.3 Fluoreszenzmessungen der Bipyridinliganden LV und LVI

Bei den aromatischen Bisguanidinverbindungen **LI** bis **LIV** wurde keine Photolumineszenz beobachtet. Ebenso sind Bipyridin^[177] und 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin^[178] keine Fluorophore. Im Gegensatz dazu zeigen die bipyridinbasierten Bisguanidine **LV** und **LVI** bei Bestrahlung mit UV-Licht blaue Fluoreszenz. Für eine genaue Beschreibung der Emission wurden Fluoreszenzspektren der Verbindungen in Acetonitril aufgenommen. Die Emissionsspektren mit den dazugehörigen Absorptionsspektren von **LV** sind in Abbildung 3.1.24 und die entsprechenden Spektren von **LVI** sind in Abbildung 3.1.25 dargestellt.

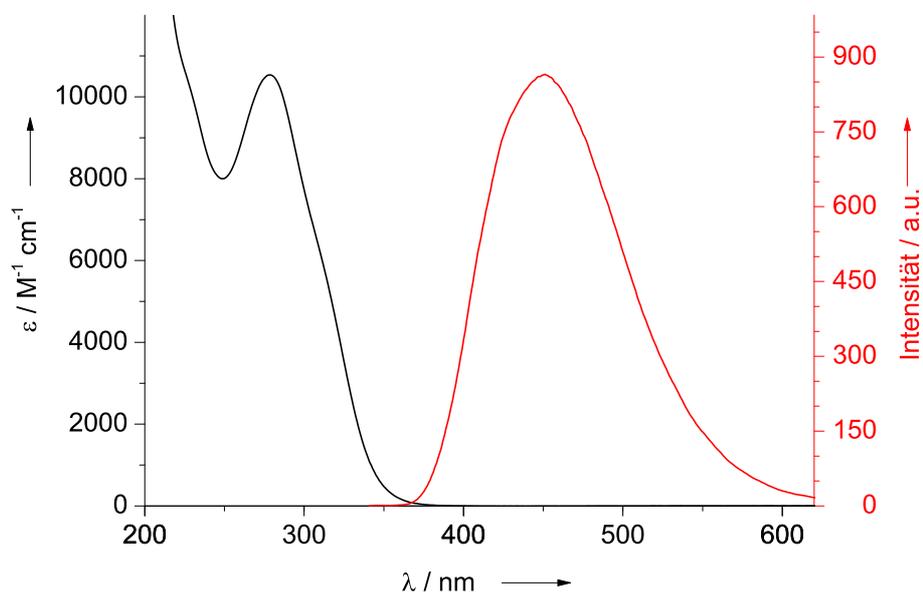


Abbildung 3.1.24. UV/Vis- (—) und Fluoreszenzspektrum (—) von **LV** in CH₃CN. Das Fluoreszenzspektrum wurde mit Anregungswellenlängen von $\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm aufgenommen.

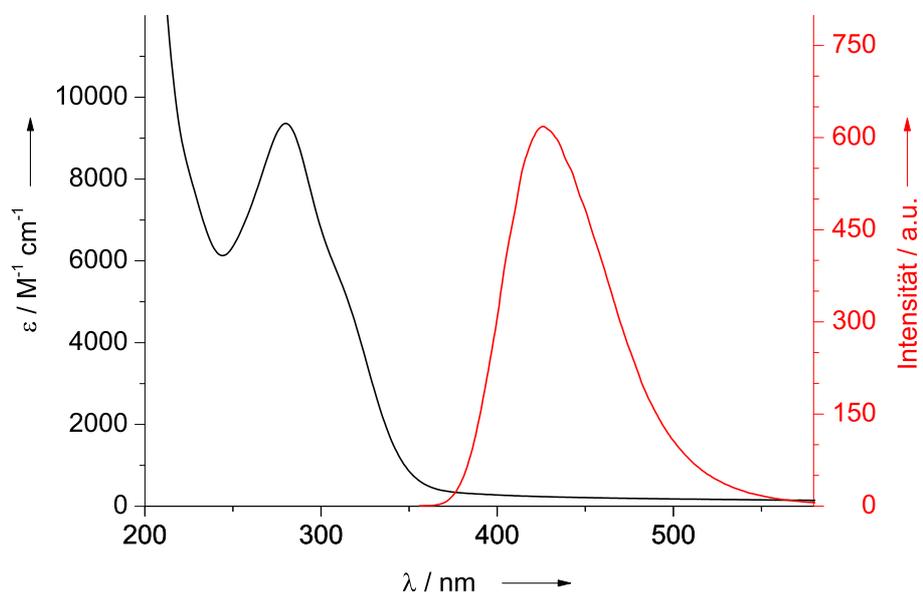


Abbildung 3.1.25. UV/Vis- (—) und Fluoreszenzspektrum (—) von **LVI** in CH₃CN. Das Fluoreszenzspektrum wurde mit Anregungswellenlängen von $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm aufgenommen.

Bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm wird das Fluoreszenzmaximum von **LV** bei 451 nm detektiert. Für **LVI** beträgt $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 426$ nm bei $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm. Nach der Stokes-Regel sollten sich Absorptions- und Emissionsbanden annähernd wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten, da theoretisch dieselben Übergänge zwischen Energieniveaus an den Prozessen beteiligt sind.^[179] Ob die Stokes-Regel bei den untersuchten Verbindungen erfüllt wird, ist den gezeigten Spektren nicht eindeutig zu entnehmen. Im Absorptionsspektrum wird eine Bande bei circa 315 nm bzw. 313 nm für **LV** bzw. **LVI** beobachtet, die größtenteils von der Absorptionsbande mit einem Maximum bei $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}} = 279$ nm bzw. $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}} = 280$ nm überdeckt wird und als Schulter erscheint. Diese Schulter ist bei den jeweiligen Emissionsspektren nicht zu erkennen, weshalb nicht mit Sicherheit bestimmt werden kann, welche Absorption den Übergang in den angeregten Zustand auslöst, aus der die Fluoreszenz erfolgt. Demnach beträgt die Stokes-Verschiebung in Acetonitril in Abhängigkeit von der ursächlichen Absorption 136 bzw. 172 nm für **LV** und 113 bzw. 146 nm für **LVI**. Große Stokes-Verschiebungen wie in beiden obigen Fällen werden generell beobachtet, wenn zwischen Anregung und Fluoreszenz des Moleküls ein Modifizierungsschritt stattfindet. Dieser kann zum Beispiel in Form von Excimer- oder Exciplexbildung (intermolekulare Wechselwirkungen bei erhöhter Konzentration), durch Protonentransfer (intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen), durch eine veränderte Solvathülle des Moleküls im angeregten Zustand oder auch durch Konformationsänderungen erfolgen.^[179–181] Sowohl Excimerbildung als auch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel werden hier bei den untersuchten Molekülen weitgehend ausgeschlossen, da weder bei unterschiedlichen Konzentrationen noch bei einem Wechsel des Lösungsmittels zum unpolaren Cyclohexan (siehe weiter unten) eine Verschiebung des Fluoreszenzmaximums beobachtet wurde.

Daher wird eine strukturelle Änderung der Moleküle durch andersartige Konformationen im angeregten Zustand als wahrscheinlich angenommen. Nach Absorption mit einem $n \rightarrow \pi^*$ - oder $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang müsste folglich eine Umordnung des Moleküls durch Rotationen stattfinden, wodurch die energetische Lage der an der Emissionen beteiligten Zustände nicht mehr derjenigen vor der Absorption entspricht und die Energielücke verkleinert ist (siehe Abbildung 3.1.26). Die bathochrome Verschiebung der Emissionsbande führt schließlich zu einer vergrößerten Stokes-Verschiebung.

Bei Aminopyridinderivaten, deren π -Elektronensystem nur aus Pyridinringen besteht, wie zum Beispiel 6,6'-Diamino-2,2'-bipyridin ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}} = 327$ nm, $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 365$ nm),^[182] verschiedene Amino-Terpyridine,^[183] oder auch 2-Aminopyridin ($\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}} = 29$ nm, $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 323$ nm),^[182] das als Fluoreszenzmarker dient,^[184] ist die Stokes-Verschiebung in Cyclohexan sehr viel kleiner. Aus diesem Grund ist in den hier untersuchten Verbindungen vermutlich auch das π -Elektronensystem der C=N-Iminbindungen in den Guanidingruppen unter Berücksichtigung unterschiedlicher Konformere an den Photolumineszenzprozessen beteiligt.

Des Weiteren wurden die Fluoreszenz-Quantenausbeuten (Φ_F) der Bisguanidine mittels der vergleichenden Methode von Williams *et al.* bestimmt.^[185] Hierzu wurde DPA (9,10-Diphenylanthracen) als Standard ausgewählt. DPA besitzt über einen großen Wellenlängenbereich eine von der Anregungswellenlänge λ_{exc} unabhängige Quantenausbeute von 0.90 in Cyclohexan und emittiert in demselben Spektralbereich wie die untersuchten Bisguanidine.^[179,186]

Für eine bessere Vergleichbarkeit mit dem Standard DPA wurden die Messungen zur Ermittlung der Quantenausbeuten von **LV** und **LVI** ebenfalls in Cyclohexan durchgeführt. Von **LV** wurde bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm das Fluoreszenzmaximum bei $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 450$ nm detektiert und von **LVI** ergibt sich $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 427$ nm bei $\lambda_{\text{exc}} = 355$ nm. Damit unterscheiden sich die Emissionsspektren nur unwesentlich von denen, die in dem polaren Lösungsmittel Acetonitril aufgenommen wurden und es wird keine nennenswerte solvatochrome Verschiebung beobachtet. Offensichtlich hat die unterschiedliche Polarität der Lösungsmittel keinen Einfluss auf das Aussehen der Spektren. Aus diesem Grund ist davon auszugehen, dass der elektronische Grundzustand und der elektronisch angeregte Zustand, aus dem die Fluoreszenz erfolgt, vergleichbare und verhältnismäßig schwache Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel eingehen.

Die Quantenausbeute des Bisguanidins **LV** ist mit $\Phi_F \leq 0.01$ nur gering. **LVI** hingegen besitzt mit $\Phi_F = 0.05$ eine Quantenausbeute, die es bereits für eine mögliche Verwendung als Fluoreszenzfarbstoff qualifiziert. Auch bei anderen Guanidinsystemen, die Pyridinringe als funktionelle Gruppen enthielten, besaß jeweils das Dimethylethylenguanidinderivat eine

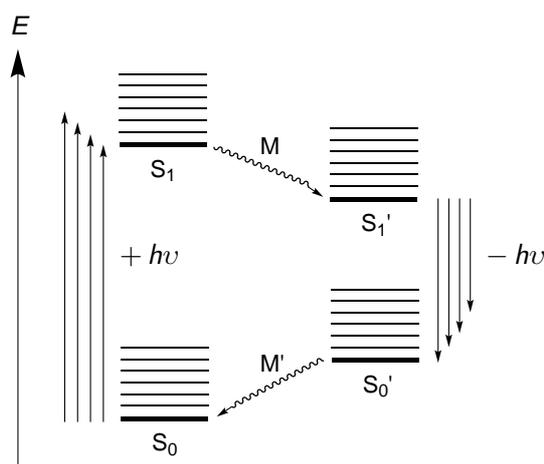


Abbildung 3.1.26. Jablonski-Diagramm mit Darstellung des elektronischen Grundzustandes (S_0) und des ersten angeregten Zustandes (S_1) sowie Beeinflussung der Energie der Emission durch Modifizierung (M , M') des Fluorophors.

höhere Quantenausbeute als das Tetramethylguanidinderivat.^[67] Bei einer Protonierung der Bisguanidine **LV** und **LVI** wird eine Fluoreszenzlöschung beobachtet. Dies lässt darauf schließen, dass die Absorption durch einen $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang erfolgt, da im Falle eines $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs die Fluoreszenzintensität durch Protonierung des Imin-Stickstoffatoms nicht beeinflusst werden sollte.^[182,187]

3.1.4 Fazit

Im vorliegenden Kapitel wurden die Synthesen und charakteristischen Eigenschaften verschiedener Bisguanidine sowie ihrer einfach protonierten Guanidiniumsalze beschrieben. Die Darstellung der Bis(guanidino)biphenyle **LI** (**V**) und **LII** (**4**), der Bis(guanidino)binnaphthaline **LIII** (**5**) und **LIV** (**6**) und der Bis(guanidino)bipyridine **LV** (**8**) und **LVI** (**9**) gelang reproduzierbar in guten bis sehr guten Ausbeuten ausgehend von den entsprechenden Diaminoverbindungen und aktiviertem Harnstoff. Als Rückgrat ist allen Bisguanidinen das Biphenylgrundgerüst gemein, wodurch sie sich strukturell ähneln. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass sowohl die unterschiedlichen verbrückenden Einheiten als auch die verwendeten Harnstoffe einen erheblichen Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften des Moleküls und die intramolekulare Flexibilität haben. So sind **LIII** und **LIV** aufgrund des vergrößerten aromatischen Systems, das auch ihre Chiralität bedingt, rigider als die Bis(guanidino)biphenyle und Bis(guanidino)bipyridine und für eine mögliche κ^2 -Koordination an ein Übergangsmetallatom bereits präorganisiert. Die Bis(guanidino)bipyridine **LV** und **LVI** wiederum fluoreszieren blau, im Gegensatz zu den Verbindungen **LI** bis **LIV**, die keine Fluorophore sind.

Anhand von Röntgenstrukturanalysen der Guanidiniumsalze und angestoßener DFT-Rechnungen zur Abschätzung der Basizität der neutralen Verbindungen konnte belegt werden, dass die synthetisierten Bisguanidine der Klasse der Protonenschwämme angehören. Hierbei zeigte sich, dass die Basenstärke empfindlich vom Biaryl-Rückgrat und der Guanidineinheit abhängt, wobei **LI** die größte ($pK_S([\text{LI}]\text{H})^+ = 25.4$) und **LVI** ($pK_S([\text{LVI}]\text{H})^+ = 19.9$) die geringste Basizität besitzt. Des Weiteren sind die Dimethylethylenguanidine mit der Reihenfolge abnehmender Basizität **LII** > **LIV** > **LVI** generell weniger basisch als die entsprechenden Tetramethylguanidine mit **LI** > **LV** > **LIII**.

Der Einsatz der synthetisierten Bisguanidine als Neutralliganden in der Komplexbildung der d^8 -Übergangsmetalle Nickel(II), Palladium(II) und Platin(II) wird in den folgenden Kapiteln diskutiert.

3.2 Nickel(II)-Bisguanidinkomplexe

Übergangsmetallkomplexe mit Nickel als Zentralatom sind in einer Vielzahl von Koordinationsgeometrien bekannt.^[1,147,188] Mit sterisch sehr anspruchsvollen Liganden, wie zum Beispiel dem Amidoliganden $[N(\text{SiMePh}_2)_2]$, resultieren linear koordinierte Komplexe des Typs $[\text{Ni}(\text{L})_2]$.^[189,190] Am häufigsten sind dennoch vier-, fünf- und sechsfach koordinierte Nickel(II)-Komplexe. Nickel(II)-Ionen gehören neben Cobalt(I)-Ionen zu den d^8 -Übergangsmetallen, die bei einer Koordinationszahl von vier nicht hauptsächlich Komplexe mit quadratisch-planarer, sondern auch mit tetraedrischer Koordinationsgeometrie bilden.^[191] Letztere sind mit einem Gesamtspin von $S = 1$ paramagnetisch, während quadratisch-planare Nickel(II)-Komplexe mit $S = 0$ diamagnetisch sind. Eine tetraedrische Koordinationsumgebung ist aus sterischen Gründen zur Minimierung der Ligand-Ligand-Abstoßung meistens bevorzugt. Deshalb ist eine Voraussetzung für die Entstehung stabiler quadratisch-planarer Komplexe in der Regel die Koordination sterisch anspruchsloser Liganden, die ein starkes Ligandenfeld erzeugen. Zusätzliche π -Säure-Eigenschaften der Liganden kompensieren den Energiegewinn, der bei einer Erhöhung der Koordinationszahl von vier oder fünf auf sechs erfolgen würde. So bilden Cyanid-Anionen sehr stabile quadratisch-planare Nickel(II)-Komplexe und bei einem Überschuss an CN^- ist eine Fünffachkoordination begünstigt. Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{NiX}_2(\text{PR}_3)_2]$ können sowohl in der tetraedrischen als auch in der quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie auftreten.^[192] Diese Form der Isomerie wird als polytope Isomerie oder Allogonie bezeichnet. Der Komplex $[\text{NiBr}_2(\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})\text{Ph}_2)_2]$ existiert sogar als Interalloton, was bedeutet, dass beide Koordinationspolyeder (Allogone) nebeneinander in der Kristallstruktur nachgewiesen werden konnten.^[193] Für kleinere Liganden mit geringer Ligandenfeldstärke resultieren häufig oktaedrische Nickel(II)-Komplexe, die wegen ihrer *high-spin*-Elektronenkonfiguration mit $S = 1$ paramagnetisch sind.

3.2.1 Darstellung und strukturelle Eigenschaften der vierfach koordinierten Nickel(II)-Komplexe

Die Synthese der Nickeldihalogenido-Komplexe **16**, **17**, **18** und **19** gelang in guten Ausbeuten durch die Reaktion der Bisguanidinliganden **LII** und **LIII** mit den entsprechenden Dimethoxyethan-Addukten der Nickel(II)-Halogenide unter Ligandensubstitution (Abbildung 3.2.1). Nach diesem Schema konnten bereits die Komplexe des Liganden **LI**, $[\text{NiCl}_2(\text{LI})]$ und $[\text{NiBr}_2(\text{LI})]$, sowie andere Nickel(II)-Komplexe mit Bisguanidinliganden in unserer Arbeitsgruppe hergestellt werden.^[69,149,160,165,194] Dabei wurde der Ligand in einem geeigneten Lösungsmittel vorgelegt und der im selben Lösungsmittel gelöste Nickel(II)-Precursor wurde über eine Teflonkanüle oder direkt als Feststoff zu der Ligan-

denlösung bei -78°C gegeben. Für die Synthese der Chloridokomplexe **16** und **18** war es unerheblich, ob Aceton oder Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet wurde. Bei der Synthese der Bromidokomplexe hingegen wurden in Aceton bessere Ausbeuten erzielt. Zur Aufarbeitung wurden die Reaktionsmischungen abfiltriert, das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und der (türkis-)blaue (**16** und **17**) bzw. lilafarbene (**18** und **19**) Feststoff nacheinander mit Toluol und *n*-Hexan gewaschen.

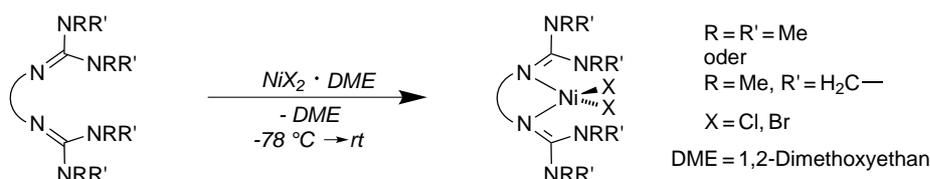


Abbildung 3.2.1. Allgemeines Schema zur Synthese der tetraedrisch koordinierten Nickel(II)-Bisguanidinkomplexe.

Die Identifikation der Verbindungen gelang zunächst über HR-Massenspektren in denen die Molekülpeaks von $[\text{M}]^+$ und $[\text{M}-\text{X}]^+$ mit den charakteristischen Isotopenmustern sichtbar waren. In den NMR-Spektren wurde die für paramagnetische Verbindungen typische große Signaldispersion beobachtet, was ein erster Hinweis auf eine *open-shell*-Elektronenkonfiguration und somit auf eine tetraedrische Koordination der Liganden war. Eine ausführliche Diskussion der NMR-Spektren und der magnetischen Eigenschaften ist in den Kapiteln 3.2.3 und 3.2.4 zu finden. Schließlich konnte durch die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle die Zusammensetzung und Koordinationsgeometrie der Verbindungen **16** bis **19** bestätigt werden. In allen vier Verbindungen erfolgt die chelatisierende Koordination der Liganden über die Imin-Stickstoffatome der Guanidineinheit an das Metallzentrum und es entsteht ein siebengliedriger Metallazyklus. Die analog durchgeführten Syntheseveruche der Nickel(II)-Komplexe mit **LIV** als Chelatliganden waren bisher nicht erfolgreich. Spätestens bei der Aufarbeitung der verschiedenen Ansätze kam es zu einem Farbumschlag der zunächst lila-blauen Reaktionsmischung zu türkis-grün. In den Massenspektren konnten weder die Molekülpeaks noch passende Zerfallsprodukte identifiziert werden. Resonanzsignale einer paramagnetischen Verbindung wurden in den aufgenommenen NMR-Spektren nicht detektiert, dafür wurden Signale im diamagnetischen Bereich der Spektren beobachtet, die vermutlich vom protonierten Liganden stammen. Es ist davon auszugehen, dass die zwischenzeitlich auftretende lila-blaue Färbung wie bisher auch von der gewünschten Verbindung verursacht wird. Offensichtlich ist diese in Lösung nur zeitlich begrenzt stabil wonach eine Zersetzung stattfindet.

3.2.1.1 [NiX₂(LII)] (X = Cl, Br)

Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes [NiCl₂(LII)] (**16**) in Dichlormethan bei Raumtemperatur wurden Einkristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Verbindung **16** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich zwei Moleküle **16** als racemisches Gemisch der Enantiomere *R* und *S* (Abbildung 3.2.2), welche durch die Fixierung des zuvor frei drehbaren Biphenylrückgrats entstehen. Von Komplex [NiBr₂(LII)] (**17**) wurden geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse aus einer gesättigten Lösung in Acetonitril bei 4 °C gewonnen. Verbindung **17** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ und ebenfalls als racemisches Gemisch. Im Gegensatz zum Chloridokomplex ist jedoch nur ein unabhängiges Molekül in der asymmetrischen Einheit enthalten (Abbildung 3.2.3). Die Chiralitätsachse entspricht in beiden Nickel(II)-Komplexen der C_2 -Achse des unkoordinierten Liganden LII.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.2.1 zusammengefasst. Die Ni–N-Bindungslängen wurden zu 2.027(4) und 2.017(4) Å (1.985(4) und 1.996(4) Å)* für den Chloridokomplex **16** und zu 1.984(2) und 1.988(2) Å für den Bromidokomplex **17** bestimmt und sind sich somit sehr ähnlich. Größere Unterschiede resultieren für die Ni–X-Bindungslängen wegen des größeren Van-der-Waals-Radius des Bromatoms im Vergleich zum Chloratom. Der Abstand Ni–X beträgt 2.2557(14) und 2.2488(15) Å (2.2660(14) und 2.2513(14) Å) für X = Cl und 2.3939(9) und 2.4192(7) Å für X = Br. Im Vergleich zum freien Liganden werden innerhalb der Guanidineinheit, durch die *N*-Koordination der Bisguanidine an das Metallzentrum, die C=N-Iminbindungen verlängert und die C–N-Aminbindungen verkürzt. Demnach findet eine Verschiebung der Elektronendichte statt, da Bisguanidine als Liganden sowohl gute σ - als auch gute π -Donoren und π -Akzeptoren sind. Ein Beleg für die geschwächte C=N-Iminbindung ist die Verschiebung der charakteristischen Streckschwingung zu kürzeren Wellenzahlen im IR-Spektrum. Im freien Liganden wurde die C=N-Streckschwingung bei $\tilde{\nu}=1661\text{ cm}^{-1}$ detektiert, wohingegen eine Bande mit Feinstruktur zwischen 1617 und 1558 cm^{-1} für **16** und zwischen 1593 und 1558 cm^{-1} für **17** beobachtet wird. Im Vergleich zum freien Liganden hat sich der Torsionswinkel $\text{N}^{\text{Imin}}\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CN}^{\text{Imin}}$ in beiden Komplexen ungefähr halbiert. Es fand eine Präorganisation der Guanidinreste durch Rotation um die C–C-Einfachbindungen statt, wodurch die chelatisierende Koordination erst ermöglicht wurde. Die Geometrie des Koordinationspolyeders weicht vom idealen Tetraeder mit seinen Winkeln von 109.5° ab und ist folglich verzerrt tetraedrisch. Insbesondere $\angle(\text{X}-\text{Ni}-\text{X})$ ist wegen der sterisch anspruchsvollen Halogenidoliganden stark aufgeweitet und misst für X = Cl 119.81(6)° (128.47(6)°) und für

* Sind mehrere unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit vorhanden, so wie hier beide Enantiomere, werden deren Bindungsparameter im Folgenden im Fließtext in Klammern angegeben.

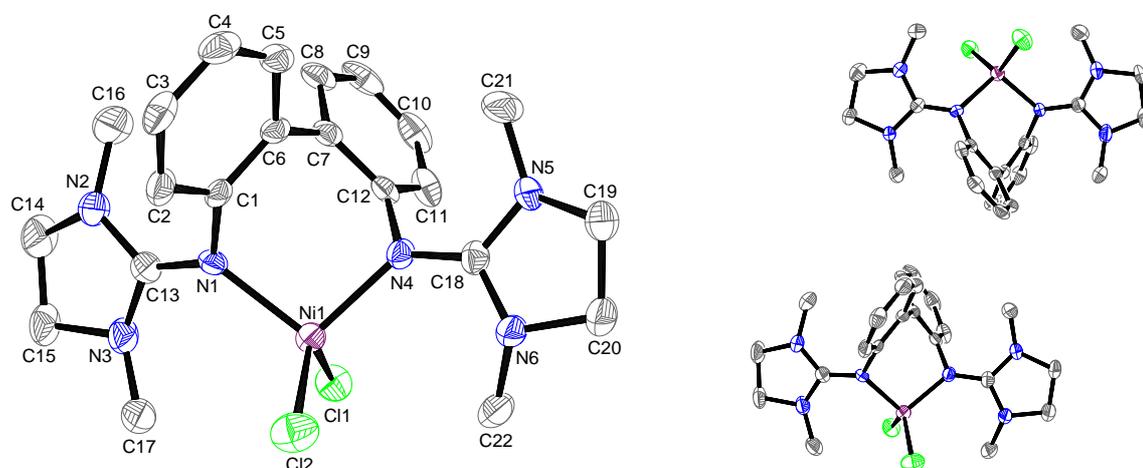


Abbildung 3.2.2. Molekülstruktur des *R*-Enantiomers von **16** im Festkörper (links). In der Elementarzelle liegen beide Enantiomere als Racemat vor (rechts). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome werden nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

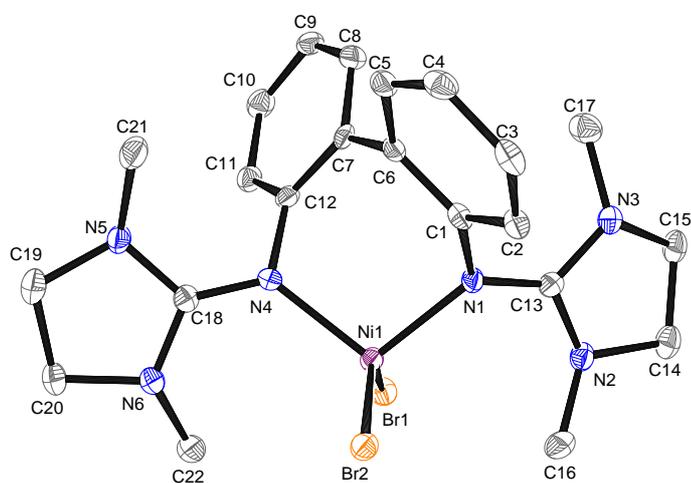


Abbildung 3.2.3. Molekülstruktur des *S*-Enantiomers von **17** im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome werden nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Tabelle 3.2.1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{NiX}_2(\text{LII})]$ (**16**, X = Cl und **17**, X = Br) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.2.2 und 3.2.3 verwendet).

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	X = Cl	X = Br		X = Cl	X = Br
Ni1–X1	2.2557(14)	2.3939(9)	C1–C6–C7–C12	–64.40	64.88
Ni1–X2	2.2488(15)	2.4192(7)			
Ni1–N1	2.027(4)	1.984(2)	N1–Ni1–N4	99.31(15)	102.50(9)
Ni1–N4	2.017(4)	1.988(2)			
C13–N1	1.328(6)	1.323(3)	N1–Ni1–X1	113.74(11)	105.64(6)
C13–N2	1.361(6)	1.360(3)	N1–Ni1–X2	105.20(12)	100.38(6)
C13–N3	1.364(6)	1.357(4)			
C18–N4	1.323(6)	1.319(3)	N4–Ni1–X1	102.06(12)	103.57(6)
C18–N5	1.361(6)	1.373(3)	N4–Ni1–X2	115.07(12)	104.49(7)
C18–N6	1.365(6)	1.355(3)			
			X1–Ni1–X2	119.81(6)	136.12(3)

X = Br 136.12(3)°. Der Biss b des Chelatliganden* **LII** wurde für **16** auf $b = 1.52$ (1.55) und für **17** auf $b = 1.56$ bestimmt und ist somit in beiden Komplexen geringer als der normalisierte Biss von $b = 1.63$ ideal tetraedrischer Bindungswinkel.^[191,195]

3.2.1.2 $[\text{NiX}_2(\text{LIII})]$ (X = Cl, Br)

Geeignete Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden durch Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine toluolische Lösung des Komplexes $[\text{NiCl}_2(\text{LIII})]$ (**18**) bei Raumtemperatur erhalten. Verbindung **18** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ und in der asymmetrischen Einheit befinden sich neben zwei Molekülen **18** auch zwei eingeschlossene Moleküle Toluol (Abbildung 3.2.4). Um geeignete Kristalle des Bromidokomplexes $[\text{NiBr}_2(\text{LIII})]$ (**19**) für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten, wurde eine Lösung von **19** in Aceton mit Diethylether überschichtet und bei -21 °C gelagert. Dabei kristallisierte **19** hexagonal in der Raumgruppe $P3_121$.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Nickel(II)-Komplexe sind in Tabelle 3.2.2 zusammengefasst. Im Chloridokomplex **18** betragen die Ni–N-Bindungslängen 2.020(3) und 1.990(3) Å (1.980(4) und 1.996(4) Å) und im Bromidokomplex **19** 1.9770(18) Å und sind mit denen der $[\text{NiX}_2(\text{LII})]$ -Komplexe vergleichbar. Ähnlich sind auch die Ni–X-Bindungslängen mit 2.2632(12) und 2.2495(13) Å (2.2695(13) und 2.2756(13) Å) für X = Cl und 2.4100(4) und 2.4099(4) Å für X = Br. Ebenso erfolgt eine Verschiebung der Elektrodichte innerhalb der Guanidinreste, wodurch im Vergleich zum unkoordinierten Li-

* Der Biss b eines Chelatliganden L bei Koordination an ein Metallatom M wird nach folgender Gleichung berechnet: $b = 2 \sin\left(\frac{\angle(\text{L}-\text{M}-\text{L})}{2}\right)$.

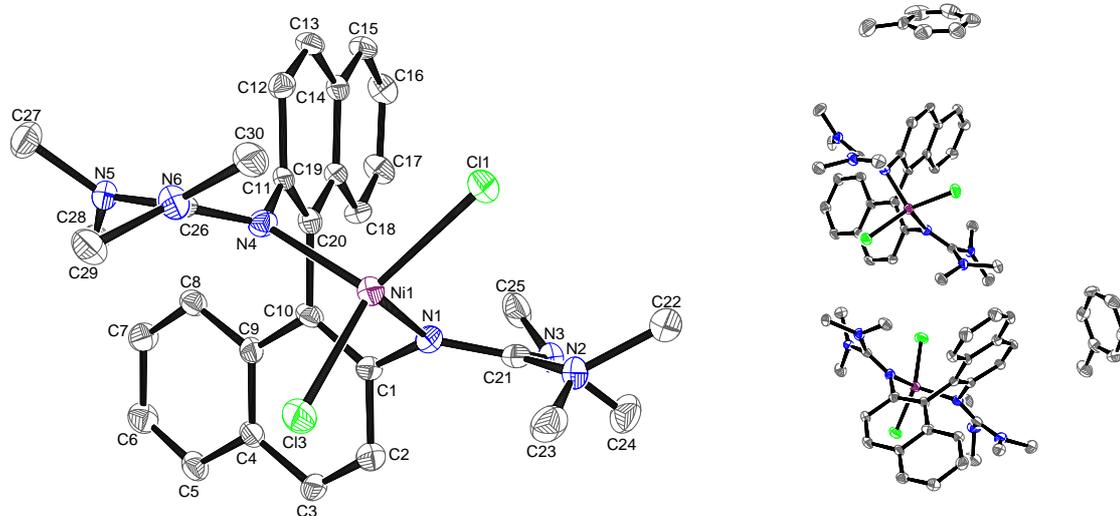


Abbildung 3.2.4. Molekülstruktur von **18** im Festkörper (links). In der Elementarzelle liegen neben zwei Molekülen **18** auch zwei Moleküle Toluol vor (rechts). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome werden nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

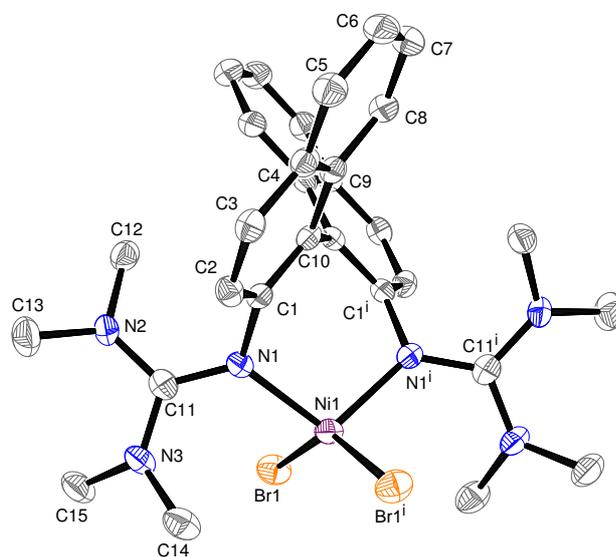


Abbildung 3.2.5. Molekülstruktur von **19** im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome werden nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Tabelle 3.2.2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{NiX}_2(\mathbf{LIII})]$ (**18**, $\text{X} = \text{Cl}$ und **19**, $\text{X} = \text{Br}$) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.2.4 und 3.2.5 verwendet).

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	X = Cl	X = Br		X = Cl	X = Br
Ni1–X1	2.2632(12)	2.4100(4)	C1–C10–C20–C11	–73.09	—
Ni1–Cl3/Br1 ⁱ	2.2495(13)	2.4099(4)	C1–C10 ⁱ –C20–C1 ⁱ	—	–70.31
Ni1–N1	2.020(3)	1.9770(18)			
Ni1–N4/N1 ⁱ	1.990(3)	1.9770(18)	N1–Ni1–N4/N1 ⁱ	103.64(13)	103.22(11)
C21–N1	1.337(5)	—			
C21–N2	1.353(5)	—	N1–Ni1–X1	101.49(11)	97.22(5)
C21–N3	1.363(6)	—	N1–Ni1–Cl3/Br1 ⁱ	107.74(10)	106.59(6)
C11–N1	—	1.343(3)			
C11–N2	—	1.356(3)	N4–Ni1–C11	109.49(11)	—
C11–N3	—	1.343(3)	N4–Ni1–Cl3	101.62(11)	—
C26–N4	1.335(5)	—			
C26–N5	1.369(5)	—	X1–Ni1–Cl3/Br1 ⁱ	130.30(5)	141.33(2)
C26–N6	1.340(5)	—			

ganden die C=N-Iminbindungen verlängert und die C–N-Aminbindungen verkürzt werden. In Ligand **LIII** sind die C–N-Einfachbindungen durchschnittlich 0.08 Å länger als die C=N-Doppelbindungen. Dieser Unterschied verringert sich auf maximal 0.034 Å in **18** und 0.013 Å in **19**. Dadurch verschiebt sich auch die Bande der C=N-Streckschwingung im IR-Spektrum in Richtung kürzerer Wellenzahlen von $\tilde{\nu} = 1601\text{--}1578\text{ cm}^{-1}$ in **LIII** zu $1551\text{--}1528\text{ cm}^{-1}$ für **18** und $1549\text{--}1525\text{ cm}^{-1}$ für **19**. Die Torsionswinkel entsprechen mit -73.09° (-71.14°) in **18** und -70.31° in **19** ungefähr denen des freien Liganden, weshalb für die chelatisierende Koordination der Guanidinreste eine Präorganisation nur in geringem Maße notwendig war. Auch bei den NiX_2 -Komplexen des Liganden **LIII** ist aufgrund der mittleren Ligandenfeldstärke der Bisguanidinliganden und der kleinen Ligandenfeldstärke der voluminösen Halogenidoliganden eine tetraedrische Koordinationsgeometrie gegenüber der quadratisch-planaren bevorzugt. Durch den größeren sterischen Anspruch des Tetramethylguanidins im Vergleich zum zyklischen Guanidin im Liganden **LII** weichen die X–Ni–X-Winkel noch stärker vom idealen Tetraeder ab als es in den $[\text{NiX}_2(\mathbf{LII})]$ -Verbindungen **16** und **17** der Fall war. So beträgt $\angle(\text{X–Ni–X})$ $130.30(5)^\circ$ ($130.16(5)^\circ$) für **18** und $141.33(2)^\circ$ für **19** und der Biss b des Chelatliganden **LIII** wurde für $\text{X} = \text{Cl}$ auf $b = 1.55$ (1.57) und für $\text{X} = \text{Br}$ auf $b = 1.57$ bestimmt und ist somit in diesen Komplexen auch etwas kleiner als der normalisierte Biss ideal tetraedrischer Bindungswinkel.^[191,195]

3.2.2 Darstellung und strukturelle Eigenschaften der sechsfach koordinierten Nickel(II)-Komplexe

Unter der Annahme, dass die Komplexierung des Nickelatoms durch den Liganden **LV** ebenfalls über die Imin-Stickstoffatome der Guanidineinheit zu tetraedrisch-verzerrten Komplexen erfolgt, wurde zunächst nach Abbildung 3.2.1 vorgegangen und äquimolare Mengen des Liganden **LV** und des Nickel(II)-Precursors eingesetzt. Die Komplexierung mit $\text{NiCl}_2 \cdot \text{DME}$ in Dichlormethan führte allerdings zu einem unerwarteten Ergebnis. Zum einen unterschieden sich die erhaltenen NMR-Spektren signifikant von den NMR-Spektren der bisher synthetisierten Nickel(II)-Komplexe (für eine ausführliche Diskussion der NMR-Spektren siehe Kapitel 3.2.3.1 bis 3.2.3.4). Zum anderen wurde die Entstehung höhermolekularer Verbindungen durch intensive Signale bei $m/z = 411.22667$ und 602.35662 von $[\text{Ni}(\text{LV})_2]^{2+}$ und $[\text{Ni}(\text{LV})_3]^{2+}$ -Fragmenten im hochaufgelösten ESI^+ -Massenspektrum angedeutet. Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung des gelben Feststoffs in Dichlormethan wurden Einkristalle in Form sehr dünner, gelber Nadeln erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

Die Analyse bestätigte die Ergebnisse der massenspektrometrischen Messung, denn anstatt eines neutralen, tetraedrischen Komplexes der Zusammensetzung $[\text{NiCl}_2(\text{LV})]$ mit

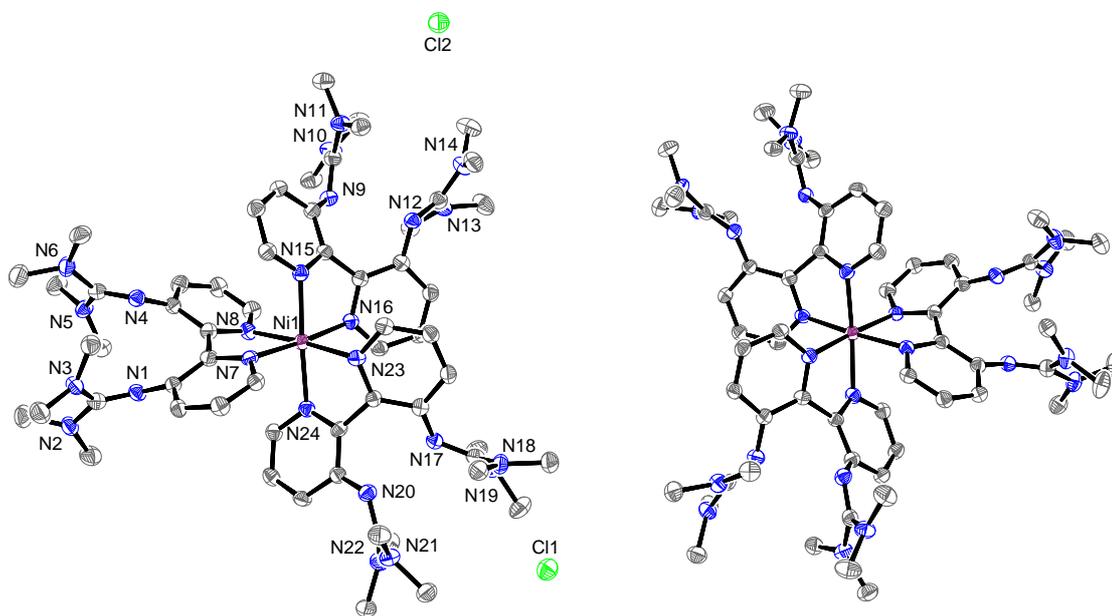


Abbildung 3.2.6. Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\text{LV})_3]\text{Cl}_2$ (**20**) im Festkörper mit $\Delta(\delta\delta\delta)$ -Enantiomer (links) und $\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$ -Enantiomer (rechts, ohne Gegenionen). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome und eingeschlossene Lösungsmittelmoleküle werden nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

$\kappa^2 N^{\text{Imin}}$ -Koordination bildet sich der zweifach positiv geladene, oktaedrische Nickel(II)-Komplex $[\text{Ni}(\mathbf{LV})_3]^{2+}$ mit zwei Cl^- -Anionen als Gegenionen (**20**). Der Ligand **LV** agiert in Verbindung **20** ebenfalls als Chelat, allerdings erfolgte die Koordination über die Pyridin-Stickstoffatome des Biaryl-Rückgrats. Demnach resultiert eine $\kappa^2 N^{\text{Pyr}}$ -Koordination und es entsteht ein fünfgliedriger anstelle eines siebengliedrigen Metallzyklus. $[\text{Ni}(\mathbf{LV})_3]\text{Cl}_2$ (**20**) kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und in der asymmetrischen Einheit befinden sich neben einem Molekül **20** sieben eingeschlossene Moleküle Dichlormethan. Die Tris(chelat)-Koordination führt zu einer helikalen Struktur des Komplexes **20**, der molekulare D_3 -Symmetrie besitzt und als Racemat des Δ und Λ -Enantiomers kristallisiert. Neben der helikalen Chiralität wird die Stereochemie des Komplexes durch die Ligandenkonformation bestimmt, da die beiden Pyridinringe eines Chelats nicht koplanar sind und es kann im Festkörper zwischen dem $\Delta(\delta\delta\delta)$ - und dem $\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$ -Enantiomer unterschieden werden (Abbildung 3.2.6).

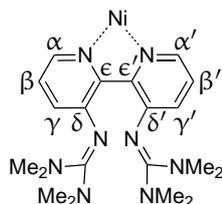


Abbildung 3.2.7. Nummerierung der Atome des Bipyridinrings in **20**.

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **20** sind in Tabelle 3.2.3 zusammengefasst. Die Ni–N-Bindungslängen zwischen 2.064 und 2.108 Å und sind charakteristisch für $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -Komplexe.^[196–198] Mit C=N-Doppelbindungen zwischen 1.29 und 1.32 Å und C–N-Einfachbindungen zwischen 1.35 und 1.38 Å stimmen die Bindungslängen innerhalb der Guanidinreste im Wesentlichen mit denen des unkoordinierten Liganden überein. Ebenso scheint die Koordination der Stickstoffatome des Bipyridins nur geringfügige Auswirkungen auf die Bindungslängen und -winkel innerhalb des aromatischen Systems zu haben. Verlässliche Aussagen über eine mögliche Elektronendichtever-schiebung und Vergleiche mit dem freien Liganden **LV** sind allerdings schwierig, da die R-Werte der Kristallstrukturanalyse mit $R_1 = 0.0735$ und $wR_2 = 0.2132$ relativ groß sind und bereits die drei theoretisch äquivalenten Bipyridingerüste des Komplexes zum Teil sehr unterschiedliche Bindungslängen aufweisen. Die Planarität der Pyridinringe bleibt in Maßen erhalten. Die Torsionswinkel der zwei Pyridinringe innerhalb eines Bipyridinliganden betragen 31.77°, 32.09° und 33.89° im $\Delta(\delta\delta\delta)$ -Enantiomer und sind somit größer als in Komplexen mit unsubstituiertem Bipyridin als Tris(chelat)ligand.^[196,198] Offensichtlich erzwingen die sperrigen Guanidinreste eine größere Verdrillung der Aromatenebenen zu-

Tabelle 3.2.3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{Ni}(\text{LV})_3]\text{Cl}_2$ (**20**) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.2.6 und 3.2.7 verwendet).

Atome	Abstand / Å	Atome	Winkel / °
Ni1–N7	2.064(4)	N7–C ^e –C ^{e'} –N8	31.77
Ni1–N8	2.079(4)	N15–C ^e –C ^{e'} –N16	32.09
Ni1–N15	2.108(3)	N23–C ^e –C ^{e'} –N24	33.89
Ni1–N16	2.094(4)		
Ni1–N23	2.093(4)	N7–Ni1–N8	79.28(14)
Ni1–N24	2.083(3)	N7–Ni1–N15	103.64(13)
		N7–Ni1–N16	175.70(13)
N1–C ^{Imin}	1.291(6)	N7–Ni1–N23	99.23(14)
N4–C ^{Imin}	1.322(6)	N7–Ni1–N24	85.92(14)
N9–C ^{Imin}	1.311(6)		
N12–C ^{Imin}	1.309(6)	N8–Ni1–N15	84.92(14)
N17–C ^{Imin}	1.317(6)	N8–Ni1–N16	98.68(14)
N20–C ^{Imin}	1.308(5)	N8–Ni1–N23	175.82(14)
		N8–Ni1–N24	96.84(14)
C ^{Imin} –N2	1.379(6)		
C ^{Imin} –N3	1.384(6)	N15–Ni1–N16	78.54(14)
C ^{Imin} –N5	1.367(6)	N15–Ni1–N23	99.17(13)
C ^{Imin} –N6	1.353(6)	N15–Ni1–N24	176.44(14)
C ^{Imin} –N10	1.367(6)		
C ^{Imin} –N11	1.371(5)		
C ^{Imin} –N13	1.372(6)	N16–Ni1–N23	83.06(14)
C ^{Imin} –N14	1.378(6)	N16–Ni1–N24	98.12(14)
C ^{Imin} –N18	1.370(6)		
C ^{Imin} –N19	1.371(6)	N23–Ni1–N24	79.12(13)
C ^{Imin} –N21	1.358(6)		
C ^{Imin} –N22	1.369(5)		
N7/15/23–C ^α	1.352(5) / 1.331(6) / 1.336(5)		
C ^α –C ^β	1.376(6) / 1.379(6) / 1.382(6)		
C ^β –C ^γ	1.381(6) / 1.383(6) / 1.371(6)		
C ^γ –C ^δ	1.403(6) / 1.398(6) / 1.412(6)		
C ^δ –C ^e	1.398(6) / 1.424(6) / 1.414(6)		
N7/15/23–C ^e	1.359(5) / 1.356(6) / 1.362(5)		
N8/16/24–C ^{α'}	1.333(6) / 1.327(5) / 1.343(5)		
C ^{α'} –C ^{β'}	1.391(7) / 1.377(6) / 1.374(6)		
C ^{β'} –C ^{γ'}	1.369(7) / 1.365(6) / 1.380(6)		
C ^{γ'} –C ^{δ'}	1.421(6) / 1.404(6) / 1.414(6)		
C ^{δ'} –C ^{e'}	1.414(6) / 1.405(6) / 1.405(6)		
N8/16/24–C ^{e'}	1.369(6) / 1.361(5) / 1.354(5)		

einander. Die Torsionswinkel des $\Delta(\delta\delta\delta)$ - und des $\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$ -Enantiomers von Verbindung **20** sind mit entgegengesetzten Vorzeichen im Betrag identisch. Die oktaedrische Koordination und die Bildung des fünfgliedrigen Metallazyklus führen zu einem kleineren Chelatbiss des Liganden. Anstatt des Bisses $b = 1.41$ eines idealen Oktaeders^[199] resultieren für die Bipyridin-Chelate b -Werte von 1.27, 1.27 und 1.28. Die Winkel $\sphericalangle(\text{N}-\text{Ni}-\text{N})$ mit $79.28(14)^\circ$, $78.54(14)^\circ$ und $79.12(13)^\circ$ weichen sehr stark vom Oktaederwinkel von 90° ab, sind aber in guter Übereinstimmung mit anderen $[\text{Ni}(\text{bipy})_3]^{2+}$ -Komplexen, die ebenfalls eine oktaedrisch-verzerrte Koordinationsgeometrie besitzen.^[198]

Davon ausgehend, dass die Komplexbildung des Nickelatoms durch den Liganden **LVI** ebenfalls oktaedrisch unter vollständiger Ligandensubstitution erfolgt, wurden zur Synthese drei Äquivalente **LVI** mit einem Äquivalent $\text{NiCl}_2 \cdot \text{DME}$ in Dichlormethan bei -78°C umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde $[\text{Ni}(\text{LVI})_3]\text{Cl}_2$ (**21**) als gelber Feststoff erhalten, dessen Signalmuster bei pNMR-Messungen denjenigen des Komplexes **20** ähnelt (Kapitel 3.2.3.3). Ein intensives Signal von $[\text{Ni}(\text{LVI})_3]^{2+}$ bei $m/z = 379.23518$ und von $[\text{Ni}(\text{LVI})_3]\text{Cl}^+$ bei 596.30893 konnte im hochaufgelösten ESI^+ -Massenspektrum beobachtet werden. Die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigten die molekulare Zusammensetzung von **21** unter Berücksichtigung eingeschlossener Dichlormethanmoleküle, allerdings konnten bislang keine Einkristalle gezüchtet werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

3.2.3 pNMR-Untersuchungen und Zuordnung der Signale

Die Anwesenheit ungepaarter Elektronen hat maßgeblich Einfluss auf das Aussehen und die Eigenschaften der NMR-Spektren paramagnetischer Verbindungen. Wie bereits in Kapitel 2.3.3 erläutert, muss neben der Wechselwirkung zwischen Kernspin und äußerem Magnetfeld auch die Wechselwirkung des Kernspins mit dem Spin der ungepaarten Elektronen, die sogenannte Hyperfeinkopplung, bei der Auswertung der Spektren berücksichtigt werden. Aus diesem Grund können die erhaltenen Spektren nicht mehr wie klassische NMR-Spektren bezüglich Abschirmung und Entschirmung und der daraus resultierenden charakteristischen chemischen Verschiebung bestimmter Gruppen behandelt werden. Stattdessen ist es möglich mithilfe von VT-Messungen die Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Verschiebung des betrachteten Kerns zu bestimmen und dadurch können Rückschlüsse auf dessen Abstand zum paramagnetischen Zentrum gezogen werden. Nach dem Curie-Gesetz ist die magnetische Suszeptibilität und somit auch der Hyperfeinterm und die chemische Verschiebung linear von der inversen Messtemperatur T^{-1} abhängig. Durch die graphische Auswertung im sogenannten Curie-Plot ($\delta - T^{-1}$ -Diagramm) sind diamagnetische Verunreinigungen, die im Allgemeinen keine temperaturabhängige chemi-

sche Verschiebung besitzen, leicht zu identifizieren. Zudem beeinflusst das magnetische Moment ungepaarter Elektronen und deren Relaxationsrate auch das Relaxationsverhalten der NMR-aktiven Kerne und damit deren Linienform im Spektrum. Vor allem die synthetisierten tetraedrisch koordinierten Bisguanidinkomplexe ergeben, wie andere in unserer Arbeitsgruppe hergestellte Verbindungen des Typs $[\text{NiX}_2(\text{bisguanidin})]$, in der Regel gut aufgelöste und schmale Signale in NMR-spektroskopischen Experimenten.^[160] Das heißt, dass die Spin-Gitter-Relaxationsrate der ungepaarten Elektronen $T_{1,e}^{-1}$ im Vergleich zur Hyperfeinkopplungskonstante A schnell ist ($T_{1,e}^{-1} \gg A/\hbar$) und somit die Relaxationszeit $T_{1,e} < 10^{-10}$ s beträgt.^[153]

Diese Voraussetzung ermöglicht erst die detaillierte Untersuchung der Nickel(II)-Komplexe mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie. Die im Folgenden durchgeführte Signalzuordnung beruht auf der Auswertung der Signalintensitäten und der temperaturabhängigen chemischen Verschiebung, auf der Auswertung von 2D-Korrelationsspektren und auf der Spindichte-Verteilung innerhalb der Moleküle, die mithilfe von DFT-Rechnungen bestimmt wurde. Die dabei verwendeten Nummerierungen zur Beschreibung der Nickel(II)-Komplexe entsprechen den in Kapitel 3.2.1 erfolgten Nummerierungen.

3.2.3.1 $[\text{NiX}_2(\text{LII})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum des Nickel(II)-Komplexes $[\text{NiCl}_2(\text{LII})]$ (**16**) bei Raumtemperatur ist in Abbildung 3.2.8 und die Protonen-Spektren der dazugehörigen VT-Messreihe sind in Abbildung 3.2.9 gezeigt. Die Integration des ^1H -NMR-Spektrums wird durch die relativ schmale Linienbreite der Signale ermöglicht. Es resultieren drei Sets von Signalen unterschiedlicher Intensität, wodurch zwischen den Methyl-, den Methylen- und den aromatischen Protonen unterschieden werden kann. Das Intensitätsverhältnis von 1:6:1:2:2:1:1 ist in guter Übereinstimmung mit der Gesamtanzahl von 28 Protonen und der C_2 -Symmetrie des Moleküls. Die Gruppe von Signalen mit der Intensität 1 bei 19.16, 16.29, -11.45 und -17.68 ppm wird von den Protonen des aromatischen Liganden-Rückgrats in Komplex **16** verursacht. Die Signalzuordnung wurde unter Berücksichtigung der Elektron-Kern-Wechselwirkungen und ihrer charakteristischen Auswirkungen auf die gemessenen Spektren vorgenommen. So können die ungepaarten Elektronen eine Elektronen-Spin-Polarisation an weit vom paramagnetischen Zentrum entfernten Kernen zur Folge haben. Die verbleibende Spindichte der Elektronen am Kernort führt zu einer zusätzlichen Ab- bzw. Entschirmung der Kernspins, wodurch die entsprechenden Resonanzen auch eine größere Hochfeld- bzw. Tieffeldverschiebung erfahren. Das im Vergleich zum diamagnetischen Bereich am weitesten hochfeldverschobene Signal bei -17.68 ppm wird von den aromatischen Protonen H2/11 erzeugt, die dem paramagnetischen Zentrum am nächsten sind.

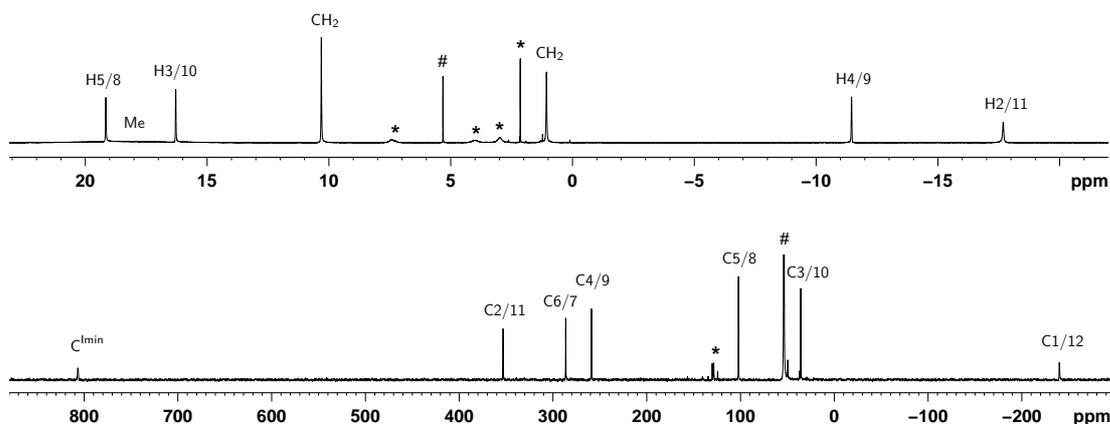


Abbildung 3.2.8. ¹H-NMR-Spektrum (oben, 600.13 MHz) und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (unten, 150.91 MHz) von [NiCl₂(LII)] (**16**). * bezeichnet Spuren von nicht koordiniertem Liganden und # das Lösungsmittelsignal (CD₂Cl₂, 22 °C).

Neben dem großen paramagnetischen Shift, der hauptsächlich vom Fermi-Kontakt-Term verursacht wird, unterstützt das Verhalten des Resonanzsignals beim Abkühlen der Probe die Zuordnung. Die Linienverbreiterung, bedingt durch die dipolare Wechselwirkung, ist bei tiefen Temperaturen für dieses Signal am effektivsten. Aufgrund der r^{-6} -Abhängigkeit* dieser *through-space*-Wechselwirkung ist der Effekt für die weiter entfernten Protonen viel schwächer. Darüber hinaus ist der temperaturabhängige paramagnetische Shift zwischen 30 und -80 °C mit $\Delta\delta = 15$ ppm unter den vom Biaryl-Rückgrat verursachten Resonanzen maximal und belegt die Annahme, dass das zugehörige Proton dem Nickelatom am nächsten ist.

Innerhalb des aromatischen Systems alterniert das Vorzeichen der Spindichte mit der Anzahl der Bindungen zwischen Metallzentrum und betrachtetem Kern. Aus diesem Grund wurde das zweite Signal eines aromatischen Protons mit einer negativen Fermi-Kontakt-Verschiebung bei -11.45 ppm den Kernen H_{4/9}, welche ebenfalls eine gerade Anzahl von Bindungen vom Nickelatom trennt, zugewiesen. Die Zuordnung der restlichen Signale aromatischer Protonen, die eine positive Fermi-Kontakt-Verschiebung erfahren und im Tieffeldbereich des Spektrums zu finden sind, zu H_{5/8} bei 19.16 ppm und H_{3/10} bei 16.29 ppm wurde mithilfe von H,H-COSY-Spektren durchgeführt.

Bei Raumtemperatur verursachen die zwölf Methylprotonen in **16** ein gemittelt Resonanzsignal der schnell austauschenden NMe-Gruppen bei 18.61 ppm im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 3.2.8). Die dipolare Wechselwirkung mit ihrer r^{-6} -Abhängigkeit führt hier aufgrund der großen räumlichen Nähe der Protonen zum paramagnetischen Zentrum zu einer

* r ist definiert als der *through-space*-Abstand des betrachteten Kerns vom paramagnetischen Zentrum, in diesem Fall also vom Nickelatom.

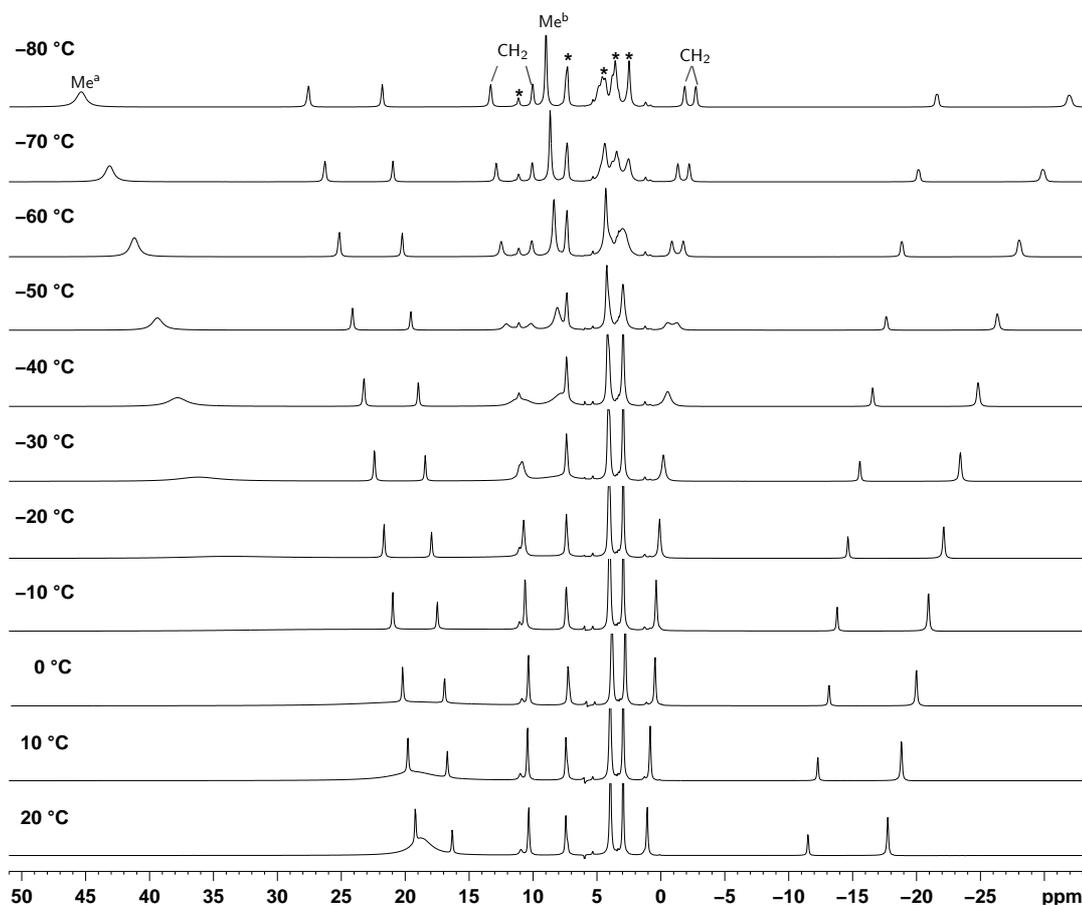


Abbildung 3.2.9. VT-¹H-NMR-Spektren von [NiCl₂(LII)] (16). * bezeichnet Spuren von nicht koordiniertem Liganden (CD₂Cl₂, 200.13 MHz).

starken Linienverbreiterung des Signals, was erst bei entsprechender Vergrößerung des Spektrums zu erkennen ist.

Beim Abkühlen der Probe wird die Rotation um die C–N-Einfachbindungen eingeschränkt und es kommt zu einer Aufspaltung des breiten gemittelten Signals im ¹H-NMR-Spektrum (Abbildung 3.2.9). Die starke Linienverbreiterung verhindert jedoch die genaue Bestimmung der Koaleszenztemperatur. Erst ab –40 °C sind zwei definierte Peaks zu erkennen. Abbildung 3.2.9 ist zu entnehmen, dass bei –80 °C der tieffeldverschobene Peak bei 45.34 ppm der Methylgruppe Me^a mit $\Delta\nu_{1/2} = 170 \pm 5$ Hz sehr viel breiter ist als der Peak bei 8.98 ppm der Methylgruppe Me^b mit $\Delta\nu_{1/2} = 30 \pm 5$ Hz. Offensichtlich nehmen die Guanidinreste innerhalb des Moleküls bei tiefen Temperaturen und „eingefrorener“ Rotation eine Konformation ein, in der die zwei Methylgruppen unterschiedlich weit vom paramagnetischen Zentrum entfernt sind. Der größere paramagnetische Shift $\Delta\delta$ zwischen 20 und –80 °C des tieffeldverschobenen Signals von Me^a sowie die größere Halbwertsbrei-

te sprechen für eine größere Nähe der zugehörigen Protonen zum Nickelatom. Über das Verhältnis der Halbwertsbreiten $\Delta\nu_{1/2}^a : \Delta\nu_{1/2}^b$ kann bestimmt werden, ob für die Signalverbreiterung durch Relaxationsprozesse hauptsächlich die dipolare Wechselwirkung, welche durch den Raum wirkt, oder die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung, die über Bindungen vermittelt wird, verantwortlich ist (siehe Kapitel 2.3.3.2). Bei erstgenannter sollte das Verhältnis der Halbwertsbreiten dem Verhältnis $(r^a)^{-6} : (r^b)^{-6}$ entsprechen. Überwiegt die Fermi-Kontakt-Wechselwirkung sollte $\Delta\nu_{1/2}^a : \Delta\nu_{1/2}^b$ dem Verhältnis der temperaturabhängigen paramagnetischen Verschiebung der Resonanzsignale zwischen -80 und 20°C zum Quadrat $(\Delta\delta^a)^2 : (\Delta\delta^b)^2$ entsprechen. Wird für r die mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmte Entfernung des Kohlenstoffatoms der betreffenden Methylgruppe (C^aH_3 bzw. C^bH_3) vom Metallzentrum eingesetzt, so ist $(r^a)^{-6} : (r^b)^{-6} = 13.6$ und folglich ungleich dem Verhältnis der Halbwertsbreiten, welches $\Delta\nu_{1/2}^a : \Delta\nu_{1/2}^b = 5.7$ beträgt. Eine bessere Übereinstimmung wird beim Vergleich mit $(\Delta\delta^a)^2 : (\Delta\delta^b)^2 = 7.3$ erhalten. Unter der Voraussetzung, dass die im Festkörper gemessenen Atomabstände r ungefähr den Abständen entsprechen, die die Verbindung in gelöster Form besitzt, ist davon auszugehen, dass der Beitrag der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zur Signalverbreiterung dominant ist.

Bei Raumtemperatur wird für jeweils vier Protonen äquivalenter Methylenheiten des zyklischen Guanidinrestes ($-\text{CH}_2-$) der Verbindung **16** ein gemittelttes Signal bei 10.31 und 1.07 ppm detektiert. Beim Abkühlen findet ebenfalls zunächst eine Verbreiterung und dann eine Aufspaltung beider Signale der Ethylenbrücke in je zwei Singulets statt. Im Gegensatz zum Methylprotonensignal wird hier eine symmetrische Aufspaltung beider Signale beobachtet, deren Koaleszenztemperatur gleich ist und zwischen -40 und -50°C liegt. Sowohl die zweimal zwei aufgespaltenen Signale bei tiefen Temperaturen als auch die zwei gemittelten Signale bei und oberhalb der Koaleszenztemperatur zeigen Curie-Verhalten. Der Curie-Plot aller ^1H -Resonanzsignale der Verbindung $[\text{NiCl}_2(\text{LII})]$ (**16**) ist in Abbildung 3.2.10 links dargestellt.

Die Zuordnung der sieben Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 3.2.8 unten) gelang mithilfe von ^1H -gekoppelten ^{13}C -Spektren und $^1J_{\text{C,H}}$ -Korrelationsspektren, in denen die ^{13}C -Resonanz in der direkten Dimension (F2)* aufgenommen wurde.

So belegen Kreuzpeaks im Korrelationsspektrum die Bindung der vier aromatischen Protonen an C-Atome, deren vier Resonanzsignale im protonengekoppelten ^{13}C -Spektrum in Dubletts mit $^1J_{\text{C-H}}$ -Kopplungskonstanten zwischen 155 und 161 Hz aufgespalten werden. Damit liegen sie innerhalb des für aromatische CH-Funktionen zu erwartenden Bereichs.^[200] Die tieffeldverschobenen Aromatensignale bei 353.24 und 258.96 ppm wurden

* In den häufiger angewandten C,H-Korrelationsexperimenten wie HSQC oder HMBC werden die ^{13}C -Kerne in der indirekten Dimension (F1) gemessen und die ^1H -Kerne in der direkten, da sie wegen ihres größeren gyromagnetischen Verhältnisses empfindlicher sind.

darauflin den Atomen C2/11 und C4/9 zugeordnet, die eine ungerade Anzahl von Bindungen vom Nickelatom entfernt sind. Die hochfeldverschobenen Aromatensignale bei 102.21 und 35.83 ppm werden von den Atomen C5/8 und C3/10 verursacht, die durch eine gerade Anzahl von Bindungen vom Nickelatom getrennt sind. Erwartungsgemäß erfahren hierbei die Kohlenstoffkerne des aromatischen Rings auch dieselbe Alternation der Fermi-Kontakt-Verschiebung in Abhängigkeit von der Anzahl der Bindungen zwischen Kern und Metallzentrum wie die aromatischen Protonen.

Die restlichen drei ^{13}C -Resonanzen werden im gekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum nicht aufgespalten und es sind Singulets sichtbar. Folglich stammen sie von quartären C-Atomen, den zwei des aromatischen Rings und dem Iminkohlenstoff. Letzterer ist im Vergleich zu den anderen quartären Kohlenstoffatomen in nächster räumlicher Nähe zum paramagnetischen Zentrum, weshalb ihm das Resonanzsignal mit der größten Fermi-Kontakt-Verschiebung bei 806.80 ppm zugeordnet wurde. Die Atome C1/12 besitzen zwar denselben *through-bond*-Abstand vom Nickelatom, das heißt zwei Bindungen Abstand, aber einen geringeren *through-space*-Abstand und als Teil des Biaryl-Rückgrats sind auch sie von der alternierenden Spindichte-Verteilung betroffen und erleben eine negative Fermi-Kontakt-Verschiebung in den Hochfeldbereich des Spektrums. Demnach stammt das Signal bei -239.95 ppm von C1/12 und das Signal mit positiver Fermi-Kontakt-Verschiebung bei 286.43 ppm von C6/7, die eine ungerade Anzahl an Bindungen vom paramagnetischen Zentrum trennt. Es können bei Raumtemperatur weder die Resonanzsignale der Methylgruppen noch der Methylengruppen im ^{13}C -NMR-Spektrum detektiert werden, was wahrscheinlich auf einen raschen Austausch dieser Gruppen sowie ihre schnelle Kontakt- und dipolare Relaxation zurückzuführen ist.

In Abbildung 3.2.11 ist das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum und in Abbildung 3.2.12 die VT-Spektren von $[\text{NiBr}_2(\text{LII})]$ (**17**) gezeigt. Der Curie-Plot aller ^1H -Resonanzsignale der Verbindung **17** ist in Abbildung 3.2.10 rechts dargestellt. Die Spektren unterscheiden sich sowohl in der chemischen Verschiebung der Signale und deren Intensitäten als auch in ihrem Verhalten bei VT-Messungen kaum von den Spektren des Nickel(II)-Chloridokomplexes **16** und die Zuordnung gelang in gleicher Weise. Integration des ^1H -NMR-Spektrums ermöglichte die Differenzierung zwischen Methyl-, Methylen- und aromatischen Protonen. Das Aromatensignal mit der größten paramagnetischen Verschiebung und der stärksten Linienverbreiterung bei -17.16 ppm wurde den Protonen H2/11, die dem Nickelatom am nächsten sind, zugewiesen. Das zweite Signal mit negativer Fermi-Kontakt-Verschiebung bei -12.14 ppm wird von den Protonen H4/9 verursacht. Die H-Atome H5/8 und H3/10, die eine ungerade Anzahl von Bindungen vom Metallzentrum entfernt sind, werden im Tieffeldbereich des Spektrums bei 18.50 bzw. 17.04 ppm detektiert und konnten mittels H,H-COSY-Experimenten unterschieden werden.

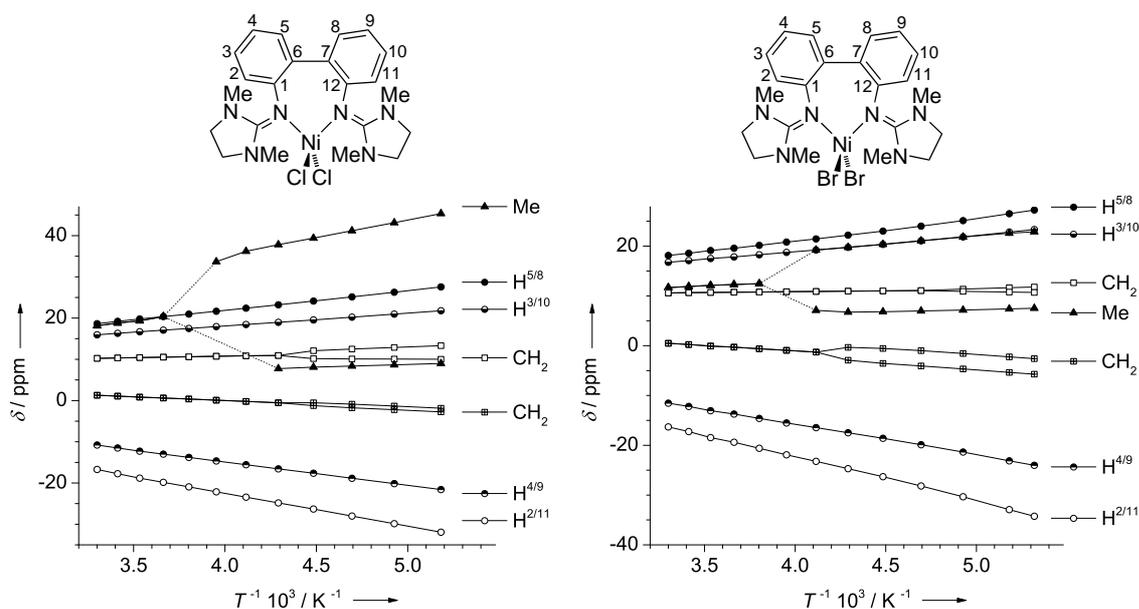


Abbildung 3.2.10. Curie-Plot der ^1H -NMR-Resonanzen von $[\text{NiCl}_2(\text{LII})]$ (**16**, links) und $[\text{NiBr}_2(\text{LII})]$ (**17**, rechts) mit der entsprechenden Nummerierung der Atome.

Ein wesentlicher Unterschied zum Nickel(II)-Chloridokomplex **16** ist die geringere Tieffeldverschiebung des breiten Methylgruppensignals bei 11.83 ppm und dessen spektroskopisches Verhalten beim Abkühlen der Probe. Durch verlangsamte Austauschprozesse ist zwar ebenfalls ab -40°C eine Aufspaltung des Resonanzsignals in zwei Peaks sichtbar, aber mit Verschiebungen von 22.59 ppm mit $\Delta\nu_{1/2}^a = 225\text{ Hz}$ und 7.39 ppm mit $\Delta\nu_{1/2}^b = 48\text{ Hz}$ bei -80°C ist die Abhängigkeit der paramagnetischen Verschiebung von der Temperatur in Verbindung **17** weniger stark ausgeprägt als in **16**. Dabei erfährt das tieffeldverschobene Signal bei 22.59 ppm die größere Fermi-Kontakt-Verschiebung und auch die stärkere Linienverbreiterung von beiden Signalen, weshalb die zugehörige Methylgruppe analog zum Chloridokomplex **16** durch die „eingefrorene“ Konformation dem paramagnetischen Zentrum vermutlich näher ist. Auch in diesem Fall überwiegt, unter der Voraussetzung, dass die Atomabstände von **17** im Festkörper ungefähr den Atomabständen der Verbindung in gelöster Form entsprechen, der Beitrag der Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zur Signalverbreiterung, da $\Delta\nu_{1/2}^a : \Delta\nu_{1/2}^b \approx (\Delta\delta^a)^2 : (\Delta\delta^b)^2$.*

Die zwei Methylenprotonensignale des Nickel(II)-Bromidokomplexes **17** spalten bei tiefen Temperaturen ebenfalls wie im ^1H -NMR-Spektrum von **16** in jeweils zwei Singulett auf. Hierbei sind die Koaleszenztemperaturen der Resonanzen jedoch nicht identisch. Die Koaleszenztemperatur des hochfeldverschobenen Signals bei 0.25 ppm liegt zwischen -30

* $\Delta\nu_{1/2}^a : \Delta\nu_{1/2}^b = 4.7$, $(\Delta\delta^a)^2 : (\Delta\delta^b)^2 = 5.7$ und $(r^a)^{-6} : (r^b)^{-6} = 12.9$.

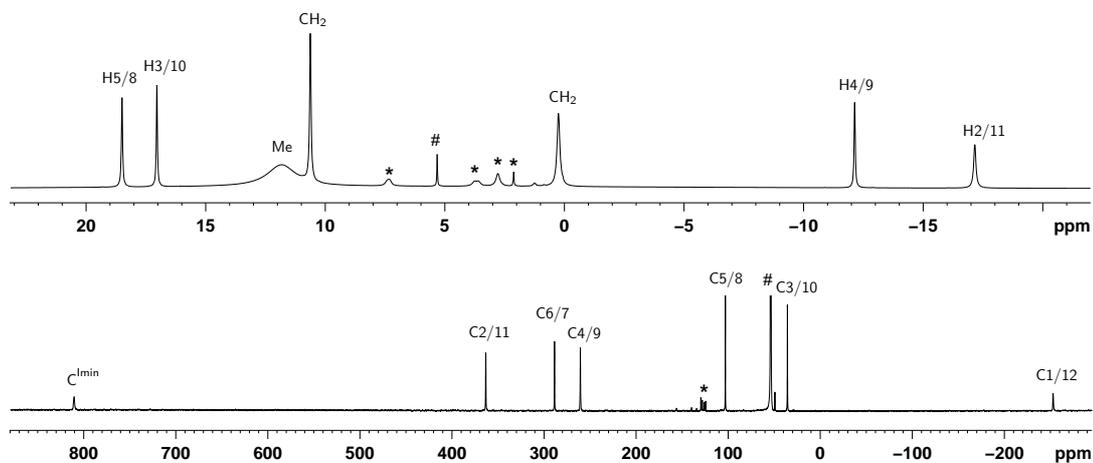


Abbildung 3.2.11. ^1H -NMR-Spektrum (oben, 600.13 MHz) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten, 150.91 MHz) von $[\text{NiBr}_2(\text{LII})]$ (17). * bezeichnet Spuren von nicht koordiniertem Liganden und # das Lösungsmittelsignal (CD_2Cl_2 , 22 °C).

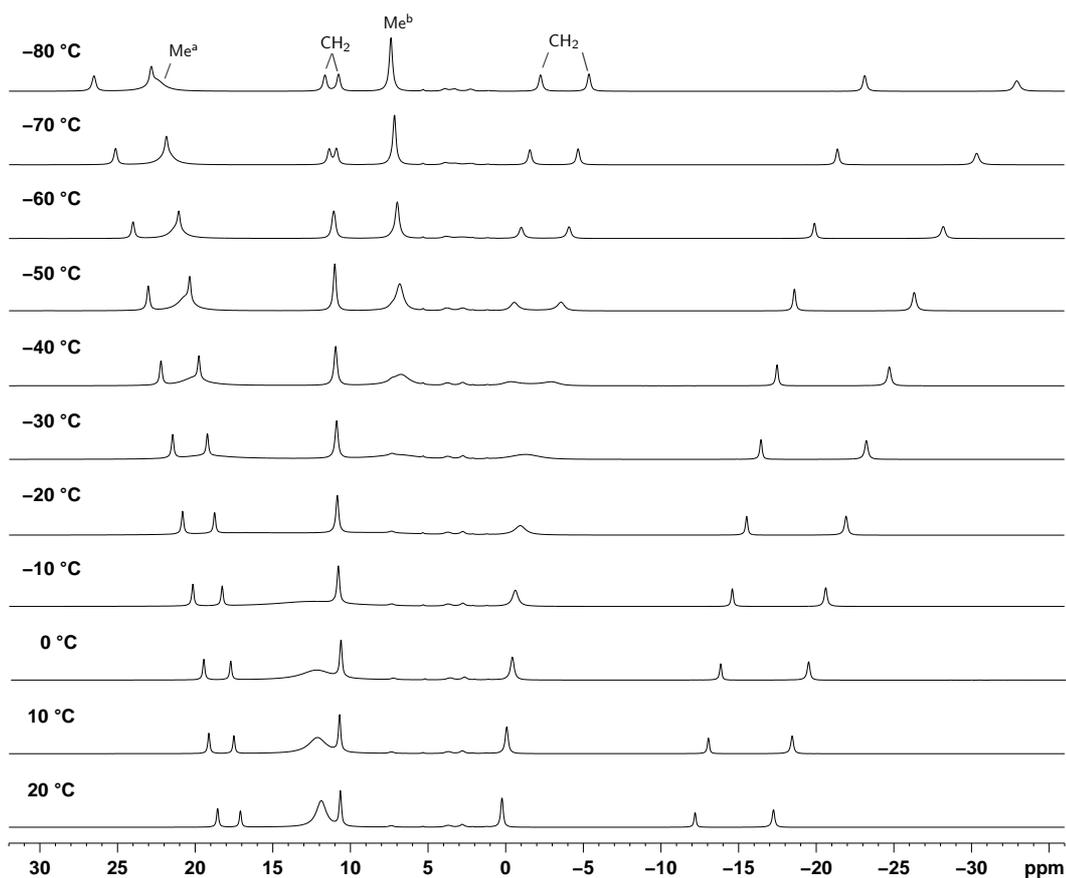


Abbildung 3.2.12. VT- ^1H -NMR-Spektren von $[\text{NiBr}_2(\text{LII})]$ (17) (CD_2Cl_2 , 200.13 MHz).

und $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, wohingegen das tieffeldverschobene Signal bei 10.62 ppm erst bei der Messung bei $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ in zwei Signale aufgespalten ist (siehe Abbildung 3.2.12).

Die Zuordnung der sieben Resonanzsignale des ^{13}C -NMR-Spektrums von $[\text{NiBr}_2(\mathbf{LII})]$ (**17**) erfolgte in derselben Weise, wie bei $[\text{NiCl}_2(\mathbf{LII})]$ (**16**). C,H-Korrelationsspektren belegen, dass die Resonanzsignale bei 363.31, 260.57, 103.08 und 25.69 ppm von den H-gebundenen Kohlenstoffkernen C2/11, C4/9, C5/8 und C3/10 in Komplex **17** stammen. Demnach sind ihre chemischen Verschiebungen fast identisch mit denen des Chloridokomplexes **16**. Die Kopplungskonstanten im protonengekoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum weisen Werte zwischen 152 und 160 Hz auf. Die quartären Imin-Kohlenstoffatome verursachen das Resonanzsignal mit der größten paramagnetischen Verschiebung bei 810.56 ppm. Das Signal der quartären C-Atome C1/12 erfährt eine negative Fermi-Kontakt-Verschiebung zu -252.91 ppm und das Signal der quartären C-Atome C6/7 befindet sich wegen der alternierenden Spindichte im Tieffeldbereich des Spektrums bei 288.65 ppm. Offensichtlich hat eine Substitution der Chloridoliganden durch die weniger elektronegativen Bromidoliganden nur einen geringen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen der Kerne. Der Unterschied aller ^{13}C -Verschiebungen zwischen **16** und **17** ist im Betrag für die Kerne C1/12 mit $\Delta\delta = 12.96$ ppm am größten.

Ligandenaustauschreaktion Eine unter Inertgasatmosphäre gelagerte Lösung des Komplexes $[\text{NiBr}_2(\mathbf{LII})]$ (**17**) in CD_2Cl_2 wurde nach sechs Monaten erneut NMR-spektroskopisch untersucht. Neben den Resonanzsignalen des Dibromidokomplexes **17** wurden weitere Signale im ^1H -NMR-Spektrum detektiert. Ein Set an Signalen konnte durch den direkten Vergleich dem analogen Dichloridokomplex $[\text{NiCl}_2(\mathbf{LII})]$ (**16**) zugewiesen werden. Des Weiteren waren Signale sichtbar, die von keinem der beiden Dihalogenidokomplexe stammten (Abbildung 3.2.13). Diese wurden vermutlich von den diastereomeren Nickel(II)-Komplexen verursacht, die durch Koordination eines Chlorido- und eines Bromidoliganden ($\text{X1} = \text{Cl}$, $\text{X2} = \text{Br}$) entstanden.

Offenbar fand in dem gewählten deuterierten Lösungsmittel eine sukzessive Substitution der Bromidoliganden statt, die auch bereits bei anderen in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten Nickel(II)-Bromidokomplexen beobachtet wurde (unveröffentlichte Ergebnisse). Zukünftige Untersuchungen sollen Aufschluss über den Mechanismus der beobachteten Substitution liefern, deren genauere Betrachtung im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich war.

3.2.3.2 $[\text{NiX}_2(\mathbf{LIII})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)

Das ^1H und das ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{NiCl}_2(\mathbf{LIII})]$ (**18**) ist in Abbildung 3.2.14 dargestellt. Die Integration des ^1H -NMR-Spektrums ergibt das erwartete Intensitätsverhältnis

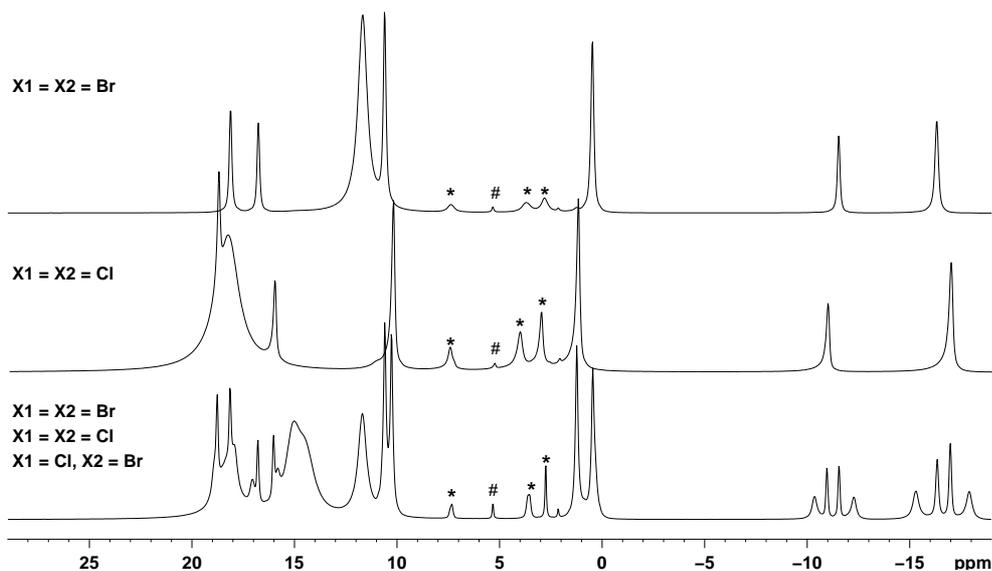


Abbildung 3.2.13. Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **17** in CD_2Cl_2 direkt nach Herstellung der NMR-Probe (oben) und nach einem halben Jahr (unten) mit dem ^1H -NMR-Spektrum von **16** in CD_2Cl_2 (Mitte). * bezeichnet Spuren von nicht koordiniertem Liganden und # das Lösungsmittelsignal (200.13 MHz).

von 3:1 für die Methyl- und die aromatischen Protonen. Im Gegensatz zu den Nickel(II)-Komplexen des Liganden **LII** sind die Guanidinreste in **18** bereits bei Raumtemperatur im Bezug auf die NMR-Zeitskala starr und es werden vier verschiedene Resonanzen für die Methylgruppen beobachtet. Mit den sechs Resonanzen der Intensität 1, verursacht vom Biaryl-Rückgrat des Bisguanidins, stimmen die Signalintensitäten mit der Gesamtzahl von 36 Protonen im Molekül und der C_2 -Symmetrie der Verbindung **18** überein. Die Elektron-Kern-Wechselwirkungen mit ihrem charakteristischen Einfluss auf das NMR-Spektrum paramagnetischer Verbindungen ermöglichte, wie bereits bei den $[\text{NiX}_2(\text{LII})]$ -Komplexen in Kapitel 3.2.3.1 geschehen, die Zuordnung der aromatischen Protonen. Die Dipol-Wechselwirkung, welche hauptsächlich für die Signalverbreiterung verantwortlich ist, nimmt sehr schnell mit dem räumlichen Abstand zwischen paramagnetischen Zentrum und betrachteten Atomkern ab. Deshalb wurde das stark verbreiterte Signal mit der relativen Intensität 1 bei 0.34 ppm den Protonen H2/12 zugewiesen, die sich jeweils in ortho-Position zum Guanidinrest befinden und unter den Protonen des Aromaten dem Nickelatom am nächsten sind. Die Resonanzen der Protonen H2/12 erfahren eine negative Fermi-Kontakt-Verschiebung in den Hochfeldbereich, weshalb durch Spinpolarisation die Resonanzsignale der benachbarten Kerne H3/13 im Tieffeldbereich des Spektrums zu finden sind, genauso wie alle weiteren Protonen des Binaphthalinrings, die ebenfalls eine ungerade Anzahl von Bindungen vom paramagnetischen Zentrum entfernt sind. Der Peak bei 21.77 ppm kann

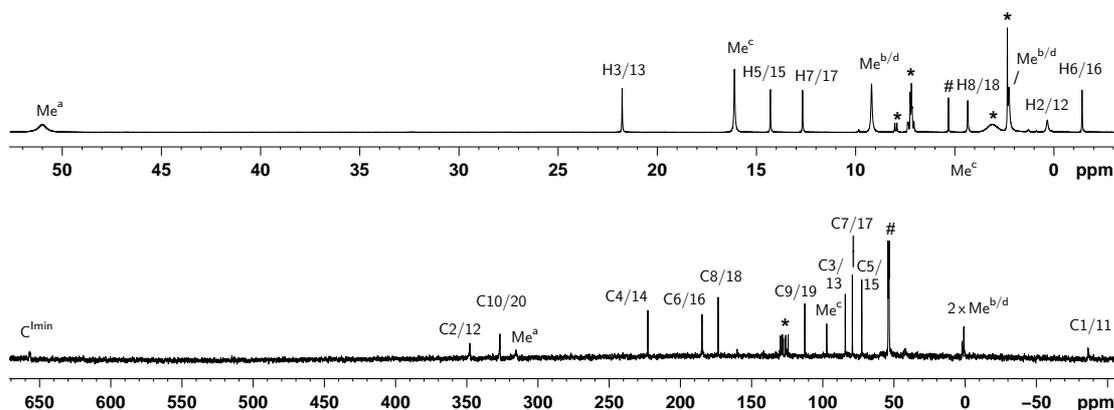


Abbildung 3.2.14. ^1H -NMR-Spektrum (oben, 600.13 MHz) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten, 150.91 MHz) von $[\text{NiCl}_2(\mathbf{LIII})]$ (**18**). * bezeichnet Spuren von nicht koordiniertem Liganden und # das Lösungsmittelsignal (CD_2Cl_2 , 22°C).

aufgrund seiner Kopplung im H,H-COSY-Spektrum mit den Kernen H2/12 den Protonen H3/13 zugeordnet werden. Die zwei anderen Signale mit einer positiven Fermi-Kontakt-Verschiebung bei 14.30 und 12.68 ppm wurden von den Protonen H5/15 und H7/17 verursacht. In diesem Fall gelang die Unterscheidung auch mittels H,H-COSY-Spektroskopie. Die Resonanzsignale von H5/15 koppelten nur mit den Signalen der nächsten benachbarten Protonen H6/16 bei -1.42 ppm, wohingegen von dem Signal der Protonen H7/17 Kreuzpeaks mit den Kernen H6/16 und H8/18 bei 4.35 ppm detektiert wurden.

In die Guanidinreste findet eine direkte Übertragung der Spindichte und keine Spinpolarisation statt. Alle vier Resonanzsignale der Methylgruppen von **18** sind wegen der verbleibenden positiven Elektronenspindichte in den Tieffeldbereich des Spektrums verschoben, unterscheiden sich aber erheblich in ihrer Linienbreite und dem Ausmaß ihrer Verschiebung. Das Signal mit der größten Tieffeldverschiebung bei 51.02 ppm besitzt die stärkste Temperaturabhängigkeit im Curie-Plot und die größte Halbwertsbreite. Daher müssen die verantwortlichen Protonen zu derjenigen Methylgruppe gehören, die dem paramagnetischen Zentrum am nächsten ist (Me^a). Diese Zuordnung konnte auch durch die Ergebnisse der DFT-Rechnungen bestätigt werden (siehe dazu Abschnitt 3.2.3.4 innerhalb dieses Kapitels). Zudem ermöglichen die Rechnungen die Zuweisung des Signals bei 16.11 ppm zur Methylgruppe Me^c . Da sich die Methylgruppen nur in ihrem räumlichen Abstand vom Nickelatom unterscheiden, ist für die Linienverbreiterung des Signals vor allem die dipolare Relaxation verantwortlich. Alle Verschiebungen der aromatischen Protonensignale und der Methylprotonensignale erfüllen im untersuchten Bereich eine lineare Abhängigkeit von T^{-1} gemäß dem Curie-Gesetz (siehe Abbildung 3.2.16 links).

Im ^{13}C -Spektrum werden insgesamt fünfzehn Signale detektiert, von denen im pro-

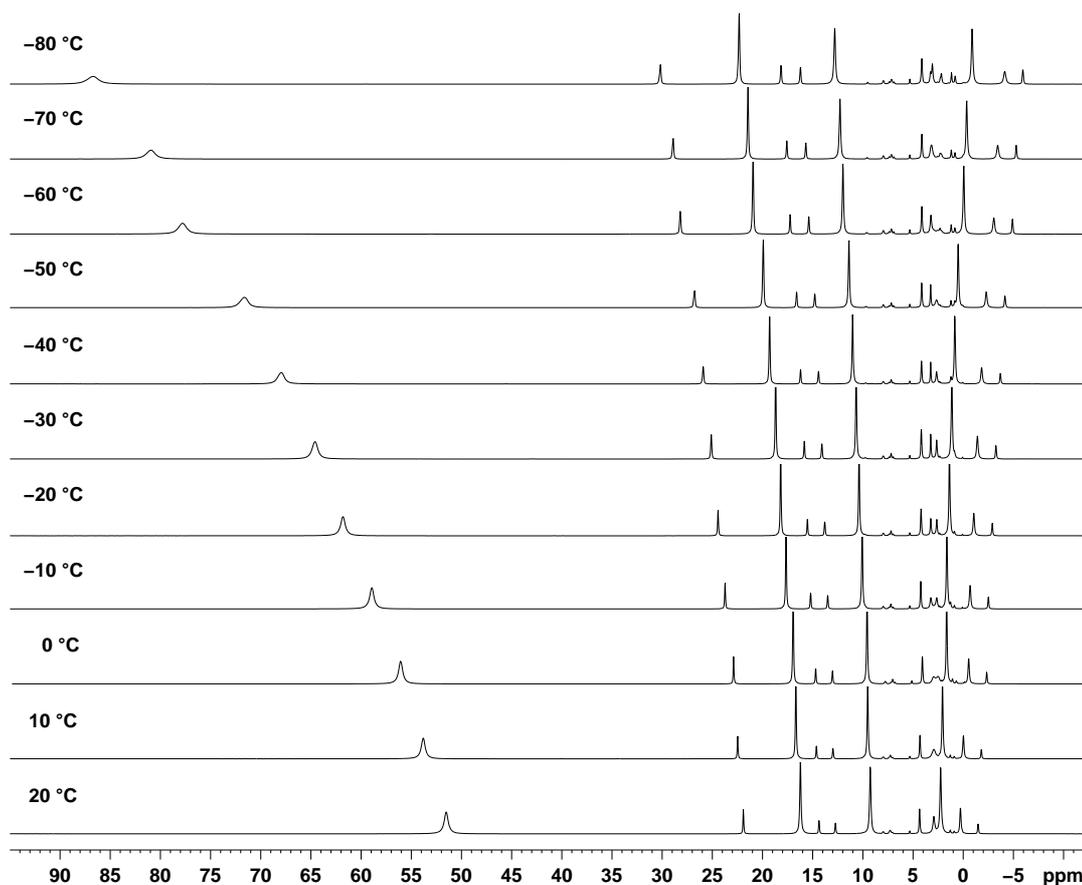


Abbildung 3.2.15. VT- ^1H -NMR-Spektren von $[\text{NiCl}_2(\text{LIII})]$ (**18**) (CD_2Cl_2 , 200.13 MHz).

tonengekoppelten ^{13}C -Spektrum die sechs erwarteten, gut erkennbaren Dubletts der CH-Gruppen mit Kopplungskonstanten zwischen 156 und 160 Hz beobachtet werden. Die Kohlenstoffatome des aromatischen Rings unterliegen ebenso wie die aromatischen Protonen der Spindichteübertragung durch Spinpolarisation, was eine alternierende Fermi-Kontakt-Verschiebung aneinander gebundener Kerne zur Folge hat. Dadurch konnten die Resonanzen im Tieffeldbereich bei 347.86, 184.83 und 173.53 ppm den Atomen C2/12, C6/16 und C8/18 zugeordnet werden. Die Resonanzen im Hochfeldbereich bei 84.24, 79.26 und 72.65 ppm stammen von C3/13, C7/17 und C5/15. Die quartären Kohlenstoffatome des Binaphthalinrings C10/20, C4/14, C9/19 und C1/11 werden bei 326.77, 222.86, 112.65 und -86.23 ppm detektiert. Wie schon bei den $[\text{NiX}_2(\text{LII})]$ -Komplexen **16** und **17** wird das am stärksten tieffeldverschobene Signal bei 657.06 ppm von den quartären Imin-Kohlenstoffatomen in **18** verursacht. Im protonengekoppelten Spektrum ist bei drei von vier Methylgruppensignalen eine Feinstruktur erkennbar. Nur das Signal bei 315.66 ppm ist sehr stark verbreitert und die Feinstruktur ist nicht aufgelöst. Die

$^1J_{C-H}$ -Kopplungskonstante des Methylgruppensignals bei 97.27 ppm weist einen Wert von 136 Hz auf und liegt im zu erwartenden Bereich für CH_3 -Gruppen mit einem elektro-negativen Substituenten.^[200] Eine Zuordnung der zwei vorgestellten und am weitesten tieffeldverschobenen Methylresonanzen zu den Gruppen Me^a und Me^c ($C^{23/30}$ und $C^{24/27}$) gelang mithilfe der durchgeführten DFT-Rechnungen (siehe dazu Abschnitt 3.2.3.4 innerhalb dieses Kapitels). Die zwei Quartetts der Resonanzen bei 2.17 und 0.99 ppm überlagern sich, weshalb eine Bestimmung der Kopplungskonstanten nicht möglich war.

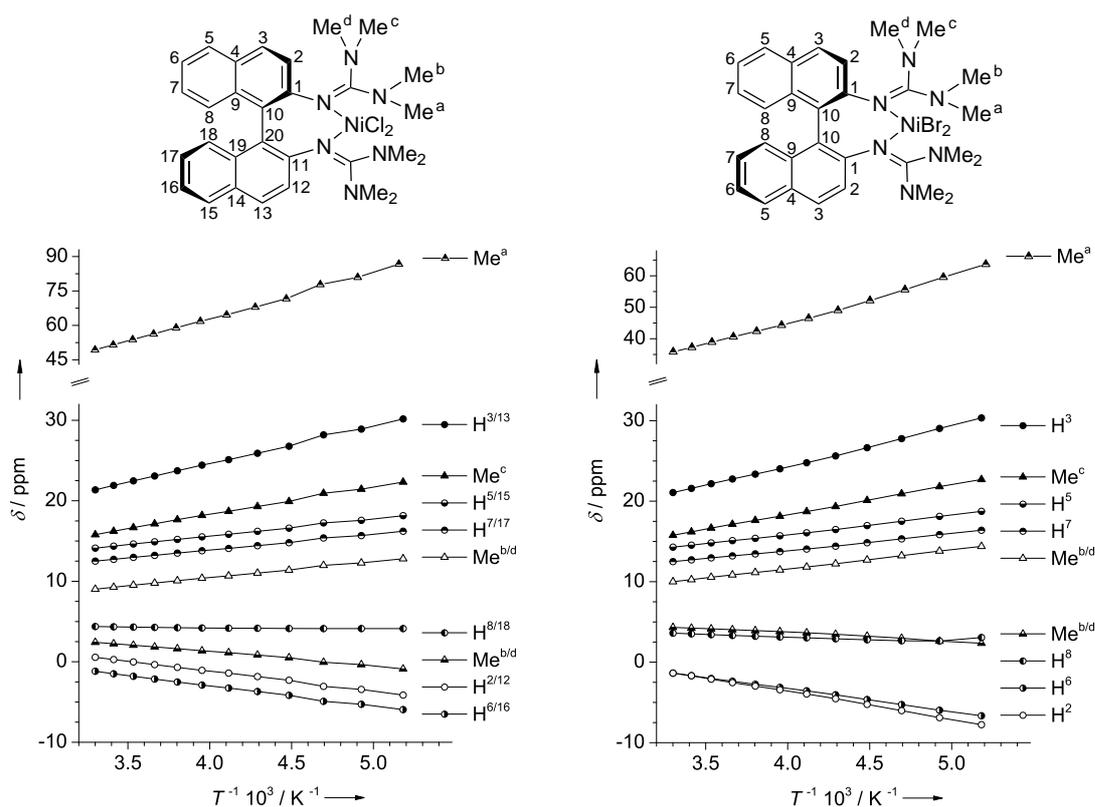


Abbildung 3.2.16. Curie-Plot der 1H -NMR-Resonanzen von $[NiCl_2(\mathbf{LIII})]$ (**18**, links) und $[NiBr_2(\mathbf{LIII})]$ (**19**, rechts) mit der entsprechenden Nummerierung der Atome.

Das 1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum des Nickel(II)-Komplexes $[NiBr_2(\mathbf{LIII})]$ (**19**) bei Raumtemperatur sind in Abbildung 3.2.17 dargestellt und die Protonen-Spektren der dazugehörigen VT-Messreihe sind in Abbildung 3.2.18 gezeigt. In den aufgenommenen Spektren konnten alle erwarteten Signale beobachtet werden und die Zuordnung erfolgte gemäß der im vorherigen Abschnitt durchgeführten Signalzuordnung für den Chloridokomplex **18**. Wie bei den biphenylbasierten Komplexen **16** und **17** sind auch im Falle der binaphthalinbasierten Komplexe **18** und **19** die Unterschiede zwischen den Spektren der Chlorido- und der Bromido-Verbindung minimal, weshalb im Folgenden die Ergebnisse der NMR-Analyse

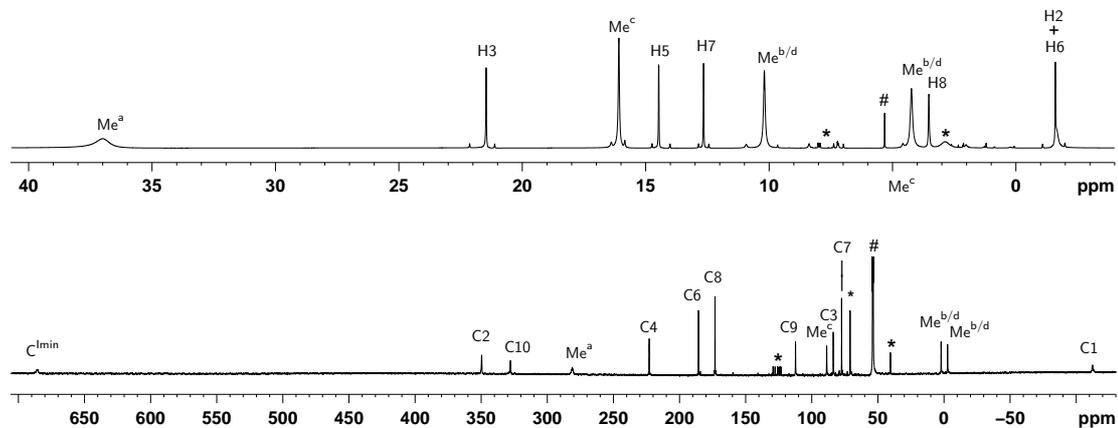


Abbildung 3.2.17. ¹H-NMR-Spektrum (oben, 600.13 MHz) und ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (unten, 150.91 MHz) von [NiBr₂(LIII)] (19). * bezeichnet Spuren von nicht koordiniertem Liganden und # das Lösungsmittelsignal (CD₂Cl₂, 22 °C).

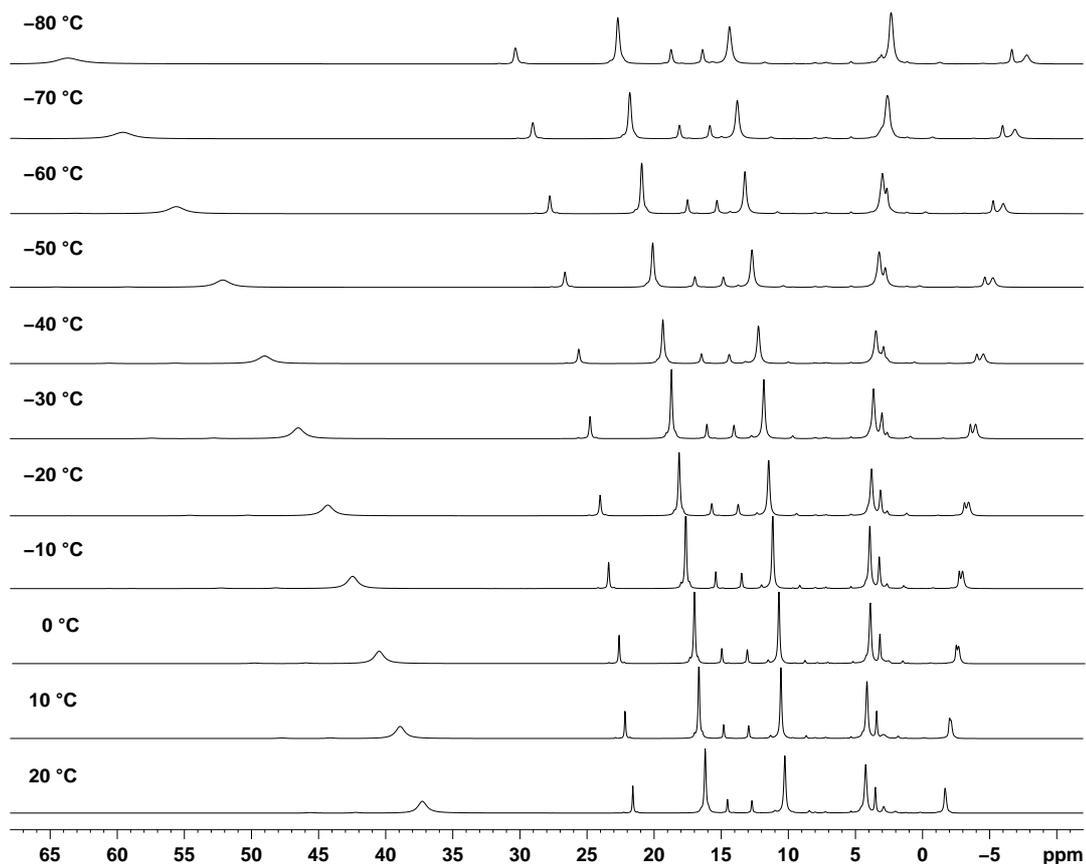


Abbildung 3.2.18. VT-¹H-NMR-Spektren von [NiBr₂(LIII)] (19) (CD₂Cl₂, 200.13 MHz).

nur kurz diskutiert werden. Die vollständige NMR-Signalzuordnung von **19** kann dem Experimentellen Teil entnommen werden. Im ^1H -NMR-Spektrum werden insgesamt 9 Signale für die Methyl- und die aromatischen Protonen mit der relativen Intensitätsverteilung von 3:1:3:1:1:3:3:1:2 beobachtet, wobei das Signal bei -1.60 ppm mit der Intensität zwei von den aromatischen Protonen H2 und H6 verursacht wird, die bei Raumtemperatur die gleiche chemische Verschiebung besitzen. Die T^{-1} -Abhängigkeit der ^1H -Resonanzen ist mit denen von **18** vergleichbar. Lediglich das am weitesten tieffeldverschobene Methylprotonensignal bei 37.00 ppm des Nickel(II)-Komplexes **19** reagiert weniger empfindlich auf Temperaturänderungen (siehe Abbildung 3.2.16 rechts) und erfährt bereits bei Raumtemperatur eine kleinere Fermi-Kontakt-Verschiebung als das entsprechende Signal des Chloridokomplexes **18** (37.00 statt 51.02 ppm). Dieser Unterschied wurde auch bei den $[\text{NiX}_2(\text{LII})]$ -Komplexen **16** und **17** beobachtet. Ebenfalls analog zu **18** wurden die zwei Methylprotonenresonanzen der Verbindung **19** bei 37.00 und 16.09 ppm anhand der DFT-Rechnungen Me^a und Me^c zugewiesen.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnten alle, wegen der C_2 -Symmetrie des Moleküls **19** erwarteten, fünfzehn Resonanzen detektiert werden. Im ^1H -gekoppelten ^{13}C -Spektrum wurden Dubletts der CH-Gruppen mit Kopplungskonstanten zwischen 154 und 160 Hz und drei der vier möglichen Quartetts der Methyl-Kohlenstoffatome detektiert. Die $^1J_{\text{C-H}}$ -Kopplungskonstanten der Methylgruppenresonanzen mit aufgelöster Feinstruktur bei -2.70 , 2.20 und 88.71 ppm betragen 126 , 130 und 137 Hz. Die ^{13}C -Resonanz der vierten Methylgruppe erscheint im protonengekoppelten Spektrum als breites Signal bei 281.05 ppm und wurde aufgrund der starken Tieffeldverschiebung und Signalverbreiterung der Methylgruppe in nächster räumlicher Nähe zum Metallatom zugeordnet (Me^a , C^{14}). Die in Abschnitt 3.2.3.4 diskutierten DFT-Rechnungen stützen diese Zuordnung und ermöglichen ebenso die Zuordnung des Signals bei 88.71 ppm zu Me^c (C^{13}).

3.2.3.3 $[\text{Ni}(\text{LV})_3]\text{Cl}_2$ und $[\text{Ni}(\text{LVI})_3]\text{Cl}_2$

Die unterschiedliche Koordinationsgeometrie der oktaedrischen Nickel(II)-Komplexe zeigt sich auch deutlich in den NMR-Spektren der Verbindungen. In Abbildung 3.2.19 sind die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von $[\text{Ni}(\text{LV})_3]\text{Cl}_2$ (**20**, links) und $[\text{Ni}(\text{LVI})_3]\text{Cl}_2$ (**21**, rechts) dargestellt. Aufgrund der großen Entfernung der Guanidinreste vom paramagnetischen Zentrum sind die zugehörigen Protonen in beiden Komplexen einer sehr viel geringeren Spindichte ausgesetzt als die Bipyridinprotonen. So liegen ihre Resonanzsignale im typischen Verschiebungsbereich diamagnetischer Bisguanidinkomplexe und ihre Zuordnung gelang mithilfe von $^1J_{\text{C,H}}$ -Korrelationsspektren. Des Weiteren zeigen die Resonanzsignale der Methylgruppen in **20** beziehungsweise der Methyl- und der Methylengruppen in **21**

Tabelle 3.2.4. Chemische Verschiebung δ ausgewählter Resonanzen der oktaedrischen Nickel(II)-Komplexe $[\text{Ni}(\text{LV})_3]\text{Cl}_2$ (**20**) und $[\text{Ni}(\text{LVI})_3]\text{Cl}_2$ (**21**) im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3 , 22°C).

NMR-Spektrum	$[\text{Ni}(\text{LV})_3]\text{Cl}_2$		$[\text{Ni}(\text{LVI})_3]\text{Cl}_2$	
	Me		Me	CH_2
	ppm		ppm	ppm
^1H (600.13 MHz)	2.77	2.67	4.01 , 3.64	
^{13}C (150.90 MHz)	41.91	37.79 , 36.93	48.63 , 49.11	

bei VT- ^1H -NMR-Messungen auch nicht die für paramagnetische Verbindungen charakteristische lineare T^{-1} -Abhängigkeit der chemischen Verschiebung. Ihre δ -Werte im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur sind in Tabelle 3.2.4 aufgelistet. In Verbindung **20** sind alle Methylgruppen NMR-spektroskopisch äquivalent und es wird ein gemittelt Signal der ^1H - und der ^{13}C -Kerne detektiert. Für Verbindung **21** wird eine Aufspaltung der Methylenresonanzen des zyklischen Guanidins im ^1H - und im ^{13}C -NMR-Spektrum in jeweils zwei Signale beobachtet. Die Methylgruppen verursachen im ^{13}C -NMR-Spektrum ebenfalls zwei Resonanzen und im Protonenspektrum ist ein breites, gemittelt Signal zu sehen.

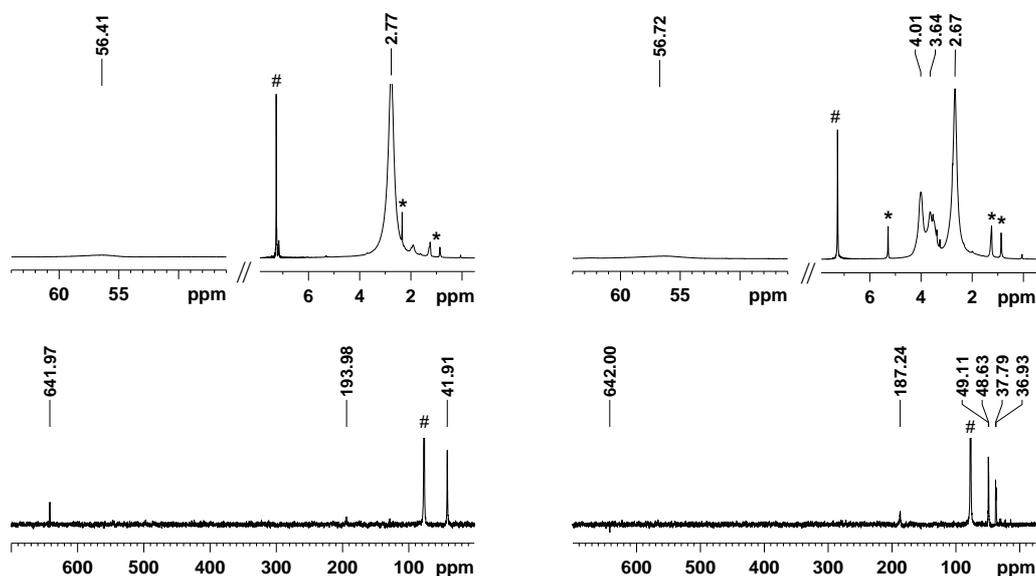


Abbildung 3.2.19. ^1H -NMR-Spektrum (oben, 600.13 MHz, 22°C) und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten, 150.91 MHz, 22°C) von $[\text{Ni}(\text{LV})_3]\text{Cl}_2$ (**20**, links) und $[\text{Ni}(\text{LVI})_3]\text{Cl}_2$ (**21**, rechts). * bezeichnet Spuren der verwendeten Lösungsmittel und # das Signal von CDCl_3 .

Die aromatischen Protonen unterliegen wegen ihrer Nähe zum Metallzentrum einer sehr schnellen Relaxation und es sind keine gut aufgelösten Signale im ^1H -NMR-Spektrum sichtbar. Bei 56.41 für **20** und 56.72 ppm für **21** ist lediglich ein sehr stark verbreitertes Signal zu sehen, dessen chemische Verschiebung die typische Temperaturabhängigkeit aufweist. Eine verlässliche Integration des Signals ist bei beiden Komplexen nicht möglich und es werden auch keine Kopplungen in H,H- und C,H-Korrelationsspektren beobachtet. Dadurch kann nicht abschließend bestimmt werden, von welchem und von wie vielen Protonen das Signal stammt, wobei vermutlich auch nicht alle Resonanzen detektiert wurden.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten neben den Signalen der Guanidinreste zwei weitere Signale bei 641.97 und 193.98 ppm für **20** und bei 642.00 und 187.24 ppm für **21** auf. Um die Konstitution der zugehörigen C-Atome bestimmen zu können wurden protonengekoppelte ^{13}C -Spektren der Verbindungen aufgenommen. Allerdings resultieren für jeweils beide Resonanzsignale Singulets. Diese können von quartären C-Atomen, aber auch von den C-Atomen des Bipyridinrings verursacht werden, die an ein H-Atom gebunden sind, vorausgesetzt die Kopplung mit ^1H -Kernen und die daraus folgende Multiplett-Aufspaltung wird durch schnelle Relaxationsprozesse verhindert. Auch in diesem Fall war keine eindeutige Zuordnung der Signale möglich.

3.2.3.4 Vergleich der experimentell bestimmten chemischen Verschiebung mit den berechneten Werten

In Kapitel 2.3.3 wurde gezeigt, dass sich die beobachtete chemische Verschiebung der Kernresonanzen paramagnetischer Verbindungen aus dem Orbitalterm δ_{orb} und dem Hyperfeinterm δ_{HF} zusammensetzt. Zur Bestimmung der theoretisch erwarteten chemischen Verschiebung kann der Beitrag des Hyperfeinterms mittels DFT-Rechnungen ermittelt werden. Hierbei wird zunächst davon ausgegangen, dass der Anteil der dipolaren Wechselwirkungen zur chemischen Verschiebung δ_{dip} vernachlässigbar und der Fermi-Kontakt-Term dominant ist, wodurch sich Gleichung 2.3.19 und der Hyperfeinterm zu $\delta_{HF} \approx \delta_{con}$ vereinfacht.

Nach vorausgehender Strukturoptimierung der Nickel(II)-Komplexe **16** bis **19** konnten die Spindichten $\rho_{\alpha\beta}$ an den einzelnen Kernen im Molekül berechnet werden. Diese wurden direkt in Gleichung 2.3.20 eingesetzt und ergaben mit $S = 1$ und der NMR-Messtemperatur T den Beitrag der Fermi-Kontakt-Verschiebung $\delta_{con,calc}$ zur chemischen Verschiebung des betrachteten Kerns. Für den Beitrag des diamagnetischen Orbitalterms wurden die entsprechenden Werte der chemischen Verschiebung der protonierten Liganden **LII** und **LIII** als diamagnetisches Modellsystem verwendet. Gemäß Gleichung 3.2.1 und 3.2.2 resultierten dann die theoretisch zu erwartenden chemischen Verschiebungen δ^{calc} der Verbindungen **16** bis **19**.

$$\delta^{calc} = \delta_{con,calc}^{[NiX_2(LII)]} + \delta_{orb}^{[(LII)H]^+} \quad (3.2.1)$$

$$\delta^{calc} = \delta_{con,calc}^{[NiX_2(LIII)]} + \delta_{orb}^{[(LIII)H]^+} \quad (3.2.2)$$

Abbildung 3.2.20 zeigt den Vergleich der berechneten und gemessenen ^{13}C -Resonanzen der Komplexe $[\text{NiCl}_2(\text{LII})]$ (**16**, links) und $[\text{NiBr}_2(\text{LII})]$ (**17**, rechts) und in Abbildung 3.2.21 ist der Vergleich der berechneten und gemessenen ^{13}C -Resonanzen der Komplexe $[\text{NiCl}_2(\text{LIII})]$ (**18**, links) und $[\text{NiBr}_2(\text{LIII})]$ (**19**, rechts) dargestellt. Bei allen Verbindungen resultiert im Allgemeinen eine sehr gute Korrelation der Werte, was die Interpretation der NMR-Messdaten aus den Kapiteln 3.2.3.1 und 3.2.3.2 zusätzlich absichert.

Abweichungen von den theoretischen Ergebnissen treten insbesondere bei den ^{13}C -Kernen auf, die sich in nächster Nähe zum paramagnetischen Zentrum befinden. So wird möglicherweise durch eine Delokalisation des SOMOs auf die dem Nickelatom nahe stehenden Kerne ein erheblicher Beitrag zur chemischen Verschiebung geleistet, der bei der Berechnung nicht berücksichtigt werden kann. Außerdem werden bei Anwendung der Gleichung 3.2.1 bzw. 3.2.2 die Beiträge der dipolaren Wechselwirkung durch die vorausgehende Näherung $\delta_{HF} \approx \delta_{con}$ nicht impliziert. Aufgrund ihrer starken Abstandsabhängigkeit sind diese Beiträge aber für Kerne mit kleinem *through-space*-Abstand zum paramagnetischen Zentrum relevant und können nicht mehr vernachlässigt werden. Demzufolge wird die chemische Verschiebung der Imin-Kohlenstoffatome, die durchschnittlich 3.0 \AA vom Nickelatom entfernt sind, bei den DFT-Rechnungen für alle vier Komplexe systematisch als zu gering eingeschätzt.

Abbildung 3.2.20 ist zu entnehmen, dass die quartären Kohlenstoffatome innerhalb des aromatischen Systems (C1/12 und C6/7) der $[\text{NiX}_2(\text{LII})]$ -Komplexe (**16** und **17**) ebenfalls teilweise von der Ausgleichsgeraden abweichen, wenn auch nur geringfügig. Die experimentell gefundenen chemischen Verschiebungen der restlichen aromatischen Kohlenstoffatome hingegen werden sehr gut durch die Ergebnisse der DFT-Rechnungen wiedergegeben.

Beim Vergleich der berechneten mit den gemessenen Werten der $[\text{NiX}_2(\text{LIII})]$ -Komplexe (**18** und **19**) in Abbildung 3.2.21 zeigen die quartären Kohlenstoffatomen C10/20, durch die die Naphthalineinheiten verbunden sind, eine etwas schlechtere Übereinstimmung. Die berechneten Spindichten liefern auch hier konsequent einen kleineren Wert für δ^{calc} in ppm als im Experiment beobachtet wird. Ebenso ergibt sich für die Verschiebung einer Methylgruppe in der Theorie in **18** ein um $\Delta\delta = 85 \text{ ppm}$ und in **19** ein um $\Delta\delta = 62 \text{ ppm}$ kleinerer Wert. Auf die Zuordnung dieses Signals zur Methylgruppe Me^a , die von allen Methylgruppen dem Nickelatom räumlich am nächsten ist, wird weiter unten noch eingegangen.

Die Spindichteverteilung innerhalb der Chlorido- und der Bromidokomplexe ist nahezu

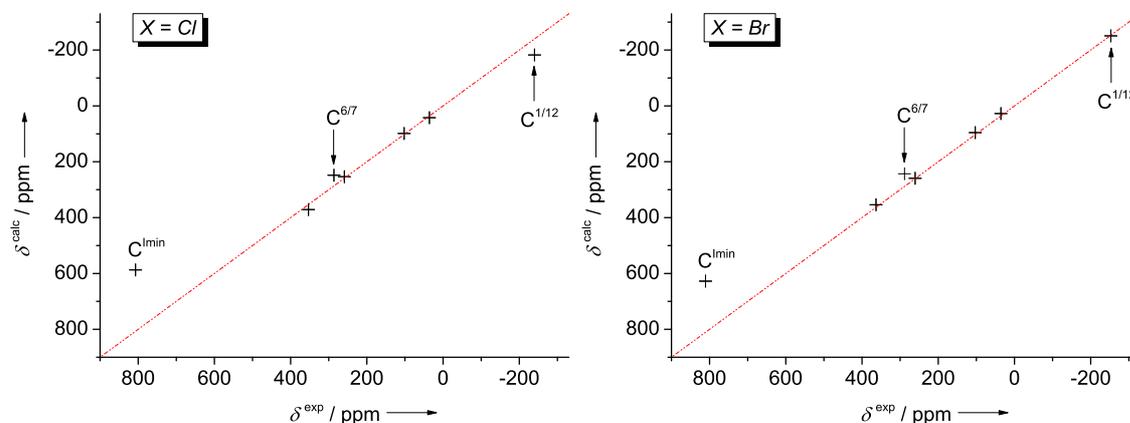


Abbildung 3.2.20. Korrelation zwischen berechneten (δ^{calc}) und gemessenen (δ^{exp}) chemischen Verschiebungen der $[\text{NiX}_2(\text{LII})]$ -Komplexe (**16**, links und **17**, rechts) im ^{13}C -NMR-Spektrum. Die Resonanzsignale der Methyl- und Methylenresonanzen konnten nicht detektiert werden (CD_2Cl_2 , 150.91 Hz, 295 K).

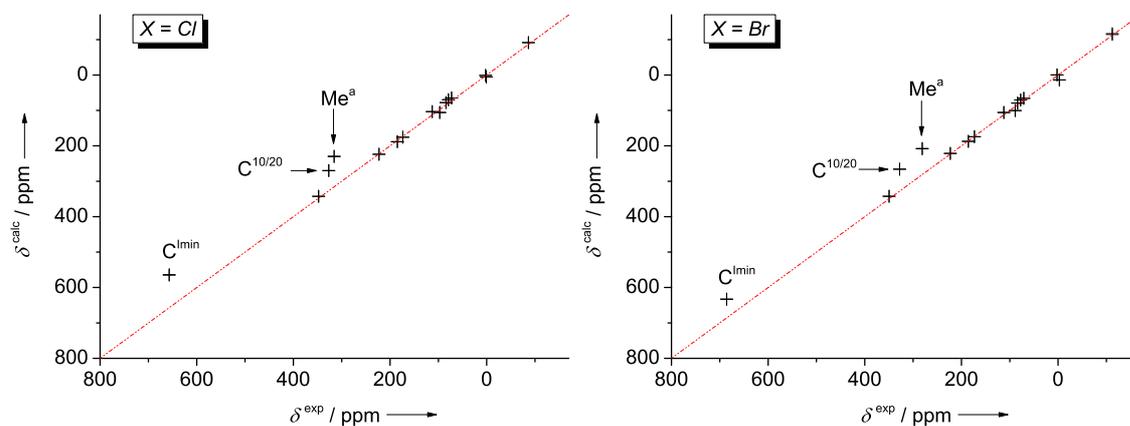


Abbildung 3.2.21. Korrelation zwischen berechneten (δ^{calc}) und gemessenen (δ^{exp}) chemischen Verschiebungen der $[\text{NiX}_2(\text{LIII})]$ -Komplexe (**18**, links und **19**, rechts) im ^{13}C -NMR-Spektrum. Alle Resonanzsignale sind gut erkennbar (CD_2Cl_2 , 150.91 Hz, 295 K).

identisch, weswegen in Abbildung 3.2.22 nur die Spindichteverteilung innerhalb der Verbindungen **16** und **18** dargestellt ist. Es ist ersichtlich, dass ein Großteil der Spindichte auf dem Nickelatom und den Halogenidliganden lokalisiert ist. Nennenswerte Beiträge befinden sich auch an den Donorstickstoffatomen sowie an den Imin-Kohlenstoffatomen. In geringerem Ausmaß ist die Spindichte im aromatischen System lokalisiert, wobei die Alternation des Spindichtevorzeichens innerhalb dieses Systems deutlich zu erkennen ist.

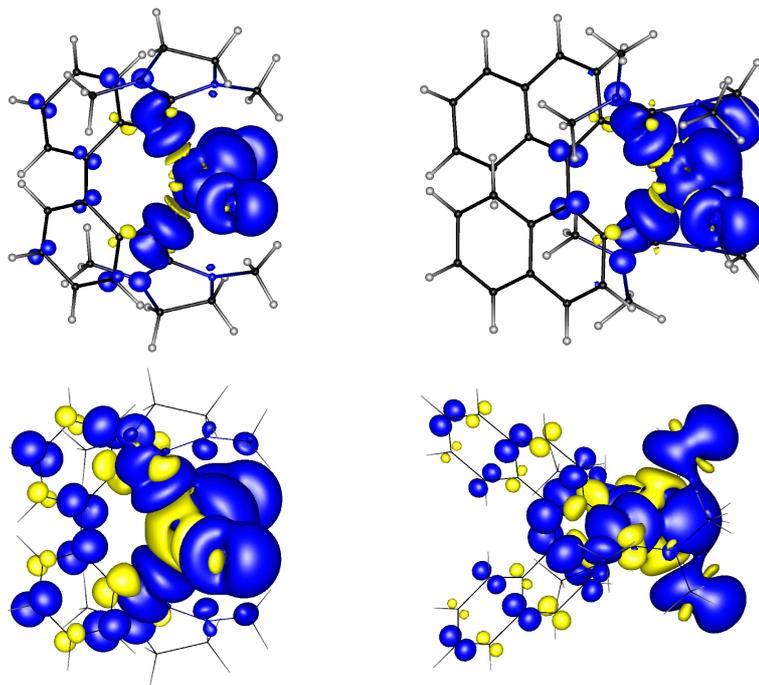


Abbildung 3.2.22. Graphische Darstellung der berechneten Spindichte in den Chloridokomplexen **16** und **18** (Isovalue = 0.001 au, oben und 0.0003 au, unten; B3LYP/def2-TZVPP).

Die Korrelation der $^1\text{H-NMR}$ -Daten ist insgesamt schlechter. Ein Grund hierfür ist, dass die Position der Wasserstoffatome im Molekül durch die Röntgenstrukturanalyse, auf deren Ergebnissen die Spindichteberechnung basiert, nicht genau bestimmt werden kann. Des Weiteren können natürlich dynamische Prozesse in Lösung, wie die Äquivalenz der drei Wasserstoffatome einer Methylgruppe, nicht beschrieben werden. Folglich gehen aus der Berechnung der Spindichte und des Fermi-Kontakt-Terms für die Protonen einer Methylgruppe drei verschiedene und für die Protonen einer Methylengruppe (in den Verbindungen **16** und **17**) zwei verschiedene Werte hervor. Für einen Vergleich mit den experimentell erhaltenen Daten wird aus diesem Grund jeweils das arithmetische Mittel der berechneten Werte verwendet. Die berechneten Werte werden durch dieses Vorgehen zwar möglicherweise zusätzlich fehlerbehaftet, dennoch zeichnet sich eine ausreichend gute Übereinstimmung ab, die weitere Zuordnungen ermöglicht.

Im Fall der Methylgruppen und der Methylengruppen der Guanidinreste in den Komplexen **16** und **17** stehen für einen Vergleich sogar lediglich die ^1H -NMR-Werte zur Verfügung. Im ^{13}C -NMR-Spektrum konnten keine Resonanzen der CH_2 - und CH_3 -Gruppen detektiert werden. So bestätigt der Vergleich mit den berechneten Fermi-Kontakt-Termen eine in Kapitel 3.2.3.1 geäußerte Vermutung. Das bei tiefen Temperaturen weiter tieffeldverschobene Signal stammt von derjenigen Methylgruppe, die dem Metallatom räumlich näher ist (Me^a bzw. C17/22 in **16** und C16/22 in **17**). Demnach gehört das Signal, welches bei Temperatureniedrigung in den diamagnetischen Bereich des Spektrums verschoben wird, zu den Protonen der Methylgruppe Me^b (C16/21 in **16** und C17/21 in **17**).

In der theoretischen Betrachtung erfährt die Protonenresonanz der Methylengruppe, die gemäß der Röntgenstrukturanalyse dem paramagnetischen Zentrum näher ist (C15/20 in **16** und C14/20 in **17**) eine positive Fermi-Kontakt-Verschiebung. Einer negativen Fermi-Kontakt-Verschiebung unterliegt die Resonanz der weiter entfernten CH_2 -Gruppe (C14/19 in **16** und C15/19 in **17**). Eine vergleichbare Dispersion der Methylenresonanzen wird im Experiment bei Raumtemperatur ebenfalls beobachtet. Werden die Signale entsprechend der DFT-Analyse zugeordnet, ist nur die relative Korrelation der Werte gut, also die Reihenfolge der Signale sowie ihr Abstand voneinander. Die absoluten Werte hingegen stimmen zum Teil sehr schlecht überein. Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen bei tiefen Temperaturen ist leider nicht geeignet um diese Zuordnung zu bekräftigen, da das Verhalten der ^1H -Resonanzen und somit der dynamischen Prozesse der CH_2 -Gruppe bei Temperatureniedrigung nicht zufriedenstellend durch die berechneten Verschiebungen wiedergegeben wird. Somit kann die getroffene Zuordnung nicht endgültig bestätigt werden, sie wird aber als sehr wahrscheinlich angenommen.

Die Signale der Methylresonanzen der Verbindungen $[\text{NiCl}_2(\text{LIII})]$ und $[\text{NiBr}_2(\text{LIII})]$ (**18** und **19**) konnten mithilfe der DFT-Rechnungen nur teilweise zugewiesen werden. So wurde auch hier die Vermutung bestätigt, dass das im ^1H - und ^{13}C -NMR Spektrum jeweils am weitesten tieffeldverschobene Signal, welches auch die stärkste Linienverbreiterung erfährt, von der Methylgruppe Me^a (C23/30 in **18** und C14 in **19**) verursacht wird. Diese befindet sich in nächster räumlicher Nähe zum paramagnetischen Zentrum, wie anhand der Röntgenstrukturanalyse gezeigt wurde. Des Weiteren gelang die Zuordnung der Methylresonanz, die in allen Spektren die zweitgrößte Tieffeldverschiebung besitzt, zur Methylgruppe Me^c (C24/27 in **18** und C13 in **19**). Die zwei verbleibenden Methylgruppensignale konnten bei beiden $[\text{NiX}_2(\text{LIII})]$ -Komplexen auch mittels der durchgeführten DFT-Rechnungen nicht zuverlässig differenziert werden. Sowohl die berechneten als auch die gemessenen Werte der ^{13}C -NMR-Spektren unterscheiden sich untereinander nur geringfügig, so dass die Wertepaare jeweils ausgetauscht werden können, ohne eine merkliche Verschlechterung der Korrelation zwischen Rechnung und Experiment herbeizuführen. Ein

Vergleich der berechneten und gemessenen ^1H -NMR-Resonanzen war angesichts der allgemein schlechten Korrelation der Werte zur Unterscheidung der Signale nicht aussagekräftig genug um eine bestimmte Zuordnung zu unterstützen.

3.2.4 Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften

Das magnetische Verhalten paramagnetischer Metallkomplexe wird maßgeblich durch deren elektronischen Grundzustand bestimmt. Das freie Nickel(II)-Ion besitzt mit $L = 3$ und $S = 1$ einen ^3F -Grundterm (^{2S+1}L) mit $(2L + 1)(2S + 1)$ -facher Entartung. Eine Koordination von Liganden an das Metallion führt zu einer Aufhebung der Entartung und somit zu veränderten magnetischen Eigenschaften (siehe Tabelle 3.2.5).

Tabelle 3.2.5. Berechnete effektive magnetische Momente für Ni^{2+} -Ionen in unterschiedlichen Umgebungen.^[201]

Koordinationsumgebung	μ_{eff} (ber.)
Freies Ni^{2+} -Ion mit $S = 1$, $L = 3$ und $\lambda_{SB} = 0$ ^[a]	$4.47 \mu_B$ ^[b]
Ni^{2+} -Ion im perfekt oktaedrischen Ligandenfeld mit $\lambda_{SB} = 0$	$2.83 \mu_B$ ^[b]
Ni^{2+} -Ion im oktaedrischen Ligandenfeld mit $\lambda_{SB} \neq 0$	$\sim 3.1 - 3.2 \mu_B$
Ni^{2+} -Ion im starken tetraedrischen Ligandenfeld mit $L = 1$ und $\lambda_{SB} = 0$	$3.16 \mu_B$
Ni^{2+} -Ion im starken tetraedrischen Ligandenfeld mit $L = 1$ und $\lambda_{SB} \neq 0$	$\sim 3.6 \mu_B$
Ni^{2+} -Ion im schwachen tetraedrischen Ligandenfeld mit $L = 1$ und $\lambda_{SB} \neq 0$	$\sim 4.1 \mu_B$

^[a] λ_{SB} = Spin-Bahn-Kopplungskonstante

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

Die Aufspaltung der Energieniveaus resultiert aus der Störung des zuvor wechselwirkungsfreien Atoms durch das Ligandenfeldpotential mit dem Operator \hat{H}_{LF} sowie aus der Elektron-Elektron-Abstoßung in der d-Schale mit \hat{H}_{ee} . Ist eine der beiden Störungen sehr viel größer als die andere, kann zwischen zwei Grenzfällen unterschieden werden. Bei Anwendung der Starkfeldnäherung wird zunächst die Wechselwirkung des Ligandenfeldes mit den d-Elektronen beim Aufspaltungsschema berücksichtigt, bei Anwendung der Schwachfeldnäherung zuerst die interelektronische Wechselwirkung. In beiden Fällen ergibt sich eine Aufspaltung des ^3F -Grundterms in die Terme $^3\text{T}_1$, $^3\text{T}_2$ und $^3\text{A}_2$ geordnet nach steigender Energie im tetraedrischen Ligandenfeld. Im oktaedrischen Ligandenfeld ist die Reihenfolge umgekehrt.^[147,202,203]

Für eine genaue Beschreibung der magnetischen Eigenschaften müssen zusätzlich die mögliche Störung durch Spin-Bahn-Kopplungen^[204] (\hat{H}_{SB}) und der Einfluss des angelegten Magnetfeldes (\hat{H}_M) einbezogen werden. Bei Aufspaltungen, die durch Spin-Bahn-Kopplungen verursacht werden, mischen sich Terme nicht nur gleicher, sondern auch unterschiedlicher Spinmultiplizität miteinander. Eine mögliche Folge dieser Kopplungen

mit Multiplettaufspaltungen ist die in Kapitel 2.3.2 vorgestellte Nullfeldaufspaltung und Abweichungen vom reinen Spinmagnetismus.

3.2.4.1 Durchführung und verwendete Formeln

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalysen und der pNMR-Spektren aus Kapitel 3.2.1 bis 3.2.3 belegten die *open-shell*-Elektronenkonfiguration mit $S = 1$ der synthetisierten Nickel(II)-Komplexe. Um einen tieferen Einblick in die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen zu erhalten, wurden sie mit einem SQUID-Magnetometer (SQUID = engl.: *Superconducting Quantum Interference Device*) untersucht. Hierzu wurde die pulverisierte Substanz in eine Gelatine kapsel eingepresst, welche in einem Kunststoffstrohhalm als Probenhalter befestigt wurde. In Abhängigkeit von der Temperatur T und dem angelegten äußeren Magnetfeld \vec{H} wurde die Änderung des magnetischen Flusses (*longMomentum*) und nicht der magnetische Fluss selbst während der Messung aufgezeichnet. Anhand der erhaltenen Daten kann die molare magnetische Suszeptibilität χ_{para}^m und die molare Magnetisierung M^m der Probe nach Gleichung 3.2.3 und Gleichung 3.2.4 bestimmt werden.

$$\chi_{para}^m = \frac{(\text{longMomentum})}{m/M \cdot H} - \chi_{dia}^m \quad (3.2.3)$$

$$M^m = \frac{(\text{longMomentum})}{m/M \cdot N_A \cdot \mu_B} \quad (3.2.4)$$

Der verwendete Wert für H in Gleichung 3.2.3 entspricht dem Betrag der Magnetfeldstärke \vec{H} in z-Richtung in der cgs-Einheit Oersted. Die Messdaten wurden anschließend um den diamagnetischen Beitrag der Gelatine kapsel und des Probenhalters korrigiert und der stoffspezifische diamagnetische Anteil der Probe selbst wurde mithilfe der Pascal-Konstanten abgezogen.^[150] Im Folgenden wird die auf diese Weise berechnete molare magnetische Suszeptibilität mit χ abgekürzt.

In $\chi T - T$ - und $(\chi - TIP)^{-1} - T$ -Diagrammen erfolgte die graphische Auswertung der Daten. Zur Bestimmung des g-Wertes, des axialen Nullfeldaufspaltungsparameters D , der Weiss-Konstante Θ_{CW} und des temperaturunabhängigen Paramagnetismus TIP war eine Regression an die gemessenen Daten notwendig. Hierzu wurde vom formalen axialen Spin-Hamilton-Operator für Nickel(II)-Komplexe mit $S = 1$ ausgegangen, der die erwarteten Spin-Spin-Wechselwirkungen berücksichtigt und sich aus dem Hamilton-Operator der Zeeman-Aufspaltung \hat{H}_{ZE} und der Nullfeldaufspaltung \hat{H}_{ZFS} zusammensetzt mit \mathbf{g} als g-Tensor und \mathbf{D} als D-Tensor (Gleichung 3.2.5).^[146,205,206]

$$\hat{H}_S = \hat{H}_{ZE} + \hat{H}_{ZFS} = \vec{S} \mathbf{g} \mu_B \vec{H} + \vec{S} \mathbf{D} \vec{S} \quad (3.2.5)$$

Die Energieeigenwerte können mithilfe des Eigenwert-Problems gelöst werden und ergeben unter Einsetzen in die Van Vleck-Gleichung (Gleichung 2.3.9) die molare magnetische Suszeptibilität der Probe. Für einkernige paramagnetische Systeme mit $S = 1$ wird nach Boča und unter der Annahme einer pulverförmigen Probe folgende Fit-Funktion erhalten:^[69,207]

$$\chi = \frac{2 N_A g^2 \mu_B^2}{3k (T - \Theta_{CW})} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{D}{kT}\right) + 2 \frac{kT}{D} \left[1 - \exp\left(-\frac{D}{kT}\right)\right]}{1 + 2 \exp\left(-\frac{D}{kT}\right)} + TIP \quad (3.2.6)$$

In Gleichung 3.2.6 wurden als zusätzliche Terme Θ_{CW} zur Beschreibung möglicher intermolekularer Wechselwirkungen und der TIP in Form eines additiven Beitrags eingefügt. Das effektive magnetische Moment μ_{eff} sowie χT werden nach Gleichung 3.2.7 durch lineare Regression der Messwerte im $(\chi - TIP)^{-1} - T$ -Diagramm berechnet.

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3k}{N_A \mu_B^2}} \cdot \sqrt{\chi T} \quad (3.2.7)$$

3.2.4.2 [NiBr₂(LII)] und [NiBr₂(LIII)]

In Abbildung 3.2.23 und 3.2.24 sind die Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessung der Bromidokomplexe **17** und **19** in einem Temperaturbereich von 2–300 K und bei einem äußeren angelegten Magnetfeld von 0.1 T dargestellt. Durch den vorgestellten Fit nach Gleichung 3.2.6 wurden die Werte für g , D , TIP und Θ_{CW} bestimmt, die in Tabelle 3.2.6 zusammengefasst sind. In dieser Tabelle sind ebenfalls die Werte der effektiven magnetischen Momente μ_{eff} und χT aufgelistet, die nach Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Curie-Weiss-Plot nach Gleichung 3.2.7 berechnet wurden.* Mit $\mu_{eff} = 3.49 \mu_B$ für **17** und $\mu_{eff} = 3.24 \mu_B$ für **19** bestätigen die Suszeptibilitätsmessungen den Spintriplett-Grundzustand der Verbindungen, wobei die Werte gut mit den in der Literatur gefundenen von – auch verzerrt – tetraedrisch koordinierten Nickel(II)-Komplexen übereinstimmen.^[208–211] Dabei lässt sich die große Abweichung von χT bei Raumtemperatur vom *Spin-only*-Wert ($S = 1$, $\chi T = 1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$) auf einen erheblichen Beitrag des Bahndrehmomentes zurückführen, was für Nickel(II)-Ionen in einer tetraedrischen Koordinationssphäre mit 3T_1 -Grundzustand zu erwarten ist.^[145,146]

Die Auftragung der inversen magnetischen Suszeptibilität gegen die Temperatur im Curie-Weiss-Plot zeigt eine lineare Temperaturabhängigkeit beider Verbindungen oberhalb von 20 K. Unterhalb von 15 K divergieren die Messkurven von der Ausgleichsgeraden und erreichen bei Temperaturen < 6 K einen minimalen Wert. Theoretisch können derartige

* Für die Darstellung des $(\chi - TIP)^{-1} - T$ -Diagramms wurde der aus dem $\chi T - T$ -Diagramm ermittelte TIP von den Messwerten abgezogen um direkt aus der Steigung μ_{eff} berechnen zu können und es gilt:^[146] $\frac{N_A \mu_B^2}{3k} = 0.12505$.

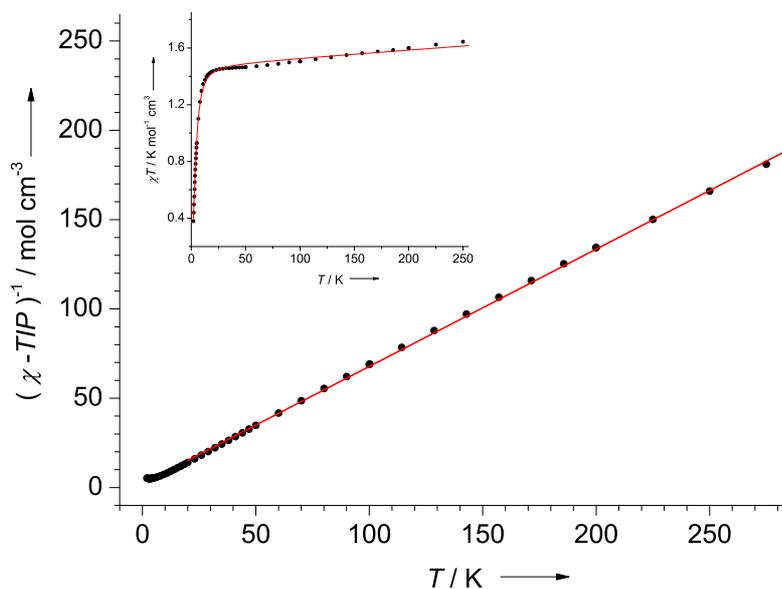


Abbildung 3.2.23. Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität $(\chi - TIP)^{-1}$ mit linearer Regression (—) und Temperaturabhängigkeit von χT (oben links) mit Fit (—) nach Gleichung 3.2.6 von 17 im Bereich von 20–300 K. Die Messung erfolgte bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 0.1 T.

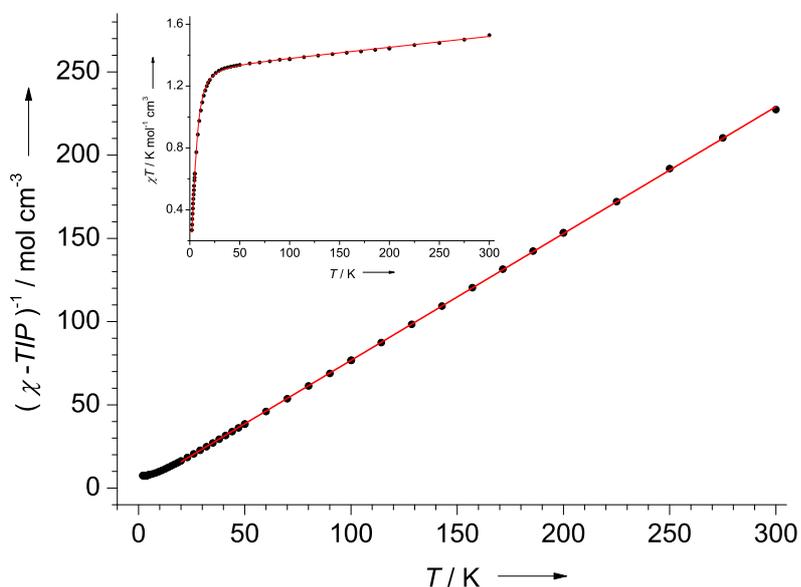


Abbildung 3.2.24. Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität $(\chi - TIP)^{-1}$ mit linearer Regression (—) und Temperaturabhängigkeit von χT (oben links) mit Fit (—) nach Gleichung 3.2.6 von 19 im Bereich von 20–300 K. Die Messung erfolgte bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 0.1 T.

Tabelle 3.2.6. Die berechneten magnetischen Parameter der Nickel(II)-Komplexe **17** und **19**. Nach Regression an das $\chi T - T$ -Diagramm nach Gleichung 3.2.6 wurden g , D , TIP und Θ_{CW} ermittelt und das effektive magnetische Moment μ_{eff} sowie die zugehörigen χT -Werte wurden durch lineare Regression des $(\chi - TIP)^{-1} - T$ -Diagramms erhalten (Abbildung 3.2.23 und 3.2.24).

	[NiBr ₂ (LII)] (17)	[NiBr ₂ (LIII)] (19)
μ_{eff} / μ_B	3.49	3.24
$\chi T / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{K}$	1.52	1.31
g	2.43	2.29
D / cm^{-1}	9.3	14.3
$TIP / 10^{-3} \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	0.56	0.70
Θ_{CW} / K	-0.29	-0.01

Abweichungen vom Curie-Weiss-Verhalten sowohl durch intermolekulare Wechselwirkungen als auch durch die Nullfeldaufspaltung verursacht werden. Bei den hier untersuchten Verbindungen werden sie vor allem der Nullfeldaufspaltung zugeschrieben, die auf der Spin-Bahn-Kopplung des 3T_1 -Grundzustands mit angeregten Zuständen basiert (Vgl. Abbildung 2.3.1). Die Röntgenstrukturanalyse belegte, dass die paramagnetischen Zentren in den mononuklearen Komplexen weit voneinander entfernt sind. Folglich sind die Verbindungen magnetisch verdünnt, weshalb nur schwache intermolekulare (anti-)ferromagnetische Wechselwirkungen zu erwarten sind.

Tatsächlich werden nur sehr kleine Weiss-Konstanten von -0.29K für **17** und -0.01K für **19** gefunden. Ihr Beitrag zur Abnahme von χT bei tiefen Temperaturen ist im Vergleich zur Nullfeldaufspaltung vernachlässigbar. Die Nullfeldaufspaltungsparameter D betragen 9.3cm^{-1} im biphenylbasierten Komplex **17** und 14.3cm^{-1} im binaphthalinbasierten Komplex **19**. Sie sind somit auch charakteristisch für Nickel(II)-Komplexe mit tetraedrischer Koordinationsgeometrie und erwartungsgemäß größer als die D-Werte der oktaedrischen Komplexe wie in Kapitel 3.2.4.3 gezeigt wird.^[205,211,212]

3.2.4.3 [Ni(LV)₃]Cl₂ und [Ni(LVI)₃]Cl₂

Die Ergebnisse der Suszeptibilitätsmessung in einem Temperaturbereich von 2–300 K und bei einem äußeren angelegten Magnetfeld von 0.1 T der oktaedrischen Nickel(II)-Komplexe **20** und **21** sind in Abbildung 3.2.25 und 3.2.26 dargestellt. Die graphische Auswertung der Messkurven wurde in derselben Weise durchgeführt wie für die tetraedrischen Komplexe in Kapitel 3.2.4.2 und die Ergebnisse sind in Tabelle 3.2.7 zusammengefasst. Die berechneten effektiven magnetischen Momente von $\mu_{eff} = 3.10\mu_B$ für **20** und $\mu_{eff} = 3.45\mu_B$ für **21** bestätigen abermals die *open-shell*-Elektronenkonfiguration der Verbindungen. Im Allgemeinen

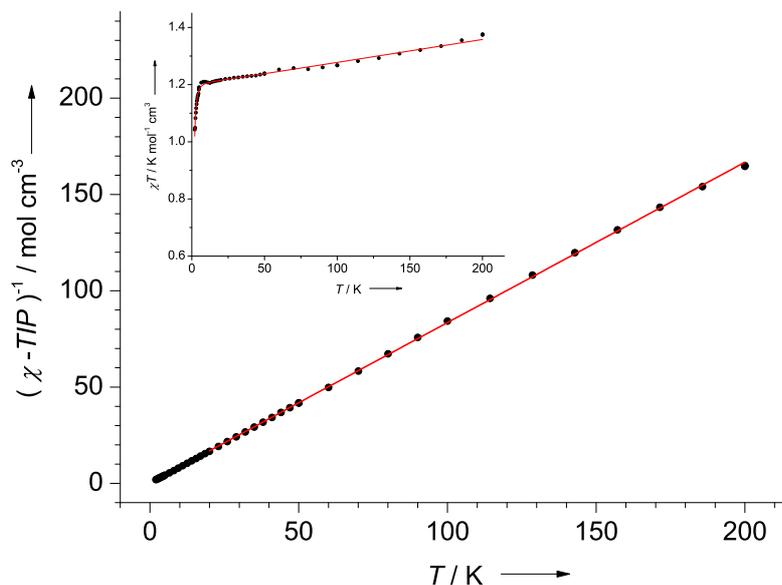


Abbildung 3.2.25. Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität $(\chi - TIP)^{-1}$ mit linearer Regression (—) und Temperaturabhängigkeit von χT (oben links) mit Fit (—) nach Gleichung 3.2.6 von **20** im Bereich von 20–200 K. Die Messung erfolgte bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 0.1 T.

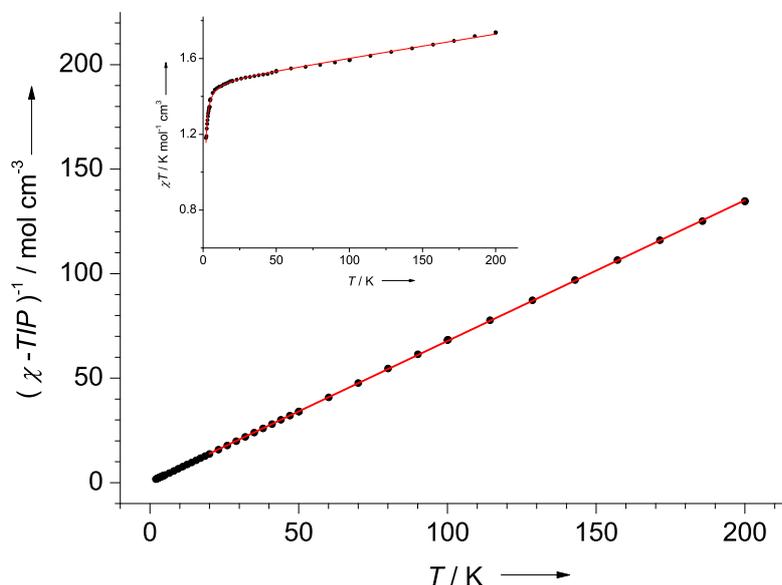


Abbildung 3.2.26. Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität $(\chi - TIP)^{-1}$ mit linearer Regression (—) und Temperaturabhängigkeit von χT (oben links) mit Fit (—) nach Gleichung 3.2.6 von **21** im Bereich von 20–200 K. Die Messung erfolgte bei einem angelegten äußeren Magnetfeld von 0.1 T.

Tabelle 3.2.7. Die berechneten magnetischen Parameter der Nickel(II)-Komplexe **20** und **21**. Nach Regression an das $\chi T - T$ -Diagramm nach Gleichung 3.2.6 wurden g , D , TIP und Θ_{CW} ermittelt und das effektive magnetische Moment μ_{eff} sowie die zugehörigen χT -Werte wurden durch lineare Regression des $(\chi - TIP)^{-1} - T$ -Diagramms erhalten (Abbildung 3.2.25 und 3.2.26).

	[Ni(LV) ₃]Cl ₂ (20)	[Ni(LVI) ₃]Cl ₂ (21)
μ_{eff} / μ_B	3.10	3.45
$\chi T / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$	1.20	1.48
g	2.19	2.43
D / cm^{-1}	2.6	1.8
$TIP / 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$	0.81	1.26
Θ_{CW} / K	0.08	-0.33

ist aufgrund des 3A_2 -Grundterms im oktaedrischen Ligandenfeld eine Löschung des Bahnmomentbeitrags zum magnetischen Moment zu erwarten, weshalb die effektiven magnetischen Momente von Nickel(II)-Komplexen oktaedrischer Koordinationsgeometrie in der Regel geringer sind als von denjenigen mit tetraedrischer Koordinationsgeometrie.^[201,213] Daher sind die Parameter μ_{eff} , der g -Wert von 2.19 sowie $\chi T = 1.20 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ von **20** in einem für oktaedrische Nickel(II)-Komplexe typischen Bereich.^[211] Für den strukturell ähnlichen Komplex [Ni(bipy)₃]Cl₂ · 5.5 H₂O mit unsubstituierten Bipyridin als Tris(chelat)ligand beträgt der g -Wert 2.12 und $\chi T = 1.12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$.^[198] Obwohl der zyklische Guanidinrest in **21** keinen maßgeblichen Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften haben sollte, ist sowohl das effektive magnetische Moment als auch $g = 2.43$ und $\chi T = 1.48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}$ von **21** ungleich höher als in den vergleichbaren Komplexen **20** und [Ni(bipy)₃]Cl₂ · 5.5 H₂O und eher charakteristisch für Komplexe mit tetraedrischer Koordinationsgeometrie. Möglicherweise ist eine sehr starke Verzerrung der Oktaedergeometrie für das beobachtete magnetische Verhalten verantwortlich. Demnach wird eine „Vermischung“ angeregter Zustände mit dem 3A_2 -Grundzustand begünstigt, wodurch nicht mehr von einem vollständigen *orbital-quenching* auszugehen ist. Diese Vermutung müsste allerdings erst durch die Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse abschließend bestätigt werden. Die Nullfeldaufspaltungsparameter der bislang von anderen Arbeitsgruppen untersuchten oktaedrischen Nickel(II)-Komplexe variieren zwischen -22 cm^{-1} und $+12 \text{ cm}^{-1}$ ^[206,211] und sind damit wie bereits erwähnt wurde in der Regel kleiner als die D-Werte der tetraedrischen Komplexe. Mit $D = 2.6 \text{ cm}^{-1}$ für **20** und $D = 1.8 \text{ cm}^{-1}$ für **21** sind die Werte beider Verbindungen im zu erwartenden Bereich, unterscheiden sich aber erheblich von [Ni(bipy)₃]Cl₂ · 5.5 H₂O. Der Komplex zeigt nahezu ideales Curie-Verhalten und besitzt eine, für oktaedrische Nickel(II)-Komplexe eher ungewöhnlich geringe, vernachlässigbare Nullfeldaufspaltung.

3.2.5 Polymerisationspotential der Nickel(II)-Bisguanidinkomplexe

In Kapitel 2.2.1 wurden die Diiminkomplexe der späten Übergangsmetalle als sehr gute Katalysatoren der Polymerisation von Ethen und anderer α -Olefine vorgestellt. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit der Bisguanidinliganden und der von Brookhart *et al.*^[103] erstmals untersuchten Diiminsysteme, sollte getestet werden, ob die im Rahmen dieser Forschungsarbeit synthetisierten tetraedrisch koordinierten Nickel(II)-Bisguanidinkomplexe **16–19** auch geeignete Polymerisationskatalysatoren sind.

Die als Präkatalysatoren verwendeten Nickel(II)-Komplexe mussten zunächst mit dem Co-Katalysator MAO in die katalytisch aktive Spezies überführt werden. Hierfür wurden die Präkatalysatoren in Toluol suspendiert und eine definierte Menge einer 10 %igen MAO-Lösung in Toluol zugesetzt. Nach 10 Minuten wurde das Reaktionsgemisch in ein Schlenkrohr mit Ethylen-Atmosphäre überführt. Die Polymerisationsbedingungen wurden

Tabelle 3.2.8. Ergebnisse der Ethenpolymerisation mit $[\text{NiCl}_2(\mathbf{LII})]$ (1.04 mg) und $[\text{NiBr}_2(\mathbf{LII})]$ (1.34 mg) als Präkatalysatoren und MAO (1000 eq.) als Co-Katalysator.

Oligomerisationsprodukte	Produktverteilung in % für Katalysator \succ	
	$[\text{NiCl}_2(\mathbf{LII})]$ (16)	$[\text{NiBr}_2(\mathbf{LII})]$ (17)
Hexan	30.5	28.6
2-Methylpentan	26.3	26.8
3-Methylpentan	15.0	16.2
Methylcyclopentan	12.8	11.6
2,2-Dimethylbutan	5.3	6.7
3-Methylhexan	3.4	2.9
2-Methylhexan	4.1	2.8
Cyclohexan	2.6	2.3
2,3-Dimethylpentan	—	1.0

Tabelle 3.2.9. Ergebnisse der Ethenpolymerisation mit $[\text{NiCl}_2(\mathbf{LIII})]$ (1.37 mg) und $[\text{NiBr}_2(\mathbf{LIII})]$ (1.88 mg) als Präkatalysatoren und MAO (1000 eq.) als Co-Katalysator.

Oligomerisationsprodukte	Produktverteilung in % für Katalysator \succ	
	$[\text{NiCl}_2(\mathbf{LIII})]$ (18)	$[\text{NiBr}_2(\mathbf{LIII})]$ (19)
Hexan	31.0	30.3
2-Methylpentan	27.1	25.4
3-Methylpentan	16.3	16.0
Methylcyclopentan	11.8	11.7
2,2-Dimethylbutan	5.1	5.5
3-Methylhexan	3.0	3.3
2-Methylhexan	3.6	3.9
Cyclohexan	2.1	2.3

für alle Versuche gleich gewählt um eine bessere Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Nach einer Stunde Reaktionszeit bei einer Temperatur von 50 °C wurde die Reaktion gestoppt und nach Zugabe von Aceton sollte potentiell entstandenes Polyethylen ausfallen. Für keines der Systeme konnte eine erfolgreiche Polymerisation beobachtet werden, weshalb die Reaktionsmischungen im GC/Massenspektrometer untersucht wurden um mögliche Oligomerisationsprodukte zu identifizieren.

Die GC/MS-Messungen belegen, dass ausschließlich eine Oligomerisierung von maximal drei Ethenmolekülen zu C₆-Einheiten stattfindet. Diese Trimerisierung verläuft nicht regio-selektiv und eine statistische Verteilung von linearen und verzweigten Kohlenwasserstoffen resultiert. Die ermittelte Produktverteilung kann Tabelle 3.2.8 und 3.2.9 entnommen werden. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch bei ersten Polymerisationsversuchen mit anderen Nickel(II)-Bisguanidinkomplexen erhalten, die in unserer Arbeitsgruppe synthetisiert wurden (Abbildung 3.2.27).^[149,194]

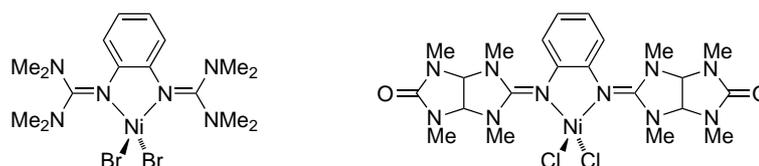


Abbildung 3.2.27. Beispiele für Nickel(II)-Bisguanidinkomplexe, die bereits als Katalysatoren in der Polymerisation von Ethen getestet wurden.

Offensichtlich wird die Selektivität der Reaktion bislang weder durch das Rückgrat noch durch die eingesetzten Guanidine entscheidend beeinflusst. Eine erfolgreiche Polymerisation von Ethen erfordert voraussichtlich die Verwendung von Bisguanidinkomplexen, die sich strukturell stärker von den bisher getesteten unterscheiden. Eine Variationsmöglichkeit wäre beispielsweise die Substitution der Methylgruppen, die an die Amin-Stickstoffatome der Guanidineinheiten gebunden sind, durch sterisch anspruchsvollere Reste oder die Substitution der Halgenidoliganden durch Liganden, die eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie der Komplexe ermöglicht. Obgleich die ersten Katalyseversuche zur Ethen-Polymerisation nicht erfolgreich waren, belegen die durchgeführten Experimente, dass [NiX₂(bisguanidin)]-Verbindungen potentiell katalytisch aktiv sind. Für zukünftige Forschungsarbeiten auf diesem Gebiet könnte ihre mögliche Verwendung als Katalysatoren anderer Polymerisationsreaktionen (stereoselektive Polymerisation von Propylen, Polymerisation funktionalisierter Olefine, Copolymerisation verschiedener Monomere) getestet werden.

3.2.6 Fazit

In diesem Kapitel wurde die Synthese von Nickel(II)-Komplexen mit Bisguanidinliganden unterschiedlicher Koordinationsmodi und -geometrie vorgestellt. Die neutralen, paramagnetischen Nickel(II)-Komplexe **16**, **17**, **18** und **19** entstanden über eine $\kappa^2 N^{\text{Imin}}$ -Koordination des achiralen Liganden **LII** und des chiralen Liganden **LIII**. In diesen Metallkomplexen ist die tetraedrische Molekülstruktur gegenüber der quadratisch-planaren aufgrund des sterischen Anspruches der Bisguanidinliganden bevorzugt. Durch Röntgenstrukturanalysen sowie magnetische Untersuchungen, sowohl im Feststoff mittels SQUID-Magnetometers als auch in Lösung via pNMR-Messungen, konnten die tetraedrischen Komplexe strukturell eindeutig charakterisiert werden. Weiterhin stützen die Ergebnisse der durchgeführten DFT-Rechnungen die experimentellen Befunde. **18** und **19** stellen dabei die ersten Nickel(II)-Komplexe mit chiralen Bisguanidinliganden dar. Alle vier Nickel(II)-Komplexe wurden auf ihre Fähigkeit als Katalysator für die Polymerisation von Ethylen zu fungieren getestet. Obgleich ihre katalytische Aktivität in dieser Polymerisationsreaktion nur mäßig war und lediglich eine Trimerisierung beobachtet wurde, scheint ihr Einsatz in anderen, eventuell auch enantioselektiven, Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen weiterhin vielversprechend.

Durch Umsetzung mit den Bis(guanidino)bipyridinliganden **LV** und **LVI** erfolgte eine $\kappa^2 N^{\text{Pyr}}$ -Koordination unter vollständiger Ligandensubstitution, wodurch homoleptische Nickel(II)-Komplexe mit oktaedrischer Koordinationsgeometrie erhalten wurden. Ebenso wie die Komplexe **16** bis **19** besaßen auch die Komplexe **20** und **21** eine *open-shell*-Elektronenkonfiguration, was magnetische Untersuchungen bestätigten. Die Molekülstruktur der dikationischen Tris(chelat)komplexe **20** und **21** konnte aufgrund der durchgeführten Analytik belegt werden, obwohl die kristallographische Charakterisierung durch Röntgenstrukturanalyse nur im Fall der Verbindung **20** gelang. In Zukunft könnten die hier synthetisierten sechsfach koordinierten Nickel(II)-komplexe als Ausgangsverbindungen für die Darstellung neuer mehrkerniger molekularer Magnete dienen, da die Imin-Stickstoffatome der Guanidingruppe als Elektronendonoren theoretisch an weitere Metallatome koordinieren können.

3.3 Palladium(II)-Bisguanidinkomplexe

Palladium ist das reaktivste Metall aus der Gruppe der Platinmetalle, wobei es wegen seiner relativ geringen Feuchtigkeits- und Luftempfindlichkeit sowohl elementar als auch in seinen Verbindungen für Anwendungen in der homogenen und heterogenen Katalyse attraktiv ist.^[1,2] Dabei besitzen unter den Komplexverbindungen der d⁸-Übergangsmetalle die Palladiumkomplexe eine höhere Stabilität als die analogen Nickelkomplexe, sind aber im Vergleich zu den entsprechenden Platinkomplexen substitutionslabiler. Die Elektronenkonfiguration des zweiwertigen Palladiumions führt in der Regel zur Bildung quadratisch-planarer Komplexe. Aufgrund des größeren Ionenradius von Palladium(II) und der steigenden Ligandenfeldstärke innerhalb einer Übergangsmetallgruppe ist die Bildung von Komplexen tetraedrischer Koordinationsgeometrie selbst bei sterisch anspruchsvollen Liganden nicht energetisch bevorzugt, wie im Falle des zweiwertigen Nickelions.^[147,191,195] Oktaedrisch koordiniertes Palladium liegt meistens in der Oxidationsstufe +4 vor und nur mit kleinen Liganden, die sich am Ende der spektrochemischen Reihe befinden, werden oktaedrische Palladium(II)-Komplexe wie z. B. in Palladiumfluoriden beobachtet.^[214] Anfang 2012 veröffentlichte die Arbeitsgruppe um Mathias S. Wickleder einen Artikel zur erfolgreichen Synthese des Disulfats Pd(S₂O₇), in dem das Palladium(II)-Ion nahezu ideal oktaedrisch koordiniert ist.^[215] Die Verbindung ist genauso wie die Nickel(II)-Komplexe oktaedrischer Koordinationsgeometrie paramagnetisch und zeigt ferromagnetisches Verhalten bei Temperaturen unter 30 K. Pd(S₂O₇) ist demnach das erste Beispiel einer oxidischen Palladiumverbindung mit ferromagnetischer Ordnung.

3.3.1 Darstellung und strukturelle Eigenschaften

Bei ersten Versuchen zur Synthese von Palladium(II)-Komplexen mit den Bis(guanidino)bi-pyridinen **LV** und **LVI** wurde der verwendete Metallprecursor, das Allylpalladium(II)-Chlorid Dimer, nicht in äquimolaren Mengen eingesetzt, da eine Bildung mononuklearer Komplexe unter κ^2 -Koordinat ion des Metallatoms bevorzugt erschien. Nach Aufarbeitung der Reaktionen wurden gelbe Feststoffe isoliert. Die massenspektrometrische Untersuchungen sowie die durchgeführten Elementaranalysen deuteten auf das Vorliegen zweier Palladiumatome innerhalb der Verbindungen hin. Die mögliche Bildung eines Salzes der Zusammensetzung $[\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{L})]^+[\text{PdCl}_3(\text{C}_3\text{H}_5)]^-$ konnte mithilfe aufgenommener NMR-Spektren ausgeschlossen werden, da nur eine Allylspezies detektiert wurde und die erhaltenen Verbindungen offenbar eine gemittelte molekulare C₂-Symmetrie besaßen.

Für Röntgenstrukturanalysen geeignete Einkristalle, die jeweils über Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung der erhaltenen Feststoffe in Dichlormethan gewonnen wurden, belegten die Umsetzung der Liganden **LV** bzw. **LVI** mit $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ gemäß

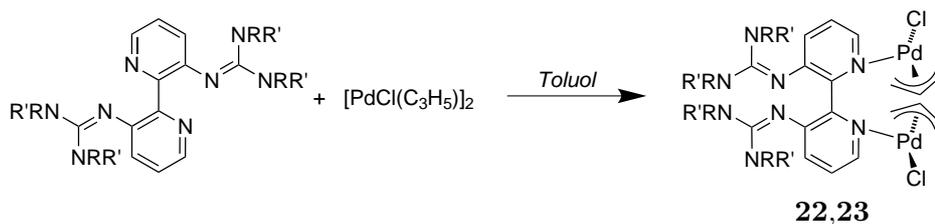


Abbildung 3.3.1. Schema zur Synthese der binuklearen Palladium(II)-Bisguanidinkomplexe $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\text{LV}]$ (**22**, $\text{R} = \text{R}' = \text{Me}$) und $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\text{LVI}]$ (**23**, $\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}' = \text{CH}_2\text{-}$).

Abbildung 3.3.1 zu den binuklearen Palladium(II)-Allyl-Bisguanidinkomplexen **22** und **23**.

Verbindung **22** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/c$ und Verbindung **23** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/n$. Dabei liegt jeweils in beiden Komplexen eine κ^1 -Koordination der Palladiumzentren durch die Stickstoffatome des Bipyridinrings vor. Dieser Koordinationsmodus ist für Palladium(II)-Bipyridinkomplexe bislang beispiellos. Im analogen, unsubstituierten Bipyridinkomplex $[\text{PdCl}_2(\text{bpy})]$,^[216] im kationischen Allyl-Palladiumkomplex $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Me})(\text{bpy})]\text{Cl}$ ^[217] sowie in kationischen Palladium(II)-Komplexen mit zwei Bipyridinliganden^[218,219] koordinieren die Bipyridinmoleküle ausschließlich chelatisierend an das Metallzentrum. Vermutlich ist der ungewöhnliche Koordinationsmodus durch die sterisch anspruchsvollen Guanidinsubstituenten bedingt.

Die Molekülstrukturen von **22** und **23** im Festkörper sind in den Abbildungen 3.3.2 und 3.3.3 dargestellt. Ausgewählte Bindungsparameter der Verbindungen sowie die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen sind in den Tabellen 3.3.1 und 3.3.2 zusammengefasst. Anhand der Festkörperstrukturen ist zu erkennen, dass die zwei Allyleinheiten η^3 - und nicht η^1 -gebunden sind. Die Verbindungen nehmen eine für π -Allyl-Palladiumkomplexe typische verzerrt quadratisch-planare Koordinationsgeometrie ein, in der die terminalen Kohlenstoffatome zwei der vier Koordinationsstellen besetzen. Dabei sind sowohl die $\text{Pd}-\text{C}^{\text{Allyl}}$ -Bindungslängen mit Werten zwischen 2.09 Å und 2.13 Å als auch die Bisswinkel der Allyleinheiten mit 68.4(2)° in **22** und 69.00(10)° sowie 67.9° in **23** im zu erwartenden Bereich.^[217,220,221]

Mit der N–Pd–Cl-Koordinationssebene schließen die Allylebenen in **22** einen Winkel von 109.3° (C11–C12–C13) bzw. 128.3° (C11–C12b–C13) ein. Im Palladium(II)-Komplex mit Dimethylethylenguanidinsubstituenten **23** betragen die Winkel 108.7° (C21–C22–C23) und 110.8° (C24–C25–C26) bzw. 120.5° (C24–C25b–C26). Zur Minimierung der sterischen Abstoßung zwischen den beiden Guanidinsubstituenten, den Palladiumzentren und ihrer Koordinationssphäre sowie zwischen den zwei verschiedenen Gruppen nimmt der Torsionswinkel Werte von –71.47° in **22** und von 58.81° in **23** an.

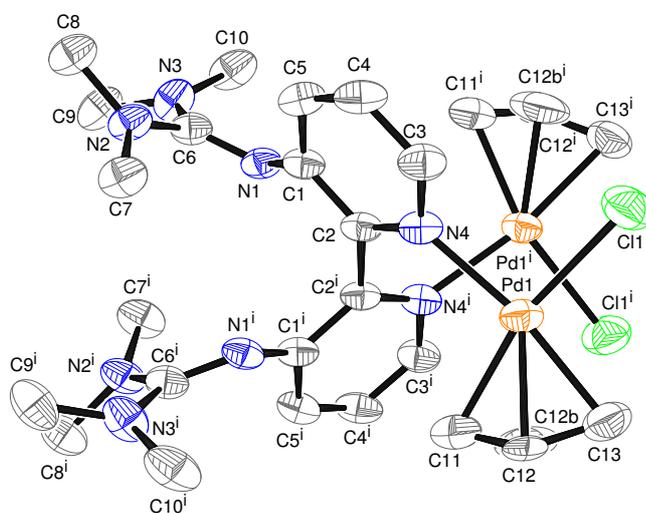


Abbildung 3.3.2. Molekülstruktur von **22** im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome werden nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

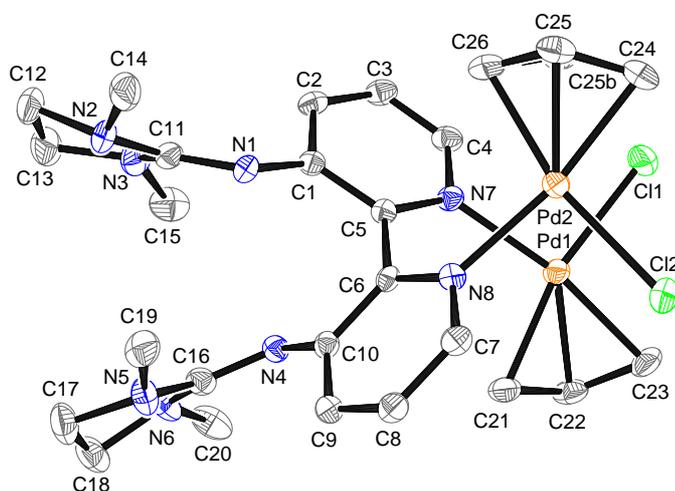


Abbildung 3.3.3. Molekülstruktur von **23** im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome werden nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Tabelle 3.3.1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\text{LV}]$ (**22**) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.3.2 verwendet) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/LanL2DZ).

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i>		<i>exp.</i>	<i>theor.</i>
Pd1–Cl1	2.3962(15)	2.4861	C1–C2–C2 ⁱ –C1 ⁱ	–71.47	–71.08
Pd1–N4	2.118(4)	2.1765			
Pd1–C11	2.124(5)	2.2276	N4–Pd1–Cl1	92.66(11)	92.24
Pd1–C12	2.106(7)	2.2076	Cl1–Pd1–C13	96.86(17)	93.74
Pd1–C12b	2.102(11)	2.2076	C13–Pd1–C11	68.4(2)	67.18
Pd1–C13	2.117(5)	2.1850	C11–Pd1–N4	102.0(2)	106.87
C11–C12	1.328(10)	1.4258			
C12–C13	1.412(11)	1.4266	Cl1–Pd1–C11	164.88(18)	160.85
C6–N1	1.320(6)	1.3188	N4–Pd1–C13	170.36(19)	173.85
C6–N2	1.363(6)	1.4053			
C6–N3	1.357(6)	1.3939	C11–C12–C13	120.8(7)	117.75
C1–C2	1.406(6)	1.4292	C11–C12b–C13	132.5(7)	117.75
C2–N4	1.353(5)	1.3616			
N4–C3	1.357(5)	1.3630			
C3–C4	1.390(6)	1.3994			
C4–C5	1.371(7)	1.3994			
C5–C1	1.410(6)	1.4180			
Pd1...Pd ⁱ	3.3940(6)	3.3197			

Die ermittelten Pd–Cl-Bindungslängen sind mit 2.3962(15) Å in **22** und 2.3857(9) sowie 2.3841(8) Å in **23** um 0.1 Å länger als im mononuklearen Palladium(II)-Komplex $[\text{PdCl}_2(\text{bpy})]$.^[216] Ebenso sind die Pd–N-Bindungslängen durchschnittlich 0.1 Å länger und mit absoluten Werten von 2.118(4) Å in **22** und 2.130(2) sowie 2.134(2) Å in **23** sind sie eher mit denen des kationischen Palladium(II)-Allylkompleses $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{Me})(\text{bpy})]\text{Cl}$ vergleichbar. In diesem betragen die Pd–N-Abstände 2.089(2) und 2.085(3) Å.^[217] Ähnliche Parameter werden auch für den verwandten Palladium(II)-Allylkomplex mit Terpyridin als chelatisierenden Ligand gefunden.^[220]

Die Koordination über die Pyridin-Stickstoffatome an das Metallzentrum wirkt sich, vermittelt durch das π -Elektronensystem, auch auf die charakteristischen Bindungslängen der zentralen CN₃-Gruppe der Guanidineinheiten aus. Im Tetramethylguanidinderivat **22** ändern sich die Bindungslängen um durchschnittlich 0.03 Å, wobei die C=N-Bindungen im gleichen Maß verlängert wie die C–N-Bindungen verkürzt werden. Derselbe Effekt ist im Dimethylethylenguanidinderivat **23** schwächer ausgeprägt und die Unterschiede im Vergleich zum freien Liganden sind mit ± 0.01 Å minimal.

Zu Beginn des Kapitel 3.3.1 wurde bereits erwähnt, dass die NMR-Spektren auf eine molekulare C₂-Symmetrie der Verbindungen hinweisen. Im Verschiebungsbereich aroma-

Tabelle 3.3.2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\text{LVI}]$ (**23**) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.3.3 verwendet) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/LanL2DZ).

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i>		<i>exp.</i>	<i>theor.</i>
Pd1–Pd2	3.2791(7)	3.3142	C1–C5–C6–C10	58.81	68.68
Pd1–Cl1	2.3857(9)	2.4836			
Pd2–Cl2	2.3841(8)	2.4837	N7–Pd1–Cl1	93.40(7)	92.31
Pd1–N7	2.130(2)	2.1729	Cl1–Pd1–C23	96.99(5)	94.05
Pd2–N8	2.134(2)	2.1729	C23–Pd1–C21	69.00(10)	67.13
Pd1–C21	2.132(3)	2.2304	C21–Pd1–N7	100.60(10)	106.55
Pd1–C22	2.119(3)	2.2086			
Pd1–C23	2.1003(17)	2.1858	N8–Pd2–Cl2	91.73(7)	92.30
Pd2–C26	2.1053(17)	2.2302	Cl2–Pd2–C24	98.43(5)	94.04
Pd2–C25	2.0915(18)	2.2085	C24–Pd2–C26	67.9	67.13
Pd2–C25b	2.1337(17)	2.2085	C26–Pd2–N8	101.76(8)	106.57
Pd2–C24	2.1098(17)	2.1858			
C21–C22	1.409(4)	1.4253	Cl1–Pd1–C21	165.94(8)	161.10
C22–C23	1.420(4)	1.4267	N7–Pd1–C23	169.60(8)	173.47
C26–C25	1.2543(2)	1.4254			
C26–C25b	1.2618(3)	1.4254	Cl2–Pd2–C26	165.51(5)	161.09
C25–C24	1.4090(3)	1.4267	N8–Pd2–C24	169.60(8)	173.49
C25b–C24	1.4516(3)	1.4267			
C11–N1	1.296(3)	1.3055	C21–C22–C23	115.9(3)	117.79
C11–N2	1.387(4)	1.3976	C24–C25–C26	124.2	117.79
C11–N3	1.366(4)	1.4030	C24–C25b–C26	120.2	117.79
C16–N4	1.312(3)	1.3055			
C16–N5	1.373(4)	1.4030			
C16–N6	1.372(4)	1.3976			
C1–C5	1.410(4)	1.4289			
C5–N7	1.360(3)	1.3612			
N7–C4	1.352(3)	1.3629			
C4–C3	1.373(4)	1.4003			
C3–C2	1.379(4)	1.3993			
C2–C1	1.404(4)	1.4185			
C10–C6	1.423(3)	1.4289			
C6–N8	1.358(3)	1.3612			
N8–C7	1.346(3)	1.3629			
C7–C8	1.386(4)	1.4003			
C8–C9	1.372(4)	1.3993			
C9–C10	1.403(4)	1.4185			
Pd1...Pd2	3.2791(7)	3.3142			

tischer Protonen werden für Verbindung **22** im ^1H -NMR-Spektrum drei Signale mit der relativen Intensität 1 beobachtet. In dem entsprechenden Spektrum von **23** besitzen zwei Resonanzen eine sehr ähnliche chemische Verschiebung und es sind zwei Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 1:2 zu erkennen. Hierbei werden die am weitesten tieffeldverschobenen Resonanzsignale bei 8.17 ppm für **22** und bei 8.14 ppm für **23** den Protonen zugeordnet, die dem elektronegativen Stickstoffatom des Pyridinrings benachbart sind (H3 und H4/7). Ein Resonanzsignal der zentralen CH-Gruppe der Allyleinheiten wird für **22** bei 5.54 ppm und für **23** bei 5.35 ppm detektiert. Die bezüglich der CH-Gruppe *syn*- und *anti*-ständigen Protonen der terminalen CH_2 -Gruppen sind bei Raumtemperatur magnetisch inäquivalent und es werden zwei Signale beobachtet. Im ^1H -NMR-Spektrum von **22** wird das Signal mit der erwartungsgemäß kleineren $^3J^{\text{cis}}$ -Kopplung von 6.20 Hz bei 3.89 ppm den *syn*-ständigen Protonen (H^{syn}) und das Signal mit der größeren $^3J^{\text{trans}}$ -Kopplung von 10.75 Hz bei 2.99 ppm den *anti*-ständigen Protonen (H^{anti}) zugeordnet (siehe Abbildung 3.3.5 unten).^[222–225] Im entsprechenden Spektrum von **23** befindet sich das Signal der *syn*-ständigen Protonen mit $^3J^{\text{cis}} = 5.26$ Hz bei 3.89 ppm und das der *anti*-ständigen bei 3.05 ppm, wobei die Feinstruktur zur Bestimmung der Kopplungskonstante nicht aufgelöst werden konnte (siehe Abbildung 3.3.6 unten).

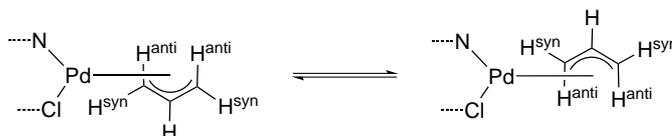


Abbildung 3.3.4. Intramolekulare Beweglichkeit der Allyleinheiten innerhalb der Palladium(II)-Komplexe **22** und **23**.

Bei Temperatureniedrigung ist die Rotation der Allyleinheiten um die $\text{Pd}-\text{C}_3\text{H}_5$ -Achse gemäß Abbildung 3.3.4 eingeschränkt. Diese intramolekulare Beweglichkeit wird auch durch die erhaltenen Festkörperstrukturen angedeutet. Darin befindet sich die zentrale CH-Gruppe der Allyleinheit abwechselnd oberhalb und unterhalb (C12 und C12b in **22** und C25 und C25b in **23**) der Koordinationsebene, die das Palladiumatom und die terminalen Kohlenstoffatome der Allyleinheit aufspannen.

Aus diesem Grund lassen sich bei Tieftemperatur-NMR-Messungen der Palladium(II)-Komplexe **22** und **23** nicht nur die charakteristischen Aufspaltungen der Resonanzsignale der guanidinstämmigen Protonen beobachten. Zusätzlich wird durch Aufspaltungen der Allylresonanzsignale die Existenz von Rotationsisomeren mit verschiedenen Orientierungen der Allyleinheit bezüglich der restlichen Liganden sichtbar.^[226]

Die ^1H -NMR-Spektren bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ und $-60\text{ }^\circ\text{C}$ der Verbindungen **22** und **23** sind in den Abbildungen 3.3.5 und 3.3.6 gezeigt. Die Zuordnung der *syn*- und *anti*-ständigen Allylpro-

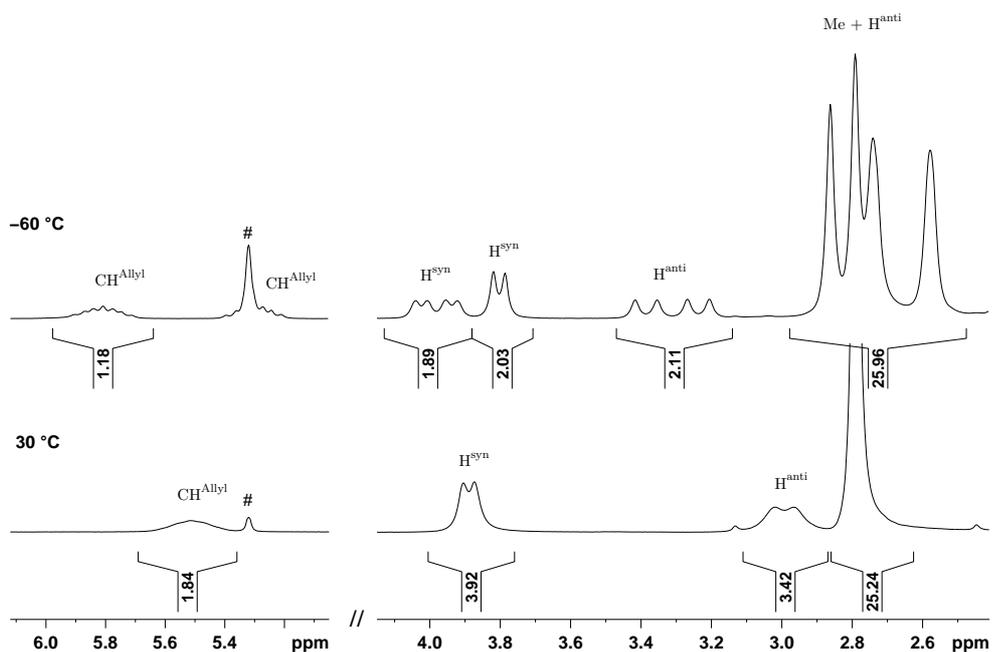


Abbildung 3.3.5. VT-¹H-NMR-Spektren von $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\text{LV}]$ (**22**). # bezeichnet das Lösungsmittelsignal (CD_2Cl_2 , 200.13 MHz).

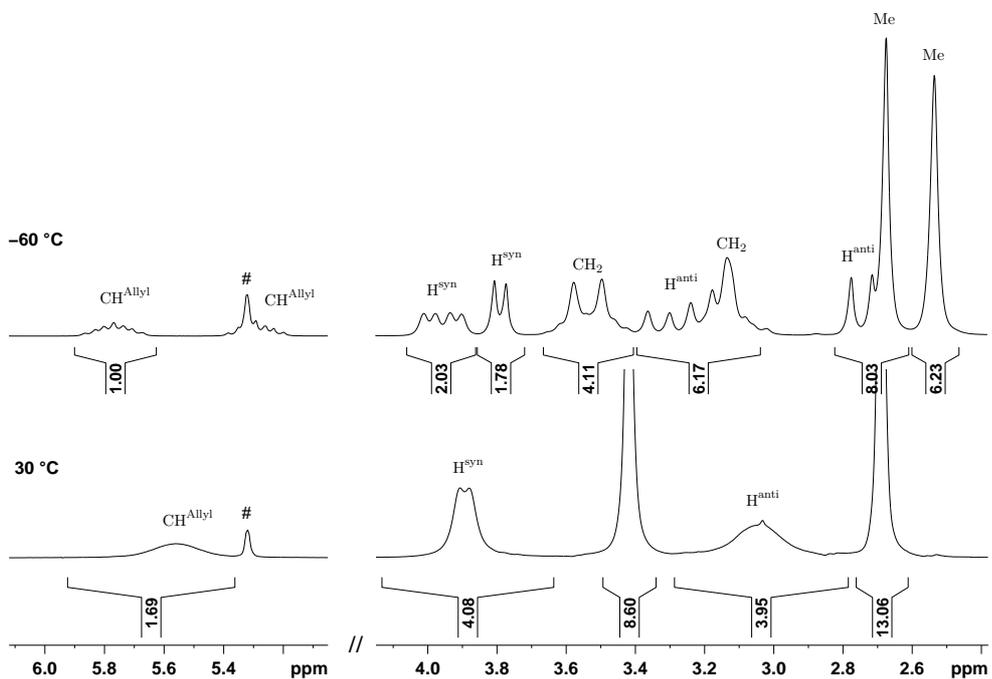


Abbildung 3.3.6. VT-¹H-NMR-Spektren von $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\text{LVI}]$ (**23**). # bezeichnet das Lösungsmittelsignal (CD_2Cl_2 , 200.13 MHz).

tonen in den Tieftemperaturspektren erfolgt wie auch schon zuvor beschrieben mithilfe der charakteristischen 3J -Kopplungen zu Dubletts, wobei $^3J^{\text{trans}} > ^3J^{\text{cis}}$ gilt. Die verlangsamte Rotation beim Abkühlen der Probe führt bei beiden Verbindungen zuerst zu einer Aufspaltung des Resonanzsignals der zentralen CH-Gruppe der Allyleinheit in zwei Multipletts. Die Koaleszenztemperatur des Signals liegt zwischen -10 und 0°C für **22** und zwischen 10 und 20°C für **23**. Die Koaleszenztemperaturen der terminalen CH_2 -Gruppen der Allyleinheiten können aufgrund starker Signalverbreiterungen und Überlagerungen mit Resonanzsignalen der Guanidinprotonen nur ungenau bestimmt werden und liegen bei beiden Palladium(II)-Komplexen mit Werten zwischen -20°C und 0°C in einem ähnlichen Bereich. Ein Signal der *anti*-ständigen terminalen Allylprotonen wird im Spektrum von **22** bei -60°C nicht detektiert, da es vollständig von den Resonanzsignalen der Methylprotonen überlagert ist. Die Signalintensität zeigt dennoch, dass neben den Resonanzen der 24 Methylprotonen noch zwei weitere Protonenresonanzen im selben Verschiebungsbereich lokalisiert sind. Ab einer Temperatur von -40°C werden beim Abkühlen bis -80°C keine weiteren Aufspaltungen der Resonanzsignale der Allylprotonen beobachtet.

Die Resonanz der Methylprotonen von **22** ist bei Raumtemperatur als gemitteltes Signal bei 2.78 ppm zu erkennen. Bei Temperaturen unter -40°C findet schließlich eine Aufspaltung des Singulett in vier Signale statt. Die Aufspaltung des entsprechenden und zuvor bei 2.66 ppm detektierten Signals von Verbindung **23** in zwei Singulett wird bereits zwischen -10 und -20°C beobachtet. Zudem werden im ^1H -NMR-Spektrum von **23** anstatt des bei Raumtemperatur gemittelten Resonanzsignals der guanidinstämmigen Methylenprotonen bei 3.39 ppm, bei Temperaturen unter -10°C zwei Multipletts beobachtet. Dabei überlagert sich das weiter hochfeldverschobene der zwei Multipletts teilweise mit einem Multiplett, das durch *anti*-ständige Protonen der Allyleinheit verursacht wird.

In den ^{13}C -NMR-Spektren der Palladium(II)-Komplexe **22** und **23** werden aufgrund der C_2 -Symmetrie jeweils fünf Resonanzen des Bipyridinrückgrats im typischen Verschiebungsbereich aromatischer Kohlenstoffkerne zwischen 150 und 125 ppm detektiert. Die homotopen Imin-Kohlenstoffatome verursachen ein Resonanzsignal bei 159.88 ppm für **22** und bei 157.39 ppm für **23** und entsprechen damit nahezu den Verschiebungswerten, die in den freien Liganden **LV** und **LVI** gefunden wurden. Ebenso erfahren die Resonanzen der Methyl- bzw. der Methyl- und Methylenkohlenstoffkerne in **22** bzw. **23** durch Koordination der Pyridin-Stickstoffatome an das Metallzentrum erwartungsgemäß nur eine geringfügige Verschiebung im Vergleich zu den freien Liganden. Die terminalen Kohlenstoffatome der Allyleinheit sind in η^3 -Allylkomplexen meist bedeutend stärker abgeschirmt als das zentrale Kohlenstoffatom.^[1] Dieses Charakteristikum lässt sich auch bei den untersuchten Palladium(II)-Komplexen beobachten, in denen die terminalen Kohlenstoffatome bei 61.11 ppm in **22** und bei 61.88 ppm in **23** im zu erwartenden Bereich liegen. Die zentralen

Kohlenstoffatome können jedoch, vermutlich aufgrund schneller fluxionaler Prozesse, im ^{13}C -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur nicht detektiert werden.

Die große räumliche Nähe der Palladiumatome in den Verbindungen **22** (3.3940(6) Å) und **23** (3.2791(7) Å) motivierte zwei Reaktivitätsversuche, bei denen jeweils die Verbindung **22** eingesetzt wurde. In einem ersten Versuch sollte die schrittweise Oxidation zum Palladium(IV)-Komplex über eine mögliche Palladium(III)-Zwischenstufe mit Pd–Pd-Bindung getestet werden. Bonnington *et al.* führten die analoge Reaktion mit $[\text{Pt}(\text{Me})_2(\text{bpy})]$ und Diphenylsulfid als Oxidationsmittel durch, wobei sich nacheinander erst ein und dann zwei Moleküle Diphenylsulfid an das Platinzentrum oxidativ addierten (Abbildung 3.3.7).^[227]

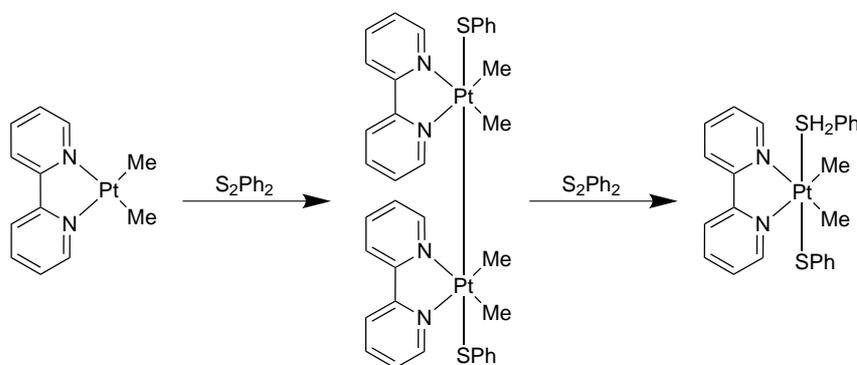


Abbildung 3.3.7. Schrittweise oxidative Addition von S_2Ph_2 an $[\text{Pt}(\text{Me})_2](\text{bpy})$.

Die entsprechende Reaktion mit **22** und Diphenylsulfid wurde als NMR-Versuch ohne Inertgasatmosphäre realisiert. Es wurde selbst nach einem Tag bei Raumtemperatur keine Umsetzung und auch keine anderweitige Reaktion oder Zersetzung des Komplexes in CD_2Cl_2 beobachtet, was für eine große Komplexstabilität spricht.

In einem weiteren Versuch wurde geprüft, ob durch die Umsetzung des Palladium(II)-Komplexes **22** mit einem Hydriddonor wie Triethylsilan eine wasserstoffverbrückende Spezies mit $\text{Pd} \cdots \text{H} \cdots \text{Pd}$ -Einheit synthetisiert werden kann. Dieselbe Reaktion war bereits bei Herbert *et al.* erfolgreich, denen die Umsetzung eines neutralen, binuklearen Palladium(II)-Komplexes mit verbrückenden PNN-Pincerliganden zu dem kationischen, verbrückenden Hydridkomplex gelang (Abbildung 3.3.8).^[228]

Bei der Umsetzung von **22** mit Triethylsilan agierte das Reagenz tatsächlich als Hydriddonor, allerdings wurde bevorzugt der Allylligand hydriert. Zunächst war eine Gasentwicklung zu beobachten und unter Reduktion des Palladiums, welche durch einen schwarzen Niederschlag von elementarem Palladium angezeigt wurde, fand eine Zersetzung des Komplexes statt. Konzentrieren einer NMR-Probenlösung der Reaktionsmischung in CD_3CN

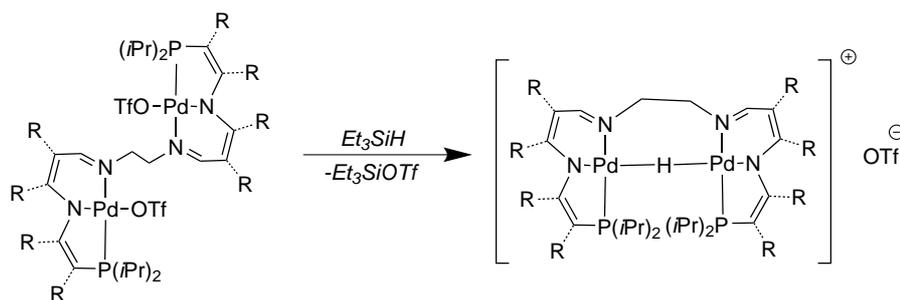


Abbildung 3.3.8. Synthese eines verbrückenden Hydrid-Palladiumkomplexes mit Triethylsilan.

ermöglichte die Isolation eines einzelnen roten Kristall mit anschließender Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse. So wurde durch unvollständige Dissoziation der mononukleare Palladium(II)-Komplex $[\{\text{PdCl}_2(\text{LV})\}]$ (**24**) erhalten.

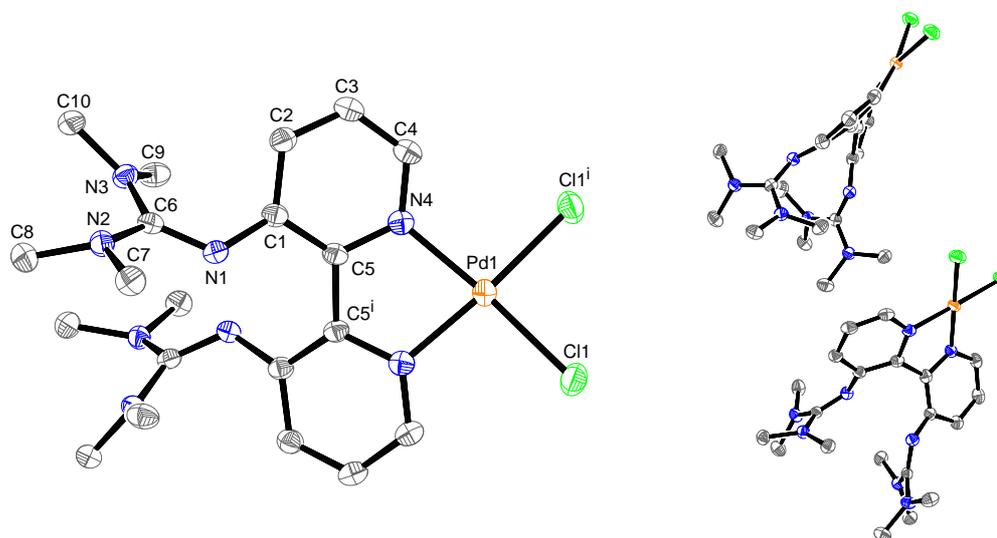


Abbildung 3.3.9. Molekülstruktur von **24** im Festkörper (links). In der Elementarzelle befinden sich zwei unabhängige Moleküle **24** (rechts). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%. Wasserstoffatome werden nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Die Verbindung **24** kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2/c$ mit zwei unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 3.3.9 dargestellt und ausgewählte Bindungsparameter sowie die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen sind in Tabelle 3.3.3 zusammengefasst.

Das Bis(guanidino)bipyridin in **24** agiert als Chelatligand und bedingt durch die gegenseitige Abstoßung der sperrigen Guanidinsubstituenten, die sich auf der gegenüberliegenden Seite der Koordinationssphäre des Bipyridins befinden, resultiert eine verzerrte

Tabelle 3.3.3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\{\text{PdCl}_2(\mathbf{LV})\}]$ (**24**) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.3.9 verwendet) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/LanL2DZ).

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i>		<i>exp.</i>	<i>theor.</i>
Pd1–Cl1	2.2930(8)	2.3840	C1–C5–C5 ⁱ –C1 ⁱ	38.9	33.95
Pd1–N4	2.0299(19)	2.0700			
C6–N1	1.310(3)	1.3223	N4–Pd1–Cl1 ⁱ	93.97(6)	94.93
C6–N2	1.365(3)	1.3927	Cl1 ⁱ –Pd1–Cl1	91.47(4)	91.02
C6–N3	1.367(3)	1.4004	Cl1–Pd1–N4 ⁱ	93.97(6)	94.93
C1–C2	1.419(3)	1.4263	N4 ⁱ –Pd1–N4	81.63(11)	79.43
C2–C3	1.373(3)	1.3947			
C3–C4	1.375(3)	1.4041	N4–Pd1–Cl1	170.84(6)	172.85
C4–N4	1.339(3)	1.3501	N4 ⁱ –Pd1–Cl1 ⁱ	170.84(5)	172.85
N4–C5	1.371(3)	1.3816			
C5–C1	1.409(3)	1.4303			

quadratisch-planare Koordinationsgeometrie. Im analogen unsubstituierten Bipyridinkomplex $[\text{PdCl}_2(\text{bpy})]$ sind die Ringe des Bipyridins koplanar angeordnet,^[216] wohingegen in **24** die N–Pt–N- und die Cl–Pt–Cl-Ebenen um 11.3° (6.7°) gegeneinander verdrillt sind und der Torsionswinkel 38.9° (43.4°) beträgt. Die Pd–Cl- und Pd–N-Bindungslängen wiederum stimmen mit $2.2930(8)$ Å ($2.2966(8)$ Å) und $2.0299(19)$ Å ($2.0379(19)$ Å) gut mit denen von $[\text{PdCl}_2(\text{bpy})]$ überein. Wie schon bei den binuklearen Palladium(II)-Komplexen **22** und **23** hat die Koordination an das Metallzentrum geringfügige Auswirkungen auf die Bindungslängen innerhalb der Guanidineinheit. Um durchschnittlich 0.02 Å wird die C=N-Bindungslänge im selben Ausmaß verlängert wie die C–N-Bindungslängen im Vergleich zum freien Liganden **LV** verkürzt werden.

Weitere Analytik konnte aufgrund der geringen Menge an isolierten **24** nicht durchgeführt werden. Eine vollständige Charakterisierung der Verbindung sowie eine reproduzierbare und quantitative Synthese des Palladium(II)-Komplexes **24** wird Gegenstand weiterer Forschungsarbeiten sein.

3.3.2 Verwendung in der Heck-Reaktion

Bereits 2005 stellten Li *et al.* den Palladium(II)-Bisguanidinkomplex $[\text{Pd}(\text{tmg})_4]\text{Cl}_2^*$ als besonders effektiven, luftstabilen und günstigen Katalysator für die Heck-Reaktion vor.^[90] Ebenso wurde der in unserer Arbeitsgruppe synthetisierte Komplex $[\text{PdCl}_2(\text{btmgbn})]$ als Katalysator in der Heck-Reaktion zwischen Styrol und Iodbenzol zur Synthese von *trans*-Stilben getestet.^[16] Obgleich nach einer Reaktionszeit von 5 h *trans*-Stilben in einer Ausbeu-

* $\text{tmg} = \text{Tetramethylguanidin } \text{HN}=\text{C}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$

te >95 % erhalten wurde, war die TOF^* mit 9 h^{-1} schlechter als erwartet. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen wurden mit anderen Palladium(II)-Katalysatoren TOF von bis zu 500 h^{-1} erzielt.^[229] Im Folgenden wurde auch die katalytische Aktivität der Palladium(II)-Komplexe **22** und **23** in der C–C-Bindungsknüpfung zwischen Styrol und Iodbenzol getestet (Abbildung 3.3.10).

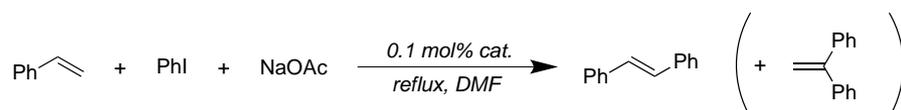


Abbildung 3.3.10. Schema der Palladium(II)-katalysierten Heck-Reaktion zwischen Styrol und Iodbenzol.

Die Reaktion wurde in Dimethylformamid mit Natriumacetat als Base bei einer Temperatur von $165\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Zur Reaktionskontrolle wurden nach definierten Zeiträumen Proben der Reaktionsmischung entnommen und nach Aufarbeitung im GC/Massenspektrometer ohne internen Standard analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3.4 zusammengefasst und entsprechen Mittelwerten von zwei GC/MS-Messungen. Bei Katalysatorbeladungen von 0.1 mol\% , was 0.2 mol\% Palladium(II) entspricht, ist die katalytische Aktivität der eingesetzten Palladium(II)-Komplexe beachtlich. Mit $TOFs$ von 631 und 898 h^{-1} innerhalb der ersten Minuten für die von **22** bzw. **23** katalysierte Kuppelung wird bereits nach weniger als $1\text{ }1/2\text{ h}$ keine Umsatzsteigerung mehr beobachtet und Stilben wird in einer Aubeute von ungefähr 80 bzw. 90% erhalten. Die hohen Umsätze zu Beginn der Reaktion legen nahe, dass keine Induktionsperiode notwendig ist um die Palladiumverbindungen für die Katalyse zu aktivieren.

Tabelle 3.3.4. Ergebnisse der Palladium(II)-katalysierten Heck-Reaktion zwischen Styrol und Iodbenzol.

Zeit min	22		23	
	TOF h^{-1}	Produkt %	TOF h^{-1}	Produkt %
5	631	20	898	26
10	663	37	773	40
20	579	56	658	60
30	508	68	617	75
40	438	74	544	82
55	336	76	443	88
70	269	77	358	89
85	234	81	304	91

* engl.: $turnover\ frequency = (\text{mol Produkt})/(\text{mol Pd} \times \text{Zeit})$

Als Nebenprodukt bildete sich bei beiden Versuchen in geringen Mengen 1,1-Diphenylethylen. Ein weiteres mögliches Nebenprodukt der Heck-Reaktion zwischen Styrol und Iodbenzol, *cis*-Stilben, wurde nicht identifiziert. Die Selektivität Stilben : 1,1-Diphenylethylen wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nach 4 h 30 min Reaktionszeit für die von **22** katalysierte Reaktion zu 14:1 und für die von **23** katalysierte Reaktion zu 12:1 bestimmt.

Während der Reaktionen wurde kein Niederschlag beobachtet, was für eine homogene Katalyse spricht. Zur Bestätigung dieser viel versprechenden ersten Ergebnisse müssen die Versuche unter Verwendung eines internen Standards wiederholt werden. Zudem sollte bei Vorliegen eines homogenkatalytischen Prozesses die Katalysatoraktivität durch Zugabe von Quecksilber zur Reaktionsmischung erhalten bleiben. Bei Palladium(0) als katalytisch aktive Spezies würde die Reaktion zum Erliegen kommen.^[230]

3.3.3 Umsetzungen mit den Liganden **LI**–**LIV**

Versuche zur Synthese von Palladium(II)-Komplexen mit den Liganden **LI**, **LII**, **LIII** und **LIV**, die Kohlenstoffaromaten als Bisguanidintrückgrat besitzen, wurden sowohl mit $[\text{PdCl}_2(1,5\text{-cod})]$ als auch mit $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ als Palladium(II)-Precursor durchgeführt.

Bei den Umsetzungen mit $[\text{PdCl}_2(1,5\text{-cod})]$ deutete die Analytik der erhaltenen Rohprodukte zwar eine Komplexbildung an, allerdings resultierten in der Regel Produktgemische, die nicht aufgetrennt werden konnten. In den Massenspektren wurden beispielsweise Molekülpeaks einer Spezies der Zusammensetzung $[\text{PdCl}_2(\text{L})]$ detektiert. Zudem zeigten NMR-Spektren Resonanzsignale der cod-Liganden, die nicht vom eingesetzten Palladiumedukt stammten. Kristallisationsversuche unter Inertgasatmosphäre führten häufig zu einer Zersetzung unter Protonierung der Liganden und Reduktion des Metalls zu elementarem Palladium(0). Bei Verzicht auf die Inertgasatmosphäre wurden durch Konzentrieren der NMR-Probenlösungen in CD_2Cl_2 von den Umsetzungen mit **LI** und **LIII** rot-braune Einkristalle erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Eine ausreichende Qualität der Röntgenstrukturdaten zur Diskussion der Strukturparameter lag leider nur im Fall der Umsetzung mit **LI** vor und es resultierte die zwitterionische Verbindung $[\text{PdCl}_3(\text{LIH})]$ (**25**). Darin liegt ein Imin-Stickstoffatom protoniert vor und das zweite Imin-Stickstoffatom koordiniert an das Palladiumatom, welches zusätzlich drei Chloridoliganden trägt. Wie im folgenden Kapitel noch gezeigt wird, wurde die analoge Verbindung mit Platin(II) als Metallzentrum ebenfalls isoliert. Verbindung **25** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und neben einem unabhängigen Molekül **25** befindet sich noch ein eingeschlossenes Dichlormethanmolekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 3.3.11 gezeigt und ausgewählte Bindungsparameter sind Tabelle 3.3.5 zu entnehmen.

Tabelle 3.3.5. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PdCl}_3(\mathbf{LIH})]$ (**25**) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.3.11 verwendet).

Atome	Abstand / Å	Atome	Winkel / °
Pd1–Cl1	2.3041(10)	C1–C6–C7–C12	–68.1
Pd1–Cl2	2.3219(10)		
Pd1–Cl3	2.3071(11)	N1–Pd1–Cl2	89.53(8)
Pd1–N1	2.062(3)	N1–Pd1–Cl3	88.97(8)
C13–N1	1.338(4)	Cl1–Pd1–Cl2	90.85(4)
C13–N2	1.356(4)	Cl1–Pd1–Cl3	90.62(4)
C13–N3	1.347(4)		
C18–N4	1.358(5)	N1–Pd1–Cl1	178.27(8)
C18–N5	1.339(5)	Cl2–Pd1–Cl3	178.31(4)
C18–N6	1.330(5)		
N4···Cl2	3.2422(7)		

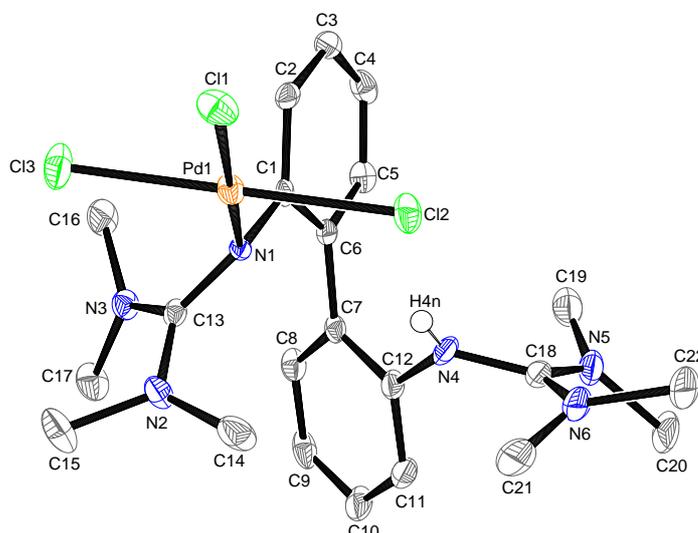


Abbildung 3.3.11. Molekülstruktur von **25** im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Mit Ausnahme von NH werden Wasserstoffatome und auch eingeschlossene Lösungsmittelmoleküle nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Das Palladiumatom in **25** ist nahezu ideal quadratisch planar von den vier Liganden koordiniert. Die Ausbildung einer schwachen Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem protonierten Imin-Stickstoffatom und dem Chloridoliganden Cl2 verursacht wahrscheinlich den verhältnismäßig kleinen Torsionswinkel der zwei Phenylringe von -68.1° . Die charakteristischen Bindungslängenänderungen in der zentralen CN_3 -Einheit durch Protonierung und Metallkoordination werden auch in **25** beobachtet. Die $\text{C}=\text{N}$ -Bindungslängen werden in der metallgebundenen Guanidineinheit um 0.05 \AA auf $1.338(4) \text{ \AA}$ und in der protonierten

Guanidineinheit sogar um 0.07 \AA auf $1.358(5) \text{ \AA}$ im Vergleich zum freien Liganden **LI** aufgeweitet. Die Verkürzung der C–N-Bindungslängen ist in der metallgebundenen Guanidineinheit ebenfalls weniger stark ausgeprägt als in der protonierten und die Bindungslängen betragen $1.356(4)$ und $1.347(4) \text{ \AA}$ in der koordinierenden CN_3 -Einheit und $1.339(5)$ und $1.330(5) \text{ \AA}$ in der protonierten. Vergleichbare Bindungsparameter werden auch für den analogen, im weiteren Verlauf dieser Arbeit vorgestellten, Platin(II)-Komplex $[\text{PtCl}_3(\mathbf{LIH})]$ ermittelt.

Wie bereits erwähnt wurde, kann auf Basis der unbefriedigenden Qualität der Röntgenstrukturdaten des Einkristalls, der nach der Umsetzung mit dem Liganden **LIII** erhalten wurde, keine Strukturdiskussion erfolgen. Vermutet wurde die Bildung einer zwitterionischen Verbindung $[\text{PdCl}_3(\mathbf{LIIIH})]$ (**26**) analog der Verbindung **25**. Anhand aufgenommener NMR-Spektren ist es allerdings möglich diesen Strukturvorschlag zu stützen. Das entsprechende ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **26** ist in Abbildung 3.3.12 dargestellt.

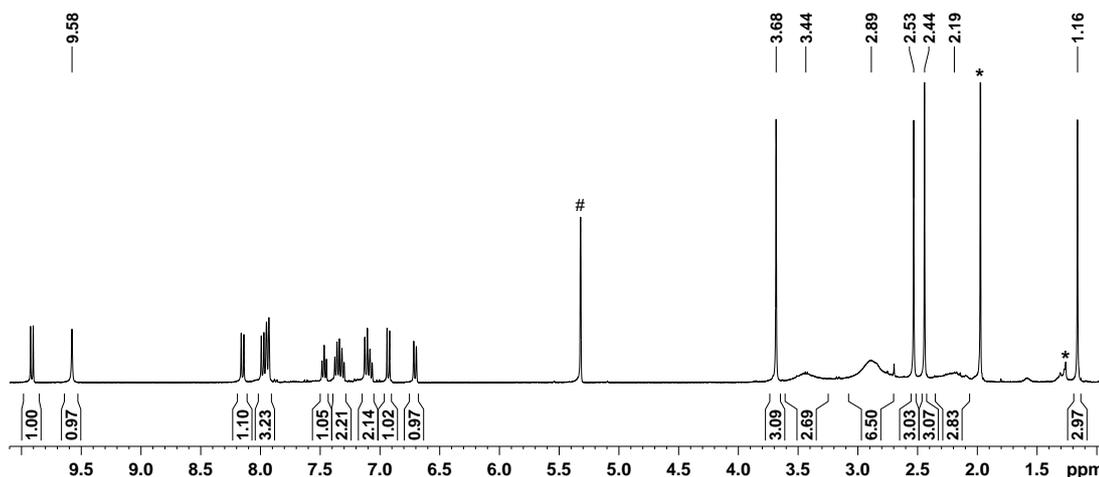


Abbildung 3.3.12. ^1H -NMR-Spektrum von $[\text{PdCl}_3(\mathbf{LIIIH})]$ (**26**). * bezeichnet Spuren der verwendeten Lösungsmittel und der eingesetzten Edukte und # das Signal des deuterierten Lösungsmittels (CD_2Cl_2 , 399.89 MHz).

Die postulierte Verbindung **26** besitzt in Lösung keine gemittelte molekulare C_2 -Symmetrie und das erwartete Aufspaltungsmuster mit unterschiedlichen Resonanzfrequenzen der aromatischen Protonen zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum. Es werden acht Signale mit einem Intensitätsverhältnis von 1:1:3:1:2:2:1:1 beobachtet, was mit der Gesamtanzahl der zwölf aromatischen Protonen im Molekül übereinstimmt. Bei 9.58 ppm kann ein NH-Resonanzsignal detektiert werden, das vermutlich vom protonierten Imin-Stickstoffatom stammt. Des Weiteren sind zwei Sets an Resonanzsignalen der Methylprotonen mit dem Intensitätsverhältnis 3:3:3:3 und 3:6:3 zu erkennen. Die Zugehörigkeit eines Sets zu den

Methylgruppen einer bestimmten Guanidineinheit belegt das 2D-NOESY-Spektrum. So sind die schmalen Singulettensignale bei 3.68, 2.53, 2.44 und 1.16 ppm den Methylgruppen zuzuordnen, die der metallgebundenen Guanidineinheit angehören. Die Signale der protonierten Guanidineinheit bei 3.44, 2.89 und 2.19 ppm sind nicht vollständig aufgespalten und sehr stark verbreitert. Wahrscheinlich ist in dieser Guanidineinheit, im Gegensatz zur metallgebundenen, die *syn-anti*-Isomerisierung bei Raumtemperatur noch nicht vollständig eingefroren und deshalb die Signalaufspaltung auch noch nicht maximal. Eine Zuordnung der Resonanzen im ^{13}C -NMR-Spektrum war aufgrund der hohen Signaldichte vor allem im Verschiebungsbereich aromatischer Kohlenstoffkerne nur teilweise möglich. Hierbei wird die ^{13}C -Resonanz des Imin-Kohlenstoffatoms der protonierten Guanidineinheit bei 160.48 ppm und diejenige der koordinierenden Guanidineinheit bei 167.36 ppm detektiert. Von den Methylgruppen können lediglich die vier Resonanzen der koordinierenden Guanidineinheit bei 41.99, 40.97, 40.29 und 38.86 ppm eindeutig identifiziert werden. Die entsprechenden Resonanzen der protonierten Guanidineinheit sind vermutlich aufgrund schneller Austauschprozesse durch die *syn-anti*-Isomerisierung nicht sichtbar.

Umsetzungen der Liganden **LI** bis **LIV** mit $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ führten in der Regel bereits während der Reaktion zur teilweisen Reduktion des Metalls zu Palladium(0), was durch einen schwarzen Niederschlag angezeigt wurde und damit auch zu Produktgemischen. Im Fall einer Bildung von binuklearen Palladium(II)-Allylkomplexen würde, im Gegensatz zu den bereits mit **LV** und **LVI** erfolgreich synthetisierten Komplexen **22** und **22**, die κ^1 -Koordination über die Imin-Stickstoffatome erfolgen. NMR-Spektren sowie Massenspektren der Reaktionsmischung deuteten die Bildung dieser Verbindungen teilweise an. So wurden in den ^1H -NMR-Spektren manchmal die charakteristischen Resonanzsignale der Allylprotonen beobachtet. Von den Umsetzungen der Liganden **LI**, **LII** und **LIII** wurden Molekülpeaks der Zusammensetzung $[\{\text{Pd}_2\text{Cl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\}\text{L}]^+$, das heißt $[\text{M}-\text{Cl}]^+$, im Massenspektrum detektiert.* Bislang gelang eine Aufarbeitung der Reaktionsgemische oder auch die Kristallisation zur Isolation möglicher Produkte nicht, da die synthetisierten Verbindungen in Lösung offensichtlich instabil waren und sich unter Protonierung der Liganden und Abscheidung elementaren Palladiums zersetzten.

3.3.4 Fazit

Das vorausgehende Kapitel beschreibt die Synthese und Charakterisierung verschiedener mono- und binuklearer Palladium(II)-Bisguanidinkomplexe sowie die Verwendung zweier Verbindungen als potentielle Katalysatoren in der Heck-Reaktion. Die Umsetzungen der Liganden **LI**, **LII**, **LIII** und **LIV** mit den gewählten Palladium(II)-Precursoren ver-

* $m/z = 711.1280$ für $\text{L} = \text{LI}$, 707.0839 für $\text{L} = \text{LII}$ und 811.1473 für $\text{L} = \text{LIII}$.

liefen in der Regel nicht quantitativ und unter Bildung von Produktgemischen, deren Auftrennung nicht erfolgreich war. Als Nebenprodukte der Reaktionsversuche konnten die κ^1 -koordinierten, zwitterionischen Palladium(II)-Komplexe $[\text{PdCl}_3(\mathbf{LIH})]$ (**25**) und $[\text{PdCl}_3(\mathbf{LIIH})]$ (**26**) isoliert werden. Die kristallographische Charakterisierung durch Röntgenstrukturanalyse gelang nur im Fall der Verbindung **25** vollständig, allerdings bestärkten NMR-spektroskopische Untersuchungen die molekulare Struktur der Verbindung **26**. Eine Koordination der Liganden an das Palladiumatom zur quantitativen und reproduzierbaren Synthese von Palladium(II)-Bisguanidinkomplexen erscheint generell möglich und aussichtsreich, auch im Bezug auf die katalytische Aktivität der Verbindungen. In Zukunft könnte deren Synthese durch weitere Variation der Reaktionsbedingungen oder durch den Einsatz anderer Palladium(II)-Precursoren realisiert werden.

Die Darstellung der binuklearen Palladium(II)-Allylkomplexe **22** und **23** durch Umsetzung der Bis(guanidino)bipyridine **LV** und **LVI** mit $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ gelang reproduzierbar und in sehr guten Ausbeuten. Die bevorzugte Koordination der Pyridin-Stickstoffatome anstatt der Imin-Stickstoffatome an das Metallzentrum wurde bereits bei den entsprechenden und im Rahmen dieser Forschungsarbeit synthetisierten Nickel(II)-Komplexen beobachtet. Ungewöhnlich war dennoch die κ^1 -Koordination an jeweils ein Palladiumatom, da bisher ausschließlich mononukleare Palladium(II)-Bipyridinkomplexe bekannt waren, in denen das Bipyridin als Chelatligand fungiert. Bei der Umsetzung des Hydridondonors Triethylsilan mit **22** erfolgte die Abspaltung des Allylliganden und als ein Produkt der Reaktion konnte der mononukleare Palladium(II)-Komplex **24** isoliert werden. In diesem liegt die „klassische“ Koordination des Metallzentrums durch den Chelatliganden Bipyridin vor, wobei aufgrund der sterisch anspruchsvollen Guanidinsubstituenten die Koordinationsgeometrie verzerrt quadratisch-planar ist. In einem ersten Versuch zur Prüfung der katalytischen Aktivität wurden die Verbindungen **22** und **23** als Katalysatoren in der Heck-Reaktion zwischen Styrol und Iodbenzol eingesetzt. Beide Verbindungen vermochten die Synthese von Stilben mit zufriedenstellenden *TOFs* und einer kurzen Reaktionszeit zu katalysieren. Interessant wäre zudem die Verwendung der Verbindungen als potentielle Katalysatoren in der allylischen Alkylierung, in der Allyl-Palladiumkomplexe als Zwischenstufen agieren.^[231] Dies sowie die Koordination der freien Guanidingruppen an weitere Metallatome wird Gegenstand zukünftiger Forschungsarbeiten sein.

3.4 Platin(II)-Bisguanidinkomplexe

Platin ähnelt in seinen Eigenschaften und Verbindungen in vielerlei Hinsicht dem Palladium.^[2] In Platinverbindungen findet ebenfalls leicht ein Wechsel zwischen den Oxidationsstufen statt, wodurch sich vielfältige Anwendungsmöglichkeiten in der Übergangsmetallkatalysierten Synthese eröffnen. Von Vorteil ist dabei die Tatsache, dass das Isotop ^{195}Pt mit einer natürlichen Häufigkeit von 33.8 % ein NMR-aktiver Kern ist und dadurch zusätzliche Informationen über Bindungsverhältnisse innerhalb eines Komplexes oder auch über Zwischenstufen im Verlauf eines Katalysezyklus zugänglich sind. Übergangsmetallkomplexe des zweiwertigen Platins mit einer Koordinationszahl von vier sind auch wie die entsprechenden Palladium(II)-Komplexe quadratisch-planar, thermodynamisch stabiler und kinetisch inerte als die homologen Nickel(II)-Komplexe und mit einem Gesamtspin von $S = 0$ diamagnetisch. In der Oxidationsstufe 0 bildet Platin ausschließlich Koordinationspolyeder tetraedrischer Geometrie, sofern keine weiteren Liganden gebunden werden.^[191,195]

3.4.1 Darstellung und strukturelle Eigenschaften

In Anlehnung an die bereits synthetisierten quadratisch-planaren Platin(II)-Olefin-Bisguanidinkomplexe wie $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-II})]^*$ (**XXXIV**) oder $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-LI})]$ (**27**)^[16] sollte die Koordination des Platin(II)-Ions durch die Liganden **LII** bis **LVI** untersucht und die katalytische Aktivität der hergestellten Komplexe in verschiedenen Hydrosilylierungsreaktionen getestet werden. Analog zu den bisher durchgeführten Synthesen erfolgte die Umsetzung der Bisguanidine mit dem Zeise-Dimer $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ als Platin(II)-Precursor in der Annahme, dass keine Substitution des koordinierten Ethylens stattfindet. Dabei stellte sich heraus, dass sich die Bisguanidine **LII** bis **LIV** in ihrem Komplexierungsverhalten erheblich von denjenigen mit heteroaromatischen Rückgrat, **LV** und **LVI**, unterscheiden. Dieses unterschiedliche Verhalten wurde auch bereits bei den im Rahmen dieser Forschungsarbeit synthetisierten Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexen beobachtet.

3.4.1.1 Platin(II)-Komplexe mit $\kappa^1\text{N}$ -koordinierten Liganden

Die Bisguanidine **LII** und **LIV** reagieren gemäß Abbildung 3.4.1 mit dem Zeise-Dimer zu den Platin(II)-Komplexen **28** und **29**. Im Gegensatz zu den meisten bislang vorgestellten d^8 -Übergangsmetall-Bisguanidinkomplexen besitzen die Verbindungen **28** und **29** in Lösung keine gemittelte molekulare C_2 -Symmetrie. Aus diesem Grund werden für alle ^1H - und ^{13}C -Resonanzen des aromatischen Bisguanidintrückgrats theoretisch unterschiedliche Werte der chemischen Verschiebungen erwartet.

* 1,8-Bis(N,N,N',N' -tetramethylguanidino)naphthalin (**II**)

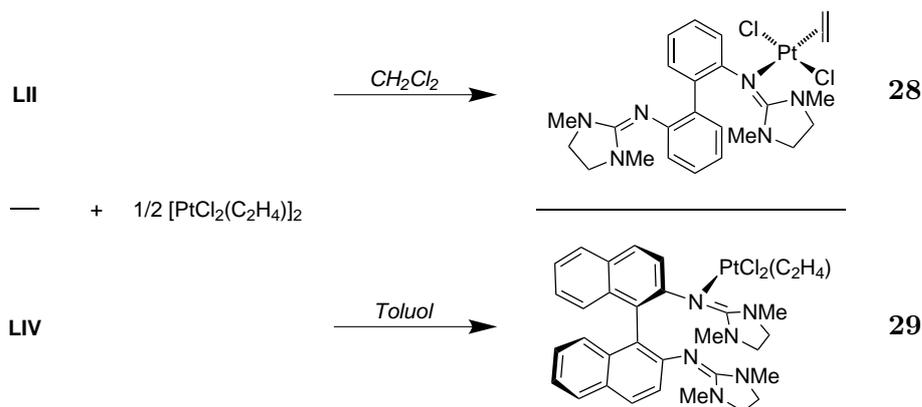


Abbildung 3.4.1. Schema zur Synthese der quadratisch-planaren Platin(II)-Bisguanidinkomplexe $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-LII})]$ (**28**) und $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-LIV})]$ (**29**).

Tatsächlich besitzen einige der Resonanzen in den ^1H -NMR-Spektren der Platin(II)-Komplexe eine ähnliche chemische Verschiebung, wodurch für **28** ein Intensitätsverhältnis von 1:1:1:2:1:2 und für **29** ein Intensitätsverhältnis von 1:2:1:1:7 der aromatischen Protonen resultiert (Abbildung 3.4.2). Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung **28** werden zwölf Signale der aromatischen Kohlenstoffkerne, die maximal mögliche Anzahl an Signalen, detektiert. Vom Binaphthalingerüst der Verbindung **29** werden im ^{13}C -NMR-Spektrum vier der maximal acht möglichen Signale der quartären und zehn der maximal zwölf möglichen Signale der protonengebundenen Kohlenstoffkerne identifiziert.

Eine Differenzierung der Guanidineinheiten wird durch das unterschiedliche NMR-spektroskopische Verhalten der Resonanzsignale ermöglicht. Die *syn-anti*-Isomerisierung, die in den ^1H -NMR-Spektren der freien Liganden in der Regel zu schmalen, gemittelten Signalen der Methylgruppen führt, ist in der koordinierenden Guanidineinheit der Komplexe **28** und **29** durch die „Fixierung“ an das Platinatom erheblich gehindert. Dadurch wird die magnetische Äquivalenz der betroffenen Methylgruppen aufgehoben und bei Raumtemperatur erscheinen die entsprechenden Resonanzen ($\text{N}^{2/3}\text{Me}_2$) von **28** als sehr stark verbreitertes Signal bei ungefähr 2.80 ppm und diejenigen von **29** werden bereits als zwei getrennte, breite Singulets bei 2.82 und 2.07 ppm mit der Intensität von jeweils drei beobachtet.

Für die Methylgruppen der zweiten Guanidineinheit ($\text{N}^{5/6}\text{Me}_2$) ist wegen der schnellen Austauschprozesse der *syn-anti*-Isomerisierung im ^1H -NMR-Spektrum ein schmales, gemitteltes Resonanzsignal mit der Intensität sechs bei 2.56 ppm für **28** und bei 2.57 ppm für **29** sichtbar. Das ^{13}C -Resonanzsignal des Imin-Kohlenstoffatoms der koordinierenden Guanidineinheit sollte durch die Elektronendichteverchiebung eine zusätzliche Abschirmung erfahren und im Vergleich zur ^{13}C -Resonanz der nicht koordinierenden Guanidineinheit

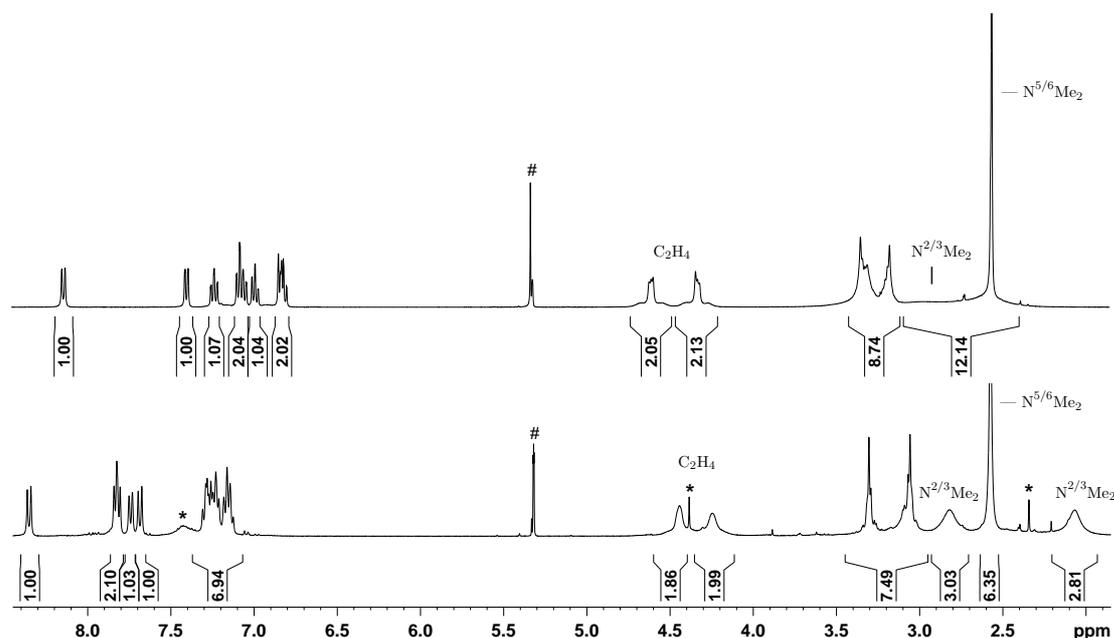


Abbildung 3.4.2. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Platin(II)-Komplexe $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-LII})]$ (**28**, oben) und $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-LIV})]$ (**29**, unten). * bezeichnet Spuren der verwendeten Lösungsmittel und der eingesetzten Edukte und # das Signal des deuterierten Lösungsmittels (CD_2Cl_2 , 22°C , 399.89 MHz).

weiter im Tieffeldbereich des Spektrums zu finden sein. So wird das Imin-Kohlenstoffatom in Verbindung **28** auch bei 163.35 ppm detektiert. Von **29** ist allerdings lediglich das Signal der „freien“ Guanidineinheit bei 156.58 ppm zu sehen, welches sich in Verbindung **28** bei 155.58 ppm befindet. In beiden Verbindungen verursachen die Methylengruppen im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum jeweils zwei Resonanzsignale unterschiedlicher Intensität. Mithilfe von HSQC-Spektren wurde das intensive Signal bei 48.90 ppm , sowohl für **28** als auch für **29**, den Methylenkohlenstoffatomen der nicht koordinierenden und das schwächere Signal bei 47.73 ppm für **28** und bei 47.06 ppm für **29** der metallgebundenen Guanidineinheit zugeordnet. Die Methylgruppen unterscheiden sich in der Signalintensität ihrer ^{13}C -Resonanzen sogar so stark, dass nur ein Signal, verursacht von der freien Guanidineinheit, bei 35.43 ppm in **28** und bei 35.92 ppm in **29** zu erkennen ist. Ein erster Hinweis auf die effektive Metall \rightarrow Olefin-Rückbindung in den Komplexen ist die Hochfeldverschiebung des $^{13}\text{C}_2\text{H}_4$ -Signals relativ zum freien Ethylen zu 70.86 und 69.81 ppm in **28** bzw. **29**.^[232]

Geeignete Einkristalle für eine Röntgenstrukturanalyse wurden über Gasphasendiffusion von Petrolether in eine toluolische Lösung von **28** bei 4°C in Form gelber Nadeln erhalten. Verbindung **28** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 3.4.3 dargestellt. Von **29** konnten für eine Röntgenstruktur-

analyse geeignete Einkristalle über Gasphasendiffusion von Diethylether in eine toluolische Lösung der Verbindung bei Raumtemperatur isoliert werden. Dabei kristallisiert **29** monoklin in der Raumgruppe $P2_1$ und neben zwei unabhängigen Molekülen **29** befindet sich ein eingeschlossenes Diethylethermolekül in der asymmetrischen Einheit. Die Molekülstruktur im Festkörper ist in Abbildung 3.4.4 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen von Verbindung **28** sind in Tabelle 3.4.1 zusammengefasst. Die entsprechenden Daten für Verbindung **29** sind in Tabelle 3.4.1 aufgelistet.

In beiden Platin(II)-Olefin-Bisguanidinkomplexen sind die Chloridoliganden *trans*-ständig und der Ethylenligand steht senkrecht zur planaren Koordinationsebene, die durch die Atome Cl1–N1–Cl2 aufgespannt wird. Die Koordinationsgeometrie der Komplexe ist nahezu ideal quadratisch-planar und weicht nur unwesentlich vom idealen Bindungswinkel von 90° ab. Gemäß des Dewar-Chat-Duncanson-Modells können *side-on* koordinierte Olefinliganden sowohl als σ -Elektronendonator als auch als π -Elektronenakzeptor fungieren.^[233] Aufgrund dessen ist die C=C-Doppelbindung mit 1.385(5) Å in **28** und 1.392(11) Å (1.397(11) Å) in **29** im Vergleich zum freien Ethylen (1.336 Å) etwas aufgeweitet.^[234]

Die Pt–N-Bindungslängen mit 2.075(2) Å in **28** und 2.088(6) Å (2.074(6) Å) in **29** sowie die Pt–C₂H₄-Bindungslängen mit 2.141(3) und 2.139(3) Å in **28** und 2.135(7) und 2.137(8) Å (2.141(7) und 2.145(8) Å) in **29** sind in guter Übereinstimmung mit denen der bereits strukturell charakterisierten Platin(II)-Komplexe [PtCl₂(C₂H₄)(κ^1 -btmgn)] und [PtCl₂(C₂H₄)(κ^1 -**LI**)]. Während die Bindungslängen der nicht koordinierenden zentralen CN₃-Gruppe im Wesentlichen denen der freien Liganden **LII** und **LIV** entsprechen, nähern sich die C=N- und C–N-Bindungslängen in der koordinierenden Guanidineinheit erwartungsgemäß einander an und betragen durchschnittlich 1.34 Å in **28** und **29**. Zur Minimierung der sterischen Abstoßung zwischen den aromatischen Ringen sind die Torsionswinkel mit -129.0° in **28** und -103.4° (-109.5°) in **29** wie zu erwarten war relativ groß und entsprechen näherungsweise den Torsionswinkeln der freien Liganden.

Die Verlängerung der C=C-Bindungslänge bei Koordination des Ethylens an ein Metallzentrum durch π -Rückbindungsanteile hat ebenfalls Auswirkungen auf dessen charakteristische Schwingungsbanden. Im freien Ethylen werden die Schwingungsbanden bei Wellenzahlen von 1623 cm^{-1} und 1342 cm^{-1} detektiert. Diese Banden sind nicht ausschließlich der symmetrischen C=C-Streck- oder CH₂-Deformationsschwingung zuzuordnen, sondern entstehen durch Kopplungen beider Moden in unterschiedlichen Anteilen mit 59 % $\nu(\text{C}=\text{C})$ und 73 % $\delta_S(\text{CH}_2)$ für die energiereichere Mode bei 1623 cm^{-1} und 41 % $\nu(\text{C}=\text{C})$ und 27 % $\delta_S(\text{CH}_2)$ für die energieärmere Mode bei 1342 cm^{-1} .^[235–237] Im Vergleich dazu werden die entsprechenden Schwingungsbanden im Anion [PtCl₃(C₂H₄)][–] bei kleineren Wellenzahlen bei 1516 cm^{-1} mit 21 % $\nu(\text{C}=\text{C})$ und 36 % $\delta_S(\text{CH}_2)$ und bei 1230 cm^{-1} mit 76 % $\nu(\text{C}=\text{C})$

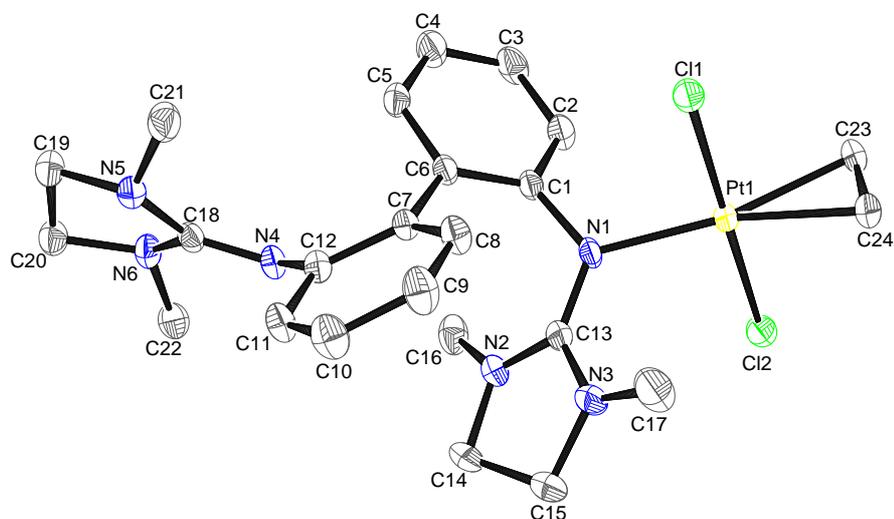


Abbildung 3.4.3. Molekülstruktur von **28** im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome werden nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

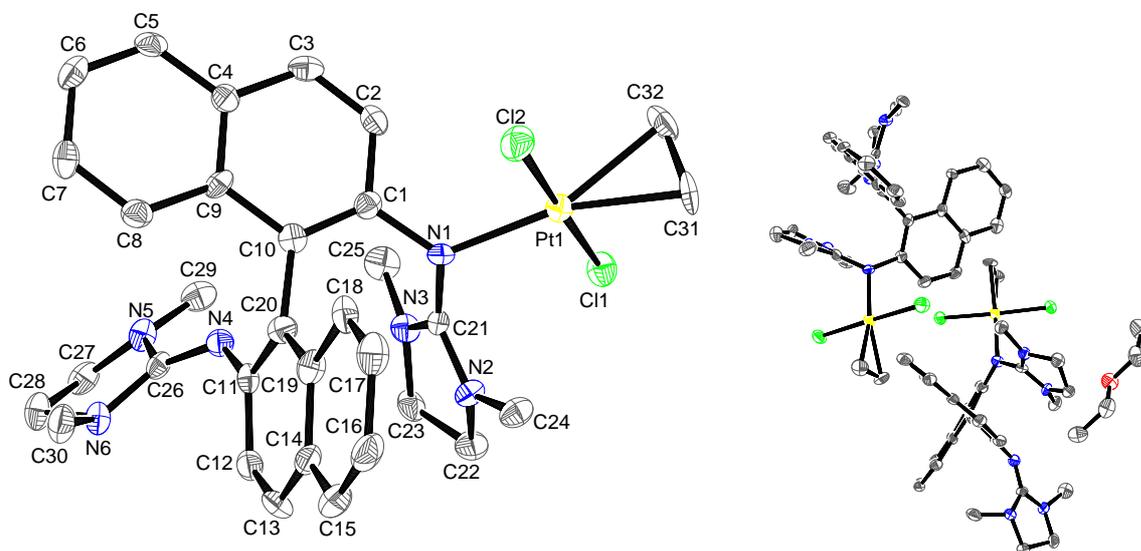


Abbildung 3.4.4. Molekülstruktur von **29** im Festkörper (links). In der Elementarzelle befinden sich neben zwei unabhängige Molekülen **29** ein eingeschlossenes Diethylethermolekül (rechts). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome werden nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Tabelle 3.4.1. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-LIII})]$ (**28**) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.4.3 verwendet) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/LanL2DZ).

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i>		<i>exp.</i>	<i>theor.</i>
Pt1–Cl1	2.2948(9)	2.4337	C1–C6–C7–C12	–129.0	–126.77
Pt1–Cl2	2.2952(9)	2.4432			
Pt1–N1	2.075(2)	2.0842	N1–Pt1–Cl1	90.63(8)	91.06
Pt1–C23	2.141(3)	2.2041	N1–Pt1–Cl2	89.71(8)	89.40
Pt1–C24	2.139(3)	2.2084	C23–Pt1–Cl1	89.77(10)	90.98
C23–C24	1.385(5)	1.4109	C24–Pt1–Cl1	89.39(9)	88.26
C13–N1	1.328(4)	1.3477	C23–Pt1–Cl2	89.83(10)	89.41
C13–N2	1.338(4)	1.3708	C24–Pt1–Cl2	90.36(9)	90.67
C13–N3	1.352(4)	1.3690			
C18–N4	1.292(4)	1.3018	C23–Pt1–C24	37.76(13)	37.29
C18–N5	1.390(4)	1.4126			
C18–N6	1.380(4)	1.4020			

Tabelle 3.4.2. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-LIV})]$ (**29**) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.4.4 verwendet) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/LanL2DZ).

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i>		<i>exp.</i>	<i>theor.</i>
Pt1–Cl1	2.3083(19)	2.4488	C1–C10–C20–C11	–103.4	–110.28
Pt1–Cl2	2.290(2)	2.4327			
Pt1–N1	2.088(6)	2.0971	N1–Pt1–Cl1	90.02(17)	89.86
Pt1–C31	2.135(7)	2.2032	N1–Pt1–Cl2	91.49(18)	92.95
Pt1–C32	2.137(8)	2.2030	C31–Pt1–Cl1	89.4(2)	90.03
C31–C32	1.392(11)	1.4129	C32–Pt1–Cl1	89.8(2)	88.20
C21–N1	1.342(9)	1.3555	C31–Pt1–Cl2	88.5(2)	87.26
C21–N2	1.336(9)	1.3646	C32–Pt1–Cl2	89.6(2)	89.21
C21–N3	1.341(9)	1.3647			
C26–N4	1.292(9)	1.3050	C31–Pt1–C32	38.0(3)	37.40
C26–N5	1.370(9)	1.3991			
C26–N6	1.400(9)	1.4175			

und 10 % $\delta_S(\text{CH}_2)$ beobachtet.^[238] In den IR-Spektren der Metall-Olefin Komplexe mit symmetrisch substituierten Olefinliganden sind die Banden in der Regel sehr schwach und können nicht detektiert werden, weshalb sich bei diesen Verbindungen oft der Raman-Spektroskopie als ergänzender Analytikmethode bedient wird. Von den hier untersuchten Platin(II)-Komplexen **27**, **28** und **29** war es ebenfalls nicht möglich die Banden der symmetrischen Ethylenbindungsschwingungen in den IR-Spektren eindeutig zu identifizieren.

Von Verbindung **28** gelang die Aufnahme eines Raman-Spektrums, in dem die Banden bei 1519 cm^{-1} und 1246 cm^{-1} durch den Vergleich mit dem Raman-Spektrum des unkoordinierten Liganden **LII** den Bindungsschwingungen des Ethylenliganden zugeordnet wurden. Zusätzlich zu den experimentellen Daten wurde die Lage der Schwingungsbanden bei allen Platinkomplexen anhand einer Frequenzanalyse auf Basis der geometrieoptimierten Festkörperstrukturen theoretisch abgeschätzt. Es resultieren Wellenzahlen von 1553 und 1284 cm^{-1} für **27**, 1550 und 1279 cm^{-1} für **28** sowie 1548 und 1274 cm^{-1} für **29**. Allerdings erlaubt allein das Ausmaß der Verschiebung der einzelnen Wellenzahlen im Vergleich zum freien Liganden $\Delta\tilde{\nu}$ keine Rückschlüsse auf die Eigenschaften der Pt–C₂H₄-Bindung, da der Kopplungsgrad der beiden Moden von Komplex zu Komplex zu stark variiert und praktisch nicht vorhersehbar ist. Powell *et al.* haben eine einfache Methode vorgestellt um die C=C-Bindungen in Metall-Olefinkomplexen dennoch qualitativ vergleichen zu können.^[239] Dabei ist die Summe der prozentualen Abnahme der $\nu(\text{C}=\text{C})$ - und $\delta_S(\text{CH}_2)$ -Wellenzahlen im Vergleich zu Ethylen ein Maß für die Schwächung des Doppelbindungscharakters bei Metallkoordination. Der Wert von 13.6 % für die Verschiebung der experimentell ermittelten Banden in **28** übertrifft die Werte, die für vergleichbare *trans*-[PtCl₂(C₂H₄)L]-Komplexe mit verschiedenen Liganden L, wie zum Beispiel Pyridin oder CH₃CN, gefunden wurden.^[240] Der theoretisch ermittelte Werte von 9.2 % unterschätzt offenbar den Einfluß der Koordination auf die Verschiebung der Schwingungsbanden. Dieselbe Tendenz, das heißt $\nu(\text{C}=\text{C})^{\text{calc}} > \nu(\text{C}=\text{C})^{\text{exp}}$ und $\delta_S(\text{CH}_2)^{\text{calc}} > \delta_S(\text{CH}_2)^{\text{exp}}$, beobachteten auch Dub *et al.*,^[238] weshalb davon auszugehen ist, dass die berechneten Werte von 8.6 % für **27** und 9.7 % für **29** im Experiment übertroffen würden. Die Ergebnisse lassen folglich auf eine starke Pt–C₂H₄-Rückbindung in den untersuchten Platin(II)-Olefin-Bisguanidinkomplexen **27**, **28** und **29** schließen.

Die Synthese des analogen Platin(II)-Komplexes mit dem Bisguanidinliganden **LIII** konnte nicht realisiert werden. Zwar deuteten massenspektrometrische Untersuchungen die Bildung eines Komplexes [PtCl₂(C₂H₄)(κ^1 -**LIII**)] an und auch im ¹H-NMR-Spektrum wurde das zu erwartende Aufspaltungsmuster der unterschiedlichen Methylgruppen beobachtet. Allerdings belegten die NMR-Spektren auch die Bildung weiterer Produkte und die gewünschte Verbindung konnte nicht isoliert werden.

Untersuchungen zur Substitution des Ethylenliganden Im Rahmen einer Diplomarbeit wurde bereits getestet, ob durch thermische Belastung von [PtCl₂(C₂H₄)(κ^1 -**LI**)] (**27**) die chelatisierende Koordination des Bisguanidins unter Verdrängung des Ethylenliganden erzwungen werden kann.^[16,165] Bei Erhitzen des Komplexes in einer Dichlormethanlösung unter Rückfluss wurde keine Reaktion beobachtet und bei Verwendung von Acetonitril fand eine Zersetzung des Komplexes unter Protonierung des Liganden **LI** und Bildung von ele-

mentarem Platin statt. Im Folgenden wurde ein weiterer Versuch zur Ethylen­substitution unternommen, bei dem mittels Bestrahlung durch UV-Licht die Anregung des Ethylen­liganden zur Dissoziation vom Platinatom führen sollte (siehe auch Abbildung 3.4.5). Als Lösungsmittel wurde bei verschiedenen Versuchen Toluol oder Dichlormethan gewählt.

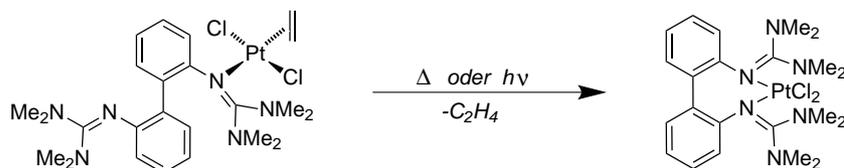


Abbildung 3.4.5. Theoretische Synthese des Platin(II)-Bisguanidinkomplexes $[\text{PtCl}_2(\mathbf{LI})]$ durch Ethylen­dissoziation.

Zur Reaktionskontrolle wurden regelmäßig Proben der Reaktionsmischungen NMR-spektroskopisch untersucht. Offensichtlich fand eine Umsetzung des Platin(II)-Komplexes **27** statt, da die charakteristischen C_2H_4 -Resonanzsignale des Eduktes in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum nicht mehr detektiert wurden. Allerdings wurden bei allen Versuchen Produktgemische erhalten, deren Auftrennung nicht gelang und Massenspektren konnten die Entstehung des Platin(II)-Komplexes $[\text{PtCl}_2(\mathbf{LI})]$ nicht bestätigen. Anstelle des ^{195}Pt -Resonanzsignals des Eduktes bei -2831 ppm wurden je nach Ansatz bis zu drei verschiedene ^{195}Pt -Resonanzen beobachtet und der typische Verschiebungsbereich aromatischer Protonen im ^1H -NMR-Spektrum war durch sich gegenseitig überlagernde Multiplettaufspaltungen verschiedener Ligandenspezies gekennzeichnet. Zwei Produktspezies bildeten sich bei allen Versuchen, wenn auch in unterschiedlichen Anteilen. Zum einen entstand das Anion des Zeise-Salzes, Trichlorido(ethylen)platinat(II), das aufgrund seines charakteristischen Singulettsignals im ^1H -NMR-Spektrum bei 4.35 ppm mit den zwei ^{195}Pt -Satellitensignalen eindeutig identifiziert wurde.^[241] Zum anderen deutete ein NH-Protonensignal zwischen 9.0 und 9.2 ppm sowie die starke Verbreiterung des Resonanzsignals der Methylgruppen auf eine Protonierung des Liganden hin (siehe Kapitel 3.1.2).

Unter Standardbedingungen konnten durch Konzentrieren einer NMR-Probe des Reaktionsgemisches in CD_2Cl_2 für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $[\text{PtCl}_3(\mathbf{LIH})]$ (**30**) erhalten werden. Verbindung **30** kristallisiert triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$ und damit in demselben Kristallgitter wie der analoge Palladium(II)-Komplex **25**. Es kann nicht mit Sicherheit bestimmt werden, ob **30** bereits bei der Reaktion entstand oder sich erst durch Luft- und Feuchtigkeitseinwirkung beim Kristallisationsversuch bildete. Die Molekülstruktur der zwitterionischen Verbindung **30** im Festkörper ist in Abbildung 3.4.6 gezeigt und ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3.4.3 zusammengefasst.

Tabelle 3.4.3. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PtCl}_3(\text{LIH})]$ (**30**) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.4.6 verwendet).

Atome	Abstand / Å	Atome	Winkel / °
Pt1–Cl1	2.3078(11)	C1–C6–C7–C12	–68.4
Pt1–Cl2	2.3048(10)		
Pt1–Cl3	2.3164(10)	N1–Pt1–Cl1	89.21(8)
Pt1–N1	2.069(3)	N1–Pt1–Cl3	89.50(8)
C13–N1	1.342(4)	Cl1–Pt1–Cl2	90.45(4)
C13–N2	1.348(4)	Cl2–Pt1–Cl3	90.84(4)
C13–N3	1.346(4)		
C18–N4	1.349(5)	N1–Pt1–Cl2	178.24(8)
C18–N5	1.338(5)	Cl1–Pt1–Cl3	178.70(3)
C18–N6	1.338(5)		
N4···Cl3	3.2508(7)		

In **30** ist das Platinatom näherungsweise ideal quadratisch-planar von den drei Chloridoliganden und dem Bisguanidin koordiniert und im Vergleich zu den bisher vorgestellten κ^1 -koordinierten Platin(II)-Komplexen ist der Torsionswinkel in **30** verhältnismäßig klein. Vermutlich wird die größere räumliche Nähe der beiden sterisch anspruchsvollen Tetramethylguanidinsubstituenten durch Ausbildung einer, wenn auch schwachen, intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zwischen einem Chloridoliganden (Cl3) und dem protonierten Imin-Stickstoffatom (N4) begünstigt. Sowohl in der koordinierenden als auch in der

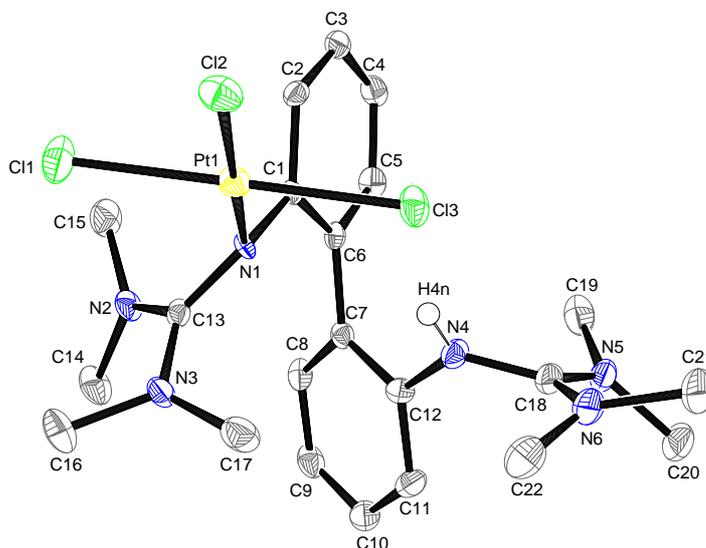


Abbildung 3.4.6. Molekülstruktur von **30** im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Mit Ausnahme von NH werden Wasserstoffatome nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

protonierten Guanidineinheit finden sich durch Verschiebungen der Elektronendichte verkürzte C–N- und verlängerte C=N-Bindungen. Die Bindungslängenänderungen sind für beide Bindungstypen in der metallgebundenen CN₃-Einheit mit $\pm 0.05 \text{ \AA}$ etwa gleich groß, wohingegen durch die Protonierung der zweiten Guanidineinheit die ursprüngliche C=N-Doppelbindung mit $1.349(5) \text{ \AA}$ sogar länger ist als die C–N-Aminbindungen.

Offenbar ist die vorgestellte Syntheseroute ausgehend vom Platin(II)-Komplex **27** nicht geeignet um den Platin(II)-Dichloridkomplex mit **LI** als Chelatliganden herzustellen. Beim strukturell verwandten Platin(II)-Komplex $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-btmgn})]$ gelang die Abspaltung des Ethylens durch Erhitzen einer Dichlormethanolösung der Verbindung. Quantenchemische Rechnungen ergaben, dass die Dissoziation des Ethylenliganden, unter κ^2 -Koordination des Bisguanidins, mit einer Änderung der Freien Enthalpie von $\Delta G_R^0 = -3 \text{ kJ mol}^{-1}$ einhergeht.^[16] Analoge Rechnungen für **27** zeigen, dass dieselbe Reaktion mit einem Wert von $\Delta G_R^0 = +62 \text{ kJ mol}^{-1}$ verbunden ist. Demnach ist die Reaktion gemäß Abbildung 3.4.5 deutlich endergon, was in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen steht.^[242]

3.4.1.2 Platin(II)-Komplexe mit κ^2 N-kordinierten Liganden

Wie bereits Anfang des Kapitels 3.4.1 angedeutet wurde, reagieren die Bisguanidine **LV** und **LVI** nicht in derselben Weise mit dem Zeise-Dimer wie **LI**, **LII** oder **LIV**. Die Koordination der Bis(guanidino)bipyridine an das Platinatom erfolgt chelatisierend über die Pyridin-Stickstoffatome unter Substitution des Ethylenliganden (Abbildung 3.4.7). Der bevorzugte $\kappa^2 N^{\text{Pyr}}$ -Koordinationsmodus bei der Reaktion mit **LV** und **LVI** wurde auch bereits bei der Synthese der oktaedrischen Nickel(II)-Komplexe **20** und **21** beobachtet.

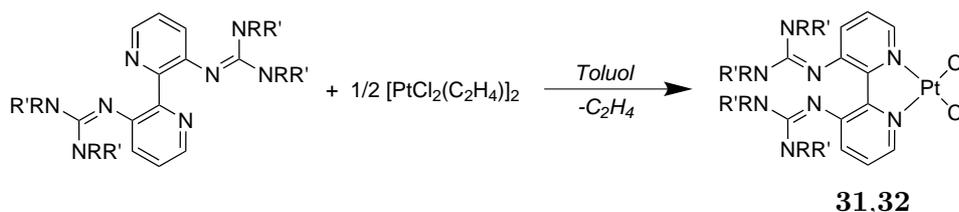


Abbildung 3.4.7. Schema zur Synthese der quadratisch-planaren Platin(II)-Bisguanidinkomplexe $[\text{PtCl}_2(\text{LV})]$ (**31**, $R = R' = \text{Me}$) und $[\text{PtCl}_2(\text{LVI})]$ (**32**, $R = \text{Me}$, $R' = \text{CH}_2-$).

Noch bevor die molekulare Struktur der Verbindungen **31** und **32** durch Röntgenstrukturanalysen bestätigt wurde, belegten NMR-spektroskopische Untersuchungen die Substitution des Ethylenliganden. Die entsprechenden ¹H- und ¹³C-Resonanzen wurden nicht mehr detektiert und es war jeweils genau die Hälfte der theoretisch möglichen ¹H- und ¹³C-Resonanzen der aromatischen Kerne sichtbar, was für eine molekular-

lare C_2 -Symmetrie spricht. Zudem deutete die veränderte chemische Verschiebung der ^{195}Pt -Resonanz auf eine unterschiedliche chemische Umgebung der Platinatome hin. In den $\kappa^1 N^{\text{Imin}}$ -koordinierten Platinatomen der Komplexe **27**, **28** und **29** wurden δ -Werte zwischen -2830 und -2853 ppm gefunden, wohingegen $\delta = -2175$ ppm für **31** und $\delta = -2185$ ppm für **32** beträgt.

Im Gegensatz zu den nicht chelatisierend koordinierten Platin(II)-Olefinkomplexen sind **31** und **32** vergleichsweise stabil. So wurden für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle durch langsames Konzentrieren von Lösungen der Platin(II)-Komplexe **31** und **32** in CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur und an Luft erhalten. Wurde dieselbe Kristallisationsmethode bei den Verbindungen **27** bis **29** angewandt und auf eine Inertgasatmosphäre verzichtet, erfolgte eine Zersetzung der Verbindungen unter Protonierung der Liganden und ein schwarzer Niederschlag von Platin(0) wurde beobachtet.

Beide Verbindungen kristallisieren monoklin in den Raumgruppen $P2/c$ (**31**) und $P2_1$ (**32**) mit jeweils zwei unabhängigen Molekülen **31** bzw. **32** in der asymmetrischen Einheit. Die resultierenden Molekülstrukturen sind in Abbildung 3.4.8 und Abbildung 3.4.9 gezeigt. In Tabelle 3.4.4 und Tabelle 3.4.5 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel sowie die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen zusammengefasst.

Die Pt–N-Bindungslängen sind mit $2.023(2)$ Å ($2.023(2)$ Å) in **31** und mit $2.009(3)$ und $2.015(3)$ Å ($2.005(3)$ und $2.013(3)$ Å) in **32** zwischen 0.05 und 0.08 Å länger als in den $\kappa^1 N$ -koordinierten Komplexen. Dafür entsprechen sowohl die Pt–N- als auch die Pt–Cl-Bindungslängen von durchschnittlich 2.30 Å im Wesentlichen denen anderer Platin(II)-Bipyridinkomplexderivate. Der Platin(II)-Bipyridinkomplex des unsubstituierten 2,2'-Bipyridins $[\text{PtCl}_2(\text{bipy})]$ ist polymorph, weswegen verschiedenfarbige Festkörperstrukturen bekannt sind.^[243] In Abhängigkeit von der Kristallpackung ist der erhaltene Feststoff gelb mit einem intermolekularen Pt \cdots Pt-Abstand von 4.44 Å und mehr oder weniger isolierten $[\text{PtCl}_2(\text{bipy})]$ -Einheiten^[243,244] oder rot mit einem Pt \cdots Pt-Abstand von 3.45 Å und einer linearen, geschichteten Anordnung der Platinzentren im Kristall.^[245–247] Bei den hier untersuchten gelben Komplexen **31** und **32** werden keine vergleichbaren Packungseffekte beobachtet. Im Gegensatz zu den unsubstituierten Bipyridinliganden wird in **31** und **32** eine koplanare Ausrichtung der beiden Pyridinringe, welche zur Bildung einer Schichtstruktur notwendig wäre, durch die sterisch anspruchsvollen Guanidinsubstituenten verhindert und die Moleküle liegen im Kristall isoliert vor.

Wie auch bei anderen Platin(II)-Bipyridinkomplexen wird in den synthetisierten Verbindungen eine Abweichung vom idealen Bindungswinkel von 90° , insbesondere bei $\angle(\text{N}–\text{Pt}–\text{N})$, beobachtet, die durch den fünfgliedrigen Metallazyklus bedingt ist.^[243] Zudem sind die Liganden nicht ideal planar angeordnet und die N–Pt–N- und Cl–Pt–Cl-Ebenen sind in **31** um 5.7° (10.5°) und in **32** um 2.9° (1.1°) gegeneinander verdrillt.

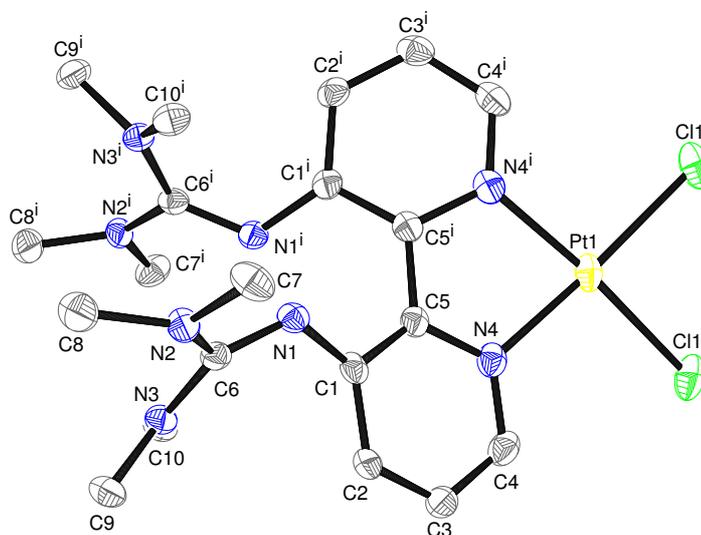


Abbildung 3.4.8. Molekülstruktur von **31** im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome werden nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

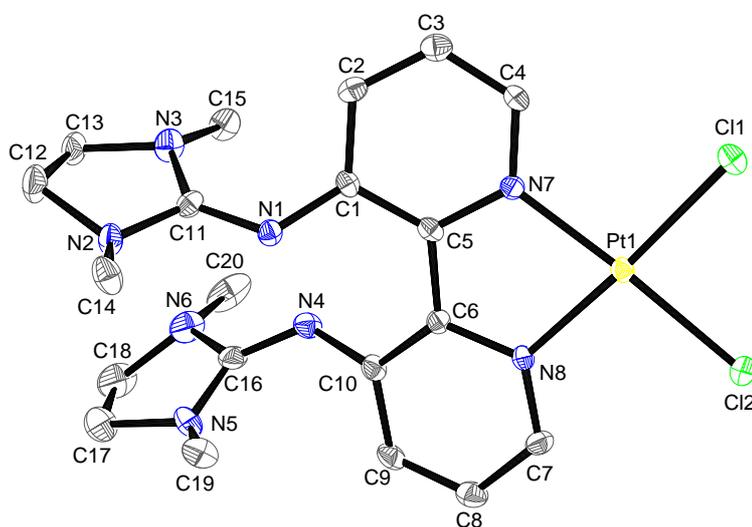


Abbildung 3.4.9. Molekülstruktur von **32** im Festkörper. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Wasserstoffatome werden nicht dargestellt um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten.

Tabelle 3.4.4. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [PtCl₂(**LV**)] (**31**) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.4.8 verwendet) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/LanL2DZ).

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i>		<i>exp.</i>	<i>theor.</i>
Pt1–Cl1	2.3100(9)	2.4132	C1–C5–C5 ⁱ –C1 ⁱ	–40.4	–31.31
Pt1–N4	2.023(2)	2.0377			
C6–N1	1.327(3)	1.3225	N4–Pt1–N4 ⁱ	80.62(13)	79.88
C6–N2	1.364(4)	1.3925	N4–Pt1–Cl1 ⁱ	95.39(7)	95.40
C6–N3	1.369(3)	1.4000	Cl1–Pt1–Cl1 ⁱ	88.84(5)	89.54
			Cl1–Pt1–N4 ⁱ	95.40(7)	95.40
			N4–Pt1–Cl1	174.40(7)	173.99
			N4 ⁱ –Pt1–Cl1 ⁱ	174.40(7)	173.99

Tabelle 3.4.5. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [PtCl₂(**LVI**)] (**32**) (zur Unterscheidung der Atome werden die Bezeichnungen aus Abbildung 3.4.9 verwendet) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/LanL2DZ).

Atome	Abstand / Å		Atome	Winkel / °	
	<i>exp.</i>	<i>theor.</i>		<i>exp.</i>	<i>theor.</i>
Pt1–Cl1	2.2981(10)	2.4127	C1–C5–C6–C10	24.8	30.92
Pt1–Cl2	2.2990(10)	2.4127			
Pt1–N7	2.009(3)	2.0397	N7–Pt1–N8	80.55(12)	80.15
Pt1–N8	2.015(3)	2.0397	N7–Pt1–Cl1	95.86(9)	95.07
C11–N1	1.312(5)	1.3075	N8–Pt1–Cl2	95.55(9)	95.07
C11–N2	1.381(5)	1.4009	Cl1–Pt1–Cl2	88.08(4)	89.92
C11–N3	1.362(5)	1.3958			
C16–N4	1.307(5)	1.3075	N7–Pt1–Cl2	175.20(9)	174.08
C16–N5	1.356(6)	1.3958	N8–Pt1–Cl1	176.34(9)	174.08
C16–N6	1.374(5)	1.4009			

Dies ist wahrscheinlich auch auf den Einfluss der Guanidinsubstituenten zurückzuführen, welcher zwangsläufig bei den sterisch anspruchsvolleren Tetramethylguanidinen stärker ausgeprägt ist. Erwartungsgemäß hat die Koordination über die Pyridin-Stickstoffatome an das Platinatom vergleichsweise geringe Auswirkungen auf die Bindungslängen innerhalb der Guanidineinheiten. Betragen die Änderungen der Bindungslängen innerhalb der CN₃-Gruppe bei Koordination über das Imin-Stickstoffatom durchschnittlich noch ±0.05 Å, verringert sich diese Differenz in **31** und **32** auf 0.02 bis 0.03 Å.

3.4.2 Verwendung in der Hydrosilylierung von Olefinen

Der zu Beginn des Kapitels 3.4.1 erwähnte Platin(II)-Komplex $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-btmgn})]$ wurde bereits als Katalysator in der Hydrosilylierung von Olefinen getestet.^[16] Hierbei wurden dieselben Reaktionsbedingungen gewählt (siehe Abbildung 3.4.10), mit denen Stefanut *et al.* 1998 die katalytische Aktivität verschiedener Platin(0)-Komplexe untersuchten. In diesen Komplexen wurde ein Divinyltetramethyldisiloxanligand des archetypischen Karstedt-Katalysators durch ein Olefin mit Elektronenmangel ersetzt.^[248]

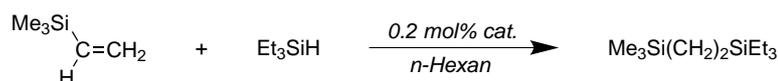


Abbildung 3.4.10. Schema der Platin(II)-katalysierten Hydrosilylierung von Vinyltrimethylsilan mit Triethylsilan.

Bei der durch den Platin(II)-Komplex $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-btmgn})]$ katalysierten Hydrosilylierung von Vinyltrimethylsilan mit Triethylsilan betrug die *TOF* innerhalb der ersten 100 min der Reaktion durchschnittlich 302 h^{-1} und die Produktausbeute war bereits nach weniger als 200 min $>95\%$. Der erfolgreiche Einsatz von $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-btmgn})]$ als effektiven Hydrosilylierungskatalysator motivierte erste Versuche zur katalytischen Aktivität von $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-LI})]$ (**27**), $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-LII})]$ (**28**) und $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-LIV})]$ (**29**), wobei ebenfalls die Reaktion nach Abbildung 3.4.10 als Testsystem gewählt wurde.

Zur Durchführung der Katalyse wurden die Reaktanden in *n*-Hexan bei Raumtemperatur vorgelegt und anschließend 0.2 mol% der jeweiligen Platin(II)-Verbindung hinzugegeben. Zur Reaktionskontrolle wurden regelmäßig Aliquote entnommen und ohne internen Standard direkt im GC/Massenspektrometer untersucht. Der Reaktionsverlauf mit Umsetzung zum gewünschten Produkt ist in Abbildung 3.4.11 gezeigt. Tabelle 3.4.6 fasst die *TOFs* sowie die Produktausbeute nach ausgewählten Reaktionszeiten zusammen. Alle drei getesteten Platin(II)-Olefin-Bisguanidinkomplexe erweisen sich als effektive Katalysatoren in der untersuchten Hydrosilylierung mit vergleichbaren Aktivitäten wie die Verbindung

Tabelle 3.4.6. Ergebnisse der Platin(II)-katalysierten Hydrosilylierung von Vinyltrimethylsilan mit Triethylsilan.

Zeit min	27		28		29	
	<i>TOF</i> h^{-1}	Produkt %	<i>TOF</i> h^{-1}	Produkt %	<i>TOF</i> h^{-1}	Produkt %
20	330	22	15	1	615	41
60	350	70	120	24	395	79
100	261	87	350	70	276	92
300	97	97	98	98	99	99

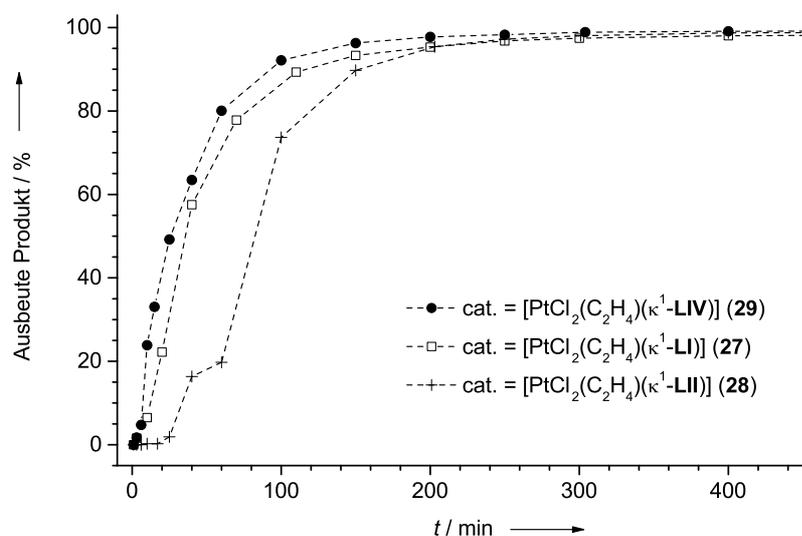


Abbildung 3.4.11. Katalytische Aktivität der Platin(II)-Komplexe **27**, **28** und **29** in der Hydrosilylierung von Vinyltrimethylsilan mit Triethylsilan.

[PtCl₂(C₂H₄)(κ¹-btmgn)]. Nach 5 h Reaktionszeit wurde bei allen Katalyseversuchen eine nahezu quantitative Bildung von Me₃Si(CH₂)₂SiEt₃ beobachtet.

Innerhalb der ersten Stunde nach Reaktionsbeginn besitzt der Komplex **28** eine wesentlich geringere *TOF* als die beiden anderen Komplexe **27** und **29**, was ein Hinweis auf eine Induktionsperiode zur Aktivierung des Katalysators ist. Um diese Vermutung und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu verifizieren, müssen die Katalyseversuche auch unter Verwendung eines internen Standards bei der GC/MS-Messung wiederholt werden. Zudem könnten Versuchsreihen mit elementarem Quecksilber als Katalysatorgift Aufschluss darüber geben, ob die Hydrosilylierung über homogen oder heterogenkatalytische Prozesse verläuft. In letztgenanntem Fall wäre eine Reduktion oder sogar vollständige Tilgung der katalytischen Aktivität bei Beteiligung von Platin(0)-Spezies im Katalysezyklus aufgrund der Bildung von inaktivem Platinamalgam zu erwarten.^[230]

3.4.3 Verwendung in der Hydrosilylierung von Ketonen

Bei der synthetisierten Platin(II)-Verbindung [PtCl₂(C₂H₄)(κ¹-LIV)] (**29**) ist durch die Koordination des optisch aktiven Liganden **LIV** theoretisch die Voraussetzung zur asymmetrischen Induktion gegeben. Trotz der bislang mäßigen Erfolge chiraler Platin(II)-Komplexe in der asymmetrischen Hydrosilylierung prochiraler Ketone (siehe Kapitel 2.2.3), wurde **29** im Rahmen dieser Forschungsarbeit als potentieller enantioselektiver Katalysator zur Synthese von 1-Phenylethanol ausgehend von Acetophenon und Diphenylsilan getestet (Abbildung 3.4.12). Als achirales Vergleichssystem wurde auch der Platin(II)-Komplex

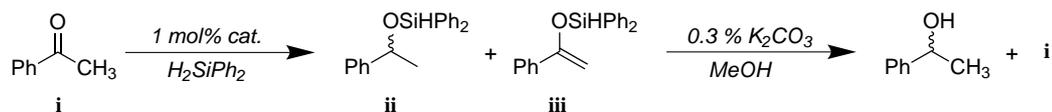


Abbildung 3.4.12. Schema der Platin(II)-katalysierten Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan.

[PtCl₂(C₂H₄)(κ¹-**LII**)] (**28**) als Katalysator derselben Reaktion eingesetzt.

Zur Umsetzung wurde der potentielle Katalysator mit einer Beladung von 1 mol% in Acetophenon, und ggf. in Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, vorgelegt. Nach einer Aktivierungszeit von 10 Minuten wurde Diphenylsilan hinzugegeben und unter Gasentwicklung, vermutlich aufgrund der Hydrierung und anschließenden Dissoziation des Ethylenliganden, erfolgte ein Farbumschlag der Reaktionsmischung von gelb nach rot. Zur Kontrolle des Reaktionsverlaufs wurden der Reaktionsmischung regelmäßig Proben entnommen und mittels ¹H-NMR-Spektroskopie die Menge des gebildeten Silylenolethers [**iii**/(**ii**+**iii**)], der Hydrosilylierungsgrad bzw. der Umsatz [(**ii**+**iii**)/(**i**+**ii**+**iii**)] und die Ausbeute an Silylalkylether [**ii**/(**i**+**ii**+**iii**)] bestimmt.^[249] Hierbei dienten die Singulettssignale bei δ = 5.72 ppm (SiH, Silylenolether **iii**), δ = 5.42 ppm (SiH, Silylalkylether **ii**) und δ = 2.61 ppm (CH₃, Acetophenon **iii**) der Analyse. Sobald keine Umsetzung mehr zu beobachten war, wurde die Reaktion gestoppt und nach basischer Hydrolyse und anschließender säulenchromatographischer Reinigung ein möglicher Enantiomerenüberschuss mittels chiraler HPLC-Messungen bestimmt.

Tabelle 3.4.7. Ergebnisse der Platin(II)-katalysierten Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan.

Katalysator	Lösungsmittel	Zeit	Menge iii	Umsatz	Ausbeute	ee
		Wochen	%	%	%	(Konfiguration) %
28	THF	4	16	91	76	1.3 (<i>S</i>)
29	THF	4	14	73	63	2.3 (<i>S</i>)
29	—	2	18	96	78	< 0.1 (<i>S</i>)

Die Ergebnisse der Hydrosilylierungen sind in Tabelle 3.4.7 zusammengefasst. Es zeigt sich, dass die verwendeten Platin(II)-Olefin-Bisguanidinkomplexe unter den gewählten Reaktionsbedingungen offensichtlich keine geeigneten Katalysatoren für die Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan sind. Akzeptable Umsätze und Ausbeuten werden erst nach mehreren Wochen Reaktionsdauer erhalten. Zudem bilden sie unter den bisher getesteten Platin(II)-Komplexen keine Ausnahme bezüglich der schlechten Enantioselektivität. Die ermittelten ee-Werte sind kleiner 3% und fallen in den Bereich der Messungenauig-

keit, weshalb prinzipiell von einer Racematbildung auszugehen ist. Ein Grund für die fehlende Enantioselektivität des Platin(II)-Komplexes **29** könnte die κ^1 -Koordination durch den Bisguanidinliganden sein, wodurch eine effektive asymmetrische Induktion verhindert wird. Mit vergleichbaren Platin(II)-Olefin-Komplexen mit chelatisierenden Liganden konnte jedoch auch nur ein Enantiomerenüberschuss von maximal 13 % erzielt werden.^[135,136]

3.4.4 Fazit

Im letzten Kapitel dieser Forschungsarbeit wurde die Darstellung und Charakterisierung mehrerer Platin(II)-Bisguanidinkomplexe sowie die Verwendung einiger dieser Verbindungen als potentielle Hydrosilylierungskatalysatoren behandelt. Durch Umsetzung des Zeise-Salzes als Platin(II)-Precursor mit den Liganden **LII** und **LIV** konnten die κ^1 -koordinierten Platin(II)-Olefin-Bisguanidinkomplexe **28** und **29** in guten Ausbeuten gewonnen werden. Koordinationsmodus und die quadratisch-planare Geometrie wurden anhand der durchgeführten Analytikmethoden wie NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalysen eindeutig belegt. Raman-Absorptionsspektren und mittels DFT-Methoden berechnete Absorptionsspektren sprechen für eine starke Pt–C₂H₄-Rückbindung innerhalb der Komplexe **28** und **29**. Zudem scheint die Molekülstruktur mit κ^1 -Koordination der Bisguanidine auch durch sterischen Faktoren bestimmt. Versuche zur Synthese eines Komplexes mit Bisguanidin als Chelatligand wurden ausgehend von dem in früheren Arbeiten synthetisierten Platin(II)-Komplex **27** unternommen. Dabei gelang unter drastischen Bedingungen wie Erhitzen unter Rückfluss oder Bestrahlung durch UV-Licht zwar eine Dissoziation des Ethylens, aber keine Substitution unter Besetzung der frei gewordenen Koordinationsstelle durch das zweite Imin-Stickstoffatom. Stattdessen resultierte als mögliches Produkt der ebenfalls κ^1 -koordinierte, zwitterionische Platin(II)-Komplex **30**. In der Hydrosilylierung von Vinyltrimethylsilan mit Triethylsilan besaßen die Platin(II)-Komplexe **27**, **28** und **29** durchweg eine hohe katalytische Aktivität. Hingegen erwies sich in der enantioselektiven Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan der chirale Platin(II)-Komplex **29** aufgrund langer Reaktionsdauer und mangelnder Enantioselektivität leider als nicht geeignet.

Durch Reaktion des Zeise-Salzes mit den Bis(guanidino)bipyridinliganden **LV** und **LVI** erfolgte die Koordination der Liganden wie bereits bei den Nickel(II)- und Palladium(II)-Komplexen ausschließlich über die Pyridin-Stickstoffatome. Das Bipyridin agiert dabei als Chelatligand unter Bildung eines fünfgliedrigen Metallazyklus und es resultieren die C₂-symmetrischen Platin(II)-Komplexe **31** und **32** mit leicht verzerrter quadratisch-planarer Koordinationsgeometrie. Die Koordination an weitere Metallatome durch die freien Guanidingruppen, welche als Lewis-Basen agieren können, wird Gegenstand zukünftiger

Forschungsarbeiten sein. Des Weiteren wäre eine mögliche Verwendung der Platin(II)-Bis(guanidino)bipyridinkomplexe als Cytostatika interessant. Verschiedene neutrale und kationische Platin(II)-Bipyridinkomplexe wurden bereits erfolgreich als Inhibitoren auf das Wachstum von Krebszellen getestet^[250] und die freien Guanidingruppen innerhalb der Verbindungen **31** und **32** könnten aufgrund ihrer Basizität und der damit verbundenen Löslichkeitsvermittlung von Vorteil sein.

4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Forschungsarbeit mit dem Titel „Bisguanidine mit flexiblem Biaryl-Rückgrat: Protonenschwamm-Eigenschaften und Einsatz als Liganden in ein- und zweiker-nigen Gruppe-10-Komplexen“ wurden die Eigenschaften verschiedener Bisguanidine und ihrer Nickel(II)-, Palladium(II)- und Platin(II)-Komplexe sowie deren katalytische Aktivi-tät in einigen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen beschrieben.

Zur Synthese der Bisguanidine kamen Diamine, die auf Biarylverbindungen basieren und Tetraalkylharnstoffe zum Einsatz. Nach vorausgehender Aktivierung des gewählten Harnstoffs – des azyklischen Tetramethyl- oder des zyklischen Dimethylethylenharnstoffs – wurde dieser mit 2,2'-Diaminobiphenyl, mit (*R*)-2,2'-Diaminobinaphthalin oder mit 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin zu den entsprechenden Tetramethyl- bzw. Dimethylethylenguanidinderivaten von Bis(guanidino)biphenyl (**LI** und **LII**), Bis(guanidino)binaphthalin (**LIII** und **LIV**) und Bis(guanidino)bipyridin (**LV** und **LVI**) umgesetzt. Ein Überblick über die Ausgangsverbindungen und die resultierenden Bisguanidine zeigt Abbildung 4.1.

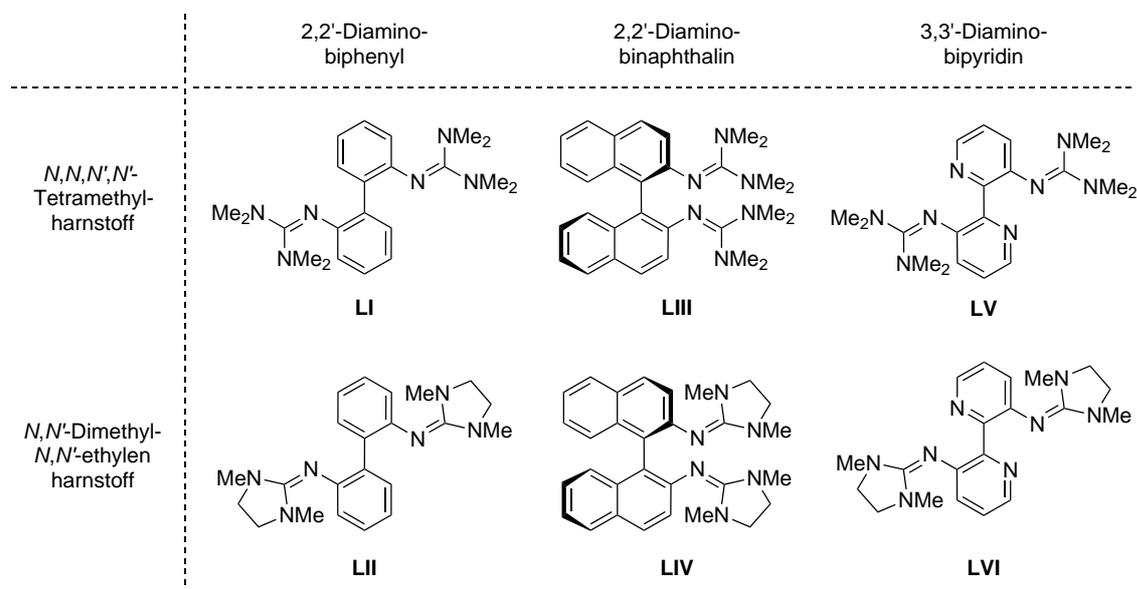


Abbildung 4.1. Übersicht der synthetisierten und verwendeten Bisguanidine.

Im Folgenden wurde der unterschiedliche Einfluss des flexiblen Rückgrats und der Guanidinsubstituenten auf die Koordinationschemie und die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der Bisguanidine eruiert. Guanidine gelten gemeinhin als elektronenreiche und stark basische Verbindungen. Dabei regte das Charakteristikum vieler bereits bekannter Bisguanidine als Protonenschwämme zu agieren zur Untersuchung der Brønsted-Basizität der vorgestellten Bisguanidine mithilfe von Protonierungsexperimenten an.

Röntgenstrukturanalysen der Guanidiniumsalze $[(\mathbf{LI})\text{H}]\text{PF}_6$, $[(\mathbf{LII})\text{H}]\text{PF}_6$, $[(\mathbf{LIV})\text{H}]\text{PF}_6$ und $[(\mathbf{LVI})\text{H}]\text{PF}_6$ belegten, dass die Protonierung ausschließlich am Imin-Stickstoffatom stattfindet. Es wurde die Ausbildung einer asymmetrischen und mäßig starken intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung (IMHB) zwischen den Imineinheiten beobachtet, was angestoßene quantenchemische Rechnungen (B3LYP/6-31G*) bestätigten. Eine theoretische Abschätzung der Basizität in Acetonitril erfolgte mithilfe von DFT-Methoden (B3LYP/6-311+G** // HF/6-31G*) und einer von Maksić *et al.* aufgestellten semi-empirischen Korrelationsfunktion. Die berechneten $pK_S(\text{BH}^+)$ -Werte variieren zwischen 25.4 für $[(\mathbf{LI})\text{H}]^+$ und 19.9 für $[(\mathbf{LVI})\text{H}]^+$. Damit erfüllen die vorgestellten Bisguanidine nicht nur die strukturellen Voraussetzungen, sondern besitzen auch eine ausreichend hohe Brønsted-Basizität um als Protonenschwammverbindungen klassifiziert zu werden.^[27] Dabei sind die Dimethylethylguanidine aufgrund der geringeren Mesomeriestabilisierung der protonierten Spezies generell weniger basisch als die entsprechenden Tetramethylguanidine. Zudem führt eine Vergrößerung des aromatischen und elektronenziehenden Systems bei **LIII** bzw. die Einführung des elektronegativen Stickstoffatoms bei **LV** zu einer Erniedrigung der Basizität im Vergleich zum Tetramethylguanidin **LI**. Neben den experimentell ermittelten Festkörperstrukturen der Guanidiniumkationen wurden verschiedene hypothetische Isomere formuliert. In diesen ist die IMHB nicht vorhanden bzw. wird nicht zwischen den Imineinheiten ausgebildet. Es resultierte durchweg ein geringerer $pK_S(\text{BH}^+)$ -Wert gegenüber den Strukturen mit einer $^{\text{Imin}}\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}^{\text{Imin}}$ -Wechselwirkung.

Die anschließenden Umsetzungen zu d^8 -Übergangsmetallkomplexen verdeutlichten eindrucksvoll, dass sich die Bisguanidine mit heteroaromatischen Rückgrat, **LV** und **LVI** (Abbildung 4.3), in ihrer Koordinationschemie grundlegend von den Bisguanidinen **LI** bis **LIV** (Abbildung 4.2) unterscheiden.

LII und **LIII** reagierten als Chelatliganden unter $\kappa^2\text{N}^{\text{Imin}}$ -Koordination mit dem gewählten Nickel(II)-Precursor zu den verzerrt tetraedrischen und paramagnetischen Nickel(II)-Komplexen **16**, **17**, **18** und **19**.^{*} Von allen Komplexen konnte eine vollständige Strukturanalyse durchgeführt werden, wobei **18** und **19** die ersten strukturell charakterisierten Nickel(II)-Komplexe mit chiralen Bisguanidinliganden darstellen. Nach vorausgehen-

* Die analoge Umsetzung mit dem Bisguanidin **LI** sowie die vollständige Charakterisierung der Komplexe $[\text{NiX}_2(\mathbf{LI})]$ wurde bereits in früheren Forschungsarbeiten behandelt.^[69,160,165]

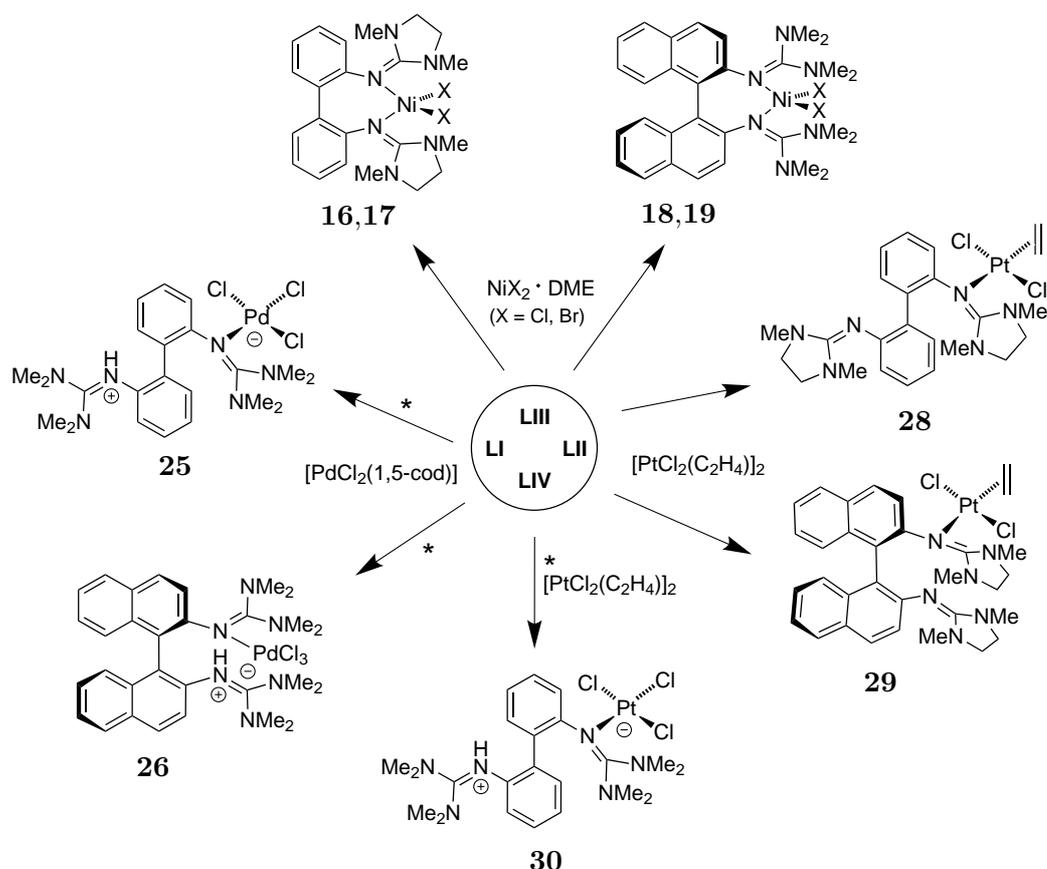


Abbildung 4.2. Übersicht der synthetisierten Bisguandinkomplexe mit **LI**, **LII**, **LIII** und **LIV** als Liganden. * bezeichnet nicht quantitative Umsetzungen in denen die abgebildeten Übergangsmetallkomplexe als Nebenprodukte isoliert wurden.

der Strukturoptimierung wurden die Verteilungen der Spindichte mittels DFT-Methoden in den Komplexen **16–19** berechnet. Es wurde gezeigt, dass ein Großteil der Spindichte am Zentralatom und an den Halogenidoliganden lokalisiert ist und das Vorzeichen der Spindichte innerhalb der aromatischen Systeme alterniert. Durch detaillierte NMR-spektroskopische Untersuchungen und den Vergleich der experimentell beobachteten (δ^{exp}) mit den anhand der Spindichteverteilungen berechneten chemischen Verschiebungen (δ^{calc}) gelang eine fast vollständige Zuordnung der Resonanzsignale. Die Korrelation der δ^{exp} - mit den δ^{calc} -Werten der ^{13}C -Resonanzen war ausgezeichnet und zeigte, dass die beobachtete chemische Verschiebung der Kerne paramagnetischer Verbindungen als empfindlicher Indikator für die Entfernung und räumliche Lage des betrachteten Kerns relativ zum paramagnetischen Zentrum dienen kann. Die magnetischen Eigenschaften von **17** und **19** wurden mithilfe eines SQUID-Magnetometers untersucht. Die ermittelten effektiven magnetischen Momente sowie die beobachteten signifikanten Nullfeldaufspaltungen waren cha-

rakteristisch für Nickel(II)-Komplexe mit verzerrt tetraedrischer Koordinationsgeometrie. Motiviert durch die erfolgreiche Verwendung von Nickel(II)-Diiminokomplexen als Polymerisationskatalysatoren von Brookhart *et al.*^[103] wurde das katalytische Potential der Nickel(II)-Bisguanidinkomplexe in der Ethenpolymerisation getestet. Obgleich die getesteten Verbindungen nicht als Polymerisationskatalysatoren zur Synthese von Polyethylen geeignet waren, erwiesen sie sich in der Ethenoligomerisierung als katalytisch aktiv.

Die Darstellung der κ^1 -koordinierten Platin(II)-Olefin-Bisguanidinkomplexe **28** und **29** wurde durch Umsetzung der Bisguanidine **LII** und **LIV** mit dem Zeise-Salz realisiert. Mithilfe gängiger Analytikmethoden wurden **28** und **29** vollständig charakterisiert.* Sowohl die experimentellen Beobachtungen als auch die mittels quantenchemischer Methoden berechneten Absorptionsbanden der gekoppelten symmetrischen C=C-Streck- und CH₂-Deformationsschwingung deuteten auf signifikante π -Rückbindungsanteile der Pt–C₂H₄-Bindung in den Platin(II)-Komplexen **27**, **28** und **29** hin. So war die Dissoziation des Ethylenliganden in **27** zur Bildung des Chelatkomplexes [PtCl₂(**LI**)] experimentell nicht zu verwirklichen und quantenchemische Rechnungen wiesen die Reaktion als energetisch stark benachteiligt aus. Als Nebenprodukt konnte der zwitterionische und κ^1 -koordinierte Platin(II)-Bisguanidinkomplex **30** isoliert und strukturell charakterisiert werden.

In der gewählten Hydrosilylierung von Olefinen demonstrierten alle getesteten Platin(II)-Olefin-Bisguanidinkomplexe (**27**, **28**, **29**) eine ausnahmslos hohe katalytische Aktivität. Die chirale Verbindung **29** wurde ebenfalls als möglicher Katalysator der enantioselektiven Hydrosilylierung prochiraler Ketone getestet, erwies sich aufgrund langer Reaktionsdauer und mangelnder Enantioselektivität allerdings als ungeeignet.

Versuche zur quantitativen und reproduzierbaren Synthese von Palladium(II)-Komplexen der Bisguanidine **LI** bis **LIV** schlugen bislang fehl. Der zwitterionische Palladium(II)-Komplex **25** entstand als Nebenprodukt eines Syntheseversuchs und konnte strukturell charakterisiert werden. Die Bildung des entsprechenden Palladium(II)-Komplexes **26** des chiralen Bisguanidins **LIII** wurde auf der Grundlage NMR-spektroskopischer Untersuchungen postuliert.

Bei den Umsetzungen der Bis(guanidino)bipyridine **LV** und **LVI** mit Gruppe-10-Elementen entstanden ausschließlich Übergangsmetallkomplexe, in denen die Pyridin-Stickstoffatome des Bisguanidintrückgrats als Lewis-Basen agieren und an das Metallzentrum koordinieren. Daher liegen die Guanidinfunktionen in allen synthetisierten Bis(guanidino)bipyridinkomplexen ungebunden vor (Abbildung 4.3).

Röntgenstrukturanalysen belegten, dass der Nickel(II)-Precursor NiCl₂·DME mit **LV** bevorzugt unter vollständiger Ligandensubstitution und dreimaliger $\kappa^2 N^{Pyr}$ -Koordination

* Die analoge Umsetzung mit dem Bisguanidin **LI** sowie die strukturelle Charakterisierung des Komplexes [PtCl₂(C₂H₄)(κ^1 -**LI**)] (**27**) wurde bereits in früheren Forschungsarbeiten behandelt.^[16,165]

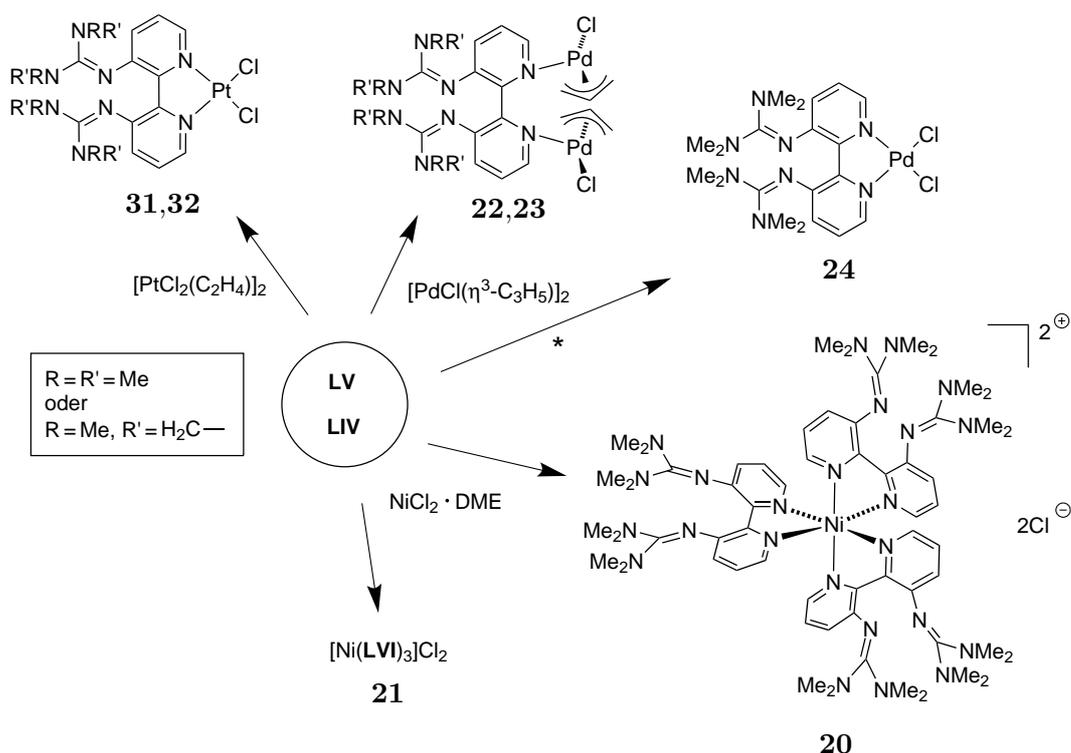


Abbildung 4.3. Übersicht der synthetisierten Bisguanidinkomplexe mit **LV** und **LVI** als Liganden. * bezeichnet eine nicht quantitative Umsetzung in der der abgebildete Übergangsmetallkomplex als Nebenprodukt isoliert wurde.

des Bisguanidins zum oktaedrischen, kationischen Tris(chelat)komplex **20** reagiert. Die Darstellung des analogen Komplexes **21** mit drei Molekülen **LVI** als Liganden erscheint anhand der durchgeführten Analytik als gleichermaßen realisierbar, obgleich eine kristallographische Charakterisierung der Verbindung durch Röntgenstrukturanalyse bis dato nicht gelang. Magnetische Messungen bestätigten den Spintriplett-Grundzustand beider Komplexe sowie die erwartungsgemäß geringeren Nullfeldaufsplittings im Vergleich zu den Komplexen tetraedrischer Koordinationsgeometrie.

Die Darstellung der äußerst stabilen Platin(II)-Komplexe **31** und **32** verlief unter Abspaltung des Ethylenliganden, wobei in Analogie zu den Nickel(II)-Komplexen **20** und **21** die Bis(guanidino)bipyridine als Chelatliganden agieren.

Durch die Umsetzungen von **LV** und **LVI** mit $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ entstanden, entgegen der vermuteten chelatisierenden Koordination, die binuklearen Palladium(II)-Allyl-Bisguanidinkomplexe **22** und **23** unter κ^1 -Koordination der Liganden. Dieser Koordinationsmodus ist für Palladium(II)-Bipyridinkomplexe bislang einmalig und wahrscheinlich durch den sterischen Anspruch der Guanidinsubstituenten bedingt. Mithilfe der Röntgenstrukturanalyse

lyse konnte nachgewiesen werden, dass der Allylligand η^3 -gebunden vorliegt. Reaktivitätsversuche deuteten außerdem auf eine außergewöhnlich hohe Stabilität der Palladium(II)-Allylkomplexe **22** und **23** hin. Als Nebenprodukt einer dieser Versuche wurde der mononukleare Palladium(II)-Bipyridinkomplex **24** isoliert.

In einem ersten Versuch wurde die katalytische Aktivität der Palladium(II)-Komplexe **22** und **23** in einer klassischen Heck-Reaktion geprüft. Sowohl **22** als auch **23** bewiesen in der durchgeführten Reaktion eine beachtliche katalytische Aktivität bei zufriedenstellender Regioselektivität.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass trotz struktureller Ähnlichkeit der verwendeten Bisguanidine teilweise entscheidende Unterschiede in ihren elektronischen Eigenschaften und ihrer Koordinationschemie vorliegen. Als Folge dessen wurden mono- und binukleare Bisguanidinkomplexe unterschiedlicher Koordinationsmodi hergestellt, von denen einige in ersten Katalyseversuchen eingesetzt wurden. Dabei erwiesen sich alle getesteten Bisguanidinkomplexe in den gewählten katalytischen Reaktionen als katalytisch aktiv. Auf Grundlage dieser ersten Versuche erscheinen weitere Forschungen auf dem Gebiet der Katalysechemie von Bisguanidinkomplexen äußerst Erfolg versprechend. Zudem bieten die freien Koordinationsstellen innerhalb der Bis(guanidino)bipyridinkomplexe die Möglichkeit zur Darstellung hochmolekularer mehrkerniger Verbindungen oder molekularer Magnete.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Bemerkungen

Reagenzien und Lösungsmittel

Alle Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, nach Standard Schlenk-Technik und unter Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss in inerter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute der Universität Heidelberg bezogen. Vor ihrer Verwendung wurden sie entsprechend den literaturbekannten Methoden destilliert, entgast und unter Argon-Atmosphäre sowie über Molsieb 4 Å bzw. 3 Å gelagert.

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

Acetonitril (CH_3CN), wasserfrei, 99.9 %	Acros
Acetophenon, 98 %	Acros
Allylpalladium(II)-chlorid Dimer ($[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$), 99 %	ABCR
3-Amino-2-chlorpyridin, 98 %	Sigma-Aldrich
Ammoniumhexafluorophosphat (NH_4PF_6), 99.5 %	ABCR
Ammoniumhydroxid-Lösung, 26 % NH_3	Sigma-Aldrich
Chloroform (CHCl_3), wasserfrei, 99.9 %	Acros
(<i>R</i>)-(+)-2,2'-Diaminobinaphthalin, 99 %	ABCR
<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -ethylenharnstoff (DMEU), 98 %	ABCR
Dimethylformamid (DMF), 99.8 %	Acros
9,10-Diphenylanthracen, 98 %	Acros
Diphenylsilan (Ph_2SiH_2), 97 %	ABCR
Essigsäureanhydrid, 99 %	ABCR
<i>n</i> -Hexan, 96 %	Acros
Iodobenzol (PhI), ≥ 99 %	Fluka
Kupfer, Pulver, Partikelgröße +45 μm (2 % max.), 99 %	Sigma-Aldrich
Methylaluminoxan-Lösung (MAO), 10 wt% in Toluol	Sigma-Aldrich
Nickel(II)-bromid, DME-Addukt ($\text{NiBr}_2\cdot\text{DME}$), 98 %	ABCR

Nickel(II)-chlorid, DME-Addukt (NiCl ₂ ·DME), 98 %	ABCR
Di- μ -chloro-dichlorobis(ethylen)diplatin(II) ([PtCl ₂ (C ₂ H ₄) ₂], 97 %	ABCR
Oxalylchlorid, 98 %	Sigma-Aldrich
Styrol, ≥ 99 %	Sigma-Aldrich
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylharnstoff (TMU), 99 %	Sigma-Aldrich
Triethylamin (Et ₃ N), 99.5 %	Sigma-Aldrich
Triethylsilan, 98 %	ABCR
Vinyltrimethylsilan, 97 %	ABCR

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden auf einem Bruker DRX 200 (200.13 MHz) mit Temperatureinheit, einem Bruker Avance II 400 (399.89 MHz) und einem Bruker Avance III 600 (600.13 MHz) mit Kryo-Probenkopf aufgenommen. Die verwendeten deuterierten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung entgast und unter Argon-Atmosphäre sowie über Molsieb 4 Å bzw. 3 Å gelagert. Die Spektren wurden auf das verwendete deuterierte Lösungsmittel als internen Standard relativ zum externen Standard TMS kalibriert:

¹H-NMR: δ (CDCl₃) = 7.26 ppm, δ (CD₂Cl₂) = 5.32 ppm, δ (CD₃CN) = 1.94 ppm. ¹³C-NMR: δ (CDCl₃) = 77.16 ppm, δ (CD₂Cl₂) = 53.80 ppm, δ (CD₃CN) = 1.32 bzw. 118.26 ppm. Die chemische Verschiebung δ wird in *parts per million* (ppm) und die Kopplungskonstante *J* in Hertz (Hz) angegeben. s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett von Dublett, t = Triplett, dt = Dublett von Triplett, m = Multiplett. Alle ¹³C-NMR-Spektren wurden soweit nicht anders angegeben ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen. Für die Zuordnung der Resonanzen wurden DEPT-135-Spektren und heteronukleare 2D-NMR-Experimente (HSQC und HMBC) genutzt. VT-NMR-Messungen wurden auf dem Bruker DRX 200 (Kühlung durch flüssigen Stickstoff, elektronische Heizeinheit) durchgeführt.

Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Messungen wurden im MS-Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg durchgeführt. Die ESI⁺-Spektren wurden auf einem Bruker ApexQe FT-ICR aufgenommen. Die EI⁺- und FAB⁺-Spektren (Matrix = *o*-Nitrophenyloctylether (NPOE) bzw. 4-Nitrobenzylalkohol (NBA)) sowie die entsprechenden HR-Spektren wurden auf einem JEOL JMS-700 gemessen.

Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Labor der Chemischen Institute der Universität Heidelberg mittels vario EL und vario MICRO cube der Firma Elementar durchgeführt.

UV/Vis-Spektroskopie

Die Aufnahme der UV/Vis-Spektren erfolgte als Lösung der Substanz in den angegebenen Lösungsmitteln und wurde an einem Varian Cary 5000 UV/Vis-NIR-Spektrometer durchgeführt.

Fluoreszenzspektroskopie

Die Fluoreszenzspektren wurden als Lösungen der angegebenen Lösungsmittel aufgenommen. Die Messung der Spektren erfolgte auf einem Varian Cary-Eclipse Fluoreszenzspektrometer.

IR-Spektroskopie

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

Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren wurden mit einem Jobin Yvon T64000 Gerät mit Ar⁺-Laser aufgenommen.

Magnetische Messungen

Die magnetischen Eigenschaften der synthetisierten Nickel(II)-Bisguanidinkomplexe wurden an einem Quantum Design MPMS-XL 5 (5 Tesla) SQUID-Magnetometer untersucht. Hierfür wurde sowohl die Temperatur- als auch die Feldabhängigkeit der molaren Suszeptibilität (χ_m) der Verbindungen in einem Temperaturbereich von 2-300 K und einem Feldbereich von 0-5 T gemessen. Um eine feldinduzierte Ausrichtung der Probe während der Messung zu verhindern, wurde die Probe als feines Pulver in eine Gelatine kapsel eingepresst, welche in einem Kunststoffstrohhalm als Probenhalter befestigt wurde. Die Messdaten wurden um den diamagnetischen Beitrag der Gelatine kapsel und des Probenhalters korrigiert. Zudem wurde der diamagnetische Anteil der Probe selbst mit Hilfe der Pascal-Konstanten herausgerechnet.

Kristallstrukturanalyse

Die Sammlung der Messdaten für die Röntgenstrukturanalyse erfolgte auf einem Bruker AXS Smart1000 CCD Diffraktometer mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Die Lösung der Strukturen erfolgte mit direkten Methoden und die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2 . Die Berechnungen erfolgten mit den Programmen SADABS-2004/1, SHELXL-97 und SHELXS-97.^[251-253]

GC-MS

Die GC-MS-Chromatogramme/-Spektren wurden auf einem Agilent 6890 Series aufgenommen, welcher mit einer HP-5MS-Säule betrieben wurde (5 % Phenyl-Methyl-Siloxan; $29.8 \mu\text{m} \times 250 \mu\text{m} \times 0.25 \mu\text{m}$). Als Trägergas wurde Helium verwendet.

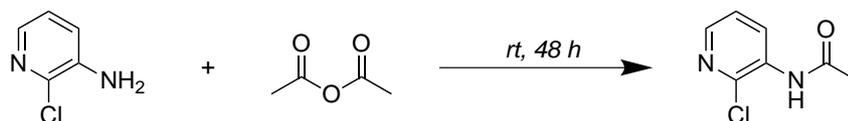
DFT-Rechnungen

Die Strukturoptimierungen der Bisguanidine als auch der Palladium(II)- und Platin(II)-Bisguanidinkomplexe und Rechnungen zur Abschätzung der Basizität der Bisguanidine wurden mit dem Programm *Gaussian09*^[254] durchgeführt. Es wurde jeweils das B3LYP-Funktional^[255,256] verwendet und der Basissatz entsprechend ausgewählt: der Pople-Basissatz 6-311G**^[257] für die Strukturoptimierungen der Liganden und der LanL2DZ-Basissatz^[258] für die Strukturoptimierungen der Komplexe. Zur Berechnung der Protonenaffinitäten der Liganden in Acetonitril wurde gemäß der Rechnungen zur Basizität von Protonenschwämmen von Maksić *et al.* die Kombination B3LYP/6-311+G** // HF/6-31G* gewählt.^[29,259,260] Hierbei wurde zur Berücksichtigung des Lösungsmiteleinfluss' das CPCM (Conductor-like Polarizable Continuum Model) angewendet.^[175] Für Acetonitril wurde $\epsilon_0 = 36.64$ als statische Dielektrizitätskonstante und $\epsilon' = 1.806$ als dynamische Dielektrizitätskonstante eingesetzt.^[29] Die Strukturoptimierungen und Spindichteberechnungen der Nickel(II)-Bisguanidinkomplexe erfolgte mit dem Programmpaket *Turbomole*.^[261] Hierzu wurde eine Kombination des B3LYP-Funktional mit dem Karlsruher Triple- ζ -Basissatz der zweiten Generation mit einer erweiterten Polarisationsfunktion (def2-TZVPP)^[262] verwendet.

5.2 Synthesevorschriften

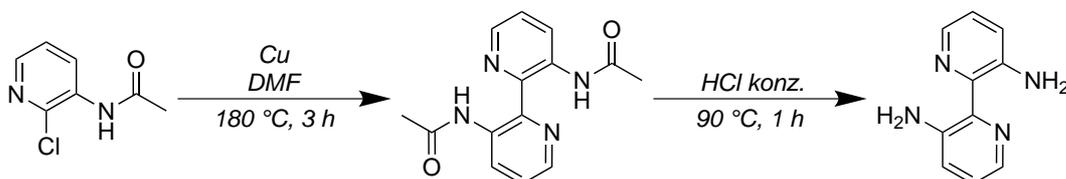
5.2.1 Darstellung der Ligandenvorstufen

5.2.1.1 3-Acetylamino-2-chlorpyridin



3-Amino-2-chlorpyridin (27.2 g, 0.212 mol) wurde bei Raumtemperatur in 250 mL Essigsäureanhydrid (2.64 mol) gelöst und die Reaktionsmischung noch weitere 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurden das überschüssige Essigsäureanhydrid und die als Nebenprodukt gebildete Essigsäure bei 70 °C unter reduziertem Druck entfernt. Das erhaltene gelbe Öl wurde langsam auf 4 °C gekühlt, wobei ein weißer Feststoff ausfiel. Nach Umkristallisation in Toluol erhielt man 3-Acetylamino-2-chlorpyridin (25.0 g, 69.3 %) als farblose Kristalle.

5.2.1.2 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin (7)



Zur Aktivierung des Kupfers für die Ullman-Kupplung wurde eine Suspension aus Cu-Pulver (11.1 g, 0.175 mol) in 20 mL DMF für 2 h bei 65 °C im Ultraschallbad behandelt. Währenddessen wurde 3-Acetylamino-2-chlorpyridin (7.44 g, 43.6 mmol) in 15 mL DMF gelöst und auf 130 °C erhitzt. Die aktivierte Cu-Suspension wurde dann über eine Teflon-Kanüle zu der erhitzten Ligandenlösung gegeben und weiterhin bei 130 °C gerührt. Reaktionskontrolle erfolgte mittels TLC (SiO₂, Essigsäureanhydrid). Nach 3 h wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 12 mL Wasser versetzt. Die Reaktionslösung wurde abfiltriert und der resultierende ockerfarbene Filterkuchen nacheinander mit Wasser (100 mL), Ammoniumhydroxid-Lösung (100 mL) und Wasser (100 mL) gewaschen. Danach wurde der Filterkuchen vollständig im Hochvakuum getrocknet. Das Kupplungsprodukt wurde mit CH₂Cl₂ (4×120 mL) aus dem Feststoff extrahiert und aus den vereinten Fraktionen das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Ohne weitere Aufarbeitung wurde das geschützte Rohprodukt in konz. HCl (25 mL) gelöst und die Reak-

tionsmischung 1 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend erfolgte unter Kühlung im Eisbad die Zugabe von konzentrierter Ammoniumhydroxid-Lösung um das entschützte Rohprodukt als gelben Feststoff auszufällen. Der Feststoff wurde abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet. Nach Umkristallisation in Essigsäureanhydrid erhielt man 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin (**7**) (1.7 g, 41.9%) als gelbe Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2 , 295.0 K):

$\delta = 7.96$ (d, $^3J = 3.72$ Hz, $^4J = 2.28$ Hz, 2H, CH), 7.95 (m, 4H, CH), 6.40 (s, 4H, NH_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz, CD_2Cl_2 , 296.2 K):

$\delta = 144.43$ (2C, C^{q}), 140.69 (2C, C^{q}), 135.60 (2C, CH), 123.96 (2C, CH), 123.24 (2C, CH) ppm.

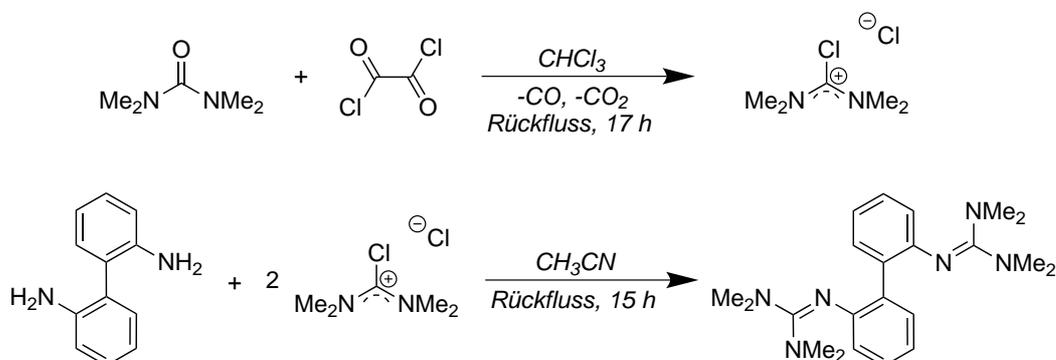
Elementaranalyse ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4$, MW: 186.21):

ber.: C: 64.50 % H: 5.41 % N: 30.09 %

gef.: C: 64.37 % H: 5.46 % N: 29.86 %

5.2.2 Darstellung der Bisguanidinliganden

5.2.2.1 LI – 2,2'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-1,1'-biphenyl (**V**)



In einem ausgeheizten 3-Hals-Kolben mit Rückflusskühler, Schlauchanschluss mit Hahn und Septum wurden 2.2 mL (19.2 mmol) TMU in CHCl₃ (15 mL) vorgelegt und unter Rühren langsam mit 7.6 mL (88.0 mmol) Oxalylchlorid versetzt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch für 17 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der Rückstand mit Et₂O (2×20 mL) gewaschen und vollständig getrocknet. Das pulvrige weiße Chloroformamidiniumchlorid wurde ohne weitere Aufreinigung in CH₃CN (40 mL) gelöst und 1.01 g (5.5 mmol) 2,2'-Diamino-1,1'-biphenyl, gelöst in 10 ml CH₃CN, wurden zu der Lösung des aktivierten Harnstoffs bei Raumtemperatur gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch 15 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Zur Aufarbeitung wurde das Rohprodukt in ca. 400 ml 25 %iger NaOH-Lösung aufgenommen und die wässrige Phase mit Diethylether (5×100 mL) extrahiert. Aus den vereinten organischen Phasen wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt und nach Umkristallisieren in *n*-Hexan wurden 1.44 g (69.0 %) **V** als weißes Pulver erhalten.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂, 295.0 K):

δ = 7.0–7.05 (m, 4H, CH), 6.77 (t, ³J = 7.33 Hz, 2H, CH), 6.59–6.55 (m, 2H, CH), 2.57 (s, 24H, NMe₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (150.91 MHz, CD₂Cl₂, 295.0 K):

δ = 158.38 (2C, C^{Imin}), 150.45 (2C, C^{1/1'}), 133.56 (2C, C^{6/6'}), 131.480 (2C, CH), 126.94 (2C, CH), 122.39 (2C, CH), 199.04 (2C, CH), 39.55 (8C, NMe₂) ppm.

Massenspektrum (ESI⁺ in MeOH):

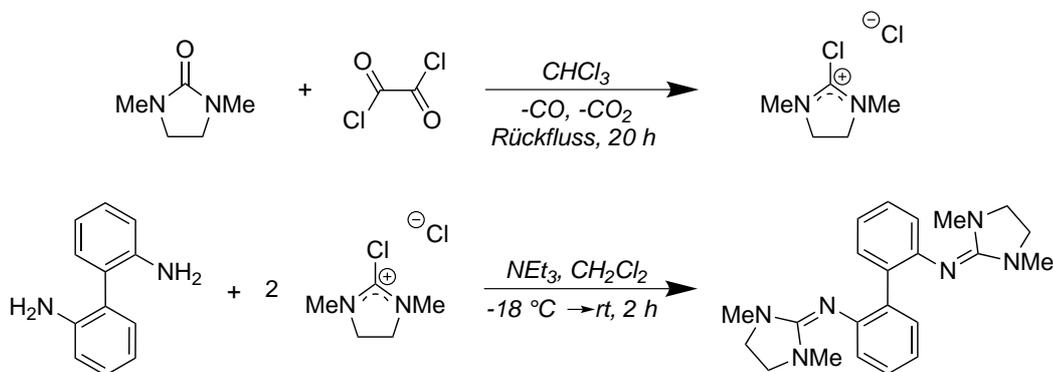
$m/z = 381.27561$ ($[M+H]^+$, 100.0 %).

$[C_{22}H_{33}N_6]^+$ ber.: 381.2761
 $[M+H]^+$ (100.0 %) gef.: 381.2756 Diff.: -0.5 mmu.

Elementaranalyse (C₂₂H₃₂N₆, MW: 380.54):

ber.: C: 69.44 % H: 8.48 % N: 22.09 %

gef.: C: 69.61 % H: 8.44 % N: 22.06 %

5.2.2.2 LII – 2,2'-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)-1,1'-biphenyl (4)

In einem ausgeheizten 3-Hals-Kolben mit Rückflusskühler, Schlauchanschluss mit Hahn und Septum wurden 1.7 mL (16 mmol) DMEU in $CHCl_3$ (30 mL) vorgelegt und unter Rühren langsam mit 7.0 mL (80.0 mmol) Oxalylchlorid versetzt. Im Anschluss wurde das Reaktionsgemisch für 20 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und der gelbe Feststoff mit Et_2O (2×15 mL) gewaschen und vollständig getrocknet. Der beige Feststoff wurde ohne weitere Aufreinigung in CH_2Cl_2 (20 mL) gelöst und bei $-18^\circ C$ zu einer Lösung aus 2,2'-Diamino-1,1'-biphenyl (0.74 g, 4 mmol) und Et_3N (3.4 mL, 24 mmol) in 30 mL CH_2Cl_2 gegeben. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und noch weitere 2 h gerührt. Zum Abbruch der Reaktion wurde mit 10 %iger HCl versetzt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 gewaschen und mit 25 %iger KOH-Lösung auf $pH = 14$ gebracht. Das Rohprodukt wurde mit Toluol aus der alkalischen Lösung extrahiert und die vereinten organischen Phasen wurden mit K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde aus einer toluolischen Lösung überschichtet mit *n*-Hexan umkristallisiert. Es konnten 1.16 g (77.0 %) Produkt 4 als farblose Kristalle isoliert werden.

^1H -NMR (399.89 MHz, CD_2Cl_2 , 295.3 K):

$\delta = 7.14$ (dd, $^3J = 7.50$ Hz, $^4J = 1.53$ Hz, 2H, $\text{CH}^{5/8}$), 7.08–7.04 (m, 2H, $\text{CH}^{3/10}$), 6.83–6.75 (m, 4H, $\text{CH}^{2/11}$, $\text{CH}^{4/9}$), 3.11 (s, 8H, $-\text{CH}_2-$), 2.56 (s, 12H, NMe_2) ppm.

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz, CD_2Cl_2 , 297.5 K):

$\delta = 154.86$ (2C, C^{Imin}), 148.79 (2C, $\text{C}^{1/12}$), 133.89 (2C, $\text{C}^{6/7}$), 131.53 (2C, $\text{CH}^{5/8}$), 126.72 (2C, $\text{CH}^{3/10}$), 122.93 (2C, $\text{CH}^{2/11}$), 119.18 (2C, $\text{CH}^{4/9}$), 48.81 (4C, $-\text{CH}_2-$), 35.43 (4C, NMe_2) ppm.

Massenspektrum (ESI⁺ in MeOH):

$m/z = 377.24550$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100.0 %).

$[\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_6]^+$	ber.: 377.2448	
$[\text{M}+\text{H}]^+$ (100.0 %)	gef.: 377.2455	Diff.: +0.7 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_6$, MW: 376.50):

ber.: C: 70.18 % H: 7.50 % N: 22.32 %

gef.: C: 70.18 % H: 7.46 % N: 22.13 %

IR-Spektrum (KBr-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3053$ (m), 3023 (m), 2941 (s), 2855 (s), 2368 (w), 2340 (w), 1661 (s), 1585 (s), 1560 (m), 1466 (m), 1426 (m), 1390 (m), 1274 (s), 1233 (m), 1139 (w), 1110 (w), 1070 (w), 1031 (m), 964 (m), 862 (m), 768 (s), 732 (s), 701 (m), 650 (m), 587 (m), 506 (s) cm^{-1} .

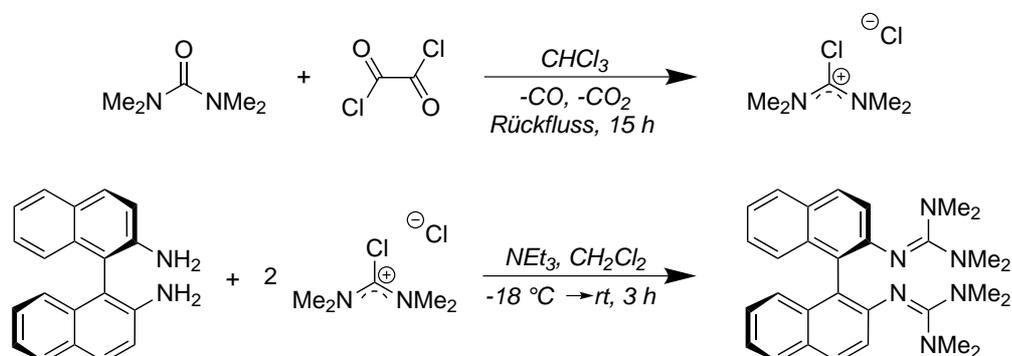
Raman-Spektrum (514 nm, 300 mW):

$\tilde{\nu} = 31.3$, 41.1/44.9, 82.0, 91.4, 106.0, 319.9, 356.3, 500.8, 512.7, 550.2, 645.5, 691.9, 724.9, 775.2, 1002.7, 1044.1, 1155.6, 1231.2, 1273.9, 1298.8, 1308.6, 1559.3, 1568.7, 1585.5, 1597.8, 1639.7, 2944.3, 3056.8 cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $c = 2.58 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹):

$\lambda(\epsilon) = 275$ (10187), 210 (24580) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

5.2.2.3 LIII – (*R*)-2,2'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-1,1'-binaphthalin (**5**)



Zur Aktivierung des Harnstoffs wurden 5.4 mL (61.6 mmol) Oxalylchlorid langsam zu einer Lösung aus 1.5 mL (12.3 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff in CHCl_3 (20 mL) in einem ausgeheizten 3-Hals-Kolben mit Rückflusskühler, Schlauchanschluss mit Hahn und Septum getropft und für 15 h unter Rückfluss erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt worden war, wurde das graue *N,N,N',N'*-Tetramethylchloroformamidiniumchlorid mit Et_2O (20 mL) gewaschen. Der weiße Feststoff wurde in CH_2Cl_2 (20 mL) aufgenommen und langsam zu einer Lösung aus (*R*)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthalin (0.5 g, 1.76 mmol) und Et_3N (1.5 mL, 10.6 mmol) in 30 mL CH_2Cl_2 bei -18°C gegeben und für 1 h im Kältebad gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur erwärmt, weitere 3 h gerührt und danach mit 10%iger HCl versetzt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 (20 mL) gewaschen und mit 25%iger NaOH auf $\text{pH} = 14$ gebracht. Das Rohprodukt wurde mit Toluol aus der wässrigen Phase extrahiert, die vereinten organischen Phasen über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Durch Umkristallisation in heißen *n*-Hexan wurde das Bisguanidin **5** in Form farbloser Kristalle (622.0 mg, 73.5 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, CD_2Cl_2 , 295.0 K):

$\delta = 7.76$ (d, $^3J = 8.06$ Hz, 2H, $\text{CH}^{5/15}$), 7.71 (d, $^3J = 8.71$ Hz, 2H, $\text{CH}^{3/13}$), 7.17 (ddd, $^3J = 8.00$, 6.21 Hz, $^4J = 1.68$ Hz, 2H, $\text{CH}^{6/16}$), 7.11 – 7.05 (m, 4H, $\text{CH}^{7/17}$, $\text{CH}^{8/18}$), 6.99 (d, $^3J = 8.71$ Hz, 2H, $\text{CH}^{2/12}$), 2.43 (s, 24H, NMe_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz, CD_2Cl_2 , 296.0 K):

$\delta = 158.41$ (2C, C^{Imin}), 148.78 (2C, $C^{1/11}$), 135.14 (2C, $C^{9/19}$), 129.18 (2C, $C^{4/14}$), 128.00 (2C, $\text{CH}^{5/15}$), 127.28 (2C, $\text{CH}^{3/13}$), 126.60 (2C, $\text{CH}^{8/18}$), 125.18 (2C, $\text{CH}^{7/17}$), 124.94 (2C, $\text{CH}^{2/12}$), 124.35 (2C, $C^{10/20}$), 122.27 (2C, $\text{CH}^{6/16}$), 39.37 (8C, NMe_2) ppm.

Massenspektrum (ESI⁺ in CH₂Cl₂):

$m/z = 481.3073$ ([M+H]⁺, 100.0 %), 383.22298 ([M-C₅H₁₀N₂]⁺, 63.3 %).

[C ₃₀ H ₃₇ N ₆] ⁺	ber.: 481.3074	
[M+H] ⁺ (100.0 %)	gef.: 481.3073	Diff.: -0.1 mmu.

[C ₂₅ H ₂₇ N ₄] ⁺	ber.: 383.2230	
[M-C ₅ H ₁₀ N ₂] ⁺ (63.3 %)	gef.: 383.2230	Diff.: ±0.0 mmu.

Elementaranalyse (C₃₀H₃₆N₆, MW: 480.65):

ber.: C: 74.97 % H: 7.55 % N: 17.48 %

gef.: C: 74.93 % H: 7.57 % N: 17.43 %

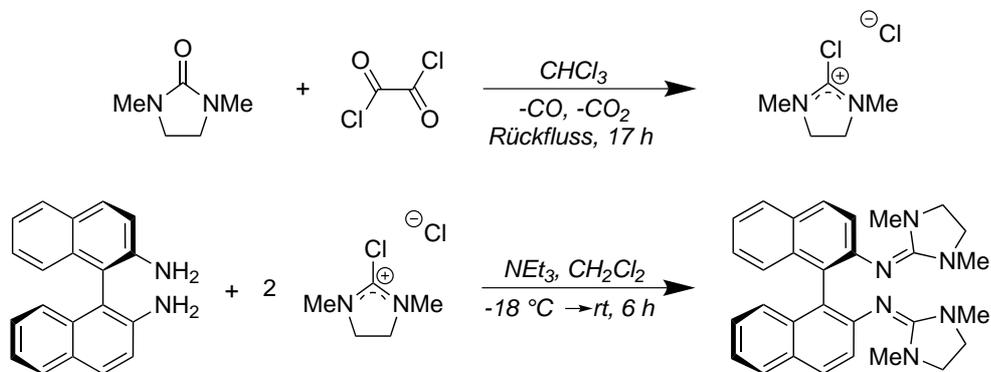
IR-Spektrum (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3045$ (m), 3004 (m), 2936 (s), 2882 (s), 2799 (m), 2362 (w), 1601 (s), 1578 (s), 1500 (m), 1454 (w), 1422 (m), 1378 (s), 1316 (w), 1237 (m), 1208 (m), 1140 (s), 1064 (m), 1038 (m), 1021 (m), 976 (m), 952 (w), 915 (w), 860 (w), 825 (s), 756 (s), 739 (s), 683 (w), 652 (m), 616 (w), 572 (m), 534 (m), 486 (m), 427 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, c = 3.13 · 10⁻⁵ mol L⁻¹):

$\lambda(\epsilon) = 351$ (sh, 3839), 304 (13927), 255 (27278), 214 (28338) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

5.2.2.4 LIV – (*R*)-2,2'-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)-1,1'-binaphthalin (6)



0.4 mL (4.0 mmol) *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-ethylenharnstoff wurden in einem ausgeheizten 3-Hals-Kolben mit Rückflusskühler, Schlauchanschluss mit Hahn und Septum in 10 mL CHCl_3 vorgelegt und unter Rühren langsam 1.8 mL (20.0 mmol) Oxalylchlorid zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 17 h unter Rückfluss erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Et_2O (15 mL) gewaschen und nach Trocknen im Hochvakuum wurde das Vilsmeier-Salz als pulveriger, oranger Feststoff erhalten. Der Feststoff wurde anschließend in 10 mL CH_2Cl_2 aufgenommen und zu einer Lösung aus 284.4 mg (1.0 mmol) (*R*)-2,2'-Diamino-1,1'-binaphthalin und Et_3N (0.8 mL, 6.0 mmol) in 30 mL CH_2Cl_2 bei -18°C gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über 6 h auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend mit 10 %iger HCl versetzt. Die wässrige Phase wurde mit CH_2Cl_2 gewaschen und zur Deprotonierung mit 25 %iger NaOH auf $\text{pH} = 14$ gebracht. Anschließend wurde mit Toluol extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das orange Rohprodukt wurde mit *n*-Hexan gewaschen, woraus 347.2 mg (73 %) des Bisguanidins **6** als hellgelbes Pulver re-sultierten. Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden durch Überschichten einer toluolischen Lösung des Produktes mit *n*-Hexan gezüchtet.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, CD_2Cl_2 , 295.0 K):

$\delta = 7.75$ (d, $^3J = 8.03$ Hz, 2H, $\text{CH}^{5/15}$), 7.69 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, $\text{CH}^{3/13}$), 7.21 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, $\text{CH}^{2/12}$), 7.19–7.15 (m, 2H, $\text{CH}^{6/16}$), 7.11–7.07 (m, 2H, $\text{CH}^{7/17}$), 7.05 (d, $^3J = 8.45$ Hz, 2H, $\text{CH}^{8/18}$), 3.16–3.08 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 3.07–2.99 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2.48 (s, 12H, NMe_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.90 MHz, CD_2Cl_2 , 295.0 K):

$\delta = 155.57$ (2C, C^{Imin}), 147.11 (2C, $C^{1/11}$), 134.76 (2C, $C^{9/19}$), 129.21 (2C, $C^{4/14}$), 127.77 (2C, $\text{CH}^{5/15}$), 126.91 (2C, $\text{CH}^{3/13}$), 126.14 (2C, $\text{CH}^{8/18}$), 125.46 (2C, $C^{10/20}$), 125.27 (2C, $\text{CH}^{7/17}$), 124.74 (2C, $\text{CH}^{2/12}$), 122.35 (2C, $\text{CH}^{6/16}$), 48.66 (4C, $-\text{CH}_2-$), 35.52 (4C, NMe_2) ppm.

Massenspektrum (ESI⁺ in MeOH):

$m/z = 477.2763$ ($[\text{MH}]^+$, 100.0 %).

$[\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{N}_6]^+$	ber.: 477.2767	
$[\text{M}+\text{H}]^+$ (100.0 %)	gef.: 477.2763	Diff.: -0.4 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{N}_6$, MW: 476.62):

ber.: C: 75.60 % H: 6.77 % N: 17.63 %

gef.: C: 75.60 % H: 6.50 % N: 17.61 %

IR-Spektrum (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3051$ (m), 2937 (s), 2841 (s), 1691 (s), 1640 (s), 1607 (s), 1589 (s), 1490 (m), 1442 (w), 1420 (w), 1371 (m), 1279 (m), 1227 (m), 1142 (w), 1075 (w), 1039 (s), 988 (w), 953 (s), 856 (w), 825 (s), 752 (s), 699 (w), 640 (w), 620 (w), 590 (w), 525 (w), 505 (w), 479 (m), 424 (w) cm^{-1} .

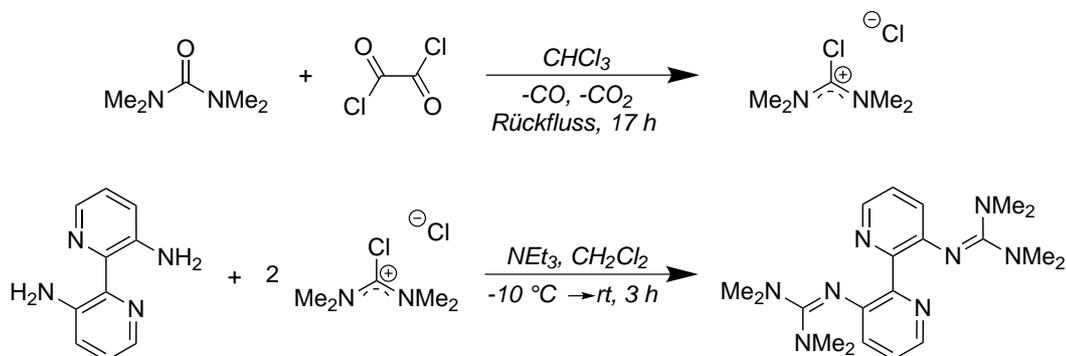
Raman-Spektrum (514 nm, 300 mW):

$\tilde{\nu} = 28.5, 43.5, 59.9/68.8, 91.9, 103.6, 126.6, 243.0, 408.6, 428.8, 541.1, 582.4/591.0, 688.5, 849.7, 1138.7, 1144.5, 1368.6, 1422.4, 1428.2, 1562.0, 1589.0, 1608.2$ cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $c = 2.10 \cdot 10^{-5}$ mol L⁻¹):

$\lambda(\epsilon) = 353$ (sh, 3905), 305 (15523), 265 (27980), 214 (30535) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

5.2.2.5 LV – 3,3'-Bis(*N,N,N',N'*-tetramethylguanidino)-2,2'-bipyridin (**8**)



2.5 mL (21.5 mmol) *N,N,N',N'*-Tetramethylharnstoff wurden in einem ausgeheizten 3-Hals-Kolben mit Rückflusskühler, Schlauchanschluss mit Hahn und Septum in CHCl_3 (20 mL) vorgelegt und unter Rühren langsam mit 9.1 mL (107.5 mmol) Oxalylchlorid versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 17 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Diethylether (2×15 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. *N,N,N',N'*-Tetramethylchloroformamidiniumchlorid wurde als grau-weißer Feststoff erhalten und ohne weitere Aufarbeitung in der Folgereaktion eingesetzt. Hierzu wurde das Vilsmeier-Salz in CH_2Cl_2 (15 mL) aufgenommen, auf -20°C gekühlt und zu einer ebenfalls auf -20°C gekühlten Lösung aus 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin (1.0 g, 5.4 mmol) und Et_3N (6 mL, 43 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) gegeben. Nach 30 min wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 2 h gerührt. Danach wurde die Lösung mit 10%iger HCl versetzt und die wässrige Lösung mit CH_2Cl_2 gewaschen. Mit 25%iger KOH wurde die wässrige Phase auf $\text{pH} = 14$ gebracht und mit Toluol extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Als Rückstand verblieb ein braunes Öl, welches zuerst mit kalten und dann mit heißen *n*-Hexan gewaschen und anschließend im Hochvakuum getrocknet wurde. Aus dem entstandenen hellbraunen Öl kristallisierte das Rohprodukt. Die farblosen Kristalle wurden mit kalten *n*-Hexan gewaschen um 1.12 g (2.92 mmol, 54.0 %) des Bisguanidins **8** als weißes Pulver zu erhalten. Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse von **8** wurden durch Umkristallisation in Toluol/*n*-Hexan gezüchtet.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2 , 295.0 K):

$\delta = 8.06$ (dd, $^3J = 8.06$ Hz, $^4J = 1.52$ Hz, 2H, $\text{CH}^{4/7}$), 7.05 (dd, $^3J = 8.04$, 4.56 Hz, 2H, $\text{CH}^{3/8}$), 6.89 (dd, $^3J = 8.02$ Hz, $^4J = 1.50$ Hz, 2H, $\text{CH}^{2/9}$), 2.58 (s, 24H, NMe_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz, CD_2Cl_2 , 296.1 K):

$\delta = 159.31$ (2C, C^{Imin}), 151.59 (2C, C^{q}), 146.98 (2C, C^{q}), 140.25 (2C, $\text{CH}^{4/7}$), 129.10 (2C, $\text{CH}^{2/9}$), 122.66 (2C, $\text{CH}^{3/8}$), 39.58 (8C, NMe_2) ppm.

Massenspektrum (ESI⁺ in MeOH):

$m/z = 383.2668$ ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100.0 %).

$[\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_8]^+$	ber.: 383.2666	
$[\text{M}+\text{H}]^+$ (100.0 %)	gef.: 383.2668	Diff.: +0.2 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_8$, MW: 382.51):

ber.: C: 62.80 % H: 7.91 % N: 29.29 %

gef.: C: 62.82 % H: 7.86 % N: 29.00 %

IR-Spektrum (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3035$ (w), 2997 (w), 2940 (m), 2873 (m), 2813 (w), 1594 (br), 1559 (m), 1504 (s), 1462 (m), 1432 (s), 1408 (m), 1337 (s), 1275 (w), 1236 (m), 1194 (w), 1144 (s), 1111 (w), 1070 (m), 1059 (m), 1018 (s), 959 (w), 922 (m), 872 (w), 849 (w), 810 (s), 787 (m), 764 (s), 743 (m), 707 (m), 684 (w), 641 (w), 618 (s), 586 (m), 565 (w), 520 (m), 494 (w), 454 (m), 430 (w) cm^{-1} .

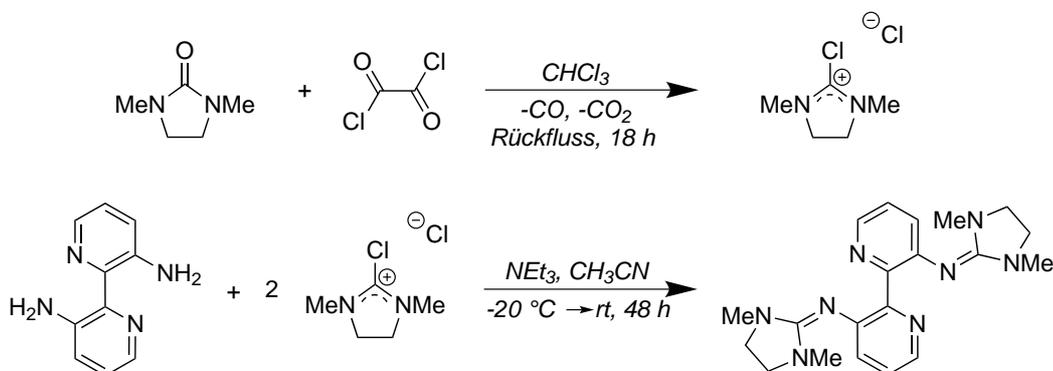
UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $c = 3.55 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 315$ (sh, 5401), 279 (10539), 228 (sh, 10274) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Fluoreszenz-Spektrum (CH_3CN , $\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$):

$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 451 \text{ nm}$.

5.2.2.6 LVI – 3,3'-Bis(*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-ethylenguanidino)-2,2'-bipyridin (**9**)



2.1 mL (19.3 mmol) *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-ethylenharnstoff wurden in einem ausgeheizten 3-Hals-Kolben mit Rückflusskühler, Schlauchanschluss mit Hahn und Septum in 25 mL CHCl_3 vorgelegt und unter Rühren langsam 8.2 mL (96.7 mmol) Oxalylchlorid zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 18 h unter Rückfluss erhitzt, nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Et_2O (2×10 mL) gewaschen und nach Trocknen im Hochvakuum wurde das Vilsmeier-Salz als pulveriger Feststoff erhalten und ohne weitere Aufarbeitung in der Folgereaktion eingesetzt. Hierzu wurde das Vilsmeier-Salz in CH_3CN (40 mL) aufgenommen, auf -20°C gekühlt und zu einer ebenfalls auf -20°C gekühlten Lösung aus 3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin (0.91 g, 4.9 mmol) und Et_3N (5.4 mL, 38.7 mmol) in CH_3CN (20 mL) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über das Wochenende auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend ein weißer Niederschlag von der rot-braunen Lösung abfiltriert. Der Feststoff wurde im Hochvakuum getrocknet und mit 10%iger HCl versetzt. Anschließend wurde die wässrige Lösung mit 25%iger KOH auf $\text{pH} = 14$ gebracht und mit Diethylether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über K_2CO_3 getrocknet und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit *n*-Hexan gewaschen, woraus 1.22 g (66.0 %) der Verbindung **9** als weißes Pulver resultierten. Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse erhielt man aus CD_2Cl_2 bei Raumtemperatur.

$^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_3CN , 295.5 K):

$\delta = 8.01$ (d, $^3J = 4.36$ Hz, 2H, $\text{CH}^{4/7}$), 7.08 (m, 2H, $\text{CH}^{3/8}$), 7.00 (d, $^3J = 7.76$ Hz, 2H, $\text{CH}^{2/9}$), 3.19 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 2.53 (s, 12H, NMe_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz, CD_3CN , 296.8 K):

$\delta = 156.94$ (2C, C^{imin}), 153.41 (2C, C^{q}), 146.56 (2C, C^{q}), 140.30 (2C, $\text{CH}^{4/7}$), 129.44 (2C, $\text{CH}^{2/9}$), 122.90 (2C, $\text{CH}^{3/8}$), 49.11 (4C, $-\text{CH}_2-$), 35.65 (4C, NMe_2) ppm.

Massenspektrum (HR-FAB⁺):

$m/z = 379.2333$ ($[M+H]^+$, 100.0 %).

$[C_{20}H_{27}N_8]^+$	ber.: 379.2359	
$[M+H]^+$ (100.0 %)	gef.: 379.2333	Diff.: -2.6 mmu.

Elementaranalyse (C₂₀H₂₆N₈, MW: 378.47):

ber.: C: 63.47 % H: 6.92 % N: 29.61 %

gef.: C: 63.29 % H: 6.84 % N: 29.54 %

IR-Spektrum (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3048$ (w), 2937 (m), 2864 (m), 2822 (w), 1625/1611 (br), 1564 (m), 1553 (m), 1492 (m), 1472 (w), 1443 (m), 1434 (m), 1411 (m), 1394 (s), 1284/1277 (s), 1236 (s), 1203 (m), 1167 (w), 1136 (w), 1123 (w), 1100 (w), 1073 (m), 1039/1031 (s), 992 (w), 971 (m), 913 (w), 880 (w), 848 (w), 806 (s), 760 (m), 745 (m), 706 (m), 665 (w), 619 (m), 593 (s), 568 (w), 513 (m), 459 (w), 420 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, $c = 6.84 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

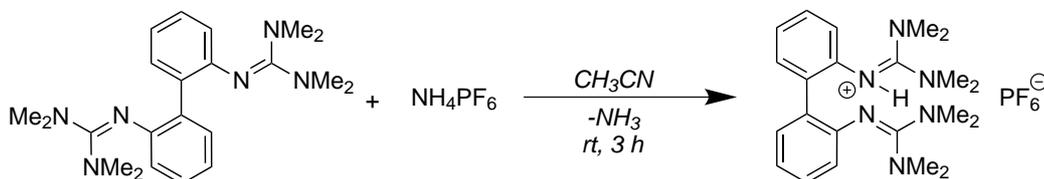
$\lambda(\epsilon) = 313$ (sh, 5290), 280 (9362), 228 (sh, 7729) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Fluoreszenz-Spektrum (CH₃CN, $\lambda_{\text{exc}} = 355 \text{ nm}$):

$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}} = 426 \text{ nm}$.

5.2.3 Protonierungsversuche

5.2.3.1 [(LI)H]⁺PF₆⁻ (10)



17.8 mg (0.047 mmol) **LI** wurden in 1.1 mL CH₃CN vorgelegt und nach 5 min NH₄PF₆ (7.95 mg, 0.049 mmol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und man erhielt 21.1 mg (85.8 %) [(**LI**)H]⁺PF₆⁻ (**10**) als weißes Pulver. Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden bei Raumtemperatur aus einem CD₂Cl₂/*n*-Hexan-Lösungsmittelgemisch gezüchtet.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 295.1 K):

δ = 10.56 (s, 1H, NH), 7.39 (m, 2H, CH), 7.30 (m, 2H, CH), 7.23 (m, 2H, CH), 6.76 (s, 2H, CH), 2.76 (s, 24H, NMe₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.56 MHz, CD₂Cl₂, 295.1 K):

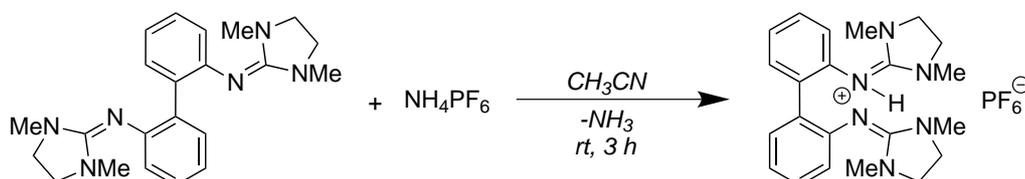
δ = 161.08 (2C, C^{Imin}), 143.40 (2C, C^q), 134.73 (2C, C^q), 131.63 (2C, CH), 129.38 (2C, CH), 124.87 (2C, CH), 40.14 (8C, NMe₂) ppm.

Elementaranalyse (C₂₂H₃₃N₆F₆P, MW: 526.50):

ber.: C: 50.19 % H: 6.32 % N: 15.96 %

gef.: C: 49.84 % H: 6.50 % N: 15.87 %

5.2.3.2 [(LII)H]⁺PF₆⁻ (11)



19.9 mg (0.053 mmol) **LII** wurden in 1.1 mL CH₃CN vorgelegt und nach 5 min NH₄PF₆ (8.81 mg, 0.054 mmol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Durch Übersichten der Lösung mit Et₂O erhielt man 21.1 mg (76.3 %)

$[(\text{LII})\text{H}]^+\text{PF}_6^-$ (**11**) in Form farbloser Kristalle, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

^1H -NMR (399.89 MHz, CD_2Cl_2 , 295.6 K):

$\delta = 10.44$ (s, 1H, NH), 7.40 (t, $^3J = 7.54$ Hz, 2H, $\text{CH}^{4/9}$), 7.33 (d, $^3J = 7.32$ Hz, 2H, $\text{CH}^{5/8}$), 7.27 (t, $^3J = 7.30$ Hz, 2H, $\text{CH}^{3/10}$), 7.17 (d, $^3J = 7.84$ Hz, 2H, $\text{CH}^{2/11}$), 3.50 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 3.31 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 2.60 (s, 12H, NMe_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz, CD_2Cl_2 , 296.7 K):

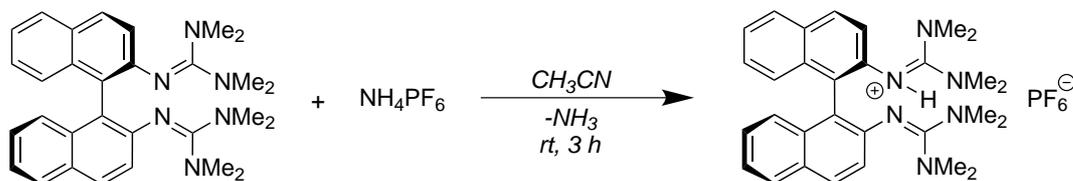
$\delta = 157.00$ (2C, C^{Imin}), 140.58 (2C, $C^{1/12}$), 135.62 (2C, $C^{6/7}$), 130.74 (2C, $\text{CH}^{5/8}$), 129.10 (2C, $\text{CH}^{4/9}$), 125.80 (4C, $\text{CH}^{2/3/10/11}$), 49.05 (4C, $-\text{CH}_2-$), 34.84 (4C, NMe_2) ppm.

Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{F}_6\text{P}$, MW: 522.47):

ber.: C: 50.57 % H: 5.59 % N: 16.09 %

gef.: C: 50.33 % H: 5.56 % N: 16.07 %

5.2.3.3 $[(\text{LIII})\text{H}]^+\text{PF}_6^-$ (12**)**



73.0 mg (0.15 mmol) **LIII** wurden in 5 mL CH_3CN vorgelegt und nach 10 min NH_4PF_6 (23.9 mg, 0.15 mmol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 8 mL *n*-Hexan gewaschen und man erhielt 87.7 mg (95.2 %) $[(\text{LIII})\text{H}]^+\text{PF}_6^-$ (**12**) als weißes Pulver.

^1H -NMR (399.89 MHz, CD_2Cl_2 , 295.1 K):

$\delta = 7.97$ (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, CH^3), 7.91 (d, $^3J = 8.16$ Hz, 2H, CH^5), 7.37 (t, $^3J = 7.48$ Hz, 2H, CH^6), 7.17 (t, $^3J = 7.68$ Hz, 2H, CH^7), 7.07 (d, $^3J = 8.72$ Hz, 2H, CH^2), 6.95 (d, $^3J = 8.52$ Hz, 2H, CH^8), 2.76 (s, 24H, NMe_2) ppm. Für das Proton der NH-Einheit wird kein Signal beobachtet.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz, CD_2Cl_2 , 295.1 K):

$\delta = 160.75$ (2C, C^{Imin}), 141.73 (2C, $C^{1/11}$), 133.44 (2C, $C^{9/19}$), 131.09 (2C, $C^{4/14}$), 130.17

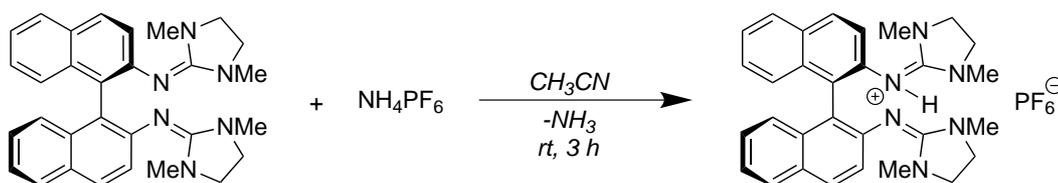
(2C, CH^3), 128.72 (2C, CH^5), 126.95 (2C, CH^7), 126.17 (2C, CH^8), 125.96 (2C, $C^{10/20}$), 125.01 (2C, C^6), 123.41 (2C, CH^2), 40.32 (8C, NMe_2) ppm.

Elementaranalyse (C₃₀H₃₇N₆F₆P, MW: 626.62):

ber.: C: 57.50 % H: 5.95 % N: 13.41 %

gef.: C: 57.16 % H: 6.26 % N: 13.24 %

5.2.3.4 [(LIV)H]⁺PF₆⁻ (13)



18.4 mg (0.039 mmol) **LIV** wurden in 1.1 mL CH_3CN vorgelegt und nach 5 min NH_4PF_6 (6.83 mg, 0.042 mmol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und man erhielt 20.9 mg (87.0 %) [(**LIV**)H]⁺PF₆⁻ (**13**) als beiges Pulver. Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden bei Raumtemperatur aus einem CH_2Cl_2/n -Hexan-Lösungsmittelgemisch gezüchtet.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 295.1 K):

δ = 7.99 (d, ³*J* = 8.76 Hz, 2H, $CH^{3/13}$), 7.95 (d, ³*J* = 8.20 Hz, 2H, $CH^{5/15}$), 7.48 (d, ³*J* = 8.72 Hz, 2H, $CH^{2/12}$), 7.43 (t, ³*J* = 7.50 Hz, 2H, $CH^{6/16}$), 7.25 (t, ³*J* = 7.64 Hz, 2H, $CH^{7/17}$), 7.07 (d, ³*J* = 8.52 Hz, 2H, $CH^{8/18}$), 3.41 (m, 4H, $-CH_2-$), 3.21 (m, 4H, $-CH_2-$), 2.66 (s, 12H, NMe_2) ppm. Für das Proton der NH-Einheit wird kein Signal beobachtet.

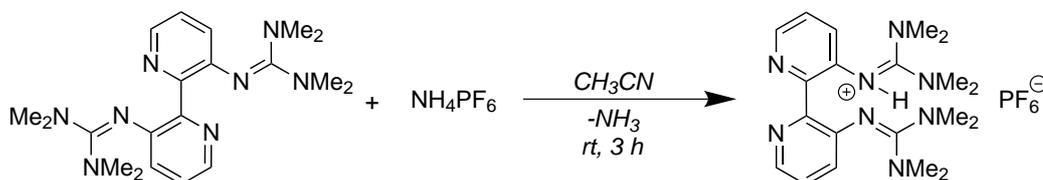
¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂, 295.1 K):

δ = 156.71 (2C, C^{Imin}), 138.76 (2C, $C^{1/11}$), 133.15 (2C, $C^{9/19}$), 131.48 (2C, $C^{4/14}$), 129.86 (2C, $CH^{3/13}$), 128.78 (2C, $CH^{5/15}$), 127.44 (2C, $CH^{10/20}$), 127.19 (2C, $C^{7/17}$), 126.16 (2C, $CH^{8/18}$), 125.56 (2C, $CH^{6/16}$), 124.83 (2C, $CH^{2/12}$), 48.82 (4C, $-CH_2-$), 34.96 (4C, NMe_2) ppm.

Elementaranalyse (C₃₀H₃₃N₆F₆P, MW: 622.59):

ber.: C: 57.87 % H: 5.34 % N: 13.50 %

gef.: C: 57.34 % H: 5.49 % N: 13.22 %

5.2.3.5 [(LV)H]⁺PF₆⁻ (14)

17.4 mg (0.044 mmol) **LV** wurden in 1.1 mL CH₃CN vorgelegt und nach 5 min NH₄PF₆ (7.64 mg, 0.047 mmol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 5 mL *n*-Hexan gewaschen und man erhielt 19.8 mg (82.5 %) [(**LV**)H]⁺PF₆⁻ (**14**) als gelbes Pulver.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 295.5 K):

δ = 8.30 (d, ³J = 3.64 Hz, 2H, CH⁴), 7.27–7.17 (m, 4H, CH^{2/3}), 2.71 (s, 24H, NMe₂) ppm.
Für das Proton der NH-Einheit wird kein Signal beobachtet.

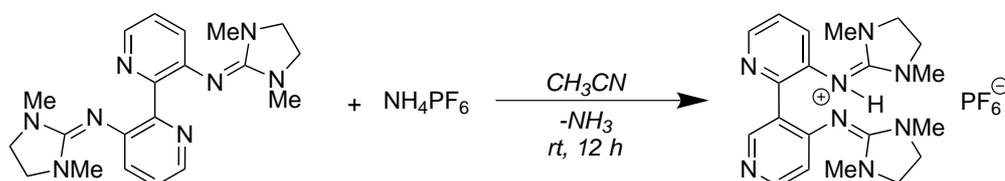
¹³C{¹H}-NMR (100.56 MHz, CD₂Cl₂, 297.1 K):

δ = 160.20 (2C, C^{Imin}), 150.70 (2C, C^q), 143.56 (2C, CH⁴), 142.13 (2C, C^q), 130.63 (2C, CH²), 123.93 (2C, CH³), 40.06 (8C, NMe₂) ppm.

Elementaranalyse (C₂₂H₂₉N₆F₆P, MW: 522.47):

ber.: C: 45.45 % H: 5.91 % N: 21.20 %

gef.: C: 45.10 % H: 6.26 % N: 20.63 %

5.2.3.6 [(LVI)H]⁺PF₆⁻ (15)

59.2 mg (0.16 mmol) **LVI** wurden in 5 mL CH₃CN vorgelegt und nach 5 min NH₄PF₆ (26.7 mg, 0.16 mmol) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit 8 mL *n*-Hexan gewaschen und man erhielt 76.9 mg (94.0 %) [(**LVI**)H]⁺PF₆⁻

als beiges Pulver. Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse von **15** wurden bei Raumtemperatur aus CD_2Cl_2 gezüchtet.

^1H -NMR (600.13 MHz, CD_2Cl_2 , 295.1 K):

$\delta = 8.43$ (s, 2H, CH^4), 7.51 (d, $^3J = 8.04$ Hz, 2H, CH^2), 7.37 (dd, $^3J = 8.10, 4.62$ Hz, 2H, CH^3), 3.50 (s, 8H, $-\text{CH}_2-$), 2.69 (s, 12H, NMe_2) ppm. Für das Proton der NH -Einheit wird kein Signal beobachtet.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.90 MHz, CD_2Cl_2 , 294.9 K):

$\delta = 157.27$ (2C, C^{Imin}), 150.39 (2C, C^{q}), 145.42 (2C, CH^4), 137.93 (2C, C^{q}), 132.50 (2C, CH^2), 124.32 (2C, CH^3), 49.06 (4C, $-\text{CH}_2-$), 35.17 (4C, NMe_2) ppm.

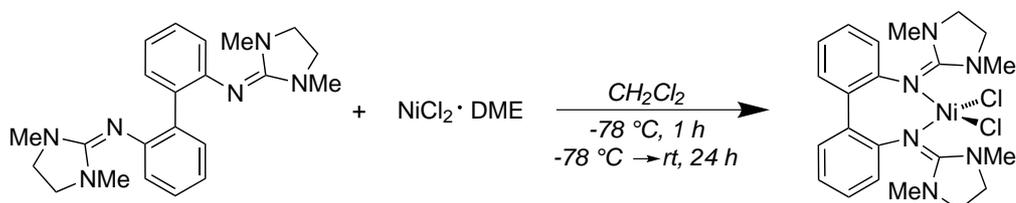
Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_6\text{F}_6\text{P}$, MW: 522.47):

ber.: C: 45.80 % H: 5.19 % N: 21.37 %

gef.: C: 45.81 % H: 5.22 % N: 21.36 %

5.2.4 Darstellung der Nickel(II)-Bisguanidinkomplexe

5.2.4.1 [NiCl₂(LII)] (16)



159.9 mg (0.43 mmol) **LII** wurden in 7 mL CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 84.6 mg (0.39 mmol) NiCl₂·DME wurden in 5 mL CH₂Cl₂ gelöst, welches vorher auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt worden war und zur Ligandenlösung gegeben. Nach 1 h wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung für 24 h gerührt. Währenddessen wurde eine Blaufärbung beobachtet. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Lösungsmittel des dunkelblauen Filtrats unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde nacheinander mit Toluol (3 mL) und *n*-Hexan (6 mL) gewaschen. Man erhielt einen blauer Feststoff in 77.2 % Ausbeute (150.9 mg). Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden über Gasphasendiffusion von Et₂O in eine Lösung von [NiCl₂(**LII**)] (**16**) in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur gezüchtet.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂, 295.1 K):

$\delta = 19.16$ (s, 2H, CH^{5/8}), 18.61 (s, 12H, NMe₂), 16.29 (s, 2H, CH^{3/10}), 10.31 (s, 4H, -CH₂-), 1.07 (s, 4H, -CH₂-), -11.45 (s, 2H, CH^{4/9}), -17.68 (s, 2H, CH^{2/11}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂, 295.0 K):

$\delta = 806.80$ (2C, C^{imin}), 353.24 (2C, CH^{2/11}), 286.43 (2C, C^{6/7}), 258.96 (2C, CH^{4/9}), 102.21 (2C, CH^{5/8}), 35.83 (2C, CH^{3/10}), -239.95 (2C, C^{1/12}) ppm.

Massenspektrum (HR-FAB⁺):

$m/z = 506.1061$ ([M]⁺, 3.79 %), 469.1402 ([M-Cl]⁺, 29.99 %).

[C ₂₂ H ₂₈ N ₆ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁶⁰ Ni] ⁺	ber.: 508.1031	
[M] ⁺ (2.0 %)	gef.: 508.1013	Diff.: -1.8 mmu.

[C ₂₂ H ₂₈ N ₆ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁵⁸ Ni] ⁺	ber.: 506.1076	
	gef.: 506.1061	Diff.: -1.5 mmu.

$[\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_6^{35}\text{Cl}_2^{60}\text{Ni}]^+$	ber.: 506.1060	
$[\text{M}]^+$ (3.8 %)	gef.: 506.1061	Diff.: +0.1 mmu.
$[\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_6^{37}\text{Cl}^{60}\text{Ni}]^+$	ber.: 473.1343	
$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (5.7 %)	gef.: 473.1360	Diff.: +1.7 mmu.
$[\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_6^{37}\text{Cl}^{58}\text{Ni}]^+$	ber.: 471.1388	
	gef.: 471.1393	Diff.: +0.5 mmu.
$[\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_6^{35}\text{Cl}^{60}\text{Ni}]^+$	ber.: 471.1372	
$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (21.2 %)	gef.: 471.1393	Diff.: +2.1 mmu.
$[\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_6^{35}\text{Cl}^{58}\text{Ni}]^+$	ber.: 469.1417	
$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (30.0 %)	gef.: 469.1402	Diff.: -1.5 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Ni}$, MW: 506.10):

ber.: C: 52.21 % H: 5.58 % N: 16.61 %

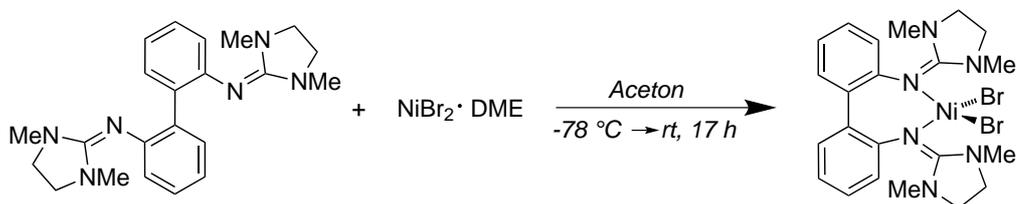
gef.: C: 51.68 % H: 6.54 % N: 15.91 %

IR-Spektrum (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2939$ (w), 2877 (w), 1617 (s), 1593 (m), 1579 (m), 1558 (s), 1494 (w), 1475 (m), 1437 (w), 1421 (s), 1383 (w), 1295 (s), 1221 (m), 1160 (w), 1121 (w), 1100 (w), 1038 (m), 1007 (w), 983 (m), 872 (w), 825 (w), 777 (w), 762 (m), 737 (w), 689 (w), 652 (w), 618 (w), 590 (w), 514 (m), 494 (w), 474 (w), 454 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , $c = 1.12 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 650$ (96), 556 (128), 361 (sh, 356) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

5.2.4.2 [NiBr₂(LII)] (17)

171.0 mg (0.45 mmol) **LII** wurden in 3 mL Aceton bei Raumtemperatur vorgelegt und anschließend auf -78 °C gekühlt. 133.5 mg (0.433 mmol) NiBr₂·DME wurden ebenfalls in 3 mL Aceton gelöst, welches vorher auf -78 °C gekühlt worden war und bei dieser Temperatur zur Ligandenlösung gegeben. Die Reaktionsmischung wurde über 17 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Währenddessen wurde ein Farbumschlag von orange nach petrol beobachtet. Die Lösung wurde abfiltriert und das Aceton unter reduziertem Druck entfernt. Man erhielt einen petrolfarbigen Feststoff, der nacheinander mit Toluol (5 mL) und *n*-Hexan (5 mL) gewaschen wurde. Ausbeute: 214.5 mg (83.3 %). Kristalle für die Einkristallstrukturanalyse wurden aus einer Lösung von [NiBr₂(**LII**)] (**17**) in CH₃CN bei 4 °C gezüchtet.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂, 294.9 K):

$\delta = 18.50$ (s, 2H, CH^{5/8}), 17.04 (s, 2H, CH^{3/10}), 11.83 (s, 12H, NMe₂), 10.62 (s, 4H, -CH₂-), 0.25 (s, 4H, -CH₂-), -12.14 (s, 2H, CH^{4/9}), -17.16 (s, 2H, CH^{2/11}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂, 295.0 K):

$\delta = 810.56$ (2C, C^{imin}), 363.31 (2C, CH^{2/11}), 288.65 (2C, C^{6/7}), 260.57 (2C, CH^{4/9}), 103.09 (2C, CH^{5/8}), 35.68 (2C, CH^{3/10}), -252.91 (2C, C^{1/12}) ppm.

Massenspektrum (HR-EI⁺):

$m/z = 593.0100$ ([M]⁺, 3.25 %), 515.0843 ([M-Br]⁺, 5.36 %), 376.2328 ([M-NiBr₂]⁺, 100.0 %).

[C ₂₂ H ₂₈ N ₆ Br ₂ Ni] ⁺	ber.: 593.0129	
[M] ⁺ (3.3 %)	gef.: 593.0100	Diff.: -2.9 mmu.

[C ₂₂ H ₂₈ N ₆ BrNi] ⁺	ber.: 515.0887	
[M-Br] ⁺ (5.4 %)	gef.: 515.0843	Diff.: -4.4 mmu.

Elementaranalyse (C₂₂H₂₈N₆Br₂Ni, MW: 595.00):

ber.: C: 44.41 % H: 4.74 % N: 14.12 %

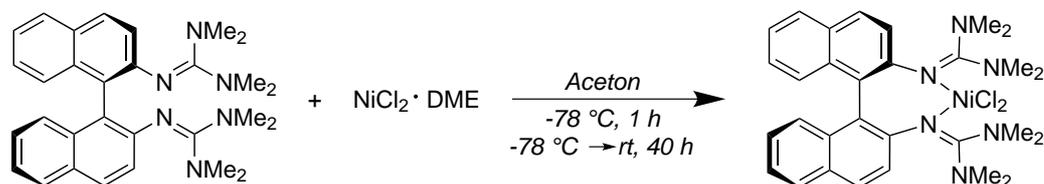
gef.: C: 44.15 % H: 4.99 % N: 13.90 %

IR-Spektrum (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2994$ (w), 2886 (w), 1593 (m), 1580 (s), 1558 (s), 1517 (m), 1486 (m), 1475 (m), 1421 (s), 1410 (m), 1384 (m), 1296 (m), 1285 (m), 1244 (w), 1154 (w), 1119 (w), 1096 (w), 1042 (m), 1003 (w), 983 (w), 871 (w), 827 (w), 777 (m), 763 (m), 755 (m), 735 (w), 706 (w), 655 (w), 610 (w), 590 (w), 517 (m), 494 (w), 476 (w), 450 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂, c = 3.23 · 10⁻³ mol L⁻¹):

$\lambda(\epsilon) = 676$ (104), 592 (151), 373 (sh, 600) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

5.2.4.3 [NiCl₂(LIII)] (18)

208.0 mg (0.43 mmol) **LIII** wurden in 3 mL Aceton bei Raumtemperatur vorgelegt und auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. 91.6 mg (0.42 mmol) NiCl₂·DME wurden in 5 mL Aceton gelöst, welches vorher auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt worden war, zur Ligandenlösung gegeben und 1 h im Kältebad gerührt. Nach dieser Zeit wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur gebracht und weitere 40 h gerührt. Die dunkellila Lösung wurde abfiltriert und das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde nacheinander mit Toluol (12 mL) und je zwei Mal mit *n*-Hexan (12 mL) gewaschen. Man erhielt einen lila Feststoff in 91.9 % Ausbeute (235.8 mg). Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden über Gasphasendiffusion von *n*-Hexan in eine Lösung von [NiCl₂(**LIII**)] (**18**) in Toluol bei Raumtemperatur gezüchtet.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂, 295.0 K):

$\delta = 51.02$ (s, 6H, NMe₂), 21.77 (s, 2H, CH^{3/13}), 16.11 (s, 6H, NMe₂), 14.30 (s, 2H, CH^{5/15}), 12.68 (s, 2H, CH^{7/17}), 9.20 (s, 6H, NMe₂), 4.35 (s, 2H, CH^{8/18}), 2.27 (s, 6H, NMe₂), 0.34 (s, 2H, CH^{2/12}), -1.42 (s, 2H, CH^{6/16}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂, 295.0 K):

$\delta = 657.06$ (2C, C^{Imin}), 347.86 (2C, CH^{2/12}), 326.77 (2C, C^{10/20}), 315.66 (2C, NMe₂), 222.86 (2C, C^{4/14}), 184.83 (2C, CH^{6/16}), 173.53 (2C, CH^{8/18}), 112.65 (2C, C^{9/19}), 97.27 (2C, NMe₂), 84.24 (2C, CH^{3/13}), 79.26 (2C, CH^{7/17}), 72.65 (2C, CH^{5/15}), 2.17 (2C, NMe₂), 0.99 (2C, NMe₂), -86.23 (2C, C^{1/11}) ppm.

Massenspektrum (HR-FAB⁺):

$m/z = 608.1749$ ([M]⁺, 3.30 %), 573.2009 ([M-Cl]⁺, 22.64 %).

[C ₃₀ H ₃₆ N ₆ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁶⁰ Ni] ⁺	ber.: 612.1657	
	gef.: 612.1657	Diff.: ± 0.0 mmu.
[C ₃₀ H ₃₆ N ₆ ³⁷ Cl ₂ ⁵⁸ Ni] ⁺	ber.: 612.1673	
[M] ⁺ (1.1 %)	gef.: 612.1657	Diff.: -1.6 mmu.

$[\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6^{35}\text{Cl}_2^{60}\text{Ni}]^+$	ber.: 610.1686	
$[\text{M}]^+$ (2.8 %)	gef.: 610.1638	Diff.: -4.8 mmu.
$[\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6^{35}\text{Cl}_2^{58}\text{Ni}]^+$	ber.: 608.1732	
$[\text{M}]^+$ (3.3 %)	gef.: 608.1749	Diff.: +1.7 mmu.
$[\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6^{37}\text{Cl}^{58}\text{Ni}]^+$	ber.: 575.2014	
	gef.: 575.2024	Diff.: +1.0 mmu.
$[\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6^{35}\text{Cl}^{60}\text{Ni}]^+$	ber.: 575.1998	
$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (19.1 %)	gef.: 575.2024	Diff.: +2.6 mmu.
$[\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6^{35}\text{Cl}^{58}\text{Ni}]^+$	ber.: 573.2043	
$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (22.6 %)	gef.: 573.2009	Diff.: -3.4 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Ni}$, MW: 610.25):

ber.: C: 59.05 % H: 5.95 % N: 13.77 %

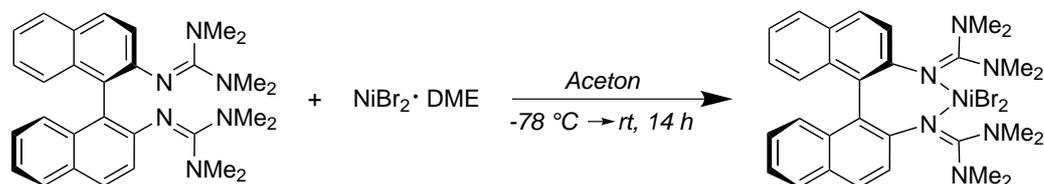
gef.: C: 59.80 % H: 6.47 % N: 13.45 %

IR-Spektrum (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3051$ (w), 3007 (w), 2934 (m), 2890 (w), 2797 (w), 1619 (m), 1551 (s), 1528 (s), 1467 (m), 1421 (s), 1411 (m), 1397 (m), 1368 (w), 1337 (w), 1242 (w), 1205 (w), 1163 (m), 1145 (w), 1065 (w), 1049 (w), 979 (w), 915 (w), 866 (w), 845 (m), 808 (w), 747 (m), 697 (w), 672 (w), 602 (w), 575 (w), 523 (w), 496 (w), 449 (w), 428 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , $c = 5.89 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 635$ (55), 541 (112), 452 (sh, 28), 426 (sh, 43) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

5.2.4.4 [NiBr₂L(III)] (19)

67.4 mg (0.14 mmol) **LIII** wurden in 4 mL Aceton bei Raumtemperatur vorgelegt. Anschließend wurden 54.5 mg (0.18 mmol) NiBr₂·DME bei -78 °C zu der Ligandenlösung gegeben und die gelbe Reaktionsmischung mit 4 mL Aceton verdünnt. Die Reaktion wurde über 14 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt, währenddessen ein Farbumschlag von orange nach petrol beobachtet wurde. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und das Filtrat unter reduziertem Druck auf ca. 1 mL aufkonzentriert. Aus der Lösung kristallisierte das Produkt als lilafarbene Kristalle aus. Nach Waschen mit 5 mL *n*-Hexan und Trocknen im Hochvakuum wurden 67.3 mg (68.8 %) [NiBr₂(**LIII**)] (**19**) als lilafarbener Feststoff erhalten. Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden bei -21 °C aus einem Aceton/Et₂O-Lösungsmittelgemisch gezüchtet.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂, 295.0 K):

$\delta = 37.00$ (s, 6H, NMe₂), 21.47 (s, 2H, CH³), 16.09 (s, 6H, NMe₂), 14.47 (s, 2H, CH⁵), 12.66 (s, 2H, CH⁷), 10.19 (s, 6H, NMe₂), 4.23 (s, 6H, NMe₂), 3.53 (s, 2H, CH⁸), -1.60 (s, 4H, CH^{2/6}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂, 295.0 K):

$\delta = 685.74$ (2C, C^{imin}), 349.70 (2C, CH²), 327.89 (2C, C¹⁰), 281.05 (2C, NMe₂), 222.95 (2C, C⁴), 185.67 (2C, CH⁶), 173.19 (2C, CH⁸), 112.30 (2C, C⁹), 88.71 (2C, NMe₂), 83.76 (2C, CH³), 77.45 (2C, CH⁷), 71.04 (2C, CH⁵), 2.20 (2C, NMe₂), -2.70 (2C, NMe₂), -112.11 (2C, C¹) ppm.

Massenspektrum (HR-FAB⁺):

$m/z = 698.0679$ ([M]⁺, 4.01 %), 619.1488 ([M-Br]⁺, 59.38 %).

[C ₃₀ H ₃₆ N ₆ ⁷⁹ Br ⁸¹ Br ⁶⁰ Ni] ⁺	ber.: 700.0656	
[M] ⁺ (2.3 %)	gef.: 700.0600	Diff.: -5.6 mmu.
[C ₃₀ H ₃₆ N ₆ ⁷⁹ Br ⁸¹ Br ⁵⁸ Ni] ⁺	ber.: 698.0701	
	gef.: 698.0679	Diff.: -2.2 mmu.

$[\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6^{79}\text{Br}_2^{60}\text{Ni}]^+$ [M] ⁺ (4.0 %)	ber.: 698.0676 gef.: 698.0679	Diff.: +0.3 mmu.
$[\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6^{79}\text{Br}_2^{58}\text{Ni}]^+$ [M] ⁺ (1.5 %)	ber.: 696.0722 gef.: 696.0666	Diff.: -5.6 mmu.
$[\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6^{81}\text{Br}^{60}\text{Ni}]^+$ [M-Br] ⁺ (24.5 %)	ber.: 621.1473 gef.: 621.1492	Diff.: +1.9 mmu.
$[\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6^{81}\text{Br}^{58}\text{Ni}]^+$	ber.: 619.1518 gef.: 619.1488	Diff.: -3.0 mmu.
$[\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6^{79}\text{Br}^{60}\text{Ni}]^+$ [M-Br] ⁺ (59.4 %)	ber.: 619.1493 gef.: 619.1488	Diff.: -0.5 mmu.
$[\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{N}_6^{79}\text{Br}^{58}\text{Ni}]^+$ [M-Br] ⁺ (44.3 %)	ber.: 617.1538 gef.: 617.1526	Diff.: -1.2 mmu.

Elementaranalyse (C₃₀H₃₆N₆Br₂Ni, MW: 699.15):

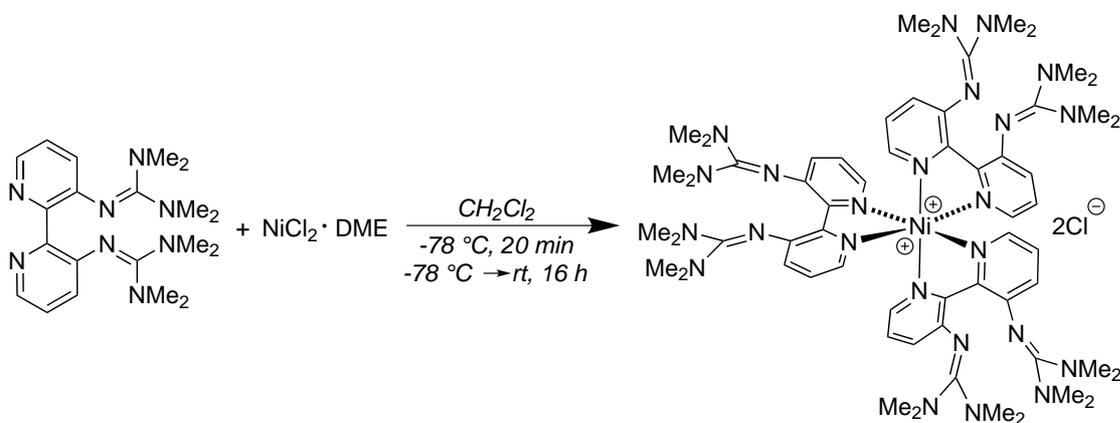
ber.: C: 51.54 % H: 5.19 % N: 12.02 %
gef.: C: 51.15 % H: 5.25 % N: 11.87 %

IR-Spektrum (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3074$ (w), 3056 (w), 3012 (w), 2936 (m), 2882 (m), 2792 (w), 1621 (m), 1549 (s), 1525 (s), 1466 (s), 1420 (s), 1406 (s), 1395 (s), 1368 (m), 1339 (m), 1269 (w), 1242 (m), 1217 (w), 1204 (w), 1161 (m), 1109 (w), 1064 (w), 1050 (m), 980 (m), 937 (w), 915 (m), 863 (w), 847 (s), 829 (w), 807 (m), 768 (m), 742 (s), 674 (m), 633 (w), 600 (w), 574 (w), 537 (w), 523 (m), 497 (m), 449 (w), 428 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektrum (CH₂Cl₂, c = 3.86 · 10⁻³ mol L⁻¹):

$\lambda(\epsilon) = 657$ (90), 569 (168), 455 (sh, 58), 427 (sh, 101) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

5.2.4.5 $[\text{Ni}(\text{LV})_3]\text{Cl}_2$ (**20**)

34.1 mg (0.16 mmol) $\text{NiCl}_2\cdot\text{DME}$ wurden in 3 mL CH_2Cl_2 gelöst und bei -78°C zu einer Lösung von 183.9 mg (0.48 mmol) **LV** in 3 mL CH_2Cl_2 bei -78°C gegeben. Nach 20 min wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung für 16 h gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel des gelben Filtrats unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde nacheinander mit Toluol (6 mL) und *n*-Hexan (15 mL) gewaschen. Man erhielt das Produkt als gelben Feststoff in 88.5 % Ausbeute (175.2 mg). Geeignete Kristalle für die Kristallstrukturanalyse wurden über Gasphasendiffusion von Et_2O in eine Lösung von $[\text{Ni}(\text{LV})_3]^{2+}2\text{Cl}^-$ (**20**) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur gezüchtet.

$^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, CDCl_3 , 295.1 K):

$\delta = 56.41$ (s, CH), 2.77 (s, 72H, NMe_2) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (150.90 MHz, CDCl_3 , 295.0 K):

$\delta = 641.97$, 193.98, 41.91 (24C, NMe_2) ppm.

Massenspektrum (ESI⁺ in MeOH):

$m/z = 602.3556$ ($[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}$, 100.0 %), 383.2669 ($[\text{MH}-\text{NiCl}_2]^+$, 1.2 %).

$[\text{C}_{60}\text{H}_{90}\text{N}_{24}\text{Ni}]^{2+}$ ber.: 602.3561

$[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}$ (100.0 %) gef.: 602.3556 Diff.: -0.5 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{60}\text{H}_{90}\text{N}_{24}\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 1\text{CH}_2\text{Cl}_2$, MW: 1362.05):

ber.: C: 53.79 % H: 6.81 % N: 24.68 %

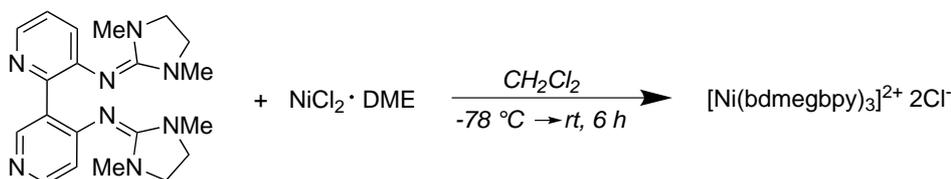
gef.: C: 53.74 % H: 7.10 % N: 24.34 %

IR-Spektrum (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3003$ (w), 2965 (w), 2930 (m), 2875 (w), 2805 (w), 1698 (w), 1571 (s), 1545 (s), 1481 (m), 1453 (m), 1438 (m), 1425 (m), 1406 (m), 1388 (s), 1308 (w), 1291 (w), 1219 (m), 1144 (m), 1113 (w), 1070 (w), 1026 (s), 950 (w), 922 (w), 868 (w), 806 (m), 789 (w), 766 (m), 735 (w), 706 (w), 649 (w), 583 (w), 538 (w), 503 (w), 444 (w), 417 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , $c = 3.55 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 387$ (18646), 317 (50610), 256 (sh, 31188) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

5.2.4.6 [Ni(LVI)₃]Cl₂ (21)

39.5 mg (0.18 mmol) NiCl₂·DME wurden im Kältebad bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Lösung von 155.4 mg (0.41 mmol) **LVI** in 4 mL CH₂Cl₂ gegeben. Die Reaktion wurde über 6 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch filtriert und das Lösungsmittel des gelben Filtrats unter reduziertem Druck entfernt. Das Rohprodukt wurde mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen. Man erhielt das Produkt **21** als gelben Feststoff in 94.8 % Ausbeute (164.2 mg).

¹H-NMR (600.13 MHz, CDCl₃, 295.1 K):

$\delta = 56.72$ (s, CH), 4.01 (s, 12H, $-\text{CH}_2-$), 3.80–3.30 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 2.67 (s, 36H, NMe₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, CDCl₃, 294.9 K):

$\delta = 642.00$, 187.24, 49.11 (12C, $-\text{CH}_2-$), 37.79 (6C, NMe₂), 36.93 (6C, NMe₂) ppm.

Massenspektrum (HR-FAB⁺):

$m/z = 1227.5814$ ([M–Cl]⁺, 100.0 %).

[C ₆₀ H ₇₈ N ₂₄ Cl ³⁷ Ni ⁶⁰] ⁺	ber.: 1231.5808	
[M–Cl] ⁺ (47.4 %)	gef.: 1231.5753	Diff.: –5.5 mmu.
[C ₆₀ H ₇₈ N ₂₄ Cl ³⁷ Ni ⁵⁸] ⁺	ber.: 1229.5853	
	gef.: 1229.5859	Diff.: +0.6 mmu.
[C ₆₀ H ₇₈ N ₂₄ Cl ³⁵ Ni ⁶⁰] ⁺	ber.: 1229.5837	
[M–Cl] ⁺ (93.7 %)	gef.: 1229.5859	Diff.: +2.2 mmu.
[C ₆₀ H ₇₈ N ₂₄ Cl ³⁵ Ni ⁵⁸] ⁺	ber.: 1227.5883	
[M–Cl] ⁺ (100.0 %)	gef.: 1227.5814	Diff.: –6.9 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{60}\text{H}_{78}\text{N}_{24}\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 1.7 \text{CH}_2\text{Cl}_2$, MW: 1409.41):

ber.: C: 52.58 % H: 5.82 % N: 23.85 %

gef.: C: 52.60 % H: 6.36 % N: 23.91 %

IR-Spektrum (CsI-Pressling):

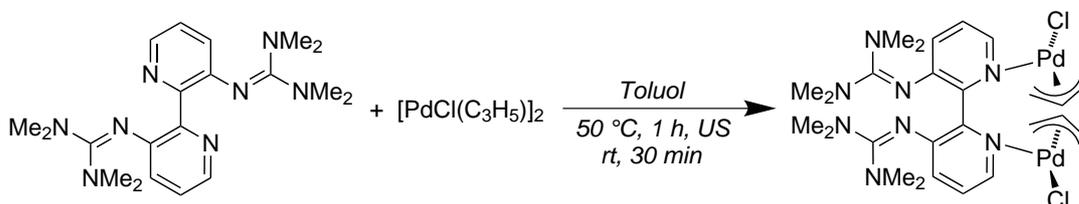
$\tilde{\nu} = 2937$ (w), 2865 (m), 1616 (br), 1550 (m), 1502 (m), 1443 (s), 1410 (m), 1398 (m), 1290 (s), 1240 (m), 1214 (m), 1174 (w), 1132 (w), 1111 (w), 1076 (w), 1039 (s), 975 (m), 897 (w), 807 (m), 758 (m), 746 (m), 731 (m), 703 (m), 661 (w), 637 (w), 606 (w), 594 (w), 574 (w), 533 (w), 448 (w), 420 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , $c = 1.90 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 393$ (13923), 314 (35009) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

5.2.5 Darstellung der Palladium(II)-Bisguanidinkomplexe

5.2.5.1 $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\text{LV}]$ (**22**)



Eine Lösung von 183.2 mg (0.50 mmol) $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ in 3 mL Toluol wurde langsam zu einer Lösung von 196.8 mg (0.52 mmol) **LV** in 3 mL Toluol bei Raumtemperatur getropft. Bereits bei Zugabe konnte ein gelber, voluminöser Niederschlag beobachtet werden. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für 10 min bei 50 °C im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Suspension wurde unter reduziertem Druck auf ca. 3 mL aufkonzentriert und zur vollständigen Fällung des Rohproduktes 4 mL *n*-Hexan zugegeben. Die überstehende Lösung wurde vorsichtig abdekantiert und der gelbe Rückstand zweimal mit *n*-Hexan (6 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 332.5 mg (88.8 %) $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\text{LV}]$ (**22**) als hellgelber Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhielt man durch Gasphasendiffusion von Et₂O in eine Lösung des Produktes in CH₂Cl₂.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₃CN, 294.9 K):

$\delta = 8.17$ (d, ³*J* = 4.72 Hz, 2H, CH³), 7.30 (dd, ³*J* = 8.40, 4.84 Hz, 2H, CH⁴), 6.96 (d, ³*J* = 8.40 Hz, 2H, CH⁵), 5.54 (s, 2H, CH¹²), 3.85 (s, 4H, C₃H₅), 2.97 (s, 4H, C₃H₅), 2.78 (s, 24H, NMe₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.56 MHz, CD₃CN, 296.1 K):

$\delta = 159.88$ (2C, C⁶), 150.39 (2C, C⁹), 150.11 (2C, C⁹), 144.24 (2C, CH³), 132.72 (CH⁵), 126.06 (2C, CH⁴), 61.11 (4C, C₃^{11/13}H₅), 40.11 (8C, NMe₂) ppm. Für die zwei C¹²H-Atome der C₃H₅-Gruppe wird kein Signal beobachtet.

Massenspektrum (ESI⁺ in MeOH):

m/z = 711.1130 ([M-Cl]⁺, 3.2 %), 529.2010 ([M-{PdCl₂(C₃H₅)}]⁺, 100.0 %), 383.2665 ([M-{PdCl(C₃H₅)}]⁺, 57.2 %).

[C₂₆H₄₀N₈ClPd₂]⁺

ber.: 711.1130

[M-Cl]⁺ (3.2 %)

gef.: 711.1130

Diff.: ±0.0 mmu.

$[\text{C}_{23}\text{H}_{35}\text{N}_8\text{Pd}]^+$ ber.: 529.2023
 $[\text{M}-\{\text{PdCl}_2(\text{C}_3\text{H}_5)\}]^+$ (100.0 %) gef.: 529.2010 Diff.: -1.3 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{Pd}_2$, MW: 748.40):

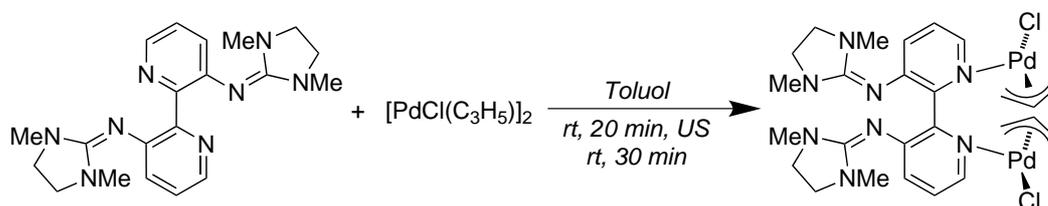
ber.: C: 41.73 % H: 5.39 % N: 14.97 %
gef.: C: 41.67 % H: 5.64 % N: 14.58 %

IR-Spektrum (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 2927$ (m), 2873 (m), 2815 (w), 1649 (w), 1578 (s), 1545 (br), 1524 (br), 1474 (m), 1462 (s), 1427 (s), 1385 (s), 1286 (m), 1263 (w), 1238 (m), 1204 (m), 1142 (s), 1072 (m), 1028 (s), 996 (w), 972 (w), 948 (m), 926 (m), 907 (w), 871 (m), 807 (s), 779 (m), 762 (s), 708 (w), 646 (m), 588 (m), 543 (m), 505 (w), 475 (w), 430 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_3CN , $c = 9.38 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 409$ (5515), 375 (sh, 4020), 321 (13613), 289 (sh, 10328) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

5.2.5.2 $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\text{LVI}]$ (**23**)

Eine Lösung von 180.1 mg (0.49 mmol) $[\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)]_2$ in Toluol (4 mL) wurde langsam zu einer Lösung von 185.5 mg (0.49 mmol) **LVI** in 7 mL Toluol bei Raumtemperatur getropft. Bereits bei Zugabe konnte ein gelber, voluminöser Niederschlag beobachtet werden. Nach vollständiger Zugabe wurde das Reaktionsgemisch für 20 min im Ultraschallbad behandelt. Anschließend wurde 15 h bei Raumtemperatur gerührt und danach die überstehende Lösung vorsichtig abdekantiert. Der gelbe Rückstand wurde zweimal mit *n*-Hexan (10 mL) gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 312.4 mg (85.6 %) $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\text{LVI}]$ (**22**) als hellgelber Feststoff erhalten. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhielt man durch Gasphasendiffusion von Et_2O in eine Lösung des Produktes in CH_2Cl_2 .

 $^1\text{H-NMR}$ (600.13 MHz, CD_3CN , 295.1 K):

$\delta = 8.14$ (d, $^3J = 4.62$ Hz, 2H, $\text{CH}^{4/7}$), 7.31–7.22 (m, 4H, $\text{CH}^{2/3/8/9}$), 5.86 (s, 1H, C_3H_5), 5.35 (s, 1H, C_3H_5), 4.08 (s, 2H, C_3H_5), 3.71 (s, 2H, C_3H_5), 3.39 (s, 8H, $-\text{CH}_2-$), 2.73 (s, 4H, C_3H_5), 2.66 (s, 12H, NMe_2) ppm.

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (150.90 MHz, CD_3CN , 294.9 K):

$\delta = 157.39$ (2C, $\text{C}^{11/16}$), 149.58 (2C, C^q), 149.46 (2C, C^q), 143.85 (2C, $\text{CH}^{4/7}$), 133.71 (2C, $\text{CH}^{2/9}$), 125.47 (2C, $\text{CH}^{3/8}$), 61.88 (4C, $\text{C}_3^{21/23/24/26}\text{H}_5$), 49.17 (4C, $-\text{CH}_2-$), 35.92 (4C, NMe_2) ppm. Für die zwei $\text{C}^{22/25}\text{H}$ -Atome der C_3H_5 -Gruppe wird kein Signal beobachtet.

Massenspektrum (HR-FAB⁺):

$m/z = 709.0770$ ($[\text{M}-\text{Cl}]^+$, 75.3 %).

$[\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_8^{37}\text{Cl}^{108}\text{Pd}_2]^+$	ber.: 713.0800	
$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (33.5 %)	gef.: 713.0751	Diff.: -4.9 mmu.
$[\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_8^{37}\text{Cl}^{105}\text{Pd}^{108}\text{Pd}]^+$	ber.: 710.0812	
$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (55.1 %)	gef.: 710.0778	Diff.: -3.4 mmu.

$[\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_8^{37}\text{Cl}^{106}\text{Pd}_2]^+$	ber.: 709.0791	
	gef.: 709.0770	Diff.: -2.1 mmu.
$[\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_8^{37}\text{Cl}^{104}\text{Pd}^{108}\text{Pd}]^+$	ber.: 709.0801	
$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (75.3 %)	gef.: 709.0770	Diff.: -3.1 mmu.
$[\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_8^{37}\text{Cl}^{105}\text{Pd}^{106}\text{Pd}]^+$	ber.: 708.0808	
	gef.: 708.0800	Diff.: -0.8 mmu.
$[\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_8^{35}\text{Cl}^{105}\text{Pd}^{108}\text{Pd}]^+$	ber.: 708.0842	
$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (63.6 %)	gef.: 708.0800	Diff.: -4.2 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{N}_8\text{Cl}_2\text{Pd}_2$, MW: 744.36):

ber.: C: 41.95 % H: 4.87 % N: 15.05 %

gef.: C: 41.55 % H: 5.15 % N: 14.60 %

IR-Spektrum (CsI-Pressling):

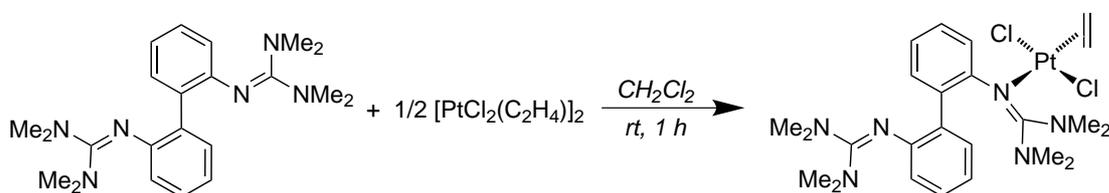
$\tilde{\nu} = 3072$ (w), 2936 (m), 2852 (m), 1611 (s), 1559 (s), 1501 (m), 1484 (m), 1449 (s), 1438 (s), 1414 (s), 1397 (s), 1289 (s), 1241 (m), 1214 (m), 1134 (m), 1119 (w), 1077 (w), 1040 (s), 993 (w), 974 (m), 928 (w), 898 (w), 853 (w), 807 (s), 786 (w), 762 (m), 750 (m), 709 (m), 666 (w), 647 (w), 609 (w), 594 (m), 578 (w), 537 (w), 513 (w), 462 (w), 438 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , $c = 9.75 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 418$ (6397), 381 (sh, 4618), 320 (14099), 294 (sh, 11307) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

5.2.6 Darstellung der Platin(II)-Bisguanidinkomplexe

5.2.6.1 [PtCl₂(C₂H₄)(κ¹-LI)] (27)



110.3 mg (0.34 mmol) des Liganden **LI** wurden in 1 ml CH₂Cl₂ vorgelegt und 100.0 mg (0.17 mmol) [PtCl₂(C₂H₄)₂] in 5 ml CH₂Cl₂ zugetropft. Nach beendeter Zugabe ließ man 1 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wurde aus der gelben Reaktionslösung das Lösungsmittel unter reduziertem Druck entfernt. Der gelbe Rückstand wurde mit PE 40/60 (3×10 mL) gewaschen und es konnten 108.4 mg [PtCl₂(C₂H₄)(κ¹-**LI**)] (**27**) als gelbes Pulver isoliert werden (47.3 %). Über Gasphasendiffusion von PE 40/60 in eine Lösung von **27** in Toluol konnten bei 4 °C gelbe, nadelförmige Kristalle erhalten werden, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 296.2 K):

δ = 8.38 (dd, ³J = 8.04 Hz, ⁴J = 1.10 Hz, 1H, CH¹¹), 7.61 (dd, ³J = 7.57 Hz, ⁴J = 1.46 Hz, 1H, CH⁵), 7.33–7.21 (m, 1H, CH¹⁰), 7.20–7.13 (m, 1H, CH⁸), 7.10–7.02 (m, 1H, CH³), 6.99 (dt, ³J = 7.60, 7.56 Hz, ⁴J = 1.26 Hz, 1H, CH⁹), 6.80 (dt, ³J = 7.43 Hz, ⁴J = 1.24 Hz, 1H, CH⁴), 6.47 (dd, ³J = 7.98 Hz, ⁴J = 1.03 Hz, 1H, CH²), 4.60–4.57 (m, ²J_{Pt-H} = 52.96 Hz, 2H, C₂H₄), 4.39–4.36 (m, ²J_{Pt-H} = 51.71 Hz, 2H, C₂H₄), 3.60 (s, 3H, NMe₂), 2.67 (s, 12H, N^{5/6}Me₂), 2.59 (s, 3H, NMe₂), 2.41 (NMe₂), 2.21 (s, 3H, NMe₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.56 MHz, CD₂Cl₂, 296.5 K):

δ = 165.75 (C¹³), 159.02 (C¹⁸), 149.73 (C¹), 148.06 (C¹²), 134.83 (C⁷), 132.26 (2C, CH⁸), 130.99 (C⁵), 129.92 (CH⁶), 129.44 (CH¹¹), 127.53 (CH³), 126.85 (CH¹⁰), 122.01 (CH⁹), 121.87 (CH²), 119.66 (CH⁴), 71.56 (2C, C₂H₄), 41.49 (1C, NMe₂), 41.48 (1C, NMe₂), 40.06 (4C, N^{5/6}Me₂), 39.92 (1C, NMe₂), 39.36 (1C, NMe₂) ppm.

¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR (85.96 MHz, CD₂Cl₂, 296.2 K):

δ = -2831 ppm.

Massenspektrum (ESI⁺ in CH₂Cl₂ / MeOH):

m/z = 674.2094 ([M+H]⁺, 100.0 %), 673.2069 ([M]⁺, 74.7 %), 638.2330 ([M-Cl]⁺, 2.3 %).

$[\text{C}_{24}\text{H}_{37}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Pt}]^+$ ber.: 674.2099
 $[\text{M}+\text{H}]^+$ (100.0 %) gef.: 674.2094 Diff.: -0.5 mmu.

Elementaranalyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Pt}$, MW: 674.57):

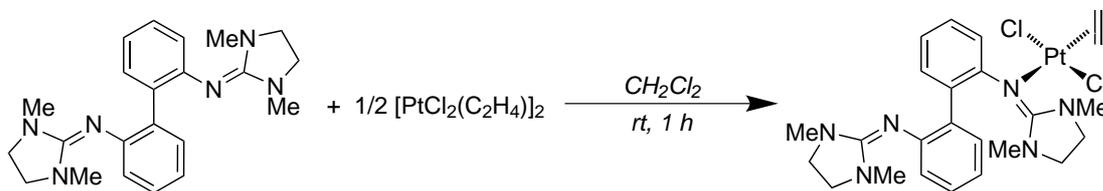
ber.: C: 42.73 % H: 5.38 % N: 12.46 %
gef.: C: 42.20 % H: 5.29 % N: 11.90 %

IR-Spektrum (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3456(\text{br}), 3055(\text{w}), 3009(\text{w}), 2930(\text{br}), 2885(\text{br}), 1603(\text{s}), 1581(\text{s}), 1559(\text{s}), 1535(\text{s}), 1492(\text{w}), 1465(\text{m}), 1420(\text{m}), 1396(\text{m}), 1376(\text{m}), 1337(\text{w}), 1259(\text{m}), 1237(\text{s}), 1203(\text{s}), 1158(\text{s}), 1141(\text{s}), 1113(\text{w}), 1063(\text{w}), 1036(\text{m}), 1016(\text{s}), 941(\text{w}), 922(\text{w}), 868(\text{w}), 816(\text{m}), 788(\text{s}), 768(\text{s}), 754(\text{s}), 709(\text{w}), 627(\text{w}), 575(\text{w}), 555(\text{w}), 527(\text{m}), 505(\text{s}), 459(\text{w}) \text{ cm}^{-1}$.

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , $c = 2.29 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 281 (3505) \text{ nm (L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}\text{)}$.

5.2.6.2 [PtCl₂(C₂H₄)(κ¹-LII)] (28)

117.6 mg (0.20 mmol) [PtCl₂(C₂H₄)₂] wurden in 8 mL CH₂Cl₂ gelöst und bei Raumtemperatur über eine Kanüle langsam zu einer Lösung aus 147.6 mg (0.39 mmol) **LII** in 12 mL CH₂Cl₂ gegeben. Die resultierende gelbe Reaktionslösung wurde 1 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel anschließend unter reduziertem Druck entfernt. Es bildete sich ein pulveriger, gelber Feststoff, welcher zweimal mit PE 40/60 (8 mL) gewaschen wurde. Es konnten 259.0 mg (98.5 %) des Produktes isoliert werden. Über Gasphasendiffusion von PE 40/60 in eine toluolische Lösung von [PtCl₂(C₂H₄)(κ¹-**LII**)] (**28**) wurden bei 4 °C gelbe, nadelförmige Kristalle erhalten, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 295.0 K):

δ = 8.14 (d, ³J = 7.36 Hz, 1H, CH¹¹), 7.40 (dd, ³J = 7.52 Hz, ⁴J = 1.36 Hz, 1H, CH⁵), 7.23 (dt, ³J = 8.06, 8.02 Hz, ⁴J = 1.62 Hz, 1H, CH¹⁰), 7.11–7.03 (m, 2H, CH^{3/8}), 6.99 (dt, ³J = 7.55, 7.53 Hz, ⁴J = 0.96 Hz, 1H, CH⁹), 6.87–6.78 (m, 2H, CH^{2/4}), 4.75–4.48 (m, ²J_{Pt-H} = 50.05 Hz, 2H, C₂H₄), 4.46–4.21 (m, ²J_{Pt-H} = 54.75 Hz, 2H, C₂H₄), 3.47–3.13 (m, 8H, -CH₂-), 3.07–2.40 (m, 6H, N^{2/3}Me₂), 2.56 (s, 6H, N^{5/6}Me₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.56 MHz, CD₂Cl₂, 295.0 K):

δ = 163.35 (C¹³), 155.58 (C¹⁸), 148.91 (C¹), 147.98 (C¹²), 136.34 (C⁷), 131.81 (2C, CH⁸), 131.21 (C⁶), 131.11 (CH⁵), 129.33 (CH¹¹), 127.05 (CH³), 126.77 (CH¹⁰), 122.37 (CH²), 121.85 (CH⁹), 119.78 (CH⁴), 70.86 (2C, C₂H₄), 48.90 (2C, -C^{19/20}H₂-), 47.73 (2C, -C^{14/15}H₂-), 35.43 (NMe₂) ppm.

¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR (85.96 MHz, CD₂Cl₂, 295.0 K):

δ = -2849 ppm.

Massenspektrum (HR-FAB⁺):

m/z = 671.1766 ([M+H]⁺, 100.0 %).

[C₂₄H₃₃N₆³⁷Cl₂¹⁹⁴Pt]⁺

ber.: 673.1712

gef.: 673.1758

Diff.: +4.6 mmu.

$[\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_6^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{196}\text{Pt}]^+$ [M+H] ⁺ (60.7 %)	ber.: 673.1764 gef.: 673.1758	Diff.: -0.6 mmu.
$[\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_6^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{195}\text{Pt}]^+$ [M+H] ⁺ (65.8 %)	ber.: 672.1762 gef.: 672.1776	Diff.: +1.4 mmu.
$[\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_6^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{194}\text{Pt}]^+$	ber.: 671.1741 gef.: 671.1766	Diff.: +2.5 mmu.
$[\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_6^{35}\text{Cl}_2^{196}\text{Pt}]^+$ [M+H] ⁺ (100.0 %)	ber.: 671.1793 gef.: 671.1766	Diff.: -2.7 mmu.
$[\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_6^{35}\text{Cl}_2^{195}\text{Pt}]^+$ [M+H] ⁺ (81.2 %)	ber.: 670.1792 gef.: 670.1799	Diff.: +0.7 mmu.
$[\text{C}_{24}\text{H}_{33}\text{N}_6^{35}\text{Cl}_2^{194}\text{Pt}]^+$ [M+H] ⁺ (63.4 %)	ber.: 669.1771 gef.: 669.1769	Diff.: -0.2 mmu.

Elementaranalyse (C₂₄H₃₂N₆Cl₂Pt, MW: 670.54):

ber.: C: 42.99 % H: 4.81 % N: 12.53 %
gef.: C: 42.60 % H: 4.77 % N: 12.23 %

IR-Spektrum (CsI-Pressling):

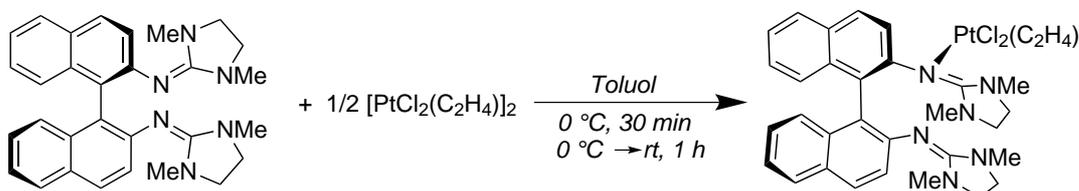
$\tilde{\nu} = 3012$ (w), 2927 (w), 2871 (m), 1635 (s), 1586 (s), 1558 (s), 1502 (w), 1471 (m), 1420 (m), 1390 (m), 1278 (s), 1238 (m), 1150 (w), 1117 (w), 1032 (m), 967 (m), 869 (w), 833 (w), 783 (m), 748 (s), 694 (w), 652 (w), 586 (w), 559 (w), 510 (s), 471 (w) cm⁻¹.

Raman-Spektrum (514 nm, 300 mW):

$\tilde{\nu} = 28.2, 39.6, 56.3, 90.9, 149.1, 212.2, 330.2/336.6, 372.2, 396.8, 424.9, 468.3, 488.5, 511.7, 561.5, 605.6, 643.5, 724.4, 739.2, 782.6, 1044.6, 1154.6/1160.5, 1230.2, 1245.5, 1298.8, 1497.0, 1519.4, 1553.9, 1563.7, 1589.4, 1600.3, 1632.8, 3044.3$ cm⁻¹.

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, c = 1.56 · 10⁻⁵ mol L⁻¹):

$\lambda(\epsilon) = 269$ (10784) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

5.2.6.3 $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-LIV})]$ (**29**)

110.0 mg (0.19 mmol) $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]_2$ wurden in 3 mL Toluol gelöst und bei 0 °C über eine Kanüle langsam zu einer Lösung aus 180.1 mg (0.38 mmol) **LIV** in 2 mL Toluol gegeben und für weitere 30 min im Kältebad gerührt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung über 1 h auf Raumtemperatur erwärmt und der entstandene gelbe Niederschlag abfiltriert. Der Feststoff wurde nacheinander mit Toluol (3 mL) und *n*-Hexan (2×15 mL) gewaschen und es konnten 225.5 mg (78.0 %) des hellgelben Produktes isoliert werden. Über Gasphasendiffusion von PE 40/60 in eine toluolische Lösung von $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-LIV})]$ (**29**) wurden bei Raumtemperatur gelbe Kristalle erhalten, die für die Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

 $^1\text{H-NMR}$ (399.89 MHz, CD_2Cl_2 , 295.1 K):

$\delta = 8.35$ (d, $^3J = 8.78$ Hz, 1H, CH), 7.82 (t, $^3J = 7.34$ Hz, 2H, CH), 7.74 (d, $^3J = 8.03$ Hz, 1H, CH), 7.69 (d, $^3J = 8.75$ Hz, 1H, CH), 7.34–7.10 (m, 7H, CH), 4.56–4.40 (m, 2H, C_2H_4), 4.32–4.12 (m, 2H, C_2H_4), 3.42–2.95 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 2.82 (s, 3H, NMe_2), 2.57 (s, 6H, $\text{N}^{5/6}\text{Me}_2$), 2.07 (s, 3H, NMe_2) ppm.

 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz, CD_2Cl_2 , 296.4 K):

$\delta = 156.58$ (C^{imin}), 148.08 (C^{q}), 146.39 (C^{q}), 134.41 (C^{q}), 130.86 (CH), 130.36 (C^{q}), 128.12 (CH), 127.35 (CH), 126.79 (CH), 126.63 (CH), 126.21 (CH), 125.31 (CH), 124.42 (CH), 123.84 (CH), 123.24 (CH), 69.81 (2C, C_2H_4), 48.90 (2C, $-\text{C}^{27/28}\text{H}_2-$), 47.06 (2C, $-\text{C}^{22/23}\text{H}_2-$), 35.92 (NMe_2) ppm.

 $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR (85.96 MHz, CD_2Cl_2 , 294.8 K):

$\delta = -2853$ ppm.

Massenspektrum (HR-FAB⁺):

$m/z = 771.2028$ ($[\text{M}]^+ / [\text{M}+\text{H}]^+$, 100.0 %).

$[\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{N}_6^{37}\text{Cl}_2^{194}\text{Pt}]^+$

ber.: 773.2025

gef.: 773.2063

Diff.: +3.8 mmu.

$[\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{N}_6^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{196}\text{Pt}]^+$ [M+H] ⁺ (60.3 %)	ber.: 773.2077 gef.: 773.2063	Diff.: -1.4 mmu.
$[\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{N}_6^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{195}\text{Pt}]^+$ [M+H] ⁺ (71.1 %)	ber.: 772.2075 gef.: 772.2070	Diff.: -0.5 mmu.
$[\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{N}_6^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{194}\text{Pt}]^+$ [M+H] ⁺	ber.: 771.2054 gef.: 771.2028	Diff.: -2.6 mmu.
$[\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_6^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{195}\text{Pt}]^+$ [M] ⁺ (100.0 %)	ber.: 771.1997 gef.: 771.2028	Diff.: +3.1 mmu.
$[\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{N}_6^{35}\text{Cl}_2^{195}\text{Pt}]^+$ [M+H] ⁺	ber.: 770.2105 gef.: 770.2055	Diff.: -5.0 mmu.
$[\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_6^{35}\text{Cl}_2^{196}\text{Pt}]^+$ [M] ⁺ (85.8 %)	ber.: 770.2028 gef.: 770.2055	Diff.: +2.7 mmu.
$[\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{N}_6^{35}\text{Cl}_2^{194}\text{Pt}]^+$ [M+H] ⁺	ber.: 769.2084 gef.: 769.2045	Diff.: -3.9 mmu.
$[\text{C}_{32}\text{H}_{36}\text{N}_6^{35}\text{Cl}_2^{195}\text{Pt}]^+$ [M] ⁺ (55.6 %)	ber.: 769.2027 gef.: 769.2045	Diff.: +1.8 mmu.

Elementaranalyse (C₃₂H₃₆N₆Cl₂Pt, MW: 770.66):

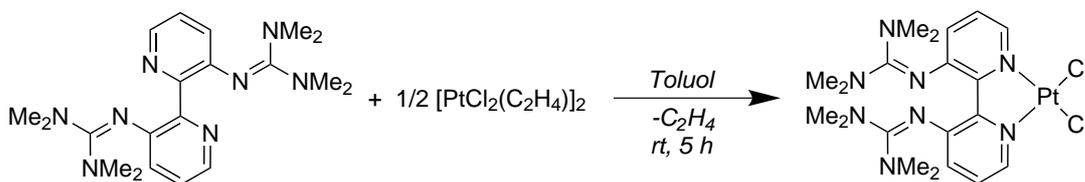
ber.: C: 49.87 % H: 4.71 % N: 10.90 %
gef.: C: 49.89 % H: 4.74 % N: 10.63 %

IR-Spektrum (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu}$ = 3041 (w), 2962 (s), 2882 (m), 1630 (s), 1605 (s), 1588 (s), 1553 (sh), 1503 (w), 1482 (w), 1438 (w), 1415 (m), 1383 (m), 1294 (m), 1262 (m), 1092 (s), 1038 (s), 954 (w), 856 (m), 806 (s), 747 (m), 698 (w), 623 (w), 599 (w), 496 (m), 482 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektrum (CH₃CN, c = 1.23 · 10⁻⁵ mol L⁻¹):

$\lambda(\epsilon)$ = 352 (3311), 302 (11999), 265 (22597) nm (L mol⁻¹ cm⁻¹).

5.2.6.4 [PtCl₂(LV)] (31)

77.5 mg (0.13 mmol) [PtCl₂(C₂H₄)₂] wurden in 4 mL Toluol gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 101.6 mg (0.27 mmol) **LV** in 2 mL Toluol gegeben. Es bildete sich sofort ein gelber Niederschlag und die entstehende Suspension wurde 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde abfiltriert und das Rohprodukt mit Toluol (3 mL) und *n*-Hexan (2×8 mL) gewaschen. Nach Trocknen unter reduziertem Druck konnten 126.9 mg (74.2 %) des gelben Produktes erhalten werden. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus einer Lösung von [PtCl₂(**LV**)] (**31**) in CD₂Cl₂ gezüchtet.

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 295.7 K):

δ = 9.14 (dd, ³*J* = 5.40 Hz, ⁴*J* = 1.12 Hz, 2H, CH^{4/4a}), 7.18 (dd, ³*J* = 8.34 Hz, ³*J* = 5.50 Hz, 2H, CH^{3/3a}), 6.83 (dd, ³*J* = 8.40 Hz, ⁴*J* = 1.12 Hz, 2H, CH^{2/2a}), 2.82 (s, 24H, NMe₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.56 MHz, CD₂Cl₂, 297.3 K):

δ = 158.40 (2C, C^{10/10a}), 150.73 (2C, C⁹), 149.12 (2C, C⁹), 140.13 (2C, CH^{4/4a}), 131.22 (2C, CH^{2/2a}), 124.23 (2C, CH^{3/3a}), 40.08 (8C, NMe₂) ppm.

¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR (85.96 MHz, CD₂Cl₂, 295.7 K):

δ = -2175 ppm.

Massenspektrum (ESI⁺ in CH₂Cl₂ / MeOH):

m/z = 648.1694 ([M+H]⁺, 100.0 %).

[C ₂₀ H ₃₁ Cl ₂ N ₈ Pt] ⁺	ber.: 648.1697	
[M+H] ⁺ (100.0 %)	gef.: 648.1694	Diff.: -0.3 mmu.

Elementaranalyse (C₂₀H₃₀N₈Cl₂Pt, MW: 648.50):

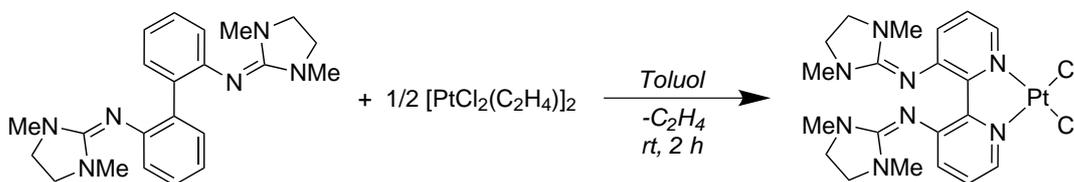
ber.:	C: 37.04 %	H: 4.66 %	N: 17.28 %
gef.:	C: 37.60 %	H: 4.86 %	N: 16.81 %

IR-Spektrum (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3080$ (w), 3007 (w), 2929 (br), 2866 (br), 2803 (w), 1574 (s), 1535 (s), 1479 (m), 1455 (s), 1432/1423 (s), 1406 (m), 1389 (s), 1312 (w), 1295 (w), 1258 (w), 1233 (w), 1218 (m), 1143 (m), 1070 (w), 1030 (s), 969 (w), 924 (w), 899 (w), 885 (w), 806 (m), 765 (m), 737 (w), 697 (w), 660 (w), 643 (w), 585 (w), 562 (w), 521 (w), 502 (w), 467 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , $c = 7.89 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 445$ (sh, 5208), 409 (6206), 323 (13249), 294 (sh, 9267), 251 (11697) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

5.2.6.5 [PtCl₂(LVI)] (32)

55.0 mg (0.09 mmol) [PtCl₂(C₂H₄)₂] wurden bei Raumtemperatur in 3 mL Toluol gelöst und zu einer Lösung aus 70.0 mg (0.19 mmol) des Liganden **LVI** in 4 mL Toluol gegeben. Es bildete sich sofort bei Zugabe ein orangefarbener Niederschlag und die entstehende Suspension wurde 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss wurde der Niederschlag abfiltriert und nachdem mit *n*-Hexan (2×3 mL) gewaschen wurde, konnten 83.0 mg (69.6 %) des Produktes **32** erhalten werden. Geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse wurden aus CD₂Cl₂ gezüchtet.

¹H-NMR (600.13 MHz, CD₂Cl₂, 295.1 K):

δ = 9.04 (s, 2H, CH^{4/7}), 7.28–7.21 (m, 2H, CH^{2/9}), 7.19–7.10 (m, 2H, CH^{3/8}), 3.40 (s, 8H, –CH₂–), 2.72 (s, 12H, NMe₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (150.90 MHz, CD₂Cl₂, 294.9 K):

δ = 156.38 (2C, C^{11/16}), 150.07 (2C, C^q), 148.06 (2C, C^q), 139.60 (2C, CH^{4/7}), 132.65 (2C, CH^{2/9}), 123.71 (2C, CH^{3/8}), 49.02 (4C, –CH₂–), 36.11 (4C, NMe₂) ppm.

¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR (85.96 MHz, CD₂Cl₂, 295.0 K):

δ = –2185 ppm.

Massenspektrum (HR-FAB⁺):

m/z = 645.1329 ([M+H]⁺, 46.46 %), 644.1293 ([M]⁺, 65.58 %), 609.1530 ([M–Cl]⁺, 100.0 %).

[C ₂₀ H ₂₇ N ₈ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ¹⁹⁶ Pt] ⁺	ber.: 647.1356	
[M+H] ⁺ (21.2 %)	gef.: 647.1360	Diff.: +0.4 mmu.

[C ₂₀ H ₂₇ N ₈ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ¹⁹⁵ Pt] ⁺	ber.: 646.1354	
[M+H] ⁺ (33.6 %)	gef.: 646.1362	Diff.: +0.8 mmu.

[C ₂₀ H ₂₇ N ₈ ³⁵ Cl ³⁷ Cl ¹⁹⁴ Pt] ⁺	ber.: 645.1333	
[M+H] ⁺ (46.5 %)	gef.: 645.1329	Diff.: –0.4 mmu.

$[\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_8^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^{194}\text{Pt}]^+$	ber.: 644.1255	
	gef.: 644.1293	Diff.: +3.8 mmu.
$[\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_8^{35}\text{Cl}_2^{196}\text{Pt}]^+$	ber.: 644.1307	
$[\text{M}]^+$ (65.6 %)	gef.: 644.1293	Diff.: -1.4 mmu.
$[\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_8^{35}\text{Cl}_2^{195}\text{Pt}]^+$	ber.: 643.1305	
$[\text{M}]^+$ (41.4 %)	gef.: 643.1291	Diff.: -1.4 mmu.
$[\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_8^{35}\text{Cl}_2^{194}\text{Pt}]^+$	ber.: 642.1285	
$[\text{M}]^+$ (20.0 %)	gef.: 642.1265	Diff.: -2.0 mmu.
$[\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_8^{37}\text{Cl}^{194}\text{Pt}]^+$	ber.: 609.1567	
$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (100.0 %)	gef.: 609.1530	Diff.: -3.7 mmu.
$[\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{N}_8^{35}\text{Cl}^{195}\text{Pt}]^+$	ber.: 608.1617	
$[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (59.8 %)	gef.: 608.1561	Diff.: -5.6 mmu.

IR-Spektrum (CsI-Pressling):

$\tilde{\nu} = 3075$ (w), 2934 (br), 2866 (br), 1616 (s), 1570 (m), 1560/1546 (m), 1508/1500 (m), 1458 (m), 1444 (br), 1413 (m), 1400 (m), 1291 (m), 1239 (m), 1216 (m), 1159 (w), 1139 (w), 1122 (w), 1079 (w), 1040 (w), 976 (w), 913 (w), 805 (m), 746 (w), 704 (w), 670 (w), 653 (w), 607 (w), 592 (w), 575 (w), 547 (w), 504 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (CH_2Cl_2 , $c = 7.57 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$):

$\lambda(\epsilon) = 446$ (sh, 4588), 408 (5260), 321 (10361), 298 (sh, 8602), 245 (10310) nm ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

5.2.7 Katalyseversuche

5.2.7.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Heck-Reaktion

In einem ausgeheizten 3-Hals-Kolben mit Rückflusskühler, Schlauchanschluss mit Hahn und Septum wurden 360 mg (4.4 mmol) NaOAc und 0.1 mol% (4×10^{-3} mmol) des Palladium(II)-Katalysators unter Argon-Atmosphäre vorgelegt und in 5 mL DMF gelöst. Anschließend wurden unter Rühren PhI (0.45 mL, 4 mmol) und Styrol (0.64 mL, 5.6 mmol) zeitgleich zugetropft und der Reaktionskolben in ein Ölbad gegeben, welches zuvor auf 165 °C vorgeheizt wurde. Zur Reaktionskontrolle wurden nach definierten Reaktionszeiten Aliquote (0.1 mL) der Reaktionsmischung entnommen und in 10 mL H₂O gequenchet. Die organische Phase wurde mit 5 mL CH₂Cl₂ extrahiert, über Na₂SO₄ getrocknet und mittels GC/MS analysiert. Die ermittelten Ausbeuten und *TOF* entsprechen den Mittelwerten von zwei GC/MS-Messungen. Nach 4 h 30 min wurde die Reaktion durch Zugabe von 20 mL H₂O gestoppt und das Rohprodukt mit CH₂Cl₂ (2×10 mL) extrahiert. Die organische Phase wurde mit H₂O (5×10 mL) gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und nach Umkristallisation in heißem *n*-Hexan erhielt man ein Produktgemisch aus *trans*-Stilben und 1,1-Diphenylethylen als weiße Kristalle. Das Produktverhältnis wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.

trans-Stilben:

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 295.0 K):

$\delta = 7.57$ (d, $^3J = 7.60$ Hz, 4H, CH ^{α}), 7.44–7.36 (m, 4H, CH ^{β}), 7.30 (t, $^3J = 7.36$ Hz, 2H, CH ^{γ}), 7.18 (s, 2H, CH^{Ethylen}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.56 MHz, CD₂Cl₂, 297.6 K):

$\delta = 137.71$ (2C, C^q), 129.06 (4C, CH ^{β}), 128.94 (2C, CH^{Ethylen}), 128.02 (2C, CH ^{γ}), 126.84 (4C, CH ^{α}) ppm.

1,1-Diphenylethylen:

¹H-NMR (399.89 MHz, CD₂Cl₂, 295.0 K):

$\delta = 7.44$ –7.36 (m, 10H, CH), 5.50 (s, 2H, CH^{Ethylen}) ppm.

¹³C{¹H}-NMR (100.56 MHz, CD₂Cl₂, 297.6 K):

$\delta = 150.52$ (1C, C^q), 141.86 (2C, C^q), 128.58 (4C, CH ^{α}), 128.54 (4C, CH ^{β}), 128.10 (2C, CH ^{γ}), 114.49 (1C, CH₂) ppm.

5.2.7.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation von Ethen

Es wurden zwei Schlenkrohre mit je 15 mL absolutem Toluol vorbereitet. In eines der Schlenkrohre wurde der Nickel(II)-Komplex gegeben und mit der entsprechenden Menge MAO-Lösung (10%ig in Toluol) für 10 min aktiviert. Im zweiten Kolben wurde eine Ethen-Atmosphäre geschaffen ($p = 1$ bar) und die Lösung des aktivierten Katalysators in diesen mittels Kanüle überführt (250 mL Schlenkrohr, 1100 U/min). Die Reaktion wurde bei 50 °C für 1 h gerührt, danach im Viehsalz/Eisbad auf –10 °C abgekühlt und die Reaktion mit einer Mischung aus EtOH/HCl-Lsg. (95:5) gestoppt. Entstandenes Polyethylen sollte durch Zugabe von Aceton (50 mL) gefällt werden. Für die Untersuchung auf eine erfolgreiche Oligomerisierung mittels GC/MS wurden 2 mL der Reaktionsmischung vor der Acetonzugabe mit MgSO₄ getrocknet und direkt im GC/MS-Gerät gemessen (*solvent-delay OFF*). Die Versuche der Polymerisation und der Produktverteilung sind in Tabelle 3.2.8 und 3.2.9 wiedergegeben.

5.2.7.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierung von Acetophenon

1 mol% (8.6×10^{-2} mmol) des Platin(II)-Katalysators wurden in 1 mL (8.56 mmol) Acetophenon und 4 mL THF, soweit angegeben, gelöst und die gelbe Lösung 10 min gerührt. Im Anschluss wurden 2.3 mL (12.9 mmol) Ph₂SiH₂ hinzugegeben. Im Laufe der Reaktion wurde eine Gasentwicklung und Rotfärbung der Reaktionslösung beobachtet. Zur Bestimmung des Reaktionsumsatzes durch ¹H-NMR-Spektroskopie wurden in regelmäßigen Abständen Proben entnommen. Die Versuche der Hydrosilylierung mit Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind in Tabelle 3.4.7 wiedergegeben. Sobald kein weiterer Umsatz mehr zu beobachten war, wurde die Reaktionslösung mit 5 mL 0.3 % K₂CO₃ in MeOH hydrolysiert. Die erhaltene Suspension wurde für mindestens 2 h bei Raumtemperatur gerührt und dann mit 20 mL H₂O verdünnt. Das Rohprodukt wurde mit *n*-Hexan (10 × 25 mL) extrahiert und die vereinten organischen Phasen über K₂CO₃ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter reduziertem Druck entfernt und nach säulenchromatographischer Reinigung an SiO₂ mit *n*-Hexan/Diethylether im Verhältnis 85:15 als Eluent wurde 1-Phenylethanol als farbloses Öl erhalten. Ein möglicher Enantiomerenüberschuss wurde durch chirale HPLC-Messungen (Daicel OD-H; 1 mL/min; 98 % *n*-Hexan, 2 % *i*PrOH; 20 °C, 254 nm; (*R*)-1-Phenylethanol: $t_R = 16.4$ min, (*S*)-1-Phenylethanol: $t_R = 20.3$ min) bestimmt.

¹H-NMR (399.89 MHz, CDCl₃, 296.4 K):

$\delta = 7.42\text{--}7.32$ (m, 4H, CH), 7.31–7.27 (m, 1H, CH), 4.91 (q, ³*J* = 6.45 Hz, 1H, CH), 1.77 (s, 1H, OH), 1.51 (d, ³*J* = 6.44 Hz, 3H, Me) ppm.

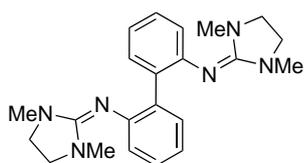
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.56 MHz, CDCl_3 , 297.7 K):

$\delta = 145.79$ (1C, C^{q}), 128.50 (2C, CH), 127.48 (1C, CH), 125.37 (2C, CH), 70.44 (1C, CH), 25.16 (1C, Me) ppm.

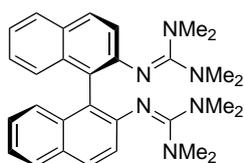
5.2.7.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Hydrosilylierung von Vinyltrimethylsilan

0.48 mL (3 mmol) Triethylsilan und 0.87 mL (6 mmol) Vinyltrimethylsilan wurden in 30 mL *n*-Hexan gelöst. Anschließend wurden 0.2 mol% (6×10^{-3} mmol) des Platin(II)-Katalysators hinzugegeben und der Reaktionsverlauf bei 25 °C mittels GC/MS verfolgt. Hierzu wurden regelmäßig Aliquote (0.1 mL) der Reaktionsmischung entnommen, über Kieselgel filtriert und mit 2 mL *n*-Hexan gespült um $\text{Et}_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{SiMe}_3$ quantitativ aus dem Filtermaterial zu isolieren. Eine Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde nicht durchgeführt.

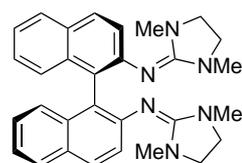
A Verbindungsverzeichnis



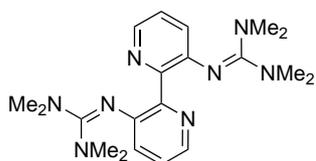
LII - 4



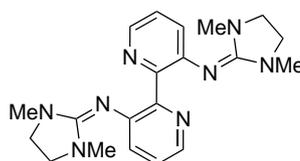
LIII - 5



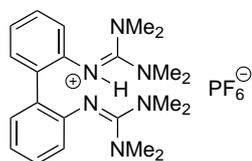
LIV - 6



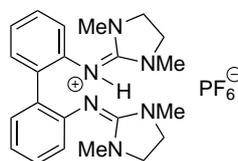
LV - 8



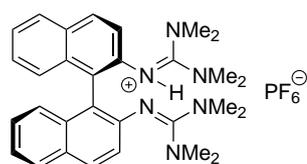
LVI - 9



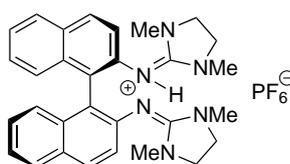
10



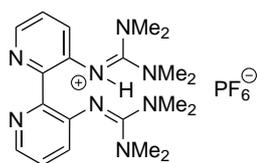
11



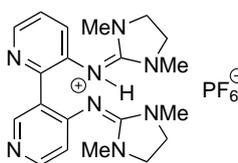
12



13



14



15

B Röntgenstrukturdaten

Verbindung	LII (4)	LIII (5)
	amnb05	am32
Summenformel	C ₂₂ H ₂₈ N ₆	C ₃₀ H ₃₆ N ₆
Molmasse / g mol ⁻¹	376.50	480.65
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_12_1$
a / Å	9.1410(18)	14.926(3)
b / Å	9.934(2)	15.625(3)
c / Å	12.142(2)	11.382(2)
α / °	79.57(3)	90
β / °	85.82(3)	90
γ / °	69.69(3)	90
Zellvolumen / Å ³	1016.9(3)	2654.5(9)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2	Z = 4
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1.230	1.203
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.076	0.073
F_{000}	404	1032
Kristalldimensionen / mm ³	0.40 × 0.30 × 0.25	0.40 × 0.35 × 0.30
Messbereich θ / °	1.71 bis 27.43	1.89 bis 27.48
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -12 ≤ k ≤ 12 -15 ≤ l ≤ 15	-19 ≤ h ≤ 19 -20 ≤ k ≤ 20 -14 ≤ l ≤ 14
Gemessene Reflexe	8637	6116
Unabhängige Reflexe (R_{int})	4620 (0.0293)	6086 (0.0000)
Data / restraints / parameter	4620 / 0 / 257	6086 / 0 / 333
Goodness-of-fit on F^2	1.042	1.053
Endgültige R Indizes / $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0472$ $wR_2 = 0.1122$	$R_1 = 0.0564$ $wR_2 = 0.1020$
R Indizes	$R_1 = 0.0731$ $wR_2 = 0.1258$	$R_1 = 0.1222$ $wR_2 = 0.1239$
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	0.187 und -0.273	0.211 und -0.228

Verbindung	LIV (6)	LV (8)
	am50	am109
Summenformel	C ₃₀ H ₃₂ N ₆	C ₂₀ H ₃₀ N ₈
Molmasse / g mol ⁻¹	476.62	382.52
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁	P $\bar{1}$
a / Å	8.0800(16)	7.7290(15)
b / Å	15.223(3)	10.409(2)
c / Å	20.610(4)	13.085(3)
α / °	90	85.52(3)
β / °	90	88.52(3)
γ / °	90	83.38(3)
Zellvolumen / Å ³	2535.1(9)	1042.3(4)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	Z = 2
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1.249	1.219
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.076	0.078
F ₀₀₀	1016	412
Kristalldimensionen / mm ³	0.50 × 0.45 × 0.40	0.30 × 0.25 × 0.25
Messbereich θ / °	1.66 bis 30.04	2.42 bis 27.50
Indexbereich	-11 ≤ h ≤ 11 -21 ≤ k ≤ 21 -28 ≤ l ≤ 29	-10 ≤ h ≤ 10 -13 ≤ k ≤ 13 -16 ≤ l ≤ 15
Gemessene Reflexe	7451	8199
Unabhängige Reflexe (R _{int})	7419 (0.0000)	4609 (0.0717)
Data / restraints / parameter	7419 / 0 / 329	4609 / 0 / 261
Goodness-of-fit on F ²	1.040	1.022
Endgültige R Indizes / I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0489 wR ₂ = 0.0999	R ₁ = 0.0670 wR ₂ = 0.1497
R Indizes	R ₁ = 0.0772 wR ₂ = 0.1129	R ₁ = 0.1333 wR ₂ = 0.1794
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	0.195 und -0.237	0.253 und -0.226

Verbindung	LVI (9)	[(LI)H] ⁺ PF ₆ ⁻ (10)
	am110n	am141a
Summenformel	C ₂₀ H ₂₆ N ₈	C ₂₂ H ₃₃ F ₆ N ₆ P
Molmasse / g mol ⁻¹	378.49	526.51
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	9.975(2)	24.861(5)
<i>b</i> / Å	16.136(3)	8.7330(17)
<i>c</i> / Å	12.040(2)	25.239(5)
α / °	90	90
β / °	100.17(3)	110.55(3)
γ / °	90	90
Zellvolumen / Å ³	1907.5(7)	5131(2)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	Z = 8
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1.318	1.363
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.085	0.173
<i>F</i> ₀₀₀	808	2208
Kristalldimensionen / mm ³	0.40 × 0.40 × 0.35	0.40 × 0.30 × 0.30
Messbereich θ / °	2.13 bis 32.06	2.42 bis 27.58
Indexbereich	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32 -11 ≤ <i>k</i> ≤ 11 -32 ≤ <i>l</i> ≤ 32
Gemessene Reflexe	12547	43022
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	6587 (0.0422)	11800 (0.0473)
Data / restraints / parameter	6587 / 0 / 257	11800 / 0 / 655
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.061	1.030
Endgültige <i>R</i> Indizes / <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0479 <i>wR</i> ₂ = 0.1166	<i>R</i> ₁ = 0.0424 <i>wR</i> ₂ = 0.1071
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0790 <i>wR</i> ₂ = 0.1310	<i>R</i> ₁ = 0.0605 <i>wR</i> ₂ = 0.1191
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	0.296 und -0.271	0.525 und -0.461

Verbindung	[(LII)H] ⁺ PF ₆ ⁻ (11)	[(LIV)H] ⁺ PF ₆ ⁻ (13)
	am141	am141d
Summenformel	C ₂₂ H ₂₉ F ₆ N ₆ P	C ₃₁ H ₃₅ Cl ₂ F ₆ N ₆ P
Molmasse / g mol ⁻¹	522.48	707.52
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> / Å	9.7280(19)	14.099(3)
<i>b</i> / Å	18.515(4)	15.617(3)
<i>c</i> / Å	13.492(3)	29.628(6)
α / °	90	90
β / °	93.67(7)	90
γ / °	90	90
Zellvolumen / Å ³	2425.1(8)	6524(2)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	Z = 8
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1.431	1.441
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.183	0.315
<i>F</i> ₀₀₀	1088	2928
Kristalldimensionen / mm ³	0.30 × 0.30 × 0.20	0.40 × 0.30 × 0.30
Messbereich θ / °	2.20 bis 29.98	1.89 bis 33.17
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -26 ≤ <i>k</i> ≤ 25 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 21 -23 ≤ <i>k</i> ≤ 24 -45 ≤ <i>l</i> ≤ 45
Gemessene Reflexe	13678	48480
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	7031 (0.0860)	24776 (0.0450)
Data / restraints / parameter	7031 / 0 / 324	24776 / 0 / 845
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.996	1.019
Endgültige <i>R</i> Indizes / <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0536 <i>wR</i> ₂ = 0.1189	<i>R</i> ₁ = 0.0447 <i>wR</i> ₂ = 0.0941
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.1366 <i>wR</i> ₂ = 0.1557	<i>R</i> ₁ = 0.0772 <i>wR</i> ₂ = 0.1063
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	0.396 und -0.468	0.398 und -0.439

Verbindung	[(LVI)H] ⁺ PF ₆ ⁻ (15)
	am168
Summenformel	C ₂₀ H ₂₇ F ₆ N ₈ P
Molmasse / g mol ⁻¹	524.47
Messtemperatur / K	100
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>
a / Å	7.4520(15)
b / Å	17.157(3)
c / Å	18.260(4)
α / °	90
β / °	90
γ / °	90
Zellvolumen / Å ³	2334.6(3)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1.492
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.192
F ₀₀₀	1088
Kristalldimensionen / mm ³	0.20 × 0.20 × 0.10
Messbereich θ / °	2.23 bis 27.86
Indexbereich	-9 ≤ h ≤ 9 -22 ≤ k ≤ 22 -24 ≤ l ≤ 24
Gemessene Reflexe	20015
Unabhängige Reflexe (R _{int})	2778 (0.0853)
Data / restraints / parameter	2778 / 0 / 166
Goodness-of-fit on F ²	1.106
Endgültige R Indizes / I > 2σ(I)	R ₁ = 0.0570 wR ₂ = 0.1345
R Indizes	R ₁ = 0.0825 wR ₂ = 0.1446
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	0.232 und -0.375

Verbindung	[NiCl ₂ (LII)] (16)	[NiBr ₂ (LII)] (17)
	am125	am115
Summenformel	C ₂₂ H ₂₈ Cl ₂ N ₆ Ni	C ₂₂ H ₂₈ Br ₂ N ₆ Ni
Molmasse / g mol ⁻¹	506.11	595.03
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	10.663(2)	11.253(2)
<i>b</i> / Å	33.090(7)	10.878(2)
<i>c</i> / Å	13.157(3)	19.654(4)
α / °	90	90
β / °	92.45(3)	100.46(3)
γ / °	90	90
Zellvolumen / Å ³	4638.1(17)	2365.9(8)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 8	Z = 4
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1.450	1.671
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.089	4.220
<i>F</i> ₀₀₀	2112	1200
Kristalldimensionen / mm ³	0.23 × 0.20 × 0.18	0.15 × 0.10 × 0.10
Messbereich θ / °	2.27 bis 27.51	2.15 bis 31.17
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -42 ≤ <i>k</i> ≤ 43 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 28
Gemessene Reflexe	10482	14937
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	10481 (0.0663)	7566 (0.0638)
Data / restraints / parameter	10481 / 0 / 567	7566 / 0 / 284
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.033	1.009
Endgültige <i>R</i> Indizes / <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0679 <i>wR</i> ₂ = 0.1472	<i>R</i> ₁ = 0.0408 <i>wR</i> ₂ = 0.0722
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.1447 <i>wR</i> ₂ = 0.1793	<i>R</i> ₁ = 0.0921 <i>wR</i> ₂ = 0.0845
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	0.671 und -0.578	0.842 und -0.685

Verbindung	[NiCl ₂ (LIII)] (18)	[NiBr ₂ (LIII)] (19)
	am119_2	am121
Summenformel	C ₃₇ H ₄₄ Cl ₂ N ₆ Ni	C ₃₀ H ₃₆ Br ₂ N ₆ Ni
Molmasse / g mol ⁻¹	702.39	699.18
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	hexagonal
Raumgruppe	<i>P</i> ₂ ₁	<i>P</i> ₃ ₁ ₂ ₁
<i>a</i> / Å	11.065(2)	10.8855(15)
<i>b</i> / Å	20.111(4)	10.8855(15)
<i>c</i> / Å	16.146(3)	22.384(5)
α / °	90	90
β / °	90.10(3)	90
γ / °	90	120
Zellvolumen / Å ³	3592.9(12)	2297.0(9)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	Z = 3
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1.298	1.516
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.723	3.272
<i>F</i> ₀₀₀	1480	1068
Kristalldimensionen / mm ³	0.30 × 0.20 × 0.20	0.20 × 0.20 × 0.15
Messbereich θ / °	2.39 bis 29.50	2.16 bis 27.94
Indexbereich	-15 ≤ <i>h</i> ≤ 15 -27 ≤ <i>k</i> ≤ 27 -22 ≤ <i>l</i> ≤ 22	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 14 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -28 ≤ <i>l</i> ≤ 29
Gemessene Reflexe	19033	20150
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	18423 (0.0477)	3690 (0.0545)
Data / restraints / parameter	18423 / 1 / 824	3690 / 0 / 181
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.023	1.049
Endgültige <i>R</i> Indizes / <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0453 <i>wR</i> ₂ = 0.0821	<i>R</i> ₁ = 0.0259 <i>wR</i> ₂ = 0.0557
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0664 <i>wR</i> ₂ = 0.0906	<i>R</i> ₁ = 0.0345 <i>wR</i> ₂ = 0.0586
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	0.379 und -0.490	0.259 und -0.432

Verbindung	[Ni(LV) ₃] ²⁺ 2Cl ⁻ (20)
	am117
Summenformel	C ₆₇ H ₁₀₄ Cl ₁₁₆ N ₂₄ Ni
Molmasse / g mol ⁻¹	1871.65
Messtemperatur / K	100
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	14.440(3)
<i>b</i> / Å	18.580(4)
<i>c</i> / Å	19.444(4)
α / °	64.99(3)
β / °	82.93(3)
γ / °	74.61(3)
Zellvolumen / Å ³	4557.9(16)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1.364
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	0.734
<i>F</i> ₀₀₀	1948
Kristalldimensionen / mm ³	0.35 × 0.30 × 0.30
Messbereich θ / °	2.18 bis 27.51
Indexbereich	-18 ≤ <i>h</i> ≤ 17 -24 ≤ <i>k</i> ≤ 23 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25
Gemessene Reflexe	37615
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	20628 (0.0586)
Data / restraints / parameter	20628 / 0 / 997
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.043
Endgültige <i>R</i> Indizes / <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0735 <i>wR</i> ₂ = 0.1915
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.1295 <i>wR</i> ₂ = 0.2132
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	1.882 und -1.178

Verbindung	$[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\text{LV}]$ (22)	$[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\text{LVI}]$ (23)
	am124_2	am133
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Pd}$	$\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Pd}$
Molmasse / g mol^{-1}	748.36	744.33
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$	$P2_1/n$
a / Å	17.232(3)	8.0570(16)
b / Å	12.494(3)	19.934(4)
c / Å	15.875(3)	18.001(4)
α / °	90	90
β / °	116.09(3)	96.69(3)
γ / °	90	90
Zellvolumen / Å ³	3069.5(11)	2871.4(10)
Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$	$Z = 4$
Dichte (berechnet) / g cm^{-3}	1.619	1.722
Absorptionskoeffizient / mm^{-1}	1.376	1.470
F_{000}	1512	1496
Kristalldimensionen / mm^3	$0.40 \times 0.20 \times 0.20$	$0.35 \times 0.20 \times 0.20$
Messbereich θ / °	2.09 bis 27.53	2.34 bis 30.00
Indexbereich	$-22 \leq h \leq 22$ $-16 \leq k \leq 16$ $-20 \leq l \leq 20$	$-11 \leq h \leq 11$ $-27 \leq k \leq 28$ $-25 \leq l \leq 25$
Gemessene Reflexe	27379	19522
Unabhängige Reflexe (R_{int})	3530 (0.0971)	8365 (0.0327)
Data / restraints / parameter	3530 / 0 / 185	8365 / 0 / 351
Goodness-of-fit on F^2	1.063	1.062
Endgültige R Indizes / $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0522$ $wR_2 = 0.1308$	$R_1 = 0.0342$ $wR_2 = 0.0835$
R Indizes	$R_1 = 0.0704$ $wR_2 = 0.1403$	$R_1 = 0.0497$ $wR_2 = 0.0960$
Max. Restelektronendichte $e \text{Å}^{-3}$	0.726 und -1.538	0.995 und -0.892

Verbindung	[PdCl ₂ (LV)] (24)	[PdCl ₃ (LIH)] (25)
	am147f	am43
Summenformel	C ₂₀ H ₃₀ Cl ₂ N ₈ Pd	C ₂₃ H ₃₅ Cl ₅ N ₆ Pd
Molmasse / g mol ⁻¹	559.82	679.22
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / Å	13.237(3)	10.681(2)
<i>b</i> / Å	12.206(2)	10.923(2)
<i>c</i> / Å	17.593(6)	13.585(3)
α / °	90	89.46(3)
β / °	124.07(2)	67.17(3)
γ / °	90	83.99(3)
Zellvolumen / Å ³	2354.6(10)	1451.9(5)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	Z = 2
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1.579	1.554
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	1.040	1.123
<i>F</i> ₀₀₀	1144	692
Kristalldimensionen / mm ³	0.15 × 0.15 × 0.15	0.50 × 0.45 × 0.45
Messbereich θ / °	2.33 bis 33.30	1.63 bis 27.57
Indexbereich	-20 ≤ <i>h</i> ≤ 20 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 27	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	31063	26904
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	8968 (0.0756)	6663 (0.0636)
Data / restraints / parameter	8968 / 0 / 289	6663 / 0 / 337
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.000	1.041
Endgültige <i>R</i> Indizes / <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0416 <i>wR</i> ₂ = 0.0844	<i>R</i> ₁ = 0.0444 <i>wR</i> ₂ = 0.1026
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0957 <i>wR</i> ₂ = 0.1011	<i>R</i> ₁ = 0.0716 <i>wR</i> ₂ = 0.1141
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	0.800 und -1.14	1.093 und -1.307

Verbindung	[PtCl ₂ (C ₂ H ₄)(κ ¹ -LII)] (28)	[PtCl ₂ (C ₂ H ₄)(κ ¹ -LIV)] (29)
	am086	am176
Summenformel	C ₂₄ H ₃₂ Cl ₂ N ₆ Pt	C ₆₈ H ₈₂ Cl ₄ N ₁₂ OPt ₂
Molmasse / g mol ⁻¹	670.54	1615.42
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> / Å	9.934(2)	15.499(3)
<i>b</i> / Å	10.492(2)	10.292(2)
<i>c</i> / Å	13.034(3)	20.832(4)
α / °	101.96(3)	90
β / °	95.39(3)	102.01(3)
γ / °	106.01(3)	90
Zellvolumen / Å ³	1260.9(5)	3250.2(11)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2	Z = 2
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1.766	1.651
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	5.801	4.517
<i>F</i> ₀₀₀	660	1612
Kristalldimensionen / mm ³	0.30 × 0.25 × 0.18	0.20 × 0.20 × 0.17
Messbereich θ / °	2.08 bis 30.17	2.22 bis 32.09
Indexbereich	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 13 -14 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -18 ≤ <i>l</i> ≤ 17	-23 ≤ <i>h</i> ≤ 23 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 14 -30 ≤ <i>l</i> ≤ 31
Gemessene Reflexe	13245	39629
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	7327 (0.0388)	22023 (0.0978)
Data / restraints / parameter	7327 / 4 / 319	22023 / 1 / 791
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.094	0.984
Endgültige <i>R</i> Indizes / <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0270 <i>wR</i> ₂ = 0.0684	<i>R</i> ₁ = 0.0546 <i>wR</i> ₂ = 0.0884
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0319 <i>wR</i> ₂ = 0.0705	<i>R</i> ₁ = 0.1246 <i>wR</i> ₂ = 0.1106
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	2.012 und -1.485	2.174 und -2.447

Verbindung	[PtCl ₂ (LV)] (31)	[PtCl ₂ (LVI)] (32)
	am122n	am132
Summenformel	C ₂₀ H ₃₀ Cl ₂ N ₈ Pt	C ₂₀ H ₂₆ Cl ₂ N ₈ Pt
Molmasse / g mol ⁻¹	648.50	644.47
Messtemperatur / K	100	100
λ / Å	0.71073	0.71073
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2/ <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> / Å	13.362(3)	11.881(2)
<i>b</i> / Å	12.334(3)	15.868(3)
<i>c</i> / Å	17.595(6)	12.538(3)
α / °	90	90
β / °	124.78(2)	106.65(3)
γ / °	90	90
Zellvolumen / Å ³	2381.7(11)	2264.7(9)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	Z = 4
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1.809	1.890
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	6.140	6.457
<i>F</i> ₀₀₀	1272	1256
Kristalldimensionen / mm ³	0.25 × 0.25 × 0.22	0.60 × 0.40 × 0.35
Messbereich θ / °	1.86 bis 31.88	2.20 bis 30.11
Indexbereich	-19 ≤ <i>h</i> ≤ 19 -18 ≤ <i>k</i> ≤ 18 -25 ≤ <i>l</i> ≤ 25	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16 -22 ≤ <i>k</i> ≤ 22 -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
Gemessene Reflexe	30033	44865
Unabhängige Reflexe (<i>R</i> _{int})	8132 (0.0709)	13117 (0.0477)
Data / restraints / parameter	8132 / 0 / 289	13117 / 1 / 567
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.976	1.113
Endgültige <i>R</i> Indizes / <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	<i>R</i> ₁ = 0.0333 <i>wR</i> ₂ = 0.0694	<i>R</i> ₁ = 0.0227 <i>wR</i> ₂ = 0.0594
<i>R</i> Indizes	<i>R</i> ₁ = 0.0643 <i>wR</i> ₂ = 0.0777	<i>R</i> ₁ = 0.0244 <i>wR</i> ₂ = 0.0620
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	1.064 und -1.805	0.743 und -1.594

Verbindung	[PtCl ₃ (LH)] (30)
	am33
Summenformel	C ₂₃ H ₃₅ Cl ₅ N ₆ Pt
Molmasse / g mol ⁻¹	767.91
Messtemperatur / K	100
λ / Å	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a / Å	10.673(2)
b / Å	10.898(2)
c / Å	13.565(3)
α / °	89.54(3)
β / °	66.99(3)
γ / °	83.87(3)
Zellvolumen / Å ³	1442.9(5)
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2
Dichte (berechnet) / g cm ⁻³	1.767
Absorptionskoeffizient / mm ⁻¹	5.349
F_{000}	756
Kristalldimensionen / mm ³	0.20 × 0.15 × 0.15
Messbereich θ / °	1.63 bis 33.00
Indexbereich	-16 ≤ h ≤ 16 -16 ≤ k ≤ 16 -20 ≤ l ≤ 20
Gemessene Reflexe	39400
Unabhängige Reflexe (R_{int})	10870 (0.0511)
Data / restraints / parameter	10870 / 0 / 333
Goodness-of-fit on F^2	1.045
Endgültige R Indizes / $I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.0399$ $wR_2 = 0.0805$
R Indizes	$R_1 = 0.0602$ $wR_2 = 0.0868$
Max. Restelektronendichte e Å ⁻³	2.671 und -1.017

C Abkürzungsverzeichnis

abs.	absolut
COSY	Correlated Spectroscopy
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DABPy	3,3'-Diamino-2,2'-bipyridin
DME	1,2-Dimethoxyethan
<i>ee</i>	Enantiomerenüberschuss
EI	Electron Impact Ionisation
eq.	Äquivalente
ESI	Electrospray Ionisation
EtOH	Ethanol
FAB	Fast Atom Bombardment
HETCOR	Heteronuclear Correlation
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HR-MS	High Resolved Mass Spectrometry
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
IR	Infrarot
Me	Methyl
MS	Massenspektrometrie
NMR	Magnetische Kernresonanz-Spektroskopie (<i>NMR = engl.: Nuclear Magnetic Resonance</i>)
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
pNMR	Paramagnetische Kernresonanz-Spektroskopie
rt	Raumtemperatur
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
<i>TIP</i>	<i>Temperature-independent paramagnetism</i>
TOF	Turnover frequency
UV/Vis	Ultraviolet/Visible
VT	Variable temperature
λ_{SB}	Spin-Bahn-Kopplungskonstante

D Abbildungsverzeichnis

2.1.1	Mesomeriestabilisierung im neutralen Guanidin und im Guanidiniumkation	3
2.1.2	Mechanismen der <i>syn-anti</i> -Isomerisierung bei substituierten azyklischen Guanidinen: Rotation und Inversion	4
2.1.3	Protonierung von DMAN	5
2.1.4	Auswahl verschiedener Guanidine und ihrer $pK_S(\text{BH}^+)$ -Werte in Acetonitril	7
2.1.5	Strukturen der Barton-Basen und der bizyklischen organischen Superbasen von Schwesinger	8
2.1.6	Auswahl verschiedener Metallkomplexe mit Guanidinliganden	10
2.1.7	Darstellung eines Koordinationspolymers durch Oxidation des dinuklearen Kupfer(I)-Tetrakisguanidinkomplexes XXIV mit Iod	11
2.1.8	Mehrkernige Koordinationsverbindungen mit $[\text{hpp}]^-$ als stabilisierender Guanidinatligand	11
2.1.9	Guanidinkomplexe als Modellsysteme zur Untersuchung von Enzymaktivitäten	12
2.1.10	Beispiele von Guanidinkomplexen, die bereits erfolgreich in verschiedenen Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen eingesetzt wurden	13
2.2.1	Mechanismus der Aktivierung durch Methylaluminoxan (MAO)	14
2.2.2	Beispiele früherer Metallocenkatalysatoren: Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid (XXXV) und $(\eta^5\text{-Fluorenyl})\text{CpZrCl}_2$ (XXXVI)	15
2.2.3	Olefinpolymerisation mit Nickel(II)- und Palladium(II)-Diiminokomplexen	15
2.2.4	Bis(imino)pyridinkomplexe (XXXVII und XXXVIII) und ein Cyclopentadienylchromkomplex (XXXIX) als Polymerisationskatalysatoren	16
2.2.5	Die Heck-Reaktion: $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OTf}, \dots$; $\text{R}' = \text{Aryl}, \text{Vinyl}$	17
2.2.6	Klassischer Katalysezyklus der Heck-Reaktion	18
2.2.7	Beispiele chiraler Chelatliganden für die asymmetrische Heck-Reaktion	18
2.2.8	Karstedt-Katalysator zur Hydrosilylierung von Olefinen	19

2.2.9	Klassischer und modifizierter Chalk-Harrod-Mechanismus der Hydrosilylierung von Olefinen	20
2.2.10	Beispiele bisher erfolgreich verwendeter Liganden in der durch Rhodium(I)-Komplexe katalysierten asymmetrischen Hydrosilylierung: Bis(oxazolin)pyridin (XLII), Diphosphin (XLIII), Bis(phosphinooxazolin) (XLIV), Oxazolinylcarben (XLV)	21
2.3.1	Nullfeldaufspaltung der Spin-Mikrozustände unterschiedlicher M_S -Quantenzahl für $S = 1$ und $S = 3/2$ mit $D < 0$	27
3.1.1	Übersicht der verwendeten Bisguanidine	34
3.1.2	Synthese der Ligandenvorstufe 1	35
3.1.3	Aktivierung der Harnstoffderivate mit Oxalylchlorid	35
3.1.4	Synthese des Liganden bdmegbp (4)	35
3.1.5	Molekülstruktur von bdmegbp (4) im Festkörper und mit Blickrichtung entlang der C–C-Verbindungsachse der Phenylringe	36
3.1.6	Synthese der Binaphthalinliganden btmgbn (5) und bdmegbn (6)	38
3.1.7	Molekülstruktur von btmgbn (5) im Festkörper und mit Blickrichtung entlang der Chiralitätsachse	38
3.1.8	Molekülstruktur von bdmegbn (6) im Festkörper und mit Blickrichtung entlang der Chiralitätsachse	40
3.1.9	Synthese der Ligandenvorstufe 7	42
3.1.10	Molekülstruktur von btmgbpy (8) im Festkörper und mit Blickrichtung entlang der C–C-Verbindungsachse der Pyridinringe	43
3.1.11	Molekülstruktur von bdmegbpy (9) im Festkörper und mit Blickrichtung entlang der C–C-Verbindungsachse der Pyridinringe	44
3.1.12	Allgemeines Schema zur Synthese der einfach protonierten Bisguanidine mit NH_4PF_6	47
3.1.13	Molekülstruktur von 10 im Festkörper	49
3.1.14	Molekülstruktur von 11 im Festkörper	49
3.1.15	Molekülstruktur von 13 im Festkörper	52
3.1.16	Molekülstruktur von 15 im Festkörper	52
3.1.17	Mögliche Konformationsisomere der protonierten Bisguanidine 10 und 11	55

3.1.18	Nomenklatur zur Beschreibung der Bindungsparameter der optimierten Strukturen	55
3.1.19	Geometrieoptimierte Strukturen der Guanidiniumkationen von 10 und 11 ($[(\mathbf{LI})\text{H}]_a^+$ und $[(\mathbf{LII})\text{H}]_a^+$) und der hypothetischen Stereoisomere $[(\mathbf{LI})\text{H}]_b^+$ und $[(\mathbf{LII})\text{H}]_b^+$	56
3.1.20	Geometrieoptimierte Strukturen der Guanidiniumkationen von 12 und 13 ($[(\mathbf{LIII})\text{H}]_a^+$ und $[(\mathbf{LIV})\text{H}]_a^+$) und des hypothetischen Stereoisomers von $[(\mathbf{LIV})\text{H}]_b^+$	56
3.1.21	Mögliche Isomere der protonierten Bisguanidine 14 und 15	59
3.1.22	Geometrieoptimierte Strukturen der Stereoisomere $[(\mathbf{LV})\text{H}]_a^+$ und $[(\mathbf{LV})\text{H}]_b^+$ mit protoniertem Imin-Stickstoffatom und ihrer Tautomere $[(\mathbf{LV})\text{H}]_c^+$ und $[(\mathbf{LV})\text{H}]_d^+$ mit protoniertem Pyridin-Stickstoffatom von 14	60
3.1.23	Geometrieoptimierte Strukturen der Stereoisomere $[(\mathbf{LVI})\text{H}]_a^+$ (\equiv 15) und $[(\mathbf{LVI})\text{H}]_b^+$ mit protoniertem Imin-Stickstoffatom und ihrer Tautomere $[(\mathbf{LVI})\text{H}]_c^+$ und $[(\mathbf{LVI})\text{H}]_d^+$ mit protoniertem Pyridin-Stickstoffatom	60
3.1.24	UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von LV in CH_3CN	65
3.1.25	UV/Vis- und Fluoreszenzspektrum von LVI in CH_3CN	65
3.1.26	Jablonski-Diagramm mit Darstellung des elektronischen Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes sowie Beeinflussung der Energie der Emission durch Modifizierung des Fluorophors	67
3.2.1	Allgemeines Schema zur Synthese der tetraedrisch koordinierten Nickel(II)-Bisguanidinkomplexe	70
3.2.2	Molekülstruktur des <i>R</i> -Enantiomers von 16 im Festkörper	72
3.2.3	Molekülstruktur des <i>S</i> -Enantiomers von 17 im Festkörper	72
3.2.4	Molekülstruktur von 18 im Festkörper	74
3.2.5	Molekülstruktur von 19 im Festkörper	74
3.2.6	Molekülstruktur von $[\text{Ni}(\mathbf{LV})_3]\text{Cl}_2$ (20) im Festkörper mit $\Delta(\delta\delta\delta)$ -Enantiomer und $\Lambda(\lambda\lambda\lambda)$ -Enantiomer	76
3.2.7	Nummerierung der Atome des Bipyridinrings in 20	77
3.2.8	^1H -NMR-Spektrum und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{NiCl}_2(\mathbf{LII})]$ (16) . . .	81
3.2.9	VT- ^1H -NMR-Spektren von $[\text{NiCl}_2(\mathbf{LII})]$ (16)	82
3.2.10	Curie-Plot der ^1H -NMR-Resonanzen von $[\text{NiCl}_2(\mathbf{LII})]$ (16) und $[\text{NiBr}_2(\mathbf{LII})]$ (17) mit der entsprechenden Nummerierung der Atome	85

3.2.11	^1H -NMR-Spektrum und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{NiBr}_2(\mathbf{LII})]$ (17) . . .	86
3.2.12	VT- ^1H -NMR-Spektren von $[\text{NiBr}_2(\mathbf{LII})]$ (17)	86
3.2.13	Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von 17 in CD_2Cl_2 direkt nach Herstellung der NMR-Probe und nach einem halben Jahr mit dem ^1H -NMR-Spektrum von 16 in CD_2Cl_2	88
3.2.14	^1H -NMR-Spektrum und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{NiCl}_2(\mathbf{LIII})]$ (18) . .	89
3.2.15	VT- ^1H -NMR-Spektren von $[\text{NiCl}_2(\mathbf{LIII})]$ (18)	90
3.2.16	Curie-Plot der ^1H -NMR-Resonanzen von $[\text{NiCl}_2(\mathbf{LIII})]$ (18) und $[\text{NiBr}_2(\mathbf{LIII})]$ (19) mit der entsprechenden Nummerierung der Atome	91
3.2.17	^1H -NMR-Spektrum und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{NiBr}_2(\mathbf{LIII})]$ (19) . .	92
3.2.18	VT- ^1H -NMR-Spektren von $[\text{NiBr}_2(\mathbf{LIII})]$ (19)	92
3.2.19	^1H -NMR-Spektrum und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $[\text{Ni}(\mathbf{LV})_3]\text{Cl}_2$ (20) und $[\text{Ni}(\mathbf{LVI})_3]\text{Cl}_2$ (21)	94
3.2.20	Korrelation zwischen berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen der $[\text{NiX}_2(\mathbf{LII})]$ -Komplexe (16 und 17) im ^{13}C -NMR-Spektrum	97
3.2.21	Korrelation zwischen berechneten und gemessenen chemischen Verschiebungen der $[\text{NiX}_2(\mathbf{LIII})]$ -Komplexe (18 und 19) im ^{13}C -NMR-Spektrum	97
3.2.22	Graphische Darstellung der berechneten Spindichte in den Chloridokomplexen 16 und 18	98
3.2.23	Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität $(\chi - T\text{IP})^{-1}$ und Temperaturabhängigkeit von χT von 17	103
3.2.24	Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität $(\chi - T\text{IP})^{-1}$ und Temperaturabhängigkeit von χT von 19	103
3.2.25	Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität $(\chi - T\text{IP})^{-1}$ und Temperaturabhängigkeit von χT von 20	105
3.2.26	Temperaturabhängigkeit der inversen molaren magnetischen Suszeptibilität $(\chi - T\text{IP})^{-1}$ und Temperaturabhängigkeit von χT von 21	105
3.2.27	Beispiele für Nickel(II)-Bisguanidinkomplexe, die bereits als Katalysatoren in der Polymerisation von Ethen getestet wurden	108
3.3.1	Schema zur Synthese der binuklearen Palladium(II)-Bisguanidinkomplexe $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\mathbf{LV}]$ (22) und $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\mathbf{LVI}]$ (23)	111
3.3.2	Molekülstruktur von 22 im Festkörper	112
3.3.3	Molekülstruktur von 23 im Festkörper	112

3.3.4	Intramolekulare Beweglichkeit der Allyleinheiten innerhalb der Palladium(II)-Komplexe 22 und 23	115
3.3.5	VT- ¹ H-NMR-Spektren von $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\text{LV}]$ (22)	116
3.3.6	VT- ¹ H-NMR-Spektren von $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\text{LVI}]$ (23)	116
3.3.7	Schrittweise oxidative Addition von S ₂ Ph ₂ an [Pt(Me) ₂](bpy)	118
3.3.8	Synthese eines verbrückenden Hydrid-Palladiumkomplexes mit Triethylsilan .	119
3.3.9	Molekülstruktur von 24 im Festkörper	119
3.3.10	Schema der Palladium(II)-katalysierten Heck-Reaktion zwischen Styrol und Iodbenzol	121
3.3.11	Molekülstruktur von 25 im Festkörper	123
3.3.12	¹ H-NMR-Spektrum von [PdCl ₃ (LIIIIH)] (26)	124
3.4.1	Schema zur Synthese der quadratisch-planaren Platin(II)-Bisguanidinkomplexe [PtCl ₂ (C ₂ H ₄)(κ ¹ -LII)] (28) und [PtCl ₂ (C ₂ H ₄)(κ ¹ -LIV)] (29)	128
3.4.2	¹ H-NMR-Spektren der Platin(II)-Komplexe [PtCl ₂ (C ₂ H ₄)(κ ¹ -LII)] (28) und [PtCl ₂ (C ₂ H ₄)(κ ¹ -LIV)] (29)	129
3.4.3	Molekülstruktur von 28 im Festkörper	131
3.4.4	Molekülstruktur von 29 im Festkörper	131
3.4.5	Theoretische Synthese des Platin(II)-Bisguanidinkomplexes [PtCl ₂ (LI)] durch Ethylendissoziation	134
3.4.6	Molekülstruktur von 30 im Festkörper	135
3.4.7	Schema zur Synthese der quadratisch-planaren Platin(II)-Bisguanidinkomplexe [PtCl ₂ (LV)] (31) und [PtCl ₂ (LVI)] (32)	136
3.4.8	Molekülstruktur von 31 im Festkörper	138
3.4.9	Molekülstruktur von 32 im Festkörper	138
3.4.10	Schema der Platin(II)-katalysierten Hydrosilylierung von Vinyltrimethylsilan mit Triethylsilan	140
3.4.11	Katalytische Aktivität der Platin(II)-Komplexe 27 , 28 und 27 in der Hydrosilylierung von Vinyltrimethylsilan mit Triethylsilan	141
3.4.12	Schema der Platin(II)-katalysierten Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan	142
4.1	Übersicht der synthetisierten und verwendeten Bisguandine	145

4.2	Übersicht der synthetisierten Bisguandinkomplexe mit LI , LII , LIII und LIV als Liganden	147
4.3	Übersicht der synthetisierten Bisguandinkomplexe mit LV und LVI als Liganden	149

E Tabellenverzeichnis

3.1.1	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von bdmegbp (4) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/6-311G**)	37
3.1.2	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von btmgbn (5) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/6-311G**)	39
3.1.3	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von bdmegbn (6) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/6-311G**)	40
3.1.4	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von btmgbpy (8) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/6-311G**)	43
3.1.5	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von bdmegbpy (9) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/6-311G**)	45
3.1.6	Chemische Verschiebung δ ausgewählter Resonanzen der monoprotonierten Bisguanidine im ^1H -NMR-Spektrum und charakteristische Tieffeldverschiebung $\Delta\delta$ im Vergleich zum Neutralliganden	48
3.1.7	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [(LI)H]PF ₆ (10) und [(LII)H]PF ₆ (11)	50
3.1.8	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [(LIV)H]PF ₆ (13)	53
3.1.9	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [(LVI)H]PF ₆ (15)	53
3.1.10	Bindungsparameter, Differenz der Freien Enthalpien ΔG^0 von Konformer [(L)H] _a ⁺ und [(L)H] _b ⁺ , p <i>K</i> _S -Werte und Protonenaffinitäten (der korrespondierenden Basen) in Acetonitril der geometrieoptimierten Strukturen von 10 , 11 , 12 und 13 und ihrer Stereoisomere	57
3.1.11	Bindungsparameter, Differenz der Freien Enthalpien ΔG^0 , p <i>K</i> _S -Werte und Protonenaffinitäten (der korrespondierenden Basen) in Acetonitril der geometrieoptimierten Strukturen von 14 und 15 und ihrer Isomere	61
3.2.1	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von [NiX ₂ (LII)] (16 , X = Cl und 17 , X = Br)	73

3.2.2	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{NiX}_2(\mathbf{LIII})]$ (18 , X = Cl und 19 , X = Br)	75
3.2.3	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{Ni}(\mathbf{LV})_3]\text{Cl}_2$ (20)	78
3.2.4	Chemische Verschiebung δ ausgewählter Resonanzen der oktaedrischen Nickel(II)-Komplexe $[\text{Ni}(\mathbf{LV})_3]\text{Cl}_2$ (20) und $[\text{Ni}(\mathbf{LVI})_3]\text{Cl}_2$ (21) im ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum	94
3.2.5	Berechnete effektive magnetische Momente für Ni^{2+} -Ionen in unterschiedlichen Umgebungen	100
3.2.6	Die berechneten magnetischen Parameter der Nickel(II)-Komplexe 17 und 19	104
3.2.7	Die berechneten magnetischen Parameter der Nickel(II)-Komplexe 20 und 21	106
3.2.8	Ergebnisse der Ethenpolymerisation mit $[\text{NiCl}_2(\mathbf{LII})]$ und $[\text{NiBr}_2(\mathbf{LII})]$ als Präkatalysatoren und MAO als Co-Katalysator	107
3.2.9	Ergebnisse der Ethenpolymerisation mit $[\text{NiCl}_2(\mathbf{LIII})]$ und $[\text{NiBr}_2(\mathbf{LIII})]$ als Präkatalysatoren und MAO als Co-Katalysator	107
3.3.1	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\mathbf{LV}]$ (22) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/LanL2DZ)	113
3.3.2	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\}_2\mathbf{LVI}]$ (23) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/LanL2DZ)	114
3.3.3	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\{\text{PdCl}_2(\mathbf{LV})\}]$ (24) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/LanL2DZ)	120
3.3.4	Ergebnisse der Palladium(II)-katalysierten Heck-Reaktion zwischen Styrol und Iodbenzol.	121
3.3.5	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PdCl}_3(\mathbf{LIH})]$ (25)	123
3.4.1	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-LII})]$ (28) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/LanL2DZ)	132
3.4.2	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\kappa^1\text{-LIV})]$ (29) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/LanL2DZ)	132
3.4.3	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PtCl}_3(\mathbf{LIH})]$ (30)	135
3.4.4	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PtCl}_2(\mathbf{LV})]$ (31) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/LanL2DZ)	139
3.4.5	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{PtCl}_2(\mathbf{LVI})]$ (32) und die Ergebnisse quantenchemischer Rechnungen (DFT, B3LYP/LanL2DZ)	139

3.4.6	Ergebnisse der Platin(II)-katalysierten Hydrosilylierung von Vinyltrimethylsilan mit Triethylsilan	140
3.4.7	Ergebnisse der Platin(II)-katalysierten Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diphenylsilan	142

F Literaturverzeichnis

- [1] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart, **2005**.
- [2] A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, **2007**.
- [3] R. Jira, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds 2nd ed., Vol. 1: Applications*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Eds.), Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2002**.
- [4] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322.
- [5] a) N. Miyaura, A. Suzuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 866–867; b) N. Miyaura, K. Yamada, A. Suzuki, *Tetrahedron Letters* **1979**, *20*, 3437–3440.
- [6] A. O. King, N. Okukado, E.-i. Negishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 683–684.
- [7] *The Nobel Prize in Chemistry 2010 for palladium-catalyzed cross couplings in organic synthesis – Press Release*, **2010**, The Royal Swedish Academy of Sciences. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/press.html (aufgerufen am 01.12.2012).
- [8] E. Koberstein, *Chemie in unserer Zeit* **1984**, *18*, 37–45.
- [9] P. B. Kettler, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, *7*, 342–354.
- [10] P. J. Loferski, *2011 Minerals Yearbook – PLATINUM-GROUP METALS [ADVANCE RELEASE]*, U.S. Geological Survey. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/platinum/myb1-2011-plati.pdf> (aufgerufen am 27.11.2012).
- [11] B. Cornils, W. A. Herrmann (Eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds 2nd ed., Vol. 1: Applications*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2002**.
- [12] a) P. Haelg, G. Consiglio, P. Pino, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *296*, 281–290; b) F. Agbossou, J.-F. Carpentier, A. Mortreux, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 2485–2506.
- [13] a) A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 339–345; b) A. Pfaltz, *Chimia* **2001**, *55*, 708–714.
- [14] A. Hessler, O. Stelzer, H. Dibowski, K. Worm, F. Schmidtchen, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2362–2369.

- [15] U. Köhn, W. Günther, H. Görls, E. Anders, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 1419–1426.
- [16] U. Wild, O. Hübner, A. Maronna, M. Enders, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 4440–4447.
- [17] a) J. Börner, S. Herres-Pawlis, U. Flörke, K. Huber, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5645–5651; b) J. Börner, U. Flörke, K. Huber, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 2362–2376; c) J. Börner, I. dos Santos Vieira, A. Pawlis, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 4507–4512; d) J. Börner, I. dos Santos Vieira, M. D. Jones, A. Döring, D. Kuckling, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4441–4456.
- [18] a) H. Beyer, W. Walter, *Lehrbuch der Organischen Chemie*, 24. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **2004**; b) *Pschyrembel, Klinisches Wörterbuch*, 260. Auflage, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin, **2004**.
- [19] G. Löffler, *Basiswissen Biochemie*, 5. Auflage, Springer, Heidelberg, **2003**.
- [20] a) D. E. H. Frear, E. C. Smith, T. G. Bowery, *J. Agric. Food Chem.* **1960**, *8*, 465–466; b) N. Lisker, *Crop Protection* **1990**, *9*, 439–445; c) J. Köhler, R. Meyer, *Explosivstoffe*, 10., vollständig überarbeitete Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**; d) F. Röthemeyer, F. Sommer, *Kautschuktechnologie: Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte*, 2., überarbeitete Auflage, Carl Hanser Verlag GmbH & CO. KG, München, **2006**.
- [21] a) A. Gobbi, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2362–2372; b) E. D. Raczynska, P.-C. Maria, J.-F. Gal, M. Decouzon, *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, *7*, 725–733; c) E. D. Raczynska, M. K. Cyranski, M. Gutowski, J. Rak, J.-F. Gal, P.-C. Maria, M. Darowska, K. Duczmal, *J. Phys. Org. Chem.* **2003**, *16*, 91–106.
- [22] H. Kessler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 219–235; *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 237–253.
- [23] H. Kessler, D. Leibfritz, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1805–1820.
- [24] a) R. W. Alder, P. S. Bowman, W. R. S. Steele, D. R. Winterman, *Chem. Comm.* **1968**, 723–724; b) R. W. Alder, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1215–1223.
- [25] H. A. Staab, T. Saupe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 865–879; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 895–909.
- [26] V. Raab, E. Gauchenova, A. Merkoulov, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 15738–15743.
- [27] T. Ishikawa, *Superbases for Organic Synthesis: Guanidines, Amidines, Phosphazenes and Related Organocatalysts*, John Wiley & Sons, Ltd., UK, **2009**.
- [28] T. Ishikawa, T. Kumamoto, *Synthesis* **2006**, *5*, 737–752.

- [29] B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1523–1526.
- [30] V. Raab, J. Kipke, R. M. Gschwind, J. Sundermeyer, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1682–1693.
- [31] B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1694–1702.
- [32] V. Raab, K. Harms, J. Sundermeyer, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8790–8797.
- [33] B. Kovačević, Z. B. Maksić, R. Vianello, M. Primorac, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1329–1334.
- [34] A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 5907–5914.
- [35] V. Vitske, C. König, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 115–126.
- [36] A. Peters, C. Trumm, M. Reinmuth, D. Emeljanenko, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 3791–3800.
- [37] D. Emeljanenko, A. Peters, V. Vitske, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4783–4789.
- [38] a) D. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Gero, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, 1136–1137; b) D. H. R. Barton, J. D. Elliott, S. D. Gero, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1982**, 2085–2090.
- [39] H. Bredereck, K. Bredereck, *Chem. Ber.* **1961**, *94*, 2278–2295.
- [40] R. Knorr, A. Trzeciak, W. Bannwarth, D. Gillessen, *Tetrahedron Letters* **1989**, *30*, 1927–1930.
- [41] H. Eilingsfeld, M. Seefelder, H. Weidinger, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 836–845.
- [42] S. Herres-Pawlis, A. Neuba, O. Seewald, T. Seshadri, H. Egold, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 4879–4890.
- [43] H. Ube, N. Shimada, M. Terada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 1858–1861; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1902–1905.
- [44] P. I. Dalko (Ed.), *Enantioselective Organocatalysis: Reactions and Experimental Procedures*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.
- [45] D. M. Barnes, J. Ji, M. G. Fickes, M. A. Fitzgerald, S. A. King, H. E. Morton, F. A. Plagge, M. Preskill, S. H. Wagaw, S. J. Wittenberger, J. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13097–13105.
- [46] T. Okino, Y. Hoashi, Y. Takemoto, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12672–12673.
- [47] M. Terada, H. Ube, Y. Yaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1454–1455.

- [48] D. Leow, C.-H. Tan, *Synlett* **2010**, *11*, 1589–1605.
- [49] R. Longhi, R. S. Drago, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 11–14.
- [50] P. J. Bailey, S. Pace, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *214*, 91–141.
- [51] M. P. Coles, *Dalton Trans.* **2006**, 985–1001.
- [52] W. P. Fehlhammer, R. Metzner, W. Sperber, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 829–833.
- [53] P. J. Bailey, K. J. Grant, S. Pace, S. Parsons, L. J. Stewart, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4263–4266.
- [54] N. Kuhn, M. Grathwohl, M. Steinmann, G. Henkel, *Z. Naturforsch. (B)* **1998**, *53*, 997–1003.
- [55] H. Wittmann, A. Schorm, J. Sundermeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1583–1590.
- [56] S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3473–3479.
- [57] S. Pohl, M. Harmjanz, J. Schneider, W. Saak, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *311*, 106–112.
- [58] V. Raab, J. Kipke, O. Burghaus, J. Sundermeyer, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6964–6971.
- [59] H. Wittmann, V. Raab, A. Schorm, J. Plackmeyer, J. Sundermeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1937–1948.
- [60] M. Coles, S. Oakley, P. Hitchcock, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3154–3156.
- [61] M. P. Coles, S. H. Oakley, P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, 1113–1114.
- [62] M. P. Coles, S. H. Oakley, D. B. Soria, , P. B. Hitchcock, *Dalton Trans.* **2004**, *4*, 537–546.
- [63] M. P. Coles, S. H. Oakley, D. B. Soria, P. B. Hitchcock, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1247–1255.
- [64] J. A. Bertke, S. D. Bunge, *Dalton Trans.* **2007**, 4647–4649.
- [65] H.-J. Himmel, U. Wild, P. Roquette, E. Kaifer, J. Mautz, O. Hübner, H. Wadepohl, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *8*, 1248–1257.
- [66] A. Neuba, R. Haase, M. Bernard, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2511–2517.
- [67] A. Hoffmann, J. Börner, U. Flörke, S. Herres-Pawlis, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1185–1193.

- [68] A. Neuba, S. Herres-Pawlis, O. Seewald, J. Börner, A. Heuwing, U. Flörke, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2641–2649.
- [69] P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, C. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1336–1350.
- [70] P. Roquette, C. König, O. Hübner, A. Wagner, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 4770–4782.
- [71] C. Trumm, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3102–3108.
- [72] V. Vitske, P. Roquette, S. Leingang, C. Adam, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1593–1604.
- [73] J. Bogojeski, R. Jelić, D. Petrović, E. Herdtweck, P. G. Jones, M. Tamm, Z. D. Bugarčić, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6515–6523.
- [74] C. Trumm, S. Stang, B. Eberle, E. Kaifer, N. Wagner, J. Beck, T. Bredow, N. Meyerbröcker, M. Zharnikov, O. Hübner, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 3156–3167.
- [75] D. Emeljanenko, A. Peters, N. Wagner, J. Beck, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1839–1846.
- [76] M. P. Coles, *Chem. Commun.* **2009**, 3659–3676.
- [77] D. J. Cotton, F. A. and Timmons, *Polyhedron* **1998**, *17*, 179–184.
- [78] F. Cotton, X. Feng, D. Timmons, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4066–4069.
- [79] F. A. Cotton, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Polyhedron* **1998**, *18*, 423–428.
- [80] F. Cotton, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Chem. Comm.* **1999**, *15*, 1427–1428.
- [81] a) F. A. Cotton, P. Huang, C. A. Murillo, D. J. Timmons, *Inorg. Chem. Comm.* **2002**, *5*, 501–504; b) F. Cotton, J. Donahue, N. Gruhn, D. Lichtenberger, C. Murillo, D. Timmons, L. VanDorn, D. Villagran, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 201–213.
- [82] F. Cotton, N. Dalal, P. Huang, C. Murillo, A. Stowe, X. Wang, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 670–672.
- [83] a) J. F. Berry, F. Albert Cotton, P. Huang, C. A. Murillo, *Dalton Trans.* **2003**, 1218–1219; b) F. Cotton, N. Dalal, P. Huang, S. Ibragimov, C. Murillo, P. Piccoli, C. Ramsey, A. Schultz, X. Wang, Q. Zhao, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1718–1726.
- [84] J. P. J. Fackler, H. E. Abdou, A. A. Mohamed, M. D. Irwin, *Chem. Comm.* **2003**, 2882–2883.
- [85] a) H. E. Abdou, A. A. Mohamed, J. P. Fackler, *Inorg. Chem.* **2004**, *44*, 166–168; b) A. A. Mohamed, H. E. Abdou, A. Mayer, J. P. Fackler Jr., *Journal of Cluster Science* **2008**, *19*, 551–559.

- [86] N. Schulenberg, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10444–10447; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10628–10631.
- [87] a) E. M. A. Ratilla, N. M. Kostic, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4427–4428; b) E. M. A. Ratilla, B. K. Scott, M. S. Moxness, N. M. Kostic, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 918–926.
- [88] a) S. Herres-Pawlis, U. Flörke, G. Henkel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3815–3824; b) S. Herres, A. J. Heuwing, U. Flörke, J. Schneider, G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1089–1095.
- [89] a) M. Schatz, V. Raab, S. P. Foxon, G. Brehm, S. Schneider, M. Reiher, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4360–4363; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4460–4464; b) C. Würtele, E. Gaoutchenova, K. Harms, M. C. Holthausen, J. Sundermeyer, S. Schindler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3867–3869; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3951–3954; c) D. Maiti, D.-H. Lee, K. Gaoutchenova, C. Würtele, M. Holthausen, A. A. Narducci Sarjeant, J. Sundermeyer, S. Schindler, K. Karlin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 82–85; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 88–91; d) J. S. Woertink, L. Tian, D. Maiti, H. R. Lucas, R. A. Himes, K. D. Karlin, F. Neese, C. Würtele, M. C. Holthausen, E. Bill, J. Sundermeyer, S. Schindler, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9450–9459.
- [90] S. Li, H. Xie, S. Zhang, Y. Lin, J. Xu, J. Cao, *Synlett* **2005**, 1885–1888.
- [91] O. Bienemann, R. Haase, U. Flörke, A. Döring, D. Kuckling, S. Herres-Pawlis, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 798–806.
- [92] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541–547.
- [93] K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 545–553.
- [94] G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 553–566.
- [95] a) D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072–5073; b) G. Natta, P. Pino, G. Mazzanti, U. Giannini, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975–2976.
- [96] W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1983**, *4*, 417–421.
- [97] J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355–6364.
- [98] W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, *24*, 507–508; *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 507–508.
- [99] a) H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1143–1170; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255–1283; b) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233–247.

- [100] J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Razavi, J. D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255–6256.
- [101] K. Weissermel, *Industrielle Organische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [102] G. Wilke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, *27*, 185–206; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 189–211.
- [103] a) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414–6415; b) M. Brookhart, L. Johnson, C. Killian, *Organometallics* **1997**, *16*, 2005–2007.
- [104] S. Ittel, L. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169–1204.
- [105] a) G. Britovsek, M. Bruce, V. Gibson, B. Kimberley, P. Maddox, S. Mastroianni, S. McTavish, C. Redshaw, G. Solan, S. Stromberg, A. White, D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728–8740; b) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428–447.
- [106] V. Gibson, S. Spitzmesser, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283–316.
- [107] S. Mecking, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 534–540; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 550–557.
- [108] a) P. Fernandez, H. Pritzkow, J. Carbo, P. Hofmann, M. Enders, *Organometallics* **2007**, *26*, 4402–4412; b) A. Kurek, S. Mark, M. Enders, M. O. Kristen, R. Mühlhaupt, *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1359–1363; c) D. Sieb, R. W. Baker, H. Wadepohl, M. Enders, *Organometallics* **2012**, *31*, 7368–7374.
- [109] S. Mark, A. Kurek, R. Mühlhaupt, R. Xu, G. Klatt, H. Köppel, M. Enders, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8751–8754; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8933–8936.
- [110] M. Beller, C. Bolm (Eds.), *Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 1*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**.
- [111] T. Mizoroki, K. Mori, A. Ozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1971**, *44*, 581–581.
- [112] W. Cabri, I. Candiani, *Acc. Chem. Res.* **1995**, *28*, 2–7.
- [113] S. E. Gibson, R. J. Middleton, *Contemp. Org. Synth.* **1996**, *3*, 447–471.
- [114] M. Shibasaki, E. Vogl, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 1–15.
- [115] M. Shibasaki, E. Vogl, T. Ohshima, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1533–1552.
- [116] R. Noyori, H. Takaya, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 345–350.
- [117] O. Loiseleur, P. Meier, A. Pfaltz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 200–202; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 218–220.
- [118] O. Loiseleur, M. Hayashi, M. Keenan, N. Schmees, A. Pfaltz, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 16–22.

- [119] a) W. C. Zeise, *Magazin für Pharmacie und die dahin einschlagenden Wissenschaften* **1831**, *35*, 105–111; b) W. C. Zeise, *Annalen der Physik und Chemie* **1831**, *97*, 497–541.
- [120] M. L. Clarke, *Polyhedron* **2001**, *20*, 151–164.
- [121] M. Beller, C. Bolm (Eds.), *Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 2*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**.
- [122] P. G. Andersson, I. J. Munslow (Eds.), *Modern Reduction methods*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [123] D. Troegel, J. Stohrer, *Coord. Chem Rev.* **2011**, *255*, 1440–1459.
- [124] a) J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 974–979; b) J. W. Ryan, J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 895–898.
- [125] B. D. Karstedt (General Electric Co.), USP 226928, **1972**.
- [126] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16–21.
- [127] S. B. Duckett, R. N. Perutz, *Organometallics* **1992**, *11*, 90–98.
- [128] S. Sakaki, N. Mizoe, M. Sugimoto, *Organometallics* **1998**, *17*, 2510–2523.
- [129] S. Sakaki, N. Mizoe, M. Sugimoto, Y. Musashi, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *190–192*, 933–960.
- [130] O. Riant, N. Mostefaï, J. Courmarcel, *Synthesis* **2004**, *18*, 2943–2958.
- [131] J.-F. Carpentier, V. Bette, *Current Organic Chemistry* **2002**, *6*, 913–936.
- [132] K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, C65–C67.
- [133] T. Hayashi, K. Yamamoto, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *112*, 253–262.
- [134] H. Brunner, G. Riepl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 377–378; *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 369–370.
- [135] G. Riepl, *Dissertation: Darstellung, Eigenschaften und Konformationsanalyse von optisch aktiven CpCo-Komplexen: Asymmetrische, edelmetallkatalysierte Hydrosilylierung von Ketonen mit optisch aktiven Stickstoffliganden*, Universität Regensburg, **1983**.
- [136] H. Brunner, B. Reiter, G. Riepl, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1330–1354.
- [137] W. R. Cullen, S. V. Evans, N. F. Han, J. Trotter, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 514–519.
- [138] H. Brunner, H. Fisch, *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **1988**, *119*, 525–532.
- [139] H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakamura, K. Itoh, *Organometallics* **1991**, *10*, 500–508.

- [140] Y. Yamanoi, T. Imamoto, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 2988–2989.
- [141] S. Lee, C. W. Lim, C. E. Song, I. O. Kim, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 4027–4031.
- [142] V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1014–1017; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1036–1039.
- [143] H. Mimoun, J. Y. de Saint Laumer, L. Giannini, R. Scopelliti, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6158–6166.
- [144] B. H. Lipshutz, K. Noson, W. Chrisman, A. Lower, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8779–8789.
- [145] R. L. Carlin, A. J. van Duyneveldt, *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds*, Springer-Verlag, New York, **1977**.
- [146] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Publishers, New York, **1993**.
- [147] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.
- [148] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [149] P. Roquette, *Dissertation: Neue mono- und dinukleare Nickel(II)-Komplexe chelatisierender Guanidin-Liganden*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2010**.
- [150] a) P. Pascal, *Lille. Ann. chim. Phys.* **1910**, *19*, 5–70; b) P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1912**, *25*, 289–377; c) P. Pascal, *Ann. Chim. Phys.* **1913**, *28*, 218–243; d) P. Pascal, A. Pacault, J. Hoarau, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences* **1951**, *19233*, 1078–1079.
- [151] a) J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities 1st ed.*, Oxford University Press, London, **1932**; b) J. H. Van Vleck, *The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities reprint ed.*, Oxford University Press, London, **1959**.
- [152] a) G. N. La Mar, W. D. Horrocks, R. H. Holm, *NMR of paramagnetic molecules; principles and applications.*, Academic Press, New York, New York, **1973**; b) I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, *Solution NMR of Paramagnetic Molecules*, Elsevier, Amsterdam, **2001**.
- [153] J. D. Satterlee, *Concepts in Magnetic Resonance* **1990**, *2*, 119–129.
- [154] J. D. Satterlee, *Concepts in Magnetic Resonance* **1990**, *2*, 69–79.
- [155] P. Comba (Ed.), *Modeling of Molecular Properties*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2011**.
- [156] H. M. McConnell, D. B. Chesnut, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 107–117.
- [157] H. Liimatainen, T. O. Pennanen, J. Vaara, *Canadian Journal of Chemistry* **2009**, *87*, 954–964.

- [158] J. Mao, Y. Zhang, E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13911–13920.
- [159] M. Kaupp, F. H. Köhler, *Coord. Chem Rev.* **2009**, *253*, 2376–2386.
- [160] P. Roquette, A. Maronna, M. Reinmuth, E. Kaifer, M. Enders, H.-J. Himmel, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 1942–1955.
- [161] R. J. Kurland, B. R. McGarvey, *Journal of Magnetic Resonance (1969)* **1970**, *2*, 286–301.
- [162] H. J. Keller, K. E. Schwarzhan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, *9*, 196–205; *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 227–236.
- [163] M. Amirnasr, G. Kickelbick, S. Dehghanpour, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 274–284.
- [164] P. Pruszyński, K. T. Leffek, B. Borecka, T. S. Cameron, *Acta Cryst.* **1992**, *C48*, 1638–1641.
- [165] A. Maronna, *Diplomarbeit*, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, **2008**.
- [166] M. Kawahata, K. Yamaguchi, T. Ito, T. Ishikawa, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, o3301–o3302.
- [167] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1987**, S1–S19.
- [168] H. Kessler, D. Leibfritz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1970**, *737*, 53–60.
- [169] C. Rice, S. Onions, N. Vidal, J. D. Wallis, M.-C. Senna, M. Pilkington, H. Stoeckli-Evans, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1985–1997.
- [170] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [171] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80.
- [172] Z. B. Maksić, B. Kovačević, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 2623–2629.
- [173] A. Peters, U. Wild, O. Hübner, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7813–7821.
- [174] A. Peters, H. Herrmann, M. Magg, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1620–1631.
- [175] a) V. Barone, M. Cossi, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1995–2001; b) S. Miertus, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117–129; c) S. Miertus, J. Tomasi, *Chem. Phys.* **1982**, *65*, 239–245; d) M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *255*, 327–335; e) E. Cancès, B. Mennucci, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3032–3041; f) V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 3210–3221; g) M. Cossi, V. Barone, B. Mennucci, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 253–260; h) V. Barone, M. Cossi, J. Tomasi, *J. Comput. Chem.*

- 1998, 19, 404–417; i) M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, V. Barone, *J. Comput. Chem.* **2003**, 24, 669–681.
- [176] a) I. Despotović, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *New J. Chem.* **2007**, 31, 447–457; b) B. Kovačević, I. Despotović, Z. B. Maksić, *Tetrahedron Letters* **2007**, 48, 261–264; c) I. Despotović, B. Kovačević, Z. B. Maksić, *Org. Lett.* **2007**, 9, 1101–1104.
- [177] L. A. Summers, *Adv. Heterocycl. Chem* **1984**, 35, 281–374.
- [178] a) P. Toele, M. Glasbeek, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 407, 487–492; b) J. M. Juan M. Ortiz-Sánchez, R. Gelabert, M. Moreno, J. M. Lluch, *ChemPhysChem* **2007**, 8, 1199–1206.
- [179] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy 3rd ed.*, Springer, New York, **2006**.
- [180] H. Langhals, S. Pust, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4674–4681.
- [181] H. Langhals, T. Potrawa, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1075–1078.
- [182] K. Araki, T. Mutai, Y. Shigemitsu, M. Yamada, T. Nakajima, S. Kuroda, I. Shima, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 613–617.
- [183] T. Mutai, J.-D. Cheon, G. Tsuchiya, K. Araki, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 862–865.
- [184] A. Weisstuch, A. C. Testa, *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 1982–1987.
- [185] A. T. R. Williams, S. A. Winfield, J. N. Miller, *Analyst* **1983**, 108, 1067–1071.
- [186] S. Hamai, F. Hirayama, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 83–89.
- [187] J. G. Calvert, J. N. Pitts, *Photochemistry*, Wiley, New York, **1967**.
- [188] J. R. Gispert, *Coordination Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2008**.
- [189] P. P. Power, *Comments Inorg. Chem.* **1989**, 8, 177–202.
- [190] M. I. Lipschutz, T. D. Tilley, *Chem. Comm.* **2012**, 48, 7146–7148.
- [191] J. Cirera, P. Alemany, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 190–207.
- [192] C. R. C. Coussmaker, M. H. Hutchinson, J. R. Mellor, L. E. Sutton, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2705–2713.
- [193] B. T. Kilbourn, H. M. Powell, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 1688–1693.
- [194] U. Wild, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2011, 4220–4233.
- [195] M. C. Favas, D. L. Kepert, *Progress in Inorganic Chemistry, Volume 27*, John Wiley & Sons, Ltd., **1980**.

- [196] a) A. Wada, N. Sakabe, J. Tanaka, *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 1121–1127; b) A. Wada, C. Katayama, J. Tanaka, *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 3194–3199; c) J. Černák, M. Kaňuchová, J. Chomič, I. Potočňák, J. Kameníček, Z. Žák, *Acta Cryst.* **1994**, *C50*, 1563–1566.
- [197] a) S. Decurtins, H. W. Schmalle, P. Schneuwly, J. Ensling, P. Guetlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9521–9528; b) H. Hadadzadeh, G. Mansouri, A. Rezvani, H. R. Khavasi, B. W. Skelton, M. Makha, F. R. Charati, *Polyhedron* **2011**, *30*, 2535–2543.
- [198] C. Ruiz-Pérez, P. A. Lorenzo Luis, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *336*, 131–136.
- [199] D. L. Kepert, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 1561–1563.
- [200] H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2006**.
- [201] S. N. Gill, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3997–4007.
- [202] H. Bethe, *Annalen der Physik* **1929**, *395*, 133–208.
- [203] B. N. Figgis, J. Lewis, G. A. Webb, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1411–1421.
- [204] M. Gerloch, R. C. Slade, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1012–1022.
- [205] H. Frydendahl, H. Toftlund, J. Becher, J. C. Dutton, K. S. Murray, L. F. Taylor, O. P. Anderson, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4467–4476.
- [206] M. Atanasov, P. Comba, S. Helmle, D. Müller, F. Neese, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12324–12335.
- [207] R. Boča, *Theoretical Foundations of Molecular Magnetism*, Elsevier, Amsterdam, **1999**.
- [208] L. Sacconi, M. Ciampolini, U. Campigli, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 407–409.
- [209] a) R. L. Carlin, *Transition Metal Chemistry, Vol. 4*, Marcel Dekker, New York, **1968**;
b) G. Peyronel, A. Pignedoli, *Transition Metal Chemistry* **1978**, *3*, 63–66.
- [210] B. Larue, L.-T. Tran, D. Luneau, C. Reber, *Canadian Journal of Chemistry* **2003**, *81*, 1168–1179.
- [211] R. Boča, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 757–815.
- [212] H. R. Jiménez, J. Salgado, J. M. Moratal, I. Morgenstern-Badarau, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2737–2741.
- [213] B. N. Figgis, *Nature* **1958**, *182*, 1568–1570.

- [214] a) N. Bartlett, R. Maitland, *Acta Cryst.* **1958**, *11*, 747–748; b) A. Tressaud, J. L. Soubeyroux, H. Touhara, G. Demazeau, F. Langlais, *Mater. Res. Bull.* **1981**, *16*, 207–216; c) B. G. Müller, *J. Fluorine Chem.* **1982**, *20*, 291–299; d) B. Bachmann, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 387–391; e) H. Bialowons, B. G. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 434–438.
- [215] J. Bruns, M. Eul, R. Pöttgen, M. S. Wickleder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2204–2207; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2247–2250.
- [216] M. Maekawa, M. Munakat, S. Kitagawa, M. Nakamura, *Analytical Sciences* **1991**, *7*, 521–522.
- [217] A. Albinati, R. W. Kunz, C. J. Ammann, P. S. Pregosin, *Organometallics* **1991**, *10*, 1800–1806.
- [218] P. C. Chieh, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1643–1646.
- [219] S. Stoccoro, G. Alesso, M. A. Cinellu, G. Minghetti, A. Zucca, A. Bastero, C. Claver, M. Manassero, *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *664*, 77–84.
- [220] S. Ramdeehul, L. Barloy, J. A. Osborn, A. De Cian, J. Fischer, *Organometallics* **1996**, *15*, 5442–5444.
- [221] A. E. Smith, *Acta Cryst.* **1965**, *18*, 331–340.
- [222] H. C. Dehm, J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4429–4430.
- [223] K. C. Ramey, G. L. Statton, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4387–4390.
- [224] B. E. Mann, R. Pietropaolo, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 2390–2393.
- [225] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie 8th ed.*, Thieme, Stuttgart, **2011**.
- [226] a) A. N. Nesmeyanov, I. I. Kritskaya, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 387–394; b) A. N. Nesmeyanov, Y. A. Ustynyuk, I. I. Kritskaya, G. A. Shchembelov, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *14*, 395–403.
- [227] K. J. Bonnington, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2008**, *27*, 6521–6530.
- [228] D. E. Herbert, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2011**, *30*, 6641–6654.
- [229] E. Peris, J. A. Loch, J. Mata, R. H. Crabtree, *Chem. Comm.* **2001**, 201–202.
- [230] G. M. Whitesides, M. Hackett, R. L. Brainard, J. P. P. M. Lavalleye, A. F. Sowinski, A. N. Izumi, S. S. Moore, D. W. Brown, E. M. Staudt, *Organometallics* **1985**, *4*, 1819–1830.
- [231] B. M. Trost, T. J. Fullerton, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 292–294.

- [232] C. Defieber, H. Grützmacher, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4482–4502; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4558–4579.
- [233] a) M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr* **1951**, *18*, C71–C79; b) J. Chatt, L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939–2947.
- [234] L. S. Bartell, E. A. Roth, C. D. Hollowell, K. Kuchitsu, J. J. E. Young, *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 2683–2686.
- [235] J. Hiraishi, *Spectrochim. Acta A: Molecular Spectroscopy* **1969**, *25*, 749–760.
- [236] L. Manceron, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4514–4528.
- [237] N. Hebben, H.-J. Himmel, G. Eickerling, C. Herrmann, M. Reiher, V. Herz, M. Presnitz, W. Scherer, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10078–10087.
- [238] P. A. Dub, O. A. Filippov, N. V. Belkova, M. Rodriguez-Zubiri, R. Poli, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6348–6355.
- [239] D. B. Powell, J. G. V. Scott, N. Sheppard, *Spectrochim. Acta A* **1972**, *28*, 327–335.
- [240] M. A. M. Meester, D. J. Stufkens, K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *21*, 251–258.
- [241] P. D. Kaplan, M. Orchin, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1393–1395.
- [242] A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1302–1314.
- [243] R. H. Herber, M. Croft, M. J. Coyer, B. Bilash, A. Sahiner, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2422–2426.
- [244] A. J. Canty, B. W. Skelton, P. R. Traill, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 417–422.
- [245] R. S. Osborn, D. Rogers, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1002–1004.
- [246] W. B. Connick, L. M. Henling, R. E. Marsh, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6261–6265.
- [247] R. Valiente, J. M. García-Lastra, P. García-Fernández, S. García-Revilla, O. S. Wenger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *200*, 5735–5742.
- [248] P. Steffanut, J. A. Osborn, A. DeCian, J. Fisher, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2008–2017.
- [249] H. Brunner, R. Störiko, B. Nuber, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 407–422.
- [250] L. Kumar, N. Kandasamy, T. Srivastava, A. Amonkar, M. Adwankar, M. Chitnis, *Journal of Inorganic Biochemistry* **1984**, *23*, 1–11.
- [251] G. M. Sheldrick, *SADABAS-2004/1, Bruker AXS* **2004**.
- [252] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, University of Göttingen* **1997**.

- [253] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97*, University of Göttingen **1997**.
- [254] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. M. Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, . Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- [255] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [256] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [257] a) A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648; b) K. Raghavacharia, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [258] a) T. H. Dunning Jr., P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry, Vol. 3*, H. F. Schaefer III (Ed.), Plenum, New York, **1976**; b) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270–283; c) W. R. Wadt, P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284–298; d) P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299–310.
- [259] a) R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724–728; b) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261; 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*, 163–168; f) M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665; g) R. C. Binning, L. A. Curtiss, *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 1206–1216; h) J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016–5021; 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.
- [260] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.
- [261] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölemel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [262] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

Wissenschaftliche Veröffentlichungen

Publikationen

Bisguanidines with Biphenyl, Binaphthyl and Bipyridyl Cores: Proton Sponge Properties and Coordination Chemistry.

A. Maronna, O. Hübner, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.*, **2013**, zur Veröffentlichung eingereicht.

Synthesis and Characterization of Novel Guanidine Ligands Featuring Biphenyl or Binaphthyl Backbones.

A. Maronna, E. Bindewald, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 1302–1314.

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

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

On the Electronic Structure of Ni^{II} Complexes That Feature Chelating Bisguanidine Ligands.

P. Roquette, A. Maronna, A. Peters, E. Kaifer, H.-J. Himmel, C. Hauf, V. Herz, E.-W. Scheidt, W. Scherer, *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 1336–1350.

The First Metal Complexes of the Proton Sponge 1,8-Bis(N,N,N',N'-tetramethylguanidino)naphthalene: Syntheses and Properties.

U. Wild, O. Hübner, A. Maronna, M. Enders, E. Kaifer, H. Wadepohl, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 4440–4447.

Poster

Gruppe-10-Element-Komplexe mit chelatisierenden Guanidinliganden: Strukturen und Elektronenverteilung.

A. Maronna, P. Roquette, H.-J. Himmel, 14. VORTRAGSTAGUNG der Wöhler-Vereinigung, 08. – 10. Oktober 2008, Garching/München.

Danke

Der Weg ist das Ziel. An diesem Punkt endet mit der Fertigstellung der Dissertation meine Zeit an der Uni und damit der vermutlich bisher wichtigste Abschnitt in meinem Leben. Daher möchte ich mich abschließend von Herzen bei allen bedanken, die mich auf diesem Weg begleitet, unterstützt und auf ganz unterschiedliche Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meine Dissertation ist meiner Familie gewidmet. Allen voran meiner Mutter, die immer an mich geglaubt hat und auf deren Unterstützung und Rückhalt ich immer und in jeder Lebenssituation bedingungslos zählen konnte. Dank ihr habe ich es geschafft. Danke!

Meinem Freund Helge danke ich für seine Liebe. Du hast mir erst die Kraft gegeben, die letzten Monate durchzuhalten, hast mich aufgefangen, wenn ich fiel, mir Sicherheit gegeben und jederzeit das größtmögliche Verständnis entgegengebracht und dabei all meine Launen ertragen.

Ein großer Dank geht auch an all meine Freunde, die mich nie vergessen haben, auch wenn ich kurzzeitig in der wissenschaftlichen Versenkung verschwunden bin. Danke für eure Freundschaft: Denise, Maren, Jona, Maria, Pascal, patsch, Leena, Fabian, Philipp, Gabo und Karla.

Auf wissenschaftlicher Seite gilt mein Dank Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel für die Möglichkeit meine Promotion in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu dürfen und für die herausfordernde Themenstellung und persönliche Betreuung. Sein stetes Interesse an meiner Arbeit mit vielen Anregungen und seine mitreißende Begeisterung für die Chemie schufen ideale Voraussetzungen für die Forschung.

Prof. Dr. Gerald Linti danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Ich danke Prof. Dr. Markus Enders für seine große Unterstützung bei der Aufnahme der NMR-Spektren und die vielen Hilfestellungen und Tipps zu ihrer Auswertung.

Für die vielen NMR-Messungen auch außerhalb des Routinebetriebs und ihre große Hilfsbereitschaft bei der Beseitigung der großen und kleinen Probleme unseres AK-eigenen NMR-Spektrometers, welche uns unzählige Anrufe beim Bruker-Kundenservice ersparte, danke ich Beate Termin.

Ich bedanke mich bei Cornelia Vetter, Frank Liebscher und Alexandra Dittes für die Erstellung der Elementaranalysen, bei Dr. Jürgen Gross, Norbert Nieth, Doris Lang und Iris Mitsch für die Aufnahme der Massenspektren, bei Martin Dörner für die Versorgung mit Chemikalien und bei allen Mitarbeitern der Werkstätten und der Glasbläserei.

Unserer guten Seele des Arbeitskreises, Karin Gissmann, danke ich für ihre Herzlichkeit und die unzähligen aufbauenden Worte. Viele Probleme verschwanden einfach bei einem Stück Schokolade.

Ein Riesendank an unsere kristallographische Abteilung inklusive aller Ehemaligen: an Lizzy, Ute, Matthias und Anna für die vielen investierten Stunden beim Messen und Auswerten von Röntgenstrukturdaten auch von Möchtegern-Kristallen.

Danke auch an Thomas Jannack für die Raman Messungen und die Aufnahme der Massenspektren.

Meinen NMR-Mitstreitern Andi, Dan, Nikola, Vika, Ben und Sebastian danke ich für die tolle Zusammenarbeit. Die richtigen Kollegen machen auch donnernde Heliumdewar und nicht enden wollende Stunden im Angesicht eines funktionsuntüchtigen NMRs sehr viel erträglicher.

Ein Dankeschön an meine Laborpartner Matthias, Petra und Christine. Ihr habt die Zeit im Labor zu etwas Besonderem gemacht und mich sowohl durch fachliche als auch durch persönliche Gespräche immer wieder aufs Neue motiviert.

Ein herzlicher Dank an Olaf, der besonders in den letzten Monaten sehr viel Zeit für meine Rechnungen und Fragen aufbringen musste und durch den Teile dieser Arbeit überhaupt erst möglich wurden.

Matthias Kruck danke ich für die Durchführungen der HPLC Messungen und die entscheidende Hilfe bei meinen Katalyseversuchen und Julia Kraushaar und Achim Kruckenberg danke ich für die kurzfristige Hilfe bei einem schier unlösbaren grammatikalischen Problem.

Vielen, vielen Dank an meine fleißigen und strengen Korrekturleser Christine, Helge, Alexander, Leena und Sascha. Ein besonders große Umarmung ist für Christine, die nicht nur fachliches Leid wie zum Beispiel bei SQUID-Messungen oder \LaTeX mit mir teilte, sondern auch bei vielen freundschaftlichen Gespräche über, mit und ohne Chemie immer ein offenes Ohr für mich hatte und mich wieder aufbaute und ermutigte.

Dem gesamten Arbeitskreis auch mit all seinen Ehemaligen möchte ich für den außerordentlichen Zusammenhalt, die Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei jedweder Fragestellung und die Arbeitsatmosphäre danken. Neben den vielen gemeinschaftlich gepflegten Ritualen, wie Mittagessen und Kaffeetrinken, prägte auch die kollegiale Freundschaft außerhalb der Arbeitszeit, wie beim gemeinsamen FAB oder Caipi, beim Pokern oder Grillen, meine Doktorandenzeit.

Eidesstattliche Versicherung gemäß § 8 der Promotionsordnung der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät der Universität Heidelberg

1. Bei der eingereichten Dissertation zu dem Thema „Bisguanidine mit flexiblem Biaryl-Rückgrat: Protonenschwamm-Eigenschaften und Einsatz als Liganden in ein- und zweikernigen Gruppe-10-Komplexen“ handelt es sich um meine eigenständig erbrachte Leistung.
2. Ich habe nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und mich keiner unzulässigen Hilfe Dritter bedient. Insbesondere habe ich wörtlich oder sinngemäß aus anderen Werken übernommene Inhalte als solche kenntlich gemacht.
3. Die Arbeit oder Teile davon habe ich bislang nicht an einer Hochschule des In- oder Auslands als Bestandteil einer Prüfungs- oder Qualifikationsleistung vorgelegt.
4. Die Richtigkeit der vorstehenden Erklärungen bestätige ich.
5. Die Bedeutung der eidesstattlichen Versicherung und die strafrechtlichen Folgen einer unrichtigen oder unvollständigen eidesstattlichen Versicherung sind mir bekannt.

Ich versichere an Eides statt, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit erklärt und nichts verschwiegen habe.

Ort und Datum

Unterschrift