

ZWEIKERNKOMPLEXE MULTIFUNKTIONELLER PYRAZOLATLIGANDEN  
ALS BIMETALLISCHE ANALOGA VON N-CHELATKOMPLEXEN

- SYNTHESE, KOORDINATIONSCHEMIE, EIGENSCHAFTEN -

JENS CARSTEN RÖDER

---

DISSERTATION

INAUGURAL - DISSERTATION

ZUR  
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE  
DER NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN GESAMTFAKULTÄT  
DER  
RUPRECHT - KARLS - UNIVERSITÄT  
HEIDELBERG

VORGELEGT VON

DIPLOM – CHEMIKER

AUS

JENS CARSTEN RÖDER

HEIDELBERG

Tag der mündlichen Prüfung 19.Oktober 2001

ZWEIKERNKOMPLEXE MULTIFUNKTIONELLER PYRAZOLATLIGANDEN  
ALS BIMETALLISCHE ANALOGA VON N-CHELATKOMPLEXEN

- SYNTHESE, KOORDINATIONSCHEMIE, EIGENSCHAFTEN -

GUTACHTER

PRIV. DOZ. DR. FRANC MEYER

PROF. DR. PETER COMBA

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von April 1998 bis August 2001 unter Anleitung von Priv. Doz. Dr. Franc Meyer am Anorganisch-Chemischen-Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg.

Mein Dank gilt

Herrn Priv. Doz. Dr. Franc Meyer

für die interessante Aufgabenstellung, die zahlreichen Diskussionen und daraus resultierenden Ideen. Vor allem aber auch für die freundliche Zusammenarbeit, die gewährte Freiheit und die vorbehaltlose Unterstützung in allen Belangen.



ALL ART IS QUITE USELESS.

*ALLE KUNST ENTBEHRT VÖLLIG DES ZWECKS.*

(OSCAR WILDE)

(O. Wilde, *The Picture of Dorian Gray*, Preface, London 1891; *Das Bildnis des Dorian Gray*,  
Vorrede, deutsche Übersetzung von Ernst Sander, Berlin 1924)

**Inhaltsverzeichnis**

	<b>Inhaltsverzeichnis</b>	I
	<b>Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen</b>	V
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	1
<b>2</b>	<b>Kenntnisstand und Zielsetzungen</b>	4
2.1	Gemischivalente Komplexe und Elektronentransfer	4
2.2	Pyrazolat als Brückenligand in Zweikernkomplexen	10
2.3	Zielsetzung der Arbeit	14
<b>3</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	20
3.1	Funktionalisierung des Pyrazolgrundgerüsts	20
3.2	Ligandsynthesen und Metallkomplexe	26
3.2.1	Darstellung der Aminchelatligenanden <b>HL<sup>1</sup></b> , <b>HL<sup>2</sup></b> und <b>HL<sup>3</sup></b> zur Synthese von Komplexen des Typs <b>A</b>	26
3.2.2	Grundlegende Koordinationschemie – Komplexe der Ligandsysteme <b>HL<sup>1</sup></b> , <b>HL<sup>2</sup></b> und <b>HL<sup>3</sup></b> des Typs L <sub>2</sub> M <sub>2</sub> und die Untersuchung sterisch erzwungener Ligand CH-Metall Wechselwirkungen	27
3.2.2.1	Komplexe des Ligandsystems <b>HL<sup>1</sup></b> – die Nickel(II)komplexe [ <b>L<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b> ] ( <b>6a</b> ) und [ <b>L<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub></b> ] <b>Cl<sub>2</sub></b> ( <b>6b</b> )	28
3.2.2.2	Der Nickel(II)komplex [ <b>L<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub></b> ]( <b>ClO<sub>4</sub></b> ) <sub>2</sub> ( <b>7</b> ) – ein Vergleichskomplex zu [ <b>L<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></b> ] ( <b>6a</b> ) und [ <b>L<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub></b> ] <b>Cl<sub>2</sub></b> ( <b>6b</b> )	34
3.2.2.3	Komplexe des Ligandsystems <b>HL<sup>1</sup></b> – der Palladium(II)komplex [ <b>L<sup>1</sup><sub>2</sub>Pd<sub>2</sub></b> ]( <b>BF<sub>4</sub></b> ) <sub>2</sub> ( <b>8</b> )	44
3.2.2.4	Komplexe des Ligandsystems <b>HL<sup>2</sup></b> – ein struktureller und NMR- spektroskopischer Vergleich des Nickel(II)komplexes [ <b>L<sup>2</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub></b> ]( <b>ClO<sub>4</sub></b> ) <sub>2</sub> ( <b>9</b> ) und des Palladium(II)komplexes [ <b>L<sup>2</sup><sub>2</sub>Pd<sub>2</sub></b> ]( <b>BF<sub>4</sub></b> ) <sub>2</sub> ( <b>10</b> )	47
3.2.2.5	Vergleich der Ligandsysteme <b>HL<sup>1</sup></b> und <b>HL<sup>2</sup></b> – der heteroleptische Komplex [ <b>L<sup>1</sup>L<sup>2</sup>Ni<sub>2</sub></b> ]( <b>ClO<sub>4</sub></b> ) <sub>2</sub> ( <b>11</b> )	56
3.2.2.6	Diskussion der NMR-spektroskopisch beobachteten C-H – Metall Wechselwirkungen in den Spektren der Komplexe <b>7</b> , <b>9</b> , <b>10</b> und <b>11</b>	59
3.2.2.7	Ein Komplex des Ligandsystems <b>HL<sup>3</sup></b> – der Nickel(II)komplex [ <b>L<sup>3</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub></b> ]( <b>ClO<sub>4</sub></b> ) <sub>2</sub> ( <b>12</b> )	62
3.2.2.8	Elektrochemie der zweikernigen L <sub>2</sub> M <sub>2</sub> Komplexe	65
3.2.2.9	Gemeinsame Diskussion der Komplexe <b>6</b> – <b>12</b>	68
3.2.3	Darstellung des Diiminelatliganden <b>HL<sup>4</sup></b> zur Synthese von Komplexen des Typs <b>B</b>	69

3.2.4	Koordinationschemie des Liganden <b>HL</b> <sup>4</sup> – Synthese von Bimetallkomplexen des Typs <b>B</b>	70
3.2.4.1	Palladium(II)komplexe des Liganden <b>HL</b> <sup>4</sup> – Synthese von [ <b>L</b> <sup>4</sup> <b>Pd</b> <sub>2</sub> <b>Cl</b> <sub>3</sub> ] ( <b>13</b> ) und [ <b>L</b> <sup>4</sup> <b>Pd</b> <sub>2</sub> <b>Cl</b> <sub>2</sub> ] ( <b>14</b> )	70
3.2.4.2	Nickel(II)komplexe des Liganden <b>HL</b> <sup>4</sup> – Synthese und Koordinationsverhalten von [ <b>L</b> <sup>4</sup> <b>Ni</b> <sub>2</sub> <b>Cl</b> <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>15</b> ) und [ <b>L</b> <sup>4</sup> <b>Ni</b> <sub>2</sub> <b>Br</b> <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>16</b> )	75
3.2.4.3	Polymerisationsversuche von Ethen unter Verwendung der Komplexe [ <b>L</b> <sup>4</sup> <b>Pd</b> <sub>2</sub> <b>Cl</b> <sub>3</sub> ] ( <b>13</b> ) und [ <b>L</b> <sup>4</sup> <b>Ni</b> <sub>2</sub> <b>Cl</b> <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>15</b> ) als Präkatalysatoren	88
3.2.5	Darstellung bimetallischer, N-donorfunktionalisierter Cp-Halbsandwichkomplexe des Typs <b>C</b>	91
3.2.6	Kombinierte Ligand-Komplexsynthese zur Darstellung von bimetallischen N-donorfunktionalisierten Cp-Halbsandwichkomplexen des Typs <b>C</b>	106
3.2.6.1	Darstellung des heterobimetallischen Komplexes [ <b>L</b> <sup>7</sup> ( <b>ZnCl</b> ) <b>Mn</b> ( <b>CO</b> ) <sub>2</sub> ] ( <b>26</b> )	106
3.2.6.2	Darstellung einer Di-CpMn(CO) <sub>3</sub> -substituierten Pyrazolverbindung	114
3.2.6.2.1	Synthese und strukturelle Eigenschaften von [ <b>HL</b> <sup>8</sup> ( <b>Mn</b> <sub>2</sub> ( <b>CO</b> ) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>27</b> )	114
3.2.6.2.2	Synthese und Struktur des Dimangan-Komplexes [ <b>KL</b> <sup>8</sup> ( <b>Mn</b> <sub>2</sub> ( <b>CO</b> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>28K</b> )	123
3.2.6.2.3	Studien ligandvermittelter, elektronischer Intermetall „Kommunikation“ im gemischtvalenten Dimangan-Komplex [ <b>L</b> <sup>8</sup> ( <b>Mn</b> <sub>2</sub> ( <b>CO</b> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] ( <b>28</b> )	128
<b>4</b>	<b>Zusammenfassung</b>	138
4.1	Zielsetzung und Hintergrund	138
4.2	Darstellung der Ausgangsverbindungen	139
4.3	Darstellung der Amin-Chelatsysteme <b>A</b> und deren Koordinationschemie	140
4.4	Darstellung der Imin-Chelatsysteme <b>B</b> und deren Koordinationschemie	141
4.5	Pyrazolatverbrückte Halbsandwichkomplexe des Typs <b>C</b>	143
4.6	Kombinierte Ligand-Komplexsynthese zur Darstellung pyrazolatverbrückter Halbsandwichkomplexe des Typs <b>C</b>	145
<b>5</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	149
5.1	Allgemeines	149
5.2	Analytik	150
5.3	Synthesen	153
5.3.1	Synthese von 3,5-Bis(hydroxymethyl)-1-(tetrahydropyran-2-yl)- 1 <i>H</i> -pyrazol ( <b>1</b> )	153



5.3.2	Synthese von 3,5-Bis(brommethyl)-1-(tetrahydropyran-2-yl)- 1 <i>H</i> -pyrazol ( <b>2</b> )	154
5.3.3	Synthese von 1-Tetrahydropyran-2-yl-1 <i>H</i> -pyrazol-3,5-dicarbaldehyd ( <b>4</b> )	156
5.3.4	Synthese von Methyl-3-hydroxymethyl-1-(tetrahydropyran-2-yl)- 1 <i>H</i> -pyrazol-5-carboxylat ( <b>5</b> )	157
5.3.5	Synthese der Aminchelatligenanden <b>HL</b> <sup>1</sup> , <b>HL</b> <sup>2</sup> und <b>HL</b> <sup>3</sup>	158
5.3.5.1	Analytische Daten von 3,5-Bis(2,6-dimethylphenylaminomethyl)- 1 <i>H</i> -pyrazol ( <b>HL</b> <sup>1</sup> )	159
5.3.5.2	Analytische Daten von 3,5-Bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenylaminomethyl)- 1 <i>H</i> -pyrazol ( <b>HL</b> <sup>2</sup> )	160
5.3.5.3	Analytische Daten von 3,5-Bis(2- <i>iso</i> -propylphenylaminomethyl)- 1 <i>H</i> -pyrazol ( <b>HL</b> <sup>3</sup> )	160
5.3.6	Komplexe der Liganden <b>HL</b> <sup>1</sup> , <b>HL</b> <sup>2</sup> und <b>HL</b> <sup>3</sup>	161
5.3.6.1	Analytische Daten von [ <b>L</b> <sup>1</sup> <sub>2</sub> <b>Ni</b> <sub>2</sub> <b>Cl</b> <sub>2</sub> ] ( <b>6a</b> ) und [ <b>L</b> <sup>1</sup> <sub>2</sub> <b>Ni</b> <sub>2</sub> ] <b>Cl</b> <sub>2</sub> ( <b>6b</b> )	161
5.3.6.2	Analytische Daten von [ <b>L</b> <sup>1</sup> <sub>2</sub> <b>Ni</b> <sub>2</sub> ]( <b>ClO</b> <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>7</b> )	162
5.3.6.3	Analytische Daten von [ <b>L</b> <sup>1</sup> <sub>2</sub> <b>Pd</b> <sub>2</sub> ]( <b>ClO</b> <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>8</b> )	163
5.3.6.4	Analytische Daten von [ <b>L</b> <sup>2</sup> <sub>2</sub> <b>Ni</b> <sub>2</sub> ]( <b>ClO</b> <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>9</b> )	164
5.3.6.5	Analytische Daten von [ <b>L</b> <sup>2</sup> <sub>2</sub> <b>Pd</b> <sub>2</sub> ]( <b>BF</b> <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>10</b> )	165
5.3.6.6	Analytische Daten von [ <b>L</b> <sup>1</sup> <b>L</b> <sup>2</sup> <b>Ni</b> <sub>2</sub> ]( <b>ClO</b> <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>11</b> )	166
5.3.6.7	Analytische Daten von [ <b>L</b> <sup>3</sup> <sub>2</sub> <b>Ni</b> <sub>2</sub> ]( <b>ClO</b> <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>12</b> )	167
5.3.7	Synthese von 3,5-Bis(2,6-di- <i>iso</i> -propylphenyliminomethyl)- 1 <i>H</i> -pyrazol ( <b>HL</b> <sup>4</sup> )	168
5.3.8	Komplexe des Liganden <b>HL</b> <sup>4</sup>	169
5.3.8.1	Analytische Daten von [ <b>L</b> <sup>3</sup> <b>Pd</b> <sub>2</sub> <b>Cl</b> <sub>3</sub> ] ( <b>13</b> )	170
5.3.8.2	Analytische Daten von [ <b>L</b> <sup>3</sup> <sub>2</sub> <b>Pd</b> <sub>2</sub> <b>Cl</b> <sub>2</sub> ] ( <b>14</b> )	171
5.3.8.3	Analytische Daten von [ <b>L</b> <sup>3</sup> <b>Ni</b> <sub>2</sub> <b>Cl</b> <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>15</b> )	172
5.3.8.4	Analytische Daten von [ <b>L</b> <sup>3</sup> <b>Ni</b> <sub>2</sub> <b>Br</b> <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> ( <b>16</b> )	173
5.3.9	Umsetzungen von <b>H</b> <sub>3</sub> <b>L</b> <sup>5</sup> und <b>H</b> <sub>3</sub> <b>L</b> <sup>6</sup> mit Zr(CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	173
5.3.9.1	Analytische Daten von [( <b>H</b> <sub>2</sub> <b>L</b> <sup>5</sup> ) <sub>4</sub> <b>Zr</b> ] ( <b>20</b> )	174
5.3.9.2	Analytische Daten von [( <b>H</b> <sub>2</sub> <b>L</b> <sup>6</sup> ) <sub>4</sub> <b>Zr</b> ] ( <b>19</b> )	174
5.3.10	Synthese von <b>H</b> ( <b>SiMe</b> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>L</b> <sup>5</sup>	175
5.3.10.1	Synthese von <b>thp</b> ( <b>SiMe</b> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>L</b> <sup>5</sup> (Isomerengemisch)	175
5.3.10.2	Synthese von <b>H</b> ( <b>SiMe</b> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <b>L</b> <sup>5</sup> (Isomerengemisch)	176
5.3.11	Synthese der Lithiumsalze <b>Li</b> <sub>3</sub> <b>L</b> <sup>5</sup> und <b>Li</b> <sub>3</sub> <b>L</b> <sup>6</sup>	178
5.3.11.1	Analytische Daten von <b>Li</b> <sub>3</sub> <b>L</b> <sup>5</sup> ( <b>21</b> )	178
5.3.11.2	Analytische Daten von <b>Li</b> <sub>3</sub> <b>L</b> <sup>5</sup> ( <b>22</b> )	179
5.3.12	Synthese von [ <b>L</b> <sup>7</sup> ( <b>ZnCl</b> ) <b>Mn</b> ( <b>CO</b> ) <sub>2</sub> ] ( <b>26</b> )	179

5.3.12.1	Synthese von 3-Chlormethyl-5-[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl-mangan(I)-tricarbonyl)methyl]-1-(tetrahydropyran-2-yl)-1 <i>H</i> -pyrazol ( <b>24</b> )	179
5.3.12.2	Synthese von [ <b>thpL<sup>7</sup>Mn(CO)<sub>3</sub></b> ] ( <b>25thp</b> )	181
5.3.12.3	Synthese von [ <b>HL<sup>7</sup>Mn(CO)<sub>3</sub></b> ] ( <b>25</b> )	182
5.3.12.4	Synthese von [ <b>L<sup>7</sup>(ZnCl)Mn(CO)<sub>2</sub></b> ] ( <b>26</b> )	183
5.3.13	Synthese von [ <b>HL<sup>8</sup>(Mn(CO)<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> ] ( <b>27</b> )	184
5.3.13.1	Synthese von [ <b>thpL<sup>8</sup>(Mn(CO)<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> ] ( <b>27thp</b> )	184
5.3.13.2	Synthese von [ <b>HL<sup>8</sup>(Mn(CO)<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b> ] ( <b>27</b> )	186
5.3.14	Synthese von [ <b>KL<sup>8</sup>(Mn(CO)<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b> ] ( <b>28K</b> )	187
5.3.15	Synthese der gemischtvalenten Verbindung [ <b>L<sup>8</sup>(Mn(CO)<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b> ] ( <b>28</b> )	188
5.3.16	Oxidation von [ <b>KL<sup>8</sup>(Mn(CO)<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b> ] ( <b>28K</b> ) zu [ <b>L<sup>8</sup>(Mn(CO)<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b> ] <sup>+</sup> ( <b>28<sup>+</sup></b> )	189
<b>6</b>	<b>Röntgenstrukturanalyse</b>	190
6.1	Experimentelle Bedingungen	190
6.2	Röntgenstrukturdaten	190
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	195
<b>8</b>	<b>Formelübersicht</b>	207
	<b>Dank</b>	210

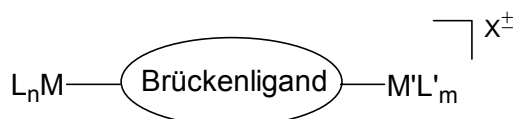
## Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
Cp	Cyclopentadienyl
CV	Cyclovoltametrie
DHP	3,4-Dihydro-2H-pyran
DIBAH	Di- <i>iso</i> -Butylaluminiumhydrid
DME	Dimethoxyethan
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoßionisation
ESR	Electron Spin Resonance Spectroscopy
ET	Elektronen Transfer
Et <sub>2</sub> O	Diethylether
EtOH	Ethanol
FAB	Fast Atom Bombardement
FD	Felddesorption
HSQC	Heteroatom Single Quantum Coherence
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HR	High Resolution
IR	Infrarot-Spektroskopie
IVCT	Inter Valence Charge Transfer
<i>J</i>	NMR-Kopplungskonstante
LMCT	Ligand to Metal Charge Transfer
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M <sup>+</sup>	Molekülkation
Me	Methyl
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
MMCT	Metal to Metal Charge Transfer
mmu	milli mass unit
NMR	Nuclear Magnetic Resonance, Kernresonanzspektroskopie
Ph	Phenyl
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
ppm	parts per million
PTFE	Polytetrafluorethen (Teflon <sup>®</sup> )
pz	Pyrazolyl
THF	Tetrahydrofuran
THP / thp	Tetrahydropyran-2-yl
UV/Vis/NIR	Ultraviolet/Visible/Near Infrared Spectroscopy

## 1 Einleitung

Zusammengesetzte, komplexe Systeme mit speziellen, abstimmbaren Eigenschaften und Funktionen liegen in zunehmenden Maße im Interesse chemischer Forschung. Derartige Systeme sind bedeutsam für das Verständnis grundlegender Problemstellungen der organischen und anorganischen Chemie, aber auch im Bereich der Biochemie oder Werkstoff- bzw. Materialforschung.

Vor allem das Interesse an Zweikernkomplexen ist in den vergangenen Jahren angestiegen. In diesen dinuklearen Komplexen sind zwei Metall-Ligand-Fragmente  $ML_n$  und  $M'L'_m$  über einen gemeinsamen Brückenliganden miteinander gekoppelt, ohne Ausbildung einer direkten Metall-Metall-Wechselwirkung.

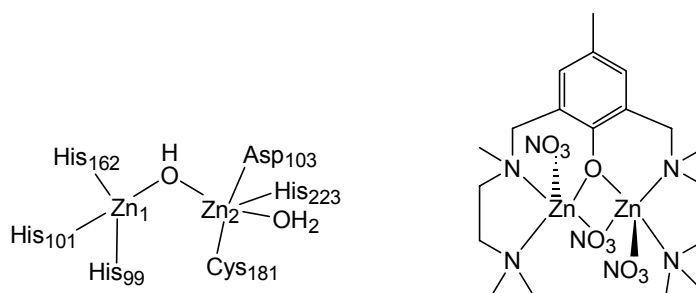


**Abb. 1.1:** Allgemeiner Aufbau eines zweikernigen Komplexes.

Zumeist liegt das Interesse an diesen Verbindungen darin begründet, daß die Eigenschaften der gekoppelten Systeme nicht gleich der Summe der Eigenschaften der einkernigen Analoga sind. Vielfach treten darüber hinaus neue Phänomene auf, die keine Entsprechung im Verhalten einkerniger Komplexe finden.

Viele bimetallische Komplexe eignen sich beispielsweise zum praktischen Studium magnetischer und elektronischer Austauschphänomene zwischen den beiden Metallzentren.<sup>[1, 2, 3, 4, 5]</sup> Andererseits kann die Anordnung der bimetallischen Einheit innerhalb eines Komplexes auch ein kooperatives Verhalten der beiden Metallzentren bezüglich der Aktivierung und Umsetzung von Substratmolekülen bewirken. So bedienen sich viele hocheffiziente biologische Systeme bimetallischer Anordnungen innerhalb ihres aktiven Zentrums. Redoxaktive Enzyme wie die Catechol-Oxidase (Cu/Cu), die Tyrosinase (Cu/Cu) aber auch hydrolytisch arbeitende Enzyme wie die Urease (Ni/Ni) oder Hydrolasen (Zn/Zn) bzw. Sauerstoff-transportierende Proteine wie Hämerythrin (Fe/Fe) und Hämocyanin (Cu/Cu) bedienen sich zweier Metallzentren.<sup>[6, 7, 8, 9]</sup> Die beiden Metallionen in den aktiven Zentren dieser Enzyme werden durch das Ligandengerüst - in diesem Fall die Proteinmatrix - auf einer Distanz gehalten, die zwar keine direkte Wechselwirkung zwischen den Metallzentren zuläßt, jedoch eine über Liganden vermittelte elektronische „Kommunikation“ und ein gemeinsames kooperatives Verhalten gegenüber Substratmolekülen. Der Abstand der beiden Metallzentren variiert in natürlichen Systemen zwischen 2.7 und 4.5 Å.<sup>[10]</sup>

Ein Schwerpunkt der Erforschung kooperativer Wechselwirkungen in bimetallic Systemen hat zum Ziel, ein besseres Verständnis der Reaktionsmechanismen dieser hocheffizienten Bimetall-Enzyme zu erhalten. So versucht man auf der Grundlage eines vereinfachten Komplexsystems die Funktionsweise innerhalb hochkomplexer Enzyme besser zu verstehen. Als Modelle für derartige, komplizierte Proteinsysteme dienen vergleichsweise einfache Komplexverbindungen. Dennoch gelingt es vielfach, die strukturellen Vorgaben aktiver Zentren von natürlichen Katalysatoren auf eine einfache biomimetische Modellverbindung zu übertragen. S. J. Lippard und Mitarbeitern gelang es beispielsweise, mittels eines geeigneten Liganden die Umgebung der beiden Metallzentren einer natürlichen  $\beta$ -Lactam-Hydrolase nachzubilden (Abb 1.2). Der bimetallic Zinkkomplex in Abb 1.2 zeigt, wie sein natürliches Vorbild, katalytische Aktivität, wenn auch mit geringerem Umsatz.<sup>[11]</sup>



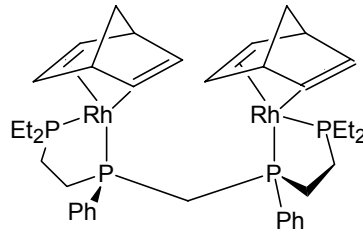
**Abb. 1.2:** Schematische Darstellung des aktiven Zentrums einer  $\beta$ -Lactam-Hydrolase (links) (*Bacillus fragilis*) im Vergleich zum Modellkomplex.<sup>[11]</sup>

Versuche, das natürliche bimetallic Konzept der Zweizentren-Katalyse auch auf synthetische Reaktionsprozesse zu übertragen sind in ersten Ansätzen erfolgreich.<sup>[12, 13, 14, 15]</sup>

Die Steuerung des Zusammenwirkens der beiden Metallzentren auf molekularer Ebene ist jedoch weitgehend unerforscht.

Das bimetallic Rhodium-Katalysatorsystem von G. G. Stanley *et al.* zeigt sich in der Hydroformylierung von Olefinen hinsichtlich seiner Aktivität und Selektivität den entsprechenden mononuklearen, industriell verwendeten, Komplexen ebenbürtig.<sup>[12, 16]</sup>

Der entscheidende Schritt des Katalysezyklus ist hier die intramolekulare Übertragung eines Hydrids von einem Rhodiumatom auf das andere.



**Abb. 1.3:** Bimetallischer Präkatalysator für Hydroformylierungsreaktionen.<sup>[16]</sup>

Erst durch das Zusammenwirken der beiden Metallzentren wird dieser Komplex zu einem äußerst effizientesten Katalysator, der mit den industriell eingesetzten Systemen konkurrieren kann.

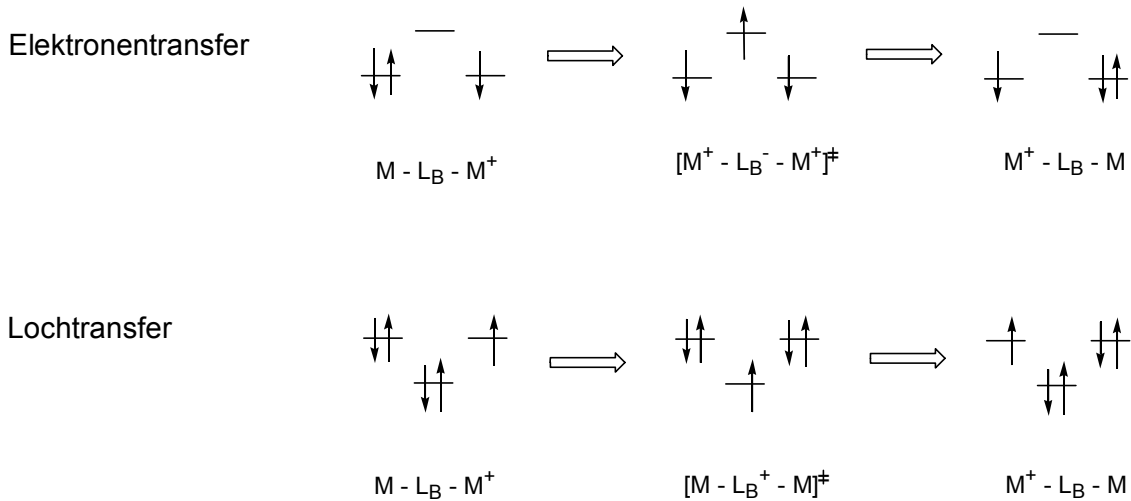
## 2 Kenntnisstand und Zielsetzungen

### 2.1 Gemischtvalente Komplexe und Elektronentransfer

Wie in der Einleitung erwähnt, eignen sich ligandverbrückte Bimetallkomplexe zum Studium von Austauschwechselwirkungen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden derartige elektronische Wechselwirkungen an einem neuartigen Bimetallkomplex untersucht.

Eine der ältesten, rein anorganischen, gemischtvalenten Verbindungen ist das Berliner bzw. Turnbolls Blau  $K[Fe^{II}Fe^{III}(CN)_6]$ , welches bereits im 18. Jahrhundert beschrieben wurde.<sup>[17]</sup> Die blaue Farbe entsteht durch den über die Cyanidliganden vermittelten MMCT-Übergang zwischen den Eisen(II)- und den Eisen(III)ionen. Im Vergleich zu dem farblosen  $K_2[Fe^{II}Fe^{II}(CN)_6]$  bzw. dem braunen  $[Fe^{III}Fe^{III}(CN)_6]$  mit jeweils isovalenten Metallzentren zeigt sich deutlich die „sichtbare“ Auswirkung dieser elektronischen „Kommunikation“ zwischen den beiden unterschiedlichen Metallzentren.

Als anschauliches Modell soll hier ein zweikerniger gemischtvalenter Komplex betrachtet werden, der aus einem Metallzentrum M und seinem ein-Elektronen-Oxidationsprodukt  $M^+$  aufgebaut ist. Die Wanderung eines Elektrons vom Metallzentrum M nach  $M^+$  erfolgt nach der Theorie des Superaustauschs nicht über eine direkte Metall-Metall-Wechselwirkung, sondern wird über den Brückenliganden vermittelt. Das Ausmaß dieser Wechselwirkung hängt stark von der Natur des Brückenliganden, der terminalen Liganden und natürlich von den beiden Metallzentren ab.<sup>[18]</sup> Zwei prinzipielle Mechanismen des Elektronenaustauschs sind möglich: a) *Elektronentransfer* über energetisch tiefliegende, unbesetzte Molekülorbitale (LUMOs) des verbrückenden Liganden oder: b) *Lochtransfer* über energetisch hochliegende, besetzte Molekülorbitale (HOMOs) des Brückenliganden. *Abb. 2.1.1* zeigt schematisch diese beiden möglichen Mechanismen.

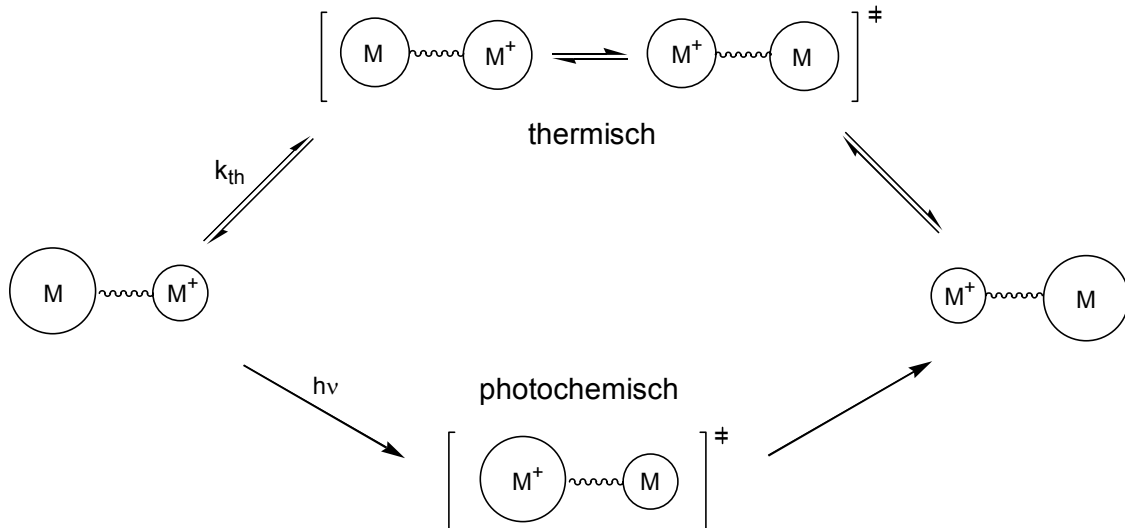


**Abb. 2.1.1:** Schematische Darstellung des Elektronenübergangs in gemischtvalenten Verbindungen.

In symmetrischen Systemen sind die Energien der beiden möglichen Elektronenverteilungen  $M-M^+$  und  $M^+-M$  entartet, die freie Energie für den Elektronentransferprozess ist  $\Delta G^0 = 0$ . Es existiert jedoch eine Aktivierungsbarriere  $\Delta G^\ddagger$ , deren Höhe von zwei Faktoren bestimmt wird. Zum einen von den unterschiedlichen Metall-Ligand-Bindungslängen und -Kraftkonstanten und zum anderen von einer unterschiedlichen Solvatation von  $M$  und  $M^+$ .<sup>[19]</sup> Abb. 2.1.2 gibt dies schematisch wieder. Die unterschiedlich großen Kreise um  $M$  und  $M^+$  symbolisieren die verschiedenen Koordinationssphären der beiden Metalle.

Der Elektronentransfer wird von einer Änderung der Kernkoordinaten begleitet und erfolgt im thermischen Fall (Abb. 2.1.2, oben) erst innerhalb eines aktivierten Komplexes, in dem die Metall-Ligand-Bindungslängen ausgeglichen sind, und zwischen den Gleichgewichtsgeometrien von  $M-L$  und  $M^+-L$  liegen. Nach dem Frank-Condon-Prinzip ist die Zeitskala der Kernbewegungen mit etwa  $10^{-13}$  s deutlich länger als die Elektronenbewegung mit  $>10^{-15}$  s. Würde ein spontaner Elektronentransfer, ein Übergang ohne eine vorherige Umgebungsnivellierung der beiden Metallzentren, stattfinden, so befände sich das entstehende Produkt in einem energiereicheren, schwingungsangeregten Zustand mit  $M^+$  in der Koordinationssphäre und den zugehörigen Bindungslängen für  $M$ , während  $M$  sich in der zu  $M^+$  gehörenden Umgebung befände.<sup>[19, 20]</sup>





**Abb. 2.1.2:** Thermischer und photochemischer Elektronentransfer in einem homodinuklearen, gemischtvalenten Komplex.

Die Übergangswahrscheinlichkeit innerhalb des aktivierten Komplexes wird durch den Adiabatizitätsfaktor  $\kappa$  charakterisiert. Ist  $\kappa = 1$ , so handelt es sich um einen adiabatischen, für  $\kappa < 1$  um einen diabatischen Fall.  $\kappa$  geht in die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante  $k_{th}$  des thermischen Elektronentransfers ein:

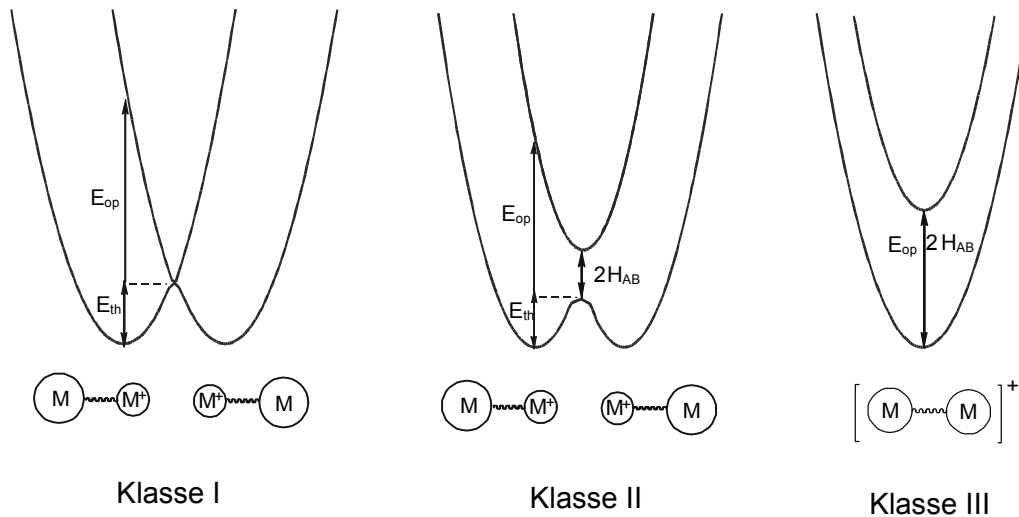
$$k_{th} = \kappa \nu_N \exp(-\Delta G_{th}^\ddagger / RT)$$

$$\nu_N = \text{Kernfrequenzfaktor}$$

**Gleichung 2.1.1:** Berechnung der Geschwindigkeitskonstante  $k_{th}$ .

Obwohl ein thermischer Elektronenübergang nicht ohne eine zuvorige Umordnung der Metallumgebungen stattfinden kann, ist dieser Weg photochemisch möglich (Abb. 2.1.2, unten). Hier entsteht das Produkt des Elektronentransfers in einem schwingungsangeregten Zustand, anschließend erfolgt langsame Relaxation der Kerne.

Die *Marcus*-Theorie beschreibt die Zusammenhänge zwischen thermisch und photochemisch induziertem Elektronentransfer.<sup>[21]</sup> Unter der Annahme, die beiden Potentialkurven von  $M-M^+$  und  $M^+-M$  könnten im Minimumsbereich durch Parabeln wiedergegeben werden, die aufgrund unterschiedlicher Kernkoordinaten horizontal, aber nicht vertikal gegeneinander verschoben sind, lassen sich einfache Zusammenhänge theoretisch herleiten (Abb. 2.1.3).



**Abb. 2.1.3:** Potentielle Energie vs. Kernkonfiguration für einen homodinuklearen gemischtvalenten Komplex.

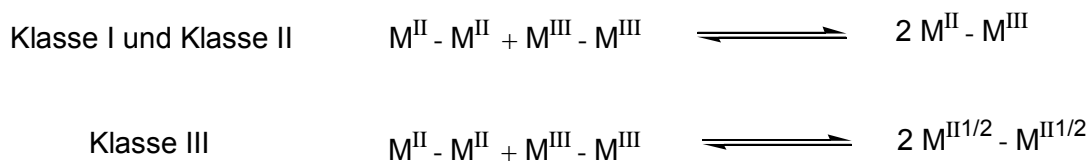
Die Potentialkurven werden im Kreuzungsbereich aufgespalten, wobei  $H_{AB}$ , die elektronische Kopplungskonstante, die Resonanzenergie zwischen den Zuständen ist. Beim thermischen Elektronentransfer bewegt sich das System auf der unteren Potentialkurve über die Aktivierungsbarriere  $E_{th}^\ddagger$  ( $E_{th}^\ddagger = \Delta G_{th}^\ddagger$ ) hinweg. Beim photochemischen Übergang findet hingegen ein senkrechter Übergang von der unteren zur oberen Potentialkurve statt. Ist  $E_{th}^\ddagger = \Delta G^\ddagger$  und  $H_{AB}$  sehr klein, so sind die Barrieren des thermischen und des photochemischen Übergangs einfach über den Faktor vier miteinander verknüpft:  $E_{op}^\ddagger = \lambda = 4 \Delta G_{th}^\ddagger$ .

*Robin* und *Day* haben anhand der Größe von  $H_{AB}$  gemischtvalente Systeme in drei Klassen eingeteilt.<sup>[19, 22]</sup> In Klasse I Komplexen ist die Wechselwirkung zwischen den beiden Metallzentren  $M$  und  $M^+$  so gering, daß die gemischtvalente Verbindung die Eigenschaften der isoliert betrachteten mononuklearen Komplexe mit  $M$  und  $M^+$  aufweist,  $H_{AB}$  ist hier folglich null (Abb. 2.1.3, links). In Klasse III Systemen ist die Wechselwirkung so stark ( $2 H_{AB} = E_{op}^\ddagger$ , Abb. 2.1.3, rechts), daß die physikalischen Eigenschaften des gemischtvalenten Systems  $[M-M]^+$  verschieden von denen der Komponenten  $M$  und  $M^+$  ist. Die beiden Metallzentren können in diesem Fall nicht unterschieden werden. Klasse II Verbindungen (Abb. 2.1.3, mitte) zeigen sowohl leicht gestörte Merkmale der einzelnen Komponenten  $M$  und  $M^+$ , als auch neuartige. So zeichnen sich die UV/Vis/NIR-Spektren gemischtvalenter Verbindungen der Klasse II und III im allgemeinen durch eine zusätzliche Lichtabsorption bei  $\lambda = E_{op}^\ddagger$  aus, welche üblicherweise im nahen Infrarotbereich des Spektrums zu erkennen ist. In Klasse II Komplexen führt diese Energieaufnahme zum Elektronentransfer zwischen den Metallzentren, man erkennt die sog. Inter-Valenz-Charge-Transfer-Bande (IVCT), während die Absorption in Verbindungen der Klasse III mit einem Elektronentransfer zwischen zwei

delokalisierten Zuständen assoziiert ist. In Verbindungen der Klasse I ist dieser photochemische Übergang verboten.<sup>[19, 23, 24]</sup>

In der theoretischen Behandlung des Elektronentransfers für Klasse II Systeme werden die inneren Koordinationssphären der Metallionen durch harmonische Oszillatoren angenähert und das umgebende Solvens vereinfacht als einheitliches dielektrisches Medium betrachtet. Hieraus erhält man die Beziehung zwischen der Energie  $\epsilon_{\max}$ , der Intensität  $\epsilon_{\max}$  und der Halbwertsbreite  $\Delta_{1/2}$  der IVCT-Bande, des Intermetallabstands R und der elektronischen Kopplungskonstante  $H_{AB}$ :  $H_{AB} = 2.05 \times 10^{-2} (\epsilon_{\max} \times \epsilon_{\max} \times \Delta_{1/2})^{1/2}/R$ . Im Regelfall läßt sich so aus den UV/Vis/NIR-spektroskopischen Daten die Größe der Resonanzenergie  $H_{AB}$  berechnen.<sup>[19]</sup>

Ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt bei der Betrachtung gemischtvalenter Komplexe betrifft ihre Stabilität gegenüber Disproportionierung in die isovalenten oxidierten und reduzierten Komplexe. Diese Komproportionierungsreaktion, als welche sich dieser Vorgang anschaulich darstellen läßt, ist in *Abb 2.1.4* schematisch dargestellt.<sup>[25]</sup>



**Abb. 2.1.4:** Komproportionierungsgleichgewicht am Beispiel einer  $M^{II} / M^{III}$ -Verbindung.

Der gemischtvalente Zustand kann nur dann existieren, wenn das Gleichgewicht auf der rechten Seite liegt. Die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion, die Komproportionierungskonstante  $K_{comp}$ , läßt sich aus elektrochemischen Gleichungen bestimmen. Aus  $\Delta G = nF\Delta E$  und mit  $\Delta G = -RT\ln K$  erhält man:

$$\ln K_{comp} = -nF\Delta E / RT \quad \text{mit } \Delta E = \text{Differenz zwischen zwei Redoxpotentialen [mV].}$$

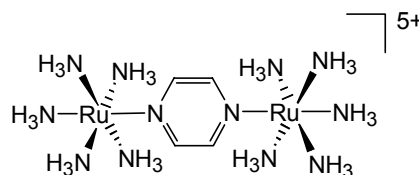
**Gleichung 2.1.2:** Berechnung der Komproportionierungskonstante  $K_{comp}$ .

Somit besteht auf der Grundlage cyclovoltametrischer Messungen des isovalenten reduzierten bzw. oxidierten Bimetallkomplexes die Möglichkeit, die entsprechende Komproportionierungskonstante  $K_{comp}$  für den gemischtvalenten Zustand dieser Verbindung zu berechnen. *Tabelle 2.1.1* faßt die charakteristischen Kriterien zusammen, nach denen üblicherweise eine Klassifizierung der gemischtvalenten Systeme erfolgt.<sup>[19]</sup>

**Tabelle 2.1.1:** Charakteristika gemischtvalenter Verbindungen.

	$2 H_{AB}$	therm. Prozeß	opt. Prozeß	Stabilität
<b>Klasse I</b>	$2 H_{AB} \approx 0$	$\kappa \ll 1$ verboten	$\varepsilon$ (IVCT) $\rightarrow 0$ verboten	$K_{\text{comp}} \approx 4$
<b>Klasse II</b>	$0 < 2 H_{AB} < E_{\text{op}}$	$\kappa \rightarrow 1$ erlaubt	IVCT-Bande erlaubt	$K_{\text{comp}} \approx 4 \cdot 10^3$
<b>Klasse III</b>	$2 H_{AB} \approx E_{\text{op}}$	-	CT-Bande	$K_{\text{comp}} > 10^3$

Das klassische Beispiel für die Anwendung dieser Theorien ist das *Creutz-Taube*-Ion, ein Pyrazin-verbrückter Diruthenium(II/III)-Komplex (Abb. 2.1.5).<sup>[4, 5]</sup>

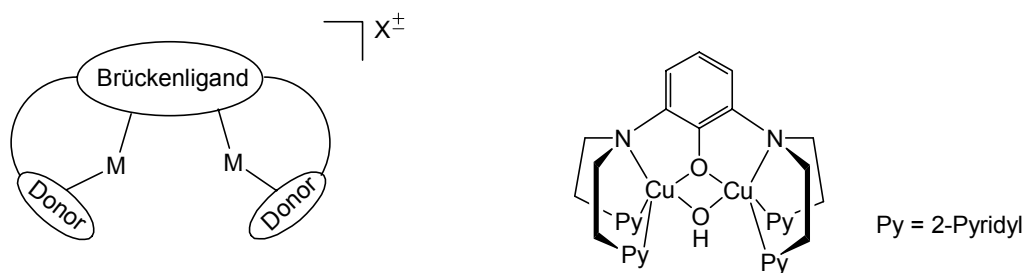

**Abb. 2.1.5:** Das *Creutz-Taube*-Ion.

Eine klare Zuordnung dieser gemischtvalenten Verbindung in eine der Klassen II oder III nach *Robin* und *Day* ist aufgrund der widersprüchlichen Aussagen verschiedener spektroskopischer Untersuchungsmethoden nicht möglich. Anhand der IVCT-Bande ( $\lambda_{\text{max}} = 1570 \text{ nm}$ ,  $\varepsilon_{\text{max}} = 5500 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Delta_{1/2} = 1200 \text{ cm}^{-1}$ ) läßt sich die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{th}}$  des Elektronentransfers zu  $3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  abschätzen. Das heißt der Elektronentransfer ist sehr schnell und die Aktivierungsbarriere niedrig. Aufgrund der relativ hohen Komproportionierungskonstante  $K_{\text{comp}} = 3 \times 10^6$  und den Meßergebnissen spektroskopischer Untersuchungen mit geringer Zeitauflösung wie NMR-Spektroskopie ( $\sim 10^{-6} \text{ s}$ ) ließe sich eine Einteilung des *Creutz-Taube*-Ions in die Klasse III vornehmen, da man das Bild einer vollständigen Delokalisierung des ungepaarten Elektrons erhält. Spektroskopische Untersuchungen mit einer höheren Zeitauflösung - wie ESR- ( $\sim 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ ) oder IR-Spektroskopie (etwa  $10^{-11}$ - $10^{-13} \text{ s}^{-1}$ ) - zeigen jedoch immer das Bild einer Verbindung mit lokalisiertem, ungepaarten Elektron. Das *Creutz-Taube*-Ion stellt somit einen Grenzfall zwischen Klasse II und Klasse III dar.<sup>[19]</sup>

Für die meisten untersuchten, gemischtvalenten Verbindungen lassen die experimentellen Daten eine einfache und eindeutige elektronische Beschreibung zu, wobei die Vorhersagen der *Marcus-Hush*-Theorie experimentelle Bestätigung finden.<sup>[18, 19, 26, 27]</sup> Gemischtvalente Komplexe besitzen als Modellsysteme von ein-Elektronentransfer-Reaktionen nach dem „inner-sphere“ Mechanismus (Innensphären-Elektronentransfer) Bedeutung. Bei diesem Reaktionstyp erfolgt der Elektronenaustausch unter Beteiligung bzw. eventuellem Austausch eines verbrückenden Liganden. Der Innensphären-Mechanismus wurde zuerst von *H. Taube* und Mitarbeitern an einem System substitutionsinert (low-spin)- $d^6$ - $\text{Co}^{\text{III}}$ - und  $d^3$ - $\text{Cr}^{\text{III}}$ -Komplexe in Kombination mit substitutionslabilen (high-spin)- $d^7$ - $\text{Co}^{\text{II}}$ - und (high-spin)- $d^4$ - $\text{Cr}^{\text{II}}$ -Komplexen nachgewiesen.<sup>[6, 28]</sup> Gemischtvalente Komplexe ermöglichen das direkte Studium von Elektronen-Austauschprozessen ohne Komplikationen durch Substitutions- oder Zerfallsreaktionen.

## 2.2 Pyrazolat als Brückenligand in Zweikernkomplexen

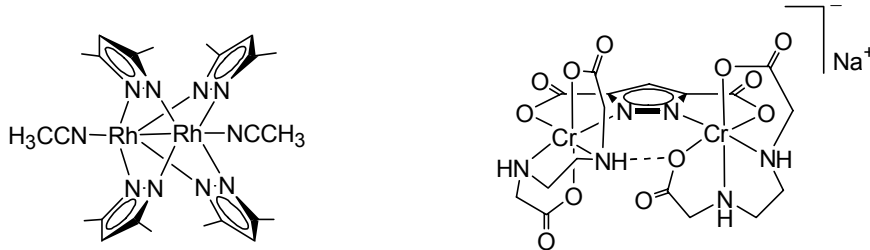
Als Liganden zum Aufbau zweikerniger Komplexe bieten sich generell solche Verbindungen an, die die Fähigkeit besitzen, die beiden Metallzentren miteinander zu verbrücken. Eine Verbrückung kann über ein gemeinsames Ligandfragment, welches beide Metallzentren koordiniert, erfolgen. Zusätzliche koordinierende Donoren an den Seitenarmen des Ligandgrundgerüsts stabilisieren die Zweikernkomplexe durch den Chelateffekt (*Abb. 2.2.1*). Gleichzeitig wird hierdurch die Bildung von Koordinationspolymeren verhindert.



**Abb. 2.2.1:** Allgemeiner Aufbau chelatstabilisierter Bimetallkomplexe (links) und ein Beispielkomplex von *K. D. Karlin et al.* (rechts).<sup>[29]</sup>

Heterozyklen mit benachbarten Donoratomen wie Phthalazine, Pyridazine, Triazole und Pyrazole stellen geeignete Brückenliganden in derartigen bimetalischen Komplexen dar. Fünfgliedrige, aromatische Stickstoff-Heterozyklen wie das Pyrazolat sind hierfür besonders gut geeignet, da sie zum einen über gute  $\pi$ -Donoreigenschaften verfügen und aufgrund ihres anionischen Charakters Metallkationen gut stabilisieren.<sup>[30, 31]</sup> Der Intermetallabstand in

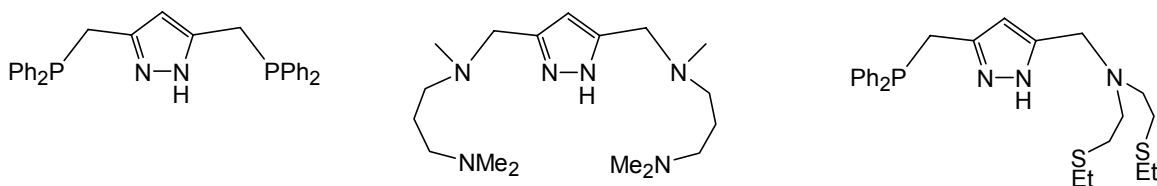
pyrazolatverbrückten Komplexen ist sehr unterschiedlich. Er bewegt sich, je nach System, im Bereich zwischen 2.35 Å (im Falle einer Rh-Rh Mehrfachbindung)<sup>[32]</sup> und 4.56 Å (in einem Chromkomplex)<sup>[33]</sup> (Abb. 2.2.2).



**Abb. 2.2.2:** Pyrazolatverbrückter Rhodiumkomplex<sup>[32]</sup> und Chromkomplex<sup>[33]</sup>.

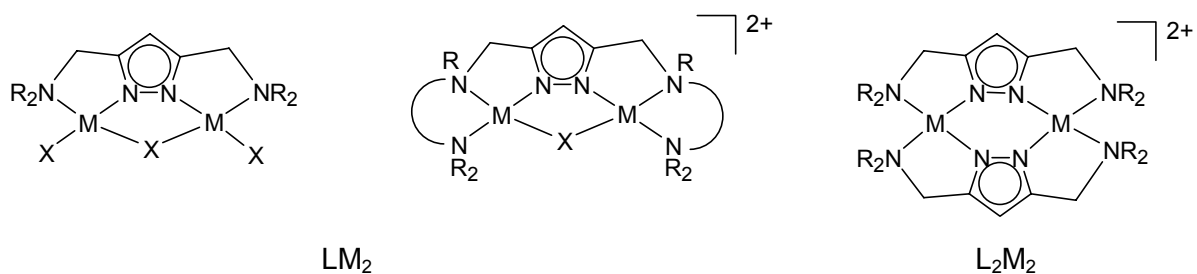
Die Fähigkeit unsubstituierter Pyrazolate, als Brückenligand in Mehrkernkomplexen zu fungieren, ist seit langem bekannt. Bereits 1889 wurde von *Bucher* das Silberpyrazolat<sup>[34]</sup> beschrieben, dessen Strukturaufklärung mehr als hundert Jahre später gelang.<sup>[35]</sup> Bei dieser Verbindung handelt es sich um ein Polymer, welches aus linear koordinierten Silber-Pyrazolat-Einheiten aufgebaut ist. Heute ist die Anzahl untersuchter und charakterisierter Zweikernkomplexe mit bis zu drei verbrückenden Pyrazolaten, aufgrund intensiver Arbeiten auf dem Gebiet bimetallischer Komplexe, sehr groß.<sup>[30, 31, 36]</sup>

Die zunehmende Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Zweikernkomplexe hat auch zur Entwicklung einer Vielzahl maßgeschneiderter Ligandsysteme auf Pyrazolatgrundlage geführt.<sup>[36]</sup> Hierbei sind die Pyrazolatliganden in 3,5-Stellung mit chelatisierenden Seitenarmen funktionalisiert (Abb.2.2.3). In der überwiegenden Mehrzahl der bislang bekannten Beispiele ist der Donor an den Chelatarmen Stickstoff.<sup>[37, 38, 39, 40, 41, 48 - 57]</sup> Es gibt jedoch auch Beispiele, in denen Phosphor<sup>[42, 43]</sup>, Sauerstoff<sup>[44, 45, 46]</sup> und Schwefel<sup>[47]</sup> als koordinierende Heteroatome eingesetzt werden. Aufgrund ihrer einfacheren Zugänglichkeit sind die meisten dieser Verbindungen symmetrisch aufgebaut. Es gibt jedoch auch wenige Beispiele für unsymmetrische Ligandsysteme,<sup>[48, 49, 50, 52]</sup> die verschiedene Donoratomen in den beiden Koordinationskompartimenten aufweisen (Abb.2.2.3).



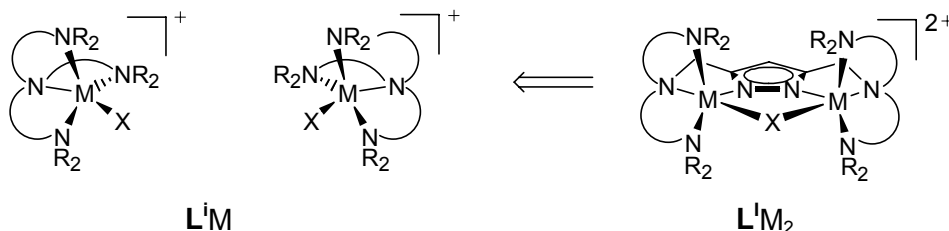
**Abb. 2.2.3:** Beispiele für mehrzählige 3,5-substituierte Pyrazolliganden.<sup>[42, 51, 52]</sup>

Aufgrund der Variationsmöglichkeiten der chelatisierenden Seitenarme lassen sich so Komplexe mit unterschiedlichen Ligand : Metallionen Verhältnissen darstellen. Komplexe des Typs  $LM_2$  (Abb. 2.2.4) mit einer Ligand : Metall Stöchiometrie 1 : 2 erhält man, wenn sterisch anspruchsvolle Substituenten R an den Donoratomen der Chelateinheiten bzw. eine große Anzahl von Donoratomen in den Chelatkompartimenten die Koordination eines zweiten Pyrazolatliganden verhindern. In den so erhaltenen Komplexen vom Typ  $LM_2$  wird als zweiter Brückenligand meist ein kleiner, anionischer Coligand in den Komplex eingebaut. Sind die sterischen Anforderungen der Substituenten R gering, so ist die Koordination einer zweiten Pyrazolateinheit im verbrückenden Modus bevorzugt und man erhält einen Komplex des Typs  $L_2M_2$  (Abb. 2.2.4).<sup>[30, 36]</sup>



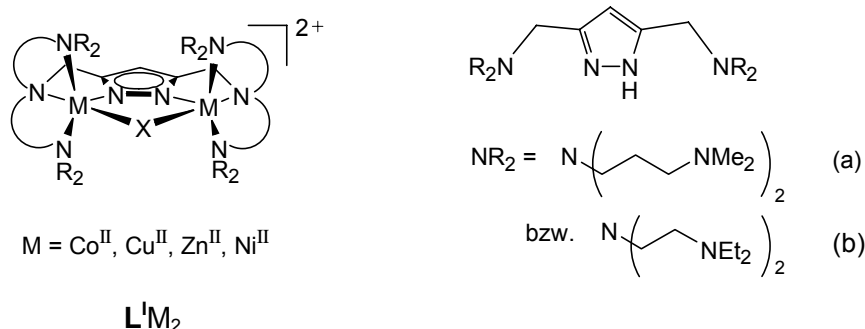
**Abb. 2.2.4:** Schematische Darstellung von Komplexen der Typs  $LM_2$  und  $L_2M_2$  (für zweiwertige Metallzentren  $M^{2+}$ ,  $X = \text{Halogenid}$ ).

Die in Abb. 2.2.5 gezeigten Komplexsysteme vom Typ  $L^iM_2$ , die sich als zwei gekoppelte Einheiten von Komplexen des „Tran“-Typs [Tris(aminoalkyl)amin]  $L^iM$  auffassen lassen, sind zum Aufbau von  $LM_2$  Komplexen gut geeignet.<sup>[51]</sup> Die beiden Metallzentren befinden sich hier in unmittelbarer Nachbarschaft und vermögen so innerhalb der präorganisierten bimetallichen Tasche zwischen ihnen ein weiteres Molekül - einen zusätzlichen Coliganden X, wie beispielsweise ein Halogenid, ein Hydroxid- oder ein Substratmolekül - zu binden.



**Abb. 2.2.5:** Pyrazolat-basierte bimetalliche Variante  $L^iM_2$  von mononuklearen „Tran“-Komplexen  $L^iM$ .<sup>[51]</sup>

Abb. 2.2.6 zeigt Komplexe  $L^1M_2$  zweier Ligandsysteme (a) und (b) aus vorangegangenen Arbeiten. Die Nickelkomplexe  $L^1Ni_2$  sind Modellverbindungen zur Untersuchung und Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Harnstoffhydrolyse durch das natürliche Enzym Urease.<sup>[53, 54, 55, 56, 57]</sup> Die redoxaktiven Kupferkomplexe  $L^1Cu_2$  hingegen katalysieren die Oxidation von Brenzcatechin mit Sauerstoff und stellen somit Modelle für das Enzym Catechol-Oxidase dar.<sup>[58]</sup> Mit den Zinkkomplexen  $L^1Zn_2$  werden Versuche unternommen, den Reaktionsmechanismus hydrolytisch wirkender Metalloenzyme zu studieren.<sup>[59]</sup>



**Abb. 2.2.6:** Bimetallische Komplexe  $L^1M_2$  auf Pyrazolatbasis mit unterschiedlichen chelatisierenden Seitenarmen.

Bei pyrazolatverbrückten Komplexen des Typs  $L^1M_2$  besteht die Möglichkeit, den Intermetallabstand durch die Auswahl geeigneter chelatisierender Substituenten gezielt zu variieren. Beispielsweise beträgt im Cobaltkomplex  $L^1Co_2$  mit den längeren C<sub>3</sub>-Seitenarmen (a) der Metall-Metallabstand etwa 3.57 Å, verglichen mit dem deutlich größeren Abstand von 3.93 Å im Komplex des Liganden mit den kürzeren C<sub>2</sub>-Seitenarmen (b). Beim letzteren werden die beiden koordinierten Metalle durch die kurzen Alkylketten an den chelatisierenden Seitenarmen voneinander weggezogen und die koordinierten Metallionen befinden sich dadurch in einem größeren Abstand zueinander.<sup>[55, 60]</sup>

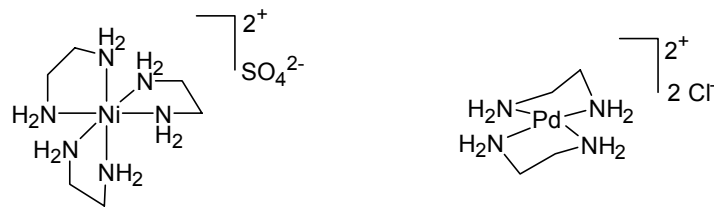
Da die katalytische Aktivität der Komplexe des Typs  $L^1M_2$  von dem kooperativen Wirken der beiden Metallzentren abhängt, ist der Abstand zwischen diesen beiden ein entscheidender Faktor. Durch Variation der chelatisierenden Seitenarme kann der Intermetallabstand gezielt eingestellt werden. Somit sind Untersuchungen von Auswirkungen kleiner Veränderungen an der bimetallichen Tasche des Komplexes, das heißt Änderungen an dessen aktivem Zentrum, gezielt möglich.



## 2.3 Zielsetzung der Arbeit

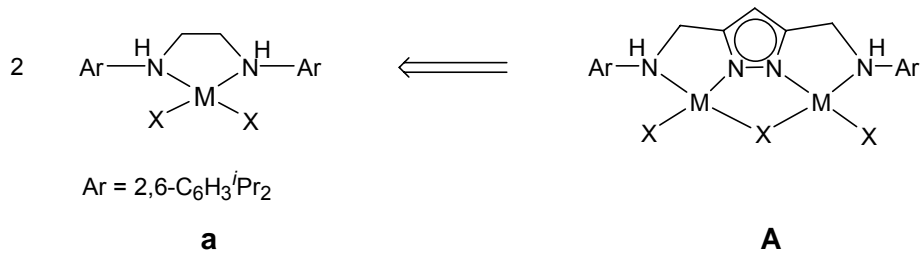
Die Verbrückung mononuklearer Komplexeinheiten mittels einer Pyrazolatbrücke zu einem bimetallic System ist eine erfolgversprechende Möglichkeit zur Darstellung präorganisierter Bimetallkomplexe. Die Zielsetzung dieser Arbeit ist die Übertragung des Konzepts der Pyrazolverbrückung auf verschiedenartige einkernige Komplexe, um auf diese Weise zu deren zweikernigen Analoga zu gelangen.

Ein einfacher, chelatisierender Ligand zur Komplexsynthese ist Ethylendiamin. Dieses  $\alpha$ -Diaminsystem verwendete bereits im 19. Jahrhundert A. Werner zur Darstellung von Chelatkomplexen und zum Beweis seiner Koordinationstheorie. Heute sind aufgrund intensiver Forschung eine Vielzahl von Komplexen des Ethylendiamins und dessen Derivaten bekannt.<sup>[61, 62]</sup>



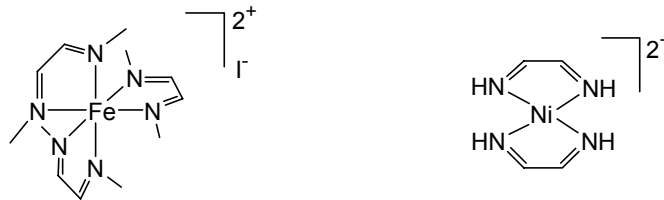
**Abb. 2.3.1:** Nickel(II)- und Palladium(II)-Ethylenediaminkomplex.<sup>[63, 64]</sup>

Vielfach koordinieren mehrere Ethylendiamin-Liganden das Metallzentrum. Beispielsweise sind entsprechende Nickelkomplexe meist oktaedrisch koordiniert, die Palladiumkomplexe zumeist quadratisch-planar (Abb. 2.3.1). Neuere Arbeiten beschäftigen sich mit den Eigenschaften einkerniger  $\alpha$ -Diaminsysteme mit sterisch anspruchsvollen Arylsubstituenten an den Stickstoffdonoratomen, welche die Koordination mehrere Diamin-Chelatliganden verhindern. Ein Beispiel hierfür ist das  $\alpha$ -Diaminkomplexsystem **a** mit sperrigen 2,6-Di-*iso*-propylphenyl-Substituenten. Der durch Halogenidabstraktion mittels Na[B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] aus **a** darstellbare kationische Nickelkomplex ist zur Oligomerisierung von Ethen fähig.<sup>[65]</sup> Analog der „Tran“-Komplexe aus Abb.2.2.5 ist hier die formale Verknüpfung zweier mononuklearer Bauelemente **a** über eine Pyrazolatbrücke zum Bimetallkomplex **A** denkbar (Abb. 2.3.2).



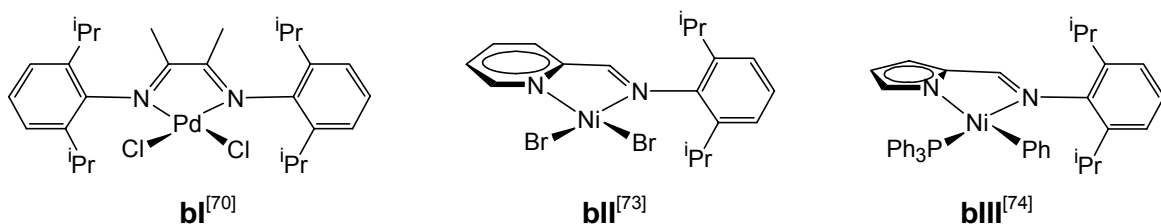
**Abb. 2.3.2:** Pyrazolat-basierte bimetallische Variante **A** eines  $\alpha$ -Diaminkomplexes **a**.<sup>[65]</sup>

Ligandsysteme mit wesentlich besseren Koordinationseigenschaften stellen  $\alpha$ -Diiminchelatligen dar. Ihre Koordinationschemie ist gleichfalls seit langem gut erforscht.<sup>[66]</sup>



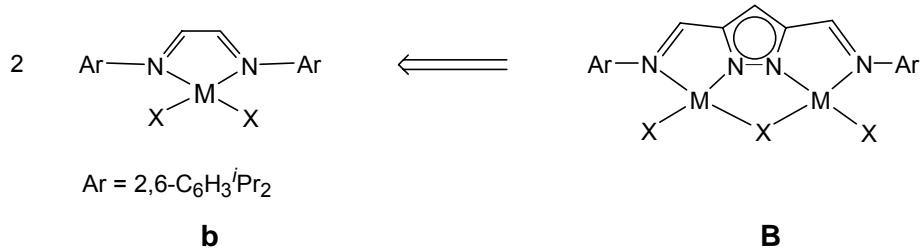
**Abb. 2.3.3:** Eisen(II)- und Nickel(II)- $\alpha$ -Diiminchelatkomplexe.<sup>[67, 68]</sup>

Wie *Abb. 2.3.3* zeigt, ist bei einfachen  $\alpha$ -Diiminchelatliganden die Bildung von Komplexen möglich, bei denen mehrere  $\alpha$ -Diimin-Ligandmoleküle an das Zentralmetall koordinieren. Neue Impulse erbrachten hier die Arbeiten von *M. Brookhart* und Mitarbeitern. Durch die Anbringung sterisch anspruchsvoller Arylsubstituenten an die Stickstoffdonoratome kann die Koordination eines zweiten  $\alpha$ -Diiminliganden verhindert werden. In diesen - auf Arbeiten von *M. Brookhart et al.* basierenden -  $\alpha$ -Diiminkomplexen **b** befinden sich die Metallionen in einer, durch die großen Arylsubstituenten, derart abgeschirmten Umgebung, daß ein Einsatz der Komplexe als Präkatalysatoren bei der Polymerisation von Ethylen und  $\alpha$ -Olefinen möglich ist (*Abb. 2.3.4*).<sup>[69, 70, 71, 72]</sup> Katalytisch aktive, kationische Komplexe werden durch Einwirkung geeigneter lewisaurer Cokatalysatoren generiert.



**Abb. 2.3.4:** Variierte, einkernige  $\alpha$ -Diiminkomplexe.

In Abb. 2.3.5 ist die Zielsetzung, die Darstellung einer bimetallichen Variante **B** des Pyridinylimin-Komplexes **bII** bzw. des Pyrolylimin-Komplexes **bIII**, skizziert. Deutlich ist die Analogie der pyrazolatverbrückten, dimeren Einheit zu den mononuklearen Vorbildern zu erkennen.

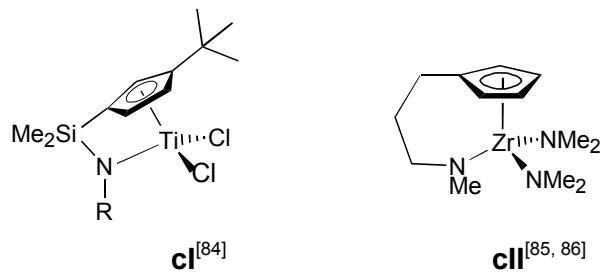


**Abb. 2.3.5:** Pyrazolat-basierte bimetalliche Variante **B** einkerniger  $\alpha$ -Diiminokomplexe **b**.

Die einkernigen Nicht-Metalloccen-katalysatoren des Typs **a** und **b** haben in den letzten Jahren eine zunehmende Bedeutung als Präkatalysator in der homogenkatalysierten Olefinpolymerisation gewonnen. Diese neuen Katalysator-Vorstufen ermöglichen auch den Einsatz von Übergangsmetallen wie beispielsweise Palladium, welches bis vor kurzem als ungeeignet zur Darstellung von Polymerisationskatalysatoren galt. Hieraus resultiert eine einfachere Darstellung und Handhabung der Katalysatorvorstufen, verglichen mit den bisher üblichen, oxophilen, frühen Übergangsmetallen wie Titan oder Zirconium.<sup>[75, 76, 77, 78]</sup>

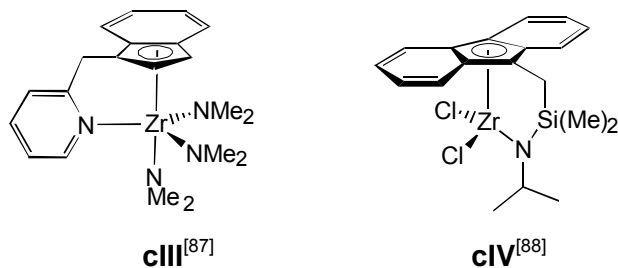
Ein weiteres, derzeit gut untersuchtes, Feld stellen mononukleare donorfunktionalisierte Cp-Liganden und deren Komplexe dar. Diese Komplexe leiten sich formal von den von *H. H. Brintzinger et al.* entwickelten und untersuchten *ansa*-Metallocenen<sup>[79,80]</sup> ab, bei denen eine hemilabile Amino- bzw. Amidofunktionalität den zweiten Cyclopentadienylring ersetzt. Derartige Halbmetallocen-Hybride stellen unter anderem ebenfalls hochaktive Präkatalysatoren in der homogenen Olefinpolymerisation dar. Entwickelt wurden diese Katalysatorsysteme mit „eingeschränkter Geometrie“ („constrained geometry catalysts“) von Dow und Exxon und haben seit 1992 technische Anwendung erreicht. Die Katalysatoren dieser Firmen zeichnen sich unter anderem dadurch aus, daß sie in der Lage sind, eine Vielzahl von Comonomeren in Polyolefine einbauen zu können. Auf diese Weise können die Eigenschaften der Produkte gezielter als bei anderen Polymerisationsverfahren gesteuert werden. Zahlreiche Modifikationsmöglichkeiten machen diese Halbsandwichkomplexe zu hochinteressanten Studienobjekten, vor allem hinsichtlich einer Prozessoptimierung. Durch Änderung der Brückenlänge zwischen Cp-Ring und Donoratom, des Substituenten R am Stickstoffdonor, sowie des zentralen Metallions ergeben sich zahlreiche Möglichkeiten zur Feinabstimmung der Aktivität und Selektivität der Katalysatoren.<sup>[81, 82, 83]</sup> Die Komplexe des

Typs **cI**<sup>[84]</sup> und **cII**<sup>[85,86]</sup> stellen zwei der zahllosen Varianten bei der Erforschung der Koordinations- und Katalysechemie dieser Systeme dar.



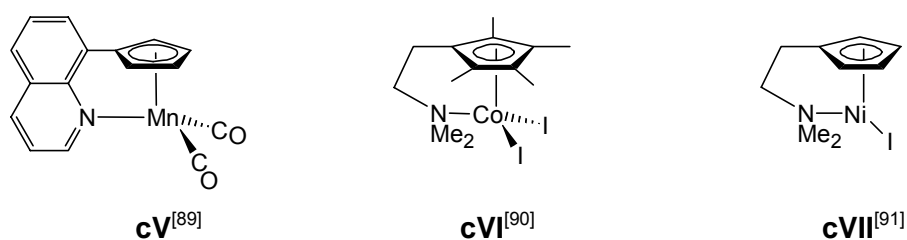
**Abb. 2.3.6:** Amido-Cyclopentadienyl Komplexe früher Übergangsmetalle.

Neben der Verwendung von Cyclopentadien als Ligand bieten sich auch dessen Derivate mit annellierten Benzolringen, Inden und Fluoren, an. Hieraus resultieren Komplexe wie **cIII**<sup>[87]</sup> oder **cIV**<sup>[88]</sup>. Die Verwendung benzoannellierter Cyclopentadienderivate bildet eine weitere Möglichkeit, die Aktivität und Selektivität entsprechender Katalysatorsysteme zu beeinflussen. Durch die aufgezeigten Variationsmöglichkeiten ist es möglich, den für das Substrat am Metallzentrum zur Verfügung stehenden Koordinationsraum zu definieren, um so auch Einfluß auf die Morphologie des Produkts nehmen zu können.



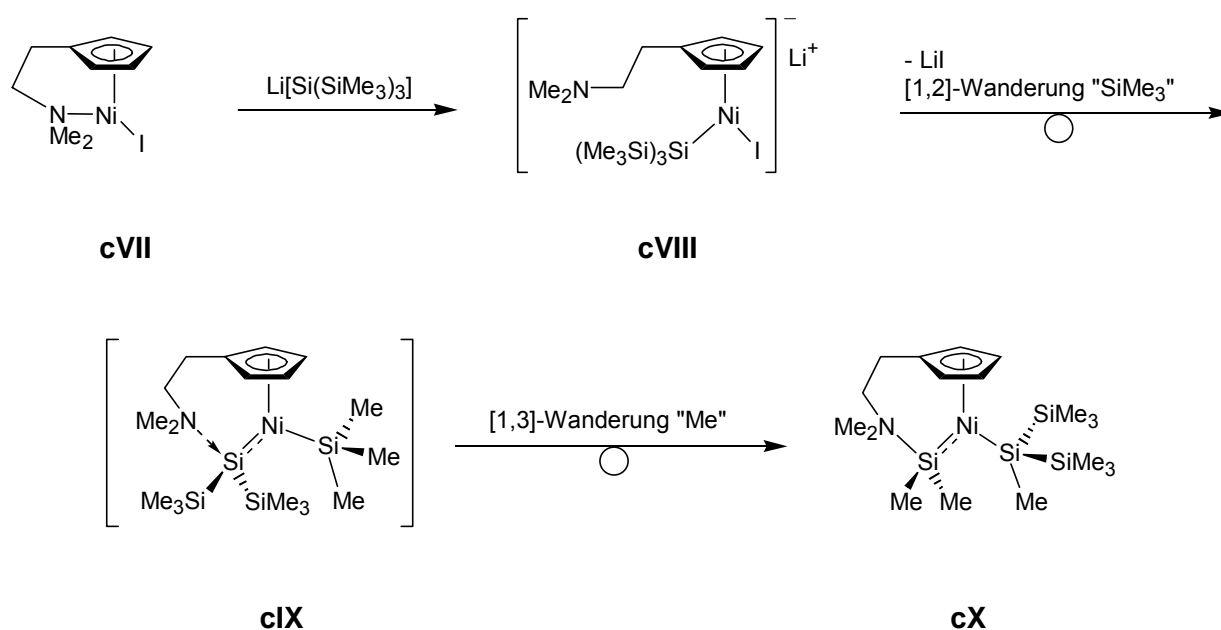
**Abb. 2.3.7:** Indenyl bzw. -Fluorenyl Komplexe mit Amino- bzw. Amidodonoren.

Interessant sind neben den donorsubstituierten Metallocenkomplexen früher Übergangsmetalle, die hinsichtlich ihres Einsatzes als Polymerisationskatalysatoren eine große Bedeutung besitzen, auch die entsprechenden Komplexe später Übergangsmetalle. Komplexe des Typs **cV**<sup>[89]</sup>, **cVI**<sup>[90]</sup> oder **cVII**<sup>[91]</sup>, mit denen eine umfangreiche Koordinationschemie in der Entwicklung begriffen ist, geben hiervon ein Beispiel.<sup>[89, 92]</sup>



**Abb. 2.3.8:** Amino-Cyclopentadienyl Komplexe später Übergangsmetalle

Die Wirkungsweise eines hemilabil gebundenen Donorsubstituenten beschränkt sich nicht nur auf die Vermeidung bimolekularer Aggregation aktiver, ungesättigter Metallzentren. Donorsubstituenten sind ebenso befähigt, wie unlängst von *R. A. Fischer et al.*<sup>[91, 93]</sup> gezeigt, hochreaktive Intermediate zu stabilisieren.

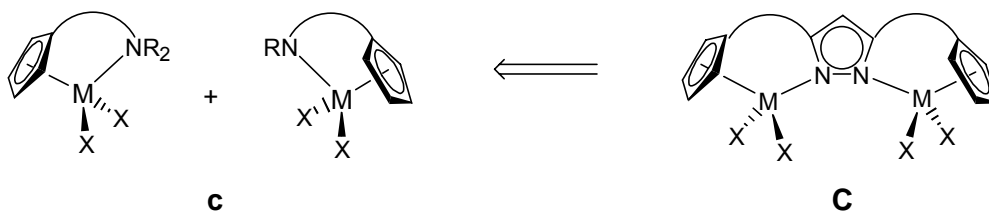


**Schema 2.3.1:** Hypothetischer Mechanismus der Bildung von **cX** nach *R. A. Fischer et al.*<sup>[91]</sup>

Durch Umsetzung von **cVII** mit  $\text{Li}[\text{Si}(\text{SiMe}_3)_3]$  gelang es *R. A. Fischer* und Mitarbeitern den Silandiyl(silyl)-Nickelkomplex **cX** darzustellen, der durch intramolekulare Koordination des Aminoethylsubstituenten stabilisiert ist. *Fischer et al.* postulieren die Bildung von **cX** über die nicht isolierten Intermediate **cVIII** und **cIX**. Zunächst bildet sich aus **cVIII** durch Eliminierung von Lithiumjodid und [1,2]-Wanderung einer Trimethylsilyl-Gruppe der Komplex **cIX**. Das elektrophile Silandiylzentrum des hochreaktiven Intermediats **cIX** wird durch intramolekulare Basenkoordination des Donorseitenarmes stabilisiert. Die [1,3]-sigmatrope Verschiebung einer Methylgruppe der Trimethylsilyl-Einheit auf das Silandiylzentrum führt zu

der sterisch günstigeren Situation in **cX**. Die gebildete Dimethylsilandiyl-Einheit wird hierbei durch intramolekulare Adduktbildung abgefangen.<sup>[91]</sup>

Eine Donorseitenkette ist auch geeignet - wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt - die Verknüpfung zweier Cyclopentadienylmetallfragmente zu ermöglichen. Hier wird ebenfalls das Konzept der formalen Verknüpfung zweier mononuklearer Komplexeinheiten mittels einer Pyrazolatbrücke zur Darstellung bimettallischer Halbsandwich-Komplexe angewendet. Vorteil einer Verknüpfung zweier Cyclopentadienylmetall-Einheiten über eine Pyrazolatbrücke ist - im Gegensatz zu bekannten, gekoppelten Cyclopentadienylsystemen ohne Amido- bzw. Amindonor<sup>[94]</sup> - das starre Grundgerüst des Heterozyklus mit den beiden potentiellen Donoratomen. Durch diese Anordnung sollte eine Verdrehung der Cyclopentadienylmetall-Substituenten stark eingeschränkt sein. Die Komplexe des Typs **C** lassen sich als dinukleare Varianten der vorgestellten, einkernigen Systeme **cl** - **cVII** mit Amid- bzw. Amindonor ansehen.



**Abb. 2.3.9:** Pyrazolat-basierte bimettallische Variante **C** donorfunktionalisierter, einkerniger Halbsandwichkomplexe **c**.

Vorstellbar ist bei allen bimettallischen Komplexen des Typs **A**, **B** und **C**, daß Substratmoleküle in der bimettallischen Reaktionstasche des „aktiven Zentrums“ gebunden werden, welche in einer katalytischen Folgereaktion durch ein gemeinsames kooperatives Verhalten der beiden Metallzentren umgesetzt werden.<sup>[59, 55, 95, 96, 97]</sup>

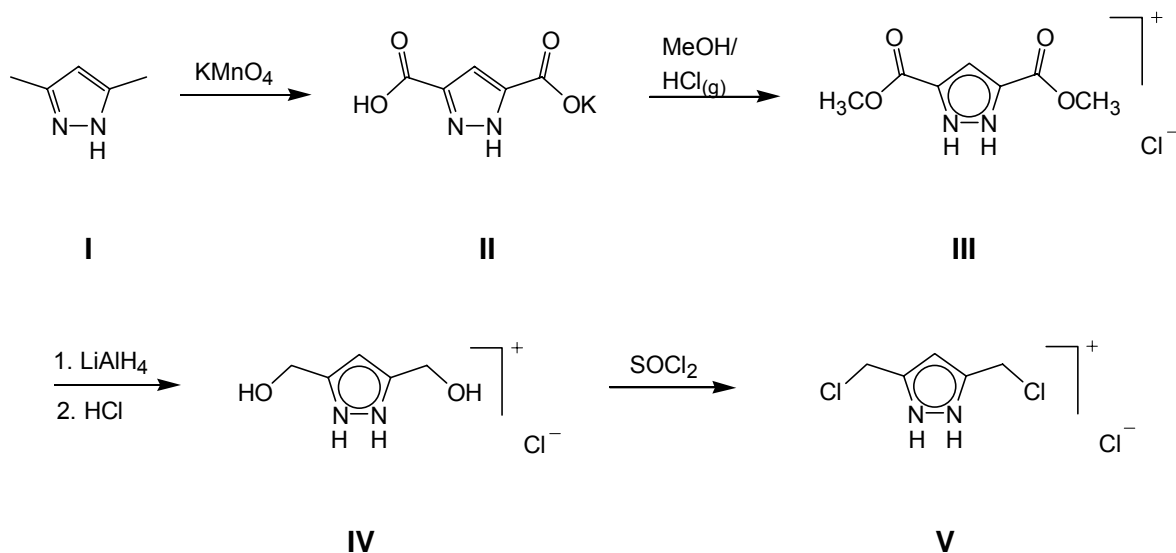
In der vorliegenden Arbeit wird die Darstellung geeigneter Ligandsysteme zur Synthese der neuartigen Bimettallkomplexe des Typs **A**, **B** und **C** sowie die Untersuchung des Koordinationsverhaltens der Ligandsysteme und die physikalisch-chemischen Eigenschaften der neuen Komplexe beschrieben.

### 3 Diskussion der Ergebnisse

#### 3.1 Funktionalisierung des Pyrazolgrundgerüsts

Zur Darstellung mehrzähliger Pyrazolatliganden benötigt man in 3,5-Position geeignet substituierte Pyrazolderivate, um koordinierende Seitenarme an die verbrückende Pyrazolateinheit anzubringen. Dieser Teil der vorliegenden Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung neuer, leicht zugänglicher Bausteine zur Darstellung von Liganden zur Synthese der angestrebten Komplexsysteme des Typs **A**, **B** und **C**.

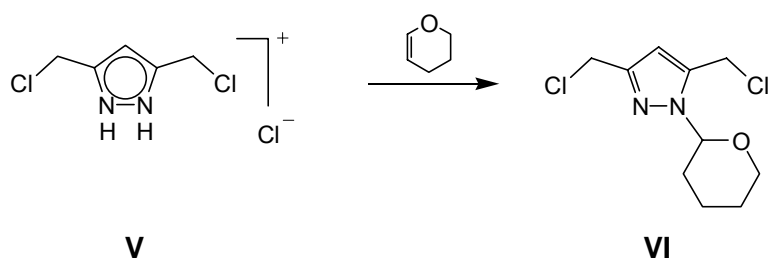
Viele Synthesen der Komplexsysteme des Typs **A** und **B** lassen sich ausgehend von 3,5-Bis(chlormethyl)-1H-pyrazol Hydrochlorid **V** ausarbeiten. Die Synthese von **V** erfolgt nach der von *B. Bosnich et al.*<sup>[42]</sup> beschriebenen Route (*Schema 3.1.1*). Nach der Oxidation von **I** mit Kaliumpermanganat wird das Monokaliumsalz **II** der entstehenden Säure mit Methanol verestert. Der Ester **III** wird isoliert und anschließend mit Lithiumaluminiumhydrid zum Alkohol **IV** reduziert. Nach Chlorierung mit Thionylchlorid erhält man **V**. Die Vielzahl der in *Schema 3.1.1* dargestellten, verschiedenartig funktionalisierten Pyrazolderivate ermöglicht den Rückgriff auf eine große Anzahl potentieller Edukte zur Synthese von Grundbausteinen für verschiedenartiger Ligandsysteme.



**Schema 3.1.1:** Synthese von **V** nach *B. Bosnich et al.*<sup>[42]</sup>

Ein genereller Einsatz von **V** zur Ligandsynthese ist aufgrund des aciden Protons am Pyrazol nicht möglich. Die Umsetzung von **V** mit stark basischen oder anionischen Nukleophilen zur Substitution der Halogenatome führt oftmals zu unerwünschten polymeren Nebenprodukten. Diese entstehen in einer intermolekularen Substitution der Chloratome durch das, in

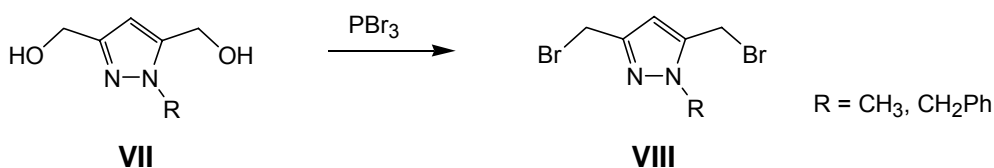
Anwesenheit basischer Agenzien, gebildete Pyrazolat. Die säurelabile THP-Gruppe, die bereits in der Triazol-Chemie erfolgreich eingesetzt wird, stellt auch eine geeignete Schutzgruppe für die NH-Funktion in Pyrazolderivaten dar.<sup>[98, 99]</sup> Das THP-geschützte Pyrazolderivat **VI** kann leicht durch Umsetzung von **V** mit DHP erhalten werden.<sup>[98]</sup> Die THP-Gruppe kann nach erfolgter Reaktion säurekatalytisch abgespalten werden. Ihre Verwendung ist allgemein für alle anderen bisher verwendeten Pyrazolderivate möglich.<sup>[100]</sup>



**Schema 3.1.2:** Synthese des THP-geschützten Pyrazolderivats **VI** aus **V**.

Im Zuge dieser Arbeiten stellte sich heraus, daß das Dichlorderivat **VI** nicht in allen Fällen reaktiv genug ist, um mit schwachen Nukleophilen vollständig zu reagieren. Hierbei entsteht lediglich, sofern überhaupt eine Reaktion erfolgt, nur das monosubstituierte Produkt.

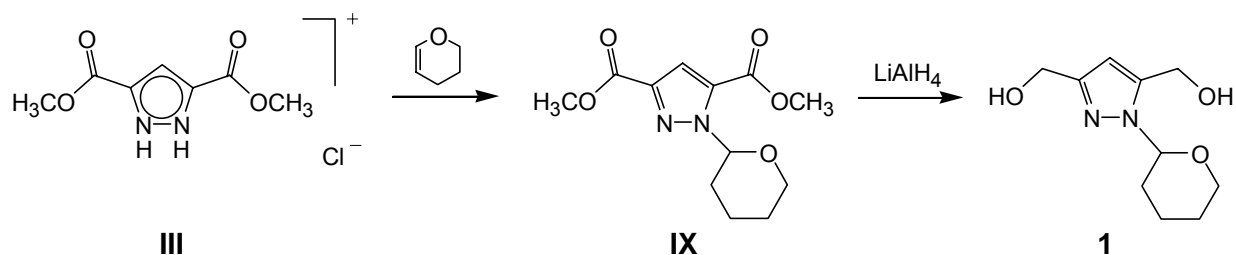
Die analoge, reaktivere Dibromverbindung sollte daher ein geeigneteres Ausgangsmaterial darstellen. In der Literatur sind Versuche zur Darstellung von 3,5-Bis(brommethyl)-1H-pyrazol beschrieben. Ihr Scheitern wird auf die hohe Reaktivität dieser Verbindung zurückgeführt. Lediglich die N-alkylierten Produkte **VIII** konnten durch Bromierung des N-alkylierten Alkohols **VII** mit  $\text{PBr}_3$  dargestellt werden.<sup>[101, 102]</sup>



**Schema 3.1.3:** Synthese von 1-Alkyl-3,5-bis(bromomethyl)-1H-pyrazol **VIII**.<sup>[101, 102]</sup>

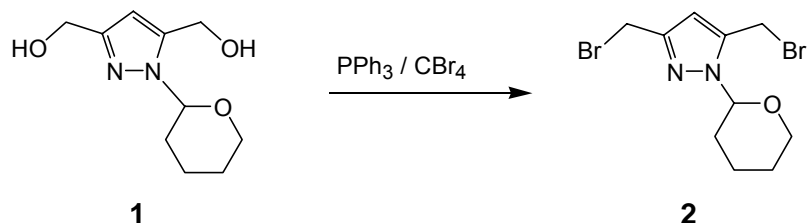
Auch die Verwendung des THP-geschützten Alkohols **1**, der sich einfach aus der Reduktion des geschützten Diesters **IX**<sup>[100]</sup> mit  $\text{LiAlH}_4$  darstellen läßt, führt in der Umsetzung mit  $\text{PBr}_3$  nicht zum gewünschten Erfolg. Spuren entstehender Bromwasserstoffsäure führen zur Abspaltung der säurelabilen Schutzgruppe und damit, durch Freisetzung der nukleophilen NH-Funktion des Pyrazols, zu intermolekularen Substitutionsreaktionen.





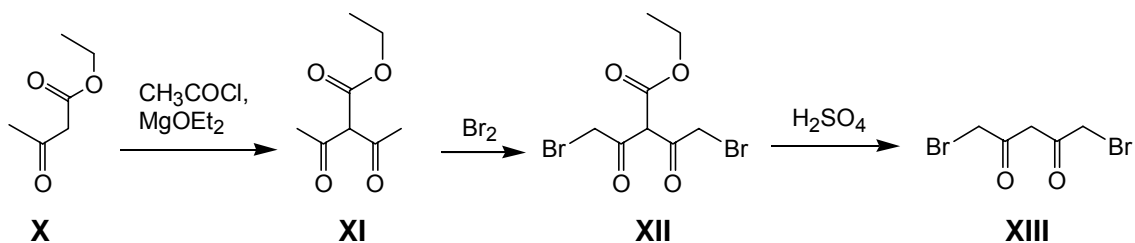
**Schema 3.1.4:** Synthese des THP-geschützten Diols **1**.

Eine Lösung des Problems schien die Bromierung des THP-geschützten Alkohols **1** zur Dibromverbindung **2** mittels Tetrabrommethan und Triphenylphosphan in einer *Appel-Reaktion*.<sup>[103, 104, 105]</sup> Die Ausbeute war hier jedoch mit 17% sehr gering und die Abtrennung des verbliebenen Edukts und des Triphenylphosphinoxids erwies sich als sehr aufwendig.



**Schema 3.1.5:** Synthese von **2** mittels einer *Appel-Reaktion*.

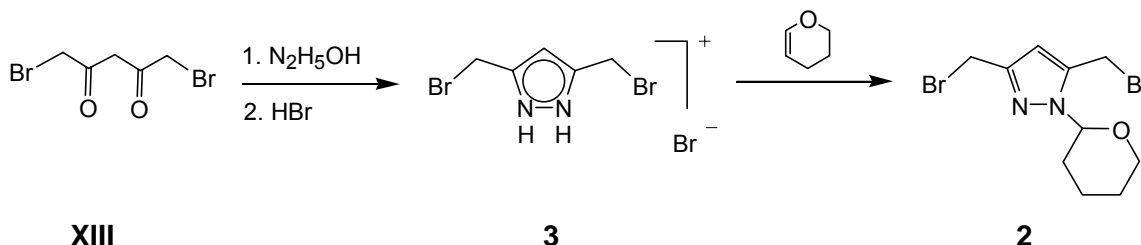
Ausgehend von 1,5-Dibromacetylaceton **XIII** wurde eine neue Synthese-Strategie ausgearbeitet. **XIII** ist in drei Synthesestufen aus Acetessigester **X** zugänglich. **X** wird unter Basenkatalyse zum Diacetessigester **XI**<sup>[106]</sup> umgesetzt, anschließend erfolgt Bromierung zum 2,2-Bis(bromacetyl)essigsäureethylester **XII**<sup>[107]</sup>. Nach Esterspaltung und Decarboxylierung mit konz. Schwefelsäure kann **XIII**<sup>[108]</sup> in guten Ausbeuten isoliert werden.



**Schema 3.1.6:** Synthese von **XIII** nach T Rugli, A. v. Wartburg und H. Erlenmeyer.<sup>[106 - 108]</sup>

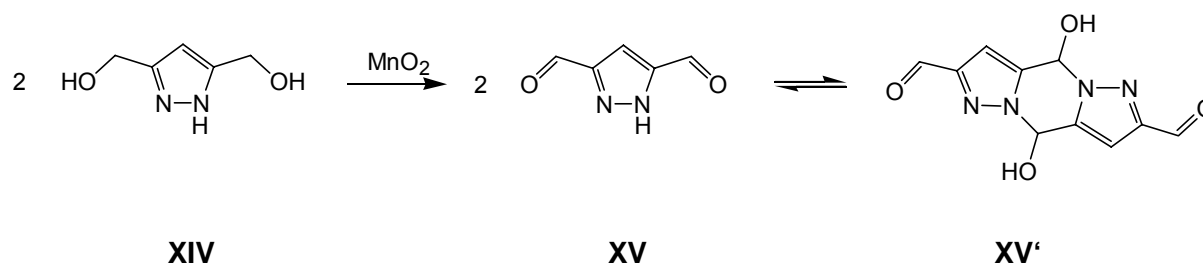
**XIII** wird nun mit Hydrazinhydrat bei tiefer Temperatur zum 3,5-Bis(bromomethyl)-1H-pyrazol zyklisiert. Durch Zugabe von Bromwasserstoffsäure entsteht das relativ stabile Hydrobromid

**3**<sup>[109]</sup>, das ohne Isolierung direkt mit DHP zum stabilen, N-geschützten THP-Derivat **2** umgesetzt wird, welches in vergleichsweise guten Ausbeuten (33%) erhalten werden kann. Die THP-Gruppe kann später nach erfolgter Substitution der Halogenide säurekatalytisch entfernt werden, so daß **2** ein äußerst reaktives Synthon zur Ligandsynthese darstellt.<sup>[110]</sup>



**Schema 3.1.7:** Synthese von **2** ausgehend von **XIII**.

Als geeignet substituiertes Pyrazolderivat zur Synthese von Diimin-Chelatliganden zur Darstellung von Komplexen des Typs **B** (Abb. 2.3.5) bietet sich der 1H-Pyrazol-3,5-dicarbaldehyd **XV** an. Nach der von *P. Navarro et al.* (Schema 3.1.8)<sup>[111, 112]</sup> beschriebenen Synthese wird der Alkohol **XIV** mit Mangandioxid oxidiert. Schon die äußerst schlechte Löslichkeit des Alkohols **XIV** in organischen Solventien beschränkt hier die Größe des Reaktionsansatzes. Der entstehende Aldehyd **XV** ist ebenfalls in allen gängigen Lösungsmitteln schlecht löslich und liegt zudem noch im Gleichgewicht mit dem Dimeren **XV'** vor, was einen späteren Schutz der Pyrazol NH-Funktion nicht mehr vollständig zuläßt.

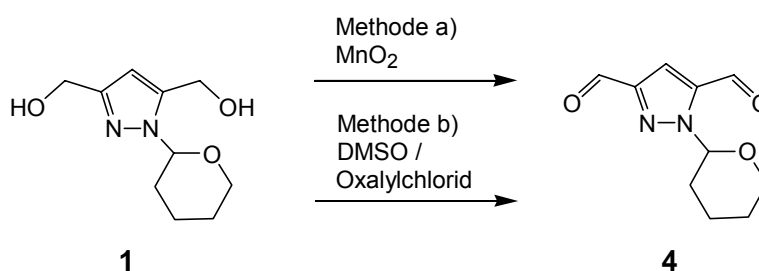


**Schema 3.1.8:** Darstellung von **XV** nach *P. Navarro et al.*<sup>[111, 112]</sup>

Um die erwähnten Probleme zu umgehen, wurde die literaturbekannte Synthese modifiziert. Verwendet wurde der in organischen Lösungsmitteln gut lösliche Alkohol **1**. Nach der Umsetzung des THP-geschützten Alkohols **1** mit Braunstein kann das bereits THP-geschützte Produkt **4** isoliert werden. Der Schutz der NH-Funktion erbringt hierbei zwei entscheidende Vorteile: Zum einen wird die Löslichkeit der Substanzen erhöht und weiter wird eine Dimerisierung des Produkts verhindert. Es zeigte sich jedoch, daß die Ausbeute

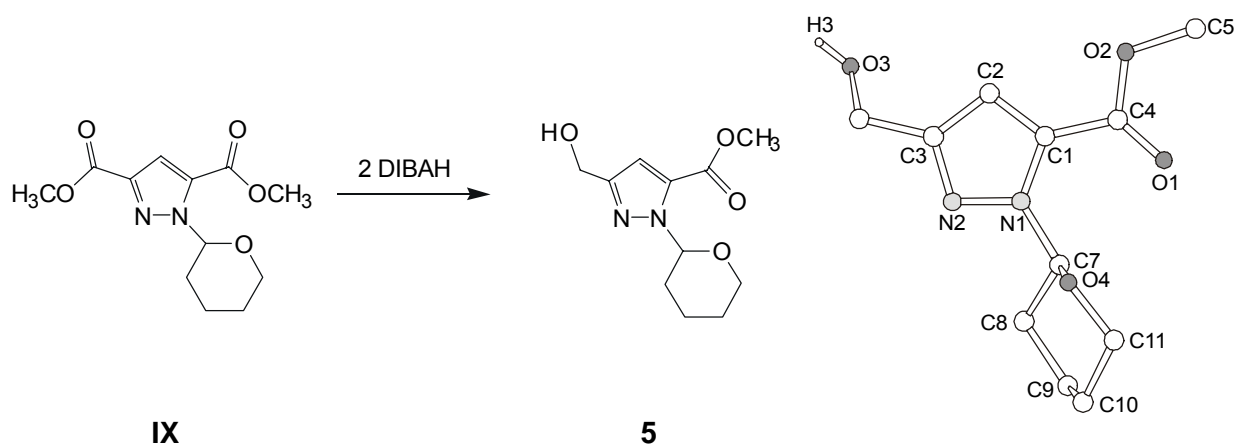
dieser Oxidationsreaktion mit 20% eher mäßig ist, was auf das hohe Adsorptionsvermögen des Braunsteins zurückzuführen ist. Das Produkt ist außerdem immer noch mit Spuren des Alkohols **1** verunreinigt, der erst durch Umkristallisation aus Petrolether abgetrennt werden muß. Auch bei längeren Reaktionszeiten konnte immer noch eine erhebliche Verunreinigung durch den Alkohol **1** festgestellt werden, bei gleichzeitiger Abnahme der Ausbeute. Dies läßt auf eine Nebenreaktion, vermutlich eine *Cannizarro*-Reaktion, schließen.

Als Alternative zur Oxidation des Alkohols **1** mit Braunstein bot sich die Verwendung von durch Oxalylchlorid aktiviertem Dimethylsulfoxid im Sinne einer *Swern*-Oxidation an.<sup>[113, 114, 115, 116]</sup> Hierbei läßt sich das gewünschte Produkt **4** in 57%iger Ausbeute analysenrein isolieren.<sup>[110]</sup>



**Schema 3.1.9:** Darstellung von **4** durch Oxidation von **1** mit a) MnO<sub>2</sub> und b) unter *Swern*-Bedingungen.<sup>[110]</sup>

Verschiedene Anstrengungen, **4** direkt durch Reduktion des THP-geschützten Diesters **IX** darzustellen, waren erfolglos. Einer dieser Versuche bestand darin, die Reduktion von **IX** durch Verwendung von zwei Äquivalenten DIBAH auf der Stufe des Aldehyds zu beenden. Überraschenderweise konnte hierbei jedoch nicht der Dialdehyd, sondern die unsymmetrisch substituierte Ester-Alkohol-Verbindung **5** analysenrein und in über 80%iger Ausbeute erhalten werden. NMR-spektroskopisch zeigt sich das Auftreten lediglich eines Signals für das Proton am Pyrazol C<sup>4</sup>, daß nur eines der beiden möglichen Isomeren bei der Reduktion entsteht. Da die Regioselektivität der Reaktion NMR-spektroskopisch nicht aufgeklärt werden konnte, wurde eine Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls angefertigt. Die Verbindung **5** kristallisiert in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> mit vier Molekülen in der Elementarzelle des orthorhombischen Gitters. Hier zeigte sich, daß die Reduktion selektiv nur an der zur THP-Gruppe entfernten Esterfunktion stattfindet. Anzunehmen ist, daß eine sterische Hinderung durch die THP-Gruppe einen Angriff des Hydrids verhindert bzw. erschwert oder, was plausibler erscheint, daß am ungeschützten Pyrazol-N eine Präkoordination des DIBAH erfolgen kann und die nachfolgende Reduktion somit auf dieser Seite des Moleküls erleichtert wird.<sup>[110]</sup>



**Schema 3.1.10:** Darstellung und Röntgenstruktur von **5**.

**Tabelle 3.1.1:** Ausgewählte Abstände und Winkel von **5**.

Abstände [Å]			
N1-N2	1.354(2)	N1-C7	1.463(3)
N1-C1	1.368(2)	C1-C4	1.474(3)
C1-C2	1.374(3)	C4-O1	1.204(3)
C2-C3	1.395(3)	C4-O2	1.338(3)
C3-N2	1.337(3)		
Winkel [°]			
N2-N1-C1	111.7(2)	C7-N1-N2	119.9(2)
C1-N1-C7	128.4(2)		

Die Synthese von **5** stellt einen gezielten Zugang zu den seltenen Vertretern der in 3,5-Stellung unsymmetrisch substituierten Pyrazolderivate dar. In vorangegangenen Arbeiten wurde bereits der, auf anderem Wege synthetisierte, zu **5** analoge, jedoch nicht THP-geschützte, Ethylester erfolgreich zur Darstellung von Ligandsystemen zur Synthese heterobimetallischer Komplexe eingesetzt (*Abb. 2.1.1*).<sup>[48, 49, 52, 117]</sup>

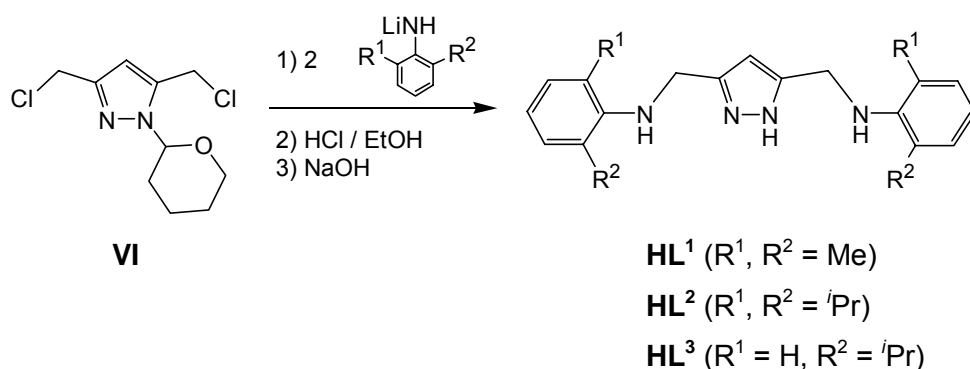
### 3.2 Ligandsynthesen und Metallkomplexe

In diesem Kapitel werden unterschiedliche Ansätze zur Synthese verschiedener Ligand- und Komplexsysteme aufgezeigt. Die strukturellen, chemischen und physikalischen Eigenschaften der erhaltenen Komplexe werden vorgestellt und die Ergebnisse diskutiert.

#### 3.2.1 Darstellung der Aminchelatligenanden $HL^1$ , $HL^2$ und $HL^3$ zur Synthese von Komplexen des Typs A

Ausgehend vom THP-geschützten Dichlorid **VI** wurde eine effiziente Synthese zur Darstellung symmetrischer pyrazolatverbückter Ligandsysteme mit Amindonoren  $HL^1$ ,  $HL^2$  und  $HL^3$  erarbeitet.

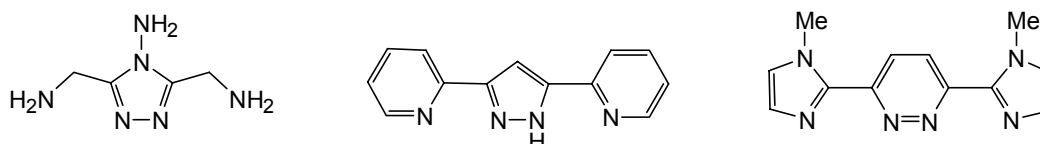
Um die Auswirkungen großer, raumerfüllender Substituenten auf das Komplexierungsverhalten dieser neuen Aminchelatligenanden zu untersuchen, wurden verschiedene potentielle Ligandysteme mit unterschiedlich substituierten Arylsubstituenten an den Stickstoffdonoratomen synthetisiert. Die Darstellung gelingt durch Umsetzung von zwei Äquivalenten eines lithiierten Anilins ( $HL^1$ : 2,6-Dimethylanilin;  $HL^2$ : 2,6-Di-*iso*-propylanilin;  $HL^3$ : 2-*iso*-Propylanilin) mit **VI**. Nach anschließender säurekatalysierter Abspaltung der THP-Gruppe und alkalischer Aufarbeitung können die freien Ligandsysteme  $HL^1$ ,  $HL^2$  und  $HL^3$  in guten Ausbeuten erhalten werden.<sup>[110]</sup>



**Schema 3.2.1.1:** Darstellung der Aminchelatligenanden  $HL^1$ ,  $HL^2$  und  $HL^3$ .

Bei der Umsetzung dieser Liganden mit Metallsalzen ist zum einen die Bildung bimetallischer Komplexe vom Typ  $L_2M_2$  denkbar, bei denen zwei Pyrazolatliganden beide Metalle verbrücken. Zum anderen könnte durch den hohen sterischen Anspruch der Arylsubstituenten eine doppelte Pyrazolatverbrückung ungünstig sein und so Komplexe des Typs  $LM_2$  gebildet werden. Abb. 3.2.1.1 zeigt verschiedene literaturbekannte Ligandsysteme

auf Triazol-<sup>[118]</sup>, Pyrazol-<sup>[119, 120]</sup> bzw. Pyridazinbasis<sup>[120, 121]</sup>, die bei der gezielten Darstellung bimetallischer Komplexe des Typs  $L_2M_2$  eingesetzt wurden. Diesen Ligandsystemen ist gemeinsam, daß die strukturellen Vorgaben des  $N\text{NNNN}$  Chelatgerüsts und das Fehlen sperriger Substituenten eine  $L_2M_2$  Koordination geradezu provozieren. Die meisten der hieraus synthetisierten Nickel(II)- und Kupfer(II)komplexe zeigen eine oktaedrische Koordinationssphäre der Metalle, da der Raum über und unter der Koordinationsebene der Heterozyklen für die Koordination weiterer Coliganden (z.B. Halogenide, Wasser) frei zugänglich ist.<sup>[118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125]</sup> Mit Systemen die den Liganden **HL**<sup>1</sup>, **HL**<sup>2</sup> und **HL**<sup>3</sup> ähneln, jedoch weniger raumerfüllenden Alkyl- bzw. flexibleren Benzyl-Substituenten an den chelatisierenden Heteroatomen aufweisen, konnten in vorangegangenen Arbeiten ebenfalls Komplexe vom Typ  $L_2M_2$  gezielt synthetisiert werden<sup>[47, 48]</sup>



**Abb. 3.2.1.1:**  $N\text{NNNN}$  Ligandsysteme zur Darstellung bimetallischer Komplexe vom Typ  $L_2M_2$ .<sup>[118, 119, 121]</sup>

### 3.2.2 Grundlegende Koordinationschemie –

#### Komplexe der Ligandsysteme **HL**<sup>1</sup>, **HL**<sup>2</sup> und **HL**<sup>3</sup> des Typs $L_2M_2$ und die Untersuchung sterisch erzwungener Ligand C-H – Metall Wechselwirkungen

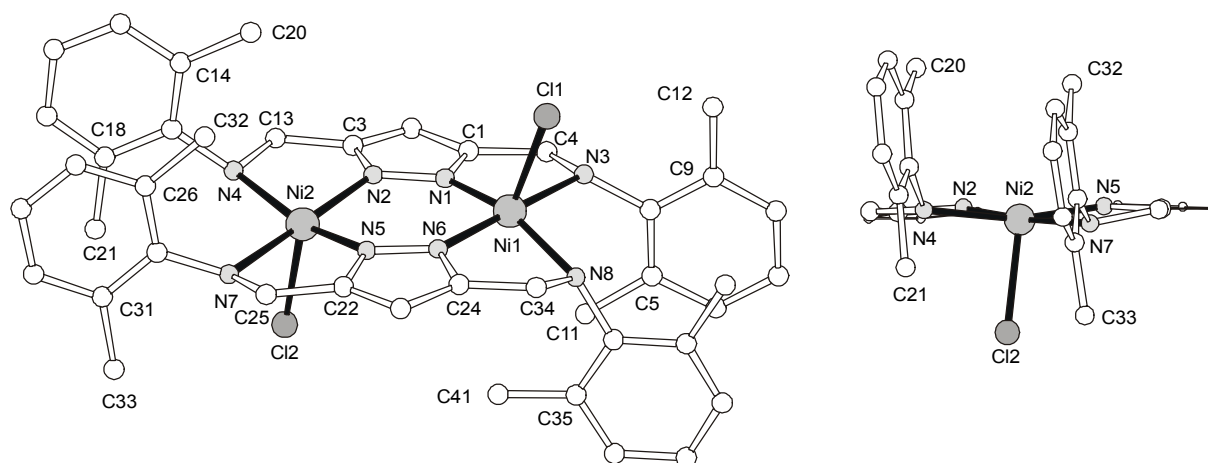
Die Darstellung der Metallkomplexe mit den Liganden **HL**<sup>1</sup>, **HL**<sup>2</sup> und **HL**<sup>3</sup> erfolgte jeweils nach der gleichen Methode. Der Ligand wurde in THF mit einem Äquivalent Kalium-*tert*-butanolat deprotoniert, und das Metallsalz zugegeben. Zur Reinigung wurden die Komplexe kristallisiert und konnten so analysenrein in guten Ausbeuten erhalten werden.

Alle ausgehend von **HL**<sup>1</sup>, **HL**<sup>2</sup> und **HL**<sup>3</sup> mit Metallsalzen erhaltenen Komplexe zeigen, auch bei Umsetzung der Liganden mit den Metallsalzen im Verhältnis 1 : 2, eine Koordination nach dem Typ  $L_2M_2$ . Die Eigenschaften der synthetisierten Komplexe und - auf sterische Zwänge zurückführbare - Wechselwirkungen der Metallzentren mit Protonen des Ligandgerüsts werden im Folgenden genauer beschrieben.

### 3.2.2.1 Komplexe des Ligandensystems HL<sup>1</sup> – die Nickel(II)komplexe [L<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (6a) und [L<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (6b)

Durch die Umsetzung des deprotonierten Liganden HL<sup>1</sup> mit Nickel(II)chlorid können die beiden koordinationsisomeren Komplexe [L<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (6a) und [L<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub> (6b) erhalten werden. Daß bei dieser Umsetzung mehrere Isomere entstehen, zeigt sich bereits bei der Aufreinigung: Bei Verdünnung ändert sich die Reaktionslösung von grün nach rot, eine ähnliche Beobachtung kann auch in Abhängigkeit der Polarität des Lösungsmittels gemacht werden. So erscheint eine Lösung des Komplexes in Dichlormethan grün, die Lösung in Acetonitril jedoch rotbraun.

Durch langsame Diffusion von Petrolether in eine konzentrierte Acetonlösung des Komplexes können grüne Kristalle von [L<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (6a) erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle zeigt, daß ein Komplex des Typs L<sub>2</sub>M<sub>2</sub> entstanden ist. Trotz der Zugabe zweier Äquivalente des eingesetzten Nickelsalzes wurde also die zweifach pyrazolatverbrückte Zweikernverbindung gebildet. Auch die als zusätzliche Coliganden koordinierten Chloridionen bewirken kein Aufbrechen dieser Struktur. Je eines kann hingegen - trotz der sterisch anspruchsvollen Umgebung der Metallzentren - an jedes Nickelion koordinieren. Der Komplex kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$ , es befinden sich ein dinukleares Molekül und zwei Acetonmoleküle in der triklinen Zelle. Die Molekülstruktur einer dinuklearen Einheit [L<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (6a) ist in Abb. 3.2.2.1.1 dargestellt.



**Abb. 3.2.2.1.1:** Dinukleare Einheit der Struktur von [L<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (6a). Schrägansicht (links) und Seitenansicht entlang der Metall-Metall-Achse (rechts).

**Tabelle 3.2.2.1.1:** Ausgewählte Abstände und Winkel von  $[L^1_2Ni_2Cl_2]$  (**6a**).

Abstände [Å]			
Ni1-N6	1.964(3)	Ni2-Cl2	2.331(1)
Ni1-N1	1.978(3)	C11...Ni1	3.783
Ni1-N3	2.183(3)	C41...Ni1	3.608
Ni1-N8	2.224(3)	C20...Ni2	3.482
Ni1-Cl1	2.339(1)	C32...Ni2	3.713
Ni1...Ni2	3.960	C12...Cl1	4.070
Ni2-N2	1.956(3)	C42...Cl1	3.942
Ni2-N5	1.977(3)	C21...Cl2	3.718
Ni2-N7	2.158(3)	C33...Cl2	4.689
Ni2-N4	2.199(3)		

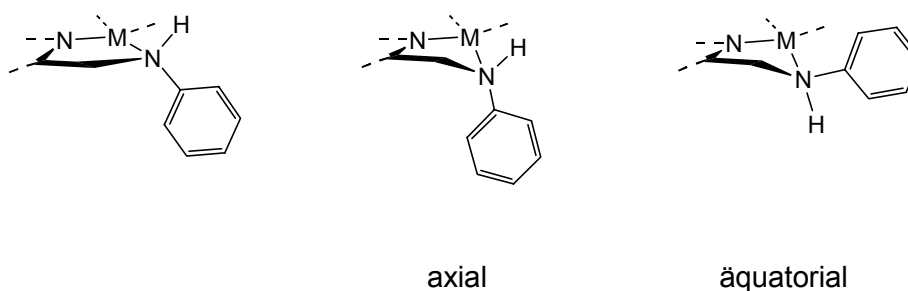
  

Winkel [°]			
N6-Ni1-N1	96.67(11)	N5-Ni2-N7	80.36(11)
N6-Ni1-N3	166.63(11)	N2-Ni2-N4	78.76(11)
N1-Ni1-N3	79.96(11)	N5-Ni2-N4	173.68(11)
N6-Ni1-N8	78.36(11)	N7-Ni2-N4	102.82(10)
N1-Ni1-N8	173.39(11)	N2-Ni2-Cl2	109.50(9)
N3-Ni1-N8	103.90(10)	N5-Ni2-Cl2	98.27(9)
N6-Ni1-Cl1	107.41(9)	N7-Ni2-Cl2	87.60(8)
N1-Ni1-Cl1	100.01(9)	N4-Ni2-Cl2	87.38(8)
N3-Ni1-Cl1	85.95(9)	C5-C11-Ni1	82.2
N8-Ni1-Cl1	85.72(9)	C35-C41-Ni1	85.7
N2-Ni2-N5	96.59(11)	C14-C20-Ni2	73.9
N2-Ni2-N7	162.90(11)	C26-C32-Ni2	86.9

Die beiden Nickelionen sind quadratisch-pyramidal koordiniert mit einem Abstand von 3.960 Å voneinander. Die Grundflächen der Pyramiden werden jeweils von vier Stickstoffatomen gebildet. Das Nickelion Ni1 befindet sich 0.17 Å außerhalb der Ebene der koordinierenden Stickstoffatome N1, N3, N6, N8. Das Nickelion Ni2 ist um 0.20 Å aus der Ebene der Stickstoffatome N2, N4, N5, N7 in Richtung auf den Chlorid-Liganden versetzt. Wie in allen Verbindungen derartiger Aminchelatligenanden ist die Bindungslänge der Zentralmetalle Ni1 und Ni2 zu den Aminstickstoffatomen N3, N4, N7 und N8 etwa um 10% länger als zu den Stickstoffatomen N1, N2, N5 und N6 der Heterozyklen, was mit der



unterschiedlichen Hybridisierung dieser Atome erklärt werden kann.<sup>[126]</sup> Die apicalen Positionen des quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeders werden von den Chloridionen Cl1 und Cl2 eingenommen. Ein Chloridion befindet sich jeweils ober- und unterhalb der durch die Chelatliganden definierten Ebene. Die Bindungslängen betragen für Ni1-Cl1 2.339 Å und Ni2-Cl2 2.331 Å. Diese Längen liegen im erwarteten Bereich.<sup>[126]</sup> Aufgrund des Raumbedarfs der koordinierenden Chloridionen sind die nahezu orthogonal zur Pyrazolatebene ausgerichteten Arylsubstituenten auf die den Chloridionen jeweils benachbarte Seite abgekippt. Die Methylsubstituenten der Arylsysteme werden einerseits von den Chlorid-Coliganden beeinflusst, die von den Methylkohlenstoffen (C12, C42, C21, C33) nur ca. 4 Å entfernt sind. Andererseits hat dieses erzwungene Ausweichen zur Folge, daß die gegenüberliegenden Methylgruppen (C20, C32, C11, C41) bis zu etwa 3.4 Å in die Nähe der Metallzentren Ni1 bzw. Ni2 kommen. Die durch die Koordination entstehenden Chelatfünfringe weisen unterschiedliche Konformationen auf. Die beiden Chelatfünfringe eines Ligandkompartiments sind nahezu planar (Ni1, N1, C1, C4, N3 bzw. Ni2, N2, C3, C13, N4) und die Arylsubstituenten sind, den Symmetrievorgaben des sp<sup>3</sup>-hybridisierten Aminstickstoffs folgend, weit unter, bzw. über der Koordinationsebene angeordnet. Die Chelatfünfringe des gegenüberliegenden Koordinationsraum zeigen eine „Briefumschlag“-Konformation. Das Nickelion und die Methylenbrücke liegen auf den Schnittgeraden der durch den „Briefumschlag“ aufgespannten Ebenen. Der Winkel dieser Ebenen zueinander beträgt an N7 21.6°, an N8 22.6°. Diese „Faltung“ ermöglicht eine versetzte Anordnung der Arylsubstituenten an N7 und N8 relativ zu den Arylsystemen der gegenüberliegenden Stickstoffatome N3 und N4, wodurch eine energetisch ungünstige, deckungsgleiche Anordnung der sich jeweils gegenüberliegenden Aromaten der Liganden vermieden wird.<sup>[127]</sup> *Abb. 3.2.2.1.2* zeigt die möglichen Orientierungen des Arylsubstituenten in den Ligandsystemen **HL**<sup>1</sup>, **HL**<sup>2</sup> und **HL**<sup>3</sup> in Abhängigkeit der Faltung des Chelatfünfringes und der Orientierung des Substituenten am sp<sup>3</sup>-hybridisierten Stickstoffdonoratom. Im Fall des planaren Ringsystems ist der Arylsubstituent, schräg unter die Koordinationsebene gerichtet (*Abb. 3.2.2.1.2*, links). Im Falle der „Briefumschlag“-Konformation sind zwei Orientierungen möglich. Einerseits axial unterhalb der Heterozyklenebene (*Abb. 3.2.2.1.2*, mitte) oder äquatorial, das heißt annähernd in der von den Pyrazolaten definierten Ebene (*Abb. 3.2.2.1.2*, rechts).

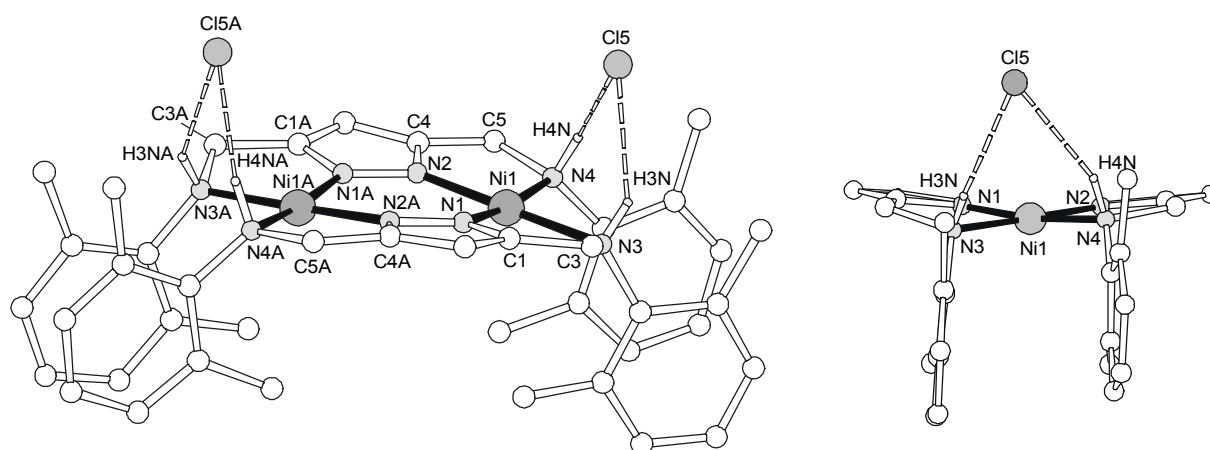


**Abb. 3.2.2.1.2:** Mögliche axiale und äquatoriale Orientierungen der Arylsubstituenten in Komplexen der Ligandsysteme  $HL^1$ ,  $HL^2$  und  $HL^3$ .

In der Festkörperstruktur von **6a** zeigt der Arylsubstituent an N7 eine äquatoriale Ausrichtung in die Heterozyklenebene (entsprechend Abb. 3.2.2.1.2, rechts), das Aromatensystem an N8 hingegen ist in der axialen Position unter die Koordinationsebene gerichtet (entsprechend Abb. 3.2.2.1.2, mitte).

Für die Beschreibung der Geometrie eines fünffach koordinierten Metallions wurde der Winkel-Struktur Parameter  $\tau$  eingeführt.<sup>[128]</sup> Er ergibt sich aus den beiden größten Winkeln,  $\alpha$  und  $\beta$  mit  $\alpha > \beta$  (L-M-L') am Metallion und errechnet sich wie folgt:  $\tau = (\alpha - \beta)/60^\circ$ . Der Wert von  $\tau$  wird 1 für eine trigonale Bipyramide und 0 für eine quadratische Pyramide. Berechnet man  $\tau$  für den abgebildeten Komplex  $[L^1_2Ni_2Cl_2]$  (**6a**), so ergibt sich für die Koordinationsumgebungen von Ni1 ein Wert von  $\tau = 0.11$ , für Ni2 ein Wert von  $\tau = 0.18$ . Es handelt sich also hier um eine leicht gestörte quadratisch-pyramidale Umgebung der beiden Nickelionen.

Durch langsame Diffusion von Petrolether in eine Dichlormethanolösung der Verbindung konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle des roten Komplexes erhalten werden. Der Komplex  $[L^1_2Ni_2]Cl_2$  (**6b**) ist ebenfalls vom Typ  $L_2M_2$ , weist jedoch eine annähernd planar-quadratische Koordination der Metallzentren auf. Die Verbindung **6b** kristallisiert in der Raumgruppe  $C2/c$  mit vier dinuklearen Molekülen und 16 Molekülen Dichlormethan in der monoklinen Zelle. Die Struktur ist  $C_2$ -symmetrisch. Eine zusätzliche Koordination der Chloridionen ist hier – im Unterschied zu **6b** – jedoch nicht erkennbar. Die beiden Metallionen befinden sich in der Ebene der Stickstoffatome. Der Nickel–Nickel-Abstand ist mit 3.82 Å um 0.10 Å kürzer als in Komplex **6a**.



**Abb. 3.2.2.1.3:** Dinukleare Einheit der Struktur von  $[L^1_2Ni_2]Cl_2$  (**6b**). Schrägansicht (links) und Seitenansicht entlang der Metall-Metall-Achse (rechts).

**Tabelle 3.2.2.1.2:** Ausgewählte Abstände und Winkel von  $[L^1_2Ni_2]Cl_2$  (**6b**).

Abstände [Å]			
Ni1-N2	1.839(2)	H4N-Cl5	2.416
Ni1-N1	1.843(2)	N3-Cl5	3.160
Ni1-N3	1.979(2)	N4-Cl5	3.229
Ni1-N4	1.999(2)	C12...Ni1	3.417
Ni1...Ni1A	3.830(8)	C20...Ni1	3.284
Ni1-Cl5	3.214(2)	C13...Cl5	3.840
H3N-Cl5	2.428	C21...Cl5	3.731

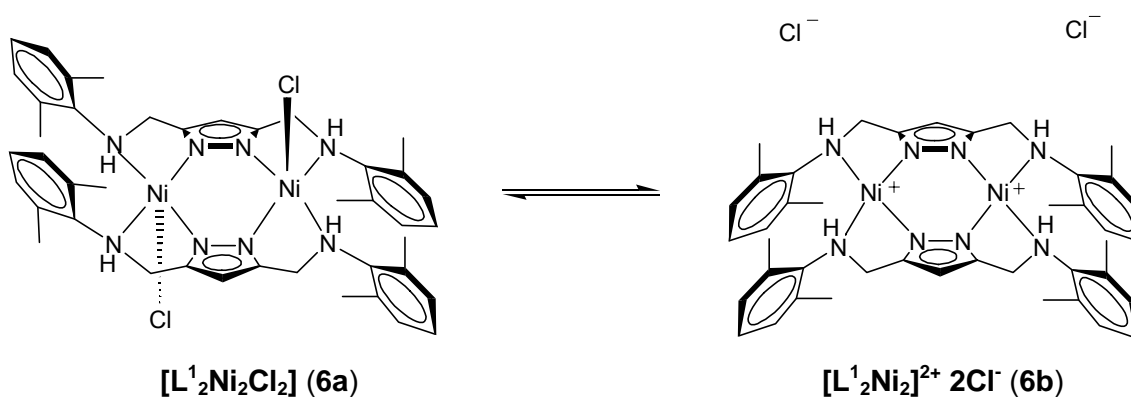
  

Winkel [°]			
N2-Ni1-N1	94.73(8)	N3-Ni1-N4	97.68(8)
N2-Ni1-N3	178.27(8)	N3-H3N-Cl5	143.1
N1-Ni1-N3	83.77(8)	N4-H4N-Cl5	150.4
N2-Ni1-N4	83.70(8)	C7-C12-Ni1	80.2(10)
N1-Ni1-N4	172.48(9)	C15-C20-Ni1	85.0(10)

Die beiden Chloridionen, die im koordinationsisomeren Komplex **6a** die apicalen Positionen des quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeders besetzen, befinden sich hier mittig über den beiden Stickstoffatomen N3 und N4 der Anilinsubstituenten. Diese Anordnung läßt auf die Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen Cl5 und den Protonen H3N und H4N schließen. Der Abstand der Chloridionen Cl5 zu den – in der Strukturbestimmung

zugerechneten - Protonen H3N und H4N beträgt 2.428 bzw. 2.416 Å. Der Abstand zu den Stickstoffatomen N3 und N4 3.160 und 3.229 Å und zu den Nickelionen 3.214 Å. Eine direkte Koordination der Chloridionen an die Nickelzentren kann zum einen aufgrund des großen Abstandes ausgeschlossen werden, zum anderen läßt sich mit der Bildung von N-H...Cl Wasserstoffbrücken im Festkörper und den dadurch verbundenen Auswirkungen auf das Ligandengerüst, die sichtbare Neigung der beiden Pyrazolatebenen um jeweils 4° zueinander, sowie der Befund, daß alle Arylringe auf die gleiche Seite der Heterozyklenebene gerichtet sind, erklären. Wie bereits im Isomer **6a** beobachtet, verhindert auch hier eine unterschiedliche Konformation der Chelatfünfringe eine vollkommen deckungsgleiche Anordnung der Arylringe. Der Ring Ni1, N2, C4, C5, N4 ist nahezu planar, während der den gegenüberliegenden Koordinationshalbraum bildende Ring Ni1, N3, C3, C1, N1 eine „Briefumschlag“ Konformation einnimmt. Der Winkel der durch den „Briefumschlag“ definierten Ebenen zueinander ist jedoch mit 35.4° deutlich größer als in Komplex **6a**.

Mit Hilfe der beiden erhaltenen Röntgenstrukturen läßt sich der zu Anfang erwähnte Farbwechsel erklären. Die beiden Koordinationsisomere  $[L^1_2Ni_2Cl_2]$  (**6a**) und  $[L^1_2Ni_2]Cl_2$  (**6b**) befinden sich in Lösung miteinander im Gleichgewicht. In konzentrierten Lösungen und in relativ unpolaren Lösungsmitteln ist das Gleichgewicht auf die Seite des neutralen Komplexes  $[L^1_2Ni_2Cl_2]$  (**6a**) verschoben. Im Gegensatz hierzu ist anzunehmen, daß der Komplex  $[L^1_2Ni_2]Cl_2$  (**6b**) in Lösung in Form seines Ionenpaares  $[L^1_2Ni_2]^{2+} 2Cl^-$  vorliegt. Mit zunehmender Verdünnung und mit steigender Polarität des Lösungsmittels wird daher die ionische Verbindung  $[L^1_2Ni_2]^{2+} 2Cl^-$  besser löslich. Die unterschiedliche Löslichkeit der beiden Isomere bestimmt somit die Lage des Gleichgewichts (*Schema 3.2.2.1.1*).



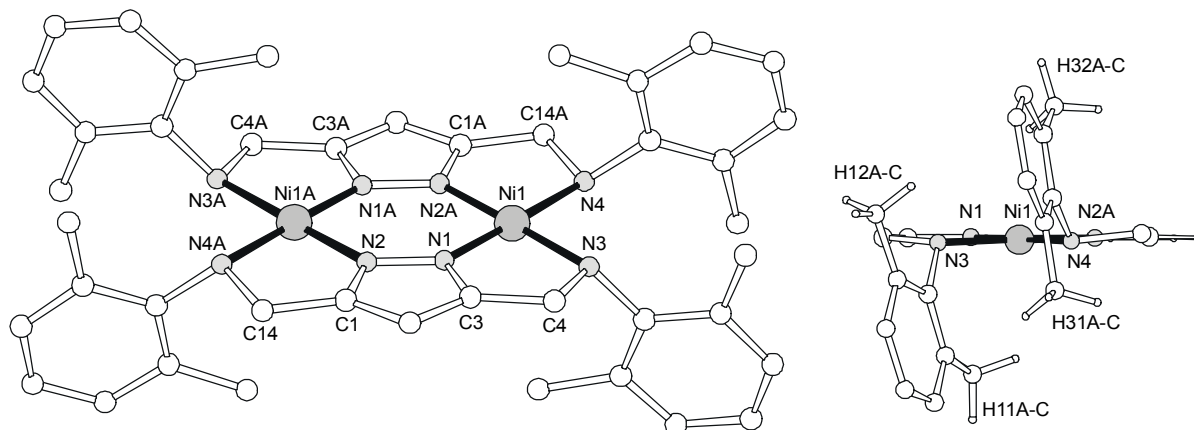
**Schema 3.2.2.1.1:** Gleichgewicht zwischen  $[L^1_2Ni_2Cl_2]$  (**6a**) und  $[L^1_2Ni_2]^{2+} 2Cl^-$  (**6b**) in Lösung.

Analoge Experimente sollten auch mit  $\text{HL}^2$  durchgeführt werden. Bei Umsetzungen des deprotonierten Liganden  $[\text{L}^2]^-$  mit Nickel(II)chlorid konnte jedoch keine definierte, kristalline Verbindung erhalten werden.

### 3.2.2.2 Der Nickel(II)komplex $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$ (**7**) – ein Vergleichskomplex zu $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2\text{Cl}_2]$ (**6a**) und $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2](\text{Cl})_2$ (**6b**)

Die gezielte Synthese des zu **6b** analogen Komplexes  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (**7**) mit planarquadratisch koordinierten Metallzentren ist durch die Umsetzung des deprotonierten Liganden  $[\text{L}^1]^-$  mit Nickel(II)perchlorat möglich. Die Verwendung des schwach koordinierenden Perchlorats schließt eine wie in **6a** beobachtete zusätzliche Koordination des Gegenions aus.

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in Acetonitril können analysenreine Kristalle von  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (**7**) erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß **7** in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer dinuklearen Einheit und vier Molekülen Acetonitril in der triklinen Zelle kristallisiert. Die Koordination der Metallzentren in **7** ähnelt - wie erwartet - der des Nickelkomplexes  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2](\text{Cl})_2$  (**6b**).

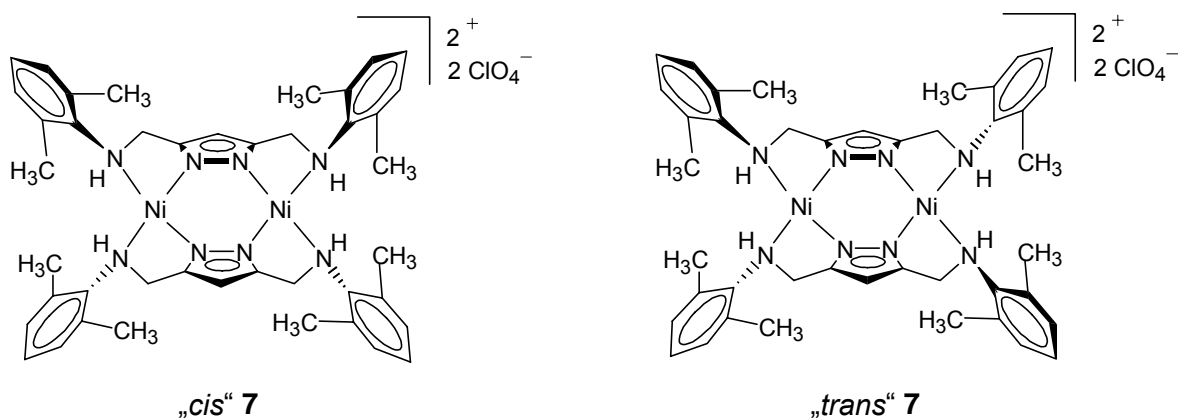


**Abb. 3.2.2.2.1:** Dinukleare Einheit der Struktur von  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (**7**). Schrägansicht (links) und Seitenansicht entlang der Metall-Metall-Achse (rechts).

**Tabelle 3.2.2.2.1:** Ausgewählte Abstände und Winkel von  $[L^1_2Ni_2](ClO_4)_2$  (**7**).

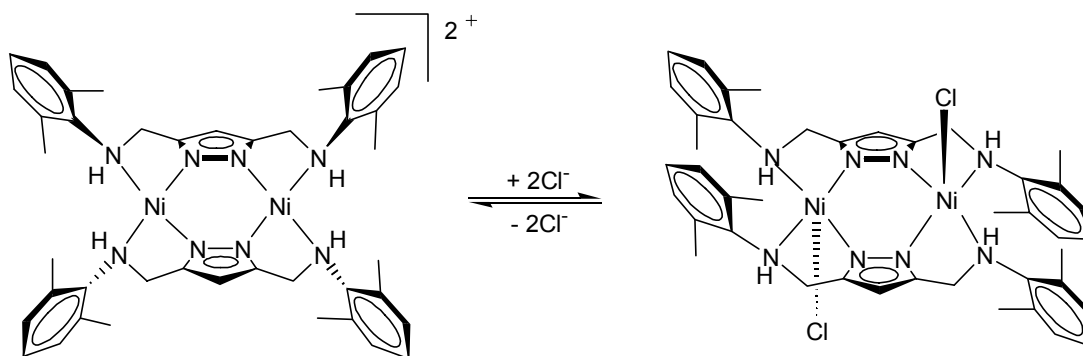
Abstände [Å]			
Ni1-N2	1.834(2)	C11...Ni1	3.033
Ni1-N1	1.843(2)	C32...Ni1	3.110
Ni1-N3	1.957(1)	N1...N2	2.714
Ni1-N4	1.972(2)	N3...N4	2.919
Ni1...Ni1A	3.841		
Winkel [°]			
N2-Ni1-N1	95.13(8)	N1-Ni1-N4	179.08(7)
N2-Ni1-N3	179.17(7)	N3-Ni1-N4	95.94(7)
N1-Ni1-N3	84.47(8)	C6-C11-Ni1	86.7
N2-Ni1-N4	84.47(8)	C30-C32-Ni1	85.0

Die dinukleare Einheit von **7** verfügt über ein Inversionszentrum. Die beiden Nickelionen befinden sich in der quadratisch-planaren Koordinationssphäre der Stickstoffatome N1-N4 und liegen direkt innerhalb dieser Ebene in einem Abstand von 3.84 Å zueinander. Die Pyrazolatliganden und die beiden Nickelionen bilden eine nahezu planare Einheit. Die Arylsubstituenten an N3 und N4 stehen parallel zueinander und sind um etwa 85° gegen die Koordinationsebene gekippt. Die Arylsubstituenten können, wie in der Röntgenstrukturanalyse von **7** zu sehen, an einem Liganden auf die selbe Seite der Heterozyklenebene ausgerichtet sein, diese Anordnung wird im Folgenden als „cis“ bezeichnet. Die denkbare Anordnung, in der die beiden Arylsysteme eines Liganden unterschiedliche Orientierung aufweisen, wird im Nachfolgenden als „trans“ bezeichnet (Schema 3.2.2.2.1).

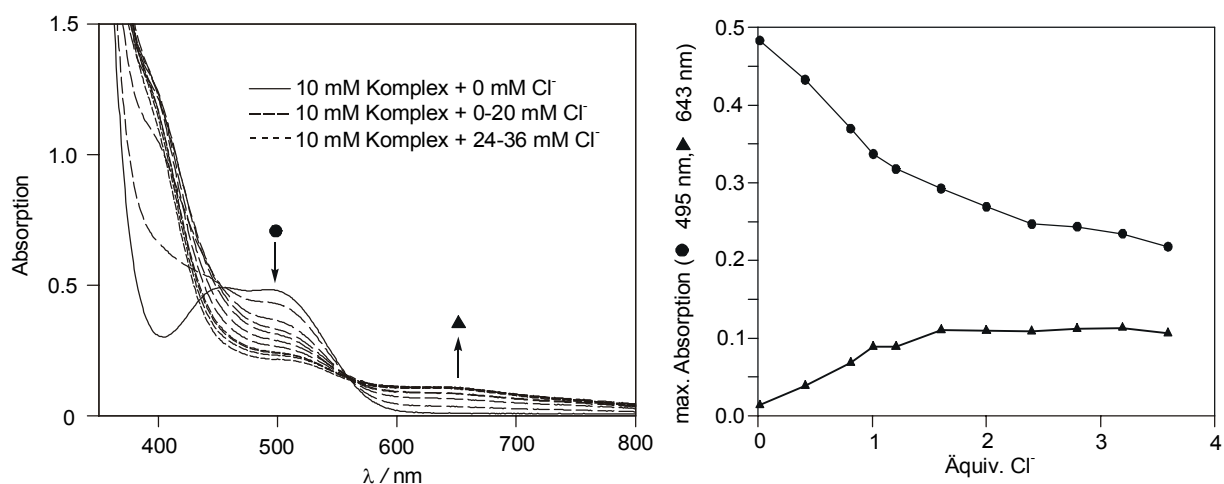
**Schema 3.2.2.2.1:** Mögliche „cis / trans“ Anordnung der Arylsubstituenten von **7**.

Die „*cis*“-ständig ausgerichteten Arylsubstituenten befinden sich in der Festkörperstruktur von **7** bei einem Liganden oberhalb, bei dem gegenüberliegenden unterhalb der Pyrazolatebene. Eine überdeckende Anordnung der Arylringe wird dadurch vermieden. Alle Chelatfünfringe (Ni1, N1, C3, C4, N3 bzw. Ni1, N2, C1, C14, N4) sind nahezu planar, da sterische Effekte bei der Anordnung der Arylsubstituenten hier keine Rolle spielen. Im Gegensatz hierzu bewirken die zusätzlichen Chloridliganden in den Komplexen **6a** und **6b**, die den Raum ober- bzw. unterhalb der Koordinationsebene einengen, einen derartigen sterischen Zwang, daß die Arylsubstituenten diesem ausweichen und zur Vermeidung einer deckungsgleichen Anordnung die Chelatfünfringe in der beschriebenen Weise verzerrt werden.

Der rote Komplex **7** stellt eine Verbindung dar, mit deren Hilfe man das beschriebene Gleichgewicht zwischen dem grünen Komplex **6a** und der roten Verbindung **6b** in Lösung untersuchen kann. Man kann annehmen, daß die zweikernige Koordinationseinheit von  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (**7**) in Lösung jener der dissoziierten Verbindung  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2]\text{Cl}_2$  (**6b**) äquivalent ist, da beide die gleiche  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2]^{2+}$  Grundeinheit besitzen. Der Unterschied ist, daß in Lösungen von **7** keine zusätzlichen koordinierenden Coliganden vorhanden sind. Das Gleichgewicht zwischen  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2]^{2+}$ ,  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2]\text{Cl}_2$  (**6b**) und  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2\text{Cl}_2]$  (**6a**) stellt sich bei der Zugabe von Chloridionen ein (Schema 3.2.2.2.2). Um dies zu untersuchen, wurden 10 mM Lösungen von **7** mit unterschiedlichen Mengen Tetra-*n*-hexylammoniumchlorid in einer 1:1 Mischung aus Dichlormethan und Acetonitril UV/Vis-spektroskopisch untersucht.



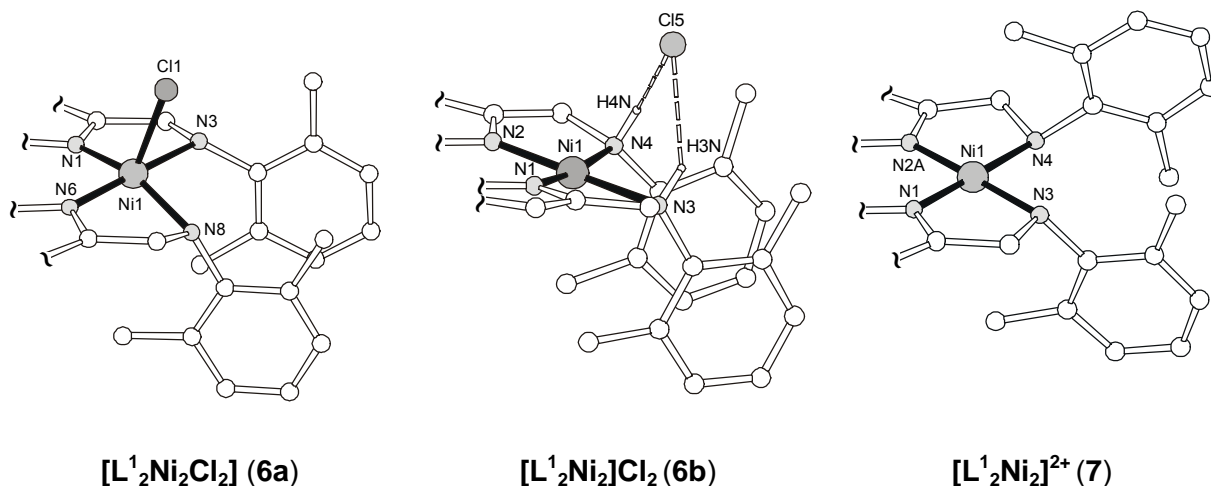
**Schema 3.2.2.2.2:** Gleichgewicht zwischen  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2]^{2+}$  und  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2\text{Cl}_2]$ .



**Abb. 3.2.2.2.2:** UV/Vis-spektroskopische Analyse des Gleichgewicht zwischen  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2]^{2+}$  und  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2\text{Cl}_2]$ .

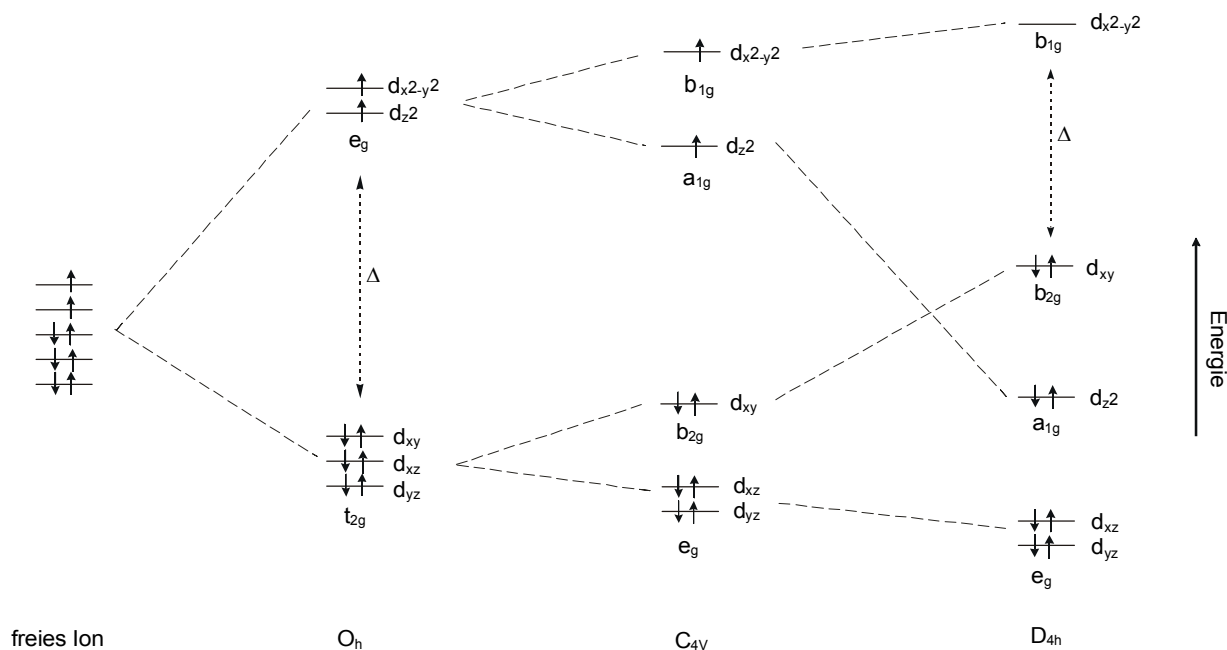
Abbildung 3.2.2.2.2 zeigt die stufenweise Titration von  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (**7**) mit Chloridionen bei konstanter Konzentration von **7**. Die Abnahme der maximalen Absorption im grünen Bereich des sichtbaren Spektrums bei 495 nm beweist die Koordination zusätzlicher Chloridionen an den roten Komplex  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (**7**) mit planar-quadratisch koordinierten Nickelzentren. Die gleichzeitige Zunahme der Absorption bei 643 nm, im roten Bereich des sichtbaren Spektrums, entspricht der erwarteten Bildung des grünen Komplexes  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2\text{Cl}_2]$  (**6a**) mit quadratisch-pyramidaler Umgebung der Nickelionen. Wie die Kurvenverläufe in Abb. 3.2.2.2.2 zeigen, kann auch bei einem hohen Überschuß an Chloridionen kein Endpunkt der Titration erreicht werden, das Gleichgewicht läßt sich in Dichlormethan/Acetonitril Lösung also nicht vollständig auf die Seite von  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2\text{Cl}_2]$  (**6a**) verschieben. Das Auftreten eines isosbestischen Punktes bei 560 nm zeigt, daß diese reversible Umwandlung ohne Bildung langlebiger Zwischenprodukte verläuft. In Lösung befinden sich nur die Verbindungen  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2]^{2+}$ ,  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2\text{Cl}]^+$  und  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2\text{Cl}_2]$ , Komplexe mit den Nickelzentren entweder in planar-quadratischer oder quadratisch-pyramidaler Koordination miteinander im Gleichgewicht. Die von **6a**, **6b** und **7** erhaltenen Röntgenstrukturen können somit als eine Sequenz von Momentaufnahmen der Chloridionendissoziation innerhalb des beschriebenen Gleichgewichts interpretiert werden (Abb. 3.2.2.2.3).





**Abb. 3.2.2.2.3:** Dissoziationssequenz von Chloridionen (Verbindung **6a**, **6b** und **7**)

Für diamagnetische, quadratisch-planar koordinierte Nickel(II)komplexe ( $D_{4h}$ ) wie die Verbindungen **6b** und **7** mit einem elektronischen Grundzustand  $e_g^4 a_{1g}^2 b_{2g}^2$  werden im UV/Vis-Spektrum die Banden der Übergänge  $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$  ( $b_{2g} \rightarrow b_{1g}$ ,  $\Delta$ ),  $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$  ( $a_{1g} \rightarrow b_{1g}$ ) und eventuell der spinverbotene Übergang  $^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$  erwartet (Abb. 3.2.2.2.4).<sup>[129, 130, 131, 132, 133]</sup> In high-spin Nickel(II)komplexen in quadratisch-pyramidaler Koordinationsumgebung ( $C_{4v}$ ), wie Verbindung **6a**, spaltet der  $^3F$  Term des freien Ions zu fünf Niveaus  $^3B_{1g} < ^3E_g < ^3A_{2g} < ^3B_{2g} < ^3E_g$  und der  $^3P$  Term zu den beiden Niveaus  $^3E_g < ^3A_{2g}$  auf.<sup>[129, 132, 134, 135, 136]</sup> In diesem Fall ist eine Vielzahl spin-erlaubter Übergänge möglich. In der Literatur lassen sich zahlreiche Beispiele für Verbindungen mit high-spin Nickel(II)ionen in dieser Koordinationsumgebung finden, die dies bestätigen.<sup>[129, 137, 138]</sup>

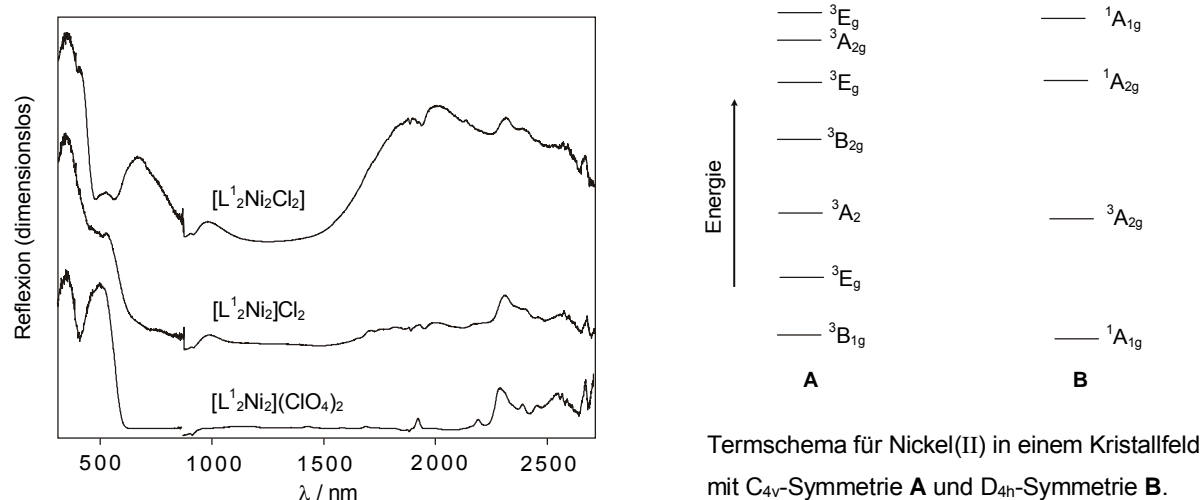


**Abb. 3.2.2.2.4:** Vereinfachte Darstellung der Kristallfeldaufspaltung für Nickel(II)ionen in oktaedrischem, quadratisch-pyramidalem und quadratisch-planarem Kristallfeld.<sup>[135, 136]</sup>

Eine vollständige UV/Vis/NIR-spektroskopische Untersuchung der Dichlormethan/Acetonitril Lösungen von **6a**, **6b**, und **7** auch im Bereich  $>1000$  nm gestaltet sich schwierig, da hier zum einen Oberschwingungen der IR Banden der Lösungsmittelmoleküle die Messung stören und zum anderen die beiden Verbindungen **6a** und **6b** wie geschildert im Gleichgewicht miteinander vorliegen. Aus diesem Grund wurden Festkörper UV/Vis/NIR-Reflexionsspektren der Verbindungen **6a**, **6b**, und **7** in einer PTFE-Verreibung aufgenommen.

Abb. 3.2.2.2.5 zeigt die UV/Vis/NIR-Festkörperspektren der Verbindungen **6a**, **6b** und **7**. Die Anzahl und Zuordnung der Banden zu den elektronischen Übergängen bestätigt die theoretischen Erwartungen.<sup>[131, 135]</sup> So zeigt der grüne, paramagnetische, quadratisch-pyramidal koordinierte Komplex  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2\text{Cl}_2]$  (**6a**) sechs Absorptionsbanden, die sich den entsprechenden Übergängen zuordnen lassen:  ${}^3\text{B}_{1g} \rightarrow {}^3\text{E}_g$  (1980 nm);  ${}^3\text{B}_{1g} \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}$  (972 nm); den für die grüne Farbe verantwortlichen Übergang im roten Bereich des sichtbaren Spektrums  ${}^3\text{B}_{1g} \rightarrow {}^3\text{B}_{2g}$  (644 nm);  ${}^3\text{B}_{1g} \rightarrow {}^3\text{E}_g$  (513 nm);  ${}^3\text{B}_{1g} \rightarrow {}^3\text{A}_{2g}$  (396 nm) und  ${}^3\text{B}_{1g} \rightarrow {}^3\text{E}_g$  (343 nm). Die beiden roten, diamagnetischen, planar-quadratisch koordinierten Komplexe  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2]\text{Cl}_2$  (**6b**) und  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (**7**) zeigen den die rote Farbe verursachenden Übergang  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{2g}$  ( $\text{b}_{2g} \rightarrow \text{b}_{1g}$ ) bei etwa 500 nm. Die Energie dieses Überganges entspricht einer Ligandenfeldaufspaltung von etwa  $\Delta = 20000 \text{ cm}^{-1}$  und ist für einen derartigen low-spin Komplex zu erwarten.<sup>[131]</sup> Der zweite spin-erlaubte Übergang  ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{1g}$  ( $\text{a}_{1g} \rightarrow \text{b}_{1g}$ ) liegt bei etwa 330 nm. Zusätzlich erkennt man im Spektrum von **6b** den spin verbotenen Übergang

$^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$  bei 973 nm, der Aufgrund des Fehlens der Banden bei etwa 650 nm und etwa 2000 nm nicht auf eine Verunreinigung durch **6a** zurückgeführt werden kann (Tabelle 3.2.2.2). Die Absorptionsbanden der Verbindungen **6a**, **6b**, und **7** werden also im Bereich bis 800 nm bei etwa der gleichen Wellenlänge wie im Lösungsspektrum ihres Gemisches (Abb. 3.2.2.2) gefunden. Dies bestätigt nochmals, daß in Lösung nur ein Koordinationswechsel zwischen planar-quadratischer und quadratisch-pyramidaler Koordination stattfindet. Für eine weitere eventuelle oktaedrische Koordination gibt es keine spektroskopischen Hinweise, auch steht der sterische Raumanpruch des Ligandsystems diesem Koordinationsmodus entgegen.

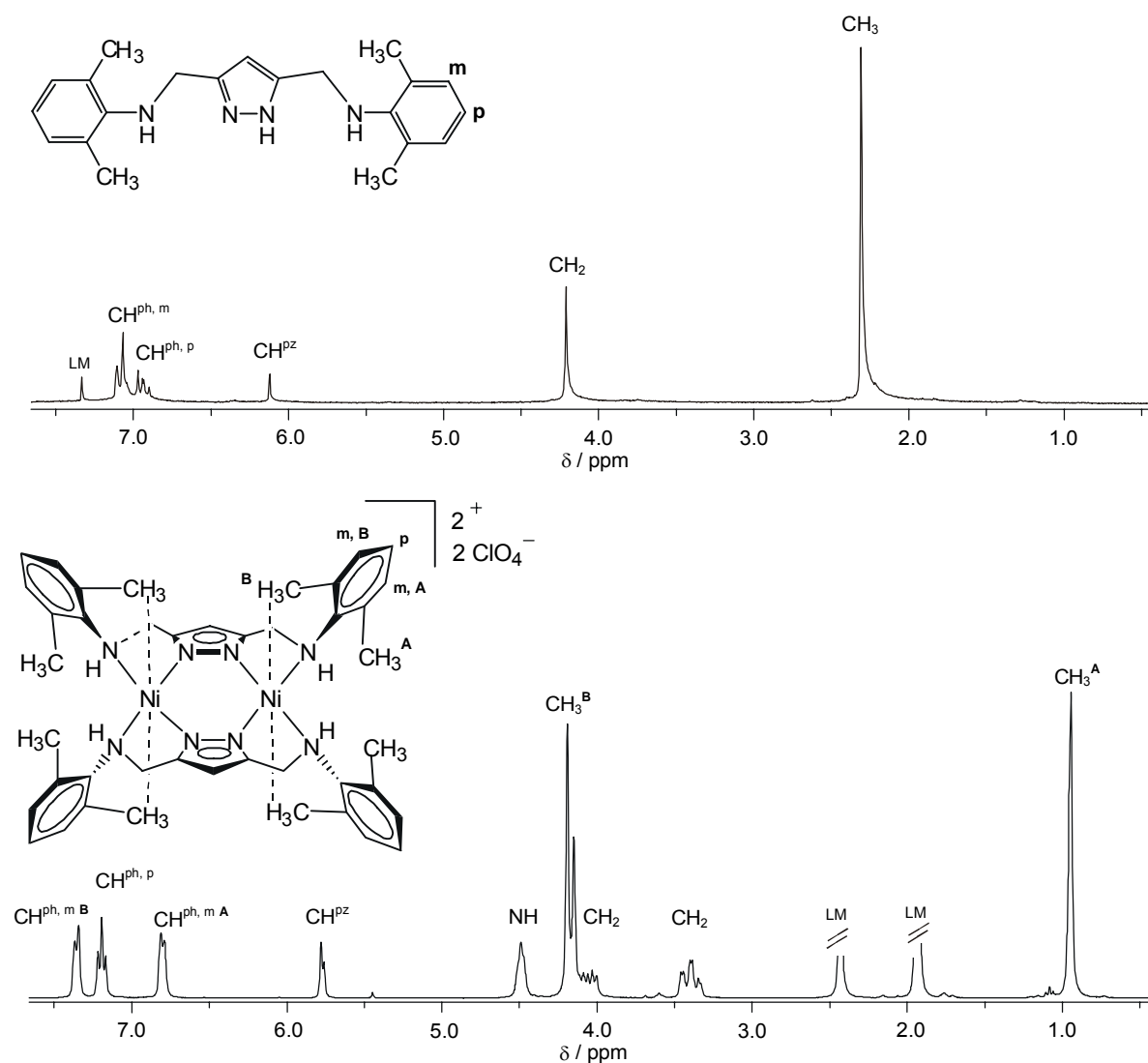


**Abb. 3.2.2.2.5:** Festkörper UV/Vis/NIR-Spektren der Verbindungen **6a** (oben), **6b** (mitte), und **7** (unten), vereinfachtes Termschema möglicher elektronischer Übergänge.

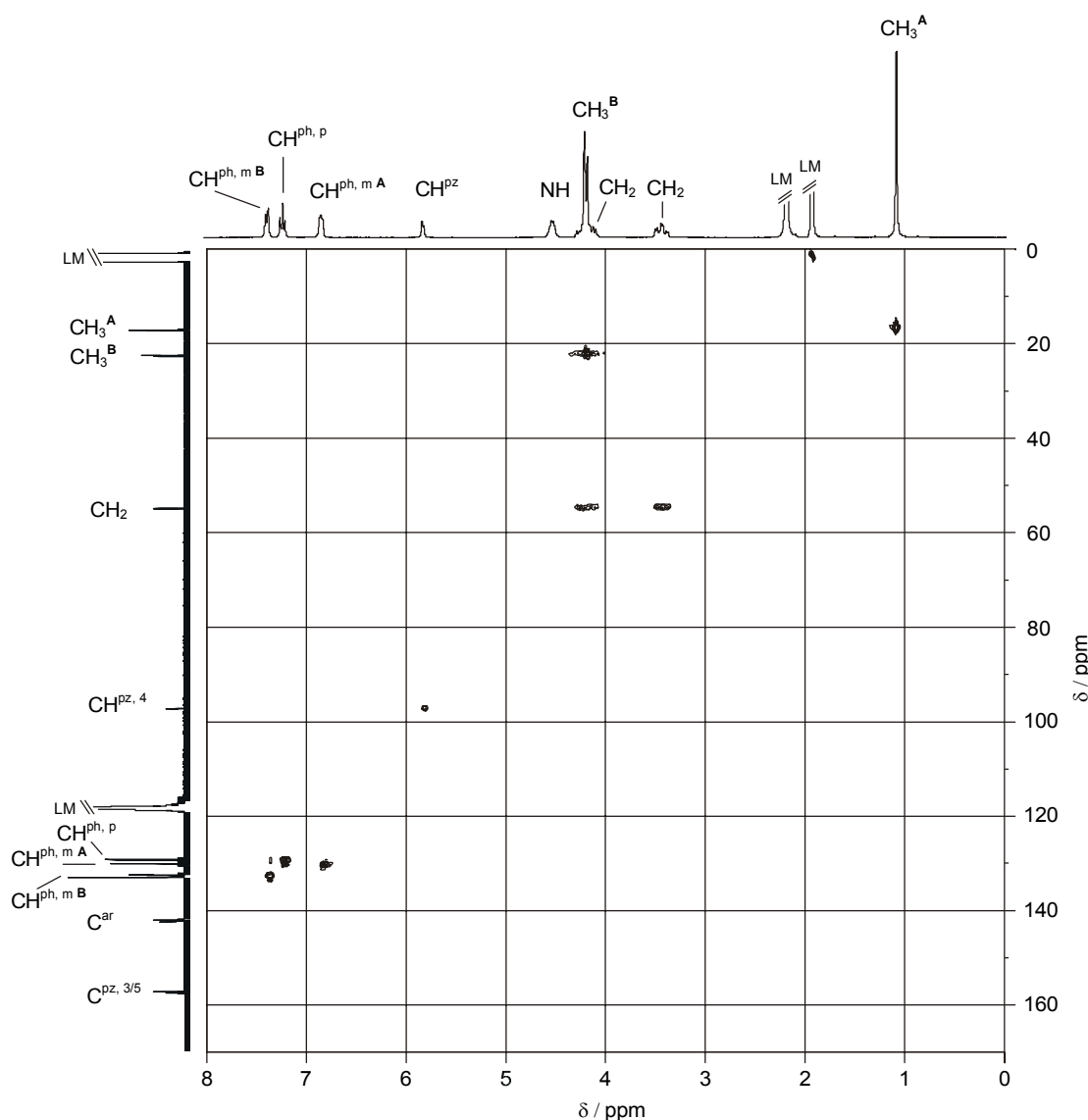
**Tabelle 3.2.2.2.2:** UV/Vis/NIR-spektroskopische Daten von **6a**, **6b** und **7** im Festkörper.

$[L^1_2Ni_2Cl_2]$ ( <b>6a</b> )		$[L^1_2Ni_2]Cl_2$ ( <b>6b</b> )		$[L^1_2Ni_2](ClO_4)_2$ ( <b>7</b> )	
343 nm	$^3B_{1g} \rightarrow ^3E_g$	334 nm	$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$	328 nm	$^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$
396 nm	$^3B_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$	511 nm	$^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g} \Delta$	502 nm	$^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g} \Delta$
513 nm	$^3B_{1g} \rightarrow ^3E_g$	973 nm	$^1A_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$		
644 nm	$^3B_{1g} \rightarrow ^3B_{2g}$				
972 nm	$^3B_{1g} \rightarrow ^3A_{2g}$				
1980 nm	$^3B_{1g} \rightarrow ^3E_g$				

Im Falle des diamagnetischen Komplexes  $[L^1_2Ni_2](ClO_4)_2$  (**7**) ist zusätzlich die NMR-spektroskopische Untersuchung der physikalischen Auswirkungen der Komplexbildung auf das Ligandengerüst durch den Vergleich mit den spektroskopischen Daten des freien Liganden  $HL^1$  möglich. Das  $^1H$  NMR-Spektrum von **7** bei Raumtemperatur zeigt starke Abweichungen der chemischen Verschiebungen verglichen mit den Signallagen für den freien Liganden. Für die Methylgruppen werden zwei Signalsätze bei einer Verschiebung von  $\delta = 1.08$  und  $4.17$ ,  $4.20$  ppm erhalten und nicht im Bereich von  $\delta = 2.29$  ppm wie in  $HL^1$ . Ebenso ergeben die H-Atome der Methylenbrücken der Chelatfünfringe zwei komplexe Signalbereiche bei  $\delta = 3.37 - 3.49$  ppm und  $4.08 - 4.30$  ppm. Die konstitutionell äquivalenten H-Atome in der *meta*-Stellung der Arylringe zeigen gleichfalls ein Signalpaar bei  $\delta = 6.83$  und  $7.37$  ppm (Abb. 3.2.2.2.6). Mittels korrelierter NMR-Spektroskopie konnten die Signale eindeutig zugeordnet werden. Abb. 3.2.2.2.7 zeigt das Ergebnis und die Auswertung des  $\{^1H-^{13}C\}$  HSQC NMR-Experimentes.



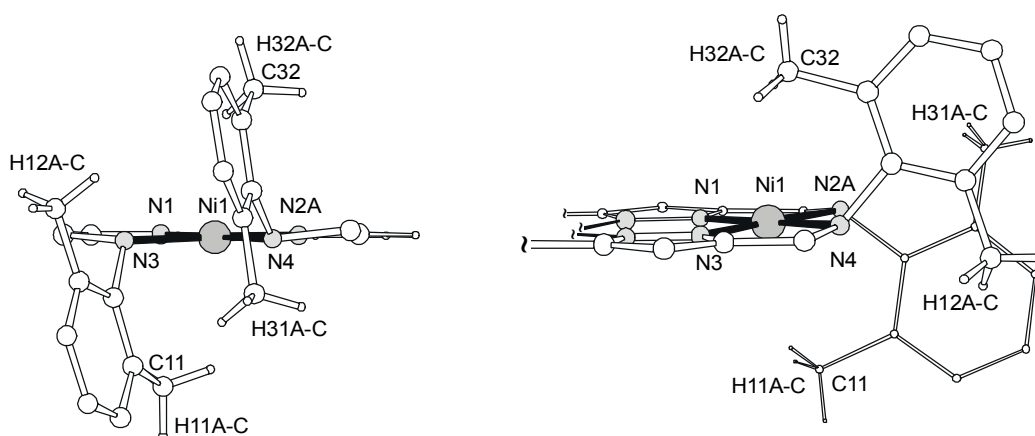
**Abb. 3.2.2.2.6:**  $^1H$  NMR-Spektrum von  $HL^1$  in  $CDCl_3$ , 200 MHz (oben) und  $^1H$  NMR-Spektrum von  $[L^1_2Ni_2](ClO_4)_2$  (**7**) in  $CD_3CN$ , 300 MHz (unten).



**Abb. 3.2.2.2.7:**  $\{^1\text{H}-^{13}\text{C}\}$  HSQC NMR-Spektrum von  $[\text{L}_2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (**7**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 300 MHz.

Anhand der Festkörperstruktur von Verbindung **7** kann man Erklärungen für die ungewöhnliche Lage der Signale im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum finden. Zur Erklärung eines Teils der Beobachtungen kann man das „Ringstrom-Modell“ heranziehen.<sup>[139, 140]</sup> Die starke Abschirmung der Signale für die H-Atome jeweils einer Methylgruppe der Arylsubstituenten ( $\text{CH}_3^{\text{A}}$ : H12A-C, H31A-C) bei  $\delta = 1.08$  ppm ist als Folge ihrer Lage oberhalb des gegenüberliegenden, räumlich benachbarten Arylsystems zu sehen (Abb. 3.2.2.2.1 und Abb. 3.2.2.2.8). Der Abstand der Methylkohlenstoffatome C12 und C31 zur Mitte der gegenüberliegenden Aromateneinheit beträgt lediglich 3.50 Å. Die Nichtäquivalenz der H-Atome in *meta*-Stellung an allen Arylsubstituenten ist in ihrer zueinander unterschiedlichen Lage im starren Komplexsystem und damit ihrer unterschiedlichen Lage bezüglich des induzierten Magnetfeldes des gegenüberliegenden Aromaten zu sehen. Die Entschirmung des zweiten Satzes von Methylprotonen ( $\text{CH}_3^{\text{B}}$ : H32A-C, H12A-C) bei  $\delta = 4.17, 4.20$  ppm

läßt sich nicht als Folge eines Aromaten-Ringstromes erklären. In der Festkörperstruktur sind die (hinzugerechneten) Methylprotonen etwa 2.45 Å vom Zentralmetall entfernt. Die entsprechenden Methylkohlenstoffatome haben eine Distanz zum Nickelion von  $C11 \cdots Ni1 = 3.033$  Å und  $C32 \cdots Ni1 = 3.110$  Å, Subtraktion der C-H Bindungslänge ( $\approx 1.07$  Å) bestätigt auch die aus der Struktur erhaltenen  $H \cdots Ni$  Abstände. Die starke Verschiebung der Signale zu tiefem Feld ist somit die Auswirkung der Nähe der Protonen zu den jeweils zweifach besetzten  $d_{z^2}$  Orbitalen der zentralen Nickelionen. Dies scheint eine Erhöhung des lokalen Magnetfeldes und damit die beobachtete Entschirmung der Protonen zur Folge zu haben. *Abb. 3.2.2.2.8* zeigt zur Verdeutlichung entsprechende Detailauschnitte aus der Festkörperstruktur von **7**.



**Abb. 3.2.2.2.8:** Detailblick in die Koordinationsebene von  $[L^1_2Ni_2](ClO_4)_2$  (**7**).

Wie man in *Abb. 3.2.2.2.6* erkennen kann, ist das Signal der entschirmten Methylgruppen  $CH_3^B$  nochmals in zwei Signale unterschiedlicher Intensität aufgespalten ( $\delta = 4.17, 4.20$  ppm). Ebenso erkennt man zwei Signale verschiedener Intensität bei  $\delta = 5.80$  und  $5.81$  ppm für die  $CH^{pz,4}$  Protonen an den Heterozyklen. Das jeweils unterschiedliche Intensitätsverhältnis der Signale zeigt, daß diese nicht zu einer Verbindung gehören können, sondern daß in Lösung zwei verschiedene Isomere des Komplexes vorliegen müssen. Die  $^{13}C$  NMR-Spektren, die ebenfalls eine leichte Aufspaltung der Signale zeigen, unterstützen diese Annahme. Eventuell ist das zweite Isomer ein Komplex mit „*trans*“-ständigen Arylsubstituenten (*Schema 3.2.2.2.1*). NMR-Messungen bei erhöhter Temperatur zeigen, daß bis zum Siedepunkt des Lösungsmittels ( $CD_3CN, 80.7$  °C) keine Koaleszenz der durch elektronische Effekte aufgespaltenen Signalsätze erfolgt. Daraus folgt, daß die Rotation der Arylsubstituenten als Folge der hohen sterischen Belastung des Komplexsystems, vollständig gehindert sein muß. Die jeweils zwei Signale der Pyrazolat-Methinprotonen und der entschirmten Methylgruppen  $CH_3^B$  ergeben bei Temperaturen über 323 K ein Signal.



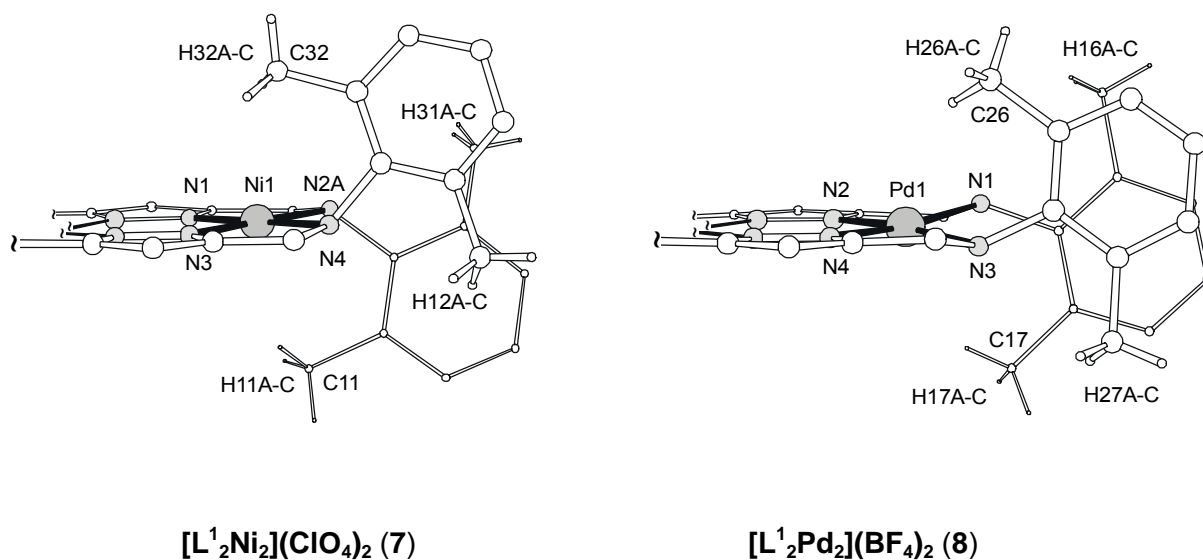
**Tabelle 3.2.2.3.1:** Ausgewählte Abstände und Winkel von  $[L^1_2Pd_2](BF_4)$  (**8**).

Abstände [Å]			
Pd1-N2	1.969(2)	Pd1...C26	3.486
Pd1-N4	1.970(2)	Pd1...C17	3.428
Pd1-N1	2.110(2)	N4...N2	2.954
Pd1-N3	2.123(2)	N3...N1	3.339
Pd1...Pd1A	3.954		
Winkel [°]			
N2-Pd1-N4	97.22(8)	N4-Pd1-N3	79.71(8)
N2-Pd1-N1	79.39(8)	N1-Pd1-N3	104.21(8)
N4-Pd1-N1	173.49(8)	C21-C26-Pd1	85.5
N2-Pd1-N3	173.95(8)	C17-C15-Pd1	83.5

Die Palladiumionen der inversionssymmetrischen Struktur befinden sich in einer annähernd quadratisch-planaren Koordinationssphäre. Die Bindungslängen sind um etwa 5% länger als im vergleichbaren Nickelkomplex **7** wie dies, für das höhere Homologe Palladium, zu erwarten ist.<sup>[126]</sup> Beim Vergleich mit der Festkörperstruktur von **7** fällt auf, daß die Koordinationssphäre durch das größere Palladium(II)ion ( $Pd^{2+}$ :  $r \approx 0.86$  Å,  $Ni^{2+}$ :  $r \approx 0.72$  Å)<sup>[141]</sup> aufgeweitet ist. Dies führt zu einem um etwa 0.25 Å größeren Abstand der beiden gegenüberliegenden Pyrazolate und zu einem um etwa 0.5 Å aufgeweiteten Abstand der Amidonoren N1 und N3. Als Folge des größeren Raumanspruchs des Zentralmetalls und der aufgeweiteten Koordinationssphäre können die beiden Arylringe, die nahezu orthogonal zur Pyrazolatebene angeordnet sind, in die Koordinationsebene ausweichen. Maßgeblich verantwortlich für die strukturellen Charakteristika sind zwei Effekte. Einerseits können die Arylringe nicht zu weit über bzw. unter der Koordinationsebene angeordnet werden, da die Methylgruppen der Aromaten dem Zentralion ansonsten zu nahe kämen. Eine deckungsgleiche, lineare Anordnung der aromatischen Systeme in der Ebene der Pyrazolate ist, abgesehen von repulsiven elektronischen Gründen, aufgrund der  $sp^3$ -Hybridisierung der Amidonoren N1 und N3 nicht möglich. Diesen Zwängen wird durch eine „Briefumschlag“-Konformation beider, durch die Koordination entstehender, Chelatfünfringe Pd1-N2-C2-C1-N1 und Pd1-N4-C4-C5-N3 Rechnung getragen, wie sie bereits für die Nickelkomplexe **6a** und **6b** in Kapitel 3.2.2.1 beobachtet wurde (Abb. 3.2.2.1.2, rechts). Wie in diesen liegen die Methylenbrücken und die Metallzentren auf der Schnittgeraden der beiden, durch den „Briefumschlag“ aufgespannten,



Ebenen. Die beiden Ebenen bilden im Ring mit N1 einen Winkel von  $29.3^\circ$ , im Ring mit N3 einen Winkel von  $21.6^\circ$  zueinander. Das Aminstickstoffatom eines Koordinationshalbraumes befindet sich hierdurch über bzw. unter der Ebene der Heterozyklen, während sich die Arylsubstituent in der äquatorialen Ausrichtung befinden (*Abb. 3.2.2.3.1, 3.2.2.3.2*). Durch diese „Faltung“ (*Abb. 3.2.2.3.2, rechts*) kommen die Arylringe weiter in der Heterozyklenebene zu liegen und Wechselwirkungen der Methylsubstituenten mit den Zentralmetallionen werden vermindert. *Abb. 3.2.2.3.2* zeigt die Unterschiede der Verbindungen **7** und **8** bezüglich der Konformation der Chelatfünfringe und der Position der Arylsubstituenten.

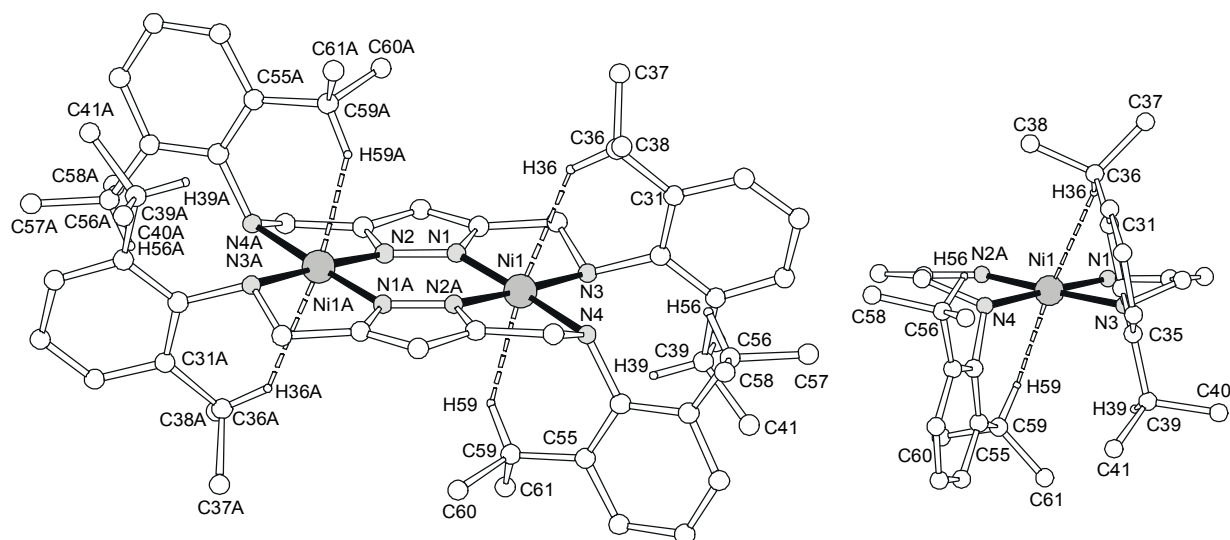


**Abb. 3.2.2.3.2:** Koordinationsebenen von  $[L^1_2Ni_2](ClO_4)_2$  (**7**) und  $[L^1_2Pd_2](BF_4)_2$  (**8**).

Auch für **8** wurde versucht, mittels Kernresonanz-Spektroskopie die Auswirkungen der Koordination auf das Ligandsystem zu untersuchen. Die  $^1H$  NMR-Spektren in  $D_2$ -Dichlormethan zeigen jedoch innerhalb eines weiten Temperaturbereiches (193-313 K) nur breite Signalebereiche im aliphatischen und aromatischen Teil des Spektrums.  $^{13}C$  NMR-Spektren, ebenfalls bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen, ergeben überhaupt kein Signal. Dieser Befund deutet auf eine Vielzahl dynamischer, und eventuell auch dissoziativer, Prozesse hin. Unter Umständen gibt hier die Kristallstruktur nicht den Zustand des Komplexes in Lösung wieder. Die Festkörperstruktur von Komplex **8** zeigt jedoch sehr deutlich die Folgen für die Konformation des Ligandgerüsts beim Wechsel von Nickel(II) zum größerem Palladium(II) und ermöglicht einen guten Vergleich der beiden Komplexe.

### 3.2.2.4 Komplexe des Ligandsystems $HL^2$ – ein struktureller und NMR–spektroskopischer Vergleich des Nickel(II)komplexes $[L^2Ni_2](ClO_4)_2$ (9) und des Palladium(II)komplexes $[L^2Pd_2](BF_4)_2$ (10)

Die Darstellung von  $[L^2Ni_2](ClO_4)_2$  (9) ist analog der des Derivats 7 möglich. Durch Verwendung des im Vergleich zu  $HL^1$  sterisch anspruchsvolleren Ligandsystems  $HL^2$  sollte die Drehbarkeit der Bindung zwischen den *iso*-Propyleinheiten und dem Aromatenkern gehindert sein. Physikalische Auswirkungen der Nähe der Metallzentren zu den Methinprotonen der *iso*-Propylgruppen sollten hier also noch deutlicher erkennbar werden, während in Komplex 7 die Methylprotonen, aufgrund der frei drehbaren Bindung der Methylgruppe zum Aromaten, nur zeitlich gemittelt dem Einfluß des nahen Metallzentrums ausgesetzt sind und diesen Einfluß auch nur im Mittel im  $^1H$  NMR-Spektrum wiedergeben. Durch langsame Diffusion von Petrolether in eine Lösung des Komplexes 9 in einem Aceton/Ethanol Gemisch konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Verbindung  $[L^2Ni_2](ClO_4)_2$  (9) (Abb. 3.2.2.4.1) kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer dinuklearen Einheit und Aceton und Ethanol-Solvensmolekülen in der triklinen Zelle. Die dinukleare Einheit von 9 enthält ein Inversionszentrum. Der Abstand der beiden Nickelionen beträgt 3.842 Å. Die Nickelionen befinden sich in einer quadratisch-planaren Umgebung. Die Struktur ähnelt somit denen der Verbindungen 7 und 8.



**Abb. 3.2.2.4.1:** Molekül des Kations von  $[L^2Ni_2](ClO_4)_2$  (9). Schrägansicht (links) und Seitenansicht entlang der Metall-Metall-Achse (rechts).

**Tabelle 3.2.2.4.1:** Ausgewählte Abstände und Winkel von  $[L^2Ni_2](ClO_4)_2$  (**9**).

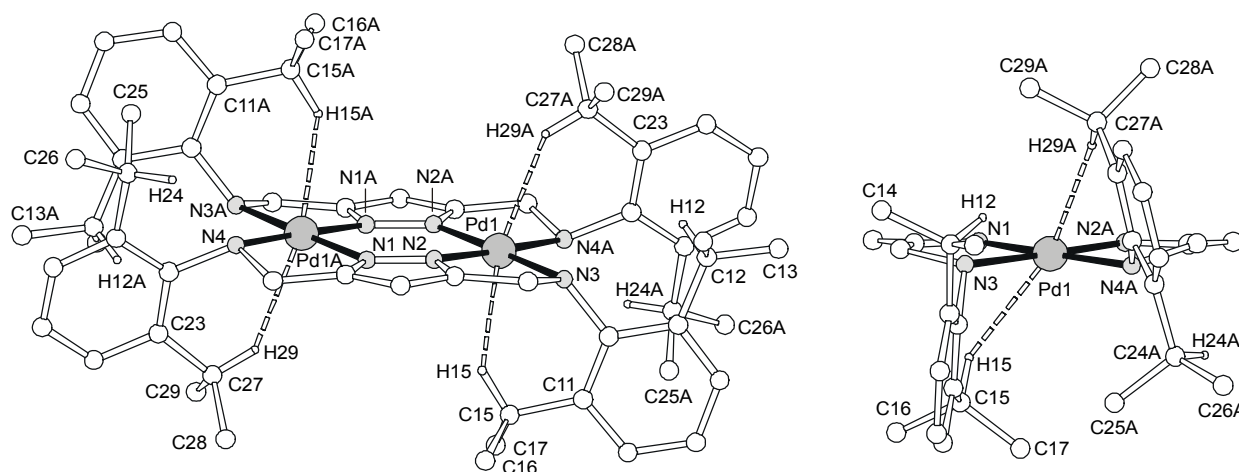
Abstände [Å]			
Ni1-N1	1.835(3)	C59...Ni1	3.114
Ni1-N2	1.848(3)	H36...Ni1	2.494
Ni1-N3	1.967(3)	H59...Ni1	2.213
Ni1-N4	1.974(3)	N1...N2A	2.703
Ni1...Ni1A	3.842	N3...N4A	2.972
C36...Ni1	3.269		
Winkel [°]			
N1-Ni1-N2	94.44(12)	N3-Ni1-N4	97.91(11)
N1-Ni1-N3	83.07(11)	C31-C36-Ni1	83.6
N2-Ni1-N3	177.25(11)	C55-C59-Ni1	88.7
N1-Ni1-N4	178.00(12)	C36-H36-Ni1	143.6
N2-Ni1-N4	84.61(12)	C59-H59-Ni1	135.3

Aufgrund des Raumanspruchs der 2,6-Di-*iso*-propylphenyl-Substituenten liegen die Koordinationsebenen der Nickelionen nicht mehr in der Ebene der verbrückenden Pyrazolate, sondern sind jeweils um ca. 10° gegen diese gekippt. Dies wird durch die „Briefumschlag“-Konformation der gebildeten Chelatfünfringe ermöglicht. Der Winkel zwischen den hierdurch aufgespannten Ebenen beträgt im Ringsystem mit N3 43.0°, bzw. 41.2° im Ringsystem mit N4. *Abb. 3.2.2.4.1* zeigt auch deutlich, daß die großen *iso*-Propylsubstituenten eine parallele Anordnung der Arylringe verhindern. Die Arylsubstituenten sind wie bereits für **7** und **8** beobachtet an jedem Ligandsystem „*cis*“-ständig angeordnet. Die „Briefumschlag“-Konformation der Chelatfünfringe zusammen mit den tetraedrischen Bindungsvorgaben der  $sp^3$ -Aminstickstoffatome bewirken, daß jeweils ein Arylsystem eines Liganden in axialer Ausrichtung stark ober- bzw. unterhalb der Koordinationsebene angeordnet ist, das gegenüberliegende Aromatensystem des zweiten Liganden hingegen äquatorial gerichtet ist und hierdurch verstärkt in die von den Heterozyklen definierte Ebene hineinreicht (*Abb. 3.2.2.4.1*, rechts; s. auch *Abb. 3.2.2.1.2*). Durch die strukturellen Vorgaben des Komplexsystems werden die Methinprotonen (H36 und H59) der zur Koordinationsebene orientierten *iso*-Propylsubstituenten deutlich in die Nähe der Metallzentren gedrückt. Der Abstand von C36 zu Ni1 beträgt nur 3.269 Å, der von C59 zu Ni1 3.114 Å. Der Abstand der betroffenen Protonen H36 und H59 zu den Metallzentren beträgt 2.494 und 2.213 Å.

Die zu **9** analoge Palladiumverbindung  $[L^2_2Pd_2](BF_4)_2$  (**10**) (Abb. 3.2.2.4.2) ist durch Diffusion von Petrolether in eine Dichlormethanolösung des Komplexes zu kristallisieren.

Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß **10** in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer dinuklearen Einheit und zwei Dichlormethanmolekülen in der triklinen Zelle kristallisiert. In der inversionssymmetrischen Struktur sind die Metallzentren planar-quadratisch koordiniert. Der Abstand zwischen den beiden Palladiumionen beträgt 3.997 Å. Die Festkörperstruktur ähnelt sehr deutlich der des Nickelkomplexes **9**. In der Struktur des Palladiumkomplexes **10** ist der Abstand der beiden koordinierenden Chelatliganden im Vergleich zum Nickelkomplex **9** aufgeweitet. Der Abstand der beiden verbrückenden Heterozyklen ist um 0.21 Å größer, der Abstand der Amidonoren um 0.34 Å. Mit 3.454 Å bzw. 3.377 Å (3.114 Å und 3.269 Å in **9**) sind die Abstände der Methinkohlenstoffatome an den *iso*-Propylsubstituenten C15, C27, und damit auch der Abstand der Protonen H15 und H29 zu den Metallzentren Pd1 und Pd2 vergrößert. Wie bereits beim Vergleich der analogen Komplexe **7** und **8** festgestellt, ist dies mit dem wachsenden Ionenradius beim Übergang von der 3d- zur 4d- Übergangsmetallreihe zu erklären.

Die Aufweitung der Koordinationssphäre hat jedoch keine Auswirkung auf die globale Konformation des Komplexsystems verglichen mit der Nickelverbindung **9**. Die Koordinationsebenen sind ebenfalls um ca. 8° gegen die Ebene der Heterozyklen gekippt. Der Winkel der beiden, durch die „Briefumschlag“-Konformation der Chelatfünfringe gebildeten Ebenen ist am Ring mit N3 mit 24.1° und mit N4 mit 31.4° entsprechend kleiner als bei **9**.



**Abb. 3.2.2.4.2:** Molekül des Kations von  $[L^2_2Pd_2](BF_4)_2$  (**10**). Schrägansicht (links) und Seitenansicht entlang der Metall-Metall-Achse (rechts).

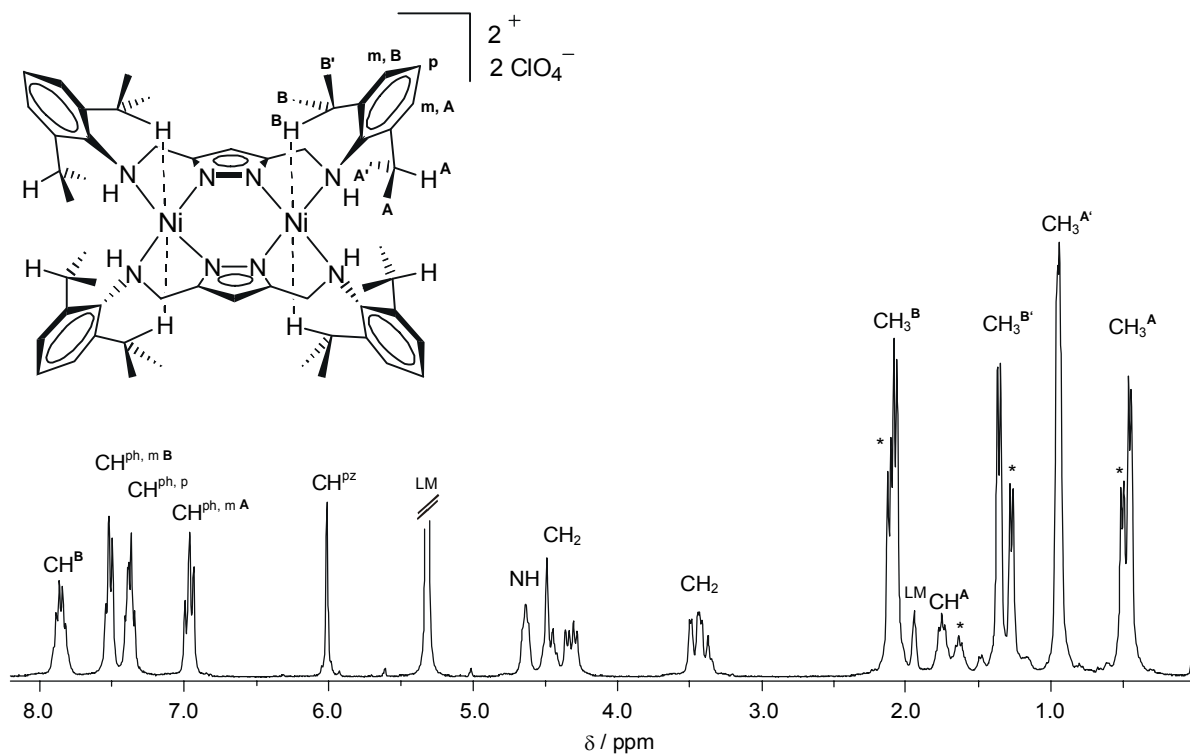
**Tabelle 3.2.2.4.2:** Ausgewählte Abstände und Winkel von  $[L^2Pd_2](BF_4)_2$  (**10**).

Abstände [Å]			
Pd1-N1	1.968(3)	C27...Pd1	3.377
Pd1-N2	1.971(3)	H15...Pd1	2.652
Pd1-N3	2.114(3)	H29A...Pd1	2.543
Pd1-N4	2.123(3)	N1-N2A	2.913
Pd1...Pd1A	3.997	N3-N4A	3.317
C15...Pd1	3.454		
Winkel [°]			
N1-Pd1-N2A	95.37(12)	N3-Pd1-N4A	103.05(12)
N1-Pd1-N3	80.74(13)	C11-C15-Pd1	84.1
N2A-Pd1-N3	176.09(12)	C55-C59-Pd1	87.3
N1-Pd1-N4	176.19(12)	C36-H36-Pd1	133.0
N2A-Pd1-N4A	80.841(2)	C27-H29-Pd1	142.1

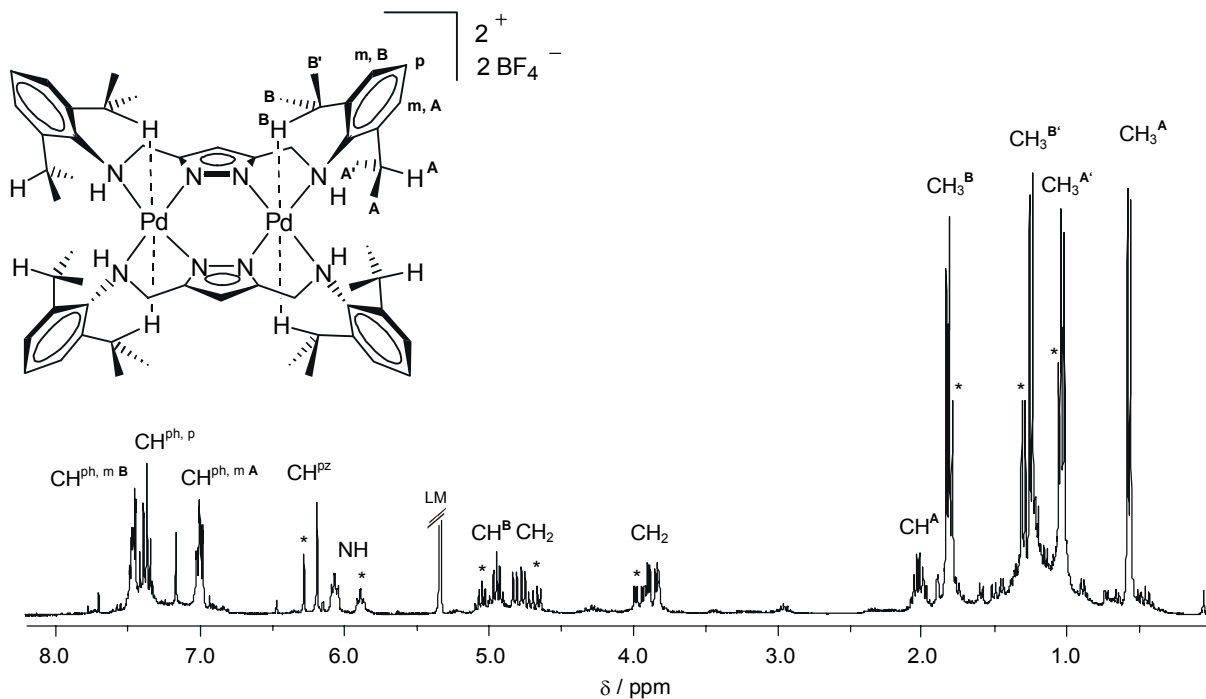
Die Zuordnung der Signale in den Spektren von **9** und **10** erfolgte mit Hilfe einer Serie zweidimensionaler NMR-Experimente. Abb. 3.2.2.4.3 zeigt das  $^1H$  NMR-Spektrum von  $[L^2Ni_2](ClO_4)_2$  (**9**) bei 243 K (Abb. 3.2.2.4.5 zeigt die Spektren im Temperaturbereich von 193 K – 343 K). Tatsächlich erkennt man in diesem Spektrum deutlicher die Auswirkungen des sterischen Drucks innerhalb des Gesamtsystems, verglichen mit den NMR-Spektren der analogen Verbindung **7** des Ligandensystems  $L^1$ . Im Spektrum des Nickelkomplexes **9** erkennt man Signalgruppen bei  $\delta = 0.44, 0.49; 0.94; 1.26, 1.35; 2.07, 2.09$  ppm für die Methyleinheiten an den *iso*-Propylgruppen, die im freien Liganden ein Dublett bei  $\delta = 1.27$  ppm zeigen. Die chemischen Verschiebungen spiegeln wie bei Komplex **7** die magnetischen Auswirkungen des Ringstromes im benachbarten Aromaten wieder. Die Methinprotonen  $CH^A$  (H56, H39) der *iso*-Propylgruppen in Nachbarschaft zum Aromaten sind verglichen mit dem Signal im Spektrum des freien Liganden ( $\delta = 3.33$  ppm) abgeschirmt. Ihnen ist die zugehörige Signalgruppe bei  $\delta = 1.74, 1.86$  ppm zuzuordnen. Deutlich zeigt sich in dieser Signalaufspaltung die erwartete Einschränkung der Drehung der *iso*-propylgruppen um die Bindung zum Aromaten und die Rigidität in der Anordnung der Aromaten. Wird die Signalgruppe der Methylprotonen in nächster Nachbarschaft zu den Metallzentren im Protonen-Resonanz-Spektrum von **7** bei  $\delta = 4.17, 4.20$  ppm beobachtet, so zeigt das hierzu entsprechende Methinproton  $CH^B$  (H29, H36) eine chemische Verschiebung von  $\delta = 7.86$  ppm. Diese im Vergleich zum freien Liganden ( $\delta = 3.33$  ppm) extreme Entschirmung

verdeutlicht die Auswirkungen der starren Struktur. Zeigen die Methylprotonen in **7** aufgrund freier Drehbarkeit nur zeitlich gemittelt die physikalischen Auswirkungen der räumlichen Nähe zum Metallzentrum, so gibt das Spektrum in *Abb. 3.2.2.4.3* diese Auswirkungen auf ein einzelnes Proton wieder. Analog zum Spektrum von Verbindung **7** zeigen die Protonen in *meta*-Stellung der Aromaten ebenfalls aufgrund der eingefrorenen Rotation der Arylsysteme eine Aufspaltung in zwei Signalgruppen. Wie im Spektrum von **7** erhält man zwei Signalsätze für die Protonen der Methylenbrücken, was auf ihre unterschiedliche chemische Umgebung im starren Komplexsystem zurückzuführen ist. Die breiten, komplexen Signalbereiche der Methylenbrückenprotonen, die Signale unterschiedlicher Intensität der *iso*-Propylmethinprotonen CH<sup>A</sup> und die unerwartet vielen Signale, ebenfalls unterschiedlicher Intensität, der Methylprotonen können, analog der NMR-Spektren von Verbindung **7**, mit dem Vorliegen eines zweiten Isomers erklärt werden. Da das Integralverhältnis der aufgespaltenen Signale nicht 1 : 1 ist, kann das jeweilige Erscheinen zweier Signale nicht auf eine unterschiedliche chemische Umgebung oder eventuell voneinander abweichende Koordination der beiden koordinierenden Pyrazolatliganden, innerhalb eines Komplexes, zurückgeführt werden (die Signale des zweiten Isomers sind in *Abb. 3.2.2.4.3* mit \* gekennzeichnet). Demnach könnte auch hier in Lösung nicht nur das in der Röntgenstruktur erhaltene Isomer mit zueinander „*cis*“ ständigen Arylringen an den Chelatliganden, sondern auch noch das, schon für Komplex **7** postulierte „*trans*“-Isomer existieren.

Das in *Abb. 3.2.2.4.4* gezeigte <sup>1</sup>H NMR-Spektrum des Palladiumkomplexes **10** zeigt große Übereinstimmungen mit dem Spektrum von **9**. Im Unterschied zu diesem ist die Entschirmung der Methinprotonen CH<sup>B</sup> in unmittelbarer Nähe der Metallzentren nicht ebenso extrem ( $\delta = 4.84, 5.00$  ppm). Dies ist mit dem um etwa 0.2 Å größeren Abstand dieser Protonen zum Metallzentrum, verglichen mit denen des Nickelkomplexes **9**, vereinbar. Auch im Spektrum von **10** erkennt man an den zahlreichen Signalmultipletts das Vorliegen zweier Isomere. Deutlich zu sehen sind auch die beiden Signale für das CH<sup>pz, 4</sup> Proton an den Pyrazolatringen, die diese Aussage untermauern. Wie auch in den <sup>1</sup>H NMR-Spektren der Komplexe **7** und **9** beobachtet, ist das Integralverhältnis der beiden Signale der CH<sup>pz, 4</sup> Protonen, ebenso wie das aller anderen aufgespaltenen Signale, unterschiedlich, was auch hier mit dem Vorliegen eines zweiten Isomers erklärt werden kann (die Signale des zweiten Isomers sind in *Abb. 3.2.2.4.4* mit \* gekennzeichnet).



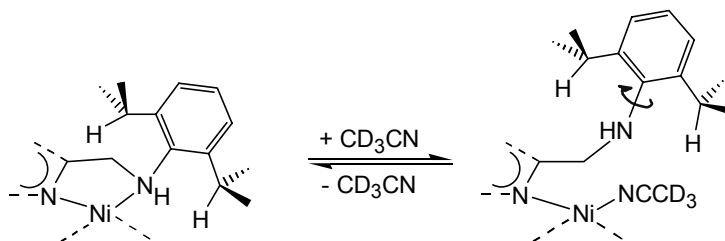
**Abb. 3.2.2.4.3:**  $^1H$  NMR-Spektrum von  $[L^2Ni_2](ClO_4)_2$  (9) in  $CD_2Cl_2$ , 300 MHz, 243 K,  
(\* = Signale eines zweiten Isomers).



**Abb. 3.2.2.4.4:**  $^1H$  NMR-Spektrum von  $[L^2Pd_2](BF_4)_2$  (10) in  $CD_2Cl_2$ , 300 MHz, 303 K,  
(\* = Signale eines zweiten Isomers).

In Abb. 3.2.2.4.5 ist das Ergebnis der temperaturabhängigen  $^1\text{H}$  NMR-Experimente von **9** gezeigt. Die Spektren im Bereich von 193 bis 293 K sind in  $\text{D}_2$ -Dichlormethan gemessen. Man erkennt bei Raumtemperatur deutlich an den beiden Signalen der Pyrazol-Protonen und an der Aufspaltung der Signale der Methylprotonen, daß in Lösung zwei Isomere, nahezu im Verhältnis von 1 : 1, vorliegen. Das Intensitätsverhältnis der aufgespaltenen Signale ist temperaturabhängig. Bei tiefer Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren hin zu einer Spezies. Es ist jedoch nicht möglich, die unterschiedlichen Signale den entsprechenden Konformeren zuzuordnen. Es kann nur vermutet werden, daß die Beobachtungen auf ein Gleichgewicht zweier „*cis-trans*“-Isomere, im Sinne des zuvor besprochenen, zurückzuführen sind. In dem bei 193 K gemessenen Spektrum erkennt man, daß nur noch eines der beiden Isomere vorliegt. Die beiden Dublettsignale der Methylenprotonen bei  $\delta = 3.40$  und  $4.13$  ppm zeigen eine  $^2J$  Kopplung von 10 Hz, wie für eine geminale Kopplung erwartet.<sup>[139]</sup> Diese Beobachtung untermauert die Annahme einer starren Konformation der Chelatfünfringe, die bereits zur Interpretation des  $^1\text{H}$  NMR-Spektrums der Komplexverbindung **7** gemacht wurde.

Die Spektren, die im Temperaturbereich über 293 K in  $\text{D}_3$ -Acetonitril gemessen wurden, zeigen - verglichen mit den Spektren in  $\text{D}_2$ -Dichlormethan - auch im Tieftemperaturbereich, breitere Signale. Dies kann als Folge eines partiellen Ligandaustauschs mit dem koordinierenden Lösungsmittel, Acetonitril, interpretiert werden (Schema 3.2.2.4.1).



**Schema 3.2.2.4.1:** Hypothetische Ligandsubstitution durch ( $\text{D}_3$ )-Acetonitril und hierdurch ermöglichte Rotation der Arylsubstituenten.



Man erkennt, daß die Signale bei höherer Temperatur immer breiter werden. Im Temperaturbereich oberhalb von 243 K beginnen die Signale zu koaleszieren. Dies läßt auf eine Drehbarkeit der Arylsubstituenten um die Stickstoff-Kohlenstoffbindung schließen, zumal einzig das Signal der Protonen in der *para*-Stellung der Aromaten keine signifikanten Veränderungen zeigt, da eine Rotation keine Änderung der Umgebung dieser Protonen bewirkt. Jedoch ist nicht anzunehmen, daß das Komplexsystem hierbei unverändert bleibt, vielmehr deutet schon die Linienverbreiterung der Signale beim Wechsel des Lösungsmittels von D<sub>2</sub>-Dichlormethan zu D<sub>3</sub>-Acetonitril auf ein partielles Aufbrechen der Chelatstruktur durch das koordinierende Solvens hin. Die Rotation der Arylringe wird somit nicht nur durch die erhöhte thermische Bewegung des Systems ermöglicht, sondern wahrscheinlich durch das kurzzeitige Abdissoziieren der Donoratome von den Metallzentren (*Schema 3.2.2.4.1*).

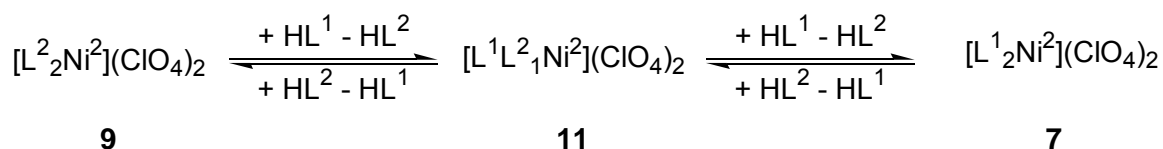
In den temperaturabhängig gemessenen Spektren der analogen Palladiumverbindung **10** konnten keine derartigen Beobachtungen festgestellt werden.



**Abb. 3.2.2.4.5:** Temperaturabhängige  $^1\text{H}$  NMR-Spektren von  $[\text{L}_2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (9) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  (303 K – 343 K) und  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (193 – 293 K), die Zuordnung der Signale entspricht Abb. 3.2.2.4.3.

### 3.2.2.5 Vergleich der Ligandsysteme $\text{HL}^1$ und $\text{HL}^2$ – der heteroleptische Nickel(II)komplex $[\text{L}^1\text{L}^2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$ (**11**)

Zum direkten Vergleich der Koordinationseigenschaften der beiden Liganden  $\text{HL}^1$  und  $\text{HL}^2$  bietet sich die Durchführung eines einfachen Kreuzexperiments an. Zu der Komplexverbindung  $[\text{L}^2_2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  **9** wurden in einem NMR-Probenrohr zwei Äquivalente  $\text{HL}^1$  zugegeben (Schema 3.2.2.5.1). Schon nach wenigen Minuten konnte die Bildung des Komplexes  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  **7** bzw. des heteroleptischen Komplexes  $[\text{L}^1\text{L}^2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  **11** beobachtet werden. Es trat jedoch kein vollständiger Austausch ein. Das Gleichgewicht stellte sich bei etwa 70%iger Ligandsubstitution ein. Die erkennbar besseren Koordinationseigenschaften von  $\text{HL}^1$  verglichen mit  $\text{HL}^2$  lassen sich mit der größeren Stabilität infolge der geringeren sterischen Belastung des entstehenden Komplexsystems erklären. Wie bereits bei den NMR-Spektren von **9** diskutiert, scheint dieser Komplex leichter zur Dissoziation als **7** zu neigen. Die beobachtete Ligandsubstitution bestätigt dies.

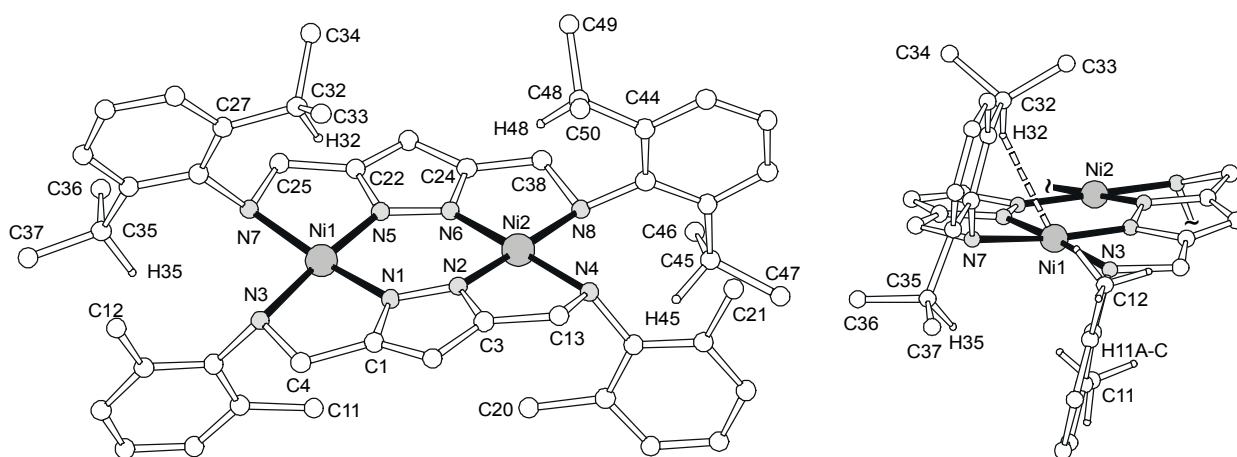


**Schema 3.2.2.5.1:** Kreuzexperiment von  $[\text{L}^2_2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (**7**) mit  $\text{HL}^1$ .

Die gezielte Darstellung des heteroleptischen Komplexes  $[\text{L}^1\text{L}^2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (**11**) gelang durch die Umsetzung einer 1 : 1 Mischung der deprotonierten Ligandvorläufer  $\text{HL}^1$ ,  $\text{HL}^2$  mit zwei Äquivalenten Nickel(II)perchlorat und anschließender Kristallisation.

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in Acetonitril konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. **11** kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* mit 8 dinuklearen Einheiten und 12 Acetonitril Molekülen in der orthorhombischen Zelle. Der Abstand der beiden Nickelionen im Komplex beträgt 3.848 Å. Die Nickelionen befinden sich in unterschiedlichen Koordinationsumgebungen. Das Metallzentrum Ni1 befindet sich in einer leicht tetraedrisch verzerrten, planar-quadratischen Koordinationsumgebung der Stickstoffdonoren N1, N3, N5 und N7. Der durch die Komplexbildung entstehende Chelatfünfring Ni1-N5-C22-C25-N7 ist planar, während der gegenüberliegende Ni1-N1-C1-C4-N3 eine  $\lambda$ -Konformation aufweist. Das Nickelion Ni2 hingegen befindet sich in einer nahezu idealen planar-quadratischen Koordinationsumgebung der Donoratome N2, N4, N6 und N8. Auch hier sind die Chelatfünfringe nicht planar angeordnet, beide weisen eine  $\delta$ -Konformation auf. Deutlich wird in Abb. 3.2.2.5.1 auch, daß durch diese Verzerrung der Koordinationsräume die beiden

Heterozyklen nicht mehr in einer gemeinsamen Ebene zu liegen kommen. Beide sind um ca.  $5^\circ$  gegeneinander gekippt. Wie in den Festkörperstrukturen der Komplexe **7** - **10** befinden sich die Arylsubstituenten jedes Liganden in einer „cis“-Anordnung. Da nur noch einer der beiden Chelatliganden sperrige *iso*-Propylsubstituenten an den Aromaten trägt, ist eine nahezu parallele Ausrichtung der sich gegenüberliegenden Arylsubstituenten möglich. Auch sind die Arylsubstituenten fast orthogonal zur Ebene der Heteroatome und des Pyrazolats angeordnet. Die Folge dieser Ausrichtung ist eine, verglichen mit dem homoleptischen Komplex **9** von  $\text{HL}^2$ , leicht vergrößerte Distanz der *iso*-Propylmethinkohlenstoffe und -protonen zu den Metallzentren von  $\text{C32}\cdots\text{Ni1} = 3.200 \text{ \AA}$  und  $\text{C48}\cdots\text{Ni2} = 3.230 \text{ \AA}$  ( $3.114 \text{ \AA}$  und  $3.269 \text{ \AA}$  in **9**). Da die Anordnung der Arylringe im gezeigten heteroleptischen Komplex **11** eher derjenigen in der homoleptischen Verbindung **7** des Liganden  $\text{L}^1$  entspricht, sind auf der Seite der methylsubstituierten Aromaten die Abstände der Methylkohlenstoffatome zu den Metallzentren in **7** und **11** nahezu identisch ( $\text{C11}\cdots\text{Ni1} = 3.082 \text{ \AA}$ ,  $\text{C20}\cdots\text{Ni2} = 3.119 \text{ \AA}$ ;  $3.03 \text{ \AA}$  und  $3.11 \text{ \AA}$  in **7**). Verglichen mit den Festkörperstrukturen von **9** und **10** zeigt das Komplexsystem **11** deutlich die konformativen Auswirkungen der sterischen Entlastung.



**Abb. 3.2.2.5.1:** Festkörperstruktur der dinuklearen Einheit von  $[\text{L}^1\text{L}^2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (**11**)

Aufsicht (links) und Ausschnitt der Seitenansicht (rechts).

**Tabelle 3.2.2.5.1:** Ausgewählte Abstände und Winkel von  $[L^1L^2Ni_2](ClO_4)_2$  (**11**).

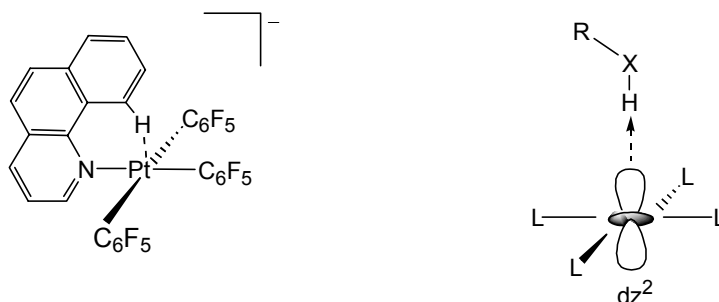
Abstände [Å]			
Ni1-N1	1.846(4)	Ni1...Ni2	3.848
Ni1-N5	1.852(4)	C32...Ni1	3.200
Ni1-N7	1.973(4)	H32...Ni1	2.417
Ni1-N3	1.980(4)	C48...Ni2	3.230
Ni2-N6	1.844(4)	H48...Ni2	2.516
Ni2-N2	1.849(4)	C11...Ni1	3.082
Ni2-N4	1.956(4)	C20...Ni2	3.119
Ni2-N8	1.984(4)		
Winkel [°]			
N(1)-Ni(1)-N(5)	94.7(2)	N(6)-Ni(2)-N(8)	84.2(2)
N(1)-Ni(1)-N(7)	173.5(2)	N(2)-Ni(2)-N(8)	178.4(2)
N(5)-Ni(1)-N(7)	84.0(2)	N(4)-Ni(2)-N(8)	97.2(2)
N(1)-Ni(1)-N(3)	84.2(2)	C27-C32-Ni1	81.8
N(5)-Ni(1)-N(3)	174.9(2)	C32-H32-Ni1	138.0
N(7)-Ni(1)-N(3)	98.9(2)	C6-C11-Ni1	85.9
N(6)-Ni(2)-N(2)	94.2(2)	C44-C48-Ni2	83.6
N(6)-Ni(2)-N(4)	178.6(2)	C48-H48-Ni2	85.5
N(2)-Ni(2)-N(4)	84.4(2)	C15-C20-Ni2	130.0

Das  $^1H$  NMR-Spektrum der Verbindung entspricht nahezu dem Spektrum des Gemisches aus Verbindung **7** und **9**. Die Lage der Signale für die Protonen der Methylsubstituenten (C11, C20) an  $L^1$  entspricht mit  $\delta = 1.09, 1.12$  ppm und  $4.17, 4.20$  ppm beinahe exakt der Verschiebung im Spektrum von **7**. Aufgrund der anderen Anordnung der 2,6-Di-*iso*-propylsubstituierten Arylsysteme sind hier die Signale verglichen mit denen des Spektrums von **9** leicht verschoben. Die geringere Entschirmung der Methinprotonen (H32, H48) durch den leicht vergrößerten Abstand zu den Metallzentren im Vergleich zur Festkörperstruktur von **9** zeigt sich in der zu höherem Feld verschobenen Lage dieser Signale (**9**  $\delta = 7.86$  ppm, **11**  $\approx 7.20, 7.40$  ppm). Auch hier kann die Aufspaltung der Signale als Indiz für das Vorliegen mehrerer Isomere gedeutet werden. Auffällig ist, daß sowohl das Integralverhältnis der Methylprotonen als auch das Verhältnis der Pyrazolat-Methinprotonen  $CH^{pz, 4} L^1 : L^2$  nicht, wie beim Vorliegen der reinen Verbindung **11** erwartet, gleich  $1 : 1$  sondern etwa  $2 : 1$  ist. Das Integralverhältnis läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die drei möglichen

Komplexe **7**, **9** und **11** bei der Synthese im statistischen Verhältnis 1 : 1 : 2 gebildet wurden. **7** kristallisierte dabei aufgrund seiner schlechten Löslichkeit gut aus, ebenso **11**. Der durch seine großen *iso*-Propylreste sehr gut lösliche Komplex **9** kristallisierte unter den gewählten Bedingungen nicht aus und wurde mit dem Überstand verworfen. Die zur NMR-spektroskopischen Untersuchung ausgewählten Kristalle zeigen in etwa ein Verhältnis von 1 : 2 zwischen **7** und **11**.

### 3.2.2.6 Diskussion der NMR-spektroskopisch beobachteten C-H – Metall Wechselwirkungen in den Spektren der Komplexe **7**, **9**, **10** und **11**

Die in den NMR-Spektren der Komplexe **7**, **9**, **10** und **11** beobachteten und erläuterten starken Entschirmungen einzelner Protonen in der Nähe eines Metallzentrums könnten auch auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Metall und Proton zurückgeführt werden. Diese Wasserstoffbrücke unterscheidet sich wesentlich von den bekannten agostischen Wechselwirkungen. Während bei der zuletzt genannten  $M \leftarrow H-C$  Wechselwirkung Elektronendichte von einer C-H Bindung auf ein unbesetztes Orbital des Metallzentrums übertragen wird (drei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung), fungiert das Metallzentrum bei einer Wasserstoffbrücke als Donor der Elektronendichte zum mehr oder weniger aciden Wasserstoff (drei-Zentren-vier-Elektronen-Bindung). Beispiele für derartige  $M \rightarrow H-X$  Wechselwirkungen sind in der Literatur zu finden.<sup>[142, 143, 144, 145]</sup> Meist ist das beteiligte Proton an ein elektronegatives Element X, z.B. Stickstoff oder Sauerstoff, gebunden, so daß die X-H Bindung polarisiert ist und somit die Acidität des Protons erhöht wird. Derartige Wechselwirkungen sind in bestimmten Fällen auch mit CH-Protonen möglich, und zwar dann, wenn das Kohlenstoffatom  $sp^2$ - oder  $sp$ -hybridisiert vorliegt.<sup>[146, 147]</sup> Die  $^1H$  NMR-Spektren dieser Systeme zeigen eine charakteristische Verschiebung der, an der  $M \rightarrow H-X$  Wechselwirkung beteiligten, Protonen zu tiefem Feld. Ein Beispiel für eine  $M \rightarrow H-C$  Bindung ist der in *Abb. 3.2.2.6.1* (links) gezeigte Komplex von *J. Fourniés et al.*<sup>[148]</sup> Das besetzte  $d_{z^2}$  Orbital des Platin(II)ions ( $d^8$ ) senkrecht zur planar-quadratischen Koordinationsebene (siehe auch *Abb. 3.2.2.2.4*) bildet eine Bindung zu einem Proton des Benzochinolinsystems aus, welches sich in der apicalen Position der Koordinationsebene befindet. Die Tatsache, daß es sich hierbei tatsächlich um die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke handelt und nicht um einen andersartigen Effekt, wird in den  $^1H$  NMR-Spektren, neben der starken Entschirmung des betroffenen Protons ( $\delta = 12.22$  ppm), durch das Auftreten einer Kopplung zwischen  $^{195}Pt$  und  $^1H$  von  $^1J_{Pt-H} = 69$  Hz bestätigt.



**Abb. 3.2.2.6.1:**  $M \rightarrow H-C$  Wechselwirkung am Beispiel eines Platinkomplexes.<sup>[148]</sup>

Die in den  $^1\text{H}$  NMR-Spektren der Verbindungen **7**, **9**, **10** und **11** beobachteten Tieffeldverschiebungen der Methyl- bzw. *iso*-Propylmethin-Protonen können vermutlich jedoch nicht auf eine derartige  $M \rightarrow H-C$  Wechselwirkung zurückgeführt werden. Die Komplexe  $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (**7**) und  $[\text{L}^1\text{L}^2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (**11**), bei denen die Protonen der Methylsubstituenten im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum eine auffällige Verschiebung zu tiefem Feld zeigen, ergeben nur ein Signal für alle drei Protonen der beeinflussten Methylgruppen. Das heißt, die Bindung der Methylgruppe zum Aromaten ist - innerhalb der NMR-Zeitskala - frei drehbar und es findet, zumindest innerhalb dieser Zeitskala, keine Ausbildung einer, diesen Prozeß blockierenden, Wasserstoffbrücke statt. Im Vergleich mit Komplex  $[\text{L}^2_2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (**9**) sind in der heteroleptischen Verbindung  $[\text{L}^1\text{L}^2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (**11**) und dem Palladiumkomplex  $[\text{L}^2_2\text{Pd}_2](\text{BF}_4)_2$  (**10**) die Metall-Methinprotonen-Abstände aufgeweitet, was eine geringere Entschirmung der betroffenen H-Atome im Protonenresonanz-Spektrum zur Folge hat (s. *Tabelle 3.2.2.6.1*). Der Abstand der Ligand H-Atome und der Metallionen wird vergrößert, sobald die Sterik des Gesamtsystems dies zuläßt, woraus man folgern kann, daß die beobachtete Wechselwirkung zwischen Metallzentrum und Ligandproton kein energetisches Minimum darstellen kann. Auch ist der C-H-M Winkel der Komplexe **7** - **11** mit durchschnittlich  $140^\circ$  um  $20^\circ - 30^\circ$  kleiner als in jenen literaturbekannten Komplexen, die eine  $M \rightarrow H-C$  Wechselwirkung zeigen.<sup>[146]</sup>

**Tabelle 3.2.2.6.1:** Ein vergleichender Überblick der Komplexe **7** – **11** über die kürzesten Abstände der Metallionen zum Ligandrückgrat und die chem. Verschiebung von Ligand H-Atomen in nächster Nähe zum Metallzentrum.

	Abstand M...C <sup>Me / iPr</sup> [Å]	$\delta$ CH <sup>iPr</sup> / CH <sub>3</sub> (benachb. zu M)
<b>HL<sup>1</sup></b>	-	2.29 (CH <sub>3</sub> )
[L <sup>1</sup> <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>7</b> )	3.033, 3.110 Ni...C <sup>Me</sup>	4.17, 4.20 (CH <sub>3</sub> )
[L <sup>1</sup> <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>8</b> )	3.486, 3.428 Pd...C <sup>Me</sup>	-
<b>HL<sup>2</sup></b>	-	3.33 (CH <sup>iPr</sup> )
[L <sup>2</sup> <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>9</b> )	3.269, 3.114 Ni...C <sup>iPr</sup>	7.86 (CH <sup>iPr</sup> )
[L <sup>2</sup> <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>10</b> )	3.454, 3.377 Pd...C <sup>iPr</sup>	4.84, 5.00 (CH <sup>iPr</sup> )
[L <sup>1</sup> L <sup>2</sup> Ni <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>11</b> )	3.082, 3.119 Ni...C <sup>Me</sup>	4.17, 4.20 (CH <sub>3</sub> )
	3.200, 3.230 Ni...C <sup>iPr</sup>	7.10 – 7.23; 7.36 – 7.49 (CH <sup>iPr</sup> )

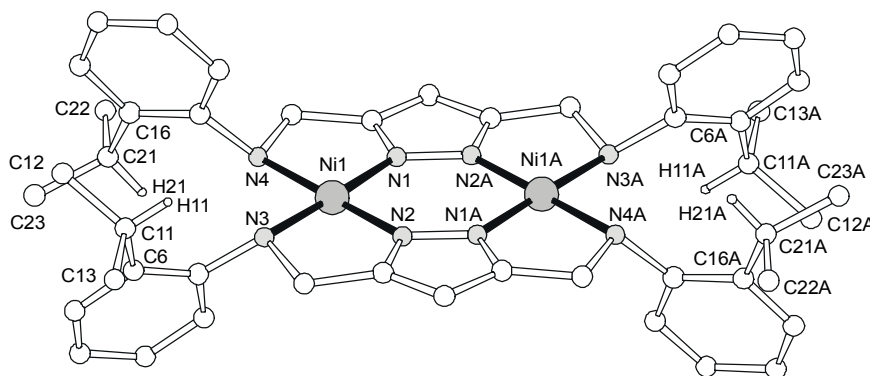
Ein Beweis für das Vorliegen einer M→H-C Bindung könnte mit der NMR-spektroskopischen Untersuchung eines Platinkomplexes von **HL<sup>1</sup>** und **HL<sup>2</sup>** auf <sup>195</sup>Pt - <sup>1</sup>H Kopplungen erbracht werden. Bei dahingehenden Syntheseversuchen konnten jedoch keine definierten Verbindungen isoliert werden. Die <sup>1</sup>H NMR-Spektren der erhaltenen Umsetzungsprodukte waren nicht aussagekräftig. Weder hier noch im <sup>195</sup>Pt NMR-Spektrum konnte ein Indiz für das Vorliegen einer Pt–H Wechselwirkung gefunden werden. Obwohl der endgültige Beweis aussteht, kann davon ausgegangen werden, daß die beobachtete extreme Tieffeldverschiebung der Protonen lediglich die Auswirkungen eines sterischen Zwanges wiedergibt, der die betroffenen Protonen auf die Metallzentren preßt. Die Metallzentren bewirken lediglich eine Störung des lokalen Magnetfeldes und damit eine Entschirmung dieser Protonen, es wird aber keine Wasserstoffbrücke zwischen den Metallionen und dem Ligandgerüst ausgebildet. Eine Untermauerung dieser Annahme sollte durch die Synthese eines, den Verbindungen **7** – **11** analogen, Komplexes des Liganden **HL<sup>3</sup>** geschaffen werden.



### 3.2.2.7 Ein Komplex des Ligandsystems HL<sup>3</sup> – der Nickel(II)komplex [L<sup>3</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (12)

Die Aryleinheiten des Liganden HL<sup>3</sup> sind lediglich in der 2-Position mit einer *iso*-Propylgruppe substituiert. Es gibt hierbei also zwei mögliche Orientierungen der Substituenten im Komplex: in einer befinden sich die *iso*-Propylsubstituenten direkt über den Metallzentren, in der anderen sind sie von dieser weit entfernt. Ob eine Wasserstoffbrücke zwischen Zentralmetall und Methinkohlenstoff energetisch begünstigt ist, sollte man folglich an der Ausrichtung der Arylsubstituenten erkennen.

Aus dem potentiellen Liganden HL<sup>3</sup> läßt sich durch Umsetzung mit Nickel(II)perchlorat der Komplex [L<sup>3</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (12) darstellen. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Propionitrillösung der Verbindung konnten analysenreine Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden. [L<sup>3</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (12) kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer dinuklearen Einheit und zwei Propionitrilmolekülen in der triklinen Zelle. Die beiden Nickelionen befinden sich in der inversionssymmetrischen Struktur in der planar-quadratischen Koordinationssphäre der Stickstoffdonoren N1, N2, N3 und N4. Die Chelatfünfringe sind nahezu planar in der Ebene der Heterozyklen angeordnet. Die Arylsubstituenten nehmen - wie auch bei allen zuvor besprochenen Strukturen - eine „*cis*“-Anordnung an jedem Liganden ein und stehen orthogonal zur Ebene der verbrückenden Pyrazolate. Die Aromaten sind so ausgerichtet, daß sich die *iso*-Propylsubstituenten in maximaler Entfernung zu den Metallzentren befinden. Eine Wechselwirkung der Methinprotonen mit den Metallzentren kann also keinesfalls stattfinden. Durch den Raumbedarf der einander gegenüberliegenden *iso*-Propyleinheiten sind die Arylsubstituenten nicht parallel zueinander angeordnet, sondern in einem Winkel von etwa 30° zueinander verdreht.



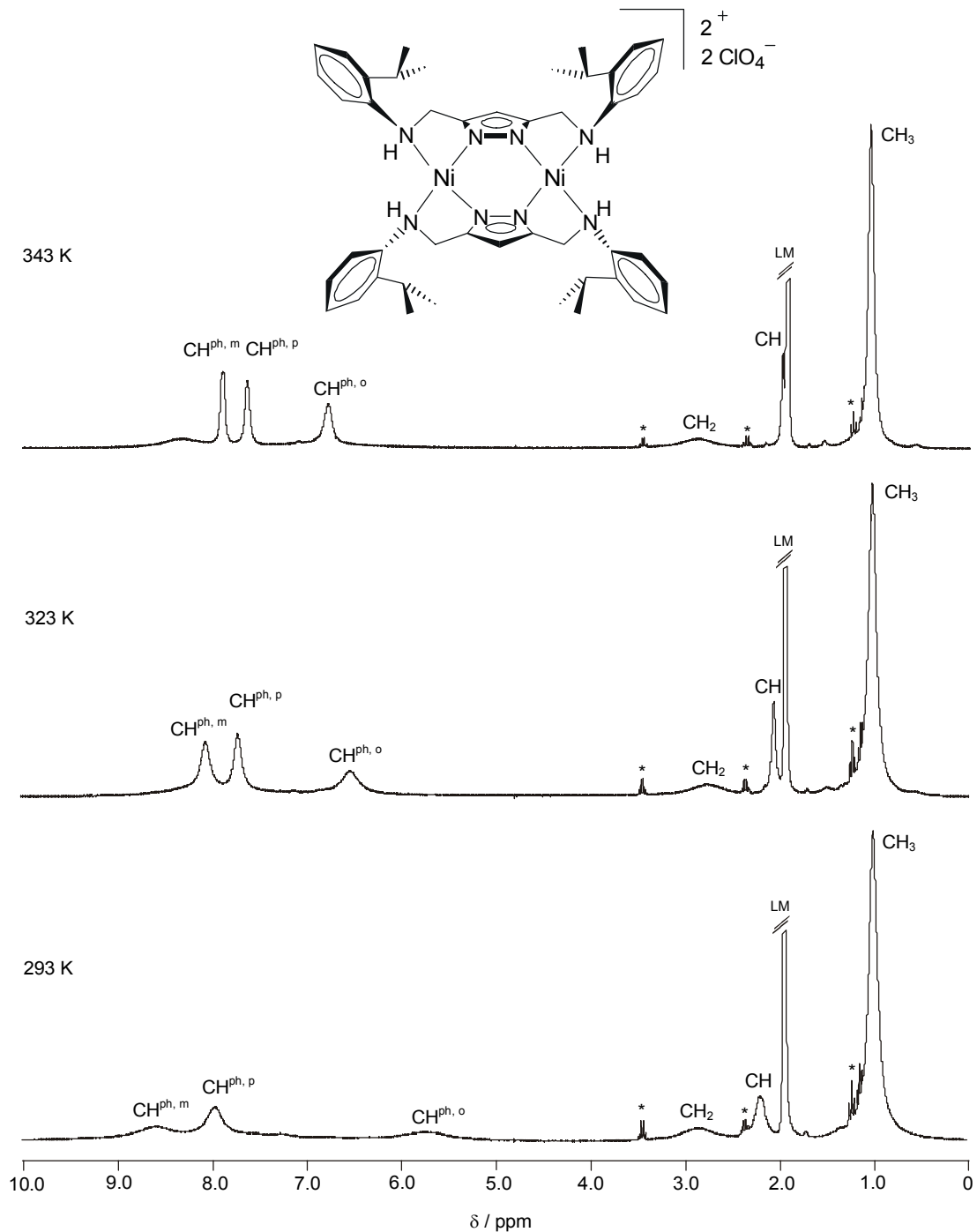
**Abb. 3.2.2.7.1:** Festkörperstruktur der dinuklearen Einheit von [L<sup>3</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

**Tabelle 3.2.2.7.1:** Ausgewählte Abstände und Winkel von  $[L^3Ni_2](ClO_4)_2$ .

Abstände [Å]			
N1-Ni1	1.8364(12)	N1-Ni4	1.9719(12)
N1-Ni2A	1.8372(12)	Ni1...Ni1A	3.853(2)
N1-Ni3A	1.9697(12)		
Winkel [°]			
N1-Ni1-N2A	94.71(5)	N1-Ni1-N4	84.24(5)
N1-Ni1-N3A	178.69(5)	N2A-Ni1-N4	176.84(5)
N2A-Ni1-N3A	84.37(5)	N3A-Ni1-N4	96.72(5)

Das bei Raumtemperatur aufgenommene Protonenresonanz-Spektrum von **12** zeigt keine scharfen, sondern lediglich sehr breite Signale. Die Breite der Signale und das Fehlen einzelner Signale läßt sich mit einem dynamischen Verhalten des Komplexes erklären. Eine Rotation der Arylsubstituenten um  $180^\circ$  sollte möglich sein. Abb. 3.2.2.7.2 zeigt die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen  $^1H$  NMR-Spektren von **12**. Bei 293 K ergeben die Methylgruppen bei  $\delta \approx 1.0$  ppm ein Signal. Die Methinprotonen der *iso*-Propylsubstituenten ergeben ein Signal bei  $\delta \approx 2.3$  ppm und das breite Signal bei etwa  $\delta = 2.8$  ppm ist vermutlich den Protonen der Methylenbrücken zuzuordnen. Die Methinprotonen der Pyrazolate sind nicht zu erkennen, was vermutlich auf eine Vielzahl dynamischer Prozesse und Isomere in Lösung zurückzuführen ist. Die Protonen in *para*-Stellung der Aromaten, die von der Rotation der Arylsubstituenten am wenigsten betroffen sind, zeigen ein Signal bei  $\delta \approx 8.0$  ppm. Zu sehen ist weiterhin das breite Signal aromatischer Protonen bei  $\delta \approx 8.5$  ppm, welches vermutlich dem Signal der Protonen in *meta*-Stellung zugeordnet werden kann. Dieses Signal verschiebt sich bei höherer Temperatur zu niedrigerem Feld und man erkennt es bei 343 K im Bereich von  $\delta \approx 8.2$  ppm. Bei etwa  $\delta = 5.8$  ppm erkennt man im Spektrum, gemessen bei 293 K, das Auftauchen eines Signals, welches bei 343 K zu etwa  $\delta \approx 7.0$  ppm verschoben ist. Dieses Signal könnte den Protonen in *ortho*-Stellung der Aromaten zuzuordnen sein. Da ihre Umgebung, als Auswirkungen der Rotation, stark beeinflußt wird, könnte dies auch die Ursache der stark temperaturabhängige Verschiebung sein. Bei 343 K erkennt man im Bereich der aromatischen Protonen das Auftauchen eines dritten, sehr breiten, Signals bei  $\delta \approx 8.5$  ppm, welches nicht zugeordnet werden kann. Aufgrund des dynamischen Verhaltens der Substanz und ihrer äußerst schlechten Löslichkeit konnten, auch bei Messungen in verschiedenen

Temperaturbereichen, weder  $^{13}\text{C}$  NMR- noch zweidimensionale NMR-Spektren erhalten werden, so daß die Zuordnung der Signale nicht absolut gesichert ist.

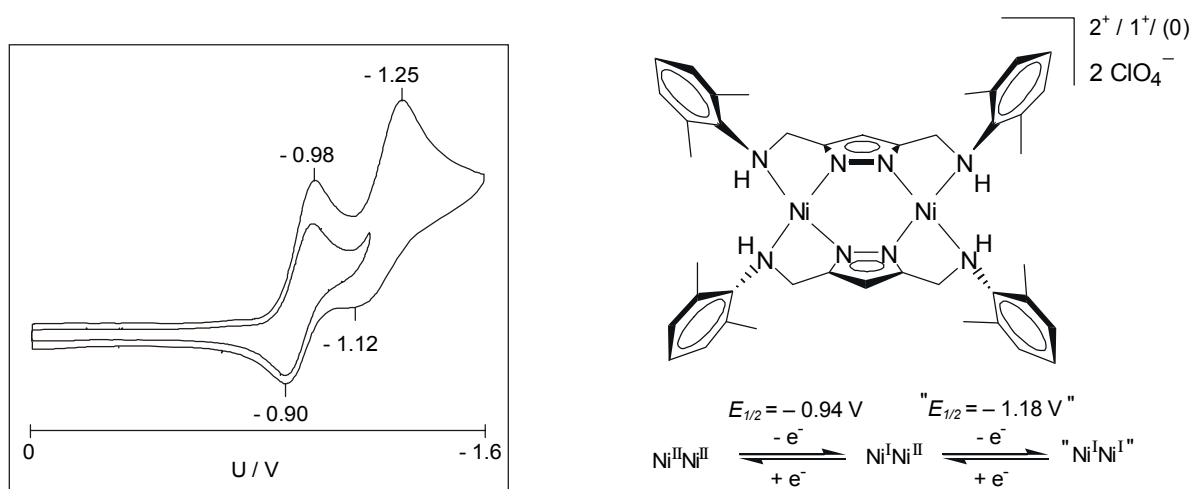


**Abb. 3.2.2.7.2:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektren von  $[\text{L}^3\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (**12**) in  $\text{CD}_3\text{CN}$  bei 293, 323 und 343 K und angenommene Zuordnung der Signale (\* Verunreinigungen).

### 3.2.2.8 Elektrochemie der zweikernigen $L_2M_2$ Komplexe

Anodische Prozesse der Nickelkomplexe **7**, **9** und **12** und des Palladiumkomplexes **10** der Liganden  $HL^1$ ,  $HL^2$  und  $HL^3$ , sind im Bereich bis +1.8 V nicht erkennbar. Eine Reduktion der Metallzentren ist jedoch möglich. Die Abb. 3.2.2.8.1, 3.2.2.8.2 und 3.2.2.8.4 zeigen die Cyclovoltamogramme der Nickelkomplexe, gemessen in Acetonitril, Abb. 3.2.2.8.3 zeigt das Cyclovoltamogramm des Palladiumkomplexes **10**, gemessen in Dichlormethan.

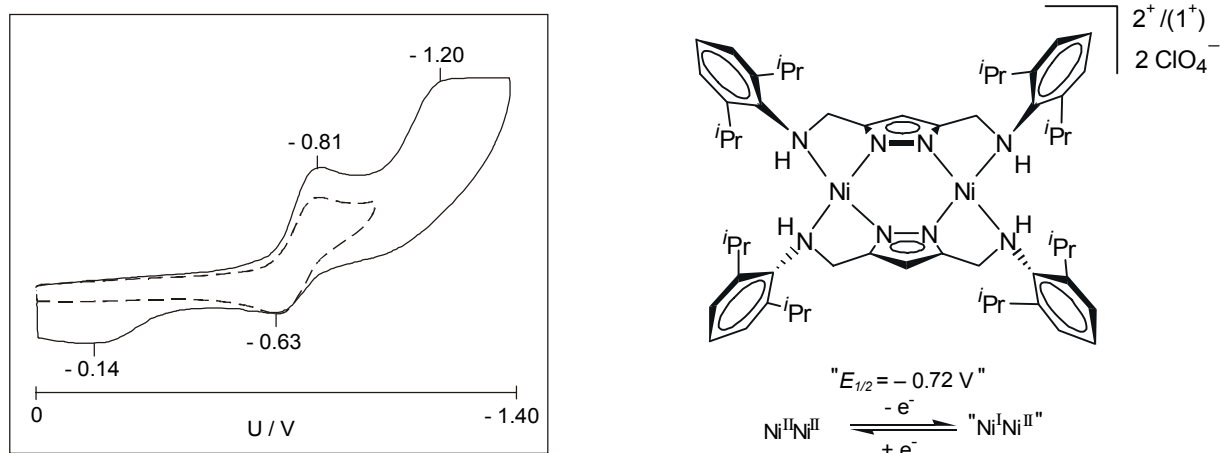
Der Komplex  $[L^1_2Ni_2](ClO_4)_2$  (**7**) zeigt eine reversible Reduktion bei  $E_{1/2} = -0.94$  V [ $\Delta E_p = 80$  mV;  $\Delta E_p(Cp_2Fe/Cp_2Fe^+) = 75$  mV, unter den selben Bedingungen;  $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$ ;  $i_{pc}/V^{1/2} \approx const.$ ]. Diese führt vermutlich zum gemischtvalenten Komplex  $[L^1_2Ni^I Ni^{II}]^+$ . Ein zweiter, quasireversibler Reduktionsschritt findet bei einem Peakpotential von  $E_p^{red} = -1.25$  V statt. Eine Änderung der Vorschubgeschwindigkeit ( $> 200$  mV/s) zeigt keine Auswirkungen auf die Reversibilität dieses Vorganges. Die große Separation der beiden Signale und der, aus dem abgeschätzten Halbstufenpotential „ $E_{1/2} = -1.18$  V“ ( $\Delta E_p = 130$  mV) berechnete, große Wert der Komproportionierungskonstante  $K_{comp} = 1.2 \times 10^4$  lassen auf das Vorliegen einer gegenüber Disproportionierung stabilen Spezies  $[L^1_2Ni^I Ni^{II}]^+$  schließen, auch wenn der zweite Reduktionsschritt wohl nicht zu der Spezies  $[L^1_2Ni^I Ni^I]$  führt.



**Abb. 3.2.2.8.1:** Cyclovoltammogramm von  $[L^1_2Ni_2](ClO_4)_2$  (**7**) in Acetonitril.

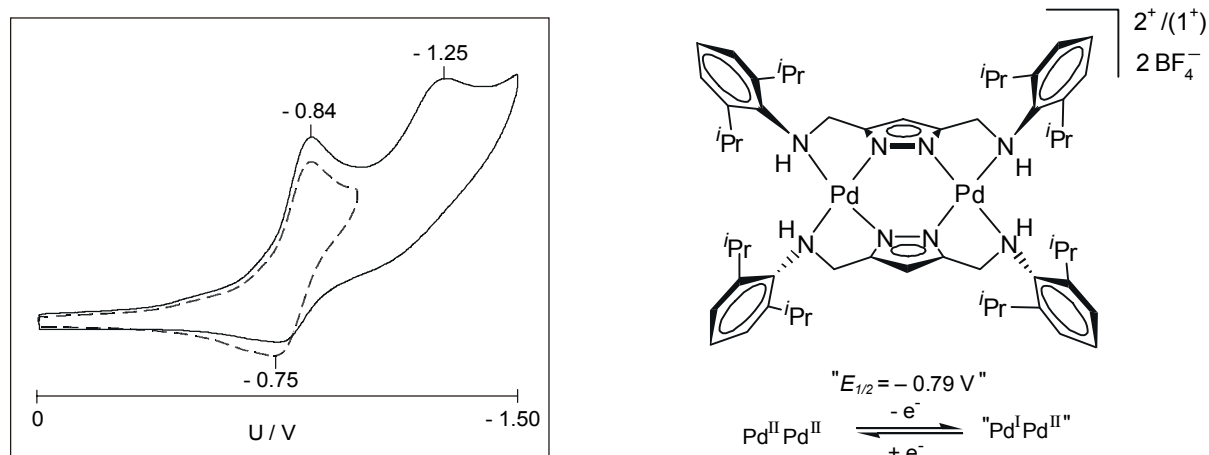
Der Komplex  $[L^2_2Ni_2](ClO_4)_2$  (**9**) kann quasireversibel reduziert werden. Das geschätzte Halbstufenpotential dieses Vorganges liegt bei „ $E_{1/2} = -0.72$  V“ ( $\Delta E = 130$  mV). Bei einer höheren Reduktionsspannung ab etwa  $-1.20$  V findet eine weitere, irreversible Reduktion statt, wobei die Intensität des Signals für die Re-Oxidation des ersten Reduktionsschrittes abnimmt. Die Oxidation des entstehenden Folgeprodukts wird bei einer Spannung von

-0.14 V beobachtet. Eine Änderung der Vorschubgeschwindigkeit ( $> 200$  mV/s) führt auch hier nicht zu einer Reversibilität der Reduktionsschritte.



**Abb. 3.2.2.8.2:** Cyclovoltammogramm von  $[L^2Ni_2](ClO_4)_2$  (**9**) in Acetonitril.

Der Komplex  $[L^2Pd_2](BF_4)_2$  (**10**) zeigt ein, dem Nickelkomplex **9** des Liganden  $HL^2$ , analoges Verhalten. Das geschätzte Halbstufenpotential des ersten, quasireversiblen, Reduktionsschrittes liegt bei „ $E_{1/2} = -0.79$  V“ ( $\Delta E = 90$  mV). Bei einer höheren Reduktionsspannung ab etwa  $-1.25$  V findet eine weitere, irreversible Reduktion statt, wobei die Intensität des Signals für die Re-Oxidation des ersten Reduktionsschrittes ebenfalls abnimmt. Die Oxidation eines im zweiten Reduktionsschritt gebildeten Folgeprodukts kann hier nicht beobachtet werden. Eine Änderung der Vorschubgeschwindigkeit ( $> 200$  mV/s) zeigt auch hier keine Auswirkungen auf die Reversibilität der Reduktionsschritte.

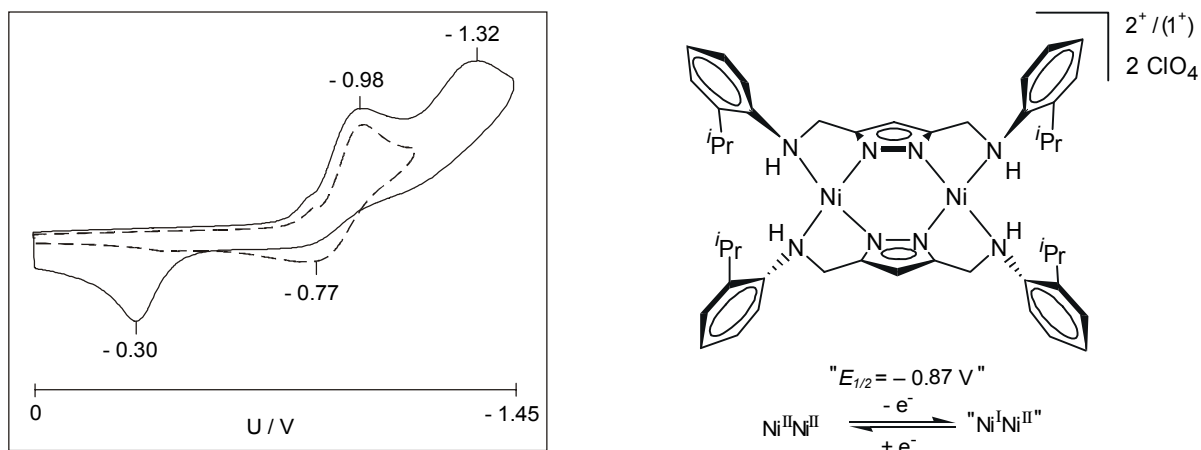


**Abb. 3.2.2.8.3:** Cyclovoltammogramm von  $[L^2Pd_2](BF_4)_2$  (**10**) in Dichlormethan.

Der zu **10** analoge Palladiumkomplex **8** des Liganden  $HL^1$  zeigt hingegen keine kathodischen Prozesse im Bereich bis  $-2.5$  V. Eine irreversible Oxidation kann bei einem

Peakpotential von  $E_p^{ox} = +1.05 \text{ V}$  beobachtet werden. Dieses unerwartete Verhalten untermauert die Annahme, daß die Röntgenstrukturanalyse von **8** nicht das Bild des Komplexes in Lösung wiedergibt.

Die Verbindung  $[\text{L}^3\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (**12**) des Liganden  $\text{HL}^3$  ist bei einem abgeschätzten Halbstufenpotential von „ $E_{1/2} = -0.87 \text{ V}$ “ ( $\Delta E = 185 \text{ mV}$ ) ebenfalls quasireversibel reduzierbar. Der zweite kathodische Prozess ist irreversibel und man erkennt nach der Erhöhung der Reduktionsspannung bis zu  $-1.45 \text{ V}$  und Vorschubumkehr das Erscheinen eines neuen Signals bei  $-0.30 \text{ V}$ . Dies läßt - wie bereits für Verbindung **9** postuliert - auf die Re-Oxidation eines im zweiten Reduktionsschritt entstandenen Folgeprodukts schließen. Einer Änderung der Vorschubgeschwindigkeit ( $> 200 \text{ mV/s}$ ) zeigt auch hier keine Auswirkungen auf die Reversibilität der Reduktionsschritte.



**Abb. 3.2.2.8.4:** Cyclovoltammogramm von  $[\text{L}^3\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (**12**) in Acetonitril.

Einzig der Nickelkomplex **7** des Liganden  $\text{HL}^1$  ist - zumindest im ersten Schritt - reversibel reduzierbar. Vermutlich führen repulsive Wechselwirkungen zwischen den *iso*-Propylgruppen der Komplexe **9** und **10** bzw. zwischen den Arylsystemen und den *iso*-Propylgruppen in Verbindung **12** zu einer erhöhten Labilität der Komplexe. Das Ligandsystem von **7** besitzt somit die günstigsten Koordinationseigenschaften bei gleichzeitig hoher Abschirmung der axialen Koordinationsstellen der Nickelionen, um so Folgereaktionen zu verhindern.

### 3.2.2.9 Gemeinsame Diskussion der der Komplexe 6 - 12

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß es möglich ist, gezielt dinukleare Komplexe des Typs  $L_2M_2$  der Liganden **HL**<sup>1</sup>, **HL**<sup>2</sup> und **HL**<sup>3</sup> mit verschiedenen Metallen darzustellen. Zusätzliche potentielle Coliganden, wie Chloridionen, führen ebensowenig zum Aufbrechen der  $L_2M_2$ -Struktur wie ein Überschuß eingesetzten Metallsalzes bei der Synthese. Die Intermetallabstände bewegen sich bei allen Komplexen **6** - **12** im engen Bereich zwischen 3.83 Å und 3.99 Å. Das war bei der strukturellen Ähnlichkeit der verwendeten Liganden nicht anders zu erwarten. Die Abstände entsprechen damit denen literaturbekannter Verbindungen, die ebenfalls eine  $[Ni-(NN)_2-Ni]$ <sup>[48, 120 - 126]</sup> (3.79 – 4.13 Å) bzw.  $[Pd-(NN)_2-Pd]$ <sup>[42, 149, 150]</sup> Einheit (3.68 – 4.03 Å) aufweisen. Bei den literaturbekannten Nickelverbindungen liegt meist oktaedrische Koordination vor, da sich keine abschirmenden Substituenten ober- bzw. unterhalb der Koordinationsebene befinden und so die Möglichkeit einer weiteren axialen Ligandanbindung besteht. Die Oktaeder sind zum Teil tetragonal verzerrt, da die axialen Liganden meist nur schwach koordiniert sind.

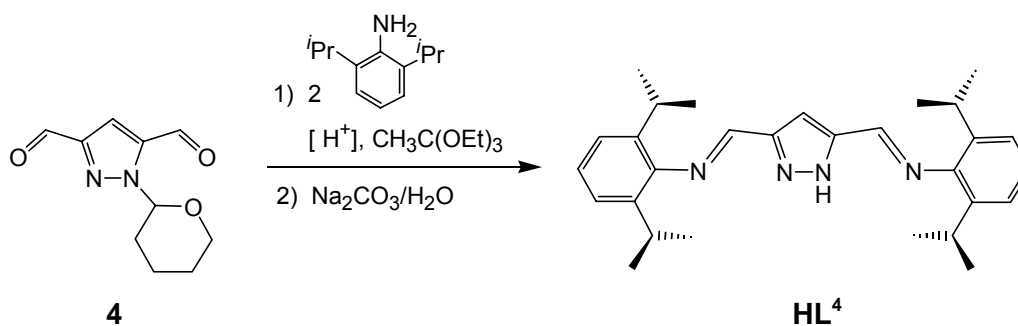
Als Folge eines sterischen Zwangs innerhalb der Komplexsysteme erkennt man in den <sup>1</sup>H NMR-Spektren der Verbindungen **7**, **9**, **10** und **11** Wechselwirkungen zwischen exponierten H-Atomen des Ligandgerüsts und den ihnen benachbarten Metallzentren. Die im Vergleich zu den H-Atomen der freien Liganden **HL**<sup>1</sup> und **HL**<sup>2</sup> beobachtete extreme Entschirmung einiger H-Atome korreliert mit ihrem kurzen Abstand zum benachbarten Metallion. Der beobachtete physikalische Effekt ist wahrscheinlich jedoch nicht das Resultat einer attraktiven elektronischen Wechselwirkung im Sinne einer M→H-C drei-Zentren-vier-Elektronenbindung.

Trotz der hohen sterischen Belastung der Systeme ermöglichen die  $\alpha$ -Diaminligandsysteme **HL**<sup>1</sup>, **HL**<sup>2</sup> und **HL**<sup>3</sup> eine Koordination unter Bildung von Komplexen des Typs  $L_2M_2$ . Eine ungünstige, deckungsgleiche Anordnung der Arylsubstituenten, die der Dimerisierungstendenz der Systeme entgegenwirken würde, kann durch die zueinander versetzte Ausrichtung der Aromaten vermieden werden.<sup>[127]</sup> Diese Tatsache ist auf die Tetraeder-Symmetrie der  $sp^3$ -hybridisierten Aminstickstoffatome und die Flexibilität der Methylenbrücken zwischen dem Heterozyklus und dem N-Donoratom im Chelatarm zurückzuführen.

### 3.2.3 Darstellung des Diimin-Chelatliganden $HL^4$ zur Synthese von Komplexen des Typs B

Ein Diimin-Chelatsystem sollte den im vorangegangenen Abschnitt besprochenen Aminchelatligenanden  $HL^1$ ,  $HL^2$  und  $HL^3$  bezüglich der Darstellung von Komplexen des Typs  $LM_2$  überlegen sein. Die starre Imingruppe schränkt einerseits die Flexibilität der Seitenarme zwischen Donoratom und Pyrazol deutlich ein, andererseits muß die Bindung zwischen Donoratom und Arylsubstituent in der Ebene des Heterozyklus liegen, da das  $sp^2$ -hybridisierte Stickstoffatom keine andere Anordnung zuläßt. Die Bildung eines Komplexes vom Typ  $L_2M_2$  nach dem Vorbild der Aminligandsysteme  $HL^1$ ,  $HL^2$  und  $HL^3$  sollte benachteiligt sein, da dies eine energetisch ungünstige, deckungsgleiche Anordnung der Arylsubstituenten zur Folge hätte.<sup>[127]</sup> Raumerfüllende *iso*-Propylsubstituenten in 2,6-Stellung der aromatischen Substituenten sollten die Ausbildung einer  $L_2M_2$ -Einheit zusätzlich erschweren.

Unter Verwendung von Standardmethoden der organischen Synthesechemie<sup>[151]</sup> läßt sich der neue Ligand  $HL^4$  ausgehend vom THP-geschützten 3,5-Pyrazoldicarbaldehyd **4** darstellen. Dieser wird mit der Aminkomponente 2,6-Di-*iso*-propylanilin in Toluol unter Rückfluß zum gewünschten Produkt kondensiert. Eine katalytische Menge *p*-Toluolsulfonsäure und *ortho*-Essigsäuretriethylester, der als Wasser bindendes Reagenz wirkt, werden zur Beschleunigung und Vervollständigung der Reaktion zugesetzt. Durch die sauren Reaktionsbedingungen und den bei der Hydrolyse des *ortho*-Esters freigesetzten Alkohol wird die THP-Schutzgruppe bereits während der Reaktion abgespalten und  $HL^4$  kann nach basischer Aufarbeitung und säulenchromatographischer Reinigung isoliert werden.<sup>[110]</sup>



**Schema 3.2.3.1:** Synthese des Iminchelatligenanden  $HL^4$ .



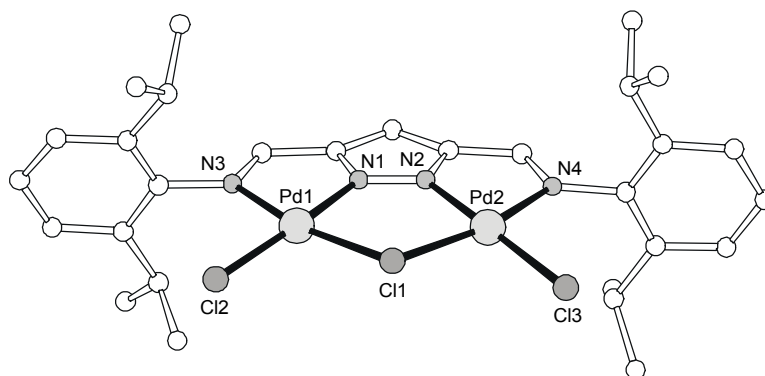
### 3.2.4 Koordinationschemie des Liganden HL<sup>4</sup> – Synthese von Bimetallkomplexen des Typs B

Die Darstellung der Komplexe von HL<sup>4</sup> erfolgt analog der Synthesen mit den Aminchelatsystemen HL<sup>1</sup>, HL<sup>2</sup> und HL<sup>3</sup>. Der Ligandvorläufer wird in Tetrahydrofuran mittels Kalium-*tert*-butanolat deprotoniert und anschließend mit dem entsprechenden Metallsalz umgesetzt. Die Reinigung der Komplexe ist durch Kristallisation möglich.

#### 3.2.4.1 Palladium(II)komplexe des Liganden HL<sup>4</sup> – Synthese von [L<sup>4</sup>Pd<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] (13) und [L<sup>4</sup><sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (14)

Bei der Umsetzung des deprotonierten Liganden HL<sup>4</sup> mit Palladium(II)chlorid kann der zweikernige Komplex [L<sup>4</sup>Pd<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] (13) isoliert werden. Auch hier konnte die Konstitution des LM<sub>2</sub> Komplexes durch die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls bestätigt werden. Hierfür geeignete, rotbraune Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Petrolether in eine Dichlormethanolösung des Komplexes erhalten.

Die Verbindung 13 kristallisiert in der Raumgruppe *Pccn* im orthorhombischen Gitter. In der Elementarzelle befinden sich acht bimetallische Komplexeinheiten, acht Wassermoleküle und 16 Dichlormethanmoleküle. Wie *Abb. 3.2.4.1.1* zeigt, befinden sich die beiden Palladiumzentren in einer planar-quadratischen Koordinationssphäre, mit einem Metall-Metall-Abstand von 3.740 Å. Die bei der Komplexierung entstehenden Chelatfünfringe sind planar. In diesem Komplex des Typs LM<sub>2</sub> überbrückt ein Pyrazolat die beiden Metallionen. Eine weitere Brücke wird durch ein  $\mu_2$ -verbrückendes Chloridion Cl1 gebildet. Die an jedem Palladiumion verbliebene, vierte Koordinationsstelle ist von einem weiteren, terminalen Chloridion Cl2 bzw. Cl3 besetzt. Die Bindungslängen des verbrückenden Chlorids zu den Metallionen sind mit 2.382 Å (Pd2-Cl1) und 2.385 Å (Pd1-Cl1) länger als die Bindungen zwischen den Zentralmetallen und den terminalen Halogeniden (Pd1-Cl2 = 2.291 Å und Pd2-Cl3 = 2.271 Å). Ebenso sind die Bindungen der Iminstickstoffe N3, N4 zu den Palladiumzentren um etwa 0.1 Å länger als die Bindungen zwischen den Metallen und den Pyrazolatstickstoffatomen N1 bzw. N2, in Übereinstimmung mit literaturbekannten Werten für Pd-N-Bindungen.<sup>[126]</sup> Die Arylringe sind orthogonal zur Koordinationsebene angeordnet.

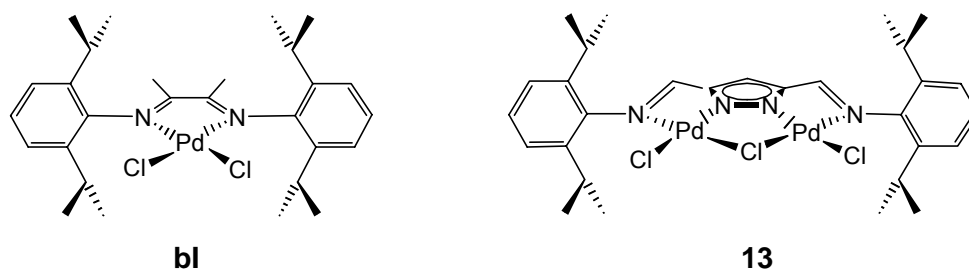


**Abb. 3.2.4.1.1:** Struktur von  $[L^4Pd_2Cl_3]$  (**13**) im Festkörper.

**Tabelle 3.2.4.1.1:** Ausgewählte Abstände und Winkel von von  $[L^4Pd_2Cl_3]$  (**13**).

Abstände [Å]			
Pd2-N2	1.926(5)	Pd1-N1	1.931(5)
Pd2-N4	2.048(5)	Pd1-N3	2.046(5)
Pd2-Cl3	2.271(2)	Pd1-Cl2	2.291(2)
Pd2-Cl1	2.382(2)	Pd1-Cl1	2.385(2)
		Pd1...Pd2	3.740
Winkel [°]			
N2-Pd2-N4	77.7(2)	N1-Pd1-N2	77.4(2)
N2-Pd2-Cl3	174.3(2)	N1-Pd1-Cl2	174.8(2)
N4-Pd2-Cl3	98.4(2)	N3-Pd1-Cl2	97.7(2)
N2-Pd2-Cl1	88.6(2)	N1-Pd1-Cl1	88.8(2)
N4-Pd2-Cl1	166.3(2)	N3-Pd1-Cl1	166.2(2)
Cl3-Pd2-Cl1	95.26(6)	Cl2-Pd1-Cl1	96.10(6)
		Pd2-Cl1-Pd1	103.37(6)

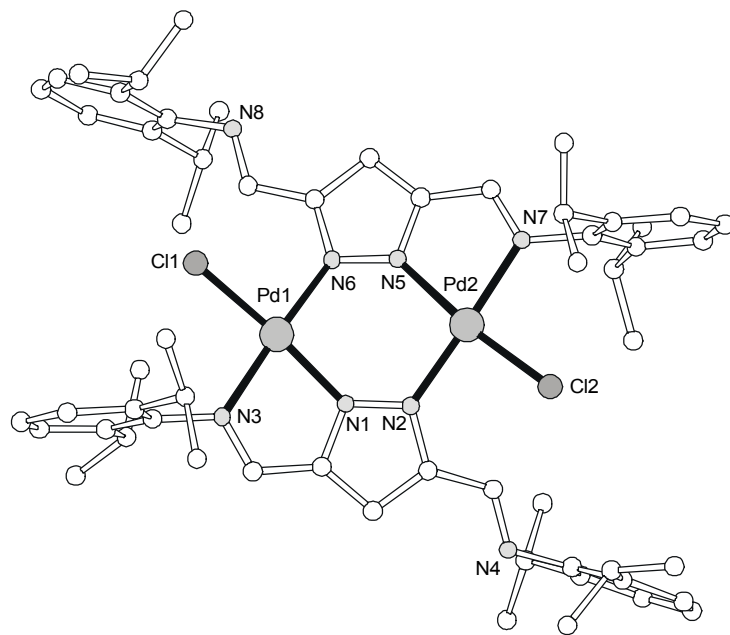
Die Festkörperstruktur von **13** zeigt, daß mit dem Ligandsystem  $HL^4$  die Darstellung einer bimetallischen Variante der  $\alpha$ -Diiminsysteme **b** möglich ist (Abb. 3.2.4.1.2).<sup>[69, 78]</sup> Das sterisch rigide Iminsystem von  $HL^4$  erfüllte alle Erwartungen.



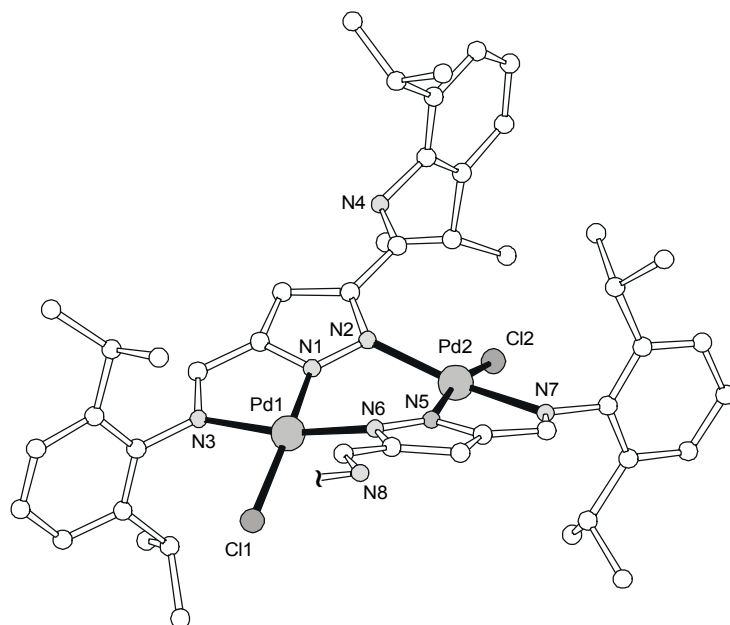
**Abb. 3.2.4.1.2:** Einkerniges  $\alpha$ -Diiminsystem **bl** im Vergleich zur bimetallischen Variante **13**.

Aus einer Umsetzung des deprotonierten Liganden  $\text{HL}^4$  mit lediglich einem Äquivalent Palladium(II)chlorid konnten durch langsame Diffusion von Petrolether in eine Dichlormethanolösung des Komplexes Kristalle der Verbindung  $[\text{L}^4_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2]$  (**14**) erhalten werden. Diese ebenfalls rotbraunen Kristalle waren jedoch nicht nadelförmig, wie die der Verbindung **13**, sondern plättchenförmig. Die Röntgenstrukturanalyse eines hierzu geeigneten Einkristalls zeigte das Vorliegen eines Komplexes vom Typ  $\text{L}_2\text{M}_2$ .<sup>[152]</sup>

Die Verbindung  $[\text{L}^4_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2]$  (**14**) kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei dinuklearen Einheiten und vier Molekülen Dichlormethan in der triklinen Zelle. Abb. 3.2.4.1.3 und 3.2.4.1.4 zeigen die Struktur des Komplexsystems **14** im Festkörper. Die beiden Zentralmetalle befinden sich hier in einer leicht tetraedrisch verzerrten, planar-quadratischen Koordinationssphäre, der Intermetallabstand ist mit 3.845 Å etwas größer als in **13**. Die Metalle werden von den Pyrazolateinheiten zweier Liganden  $\text{L}^4$  verbrückt. Jeweils ein Iminstickstoffatom jedes Liganden ist an ein Palladiumzentrum koordiniert, während das zweite Iminstickstoffatom unkoordiniert verbleibt. Die gegenüberliegende freie Koordinationsstelle des Metallions wird durch einen zusätzlichen Chlorid-Coliganden besetzt. Die Iminstickstoffatome N3 und N4 bzw. N7 und N8 liegen in den Ebenen, die durch die Heterozyklen des jeweiligen Ligandengerüsts definiert werden. Die Chelatfünfringe, die durch die Koordination der beiden Imindonoratome N7 bzw. N3 gebildet werden, sind nahezu planar. Auch die zusätzlichen Chloridliganden liegen in dieser Ebene. Die nichtkoordinierten Chelatarme mit den Iminstickstoffen N4 und N8 zeigen eine *anti*-Konformation und sind von den Metallzentren weggerichtet. Die Verzerrung der Koordinationsgeometrie entsteht durch die Verkippung der beiden Ligandsysteme um etwa 30° gegeneinander. Die beiden Ebenen, die von den Chelatliganden aufgespannt werden, sind um etwa 25° gegeneinander gekippt. Alle Arylsubstituenten stehen senkrecht zur Ebene des zugehörigen Heterozyklus.



**Abb. 3.2.4.1.3:** Struktur von  $[L^4_2Pd_2Cl_2]$  (14) im Festkörper, Aufsicht.



**Abb. 3.2.4.1.4:** Struktur von  $[L^4_2Pd_2Cl_2]$  (14) im Festkörper, Seitenansicht (aus Gründen der Übersicht ist der Arylsubstituent an N8 weggelassen).

**Tabelle 3.2.4.1.2:** Ausgewählte Abstände und Winkel von  $[L^4Pd_2Cl_2]$  (**14**).

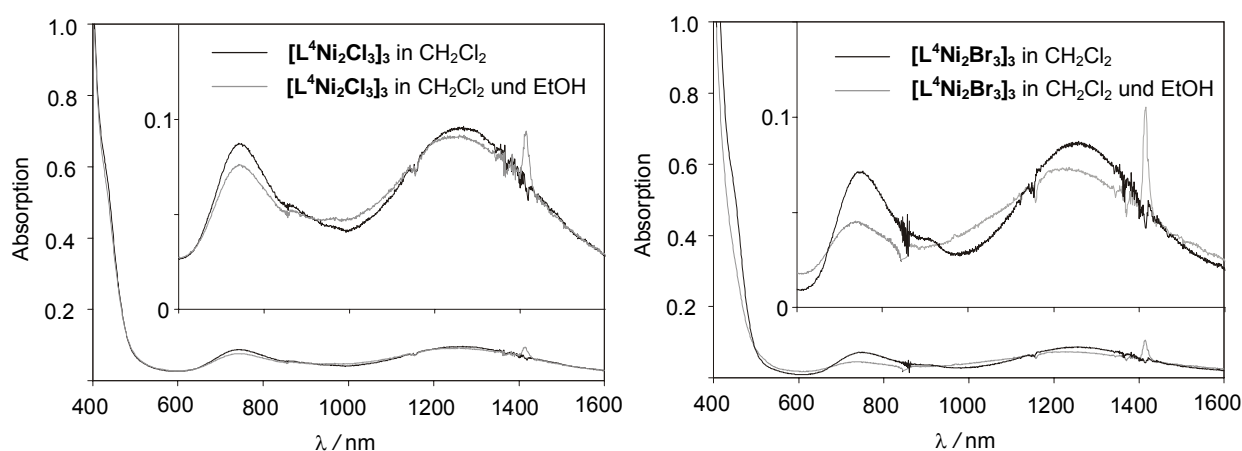
Abstände [Å]			
Pd1-N1	1.987(3)	Pd2-N5	1.987(3)
Pd1-N6	2.019(3)	Pd2-N2	2.021(3)
Pd1-N3	2.034(3)	Pd2-N7	2.035(3)
Pd1-Cl1	2.278(1)	Pd2-Cl2	2.273(2)
Pd1...Pd2	3.845		
Winkel [°]			
N1-Pd1-N6	95.7(2)	N5-Pd2-N2	96.0(1)
N1-Pd1-N3	79.5(2)	N5-Pd2-N7	79.3(2)
N6-Pd1-N3	168.6(2)	N2-Pd2-N7	168.7(2)
N1-Pd1-Cl1	167.9(1)	N5-Pd2-Cl2	168.34(10)
N6-Pd1-Cl1	92.51(9)	N2-Pd2-Cl2	92.45(9)
N3-Pd1-Cl1	93.88(10)	N7-Pd2-Cl2	93.73(9)

Die Bildung eines Komplexes vom Typ  $L_2M_2$  nach dem Vorbild der „geschlossenen“ Komplexe der Ligandsysteme  $HL^1$ ,  $HL^2$  und  $HL^3$  ist aufgrund der starren Planarität des Ligandsystems  $HL^4$  und des sterischen Anspruchs der Arylsubstituenten nicht möglich. Das Aufbrechen der Struktur und eine Koordination der Metallionen durch lediglich drei Ligand-Stickstoffdonoratome ist die Folge. Die vierte Koordinationsstelle des Palladiumions wird von einem zusätzlichen Chlorid-Coliganden besetzt. Die beobachtete Verdrehung der beiden Ligandsysteme ist notwendig, um genügend Raum für die großen Substituenten an den Arylringen des starren Ligandgerüsts zu schaffen. Der Komplex **14** kann als Zwischenprodukt bei der Komplexbildung des Palladiumsalzes in der Synthese von **13** gesehen werden, denn durch Umsetzung von Komplex **14** mit zwei Äquivalenten Palladium(II)chlorid läßt sich die Verbindung **13** darstellen.<sup>[152]</sup>

### 3.2.4.2 Nickel(II)komplexe des Liganden HL<sup>4</sup> –

#### Synthese und Koordinationsverhalten von [L<sup>4</sup>Ni<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sub>3</sub> (**15**) und [L<sup>4</sup>Ni<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>]<sub>3</sub> (**16**)

Grüne Kristalle konnten in den Umsetzungen des Ligand HL<sup>4</sup> nach Deprotonierung mit [NiCl<sub>2</sub>(DME)] und [NiBr<sub>2</sub>(DME)] erhalten werden. Die Daten der Elementaranalysen sprechen wie erwartet für das Vorliegen von Verbindungen, die dem Palladiumkomplex [L<sup>4</sup>Pd<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>] (**13**), analog sind. Allerdings gaben die grüne Farbe der erhaltenen Komplexe und die UV/Vis/NIR-Spektren sowohl der Chlorverbindung **15**<sup>[153]</sup> als auch des Bromderivats **16** Grund zu der Annahme daß die Nickelionen oktaedrisch und nicht quadratisch-planar koordiniert sind.



**Abb. 3.2.4.2.1:** UV/Vis/NIR Spektren von **15** und **16** in Dichlormethan, vor und nach der Zugabe von Ethanol.

In einer oktaedrischen Koordinationsumgebung spaltet der <sup>3</sup>F Grundterm des freien Nickelions zu den drei Niveaus <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> < <sup>3</sup>T<sub>2g</sub> < <sup>3</sup>T<sub>1g</sub> auf, aus dem <sup>3</sup>P Term wird ein <sup>3</sup>T<sub>1g</sub> Term. Die UV/Vis/NIR-Spektren der beiden Verbindungen **15** und **16** zeigen die bei einer oktaedrischen Koordination (s. *Schema 3.2.2.2.4*) erwarteten drei spinerlaubten elektronischen Übergänge aus dem <sup>3</sup>A<sub>2g</sub>-Grundzustand nach <sup>3</sup>T<sub>2g</sub> (~1250 nm), <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(F) (~750 nm) und <sup>3</sup>T<sub>1g</sub>(P) (~440 nm sh.). Der Aufspaltung Δ entspricht die Energie des <sup>3</sup>A<sub>2g</sub> → <sup>3</sup>T<sub>2g</sub> Überganges und berechnet sich für **15** zu Δ = 7790 cm<sup>-1</sup> und für **16** zu Δ = 7950 cm<sup>-1</sup>. Der Racah-Parameter B' beträgt mit 918 cm<sup>-1</sup> für Verbindung **15** und mit 927 cm<sup>-1</sup> für **16** etwa 88% des für das freie Ion berechneten Wertes (B = 1041 cm<sup>-1</sup>).<sup>[6, 133, 134, 154]</sup> In diesem nephelauxetischen Effekt zeigt sich die Verminderung interelektronischer Abstoßung durch Übertragung von Elektronendichte vom Metallion auf Molekülorbitale des Ligandensystems. Zugabe von sehr wenig Ethanol zur Lösung der Komplexe in Dichlormethan bewirkt eine geringe Verschiebung der Absorptionsmaxima und eine leichte Abnahme der Intensität (*Tabelle 3.2.4.2.1*). Dieser Befund kann mit einer Koordination des Ethanols an die

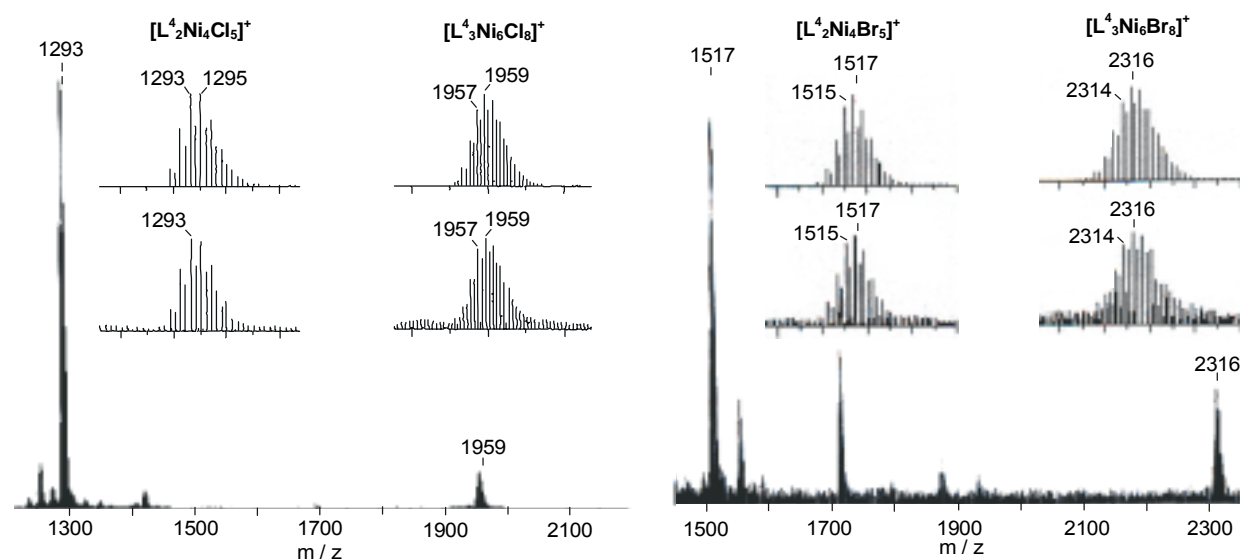
Nickelzentren erklärt werden. Die UV/Vis/NIR-Spektren zeigen jedoch, daß bei diesem Vorgang die oktaedrische Koordinationsumgebung der Metallionen bestehen bleibt.

**Tabelle 3.2.4.2.1:** UV/Vis/NIR-spektroskopische Daten von **15** und **16**.

	<b>15</b>	<b>15 + EtOH</b>	<b>16</b>	<b>16 + EtOH</b>
$\lambda_{\max}$ [nm]	440 sh (287)	440 sh (265)	440 sh (260)	-
$(\epsilon [\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}])^a$	741 (49)	741 (43)	754 (31)	738 (19)
	1283 (54)	1258 (52)	1258 (38)	1220 (32)

a) die Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$  beziehen sich auf die dinuklearen Einheiten  $[\text{L}^4\text{Ni}_2\text{X}_3]^+$ .

Die FAB Massenspektren der beiden Verbindungen **15** und **16** zeigen das Vorliegen höherer, tetranuklearer und hexanuklearer Einheiten. In *Abb. 3.2.4.2.2* erkennt man Signale für die Kationen der tetranuklearen und hexanuklearen Spezies  $[\text{L}^4_2\text{Ni}_4\text{X}_5]^+$  und  $[\text{L}^4_3\text{Ni}_6\text{X}_8]^+$ , die durch Verlust eines Chloridions entstanden sind. Die experimentellen Isotopenverteilungen entsprechen den berechneten.



**Abb. 3.2.4.2.2:** FAB-MS Spektren von **15** (links) und **16** (rechts), die Vergrößerungen zeigen die experimentell gefundenen (unten) und die theoretisch berechneten (oben) Isotopenverteilungen der tetranuklearen Spezies  $[\text{L}^4_2\text{Ni}_4\text{Cl}_5]^+$  und  $[\text{L}^4_2\text{Ni}_4\text{Br}_5]^+$  und der hexanuklearen Spezies  $[\text{L}^4_3\text{Ni}_6\text{Cl}_8]^+$  und  $[\text{L}^4_3\text{Ni}_6\text{Br}_8]^+$ .

Im Falle der Chlorverbindung **15** konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle durch langsame Diffusion von Petrolether in eine Dichlormethanolösung des Komplexes erhalten werden. Der Komplex **15** kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier hexanuklearen Einheiten und 20 Dichlormethan Molekülen in der monoklinen Zelle. Abb. 3.2.4.2.3 zeigt das Ergebnis der Strukturanalyse. Drei bimetallische „ $L^4Ni_2Cl_3$ “ Einheiten werden über  $\mu_2$ -,  $\mu_3$ - und  $\mu_6$ -verbrückende Chloridionen zu einem hexanuklearen Aggregat zusammengelagert, in dem alle Metallionen sechsfach koordiniert sind. Die zentrale  $Ni_6Cl_9$  Einheit besteht aus zwei nahezu planaren  $Ni_3Cl_3$  Ringsystemen, die jeweils durch ein  $\mu_3$ -verbrückendes Chloridion überdeckt sind. Diese beiden, zueinander fast parallelen,  $Ni_3Cl_3$  Ringsysteme werden von drei Pyrazolatchelatliganden zu einer Einheit zusammengefaßt und bilden so eine käfigartige Struktur, in deren Mitte ein einzelnes Chloridion eingelagert ist. Dieses interstitielle  $\mu_6$ -gebundene Chloridion Cl9 ist an alle sechs Nickelionen koordiniert und befindet sich in einer beinahe trigonal prismatischen Koordinationsumgebung. Der Torsionswinkel der beiden  $Ni_3Cl_3$  Ebenen gegeneinander beträgt lediglich  $\approx 10^\circ$ . Durch die großen Arylsubstituenten der Pyrazolatchelatliganden  $L^4$  wird eine hydrophobe Umgebung geschaffen, die die zentrale  $Ni_6Cl_9$  Struktur einbettet.

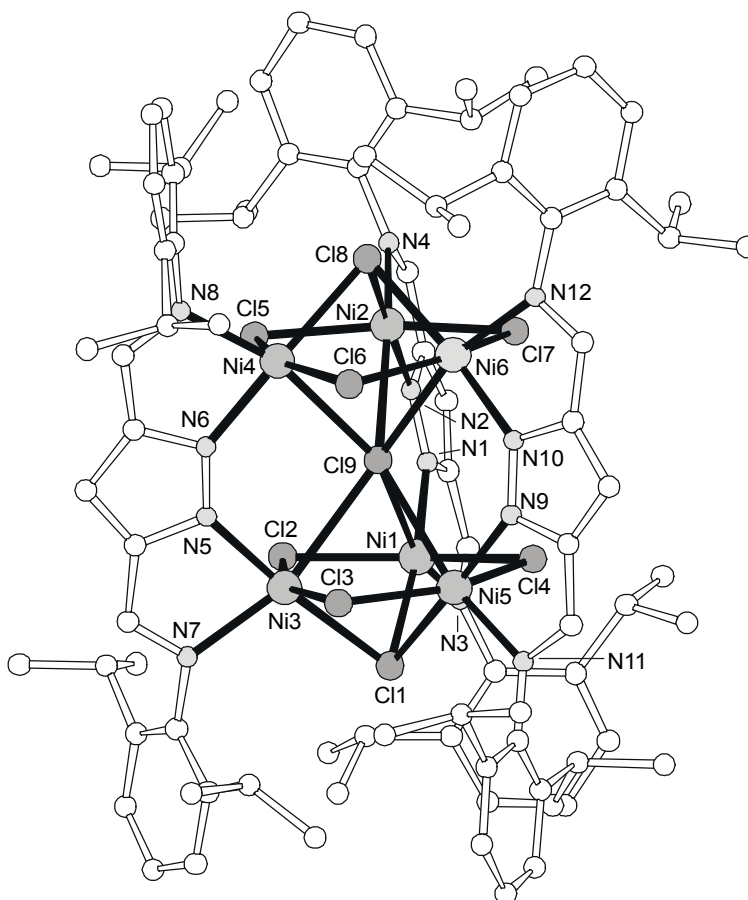
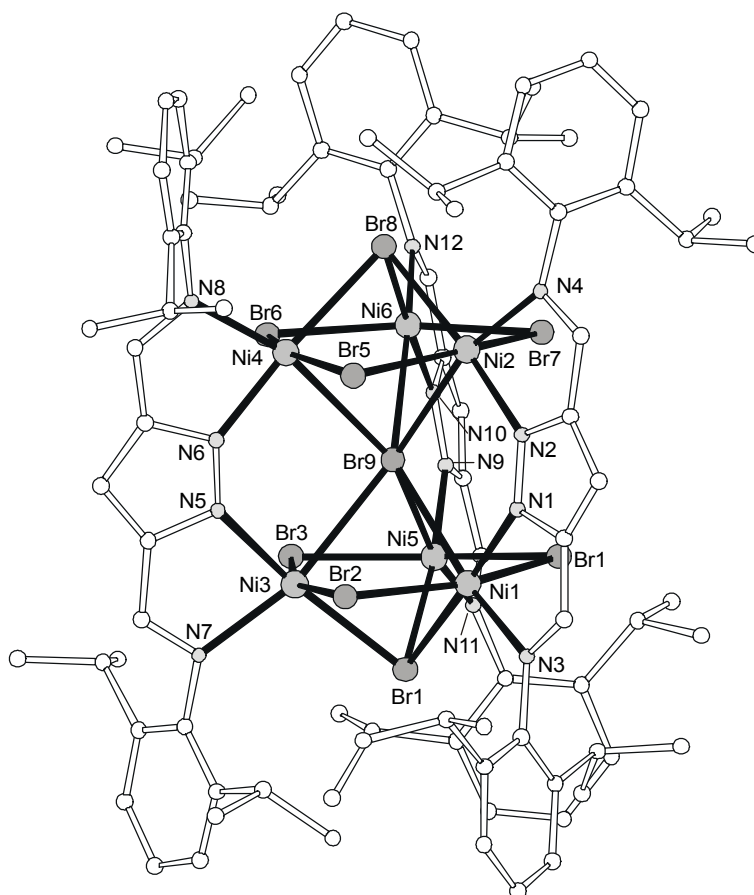


Abb. 3.2.4.2.3: Struktur von  $[L^4Ni_2Cl_3]_3$  (**15**) im Festkörper.



Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle der analogen Bromverbindung **16** konnten durch langsame Diffusion von Petrolether in eine Chloroformlösung des Komplexes erhalten werden. Die Verbindung **16** kristallisiert wie **15** in der Raumgruppe  $P2_1/n$ , mit vier hexanuklearen Einheiten und 12 Chloroform Molekülen im monoklinen Kristallgitter. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt auch hier das Vorliegen hexanukleare Einheiten, die derjenigen des Chlorderivats **15** nahezu identisch sind. Insgesamt ist, wie zu erwarten, die Struktur durch den Raumanspruch der größeren Bromidionen aufgeweitet.<sup>[126]</sup> Der trigonal prismatische Koordinationspolyeder, der das zentrale  $\mu^6$ -verbrückte Bromidion Br9 umgibt, ist nahezu ideal. Der Torsionswinkel der beiden  $Ni_3Br_3$ -Ebenen beträgt hier nur etwa  $5^\circ$ . Die oktaedrische Koordinationsumgebung der Nickelionen weist ähnliche Verzerrungen auf, wie die Struktur der Chlorverbindung **15**. *Tabelle 3.2.4.2* gibt einen Überblick der Bindungslängen, Intermetallabstände und Bindungswinkel von  $[L^4Ni_2Cl_3]_3$  (**15**) im Vergleich zu  $[L^4Ni_2Br_3]_3$  (**16**).



**Abb. 3.2.4.2.4:** Struktur von  $[L^4Ni_2Br_3]_3$  (**16**) im Festkörper.

**Tabelle 3.2.4.2.2:** Ausgewählte Abstände von  $[L^4Ni_2Cl_3]_3$  (15) und  $[L^4Ni_2Br_3]_3$  (16).

Abstände [Å]			
$[L^4Ni_2Cl_3]_3$ (15)		$[L^4Ni_2Br_3]_3$ (16)	
Ni1-N1	1.973(6)	Ni1-N1	1.984(6)
Ni1-N3	2.104(6)	Ni1-N3	2.120(6)
Ni1-Cl4	2.360(3)	Ni1-Br4	2.581(2)
Ni1-Cl2	2.388(2)	Ni1-Br2	2.518(2)
Ni1-Cl1	2.456(2)	Ni1-Br1	2.564(2)
Ni1-Cl9	2.835(3)	Ni1-Br9	2.824(2)
Ni2-N2	1.977(6)	Ni2-N2	1.976(6)
Ni2-N4	2.112(6)	Ni2-N4	2.097(6)
Ni2-Cl5	2.366(2)	Ni2-Br5	2.579(2)
Ni2-Cl7	2.391(2)	Ni2-Br7	2.531(2)
Ni2-Cl8	2.466(2)	Ni2-Br8	2.540(2)
Ni2-Cl9	2.775(3)	Ni2-Br9	2.84(2)
Ni3-N5	1.969(7)	Ni3-N5	1.984(6)
Ni3-N7	2.118(7)	Ni3-N7	2.120(6)
Ni3-Cl2	2.381(3)	Ni3-Br2	2.557(2)
Ni3-Cl1	2.403(2)	Ni3-Br1	2.560(2)
Ni3-Cl3	2.437(3)	Ni3-Br3	2.543(2)
Ni3-Cl9	2.805(3)	Ni3-Br9	2.834(2)
Ni4-N6	1.980(6)	Ni4-N6	1.992(6)
Ni4-N8	2.120(7)	Ni4-N8	2.097(7)
Ni4-Cl6	2.391(3)	Ni4-Br6	2.554(2)
Ni4-Cl8	2.428(2)	Ni4-Br8	2.592(2)
Ni4-Cl5	2.429(3)	Ni4-Br5	2.507(2)
Ni4-Cl9	2.710(3)	Ni4-Br9	2.864(2)
Ni5-N9	1.978(7)	Ni5-N9	1.986(6)
Ni5-N11	2.102(7)	Ni5-N11	2.105(6)
Ni5-Cl3	2.391(3)	Ni5-Br3	2.594(2)
Ni5-Cl4	2.411(3)	Ni5-Br4	2.546(2)
Ni5-Cl1	2.426(2)	Ni5-Br1	2.545(2)
Ni5-Cl9	2.796(3)	Ni5-Br9	2.783(2)
Ni6-N10	1.965(6)	Ni6-N10	1.984(6)
Ni6-N12	2.108(7)	Ni6-N12	2.111(6)
Ni6-Cl7	2.392(3)	Ni6-Br7	2.569(2)

**Tabelle 3.2.4.2.2: Fortsetzung:**

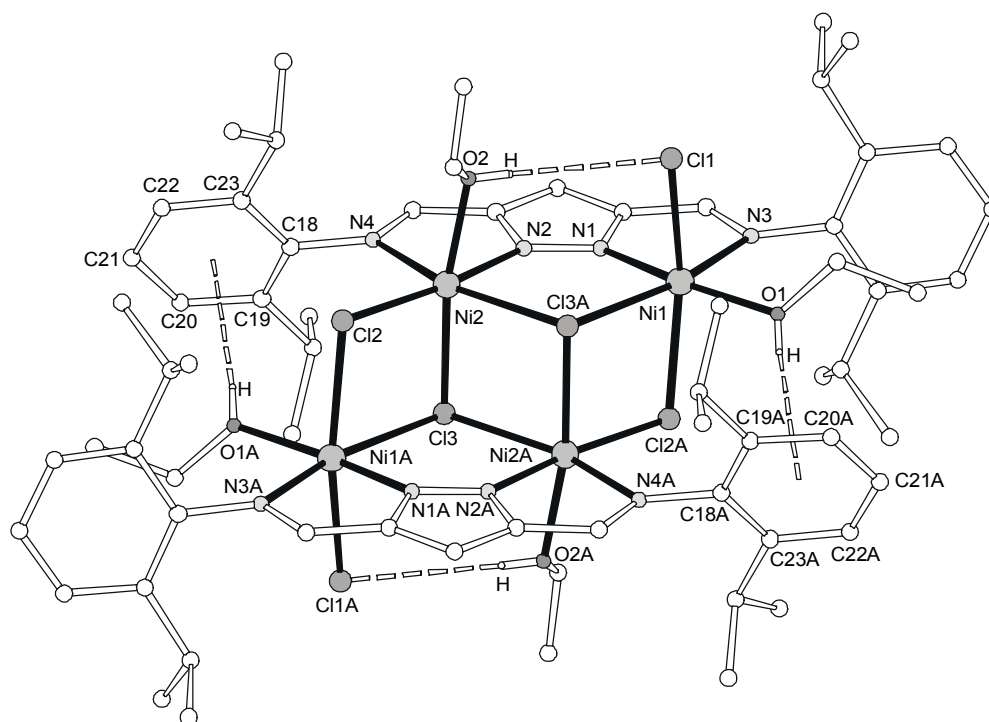
Abstände [Å]			
<b>[L<sup>4</sup>Ni<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sub>3</sub> (15)</b>		<b>[L<sup>4</sup>Ni<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>]<sub>3</sub> (16)</b>	
Ni6-Cl8	2.402(2)	Ni6-Br8	2.565(2)
Ni6-Cl6	2.446(3)	Ni6-Br6	2.520(2)
Ni6-Cl9	2.724(2)	Ni6-Br9	2.835(2)
Ni...Ni im Ni <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> Ring		Ni...Ni im Ni <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> Ring	
Ni1...Ni3	3.156(3)	Ni1...Ni3	3.295
Ni1...Ni5	3.195(3)	Ni1...Ni5	3.285
Ni2...Ni6	3.153(3)	Ni2...Ni6	3.275
Ni2...Ni4	3.187(3)	Ni2...Ni4	3.289
Ni3...Ni5	3.164(2)	Ni3...Ni5	3.266
Ni4...Ni6	3.136(2)	Ni4...Ni6	3.309
Ni...Ni Pyrazolat-verbrückt		Ni...Ni Pyrazolat-verbrückt	
Ni1...Ni2	4.216(2)	Ni1...Ni2	4.197
Ni3...Ni4	4.175(2)	Ni3...Ni4	4.239
Ni5...Ni6	4.167(2)	Ni5...Ni6	4.191

Winkel [°]			
<b>[L<sup>4</sup>Ni<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>]<sub>3</sub> (15)</b>		<b>[L<sup>4</sup>Ni<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>]<sub>3</sub> (16)</b>	
Cl2-Ni1-Cl4	156.53(8)	Br2-Ni1-Br4	158.81(5)
Cl2-Ni3-Cl3	157.31(8)	Br2-Ni3-Br3	159.80(5)
Cl3-Ni5-Cl4	156.19(8)	Br3-Ni5-Br4	160.48(5)
Cl5-Ni2-Cl7	157.10(8)	Br5-Ni2-Br7	159.20(5)
Cl5-Ni4-Cl6	157.57(8)	Br5-Ni4-Br6	158.57(5)
Cl6-Ni6-Cl7	158.15(8)	Br6-Ni6-Br7	158.85(5)

Während terminale und  $\mu^2$ -verbrückende Halogenide als Liganden allgegenwärtig sind, und auch  $\mu^3$ -Koordination häufig beobachtet wird, sind höhere Koordinationszahlen von Halogenidionen innerhalb einzelner Moleküle eher ungewöhnlich.<sup>[155, 156]</sup> In der Literatur gibt es nur sehr wenige Beispiele, in denen ein Chloridion  $\mu_6$ -verbrückend an sechs Metallzentren gebunden ist.<sup>[157, 158, 159, 160, 161]</sup> Strukturell charakterisiert sind lediglich einige wenige Siloxan Clustern, bei denen sich das zentrale Chloridion jedoch in einer hexagonal-planaren Umgebung von Metallionen befindet, die zu dem zentralen Halogenid deutlich größere Bindungslängen aufweisen.<sup>[158 - 161]</sup> Eine CSD-Recherche<sup>[150]</sup> ergab, daß bisher nur eine einzige, strukturell charakterisierte Verbindung mit einem  $\mu^6$ -verbrückten Bromidion

veröffentlicht wurde. Das Bromidion befindet sich hier innerhalb eines nahezu idealen oktaedrischen Käfigs von sechs Quecksilber(II)ionen.<sup>[162, 163]</sup> Die Bindungen der Metalle zum zentralen Bromidion sind, aufgrund des vergleichsweise größeren Ionenradius der Quecksilberionen, in dieser Verbindung mit 3.036 Å deutlich länger im Vergleich zu der hier vorgestellten Bromverbindung **16**. In der Chlorverbindung **15** bewegen sich die Abstände aller Nickelionen zum zentralen Cl9 im engen Rahmen von 2.724 bis 2.835 Å, die zum inneren Br9 in der Festkörperstruktur von **16** im Bereich von 2.783 Å bis 2.864 Å. Die Festkörperstruktur von **15** erlaubt den direkten Vergleich der Bindungslänge dieses  $\mu_6$ -gebundenen Chloridions zu den Metallionen mit denen der  $\mu_2$ - und  $\mu_3$ -Chloridbrücken. Letztere sind mit 2.360 – 2.446 Å bzw. 2.402 – 2.466 Å erwartungsgemäß deutlich kürzer. Diesen Vergleich läßt auch die Festkörperstruktur von **16** zu, deren  $\mu_2$ - und  $\mu_3$ -Bromidbrücken mit 2.507 – 2.594 Å bzw. 2.539 – 2.565 Å entsprechend längere Bindungen als die des leichteren Homologen aufweisen. *D. M. P. Mingos* und Mitarbeiter schreiben die Bildung derartiger käfigartigen Koordinationsverbindung einem Selbstorganisations-Prozeß zu, bei dem das Halogenidion gleichsam die Rolle eines Templats einnimmt.<sup>[163]</sup> Die anfängliche Bildung einzelner, zweikerniger Einheiten, die sich um ein zentrales Halogenidion gruppieren, um auf diese Weise in einem selbstorganisierenden Vorgang die hexanuklearen Einheiten bilden, ist tatsächlich denkbar. Über den genauen Ablauf der Bildung von **15** und **16** kann allerdings nur spekuliert werden.

Wie die UV/Vis/NIR-Spektren von **15** und **16** andeuten, bewirken koordinierende Lösungsmittel eine Änderung innerhalb der oktaedrischen Koordinationsumgebung der Nickelionen. Das Derivat **17** konnte aus einer Chloroformlösung der Chlorverbindung **15** isoliert werden, die nicht vollständig vom stabilisierenden Ethanol befreit war. Die Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristalle zeigte, daß die hexanukleare Einheit von **15** durch Koordination von Ethanol zu der tetranuklearen Verbindung  $[\text{L}^4\text{NiCl}_3(\text{EtOH})_2]_2$  (**17**) aufgebrochen wurde. Der Komplex **17** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit einer tetranuklearen, inversionssymmetrischen Einheit und drei Chloroform Molekülen in der triklinen Zelle.<sup>[153]</sup>



**Abb. 3.2.4.2.5:** Struktur von  $[L^4Ni_2Cl_3(EtOH)_2]_2$  (17) im Festkörper.

**Tabelle 3.2.4.2.3:** Ausgewählte Abstände und Winkel von von  $[L^4Ni_2Cl_3(EtOH)_2]_2$  (17).

Abstände [Å]			
Ni1-N1	1.963(2)	Ni2-Cl2	2.359(1)
Ni1-O1	2.033(2)	Ni2-Cl3	2.360(1)
Ni1-N3	2.243(2)	Ni2-Cl3A	2.655(1)
Ni1-Cl1	2.377(1)	Ni1...Ni2A	3.670(1)
Ni1-Cl2A	2.436(1)	Ni1...Ni2	4.023(1)
Ni1-Cl3A	2.641(1)	Ni2...Ni2A	3.629(1)
Ni2-N2	2.002(2)	Ni1...Ni1A	6.792(1)
Ni2-O2	2.110(2)	Cl1-O2	3.512(2)
Ni2-N4	2.182(2)		

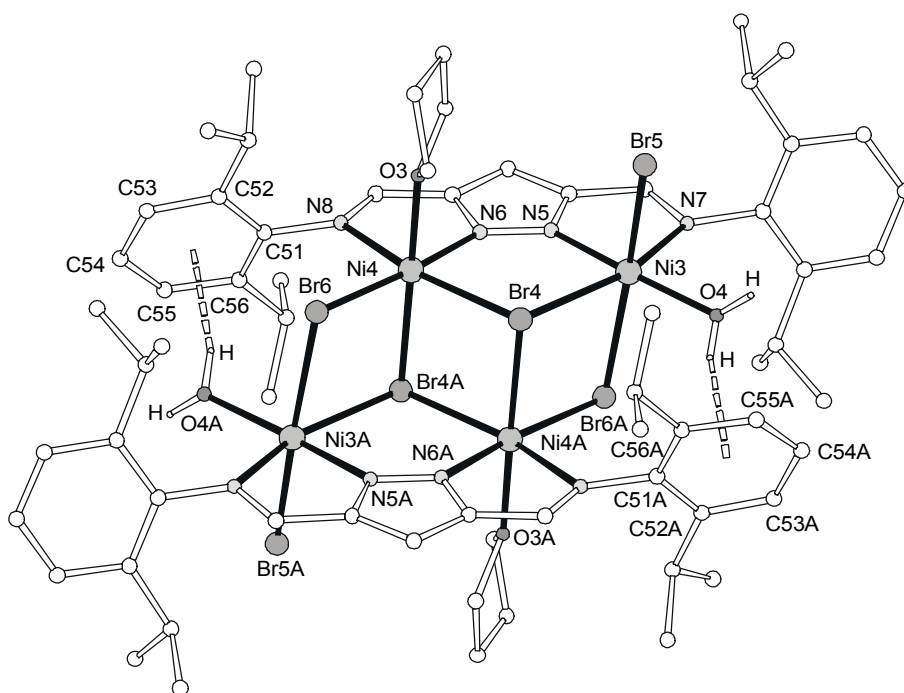
Winkel [°]			
N1-Ni1-N3	77.34(7)	Cl1-Ni1-Cl2A	164.89(2)
N4-Ni2-N2	77.14(7)	Ni1-Cl3A-Ni2	98.89(2)
O2-Ni2-Cl3	167.73(6)	Ni1A-Cl2-Ni2	99.84(2)

Die Struktur von **17** wird aus zwei dinuklearen Einheiten  $[\text{L}^4\text{Ni}_2\text{Cl}_3]$  gebildet. Die beiden  $[\text{L}^4\text{Ni}_2\text{Cl}_3]$  Fragmente sind über  $\mu_2$ - und  $\mu_3$ -verbrückende Chloridionen miteinander verknüpft und bilden eine treppenartige Einheit. Die verbleibende freie Koordinationsstelle an jedem Nickelzentrum wird von einem Ethanolmolekül besetzt. Hierbei ist ein Ethanolmolekül an Ni1, innerhalb der Pyrazolatebene, *trans*-ständig zum Stickstoffatom N1 des Heterozyklus koordiniert. Am Metallion Ni2 besetzt ein Ethanolmolekül eine axiale Position, *trans*-ständig zum  $\mu_3$ -verbrückenden Chloridion Cl3. Die oktaedrischen Koordinationssphären der Metallionen sind bei Ni1 und Ni2 verzerrt. Dies ist auf die Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen Cl1 und O2 (Cl1-O2 = 3.521 Å) zurückzuführen. Diese bewirkt, daß sich die beiden Liganden zueinander neigen. Eine weitere Wechselwirkung, die der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zuzuschreiben ist, zeigt sich zwischen dem Sauerstoffatom O1 und dem  $\pi$ -System des gegenüberliegenden Aromaten. Der Abstand des Sauerstoffatoms O1 zum Zentrum des Arylsystems beträgt 3.487 Å.<sup>[164]</sup> Die analytischen Daten von **17** entsprechen nach der Entfernung der koordinierten Lösungsmittelmoleküle im Vakuum denen der hexanuklearen Chlorverbindung **15**.

Bei der Kristallisation der Bromverbindung **16** aus Tetrahydrofuran konnte ein Kristall erhalten werden, der in der Röntgenstrukturanalyse zwei verschiedene tetranukleare Einheiten aufweist. Die Elementarzelle der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  enthält zwei halbe, unabhängige Moleküle und vier Moleküle Tetrahydrofuran in der asymmetrischen Einheit. In beiden vierkernigen Aggregaten ist die hexanukleare Einheit durch die Koordination zweier Tetrahydrofuranmoleküle und zweier Wassermoleküle (aus dem Lösungsmittel) aufgebrochen. Die beiden Abbildungen *Abb. 3.2.4.2.6*  $[\text{L}^4\text{Ni}_2\text{Br}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})]_2$  (**18a**) und *Abb. 3.2.4.2.7*  $[\text{L}^4\text{Ni}_2\text{Br}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})]_2$  (**18b**) zeigen die inversionssymmetrischen Festkörperstrukturen der beiden koordinationsisomeren tetranuklearen Einheiten, die sich innerhalb der Elementarzelle befinden. Die analytischen Daten von **18** entsprechen nach der Entfernung der koordinierten Lösungsmittelmoleküle im Vakuum denen der hexanuklearen Bromverbindung **16**.

In der Festkörperstruktur von  $[\text{L}^4\text{Ni}_2\text{Br}_3(\text{H}_2\text{O})(\text{THF})]_2$  (**18a**) erkennt man, daß die Struktur aus zwei bimetalischen Einheiten aufgebaut wird, die vergleichbar der Struktur des Nickelkomplexes **17** über  $\mu^2$ - und  $\mu^3$ -verbrückende Bromidionen zu einer tetranuklearen, stufenartigen Einheit verknüpft werden. Wie zu erwarten sind alle Bindungslängen von den Metallionen zu den Bromiden im Vergleich zu der Struktur der analogen Chlorverbindung **17** vergrößert. Die Koordinationsumgebung der Metalle ist bezüglich der Bindungswinkel nahezu ideal oktaedrisch. Man kann jedoch einen deutlichen Unterschied der Bindungslänge der beiden Nickelionen Ni3 und Ni4 zum  $\mu^3$ -verbrückenden Bromid Br4 feststellen (Ni3-Br4 = 2.804 Å, Ni4-Br4 = 2.618 Å). Jeweils ein Tetrahydrofuranmolekül ist analog dem Ethanol in

**17** ober- bzw. unterhalb der beiden Heterozyklenebenen in *trans*-Stellung zu einem  $\mu^3$ -verbrückenden Bromidion koordiniert. Entsprechend den beiden innerhalb der Ebene des Pyrazolatliganden koordinierten Ethanolmolekülen in **17** sind in **18a** zwei Wassermoleküle an jeweils ein Nickelion einer „Treppenstufe“ in *trans*-Stellung zu einem der Stickstoffatom des Heterozyklus gebunden. Analog den Ethanolmolekülen kann man hier auch eine Interaktion des Protons am Sauerstoffatom O4 mit dem  $\pi$ -System des benachbarten Aromaten feststellen, der Abstand von O4 zur Mitte des gegenüberliegenden Aromaten beträgt lediglich 3.205 Å. Kristalle, die ausschließlich die tetranukleare Einheit **18a** innerhalb der Elementarzelle aufweisen, konnten ebenfalls erhalten und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden. Die Verbindung kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei unabhängigen, vierkernigen Aggregaten und sechs Molekülen Tetrahydrofuran in der Elementarzelle des triklinen Gitters. Beide Systeme weisen ein kristallographisch bedingtes Inversionszentrum auf. Der prinzipielle Aufbau dieser vierkernigen Verbindungen entspricht, ohne signifikante Änderungen der Bindungslängen und Winkel, den hier für **18a** vorgestellten.



**Abb. 3.2.4.2.6:** Tetranukleare Einheit von  $[L^4NiBr_3(H_2O)(THF)]_2$  (**18a**).

**Tabelle 3.2.4.2.4:** Ausgewählte Abstände und Winkel von  $[L^4NiBr_3(H_2O)(THF)]_2$  (**18a**).

Abstände [Å]			
Ni3-N5	1.968(7)	Ni4-N8	2.197(7)
Ni3-O4	2.007(6)	Ni4-Br4A	2.534(1)
Ni3-N7	2.184(7)	Ni4-Br4	2.618(1)
Ni3-Br6A	2.596(1)	Ni4-Br6	2.509 (1)
Ni3-Br4	2.804(1)	Ni3...Ni4	4.096
Ni3-Br5	2.486(1)	Ni4...Ni3A	3.894
Ni4-N6	1.992(6)	Ni3...Ni3A	7.093
Ni4-O3	2.077(6)	Ni4...Ni4A	3.684

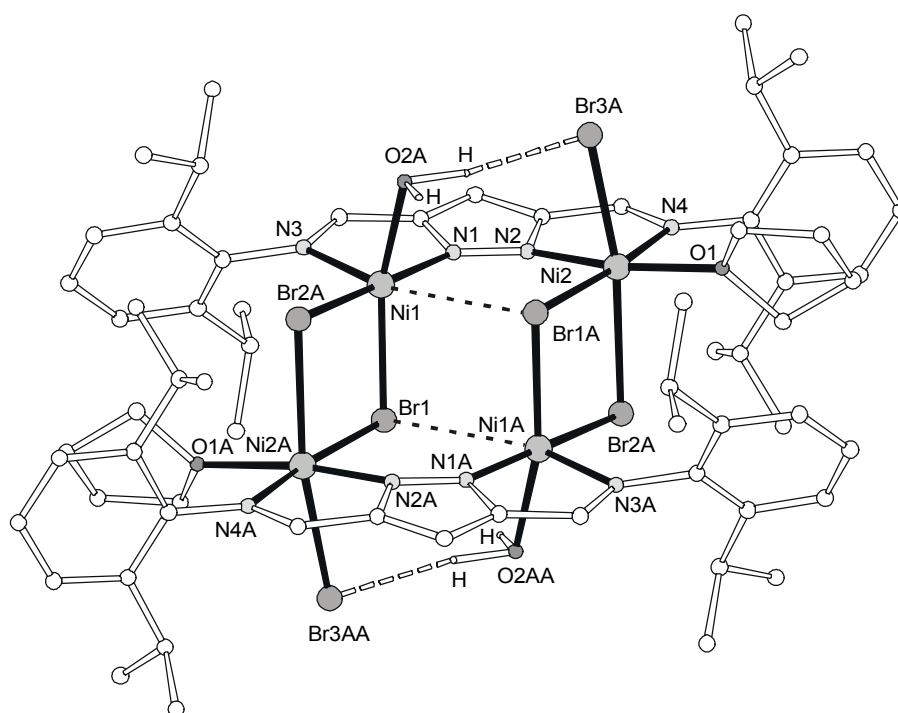
  

Winkel [°]			
N8-Ni4-N6	77.3(3)	Br5-Ni3-Br6A	166.81(5)
N5-Ni3-N7	78.3(3)	Ni4-Br4-Ni3	98.09(4)
O3-Ni4-Br4A	175.3(2)	Ni3A-Br6-Ni4	99.41(4)

Die Festkörperstruktur von  $[L^4NiBr_3(H_2O)(THF)]_2$  (**18b**) ist ebenfalls aus zwei dinuklearen Einheiten aufgebaut und ist koordinationsisomer zu **18a**. Die stufenförmige Anordnung wird jedoch von vier  $\mu^2$ -verbrückenden Bromidionen gebildet. Innerhalb der tetranuklearen Einheit befinden sich zwei Nickelionen in einer oktaedrischen Koordinationsumgebung. Diese ist infolge der Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zwischen den axialen Liganden O2A und Br3A verzerrt ( $O2A/B-Br3A/B = 3.400$  Å). Das koordinierte Wassermolekül O2A und das Bromidion Br3A sind fehlgeordnet. Die in *Abb.3.2.4.2.7* gezeigte Anordnung besteht zu einer 78%igen Wahrscheinlichkeit. Zu 22% liegt eine vertauschte Anordnung (Br3B-Ni1 und O2B-Ni2) vor. Die koordinierten Tetrahydrofuranmoleküle befinden sich hier in *trans*-Stellung zu einem der Stickstoffatome des Heterozyklus, also äquatorial innerhalb der Pyrazolatebenen, und nicht, wie in **18a**, in einer axialen Position *trans*-ständig zu einem Bromidion. Hierdurch wird die Struktur insgesamt aufgeweitet, eine oktaedrische Koordination aller Nickelzentren durch zwei  $\mu^3$ -verbrückende Bromide wie in **18a** ist nicht mehr möglich ( $Ni1...Br1A = 3.291$  Å,  $Ni2-Br1A = 2.625$  Å, zum Vergleich in **18a**  $Ni3-Br4 = 2.804$  Å,  $Ni4-Br4 = 2.618$  Å). Folglich befinden sich die beiden anderen Nickelionen in einer quadratisch-pyramidalen Umgebung. Der Parameter  $\tau$  berechnet sich hier zu  $\tau = 0.02$ , das heißt die Koordinationsumgebung ist nahezu ideal quadratisch-pyramidal.<sup>[128]</sup> In der Grundfläche der quadratischen Pyramide wird eine Koordinationsstelle an den Nickelionen Ni1 bzw. Ni1A durch ein (fehlgeordnetes) Wassermolekül O2A (zu 78%) bzw. Bromid Br3B (nicht abgebildet, zu 22%) besetzt, welches



in *trans*-Stellung zu einem  $\mu^2$ -verbrückenden Bromidion ober- bzw. unterhalb der Pyrazolatebene, koordiniert ist.



**Abb. 3.2.4.2.7:** Tetranukleare Einheit von  $[L^4NiBr_3(H_2O)(THF)]_2$  (**18b**).

**Tabelle 3.2.4.2.5:** Ausgewählte Abstände von  $[L^4NiBr_3(H_2O)(THF)]_2$  (**18b**).

Abstände [Å]			
Ni1-Br1	2.459(1)	Ni2-O2B	2.05(2)
Ni1-N1	1.998(7)	Ni2-Br3A	2.550(2)
Ni1-O2A	2.074(7)	Ni2-O1	2.065(6)
Ni1-Br3B	2.516(7)	Ni2-N4	2.189(7)
Ni1-N3	2.146(7)	Ni2-Br1A	2.625(1)
Ni1-Br2A	2.495(1)	Ni1...Ni2	4.189
Ni1...Br1A	3.219(1)	Ni1...Ni1A	4.151
Ni2-Br2	2.622(1)	Ni1...Ni2A	3.784
Ni2-N2	1.991(7)	Ni2...Ni2A	6.819

**Tabelle 3.2.4.2.5:** (Fortsetzung) Ausgewählte Winkel von  $[L^4NiBr_3(H_2O)(THF)]_2$  (**18b**).

Winkel [°]			
N1-Ni1-Br2A	175.6(2)	N2-Ni2-O1	166.9(3)
Br1-Ni1-O2A	161.8(4)	Br2-Ni2-O2B	166.6(2)
Br1-Ni1-Br3B	166.8(2)	Br2-Ni2-Br3A	165.47(6)
N1-Ni1-N3	79.2(3)	N4-Ni2-Br1A	173.1(2)
		N2-Ni2-N4	78.7(3)

Bei einer gemeinsamen Betrachtung der Festkörperstrukturen von **17**, **18a** und **18b** zeigt sich, daß in der Festkörperstruktur der Chlorverbindung **17** die Bindungslängen des  $\mu_3$ -verbrückenden Chloridions Cl3A zu den beiden Metallionen Ni1 und Ni2, innerhalb der Heterozyklenebene, nahezu identisch sind (Ni1-Cl3A = 2.641 Å und Ni2-Cl3A = 2.655 Å). In der Struktur von **18a** zeigt sich hingegen eine Asymmetrie der Bindungslängen des entsprechenden  $\mu_3$ -verbrückenden Bromidions Br4 (Ni3-Br4 = 2.804 Å und Ni4-Br4 = 2.618 Å). Das entsprechende Bromidion Br1A in **18b** ist lediglich  $\mu_2$ -verbrückend koordiniert. Der Bindungsabstand zum Nickelion Ni2 bleibt in **18b**, im Vergleich zur Struktur von **18a**, nahezu unverändert (Ni2-Br1A = 2.625 Å), während der Abstand zum benachbarten Ni1 auf 3.219 Å aufgeweitet ist, so daß keine Koordination des Nickelions Ni1 durch das Bromidion Br1A erfolgen kann. Die Bindungslängen der Nickelionen zu den Stickstoffdonoratomen des Pyrazolatliganden sind in den Festkörperstrukturen von **18a** und **18b** nahezu identisch. Verkürzt ist hingegen in **18b** die Bindungslänge des Bromidions Br1A zum Nickelion Ni1 der zweiten Pyrazolatebene (in **18a** Ni4-Br4A = 2.534 Å, in **18b** Ni1-Br1 = 2.459 Å). Diese Verzerrung der Bindungslängen eines  $\mu_3$ -verbrückenden Halogenids in den Bromverbindungen **18a** und **18b** im Vergleich zur Chlorverbindung **17** kann als Folge der Koordination der, zu den Ethanolmolekülen in **17** vergleichsweise großen, Tetrahydrofuranmoleküle in **18a** und **18b** gesehen werden. Die Festkörperstruktur von **18b** zeigt zudem die Auswirkungen der Koordination zweier Tetrahydrofuranmoleküle in der Ebene der Heterozyklen.

Während in der Chlorverbindung **17** die tetranukleare Einheit durch vier zusätzliche Wasserstoffbrücken der Ethanolmoleküle stabilisiert wird, zeigen die Festkörperstrukturen von **18a** und **18b** die Ausbildung von jeweils zwei Wasserstoffbrücken. In **18a** erkennt man die Wechselwirkung der in der Pyrazolatebene koordinierten Wassermoleküle mit dem  $\pi$ -System der gegenüberliegenden Aromaten (Abstand O4 zur Mitte des Aromaten 3.205 Å), vergleichbar der Wechselwirkung zweier Ethanolmoleküle in **17**. In Verbindung **17** ist jedoch der Abstand der Ethanol-Sauerstoffatome O1 zur Mitte des gegenüberliegenden Aromaten mit 3.487 Å deutlich länger, was mit der geringeren Acidität der Alkohol OH-Gruppe im

Vergleich zum Wassermolekül und der hierdurch schwächeren Bindung erklärt werden kann. Die Festkörperstruktur von **18b** zeigt die Ausbildung zweier Wasserstoffbrücken zwischen den beiden axial koordinierten Wassermolekülen zu den ihnen benachbarten, axialen Bromidion. Dieses Verhalten ist analog dem zweier axial koordinierter Ethanolmoleküle in der Chlorverbindung **17**. Die Wasserstoffbrücken in **18b** sind ebenfalls kürzer, also, aufgrund der höheren Acidität der koordinierten Wassermoleküle, vergleichsweise stärker als in **17** (**17**: O2-Cl1 = 3.512 Å und in **18b**: O2A-Br3A = 3.400 Å). Dieser Vergleich legt die Deutung nahe, daß die tetranukleare Chlorverbindung durch die Ausbildung von vier Wasserstoffbrücken stabilisiert wird, wohingegen in den tetranuklearen Bromverbindungen **18a** und **18b** lediglich zwei, jedoch stärkere, Wasserstoffbrücken den selben Zweck erfüllen.

### 3.2.4.3 Polymerisationsversuche von Ethen unter Verwendung der Komplexe $[L^4Pd_2Cl_3]$ (**13**) und $[L^4Ni_2Cl_3]_3$ (**15**) als Präkatalysatoren

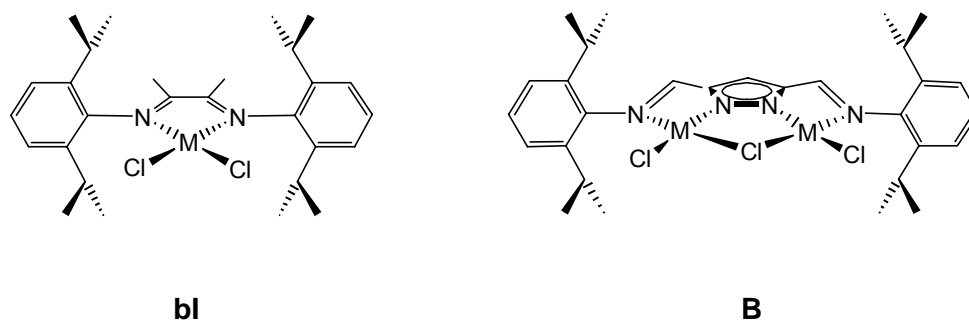
In einer weiterführenden Arbeit wurden der Palladiumkomplex **13** und der Nickelkomplex **15** hinsichtlich ihrer möglichen Verwendung als Katalysatorvorstufen bei der Olefinpolymerisation untersucht. Analog den einkernigen  $\alpha$ -Diiminsystemen **bl** von *M. Brookhart et al.*<sup>[69, -72, 77]</sup> sollten die Koordinationsverbindungen **13** und **15** nach der Aktivierung eine als Polymerisationskatalysator geeignete kationische Spezies bilden.

Alle Untersuchungen wurden bei der Firma Merck KgaA, Darmstadt, nach deren industriellen Standard durchgeführt. Der Palladiumkomplex **13** wurde in Toluol mit einem 1000-fachen Überschuß MAO (Methylaluminoxan) umgesetzt. Der Cokatalysator MAO sollte sowohl eine Alkylierung des Halogenid-Präkatalysator als auch eine Alkylabstraktion unter Bildung der katalytisch aktiven Verbindung bewirken. Eine Stunde lang wurde Ethen mit einem Druck von 2.5 bar in das Reaktionsgefäß geleitet. Nach der sauren Hydrolyse des Reaktionsansatzes konnte jedoch nur eine geringe Umsetzung zu einem noch nicht vollständig charakterisierten Oligomer festgestellt werden.

Der Nickelkomplex **15** wurde mit einem 100-200-fachen Überschuß Tris(*iso*-butyl)aluminium und mit einem 600-2300-fachen Überschuß MAO umgesetzt. Ethen wurde ebenfalls eine Stunde lang bei 2.5 bar eingeleitet. Nach der sauren Hydrolyse konnte hier aus der organischen Phase ein Harz von noch nicht bekannter Zusammensetzung isoliert werden.<sup>[165]</sup>

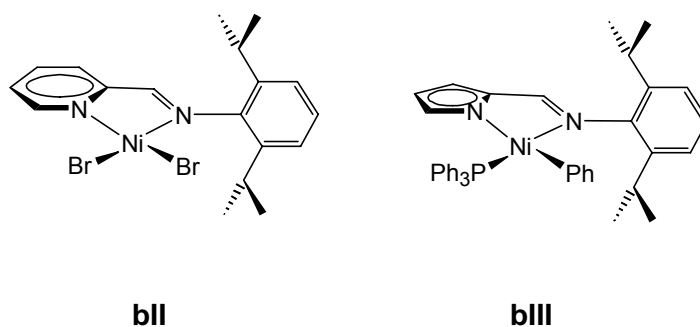
Die von *M. Brookhart et al.* synthetisierten, einkernigen Verbindungen **bl** (*Kapitel 2.3, Abb. 3.2.4.3.1*) sind in der Lage, langkettige Polymerketten aufzubauen, da die axialen Koordinationsstellen am Metallion durch die großen *iso*-Propylsubstituenten der Aromaten derart abgeschirmt sind, daß die Geschwindigkeit der assoziativen Verdrängung der, durch

$\beta$ -Eliminierung entstandenen, Olefinhydridkomplexe herabgesetzt wird. Die Tendenz zum Kettenabbruch wird auf diese Weise vermindert und gleichzeitig die Geschwindigkeit der Kettenübertragung, welche zu Verzweigungen innerhalb der Polymerkette führt, verringert (Abb. 3.2.4.3.1).<sup>[75 - 78, 166, 167, 168, 169]</sup>



**Abb. 3.2.4.3.1:** Vergleich des einkernigen Präkatalysators **bl** von M. Brookhart et al. mit dem Diimin-Chelatsystem auf Pyrazolatbasis **B** (für M = Palladium(II) **13** und Nickel(II) **15**).

Die bimetallische Variante **B** (die Komplexe **13**, **15** und **16**) weist aufgrund der Pyrazolatbrücke eine vergleichsweise verminderte sterische Abschirmung ober- und unterhalb der Metallionen auf. Jedes individuelle Nickelion ist lediglich auf einer Seite durch einen sperrigen Arylsubstituenten abgeschirmt, vergleichbar der Situation bei den Präkatalysatoren **bII** und **bIII**. Eine axiale Koordination der Metallionen in **B** ist somit noch möglich. Sogar eine oktaedrische Koordination der Metallzentren, wie in Komplex  $[\text{L}^4\text{Ni}_2\text{Cl}_3]_3$  (**15**) und seinem Bromderivat **16** beobachtet, ist hier möglich.

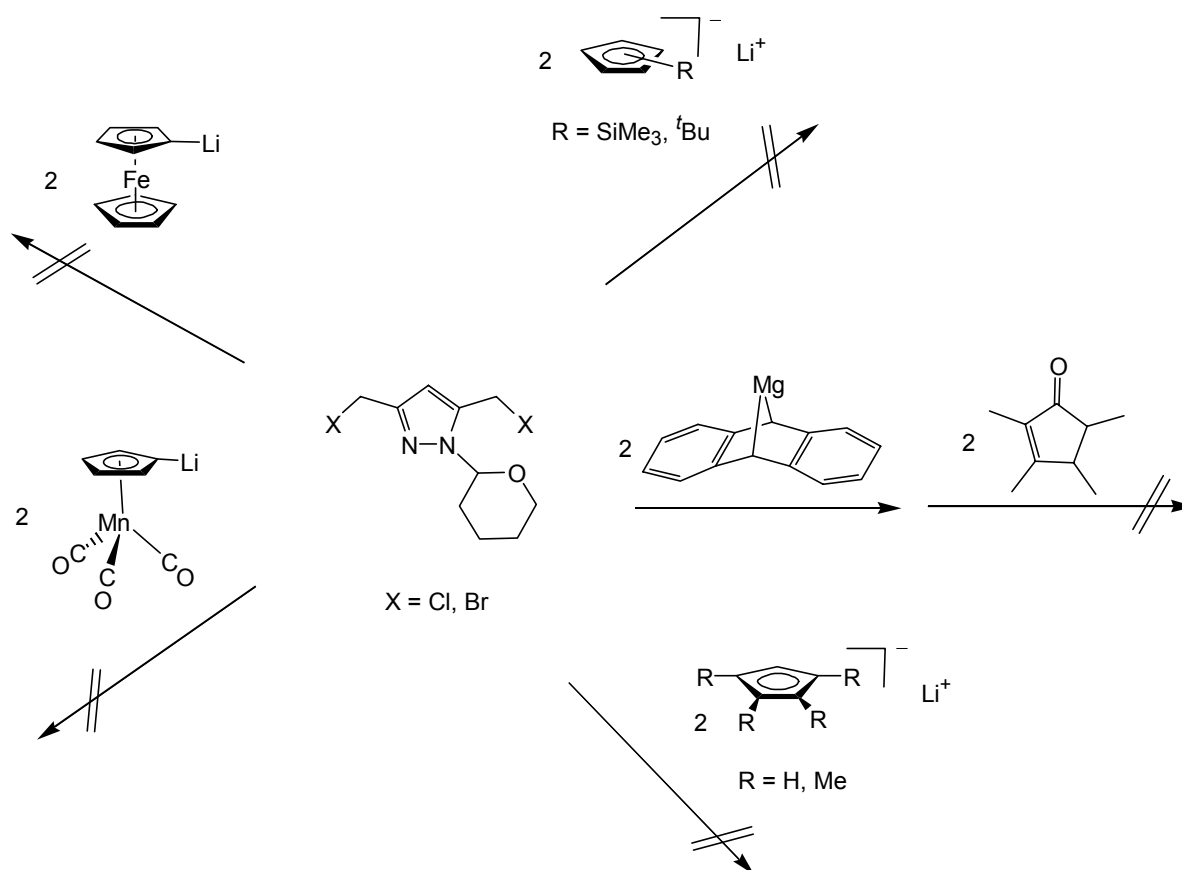


**Abb. 3.2.4.3.2:** Einkernige Präkatalysatoren **bII** und **bIII**.

Im Vergleich zu **bl** zeigen die beiden, nur einseitig durch einen sperrigen Arylsubstituenten abgeschirmten, Derivate **bII** und **bIII** wesentlich schlechtere katalytische Eigenschaften. Vermutlich sind durch die verminderte Abschirmung der Metallionen im System **B (13, 15)** verschiedene Nebenreaktionen wie Kettenabbruch, Kettenübertragungsreaktionen bzw. die Desaktivierung der katalytisch aktiven Spezies möglich, wodurch sich die bislang unbefriedigenden Polymerisationsversuche erklären lassen. Eigene Versuche zeigten, daß die Nickelverbindung **15** nach Aktivierung mit MAO und Einleiten von Ethen bei 1 bar ihre katalytische Aktivität nach einer Stunde gänzlich verliert. Bei diesen Versuchen konnten ebenfalls nur Spuren eines nicht charakterisierten Polymers erhalten werden.

### 3.2.5 Darstellung bimetallischer, N-donorfunktionalisierter Cp-Halbsandwichkomplexe des Typs C

Ausgehend von den beiden Bis(halogenmethyl)pyrazol-Derivaten **VI**<sup>[98]</sup> und **2**<sup>[110]</sup> wurden in dieser Arbeit, aufbauend auf vorangegangenen Arbeiten,<sup>[100]</sup> zahlreiche Versuche zur Darstellung Cyclopentadienyl-substituierter potentieller Ligandsysteme unternommen. *Schema 3.2.5.1* gibt einen Überblick über einige der durchgeführten Umsetzungen. In keinem Fall, in dem eine der reaktiven Pyrazol-Ausgangsverbindungen **VI** bzw. **2** mit lithiiertem Cyclopentadien bzw. einem Cp-Derivat in einer nukleophilen Substitution umgesetzt wurde, konnte ein definiertes Produkt isoliert werden.<sup>[100]</sup> Die Reaktionen führten in einigen Fällen zu monosubstituierten Produkten, meist konnte jedoch nur polymeres Material erhalten werden.

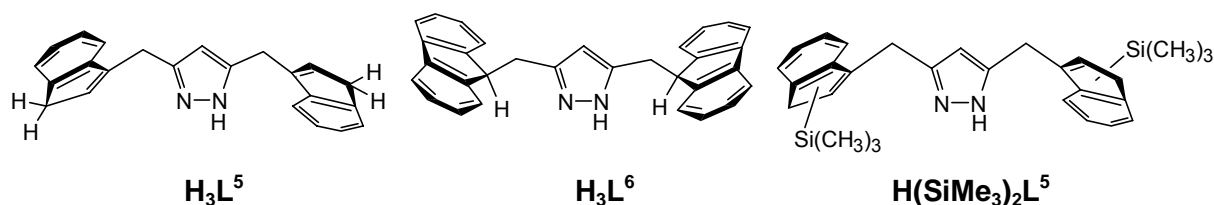


**Schema 3.2.5.1:** Umsetzungen von **VI** (X = Cl) und **2** (X = Br) mit Cp-Derivaten.

Der Einsatz lithiierten Ferrocens (Cp<sub>2</sub>Fe)<sup>[170]</sup> bzw. Cymantrens (CpMn(CO)<sub>3</sub>) als gleichsam geschütztes Cp-Äquivalent zeigte keinen ersichtlichen Erfolg. Die Umpolung der Reaktivität der reaktionsfreudigen Bis(halogenmethyl)pyrazol-Derivate **VI** bzw. **2** durch Umsetzung mit Magnesiumanthracen<sup>[171]</sup> zur Darstellung der Di-Grignardverbindungen, die im Anschluß

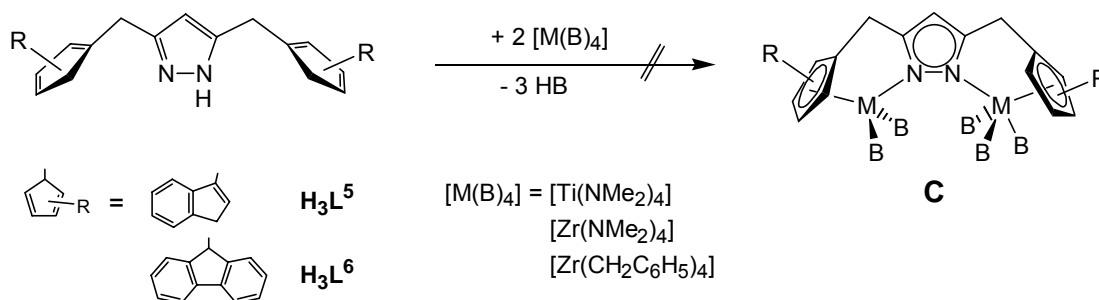
hieran mit 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon<sup>[172]</sup> zur Reaktion gebracht wurden, erbrachte ebenfalls nicht das gewünschte Resultat.

Ausgehend von **VI** konnten lediglich die potentiellen Ligandsysteme mit den benzoannelierten Cp-Derivaten Inden ( $H_3L^5$ ) und Fluoren ( $H_3L^6$ ) bereits in vorangegangenen Arbeiten dargestellt werden.<sup>[100]</sup> Im Zuge dieser Arbeit gelang auf diesem Gebiet die Darstellung der silylsubstituierten Verbindung  $H(SiMe_3)_2L^5$ .



**Abb. 3.2.5.1:** Potentielle Ligandsysteme zur Darstellung pyrazolatverbrückter Halbsandwichkomplexe.

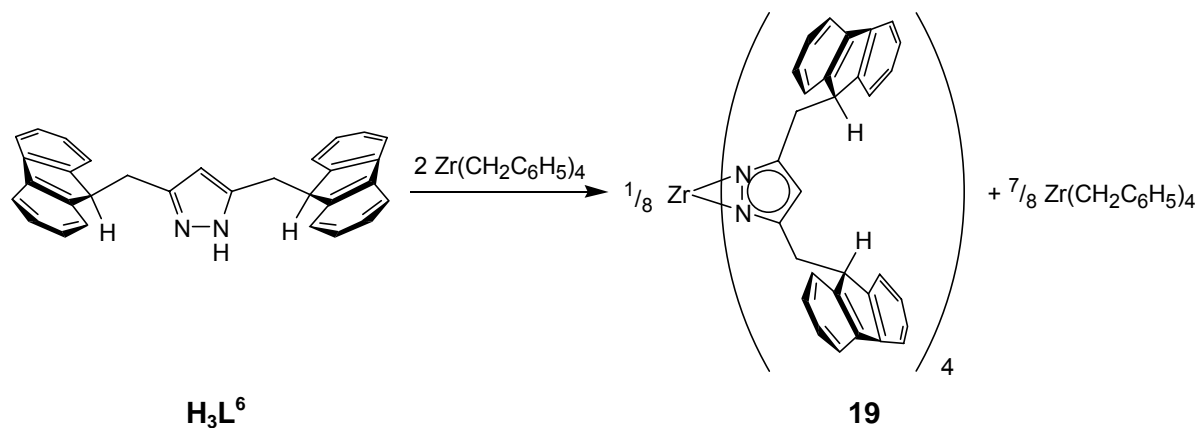
Durch Umsetzung der neutralen Ligandsysteme  $H_3L^5$  und  $H_3L^6$  mit reaktiven Metallverbindungen wie  $[Ti(NMe_2)_4]$ ,  $[Zr(NMe_2)_4]$ <sup>[85, 87, 173, 174, 175, 176, 177]</sup> oder  $[Zr(CH_2C_6H_5)_4]$ <sup>[178, 179]</sup> sollten nun Bimetallkomplexe des Typs **C** erhalten werden (Pyrazol NH  $pK_S \approx 14.5$ ; Inden CH  $pK_S \approx 20$ ; Fluoren CH  $pK_S \approx 23$ ,  $Me_2NH$   $pK_S \approx 35$ , Toluol  $CH_2-H$   $pK_S \approx 40$ )<sup>[180, 181, 182, 151]</sup>



**Schema 3.2.5.2:** Umsetzung der potentiellen Liganden  $H_3L^5$  und  $H_3L^6$  mit reaktiven Metallverbindungen.

Keine der in *Schema 3.2.5.2* abgebildeten Reaktionen führte zur Bildung der gewünschten Zweikernkomplexe des Typs **C**. Auch bei der Durchführung des Experiments in abgeschmolzenen NMR-Probenröhrchen konnte im  $^1H$  NMR-Spektrum keine Deprotonierung der Inden- bzw. Fluoreneinheiten beobachtet werden. Die Reaktionsführung in verschiedenen deuterierten Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Benzol) erbrachte ebenfalls nicht den gewünschten Erfolg. Einzig bei der Umsetzung von  $H_3L^6$  in Benzol ließ sich statt dessen die Tetrakis( $\eta^2$ -pyrazolato)zirkoniumverbindung  $[(H_2L^6)_4Zr]$  (**19**)

kristallin isolieren, während  $\frac{7}{8}$  der eingesetzten zwei Äquivalente des Zirkonium-Reagenz unumgesetzt verblieben. Die Bildung derartiger  $\eta^2$ -Pyrazolato-Spezies steht jedoch in Konkurrenz zur Bildung der gewünschten Zweikernkomplexe.

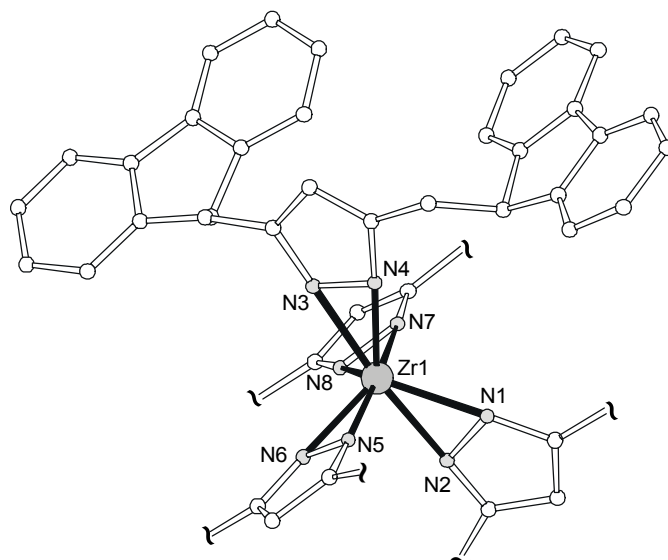


**Schema 3.2.5.3:** Umsetzung von  $\mathbf{H_3L^6}$  mit  $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  zur Tetrakis( $\eta^2$ -pyrazolato)zirkoniumverbindung  $[(\mathbf{H_2L^6})_4\text{Zr}]$  (**19**).

Der  $\eta^2$ -Koordinationsmodus des Pyrazolats wurde zuerst bei Komplexen der Lanthanoide und Actinoide aufgefunden<sup>[183, 184]</sup> In neuerer Zeit wurden auch Komplexe mit d-Block-Metallen, die  $\eta^2$ -verknüpfte Pyrazolatliganden aufweisen, bekannt. Die hier vorgestellte Tetrakis( $\eta^2$ -pyrazolato)zirkoniumverbindung  $[(\mathbf{H_2L^6})_4\text{Zr}]$  (**19**) ordnet sich homogen in die Serie literaturbekannter Übergangsmetallkomplexe mit  $\eta^2$ -koordinierenden Pyrazolatliganden ein.<sup>[185, 186, 187, 188, 189]</sup> Es handelt sich hierbei um den ersten strukturell charakterisierten homoleptischen Zirkoniumkomplex dieses Typs.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **19** konnten aus einer übersättigten Benzollösung der Verbindung erhalten werden. **19** kristallisiert in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Komplexeinheiten und zwei Molekülen Benzol in der triklinen Elementarzelle.





**Abb. 3.2.5.2:** Struktur von  $[(H_2L^6)_4Zr]$  (**19**) im Festkörper (mehrere Fluorenylsubstituenten wurden zu Gunsten der Übersichtlichkeit weggelassen).

**Tabelle 3.2.5.1:** Ausgewählte Abstände von  $[(H_2L^6)_4Zr]$  (**19**).

Abstände [Å]			
Zr1-N1	2.210(3)	Zr1-N7	2.206(3)
Zr1-N2	2.158(3)	Zr1-N8	2.173(3)
Zr1-N3	2.196(3)	N1-N2	1.382(4)
Zr1-N4	2.193(3)	N3-N4	1.377(5)
Zr1-N5	2.186(3)	N5-N6	1.397(4)
Zr1-N6	2.171(3)	N7-N8	1.380(4)

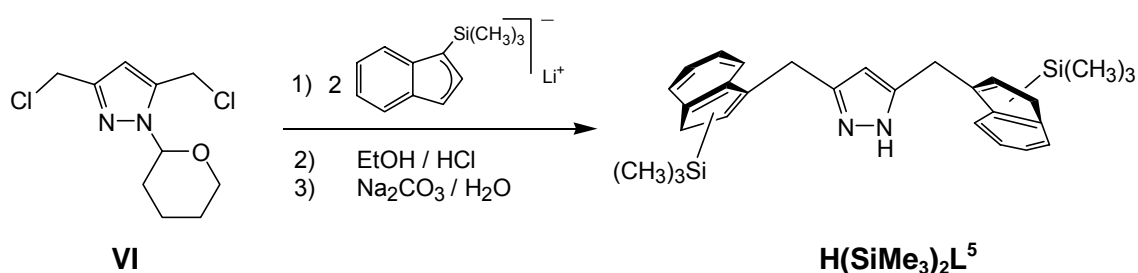
Die acht Stickstoffatome der vier  $\eta^2$ -koordinierten Pyrazolate bilden eine verzerrt dodekaedrische Koordinationssphäre um das zentrale Zirkoniumion Zr1.<sup>[190]</sup> Die Bindungslängen der Stickstoffatome zum Zirkoniumion Zr1 bewegen sich im engen Bereich von 2.153 Å bis 2.210 Å und entsprechen damit den Bindungslängen im einzigen, bisher untersuchten heteroleptischen Zirkoniumkomplex  $[Cp_2Zr(C_3H_3N_2)(THF)]$ <sup>[185]</sup> mit  $\eta^2$ -koordiniertem Pyrazolat. Der Koordinationsraum der Verbindung **19** wird von den Fluorens substituenten an den Pyrazolaten weiträumig abgeschirmt.

Die Kernresonanzspektren von **19** zeigen vier äquivalente Liganden. Im Vergleich mit der Lage der Signale des freien Liganden ist das Signal der Methinprotonen der Heterozyklen, infolge der Koordination, zu tieferem Feld verschoben ( $H_3L^6$ :  $CH^{pz, 4}$   $\delta = 5.67$  ppm, **19**:  $CH^{pz, 4}$   $\delta = 5.82$  ppm). Das Signal der Methylenbrückenprotonen findet sich hingegen bei höherem

Feld ( $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^6$ :  $\text{CH}_2$   $\delta = 3.17$  ppm,  $\mathbf{19}$ :  $\text{CH}_2$   $\delta = 2.87$  ppm). Auf die Lage der Signale der Fluorenylprotonen zeigt die Koordination des Zirkoniumions keine Auswirkungen.

Die zu  $\mathbf{19}$  analoge Verbindung  $[(\mathbf{H}_2\mathbf{L}^5)_4\mathbf{Zr}]$  ( $\mathbf{20}$ ) konnte ebenfalls dargestellt und anhand ihrer NMR-spektroskopischen Daten charakterisiert werden. Auch bei  $\mathbf{20}$  zeigen die Methinprotonen der Pyrazolate im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum eine Tieffeldverschiebung in Folge der Koordination ( $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^5$ :  $\text{CH}^{\text{pz},4}$   $\delta = 6.08$  ppm,  $\mathbf{20}$ :  $\text{CH}^{\text{pz},4}$   $\delta = 6.29$  ppm). Auf die Lage der Signale aller anderen Protonen scheint die Koordination des Zirkoniumions eine geringere Auswirkung zu haben, diese sind im Vergleich zum freien Liganden kaum verschoben. In Benzol sind die beiden Substanzen sehr schwer löslich, gut jedoch in Dichlormethan und Tetrahydrofuran, hierbei wird jedoch die Struktur des Komplexes, wahrscheinlich durch Koordination der Lösungsmittelmoleküle, zerstört. Die NMR-Spektren zeigen, nach kurzer Zeit, das Auftauchen zahlreicher weiterer Signale, die jedoch keiner definierten Verbindungen zugeordnet werden konnten. Dieser Vorgang kann in den  $^1\text{H}$  NMR-Spektren, in  $\text{D}_8$ -Tetrahydrofuran augenblicklich und in  $\text{D}_2$ -Dichlormethan nach wenigen Stunden, beobachtet werden.

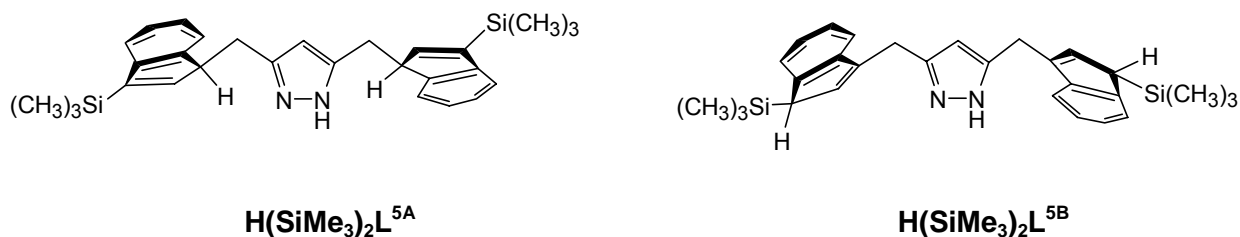
Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von Komplexen des Typs **C** schien im Einsatz des silylsubstituierten potentiellen Liganden  $\mathbf{H}(\text{SiMe}_3)_2\mathbf{L}^5$  zu liegen. Dieser lässt sich analog der Synthese von  $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^5$  und  $\mathbf{H}_3\mathbf{L}^6$  in einer nukleophilen Substitutionsreaktion darstellen.  $\mathbf{H}(\text{SiMe}_3)_2\mathbf{L}^5$  kann nach der Umsetzung von **VI** mit zwei Äquivalenten lithiiertem 3-Trimethylsilylinden, anschließender saurer Abspaltung der THP-Gruppe des intermediär isolierten geschützten  $\text{thp}(\text{SiMe}_3)_2\mathbf{L}^5$  und alkalischer Aufarbeitung erhalten werden.



**Schema 3.2.5.4:** Synthese von  $\mathbf{H}(\text{SiMe}_3)_2\mathbf{L}^5$ .

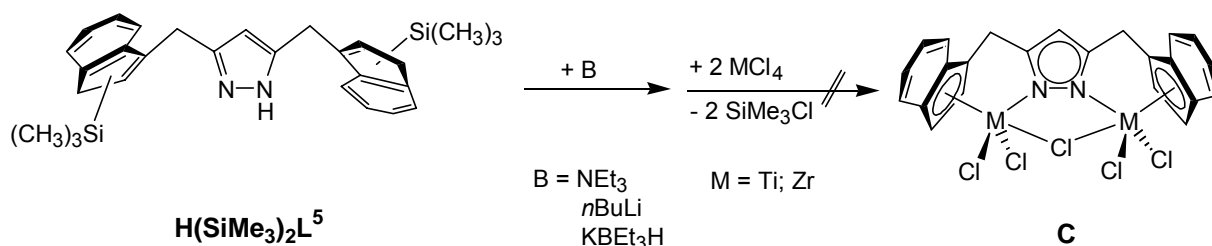
In den  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren des Produktgemisches erkennt man das Vorliegen von zwei Isomeren anhand der beiden für das Pyrazolmethinproton und das  $\text{C}^{\text{pz},4}$ -Kohlenstoffatom des Heterozyklus erhaltenen Signale. Die Kernresonanzspektren konnten mit Hilfe einer Serie zweidimensionaler NMR-Experimente den beiden Isomeren 3,5-Bis(inden-1-ylmethyl-3-trimethylsilyl)-1H-pyrazol  $\mathbf{H}(\text{SiMe}_3)_2\mathbf{L}^{5\text{A}}$  und dem 3,5-Bis(inden-3-ylmethyl-1-trimethylsilyl)-1H-pyrazol  $\mathbf{H}(\text{SiMe}_3)_2\mathbf{L}^{5\text{B}}$  zugeordnet werden.<sup>[191]</sup> Die NMR-Spektren

unterschiedlicher Reaktionsansätze zeigten grundsätzlich verschiedene Anteile der beiden Isomere. Eine Umlagerung der beiden Isomere ineinander ist, infolge einer säurekatalysierten [1,3]-sigmatropen H-Verschiebung, während der sauren Abspaltung der THP-Gruppe denkbar. Das zu erwartende dritte, unsymmetrisch substituierte, Isomer (3-(Inden-3-ylmethyl-1-trimethylsilyl)-5-(inden-1-ylmethyl-3-trimethylsilyl)-1*H*-pyrazol bzw. 3-(Inden-1-ylmethyl-3-trimethylsilyl)-5-(inden-3-ylmethyl-1-trimethylsilyl)-1*H*-pyrazol) konnte bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen nicht aufgefunden werden, eventuell wurde es bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung abgetrennt. Dieser Fragestellung wurde im Zuge dieser Arbeit nicht weiter nachgegangen.



**Abb. 3.2.5.3:** Isomere von  $\text{H}(\text{SiMe}_3)_2\text{L}^5$ .

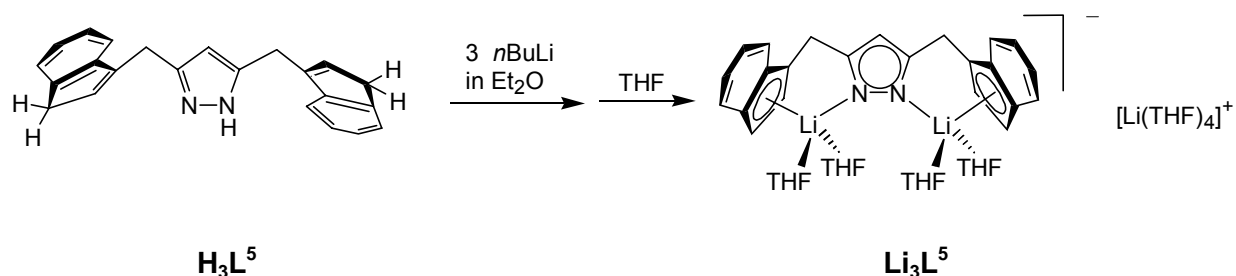
Analog den Reaktionen zur Synthese einkerniger Halbsandwichkomplexe sollten bei der Umsetzung mit Metallhalogeniden die Silylgruppen in Form von flüchtigem  $\text{Me}_3\text{SiX}$  eliminiert werden, unter gleichzeitiger Bildung des metallorganischen Komplexes.<sup>[192, 193, 194, 195, 196]</sup> Durch die Umsetzung von  $\text{H}(\text{SiMe}_3)_2\text{L}^5$  mit einem Äquivalent einer Base und Titan- bzw. Zirkoniumtetrachlorid gelang es jedoch nicht, die gewünschten bimetallicen Halbsandwichkomplexe vom Typ **C** darzustellen.



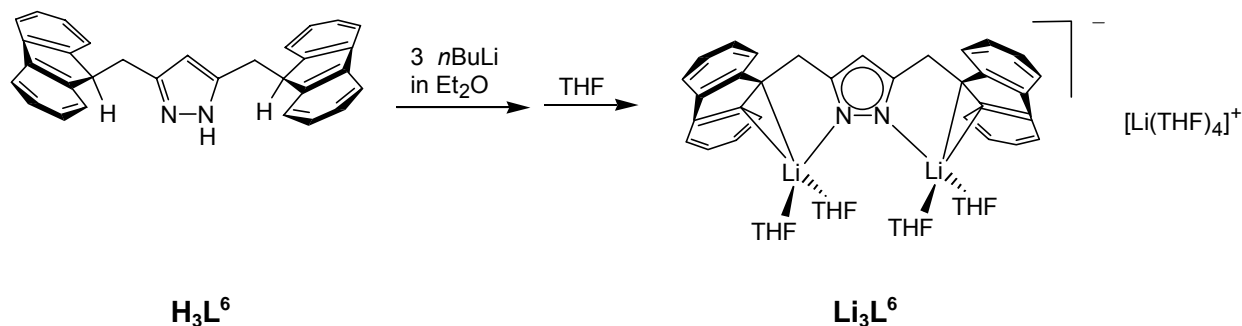
**Schema 3.2.5.5:** Umsetzung des potentiellen Liganden  $\text{H}(\text{SiMe}_3)_2\text{L}^5$  mit  $\text{TiCl}_4$  und  $\text{ZrCl}_4$  (nach Deprotonierung).

Weitere potentielle Edukte zur Komplexbildung in Ummetallierungsreaktionen stellen die äußerst reaktiven Lithiumsalze  $\text{Li}_3\text{L}^5$  (**21**) und  $\text{Li}_3\text{L}^6$  (**22**) dar. Nach sorgfältiger Optimierung der Reaktionsbedingungen gelang es schließlich, die Verbindungen  $\text{H}_3\text{L}^5$  und  $\text{H}_3\text{L}^6$ , die

jeweils drei acide Protonen aufweisen (Pyrazol NH  $pK_S \approx 14.5$ ; Inden CH  $pK_S \approx 20$ ; Fluoren CH  $pK_S \approx 23$ )<sup>[180, 181, 182]</sup>, mit *n*-Butyllithium in Diethylether vollständig zu deprotonieren.<sup>[98]</sup>

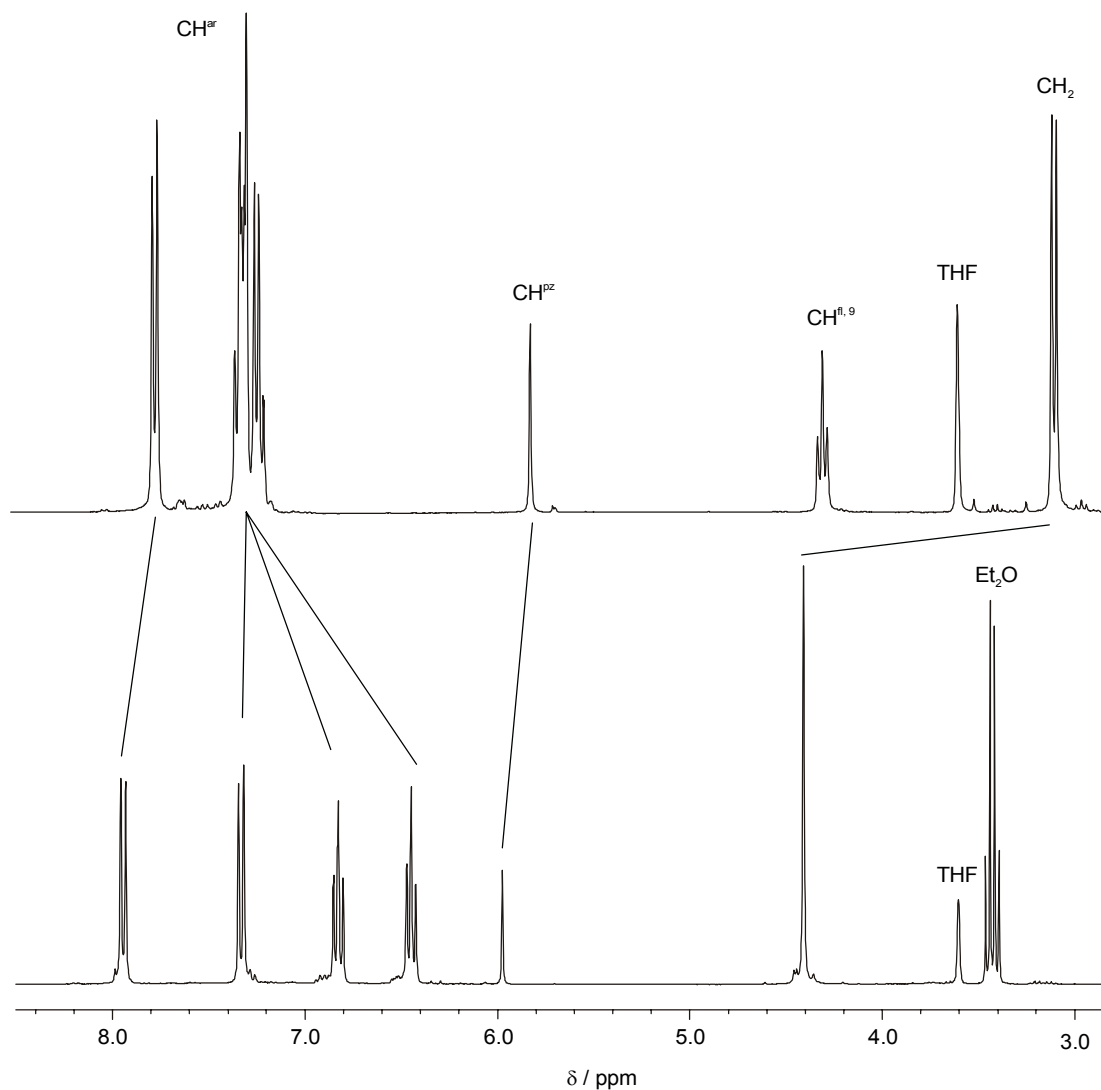


**Schema 3.2.5.6:** Deprotonierung von **H<sub>3</sub>L<sup>5</sup>** mit *n*-Butyllithium.



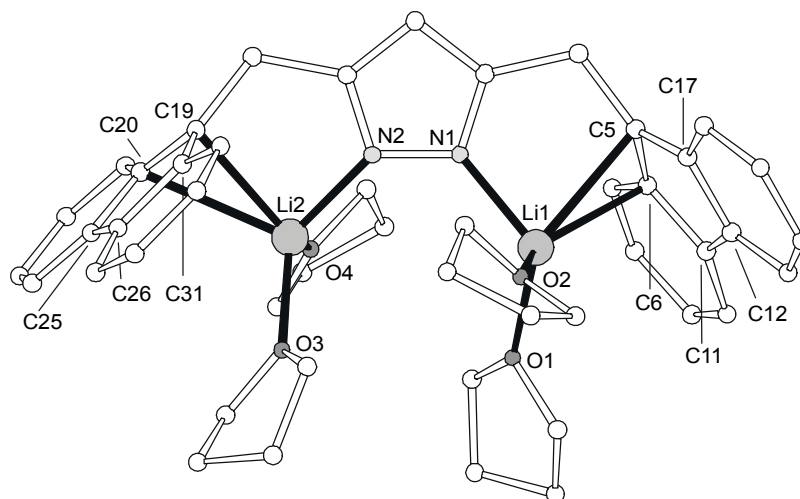
**Schema 3.2.5.7:** Deprotonierung von **H<sub>3</sub>L<sup>6</sup>** mit *n*-Butyllithium.

Die Lithiumsalze **Li<sub>3</sub>L<sup>5</sup>** und **Li<sub>3</sub>L<sup>6</sup>** können aus Diethylether als grüne bzw. leuchtend orangene Feststoffe isoliert werden, die nur eine geringe Löslichkeit in aromatischen und aliphatischen Lösungsmitteln, ausgenommen Tetrahydrofuran, aufweisen. Die Pulver enthalten, gemäß ihren <sup>1</sup>H NMR-Spektren, jeweils ein Äquivalent koordinierten Diethylethers. Die vollständige Deprotonierung der Ausgangsverbindungen lässt sich im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum der Lithiumsalze in D<sub>8</sub>-Tetrahydrofuran anhand der charakteristischen chemischen Verschiebungen erkennen.<sup>[197]</sup> Abb. 3.2.5.4 zeigt die Verschiebungen der Signale im <sup>1</sup>H NMR-Spektrum von **Li<sub>3</sub>L<sup>6</sup>** im Vergleich zu **H<sub>3</sub>L<sup>6</sup>**. Deutlich erkennt man bei vollständiger Lithiierung die Aufspaltung der Signale der Arylprotonen, das Verschwinden des Signals für die Protonen an den Fluorenyleinheiten CH<sup>fl, 9</sup> und die hierdurch ausbleibende Kopplung mit den Protonen der Methylenbrücken, sowie deren Entschirmung.



**Abb. 3.2.5.4:**  $^1\text{H}$  NMR-Spektren (300 MHz,  $D_8$ -THF) von  $\text{H}_3\text{L}^6$  (oben) und  $\text{Li}_3\text{L}^6$  (unten).

Analysenreine Einkristalle der orangefarbenen Verbindung  $\text{Li}_3\text{L}^6$  konnten aus einer übersättigten Tetrahydrofuranlösung der Verbindung erhalten werden. Eine Röntgenstrukturanalyse zeigte das Vorliegen eines solvensgetrennten Ionenpaares  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{L}^6\text{Li}_2(\text{THF})_4]$  (**22**). Das Lithiumsalz **22** kristallisiert mit acht Molekülen und Tetrahydrofuran Solvensmolekülen in der Elementarzelle des monoklinen Kristallsystems der Raumgruppe  $C2/c$ .<sup>[98]</sup>



**Abb. 3.2.5.5:** Struktur des Anions von **22**  $[L^6Li_2(THF)_4]^-$  im Festkörper.

**Tabelle 3.2.5.2:** Ausgewählte Abstände und Winkel des Anions von **22**  $[L^6Li_2(THF)_4]^-$ .

Abstände [Å]			
N1-N2	1.392(3)	Li1...C11	2.909(7)
N1-Li1	1.949(7)	Li1...C12	3.130(7)
N2-Li2	1.937(6)	Li1...C17	2.886(7)
Li1-O1	1.951(7)	Li2-C19	2.412(7)
Li1-O2	1.938(7)	Li2-C20	2.593(6)
Li2-O3	1.927(6)	Li2...C25	3.231(6)
Li2-O4	1.953(6)	Li2...C26	3.426(7)
Li1-C5	2.485(7)	Li2...C31	2.963(7)
Li1-C6	2.289(7)	Li1...Li2	4.023

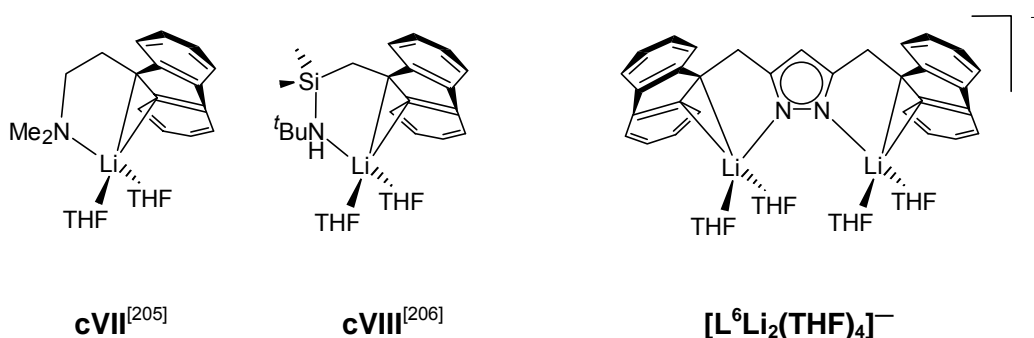
  

Winkel [°]			
N1-Li1-O1	119.2(3)	N2-Li2-O3	124.4(3)
N1-Li1-O2	107.2(3)	N2-Li2-O4	103.8(3)
O1-Li1-O2	98.3(3)	O3-Li2-O4	106.5(3)

**Abb. 3.2.5.5** zeigt die Festkörperstruktur des Anions von **22**  $[L^6Li_2(THF)_4]^-$ . Jedes der beiden Lithiumionen wird von einem Stickstoffatom des Heterozyklus, einer der Fluorenyleinheiten und zwei Tetrahydrofuranmolekülen koordiniert. Das Lithiumion Li1 befindet sich 0.385 Å außerhalb der Ebene des Pyrazolats, das Lithiumion Li2 befindet sich

um 0.567 Å außerhalb dieser Ebene, auf der zu Li1 gegenüberliegenden Seite. Durch diese Anordnung ist eine versetzte Ausrichtung der koordinierten Tetrahydrofuranmoleküle an den beiden Lithiumionen möglich. Der Torsionswinkel Li1-N1-N2-Li2 beträgt 38.5°. Die durch den Heterozyklus definierte Ebene bildet annähernd eine Spiegelebene durch die Mitten der Fluorenylsubstituenten. Durch ihre Lage außerhalb dieser Spiegelebene befinden sich die beiden Lithiumionen zwischen dem zentralen Kohlenstoffatom (C5 bzw. C19) und einem Brückenkopf-Kohlenstoffatom (C6 bzw. C20) der Fluorenylsubstituenten. Die Bindungsordnung zwischen den Lithiumionen und diesen Kohlenstoffatomen der Fluorenylsubstituenten kann als  $\eta^2$ -Verknüpfung beschrieben werden (Li1-C5 = 2.485 Å, Li1-C6 = 2.489 Å, Li2-C19 = 2.412 Å, Li2-C20 = 2.593 Å). Der Abstand zu den anderen Kohlenstoffatomen der fünfgliedrigen Ringe ist deutlich größer und liegt daher sicherlich außerhalb des Bindungsbereichs (2.886 – 3.436 Å).<sup>[126]</sup> Organolithium-Verbindungen des Fluorenids zeigen eine große Bandbreite verschiedener Strukturen. Diese reicht von nackten Fluorenidanionen mit einem solvatverbundenen oder solvatgetrennten Lithiumgegenion,<sup>[198, 199]</sup> zu  $\eta^1$ ,  $\eta^2$ ,  $\eta^3$  und  $\eta^5$ -verbrückten Bindungsweisen,<sup>[200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207]</sup> bis hin zur  $\eta^6$ -Koordination des Lithiums an einen der annelierten Benzolringe, in Sandwichkomplexen des lewisbasen-freien Lithiumfluorenid-Komplexes.<sup>[208, 209, 210]</sup>

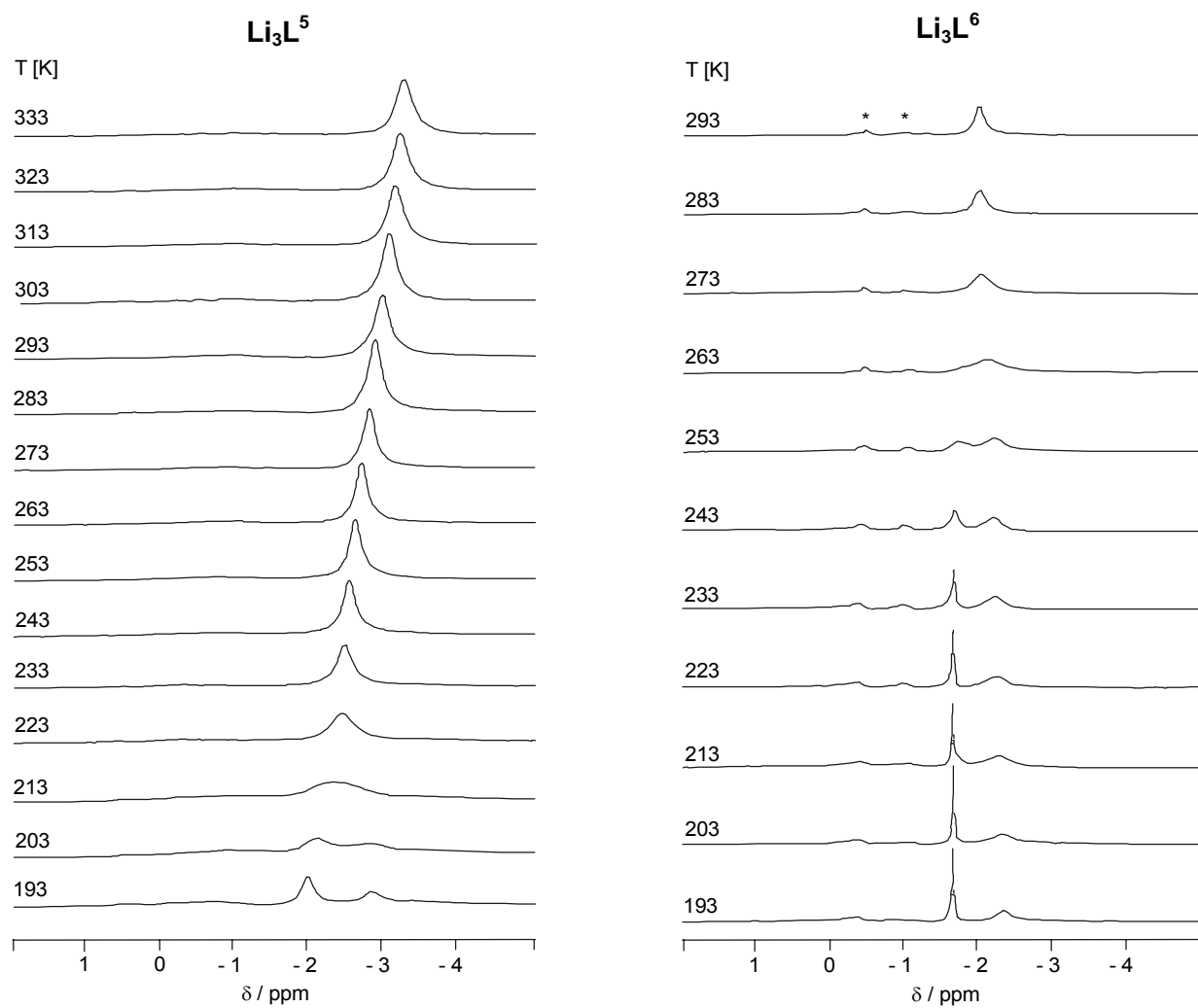
**22** ist der erste isolierte und vollständig charakterisierte pyrazolatverbrückte Halbsandwichkomplex der angestrebten Verbindungen des Typs **C**. Die dinukleare Einheit des Anions von **22**  $[\text{L}^6\text{Li}_2(\text{THF})_4]^-$  kann als bimetallisches Analogon des mononuklearen {[(Dimethylamino)ethyl]fluorenyl}-Lithiumkomplexes **cVII** von *R. D. Culp* und *A. H. Cowley*<sup>[205]</sup> und des Amino-Fluorenyl Komplexes **cVIII** von *H. V. R. Dias et al.*<sup>[206]</sup> gesehen werden, die ebenfalls in ihren Festkörperstrukturen  $\eta^2$ -verknüpfte Lithiumionen aufweisen.



**Abb. 3.2.5.6:** Mononukleare Lithiumkomplexe des Typs **c** und die bimetallische Variante vom Typ **C**,  $[\text{L}^6\text{Li}_2(\text{THF})_4]^-$ .

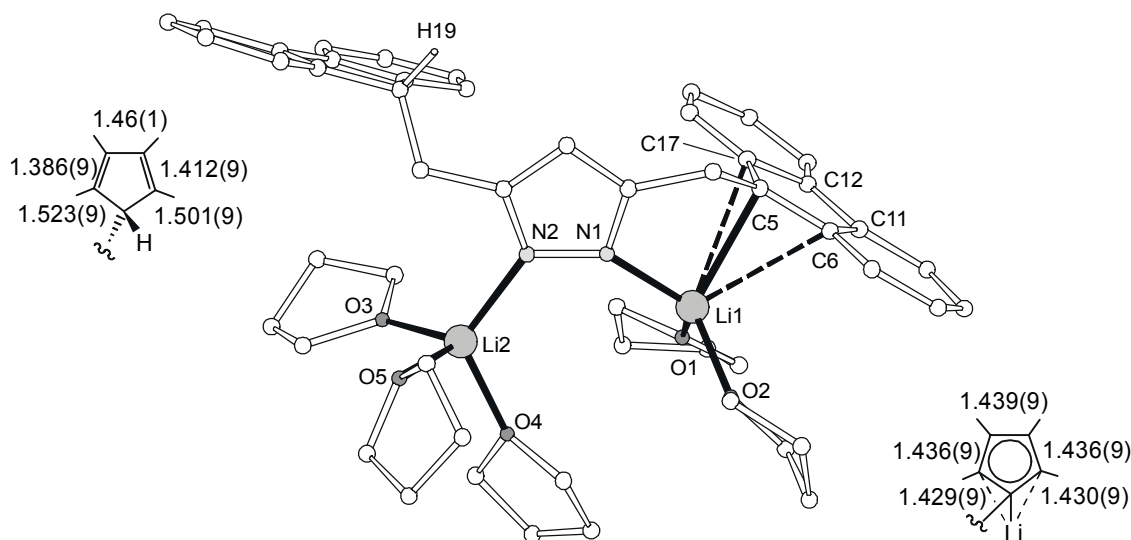
Um zu untersuchen, ob in Lösung ebenfalls das in der Festkörperstruktur von **22** beobachtete solvensgetrennte Ionenpaar (ein dinukleares  $[\text{L}^6\text{Li}_2(\text{THF})_4]^-$  Anion und ein mononukleares  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$  Kation) vorliegt, wurden  $^7\text{Li}$  NMR-Spektren (Abb. 3.2.5.7) von  $\text{Li}_3\text{L}^5$  (**21**) und  $\text{Li}_3\text{L}^6$  (**22**) in  $\text{D}_8$ -Tetrahydrofuran gemessen (referenziert gegen 1M LiBr in  $\text{D}_8$ -THF). Bei 293 K beobachtet man lediglich ein breites Signal bei  $\delta = -2.94$  ( $\text{Li}_3\text{L}^5$ ) und  $\delta = -1.97$  ( $\text{Li}_3\text{L}^6$ ), was einen schnellen Austausch zwischen den Positionen aller Lithiumionen anzeigt. Bei  $\text{Li}_3\text{L}^5$  ist die Verschiebung der Signale stark temperaturabhängig. Die beim Abkühlen beobachtete Tieffeldverschiebung steht im Einklang mit den Erwartungen, daß bei tiefer Temperatur einerseits eine geringere Haptizität der Indenyleinheit zum Lithiumion oder andererseits die Verbindung in Form eines solvensgetrennten Ionenpaares vorliegt.<sup>[211, 212, 213, 214]</sup> Bei Abkühlung erkennt man zudem ab ca. 210 K eine Dekoaleszenz des Signals in zwei Signalsätze in einem ungefähren Verhältnis von 1 : 2 ( $\delta = -1.93$  und  $-2.85$  bei 193 K). Im Spektrum von  $\text{Li}_3\text{L}^6$  wird bereits bei einer höheren Temperatur (260 K) Dekoaleszenz beobachtet. Beim weiteren Abkühlen erkennt man eine Intensitätsverschiebung der beiden Signale bei  $\delta = -1.63$  und  $\delta = -2.20$ , was für das Vorliegen eines komplexen Gleichgewichts zwischen den Ionenpaaren spricht. In diesem Spektrum ist keine signifikante Temperaturabhängigkeit der Verschiebungen zu beobachten. Das Fehlen eines Signals im Bereich von  $\delta = 0$ , welches der Verschiebung des solvatisierten Lithiumions  $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$  entspräche, ist nicht zu beobachten. Hieraus kann gefolgert werden, daß in Lösung hauptsächlich Kontakt-Ionenpaare vorliegen und ein solvensgetrenntes Ionenpaar lediglich als - in der NMR-Zeitskala nicht erkennbares - Zwischenprodukt auftreten könnte. Obwohl weder die  $^1\text{H}$  bzw. die  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren des Liganden  $\text{HL}^6$  noch die der Verbindung  $\text{Li}_3\text{L}^6$  Anzeichen einer Verunreinigung zeigen, kann davon ausgegangen werden, daß die beiden mit \* gekennzeichneten Signale im  $^7\text{Li}$  NMR-Spektrum von  $\text{Li}_3\text{L}^6$  nicht dieser Verbindung, sondern einer uncharakterisierten Verunreinigung zuzuordnen sind, da sie in unabhängig voneinander bereiteten Proben mit wechselnden Intensitätsverhältnissen auftraten.





**Abb. 3.2.5.7:** Temperaturabhängige, dynamische  ${}^7\text{Li}$  NMR-Spektren von  $\text{Li}_3\text{L}^5$  (links) und  $\text{Li}_3\text{L}^6$  (rechts) 200 MHz,  $D_8$ -THF, Referenz: 1.0 M LiBr in  $D_8$ -THF (\* Verunreinigung).

Bei der Darstellung von  $\text{Li}_3\text{L}^6$  konnten in einem Fall auch Kristalle der dilithiierten Verbindung  $[\text{Li}_2\text{HL}^6(\text{THF})_5] \times 2\text{THF}$  erhalten werden. Dies mag die Folge unvollständiger Deprotonierung von  $\text{H}_3\text{L}^6$  oder Hydrolyse von  $\text{Li}_3\text{L}^6$  sein.  $[\text{Li}_2\text{HL}^6(\text{THF})_5]$  (**23**) kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle des triklinen Gitters.<sup>[98]</sup>



**Abb. 3.2.5.8:** Struktur von  $[\text{Li}_2\text{HL}^6(\text{THF})_5]$  (**23**) im Festkörper, Vergleich der Bindungslängen der Fünfringe in den Fluorenyleinheiten.

**Tabelle 3.2.5.3:** Ausgewählte Abstände und Winkel von  $[\text{Li}_2\text{HL}^6(\text{THF})_5]$  (**23**).

Abstände [Å]			
N1-N2	1.403(6)	Li1-C5	2.422(13)
N1-Li1	1.985(11)	Li1...C6	2.767(12)
N2-Li2	2.006(12)	Li1...C11	3.348(12)
Li1-O1	1.927(11)	Li1...C12	3.412(13)
Li1-O2	1.981(11)	Li1...C17	2.882(13)
Winkel [°]			
N1-Li1-O1	119.9(5)	O1-Li1-O2	106.4(5)
N1-Li1-O2	113.3(6)		

In der Festkörperstruktur von  $[\text{Li}_2\text{HL}^6(\text{THF})_5]$  (**23**) werden wie in **22** ebenfalls zwei Lithiumionen von einem Pyrazolatmolekül verbrückt. Hier ist jedoch nur eine der beiden Fluorenyleinheiten deprotoniert und an das Lithiumion Li1 gebunden, während die zweite Fluorenyleinheit von der Koordinationssphäre des anderen Lithiumions Li2 weggerichtet ist. Die verbleibenden Koordinationsstellen von Li1 und Li2 sind jeweils von zwei bzw. drei Tetrahydrofuranmolekülen besetzt. Das Lithiumion Li2 befindet sich lediglich 0.169 Å außerhalb der Pyrazolatebene, während sich das Lithiumion Li1 um 0.400 Å außerhalb dieser, auf der zu Li2 gegenüberliegenden Seite befindet. Der Torsionswinkel Li1-N1-N2-Li2 beträgt 23.9°. Im Gegensatz zur Festkörperstruktur von **22** bildet die, durch den Heterozyklus aufgespannte, Ebene nicht die Spiegelebene durch die Mitte des an Li1 koordinierten Fluorenylsubstituenten. Der Fluorenylsubstituent ist so orientiert, dass das zentrale Kohlenstoffatom C5 direkt über dem Lithiumion Li1 zu liegen kommt. Das Lithiumion Li1 zeigt, aufgrund dieser Ausrichtung, eine Bindung zum Fluorenylkohlenstoff C5 (Li1-C5 = 2.422 Å) und weitere, schwächere Wechselwirkungen mit den benachbarten Brückenkopf-Atomen des Ringsystems (Li1-C6 = 2.767 Å, Li1-C17 = 2.882 Å). Das Vorliegen eines lithiierten und eines nicht deprotonierten Fluorenylsystems in der Festkörperstruktur von  $[\text{Li}_2\text{HL}^6(\text{THF})_5]$  (**23**) erlaubt den direkten Vergleich der geometrischen Veränderungen, welche die Metallierung des Kohlenwasserstoffrings bewirkt. Der nicht deprotonierte Ring zeigt deutlich eine Alternanz der Bindungslängen innerhalb des fünfgliedrigen, zentralen Rings, wie dies auch in der Festkörperstruktur von  $\text{H}_3\text{L}^6$  sichtbar ist.<sup>[98, 100]</sup> Das lithiierte Ringsystem zeigt hingegen innerhalb der Fehlergrenzen die erwarteten identischen Bindungslängen.

Die beiden Lithiumsalze  $\text{Li}_3\text{L}^5$  und  $\text{Li}_3\text{L}^6$  sollten geeignete Ausgangsverbindungen zur Darstellung pyrazolatverbrückter Halbsandwichkomplexe von Übergangsmetallen in Salzmetathesereaktionen sein.

Um dies zu überprüfen wurden die isolierten Lithiumsalze  $\text{Li}_3\text{L}^5$  und  $\text{Li}_3\text{L}^6$  im festen Zustand mit den entsprechenden Metallsalzen gemischt und anschließend das Lösungsmittel (Tetrahydrofuran, Diethylether, Benzol, Toluol, Petroether oder Dichlormethan) bei  $-78^\circ\text{C}$  im Hochvakuum aufkondensiert. Innerhalb von 14 Stunden wurde der Reaktionsansatz auf Raumtemperatur aufgetaut. Um Radikalreaktionen, wie dies bei der Verwendung von Titan(IV)chlorid beobachtet werden kann, zu vermeiden, wurden die Titan(III)komplexsalze  $[\text{TiCl}_3(\text{THF})_3]$  bzw.  $[(\text{TiCl}_3)_2(\text{DME})_3]$  eingesetzt. Die entsprechende Titan(IV) Verbindung sollte durch anschließende Oxidation mit Blei(II)chlorid erhalten werden.<sup>[81, 215, 216]</sup> Um einen eventuellen Einfluß der Ionengröße zu untersuchen, wurden auch Umsetzungen mit Zirkonium(IV)chlorid und Hafnium(IV)chlorid sowie Scandium(III)chlorid durchgeführt.<sup>[85 - 88, 197, 205, 206, 217, 218, 219]</sup> Die Umsetzungen dieser frühen Übergangsmetalle

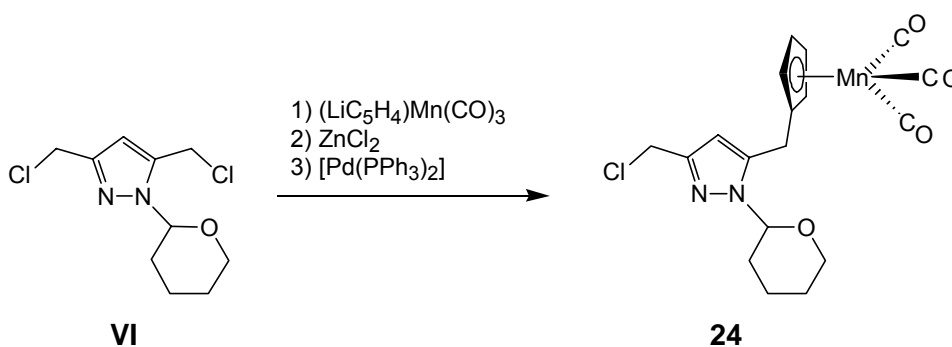
zeigten jedoch nicht den gewünschten Erfolg. Versuche mit Chrom(III)chlorid  $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ <sup>[220, 221, 222, 223]</sup>, späten Übergangsmetallsalzen wie Eisen(II)chlorid<sup>[224]</sup>, Ruthenium(II)chlorid  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ <sup>[225, 226]</sup> oder Nickel(II)bromid  $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ <sup>[91, 93, 227]</sup> ergaben jedoch auch kein isolierbares Produkt. Ergebnislos blieben auch die Umsetzungen mit Dimethylaluminiumchlorid<sup>[228]</sup> und Samarium(III)jodid<sup>[229]</sup>. Problematisch bei der Verwendung von  $\text{Li}_3\text{L}^5$  und  $\text{Li}_3\text{L}^6$  als Ausgangsverbindung ist deren äußerst schlechte Löslichkeit in allen inerten Lösungsmitteln bei gleichzeitiger hoher Reaktivität. In derartigen Lösungsmitteln (Diethylether, Benzol, Toluol, Petrolether) sind weder die Lithiumsalze  $\text{Li}_3\text{L}^5$  und  $\text{Li}_3\text{L}^6$  noch die Metallsalze hinreichend gut löslich, so daß unter diesen (doppelt) heterogenen Bedingungen keine Reaktion erfolgt. Einzig in Tetrahydrofuran sind  $\text{Li}_3\text{L}^5$  und  $\text{Li}_3\text{L}^6$ , wie die Metallsalze auch, sehr gut löslich. <sup>1</sup>H NMR-spektroskopische Untersuchungen von  $\text{Li}_3\text{L}^5$  und  $\text{Li}_3\text{L}^6$  in D<sub>8</sub>-Tetrahydrofuran in abgeschmolzenen NMR-Probenröhrchen zeigen, daß die Salze auch nach zwei Jahren unverändert sind. Bei <sup>1</sup>H NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Reaktionsmischungen, ebenfalls in abgeschmolzenen NMR-Probenröhrchen, konnte hingegen rasche (Re)-Deuterierung der Indenyl- und Fluorenyleinheiten als Folge der Gegenwart lewissaure Metallsalze beobachtet werden. Diese Nebenreaktion verläuft vermutlich unter Etherspaltung des Tetrahydrofurans.

### 3.2.6 Kombinierte Ligand – Komplexsynthese zur Darstellung von bimetallicen N – donorfunktionalisierten Cp-Halbsandwichkomplexen des Typs C

#### 3.2.6.1 Darstellung des heterobimetallischen Komplexes $[L^7(ZnCl)Mn(CO)_2]$ (**26**)

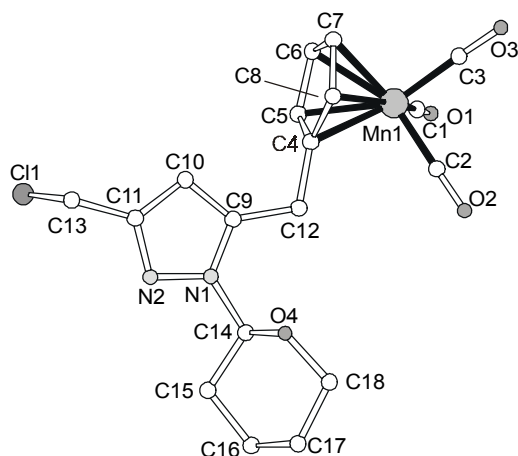
Wie in *Kapitel 3.2.5* beschrieben, gelang es bisher noch nicht einen Di-cyclopentadienyl-substituierten Pyrazolatliganden darzustellen. Auch Versuche, lithiiertes  $CpMn(CO)_3$  als quasi geschütztes Cyclopentadien in der Synthese zu verwenden, blieben zunächst erfolglos (*Schema 3.2.5.1*).

Dies ändert sich jedoch beim Einsatz der zinkorganischen Verbindung und der Verwendung eines Palladium(0)katalysators  $Pd(PPh_3)_2$  entsprechend den Bedingungen einer *Negishi-Kupplung*.<sup>[89, 230, 231, 232]</sup> Aus lithiierten  $CpMn(CO)_3$  wird in situ durch Transmetallierung das Zinkderivat hergestellt. In einer Palladium(0) katalysierten Kreuzkupplung wird nach der Umsetzung mit dem Bis(chlormethyl)pyrazolderivat **VI** zumindest das Produkt der Monosubstitution **24** kristallin und in guten Ausbeuten erhalten. Die NMR-spektroskopischen Daten und das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls belegen, daß die Reaktion unter regioselektiver Substitution ausschließlich des der THP-Gruppe benachbarten Chloratoms erfolgt.



**Schema 3.2.6.1.1:** Umsetzung von **VI** mit  $LiCpMn(CO)_3$  unter  $Pd/ZnCl_2$ -Katalyse zu **24**.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten durch langsame Diffusion von Petrolether in eine Dichlormethanolösung von **24** erhalten werden. Die Verbindung **24** kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* im orthorhombischen Gitter. In der Elementarzelle befinden sich acht Moleküle. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse wird in *Abb. 3.2.6.1.1* wiedergegeben, *Tabelle 3.2.6.1.1* gibt ausgewählte Abstände und Winkel wieder.



**Abb. 3.2.6.1.1:** Struktur von **24** im Festkörper.

**Tabelle 3.2.6.1.1:** Ausgewählte Abstände und Winkel von **24**.

Abstände [Å]			
N1-N2	1.368(2)	Mn1-C7	2.117(3)
N2-C11	1.331(3)	Mn1-C8	2.136(3)
C11-C10	1.405(3)	Mn1-C1	1.790(3)
C10-C9	1.374(3)	Mn1-C2	1.786(3)
N1-C9	1.358(3)	Mn1-C3	1.797(3)
N1-C14	1.446(3)	C1-O1	1.158(3)
Mn1-C4	2.146(2)	C2-O2	1.150(3)
Mn1-C5	2.146(3)	C3-O3	1.142(3)
Mn1-C6	2.137(3)		

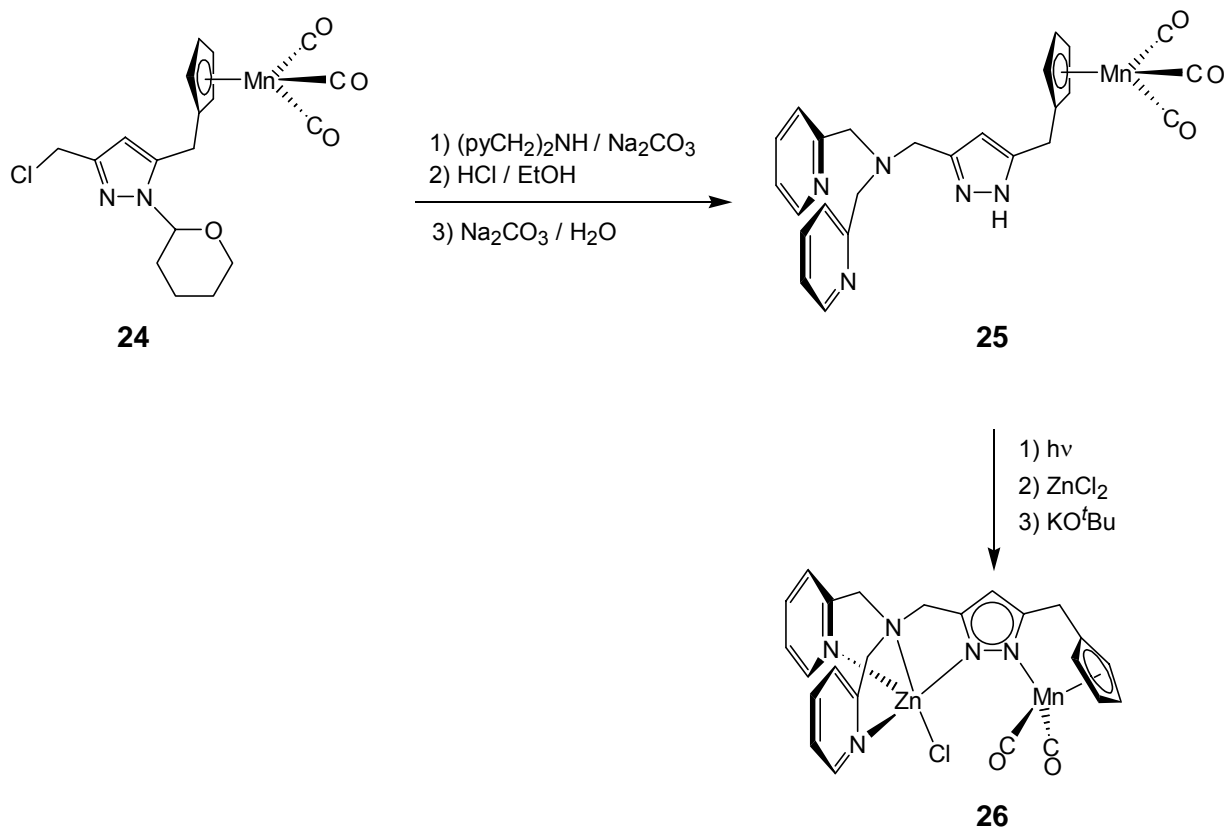
  

Winkel [°]			
N1-N2-C14	121.8(2)	C1-Mn1-C3	92.7(4)
C1-Mn1-C2	93.3(4)	C2-Mn1-C3	88.7(6)

Über die begünstigte Substitution desjenigen Chloratoms in direkter Nachbarschaft zum Sauerstoffatom der THP-Gruppe kann nur spekuliert werden. Möglicherweise erleichtert ein anchimerer Effekt des THP-Sauerstoffatoms die Substitution, elektronische Effekte können jedoch nicht gänzlich ausgeschlossen werden.

Die in **24** verbliebene freie Chlorfunktion kann zur nachfolgenden Anbindung weiterer Seitenarme genutzt werden, die potentiell zur Chelatbildung befähigt sind. Auf diesem Weg

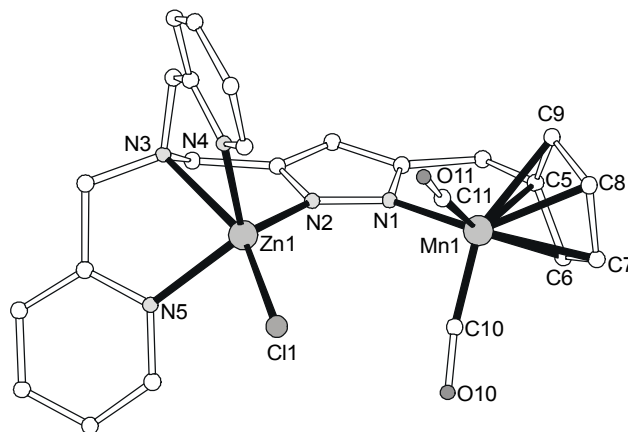
ist die Darstellung eines unsymmetrischen Pyrazolat-Ligandsystems möglich. Ausgehend von **24** erhält man die unsymmetrische Verbindung  $[\text{HL}^7\text{Mn}(\text{CO})_3]$  (**25**) nach basischer Umsetzung mit Di(2-picoly)amin und saurer Aufarbeitung zur Abspaltung der THP-Schutzgruppe an der intermediär isolierten Verbindung  $[\text{thpL}^7\text{Mn}(\text{CO})_3]$  (**25thp**).



**Schema 3.2.6.1.2:** Umsetzung von **24** mit Di(2-picoly)amin) zur unsymmetrischen Pyrazolverbindung  $[\text{HL}^7\text{Mn}(\text{CO})_3]$  (**25**) und zum Komplex **26**.

Die Photolabilität eines CO Liganden am  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  Fragment und seiner Derivate ist bekannt und stellt eine bewährte Möglichkeit zur Ligandsubstitution dar.<sup>[233, 234]</sup> Demzufolge führt die photoinduzierte CO-Substitution aus **25** zu einer intramolekularen Koordination des Mangans durch ein Stickstoffatom des Heterozyklus. Nach anschließender Umsetzung mit Zinkchlorid und Deprotonierung erhält man den heterobimetallischen Komplex  $[\text{L}^7(\text{ZnCl})\text{Mn}(\text{CO})_2]$  (**26**). Der Verlauf der photolytischen Ligandsubstitution lässt sich IR-spektroskopisch anhand der CO-Streckschwingungen verfolgen. Während **24**, **25thp** und **25** das typische Bandenmuster für  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  Einheiten - eine scharfe Bande bei 2013 – 2023  $\text{cm}^{-1}$  und eine breite Bande größerer Intensität bei 1922 – 1917  $\text{cm}^{-1}$  <sup>[235]</sup> zeigen, erkennt man nach der Substitution einer Carbonylgruppe durch das Pyrazolat die Bildung eines  $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Fragments an der signifikanten Verschiebung der beiden Banden hin zu niedrigeren Wellenzahlen. Die beiden scharfen Banden von etwa gleicher Intensität

erscheinen für **26** nun bei 1897 und 1820  $\text{cm}^{-1}$ . Ein zur Röntgenstrukturanalyse geeigneter Kristall konnte aus einer übersättigten Dichlormethanolösung erhalten werden. **26** kristallisiert mit zwei Molekülen in der triklinen Elementarzelle der Raumgruppe  $P\bar{1}$ .<sup>[236]</sup>



**Abb. 3.2.6.1.2:** Struktur von  $[L^7(\text{ZnCl})\text{Mn}(\text{CO})_2]$  (**26**) im Festkörper.

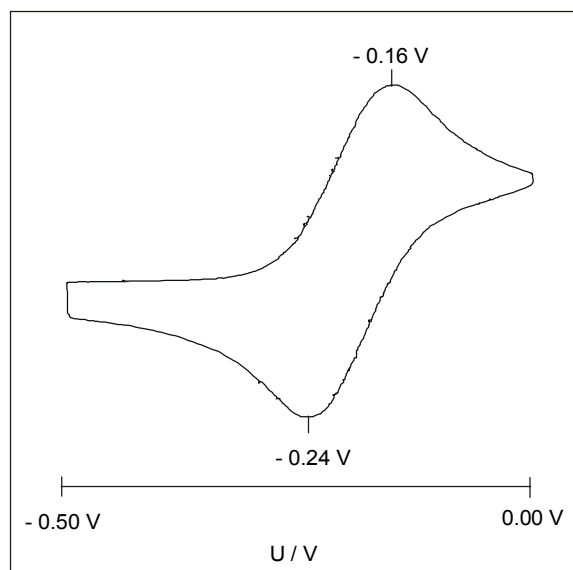
**Tabelle 3.2.6.1.2:** Ausgewählte Abstände und Winkel von  $[L^7(\text{ZnCl})\text{Mn}(\text{CO})_2]$  (**26**).

Abstände [Å]			
N1-N2	1.368(3)	Mn1-C5	2.1472(2)
O10-C10	1.170(3)	Mn1-C6	2.146(2)
O11-C11	1.165(3)	Mn1-C7	2.128(3)
Zn1-N2	2.001(2)	Mn1-C8	2.124(3)
Zn1-N3	2.297(2)	Mn1-C9	2.151(3)
Zn1-N4	2.109(2)	Mn1-C10	1.766(3)
Zn1-N5	2.172(2)	Mn1-C11	1.772(2)
Zn1-Cl1	2.2886(9)	Mn1...Zn1	4.152
Mn1-N1	2.018(2)		
Winkel [°]			
N2-Zn1-N3	78.88(8)	N4-Zn1-Cl1	98.43(6)
N2-Zn1-N4	109.87(8)	N5-Zn1-Cl1	92.22(6)
N2-Zn1-N5	110.66(8)	C10-Mn1-C11	93.13(9)
N2-Zn1-Cl1	123.19(6)	C10-Mn1-N1	100.32(9)
N3-Zn1-Cl1	157.31(6)	C11-Mn1-N1	98.32(9)



Die beiden Metallionen des heterobimetallischen Komplexes **26** werden von dem Pyrazolat des Ligandgerüsts verbrückt. Der Abstand des CpMn(CO)<sub>2</sub>-Fragments zum Zink(II)ion beträgt 4.152 Å. Beide Metallionen befinden sich nahezu innerhalb der Ebene, die durch den Heterozyklus definiert wird: das Zinkion befindet sich um 0.096 Å, das Manganion um 0.189 Å außerhalb dieser Ebene. Der durch die vier Stickstoffatome gebildete N<sub>4</sub>-Koordinationsraum des Zinkions ähnelt dem bekannter Tris(2-picolyl)amin (tmpa) Systeme. Allerdings wird das Zink(II)chlorid in mononuklearen tmpa-Liganden in einer trigonal-bipyramidalen Koordinationssphäre gebunden, mit einem Chlorid-Coliganden in der axialen Position, *trans*-ständig zum Brückenkopf-Stickstoffatom des Liganden. Hingegen ist die Koordinationssphäre in **26** deutlich hin zu einer quadratisch-pyramidalen Koordination verzerrt. Der Struktur-Parameter  $\tau$ <sup>[128]</sup> berechnet sich zu  $\tau = 0.57$ , worin sich die augenscheinliche Abweichung von der Idealgeometrie widerspiegelt. Für einkernige [tmpaZnCl]<sup>+</sup> Systeme werden gemeinhin Parameter  $\tau$  im Bereich von 0.93 – 0.99 gefunden, also nahe  $\tau = 1$ , entsprechend ideal trigonal-bipyramidalen Koordination.<sup>[237, 238]</sup> Die beschriebene Verzerrung der Koordinationssphäre des Zinkions in **26** wird von der Verlängerung der Bindungen von Zn1 zu Cl1 und N3 begleitet (Zn1-Cl1 = 2.289 Å in **26**, für [tmpaZnCl]<sup>+</sup> = 2.271 - 2.275 Å; Zn1-N3 = 2.297 Å in **26**, für [tmpaZnCl]<sup>+</sup> = 2.228 - 2.271 Å).<sup>[237, 238]</sup> Die beobachtete Verzerrung ist offensichtlich auf einen sterischen Effekt zwischen dem Chloridion und den Carbonylgruppen am Manganzentrum innerhalb der bimetallichen Tasche zurückzuführen. Der rigide Aufbau des Komplexsystems erzwingt kurze Abstände zwischen Cl1 und den Carbonylgruppen (Cl1...C10/O10 = 3.56/3.54 Å, Cl1...C11/O11 = 3.69/3.70 Å) und verhindert so eine lineare Ausrichtung N3-Zn1-Cl1. Entsprechend sind die N-Mn-CO Bindungswinkel, im Vergleich zu bekannten CpMn(CO)<sub>2</sub>-Komplexen, deren Stickstoffdonorliganden nicht an das Cp-System gebunden sind, aufgeweitet (N1-Mn1-C10/11 = 98.32/100.32° verglichen mit üblichen 92.6 – 98.4°).<sup>[150]</sup>

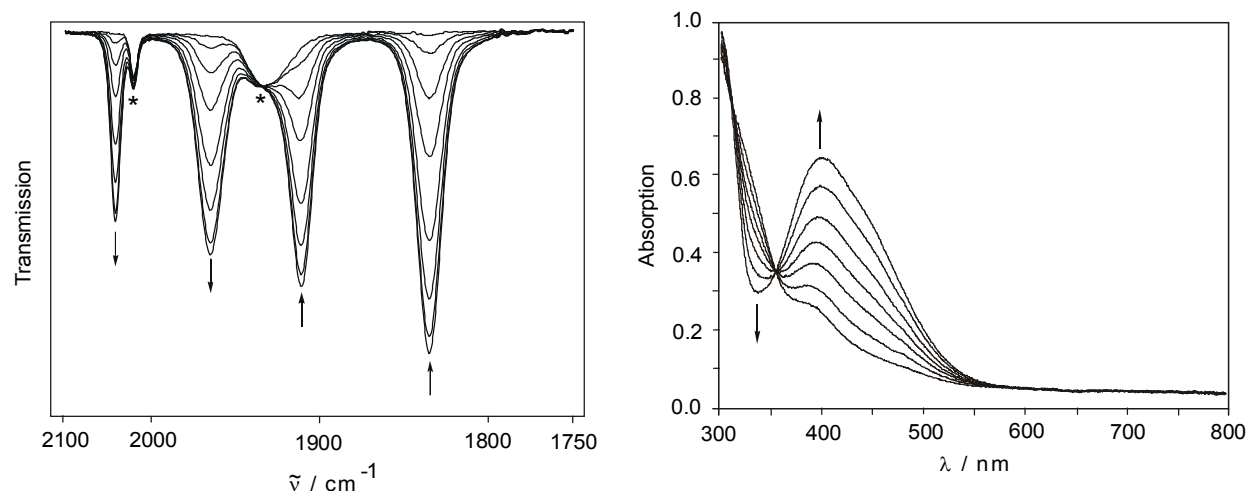
Das Cyclovoltammogramm von **26**, gemessen in Dichlormethan, zeigt eine reversible Redoxwelle bei  $E_{1/2} = -0.20$  V [ $\Delta E_p = 80$  mV;  $\Delta E_p(\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+) = 133$  mV, unter den selben Bedingungen;  $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$ ;  $i_{pc}/v^{1/2} \approx \text{const.}$ ], die der Bildung der Mangan(II)-Spezies zuzuschreiben ist. Im Bereich zwischen  $-1.6$  und  $1.6$  V kann elektrochemisch kein weiterer Redoxprozeß festgestellt werden. Das Oxidationspotential von  $\text{CpMn}(\text{CO})_2\text{L}$  Komplexen wird in Abhängigkeit vom Liganden L innerhalb eines weiten Bereichs von 2 V gefunden.<sup>[239, 240, 241, 242, 243, 244, 245, 246]</sup> Das



**Abb. 3.2.6.1.3:** Cyclovoltammogramm von **26**.

niedrige Oxidationspotential des Komplexes **26** spricht für die gute Stabilisierung des Mangan(II)komplexes durch den anionischen Pyrazolatliganden.<sup>[246]</sup>

Um den oxidierten Mangan(II)komplex **26<sup>+</sup>** genauer zu untersuchen, wurde der Oxidationsvorgang von Verbindung **26** in Dichlorethan mittels IR- und UV/Vis/NIR-Spektroskopie in einer OTTLE-Zelle verfolgt (Abb. 3.2.6.1.4).



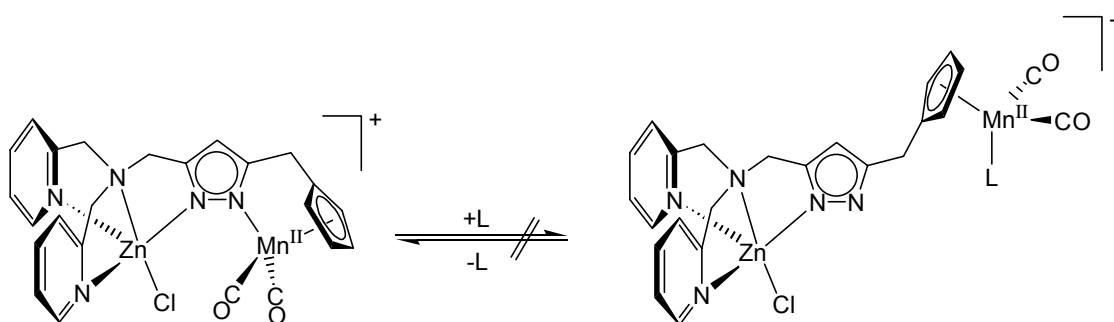
**Abb. 3.2.6.1.4:** IR-Spektrum (links) und UV/Vis/NIR-Spektrum (rechts) von **26** während der Oxidation zu **26<sup>+</sup>** in Dichlorethan (\* Spuren von **25**).

Im IR-Spektrum erkennt man bei stufenweiser Oxidation das Verschwinden der beiden Banden der CO-Streckschwingungen bei  $1910$  und  $1835$   $\text{cm}^{-1}$  (leicht verschoben gegenüber dem Spektrum in KBr) zugunsten zweier neuer Banden bei  $2041$  und  $1964$   $\text{cm}^{-1}$ , was den

Strukturerhalt des  $\text{CpMn(CO)}_2$ -Fragments während dieses anodischen Prozesses belegt. Die niedrigere Intensität der neuen Banden ist für M-CO-Einheiten zu erwarten, da die beobachtete Intensität üblicherweise mit zunehmender Oxidationszahl abnimmt.<sup>[247, 248]</sup> Die Verschiebung der Banden um  $\sim 130 \text{ cm}^{-1}$  zu höheren Wellenzahlen steht im Einklang mit der erwarteten Mangan-zentrierten Oxidation, worin die verminderte Rückbindung vom Mangan(II) zu den  $\pi^*$ -Molekülorbitalen der Carbonylliganden zum Ausdruck kommt. Das ursprüngliche Spektrum der Ausgangsverbindung konnte nach Reduktion von  $\mathbf{26}^+$  nahezu unverändert wieder erhalten werden. Das UV/Vis/NIR-spektroelektrochemische Experiment zeigt eine Absorptionsbande im Bereich von 400 nm, welche einem  $\pi(\text{Pyrazolat}) \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$  LMCT Übergang zugeordnet wird.<sup>[249, 250]</sup> Auch in diesem Experiment konnte die Möglichkeit zur nahezu vollständigen Rückreduktion spektroskopisch bestätigt werden.

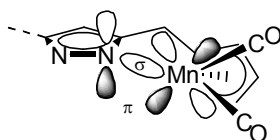
Die große kinetische Stabilität der  $\text{CpMn(CO)}_2$ -Einheit ist bekannt<sup>[239, 246]</sup> und belegt durch eine Vielzahl unterschiedlicher  $\text{CpMn(CO)}_2\text{L}$ -Komplexe.<sup>[245, 249, 251, 252, 253, 254, 255, 256]</sup>

Andererseits sind diese Komplexe in ihrer oxidierten Mangan(II)-Form kinetisch äußerst labil.<sup>[256, 257, 258]</sup> Die spektroskopischen Daten von  $\mathbf{26}$  zeigen bei Zugabe eines zusätzlichen Coliganden ( $\text{L} = \text{Pyridin}$ ) zur Lösung des Komplexes während der Oxidation zu  $\mathbf{26}^+$  keine Veränderungen, wie dies bei einer Ligandsubstitution zu erwarten wäre (*Schema 3.2.6.1.3*). Das rigide Chelatgerüst des Liganden  $\mathbf{L}^7$  in  $\mathbf{26}$  verhindert augenscheinlich erfolgreich eine Dissoziation des  $\text{CpMn(CO)}_2$ -Fragments vom Pyrazolat.



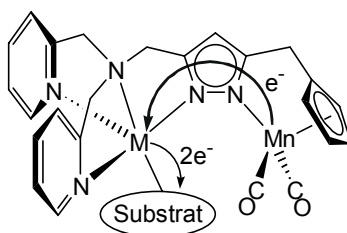
**Schema 3.2.6.1.3:** Schema einer denkbaren Ligandsubstitution bei  $\mathbf{26}^+$ .

Die Koordination des  $\text{CpMn(CO)}_2$ -Fragments in der  $\pi$ -Ebene des Pyrazolats - welche gleichzeitig der Spiegelebene durch die  $\text{Mn(CO)}_2$ -Einheit entspricht - bietet strukturell beste Voraussetzungen für  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Mangan und Pyrazolat und sollte als Konsequenz eine ligandvermittelte, elektronische „Kommunikation“ des Manganzentrums zu einem zweiten redoxaktiven Metall in der  $\text{N}_4$ -Koordinationstasche ermöglichen (*Abb.3.2.6.1.5*).<sup>[257, 259]</sup>



**Abb. 3.2.6.1.5:**  $\sigma$ - und  $\pi$ -Wechselwirkungen eines  $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Fragments mit dem Pyrazolat-Heterozyklus.<sup>[257, 259]</sup>

Die beschriebenen Eigenschaften des bimetallichen System  $[\text{L}^7(\text{ZnCl})\text{Mn}(\text{CO})_2]$  (**26**) – in Kombination mit zahlreichen, denkbaren Variationen der Metallionen innerhalb der  $\text{N}_4$ -Chelateinheit und der leichten Oxidierbarkeit der metallorganischen Einheit - sollten in zukünftigen Arbeiten den Aufbau von Komplexen ermöglichen, in denen die  $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Untereinheit als Elektronenreservoir für Redoxvorgänge dient, die an der klassischen „Werner“-Einheit stattfinden (Abb. 3.2.6.1.6). Derartige kooperative, bimetalliche Redoxreaktionen werden in der Literatur als „einseitige-Additions-zwei-Metall-Oxidationsprozesse“ bezeichnet.<sup>[260, 261]</sup>

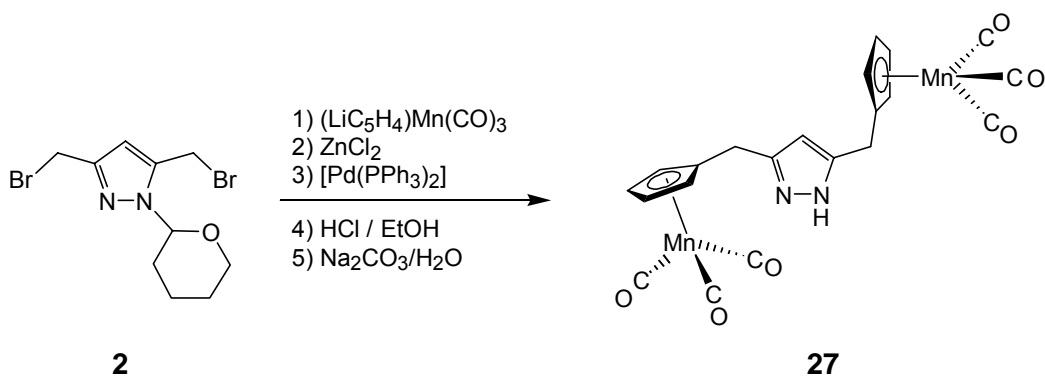


**Abb. 3.2.6.1.6:** Sogenannter „einseitige-Addition-zwei-Metall-Oxidationsprozess“.<sup>[260]</sup>

### 3.2.6.2 Darstellung einer Di-CpMn(CO)<sub>3</sub> substituierten Pyrazolverbindung

#### 3.2.6.2.1 Synthese und strukturelle Eigenschaften von [HL<sup>8</sup>(Mn(CO)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (27)

Wird bei der in *Kapitel 3.2.6.1* beschriebenen Synthese das hochreaktiven Bromderivat **2** anstelle der Bis(chlormethyl)pyrazolverbindung **VI** eingesetzt, so läßt sich bei der Umsetzung mit (LiC<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)Mn(CO)<sub>3</sub>, Zinkchlorid und Palladiumkatalysator die Substituion beider Halogenatome erreichen. Die Entfernung der THP-Schutzgruppe des intermediär isolierten Produkts **27thp** geschieht säurekatalytisch. Nach alkalischer Aufarbeitung erhält man das Pyrazolderivat **27** mit den beiden nicht an das Pyrazol koordinierten Mangantricarbonyl-Fragmenten.



**Schema 3.2.6.2.1.1:** Pd/ZnCl<sub>2</sub>-katalysierte Synthese von [HL<sup>8</sup>(Mn(CO)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (27).

Von [HL<sup>8</sup>(Mn(CO)<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (27) können durch langsame Diffusion von Petrolether in eine Dichlormethanolösung der Verbindung Kristalle erhalten werden. Die Röntgenstrukturanalyse dieser Kristalle zeigte, daß Verbindung **27** in zwei Festkörperstrukturen unterschiedlicher Morphologie auskristallisiert.

Die Kristalle der Modifikation **27α** bilden ein monoklines Gitter. Die Elementarzelle der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* enthält vier Pyrazoleinheiten. Jeweils zwei dieser Einheiten bilden ein Dimer, welches durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen N1 und N2 der gegenüberliegenden Heterozyklen verbunden wird (N1...N2 = 2.956 Å, H1N...N2 = 2.198). Die CpMn(CO)<sub>3</sub>-Substituenten stehen „*trans*“ zueinander, ausgerichtet über bzw. unter der von den Heterozyklen definierten Ebene. Zusätzliche Wasserstoffbrücken zwischen dem Sauerstoffatom O2 einer Carbonylfunktion und einem H-Atom H25 des Cp-Ringes an der gegenüberliegenden Einheit halten diese dimere, tetranukleare Einheit zusätzlich zusammen (O2...C25 = 3.256 Å, O2...H25 = 2.383 Å). Zahlreiche Wasserstoffbrücken zwischen den Sauerstoffatomen aller Carbonylfunktionen zu den CH-Gruppen im Raum benachbarter CpMn(CO)<sub>3</sub>-Einheiten bauen die dreidimensionale Verknüpfung der Festkörperstruktur auf.

Abb. 3.2.6.2.1.2 gibt einen Überblick zur dreidimensionalen Anordnung der Moleküle und der Wasserstoffbrücken in **27 $\alpha$** . Deutlich erkennt man hier auch die gestaffelte Anordnung der dimeren Einheiten und die nahezu senkrecht zueinander ausgerichteten Stapel der CpMn(CO)<sub>3</sub>-Fragmente.

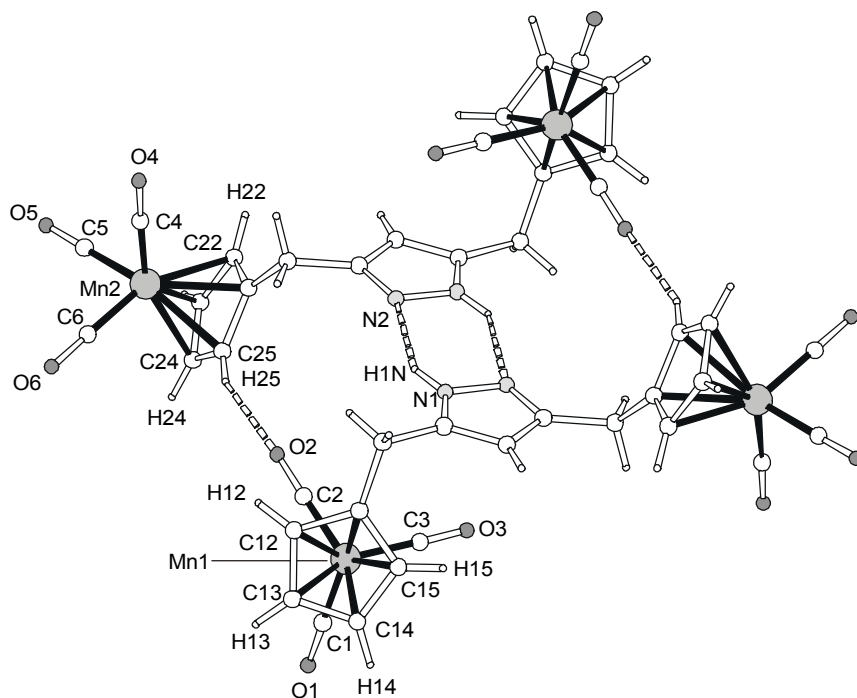


Abb. 3.2.6.2.1.1: Struktur von  $[HL^8(Mn(CO)_3)_2]$  (**27 $\alpha$** ) im Festkörper.

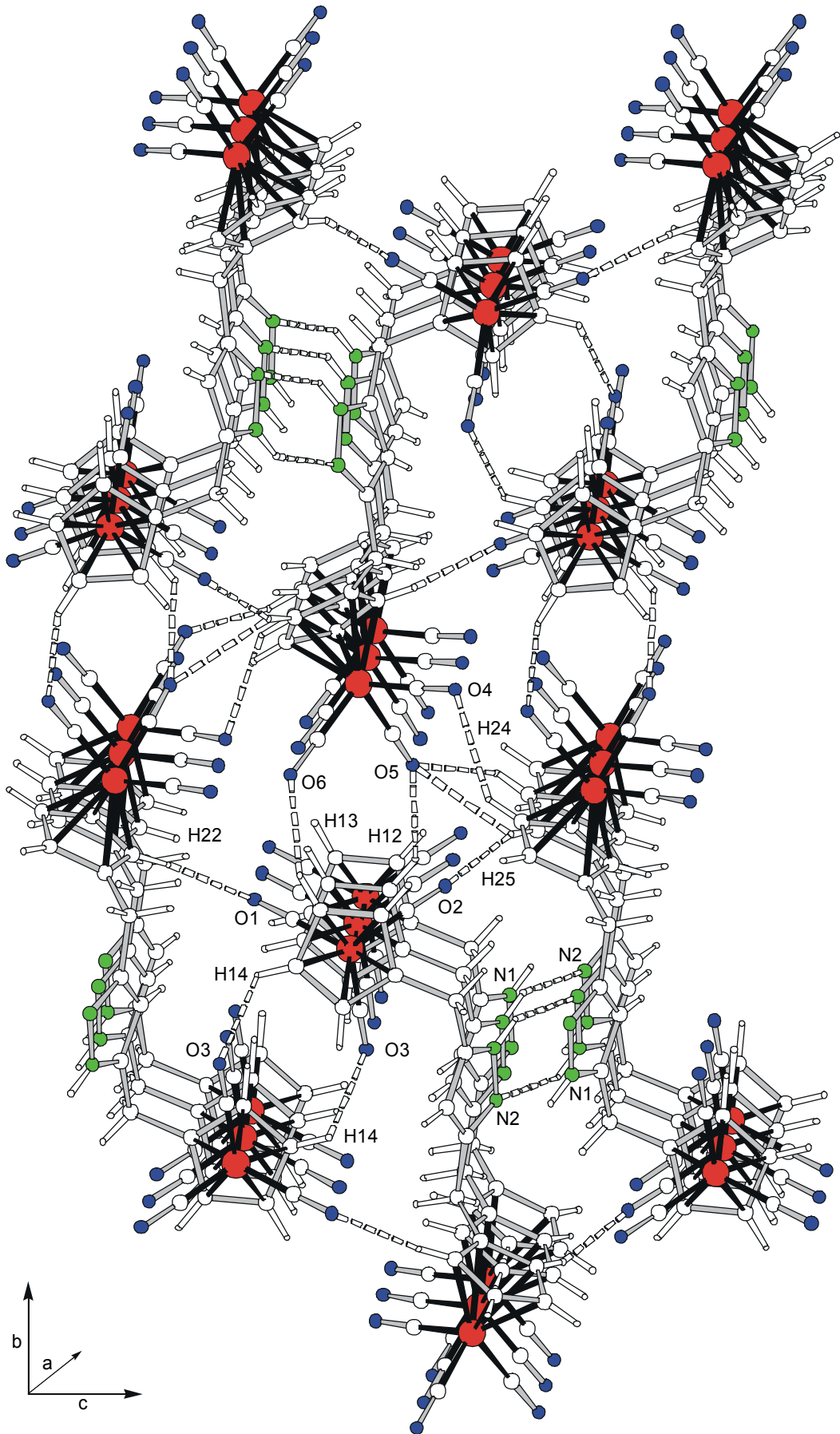
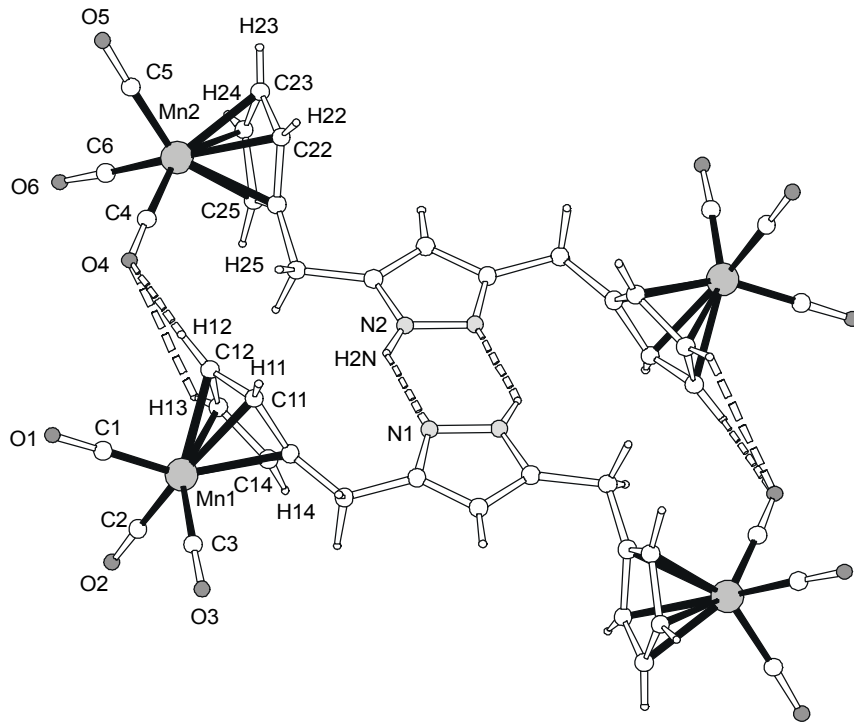


Abb. 3.2.6.2.1.2: Dreidimensionaler Aufbau des Kristallgitters von  $[HL^8(Mn(CO)_3)_2]$  ( $27\alpha$ ).

Die zweite Modifikation von  $[\text{HL}^8(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2]$ , **27 $\beta$**  kristallisiert in einem triklinen Gitter mit zwei Molekülen **27** als dimere Einheit in der Elementarzelle der Raumgruppe  $P\bar{1}$ . In dieser  $\beta$ -Modifikation sind die  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ -Fragmente eines Moleküls gleichfalls „*trans*“-ständig zueinander angeordnet. Jedoch liegen die Cp-Fünfringe fast orthogonal zur Ebene des Heterozyklus und werden von dieser nahezu mittig geschnitten. Das Manganatom Mn1 befindet sich nur 0.5 Å und Mn2 0.8 Å über dieser Ebene. Zwei Moleküle **27** bilden auch hier eine, über Wasserstoffbrücken verbundene, dimere Einheit. Neben der Wasserstoffbrückenbindung zwischen den Heteroatomen der beiden gegenüberliegenden Pyrazole ( $\text{N1}\cdots\text{N2} = 2.911$ ,  $\text{H1N}\cdots\text{N2} = 2.228$ ) findet man weitere, unterschiedlich ausgeprägte, Wechselwirkungen des Sauerstoffatoms O4 einer Carbonylfunktion mit zwei CH-Funktionen einer gegenüberliegenden  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ -Einheit ( $\text{O4}\cdots\text{C12} = 3.257$  Å,  $\text{O4}\cdots\text{H12} = 2.684$  Å,  $\text{O4}\cdots\text{C13} = 3.402$  Å,  $\text{O4}\cdots\text{H13} = 2.932$  Å). Auch hier wird der Verbund der dimeren Einheiten im Raum durch die Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken zwischen Sauerstoffatomen einiger Carbonylfunktionen mit CH-Gruppen benachbarter Systeme gebildet. Die  $\beta$ -Modifikation weist jedoch im Vergleich zur  $\alpha$ -Modifikation deutlich weniger intermolekulare O $\rightarrow$ HC Wechselwirkungen auf. *Abb. 3.2.6.2.1.4* gibt einen Überblick zur dreidimensionalen Anordnung der dimeren Einheiten und der Wasserstoffbrücken innerhalb der  $\beta$ -Modifikation. Wie auch in **27 $\alpha$**  sind die dimeren Einheiten und die Stapel der  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ -Fragmente gestaffelt angeordnet. Im Unterschied zur  $\alpha$ -Modifikation liegen jedoch alle  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ -Stapel nahezu senkrecht zu den von den Heterozyklen definierten Ebenen. *Tabelle 3.2.6.2.1.1* gibt einen gemeinsamen Überblick über die Abstände und Winkel in diesen beiden Modifikationen von **27**.





**Abb. 3.2.6.2.1.3:** Struktur von  $[HL^8(Mn(CO)_3)_2]$  ( $27\beta$ ) im Festkörper.

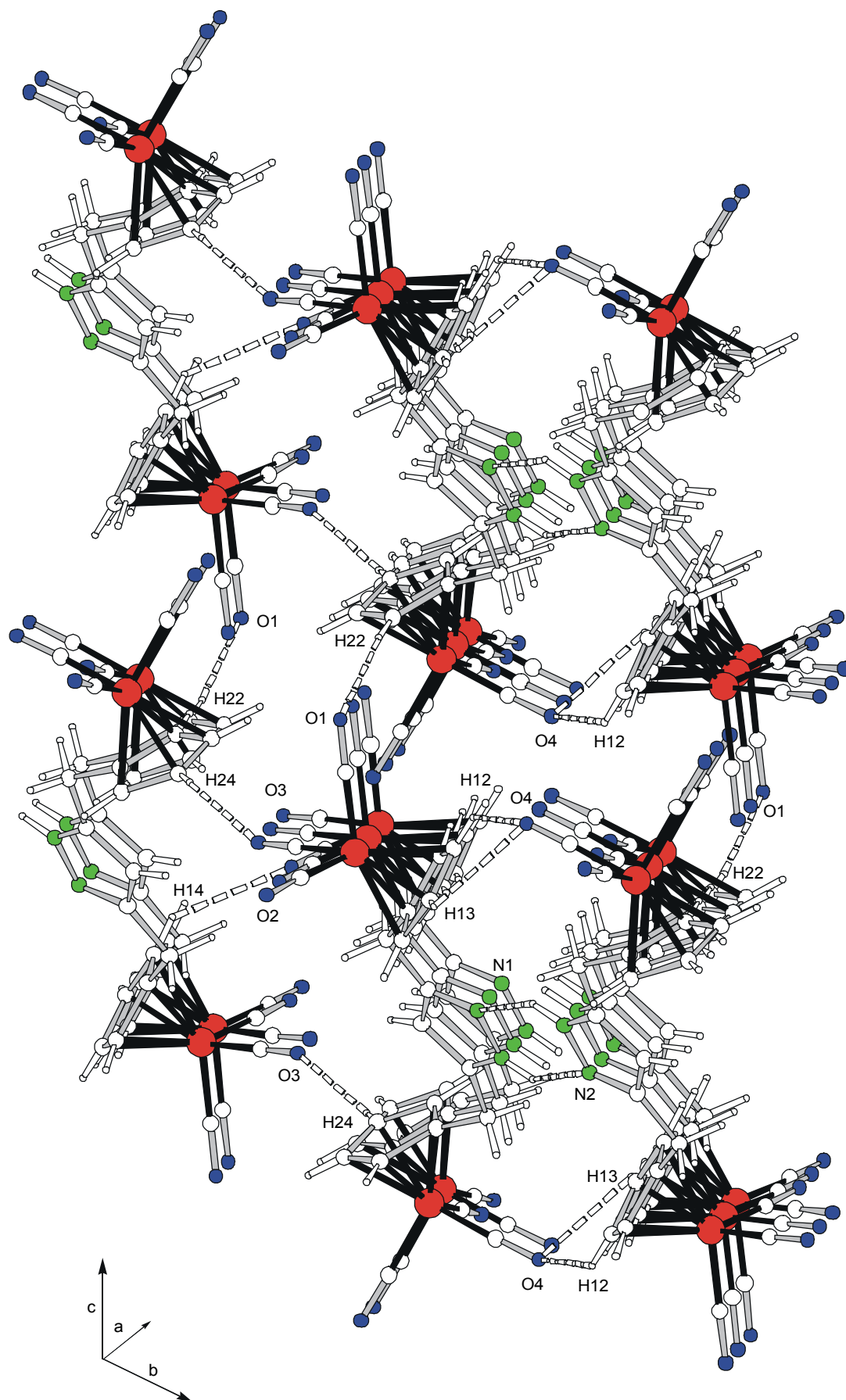


Abb. 3.2.6.2.1.4: Dreidimensionaler Aufbau des Kristallgitters von  $[HL^8(Mn(CO)_3)_2]$  (27 $\beta$ ).

**Tabelle 3.2.6.2.1.1:** Ausgewählte Abstände und Winkel von  $[HL^8(Mn(CO)_3)_2]$ ,  $27\alpha$  und  $27\beta$ .

	Abstände [Å]			
	( $27\alpha$ )	$[HL^8(Mn(CO)_3)_2]$	( $27\beta$ )	
N1-N2	1.370(4)		N1-N2	1.360(3)
Mn1-C1	1.793(4)		Mn1-C1	1.789(3)
Mn1-C2	1.778(4)		Mn1-C2	1.796(2)
Mn1-C3	1.801(4)		Mn1-C3	1.790(2)
Mn1-C11	2.137(2)		Mn1-C11	2.145(2)
Mn1-C12	2.139(2)		Mn1-C12	2.135(2)
Mn1-C13	2.140(2)		Mn1-C13	2.130(2)
Mn1-C14	2.138(2)		Mn1-C14	2.134(2)
Mn1-C15	2.136(2)		Mn1-C15	2.150(2)
Mn2-C4	1.786(5)		Mn2-C4	1.779(3)
Mn2-C5	1.786(4)		Mn2-C5	1.790(3)
Mn2-C6	1.793(4)		Mn2-C6	1.782(2)
Mn2-C21	2.145(2)		Mn2-C21	2.147(2)
Mn2-C22	2.142(2)		Mn2-C22	2.137(3)
Mn2-C23	2.135(2)		Mn2-C23	2.116(3)
Mn2-C24	2.134(2)		Mn2-C24	2.112(3)
Mn2-C25	2.141(2)		Mn2-C25	2.131(3)
O1-C1	1.150(4)		O1-C1	1.156(3)
O2-C2	1.144(4)		O2-C2	1.146(3)
O3-C3	1.151(4)		O3-C3	1.146(3)
O4-C4	1.152(4)		O4-C4	1.150(3)
O5-C5	1.150(5)		O5-C5	1.148(3)
O6-C6	1.154(5)		O6-C6	1.152(3)
N1...N2	2.956		N1...N2	2.911
H1N...N2	2.198		H1N...N2	2.228
O1...C22	3.409		O1...C22	3.490
O1...H22	2.494		O1...H22	2.557
O2...C25	3.256		O2...C14	3.149
O2...H25	2.383		O2...H14	2.783
O3...C14	3.355		O3...C24	3.306
O3...H14	2.857		O3...H24	2.514
O4...C24	3.458		O4...C12	3.257

**Tabelle 3.2.6.2.1.1: Fortsetzung.**

Abstände [Å]			
(27α)	[HL <sup>8</sup> (Mn(CO) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	(27β)	
O4...H24	2.682	O4...H12	2.684
O5...C12	3.277	O4...C13	3.402
O5...H12	2.590	O4...H13	2.932
O5...C24	3.280		
O5...H24	2.750		
O5...C25	3.293		
O5...H25	2.777		
O6...C13	3.488		
O6...H13	2.739		

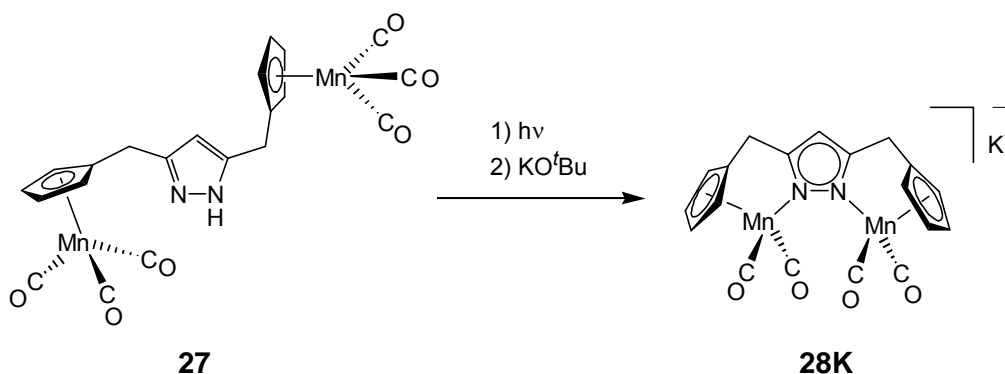
Winkel [°]			
(27α)	[HL <sup>8</sup> (Mn(CO) <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]	(27β)	
C1-Mn1-C2	95.8(2)	C1-Mn1-C2	93.20(11)
C1-Mn1-C3	91.6(2)	C1-Mn1-C3	90.53(12)
C2-Mn1-C3	93.6(2)	C2-Mn1-C3	92.95(11)
C4-Mn2-C5	92.5(2)	C4-Mn2-C5	93.91(13)
C4-Mn2-C6	93.6(2)	C4-Mn2-C6	92.82(12)
C5-Mn2-C6	92.0(2)	C5-Mn2-C6	90.62(12)
O1-H22-C22	167.9	O1-H22-C22	163.2
O2-H25-C22	156.3	O2-H14-C14	139.3
O3-H14-C14	114.7	O3-H24-C24	147.2
O4-H24-C24	141.4	O4-H12-C12	123.9
O5-H12-C12	131.1	O4-H13-C13	112.4
O5-H24-C24	126.7		
O5-H25-C25	116.1		
O6-H13-C13	138.2		

Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen positiv polarisierten, aciden H-Atomen, die an stark elektronegative Elemente gebunden sind, und Donoratomen wird häufig beobachtet. So bildet beispielsweise Wasser im festen Zustand Eiskristalle, in denen die einzelnen Moleküle über relativ schwache Wasserstoffbindungen ( $\sim 21$  kJ/mol)<sup>[262]</sup> zu einer Kristallformation miteinander verbunden werden. Vielfach in der Literatur diskutiert wird die Möglichkeit der Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen Donoratomen und den sehr

schwach sauren H-Atomen einzelner CH-Bindungen.<sup>[263, 264, 265, 266, 267, 268]</sup> Die Bindungsenergien dieses Typs von Wasserstoffbindungen werden in der Literatur im Bereich zwischen 4 und 20 kJ/mol angegeben, also im extremsten Fall etwa in der Größenordnung der Bindungskräfte zwischen zwei Wassermolekülen.<sup>[269]</sup> In Abwesenheit stärkerer Akzeptorgruppen können so in zahlreichen organometallischen Verbindungen Wechselwirkungen zwischen CO-Liganden und CH-Funktionen beobachtet werden, wobei das Sauerstoffatom der Carbonylfunktion als Lewisbase agiert.<sup>[270]</sup> Die relative Schwäche dieser strukturbildenden Kräfte ermöglicht den Molekülen die Kristallisation in unterschiedlichen Modifikationen, deren energetische Unterschiede marginal sind.<sup>[271]</sup> Dies ist auch am Beispiel der besprochenen Verbindung **27** zu erkennen. Die starken Wasserstoffbrücken zwischen den Pyrazolen innerhalb einer dimeren Einheit sind der  $\alpha$ - und der  $\beta$ -Modifikation gemeinsam. Unterschiedlich ist nur die Ausrichtung der  $\text{CpMn(CO)}_3$ -Einheiten als Folge der unterschiedlichen, schwachen Wechselwirkungen zwischen den CO-Liganden und den ihnen benachbarten CH-Gruppen. Ermöglicht wird dies, wie aus den *Abb. 3.2.6.2.1.1* bis *Abb. 3.2.6.2.1.4* ersichtlich, durch die Flexibilität der Dimanganeinheiten, die verschiedene Konformationen des Systems zuläßt. Ähnliche Fälle eines derartigen konformativen Polymorphismus finden sich auch in der Literatur.<sup>[269, 271, 272, 273]</sup> Die Tatsache, daß beide Modifikationen aus dem selben Kristallisationsansatz isoliert werden konnten, zeigt, daß der energetische Unterschied der beiden Systeme äußerst gering sein muß. Die Bindungslängen  $\text{O}\cdots\text{H-C}$  werden in der Literatur im Bereich von 2.36 – 2.76 Å ( $\text{O}\cdots\text{H}$ ) und 3.12 – 3.60 Å ( $\text{O}\cdots\text{C}$ ) angegeben. Die Summe der van der Waals-Radien für H und O berechnet sich zu etwa 2.80 Å. Die entsprechenden Bindungswinkel O-H-C bewegen sich im Rahmen von 109.2 – 166.6°.<sup>[263 - 269]</sup> Die hier gefundenen Wasserstoffbrücken in den beiden Modifikationen von **27** weisen Längen zwischen 2.383 - 2.932 Å ( $\text{O}\cdots\text{H}$ ) und 3.149 – 3.490 Å ( $\text{O}\cdots\text{C}$ ) auf. Die entsprechenden Bindungswinkel in den Festkörperstrukturen von **27 $\alpha$**  und **27 $\beta$**  bewegen sich zwischen 112.2° bis zu 167.9°. Legt man der tatsächlichen Lage der (zugerechneten) H-Atome eine gewisse Unsicherheit zu Grunde, so zeigen die kristallographischen Daten, die von **27** erhalten wurden, Übereinstimmung mit literaturbekannten Beispielen für derartige attraktive Wechselwirkungen zwischen CO-Liganden und CH-Gruppen benachbarter Liganden.<sup>[263 - 274]</sup>

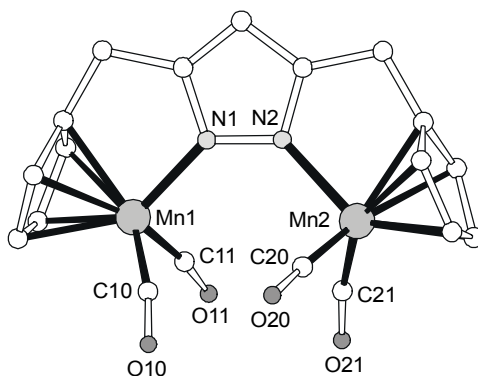
### 3.2.6.2.2 Synthese und Struktur des Dimangan-Komplexes $[\text{KL}^{\delta}(\text{Mn}(\text{CO})_2)_2]$ (**28K**)

Ausgehend von  $[\text{HL}^{\delta}(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2]$  (**27**) kann nach photolytischer Decarbonylierung und Deprotonierung das Kaliumsalz des bimetallichen Übergangsmetall-Komplexes  $[\text{L}^{\delta}(\text{Mn}(\text{CO})_2)_2]^{-}$  (**28<sup>-</sup>**) vom Typ **C** isoliert werden. Auch hier kann man, analog zur photochemischen Darstellung von **26**, den Reaktionsverlauf IR-spektroskopisch anhand der charakteristischen Verschiebung der CO-Streckschwingungen verfolgt (s. Abb. 3.2.6.2.3.5).



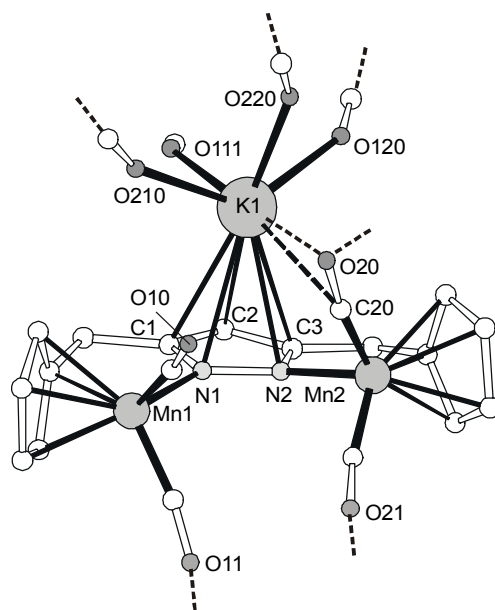
**Schema 3.2.6.2.2.1:** Darstellung von **28K** ausgehend von **27** durch photolytische Aktivierung und Deprotonierung.

Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete, rubinrote Einkristalle von  $[\text{KL}^{\delta}(\text{Mn}(\text{CO})_2)_2]$  (**28K**) konnten aus einer übersättigten Tetrahydrofuranlösung des Komplexes erhalten werden. **28K** kristallisiert im monoklinen Gitter mit vier unabhängigen, aber identischen, tetrameren Aggregaten aus Dimanganeinheiten in der Elementarzelle der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Abb. 3.2.6.2.2.1 zeigt die Struktur einer dieser anionischen Dimanganeinheiten. Die beiden Manganzentren liegen nicht genau in der Ebene der Heterozyklen, sondern sind um jeweils etwa 0.50 Å über bzw. unter diese verlagert, so daß die Carbonylliganden versetzt zueinander - „auf Lücke“ - stehen (s. Torsionswinkel Mn-N-N-Mn in Tabelle 3.2.6.2.2.1).



**Abb. 3.2.6.2.2.1:** Molekulare Struktur des Anions  $[\text{L}^{\delta}(\text{Mn}(\text{CO})_2)_2]^{-}$  (**28<sup>-</sup>**).

In der Festkörperstruktur von **28K** werden die bimetallichen Komplexeinheiten über die Kaliumgegenionen zu einem dreidimensionalen, Koordinationspolymer verknüpft (Abb. 3.2.6.2.2.2 und 3.2.6.2.2.3). Alle Kaliumionen sind über  $\eta^5$ - $\pi$ -Wechselwirkungen mit dem jeweiligen Pyrazolat-Heterozyklus verknüpft. Der Abstand K-N liegt im Bereich zwischen 2.829 und 3.069 Å, der für K-C zwischen 3.142 und 3.522 Å. Die K-C Bindungslängen im bekannten Kaliumcyclopentadienid sind mit etwa 3.06 Å deutlich kürzer.<sup>[275]</sup> Vergleichbar erscheinen hier die Abstände, die im Falle von  $\eta^6$ -K-Aren-Wechselwirkungen angetroffen werden (durchschnittlich 3.37 Å).<sup>[276, 277]</sup> Deutlich länger hingegen sind die Abstände im Falle des Kalium- $\pi$ -Kontakts im Kaliumindolid mit durchschnittlich 3.64 Å.<sup>[278]</sup> Dies erlaubt den Rückschluß, daß bei der hier vorgestellten Verbindung **28K** eine relativ starke Kalium- $\pi$ -Pyrazolat Wechselwirkung vorliegt. Die hier beobachtete  $\eta^5$ -Koordinations eines Metallions an ein Pyrazolat ist äußerst selten und wurde zuvor nur in zwei weiteren Fällen beobachtet und publiziert.<sup>[279, 280]</sup> Der hier vorliegende  $\eta^1:\eta^1:\eta^5$ -Bindungsmodus, in dem ein Pyrazolat über die beiden Stickstoffatome und über das  $\pi$ -System an drei Metallionen gebunden ist, wurde jedoch noch nie beschrieben.



**Abb. 3.2.6.2.2.2:** Koordination eines Kaliumions in der Festkörperstruktur von  $[KL^8(Mn(CO)_2)_2]$  (**28K**).

Bei zwei der vier kristallographisch unterschiedlichen Kaliumionen wird die Koordinationssphäre durch drei Sauerstoffatome von Carbonylliganden räumlich benachbarter CpMn(CO)<sub>2</sub>-Einheiten und durch ein Tetrahydrofuranmolekül vervollständigt. Die beiden anderen Kaliumionen innerhalb der Elementarzelle werden von vier Sauerstoffatomen benachbarter Carbonylfunktionen komplexiert. Diese beiden zuletzt

genannten Kaliumionen zeigen eine zusätzliche seitliche Wechselwirkung zu einer Carbonylfunktion, die bereits terminal an ein anderes Kaliumion koordinierte ist (Abb. 3.2.6.2.2.2, und 3.2.6.2.2.3), Abstand  $K1 \cdots C20/O20 = 3.071/3.135 \text{ \AA}$ , ebenso  $K2 \cdots C310/O310 = 3.016/2.950 \text{ \AA}$ ). Dies sind gemäß einer CSD-Recherche die bisher kürzesten gefundenen side-on  $K^+ \cdots CO$ -Kontakte.<sup>[150, 281]</sup>

Abb. 3.2.6.2.2.3 zeigt den polymeren Aufbau von **28K** im Festkörper, Tabelle 3.2.6.2.2.1 gibt einen Überblick über ausgewählte Bindungslängen, Abstände und Winkel.

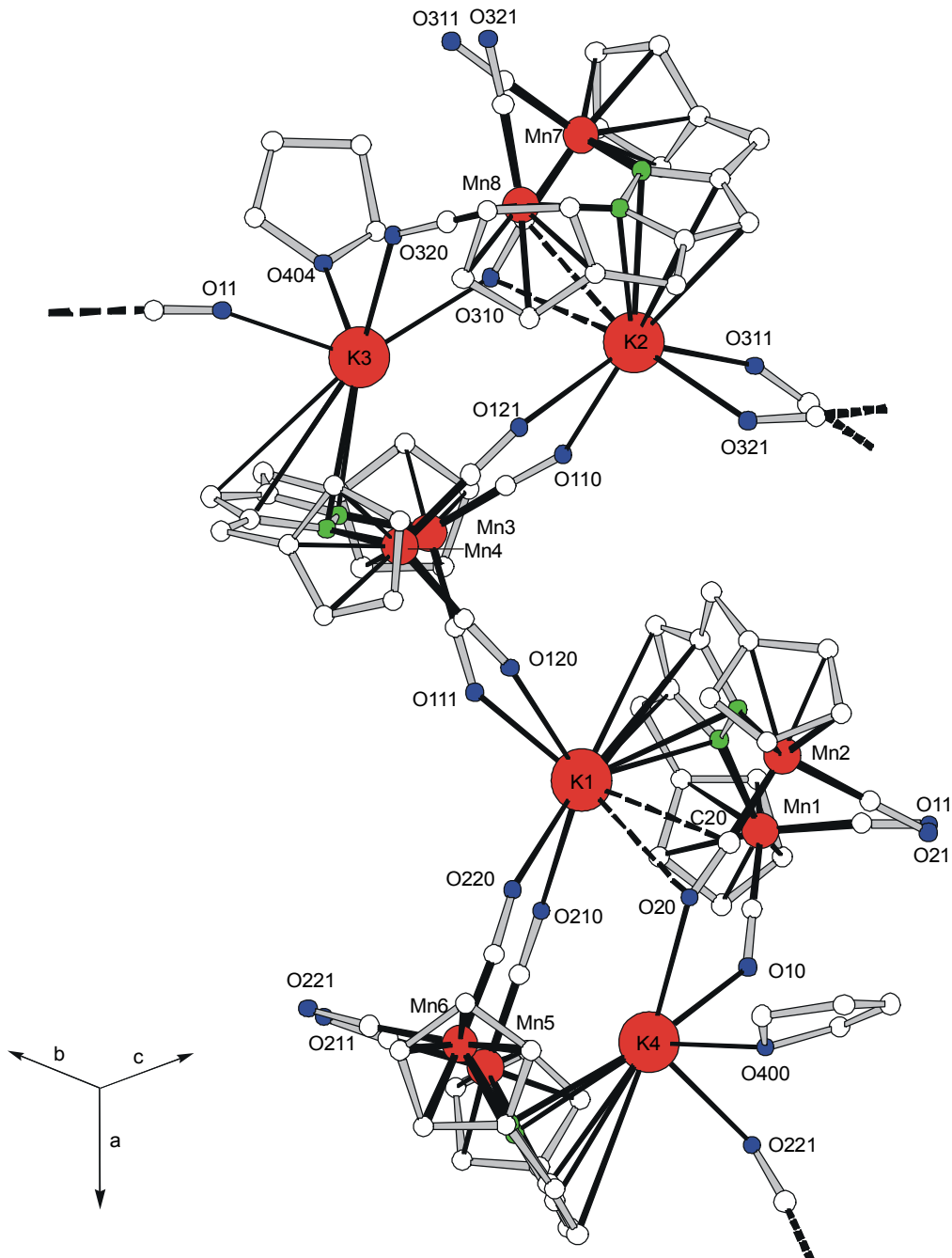


Abb. 3.2.6.2.2.3: Tetramere Einheit von **28K**:  $[KL^8(Mn(CO)_2)_2]_4$ .



**Tabelle 3.2.6.2.2.1: Ausgewählte Abstände der tetrameren Einheit von 28K.**

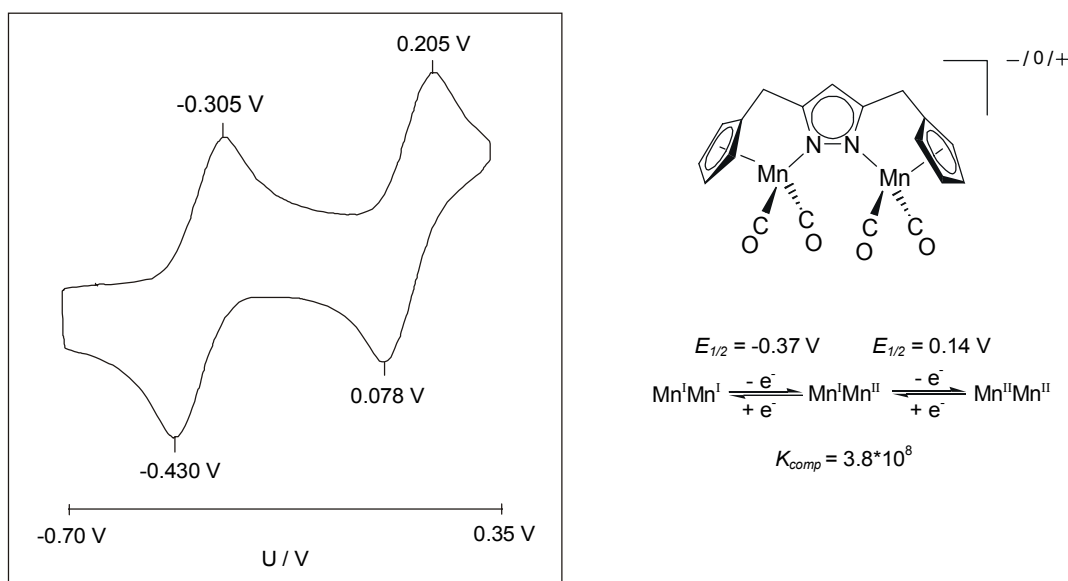
Abstände [Å]			
Mn1-N1	2.034(4)	K2-C302	3.323(5)
Mn2-N2	2.053(4)	K2-C303	3.154(5)
Mn3-N101	2.032(4)	K2-O321	2.675(3)
Mn4-N102	2.060(4)	K2-O121	2.720(4)
Mn5-N201	2.066(3)	K2-O110	2.754(4)
Mn6-N202	2.053(4)	K2-O311	2.793(4)
Mn7-N301	2.047(4)	K2-O310	2.950(3)
Mn8-N302	2.033(4)	K2-C310	3.016(4)
Mn1...Mn2	4.275	K3-N101	2.950(3)
Mn3...Mn4	4.267	K3-N102	3.033(4)
Mn5...Mn6	4.314	K3-C101	3.178(5)
Mn7...Mn8	4.220	K3-C102	3.522(4)
K1-N1	2.967(4)	K3-C103	3.416(5)
K1-N2	2.971(4)	K3-O11	2.698(4)
K1-C1	3.142(5)	K3-O310	2.737(4)
K1-C2	3.283(5)	K3-O320	2.755(4)
K1-C3	3.175(5)	K3-O404	2.784(4)
K1-O210	2.685(4)	K4-N201	2.927(4)
K1-O111	2.714(3)	K4-N202	2.829(4)
K1-O220	2.739(3)	K4-C201	3.338(5)
K1-O120	2.768(4)	K4-C202	3.519(5)
K1-O20	3.135(3)	K4-C203	3.192(4)
K1-C20	3.071(5)	K4-O10	2.670(4)
K2-N301	3.069(4)	K4-O221	2.712(4)
K2-N302	3.020(4)	K4-O400	2.738(4)
K2-C301	3.255(5)	K4-O20	2.745(4)

**Tabelle 3.2.6.2.2.1:** (Fortsetzung) ausgewählte Winkel der tetrameren Einheit von **28K**

Winkel [°]			
N-/ O=C-Mn-C≡O		C210-Mn5-C211	91.0(2)
N1-Mn1-C10	102.2(2)	N202-Mn6-C220	104.7(2)
N1-Mn1-C11	101.8(2)	N202-Mn6-C221	102.3(2)
C10-Mn1-C11	91.8(2)	C220-Mn6-C221	90.9(2)
N2-Mn2-C20	98.5(2)	N301-Mn7-C310	96.3(2)
N2-Mn2-C21	102.9(2)	N301-Mn7-C311	102.7(2)
C20-Mn2-C21	94.0(2)	C310-Mn7-C311	93.2(2)
N101-Mn3-C110	102.9(2)	N302-Mn8-C320	102.7(2)
N101-Mn3-C111	99.9(2)	N320-Mn8-C321	100.4(2)
C110-Mn3-C111	95.2(2)	C320-Mn8-C321	93.3(2)
N102-Mn4-C120	103.8(2)	Torsionswinkel	
N102-Mn4-C121	101.8(2)	Mn1-N1-N2-Mn2	27.9(1)
C120-Mn4-C121	91.02(2)	Mn3-N101-N102-Mn4	22.3(1)
N201-Mn5-C210	102.5(2)	Mn5-N201-N202-Mn6	10.3(1)
N201-Mn5-C211	104.5(2)	Mn7-N301-N302-Mn8	34.3(1)

### 3.2.6.2.3 Studien ligandvermittelter, elektronischer Intermetall „Kommunikation“ im gemischtvalenten Dimangan-Komplex $[L^8(\text{Mn}(\text{CO})_2)_2]$ (**28**)

Die Dimangan(I)-Verbindung **28**<sup>-</sup> kann äußerst leicht, beispielsweise durch den Kontakt mit Luft, oxidiert werden. Das Cyclovoltamogramm in Tetrahydrofuran zeigt zwei, deutlich voneinander getrennte, reversible Redoxwellen bei  $E_{1/2} = -0.37$  V und bei  $E_{1/2} = 0.14$  V [ $\Delta E_p = 125$  bzw.  $127$  mV;  $\Delta E_p(\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+) = 210$  mV unter den selben Bedingungen (die Redoxwelle liegt teilweise über der des zweiten Oxidationsschrittes von **28K** und ist daher sehr breit);  $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$ ;  $i_{pc}/V^{1/2} \approx \text{const.}$ ]. Die beiden beobachteten Signale entsprechen der Oxidation der  $\text{Mn}^I\text{Mn}^I$ -Einheit ( $d^6/d^6$ ) zur gemischtvalenten Verbindung  $\text{Mn}^I\text{Mn}^{II}$  ( $d^5/d^6$ ) und zur oxidierten Verbindung  $\text{Mn}^{II}\text{Mn}^{II}$  ( $d^5/d^5$ ). Der verhältnismäßig große Abstand der beiden Einelektronen-Prozesse ( $\Delta E_{1/2} = 509$  mV) und die gemäß Gleichung 2.1.2 bestimmte Komproportionierungskonstante  $K_{\text{comp}} = 3.8 \times 10^8$  bezeugen eine starke elektronische Kopplung und eine deutliche Stabilisierung der gemischtvalenten Verbindung **28**.



**Abb. 3.2.6.2.3.1:** Cyclovoltamogramm von **28K** in Tetrahydrofuran.

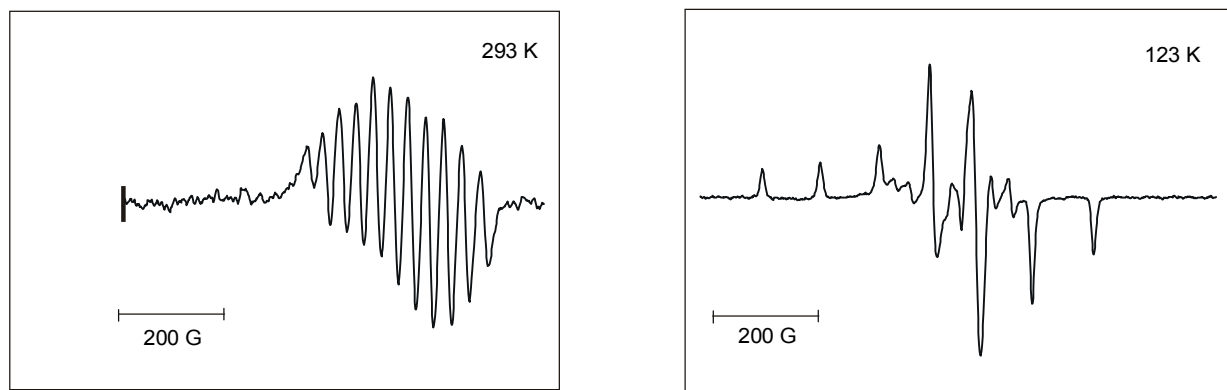
Zeigt der heterobimetallische Komplex **26** mit lediglich einer einzigen  $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Einheit und einem redoxinaktiven Zink(II)ion ein Halbstufenpotential von  $E_{1/2} = -0.20$  V, so spricht die deutlich leichtere Oxidierbarkeit von **28**<sup>-</sup> nicht nur für die, bereits für **26** postulierte, gute Stabilisierung der Mangan(II)-Spezies durch den anionischen Liganden, sondern zusätzlich für eine leicht mögliche Delokalisierung des ungepaarten Elektrons auf beide Metallzentren, die den ersten anodischen Prozeß erleichtert.<sup>[246]</sup>

Die neutrale, gemischtvalente Verbindung **28** kann im präparativen Maßstab ausgehend von **28<sup>-</sup>** durch Oxidation mit einem Äquivalent Silbertetrafluoroborat<sup>[282]</sup> als rotes Pulvers isoliert werden. Das ESR-Spektrum von **28** in 2-Methyltetrahydrofuran bei 293 K zeigt ein 11-Linienmuster ( $I(^{55}\text{Mn}) = 5/2$ ) und damit - innerhalb der ESR-Zeitskala ( $\sim 10^{-8}$  s) - zwei identische Mangan(1,5)-Zentren (Abb. 3.2.6.2.3.2). Der Klassifizierung von Robin und Day folgend entspricht dieses Verhalten dem eines Klasse II oder III Komplexes. Das entsprechende Spektrum zeigt auch ein ähnlicher gemischtvalenter Di-CpMn(CO)<sub>2</sub>-Komplex mit einem verbrückenden Imidazolat, der allerdings nicht isoliert werden konnte.<sup>[256]</sup>

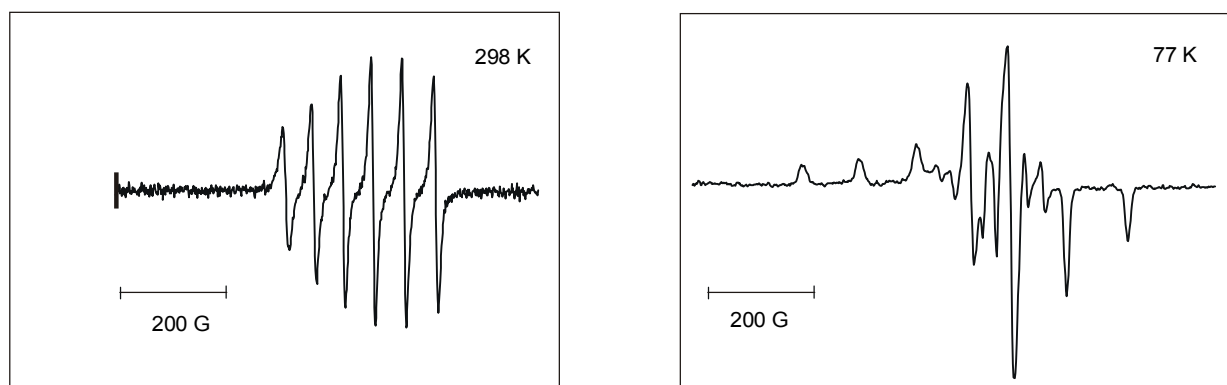
Die kationische Mn<sup>II</sup>Mn<sup>II</sup> (d<sup>5</sup>/d<sup>5</sup>) Verbindung **28<sup>+</sup>** wurde durch Oxidation von **28<sup>-</sup>** in einer Sauerstoffatmosphäre erhalten. Die Verbindung zeigt - ebenfalls bei Raumtemperatur und in 2-Methyltetrahydrofuran - das für die beiden äquivalenten Mangan(II)-Zentren erwartete sechs-Linienmuster im ESR-Spektrum (Abb. 3.2.6.2.3.3).<sup>[254, 257]</sup> Deutlich zeigt dieses Spektrum auch die erwartete, etwa doppelt so große, Kopplungskonstante, im Vergleich mit dem Spektrum von **28** (s. Tabelle 3.2.6.2.3.1).

Die beiden Verbindungen **28** und **28<sup>+</sup>**, gemessen in gefrorener Lösung, ergeben hingegen nahezu identische Spektren. Zurückzuführen ist dies auf eine Valenzlokalisierung des einzelnen Elektrons in **28** bei tiefer Temperatur. Hier liegt ein ESR-aktiver Mangan(II)-Kern (d<sup>5</sup>) neben einem ESR-inaktiven Mangan(I)-Zentrum (d<sup>6</sup>) vor.<sup>[254, 257]</sup>

Um mögliche Störungen durch Spuren von Verunreinigungen auszuschließen (die ESR-Methode ist äußerst empfindlich), wurden die ESR-spektroskopischen Untersuchungen auch während elektrochemischer *in-situ*-Oxidation von **28<sup>-</sup>** zu **28** und **28<sup>+</sup>** durchgeführt, wobei die im präparativen Maßstab erhaltenen Ergebnisse eindeutig bestätigt werden.<sup>[283]</sup>



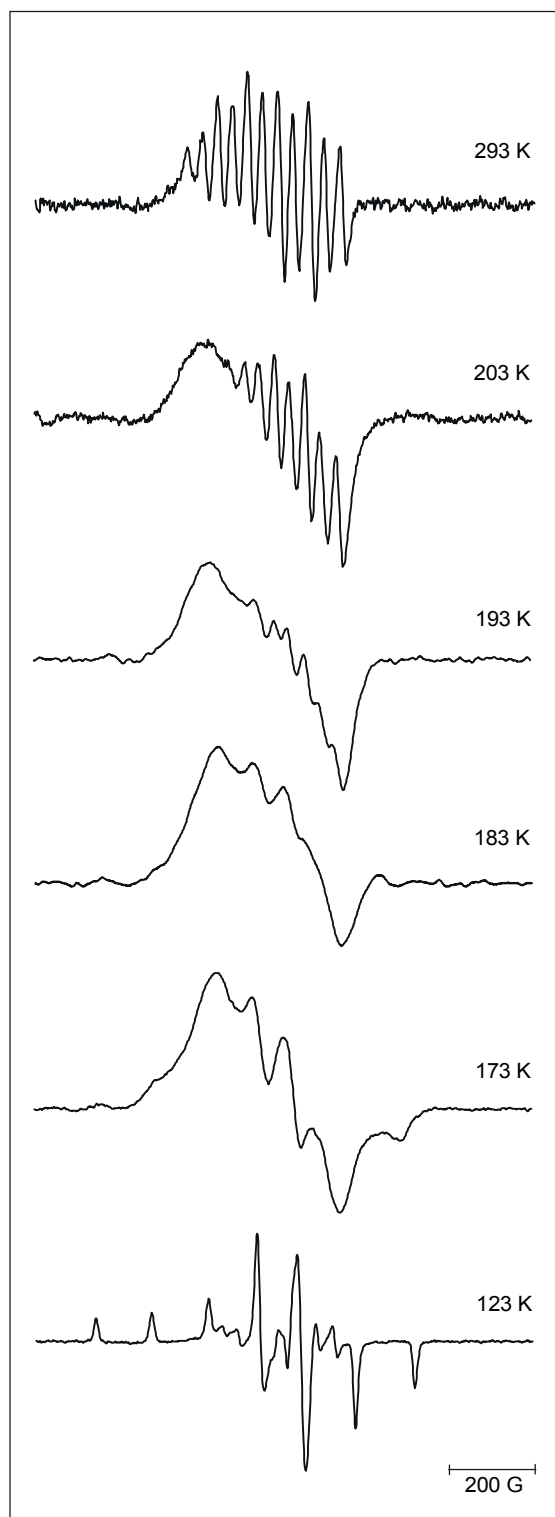
**Abb. 3.2.6.2.3.2:** ESR-Spektren von **28**, bei Raumtemperatur und in gefrorener Lösung.



**Abb. 3.2.6.2.3.3:** ESR-Spektren von **28<sup>+</sup>**, bei Raumtemperatur und in gefrorener Lösung.

**Tabelle 3.2.6.2.3.1:** ESR-spektroskopische Daten von **28** und **28<sup>+</sup>** (ermittelt durch Spektrensimulation mit dem Computerprogramm XSophe).<sup>[284]</sup>

	$g$	$A$ [mT]
<b>28</b> (293 K)	$g_{(\text{iso})} = 2.028$	$A_{(\text{iso})} = 2.83$
<b>28</b> (123 K)	$g_{(1)} = 2.028$	$A_{(1)} = 3.80$
	$g_{(2)} = 1.975$	$A_{(2)} = 3.36$
	$g_{(3)} = 2.055$	$A_{(3)} = 13.13$
<b>28<sup>+</sup></b> (293 K)	$g_{(\text{iso})} = 2.023$	$A_{(\text{iso})} = 5.82$
<b>28<sup>+</sup></b> (77 K)	$g_{(1)} = 2.007$	$A_{(1)} = 3.62$
	$g_{(2)} = 1.983$	$A_{(2)} = 2.91$
	$g_{(3)} = 2.032$	$A_{(3)} = 12.33$



**Abb. 3.2.6.2.3.4:** Temperaturabhängige ESR-Spektren von **28**.

Zur Bestimmung des Temperaturpunktes, an dem auf der ESR-Zeitskala gerade noch eine meßbare Delokalisierung des ungepaarten Elektrons erkennbar ist, wurden ESR-Spektren der Verbindung **28** im Temperaturbereich von 293 K bis 123 K in 2-Methylcyclopentan : 2-Methyltetrahydrofuran = 10:1 aufgenommen. Bei 293 K erhält man das 11-Linienmuster, welches eine vollständige Delokalisierung des ungepaarten Elektrons anzeigt. Dieses läßt sich - wenn auch in einem stark verbreiterten Spektrum - bis 193 K beobachten. Bei Temperaturen tiefer als 185 K zeigt sich das sechs-Linienmuster einer lokalisierten Mangan(II)spezies, deutlich erkennbar auch an der etwa verdoppelten Kopplungskonstante. In diesem Temperaturbereich ist das Lösungsmittelgemisch (2-Methylcyclopentan : 2-Methyltetrahydrofuran = 10:1) noch flüssig. In gefrorener Lösung erhält man das anisotrope Spektrum, welches typisch für Mangan(II)-Verbindungen ist. Diese Daten ermöglichen die Abschätzung der Aktivierungsenergie ( $E_{th}^\ddagger$ ) und der Geschwindigkeitskonstante ( $k_{th}$ ) für den thermischen Elektronentransfer mit Hilfe der Gleichung:

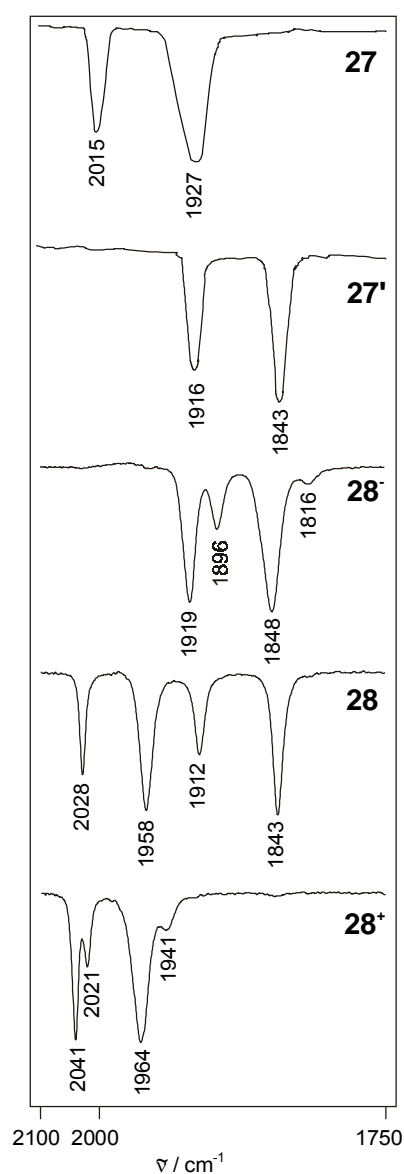
$$k_{th} = (kT/h) \exp(-E_{th}^\ddagger/RT)$$

**Gleichung 3.2.6.2.3.1**<sup>[285]</sup>

Die gewünschten Werte können ermittelt werden, wenn man die Annahmen von *R. R. Gagné* und Mitarbeitern<sup>[285]</sup> übernimmt, die ESR-Lebensdauer ( $5.5 \times 10^{-8}$  s) eines Zustandes an der Koaleszenztemperatur entspreche  $k_{th}$  ( $5.5 \times 10^8$  s<sup>-1</sup>) und der Elektronenübergang verlaufe

adiabatisch (Gleichung 2.1.1).<sup>[19,20]</sup> Für die gemischtvalente Verbindung **28** ergibt sich so, bei einer Koalszenztemperatur von  $\sim 185$  K,  $E_{\text{th}}^{\ddagger}$  zu etwa 14 kJ/mol und  $k_{\text{th}}$  bei 298 K zu  $2.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ .<sup>[286]</sup>

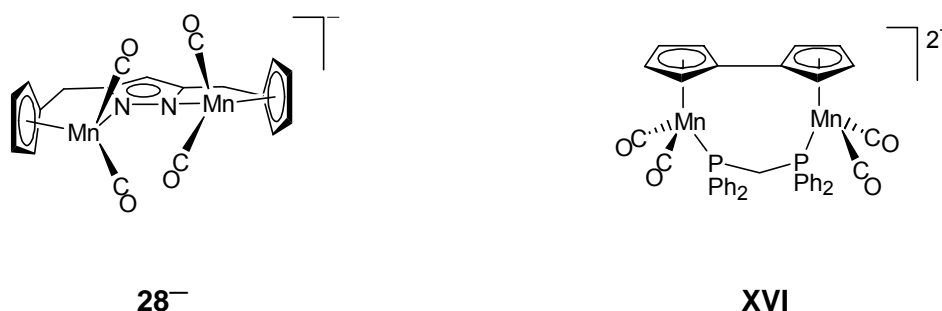
Die einzelnen Stufen bei der Umsetzung ausgehend vom Edukt **27**, d.h. Decarbonylierung zu **27'**, Darstellung von **28<sup>-</sup>** und Oxidation zur gemischtvalenten Verbindung **28** und zum Kation **28<sup>+</sup>**, kann man gut IR-spektroskopisch anhand der Verschiebungen der CO-Streckschwingungen verfolgen.



**Abb. 3.2.6.2.3.5:** IR-Spektren von **27**, vor und nach der Bestrahlung, sowie von **28<sup>-</sup>**, **28** und **28<sup>+</sup>** (von oben nach unten).

Das IR-Spektrum von **27** zeigt die zwei Banden der äquivalenten, lokal  $C_{3v}$ -symmetrischen,  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$ -Einheiten bei  $2015$  und  $1927 \text{ cm}^{-1}$ . Wie bereits bei der heterobimetallischen Verbindung **26** besprochen, wird die Lage der Banden nach der Bestrahlung zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Nach der Decarbonylierung findet man die beiden Banden der CO-Streckschwingungen bei  $1916$  und  $1843 \text{ cm}^{-1}$ , also im gleichen Bereich wie bereits für **26**. Es ist davon auszugehen, daß hier (**27'**) die  $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Fragmente noch nicht an den Heterozyklus koordiniert sind, denn bei Zugabe der Base Kalium-*tert*-butanolat zur Bildung von **28<sup>-</sup>**, erkennt man, daß das Spektrum nicht mehr nur zwei, sondern vier Banden ( $1919$ ,  $1896$ ,  $1848$  und  $1816 \text{ cm}^{-1}$ ) aufweist. Zu erklären ist dies wohl dadurch, daß die CO-Liganden der beiden  $\text{CpMn}(\text{CO})_2$ -Fragmente über der Raum hinweg miteinander gekoppelt sind und so nicht mehr als isolierte, lokal  $C_s$ -symmetrische, Fragmente behandelt werden können. Dies bestätigt sich in der Röntgenstruktur von **28K**, in der die vier Carbonylgruppen einer bimetallichen Einheit nicht unabhängig voneinander sind. Ihre ineinander verzahnte Anordnung bewirkt die Ausrichtung der Manganzentren über bzw. unter die Ebene des Heterozyklus (Abb. 3.2.6.2.3.6, links und auch Abb. 3.2.6.2.2.2). Es ist anzunehmen, daß das räumliche Wechselspiel der CO-Liganden auch eine Kopplung

der Schwingungsmoden zur Folge hat, deren unterschiedliche Intensitäten sich durch verschiedene Übergangsdipolmomente erklären lassen. Das gleiche Phänomen beobachtet man auch im IR-Spektrum der kationischen Verbindung **28<sup>+</sup>**, welches ebenfalls vier Banden (2041, 2021, 1964 und 1941  $\text{cm}^{-1}$ ) zeigt. Es kann ausgeschlossen werden, daß die schwachen zusätzlichen Banden von einer Verunreinigung herrühren, da das Spektrum der gemischtvalenten Verbindung **28** diese nicht zeigt. In der Literatur wird ein ähnlicher Fall, bei einem strukturell anderen Komplex, vorgestellt wobei man eine Kopplung der Schwingungen durch das Auftreten einer schwachen Metall-Metall-Bindung erklärt (**XVI** in *Abb. 3.2.6.2.3.6*, rechts).<sup>[287]</sup> Dies erscheint jedoch bei einem Metall-Metallabstand von mehr als 4 Å eher unwahrscheinlich.

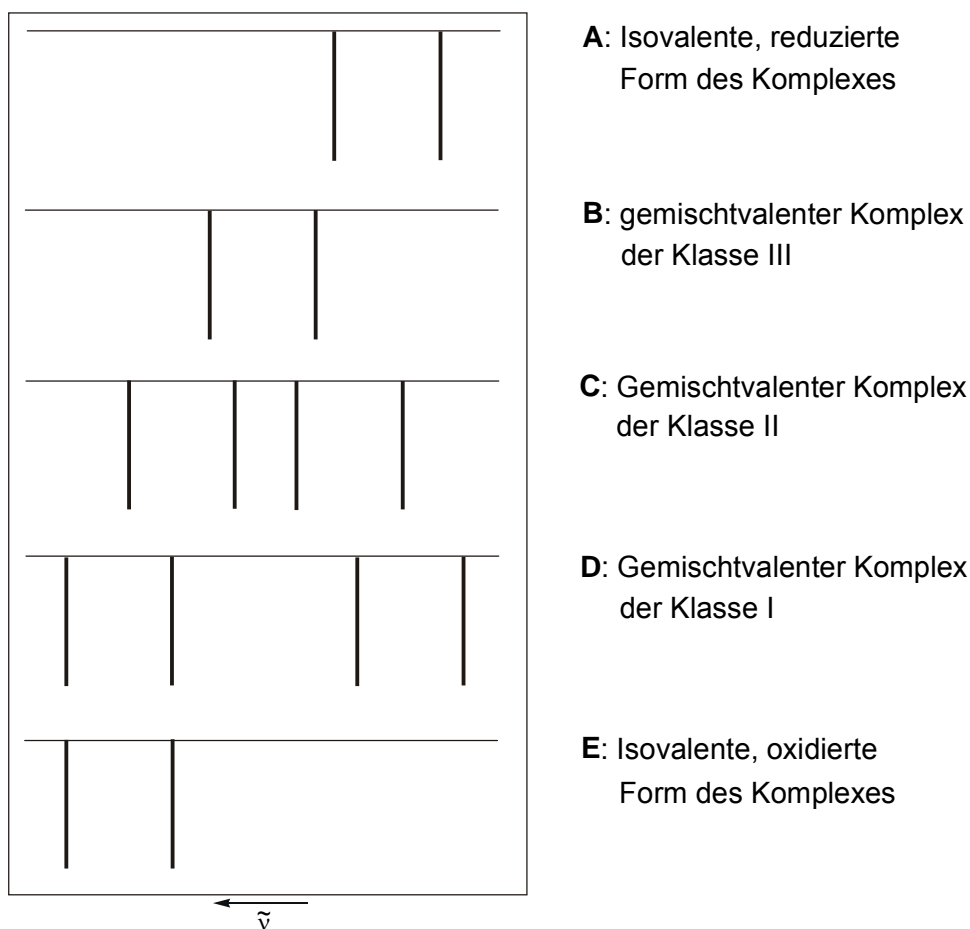


**Abb. 3.2.6.2.3.6:** Orientierung der CO-Liganden in **28<sup>-</sup>** (links) und im Komplex **XVI** (rechts).

Das IR-Spektrum der gemischtvalenten  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{I}}$ -Verbindung **28** zeigt, verglichen mit der  $\text{Mn}^{\text{I}}\text{Mn}^{\text{I}}$ -Spezies **28<sup>-</sup>** und dem kationischen  $\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{II}}$ -Komplex **28<sup>+</sup>**, bei vergleichbaren Wellenzahlen deutlich die Schwingungsbanden die sowohl einem Mangan(I) als auch einem Mangan(II)komplex zuzuordnen sind. Das heißt, daß innerhalb der IR-Zeitskala ( $10^{-11}$  -  $10^{-13}$  s) keine Delokalisierung des ungepaarten Elektrons erkennbar ist. Auf Grundlage der Ergebnisse der ESR-Experimente, die eine deutliche Kopplung der beiden Metallzentren zeigen und der CV-Messung, aus der sich eine große Komproportionierungskonstante, also eine gute Stabilisierung der gemischtvalenten Spezies berechnet, sollten die IR-Banden der gemischtvalenten Verbindung eine Kopplung der beiden Metallzentren zeigen, also deutlich zu Wellenzahlen zwischen denen der Banden der vollständig oxidierten (**E**, in *Abb. 3.2.6.2.3.7*) und reduzierten Spezies (**A**, in *Abb. 3.2.6.2.3.7*) verschoben sein (**B** oder **C**, in *Abb. 3.2.6.2.3.7*).<sup>[287, 288, 289, 290]</sup> Hingegen sind die beiden IR-Banden von **28** bei 2028 und 1958  $\text{cm}^{-1}$ , die dem Mangan(II)zentrum zugeordnet werden, nur unwesentlich zu niedrigeren Wellenzahlen, verglichen mit den Banden von **28<sup>+</sup>**, verschoben. Die beiden Banden von **28** bei 1921 und 1843  $\text{cm}^{-1}$ , die dem Mangan(I)zentrum zugeordnet werden, sind sogar - entgegen aller Erwartungen - im Vergleich zur Lage der Banden der reduzierten Verbindung **28<sup>-</sup>** nicht zu höheren Wellenzahlen, sondern ebenfalls zu tieferen verschoben.



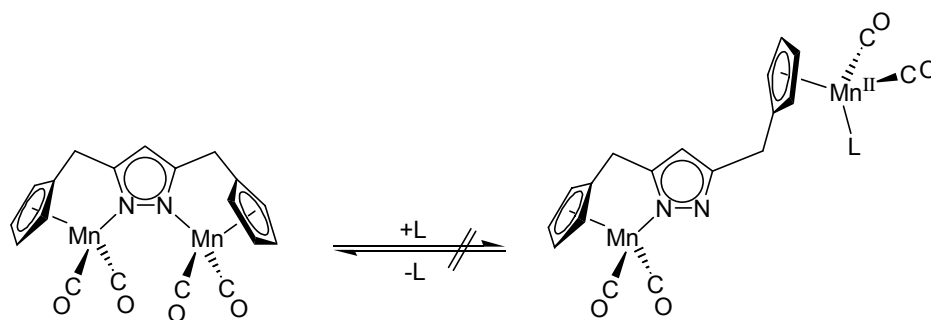
Demnach sollte das Mangan(I)zentrum in der gemischtvalenten Verbindung **28** sogar elektronenreicher sein als die Mangan(I)ionen in der reduzierten Spezies  $28^-$ . Allerdings ist eine genaue Interpretation aufgrund des gekoppelten Schwingungssystems in  $28^-$  und  $28^+$  schwierig. Auf Grundlage der IR-Daten kann man keine elektronische Kopplung der beiden Metallzentren postulieren, die IR-Spektren zeigen das Bild zweier getrennter Mangan(I)- und Mangan(II)einheiten und stehen somit im Widerspruch zu den Resultaten der ESR- und CV-Messungen.



**Abb. 3.2.6.2.3.7:** Schematische Darstellung der, in den IR-Spektren von  $28^-$  (A), **28** (B bzw. C bzw. D) und  $28^+$  (E), erwarteten Bandenmuster der CO-Streckschwingungen in Abhängigkeit der Oxidationsstufe der Metallzentren und des Delokalisierungsgrades in der gemischtvalenten Spezies **28** (Klasse I, II oder III nach Robin und Day).

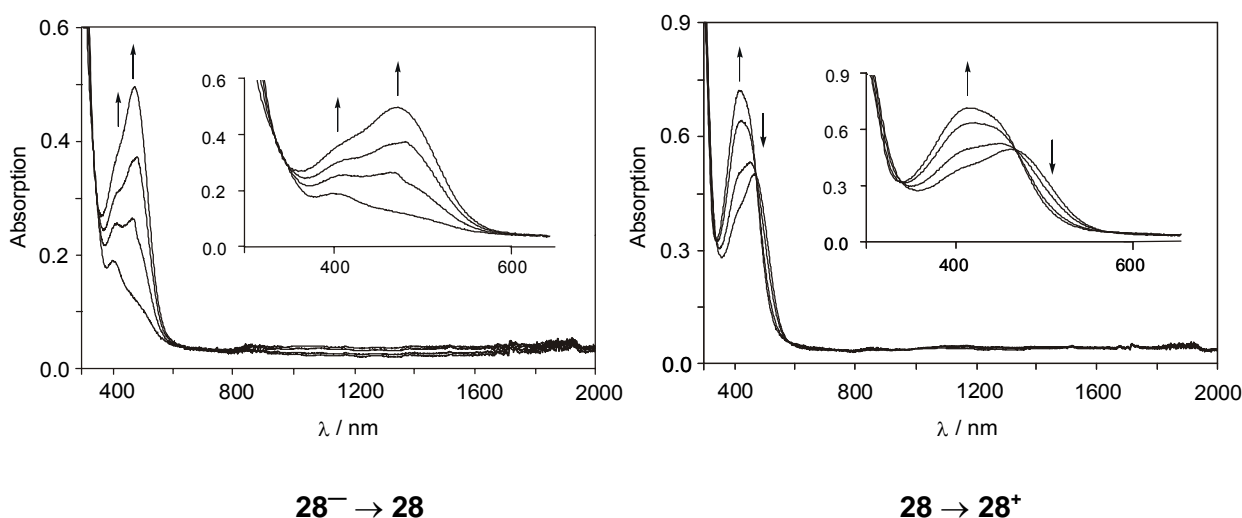
Um mögliche Fehlerquellen bei der präparativen Darstellung der untersuchten Oxidationsprodukte von  $28^-$  auszuschließen, wurden die Oxidationsvorgänge der Verbindungen in einer OTTLE-Zelle IR-spektroskopisch verfolgt.





**Schema 3.2.6.2.3.1:** Mögliche Ligandsubstitution in **28**.

Neben IR-Spektren wurden auch UV/Vis/NIR-Spektren während der *in-situ*-Oxidation von **28<sup>-</sup>** in einer OTTLE-Zelle aufgenommen. Man erkennt bei der Oxidation der rotgefärbten Ausgangsverbindung **28<sup>-</sup>** eine deutliche Zunahme der Absorption bei 468 und 400 nm und eine langwellige Verschiebung bei der Bildung der gemischtvalenten Spezies **28**. Die weitere Oxidation zu **28<sup>+</sup>** führt zum Verschwinden der Bande bei 468 nm. Es verbleibt lediglich einzig eine Bande im Bereich von 400 nm, wie bereits im heterobimetallischen System **26<sup>+</sup>** für den LMCT-Übergang beobachtet. Die Bande bei 468 nm, der gemischtvalenten Verbindung **28**, ist einem  $\pi(\text{Pyrazolat}) \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$  LMCT-Übergang zuzuordnen. Dieser wird durch das koordinierte Mangan(I)zentrum erleichtert und daher bei längeren Wellenlängen als bei **26<sup>+</sup>** und **28<sup>+</sup>** beobachtet.<sup>[249]</sup> Der zugehörige MLCT-Übergang vom Mangan(I)zentrum auf das Pyrazolat ist der Bande bei 400 nm zuzuordnen.<sup>[249, 250]</sup> Bei weiterer Oxidation von **28** zu **28<sup>+</sup>** verschiebt sich die Bande bei 468 nm, unter Zunahme der Intensität, in den Bereich höherer Energie, zu 400 nm. Der LMCT-Übergang zeigt im isovalenten, oxidierten Komplex **28<sup>+</sup>** also die gleiche Bandenlage wie der entsprechende Übergang im Mangan(II)-Komplex **26<sup>+</sup>**.



**Abb. 3.2.6.2.3.9:** UV/Vis/NIR-Spektren während der *in situ* Oxidation von **28<sup>-</sup>** in Dichlorethan, zu **28** (links) und zu **28<sup>+</sup>** (rechts).

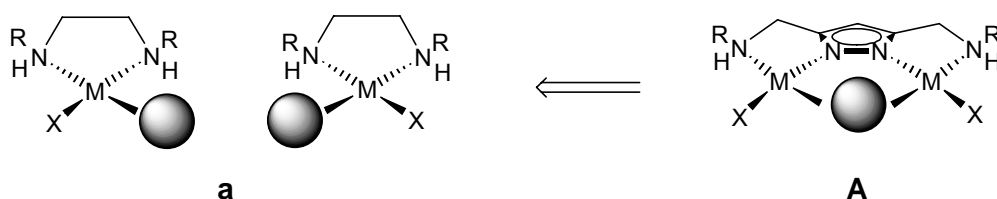
Auffallend in den UV/Vis/NIR-Spektren ist das gänzliche Fehlen einer IVCT-Bande, wie diese für einen Klasse II Komplex im NIR-Bereich zu erwarten wäre. Im Meßbereich bis  $\lambda = 3000$  nm konnte jedoch keine weitere Bande ausgemacht werden. Eventuell ist die erwartete Bande so schwach, daß sie im Spektrum nicht zu erkennen ist. In der Literatur wird gelegentlich von der Schwierigkeit berichtet, die IVCT-Bande klar zu erkennen.<sup>[291, 292]</sup>

Verbindung **28** ist einer der seltenen, neutralen gemischtvalenten  $d^5/d^6$ -Komplexe, bei dem man der Elektronentransfer ohne den eventuell störenden Einfluß von Gegenionen oder Solvatationseffekten polarer Lösungsmittel untersuchen kann. Allerdings zeigen die hier nochmals zusammengefaßten, mit Hilfe unterschiedlicher Untersuchungsmethoden erhaltenen, Befunde noch kein konsistentes Bild hinsichtlich der elektronischen Struktur von **28**: Innerhalb der relativ langen Zeitskala der ESR-Spektroskopie ( $\sim 10^{-8}$  s) erhält man bei Raumtemperatur das Bild einer Verbindung mit vollständig delokalisiertem ungepaarten Elektron. Bereits beim Abkühlen zeigt sich ab 185 K eine Valenzlokalisierung des einzelnen Elektrons. Hieraus läßt sich die Energiebarriere  $E_{th}^\ddagger$  des thermischen Übergangs zu etwa 14 kJ/mol und die Geschwindigkeitskonstante  $k_{th}$  bei 298 K zu  $2.2 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$  abschätzen. Aus den cyclovoltametrischen Messungen der Ausgangsverbindung **28**<sup>-</sup> ergibt sich die relativ große Komproportionierungskonstante  $K_{comp} = 3.8 \times 10^8$ , die eine deutliche Stabilisierung des gemischtvalenten Komplexes gegenüber Disproportionierung anzeigt. Im Gegensatz hierzu zeigen die Schwingungsspektren von **28** eine deutliche Valenzlokalisierung und stehen im Widerspruch zu den Ergebnissen der cyclovoltametrischen und ESR-spektroskopischen Untersuchungen. Im IR-Spektrum von **28** findet man Banden im Bereich der Wellenzahlen, die dem der Carbonylgruppen in der Dimangan(I)verbindung **28**<sup>-</sup> als auch in der Dimangan(II)verbindung **28**<sup>+</sup> entsprechen. Aufgrund dieser Meßergebnisse ist **28** am ehesten als gemischtvalenter Komplex der Klasse II einzustufen. Eine für diese Verbindungen charakteristische IVCT-Bande konnte in den UV/Vis/NIR-Spektren jedoch nicht gefunden werden. Weitergehende Einblicke sollen durch theoretische Berechnungen der elektronischen Struktur von **28** erhalten werden, die derzeit durchgeführt werden.<sup>[293]</sup>

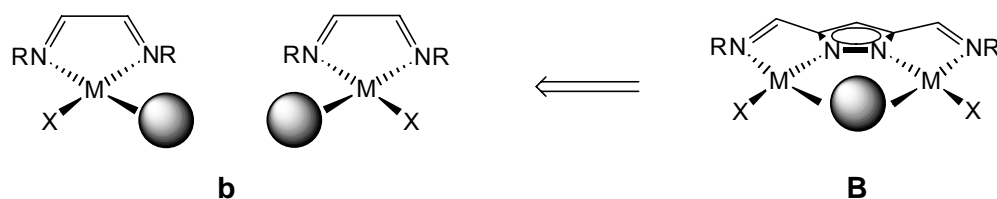
## 4 Zusammenfassung

### 4.1 Zielsetzung und Hintergrund

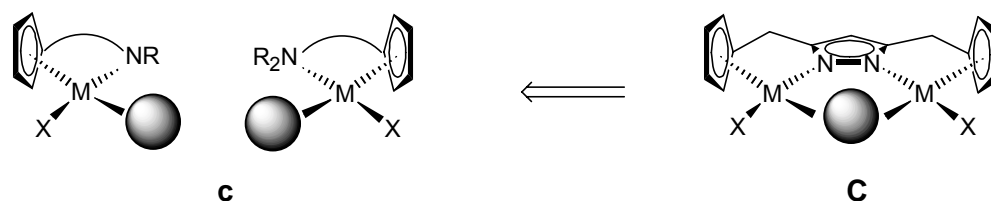
Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Entwicklung neuer bimettallischer Komplexsysteme, in denen ein Pyrazolat als präorganisierende Brückenfunktion wirkt. Die in dieser Arbeit synthetisierten Bimetallsysteme orientieren sich an analogen einkernigen Koordinationsverbindungen. Als Vorbilder dienen einkernige  $\alpha$ -Diaminkomplexe (**a**),  $\alpha$ -Diiminkomplexe (**b**) und N-donorfunktionalisierte Cp-Halbsandwichkomplexe, sog. Komplexe mit eingeschränkter Geometrie („constrained geometry“) (**c**). Diese Komplexe sind nicht nur aufgrund ihrer umfangreichen Koordinationschemie hochinteressante Verbindungen, von vielen der einkernigen Systeme ist eine reichhaltige, metallorganische Chemie bekannt, insbesondere in Bezug auf ihren - zum Teil industriellen - Einsatz als Präkatalysatoren in der Olefinpolymerisation<sup>[65 - 88]</sup> Die bimettallischen Varianten **A**, **B** und **C** der einkernigen Systeme **a**, **b** bzw. **c** wurden durch die formale Kopplung zweier Untereinheiten mittels einer Pyrazolateinheit erhalten (Abb. 4.1.1 - 4.1.3).



**Abb. 4.1.1:** Pyrazolat-basierte, bimettallische Variante **A** von  $\alpha$ -Diaminkomplexen **a**.



**Abb. 4.1.2:** Pyrazolat-basierte, bimettallische Variante **B** von  $\alpha$ -Diiminkomplexen **b**.



**Abb. 4.1.3:** Pyrazolat-basierte, bimettallische Variante **C** von „constrained geometry“ Halbsandwichkomplexen **c**.

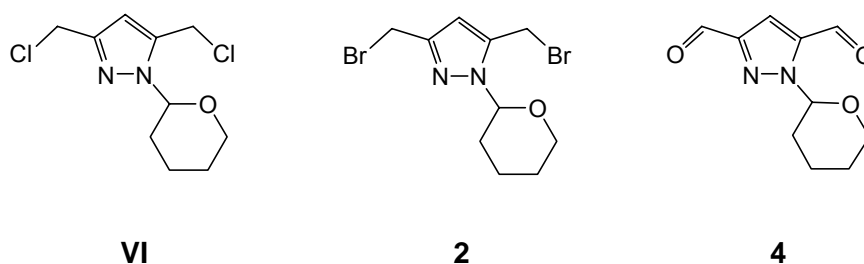
Die zweikernigen Systeme **A**, **B** und **C** in *Abb. 4.1.1 – 4.1.3* weisen eine bimetallische Tasche auf, die eine Koordination kleiner Substratmoleküle an den beiden Metallzentren ermöglichen kann. Eine besondere Folgechemie könnte somit durch ein kooperatives Zusammenwirken der beiden Metallzentren vermittelt werden.

In dieser Arbeit werden die Synthesen und das Koordinationsverhalten der in *Abb. 4.1.1 – 4.1.3* skizzierten Ligandsysteme sowie die strukturellen und physikalisch-chemischen Eigenschaften der resultierenden Bimetallkomplexe besprochen. Bimetallische Komplexe mit chelatfixierten Metallionen eignen sich zur Untersuchung von ligandvermittelten Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Metallzentren. Solche ligandvermittelte „Kommunikation“ konnte im Rahmen dieser Arbeit am Beispiel einer gemischtvalenten Dimangan(I,II)verbindung genauer untersucht werden.

Die Strukturen aller im Folgenden gezeigten Komplexe konnten durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden.

## 4.2 Darstellung der Ausgangsverbindungen

In Kapitel 3.1 wird die Darstellung funktioneller Pyrazolverbindungen beschrieben, die als Grundbausteine für die Ligandsynthese dienen. Als geeignete Ausgangsverbindung erwies sich zum einen das 3,5-Bis(chlormethyl)-1-(tetrahydropyran-2-yl)-1H-pyrazol **VI**<sup>[98, 100]</sup>. Es gelang in dieser Arbeit auch einen Weg zur Darstellung der analogen, reaktiveren Dibromverbindung **2** auszuarbeiten. Als weiterer Baustein wurde der 1-(Tetrahydropyran-2-yl)-1H-pyrazol-3,5-dicarbaldehyd **4** zugänglich gemacht, zu dessen Darstellung in dieser Arbeit zwei Syntheserouten ausgearbeitet wurden.<sup>[110]</sup>

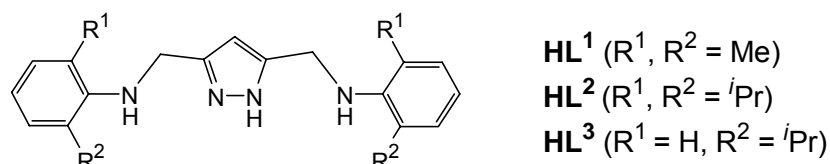


**Abb. 4.2.1:** 3,5-difunktionalisierte Pyrazolderivate als Bausteine für die Ligandsynthese.

Die zum Schutz der NH-Funktion verwendete THP-Gruppe verhindert eine intermolekulare Reaktion mit dem reaktiven Pyrazol-Seitenarmsubstituenten und damit die unerwünschte Polymerisierung der Ausgangsverbindungen während der nachfolgenden Umsetzung. Weiter bewirkt die THP-Gruppe eine Erhöhung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln, was vor allem im Falle des Aldehyds **4** sehr wichtig ist.

### 4.3 Darstellung der Amin-Chelatsysteme A und deren Koordinationschemie

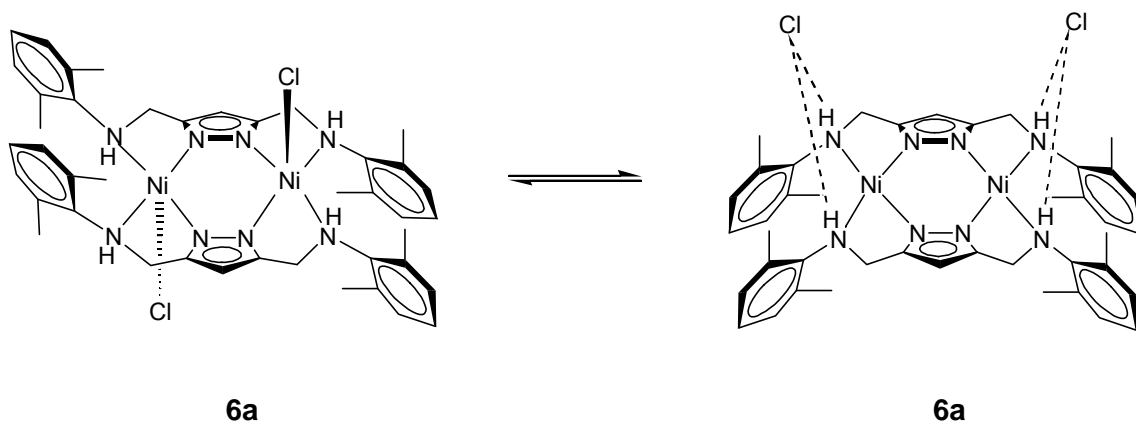
Ausgehend von **VI** gelang es, das Ligandsystem für Komplexe des Typs **A**, des einfachsten der angestrebten Ligandsysteme, darzustellen. Diese Synthese wird in *Kapitel 3.2.1* beschrieben. Die Liganden **HL<sup>1</sup>**, **HL<sup>2</sup>** und **HL<sup>3</sup>** mit sterisch unterschiedlich anspruchsvollen Arylsubstituenten konnten auf diese Weise synthetisiert werden.<sup>[110]</sup>



**Abb. 4.3.1:** Ligandsysteme **HL<sup>1</sup>**, **HL<sup>2</sup>** und **HL<sup>3</sup>**.

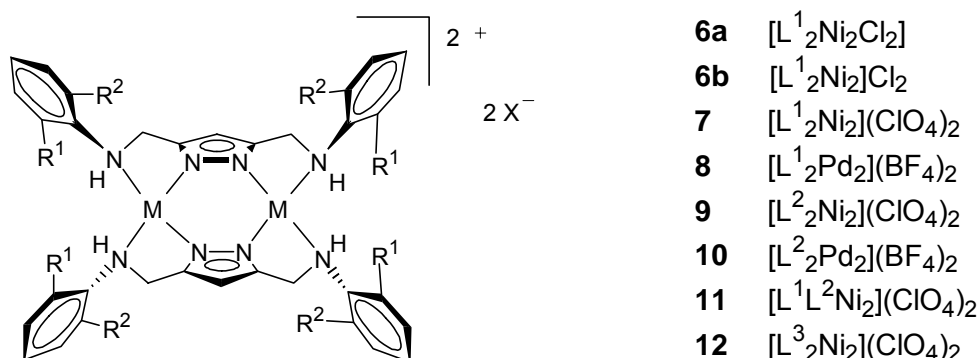
Die Umsetzung der Liganden mit verschiedenen Metallsalzen wird in *Kapitel 3.2.2* beschrieben. *Abb. 4.3.2* zeigt die isolierten Komplexe des Typs L<sub>2</sub>M<sub>2</sub>, bei denen zwei Pyrazolatliganden die beiden Metallzentren überbrücken. Auch die sterisch sehr anspruchsvollen Arylsubstituenten an den Aminstickstoffatomen von **HL<sup>2</sup>** ließen eine derartige Dimerisierung noch zu.

Der Nickelkomplex **6a** des Liganden **HL<sup>1</sup>** zeigt, daß an das Bimetallsystem die Koordination weiterer Chlorid-Coliganden möglich ist. Auch in Gegenwart eines doppelten Äquivalents des eingesetzten Nickel(II)chlorids bricht die dimere Struktur jedoch nicht auf. In Lösung wird ein Gleichgewicht zwischen zwei Koordinationsisomeren gefunden, wobei in **[L<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]** (**6a**) die Nickelzentren quadratisch-pyramidal und in **[L<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>** (**6b**) quadratisch-planar koordiniert sind. Eine sechsfache Koordination in Lösung ließ sich nach UV/Vis-spektroskopischen Untersuchungen ausschließen. Die Konstitution beider Isomere konnte röntgenstrukturanalytisch bestätigt werden.



**Schema 4.3.1:** Die koordinationsisomeren Nickelkomplexe **6a** und **6b**.

Bei der Verwendung von Metallsalzen mit schwach koordinierenden Gegenionen wie Tetrafluorborat oder Perchlorat konnten gezielt Komplexe mit quadratisch-planar koordinierten Metallzentren dargestellt werden. Allen Komplexen der Ligandsysteme **HL**<sup>1</sup> und **HL**<sup>2</sup>, den Verbindungen und **6** – **11** (Abb. 4.3.2), ist gemein, daß einzelne H-Atome der Methyl- bzw. *iso*-Propylsubstituenten der Arylsysteme ober- und unterhalb der Koordinationsebenen in die Nähe der Metallionen gepreßt werden.



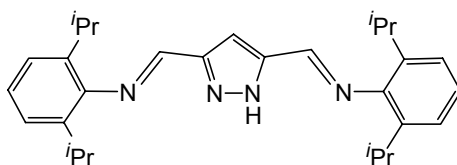
**Abb. 4.3.2:** Nickel(II) und Palladium(II)komplexe der Ligandsysteme **HL**<sup>1</sup>, **HL**<sup>2</sup> und **HL**<sup>3</sup>.

In den <sup>1</sup>H NMR-Spektren der diamagnetischen Verbindungen **7**, **9**, **10** und **11** zeigt sich die Wechselwirkung dieser H-Atome mit den Metallzentren in einer starken Tieffeldverschiebung der Protonenresonanzen. Diese Entschirmung läßt sich - wie in *Kapitel 3.2.2.6* näher ausgeführt ist - jedoch nicht einer attraktiven, elektronischen Wechselwirkung im Sinne einer Wasserstoffbrücke zuschreiben, sondern ist lediglich das Resultat eines sterischen Zwanges, der innerhalb der sterisch überladenen Komplexe die betroffenen H-Atome in die räumliche Nähe der Metallionen zwingt. In den NMR-Spektren läßt sich auch erkennen, daß die Rotation der Arylsubstituenten dieser Komplexe gehindert ist. Im Gegensatz hierzu zeigt Verbindung **12**, welche aus dem sterisch am wenigsten gehinderten Ligandsystem **HL**<sup>3</sup> aufgebaut ist, ein dynamisches Verhalten.

#### 4.4 Darstellung der Imin-Chelatsysteme B und deren Koordinationschemie

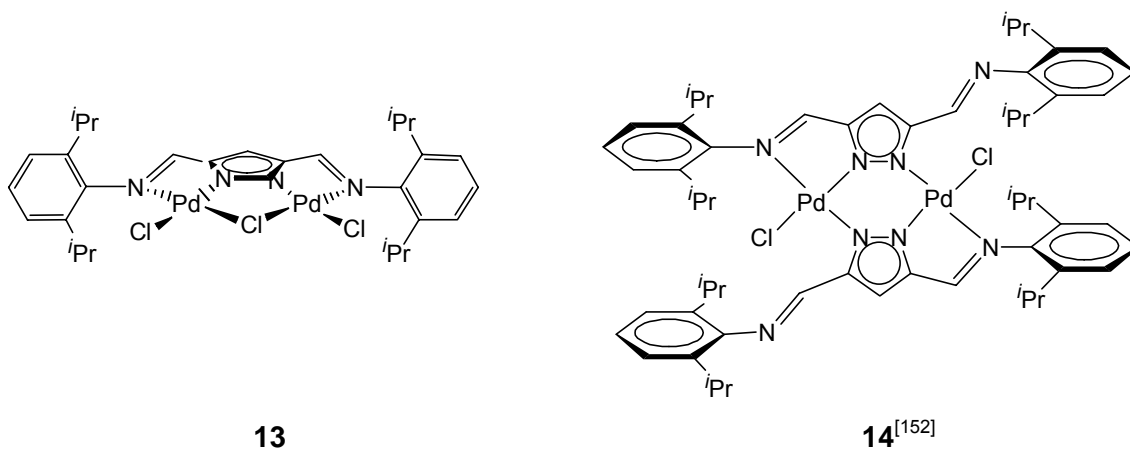
Um einen Zugang zu Komplexen des Typs LM<sub>2</sub> zu erhalten, die als bimetallische Variante einkerniger α-Diiminkomplexe **b** angesehen werden können, wird in *Kapitel 3.2.3* die Synthese des Diimin-Ligandsystems **HL**<sup>4</sup> durch eine Kondensationsreaktion des Dialdehyds **4** mit 2,6-Diisopropylanilin beschrieben. **HL**<sup>4</sup> sollte aufgrund seiner - verglichen mit den Ligandsystemen **HL**<sup>1</sup>, **HL**<sup>2</sup> und **HL**<sup>3</sup> - starren Geometrievorgabe die gezielte Darstellung von LM<sub>2</sub> Komplexen ermöglichen.<sup>[110]</sup>





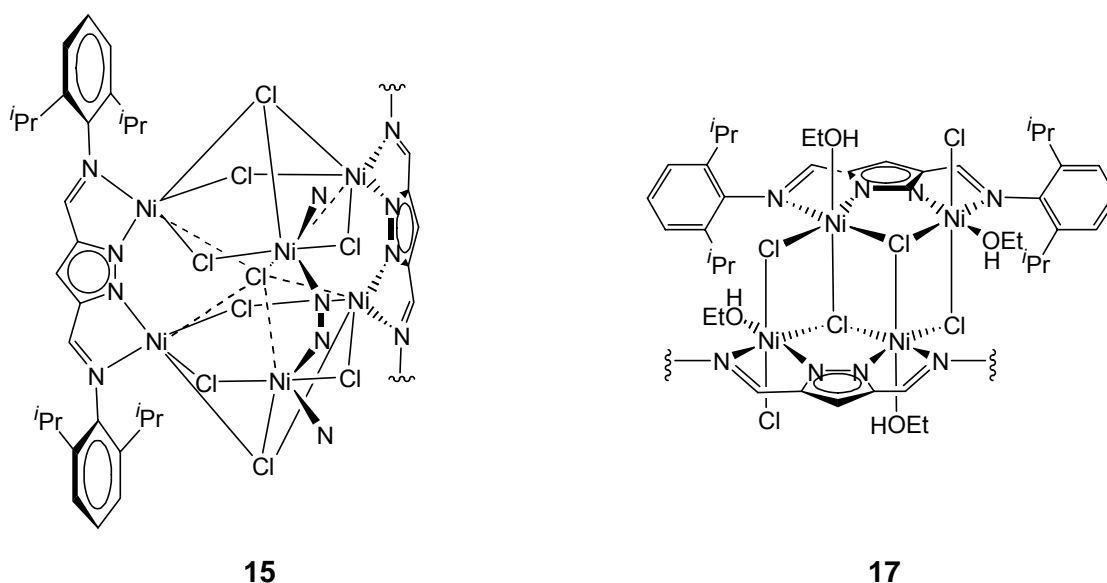
**Abb. 4.4.1:** Das Diimin-Ligandsystem  $HL^4$ .

Von den in *Kapitel 3.2.4* vorgestellten Komplexen des Diimin-Ligandsystems  $HL^4$  zeigt der Palladiumchlorokomplex  $[L^4Pd_2Cl_3]$  (**13**) dieses  $LM_2$  Koordinationsschema (*Abb. 4.4.2*). Ein  $\mu_2$ -verbrückendes Chloridion ist hier von den beiden Metallzentren in der bimetallichen Tasche in die „Zange genommen“. Bei Umsetzungen mit einer anderen Stöchiometrie, nämlich einem doppelten Überschuß des Liganden, konnte der Komplex  $[L^4_2Pd_2Cl_2]$  (**14**)<sup>[152]</sup> vom  $L_2M_2$  Typ isoliert werden, der sich jedoch strukturell stark von den Komplexen der Aminchelatsysteme  $HL^1$ ,  $HL^2$  und  $HL^3$  unterscheidet. Verbindung **14** kann als Zwischenprodukt bei der Komplexbildung des Palladium(II)chlorids durch das Diimin-Ligandsystem  $HL^4$  und der Bildung von **13** angesehen werden, denn aus Komplex **14** kann durch Zugabe eines zweiten Äquivalents Palladium(II)chlorid ebenfalls die Koordinationsverbindung **13** erhalten werden.



**Abb. 4.4.2:** Palladiumkomplexe von  $HL^4$ .

Bei der Synthese des analogen Nickelkomplexes „ $[L^4Ni_2Cl_3]$ “ zeigte sich, daß mit  $[L^4Ni_2Cl_3]_3$  (**15**) eine einzigartige hexanukleare Einheit gebildet wird, die ein interstitielles  $\mu_6$ -verbrückendes Chlorid enthält, welches an alle sechs Nickelzentren gebunden ist. In Gegenwart koordinierender Lösungsmittel, wie beispielsweise Ethanol, wird die hexanukleare Struktur von **15** aufgebrochen, und man erhält die vierkernige Verbindung  $[L^4Ni_2Cl_3(EtOH)_2]_2$  (**17**) mit treppenartig aufgebauter Struktur.<sup>[153]</sup> Analoge hexa- und tetranukleare Verbindungen der Bromderivate (**16**, **18a** und **18b**) konnten ebenfalls dargestellt und strukturell charakterisiert werden.

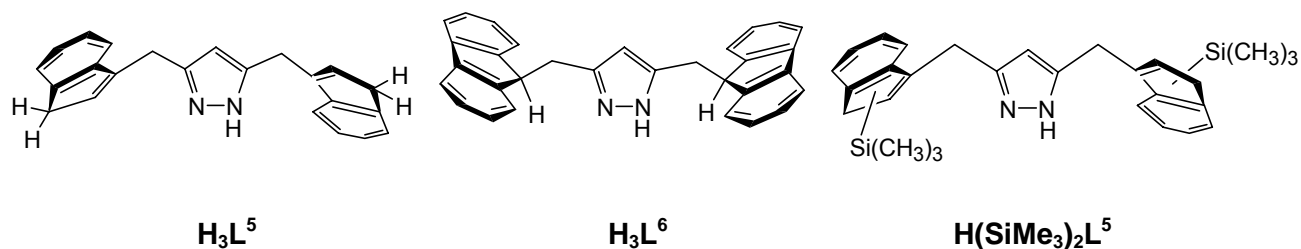


**Abb. 4.4.3:** Nickelkomplexe von  $HL^4$ .

Die Komplexsysteme **13** und **15** wurden auf ihre mögliche Verwendung als potentielle Präkatalysatoren in der Olefinpolymerisation getestet. Die Arbeiten hierzu sind noch nicht abgeschlossen. Es zeigte sich jedoch, daß Ethylen in Gegenwart von MAO von **13** nur in geringem Maße und von **15** zu einem noch nicht genauer definierten Harz polymerisiert wird.<sup>[165]</sup>

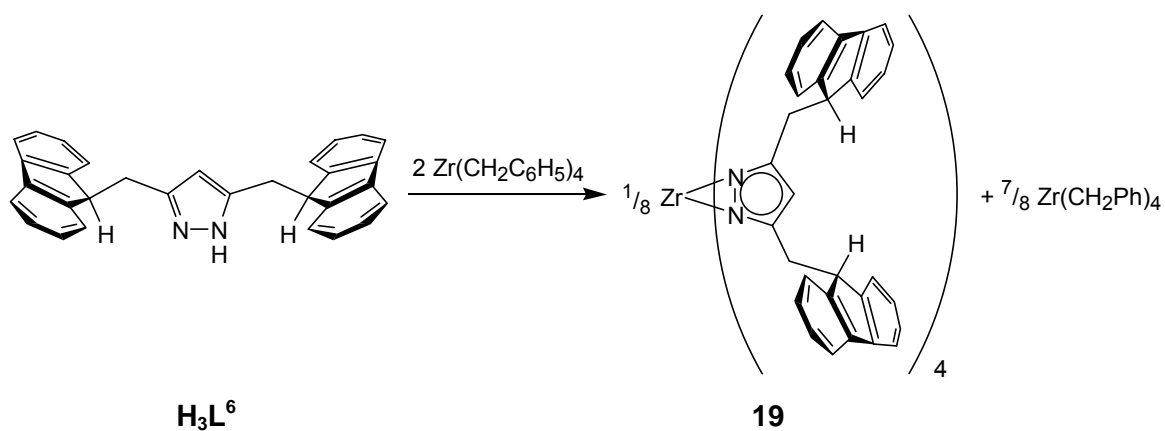
#### 4.5. Pyrazolatverbrückte Halbsandwichkomplexe des Typs C

Kapitel 3.2.5 und 3.2.6 beschäftigen sich mit der Darstellung Cyclopentadienyl-funktionalisierter Pyrazolderivate. Erfolgversprechend erschien hier zuerst die Konzentration auf die potentiellen Ligandsysteme mit den benzoannelierten Cp-Derivaten Inden und Fluoren  $H_3L^5$  und  $H_3L^6$ , die bereits in vorangegangenen Arbeiten synthetisiert werden konnten,<sup>[98, 100]</sup> und auf das neue Ligandsystem  $H(SiMe_3)_2L^5$ .



**Abb. 4.5.1:** Potentielle Ligandsysteme zur Darstellung pyrazolatverbrückter Halbsandwichkomplexe.

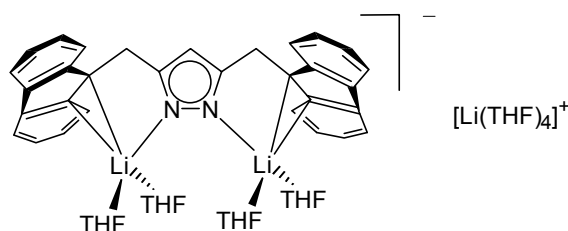
Kapitel 3.2.5 beschreibt zahlreiche Versuche zur Synthese von Komplexen aus den beiden Ligandsystemen  $\mathbf{H_3L^5}$  und  $\mathbf{H_3L^6}$ . Die Umsetzung von  $\mathbf{H_3L^5}$  und  $\mathbf{H_3L^6}$  mit reaktiven Metallverbindungen wie  $[\text{Ti}(\text{NMe}_2)_4]$ ,  $[\text{Zr}(\text{NMe}_2)_4]$  und  $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  lieferte jedoch nicht die gewünschten Bimetallverbindungen. Bei der Umsetzung von  $\mathbf{H_3L^6}$  mit  $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$  in Benzol konnte die Tetrakis( $\eta^2$ -pyrazolato)zirkoniumverbindung **19** isoliert werden. Hierbei handelt es sich um die erste strukturell charakterisierte homoleptische Zirkoniumverbindung dieses Typs. Die bevorzugte Bildung solcher  $\eta^2$ -Pyrazolato-Spezies steht jedoch der Bildung des hier erwünschten Zweikernkomplexes entgegen.



**Schema 4.5.1:** Darstellung der Tetrakis( $\eta^2$ -pyrazolato)zirkoniumverbindung **19**.

Nachdem auch die Versuche zur direkten Komplexdarstellung ausgehend vom silylsubstituierten Ligandsystem  $\mathbf{H(SiMe_3)_2L^5}$  keine isolierbaren Produkte ergaben, wurden die äußerst reaktiven Lithiumsalze  $\mathbf{Li_3L^5}$  und  $\mathbf{Li_3L^6}$  hergestellt, die als Ausgangsstoffe zur Komplexsynthese in Ummetallierungsreaktionen dienen sollten. Nach sorgfältiger Optimierung der Reaktionsbedingungen gelang es, die Verbindungen  $\mathbf{H_3L^5}$  und  $\mathbf{H_3L^6}$ , die jeweils drei acide Protonen aufweisen, mit *n*-Butyllithium vollständig zu deprotonieren. Das Vorliegen der gebildeten Lithiumsalze  $\mathbf{Li_3L^5}$  und  $\mathbf{Li_3L^6}$ , d.h. die vollständige Deprotonierung

der potentiellen Ligandsysteme, konnte  $^1\text{H}$  NMR-spektroskopisch bestätigt werden. Von  $\text{Li}_3\text{L}^6$  konnten aus Tetrahydrofuran Kristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Hier zeigte sich das Vorliegen der Verbindung im Festkörper als solvensgetrenntes Ionenpaar  $[\text{L}^6\text{Li}_2(\text{THF})_4][\text{Li}(\text{THF})_4]$  (**22**). Untersuchungen von  $\text{Li}_3\text{L}^5$  und  $\text{Li}_3\text{L}^6$  mittels  $^7\text{Li}$  NMR-Spektroskopie in Tetrahydrofuran ergaben, daß im Gegensatz zur Festkörperstruktur in Lösung ein dynamisches Kontaktionenpaar vorliegt.<sup>[98]</sup>

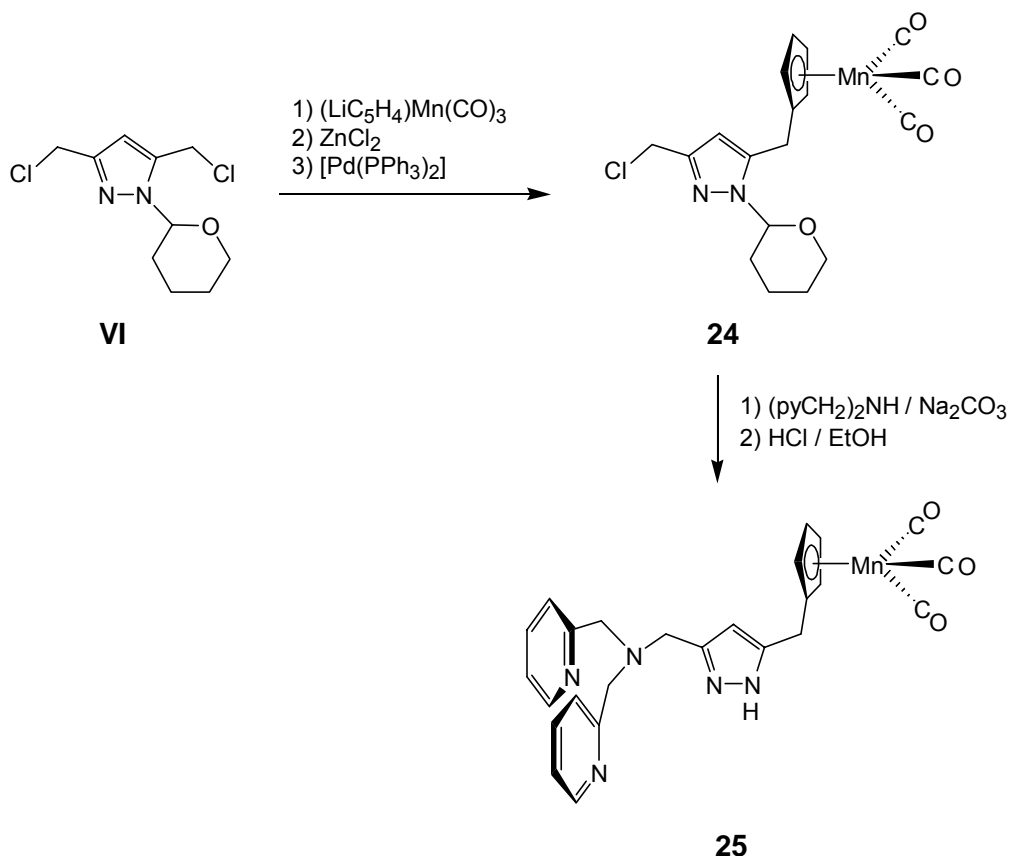


**Abb. 4.5.2:** Struktur von  $[\text{L}^6\text{Li}_2(\text{THF})_4][\text{Li}(\text{THF})_4]$  (**22**).

Zahlreiche Umsetzungen wurden mit den isolierten Lithiumsalzen  $\text{Li}_3\text{L}^5$  und  $\text{Li}_3\text{L}^6$  als Edukte in der Salzmetathese zur Darstellung von Komplexen früher und später Übergangsmetalle durchgeführt. Es gelang jedoch in keinem Fall einen entsprechenden Übergangsmetallkomplex zu isolieren. Problematisch an diesen Reaktionen ist neben der schlechten Löslichkeit der Lithiumsalze deren gleichzeitige hohe Reaktivität. In den meisten gängigen inerten Lösungsmitteln sind sie unlöslich, in Tetrahydrofuran hingegen kann bei der Zugabe eines lewisacidischen Metallsalzes NMR-spektroskopisch die schnelle Reprotonierung der Indenyl- bzw. Fluorenyleinheiten beobachtet werden.

#### 4.6 Kombinierte Ligand-Komplexsynthese zur Darstellung pyrazolatverbrückter Halbsandwichkomplexe des Typs C

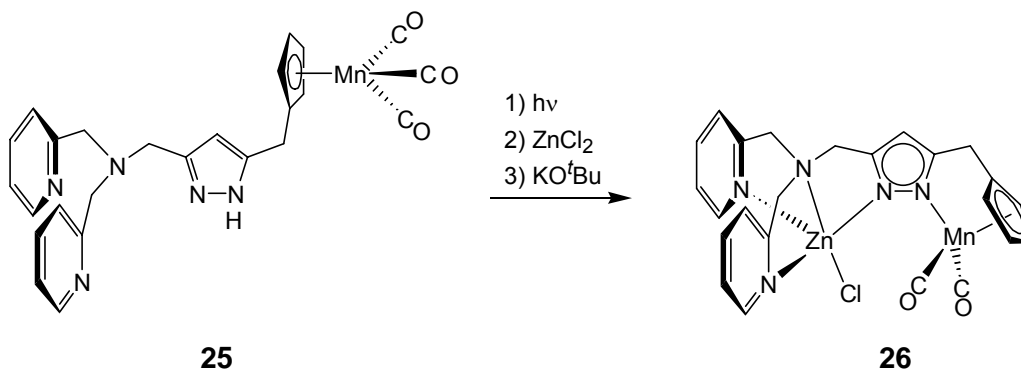
Bei der Umsetzung des funktionellen Pyrazolderivats **VI** mit lithiiertem  $\text{CpMn}(\text{CO})_3$  als geschütztem Cp-Äquivalent in einer Substitutionsreaktion konnte zunächst keine definierte Verbindung erhalten werden. Dies änderte sich jedoch bei der Reaktionsführung unter Pd/ZnCl<sub>2</sub>-Katalyse. Bei dieser Umsetzung erfolgte die Bildung von **24** durch regioselektive Substitution eines Chloratoms.



**Schema 4.6.1:** Kombinierte Ligand-Komplexsynthese zur Darstellung von **24** und **25**.

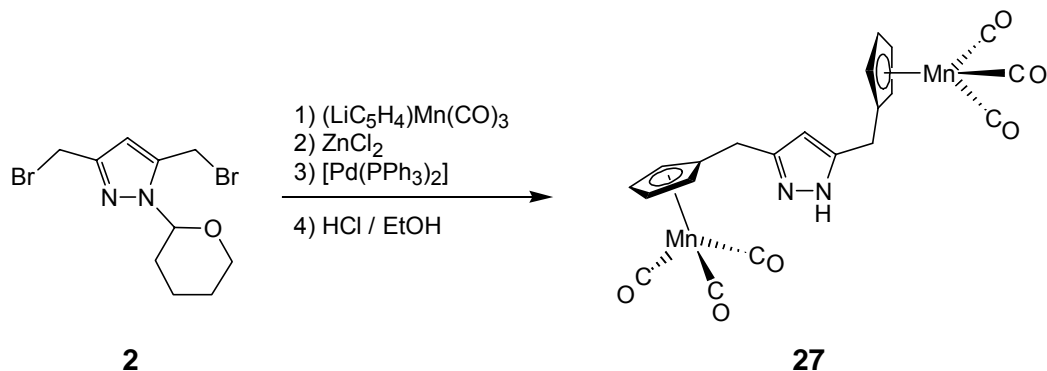
Verbindung **24** lässt sich zum Aufbau unsymmetrischer Bimetallkomplexe verwenden. Die verbliebene Chlorfunktion kann durch geeignete Seitenarme, die potentiell zur Chelatbildung geeignet sind, substituiert werden. So wurde durch die Umsetzung mit Di(2-picolyl)amin das Komplex-Ligandensystem **25** erhalten.

Aus **25** kann der heterobimetallische Komplex **26** (Schema 4.6.2) dargestellt werden, der in Kapitel 3.2.6.1 genauer beschrieben ist. Diese Koordinationsverbindung ist ein Beispiel für einen Komplex, bei dem sich innerhalb einer präorganisierten Einheit eine klassische Werner-Einheit in direkter Nachbarschaft zu einem metallorganischen Fragment befindet.<sup>[236]</sup>



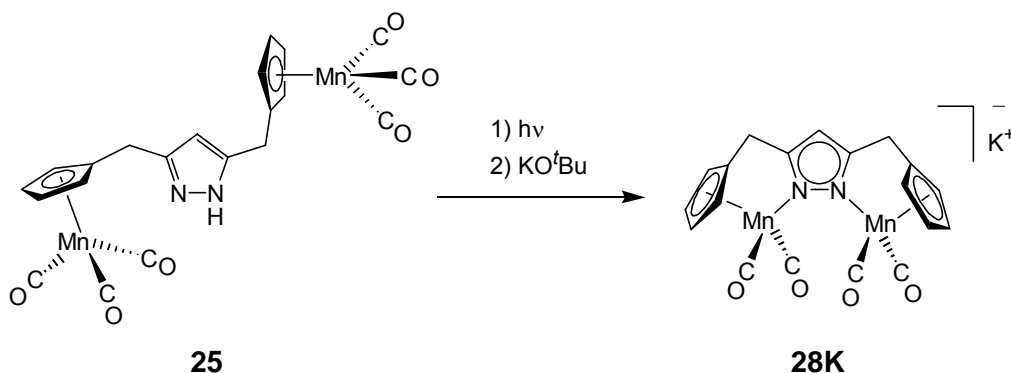
**Schema 4.6.2:** Synthese des heterobimetallischen Komplexes **26**.

Die Einführung zweier CpMn(CO)<sub>3</sub> Fragmente gelingt in einer zur Darstellung von **24** analogen Reaktion des deutlich reaktiveren Dibromderivats **2** mit lithiiertem CpMn(CO)<sub>3</sub>. Die Dimanganverbindung **27** konnte auf diese Weise nach Abspaltung der Schutzgruppe kristallin erhalten werden. Die Packung zweier Modifikationen von **27** im Festkörper ist in *Kapitel 3.2.6.2.1* im Detail analysiert.



**Schema 4.6.3:** Synthese der Dimanganverbindung **27**.

Ausgehend von **27** ließ sich nach photolytischer CO-Abspaltung und Deprotonierung der erste Vertreter **28<sup>-</sup>** der pyrazolatverbrückten Übergangsmetall-Halbsandwichkomplexe darstellen (*Kapitel 3.2.6.2.2* und *Schema 4.6.4*). Im Festkörper weist **[KL<sup>8</sup>(Mn(CO)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>]<sub>4</sub><sup>-</sup>** (**28K**) eine neuartige η<sup>1</sup>:η<sup>1</sup>:η<sup>5</sup>-Bindung des Pyrazolats an drei Metallionen (zwei Mn<sup>I</sup> und ein K<sup>+</sup>) auf.



**Schema 4.6.4:** Synthese des bimetallicen Komplexes **28K**.

In *Kapitel 3.2.6.2.3* werden die Eigenschaften von **28<sup>-</sup>** genauer erläutert und mit denen der heterobimetallicen Verbindung **26** verglichen. Verbindung **28<sup>-</sup>** stellt ein ausgezeichnetes System zur Untersuchung elektronischer Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallzentren dar, wobei der Komplex **26** Aufschluß über die elektronischen Eigenschaften eines isolierten CpMn(CO)<sub>2</sub>-Fragments liefert. Die Dimangan(I)-verbindung **28<sup>-</sup>** ist in zwei

Stufen reversibel oxidierbar. Die im allgemeinen leicht erfolgende Dissoziation oxidierter CpMn(CO)<sub>2</sub>-L Komplexe wird hier durch Chelatfixierung unterbunden. Durch gezielte, einfache Oxidation von **28**<sup>-</sup> kann eine neutrale gemischtvalente Mn<sup>I</sup>Mn<sup>II</sup>-Verbindung **28** dargestellt werden, deren elektronische Eigenschaften mittels Cyclovoltametrie, Spektroelektrochemie, IR-, UV/Vis/NIR- und temperaturabhängiger ESR-Spektroskopie untersucht wurden. Es konnte gezeigt werden, daß es sich hierbei um einen Klasse II Komplex gemäß der *Robin-Day*-Klassifizierung handelt. Erwähnenswert ist, daß dieses System bei Raumtemperatur innerhalb der ESR-Zeitskala die vollständige Delokalisation eines Elektrons über beide Manganzentren zeigt, im Bereich von etwa 185 K findet jedoch eine erkennbare Valenzlokalisierung statt, woraus die Werte für die Energiebarriere des thermischen Elektronenüberganges und die zugehörige Geschwindigkeitskonstante ermittelt wurden.

In dieser Arbeit wurden zahlreiche Syntheserouten zur Darstellung neuartiger, auf dem Pyrazol-Heterozyklus basierender, Ligandsysteme eröffnet, welche zur Synthese strukturell verschiedenartiger, präorganisierter Bimetallkomplexe genutzt wurden. Die hier beschriebenen Komplexe können als bimetallische Analoga von einkernigen  $\alpha$ -Diaminkomplexen (**a**),  $\alpha$ -Diiminkomplexen (**b**) und N-donorfunktionalisierten Cp-Halbsandwich-komplexen (**c**) beschrieben werden. Die vielversprechende Folgechemie dieser Komplexe und der Einsatz einzelner Komplexe als Modellsysteme für Einelektronen-Übertragungen bzw. für Mehrelektronen-Redoxprozesse regen zu weiteren Arbeiten an, in denen das Zusammenwirken benachbarter Metallzentren bei chemischen und physikalisch-chemischen Prozessen mit Hilfe dieser neuen Systeme studiert wird.<sup>[165, 261]</sup>

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Allgemeines

Bei luftempfindlichen und wasserempfindlichen Substanzen wurde mit Schlenkrohrtechnik unter Argonatmosphäre mit Argon der Qualität 4.8 [Messer Griesheim] gearbeitet (Trocknung mit Molekularsieb 4 Å und Sicapent mit Indikator [Merck], Sauerstoffentfernung durch CuO-Katalysator BTS [BASF]). Die dabei verwendeten Glasgeräte wurden am Hochvakuum evakuiert und mit reinem Inertgas gespült. Flüchtige Reagenzien wurden in einer Standard-Vakuumapparatur mit Teflonventilen (erreichbarer Druck:  $10^{-3}$  mbar) und nichtflüchtige Feststoffe in einer Glove-Box gehandhabt. Die verwendeten Lösungsmittel waren sauerstofffrei, wurden vor dem Gebrauch frisch destilliert und mit folgenden Substanzen getrocknet:<sup>[151]</sup>

Aceton	Calciumchlorid
Acetonitril	Phosphorpentoxid
Benzol	Calciumhydrid oder Kalium-Natrium-Legierung
Chloroform	Ethanol durch ausschütteln mit Wasser entfernt, <sup>[294]</sup> Calciumhydrid
Dichlormethan	Calciumhydrid oder Phosphorpentoxid
Diethylether	Calciumhydrid oder Kalium-Natrium-Legierung
Ethanol	Magnesiumspäne
Petrolether 40/60	Calciumhydrid oder Kalium-Natrium-Legierung
Tetrahydrofuran	Kalium oder Kalium-Natrium-Legierung
Toluol	Natrium oder Kalium-Natrium-Legierung

Die Ausgangsverbindungen wurden entweder käuflich erworben, oder nach den angegebenen Literaturzitate synthetisiert:

3,5-Bis(chlormethyl)-1*H*-pyrazol-Hydrochlorid **V**<sup>[42]</sup>

3,5-Bis(chlormethyl)-1-tetrahydropyran-2-yl-1*H*-pyrazol **VI**<sup>[98, 100]</sup>

Dimethyl-1-(tetrahydropyran-2-yl)-1*H*-pyrazol-3,5-dicarboxylat **IX**<sup>[98, 100]</sup>

1,5-Dibromacetylaceton **XIII**<sup>[108]</sup>

3-Trimethylsilylinden<sup>[193, 196]</sup>

*Tetrakis*(benzyl)zirkonium  $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ <sup>[178]</sup>



## 5.2. Analytik

### Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden Spektrometer der Firma Bruker verwendet: AC 200 bei 200.132 MHz ( $^1\text{H}$ ), 50.323 MHz ( $^{13}\text{C}$ ); AVANCE 200 DPX bei 200.132 MHz ( $^1\text{H}$ ), 50.323 MHz ( $^{13}\text{C}$ ), 77.727 ( $^7\text{Li}$ ), 43.026 ( $^{195}\text{Pt}$ ), AVANCE 300 DPX bei 300.131 MHz ( $^1\text{H}$ ), 75.468 MHz ( $^{13}\text{C}$ ); AVANCE 500 DRX bei 500.131 MHz ( $^1\text{H}$ ), 125.758 MHz ( $^{13}\text{C}$ ).

Sauerstoff- und Wasserempfindliche Substanzen wurden unter Inertgasatmosphäre abgefüllt und das Probenrohr nach dem Aufkondensieren des Lösungsmittels zugeschmolzen.

Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebung ( $\delta$  in ppm) beziehen sich auf den internen Standard der deuterierten Lösungsmittel, relativ zu externem Tetramethylsilan: TMS, 0 ( $^1\text{H}$ ), ( $^{13}\text{C}$ );  $\text{CDCl}_3$ , 7.27 ( $^1\text{H}$ ), 77.0 ( $^{13}\text{C}$ );  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 5.32 ( $^1\text{H}$ ), 53.5 ( $^{13}\text{C}$ );  $\text{CD}_3\text{CN}$ , 1.94 ( $^1\text{H}$ ), 1.24, 118.1 ( $^{13}\text{C}$ );  $\text{D}_6$ -DMSO, 2.50 ( $^1\text{H}$ ), 40.2 ( $^{13}\text{C}$ );  $\text{D}_8$ -THF, 1.73, 3.58 ( $^1\text{H}$ ), 25.2, 67.4 ( $^{13}\text{C}$ );  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 7.16 ( $^1\text{H}$ ), 128.0 ( $^{13}\text{C}$ );  $\text{D}_8$ -Toluol, 2.09, 6.98, 7.01, 7.09 ( $^1\text{H}$ ), 20.4, 125.2, 128.0, 128.9, 137.5 ( $^{13}\text{C}$ ).

Die Kopplungskonstanten  $^3J_{\text{HH}}$  sind in Hertz (Hz) angegeben. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden  $^1\text{H}$ -entkoppelt aufgenommen. Die Zuordnung der meisten Signale erfolgte auf Grundlage einer Serie von 2D Experimenten. Alle Spektren wurden, sofern nicht anders angegeben, bei einer Temperatur von 303 K aufgenommen.

Im Folgenden sind die Abkürzungen der Signalmultiplizitäten aufgeführt:

s = Singulett; t = Triplett; *pseudo-t* = *pseudo* Triplett; d = Dublett; dd = Dublett von Dubletts; sept = Septet; m = Multipllett; kb = komplexer Bereich; br = breites Signal.

Die Numerierung der zu den Signalen gehörenden Atome folgt der IUPAC Bezifferung für zyklische und heterozyklische Verbindungen. Folgende Abkürzungen zeigen das Fragment an: pz = pyrazolyl, ph = phenyl (Position am Phenylring: o = ortho, m = meta, p = para), cp = cyclopentadienyl, fl = fluorenyl, in = indenyl, py = pyridyl, *i*Pr = *iso*-Propyl.

### Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR)

Bruker, ELEXYS E500, B-E25 Magnet, X-Band, externer Standard DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl), Proben temperierung mit Temperaturkontrollereinheit Eurotherm B-VT 2000. Die ESR-spektroelektrischen Messungen wurden auf einem Bruker Spektrometer ESP 300E mit einem HP 5350B Frequenzähler und einem Bruker ER 035M Gaußmeter bei einer Frequenz von ca. 9.5 GHz (X-Band) an der Universität Stuttgart durchgeführt. Die elektrochemische Erzeugung paramagnetischer Verbindungen erfolgte *in-situ* durch Elektrolyse der Ausgangsverbindungen mittels einer Pt-Zweielektrodenanordnung in Tetra-butylammoniumhexafluorophosphat-haltigem, absolutiertem 1,2-Dichlorethan unter Inertatmosphäre.

### Cyclovoltametrie

Die Cyclovoltamogramme wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat Modell 273 der Firma EG & G Princeton Applied Research in einer 0.1 M  $n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  Lösung gemessen. Spannungsvorschubgeschwindigkeit 200mV/s, Potentiale sind in mV an Glassy Carbon Elektrode referenziert gegen eine gesättigte Kalomelektrode angegeben. Als Standardreferenzredoxpaar dient  $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ .

### Infrarotspektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem 983G Gerät der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Flüssigkeiten wurden als Film zwischen NaCl-Platten gemessen, Feststoffe als KBr-Preßling. Die Lage der Banden ist in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) angegeben. Die Intensitäten der Banden sind wie folgt abgekürzt:

vs = sehr stark

m = mittel

s = stark

w = schwach

### UV/Vis/NIR Spektroskopie

Die UV/Vis/NIR Spektren wurden auf einem Lambda 9 UV/Vis/NIR Spectrophotometer der Firma Perkin-Elmer und einem Cary 1E Spektrometer der Firma Varian in einer 2 mm Helma (110 suprasil) Küvette gemessen. Die Wellenlängen  $\lambda$  sind in nm, die Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  in  $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  angegeben und beziehen sich auf die dinuklearen Einheiten  $[\text{L}_n\text{M}_2](\text{X})_m$ .

### Spektroelektrochemische Untersuchungen

Die spektroelektrischen Untersuchungen erfolgten an der Universität Stuttgart.

Die Untersuchungen wurde in einer selbst konstruierten OTTLE-Zelle mit einem Platinnetz als Arbeitselektrode, einer Platin Gegenelektrode und einem Silberdraht als *pseudo*-Referenzelektrode, durchgeführt. Die drei Elektroden sind innerhalb einer konventionellen IR-Zelle aus Calciumfluorid zur Spektroskopie von Lösungen, befestigt. Während der Messung befindet sich die Arbeitselektrode direkt im Strahlengang des Spektrometers, alle anderen Bereiche der Zelle sind lichtundurchlässig.<sup>[295]</sup>

### Massenspektrometrie

Die Messung der Massenspektren wurde an einem Finnigan MAT 8230, Finnigan TSQ 700 und einem Jeol 7000 Spektrometer durchgeführt. Als Ionisationsmethode wurde Elektronenstoßionisation (EI, 70 eV), Fast Atom Bombardement (FAB, 4-Nitrobenzylalkohol-Matrix) und Felddesorptionsionisation (FD) verwendet. Die Fehler der hochaufgelösten Massenspektren (HR, High Resolution) sind in mmu angegeben.

### **Dünnschichtchromatographie (DC)**

Für die dünnschichtchromatographische Analytik wurden Fertigfolien "Polygram Sil G/UV<sub>254</sub>" der Firma Machery, Nagel & Co verwendet. Detektion erfolgte unter UV-Licht (254 nm) und durch Anfärbung mit Jod.

### **Säulenchromatographie**

Zur Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Firma ICN (32-63, 60 Å) verwendet.

### **Molaritätsbestimmung der lithiumorganischen Verbindungen**

Die Bestimmung der Molaritäten der lithiumorganischen Verbindungen erfolgte nach *M. F. Lipton et al.*<sup>[296]</sup> durch Titration mit 1,3-Diphenyl-2-propanontosylhydrazon.

### **Elementaranalysen**

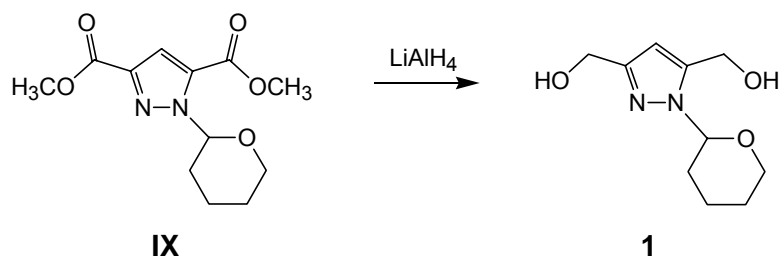
Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg mit Hilfe eines CHN-Analysators Vario EL der Firma Elementar durchgeführt.

### **Schmelzpunktbestimmung**

Die Schmelzpunkte wurden an einem Gerät der Firma Gallenkamp (Melting Point Apparatus MFB 595010) in offenen, bei empfindlichen Substanzen in zugeschmolzenen, Glaskapillaren bestimmt. Die Werte sind nicht korrigiert. Die Temperatur ist in Grad Celsius (°C) angegeben.

## 5.3 Synthesen

## 5.3.1 Synthese von 3,5-Bis(hydroxymethyl)-1-(tetrahydropyran-2-yl)-1H-pyrazol (1)



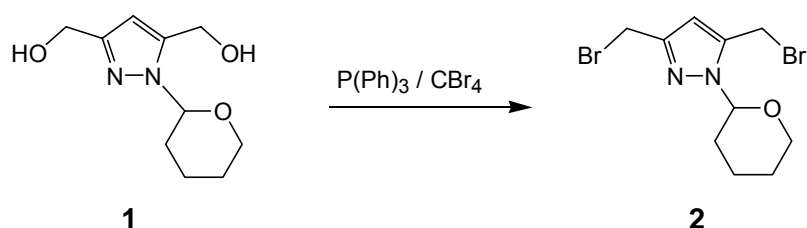
Zu einer Suspension von  $\text{LiAlH}_4$  (10 g, 263 mmol) in Diethylether (1.0 l) wird langsam Dimethyl-1-(tetrahydropyran-2-yl)-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat **IX** (12 g, 45 mmol) gelöst in Tetrahydrofuran (100 ml) zugegeben. Nach beendeter Zugabe läßt man noch eine Stunde rühren, bevor man die Suspension auf  $0^\circ\text{C}$  kühlt und vorsichtig mit Wasser (50 ml) hydrolysiert. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene weiße Feststoff in Methanol (1.0 l) suspendiert. Man leitet 10 min  $\text{CO}_2(\text{g})$  durch die Suspension und läßt sechs Stunden unter Rückfluß kochen, bevor man vom Feststoff abfiltriert. Das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit, so daß man das farblose, wachsartige Produkt **1** erhält.

Ausbeute	8.0 g. (37 mmol), 82%.
Summenformel	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3$
Molmasse	212.24 g/mol.
$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta = 1.61\text{-}1.78$ (kb, 3H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 4/5}$ ), $1.87\text{-}2.08$ (kb, 2H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 3/4}$ ), $2.19$ (m, 1H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 3}$ ), $3.52$ (dt, $^3J = 9.9 / 3.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 6}$ ), $3.86$ (d, $^3J = 9.9$ Hz, 1H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 6}$ ), $4.40$ (s, 2H, $\text{CH}_2\text{OH}$ ), $4.45$ (s, 2H, $\text{CH}_2\text{OH}$ ), $5.28$ (dd, $^3J = 8.5 / 1.6$ Hz, 1H, $\text{CH}^{\text{thp}, 2}$ ), $6.04$ (s, 1H, $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ).
$^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta = 22.3$ ( $\text{CH}_2^{\text{thp}, 4}$ ), $24.6$ ( $\text{CH}_2^{\text{thp}, 5}$ ), $29.4$ ( $\text{CH}_2^{\text{thp}, 3}$ ), $54.7$ ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), $58.3$ ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), $67.7$ ( $\text{CH}_2^{\text{thp}, 6}$ ), $85.1$ ( $\text{CH}^{\text{thp}, 2}$ ), $105.1$ ( $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ), $143.3$ ( $\text{C}^{\text{pz}, 5}$ ), $151.3$ ( $\text{C}^{\text{pz}, 3}$ ).
IR (KBr)	3329 vs, 2929 vs, 2860 vs, 1647 w, 1546 w, 1461 vs, 1401 vs, $1377$ vs, $1316$ vs, $1258$ vs, $1204$ s, $1133$ s, $1080$ vs, $1036$ vs, $999$ vs, $916$ s, $880$ s, $844$ s, $810$ s.
Schmelzpunkt	$47 - 48^\circ\text{C}$ .

MS (HREI) m/z (%) [ $\pm$ mmu] 212.1143 (20) [-1.8] [ $C_{10}H_{16}N_2O_3$  ( $M^+$ )], 129.0656 (40) [-0.8] [ $C_5H_9N_2O_2$  ( $M-DHP$ )] $^+$ , 85.0673 (100) [+2.0] [ $C_5H_9O$  ( $DHP+H$ )] $^+$ .

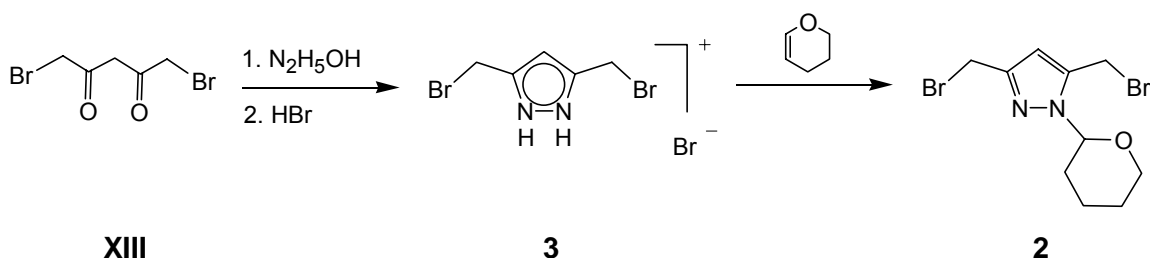
Elementaranalyse (%) berechnet: C 56.59, H 7.59, N 13.19, O 22.63.  
 gefunden: C 55.07, H 7.37, N 12.99,  
 (Produkt enthält hartnäckig Spuren des Lösungsmittels)

### 5.3.2 Synthese von 3,5-Bis(brommethyl)-1-(tetrahydropyran-2-yl)-1H-pyrazol (2)



*Variante 1* : Zu einer Lösung des Diols **1** (4.2 g, 20 mmol) und Triphenylphosphin (15.7 g, 60 mmol) in Dichlormethan (50 ml) wird bei 0°C innerhalb von zehn Minuten Tetrabrommethan (19.89 g, 60 mmol) zugegeben. Man lässt 30 Minuten bei 0°C rühren, lässt auf Raumtemperatur erwärmen und rührt die Lösung weitere 15 Stunden. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand in wenig Diethylether suspendiert und filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt, wobei Triphenylphosphinoxid ausfällt. Nach erneuter Filtration wird noch mehrmals in gleicher Weise mit dem Filtrat verfahren, um das entstandene Triphenylphosphinoxid abzutrennen. Abschließend wird das Produkt säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 9:1,  $R_f$  (Petrolether/Diethylether 1:1) = 0.45) wobei sich **2** in Form farbloser Kristalle isolieren lässt.

Ausbeute 1.2 g, (3.55 mmol) 18%.

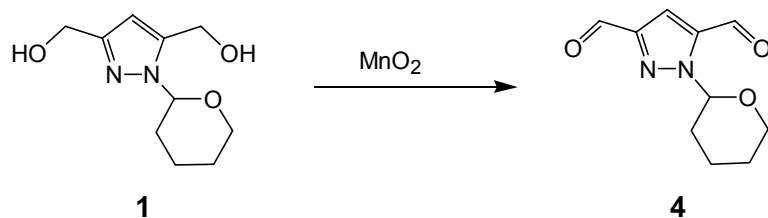


*Variante 2* : 1,5-Dibrom-2,4-pentandion **XIII** (10.94 g, 42 mmol) wird in Ethanol (150 ml) gelöst. Die Lösung wird auf -78°C gekühlt und Hydrazinhydrat (2.12 g, 42 mmol) zugegeben. Man lässt eine Stunde rühren und fügt anschließend Bromwasserstoff in Eisessig (7.4 ml, 5.7

M, 42 mmol) hinzu, wobei sich das stabile Hydrobromid **3** bildet. Diese Mischung wird eine weitere Stunde bei tiefer Temperatur gerührt, bevor man auf Raumtemperatur erwärmen lässt und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der feste Rückstand wird in Dichlormethan (500 ml) suspendiert und 1,2-Dihydropyran (10.60 ml, 126 mmol) zugegeben. Die dunkelbraune Suspension rührt 15 Stunden, bevor man mit Natriumcarbonatlösung (25 g in 400 ml Wasser) wäscht und die organische Phase über Magnesiumsulfat trocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 9:1,  $R_f$  (Petrolether/Diethylether 1:1) = 0.45) lässt sich **2** in Form farbloser Kristalle isolieren.

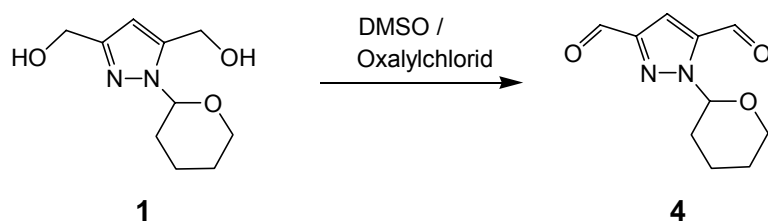
Ausbeute	4.85 g, (14 mmol), 33%.
Summenformel	$C_{10}H_{14}Br_2N_2O$
Molmasse	338.04 g/mol.
$^1H$ NMR ( $CDCl_3$ )	$\delta = 1.61-1.77$ (kb, 3H, $CH_2^{thp, 4/5}$ ), $1.98-2.13$ (kb, 2H, $CH_2^{thp, 3/4}$ ), $2.39$ (m, 1H, $CH_2^{thp, 3}$ ), $3.69$ (dt, $^3J = 10.0 / 3.2$ Hz, 1H, $CH_2^{thp, 6}$ ), $4.03$ (d, $^3J = 10.0$ Hz, 1H, $CH_2^{thp, 6}$ ), $4.44$ (s, 2H, $CH_2^{BrCH_2-C-3-pz}$ ), $4.50$ (s, 1H, $CH_2^{BrCH_2-C-5-pz}$ ), $4.53$ (s, 1H, $CH_2^{BrCH_2-C-5-pz}$ ), $5.45$ (dd, $^3J = 9.4 / 2.3$ Hz, 1H, $CH^{thp, 2}$ ), $6.40$ (s, 1H, $CH^{pz, 4}$ ).
$^{13}C$ NMR ( $CDCl_3$ )	$\delta = 19.9$ ( $CH_2^{BrCH_2-C-5-pz}$ ), $22.1$ ( $CH_2^{thp, 4}$ ), $24.5$ , $24.7$ $(CH_2^{BrCH_2-C-3-pz / thp, 5})$ , $29.0$ ( $CH_2^{thp, 3}$ ), $67.4$ ( $CH_2^{thp, 6}$ ), $84.8$ ( $CH^{thp, 2}$ ), $93.7$ ( $CH^{pz, 4}$ ), $139.7$ ( $C^{pz, 5}$ ), $148.2$ ( $C^{pz, 3}$ ).
IR (KBr)	3023 w, 2947 s, 2841 s, 1461 s, 1204 vs, 1078 vs, 1055 s, 1039 vs, 999 vs, 917 s, 888 s, 806 s, 727 s, 691 s, 573 s.
Schmelzpunkt	68°C.
MS (EI) m/z (%)	338 (2) $[M]^+$ , 258 (10) $[M - Br]^+$ , 173 (50) $[M - Br - DHP]^+$ , 85 (100) $[DHP + H]^+$ .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 35.53, H 4.17, N 8.28, Br 47.27, O 4.75. gefunden: C 35.66, H 4.17, N 8.28, Br 47.56.

### 5.3.3 Synthese von 1-Tetrahydropyran-2-yl-1H-pyrazol-3,5-dicarbaldehyd (4)



*Variante 1* : Eine Suspension aus **1** (8 g, 37 mmol) und aktiviertem MnO<sub>2</sub> (65 g, 747 mmol) in Dimethoxyethan (500 ml) wird für drei Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend heiß filtriert. Das Lösungsmittel wird vom Filtrat entfernt und der Rückstand aus Petrolether umkristallisiert, wobei sich das Produkt in Form farbloser Kristalle isolieren läßt.

Ausbeute: 1.54 g, (7.4 mmol), 20%.



*Variante 2* : Oxalylchlorid (12.7 g, 100 mmol) wird in Dichlormethan (500 ml) gelöst und auf -60°C abgekühlt. Dimethylsulfoxid (15 g, 192 mmol) wird zu der gerührten Lösung gegeben. Nach zwei Minuten wird eine Lösung des Diols **1** (5 g, 23.6 mmol) in Dimethylsulfoxid (50 ml) innerhalb von fünf Minuten zugegeben. Anschließend wird die Mischung noch weitere 15 Minuten bei -60°C gerührt. Danach wird Triethylamin (48.8 g, 726 mmol) zugegeben und noch fünf Minuten gerührt, bevor man auf Raumtemperatur erwärmen läßt. Die Reaktionslösung wird mit Eis hydrolysiert und die wäßrige Phase zweimal mit Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit kalter Salzsäure (2%), zweimal mit konzentrierter Natriumcarbonatlösung und mit konzentrierter Kochsalzlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel entfernt und das so erhaltene Rohprodukt säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 1:1, R<sub>f</sub> (Diethylether) = 0.58) gereinigt. Man erhält das Produkt **4** in Form eines farblosen Feststoffes.

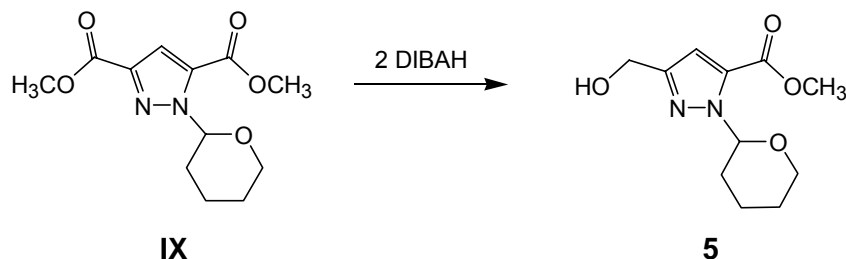
Ausbeute 2.81 g, (13.5 mmol), 57%.

Summenformel C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Molmasse 208.21 g/mol.

$^1\text{H NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta = 1.64\text{--}1.80$ (kb, 3H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 4/5}$ ), $2.00\text{--}2.08$ (kb, 2H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 3/4}$ ), 2.37 (m, 1H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 3}$ ), 3.77 (dt, $^3J = 9.5 / 3.2$ Hz, 1H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 6}$ ), 4.07 (d, $^3J = 9.5$ Hz, 1H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 6}$ ), 6.21 (dd, $^3J = 9.5 / 2.4$ Hz, 1H, $\text{CH}^{\text{thp}, 2}$ ), 7.42 (s, 1H, $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ), 9.96 (s, 1H, $\text{HC}=\text{O}$ ), 10.03 (s, 1H, $\text{HC}=\text{O}$ ).
$^{13}\text{C NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta = 21.9$ ( $\text{CH}_2^{\text{thp}, 4}$ ), 24.4 ( $\text{CH}_2^{\text{thp}, 5}$ ), 29.2 ( $\text{CH}_2^{\text{thp}, 3}$ ), 67.9 ( $\text{CH}_2^{\text{thp}, 6}$ ), 86.5 ( $\text{CH}^{\text{thp}, 2}$ ), 113.7 ( $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ), 140.4 ( $\text{C}^{\text{pz}, 5}$ ), 150.3 ( $\text{C}^{\text{pz}, 3}$ ), 179.4, 185.6 ( $\text{HC}=\text{O}$ ).
IR (KBr)	3117 s, 2935 s, 2849 s, 1684 vs, 1458 s, 1439 s, 1317 s, 1250 vs, 1205 s, 1135 s, 1118 s, 1086 vs, 1057 vs, 1040 vs, 1001 s, 914 s, 843 s, 811 s, 771 s, 752 vs.
Schmelzpunkt	55°C.
MS (EI) m/z (%)	208 (20) $[\text{M}]^+$ , 85 (100) $[\text{DHP} + \text{H}]^+$ .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 57.68, H 5.81, N 13.45, O 23.06. gefunden: C 57.56, H 5.82, N 13.32.

### 5.3.4 Synthese von Methyl-3-hydroxymethyl-1-(tetrahydropyran-2-yl)- 1H-pyrazol-5-carboxylat (5)



Zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von **IX** (11 g, 41 mmol) in einer Diethylether/Tetrahydrofuran-Mischung (1.0 l, 1:1) wird eine 1 M Lösung DIBAH in Cyclohexan (90 ml, 90 mmol) kanüliert. Nach beendeter Zugabe läßt man eine Stunde rühren, bevor man die auf  $0^\circ\text{C}$  gekühlte Suspension vorsichtig mit Wasser (50 ml) hydrolysiert. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt und der erhaltene weiße Feststoff in Methanol (1.0 l) suspendiert. Man leitet 10 min lang  $\text{CO}_2(\text{g})$  durch die Suspension und läßt sechs Stunden unter Rückfluß kochen, bevor man vom Feststoff abfiltriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt, um so das farblose Produkt zu isolieren. Kristalle konnten durch langsame Diffusion von Petrolether in eine Lösung von **5** in Dichlormethan erhalten werden.



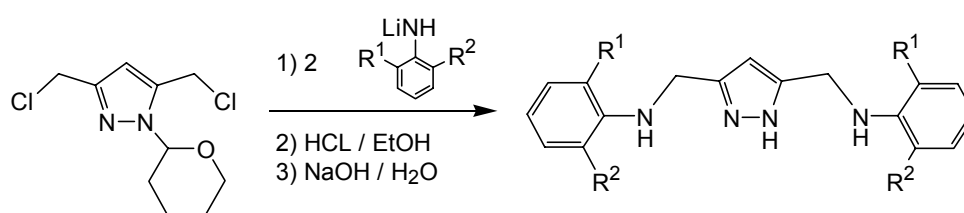
Ausbeute	7.95 g, (33 mmol), 81%.
Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Molmasse	240.25 g/mol.
<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ = 1.58-1.81 (m, 3H, CH <sub>2</sub> <sup>thp, 4/5</sup> ), 1.94-2.07 (m, 2H, CH <sub>2</sub> <sup>thp, 3/4</sup> ), 2.36 (m, 1H, CH <sub>2</sub> <sup>thp, 3</sup> ), 3.71 (dt, <sup>3</sup> J = 10.9 / 2.7 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> <sup>thp, 6</sup> ), 3.85 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 4.07 (dd, <sup>3</sup> J = 10.9 / 2.7 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> <sup>thp, 6</sup> ), 4.67 (s, 2H, CH <sub>2</sub> OH), 6.25 (dd, <sup>3</sup> J = 9.5 / 1.6 Hz, 1H, CH <sup>thp, 2</sup> ), 6.86 (s, 1H, CH <sup>pz, 4</sup> ).
<sup>13</sup> C NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ = 22.7 (CH <sub>2</sub> <sup>thp, 4</sup> ), 24.8 (CH <sub>2</sub> <sup>thp, 5</sup> ), 29.7 (CH <sub>2</sub> <sup>thp, 3</sup> ), 51.9 (CH <sub>3</sub> ), 58.7 (CH <sub>2</sub> OH), 68.3 (CH <sub>2</sub> <sup>thp, 6</sup> ), 85.0 (CH <sup>thp, 2</sup> ), 110.5 (CH <sup>pz, 4</sup> ), 133.0 (C <sup>pz, 5</sup> ), 151.7 (C <sup>pz, 3</sup> ), 159.8 (C=O).
IR (KBr)	3323 s, 3216 s, 2947 s, 2847 s, 1731 vs, 1449 s, 1429 s, 1392 s, 1259 vs, 1240 vs, 1197 s, 1091 s, 1079 s, 1041 vs, 1005 s, 913 s, 765 s.
Schmelzpunkt	78°C.
MS (EI) m/z (%)	240 (1) [M] <sup>+</sup> , 156 (20) [M - DHP] <sup>+</sup> , 84 (100) [DHP] <sup>+</sup> .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 54.99, H 6.71, N 11.66, O 26.63. gefunden: C 55.10, H 6,75, N 11.68.

### 5.3.5 Synthese der Aminchelatligenanden

**3,5-Bis(2,6-dimethylphenylaminomethyl)-1H-pyrazol HL<sup>1</sup>,**

**3,5-Bis(2,6-di-*iso*-propylphenylaminomethyl)-1H-pyrazol HL<sup>2</sup>,**

**3,5-Bis(2-*iso*-propylphenylaminomethyl)-1H-pyrazol HL<sup>3</sup>.**



**VI**

**HL<sup>1</sup>** (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Me)

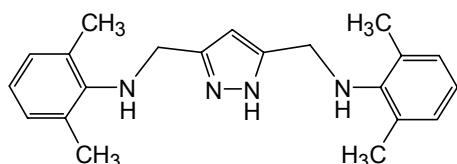
**HL<sup>2</sup>** (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Me)

**HL<sup>3</sup>** (R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = *i*Pr)

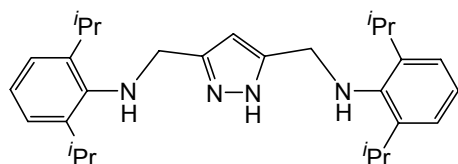
*Allgemeine Arbeitsvorschrift*: Die Anilin-Komponente (**HL<sup>1</sup>**: 2,6-Dimethylanilin, 1.18 g, 10 mmol; **HL<sup>2</sup>**: 2,6-Di-*iso*-propylanilin, 1.77 g, 10 mmol; **HL<sup>3</sup>**: 2-*iso*-propylanilin, 1.35 g, 10 mmol) wird in Tetrahydrofuran (50 ml) gelöst. Die Lösung wird auf –78°C gekühlt und eine 2.5 M

Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (4 ml, 10 mmol) zugegeben. Nach einer Stunde kanüliert man **VI** (1.00 g, 4 mmol), gelöst in Tetrahydrofuran (10 ml), hinzu und läßt 15 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Nach der Hydrolyse mit wäßriger Natriumcarbonatlösung, Trocknung der organischen Phase über Magnesiumsulfat und der Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt in Ethanol (20 ml) gelöst, mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Ethanol (10 ml) versetzt und 15 Stunden gerührt. Zugabe von Diethylether (100 ml) bewirkt das Ausfallen des Hydrochlorids in Form eines farblosen Feststoffs. Dieser wird abfiltriert, mit wäßriger Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mit Dichlormethan extrahiert. Nach der Trocknung der organischen Phase über Magnesiumsulfat und der Entfernung des Lösungsmittels wird das Produkt erhalten.

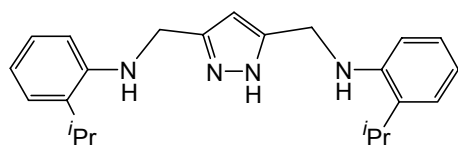
### 5.3.5.1 Analytische Daten von HL<sup>1</sup>:



Ausbeute	1.11 g (3.31 mmol), 83% (hellbrauner Feststoff).
Summenformel	C <sub>21</sub> H <sub>26</sub> N <sub>4</sub>
Molmasse	334.46 g/mol.
<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ = 2.29 (s, 12H, CH <sub>3</sub> ), 4.17 (s, 4H, CH <sub>2</sub> ), 6.07 (s, 1H, CH <sup>pz</sup> , 4), 6.87 (t, <sup>3</sup> J = 7.2 Hz, 2H, CH <sup>ph</sup> , 4), 7.03 (d, <sup>3</sup> J = 7.2 Hz, 4H, CH <sup>ph</sup> , 3/5).
<sup>13</sup> C NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ = 18.1 (CH <sub>3</sub> ), 44.6 (CH <sub>2</sub> ), 101.9 (CH <sup>pz</sup> , 4), 122.3 (CH <sup>ph</sup> , 4), 128.6 (CH <sup>ph</sup> , 3/5), 130.0 (C <sup>ph</sup> , 1), 144.9 (C <sup>ph</sup> , 2/6), (C <sup>pz</sup> , 3/5) nicht beobachtet.
IR (KBr)	3323 vs, 3183 vs, 3097 vs, 2961 vs, 2906 vs, 2862 vs, 1587 s, 1564 s, 1500 s, 1463 vs, 1374 s, 1345 s, 1334 s, 1262 s, 1193 s, 1150 s, 1094 vs, 999 s, 845 s, 789 vs, 767 vs.
Schmelzpunkt	69 – 71°C.
MS (FAB) m/z (%)	335 (75) [M + H] <sup>+</sup> , 214 (65) [M – (H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Me <sub>2</sub> -2,6)] <sup>+</sup> .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 75.41, H 7.83, N 16.75. gefunden: C 74.59, H 7.78, N 16.75.

**5.3.5.2 Analytische Daten von HL<sup>2</sup>:**


Ausbeute	1.56 g (3.49 mmol), 88% (farbloser Feststoff).
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>42</sub> N <sub>4</sub>
Molmasse	446.67 g/mol.
<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ = 1.27 (d, <sup>3</sup> J = 6.8 Hz, 24H, CH <sub>3</sub> ), 3.33 (sept, <sup>3</sup> J = 6.8 Hz, 4H, CH <sup>iPr</sup> ), 4.13 (s, 4H, CH <sub>2</sub> ), 6.19 (s, 1H, CH <sup>pz, 4</sup> ), 7.15 (kb, 6H, CH <sup>ph, 3/4/5</sup> ).
<sup>13</sup> C NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ = 24.0 (CH <sub>3</sub> ), 27.5 (CH <sup>iPr</sup> ), 47.9 (CH <sub>2</sub> ), 101.9 (CH <sup>pz, 4</sup> ), 123.4 (CH <sup>ph, 3/5</sup> ), 124.2 (CH <sup>ph, 4</sup> ), 142.1, 142.5 (C <sup>ph, 1/2/6</sup> ), (C <sup>pz, 3/5</sup> ) nicht beobachtet.
IR (KBr)	3368 s, 3180 s, 2954 vs, 2931 vs, 2861 vs, 1453 vs, 1443 vs, 1379 s, 1358 s, 1252 s, 1192 s, 1100 w, 1051 s, 801 s, 749 s.
Schmelzpunkt	37 - 39°C.
MS (FAB) m/z (%)	447 (45) [M + H] <sup>+</sup> , 269 (100) [M - (H <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> <sup>iPr</sup> <sub>2</sub> -2,6)] <sup>+</sup> .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 77.98, H 9.47, N 12.54. gefunden: C 77.55, H 9.53, N 12.47.

**5.3.5.3 Analytische Daten von HL<sup>3</sup>:**


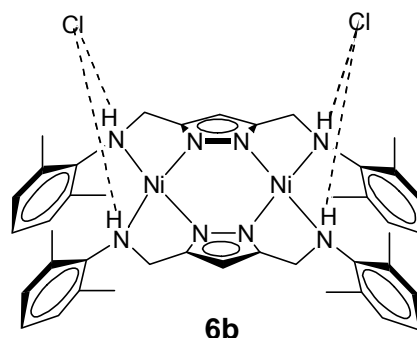
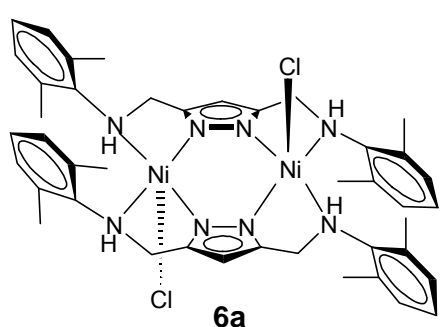
Ausbeute	1.24 g (3.42 mmol), 86% (hellbrauner Feststoff).
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>30</sub> N <sub>4</sub>
Molmasse	362.51 g/mol.
<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ = 1.27 (d, <sup>3</sup> J = 6.7 Hz, 12H, CH <sub>3</sub> ), 2.91 (sept, <sup>3</sup> J = 6.7 Hz, 2H, CH <sup>iPr</sup> ), 4.39 (s, 4H, CH <sub>2</sub> ), 6.22 (s, 1H, CH <sup>pz, 4</sup> ), 6.69 (d, <sup>3</sup> J = 7.4 Hz, 2H, CH <sup>ph, 6</sup> ), 6.81 (t, <sup>3</sup> J = 7.4 Hz, 2H, CH <sup>ph, 4</sup> ), 7.16 (kb, 4H, CH <sup>ph, 3/5</sup> ).

$^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta = 22.1$ ( $\text{CH}_3$ ), $26.9$ ( $\text{CH}^{\text{Pr}}$ ), $41.1$ ( $\text{CH}_2$ ), $101.8$ ( $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ), $110.6$ ( $\text{CH}^{\text{ph}, 6}$ ), $117.9$ ( $\text{CH}^{\text{ph}, 4}$ ), $124.8$ ( $\text{CH}^{\text{ph}, 5}$ ), $126.5$ ( $\text{CH}^{\text{ph}, 3}$ ), $132.4$ ( $\text{C}^{\text{ph}, 2}$ ), $144.1$ ( $\text{C}^{\text{ph}, 1}$ ), $146.9$ ( $\text{C}^{\text{pz}, 3/5}$ ).
IR (KBr)	3377 vs, 2955 vs, 2860 vs, 1697 vs, 1580 s, 1507 vs, 1448 vs, 1432 s, 1311 s, 1285 vs, 1259 s, 1036 w, 746 vs.
Schmelzpunkt	$74^\circ\text{C}$ .
MS (EI) m/z (%)	363 (100) $[\text{M}]^+$ , 227 (80) $[\text{M} - (\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{Pr}_2-2)]^+$ .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 76.20, H 8.34, N 15.45. gefunden: C 75.65, H 8.40, N 14.83.

### 5.3.6 Komplexe der Liganden $\text{HL}^1$ , $\text{HL}^2$ und $\text{HL}^3$

Die Synthese der Komplexe **6** - **12** erfolgt einheitlich nach der gleichen Methode: Ein Äquivalent des Ligands ( $\text{HL}^1$ ,  $\text{HL}^2$ ,  $\text{HL}^3$ ) wird in Tetrahydrofuran (50 ml) gelöst. Eine halbe Stunde nach der Zugabe eines Äquivalents Kalium-*tert*-butanolat wird ein Äquivalent des entsprechenden Metallsalzes  $\{[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  bzw.  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$  bzw.  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$  bzw.  $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2\}$  zugegeben und 15 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Petrolether gewaschen und durch Kristallisation, d.h. durch langsame Diffusion von Petrolether bzw. Diethylether in eine Lösung des Komplexes gereinigt.

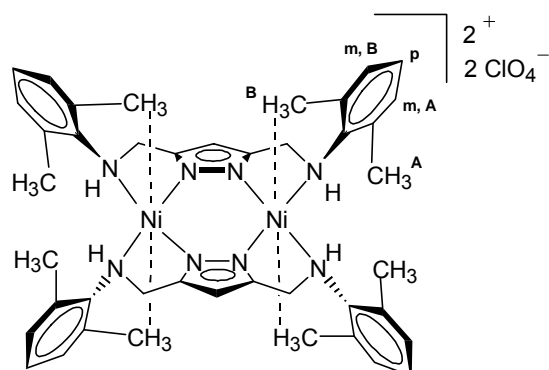
#### 5.3.6.1 Analytische Daten von $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2(\text{Cl})_2]$ (**6a**) und $[\text{L}^1_2\text{Ni}]_2\text{Cl}_2$ (**6b**)



Ansatzgröße	334 mg (1 mmol) $\text{HL}^1$ , 112 mg (1 mmol) Kalium- <i>tert</i> -butanolat, 237 mg (1 mmol) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ .
Kristallisation aus	Aceton/Petrolether ( <b>6a</b> ) bzw. Dichlormethan/Petrolether ( <b>6b</b> ).
Kristalline Ausbeute	<b>6a</b> 183 mg (0.21 mmol), 42%; <b>6b</b> 114 mg (0.13 mmol), 26%.

Summenformel	$C_{42}H_{50}Cl_2N_8Ni_2$
Molmasse	855.19 g/mol.
IR (KBr) ( <b>6a</b> )	3242 w, 2955 w, 1590 w, 1512 w, 1464 vs, 1436 s, 1379 m, 1302 s, 1251 w, 1191 s, 1093 s, 1042 w, 974 w, 924 m, 900 m, 761 s, 618 w.
IR (KBr) ( <b>6b</b> )	2944 w, 1590 w, 1522 w, 1465 vs, 1439 s, 1380 m, 1307 s, 1172 s, 1095 s, 947 m, 902 w, 763 s, 724 w, 571 w.
UV/Vis $\lambda$ ( $\epsilon$ ) ( $CH_3CN$ )	226 (16596), 290 sh (7035), 397 (609), 495 (153), 643 (36).
Schmelzpunkt	> 240°C (für <b>6a</b> und <b>6b</b> ).
MS (FAB) m/z (%)	819 (2) $[L^1_2Ni_2Cl]^+$ , 783 (100) $[L^1_2Ni_2]^+$ (für <b>6a</b> und <b>6b</b> ).
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 58.98, H 5.89, N 13.10, Cl 8.29, Ni 13.72. gefunden: C 58.99, H 6.34, N 12.89.

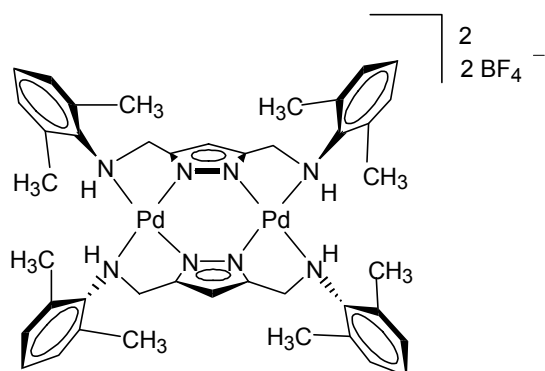
### 5.3.6.2 Analytische Daten von $[L^1_2Ni_2](ClO_4)_2$ (**7**)



Ansatzgröße	334 mg (1 mmol) HL <sup>1</sup> , 112 mg (1 mmol) Kalium- <i>tert</i> -butanolat, 365 mg (1 mmol) $[Ni(H_2O)_6](ClO_4)_2$ .
Kristallisation aus	Acetonitril/Diethylether.
Kristalline Ausbeute	430 mg (0.43 mmol), 88 %.
Summenformel	$C_{42}H_{50}Cl_2N_8Ni_2O_8$
Molmasse	983.13 g/mol.
<sup>1</sup> H NMR ( $CD_3CN$ )	$\delta$ = 1.08 (s, 12H, $CH_3^A$ ), 3.37 – 3.49 (kb, 4H, $CH_2$ ), 4.08 – 4.30 (kb, 4H, $CH_2$ ), 4.17, 4.20 (s, 12H, $CH_3^B$ ), 4.50 (s, 4H, NH), 5.80 (s, 1H, $CH^{pz, 4}$ ), 5.81 (s, 1H, $CH^{pz, 4}$ ), 6.83 (kb, 4H, $CH^{ph, m, A}$ ), 7.21 (t, <sup>3</sup> J = 7.5 Hz, 4H, $CH^{ph, p}$ ), 7.37 (d, <sup>3</sup> J = 7.5 Hz, 4H, $CH^{ph, m, B}$ ).

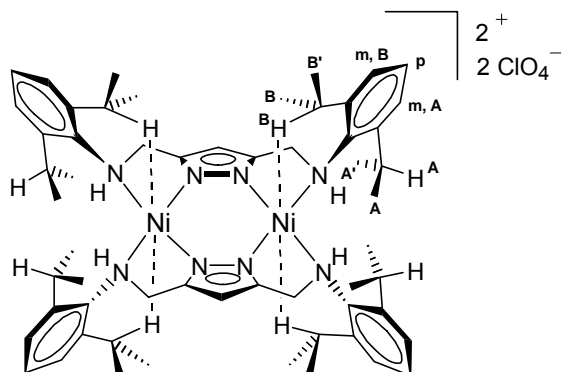
$^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ )	$\delta = 16.6$ ( $\text{CH}_3$ ), $21.9$ ( $\text{CH}_3$ ), $54.5$ ( $\text{CH}_2$ ), $97.0$ ( $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ), $129.2$ ( $\text{CH}^{\text{ph}, \text{p}}$ ), $130.1$ ( $\text{CH}^{\text{ph}, \text{m A}}$ ), $132.5$ ( $\text{CH}^{\text{ph}, \text{m B}}$ ), $132.9$ ( $\text{CH}^{\text{ph}, \text{m B}}$ ), $142.1$ , $142.4$ ( $\text{C}^{\text{ar}}$ ), $157.5$ , $157.6$ ( $\text{C}^{\text{pz}, 3/5}$ ).
IR (KBr)	3349 m, 3226 m, 2951 m, 1622 m, 1463 m, 1443 m, 1382 w, 1366 w, 1308 m, 1259 w, 1214 w, 1137 vs, 1112 vs, 1084 vs, 951 w, 772 m, 624 s, 418 m.
UV/Vis $\lambda$ ( $\epsilon$ ) ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )	240 (14821), 300 (10562), 454 (183), 500 (176).
Schmelzpunkt	$> 240^\circ\text{C}$
MS (FAB) m/z (%)	883 (90) $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2\text{ClO}_4]^+$ , 782 (100) $[\text{L}^1_2\text{Ni}_2]^+$ .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 51.31, H 5.12, N 11.39, Cl 7.21, Ni 11.94, O 13.01. gefunden: C 50.83, H 5.41, N 11.44.

### 5.3.6.3 Analytische Daten von $[\text{L}^1_2\text{Pd}_2](\text{BF}_4)_2$ (8)



Ansatzgröße	213 mg (0.63 mmol) $\text{HL}^1$ , 71.4 mg (0.63 mmol) Kalium- <i>tert</i> -butanolat, 282 mg (0.63 mmol) $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ .
Kristallisation aus	Dichlormethan/Petrolether
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{50}\text{B}_2\text{F}_8\text{N}_8\text{Pd}_2$
Molmasse	1053.35 g/mol.
MS /FAB) m/z (%)	877 (100) $[\text{L}^1_2\text{Pd}_2]^+$ .

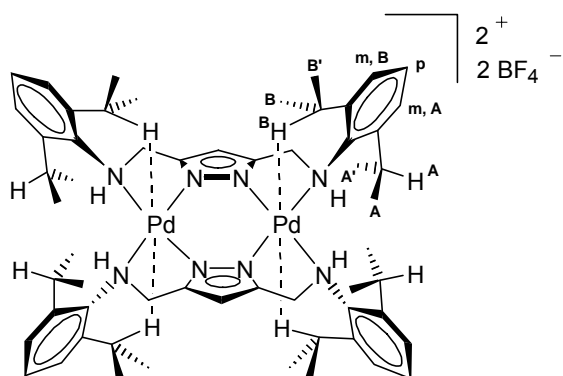
Die Ausbeute sauberen, kristallinen Materials war für eine umfassende, genaue Analytik nicht ausreichend.

5.3.6.4 Analytische Daten von  $[\text{L}^2_2\text{Ni}_2](\text{ClO}_4)_2$  (9)


Ansatzgröße	334 mg (1 mmol) HL <sup>2</sup> , 112 mg (1 mmol) Kalium- <i>tert</i> -butanolat, 365 mg (1 mmol) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_2$ .
Kristallisation aus	Aceton/Diethylether.
Kristalline Ausbeute	170 mg (0.14 mmol), 28%.
Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{82}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Ni}_2\text{O}_8$
Molmasse	1207.62 g/mol
<sup>1</sup> H NMR (CD <sub>3</sub> CN), 233 K	$\delta = 0.39$ (d, $^3J = 6.0$ Hz, 12H, $\text{CH}_3^A$ ), $0.90$ (d, $^3J = 6.0$ Hz, 12H, $\text{CH}_3^{A'}$ ), $1.31$ (d, $^3J = 6.0$ Hz, 12H, $\text{CH}_3^{B'}$ ), $1.86$ (sept, $^3J = 6.0$ Hz, 4H, $\text{CH}^{\text{Pr}, A}$ ), $2.05$ (d, $^3J = 6.0$ Hz, 12H, $\text{CH}_3^B$ ), $3.45$ (dd, $^3J = 16.7 / 4.5$ Hz, 4H, $\text{CH}_2$ ), $4.31$ (dd, $^3J = 16.7 / 7.8$ Hz, 4H, $\text{CH}_2$ ), $4.79$ (br, s, NH), $5.75$ (s, 2H, $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ), $6.98$ (d, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, $\text{CH}^{\text{ph}, m, A}$ ), $7.35$ (t, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, $\text{CH}^{\text{ph}, p}$ ), $7.55$ (d, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, $\text{CH}^{\text{ph}, m, B}$ ), $7.86$ (sept, $^3J = 6.0$ Hz, 4H, $\text{CH}^{\text{Pr}, B}$ ).
<sup>13</sup> C NMR (CD <sub>3</sub> CN), 233 K	$\delta = 22.7$ ( $\text{CH}_3^A$ ), $25.4$ ( $\text{CH}_3^B$ ), $25.8$ ( $\text{CH}_3^{B'}$ ), $26.0$ ( $\text{CH}_3^{A'}$ ), $28.6$ ( $\text{CH}^{\text{Pr}, A}$ ), $30.9$ ( $\text{CH}^{\text{Pr}, B}$ ), $57.8$ ( $\text{CH}_2$ ), $99.0$ ( $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ), $126.0$ ( $\text{CH}^{\text{ph}, m, A}$ ), $127.4$ ( $\text{CH}^{\text{ph}, m, B}$ ), $130.2$ ( $\text{CH}^{\text{ph}, p}$ ), $138.5$ ( $\text{C}^{\text{ph}, 1}$ ), $141.8$ ( $\text{C}^{\text{ph}, 2/6}$ ), $155.8$ ( $\text{C}^{\text{pz}, 3/5}$ ).
IR (KBr)	3255 m, 2957 s, 2920 m, 2860 w, 1698 m, 1622 w, 1459 s, 1439 s, 1382 m, 1361 m, 1304 s, 1093 vs, 944 w, 931 w, 804 s, 760 m, 623 s, 527 w, 457 w, 419 w.
UV/Vis $\lambda$ ( $\epsilon$ ) (CH <sub>3</sub> CN)	235 (16561), 298 (8206), 447 (181), 507 (194).
Schmelzpunkt	> 240°C
MS (FAB) m/z (%)	1107 (70) $[\text{L}^2_2\text{Ni}_2(\text{ClO}_4)]^+$ , 1006 (100) $[\text{L}^2_2\text{Ni}_2]^+$ .

Elementaranalyse (%)	berechnet:	C 57.68, H 6.84, N 9.27, Cl 5.87, Ni 9.72, O 10.59.
	gefunden:	C 57.76, H 7.63, N 9.59.

### 5.3.6.5 Analytische Daten von $[L^2_2Pd_2](BF_4)_2$ (10)

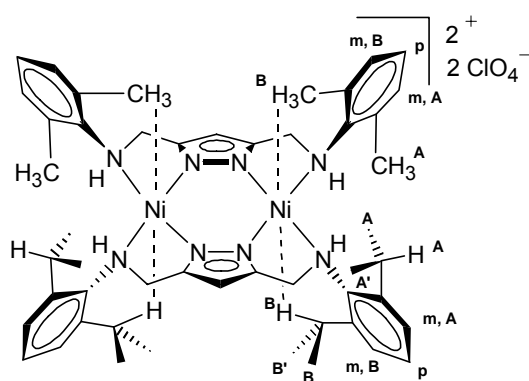


Ansatzgröße	167 mg (0.37 mmol) $HL^2$ , 42 mg (0.37 mmol) Kalium- <i>tert</i> -butanolat, 164 mg (0.37 mmol) $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$ .
Kristallisation aus	Dichlormethan/Petrolether.
Ausbeute	178 mg (14 mmol), 76%.
Summenformel	$C_{58}H_{82}B_2F_8N_8Pd_2$
Molmasse	1277.78 g/mol
Verschiedene Isomere:	
$^1H$ NMR ( $CD_2Cl_2$ )	$\delta = 0.58$ (d, $^3J = 6.6$ Hz, 6H, $CH_3^A$ ), 1.04, 1.05 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 6H, $CH_3^{A'}$ ), 1.25, 1.30 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 6H, $CH_3^B$ ), 1.82 (d, $^3J = 6.6$ Hz, 6H, $CH_3^B$ ), 2.04 (sept, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, $CH^{Pr, A}$ ), 3.84, 3.95 (dd, $^3J = 16.6 / 5.3$ Hz, 4H, $CH_2$ ), 4.63, 4.71 (dd, $^3J = 16.5 / 7.8$ Hz, 4H, $CH_2$ ), 4.84, 5.00 (sept, $^3J = 6.6$ Hz, 4H, $CH^{Pr, B}$ ), 5.90, 6.05 (br, NH), 6.11, 6.22 (s, 2H, $CH^{pz, 4}$ ), 6.93 (m, 4H, $CH^{Ph, m, B}$ ), 7.30 (m, 4H, $CH^{Ph, p}$ ), 7.41 (m, 4H, $CH^{Ph, m, A}$ ).
$^{13}C$ NMR ( $CD_2Cl_2$ )	$\delta = 23.0, 25.3, 25.5, 25.6, 25.8$ ( $CH_3$ ), 28.4 ( $CH^{Pr, A}$ ), 28.8 ( $CH^{Pr, B}$ ), 59.8 ( $CH_2$ ), 97.9, 98.6 ( $CH^{pz, 4}$ ), 124.9, 125.0 ( $CH^{Ph, m, A}$ ), 127.5, 127.6 ( $CH^{Ph, m, B}$ ), 129.8, 130.0 ( $CH^{Ph, p}$ ), 139.9, 140.3, 140.6, 140.8, 142.3 ( $C^{Ph, 1/2/6}$ ), 154.1 ( $C^{pz, 3/5}$ ).

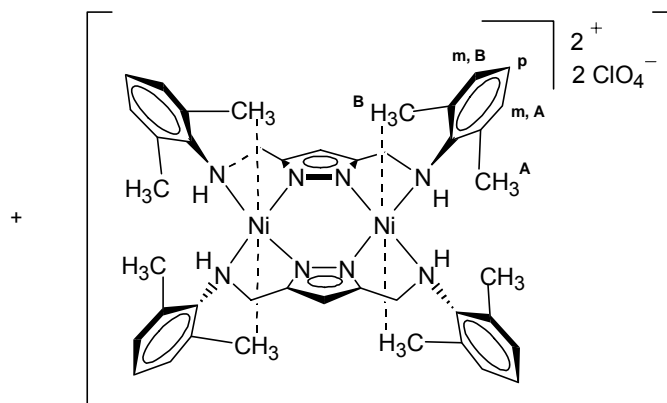


IR (KBr)	3421 m, 3291 m, 3249 m, 2954 m, 2918 m, 2863 m, 1730 w, 1625 m, 1456 s, 1382 m, 1361 m, 1304 s, 1272 w, 1250 w, 1089 vs, 963 s, 925 s, 802 s, 759 m, 625 m, 519 m, 465 m.
UV/Vis $\lambda$ ( $\epsilon$ ) (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	353 (4387)
Schmelzpunkt	> 240°C
MS (FAB) m/z (%)	1103 (60) [L <sup>2</sup> <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , 656 (60) [L <sup>2</sup> Pd <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 54.54, H 6.42, N 8.77, B 1.72, F 11.91, Pd 16.61. gefunden: C 53.43, H 6.59, N 9.10.

### 5.3.6.6 Analytische Daten von [L<sup>1</sup>L<sup>2</sup>Ni<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (11)



[L<sup>1</sup>L<sup>2</sup>Ni<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (11)

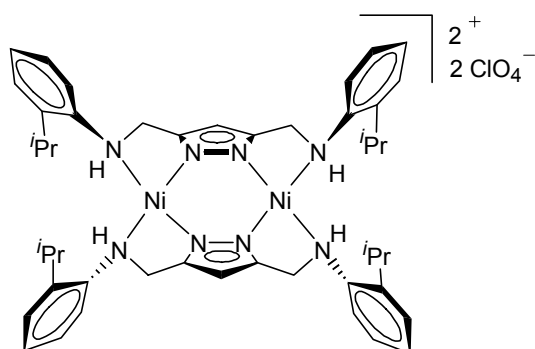


[L<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (7)

Ansatzgröße	167 mg (0.5 mmol) HL <sup>1</sup> , 223 mg (0.5 mmol) HL <sup>2</sup> , 112 mg (1 mmol) Kalium- <i>tert</i> -butanolat, 365 mg (1 mmol) [Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .
Kristallisation aus	Acetonitril/Diethylether.
Kristalline Ausbeute	204 mg (0.18 mmol), 37%,
Summenformel	C <sub>50</sub> H <sub>66</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub> [L <sup>1</sup> L <sup>2</sup> Ni <sub>2</sub> ](ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .
Molmasse	1095.40 g/mol.

$^1\text{H NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta = 0.68$ (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{iPr A}}$ ), $0.87$ (s, 6H, $\text{CH}_3^{\text{iPr A}'}$ ), $1.09$ , $1.12$ (s, 12H, $\text{CH}_3^{\text{L}^1}$ ), $1.41$ , $1.48$ (d, $^3J = 6$ Hz, 6H, $\text{CH}_3^{\text{iPr B}'}$ ), $1.85$ (kb, 1H, $\text{CH}^{\text{iPr A}}$ ), $2.18$ (kb, 6H, $\text{CH}_3^{\text{iPr B}}$ ), $3.36$ - $3.49$ (kb, $\text{CH}_2$ ), $3.95$ , $4.04$ (s, 2H, NH), $4.17$ , $4.20$ (s, 12H, $\text{CH}_3^{\text{B L}^1}$ ), $4.09$ - $4.52$ (kb, $\text{CH}_2$ ), $4.90$ , $5.01$ (s, 2H, NH), $5.82$ (s, 2H, $\text{CH}^{\text{pz L}^1}$ ), $5.92$ (s, 1H, $\text{CH}^{\text{pz L}^2}$ ), $6.80$ - $6.90$ (kb, $\text{CH}^{\text{Ar}}$ ), $7.10$ - $7.23$ , $7.36$ - $7.49$ (kb, $\text{CH}^{\text{Ar}}$ + 1H, $\text{CH}^{\text{iPr B}}$ ), $7.66$ (d, 2H, $^3J = 7.4$ Hz, $\text{CH}^{\text{Ar}}$ ). <b>11 : 7 <math>\approx</math> 2:1</b> (Integralverhältnis der $\text{CH}^{\text{pz}}$ von $\text{L}^1$ und $\text{L}^2$ im $^1\text{H NMR}$ ).
$^{13}\text{C NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta = 15.9$ , $16.6$ ( $\text{CH}_3^{\text{A L}^1}$ ), $22.0$ , $22.2$ , $22.7$ , $22.9$ , $25.6$ , $26.8$ ( $\text{CH}_3^{\text{L}^1, \text{L}^2}$ ), $28.4$ ( $\text{CH}^{\text{iPr A}}$ ), $30.6$ ( $\text{CH}^{\text{iPr B}}$ ), $54.4$ , $54.6$ ( $\text{CH}_2^{\text{L}^1}$ ), $55.3$ , $57.4$ ( $\text{CH}_2^{\text{L}^2}$ ), $97.1$ ( $\text{CH}^{\text{pz L}^1}$ ), $98.1$ ( $\text{CH}^{\text{pz L}^2}$ ), $125.8$ , $128.3$ , $129.2$ , $129.4$ , $130.1$ , $130.3$ , $130.7$ , $131.8$ , $132.5$ , $132.9$ ( $\text{CH}^{\text{Ar}}$ ), $138.5$ , $138.9$ , $142.1$ , $142.4$ ( $\text{C}^{\text{Ar}}$ ), $157.5$ , $157.6$ ( $\text{C}^{\text{pz, 3/5}}$ ).
IR (KBr)	$3225$ m, $2952$ m, $2931$ m, $2860$ w, $1622$ w, $1524$ w, $1461$ s, $1443$ s, $1382$ s, $1361$ m, $1307$ s, $1253$ w, $1094$ vs, $961$ w, $805$ m, $777$ m, $623$ s, $570$ w, $459$ w, $418$ w.
UV/Vis $\lambda$ ( $\epsilon$ ) ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )	$218$ (30808), $298$ (9705), $499$ (217).
Schmelzpunkt	$> 240^\circ\text{C}$
MS (FD) m/z (%)	$995$ (80) [ $\text{L}^1\text{L}^2\text{Ni}_2\text{ClO}_4$ ] $^+$ , $894$ (100) [ $\text{L}^1\text{L}^2\text{Ni}_2$ ] $^+$ .

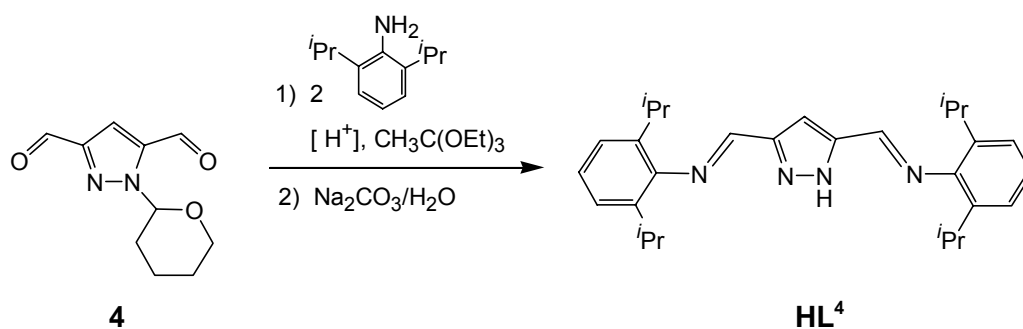
### 5.3.6.7 Analytische Daten von [ $\text{L}^3_2\text{Ni}_2$ ]( $\text{ClO}_4$ ) $_2$ (12)



Ansatzgröße	$334$ mg (1 mmol) $\text{HL}^3$ , $112$ mg (1 mmol) Kalium- <i>tert</i> -butanolat, $365$ mg (1 mmol) [ $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6$ ]( $\text{ClO}_4$ ) $_2$ .
Kristallisation aus	Acetonitril/Diethylether.

Kristalline Ausbeute	105 mg (0.10 mmol), 20%.
Summenformel	C <sub>46</sub> H <sub>58</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Molmasse	1039.29 g/mol.
<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> ) 333 K	δ = 1.03 (br, s, CH <sub>3</sub> ), 2.80 (br, s, CH <sup>iPr</sup> ), 6.69 (CH <sup>pz, 4</sup> ), 7.67, 7.96, 8.50 (br, s, CH <sup>ph</sup> ), (CH <sub>2</sub> ) nicht beobachtet.
<sup>13</sup> C NMR (CDCl <sub>3</sub> )	keine Signale beobachtet.
IR (KBr)	3425 w, 3226 s, 2935 s, 2921 m, 2879 w, 1484 s, 1437 m, 1383 m, 1359 w, 1312 s, 1237 w, 1112 vs, 1102 vs, 1088 vs, 1030 vs, 944 w, 929 w, 91 w, 763 s, 622 vs, 526 m, 461 w, 420 w.
UV/Vis λ (ε) (CH <sub>3</sub> CN)	216 (28006), 242 (20310), 285 (7708), 477 (361).
Schmelzpunkt	> 240°C
MS (FD) m/z (%)	939 (100) [L <sup>3</sup> Ni <sub>2</sub> (ClO <sub>4</sub> )] <sup>+</sup> , 839 (10) [L <sup>3</sup> Ni <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 53.16, H 5.63, N 10.78, Cl 6.82, Ni 11.29, O 12.31. gefunden: C 53.00, H 5.57, N 10.80.

### 5.3.7 Synthese von 3,5-Bis(3,5-di-*iso*-propylphenyliminomethyl)-1*H*-pyrazol HL<sup>4</sup>

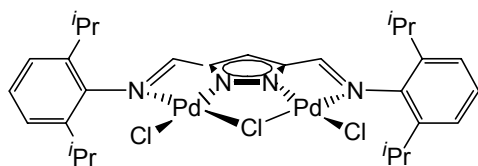


**4** (1.66 g, 8 mmol) wird in Toluol (100 ml) gelöst, 3,5-Di-*iso*-propylanilin (3.2 g, 18 mmol), Orthoessigsäureethylester (3.2 g, 20 mmol) und eine katalytische Menge *p*-Toluolsulfonsäure hinzugegeben und die Lösung 15 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wird der rote, ölige Rückstand in Diethylether aufgenommen, mit Ammoniaklösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel erneut entfernt. Nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 9:1, R<sub>f</sub> (Petrolether, Diethylether 1:1) = 0.63) und anschließender Kristallisation aus Petrolether kann das Produkt **HL<sup>4</sup>** als hellbrauner Feststoff isoliert werden.

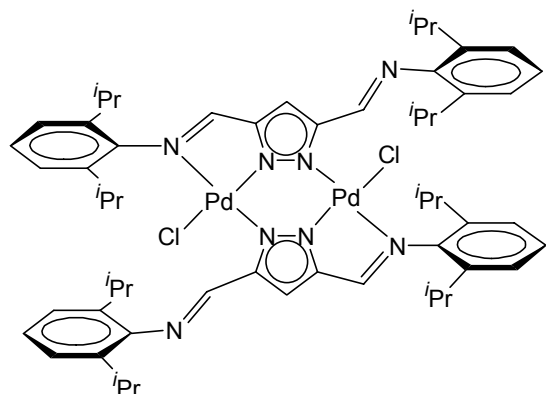
Ausbeute	1.1 g, (2.4 mmol), 31%.
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>38</sub> N <sub>4</sub>
Molmasse	442.63 g/mol.
<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ = 1.23 (d, <sup>3</sup> J = 6.8 Hz, 24H, CH <sub>3</sub> ), 3.01 (sept, <sup>3</sup> J = 6.8 Hz, 4H, CH <sup>iPr</sup> ), 7.20 (s, 6H <sup>ph, 3/4/5</sup> ), 7.30, 7.36 (s, 1H, CH <sup>pz, 4</sup> [syn/anti-Isomere]), 8.29 (s, 2H, HC=N).
<sup>13</sup> C NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ = 23.4 (CH <sub>3</sub> ), 27.8 (CH <sup>iPr</sup> ), 107.4 (CH <sup>pz, 4</sup> ), 122.9 (CH <sup>ph, 3/5</sup> ), 124.9 (CH <sup>ph, 4</sup> ), 137.4 (C <sup>ph, 1/2/6</sup> ), 155.3 (br, HC=N), (C <sup>pz, 3/5</sup> ) nicht beobachtet.
IR (KBr)	3425 s, 3147 s, 3094 s, 3063 s, 2954 vs, 2862 s, 1642 vs, 1625 vs, 1584 w, 1455 vs, 1427 s, 1378 s, 1358 s, 1324 s, 1179 w, 1142 vs, 994 s, 931 w, 859 vs, 789 vs, 745 vs, 684 w, 621 w.
Schmelzpunkt	146 - 148°C
MS (FAB) m/z (%)	443 (100) [M + H] <sup>+</sup> , 400 (40) [M + H - <sup>i</sup> Pr] <sup>+</sup> .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 78.68, H 8.65, N 12.65. gefunden: C 78.29, H 8.69, N 12.28.

### 5.3.8 Komplexe des Liganden HL<sup>4</sup>

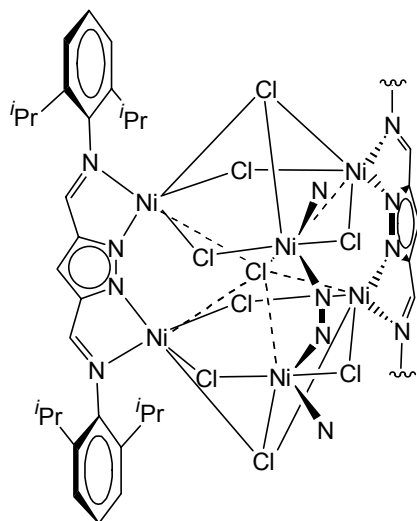
Die Synthese der Komplexe **13**, **14**, **15** und **16** erfolgt einheitlich nach der gleichen Methode: **HL<sup>4</sup>** (221 mg, 0.5 mmol) wird in Tetrahydrofuran (50 ml) gelöst. Eine halbe Stunde nach der Zugabe von Kalium-*tert*-butanolat (56 mg, 0.5 mmol) wird das entsprechenden Metallsalz [**13**: PdCl<sub>2</sub> (177 mg, 1 mmol); **14**: PdCl<sub>2</sub> (88 mg, 0.5 mmol); **15**: [NiCl<sub>2</sub>(DME)] (219 mg, 1 mmol); **16**: [NiBr<sub>2</sub>(DME)] (308 mg, 1 mmol)] zugegeben und 72 Stunden gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit Petrolether gewaschen und durch Kristallisation, d.h. durch langsame Diffusion von Petrolether in eine Lösung des Komplexes gereinigt.

5.3.8.1 Analytische Daten von  $[L^4Pd_2](Cl)_2$  (13)


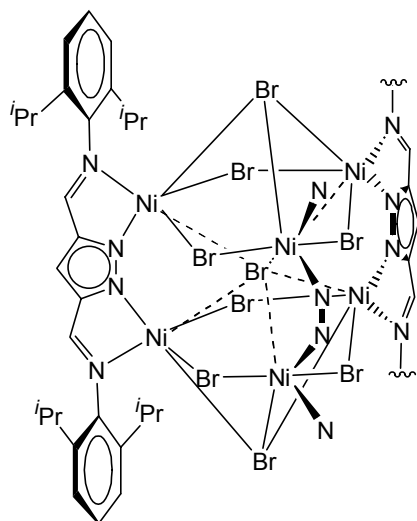
Kristallisation aus	Dichlormethan/Petrolether.
Kristalline Ausbeute	334 mg (0.43 mmol) 88%.
Summenformel	$C_{29}H_{37}Cl_3N_4Pd_2$
Molmasse	760.83 mg/mol.
$^1H$ NMR ( $CDCl_3$ )	$\delta = 1.18$ (d, $^3J = 6.8$ Hz, 12H, $CH_3$ ), 1.39 (d, $^3J = 6.8$ Hz, 12H, $CH_3$ ), 3.44 (sept, $^3J = 6.8$ Hz, 4H, $CH^{iPr}$ ), 7.20 (d, $^3J = 7.0$ Hz, 4H, $CH^{ph, 3/5}$ ), 7.33 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 2H, $CH^{ph, 4}$ ), 7.36 (s, 1H, $CH^{pz, 4}$ ), 8.34 (s, 2H, $CH^{HC=N}$ ).
$^{13}C$ NMR ( $CDCl_3$ )	$\delta = 23.7$ , 24.9 ( $CH_3$ ), 30.4 ( $CH^{iPr}$ ), 113.8 ( $CH^{pz, 4}$ ), 124.8 ( $CH^{ph, 3/5}$ ), 130.2 ( $CH^{ph, 4}$ ), 142.7 ( $C^{ph, 2/6}$ ), 145.3 ( $C^{ph, 1}$ ), 148.4 ( $C^{pz, 3/5}$ ), 169.4 ( $HC=N$ ).
IR (KBr)	3439 m, 2953 vs, 2921 m, 2861 w, 1584 w, 1534 vs, 1456 m, 1361 m, 1323 w, 1254 w, 1178 w, 1133 m, 1091 m, 1056 w, 929 m, 798 m, 769 w, 724 m, 664 w, 600 w, 473 w, 461 w.
UV/Vis $\lambda$ ( $\epsilon$ ) ( $CH_2Cl_2$ )	226 (39567), 250 sh (23744), 307 (25461).
Schmelzpunkt	> 240°C.
MS (FD) m/z (%)	724 (100) $[L^4Pd_2Cl_2]^+$ .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 45.72, H 5.02, N 7.35, Cl 13.96, Pd 27.93. gefunden: C 45.82, H 5.02, N 7.33.

5.3.8.2 Analytische Daten von  $[\text{L}^4\text{Pd}_2](\text{Cl})_2$  (**14**)<sup>[152]</sup>


Kristallisation aus	Dichlormethan/Petrolether.
Kristalline Ausbeute	431 mg (0.37 mmol), 74%.
Summenformel	$\text{C}_{58}\text{H}_{74}\text{Cl}_2\text{N}_8\text{Pd}_2$
Molmasse	1167.00 g/mol.
$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta = 0.85 - 1.54$ (kb, 48H, $\text{CH}_3$ ), 2.95 (sept, $^3J = 6.8$ Hz, 4H, $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 3.33 (sept, $^3J = 6.8$ Hz, 4H, $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 7.06 – 7.48 (kb, 12H, $\text{CH}^{\text{ph}}$ ), 7.63 (s, 2H, $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ), 8.64 (s, 4H, $\text{CH}^{\text{HC=N}}$ ).
$^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta = 22.4, 22.8, 23.6, 24.4$ ( $\text{CH}_3$ ), 27.9, 28.8 ( $\text{CH}^{\text{iPr}}$ ), 110.0 ( $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ), 122.7, 122.8, 123.3, 123.7 ( $\text{CH}^{\text{ph}}$ ), 137.4, 141.2 ( $\text{C}^{\text{ph}, 1/2/6}$ ), 155.0 ( $\text{HC=N}$ ), ( $\text{C}^{\text{pz}, 3/5}$ ) nicht beobachtet.
IR (KBr)	3439 w, 2953 vs, 2861 s, 1622 vs, 1596 s, 1455 s, 1429 s, 1379 s, 1357 s, 1324 m, 1251 m, 1145 s, 1084 s, 1038 s, 866 m, 794 s, 755 vs, 678 w, 468 w.
MS (FAB) m/z (%)	1131 (100) $[\text{L}^4_2\text{Pd}_2\text{Cl}]^+$ .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 59.69, H 6.39, N 9.60, Cl 6.07, Pd 18.25. gefunden: C 59.21, H 6.44, N 9.23.

5.3.8.3 Analytische Daten von  $[L^4Ni_2Cl_3]_3$  (15)


Kristallisation aus	Dichlormethan/Petrolether
Kristalline Ausbeute	223 mg (0.11 mmol), 68%.
Summenformel	$C_{87}H_{111}Cl_9N_{12}Ni_6$
Molmasse	1996.13 g/mol.
IR (KBr)	3389 vs, 2956 vs, 2918 vs, 2861 s, 1593 vs, 1577 vs, 1455 s, 1379 m, 1356 s, 1322 w, 1253 w, 1180 w, 1129 m, 1096 m, 1073 m, 1052 m, 906 s, 800 s, 775 w, 743 m, 600 m.
UV/Vis $\lambda$ ( $\epsilon$ ) ( $CH_2Cl_2$ )	225 (16406), 257 (24363), 312 (14333), 440 sh (287), 741 (49), 1283 (53).
Schmelzpunkt	> 240°C.
MS (FAB) m/z (%)	1961 (10) $[L^4_3Ni_6Cl_8]^+$ , 1293 (100) $[L^4_2Ni_4Cl_5]^+$ , 1163 (30) $[L^4_2Ni_3Cl_3]^+$ , 1033 (55) $[L^4_2Ni_2Cl]^+$ , 998 (60) $[L^4_2Ni_2]^+$ , 592 (50) $[L^4Ni_2Cl]^+$ .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 52.34, H 5.60, N 8.42, Cl 15.98, Ni 17.64. gefunden: C 51.52, H 5.77, N 8.14, Cl 16.06.

5.3.8.4 Analytische Daten von  $[L^4Ni_2Br_3]_3$  (16)

Kristallisation aus	Tetrahydrofuran/Petrolether
Kristalline Ausbeute	223 mg (0.13 mmol), 68%.
Summenformel	$C_{87}H_{111}Br_9N_{12}Ni_6$
Molmasse	2397.00 g/mol.
IR (KBr)	3367 vs, 2555 vs, 2921 vs, 2861 s, 1611 vs, 1593 vs, 1579 vs, 1454 s, 1425 m, 1379 w, 1354 s, 1395 w, 1300 w, 1253 w, 1178 w, 1129 m, 1096 m, 1072, m, 931 w, 905 s, 800 s, 775 w, 756 w, 743 w, 600 w, 464 w.
UV/Vis $\lambda$ ( $\epsilon$ ) ( $CH_2Cl_2$ )	440 sh (260), 754 (31), 1258 (38).
Schmelzpunkt	> 240°C.
MS (FAB) m/z (%)	2315 (1.5) $[L^4_3Ni_6Br_3]^+$ , 1517 (5.5) $[L^4_2Ni_4Br_5]^+$
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 43.61, H 4.67, N 7.01, Br 30.01, Ni 14.70. gefunden: C 43.85, H 4.97, N 6.88, Br 30.29.

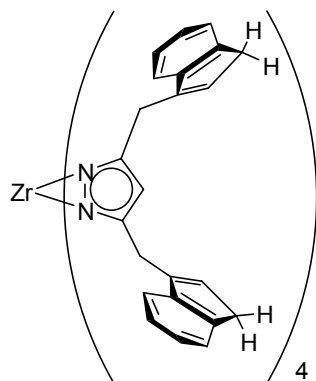
5.3.9 Umsetzungen von  $H_3L^5$  und  $H_3L^6$  mit  $Zr(CH_2C_6H_5)_4$ 

*Allgemeine Arbeitsvorschrift* :  $H_3L^5$  bzw.  $H_3L^6$  ( $H_3L^5$ : 16.2 mg, 0.05 mmol;  $H_3L^6$ : 21.2 mg, 0.05 mmol) und Tetrabenzylzirkonium (5.7 mg, 0.0125 mmol) werden in einem abschmelzbaren NMR-Probenrohr in  $C_6D_6$  (0.5 ml),  $D_8$ -Toluol (0.5 ml),  $D_8$ -THF (0.5 ml) bzw.  $CD_2Cl_2$  (0.5 ml) gelöst und im zugeschmolzenen NMR-Probenrohr analysiert.

Die Zugabe von zwei Äquivalenten Tetrabenzylzirkonium (45.5 mg, 0.1 mmol), bezogen auf die Menge des eingesetzten  $H_3L^5$  bzw.  $H_3L^6$ , bewirkt keine Veränderung in den Spektren. In  $D_8$ -THF und  $CD_2Cl_2$  erfolgt nach kurzer Zeit Zersetzung der Produkte.

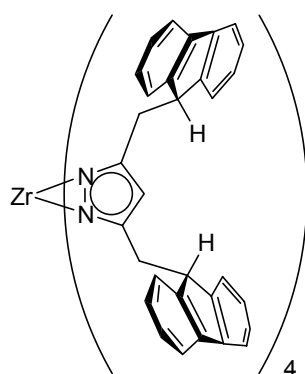


### 5.3.9.1 Analytische Daten von $[(H_2L^5)_4Zr]_4$ (20)



Ausbeute	quantitativer Umsatz laut NMR.
Summenformel	$C_{92}H_{76}N_8Zr$
Molmasse	1384.88 g/mol.
$^1H$ NMR ( $D_8$ -Toluol)	$\delta = 2.85$ (s, 16H, $CH_2^{in, 1}$ ), $3.82$ (s, 16H, $CH_2$ ), $5.89$ (s, 8H, $CH^{in, 2}$ ), $6.29$ (s, 4H, $CH^{pz, 4}$ ), $7.01$ - $7.20$ (kb, 32H, $CH^{in, 4/5/6/7}$ ).
$^{13}C$ NMR ( $D_8$ -Toluol)	$\delta = 26.3$ ( $CH_2$ ), $37.2$ ( $CH_2^{in, 2}$ ), $113.2$ ( $CH^{pz, 4}$ ), $118.8$ , $123.3$ , $124.8$ , $125.8$ ( $CH^{in, 4/5/6/7}$ ), $129.9$ ( $CH^{in, 2}$ ), $142.0$ ( $C^{in, 3}$ ), $144.1$ , $144.7$ ( $C^{in, 3a/7a}$ ), $147.1$ ( $C^{pz, 3/5}$ ).

### 5.3.9.2 Analytische Daten von $[(H_2L^6)_4Zr]$ (19)



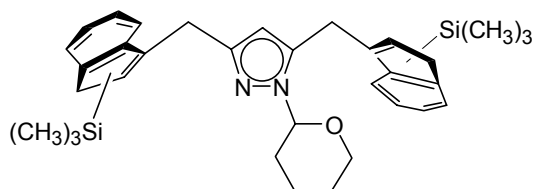
Kristallisation aus	$C_6D_6$
Ausbeute	quantitativer Umsatz laut NMR, farblose Kristalle aus $C_6D_6$ .
Summenformel	$C_{124}H_{92}N_8Zr$
Molmasse	1785.36 g/mol.

$^1\text{H NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta = 2.87$ (d, $^3J = 7.2$ Hz, 16H, $\text{CH}_2$ ), 4.19 (t, $^3J = 7.2$ Hz, 8H, $\text{CH}^{\text{fl},9}$ ), 5.83 (s, 4H, $\text{CH}^{\text{pz},4}$ ), 6.75 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 16H, $\text{CH}^{\text{fl},1/8}$ ), 6.98 ( <i>pseudo</i> -t, $^3J = 7.2$ Hz, 16H, $\text{CH}^{\text{fl},2/7}$ ), 7.22 ( <i>pseudo</i> -t, $^3J = 7.5$ Hz, 16H, $\text{CH}^{\text{fl},3/6}$ ), 7.73 (d, $^3J = 7.5$ Hz, 16H, $\text{CH}^{\text{fl},4/5}$ ).
$^{13}\text{C NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	$\delta = 31.8$ ( $\text{CH}_2$ ), 47.1 ( $\text{CH}^{\text{fl},9}$ ), 113.7 ( $\text{CH}^{\text{pz},4}$ ), 119.9 ( $\text{CH}^{\text{fl},4/5}$ ), 124.7 ( $\text{CH}^{\text{fl},1/8}$ ), 127.2, 127.4 ( $\text{CH}^{\text{fl},2/3/6/7}$ ), 141.0 ( $\text{C}^{\text{fl},4a/4b}$ ), 147.1 ( $\text{C}^{\text{fl},8a/9a}$ ), 148.6 ( $\text{C}^{\text{pz},3/5}$ ).
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 83.42, H 5.19, N 6.27, Zr 5.11. gefunden: C 82.67, H 5.45, N 6.10.

### 5.3.10 Synthese von $\text{H}(\text{SiMe}_3)_2\text{L}^5$

#### 5.3.10.1 Synthese von $\text{thp}(\text{SiMe}_3)_2\text{L}^5$ (Isomerengemisch)

**3,5-Bis(inden-1-ylmethyl-3-trimethylsilyl)-1-(tetrahydropyran-2-yl)-1H-pyrazol /**  
**3,5-Bis(inden-3-ylmethyl-1-trimethylsilyl)-1-(tetrahydropyran-2-yl)-1H-pyrazol**



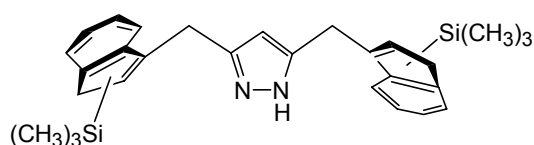
3-Trimethylsilylinden (9.03 g, 48 mmol) wird in Tetrahydrofuran (100 ml) gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer 2.5 M n-Butyllithium Lösung in Hexan (19.2 ml, 48 mmol) versetzt. Nach 1 h läßt man auf Raumtemperatur auftauen, kühlt anschließend die Reaktionslösung erneut auf  $-78^\circ\text{C}$  ab und kanüliert 3,5-Bis(chlormethyl)-1-(tetrahydropyran-2-yl)pyrazol **VI** (3 g, 12 mmol), gelöst in Tetrahydrofuran (10 ml), hinzu. Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen und rührt 15 Stunden. Hierbei färbt sich die Lösung dunkelrot. Anschließend wird nochmals 3 h zum Rückfluß erhitzt, bevor man mit wäßriger Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Aus dem verbleibenden roten, öligen Rückstand läßt sich das gewünschte Produkt  $\text{thp}(\text{SiMe}_3)_2\text{L}^5$  säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether : Diethylether 9:1,  $R_f$  (Petrolether : Diethylether 1:1) = 0.41) als hellgelber Feststoff erhalten.

Ausbeute	2.17 g (3.9 mmol), 32%.
Summenformel	C <sub>34</sub> H <sub>44</sub> N <sub>2</sub> OSi <sub>2</sub>
Molmasse	552.90 g/mol.
Isomere ngemisch:	
<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ = -0.09 (s, 18H, CH <sub>3</sub> ), 0.86 – 2.53 (kb, 6H, CH <sub>2</sub> <sup>thp, 3/4/5</sup> ), 3.38 (s, 2H, CH <sup>in, 1</sup> ), 3.60 (t, <sup>3</sup> J = 11 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> <sup>thp, 6</sup> ), 3.99 (s, 4H, CH <sub>2</sub> ), 4.06 – 4.12 (kb, 1H, CH <sub>2</sub> <sup>thp, 6</sup> ), 5.21 - 5.29 (kb, CH <sup>pz, 4</sup> ), 5.85, 5.87, 6.16, 6.36 (s, CH <sup>in, 2</sup> ), 7.15 – 7.42 (kb, CH <sup>in, 4/5/6/7</sup> ).
<sup>13</sup> C NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ = -2.6 (CH <sub>3</sub> ), 22.6 (CH <sub>2</sub> <sup>thp, 4</sup> ), 24.1 (CH <sub>2</sub> ), 24.7 (CH <sub>2</sub> <sup>thp, 5</sup> ), 27.3 (CH <sub>2</sub> ), 29.5 (CH <sub>2</sub> <sup>thp, 3</sup> ), 39.3, 44.3 (CH <sup>in, 1</sup> ), 67.6 (CH <sub>2</sub> <sup>thp, 6</sup> ), 84.1 (CH <sub>2</sub> <sup>thp, 2</sup> ), 105.9 (CH <sup>pz, 4</sup> ), 118.8, 119.2, 121.2, 121.6, 122.3, 122.5, 123.2, 123.7, 124.2, 124.4, 125.4, 124.6, 125.4, 125.6, 125.9, 126.3, 126.8 131.3, 131.7 (CH <sup>in, 2/4/5/6/7</sup> ), 134.1, 135.8, 137.5, 139.0, 141.3, 143.2, 144.0, 145.8, 150.5 (C <sup>in, 3/3a/7a; pz, 3/5</sup> )
MS (FAB) m/z (%)	553 (30) [M] <sup>+</sup> , 469 (100) [M - DHP] <sup>+</sup> .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 73.86, H 8.02, N 5.06, Si 10.16, O 2.89. gefunden: C 74.26, H 7.96, N 4.62.

### 5.3.10.2 Synthese von H(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L<sup>5</sup> (Isomere ngemisch)

3,5-Bis(inden-1-ylmethyl-3-trimethylsilyl)-1H-pyrazol /

3,5-Bis(inden-3-ylmethyl-1-trimethylsilyl)-1H-pyrazol



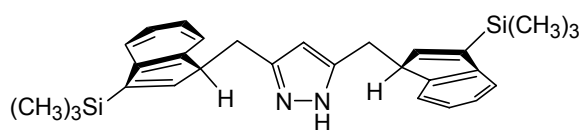
**thp(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L<sup>5</sup>** wird zur Abspaltung der THP-Gruppe in 100 ml Methanol gelöst. Nach der Zugabe einer katalytischen Menge p-Toluolsulfonsäure läßt man 1 Stunde bei Raumtemperatur rühren. Danach gibt man Wasser (2 ml) und drei Tropfen konz. Salzsäure hinzu und läßt nochmals 15 Stunden bei Raumtemperatur rühren. Die Lösung wird mit wenig Ammoniaklösung neutralisiert und das Methanol am Rotationsverdampfer entfernt. Das verbleibende Öl wird in Diethylether aufgenommen und mit Natriumcarbonatlösung gewaschen. Die organischen Phasen werden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer und im Hochvakuum entfernt. Aus dem verbleibenden gelben,

öiligen Rückstand lässt sich das gewünschte Produkt **H(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L<sup>5</sup>** säulenchromatographisch (Kieselgel, Petrolether/Diethylether 1:1, R<sub>f</sub> (Diethylether) = 0.33] als hellgelber Feststoff erhalten.

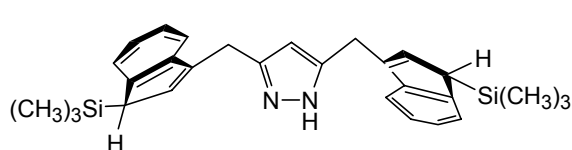
Ausbeute 1.52 g (3.24 mmol), 83%.

Summenformel C<sub>29</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>

Molmasse 468.78 g/mol.



**H(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L<sup>5A</sup>**



**H(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L<sup>5B</sup>**

3,5-Bis(inden-1-ylmethyl-3-trimethylsilyl)-1*H*-pyrazol **H(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L<sup>5A</sup>**:

3,5-Bis(inden-3-ylmethyl-1-trimethylsilyl)-1*H*-pyrazol **H(SiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>L<sup>5B</sup>**:

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = -0.56 (s, 18H, CH<sub>3</sub>), 3.35 (s, CH<sup>in, 1A</sup>), 3.43 (s, CH<sup>in, 1B</sup>), 3.90 (s, CH<sub>2</sub><sup>A</sup>), 3.97 (s, CH<sub>2</sub><sup>B</sup>), 5.96 (s, CH<sup>pz, 4B</sup>), 5.99 (s, CH<sup>pz, 4A</sup>), 6.26 (CH<sup>in, 2A</sup>), 6.38 (CH<sup>in, 2B</sup>), 7.19 – 7.27 (kb, 4H, CH<sup>in, 5/6</sup>), 7.33 – 7.45 (kb, 4H, CH<sup>in, 4/7</sup>).

<sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ = -2.6 (CH<sub>3</sub>), 25.9 (CH<sub>2</sub>), 37.6 (CH<sup>in, 1A</sup>), 44.5 (CH<sup>in, 1B</sup>), 103.5 (CH<sup>pz, 4</sup>), 119.0, 122.5, 123.5, 124.4 (CH<sup>in, 4/5/6/7</sup>), 131.9 (CH<sup>in, 2</sup>), 138.0, 143.4 (C<sup>in, 3/3a/7a</sup>), 145.9 (C<sup>pz, 3/5</sup>).

IR (KBr) 3393 w, 2947 m, 2890 w, 1708 w, 1454 m, 1245 s, 1080 m, 1039 m, 877 m, 837 vs, 765 s, 694 m, 616 m, 481 w.

Schmelzbereich 83-95 °C

MS (FAB) m/z (%) 469 (100) [M]<sup>+</sup>.

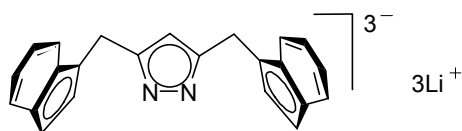
Elementaranalyse (%)  
 berechnet: C 74.30, H 7.75, N 5.97, Si 11.98.  
 gefunden: C 74.29, H 7.85, N 5.70.

### 5.3.11 Synthese der Lithiumsalze $\text{Li}_3\text{L}^5$ (21) und $\text{Li}_3\text{L}^6$ (22)

*Allgemeine Arbeitsvorschrift* : Zu einer Lösung von  $\text{H}_3\text{L}^5$  bzw.  $\text{H}_3\text{L}^6$  ( $\text{H}_3\text{L}^5$ : 162 mg, 0.5 mmol;  $\text{H}_3\text{L}^6$ : 212 mg, 0.5 mmol) in Diethylether (50 ml) wird bei  $-78^\circ\text{C}$  eine 2.5 M *n*-Butyllithium Lösung in Hexan (0.625 ml, 1.56 mmol) gegeben. Nachdem die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht hat, läßt man 15 Stunden rühren, entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum und wäscht den verbleibenden Feststoff mit wenig (15 ml) Petrolether. Der grüne ( $\text{Li}_3\text{L}^5$ ) bzw. orangefarbene ( $\text{Li}_3\text{L}^6$ ) Rückstand wird im Vakuum getrocknet.

Kristalle der Verbindung  $[\text{Li}(\text{THF})_4][\text{Li}_2\text{L}^6(\text{THF})_4]0.5\text{THF}$  konnten durch Erwärmen einer konzentrierten Tetrahydrofuranlösung von  $\text{Li}_3\text{L}^6$  auf  $70^\circ\text{C}$  in einem abgeschmolzenem NMR-Probenrohr und anschließendem, langsamen Abkühlen auf  $-80^\circ\text{C}$  erhalten werden.

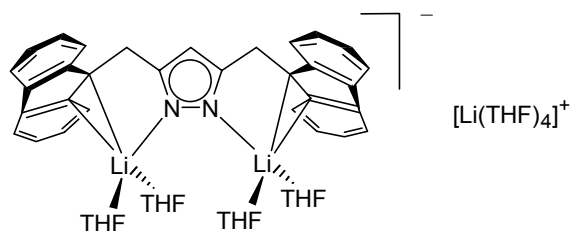
#### 5.3.11.1 Analytische Daten von $\text{Li}_3\text{L}^5$ (21)



Verschiedene Isomere:

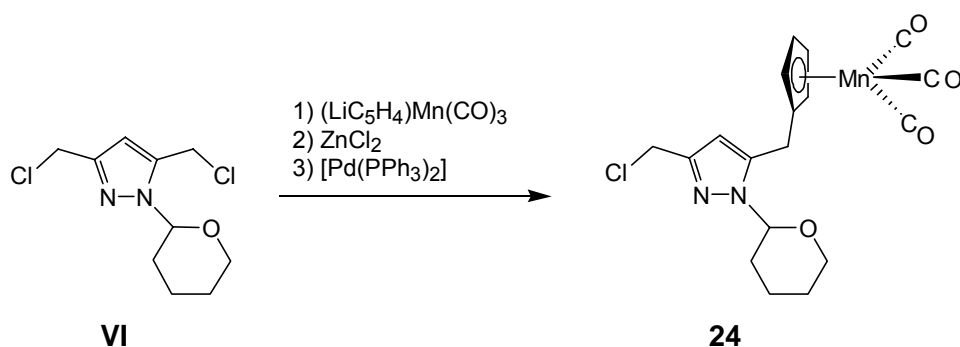
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{D}_8$ -THF) 253K  $\delta = 4.05, 4.13$  (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 5.70, 5.76 (s, 1H,  $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ), 5.85 (m, 4H,  $\text{CH}^{\text{in}, 1/2}$ ), 6.27, 6.40, 7.10, 7.18 (br,  $\text{CH}^{\text{in}}$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{D}_8$ -THF) 253K  $\delta = 27.7$  ( $\text{CH}_2$ ), 90.6, 91.0 ( $\text{CH}^{\text{in}, 1/2}$ ), 96.6, 97.5 0 ( $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ), 102.3, 102.9 0 ( $\text{C}^{\text{in}, 3}$ ), 111.1, 111.7, 112.5, 115.1, 115.9, 117.2, 117.5, 118.2, 119.1, ( $\text{CH}^{\text{in}}$ ), 125.2, 127.7 ( $\text{C}^{\text{in}, 3a}$ ), 128.9, 130.3 ( $\text{C}^{\text{in}, 7a}$ ), 155.5, 156.7 ( $\text{C}^{\text{pz}, 3/5}$ ).

5.3.11.2 Analytische Daten von  $\text{Li}_3\text{L}^6$  (22)


Summenformel	$[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Li}_2\text{L}^a(\text{thf})_4]$ , $\text{C}_{63}\text{H}_{85}\text{N}_2\text{Li}_2\text{O}_8$
Molmasse	1019.20 g/mol.
$^1\text{H}$ NMR ( $\text{D}_8$ -THF)	$\delta = 4.38$ (s, 4H, $\text{CH}_2$ ), 5.96 (s, 1H, $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ), 6.43 (pseudo-t, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, $\text{CH}^{\text{fl}, 3/6}$ ), 6.81 (pseudo-t, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, $\text{CH}^{\text{fl}, 2/7}$ ), 7.31 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, $\text{CH}^{\text{fl}, 1/8}$ ), 7.92 (d, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, $\text{CH}^{\text{fl}, 4/5}$ ).
$^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{D}_8$ -THF)	$\delta = 26.1$ ( $\text{CH}_2$ ), 89.4 ( $\text{C}^{\text{fl}, 9}$ ), 97.0 ( $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ), 108.8 ( $\text{CH}^{\text{fl}, 3/6}$ ), 115.3 ( $\text{CH}^{\text{fl}, 1/8}$ ), 119.0 ( $\text{CH}^{\text{fl}, 4/5}$ ), 119.6 ( $\text{CH}^{\text{fl}, 2/7}$ ), 122.7 ( $\text{C}^{\text{fl}, 4a/4b}$ ), 136.1 ( $\text{C}^{\text{fl}, 8a/9a}$ ), 155.6 ( $\text{C}^{\text{pz}, 3/5}$ ).
UV/Vis $\lambda$ ( $\epsilon$ ) (THF)	462 (sh, 1760), 488 (2250), 516 (sh, 1700).
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 74.24, H 8.41, N 2.74, O 14.61. gefunden: C 74.04, H 8.15, N 2.99.

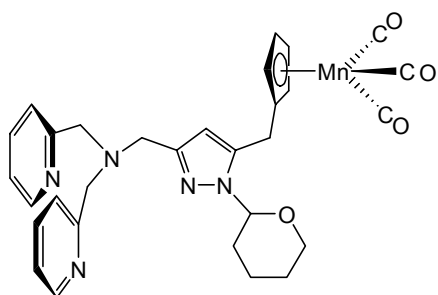
 5.3.12 Synthese von  $[\text{L}^7(\text{ZnCl})(\text{Mn}(\text{CO})_2)]$  (26)

 5.3.12.1 Synthese von 3-Chlormethyl-5-[( $\eta^5$ -cyclopentadienyl-mangan(I)-tricarbonyl)methyl]-1-(tetrahydropyran-2-yl)-1H-pyrazol (24)


$\text{CpMn}(\text{CO})_3$  (2.00 g, 9.8 mmol) wird in Tetrahydrofuran (50 ml) gelöst und eine 2,5 M *n*-Butyllithium Lösung in Hexan (3.9 ml, 9,8 mmol) bei  $-78^\circ\text{C}$  über eine Spritze zugegeben.

Man läßt eine Stunde bei tiefer Temperatur rühren und fügt danach Zinkchlorid (1.30 g, 9.8 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml) hinzu. Nach einer weiteren Stunde wird eine Lösung des Katalysators  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$ , dargestellt durch Reduktion einer Suspension von  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  (71.00 mg, 0.10 mmol) in Tetrahydrofuran (10 ml) mit einer 1 M DIBAH Lösung in Hexan (0.2 ml, 0.20 mmol), mittels einer Kanüle zugegeben. Zu dieser Mischung wird eine Lösung von 3,5-Bis(chlormethyl)-1-tetrahydropyran-2-yl-1*H*-pyrazol **VI** (1.20 g, 4.9 mmol) in Tetrahydrofuran (20 ml) kanüliert. Die Reaktionslösung wird noch eine Stunde bei  $-78^\circ\text{C}$  und anschließend 72 Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt. Anschließend wird mit Kochsalzlösung hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung des thp-geschützten Produkts **24** erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Petrolether 1:1,  $R_f$  (Diethylether, Petrolether 1:1) = 0.55). Durch langsame Diffusion von Petrolether in eine Lösung von **24** in wenig Dichlormethan können farblose Kristalle erhalten werden.

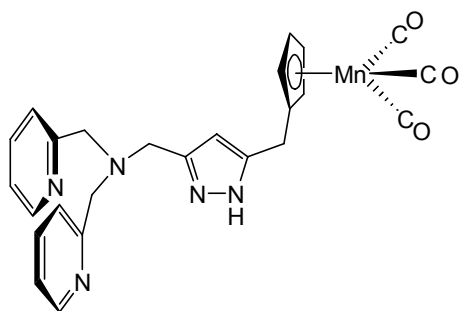
Kristalline Ausbeute	1.53 g (3.60 mmol), 74%.
Summenformel	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ClMnN}_2\text{O}_4$
Molmasse	416.73 g/mol.
$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta = 1.65 - 1.69$ (br, kb, 3H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 4/5}$ ), $1.94 - 2.12$ (br, kb, 2H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 3/4}$ ), $2.33$ (br, m, 1H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 3}$ ), $3.66$ (br, kb, 2H, $\text{CH}_2\text{Cp}$ ; 1H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 6}$ ), $4.04$ (br, d, $^3J = 10.1$ Hz, 1H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 6}$ ), $4.55$ (s, 2H, $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), $4.70$ (d, $^3J = 2$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{cp}}$ ), $4.73$ (d, $^3J = 2$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{cp}}$ ), $5.26$ (dd, $^3J = 9.7$ Hz / $2.5$ Hz, 1H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 2}$ ), $6.11$ (s, 1H, $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ).
$^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta = 22.3$ ( $\text{CH}_2^{\text{thp}, 4}$ ), $24.3$ , $24.5$ ( $\text{CH}_2^{\text{thp}, 5}$ , $\text{CH}_2\text{Cp}$ ), $29.2$ ( $\text{CH}_2^{\text{thp}, 3}$ ), $38.8$ ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), $67.4$ ( $\text{CH}_2^{\text{thp}, 6}$ ), $81.5$ , $81.8$ ( $\text{CH}^{\text{cp}}$ ), $83.1$ ( $\text{CH}^{\text{thp}, 2}$ ), $101.7$ ( $\text{C}^{\text{cp}}$ ), $105.6$ ( $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ), $143.0$ ( $\text{C}^{\text{pz}, 5}$ ), $148.8$ ( $\text{C}^{\text{pz}, 3}$ ), $224.7$ ( $\text{CO}$ ).
IR (KBr)	2956 w, 2859 w, 2023 vs, 1921 vs, 1541 w, 1454 m, 1366 w, 1252 m, 1202 w, 1124 w, 1081 m, 1075 w, 1039 s, 1002 m, 920 w, 883 w, 795 w, 732 w, 666 m, 634 s, 536 w.
MS (EI) m/z (%)	416 (20) $[\text{M}]^+$ , 332 (100) $[\text{M} - \text{DHP}]^+$ .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 51.87, H 4.35, N 6.72, Cl 8.51, Mn 13.18, O 15.35. gefunden: C 51.82, H 4.42, N 6.76, Cl 8.77.

5.3.12.2 Synthese von [thpL<sup>7</sup>Mn(CO)<sub>3</sub>] (25thp)


Natriumcarbonat (4 g, 37 mmol) wird im Hochvakuum für eine Stunde auf 100°C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird **24** (1.53 g 3.60 mmol) und Di(2-picolyl)amin (0.79 g, 4 mmol), gelöst in Acetonitril (50 ml), hinzugegeben. Die Suspension wird 15 Stunden bei 75°C unter Lichtausschluß gerührt, anschließend filtriert, der Rückstand mehrmals mit Acetonitril gewaschen und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung des verbleibenden, rotbraunen Öls erfolgt im Hochvakuum mittels Kugelrohrdestillation.

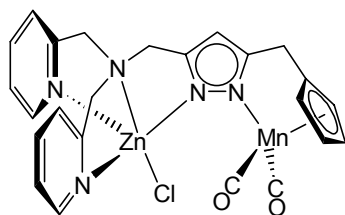
Ausbeute	1.54 g (2.66 mmol), 73%.
Summenformel	C <sub>30</sub> H <sub>30</sub> MnN <sub>5</sub> O <sub>4</sub>
Molmasse	579.52 g/mol.
<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ = 1.61 – 1.66 (br, kb, 3H, CH <sub>2</sub> <sup>thp, 4/5</sup> ), 1.90 – 2.10 (br, kb, 2H, CH <sub>2</sub> <sup>thp, 3/4</sup> ), 2.43 (br, m, 1H, CH <sub>2</sub> <sup>thp, 3</sup> ), 3.57 (m, 1H, CH <sub>2</sub> <sup>thp, 6</sup> ), 3.65 (s, 2H, CH <sub>2</sub> Cp), 3.71 (s, 2H, CH <sub>2</sub> N), 3.82 (s, 4H, NCH <sub>2</sub> Py), 4.00 (d, <sup>3</sup> J = 10.6 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> <sup>thp, 6</sup> ), 4.66-4.71 (kb, 4H, CH <sup>cp</sup> ), 5.22 (d, <sup>3</sup> J = 8.2 Hz, 1H, CH <sub>2</sub> <sup>thp, 2</sup> ), 6.14 (s, 1H, CH <sup>pz, 4</sup> ), 7.11 ( <i>pseudo-t</i> , <sup>3</sup> J = 6.5 Hz, 2H, CH <sup>py, 5</sup> ), 7.54-7.65 (kb, 4H, CH <sup>py, 3/4</sup> ), 8.49 (d, <sup>3</sup> J = 6.5 Hz, 2H, CH <sup>py, 6</sup> ).
<sup>13</sup> C NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ = 22.3 (CH <sub>2</sub> <sup>thp, 4</sup> ), 24.2, 24.6 (CH <sub>2</sub> <sup>thp, 5</sup> , CH <sub>2</sub> Cp), 29.3 (CH <sub>2</sub> <sup>thp, 3</sup> ), 51.3 (CH <sub>2</sub> N), 59.5 (NCH <sub>2</sub> Py), 67.3 (CH <sub>2</sub> <sup>thp, 6</sup> ), 81.4, 81.7, 83.0, 83.1 (CH <sup>cp</sup> ), 84.3 (CH <sup>thp, 2</sup> ), 102.0 (C <sup>cp</sup> ), 106.1 (CH <sup>pz, 4</sup> ), 121.5 (CH <sup>py, 5</sup> ), 122.6 (CH <sup>py, 3</sup> ), 136.0 (CH <sup>py, 4</sup> ), 141.2 (C <sup>pz, 5</sup> ), 148.7 (CH <sup>py, 6</sup> ), 149.2 (C <sup>pz, 3</sup> ), 159.5 (C <sup>py, 2</sup> ), 224.5 (CO).
IR (Film)	3379 w, 3058 w, 3000 w, 2931 s, 2843 m, 2014 vs, 1922 vs, 1585 s, 1563 m, 1549 w, 1467 s, 1428 s, 1396 w, 1358 w, 1313 w, 1258 m, 1203 m, 1128 m, 1080 s, 1040 s, 1003 m, 916 w, 882 w, 845 w, 811 w, 759 s, 667 s, 635 s.
MS (EI) m/z (%)	579 (2) [M] <sup>+</sup> , 403 (70) [M - C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N - 3 CO] <sup>+</sup> , 319 (35) [M - C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> N - 3 CO - DHP] <sup>+</sup>
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 62.17, H 5.21, N 12.08, Mn 9.48, O 11.04. gefunden: C 62.33, H 5.27, N 12.30.



5.3.12.3 Synthese von  $[\text{HL}^7\text{Mn}(\text{CO})_3]$  (25)

**25thp** (1.54 g, 2.66 mmol) wird in Ethanol (20 ml) gelöst und 15 Stunden unter Lichtausschluß mit einer Lösung von Chlorwasserstoff in Ethanol (10 ml) gerührt. Zugabe von Diethylether (100 ml) bewirkt das Fällen des Hydrochlorids in Form eines hellbraunen Feststoffs. Dieser wird abfiltriert, mit wäßriger Natriumcarbonatlösung neutralisiert und mit Dichlormethan extrahiert. Nach der Trocknung der organischen Phase über Magnesiumsulfat und der Entfernung des Lösungsmittels wird das Produkt in Form eines rotbraunen Harzes erhalten, welches im Hochvakuum mittels Kugelrohrdestillation gereinigt wird.

Ausbeute	1.31 g (2.26 mmol), 84%.
Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{MnN}_5\text{O}_3$
Molmasse	495.41 g/mol.
$^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta = 3.63$ (s, 2H, $\text{CH}_2\text{Cp}$ ), $3.73$ (s, 2H, $\text{CH}_2\text{N}$ ), $3.80$ (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{Py}$ ), $4.64$ (s, 2H, $\text{CH}^{\text{cp}}$ ), $4.76$ (s, 2H, $\text{CH}^{\text{cp}}$ ) $6.02$ (s, 1H, $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ), $7.19$ ( <i>pseudo-t</i> , $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{py}, 5}$ ), $7.38$ (d, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{py}, 3}$ ), $7.65$ ( <i>pseudo-t</i> , $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{py}, 4}$ ), $8.58$ (d, $^3J = 6.5$ Hz, 2H, $\text{CH}^{\text{py}, 6}$ ).
$^{13}\text{C}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta = 27.1$ ( $\text{CH}_2\text{Cp}$ ), $47.4$ ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), $59.1$ ( $\text{NCH}_2\text{Py}$ ), $81.4$ , $83.0$ ( $\text{CH}^{\text{cp}}$ ), $103.5$ ( $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ), $104.3$ ( $\text{C}^{\text{cp}}$ ), $122.1$ ( $\text{CH}^{\text{py}, 5}$ ), $123.5$ ( $\text{CH}^{\text{py}, 3}$ ), $136.5$ ( $\text{CH}^{\text{py}, 4}$ ), $140.3$ ( $\text{C}^{\text{pz}, 5}$ ), $148.8$ ( $\text{CH}^{\text{py}, 6}$ ), $150.2$ ( $\text{C}^{\text{pz}, 3}$ ), $158.2$ ( $\text{C}^{\text{py}, 2}$ ), $224.9$ ( $\text{CO}$ ).
IR (Film)	3177 s, 3093 s, 3007 s, 2919 s, 2880 s, 2831 s, 2013 vs, 1917 vs, 1587 s, 1565 s, 1469 s, 1429 s, 1359 m, 1307 w, 1244 w, 1146 m, 1120 w, 1089 w, 1046 w, 1026 w, 993 m, 836 m, 762 s, 668 s, 634 s.
MS (FAB $^-$ ) m/z (%)	494 (100) $[\text{M} - \text{H}]^-$ .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 60.61, H 4.47, N 14.13, Mn 11.08, O 9.68. gefunden: C 60.80, H 4.54, N 14.20.

5.3.12.4 Synthese von  $[L^7(\text{ZnCl})\text{Mn}(\text{CO})_2]$  (**26**)


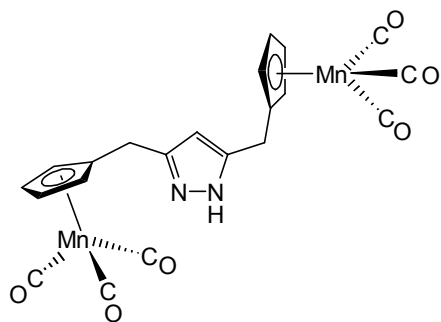
**[HL<sup>7</sup>Mn(CO)<sub>3</sub>] (25)** (260 mg, 0.52 mmol) wird in Tetrahydrofuran (200 ml) gelöst und bei -40°C für 15 min mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlt, wobei sich die anfangs hellbraune Lösung dunkler färbt. Die Reaktionskontrolle erfolgt IR-spektroskopisch anhand der Verschiebungen der CO-Streckschwingungen (**25** in THF: 2015 vs, 1921 vs, nach Bestrahlung in THF: 1921 vs, 1840 vs). Hat die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht, wird Zinkchlorid (71 mg, 0.52 mmol) und Kalium-*tert*-butanolat (58 mg, 0.52 mmol) zugegeben. Man läßt 15 Stunden rühren, bevor das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt wird. Der hellgelbe Rückstand wird mit Petrolether gewaschen, in Dichlormethan aufgenommen und mit Diethylether ausgefällt. Kristalle können aus einer übersättigten Dichlormethanolösung erhalten werden.

Ausbeute	244 mg (43 mmol), 83%.
Summenformel	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> ClMnN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Zn
Molmasse	567.51 g/mol.
<sup>1</sup> H NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ = 3.68 (s, 2H, CH <sub>2</sub> Cp), 3.79 (s, 2H, CH <sub>2</sub> N), 4.00 (br, s, 4H, NCH <sub>2</sub> Py), 5.16 (br, s, 4H, CH <sup>Cp</sup> ), 5.66 (s, 1H, CH <sup>pz, 4</sup> ), 7.35 (br, s, 2H, CH <sup>py, 5</sup> ), 7.54 (br, s, 2H, CH <sup>py, 3</sup> ), 7.92 (br, s, 2H, CH <sup>py, 4</sup> ), 9.47 (br, s, 2H, CH <sup>py, 6</sup> ).
<sup>13</sup> C NMR (CDCl <sub>3</sub> )	δ = 27.3 (CH <sub>2</sub> Cp), 44.3 (CH <sub>2</sub> N), 56.8 (NCH <sub>2</sub> Py), 77.5 (CH <sup>Cp</sup> ), 98.0 (CH <sup>pz, 4</sup> ), (C <sup>Cp</sup> ) nicht beobachtet, 123.7 (CH <sup>py, 5</sup> ), 124.9 (CH <sup>py, 3</sup> ), 140.3 (CH <sup>py, 4</sup> ), 151.4, 154.9 (CH <sup>py, 6</sup> ), (C <sup>pz, 5</sup> ), (C <sup>pz, 3</sup> ), (C <sup>py, 2</sup> ), (CO) nicht beobachtet.
IR (KBr)	3437 s, 2921 s, 2011 w, 1897 vs, 1820 vs, 1601 m, 1478 w, 1432 w, 1382 w, 1336 w, 1259 w, 1100 w, 1051 w, 1016 w, 772 w, 659 w, 644 w, 634 w, 610 w, 583 w, 476 w, 415 w.
UV/Vis λ (ε) (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	221 (9292), 258 (5586), 283 (1486), 383 (513).
Schmelzpunkt	> 240°C



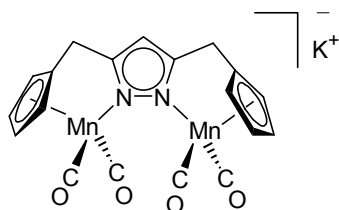
Stunde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und anschließend 72 Stunden bei Raumtemperatur unter Lichtausschluß gerührt, bevor man mit Kochsalzlösung hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung des thp-geschützten Produkts **27thp** erfolgt säulenchromatographisch (Kieselgel, Dichlormethan/Petrolether 1:1,  $R_f$  (Diethylether, Petrolether 1:1) = 0.33). Das Produkt wird als rotbraunes Öl erhalten.

Ausbeute	1.30 g (2.22 mmol), 44%.
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_7$
Molmasse	584.34 g/mol.
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta = 1.67 - 1.72$ (br, kb, 3H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 4/5}$ ), $1.96 - 2.14$ (br, kb, 2H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 3/4}$ ), $2.45$ (br, m, 1H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 3}$ ), $3.59$ (br, d, $^3J = 4.0$ Hz, 1H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 6}$ ), $3.69$ (br, s, 4H, $\text{CH}_2$ ), $4.08$ (br, d, $^3J = 10.8$ Hz, 1H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 6}$ ), $4.63 - 4.75$ (br, kb, 8H, $\text{CH}^{\text{cp}}$ ), $5.25 - 5.33$ (br, m, 1H, $\text{CH}_2^{\text{thp}, 2}$ ), $5.97$ (br, s, 1H, $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )	$\delta = 22.4$ ( $\text{CH}_2^{\text{thp}, 4}$ ), $24.1$ , $24.6$ ( $\text{CH}_2$ ), $26.9$ ( $\text{CH}_2^{\text{thp}, 5}$ ), $29.3$ ( $\text{CH}_2^{\text{thp}, 3}$ ), $67.5$ ( $\text{CH}_2^{\text{thp}, 6}$ ), $80.9$ , $81.3$ , $81.5$ , $81.7$ , $83.1$ , $83.5$ ( $\text{CH}^{\text{cp}}$ ), $84.5$ ( $\text{CH}_2^{\text{thp}, 2}$ ), $105.6$ ( $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ), $141.5$ , $149.4$ ( <b>C</b> ), $224.6$ ( <b>CO</b> ).
IR (Film)	$3103$ w, $2936$ m, $2849$ m, $2011$ vs, $1911$ vs, $1546$ m, $1462$ m, $1427$ m, $1259$ m, $1203$ m, $1081$ s, $1058$ m, $1040$ s, $1003$ m, $918$ w, $846$ m, $667$ s, $634$ vs.
MS (FAB) m/z (%)	$585$ (5) [ $\text{M}^+ + \text{H}^+$ ], $556$ (5) [ $\text{M}^+ - \text{CO}$ ], $500$ (100) [ $\text{M}^+ - \text{DHP}$ ], $416$ (40) [ $\text{M}^+ - 3 \text{CO} - \text{DHP}$ ].
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 53.44, H 3.79, N 4.79, O 19.16, Mn 18.80. gefunden: C 53.92, H 4.08, N 5.02.

5.3.13.2 Synthese von  $[\text{HL}^8(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2]$  (**27**)


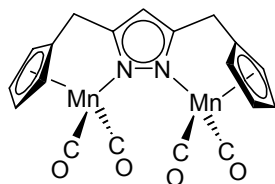
**27thp** wird in Ethanol (50 ml) gelöst und eine Lösung von Chlorwasserstoff in Ethanol (10 ml) zugegeben. Man läßt 15 Stunden rühren, engt die Lösung auf etwa 10 ml ein und erhält durch Zugabe von Diethylether (50 ml) das feste Hydrochlorid  $[\text{HL}^8(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2]$  (**HCl**). Die Lösung wird filtriert und der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, mit wäßriger Ammoniaklösung neutralisiert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Langsame Diffusion von Petrolether in eine Lösung von **27** in wenig Dichlormethan liefert hellgelbe Kristalle.

Kristalline Ausbeute	0.73 g (1.46 mmol), 66%.
Summenformel	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Mn}_2\text{N}_2\text{O}_6$
Molmasse	500.22 g/mol.
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , 233 K)	$\delta = 3.55$ (br, s, 4H, $\text{CH}_2$ ), 4.63 (br, s, 8H, $\text{CH}^{\text{cp}}$ ), 6.01 (br, s, 1H, $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ).
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 233 K)	$\delta = 25.1, 27.7$ ( $\text{CH}_2$ ), 83.3 ( $\text{CH}^{\text{cp}}$ ), 104.0 ( $\text{CH}^{\text{pz}, 4}$ ), 141.9, 151.4 ( $\text{C}^{\text{pz}, 3/5, \text{cp}}$ ), 225.9 ( $\text{CO}$ ).
IR (KBr)	2632 w, 2025 vs, 2005 vs, 1999 vs, 1965 vs, 1910 vs, 1597 w, 1258 w, 1161 w, 1030 w, 845 w, 663 m, 663 m.
IR (THF)	2015 vs, 1927 vs.
UV/Vis $\lambda/\text{nm}$ ( $\epsilon$ ) (THF):	326 (2477).
Schmelzpunkt	129°C
MS (EI) m/z (%)	499.9 (100) $[\text{M}]^+$ , 416 (90) $[\text{M}^+ - 3 \text{CO}]$ .
Elementaranalyse (%)	berechnet: C 50.42, H 2.82, N 5.60, O 19.19, Mn 21.96. gefunden: C 50.29, H 2.93, N 5.64.

5.3.14 Synthese von  $[\text{KL}^8(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2]$  (**28K**)


**27** (292 mg, 0.58 mmol) wird in Tetrahydrofuran (200 ml) gelöst und bei  $-40^\circ\text{C}$  für 15 min mit einer Quecksilberdampfampe bestrahlt, wobei sich die anfangs nahezu farblose Lösung blutrot färbt. Die Reaktionskontrolle erfolgt IR-spektroskopisch anhand der Verschiebungen der CO-Streckschwingungen (**27** in THF: 2015 s, 1927 vs, nach der Bestrahlung in THF: 1916 s, 1843 vs). Hat die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht, wird Kalium-*tert*-butanolat (65 mg, 0.58 mmol) zugegeben. Man läßt noch eine Stunde rühren, bevor das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt wird. Der rote Rückstand wird mit Petrolether gewaschen und in wenig Tetrahydrofuran aufgenommen. Kristalle von **28K** können durch langsames Entfernen des Lösungsmittels bzw. durch langsame Diffusion von Petrolether in eine Tetrahydrofuranlösung des Komplexes erhalten werden.

Kristalline Ausbeute	0.18 g (0.37 mmol), 64%.
Summenformel	$\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{KMn}_2\text{N}_2\text{O}_4$
Molmasse	482.29 g/mol.
IR (KBr)	3083 w, 3055 w, 2956 w, 1911 vs, 1885m, 1844 vs, 1804 m, 1698 m, 1478 w, 1438 m, 1429 m, 1258m, 1105 s, 814 m, 802 m, 758 w, 722, m, 689 m, 657 m, 605 m, 577 m, 525 m.
IR (THF)	1916 vs, 1891 m, 1849 vs.
UV/Vis $\lambda$ ( $\epsilon$ ) (THF)	400 (460).
Schmelzpunkt	$> 240^\circ\text{C}$ (Zersetzung)
MS (FAB) m/z (%)	482 (10) $[\text{M}]^+$ , 443 (20) $[\text{M} - \text{K}]^+$ , 387 (45) $[\text{M} - \text{K} - 2\text{CO}]^+$ .
Elementaranalyse (%)	berechnet (+ 1THF): C 49.82, H 3.81, N 5.05, O 14.43, K 7.05, Mn 19.81.
	gefunden: C 49.24, H 3.81, N 5.04.

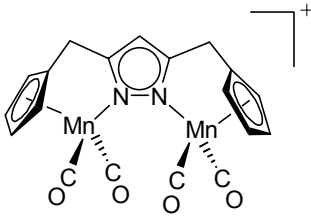
5.3.15 Synthese der gemischtvalenten Verbindung  $[L^8(Mn(CO)_3)_2]$  (**28**)

*Variante 1*: **27** (292 mg, 0.58 mmol) wird analog der Vorschrift zur Darstellung von **28K** bestrahlt. Bleidioxid (60 mg, 0.25 mmol) wird bei Raumtemperatur zur Reaktionslösung zugegeben. Man läßt 15 Stunden rühren, filtriert, entfernt das Lösungsmittel im Hochvakuum und erhält **28** als roten Feststoff.

*Variante 2*: **27** (216 mg, 0.43 mmol) wird analog der Vorschrift zur Darstellung von **28K** bestrahlt. Hat die Reaktionslösung Raumtemperatur erreicht, wird Kalium-*tert*-butanolat (48 mg, 0.43 mmol) zugegeben. Man läßt noch eine Stunde rühren, entfernt das Lösungsmittel, wäscht den Rückstand mit Petrolether und nimmt ihn erneut in Tetrahydrofuran (50 ml) auf. Anschließend wird Silbertetrafluoroborat (77mg, 0.40 mmol) zugegeben. Nach einer Stunde wird vom ausgefallenem Silber abfiltriert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der verbliebene, rote Feststoff von **28** wird in Dichlormethan gelöst und erneut filtriert, um das Kaliumtetrafluoroborat abzutrennen. Das Lösungsmittel wird anschließend im Hochvakuum entfernt.

Summenformel	$C_{19}H_{13}Mn_2N_2O_4$
Molmasse	443.19 g/mol.
IR (KBr)	2025 s, 1954 vs, 1896 s, 1821 vs, 1734 w, 1717 w, 1699 m, 1651 m, 1559 m, 1539 m, 1507 m, 1473 w, 1458 w, 1259m, 1219 w, 1104 w, 1029 w, 1003 w, 866 w, 849 w, 803 m, 669 m, 605 w, 546, m, 419 m.
IR (THF)	2027 vs, 1952 vs, 1899 s, 1827 vs.
UV/Vis $\lambda$ ( $\epsilon$ ) (THF)	288 (7298), 412 (1864), 468 (2236).

5.3.16 Oxidation von  $[\text{KL}^{\delta}(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2]$  (**28K**) zu  $[\text{L}^{\delta}(\text{Mn}(\text{CO})_3)_2]^+$  (**28<sup>+</sup>**)



Eine Lösung von **28K** in Tetrahydrofuran (50 ml) wird etwa eine Stunde unter reiner Sauerstoffatmosphäre gerührt. Die Reaktionskontrolle erfolgt IR-spektroskopisch anhand der Verschiebungen der CO-Streckschwingungen.

IR (THF)	2012 vs, 1922 vs.
UV/Vis $\lambda$ ( $\epsilon$ ) (THF)	308 sh (4978), 400 (1110).



## 6 Röntgenstrukturanalyse

### 6.1 Experimentelle Bedingungen

Die Messungen der Einkristalle erfolgten auf einem Nonius Kappa (*JR*<sup>~</sup>) bzw. Bruker AXS (*FM*<sup>~</sup>) CCD Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71071 \text{ \AA}$ ). Die Strukturen wurden durch direkte Methoden mit dem Programm SHELXS-97<sup>[297]</sup> gelöst und mit dem Programm SHELXL-97<sup>[298]</sup> verfeinert. Die Visualisierung und Analyse der Strukturen erfolgte mit dem Programm XPMA<sup>[299]</sup>, die graphischen Abbildungen wurden mit Hilfe der Programme WINRAY-32<sup>[300]</sup> bzw. WINRAY-GL<sup>[300]</sup> erstellt. Bei allen Messungen erfolgte eine Absorptionskorrektur ( $\psi$ -scan,  $\Delta\psi = 10\%$ ). Die Atomfaktoren wurden Tabellen entnommen.<sup>[301]</sup> In Klammern, hinter den Kristalldaten, ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte Dezimale angegeben.

### 6.2 Röntgenstrukturdaten

Verbindung	<b>5</b>	<b>6a</b>	<b>6b</b>
Interner Name	<i>JRIM</i>	<i>JRAN</i>	<i>JRUF</i>
Summenformel (Solvat Moleküle)	C <sub>11</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>42</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> 2 (OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	C <sub>42</sub> H <sub>50</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> 4 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Molmasse [g/mol]	240.26	971.35	1279.08
Kristalldimensionen [mm]	0.40 x 0.08 x 0.08	0.30 x 0.30 x 0.20	0.20 x 0.25 x 0.10
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2</i> <sub>1</sub> <i>2</i> <sub>1</sub>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C2/c</i>
<i>a</i> [Å]	4.676(9)	10.507(2)	32.664(7)
<i>b</i> [Å]	14.187(3)	13.559(3)	13.841(3)
<i>c</i> [Å]	17.716(4)	17.019(3)	11.991(2)
$\alpha$ [°]	90(0)	81.55(3)	90(0)
$\beta$ [°]	90(0)	77.14(3)	103.00(3)
$\gamma$ [°]	90(0)	88.63(3)	90(0)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1175.3	2338.0	5282.3
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	4	1	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.348	1.363	1.503
<i>F</i> (000)	512	1000	2464
<i>hkl</i> Bereich	$\pm 6, \pm 18, -22-23$	$-12-13, \pm 16, \pm 21$	$\pm 42, \pm 17, \pm 15$
Meßtemperatur [K]	200	200	200
Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	alle	alle	alle
Meßbereich [°]	3.7<20<55	3.6<20<52.4	2.6<20<55
Scan-Geschwindigkeit [s/frame]	30	4	5
Gemessene / unabh. / beob. Reflexe	2670/2646/2143	37920/9226/5172	44628/6057/4382
Verfeinerte Parameter	219	592	414
Max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.16	0.55	0.60
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> >2 $\sigma$ ( <i>I</i> )], <i>wR</i> <sub>2</sub> [alle Daten], [%]	5.3, 9.4	4.2, 10.5	3.9, 9.6

Verbindung	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>
Interner Name	<i>JRKI</i>	<i>JRIL</i>	<i>JRKP</i>
Summenformel (Solvat Moleküle)	C <sub>42</sub> H <sub>50</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> 4 (CH <sub>3</sub> CN)	C <sub>42</sub> H <sub>50</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> F <sub>8</sub> N <sub>8</sub> Pd <sub>2</sub> 2 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O)	C <sub>58</sub> H <sub>82</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub> Cl <sub>2</sub> Ni <sub>2</sub> 1.4 (OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) 0.4 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)
Molmasse [g/mol]	1147.39	1259.20	1307.35
Kristalldimensionen [mm]	0.10 x 0.30 x 0.20	0.20 x 0.15 x 0.15	0.08 x 0.20 x 0.30
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	8.758(2)	13.909(3)	10.760(2)
<i>b</i> [Å]	11.006(2)	10.012(2)	11.073(2)
<i>c</i> [Å]	15.009(3)	19.084(4)	15.022(3)
$\alpha$ [°]	107.32(3)	90(0)	106.21(3)
$\beta$ [°]	98.62(3)	108.71(3)	96.44(3)
$\gamma$ [°]	103.85(3)	90(0)	101.36(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1302.3	2517.2	1658.2
Formeleinheit pro Zelle Z	1	2	1
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.463	1.661	1.309
<i>F</i> (000)	600	1272	2464
<i>hkl</i> Bereich	±11, ±14, ±19	±18, ±12, -25-27	±42, ±17, ±15
Meßtemperatur [K]	200	200	200
Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	alle	alle	alle
Meßbereich [°]	4.1<20<55.1	3.1<20<60.8	3.9<20<52.0
Scan-Geschwindigkeit [s/frame]	5	5	10
Gemessene / unabh. / beob. Reflexe	11835/5991/4617	11548/5793/4900	11777/6132/4487
Verfeinerte Parameter	345	407	392
Max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.67	1.66	0.93
<i>R</i> <sub>1</sub> [I>2σ(I)], <i>wR</i> <sub>2</sub> [alle Daten], [%]	3.9, 9.9	3.6, 9.4	5.2, 14.4
Verbindung	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>
Interner Name	<i>FM44</i>	<i>JROS</i>	<i>FM26</i>
Summenformel (Solvat Moleküle)	C <sub>58</sub> H <sub>82</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> N <sub>8</sub> Pd <sub>2</sub> 2 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	C <sub>50</sub> H <sub>66</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 1,5 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN)	C <sub>46</sub> H <sub>58</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 2 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> CN)
Molmasse [g/mol]	1447.59	1157.01	1149.48
Kristalldimensionen [mm]	0.06 x 0.23 x 0.38	0.10 x 0.10 x 0.05	0.35 x 0.26 x 0.24
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11.4267(5)	17.380(4)	9.2380(1)
<i>b</i> [Å]	12.3828(6)	18.230(4)	9.2919(1)
<i>c</i> [Å]	13.4776(6)	35.150(7)	16.3793(3)
$\alpha$ [°]	80.048(3)	90(0)	99.750(1)
$\beta$ [°]	66.255(3)	90(0)	96.833(1)
$\gamma$ [°]	69.194(3)	90(0)	98.877(1)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	1630.75	11137.0	1353.78(3)
Formeleinheit pro Zelle Z	1	8	1
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.474	1.380	1.410
<i>F</i> (000)	1712	4872	604
<i>hkl</i> Bereich	-13-15, ±16, 0-17	±23, ±25, ±49	-12-11, ±12. 0-21
Meßtemperatur [K]	173	200	173
Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	alle	alle	alle
Meßbereich [°]	3.3<20<56.8	3.4<20<60.3	4.52<20<56.64
Scan-Geschwindigkeit [s/frame]	-	25	-
Gemessene / unabh. / beob. Reflexe	22195/8020/6181	29886/15258/6187	18243/6599/5830
Verfeinerte Parameter	541	735	468
Max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.95	0.69	0.54
<i>R</i> <sub>1</sub> [I>2σ(I)], <i>wR</i> <sub>2</sub> [alle Daten], [%]	5.4, 13.8	7.9, 22.7	3.2, 9.2

RÖNTGENSTRUKTURANALYSE

Verbindung	<b>13</b>	<b>14</b> <sup>[152]</sup>	<b>15</b>
Interner Name	<i>FM56</i>	<i>FM62</i>	<i>JAA(FM43)</i>
Summenformel (Solvat Moleküle)	C <sub>29</sub> H <sub>41</sub> Cl <sub>3</sub> N <sub>4</sub> Pd <sub>2</sub> 2 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ) 1 (H <sub>2</sub> O)	C <sub>58</sub> H <sub>74</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> Pd <sub>2</sub> 2 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	C <sub>87</sub> H <sub>111</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>6</sub> 5 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Molmasse [g/mol]	946.63	1336.80	2420.82
Kristalldimensionen [mm]	0.37 x 0.33 x 0.11	0.24 x 0.18 x 0.12	0.52 x 0.12 x 0.08
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>Pccn</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>
<i>a</i> [Å]	31.260(2)	10.3316(7)	14.699(10)
<i>b</i> [Å]	14.481(1)	17.0485(11)	34.114(2)
<i>c</i> [Å]	16.975(1)	19.7718(13)	22.346(2)
$\alpha$ [°]	90(0)	75.325(1)	90(0)
$\beta$ [°]	90(0)	77.510(1)	107.01(4)
$\gamma$ [°]	90(0)	77.118(1)	90.0(0)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	7684.1(10)	3236.7(4)	10715(12)
Formeleinheit pro Zelle Z	8	2	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.637	1.372	1.501
<i>F</i> (000)	3792	1376	4992
<i>hkl</i> Bereich	0-40, 0-19, 0-22	±13, -21-22, 0-16	-17-16, 0-40, 0-26
Meßtemperatur [K]	173	173	173
Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	alle	alle	alle
Meßbereich [°]	4.52<2 $\theta$ <55.76	4.1<2 $\theta$ <55.56	3.76<2 $\theta$ < 49.56
Scan-Geschwindigkeit [s/frame]	-	-	-
Gemessene / unabh. / beob. Reflexe	49241/9119/6612	46870/16051/11062	63802/18308/12524
Verfeinerte Parameter	414	711	1192
Max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	2.07	1.98	3.11
<i>R</i> <sub>1</sub> [I>2 $\sigma$ (I)], <i>wR</i> <sub>2</sub> [alle Daten], [%]	5.9, 17.5	4.7, 14.8	8.03, 25.4

Verbindung	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
Interner Name	<i>FM84</i>	<i>FM46</i>	<i>FM70</i>
Summenformel (Solvat Moleküle)	C <sub>87</sub> H <sub>111</sub> Br <sub>9</sub> N <sub>12</sub> Ni <sub>6</sub> 3 (CHCl <sub>3</sub> )	C <sub>58</sub> H <sub>74</sub> Cl <sub>6</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> 4 (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) 4 (CHCl <sub>3</sub> )	C <sub>58</sub> H <sub>74</sub> Br <sub>6</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> 4 (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) 2 (H <sub>2</sub> O)
Molmasse [g/mol]	3172.59	1992.54	1922.00
Kristalldimensionen [mm]	0.42 x 0.36 x 0.22	0.46 x 0.23 x 0.19	0.33 x 0.08 x 0.04
Kristallsystem	monoklin	triklin	triklin
Raumgruppe	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>n</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	17.392(2)	11.5542(2)	14.959(2)
<i>b</i> [Å]	27.051(3)	13.6937(2)	16.642(2)
<i>c</i> [Å]	26.781(3)	16.0974(3)	19.212(2)
$\alpha$ [°]	90(0)	97.368(1)	64.356(2)
$\beta$ [°]	92.604(2)	110.249(1)	84.047(2)
$\gamma$ [°]	90(0)	102.478(1)	71.021(2)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	12587(2)	2275.05(7)	4073.5(6)
Formeleinheit pro Zelle Z	4	1	2
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.674	1.454	1.567
<i>F</i> (000)	6312	1028	1960
<i>hkl</i> Bereich	±20, 0-32, 0-31	-15-14, ±18, 0-21	±16, -16-18, 0-21
Meßtemperatur [K]	173	173	173
Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	alle	alle	alle
Meßbereich [°]	3.38<2 $\theta$ <50	3.68<2 $\theta$ <56.6	3.42<2 $\theta$ <46.52
Scan-Geschwindigkeit [s/frame]	-	-	-
Gemessene / unabh. / beob. Reflexe	74999/22160/15262	30353/11068/8851	28960/11717/7425
Verfeinerte Parameter	1298	656	917
Max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	2.29	0.68	1.05
<i>R</i> <sub>1</sub> [I>2 $\sigma$ (I)], <i>wR</i> <sub>2</sub> [alle Daten], [%]	5.6, 16.9	3.8, 10.6	5.1, 14.1

Verbindung	<b>18a</b>	<b>19</b>	<b>22</b>
Interner Name	<i>FM69</i>	<i>FM24</i>	<i>FM36</i>
Summenformel (Solvat Moleküle)	C <sub>58</sub> H <sub>74</sub> Br <sub>6</sub> N <sub>8</sub> Ni <sub>4</sub> 7 (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O) 2 (H <sub>2</sub> O)	C <sub>124</sub> H <sub>92</sub> N <sub>8</sub> Zr 1 (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	C <sub>31</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> Li <sub>3</sub> 8.5 (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)
Molmasse [g/mol]	2134.28	1863.38	1055.20
Kristalldimensionen [mm]	0.55 x 0.15 x 0.11	0.30 x 0.30 x 0.06	0.24 x 0.12 x 0.05
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>C2/c</i>
<i>a</i> [Å]	15.728(2)	16.9225(4)	37.3275(6)
<i>b</i> [Å]	16.642(1)	17.5172(4)	9.3312(2)
<i>c</i> [Å]	21.111(2)	18.6695(4)	35.5545(6)
$\alpha$ [°]	97.186(2)	111.821(2)	90(0)
$\beta$ [°]	100.008(2)	103.077(2)	101.608(1)
$\gamma$ [°]	94.059(2)	98.821(2)	90(0)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5120.1(6)	4828.9(2)	12130.7(4)
Formeleinheit pro Zelle Z	2	2	8
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.384	1.282	1.156
<i>F</i> (000)	2192	1948	4560
<i>hkl</i> Bereich	±19, ±20, 0-25	-20-19, -20-19, 0-22	-39-38, 0-9, 0-37
Meßtemperatur [K]	190	173	173
Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	alle	alle	alle
Meßbereich [°]	3,44<2 $\theta$ <52.74	2.48<2 $\theta$ <50	2.22<2 $\theta$ <43.94
Scan-Geschwindigkeit [s/frame]	-	-	-
Gemessene / unabh. / beob. Reflexe	64281/20944/13726	52689/17009/10664	33478/7421/5073
Verfeinerte Parameter	1016	1288	720
Max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	1.51	1.01	0.56
<i>R</i> <sub>1</sub> [I>2 $\sigma$ (I)], <i>wR</i> <sub>2</sub> [alle Daten], [%]	5.2, 16.5	5.9, 18.0	5.8, 17.1

Verbindung	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>26</b>
Interner Name	<i>FM29</i>	<i>JRIS</i>	<i>JROK</i>
Summenformel (Solvat Moleküle)	C <sub>31</sub> H <sub>21</sub> N <sub>2</sub> Li <sub>2</sub> 7 (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> ClO <sub>4</sub> Mn	C <sub>24</sub> H <sub>21</sub> ClMnN <sub>5</sub> O <sub>2</sub> Zn 1 (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Molmasse [g/mol]	941.11	416.73	652.14
Kristalldimensionen [mm]	0.10 x 0.10 x 0.16	0.50 x 0.15 x 0.15	0.25 x 0.25 x 0.08
Kristallsystem	monoklin	orthorhombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11.662(2)	20.046(4)	8.270(2)
<i>b</i> [Å]	18.140(2)	8.532(2)	9.439(2)
<i>c</i> [Å]	24.944(3)	21.548(4)	17.472(4)
$\alpha$ [°]	90(0)	90(0)	93.34(3)
$\beta$ [°]	93.874(3)	90(0)	93.39(3)
$\gamma$ [°]	90(0)	90(0)	98.79(3)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	5264.6(1)	3685.4	1342.40
Formeleinheit pro Zelle Z	4	8	2
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.187	1.502	1.613
<i>F</i> (000)	2032	1712	660
<i>hkl</i> Bereich	±11, 0-18, 0-24	-26-25, ±10, ±27	±10, ±12, -21-22
Meßtemperatur [K]	173	200	200
Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	alle	alle	alle
Meßbereich [°]	2.78<2 $\theta$ < 41.66	3.8<2 $\theta$ <55	4.4<2 $\theta$ <54.9
Scan-Geschwindigkeit [s/frame]	-	8	12
Gemessene / unabh. / beob. Reflexe	19815/5527/2661	8123/4172/3079	8517/5789/4771
Verfeinerte Parameter	633	307	337
Max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.28	0.41	0.53
<i>R</i> <sub>1</sub> [I>2 $\sigma$ (I)], <i>wR</i> <sub>2</sub> [alle Daten], [%]	7.3, 17.6	4.3, 11.2	3.4, 8.0

RÖNTGENSTRUKTURANALYSE

Verbindung	<b>27α</b>	<b>27β</b>	<b>28K</b>
Interner Name	<i>JRIK</i>	<i>JRUK</i>	<i>JRUX</i>
Summenformel (Solvat Moleküle)	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> Mn <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	C <sub>76</sub> H <sub>52</sub> K <sub>4</sub> Mn <sub>8</sub> N <sub>8</sub> O <sub>16</sub> 3.6 (C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O)
Molmasse [g/mol]	500.22	500.22	2188.75
Kristalldimensionen [mm]	0.40 x 0.40 x 0.30	0.50 x 0.40 x 0.35	0.20 x 0.20 x 0.08
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/n</i>	<i>P<math>\bar{1}</math></i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
<i>a</i> [Å]	6.125(1)	7.537(2)	23.071(5)
<i>b</i> [Å]	29.582(6)	11.919(2)	25.404(5)
<i>c</i> [Å]	11.174(2)	12.383(3)	15.501(3)
$\alpha$ [°]	90(0)	72.59(3)	90(0)
$\beta$ [°]	95.84(3)	72.49(3)	91.14(3)
$\gamma$ [°]	90(0)	82.75(3)	90(0)
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2014.1	1011.5	9083.0
Formeleinheit pro Zelle <i>Z</i>	4	2	4
Dichte (ber.) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.650	1.642	1.601
<i>F</i> (000)	1008	504	4448
<i>hkl</i> Bereich	±7, -38-33, ±14	-7-9, -14-15, -16-15	±29, -30-32, ±20
Meßtemperatur [K]	200	200	200
Reflexe zur Zellparameterverfeinerung	alle	alle	alle
Meßbereich [°]	3.9<2θ<55	3.6<2θ<55	2.4<2θ<54.9
Scan-Geschwindigkeit [s/frame]	1	1	20
Gemessene / unabh. / beob. Reflexe	3932/3186/2368	6376/4574/3583	36770/20751/12009
Verfeinerte Parameter	267	336	1192
Max. Restelektronendichte [eÅ <sup>-3</sup> ]	0.34	0.31	0.73
<i>R</i> <sub>1</sub> [ <i>I</i> >2σ( <i>I</i> )], <i>wR</i> <sub>2</sub> [alle Daten], [%]	4.0, 9.7	3.6, 8.7	7.6, 12.7

## 7 Literaturverzeichnis

- [1] O. Kahn, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 834.
- [2] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, 1. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim **1993**.
- [3] C. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 203.
- [4] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3988.
- [5] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1086.
- [6] J. E. Huheey, in *Anorganische Chemie - Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 1. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin **1988**.
- [7] D. Voet, J. G. Voet, in *Biochemie*, 1. korr. Nachdruck der 1. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim **1994**.
- [8] W. Kaim, B. Schwederski, in *Bioanorganische Chemie*, Teubner, Stuttgart **1995**.
- [9] A. Messerschmidt, R. Huber, T. Poulos, K. Wieghard, in *Handbook of Metalloproteins*, Vol. 1, 2, Wiley, Weinheim **2001**.
- [10] H. Bertagnolli, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 847; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 771.
- [11] N. V. Kaminskaia, B. Spingler, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6555.
- [12] G. Süss-Fink, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 67.
- [13] H. Steinhagen, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2489; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2339.
- [14] G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *7*, 1455.
- [15] M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem.* **1997**, *106*, 71; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1236.
- [16] M. E. Broussard, B. Juma, S. G. Train, J. Peng, S. A. Lanemann, G. G. Stanley, *Science* **1996**, *35*, 2339.
- [17] J. Woodward, *Philos. Trans. Roy. Soc. London* **1724**, *33*, 15.
- [18] W. Kaim, A. Klein, M. Glöckle, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 755.
- [19] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1.
- [20] T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 94.
- [21] R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1111.
- [22] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, *10*, 247.
- [23] N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, *8*, 391.
- [24] C. E. B. Evans, M. L. Naklicki, A. R. Rezvani, C. A. White, V. V. Kondratiev, R. J. Crutcheley, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13096.

- [25] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831.
- [26] K. Heinze, Dissertation, Heidelberg **1998**.
- [27] R. J. Crutchley, in *Adv. Inorg. Chem.*, *41*, Academic Press, London **1994**, 273.
- [28] H. Taube, H. Meyers, L. R. Rich, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4118.
- [29] K. D. Karlin, J. C. Hayes, Y. Gultneh, R. W. Cruse, J. W. McKown, J. P. Hutchinson, J. Zubita, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *106*, 2121.
- [30] P. J. Steel, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *147*, 247.
- [31] A. P. Sadimenko, S. S. Basson, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *147*, 247.
- [32] A. R. Barron, G. Wilkinson, M. Motevalli, M. B. Hursthouse, *Polyhedron* **1985**, *4*, 1131.
- [33] N. Sakagami, M. Nakahanada, K. Ino, A. Hioki, S. Kaizaki, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 683.
- [34] E. Buchner, *Berichte* **1889**, *22*, 842.
- [35] N. Masciocchi, M. Moret, P. Cairati, A. Sironi, G. A. Ardizzoia, G. L. Monica, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7668.
- [36] G. La Monica, G. A. Ardizzoia, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *46*, 151.
- [37] T. Kamiyuki, H. Okawa, E. Kitaura, M. Koikawa, N. Matsumoto, S. Kida, H. Oshio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 2077.
- [38] T. Kamiyuki, H. Okawa, N. Matsumoto, S. Kida, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 195.
- [39] S. Buchler, F. Meyer, A. Jacobi, P. Kircher, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* **1999**, *54 b*, 1295.
- [40] T. Kamiyuki, H. Okawa, K. Inoue, N. Matsumoto, M. Koderu, S. Kida, *J. Coord. Chem.* **1991**, *23*, 201
- [41] M. Itoh, K. Motoda, K. Shindo, T. Kamiyuki, H. Sakiyama, N. Matsumoto, H. Okawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 3635.
- [42] T. G. Schenck, J. M. Downes, C. R. C. Milne, P. B. MacKenzie, H. Boucher, J. Whelan, B. Bosnich, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2334.
- [43] T. G. Schenck, J. M. Downes, C. R. C. Milne, J. F. Sawyer, B. Bosnich, L. Miller, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2338.
- [44] J. C. Bayon, P. Esteban, G. Net, P. G. Rasmussen, K. N. Baker, C. W. Hahn, M. M. Gumz, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2572.
- [45] M. Nakahanada, K. Ino, S. Kaizaki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 3685.
- [46] C. Acerete, J. M. Bueno, L. Campayo, P. Navarro, M. I. Rodriguez-Franco, A. Samat, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4765.
- [47] F. Meyer, A. Jacobi, L. Zsolnai, *Chem. Ber. / Recueil* **1997**, *130*, 1441.
- [48] M. Konrad, Dissertation, Heidelberg **1999**.

- [49] S. Wuthe, Diplomarbeit, Heidelberg **1999**.
- [50] M. Konrad, F. Meyer, K. Heinze, L. Zsolnai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 199.
- [51] F. Meyer, S. Beyreuther, K. Heinze, L. Zsolnai, *Chem. Ber. / Recueil* **1997**, 130, 605.
- [52] M. Konrad, S. Wuthe, F. Meyer, E. Kaifer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2233.
- [53] M. Konrad, F. Meyer, A. Jacobi, P. Kircher, P. Rutsch, L. Zsolnai, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 4559.
- [54] F. Meyer, M. Konrad, E. Kaifer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1851.
- [55] F. Meyer, E. Kaifer, P. Kircher, K. Heinze, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1617.
- [56] F. Meyer, I. Hyla-Kryspin, E. Kaifer, P. Kircher, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 771.
- [57] F. Meyer, H. Pritzkow, *Chem. Commun.* **1998**, 1555.
- [58] J. Ackermann, F. Meyer, E. Kaifer, P. Kircher, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.*, im Druck.
- [59] F. Meyer, P. Rutsch, *Chem. Commun.* **1998**, 1037.
- [60] F. Meyer, K. Heinze, B. Nuber, L. Zsolnai, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 207.
- [61] L. H. Gade, in *Koordinationschemie, 1. Auflage*, Wiley-Verlag Chemie, Weinheim **1998**.
- [62] P. G. Harrison, T. Kikabai, *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 2*, Pergamon Press, New York **1987**, 23.
- [63] M. Ul-Haque, C. N. Caughlan, K. Emerson, *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2421.
- [64] J. R. Wiesner, E. C. Lingafelter, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1770.
- [65] A. M. A. Benett, E. B. Coughlin, D. S. Donald, J. Feldman, L. K. Johnson, K. A. Kreuzer, S. J. McLain, L. T. J. Nelson, A. Parthasarathy, X. Shen, W. Tam, Y. Wang, US Patent 5714556, **3.2.1998** DuPont.
- [66] R. C. Mehrotra, *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 2*, Pergamon Press, New York **1987**, 269.
- [67] P. Krumholz, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2163.
- [68] D. Demoulin, I. Fischer-Hjalmars, A. Henriksson-Enflo, J. A. Pappas, M. Sundbom, *Int. J. Quantum. Chem.* **1978**, 12 (Suppl. 1), 351.
- [69] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414.
- [70] S. A. Svejda, M. Brookhart, *Organometallics* **1999**, 18, 65.
- [71] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 267.
- [72] C. M. Killian, D. J. Tempel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11664.
- [73] A. Köppl, H. G. Alt, *J. Molec. Cat.* **2000**, 154, 45.
- [74] D. A. Bansleben, S. K. Friedrich, T. R. Younkin, R. H. Grubbs, C. Wang, R. T. Li, *PCT Int. Appl.* **1998**, WO 9842665.
- [75] S. Mecking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 203, 325.



- [76] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 428.
- [77] S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169.
- [78] S. Mecking, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 550; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 543.
- [79] F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 232, 233.
- [80] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- [81] J. Okuda, T. Eberle, T. P. Spaniol, *Chem. Ber. / Recueil* **1997**, *130*, 209.
- [82] T. Eberle, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 237.
- [83] M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 255.
- [84] J. Okuda, *Comments Inorg. Chem.* **1996**, *16*, 185.
- [85] A. K. Hughes, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 1936.
- [86] P. J. Sinnema, L. van der Veen, A. L. Spek, N. Veldman, J. H. Teuben, *Organometallics* **1997**, *16*, 4245.
- [87] Z. Ziniuk, I. Goldberg, M. Kol, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *545-546*, 441-446.
- [88] H. V. R. Dias, Z. Wang, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 77.
- [89] M. Enders, G. Kohl, H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *622*, 66.
- [90] P. Jutzi, M. O. Kristen, J. Dahlhaus, B. Neumann, H. G. Stammer, *Organometallics* **1993**, *12*, 2980.
- [91] S. Nlate, E. Hertweck, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1861.
- [92] P. Jutzi, J. Dahlhaus, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 179.
- [93] O. Segnitz, M. Winter, K. Merz, R. A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2077.
- [94] G. M. Diamond, A. N. Chernega, P. Mountford, M. L. Green, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 921.
- [95] F. Meyer, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2199; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, *39*, 2112.
- [96] P. A. Vigato, S. Tamburin, D. E. Fenton, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *106*, 25.
- [97] B. Bosnich, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2554.
- [98] J. C. Röder, F. Meyer, H. Pritzkow, *Organometallics* **2001**, *20*, 811.
- [99] J. S. Bradshaw, R. B. Nielsen, P.-K. Tse, G. Arena, B. E. Wilson, N. K. Dalley, J. D. Lamb, J. J. Christensen, R. M. Izatt, *J. Heterocyclic Chem.* **1986**, *23*, 361.
- [100] J. C. Röder, Diplomarbeit, Heidelberg **1998**.
- [101] L. Iturrino, P. Navarro, M. I. Rodríguez-Franco, M. Contreras, J. A. Escario, A. Martínez, M. del Rosario Pardo, *Eur. J. Med. Chem.* **1987**, *22*, 445.

- [102] E. Brunet, O. Juanes, M. J. de la Mata, J. C. Rodríguez-Ubis, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 1913.
- [103] R. Appel, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 801.
- [104] P. J. Kocienski, G. Cernigliaro, G. Feldstein, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 353.
- [105] G. Paradies, E. Bergner, persönliche Mitteilung.
- [106] A. Spassow, *Chem. Ber.* **1937**, *70*, 2381.
- [107] A. Becker, *Helv. Chim. Acta* **1949**, *149*, 1114.
- [108] T. Rugli, A. v. Wartburg, H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* **1947**, *30*, 348.
- [109] M. Konrad, persönliche Mitteilung.
- [110] J. C. Röder, F. Meyer, M. Konrad, S. Sandhöfner, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Eur. J. Org. Chem.*, im Druck.
- [111] M. Kumar, V. J. Arán, P. Navarro, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3159.
- [112] V. J. Arán, M. Kumar, J. Molina, L. Lamarque, E. García-España, J. A. Ramírez, S. V. Luis, B. Escuder, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6135.
- [113] P. Löb, Dissertation, Heidelberg **2000**.
- [114] A. J. Mancuso, S.-L. Huang, D. Swern, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2480.
- [115] F. Abraham, M. Lagrenee, S. Sueur, B. Mernari, C. Brémard, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 1443.
- [116] S. Brooker, R. J. Kelly, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 2117.
- [117] M. Konrad, F. Meyer, K. Heinze, L. Zsolnai, *J. Chem. Soc.; Dalton Trans.* **1998**, 199.
- [118] W. M. E. Koomen-van Oudenniel, R. A. G. de Graaf, J. G. Haasnoot, R. Prins, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1128.
- [119] A. Escuer, R. Vicente, B. Mernari, A. E. Gueddi, M. Pierrot, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 2511.
- [120] J. E. Andrew, A. B. Blake, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1408.
- [121] L. K. Thompson, F. L. Lee, E. J. Gabe, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 39.
- [122] F. S. Keij, R. A. G. de Graaf, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 2093.
- [123] L. Rosenberg, L. K. Thompson, E. J. Gabe, F. L. Lee, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 625.
- [124] S. F. Palopoli, S. J. Geib, A. L. Rheingold, T. B. Brill, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2963.
- [125] J. Casabó, J. Pons, K. S. Siddiqi, F. Teixidor, E. Molins, C. Miravittles, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1401
- [126] A. G. Orpen, L. Brammer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, S1.
- [127] C. Janiak, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3885.
- [128] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.

- [129] D. Nichols, in *Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol 3*, Pergamon Press, Oxford, 1. ed, **1973**, 1109.
- [130] H. B. Gray, in *Transition Metal Chemistry*, New York **1965**, 239.
- [131] C. J. Ballhausen, A. D. Liehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 538.
- [132] L. Sacconi, F. Mani, A. Bencini, in *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol 5*, Pergamon Press, Oxford, 1. Ed, **1987**, 1.
- [133] G. Maki, *J. Chem. Phys.* **1959**, *28*, 651.
- [134] F. Kober, *Grundlagen der Komplexchemie*, 1. Auflage, Verlag Sauerländer, Frankfurt a. Main **1979**.
- [135] M. Ciampolini, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 35.
- [136] E. König, S. Kremer, in *Ligand Field Energy Diagrams*, Plenum Press, New York **1977**.
- [137] L. Sacconi, P. Nannelli, N. Nardi, U. Campigli, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 943.
- [138] P. L. Orioli, M. Di Vaira, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4383.
- [139] M. Hesse, H. Meier, B. Zeh, in *Spektroskopische Methoden in der organischen Chem.*, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart **1987**.
- [140] H. Stroppe, in *Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften*, 9. Auflage, Fachbuchverlag Leipzig **1992**.
- [141] L. Pauling, in *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim **1962**.
- [142] J. Y. Saillard, R. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2006.
- [143] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *250*, 395.
- [144] R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 789.
- [145] D. Braga, F. Grepioni, E. Tedesco, *Organometallics* **1997**, *16*, 1846.
- [146] A. Martín, *J. Chem. Ed.* **1999**, *76*, 578.
- [147] I. C. M. Wehman-OoYevaar, D. M. Grove, H. Kooijman, P. van der Sluis, A. L. Spek, G. Van Koten, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9916.
- [148] J. M. Casaa. L. R. Falvello, J. Fourniés, A. Martín, A. J. Welch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6009.
- [149] J. C. Bayoñ, P. Esteban, G. Net, P. G. Rasmussen, K. N. Baker, C. W. Hahn, M. M. Gumz. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2572.
- [150] CSD-Recherche: F. H. Allen, J. E. Davis, J. J. Galloy, O. Johnson, O. Kennard, C. F. Macrae, E. M. Mitchell, G. F. Mitchell, J. M. Smith, D. G. Watson, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1991**, *31*, 187.
- [151] Autorenkollektiv, in *Organikum, Organisch Chemisches Grundpraktikum*, 18. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin **1990**.

- [152] M. Konrad, eigene Arbeiten.
- [153] J. C. Röder, F. Meyer, H. Pritzkow, *Chem. Commun.*, zur Publikation eingereicht.
- [154] G. Maki, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 162.
- [155] A. J. Edwards, in *Comprehensive Coordination Chemistry, Vol. 2*, Pergamon Press, New York 1. ed, **1987**, 675.
- [156] C. Bartolomé, R. de Blas, P. Espinet, J. M. Martín-Álvarez, F. Villafañe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2589; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2521.
- [157] J. Eisenmann, D. Fenske and F. Hezel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 1095.
- [158] G. Gavioli, R. Battistuzzi, P. Santi, C. Zucchi, G. Palyi, R. Ugo, A. Vizi-Orosz, O. I. Shchegolikhina, Y. A. Pozdniakova, S. V. Lindemann and A. A. Zhdanov, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *485*, 257.
- [159] A. Cornia, A. C. Fabretti, D. Gatteschi, G. Palyi, E. Rentschler, O. I. Shchegolikhina and A. A. Zhdanov, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5383.
- [160] C. Zucchi, M. Mattioli, A. Cornia, A. C. Fabretti, G. Gavioli, M. Pizzotti, R. Ugo, Y. A. Pozdniakova, O. I. Shchegolikhina, A. A. Zhdanov and G. Palyi, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *280*, 282.
- [161] A. Cornia, A. C. Fabretti, G. Gavioli, C. Zucchi, M. Pizzotti, A. Vizi-Orosz, O. I. Shchegolikhina, Y. A. Pozdniakova and G. Palyi, *J. Cluster Sci.* **1998**, *9*, 295.
- [162] T. Alsina, W. Clegg, K. A. Fraser, J. Solan, *Chem. Commun.* **1992**, 1010.
- [163] R. Vilar, D. M. P. Mingos, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1323; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1258.
- [164] D. Braga, F. Grepioni, E. Tedesco, *Organometallics* **1998**, *17*, 2669.
- [165] G. Noel, J. Eichhorn, K. Köhler [Merck KGaA], unveröffentlichte Ergebnisse.
- [166] S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 888.
- [167] T. Schleis, T. P. Spaniol, J. Okuda, J. Heinemann, R. Mühlhaupt, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *569*, 159.
- [168] H. von Schenk, S. Strömberg, K. Zetterberg, M. Ludwig, B. Åkermark, M. Svensson, *Organometallics* **2001**, *20*, 2813.
- [169] L. Deng, T. K. Woo, L. Cavallo, P. M. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6177.
- [170] D. Guillaneux, H. B. Kagan, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *500*, 175.
- [171] A. Fürstner, in *Active Metals*, Verlag Chemie, Weinheim **1996**.
- [172] F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *243*, 119.
- [173] G. M. Diamond, R. F. Jordan, *Organometallics* **1996**, *15*, 4030.

- [174] G. M. Diamond, S. Rodewald, R. F. Jordan, *Organometallics* **1995**, *14*, 5.
- [175] L. C. Liang, R. R. Schrock, W. M. Davis, D. H. McConville, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5787.
- [176] R. R. Schrock, S. W. Seidel, Y. Schrodi, W. M. Davis, *Organometallics* **1999**, *18*, 428.
- [177] H. G. Alt, K. Föttinger, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 21.
- [178] U. Zucchini, E. Albizzati, U. Giannini, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *26*, 357.
- [179] P. Shao, R. A. L. Gendron, D. J. Berg, G. W. Bushnell, *Organometallics* **2000**, *19*, 509.
- [180] J. Catalan, J. L. M. Abboud, J. Elguero, in *Adv. Heterocycl. Chem.* **1987**, *41*, 187.
- [181] A. Streitwieser, W. B. Hollyhead, A. H. Pudjaatmaka, P. H. Owens, T. L. Kruger, P. A. Rubinstein, R. A. MacQuarrie, M. L. Brokaw, W. K. C. Chu, H. M. Niemeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 5088.
- [182] Houben Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4. Auflage, Bd. 5/2c, 45.
- [183] J. E. Cosgriff, G. B. Deacon, B. M. Gatehouse, H. Hemling, H. Schuhmann, *Angew. Chem* **1993**, *105*, 906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 874.
- [184] G. B. Deacon, A. Gitlis, P. Roesky, M. R. Bürgstein, K. C. Lim, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 127.
- [185] D. Röttger, G. Erker, M. Grehl, R. Fröhlich, *Organometallics* **1994**, *13*, 3897.
- [186] J. Cosgriff, G. B. Deacon, *Angew. Chem.* **1998**, *109*, 298; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2517.
- [187] I. A. Guzei, A. G. Baboul, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3387.
- [188] C. Yélamos, M. J. Heeg, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1871.
- [189] N. C. Mösch-Zanetti, R. Krätzner, C. Lehmann, T. R. Schneider, I. Usón, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 13.
- [190] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1748.
- [191] S. Cunsakis, unveröffentlichte Arbeiten.
- [192] P. T. Gomes, M. L. H. Green, A. M. Martins, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *551*, 138.
- [193] M. Enders, R. Rudolph, H. Pritzkow, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *549*, 256.
- [194] P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, H. G. Stammler, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 237.
- [195] D. S. Stelck, P. J. Shapiro, N. Basicks, *Organometallics* **1997**, *16*, 4546.
- [196] R. Duchateau, S. J. Lancaster, M. Thorton-Pett, M. Bochmann, *Organometallics* **1997**, *16*, 4995.
- [197] H. G. Alt, M. Jung, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *580*, 1.

- [198] S. Buchholz, K. Harms, M. Marsch, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 72.
- [199] B. Becker, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 458.
- [200] J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 7339.
- [201] M. Walczak, G. D. Stucky, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *97*, 313.
- [202] R. Littger, N. Metzler, H. Nöth, M. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1901.
- [203] M. Könemann, G. Erker, R. Fröhlich, E. U. Würthwein, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11155.
- [204] S. Harder, M. Lutz, A. W. G. Straub, *Organometallics* **1997**, *16*, 107.
- [205] R. D. Culp, A. H. Cowley, *Organometallics* **1996**, *15*, 5380.
- [206] H. V. R. Dias, Z. Wang, S. G. Bott, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *508*, 91.
- [207] A. Rodig, Dissertation, Heidelberg **2000**.
- [208] D. Bladauski, H. Dietrich, H. J. Hecht, D. Rewicki, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 474.
- [209] C. Üffig, R. Köppe, H. Schnöckel, *Organometallics* **1998**, *17*, 3512.
- [210] (zum Vergleich mit Li-Indenid und Na-Fluorenid) R. E. Dinnebier, S. Neander, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1999**, *18*, 2915.
- [211] T. E. Hogen-Esch, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 306.
- [212] R. H. Cox, H. W. Jr. Terry, W. L. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3297.
- [213] J. B. Grutzner, J. M. Lawlor, L. M. Jackman, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2306.
- [214] D. Hoffmann, W. Bauer, P. v. R. Schleyer, *Chem. Commun.* **1990**, 208.
- [215] F. Amor, J. Okuda, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *520*, 245.
- [216] J. Okuda, K. E. du Plooy, P. J. Toscano, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 495.195.
- [217] H. Lang, T. Weiss, B. Sigurt, DE Patent 19809159 A1, **4.3.1998**, Bayer AG.
- [218] P. Jutzi, T. Redeker, B. Neumann, H. G. Stammer, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *533*, 237.
- [219] J. Okuda, F. Schattenmann, S. Wocadlo, W. Massa, *Organometallics* **1995**, *14*, 789.
- [220] K. H. Theopold, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 15.
- [221] R. A. Heintz, S. Leelasubcharoen, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **1998**, *17*, 5477.
- [222] R. Emrich, O. Heinemann, P. W. Jolly, C. Krüger, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics* **1997**, *16*, 1511.
- [223] A. Döhring, J. Göhre, P. W. Jolly, B. Kryger, J. Rust, G. P. J. Verhovnik, *Organometallics* **2000**, *19*, 388.
- [224] B. Antelmann, Dissertation, Heidelberg **1996**.

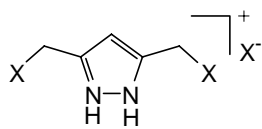
- [225] K. Urtel, A. Frick, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kircher, P. Rutsch, E. Kaifer, A. Jacobi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 33.
- [226] B. M. Trost, B. Vidal, M. Thommen, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1055.
- [227] M. A. Dubois, R. Wang, D. Zargarian, J. Tian, R. Vollmershaus, Z. Li, S. Collins, *Organometallics* **2001**, 20, 663.
- [228] B. Thiyagarajan, R. F. Jordan, *Organometallics* **1998**, 17, 281.
- [229] H. Schuhmann, E. C. E. Rosenthal, J. Demtschuk, *Organometallics* **1998**, 17, 5324.
- [230] E. Negishi, L. F. Valente, M. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 3298.
- [231] V. N. Kalinin, *Synthesis* **1992**, 413.
- [232] M. E. Huttenloch, J. Diebold, U. Rief, H. H. Brintzinger, *Organometallics*, **1992**, 11, 3600.
- [233] W. Strohmeier, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 873, *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 730.
- [234] W. Strohmeier, F. J. Müller, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 3608.
- [235] D. M. Adams, A. Squire, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 63, 381.
- [236] J. C. Röder, F. Meyer, E. Kaifer, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [237] C. S. Allen, C. L. Chuang, M. Cornebise, J. W. Canary, *Inorg. Chim. Acta.* **1995**, 239, 29.
- [238] H. Adams, N. A. Bailey, D. E. Fenton, Q. Y. He, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1533.
- [239] K. G. Caulton, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, 38, 1.
- [240] L. I. Denisovich, N. V. Zakurin, S. P. Gubin, A. G. Ginzburg, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 101, C43.
- [241] N. G. Connelly, M. D. Kitchen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 931.
- [242] J. W. Hersberger, R. J. Klingler, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 61.
- [243] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Adv. Inorg. Chem.* **1984**, 21, 49.
- [244] C. G. Atwood, W. E. Geiger, T. E. Bitterwolf, *J. Electroanal. Chem.* **1995**, 397, 279
- [245] R. Groß, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 869; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 856.
- [246] W. Kaim, R. Gross, *Comments Inorg. Chem.* **1988**, 7, 269.
- [247] J. P. Bullock, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 4006.
- [248] D. T. Pierce, W. E. Geiger, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 373.
- [249] R. Gross, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 498.
- [250] P. J. Giordano, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 160.
- [251] D. Sellmann, J. Müller, P. Hofmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 708., *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, 21, 691.

- [252] A. Winter, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kroneck, M. Gottlieb, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 986; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 975.
- [253] R. Groß, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 610; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *23*, 614.
- [254] P. Lau, H. Braunwarth, G. Huttner, D. Günauer, K. Evertz, W. Imhof, C. Emmerich, L. Zsolnai, *Organometallics* **1991**, *10*, 3861.
- [255] P. M. Zizelman, C. Amatore, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3771.
- [256] R. Gross, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4865.
- [257] R. Gross, W. Kaim, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 3549.
- [258] R. Gross, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *292*, C21.
- [259] R. Gross, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3596
- [260] C. J. Qin, A. Gavrilova, B. Bosnich, *Pure Appl. Chem.* **2001**, *73*, 221.
- [261] F. Pilz, Diplomarbeit, Heidelberg, in Bearbeitung.
- [262] A. F. Holleman, E. Wiberg. N. Wiberg, in *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin **1985**.
- [263] V. R. Pedireddi, G. R. Desiraju, *Chem. Commun.* **1992**, 988.
- [264] C. V. K. Sharma, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1994**, 2345.
- [265] T. Steiner, *Chem. Commun.* **1994**, 2341.
- [266] D. Braga, F. Grepioni, P. Sabatino, G. R. Desiraju, *Organometallics* **1994**, *13*, 3532.
- [267] R. Taylor, O. Kennard, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5063.
- [268] D. Braga, F. Grepioni, H. Wadepohl, S. Gebert, M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *Organometallics* **1995**, *14*, 5350.
- [269] D. Braga, F. Grepioni, K. Biradha, V. R. Pedireddi, G. R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3156.
- [270] D. Braga, F. Grepioni, *Acc. Chem. Res.* **1997**, *30*, 81.
- [271] D. Braga, F. Grepioni, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, *29*, 229.
- [272] R. F. Bryan, P. T. Greene, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3068.
- [273] R. F. Bryan, P. T. Greene, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3064.
- [274] K. Heinze, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, zur Publikation eingereicht.
- [275] R. E. Dinnebier, U. Behrens, F. Olbrich, *Organometallics* **1997**, *16*, 3855.
- [276] D. L. Clark, J. C. Gordon, J. C. Huffman, R. L. Vincent-Hollis, J. G. Watkin, B. D. Zwick, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5903.
- [277] C. Schade, R. V. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169.
- [278] S. L. de Wall, E. S. Meadows, L. J. Barbour, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5613.
- [279] J. R. Perera, M. J. Heeg, H. B. Schlegel, C. W. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4536.



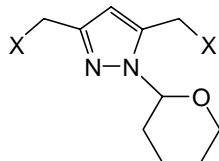
- [280] Z. Hu, S. M. Gorun, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 667.
- [281]  $K \cdots C/O = 3.195/3.023 \text{ \AA}$  in  $K_3[Mn_3(CO)_{12}]$ : W. Schatz, H- P. Neumann, B. Nuber, B. Kanellakopoulos, M. L. Ziegler, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 453.
- [282] N. G. Connelly, W. E. Geiger, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 877.
- [283] M. Wanner, persönliche Mitteilung.
- [284] XSophe: G. R. Hanson, Centre for Magnetic Resonance, University of Queensland, Brisbane; Bruker Analytik GmbH, Karlsruhe **2000**.
- a) D. Wang, G. R. Hanson, *J. Magn. Reson.* **1995**, *A 117*, 1.
- b) D. Wang, G. R. Hanson, *Appl. Magn. Reson.* **1996**, *11*, 401.
- [285] R. R. Gagné, C. A. Kovac, T. J. Smith, M. C. Cimolino, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4571.
- [286] S. K. Dutta, S. B. Kumar, S. Bhattacharyya, E. R. T. Tiekink, M. Chaudhury, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4954.
- [287] C. G. Atwood, W. E. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5477.
- [288] M. E. Stoll, S. R. Lovelace, W. E. Geiger, H. Schimanke, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9343.
- [289] T. Ito, T. Hamaguchi, H. Nagino, T. Yamaguchi, C. P. Kubiak, *Science* **1997**, *277*, 660.
- [290] T. Ito, T. Hamaguchi, H. Nagino, T. Yamaguchi, H. Kido, I. S. Zavarine, T. Richmond, J. Washington, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4625.
- [291] J. Poppe, M. Moscherosch, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2640.
- [292] S. F. Nelsen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 581.
- [293] I. Hyla-Kryspin, F. Meyer, in Arbeit.
- [294] S. Nahm, S. M. Weinreb, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3815.
- [295] M. Krejčík, M. Daniek, F. Hartl, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *317*, 179.
- [296] M. F. Lipton, C. M. Sorensen, A. C. Sadler, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 155.
- [297] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, **1997**.
- [298] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [299] L. Zsolnai, G. Huttner, <http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~il1/laszlo/xpm.html>
- [300] R. Soltek, G. Huttner, <http://www.uni-heidelberg.de/institute/fak12/AC/huttner/html/winray.html>
- [301] International Tables for X-ray Crystallography, *Vol 4*, Kynoch-Press, Birmingham **1974**.

8 Formelübersicht



**V** X = Cl

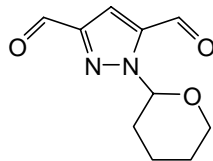
**3** X = Br



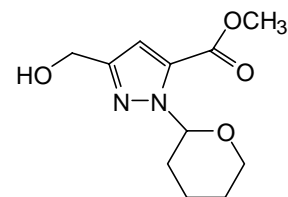
**VI** X = Cl

**1** X = OH

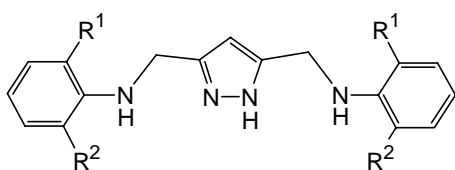
**2** X = Br



**4**



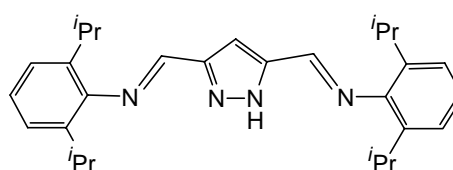
**5**



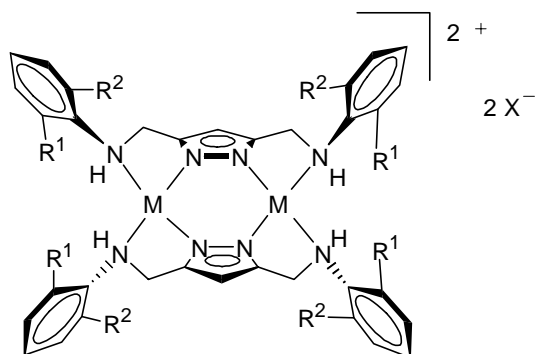
**HL<sup>1</sup>** (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>)

**HL<sup>2</sup>** (R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = *i*Pr)

**HL<sup>3</sup>** (R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup> = *i*Pr)



**HL<sup>4</sup>**



2 +

2 X<sup>-</sup>

**6a** [L<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]

**6b** [L<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>]Cl<sub>2</sub>

**7** [L<sup>1</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

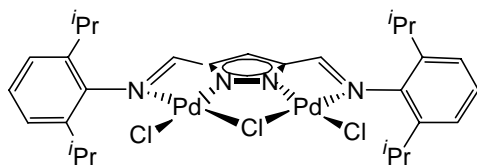
**8** [L<sup>1</sup><sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

**9** [L<sup>2</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

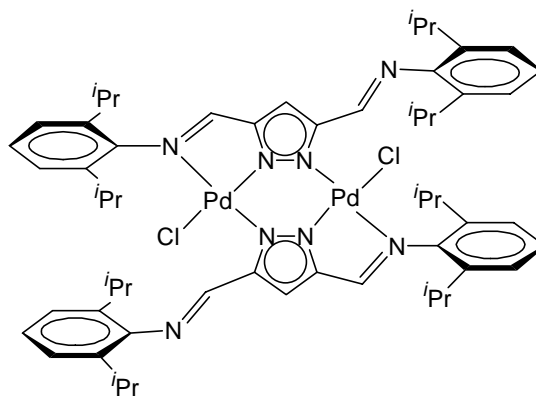
**10** [L<sup>2</sup><sub>2</sub>Pd<sub>2</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

**11** [L<sup>1</sup>L<sup>2</sup>Ni<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

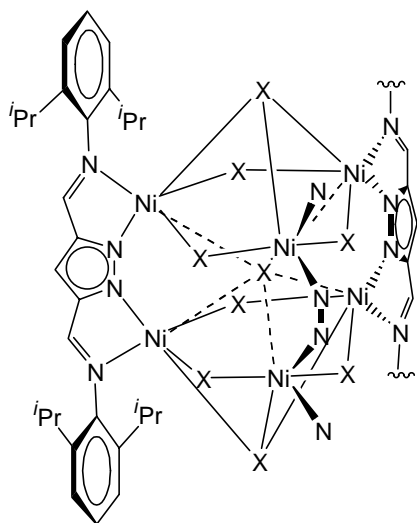
**12** [L<sup>3</sup><sub>2</sub>Ni<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>



**13**

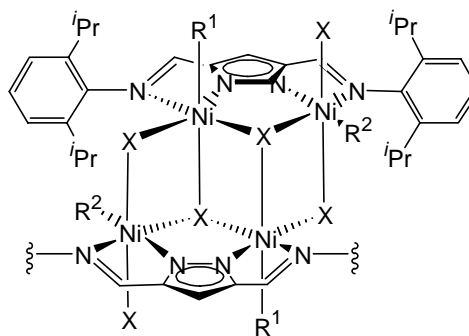


**14**



**15** X = Cl

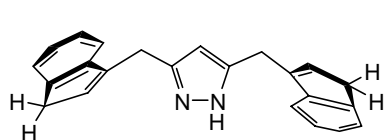
**16** X = Br



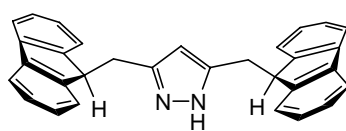
**17** X = Cl, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = EtOH

**18a** X = Br, R<sup>1</sup> = THF, R<sup>2</sup> = H<sub>2</sub>O

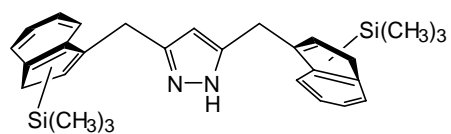
**18b** X = Br, R<sup>1</sup> = H<sub>2</sub>O, R<sup>2</sup> = THF



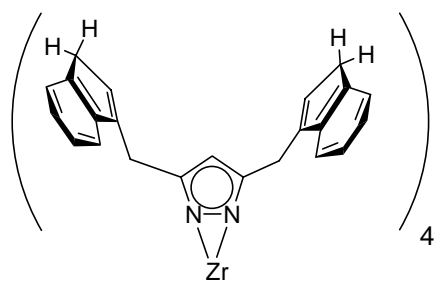
**H<sub>3</sub>L<sup>5</sup>**



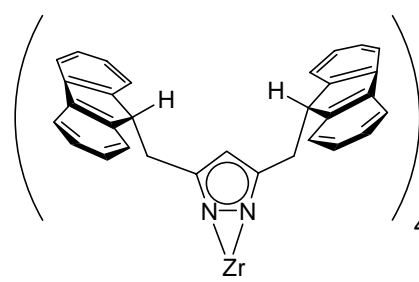
**H<sub>3</sub>L<sup>6</sup>**



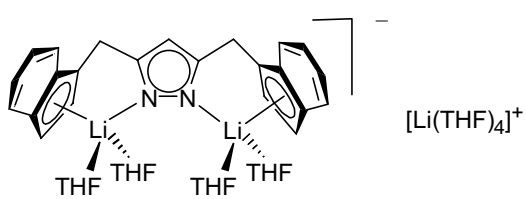
**H(SiMe)<sub>2</sub>L<sup>5</sup>**



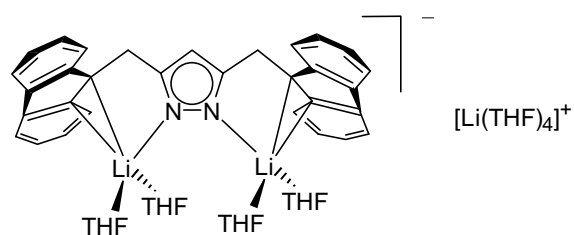
**20**



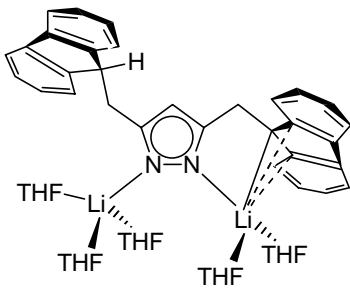
**19**



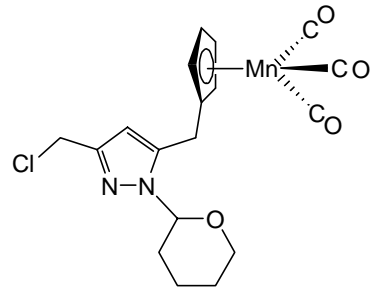
**21**



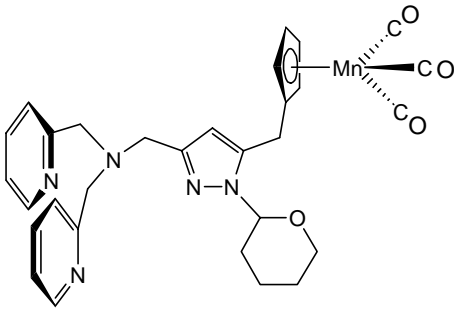
**22**



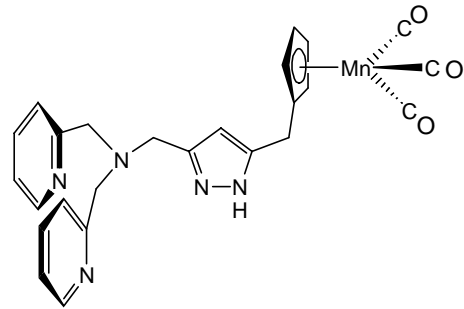
23



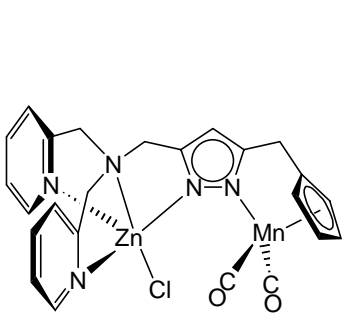
24



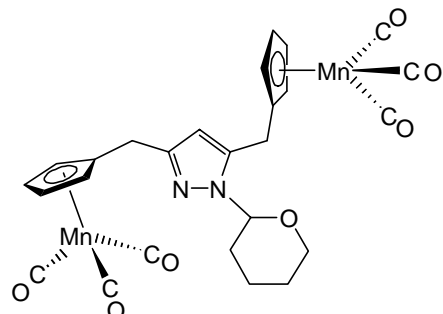
25thp



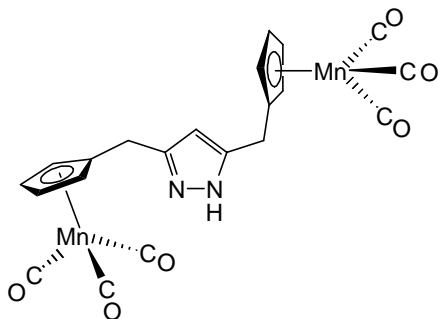
25



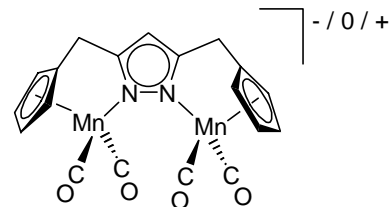
26



27thp



27



28<sup>-1/0/+</sup>

**Dank**

An erster Stelle möchte ich den Professoren/Privat Dozenten *Gottfried Huttner*, *Franc Meyer* und *Christian Limberg* danken, durch deren unkomplizierten und persönlichen Umgang mit ihrer Gruppe (*sic!*) die Grundlage eines hervorragenden Arbeitsklimas geschaffen wurde.

Allen Mitgliedern und Ex-Mitgliedern der Gruppe sei hier für die schönen, interessanten, sportlichen, abenteuerlichen, lehrreichen – kurz: für all die vielen schönen, gemeinsamen – Unternehmungen gedankt.

Daß diese Arbeit durchgeführt werden konnte, ist sicher ein Verdienst vieler, die mit Rat, Tat und Hilfe zur Stelle waren: Meinen Forschungspraktikanten *Dirk Schukat*, *Ulf Fritz*, *Katharina Stengel* und *Christian Roth*, sowie den Studenten des Viktor-Meyer- und Freudenberg-Praktikums, *Sabina Tatur*, *Roman Glass*, *Susanne Bieller*, *Carolin Welter*, *Sören Schilp*, *Christoph Rutz*, *Jörg Haißer*, *Eva Maria Jahn*, *Kai Uhrig*, *Jens Träger*, *Tobias Posset*, *Christos Papadopoulos* und *Alexander Kiel* Dank für die tatkräftige Unterstützung. *Olivia Körner* vielen Dank für die Blumen. *Ute Wild*, *Thomas Jannack*, *Jürgen Groß*, *Angelika Seith* und *Norbert Nieth* ein Dankeschön für das Messen der vielen Massenspektren. Dem NMR-Service-Team der AG: *Axel Frick*, *Sven Cunksis*, *Steffen Sandhöfner* und *Silke Buchler* gilt mein Dank für die Unterstützung beim NMR-messen und den zahlreichen hiermit verbundenen Kleinigkeiten. In diesem Zusammenhang ein Dank an *Tobias Wistuba*, *Jan Strittmatter* und *Steffen Sandhöfner* fürs Stickstoffbomben-tragen. Ebenfalls ein Dank an das Organik-NMR-Team, *Margarete Fischer* und *Tanja Coelho* für die zahlreichen Messungen. Für die Einführung in die Grundlagen der Geheimnisse um das ESR-Gerät möchte ich *Jens Ackermann*, *Marion Kerscher*, *Lutz Lötzbeyer*, der Bruker-online-Hilfe *Andreas Kamlowski* und der Soforthilfe aus der Physik *Clemens Woda* danken. Für die spektro-elektrochemischen Messungen gilt mein Dank *Rainer Winter* und (unbekannterweise) *Matthias Wanner*. *Diethelm Günauer* und *Christian Feige* mein Dank fürs - gelegentlich dringende - CV-messen. Obwohl jeder Bestechungsversuch scheiterte, auch vielen Dank an die Mitarbeiter des mikroanalytischen Labors, *Cornelia Vetter*, *Mandy Krautwurst* und *Frank Liebscher*. Den Feinmechanikern *Wolfgang Mengesdorf*, *Fritz Schwarz* und *Günther Weickart* danke ich für gelegentliche Aufnahme in ihrer Werkstatt. Den Nicht-Drehalskolben-Chemikern *Johan Friedrich* und *Nils Braun* Dank für die Unterstützung in Computerfragen, auch wenn der „Fernseher“ manchmal ziemlich einstecken mußte. Für die Behebung diesbezüglicher Probleme auch ein Dank an *Jens Ackermann*. *Karin Gissmann* und *Lizzy Kaifer* Dank – nicht nur – für die Hilfe bei allen organisatorischen Fragen. Fürs Korrekturlesen dieser Arbeit danke ich *Volker Jakob*, *Jens Ackermann* und *Jan Strittmatter*, ihnen und *Katja Heinze* auch ein Dank für die hilfreichen Diskussionen und Anregungen. Zuletzt Dank den Kristallographen, die sicher mit den ästhetischsten Beitrag zu dieser Arbeit erbracht haben: *Elisabeth Kaifer*, *Peter Kircher*, *Hans Pritzkow* und für die Hilfe bei der Präparation einiger Kristalle in der Glove-Box, *Frank Rominger*. Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit durch ein Graduiertenkollegs-Stipendium möchte ich der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken.

- neben den praktischen Belangen dieser Arbeit sei hier noch gedankt:

Meinen Kollegen in 503, *Silke Buchler*, für den immer interessanten Gedankenaustausch; *Jens Ackermann*, für die Unterhaltung mit regelmäßigen „Frotzeleien“; *Bernhard Bauer*, für den sorgfältigen Umgang mit meinem Labor; *Frederic Pilz*, für seine katalytischen Fähigkeiten, die zu einem hervorragenden Miteinander beigetragen haben (die Zeit wird zeigen, ob dieser Katalysator tatsächlich nicht verändert wird – meist bleibt eben doch was hängen). Allen vielen Dank für die „netten“ Überraschungen der letzten Wochen, die ich in unserem Computerraum finden durfte. *Matthias Konrad* sei nicht nur in Form einiger Literaturstellen dieser Arbeit gedankt, sondern auch nochmals hier, für das tolle Miteinander in Heidelberg und Chicago.

Danke auch *Christian Limberg* für die Versuche, mir Oxford-Englisch näher zu bringen, die zahlreichen Nomenklaturvorschläge zur Benennung meiner Komplexe (der molekulare Schalter) und die Erkenntnis, wie hervorragend ein Gedankenaustausch auf der *meta*-Ebene einer Unterhaltung möglich sein kann.

Allen Teilnehmern des gemeinsamen Mittagstisches ein Dank für diesen intellektuellen Höhepunkt eines jeden Tages. Hierbei ein Dank an *Steffen Sandhöfner*, den Mann, der uns zu dieser Gelegenheit täglich das Radium zeigen konnte und mit dem es auch immer wieder eine Freude war, *sub*-textliche Atombomben zu bauen.

*Johan Friedrich* sei für die Versorgung mit „Ablenkung“ (akustisch) aus seiner Schwarzbrennerei gedankt. *Katja Heinze* ein Dank für das gelegentliche Asyl in ihrem Labor. *Cristina Wippert Rodrigues*, *Jutta Knuppertz* und allen anderen 270ern Danke für die Aufnahme bei einigen MÜRBS-(?) Aktionen.

Danke auch *Volker Jakob* für den Spaß, den wir bei der gemeinsamen Betreuung des Bunsensaalpraktikums mit unseren „Bärchen“ hatten. *Ralf Faißner* ein Dank für die gute Arbeitsteilung im Graduierten Kolleg und *Tobias Wistuba* für die tollen Tier-Bilder-Diashows.

*Steffen Sandhöfner*, *Lizzy Kaifer*, *Franc Meyer* und *Ralf Faißner* ein Extra-Dank für ihre Ausdauer und ihr Engagement mir das Skifahren beizubringen (oder zumindest näherzubringen).

Und bevor diese Danksagung in eine lange Geschichtenerzählung ausufert, möchte ich hier noch meine Ex-KollegInnen *Cornelia Borgmann*, *Marc Hunger*, *Susanne Wuthe*, *Stefan Reichling*, *Axel Frick*, *Sven Cunksis*, *Johannes Hunger* und *Katrin Joschek* erwähnen, da ich mich gerne an die (Arbeits)Zeit mit ihnen erinnere. Ein privater Dank noch an *Jan Strittmatter*.

Meinen Eltern, meiner Oma, meiner Familie und meinen Freunden danke ich, daß sie immer für mich da sind, für ihr Verständnis und für ihre Unterstützung.

Danke!

---

Teile dieser Arbeit wurden in Fachzeitschriften und in Form von Posterbeiträgen publiziert:

### **PUBLIKATIONEN**

- 1) J. C. Röder, F. Meyer, H. Pritzkow, „*Lithium Complexes of N-Donor-Functionalized Cyclopentadienyl - A Pyrazolate-Based Bimetallic Version*“, *Organometallics* **2001**, *20*, 811-817.
- 2) J. C. Röder, F. Meyer, M. Konrad, S. Sandhöfner, E. Kaifer, H. Pritzkow, „*Difunctional Pyrazole Derivatives – Key Compounds en Route to Multidentate Pyrazolate Ligands*“, *Eur. J. Org. Chem.*, im Druck.
- 3) J. C. Röder, F. Meyer, E. Kaifer, „*Combining Organometallic and Werner-type Coordination Sites in Highly Preorganized Heterobimetallic Systems*“, *J. Organomet. Chem.* im Druck.
- 4) J. C. Röder, F. Meyer, H. Pritzkow, „*An Unusual Hexanickel Complex with  $\mu_2$ - and  $\mu_3$ -Chloro Bridges and an Interstitial  $\mu_6$ -Chloride*“, *Chem. Commun.* im Druck.

### **POSTER PRÄSENTATIONEN**

- 1) J. C. Röder, F. Meyer, E. Kaifer, P. Kircher, „*Sterically Enforced Metall-Ligand Interactions in Bis(pyrazolato) Bridged Dinickel Complexes*“. Posterbeitrag bei der Verleihung der Georg Wittig Lectureship 1999 in Heidelberg und am Weihnachtskolloquium des Graduierten Kollegs 1999 in Heidelberg.
- 2) J. C. Röder, F. Meyer, E. Kaifer, P. Kircher, H. Pritzkow, „*Sterically Enforced Metall-Ligand Interactions in Dinickel Complexes with Bulky Pyrazolate Ligands*“. Posterbeitrag bei der International Conference on Coordination Chemistry ICC34, 2000 in Edinburgh, Schottland.
- 3) J. C. Röder, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow, „*Zweikernkomplexe Cp – substituierter Pyrazolatliganden: Bimetallische Analoga von Halbsandwichkomplexen*“. Posterbeitrag am Weihnachtskolloquium des Graduierten Kollegs 2000 in Heidelberg.
- 4) J. C. Röder, F. Meyer, E. Kaifer, J. Ackermann, „*Bifunctional Cp $\cap$ N Complexes – a Highly Preorganised Bimetallic Version*“. Posterbeitrag am International Symposium "Interactions of  $\pi$ -Systems with Metals" 2001 in Heidelberg.