

**3,6-DISUBSTITUIERTE 2,5-DIHYDROXY-*P*-BENZOCHINONE  
ALS BRÜCKENLIGANDEN IN DINUKLEAREN KOMPLEXEN**

**- SYNTHESE UND KOORDINATIONSCHEMIE -**

**JUTTA KNUPPERTZ**

---

DISSERTATION

HEIDELBERG 2004

# INAUGURAL-DISSERTATION

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

vorgelegt von

**DIPLOM-CHEMIKERIN**

**JUTTA KNUPPERTZ**

**AUS**

**BAD MERGENTHEIM**

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Oktober 2004

**3,6-DISUBSTITUIERTE 2,5-DIHYDROXY-*P*-BENZOCHINONE  
ALS BRÜCKENLIGANDEN IN DINUKLEAREN KOMPLEXEN**

**- SYNTHESE UND KOORDINATIONSCHEMIE -**

**GUTACHTER**

**PROF. DR. GOTTFRIED HUTTNER**

**PROF. DR. PETER COMBA**

Kurzfassung in deutsch:

Im Rahmen dieser Arbeit sind 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinone mit langkettigen Alkyl- und Alkoxy-Substituenten in der 3,6-Position synthetisiert worden. Das Koordinationsverhalten dieser doppelt-bidentaten Liganden wurde durch Umsetzungen mit Metall-Templaten von Co(II)-, Ni(II)- und Pd(II)-Ionen mit Phosphan-Abschluss-Liganden untersucht. Der Einfluss der Seitenketten auf die physikalisch-chemischen und strukturellen Eigenschaften der resultierenden Komplexe wurde mit Hilfe von IR-, UV/Vis/NIR-, NMR-spektroskopischen und elektrochemischen Methoden sowie der Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt.

Interessanterweise liegen die zweikernigen Ni-Komplexe  $[(triphos)Ni^{II}(\mu-C_6O_4R_2)^2-Ni^{II}(triphos)]^{2+}$  (R = H, Cl, O(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>) in Lösung in einem temperaturabhängigen Gleichgewicht zwischen einem diamagnetischen Isomer und einer paramagnetischen Spezies vor, wobei der paramagnetische Anteil in der Reihe O(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub> < H < Cl zunimmt. Die Koordinationsgeometrie der Isomere wurde röntgenstrukturanalytisch bestimmt.

Kurzfassung in englisch:

The present thesis describes the syntheses of 2,5-dihydroxy-*p*-benzoquinones with long-chain alkyl- and alkoxy-substituents at the 3,6-positions and the coordination of these bis-bidentate ligands to metal-templates of Co(II)-, Ni(II)- and Pd(II)-ions with phosphane end-cap-ligands. The influence of the side-chains on the physicochemical properties as well as the structure of the resulting complexes were investigated by cyclic voltametry, IR-, UV/Vis/NIR-, NMR-spectroscopical methods and X-ray structure analysis.

Interestingly the Ni-complexes  $[(triphos)Ni^{II}(\mu-C_6O_4R_2)^2-Ni^{II}(triphos)]^{2+}$  (R = H, Cl, O(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>) exhibit in solution a temperature-dependent equilibrium between a diamagnetic isomer and a paramagnetic species, in which the paramagnetic amount increases in the order O(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub> < H < Cl. The coordination geometry was determined by X-ray structure analysis.

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbst verfasst und mich dabei keiner anderen als den von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe. Weiter erkläre ich, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt beziehungsweise die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1999 bis Dezember 2003 unter Anleitung von Prof. Dr. Gottfried Huttner am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

Mein Dank gilt

HERRN PROF. DR. GOTTFRIED HUTTNER

für die großzügige Unterstützung, die persönliche Betreuung und die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung dieses Themas.

Meinen Eltern





# Inhaltsverzeichnis

<b>A</b>	<b>EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>B</b>	<b>KENNTNISSTAND .....</b>	<b>4</b>
<b>B.1</b>	<b>Koordinationsverhalten der 2,5-Dihydroxy-<i>p</i>-benzochinone.....</b>	<b>5</b>
<b>B.2</b>	<b><i>Triphos</i>-Derivate mit langen Seitenketten.....</b>	<b>11</b>
<b>B.3</b>	<b>Syntheserouten für 2,5-Dihydroxy-<i>p</i>-benzochinone.....</b>	<b>13</b>
<i>B.3.1</i>	<i>Dialkyl-substituierte 2,5-Dihydroxy-<i>p</i>-benzochinone .....</i>	<i>13</i>
B.3.1.1	Kondensationsmethode .....	13
B.3.1.2	Modifizierung von 2,5-Dihydroxy- <i>p</i> -benzochinone .....	14
B.3.1.3	Phenol-Strategie .....	16
<i>B.3.2</i>	<i>Dialkoxy-substituierte 2,5-Dihydroxy-<i>p</i>-benzochinone.....</i>	<i>21</i>
<b>C</b>	<b>ERGEBNISSE .....</b>	<b>23</b>
<b>C.1</b>	<b>Synthese der 2,5-Dihydroxy-<i>p</i>-benzochinon-Brückenliganden.....</b>	<b>23</b>
<i>C.1.1</i>	<i>Darstellung dialkylierter 2,5-Dihydroxy-<i>p</i>-benzochinone 3 .....</i>	<i>23</i>
<i>C.1.2</i>	<i>Synthese der 3,6-dialkoxy-substituierten 2,5-Dihydroxy-<i>p</i>-benzochinone 11.....</i>	<i>30</i>
<b>C.2</b>	<b>Koordinationschemie .....</b>	<b>34</b>
<i>C.2.1</i>	<i>Dinukleare triphos-Cobalt-Komplexe .....</i>	<i>34</i>
C.2.1.1	Vorbemerkung.....	34
C.2.1.2	Dinukleare <i>triphos</i> -Cobalt-Komplexe mit 3,6-disubstituierten Brückenliganden <b>12</b> .....	36
<i>C.2.2</i>	<i>Dinukleare Nickel(II)-Komplexe .....</i>	<i>42</i>
C.2.2.1	Vorbemerkung.....	42
C.2.2.2	Synthese und Röntgenstrukturanalyse der zweikernigen Nickel- Komplexe <b>13</b> und <b>14</b> .....	45
<i>C.2.2.2.1</i>	<i>Dinukleare triphos-Nickel-Komplexe 13.....</i>	<i>45</i>
<i>C.2.2.2.2</i>	<i>Dinukleare dppp-Nickel-Komplexe 14.....</i>	<i>56</i>

---

C.2.2.3	Diskussion der spektroskopischen Daten der Komplexe <b>13</b> und <b>14</b> .....	60
C.2.3	<i>Palladium-Komplexe</i> .....	81
C.2.3.1	Vorbemerkung.....	81
C.2.3.2	Synthese-Konzept.....	83
C.2.3.3	Darstellung der mononuklearen Palladium-Komplexe <b>15</b> und <b>16</b> .....	86
C.2.3.3.1	<i>Diskussion der spektroskopischen Daten</i> .....	87
C.2.3.3.2	<i>Kristallstrukturen von 15a-c und 16b</i> .....	92
C.2.3.4	Synthese des <i>triphos</i> -Palladium-Catecholatkompleses <b>17</b> .....	99
C.2.3.4.1	<i>Vorbemerkung</i> .....	99
C.2.3.4.2	<i>Synthese und Röntgenstrukturanalyse des triphosPd-Catecholatkompleses 17</i> .....	102
C.2.3.5	Darstellung und Kristallstruktur des dinuklearen <i>dppe</i> -Palladium-Kompleses <b>18</b> ...	106
<b>D</b>	<b>EXPERIMENTELLER TEIL</b> .....	<b>110</b>
<b>D.1</b>	<b>Allgemeines</b> .....	<b>110</b>
D.1.1	<i>Apparaturen, Arbeitstechniken, Analytik und Geräte</i> .....	110
D.1.2	<i>Lösungsmittel und Reagenzien</i> .....	114
<b>D.2</b>	<b>Ligand-Synthesen</b> .....	<b>115</b>
D.2.1	<i>3,6-dialky-substituierte 2,5-Dihydroxy-p-benzochinone</i> .....	115
D.2.1.1	1,4-Didecyl-2,5-dimethoxy-benzol ( <b>1b</b> ) .....	115
D.2.1.2	1,4-Didecyl-2,5-dihydroxy-benzol ( <b>2b</b> ) .....	116
D.2.1.3	2,5-Dioctyl-p-benzochinon ( <b>4</b> ).....	117
D.2.1.4	Synthese von 1,4-Dialkyl-2,5-dibrom-3,6-dimethoxy-benzol ( <b>5</b> ).....	118
D.2.1.5	Synthese der 2,5-Dialkyl-3,6-dimethoxy-p-benzochinone ( <b>8</b> ).....	119
D.2.1.6	2,5-Dialkyl-3,6-dihydroxy-p-benzochinon ( <b>3</b> ).....	121
D.2.2	<i>3,6-Dialkoxy-substituierte 2,5-Dihydroxy-p-benzochinone (11)</i> .....	123
D.2.2.1	Tetraalkoxy-p-benzochinon ( <b>10</b> ).....	123
D.2.2.2	2,5-Dialkoxy-3,6-dihydroxy-p-benzochinon ( <b>11</b> ).....	127
<b>D.3</b>	<b>Komplex-Synthesen</b> .....	<b>131</b>
D.3.1	<i>Dinukleare Cobalt-Komplexe (12)</i> .....	131
D.3.2	<i>Dinukleare Nickel-Komplexe</i> .....	135
D.3.2.1	[ $\mu$ -(1,2,4,5-benzoltetraoxolato)bis{(triphos)nickel}]-bis(tetrafluoroborat) ( <b>13</b> ) .....	135
D.3.2.2	[ $\mu$ -(1,2,4,5-benzoltetraoxolato)bis{(dppp)nickel}] bis(tetrafluoroborat) ( <b>14</b> ) .....	137
D.3.3	<i>Mononukleare Palladium-Komplexe</i> .....	139

---

D.3.3.1	Einfache Palladium-Anilat-Komplexe ( <b>15a,b</b> ) und ( <b>16a,b</b> ) .....	139
D.3.3.2	Mononukleare Palladium-Komplexe mit dioctyoxo-substituiertem 2,5-Dihydroxy- <i>p</i> -benzochinone ( <b>15c</b> ), ( <b>16c</b> ) .....	142
D.3.3.3	<i>Triphos</i> -Palladium-Catecholal-Komplex <b>17</b> .....	144
D.3.4	<i>Dinuklearer dppe</i> -Palladium-Komplex <b>18</b> .....	145
<b>D.4</b>	<b>Röntgenstrukturdaten</b> .....	<b>147</b>
D.4.1	<i>Experimentelle Bedingungen</i> .....	147
D.4.2	<i>Kristalldaten</i> .....	148
<b>E</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b> .....	<b>150</b>
<b>F</b>	<b>FORMELÜBERSICHT</b> .....	<b>155</b>
<b>G</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b> .....	<b>156</b>

# Abkürzungsverzeichnis

[9]aneS <sub>3</sub>	1,4,7-Trithiacyclononan
Abb.	Abbildung
acac	Acetylaceton
ber.	berechnet
bipy	Bipyridin
bs	breites Signal
bzw.	beziehungsweise
CA	Chloranilat
CAN	Cer-ammonium-nitrat
<i>cis-dpee</i>	<i>cis</i> -1,2-Bis-(diphenylphosphino)ethylen
ClCat	Tetrachlor-catechol
cod	Cycloocta-1,5-dien
C <sub>q</sub>	Quartäres Kohlenstoffatom
CTH	dl-5,7,7,12,14,14-Hexamethylen-1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradecan
CV	Cyclovoltammetrie, Cyclooltammogramm
δ	chemische Verschiebung [ppm] (NMR)
DHBQ	2,5-Dihydroxy- <i>p</i> -benzochinon
HMPA	Hexamethylphosphorsäuretriamid
dmpz	2,5-Dimethylpyrazin
DMSO	Dimethylsulfoxid
<i>dppa</i>	1,2-Bis-(diphenylphosphino)acetylen
<i>dppb</i>	1,2-Bis-(diphenylphosphino)benzol
<i>dppe</i>	1,2-Bis-(diphenylphosphano)ethan
<i>dppp</i>	1,3-Bis-(diphenylphospano)propan
DTBSQ	Di- <i>t</i> -butyl- <i>o</i> -semichinon
EI	Elektronenstoß-Ionisation
FAB	Fast-Atom Bombardment
Frag.	Fragment
gef.	gefunden
H <sub>2</sub> CA	Chloranilsäure (3,6-Dichlor-2,5-dihydroxy- <i>p</i> -benzochinon)
HV	Hochvakuum
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarot
K <sub>eq</sub>	Gleichgewichtskonstante
L	Ligand
M	Metall
M <sup>+</sup>	Molpeak, Peak für das Molekülkation (MS)
Me	Methyl
Me <sub>2</sub> bipy	4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin
MO	Molekülorbitale
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Buthyllithium
NIBEOl	4-Nitrobenzylalkohol
<sup><i>n</i></sup> J <sub>XY</sub>	Kopplungskonstante [Hz] (NMR)
NMR	Nucleare Magnetic Resonance Spectroscopy, Kernresonanzspektroskopie
OAc	Acetat
ohphz	1,2,3,4,6,7,8,9-Octahydropyrazin
PE	Petrolether im Siedebereich von 40-60°C
Ph	Phenyl
PhenCat	9,10-Phenanthrendiol
phz	Phenazin

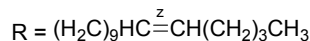
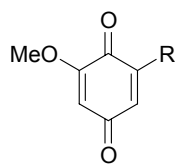
---

py	Pyridin
pyquinox	2-(2'-Pyridyl)-quinoxalin
pz	Pyrazin
Tab.	Tabelle
TCBQ	Tetrachlor- <i>o</i> -benzochinon
terpy	2,2',6',2''-Terpyridin
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
tren	2,2',2''-Triaminotriethylamin
<i>triphos</i> , <i>tp</i>	1,1,1-Tris(diphenylphosphanomethyl)ethan
verd.	verdünnt
vgl.	vergleiche
z.B.	zum Beispiel

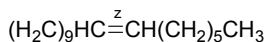


## A Einleitung und Zielsetzung

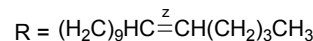
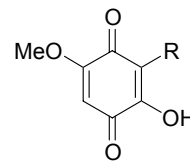
Chinone spielen in vielen Elektronen-Transfer-Prozessen in biologischen Systemen,<sup>[1]</sup> wie beispielsweise der Atmung oder der Photosynthese, eine bedeutende Rolle. Aus unterschiedlichen Pflanzen wurde eine Vielzahl von alkylsubstituierten Methoxy-*p*-benzochinonen isoliert, wie z.B. Ardisianon,<sup>[2]</sup> Irischinon,<sup>[3]</sup> Maesanin,<sup>[4]</sup> Irisochinon<sup>[5]</sup> sowie die einfach alkylierten 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinone Embelin<sup>[6]</sup> und Rapanon<sup>[7]</sup> (siehe Abb. 1). Das prenyl-substituierte *p*-Benzochinon Ubiquinon wurde in allen Mitochondrien und in vielen Bakterien gefunden. Noch immer werden in Pflanzen, Pilzen oder Bakterien neue Derivate entdeckt und ihre Eigenschaften untersucht.<sup>[8]</sup> Aufgrund ihrer entzündungshemmenden,<sup>[7]</sup> antibakteriellen<sup>[4,6]</sup> oder cytotoxischen<sup>[2b]</sup> Eigenschaften, sowie ihrer z. T. die 5-Lipoxygenase Aktivität hemmenden Wirkung<sup>[4]</sup>, sind sie als Arzneimittel-Wirkstoffe oder als pharmakologische Leitstrukturen von großem Interesse.



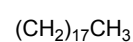
Ardisianon A



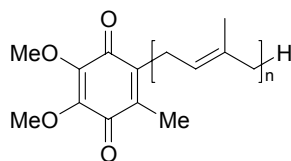
Irisquinon



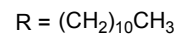
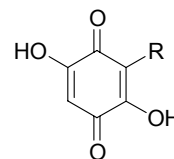
Maeanin



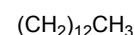
Irisoquin



Ubiquinon



Embelin



Rapanon

Abb. 1: Beispiele für aus Pflanzen isolierter *p*-Benzochinone mit unterschiedlichem Substitutionsmuster

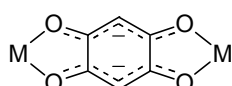
Eine der Hauptfunktionen in biologischen Systemen besteht in einem gekoppelten Elektronen-Protonen-Transfer: durch Aufnahme von einem bzw. zwei Elektronen lassen sich

die Chinone reversibel in das Semichinon  $SQ^-$  bzw. das Catechol-Dianion  $Cat^{2-}$  überführen, welche im geeigneten Medium mit den protonierten Formen im Gleichgewicht stehen.

Aufgrund dieser ausgeprägten Redox-Chemie sind Chinone in der Koordinationschemie eine wertvolle Ligandenklasse. Catechol- und Benzochinon-Übergangsmetall-Komplexe fungieren als Modelle für metallo-biochemische Prozesse wie beispielsweise den Elektronen-Transfer bei der Photosynthese von Bakterien<sup>[9]</sup> oder der Catechol-Oxidase.<sup>[10]</sup>

Komplexe redox-aktiver Übergangsmetalle mit Liganden des *o*-Chinon-Typs zeichnen sich aufgrund von intramolekularem Elektronen-Transfer durch valenzlokalisierte elektronische Strukturen mit definierten Metall- und Dioxylen-Oxidationsstufen aus.<sup>[11,12]</sup>

Das Anion von 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon (DHBQ) verbindet die Eigenschaften der *o*-Chinon-Liganden mit der Fähigkeit an zwei Metallzentren verbrückend zu koordinieren (siehe Abb. 2). Das delokalisierte  $\pi$ -System verbunden mit der planaren Geometrie könnte interessante und möglicherweise für neue Materialien nutzbare elektronische Kommunikation oder magnetsiche Austauschwechselwirkung zwischen geeigneten paramagnetischen Metallzentren ermöglichen. Das Anilat avancierte dadurch zu einem wertvollen Baustein für den Aufbau ein, zwei- und drei-dimensionaler metallorganischer Polymere<sup>[25-32]</sup> mit besonderen elektronischen und magnetischen Eigenschaften sowie speziellen Netzwerk-Topologien.<sup>[13]</sup>



la

Abb. 2: Verbrückende Koordination des Anilats an zwei Metallzentren

Für die supramolekulare Chemie ist dies von großem Interesse, da die Darstellung definierter Koordinationspolymere<sup>[14]</sup> ein wichtiger Schritt für die Entwicklung neuer leitender und magnetischer Phasen ist. Ebenso ist dies von Bedeutung für Intercalations-Systeme, die als Ionen- bzw. Molekül-Austauscher, Adsorptionsmittel Verwendung finden oder eine katalytische Wirkung ausweisen.<sup>[15]</sup> Die Polymerkette entsteht durch koordinative Wechselwirkungen zwischen Ligand und Metall-Fragment. Intramolekulare Kräfte, wie Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen Anilat-Sauerstoffatomen und Wassermolekülen oder Verbrückung von Metallzentren unterschiedlicher Stränge durch eingelagerte Gastmoleküle (meist Diamine) bewirken die Aggregation zu supramolekularen



Komplexen.<sup>[31,32]</sup> Um gezielt neue Materialien zu entwickeln, ist es notwendig die Faktoren, über welche die Ausbildung der supramolekularen Strukturen beeinflusst wird, sowie die Vorgänge innerhalb des Polymers auf der Ebene der kleinsten Bausteine zu analysieren.

Zur Untersuchung der durch den Brückenliganden vermittelten elektrochemischen und magnetischen Metall-Metall-Wechselwirkungen wurden, da die anorganischen Polymere extrem schwerlöslich sind, unter anderem die entsprechenden dinuklearen Modell-Komplexe herangezogen, in welchen geeignete Liganden die Metallzentren koordinativ absättigen und die Metall-Brückenligand-Metall-Einheit dadurch abschließen.<sup>[20,33-40]</sup> Die Konfiguration um jedes Metall und der durch den verbrückenden Ligand definierte Metall-Metall-Abstand bedingen die Natur und die Größe der magnetischen Wechselwirkung. Als Abschluss-Liganden finden hauptsächlich offenkettige, aromatische oder makrozyklische Amine Verwendung (vgl. Kapitel B.1). Mit *triphos* (1,1,1-Tris(diphenylphosphanomethyl)ethan) wurde in unserer Arbeitsgruppe erstmals ein Ligand mit Phosphor-Donoren zur Synthese von dinuklearen anilat-verbrückten Cobalt-Komplexen eingesetzt.<sup>[39,40]</sup>

Die bisherigen Arbeiten beschränken sich in der Wahl des Brückenligand überwiegend auf 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon und Chloranilsäure. Lediglich für *triphos*-Cobalt-Komplexe wurde zur Untersuchung des Einflusses von Substituenten in der 3,6-Position des Anilats auf die elektronischen und spektroskopischen Eigenschaften auf Verbindungen mit elektronenschiebenden sowie elektronenziehenden Substituenten ausgedehnt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung von dinuklearen *triphos*-Übergangsmetall-Komplexen mit langkettigen Substituenten in 3,6-Stellung des verbrückenden 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinons. Über diese langen aliphatischen Seitenketten sollte es möglich sein, sowohl das Lösungsverhalten der dinuklearen Komplexe als auch die Ausrichtung im Kristall über hydrophobe Wechselwirkungen zu beeinflussen.

Die dadurch gewonnenen Erkenntnisse könnten sich als wertvoll für die Entwicklung von Koordinationspolymere mit veränderten Eigenschaften erweisen, wie z.B. neue intermolekulare Verknüpfungen, Löslichkeit der Polymerkette<sup>[16]</sup> oder Akzeptanz von andersartigen Gastmolekülen.

Um dies zu ermöglichen, sollte ein Syntheseweg zum Aufbau der neuen Brückenliganden ausgearbeitet werden, wobei das Augenmerk auf der Einführung von Alkoxy-Gruppen gelegt wurde, da mit dieser Funktionalität ein noch nicht untersuchter elektronenschiebender Substituenten-Typ zur Verfügung steht. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde der Einfluss der langen Seitenketten auf die elektronischen und strukturellen Eigenschaften durch Komplexierung an *triphos*-Metall-Template von Co(II)-, Ni(II)- und Pd(II)-Ionen untersucht.

## B Kenntnisstand

2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon (DHBQ) (**I**) gehört zur Familie der Polyoxo-Kohlenstoff-Verbindungen, deren Anionen als doppelt bidentate Liganden (**Ia**) fungieren können (Tetraoxolen). Weitere wichtige Vertreter dieser Ligandenklasse sind unter anderem Oxalat (**IIa**) und Squarat (**IIb**).

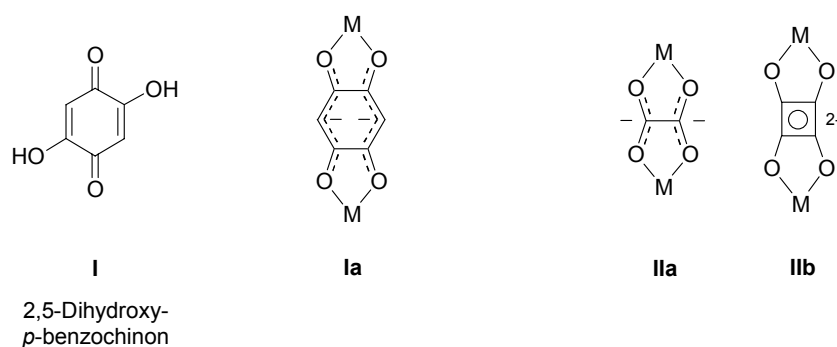
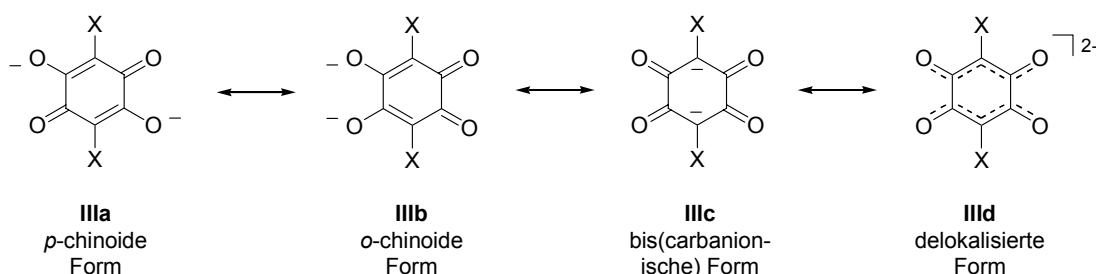


Abb. 3: links: 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon (**I**) und verbrückende Koordination zweier Metallzentren (**Ia**)  
rechts: weitere doppelt bidentat koordinierende Polyoxo-Kohlenstoff-Liganden

Das Dianion des DHBQ und seiner in 3,6-Stellung substituierten Homologen lässt sich mittels drei Resonanzformen beschreiben. Eine Kombination dieser drei Formen, ein delokalisiertes  $\pi$ -System, gibt die durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten Bindungsverhältnisse am besten wieder: zwei durch eine C-C-Einfachbindung verknüpfte Allyl-Systeme (**IIIc**) mit vier partiell negativ geladenen Sauerstoffatomen.<sup>[17,18]</sup>



Schema 1: Resonanz-Formen des DHBQ und die daraus resultierende Delokalisierung über die beiden nicht konjugierten Molekülhälften<sup>[17-18]</sup>

Basierend auf den Resonanz-Formen **IIIa-c** werden in den Komplexen der zweifach deprotonierten DHBQ auch unterschiedliche Koordinationsmodi realisiert.

## B.1 Koordinationsverhalten der 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinone

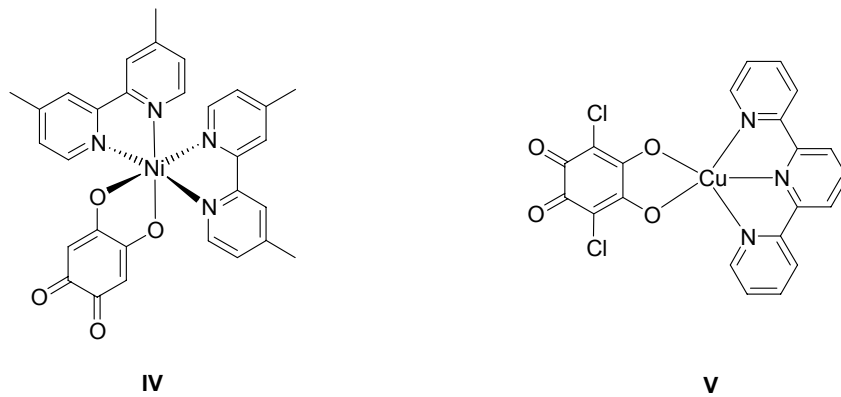
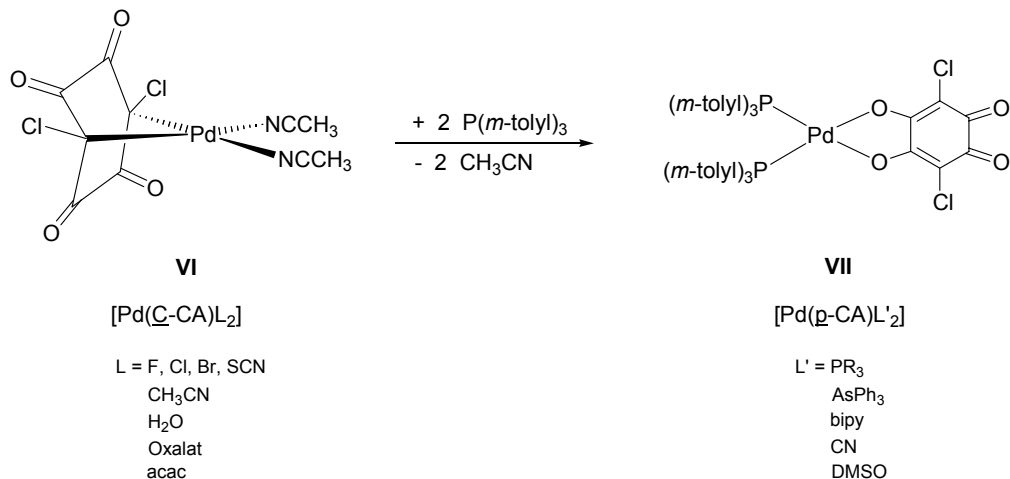


Abb. 4: Beispiele für mononukleare Komplexe mit  $\text{DHBQ}^{2-}$  in der *o*-chinoiden Form

In der Literatur finden sich nur wenige Komplexe, in welchen der Ligand in der *o*-chinoiden Form (**IIIb**) koordiniert. Die Komplexbildung erfolgt, wie exemplarisch in Abb. 4 dargestellt, in den mononuklearen Komplexen  $[(\text{Me}_2\text{bipy})_2\text{Ni}(\text{O}^1, \text{O}^2\text{-DHBQ})]$  (**IV**)<sup>[19]</sup> und  $[(\text{terpy})\text{Cu}(\text{O}^1, \text{O}^2\text{-CA})]$  (**V**)<sup>[20]</sup> (CA: Dianion der Chloranilsäure  $\text{H}_2\text{CA}$ ) über die ortho-ständigen Phenolat-Sauerstoff-Atome.

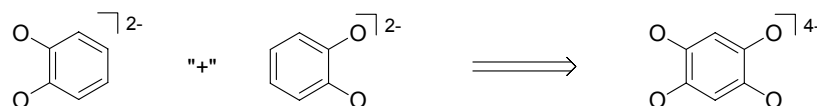


Schema 2: Koordination des Chloranilats an Palladium<sup>[21b]</sup>

Die bis(carbanionische) Form (**IIIc**) tritt in Komplexen der Metallionen  $\text{Pd}(\text{II})$ <sup>[21]</sup> und  $\text{Pt}(\text{II})$ <sup>[22]</sup> mit außergewöhnlicher Affinität zu  $\text{sp}^3$ -hybridisiertem Kohlenstoff auf. Anstatt wie gewöhnlich ein Addukt über die olefinischen  $\pi$ -Elektronenpaare, wie in Komplexen der einfachen Benzochinone,<sup>[23]</sup> bzw. über die Phenolat-Sauerstoffatome zu koordinieren, bindet

das Chloranilat als bidentater bis(carbanionischer) Donor (vgl. Schema 2). Die negative Ladung trägt das an das Metallzentrum koordinierte  $sp^3$ -hybridisierte Kohlenstoffatom. In dieser nicht-chinoiden Form ist der Chinon-Ring nicht mehr planar, sondern nimmt eine Boot-Konformation ein. In welcher Form der Chloranilat-Ligand an das Palladiumzentrum koordiniert, d.h. bis(carbanionisch) oder *o*-chinoid, ist von der Natur des Co-Liganden L abhängig: Die Bindung über die Kohlenstoffatome ist mit schwachen harten  $\sigma$ -Donoren bevorzugt.<sup>[24]</sup> Dies zeigt sich bei der Zugabe von weichen Donoren wie  $PR_3$ , wobei  $[(CH_3CN)_2Pd(C-CA)]$  (VI) zu  $[(PR_3)_2Pd(O^1O^2-CA)]$  (VII) isomerisiert.

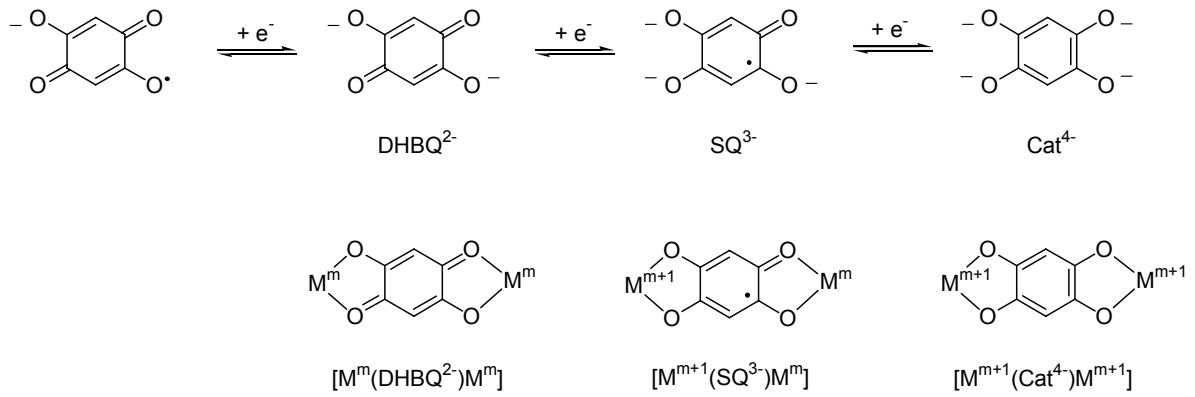
In den meisten der in der Literatur beschriebenen Komplexe liegt der DHBQ-Ligand allerdings in der *p*-chinoiden Form (IIIa) vor. Das Anilat-Anion koordiniert hier jeweils mit den benachbarten Sauerstoffatomen in 1,2- und 4,5-Position zwei Metallzentren und kombiniert somit chelatisierende und verbrückende Fähigkeiten. Das DHBQ-Ligandensystem kann formal durch „Verschmelzung“ zweier Catecholate (Dioxolen) zum 1,2,4,5-Tetraoxobenzol (Bisdioxolen oder Tetraoxolen) erhalten werden.



Schema 3: „Verschmelzung“ zweier Catecholat-Einheiten zum Tetraoxolen-Ligand

Das Dianion des DHBQ gehört aufgrund der ausgeprägten Redox-Chemie, wie die zugrundeliegenden Catecholat-Grundbausteine, zu den „nicht-unschuldigen“ Liganden. Wie in Schema 4 oben veranschaulicht gelangt man in zwei Ein-Elektronen-Reduktionsprozessen über das radikalische Trianion ( $SQ^{3\cdot-}$ ) zum Tetraanion ( $Cat^{4-}$ ), zudem ist eine Ein-Elektronen-Oxidation möglich.

Komplexe, in welchen Bisdioxolen-Liganden zwei redoxaktive Metallatome verbrücken, können prinzipiell in einer der drei möglichen valenz-lokalisierten Strukturen auftreten:  $[M^m(Q^{2-})M^m]$ ;  $[M^{m+1}(SQ^{3\cdot-})M^m]$  oder  $[M^{m+1}(Cat^{4-})M^{m+1}]$  (vgl. Schema 4 unten). Dies hat zur Folge, dass die elektronischen Eigenschaften der Komplexe nicht ohne weiteres vorhersehbar sind. Aufgrund des Auftretens mehrerer Oxidationsstufen werden Elektronenübergänge in intramolekularen Redox-Reaktionen sowie elektrochemische und magnetische Austauschwechselwirkungen innerhalb der Komplexe möglich (Ligand-vermittelte Metall-Metall-Wechselwirkung).



Schema 4: oben: Oxidationsstufen des Dianions von DHBQ  
 unten: Komplexe der unterschiedlichen Oxidationsstufen

Durch Reaktion von DHBQ oder 3,6-disubstituierten Derivaten mit geeigneten divalenten Metallionen ist es möglich, Übergangsmetall- (z.B. Mn(II),<sup>[25]</sup> Co(II),<sup>[26]</sup> Fe(II),<sup>[26a,27]</sup> Ni(II),<sup>[26a,28]</sup> Cu(II),<sup>[26a,29]</sup>) oder Alkalimetall<sup>[30]</sup>-Koordinationspolymere mit interessanten strukturellen, elektronischen bzw. magnetischen Eigenschaften zu erhalten.<sup>[13]</sup>

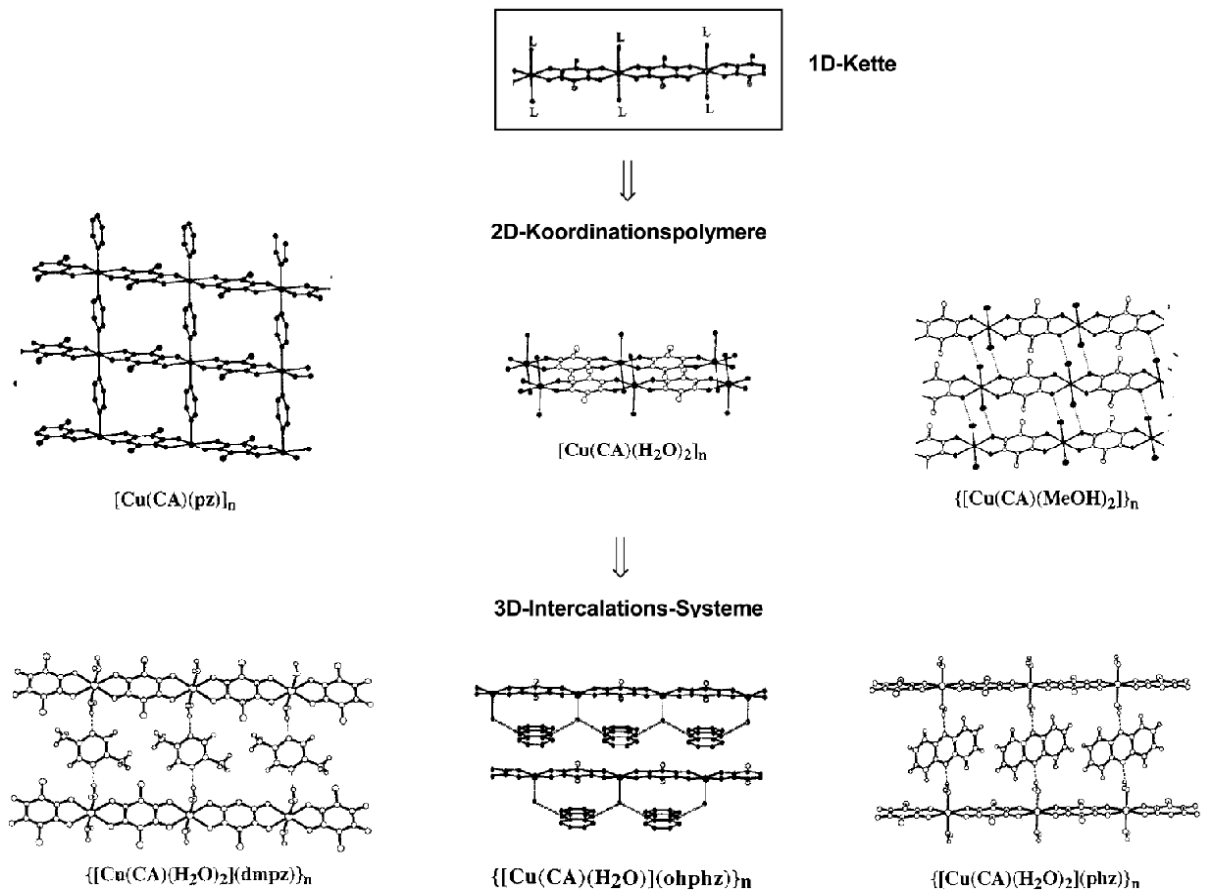


Abb. 5: Intercalations-System  $\{[Cu(CA)(H_2O)_m](G)_n\}_n$  gemäß Literaturstelle [31b]

So bildet beispielsweise Chloranilsäure mit verschiedenen Metallionen eindimensionale Ketten  $[M(\text{CA})(\text{H}_2\text{O})_2]_m$   $\{M = \text{Mn}(\text{II}), \text{Fe}(\text{II}), \text{Co}(\text{II}), \text{Cu}(\text{II})\}$ , die als Grundgerüst bei der Konstruktion von höher dimensionalen Strukturen fungieren.<sup>[31]</sup> Die Ketten sind über Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den koordinierten Wasser-Molekülen und dem Sauerstoff des  $\text{CA}^{2-}$ -Liganden der benachbarten Kette zu Schichten  $\{[M(\text{CA})(\text{H}_2\text{O})_2]_m\}_n$  verbunden. Die Funktion des Linkers kann auch durch Methanol oder Pyrazin übernommen werden.<sup>[31c]</sup> Aus diesen 2-D-Koordinationspolymeren lassen sich durch Einlagerung von Gastmolekülen zwischen den Schichten, die zu N-H-Brücken fähig sind, Intercalations-Systeme mit variablen Schichtabständen aufbauen.<sup>[31,32]</sup> Abb. 5 illustriert stellvertretend die Vielfalt des Cu-Intercalations-Systems.<sup>[31b]</sup>

Bei Verwendung eines „Abschluss-Liganden“, wie z.B. TMEDA, bipy, CTH oder *triphos*, werden dinukleare Komplexe zugänglich. Um die magnetische Austauschwechselwirkung zweier Metallzentren über eine große Distanz zu untersuchen, wurden zweikernigen Komplexe mit paramagnetischen Metallionen dargestellt. In den Fe(II)-,<sup>[33]</sup> Ni(II)-,<sup>[34]</sup> und Cu(II)-Komplexen<sup>[20,35]</sup> tritt der Brückenligand in der dianionischen DHBQ<sup>2-</sup>-Form (**IIIa**) auf und bewirkt eine schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den Metallionen. Die Kristallstrukturen der Nickel- und Kupfer-Verbindungen sowie von  $[(\text{cod})_2\text{Rh}_2(\text{CA})]^{[36]}$  zeigen eine Delokalisierung beschränkt auf jeweils eine Hälfte des Liganden mit nur minimaler Konjugation zwischen den Teilen, wie es auch im ungebundenen Anilat-Anion gefunden wurde (vgl. Schema 1).

Angesichts der spektroskopischen Eigenschaften wird dem Anilat-Liganden im Komplex  $[(\text{CTH})_2\text{Cr}_2(\text{DHBQ})]^{3+}$ <sup>[37]</sup> die radikalische Form  $\text{SQ}^{3-}$  zugeschrieben, mit einer starken antiferromagnetischen Kopplung zwischen den Metallionen und dem verbrückenden Radikal. In  $[\text{Mo}_4\text{O}_{10}(\text{DHBQ})_2]^{2-}$ <sup>[38]</sup> koordiniert der Brückenligand formal ebenfalls als Radikalanion, was ein Vergleich der C-O-Bindungslängen (1.29 Å) mit den Werten für Benzochinon (1.22 Å) und Hydrochinon (1.38 Å) plausibel machte.

Nur in den dinuklearen *triphos*-Cobalt-Komplexen (**VIII**) ist bis jetzt eine Ladungsverteilung des Typs  $\text{Cat}^{4-}$  realisiert worden (Abb. 6). Bei der Komplexbildung des DHBQ-Brückenliganden an zwei *triphos*-Cobalt(II)-Template erfolgen formal zwei intramolekulare Ein-Elektronen-Übertragungen von den Metallzentren auf das Anilat-Anion (MLCT). Der Ligand liegt somit in der reduzierten, aromatischen, tetraanionischen Form vor und der Komplex lässt sich am besten durch eine  $[\text{Co}^{\text{III}}-(\text{Ligand}^{4-})-\text{Co}^{\text{III}}]$ -Ladungsverteilung

beschreiben.<sup>[39,40]</sup> Dies wurde nicht nur kristallographisch sondern auch spektroskopisch sowie an einem MO-Modell (vgl. C.2.1.1) bestätigt. Die Komplexe können in einem Ein-Elektronen-Prozess zu den gemischt-valenten Komplexen der Klasse III<sup>[41]</sup> mit über die Metallzentren delokalisiertem Elektron reduziert werden.<sup>[42]</sup>

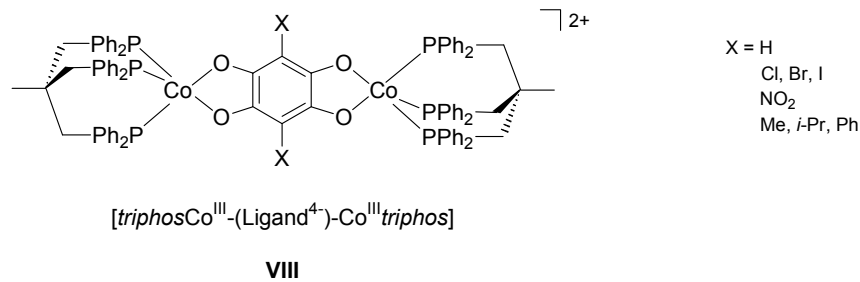


Abb. 6: Dinukleare *triphos*Co-Komplexe (**VIII**)<sup>[40,42]</sup>

Einige dieser dinuklearen *triphos*Co-Komplexe mit substituierten DHBQ als Brückenligand besitzen nur eine geringe Löslichkeit, was sich erschwerend auf die Analytik auswirkt.

Es ist allgemein bekannt, dass die Einführung langkettiger Substituenten das Löslichkeitsverhalten verbessert. Über die Natur der eingeführten Reste kann bestimmt werden in welchen Lösungsmittelsystemen die Komplexe löslich werden, in hydrophoben oder hydrophilen Solvenzien. Lange Seitenketten haben zudem Auswirkungen auf die Anordnung der Moleküle im Kristall, so dass Packungseffekte zu erwarten sind.

In Abb. 7 sind zwei Beispiele für Komplexe mit langkettigen Substituenten und ihre Festkörperstrukturen dargestellt. Die  $[\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3\text{Fe}(\text{NCCCH}_3)_3]^{2+}$ -Komplexkationen (Abb. 7 oben) bilden Schichten, die durch Wechselwirkungen zwischen benachbarten Phenyl-Resten zusammengehalten werden. Die Alkenyl-Substituenten, die alternierend auf der einen oder anderen Seite als hydrophobe Bänder aus den Schichten herausragen, bewirken durch hydrophobe Wechselwirkungen den Zusammenhalt der Schichten.<sup>[45]</sup>

Im dinuklearen Cobalt-Carboxylat-Komplex (Abb. 7 unten) bilden die Alkylketten, die in einer fast planaren zigzag-Konformation vorliegen, Ebenen mit parallelen Achsen.<sup>[43]</sup>

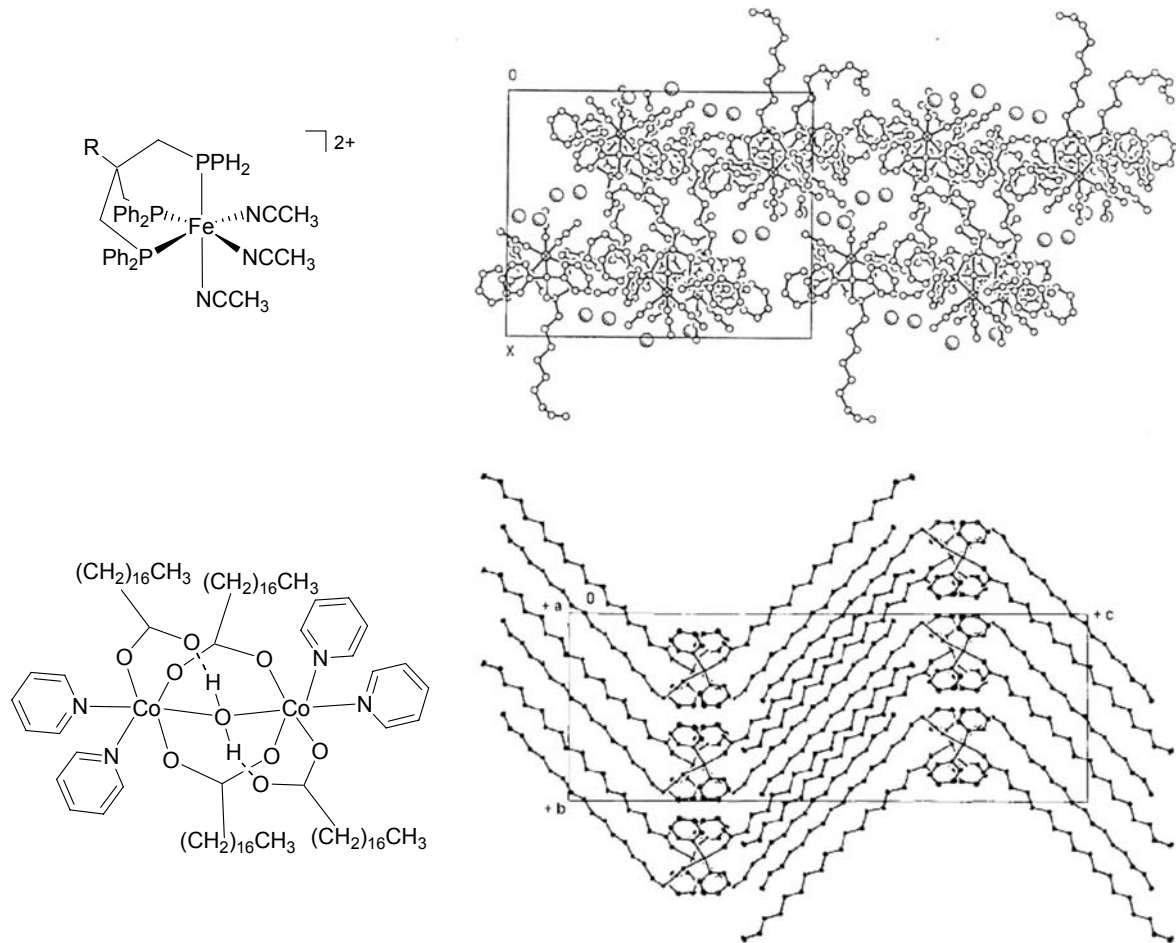


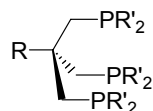
Abb. 7: oben: Schichtstruktur von  $[H_2C=CH(CH_2)_7-C(CH_2PPh_2)_3Fe(NCCH_3)_3](BF_4)_2$ <sup>[45]</sup>  
 unten: Packung von  $[py_2(\eta^1-C_{17}H_{35}COO)_2(\eta^2-C_{17}H_{35}COO)_2(\eta^2-H_2O)Co_2]$ <sup>[43]</sup>

Die Modifizierung der zweikernigen *triphos*Co-Komplexe kann sowohl am Abschluss-Liganden als auch am Brückenliganden erfolgen.



## B.2 *Triphos-Derivate mit langen Seitenketten*

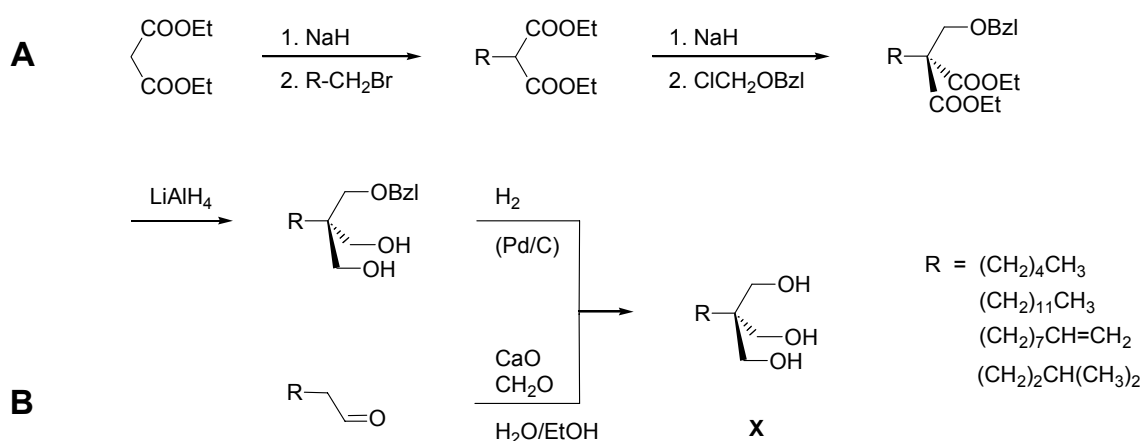
*Triphos* (**IX**) kann an zwei Stellen, dem Neopentyl-Rückgrat über R und den Substituenten R' der Phosphor-Donorfunktionen, variiert werden.<sup>[44]</sup>



**IX**

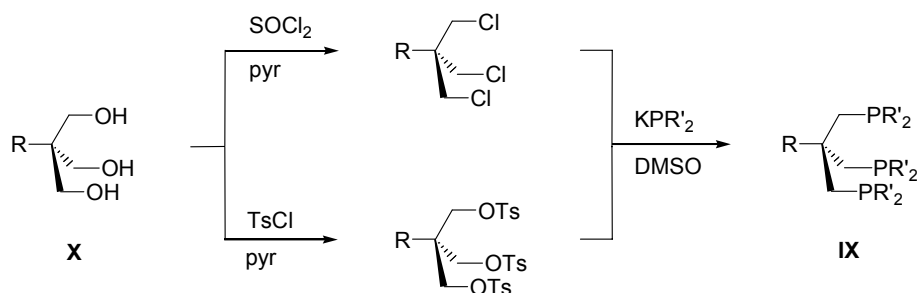
Abb. 8: *triphos* (**IX**): mögliche Modifizierung über den Rest R und die PR'<sub>2</sub>-Gruppen

*Triphos*-Liganden mit verschiedenen Gruppen R lassen sich über die Synthese der Triole (**X**) RC(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub> aufbauen (Schema 5). Triole, ohne sterisch anspruchsvolle Reste (Route B) erhält man aus den entsprechenden Aldehyden und Formaldehyd in einer Tollens-Reaktion.<sup>[45]</sup> Eine größere Bandbreite an Tris(hydroxy-methyl)methan-Derivaten ist über die Malonsäure-ester-Route (Route A) zugänglich. Malonsäureester wird zunächst monoalkyliert und mit Benzyl(chlormethyl)ether benzyloxymethyliert. Die anschließende Reduktion der Esterfunktionen und Hydrogenolyse des Benzylethers ergibt das Triol in guten Ausbeuten.<sup>[46]</sup>



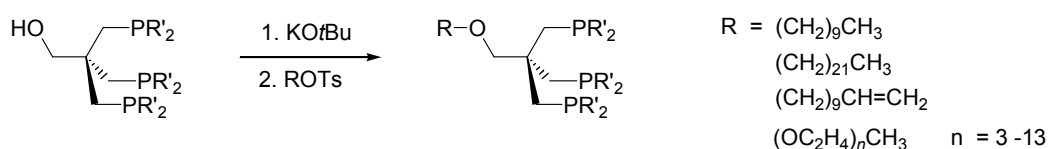
Schema 5: Synthese der Triole **X**<sup>[44]</sup> nach der Malonsäure-Route **A**<sup>[46]</sup> und mittels Tollens-Reaktion **B**<sup>[45]</sup>

Um den eigentlichen *triphos*-Liganden zu erhalten, überführt man das Triol **X** nach Standardmethoden in das Trichlorid bzw. das Tosylat. Diese Zwischenstufen werden dann mit unterschiedlichen, deprotonierten Diarylphosphanen, entsprechend der gewünschten Reste R' am Phosphordonor, umgesetzt (Schema 6).



Schema 6: Überführung der Triole in den *triphos*-Liganden

Des Weiteren lassen sich langkettige Reste an das Rückgrat anbinden, indem die Hydroxymethylen-Funktion in  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  verethert wird. Nach Deprotonierung mit  $\text{KO}t\text{Bu}$  kann der Alkohol mit einer Vielzahl von Elektrophilen umgesetzt werden (Schema 7).<sup>[47]</sup>



Schema 7: Einführung von langkettigen Resten durch Veretherung von  $\text{HOCH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ <sup>[47]</sup>

Modifizierungen am vom Metallzentrum abgewandten Ende des *triphos*-Liganden haben nur wenig Auswirkungen auf die elektronischen Eigenschaften der jeweiligen Komplexe.

Dem gegenüber zeigen Substituenten in 3- und/oder 5-Position des DHBQ-Brückenliganden, wie vorangegangen erörtert, einen deutlichen Einfluss.

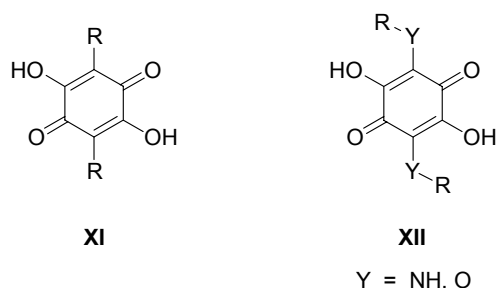


Abb. 9: Die verschiedenen Möglichkeiten langkettige Substituenten an den Benzochinon-Ring anzuknüpfen

Grundsätzlich können, wie in Abb. 9 dargestellt, zwei Arten der Verknüpfung der langkettigen Alkylreste mit dem Benzochinon-Ring unterschieden werden: die direkte Bindung an das chinoide System (**XI**) und die Heteroatom-vermittelte z. B. als Ether oder Amin (**XII**).

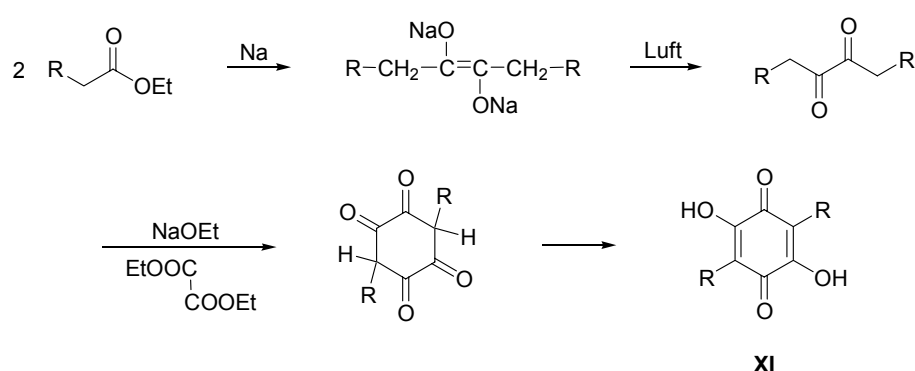
### B.3 Syntheserouten für 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinone

Chinone sind vielseitige organische Verbindungen ausgestattet mit einer reichhaltigen und faszinierenden Chemie. Die in vielen Pflanzen und Bakterien auftretenden Verbindungen (siehe Kapitel A, Abb. 1) besitzen wertvolle Eigenschaften, so dass sie als Arzneimittel-Wirkstoffe oder pharmakologische Leitstrukturen große Beachtung finden. Die geringen, mit hohem Aufwand aus natürlichen Materialien isolierten Mengen reichen jedoch oft nicht aus, um die biologische und pharmakologische Wirksamkeit dieser Substanzen ausreichend zu untersuchen. Daher sind schon sehr früh Syntheserouten entwickelt worden, wobei der entscheidende Schritt die Einführung der Alkyl-Gruppe ist.

#### B.3.1 Dialkyl-substituierte 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinone

Die Synthesen alkylsubstituierter DHBQ (**XI**) können grundsätzlich in drei Methoden basierend auf unterschiedlichen Ausgangsverbindungen unterteilt werden:<sup>[48]</sup> Aufbau des *p*-benzochinoiden Ringsystems aus Fettsäuren und Oxalsäureestern (siehe B.3.1.1), direkte Einführung der Reste in DHBQ durch Umsetzung mit Alkylierungsreagenzien (B.3.1.2) oder Alkylierung einer „reduzierten Form“ gefolgt von einer Oxidation zur DHBQ-Form (B.3.1.3).

##### B.3.1.1 Kondensationsmethode



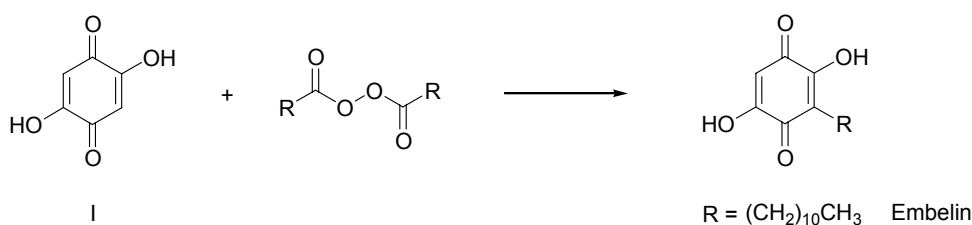
Schema 8: Kondensation von Fettsäure- und Oxalsäureestern zu 3,6-Dialkyl-DHBQ (**XI**)<sup>[49]</sup>

Schon um 1900 wurde eine Ringschluss-Reaktion entsprechend einer Acyloin-Kondensation erwähnt. Das *p*-benzochinoide Ringsystem wird durch Kondensation von Fettsäuren geeigneter Länge und entsprechendem Substitutionsmuster mit Oxalsäureestern aufgebaut

(Schema 8). Die an sich schon geringen Ausbeuten nehmen mit steigender Kettenlänge ab und bei  $R = (\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$  erhält man das Produkt nur noch in einem 7%igen Anteil. Die Reaktion ist daher nicht mehr gebräuchlich.<sup>[49]</sup>

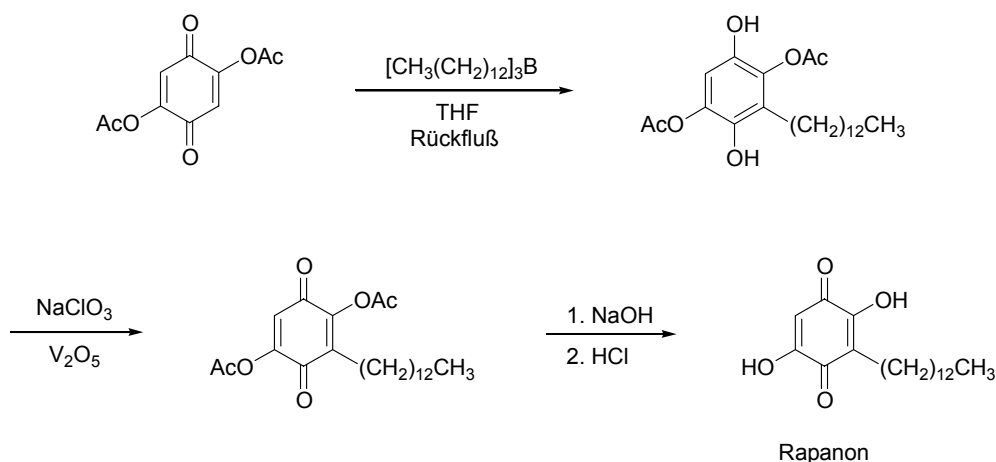
### B.3.1.2 Modifizierung von 2,5-Dihydroxy-*p*-benzoquinone

DHBQ kann direkt mit Alkylierungsreagenzien umgesetzt werden, wobei z. T. die mono-, di- und trisubstituierten Produkte nebeneinander entstehen. So erhält man bei der Reaktion mit aromatischen Diazoniumsalzen in Abhängigkeit von der Größe des gewählten KOH-Überschusses 3-Arylazo-, 3-Aryl-6-arylazo- bzw. 3,6-Diaryl-Verbindungen.<sup>[50]</sup>



Schema 9: Diacylperoxide in der Synthese von Embelin<sup>[52]</sup>

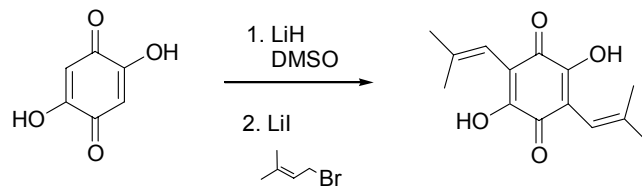
Die folgenden beiden Methoden sind zur Darstellung von natürlich vorkommenden einfach alkylierten DHBQ entwickelt worden: Diacylperoxide<sup>[51]</sup> wurden mehrfach von unterschiedlichen Gruppen zur Alkylierung verwendet, z. B. von L. F. Fieser und E. M. Chamberlin zur Synthese von Embelin und Rapanon mit Ausbeuten von 7%. Das disubstituierte Produkt wurde lediglich als Nebenprodukt erwähnt (Schema 9).<sup>[52]</sup>



Schema 10: Reduktive Alkylierung mit Trialkylboranen bei der Synthese von Rapanon<sup>[53]</sup>

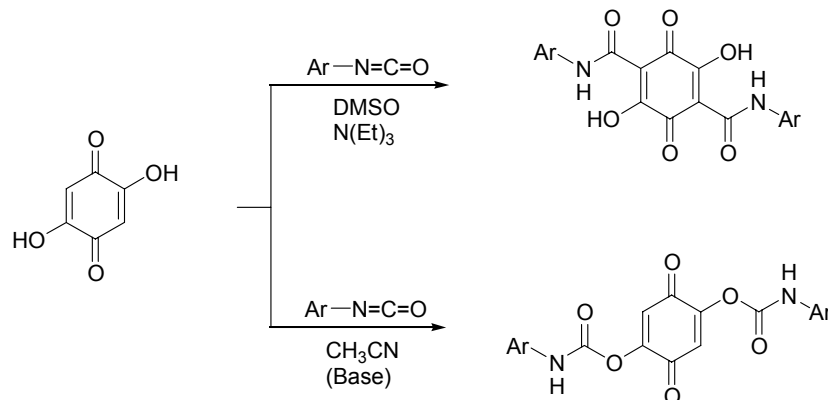
Um die Ausbeuten an Rapanon gegenüber der Peroxid-Methode zu steigern, setzten K. Maruyama *et al.* das entsprechende langkettige Trialkylboran mit 2,5-Diacetoxy-*p*-benzochinon um (siehe Schema 10). Die Reaktion verläuft sehr träge, so dass unter diesen Bedingungen eine zweifache Substitution nicht auftritt. Nach der reduktiven Alkylierung wurde das entstandene partiell geschützte Tetrahydroxy-benzol einer Oxidation und darauf folgend einer Hydrolyse unterworfen.<sup>[53]</sup>

D. N. Nicolaides *et al.* haben 2002 als ersten Schritt ihrer Synthese von Coumarin-Derivaten eine ebenso einfache wie effiziente Methode zur Alkylierung von DHBQ vorgestellt. Zwei 2-Methylbut-2-enyl-Gruppen werden in den chinoiden Ring eingeführt, indem das mit Lithiumhydrid deprotonierte Chinon mit dem entsprechenden Alkylbromid elektrophil substituiert wird (Schema 11).<sup>[54]</sup>



Schema 11: Elektrophile Substitution am deprotonierten DHBQ<sup>[54]</sup>

Des weiteren ist, wie in Schema 12 gezeigt, eine C-Acylierung in 3,6-Position zu N-Arylcarboxamiden durch Reaktion mit Arylisocyanaten in DMSO unter basischen Bedingungen möglich. Die Produkte weisen jedoch aufgrund von Wasserstoffbrücken-Bindungen nur sehr geringe Löslichkeiten auf.<sup>[55]</sup> Dagegen erfolgt der Angriff in Acetonitril auf den Hydroxy-Sauerstoff unter Bildung von Bis-N-arylcarbammat.

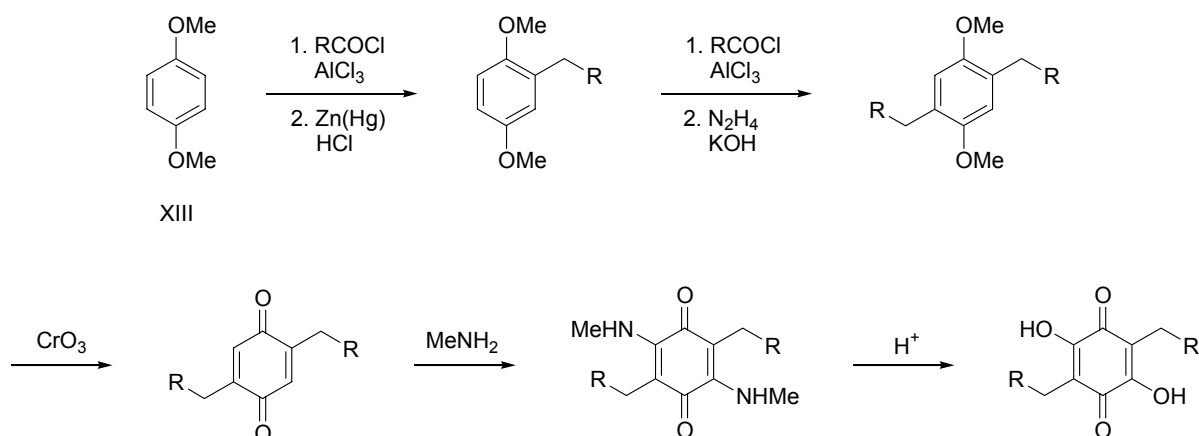


Schema 12: Acylierung von 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon mit Isonitrilen<sup>[55]</sup>

### B.3.1.3 Phenol-Strategie

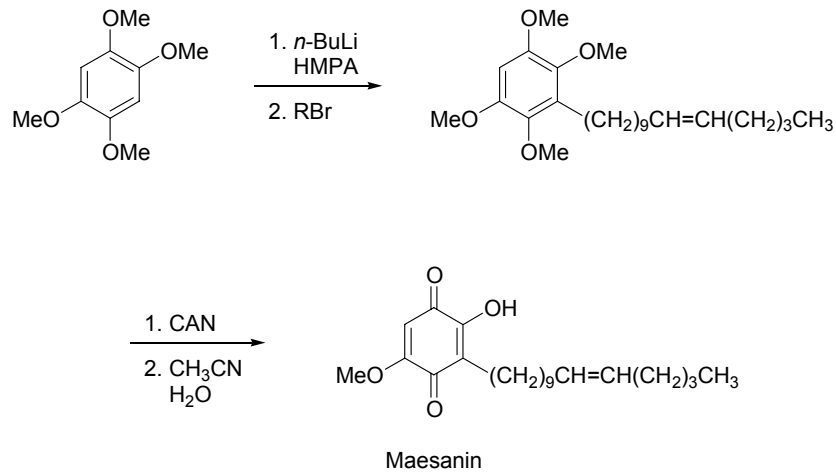
Die Vielzahl in der neueren Literatur beschriebenen Synthesen gehen von einer „reduzierten Form“ des DHBQ, wie etwa Hydrochinon, Phenol oder 1,2,4,5-Tetrahydroxy-benzol mit einer oder mehreren geschützten Hydroxygruppen, aus, welche nach der Alkylierung und Entschützung oxidiert werden. Zur Einführung langkettiger Substituenten in diese Ausgangsverbindungen kann, ebenso wie bei der Wahl des Oxidationsmittels, auf eine Vielzahl von Möglichkeiten zurückgegriffen werden, von denen im Folgenden die wichtigsten vorgestellt werden.

Nach der von H. Ozawa *et al.* entwickelten Syntheseroute werden in Hydrochinondi-methylether (**XIII**) via Friedel-Crafts-Acylierung mit nachfolgender Reduktion der Carbonyl-Gruppe sukzessive zwei Alkylgruppen eingeführt. Nach der Oxidation mit Chrom-(VI)-oxid zum Chinon werden die Hydroxy-Gruppen durch Umsetzung mit Methylamin und anschließende Hydrolyse des Diamino-Derivates erzeugt.<sup>[56]</sup>



Schema 13: Synthese von dialkyliertem DHBQ nach der Methode von H. Ozawa *et al.*<sup>[56]</sup>

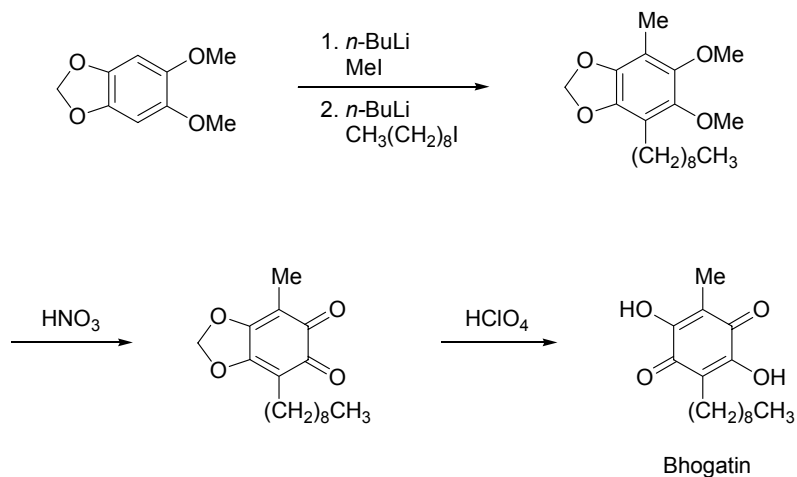
Die direkte Dialkylierung wird durch die Regioselektivität der Lithierungsreaktion bei Alkyl-arylethern in *ortho*-Position zur Etherfunktion<sup>[57]</sup> und die anschließenden Umsetzung des Dilithiumsalzes mit Alkylhalogeniden ermöglicht. Diese regioselektive Reaktion wurde von S. Poigny *et al.* zur Darstellung von Maesanin ausgehend von 1,2,4,5-Tetramethoxy-benzol genutzt (siehe Schema 14). Die Überführung in das Chinon erfolgte durch oxidative Demethylierung mit Cer-ammonium-nitrat (CAN).<sup>[58]</sup>



Schema 14: Synthese von Maesanin nach S. Poigny *et al.*<sup>[58]</sup>

Mittels dieser Methode lassen sich auch anderweitig geschützte Tetrahydroxy-benzole substituieren. Diese Edukte haben den Vorteil, dass sie das vom Produkt vorgegebene Muster der Funktionalitäten schon beinhalten und sich nach Abspalten der Schutzgruppen leicht, z.T. schon mit Luftsauerstoff, zu DHBQ-Derivaten oxidieren lassen. Von Nachteil jedoch ist, dass die Edukte meist nicht käuflich erworben werden können und erst in mehrstufigen Synthesen dargestellt werden müssen.

F. Dallacker und G. Löhnert derivatisieren 4,5-Methoxy-1,2-methylenedioxy-benzol durch Lithiierung und Umsetzung mit unterschiedlichen Elektrophilen, welche dann mit Salpetersäure und Perchlorsäure oxidativ entschützt wurden. Auf diesem Weg synthetisierten sie unter anderem Bhogatin (Schema 15).<sup>[59]</sup>



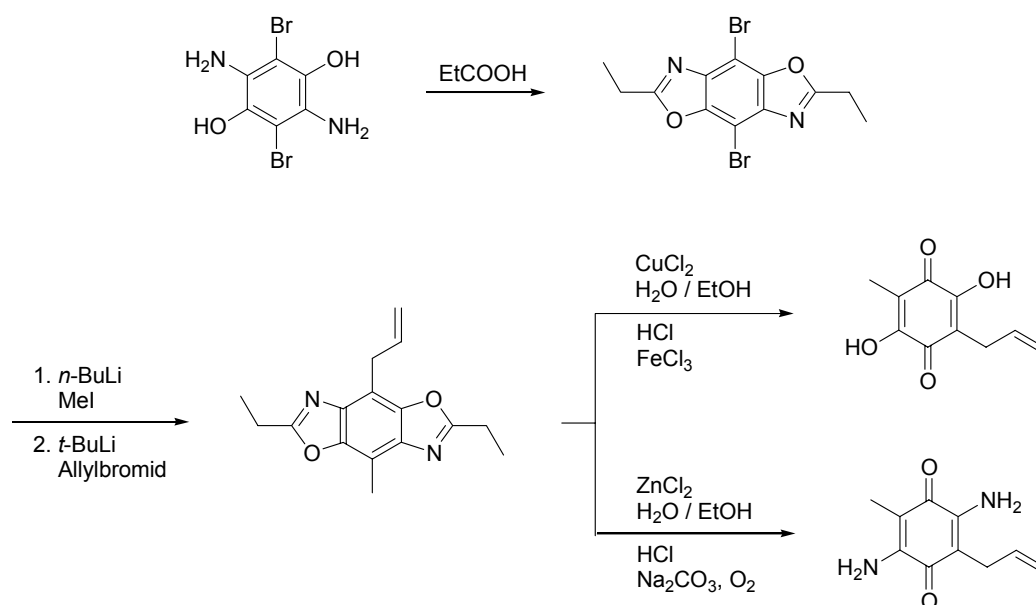
Schema 15: Derivatisierung von Methylenedioxy-benzol: Synthese von Bhogatin<sup>[59]</sup>

Auf die gleiche Weise lassen sich bisketalisiertes Tetrahydroxy-benzol<sup>[60]</sup> (Abb. 10, links) sowie als Dihydropyranether geschütztes 2,5-Dimethoxy-hydrochinon<sup>[61]</sup> (Abb. 10, rechts) modifizieren.



Abb. 10: Unterschiedlich geschützte Tetrahydroxy-benzol-Edukte<sup>[60,61]</sup>

Das als Benzobis(oxazol) geschützte 2,5-Dibrom-3,6-diamino-hydrochinon, erhältlich durch Umsetzung mit Carbonsäuren (siehe Schema 16), wurde von L. S. Hegedus *et al.* als Ausgangsverbindung sowohl in der Synthese von substituierten DHBQ als auch von 2,5-Diamino-*p*-benzochinonen eingesetzt. Die Bromide weisen in Alkylierungsprozessen eine hohe Reaktivität auf, so dass unterschiedliche Reste eingeführt werden können. Je nach den gewählten Bedingungen während der Entschützung und Oxidation sind die Hydroxy- bzw. Aminochinone zugänglich.<sup>[62]</sup>

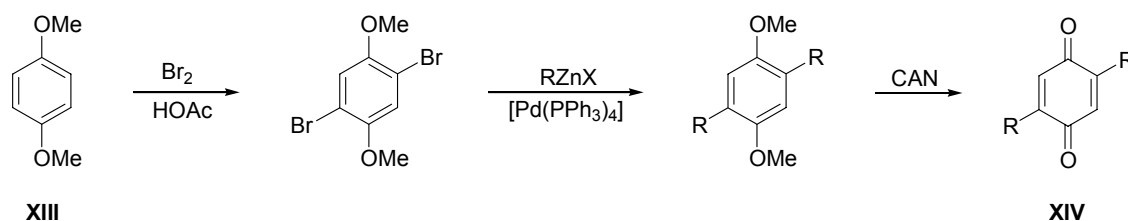


Schema 16: Synthese von Hydroxy- und Aminochinonen ausgehend von Benzobis(oxazol)<sup>[62]</sup>

A. Palmgren *et al.* synthetisierten, wie in Schema 17 dargestellt, symmetrisch disubstituierte *p*-Benzochinone (**XIV**) ausgehend von Hydrochinondimethylether (**XIII**) via Palladium-

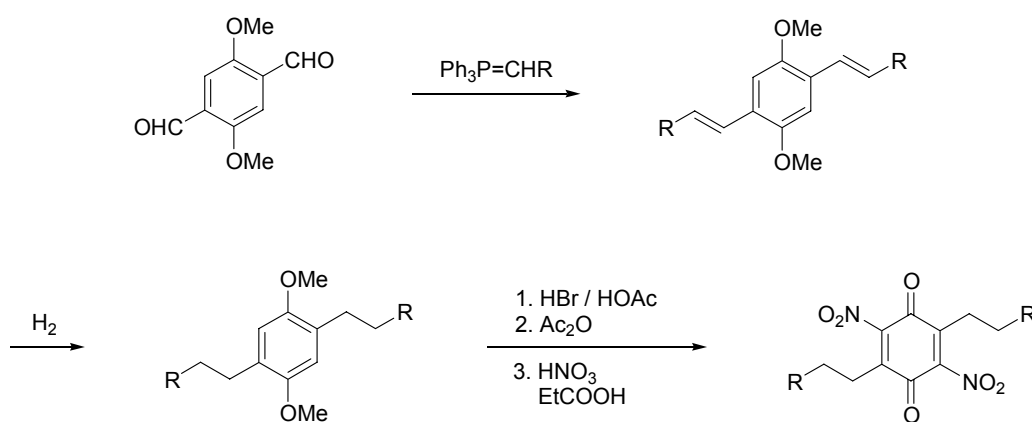


katalysierter doppelter Negishi-Kupplung. Die Umsetzungen mit Aryl- und Vinylzink-Reagenzien erzielten hier gute Ergebnisse, während primäre Alkyl-Reagenzien nur moderate Umsätze ergaben (R = *n*-Bu 30 %).<sup>[63]</sup>



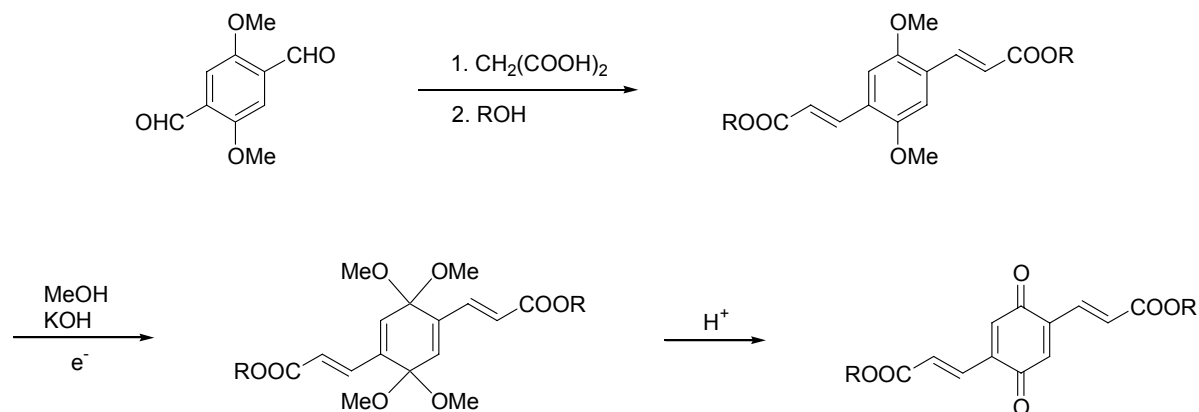
Schema 17: Symmetrische 2,5-disubstituierte *p*-Benzochinone via Pd-katalysierter Negishi-Kupplung

Weitere Darstellungsmethoden gehen von Terephthalaldehyd aus, wobei, im Unterschied zu den zuvor beschriebenen, eine schon vorhandene Funktionalität modifiziert wird. So setzten G. Schill *et al.* den Dialdehyd in einer Wittig-Reaktion mit Alkylidenphosphanen ein (Schema 18).<sup>[64]</sup>



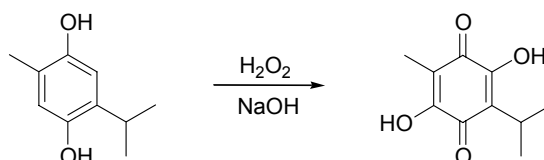
Schema 18: Einführung langer Seitenketten via Wittig-Reaktion<sup>[64]</sup>

Vinyl-substituierte *p*-Benzochinone konnten von H. Irgartinger *et al.* durch Knoevenagel-Doebner-Kondensation mit Malonsäure, Veresterung und elektrochemischer Oxidation erhalten werden (Schema 19).<sup>[65]</sup>



Schema 19: Synthese vinyl-substituierter *p*-Benzochinone<sup>[65]</sup>

Die bisher aufgeführten Beispiele zeigen, dass nicht nur für die Einführung der langkettigen Substituenten eine große Bandbreite von Verfahren zur Verfügung stehen, sondern auch bei der sich anschließenden Oxidation zwischen vielen Methoden und Reagenzien gewählt werden kann. So lässt sich Hydrochinon sehr leicht mit Wasserstoffperoxid und Natronlauge zu DHBQ oxidieren.<sup>[66]</sup> W. Strubell nutzte diese Methode (siehe Schema 20) und konnte 3,6-Dihydroxy-2-isopropyl-5-methyl-*p*-benzoquinon aus dem korrespondierenden Hydrochinon darstellen.<sup>[67]</sup>

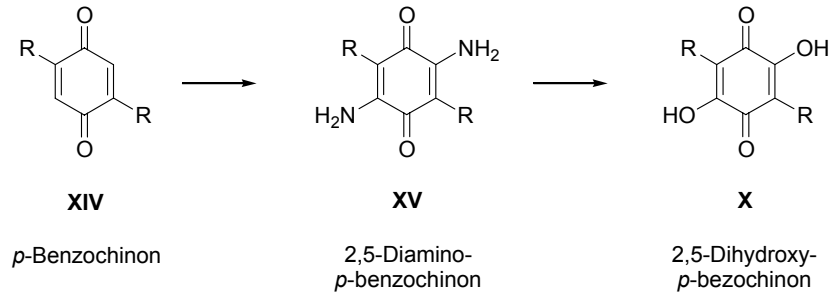


Schema 20: Oxidation mit Wasserstoffperoxid nach der Methode von W. Strubell<sup>[67]</sup>

Bei anderen Synthesen werden die Hydrochinone mit langkettigen Resten zuerst mit verschiedenen Oxidanzien wie beispielsweise  $\text{NaClO}_3$ ,<sup>[68]</sup> Fremy's Salz,<sup>[69]</sup> Chrom(VI)oxid<sup>[56]</sup> oder elektrochemisch<sup>[65]</sup> in das einfache *p*-Benzoquinon überführt. Des weiteren lassen sich *p*-Benzoquinone via oxidativer Demethylierung mit  $\text{Ag}_2\text{O}$ <sup>[70]</sup>,  $\text{CoF}_3$ <sup>[71]</sup> oder  $\text{CAN}$ <sup>[72]</sup> (vgl. Schema 14 sowie Schema 17) aus den Hydrochinondimethylethern darstellen.

Die Hydroxy-Gruppen können dann im Anschluss erzeugt werden.<sup>[73]</sup> Die Reaktionsfolge, welche in Schema 21 dargestellt ist, ermöglicht die gezielte Einführung von ein oder zwei Hydroxy-Gruppen in 2- und/oder 5-Position des Chinon-Kerns (siehe auch Schema 13).<sup>[56,74]</sup> 2,5-Diamino-*p*-benzoquinone (**XV**) sind durch Anlagerung von Ammoniak, aliphatischen

sowie aromatischen Aminen an *p*-Benzochinon (**XIV**)<sup>[73,75]</sup> zugänglich (Schema 21). Für die Spaltung sind sowohl Mineralsäuren als auch Alkalien geeignet.



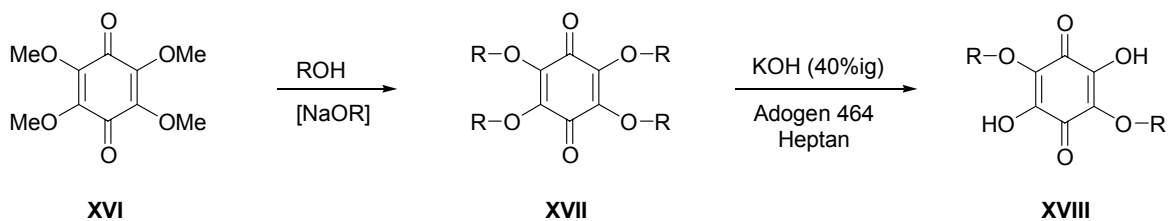
Schema 21: Reaktionsfolge *p*-Chinon  $\rightarrow$  Amino-*p*-chinon  $\rightarrow$  Hydroxy-*p*-chinon

Zudem können Hydroxy-Funktionen aus anderen Gruppen, wie Ethern<sup>[73,77]</sup> (vgl. Schema 22) oder Halogeniden<sup>[73,51b,76]</sup> mittels Hydrolyse generiert werden.

### B.3.2 Dialkoxy-substituierte 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinone

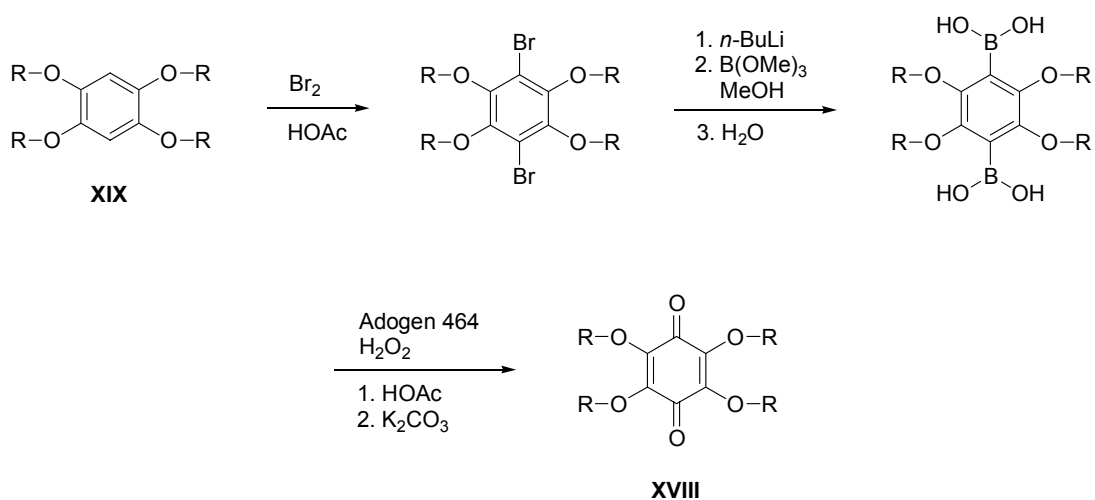
Lange Seitenketten lassen sich nicht nur direkt an den Benzochinon-Ring anbinden, sondern auch über eine Etherfunktion (vgl. Abb. 3). Dialkoxy-substituierte DHBQ (**XVIII**) können ebenso wie die alkylierten Derivate nach den beiden gebräuchlichen Synthesepinzipien dargestellt werden. Entweder man modifiziert ein chinoides System oder man führt den Substituenten in die reduzierte Form ein und oxidiert anschließend.

Dialkoxy-substituierte DHBQ sind beispielsweise hydrolytisch aus Tetraalkoxy-*p*-benzochinon (**XVII**) im Zweiphasensystem zugänglich (Schema 22). Diese vierfach substituierten Benzochinone sind unter anderem durch Umetherung von Tetramethoxy-*p*-benzochinon (**XVI**) mit den entsprechenden Alkoholen darstellbar.<sup>[77]</sup>



Schema 22: Synthese von 3,6-Dialkoxy-DHBQ (**XVIII**)<sup>[77]</sup>

Eine Methode ausgehend von der „reduzierten Form“ besteht darin Tetraalkoxy-benzol (**XIX**) zu oxidieren.<sup>[78]</sup> Dazu wird, wie in Schema 23 illustriert, zuerst im essigsäuren bromiert, das Dibrombenzol lithiiert und mit Trimethylborat in das Diboronsäure-Derivat überführt. Anschließend wird im Zwei-Phasen-System mit Wasserstoffperoxid oxidativ hydrolysiert.



Schema 23: Darstellung von Tetraalkoxy-*p*-benzoquinon über Boronsäure-Zwischenstufen<sup>[78]</sup>

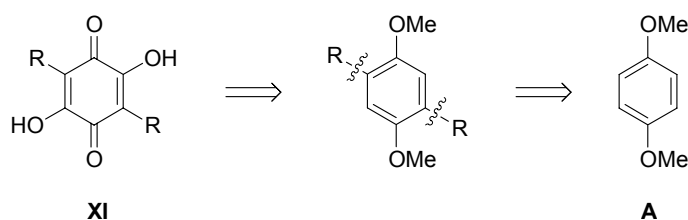
## C Ergebnisse

### C.1 Synthese der 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinon-Brückenliganden

#### C.1.1 Darstellung dialkylierter 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinone 3

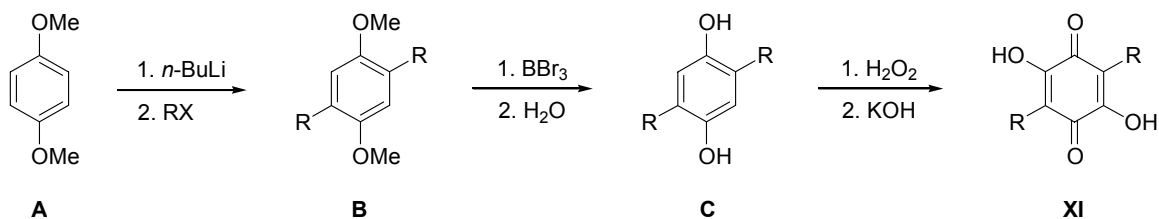
In der Literatur sind eine Vielzahl von Verfahren zur Synthese natürlich vorkommender *p*-Benzochinone beschrieben worden (vgl. Kapitel B.3). Die gemäß diesen Syntheserouten dargestellten Chinone enthalten jedoch größten Teils lediglich eine Hydroxy-Gruppe oder sind nur einfach alkyliert und weisen damit ein anderes Substitutionsmuster auf, als für den gewünschten doppelt-bidentaten Brückenliganden erforderlich.

Für die Darstellung der 3,6-dialkylierten DHBQ war es daher notwendig ein neues Synthesekonzept zu erstellen. Der Aufbau des chinoiden Systems sollte in möglichst wenigen Syntheseschritten erfolgen und zudem eine breite Variationsmöglichkeit für den Rest R ermöglichen.



Schema 24: Retrosynthetische Analyse des 3,6-Dialkyl-DHBQ (XI)

Nach der retrosynthetischen Betrachtung des Zielmoleküls wurde eine Synthese basierend auf der Phenol-Strategie (vgl. Kapitel B.3.1.3) entwickelt: ein geschütztes Phenol wird nach Einführung der Seitenketten und Abspaltung der Schutzgruppe zu DHBQ oxidiert.

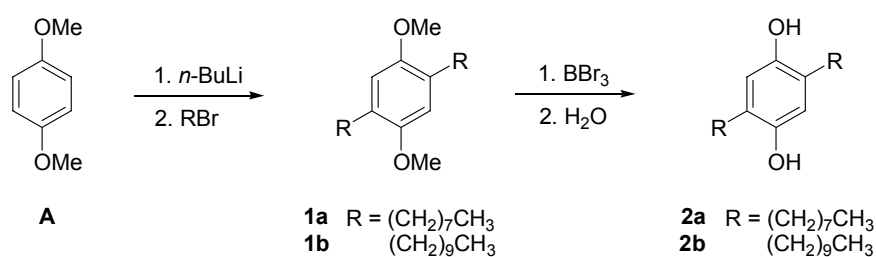


Schema 25: Synthese-Konzept zur Darstellung dialkylierter DHBQ

Als „reduzierte Form“ kann auf den in der organischen Chinon-Synthese häufig eingesetzten Hydrochinondimethylether (**A**) zurückgegriffen werden, da dieser sich einerseits durch seine Stabilität unter einer Vielzahl von Reaktionsbedingungen auszeichnet<sup>[71]</sup> und andererseits käuflich erwerblich ist.

Es ist literaturbekannt, dass diese Phenolether, dirigierend durch die Etherfunktionen, regio-selektiv in 2- und 5-Position<sup>[57]</sup> mit *n*-BuLi deprotoniert werden können. Die Einführung einer großen Bandbreite von Substituenten ist dann durch Umsetzung des Dilithiumsalzes zu **B** mit unterschiedlichen Elektrophilen leicht möglich. Nach der Spaltung des Methoxyethers mit Bortribromid sollte aus dem freien Hydrochinon (**C**) mit dem Verfahren von Strubell (siehe Schema 20),<sup>[67]</sup> bei dem bei der Behandlung von 2-Methyl-5-isopropyl-hydrochinon mit 35 %iger Natronlauge und Wasserstoffperoxid das entsprechenden DHBQ entsteht, die chinoide Struktur **XI** zugänglich sein.

Der Hydrochinonether (**A**) lässt sich wie erwartet leicht durch Deprotonierung und anschließende Umsetzung mit Bromalkanen substituieren.<sup>[79]</sup> Die dialkylierten Produkte (**1**) können nach säulenchromatographischer Abtrennung von nicht umgesetztem Edukt und dem monosubstituierten Derivat in guten Ausbeuten erhalten werden. Abspaltung der Etherschutzgruppen mit Bortribromid liefert die disubstituierten freien Hydrochinone (**2**).<sup>[79,80]</sup>

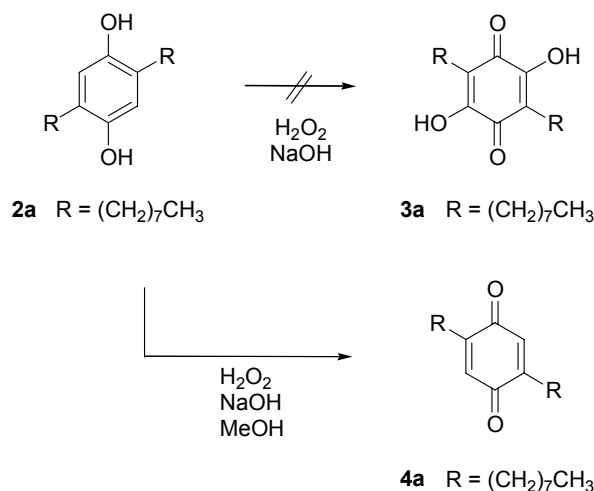


Schema 26: Synthese der dialkylierten Hydrochinone (**2**)

Die Oxidation der Hydrochinone (**2**) sollte nach dem Verfahren von Strubell<sup>[67]</sup> durchgeführt werden. Aufgrund der langen hydrophoben Seitenketten findet jedoch keine Reaktion statt, da trotz intensiven Rührens der wachsartige Feststoff nicht in ausreichender Form mit der Wasserphase in Kontakt gebracht werden konnte.

Bei Zugabe geringer Mengen Methanol als Lösungsvermittler zu einem Ansatz von **2a** zeigte die sofortige Grünfärbung die Bildung des Chinhydron-Komplexes an. Neutralisation und Extraktion mit Diethylether ergibt ein braunes Öl, aus dem in geringer Ausbeute gelbe

Plättchen auskristallisierten. Anhand der analytischen Daten sind diese als 2,5-Dioctyl-*p*-benzochinon (**4a**) identifiziert worden. Das dioctyl-substituierte DHBQ (**3a**) war unter den gewählten Bedingungen nicht zugänglich.



Schema 27: Oxidation nach Strubell ergibt nur 2,5-Dioctyl-*p*-benzochinon (**3a**)

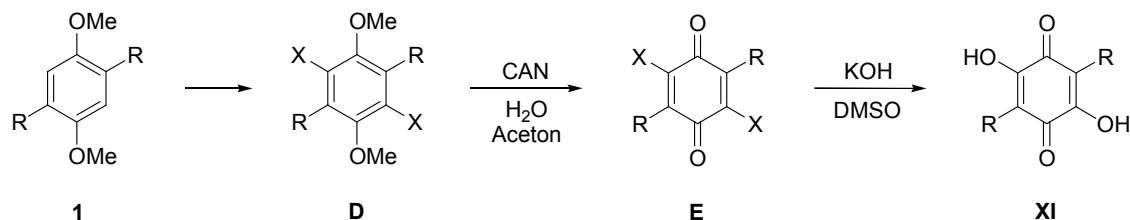
Da die direkte Oxidation des dialkylierten Hydrochinons unter diesen Bedingungen zum DHBQ **3a** nicht möglich war, ist es notwendig neue Vorgehensweisen für die Oxidation zu erarbeiten.

Wie in Kapitel B.3.1.3 dargelegt können nach der Überführung der reduzierten Form in das einfache *p*-Benzochinon die Hydroxygruppen beispielsweise via Aminierung und einer anschließenden Hydrolyse eingeführt werden. Beide Schritte erzielen jedoch nur mäßige Ausbeuten (vgl. Schema 21).<sup>[56,73,74,]</sup>

Eine neue vielversprechende Oxidations-Strategie (siehe Schema 28) besteht darin, in umgekehrter Reihenfolge vorzugehen und zuerst Funktionalitäten X in **1** einzuführen (**D**), aus welchen durch Hydrolyse leicht Hydroxy-Gruppen generiert werden können. Nach der Oxidation zum tetrasubstituierten *p*-Benzochinon (**E**) wird der „Platzhalter“ hydrolysiert (**XI**).

Als „Platzhalter“ fungiert Brom, da die Bromierung im Allgemeinen fast quantitativ erfolgt. Vergleichbar zu der Reaktion eines Säurechlorids können in halogen-substituierten *p*-Chinonen die Halogene in Gegenwart von Alkalimetallhydroxiden nukleophil ausgetauscht

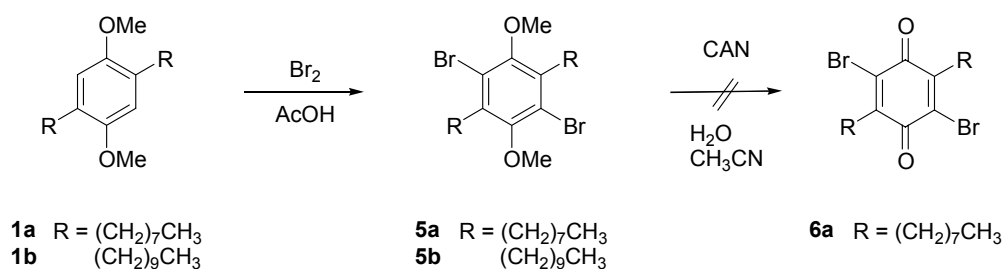
werden. Die Natur weiterer Substituenten beeinflusst jedoch, wie leicht sich der Austausch vollzieht.<sup>[76]</sup>



Schema 28: Oxidations-Strategie zur Überführung von **1** in DHBQ via oxidativer Demethylierung mit CAN

Die Oxidation zu dem chinoiden System wurde entsprechend der Synthese natürlich vorkommender Benzochinone aus Hydrochinonether-Vorstufen mittels oxidativer Demethylierung der Methoxy-Gruppen mit CAN in Wasser/Acetonitril durchgeführt (vgl. Schema 17)<sup>[72,81]</sup> wobei der Bromsubstituent die CAN-Reaktion nicht stört oder angegriffen wird.<sup>[82]</sup>

Der erste Schritt dieser neuen Route ist die Bromierung in Eisessig.<sup>[78]</sup> Nach Kristallisation erhält man **5** in Ausbeuten über 83 %.



Schema 29: Versuch der CAN-Oxidation

Unter den Standardbedingungen der oxidativen Demethylierung ist es nicht möglich das Benzochinon **6a** aus **5a** zu erhalten. Nach 24 Stunden konnte kein Farbumschlag des Reaktionsansatzes beobachtet und lediglich der Methoxyether **5a** zurückgewonnen werden.

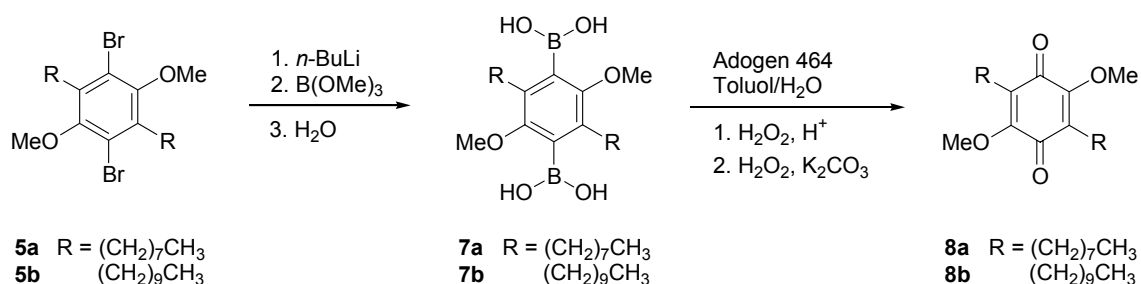
E. Keegstra *et al.* haben ein „Ein-Topf“-Verfahren zur Überführung von 1,4-Dibrom-2,3,5,6-tetraalkoxybenzol in *p*-Benzochinon (vgl. Schema 23) entwickelt.<sup>[78]</sup> Diese Methode wurde



nun auf die strukturell verwandten 1,4-Dibrom-2,5-dialkyl-3,6-dimethoxy-benzole (**5**) übertragen.

Die konzeptionelle Vorgehensweise ist in Schema 30 illustriert und im Folgenden wird die Gangbarkeit des neuen Konzeptes diskutiert:

Nach der Dilithiierung und Borierung mit Trimethylborat wurde der Boronsäureester zum Diboronsäure-Derivat hydrolysiert. Ohne weitere Aufarbeitung konnte **7** dann im Zwei-Phasen-System Toluol/Wasser mit Wasserstoffperoxid unter Phasentransfer-Katalyse zum gelben *p*-Benzochinon **8** oxidiert werden.



Schema 30: Oxidations-Konzept nach E. Keegstra *et al.*<sup>[78]</sup>

Die dargestellten Methoxy-Chinone wurden mittels Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie eindeutig identifiziert.

Die Verbindungen weisen in den IR-Spektren bei 1656 cm<sup>-1</sup> und 1609 cm<sup>-1</sup> die charakteristischen Schwingungsbanden der Benzochinone auf.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erscheinen die Protonen der Methoxy-Gruppen als Singulett bei δ = 2.40 ppm. Die Alkylketten erzeugen nur drei Resonanzen: das Triplett bei δ = 2.38 ppm (<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.1 Hz) der an den Chinon-Ring gebundenen Methylen-Gruppen, ein breites nicht aufgelöstes Multipllett bei δ = 1.26 ppm der restlichen CH<sub>2</sub>-Gruppen und ein weiteres Triplett der Methyl-Gruppen bei δ = 0.87 ppm (<sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.3 Hz).

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum erscheint die Carbonyl-Gruppe wie zu erwarten bei δ = 184 ppm. Zu etwas höherem Feld hin verschoben sind mit δ = 155 bzw. 131 ppm die Signale der methoxy- und alkylsubstituierten Ring-Kohlenstoffatome. Die Verschiebungen stimmen mit den für andere 2,5-Dialky-3,6-dimethoxy-*p*-benzochinonen gefundenen überein.<sup>[83]</sup> Die Resonanz der

Methoxy-Gruppe ist bei 61 ppm zu erkennen. Die chemischen Verschiebungen der Alkylketten entsprechen den üblichen Werten.

<sup>13</sup> C-NMR	C <sup>1</sup> =O	C <sup>2</sup> -OH	C <sup>2</sup> -OMe	C <sup>3</sup> -R	OMe	Sonstige
<b>8a</b>	184.7	-	155.8	131.3	61.5	32.3 (C10); 30.2; 29.8; 29.6; 29.3 (C6-C9); 23.5; 23.1 (C5, C11); 14.5 (C12)
<b>8b</b>	184.3	-	155.4	130.9	61.2	31.9 (C12); 29.8; 29.6; 29.6; 29.4; 29.3; 29.0 (C6-C11); 23.2; 22.7 (C5, C13); 14.1 (C14)
<b>4a</b>	-	-	-	116.4	-	32.3 (C9); 30.0; 29.7; 29.6; 28.4 (4C, C5-C8); 23.0; 22.8 (C4/C10); 14.5 (C11)
<b>4b</b>	-	-	-	116.4	-	32.2 (C11); 29.9 (6C); 29.7; 29.6; 28.4 (C5-C10); 23.0; 22.6 (C4, C12); 14.2 (C13)

Tab. 1: <sup>13</sup>C-NMR-Daten der alkylsubstituierten Benzochinone (**8**) und (**4**) (Angabe der chemischen Verschiebungen in ppm)

Die Cyclovoltammogramme zeigen reversibles Verhalten bei der Überführung in das Radikalanion (Q/Q<sup>-1</sup>) und quasireversibles für den Übergang Radikalanion/Dianion (Q<sup>-1</sup>/Q<sup>-2</sup>) (siehe Abb. 11). Die Reduktionspotentiale E<sub>1/2</sub>(Q/Q<sup>-1</sup>) und E<sub>1/2</sub>(Q<sup>-1</sup>/Q<sup>-2</sup>) sind jeweils für beide Methoxy-Chinone etwa gleich groß und liegen bei -0.72 V und 1.37 V. Analog zu den von Keegstra *et al.*<sup>[84]</sup> untersuchten 2,5-Di-*n*-alkoxy-*p*-benzochinonen hat die Länge der Kette keinen Einfluss auf die Größe der Reduktionspotentiale.

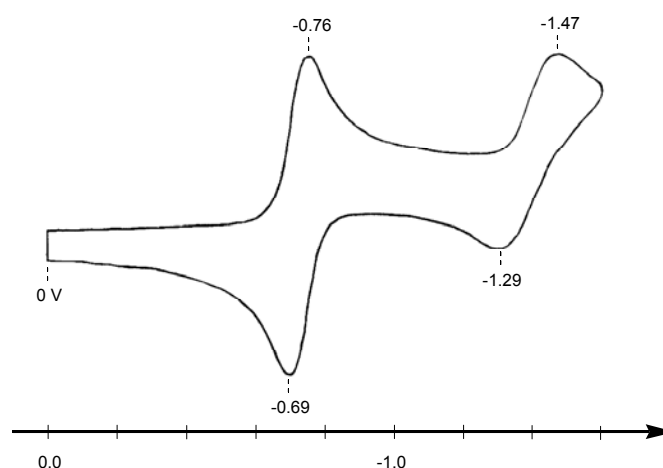
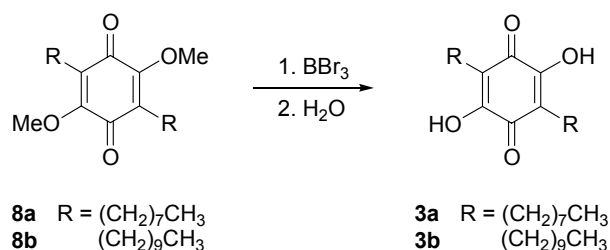


Abb. 11: Cyclovoltammogramm von **8a** gegen SCE in Acetonitril

Um den modifizierten DHBQ-Brückenliganden zu erhalten, muss die Schutzgruppe entfernt von **8** werden. Die Spaltung der Methoxy-Gruppen nach einem standardisiertem Verfahren<sup>[79,80]</sup> bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit Bortribromid liefert die roten dialkylierten DHBQ (**3**).

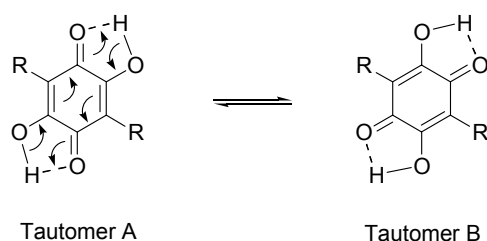


Schema 31: Abspaltung der Methoxy-Gruppe zum dialkylierten DHBQ (**3**)

Die IR-Spektren der DHBQ **3** zeigen bei  $1610 \text{ cm}^{-1}$  nur noch eine Schwingungsbande für das chinoid System.

Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum tritt jetzt bei  $\delta = 7.60 \text{ ppm}$  das Singulett der Hydroxy-Gruppe auf. Ansonsten erfahren die restlichen Signale gegenüber den Methoxy-Chinonen keine wesentlichen Verschiebungen.

Im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (vgl. Tab. 1) ist das Fehlen der Resonanzen der an Sauerstoff gebundenen Ring-Kohlenstoffatome auffällig. Das Phänomen wurde von F. Graf<sup>[85]</sup> an unsubstituierten DHBQ sowie von P. Joseph-Nathan *et al.*<sup>[83]</sup> an Hydroxyperezon ausführlich untersucht. Die tautomere gegenseitige Umwandlung der energetisch äquivalenten Formen via intramolekularem Wasserstoff-Austausch zwischen Carbonyl- und Hydroxy-Gruppe (vgl. Schema 32) hat zur Folge, dass die beiden eigentlich zu erwartenden Signale bei der Messtemperatur koaleszieren.

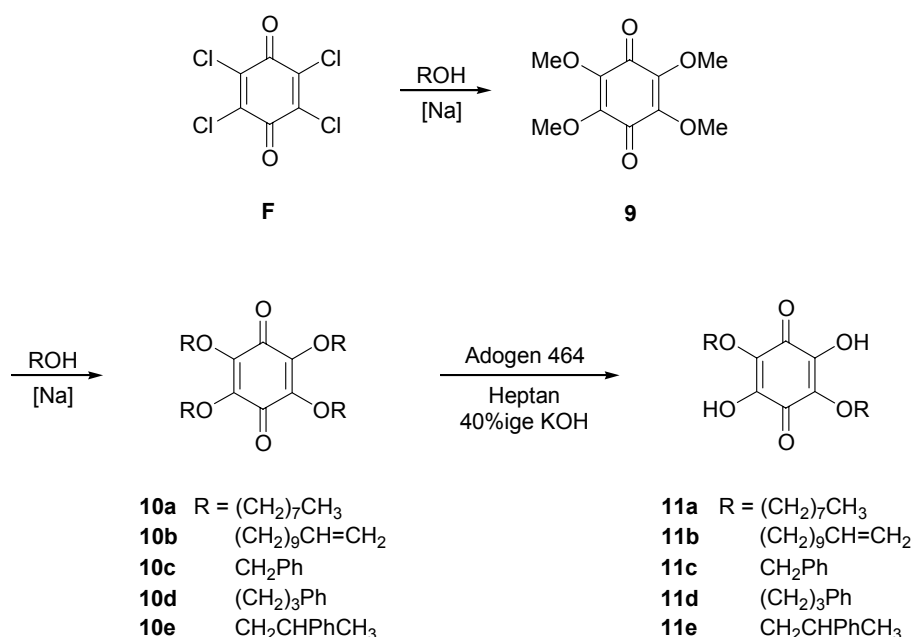


Schema 32: Tautomerie in 2,5-Dihydroxy-*p*-benzoquinonen

Mit der neu entwickelten Syntheseroute ist es nun möglich in vier Stufen mit einer Gesamtausbeute von 37 % bezogen auf den eingesetzten Hydrochinonether (**A**), gezielt dialkylierte DHBQ herzustellen.

### C.1.2 Synthese der 3,6-dialkoxy-substituierten 2,5-Dihydroxy-*p*-benzoquinone **11**

Die Methode von Praefcke *et al.* zur Einführung der Alkoxy-Gruppen<sup>[77]</sup> (vgl. Schema 22) lässt sich auf längerkettige und phenyl-substituierte Alkohole übertragen. Als Edukt wurde das aus Chloranil (**F**) hergestellte 2,3,5,6-Tetramethoxy-*p*-benzoquinon (**9**)<sup>[86]</sup> eingesetzt. Unter Freisetzung von Methanol können sukzessive alle Methoxy-Gruppen durch die entsprechenden Alkoxy-Reste nukleophil ausgetauscht werden. Nach der säulenchromatographischen Abtrennung des intensiv roten tetrasubstituierten Chinons **10** von den anderen teilsubstituierten Produkten lässt sich ersteres unter phasentransferkatalytischen Bedingungen partiell zu dem dunkelbraunen DHBQ **11** verseifen.



Schema 33: Synthese der 3,6-dialkoxy-DHBQ

Zu Analysezwecken wurde **10** einer weiteren Säulenchromatographie unterworfen, wobei **10e** nicht vollständig von Nebenprodukten getrennt werden konnte. Für die weitere Reaktion kann **10** direkt ohne weitere Aufreinigung eingesetzt werden, da nicht vollständig abgetrenntes

trialkoxyliertes Chinon die Reaktion nicht stört, sondern ebenfalls in das gewünschte Produkt überführt wird. Nach der Kristallisation sind mittels NMR-Spektroskopie keine anderen Hydrolyse-Derivate detektierbar. Der Substitutionsgrade der entstandenen Produkte lässt sich  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch bestimmen, da das Singulett der Methoxy-Gruppe und das Triplett der O-CH<sub>2</sub>-Gruppe entsprechend dem Substitutionsgrad eine unterschiedliche chemische Verschiebung erfahren.

$^1\text{H}$ -NMR	OH	O-CH <sub>2</sub>	O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>	Sonstige
<b>10a</b>	-	4.10 (t) $^3J_{HH} = 6.6$ [8H]	1.69 (quin) $^3J_{HH} = 6.9$ [8H]	1.25 (m) [40H] H5-H9 0.85 (t) $^3J_{HH} = 6.6$ [6H] H10
<b>10b</b>	-	4.12 (t) $^3J_{HH} = 6.7$ [8H]	1.71 (quin) $^3J_{HH} = 6.8$ [8H]	5.80 (m) [4H] H12 4.98 (dd) $^3J_{(E)} = 16.2$ , $^2J_{(gem)} = 1.6$ [4H] H13 4.49 (d) $^3J_{(Z)} = 9.0$ [4H] H13 2.02 (quin) $^3J_{H,H} = 6.7$ [8H] H11 1.29 (m) [48H] H5-H10
<b>10c</b>	-	5.14 (s) [8H]	-	7.36 (s) [20H] Ph
<b>10d</b>	-	4.12 (t) $^3J_{HH} = 6.4$ [8H]	2.05 (m) [8H]	7.24 (m) [20H] Ph 2.75 (t) $^3J_{HH} = 7.6$ [8H] H5
<b>11a</b>	6.89 (bs) [2H]	4.25 (t) $^3J_{HH} = 6.3$ [4H]	1.74 (quin) $^3J_{HH} = 6.8$ [4H]	1.31 (m) [20H] H6 bis H10 0.91 (t) $^3J_{HH} = 6.6$ [6H] H12
<b>11b</b>	6.80 (s) [2H]	4.21 (t) $^3J_{HH} = 8.4$ [4H]	1.71 (quin) $^3J_{HH} = 6.7$ [4H]	5.80 (m) [2H] H13 4.98 (dd) $^3J_{(E)} = 16.9$ , $^2J_{(gem)} = 1.7$ [2H] H14 4.91 (dd) $^3J_{(Z)} = 8.4$ [2H] H14 2.03 (quin) $^3J_{HH} = 6.8$ [4H] H12 1.27 (m) [24H] H6-H11
<b>11c</b>	9.41 (bs) [2H]	5.14 (s) [4H]	-	7.41 (d) $^3J_{HH} = 6.8$ [4H] H6 7.26 (m) [6H] H7
<b>11d</b>	6.9 (bs) [2H]	4.19 (t) $^3J_{HH} = 6.3$ [4H]	2.07 (m) [4H]	7.26 (m) [10H] Ph 2.76 (t) $^3J_{HH} = 7.6$ [4H] H6
<b>11e</b>	-	4.35 (m) [2H] 4.18 (m) [2H]	3.19 (m) [2H]	7.33 (m) [10H] Ph 1.40 (d) $^3J_{HH} = 7.0$

Tab. 2:  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der alkoxy-substituierten Benzochinone **10** und **11** (Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz, Angabe der Multiplizität der Signale in runden, der Integrale in eckigen Klammern)

Analoge Effekte finden sich in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (vgl. Tab. 3). Die Resonanzen der Sauerstoff-gebundenen Methylen-Gruppe liegen mit  $\delta = 74$  ppm separiert von denen der restlichen aliphatischen Kohlenstoffatome und können daher eindeutig zugeordnet werden,

was bei den C-Atomen der langen Alkylreste nur bedingt möglich ist. Die Signale der Carbonyl-Gruppen befinden sich bei beiden Chinon-Typen bei etwa 180 ppm. Die anderen Ring-Kohlenstoffatome (C2) erzeugen in den Verbindungen **10** eine Resonanz bei ca. 143 ppm. Nach der partiellen Verseifung ist diese in zwei hochfeldverschobene Signale aufgespalten. Auch hier tritt die zuvor beschriebene Tautomerie auf (siehe Schema 32), so dass die Resonanzen der sauerstofftragenden Kohlenstoffatome (C1 und C2) bei **11a,b** und **e** stark verbreitert sind. Für **11d** findet sich bei Raumtemperatur kein Signal, während bei **11c** scharfe Singulets auftreten.

<sup>13</sup> C-NMR	C=O	C-OH	C-OR	O-CH <sub>2</sub>	Sonstige
<b>10a</b>	181.0	-	143.0	74.0	31.7; 30.0; 29.2; 29.1; 25.7; 22.6 (6C, C4-C9) 14.0 (C10)
<b>10b</b>	181.0	-	143.0	74.0	139.1 (C12); 114.1 (C13); 33.8 (C11); 30.0 (C4); 29.5; 29.4; 29.3; 29.1; 28.9; 25.7 (6C, C5-C10)
<b>10c</b>	181.0	-	143.7	75.8	136.9 (C4); 129.0 (C6), 128.9 (C7), 128.7 (C5)
<b>10d</b>	180.2	-	143.7	73.6	142.0 (C6); 128.9 (C7); 128.6 (C8); 126.4 (C9); 32.3 (C4); 32.2 (C5)
<b>11a</b>	180.6	139.9	133.3	73.1	31.8; 30.0; 29.3; 29.2; 25.6; 22.6 (C5-C10); 14.1 (C11)
<b>11b</b>	180.6	140.3	133.8	73.1	139.2 (C13); 114.6 (C14); 33.8 (C12); 29.6 (C5); 29.5; 29.4; 29.3; 29.1; 28.9; 25.6 (6C, C6-C11)
<b>11c</b>	181.4	145.2	135.1	74.8	139.0 (C5); 129.1; 129.0; 128.8 (3C, C6-C8)
<b>11d</b>	-	-	133.7	72.6	142.0 (C7), 128.9; 128.8 (C7, C8), 126.3 (C9); 32.1; 32.0 (2C, C5/C6)
<b>11e</b>	180.7	141.1	133.8	78.1	143.7 (C7); 128.8 (C8); 127.8 (C9); 127.1 (C10); 40.8 (C5); 18.2 (C6)

Tab. 3: <sup>13</sup>C-NMR-Daten der alkoxy-substituierten Benzochinone (**10**) und (**11**) (Chemische Verschiebungen in ppm)

In Abb. 12 sind exemplarisch die Cyclovoltammogramme der Verbindungen **10b** und **11b** wiedergegeben. Wie in Tab. 4 ersichtlich ist, betragen die Reduktionspotentiale  $E_{1/2}(Q/Q^{-1})$  und  $E_{1/2}(Q^{-1}/Q^{-2})$  für die Übergänge Chinon/Radikalanion ( $Q/Q^{-1}$ ) (reversibel) und Radikalanion/Dianion ( $Q^{-1}/Q^{-2}$ ) (quasireversibel) für die Tetra-*n*-alkoxy-Chinone **10a,b** -0.68 V und 1.25 V. Das erste Halbstufenpotential ist bei **10d** mit -0.65 V etwas größer, das zweite mit -1.33 V dagegen niedriger. Trotz dieser Abweichungen zeigt sich hier auch wieder eine Unabhängigkeit der Reduktionspotentiale von der Länge der aliphatischen Substituenten.

Verbindung **10c** fällt mit nur einer Methylen-Gruppe zwischen dem Chinon-System und dem Phenylrest aus dieser Reihe heraus.

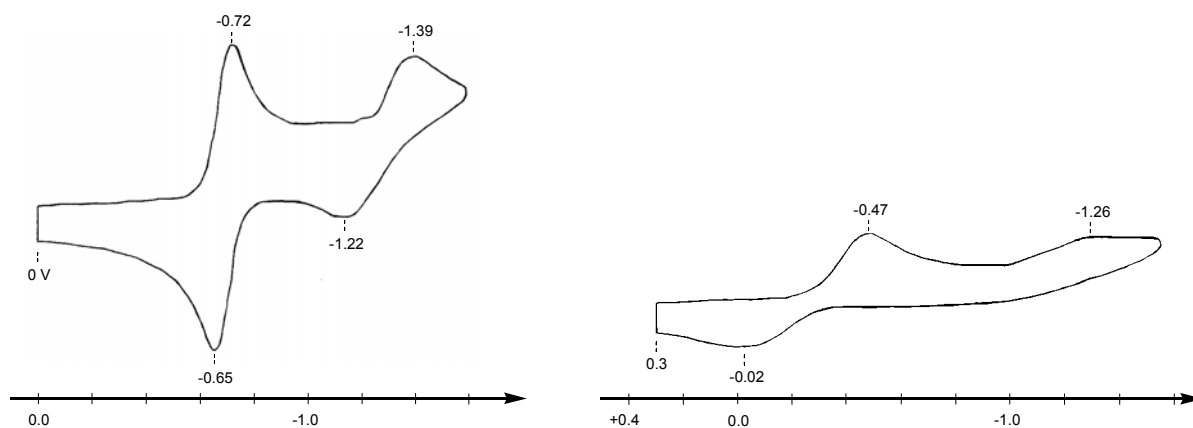


Abb. 12: Cyclovoltammogramme der alkoxy-substituierten *p*-Benzochinone gegen SCE in Acetonitril: links **10b**, rechts **11b**

Im Gegensatz zu den alkylsubstituierten DHBQ **3** zeigen die Cyclovoltammogramme der alkoxy-substituierten DHBQ **11** im Reduktionsbereich nur eine irreversible Welle bei Potentialen von etwa -0.5 V.

	R	$E_{1/2}(Q/Q^{-1})$ [V]	$E_{1/2}(Q^{-1}/Q^{-2})$ [V]
<b>10a</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	-0.688	-1.252
<b>10b</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH=CH <sub>2</sub>	-0.682	-1.255
<b>10c</b>	CH <sub>2</sub> -Ph	-0.590	-1.200
<b>10d</b>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -Ph	-0.647	-1.382

Tab. 4: Reduktionspotentiale der alkoxy-substituierten *p*-Benzochinone **10** gegen SCE in Acetonitril

Die Darstellungsmethode für zweifach alkoxy-substituierte DHBQ lässt sich, wie vorangegangen dargelegt, gut auf andere primäre Alkohole anwenden. Hierdurch konnten längere Alkylketten sowie phenylsubstituierte Reste eingeführt werden.

Der somit erhaltene Pool aus dialkylierten und dialkoxy-substituierten DHBQ **3** und **11** diente im folgenden als Ausgangsbasis für die Untersuchung ihrer Koordinationschemie gegenüber dem *triphosCo*-Templat sowie gegenüber d<sup>8</sup>-Metall-Fragmenten.

Aufgrund der Reduzierbarkeit der DHBQ **3** und **11** sollte es nun möglich sein diese erfolgreich in die Komplexsynthese einzusetzen und die entsprechenden dinuklearen *triphos*-Komplexe zu erhalten.

## C.2 Koordinationschemie

### C.2.1 Dinukleare triphos-Cobalt-Komplexe

#### C.2.1.1 Vorbemerkung

In der *p*-chinoiden Form kann DHBQ als „nicht-unschuldiger“ Brückenligand an zwei Metallzentren koordinieren (siehe Kapitel B.1). Bei der Komplexbildung an zwei *triphos*-Cobalt(II)-Template werden dinukleare Komplexe gebildet, die mit einer Ladungsverteilung  $[(triphos)Co^{III}-(Ligand^{4-})-Co^{III}(triphos)]^{2+}$  beschrieben werden können.<sup>[39,40]</sup>

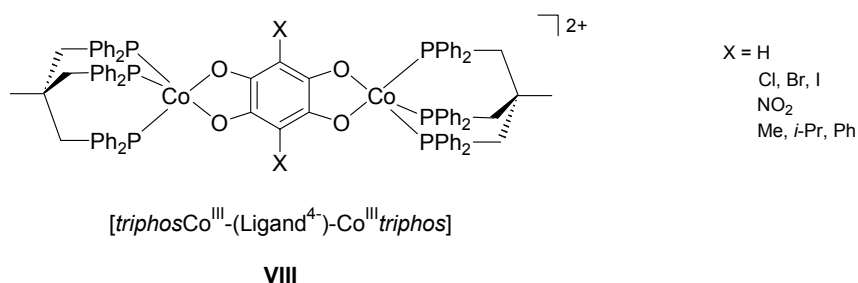


Abb. 13: Literaturbekannte dinukleare *triphos*-Cobalt-Komplexe (**VIII**)<sup>[39,40]</sup>

Die Verbindungen weisen eine sehr intensive, energiearme LMCT-Bande bei etwa 1160 nm auf. Substituenten in 3,5-Position des Anilat-Liganden beeinflussen leicht, aber deutlich, mit ihren induktiven Effekten über den Benzoltetraoxolat-Ring das Redoxpotential sowie die Energie der LMCT-Absorptionsbande der resultierenden Komplexe.<sup>[39,40]</sup>

Aufgrund von MO-Rechnungen am Modellkomplex  $[(PPh_3)_3Co(C_6O_4H_2)Co(PPh_3)_3]^{2+}$  kann die intensive NIR-Bande der dinuklearen *triphos*Co-Komplexe dem HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Übergang zugeordnet werden. Zur Verdeutlichung ist in Abb. 14 ein Ausschnitt des Wechselwirkungsdiagramms wiedergegeben.<sup>[40]</sup> Die Wechselwirkung des  $b_{1u}$ -Molekülorbitals des Brückenliganden (HOMO-1) erzeugt mit der in-phase-Kombination der beiden Cobalthybridorbitale (ungerade bezüglich des Inversionszentrums) zum Einen ein energetisch-tiefliegendes besetztes Orbital sowie das LUMO ( $b_u$ ) des Komplexes. Aus der Wechselwirkung des Ligand- $b_{2g}$ -Orbitals (LUMO) mit der out-of-phase-Kombination (gerade bezüglich des Inversionszentrums) resultiert das Komplex-HOMO ( $a_g$ ). Dem HOMO kann ein höherer Ligandanteil zugeschrieben werden, während das LUMO überwiegend



Metallcharakter besitzt, so dass der HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Übergang hauptsächlich LMCT-Charakter aufweist. Energieänderungen der Ligandorbitale ( $b_{1u}$  und  $b_{2g}$ ) aufgrund der  $\pm$  I- bzw. M-Effekte der Substituenten beeinflussen sowohl die Energie des HOMO als auch des LUMO des Komplexes relativ zur Energie der Cobalthybridorbitale. Der Substituenteneinfluss in den *triphos*Co-Komplexen spiegelt sich in der Blauverschiebung der LMCT-Bande bei elektronenschiebenden (Alkylsubstituenten) und der Rotverschiebung bei elektronenziehenden Substituenten (Halogene) wider. Zudem wird die Reduktion der Komplexe durch elektronenschiebende Substituenten erschwert und durch elektronenziehende erleichtert, da die Elektronenaufnahme umso leichter erfolgt, je energieärmer das LUMO ist.<sup>[40]</sup>

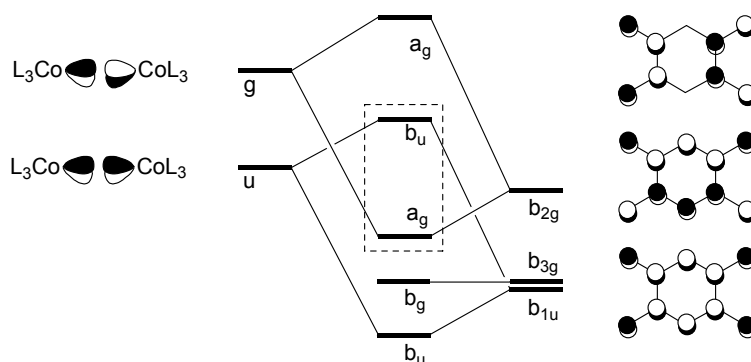


Abb. 14: Ausschnitt aus dem Wechselwirkungsdiagramm des Modellkomplexes  $[(PPh_3)_3Co(C_6O_4H_2)Co(PPh_3)_3]^{2+}$ <sup>[39,40]</sup> (Die Aufspaltung der  $g/u$ -Kombinationen sind der Übersichtlichkeit halber übertrieben dargestellt)

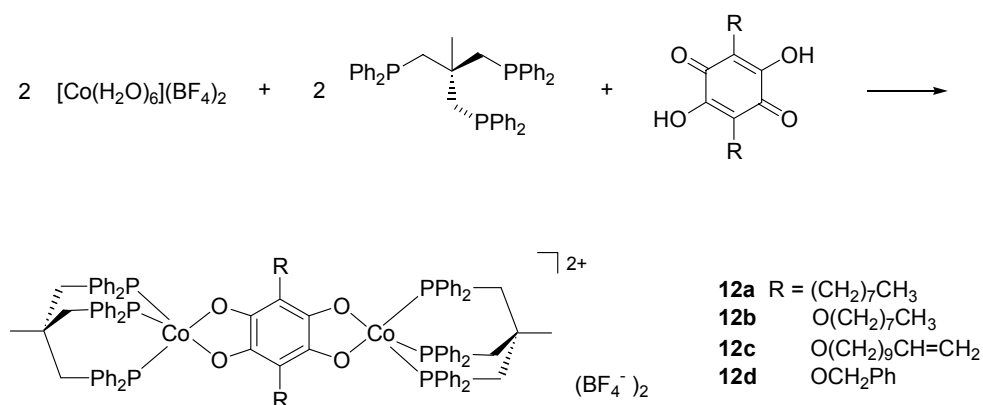
Die dinuklearen *triphos*Co-Komplexe **VIII** sind, besonders in Bezug auf ihre elektronischen Eigenschaften, ausgiebig analysiert worden. Die Verbindung mit zweifach *i*-propylsubstituierten DHBQ als Brückenligand weist jedoch nur eine geringe Löslichkeit auf, so dass für diese Verbindung keine NMR-spektroskopischen Untersuchungen durchgeführt werden konnten.<sup>[39,40]</sup>

Mittels der Einführung langer Alkylseitenketten kann das Löslichkeitsverhalten verbessert werden. Um dies zu erreichen, sollen nun einige der zuvor dargestellten DHBQ (siehe Kapitel C.1) in der Komplexsynthese Verwendung finden. Um zu ermitteln, ob die Redoxpotentiale der resultierenden Komplexe, wie bei den freien DHBQ, ebenfalls unabhängig von der Kettenlänge des Substituenten sind, soll nun zur Erweiterung der Reihe der alkylierten Komplexe das dioctyl-substituierte Chinon **3a** eingesetzt werden. Zu dem stehen mit den dialkoxylierten Chinonen **11a-c** Brückenliganden mit einem bisher noch nicht untersuchten elektronenschiebenden Substituenten zur Verfügung.

Des weiteren ist von Interesse, wie sich die langkettigen Substituenten im Festkörper ausrichten und in wie weit dadurch eine übergeordnete Struktur erzeugt wird, wie dies beispielsweise für den Eisen-Komplex mit langkettig-substituiertem *triphos* beobachtet worden ist (vgl. Abb. 7).<sup>□</sup>

### C.2.1.2 Dinukleare *triphos*-Cobalt-Komplexe mit 3,6-disubstituierten Brückenliganden **12**

Nach der von K. Heinze ausgearbeiteten Synthesemethode konnten die neuen, mit langkettigen Substituenten versehenen DHBQ **3a** und **11a-c** zu den dinuklearen *triphos*Co-Komplexen (**12**) umgesetzt werden. Nach Zugabe von einem Äquivalent des Brückenliganden zu einer Lösung von zwei Äquivalenten *triphos* sowie des Co<sup>II</sup>-Salzes ist die erfolgreiche Komplexierung am sofortigen Farbumschlag von orange-rot nach dunkelgrün zu erkennen. Aufgrund der mit der Einführung der Seitenketten einhergehenden verbesserten Löslichkeit kristallisieren die Komplexe, wie in der Original Vorschrift beschrieben,<sup>[39,40]</sup> aus der reduzierten Lösung nicht aus. Um die Verbindungen **12** analysenrein zu erhalten, ist es daher notwendig auf Kosten der Ausbeute mehrmals umzukristallisieren.



Schema 34: Synthese der dinuklearen Co-Komplexe (**12**)

Die Komplexe **12** können wie gewohnt mit Massenspektrometrie, IR-, UV/Vis-Spektroskopie, Elementaranalyse, <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie sowie jetzt aufgrund der verbesserten Löslichkeit auch mittels <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert werden.

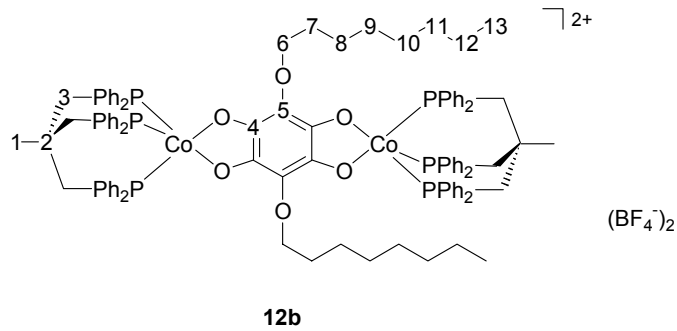


Abb. 15: Nummerierung der Atome in den NMR-Spektren am Beispiel der Verbindung **12b**

Da von den Verbindungen **12a-d** bei Raumtemperatur sowohl  $^1\text{H}$ - als auch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren aufgenommen werden können, sind die Komplexe diamagnetisch und lassen sich daher ebenfalls mit der Ladungsverteilung  $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{Ligand}^4)\text{-Co}^{\text{III}}]^{2+}$  beschreiben. Die Zuordnung der chemischen Verschiebungen erfolgt aufgrund zweidimensionaler NMR-Experimente und dem Vergleich mit NMR-Daten bekannter Verbindungen.

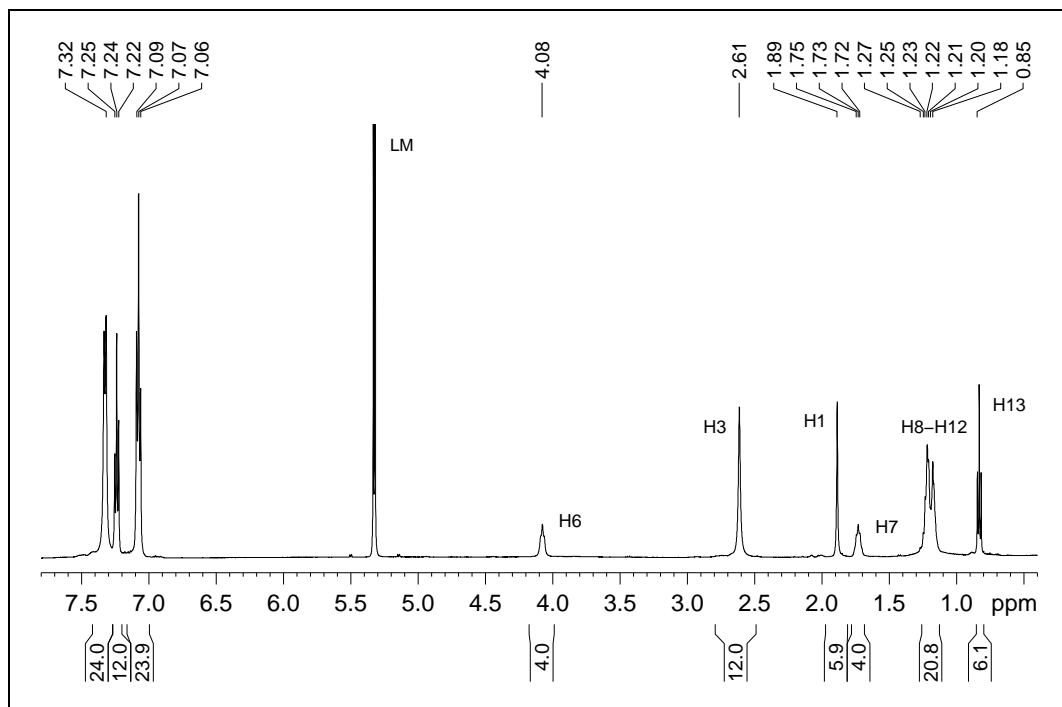


Abb. 16:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **12b** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 303 K

In Abb. 16 und Abb. 17 sind exemplarisch das  $^1\text{H}$ - bzw. das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **12b** dargestellt. Wie aus Tab. 2 und Tab. 3 ersichtlich ist, weisen die Spektren der anderen Komplexe vergleichbare chemische Verschiebungen auf.

	<sup>31</sup> P-NMR <sup>a</sup>	<sup>1</sup> H-NMR			
		C <sup>6</sup> H <sub>2</sub>	P-C <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	C <sub>q</sub> -C <sup>1</sup> H <sub>3</sub>	Sonstige
<b>12a</b>	28.5	3.02 (m) [6H]	2.83 (bs) [12H]	1.86 (s) [6H]	7.22 (bs) [60H] Ph 1.57 (m) [4H] H7 1.33 (m) [4H] H8 1.21 (m) [16H] H9-H12 0.84 (t) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 [6H] H13
<b>12b</b>	29.3	4.12 (t) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.0 [4H]	2.66 (s) [12H]	1.93 (s) [6H]	7.38-7.10 [60H] Ph 1.77 (qui) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 [4H] H7 1.21 (m) [20H] H8-H14 0.88 (t) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.10 [6H] H13
<b>12c</b>	29.3	4.10 (m) [4H]	2.64 (bs) [12H]	1.92 (bs) [6H]	7.34-7.09 (m) [60H] Ph 5.83 (m) [2H] H15 4.95 (m) [4H] H16 2.01 (m) [4H] H14 1.76-1.24 (m) [28H] H7-H13
<b>12d</b>	29.9	5.20 (s) [4H]	2.57 (s) [12H]	1.86 (s) [6H]	7.14 (m) [70H] Ph

Tab. 5: <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten der dinuklearen *triphos*Co-Komplexe (**12**) in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten *J* in Hz, Angabe der Multiplizität der Signale in runden, der Integrale in eckigen Klammern)  
<sup>a</sup> gemessen bei 183 K

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum sind die Resonanzen des *triphos*-Liganden z.T. etwas verbreitert, treten jedoch mit korrekten Verhältnissen der Integrale bei charakteristischen chemischen Verschiebungen auf (siehe Tab. 2). Das Signal der Methylen-Protonen H6 ist gegenüber dem Signal des freien Liganden leicht verschoben. Ansonsten werden die Resonanzen der restlichen Alkylkette durch die Komplexbildung nur geringfügig oder nicht beeinflusst.

<sup>13</sup> C-NMR	C <sup>4</sup> -O	C <sup>5</sup> -R	C <sup>6</sup> H <sub>2</sub>	C <sub>q</sub> <sup>2</sup>	C <sub>q</sub> -C <sup>1</sup> H <sub>3</sub>	P-C <sup>3</sup> H <sub>2</sub>	Sonstige
<b>12a</b>	-	136.8	24.4	39.2	36.0	31.2	132.0; 129.4 (Ph); 32.2; 31.1; 30.4; 29.7; 22.9 (C7-12); 14.2 (C13)
<b>12b</b>	136.4	167.2	75.2	38.9	36.3	30.7	133.3; 131.4; 129.4 Ph; 31.4 (C7); 32.2; 30.2; 29.7; 25.4; 23.1 (C8-C12); 14.3 (C13)
<b>12c</b>	136.2	167.1	75.1	38.8	36.2	30.8	139.7 (C15); 133.1-128.5 (Ph); 114.3 (C16); 34.2 (C14); 31.3; 30.1; 29.9; 29.6; 29.5; 29.3; 26.3 (C7-C13)
<b>12d</b>	-	-	75.5	38.9	36.3	31.1	133.0-127.0 (Ph)

Tab. 6: <sup>13</sup>C-NMR-Daten der dinuklearen *triphos*Co-Komplexe (**12**) (Chemische Verschiebungen in ppm)

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigt sich für die langkettigen Substituenten ein ähnliches Bild. Nur die Methylen-Kohlenstoffe C6 weisen wiederum gegenüber dem freien Liganden (vgl. Tab. 3) eine leichte Verschiebung zu tieferem Feld auf. Die Spektren enthalten keine Resonanzen im typischen Bereich der Carbonyl- oder C-OH-Ring-Kohlenstoffatomen mehr, sondern die Signale dieser Kohlenstoffatome liegen nun im Bereich der Phenyl-Gruppen, was mit der Formulierung als aromatisches System übereinstimmt, und werden teilweise von diesen Resonanzen verdeckt.

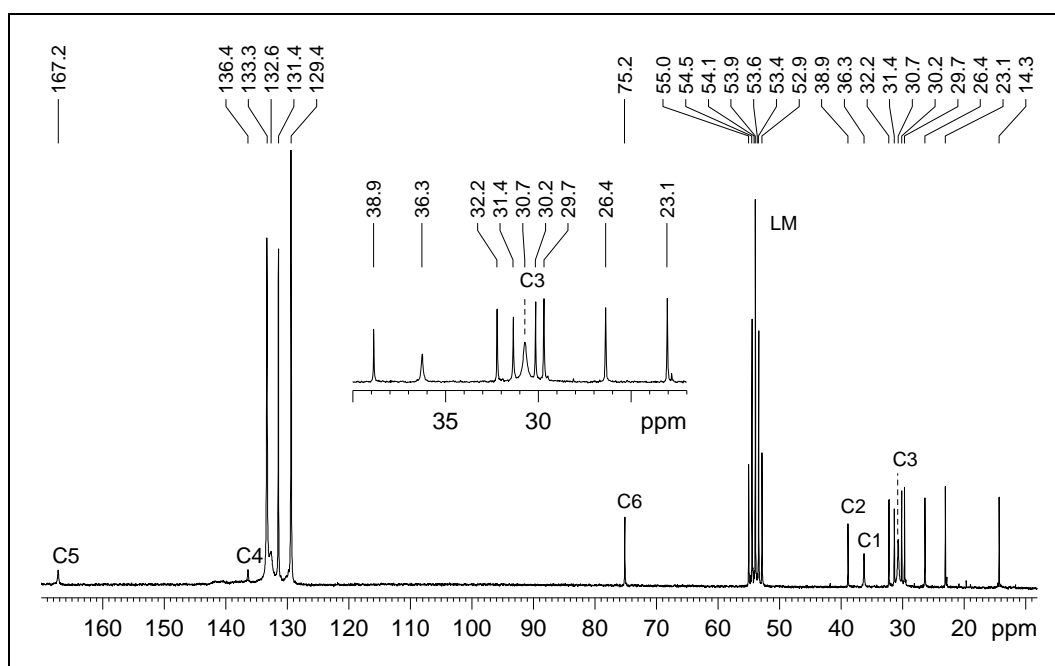


Abb. 17:  $^{31}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **12b** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Analog zu den von K. Heinze beschriebenen Verbindungen **VIII**<sup>[39]</sup> können im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei Raumtemperatur für keinen der Komplexe **12** für die Phosphoratome des tripodalen Liganden Signale detektiert werden. Durch Abkühlen auf 183 K erhält man breite Resonanzen bei etwa 29 ppm (siehe Tab. 2), die im selben Bereich liegen wie die Werte der bekannten zweikernigen *triphos*Co-Komplexe dieses Typs.

Die für den Komplex **12a** ( $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$ ) gemessenen Redoxpotentiale liegen, wie aus Tab. 7 hervorgeht, im Größenbereich der Werte für die Verbindungen mit Methyl- und *i*-Propyl-Substituenten. Zudem zeigen die  $E_{1/2}$ -Werte der beiden Komplexe mit den langkettigen Alkoxy-Substituenten keine signifikanten Unterschiede. Die ermittelten Redoxpotentiale sowie die gefundenen Absorptionsbanden des HOMO  $\rightarrow$  LUMO-Übergangs verdeutlichen,

dass die elektronenschiebenden Substituenten die Eigenschaften der Komplexe wie erwartet beeinflussen, in dem im Vergleich zum anilat-verbrückten Komplex **VIII** (R = H) die Reduktion erschwert ist und die LMCT-Bande eine Blauverschiebung erfährt. Dies wird auch durch Abb. 18 illustriert. Die Komplexe **12** fügen sich in das von K. Heinze erstellte Korrelationsdiagramm<sup>[39,40]</sup> nahtlos ein (Abb. 18).

	$\lambda_{\max}$ [nm]	$E_{1/2}$ [mV]
<b>12a</b>	1145	-165 / -1260
<b>12b</b>	1140	-120 / -1188
<b>12c</b>	1142	-112 / -1180
<b>12d</b>	1150	-82 / -1138
<b>R = H<sup>[39]</sup></b>	1185	-105 / -1170
<b>Me<sup>[39]</sup></b>	1152	-165 / -1250
<b><i>i</i>-Pr<sup>[39]</sup></b>	1132	-155 / -1245
<b>Ph<sup>[39]</sup></b>	1181	-130 / -1175

Tab. 7: UV/vis-Daten und Redoxpotentiale der Komplexe **12** sowie ausgewählter literaturbekannter Komplexe

Die Ergebnisse für die Verbindungen mit langen Seitenketten belegen, dass der Einfluss durch die Natur der elektronenschiebenden Gruppe bedingt wird und weitgehend unabhängig von der Kettenlänge des Substituenten ist. Dies deckt sich mit der Tatsache, dass die Abhängigkeit des Reduktionspotentials vom Substituenten im Fall der Komplexe geringer ist als im Fall der freien Liganden, da das LUMO der Komplexe Metallcharakter besitzt (vgl. Abb. 14).<sup>[39]</sup>

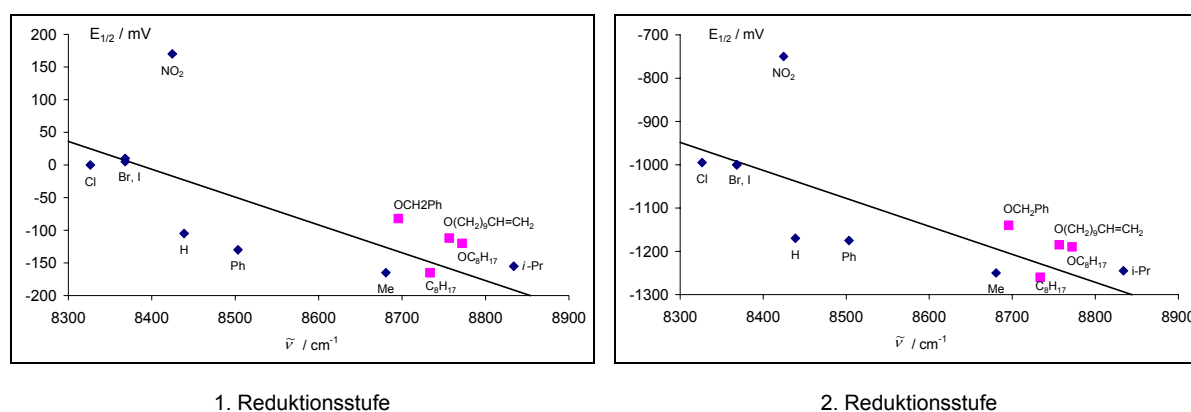


Abb. 18: Korrelation der Energie der LMCT-Bande mit den Reduktionspotentialen

- : Komplexe **12a-d**
- ◆: Literaturbekannte Komplexe

Aus den gesammelten analytischen Daten sowie dem Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Werten kann gefolgert werden, dass die neuen zweikernigen *triphosCo*-Komplexe (**12a-d**) die selben elektronischen Eigenschaften aufweisen wie die in C.2.1.1 beschriebenen. Der Ligand liegt somit, als Folge einer intramolekularen Ein-Elektronen-Übertragung von den Metallzentren auf das DHBQ, in der reduzierten aromatischen tetraanionischen Form und die Cobaltzentren in der Oxidationsstufe +III vor.

Jedoch bewirken die langkettigen Substituenten mit ihrer großen Flexibilität, dass keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten werden können, da, wenn überhaupt, die Verbindungen **12** in Form von sehr dünnen übereinander gestapelten grünen Plättchen kristallisieren. Die Klärung der Auswirkungen der langen Seitenketten auf die Anordnung/Ausrichtung der Komplexe im Festkörper steht deshalb noch aus.

Um dies zu ermöglichen, wurde das Synthesekonzept auf Nickel(II) ausgeweitet. Einige wenige dinukleare anilat-verbrückte Nickel(II)-Komplexe (siehe Abb. 19) wurden bereits in der Literatur beschrieben, jedoch ausschließlich mit Amin-Abschluss-Liganden.<sup>[34,37,87,88]</sup> Der Brückenligand liegt hier in der dianionischen DHBQ<sup>2-</sup>-Form vor (vgl. Kapitel B.1). Dieser Unterschied spiegelt sich in unterschiedlichen Bindungsverhältnissen innerhalb des Brückenliganden wider, wobei die Dimensionen jedoch insgesamt vergleichbar sind (M-M-Abstand: Co-Co 7.6 und Ni-Ni 7.9 Å)<sup>[39,40,34]</sup>, welche allerdings nur geringe Effekte auf eine übergeordnete durch die Substituenten induzierte Struktur haben sollten.

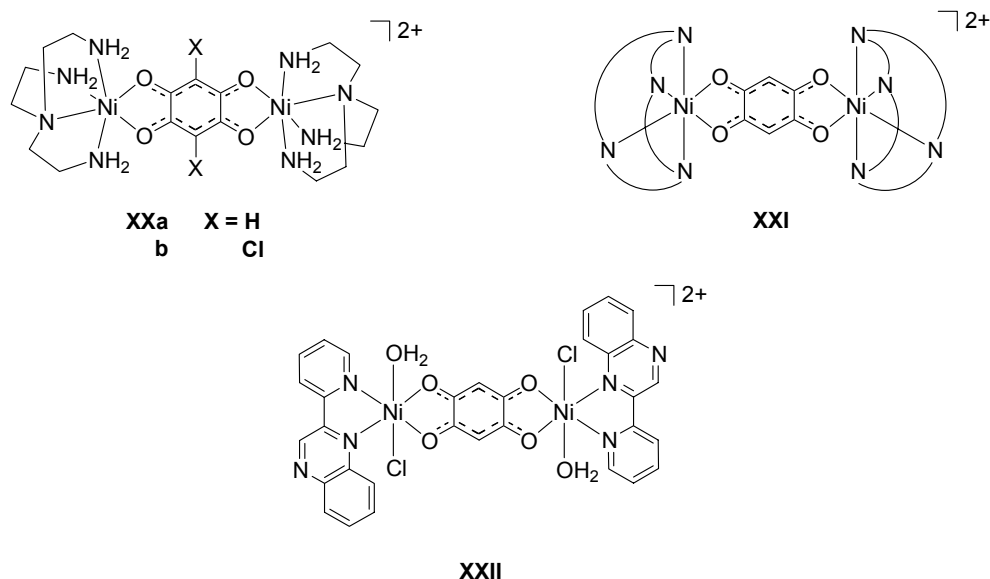


Abb. 19: Dinukleare anilat-verbrückte Nickel-Komplexe mit Amin-Abschluss-Liganden<sup>[34,37,87.]</sup>

## C.2.2 Dinukleare Nickel(II)-Komplexe

### C.2.2.1 Vorbemerkung

Nickel-Komplexe des auf dem Neopentan-Grundgerüst basierenden tripodalen Liganden  $\text{H}_3\text{CC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$  (*triphos*) (**IX**) sind in der Literatur schon lange bekannt.<sup>[89]</sup>

Fungiert *triphos* als tridentater Ligand, so wird der Koordinationspolyeder facial besetzt, woraus tetraedrische, quadratisch-pyramidale oder oktaedrische Komplexe resultieren. Koordinationszahl und Geometrie werden durch die Natur des oder der Co-Liganden bestimmt. Quadratisch-planare Strukturen sind bei der Koordination aller drei Phosphor-Donoren sterisch nicht möglich.

Die paramagnetischen Komplexe des Typs  $[(\text{triphos})\text{Ni}(\text{X})]^+$  weisen eine verzerrt tetraedrische Geometrie auf.<sup>[90]</sup> Wohingegen das  $[(\text{triphos})\text{Ni}(\mu\text{-S})\text{Ni}(\text{triphos})]^{2+}$  Komplexkation, trotz tetraedrischer Koordination der Nickelzentren, diamagnetisch ist. Der Magnetismus wird mit einem „Superexchange Mechanismus“ zwischen den beiden paramagnetischen  $d^8$ -Einheiten über das verbrückende Schwefel-Atom erklärt.<sup>[91]</sup>

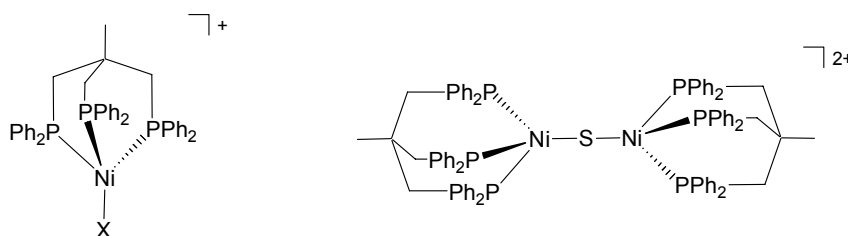


Abb. 20: Tetraedrische *triphos*-Ni-Komplexe

Zu den wenigen Beispielen für röntgenographisch gesicherte fünffache quadratisch-pyramidale Koordination zählen der diamagnetische low-spin Komplex  $[(\text{triphos})\text{Ni}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{Et})]$  (**XXIII**)<sup>[92]</sup> und der im festen Zustand paramagnetische high-spin Komplex  $[(\text{triphos})\text{Ni}(\text{SeO}_4)]$  (**XXVI**).<sup>[93]</sup> Wie für quadratisch-pyramidale low-spin  $d^8$ -Komplexe zu erwarten,<sup>[94]</sup> ist die apikale Ni-P-Bindung des Komplex **XXIII** extrem verlängert und mit 2.40 Å eine der längsten Ni-P-Bindungen. Demgegenüber ist der apikale Abstand im high-spin Komplex **XXVI** verkürzt und das Metall-Zentrum liegt deutlich über der quadratischen Grundfläche. Bedingt durch einen schnellen intramolekularen Austausch der drei Phosphoratome des *triphos* enthält das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Koordinationsver-



bindung **XXIII** bis  $-60^{\circ}\text{C}$  nur ein Signal. Der Selenat-Komplex liegt in Lösung im Gleichgewicht mit einer vierfach koordinierten diamagnetischen Spezies mit einem freien Phosphan-Seitenarm vor.

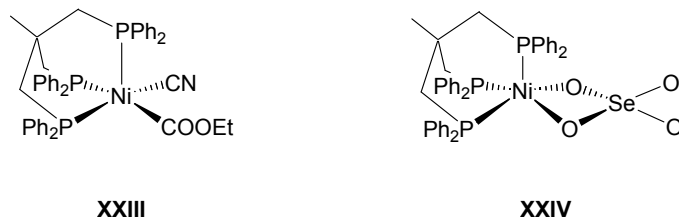


Abb. 21: *triphos*-Ni-Komplexe mit quadratisch-pyramidaler Geometrie

Fünffach koordinierte Nickel-Komplexe mit  $\eta^3$ -gebundenem *triphos* sind sehr selten, da, sobald zwei weitere Donoren dem *triphos*Ni(II)-Templat angeboten werden, im Allgemeinen die Ausbildung quadratisch-planarer Strukturen mit einem freien Phosphan-Seitenarm bevorzugt ist.<sup>[92,95,96]</sup>

So entsteht bei der Umsetzung von *triphos*Nickel mit Thiophenol der zweikernige Komplex  $[(triphos)Ni(\mu\text{-SPh})_2Ni(triphos)]^{2+}$  (**XXV**)<sup>[95]</sup> mit einer verzerrt quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie.<sup>[95]</sup>

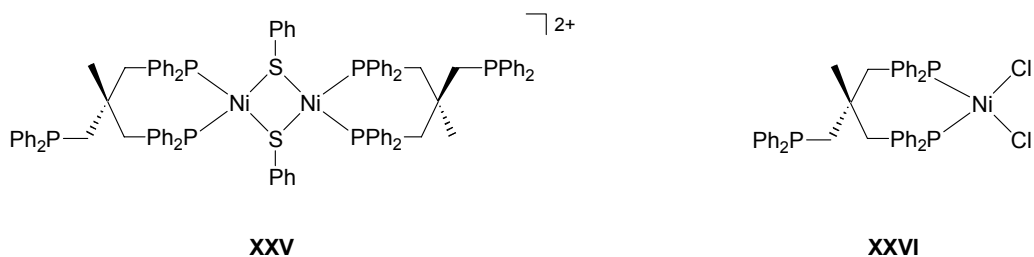


Abb. 22: *triphos*-Ni-Komplexe mit quadratisch-planarer Koordination

Eine entsprechender Bau wird auch für  $[(triphos)NiCl_2]$  (**XXVI**) postuliert,<sup>[97]</sup> da das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, wie für zwei Sorten magnetisch nicht äquivalenter Phosphoratome zu erwarten, zwei Signale im Verhältnis 2:1 aufweist. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt für die drei  $\text{CH}_2\text{P}$ -Gruppen nur ein verbreitertes Signal, was zudem als Indiz für einen intramolekularen Austauschprozesses gewertet wurde.<sup>[89,98]</sup>

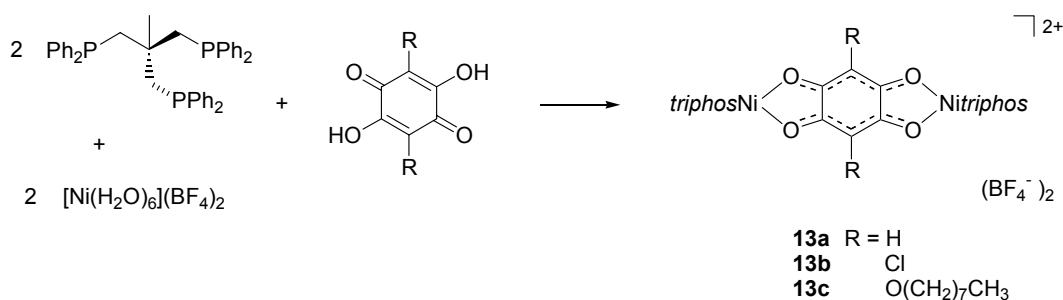
*Triphos* fungiert in diesen Komplexen als bidentater Ligand entsprechend dem strukturell ähnlichen 1,2-Bis(diphenylphosphino)propan (*dppp*) aus der Klasse der *diphos*-Liganden des Typs  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ .

Diese zweizähligen Liganden bilden bei kurzem Rückgrat ( $n = 1-3$ ) mit Nickelhalogeniden quadratisch-planare Komplexe [*diphos*NiX<sub>2</sub>].<sup>[89]</sup> Mittels UV- und NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass im Fall  $n = 3$  ein Gleichgewicht zwischen quadratisch-planaren und tetraedrischen Spezies mit Gleichgewichtslage auf der Seite der quadratisch-planaren Geometrie vorliegt.<sup>[99]</sup> Eine weitere Kettenverlängerung ( $n = 4, 5, 8$ ) zwischen den Phosphor-Donoren führt zur Bevorzugung der tetraedrischen Geometrie sowohl in Lösung als auch im Festkörper.

Aus diesen Fakten wird deutlich, dass bei der Synthese der dinuklearen anilat-verbrückten *triphos*Ni-Komplexe nicht von vorneherein feststeht in welcher Form der tripodale Ligand an das Nickel-Zentrum komplexiert. Da DHBQ immer bidentat an das Metallzentrum bindet, ist zum einen eine quadratisch-pyramidale Struktur mit einer Koordination über alle drei Phosphoratome denkbar. Zum anderen ist eine quadratisch-planare Geometrie mit nur zwei gebundenen Donoren möglich, was einen dynamischen Austausch zwischen den koordinierten und dem freien Phosphoratom sowie ein Gleichgewicht mit tetraedrischen Spezies mit sich bringen kann.

### C.2.2.2 Synthese und Röntgenstrukturanalyse der zweikernigen Nickel-Komplexe 13 und 14

#### C.2.2.2.1 Dinukleare *triphos*-Nickel-Komplexe 13



Schema 35: Synthese der dinuklearen *triphos*-Nickel-Komplexe

Die Synthese der dinuklearen Nickel-Komplexe erfolgte in Analogie zu den *triphos*-Cobalt-Komplexen (**12**), wobei zwei Äquivalente  $[(triphos)Ni](BF_4)_2$  mit einem Äquivalent des entsprechenden Brückenliganden umgesetzt wurde. Die erfolgreiche Komplexierung ist am augenblicklichen Farbumschlag erkennbar. Kristallisation aus Dichlormethan/Diethylether liefert die Verbindungen in analysenreiner Form.

Bemerkenswert ist, dass nach Zugabe der Chinone unterschiedliche Färbungen auftreten. So färbt sich der Ansatz des H<sub>2</sub>CA grün, mit DHBQ rot-grün und mit dem alkoxy-substituierten Chinon rot. Die Komplexe **13b** und **13c** weisen als Feststoffe die gleiche Farbe auf wie in Lösung. Das Aussehen des DHBQ-Komplexes **13a** ist jedoch von der Gewinnung des Feststoffes abhängig: langsames Kristallisieren liefert rote Kristalle, wohingegen schnelles Entfernen des Solvenz im Vakuum ein grünlich rotes Pulver ergibt.

Dieses Verhalten kann als Hinweis auf die unter Kapitel C.2.2.1 beschriebenen unterschiedlichen Koordinationsmodi des *triphos*-Liganden und der daraus resultierenden verschiedenartigen Koordinationsgeometrien gewertet werden. Zudem lässt das Farbverhalten von **13a** dynamische Übergänge zwischen diesen Spezies erwarten.

Die röntgenographische Strukturanalyse soll Aufschluss geben über den Koordinationsmodus, d.h. die Anzahl der koordinierten Phosphor-Donoren des *triphos*-Liganden, und der sich daraus ergebenden Koordinationsgeometrie um die Nickelzentren im Festkörper. Von den

Komplexen **13a,b** konnten mittels Gasphasendiffusion von Diethylether in eine konzentrierte Dichlormethan-Lösung rote (**13a**) bzw. grüne (**13b**) Einkristalle erhalten werden. Von der alkoxy-substituierten Verbindung konnten wiederum keine geeigneten Einkristalle gezüchtet werden.

Abb. 23 zeigt das Kation  $[(\text{triphos})\text{Ni}-(\mu\text{-DHBQ})\text{-Ni}(\text{triphos})]^{2+}$  (**13a**). Die Verbindung kristallisiert unter Einschluss von fehlgeordnetem Dichlormethan in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Das Inversionszentrum des zentrosymmetrischen Komplex-Kations liegt in der Mitte des Anilat-Rings. Der intramolekulare Ni-Ni-Abstand beträgt 7.50 Å. Die Dikationen sind durch den sperrigen *triphos*-Liganden, die  $\text{BF}_4$ -Gegenionen sowie die eingelagerten Solvenz-Moleküle gut separiert, so dass der kürzeste intermolekulare Ni-Ni-Abstand bei 10.11 Å liegt.

[[ <i>triphos</i> )Ni-( $\mu$ -DHBQ)-Ni( <i>triphos</i> )](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>13a</b> )					
Ni1-Ni1A	7.497				
Nickel-Umgebung					
Ni1-O1	1.910(3)	Ni1-P1	2.1473(13)	Ni1-P2	2.1591(11)
Ni1-O2	1.910(3)				
O1-Ni1-O2	84.7(11)	O1-Ni1-P2	176.6(8)	O2-Ni1-P2	91.9(8)
O1-Ni1-P1	88.0(8)	O2-Ni1-P1	172.3(8)	P1-Ni1-P2	95.3(5)
Anilat-Ligand					
O1-C42	1.277(4)	C42-C44A	1.391(5)	C42-C43	1.504(5)
O2-C43	1.276(4)	C43-C44	1.385(5)		
C42-O1-Ni1	112.6(2)	O2-C43-C42	115.0(3)	C42-C43-C44	120.8(3)
C43-O2-Ni1	112.3(2)	O1-C42-C44A	123.8(3)	C43-C44-C42A	117.5(4)
O1-C42-C43	114.5(3)	O2-C43-C44	124.1(4)	C44A-C42-C43	121.7(3)
Ni1-O1-C42-C43	-6.6		Ni1-O2-C43-C42	6.3	

Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **13a**  
(der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle)

Der Brückenligand chelatisiert symmetrisch mit jeweils zwei Sauerstoffatomen zwei Ni-Zentren. Die Koordinationssphäre um jedes Metallatom wird durch *triphos* als einem nur  $\eta^2$ -gebundenen Abschluss-Liganden komplettiert. Daraus ergibt sich als Folge des Bisswinkels des Anilats von  $84.7^\circ$  eine leicht verzerrte quadratisch-planare Koordinationsgeometrie (siehe Tab. 8). Die Störung der idealen Geometrie erzeugt einen paramagnetischen Anteil und kann unter anderem eine Erklärung für die mit einer Tieffeldverschiebung

einhergehende Linienverbreiterung der Signale in den NMR-Spektren sein (siehe Kapitel C.2.2.3, Abb. 36).

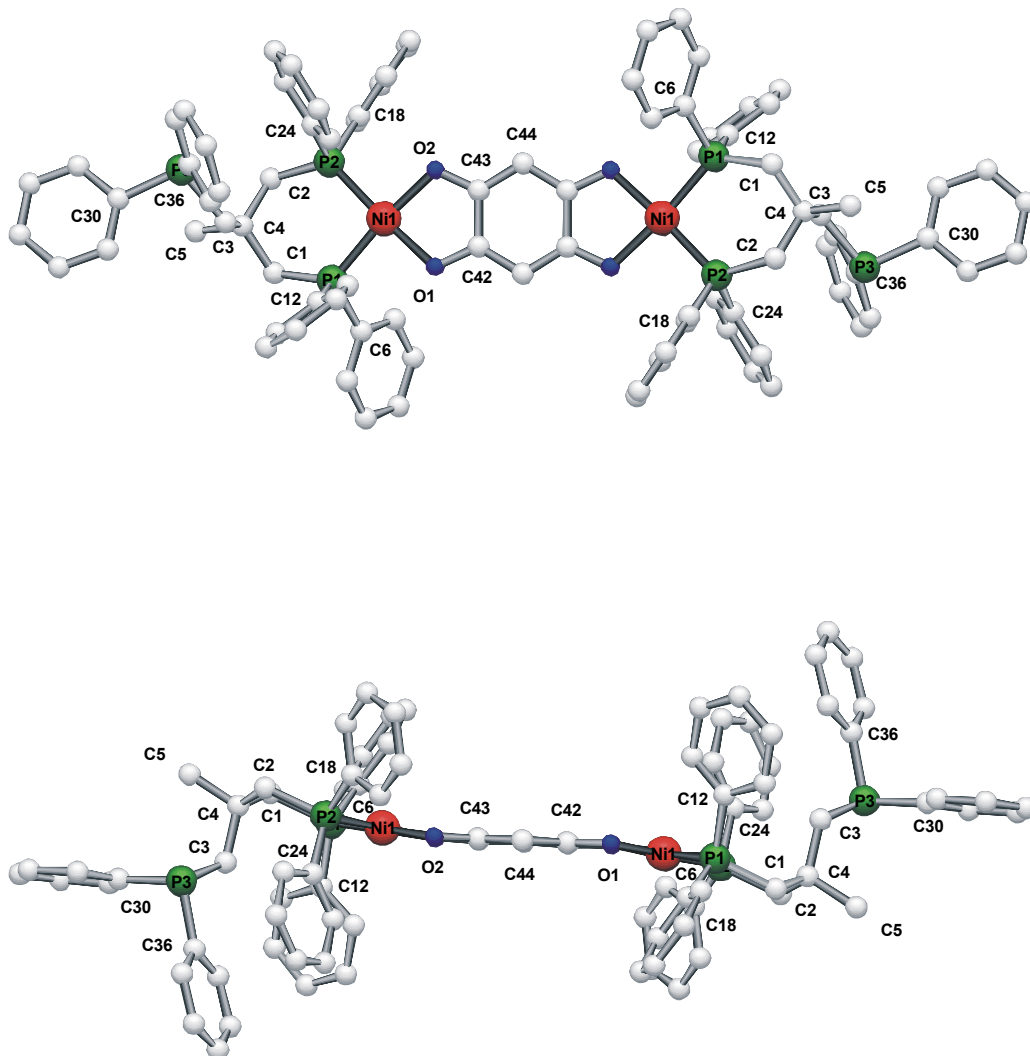


Abb. 23: Kristallstruktur des Dikations **13a**

Der Sechsring des Brückenliganden ist planar und die Nickelzentren sind um 0.18 Å aus dieser Ebene verschoben. Das Ni-DHBQ-Ni-Fragment lässt sich daher als Sesselkonformation mit einem Faltwinkel an der O1-O2-Achse von 172.6° zwischen den Ebenen des Chromophor und des Brückenliganden beschreiben.

Mit 1.91 Å liegt die Ni-O-Bindungslänge im selben Bereich wie in Nickel-Catecholatkomplexen<sup>[100]</sup> (z.B. [(PhenChat)Ni(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] 1.87 Å<sup>[101]</sup> oder [Ni(CTH)(DTBSQ)]<sup>+</sup> 2.06 Å<sup>[102]</sup>) und im monomeren [(Me<sub>2</sub>bipy)<sub>2</sub>Ni(O<sup>1</sup>O<sup>2</sup>-DHBQ)]-Komplex (**IV**)<sup>[19]</sup> mit Ni-O-Abständen von 2.05 Å. Der einzige röntgenographisch analysierte dimere anilat-verbrückte

Ni-Komplex  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\mu\text{-CA})](\text{BF}_4)_2$  (**XXb**)<sup>[103]</sup> (siehe Abb. 19) weist mit Ni-O1 2.13 Å bzw. Ni-O2 2.04 Å ebenso vergleichbare Werte auf.

Die strukturellen Eigenschaften des Anilat-Liganden gleichen denen des freien Anions<sup>[17]</sup> sowie des verbrückend koordinierten im  $[\text{Pt}_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4(\text{DHBQ})]^{2-}$ -Komplex (**XXXIIIb**) (siehe Abb. 43).<sup>[104]</sup> Mit 1.27 Å entsprechen die C-O-Abstände (siehe Tab. 9) einer Bindungsordnung von etwa 1.5 (in DHBQ: C-O 1.327 Å, C=O 1.235 Å).<sup>[105]</sup> Die C42-C44'- und C43-C44-Bindungslängen des Anilat-Rings liegen mit 1.39 Å zwischen C-C- und C=C-Bindung (C-C 1.536 Å, C=C 1.326 Å)<sup>[106]</sup>. Der C42-C43-Abstand von 1.504 Å ist vergleichbar mit einer Einfachbindung, was auf eine vernachlässigbare Konjugation zwischen der oberen und unteren Hälfte des Liganden hindeutet. Daraus lässt sich eine  $\pi$ -Elektronen Delokalisierung entlang der Bindungs-Sequenz O1-C42-C44-C43-O2 ableiten, wie sie in Tab. 9 für das Anilat-Anion dargestellt und auch im Nickel- (**XXb**) sowie im Platin-Komplex (**XXXIIIb**) zu finden sind.<sup>[17,104]</sup> Eine Aromatizität des Rings, wie in den *triphos*Co-Komplexen (**VIII**), ist damit ausgeschlossen (vgl. B.1).<sup>[39,40]</sup> Eine ähnliche Zweiteilung des Liganden findet man im oxalat-verbrückten Komplex  $[\text{Ni}_2(\text{tren})_2(\text{C}_2\text{O}_4)]$  mit einem C-C-Abstand von 1.561 Å zwischen den beiden Hälften.<sup>[107]</sup>

	DHBQ <sup>[105]</sup>		Anilat <sup>[17]</sup>		
	Value	Pair	Value	Pair	
	1.235	O1-C1	1.263		
	1.327	O2-C2	1.264		
	1.506	C1-C2	1.543		
	1.442	C1-C3	1.399		
	1.335	C2-C3	1.392		

Tab. 9: Bindungslängen im freien DHBQ<sup>[105]</sup> und im Anilat-Anion<sup>[17]</sup>

Der Torsionswinkel C1-P1-P2-C2 von  $-0.7^\circ$  zeigt an, dass der *triphos*-Chelatring eine Halbsessel-Konformation einnimmt (siehe Tab. 10). Für die  $\delta$ - und  $\lambda$ -Twist-Konformationen liegt der Betrag des Torsionswinkels im Bereich zwischen  $40^\circ$  und  $50^\circ$  und für eine Sesselkonformation, wie gefunden, etwa um  $0^\circ$ . Die unterschiedlich großen Abstände des C4 und des Ni-Atoms von der C1-P1-P2-C2-Ebene (C4:  $-0.71$  Å, Ni:  $0.42$  Å) verdeutlichen die Abweichung von der idealisierten Sesselkonformation des Cyclohexans auf der Seite des Metallzentrums.

Die Orientierung der Phenylringe der koordinierten  $\text{PPh}_2$ -Gruppen relativ zum Nickelzentrum werden durch die Torsionswinkel Ni-P-C<sub>ipso</sub>-C<sub>ortho</sub> wiedergegeben. Die Ausrichtung der

Ringkanten (*edge*) der axialen Ringe auf das Metall in einem Winkel um  $0^\circ$  entspricht der *edge*-Stellung. Ist dem Metall dagegen die Ringfläche (*face*) der äquatorialen Phenylringe zugewandt, was einem Winkel um  $\pm 90^\circ$  entspricht, handelt es sich um eine *face*-Stellung. Im Fall einer idealen *edge/face-face/edge*-Anordnung wird, wie in Abb. 24 links dargestellt, um das Metallzentrum eine spiegelsymmetrische Koordinationsumgebung erzeugt.

Die sterisch anspruchsvolleren axialen Positionen weichen nur geringfügig von diesem idealen Torsionswinkel ab, ebenso wie  $\varphi_3$  in der äquatorialen Stellung. Dagegen wird für  $\varphi_1$  ein sehr kleiner Winkel von nur  $34^\circ$  gefunden.

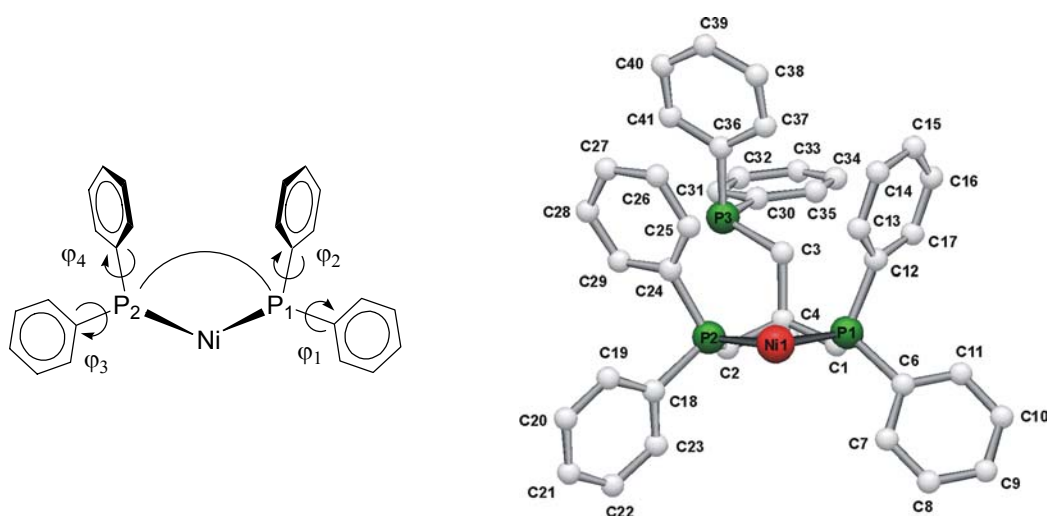


Abb. 24: Stellung der Phenylringe in der Sesselkonformation

Links: schematische Darstellung

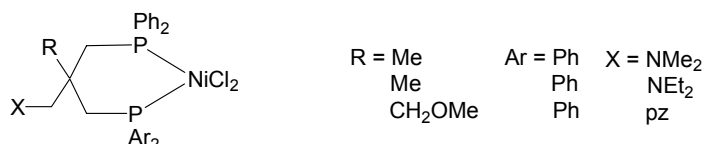
Rechts: Röntgenstruktur von **13a** (zur Verdeutlichung ist nur das *triphos* Ni-Fragment abgebildet)

Der unkoordinierte Phosphan-Seitenarm befindet sich bemerkenswerterweise in der sterisch anspruchsvolleren axialen Position und ist auf P2 gedreht, was durch die Torsionen C1-C4-C3-P3  $-174^\circ$  und C2-C4-C3-P3  $61.9^\circ$  verdeutlicht wird. Die Methyl-Gruppe hingegen nimmt die äquatoriale Position ein. In der Strukturanalyse konnte keine aufgrund einer Ringinversion mögliche äquatoriale Stellung des Phosphans gefunden werden. Die Bevorzugung der energetisch ungünstigeren Konformation resultiert aus  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkung<sup>[108]</sup> zwischen den Phenylringen  $\varphi_6$  und  $\varphi_4$ . Die  $\varphi_6$ -Gruppe ist zum Metallzentrum hin orientiert, sodass die beiden Ringmittelpunkte in einem Abstand von  $3.55 \text{ \AA}$  liegen und die Ringflächen einen Winkel von  $10.0^\circ$  einschließen.

[( <i>triphos</i> )Ni-( $\mu$ -DHBQ)-Ni( <i>triphos</i> )](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (13a)					
<i>triphos</i> -Ligand					
Konformation des Chelatringes					
Ni1-P1-C1-C4	45.9	P1-C1-C4-C2	-65.1	P2-Ni1-P1-C1	-19.7
Ni1-P2-C2-C4	-43.6	P2-C2-C4-C1	63.4	P1-Ni1-P2-C2	19.0
C1-P1-P2-C2	-0.7				
C1-C4-C3-P3	-174.4	C2-C4-C3-P3	61.9		
Stellung der Phenylringe					
Ni1-P1-C6-C7	34.4	edge	Ni1-P2-C18-C19	86.2	face
Ni1-P1-C12-C13	13.0	edge	Ni1-P2-C24-C25	7.6	edge
				C3-P3-C30-C31	-155.9
				C3-P3-C36-C37	-17.4

Tab. 10: Torsionswinkel [°] der Verbindung **13a**

In Nickel(II)dihalogenid-Komplexen mit tripodalen PPN-Liganden (siehe Abb. 25) erfolgt die Koordination ebenfalls nur über zwei Phosphan-Donoren während der Amin-Donor ungebunden bleibt.<sup>[109,110]</sup> Liegt der Chelat-Sechsring in der Sesselkonformation vor, so nimmt der Amin-Seitenarm jedoch ausschließlich die äquatoriale Stellung ein, was auf den sterischen Anspruch dieser Gruppe zurückgeführt wurde. Dementsprechend ist der freie Phosphan-Seitenarm auch in den Komplexen [(*triphos*)Ni-( $\mu$ -SPh)<sub>2</sub>-Ni(*triphos*)]<sup>2+</sup> (**XXV**)<sup>[95]</sup> und [(*triphos*)PtCl<sub>2</sub>]<sup>[111]</sup> angeordnet (vgl. C.2.2.1).<sup>[95]</sup>

Abb. 25: Nickel(II)dihalogenid-Komplex mit PPN-Liganden<sup>[109,110]</sup>

Die Komplex-Kationen ordnen sich entlang der b-Achse so an, dass die Chinon-Ringe in einem Abstand von 14.93 Å parallel übereinander liegen. Die Bänder werden durch die BF<sub>4</sub>-Gegenionen sowie Wechselwirkungen zwischen räumlich benachbarten Phenyl-Gruppen und eingeschlossenen Solvenzmolekülen zusammengehalten.



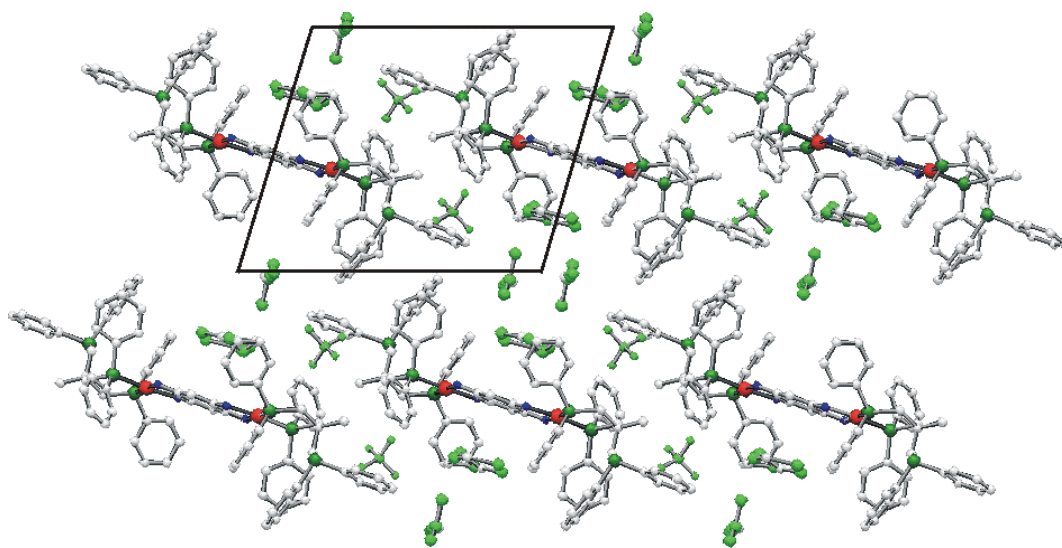
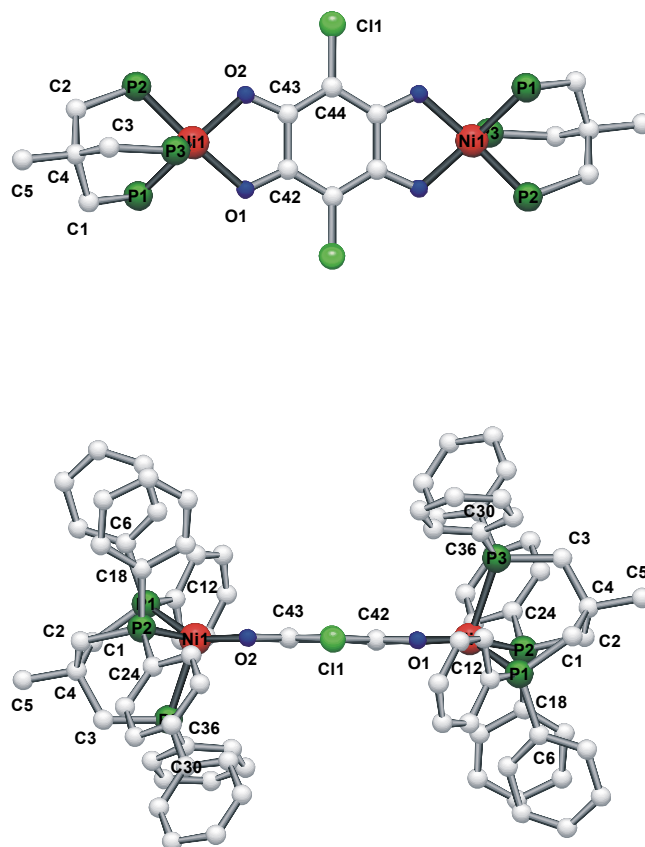


Abb. 26: Blick entlang der a-Achse der Elementarzelle von **13a**

Das Chloranil-Derivat **13b** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Der intramolekulare Ni-Ni-Abstand liegt bei 7.63 Å und der kürzeste intermolekulare Ni-Ni-Abstand beträgt 10.60 Å.

Das Metallzentrum des Kations  $[(triphos)Ni-(\mu CA)-Ni(triphos)]^{2+}$  (**13b**) (Abb. 27) ist, im Gegensatz zu **13a**, durch den über alle drei Phosphor-Donoren bindenden *triphos* und den bisbidentaten Brückenliganden fünffachkoordiniert. Die Geometrie um das Nickelatom kann als idealisiert quadratisch-pyramidal mit dem Phosphoratom P3 in der apikalen Position angesehen werden. Der Diskriminierungsparameter  $\tau$ ,<sup>[112]</sup> der von  $\tau = 0$  für eine ideale quadratische Pyramide bis zu  $\tau = 1$  für eine ideale trigonale Bipyramide reicht, beträgt  $\tau = 0.285$ . Der vergleichsweise große Ni-P3-Abstand (2.376 Å) zum apikalen Phosphor, dem Ni-P-Abstände von 2.194 bzw. 2.162 Å zu den äquatorialen Phosphorzentren gegenüberstehen, entspricht dieser Idealisierung. Die gleichen strukturellen Verhältnisse liegen im diamagnetischen  $[(triphos)Ni(CN)(CO_2Et)]$ -Komplex (**XXIII**) (Abb. 21) vor (basal 2.187 bzw. 2.245 Å, apikal 2.405 Å).<sup>[92]</sup>

Abb. 27: Struktur des Dikations von **(13b)** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Phenylringe oben nicht angezeigt)

<b>[(triphos)Ni-(μ-CA)-Ni(triphos)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (13b)</b>					
Ni1-Ni1A	7.630				
Nickel-Umgebung					
Ni1-O1	1.926(7)	Ni1-P1	2.194(3)	Ni1-P3	2.376(3)
Ni1-O2	1.955(6)	Ni1-P2	2.162(3)		
O1-Ni1-O2	83.0(3)	O2-Ni1-P1	152.4(2)	P1-Ni1-P2	98.1(1)
O1-Ni1-P1	92.0(2)	O2-Ni1-P2	92.3(2)	P1-Ni1-P3	87.9(11)
O1-Ni1-P2	169.5(2)	O2-Ni1-P3	109.4(2)	P2-Ni1-P3	90.4(11)
O1-Ni-P3	100.0(2)				
Anilat-Ligand					
O1-C42	1.277(11)	C42-C44A	1.428(14)	C42-C43	1.501(14)
O2-C43	1.257(10)	C43-C44	1.413(14)	C44-Cl	1.697(11)
C42-O1-Ni1	113.0(6)	O2-C43-C42	114.1(8)	C42-C43-C44	114.1(8)
C43-O2-Ni1	114.0(6)	O1-C42-C44A	123.1(10)	C43-C44-C42A	121.0(9)
O1-C42-C43	115.9(8)	O2-C43-C44	124.3(9)	C44A-C42-C43	117.4(9)
Ni1-O1-C42-C43	-3.1			Ni1-O2-C43-C42	0.1

Tab. 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **13b**

(der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle)

Das Metallatom liegt  $0.34 \text{ \AA}$  über der von den Phosphor- und Sauerstoff-Donoren aufgespannten Pyramidengrundfläche, wie es mit  $0.40 \text{ \AA}$  auch für den paramagnetischen quadratisch-planaren  $[(\text{triphos})\text{Ni}(\text{SeO}_4)]$ -Komplex (**XXIV**) gefunden wurde.<sup>[93]</sup> P1 und O2 sind deutlich aus der idealen Ebene nach unten, P2 und O1 entsprechend nach oben verschoben ( $0.14$  bzw.  $0.16 \text{ \AA}$ ).

Quadratisch-planare Nickel(II)-Koordinationsverbindungen sind ausnahmslos low-spin Komplexe, dagegen können fünffach-koordinierte quadratisch-pyramidale Komplexe auch im high-spin Zustand vorliegen. Bei quadratisch-pyramidalen Geometrien können die apikalen Bindungen bei gleichzeitiger Verkürzung der basalen Bindungen verlängert sein. Bei großen Differenzen kann der Donor in der verlängerten Metall-Ligand-Bindung als nur partiell koordiniert angesehen werden, mit einer effektiven Koordinationszahl zwischen vier und fünf.<sup>[94]</sup>

Fünffach-koordinierte Komplexe mit dem Donor-Set  $\text{P}_3\text{O}_2$  favorisieren den low-spin Zustand<sup>[94]</sup>, jedoch weisen diese low-spin  $d^8$ -Nickel-Komplexe mit Liganden, die keine starken  $\pi$ -Akzeptoren sind, im Allgemeinen eine Verlängerung der apikalen Bindung auf.<sup>[113,92-94]</sup>

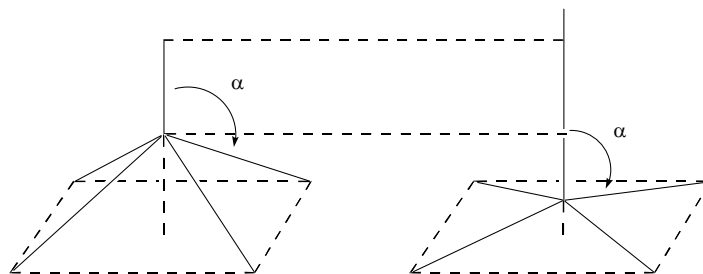
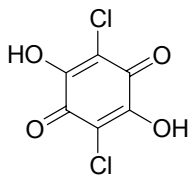
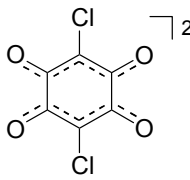


Abb. 28: Die beobachtete axiale Bindungsverlängerung in einigen quadratisch-planaren Komplexen korrespondiert mit der Abnahme des apikalen Winkels  $\alpha$  von  $100^\circ$  für fünf „Standardbindungen“ auf  $90^\circ$ .<sup>[94]</sup>

Die elektronischen Eigenschaften spiegeln sich im Ausmaß der Verlängerung bzw. Verkürzung der apikalen Bindung wider. Die Grenz-Orbitale und ihre Besetzung bestimmen die geometrischen Eigenschaften eines Komplexes. Dies zeigt sich deutlich im Fall der beiden *triphos*-Nickel-Komplexen **XXIII** und **XXIV**. So ist die Energie-Differenz zwischen LUMO ( $x^2-y^2$ ) und HOMO ( $z^2$ ) im high-spin Komplex  $[(\text{triphos})\text{Ni}(\text{SeO}_4)]$  (**XXIV**), mit Sauerstoff in der basalen Position, offensichtlich geringer als im low-spin Komplex  $[(\text{triphos})\text{Ni}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{Et})]$  (**XXVIII**), welcher Cyanid und Ethoxycarbonyl als basale Liganden enthält.<sup>[92]</sup>

Der Einfluss der Substituenten in 3,6-Position des Brückenliganden (vgl. C.2.1) spiegelt sich in den unterschiedlichen Koordinationsgeometrien der Komplexe **13a,b** wider. Die elektronenziehenden Chlor-Substituenten beeinflussen die Lage der Energieniveaus der Kristallfeldaufspaltung, so dass bei **13b** die quadratisch-pyramidale high-spin Struktur und die  $\eta^3$ -Koordinations des tripodalen Liganden bevorzugt wird.

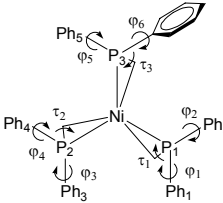
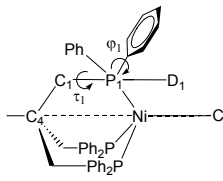
	$H_2CA^{[114]}$		Chloranilat <sup>[18]</sup>		
	1.229	O1-C1	1.243		
	1.317	O2-C2	1.253		
	1.512	C1-C2	1.535		
	1.446	C1-C3	1.407		
	1.345	C2-C3	1.401		
	1.720	C3-Cl	1.720		

Tab. 12: Bindungslängen in der freien Chloranilsäure<sup>[114]</sup> und im Anilat-Anion<sup>[18]</sup>

Der Anilat-Ligand ist völlig planar und die Metallzentren liegen 0.07 Å über- bzw. unterhalb dieser Ebene, so dass die anellierte Chelat-Fünfringe abgewinkelt sind. Die Ebene des Brückenliganden und die Koordinationsebene schließen einen Winkel von 177.8° ein. Der Sessel des Ni-CA-Ni-Fragmentes ist damit flacher als beim DHBQ-Derivat **13a** (172.6°). Die Torsionswinkel Ni1-O1-C42-C43 und Ni1-O2-C43-C42 betragen -3.1° und 0.1°, d.h. die beiden Ebenen sind leicht verkippt.

**[(triphos)Ni-( $\mu$ -CA)-Ni(triphos)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (**13b**)**

*triphos*-Ligand

		Rückgrat-Torsion	Phenyl-Torsion				
	$\tau_1$	C4-C1-P1-Ni1	-33.8	$\varphi_1$	D1-P1-C6-C7	14.8	
	$\tau_2$	C4-C2-P2-Ni1	-17.8	$\varphi_2$	D1-P1-C12-C13	61.4	
	$\tau_3$	C4-C3-P1-Ni1	-15.6	$\varphi_3$	D2-P2-C18-C19	-6.2	
				$\varphi_4$	D2-P2-C24-C25	-25.1	
				$\varphi_5$	D3-P3-C30-C31	-18.2	
				$\varphi_6$	D3-P3-C36-C37	-6.6	

Tab. 13: Torsionswinkel [°] der Verbindung **13b**

der Hilfspunkt Q<sub>i</sub> liegt auf einer zur idealisierten C<sub>3</sub>-Achse des Chelatkäfigs kollinearen Achse durch das jeweilige Phosphoratom<sup>[115]</sup>

Der Brückenligand weist die gleichen strukturellen Eigenschaften wie im Anilat-Komplex **13a** auf. Die Bindungslängen stimmen mit den im freien Chloranilat<sup>[18]</sup> (siehe Tab. 12) und in

anderen dinuklearen chloranilat-verbrückten Komplexen<sup>[116]</sup> gefundenen überein. Entsprechend zu **13a** ist die Delokalisierung entlang der Sequenz O1-C42-C44-C43-O2 auf die untere und obere Hälfte beschränkt, ohne Konjugation zwischen den beiden Hälften.

Die Verdrillung des durch den *triphos*-Liganden und das Metallzentrum aufgespannten Bicyclo[2,2,2]octan-Käfigs und die Stellung der Phenyl-Ring wird durch die Torsionswinkel  $\tau_i$  und  $\varphi_i$  reflektiert. Die Werte liegen für den  $\eta^3$ -koordinierten *triphos*-Liganden im typischen Bereich.

Komplex **13b** bildet im Kristall zig-zag-Ketten mit parallelen Ni-CA-Ni-Fragmenten zusammengehalten durch die Wechselwirkung der Phenylringe  $\varphi_4$  und  $\varphi_5$  jeweils zweier benachbarter Komplex-Kationen (Abb. 29). Die Ketten sind antiparallel zueinander orientiert und werden durch die sich in den entstanden Hohlräumen befindenden  $\text{BF}_4$ -Gegenionen und eingeschlossenen Solvenzmoleküle zusammengehalten.

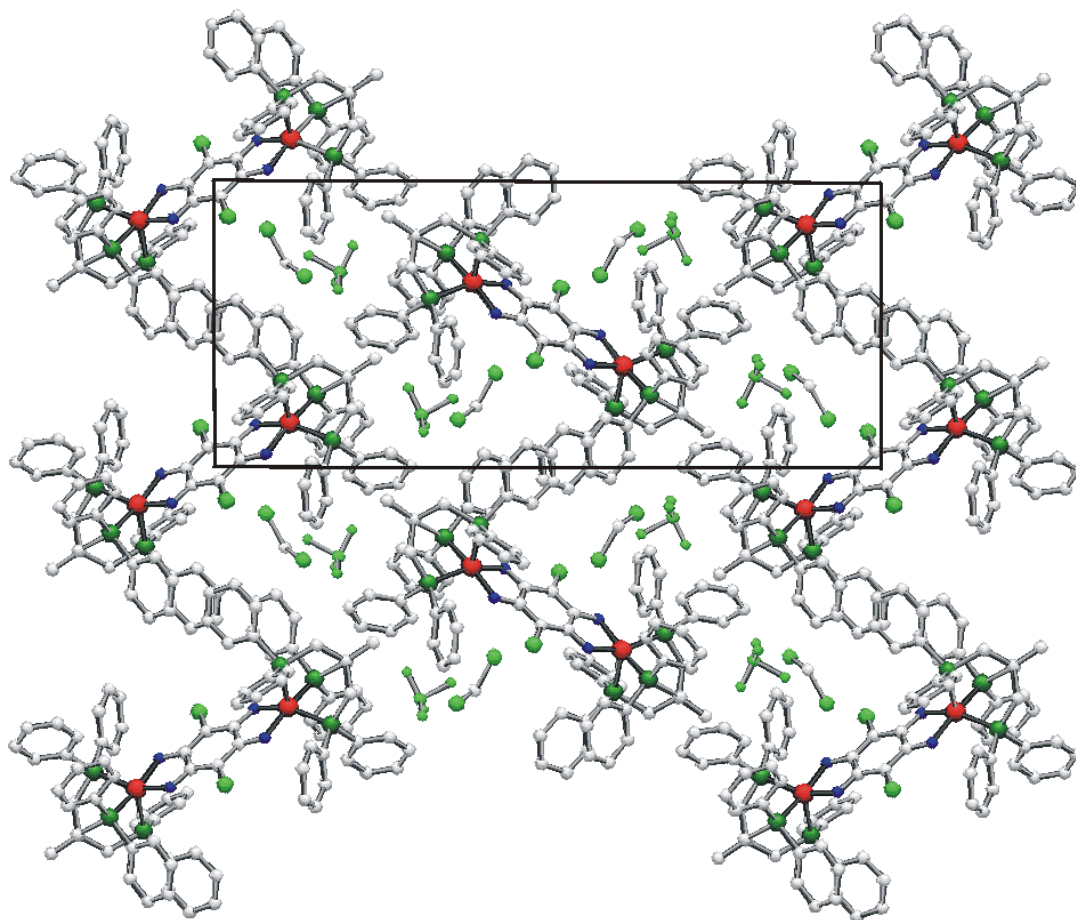
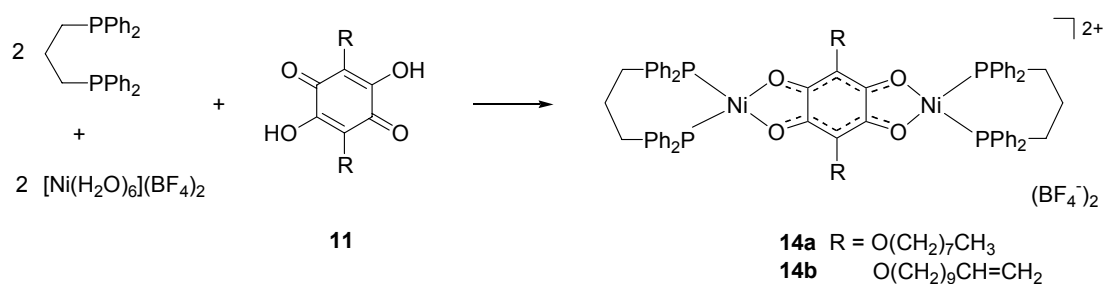


Abb. 29: Blick entlang der a-Achse der Elementarzelle von **13b**

### C.2.2.2.2 Dinukleare *dppp*-Nickel-Komplexe **14**

Da der octyloxy-substituierte *triphos*-Komplex **13c** nur in Form von dünnen roten Plättchen kristallisiert, die zur Röntgenstrukturanalyse nicht geeignet sind, soll nun *dppp* als Abschluss-Ligand eingesetzt werden. Der Wechsel der Phosphane und damit der Wegfall des dritten unkoordinierten Seitenarms sollte nicht nur zur Vereinfachung der Vorgänge in Lösung führen und damit zu deren Aufklärung beitragen, sondern auch eine Verminderung der Flexibilität im Ligandrückgrad bewirken und somit die Kristallisation erleichtern.

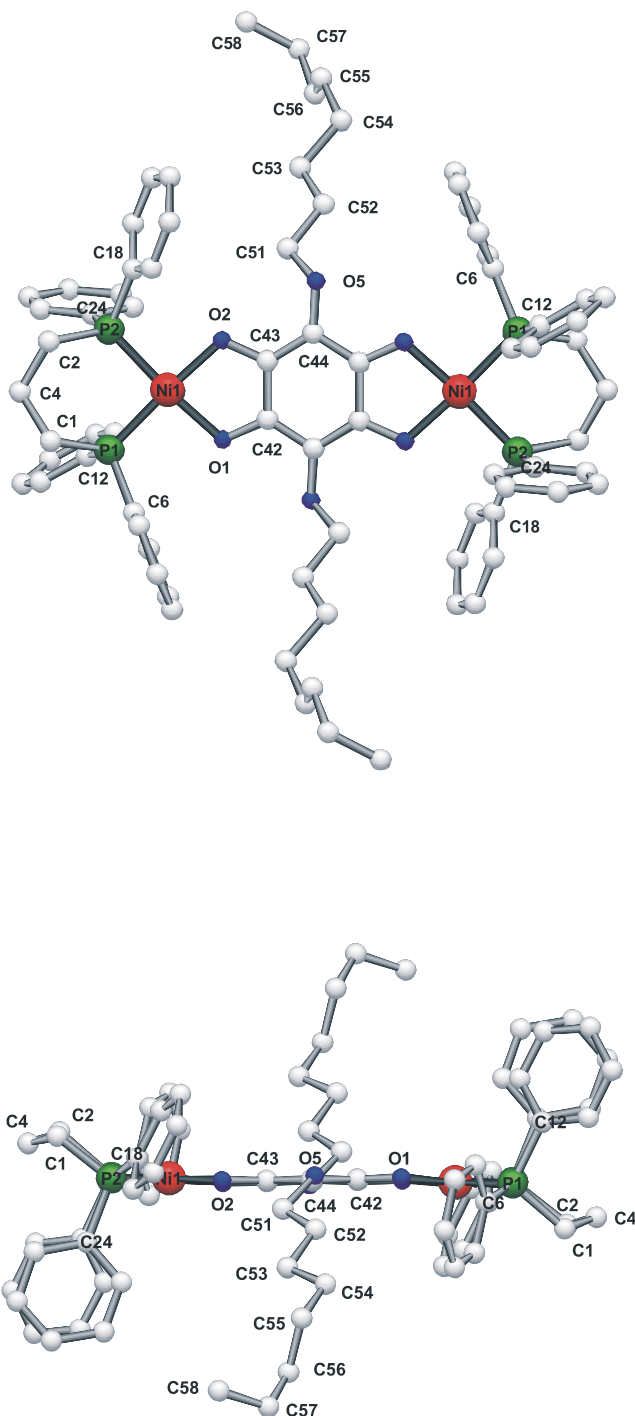
Die Darstellung der roten Komplexe **14** erfolgte entsprechend zu der Synthese der *triphos*-Nickel-Verbindungen **13** unter Verwendung von *dppp* und der disubstituierten DHBQ **11a** bzw. **11b** als Brückenliganden. Die molekulare Identität wird mit spektroskopischen Methoden, Elementaranalyse und Massenspektrometrie bestätigt.



Schema 36: Synthese der *dppp*-Komplexe (**14**)

Von Komplex **14a** konnten mittels Gasphasendiffusion von Diethylether in eine konzentrierte Dichlormethan-Lösung rote, für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden.

Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1. Die Kette des Substituenten ist, sobald sie aus dem Einflussbereich der *triphos*-Phenylringe herausragt, von C54 bis C57 fehlgeordnet. Der intramolekulare Ni-Ni-Abstand beträgt 7.52 Å. Die zentrosymmetrischen Dikationen werden von den *dppp*-Liganden sowie den BF<sub>4</sub>-Gegenionen nur wenig separiert, so dass der kürzeste intermolekulare Ni-Ni-Abstand bei 7.72 Å liegt.

Abb. 30: Struktur des Dikations von **14a**

Das Nickelzentrum ist leicht verzerrt quadratisch-planar von den beiden Phosphoratomen des *dppp*-Liganden und von zwei Sauerstoffen des Brückenliganden umgeben. Die in Tab. 14 aufgeführten Bindungslängen und Winkel entsprechen denen des Nickel-Komplexes **13a** mit  $\eta^2$ -koordiniertem *triphos*.

[( <i>dppp</i> )Ni-( $\mu$ -3,6-Dioctyl-DHBQ)-Ni( <i>dppp</i> )](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (14a)					
Ni1-Ni1	7.522				
Nickel-Umgebung					
Ni1-O1	1.913(11)	Ni1-P1	2.166(4)	Ni1-P2	2.165(4)
Ni1-O2	1.906(11)				
O1-Ni1-O2	84.7(5)	O1-Ni1-P2	174.5(4)	O2-Ni1-P2	91.5(3)
O1-Ni1-P1	91.9(3)	O2-Ni1-P1	176.5(4)	P1-Ni1-P2	91.9(16)
Anilal-Ligand					
O1-C42	1.275(17)	C42-C44A	1.404(2)	O3-C44	1.366(17)
O2-C43	1.282(18)	C43-C44	1.390(2)	O3-C51	1.446(2)
		C42-C43	1.513(2)		
C42-O1-Ni1	112.9(9)	O2-C43-C42	114.2(12)	C42-C43-C44	121.4(13)
C43-O2-Ni1	113.2(10)	O1-C42-C44A	123.5(13)	C43-C44-C42A	116.7(13)
O1-C42-C43	114.7(12)	O2-C43-C44	124.3(13)	C44A-C42-C43	121.8(12)
Ni1-O1-C42-C43	3.1		Ni1-O2-C43-C42	-0.1	

Tab. 14: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **14a**  
(der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle)

Der Sechsring des Brückenliganden ist planar. Die Nickelzentren liegen 0.10 Å außerhalb dieser Ebene. Das Ni-DHBQ-Ni-Fragment nimmt daher wiederum eine Sesselkonformation ein. Die Ebenen des Chromophors und des Brückenliganden bilden an der O1-O2-Kante einen Winkel von 177.4°. Die Torsionswinkel Ni1-O1-C42-C43 und Ni1-O2-C43-C42 betragen -4.5° und 2.9°.

Der *dppp*-Chelatring liegt, wie die Torsionswinkel in Tab. 15 verdeutlichen, ebenfalls in der Halbsessel-Konformation vor.

[( <i>dppp</i> )Ni-( $\mu$ -3,6-Dioctyl-DHBQ)-Ni( <i>dppp</i> )](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (14a)					
<i>dppp</i> -Ligand					
Konformation des Chelatringes					
Ni1-P1-C1-C4	62.4	P1-C1-C4-C2	-67.1	P2-Ni1-P1-C1	-45.2
Ni1-P2-C2-C4	-55.9	P2-C2-C4-C1	64.1	P1-Ni1-P2-C2	42.3
C1-P1-P2-C2	-2.9				
Stellung der Phenylringe					
Ni1-P1-C6-C7	-102.4	face	Ni1-P2-C18-C19	123.7	face
Ni1-P1-C12-	14.8	edge	Ni1-P2-C24-C25	-47.3	edge

Tab. 15: Torsionswinkel [°] der Verbindung **14a**



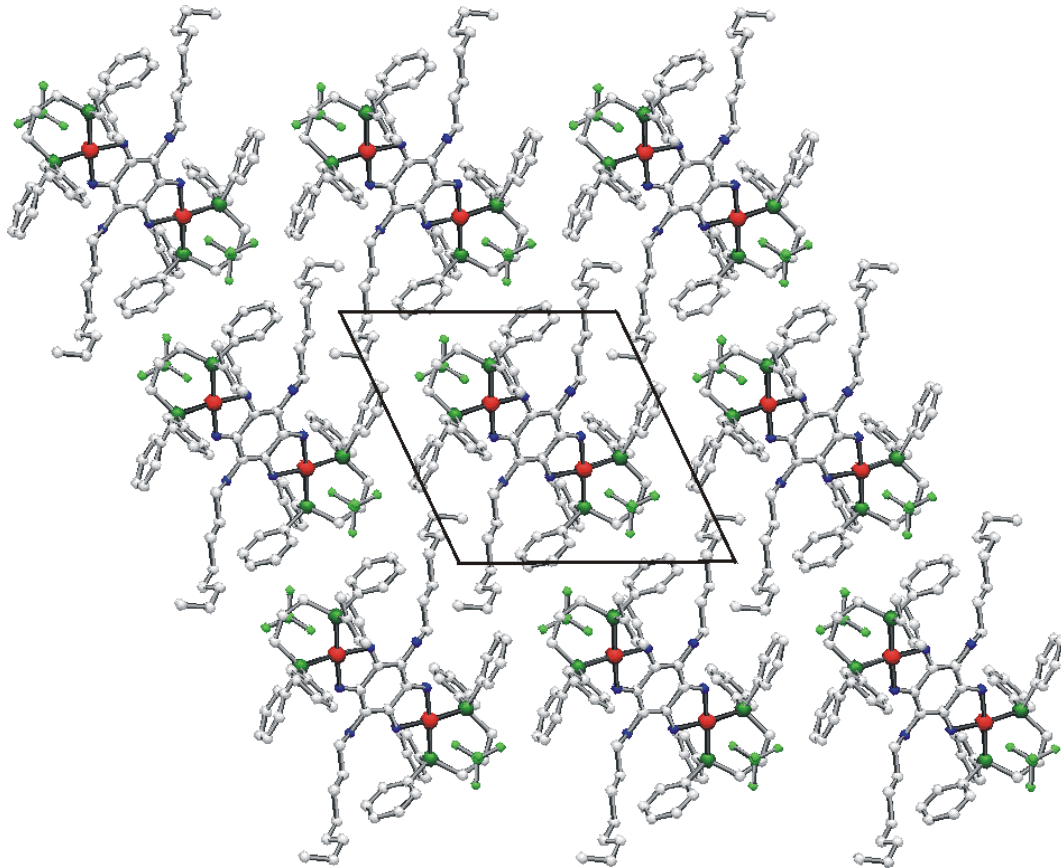


Abb. 31: Blick entlang der a-Achse der Elementarzelle von **14a**

Die Stellung der Phenylringe an P1 zeigen kaum Abweichung von den idealen Torsionswinkeln (vgl. Abb. 24), wohingegen den anderen weder eindeutig eine *edge*- oder *face*-Stellung zugesprochen werden kann. Diese Abweichung ist bedingt durch die bänderförmige Anordnung der Dikationen, zusammengehalten über Wechselwirkung der Phenylringe. Diese Bänder verlaufen parallel mit übereinander liegenden Benzochinon-Ringen im Abstand von 14.42 Å. Aus diesen Bändern ragen die Octyloxy-Seitenketten heraus und verbinden diese durch hydrophobe Wechselwirkungen miteinander.

### C.2.2.3 Diskussion der spektroskopischen Daten der Komplexe 13 und 14

Das Farbverhalten der dinuklearen *triphos*-Nickel-Komplexe **13a-c** lässt auf dynamische Übergänge zwischen Spezies mit unterschiedlichen Koordinationsmodi des *triphos*-Liganden und daraus resultierenden verschiedenartiger Koordinationsgeometrien schließen (vgl. Kapitel C.2.2.1). Dies sollte sich in den Absorptionsspektren der Verbindungen widerspiegeln, da jede Koordinationsgeometrie entsprechend der unterschiedlichen Aufspaltung der Energieniveaus durch das Auftreten charakteristischer Absorptionsbanden gekennzeichnet ist.

	Farbe der Lösung	Absorptionsbanden $\lambda$ [nm]			
<b>13a</b>	rot-grün	326 (30470)	410 (13520)		861 (5100)
<b>13b</b>	grün	323 (32890)	434 (13980)	536 (5700)	903 (11320)
<b>13c</b>	rot	319 (46450)	462 (28040)		799 (3740)

Tab. 16: UV/Vis-Absorptionsspektren der Komplexe **13a-c** in Dichlormethan bei 300 K (Extinktionskoeffizienten sind in Klammern angegeben [ $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ])

Wie in Abb. 32 dargestellt, zeigen die Verbindungen **13a-c** zwei Absorptionen im sichtbaren und UV-Bereich, sowie eine sehr breite Bande im nahen Infrarot. Die bei allen drei Komplexen bei ca. 320 nm auftretende Absorption ist konsistent mit einem internen Übergang des DHBQ-Liganden (LLCT).<sup>[37]</sup> Die farbgebende Absorption im Bereich von 400-500 nm weist für den dioctyloxy-substituierten Komplex **13c** die größte Intensität auf, wohingegen diese Bande bei anderen beiden Komplexen deutlich schwächer ausgeprägt ist. Bei **13b** tritt zusätzlich eine Schulter bei 536 nm auf. Dies reflektiert die unterschiedliche Farbigekeit der Verbindungen in Lösung (siehe Tab. 16): rot für **13c**, rot-grün für **13a** und grün für **13b**.

Die Bande im nahen Infrarot weist dagegen für den Komplex **13b** die größte Intensität auf. Im Vergleich mit dem Anilat-Komplex **13a** erfährt diese Absorption beim Wechsel zum Chloranilat (elektronenziehender Substituent) eine Rotverschiebung und die Einführung des elektronenschiebenden Octyloxy-Substituenten bewirkt eine Blauverschiebung.

Die UV-Spektren von **13a** und **13b** zeigen Übereinstimmungen mit dem Spektrum von  $[(\text{triphos})\text{Ni}(\text{SeO}_4)]$  (**XXIV**)<sup>[93]</sup> in Dichlorethan, welches nur sehr schwache Absorptionen bei Wellenlängen größer 550 nm aufweist, dafür eine dominante starke Bande bei 460 nm besitzt.

Diese starke Bande wird einer in Lösung hauptsächlich vorliegenden diamagnetischen vierfach-kooordinierten Spezies zugeschrieben, die im Gleichgewicht steht mit einer paramagnetischen fünffach koordinierten.

Wenn die quadratisch-planaren Formen der dinuklearen *triphos*-Nickel-Komplexe im Bereich von 430 nm absorbieren, können die breiten Banden im Bereich von 850 nm der paramagnetischen Form zugeordnet werden, so dass die Intensität dieser Banden proportional zum Anteil der paramagnetischen Spezies ist.

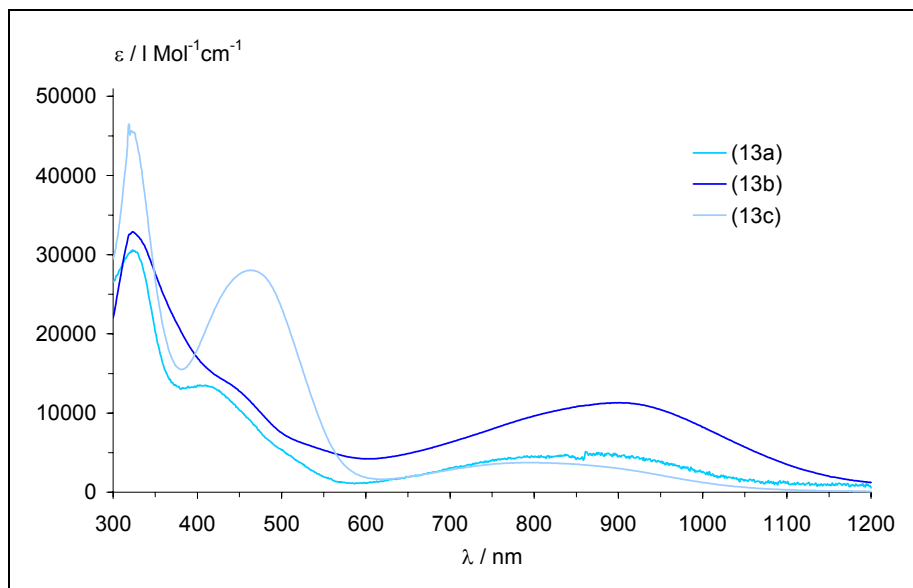


Abb. 32: UV/Vis-Spektrum der *triphos*-Nickel-Komplexe (**13a-c**) in Dichlormethan bei 300 K

Die paramagnetische Form der Anilat-Verbindung **13a** kann, wie in Kapitel C.2.2.1 ausgeführt, sowohl tetraedrisch als auch quadratisch-pyramidal aufgebaut sein. Die Spektren dieser Geometrien sind durch Absorptionen unterschiedlicher Energien und Intensitäten gekennzeichnet (vgl. Tab. 17).

Die intensive farbgebende Absorption der quadratisch-pyramidalen high-spin Geometrie, die von dem Übergang  ${}^3B_1 \rightarrow {}^3E(P)$  (350-500 nm) stammt, wird von drei weiteren Banden begleitet: einer schwachen Bande zwischen 400-600 nm ( ${}^3B_1 \rightarrow {}^3A_2(P)$ ), einer stärkeren bei 550-850 nm ( ${}^3B_1 \rightarrow {}^3E$ ) sowie einer relativ schwachen bei 1100-2500 nm.<sup>[89]</sup>

Tetraedrische Nickel(II)-Komplexe zeichnen sich durch eine intensive farbgebende Absorptionsbande bei 500-660 nm aus, die von einem  ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ -Übergang erzeugt wird. Typischerweise befindet sich eine zweite etwas weniger intensive Hauptbande im nahen

Infrarot zwischen 900 und 1500 nm ( ${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$ ) und einer dritten, relativ schwachen Bande um 2000 nm ( ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$ ).

Die Spektren von  $[(dppp)NiX_2]$  (XXVII) ( $X = Cl, Br, I$ )<sup>[99]</sup> zeigen sowohl die charakteristischen Merkmale quadratisch-planarer als auch tetraedrischer Geometrie, da in Lösung ein Gleichgewicht zwischen den Koordinationsisomeren vorliegt. Die Absorption bei etwa 500 nm ist auf einen  ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$  Übergang charakteristisch für eine  $C_{2v}$ -symmetrische quadratisch-planare Geometrie zurückzuführen. Die Bande um 850 nm ist dem tetraedrischen Isomer zu zuschreiben.

high-spin					
quadratisch-pyramidal		trigonal-bipyramidal		tetraedrisch	
350-550	${}^3B_1 \rightarrow {}^3E(P)$ (100-800)	350-500	${}^3E'(F) \rightarrow {}^3E'(P)$ intensivste Bande		
400-600	${}^3B_1 \rightarrow {}^3A_2(P)$ schwach	450-600	${}^3E' \rightarrow {}^3A_2'$ (20-30)	500-650	${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ (200-500)
550-850	${}^3B_1 \rightarrow {}^3E$ (20-100)	700-1250	${}^3E' \rightarrow {}^3A_1'' + {}^3A_2''$ (10-20)	900-1500	${}^3T_1 \rightarrow {}^3A_2$ (100-200)
1100-2500	${}^3B_1 \rightarrow {}^3E$ (10-20)	1250-2000	${}^3E' \rightarrow {}^3E''$ (10-30)	1450-2500	${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_2$ (10-50)
low-spin			(diamagnetisch)		
quadratisch-pyramidal		trigonal-bipyramidal			
340-370	${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$				
400-480	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E$ stärkste Bande	400-550	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E''$ intensivste Bande		
550-650	${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_1$	550-800	${}^1A_1 \rightarrow {}^1E'$ (1000-4000)		

Tab. 17: Charakteristische UV-Absorptionsbanden fünffach- und vierfach-koordinierter Nickel-Komplexe<sup>[89]</sup>

Da die *triphos*-Komplexe ebenfalls im Bereich von 850 nm absorbieren, kann in Lösung ein Gleichgewicht mit einer tetraedrischen paramagnetischen Spezies nicht ohne weiteres ausgeschlossen werden.

Um die Natur der paramagnetischen Form zu bestimmen, werden die dinukleare *dppp*-Nickel-Derivate **14a,b** als Vergleichskomplexe herangezogen. In diesen vierfach koordinierten Verbindungen besteht keine Möglichkeit einer intramolekularen Assoziations-/Dissoziations-Dynamik, wohingegen ein Gleichgewicht zwischen einer quadratisch-planaren und einer tetraedrischen Geometrie auftreten kann.

Das UV/Vis-Spektrum der dinuklearen *dppp*-Komplexe **14** beinhaltet, wie aus Abb. 33 ersichtlich ist, lediglich zwei Banden bei 323 und 465 nm. Im Bereich von Wellenlängen größer 600 nm treten keine weiteren Absorptionen auf. Die intensivere erste Bande kann wie bei den *triphos*-Komplexen **13** Übergängen innerhalb des Brückenliganden zugeordnet werden. Die zweite schwächere Bande ist charakteristisch für eine quadratisch-planare Koordinationsgeometrie. Das fehlen von weiteren Absorptionen zeigt, dass in Lösung im Gegensatz zu  $[(dppp)NiX_2]$  kein tetraedrisches Isomer gebildet wird.

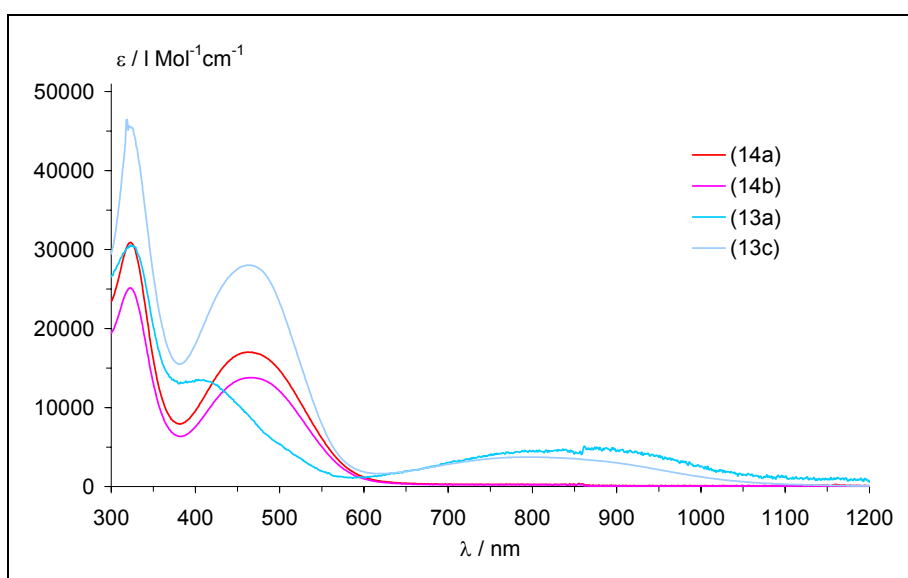


Abb. 33: UV/Vis-Spektrum der *dppp*-Nickel-Komplexe **14a-b** in Dichlormethan bei 300 K

Aus den Elektronenspektren der *dppp*Ni-Vergleichskomplexe **14** können Schlussfolgerungen für das dynamische Verhalten der *triphos*-Komplexe **13** in Lösung gezogen werden. Somit ist für die Verbindungen **13** das Auftreten einer tetraedrischen Spezies auszuschließen. Die Bande im Bereich von 700-1000 nm ist auf das Vorhandensein eines paramagnetischen fünffach koordinierten Isomeren zurückzuführen, wobei angenommen werden kann, dass in dieser Spezies, entsprechend der Festkörperstruktur von **13b**, das Nickelzentrum quadratisch-pyramidal koordiniert ist, auch wenn eine Differenzierung zwischen trigonal-bipyramidal und quadratisch-pyramidal anhand der UV/Vis-Spektren nicht eindeutig möglich ist.

In den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der *dppp*-Ni-Komplexe **14a,b** tritt bei Raumtemperatur nur jeweils ein scharfes Singulett auf, wie es für quadratisch-planaren Komplexe mit chemisch und magnetisch äquivalenten Phosphoratomen und einem Chelat-Sechsring in der Sesselkonformation zu erwarten ist.

	$^{31}\text{P}$ - NMR	$^1\text{H}$ -NMR			
		O-C <sup>5</sup> H <sub>2</sub>	P-C <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	P-CH <sub>2</sub> -C <sup>1</sup> H <sub>2</sub>	Sonstige
<b>14a</b>	11.1	2.69 (t) $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ [4H]	2.53 (bs) [8H]	2.14 (m) [4H]	7.74 (m) [16] Ph 7.62-7.42 (m) [24H] Ph 0.80-1.24 (m) [30H] H6-12
<b>14b</b>	11.0	2.71 (t) $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ [4H]	2.53 (m) [8H]	2.11 (m) [4H] H13/H1	7.75 (m) [24H] Ph 7.61-7.42 (m) [16H] Ph 5.85 (m) [2H] H14 5.09 (m) [2H] H <sub>(Z)</sub> 15 4.99 (m) [2H] H <sub>(E)</sub> 15 0.90-1.39 (m) [24H] H6-H12

Tab. 18:  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der dinuklearen *dppp*Ni-Komplexe (**14**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz, Angabe der Multiplizität der Signale in runden, der Integrale in eckigen Klammern)

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zeigen die Signale des *dppp*-Liganden, wie aus Tab. 18 hervorgeht, mit  $\delta = 2.5$  für die P-gebundenen und mit  $\delta = 2.1$  für die mittlere Methylen-Gruppe des Ligand-Rückgrates chemische Verschiebungen, wie sie auch in anderen *dppp*-Nickel-Komplexen zu finden sind. Die Resonanzen der Sauerstoff-gebundenen  $\text{CH}_2$ -Gruppen sind gegenüber dem freien Brückenliganden leicht hochfeldverschoben.

$^{31}\text{C}$ - NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR					
	C <sup>3</sup> -O	C <sup>4</sup> -R	O-C <sup>5</sup> H <sub>2</sub>	P-C <sup>2</sup> H <sub>2</sub>	P-CH <sub>2</sub> -C <sup>1</sup> H <sub>2</sub>	Sonstige
14a	180.5	131.9	72.5	22.6 (t) $^1J_{\text{CP}} = 17.9$	18.7	133.4; 132.7 (Ph); 125.6 (t) $^1J_{\text{CP}} = 23.7$ (Ph); 32.3; 30.0, 29.8; 29.6; 25.8; 23.1 (C6-C11); 15.54 (C12)
14b	180.5	131.9	72.5	22.6	18.7	139.7 (C14); 133.4; 132.7; 129.8; 125.6 (Ph); 114.3 (C15); 34.2 (C13); 29.9; 29.6; 29.4; 25.8 (C6-C12)

Tab. 19:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der dinuklearen *dppp*Ni-Komplexe (**14**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz)

Die Koordination bewirkt in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren eine Hochfeldverschiebung der Signale der substituierten Ring-Kohlenstoffatome C4 (siehe Tab. 19). Die anderen Ring-

Kohlenstoffatome (C3) sind aufgrund des doppelt bidentaten Koordinationsmodus und der damit einhergehenden Delokalisierung entlang der Sequenz O-C3-C4-C3-O äquivalent und erzeugen nur eine Resonanz bei 180 ppm. Die übrigen Signale der Anilat-Liganden zeigen keine wesentliche Verschiebung gegenüber dem freien DHBQ (Kapitel C.1.2 Tab. 3).

Für die Komplexe **13** können dagegen in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei Raumtemperatur keine Signale detektiert werden. Dies ist ein bekanntes Phänomen, welches auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden kann (vgl. auch C.2.2.1). So bewirkt, wie z.B. für den Komplex  $[(\text{triphos})\text{Ni}\{\eta^2\text{-S}_2\text{C}(\text{PEt}_3)\text{SMe}\}]^+{}^{[96]}$  (Abb. 34) beschrieben wurde, bei einer  $\eta^2$ -Koordination des *triphos*-Liganden der koordinative Austausch der gebundenen Phosphor-Donoren und des freien Phosphan-Seitenarms in Abhängigkeit von der Temperatur eine Verbreiterung der Signale bei 17.3 und -30.0 ppm und letztendlich Koaleszenz.<sup>[96,117,118]</sup>

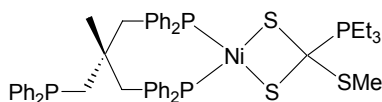


Abb. 34:  $[(\text{triphos})\text{Ni}\{\text{S}_2\text{C}(\text{PEt}_3)\text{SMe}\}]^+{}^{[96]}$ : Beispiel-Komplex für eine Austauschdynamik zwischen den unterschiedlichen Phosphor-Donoren in  $\eta^2$ -koordiniertem *triphos*

Ein Konformationsänderung des  $\eta^2$ -gebundenen *triphos*-Chelatringes, wie das bei sechsgliedrigen (*dppp*)NiX<sub>2</sub>-Komplexen (**XXVII**) auftretende Gleichgewicht zwischen der diamagnetischen quadratisch-planaren Form und der tetraedrischen paramagnetischen Spezies, konnte mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie ausgeschlossen werden.<sup>[99]</sup>

Zur weiteren Untersuchung des in Lösung auftretenden dynamischen Prozesses ist es daher unerlässlich, Tieftemperatur- $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen durchzuführen. Kühlt man nun ab, ergeben sich für den Anilat-Komplex **13a**, jedoch erst ab 203 K, zwei breite Singulets bei 19.7 und -30.7 ppm. Beim Erreichen des Temperaturlimits von [D<sub>2</sub>]-Dichlormethan zeigen die noch immer verbreiterten Signale an, dass die Dynamik noch nicht vollständig eingefroren ist (siehe Abb. 35). Die Werte der chemischen Verschiebungen, die in den gleichen Größenordnungen liegen, wie sie auch für andere an Nickel  $\eta^2$ -koordinierte *triphos*-Liganden beobachtet wurden, sowie das Integrationsverhältnis von 2:1 bei 183 K beweisen, dass nur zwei der drei Phosphor-Donoren an das Nickelzentrum komplexieren. Dies impliziert, dass die diamagnetische Spezies wie im Festkörper quadratisch-planar koordiniert ist.

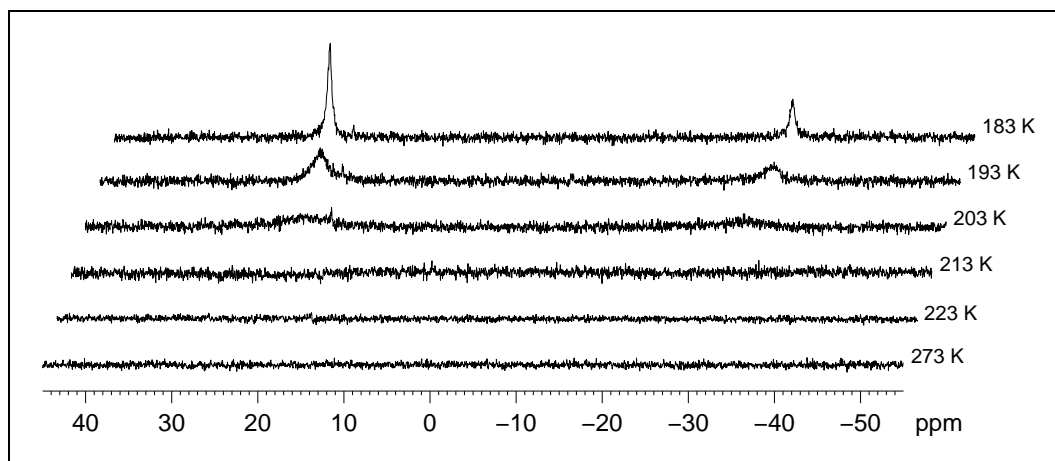


Abb. 35: Temperaturabhängigkeit der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von (**13a**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

Dagegen werden für die Komplexe **13b,c** auch bei der tiefsten erreichbaren Temperatur keine Signale gefunden. Aufgrund der zuvor diskutierten Unterschiede in den elektronischen Spektren kann dies auf zwei verschiedene Ursachen zurückgeführt werden. **13c** liegt in Lösung bevorzugt quadratisch-planar koordiniert vor. Der Austausch der Phosphan-Donoren kann nicht eingefroren werden und verläuft auf der NMR-Zeitskala bei dieser Temperatur immer noch sehr schnell. Wohingegen das UV/Vis-Spektrum von **13c** auf eine überwiegend  $\eta^3$ -Koordination des tripodalen Liganden und eine paramagnetische Spezies hin deutet. Das Auftreten des fünffach koordinierten Isomers bewirkt aufgrund der paramagnetischen Relaxation eine starke Verbreiterung der Signale, so dass diese nicht mehr detektierbar sind.

Fünffach koordinierte low-spin Komplexe, wie z.B.  $[(\text{triphos})\text{Ni}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{Et})]$  (**XXIII**),<sup>[92]</sup>  $[(\text{triphos})\text{Ni}(\eta^2\text{-S}_2\text{C}=\text{S})]$ <sup>[118]</sup> oder  $[(\text{triphos})\text{Ni}(\eta^2\text{-SCSMe})]^+$ ,<sup>[119]</sup> weisen dagegen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei einem schnellen intramolekularen Austausch nur eine Resonanz auf.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Komplexe **13a,b** sind bei Raumtemperatur die Signale aufgrund paramagnetischer Anteile deutlich verbreitert und z.T. drastisch tieffeldverschoben. Die bei etwa 7.5 ppm zu erwartenden Signale der aromatischen Protonen besitzen in dem in Abb. 36 gezeigten Protonen-Spektrum von **13a** nur geringe Intensität. Dagegen treten bei 9.9, 5.8 und 5.1 ppm breite Signale auf. Im Bereich der *triphos*-Methylen-Resonanzen um 2 ppm befinden sich keine Signale. Nach dem Vergleich mit Literaturdaten,<sup>[110]</sup> kann die Resonanz bei 0.5 ppm der *triphos*-Methylgruppe zugesprochen werden. Zudem weist das Spektrum eine extrem breite Resonanz bei 21.3 ppm auf. Der bei Raumtemperatur größere Anteil der



paramagnetischen Spezies bewirkt bei Komplex **13b** einen stärkeren Shift der Signale (vgl. Abb. 39).

Die aromatischen Resonanzen des octyloxy-substituierten Komplexes **13c** weisen gemäß den Ergebnissen der UV/Vis-Spektroskopie nur geringfügige paramagnetische Verschiebungen auf. Jedoch sind alle Signale deutlich verbreitert und es tritt, wie bei den anderen Derivaten, ebenfalls ein sehr breites Signal auf, jedoch mit 11.3 ppm bei wesentlich höherem Feld. Die chemischen Verschiebungen der Protonen des *triphos*-Liganden stimmen mit denen für andere Nickel-Komplexe überein. Die Lage der Signale des Octyloxy-Substituenten ist ähnlich wie bei dem verwandten *dppp*-Komplex **14a**.

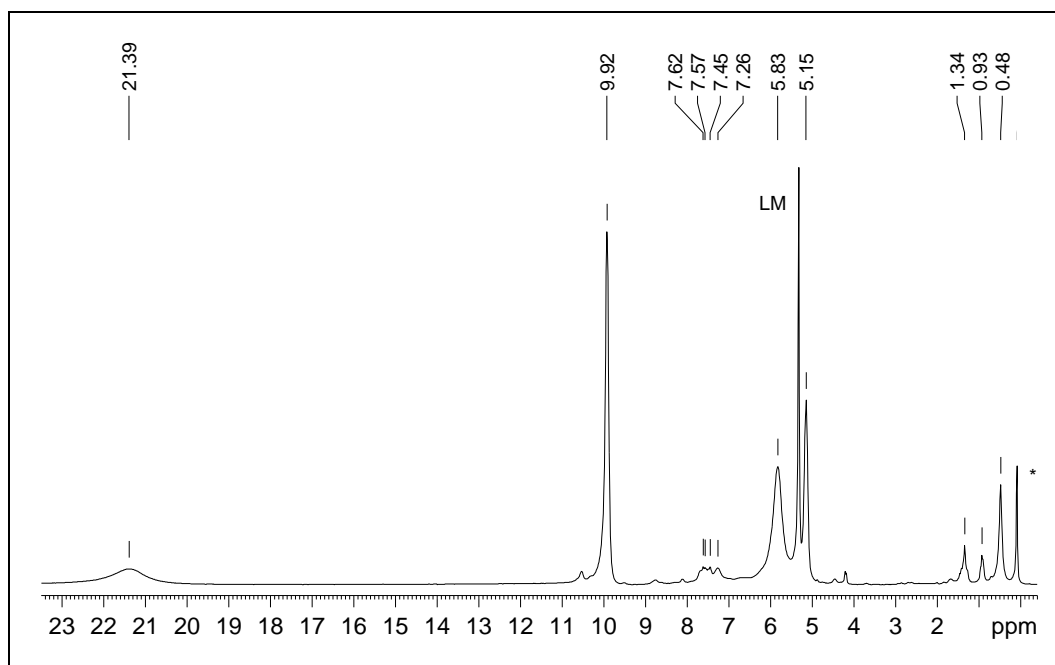


Abb. 36:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **13a** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 303 K (\* Verunreinigung)

Eine Möglichkeit den Paramagnetismus und das Verhalten in Lösung zu untersuchen, ist die Messung der magnetischen Suszeptibilität nach der Methode von D. F. Evans bei variablen Temperaturen.<sup>[120,121]</sup> Jedoch gelingt es mit diesem Verfahren nicht den Magnetismus der Verbindung **13a** in Lösung zu bestimmen, da scheinbar die makroskopische Konzentration der paramagnetischen Spezies zu gering ist, um sie mit dieser statischen Messtechnik zu erfassen.

Die temperaturabhängige Messung der magnetischen Suszeptibilität des Chloranilat-Derivates **13b** in  $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan dagegen ergab, dass, wie in Abb. 37 wiedergegeben,  $\mu_{\text{eff}}$  von

$1.61 \pm 0.2 \mu_B$  bei 183 K kontinuierlich bis 313 K auf  $2.76 \pm 0.2 \mu_B$  und bei weiterem Erwärmen über den Siedepunkt des Solvenz hinaus sprunghaft auf  $3.34 \mu_B$  ansteigt.

Dagegen weist der pulverförmige Feststoff, gewonnen durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, nach der Methode von Gouy ein wesentlich geringeres magnetisches Moment von nur  $1.84 \mu_B$  auf.

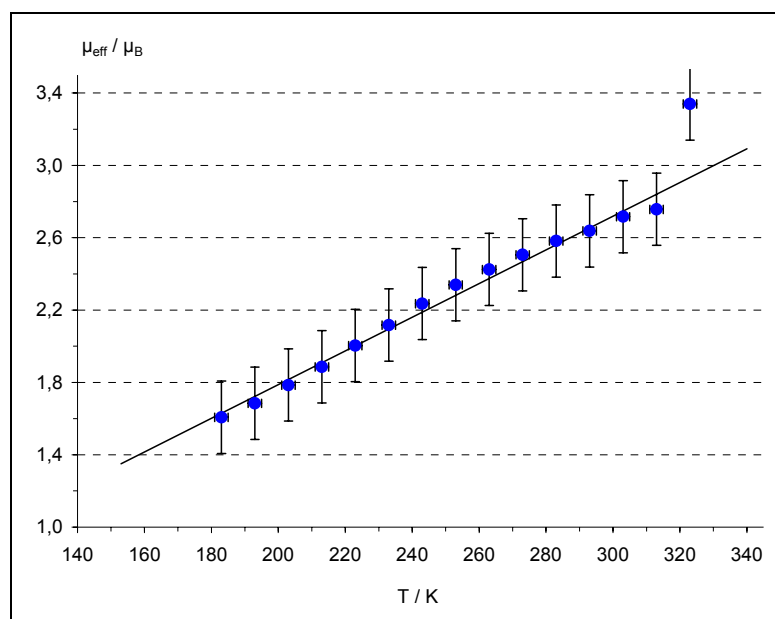


Abb. 37: Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}(T)$  von **13b** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bestimmt nach der Evans-Methode (durchgezogene Linie: lineare Regression mit  $r^2 = 0.987$ , Fehler von  $\mu_{\text{eff}}$  aus der Fehlerfortpflanzung)

Die entsprechenden dinuklearen Nickel-Komplexe mit Amin-Liganden (vgl. Abb. 19)  $[(\text{tren})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-X}_2\text{C}_6\text{O}_4)](\text{BPh}_4)_2$  ( $X = \text{H}, \text{Cl}$ ) (**XX**)<sup>[34]</sup> sowie  $[(\text{CHT})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-DHBQ})](\text{PF}_6)_2$  (**XXI**)<sup>[37]</sup> besitzen  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte von 3.15 bzw. 3.43 (300 K) und  $4.4 \mu_B$  (294 K). Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Momente im Bereich von 4.2-300 K wurde als antiferromagnetische Austauschwechselwirkung interpretiert. Der mit  $2.10 \mu_B$  (294 K) wesentlich geringere  $\mu_{\text{eff}}$ -Wert der Verbindung  $[(\text{pyquinox})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-DHBQ})(\text{Cl})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**XXII**) (pyquinox = 2-(2'-Pyridyl)-quinoxalin) wurde ebenfalls auf antiferromagnetische Austauschwechselwirkungen zurückgeführt, da das gemessene magnetische Moment kleiner als der korrespondierende spin-only-Wert ist.<sup>[87]</sup>

Die Dynamik des *triphos*-Komplexes **13b** in Lösung und die das Gleichgewicht beschreibenden dazugehörigen thermodynamischen Parameter lassen sich mittels den aus der Evans-Methode gewonnenen temperaturabhängigen  $\mu_{\text{eff}}$ -Werten analysieren. Die Gleichgewichts-

konstante für das Gleichgewicht zwischen den beiden Isomeren wird durch Gl. (1) wiedergegeben.

$$(1) \quad K = \frac{N_t}{N_s} = \frac{N_t}{1-N_t} \quad \text{mit} \quad N_t = \frac{\mu_{\text{eff}}^2}{\mu_t^2}$$

$N_t / N_s$  Molenbruch der paramagnetischen bzw. diamagnetischen Spezies

$\mu_{\text{eff}}$  gemessenes magnetisches Moment der Lösung [ $\mu_B$ ]

$\mu_t$  magnetisches Moment des reinen Triplett-Isomeren [ $\mu_B$ ]

$$(2) \quad \Delta G = -RT \cdot \ln K = -RT \cdot \ln \left( \frac{1}{N_t} - 1 \right) = RT \cdot \ln \left( \frac{\mu_t^2}{\mu_{\text{eff}}^2} - 1 \right)$$

Der bei 323 K erhaltene Wert von  $3,34 \mu_B$  wurde für die folgende Berechnungen als magnetisches Moment  $\mu_t$  der reinen paramagnetischen Form eingesetzt, da dieser in der gleichen Größenordnung liegt, wie von C. G. Pierpont *et al.* sowie A. Dei *et al.* für die entsprechenden dinuklearen Nickel-Komplexe **(XX)** und **(XXI)** mit Amin-Abschluss-Liganden ermittelt wurde.

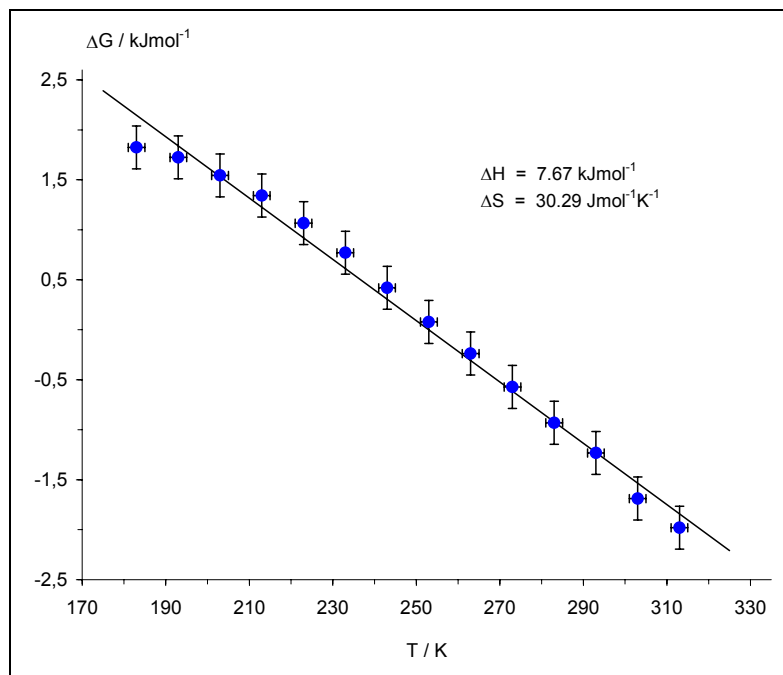


Abb. 38: Temperaturabhängigkeit von  $\Delta G$  bestimmt mit der Evans-Methode (Linie: lineare Regression mit  $r^2 = 0.990$ , Fehler von  $\Delta G$  aus der Fehlerfortpflanzung)

Die  $\Delta H$  und  $\Delta S$  ergeben sich über die Beziehung (2) und der Gibbs-Helmholtz-Gleichung aus der magnetischen Messung nach Evans. Aus der Temperaturabhängigkeit von  $\Delta G$  erhält man über lineare Regression ( $r^2 = 0,990$ ) die Werte für  $\Delta H$  und  $\Delta S$  zu  $7.7 \pm 0.2 \text{ kJmol}^{-1}$  und  $30.3 \pm 0.9 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  (siehe Abb. 38).

Das langsame Abkühlen zur Bestimmung des magnetischen Moments bewirkt in den  $^1\text{H}$  NMR-Spektren der *triphos*-Ni-Komplexe **13a,b** einen interessanten Effekt. Die chemischen Verschiebungen der Resonanzen der aromatischen Protonen ändern sich in Richtung auf die für einen rein diamagnetischen Komplex erwarteten Positionen, wie die in Abb. 39 ausschnittsweise dargestellten Spektren von **13b** verdeutlichen. Mit einem Integrationsverhältnis von 2:2:1 können bei 283 K die bei 12.3, 4.1 bzw. 3.0 ppm auftretenden breiten Signale daher in Übereinstimmung mit dem Mechanismus der Spin-Polarisation<sup>[122]</sup> den meta, ortho und para-Protonen zugeordnet werden. Entsprechend verhält es sich mit den Resonanzen bei 9.9, 5.8 und 5.1 ppm im Spektrum des Anilat-Derivates (siehe Abb. 36). Jedoch reicht die tiefste mit  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  erreichbare Temperatur (183 K) nicht aus, die Signale vollständig zu den Erwartungswerten wandern zu lassen.

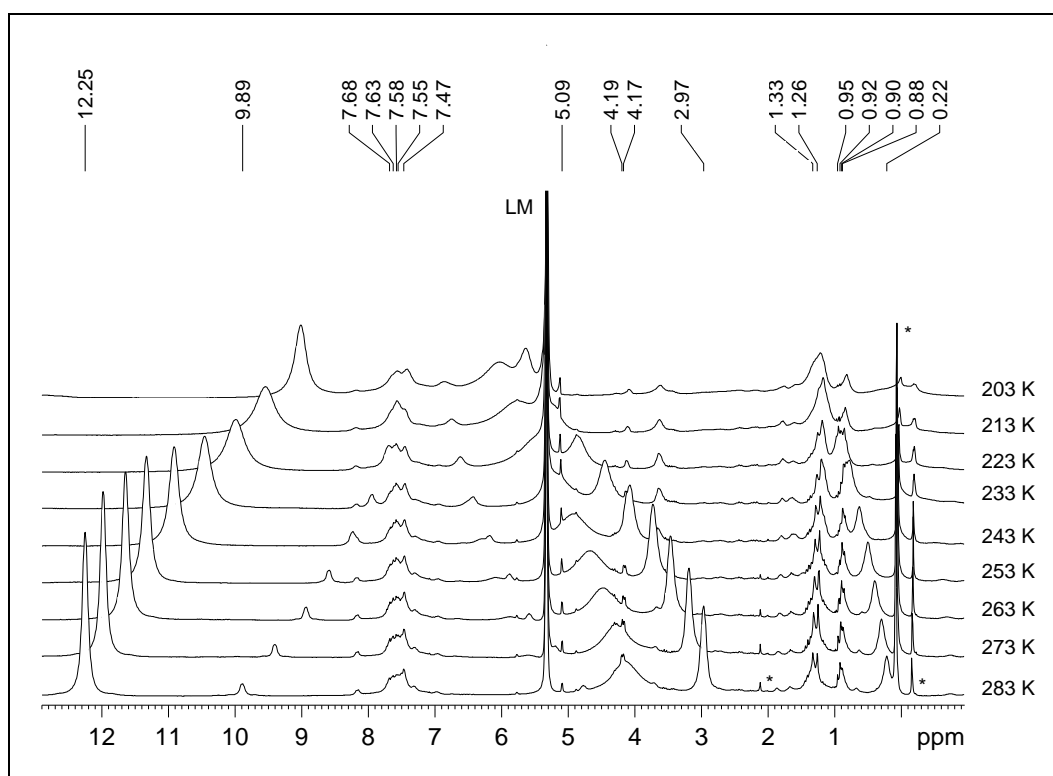
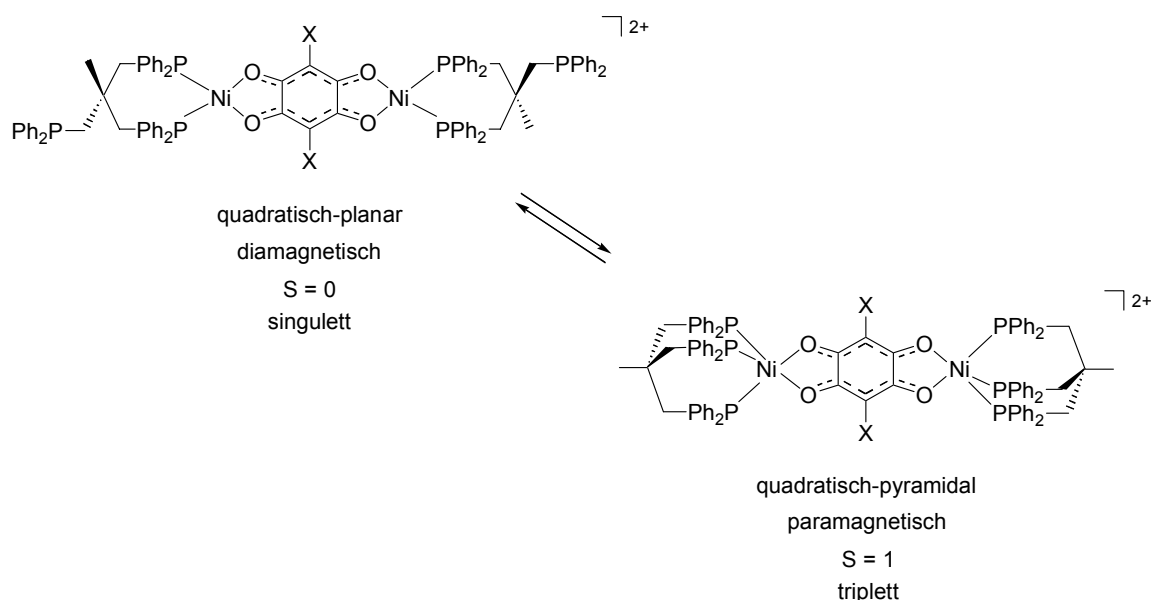


Abb. 39: Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **13b** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (\* Verunreinigung)

Die Verbreiterung der Signale bei Raumtemperatur und die Verschiebung der Resonanzen der aromatischen Protonen während des Abkühlens belegen das Auftreten eines dynamischen Prozesses in Lösung. Neben der koordinativen Austauschreaktion der Phosphor-Donoren werden auch paramagnetische Spezies gebildet. Mit abnehmender Temperatur wird die Konzentration der paramagnetischen Spezies geringer.

Ein vergleichbares Verhalten beschreiben C. Benelli *et al.* für den Komplex  $[(triphos)Ni(SeO_4)]$  (**XXIV**)<sup>[93]</sup> (siehe C.2.2.1). Die im festen Zustand paramagnetische Verbindung ist in Lösung ebenfalls einem dynamischen Prozess unterworfen, wobei sich das Gleichgewicht auf Seiten der diamagnetischen Spezies einstellt. Dies spiegelt sich ebenfalls in der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen wider. Im Temperaturbereich von 303-253 K wurde die Verschiebung und damit der Anteil der paramagnetischen Form größer. Bei weiterem Abkühlen kehrte sich der Trend um, bis nur noch ein breites Signal bei 7.4 ppm detektiert werden konnte. Dieses Verhalten bei tiefen Temperaturen konnte nicht eindeutig geklärt werden, da die Evans-Methode ebenfalls nicht durchführbar war, jedoch wurden konkurrierende Prozesse in Lösung dafür verantwortlich gemacht.



Schema 37: In Lösung bestehendes Gleichgewicht zwischen einem diamagnetischen quadratisch-planaren und einem paramagnetischen fünffach koordinierten Isomer der *triphos*-Ni-Komplexe **13**

Die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit der Phenyl-Protonen-Resonanzen der dinuklearen *triphos*-Nickel-Komplexe (**13a,b**) steht im Einklang mit dem in Schema 37 illustrierten Gleichgewicht zwischen einem diamagnetischen quadratisch-planar und einem paramagnetischen fünffach koordinierten Isomer. Beim Abkühlen verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten der diamagnetischen Spezies, was sich durch die Verringerung der Tieffeld- bzw. Hochfeldverschiebungen der aromatischen Protonen bemerkbar macht und auch für die Abnahme der magnetischen Suszeptibilität verantwortlich ist.

Singulett-Triplett-Gleichgewichte sind für Ni(II)-Komplexe für den Übergang zwischen quadratisch-planaren und tetraedrischen,<sup>[99,125-132]</sup> oktaedrischen<sup>[133-135]</sup> sowie fünffach-koordinierten<sup>[123,124]</sup> Strukturen bekannt. Bei ersterem wird das Gleichgewicht lediglich durch die Änderung der Koordinationsgeometrie bedingt, wie es z.B. für die Phosphan-Komplexe  $[(dppp)NiX_2]$  ( $X = Cl, Br, I$ ),<sup>[99]</sup> und  $[(t-Bu_2MeP)_2NiCl_2]$ ,<sup>[125]</sup> sowie für Komplexe aufgebaut aus bidentaten<sup>[126,127,128,129]</sup> und tetradentaten<sup>[130,131]</sup> Schiffische Base-Liganden mit dem Donor-Set  $N_2X_2$  ( $X = N^{[130]}, O^{[129]}, S^{[131]}$ ; Komplexe **XXVIII-XXX** in Abb. 40) wie beispielsweise Salicylaldimin,<sup>[126]</sup>  $\beta$ -Amino-aldimin<sup>[130]</sup>,  $\beta$ -Thio-aminen<sup>[128,129,131]</sup> sowie  $\beta$ -Keto-Aminen<sup>[127]</sup> oder Phosphinimidicamiden<sup>[132]</sup> (**XXXI** in Abb. 40) beschrieben wurde.

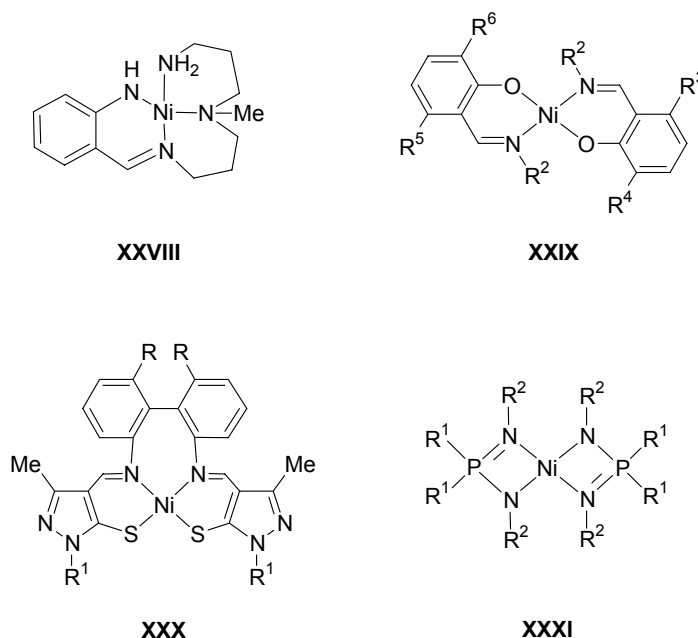
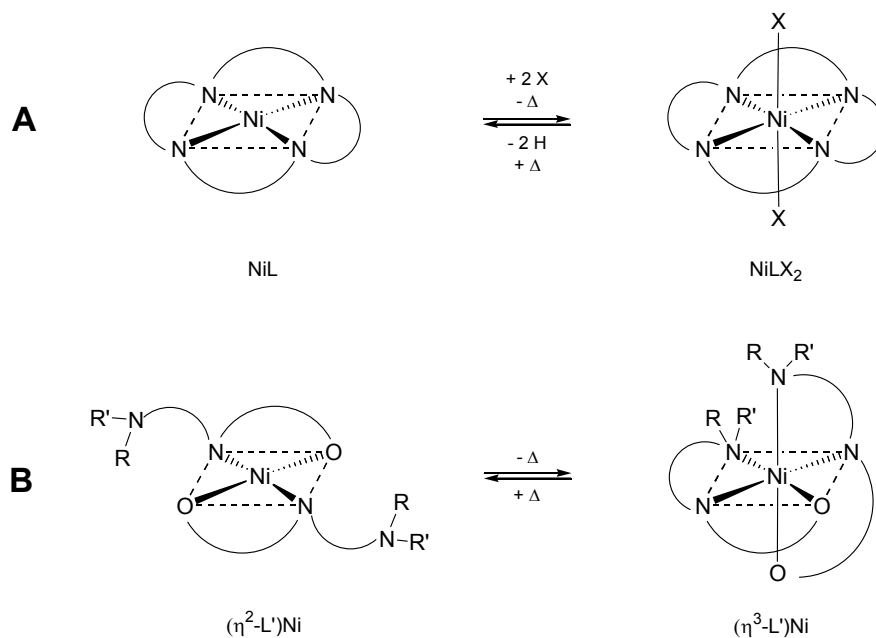


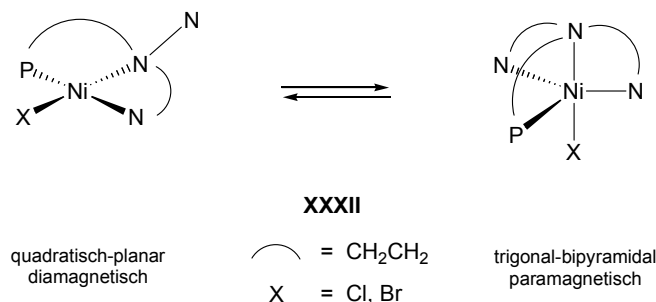
Abb. 40: Beispiele für  $N_2X_2$ -Schiffische Base Ni(II)-Komplexe ( $X = N$  (**XXVIII**),<sup>[130]</sup>  $O$  (**XXIX**),<sup>[129]</sup>  $S$  (**XXX**)<sup>[131]</sup>) und einen Phosphinimidicamid-Komplex,<sup>[132]</sup> mit einem Singulett-Triplett-Gleichgewicht in Lösung

Bei den anderen Gleichgewichten wird die Änderung des Koordinationsraum aufgrund von Ligand-Assoziation bzw.- Dissoziation und der damit verbundenen Zu- bzw. Abnahme der Anzahl der Donoren hervorgerufen. Hierbei muss grundsätzlich zwischen zwei Typen unterschieden werden. Für das Gleichgewicht zwischen oktaedrischer und planarer Form sind eine Vielzahl von Beispielen mit makrozyklischen<sup>[133]</sup> aber auch offenkettigen Polyamiden bzw. Schiffischen Basen<sup>[126,134,135]</sup> bekannt (Schema 38). Üblicherweise bindet an die axialen Positionen eines quadratisch-planaren Komplexes NiL (L = Makrozyklus) Liganden X (Anionen oder Wasser) unter Ausbildung einer oktaedrischen Spezies NiLX<sub>2</sub> (Schema 38A).<sup>[124b,133,134]</sup> Der andere Typus beinhaltet flexidentate Liganden L', die Bis-chelat-Komplexe Ni(L')<sub>2</sub> bilden und bei Temperaturniedrigung η<sup>3</sup>-koordinieren (Schema 38B).<sup>[124a,135]</sup>



Schema 38: Gleichgewichte zwischen quadratisch-planarer und oktaedrischer Form mit intermolekularer (**A**) und intramolekularer (**B**) Ligand-Assoziation<sup>[135e]</sup>

Für den Komplex  $[(\text{N}_3\text{P})\text{NiX}]^+$  (**XXXII**)<sup>[123]</sup> ( $\text{N}_3\text{P}$  = Bis(2-diethylaminoethyl)(2-diphenylphosphino-ethyl)-amin) (siehe Schema 39) wurde in Lösung ebenfalls eine Assoziations-/Dissoziations-Dynamik beobachtet. Bei Erniedrigung der Temperatur verschiebt sich die Gleichgewichtslage im Gegensatz zu den *triphos*-Komplexen (**13**) von der vierfach gebunden quadratisch-planaren Form in Richtung der trigonal-bipyramidalen Koordination. Die von I. Bertini *et al.* bestimmten  $\Delta S$ -Werte bestätigen die Bevorzugung der quadratisch-planare Geometrie bei Raumtemperatur, da mit der Bindung der freien Donor-Gruppe eine Entropieabnahme verbunden ist.



Schema 39: Gleichgewicht des Komplexes [(N<sub>3</sub>P)NiX]<sup>+</sup> (**XXXII**) in Lösung<sup>[123]</sup>

Das Singulett-Triplett-Spin-Gleichgewicht kann nicht nur über die Temperaturabhängigkeit der  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte, sondern auch unter Ausnutzung der Temperaturabhängigkeit der isotropen <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebung mit der Kontakt-Shift-Gleichung analysiert werden. Die Methode wurde hauptsächlich von den beiden Arbeitsgruppen D. R. Eaton / W. D. Philips<sup>[136]</sup> und R. H. Holm<sup>[137,138,139,140]</sup> bei der Untersuchung des Gleichgewichts zwischen der planaren und tetraedrischen Spezies von Ni(II)-bis-(chelate)-Komplexen entwickelt.

Der gesamte isotrope Shift des Protons H<sub>i</sub> in einer paramagnetischen Verbindung setzt sich aus der isotropen Fermi-Hyperfein-Kontakt-Wechselwirkung und der Kern-Elektron-Dipol-Wechselwirkung zusammen.<sup>[141,142,143]</sup>

$$(3) \quad \left( \frac{\Delta\delta_i}{\delta_0} \right)_{\text{total}} = \left( \frac{\Delta\delta_i}{\delta_0} \right)_{\text{kontakt}} + \left( \frac{\Delta\delta_i}{\delta_0} \right)_{\text{dipolar}} \quad \text{mit} \quad \Delta\delta_i = \delta_{\text{obs},i} - \delta_{\text{dia},i}$$

$$\left( \frac{\Delta\gamma_i}{\gamma_0} \right)_{\text{total}} = \left( \frac{\Delta\gamma_i}{\gamma_0} \right)_{\text{kontakt}} + \left( \frac{\Delta\gamma_i}{\gamma_0} \right)_{\text{dipolar}} \quad \text{mit} \quad \Delta\gamma_i = \gamma_{\text{dia},i} - \gamma_{\text{obs},i}$$

$\delta_{\text{dia},i}$  chemische Verschiebung des Singulett Zustandes [ppm]  
 $\delta_{\text{obs},i}$  beobachtete chemische Verschiebung [ppm]

Der Kontakt-Shift ist durch Gl. (4) definiert:

$$(4) \quad \left( \frac{\Delta\delta_i}{\delta_0} \right)_{\text{kontakt}} = \left( \frac{\Delta\gamma_i}{\gamma_0} \right)_{\text{kontakt}} = -A_i \cdot \left( \frac{\gamma_e}{\gamma_H} \right) \cdot \frac{g \cdot \beta \cdot S(S+1)}{3kT} \cdot \left[ \exp\left( \frac{\Delta G}{RT} \right) + 1 \right]^{-1}$$



$\Delta\gamma_i = \gamma_{\text{dia},i} - \gamma_{\text{obs},i}$	$\Delta\gamma_i$ Frequenz-Shift des i-ten Protons [Hz]
	$\gamma_{\text{dia},i}$ Resonanz des Singulett-Zustandes [Hz]
	$\gamma_{\text{obs},i}$ beobachtete Frequenz [Hz]
$\gamma_0$	Frequenz des NMR-Spektrometers
$A_i$	Isotrope Hyperfein-Kopplung
$\gamma_e / \gamma_H$	gyromagn. Verhältnis des Elektrons bzw. des Protons
$g = \mu_t/[S(S+1)]^{1/2}$	g-Faktor des paramagnetischen Isomers
S	Gesamtspin

Die Fermi-Hyperfein-Kontakt-Wechselwirkung resultiert entweder aus Elektronen-Spin Delokalisierung via Symmetrie-erlaubter Überlappung von Spin enthaltenden Metallorbitalen mit Orbitalen der Liganden oder aus Spin-Polarisation von ungepaartem Spin in Metall-Ligand-bindenden Orbitalen in Metallorbitale anderer Symmetrie.<sup>[138]</sup>

Voraussetzungen für die Verwendung der Gleichung (3) zur thermodynamischen Charakterisierung von Singulett-Triplett-Gleichgewichten sind einerseits die schnelle gegenseitige Umwandlung der beiden Isomere innerhalb der NMR-Zeitskala, so dass die beobachtete chemische Verschiebung  $\delta_{\text{obs},i}$  über beide Zustände gemittelt ist, und andererseits die Vernachlässigbarkeit der Dipol-Wechselwirkung (welche in magnetisch anisotropen Komplexen auftritt und von der Geometrie abhängt).<sup>[138]</sup>

Das isotrope Verschiebungsmuster der Phenyl-Protonen des Komplexes **13b** ähnelt sehr den für  $[(\text{PPh}_3)_2\text{NiX}_2]$ <sup>[126]</sup> gefundenen, welche ausschließlich auf Fermi-Kontakt-Wechselwirkungen zurückgeführt wurden. I. Bertini *et al.* folgerten aus dieser Analogie, dass dies in ihrem Gleichgewichts-System (siehe Schema 39) ebenfalls der Fall und die Analyse über den Kontakt-Shift möglich ist.<sup>[123]</sup> Diese Methode sollte daher ebenfalls auf die Dynamik der *triphos*-Komplexe anwendbar sein.

$A_i$  und  $\Delta G$  können nur unabhängig von einander gemessen werden, wenn innerhalb des experimentell zugänglichen Temperaturbereichs während der Messung die Nicht-Curie- ( $N_t < 1$ ) sowie die Curie-Region ( $N_t \approx 1$ ) der Kontakt-Shift-Abhängigkeit erreicht wird.<sup>[138-140,127]</sup> Bei der Messung in  $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan kann jedoch nur die erste Grenzbedingung erfüllt werden. Daher wurde die von W. L. Olson *et al.*<sup>[144]</sup> modifizierte Kontakt-Shift-Gleichung (5) zur Analyse der temperaturabhängigen chemischen Verschiebungswerte der aromatischen Protonen herangezogen.

$$(5) \quad \Delta\gamma_i = \frac{K' \cdot \gamma_o}{T} \cdot \left[ \exp\left(\frac{\Delta G}{RT}\right) + 1 \right]^{-1} = \frac{K' \cdot \gamma_o}{T} \cdot N_t$$

$$\text{mit } K'_i = -A_i \cdot \left( \frac{\gamma_e}{\gamma_H} \right) \cdot \frac{g \cdot \beta \cdot S(S+1)}{3k} \quad \text{für ein gegebenes Proton}$$

Die thermodynamischen Parameter können nun nach zwei Verfahren bestimmt werden.

Verfahren 1:<sup>[123]</sup>

Da das Gleichgewicht mittels Temperaturniedrigung nicht vollständig auf die Seite der diamagnetischen Spezies verschoben werden kann, wurden für  $\delta_{\text{dia}}/\gamma_{\text{dia}}$  der aromatischen Protonen die Werte der strukturell-verwandten quadratisch-planaren diamagnetischen Modellverbindung  $[(dppp)_2\text{Ni}_2\{\mu\text{-}3,6\text{-}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{C}_6\text{O}_4\}](\text{BF}_4)_2$  (**14a**) ( $\delta_{\text{meta}} = 7.48$ ,  $\delta_{\text{ortho}} = 7.75$  und  $\delta_{\text{para}} = 7.60$  ppm) (vgl. Tab. 18) eingesetzt.

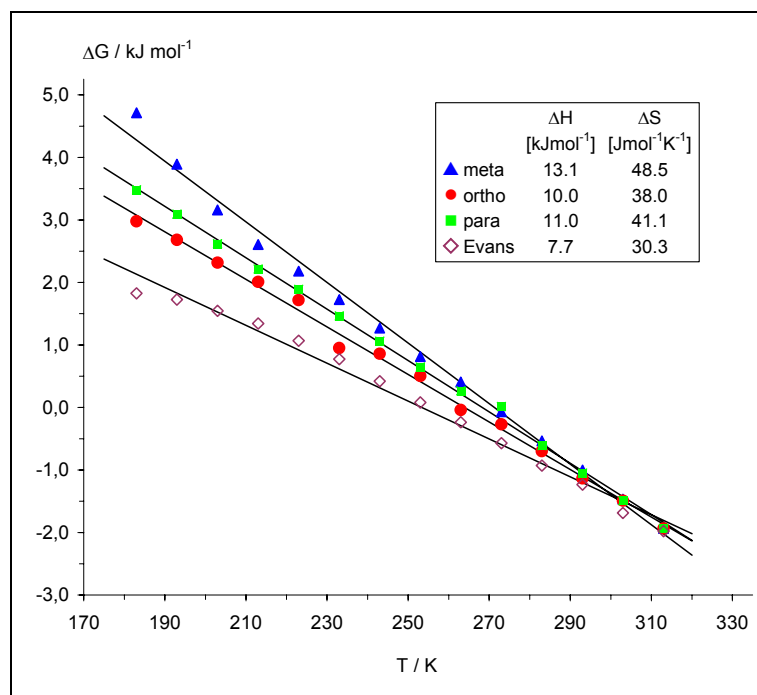


Abb. 41: Aus Gl. (5) mit einem Startwert berechneten  $\Delta G$ -Werte (durchgezogenen Linien: lineare Regressionen mit  $r^2(\text{meta}) = 0,994$ ,  $r^2(\text{ortho}) = 0,997$ ,  $r^2(\text{para}) = 0,999$ ,  $r^2(\text{Evans}) = 0,990$ )

Zur notwendigen Ermittlung der Konstante  $K'$  wurde mit den bei 313 K mit der Evans-Methode gewonnenen Daten ein Startwert für  $\Delta G$  berechnet und dann in Gl (5) eingesetzt.

In Abb. 41 sind die mit der Kontakt-Shift-Gleichung (5) aus den Verschiebungsfrequenzen erhaltenen  $\Delta G$ -Werte gegen die Temperatur aufgetragen, zum Vergleich ist das aus der Evans-Methode gewonnene Ergebnis ebenfalls aufgeführt. Die mittels linearer Regression erhaltenen Werte für die Änderung der Enthalpie und der Entropie sind in Tab. 20 aufgeführt.

Verfahren 2:<sup>[145]</sup>

Gl. (6) wurde von D. R. Eaton *et al.*<sup>[146]</sup> aus Gl (5) entwickelt und in der vorliegenden Form unter anderem von C. Cremer und P. Burger<sup>[145]</sup> zur Analyse des Singulett-Triplett-Gleichgewichte von kationischen Wolfram(IV)-Halbsandwich-Komplexen eingesetzt.

$$(6) \quad \delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{dia}} + A_i \cdot \left( \frac{\gamma_e}{\gamma_H} \right) \cdot \frac{g \cdot \beta}{3kT} \cdot \left[ \exp\left( \frac{\Delta H - T\Delta S}{RT} \right) + 1 \right]^{-1}$$

$$\delta_{\text{obs}} = \delta_{\text{dia}} + \frac{K'}{T} \cdot \left[ \exp\left( \frac{\Delta H - T\Delta S}{RT} \right) + 1 \right]^{-1}$$

$$\text{mit } K' = A_i \cdot \left( \frac{\gamma_e}{\gamma_H} \right) \cdot \frac{g \cdot \beta}{3k}$$

Methode	H <sub>i</sub>	$\Delta H$ [kJmol <sup>-1</sup> ]	$\Delta S$ [Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]	K <sub>eq</sub> <sup>(a)</sup>	A <sub>i</sub> [Hz]	$\delta_{\text{dia},i}$ [ppm]	$\delta_{\text{vergl},i}$ [ppm]
<b>13b</b>							
Evans		7.7 ± 0.2	30.3 ± 0.9	1.76			
<b>Kontakt-Shift Verfahren 1</b>							
	meta	13.1 ± 0.3	48.5 ± 1.1	1.75	-6.96		7.48
	ortho	10.0 ± 0.2	38.0 ± 0.7	1.74	5.10		7.75
	para	11.0 ± 0.2	41.1 ± 0.5	1.69	6.60		7.60
<b>Verfahren 2</b>							
	meta	9.3 ± 0.4	31.7 ± 2.1	1.10	-10.59	6.12 ± 0.2	
	ortho	11.8 ± 1.1	43.5 ± 5.2	1.67	4.47	7.22 ± 0.2	
	para	9.8 ± 0.5	34.3 ± 2.3	1.21	8.06	7.83 ± 0.2	
<b>13a</b>							
<b>Verfahren 2</b>							
	meta	16.8 ± 0.4	61.2 ± 2.1	1.87	-3.26	7.35 ± 1.6	7.48
	ortho	9.7 ± 0.3	30.6 ± 2.2	0.82	3.55	7.42 ± 0.2	7.75
	para	16.2 ± 0.8	41.5 ± 4.8	1.13	3.87	7.23 ± 0.2	7.60

Tab. 20: Nach der Evans- bzw. Kontakt-Shift-Methode ermittelten Werte für  $\Delta H$  und  $\Delta S$  (<sup>a</sup> bei 300 K)

Die Parameter ergeben sich aus einer nichtlinearen Regression. Die Qualität der erhaltenen Daten kann daran abgeschätzt werden, dass  $\delta_{\text{dia},i}$  und A<sub>i</sub> für individuelle Protonen H<sub>i</sub>

differieren, aber die Werte für  $\Delta H$  und  $\Delta S$  übereinstimmen. Zudem sollte der für  $\delta_{\text{dia},i}$  ermittelte Wert im Bereich der korrespondierenden diamagnetischen Verbindung bzw. des freien Liganden liegen.

In Abb. 42 ist exemplarisch die Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{dia},i}$  der aromatischen Protonen des Komplexes **13b** und der mit Hilfe von Gl. 6 ermittelte Kurvenverlauf dargestellt.

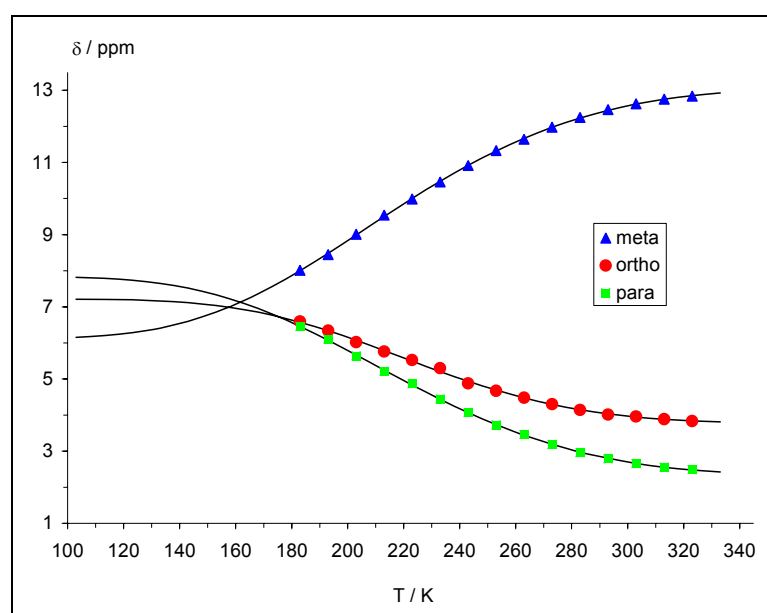


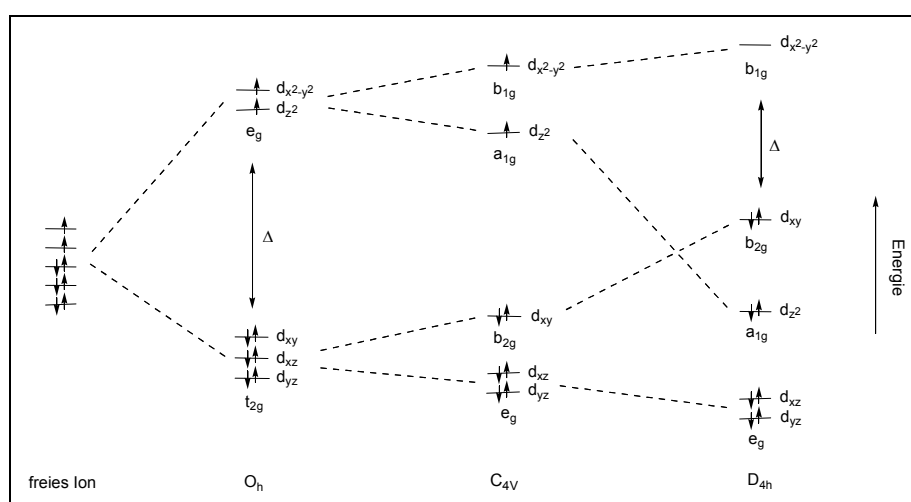
Abb. 42: Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung der aromatischen Protonen (durchgezogene Linie basiert auf Gl (6) mit  $r^2(\text{meta}) = 0.999$ ,  $r^2(\text{ortho}) = 0.998$ ,  $r^2(\text{para}) = 0.999$ )

Die Werte für  $\Delta H$  und  $\Delta S$  für das Gleichgewicht von **13b** liegen für alle angewandten Methoden und untersuchten Protonen im gleichen Größenbereich. Die aus diesen thermodynamischen Daten berechneten Gleichgewichtskonstanten bei 300 K bestätigen, dass bei Raumtemperatur die paramagnetische Spezies bevorzugt in Lösung vorliegt. Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse der Evans-Methode mit dem Verfahren 1 bestätigt die getroffene Festlegung von  $\mu_t$  und die Wahl des Vergleichskomplexes für dieses Verfahren. Jedoch differieren die nach dem Verfahren 2 erhaltenen Werte für  $K_{\text{eq}}$  deutlich und fallen wesentlich geringer aus als die nach den anderen Methoden ermittelten.

Wie aus Abb. 42 und Tab. 20 deutlich wird, weichen die erhaltenen diamagnetischen chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{dia},i}$ , besonders die der meta-Protonen, deutlich von  $\delta_{\text{vergl},i}$  des Vergleichskomplexes ab. Die  $\delta_{\text{dia},i}$  des Anilat-Derivates **13a** zeigen dagegen eine gute Übereinstimmung.

Die  $K_{eq}$ -Werte für Komplex **13a** differieren über einen sehr großen Bereich (0.82-1.87), so dass keine exakte Aussage über die Gleichgewichtslage möglich ist. Die wesentlich kleineren Verschiebungsdifferenzen in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren des Komplexes **13a** veranschaulichen jedoch deutlich, dass der Anteil der paramagnetischen Spezies wesentlich geringer sein muss als im Chloranilat-Derivat **13b**.

Beim Singulett-Triplett-Gleichgewicht spielt nicht nur die Balance zwischen dem Energiegewinn durch Koordination des dritten freien Phosphan-Donors und des damit einhergehenden Entropie-Verlustes eine wesentliche Rolle. Hinzu kommt der mit dem Übergang von der quadratisch-planaren zur quadratisch-pyramidalen Koordinationsgeometrie verbundenen energetischen Veränderungen der Niveaus im Ligandenfeld (vgl. Schema 40) sowie der Aufhebung der Spinpaarung (Gewinn von  $\Delta S$ ).



Schema 40: Vereinfachte Darstellung der Ligandenfeldaufspaltungen für Nickel(II)-Ionen im oktaedrischen, quadratisch-pyramidalen und quadratisch-planaren Feld<sup>[147]</sup>

Aufgrund des positiven  $\Delta H$ -Wertes ist das thermodynamisch stabilere Isomer in Lösung bei tieferen Temperaturen die quadratisch-planare Singulett-Form. Der große Entropie-Wert ermöglicht die Existenz mit der Temperatur zunehmender Anteile des quadratisch-pyramidalen Triplett-Isomeren.

Die Natur des Substituenten in 3,6-Position des verbrückenden DHBQ beeinflusst die Gleichgewichtslage. Der Komplex **13c** mit den elektronenschiebenden Octyloxy-Gruppen liegt in Lösung fast ausschließlich in der quadratisch-planaren Form vor. Beim Übergang zum DHBQ wird der Anteil der quadratisch-pyramidalen Spezies größer und der elektronen-

ziehende Chlor-Substituent bewirkt eine deutlich Verschiebung in Richtung der paramagnetischen fünffach koordinierten Form. Mit UV/Vis- und Temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie konnte eindeutig gezeigt werden, dass der paramagnetische Anteil in der Reihe  $\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3 < \text{H} < \text{Cl}$  zunimmt. Dies lässt sich durch den Einfluss der Substituenten auf die energetische Lage der Ligand-HOMO- und LUMO-Orbitale begründen (vgl. C.2.1.1).

Die große Diskrepanz der Werte ist unter anderem bedingt durch bei der Durchführung der Messung auftretenden Fehler, die bei der Regressionsmethoden außer Acht gelassen wurden. Der Fehler in der Temperaturbestimmung muss auf  $\pm 2$  K veranschlagt werden. Hinzu kommt noch die Abweichung der chemischen Verschiebungen sowie der Fehler der aus der Evans-Methode bestimmten  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte von  $0.22\mu_{\text{B}}$ . Im Rahmen der Messgenauigkeit muss für die Gleichgewichtskonstanten  $K_{\text{eq}}$  daher ein Fehler von mindestens 20 % abgenommen werden.

Bei der Analyse der chemischen Verschiebungen der aromatischen Protonen wurden die sehr stark tieffeldverschobenen breiten Signale bei 21.3 und bei 41.1 ppm in den Spektren von **13a** und **13b** nicht berücksichtigt. Zudem zeigen weitere schwache Resonanzen, z.B. das Signal bei 9.9 ppm im Spektrum von **13b** (Abb. 39), ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit. Dies impliziert, dass die Vorgänge in Lösung nicht durch das einfache, in Schema 37 dargestellte Gleichgewicht zwischen zwei Isomeren, einer diamagnetischen quadratisch-planaren und einer paramagnetischen quadratisch-pyramidalen Form, beschrieben werden kann. Vielmehr müssen weitere nicht bekannte Spezies involviert sein. Denkbar ist das Auftreten einer diamagnetischen quadratisch-planaren Zwischenstufe zudem kann eine tetraedrische Spezies nicht mehr ohne weiteres ausgeschlossen werden.

Die Verknüpfung der Ergebnisse aus der Röntgenstrukturanalyse und den NMR-spektroskopischen Untersuchungen ermöglicht Rückschlüsse auf die Konstitution der beiden Gleichgewichts-isomere. So gibt die Festkörperstruktur des Komplexes **13a** mit dem quadratisch-planaren Koordinationsraum das diamagnetische Isomer der linken Seite der Phosphan-Dissoziations- bzw. Assoziations-Dynamik wieder (vgl. Schema 37), wohingegen die Röntgenstruktur des Derivates **13b** mit der quadratisch-pyramidalen Geometrie dem paramagnetischen Isomer der rechten Seite des Gleichgewichts entspricht. Offenbar kristallisiert unter den gewählten Darstellungsbedingungen das jeweils im Überschuss vorliegende Konformer bevorzugt aus der Lösung aus. Die Kristallstrukturen der Komplexe **13a** und **13b** sind somit Momentaufnahmen der Extrema des Gleichgewichts.

## C.2.3 Palladium-Komplexe

### C.2.3.1 Vorbemerkung

Dinukleare anilat-verbrückte Palladium-Komplexe sind bisher wenig bekannt. So wurden nur von zwei Arbeitsgruppen Komplexe dieser Art mit Palladium als Zentralmetall beschrieben.

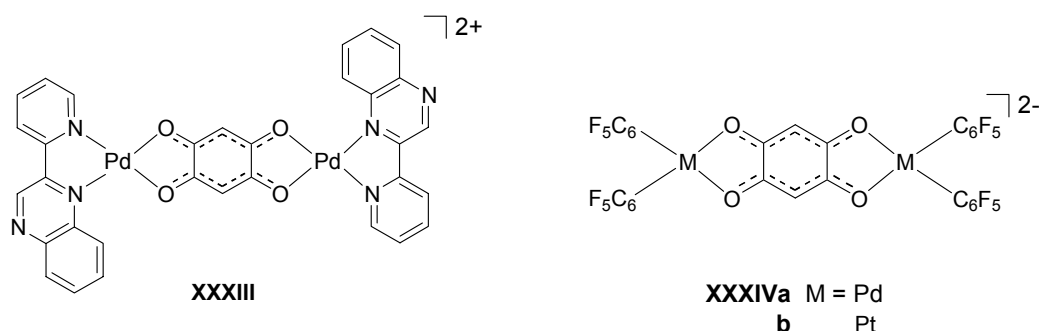
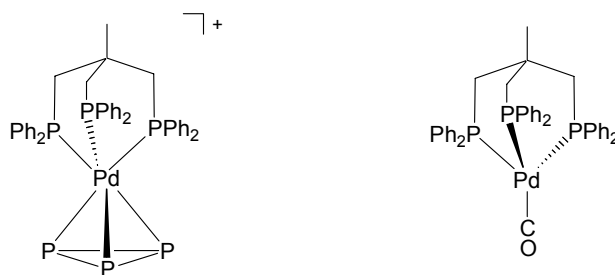


Abb. 43: In der Literatur beschriebene dinukleare Anilat- verbrückte Palladium-Komplexe

S. I. Mostaf *et al.*<sup>[87]</sup> verwenden als Abschluss-Ligand 2-(2-Pyridyl)quinoxalin, während J. M. Casas *et al.*<sup>[104]</sup> Pentafluorophenyl-Liganden einsetzen (Abb. 43). Anhand der spektroskopischen Daten postulieren sie entsprechend zu den zweikernigen Nickel-Komplexen (**XX-XXII**) (Abb. 19) für den Brückenliganden ebenfalls ein zweigeteiltes delokalisiertes  $\pi$ -System. Eine röntgenspektroskopische Bestätigung erfolgte bisher nicht. Jedoch wurden in der Kristallstruktur des isomorphen Platin-Komplexes  $[(C_6F_5)_4Pt_2(\mu\text{-DHBQ})]^{2-}$  (**XXXIVb**) die erwarteten Bindungsverhältnisse gefunden.<sup>[104]</sup>

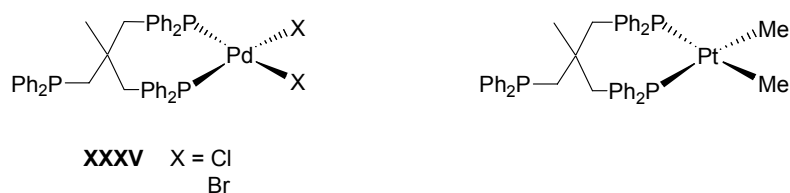
Entsprechende dinukleare Komplexe mit Phosphan-Abschluss-Liganden sind in der Literatur nicht bekannt.

Bis heute sind nur wenige *triphos*-Palladium-Komplexe beschrieben worden, wobei die  $\eta^3$ -Koordination in diesen Verbindungen nur selten auftritt. Abb. 44 zeigt zwei der wenigen Komplexe, in welchen *triphos* über alle drei Phosphor-Donoren an des Palladium-Zentrum gebunden ist.<sup>[148]</sup> Die Koordinationsgeometrie in  $[(\textit{triphos})Pd(CO)]^{[148b]}$  kann als verzerrt tetraedrisch, in  $[(\textit{triphos})Pd(\eta^3\text{-P}_3)]^{+[148a]}$  dagegen als verzerrt oktaedrisch beschrieben werden.

Abb. 44: Palladium-Komplexe mit  $\eta^3$ -koordiniertem *triphos*<sup>[148]</sup>

In den Komplexen mit  $\eta^2$ -Koordination des tripodalen Liganden sind die Donoren in cis-Stellung am quadratisch-planaren Palladiumzentrum angeordnet.<sup>[149]</sup>  $[(triphos)PdX_2]$  (**XXXV**)<sup>[111,150]</sup> (Abb. 45, links) zeigt im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum zwei Resonanzen im Verhältnis 2:1, die von der freien sowie den beiden gebundenen  $PPh_2$ -Gruppen erzeugt werden. Der dritte Phosphan-Seitenarm bleibt sowohl in Lösung als auch im festen Zustand unkoordiniert. Hinweise auf einen Austausch zwischen dem freien und den gebundenen Donoren finden sich auch in den  $^1H$ -NMR-Spektren keine.

R. M. Kirchner *et al.* konnten zeigen, dass der Platin-Komplex  $[(triphos)Pt(Me_2)]$  (Abb. 45, rechts) ebenfalls kein dynamisches Verhalten aufweist.<sup>[151]</sup> Sie argumentieren, dass, wenn *triphos* als tridentater Ligand den Koordinationspolyeder facial besetzt, eine der Methyl-Gruppen bei einer trigonalen bipyramidalen Zwischenstufe gezwungen wäre die ungünstigere axiale Position einzunehmen.

Abb. 45:  $\eta^2$ -koordinierte *triphos*-Palladium-Komplexe ohne Austauschdynamik

In  $[(triphos)Pd(CH=CH)SnR_2]$  (**XXXVI**) (vgl. Abb. 46 links) koordiniert *triphos* bidentat.<sup>[152]</sup> Jedoch findet zwischen dem Phosphor-Donor, trans-ständig zum Zinnatom, und dem freien Phosphor-Donor ein langsamer Austausch statt, erkennbar an den noch bei  $-80^\circ C$  verbreiterten Signalen im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum. Der strukturell verwandte  $PMe_3$ -Komplex zeigt bei Anwesenheit von freiem Phosphan ebenfalls einen Austauschprozess. Die Dynamik verläuft nach einem assoziativen Mechanismus, in dem das ankommende  $PMe_3$  die axiale



Position des quadratisch-planar koordinierten Palladium-Zentrums besetzt, so dass ein trigonal-bipyramidaler Übergangszustand resultiert. (Abb. 46, rechts)

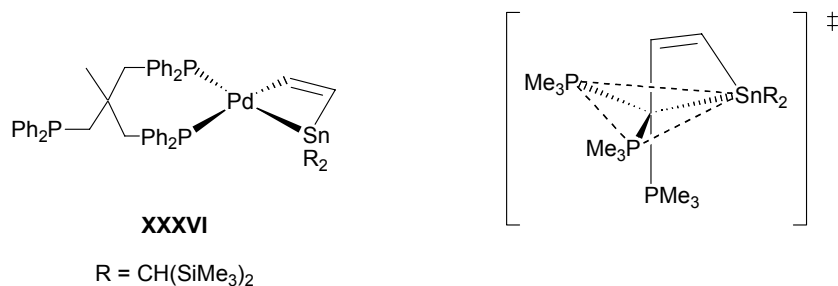


Abb. 46: Links: [(*triphos*)Pd(CH=CH)SnR<sub>2</sub>] (**XXXVI**) mit  $\eta^2$ -gebundenem *triphos*

Rechts: Trigonal-bipyramidaler Übergangszustand des strukturell verwandten PMe<sub>3</sub>-Komplexes<sup>[152]</sup>

Da entsprechende zweikernige anilat-verbrückte Komplexe mit Phosphan-Co-Liganden bislang nicht existent sind, soll nun die zuvor bei der Darstellung der *triphos*-Nickel-Komplexe erfolgreiche Synthese auf Palladium als Zentralmetall ausgeweitet werden.

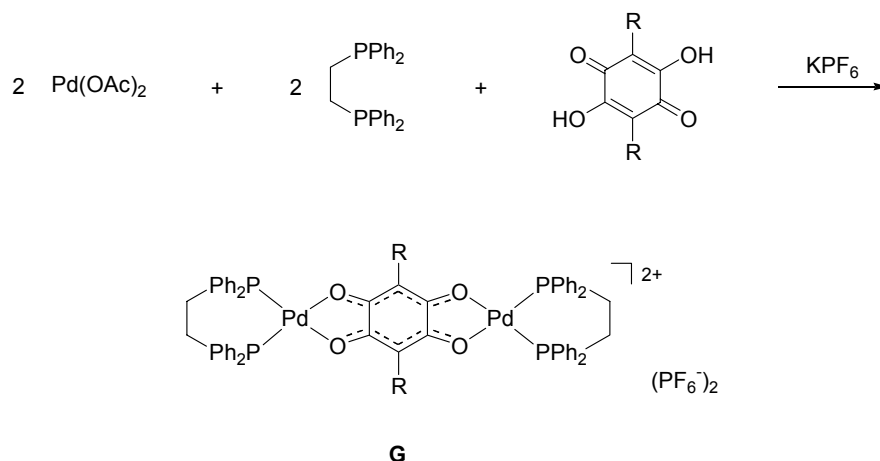
Das d<sup>8</sup>-Ion Pd(II) bevorzugt eine quadratisch-planare Koordination, so dass für den tripodalen Liganden eine  $\eta^2$ -Koordination zu erwarten ist.

### C.2.3.2 Synthese-Konzept

Wie bereits ausgeführt, kann eine  $\eta^2$ -Koordination des tripodalen Liganden einen dynamischen Prozess der resultierenden Komplexe in Lösung mit sich bringen. Der Austausch des freien Phosphan-Seitenarms mit den gebundenen Phosphor-Donoren innerhalb der <sup>31</sup>P-NMR-Zeitskala kann dazu führen, dass erst bei tiefen Temperaturen die beiden erwarteten Signale in den Spektren detektierbar werden.

Daher wird, um die Komplexbildung direkt und einfach verfolgen und untersuchen zu können, *triphos* gegen das Diphosphan *dppe* ausgetauscht. Der Wechsel der Phosphan-Co-Liganden sollte, keinen Einfluss auf das Koordinationsverhalten des DHBQ haben.

Wie in Schema 41 abgebildet, sollten durch Umsetzung von Pd(OAc)<sub>2</sub> in THF mit einem Äquivalent *dppe* und einem halben Äquivalent des Brückenliganden, sowie KPF<sub>6</sub> zur Einführung eines größeren nichtkoordinierenden Gegenions, die Zielkomplexe (**G**) zugänglich sein.



Schema 41: Konzept zur Synthese dinuklearer Palladium-Komplexe **G**

Wird das *dppp*Pd-Templat mit DHBQ versetzt, bildet sich ohne  $\text{KPF}_6$  Zugabe nach etwa 15 Minuten ein roter Niederschlag. Der Feststoff kann durch Verdünnung mit dem Solvenz nicht wieder in Lösung gebracht werden. Zugabe einer ethanolischen Lösung des Gegenions ergibt nach einer kurzen Einwirkzeit jedoch eine dunkelrote Lösung, die laut massenspektrometrischer Analyse das Dimere enthält. Die Charakterisierung des zweikernigen Komplexes wird in Kapitel C.2.3.5 ausführlich erörtert.

Um die Identität des schwerlöslichen Zwischenproduktes zu ermitteln, wurde der rote Feststoff isoliert und analysiert. Mittels NMR-Spektroskopie konnte der Niederschlag als der mononukleare  $[(dppp)\text{Pd}(\text{O}^1\text{O}^2\text{-DHBQ})]$ -Komplex (**16a**) (siehe Abb. 47) identifiziert werden (vgl. C.2.3.3).

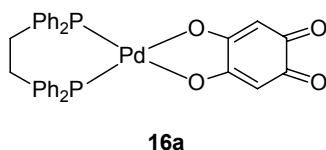
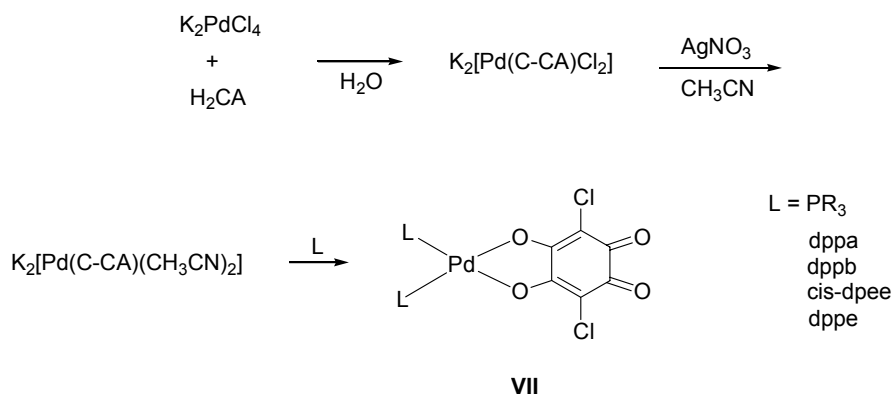


Abb. 47:  $[(dppp)\text{Pd}(\text{O}^1\text{O}^2\text{-DHBQ})]$ -Komplex (**16a**)

Komplexe dieses Typs mit  $\text{PR}_3$  sowie verschiedenen chelatisierenden Diphosphanen wurde bereits von der Gruppe um W. Y. Holwerda dargestellt und untersucht.<sup>[153;154]</sup> Nach ihrem Synthesekonzept sind, wie Schema 42 verdeutlicht, die Verbindungen jedoch nicht direkt, sondern nur über mehrere Stufen zugänglich.



Schema 42: Darstellung der mononuklearen Pd-Komplexe nach W. Y. Holwerda<sup>[154]</sup>

Der Anilat-Ligand liegt in diesen Komplexen in der *o*-chinoiden Form vor und die Koordination erfolgt, wie bereits in Kapitel B.1 erörtert, über die beiden phenolischen Sauerstoffatome.

Die freie endständige Diketo-Gruppe stellt eine potentielle Reaktions- bzw. Koordinationsstelle dar. Die Verbindungen sind somit interessante und wichtige Edukte auf dem Weg zu heterodinuklearen Komplexen. So binden beispielsweise freie *o*-Benzochinone über die Sauerstoffatome unter oxidativer Addition an niedervalente Übergangsmetalle.<sup>[162,163,169,170]</sup>

Daher sollte es prinzipiell möglich sein, eine weitere *triphos*Pd(II)-Einheit oder ein anderes Metall-Templat an das *o*-chinoide System zu koordinieren und so zu zweikernigen homo- und heteronuklearen Komplexen zu gelangen.

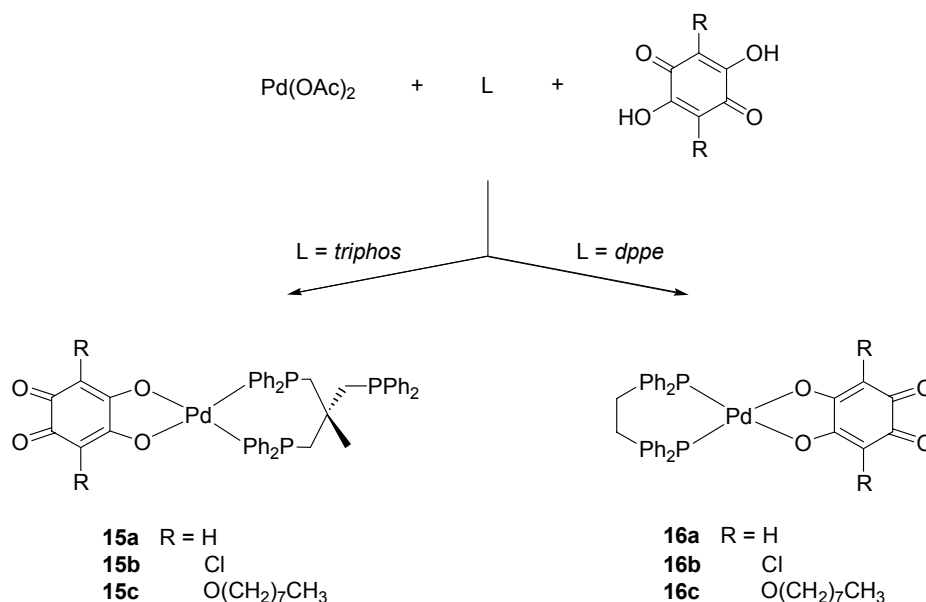
Aus dieser Überlegung heraus wurde ein Methode entwickelt, um gezielt und direkt diese einkernigen Komplexe synthetisieren zu können.

Als Phosphan-Liganden wurden dabei *dppe* aber auch weiterhin *triphos* eingesetzt. Der Komplex [(*dppe*)Pd(O<sup>1</sup>O<sup>2</sup>-CA)] wurde bereits von der Arbeitsgruppe um W. Y. Holwerda hergestellt, jedoch aufgrund der Schwerlöslichkeit nur IR-spektroskopisch analysiert.<sup>[154]</sup>

### C.2.3.3 Darstellung der mononuklearen Palladium-Komplexe 15 und 16

Die Koordination der DHBQ an die Palladium-Templates erfolgt vergleichsweise einfach. Eine Lösung von Palladiumacetat in THF wird mit dem Phosphan-Liganden L (*triphos*, *dppe*) versetzt. Eventuell entstandener gelblicher Niederschlag muss durch Verdünnen mit Dichlormethan wieder gelöst werden. Nach Zugabe des jeweiligen DHBQ zeigt der augenblickliche Farbumschlag die Bildung der gewünschten Verbindung an. Die roten Komplexe des Anilats **15a**, **16a** und die violetten des Chloranilats **15b**, **16b** fallen innerhalb weniger Minuten in hohen Ausbeuten (ca. 90 %) pulverförmig aus.

Die blauen alkoxy-substituierten Derivate weisen dagegen eine gute Löslichkeit auf. Daher ist es notwendig mit einem leichten Überschuss des Chinons zu arbeiten.



Schema 43: Synthese der mononuklearen Palladium-Komplexe **15** und **16**

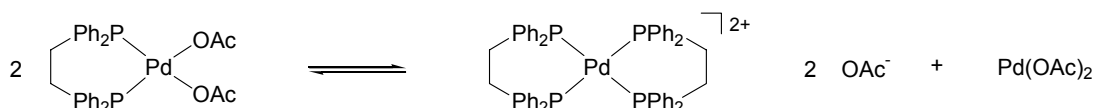
Die Synthese erwies sich bei der Darstellung der schwerlöslichen Komplexe **15a,b** und **16a,b** als sehr effizient. Jedoch bilden sich bei der Umsetzung mit dem octyloxy-substituierten DHBQ nur sehr schwer abtrennbare Nebenprodukte.

In THF entsteht bei der Mischung äquimolarer Mengen von  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  und des *dppe*-Abschluss-Liganden ausschließlich das monochelatisierte Produkt, analog zu der in der Literatur beschriebenen Umsetzung in Dichlormethan. Zudem kann eine Autoionisation in der Reaktionslösung ausgeschlossen werden (siehe Schema 44).<sup>[155]</sup> Im wesentlich polarerem

Medium Methanol bildet sich dagegen bevorzugt der bischelatisierte Komplexe  $[(dppe)_2Pd](OAc)_2$ .<sup>[155,156,156]</sup>

$[(dppe)_2Pd](OAc)_2$  ist im verwendeten Solvenz keiner weiteren Reaktion mehr zugänglich. Nicht mit dem Abschluss-Liganden komplexierte  $Pd^{2+}$ -Ionen würden das schwerlösliche 1:1 Koordinationspolymer bilden. Das Auftreten des Autoionisationsgleichgewichtes würde sich somit vermindern auf die Ausbeuten auswirken.

Diese Voraussetzungen ermöglichen eine direkte Reaktionsführung, da zuvor keine Edukt-Komplexe mit leicht substituierbaren Liganden, wie das im allgemeinen verwendete  $[(CH_3CN)_2Pd]Cl_2$  oder das von W.Y. Holwerda *et al.* eingesetzte  $K_2[Pd(C-CA)Cl_2]$ , hergestellt werden müssen und zudem Enthalgengerungsmittel nicht länger benötigt werden.



Schema 44: Autoionisierungsprozess von  $(dppe)_2Pd(OAc)_2$  in Methanol<sup>[155,156]</sup>

### C.2.3.3.1 Diskussion der spektroskopischen Daten

Die Konstitution der Komplexe wird mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie, NMR- sowie IR-Spektroskopie belegt. Die spektroskopischen Daten zeigen gute Übereinstimmung mit den für den Komplex **VII** (siehe Schema 2) zuvor bestimmten Werten.<sup>[154]</sup>

So zeigen die IR-Spektren der Komplexe **15** und **16**, wie Tab. 21 belegt, ebenfalls zwei C=O-Streckschwingungen im Bereich von 1630 und 1530  $cm^{-1}$ . Bei den octyloxy-substituierten Komplexen tritt zusätzlich eine breite Bande bei 1730  $cm^{-1}$  auf.

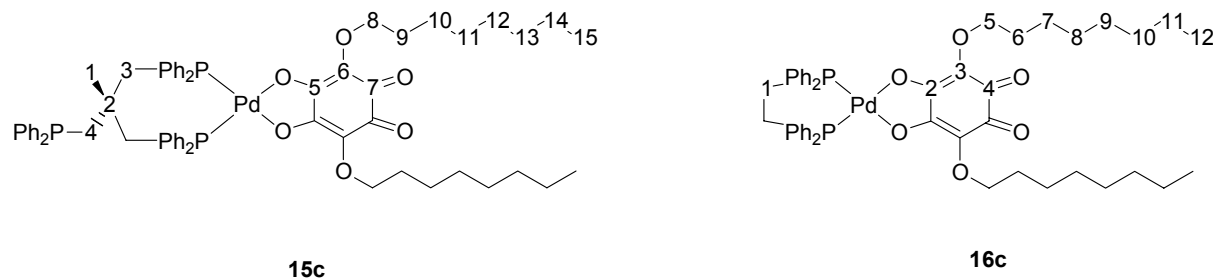


Abb. 48: Nummerierung der Atome in den NMR-Spektren am Beispiel der Verbindung **15c** und **16c**

	$\tilde{\nu}_{(\text{CO})}$ [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>31</sup> P-NMR	<sup>1</sup> H-NMR		
			P-CH <sub>2</sub>	C <sub>q</sub> -CH <sub>3</sub>	Sonstige
<b>15a<sup>b</sup></b>	1603 1533	19.7 [2P] koord. -30.7 [1P] frei	2.53 (bs) [6H]	0.80 (bs) [3H]	7.61 (m) [12H] Ph 7.42 (m) [18H] Ph 5.06 (s) [2H] H6
<b>15b<sup>a,b</sup></b>	1643 1511	21.8 [2P] koord. -32.4 [1P] frei	2.84 (bs) [6H]	0.50 (bs) [3H]	7.72 (m) [12H] Ph 7.47 (m) [18H] Ph
<b>15c<sup>b</sup></b>	1730 1632 1258	18.0 [2P] koord. -28.5 [1P] frei	2.59 (bs) [6H]	0.84 (bs) [3H]	7.70 (m) [12H] Ph 7.49 (m) [18H] Ph 3.47 (t) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 [4H] H8 1.39-1.12 (m) [28H] H9-H14 0.92 (t) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.7 [H6] H15
<b>16a<sup>a</sup></b>	1600 1532	63.1	2.98 (dd) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 22.5 [4H]		7.93 (m) [8H] Ph 7.91 (m) [12H] Ph 5.13 (s) [2H] H6
<b>16b</b>	1642 1518	63.8	2.92 (dd) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 22.4 [4H]		7.98 (m) [8H] Ph 7.61 (m) [12H] Ph
<b>16c</b>	1732 1634 1528	60.9	2.83 (dd) <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 19.2 [4H]		7.95 (m) [8H] Ph 7.61 (m) [12] Ph 4.00 (m) [4H] H5 1.55 (m) [4H] H6 1.98 (m) [20H] H7-H11 0.88 (t) <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.4 [6H] H12

Tab. 21: IR- (KBr), <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-NMR-Daten der mononuklearen Pd-Komplexe **15** und **16** in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten *J* in Hz, Angabe der Multiplizität der Signale in runden, der Integrale in eckigen Klammern) (<sup>a</sup> in [D<sub>6</sub>]-DMSO, <sup>b</sup> bei 183 K)

Die mononuklearen *dppf*-Palladium-Komplexe zeigen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum jeweils ein scharfes Signal, wie es für einen quadratisch-planaren Komplex mit chemisch und magnetisch äquivalenten Phosphoratomen zu erwarten ist. Im Fall der *triphos*-Komplexe **15a,b** können bei Raumtemperatur aufgrund des koordinativen Austausches zwischen den beiden gebundenen und dem dritten freien Phosphan-Seitenarm keine bzw. für **15c** nur zwei extrem verbreiterte Signale detektiert werden. Ein analoges Verhalten wurde für den Komplex [(*triphos*)Pd(CH=CH)SnR<sub>2</sub>] (**XXXV**) (Abb. 46) beschrieben.<sup>[152]</sup> Kühlt man schrittweise ab, so erhält man, wie in Abb. 49 exemplarisch für den DHBQ-Komplex **15a** dargestellt ist, zwei zunehmend schärfere Singulets. Die Resonanz bei 20 ppm kann den koordinierten Phosphoratomen und die bei -30 ppm dem freien Phosphan-Donor zugeordnet werden. Das Integralverhältnis von 2:1 belegt die η<sup>2</sup>-Koordination des tripodalen Liganden. Die beiden Signale im Verhältnis 1:2 bei 27.3 sowie 17.7 ppm, deren Intensitäten sich während des

Abkühlens nicht ändern, stammen von dem in geringen Mengen immer vorhandenen Derivat, bei dem der freie Phosphan-Donor in eine Phosphanoxid-Gruppe umgewandelt wurde.

Bei der Komplexierung von  $\text{PdA}_2$  (A: sauerstoffhaltige Anionen:  $\text{OAc}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) mit Phosphan-Liganden entstehen in einem intramolekularen Reduktionsschritt und anschließender Freisetzung der Produkte durch Wasser  $\text{Pd}^0$ -Spezies und Phosphanoxid.<sup>[157]</sup> Das mono-oxidierte Derivat ist somit auf Spuren von Wasser in den verwendeten Lösungsmitteln zurückzuführen. Dies würde auch die bei der Synthese der mononuklearen Komplexe immer in geringfügigen auftretenden Mengen von elementarem schwarzen Palladium erklären.

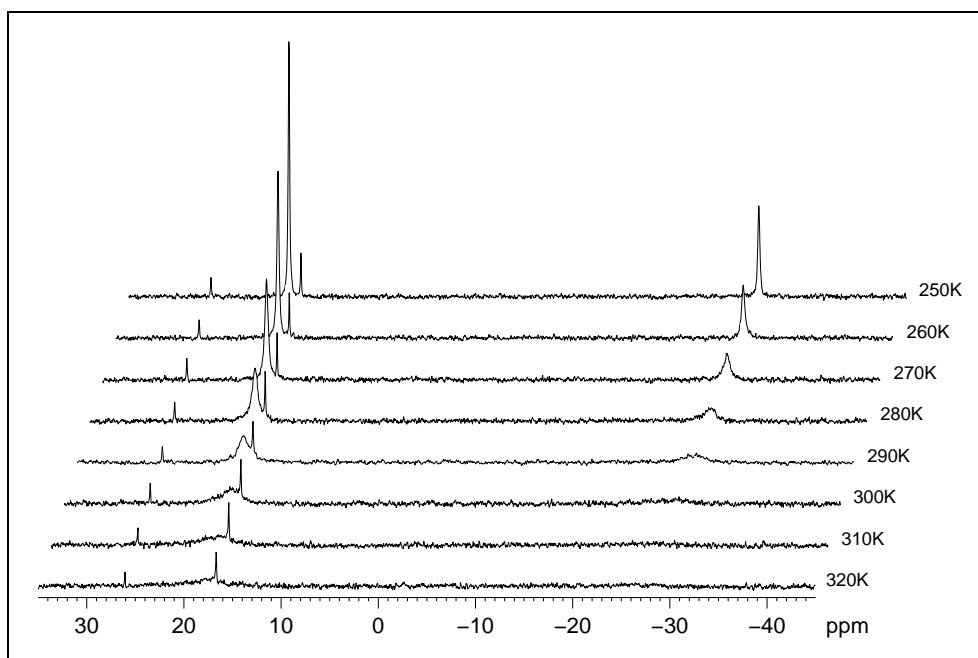


Abb. 49:  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **15a** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei unterschiedlichen Temperaturen

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der octyloxy-substituierten Verbindungen **15c** und **16c** enthalten zudem immer eine zusätzliche Resonanz bei etwas tieferem Feld, die sehr wahrscheinlich dem dinuklearen Komplex zu zuordnen ist. Trotz Arbeiten mit einem leichten Überschuss des Chinon-Liganden lässt sich diese Nebenreaktion nicht unterdrücken. Die Aufreinigung der Komplexe wird durch das ähnliche Lösungsverhalten erschwert. Aus diesem Grund gelang es auch nicht die dinuklearen Komplexe mit langkettigen Substituenten in 3,6-Stellung des Brückenliganden nach der im Kapitel C.2.3.5 beschriebenen Synthese herzustellen.

In den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind die Signale des *triphos*-Liganden verbreitert und aufgrund des auf der NMR-Zeitskala schnellen koordinativen Austausches der Phosphor-Donoren erzeugen die *triphos*-Methylen-Protonen nur eine Resonanz. Das Intensitätenverhältnis der Resonanzen der Methylen-Protonen der Phosphan-Liganden und des substituierten DHBQ in **15c**, **16c** bzw. der beiden am Chinon-Ring gebunden Protonen in **15a**, **16a** belegen die mononukleare Natur der Komplexe.

Die Kohlenstoffatome der Chinon-Ringe der Anilat-Komplexe **15b** und **16b** zeigen in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit dem Komplex  $[\{\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3\}_2\text{Pd}(\text{O}^1\text{O}^2\text{-CA})]$  (**VII**) (siehe Schema 2) (174.7; 170.9 bzw. 103.3 ppm)<sup>[153]</sup> übereinstimmende chemische Verschiebungen. Die anderen Komplexe weisen ein ähnliches Verschiebungsmuster auf, wobei die Einführung des Octyloxy-Substituenten eine deutliche Tieffeldverschiebung der Resonanz der substituierten Ring-Kohlenstoffatome (C-R) bewirkt, wie sie auch im freien Liganden zu finden ist (siehe C.1.2). Im Spektrum des *dppe*-Komplex **16b** tritt für die Sauerstoff-gebundenen Ring-Kohlenstoffatome erstaunlicherweise nur ein Signal auf.

$^{13}\text{C}$ - NMR	C=O	C-O	C-R	C <sub>q</sub>	C <sub>q</sub> - CH <sub>3</sub>	P-CH <sub>2</sub>	Sonstige
<b>15a</b>	183.9	181.2	102.1	39.9 (d, $J_{CP} = 5.6$ )	35.4	29.4 (d, $J_{CP} = 7.2$ )	134.7-129.1 (Ph)
<b>15b<sup>a</sup></b>	175.3	171.7	104.2	39.2	-	28.1	135.7–128.6 (Ph)
<b>15c</b>	175.0	173.5	135.9	40.9	-	-	134.6-129.1 (Ph); 71.9 (C8); 35.0; 32.23; 30.6; 29.9; 29.7; 26.3; 23.1 (C1, C3/C4, C9-C14); 14.3 (C15)
<b>16a<sup>a</sup></b>	182.1	179.8	101.5	-	-	24.9 (dd, $J_{CP} = 23.7$ )	132.6 (t, $J_{CP} = 5.6$ ); 129.4 (t, $J_{CP} = 5.7$ ); 127.3 (m) (Ph)
<b>16b</b>	174.9		101.5	-	-	25.8 (dd, $J_{CP} = 24.7$ )	133.4 (d, $J = 12.1$ Hz); 133.2 (d, $J_{CP} = 11.6$ ); 130.2 (t, $J_{CP} = 5.8$ ), 127.1 (m, Ph)
<b>16c</b>	173.9	171.8		-	-	25.9 (d, $J_{CP} = 26.4$ )	133-129 (Ph, C3); 72.0 (C5); 31.9 (C6); 30.4; 29.6; 29.3; 26.1; 22.7 (C7-C11); 13,9 (C12)

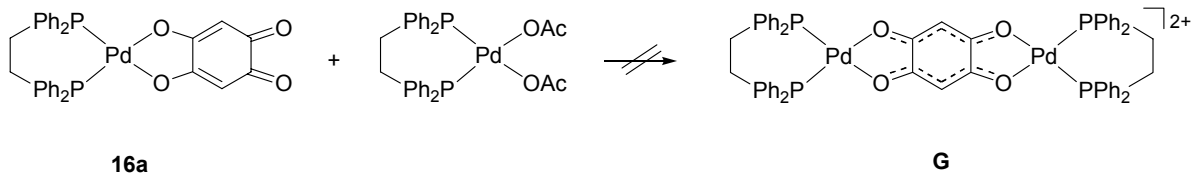
Tab. 22:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der mononuklearen Pd-Komplexe (**15**) und (**16**) (Angabe der Chemische Verschiebungen in ppm, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz) (<sup>a</sup> in  $[\text{D}_6]$ -DMSO)

R. F. Johnston *et al.* erscheint es, in Anbetracht der Tatsache, dass die beobachteten drei Resonanzen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **VII** sowohl mit der Formulierung des Liganden in



der *o*-chinoiden als auch der *p*-chinoiden Form vereinbar sind, möglich, dass in Lösung beide Formen zur eigentlichen Struktur des Komplexes beitragen.<sup>[159]</sup>

Unter dieser Hypothese sollten die endständigen Sauerstoffatomen eine negative Partialladung besitzen, so dass die Koordination eines weiteren Palladium-Fragmentes an diese Funktionalität möglich sein sollte.



Schema 45: Zugabe von  $(\text{dppe})\text{Pd}(\text{OAc})_2$  in Dichlormethan ergibt nicht das Dimere **G**

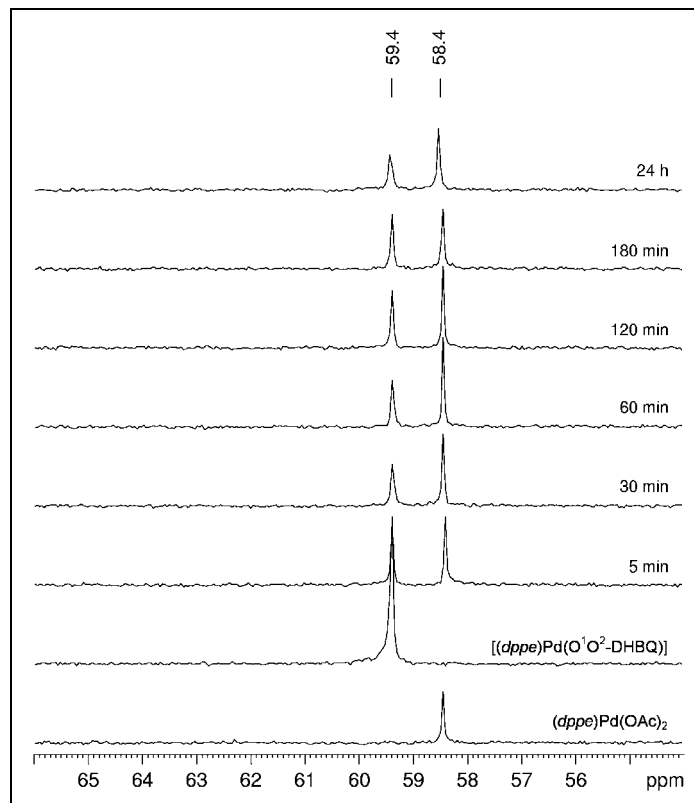


Abb. 50:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der reinen Komplexe **16a** und  $(\text{dppe})\text{Pd}(\text{OAc})_2$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  sowie nach der Zugabe des  $\text{dppePd}$ -Templates zu **16a** bei Raumtemperatur

Um dies zu untersuchen wurde der  $\text{dppe}$ -Komplex **16a** mit einer äquimolaren Menge  $(\text{dppe})\text{Pd}(\text{OAc})_2$  in  $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan versetzt und die Reaktion  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektrometrisch verfolgt. In Abb. 50 ist der zeitliche Verlauf wiedergegeben. Die Bildung des Dimeren sollte durch das Auftreten eines Signals bei 60.4 ppm (vgl. Kapitel C.2.3.5) und Abnahme der

Eduktsignale zu erkennen sein. Jedoch kann auch nach 24 Stunden keine Veränderung der Integrale der Resonanzen von **16a** (59.4 ppm) und  $(dppe)Pd(OAc)_2$  (58.4 ppm)<sup>[158]</sup> sowie die Entstehung eines neuen Signals detektiert werden. Der NMR-Versuch hat gezeigt, dass der mononukleare Komplex **16a** durch einfache Zugabe einer Lösung des *dppe*Pd-Templates nicht in die dinukleare Koordinationsverbindung **G** überführbar ist.

### C.2.3.3.2 Kristallstrukturen von **15a-c** und **16b**

Von den Verbindungen **15a-c** und **16b** konnten durch Eindiffusion von Diethylether in eine konzentrierte Dichlormethan-Lösung der Komplexe zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

	<b>15a</b>	<b>15b</b>	<b>15c/1</b>	<b>15c/2<sup>a</sup></b>	<b>16b</b>
Raumgruppe	P2(1)/c	C2/c	P2(1)/c		C2/c
Palladium-Umgebung					
Pd1-O1	2.053(2)	2.067(4)	2.092(0)	2.030(0)	2.073(14)
Pd1-O2	2.064(2)	2.079(4)	2.046(0)	2.048(0)	2.073(13)
Pd1-P1	2.218(10)	2.231(15)	2.230(0)	2.240(0)	2.230(5)
Pd1-P2	2.221(11)	2.235(16)	2.241(0)	2.235(0)	2.230(5)
O1-Pd1-O2	81.1(9)	80.1(16)	81.5(0)	81.0(0)	80.1(5)
O1-Pd1-P1	91.8(6)	91.7(12)	92.3(0)	90.2(0)	96.5(4)
O1-Pd1-P2	173.5(6)	173.6(12)	173.7(0)	174.7(0)	177.1(4)
O2-Pd1-P1	171.2(7)	171.8(12)	173.7(0)	171.1(0)	175.9(4)
O2-Pd1-P2	92.6(7)	93.5(12)	92.7(0)	94.5(0)	98.8(4)
P1-Pd1-P2	94.6(3)	94.7(6)	93.6(0)	94.3(0)	84.7(18)
Anilat-Ligand					
O1-C42	1.300(4)	1.338(4)	1.273(0)	1.320(0)	1.291(2)
O2-C43	1.296(4)	1.291(4)	1.321(0)	1.295(0)	1.288(2)
O3-C45	1.237(4)	1.251(4)	1.213(0)	1.207(0)	1.229(2)
O4-C46	1.239(4)	1.236(5)	1.242(0)	1.220(0)	1.225(2)
C42-C43	1.514(5)	1.502(4)	1.477(0)	1.495(0)	1.515(3)
C45-C46	1.541(6)	1.529(2)	1.554(0)	1.572(0)	1.562(3)
C42-C47	1.365(5)	1.373(9)	1.431(0)	1.345(0)	1.377(3)
C43-C44	1.364(4)	1.383(8)	1.380(0)	1.367(0)	1.377(3)
C44-C45	1.425(5)	1.421(2)	1.444(0)	1.443(0)	1.431(3)
C46-C47	1.424(5)	1.408(5)	1.414(0)	1.432(0)	1.433(3)
C44-X	-	1.743(3)	1.372(0)	1.393(0)	1.735(19)
C47-X	-	1.728(3)	1.382(0)	1.406(0)	1.735(19)
Faltwinkel					
Pd1-O1-C42-C43	18.5	6.6	4.5	5.6	12.5
Pd1-O2-C43-C42	6.7	-7.5	2.7	-0.9	13.1
Pd1-O1-C42-C43	-17.8	3.8	3.1	2.7	-4.9

Tab. 23: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **15** und **16b**

(der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle)

<sup>a)</sup> Die in dieser Spalte angegebenen Werte beziehen sich auf das zweite unabhängige Molekül im Kristall

Die Verbindungen **15a**, **15c** und **16b** kristallisieren unter Einschluss von Dichlormethan, wobei die asymmetrische Einheit des Kristalls von **15c** zwei kristallographisch unabhängige Moleküle enthält. In der Festkörperstruktur von **15b** ist der Phenylring  $\phi_5$  fehlgeordnet..

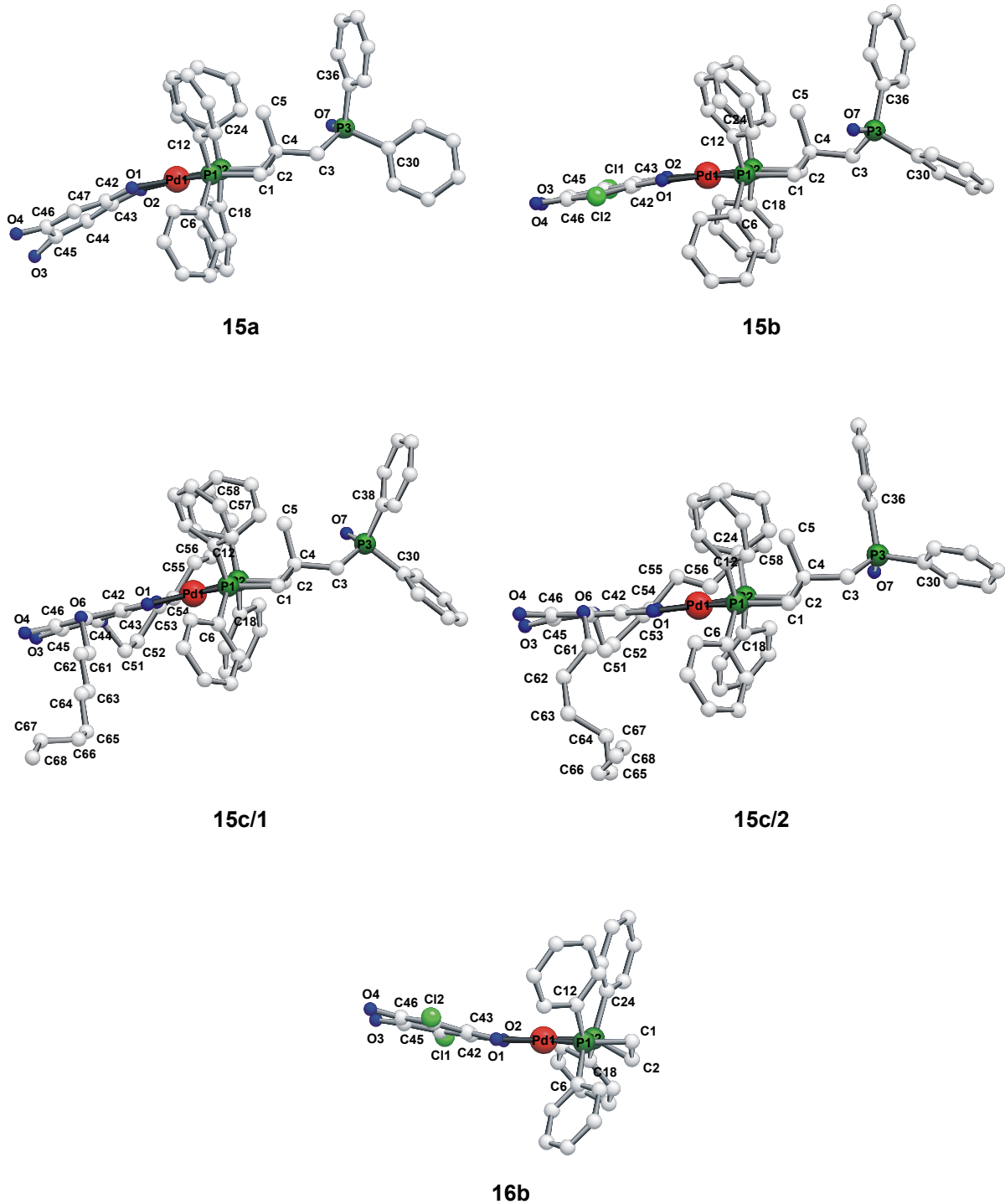


Abb. 51: Strukturen der mononuklearen Palladium-Komplexe **15a-c** und **16b**

Wie für  $d^8$ -Ionen zu erwarten, koordiniert der *triphos*-Ligand in den Komplexen **15** nur über zwei Phosphor-Donoren unter Ausbildung eines Chelat-Sechsrings an das Palladiumzentrum. In allen drei Strukturen ist zu erkennen, dass während der Kristallisation das freie Phosphoratom vollständig oxidiert ist, wohingegen in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren kaum oxidiertes Produkt detektiert werden kann. Der freie Phosphan-Seitenarm scheint bei Palladium-Komplexen durch Spuren von Sauerstoff bei der Kristallisation leicht oxidieren zu werden, da die beiden einzigen anderen publizierten Kristallstrukturen mit  $\eta^2$ -Koordination des *triphos*-Liganden,  $[(\text{triphos})\text{PdCl}_2]$  (**XXXV**)<sup>[111]</sup> und  $[(\text{triphosO})\text{Pd}([\text{9}]ane\text{S}_3)]^{2+}$  <sup>[149a]</sup> ( $[\text{9}]ane\text{S}_3 = 1,4,7$ -Trithiacyclononan), ebenfalls monooxidiert sind.

Das Metallzentrum ist in allen vier Verbindungen von vier Donoren annähernd quadratisch-planar umgeben. Der kleine Bisswinkel der Anilat-Derivate weicht mit durchschnittlich  $80.8^\circ$  deutlich vom Idealwinkel einer quadratisch-planaren Ausrichtung von  $90^\circ$  ab und bewirkt eine Verzerrung der Geometrie.

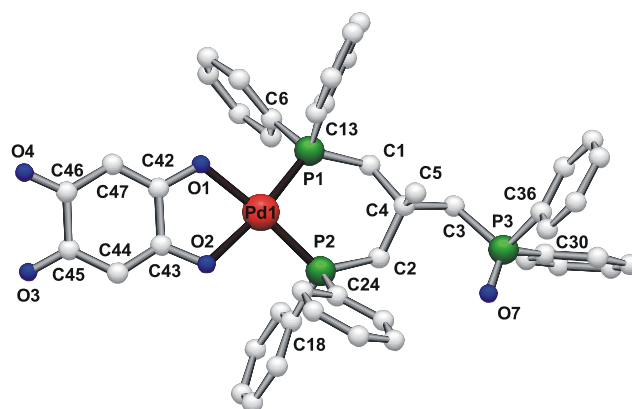


Abb. 52: Aufsicht auf den planaren Benzochinon-Ring des Komplexes (**15a**) zur Veranschaulichung der Nummerierung

Die Bindungslängen betragen durchschnittlich  $2.06 \text{ \AA}$  für den Pd-O-Abstand und  $2.23 \text{ \AA}$  für den Pd-P-Abstand und befinden sich in allgemein üblichen Bereichen. Für den strukturell entsprechenden Komplex  $[\{\text{P}(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3\}_2\text{Pd}(\text{O}^1\text{O}^2\text{-CA})]$  (**VII**)<sup>[159]</sup> wurden von R. A. Holwerda *et al.* ähnliche Pd-P- ( $2.255$  bzw.  $2.261 \text{ \AA}$ ) und Pd-O-Bindungslängen ( $2.047$  und  $2.054 \text{ \AA}$ ) bestimmt. Der P-Pd-P-Winkel ist jedoch aufgrund des größeren „Tollenswinkels“ des Tri(*m*-tolyl)phosphans auf  $99.5^\circ$  aufgeweitet und der O-Pd-O-Winkel auf  $79.9^\circ$  verkleinert.

O1-C1	1.199	O3-C4	1.359	
O2-C2	1.226	O4-C5	1.345	
C1-C2	1.528	C4-C5	1.468	
C2-C3	1.469	C6-C1	1.449	
C3-C4	1.367	C5-C6	1.345	

Tab. 24: Ausgewählte Bindungslängen [Å] des 1,4-Benzodioxol-6,7-dion<sup>[161]</sup>

Das Chinon fungiert als bidentater terminaler Ligand und besitzt in der *o*-chinoiden Form (**IIIb**) (siehe Schema 2) entsprechendes Bindungsmuster, wie es auch für Komplex (**VII**) und in monomeren Cu<sup>[160]</sup>- und Ni<sup>[19]</sup>-Komplexen (wie in Abb. 4 gezeigt) gefunden wurde. Die C-O-Bindungslängen der koordinierenden Sauerstoffatome entsprechen einer Einfachbindung (C-O 1.327 Å), die, wie Tab. 24 verdeutlicht, auch in dem zu den Chinon-Liganden strukturell vergleichbaren 1,4-Benzodioxol-6,7-dion<sup>[161]</sup> vorliegt. Der Sechsring des Liganden zeigt die gleichen Bindungsverhältnisse wie in diesem Vergleichschinon. Die Kohlenstoffatome C42-C43 sowie C45-C46 sind durch Einfachbindungen verbunden. Die restlichen signifikant kürzeren C-C-Abstände deuten auf einen gewissen Grad an Konjugation hin. Mit durchschnittlich 1.43 Å für die C43-C44- bzw. C46-C47-Bindung liegt die Bindungslänge zwischen Einfach- und Doppelbindung (C=C 1.326 Å, C-C 1.536 Å<sup>[106]</sup>). Die C43-C44- und C42-C47-Abstände sind mit einem Mittel von 1.37 Å etwas länger als eine Doppelbindung.

	Abweichung des C <sub>6</sub> -Ringes	Abweichung aus der idealisierten C <sub>6</sub> -Ebene von:				
		O4	O2	O1	O3	Pd1
<b>15a</b>	8.42	-25.4	-13.8	17.3	30.3	38.8
<b>15b</b>	2.30	-11.5	-3.9	2.9	8.1	18.9
<b>15c/1</b>	3.15	-5.1	-5.0	6.3	11.2	8.6
<b>15c/2</b>	5.06	-14.4	-4.1	3.0	24.8	-7.6
<b>16b</b>	3.43	5.9	10.7	-12.9	-5.8	27.6

Tab. 25: Abweichungen von der idealisierten Ebene des Chinon-C<sub>6</sub>-Rings der Pd-Komplexe (**15**) und (**16b**)

Der Sechsring ist in allen Komplexen planar. Die Sauerstoffatome zeigen eine deutliche Auslenkung aus der idealisierten Ebene (vgl. Tab. 25), die nichtkoordinierten Sauerstoffatome O3 und O4 im Allgemeinen eine größere als die an das Metall gebundenen. Aufgrund der Verschiebung des Metallatoms aus der Ligandenebene ist der anellierte Chelat-Fünfring Pd-O1-C42-C43-O2 in allen Komponenten nicht nur abgewinkelt, sondern auch, was an den unterschiedlich großen Werten der Torsionswinkel Pd-O1-C42-C43 und Pd-O2-C43-C42

ersichtlich ist, gekippt (vgl. Tab. 23). Die Faltung erfolgt, analog zu den vorangegangenen beschriebenen Nickel-Komplexen, entlang der O1-O2-Achse. Bei **15a** ist die Abwinkelung am deutlichsten ausgeprägt.

	<b>15a</b>	<b>15b</b>	<b>15c/1</b>	<b>15c/2</b>
<i>triphos</i> -Ligand				
Konformation des Chelatringes				
Pd1-P1-C1-C4	44.2	37.7	44.0	42.2
Pd1-P2-C2-C4	-39.1	-38.5	-46.3	-42.0
P1-C1-C4-C2	-70.4	-69.6	-65.4	-72.7
P2-C2-C4-C1	68.1	70.2	69.2	74.5
P2-Pd1-P1-C1	-12.8	-6.1	-16.8	-8.9
P1-Pd1-P2-C2	10.3	6.2	16.5	8.6
C1-P1-P2-C2	-2.2	0.2	0.5	-0.2
Abstand von Pd1	0.266	-0.143	-0.390	0.206
der C1-P1- P2-C2-Ebene C4	-0.758	0.762	0.730	-0.812
Stellung der Phenylringe				
Pd1-P1-C6-C7	-88.7 <i>face</i>	-68.0 <i>face</i>	-87.4 <i>face</i>	-82.3 <i>face</i>
Pd1-P1-C12-C13	-15.4 <i>edge</i>	-5.3 <i>edge</i>	1.3 <i>edge</i>	-6.5 <i>edge</i>
Pd1-P2-C18-C19	106.6 <i>face</i>	66.8 <i>face</i>	-22.0 -	-7.1 -
Pd1-P2-C24-C25	-21.7 <i>edge</i>	7.0 <i>edge</i>	-41.1 -	-40.3 -
C3-P3-C36-C37	-122.7	126.7	-139.2	-137.2
C3-P3-C30-C31	44.0	35.9	-37.3	-56.2
C5-C4-C3-P3	-58.0	48.8	-55.5	-67.3
Abstand C5-C <sub>ipso</sub>				
C12-C5	3.376	3.488	3.413	3.291
C24-C5	3.536	3.430	3.538	3.453
C36-C5	3.393	3.374	3.712	3.322
O7-C5	3.507	3.477	3.329	4.096

Tab. 26: Torsionswinkel [°] der Verbindungen (**15**): Konformation des Chelatringes und Stellung der Phenylringe des *triphos*-Liganden sowie Abstände [Å] der Phenyl-C<sub>ipso</sub> von der *triphos*-Methyl-Gruppe (C5)

Die Faltung der *triphos*-Chelat-Sechsringe kann aufgrund der Torsionswinkel C1-P1-P2-C2 in den Komplexen **15** wiederum als Halbsessel charakterisiert werden (Tab. 26).

Der unkoordinierte Phosphan-Seitenarm nimmt ausnahmslos die sterisch weniger anspruchsvolle äquatoriale Position ein, während die Methyl-Gruppe die axiale Position besetzt. In den Strukturanalysen wurde keine aufgrund einer Ringinversion mögliche axiale Stellung der Phosphane gefunden.

Das P3-Atom befindet sich im Mittel 0.15 Å über der P1-P2-C1-C2-Ebene und damit auf der selben Seite der Ebene wie die Methylgruppe C5. Dies ist erkennbar an einem Betrag des

Torsionswinkels C5-C4-C3-P3 kleiner  $90^\circ$ , wobei positive Werte eine Ausrichtung auf den Phosphor-Donor P1 und negative auf P2 kennzeichnen. Dadurch bilden die drei Phenyl-Gruppen  $\varphi_2$ ,  $\varphi_4$  und  $\varphi_6$  mit O7 einen Käfig, in dessen Zentrum sich die Methyl-Gruppe mit einem mittleren C5-C<sub>ipso</sub>-Abstand von 3.48 Å befindet.

Die Stellung der Phenylringe lässt sich analog zu Komplex **13a** mit dem Torsionswinkel Pd-P-C<sub>ipso</sub>-C<sub>ortho</sub> charakterisieren (vgl. Abb. 24). Der Betrag der Torsionswinkel variiert in der äquatorialen Position zwischen  $107^\circ$  und  $67^\circ$ . In der sterisch anspruchsvolleren axialen Position bewegen sich die Werte zwischen  $-22^\circ$  und  $7^\circ$ . Die Stellung der Phenyl-Gruppen  $\varphi_3$  und  $\varphi_4$  in beiden Isomeren der Verbindung **15c** weichen deutlich von diesem idealisierten Schema ab. Dies ist im Isomeren 2 besonders stark ausgeprägt. Der Torsionswinkel der äquatorialen Phenyl-Gruppe  $\varphi_3$  beträgt hier nur  $7^\circ$  und der C<sub>ipso</sub>-P2-C<sub>ipso</sub>-Winkel ist auf  $100^\circ$  reduziert, wodurch die Ebenen der beiden Phenylringe  $\varphi_3$  und  $\varphi_4$  wie die Backen eine Zange mit dem Ende der Octyloxy-Seitenkette in Wechselwirkung treten können.

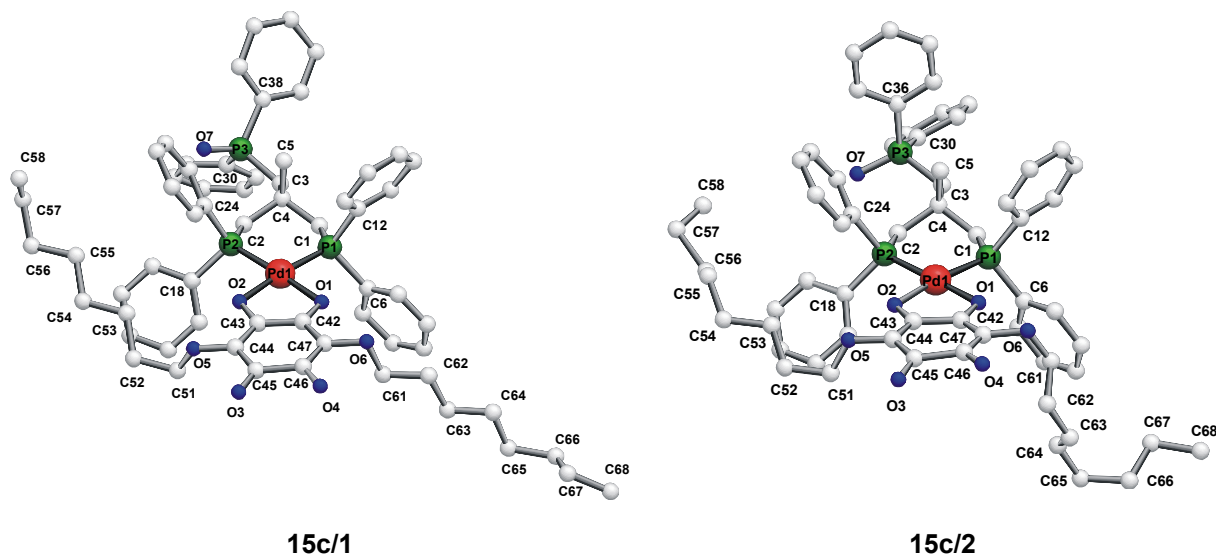


Abb. 53: Ansicht der beiden Rückgrattorsions-Isomere von **15c**

Die Geometrien (Bindungslängen und -winkel) der beiden im Kristall von Komplex **15c** vorhandenen unabhängigen Moleküle stimmt im wesentlichen gut überein. Sie differieren jedoch in der Stellung des unkoordinierten Phosphan-Seitenarms (Rückgrattorsions-Isomere) und der Ausrichtung der Enden der Octyloxy-Substituenten etwas.

Die Analyse der Torsionswinkel in Tab. 27 zeigt, dass der Chelat-Fünfring des *dppe*-Liganden in **16b** eine Envelope-Konformation einnimmt.

[[ <i>dppe</i> )Pd(O <sup>1</sup> O <sup>2</sup> -CA)] <b>16b</b>					
<i>dppe</i> -Ligand					
Konformation des Chelatringes					
Pd1-P1-C1-C2	-29.2	P1-C1-C2-P2	47.6	P2-Pd1-P1-C1	0.1
Pd1-P2-C2-C1	-48.1	P1-Pd1-P2-C2	23.8	Abstand	
Abstand von der Pd1-P1-P2-C1-Ebene C2 0,708 Å					
Stellung der Phenylringe					
Pd1-P1-C6-C7	1.9	Pd1-P2-C18-C19	58.8		
Pd1-P1-C12-	69.3	Pd1-P2-C24-C25	33.1		

Tab. 27: Torsionswinkel [°] der Verbindung **16b**

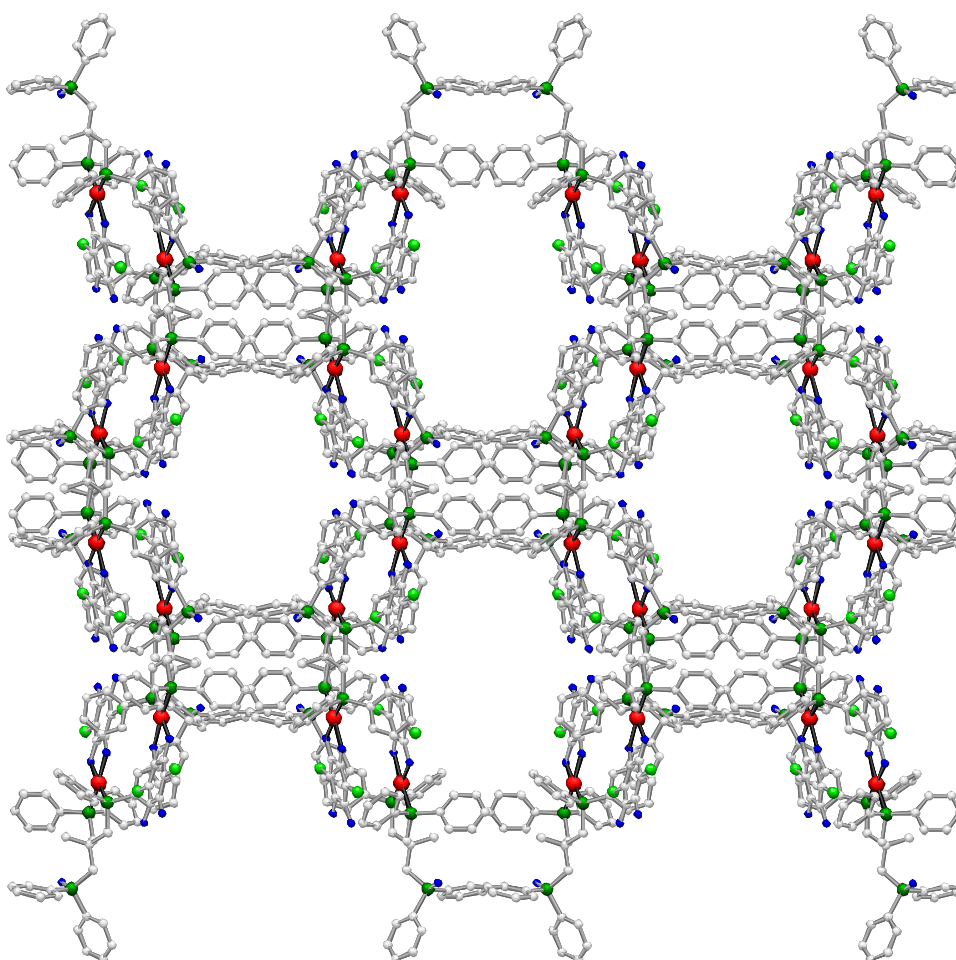


Abb. 54: Aufsicht auf die Fläche a/b der Elementarzelle von **15b**





weisen ladungslokalisierte elektronische Strukturen auf, in denen im allgemeinen der Ligand als (**SQ**) oder (**Cat<sup>2-</sup>**) koordiniert.

In den Kristallstrukturen der Komplexe spiegeln sich die elektronischen Strukturen wider, so dass die Röntgenstrukturanalyse sich als essentiell zur Bestimmung der Oxidationsstufe des Dioxolen-Liganden erwiesen hat. Dabei zeigten sich der C-O- sowie der C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Abstand besonders empfindlich ist in Bezug auf die Ladung des Liganden.

Der Vergleich und die statistische Evaluierung<sup>[164]</sup> der intradioxolen Bindungslängen einer Vielzahl von Komplexen ergaben, dass ein charakteristischer Satz an intradioxolen Bindungsabständen (vgl. Tab. 28) mit jeder Oxidationsstufe korrespondiert, d.h. einer der Valenzformen zugeordnet werden kann.<sup>[162c]</sup> So zeigt die Benzochinon-Form innerhalb des Sechsrings einen alternierenden Wechsel von kurzen und langen Bindungen, der im Semichinon nicht mehr so deutlich ausgeprägt aber noch vorhanden ist, im Catecholat aufgrund der Aromatizität dagegen nicht auftritt.

Ox.-Stufe	d(C-O)	d(C1-C2)	Schwingungsfrequenzen	
M(Cat)	1.34 - 1.47 1.35 <sup>a</sup>	1.37 - 1.41	1480 (s) 1250 - 1275 (s)	arom. Ring C-O-Streck
M(SQ)	1.27 - 1.31 1.29 <sup>a</sup>	1.43 - 1.45	1400 - 1500 (s) 1250 (w)	C-O-Streck
M(Q)	1.29	1.53	1630 - 1640 500 - 600 <sup>b</sup>	C-O-Streck

Tab. 28: Intradioxolen C-O- und C1-C2-Bindungslängen [Å] und Schwingungsfrequenzen [cm<sup>-1</sup>] als Charakteristikum der drei unterschiedlichen Oxidationsstufen koordinierter Dioxolen-Liganden<sup>[162c]</sup>

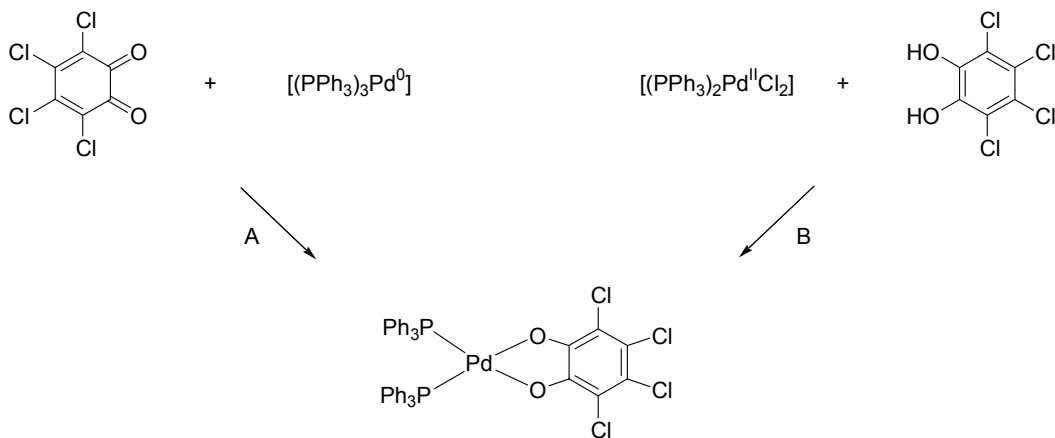
<sup>a</sup> am häufigsten gefundener Wert

<sup>b</sup> Gruppe von Skelett-Schwingungen dominierend im Ramanresonanz-Spektrum

Die Dioxolen-Liganden, der in der Literatur beschriebenen Palladium-Komplexe mit nur einem dieser Liganden sowie verschiedener Co-Liganden,<sup>[165,166]</sup> treten im Allgemeinen in der Catechol-Form (**Cat<sup>2-</sup>**) auf. Wohingegen die Bis(dioxolen)Palladium-Komplexe die Semi-catechol-Form (**SQ**) enthalten.<sup>[167]</sup>

Palladium-Catechol-Form-Komplexe sind nach zwei unterschiedlichen Methoden zugänglich. Der sehr reaktive d<sup>10</sup>-Komplex [(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Pd<sup>0</sup>] bildet mit Tetrachlor-*o*-benzochinon (TCBQ) unter oxidativer Addition den [(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pd(O<sup>1</sup>O<sup>2</sup>-ClCat)]-Komplex (**XXXVII**) (ClCat = Tetrachlorcatechol) (Schema 47, A).<sup>[168,169]</sup> Die Interaktion von Bis(L)palladium(II)-

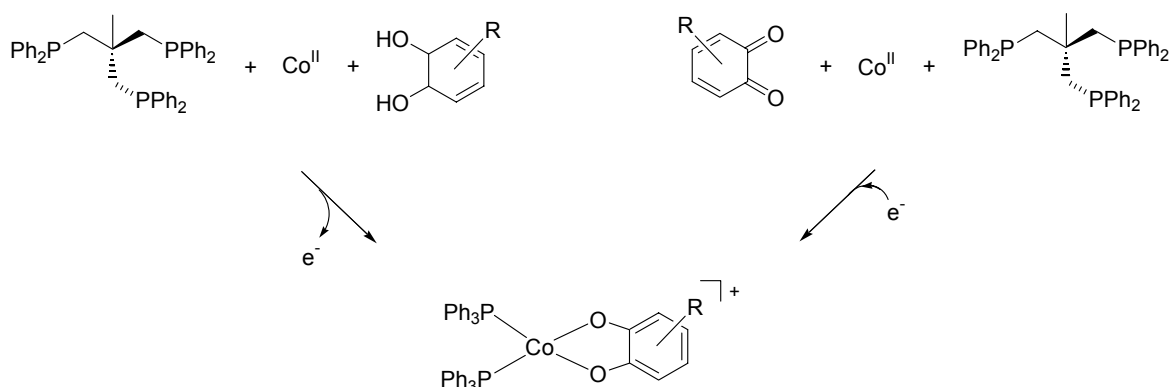
halogeniden<sup>[165,166]</sup> wie beispielsweise  $[(PPh_3)_2Pd^{II}Cl_2]$ <sup>[169b]</sup> in Gegenwart einer Base führt ebenfalls zur Bildung der Catecholal-Komplexe (B).



XXXVII

Schema 47: Methoden zur Synthese von Palladium-Catecholal-Komplexen<sup>[167c]</sup>

Jedoch stellten Y. S. Sohn *et al.* fest, dass Komplexe von  $Pd^{II}$  und  $Pt^{II}$  wie z.B.  $[(PPh_3)_2MCl_2]$  ( $M = Pd, Pt$ ) und  $[(py)_2PdCl_2]$  nicht reagieren und mit TCBQ auch nach längerem Erhitzen unter Rückfluss keine Addukte bilden.<sup>[170]</sup> Dies ließe sich allerdings auch mit der Tatsache erklären, dass die Chloro-Liganden in diesen Edukten so fest gebunden sind, dass es generell schwierig ist sie zu substituieren, zumal der eigentliche chelatisierende Ligand während der Komplexierungsreaktion erst durch Reduktion entstehen müssen.



Schema 48: Synthese der  $[(triphos)Co(Cat)]^+$ -Komplexe<sup>[39,171]</sup>

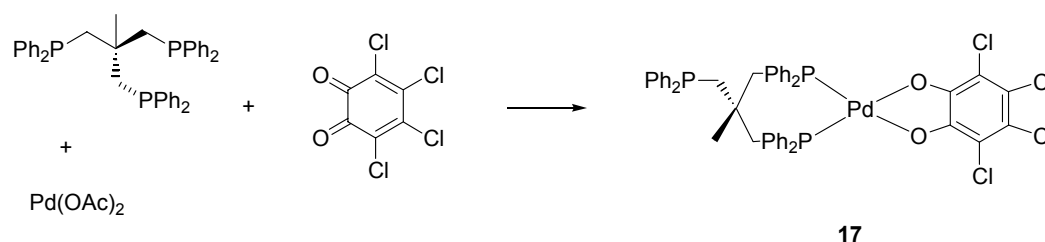
Die Komplex-Bildung setzt das gleichzeitige Abläufen eines Redox-Prozesses voraus, ähnlich dem bei der Synthese der entsprechenden  $[(triphos)Co^{III}(Cat)]^+$ -Komplexe (Schema 48). Die

Cobalt-Catechol-Verbindungen werden unabhängig vom Ladungszustand des eingesetzten Liganden gebildet.<sup>[39,171]</sup> Der Verbleib des überschüssigen bzw. die Herkunft des benötigten Elektrons sind hierbei nicht mit Sicherheit geklärt.

Daher sollte es unter Umständen möglich sein in einem geeigneten Lösungsmittelsystem und einem Pd<sup>II</sup>-Edukt mit schwach koordinierenden Gegenionen den Palladium-Catechol-Komplex durch Umsetzung des *triphos*Pd-Templats mit TCBQ zu erhalten.

#### C.2.3.4.2 Synthese und Röntgenstrukturanalyse des *triphos*Pd-Catechol-Komplexes 17

Das in situ durch Komplexierung von *triphos* an Palladiumacetat erhaltene (*triphos*)Pd(OAc)<sub>2</sub> wird in THF mit äquimolaren Mengen Tetrachlor-*o*-benzoquinon (TCBQ) zur Reaktion gebracht. Nach Zugabe einer konzentrierten ethanolischen Lösung des Dioxolen-Liganden schlägt die Farbe der Reaktionslösung von gelb nach dunkelrot um. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigt durch die Vielzahl der Signale im Bereich um 25 ppm, dass bei der Umsetzung Nebenreaktionen stattfinden. Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Dichlormethan/Diethylether erhält man in sehr geringen Ausbeuten ein rotes kristallines Pulver, das immer noch Spuren der Nebenprodukte enthält.



Schema 49: Synthese des *triphos*Pd-Catechol-Komplexes 17

Die massenspektrometrische Analyse dieses Produktes zeigt, dass sich bei der Reaktion der gewünschte Komplex gebildet hat. Das Spektrum enthält Peaks bei  $m/z = 992$ ,  $781$  und  $746$ , die aufgrund der Isotopenverteilung dem Molpeak des monooxidierten Komplexes  $[M^+ + O]$  sowie den Komplexfragmenten  $[M^+ + 2O - 2Ph - 2Cl]$  und  $[M^+ - 3Ph]$  zugeordnet werden können. Die *triphos*-Methylen-Protonen erzeugen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum ein Multiplett bei 2.85 ppm für die gebundenen und ein Dublett bei 2.56 ppm (<sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 10.4 Hz) für den freien Phosphan-Seitenarm. Die Resonanz der Methyl-Gruppe befindet sich bei 0.95 ppm.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt beim Abkühlen zwei Singulets bei 15.8 und -27.6 ppm für den bidentat koordinierten *triphos*-Liganden.

Der Komplex **17** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1, wobei der Phenylring  $\phi_4$  fehlgeordnet ist. Die Moleküle werden durch den sperrigen *triphos*-Liganden und durch eingeschlossenes Dichlormethan voneinander separiert, so dass der kürzeste intermolekulare Pd-Pd-Abstand 8.21 Å beträgt.

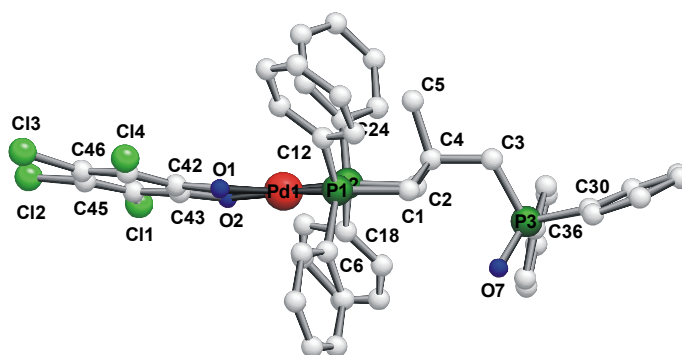


Abb. 55: Kristallstruktur des Palladium-Catecholat-Komplexes (**17**)

Die in Tab. 29 aufgelisteten Bindungsparameter stehen im Einklang mit der Formulierung von **17** als quadratisch-planaren Pd(II)-Catecholat-Komplex und stimmen weitgehend mit denen von C. G. Pierpont und H. H. Downs für den  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{O}^1\text{O}^2\text{-ClCat})]$ -Komplex (**XXXVI**)<sup>[168]</sup> ermittelten überein. Die Kristallstruktur in Abb. 55 zeigt, dass *triphos* bidentat an das Palladiumzentrum koordiniert und der freie Phosphan-Seitenarm den Beobachtungen an den Komplexen **15** entsprechend oxidiert ist.

Der Bisswinkel des Liganden von  $83.1^\circ$  führt zur Verzerrung der quadratisch-planaren Geometrie, die sich auch in der Auslenkung von O1 und P2 bzw. O2 und P1 durchschnittlich um 0.1 Å aus der Koordinationsebene widerspiegelt.

Die Pd-O- und Pd-P-Abstände sind in der gleichen Größenordnung wie sie auch für den Triphenylphosphan-Komplex und die monomeren Komplexe **15** und **16** gefunden wurden (vgl. Tab. 23). Die strukturellen Eigenschaften des Dioxolen-Liganden sind vergleichbar mit denen des unkomplexierten Tetrachlorcatechols (TCCat) im 1:1 Addukt mit Triphenylarsanoxid  $\text{Ph}_3\text{AsO}$ <sup>[172]</sup> und unterscheiden sich damit deutlich von denen des bei der Synthese eingesetzten Tetrachlor-*o*-benzochinons (vgl. Tab. 30).<sup>[173]</sup>

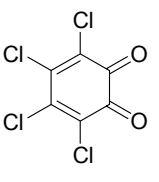
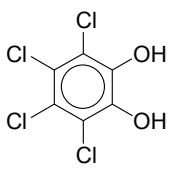
Die C-O-Abstände betragen im Mittel 1.335 Å und entsprechen damit C-O-Einfachbindungen (C-O 1.327 Å, C=O 1.235 Å).<sup>[106]</sup> Der C42-C43-Abstand ist mit 1.431 Å die längste Bindung

innerhalb des Ligand-Sechsrings. Der durchschnittliche Wert der übrigen fünf Ringbindungen beträgt 1.387 Å und ist etwas größer als eine Doppelbindung (C-C 1.536 Å, C=C 1.326 Å).<sup>[106]</sup> Ein Vergleich der Bindungsverhältnisse des Dioxolen-Liganden in Komplex **17** mit den von A. Vlček<sup>[162c]</sup> sowie O. Carugo<sup>[164]</sup> *et al.* zusammengestellten Klassifizierungscharakteristika (Tab. 28) rechtfertigt die Formulierung von **17** als Catecholatkomplex.

[( <i>triphos</i> )Pd-(O <sup>1</sup> O <sup>2</sup> -ClCat)] (17)					
Palladium-Umgebung					
Pd1-O1	2.032(3)	Pd1-P1	2.2398(14)	Pd1-P2	2.233(11)
Pd1-O2	2.040(3)				
O1-Pd1-O2	83.1(11)	O1-Pd1-P2	171.1(9)	O2-Pd1-P2	92.0(8)
O1-Pd1-P1	90.2(8)	O2-Pd1-P1	172.0(8)	P1-Pd1-P2	95.3(4)
Anilat-Ligand					
O1-C42	1.337(5)	C43-C44	1.388(6)	C46-C47	1.396(6)
O2-C43	1.334(5)	C44-C45	1.393(6)	C42-C47	1.388(6)
C42-C43	1.431(5)	C45-C46	1.370(6)		
C42-O1-Pd1	109.5(2)	O2-C43-C42	118.3(4)	C44-C45-C46	120.1(4)
C43-O2-Pd1	109.7(2)	O2-C43-C44	123.2(3)	C47-C46-C45	119.9(4)
O1-C42-C43	118.5(4)	C42-C43-C44	118.5(4)	C42-C47-C46	121.2(4)
O1-C42-C47	122.8(4)	C43-C44-C45	121.4(4)	C43-C42-C47	118.7(4)

Tab. 29: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **17**  
(der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle)

Der Catecholatk-Ligand ist im wesentlichen planar. Das Palladium-Ion befindet sich -0.3 Å außerhalb dieser Ebene, so dass die Ebene des Chromophoren und die des Liganden einen Winkel von 12.9° einschließen. Die Torsionen Pd1-O1-C42-C43 und Pd1-O2-C43-C42 ergeben sich zu -9.5° und 3.6°.

	TCBQ <sup>[173]</sup>		TCCat <sup>[172]</sup>		
	Value [Å]	Pair	Value [Å]	Pair	
	1.208	O1-C1	1.307		
	1.208	O2-C2	1.327		
	1.532	C1-C2	1.391		
	1.464	C2-C3	1.381		
	1.347	C3-C4	1.399		
	1.461	C4-C5	1.392		
	1.347	C5-C6	1.388		

Tab. 30: Bindungslängen [Å] von Tetrachlor-o-benzoquinon (TCBQ)<sup>[42]</sup> und Tetrachlorcatechol (TCCat)<sup>[41]</sup>

Der *triphos*-Chelatring nimmt, wie die Torsionswinkel in Tab. 31 belegen, wiederum eine Halbsesselkonformation ein. Der unkoordinierte Phosphan-Seitenarm nimmt wie in den Komplexen (**15**) die sterisch weniger anspruchsvolle äquatoriale Stellung ein, während die Methyl-Gruppe die axiale Position besetzt.

Im Gegensatz zu den mononuklearen Palladium-Komplexen **15** befindet sich der freie Phosphor-Donor sowie die Phenyl-Gruppe  $\varphi_6$  0.08 Å unterhalb der von den beiden anderen Phosphoratomen und den Methylen-Kohlenstoffatomen aufgespannten Ebene, wodurch sich der Torsionswinkel auf  $-170.9^\circ$  aufweitet. Die von  $\varphi_2$  und  $\varphi_4$  mit C5-C<sub>ipso</sub>-Abständen von 3.55 und 3.35 Å um das Methyl-Kohlenstoffatom gebildete Tasche wird nun nicht mehr von  $\varphi_6$  und O7 abgeschlossen.

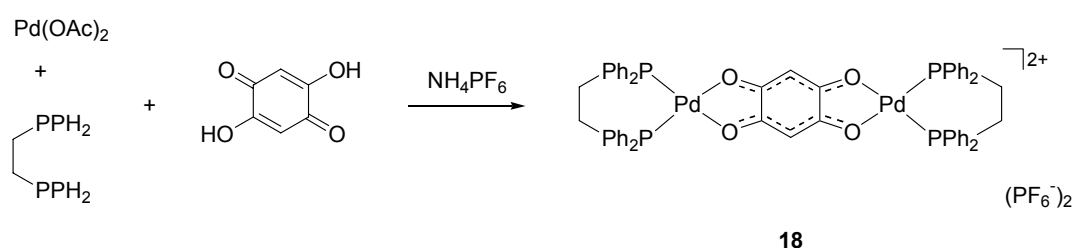
[( <i>triphos</i> )Pd-(O <sup>1</sup> O <sup>2</sup> -ClCat)] ( <b>17</b> )					
<i>triphos</i> -Ligand					
Konformation des Chelatringes					
Pd1-P1-C1-C4	36.2	P1-C1-C4-C2	-68.6	P2-Pd1-P1-C1	-5.6
Pd1-P2-C2-C4	-39.7	P2-C2-C4-C1	71.6	P1-Pd1-P2-C2	6.7
C1-P1-P2-C2	1.1				
Stellung der Phenylringe					
Pd1-P1-C6-C7	-109.0	<i>face</i>	Pd1-P2-C18-C19	70.5	<i>face</i>
Pd1-P1-C12-C13	5.2	<i>edge</i>	Pd1-P2-C24-C25	4.2	<i>edge</i>
C3-P3-C30-C31	81.1		C3-P3-C36-C37	37.6	
C5-C4-C3-P3	-170.9				
Abstand C5-C <sub>ipso</sub>					
C12-C5	3.549	C24-C5	3.348	C36-C5	4.916
				O7-C5	4.770

Tab. 31: Torsionswinkel [°] der Verbindungen **17**: Konformation des Chelatringes und Stellung der Phenylringe des *triphos*-Liganden sowie Abstände [Å] der Phenyl-C<sub>ipso</sub> von der *triphos*-Methyl-Gruppe (C5)

Mit der Bildung des Komplexes **17** konnte gezeigt werden, dass das *triphos*Pd-Templat an die Diketo-Gruppe eines *o*-chinoiden Systems unter Reduktion des Liganden koordiniert. Doch die geringe Ausbeute und die schwerabtrennbaren Nebenprodukte machen auch deutlich, dass diese Methode nicht geeignet ist, um durch Umsetzung der mononuklearen Komplexe **15** und **16** mit Palladium(II)-Fragmenten die dinuklearen Komplexe zu erhalten.

### C.2.3.5 Darstellung und Kristallstruktur des dinuklearen *dppe*-Palladium-Komplexes **18**

Zwei Äquivalente *dppe*-Palladiumacetat in THF gelöst werden mit einem Äquivalent des Brückenliganden zur Reaktion gebracht. Das nicht koordinierende Gegenion wird durch Zugabe eines Überschusses  $\text{NH}_4\text{PF}_6$  eingeführt. Eventuell schon ausgefallener mononuklearer Komplex geht dabei wieder in Lösung. Die Aufreinigung erfolgt durch Kristallisation aus Dichlormethan/Diethylether.



Schema 50: Synthese der zweikernigen *dppe*-Palladium-Komplexe **18**

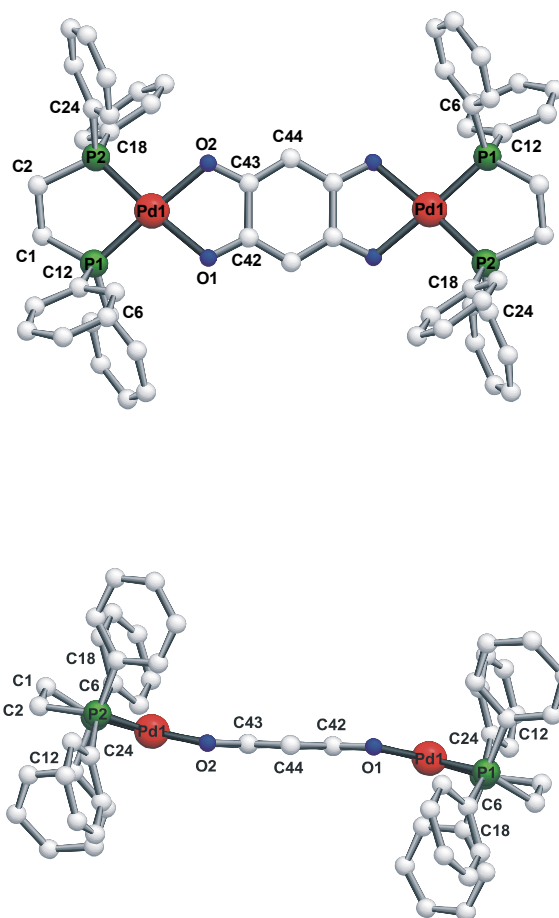
Die Bildung des dinuklearen Komplexes wird durch das  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum bestätigt. Die Peaks bei  $m/z$  1148 und 1293 weisen die dem Molpeak  $[\text{M}^+]$  und dem Fragment  $[\text{M}^+ + \text{PF}_6^-]$  entsprechende Isotopenverteilung auf.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zeigt in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  neben dem Signal des dinuklearen Komplexes **18** bei 60.4 ppm zusätzlich immer bei 59.4 ppm die Resonanz des einkernigen Komplexes. In  $[\text{D}_6]$ -DMSO kann kein Signal für das Dimer detektiert werden, sondern es tritt ausschließlich das für das Monomere auf.

Im IR-Spektrum ist zu erkennen, dass die  $\nu_{\text{CO}}$ -Schwingungsbande ( $1515\text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber dem freien Liganden zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Vergleichbare Werte wurden für die entsprechenden dinuklearen Palladium-Komplexe (**XXXIII**) und (**XXXIVa**) (Abb. 43) gefunden.<sup>[87,104]</sup> Die für die mononuklearen Komplexe **15** und **16** charakteristische Bande um  $1600\text{ cm}^{-1}$  ist nicht enthalten.

Durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung von **18** konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.



Abb. 56: Festkörperstruktur des dinuklearen Palladium-Komplexes **18**

<b>[(dppe)Pd-(μ-DHBQ)-Pd(dppe)](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (<b>18</b>)</b>					
Pd1-Pd1A	7.841				
<b>Palladium-Umgebung</b>					
Pd1-O1	2.081(3)	Pd1-P1	2.2150(11)	Pd1-P2	2.221(12)
Pd1-O2	2.085(3)				
O1-Pd1-O2	79.6(11)	O1-Pd1-P2	174.2(8)	O2-Pd1-P2	96.6(8)
O1-Pd1-P1	98.3(8)	O2-Pd1-P1	177.4(8)	P1-Pd1-P2	85.4(4)
<b>Anilat-Ligand</b>					
O1-C42	1.277(5)	C42-C43	1.529(6)	C42-C44A	1.387(6)
O2-C43	1.276(5)			C43-C44	1.381(6)
C42-O1-	112.6(2)	O2-C43-C42	116.1(3)	C42-C43-C44	121.0(4)
C43-O2-	113.2(3)	O1-C42-C44A	123.5(4)	C43-C42-C44A	119.7(4)
O1-C42-	116.9(3)	O2-C43-C44	122.9(4)	C43-C44-C42A	119.3(4)

Tab. 32: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und –winkel [°] von **18**

(der in Klammern angegebene Wert ist die Standardabweichung bezogen auf die letzte angegebene Stelle)

Verbindung **18** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Abb. 56 zeigt eine Ansicht des zentrosymmetrischen Kations  $[(dppe)Pd-DHBQ-Pd(dppe)]^{2+}$ . Der intramolekulare Pd-Pd-Abstand ist mit 7.84 Å größer als in den quadratisch-planaren Nickel-Komplexe **13a** (7.50 Å) und **14a** (7.52 Å). Der kürzeste intermolekulare Pd-Pd-Abstand beträgt 8.88 Å.

Das Palladiumzentrum ist verzerrt quadratisch-planar von den beiden Phosphor-Donoren des *dppp*-Liganden sowie von den zwei Sauerstoffatomen des symmetrisch koordinierenden Brückenliganden umgeben (vgl. Tab. 32). Die Pd-O- und Pd-P-Bindungslängen decken sich mit denen der mononuklearen Komplexe **15**, **16** und **17**. Der kleine Bisswinkel des Anilats (79.6°), der im gleichen Bereich wie bei den zuvor beschriebenen Palladium-Verbindungen liegt, führt wie in diesen zur Verzerrung der Koordinationsgeometrie.

Der Chelat-Fünfring des *dppe*-Liganden ist, wie die Torsionswinkel in Tab. 33 verdeutlichen, zum Halbsessel gefaltet.

[[ <i>dppe</i> )Pd-(μ-DHBQ)-Pd( <i>dppe</i> )](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ( <b>18</b> )					
<i>dppe</i> -Ligand					
Konformation des Chelatringes					
Pd1-P1-C1-C2	37.8	P1-C1-C2-P2	-43.3	P2-Pd1-P1-C1	-14.4
Pd1-P2-C2-C1	31.8	P1-Pd1-P2-C2	-7.1		
Abstand von der Pd1-P1-P2-Ebene					
	C1	0,43			
	C2	-0,21			
Stellung der Phenylringe					
Pd1-P1-C6-C7	-77.4	Pd1-P2-C18-C19	67.4		
Pd1-P1-C12-C13	32.6	Pd1-P2-C24-C25	25.8		

Tab. 33: Torsionswinkel [°] der Verbindung **18**

Der Sechsring des Brückenliganden ist planar. Da die Palladiumatome um  $\pm 0.29$  Å aus dieser Ebene verschoben sind, nimmt das Pd-DHBQ-Pd-Fragment entsprechend zu den dinuklearen Nickel-Komplexen ebenfalls eine Halbsesselkonformation ein. Die Ebenen des Chinons und des Chromophors sind an der O1-O2-Kante in einem Winkel von 167.5° abgeknickt. Die Torsionen Pd-O1-C42-C43 und Pd-O2-C43-C42 ergeben sich zu -9.2° bzw. 9.1°. Im Gegensatz dazu ist das Anilat des Platin-Komplexes  $[(C_6F_5)_2Pt_2(\mu-DHBQ)]^{2-}$  (**XXXIIIb**) (Abb. 43) coplanar mit der quadratisch-planaren Koordinationsebene des Platins (Diederwinkel 0.5°).<sup>[104]</sup>

In Abhängigkeit von der Stöchiometrie sind bei der Reaktion der unsubstituierten Anilsäure mit dem *dppe*-Palladium(II)-Templat der mononukleare und dinukleare Komplex zugänglich. Die spektroskopischen Daten und die röntgenographische Analyse zeigen, dass der Ligand in den einkernigen *dppe*-Komplexen **16** sowie in den mononuklearen *triphos*-Komplexen **15** in der *o*-chinoiden Form **IIIb** (siehe Schema 1) über die phenolischen Sauerstoffatome gebunden ist. Dagegen verbrückt im Komplex **18** das Anilat in der *p*-chinoiden Form **IIIa** zwei Palladiumzentren.

Eine Überführung des mononuklearen Komplex **16a** durch Koordination eines weiteren Palladium(II)-Fragmentes an die neutrale Diketo-Gruppe ist nicht möglich. Durch Zugabe von Pd(II)-Ionen lässt sich eine Umverteilung der Elektronen und die damit verbundene Änderung der Bindungsverhältnisse innerhalb des Liganden nicht initiieren.

## D Experimenteller Teil

### D.1 Allgemeines

#### D.1.1 Apparaturen, Arbeitstechniken, Analytik und Geräte

**Apparaturen:** Alle Umsetzungen wurden in konventionellen Glasapparaturen durchgeführt. Komplex-Reaktionen erfolgten unter gereinigter Inertgas-Atmosphäre (Argon der Firma MESSER GRIESHEIM, Qualität 4.8, H<sub>2</sub>O-Entfernung mit Molekularsieb 4Å der Firma MERCK, O<sub>2</sub>-Entfernung mittels eines CuO-Katalysators BTS R3-11 der Firma BASF) unter Anwendung der gängigen Schlenk-Gefäß-Technik. Dazu wurden alle verwendeten Glasapparaturen mittels eines Heißluftgebläses ausgeheizt, mehrmals im HV evakuiert und mit Argon gespült.

Die **Druckmessung** erfolgte mit einem Druckmessgerät Thermovac TM20 der Firma LEYBOLD. Die Werte sind nicht korrigiert. Ölpumpenvakuum (HV) bedeutet  $p \geq 10^{-2}$  mbar.

Die **Bestimmung des *n*-BuLi-Gehaltes** erfolgt durch die Titration nach M. F. Lipton et al. mit 1,3-Diphenyl-2-propanontosylhydrazon.<sup>[174]</sup>

#### **Chromatographie:**

**Dünnschichtchromatogramme** wurden auf Polygram-DC-Platten Sil G/UV<sub>254</sub> 0,25 mm Schichtdicke (MACHEREY-NAGEL & CO. KG) angefertigt, wobei das Substrat als Lösung mit einer Kapillare aufgetragen wurde. Zur Detektion der Substanzflecken wurde eine Jodkammer bzw. eine UV-Handlampe ( $\lambda = 254$  nm) verwendet.

Bei der **Säulenchromatographie** unter Normaldruck diente Kieselgel 60 (pH-Wert:  $7.0 \pm 0.5$ , Korngröße: 32-63  $\mu\text{m}$ ) der Firma ICN BIOMEDICALS GMBH als stationäre Phase. Die Säule wurde trocken gepackt<sup>[175]</sup> und das Eluat in 20 ml Reagenzglasfraktionen gesammelt. Die angegebenen Verhältnisse der Lösungsmittelgemische beziehen sich auf das Volumen.

Zudem wurde entgastes Kieselgur (gereinigt, gegläht, Erg. B. 6) der Firma RIEDEL DE HAEN AG als Filtrierhilfe eingesetzt.

**Cyclovoltmetrie:** Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden in einem zuvor ausgeheizten „Universal Mess- und Titriergefäß“ mit Thermomantel (Volumen 5 – 90 mL) der Firma METROHM durchgeführt. Acetonitril (Firma MERCK, Reinheitsgrad Uvasol) wurde über  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filtriert, mit Argon gesättigt und über Molekularsieb 3 Å aufbewahrt. Das verwendete Leitsalz  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$  wurde aus Essigsäureethylester/ $n$ -Pentan umkristallisiert mit  $n$ -Heptan gewaschen, im Ölpumpenvakuum ( $10^{-2}$  mbar) bei  $60^\circ\text{C}$  getrocknet und unter Argon gelagert. Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat Model 273 der Fa. EG & G PRINCETON APPLIED RESEARCH an einer geregelt rotierbaren Glassy Carbon (GC)-Scheibenelektrode RDE 628 der Firma METROHM aufgenommen. Die Potentiale werden in mV gegenüber einer gesättigten Kalomelektrode (SCE) Typ Radiometer K 401 angegeben.  $E_{1/2}$  bezeichnet das Halbstufenpotential,  $E_p$  das Peakpotential. Die Substanzen wurden in Konzentrationen von ca.  $1 \cdot 10^{-3}$  molar in 0.1 molarer  $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ -Lösung ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) vermessen. Als Standardreferenz-Redoxpaar diente  $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ .

**Elementaranalysen:** Die Elementaranalysen führte das mikroanalytische Labor der chemischen Institute der Universität Heidelberg mit Hilfe des CHN-Analysators Vario EL der Firma ELEMENTAR durch.

**IR-Spektroskopie:** Die Spektren wurden mit einem FT-IR Spektrometer Merlin Excalibur FT3000 der Firma BIORAD von KBr- bzw. CsI-Preßlingen aufgenommen.

Die Intensitäten sind mit folgenden Abkürzungen bezeichnet: s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit

Zur **Kugrohrdestillation** wurde ein Gerät GKR-51 der Firma BÜCHI verwendet. Die angegebenen Siedebereiche sind nicht korrigiert und beziehen sich auf die Temperaturen des Luftbades.

**Magnetische Messung nach der Methode von Evans:**<sup>[120,121]</sup> Paramagnetische Moleküle oder Ionen erzeugen im Magnetfeld ein Gegenfeld. Dies bewirkt eine Abschwächung des angelegten Magnetfeldes am Ort der Probe. Das Gegenfeld muss daher durch Erhöhung der angelegten Magnetfeldstärke kompensiert werden, damit in der Probe die zur Resonanz erforderliche Feldstärke erreicht wird. Demzufolge beobachtet man eine Verschiebung  $\Delta f$  der Absorption zu höherem Feld.  $\Delta f$  ist proportional der Konzentration und der Grammsuszeptibilität  $\chi_m$  des gelösten Stoffes:

$$\frac{m}{\Delta f \cdot V} \cdot \chi_m = C$$

$\chi_m$  = Grammsuszeptibilität  
 $\Delta f$  = Verschiebungsdifferenz [Hz]  
 $m$  = eingewogene Masse [g]  
 $V$  = Lösungsmittelvolumen [ml]  
 $C$  = Konstante, durch  
 Eichungsmessung bestimmt

Die Grammsuszeptibilität  $\chi_m$  kann aus der Verschiebung  $\Delta f$  und der Konzentration der paramagnetischen Verbindung bestimmt werden. Die Molsuszeptibilität  $\chi_M$  kann dann aus der Grammsuszeptibilität  $\chi_m$  und der Molmasse berechnet werden.

$$\chi_M = \chi_m \cdot M$$

$\chi_M$  = Molsuszeptibilität  
 $M$  = Molmasse [g/mol]

Durch die Bestimmung der paramagnetischen Molsuszeptibilität  $\chi_M$  bei gegebener Temperatur  $T$  kann das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  und somit die Anzahl der ungepaarten Elektronen ermittelt werden.

$$\mu_{\text{eff}}^2 = 8 \cdot T \cdot \chi_M$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.84 \cdot \sqrt{T \cdot \chi_M}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n \cdot (n+2)}$$

$T$  = Temperatur [K]  
 $n$  = Anzahl der ungepaarten  
 Elektronen

Die Messung erfolgte in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ . In einem 5 mm-NMR-Röhrchen wurden eine definierte Menge  $m$  der Verbindung in einem bestimmten Volumen  $V$  des deuterierten Lösungsmittels vorgelegt. Eine Innenkapillare enthält das reine Lösungsmittel. Als Messgröße dient die Differenz der Verschiebung  $\Delta f$  der Signale des Solvenz in der Probelösung und in der Innenkapillare. Das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  errechnet sich nach:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \frac{8 \cdot C \cdot M \cdot T \cdot \Delta f \cdot V}{m}$$

$$n = (-1) + \sqrt{\frac{8 \cdot C \cdot M \cdot T \cdot \Delta f \cdot V}{m} + 1}$$

Die Konstante  $C$  wurde zuvor auf analoger Weise in einer Eichmessung mit dem Diphenylpicrylhydrazyl-Radikal (DPPH) als Standard bestimmt.

$$C = \frac{m \cdot \mu_{\text{eff}}^2}{8 \cdot M \cdot T \cdot \Delta f \cdot V} = \frac{m \cdot (n+2)}{8 \cdot M \cdot T \cdot \Delta f \cdot V} \quad C(\text{CD}_2\text{Cl}_2) = 1.4 \cdot 10^{-9}$$

**Massenspektrometrie:** Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte auf einem Massenspektrometer MAT 8230 der Firma FINNIGAN mit dem Datensystem SS300. Die untersuchten Ionen wurden entweder durch Elektronenstoßionisation (EI, 70 eV) (organische Moleküle) oder durch Fast-Atom-Bombardement (FAB: 4-Nitro-benzylalkohol (NIBEOL)-Matrix) (Komplex-Verbindungen) erzeugt. Die m/z-Werte beziehen sich auf das jeweils häufigste Isotop (Cl: 35, Ni: 58, Br: 79, Pd: 106).

**NMR-Spektroskopie:** Die Kernresonanzspektren wurden auf den NMR-Spektrometern Avance DPX 200 ( $^1\text{H}$ : 200.13 MHz,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : 50.323 MHz,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 81.015 MHz), Avance DRX 300 ( $^1\text{H}$ : 300.130 MHz,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : 75.468 MHz,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 121.495 MHz) oder Avance DRX 500 ( $^1\text{H}$ : 500.130 MHz,  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ : 125.758 MHz,  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ : 202.456 MHz) der Firma BRUKER aufgenommen. Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebung  $\delta$  in ppm beziehen sich auf den internen Standard des jeweiligen Lösungsmittels (siehe Tab. 34) relativ zu externem Tetramethylsilan (TMS, mit jeweils  $\delta = 0$  für  $^1\text{H}$ -NMR und  $^{13}\text{C}$ -NMR) für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren. Bei der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie dient 85 %ige Phosphorsäure als externer Standard.

	$^1\text{H}$ -NMR	$^{13}\text{C}$ -NMR
$\text{CDCl}_3$	7.24	77.0
$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	5.32	53.8
$[\text{D}_8]\text{-THF}$	1.72 / 3.57	25.3 / 67.4
$[\text{D}_6]\text{-DMSO}$	2.50	39.4

Tab. 34: Kalibrierung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren über das Restsignal des Solvent mit den aufgeführten chemischen Verschiebungen (in ppm)

Die Kopplungskonstanten  $J$  sind in Hertz (Hz) angegeben. Die Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, jeweils  $^1\text{H}$ -entkoppelt bei 303K in den angegebenen Solvenzien aufgenommen. Die Proben temperaturierung erfolgte mit dem Temperaturkontroller ER 4111 Vt der Firma BRUKER.

Bedeutung der Abkürzungen: s = Singulett, bs = breites Signal, d = Dublett, dd = Dublett vom Dublett, m = Multiplett, q = Quartett, quin = quintett, sh = Signalhaufen, t = Triplet, tq = Triplet vom Quartett.

**Schmelzpunkte:** Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit Hilfe eines Gerätes MFB-595010 der Firma GALLENKAMP in offenen Schmelzkapillaren (Innendurchmesser 0.1mm). Die Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

Das **Trocknen** von Lösungen bedeutet ein mindestens zehnminütiges Rühren mit dem jeweiligen Trocknungsmittel und anschließender Filtration.

**UV/Vis-Spektroskopie:** Die UV/Vis-Spektren wurden mit Hilfe eines UV/Vis/NIR Spektrometer Lambda 19 der Firma PERKIN ELMER erstellt. Die Messung erfolgte in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 0.2 cm (Typ Hellma 110 Suprasil).

### D.1.2 Lösungsmittel und Reagenzien

**Lösungsmittel:** Die verwendeten Lösungsmittel wurden von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute der Universität Heidelberg bezogen. Vor Gebrauch wurden die Solvenzien absolutiert, destilliert und im Vakuum entgast. Das Absolutieren erfolgte nach Standardmethoden unter Argon<sup>[176]</sup>.

**Reagenzien:** Folgende Verbindungen wurden gemäß den angegebenen Literaturvorschriften selbst dargestellt:

1,4-Dimethoxy-2,5-dioctyl-benzol (**1a**)<sup>[79]</sup>

1,4-Dihydroxy-2,5-dioctyl-benzol (**2a**)<sup>[79]</sup>

2,5-Dihydroxy-3,6-dioctyloxy-*p*-benzochinon (**11a**)<sup>[77]</sup>

Tetramethoxy-*p*-benzochinon (**9**)<sup>[86]</sup>

Tetraoctyloxy-*p*-benzochinon (**10a**)<sup>[77]</sup>

*triphos*<sup>[177,178]</sup>

[Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>[179]</sup>

[Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>[179]</sup>

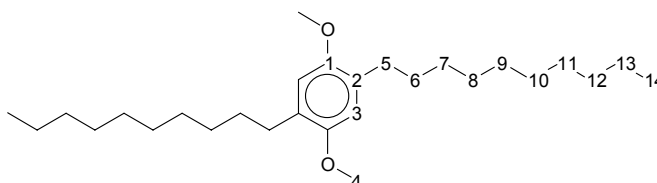
Alle nicht aufgeführten Edukte und eingesetzten Reagenzien wurden, sofern sie nicht selbst hergestellt worden sind, von der Chemikalienausgabe der Chemischen Institute Heidelberg bezogen oder bei den bekannten Firmen käuflich erworben.



## D.2 Ligand-Synthesen

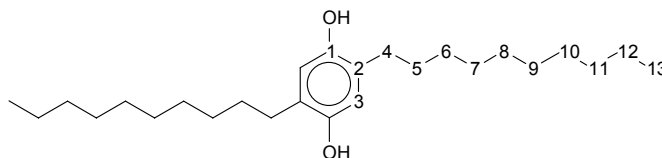
### D.2.1 3,6-dialky-substituierte 2,5-Dihydroxy-p-benzochinone

#### D.2.1.1 1,4-Didecyl-2,5-dimethoxy-benzol (**1b**)



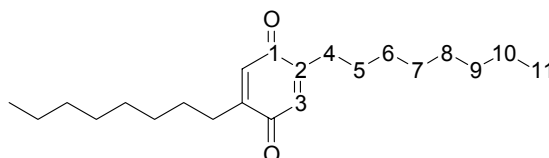
Unter Argonatmosphäre werden 2.76 g Hydrochinondimethylether (**A**) (20 mmol) und 9.1 ml TMEDA (60 mmol) in 50 ml PE gelöst, bei Raumtemperatur langsam mit 40 ml *n*-BuLi (60 mmol, 1.5 M in Hexan) versetzt und 72 Stunden gerührt. Nach Zugabe von 19.0 ml 1-Bromdecan (92 mmol) unter Eiskühlung lässt man 24 Stunden bei Raumtemperatur rühren und versetzt die milchige Suspension mit 200 ml Wasser. Die Phasen werden getrennt und die wässrige 3x mit 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 2x mit ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und 2x mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Solvenz destilliert man überschüssiges 1-Bromdecan im HV ab. Nach Säulenchromatographie an Kieselgel [PE/Dichlormethan 8:1] und Kristallisation aus Methanol erhält man weiße Nadeln .

Ausbeute:	58.3 %
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>28</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub> (418.7)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 79.95 (80.32); H: 12.27 (12.04)
Schmelzpunkt [°C]	64-65
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	2922 (s); 2849 (s); 1510 (s); 1462 (s); 1405 (m); 1201 (s); 1045 (s); 848 (s)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	6.69 (s, 2H, H3); 3.86 (s, 6H, H4); 2.60 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 4H, H5); 1.61 (m, 4H, H6); 1.31 (m, 28H, H7-H13); 0.93 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 6H, H14)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	151.7 (C1); 129,7 (C2); 113.5 (C3); 56.7 (C4); 32.3; 30.7; 30.6; 30.1; 30.0; 29.8 (C5-C13); 14.5 (C14)
EI-MS m/z (%) [Frag.]:	419 (100, mit kor. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> ]; 292 (11) [M <sup>+</sup> -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ]; 165 (22) [M <sup>+</sup> -2 C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ]

D.2.1.2 1,4-Didecyl-2,5-dihydroxy-benzol (**2b**)

2.57 g 1,4-Didecyl-dimethoxy-benzol (**1b**) (6.15 mmol) in 40 ml Dichlormethan werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  langsam mit 12.9 ml Bortribromid (12.9 mmol, 1M in Dichlormethan) versetzt. Man lässt 12 Stunden auf Raumtemperatur erwärmen, entfernt das Kühlbad und rührt weitere 5 Stunden. Nach Zugabe von 50 ml Wasser werden die Phasen getrennt, die wässrige 2x mit Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Filtration über 2 cm Kieselgel wird das Lösungsmittel entfernt. Nach Kristallisation aus *n*-Hexan erhält man das Produkt in Form von weißen Nadeln.

Ausbeute:	89.7 %
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	$\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_2$ (390.6)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 79.52 (79.94); H: 11.79 (11.87)
Schmelzpunkt [ $^{\circ}\text{C}$ ]	111
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	3391 (bs); 2923 (s); 2847 (s); 1496 (s); 1465 (s); 1336 (s); 1236 (m)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):	6.53 (s, 2H, H3); 2.50 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4H, H4); 1.57 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4H, H5); 1.25 (m, 28H, H6-H12); 0.87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 6H, H13)
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):	147.5 (C1); 127.4 (C2); 117.1 (C3); 32.3; 30.2; 29.9; 29.7; 23.1 (C4-C12); 14.5 (C13)
EI-MS m/z (%) [Frag.]:	390 (100, mit korr. Isotopenverteilung) [ $\text{M}^+$ ]; 137 (32) [ $\text{M}^+ - 2 \text{C}_9\text{H}_{19}$ ]

D.2.1.3 2,5-Dioctyl-*p*-benzoquinon (4)

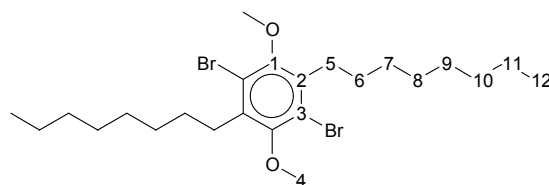
1g 1,4-Dihydroxy-2,5-dioctyl-benzol (**1a**) (3 mmol) werden in 5 ml 35 %iger Natronlauge suspendiert und mit 12 mmol H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (37 %ige Lösung) versetzt. Da aufgrund der Unlöslichkeit keine Reaktion (Gelbfärbung) eintritt, werden 2 ml Methanol zugegeben. Das Hydrochinon verfärbt sich hierbei sofort grün, geht jedoch nicht in Lösung. Nach 20 minütigem Rühren verdünnt man mit Wasser und säuert mit konz. Salpetersäure an. Dabei scheidet sich ein dunkelbraunes Öl ab, aus dem wenige gelbe Kristalle 2,5-Dioctyl-*p*-benzoquinon auskristallisieren.

Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> (332.5)
Schmelzpunkt [°C]	143
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	3051 (w); 2954 (s); 2917 (s); 2850 (s); 1654 (s); 1612 (m); 1468 (s); 1425 (m)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	6.50 (s, 2H, H3); 2,37 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 4H, H4); 1.47 (m, 4H, H5); 1.25 (m, 20H, H6 bis H10); 0.86 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 5.2 Hz; 6H, H11)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	188.5 (C1); 149.8 (C2); 133.0 (C3); 32.2; 29.7; 29.6; 29.1; 28.2; 23.0 (C5-C9); 14.5 (C11)
EI-MS m/z (%) [Frag.]:	332 (55, mit korr. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> ]; 275 (9) [M <sup>+</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ]; 235 (28) [M <sup>+</sup> -C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> ]; 136 (59) [M <sup>+</sup> -2 C <sub>7</sub> H <sub>14</sub> ]; 55 (100)

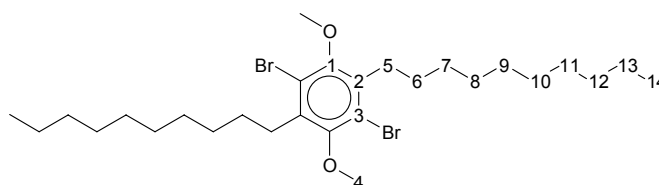
#### D.2.1.4 Synthese von 1,4-Dialkyl-2,5-dibrom-3,6-dimethoxy-benzol (5)

11 mmol 1,4-Dialkyl-2,5-dimethoxy-benzol (**1**) werden in 20 ml Eisessig suspendiert und mit wenig Tetrachlorkohlenstoff in Lösung gebracht. Dazu tropft man langsam 1.8 ml Brom (5.4 g, 33.2 mmol) in 20 ml Eisessig, erhitzt 15 Minuten unter Rückfluss und rührt noch 20 Stunden bei Raumtemperatur. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im HV wird der Rückstand bei  $-20^{\circ}\text{C}$  aus Aceton kristallisiert und das weiße Pulver dann mit wenig kaltem Methanol gewaschen.

#### 1,4-Dibrom-2,5-dimethoxy-3,6-dioctyl-benzol (5a)



Ausbeute:	83.3 %
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{Br}_2\text{O}_2$ (520.4)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 58.41 (58.34); H: 8.33 (8.39); Br: 27.92 (27.72)
Schmelzpunkt [ $^{\circ}\text{C}$ ]	63
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	2955 (m); 2922 (s); 2852 (s); 1453 (m); 1385 (s); 1087 (m); 1024 (s)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):	3.85 (s, 6H, H4); 2.83 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 4H, H5); 1.46 (m, 32H, H6-H13); 0.93 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 6H, H12)
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):	152.7 (C1); 136.4 (C2); 120.0 (C3); 61.6 (C4); 32.3; 31.9; 30.3; 29.9; 29.7; 29.6 (C6-C11); 23.1 (C5); 14.5 (C12)
EI-MS m/z (%) [Frag.]:	521 (100, mit korr. Isotopenverteilung) [ $\text{M}^+$ ]; 341 (8), [ $\text{M}^+$ -Br-C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ]; 323 (13) [ $\text{M}^+$ -2 C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ]

**1,4-Dibrom-2,5-didecyl-3,6-dimethoxy-benzol (5b)**

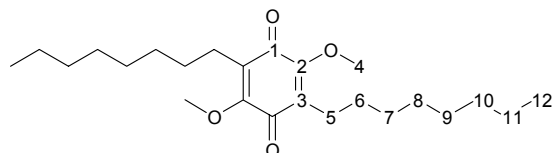
Ausbeute:	85.4 %
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (576.5)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 58.41 (58.34); H: 8.33 (8.39); Br: 27.92 (27.72)
Schmelzpunkt [°C]	76
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	2920 (s); 2851 (s); 1452 (s); 1383 (s); 1087 (m); 1018 (s); 738 (m)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	3.86 (s, 6H, H4); 2.83 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 4H, H5); 1.61 (m, 4H, H6); 132 (m, 28H, H7-H13); 0.89 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 6H, H14)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	152.2 (C1); 136.0 (C2); 119.6 (C3); 61.2 (C4); 31.9; 31.4; 29.8; 29.5; 29.5; 29.3 (C6-C13); 22.6 (C5); 14.5 (C14)
EI-MS m/z (%) [Frag.]:	576 (100, mit korr. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> ]; 370 (7) [M <sup>+</sup> -Br-C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ]; 323 (20) [M <sup>+</sup> -2 C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ]; 243 (11) [M <sup>+</sup> -Br-2C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ]

**D.2.1.5 Synthese der 2,5-Dialkyl-3,6-dimethoxy-p-benzoquinone (8)**

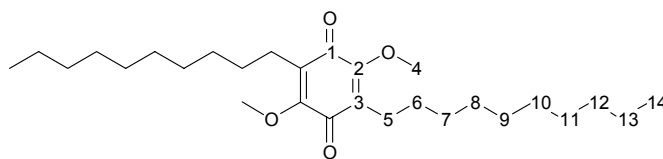
5.2 mmol 1,4-Dialkyl-2,5-dibrom-3,6-dimethoxy-benzol (**5**), in Diethylether gelöst, werden mit 7.2 ml *n*-BuLi (1.6 M in Hexan, 11.4 mmol) versetzt. Nach 15 Minuten tropft man 2.1 ml Trimethylborat hinzu. Den entstandenen weißen Niederschlag bringt man mit 30 ml Methanol wieder in Lösung und entfernt alle flüchtigen Bestandteile im HV. Der Rückstand wird mit 50 ml Toluol sowie 5 ml Dichlormethan suspendiert und 3x mit je 20 ml Wasser 90 Minuten gerührt. Die organische Phase wird dann mit 15 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung (37 %ig), 0.05 ml Eisessig, und 0.35 ml Adogen 464-Lösung (1 g in 100 ml Toluol) zuerst 6 Stunden und nach Trennung der Phasen sowie erneuter Zugabe der Reagenzien nochmals 18 Stunden gerührt, wobei sich die organische Phase gelb färbt. Zur vollständigen Oxidation lässt man nach Zugabe von 1.87 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 4 Tageiterrühren. Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase 2x mit 15 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wäscht man 2x mit 15 ml

Wasser, trocknet über  $\text{MgSO}_4$  und entfernt die Lösungsmittel. Säulenchromatographie über Kieselgel in PE/Diethylether 20:1 liefert das Produkt als gelbes Pulver.

### 2,5-Dimethoxy-3,6-dioctyl-*p*-benzochinon (8a)



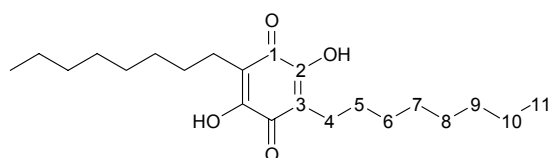
Ausbeute:	72.9 %
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	$\text{C}_{24}\text{H}_{40}\text{O}_4$ (392.6)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 73.17 (73.43); H: 10.29 (10.27)
Schmelzpunkt [°C]	73
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	2953 (m); 2922 (s); 2850 (s); 1657 (s); 1609 (s); 1402 (m); 1299 (m); 1262 (m); 1140 (m); 1032 (m); 1003 (m)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):	3.98 (s, 6H, H4); 2.38 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4H, H5); 1.26 (m, 24 H, H6-H11); 0.87 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 6H, H12)
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ):	184.7 (C1); 155.8 (C2); 131.3 (C3); 61.5 (C4); 32.3 (C10); 30.2; 29.8; 29.6; 29.3 (C6-C9); 23.5; 23.1 (C5, C11); 14.5 (C12)
UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); $\lambda$ [nm] ( $\epsilon$ [ $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]):	225 (3410, sh); 290 (13230); 400 (318)
CV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) [mV] vs. SCE):	Ox.: +1.1; +1.97; Red.: -0.72 (rev., $\Delta E$ : 70 mV); -1.38 (qrev., $\Delta E$ : 180 mV)
EI-MS m/z (%) [Frag.]:	392 (100, mit korr. Isotopenverteilung) [ $\text{M}^+$ ]; 362 (18) [ $\text{M}^+ - 2 \text{CH}_3$ ]; 295 (24) [ $\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}$ ]; 196 (31) [ $\text{M}^+ - 2 \text{C}_7\text{H}_{15}$ ]

**2,5-Didecyl-3,6-dimethoxy-*p*-benzochinon (8b)**

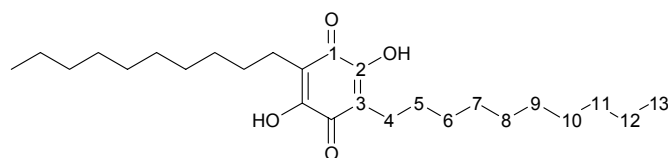
Ausbeute:	87.9 %
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>28</sub> H <sub>48</sub> O <sub>4</sub> (448.7)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 74.67 (74.95); H: 10.71 (10.78)
Schmelzpunkt [°C]	78
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	2920 (s); 2849 (s); 1656 (s); 1609 (s); 1464 (m); 1278 (m); 1264 (m); 1138 (m); 1036 (m); 1012 (s)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	3.98 (s, 6H, H4); 2.39 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.2 Hz; 4H, H5); 1.26 (m, 32H, H6-H13); 0.87 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 6H, H14)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	184.3 (C1); 155.4 (C2); 130.9 (C3); 61.2 (C4); 31.9 (C12); 29.8; 29.6; 29.6; 29.4; 29.3; 29.0 (C6-C11); 23.2; 22.7 (C5, C13); 14.1 (C14)
UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); λ [nm] (ε [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]):	226 (4190, sh); 290 (13170); 403 (321)
CV (CH <sub>3</sub> CN) [V] vs. SCE:	Ox.: +1.10; + 1.70; +1.98; Red.: -0.72 (rev., ΔE: 63 mV); -1.37 (qrev., ΔE: 240 mV)
EI-MS m/z (%) [Frag.]:	448 (100, mit kor. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> ]; 405 (6) [M <sup>+</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ]; 322 (12) [M <sup>+</sup> -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ]; 196 (11) [M <sup>+</sup> -2 C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ]

**D.2.1.6 2,5-Dialkyl-3,6-dihydroxy-*p*-benzochinon (3)**

Zu 3.82 mmol 2,5-Dialkyl-3,6-dimethoxy-*p*-benzochinon (**8**) in 40 ml abs. Dichlormethan werden bei -40°C langsam 14.1 ml Bortribromid (1M in Dichlormethan, 14.1 mmol) zuge-  
tropft. Man lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen und rührt dann noch 12 Stunden.  
Nach Zugabe von 30 ml Wasser werden die Phasen getrennt. Die wässrige Phase extrahiert  
man 3x mit je 10 ml Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden 3x mit 10 ml  
Wasser gewaschen, über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und anschließend wird das Lösungsmittel im  
Vakuum entfernt. Die Temperatur des Wasserbades soll max. 30°C betragen, da sich das  
Produkt ansonsten unter Braunfärbung zersetzt. Die Reinigung erfolgt nach Filtration einer  
Diethylether-Lösung über 2 cm Kieselgur. Kristallisation aus Diethylether/PE ergibt das  
Produkt als rote Plättchen.

**2,5-Dihydroxy-3,6-dioctyl-*p*-benzoquinon (3a)**

Ausbeute:	85.3 %
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> O <sub>4</sub> (364.5)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 72.12 (72.49); H: 9.81 (9.95)
Schmelzpunkt [°C]	146
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	3323 (sbr); 2957 (m); 2923 (s); 2851 (m); 1611 (s); 1310 (m); 1284 (m); 1126 (m)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	7.60 (s, 2H, OH); 2.41 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 4H, H4); 1.46 (quin, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 4H, H5); 1.27 (m, 20H, H6-H10); 0.87 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 6H, H11)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	116.4 (C3); 32.3 (C9); 30.0; 29.7; 29.6; 28.4 (C5-C8); 23.0; 22.8 (C4, C10); 14.5 (C11)
UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); λ [nm] (ε [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]):	227 (3840, sh); 287 (19570, sh); 297 (23010); 430 (189)
CV (CH <sub>3</sub> CN) [V] vs. SCE:	Ox.: 0,84; Red.: -0.37 (ΔE: 205 mV)
EI-MS m/z (%) [Frag.]:	364 (100, mit korr. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> ]; 335 (18) [M <sup>+</sup> -C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ]; 266 (63) [M <sup>+</sup> -C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ]; 216 (26); 169 (37)

**2,5-Didecyl-3,6-dihydroxy-*p*-benzoquinon (3b)**

Ausbeute:	87.6 %
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>26</sub> H <sub>44</sub> O <sub>4</sub> (420.6)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 73.80 (74.24); H: 10.81 (10.54)
Schmelzpunkt [°C]	134
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	3325 (sbr); 2955 (m); 2923 (s); 2851 (m); 1614 (s); 1311 (m); 1283 (m); 1126 (m)



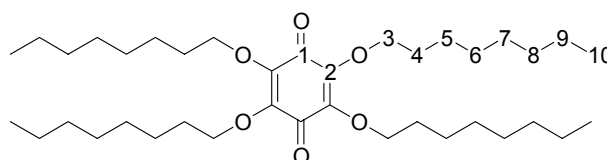
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):	8.33 (s, 2H, OH); 2,36 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4H, H4); 1,42 (m, 4H, H5); 1.24 (m, 28H, H6-H12); 0.85 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz, 6H, H13)
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):	116.4 (C3); 32.2 (C11); 29.9 (6C); 29.7; 29.6; 28.4 (C5-C10); 23.0; 22.6 (C4, C12); 14.2 (C13)
UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); $\lambda$ [nm] ( $\epsilon$ [ $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]):	225 (sh, 4377); 286 (sh, 17850); 297 (21039); 421 (130)
CV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) [V] vs. SCE:	Ox.: 0,84; Red.: -0.37 ( $\Delta E$ : 205 mV)
EI-MS m/z (%) [Frag]:	420 (100, mit korr. Isotopenverteilung) [ $\text{M}^+$ ]

## D.2.2 3,6-Dialkoxy-substituierte 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinone (11)

### D.2.2.1 Tetraalkoxy-*p*-benzochinon (10)

Ein 10facher Überschuss des jeweiligen Alkohols (**10a**: Octanol, **10b**: Undec-10-en-1-ol, **10c**: Benzylalkohol, **10d**: 3-Phenyl-propanol oder **10e**: 2-Phenyl-propanol) sowie katalytische Mengen des Natriumalkoholats werden mit 4.87 g (21 mmol) Tetramethoxy-*p*-benzochinon versetzt und 30 Minuten auf 120°C erhitzt, wobei man das freiwerdende Methanol abdestilliert. Den überschüssigen Alkohol entfernt man dann bei 140°C unter reduziertem Druck. Säulenchromatographie über Kieselgel (Eluent siehe Tab.) liefert das Produkt, das noch dreifach substituiertes Benzochinon enthält, jedoch ohne weitere Reinigung in die Hydrolyse eingesetzt werden kann.

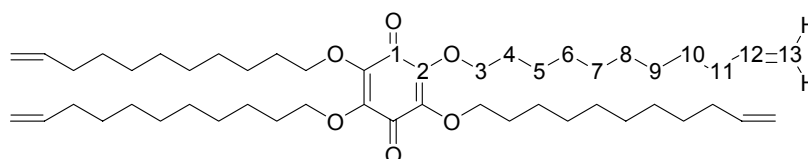
### Tetraoctyloxy-*p*-benzochinon (10a)



Ausbeute:	95.2 % (erstarrendes rotes Öl)
Eluent	PE/Essigester 40:1
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	$\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{O}_6$ (621.0)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 73.44 (73.50); H: 11.02 (11.04)

Schmelzpunkt [°C]	24
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	2955 (s); 2926 (s); 2856 (s); 1662 (s); 1601 (s); 1464 (s); 1379 (m); 1267 (s); 1125 (m); 1052 (s); 948 (m)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	4.10 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 8H, H3); 1.69 (quin, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 8H, H4); 1.25 (m, 40H, H5-H9); 0.85 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 6H, H10)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	181.0 (C1); 143.0 (C2); 74.0 (C3); 31.7; 30.0; 29.2; 29.1; 25.7; 22.6 (C4-C9); 14.0 (C10)
UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); λ [nm] (ε [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]):	226 (6833, sh); 304 (14880); 415 (382)
CV (CH <sub>3</sub> CN) [V] vs. SCE:	Ox.: +1.61; Red.: -0.69 (rev., ΔE: 85 mV); -1.25 (qrev., ΔE: 169 mV)
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [M <sup>+</sup> ]:	620 (64, mit korr. Isotopenverteilung); 508 (12) [M <sup>+</sup> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ]; 396 (10) [M <sup>+</sup> -2 C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ]; 284 (12) [M <sup>+</sup> -3 C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ]; 172 (100) [M <sup>+</sup> -4 C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ]

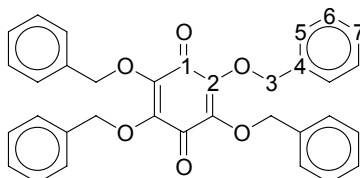
### Tetra-(undec-10-enyloxy)-*p*-benzoquinon (10b)



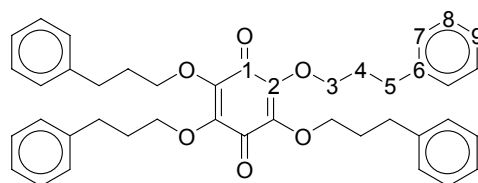
Ausbeute:	70.2 % (erstarrendes rotes Öl)
Eluent	PE/Essigester 40:1
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>50</sub> H <sub>84</sub> O <sub>6</sub> (781.2)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 76.46 (76.87); H: 10.78 (10.84)
Schmelzpunkt [°C]	34-35
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	3078 (w); 2921 (m); 2851 (m); 1651 (s); 1595 (s); 1469 (s); 1271 (s); 1045 (s); 991 (s); 913 (s); 718 (m)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	5.80 (m, 4H, H12); 4.98 (dd, <sup>3</sup> J <sub>(E)</sub> = 16.2 Hz, <sup>2</sup> J <sub>(gem)</sub> = 1.60 Hz, 4H, H13); 4.49 (d, <sup>3</sup> J <sub>(Z)</sub> = 9.0 Hz, 4H, H13); 4.12 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 8H, H3); 2.02 (q, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 8H, H11); 1.71 (quin, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 8H, H4); 1.29 (m, 48H, H5-H10)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	181.0 (C1); 143.0 (C2); 139.1 (C12); 114.1 (C13); 74.0 (C3); 33.8 (C11); 30.0 (C4); 29.5; 29.4; 29.3; 29.1; 28.9; 25.7 (6C, C5-C10)
UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); λ [nm] (ε [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]):	228 (5940, sh); 304 (15624); 398 (437)
CV (CH <sub>3</sub> CN) [V] vs. SCE:	Ox.: +0.85; +1.56; Red.: -0.68 (rev.; ΔE: 78 mV); -1.26 (qrev.; ΔE: 270 mV)

EI-MS	781 (62, mit korr. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> ]; 628 (18) [M <sup>+</sup> -
m/z (%) [Frag.]	C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> ]; 476 (22) [M <sup>+</sup> -2 C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> ]; 326 (9) [M <sup>+</sup> -3 C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> ]; 172 (100) [M <sup>+</sup> -4 C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> ]

### Tetrabenzoyloxy-*p*-benzoquinon (10c)



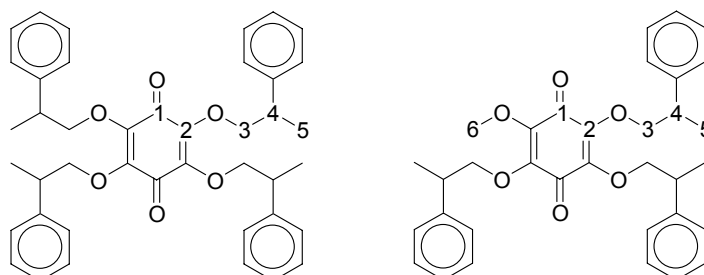
Ausbeute:	47.0 % (oranges Wachs)
Eluent	Toluol/Diethylether 20:1
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>34</sub> H <sub>28</sub> O <sub>6</sub> (532.6)
Schmelzpunkt [°C]	51
IR (Csl) [cm <sup>-1</sup> ]:	2959 (w); 1655 (m); 1609 (m); 1450 (w); 1267 (s); 1052 (s); 803 (m); 735 (m); 698 (m)
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	7.36 (s, 20H, H5-H7); 5.14 (s, 8H, H3)
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	181.0 (C1); 143.7 (C2); 136.9 (C4); 129.0 (C6); 128.9 (C7); 128.7 (C5); 75.8 (C3)
UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); λ [nm] (ε [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]):	230 (9760, sh); 301 (14420); 409 (399)
CV (CH <sub>3</sub> CN) [V] vs. SCE:	Ox: +1.42; Red.: -0.59 (rev., ΔE: 0.06 V); -1.2 (qrev., ΔE: 0.24 V)
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag.]	625 (10) [M <sup>+</sup> +CH <sub>2</sub> Ph+H <sup>+</sup> ]; 549 (17) [M <sup>+</sup> +CH <sub>3</sub> +H <sup>+</sup> ]; 534 (26, mit korr. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> +2]; 458 (100) [M <sup>+</sup> -Ph]; 441 (22) [M <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> Ph]; 425 (14) [M <sup>+</sup> -OCH <sub>2</sub> Ph]; 382 (27) [M <sup>+</sup> -2 Ph]; 365 (53) [M <sup>+</sup> -CH <sub>2</sub> Ph-Ph]; 350 (47) [M <sup>+</sup> -2 CH <sub>2</sub> Ph]; 335 (28) [M <sup>+</sup> -OCH <sub>2</sub> Ph-CH <sub>2</sub> Ph]

**Tetra-(3-phenyl-propyl-1-oxy)-*p*-benzochinon (10d)**

Ausbeute:	82.7 % (rotes Wachs)
Eluent	PE/Essigsäureethylester 1:2
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>42</sub> H <sub>44</sub> O <sub>6</sub> (644.8)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 77.82 (78.23); H: 6.95 (6.88)
Schmelzpunkt [°C]	73
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	3026 (w); 2949 (w); 1656 (s); 1603 (s); 1493 (m); 1450 (m); 1381 (m); 1261 (s); 1233 (m); 1059 (s)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	7.24 (m, 20H, H7-H9); 4.12 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 8H, H3); 2.75 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.6, 8H, H5); 2.05 (m, 8H, H4)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	180.2 (C1); 143.7 (C2); 142.0 (C6); 128.9 (C7); 128.6 (C8); 126.4 (C9); 73.6 (C3); 32.3 (C4); 32.2 (C5)
CV (CH <sub>3</sub> CN) [V] vs. SCE:	Ox.: +1.04; +1.64; Red: -0.647 (rev., ΔE: 74 mV); -1.32 (qrev, ΔE: 315 mV)
EI-MS m/z (%) [Frag.]	646 (11, mit korr. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> ], 542 (10) [M <sup>+</sup> -OCH <sub>2</sub> Ph]; 119 (83) [(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Ph <sup>+</sup> ], 91 (100) [CH <sub>2</sub> Ph <sup>+</sup> ]

**Tetra-(2-phenyl-propyl-1-oxy)-*p*-benzochinon (10e)**

Die Umsetzung mit 2-Phenyl-propyl-1-ol zu Tetra-(2-phenyl-propyl-1-oxy)-*p*-benzochinon (**10e**) ergibt ein orange-rotes öliges Produktgemisch, welches hauptsächlich das dreifach substituierte Produkt enthält. Dieses wurde nach massenspektrometrischer und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischer Untersuchung ohne weitere Aufarbeitung und Analytik in der Folgereaktion eingesetzt.

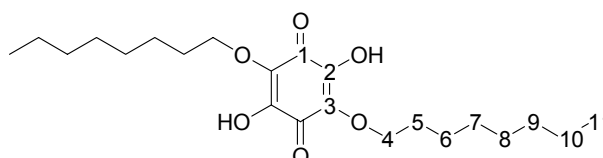


Eluent	PE/Toluol 10:2
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>42</sub> H <sub>44</sub> O <sub>6</sub> (644,8)
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	7.35-7.15 (m, Ph); 4.31-3.98 (m, H3); 3.77 (s, H6, zweifachsub.); 3.75 (s, H6, dreifachsub.); 3.2-3.01 (m, H4); 1.35 (d, <sup>3</sup> J <sub>HH'</sub> = 6.8 Hz, H5-vierfachsub.); 1.27 (d, <sup>3</sup> J <sub>HH'</sub> = 7.0 Hz, H5-dreifach)
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [M <sup>+</sup> ]:	646 (27) [M <sup>+</sup> -vierfach+2]; 542 (86) [M <sup>+</sup> -dreifach+2], 435 (17) [M <sup>+</sup> -zweifach+2]

### D.2.2.2 2,5-Dialkoxy-3,6-dihydroxy-*p*-benzochinon (**11**)

20 mmol Tetraalkoxy-*p*-benzochinon werden mit 50 mL Heptan, 100 ml 40 %iger KOH-Lösung sowie 200 mg Adogen 646 versetzt und 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen säuert man mit Salzsäure an und extrahiert 3x mit Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden 3x mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen der Solvenzien nimmt man das braune Öl mit THF auf und gibt 4 Äquivalente Kalium-*t*-Butylat zu. Der Niederschlag wird mehrfach mit THF gewaschen, mit Diethylether suspendiert und durch Zugabe von verd. Salzsäure wieder in Lösung gebracht. Die wässrige Phase wird 2x mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden 3x mit Wasser gewaschen und über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels destilliert man den eventuell noch verbliebenen freien Alkohol in der Kugelrohrdestille ab.

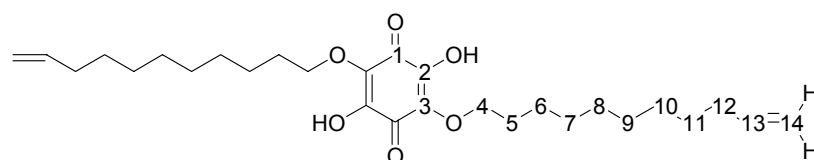
### 2,5-Dihydroxy-3,6-dioctyloxy-*p*-benzochinon (**11a**)



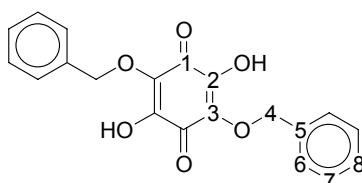
Ausbeute:	67.9 % (rotbraunes Pulver)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>22</sub> H <sub>36</sub> O <sub>6</sub> (396.5)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 66.80 (66.64); H: 9.38 (9.15)
Schmelzpunkt [°C]	114

IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	3345 (bs); 2922 (m); 2851 (m); 1616 (s); 1466 (w); 1283 (s); 1050 (w); 1022 (m)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	6.89 (bs, 2H, OH); 4.25 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 4H, H4); 1.74 (quin, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 4H, H5); 1.31 (m, 20H, H6 -H10); 0.91 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.6 Hz, 6H, H12)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	180.6 (C1); 139.9 (C3); 133.3 (C2); 73.1 (C4); 31.8; 30.0; 29.3; 29.2; 25.6; 22.6 (C5-C10); 14.1 (C11)
UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); λ [nm] (ε [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]):	227 (7800, sh); 309 (17550); 487 (200)
CV (CH <sub>3</sub> CN) [V] vs. SCE:	Ox.: +1.31; Red.: -0.50
EI-MS m/z (%) [Frag.]:	397 (5, mit korr. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> +1]; 285 (2) [M <sup>+</sup> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ], 172 (100) [M <sup>+</sup> -2 C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ]

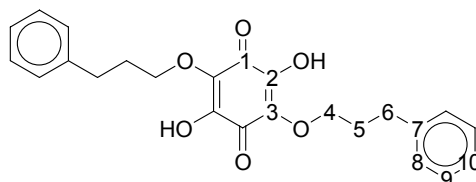
### 2,5-Dihydroxy-3,6-di-(undec-10-enyl-1-oxy)-*p*-benzoquinon (11b)



Ausbeute:	79.2 % (rotbraunes Pulver)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>28</sub> H <sub>44</sub> O <sub>6</sub> (476.7)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 70.47 (70.56); H: 9.42 (9.30)
Schmelzpunkt [°C]	106
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	3223 (bs); 2922 (s); 2852 (m); 1631 (s); 1467 (w); 1365 (w); 1276 (s); 1061 (m); 909 (w)
<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	6.80 (s, 2H, OH); 5.80 (m, 2H, H13); 4.98 (dd, <sup>3</sup> J <sub>(E)</sub> = 16.9 Hz, <sup>2</sup> J <sub>(gem)</sub> = 1.7 Hz, 2H, H14); 4.91 (dd, <sup>3</sup> J <sub>(Z)</sub> = 8.4 Hz, 2H, H15); 4.21 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 8.4 Hz, 4H, H4); 2.03 (q, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 4H, H12); 1.71 (quin, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.9 Hz, 4H, H5); 1.27 (m, 24 H, H6-H11)
<sup>13</sup> C-NMR (CDCl <sub>3</sub> ):	180.6 (C1); 140.3 (C3); 139.2 (C13); 133.8 (C2); 114.6 (C14); 73.1 (C4); 33.8 (C12); 29.6 (C5); 29.5; 29.4; 29.3; 29.1; 28.9; 25.6 (C6-C11)
UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); λ [nm] (ε [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]):	228 (7140, sh); 310 (15670); 482 (187)
CV (CH <sub>3</sub> CN) [V] vs. SCE:	Ox.: +1.30; Red.: -0.47
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag.]:	478 (36, mit korr. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> +2]; 452 (19) [M <sup>+</sup> -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ]; 424 (78) [M <sup>+</sup> -C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> ]; 396 (100) [M <sup>+</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ]; 368 (52) [M <sup>+</sup> -C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> ]; 326 (8) [M <sup>+</sup> -C <sub>11</sub> H <sub>21</sub> ]

**2,5-Dibenzoyloxy-3,5-dihydroxy-*p*-benzochinon (11c)**

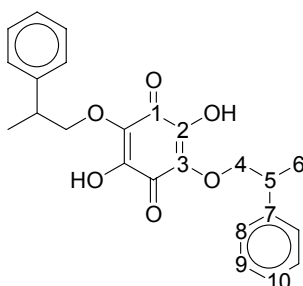
Ausbeute:	56.4 % (rotbraunes Pulver)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> O <sub>6</sub> (352.4)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 67.54 (68.18); H: 4.79 (4.58)
Schmelzpunkt [°C]	207
IR (Csl) [cm <sup>-1</sup> ]:	3325 (bs); 2963 (w); 1625 (s); 1364 (w); 1272 (s); 1054 (s); 803 (m); 749 (m); 694 (m)
<sup>1</sup> H-NMR ([D <sub>8</sub> ]-THF):	9.41 (bs, 2H, OH); 7.41 (d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 4H, H6); 7.26 (m, 6H, H6-H7); 5.14 (s, 4H, H4)
<sup>13</sup> C-NMR ([D <sub>8</sub> ]-THF):	181.4 (C1); 145.2 (C3); 139.0 (2); 135.1 (C5); 129.1; 129.0; 128.8 (C6-C8); 74.8 (C4)
UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); λ [nm] (ε [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]):	230 (9420, sh); 306 (14230); 482 (183)
CV (CH <sub>3</sub> CN) [V] vs. SCE:	Ox.: +1.35; Red.: -0.45; -1.65
EI-MS m/z (%) [Frag.]:	352 (6, mit korr. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> ]; 276 (37) [M <sup>+</sup> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ]; 246 (10) [M <sup>+</sup> -C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O]; 181 (15) [M <sup>+</sup> -C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> -Ph-2H]; 91 (100) [C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> <sup>+</sup> ]

**2,5-Dihydroxy-3,6-di-(3-phenylpropy-1-oxy)-*p*-benzochinon (11d)**

Ausbeute:	49.8 % (rotbraunes Wachs)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>24</sub> H <sub>24</sub> O <sub>6</sub> (408.5)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 71.08 (70.57); H: 6.12 (5.92)
Schmelzpunkt [°C]	146
IR (Csl) [cm <sup>-1</sup> ]:	3272 (bs); 2959 (w); 1630 (s); 1455 (w); 1362 (m); 1277 (s); 1050 (s); 804 (m); 753 (m); 698 (m)

$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )	7.26 (m, 10H, H8-H10); 6.9 (bs, 2H, OH); 4.19 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 4H, H4); 2.76 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4H, H6); 2.07 (m, 4H, H5)
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):	180.9 (C1); 142.0 (C7); 141.4 (C2); 133.7 (C3), 128.9; 128.8 (C8, C9), 126.3 (C10); 72.6 (C4); 32.1; 32.0 (C5, C6)
UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); $\lambda$ [nm] ( $\epsilon$ [ $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]):	228 (7280, sh); 306 (12710); 485 (205)
CV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) [V] vs. SCE:	Ox.: +1.31; Re.: -0.49; -1.55
EI-MS m/z (%) [Frag.]:	408 (6) [ $\text{M}^+$ ], 272 (3) [ $\text{M}^+ - \text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Ph}$ ]; 172 (3) [ $\text{M}^+ - 2(\text{CH}_2)_3\text{Ph}$ ]; 119 [ $(\text{CH}_2)_3\text{Ph}^+$ ], 91 [ $\text{C}_7\text{H}_5^+$ ]

### 2,5-Dihydroxy-3,6-di-(2-phenyl-propyl-1-oxy)-*p*-benzoquinon (11e)



Ausbeute:	37,3% (braunes Pulver)
Summenformel (Molmasse [ $\text{g/mol}$ ]):	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_6$ (408.4) x 0.5 $\text{H}_2\text{O}$
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 68.86 (69.05); H: 6.10 (6.04)
Schmelzpunkt [ $^\circ\text{C}$ ]	122
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	3446 (sb); 3029 (w); 2964 (w); 1628 (s); 1494 (s); 1453 (s); 1368 (s); 1288 (s); 1050 (s)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):	7.33 (m, 10H, H8-H10); 4.35 (m, 2H, H4/4'); 4.18 (m, 2H, H4/4'); 3.19 (m, 2H, H5); 1.37 (d, 6H, H6)
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):	180.7 (C1); 143.7 (C7); 141.1 (C2); 133.8 (C3); 128.8 (C8); 127.8 (C9); 127.1 (C10); 78.1 (C4); 40.8 (C5); 18.2 (C6)
UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ); $\lambda$ [nm] ( $\epsilon$ [ $\text{l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]):	227 (9170, sh); 307 (14180); 490 (211)
CV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) [V] vs. SCE:	Ox.: +1.34; +0.90; Red.: -0.51; -1.55
EI-MS m/z (%) [Frag.]:	408 (4, mit korr. Isotopenverteilung) [ $\text{M}^+$ ]; 119 (82) [ $\text{CH}_2\text{CHPhCH}_3^+$ ]; 91 (100) [ $\text{C}_7\text{H}_7^+$ ]

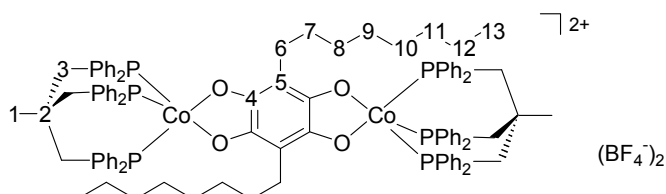


## D.3 Komplex-Synthesen

### D.3.1 Dinukleare Cobalt-Komplexe (12)

Eine Lösung von 341 mg  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)_2$  (1 mmol) in 10 ml Ethanol wird mit 624 mg *triphos* (1 mmol) gelöst in 10 ml THF versetzt. Nach 15 Minuten gibt man 0.5 mmol des substituierten DHBQ (**12a**: 182 mg 3,6-Dioctyl-DHBQ (**3a**), **12b**: 198 mg 3,6-Dioctyl-1-oxy-DHBQ (**11a**), **12c**: 238 mg 3,6-Di-(10-undecenyl-1-oxy)-DHBQ (**11b**), **12d**: 176 mg 3,6-Dibenzyl-1-oxy-DHBQ (**11c**)) zu, wobei die Farbe sofort nach dunkelgrün umschlägt. Man lässt 2 Stunden bei Raumtemperatur rühren und entfernt dann die Solvenzien im HV. Der Rückstand wird mit Diethylether suspendiert und filtriert. Wegen der guten Löslichkeit wäscht man nur mit sehr wenig Ethanol sowie noch 2x mit Diethylether und nimmt anschließend mit Dichlormethan auf. Nach der Filtration reduziert man das Volumen der Lösung und kristallisiert das Produkt zweimal durch überschichten mit Diethylether.

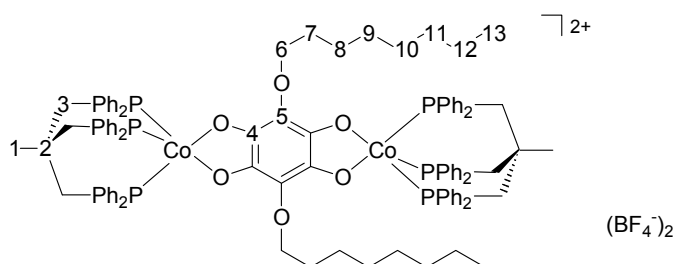
**[ $\mu$ -(3,6-Dioctyl-1,2,4,5-benzotetraoxolato)bis{(triphos)cobalt}]  
bis(tetrafluoroborat) (**12a**)**



Ausbeute:	58.3 % (grüne Kristalle)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	$\text{C}_{104}\text{H}_{112}\text{B}_2\text{Co}_2\text{F}_8\text{O}_6\text{P}_6$ (1903.3)
Schmelzpunkt [°C]	230 (Zersetzung)
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	1636 (bw); 1484 (w); 1433 (s); 1092 (bs); 1052 (bs); 740 (m); 691 (s); 511 (s)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):	7.22 (bs, 60H, Ph); 3.02 (m, 6H, H6); 2.83 (bs, 12H, H3); 1.86 (s, 6H, H1); 1.57 (m, 4H, H7); 1.33 (m, 4H, H8); 1.21 (m, 16H, H9-H12); 0.84 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6H, H13)
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):	136.8 (C5); 132.0 (Ph), 129.4 (Ph); 39.2 (C2); 36.0 (C1); 31.2 (C3); 32.2; 31.1; 30.4; 29.7; 24.4; 22.9 (C6-12); 14.2 (C13)
$^{31}\text{P-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):	(-90°C): 28.5

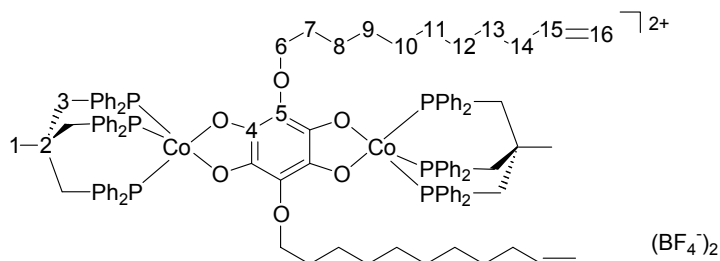
UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); λ [nm] (ε in [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]):	305 (24870); 569 (3740, sh); 1145 (21650)
CV (CH <sub>3</sub> CN); [V] vs. SCE:	Ox.: +1.18; +0.570; Red.: -0.165 (rev, ΔE = 70 mV); -1.260
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag]:	1729 (4) [M <sup>+</sup> mit korr. Isotopenverteilung]; 1315 (22) [M <sup>+</sup> -5Ph-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ]; 1223 (35) [M <sup>+</sup> -4Ph-2 C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ];

**[μ-(3,6-Dioctyloxy-1,2,4,5-benzotetraoxolato)bis{(triphos)cobalt}]  
bis(tetrafluoroborat) (12b)**



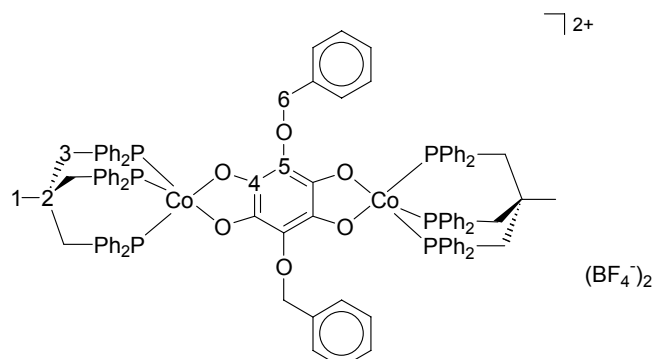
Ausbeute:	63.7 % (grüne Kristalle)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>104</sub> H <sub>112</sub> B <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> F <sub>8</sub> O <sub>6</sub> P <sub>6</sub> (1935.3) x 1 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 62.20 (62.42); H: 5.91 (5.69)
Schmelzpunkt [°C]	210 (Zersetzung)
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	1653 (bw); 1481 (w); 1433 (s); 1085 (bs); 1055 (bs); 741 (m); 693 (s); 511 (s)
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	7.37 (d, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 24 H, Ph <sub>ortho</sub> ); 7.30 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 12 H; Ph <sub>para</sub> ); 7.12 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 24 H, Ph <sub>meta</sub> ); 4,12 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 7.0 Hz, 4 H, H6); 2.66 (s, 12 H, H3); 1.93 (s, 6 H, H1); 1,77 (qui, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.8 Hz, 4H, H7); 1.21 (m, 20 H, H8-H14) 0.88 (t, J <sub>HH</sub> = 7.10 Hz, 6 H, H13)
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	167.2 (C5); 136.4 (C4); 133.3 (12C, Ph <sub>ortho</sub> ); 131.4 (12C, Ph <sub>para</sub> ); 129.4 (C6, Ph <sub>meta</sub> ); 75.2 (C6); 38.9 (C2); 36.3 (C1); 31.4 (C7); 30.7 (C3); 32.2; 30.2; 29.7; 25.4; 23.1 (C8-C12); 14.3 (C13)
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	(-90°C): 29.3
UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); λ [nm] (ε in [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]):	319 (24730); 580 (3376, sh); 1148 (30300)
CV (CH <sub>3</sub> CN) [V] vs. SCE:	Ox: +1.210; +0.635; Red: -0.120 (rev., ΔE = 64 mV); -1.188
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag]:	1761 (3, mit korr. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> ]; 1053 (40) [M <sup>+</sup> -6Ph-OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ]; 999 (67) [M <sup>+</sup> -7Ph-2 C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ]; 983 (66) [tpCoL] <sup>+</sup> ; 683 (96) [triphosCo] <sup>+</sup>

**[ $\mu$ -(3,6-Di-(10-undecenyl-1-oxy)-1,2,4,5-benzotetroxolato)bis{(triphos)cobalt}]bis(tetrafluoroborat) (12c)**



Ausbeute:	54.2 % (grünes Kristallpulver)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	$C_{110}H_{120}B_2Co_2F_8O_6P_6$ (2015.5) x 4 $CH_2Cl_2$
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 57.91 (58.14); H: 5.48 (5.48)
Schmelzpunkt [°C]	170 (Zersetzung)
IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]:	1634 (bm); 1481 (w); 1433 (s); 1090 (bs); 1057 (s); 740 (m); 692 (s); 513 (s)
$^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):	7.35 (m, 24H, Ph); 7.27 (m, 12H, Ph); 7.10 (m, 24H, Ph); 5.83 (m, 2H, H15); 4.95 (m, 4H, H16); 4.10 (m, 4H, H6); 2.64 (bs, 12H, H3); 2.01 (m, 4H, H14); 1.92 (bs, 6H, H1); 1.76 - 1.24 (m, 28H, H7-H13)
$^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):	167.1 (C5); 139.7 (C15); 136.2 (C4); 133.1-128.5 (s, 72C, Ph); 114.3 (C16); 75.1 (C6); 38.8 (C2); 36.2 (C3); 34.2 (C14); 30.8 (C3); 31.3; 30.1; 29.9; 29.6; 29.5; 29.3; 26.3 (C7-C13)
$^{31}P$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):	(-90°C): 29.31
UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ); $\lambda$ [nm] ( $\epsilon$ in [ $l\ mol^{-1}\ cm^{-1}$ ]):	318 (18145); 579 (2353, sh); 688 (2745, sh); 1156 (84969)
CV ( $CH_3CN$ ) [V] vs. SCE:	Ox: +0,64; Red: -0.112 (rev., $\Delta E = 72\ mV$ ); -1.180
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag]:	1843 (2) [ $M^+$ mit korr. Isotopenverteilung]; 1237 (12) [ $M^+ - 5Ph - (CH_2)_5CH=CH_2 - (CH_2)_7CH=CH_2$ ]; 1135 (19) [ $M^+ - 5Ph - (CH_2)_9CH=CH_2 - O(CH_2)_9CH=CH_2$ ]; 957 (21) [ $M^+ - 8Ph - (CH_2)_8CH=CH_2 - (CH_2)_7CH=CH_2$ ]

**[ $\mu$ -(3,6-Dibenzyl-1-oxy)-1,2,4,5-benzotetroxolato]bis{(triphos)cobalt}][bis(tetrafluoroborat) (12d)**



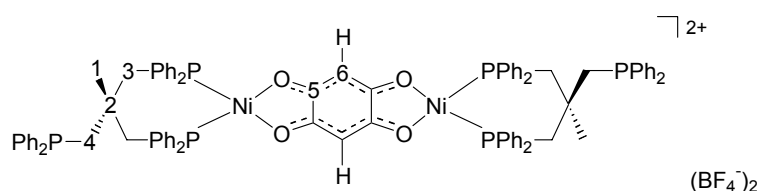
Ausbeute:	58.3 % (grüne Kristalle)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>102</sub> H <sub>92</sub> B <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> F <sub>8</sub> O <sub>6</sub> P <sub>6</sub> (1891.1) x 2.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 59.64 (59.67); H: 5.19 (4.65)
Schmelzpunkt [°C]	190 (Zersetzung)
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	1634 (bw); 1484 (w); 1435 (s); 1084 (bs); 1057 (bs); 737 (s); 693 (s); 511 (s)
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	7.14 (m, 70H, Ph); 5.20 (s, 4H, H6); 2.57 (s, 12H, H3); 1.86 (s, 6H, H1)
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	133.0-127.0 (84C, Ph); 75.5 (C6); 38.9 (C2); 36.3 (C1); 31.1 (C3)
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	(-90°C): 29.9
UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); $\lambda$ [nm] ( $\epsilon$ in [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]):	302 (24081); 413 (6703, sh); 1150 nm (44786)
CV (CH <sub>3</sub> CN) [V] vs. SCE:	Ox: +0.585; Red: -0.082 (rev., $\Delta E = 65$ mV); -1.138
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag]:	1717 (2) [M <sup>+</sup> mit korr. Isotopenverteilung]; 1384 (18) [M <sup>+</sup> -2Ph -2 CH <sub>2</sub> Ph]; 1266 (32) [M <sup>+</sup> -3Ph -2 OCH <sub>2</sub> Ph]; 1187 (37) [M <sup>+</sup> -4Ph -2 OCH <sub>2</sub> PH]

### D.3.2 Dinukleare Nickel-Komplexe

#### D.3.2.1 $[\mu\text{-(1,2,4,5-benzoltetraoxolato)bis}\{(\text{triphos})\text{nickel}\}]$ - $\text{bis}(\text{tetrafluoroborat})$ (**13**)

0.312 g *triphos* (0.5 mmol) werden zu 0.170 g  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{BF}_4)$  in 30 ml THF gegeben, wobei die Farbe sofort von blassgrün nach orange umschlägt. Nach 15 Minuten versetzt man mit 0.25 mmol des Brückenliganden (**13a**: 35 mg DHBQ, **13b**: 52 mg  $\text{H}_2\text{CA}$ , **13c**: 99 mg 3,6-Dioctyl-1-oxy-DHBQ (**11a**)), lässt zwei Stunden rühren und entfernt das Solvenz. Der rote bzw. grüne pulverförmige Rückstand wird mit Diethylether suspendiert, filtriert und noch 2x mit Diethylether gewaschen. Man nimmt mit Dichlormethan auf und filtriert über 2 cm Kieselgur. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittel erfolgt die Kristallisation aus Dichlormethan/Diethylether. Von den Derivaten **13a,b** können Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse nach der Diffusionsmethode aus Dichlormethan/Diethylether erhalten werden.

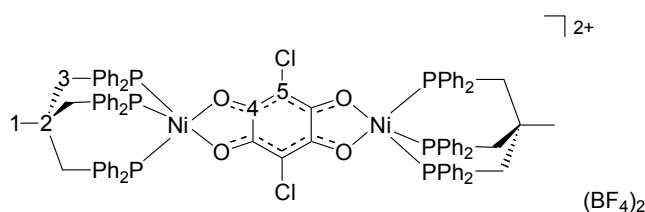
#### $[\mu\text{-(1,2,4,5-benzoltetraoxolato)bis}\{(\text{triphos})\text{nickel}\}]$ $\text{bis}(\text{tetrafluoroborat})$ (**13a**)



Ausbeute:	66.3 % (grünlich-rotes Kristallpulver)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>88</sub> H <sub>80</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>6</sub> (1678.4)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 62.35 (62.99); H: 4.97 (4.81); P: 10.76 (11.09)
Schmelzpunkt [°C]	247 (Zersetzung)
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	1527 (s); 1433 (m); 1377 (s); 1256 (m); 1055 (s); 511 (s)
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	21.33 (bs); 9.93 (bs, Ph <sub>meta</sub> ); 5.86 (bs, Ph <sub>ortho</sub> ); 5.13 (s, Ph <sub>para</sub> ); 0.48 (bs)
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 183 K):	19.9 (2P, koord.); -33.8 (1P, frei)
UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); λ [nm] (ε in [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]):	326 (30470); 410 (13516); 861 (5096)
CV (CH <sub>3</sub> CN) [V] vs. SCE:	Ox.: +1.167 (rev., ΔE = 85 mV); +0.918 (rev., ΔE = 101 mV); Red.: -0.024 (rev., Δ = 97 mV); -0.895 (qrev., Δ = 163 mV)

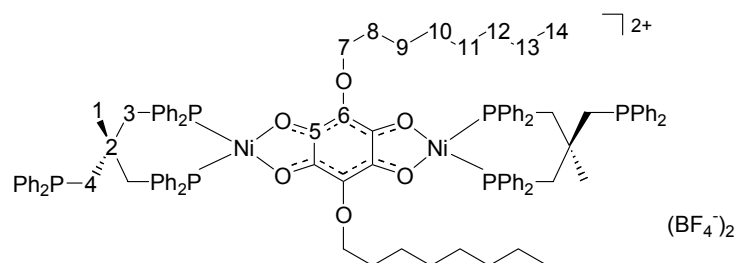
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag]:	1504.5 ( $M^{2+}$ , mit korr. Isotopenverteilung, 4%); 1427 ( $M^{2+}$ -Ph, 2%); 1163 ( $M^{2+}$ -PPh <sub>2</sub> -Ph, 3%); 820 ( <i>tpNi</i> -O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 11%); 712 ( <i>tpNi</i> +2O, 34%), 682 ( <i>tpNi</i> , 24%)
-------------------------------------	---

**[ $\mu$ -(3,6-dichlor-1,2,4,5-benzoltetraoxolato)bis{(triphos)nickel}]  
bis(tetrafluoroborat) (13b)**



Ausbeute:	61.0 % (grünes Kristallpulver)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>88</sub> H <sub>78</sub> B <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> F <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>6</sub> (1747.8) x 1 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 57.86 (58.33); H: 4.68 (4.40); P: 10.02 (10.14)
Schmelzpunkt [°C]	214 (Zersetzung)
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	1485 (s); 1432 (m); 1367 (m); 1054 (bs); 690 (s); 510 (s)
NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	Paramagnetische Verbindung
UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); λ [nm] (ε in [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]):	323 (34892); 434 (13982); 903 (11316)
CV (CH <sub>3</sub> CN) [V] vs. SCE:	Red.: -0,193 (rev., ΔE = 51 mV); -0,771 (qrev., ΔE = 164 mV)
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag]:	1572 ( $M^{2+}$ , korr. Isotopenverteilung, 16%); 1387 ( $M^{2+}$ - PPh <sub>2</sub> ); 1081 (10%); 891 ( <i>tpNi</i> -O <sub>2</sub> C <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )

**[ $\mu$ -(3,6-Dioctyloxy-1,2,4,5-benzoltetraoxolato)bis{(triphos)nickel}]  
bis(tetrafluoroborat) (**13c**)**



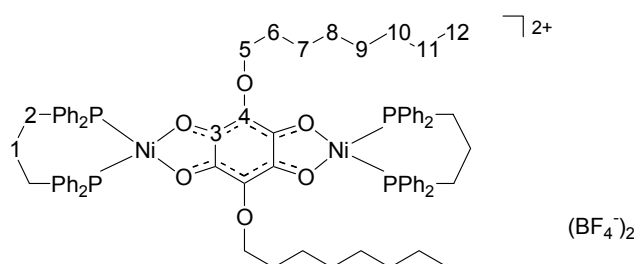
Ausbeute:	53.8 % (rotes Kristallpulver)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>104</sub> H <sub>112</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>6</sub> (1934.8) x 2.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 59.81 (59.57); H: 5.53 (5.49); P: 8.89 (8.66)
Schmelzpunkt [°C]	233 (Zersetzung)
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	3058 (w); 2925 (w); 2853 (w); 1491 (s); 1437 (m); 1351 (s); 1057 (s); 689 (s); 514 (s)
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	11.25 (bs); 8.01 (m, Ph); 7.57 (m, Ph); 2.78 (m, 4H, H7); 2.42 (m, H3/H4); 1.23 (m, 24H, H8-H13); 0.89 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.3 Hz, 6H, H14); 0.69 (bs, 6H, H1)
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	bis 190 K kein Signal
UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); λ [nm] (ε in [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]):	319 (46452); 462 (28044); 799 (3736)
CV (CH <sub>3</sub> CN) [V] vs. SCE:	Red: -0.177 (qrev., ΔE = 92 mV); -1.334
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag]:	1778 (100, mit korr. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> +O]; 1531 (38) [M <sup>+</sup> -OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ]; 1093 (47) [M <sup>+</sup> -7Ph-OC <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ]; 1077 (44) [M <sup>+</sup> +O-8Ph-C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> 5]

**D.3.2.2 [ $\mu$ -(1,2,4,5-benzoltetraoxolato)bis{(dppp)nickel}]  
bis(tetrafluoroborat) (**14**)**

0.170 g [Ni(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>](BF<sub>4</sub>) (0.5 mmol) in 20 ml Ethanol werden mit 0.206 g *dppp* (0.5 mmol) in 20 ml THF versetzt, wobei die Farbe von blassgrün nach dunkelrot umschlägt. Man lässt 15 Minuten rühren und setzt 0.25 mmol des substituierten DHBQ (**14a**: 99 mg 3,6-Dioctyl-1-oxy-DHBQ (**11a**), **14b**: 120 mg 3,6-Di-(undec-10-enyl-1-oxy)-DHBQ (**11b**)) zu. Nach einer Stunde werden die Lösungsmittel entfernt und der rote Rückstand mit Diethylether suspendiert, filtriert und 2x mit 15 ml Diethylether gewaschen. Die Kristallisation erfolgt aus

Dichlormethan/Diethylether. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse von Komplex **14a** werden mittels der Diffusionsmethode (Dichlormethan/Diethylether) erhalten.

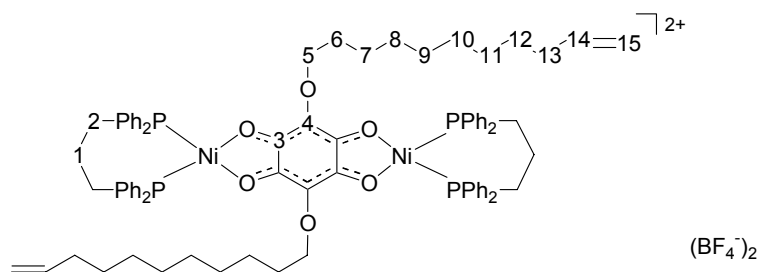
**[ $\mu$ -(3,6-Dioctyloxy-1,2,4,5-benzotetraoxolato)bis{(dppp)nickel}]  
bis(tetrafluoroborat) (**14a**)**



Ausbeute:	67.3 % (rotes Kristallpulver)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	$C_{76}H_{86}B_2F_8Ni_2O_6P_4$ (1510.4) x 0.5 $CH_2Cl_2$
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 59.67 (59.17); H: 5.67 (5.56); P: 8.28 (7.98)
Schmelzpunkt [°C]	211 (Zersetzung)
IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]:	3060 (w); 2931 (w); 2859 (w); 1491 (m); 1351 (m); 1069 (s); 697 (s); 511 (s)
$^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):	7.74 (m, 16, Ph); 7.62-7.42 (m, 24H, Ph); 2.69 (t, $^3J_{CH} = 6.2$ Hz, 4H, H5); 2.53 (bs, 8H, H2); 2.14 (m, 4H, H1); 1.24-0.80 (m, 30H, H6-12)
$^{13}C$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):	180.5 (C3); 133.4; 132.7 Ph; 131.9 (C1); 126.1 125.6 (t, $^1J_{CP} = 23.7$ Hz) Ph; 72.5 (C5); 32.3; 30.0, 29.8; 29.6; 25.8; 23.1 (C6-C11); 22.6 (t, $^1J_{CP} = 17.9$ Hz, C2); 18.7 (C1); 15.54 (C12)
$^{31}P$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):	11.1
UV/Vis ( $CH_2Cl_2$ ); $\lambda$ [nm] ( $\epsilon$ in [ $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ]):	246 (42940, sh); 323 (30720); 462 (16820)
CV ( $CH_3CN$ ) [V] vs. SCE:	Ox.: +1.123 (rev., $\Delta E = 86$ mV); +0.633 (rev., $\Delta E = 93$ mV); Red.: -0.011 (rev., $\Delta E = 87$ mV); -0,803 (qrev., $\Delta E = 93$ mV)
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag]:	1337 (34, mit korr. Isotopenverteilung) [ $M^+$ ]; 865 (42) [ $M^+ - 3 \text{ Ph}, -OC_8H_{17}, -C_8H_{17}$ ]; 470 (86), [dpppNi]



**[ $\mu$ -(3,6-Di-(10-undecenyl-1-oxy)-1,2,4,5-benzotetraoxolato)bis{(dppp)nickel}]  
bis(tetrafluoroborat) (14b)**



Ausbeute:	49.5 % (rotes Kristallpulver)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>82</sub> H <sub>94</sub> B <sub>2</sub> F <sub>8</sub> Ni <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>4</sub> (1590,5)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 61.17 (61.09); H: 5.96 (5.89); P: 7.28 (7.65)
Schmelzpunkt [°C]	197 (Zersetzung)
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	3060 (w); 2929 (w); 2856 (w); 1489 (m); 1354 (s); 1069 (s); 692 (w); 511 (s)
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	7.75 (m, 24H, Ph); 7.61-7.42 (m, 16H, Ph); 5.85 (m, 2H, H <sub>14</sub> ); 5.09 (m, 2H, H <sub>(Z)</sub> 15); 4.99 (m, 2H, H <sub>(E)</sub> 15); 2.71 (t, <sup>3</sup> J <sub>HH</sub> = 6.0 Hz, 4H, H <sub>5</sub> ); 2.53 (m, 8H, H <sub>2</sub> ); 2.11 (m, 4H, H <sub>13</sub> ); 1.39-0.98 (m, 24H, H <sub>7</sub> -H <sub>12</sub> ); 0.79 (m, 4H, H <sub>1</sub> )
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	180.5 (C <sub>3</sub> ); 139.7 (C <sub>14</sub> ); 133.4; 132.7; 131.9 (C <sub>4</sub> ); 129.8; 125.6 (Ph); 114.3 (C <sub>15</sub> ); 72.5 (C <sub>5</sub> ); 34.2 (C <sub>13</sub> ); 29.9; 29.6; 29.4; 25.8 (C <sub>6</sub> -C <sub>12</sub> ); 22.6 (C <sub>2</sub> ); 18.7 (C <sub>1</sub> )
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	10.99
UV/Vis (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ); λ [nm] (ε in [l mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]):	247 (37400, sh); 323 (25000); 463 (13670)
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag]:	1417 (45, mit korr. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> ]; 1003 (100) [M <sup>+</sup> -Ph-2O(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH=CH <sub>2</sub> ]; 946 (38) [M <sup>+</sup> -4Ph-O(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH=CH <sub>2</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH=CH <sub>2</sub> ]

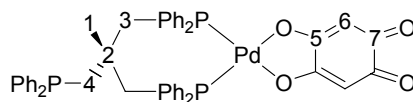
### D.3.3 Mononukleare Palladium-Komplexe

#### D.3.3.1 Einfache Palladium-Anilat-Komplexe (15a,b) und (16a,b)

0.112 g Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.5 mmol) in 30 ml THF gelöst werden mit 0.5 mmol des Phosphan-Liganden (**15a,b**: 0.312 g *triphos*, **16a,b**: 0.199 g *dppe*) versetzt und 30 Minuten gerührt. Eventuell ausgefallener gelber Niederschlag wird mit etwa 10 ml Dichlormethan wieder in Lösung gebracht. Zu der Lösung gibt man 0.52 mmol des Benzochinon-Liganden (**15a**, **16a**: 73 mg DHBQ bzw. **15b**, **16b**: 0.108 mg H<sub>2</sub>CA), wobei die Farbe nach rot bzw. violett

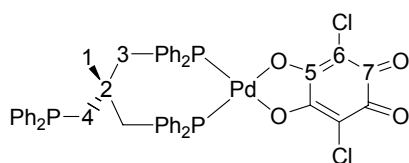
umschlägt. Nach 15 Minuten bildet sich ein roter bzw. violetter Niederschlag. Man lässt noch eine Stunde rühren, filtriert den Niederschlag ab, wäscht 2x mit 10 ml THF, 2x mit 10 ml Diethylether und nimmt in Dichlormethan auf. Nach Filtration über 2 cm Kieselgur und Entfernen des Solvenz im Ölpumpenvakuum kristallisiert man aus Dichlormethan/Diethylether. Einkristalle der Verbindungen **15a,b** und **16b** für die Röntgenstrukturanalyse werden mittels der Diffusionsmethode (Dichlormethan/Diethylether) erhalten.

**$[(\kappa^2\text{-O-anilato})\{\text{triphos}\}\text{palladium}]$  (**15a**)**



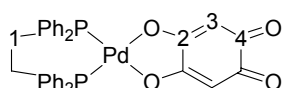
Ausbeute:	89.3 % (rote Nadeln)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>47</sub> H <sub>41</sub> O <sub>4</sub> P <sub>3</sub> Pd (869.2)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 64.47 (64.95); H: 5.00 (4.75)
Schmelzpunkt [°C]	144
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	3053 (w); 2961 (w); 1603 (m); 1533 (s); 1436 (m); 1373 (s); 1238 (s); 1099 (m), 692 (m); 513 (m)
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	7.61 (m, 12H, Ph); 7.42 (m, 18H, Ph); 5.06 (s, 2H, H6); 2.53 (s, 6H, H3, H4), 0.80 (s, 3H, H1)
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	183.9 (C7); 181.2 (C5); 134.7-129.1 (36C, Ph); 102.1 (C6); 39.9 (d, <sup>2</sup> J <sub>CP</sub> = 5.6 Hz, C2); 29.4 (d, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 7.2 Hz, C3/C4)
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	(-50°C): 19.7 (s, 2P <sub>koordin.</sub> ); -30.7 (s, 1P <sub>frei</sub> )
CV (CH <sub>3</sub> CN) [V] vs. SCE:	-1.070 V (ΔE = 93 mV);
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag]:	869 (100, mit korr. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> ]; 730 (62) [tpPd] <sup>+</sup> ; 545 (54) [tp-Ph] <sup>+</sup> ; 468 (34) [tp-2Ph]

**[( $\kappa^2$ -O-chloranilato){(P-triphos)palladium}] (15b)**



Ausbeute:	86.4 % (violette Kristalle)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>47</sub> H <sub>39</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> P <sub>3</sub> Pd (938.1)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 76.46 (76.87); H: 10.78 (10.84)
Schmelzpunkt [°C]	238 (Zersetzung)
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	3055 (w); 2959 (w); 1645 (w); 1511 (m); 1439 (m); 1355 (s); 1100 (s); 844 (s); 992 (s); 691 (s); 529 (s)
<sup>1</sup> H-NMR ([D <sub>6</sub> ]-DMSO):	7.72 (m, 12H, Ph); 7.47 (m, 18H, Ph); 2.84 (bs, 6H, H3, H4); 0.50 (bs, 3H, H1)
<sup>13</sup> C-NMR ([D <sub>6</sub> ]-DMSO):	175.3 (C7); 171.7 (C5); 135.7–128.6 (36 C, Ph); 104.2 (C6); 39.2 (C2), 28.1 (m, C3/C4)
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 183 K):	(-90°C): 21.8 (s, 2P <sub>koordin.</sub> ); -32.4 (s, 1P <sub>frei</sub> )
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag]:	939 (26, mit korr. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> ]; 730 (8) [tpPd]

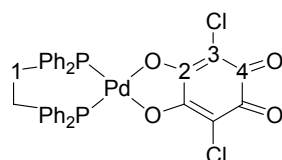
**[( $\kappa^2$ -O-anilato){( $\kappa^2$ -P-dppe)palladium}] (16a)**



Ausbeute:	96.8 % (rote Kristalle)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>32</sub> H <sub>26</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd (642.9)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: (59.8); H: (4.08); P: (9.64)
Schmelzpunkt [°C]	250 (Zersetzung)
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	3056 (vw); 2963 (w); 2911 (vw); 1600 (m); 1532 (m); 1435 (w); 1371 (m); 1092 (s); 1019 (s); 799 (s); 689 (s); 527 (m)
<sup>1</sup> H-NMR ([D <sub>6</sub> ]-DMSO):	7.93 (m, 8H, Ph); 7.61 (m, 12 Ph); 5.13 (s, 2H, H3); 2.98 (d, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 22.5 Hz, 4H, H1)
<sup>13</sup> C-NMR ([D <sub>6</sub> ]-DMSO):	182.1 (C4); 179.8 (C2); 132.6 (t, J <sub>CP</sub> = 5.6 Hz); 129.4 (t, J <sub>CP</sub> = 5.7 Hz); 127.3 (m) (24C, Ph); 101.5; 24.9 (dd, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 23.7 Hz, C1)
<sup>31</sup> P-NMR ([D <sub>6</sub> ]-DMSO):	63.11

FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag]:	643 (20, mit korr. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> ], 504 (27) [ <i>dppe</i> Pd]; 460 (35)
-------------------------------------	---

**[(κ<sup>2</sup>-O-chloranilato){(κ<sup>2</sup>-P-*dppe*)palladium}] (16b)**



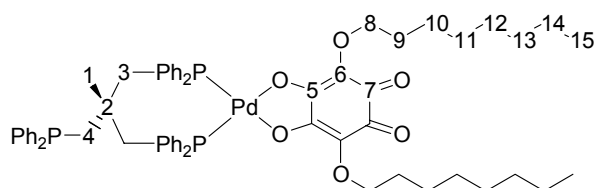
Ausbeute:	95.6 % (violette Kristalle)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>32</sub> H <sub>24</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Pd (711.8) x 0.5 CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 51.64 (51.75); H: 3.61 (3.34); P: 8.21 (8.21)
Schmelzpunkt [°C]	275 (Zersetzung)
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	3059 (w); 2961 (w); 2925 (w); 2861 (w); 1642 (w); 1518 (m); 1437 (m); 1358 (s); 1106 (s); 841 (s); 998 (s); 689 (s); 531 (s)
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	7.98 (m, 8H, Ph); 7.61 (m, 12H, Ph); 2.92 (bd; <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 22.4 Hz, 4H, H1)
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	174.9 (C2, C4); 133.4 (d, J = 12.1 Hz); 133.2 (d, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 11.6 Hz); 130.2 (t, <sup>3</sup> J <sub>CP</sub> = 5.8 Hz), 127.1 (m) (24C, Ph); 101.5 (C3); 25.8 (dd, <sup>1</sup> J <sub>CP</sub> = 24.7 Hz, C1)
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 183 K):	63.83
CV (CH <sub>3</sub> CN) [V] vs. SCE:	-0.518 (rev., ΔE = 44 mV)
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag]:	713 (91, mit korr. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> ]; 539 (100), [M <sup>+</sup> - <i>dppe</i> PdCl]; 506 (56), [ <i>dppe</i> Pd]; 429 (60) [ <i>dppe</i> Pd-2Ph]; 401 (91) [M <sup>+</sup> -4Ph]

**D.3.3.2 Mononukleare Palladium-Komplexe mit dioctyloxy-substituiertem 2,5-Dihydroxy-*p*-benzoquinone (15c), (16c)**

Zu in 20 ml THF gelösten 0.112 g Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.5 mmol) werden 0.5 mmol Phosphan-Liganden (**15c**: 0.312 g *triphos*, **16c**: 0.199 g *dppe*) gegeben. Es wird 30 Minuten gerührt. Die gelbe Lösung versetzt man mit 0.218 g des 3,6-Dioctyloxy-DHBQ (**11a**) (0.55 mmol), wobei die Farbe nach blau umschlägt und lässt eine Stunde rühren. Nach Einengen auf die Hälfte des Volumens wird die Lösung langsam in einen großen Überschuss Diethylether eingetropft. Den Niederschlag filtriert man ab, wäscht 2x mit 10 ml Diethylether und nimmt in

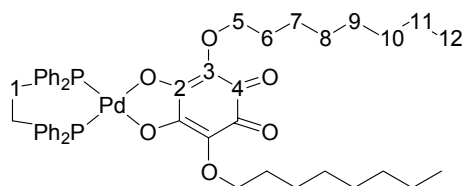
Dichlormethan auf. Nach Filtration und Entfernen des Solvenz im Ölpumpenvakuum kristallisiert man aus Dichlormethan/Diethylether. Einkristalle für die Röntgenspektroskopie werden mittels der Diffusionsmethode (Dichlormethan/Diethylether) erhalten.

**$[(\kappa^2\text{-O-2,5-dioctyloxy-anilato})\{\text{triphos}\}\text{palladium}]$  (15c)**



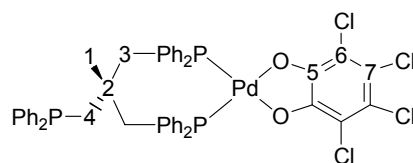
Ausbeute:	34.8 % (blaues Kristallpulver)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	$\text{C}_{63}\text{H}_{73}\text{O}_6\text{P}_3\text{Pd}$ (1125.6) x 0.5 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 65.22 (65.29); H: 6.29 (6.39)
Schmelzpunkt [°C]	135 (Zersetzung)
IR (KBr) [ $\text{cm}^{-1}$ ]:	2930 (w); 2857 (w); 1730 (w); 1632 (m); 1528 (s); 1437 (m); 1342 (s); 1101 (s); 1056 (s); 744 (s); 692 (s); 515 (s)
$^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):	7.70 (m, 12H, Ph); 7.49 (m, 18H, Ph); 3.47 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4H, H8); 2.59 (bs, 6H, H3/H4); 1.39-1.12 (m, 24H, H1, H9-H14); 0.92 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6H, H15), 084 (s, 3H, H1)
$^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):	175.0 (C7); 173.5 (C5); 135.9 (C6), 134.6-129.1 (Ph, C6); 71.9 (C8); 40.9 (C2); 35.0; 32.23; 30.6; 29.9; 29.7; 26.3; 23.1 (C1, C3/C4, C9-C14); 14.3 (C15)
$^{31}\text{P-NMR}$ ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):	18.0 (s, $2\text{P}_{\text{koord.}}$ ); -28.5 (s, $1\text{P}_{\text{frei}}$ )
CV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ) [V] vs. SCE:	0.299 (rev., $\Delta E = 67$ mV)
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag]:	1125 (49 mit korr. Isotopenverteilung) [ $\text{M}^+$ ]; 985 (7) [ $\text{M}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_{20}$ ]; 730 (36) [ $\text{tpPd}$ ]

**[( $\kappa^2$ -O-2,5-dioctyloxy-anilato){(P-*dppe*)palladium}] (16c)**



Ausbeute:	42.1 % (blaues Kristallpulver)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>48</sub> H <sub>58</sub> O <sub>6</sub> P <sub>2</sub> Pd (899.3)
Schmelzpunkt [°C]	180 (Zersetzung)
IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]:	2932 (m); 1732 (m); 1637 (w); 1528 (w); 1274 (s); 1124 (s); 1073 (S); 745 (s); 692 (S); 532 (s)
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	7.95 (s, 8H, Ph); 7.61 (m, 12H, Ph); 4.00 (m, 4H, H5); 2.83 (d <i>J</i> <sub>PH</sub> = 19.2 Hz, 4H, H1); 1.55 (m, 4H, H6); 1.98 (m, 20H, H7-H11); 0.88 (t, <i>J</i> <sub>HH</sub> = 6.4 Hz, 6H, H12)
<sup>13</sup> C-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	173.9 (C2); 171.8 (C4); 133-129 (Ph, C3); 72.0 (C5); 31.9 (C6); 30.4; 29.6; 29.3; 26.1; 22.7 (C7-C11); 25.9 (d, <sup>3</sup> <i>J</i> <sub>CP</sub> = 26.4 Hz, C1); 13,9 (C12)
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	60.93
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag]:	899 (49, mit korr. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> ], 800 (20) [M <sup>+</sup> -C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> ]; 504 (100) [ <i>dppe</i> Pd]; 476 (40) [ <i>dppe</i> Pd-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ]; 427 (17) [ <i>dppe</i> Pd-Ph]

**D.3.3.3 Triphos-Palladium-Catechol-Komplex 17**

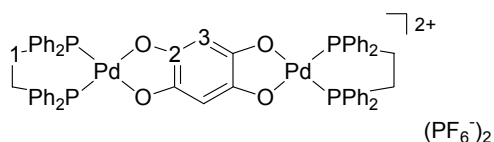


0.224 mg Pd(OAc)<sub>2</sub> (1 mmol) werden in 30 ml THF gelöst und mit 0.625 ml *triphos* (1 mmol) versetzt. Der eventuell entstandene gelbliche Niederschlag wird mit 10 ml Dichlormethan wieder in Lösung gebracht. Nach der Zugabe einer orange-roten Lösung von 0.246 g Tetrachlor-*o*-benzoquinon (1 mmol) in 5 ml Ethanol schlägt die Farbe sofort nach dunkelrot um. Nach einer Stunde Rühren werden die Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird 2x mit

Diethylether gewaschen, mit Dichlormethan aufgenommen und über 2 cm Kieselgur filtriert. Kristallisation aus Dichlormethan/Diethylether ergibt einen Kristallbrei in geringer Ausbeute.

Ausbeute:	11 % (rote Kristalle)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	C <sub>47</sub> H <sub>39</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>2</sub> P <sub>3</sub> Pd (976.9)
Elementaranalyse gef. (ber.) [%]:	C: 56.86 (56.85); H: 4.64 (3.96)
<sup>1</sup> H-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ):	8.07-7.42 (m, 30H, Ph); 2.85 (m, 4H, H3); 2.56 (d, <sup>3</sup> J <sub>PH</sub> = 10.4 Hz, H3); 0.95 (bs, 3H, H1)
<sup>31</sup> P-NMR (CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , 223 K):	-27.6 (s, 1P <sub>frei</sub> ) 15.8 (s, 2P <sub>koord.</sub> )
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag]:	992 (60, mit korr. Isotopenverteilung) [M <sup>+</sup> +O]; 781 (51) [M <sup>+</sup> +2O -2Ph -2Cl]; 746 (35) [M <sup>+</sup> -3Ph]; 561 (100) [M <sup>+</sup> +3O -6Ph]

### D.3.4 Dinuklearer dppe-Palladium-Komplex 18



0.112 g in 30 ml THF gelöstes Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.5 mmol) werden mit 0.199 g *dppe* (0.5 mmol) versetzt und 15 Minuten gerührt. Eventuell ausgefallener gelber Niederschlag wird mit 20 ml Dichlormethan wieder in Lösung gebracht. Zu dieser Lösung gibt man unter Rotfärbung 0.035 g DHBQ (0.25 mmol). Nach Zugabe von 0.65 g NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> (4 mmol) lässt man eine Stunde rühren. Nach Entfernen der Solvenzien wird der Rückstand durch zweimaliges suspendieren in Diethylether und dekantieren gewaschen, anschließend mit Dichlormethan aufgenommen. Nach Filtration über 2 cm Kieselgur zur Abtrennung des überschüssigen NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub> und Entfernen des Solvenz im Ölpumpenvakuum kristallisiert man aus Dichlormethan/Diethylether. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung werden mittels der Diffusionsmethode (Dichlormethan/Diethylether) erhalten.

---

Ausbeute:	15.8 % (rote Kristalle)
Summenformel (Molmasse [g/mol]):	$C_{58}H_{50}F_{12}O_4P_6Pd_2$ (1437.7)
IR (KBr) [ $cm^{-1}$ ]:	1663 (m); 1515 (s); 1435 (m); 1375 (s); 1254 (m); 1103 (m); 837 (m); 687 (m); 529 (m)
$^1H$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):	7.89 (m, 8H, Ph); 7.60 (m, 12H, Ph); 2.73 (d, $^3J_{PH} = 22$ Hz, 8H, H1)
$^{31}P$ -NMR ( $CD_2Cl_2$ ):	60.4
FAB-MS in Nibeol m/z (%) [Frag]:	1436 (1) [ $M^+ + 2PF_6$ ]; 1293 (6) [ $M^+ + PF_6$ ]; 1148 (8 mit korr. Isotopenverteilung) [ $M^+$ ]; 643 (10) [ $M^+ - dppePd$ ]; 504 (30) [ $dppePd$ ]

---



## D.4 Röntgenstrukturdaten

### D.4.1 Experimentelle Bedingungen

Die Bestimmung der Elementarzelle und die Sammlung der Meßdaten für die Röntgenstrukturanalyse erfolgte auf einem NONIUS Kappa CCD-Diffraktometer ( $\lambda = 71.071$  pm) bzw. einem BRUKER AXS Smart 1000-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71071$  Å). Wenn nicht anders angegeben, erfolgte die Messung bei 200 K. Die Datensammlung und -reduktion erfolgten mit Standard Nonius Software.<sup>[180]</sup> Ein Reflex wurde als beobachtet eingestuft, wenn seine Intensität größer als die zweifache Standardabweichung war [ $I > 2\sigma(I)$ ]. Die Intensitätsdaten wurden für Lorentz-Polarisationseffekte korrigiert. Lösung (direkte und Patterson-Methode) und Verfeinerung (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) erfolgte mit den Programmsystemen SHELXL-97<sup>[181]</sup>, SHELXS-97<sup>[182]</sup> bzw. SHELXTL 5.1.<sup>[183]</sup> Dabei wurde die Lage der Wasserstoffatome in idealisierter Position in die Strukturfaktorrechnung mit einbezogen, die entsprechenden isotropen Temperaturfaktoren dieser Atome wurden gemeinsam verfeinert. Zur graphischen Bearbeitung der Daten wurde das Programm XPMA verwendet.<sup>[184]</sup> Die Erstellung der Abbildungen erfolgte unter Zuhilfenahme von WINRAY-32.<sup>[185]</sup> Die Atomfaktoren wurden der Literatur entnommen.<sup>[186]</sup> Bei allen Messungen erfolgte eine Absorptionskorrektur ( $\Psi$ -scan,  $\Delta\Psi = 10^\circ$ ). Die Übereinstimmungsfaktoren  $R_1$  und  $R_w$  sind wie folgt definiert:

$$R_1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|}$$

$$R_w = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_0^2)^2]^{0.5}$$

$F_0$  = experimenteller Betrag der Strukturamplitude

$F_c$  = berechneter Betrag der Strukturamplitude

$w$  = Wichtungsfaktor

In den folgenden Kristalldaten sind Standardabweichungen in Klammern hinter jedem Wert in Einheiten der letzten Dezimale angegeben.

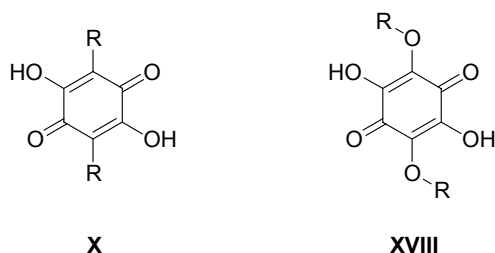
## D.4.2 Kristalldaten

Verbindung	$[(\text{triphos})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-DHBQ})](\text{BF}_4)_2$ ( <b>13a</b> )	$[(\text{triphos})_2\text{Ni}_2(\mu\text{-CA})](\text{BF}_4)_2$ ( <b>13b</b> )	$[(\text{dppp})_2\text{Ni}_2\{\mu\text{-3,6-}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{-DHBQ}\}](\text{BF}_4)_2$ ( <b>14a</b> )
Interner Name	juka	juxx	jk02
Summenformel	$\text{C}_{44.78}\text{H}_{40}\text{BCl}_{1.56}\text{F}_4\text{NiO}_2\text{P}_3$	$\text{C}_{44.70}\text{H}_{39}\text{BCl}_{2.40}\text{F}_4\text{NiO}_2\text{P}_3$	$\text{C}_{76}\text{H}_{86}\text{B}_2\text{F}_4\text{Ni}_2\text{O}_6\text{P}_4$
Molmasse [g/mol]	903.860	1863.340	1510.37
Kristalldimension [mm]	0.20 x 0.20 x 0.05	0.15 x 0.05 x 0.05	0.25 x 0.25 x 0.10
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	P-1	P2(1)/c	P-1
Gitterkonstanten	a = 10.110(2)	a = 12.077(2)	a = 9.9501(5)
a, b, c [Å]	b = 14.925(3)	b = 29.374(6)	b = 14.0550(7)
	c = 17.276(4)	c = 13.847(3)	c = 14.4175(7)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	$\alpha = 102.76(3)$	$\alpha = 90.000(0)$	$\alpha = 63.4170(10)$
	$\beta = 102.96(3)$	$\beta = 11.542(3)$	$\beta = 80.3680(10)$
	$\gamma = 98.26(3)$	$\gamma = 90.00(0)$	$\gamma = 85.1710(10)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	2425.90	4436.60	1777.60
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2	Z = 2	Z = 1
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.237	1395	1.411
Messtemperatur [K]	200	200	103
Messbereich [°]	$2.5 < 2\theta < 60.0$	$3.5 < 2\theta < 54.0$	$3.20 < 2\theta < 64.0$
Gemessene Reflexe	19970	16541	31358
Unabhängige Reflexe	14028	9386	12011
Beobachteten Reflexe	7854	3730	9503
Verfeinerte Parameter	565	528	620
Max. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	0.92	1.86	0.76
Übereinstimmungsfaktoren	$R_1 = 0.073$ $R_w = 0.222$	$R_1 = 0.128$ $R_w = 0.388$	$R_1 = 0.0376$ $R_w = 0.1025$
Verbindung	$[(\text{triphos})\text{Pd}(\kappa^2\text{-O-DHBQ})]$ ( <b>15a</b> )	$[(\text{triphos})\text{Pd}(\kappa^2\text{-O-DHBQ})]$ ( <b>15b</b> )	$[(\text{triphos})\text{Pd}\{\kappa^2\text{-O-3,6-}(\text{OC}_8\text{H}_{17})_2\text{-DHBQ}\}]$ ( <b>15c</b> )
Interner Name	juhe	jk01	jk03
Summenformel	$\text{C}_{50}\text{H}_{47}\text{Cl}_6\text{O}_{4.50}\text{P}_3\text{Pd}$	$\text{C}_{47}\text{H}_{39}\text{Cl}_2\text{O}_5\text{P}_3\text{Pd}$	$\text{C}_{65}\text{H}_{75}\text{O}_7\text{P}_3\text{Cl}_2\text{Pd}$
Molmasse [g/mol]	1131.890	953.99	1238.75
Kristalldimension [mm]	0.30 x 0.10 x 0.05	0.30 x 0.18 x 0.11	0.15 x 0.05 x 0.05
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2(1)/c	C2/c	P2(1)/c
Gitterkonstanten	a = 18.341(4)	a = 28.754(3)	a = 24.293501 (33)
a, b, c [Å]	b = 13.876(3)	b = 21.040(2)	b = 13.181000 (18)
	c = 19.568(4)	c = 18.9085(18)	c = 38.417801 (53)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	$\alpha = 90.000(0)$	$\alpha = 90.000(0)$	$\alpha = 90.000(0)$
	$\beta = 91.48(3)$	$\beta = 95.770(2)$	$\beta = 98.882004 (30)$
	$\gamma = 90.00(0)$	$\gamma = 90.000(0)$	$\gamma = 90.000(0)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	4978.40	11381.60	12154.35
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 4	Z = 8	Z = 8
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.510	1.113	1.354
Messtemperatur [K]	200	103	103
Messbereich [°]	$3.6 < 2\theta < 54.9$	$3.14 < 2\theta < 46.5$	$3.14 < 2\theta < 61.5$
Gemessene Reflexe	21870	8178	123024
Unabhängige Reflexe	11388	8178	31933
Beobachteten Reflexe	7934	8178	14584
Verfeinerte Parameter	592	523	1411
Max. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	0.57	0.83	2.14
Übereinstimmungsfaktoren	$R_1 = 0.045$ $R_w = 0.119$	$R_1 = 0.1094$ $R_w = 0.1703$	$R_1 = 0.1608$ $R_w = 0.4080$

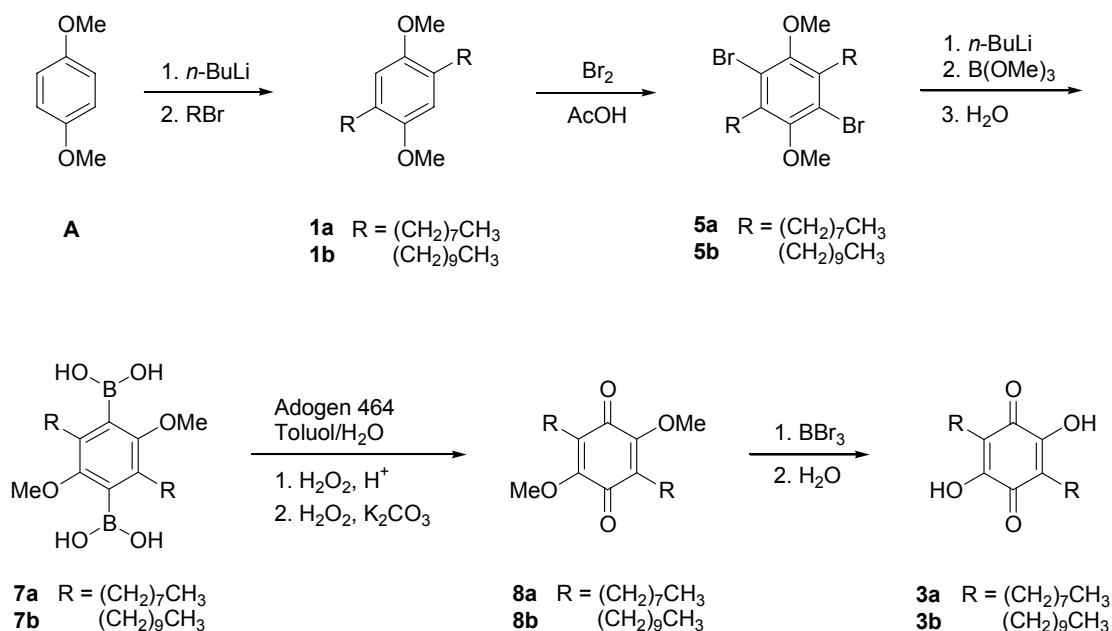
Verbindung	[( <i>dppe</i> Pd-( $\kappa^2$ -O-DHBQ)] <b>(16b)</b>	[( <i>triphos</i> )Pd-( $\kappa^2$ -O-ClCat)] <b>(17)</b>	[( <i>dppp</i> ) <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> ( $\mu$ -DHBQ)] (PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> <b>(18)</b>
Interner Name	jk04	juku	jule
Summenformel	C <sub>33</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>4</sub> O <sub>4</sub> P <sub>2</sub> Pd	C <sub>47.40</sub> H <sub>39</sub> Cl <sub>4.80</sub> O <sub>3</sub> P <sub>3</sub> Pd	C <sub>29</sub> H <sub>25</sub> F <sub>6</sub> O <sub>2</sub> P <sub>3</sub> Pd
Molmasse [g/mol]	796.68	1026.060	2875.200
Kristalldimension [mm]	0.45 x 0.10 x 0.05	0.40 x 0.10 x 0.10	0.25 x 0.10 x 0.05
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P-1	P2(1)/c
Gitterkonstanten	a = 23.1032(10)	a = 12.421(3)	a = 9.927(2)
a, b, c [Å]	b = 10.6441(5)	b = 13.154(3)	b = 17.202(3)
	c = 26.0124(11)	c = 15.005(3)	c = 17.148(3)
$\alpha, \beta, \gamma$ [°]	$\alpha = 90.000(0)$	$\alpha = 84.49(3)$	$\alpha = 90.000(0)$
	$\beta = 94.6190(10)$	$\beta = 86.10(3)$	$\beta = 99.46(3)$
	$\gamma = 90.000(0)$	$\gamma = 66.09(3)$	$\gamma = 90.00(0)$
Zellvolumen [Å <sup>3</sup> ]	6376.00	2229.80	2888.50
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 8	Z = 2	Z = 2
Dichte (berechnet) [g/cm <sup>3</sup> ]	1.660	1.528	1.653
Messtemperatur [K]	103	200	200
Messbereich [°]	3.14 < 2 $\Theta$ < 64.0	3.4 < 2 $\Theta$ < 60.0	3.4 < 2 $\Theta$ < 55.2
Gemessene Reflexe	11321	18352	11460
Unabhängige Reflexe	10836	12900	6494
Beobachteten Reflexe	10836	8604	4411
Verfeinerte Parameter	529	550	372
Max. Restelektronendichte [e/Å <sup>3</sup> ]	0.96	1.10	0.88
Übereinstimmungsfaktoren	R <sub>1</sub> = 0.0465 R <sub>w</sub> = 0.0775	R <sub>1</sub> = 0.069 R <sub>w</sub> = 0.187	R <sub>1</sub> = 0.049 R <sub>w</sub> = 0.128

## E Zusammenfassung

Ziel dieser Dissertation war die Synthese neuer 2,5-Dihydroxy-*p*-benzoquinone des Typs **X** und **XVIII** mit langkettigen Substituenten in der 3,6-Position und die Untersuchung des Koordinationsverhaltens dieser neuen potentiellen Brückenliganden gegenüber dem *triphos*-Cobalt-Fragment sowie gegenüber  $d^8$ -Metall-Templaten mit bi- und tridentaten Phosphan-Liganden



Daher wurde im ersten Teils dieser Arbeit ein neues Synthese-Konzept zur Darstellung 3,6-dialkylierter 2,5-Dihydroxy-*p*-benzoquinone entwickelt.



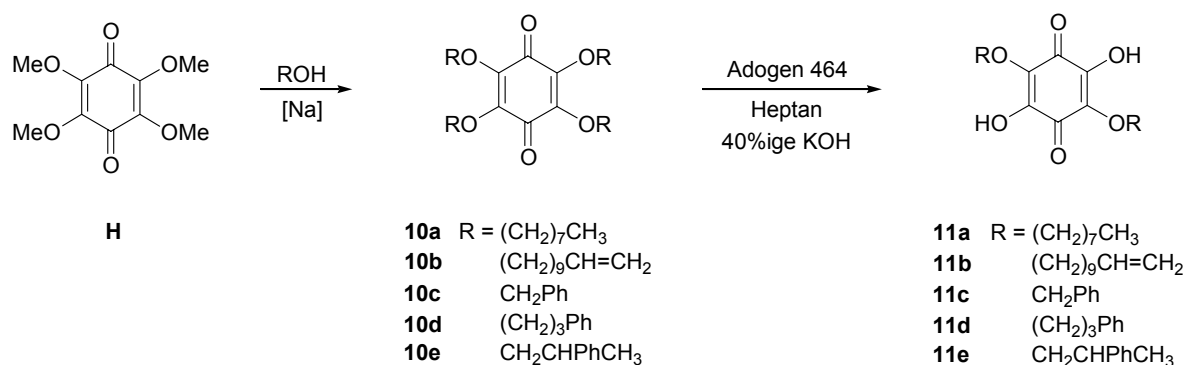
Schema 51: Synthese der 3,6-Dialkyl-2,5-dihydroxy-*p*-benzoquinone

Ausgehend von Hydrochinondimethylether (**A**) basiert das in Kapitel C.1.1 beschriebene Konzept auf der Substitution eines Phenol-Derivates, das als die reduzierte Form eines

Chinons aufgefasst werden kann, und der anschließenden Oxidation zum gewünschten Produkt.

Die Einführung der Alkyl-Reste erfolgt durch Umsetzung mit *n*-BuLi und dem entsprechendem Alkylbromid. Da die Oxidation des Methoxyethers nicht direkt möglich ist, muss dieser zuvor bromiert werden. Danach kann das Bromderivat **5** über die Boronsäure-Zwischenstufe **7** hydrolytisch zum Dimethoxy-*p*-benzochinon **8** oxidiert werden. Entschützen mit BBr<sub>3</sub> ergibt das dialkylierte 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinone **3**.

Ein besonderes Augenmerk galt jedoch der in Kapitel C.1.2 erläuterten Darstellung dialkoxy-substituierter 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinone, da mit dieser Funktionalität ein elektronenschiebender Substituenten-Typ zur Verfügung steht, dessen Einfluss über den Ring des Brückenliganden auf dinukleare Komplexe noch nicht untersucht worden ist. Die Einführung der Alkoxy-Gruppe erfolgt durch Umetherung von Tetramethoxy-*p*-benzochinon mit langerkettigen und phenyl-substituierten Alkoholen gefolgt von einer partiellen Hydrolyse.



Schema 52: Synthese der dialkoxy-substituierten DHBQ **11**

Im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit wurden einige der neuen 2,5-Dihydroxy-*p*-benzochinone in der Komplexsynthese eingesetzt.

Die in Kapitel C.2.1.2 vorgestellten dinuklearen *triphos*-Cobalt-Komplexe **12** lassen sich mit der Ladungsverteilung [*triphos*Co<sup>III</sup>-(Ligand<sup>4-</sup>)-Co<sup>III</sup>(*triphos*)]<sup>2+</sup> beschreiben. Es konnte gezeigt werden, dass die eingeführten elektronenschiebenden Substituenten die Komplexeigenschaften beeinflussen: die Reduktion ist gegenüber dem unsubstituierten

Komplex erleichtert und die LMCT-Band im UV/Vis-Spektrum erfährt eine Blauverschiebung.

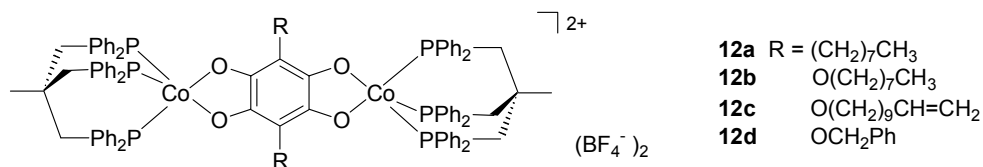


Abb. 57: Dinukleare *triphosCo*-Komplexe **12**

Bei der Umsetzung mit Nickel(II)-Templaten erhält man, wie in Kapitel C.2.2 erörtert wird, die zweikernigen Komplexe **13** und **14**.

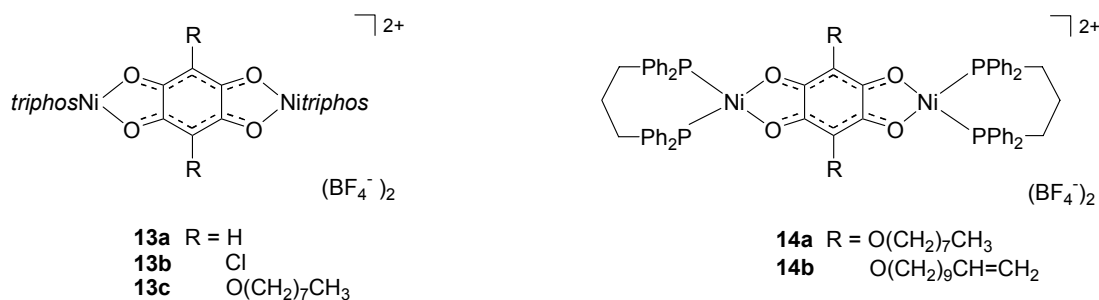
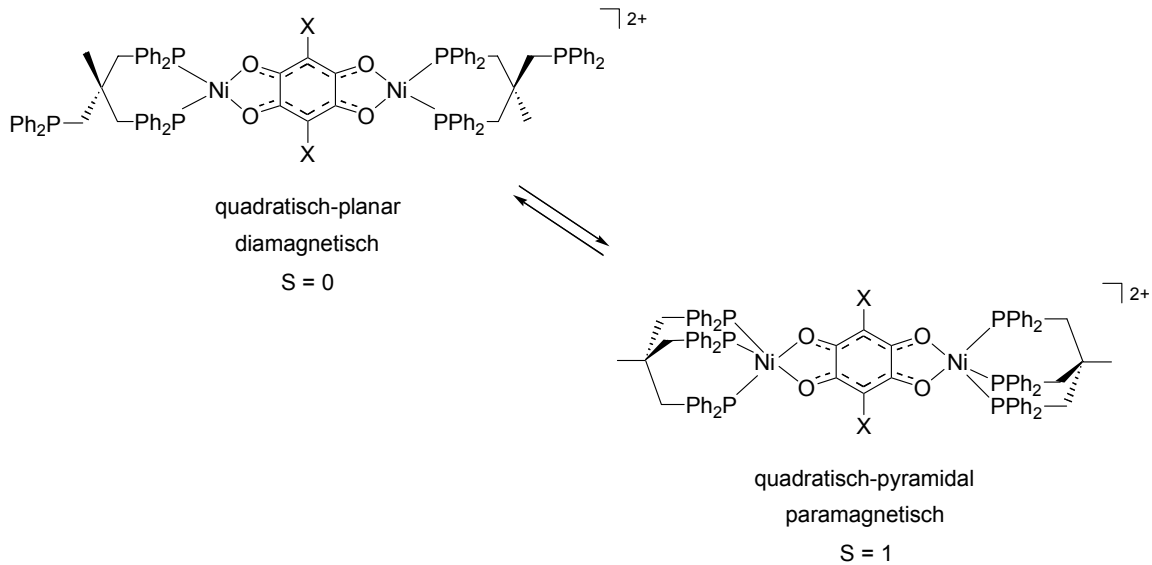


Abb. 58: Dinukleare Nickel-Komplexe **13** und **14**

Aus den Röntgenstrukturen der Verbindungen **13a,b** und **14a** sowie aus den spektroskopischen Daten wird deutlich, dass der Ligand in diesen Komplexen in der chinoiden Form als Dianion vorliegt. Im *dppp*-Komplex **14a** sowie in **13a** sind die Nickelzentren quadratisch-planar koordiniert, während **13b** eine verzerrt quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie besitzt.

In Lösung bilden die *triphosNi*-Komplexe ein Gleichgewicht (Schema 53) zwischen einer diamagnetischen quadratisch-planaren und einer paramagnetischen quadratisch-pyramidalen Form. UV/Vis-Spektroskopie, temperaturabhängige Bestimmung des magnetischen Moments nach D. F. Evans und Analyse der isotropen <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen mit dem Kontakt-Shift-Verfahren ergaben, dass der paramagnetische Anteil in der Reihe O(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub> < H < Cl zunimmt.



Schema 53: In Lösung bestehendes Gleichgewicht zwischen einem diamagnetischen quadratisch-planaren und einem paramagnetischen fünffach koordinierten Isomer der *triphos*-Ni-Komplexe **13**

Die Komplexierung von 2,5-Dihydroxy-*p*-benzoquinone an Pd(II)-Fragmente wird in Abschnitt C.2.3 diskutiert.

Die mononuklearen Komplexe **15** und **16** sind durch Umsetzung von  $LPd(OAc)_2$  ( $L = \textit{triphos}$ ,  $\textit{dppe}$ ) mit äquivalenter Mengen der jeweiligen 2,5-Dihydroxy-*p*-benzoquinone zugänglich. Die Kristallstrukturen von **15** und **16b** belegen, dass die Koordination der 2,5-Dihydroxy-*p*-benzoquinone in der *o*-chinoiden Form über die beiden phenolischen Sauerstoffatome erfolgt.

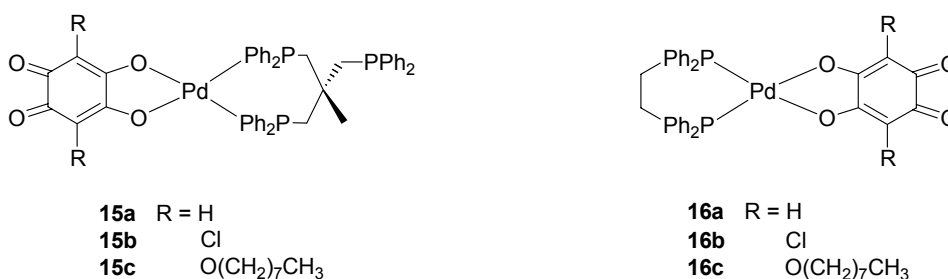
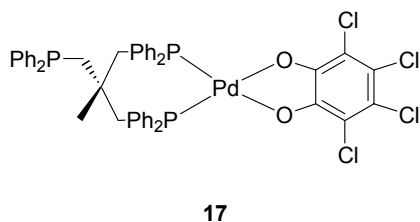
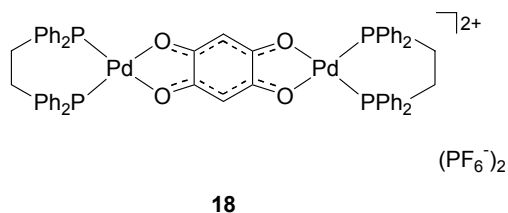


Abb. 59: Mononukleare Palladium-Komplexe (**15**) und (**16**)

Um zu untersuchen, ob Palladium(II) fähig ist an eine *o*-Benzoquinon-Einheit zu koordinieren, wurde das *triphos*Pd(II)-Templat mit Tetrachlor-*o*-benzoquinon umgesetzt. Der bei der Umsetzung gebildet Komplex **17** enthält den Liganden in der zum Catechol reduziertem Form. Die Struktur des Komplexes wurde röntgenographisch analysiert.

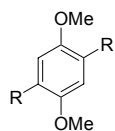
Abb. 60: *triphos*Pd-Catechol-Komplex **17**

Der dinukleare Palladium-Komplex **18** konnte durch Umsetzung von zwei Äquivalenten *dppp*Pd(OAc)<sub>2</sub> mit einem Äquivalenten des 2,5-Dihydroxy-*p*-benzoquinone erhalten werden. Die Festkörperstruktur zeigt, dass das Anilat wie in den zweikernigen Nickel-Komplexen als doppelbidentater Ligand zwei Palladiumzentren verbrückt.

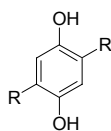
Abb. 61: Dinuklearer anilat-verbrückter Palladium-Komplex **18**



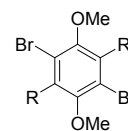
## F Formelübersicht



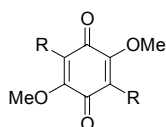
**1a** R = (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>  
**1b** (CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>



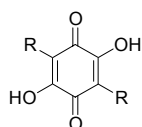
**2a** R = (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>  
**2b** (CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>



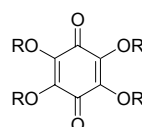
**5a** R = (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>  
**5b** (CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>



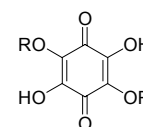
**8a** R = (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>  
**8b** (CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>



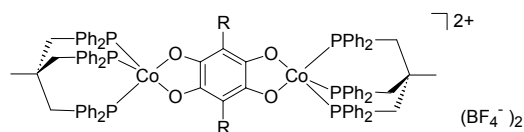
**3a** R = (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>  
**3b** (CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub>



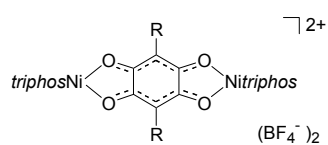
**10a** R = (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>  
**10b** (CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH=CH<sub>2</sub>  
**10c** CH<sub>2</sub>Ph  
**10d** (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Ph  
**10e** CH<sub>2</sub>CHPhCH<sub>3</sub>



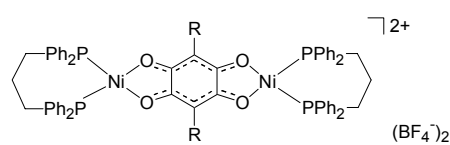
**11a** R = (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>  
**11b** (CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH=CH<sub>2</sub>  
**11c** CH<sub>2</sub>Ph  
**11d** (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Ph  
**11e** CH<sub>2</sub>CHPhCH<sub>3</sub>



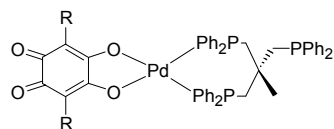
**12a** R = (CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>  
**12b** O(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>  
**12c** O(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH=CH<sub>2</sub>  
**12d** OCH<sub>2</sub>Ph



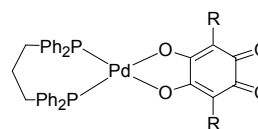
**13a** R = H  
**13b** Cl  
**13c** O(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>



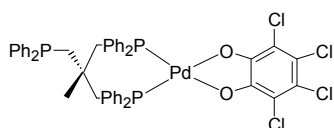
**14a** R = O(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>  
**14b** O(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH=CH<sub>2</sub>



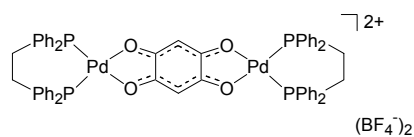
**15a** R = H  
**15b** Cl  
**15c** O(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>



**16a** R = H  
**16b** Cl  
**16c** O(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>



**17**



**18**

## G Literaturverzeichnis

- [1] a) G. Eichhorn, Ed., „*Inorganic Biochemistry*“, Elsevier: Amsterdam, **1973**;  
b) R. H. Thomson, „*Naturally Occurring Quinones*“, 2nd ed., Academic Press, New York, **1971**;  
c) M. Schnitzer, S. U. Khan, „*Humic Substances in the Environment*“, Dekker, New York, **1972**;  
B. L. Trumpower, *J. Bioenerg. Biomembr.* **1981**, 13, 1-24;  
B. L. Trumpower, „*Funktionen of Quinons in Energy Conserving Systems*“, Academic Press, New York, **1982**;  
d) J. Q. Chambers in „*The Chemistry of the Quinonoid Compounds*“, S. Patai, Z. Rappoport, Eds., Wiley, New York, **1988**, Vol II, Kapitel 12, 719-757; **1974**, Vol I Kapitel 14, 737-791.
- [2] a) J. Pfeifer, H. Gerlach, *Liebigs Ann.* **1995**, 131-37;  
b) Y. Fukuyama,; Y. Kiriyaama,; J. Okino,; M. Kodama, H. Iwaki, S. Hosozawa, K. Matsui, *Chemical & Pharmaceutical Bulletin* **1993**, 41, 561-65.
- [3] a) J. A. Hadfield, A. T. McGown, J. Butler, *Molecules [Electronic Publication]* **2000**, 5, 82-88;  
b) F. J. Marnier, W. Horper, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 1557-1562.
- [4] a) E. A. Abourashed, I. Muhammad, M. Resch, R. Bauer, F. S. El-Ferally, C. D. Hufford, *Planta Medica* **2001**, 67, 360-61;  
b) I. Kubo, M. Kim, I. Ganjian, T. Kamikawa, Y. Yamagiwa, *Tetrahedron* **1987**, 43, 2653-60.
- [5] X.-W. Wang, *Drugs of the Future* **1999**, 24, 613-17.
- [6] M. Chitra, C. S. Shyamala Devi, E. Sukumar, *Fitoterapia* **2003**, 74, 401-03.
- [7] a) L.-F. Ospina, J. Calle, L. Arteaga, R. Pinzon, M. J. Alcaraz, M. Paya, *Planta Medica* **2001**, 67, 791-95.
- [8] a) M. Sumino, T. Sekine, N. Ruangrungsi, K. Igarashi, F. Ikegami, *Chem. Pharm. Bull.* **2002**, 50, 1484-1487;  
b) U. K. Mahmood, K. Vijay ; L. Jirovetz, *Phytochemistry* **2002**, 61, 923-26;  
c) Y.-H. Kang, W.-H. Kim, P. K. Park, B. H. Han, *Int. J. Cancer* **2001**, 93, 736-40;  
d) M. Morimoto, Y. Shimomura, R. Mizuno, K. Komai, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **2001**, 65, 1849-51.
- [9] a) M. Huber, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 23, 4379-4389;  
b) M. Speck, H. Kurreck, M. O. Senge, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 12, 2303-2314;  
c) S. Padhye, P. Garge, Prafulla; M. P. Gupta, M. P., *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 152, 37-40.
- [10] a) K. Selmeczi, M. Reglier, G. Speier, G. Peintler, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2004**, 81, 143-151;  
b) T. Plenge, R. Dillinger, L. Santagostini, L. Casella, F. Tuczec, Felix, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2258-2265;  
c) L. L. Simandi, T. M. Simandi, Z. May, Zoltan; G. Besenyeyi, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 245, 85-93.  
d) M. Gonzalez-Alvarez, G. Alzuet, J. Borrás, S. Garcia-Granda, J. M. Montejó-Bernardo, *J. Inorg. Biochem.* **2003**, 96, 443-451;

- e) R. Wegner, M. Gottschaldt, W. Poppitz, E.-G. Jager, D. Klemm, *J. Mol. Cat. A* **2003**, 201, 93-118;  
f) S. Torelli, C. Belle, S. Hamman, J.-L. Pierre, E. Saint-Aman, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3983-3989;  
g) J. Ackermann, F. Meyer, E. Kaifer, H. Pritzkow, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 247-258;  
h) C.G. Pierpont, C.W. Lange, in „*Progress in Inorganic Chemistry*“, K. D. Karlin, Ed., Wiley, New York **1994**, Vol. 41, 331-442;  
g) L. I. Simándi, „*Catalytic Activation of Dioxygen by Metal Complexes*“, Kluwer, Academic Publishers, Dordrecht, **1992**, Kapitel 5.
- [11] a) C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, 38, 45-87;  
b) C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Progress Inorg. Chem.* **1994**, 41, 331-442;  
c) A. Vlček, Jr., *Comments Inorg. Chem.* **1994**, 16, 207-28;  
d) C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216-217, 99-125.
- [12] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219-221, 415-433.
- [13] S. Kitagawa, S. Kawata, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 224, 11-34.
- [14] a) C.-T. Chen, K. S. Suslick, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 128, 293-322;  
b) S. Decurtius, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **1999**, 357, 3025-40;  
c) B. Moulton, M. J. Zaworotko, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1629-58;  
d) S. Schmatloch, U. S. Schubert, *Chem. in Unserer Zeit* **2003**, 37, 180-87;  
e) D. Wöhrle, A. D. Anatolii; „*Metal Complexes and Metals in Macromolecules: Synthesis, Structure and Properties*“, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [15] a) H.-Y. Shen, Z. Judeh, C.-B. Ching, D.-Z. Liao, Dai-Zheng., *Trends Organomet. Chem.* **2002**, 4, 89-97;  
b) A. Bencini, A. Caneschi, A. Dei, D. Gatteschi, C. Sangregorio, D. Shultz, L. Sorace, M. G. F. Vaz, *Comptes Rendus Chimie* **2003**, 6, 663-76;  
c) D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller, F. Palacio, Fernando, Eds., „*Magnetic Molecular Materials*“, Kluwer, Dordrecht, **1991**;  
d) D. W. Bruce, in „*Inorganic Materials*“, D. O'Hare, Ed., Wiley, New York, **1992**.
- [16] G.-I. Konishi, K. Naka, Y. Chujo, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **1999**, 9, 179-88.
- [17] S. Kulpe, *J. prakt. Chem.* **1974**, 316, 353-62.
- [18] E. K. Andersen, *Acta Cryst.* **1967**, 22, 196-201.
- [19] S. Decurtis, H. Schmalle, P. Schneuwly, L.-M. Zheng, *Acta Cryst.* **1996**, C52, 561-66.
- [20] J. V. Folgado, R. Ibáñez, E. Coronade, D. Beltrán, J. M. Savariault, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 19-26.
- [21] a) O. N Krasochka, V. A Avilov, L. O Atovmyan, *Zh. Strukt. Khim. (Russ. J. Struct. Chem.)* **1974**, 15, 1140-7;  
b) A. J. Bessire, B. R. Whittlesey, R. A. Holwerda, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 622-27.
- [22] E. N Izakovich, O. S Roshchupkina, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim.* **1986**, 9, 2123-24.
- [23] R. A. Klein, P. Witte, R. van Belzen, J. Fraanje, K. Goubitz, M. Numan, H. Schenk, J. M. Ernsting, C. J. Elsevier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**; 319-30.
- [24] W.-Y. Jeong, R. A. Holwerda, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 372, 453-63.
- [25] a) A. Weiss, E. Riegler, C. Robl, *Z. Naturf.* **1986**, 41b, 1501-05;  
b) L.-M. Zheng, H. W. Schmalle, R. Huber, S. Decurtins, *Polyhedron* **1996**, 15, 4399-405

- [26] a) R. S. Bottei, C. P. McEachern, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1970**, 32, 2645-52;  
b) A. M. Talati, V. N. Mistry, *Indian J. Chem.* **1973**, 11, 296-97.
- [27] a) B. F. Abrahams, K. D. Lu, B. Moubaraki, K. S. Murray, R. Robson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1793-97;  
b) J. T. Wroblewski, D. B. Brown, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2738-47.
- [28] a) A. M. Talati, V. N. Mistry, *Indian J. Chem.* **1973**, 50, 225-7;  
b) H. Miyoshi, M. Matsumoto, S. Kanda, *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, 193, 26-31.
- [29] a) H. D. Coble, H. F. Holzclaw, Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, 36, 1049-53;  
b) M. Verdaguer, A. Michalowicz, J. J. Girerd, N. Alberding, O. Kahn, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 3271-79.
- [30] a) S. Kashino, H. Ishida, T. Fukunaga, S. Oishi, *Acta Cryst. C* **2001**, 57, 18-19;  
b) C. Robl, G. M. Sheldrick, *Z. Naturf.* **1988**, 43b, 733-38.
- [31] a) S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kumagai, T. Ishiyama, K. Honda, H. Tobita, K. Adachi, M. Katada, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 3902-12;  
b) S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kumagai, C. Kudo, H. Kamesaki, T. Ishiyama, R. Suzuki, M. Katada, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4449-61;  
c) S. Kawata, S. Kitagawa, M. Kondo, I. Furuchi, M. Munakata, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1851-54.
- [32] a) M. K. Kabir, N. Miyazaki, S. Kawata, K. Adachi, H. Kumagai, K. Inoue, S. Kitagawa, K. Iijima, M. Katada, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 198, 157-69;  
b) S. Kawata, H. Kumagai, K. Adachi, S. Kitagawa, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2409-17.
- [33] a) J. T. Wroblewski, D. B. Brown, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 498-504;  
b) F. Lloret, M. Julve, J. Faus, X. Solans, Y. Journaux, I. Morgenstern-Badarau, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2232-37.
- [34] C. G. Pierpont, L. C. Francesconi, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2367-76.
- [35] a) C. Fujii, M. Mitsumi, M. Kodera, K.-I. Motoda, M. Ohba, N. Matsumoto, H. Okawa, *Polyhedron* **1994**, 13, 933-38;  
b) S. Gallert, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 274, 111-14;  
c) F. Tinti, M. Verdaguer, O. Kahn, J.-M. Savariault, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2380-2384.
- [36] M. A. Calvo, A. M. Manotti Lanfredi, L. A. Oro, M. T. Pinillos, C. Tlejtel, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1147-52.
- [37] A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, U. Russo, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2589-94.
- [38] S. Liu, S. N. Shaikh, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 723-32.
- [39] K. Heinze, *Über die elektronische Struktur von zweikernigen Triphos-Cobalt-Komplexen*, Dissertation, Universität Heidelberg, **1998**.
- [40] K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, A. Jacobi, P. Schober, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 732-43.
- [41] a) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 1-73;  
b) N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, 8, 391-444;  
c) R. A. Marcus, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1161-72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1111-21.
- [42] K. Heinze, G. Huttner, O. Walter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 593-600.
- [43] R. W. Corkery, D. C. R. Hockless, *Acta Cryst. C* **1997**, 53, 843-45.

- [44] G. Huttner, J. Strittmatter, S. Sandhöfner, *Comprehensive Coordination Chemistry II* **2003**, Vol. 1, 297-322 und darin zitierte Autoren.
- [45] A. Muth, A. Asam, G. Huttner, A. Bart, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 305-11.
- [46] B. C. Janssen, V. Serau, G. Huttner, A. Asam, O. Walter, M. Büchner, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 63-70.
- [47] P. Schober, R. Soltek, G. Huttner, L. Zsolnai, K. Heinze, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1407-15.
- [48] H. Ulrich, R. Richter in „*Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl)*“, Hrg. C. Grundmann, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1977**, 4. Auflage, Bd 7.3a, Teil 1, S. 176.
- [49] a) F. Fichter, M. Jetzer, L. Leepin, *Liebigs Ann. Chem.* **1913**, 395, 1-25;  
b) F. Kögl, A. Lang, *Chem. Ber.* **1926**, 59, 910-13;  
c) M. Asano, H. Takahasi, *J. Pharm. Soc. Jpn* **1941**, 61, 127-28, *Chem. Abst.* **1942**, 36, 2259.
- [50] P. Brassard, P. L'Écuyer, *Can. J. Chem.* **1958**, 36, 1347-49.
- [51] a) H. Ogawa, S. Natori, *Chem. Pharm. Bull.* **1965**, 13, 511-16;  
b) K.-Y. Zee-Cheng, C. C. Cheng, *J. Med. Chem.* **1970**, 13, 264-68.
- [52] L. F. Fieser, E. M. Chamberlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 71-73.
- [53] K. Maruyama, K. Saimoto, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 4895-98.
- [54] D. N. Nicolaides, D. R. Gautam, K. E. Litinas, T. Papamehael, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2002**, 1455-60.
- [55] R. Richter, H. Ulrich, *Synthesis* **1976**, 192-94.
- [56] H. Ozawa, K. Momose, M. Machida, S. Naori, K. Yoshihira, *Chem. Pharm. Bull.* **1968**, 16, 853-62.
- [57] G. P. Crowther, R. J. Sundberg, A. M. Sarpeshkar, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 4657-63.
- [58] S. Poigny, M. Guyot, M. Samadi, *Tetrahedron* **1998**, 54, 14791-802.
- [59] F. Dallacker, G. Löhnert, *Chem. Ber.* **1972**, 105, 614-24.
- [60] P. R. Wieder, L. S. Hegedus, H. Asada, S. V. D'Andreq, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 4276-81.
- [61] W. Schäfer, R. Leute, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1632-41.
- [62] L. S. Hegedus, R. R. Odle, P. M. Winton, P. R. Weider, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 2607-13.
- [63] A. Palmgren, A. Thormarensen, J.E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3764-68.
- [64] G. Schill, H. Ortlieb, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 877-90.
- [65] H. Irgartinger, R. Herpich, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 595-604.
- [66] R. G. Jones, H. A. Shonle, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 1034-35.
- [67] W. Strubell, *Z. Chem.*, **1960**, 1, 29.
- [68] H. W. Underwood, W. L. Walsh, *Org. Syn. Coll.* **1943** Vol. II, 533-34.
- [69] a) H.-J. Teubner, W. Rau, *Chem. Ber.* **1953**, 86, 1036-47;  
b) H. Zimmer, D. C. Lankin, S. W. Horgan, *Chemical Reviews* **1971**, 71, 229-46.
- [70] L. Syper, K. Kloc, J. Mlochowski, Z. Szulc, *Synthesis* **1979**, 521-22.
- [71] A. Tomatsu, S. Takemura, K. Hashimoto, M. Nakata, *Synlett* **1999**, 9, 1474-76.
- [72] a) P. Jacob, P. S. Callery, A. T. Shulgin, N. Castagnoli Jr., *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 3627-9;  
b) S. Poigny, M. Guyot, M. Samadi, *Tetrahedron* **1998**, 54, 14791-802.
- [73] H. Ulrich, R. Richter in „*Methoden der org. Chemie (Houben-Weyl)*“, Hrg. C. Grundmann, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1977**, 4. Auflage, Bd 7.3a, Teil 1, S. 385.

- [74] G. Schill, H. Neubauer, *Liebigs Ann. Chem.* **1971**, 750, 76-90.
- [75] W. K. Anslow, H. Raistrick, *J. Chem. Soc.* **1939**, 1446-57.
- [76] a) B. F. Cain, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 936-40;  
b) R. J. Wilkholm, H. W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 6152-58.
- [77] K. Praefcke, D. Blunk, J. Hempel, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 243, 323-52.
- [78] E. Keegstra, B.-H. Huisman, E. M. Paardekooper, F. J. Hoogesteger, J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, H. Kooijman, A. Schouten, N. Veldman, A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Perkin Trans II*, **1996**, 229-40.
- [79] Z. Bao, W. Chan, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12426-35.
- [80] M. V. Bhatt, *Synthesis* **1983**, 249-82.
- [81] a) C. Fuganti, S. Serra, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **2000**, 3758-64;  
b) S. Arndt, U. Emde, S. Bäurle, T. Friedrich, L. Grubert, U. Koert, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 993-1005.
- [82] A. Giraud, L. Giraud, M. P. Corzet, P. Vanelle, *Synlett* **1997**, 10, 1159-60.
- [83] P. Joseph-Nathan, D. Abramo-Bruno, D. A. Ortega, *Org. Mag. Res.* **1981**, 15, 311-16.
- [84] E. M. D. Keegstra, V. van der Mieden, J. W. Zwikker, L. W. Jenneskens, *Chem. Mat.* **1996**, 8, 1092-105.
- [85] F. Graf, *Chem. Phys. Letters* **1979**, 62, 291-94.
- [86] H. Junek, B. Unterweger, R. Peltzmann, *Z. Naturf.* **1978**, 33b, 1201-03.
- [87] S. I. Mostafa, S. P. Perplepes, N. Hadjiliadis, *Z. Naturf.* **2001**, 56b, 394-402.
- [88] S. Hao, Z. Jiang, D. Liao, Z. Zhang, G. Wang, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao* **1991**, 12, 427-30.
- [89] L. Sacconi, F. Mani, A. Bencini in G. Wilkinson, R. Gillard, J. A. McGleverty: *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press Oxford, **1987**, Vol. 5, S.1.
- [90] P. Zanello, A. Cinquantini, C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, A. Bencini, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 3761-66.
- [91] C. Mealli, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 632-37.
- [92] C. Bianchini, D. Masi, A. Meli, M. Sabat, *Organometallics* **1986**, 5, 1670-75.
- [93] C. Benelli, M. Di Vaira, G. Niccioli, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 182-87.
- [94] L. Sacconi, *Coord. Chem. Rev.* **1972**, 8, 351-67.
- [95] G. Reinhard, R. Soltek, G. Huttner, A. Barth, O. Walter, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 97-108.
- [96] C. Bianchini, A. Meli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2419-23.
- [97] a) R. Davis, J. E. Fergusson, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, 4, 23-29;  
b) D. Berglund, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1493-96.
- [98] A. J. Blake, R. O. Gould, M. A. Halcrow, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2909-19.
- [99] G. R. van Hecke, W. DeW. Horrocks Jr., *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1968-74.
- [100] a) Ch. Brückner, D. L. Cauder, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6759-64;  
b) S.-P. Huang, K. J. Franz, M. M. Olmstead, R. H. Fish, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2820-25.
- [101] H.-F. Klein, E. Auer, A. Dal, U. Lemke, M. Lemke, T. Jung, C. Röhr, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, 287, 167-72.
- [102] C. Benelli, A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2831-2836.
- [103] C. G. Pierpont, L. C. Francesconi, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2367-76.
- [104] J. M. Casas, L. R. Falvello, J. F. Forniés, G. Mansilla, A. Martín, *Polyhedron* **1999**, 18, 403-12.

- [105] D. Semmingsen, *Acta Chem. Scan.* **1977**, B31, 11-14.
- [106] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpern, R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, S1-S19.
- [107] I. Castro, M. L. Calatayud, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* **1997**, 811-817.
- [108] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885-96.
- [109] R. Faißner, G. Huttner, E. Kaifer, P. Kircher, P. Rutsch, L. Zsolnai, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 12, 2219-38.
- [110] R. Faißner, *Synthese hemilabiler Cl- und Cs-symmetrischer tripod-Liganden – Komplexchemie und Katalyse*, Dissertation, Universität Heidelberg, **2002**.
- [111] P. Sevillano, A. Habtemariam, M. I. García Seijo, A. Castineiras, S. Parson, M. E. Garcia, P. J. Sadler, *Aust. J. Chem. Soc.* **2000**, 53, 635-44.
- [112] a) E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974** 96, 1748-56;  
b) A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349-56.
- [113] R. Mason, D. W. Meer, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 195-206.
- [114] E. K. Andersen, *Acta Cryst.* **1967**, 22, 188-91.
- [115] S. Beyreuter, J. Hunger, G. Huttner, S. Mann, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1996**, 129, 745-57.
- [116] a) M. A. Calvo, A. M. Manotti Lanfredi, L. A. Oro, M. T. Pinillos, C. Tlejel, A. Tiripicchio, F. Ugozzoli, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 1147-52;  
b) S. Gallert, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, P. Chaudhuri, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, 274, 111-14;  
c) A. Yoshino, H. Matsudaira, E. Asato, M. Koikawa, T. Shiga, M. Ohba, H. Okawa, *Chem. Com.* **2002**, 1258-59.
- [117] C. Bianchini, A. Meli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 2419-23.
- [118] C. Bianchini, P. Innocenti, A. Meli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1983**, 1777-81.
- [119] C. Bianchini, C. A. Ghilardi, A. Meli, A. Orlandin, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 286, 259-70.
- [120] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-05.
- [121] a) H. J. Friedrich, *Z. Naturforsch.* **1964**, 19b, 663-68;  
b) T. H. Crawford, J. Swanson, *J. Chem. Educ.* **1971**, 48, 382-86.
- [122] G. N. La Mar, W. DeW. Horrocks, Jr., L. C. Allen, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 2126-34.
- [123] I. Bertini, P. Dapporto, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 1703-07.
- [124] a) N. W. Alcock, R. G. Kingston, P. Moore, C. Pierpoint, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1937-43;  
b) N. Herron, P. Moore, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 36, 89-96.
- [125] A. Brueck, W. Kuchen, W. Peters, *Z. anorg. allg. Chem.* **1996**, 622, 1381-1386.
- [126] R. Knoch, H. Elias, H. Paulus, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4032-40.
- [127] R. H. Holm, *Acc. Chem. Res.* **1969**, 2, 307-16.
- [128] D. H. Gerlach, R. H. Holm, R. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3457-67.
- [129] A. La Cour, M. Findeisen, K. Hansen, R. Hazell, L. Hennig, C. E. Olsen, L. Pedersen, O. Simonsen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2045-57.
- [130] E. Kwiatkowski, G. Romanowski, K. Suwinska, *Polyhedron* **2002**, 21, 2071-2079.

- [131] H. Frydendahl, H. Toftlund, J. Becher, J. C. Dutton, K. S. Murray, L. F. Taylor, O. P. Anderson, E. R. T. Tiekink, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4467-76.
- [132] R. Boese, M. Dueppmann, W. Kuchen, W. Peters, *Z. anorg. allg. Chem.* **1998**, 624, 837-845.
- [133] a) L. Sabatini, L. Fabbrizzi, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 438-44;  
b) R. G. Swisher, J. P. Dayhuff, D. J. Stuehr, E. L. Blinn, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1336-40;  
c) R. W. Hay, R. Bembi, W. Sommerville, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, 59, 147-53;  
d) R. W. Hay, B. Jeragh, G. Ferguson, B. Kaitner, B. L. Ruhl, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 1531-39;  
e) R. Bembi, V. K. Bhardwarj, R. Singh, R. Singh, K. Taneja, S. Aftab, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 4153-57;  
f) K. Sakata, S. Wada, N. Sato, M. Kurisu, M. Hashimoto, Y. Kato, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 119, 111-19;  
g) M. W. A. Steenland, I. Dierck, G. G. Herman, B. Devreese, W. Lippens, J. Van Beeumen, A. M. Goeminne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 3637-42;  
h) K.-Y. Choi, *J. Coord. Chem.* **2003**, 56, 481-491.
- [134] a) A. Anichini, L. Fabbrizzi, P. Paoletti, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, 24, L21;  
b) D. F. Evans, P. H. Missen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1985**, 1451;  
c) S. Mukhopadhyay, D. Mandal, D. Ghosh, I. Goldberg, M. Chaudhury, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8439-45;  
d) H. Ohtsu, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3024-3030.
- [135] a) L. Sacconi, P. Nannelli, N. Nardi, U. Campigli, *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 943-49;  
b) L. Sacconi, N. Nardi, F. Zanobini, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1872-76.
- [136] a) R. E. Benson, D. R. Eaton, D. R.; A. D. Josey, W. D. Phillips, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 3714-3716;  
b) D. R. Eaton, A. D. Josey, W. D. Phillips, R. E. Benson, *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 347-360;  
c) D. R. Eaton, A. D. Josey, R. E. Benson, W. D. Phillips, T. L. Cairns, T. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 4100-4106;  
f) D. R. Eaton, W. D. Phillips, D. J. Caldwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 397-406;  
g) D. R. Eaton, A. D. Josey, R. E. Benson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 4040-4050.
- [137] a) R. H. Holm, K. Swaminathan, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 181-186;  
b) A. Chakravorty, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 3999-4004;  
c) E. W. Everett, Jr., R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87.21 17-2127;  
d) R. H. Holm, A. Chakravorty, L. J. Theriot, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 625-635;  
e) G. W. Everett, Jr., R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 776-785;  
f) C. R. Powers, G. W. Everett, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 3468-3476;  
g) L. H. Pignolet, W. D. Horrocks, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 1855-1863;
- [138] R. H. Holm, *Acc. Chem. Res.* 1969, 2, 307-316 und dort zitierte Referenzen.
- [139] R. H. Holm, M. J. O'Connor, *Prog. Inorg. Chem.* **1971**, 14, 241-401 und dort zitierte Referenzen.
- [140] R. H. Holm, C. J. Hawkins, in *NMR of Paramagnetic Molecules: Principles and Applications*; G. N. La Mar, W. D. Horrocks, Jr., R. H. Holm, Eds.; Academic: New York, **1973**; pp 243-332.



- [141] W. D. Horrocks, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 3779-3780.
- [142] D. R. Eaton, W. D. Phillips, *Adv. Magn. Reson.* **1965**, 1, 103-149.
- [143] W. D. Horrocks, Jr., in *NMR of Paramagnetic Molecules: Principles and Applications*, G. N. La Mar, W. D. Horrocks, Jr., R. H. Holm, Eds.; Academic: New York, **1973**; p 137.
- [144] W. L. Olson, A. M. Stacy, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7646-7656.
- [145] Ch. Cremer, P. Burger, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7664-7677.
- [146] D. R. Eaton, W. D. Phillips, D. J. Cadwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 397-
- [147] a) M. Ciampolini, *Inorg. Chem.* 1966, 5, 35-40;  
b) E. König, S. Kremer, in *Ligand Field Energy Diagrams*, Plenum Press, New York **1977**.
- [148] a) P. Dapporto, L. Sacconi, P. Stoppioni, F. Zanobini, *Inorg. Chem.* **1981**, 20, 3834-39;  
b) J. Grévin, Ph. Kalek, J. C. Daran, J. Vaissermann, C. Bianchini, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 4965-67.
- [149] a) A. J. Blake, Y. V. Roberts, M. Schröder, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1885-95;  
b) M.-A. David, D. K. Wicht, D. S. Glueck, G. P. A. Yap, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *Organometallics* **1997**, 16, 4768-77.
- [150] A. F. Chiffey, J. E. Evans, W. Levason, *Polyhedron* **1996**, 15, 1309-14.
- [151] R. M. Kirchner, R. G. Little, K. D. Tau, D. W. Meek, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 149, C15-18.
- [152] J. Krause, K.-J. Haak, K.-R. Pörschke, B. Gabor, R. Goddard, C. Pluta, K. Seevogel, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 804-21.
- [153] W.-Y. Jeong, R. A. Holwerda, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2571-74.
- [154] W.-Y. Jeong, R. A. Holwerda, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2674-79.
- [155] A. Marson, A. B. van Oort, W. P. Mul, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 3028-31.
- [156] C. Bianchini, A. Meli, W. Oberhauser, *Organometallics*, **2003**, 22, 4281-85.
- [157] a) Ch. Amatore, A. Jutand, M. A. M'Barki, *Organometallics* **1992**, 11, 3009-13;  
b) Ch. Amatore, A. Jutland, A. Thuilliez, *Organometallics* **2001**, 20, 3241-49;  
c) V. V. Crushin, *Organometallics* **2001**, 20, 3950-61.
- [158] C. Bianchini, H. M. Lee, A. Meli, W. Oberhauser, M. Peruzzini, F. Vizza, *Organometallics* **2002**, 21, 16-33.
- [159] R. F. Johnston, P. K. Gupta, M. B. Ossain, R. Van Der Helm, W.-Y. Jeong, R. A. Holwerda, *Acta Cryst.* **1990**, C46, 1796-99.
- [160] a) J. V. Folgado, R. Ibáñez, E. Coronade, D. Beltrán, J. M. Savariault, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 19-26;  
b) L.-M. Zheng, H. W. Schmalke, S. Ferlay, S. Decurtins, *Acta Cryst.* **1998**, C54, 1578-80.
- [161] T. I. Prokof'eva, V. B. Vol'eva, A. I. Prokof'ev, S. Belostotskaya, N. L. Komissarov, V. V. Ershov, *Chem. Hetero. Compnd (Übersetzung von Khim. Get. Soedin., SSSR) (Russ)* **2000**, 36, 923-30.
- [162] a) C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, 38, 45-87;  
b) C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Progress Inorg. Chem.* **1994**, 41, 331-442;  
c) A. Vlček, Jr., *Comments Inorg. Chem.* **1994**, 16, 207-28;  
d) C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 216-217, 99-125
- [163] C. G. Pierpont, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 219-221, 415-433.
- [164] O. Carugo, C. Bisi Castellani, K. Djinović, Rizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 837-841.
- [165] a) O. Gandolfi, G. Dolcetti, M. Ghedini, M. Cais, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1785-91;

- b) G. A. Razuvaev, G. A. Abakumov, I. A. Teplova, K. G. Shalnova, V. K. Cherkasov, *Inorg. Chem.* **1981**, 53, L267-69;
- c) A. N. Cammidge, N. J. Baines, R. K. Bellingham, *Chem. Comm.* **2001**, 2588-89.
- [166] e) P. Ghosh, A. Begum, D. Herebian, E. Bothe, K. Hildebrand, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, 42, 563-67;
- d) N. Okabe, Y. Muranishi, T. Aziyama, *Acta Cryst.* **2003**, E59, m936-38.
- [167] G. A. Fox, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 3718-23.
- [168] C. G. Pierpont, H. H. Downs, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 343-347.
- [169] a) Y. S. Sohn, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1290-91;
- b) A. Y. Girgis, Y. S. Sohn, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2327-31.
- [170] Y. S. Sohn, A. L. Balch, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1144-48.
- [171] a) C. Bianchini, D. Masi, C. Mealli, A. Meli, G. Martini, F. Laschi, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3683-3693;
- b) S. Vogel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 641-52;
- c) S. Vogel, *Komplexchemie mit CH<sub>3</sub>C(CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Co als Triphos-Cobalt-Templat*, Dissertation, Universität Heidelberg, **1993**.
- [172] F. F. Farris, W. R. Robinson, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 31, 375-88.
- [173] G. Zanotti, A. Del Pra, *Acta Cryst.* **1978**, B34, 2997-3001.
- [174] M. F. Lipton, C. M. Sorenson, A. C. Sadler, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 186, 155-58
- [175] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 2923-25
- [176] a) K. Schwendlick, „*Organikum-Organisch-Chemisches-Grundpraktikum*“, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaft, Berlin, **1990**, 18. Aufl. 638;
- b) L. F. Tietze, T. Eicher, „*Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*“, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1981**,.
- [177] A. Mut, „*Chirale Tripod-Liganden-Synthese und molekülmechanische Berechnungen*“, Dissertation, Universität Heidelberg, **1993**.
- [178] M. Y. Etienne, R. Soulas, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1957**, 978.
- [179] H. Funk, F. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 155, 327-32.
- [180] *DENZO-SMN, Data processing software*, Nonius, 1998.
- [181] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, 1997
- [182] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution*, Universität Göttingen, 1997.
- [183] G. M. Sheldrick, *SHELXTL 5.1, Bruker AXS, Madison, WI*, 1998.
- [184] L. Zsolnai, G. Huttner, *XPLA*, Universität Heidelberg, 1998.
- [185] R. Soltek, G. Huttner, *WINRAY-32*, Universität Heidelberg, 1998.
- [186] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol 4, Knoch-Press, Birmingham, 1974.

# Dank

Danken möchte ich **Allen** Mitgliedern und den ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppen *Huttner*, *Heinze*, *Limberg* und *Meyer* für das hervorragende Arbeitsklima, die gute Zusammenarbeit sowie die ständige Hilfsbereitschaft und nicht zu vergessen das ganze angenehme Drumherum wie Skiausflüge, Feten, Kaffe&Kuchen, Grillen ...

Insbesondere danke ich ...

... *Karin Gissmann* und *Elisabeth Kaifer* für die Unterstützung in allen organisatorischen Dingen.

... *Steffen Sandhöfner* für die unzähligen Diskussionen und Tipps nicht nur rund um die NMR-Spektroskopie sowie für die vielen aufgesetzten und überwachten Messungen. In diesem Zusammenhang ein Dank auch an *Manuela Schlenker* für die geduldige Einführung in XWIN-Plot.

... *Sabine Bostel*, die mich am Ende bei der Synthese der Nickel-Komplexe tatkräftig unterstützt hat und es letztendlich schaffte „die langen Ketten zu bändigen“.

... den Kristallographen *Katja Heinze*, *Steffen Sandhöfner* und *Hans Pritzkow* für die Geduld und Ausdauer, die sie beim Messen meiner dünnen Plättchen und Nadeln aufbrachten.

... *Diethelm Günauer* und *Christian Feige* für die Messungen der Cyclovoltammogramme.

... den Mitarbeiter der mikroanalytischen Abteilung der Chemischen Institute für das gewissenhafte Messen der Elementaranalysen.

... *Thomas Jannack* und der Masseabteilung des Organisch-Chemischen Institutes für die Aufnahme der Massenspektren.

... den Theo-Kollegen *Nils Braun* und *Johan Friedrich* für die Hilfe bei Fragen und Problemchen über/mit/wegen/durch den Computer.

... *Manuela Schlenker*, *Steffen Sandhöfner*, *Jan Strittmatter* und *Tobias Wistuba* für das zügige Korrekturlesen dieser Arbeit und die kritischen aber konstruktiven Anmerkungen.

... den „Frühstückern“ für die morgendlichen angeregten, mal heiteren, mal hitzigen Debatten im Kaffeezimmer und dem Botanik-Kaffeekänzchen für die angenehme mittägliche Entspannung bei Plaudereien über die wirklich wichtigen Dinge des Lebens.

... den Handball-Mädels für die Ablenkung von den Problemen des Laboralltags sei es durch sportliche Herausforderungen oder manch andere Unternehmungen.

... *Stephan Johach*, der mir in der Zeit meiner Diplomarbeit unter seinem Dach Asyl gewährte und mit mir die Geheimnisse von Word zu enträtseln versuchte.

... all den Freunden, namentlich seien genannt *Britta Stör*, *Katja Waldi*, *Bernd Hennig* und *Jürgen Urbanjak*, die mir in der schwierigen Zeit „allein in der Fremde“ beistanden, mir Mut zugesprochen und mich immer wieder aufs neue motiviert haben.

Zuletzt möchte ich meinen Eltern danken, die mir durch ihre Unterstützung dieses Studium und diesen Abschluss erst ermöglicht haben.