

**Festphasensynthese
mehrkerniger Metallkomplexe und
Metallooligomere**

Juan D. Bueno Toro

**Dissertation
Heidelberg 2005**

INAUGURAL-DISSERTATION

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

vorgelegt von
Diplom-Ingenieur Juan David Bueno Toro
aus Medellín-Kolumbien
- 2005 -
Tag der mündlichen Prüfung:
16. Dezember 2005

**Festphasensynthese
mehrkerniger Metallkomplexe und
Metallooligomere**

Gutachter: Priv. Doz. Dr. Katja Heinze
Prof. Dr. Nils Metzler-Nolte

Kurzfassung in Deutsch:

Seit die Festphasensynthese in den 60er Jahren von R. B. Merrifield entwickelt wurde, ist sie die Methode der Wahl zur Darstellung von Peptiden. Die Strategie wurde ursprünglich nur für die Synthese von Peptiden konzipiert, aufgrund ihrer Vorteile wird sie nun auch für die Festphasensynthese von Polyamiden, Polynukleotiden und Polysacchariden verwendet, indem unterschiedliche Monomereinheiten eingesetzt werden. Die Herstellung immobilisierter Metallooligomere und deren Gewinnung durch Festphasensynthese ist bis jetzt noch nicht durchgeführt worden.

In dieser Arbeit wird die Übertragung der Festphasensynthese auf das Gebiet der metallorganischen Chemie für die Synthese von homo- und heteronuklearen Metallooligomeren behandelt.

Durch die Funktionalisierung eines Polymers mit einem α -Diimin Liganden wird ein System entwickelt, in dem die Festphasensynthese von homo- und heteronuklearen metallorganischen Oligomeren, bestehend aus Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Metallbausteinen, mit definierter Kettenlänge und Metallsequenz erfolgen kann. Ebenso wird die Festphasensynthese zur Herstellung von heterobimetallischen Komplexen, die eine Bindung zwischen einem d^6 -Metallatom [Mo(0), W(0)] und einem d^8 -Ion [Rh(I), Pt(II)] aufweisen, angewendet.

Ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit ist der Vergleich zwischen der Festphasensynthese und der Synthese in homogener Phase, sowie eine Evaluierung der verfügbaren analytischen Methoden für die „on resin“ Verfolgung und Charakterisierung von Reaktionen an der Festphase.

Abstract in English

Since its development by R. B. Merrifield in the early 1960's, is the Solid Phase Synthesis one of the most important methods for the peptide elaboration. The strategy, first envisaged only for the Peptide synthesis, was soon employed for the assembly of several polyamides, polynucleotides and polysaccharides by using different types of monomers.

The Solid Phase Synthesis of immobilized metallooligomers and their retrieval from the solid support has not been carried out.

This work presents the extrapolation of the Solid Phase Synthesis to the field of Organometallic Chemistry in order to synthesize homo- and heteronuclear metal containing .

By means of functionalization of a polystyrene polymer with an α -Diimine Ligand a System is developed that allows the Solid Phase Synthesis of homo and heteronuclear organometallic oligomers of chromium, molybdenum and tungsten, with a defined sequence of the metal atoms and a well defined chain length. The system also allows the synthesis of heterobimetallic complexes possessing a d^6 -Metal [Mo(0), W(0)] directly bonded to a d^8 -ion [Rh(I), Pt(II)].

One important goal of this work is to establish a comparison between the Solid Phase Synthesis of organometallic oligomers and their synthesis in solution, as well as to evaluate the most useful techniques to perform "on resin" analysis of reactions on solid phase.

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.

Heidelberg, 16. Dezember 2005

Juan David Bueno Toro

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 2001 bis Dezember 2005 unter Anleitung von Priv. Doz. Dr. Katja Heinze am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

Mein Dank gilt

**Priv. Doz. Dr. Katja Heinze
und
Prof. Dr. Gottfried Huttner**

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

Aus dieser Arbeit hervorgegangene Publikationen

- 1) K. Heinze, J. D. Bueno, „*Schrittweise Festphasensynthese von zwei- und dreikernigen Metallkomplexen*“, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4671 –4674; (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4533-4536)
- 2) K. Heinze, J. D. Bueno, „*Solid- and Solution-Phase Synthesis of a Library of Mixed-Metal Complexes*“, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3498 –3507

Poster Präsentationen

- 1) J. D. Bueno, K. Heinze, „*Solid-Phase Synthesis of Organometallic Complexes*“
Posterbeitrag bei der International Conference of Coordination Chemistry ICC35,
21.-26. July 2002 in Heidelberg.
- 2) J. D. Bueno, K. Heinze, „*Festphasensynthesen und Modellierungen mehrkerniger Organometallkomplexe*“
Posterbeitrag am Weihnachtskolloquium des Graduierten Kollegs,
16. Dezember 2003 in Heidelberg.

*„ ...por qué será que yo no soy uno de esos que salieron y triunfaron
y hoy en día son doctores de alguna Universidad Alemana... “*

Juan Bueno, 1999

*a todos aquellos que hicieron de este proyecto de vida una realidad
to all the ones that helped me made this project of life become Real*

SPPS	Solid Phase Peptide Synthesis
SPOS	Solid Phase Organic Synthesis
ROP	Ringöffnende Polymerisationen
LED	Licht emittierenden Dioden
NLO	Nicht lineare Optik
TRISPHAT	Tris(tetrachlorobenzendiolato)phosphat
bpy	Bipyridin
PS	Polystyrol
Ala	Alanin
Gly	Glycin
Leu	Leucin
Phe	Phenylalanin
Tyr	Tyrosin
Val	Valin
DVB	Divinylbenzol
THF	Tetrahydrofuran
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DMAP	Dimethylaminopyridin
SPOCC-Harze	Superpermeable Organic Combinatorial Chemistry
PEG	Polyethylenglycol
PEGA	Polyethylenglycol-Polyacrylamid-Copolymer
POEPOP	(Polyoxyethylene-polyoxypropylen)
UV/VIS	Ultraviolett/Visible-Spectroscopy
DRS-UV/VIS	Diffuse-Reflexion-UV/VIS-Spectroscopy
IR	Infrarot-Spektroskopie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
J	NMR-Kopplungskonstante
MAS	magic angle spinning

MS	Massenspektrometrie
FAB	Fast Atom Bombardement
TGA	Thermogravimetric Analysis
MLCT	Metal to Ligand Charge Transfer
DFT	Density Funtional Theory
cm	Zentimeter
µm	Mikrometer
nm	Nanometer
mmol	millimol
l	liter
ml	milliliter
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
ppm	parts per million (NMR)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (IR)
°C	Grad Celsius
Å	Angström = 10^{-10} cm
°	Grad
s	Singulett
d	Dublett
t	Triplett
m	Multiplett
br	breites Signal

1.	Einleitung und Zielsetzung	1
1.1	Einleitung	1
1.2	Zielsetzung	4
2.	Kenntnisstand	6
2.1	Synthesestrategien für metallhaltige Polymere	6
2.1.1	Koordinationspolymere, Koordinationsoligomere und Metallodendrimere	7
2.1.2	Metallkomplexierende und funktionalisierte Polymere	12
2.1.3	Immobilisierte Metallkomplexe an Harzen und Beads	14
2.2	Festphasen als Basis der Synthesestrategie	17
2.2.1	Anorganische Oxide als unlösliche Träger	17
2.2.2	Festphasenpeptidsynthese	18
2.2.2.1	Trägermaterialien in der Festphasenchemie	21
2.2.2.2	Ankergruppen in der Festphasenchemie	24
2.2.3	Organische Festphasensynthesen (SPOS)	26
2.2.4	Metallorganische Festphasensynthese	27
3.	Allgemeiner Teil	30
3.1	Synthese von Oligomeren mit koordinativ verknüpften Bausteinen	30
3.1.1	Schrittweise Synthese oligonuklearer Molybdän-Komplexe	32
3.1.1.1	Festphasensynthese	32
3.1.1.1.1	IR-spektroskopische Untersuchungen der immobilisierten Komplexe	36
3.1.1.1.2	Thermogravimetrische Untersuchungen der immobilisierten Komplexe	41
3.1.1.1.3	Untersuchung der immobilisierten Komplexe mittels Diffuse-Reflexions-UV/VIS-Spektroskopie	43
3.1.1.1.4	Freisetzung der Komplexe	45
3.1.1.1.5	Untersuchung der freigesetzten Komplexe mittels IR-Spektroskopie und Modellierung durch DFT-Modelle	46
3.1.1.1.6	Untersuchung der freigesetzten Komplexe mittels UV/VIS-Spektroskopie	53

3.1.1.1.7	Untersuchung der freigesetzten Komplexe mittels ^1H NMR-Spektroskopie	60
3.1.1.1.8	Untersuchung der freigesetzten Komplexe mittels Massenspektrometrie und Osmometrie	64
3.1.1.2	Synthese in homogener Phase im Vergleich zur Festphasensynthese	65
3.1.1.2.1	Reaktionsschritte und Reinigungsmethoden	65
3.1.1.2.2	Reaktionsgeschwindigkeit	68
3.1.1.2.3	Analytische Reaktionsverfolgung und Charakterisierung der Komplexe	69
3.1.2	Schrittweise Synthese heteronuklearer (Chrom, Molybdän und Wolfram) Komplexe	71
3.1.2.1	Festphasensynthese	76
3.1.2.1.1	Anpassung des Systems für Festphasensynthesen mit Chrom und Wolfram	76
3.1.2.1.2	IR-spektroskopische Untersuchungen der immobilisierten Komplexe	79
3.1.2.1.3	Thermogravimetrische Untersuchungen der immobilisierten heteronuklearen Komplexe	86
3.1.2.1.4	Untersuchung der immobilisierten Komplexe mittels Diffuse-Reflexions-UV/VIS-Spektroskopie	89
3.1.2.1.5	Freisetzung vom Polymer	94
3.1.2.1.6	IR-Spektroskopische Untersuchung der freigesetzten Komplexe	95
3.1.2.1.7	UV/VIS-Spektroskopische Untersuchung der freigesetzten Komplexe	105
3.1.2.1.8	NMR-Spektroskopische Untersuchung der freigesetzten Komplexe	109
3.1.2.1.9	Untersuchung der freigesetzten Komplexe mittels Massenspektrometrie und Osmometrie	113
3.1.2.1.10	Untersuchung der freigesetzten Komplexe mittels Emissionsspektroskopie	115
3.1.2.1.11	Untersuchung der freigesetzten Komplexe mittels Cyclovoltammetrie	116
3.2	Synthese von heterobimetallischen Metallkomplexen mit M-M Bindungen	116
3.2.1	Synthese in homogener Phase	118

3.2.1.1	IR-spektroskopische Untersuchung der bimetallichen Komplexe	120
3.2.1.2	¹ H NMR-spektroskopische Untersuchung der bimetallichen Komplexe	122
3.2.1.3	UV/VIS-spektroskopische Untersuchung der bimetallichen Komplexe	123
3.2.2	Reaktivität der Komplexe 35a und 36a gegenüber PPh ₃ , THF und HSiEt ₃	126
3.2.3	Festphasensynthese von Metallkomplexen mit M-M Bindungen	131
3.2.3.1	Untersuchung der immobilisierten bimetallichen Komplexe mittels IR-Spektroskopie	133
3.2.3.2	Untersuchung der bimetallichen Komplexe 35b und 36b mittels DRS-UV/VIS Spektroskopie	135
3.2.3.3	Untersuchung der bimetallichen Komplexe 35b und 36b mittels Thermogravimetrie	136
3.2.3.4	Reaktivität der immobilisierten Komplexe 35b und 36b gegenüber PPh ₃ , HSiEt ₃ und THF	137
3.2.3.5	Freisetzung der bimetallichen Komplexe	144
4.	Zusammenfassung	146
5.	Experimenteller Teil	154
5.1	Arbeitstechnik und Geräte	154
5.2	Ausgangsverbindungen und Reagenzien	157
5.3	Darstellung von Oligomeren mit koordinativ verknüpften Bauteilen	159
5.3.1	Lösungs-Synthese oligonuklearer Molybdän-Komplexe	159
5.3.2	Festphasensynthese oligonuklearer Molybdän-Komplexe	165
5.3.3	Lösungs-Synthese heteronuklearer Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Oligomere	171
5.3.4	Festphasensynthese heteronuklearer Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Oligomere	187
5.4	Lösungs-Synthese von Komplexen mit Metall-Metall Bindungen	199
5.5	Festphasensynthese von Komplexen mit Metall-Metall Bindungen	204
6.	Formelverzeichnis	206
7.	Literaturverzeichnis	210
8.	Dank	218

1. Einleitung und Zielsetzung

1. Einleitung und Zielsetzung

1.1 Einleitung

Ein- und mehrkernige Metallkomplexe sind von unschätzbarem Wert in der Untersuchung zahlreicher Phänomene und Prozesse, wie Energie- und Elektronenübertragung, Katalyse, in der Herstellung von molekularen Drähten, Schaltern^[1] und Sensoren, Flüssigkristallen, Licht emittierenden Dioden (LED)^[2], Licht-sammelnden Systemen^[3, 4], Halbleitern und auch im Bereich der nicht linearen Optik (NLO).

Molekulare Systeme definierter Architektur, die in der Lage sind, auf externe Anregungen zu reagieren, sind äußerst bedeutend und entsprechen einem Hauptziel in der Entwicklung neuer Nanomoleküle und Nanostrukturen. Dank ihre vielseitigen redox- und photophysikalischen Eigenschaften, zusammen mit unterschiedlichen Koordinationsgeometrien, zeichnen sich Übergangsmetallkomplexe in solchen Systemen aus. Metallzentren eingebaut in reine anorganische oder organische Matrizen bieten neue Möglichkeiten, um die elektronischen, magnetischen und optischen Eigenschaften in den erhaltenen Materialien zu kontrollieren. Damit eröffnet sich ein Weg zur Darstellung anwendungsspezifischer Moleküle mit chemischen und physikalischen Eigenschaften, die bei entsprechenden rein organischen oder anorganischen Matrizen nicht verfügbar sind.

Für die Anwendung in unterschiedlichen Bereichen, in denen außergewöhnliche Leistungen benötigt werden, spielen metallhaltige Polymere und Oligomere in der aktuellen Forschung neuer Substanzen eine zentrale Rolle.

Es herrscht ein wachsendes Interesse an Materialien, die NLO Eigenschaften besitzen und kommerziell verwendbar sein können. Bis heute sind solche Substanzen beispielsweise in der Herstellung optischer Schalter^[5] eingesetzt worden und mit der Entwicklung der optischen Technologie ist ein Bedarf an neuen leistungsfähigeren Materialien zu decken. Für diesen Zweck sind unterschiedliche Substanzen untersucht worden, wie z.B. anorganische Kristalle und Halbleiter^[6], organische Monomere und Polymere^[7] und langkettige Polymere mit delokalisierten π -Systemen^[8]. Je nach Anwendungsbereich sind die einzelnen Substanzen geeignet oder nicht, aber bisher wurde keine Substanz gefunden, deren Leistung in jedem

1. Einleitung und Zielsetzung

Einsatzbereich ausreichend ist. Durch intensive Forschung an metallhaltigen Polymeren und Oligomeren verspricht man sich einen Durchbruch im Bereich der NLO und seinen Anwendungen^[9]. In den Gebieten der Photophysik und Photochemie erwartet man eine wachsende Nachfrage nach leistungsfähigeren Licht-emittierenden Dioden (LED) für die Anwendung bei Großbild-Flachbildschirmen (large screen TFTs)^[10, 11]. Auch in diesem Bereich ist das Interesse an metallhaltigen Oligomeren und Polymeren mit konjugierten π -Systemen gewachsen, insbesondere nachdem nachgewiesen wurde, dass hohe Quantenausbeuten^[12] erreichbar sind, wenn Iridium-Komplexe als Emissionsquelle eingesetzt werden. Durch den schweren Metallkern wird eine starke Spin-Bahnkopplung erreicht. Sie führt zu effizienten Übergängen von Singulett- zu Triplett- Zuständen (intersystem crossing), die für langlebige angeregte Zustände und höhere Quantenausbeuten verantwortlich sind^[13]. Emission aus dem Triplett- Zustand ist für konventionelle organische LED's verboten, und als Folge ist die Quantenausbeute auf 25% begrenzt^[14-17]. Diese Begrenzung gilt nicht für metallhaltige Polymere^[18]. Diese können interne Quantenausbeuten von 100% erreichen^[12]. Zusätzlich zu einer höheren optischen Leistung bieten metallhaltige LED's die Möglichkeit der Feinabstimmung ihrer optischen Eigenschaften durch Modifizierung der Liganden, was bei traditionellen LED's nicht der Fall ist^[11, 13, 14, 19-25].

Die Herstellung metallhaltiger Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften erfordert genaue Kenntnisse über die Wechselwirkungen zwischen den Metallbausteinen im Polymer. Die Untersuchung solcher Eigenschaften wird oft durch Schwerlöslichkeit und Polydispersität verhindert. Eine häufig verwendete Lösung dafür ist die Herstellung von Modellsystemen, bestehend aus monodispersen Oligomeren. Diese ermöglichen die Untersuchung und Modellierung der Wechselwirkungen und Eigenschaften, und eine Extrapolation der Eigenschaften auf das Polymer^[21, 26-29].

Es gibt mehrere Strategien zur Synthese von monodispersen Oligomeren. Am häufigsten werden die statistische Synthese mit anschließender Auftrennung, auf Selbstorganisation basierende Synthesen, und die schrittweisen Synthesen verwendet. Jede Methode hat ihre charakteristischen Vor- und Nachteile. Eine schrittweise Synthese bietet eine genaue Kontrolle der Kettenlänge, Endgruppen und der Sequenz der einzelnen Bausteine. Das Verfahren wird jedoch bei der Synthese höherer Oligomere zunehmend schwieriger, und die nach jedem Schritt erforderlichen Reinigungsmethoden machen die Synthese mühsam. Eine effiziente Alternative stellt die Festphasensynthese dar. Durch diese Methode werden die Reinigungsschritte auf einfache und schnelle Filtrationen reduziert. Die Methode wurde von

1. Einleitung und Zielsetzung

R. B. Merrifield^[30] in den 60er Jahren für die Synthese von Peptiden entwickelt und ist seitdem eine der wichtigsten Methoden der Peptid-Synthese (Abb. 1.1). Die Vorteile der SPPS (solid phase peptid synthesis) wurden auch in der organischen Chemie wahrgenommen und mittlerweile sind nahezu alle bekannten organischen Reaktionen auf die Festphase übertragen worden^[31].

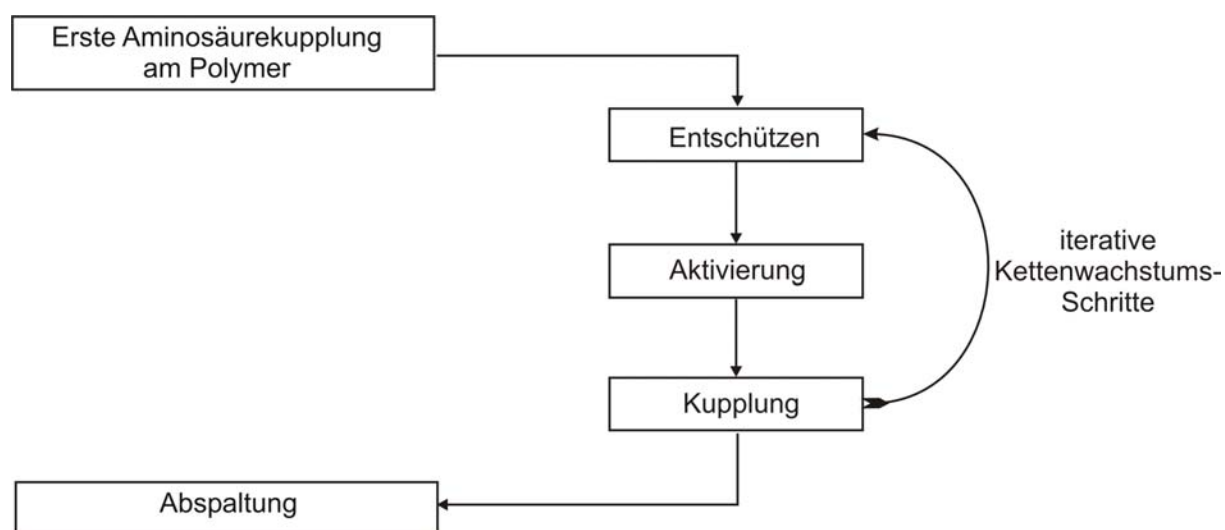


Abbildung 1.1 Vereinfachter Ablauf einer Merrifield'schen Festphasenpeptidsynthese (SPPS).

Interessanterweise wurde diese Methode kaum zur Synthese von metallorganischen Komplexen verwendet, und die Herstellung homo- und heteronuklearer metallorganischer Oligomere bleibt immer noch eine große Herausforderung. Ein Grund dafür ist die Natur der Metall-Ligand- bzw. Metall-Metall-Bindungen in den Bausteinen des Oligomers, da diese labiler als typische kovalente Bindungen in organischen Molekülen sind. In einer Festphasensynthese von Metallooligomeren werden Metalle und Liganden kontrolliert, schrittweise miteinander verknüpft, wobei die Metallsequenz und die Reaktivität der Endgruppen erhalten bleiben muss, so dass ein weiterer Verknüpfungsschritt möglich ist. Das Kettenwachstum erfolgt somit durch Bildung koordinativer Metall-Ligand-Bindungen oder Metall-Metall Bindungen. Eine direkte Folge der Labilität der Bindungen ist die Schwierigkeit, einzelne Bausteine zusammen zu knüpfen und gleichzeitig die Gesamtstabilität und Reaktivität des Oligomers zu bewahren.

Einkernige Komplexe und Cluster sind an unlöslichen anorganischen Oxiden, Zeoliten und Polymeren hergestellt worden (siehe Kapitel 2). Die Methode der iterativen

1. Einleitung und Zielsetzung

Festphasensynthese, so wie Merrifield sie konzipiert hat, wurde jedoch noch nicht mit dem Ziel der Gewinnung metallorganischer Oligomere verwendet.

1.2 Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist die Übertragung der Festphasensynthese auf das Gebiet der metallorganischen Chemie. Es soll untersucht werden, unter welchen Bedingungen die Festphasensynthese zur Darstellung mehrkerniger Metallkomplexe und Metallooligomere anwendbar ist. Die Hauptziele dieser Arbeit teilen sich in zwei Gruppen (Abb. 1.2):

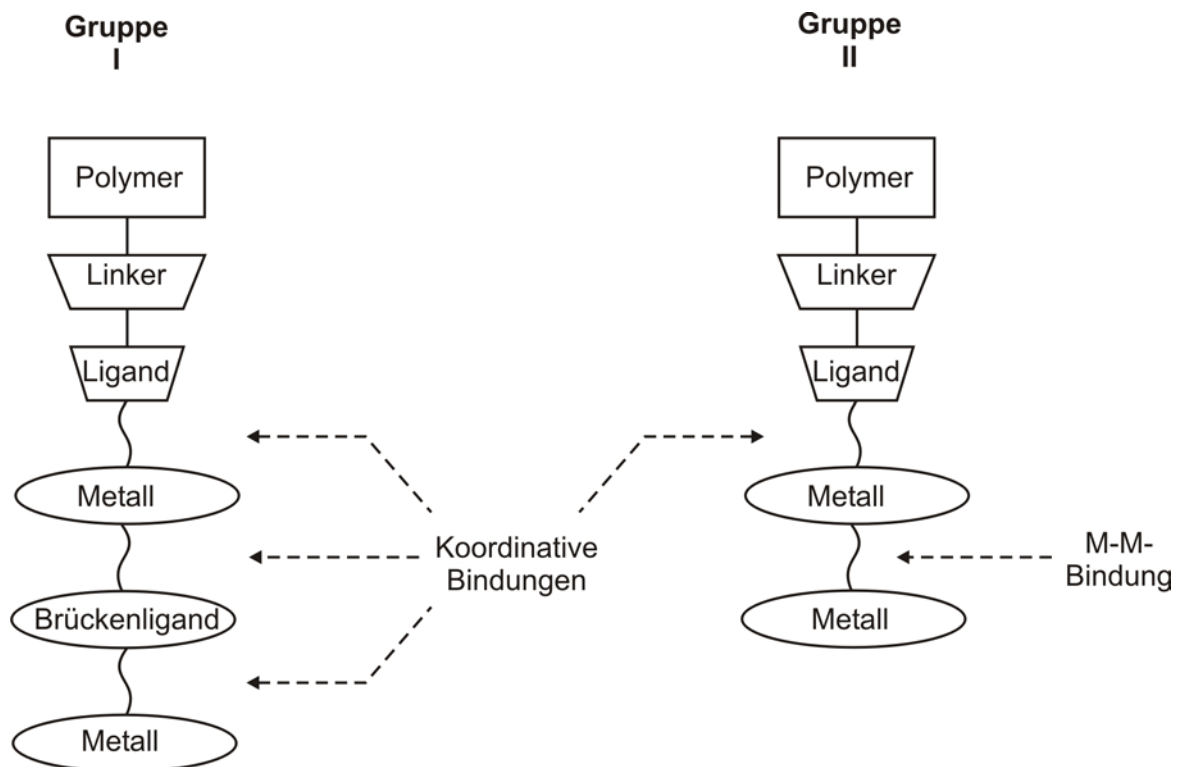


Abbildung 1.2 Immobilisierte Metallkomplexe; verknüpft durch Brückenliganden bzw. Metall-Metall-Bindungen

Das erste Ziel ist die Synthese homo- und heteronuklearer metallorganischer Oligomere mit definierter Kettenlänge und Metallsequenz, in denen das Kettenwachstum durch Bildung koordinativer Metall-Ligand-Bindungen erfolgt; das zweite Ziel ist Synthese heteronuklearer

1. Einleitung und Zielsetzung

Komplexe, in denen die Metallbausteine durch Metall-Metall-Bindungen miteinander verknüpft sind.

Die Synthese der metallorganischen Oligomere der ersten Gruppe wird anhand von Carbonyl-Isonitril-Komplexen der Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram behandelt.

Die Synthese der zweite Gruppe heteronuklearer Komplexe wird anhand von bimetallichen Komplexen von Molybdän, Wolfram, Rhodium und Platin behandelt.

Schließlich soll untersucht werden, welche Vor- und Nachteile bei der Festphasensynthese metallorganischer Komplexe gegenüber einer Synthese in homogener Phase auftreten, und wo die Grenzen der Methode auf diesem Gebiet liegen.

2. Kenntnisstand

2. Kenntnisstand

2.1 Synthesestrategien für metallhaltige Polymere

Metallhaltige Polymere und Oligomere spielen Schlüsselrollen in der aktuellen Forschung über neue Substanzen, die für die Anwendung in Bereichen, in denen außergewöhnliche Leistungen benötigt werden, geeignet sind.

Die Eigenschaften der organischen Polymere werden durch kleine Änderungen der chemischen Struktur dramatisch verändert^[32]. Finden solche Änderungen durch das Einfügen von metallorganischen Verbindungen statt, können Makromoleküle mit außergewöhnlichen, maßgeschneiderten Eigenschaften hergestellt werden. Ein Beispiel dafür stellen die elektrisch leitenden osmium- und rutheniumhaltigen Polymere (Abb. 2.1) von Constable et al. dar.^[33]

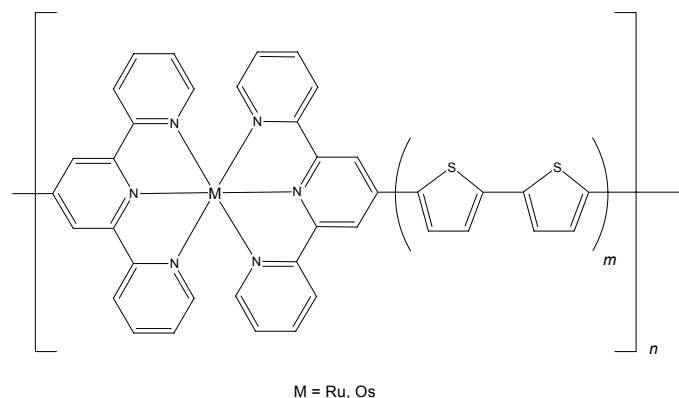


Abbildung 2.1 Leitende Polymere von Constable et. al.^[33]

Durch die Manipulation des Polymeranteils können die makroskopischen Eigenschaften eingestellt werden, während die Wahl des Metalls und der an dem Metall koordinierten Liganden eine Feinabstimmung der molekularen Eigenschaften erlaubt^[19, 34].

Die bisher erfolgreichsten und am häufigsten untersuchten Systeme können in zwei Hauptgruppen unterteilt werden. Zur ersten Gruppe gehören die Koordinationspolymere und Dendrimere sowie Polymere und Oligomere mit Metall-Metall Bindungen.

Die zweite Gruppe umfasst die Metall-komplexierenden Polymere. Dazu gehören die Polymere, in denen die Seiten- oder Hauptketten mit Liganden funktionalisiert sind, sowie

2. Kenntnisstand

funktionalisierte Harze und „Beads“. Solche geeignet dekorierten Gerüste können einfach mit Metallkomplex-Bausteinen bestückt werden.

Die Synthese von Makromolekülen mit vorherbestimmten Eigenschaften, die durch gezielt eingebaute Wechselwirkungen zwischen den molekularen Bausteinen des Systems erzielt werden, ist eine der großen Herausforderungen der synthetische Chemie [35]. Die folgenden Kapitel bieten eine Übersicht über einige metallhaltige Polymere und Strategien zu ihrer Gewinnung.

2.1.1 Koordinationspolymere, Koordinationsoligomere und Metallodendrimere

Die Synthese von Polymeren auf Basis koordinativer Wechselwirkungen wurde in der Vergangenheit durch die Schwerlöslichkeit und die damit verbundene schwierige Verarbeitbarkeit der Produkte erschwert [36]. Die Synthese von Koordinationsoligomeren führte häufig zu geringen Ausbeuten und die Kontrolle über die Polydispersität wurde durch die Schwerlöslichkeit und die mühsamen Reinigungsstufen erschwert. Um verwendbare Materialien zu erhalten, müssen löslichkeitsfördernde Gruppen eingeführt werden. Auf diese Weise wurden zahlreiche Materialien mit vielversprechenden Eigenschaften synthetisiert.

Beispielsweise wurden flüssigkristalline Polymere mit Cu(II)- und Cr(0)-Zentren (Abb. 2.2) von Serrano et al. [37] bzw. Dembek et al. [38] entwickelt.

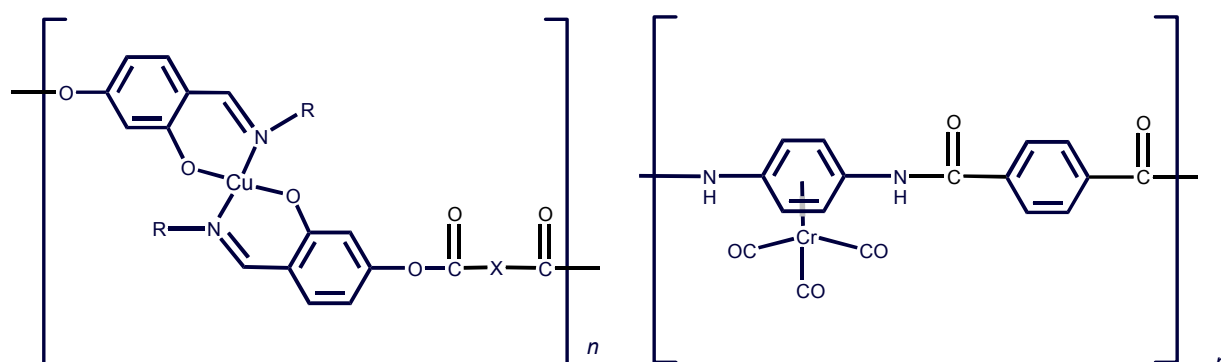


Abbildung 2.2 Flüssigkristalline kupfer- und chromhaltige Polymere von Serrano [37] und Dembek [38]

Durch π -Komplexierung eines Monomers (*p*-Phenylendiamin) mit einem Cr(CO)₃-Fragment wird das chromhaltige Polymer von Dembek et al. in organischen Lösungsmitteln löslich und organisierte flüssigkristalline Phasen werden gebildet.

Die erste Stufe der Polymersynthese erfolgte durch die Erzeugung der Metallkomplexe mit geeigneten funktionellen Gruppen. In einer zweiten Stufe wurden die Monomere durch

2. Kenntnisstand

kovalente Bindungen verknüpft. In solchen Fällen erfolgt die Bildung der Koordinationspolymere nicht durch die ständig wiederholende Bildung von koordinativen Bindungen, sondern durch Polymerisationsreaktionen wie Polykondensationen, ringöffnende Polymerisationen (ROP)^[39, 40], Polymerisationen die durch Eliminations- bzw. Additionsreaktionen erfolgen oder durch metallkatalysierte Polymerisationen^[41-43].

Diese Methoden sind in Fällen nützlich, in denen die koordinativen Bindungen im Polymerrückgrat stark genug sind, um während der Verknüpfungsreaktionen stabil zu bleiben. Diese Stabilitätsanforderungen sind für Koordinationsverbindungen häufig nicht gewährleistet. Somit bleibt diese Synthesestrategie auf stabile Moleküle und besonders angepasste Systeme beschränkt. Darüber hinaus sind diese Synthesen auf das Gebiet der Koordinationspolymere beschränkt. Da keine Möglichkeiten bestehen, die Kettenlänge und Monodispersität des Systems zu kontrollieren, ist diese Strategie für die gezielte Synthese von oligonuklearen Komplexen wenig geeignet.

Die Bildung definierter Strukturen durch Selbstorganisation^[44] ist das zentrale Thema der metallosupramolekularen Chemie. Die Mehrheit der metallosupramolekularen Reaktionen verwendet eine Metallkomponente und einen Liganden. Die räumliche Struktur in den selbstorganisierten Koordinationspolymeren ist in den einzelnen Bausteinen (Metallkomponente und Liganden) durch die geometrischen, sterischen und koordinativen Eigenschaften „verschlüsselt“. Diese Synthesestrategie, in der die Selbstorganisation von

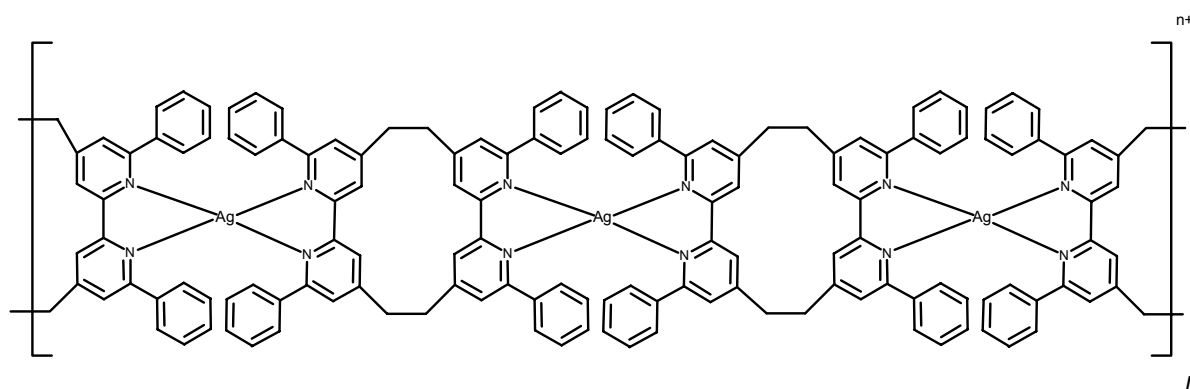


Abbildung 2.3 Helicales Koordinationspolymer zugänglich durch Selbstorganisation von Bipyridinliganden und Silberionen^[45].

einander ergänzenden molekularen Bausteinen erfolgt, wird auch „Molekültektonik“ genannt^[46, 47]. Anspruchsvoller ist die Gestaltung von metallosupramolekularen Reaktionen für die Synthese von Makromolekülen in denen mehr als eine Ligandenart oder

2. Kenntnisstand

unterschiedliche Metallkomponenten vorhanden sind. Um eine vollständige Kontrolle über die Monodispersität und Metallsequenz gewährleisten zu können, muss die Synthese notwendigerweise schrittweise erfolgen. Jedoch ist das Potential der Synthese zur Selbstorganisation nicht zu unterschätzen. Die Verwendung dieser Technik für die Synthese von neuen Materialien mit hervorragenden optischen^[48], elektronischen^[49] und mechanischen^[45, 50, 51] Eigenschaften hat erstaunliche Ergebnisse geliefert.

Beispielsweise gelang Hosseini et al.^[45] die Herstellung eines helicalen Koordinationspolymers (Abb. 2.3) durch Selbstorganisation aus *exo*-ditopen Liganden und Silberionen. Ähnliche Prinzipien verwendeten Havery et al.^[52] zur Synthese lumineszierender silberhaltiger Polymere (Abb. 2.4).

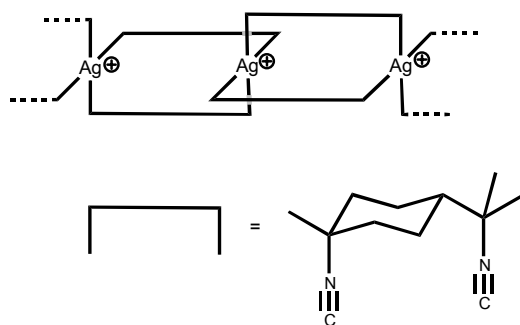
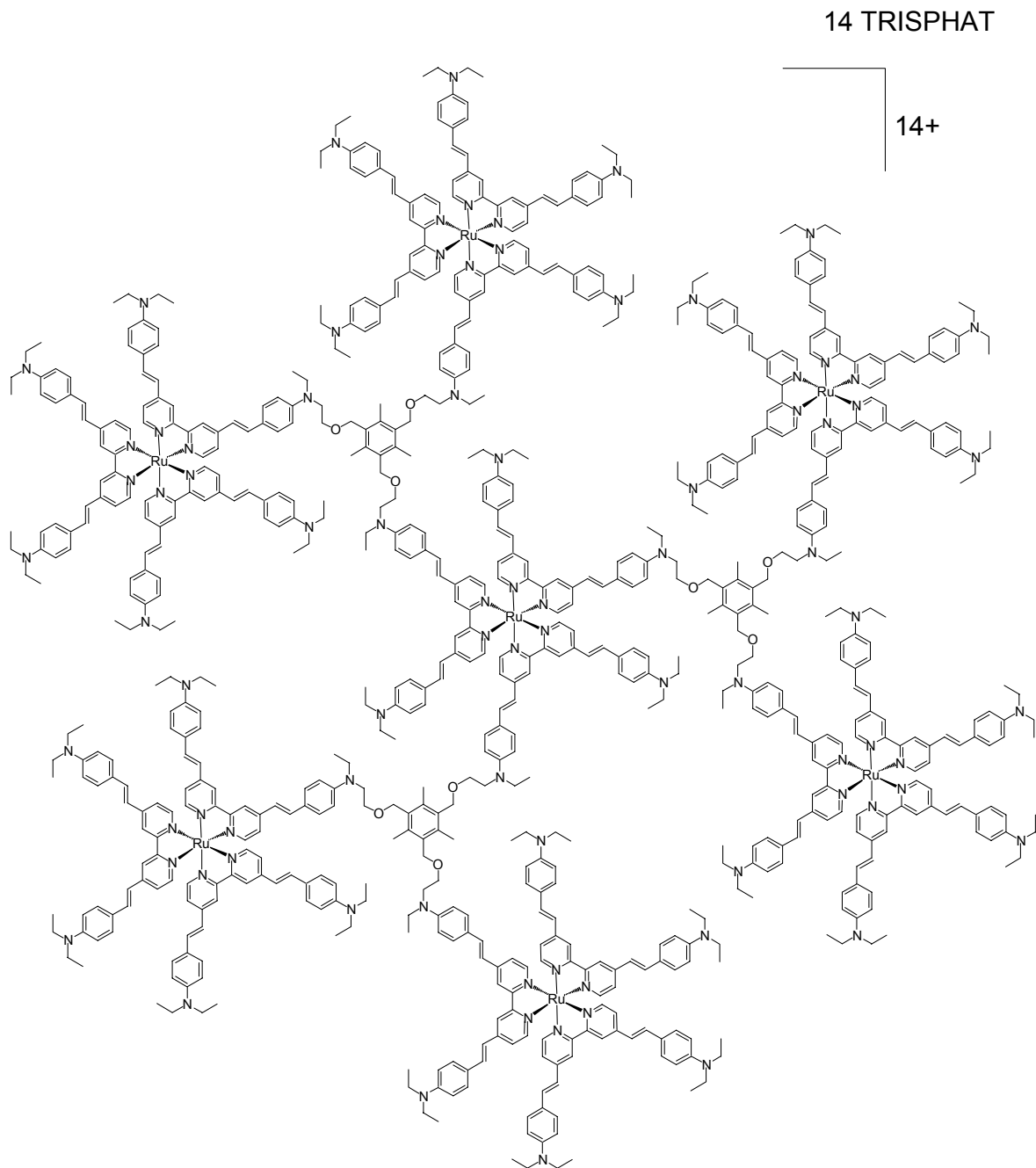


Abbildung 2.4 Lumineszierende silberhaltige Polymere von Havery et al.^[52].

Eine spezielle Klasse von metallhaltigen Polymeren und Oligomeren bilden dendritische Koordinationspolymere und Metallodendrimere^[53-55]. Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften wie Gestalt, Topologie, Oberflächenchemie und ihrer Hohlräume sowie einer geordneten Struktur, haben die dendritischen Koordinationspolymere und die Metallodendrimere große Aufmerksamkeit auf sich gezogen^[56, 57]. Metallodendrimere sind besonders intensiv erforscht worden, da sie als lumineszierende Materialien^[58, 59], als LEDs basierend auf Iridium-haltigen Dendrimern^[60], in dem Bereich der molekularen Erkennung^[61] und als molekulare Träger für Katalysatoren^[62-64] dienen können.

Castellano et al. synthetisierten lichtsammelnde Systeme^[65] basierend auf Ruthenium-Metallodendrimern erster Generation^[66, 67]. Ähnliche Ruthenium-haltige Dendrimere höherer Generationen mit interessanten photophysikalischen und NLO Eigenschaften wurden von Le Bozed et al.^[68] entwickelt (Abbildung 2.5).

2. Kenntnisstand



TRISPHAT: Tris(tetrachlorobenzendiolato)phosphat

Abbildung 2.5 Ruthenium-Heptamer von Le Bozed et al. ^[68]

Die Erzeugung dendritischer Koordinationspolymere kann durch Selbstorganisationsstrategien gelingen, jedoch ist diese Methode nicht für die gezielte Synthese von

2. Kenntnisstand

Metalloendrimern höherer Generationen geeignet. Dendritische Koordinationspolymere^[54] werden durch „Eintopfreaktionen“ hergestellt und besitzen somit eine hohe Polydispersität. Für die selektive Gewinnung von Metalloendrimern ist die Erhaltung der Monodispersität und der Sequenz der Bausteine in jeder Generation eine wichtige Voraussetzung. Die Synthesestrategie erfordert hohe Ausbeuten und effiziente Aufbereitungsverfahren in jeden Reaktionsschritt.

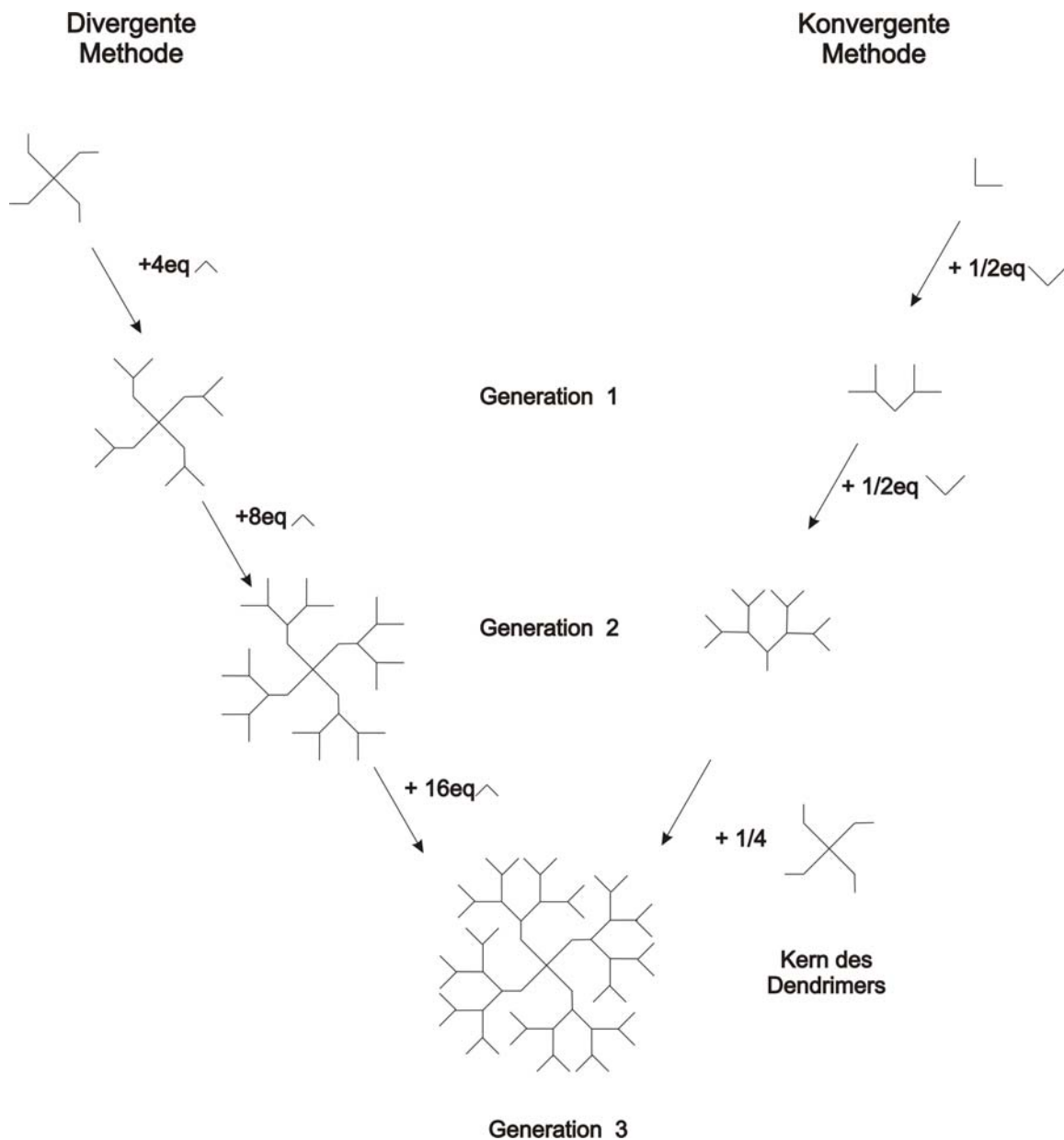


Abbildung 2.6 Allgemeine Protokolle für die Herstellung von Dendrimern.

2. Kenntnisstand

Um dieses Ziel zu erreichen, ist ein schrittweiser Aufbau, entweder durch divergente oder konvergente Synthesen erforderlich (Abb. 2.6). In der *divergenten* Strategie beginnen die Wachstumsreaktionen an einem zentralen Kernbaustein. Die Wiederholung der Wachstumsschritte führt zu Metallodendrimern mit konzentrisch angeordneten Generationen von Wiederholungseinheiten und Verzweigungszentren. Die *konvergente* Strategie startet in der Peripherie und setzt sich in Richtung des Innern des Dendrimers fort. In einem letzten Schritt werden alle Komponenten zusammen mit dem Kernbaustein verknüpft (Abb. 2.6).

Beide Synthesenstrategien erlauben die Kontrolle über die Kettenlänge und die Sequenz der einzelnen Komponenten. Jedoch hat jede Methode Grenzen und Nachteile. Im Allgemeinen besitzen Metallodendrimere, die durch eine konvergente Synthese hergestellt wurden, eine bessere Monodispersität. Jedoch ist die Zahl der möglichen Generationen in einer konvergenten Synthese geringer. Die Grenzen der konvergenten Strategie liegen bei sieben bis acht Generationen, während divergente Strategien Metallodendrimere mit zehn oder mehr Generationen liefern können. Für beide Fälle sind die Reinigungsschritte nach jeder Kettenwachstumsreaktion mühsam und werden für jede folgende Generation schwieriger. Dadurch sinken die Ausbeuten der Synthesen nach jeder Generation sehr stark. Für Systeme, in denen die Reinigung nicht chromatographisch erfolgen kann, ist selbst die Synthese von monodispersen Metallodendrimern kleinerer Generationen kaum möglich.

2.1.2 Metallkomplexierende und funktionalisierte Polymere

Viele Systeme, in denen Polymere mit potentiellen Liganden funktionalisiert sind, wurden entwickelt. Die nach der Umsetzung mit Metallionen resultierenden metallhaltigen Polymere wurden zunächst hauptsächlich als heterogene Katalysatoren eingesetzt^[69-74]. Die metallorganischen Hybrid-Materialien zeigen häufig Eigenschaften, die die reinen organischen Polymere nicht aufweisen. Solche Substanzen spielen eine wesentliche Rolle in der Entwicklung neuer Materialien mit maßgeschneiderten optischen, elektronischen, photochemischen und mechanischen Eigenschaften.

Kaneko et al. stellten 1980 zum ersten Mal ein Polymer mit Bipyridineinheiten in den Seitenketten her, welches zur Herstellung von Photokatalysatoren dienen sollte^[69]. Als organisches Polymergerüst diente radikalisch polymerisiertes Polystyrol, das in weiteren Stufen bromiert, lithiiert und abschließend mit Bipyridin funktionalisiert wurde. Die Umsetzung des funktionalisierten Polymers mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ ergab den an Polystyrol gebundenen $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ Komplex (Abb. 2.7).

2. Kenntnisstand

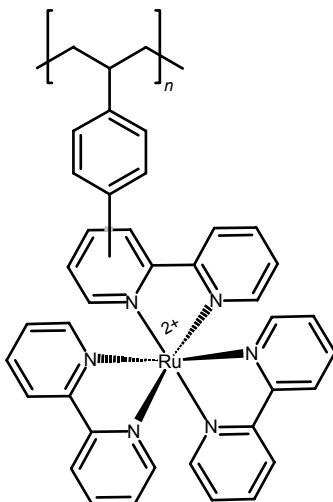


Abbildung 2.7 Polymer mit [Ru(bpy)₃]-Komplexen in der Seitenkette.

Ähnliche Systeme, basierend auf Polystyrol, und Bipyridin- und Terpyridin-Liganden sind in späteren Jahren synthetisiert worden. Die nach Komplexierung mit Ruthenium(II)- und Osmium(II)-Fragmenten erhaltenen Polymere wurden vor allem aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften als Materialien für die Elektro- und Photolumineszenz^[75], sowie als Energietransferreagentien von Meyer et al.^[76-81] eingesetzt.

In späteren Arbeiten entwickelten Lindsell et al.^[82] ein System basierend auf Polydiacetylen

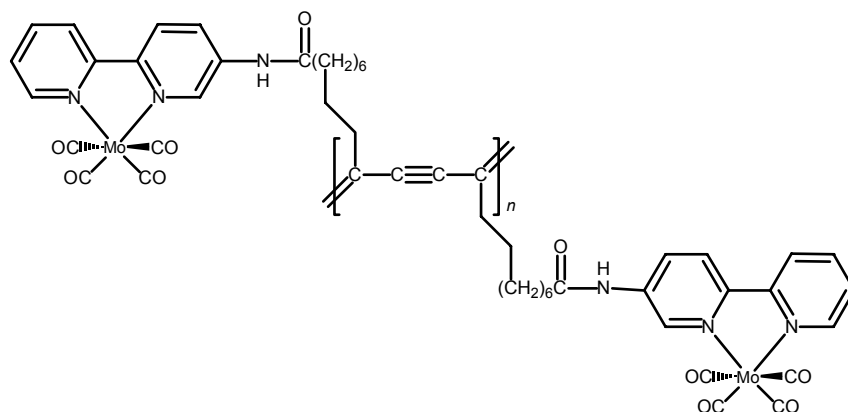


Abbildung 2.8 Poly(diacetylen) mit Bipyridin-Molybdän-Tetracarbonyl-Komplexen in der Seitenkette zur Verwendung in der nichtlinearen Optik^[82].

für den Einsatz in der nicht-linearen Optik. An den Bipyridin-Liganden in den Seitenketten wurden Molybdän-Tetracarbonyl-Fragmente koordiniert (Abbildung 2.8).

2. Kenntnisstand

Viele metallhaltige Systeme sind auf der Suche nach katalytisch aktiven Polymeren hergestellt worden. Beispielsweise synthetisierten Lei et al. cobalthaltige Polymere^[83], die als Katalysatoren für die Oxidation von Cycloalkenen eingesetzt wurden.

Durch Umsetzung von 5,5'-Dihalogenbipyridinen und Nickel(0)-Katalysatoren gelang Yamamoto^[84] die Herstellung von niedermolekularen Polymeren mit Bipyridin-Liganden in der Hauptkette. Die mit Platin(II)- und Ruthenium(II)-Ionen komplexierten Polymere können als Katalysatoren für die Wasserstoffgewinnung aus wässrigen Lösungen eingesetzt werden. Neckers et al. synthetisierten Katalysatoren, basierend auf bipyridinhaltigen Polyharnstoffen komplexiert mit Cobalt-, Palladium-, Vanadium- und Rhodiumionen für die Hydrierung bzw. Epoxidierung von Olefinen^[36].

2.1.3 Immobilisierte Metallkomplexe an Harzen und Beads

Neckers und Card wurden Ende der 70er Jahre von der erfolgreichen Festphasenpeptidsynthese von Merrifield inspiriert. Sie waren die ersten, die einen Bipyridin-Liganden an einem Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer fixierten und durch Zugabe unterschiedlicher Metallionen die entsprechenden Komplexe immobilisierten^[85]. Die Synthese erfolgte reibungslos und die überschüssigen Edukte ließen sich bequem durch Filtration entfernen. In folgenden Arbeiten wurden die immobilisierten Bipyridin-Komplexe $[(bpy)Cr(CO)_4]$, $[(bpy)Mo(CO)_4]$ und $[(bpy)W(CO)_4]$ synthetisiert, und als Katalysatoren zur Hydrierung von Alkenen und Alkinen eingesetzt^[86-88]. Einige Jahre später synthetisierten Drago et al. entsprechende fixierte Bipyridinplatin- und Bipyridinrhodiumkomplexe und setzten sie als Katalysatoren zur Hydrierung von Olefinen ein^[89].

Ebenfalls von Merrifield inspiriert, wurden Metallkomplexe mittels Festphasensynthese in Peptide eingebaut^[90-92]. Die Verwendung von Metallkomplexen in der Festphasensynthese diente auch zur Markierung (Abb. 2.9) und Modifizierung von Biomolekülen^[93-95], zur Entwicklung von Chemotherapeutika und Radiopharmazeutika^[96].

2. Kenntnisstand

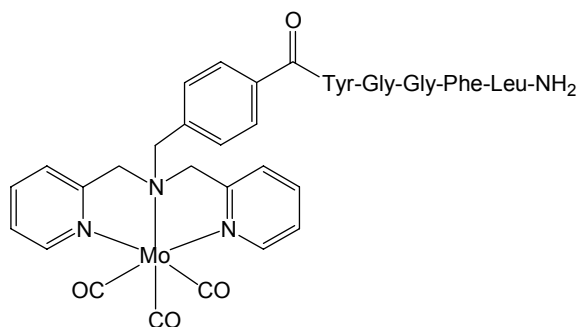


Abbildung 2.9 Mittels eines Molybdän-Tricarbonyl-Fragments markiertes Peptid von Metzler-Nolte et al.^[93].

In den Koordinationspolymeren und metallhaltigen Oligomeren der Kapitel 2.1.1. und 2.1.2 sind die Metallkomplexe in das Polymersystem eingeführt worden, um deren Struktur oder Eigenschaften zu modifizieren bzw. um neue Eigenschaften zu bekommen oder um die Komplexe aufgrund seiner katalytischen Fähigkeiten an einen unlöslichen Träger zu fixieren und somit für die heterogene Katalyse einzusetzen. Die in diesem Kapitel beschriebenen metallhaltigen Harze, obwohl von der Merrifieldsche Synthese inspiriert, wurden für Anwendungen, in denen die Metallkomplexe an der Festphase fixiert bleiben, konzipiert. Ausnahmen waren Festphasensynthesen der markierter Biomoleküle.

Bisher erfolgte die Synthese von metallhaltigen Oligomeren durch kovalente Verknüpfung der in einem früheren Schritt gebildeten Komplexe. Ein schrittweiser Aufbau der metallhaltigen Oligomere durch die Bildung koordinativer Bindungen wurde nur selten beschrieben. Eine Photochemische Synthese von Molybdän- und Wolfram-Oligomere wurde von Leadbeater et al. entwickelt^[97] (Abb. 2.10). In solchen Fällen werden die Reinigungsschritte nach jeder Kettenwachstumsreaktion ein großes Hindernis für die Synthese von Oligomeren höherer Ordnung dar.

2. Kenntnisstand

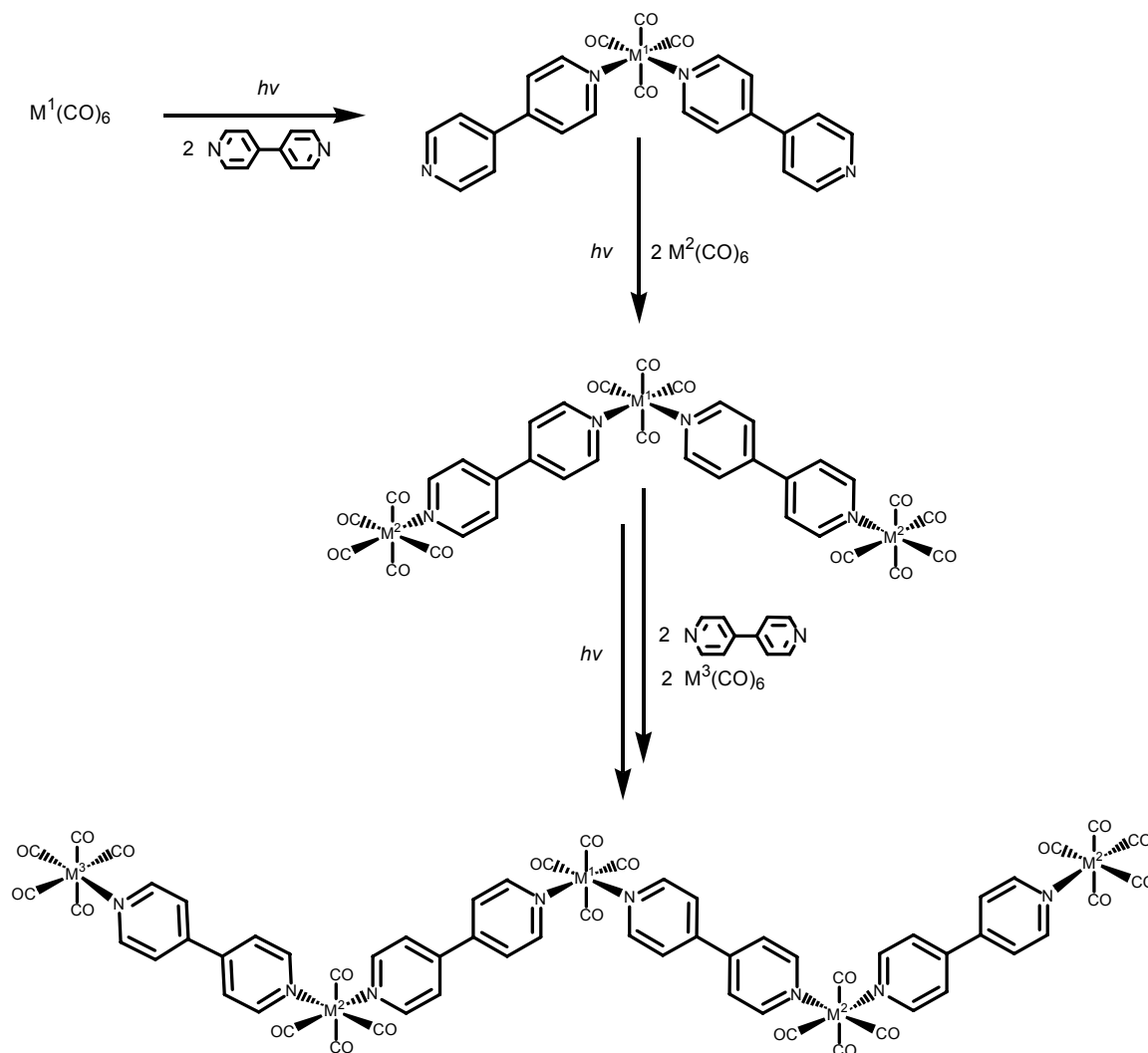


Abbildung 2.10 Photochemische Synthese der Molybdän und Wolfram Oligomere von Leadbeater^[97].

Die Vorteile der Festphasensynthese sind bis jetzt in der metallorganischen Chemie nicht ausgenutzt worden. Im Gegenteil wurden sie in der organischen Chemie für die Synthese organischer Oligomere wahrgenommen. Mittlerweile sind fast alle bekannten organischen Reaktionen auf die Festphase übertragen worden^[31].

Einige einkernige Komplexe sind jedoch bereits mittels Festphasensynthese hergestellt worden^[98].

2. Kenntnisstand

Eine schrittweise Festphasensynthese, die die Herstellung immobilisierter metallhaltiger Oligomere und deren Gewinnung durch Festphasensynthese erlaubt, ist bis jetzt noch nicht durchgeführt worden.

Die Grundlagen, um dieses Ziel zu erreichen, wurden in früheren Arbeiten unseres Arbeitskreises durch die Entwicklung eines Systems zur Festphasensynthese^[99] von einkernigen Molybdän-Carbonyl-Komplexen vorgestellt. Das System erlaubt die Durchführung von metallorganischen Reaktionen unter Festphasenbedingungen, und die Freisetzung und Gewinnung der Komplexe von der Festphase.

Diese grundlegende Arbeit und die Prinzipien der Merrifield'schen Synthese werden in den nächsten Abschnitte ausführlich vorgestellt.

2.2 Festphasen als Basis der Synthesestrategie

2.2.1 Anorganische Oxide als unlösliche Träger

Die temporäre Fixierung von Metallkomplexen auf Festphasen zum Zweck der Umwandlung und anschließenden Gewinnung der Metallkomplexe ist nur an wenigen Beispielen realisiert worden.

Die erste metallorganische Synthese an einer Festphase wurde von Fischer et al. Anfang der 60er Jahre durchgeführt^[100]. Sie synthetisierten $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ und $[\text{Ir}(\text{CO})_3\text{Cl}]_n$ durch Adsorption von Iridium- und Rhodium-Chloriden an Kieselgel-Oberflächen, gefolgt von heterogenen Reaktionen mit Kohlenmonoxid.

Seitdem sind viele Metall-Carbonyl-Komplexe und Cluster an unlöslichen Oxidträgern hergestellt worden^[101]. Die am häufigsten verwendeten Träger sind anorganischen Oxide wie Kieselgel^[102, 103], Al_2O_3 ^[104-107], MgO ^[108-112], TiO_2 ^[113] und La_2O_3 . Zeolithe^[114] sind ebenfalls als feste Träger verwendet worden, jedoch ist dieses Material für die Gewinnung der freien Komplexe wenig geeignet. Die hergestellten Komplexe bleiben im Inneren der Zeolithe gefangen, und können daher nicht freigesetzt werden („Schiff in der Flasche“-Synthese).

Ein typischer Ablauf einer Synthese an Oxidträgern beinhaltet die Imprägnierung des Oxids mit dem gewünschten Metallsalz, die Behandlung des fixierten Komplexes unter definierten Reaktionsverhältnissen und die Freisetzung der fixierten Komplexe durch Extraktion oder Ionenaustausch (Abb. 2.11).

2. Kenntnisstand

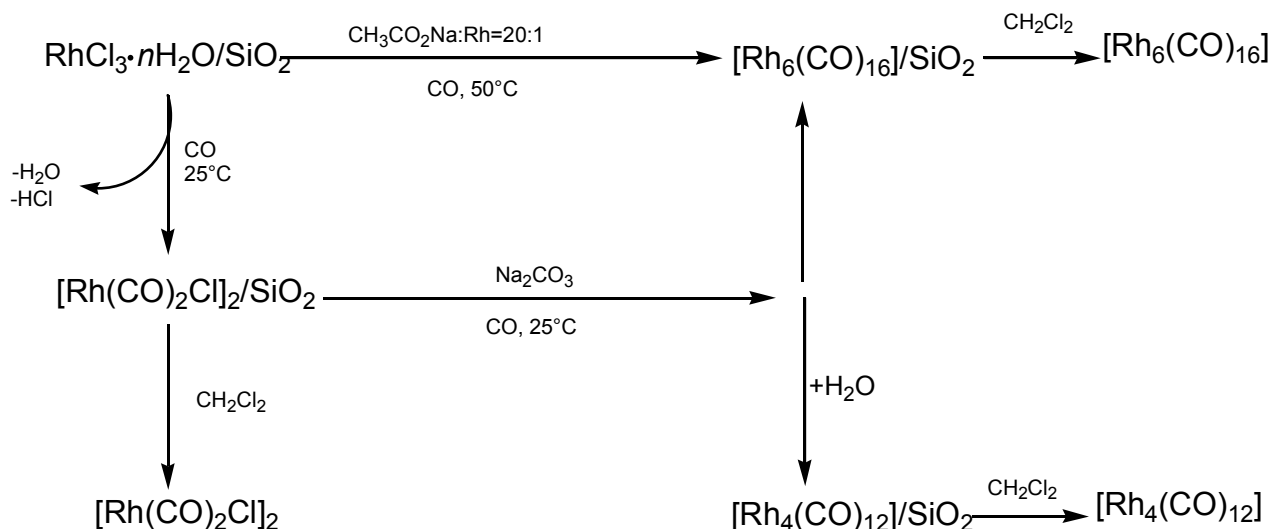


Abbildung 2.11 Synthese von Rhodium-Clustern an Kieselgel-Oberflächen.

2.2.2 Festphasenpeptidsynthese

Bis R. B. Merrifield 1963 die Festphasensynthese vorstellte, wurde die Synthese von Peptiden schrittweise durch alternierende Schützungs- und Entschützungsreaktionen in Lösung durchgeführt. Die Synthesestrategie war erfolgreich und effektiv, jedoch waren die Reinigungsschritte mühsam, zeitintensiv, und führten außerdem zu großen Verlusten und niedrigen Ausbeuten.

Die Idee von Merrifield war, ein Peptid schrittweise zu synthetisieren, während es an einem Ende an einen unlöslichen Träger gebunden ist. Da die wachsende Kette stets am Träger kovalent fixiert bleibt, ist sie während der gesamten Synthesesequenz unlöslich. Dies erlaubt, lösliche überschüssige Edukte und Nebenprodukte bequem durch Filtration zu entfernen^[30].

2. Kenntnisstand

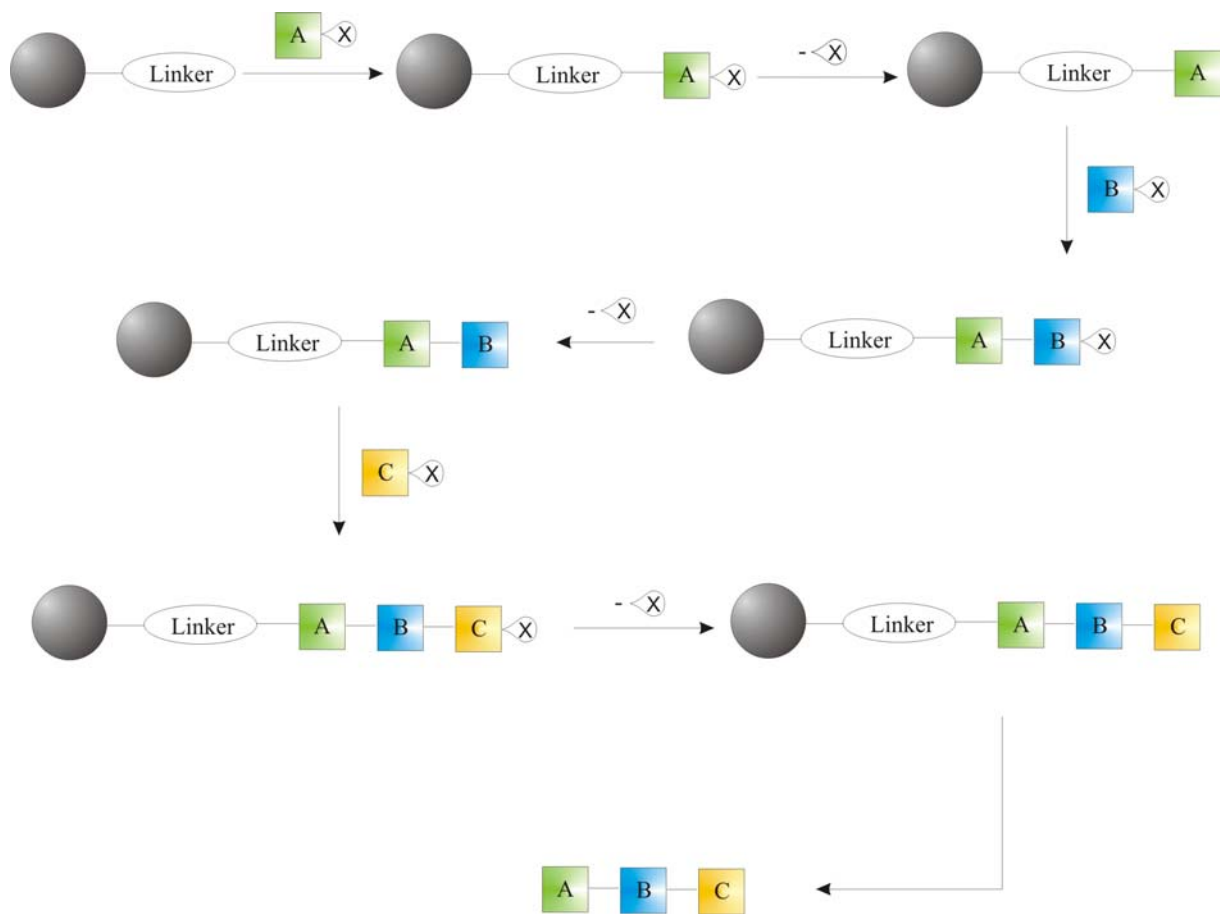


Abbildung 2.12 Allgemeiner Ablauf der Festphasensynthese.

Ein allgemeiner Ablauf der Festphasensynthese von Oligomeren ist in Abb. 2.12 dargestellt. Eine geschützte Monomereinheit A-X wird durch eine stabile kovalente Bindung an den unlöslichen Träger über einen Linker gebunden. Die Schutzgruppe X wird entfernt und eine zweite, geschützte Monomereinheit B-X, wird durch eine passende Reaktion an die erste Einheit A gebunden. Das Verfahren wird auf analoge Weise wiederholt, bis die gewünschte Kettenlänge erreicht ist.

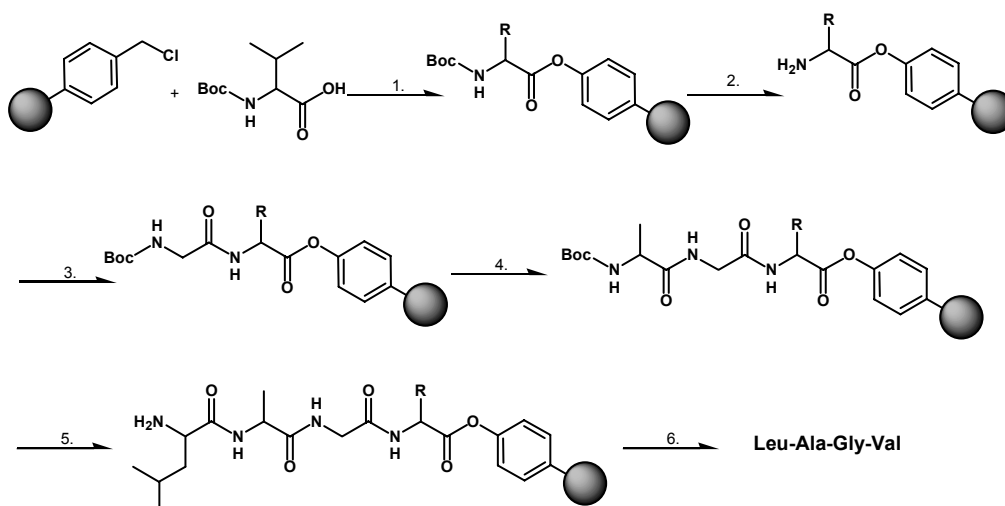
Letztendlich wird die kovalente Bindung zwischen dem Polymer und dem unlöslichen Träger selektiv gespalten, wodurch das gebildete Oligomer in Lösung freigesetzt wird.

In seinem ersten Ansatz gelang Merrifield die Synthese eines Tetrapeptids^[30]. Drei Jahre später publizierte Merrifield die Automatisierung seiner Methode^[115-117]. Nur einige Jahre später gelang Merrifield die Synthese von Ribonuklease A, einem Peptid, das aus 124 Aminosäuren aufgebaut ist^[118]. Der Ablauf der Festphasensynthese von Merrifields erstem Tetrapeptid Leu-Ala-Gly-Val ist in Abbildung 2.13 dargestellt.

2. Kenntnisstand

Die Synthesestrategie besitzt mehrere Vorteile:

- Sie vereinfacht und beschleunigt Synthesen, die aus mehreren sich wiederholenden Schritten bestehen. Alle Reaktionen können in demselben Reaktionsgefäß durchgeführt werden und die Reinigungsschritte werden zu einfachen Filtrationen reduziert.
- Sie vermindert die großen Verluste, die mit traditionellen Reinigungsmethoden verbunden sind.
- Der Reaktionsverlauf kann kinetisch und thermodynamisch beeinflusst werden. Durch die Verwendung von überschüssigen Edukten laufen die Reaktionen nahezu vollständig ab, und somit können hohe Ausbeuten erzielt werden.
- Prinzip der hohen Verdünnung: Durch den Einsatz von Trägern mit geringen Beladungen können Nebenreaktionen zwischen immobilisierten Produkten (z.B. Vernetzungen und Mehrfachkupplungen) unterdrückt werden.
- Diese Vorgehensweise vereinfacht die Automatisierung der Syntheseverfahren und ermöglicht die Bereitstellung großer Probeanzahlen.
- Die Fixierung an festen Trägern kann die Stabilität (kinetisch und thermodynamisch) der immobilisierten Substanzen beeinflussen.



- | | |
|--|--|
| 1. NEt ₃ | 4. a) H ⁺ ; b) NEt ₃ ; c) Boc-Ala, DCC |
| 2. a) H ⁺ ; b) NEt ₃ | 5. a) H ⁺ ; b) NEt ₃ ; c) Boc-Leu, DCC |
| 3. a) Boc-Gly, DCC | 6. a) TFA/HBr ; Ionenaustauscher |

Abbildung 2.13 Festphasensynthese von Leu-Ala-Gly-Val nach Merrifield^[117].

2. Kenntnisstand

Obwohl die Strategie ursprünglich für die Synthese von Peptiden konzipiert wurde, wird im allgemeinen Ablauf der Synthese die Natur der Monomereinheiten nicht festgelegt. Bald wurde offensichtlich, dass die Synthesestrategie auch mit anderen Monomereinheiten als Aminosäuren funktioniert. Im Prinzip kann jede Substanz mit zwei aktiven Stellen als Monomer eingesetzt werden, vorausgesetzt sie kann selektiv auf einer Seite aktiviert und auf der anderen geschützt werden. Durch das Einsetzen von unterschiedlichen Monomeren gelang unter anderem die Festphasensynthese von, Polyamiden, Polynukleotiden und Polysacchariden.

2.2.2.1 Trägermaterialien in der Festphasenchemie

Das Trägermaterial spielt die Rolle eines Gerüsts, an dem die chemischen Transformationen nur an bestimmten Reaktionszentren stattfinden. Dafür befinden sich an diesem Material reaktive Gruppen, die gezielt durch unterschiedliche Funktionalisierungstechniken eingeführt worden sind. Diese reaktiven Gruppen dienen direkt oder nach einer Derivatisierung als Bindungs- und Abspaltungsstellen der Substrate.

Die wichtigste Voraussetzung bei der Auswahl des Trägers ist seine Robustheit gegenüber den eingesetzten Verknüpfungs- und Entschützungsreaktionen. Trotz dieser chemischen Inaktivität in einer Reaktionssequenz haben die Eigenschaften des polymeren Materials einen großen Einfluss auf die Reaktionsabläufe. Die am häufigsten genutzten Harze sind mikroporöse Polystyrolpolymere (PS), vernetzt mit 1-5% DVB (Divinylbenzol) mit einer Teilchengröße von ca. 100 μm (100-200 Mesh) und einer Beladungskapazität von bis zu 5 mmol/g Polymer. In solchen Copolymeren befinden sich 99% der aktiven Stellen im Inneren des Polymers^[119]. Diese Materialien werden von einigen Lösungsmittel solvatisiert (Quellen) und bilden dann eine pseudo-feste Phase. Die Reagenzien müssen die aktiven Stellen im Inneren des Polymers erreichen können, so dass eine Reaktion überhaupt stattfinden kann. So spielen sowohl das Quellen des Harzes, als auch die Diffusion der Reagenzien und Substrate im Trägermaterial eine wichtige Rolle in Festphasenreaktionen^[120].

Merrifield verwendete ein chlormethyliertes Copolymer aus Styrol und Divinylbenzol (Abb. 2.14). In Polystyrol-DVB-Copolymeren lassen sich die Quelleigenschaften durch geeignete Auswahl des Lösungsmittels oder durch Manipulation des Vernetzungsgrades einstellen. Das Quellvermögen sinkt rasch mit Zunahme des DVB-Anteils. Mit 1% DVB vernetzte PS-Harze können Quellvermögen von bis zu 7 ml/g in CH_2Cl_2 erreicht werden, während die mit 2%

2. Kenntnisstand

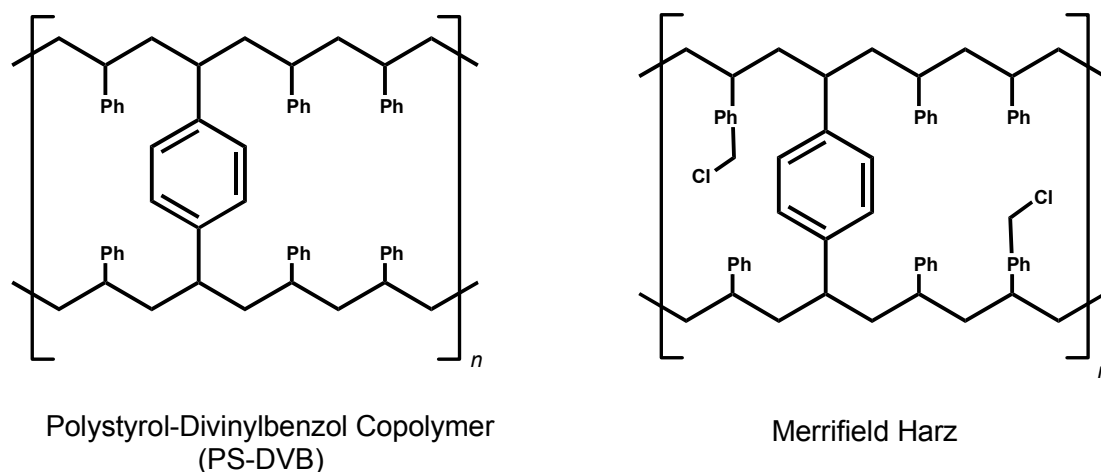


Abbildung 2.14 PS-DVB Copolymer und Merrifield Harz

DVB vernetzten PS-Harze die 3 ml/g Marke kaum übertreffen. Bei Vernetzungsgraden unter 1% werden die PS-Harze zerbrechlich, und haben eine hohe Tendenz, durch Einwirkung von Scherkräften zu zerfallen^[121]. Daher kann das Quellvermögen nur bis zu einem gewissen Wert durch die Änderung des Quervernetzungsgrades erhöht werden. Das hydrophobe Polystyrol-Harz zeigt in protischen Lösungsmitteln wie Methanol und Wasser, die häufig in der organischen Synthese verwendet werden, ein sehr schlechtes Quellvermögen. Die Beschränkung auf Reaktionen, die in THF, DMF, DMSO, Dioxan, CH₂Cl₂ oder Toluol ablaufen, ist möglicherweise der größte Nachteil der PS-DVB-Copolymere. Reaktionen in aliphatischen Kohlenwasserstoffen, Alkoholen und Wasser können mit solchen Polymeren nicht durchgeführt werden.

Ein wesentlicher Schritt in der Entwicklung von polymeren Trägern für Anwendungen, die eine breitere Palette von Lösungsmittel benötigen, war die Synthese der sogenannten Polystyrol-PEG-Harzen^[122] (z.B. Tentagel) von E. Bayer[E. Bayer, 1991 #178]. Diese Harze basieren auf einem mit 1-2% DVB vernetzten Polystyrol, das mit langen Polyethylenglycol (PEG) Ketten funktionalisiert ist (Abb. 2.15). Diese Polymere sind aufgrund der breiten Verträglichkeit mit verschiedenen Lösungsmittel ungewöhnlich. Sie können bis zum Vierfachen des Trockenvolumens in Wasser, Alkoholen und Ether aufquellen. In CH₂Cl₂ oder Toluol quellen sie sogar bis zum fünffachen des Trockenvolumens. Jedoch ist die Beladungskapazität gegenüber den reinen PS/DVB-Harzen stark verringert (ca. 0.3 mmol/g Polymer).

2. Kenntnisstand

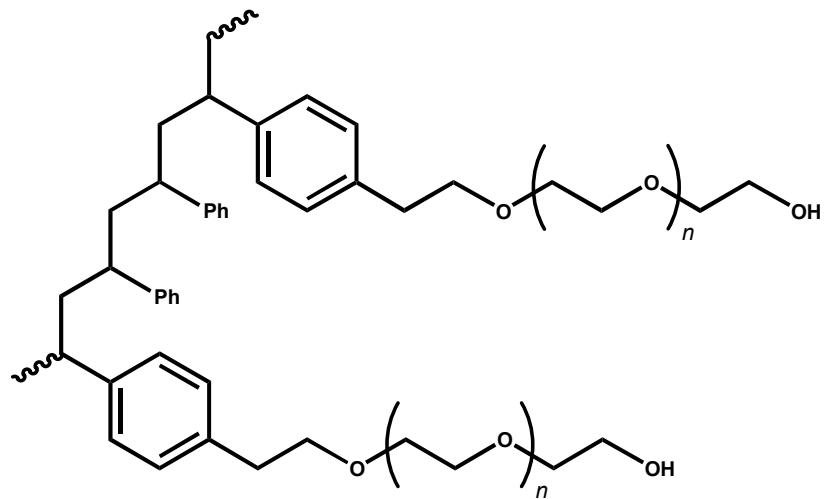


Abbildung 2.15 Tentagel Harz; PS-PEG (Polystyrol-Polyethylenglycol) Copolymer[E. Bayer, 1991 #178].

Es sind auch Harze entwickelt worden, die nicht auf Polystyrol basieren. Ein Beispiel dafür ist das sogenannte PEGA-Harz. Dabei handelt es sich um ein Polyethylenglycol-Polyacrylamid-Copolymer mit guten Quelleigenschaften und eher niedrigem Beladungsvermögen. Das Quellvermögen der PEGA-Harze in CH_2Cl_2 erreicht Werte bis zu 13 ml/g Harz, mit Beladungen von 0.2-0.4 mmol/g Polymer (Abb. 2.16).

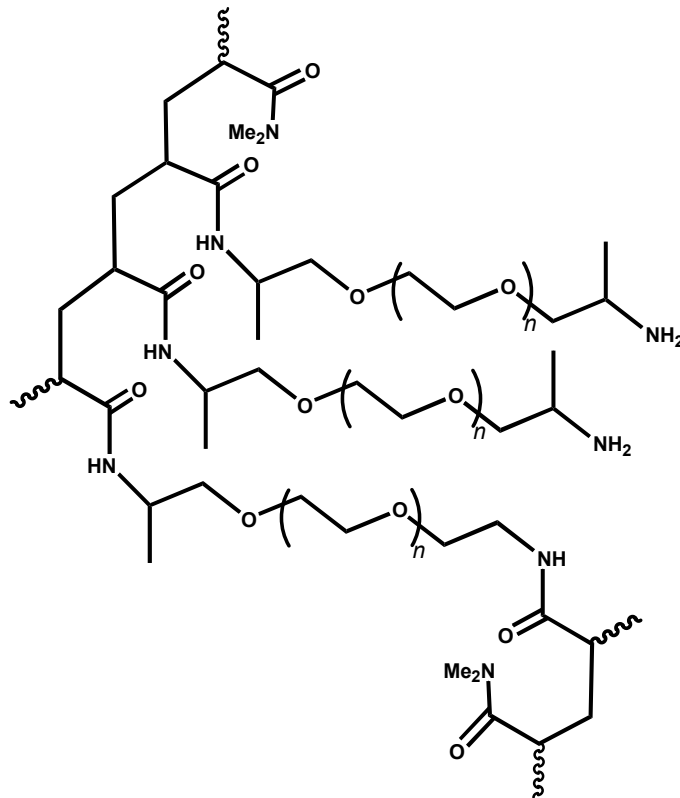


Abbildung 2.16 PEGA Harz; Polystyrol-Polyacrylamid-Copolymer^[123].

2. Kenntnisstand

In letzter Zeit sind neue Harze entwickelt worden, wie die POEPOP^[124] (Polyoxyethylene-polyoxypropylen) und die SPOCC-Harze (Superpermeable Organic Combinatorial Chemistry)^[125]. Diese Harze vereinen die guten Quelleigenschaften der Polystyrol-PEG-Harze mit der hohen Beladungskapazität der Merrifield-Harze.

2.2.2.2 Ankergruppen in der Festphasenchemie

Die Bindung und Abspaltung der Substrate vom Träger findet mit Hilfe von reaktiven Gruppen am Polymer statt. Diese aktiven Zentren werden üblicherweise als *Linker* bzw. Ankergruppe bezeichnet. Um einen Verlust an Substrat und die Entstehung von Nebenprodukten zu vermeiden, muss die Bindung während der verschiedenen Synthese- und Waschschriffe stabil sein (Orthogonalitätsprinzip). Zuletzt muss die Freisetzung des Produkts effizient und ohne dessen Zerstörung verlaufen. Der Linker ist häufig ein Bestandteil der Struktur des Polymers. Im Falle von Merrifield's Festphasenpeptid-Synthese wurde eine reaktive Bindungsstelle für die Immobilisierung der Carbonsäure durch Chloromethylierung des Polystyrols erzeugt. Heutzutage werden meist bifunktionelle Moleküle verwendet, bei denen eine Bindungsstelle für die Immobilisierung des Linkers am polymeren Material, und die andere zur Anknüpfung und Freisetzung des Substrats bzw. Produkts dient. Beispiele hier für sind Wang^[126]- und Rink-Linker^[127] (Abb. 2.17), die am Polymer über eine Ether-Bindung an eine Phenoxyfunktion gebunden sind. Die wichtigsten Kriterien zur Wahl des Linkers sind die Stabilität während der Kettenwachstumsreaktionen und die gewünschten Bedingungen für die Freistzung des Produkts von der Festphase.

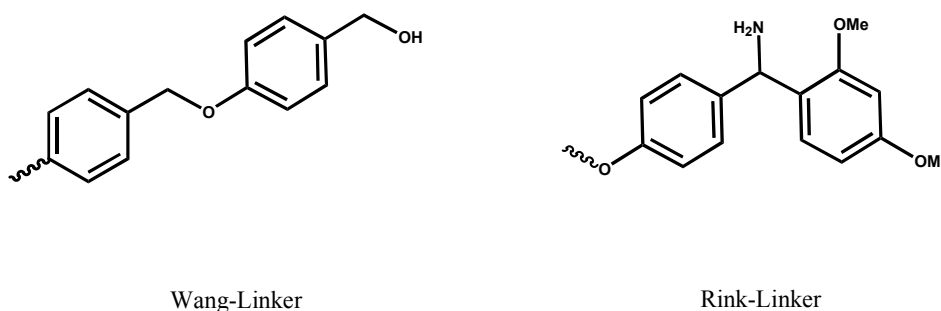
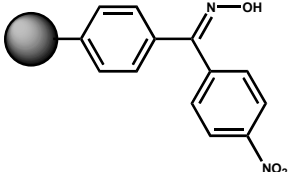
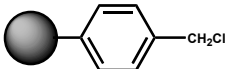
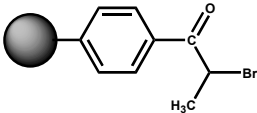
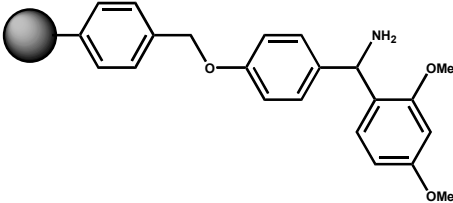
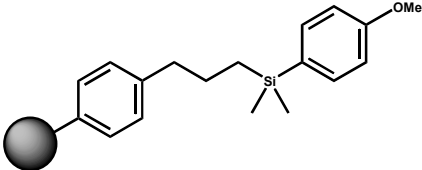


Abbildung 2.17 Beispiele von Ankergruppen zwischen Substrat und fester Phase.

2. Kenntnisstand

Die unterschiedlichen Anforderungen der SPPS (Solid Phase Peptide Synthesis) und SPOS (Solid Phase Organic Synthesis) ^[128] führten zur Entwicklung einer Vielzahl von Linkern ^[129]. Je nach Freisetzungsbedingungen bezeichnet man die Linker als basenlabil (z.B. Oxim- und MBHA-Harze), säurelabil (z.B. Merrifield- und Wang-Harze), oder photolabil (z.B. bromierte Wang-Harze). Die Linker werden auch nach den verwendeten funktionellen Gruppen (z.B. Allyl- und Silyl-Linker) oder nach speziellen Eigenschaften (z.B. Safety-Catch- und Traceless-Linker) unterschieden. Tabelle 2.1 zeigt ein Beispiel jeder Gruppe.

Tabelle 2.1 Beispiele für einige Harze und Linker und deren Abspaltungsmethoden.

Harz/Linker	Eigenschaften
	<p>Oxim-Harz erlaubt die Bildung von zyklischen Peptiden basenlabiler Linker</p>
	<p>Merrifield-Harz Immobilisierung von Carbonsäuren und Phenolen säurelabiler Linker</p>
	<p>Photolabiles-Wang Harz Immobilisierung von sauren Substraten Abspaltung durch Strahlung mit $\lambda = 350\text{nm}$.</p>
	<p>Rink-Amid-Harz Immobilisierung von Carbonsäuren Abspaltung mit 20-40% TFA in CH_2Cl_2</p>
	<p>Silyl-Harz Immobilisierung von Lithiumorganyleen Abspaltung mit $n\text{Bu}_4\text{NF}$</p>

2. Kenntnisstand

2.2.3 Organische Festphasensynthesen (SPOS)

Seit den bahnbrechenden Arbeiten von Merrifield, entwickelte sich die organische Festphasensynthese (SPOS) zu einem wichtigen Werkzeug bei der Synthese großer Substanzbibliotheken. Die Chemiker haben die Vorteile der SPPS wahrgenommen, und mittlerweile sind fast alle bekannten organischen Reaktionen auf die Festphase übertragen worden^[31].

Zu den bis heute publizierten organischen Synthesen unter Festphasenbedingungen zählen unter anderem: Suzuki-Reaktionen^[130], [2+2]-Cycloadditionen^[131], Wittig- und Wittig-Horner Reaktionen^[132], Michael Addition^[133], Oxidationen, Synthese von Aldehyde und Ketonen^[134], Reduktion von Carbonyl-, Säure-, Ester- und Nitrogruppen^[135] und Ringschlußreaktionen.

Beispielsweise gelang Nicolaou et al.^[136] die Entwicklung eines neuen Festphasensyntheseverfahrens zum Aufbau von Makrocyclen durch einen neuartigen Mechanismus der Abspaltung unter gleichzeitiger Cyclisierung und die Anwendung in der Synthese von (S)-Zearalenon (Abb. 2.18).

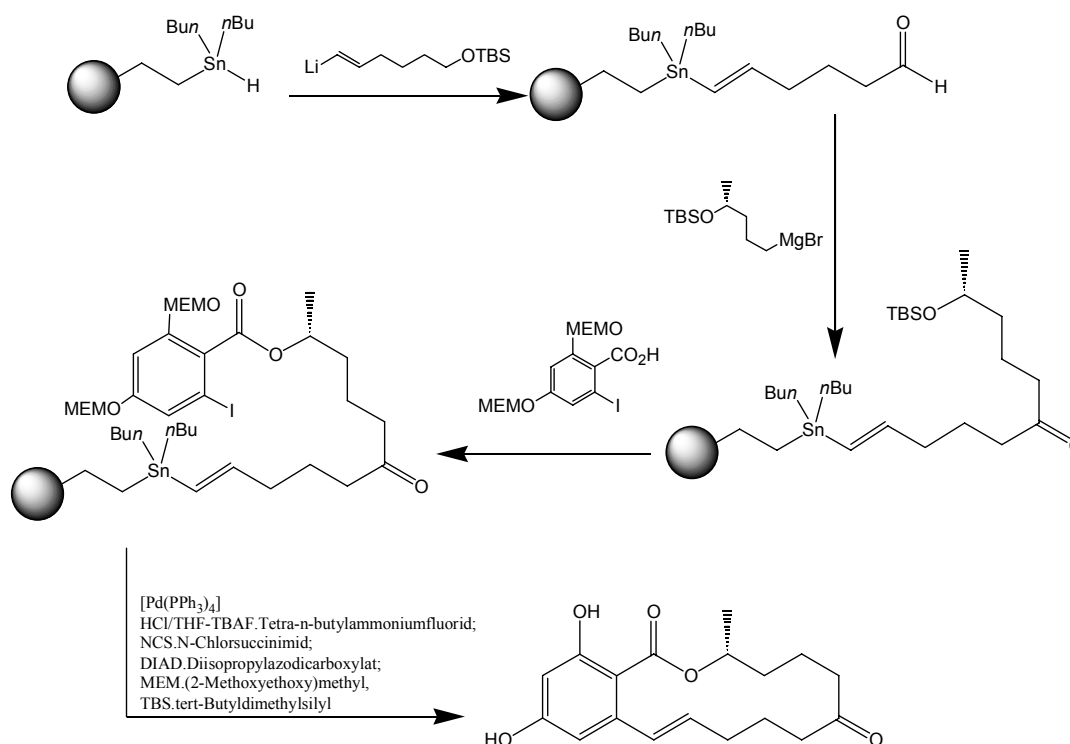


Abbildung 2.18 Festphasenorganische Synthese von (S)-Zearaleon^[136].

2. Kenntnisstand

2.2.4 Metallorganische Festphasensynthese

Erste Versuche, die Festphasensynthese auf das Gebiet der metallorganischen Chemie zu übertragen, wurden in unserem Arbeitskreis durchgeführt^[98, 99]. Es wurde ein System entwickelt, in dem typische Reaktionen der Koordinationschemie und metallorganischen Chemie unter Festphasenbedingungen durchgeführt werden konnten. Das Ziel der Synthese war nicht, die physikalischchemischen Eigenschaften des Polymers zu verändern, wie es bei metallhaltigen Polymeren öfter der Fall ist (siehe Kapitel 2.1.1), sondern ein niedermolekulares Produkt daraus zu bilden. Darüber hinaus wurde das System so konzipiert, dass die an der Festphase synthetisierten Komplexe unter milden Bedingungen von dem Polymer freigesetzt werden konnten.

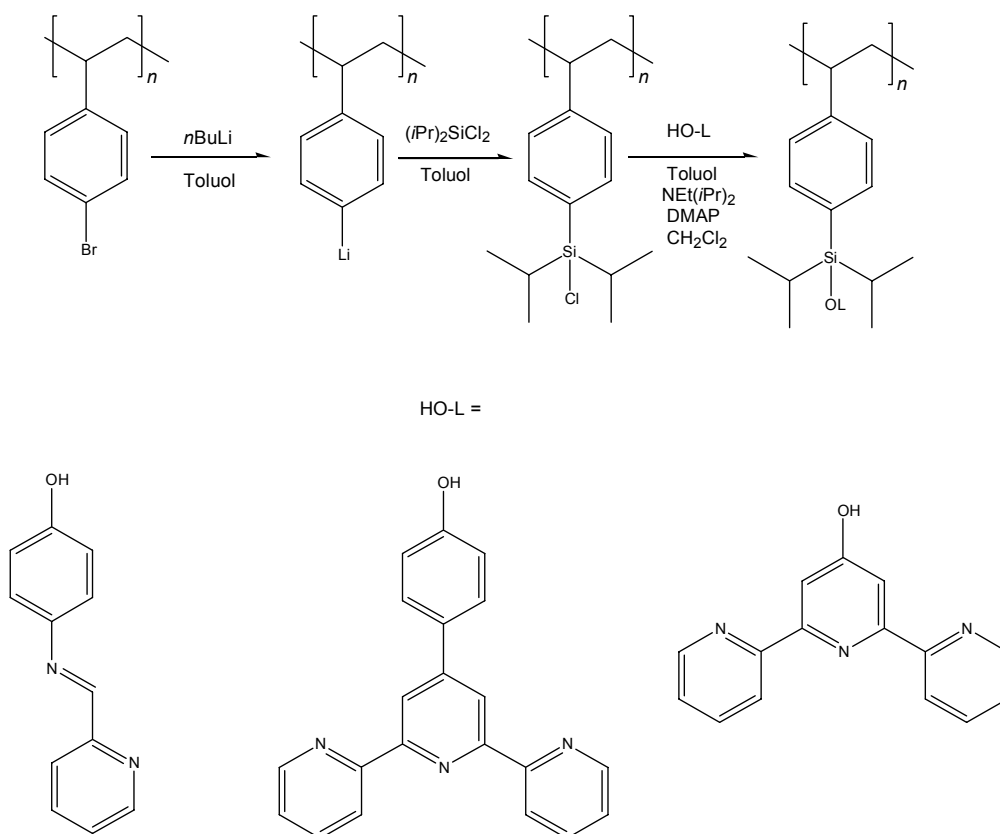


Abbildung 2.19 Funktionalisierung eines Polystyrol-DVB-Copolymers mit einem Liganden^[98, 99]

2. Kenntnisstand

Ausgangsmaterial für die Synthese ist ein Copolymer von Styrol und Divinylbenzol. Als Linker bzw. Ankergruppe zwischen dem Polymer und einem Liganden dient eine Diisopropyl-Silyl-Einheit^[137]. Der Linker bildet eine Silylether-Bindung mit dem Liganden, die in späteren Stufen unter milden Reaktionsbedingungen durch Zugabe von Fluoridionen gespalten werden konnte. Der Ablauf der Funktionalisierung des Polymers ist in Abbildung 2.19 zusammengefasst.

In einem ersten Schritt wird Bromopolystyrol durch Zugabe von *n*BuLi lithiiert. Das lithiierte Polymer wird unter Bildung des chlorosilylierten Polymers mit Dialkyldichlorosilan versetzt. Im letzten Schritt erfolgt die basenkatalysierte Anbindung eines Hydroxy-funktionalisierten Chelat-Liganden an den Silyllinker unter Bildung einer Silylethergruppe.

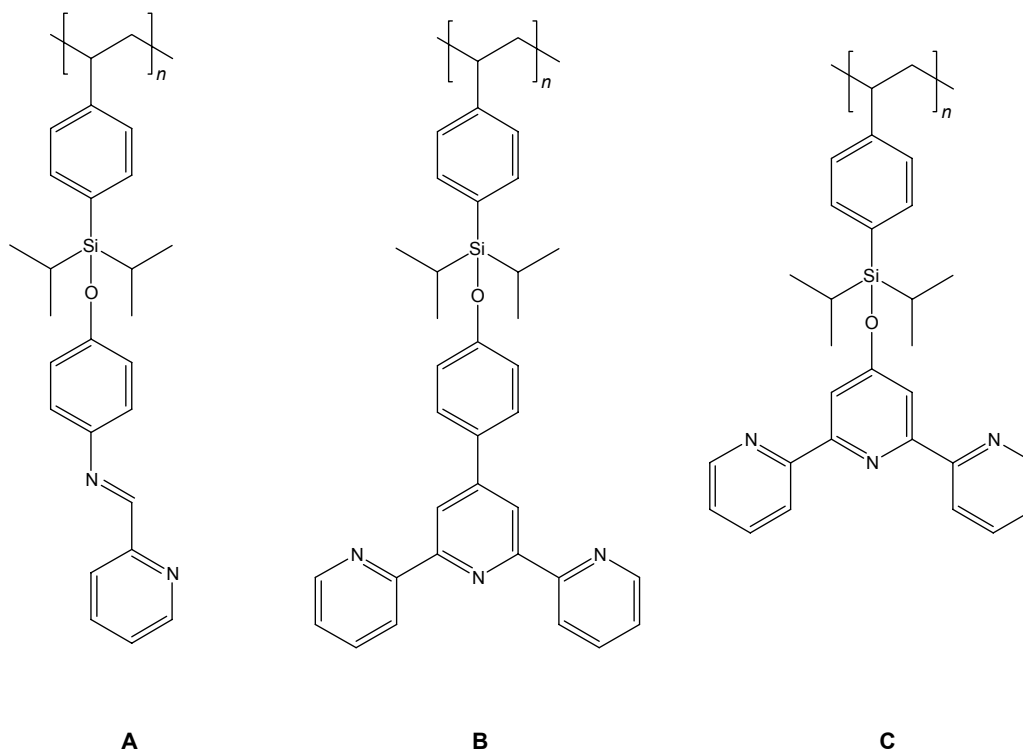


Abbildung 2.20 Funktionalisierten PS-Harze mit dem verschiedenen Chelat-Liganden^[99]

So konnten α -Diimin- (A) und Terpyridin-Liganden (B,C) an PS-DVB über Silyl-Linker immobilisiert werden (Abb. 2.20).

Durch die Umsetzung des funktionalisierten Polymers A mit $[\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ gelang die Bildung des immobilisierten Komplexes $[(\alpha\text{-Dimmin})\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})]$ (Abb. 2.21). Der tiefblaue Komplex konnte von der Festphase durch Fluoridolyse in Lösung freigesetzt

2. Kenntnisstand

werden. Jedoch war es auch möglich, den immobilisierten Komplex mittels Ligandenaustauschreaktionen mit CO, PPh₃ und *t*BuCN in die entsprechenden Carbonyl-, Phosphan- und Isonitril-Komplexe umzuwandeln. Die Freisetzung der gebildeten Molybdän-Carbonyl-Komplexe (Abbildung 2.21) erfolgte durch Fluoridolyse. Es handelte sich dabei um die ersten Festphasensynthesen von metallorganischen Komplexen^[98].

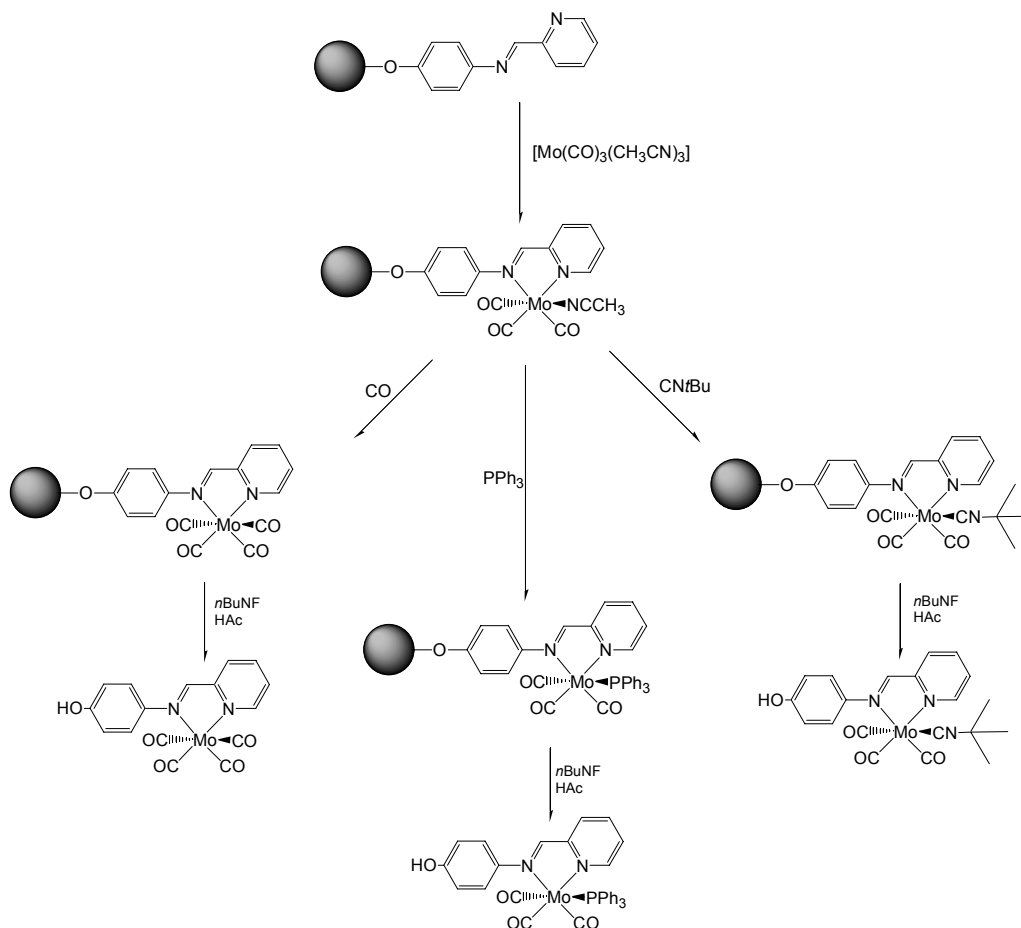


Abbildung 2.21 Durch Festphasensynthese synthetisierte einkernige Molybdän-Carbonyl-Komplexe^[98].

Nach der Synthese einkerniger Molybdän-Komplexe war das nächste Ziel die Erweiterung der metallorganischen Festphasensynthese auf das Gebiet mehrkerniger Komplexe und Metallooligomere. Die Ergebnisse der Synthese von oligonuklearen mehrkernigen Komplexen werden in dieser Arbeit vorgestellt^[138, 139].

3. Allgemeiner Teil

3.1 Synthese von Oligomeren mit koordinativ verknüpften Bausteinen

Die Synthese fokussiert sich auf Metall-Carbonyl-Komplexe der Übergangsmetalle Chrom, Molybdän und Wolfram mit Schiffchen-Basen. Übergangsmetallkomplexe mit Schiffbase Liganden besitzen zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten. Einige solcher Komplexe sind als Katalysatoren für Oxidations- und Epoxidierungs-Reaktionen bekannt^[140, 141], andere zeichnen sich durch ihre Lumineszenz-Eigenschaften aus, und stellen sich als gute Materialien für die Anwendung in LEDs heraus^[142]. Zudem besitzen Komplexe dieses Typs Eigenschaften, die sie für Festphasensynthesen besonders geeignet erscheinen lassen:

- Die Komplexe sind thermodynamisch stabil, und die Metall-Ligand-Bindungen (Metall-Carbonyl- und Metall-Isonitril-Bindungen) sind gegenüber Ligand-Substitutionsreaktionen inert, was für die kinetische Stabilität des Gesamtsystems sorgt, und damit das Auftreten von Selbstorganisationsprozessen verhindert.
- Die Carbonyl- und Isonitril-Liganden zeigen sehr starke Schwingungsbanden im IR-Bereich des elektromagnetischen Spektrums und dienen somit als empfindliche Sonden, um Reaktionen an der Festphase mittels IR-Spektroskopie zu verfolgen.
- Die intensive Farbe der Komplexe erlaubt sowohl eine direkte optische Verfolgung der Reaktionen durch die Farbänderung des Polymers, als auch eine Untersuchung der gebundenen Komplexe mittels UV/VIS-Spektroskopie.
- Die Carbonyl-Liganden können thermisch abgespalten werden und ermöglichen somit eine Untersuchung des Polymers durch Thermogravimetrie.

Das System besteht aus verschiedenen Bausteinen, von denen jeder eine bestimmte Funktion hat. Es werden zwei unterschiedliche Liganden und zwei Sorten von Metall-Komplex-Bausteinen verwendet.

Der hydroxy-substituierte Chelat-ligand HO-(N \cap N') dient als erster Baustein wobei die Hydroxyl-gruppe die Möglichkeit bietet, den Ligand an einer Festphase zu verankern.

3. Allgemeiner Teil

Als Brückenligand zwischen zwei Metallzentren dient ein Isonitril-substituierter α -Diimin ligand $C\equiv N-(N\cap N')$ (Abb. 3.1). Dieser Ligand kann zwei Metall-Carbonyl-Einheiten miteinander verknüpfen: auf der einen Seite durch die Isonitril-Gruppe, auf der anderen durch die chelatisierende α -Diimin-Einheit.

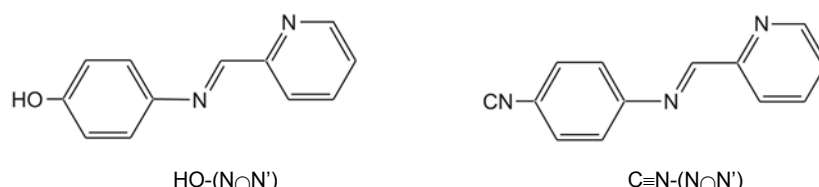


Abbildung 3.1 Eingesetzte Schiffbase-Liganden HO-(N∩N') und C≡N-(N∩N').

Als Metall-Carbonyl-Bausteine werden zwei verschiedene Metall-Carbonyl-Komplexe eingesetzt: Metall-Tetracarbonylkomplexe dienen, wegen ihrer Stabilität und ihrem inerten Verhalten gegenüber Ligand-Substitutionsreaktionen als Endgruppen (Abb. 3.2 oben). Die Metall-Tricarbonylkomplexe stellen eine „freie“ Koordinationsstelle zur Verfügung, die von der Isonitril-Gruppe des Brückenliganden CN-(N∩N') besetzt werden kann (Abb. 3.2. unten). Dadurch entsteht eine stabile Koordinationssphäre, die gegenüber folgenden Kettenwachstumsreaktionen inert ist.

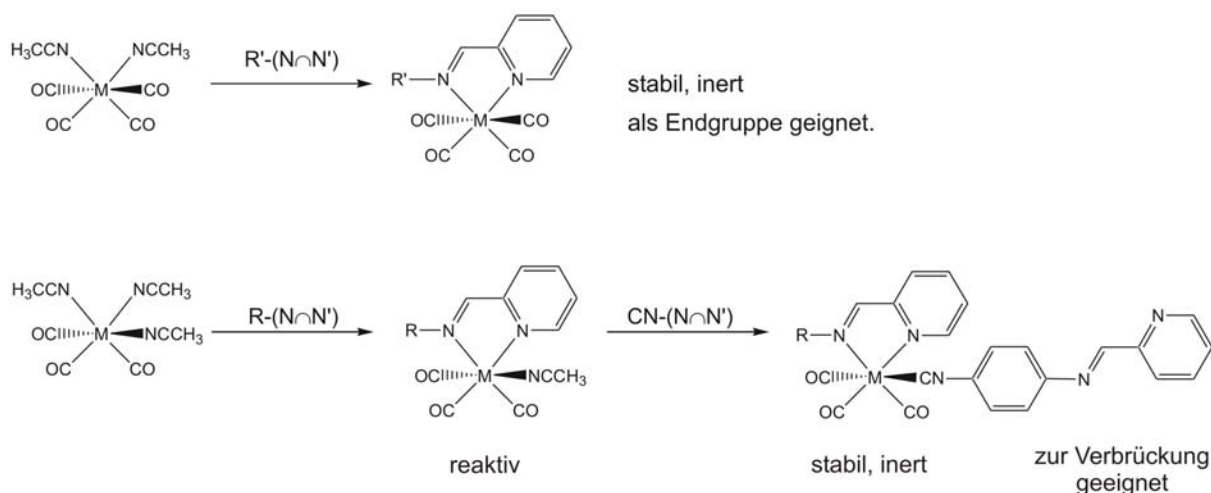


Abbildung 3.2 Eingesetzte Metall-Tetra- und Tricarbonyl-Bausteine.

3. Allgemeiner Teil

Zunächst wird die Synthese mehrkerniger homonuklearer Molybdän-Komplexe an fester- und in homogener Phase vorgestellt. Anschließend wird die Synthese auf heteronukleare Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram ausgedehnt.

3.1.1 Schrittweise Synthese oligonuklearer Molybdän-Komplexe

3.1.1.1 Festphasensynthese

Ein in unserem Arbeitskreis entwickeltes System (Kapitel 2.2.4) erlaubt die Durchführung von typischen metallorganischen Reaktionen unter Festphasenbedingungen. Ein Schema der iterativen Festphasensynthese ist in Abb. 3.3 dargestellt. Das Prinzip der Merrifield'schen Synthese bleibt erhalten, und Einzelschritte wurden an die Besonderheiten der Koordinationschemie angepasst.

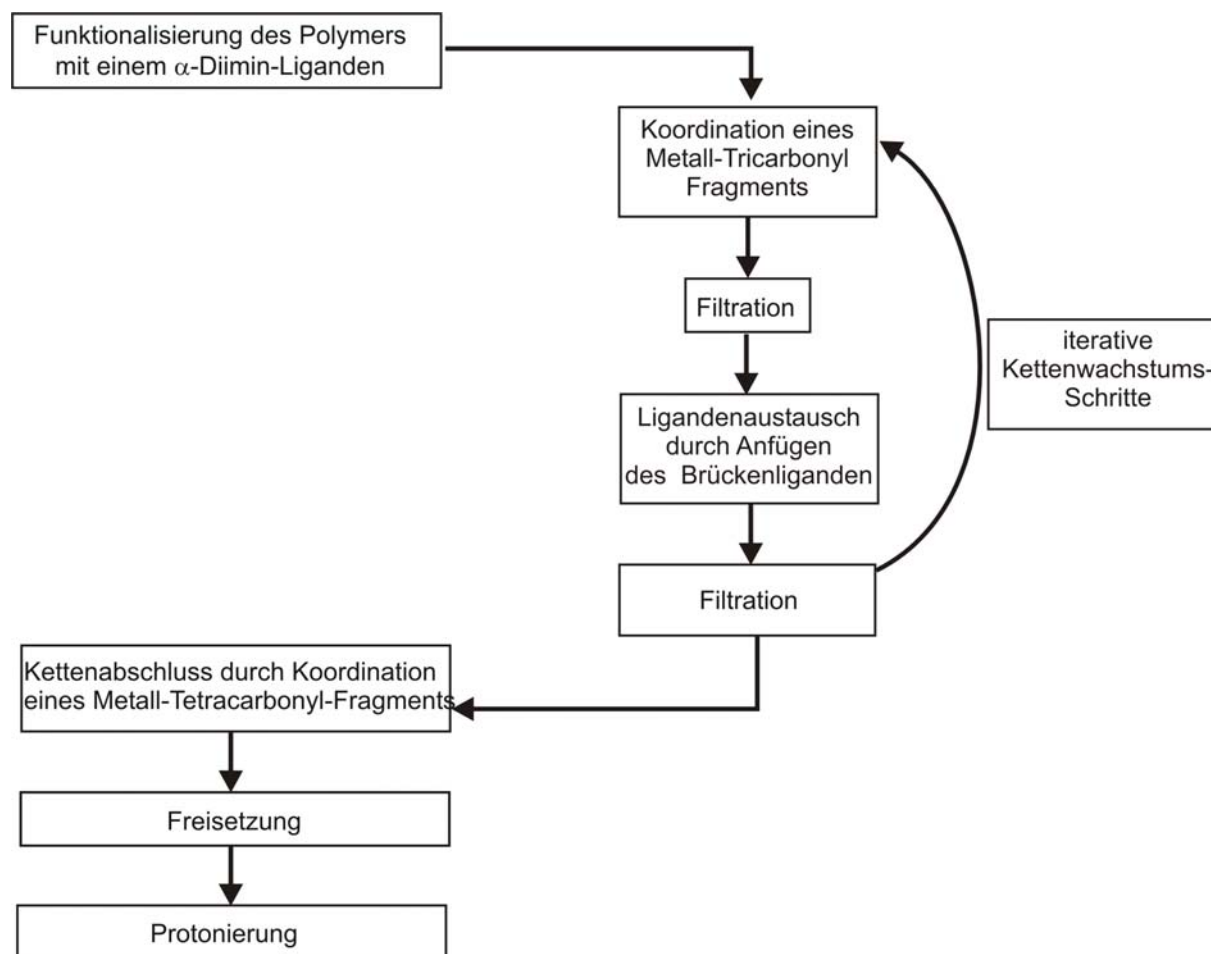


Abbildung 3.3 Ablauf der schrittweisen Synthese oligonuklearer Metallkomplexe an einem Polymer.

3. Allgemeiner Teil

Als erstes wird der Ligand an dem unlöslichen Träger fixiert (Kapitel 2.2.4). Es folgen die Iterationsschritte, die zum Kettenwachstum führen. Dazu wird zunächst ein Metall-Tricarbonyl-Fragment an den α -Diimin-Liganden koordiniert. Nach Reinigung durch Filtration findet eine Ligandensubstitution durch den Brückenliganden statt und damit wird eine neue chelatisierende Koordinationsstelle für die nächste Aufbaureaktion verfügbar.

Diese Schritte werden wiederholt, bis die gewünschte Kettenlänge erreicht ist. Der Kettenabschluss erfolgt durch Koordination eines Metall-Tetracarbonyl-Fragments. Am Ende des Verfahrens wird der Komplex von der Festphase durch Zugabe von Fluoridionen freigesetzt und nach Filtration erhalten. Anschließend wird der Komplex durch Zugabe einer schwachen Säure protoniert.

Für alle Reaktionen wurden mit 2% Divinylbenzol vernetzte Polystyrol-Harze verwendet (siehe Kapitel 2), die eine Beladung mit dem Liganden HO-(N \cap N') von 0.5 mmol g⁻¹ aufweisen. Zu Beginn der Festphasensynthese wird das funktionalisierte Polymer in einem geeigneten Lösungsmittel zum Quellen gebracht. Damit werden alle aktiven Stellen (funktionalisierte Liganden und reaktive Tricarbonyl-Komplexe) für Komplexierung und Ligandensubstitutionen erreichbar. Adäquate Lösungsmittel für Polystyrol-DVB-Copolymere sind unter anderem CH₂Cl₂, THF und Toluol. Das Quellvermögen sinkt schnell durch Erhöhung der Vernetzung^[119]. Für eine Vernetzung von 2% DVB kann, durch Einsatz „guter“ Lösungsmittel (z.B. CH₂Cl₂, THF, Toluol), ein Quellvermögen von ungefähr 2.5 ml g⁻¹ erreicht werden (siehe Kapitel 2)^[143]. Da die verwendeten Ausgangskomplexe [Mo(CH₃CN)₃(CO)₃] und [Mo(CH₃CN)₂(CO)₄] labile Nitril-Liganden aufweisen, scheint es sinnvoll, die Reaktionen direkt in Acetonitril durchzuführen; dies erweist sich jedoch als äußerst ungünstig, da Polystyrol-DVB-Copolymere in diesem Lösungsmittel nicht gut quellen, und somit nur niedrige Ausbeuten erzielt werden können. Methylenchlorid kann, obwohl damit die besten Quellvermögen erreicht werden können, ebenfalls nicht verwendet werden, denn es induziert einen Carbonyl-Austausch („carbonyl scrambling“) in diesen Komplexen^[98, 144]. Die reaktiven Tricarbonyl-Einheiten werden dadurch zu „inerten“ Tetracarbonyl-Komplexen umgewandelt, was die Möglichkeit, Kettenwachstumsreaktionen durchzuführen, verhindert. Für die Synthese oligonuklearer Molybdän-Komplexe hat sich eine 1:1 Mischung von Toluol (gutes Quellvermögen) und Acetonitril (Stabilisierung reaktiver Intermediate) als optimal erwiesen.

3. Allgemeiner Teil

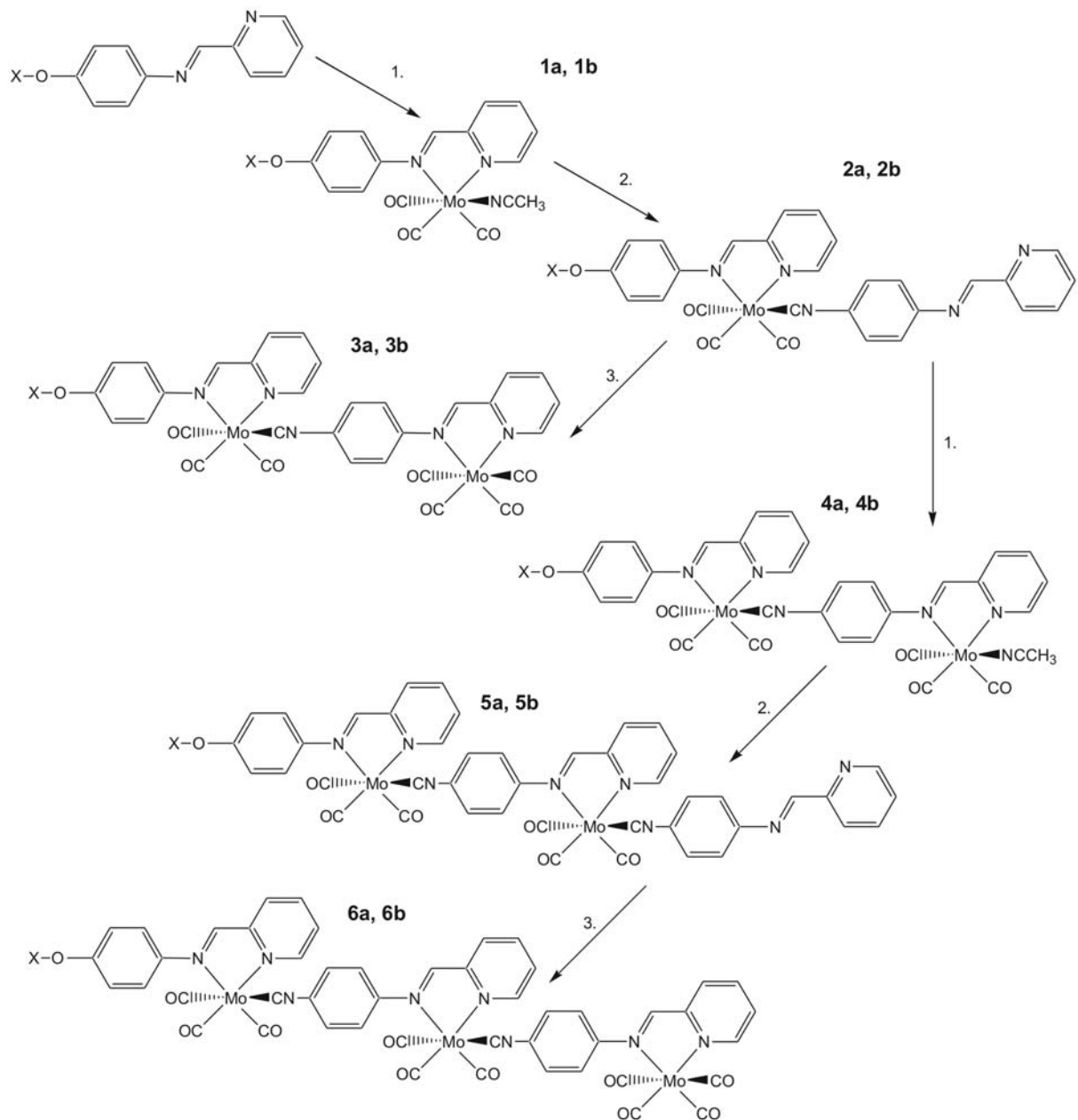


Abbildung 3.4 Ablauf der schrittweisen Synthese oligonuklearer Molybdän-Komplexe*

1. [Mo(CH₃CN)₃(CO)₃]; 2. C≡N-(N-C≡N); 3. [Mo(CH₃CN)₂(CO)₄]

1a-6a: X=H; **1b-6b:** X=PS-Si(*i*Pr)₂.

*Alle zwei- und mehrkernigen Komplexe fallen selbstverständlich als Gemische von Stereoisomeren an, da jede (diimin)M(CO)₃-Einheit chiral ist.

3. Allgemeiner Teil

Abbildung 3.4 zeigt die detaillierten Reaktionsschritte für die Synthese oligonuklearer Molybdän-Komplexe mit bis zu drei Metallkernen. Alle Edukte sind sorgfältig ausgewählt worden, so dass alle Reaktionen unter „milden“ Bedingungen durchgeführt werden können, um unerwünschte Nebenreaktionen zu vermeiden. Ein Beispiel einer solcher Nebenreaktion ist die η^6 -Koordination des Molybdän-Tricarbonyl-Fragments an Styrol-Ringe des Polymers^[145].

Zu dem funktionalisierten Polymer wird ein Überschuss an $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3]$ bei 20°C gegeben (Schritt 1). Dabei ändert sich die Farbe des Polymers von blassgelb zu tiefblau und der labile Komplex **1b** wird gebildet. Wegen seiner hohen Reaktivität wird der immobilisierte Komplex **1b** nach der Reinigung durch Filtration direkt verwendet. Der Acetonitril-Ligand wird nach Zugabe eines Überschusses $\text{C}\equiv\text{N}-(\text{N}\cap\text{N}')$ bei Raumtemperatur unter Bildung des Tricarbonyl-Isonitril Komplexes **2b** substituiert (Schritt 2). Die Farbe des Polymers schlägt während der Reaktion von tiefblau nach tiefgrün um. Unter diesen Bedingungen werden keine Carbonyl-Liganden substituiert und die Stabilität des Komplexes erlaubt eine vollständige Charakterisierung. Der immobilisierte Komplex **2b** trägt eine chelatisierende

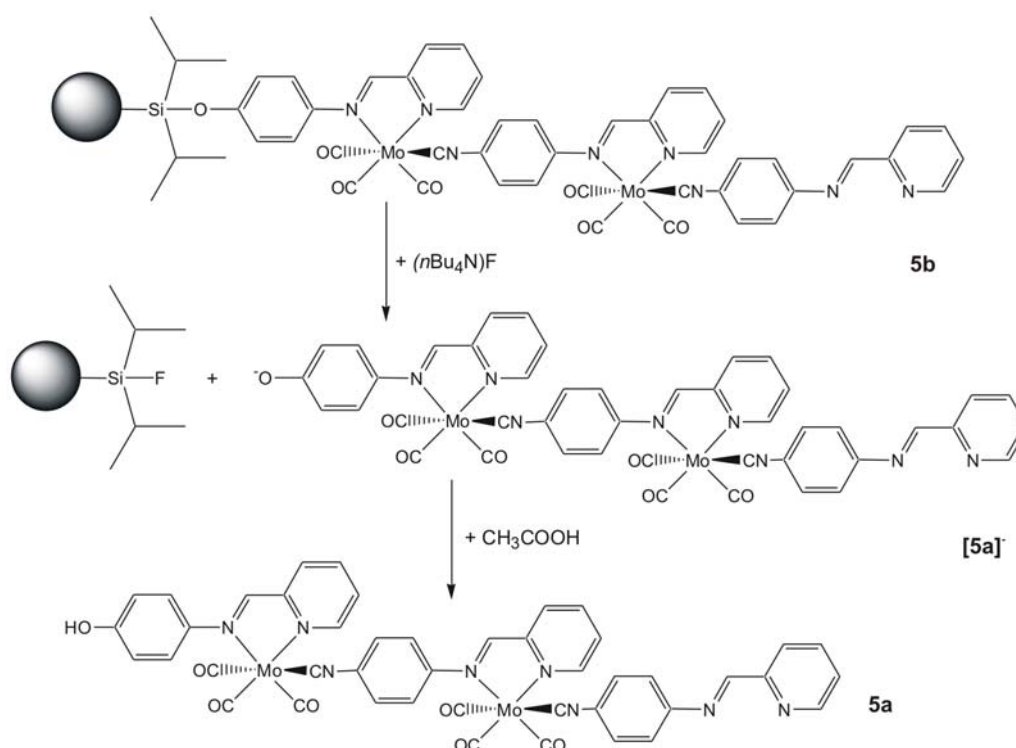


Abbildung 3.5 Beispiel der Freisetzung des Komplexes **5a** durch Fluoridolyse.

3. Allgemeiner Teil

Diimin-Einheit, die durch Zugabe von $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CO})_4]$ bei Raumtemperatur komplexiert werden kann. Es entsteht der schwarze immobilisierte Komplex **3b**. Die Kette kann jedoch durch Wiederholung der Reaktionsschritte 1 und 2 weiter verlängert werden. Durch Zugabe von $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{CO})_3]$ zum immobilisierten Komplex **2b** entsteht der reaktive Komplex **4b**. Dieser wird analog zur Vorgehensweise bei Komplex **2b** sofort nach der Reinigung durch Zugabe von $\text{C}\equiv\text{N}-(\text{N}\cap\text{N}')$ zu **5b** umgesetzt. Damit ist der letzte Ligand des Systems eingefügt worden, und die freie Diimin-Einheit von **5b** kann für die Kettenabschlussreaktion mit $[\text{Mo}(\text{CH}_3\text{CN})_2(\text{CO})_4]$ verwendet werden. Dabei wird der dreikernige Molybdän-Komplex **6b** gebildet. Alle immobilisierten Komplexe können durch Fluoridolyse von der Festphase freigesetzt werden (Abb. 3.5). Unter diesen Bedingungen sind die Molybdän-Carbonyl-Komplexe stabil und können unzersetzt erhalten werden. Die aus **2b-6b** zunächst gebildeten anionischen Komplexe $[\mathbf{2a}]^-$ - $[\mathbf{6a}]^-$ werden durch Filtration von der Festphase abgetrennt. Anschließend werden sie durch eine schwache Säure protoniert und die Verbindungen **2a-6a** werden durch Umkristallisation rein erhalten.

3.1.1.1.1 IR-spektroskopische Untersuchungen der immobilisierten Komplexe

Wenn keine analytischen Methoden, um die polymergebundenen Komplexe zu charakterisieren verfügbar sind, ist die Abspaltung und folgende Analyse der Substanzen die einzige mögliche Alternative („cleave and analyze“). Jedoch ist dieser Vorgang zeitintensiv, mühsam und teuer, und für manche Zwischenstufen nicht realisierbar, da die Substanzen so empfindlich sind, dass sie bei der Abspaltung zersetzt werden. Die Komplexe, die Bestandteil dieser Arbeit sind, besitzen Carbonyl-Liganden und Isonitril-Liganden, die als IR-Sonden dienen und somit die Verfolgung jedes Schrittes möglich machen. Dennoch stellte eine Standard-IR-Messung ein Problem dar. Für die Standardanalyse wird eine Probe der Suspension entnommen, filtriert, und in einem CsI-Pressling vermessen. Sehr empfindliche Zwischenstufen können jedoch nicht durch dieses Verfahren analysiert werden. Ein anderes Problem stellt die für die Messung erforderliche verhältnismäßig große Menge an Substanz dar. Um bessere und wesentlich schnellere Ergebnisse zu erreichen, wurde die „single bead“ IR-Technik verwendet. Hierfür werden nur einige Polymerkugeln benötigt, und die Messung erfolgt schnell und ohne Probenvorbereitungen direkt unter dem IR-Mikroskop.

Abbildung 3.6 zeigt Ausschnitte aus den IR-Spektren der einkernigen Tricarbonyl-Isonitril und Tetra-Carbonyl Komplexe **2b** bzw. $\text{PS-Si}(i\text{Pr}_2)\text{-O}-(\text{N}\cap\text{N}')\text{Mo}(\text{CO})_4$.

3. Allgemeiner Teil

Im Falle des Tetracarbonyl-Komplexes dient die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbande bei 2013 cm^{-1} als Sonde für die Erkennung und Semi-Quantifizierung dieses Fragments. Die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbande bei 1895 cm^{-1} kann ebenfalls verfolgt werden, und wird als Schulter in den Spektren mehrkerniger Komplexe beobachtet. Die $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Absorptionsbande von **2b** bei 2084 cm^{-1} ist isoliert und stellt für die Analyse kein Problem dar. Die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbande bei

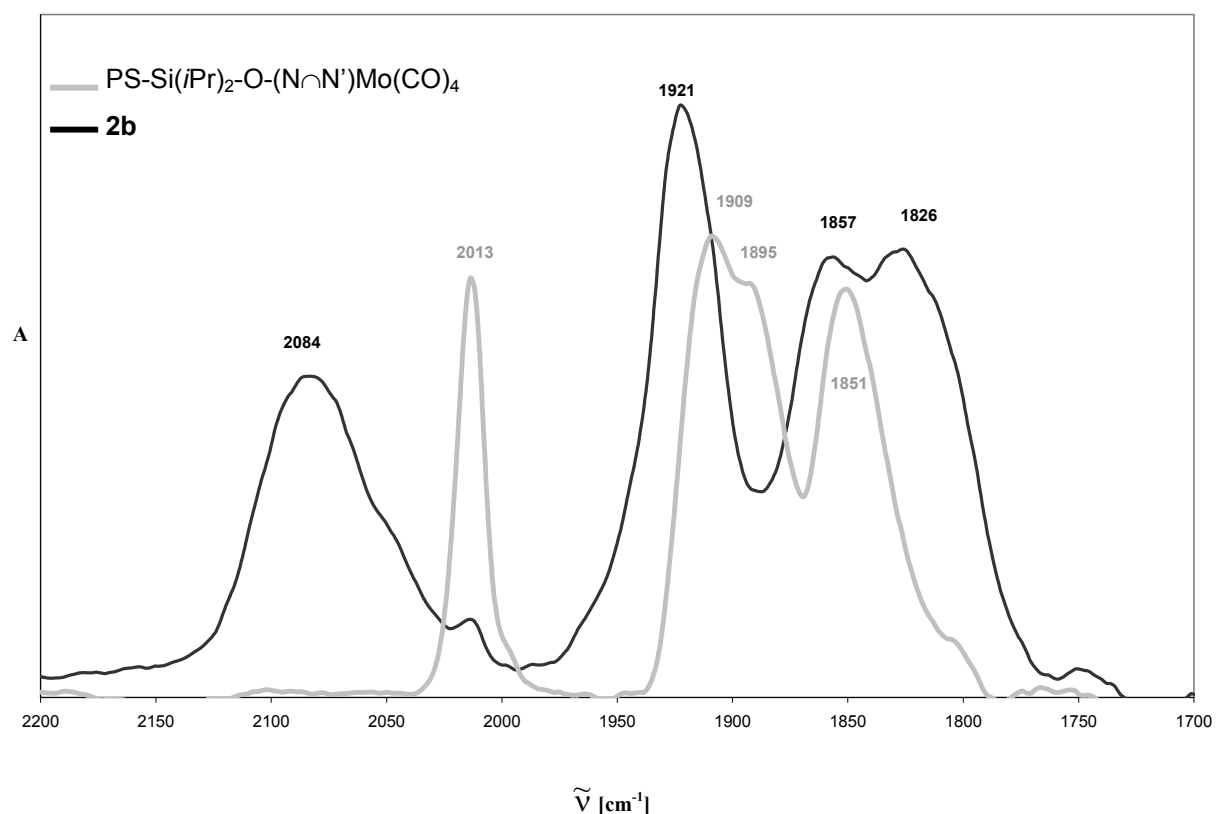


Abbildung 3.6 IR-Spektren der immobilisierten Komplexe **2b** und PS-Si(*i*Pr)₂-O-(N∩N')Mo(CO)₄ in CsI.

1921 cm^{-1} von **2b** erlaubt die Bestimmung des Tricarbonyl-Fragments in mehrkernigen Komplexen. Das Verhältnis Tricarbonyl/Tetracarbonyl, und damit die relativen Intensitäten der entsprechenden Absorptionsbanden, nimmt mit dem Wachstum der Kettenlänge stetig zu. Bei Komplex **6b** ist die Überlappende Absorptionsbanden des Tetracarbonyl-Fragments fast nicht mehr erkennbar. Diese Beobachtungen werden noch deutlicher, wenn die Spektren der freigesetzten Komplexe in Lösung gemessen werden. In Lösung sind die Absorptionsbanden schärfer und die Feinheiten im Carbonylbereich zwischen 1850 und 2000 cm^{-1} werden noch besser aufgelöst (siehe Kap 3.1.1.2.3).

3. Allgemeiner Teil

Tabelle 3.1 IR-Spektroskopische Daten der immobilisierten Komplexe **1b-6b** in CsI.

	1b*	2b	3b	4b*	5b	6b
$\tilde{\nu}_{\text{CN}} [\text{cm}^{-1}]$	-	2084	2086	2080	2083	2084
$\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$	1910, 1803	1921, 1857, 1826	2013, 1919, 1851, 1826	1914, 1854, 1812, 1803	1923, 1856, 1830	2014, 1922, 1853, 1833

* Die Spektren wurden mittels eines IR-Mikroskops direkt am Polymer gemessen.

Die IR-Spektren der mehrkernigen Komplexe entsprechen der Überlagerung der Spektren der einzelnen Bauteile und sind damit geeignete Werkzeuge für die Untersuchung der immobilisierten Komplexe und zur Verfolgung des Kettenwachstums in der Festphasensynthese. Beide verwendeten Diimin-Carbonyl-Bausteine ($-\text{Mo}(\text{CO})_4$ und $-\text{Mo}(\text{CO})_3$) zeigen intensive Signale im IR-Spektrum, die sich deutlich voneinander unterscheiden (Abb. 3.6). Die IR-Spektren der Diimin-*cis*-Tetracarbonyl-Komplexe belegen eine verzerrte lokale C_{2v} Symmetrie und es werden vier Carbonyl-Schwingungen im Spektrum sichtbar^[98, 146]. Das IR-Spektrum des *fac*-Tricarbonyl-Komplexes **1b** weist auf eine verzerrte lokale C_{3v} Symmetrie hin (eine Bande bei 1910 cm^{-1} und eine breite Bande bei 1803 cm^{-1}).

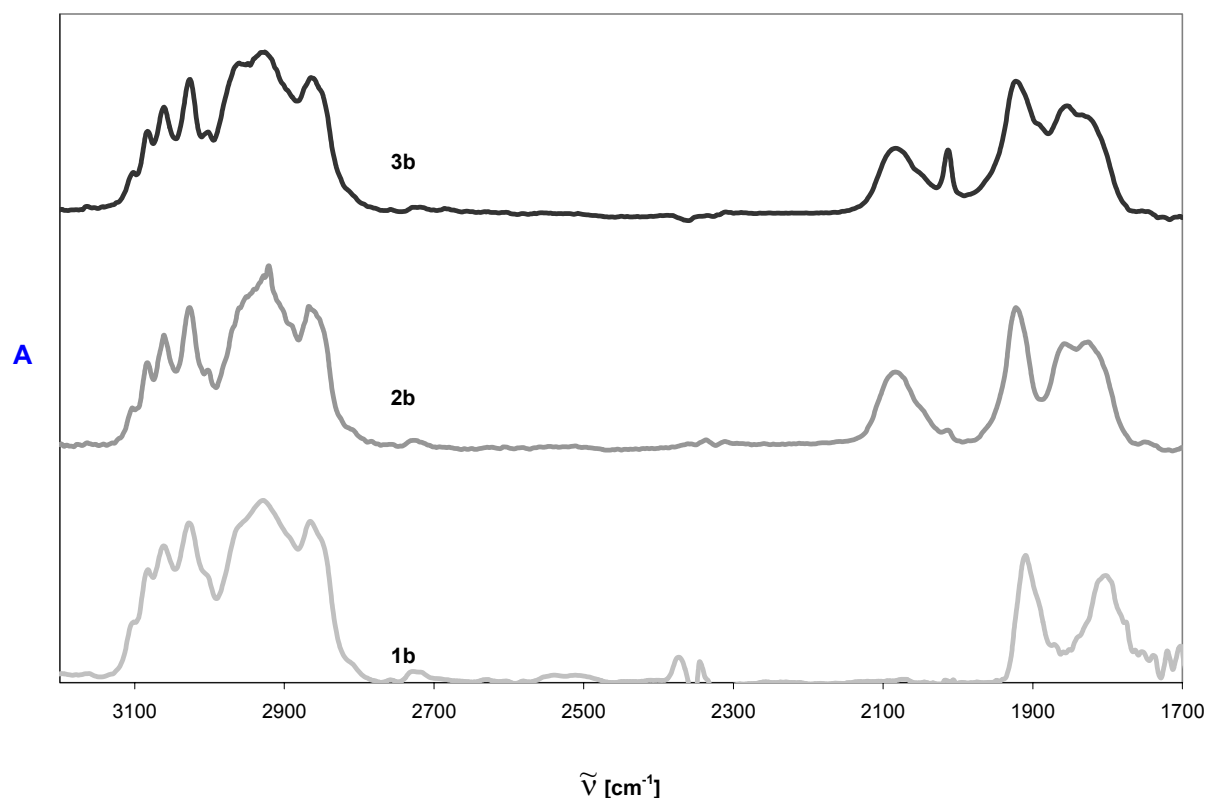


Abbildung 3.7 IR-Verfolgung des Kettenwachstumsprozess.

3. Allgemeiner Teil

Die Aufspaltung der „E-Bande“ (in C_{3v} -Symmetrie) ist für den Isonitril-Komplex **2b** größer und es werden zwei Banden bei 1857 und 1826 cm^{-1} beobachtet. Zusätzlich zu den drei Signalen für die CO-Streckschwingungen ist ein starkes Signal bei 2084 zu sehen, welches auf die Isonitril-Schwingung des Brückenliganden zurückzuführen ist. Im IR-Spektrum des Komplexes **3b** sind sowohl die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden des Metall-Tricarbonyl-Fragments als auch die des Metall-Tetracarbonyl-Fragments sichtbar; ebenso ist die Absorptionsbande der Isonitril-Gruppe deutlich zu erkennen (Abb. 3.8).

Der iterative Charakter der Synthese solcher oligonuklearer Komplexe impliziert die wiederholte Anknüpfung gleicher Fragmente (z.B. $-\text{Mo}(\text{CO})_3-\text{C}\equiv\text{N}-\text{N}\cap\text{N}'$), die die gleichen Schwingungsbanden im IR-Spektrum zeigen. Dennoch kann das Kettenwachstum in solchen Fällen mittels IR-Spektroskopie verfolgt werden. Dazu dienen die $\tilde{\nu}_{\text{CH}}$ -Absorptionsbanden des Polystyrols als interner Standard. Wird ein $\text{Mo}(\text{CO})_3$ Fragment hinzugefügt, so verdoppelt sich die Intensität der Banden für $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ - gegenüber den $\tilde{\nu}_{\text{CH}}$ -Absorptionsbanden. In analoger Weise verdoppelt sich die Intensität der $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Absorptionsbande, wenn ein Isonitril-Brückenligand in das System eingefügt wird. Abbildung 3.8 zeigt die IR-Spektren der immobilisierten Komplexe **2b** und **4b**. Wie erwartet, sind die Signalintensitäten, die jeder

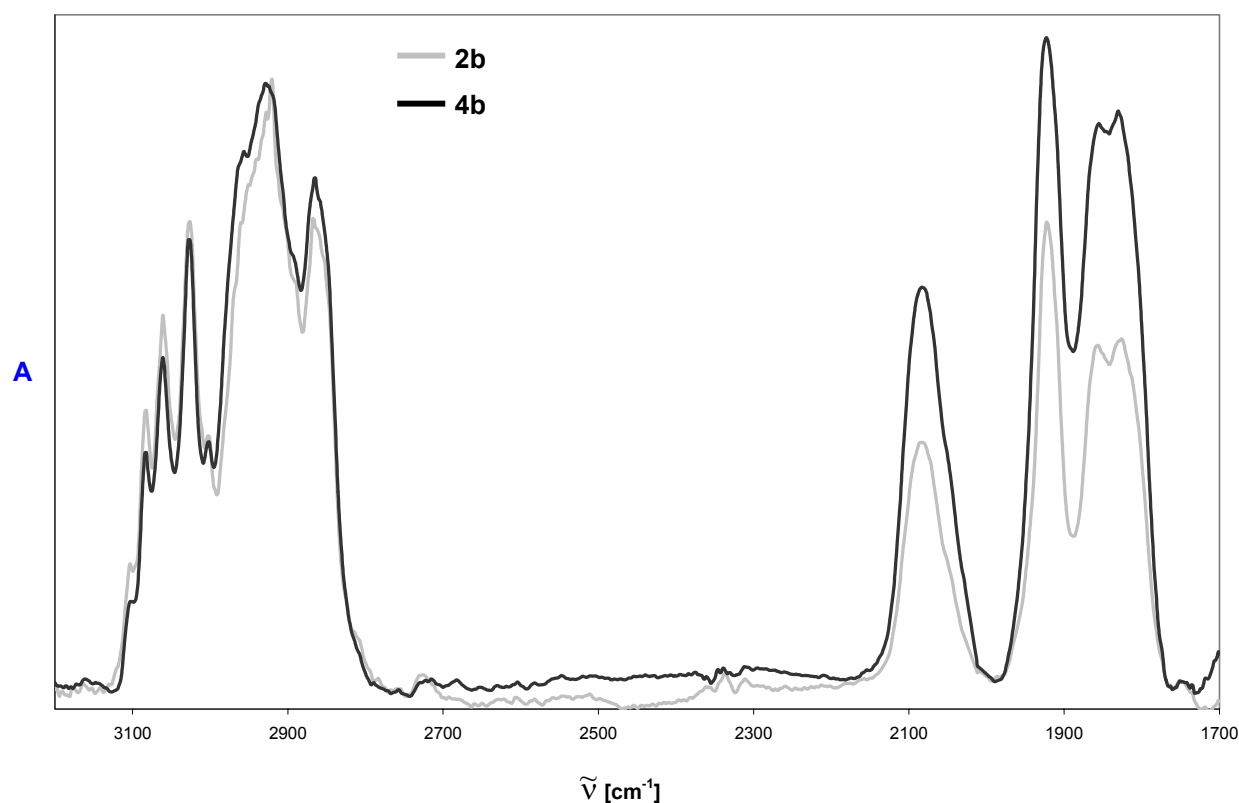


Abbildung 3.8 IR-Spektren der immobilisierten Komplexe **2b** und **4b**.

3. Allgemeiner Teil

Baustein erzeugt, proportional zu der Anzahl der entsprechenden Fragmente im Molekül. Als Folge kann man nicht nur die $\tilde{\nu}_{\text{CH}}$ -Absorptionsbanden als interner Standard verwenden, sondern auch die Absorptionsbanden anderer Fragmente. Dies wird verdeutlicht durch einen Vergleich der IR-Spektren der Komplexe **3b** und **6b** (Abb. 3.9). In dem Komplex **3b** sind alle drei für diese Untersuchung relevanten Fragmente vorhanden. Ein Tricarbonyl-Komplex, ein Isonitril-Ligand und ein Tetracarbonyl-Komplex. Im Komplex **6b** sind ebenfalls alle drei Fragmente vorhanden, aber in unterschiedlichen Verhältnissen. Der Komplex besteht aus zwei Tricarbonyl-Komplexen, zwei Isonitril-Liganden und nur einem Tetracarbonyl-Komplex. Werden die $\tilde{\nu}_{\text{CH}}$ -Absorptionsbanden von Polystyrol als interner Standard verwendet, dann erwartet man eine Verdopplung der $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Absorptionsbanden und der $\tilde{\nu}_{\text{CO, tricarbonyl}}$ -Absorptionsbanden. Die $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ - bzw. $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden können jedoch auch als interner Standard betrachtet werden. Daraus folgt, dass die Intensitäten der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden des Tetracarbonyl-Komplexes für beide Komplexe **3b** und **6b** gleich sein müssen, hingegen ihre Verhältnisse zu den $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ - und $\tilde{\nu}_{\text{CO, tricarbonyl}}$ -Absorptionsbanden unterschiedlich sein sollten.

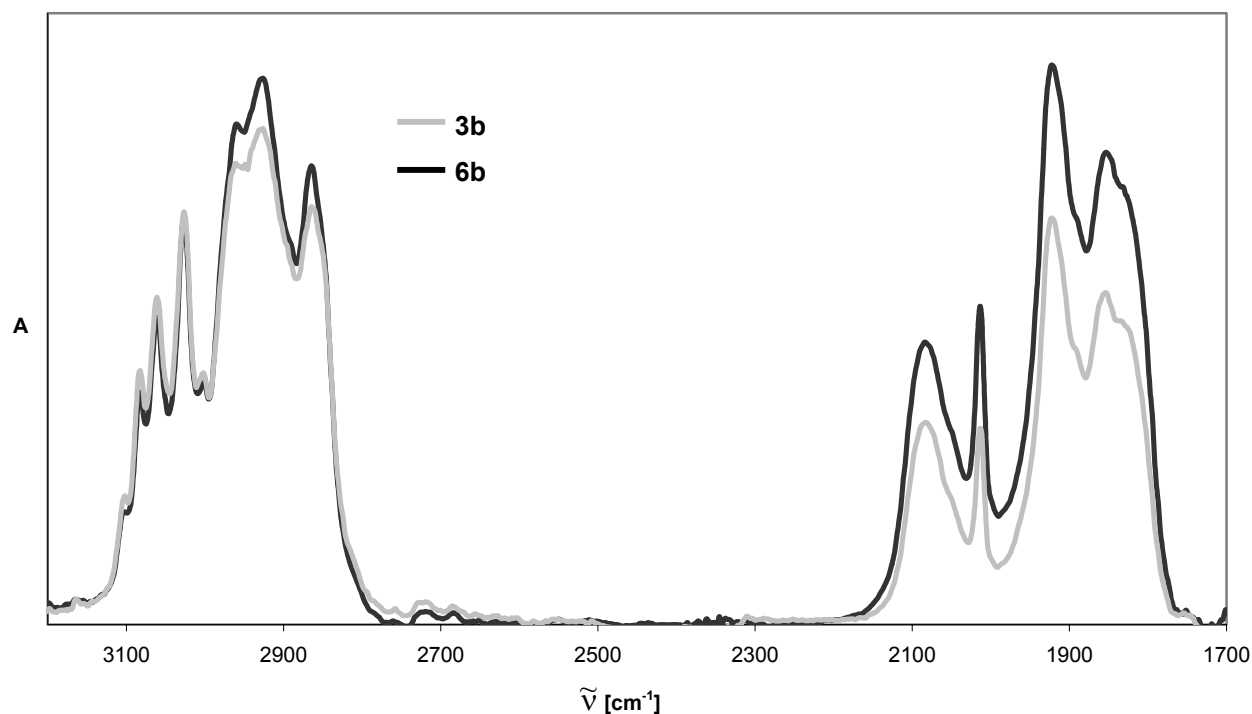


Abbildung 3.9 IR-Spektren der immobilisierten Komplexe **3b** und **6b**.

3. Allgemeiner Teil

3.1.1.1.2 Thermogravimetrische Untersuchungen der immobilisierten Komplexe

Thermogravimetrische Untersuchungen (TGA) der immobilisierten Metallkomplexe **2b**, **3b**, **5b** und **6b** zeigen, dass bei Temperaturen bis zu 200°C Kohlenmonoxid freigesetzt wird. Diese Ergebnisse wurden durch gasphasen-IR-spektroskopische Untersuchungen der freigesetzten Gase und durch zusätzliche Untersuchungen des nicht am Polymer immobilisierten Komplexes **2a** bestätigt (Abb. 3.10). Die thermogravimetrische Analyse des Komplexes **2a** zeigt einen Massenverlust von 14.8% bis zu einer Temperatur von 200°C. Das entspricht dem theoretischen CO-Verlust (14.4%).

Für die immobilisierten Metallkomplexe **2b**, **3b**, **5b** und **6b** kann der theoretische CO-Massengehalt (%) nach Gleichung 1 berechnet werden:

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{n_{CO} \cdot M_{CO}}{M_{Polymer} + M_{Komplexfragment}} \cdot 100 \quad (\text{Gleichung 1})$$

mit:

$M_{Polymer} = 1500 \text{ g mol}^{-1}$ für eine Beladung von $0.5 \text{ mmol Ligand g}^{-1}$ und $M_{CO} = 28 \text{ g mol}^{-1}$.

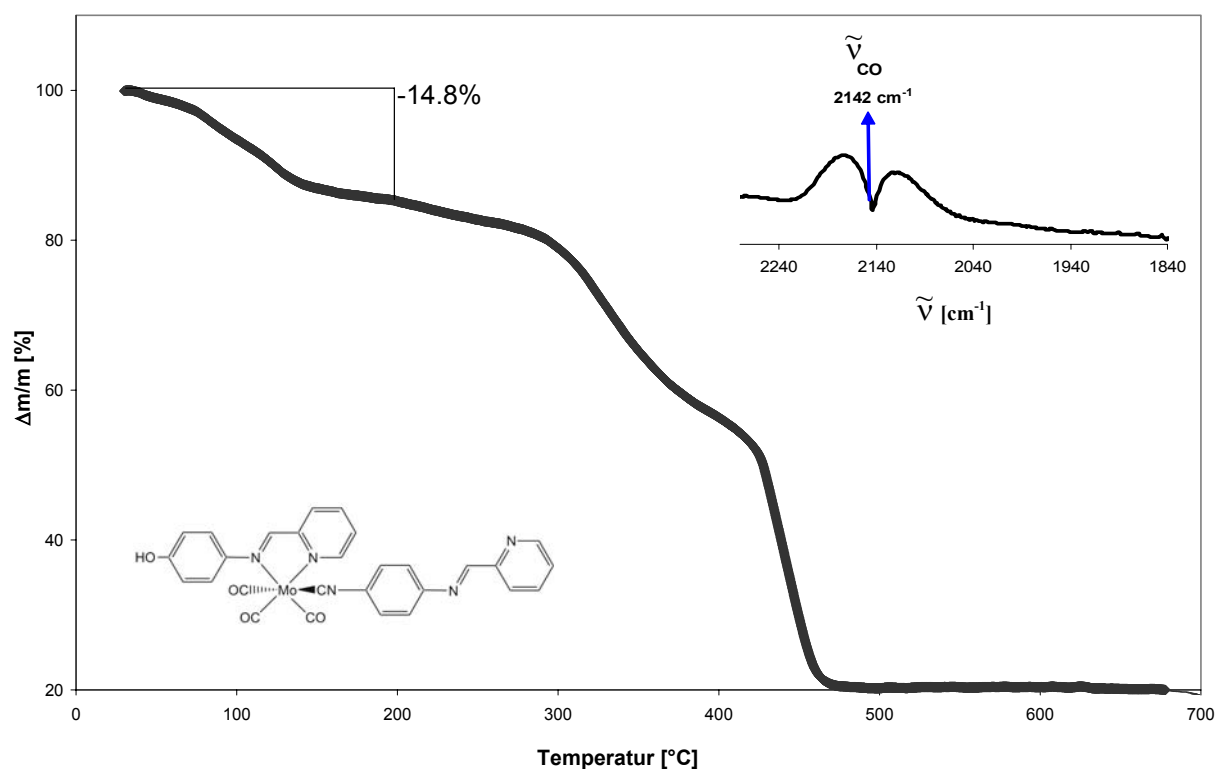


Abbildung 3.10 TGA des Komplexes **2a** und IR-Spektrum (Ausschnitt) der freigesetzten Gase.

3. Allgemeiner Teil

Die aus Gleichung 1 erhaltenen Werte, und die gemessenen Massenverluste sind in Tabelle 3.2 zusammengesfasst.

Tabelle 3.2 Berechnete und experimentelle Massenverluste der Komplexe **2b**, **3b**, **5b** und **6b**.

Komplex	n_{CO}	$M_{\text{Komplexfragment}} [\text{g mol}^{-1}]$	$\Delta m/m$ berechnet [%]	$\Delta m/m$ exp. [%]
2b	3	387	4.4	4.4
3b	7	595	9.4	8.7
5b	6	774	7.4	7.7
6b	10	982	11.3	11.2

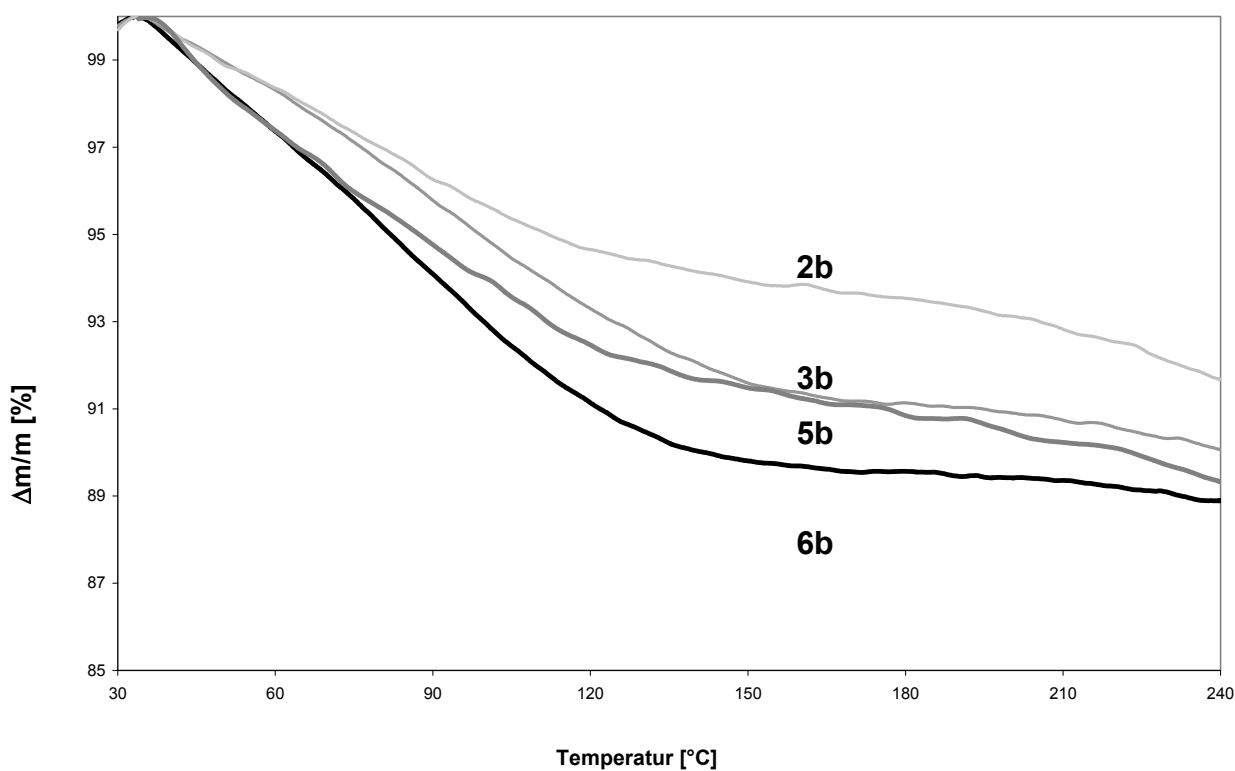


Abbildung 3.11 TGA der immobilisierten Komplexe **2b**, **3b**, **5b** und **6b**.

Abbildung 3.11 zeigt die erhaltenen Kurven der TGA-Messungen der Komplexe **2b**, **3b**, **5b** und **6b**. Der Kettenwachstumsprozess wird durch den Vergleich der unterschiedlichen Kurven offensichtlich.

3. Allgemeiner Teil

Die thermogravimetrischen Ergebnisse bestätigen die quantitative Bildung der Komplexe **2b**, **3b**, **5b** und **6b** mit der erwarteten Anzahl an Carbonyl-Liganden und belegen zugleich das Kettenwachstum. Die gute Übereinstimmung der gemessenen Daten mit den berechneten veranschaulicht folgendes Diagramm:

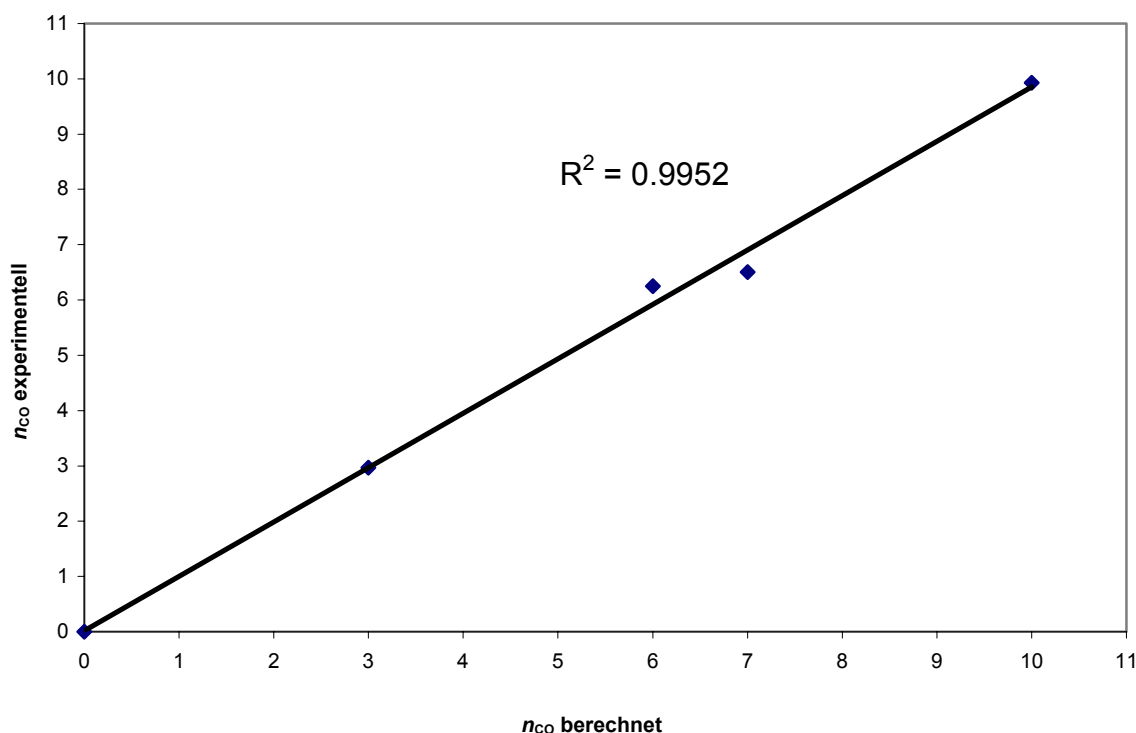


Abbildung 3.12 Korrelation der theoretischen und gemessenen n_{CO} für die Komplexe **2b**, **3b**, **5b** und **6b**.

3.1.1.1.3 Untersuchung der immobilisierten Komplexe mittels Diffuse-Reflexions-UV/VIS-Spektroskopie

Elektronenspektren (DRS-UV/VIS) der immobilisierten Komplexe wurden mittels einer Integrations-Kugel und Polytetrafluorethylen als Referenz aufgenommen. Die Spektren der Komplexe **1b-6b** zeigen mehrere Absorptionsbanden im Bereich zwischen 350 und 900 nm, die für die Farbe der Polymere verantwortlich sind. Analog zu den IR-Spektren können auch die UV/VIS-Spektren als Überlagerung einzelner Spektren der vorhandenen Bausteine interpretiert werden (Abb.3.13).

3. Allgemeiner Teil

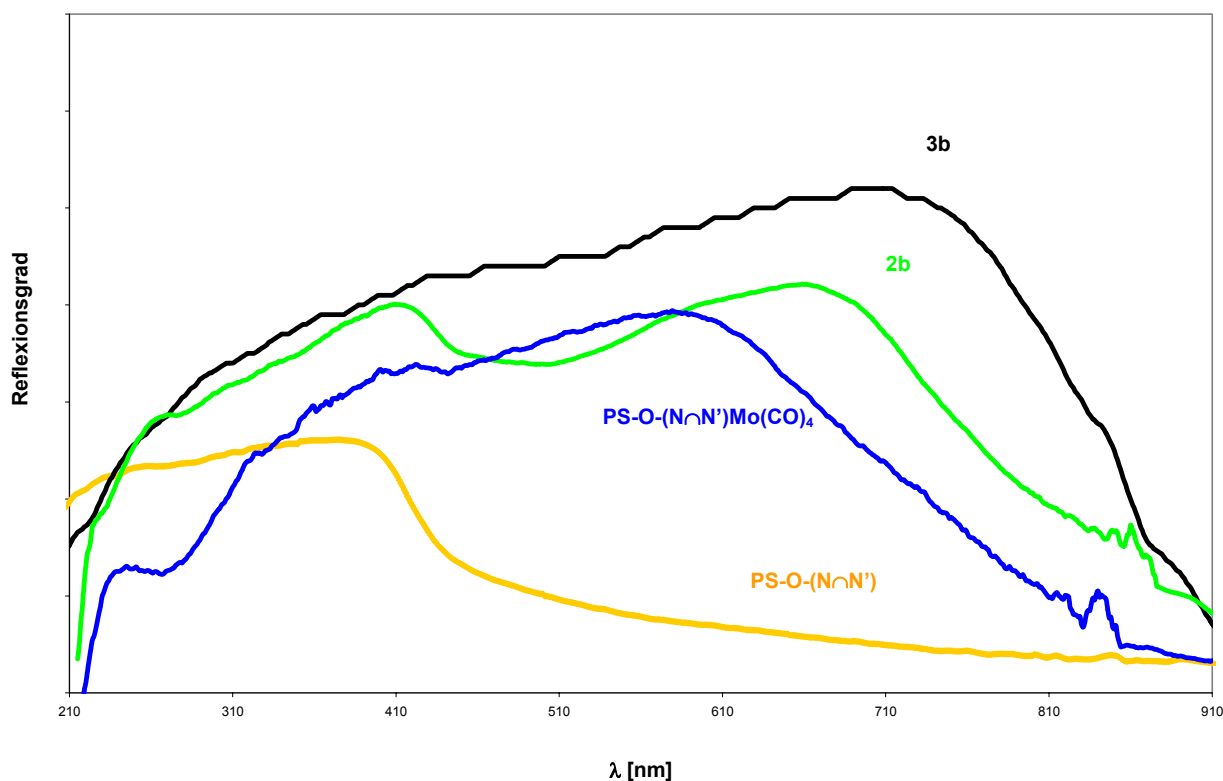


Abbildung 3.13 Das DRS-UV/VIS-Spektrum von **3b** entspricht der Überlagerung der Spektren von PS-O-(N∩N'), PS-O-(N∩N')Mo(CO)₄ und **2b**.

Die DRS-UV/VIS-Spektren zeigen eine Absorptionsbande bei 400 nm, die durch π - π^* -Übergänge des Diimin-Chromophors entsteht. Im Bereich zwischen 600 und 700 nm sind, je nach Komplex, eine bzw. zwei breite Absorptionsbanden zu beobachten. Die Banden bei 600 nm entstehen durch Metall-Ligand-Charge-Transfer-Übergänge (MLCT) des [Mo(diimin)(CO)₄]-Chromophors. Die Banden des [Mo(diimin)(CO)₃(C≡N-(N∩N'))]-Chromophors sind bei etwa 680 nm zu finden. In Übereinstimmung mit den jeweils vorhandenen Chromophoren findet man in den Spektren der Komplexe **2b** und **5b** die Absorptionsbanden bei 400 und 630 nm, und daher erscheinen die Polymere grün. Bei den Spektren der Komplexe **3b** und **6b** (Abb. 3.14) kommt noch die Bande des zusätzlichen Tetracarbonyl-Chromophors bei 600 nm hinzu. Die Verbindungen absorbieren im gesamten sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums und erscheinen daher schwarz.

3. Allgemeiner Teil

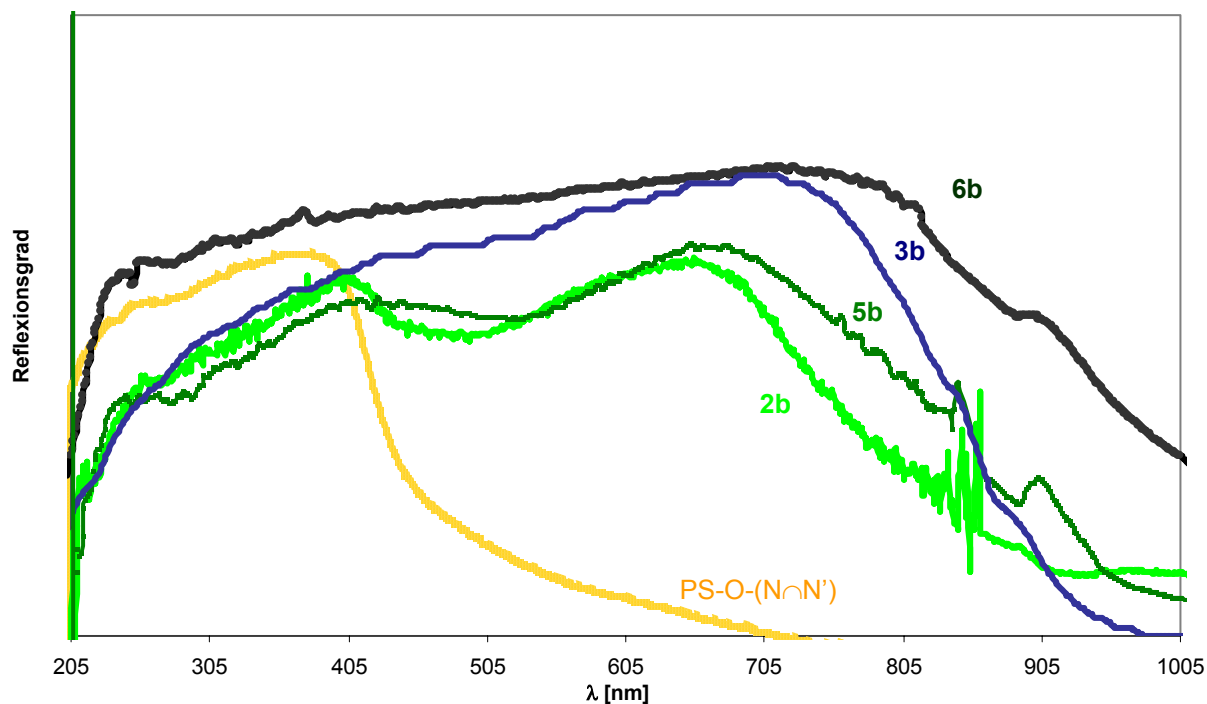


Abbildung 3.14 DRS-UV/VIS Spektren des immobilisierten Liganden (PS-O-(N∩N')) und der Komplexe **2b**, **3b**, **5b** und **6b**.

3.1.1.1.4 Freisetzung der Komplexe

Die Trennung der immobilisierten Komplexe von der Festphase erfolgt durch Spaltung der Silylether-Bindung mit Fluoridionen. Als Fluoridionen-Quelle dient Tetrabutylammoniumfluorid ($n\text{Bu}_4\text{N}$)F. Die abgespaltenen Komplexe wurden nach Entfernung der Festphase durch Filtration erhalten und durch übliche analytische Methoden untersucht.

Die Abspaltung erfolgt unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur und die Carbonyl-Komplexe verhalten sich inert gegenüber den „harten“ Fluoridionen. Die Abspaltungsreaktion kann visuell durch die Farbänderung der Lösung oder mittels IR- und UV/VIS-Spektroskopie verfolgt werden. Gleich nach Zugabe des ($n\text{Bu}_4\text{N}$)F verfärbt sich die Lösung. Die Anwesenheit von $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden im IR-Spektrum der Lösung bestätigt die Trennung der Carbonyl-Komplexe von der Festphase.

3.1.1.1.5 Untersuchung der freigesetzten Komplexe mittels IR-Spektroskopie und Modellierung durch DFT-Modelle

Die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden der anionischen Komplexe sind aufgrund der Deprotonierung des HO-(N \cap N') Liganden, zu niedrigeren Energien hin verschoben. Protonierung führt zu einer Verschiebung der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden erwartungsgemäß zu höheren (Abb. 3.15)

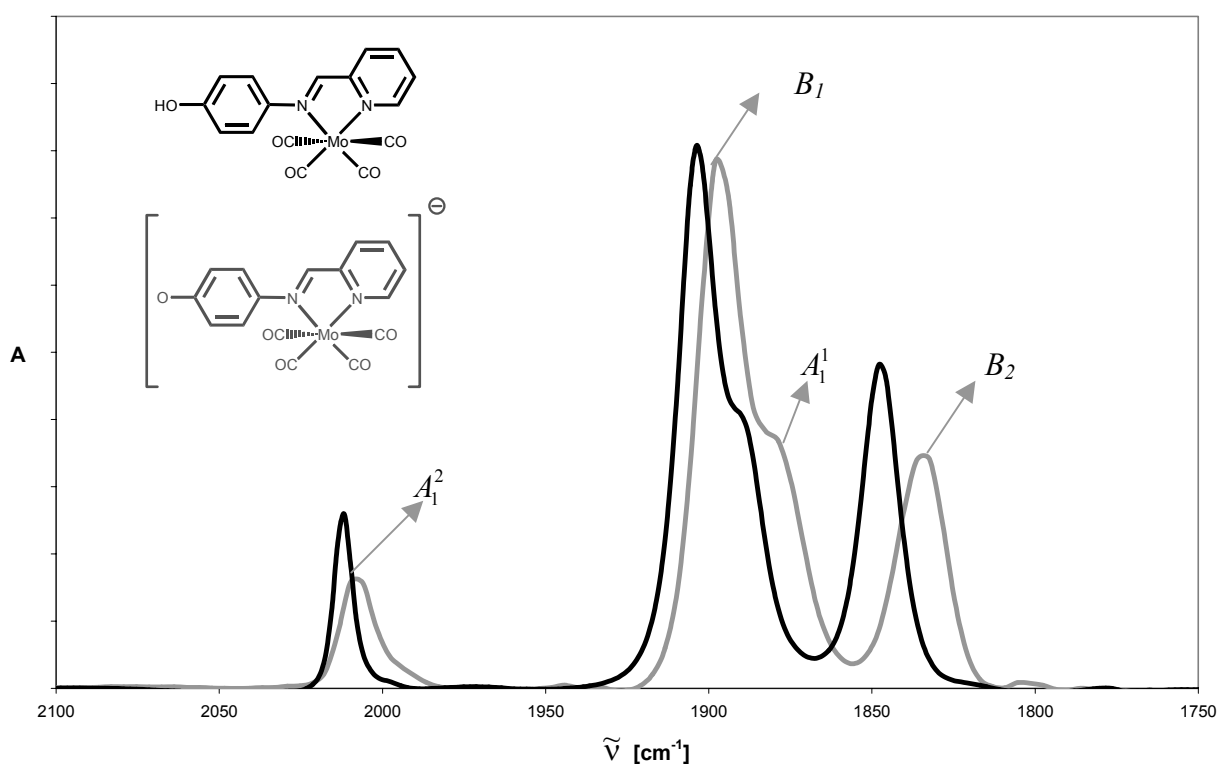


Abbildung 3.15 Verschiebung der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden in dem anionischen Komplex $[\text{O}-(\text{N}\cap\text{N}')\text{Mo}(\text{CO})_4]^-$.

Energien. Das Bandenmuster des einkernigen Metall-Tetracarbonyl-Komplexes stimmt mit einer verzerrten lokalen C_{2v} Symmetrie überein. Dementsprechend treten vier $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ Absorptionsbanden auf ($2A_1 + B_1 + B_2$)^[147]. Zwei dieser Banden, A_1^1 und B_1 , sind nicht aufgelöst (siehe Abb. 3.15). Die Bande höherer Intensität wird der unsymmetrischen B_1 -Schwingung der axialen Carbonyl-Liganden zugeordnet. Die Bande mit der niedrigsten Frequenz wird der unsymmetrischen B_2 -Schwingung der äquatorialen Carbonyl-Liganden zugeordnet^[148]. Die übrigen zwei Absorptionsbanden (bei 2013 cm^{-1} und die nicht aufgelöste Bande bei 1890 cm^{-1}) entsprechen den zwei symmetrischen A_1 -Schwingungen. Aus den

3. Allgemeiner Teil

Spektren ist klar zu erkennen, dass die A_1^1 - und die B_2 -Banden am stärksten verschoben sind, während die A_1^2 - und B_1 -Banden nur leicht verschoben werden. Das Ausmaß dieser Verschiebungen ist niedriger als die Verschiebungen, die für andere metallzentrierte reduzierte anionische Carbonyl-Komplexe beobachtet worden sind^[149]. Das deutet darauf hin, dass die zusätzliche Ladung hauptsächlich in dem $[O-(N\cap N')]$ Liganden lokalisiert ist, während eine geringe zusätzliche Elektronendichte in den Carbonyl-Liganden lokalisiert ist. In Übereinstimmung mit den IR-spektroskopischen Daten zeigen DFT-Modellierungen des anionischen und des protonierten Komplexes eine Erhöhung der Elektronendichte, die hauptsächlich in dem anionischen Liganden lokalisiert ist, sowie eine Erhöhung der Elektronendichte in den Carbonyl-Liganden. Der deprotonierte Ligand ist ein stärkerer Elektronendonator und erhöht somit die π -Rückbindungsfähigkeit des Metalls zu den Carbonyl-

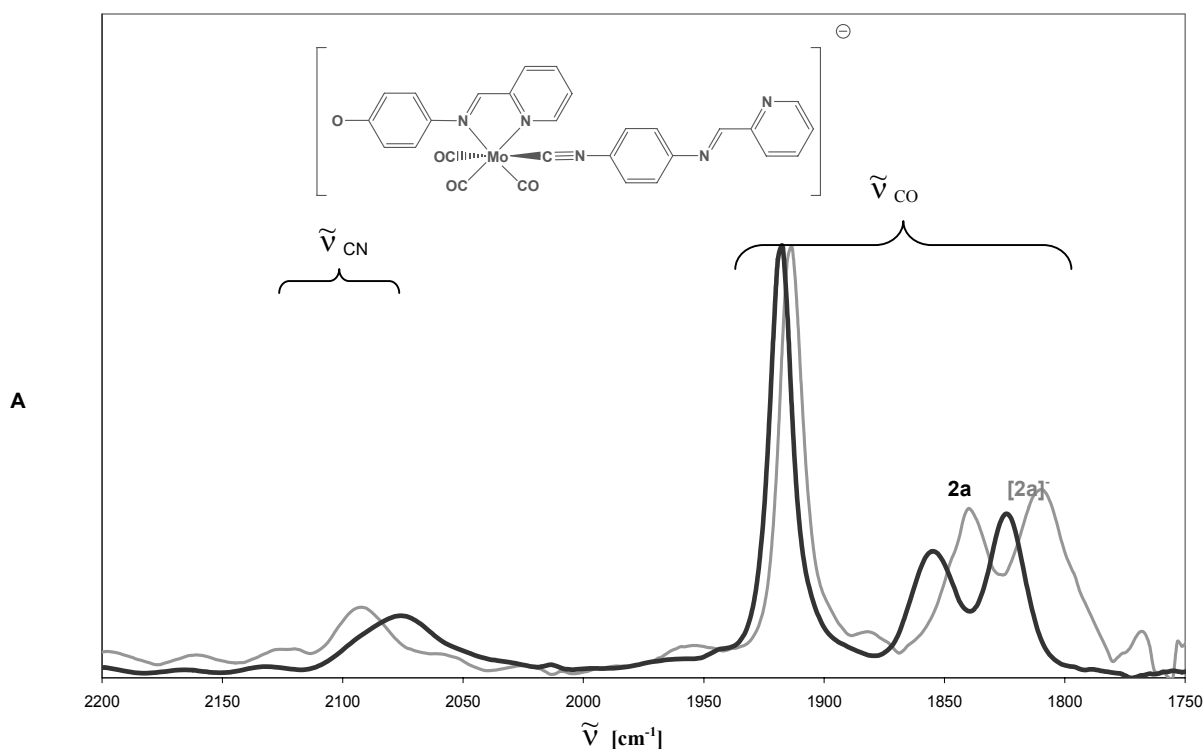


Abbildung 3.16 Verschiebung der $\tilde{\nu}_{CO}$ - und $\tilde{\nu}_{CN}$ -Absorptionsbanden in dem anionischen Komplex $[2a]^-$ und dem protonierten Komplex **2a**.

Liganden. Die verstärkte π -Rückbindung schwächt die C-O Bindungen und erklärt somit die beobachtete bathochrome Verschiebung der Signale der CO-Schwingungen. Die äquatorialen Carbonyl-Liganden erhalten mehr Elektronendichte als die axialen, wodurch sich die unterschiedlich starken Verschiebungen der IR-Banden erklären lassen. Eine Betrachtung des anionischen Komplexes als einen anionischen Liganden, der an ein d^6 -M(0) Metal-Fragment

3. Allgemeiner Teil

koordiniert ist, ist somit nicht ganz richtig: Obwohl die Elektronendichte am Molybdän nahezu unverändert bleibt, ist die zusätzliche Ladung nicht nur am $[\text{OL}-(\text{N}\cap\text{N}')]$ Liganden lokalisiert, sondern wird via π -Rückbindung über das Molybdän auch auf die Carbonyl-Liganden delocalisiert. Dieses Verhalten stimmt mit früheren ausführlichen Untersuchungen über reduzierte $[(\text{diimin})\text{M}(\text{CO})_4]^-$ -Komplexe überein ^[146, 148, 150, 151].

In dem IR-Spektrum des anionischen Komplexes **[2a]⁻** (Abb. 3.16) sind die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ - und die $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Absorptionsbanden aufgrund des anionischen Charakters des Diimin-Liganden relativ zu den Banden von **2a** verschoben. Analog zu den Banden des einkernigen Tetracarbonyl-Komplexes sind die Banden der Schwingungen der äquatorialen Carbonyl-Liganden bei 1820 cm^{-1} am stärksten betroffen.

Tabelle 3.3 IR- und UV/VIS-spektroskopische Daten der anionischen und neutralen Komplexe in THF

Anionische Komplexe			
	$\tilde{\nu}_{\text{CN}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$	$\lambda_{\text{max}} [\text{nm}]$
$[\text{O}-(\text{N}\cap\text{N}')\text{Mo}(\text{CO})_4]^-$	~	2008, 1897, 1834	585
[2a]⁻	2093	1914, 1840, 1810	450, 590
[3a]⁻	2094	2008, 1912, 1897, 1835, 1808	470, 558, 611(sh.)
[5a]⁻	2091	1914, 1839, 1812	460, 580
[6a]⁻	2094	2008, 1911, 1900, 1835, 1808	475, 555, 605
Neutralkomplexe			
	$\tilde{\nu}_{\text{CN}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$	$\lambda_{\text{max}} [\text{nm.}] (\epsilon_{\text{max}} [\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}])$
$\text{HO}-(\text{N}\cap\text{N}')\text{Mo}(\text{CO})_4$	~	2012, 1904, 1847	535 (4500)
2a	2076	1918, 1855, 1824	613 (3475)
3a	2078	2012, 1917, 1904, 1848, 1824	525(5575), 619(sh, 4545)
5a	2077	1917, 1853, 1822	612 (10710)
6a	2070	2013, 1918, 1907, 1851, 1827	535(15000), 600(sh, 13050)

Im Falle des zweikernigen Komplexes **[3a]⁻** wird aufgrund der räumlichen Nähe zum deprotonierten Diimin-Liganden insbesondere eine Verschiebung der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden des Tricarbonyl-Fragments erwartet, während die Banden des Tetracarbonyl-Fragments am

3. Allgemeiner Teil

Ende der Kette nur wenig betroffen sein sollten. Erstaunlicherweise zeigt das IR-Spektrum, dass nicht nur die Banden des Tricarbonyl-Fragments verschoben sind, sondern auch die des Tetracarbonyl-Fragments. Das Ausmaß der Verschiebung der Banden des Tetracarbonyl-Fragments ist genau so groß, wie die, die für den anionischen einkernigen Komplex $[\text{O}-(\text{N}\curvearrowright\text{N}')\text{Mo}(\text{CO})_4]^-$ gefunden wird (siehe Tabelle 3.3). Analoge Beobachtungen gelten für die Verbindungen **5a** und **6a** bzw. $[\mathbf{5a}]^-$ und $[\mathbf{6a}]^-$ (Tab. 3.3).

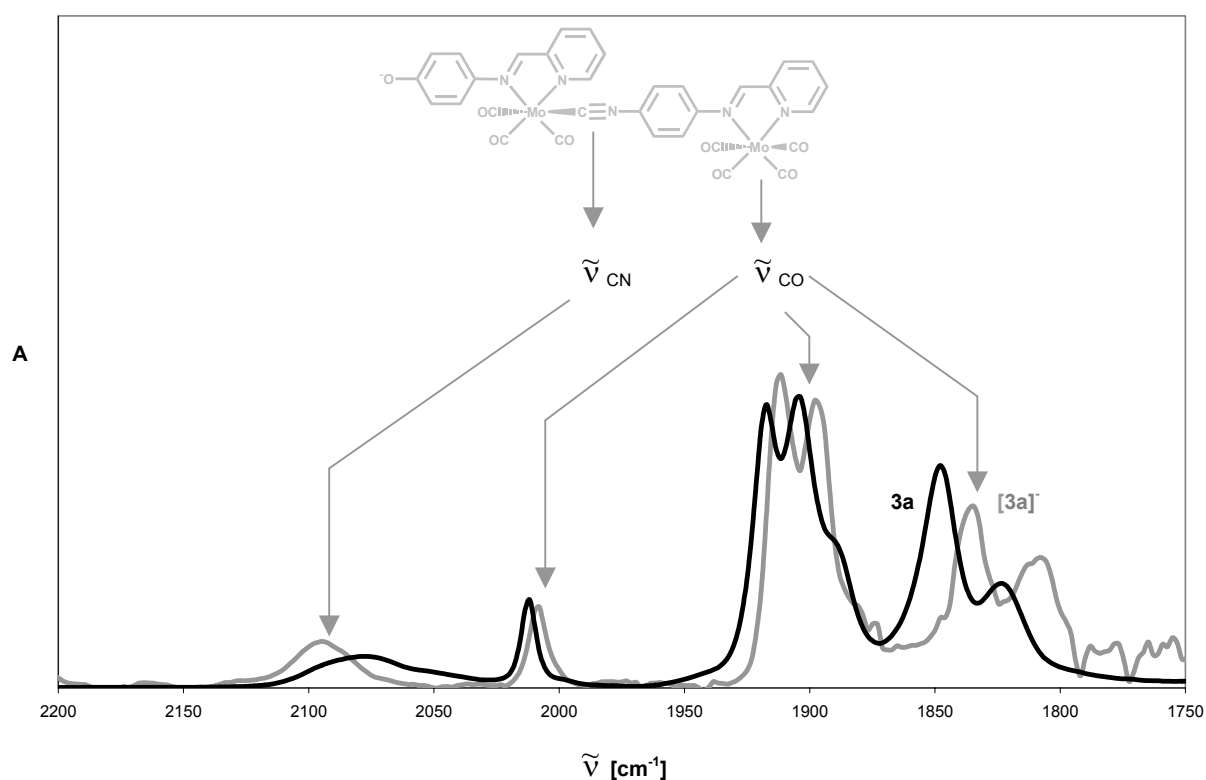


Abbildung 3.17 Verschiebung der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden in dem anionischen Komplex $[\mathbf{3a}]^-$ und dem Neutralkomplex **3a**.

Die DFT-Modellierung der anionischen und neutralen Komplexe **3a** und $[\mathbf{3a}]^-$ stellte einen wichtigen Schritt auf dem Weg zur Aufklärung der Beobachtungen dar. Die wichtigsten Daten der durchgeführten DFT Rechnungen des anionischen und des protonierten Komplexes sind in Tabelle 3.4 dargestellt.

3. Allgemeiner Teil

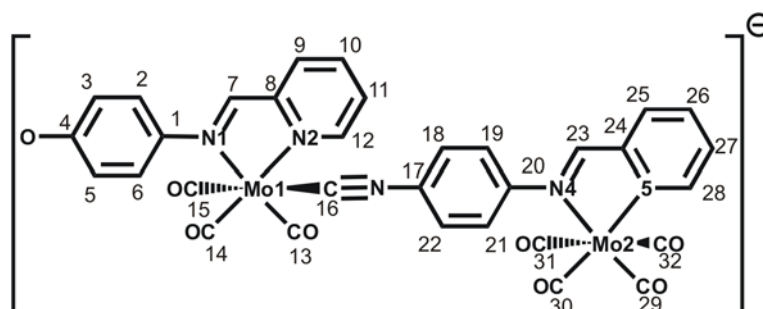


Tabelle 3.4 Ausgewählte Bindungslängen [Å] von **3a** und **[3a]⁻** (DFT; B3LYP/LAN2DZ)

(Diimin)-Ligand 1					(Diimin)-Ligand 2				
		3a	[3a] ⁻	Δ			3a	[3a] ⁻	Δ
O4	C4	1.396	1.290	-0.106	N3	C17	1.370	1.370	0.000
C1	C2	1.400	1.440	0.040	C17	C18	1.410	1.420	0.010
C2	C3	1.400	1.380	-0.020	C18	C19	1.390	1.390	0.000
C3	C4	1.400	1.460	0.060	C19	C20	1.410	1.410	0.000
C4	C5	1.400	1.460	0.060	C20	C21	1.410	1.410	0.000
C5	C6	1.400	1.380	-0.020	C21	C22	1.390	1.390	0.000
C6	C1	1.400	1.430	0.030	C22	C17	1.410	1.410	0.000
C1	N1	1.430	1.390	-0.040	C20	N4	1.430	1.430	0.000
N1	C7	1.310	1.330	0.020	N4	C23	1.310	1.310	0.000
C7	C8	1.440	1.430	-0.010	C23	C24	1.450	1.440	-0.010
C8	C9	1.410	1.420	0.010	C24	C25	1.410	1.410	0.000
C9	C10	1.400	1.390	-0.010	C25	C26	1.400	1.400	0.000
C10	C11	1.410	1.410	0.000	C26	C27	1.410	1.410	0.000
C11	C12	1.400	1.390	-0.010	C27	C28	1.400	1.400	0.000
C12	N2	1.360	1.360	0.000	C28	N5	1.360	1.360	0.000
N2	C8	1.380	1.380	0.000	N5	C24	1.370	1.370	0.000
N1	Mo1	2.260	2.350	0.090	N4	Mo2	2.260	2.290	0.030
N2	Mo1	2.240	2.240	0.000	N5	Mo2	2.240	2.250	0.010
Mo 1					Mo 2				
Mo1	C13	1.978	1.954	-0.024	Mo2	C29	1.970	1.960	-0.010
Mo1	C14	1.978	1.980	0.002	Mo2	C30	1.980	1.980	0.000
Mo1	C15	2.030	2.020	-0.010	Mo2	C31	2.040	2.040	0.000
Mo1	C16	2.090	2.080	-0.010	Mo2	C32	2.040	2.040	0.000
C16	N3	1.190	1.200	0.010	C29	O29	1.193	1.197	0.004
C13	O13	1.196	1.200	0.004	C30	O30	1.193	1.197	0.004
C14	O14	1.196	1.190	-0.006	C31	O31	1.180	1.180	0.000
C15	O15	1.180	1.190	0.010	C32	O32	1.180	1.180	0.000

3. Allgemeiner Teil

Die zusätzliche Ladung, die durch Reduktion des Liganden bei der Abspaltung entstanden ist, ist nicht nur über den anionischen Liganden und die Koordinationssphäre des ersten Metalls delokalisiert, sondern auch über das gesamte Molekül bis zu den Carbonyl-Liganden des Metalls am Ende der Kette. Die Deprotonierung des Liganden hat deutliche Auswirkungen auf die Geometrie des gesamten Moleküls, vor allem auf die des Diimin-Liganden. Ausgewählte Bindungslängen der anionischen und neutralen Komplexe **3a** und **[3a]⁻** sind in Tabelle 3.4 dargestellt. Im anionischen Liganden sind die Bindungen O4-C4, C2-C3, C5-C6, C1-N1, C7-C8, C9-C10 und C11-C12 kürzer als im neutralen Liganden. Damit lässt sich für den Phenolat-diimin-liganden eine para-chinoide Grenzstruktur formulieren (Abb. 3.18).

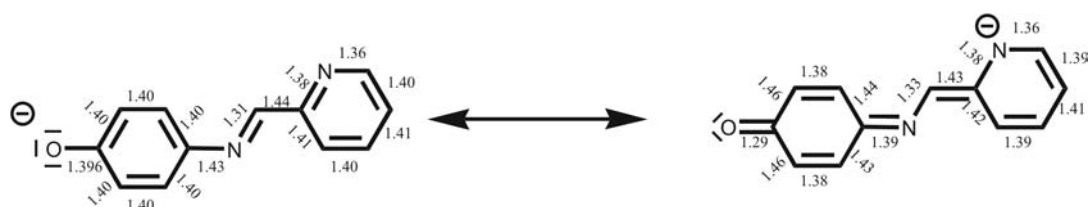


Abbildung 3.18 Chinoide-Form des $[O-(N\backslash N')]$ Liganden.

Tabelle 3.5 Mulliken-Ladungsverteilung von **3a** und **[3a]⁻**.

Baustein	3a	[3a]⁻	Δ (%) [*]
Diimin-Ligand 1	0.101	-0.674	-77.542
Mo1	0.680	0.682	0.218
Carbonyl-Liganden von M ¹	-0.693	-0.820	-12.684
CO _{eq}	-0.500	-0.594	-9.420
CO _{ax}	-0.193	-0.226	-3.264
(Diimin)-Ligand 2	0.063	0.040	-2.359
Mo2	0.602	0.601	-0.093
Carbonyl-Liganden von M ²	-0,754	-0,830	-7,540
CO _{eq}	-0,418	-0,473	-5,504
CO _{ax}	-0,336	-0,356	-2,036

* als % der zusätzlichen Ladung in dem anionischen System.

Zusätzliche wichtige Informationen liefert eine Analyse der Mulliken-Ladungsverteilung. In Tabelle 3.5 ist die Ladungsverteilung für die Diimin-Liganden, die Molybdänatome und die axialen und äquatorialen Carbonyl-Liganden zusammengefasst.

3. Allgemeiner Teil

Etwa 77% der zusätzlichen Ladung sind auf dem $[O-(N\curvearrowright N')^-]$ -Liganden lokalisiert. Die übrigen 23% sind über das restliche Molekül verteilt. Davon sind 12.6% in den Carbonyl-Liganden des Tricarbonyl-Fragments und 7.5% in den Carbonyl-Liganden des Tetracarbonyl-Fragments lokalisiert. An den Molybdän-Zentren und in dem Brückenliganden $CN-(N\curvearrowright N')$ bleibt die Elektronendichte nahezu unverändert. Daraus folgt, dass aus den 23% die über das gesamte Molekül verteilt sind, fast 87% auf die Carbonyl-Liganden übertragen werden. 7.5% der gesamten Ladung wird über den Brückenligandennd das zweite Metall zu den Carbonyl-Liganden des Tetracarbonyl-Fragments übertragen, während der Isonitril-Ligand selbst nur 2.3% der gesamten zusätzlichen Ladung aufnimmt.

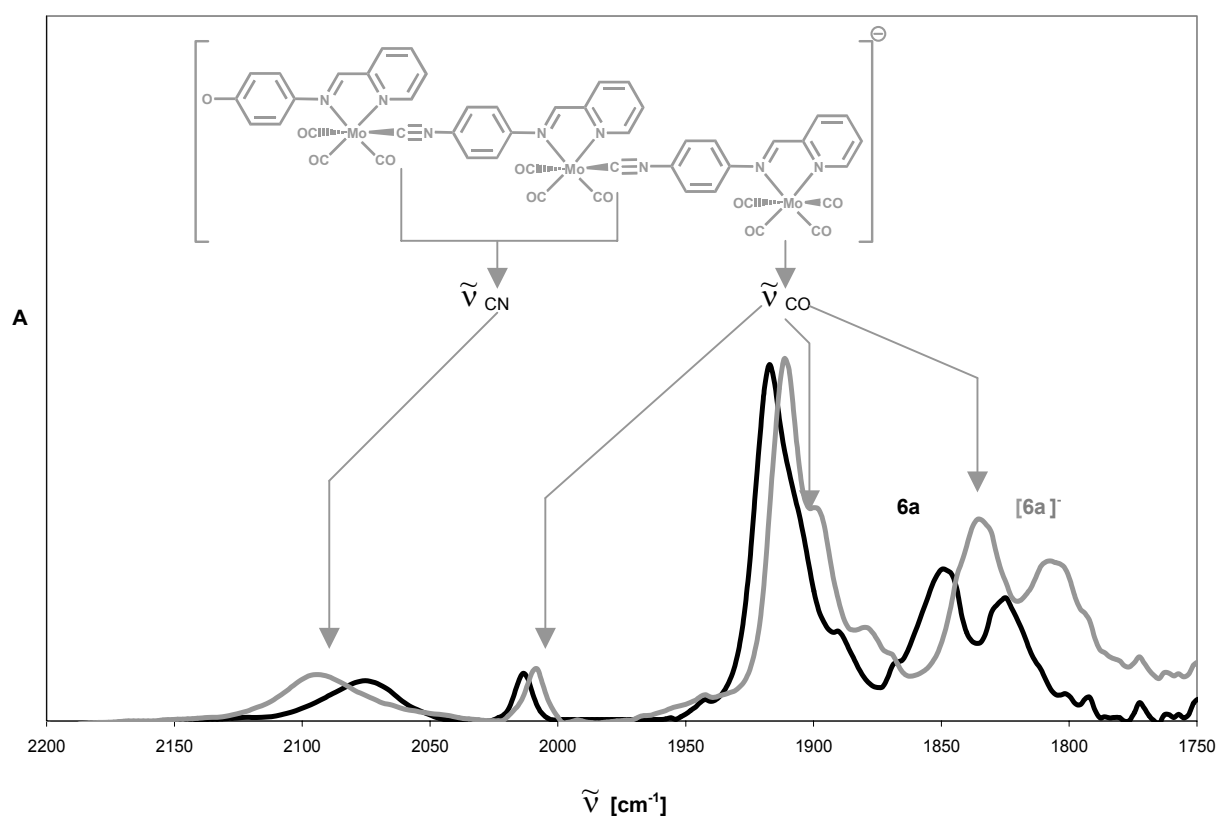


Abbildung 3.19 Verschiebung der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ - und $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Absorptionsbanden in dem anionischen Komplex **[6a]⁻** und dem protonierten Komplex **6a**.

In Übereinstimmung mit den IR-Spektren, akzeptieren die Carbonyl-liganden in äquatorialer Position ($\text{CO}_{\text{äq}}$) mehr Elektronendichte als die axialen Carbonyl-liganden (CO_{ax}), im Tricarbonyl-Fragment ebenso wie in der Tetracarbonyl-Einheit.

3. Allgemeiner Teil

Entsprechend der IR-Spektren der ein- und zweikernigen Komplexe zeigt das IR-Spektrum des dreikernigen Komplexes **[6a]⁻** signifikante Verschiebungen der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden relativ zu denen von **6a**. Selbst bei der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbande des Tetracarbonyl-Fragments am Ende der Kette ist diese Verschiebung, trotz der großen räumlichen Entfernung von dem anionischen Diimin-Liganden deutlich zu erkennen. Die Lagen der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden des Tetracarbonyl-Fragments in dem dreikernigen Komplex **[6a]⁻** entsprechen exakt der Lage der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden des Tetracarbonyl-Fragments in dem zweikernigen Komplex **[3a]⁻** (siehe Tabelle 3.3), obwohl in **[6a]⁻** zwei Metall-Tricarbonyl-Fragmente den anionischen Phenolatliganden von der „Mo(CO)₄-Einheit“ trennen. Eine genauere Beobachtung des IR-Spektrums lässt erkennen, dass die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden von beiden Fragmenten gleich stark verschoben sind. Das lässt sich am besten durch einen Vergleich der unsymmetrischen Schwingungsbanden der äquatorialen Carbonyl-liganden erkennen. Die Banden treten bei 1835 cm⁻¹ (**[6a]⁻**) und 1851 cm⁻¹ (**6a**) auf. Verglichen mit der Bande bei höherer Frequenz zeigt die Bande bei 1835 cm⁻¹ weder eine Schulter noch eine Verbreiterung. Es folgt, dass die überlappenden Banden gleich oder nahezu gleich verschoben sein müssen.

Die Untersuchungen zeigen, dass „CN-(N∩N')Mo(CO)₃“-Bausteine Information (Deprotonierung am Phenol-Ende der Kette) verlustfrei an das andere Ende der Kette (Mo(CO)₄-Endgruppe) übertragen können.

3.1.1.1.6 Untersuchung der freigesetzten Komplexe mittels UV/VIS-Spektroskopie

In den UV/VIS-Spektren der anionischen Komplexe **[2a]⁻**-**[6a]⁻** sind mehrere Banden zu sehen (Tab. 3.3). Die verschiedenen Banden sind, im Vergleich zu den Banden in den DRS-UV/VIS Spektren der immobilisierten Komplexe **2b-6b**, besser aufgelöst. Die beobachteten Absorptionsbanden bei geringerer Energie entstehen durch MLCT-Übergänge der unterschiedlichen [(Diimin)Mo]-Chromophore. Der MLCT-Übergang des [(Diimin)Mo(CO)₃]-Chromophors tritt bei niedrigerer Energie und der des [(Diimin)Mo(CO)₄]-Chromophors bei höherer Energie auf. Zusätzlich zu den MLCT-Banden zeigen die Spektren der anionischen Komplexe eine sehr intensive Absorptionsbande bei 470 nm, die $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergängen des konjugierten anionischen Phenolatliganden mit chinoidem Charakter (siehe Kap. 3.1.1.1.5), zugeordnet werden kann. (Abb. 3.20).

3. Allgemeiner Teil

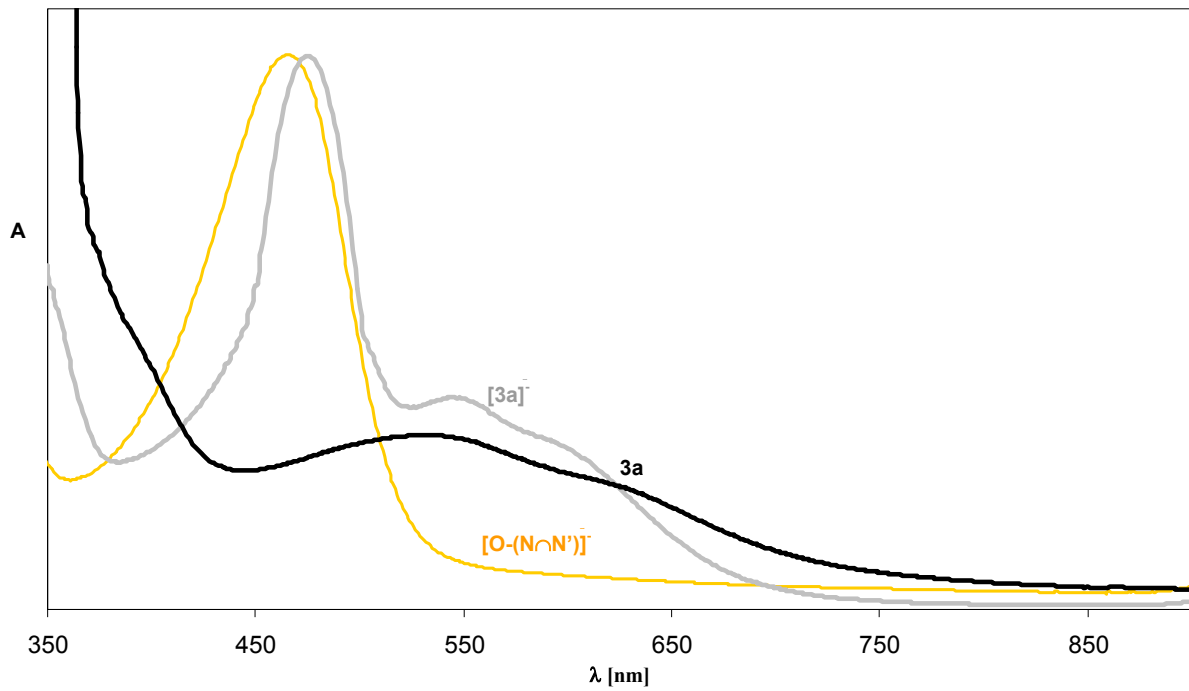


Abbildung 3.20 UV/VIS Spektren von $[3a]^-$, **3a** und $[O-(N\cap N')]^-$.

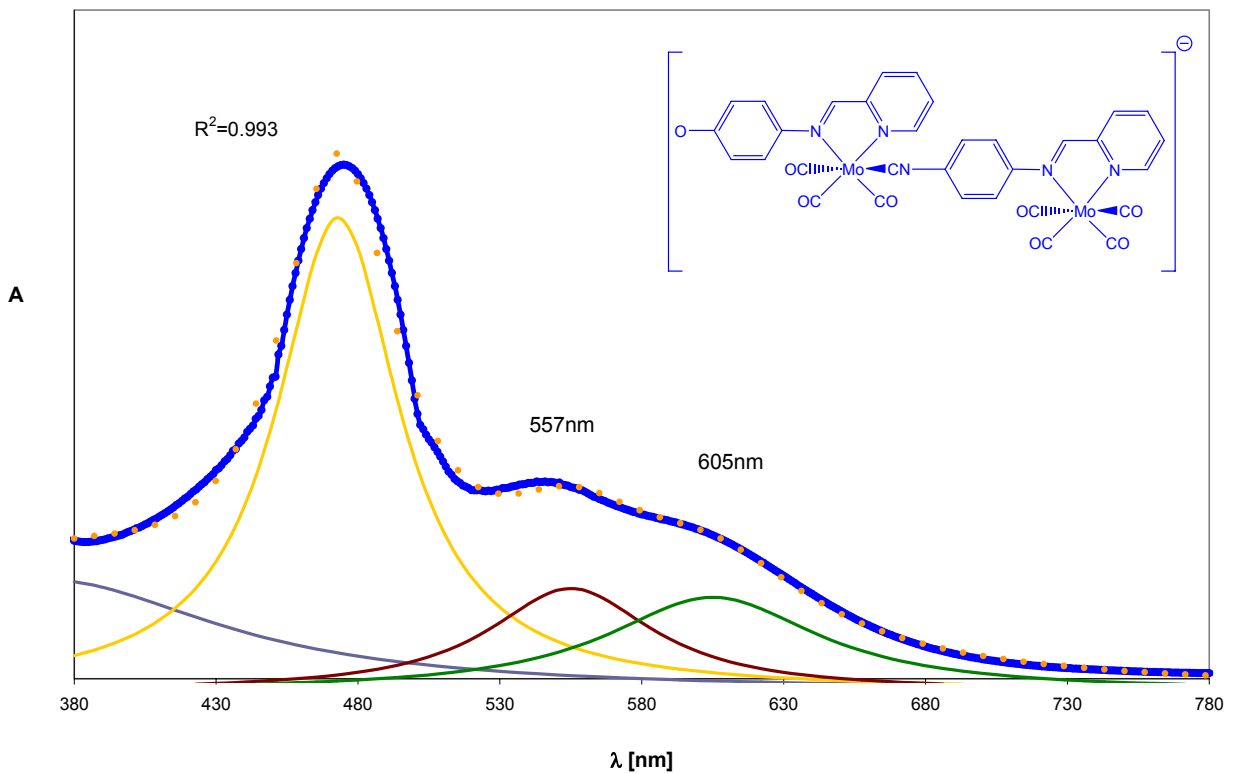


Abbildung.3.21 Kurvenanpassung (Gauss-Funktionen) des UV/VIS Spektrums von $[3a]^-$.

3. Allgemeiner Teil

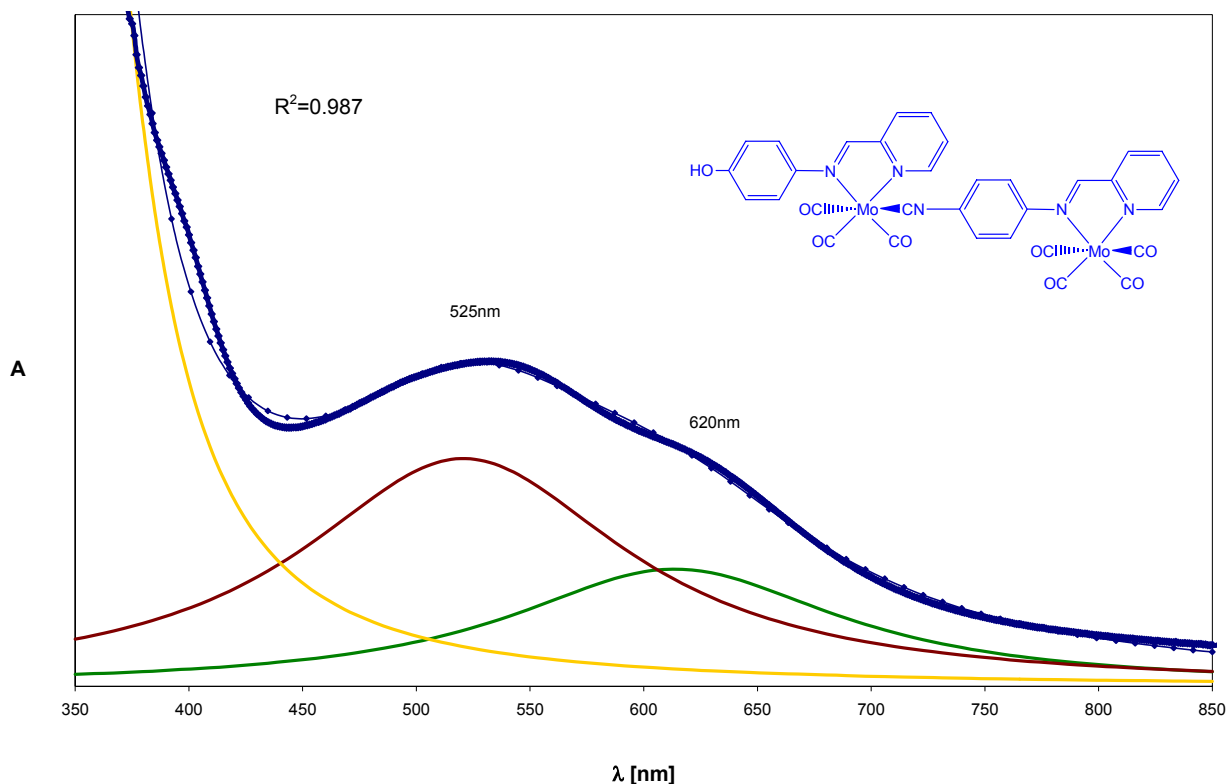


Abbildung 3.22 Kurvenanpassung (Gauss-Funktionen) des UV/VIS Spektrums von **3a**.

Eine detaillierte Analyse der UV/VIS-Spektren mittels einer Kurvenanpassung durch Gauss-Funktionen der anionischen Komplexe zeigt, dass die MLCT-Banden der Tri- und Tetracarbonyl-Fragmente in den anionischen Komplexen gegenüber den Banden der neutralen Komplexe bathochrom verschoben sind (Abb. 3.21 und 3.22).

In den UV/VIS-Spektren der Neutralkomplexe, sind die für den [O-(N \cap N')]-Liganden charakteristische Absorptionsbanden bei 470 nm nicht mehr anwesend. Die Spektren der Neutralkomplexe entsprechen der Überlagerung der Banden der anwesenden Chromophore. Der Anbau eines Tetracarbonyl-Fragments am Ende der Kette verursacht keine Änderung in dem MLCT-Übergang des Tricarbonyl-Fragments. Im protonierten Zustand können die einzelnen Chromophore als elektronisch voneinander unabhängige Einheiten betrachtet werden (Abb. 3.23 und 3.24).

Das ist auch bei dem zweikernigen Komplex **5a** der Fall. Der Einbau eines zweiten Tricarbonyl-Fragments ändert das Muster des UV/VIS Spektrum nicht. Die MLCT-Banden beider Metall-Fragmente überlagern zu einer einzigen Bande. Erwartungsgemäß besitzt die MLCT-bande von **5a** einen viel höheren Absorptions-koeffizienten ϵ als die des einkernigen Tricarbonyl-Komplexes **2a**.

3. Allgemeiner Teil

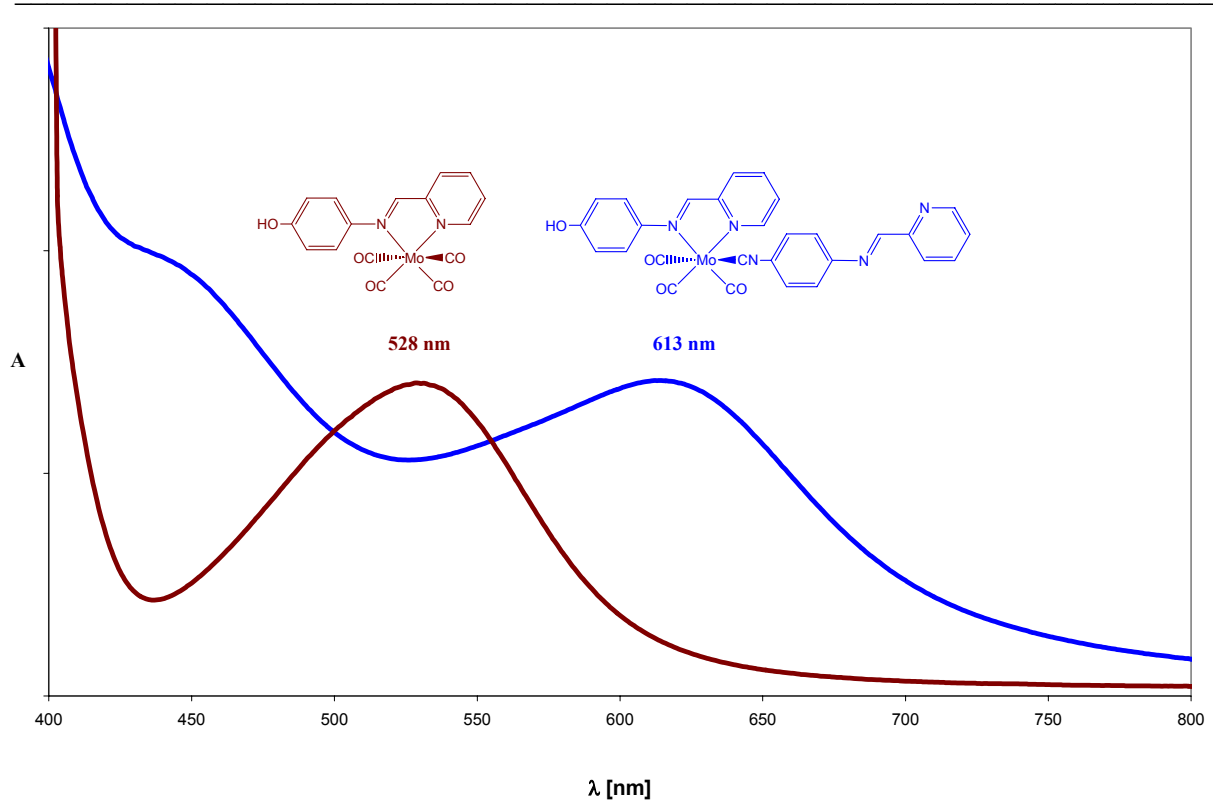


Abbildung 3.23 UV/VIS-Spektren von $(\text{HO-N}\cap\text{N}')\text{Mo}(\text{CO})_4$ und **2a** als Modellbausteine.

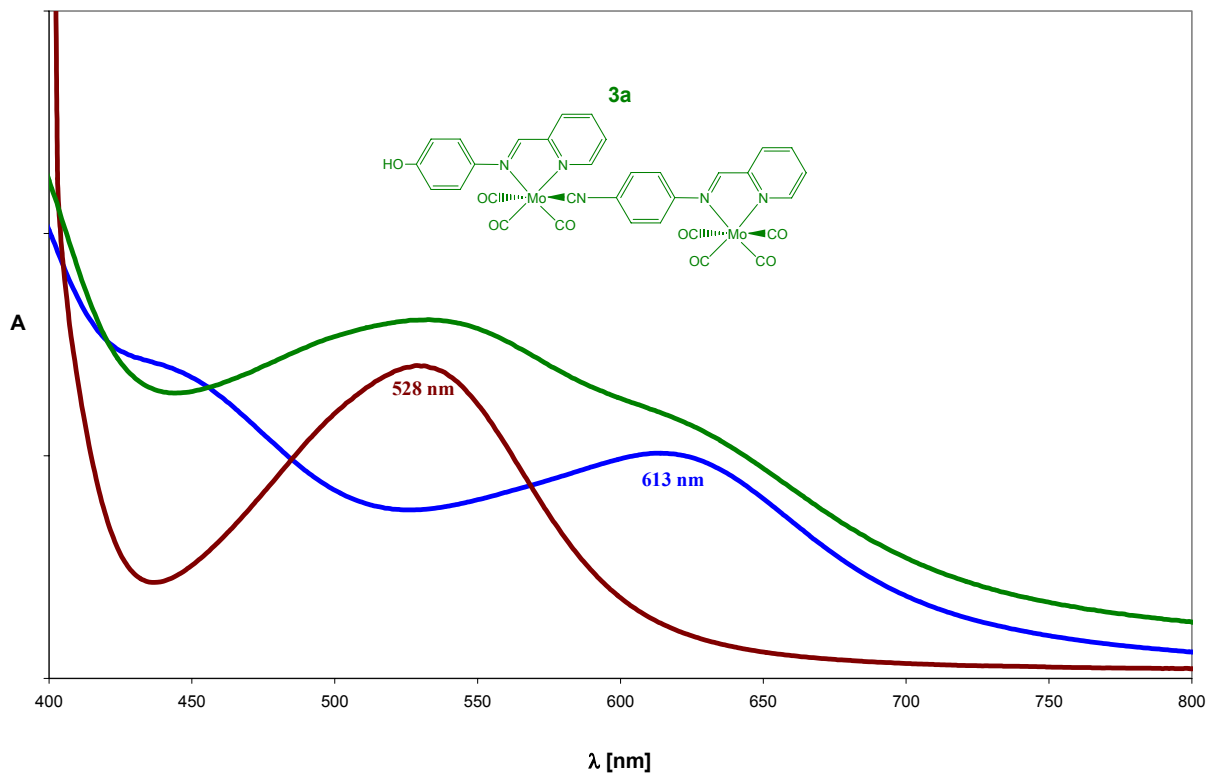


Abbildung 3.24 Das UV/VIS Spektrum von **3a** und die UV/VIS Spektren der Modellbausteine.

3. Allgemeiner Teil

Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass das Verhalten der Metall-Komplex-Bausteine in den mehrkernigen Komplexen sowohl mechanisch (Schwingungen), als auch elektronisch (elektronische Übergänge) unabhängig voneinander ist.

Erwartungsgemäß verhalten sich die MLCT-Banden solvatochrom^[146]. Die Kamlet-Taft^[152] Gleichung dient zur Beschreibung von Substanz-Solvens-Wechselwirkungen^[153]. Die Fähigkeiten des Lösungsmittels, Wasserstoffbrücken zu bilden, spielt eine wichtige Rolle, ist jedoch nicht so entscheidend wie die Polarität des Solvens. In der Kamlet-Taft Gleichung ist $\bar{\nu}_0$ das Absorptionsmaximum eines Referenz-Systems. α beschreibt die Wasserstoffbindung Säurestärke, β beschreibt die

$$\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 + a\alpha + b\beta + s(\pi^* + d\delta) \quad (\text{Gleichung 2})$$

Fähigkeit, Wasserstoffbrücken zu bilden, und π^* die Polarität des Solvens. δ ist ein Korrekturfaktor für die Polarität des Solvens und beträgt 1 für aromatische, 0,5 für halogenierte und 0 für aliphatische Lösungsmittel. Die Anwendung dieser linearen Gleichung ergab, dass der Parameter mit dem höchsten Einfluss auf die MLCT-Übergänge die Polarität des Lösungsmittels ist.

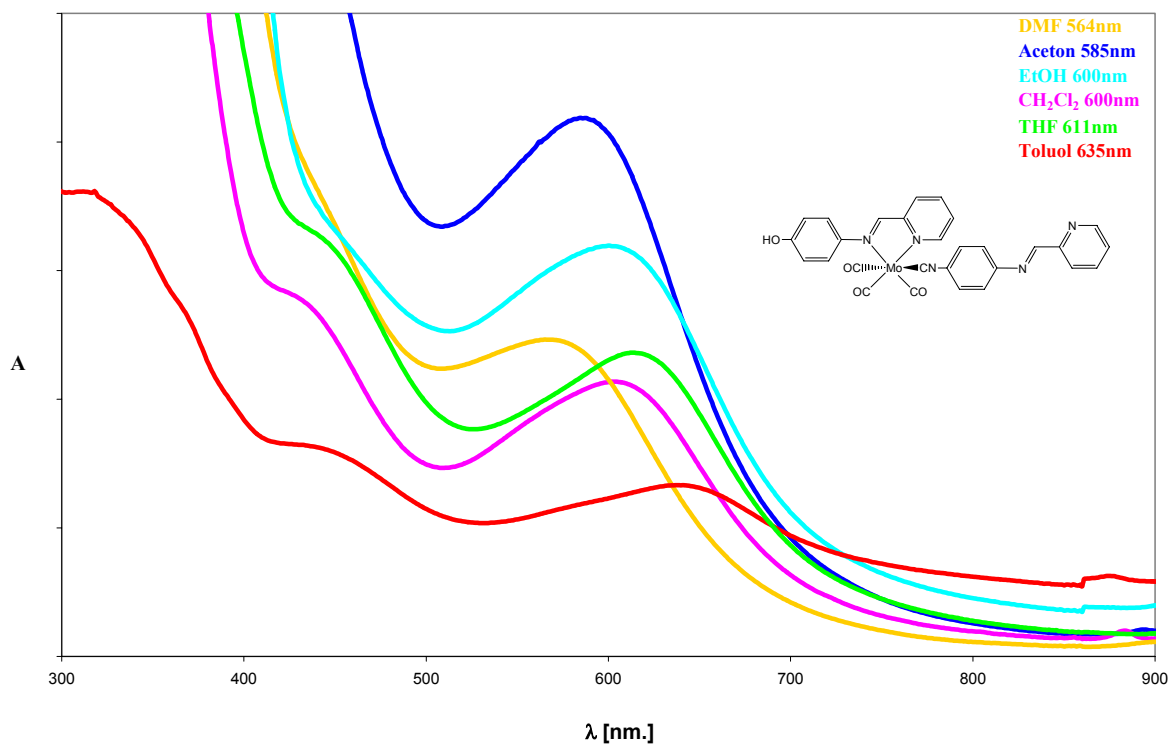


Abbildung 3.25 Die Absorptionsbanden in den UV/VIS Spektren des einkernigen Molybdän-Tetracarbonyl-Komplexes **2a** verhalten sich solvatochrom

3. Allgemeiner Teil

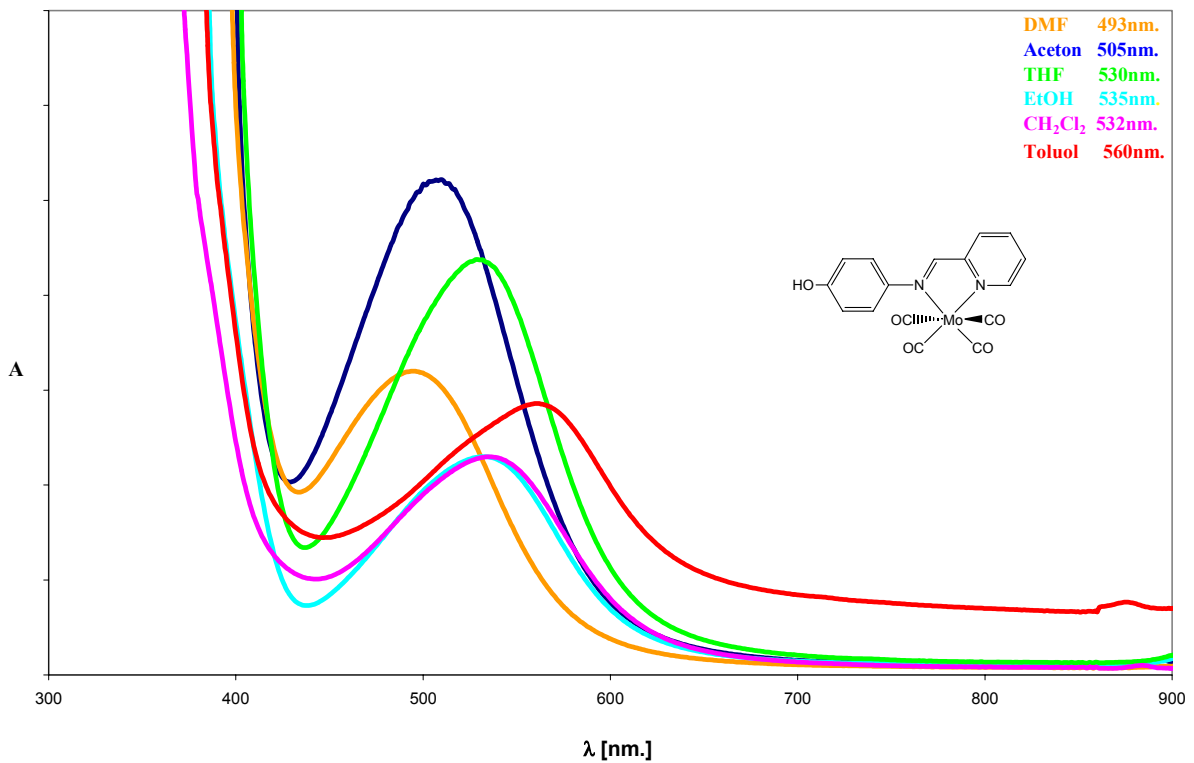


Abbildung 3.26 Die Absorptionsbanden des einkernigen Molybdän-Tetracarbonyl-Komplexes **11a** verhalten sich solvatochrom

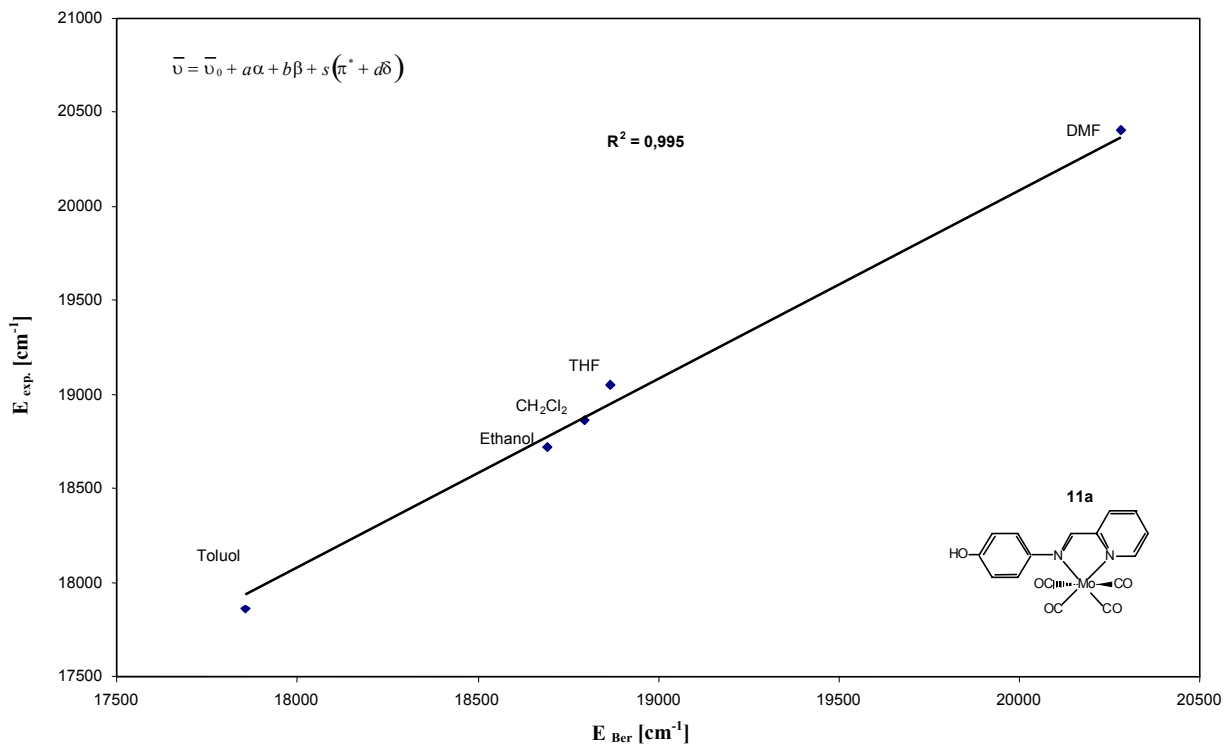


Abbildung 3.27 Verwendung der Kamlet-Taft-Gleichung zur Beschreibung der Substanz-Solvens Wechselwirkungen

3. Allgemeiner Teil

Wie für solvatochrome Chromophore zu erwarten, sind die Verschiebungen linear und die gemessenen Werte stimmen gut mit den berechneten Werten überein.

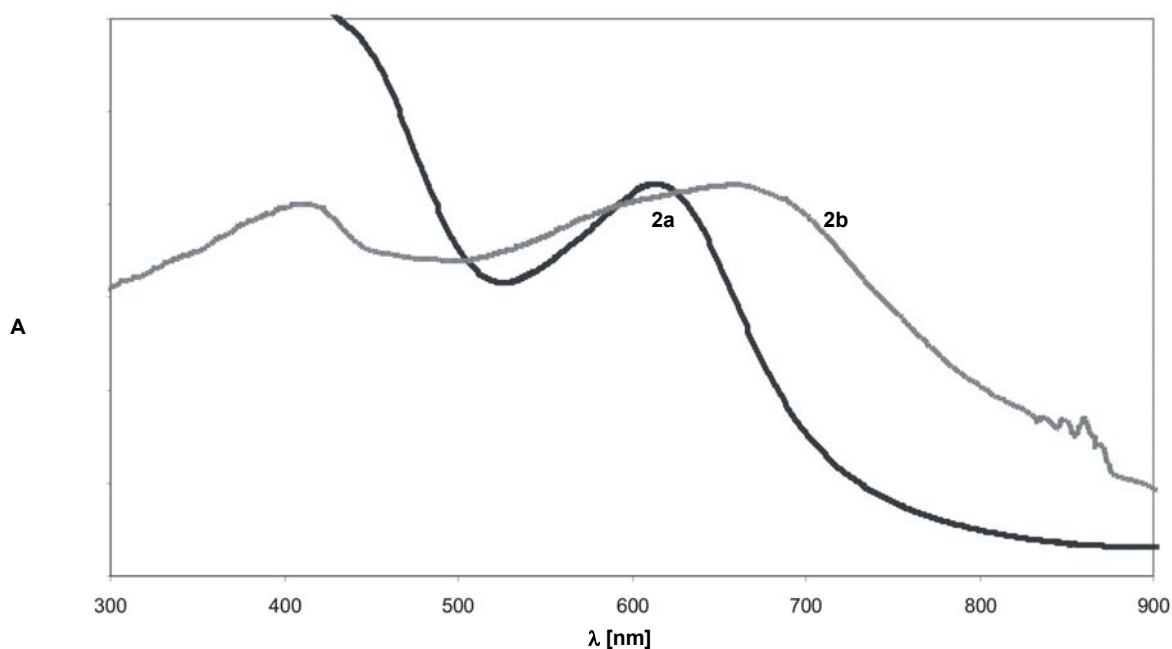


Abbildung 3.28 UV/VIS-Spektrum eines Tricarbonyl-Komplexes in Lösung (THF) und an der Festphase (2a und 2b).

Die MLCT-Banden der immobilisierten Komplexe sind, bezüglich der Banden der protonierten Komplexe in Lösung, wesentlich zu niedrigeren Energien verschoben (Abb. 3.28). Da die Energie der MLCT-Übergänge von der Polarität des Solvens abhängig ist^[146], ist zu vermuten, dass diese bathochrome Verschiebung auf die geringere Polarität des Polymergerüsts zurückzuführen ist. Der Einfluss der Polarität auf die Energie der MLCT-Banden ist so groß, dass selbst kleine Änderungen in dem Vernetzungsgrad des Polymers merkbare Auswirkungen haben. Offenbar wird die Polarität des Polymers durch eine Erniedrigung des Vernetzungsgrades verringert. Die Harze mit einer niedrigeren Vernetzung induzieren eine noch größere bathochrome Verschiebung der MLCT-Banden (Abb. 3.29). Auf diese Weise können die MLCT-Banden der Carbonyl-Komplexe als Maß für die Polarität unterschiedlich vernetzter Harze verwendet werden.

3. Allgemeiner Teil

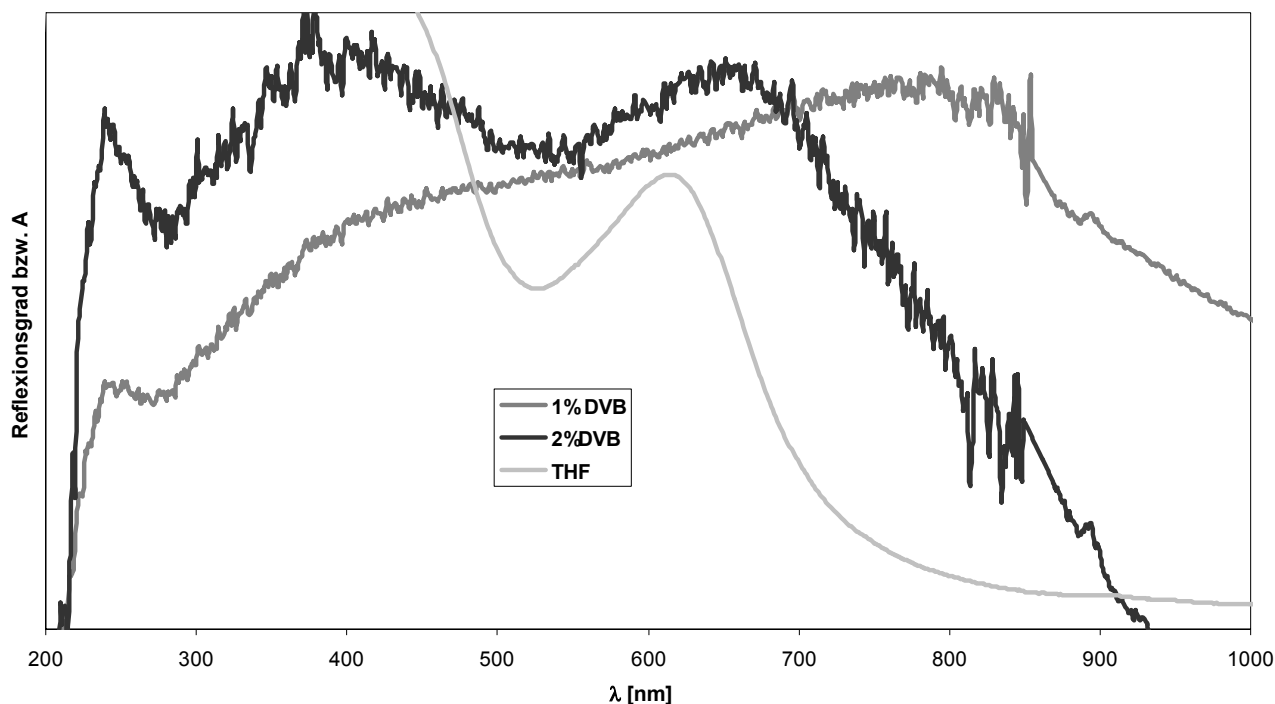


Abbildung 3.29 DRS-UV/VIS-Spektrum von **2b** immobilisiert an zwei unterschiedlich quervernetzten Polymeren. Als Referenz dient das UV/VIS Spektrum von **2a** in Lösung (THF).

3.1.1.1.7 Untersuchung der freigesetzten Komplexe mittels ^1H NMR-Spektroskopie

Die ^1H NMR-Spektren der Komplexe **2a-6a** zeigen mehrere Signale im Aromatenbereich. Die Ähnlichkeit in der Struktur der eingesetzten Liganden [HO-(N \cap N') und C \equiv N-(N \cap N')] sorgt für zahlreiche Überlappungen der Signale vor allem für langkettige Komplexe.

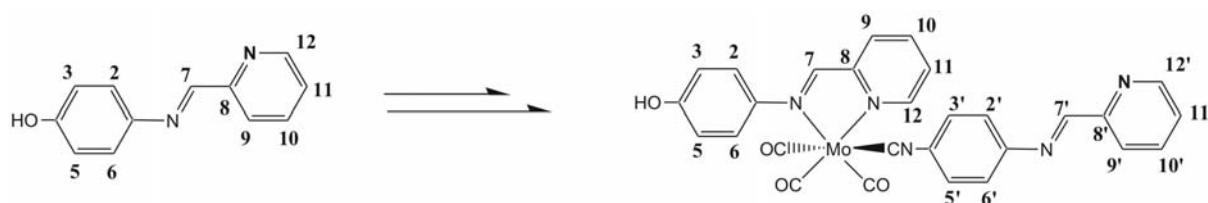


Abbildung 3.30 Transoid-cisoid Isomerisierung der Diimin-Einheit durch Komplexierung eines Molybdän-Carbonyl-Fragments .

3. Allgemeiner Teil

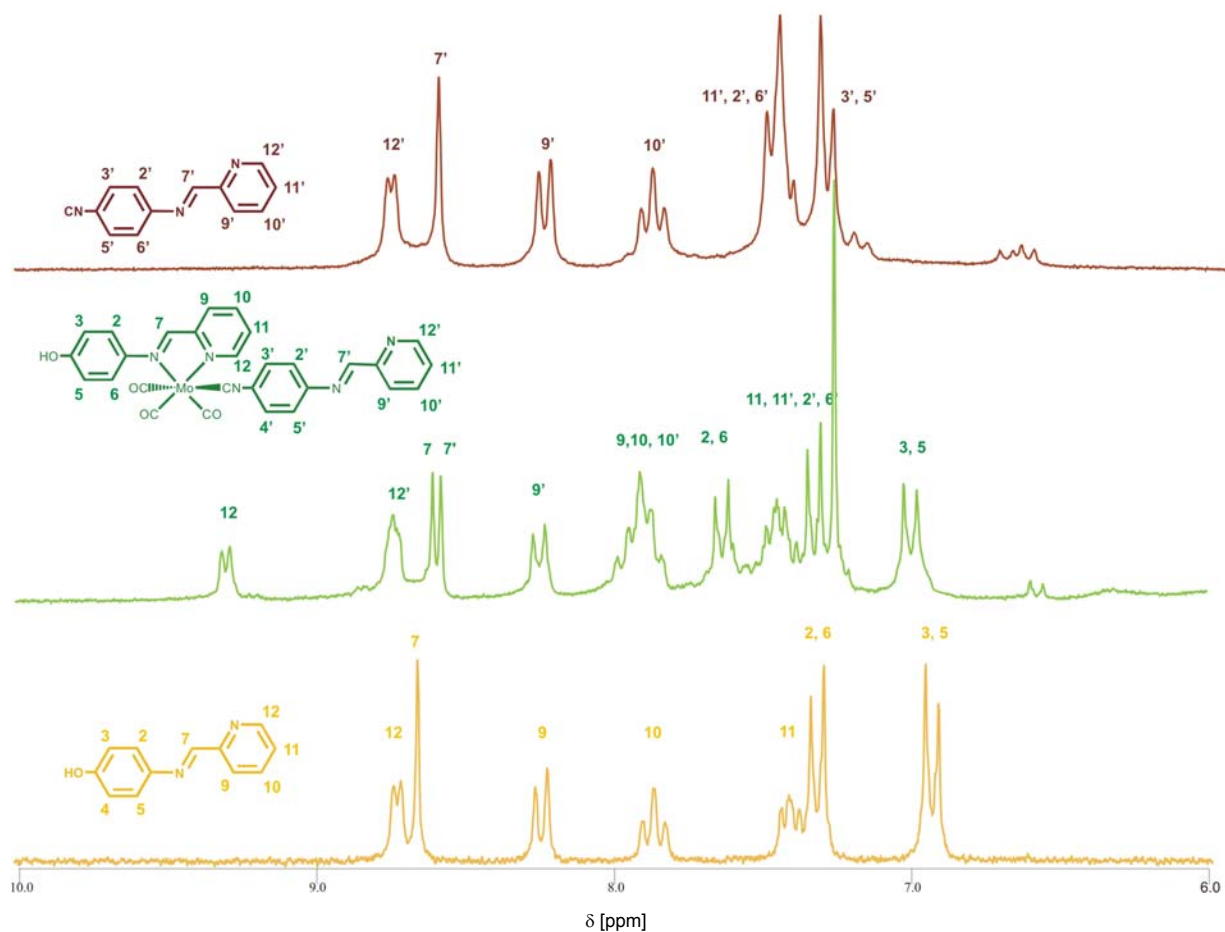


Abbildung 3.31 ^1H NMR-Spektrum von $\text{HO}-(\text{N}\curvearrowright\text{N}')$, $\text{CN}-(\text{N}\curvearrowright\text{N}')$ und 2a .

Als direkte Konsequenz dieser Überlappungen wird die Information, die aus den Spektren extrahiert werden kann, vermindert. Trotz mehrerer überlappender Signale kann die Anwesenheit der unterschiedlichen Metallcarbonyl-Fragmente eindeutig nachgewiesen werden (Tab. 3.6)

Die Koordination eines Tricarbonyl- bzw. Tetracarbonyl-Komplexes verursacht eine transoid-cisoid-Isomerisierung der Diimin-Einheit des Liganden^[98, 154] (Abb.3.30). Als Folge der Komplexierung werden einige Signale im ^1H NMR-Spektrum signifikant verschoben. Die ^1H NMR Signale von unkomplexierten Brückenliganden [$\text{CN}-(\text{N}\curvearrowright\text{N}')$], wie im Komplex 2a , bleiben unverändert und zeigen keine Verschiebungen relativ zu den NMR Signalen des freien Liganden. Im ^1H NMR-Spektrum des Komplexes 2a

3. Allgemeiner Teil

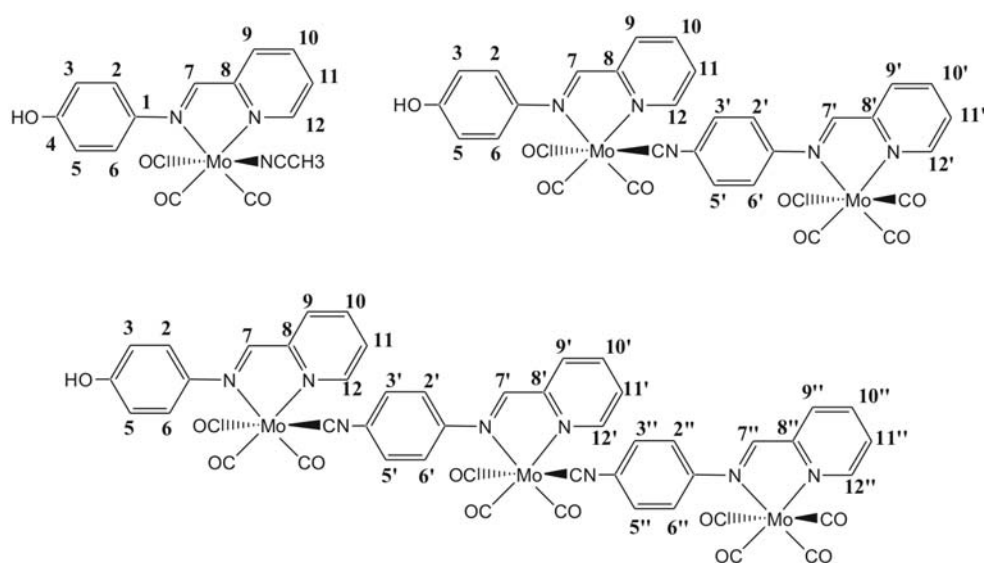


Abbildung 3.32 Verwendete Nummerierung für die Zuordnung der ^1H -NMR-Spektren

ist das Signal von H^{12} des Pyridinringes um 0.64 ppm zu tieferem Feld verschoben (Abb. 3.31). Die Signale des H^9 Protons des Pyridinringes und des Imin-Protons H^7 werden durch die Komplexierung der Tricarbonyl-Einheit um 0.61 ppm bzw. um 0.06 ppm zu höherem Feld verschoben. Die Signale der Protonen H^{10} und H^{11} zeigen keine deutliche Änderung ihrer Lage nach der Koordination und überlappen teilweise mit den Signalen der Protonen $\text{H}^{10'}$ und $\text{H}^{11'}$ des Brückenliganden. Koordination eines Tetracarbonyl-Komplexes an der Diimin-Einheit des Isonitril-Liganden ändert die Lage der Protonen $\text{H}^{12'}$ und $\text{H}^{9'}$. Das Signal des Protons $\text{H}^{12'}$ wird um 0.4 ppm zu tieferem Feld verschoben und das Signal des Protons $\text{H}^{9'}$ wird um 0.3 ppm zu höherem Feld verschoben. Die geringe Löslichkeit der Komplexe vereitelte die Messung von ^{13}C -NMR Spektren.

Tabelle 3.6 Ausgewählte ^1H -NMR-spektroskopische Daten der Molybdän-Komplexe **1a-6a** in CD_2Cl_2

	1a*	2a	3a
H^{12}	9.07, d, $^3J_{\text{HH}} = 4.78\text{Hz}$	H^{12} 9.30, d, $^3J_{\text{HH}} = 5.2\text{Hz}$	H^{12} 9.30, d, $^3J_{\text{HH}} = 4.8\text{Hz}$
H^7	8.71,	$\text{H}^{12'}$ 8.73, d, $^3J_{\text{HH}} = 5.4\text{Hz}$	$\text{H}^{12'}$ 9.20, d, $^3J_{\text{HH}} = 4.8\text{Hz}$
$\text{H}^{9,10}$	7.9-8.1,	$\text{H}^{7'}$ 8.66,	H^7 8.57,
$\text{H}^{2,6}$	7.60, d, $^3J_{\text{HH}} = 8.87\text{Hz}$	H^7 7.56,	$\text{H}^{7'}$ 8.61,
H^{11}	7.56,	$\text{H}^{9'}$ 8.30, d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8\text{Hz}$	$\text{H}^{9,9',10,10'}$ 7.8-8.1,
$\text{H}^{\text{-OH}}$	7.28,	$\text{H}^{9,10,10'}$ 7.8-8.0,	
$\text{H}^{3,5}$	6.96, d, $^3J_{\text{HH}} = 8.87\text{Hz}$		

3. Allgemeiner Teil

	4a*	5a	6a
H ¹²	9.30, d, ³ J _{HH} = 4.8Hz	H ^{12'12'}	9.38,
H ^{12'}	8.69, d, ³ J _{HH} = 4.7Hz	H ^{7''}	8.73,
H ^{7'}	8.67,	H ^{7',7',12''}	8.57-8.66,
H ⁷	7.56,	H ^{9''}	8.2-8.3, d, ³ J _{HH} = 7.8Hz
H ^{9',9',10,10'}	7.7-8.2,		H ^{7''}
			H ^{9,9',9''} } 7.8-8.1,
			H ^{10,10',10''} }

* In CH₃CN; s= Singulett, d= Dublett, t= Triplett, m= Multiplet, bs= breites Signal

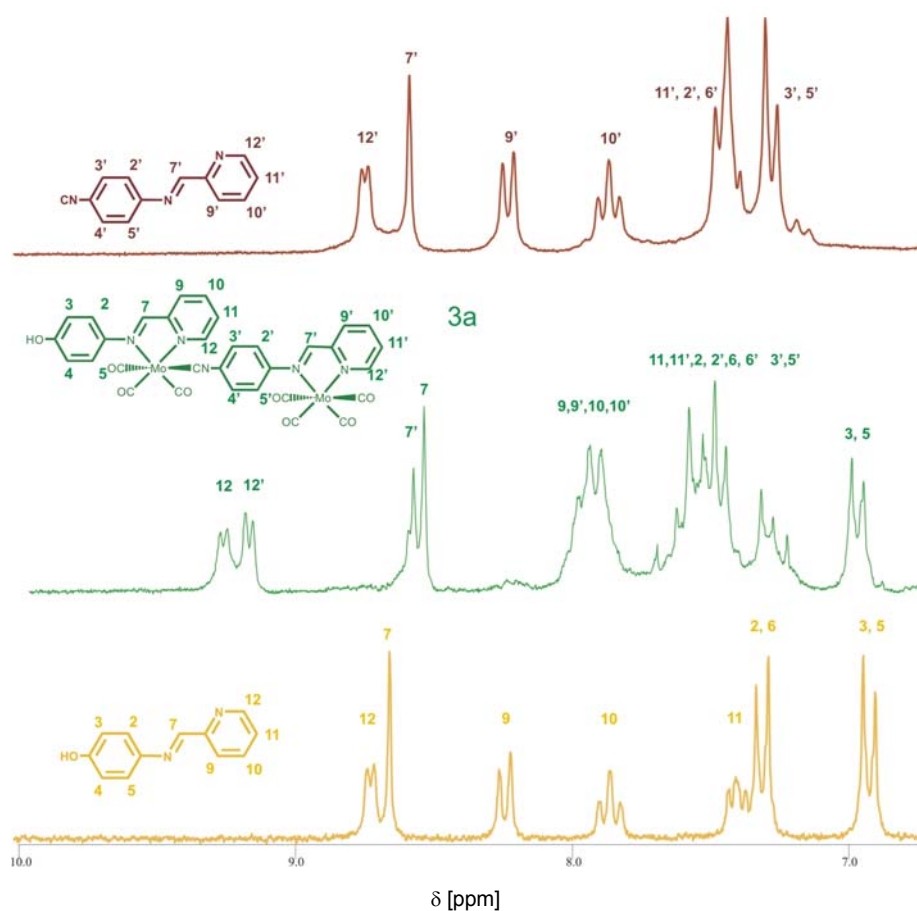


Abbildung 3.33 ¹H NMR-Spektrum von HO-(N∩N'), CN-(N∩N') und **3a**.

In dem ¹H NMR-Spektrum des zweikernigen Komplexes **3a** dienen die chemischen Verschiebungen der Protonen H¹², H^{12'}, H⁷ und H^{7'} zur Identifizierung des Komplexes. Die anderen Signale überlagern und liefern somit keine wichtige Information (Abb. 3.33).

3. Allgemeiner Teil

3.1.1.1.8 Untersuchung der freigesetzten Komplexe mittels Massenspektrometrie und Osmometrie

Zur Bestimmung der Teilchenzahl oder zur Molmassebestimmung von löslichen Oligo- und Polymeren bedient man sich der Osmometrie. Das Messprinzip eines Dampfdruck-Osmometers beruht auf der Dampfdruckerniedrigung in Lösungen durch anwesende Teilchen entsprechend dem Raoult'schen Gesetz. Da oligonukleare Komplexe häufig nicht alle durch Massenspektroskopie untersucht werden konnten, erwies sich die Dampfdruck-osmometrische Analyse als besonders nützlich und effektiv. Nach Eichung des Osmometers mittels PPh_3 in THF wurden die molaren Massen der Komplexe in Lösung (THF) bestimmt. Die erhaltenen molaren Massen entsprechen den erwarteten Werten innerhalb der

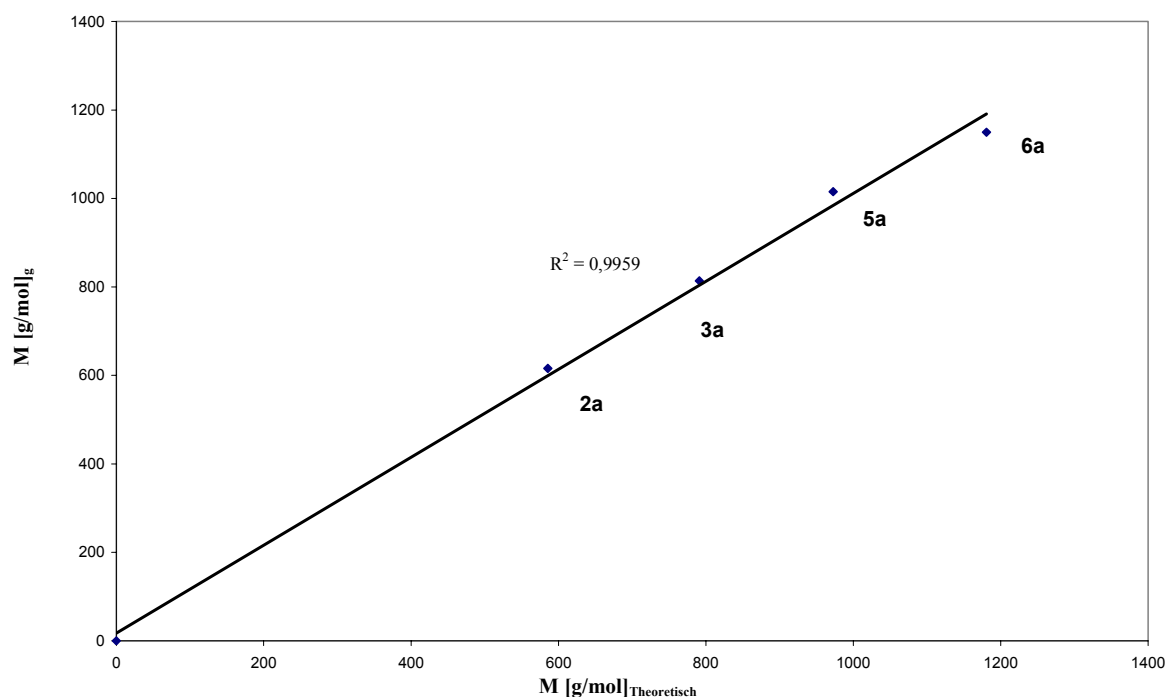


Abbildung 3.34 Korrelation der experimentellen molaren Massen mit den berechneten Werten für die Komplexe **2a**, **3a**, **5a** und **6a**.

3. Allgemeiner Teil

Messgenauigkeit. Die Ergebnisse zeigen, dass die Komplexe in Lösung (THF) nicht diisozieren. Wegen ihrer luftempfindlichen Natur konnten keine osmometrische Messungen an den Komplexen **1a** und **4a** durchgeführt werden.

Im Falle der Komplexe **2a** und **3a** gelang zusätzlich die Charakterisierung durch Massenspektrometrie (FAB). Dabei wurden die Molekülkationen $[M^+]$ bei 587 bzw. 792 registriert und Fragmente, die einen sequenziellen Verlust an Carbonyl-Liganden zeigen

3.1.1.2 Synthese in homogener Phase im Vergleich zur Festphasensynthese

Ein wichtiger Bestandteil dieser Arbeit besteht darin, einen direkten Vergleich zwischen der Festphasensynthese und der Synthese in homogener Phase zu ziehen. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich daher mit den Reaktionsbedingungen, unter denen die Reaktionen ablaufen. Andere Faktoren wie Reaktionsgeschwindigkeit, Ausbeuten und Reinigungsmethoden werden ebenfalls berücksichtigt. Die Reaktionen in Lösung wurden unter den gleichen Bedingungen und mit den gleichen Reagenzien wie die an der Festphase durchgeführt, so dass ein präziser Vergleich möglich ist (Abb. 3.4).

3.1.1.2.1 Reaktionsschritte und Reinigungsmethoden

Zunächst ist offensichtlich, dass die Synthese in homogener Phase keine Reaktionsschritte zur Fixierung des Liganden an der Festphase benötigt. Damit ist die Reaktionssequenz in Lösung kürzer. Dieser Nachteil der Festphasensynthese wird jedoch durch die enorme Vereinfachung der Reinigungsmethoden kompensiert. Die Reinigung durch Filtration ist nicht nur einfach und schnell, sondern auch für alle Schritte anwendbar. Im Gegensatz zur Festphasensynthese sind die Reinigungsmethoden für die Synthese in Lösung in jedem Schritt unterschiedlich und bedürfen in jedem Fall einer erneuten Optimierung.

3. Allgemeiner Teil

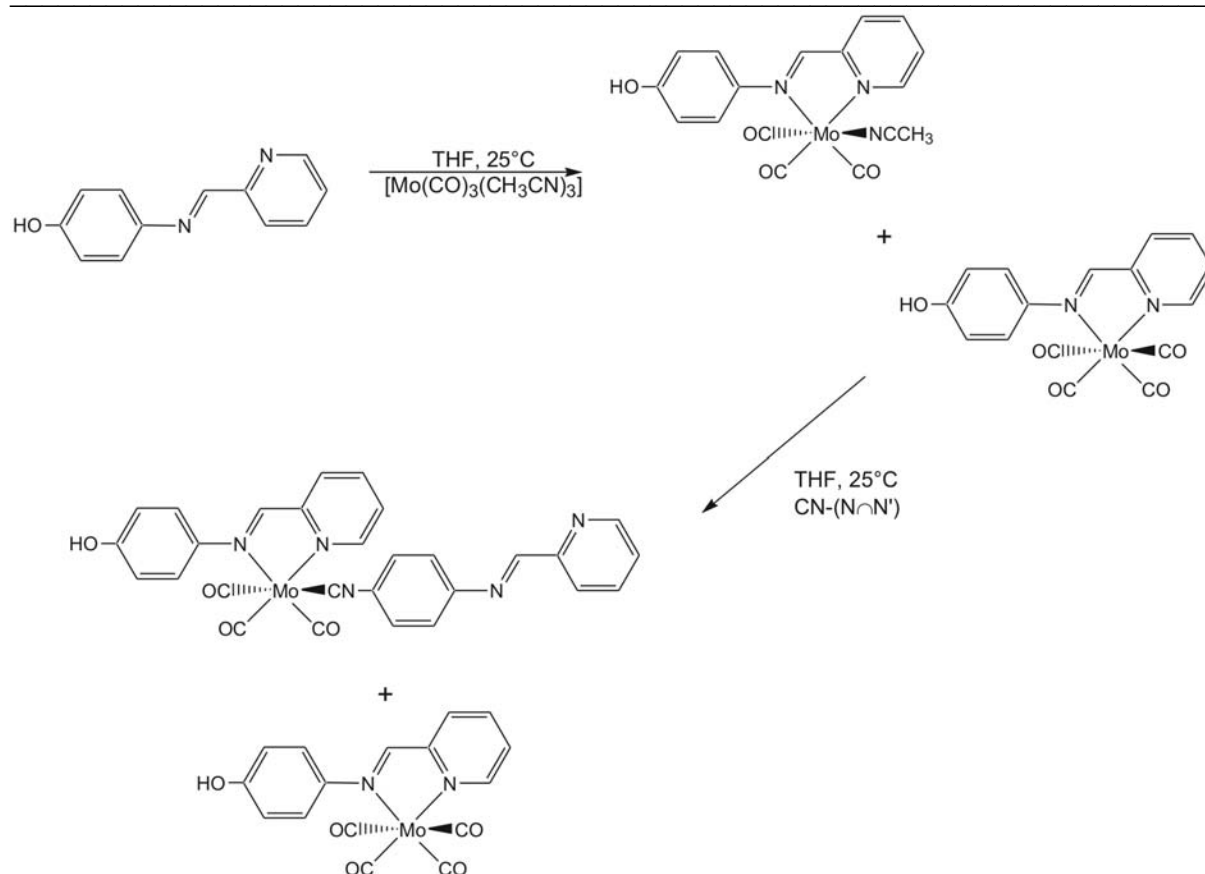


Abbildung 3.35 Nebenproduktbildung in der ersten und zweiten Synthesestufe.

Die Reinigungsmethoden spielen eine sehr wichtige Rolle in der Herstellung von monodispersen Oligomeren mit definierter Sequenz der Bausteine. Um das Ziel zu erreichen, muss die Bildung von Nebenprodukten und Ketten unterschiedlicher Länge vermieden werden. Ansonsten müssen solche Nebenprodukte vor neuen Kettenwachstumsreaktionen entfernt werden. Oligomere unterschiedlicher Kettenlänge sind, wie sich in dieser Arbeit zeigt, nicht immer trennbar. Damit tritt eine Polydispersität auf, wie sonst für andere Polymersysteme bekannt ist, und die Kontrolle über die Kettenlänge ist somit fehlgeschlagen. Für die Synthese in Lösung bedeutet dies, dass alle Reaktionen unter exakt stöchiometrischen Bedingungen durchgeführt werden müssen, um schwierige Trennverfahren zu umgehen. Trotz sorgfältiger Beachtung der Stöchiometrie, erweist sich die Bildung von Nebenprodukten als unvermeidbar. Die Bildung solcher Nebenprodukte findet hauptsächlich in den Synthesestufen statt, in denen „ $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)$ “ Einheiten anwesend sind, statt (siehe Abbildungen 3.35 und 3.36). Dies ist auf die Labilität des Acetonitril-Liganden und auf die thermodynamische Stabilität der gebildeten Nebenprodukte (Metall-Tetracarbonyl-Komplexe)

3. Allgemeiner Teil

zurückzuführen. Die unerwünschte Bildung von Metall-Tetracarbonyl-Fragmenten bedeutet einen vorzeitigen Abbruch der Kettenverlängerung. Dadurch erhält man am Ende des Verfahrens eine Mischung aus Ketten unterschiedlicher Länge. Um solche Ketten voneinander zu trennen, wären chromatographische Trennverfahren am besten geeignet. Jedoch zeigen die Komplexe in dieser Arbeit eine hohe Affinität zu der stationären Phase (Al_2O_3 , Kieselgel), die die Eluierung der Komplexe verhinderte. Während die Kettenlänge wächst, ändern sich die Polarität und die Löslichkeit des Oligomers rasch. Die einkernigen Komplexe $\text{HO}-(\text{N}\curvearrowright\text{N}')\text{Mo}(\text{CO})_4$ und **1a** sind gut löslich in Ether, die Komplexe **2a** und **3a** sind hingegen wenig löslich, bzw. unlöslich in Ether. Aufgrund dieser Löslichkeitsunterschiede kann der zweikernige Komplex **3a** von den einkernigen Komplexen **1a** und **2a** einfach abgetrennt werden. Die Reinigung des einkernigen Komplexes **2a** gestaltet sich schwieriger, da er ebenfalls in Ether löslich ist. Erst nach mehrmaligem Umkristallisieren aus PE-40/60 kann der Komplex **2a** rein erhalten werden. Einen vorzeitigen Abbruch der Kette in späteren Stufen zu verhindern, ist

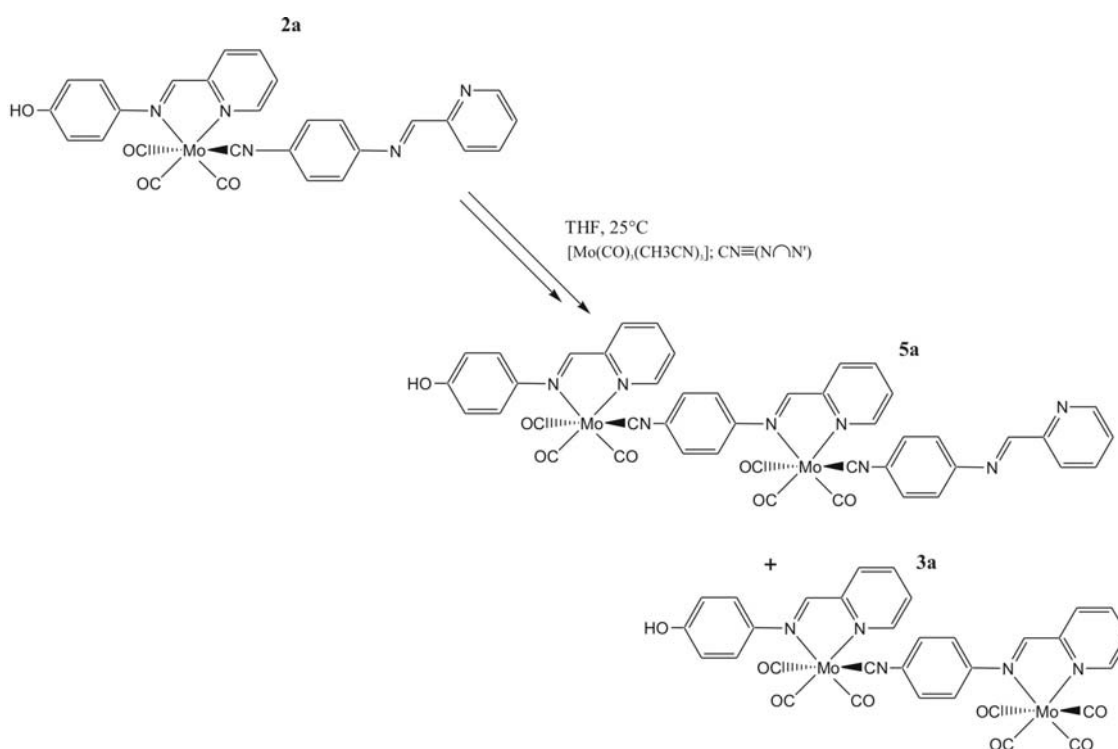


Abbildung 3.36 Schwer trennbare langkettige Nebenprodukte.

ein schwierig zu lösendes Problem. Bei der Reaktion, die zur Bildung der Komplexe **4a** und **5a** führt, entsteht der Komplex **3a** als Nebenprodukt. Die Mischung bestehend aus den Komplexen **3a** und **5a** kann chromatographisch nicht getrennt werden. Die Löslichkeiten der

3. Allgemeiner Teil

Komplexe **3a** und **5a** sind ähnlich, was die Trennung schwieriger gestaltet. Wiederholtes Umkristallisieren aus $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ liefert Komplex **5a** in reiner Form, aber in sehr geringer Ausbeute.

Bei den Festphasensynthesen treten derartige Probleme nicht auf. Es wird nur ein Lösungsmittel benutzt, in dem das Harz gute Quelleigenschaften zeigt. Die geringen Ausbeuten und der vorzeitige Abbruch der Ketten werden durch Reagenzienüberschüsse verhindert. Diese Vorteile rechtfertigen die zusätzlichen Synthese- bzw. Reaktionschritte.

3.1.1.2.2 Reaktionsgeschwindigkeit

Reaktionen an der Festphase, verlaufen langsamer als die in flüssiger Phase. Dieses Phänomen ist bekannt und wurde auch bei anderen Festphasensynthesen (SPPS und SPOS) beobachtet^[98, 155]. Es wurden viele Erklärungen postuliert, um die Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit zu erklären. Sterische Hinderung in der Umgebung der aktiven Stellen scheint eine Möglichkeit zu sein^[155]. Ein anderer Faktor ist die Diffusion der Reagenzien in dem Polymer. 95-99% der aktiven Stellen sind im Innern der Polymerkügelchen verborgen^[31, 119]. Die gelösten Edukte müssen ins Innere des Polymers gelangen, damit die Reaktion stattfinden kann und dabei sind Diffusion und Quellvermögen bedeutsam. Reaktionen, die in nicht geeigneten Lösungsmitteln (z.B. Acetonitril) durchgeführt wurden, verlaufen wesentlich langsamer und eine vollständige Umsetzung wird nicht erreicht. Das ist auf das geringe Quellvermögen der Harze in Acetonitril zurückzuführen. Die wenig gequollenen Harze verhindern vollständiges Eindringen der Edukte und Solvensmoleküle in das Polymer, wodurch aktive Stellen im Innern des Polymers nicht erreicht werden. Bei Verwendung besser geeigneter Lösungsmittel wie THF oder Toluol/Acetonitril (1:1) verlaufen die Reaktionen mit vollständiger Umsetzung und deutlich schneller, jedoch nicht so schnell wie Reaktionen in flüssiger Phase. Der verbleibende Geschwindigkeitsunterschied ist auf sterische Hinderungen im Innern des Polymers, auf Diffusionseffekte oder auf so genannte Effekte der Mikroumgebung („Micro-environmental effects“)^[119] zurückzuführen. Sterische Hinderung des Polymergerüsts kann die Häufigkeit der effektiven Stöße in der Reaktion vermindern, und damit die Geschwindigkeit verringern. Ist die Diffusion im Polymer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, dann wird die Reaktion auch langsamer als in der flüssigen Phase.

3. Allgemeiner Teil

Die Festphasenreaktionen finden in Umgebungen statt, die sich von denen in flüssiger Phase unterscheiden. Dies wurde in anderen Studien beobachtet^[119] und in den vorliegenden Untersuchungen (siehe Kapitel 3.1.1.2.3) mittels DRS-UV/VIS-Spektroskopie an immobilisierten Komplexen nachgewiesen. Der Polaritätsunterschied zwischen 1%- bzw. 2% DVB vernetzten Harzen, und solchen in flüssiger Phase ist deutlich zu erkennen. Offenbar ist die Mikroumgebung im Polymer deutlich von der in Lösung verschieden.

3.1.1.2.3 Analytische Reaktionsverfolgung und Charakterisierung der Komplexe

Verglichen mit Festphasenreaktionen ist die analytische Verfolgung der Reaktionen in flüssiger Phase einfacher, und es können mehr Informationen durch verschiedene spektroskopische Methoden gewonnen werden. Es steht eine Vielzahl von analytischen Methoden für die Untersuchung von Komplexen in Lösung zur Verfügung, wie z.B. NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie. Dies kann durchaus als Nachteil der Festphasensynthese betrachtet werden.

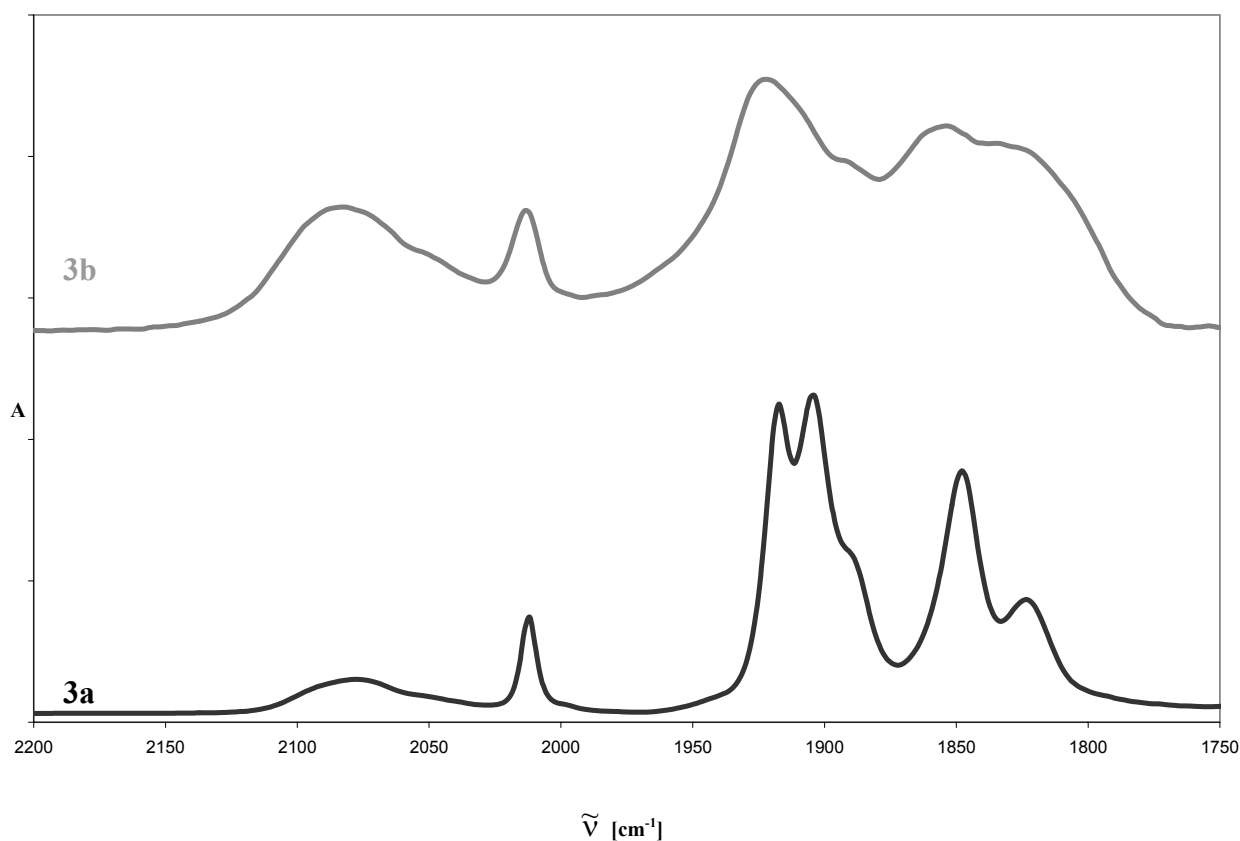


Abbildung 3.37 IR-Spektren der Komplexe 3a und 3b.

3. Allgemeiner Teil

Wie zu erwarten, sind Spektren in Lösung schärfer und besser aufgelöst. Vergleicht man das IR-Spektrum des Komplexes **3a** mit dem IR-Spektrum seines immobilisierten Analogons **3b** (siehe Abb. 3.37), so zeigt **3a** eine bessere Auflösung der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ Absorptionsbanden der Tri- und Tetracarbonyl-Fragmente im Bereich um 1900 cm^{-1} .

Ebenso sind die elektronischen Übergänge in UV/VIS-Spektren in flüssiger Phase deutlicher, als die in DRS-UV/VIS-Spektren. Die Linienverbreiterung in den Spektren in Lösung ist geringer und die MLCT-Übergänge sind besser zu erkennen (Abb. 3.38).

Analytische Methoden wie NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und CHN-Analyse können ebenfalls verwendet werden. Jedoch können diese Methoden erst nach Freisetzung der Zwischenstufen vom Polymer und ausführlicher Reinigung („cleave and analyse“) und nicht als „in situ“ Methoden eingesetzt werden.

Andere Techniken wie ^1H MAS-NMR-Spektroskopie (MAS = magic angle spinning) sind in diesem Fall, aufgrund der Überlappung der Signale der Komplexe mit den Protonen des Polymers, nicht geeignet.

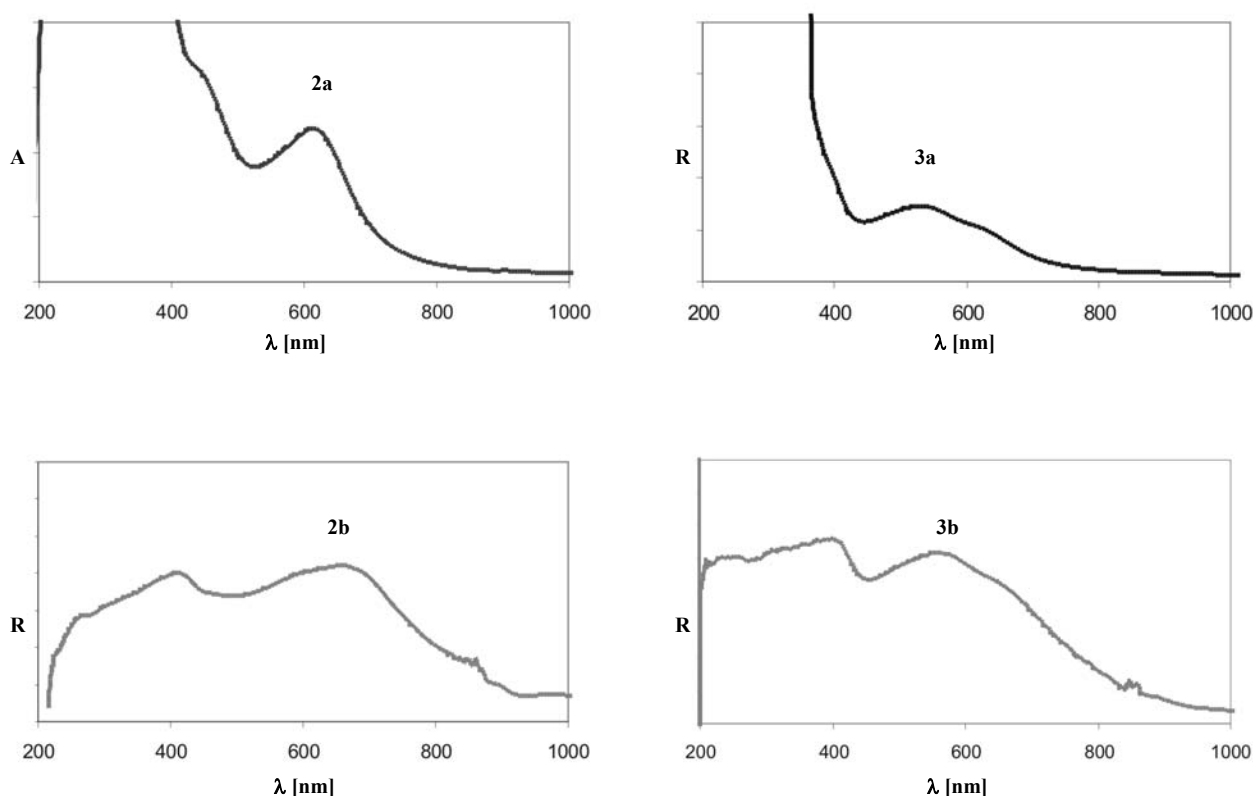


Abbildung 3.38 Vergleich der UV/VIS- bzw. DRS-UV/VIS-Spektren von **2a/2b** und **3a/3b**.

3. Allgemeiner Teil

Eher selten besitzen die Zielmoleküle einer Festphasensynthese Carbonyl-liganden, die so viele Informationen liefern, wie in den in dieser Arbeit beschriebenen Fällen. Ohne solche adäquaten IR- bzw. UV/VIS-spektroskopischen Sonden können die Reaktionen an der Festphase nicht, oder sehr schlecht verfolgt werden und die einzige Lösung ist die Durchführung eines „Abspalten und Analysieren-Protokolls“ nach jeder Kettenwachstumsreaktion.

3.1.2 Schrittweise Synthese heteronuklearer (Chrom, Molybdän und Wolfram)

Komplexe

Die Bedeutung oligonuklearer Metallkomplexe sowie deren schwierige synthetische Zugänglichkeit wurde in den Kapiteln 1 und 2 veranschaulicht. In diesem Abschnitt wird die Erweiterung der Synthese oligonuklearer Metallkomplexe auf das Gebiet der heteronuklearen Komplexe vorgestellt.

Das Einfügen neuer Metalle in das für Molybdän entwickelte System stellt, wegen der unterschiedlichen Reaktivität und Stabilität der verschiedenen Metall-Fragmente, eine große Herausforderung dar.

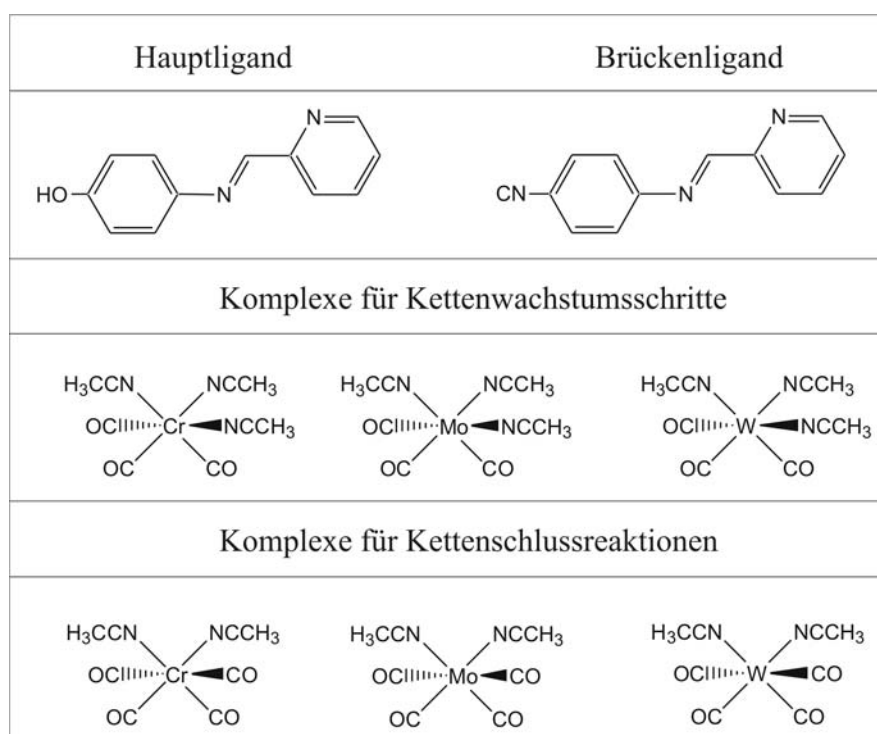


Abbildung 3.39 Baukasten für die Synthese heteronuklearer Metall-Oligomere.

3. Allgemeiner Teil

Diese Aspekte machen das Ziel der Erhaltung der Sequenz, der Monodispersität und der Verhinderung von Selbstorganisationsprozessen zu einer Herausforderung. Eine Ergänzung des schon bekannten Systems durch das Einfügen von zwei weiteren Übergangsmetallen ergibt einen Baukasten (Abb. 3.39), der die Herstellung einer Serie von Bibliotheken von mono- und oligonuklearen Metallkomplexen erlaubt. Wie zuvor sind vier Sorten von Bausteinen nötig. Als Haupt- und Brücken-Liganden dienen die Schiffchen-Basen $\text{HO}-(\text{N}\cap\text{N}')$ und $\text{C}\equiv\text{N}-(\text{N}\cap\text{N}')$. Zwei Sorten von Metallkomplexen sind für Kettenverlängerung [$\text{M}(\text{CO})_3$ -Fragmente] und für Kettenabschluss [$\text{M}(\text{CO})_4$ -Fragmente] nötig.

Abbildung 3.40 illustriert die verschiedenen Bibliotheken die durch Kombinationen der vier Bausteine herstellbar sind. Die Bibliotheken I und II wurden vollständig hergestellt und aus der Bibliothek III sind einige ausgewählte Substanzen synthetisiert worden.

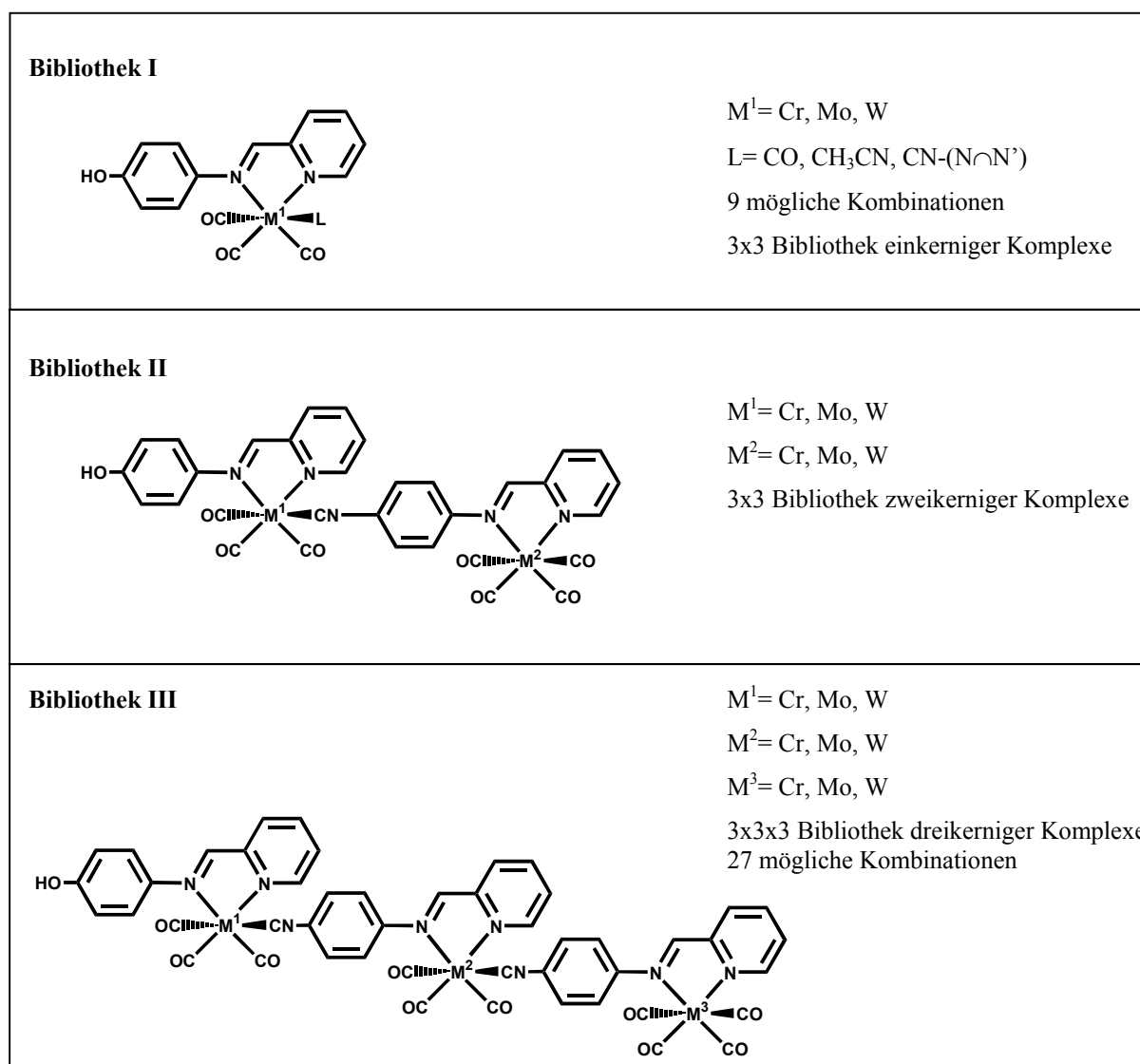
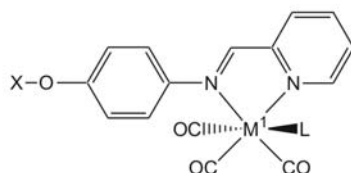


Abbildung 3.40 Bibliotheken von mono- und oligonuklearen Metall-Carbonylkomplexen.

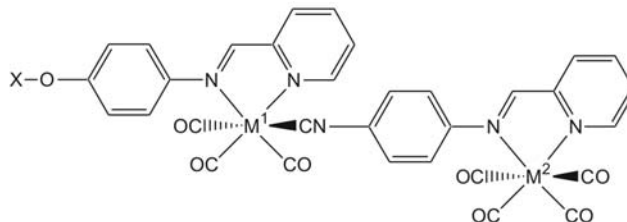
3. Allgemeiner Teil

Wie im letzten Abschnitt wird zuerst die Festphasensynthese diskutiert, und darauf folgend wird ein Vergleich zur Synthese in homogener Phase gezogen.



X = H				
L \ M ¹	Cr	Mo	W	
CH ₃ CN	7a	8a(=1a)	9a	
CO	10a	11a	12a	
CN-(N∩N')	13a	14a(=2a)	15a	

X = PS-(iPr) ₂				
L \ M ¹	Cr	Mo	W	
CH ₃ CN	7b	8b(=1b)	9b	
CO	10b	11b	12b	
CN-(N∩N')	13b	14b(=2b)	15b	

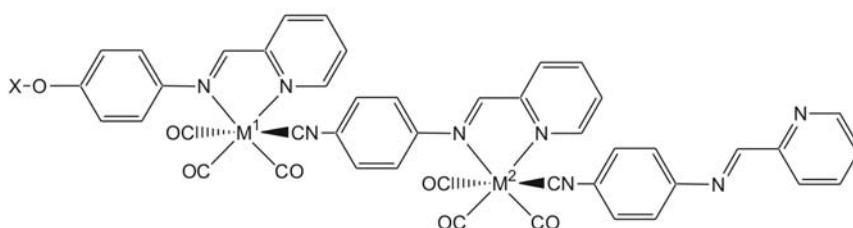


X = H				
M ¹ \ M ²	Cr	Mo	W	
Cr	16a	17a	18a	
Mo	19a	20(=4a)	21a	
W	22a	23a	24a	

X = PS-(iPr) ₂				
M ¹ \ M ²	Cr	Mo	W	
Cr	16b	17b	18b	
Mo	19b	20b(=4b)	21b	
W	22b	23b	24b	

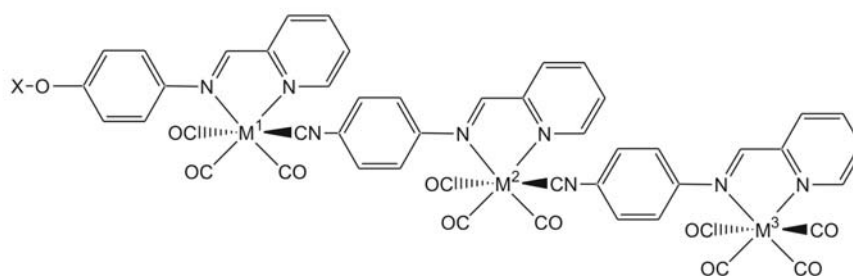
Abbildung 3.41 Bezeichnung der Mitglieder der Bibliotheken I und II.

3. Allgemeiner Teil



X = H		
Komplex	M ¹	M ²
25a(=5a)	Mo	Mo
26a	Cr	Mo
27a	Mo	W

X = PS-(<i>i</i> Pr) ₂		
Komplex	M ¹	M ²
25b(=5b)	Mo	Mo
26b	Cr	Mo
27b	Mo	W



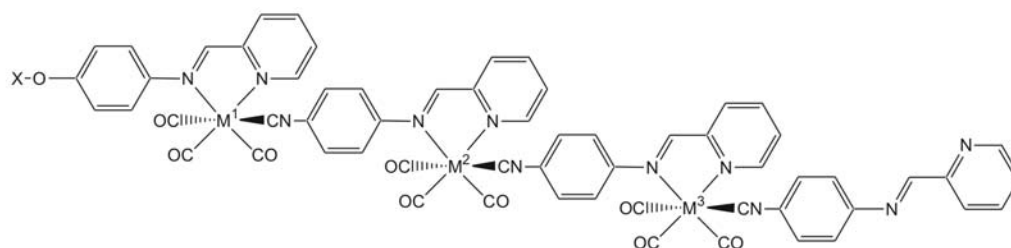
X = H			
Komplex	M ¹	M ²	M ³
28a(=6a)	Mo	Mo	Mo
29a	Mo	Mo	Cr
30a	Mo	Mo	W
31a	Mo	W	Cr
32a	Cr	Mo	W

X = PS-(<i>i</i> Pr) ₂			
Komplex	M ¹	M ²	M ³
28b(=6b)	Mo	Mo	Mo
29b	Mo	Mo	Cr
30b	Mo	Mo	W
31b	Mo	W	Cr
32b	Cr	Mo	W

Abbildung 3.42 Synthetisierte zwei- und dreikernige heteronukleare Komplexe.

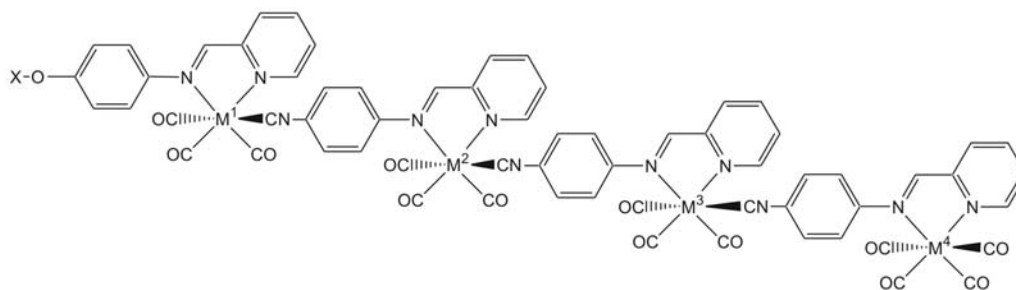
3. Allgemeiner Teil

Die Abb. 3.41 veranschaulicht die Bezeichnungen der Mitglieder Bibliotheken I und II. Aus Bibliothek III wurden einige repräsentative Substanzen mit verschiedenen Metallen an unterschiedlichen Stellen in der Kette synthetisiert. Hierfür sind die zweikernigen oligonuklearen Komplexe mit CN-(N \cap N') als Endgruppe nötig (**25a-27a** und **25b-27b**). Die Bezeichnungen sind in Abb. 3.42 und 3.43 zusammengefasst.



X = H			
Komplex	M ¹	M ²	M ³
33a	Mo	W	Mo

X = PS-(<i>i</i> Pr) ₂			
Komplex	M ¹	M ²	M ³
33b	Mo	W	Mo



X = H				
Komplex	M ¹	M ²	M ³	M ⁴
34a	Mo	W	Mo	W

X = PS-(<i>i</i> Pr) ₂				
Komplex	M ¹	M ²	M ³	M ⁴
34b	Mo	W	Mo	W

Abbildung 3.43 Drei- und vierkernige heteronukleare Komplexe.

Für eine Erweiterung der Festphasesynthese zur Herstellung vierkerniger heteronuklearer Komplexe wurde der dreikernige Komplex **33a** bzw. **33b** synthetisiert. Ausgehend von **33a** bzw. **33b** wurde Komplex **34a** bzw. **34b** dargestellt, in dem ein Wolfram-Tetracarbonyl-Fragment als Endgruppe dient.

3. Allgemeiner Teil

3.1.2.1 Festphasensynthese

Die prinzipielle Vorgehensweise ist analog zu der Synthese homonuklearer Oligomere (Abb. 3.3). Die einzelnen Schritte ähneln denen aus Abb. 3.4.

3.1.2.1.1 Anpassung des Systems für Festphasensynthesen mit Chrom und Wolfram

Voraussetzung für die Festphasensynthese von heteronuklearen Komplexen mit Chrom und Wolfram ist die Gewinnung der immobilisierten Chrom- und Wolfram-Komplexe **7b** bzw. **9b**. Ähnlich wie bei den Reaktionen mit Molybdän wurde zu einer Suspension des funktionalisierten Harzes in Toluol/Acetonitril ein Überschuss an $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ bei Raumtemperatur gegeben. Dass die Reaktion sehr schnell stattfindet, wird durch eine sehr schnelle Verfärbung des Harzes von blassgelb zu tiefblau und gleich darauf zu tiefviolett sichtbar. Das Produkt ist jedoch nicht der Tricarbonyl-Komplex **7b**, sondern der Tetracarbonyl-Komplex **8b**. Die Sequenz der Farbwechsel (erst blau dann violett, Abb. 3.44) deutet darauf hin, dass sich zwar zunächst der labile Komplex **7b** bildet, dieser jedoch schnell weiter zum Komplex **8b** reagiert. Die Labilität des „ $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{NCCH}_3)$ “ ließ sich ebenso in flüssiger Phase belegen.

In einem ähnlichen Versuch zur Synthese von Komplex **9b** wurde zu dem funktionalisierten Harz ein Überschuss an $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ bei Raumtemperatur zugegeben. Die Reaktion verläuft sehr langsam und mit sehr niedrigen Ausbeuten, was auf eine die geringe Reaktivität des Wolfram-Edukts zurückzuführen ist. Die Ergebnisse deuteten darauf hin, dass das System, so wie es für die Reaktionen mit Molybdän konzipiert wurde, für Reaktionen mit Chrom und Wolfram nicht geeignet war. Folglich schien eine

3. Allgemeiner Teil

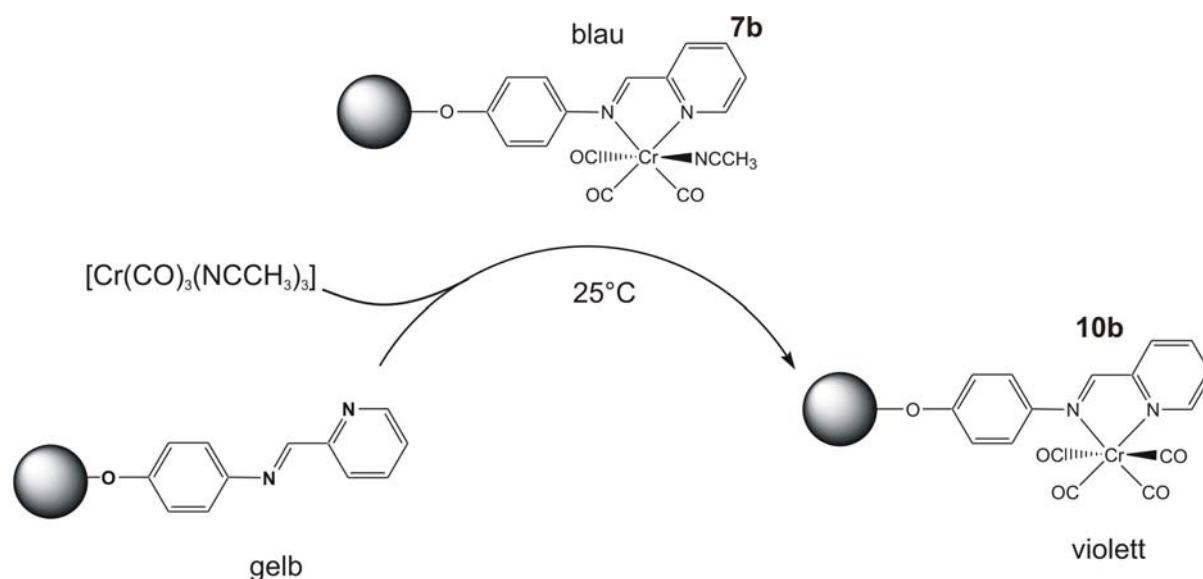


Abbildung 3.44 Versuch zur Synthese von 7b.

Abstimmung des Systems erforderlich, so dass die Reaktionen mit allen drei Metallen möglich sind. Aufgrund der Natur des Systems, sind die Möglichkeiten, eine Feinabstimmung durchzuführen, ohne Änderungen an der Festphase zu machen, begrenzt. Die Temperatur des Systems und die Konzentration der Edukte zählen zu den möglichen Änderungen. Während eine Änderung der Reaktionstemperatur in beiden Fällen (Reaktionen mit Cr und W) nützlich sein könnte, ist eine Änderung der Konzentration der Edukte unerwünscht. Benutzt man eine substöchiometrische Menge führt dies zu einer unvollständigen Komplexierung der Liganden und niedrigen Umsätzen. Das Auftreten von unkomplexierten Liganden hat schwere Folgen für die Monodispersität der Produkte und stellt eine Quelle für Nebenprodukte in den folgenden Reaktionen dar.

Reaktionen mit $[\text{W}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$ verlaufen sehr langsam. Bis zu einer gewissen Grenze sollte es möglich sein, die Reaktionsgeschwindigkeit durch eine Temperaturänderung zu erhöhen, ohne dass Nebenprodukte gebildet werden. Versuche bei verschiedenen Temperaturen bis 60°C zeigten, dass bis zu dieser Temperatur keine Tetracarbonyl-Komplexe gebildet werden. Dennoch verläuft die Reaktion unter diesen Bedingungen vergleichsweise langsam und eine vollständige Komplexierung wird erst nach fünf Stunden erreicht.

Eine Temperaturniedrigung könnte die Bildung der Chrom-Tetracarbonyl-Komplexe eventuell verhindern. Dabei soll jedoch die Geschwindigkeit der Bildung der Chrom-Tricarbonyl-Komplex nur geringfügig beeinflusst werden. Unterschiedliche Versuche bei

3. Allgemeiner Teil

Temperaturen bis -50°C wurden ohne Erfolg durchgeführt. Bei zu tiefen Temperaturen fand keine Reaktion mehr statt und bei höheren Temperaturen war die Bildung von Chrom-Tetracarbonyl-Komplexen unvermeidbar.

Die Abstimmung des Systems für Reaktionen mit Chrom erforderte daher eine gesonderte Optimierung der Festphase. Bei den verwendeten ultraporösen Polymeren befinden sich die meisten aktiven Stellen an den Poren^[119]. Hohe Beladungen erzeugen eine besonders hohe Dichte an Komplexen in den Poren, was den Carbonyl-Austausch zwischen immobilisierten Komplexen fördert. Aus anderen Arbeiten aus unserem Arbeitskreis^[156] geht hervor, dass die Dichte der Liganden hoch genug ist, um die Wechselwirkung zweier Liganden miteinander zu erlauben („site-site interactions“). Es gibt zwei mögliche Vorgehensweisen, um die Dichte der aktiven Spezies in den Poren zu verringern und damit die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkungen zu minimieren: Die Verwendung eines Polymers mit einer geringeren Beladung oder die Verbesserung der Porengröße durch Änderung des Vernetzungsgrades.

Zur Verringerung der Beladung wurde die Immobilisierung des Liganden ausgehend von bromiertem Polystyrol mit $1.2 \text{ mmol Br g}^{-1}$ statt mit einer Beladung von $2.5 \text{ mmol Br g}^{-1}$ durchgeführt. Damit werden Polymere mit einer Beladung von etwa $0.2 \text{ mmol Ligand g}^{-1}$ erhalten. Diese Beladung entspricht statistisch einer Verringerung der Dichte um mehr als 50% in den Poren gegenüber dem Harz mit einer Beladung von $0.5 \text{ mmol Ligand g}^{-1}$. Mit diesem Harz lässt sich Komplex **7b** bei -30°C erhalten, jedoch ist eine Synthese mit Harzen geringer Beladung wenig effizient. Um eine Charakterisierung nach der Abspaltung zu ermöglichen, werden große Mengen an Harz benötigt.

Tabelle 3.7 Eigenschaften der modifizierten Polymere.

bromiertes Polystyrol Beladung [mmol Br g⁻¹]	% DVB	Quellvermögen [ml g⁻¹ CH₂Cl₂]	Erreichte Beladung [mmol Ligand g⁻¹]
2.5	2	2.2	0.5
1.2	2	2.2	0.2
1.4	1	6.5	0.9

Durch Verringerung des Vernetzungsgrades von 2% DVB zu 1% DVB werden die effektive Porengröße und das Quellvermögen des Polymers erhöht, ohne dabei die Beladung zu verändern (Abb. 3.45). Das Quellvermögen von mit 1% DVB vernetztem Polymer ist gegenüber dem von mit 2% DVB vernetzten Polymer dreimal größer. Die erreichte Beladung mit dem Liganden beträgt $0.9 \text{ mmol Ligand g}^{-1}$. Tabelle 3.7 fasst die Eigenschaften der verschiedenen Polymere zusammen. Die Verringerung des Vernetzungsgrades sollte die

3. Allgemeiner Teil

Selektivität und Geschwindigkeit der Reaktionen verbessern^[120]. Tatsächlich gelingt durch Verwendung dieses Polymersystems die Synthese des Chrom-Komplexes **7b** problemlos. Die Reaktionen verlaufen bei -30°C innerhalb von fünf Minuten vollständig und selektiv. Die Temperatur von -30°C muss jedoch dabei für alle Reaktionsschritte und ebenso während der Reinigungsoperationen erhalten bleiben.

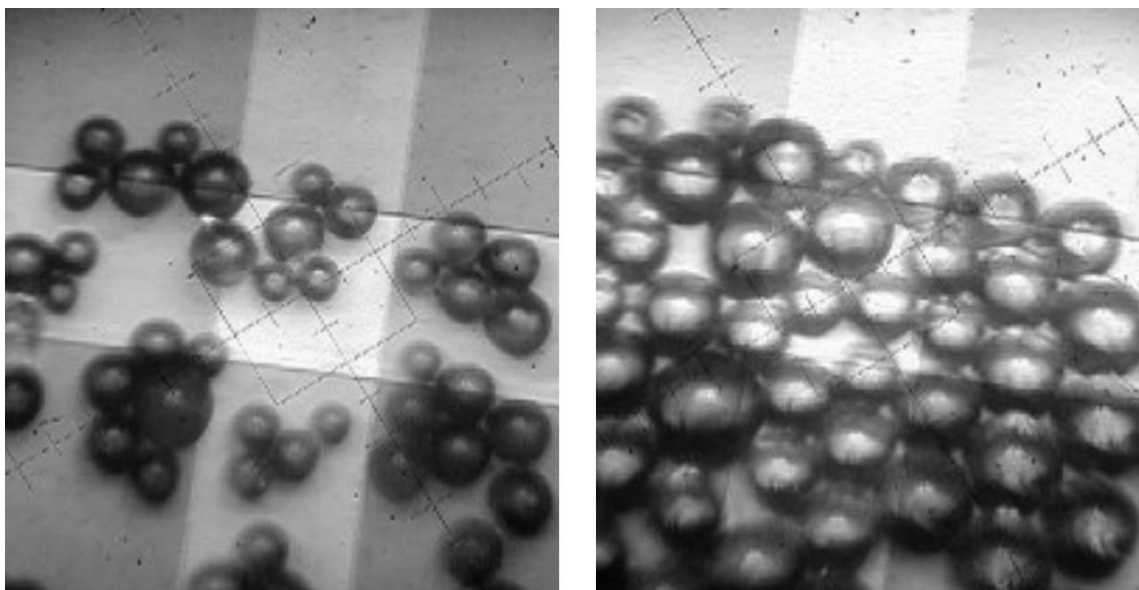


Abbildung 3.45 Mikroskopische Aufnahme von **7b** vor (*links*) und nach Zugabe von THF (*rechts*).

Die Verwendung dieses Systems für Reaktionen mit Wolfram erwies sich ebenfalls als erfolgreich. Bei 40°C verlaufen die Reaktionen schnell genug und eine vollständige Umsetzung wird schon nach 40 min erreicht.

Unter diesen optimierten Bedingungen ist schließlich der selektive Aufbau heteronuklearer Metall-Oligomere von Chrom, Molybdän und Wolfram möglich.

3.1.2.1.2 IR-spektroskopische Untersuchungen der immobilisierten Komplexe

Wie im Falle der homonuklearen Molybdän-Komplexe entsprechen die IR-Spektren der heteronuklearen Komplexe der Überlagerung der Absorptionsbanden der einzelnen Fragmente (Tab. 3.8-3.10). Ein Tetracarbonyl-Komplex am Ende der Kette beeinflusst die Lage der Banden der Tricarbonyl-Bausteine nicht. Somit ist das mechanische Verhalten der Metall-Fragmente in den mehrkernigen homonuklearen Komplexen voneinander unabhängig.

3. Allgemeiner Teil

Die IR-Spektren der Metallkomplexe mit $L = \text{CH}_3\text{CN}$ (**7b-9b**) sind in Einklang mit einer verzerrten lokalen C_{3v} -Symmetrie der Komplexe. Für $L = \text{CN}-(\text{N}\cap\text{N}')$ spaltet die "E-Bande" in $A_1 + A_1$ auf. Für die Komplexe mit $L = \text{CH}_3\text{CN}$ sind nur zwei der drei erwarteten Absorptionsbanden sichtbar ($A_1 + E$), eine scharfe Bande oberhalb 1905 cm^{-1} und eine breite Bande unterhalb von 1810 cm^{-1} . Die Frequenzen von zwei der erwarteten Absorptionsbanden liegen zu nah aneinander werden deswegen nicht aufgelöst. Diese Ergebnisse wurden mittels DFT-Rechnungen (B3LYP-LAN2DZ) bestätigt.

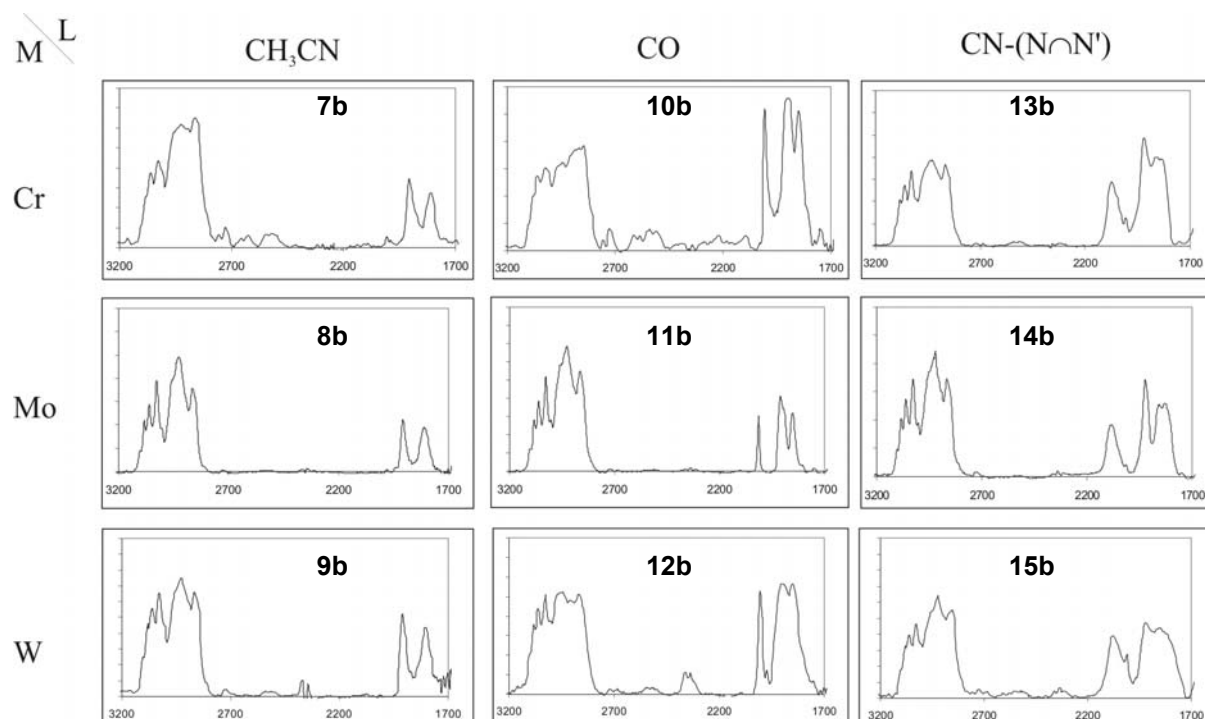


Abbildung 3.46 IR Spektren der Komplexe aus Bibliothek I

Die IR-Spektren der Metallkomplexe mit $L = \text{CO}$ (**10b-12b**) sind im Einklang mit einer verzerrten lokalen C_{2v} Symmetrie der Komplexe. Es werden vier Banden erwartet, zwei von ihnen sehr nah aneinander unterhalb von 1905 cm^{-1} .

Nach Abstimmung des Systems für Festphasensynthesen mit Chrom, Molybdän und Wolfram bereitet die Synthese der einkernigen Komplexe der Bibliothek I (**7b-15b**) keine Schwierigkeiten. Die Komponenten der Bibliothek I dienen dazu, die Reaktivität der unterschiedlichen Fragmente an der Festphase zu überprüfen, und als Referenz für die Analyse der mehrkernigen Komplexe, da die erwarteten Spektren Überlagerungen von zwei oder mehreren Spektren der Bibliothek I entsprechen sollen.

Kenntnisse der spektralen Charakteristik jedes Fragments für jedes Metall zu besitzen, ist vorteilhaft für die Verfolgung der Kettenverlängerung an der Festphase. Die Unterschiede

3. Allgemeiner Teil

zwischen Spektren ähnlicher Fragmente mit unterschiedlichen Metallkernen (Cr, Mo, W) sind so gering, dass die genaue Lokalisierung der Absorptionsbanden von entscheidender

Tabelle 3.8 IR-spektroskopische Daten der immobilisierten Komplexe der Bibliothek I ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ [cm^{-1}]).

M^1	L	CH_3CN^a	CO^b	$\text{CN}-(\text{N}\curvearrowright\text{N}')^b$
	Cr	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 1907, 1809	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 2005, 1896, 1848	$\tilde{\nu}_{\text{CN}}$: 2074; $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 1919, 1863, 1833
	Mo	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 1910, 1803	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 2013, 1909, 1851	$\tilde{\nu}_{\text{CN}}$: 2086; $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 1921, 1857, 1826
	W	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 1908, 1812	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 2005, 1901, 1850	$\tilde{\nu}_{\text{CN}}$: 2072; $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 1913, 1850, 1822

a. Die Spektren wurden mittels eines IR-Mikroskops direkt am Polymer gemessen. b. In CsI.

Bedeutung für die Identifizierung der gebildeten Komplexe ist. Eine genauere Analyse der Spektren der einkernigen Komplexe ermöglicht eine frühe Erkennung von Problemen in der Auswertung der Spektren einiger mehrkerniger Komplexe. Tabelle 3.8 zeigt, dass Chrom- und Wolfram-Komplexe sehr ähnliche Bandenlagen aufweisen. Ein Vergleich der Spektren **7b/9b** bzw. **10b/12b** zeigt, dass nur geringe Unterschiede auftreten.

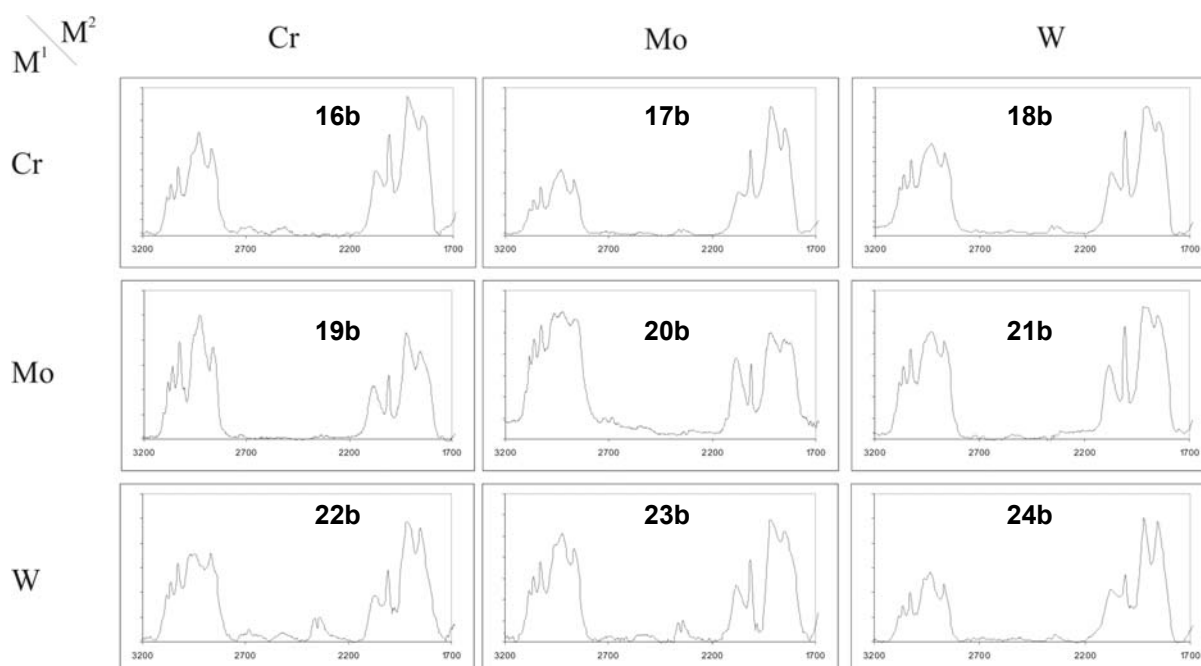


Abbildung 3.47 IR-Spektren der Verbindungen von Bibliothek II.

Da Festkörperspektren eine große Signalverbreiterung aufweisen, scheint eine eindeutige Identifizierung zweikerniger Isomere von Chrom und Wolfram (Komplexe **18b** und **22b**) ausschließlich anhand von IR-spektroskopischen Daten nicht möglich.

3. Allgemeiner Teil

Tabelle 3.9 IR-spektroskopische Daten der Bibliothek II ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$; [cm^{-1}]).

M^1	M^2	Cr	Mo	W
M ¹	Cr	16b: $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$:2082; $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 2008, 1906, 1833	17b: $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$:2091; $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$:2009, 1910, 1831	18b: $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$:2088; $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$:2009, 1904, 1831
	Mo	19b: $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$:2091; $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$:2014, 1909, 1833	20b: $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$:2086; $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$:2013, 1919, 1851, 1826	21b: $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$:2085; $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$:2013, 1904, 1830
	W	22b: $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$:2084; $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$:2007, 1906, 1831	23b: $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$:2093; $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$: 2009, 1910, 1829	24b: $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$:2085; $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$:2007, 1900, 1831

Die Muster der Spektren der heteronuklearen Tri- und Tetra-Carbonyl Komplexe ähneln den in Kapitel 3.1.1.1.1 für Molybdän-Komplexe gefundenen Mustern. Die Spektren weisen kleine Unterschiede, sowohl in Intensität als auch in dem Energiebereich, in denen die Banden auftreten, auf. Solche Metall-charakteristischen Unterschiede sind äußerst nützlich für die Zuordnung der anwesenden Metallkomplexe und die Bestimmung ihrer Lage in der Kette.

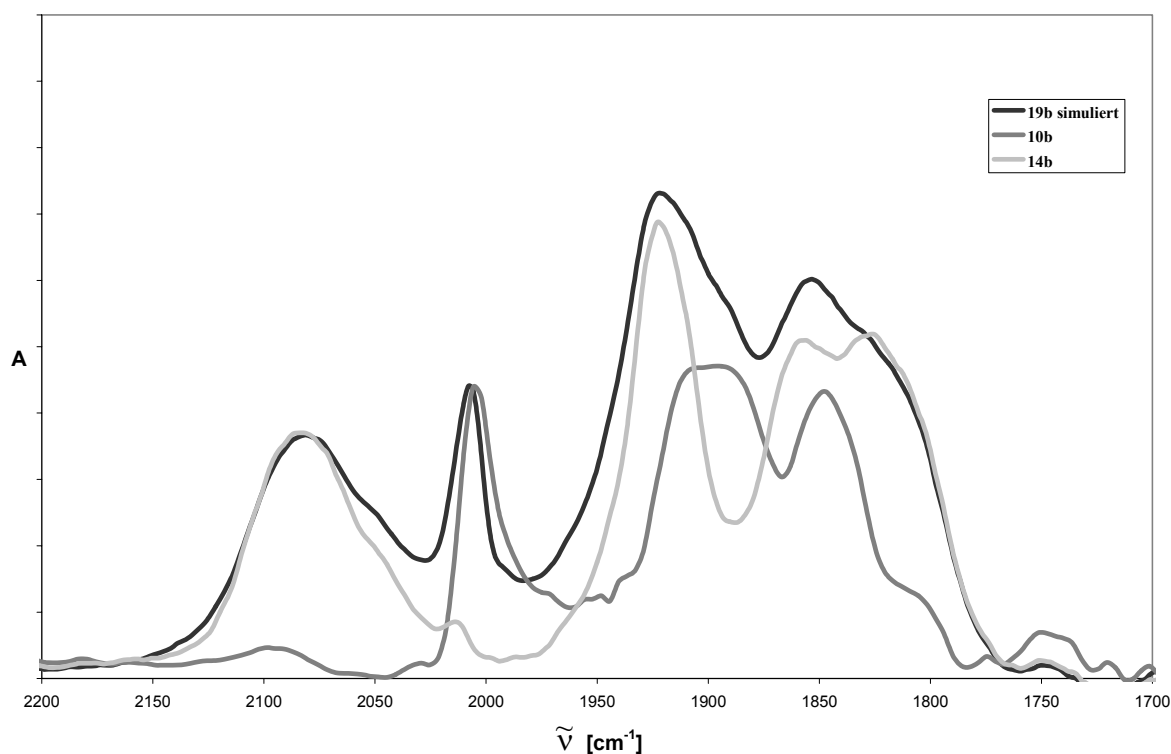


Abbildung 3.48 Simulation des IR-Spektrums von **19b** durch Überlagerung der IR-Spektren von **10b** und **14b**.

Für die heteronuklearen Komplexe **16b-24b** werden, analog zum Dimolybdänkomplex **4b**, acht Banden erwartet: eine Bande für die CN-Streckschwingung, drei für das Molybdän-Tricarbonyl-Fragment und vier für das Tetracarbonyl-Fragment. Eine genaue Inspektion der

3. Allgemeiner Teil

Spektren der einkernigen Tetracarbonyl-Komplexe (**10b-12b**) lässt erkennen, dass eine der vier Carbonyl-Absorptionsbanden nicht aufgelöst ist oder nur als Schulter auftritt (Abb. 3.46). Ein Vergleich der Spektren der einkernigen Komplexe mit $L = \text{CO}$ (**10b-12b**) und $L = \text{CN}-(\text{N}\cap\text{N}')$ (**13b-15b**) macht deutlich, dass für beide Fragmente eine Absorptionsbande um 1850 cm^{-1} auftritt. Die Überlappung dieser Banden in den Spektren der zweikernigen Komplexe ist deutlich zu sehen. Zusätzlich zu der Überlappung von Absorptionsbanden ähnlicher Frequenz, ist die Linienverbreiterung der Festkörperspektren und eine hohe Beladung des Harzes dafür verantwortlich, dass einige Absorptionsbanden in den IR-Spektren der immobilisierten Komplexe nicht aufgelöst werden.

Dies ist der Fall bei den Absorptionsbanden des Tricarbonyl-Fragments um 1820 cm^{-1} des zweikernigen Komplexes **19b**. Am besten veranschaulicht wird dies durch eine Simulation des IR-Spektrums von Komplex **19b** (Abb. 3.47) durch Überlagerung der IR-Spektren der einzelnen Fragmente **10b** und **14b**. Das Ergebnis stimmt mit dem gemessenen Spektrum überein und nur fünf Absorptionsbanden sind deutlich, von einigen Schultern umgeben sichtbar.

Die IR-spektroskopische Verfolgung der Reaktionen, die zur Bildung von langkettigen Oligomeren führen, wird aufgrund der wachsenden Überlagerung der verschiedenen Carbonyl-Absorptionsbanden zunehmend schwieriger. Jede Kettenwachstumsreaktion bringt ein neues Metall-Tricarbonyl-Fragment und einen Isonitril-Liganden in das System ein. Dadurch wächst die Gesamtanzahl von Metall-Carbonyl-Fragmenten im Molekül und die Überlappung der Absorptionsbanden im Bereich zwischen 1920 bis 1890 cm^{-1} und 1860 bis 1800 cm^{-1} nimmt zu. Die breiten $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Absorptionsbanden sind ebenfalls nicht mehr voneinander zu unterscheiden und treten als eine einzige Absorptionsbande um 2080 cm^{-1} auf. Als Folge dieser wachsenden Überlappung ist eine Zuordnung der Signale zu jedem Metall-Carbonyl-Fragment nicht möglich. Dennoch sind die IR-Spektren nützlich, um Reaktionen an der Festphase zu verfolgen. Die $\tilde{\nu}_{\text{CH}}$ -Banden dienen wieder als interner Standard für die Verfolgung der Reaktionen und obwohl die einzelnen $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden und die $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Banden nicht mehr voneinander zu unterscheiden sind, wächst ihre Gesamtintensität gegenüber den $\tilde{\nu}_{\text{CH}}$ -Banden des Polymergerüsts nach jeder Kettenwachstumsreaktion. Abbildung 3.49 zeigt die IR-spektroskopische Verfolgung der Festphasensynthese des heteronuklearen Chrom-Molybdän-Wolfram-Komplexes **32b** ausgehend von dem einkernigen Chrom-Komplex **13b**. Die Kettenwachstumsschritte von **13b** zu **26b** fügen ein Molybdän-Tricarbonyl-Fragment und

3. Allgemeiner Teil

einen Isonitril-Liganden hinzu. Es folgt eine Erhöhung der Intensität der Banden im Bereich von 1920 bis 1800 cm^{-1} , sowie eine Zunahme der Intensität der $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Absorptionsbande.

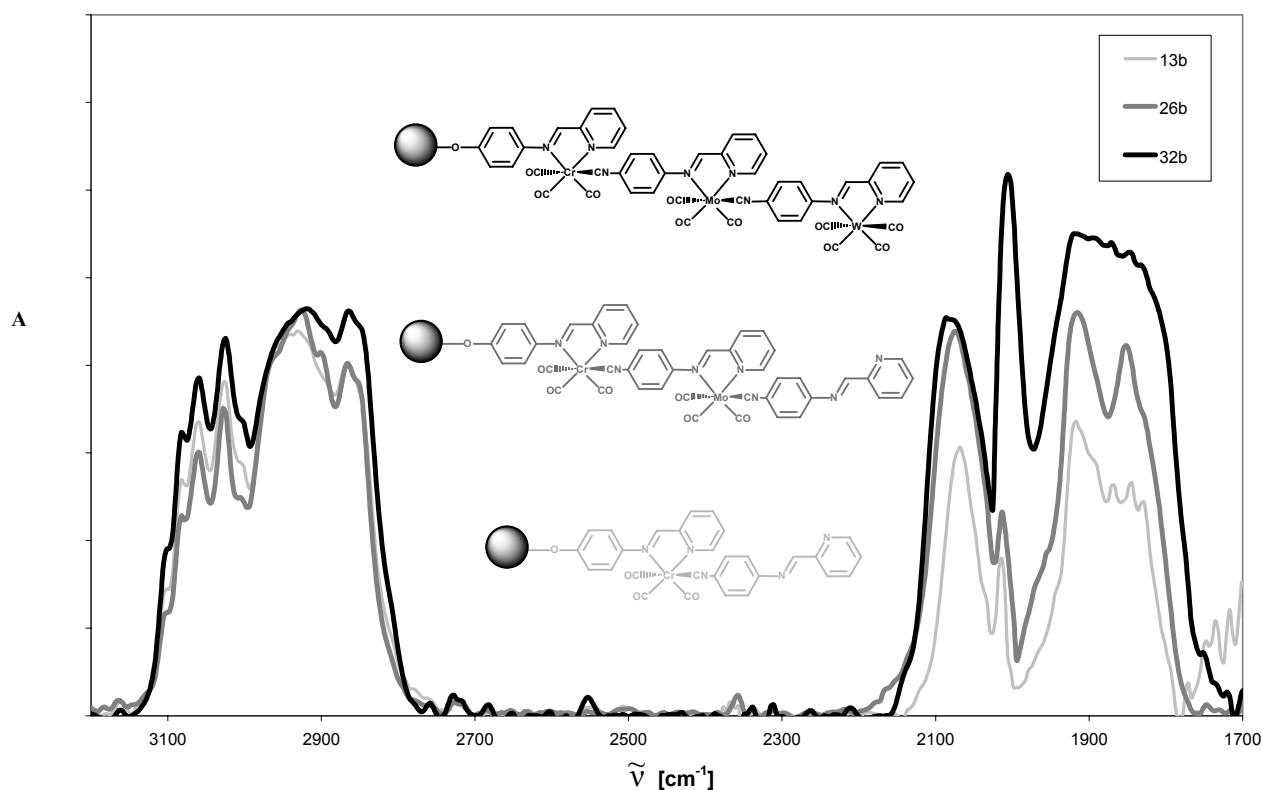


Abbildung 3.49 IR-spektroskopische Verfolgung der Bildung des Komplexes **32b** ausgehend von **13b**.

Tabelle 3.10 IR-spektroskopische Daten der Komplexe **25b-34b** ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$).

Komplex	$\tilde{\nu}_{\text{CN}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$
25b $\text{M}^1=\text{Mo}$ $\text{M}^2=\text{Mo}$ $\text{L}=\text{CN}-(\text{N}\cap\text{N}')$	2086	1918, 1857, 1826
26b $\text{M}^1=\text{Cr}$ $\text{M}^2=\text{Mo}$ $\text{L}=\text{CN}-(\text{N}\cap\text{N}')$	2075	1916, 1852, 1834(sh)
27b $\text{M}^1=\text{Mo}$ $\text{M}^2=\text{W}$ $\text{L}=\text{CN}-(\text{N}\cap\text{N}')$	2076	1920, 1854, 1828
28b $\text{M}^1=\text{Mo}$ $\text{M}^2=\text{Mo}$ $\text{M}^3=\text{Mo}$	2084	2014, 1922, 1853, 1833
29b $\text{M}^1=\text{Mo}$ $\text{M}^2=\text{Mo}$ $\text{M}^3=\text{Cr}$	2083	2008, 1921, 1847, 1826(sh)
30b $\text{M}^1=\text{Mo}$ $\text{M}^2=\text{Mo}$ $\text{M}^3=\text{W}$	2088	2011, 1920, 1902(sh), 1847
31b $\text{M}^1=\text{Mo}$ $\text{M}^2=\text{W}$ $\text{M}^3=\text{Cr}$	2083	2007, 1920, 1898(sh), 1846
32b $\text{M}^1=\text{Cr}$ $\text{M}^2=\text{Mo}$ $\text{M}^3=\text{W}$	2084	2006, 1916(br), 1849(br)
33b $\text{M}^1=\text{Mo}$ $\text{M}^2=\text{W}$ $\text{M}^3=\text{Mo}$ $\text{L}=\text{CN}-(\text{N}\cap\text{N}')$	2086	1928, 1867, 1840
34b $\text{M}^1=\text{Mo}$ $\text{M}^2=\text{W}$ $\text{M}^3=\text{Mo}$ $\text{M}^4=\text{W}$	2086	2010, 1924, 1860, 1840(sh)

sh=Schulter, br=breit.

3. Allgemeiner Teil

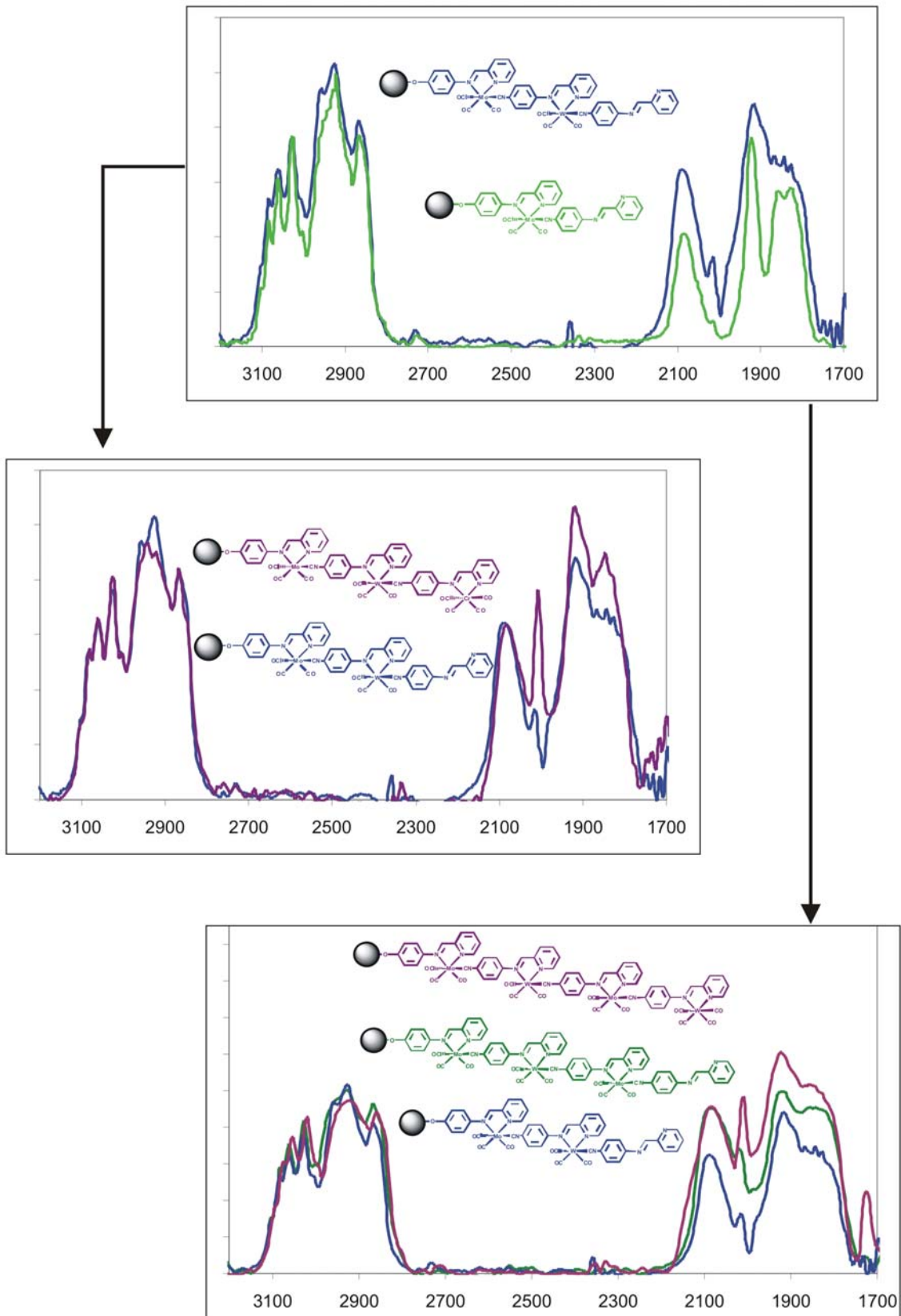


Abbildung 3.50 IR-spektroskopische Verfolgung der Bildung der Komplexe 31b, 33b und 34b ausgehend von 14b

3. Allgemeiner Teil

Der Kettenabschluss kann ebenso verfolgt werden, wobei eine neue Absorptionsbande des Wolfram-Tetracarbonyl-Fragments bei 2005 cm^{-1} auftritt. Durch die Überlappung der (nicht aufgelösten) zusätzlichen Absorptionsbanden des Wolfram-Tetracarbonyl-Fragments werden die Intensitäten der Banden im Bereich von 1920 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} erhöht. Die Dichte an überlappenden Banden in diesem Bereich ist jetzt so groß, dass nur eine einzige breite Bande zwischen 1700 und 1975 cm^{-1} zu sehen ist.

Diese Technik wurde erfolgreich bei der Verfolgung von Festphasenreaktionen, die zur Synthese der heteronuklearen Oligomere **25b-34b** führen, eingesetzt (Abbildung 3.50).

Die aus den IR-Spektren der immobilisierten Komplexe erhaltenen Informationen sind ein nützliches Mittel, um die Reaktionen zu verfolgen und um zu verifizieren, dass Kettenwachstum und die Kettenschluss stattgefunden haben. Jedoch reicht diese Information nicht aus, um eine eindeutige Identifizierung der Komplexe zu erreichen, ohne das Reaktionsprotokoll zu kennen. Dafür müssen zusätzliche analytische Methoden angewendet werden, sowohl vor, als auch nach der Abspaltung der Komplexe von dem polymeren Träger.

3.1.2.1.3 Thermogravimetrische Untersuchungen der immobilisierten heteronuklearen Komplexe

Thermogravimetrische Analysen erwiesen sich als nützliche Methode für die Untersuchung der immobilisierten homonuklearen Komplexe von Molybdän. Durch IR-spektroskopische Analyse der freigesetzten Gase konnte nachgewiesen werden, dass die Carbonyl-Liganden bei Temperatur-Erhöhung als Kohlenmonoxid dissoziieren und in die Gasphase entweichen. Zusätzliche Untersuchungen der nicht am Polymer immobilisierten Tricarbonyl- und Tetracarbonyl-Komplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram (**10a-15a**) zeigten, dass dies ebenso für Chrom- und Wolfram-Komplexe der Fall ist (Abb. 3.51). Damit wurde die quantitative Bildung der heteronuklearen Komplexe an der Festphase nachgewiesen. Die geringen Mengen, die für die Analyse benötigt werden (ca. 5 mg) machen aus der Methode eine schnelle Alternative, um die Reaktion an der Festphase quantitativ zu verfolgen (Abb. 3.52). Abb.3.52 zeigt die thermogravimetrische Verfolgung der Festphasensynthese des zweikernigen Komplexes **17b** und des dreikernigen Komplexes **32b** ausgehend von **7b**.

3. Allgemeiner Teil

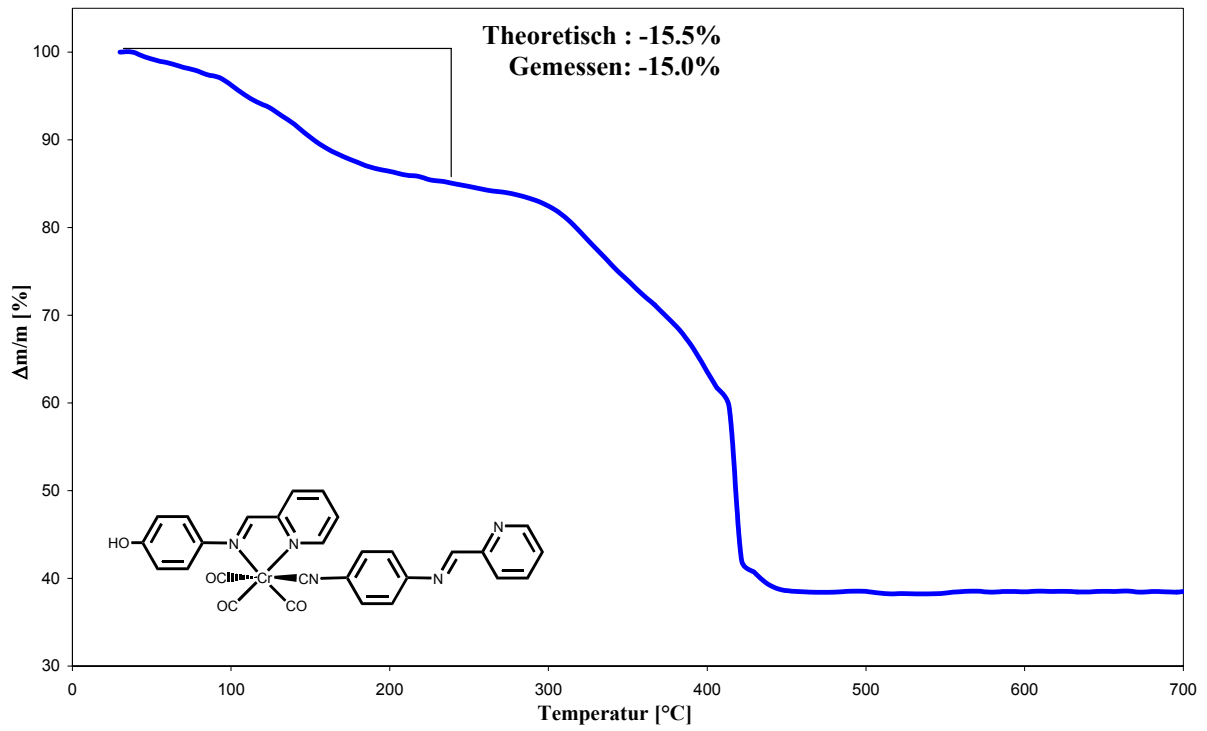


Abbildung 3.51 TG-Analyse von 13a

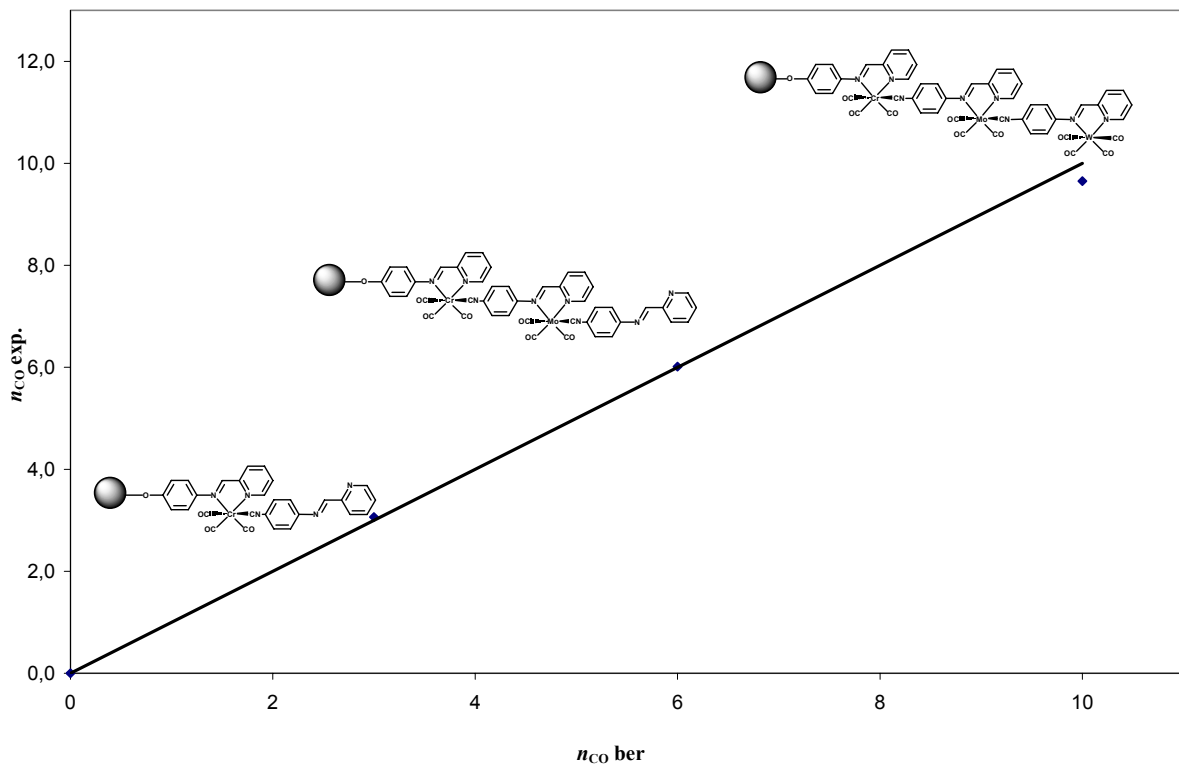


Abbildung 3.52 Thermogravimetrische Verfolgung der Festphasensynthese von Komplex 32b.

3. Allgemeiner Teil

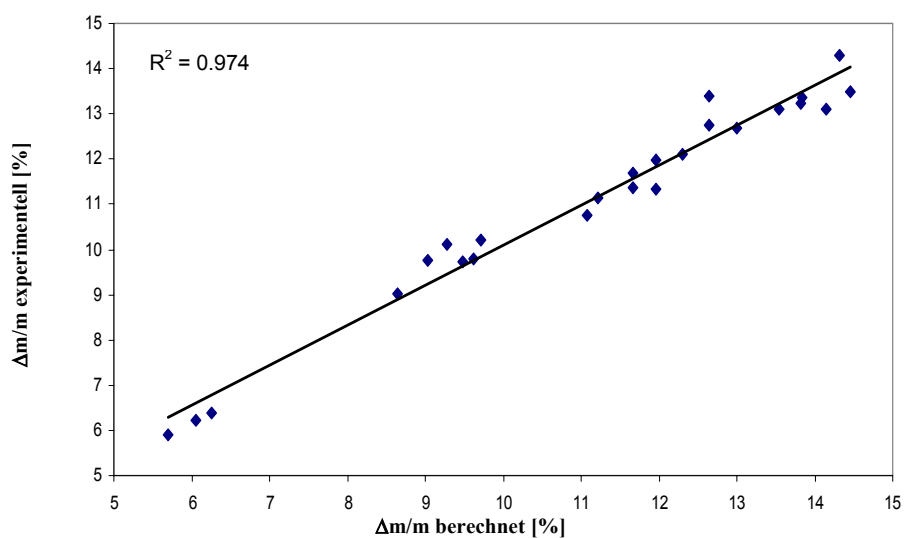


Abbildung 3.53 Korrelation der berechneten und experimentellen Massenverluste für die Komplexe 10b-34b.

Tabelle 3.11 Berechnete und experimentelle Massenverluste der Komplexe 2b, 3b, 5b und 6b.

Komplex	n_{CO}	$M_{\text{Komplex fragment}} [\text{g mol}^{-1}]$	$\Delta m/m_{\text{Theoretisch}} [\%]$	$\Delta m/m_{\text{gemessen}} [\%]$
10b	4	164	9.6	9.8
11b	4	207	9.2	10.1
12b	4	295	8.6	9.0
13b	3	343	6.2	6.3
14b	3	386	6.0	6.2
15b	3	474	5.7	5.9
16b	7	507	13.0	12.6
17b	7	550	12.6	13.4
18b	7	630	11.9	11.9
19b	7	550	12.6	12.7
20b	7	593	12.3	12.1
21b	7	681	11.6	11.3
22b	7	638	11.9	11.3
23b	7	681	11.6	11.6
24b	7	769	11.0	10.7
25b	6	772	9.4	9.7
26b	6	729	9.7	10.2
27b	6	861	9.0	9.7
28b	10	979	14.1	13.1
29b	10	936	14.4	13.7
30b	10	1067	13.5	13.1
31b	10	1025	13.8	13.2
32b	10	1025	13.8	13.3
33b	9	1247	11.2	11.1
34b	13	1542	14.3	14.3

3. Allgemeiner Teil

3.1.2.1.4 Untersuchung der immobilisierten Komplexe mittels Diffuse-Reflexions-UV/VIS-Spektroskopie

Elektronenspektren (DRS-UV/VIS) der immobilisierten Komplexe **10b-32b** wurden mittels einer Integrations-Kugel und Polytetrafluorethylen als Referenz aufgenommen. Im Bereich zwischen 300 und 1200 nm sind mehrere breite Absorptionsbanden sichtbar.

Tabelle 3.12 DRS-UV/VIS Daten der einkernigen Komplexe **10b-15b**, λ_{\max} [nm].

M^I	L	CO	CN-(N \cap N')
	Cr	715	860
	Mo	725	745
	W	820	840

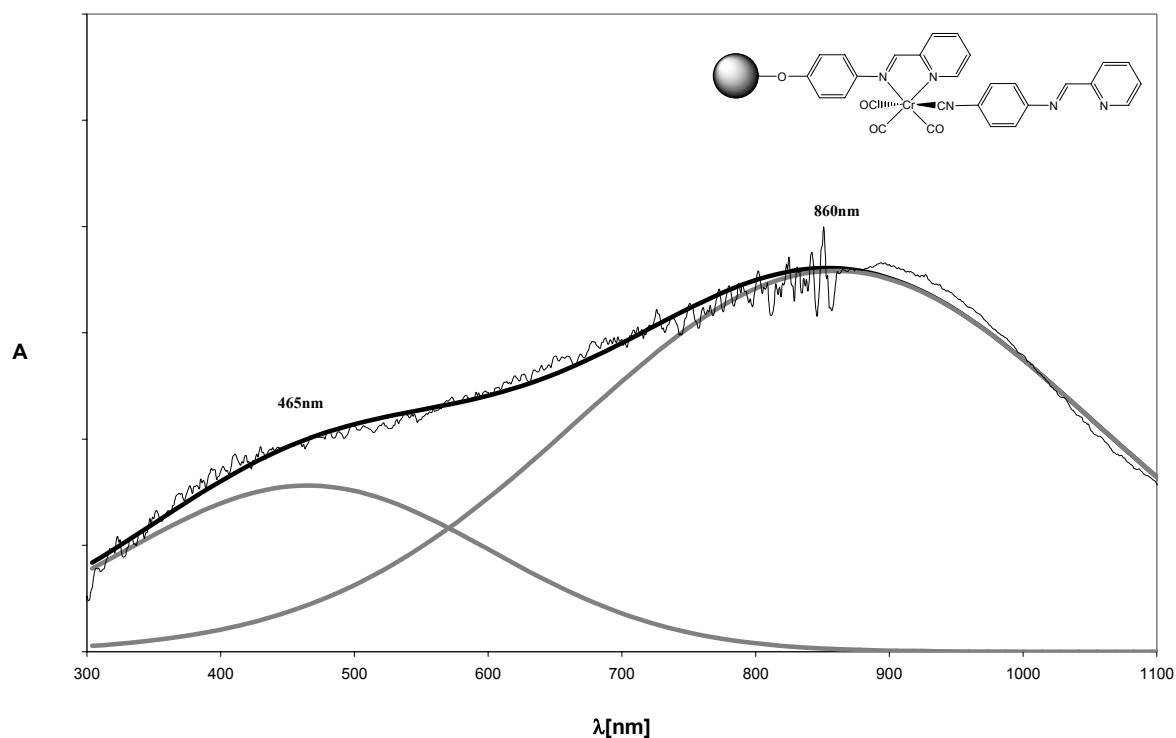


Abbildung 3.54 DRS-UV/VIS Spektrum des Komplexes **13b** und nichtlinearer Kurven-Anpassung (Gauss-Funktionen)

Die beobachteten langwelligeren Absorptionsbanden entstehen durch MLCT-Übergänge der (diimin)M(CO)₃- und M(CO)₄-Chromophore. Je nach Komplex sind höchstens zwei Sorten von Chromophoren in verschiedenen Verhältnissen anwesend, deren MLCT-Übergänge

3. Allgemeiner Teil

deutlich voneinander zu unterscheiden sind. Die MLCT-Übergänge der einkernigen Komplexe sind untereinander sehr ähnlich. Jedoch weisen diese Spektren feine Unterschiede auf, die metall-charakteristisch sind und eine genauere Verfolgung der Festphasensynthese erlauben. [(Diimin)M(CO)₃]-Chromophore treten bei geringerer Energie und [(Diimin)M(CO)₄]-Chromophore bei höherer Energie auf.

Gleiche Chromophore mit verschiedenen Metallen zeigen Absorptionsbanden in unterschiedlichen Energiebereichen. Das ermöglicht eine eindeutige Identifizierung der immobilisierten einkernigen Komplexe **10b-15b** anhand ihrer DRS-UV/VIS Spektren (siehe Tabelle 3.12), ohne ein „abspalten und analysieren“-Protokoll durchführen zu müssen.

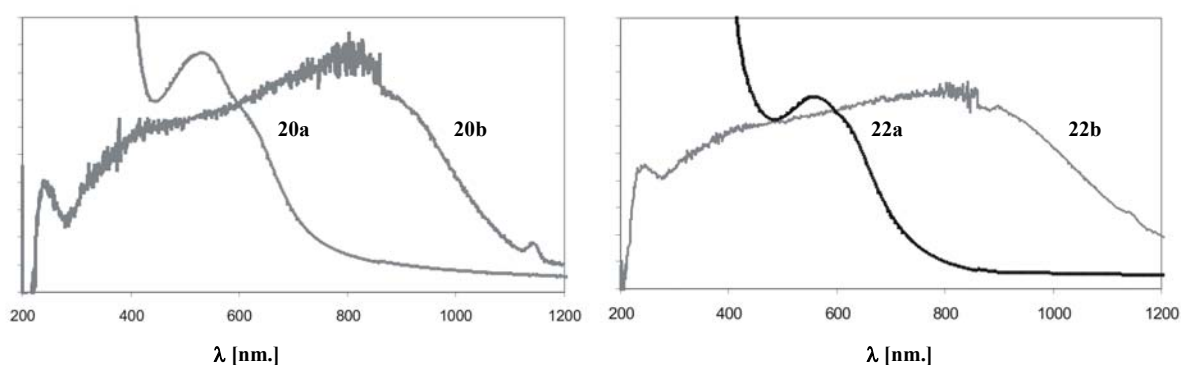


Abbildung 3.55 Verschiebung der MLCT-Banden in den UV/VIS-Spektren der Komplexe **20a**, **20b** und **22a**, **22b**

Die Festphasensynthesen wurden mit einem mit 1% DVB vernetztem Harz durchgeführt. Aus diesem Grunde sind Banden der immobilisierten Komplexe, verglichen mit Banden aus den Spektren in Lösung, stark zu niedrigeren Energien hin verschoben (siehe 3.1.1.1.4 und Abb. 3.55).

Wie im Falle der Molybdän-Komplexe ist in den heteronuklearen Komplexen keine elektronische Kommunikation zwischen beiden Metallzentren vorhanden und der Anbau eines zweiten Metall-Fragments an die Kette beeinflusst die Lage der Absorptionsbanden des ersten Fragments nicht. Somit können die Spektren der immobilisierten zweikernigen Komplexe als eine Überlagerung der Spektren der einzelnen Fragmente betrachtet werden. Aus diesem Grunde ist die genaue Charakterisierung der elektronischen Übergänge der einkernigen Komplexe für die Interpretation der elektronischen Spektren der Mehrkern-Komplexe sehr hilfreich.

Die Breite der MLCT-Absorptionsbanden der Tetra- bzw. Tricarbonyl-Fragmente stellt ein Problem für die Analyse der längeren Oligomere dar. Die Bandenbreite beträgt

3. Allgemeiner Teil

Tabelle 3.13 DRS-UV/VIS-spektroskopische Daten der Mitglieder der Bibliothek II; λ_{\max} [nm].

M^2	Cr	Mo	W
M^1			
Cr	850	850	890
Mo	730	800	670
W	800	790	940

mehrere hundert Nanometer und die Absorptionsmaxima liegen alle innerhalb eines Bereiches, der nicht größer als 100 nm ist. Da die Breite der überlappenden Banden ziemlich groß ist, können durch alleinige Anwendung dieser analytischen Methode die zweikernigen Komplexe der Bibliothek II und deren Metall-Sequenz nicht eindeutig festgelegt werden; zumindest nicht, ohne Kenntnisse des Reaktionsprotokolls zu haben. In den Spektren der zweikernigen, heteronuklearen Komplexe „verschmelzen“ beide

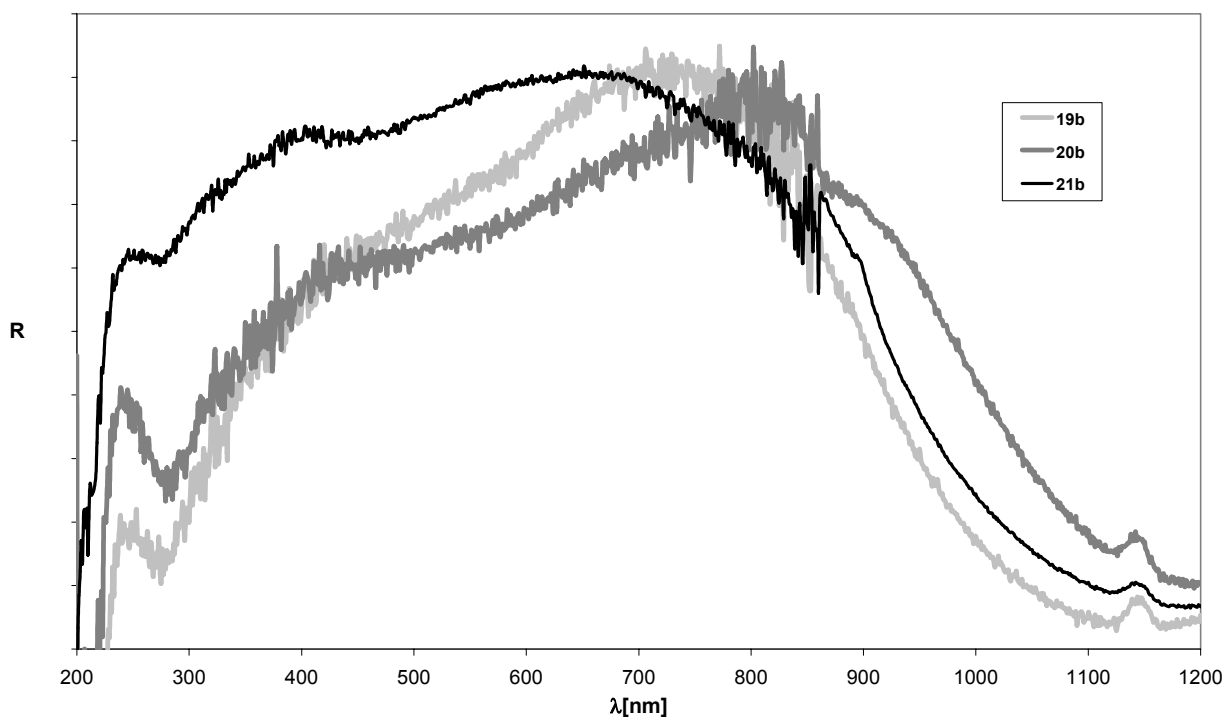


Abbildung 3.56 DRS-UV/VIS Spektren der Komplexe **19b**, **20b** und **21b**.

MLCT-Banden (Abb.3.56) und nur eine einzige breite Bande tritt auf. Zusätzlich zu der MLCT-Absorptionsbande zwischen 650 und 950 nm zeigen die Spektren stets eine Absorptionsbande bei 450 nm, die auf π - π^* -Übergänge des Diimin-Chromophors zurückzuführen ist.

In Oligomeren mit drei Metallzentren sind zwei Metall-Tricarbonyl-Chromophore und ein Metall-Tetracarbonyl-Chromophor vorhanden. Ein DRS-UV/VIS-Spektrum eines solchen

3. Allgemeiner Teil

Komplexes besteht somit aus zwei Absorptionsbanden des Metall-Tricarbonyl-Fragments, einer Absorptionsbande des Metall-Tetracarbonyl-Fragments und der Absorptionsbande bei 450 nm. Wie in Tabelle 3.12 gezeigt wurde, befinden sich die Absorptionsmaxima der Tricarbonyl-Fragmente im Bereich zwischen 745 und 860 nm, und die Absorptionsmaxima der Tetracarbonyl-Fragmente im Bereich zwischen 715 und 820 nm. Die Überlappung dieser drei MLCT-Banden in einem so engen Bereich ergibt eine einzige breite Bande mit einer höheren Intensität als die der Absorptionsbande bei 450 nm. Eine Analyse des DRS-UV/VIS Spektrums eines

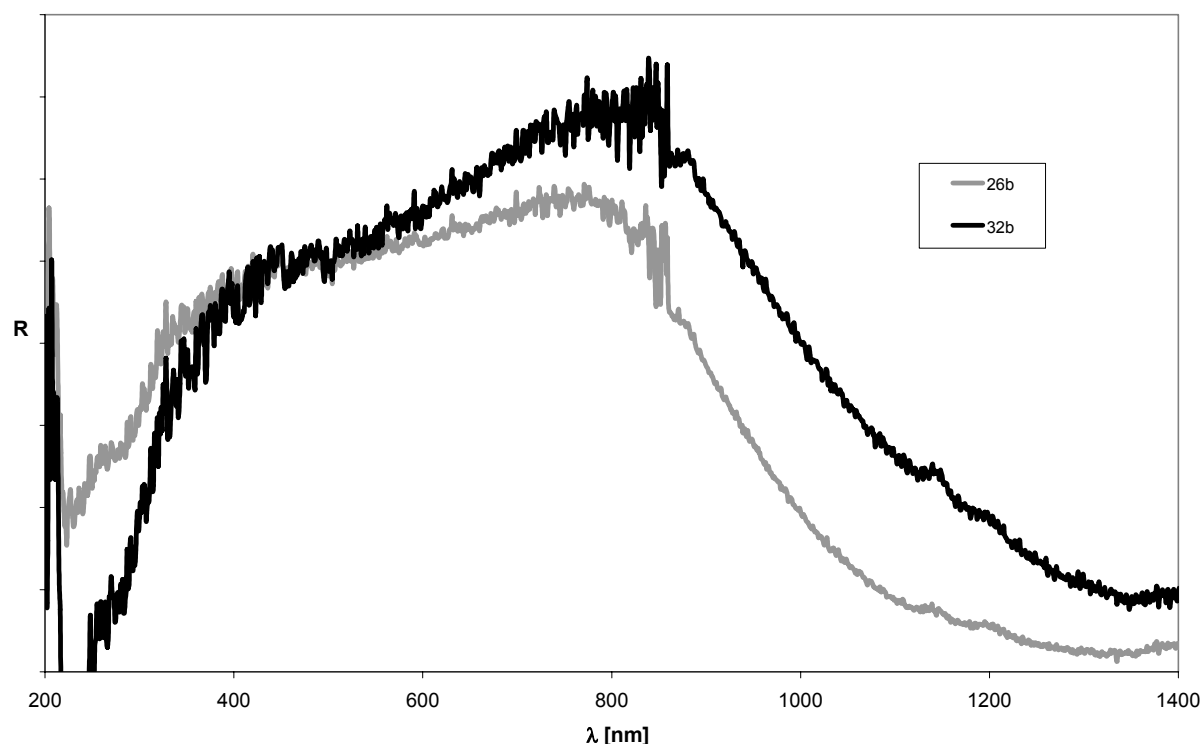


Abbildung 3.57 DRS-UV/VIS-Spektren von **32b** und **26b**.

solchen Komplexes ist erst dann nützlich, wenn das Spektrum mit dem Spektrum der vorherigen Stufe verglichen wird. Dann werden die feinen Unterschiede, die durch Anbau eines weiteren Metallzentrums entstanden sind, offensichtlich. Ein Beispiel dafür zeigt Abb. 3.57. Sie zeigt die DRS-UV/VIS-Spektren des immobilisierten Chrom-Molybdän-Komplexes **26b** und des Chrom-Molybdän-Wolfram-Produkts **32b** nach dem Kettenabschluss mit einem Wolfram-Tetracarbonyl-

3. Allgemeiner Teil

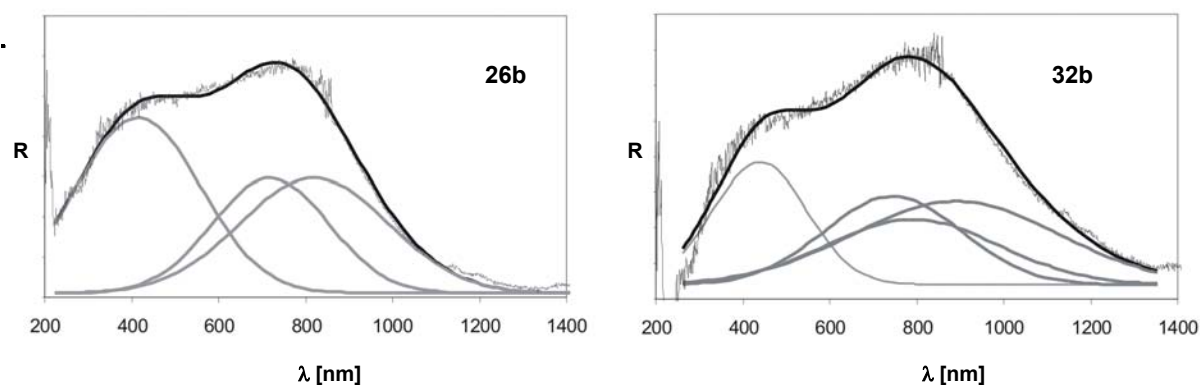


Abbildung 3.58 Kurvenanpassung der UV/VIS-Spektren der Komplexe **26b** und **32b** mit Gauss-Funktionen.

Fragment. Das Spektrum von **26b** wurde an die MLCT-Banden der $[(\text{Diimin})\text{Cr}(\text{CO})_3]$ - und $[(\text{Diimin})\text{Mo}(\text{CO})_3]$ -Chromophore bei etwa 860 und 750 nm (Tabelle 3.13) angepasst; das Spektrum von **32b** besitzt eine zusätzliche Bande für das $[(\text{diimin})\text{W}(\text{CO})_4]$ -Chromophor bei etwa 840 nm. (Abb. 3.58). Die Einfügung eines Tetracarbonyl-Komplexes am Ende der Kette verursacht eine deutliche Verbreiterung der Absorptionsbande um die 800 nm, sowie eine Erhöhung der Intensität dieser Bande relativ zu der des π - π^* -Überganges des Diimin-Chromophors. Die DRS-UV/VIS-Spektren der Oligomere höherer Ordnung sind nur nützlich, um Festphasenreaktionen zu verfolgen, da die erhaltene Information nicht aussagekräftig genug ist, um ein bestimmtes Oligomer und dessen Metallsequenz eindeutig zu bestimmen. In den nächsten Abschnitten wird veranschaulicht, dass eine eindeutige Identifizierung der Komplexe, ohne Kenntnis des Reaktionsprotokolls erst nach Abspaltung von der Festphase und mit Hilfe unterschiedlicher analytischer Methoden durchgeführt werden kann.

3. Allgemeiner Teil

3.1.2.1.5 Freisetzung der Komplexe vom Polymer

Die Freisetzung der immobilisierten Oligomere gelingt durch Spaltung der Silylether-Bindung mittels von Fluoridionen. Als Fluoridionen Quelle dient $n\text{Bu}_4\text{NF}$. Die Verfärbung der Lösung nach Zugabe der Fluorid Ionen und die Anwesenheit von $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden im IR-Spektrum der Lösung bestätigt die Freisetzung der Carbonyl-Komplexe von der Festphase. Wie im Falle der Molybdän-Komplexe gelingt die Abspaltung unter milden Bedingungen bei Raumtemperatur und die Carbonyl-Komplexe sind gegenüber den „harten“ Fluoridionen stabil. Durch Filtration der Lösung werden die anionischen, mehrkernigen Komplexe erhalten und mittels IR- und UV/VIS-Spektroskopie untersucht. Die vollständige Freisetzung der Komplexe ist in Abb. 3.59 anhand des IR-Spektrums der komplexbeladenen und „entladenen“ Polymere gezeigt.

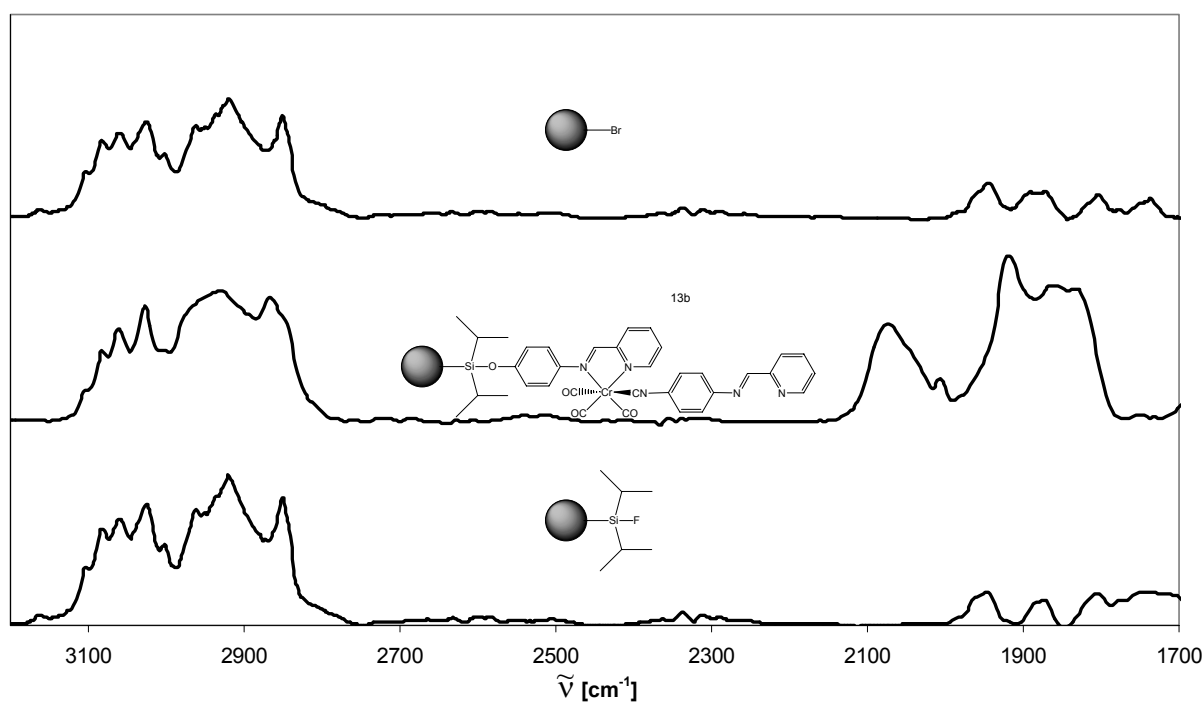


Abbildung 3.59 IR-Spektrum von bromiertem Polystyrol, **10b** und dem Polymer nach der Fluoridolyse.

Die anionischen Komplexe $[\mathbf{16a}]^-$ - $[\mathbf{34a}]^-$ lassen sich mit einer schwachen Säure zu den neutralen Verbindungen **16a-34a** protonieren. Die Freisetzung der Komplexe ermöglicht die Verwendung einer breiten Palette von analytischen Methoden zur Charakterisierung der Komplexe.

3. Allgemeiner Teil

3.1.2.1.6 IR-Spektroskopische Untersuchung der freigesetzten Komplexe

Wie schon bei den Molybdän-Komplexen beobachtet wurde, sind auch die IR-Banden der anionischen, heteronuklearen Neutralkomplexe gegenüber den Spektren der protonierten Komplexe aufgrund des negativ geladenen Liganden verschoben (siehe Kapitel 3.1.1.1.4). Die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden sind zu niedrigeren, die $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ meist zu höheren Energien verschoben. Im Falle der Molybdän-Komplexe wurde festgestellt, dass die Verschiebung nicht nur die Absorptionsbanden des an den anionischen Liganden koordinierten Fragments betrifft, sondern auch die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden derjenigen Fragmente, die sich weiter entfernt in der Kette befinden. Wie in Abschnitt 3.1.1.1.4 erläutert, ist dieselbe Aussage für drei- und vierkernige Komplexe gültig.

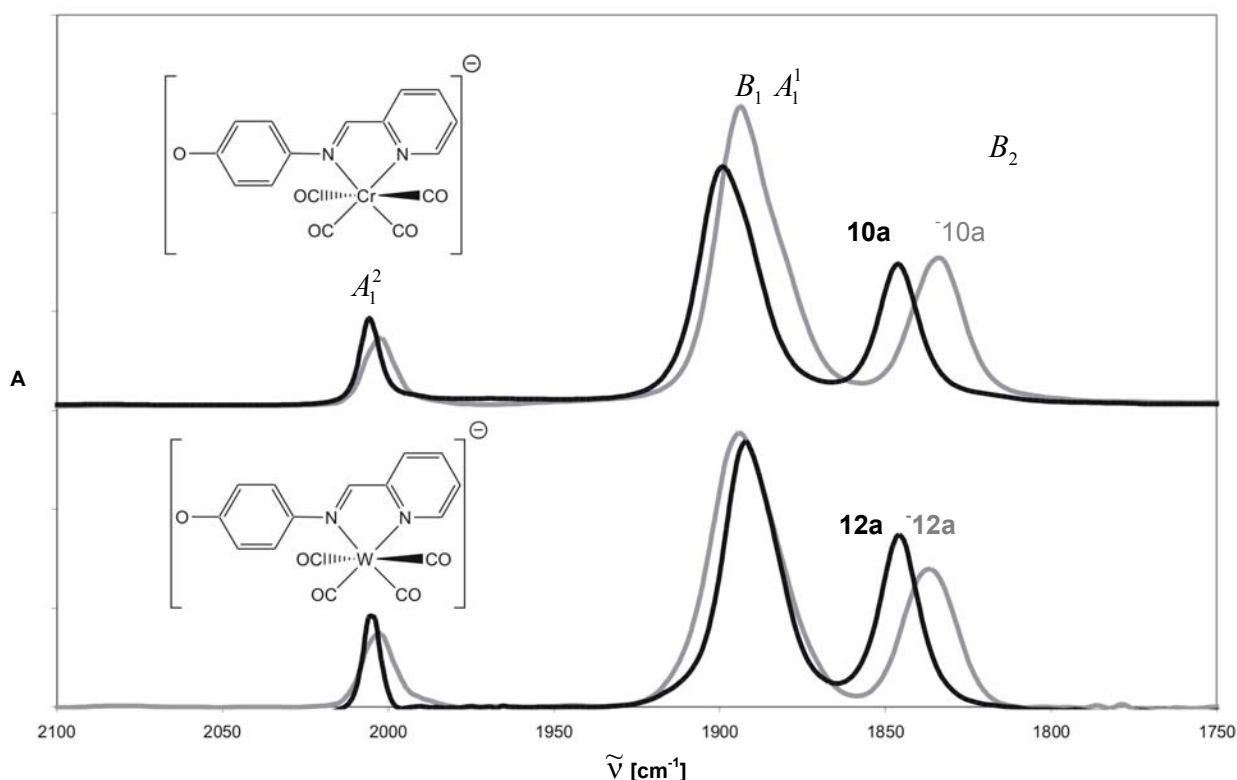


Abbildung 3.60 IR-Spektrum von 10a/[10a]⁻ und 12a/[12a]⁻.

Die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden der Metall-Carbonyl-Fragmente an zweiter bzw. dritter und vierter Stelle in der Kette werden ebenfalls zu niedrigeren Energien hin verschoben. Die Ursachen dieser Verschiebungen wurden anhand der homonuklearen Molybdän-Komplexe im Abschnitt 3.1.1.1.4 erläutert. Die Verschiebungen entstehen durch die Änderung der

3. Allgemeiner Teil

Elektronendichte bei der Deprotonierung des Phenol-Liganden. Es ist zu erwarten, dass sich beim Einsetzen andere Metall-Fragmente in der ersten Position der Kette auch das Ausmaß der Verschiebungen der $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ Absorptionsbanden von Isonitril-Liganden und Metall-Carbonyl-Fragmenten in späteren Positionen ändern sollte. Die Wechselwirkung des Metall-Fragments mit dem, durch Deprotonierung entstandenen, delokalisierten π -System sollte metallabhängig sein und deren Ausmaß unterschiedlich für Chrom, Molybdän und Wolfram. Dies wurde tatsächlich in den IR-Spektren der Komplexe mit zwei oder mehr verschiedenen Metall-Fragmenten gefunden. Die Spektren der Tetracarbonyl-Komplexe von Chrom und Wolfram (Abb. 3.60) zeigen

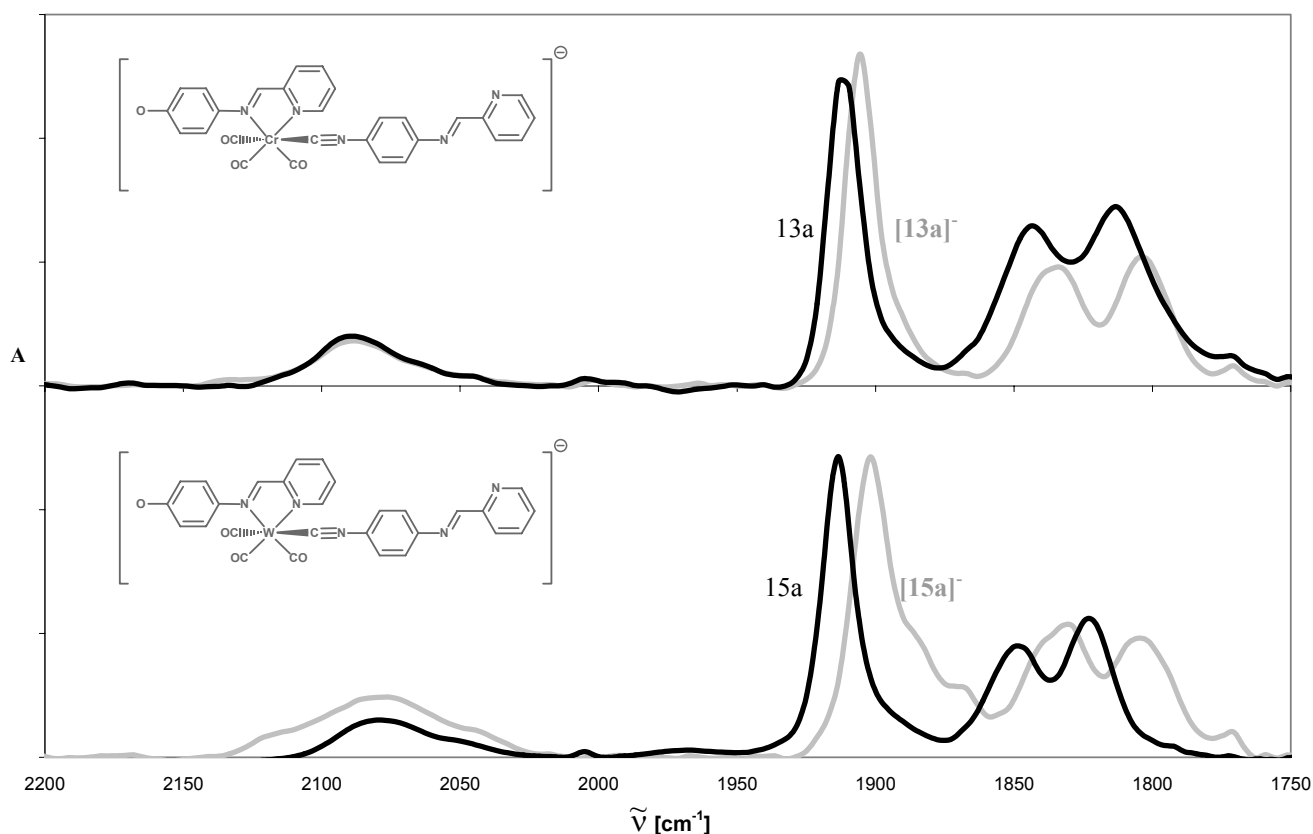


Abbildung 3.61 IR-Spektrum von 13a/[13a]⁻ und 15a/[15a]⁻.

erwartungsgemäß eine höhere Verschiebung der äquatorialen anti-symmetrischen B_2 -Absorptionsbanden und eine sehr geringe Verschiebung der symmetrischen A_1' -Banden. Auch in diesen Fällen wird offenbar die Elektronendichte durch Deprotonierung des Liganden in den Carbonyl-Liganden erhöht, wobei die Dichte in den äquatorialen Carbonyl-Liganden höher als in den axialen ist, und somit wird die Verschiebung der B_2 -Banden (unterhalb von 1850 cm^{-1}) deutlich größer.

3. Allgemeiner Teil

Abbildung 3.61 zeigt die IR-Spektren der anionischen und neutralen einkernigen Chrom- und Wolfram-Komplexe **13a** und **[13a]⁻** bzw. **15a** und **[15a]⁻**. Im Gegensatz zu dem analogen Molybdän-Tricarbonyl-Komplex **[2a]⁻**, ist die Verschiebung der $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Absorptionsbanden in den anionischen Chrom- und Wolfram-Komplexen vernachlässigbar klein, während die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden signifikant zu niedrigeren Energien verschoben sind. Verglichen mit dem Chrom-Komplex sind die Verschiebungen der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden im Wolfram-Komplex deutlich größer. Damit zeigt der Wolfram-Tricarbonyl-Komplex die größte Verschiebung der unsymmetrischen $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden, gefolgt von der des Molybdän-Tricarbonyl-Komplexes und des Chrom-Tricarbonyl-Komplexes.

In Falle der zweikernigen heteronuklearen Komplexe beeinflusst der anionische Ligand nicht nur die Lage der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden des direkt koordinierten Tricarbonyl-Fragments, sondern bewirkt auch eine Verschiebung der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden des weiter entfernt liegenden Tetracarbonyl-Fragments. Beispielsweise sind nicht nur die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden des Tricarbonyl-Fragments des anionischen Komplexes **[24a]⁻** ($M^1 = M^2 = \text{W}$), sondern auch die des Wolfram-Tetracarbonyl-Fragments am Ende der Kette verschoben (Abb. 3.62a.). Die Einfügung eines Tetracarbonyl-Komplexes als Endgruppe hat eine Auswirkung auf die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden des Tricarbonyl-Fragments. Die Verschiebung der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden eines einkernigen Tricarbonyl-Komplexes wird durch den Anbau eines Tetracarbonyl-Fragments teilweise zu höheren Energie zurückgesetzt (siehe Abb.3.62 b.). Die beobachteten Verschiebungen der Absorptionsbanden des Wolfram-Tetracarbonyl-Fragments am Ende der Kette sind deutlich größer wie die, die bei dem einkernigen Wolfram-Tetracarbonyl-Komplex beobachtet worden sind (Abb. 3.62.c.). In diesem Fall sind nicht nur die äquatorialen anti-symmetrischen B_2 Banden stärker verschoben sondern auch die symmetrischen A_1^2 und A_1^1 Banden. Dies deutet darauf hin, dass in diesem Fall die Erhöhung der π -Rückbindung in den axialen Carbonyl-Liganden höher ist, als im Falle des an den anionischen Liganden direkt gebundenen Wolfram-Tetracarbonyl-Fragments.

3. Allgemeiner Teil

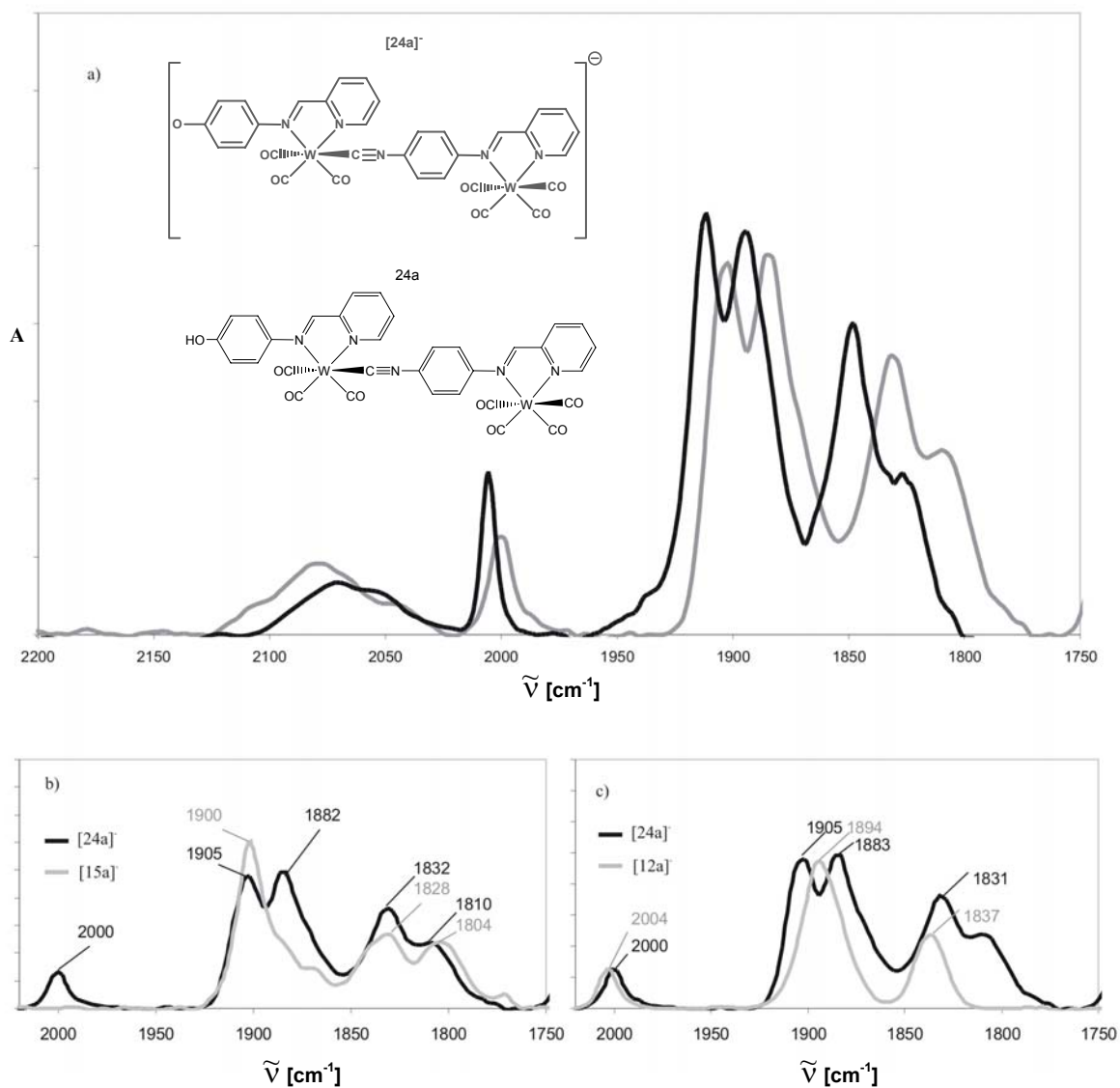


Abbildung 3.62 a) Verschiebung der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ Absorptionsbanden in dem anionischen Komplex **24a** und dem protonierten Komplex **24a**. b) Vergleich der IR-Spektren des Komplexes **24a** und seine vorherige Stufe ohne das Wolfram-Tetracarbonyl-Fragment am ende der Kette. c) Vergleich des IR-Spektrums der Komplex **24a** mit dem IR-Spektrum des anionischen einkernigen Wolfram-Tetracarbonyl-Komplexes **12a**

Die durch Deprotonierung des HO-(N \cap N') Liganden zusätzlich auftretende Elektronendichte ist somit nicht nur am Liganden selbst lokalisiert. Wie die IR-Spektren der einkernigen Komplexe zeigen, wird ein Teil dieser Ladung auf die Carbonyl-Liganden übertragen. Im Falle der zweikernigen Komplexe zeigen die IR-Spektren, dass ein Teil der Ladung auf die

3. Allgemeiner Teil

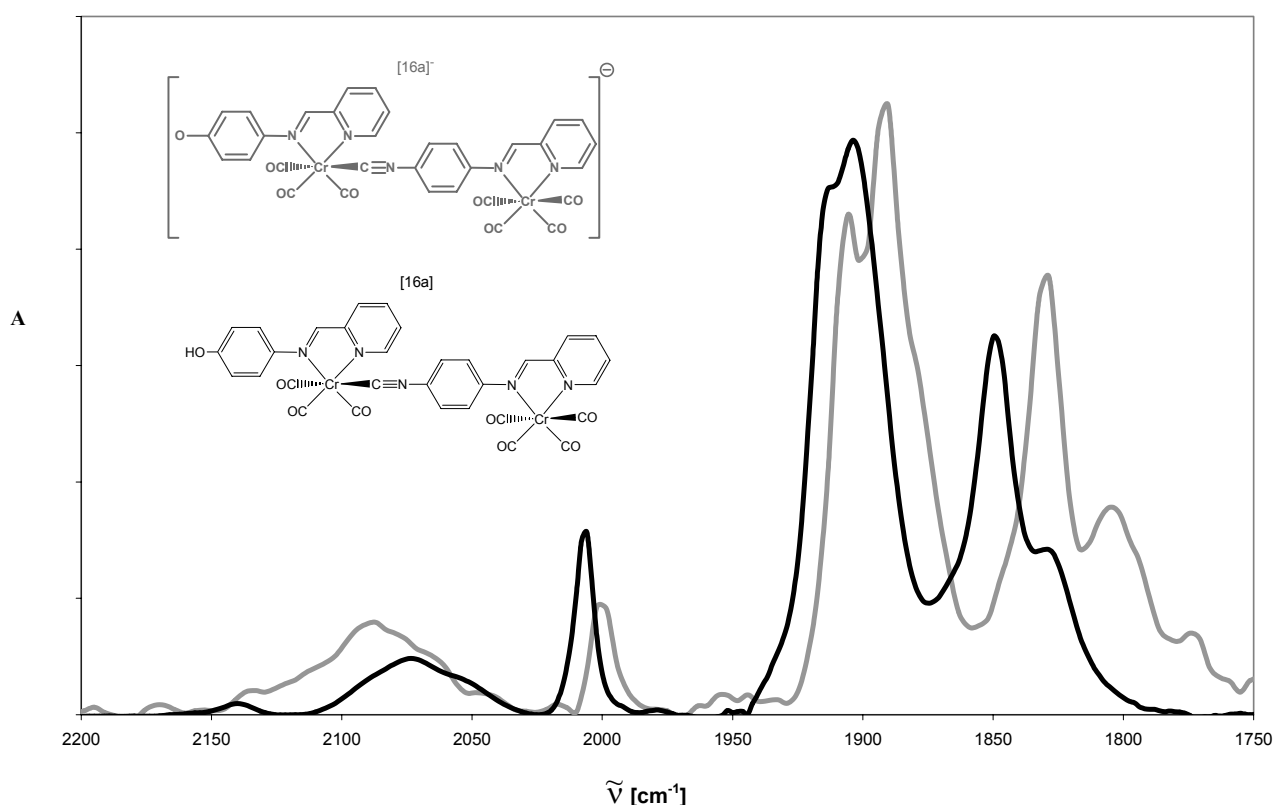


Abbildung 3.63 IR-Spektren von [16a]⁻ und 16a

Carbonyl-Liganden des Tricarbonyl-Metall-Fragments übertragen wird und ein weiterer Teil wird über den Isonitril-Liganden auf das Tetracarbonyl-Metall-Fragment übertragen. Dies ist kein Einzelfall. In allen neun zweikernigen Komplexen der Bibliothek II treten diese Effekte auf, unabhängig von der Art (Chrom, Molybdän oder Wolfram) und Position (M^1 , M^2) der Metalle. Das Ausmaß der Verschiebungen ist jedoch von der Metall-Sequenz in dem Oligomer abhängig. Exemplarisch sind die IR-Spektren der zweikernigen Isomere **18a** und **22a** (siehe Abb.3.64). Die Spektren zeigen die $\tilde{\nu}_{CO}$ -Absorptionsbanden der anwesenden Tri- und Tetracarbonyl-Fragmente. Die $\tilde{\nu}_{CO}$ -Absorptionsbanden der Tetracarbonyl-Komplexe von Chrom und Wolfram (**10a** und **12a**) sind sehr ähnlich, und unterscheiden sich nur in der Bande bei 1900 cm⁻¹ die der Überlagerung der A_1^1 - und B_1 -Banden entspricht. Diese Ähnlichkeit verhindert eine eindeutige Zuordnung des Metalls in der zweiten Stelle (M^2) anhand von IR-Messungen der zweikernigen Neutralkomplexe ohne Kenntnis des Reaktionsprotokolls. Die Spektren der anionischen Isomere ([**18a**]⁻ und [**22a**]⁻) zeigen, dass

3. Allgemeiner Teil

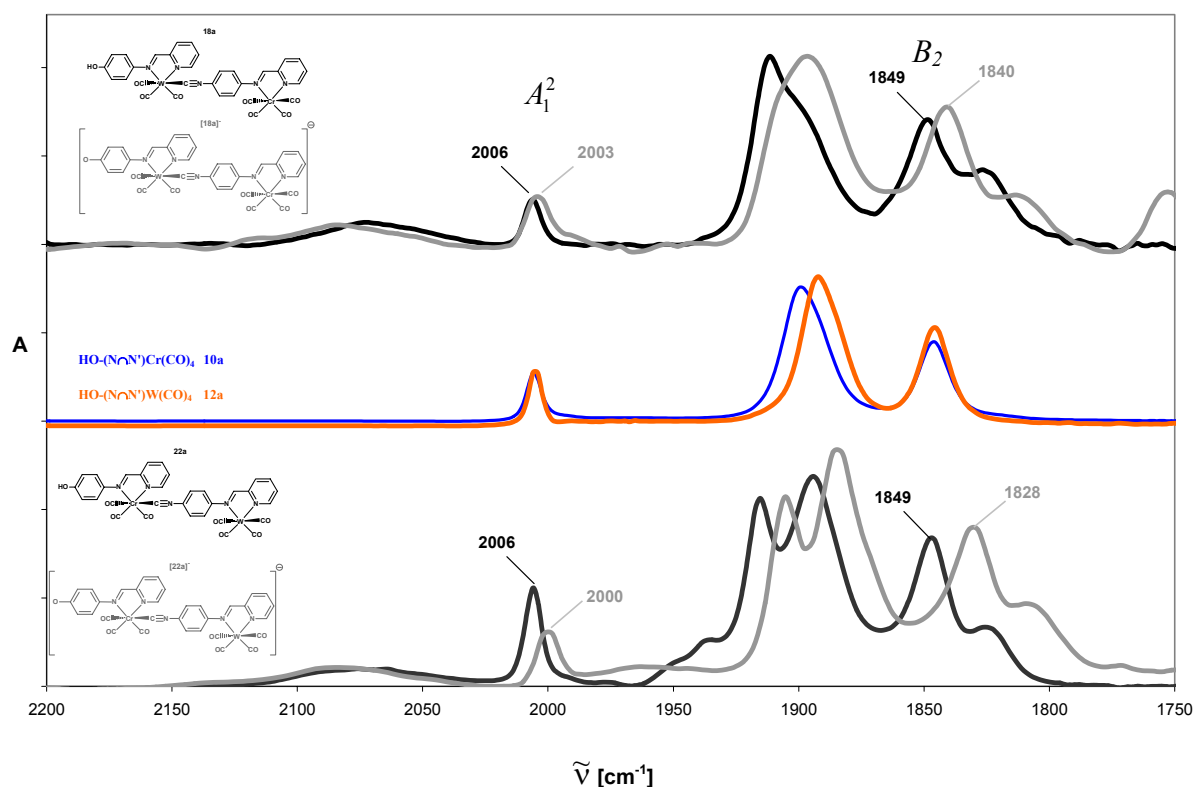


Abbildung 3.64 IR-spektroskopischer Vergleich zwischen den Isomeren $[18a]^-$ und $[22a]^-$ bzw. $18a$ und $22a$.

die Verschiebungen der A_1^2 - und B_2 -Banden der Tetracarbonyl-Fragmente deutlich von einander zu unterscheiden sind. Die in den neutralen Komplexen gleiche Signallage ist in den anionischen Komplexen $[18a]^-$ und $[22a]^-$ unterschiedlich stark verändert: $[18a]^-$ 9 cm^{-1} ; $[22a]^-$ 21 cm^{-1} . Damit ist eine eindeutige Identifizierung beider Isomere möglich. Das Muster der IR-Spektren im Bereich um 1900 cm^{-1} , in dem sich drei $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden der Tri- und Tetracarbonyl-Fragmente überlagern, dient ebenfalls dazu, die Isomere voneinander zu unterscheiden. Tabelle 3.14 und Tabelle 3.15 fassen die IR-spektroskopischen Daten ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ - und $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Absorptionsbanden) der anionischen und neutralen Komplexe Bibliothek II zusammen.

Tabelle 3.14 IR-spektroskopische Daten ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ - und $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Absorptionsbanden) der anionischen Komplexe der Bibliothek II

Komplex	Anionische Komplexe	
	$\tilde{\nu}_{\text{CN}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$
[16a] ⁻ M ¹ =Cr; M ² =Cr	2073	2000, 1905, 1893, 1830, 1805
[17a] ⁻ M ¹ =Cr; M ² =Mo	2074	2007, 1897, 1832, 1810
[18a] ⁻ M ¹ =Cr; M ² =W	2076	2000, 1905, 1885, 1829, 1810
[19a] ⁻ M ¹ =Mo; M ² =Cr	2087	2002, 1908, 1894, 1833, 1805
[20a] ⁻ M ¹ =Mo; M ² =Mo	2094	2008, 1912, 1897, 1835, 1808
[21a] ⁻ M ¹ =Mo; M ² =W	2084	2000, 1909, 1884, 1831, 1804
[22a] ⁻ M ¹ =W; M ² =Cr	2084	2003, 1905, 1897, 1840, 1814
[23a] ⁻ M ¹ =W; M ² =Mo	2084	2006, 1897, 1885, 1832, 1803
[24a] ⁻ M ¹ =W; M ² =W	2077	2000, 1905, 1883, 1831, 1810

3. Allgemeiner Teil

Tabelle 3.15 IR-spektroskopische Daten ($\tilde{\nu}_{\text{CO-}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{CN-}}$ -Absorptionsbanden) der Neutralkomplexe der Bibliothek II.

Komplex	Protonierte Komplexe	
	$\tilde{\nu}_{\text{CN}} [\text{cm}^{-1}]$	$\tilde{\nu}_{\text{CO}} [\text{cm}^{-1}]$
16a $\text{M}^1=\text{Cr}; \text{M}^2=\text{Cr}$	2087	2008, 1912, 1904, 1849, 1830
17a $\text{M}^1=\text{Cr}; \text{M}^2=\text{Mo}$	2088	2010, 1903, 1844, 1823
18a $\text{M}^1=\text{Cr}; \text{M}^2=\text{W}$	2075	2006, 1915, 1894, 1847, 1825
19a $\text{M}^1=\text{Mo}; \text{M}^2=\text{Cr}$	2077	2007, 1917, 1905, 1850, 1826
20a $\text{M}^1=\text{Mo}; \text{M}^2=\text{Mo}$	2078	2012, 1917, 1904, 1848, 1824
21a $\text{M}^1=\text{Mo}; \text{M}^2=\text{W}$	2074	2006, 1918, 1894, 1849, 1824
22a $\text{M}^1=\text{W}; \text{M}^2=\text{Cr}$	2073	2006, 1911, 1849, 1827
23a $\text{M}^1=\text{W}; \text{M}^2=\text{Mo}$	2080	2008, 1904, 1891, 1842, 1815
24a $\text{M}^1=\text{W}; \text{M}^2=\text{W}$	2078	2004, 1908, 1895, 1840, 1814

Verschiebungen der $\tilde{\nu}_{\text{CO-}}$ und $\tilde{\nu}_{\text{CN-}}$ -Absorptionsbanden durch Deprotonierung werden ebenfalls in drei- und vierkernigen Komplexen beobachtet. Die Verschiebung betrifft nicht nur die Banden der Metall-Carbonyl-Fragmente, die direkt oder nahe am anionischen Liganden koordiniert sind (M^1 und M^2), sondern auch die Banden der weit hinten in der Kette platzierten Metall-Carbonyl-Fragmente (M^3 und M^4).

Durch die zunehmende Anzahl an Tricarbonyl-Fragmenten wird jedoch die Zuordnung der Banden des Tetra-Carbonyl-Fragments in dem Bereich zwischen 1750 cm^{-1} und 1850 cm^{-1} schwieriger. In diesem Bereich überlappen die Banden aller anwesenden Tricarbonyl-Fragmente mit den A_1' - und B_1 -Banden des Tetracarbonyl-Fragments. Die Zuordnung wird vereinfacht, wenn die Metalle der Tricarbonyl-Fragmente gleich sind. Die dreikernigen Komplexe **29a** und **30a** stellen solch einen Fall dar.

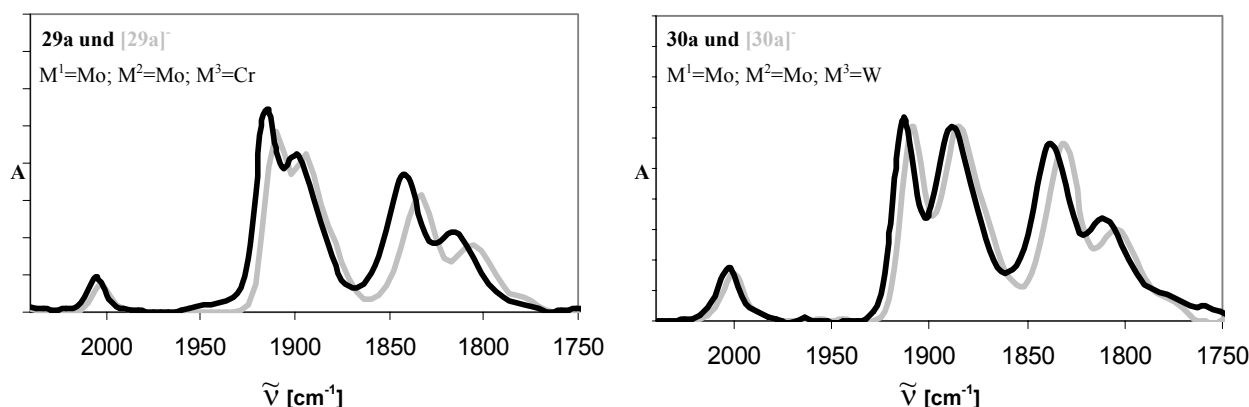


Abbildung 3.65 IR-Spektren von $[\mathbf{29a}]^-$ und $[\mathbf{30a}]^-$ bzw. **29a** und **30a**.

3. Allgemeiner Teil

Die Banden der beiden Molybdän-Tricarbonyl-Fragmente bei 1910 cm^{-1} überlappen in einem engen Bereich, und erlauben somit die Auflösung der A_1^1 - und B_1 -Banden des Tetracarbonyl-Fragments. (Abb. 3.65). In diesen Fällen ist die Verschiebung der

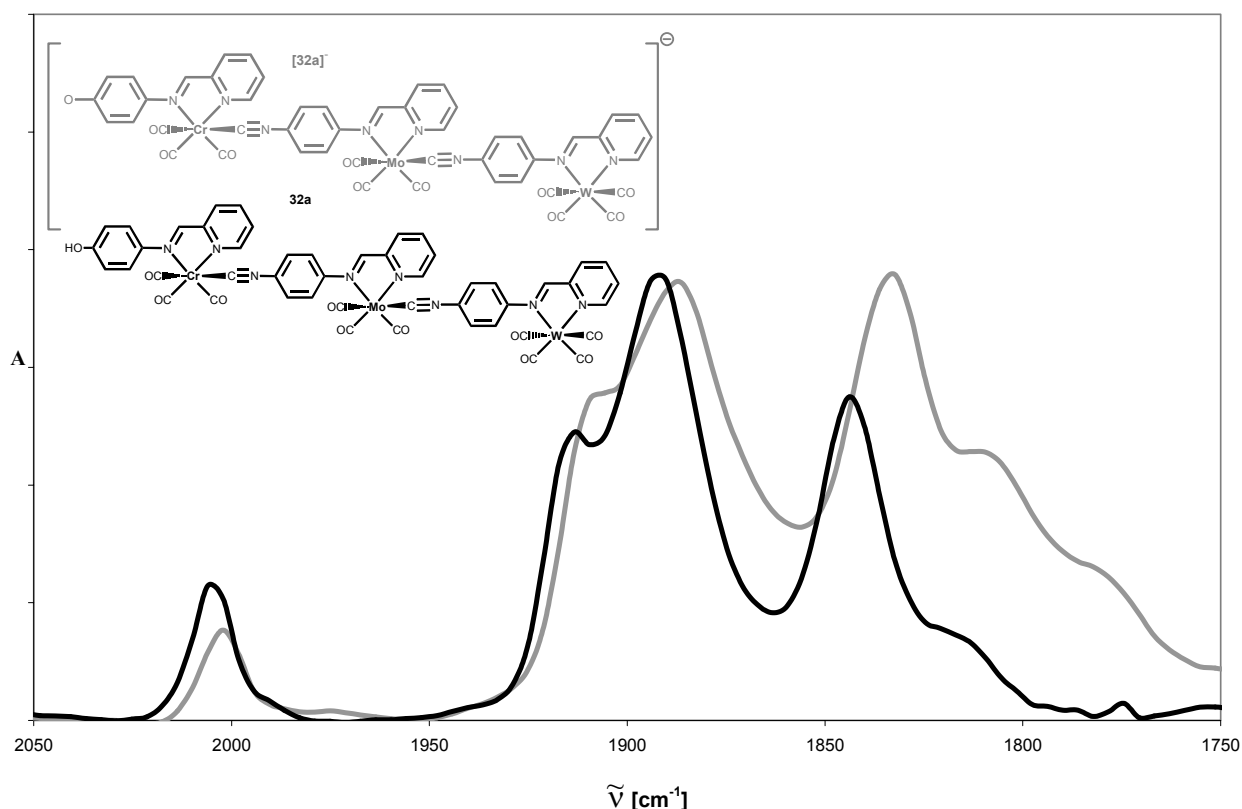


Abbildung 3.66 IR-Spektren der Komplexe $[32a]^-$ und $32a$.

Absorptionsbanden des Tetracarbonyl-Fragments deutlich zu erkennen. Im Falle des Komplexes $32a$ ($M^1=\text{Cr}$; $M^2=\text{Mo}$; $M^3=\text{W}$) ist die Überlappung der Banden in diesem Bereich ausgeprägter. Dennoch ist deutlich zu erkennen, dass selbst die Banden des endständigen Wolfram-Tetracarbonyl-Fragments verschoben sind (Abb. 3.66)

Die IR-Spektren der Neutralkomplexe sind äußerst nützlich bei der Identifizierung der mehrkernigen Komplexe. Die IR-Spektren mehrkerniger Komplexe entsprechen der Überlagerung der Subspektren der einzelnen Bausteine. Dies ermöglicht die Identifizierung der anwesenden Metalle in den Komplexen der Bibliothek I, sowie die Zuordnung der Metalle in Bibliothek II und deren Sequenz in der Kette, fast nur anhand IR-spektroskopischer Daten, und ohne Kenntnis des Reaktionsprotokolls. Damit ist gezeigt, dass die Sequenz der

3. Allgemeiner Teil

unterschiedlichen Metalle erhalten bleibt, ohne, dass Selbstorganisation-Prozesse auftreten, die zur Reorganisation oder Umverteilung der Bausteine führen könnten.

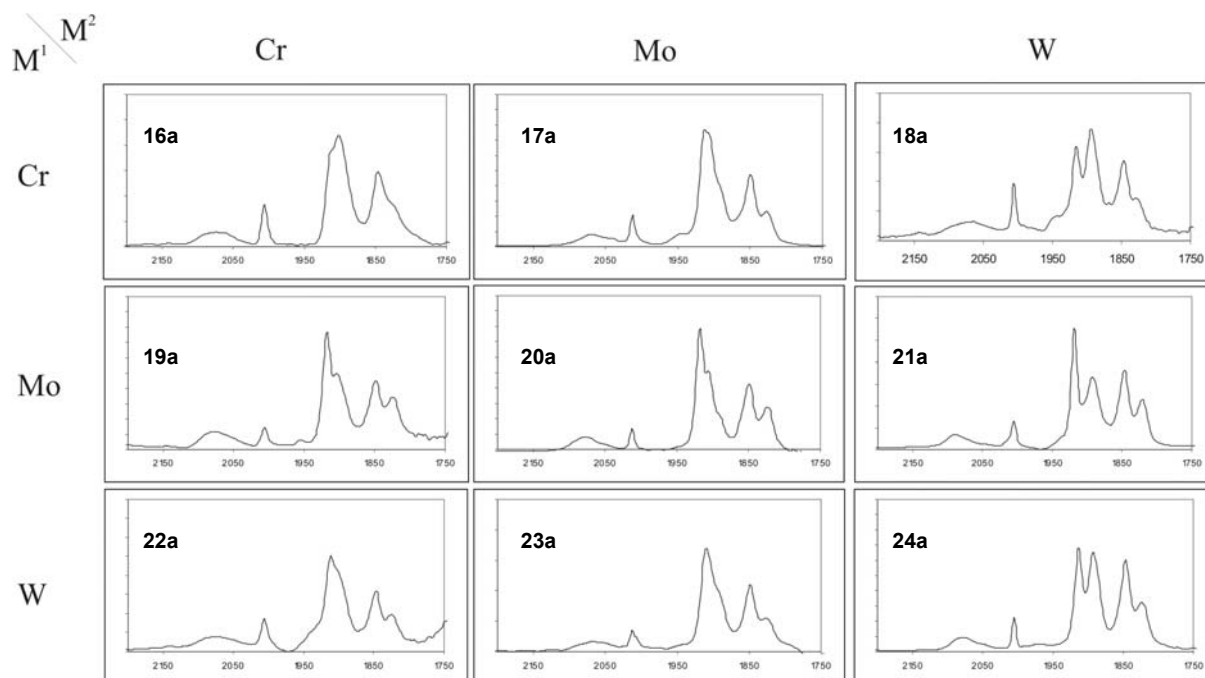


Abbildung 3.67 IR-Spektren der Mitglieder der Bibliothek II.

Wie in Abschnitt 3.1.2.1.2. erläutert, wird die IR-spektroskopische Verfolgung der Festphasenreaktionen, die zur Bildung mehrkerniger Komplexe führen, aufgrund der Überlappung der verschiedenen Carbonyl-Absorptionsbanden, schwierig. Der Reaktionsfortschritt kann IR-spektroskopisch direkt am Polymer verfolgt werden, jedoch kann die Metallsequenz nicht eindeutig ermittelt werden. Diese Information lässt sich jedoch durch das „cleave and analyse“-Protokoll gewinnen. Die Mengen an Polymer die dafür benötigt werden, sind dank der hohen Beladung des Harzes gering, und beeinträchtigen die Ausbeute am Ende des Verfahrens nicht wesentlich. Das ganze analytische Verfahren lässt sich innerhalb von einigen Minuten durchführen, und ist somit für eine schnelle Untersuchung und Verfolgung des Kettenwachstums nach jedem Reaktionsschritt geeignet. Die Aussagekraft der Methode, ist anhand der IR-spektroskopischen Verfolgung der Reaktionen, die zur den drei- bzw. vierkernigen Komplexe **33a** und **34a** führen, in Abb. 3.68 dargestellt.

3. Allgemeiner Teil

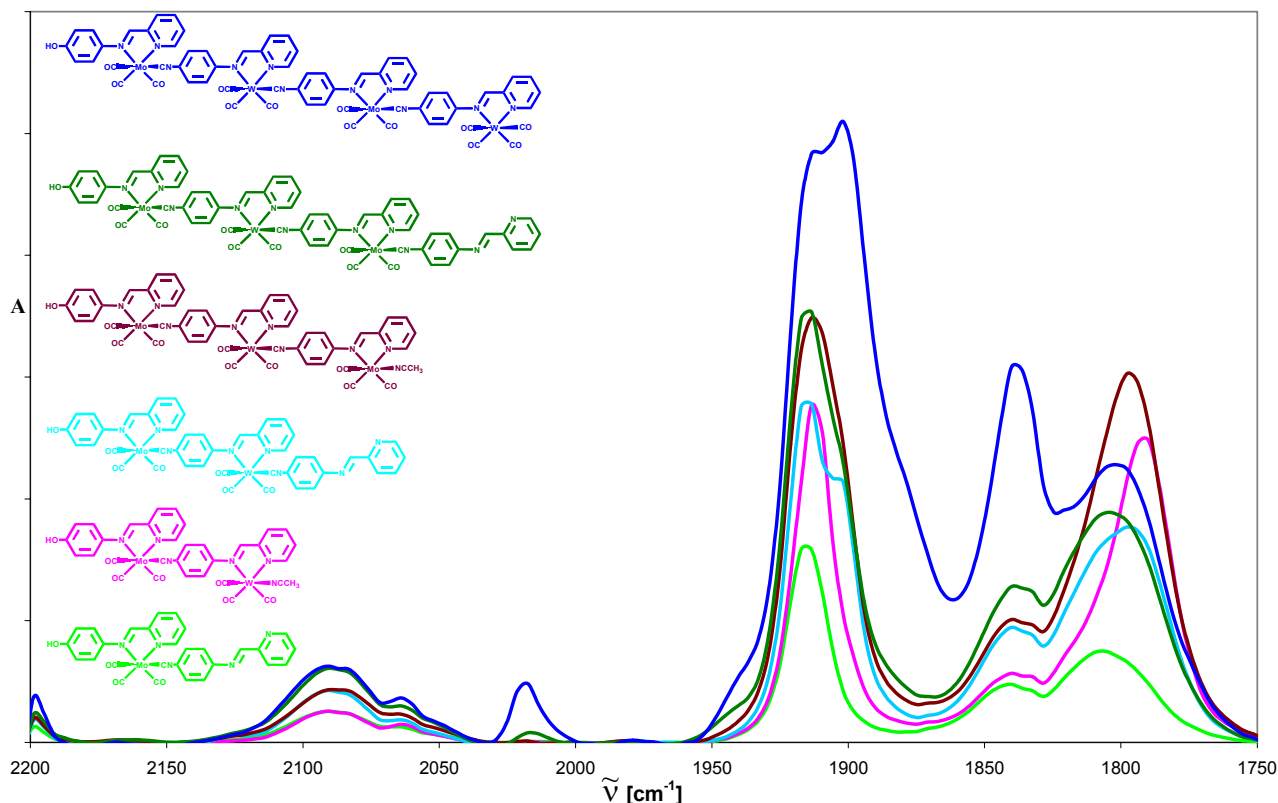


Abbildung 3.68 IR-spektroskopische Verfolgung (in Acetonitril) des Kettenwachstums von **14a** zu den Komplexen **33a** und **34a**.

Die eindeutigen Merkmale jedes Metall-Carbonyl Fragments, sowie das Verhältnis der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden zu den $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Banden erlaubt eine bequeme Verfolgung der Reaktionen und eine klare Identifizierung der vorhandenen Bausteine. Als Ausgangspunkt der Verfolgung des Kettenwachstums dient das IR-Spektrum des einkernigen Komplexes **14a** (grüne Linie Abb. 3.68). Im zweiten Schritt wird ein Wolfram-Tricarbonyl-Fragment an den Brückenliganden koordiniert. Die Intensität der $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Bande bleibt konstant, während im Carbonyl-Bereich zwei zusätzliche Banden bei 1900 und 1800 cm^{-1} sichtbar werden, die auf das [(Diimin)W(CO)₃(NCCH₃)]-Fragment zurückzuführen sind (Abb. 3.68 pinkfarbene Linie). Im nächsten Schritt findet eine Ligandensubstitution statt und ein Isonitril-Brückenligand wird an der sechsten Koordinationsstelle des Wolfram-Fragments koordiniert. Die Anbau des Brückenliganden hat zwei deutliche Auswirkungen auf das IR-Spektrum: die Intensität der $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Absorptionsbande nimmt zu und das Muster (jedoch nicht die Intensität) der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden ändert sich, in dem die fast entartete *E*-Bande (in C_{3v} Symmetrie) des [W(CO)₃(CH₃CN)]-Fragments in zwei deutlich getrennte Banden des [(Diimin)W(CO)₃CN-(N \curvearrowright N')]-Fragments aufspaltet (Abb. 3.68, hellblaue Linie). Die folgenden zwei Schritte

3. Allgemeiner Teil

verlaufen analog zu den ersten beiden. Durch Anbau eines weiteren Tricarbonyl-Fragments erhöhen sich die Intensitäten der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden nicht nur relativ zu den $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Banden, sondern auch gegenüber den Intensitäten der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden der entsprechenden kürzeren Oligomere (Abb. 3.68, dunkelrote Linie). Der Anbau weiterer Brückenliganden CN-(N \cap N') bewirkt die Erhöhung der $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Banden nicht nur relativ zu den $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden, sondern auch zu den $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Banden der entsprechenden kürzeren Oligomere (Abb. 3.68, dunkelgrüne Linie). Anschließend wird ein Wolfram-Tetracarbonyl-Fragment am Ende der Kette an den Isonitril-Diimin-Liganden koordiniert. Diese Reaktion verursacht die größten Änderungen im Carbonylbereich des IR-Spektrums. Das Wolfram-Tetracarbonyl-Fragment zeigt vier deutliche Banden im IR-Spektrum. Diese Banden (Wolfram-Tetracarbonyl-Fragments) zeigen eine größere Intensität, als die der Metall-Tricarbonyl-Fragmente und sind somit deutlich zu erkennen.

Tabelle 3.16 IR-spektroskopische Daten ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ - und $\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ -Absorptionsbanden) der mehrkernigen Komplexe **25a – 34a** in THF.

Komplex	$\tilde{\nu}_{\text{CN}}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ [cm ⁻¹]
25a M ¹ =Mo; M ² =Mo	2077(br)	1917, 1853, 1822
26a M ¹ =Cr; M ² =Mo	2075(br)	1914, 1851, 1822
27a M ¹ =Mo; M ² =W	2076(br)	1917, 1850, 1824
28a M ¹ =Mo; M ² =Mo; M ³ =Mo	2070(br)	2013, 1918, 1907, 1851, 1827
29a M ¹ =Mo; M ² =Mo; M ³ =Cr	2076(br)	2008, 1917, 1906, 1849, 1829
30a M ¹ =Mo; M ² =Mo; M ³ =W	2075(br)	2007, 1917, 1899, 1849, 1829
31a M ¹ =Mo; M ² =W; M ³ =Cr	2079(br)	2007, 1914(sh), 1905(br), 1845, 1831
32a M ¹ =Cr; M ² =Mo; M ³ =W	2070(br)	2006, 1914, 1903(br), 1848, 1828
33a M ¹ =Mo; M ² =W; M ³ =Mo	2079(br)	1917, 1849, 1825
34a M ¹ =Mo; M ² =W; M ³ =Mo; M ⁴ =W	2078(br)	2015, 1917, 1891, 1850, 1825

sh=Schulter, br=breit.

3.1.2.1.7 UV/VIS-Spektroskopische Untersuchung der freigesetzten Komplexe

In den UV/VIS-Spektren der einkernigen Neutralkomplexe **7a-9a** und **13a-15a** der Bibliothek I ist jeweils eine Absorptionsbande in dem Bereich zwischen 580 nm und 655 nm sichtbar. Diese Absorptionsbanden werden den MLCT-Übergängen des [(Diimin)M¹(CO)₃]-Chromophors zugeordnet^[139]. In den UV/VIS Spektren der Komplexe **10a-12a** ist eine Absorptionsbande in dem Bereich zwischen 530 nm und 560 nm zu sehen. Diese Absorptionsbanden lassen sich MLCT Übergängen des [(Diimin)M¹(CO)₄]-Chromophors zuordnen^[139].

3. Allgemeiner Teil

Tabelle 3.17 UV/VIS-spektroskopische Daten der Verbindungen von Bibliothek I.

$M^1 \backslash L$	CH_3CN^*	CO	CN-(N \cap N')
Cr	634	537	655
Mo	580	530	610
W	633	560	625

*In CH_3CN

Die UV/VIS-Spektren der zweikernigen Neutralkomplexe **16a-24a** entsprechen der Überlagerung der MLCT-Absorptionsbanden der einzelnen anwesenden Chromophore. Diese Beobachtung ermöglicht, die Komplexe eindeutig zu charakterisieren und, zusammen mit den IR-spektroskopischen Daten, voneinander zu unterscheiden (siehe Abb. 3.69 und Tabelle 3.18).

Tabelle 3.18 UV/VIS-spektroskopische Daten der Bibliothek II.

$M^1 \backslash M^2$	Cr	Mo	W
Cr	574(br)	546, 628	551, 643
Mo	585(br)	534, 600	554, 605
W	561, 600	547, 608	555, 606

br=breit

In den UV/VIS-Spektren der zweikernigen Komplexe **25a-27a** überlappen in einem engen Bereich zwei breite MLCT-Banden von zwei Chromophoren, die sich nur in der Art ihrer Metallzentren voneinander unterscheiden. Als Ergebnis dieser Überlagerung erhält man eine einzige, etwas breitere Bande. In diesen Fällen ist eine Zuordnung der Metall-Sequenz anhand von UV/VIS-Methoden nicht möglich. Es folgt, dass für die korrekte Identifizierung von mehrkernigen Komplexen stets eine spektroskopische Verfolgung jedes Reaktionsschritts durchgeführt werden muss. Eine Identifizierung ohne Kenntnis des Reaktionsprotokolls wird mit zunehmender Kettenlänge schwieriger.

3. Allgemeiner Teil

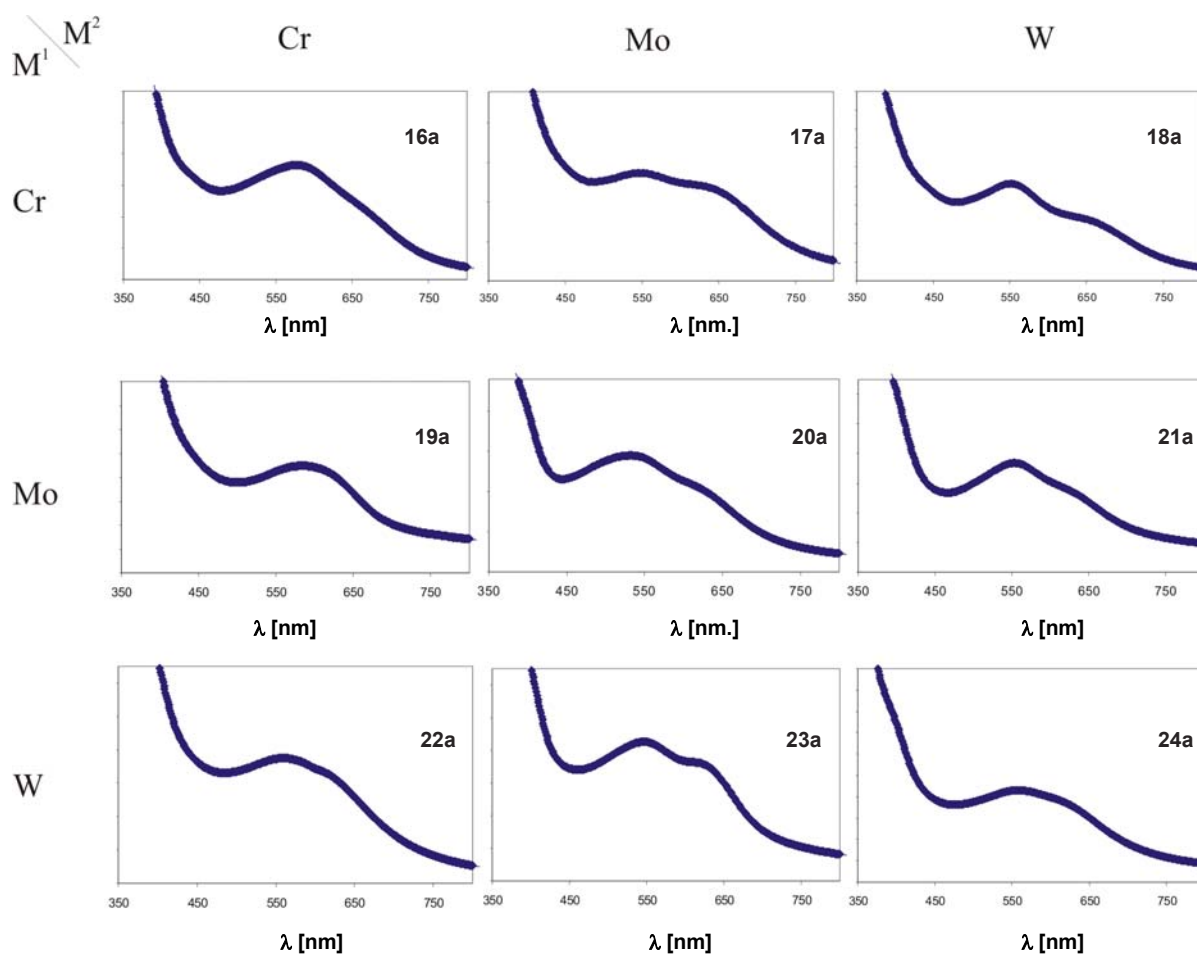


Abbildung 3.69 UV/VIS Spektren der Komplexen der Bibliothek II (16a-24a) in THF.

Im Falle des vierkernigen Komplexes **34a** ist es nicht mehr möglich, alle vier MLCT-Banden aufzulösen. Die MLCT-Banden der drei Tricarbonyl-Fragmente überlappen im Bereich um 600 nm und bilden ein einziges breites Signal. Obwohl die MLCT-Bande des Wolfram-Tetracarbonyl-Fragments bei höherer Energie auftritt, ist ihre relative Intensität nicht groß

3. Allgemeiner Teil

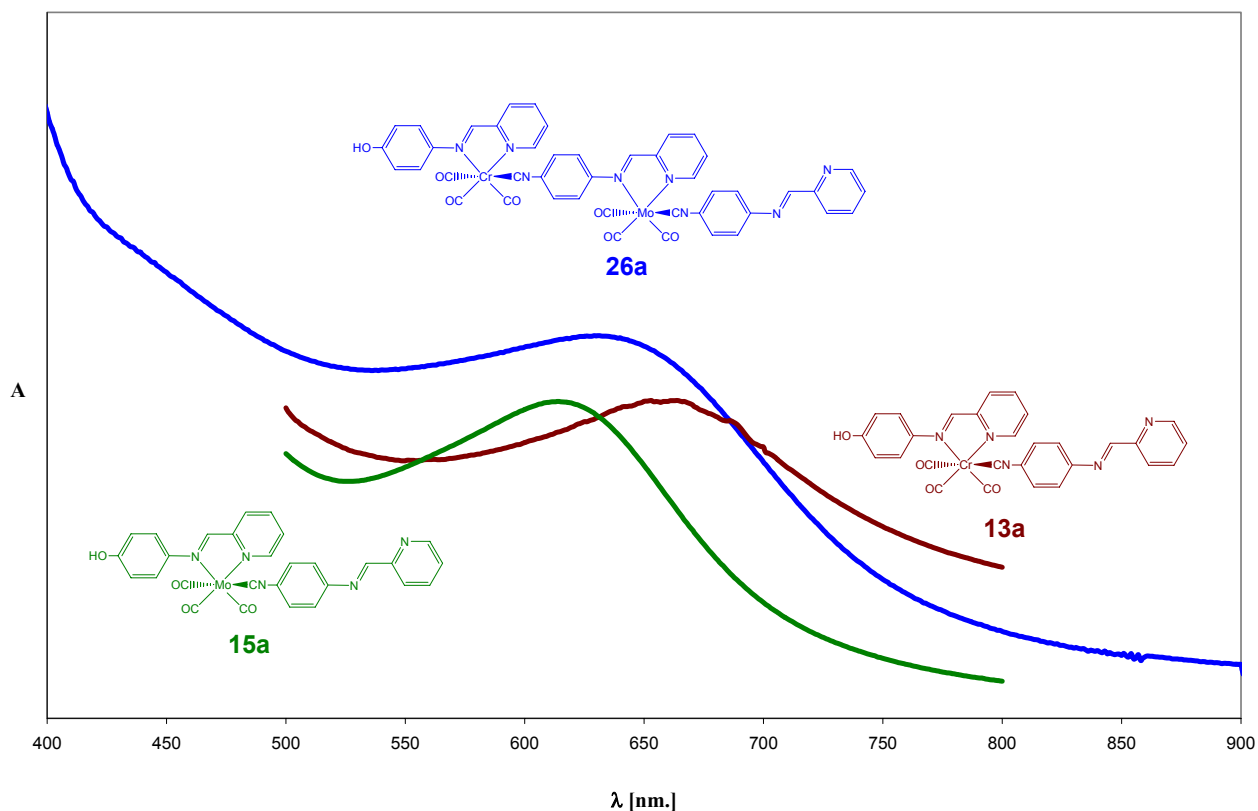


Abbildung 3.70 Das UV/VIS-Spektrum des zweikernigen Komplexes **26a** entspricht die Überlappung der Spektren der einzelnen Metall-Tricarbonyl-Chromophore **13a** bzw. **15a**

Tabelle 3.19 UV/VIS-spektroskopische Daten der mehrkernigen Komplexe **25a-34a**.

Komplex	λ_{\max} [nm]
25a $M^1=Mo$ $M^2=Mo$	615(br)
26a $M^1=Cr$ $M^2=Mo$	612(br)
27a $M^1=Mo$ $M^2=W$	618(br)
28a $M^1=Mo$ $M^2=Mo$ $M^3=Mo$	535, 500(sh)
29a $M^1=Mo$ $M^2=Mo$ $M^3=Cr$	585(s. br)
30a $M^1=Mo$ $M^2=Mo$ $M^3=W$	538, 600(sh)
31a $M^1=Mo$ $M^2=W$ $M^3=Cr$	555, 600(sh)
32a $M^1=Cr$ $M^2=Mo$ $M^3=W$	550, 615(sh,)
33a $M^1=Mo$ $M^2=W$ $M^3=Mo$	580, 615 (s.br)
34a $M^1=Mo$ $M^2=W$ $M^3=Mo$ $M^4=W$	555(br), 605(br)

br=breit, s. br= sehr breit, sh=Schulter.

genug, um eindeutig zugeordnet werden zu können. Dennoch bewirkt der Anbau des Tetracarbonyl-Fragments Änderungen im UV/VIS-Spektrum, so dass zusammen mit dem IR-Spektrum die erfolgreiche Kettenabschlussreaktion bestätigt werden kann. (Abb. 3.68 (IR-Spektrum von **34a**) und Abb. 3.71 (UV/VIS-Spektrum von **34a**)).

3. Allgemeiner Teil

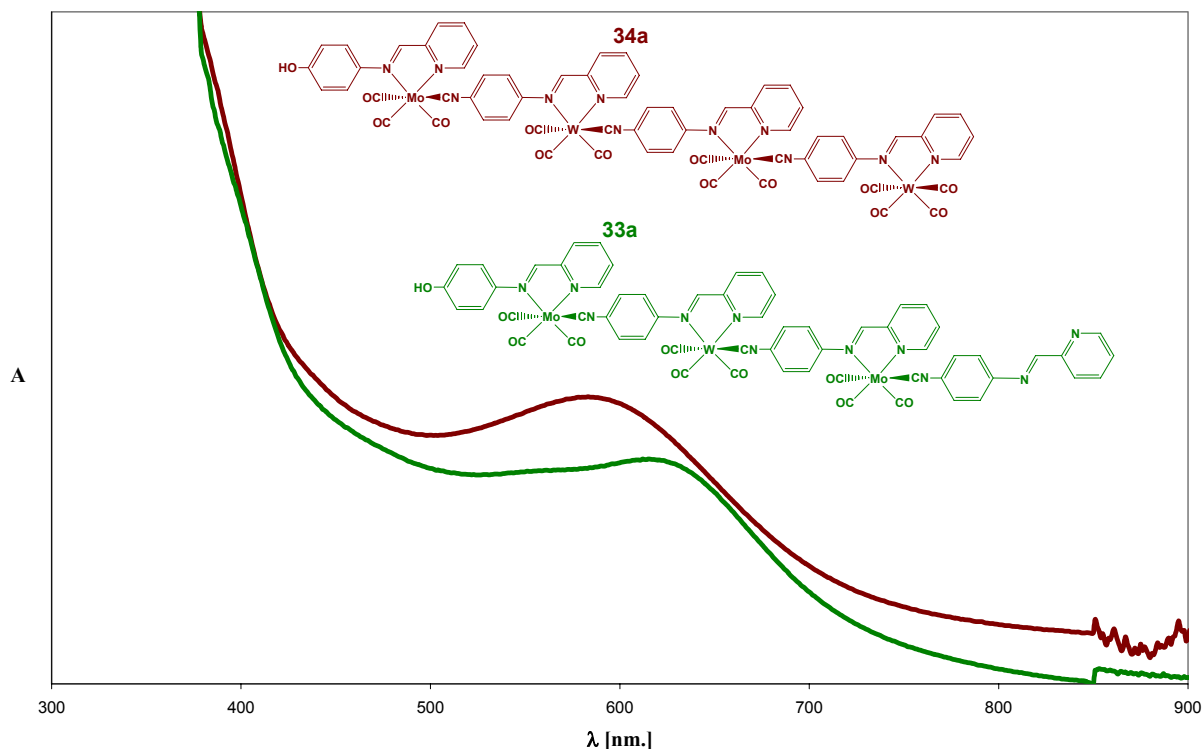


Abbildung 3.71 UV/VIS-Spektrum von 33a und 34a .

Die Aussagekraft der UV/VIS-Spektren verringert sich mit zunehmender Kettenlänge der Komplexe. Sie beschränkt sich dann auf die Bestätigung, ob eine Reaktion stattgefunden hat oder nicht. Um die Reinheit der erhaltenen Komplexe zu bestimmen, muss die Analyse mit anderen spektroskopischen Methoden wie IR- und NMR-Spektroskopie ergänzt werden.

3.1.2.1.8 NMR-Spektroskopische Untersuchung der freigesetzten Komplexe

Die ¹H NMR-Spektren der Neutralkomplexe zeigen Signale der Liganden im Aromatenbereich. Besonders nützlich sind die chemischen Verschiebungen der Imin-Protonen (H^7 , $H^{7'}$, $H^{7''}$ und $H^{7'''}$) und der Protonen in α -Stellung relativ zu den Pyridin-Stickstoffatomen (H^{12} , $H^{12'}$, $H^{12''}$ und $H^{12'''}$) da sie nicht mit dem anderen Signalen überlappen. Die chemischen Verschiebungen dieser Signale werden durch Komplexbildung besonders stark beeinflusst. Insbesondere die Lage des Signals für H^7 ist charakteristisch für das koordinierte Metall (Abb. 3.73 und 3.74).

3. Allgemeiner Teil

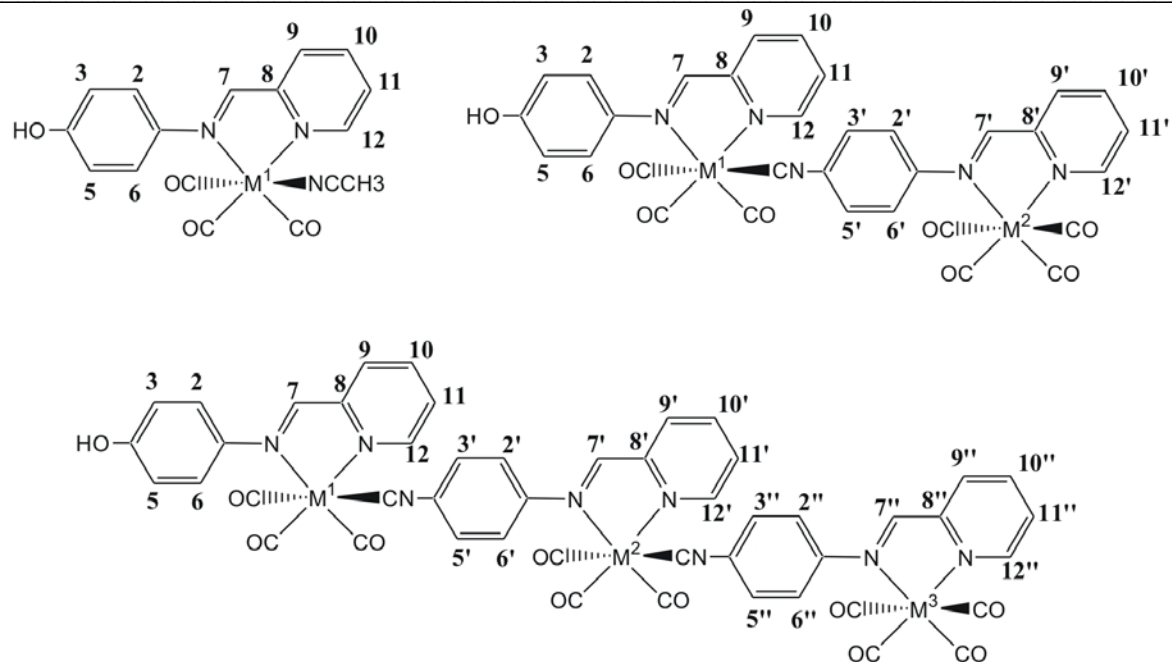


Abbildung 3.72 Nummerierung für die Zuordnung der ¹H NMR-Signale.

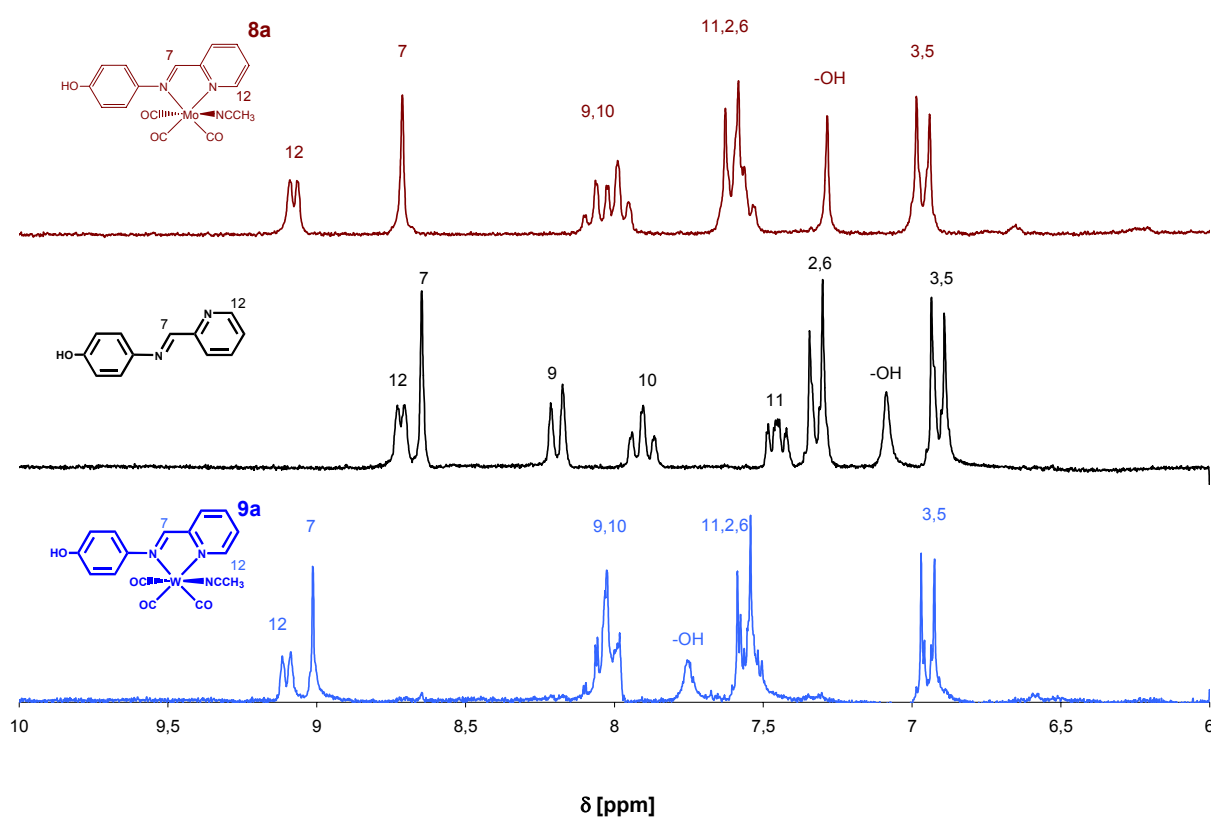


Abbildung 3.73 ¹H-NMR Spektren von HO-(N∩N'), 8a und 9a.

3. Allgemeiner Teil

Im ^1H -Spektrum des Wolfram-Komplexes **9a** in CD_3CN sind die Signale des α -Protons des Pyridinrings H^{12} und des Imin-Protons H^7 um 0.39 ppm und 0.36 ppm gegenüber dem des freien Liganden zu tieferem Feld verschoben. In dem analogen Molybdän Komplex **8a** beträgt die Verschiebung des Signals von H^{12} 0.36 ppm und die des Imin-Protons H^7 0.06 ppm. Die Signale H^9 und H^{10} (Abb.3.73), überlappen sich zu einer einzigen Bande im Bereich um die 8 ppm. Die Verschiebungen sind für beide Fälle ($\text{M}=\text{Mo}$ und $\text{M}=\text{W}$) ähnlich. Es folgt, dass nur die Integrale und Verschiebungen von H^7 und H^{12} zur Metall Identifizierung herangezogen werden können.

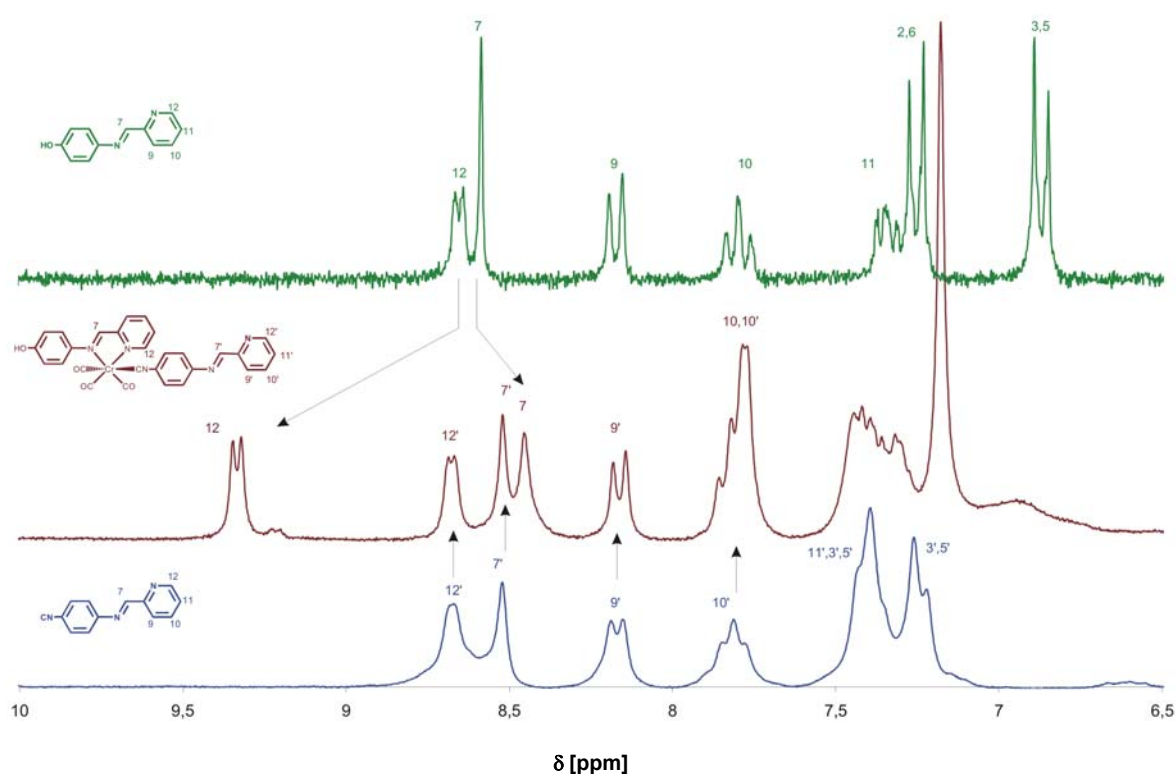


Abbildung 3.74 Ausschnitt aus den ^1H NMR-Spektren des einkernigen Komplexes **13a** und die Liganden HO-($\text{N}\curvearrowright\text{N}'$) und CN-($\text{N}\curvearrowright\text{N}'$)

Die ^1H NMR-Spektren der Komplexe **13a-15a** zeigen überlappende Signale der beiden gebundenen Liganden. Erwartungsgemäß bleiben die Signale ($\text{H}^{7'}$ und $\text{H}^{12'}$) des (Diimin)-Fragments des unkoordinierten Isonitril-Liganden (transoide Konformation) unverändert, während die Signale des HO-($\text{N}\curvearrowright\text{N}'$)-Liganden (H^7 und H^{12}) aufgrund der Komplexbildung des Metall-Tricarbonyl-Fragments (cisoide Konformation) verschoben sind (Abb. 3.74).

3. Allgemeiner Teil

In den ^1H NMR-Spektren der zweikernigen Komplexe (**16a-24a**) sind die Signale beider Diimin-Liganden aufgrund der koordinierten Tri- und Tetra-Carbonyl-Fragmente verschoben (Abb. 3.75). Eine vollständige Zuordnung aller Signale wird aufgrund der starken Überlappung verhindert, jedoch können die Signale für H^7 und H^{12} , bzw. $\text{H}^{7'}$ und $\text{H}^{12'}$ der Liganden eindeutig zugeordnet werden. Sie dienen als analytisches Mittel um die Metall-Sequenz zu bestätigen^[139].

In den ^1H NMR-Spektren der mehrkernigen Komplexe **25a-34a** sind die Signale aufgrund der geringen Löslichkeit der Komplexe oft nicht gut aufgelöst. Um analysierbare Spektren zu erhalten, müssen mehrere tausend Scans akkumuliert werden. Dies stellt jedoch wegen der Empfindlichkeit der Komplexe in Lösung ein Problem dar.

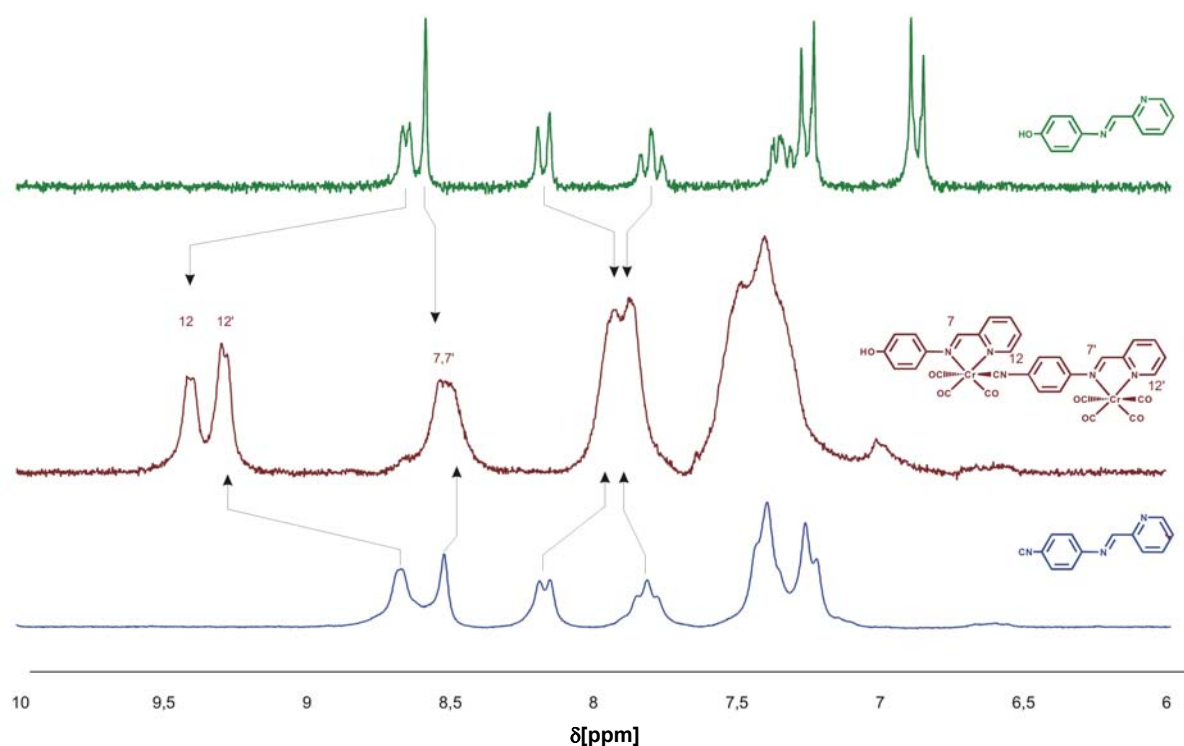


Abbildung 3.75 Abschnitt aus dem ^1H NMR-Spektrum von **16a**, HO-(N \cap N') und CN-(N \cap N').

3. Allgemeiner Teil

Tabelle 3.20 Ausgewählte ^1H -NMR Daten der mehrkernigen Komplexe **25a-34a**.

Komplex	NMR-Verschiebung [ppm]
25a $\text{M}^1=\text{Mo}$ $\text{M}^2=\text{Mo}$	9.38 (m, 2H, H^{12} , $\text{H}^{12'}$), 8.73 (bs, 1H, $\text{H}^{7'}$), 8.57-8.66 (m, 3H, H^7 , H^7 , $\text{H}^{12''}$), 8.2-8.3 (m, 1H, $\text{H}^{9''}$).
26a $\text{M}^1=\text{Cr}$ $\text{M}^2=\text{Mo}$	9.41 (d, 1H, H^{12}), 9.29 (d, 1H, $\text{H}^{12'}$), 8.75 (d, 1H, $\text{H}^{12''}$), 8.55-8.65 (m, 3H, H^7 , H^7 , $\text{H}^{7'}$), 8.2-8.3 (m, 1H, $\text{H}^{9''}$).
27a $\text{M}^1=\text{Mo}$ $\text{M}^2=\text{W}$	9.25-9.35 (m, 2H, H^{12} , $\text{H}^{12'}$), 8.73 (d, 1H, $\text{H}^{12''}$), 8.56-8.66 (m, 3H, H^7 , H^7 , $\text{H}^{7'}$), 8.2-8.3 (m, 1H, $\text{H}^{9''}$).
28a $\text{M}^1=\text{Mo}$ $\text{M}^2=\text{Mo}$ $\text{M}^3=\text{Mo}$	9.29 (d, 2H, H^{12} , $\text{H}^{12'}$), 9.20 (d, 1H, $\text{H}^{12''}$), 8.57 (s, 1H, $\text{H}^{7'}$), 8.61 (s, 2H, H^7 , H^7).
29a $\text{M}^1=\text{Mo}$ $\text{M}^2=\text{Mo}$ $\text{M}^3=\text{Cr}$	9.23 (d, 2H, H^{12} , $\text{H}^{12'}$), 9.14 (d, 1H, $\text{H}^{12''}$), 8.70 (s, 1H, $\text{H}^{7'}$), 8.63 (s, 1H, H^7), 8.57 (s, 1H, H^7)
30a $\text{M}^1=\text{Mo}$ $\text{M}^2=\text{Mo}$ $\text{M}^3=\text{W}$	9.25 (d, 2H, H^{12} , $\text{H}^{12'}$), 9.14 (d, 1H, $\text{H}^{12''}$), 8.76 (s, 1H, $\text{H}^{7'}$), 8.70 (s, 1H, H^7), 8.59 (s, 1H, H^7)
31a $\text{M}^1=\text{Mo}$ $\text{M}^2=\text{W}$ $\text{M}^3=\text{Cr}$	---
32a $\text{M}^1=\text{Cr}$ $\text{M}^2=\text{Mo}$ $\text{M}^3=\text{W}$	9.41 (d, 1H, H^{12}), 9.29 (d, 1H, $\text{H}^{12'}$), 9.20 (d, 1H, $\text{H}^{12''}$), 8.50-8.65 (m, 3H, H^7 , H^7 , $\text{H}^{7'}$)
33a $\text{M}^1=\text{Mo}$ $\text{M}^2=\text{W}$ $\text{M}^3=\text{Mo}$	9.23 (d, 2H, H^{12} , $\text{H}^{12'}$), 9.14 (d, 1H, $\text{H}^{12''}$), 8.67 (d, 1H, $\text{H}^{12'''}$) 8.66 (s, 1H, $\text{H}^{7'}$), 8.51-8.59 (m, 3H, H^7 , H^7 , $\text{H}^{7'}$)
34a $\text{M}^1=\text{Mo}$ $\text{M}^2=\text{W}$ $\text{M}^3=\text{Mo}$ $\text{M}^4=\text{W}$	9.26 (d, 2H, H^{12} , $\text{H}^{12'}$, $^3J_{\text{HM}}=5.12\text{Hz}$), 9.14 (d, 2H, $\text{H}^{12''}$, $\text{H}^{12''}$, $^3J_{\text{HM}}=5.12\text{Hz}$), 8.88 (s, 1H, $\text{H}^{7'}$), 8.80 (bs, 1H, H^7), 8.55 (bs, 1H, H^7), 8.51 (bs, 1H, H^7)

s=Singulett, d=Dublett, t=Triplet, m=Multiplet.

3.1.2.1.9 Untersuchung der freigesetzten Komplexe mittels Massenspektrometrie und Osmometrie

Die Bildung der gewünschten Oligomere lässt sich zusätzlich durch Massenspektrometrie und Osmometrie bestätigen.

Die FAB-Massenspektren der zweikernigen Komplexe zeigen mehrere Signalen für die Komplexionen. Zusätzlich zu den „Mol-Peaks“ wurden Fragmente detektiert, die ein Verlust von ein bis sieben Carbonyl-Liganden zeigen. Dabei bleibt das Rückgrat $[\text{HO}-(\text{N}\cap\text{N}')]\text{M}^1[\text{CN}-(\text{N}\cap\text{N}')\text{M}^2]$ erhalten (siehe Abb. 3.76).

Da nicht alle oligonuklearen Komplexe **16a-34a** durch Massenspektrometrie untersucht werden konnten, wurde die Dampfdruck-Osmometrie für die Bestimmung der molaren Massen der Komplexe in Lösung eingesetzt. Die erhaltenen Werte befinden sich innerhalb der Messgenauigkeit der Methode und zeigen damit, dass die Oligomere in Lösung nicht dissoziiert sind oder zersetzt werden.

3. Allgemeiner Teil

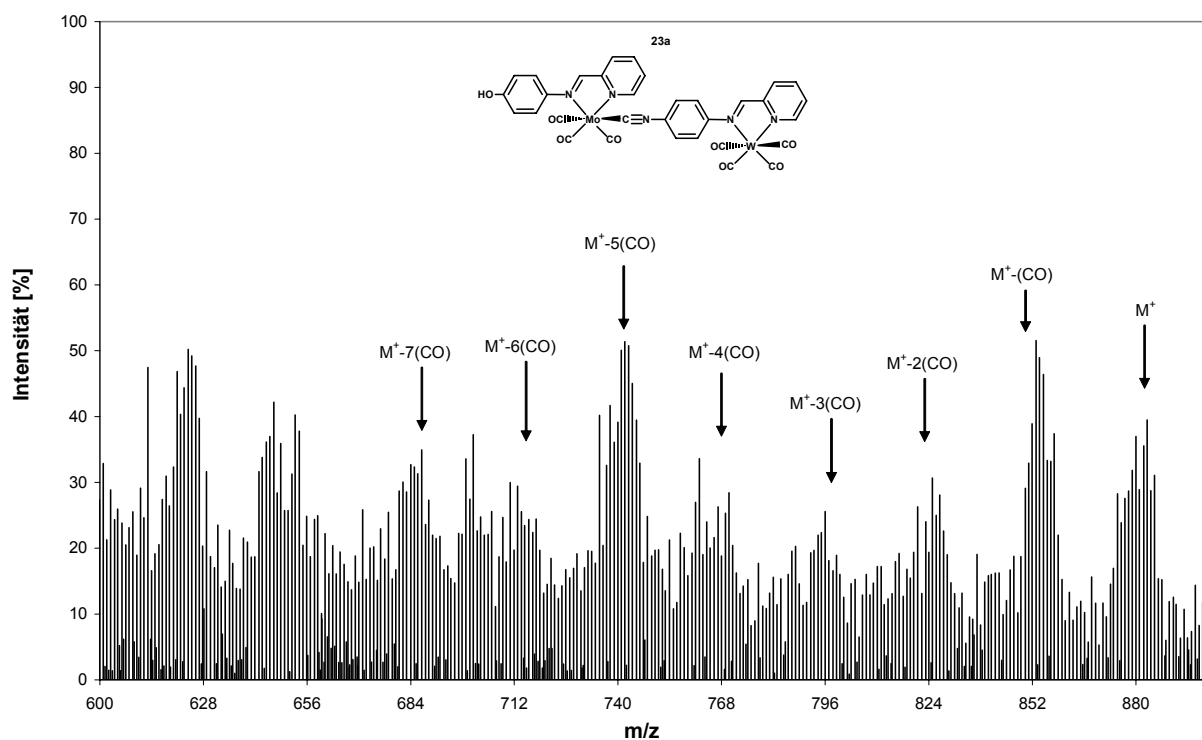


Abbildung 3.76 FAB-Massenspektrum von 23a.

Tabelle 3. 21 Daten der massenspektrometrischen und osmotrischen Messungen.

	MS (FAB) m/z (%)	$M_{\text{per.}}$ [g mol ⁻¹]	Osmometrie $M_{\text{exp.}}$ [g mol ⁻¹]
13a	541 (8) [M ⁺], 457 (48) [M ⁺ - 3 CO]	541.5	-
14a	461 (27) [M ⁺ -CN-(N∩N ⁺)]	585.4	-
15a	587 (31) [M ⁺], 559 (100) [M ⁺ -CO], 380 (95) [M ⁺ -CN-(N∩N ⁺)].	673.3	616
16a	705 (5) [M ⁺]	705.5	-
17a	-	749.5	785
18a	-	837.4	797
19a	749 (5) [M ⁺], 665 (10) [M ⁺ - 3 CO].	749.5	-
20a	792 (5) [M ⁺ -H], 380 (100) [M ⁺ -CN-(N∩N ⁺)-Mo-4CO].	739.4	797
21a	881 (30) [M ⁺], 853 (38) [M ⁺ - CO], 741 (45) [M ⁺ - 5 CO].	883.0	-
22a	725 (15) [M ⁺ -4 CO], 669 (8) [M ⁺ - 6 CO], 641 (10) [M ⁺ - 7 CO].	837.4	869
23a	853 (5) [M ⁺ -CO], 797 (4) [M ⁺ - 3 CO], 685 (5) [M ⁺ - 7 CO].	883.0	-
24a	969 (15) [M ⁺].	969.2	945
25a	-	972,6	1015
26a	-	928.7	982
27a	961 (15) [M ⁺ -3(CO)-OH]	1060.5	-
28a	-	1180.6	1150
29a	1055 (35) [M ⁺ -3(CO)], 1027 (100) [M ⁺ -4(CO)].	1136.6	-
30a	1186 (5) [M ⁺ -3(CO)], 1158 (10) [M ⁺ -4(CO)].	1268.5	-
31a	-	1224.5	1205
32a	-	1224.5	1245
33a	-	1447.7	1552
34a	-	1743.6	1634

3. Allgemeiner Teil

3.1.2.1.10 Untersuchung der freigesetzten Komplexe mittels Emissionsspektroskopie

Die Tatsache, dass metallhaltige Oligomere, aufgrund ihrer elektronischen Eigenschaften eine wesentliche Rolle als Materialien für Elektro- und Photolumineszenz^[75] spielen, motivierte die Untersuchung der Komplexe dieser Arbeit mittels Emissionsspektroskopie.

Emissionsspektroskopische Untersuchungen werden häufig bei niedrigen Temperaturen durchgeführt, um rigide Umgebungen zu erschaffen, in der die strahlungslose Desaktivierung wesentlich zurückgedrängt wird^[157]. Emission bei Raumtemperatur wurde aus Lösungen von d^6 -Metall-Carbonyl-Komplexen mit den allgemeinen Formeln $M(CO)_4L_2$ und $M(CO)_5L$ beobachtet^[158]. Kleine Änderungen in der Natur des Liganden L können starke Auswirkungen auf die Emissionseigenschaften haben. Ebenfalls sind die Emissionsspektren von der Natur des Metalls M abhängig.

Emissionsspektroskopische Untersuchungen der Komplexe der Bibliothek I wurden bei 298 K

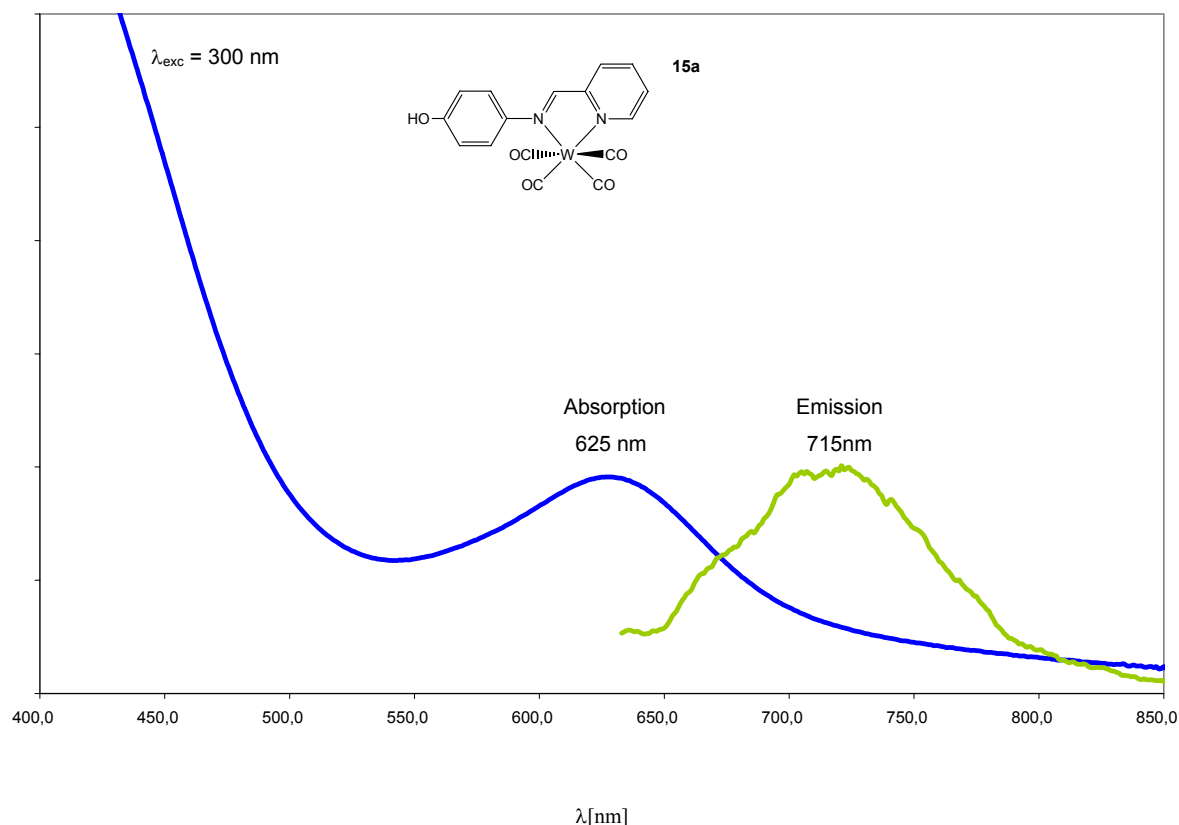


Abbildung 3.77 UV/VIS- und Emissionsspektrum von **15a**.

in CH_2Cl_2 , THF und Toluol durchgeführt. Alle Messungen mit Anregungsenergien über 350 nm (Einstrahlung in die diimin-MLCT-Banden) zeigten jedoch keine Emission bei

3. Allgemeiner Teil

Raumtemperatur. Erst bei Anregungsenergien von 300 nm (Einstrahlung in die M→CO MLCT- bzw. π - π^* Banden) wird eine schwache Emission für **15a** beobachtet. In anderen Lösungsmitteln wie Aceton oder Toluol wird die Emission vollständig gelöscht. Offenbar ist die strahlungslose Desaktivierung bei RT sehr effizient (Einstrahlung bei $\lambda > 350$ nm), oder es setzen chemische Reaktionen (CO-Dissoziation) ein (Einstrahlung bei $\lambda = 300$ nm).

3.1.2.1.11 Untersuchung der freigesetzten Komplexe mittels Cyclovoltammetrie

Um festzustellen, ob die Bausteine miteinander wechselwirken, wurden elektrochemische Untersuchungen der mehrkernigen Komplexe durchgeführt.

Die Cyclovoltammogramme der Komplexe **16a-25a** in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/(\text{nBu}_4\text{N})(\text{PF}_6)$ zeigen nur irreversible Oxidationsprozesse, wahrscheinlich aufgrund des Verlustes eines Carbonyl-Liganden. Analoge Beobachtungen wurden bereits für die einkernigen Komplexe erhalten ^[98, 159, 160].

3.2 Synthese von heterobimetallischen Metallkomplexen mit M-M Bindungen

Im Kapitel 3.1 wurde die Entwicklung der Festphasensynthese für Systeme, in denen die Bauteile durch koordinative Bindungen verknüpft sind, vorgestellt. Es wurde gezeigt, unter welchen Bedingungen Koordinationschemie an der Festphase gelingt, und wie Reaktionen an der Festphase mittels unterschiedlicher analytischer Methoden verfolgt werden können.

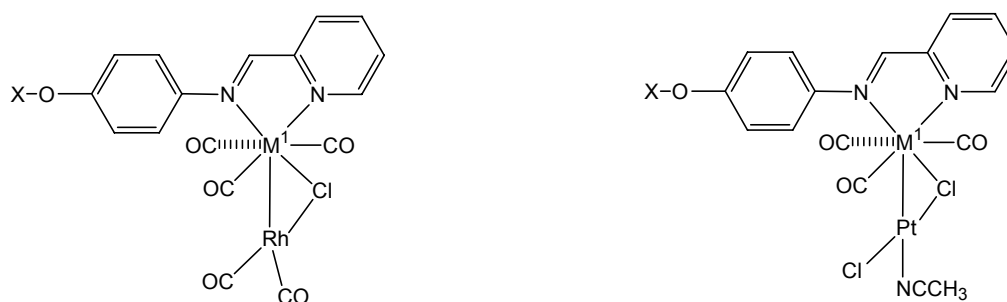
Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Festphasensynthese von metallorganischen Komplexen, in denen Metall-Metall Bindungen vorhanden sind.

Als Modell für die Untersuchungen wurden die bimetallichen Rhodium(I)-Komplexe **35a** und **36a** und deren Platin(II)-Analoga **37a** und **38a** ausgewählt.

Diese Komplexe weisen eine Bindung zwischen einem d^6 -Metall [Mo(0), W(0)] und einem d^8 -Ion [Rh(I), Pt(II)] auf, die durch ein verbrückendes Chloridion stabilisiert ist. Die d^6 -Metalle sind daher siebenfach koordiniert (Abb. 3.78).

Als Inspiration für dieses Modell dienten Phenantrolin-Komplexe von Pizzotti^[161, 162], die aufgrund ihrer NLO-Aktivität und optischen Eigenschaften Interesse fanden. Die Komplexe wurden wegen ihrer interessanten optischen Eigenschaften, ebenso wie aufgrund der Tatsache, dass die Synthese solcher Komplexe eine Herausforderung darstellt.

3. Allgemeiner Teil



35a X=H; M¹=Mo **36a** X=H; M¹=W

35b: X=PS-Si(*i*Pr)₂; M¹=Mo

36b: X=PS-Si(*i*Pr)₂; M¹=W

37a X=H; M¹=Mo **38a** X=H; M¹=W

37b: X=PS-Si(*i*Pr)₂; M¹=Mo

38b: X=PS-Si(*i*Pr)₂; M¹=W

Abbildung 3.78 Ausgewählte Substanzen für die Untersuchung der Festphasensynthese von Metallkomplexen mit M-M Bindungen.

ausgewählt: Die Synthese in flüssiger Phase erfolgt bei -10°C unter strengen stöchiometrischen Bedingungen, dennoch ist die Bildung von Nebenprodukten unvermeidbar. Die Reinigung verlangt mehrere Umkristallisationen und die Ausbeuten liegen um 60%. Außerdem sind die bimetallicen Komplexe sehr labil, und zersetzen sich in Lösung schnell. Durch den Einsatz der Festphasensynthese sollte es möglich sein, Nebenreaktionen zurückzudrängen und dadurch die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden. Die Festphasensynthese löst auch das Problem, die Reaktionen notwendigerweise unter streng stöchiometrischen Bedingungen durchführen zu müssen.

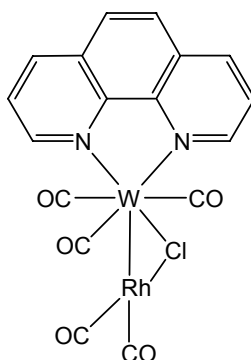


Abbildung 3.79 Phenantrolin-Komplexe von Pizotti et al. ^[161].

3. Allgemeiner Teil

Eine zusätzliche Erwartung ist die Erhöhung der Stabilität der bimetalischen Komplexe durch die Fixierung an dem Polymerträger.

Die ausgewählten Komplexe besitzen zahlreiche Carbonyl-Liganden. In den Komplexen **35** und **36** sind Carbonyl-Liganden an beiden Metallen koordiniert. Die Vorteile solcher „IR-Sonden“ in der Verfolgung von Festphasensynthesen wurden in Kapitel 3.1 aufgezeigt. Die optischen Eigenschaften der Komplexe **35-38** erlauben aussagekräftige UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen.

Als (Diimin)-Ligand wird der aus Kapitel 3.1 bekannte Schiffbasen-Ligand verwendet. Damit steht das mit diesem Liganden für Molybdän und Wolfram bereits entwickelte System für Festphasenreaktionen zur Verfügung. In den folgenden Kapiteln wird die Synthese, Charakterisierung und Reaktivität von **35a-38a** in Lösung beschrieben. Anschließend werden die entsprechenden Untersuchungen an der Festphase **35b-38b** vorgestellt.

3.2.1 Synthese in homogener Phase

Der Ablauf der Synthesen von **35a-38a** ist in Abbildung 3.80 dargestellt.

Die erste Reaktion ist aus Kapitel 3.1 schon bekannt und liefert eine tiefblaue Lösung, die direkt für den nächsten Reaktionsschritt verwendet wird. Zu einer frisch bereiteten Lösung von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in THF wird tropfenweise innerhalb von 5 bis 10 Minuten bei -10°C eine Lösung des Metall-Tricarbonyl-Komplexes **8a** bzw. **9a** zugegeben, wobei die Farbe der Lösung von hellgelb zu braun umschlägt. Die Reihenfolge der Zugabe der Edukte ist dabei entscheidend: wird das Rhodiumdimer zu einer Lösung von **8a** bzw. **9a** gegeben, lassen sich nur die Tetracarbonyl-Komplexe **11a** und **12a** isolieren. Jeglicher Überschuss an einem der Edukte führt zur Bildung von Nebenprodukten [**11a**, **12a** und $\text{M}^1(\text{CO})_6$].

Trotz Optimierung der Reaktionsparameter (Temperatur, Verdünnung, Reihenfolge) kann die Bildung der einkernigen Tetracarbonyl-Komplexe und der Metallhexacarbonyl-Komplexe nicht verhindert werden, und die höchste Ausbeute beträgt etwa 55%. Die Reinigung der Komplexe durch wiederholtes Ausfällen ist mühsam und muss bei -10°C durchgeführt werden. Eine chromatographische Reinigung ist nicht erfolgreich, da die Komplexe nicht von der stationären Phase eluiert werden können.

3. Allgemeiner Teil

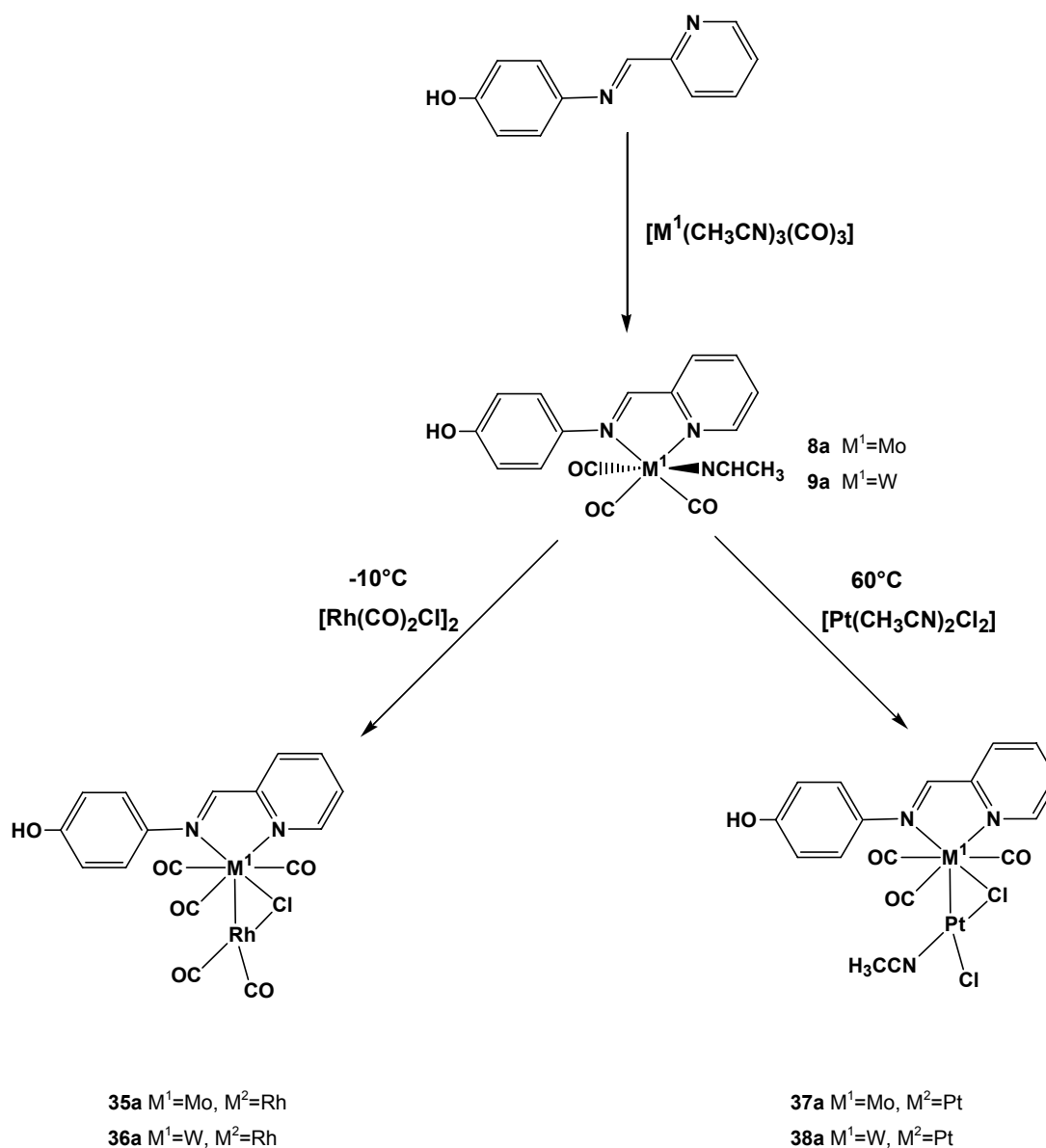


Abbildung 3.80 Synthese von **35a** und **36a** in Lösung.

Die Bildung der M^1 -Pt Komplexe **37a** und **38a** erfolgt durch Umsetzung des Metall-Tricarbonyl-Komplexe **8a** bzw. **9a** mit $[Pt(CH_3CN)_2Cl_2]$ in CH_3CN . Die geringe Reaktivität des Platin-Edukts erfordert Temperaturen über $55^\circ C$. Bei diesen Temperaturen ist jedoch das „ $Mo(CO)_3(NCCH_3)$ “ Fragment labil und die Bildung der einkernigen Metall-Tetracarbonyl-Komplexe **11a** bzw. **12a** durch Carbonyl-Austausch ist unvermeidbar. Die Nebenprodukte können durch mehrmaliges Waschen mit Diethylether entfernt werden. Die Produkte **37a** bzw. **38a** werden als braunes Pulver in einer Ausbeute von etwa 40% erhalten.

3. Allgemeiner Teil

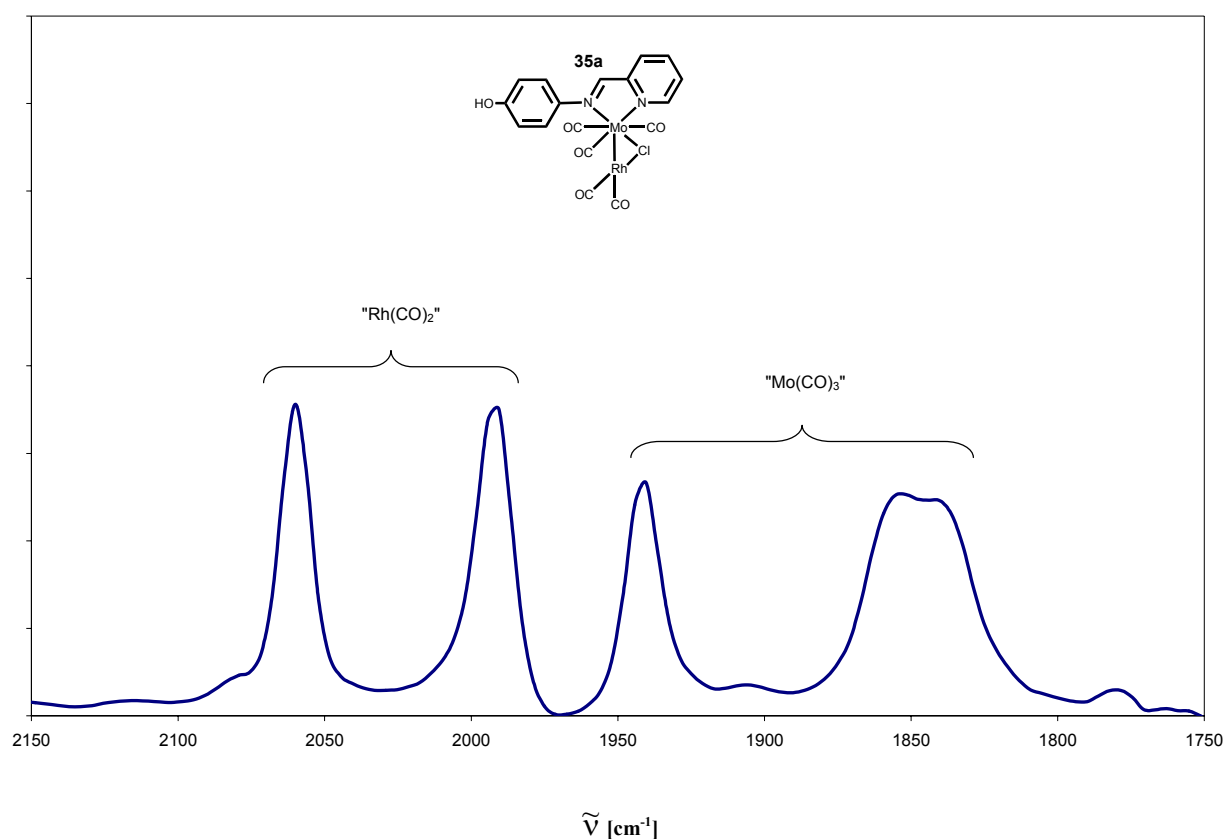


Abbildung 3.81 IR Spektrum des Komplexes **35a** in THF.

3.2.1.1 IR-spektroskopische Untersuchung der bimetallichen Komplexe

Die IR-Spektren der Rhodium-Komplexe **35a** und **36a** zeigen jeweils fünf $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden im Carbonylbereich. Drei dieser Banden werden dem Metall-Tricarbonyl-Fragment zugeordnet. Die Banden sind in Übereinstimmung mit einer leicht verzerrten lokalen C_{3v} Symmetrie, in der die „E-Bande“ in zwei Banden aufgespalten ist. Die übrigen zwei Banden treten bei höheren Frequenzen auf, wie es für Carbonyl-Liganden in cis-Position koordiniert an ein Rh(I)-Zentrum zu erwarten ist [$\tilde{\nu}_{\text{Rh-CO,sym}} = 2060 \text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu}_{\text{Rh-CO,asym}} = 1990 \text{ cm}^{-1}$] (Abb. 3.81). Die Rh-Cl-Schwingung wird im fernen Infrarot bei 325 cm^{-1} (**35a**) bzw. 323 cm^{-1} (**36a**) beobachtet (Tabelle 3.22).

3. Allgemeiner Teil

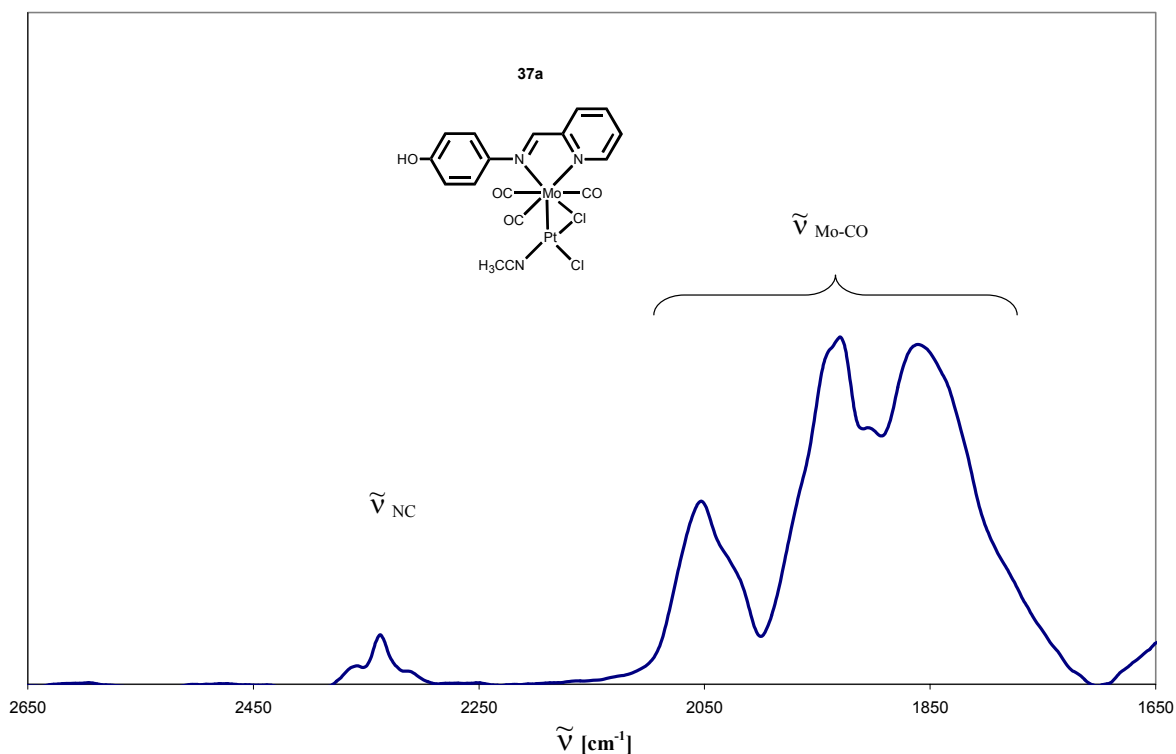


Abbildung 3.82 Festkörper IR-Spektrum des Komplexes **37a** in CsI.

Die IR-Spektren der Platin-Komplexe **37a** und **38a** zeigen drei $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden im Carbonylbereich (Abb. 3.82). Diese Banden werden dem Metall-Tricarbonyl-Fragment zugeordnet. Eine weitere Absorptionsbande im Bereich zwischen 2300 und 2400 cm^{-1} wird der $\tilde{\nu}_{\text{NC}}$ -Schwingung des koordinierten Acetonitrils zugeordnet.

Tabelle 3.22 Ausgewählte spektroskopische Daten der Komplexe **35a-38a**.

	35a	36a	37a	38a
IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] in THF	2060, 1992, 1942, 1846 (br.)	2056, 1988, 1933, 1847(br.)	2338, 2053, 1930, 1861	2336, 2038, 1959, 1890
IR $\tilde{\nu}_{\text{M-Cl}}$ [cm^{-1}] in CsI	325	323	-	-
UV/VIS [nm.] in THF	340, 372, 520	325, 365, 545	290, 355, 525	305, 355, 530

3. Allgemeiner Teil

3.2.1.2 ^1H NMR-spektroskopische Untersuchung der bimetallichen Komplexe

Die Komplexe **35a** - **38a** sind diamagnetisch und können mittels ^1H NMR-Spektroskopie in Lösung untersucht werden. Im ^1H NMR-Spektrum des Molybdän-Komplexes **35a** in THF sind die Signale des α -Protons des Pyridinringes H^{12} und des Imin-Protons H^7 im Vergleich zu denen der Liganden $\text{HO}-(\text{N}\curvearrowright\text{N}')$ um 0.46 ppm zu tieferem Feld bzw. 0.12 ppm zu höherem Feld verschoben (Abb.3.83). In dem analogen Wolfram Komplex **36a** beträgt die Verschiebung des Signals von H^{12} 0.75 ppm und die des Imin-Protons H^7 0.29 ppm. In beiden Spektren sind die übrigen Signale des Diimin-Liganden aufgrund der transoid-cisoid Isomerisierung der Diimin-Einheit nach der Koordination des Metalls leicht verschoben.

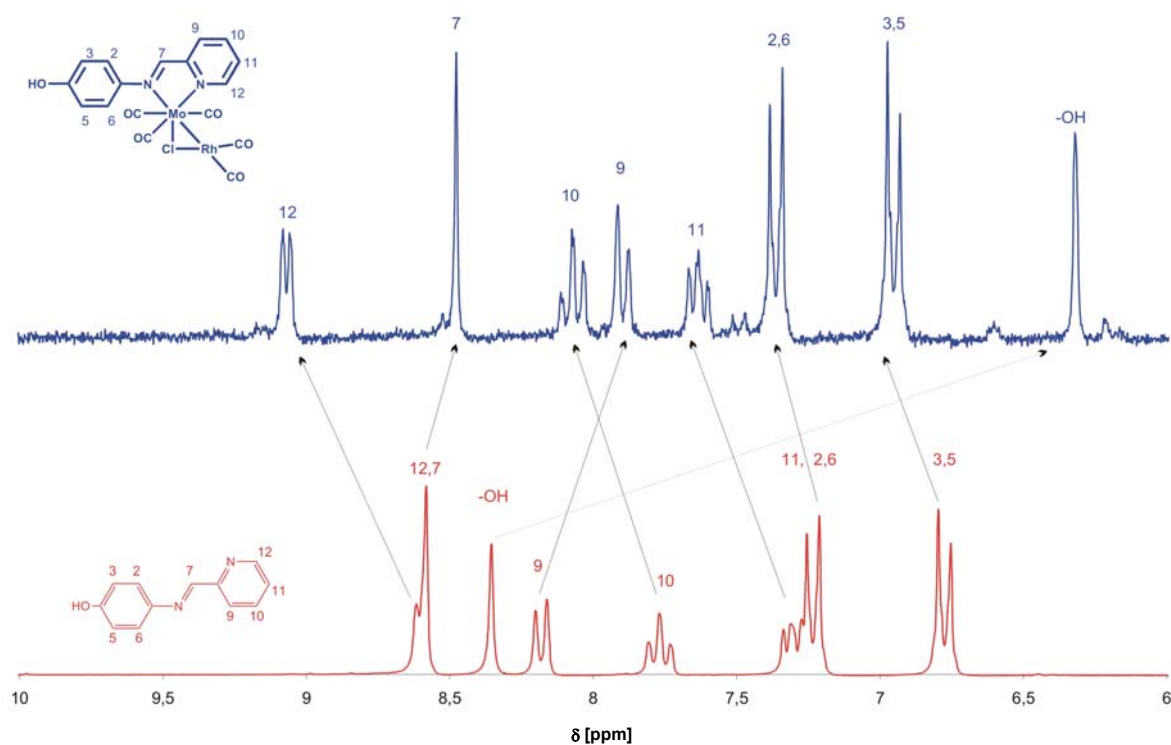


Abbildung 3.83 ^1H NMR-Spektrum (CD_2Cl_2) des bimetallichen Komplexes **35a** und von $\text{HO}-(\text{N}\curvearrowright\text{N}')$.

In den ^1H NMR-Spektren der bimetallichen Komplexe **37a** und **38a** sind die Signale der Protonen des Diimin-Liganden aufgrund der Komplexierung durch die Metall-Tricarbonyl-Fragmente ebenfalls verschoben. Wie im Falle der Komplexe **35a** und **36a** werden die Signale des α -Protons des Pyridinringes H^{12} und des Imin-Protons H^7 durch die transoid-cisoid

3. Allgemeiner Teil

Isomerisierung am stärksten beeinflusst. Die wichtigsten ^1H NMR-spektroskopischen Daten werden in Tabelle 3.23 zusammengefasst.

^{13}C NMR-spektroskopische Untersuchungen der Komplexe **35a-38a** konnten nicht durchgeführt werden, da sich bimetalliche Komplexe in Lösung nach kurzer Zeit zersetzen. Aus den Rhodium-haltigen bimetallichen Komplexen entstehen dabei die einkernigen Diimin-Komplexe **11a** bzw. **12a** und der einkernige Rhodium-Komplex $[\text{HO}(\text{N}\curvearrowright\text{N}')\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ (**39a**).

Tabelle 3.23 ^1H NMR-spektroskopische Daten der bimetallichen Komplexe **35a-38a**.

Komplex	NMR-Verschiebung δ [ppm]
35a $\text{M}^1=\text{Mo}$; $\text{M}^2=\text{Rh}$ (in CD_2Cl_2)	9.07 (d, 1H, H^{12}), 8.47 (s, 1H, H^7), 8.07 (t, 1H, H^{10}), 7.89 (d, 1H, H^9), 7.63 (t, 1H, H^{11}), 7.36 (d, 2H, $\text{H}^{2,6}$), 6.80 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$), 6.32 (s, 1H, H^{OH}).
36a $\text{M}^1=\text{W}$; $\text{M}^2=\text{Rh}$ (in CD_2Cl_2)	9.28 (d, 1H, H^{12}), 8.78 (s, 1H, H^7), 8.55 (d, 1H, H^9), 7.90-8.05 (m, 2H, $\text{H}^{10,11}$), 7.37 (d, 2H, $\text{H}^{2,6}$), 6.93 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$).
37a $\text{M}^1=\text{Mo}$; $\text{M}^2=\text{Pt}$ (CD_3CN)	9.03 (d, 1H, H^{12}), 8.67 (s, 1H, H^7), 7.91-8.06 (m, 2H, $\text{H}^{10,11}$), 7.51-7.6(m, 3H, $\text{H}^{9,2,6}$), 7.31 (s, 1H, H^{OH}), 6.91 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$).
38a $\text{M}^1=\text{W}$; $\text{M}^2=\text{Pt}$ (CD_3CN)	9.14 (d, 1H, H^{12}), 8.86 (s, 1H, H^7), 8-8.1 (m, 2H, $\text{H}^{9,10}$), 7.4-7.5(m, 3H, $\text{H}^{11,2,6}$), 6.91 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$), 6.61 (s, 1H, H^{OH}).

s=Singulett, d=Dublett, t=Triplett, m=Multiplett.

3.2.1.3 UV/VIS-spektroskopische Untersuchung der bimetallichen Komplexe

Die UV/VIS-Spektren der bimetallichen Komplexe **35a-38a** in Lösung zeigen drei Absorptionsbanden im Bereich zwischen 300 und 700 nm (Abb. 3.84 und 3.85). Zwei dieser Banden liegen bei höherer Energie (330 und 350 nm), die dritte Bande ist bei 550 nm zu sehen. Die Banden bei 350 und 550 nm sind stark solvatochrom (Abb. 3.86). Die Lage der Bande bei niedrigerer Energie und deren Solvatochromie erlauben die Zuordnung zu dem MLCT-Übergang

3. Allgemeiner Teil

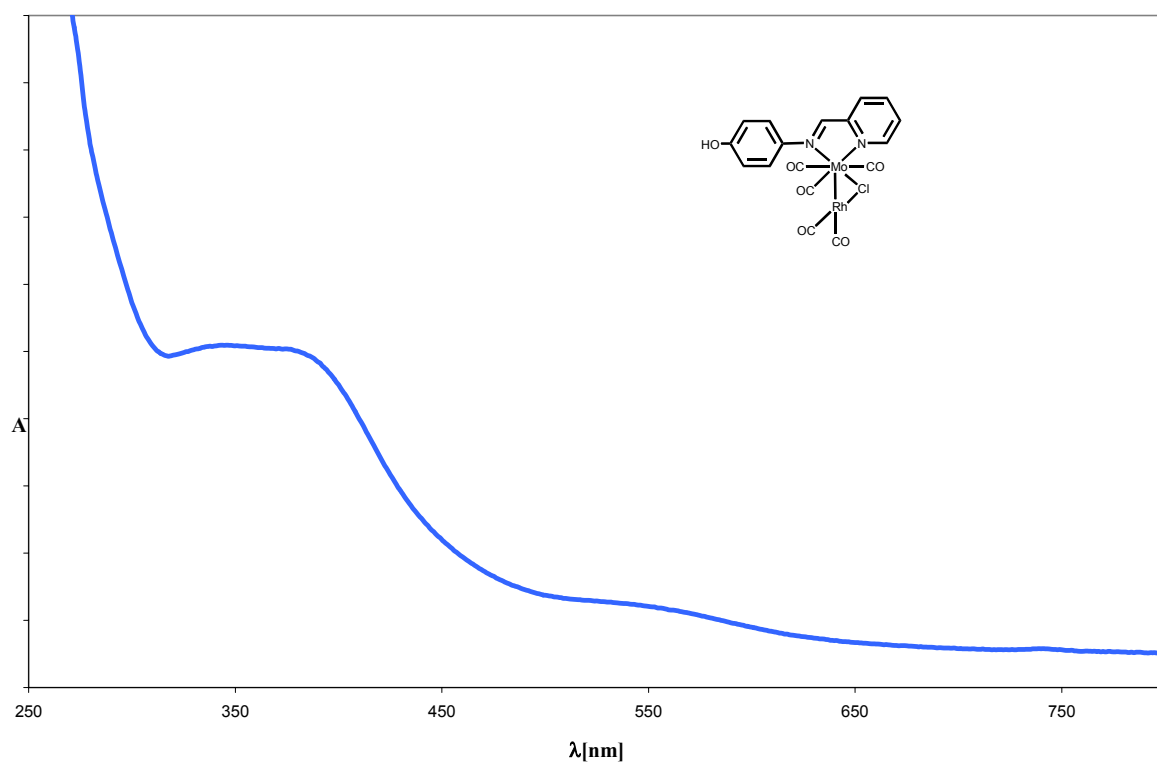


Abbildung 3.84 UV/VIS Spektrum des bimetallichen Komplexes **35a** in THF.

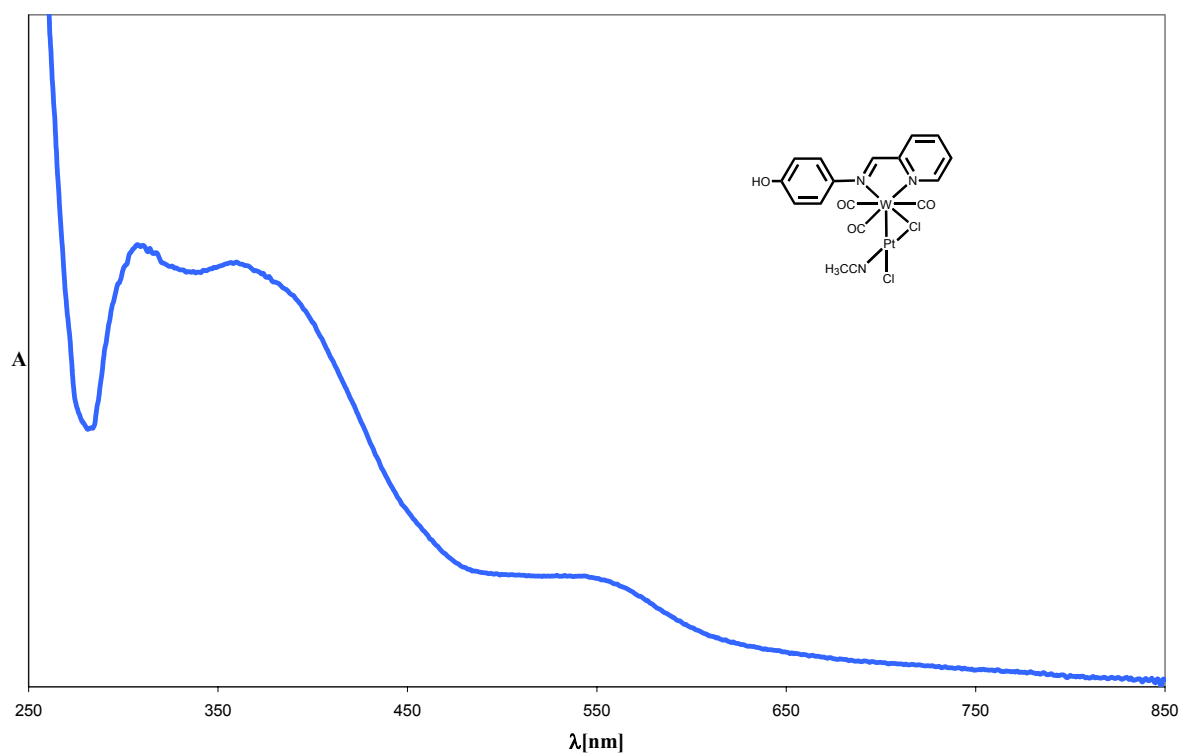


Abbildung 3.85 UV/VIS Spektrum des bimetallichen Komplexes **38a** in THF.

3. Allgemeiner Teil

des Metall-Tricarbonyl-Fragments zum Diimin-Liganden. Die Zuordnung der zwei energiereicheren Banden ist schwieriger. Das solvatochrome Verhalten der Bande bei 350 nm weist darauf hin, dass es sich nicht um einen π - π^* -Übergang innerhalb des Diimin-Liganden handelt, da die Lage solcher Übergänge in der Regel kaum solvensabhängig ist. Einen Hinweis auf die Natur dieser Absorptionsbande liefern die Spektren einkerniger Tricarbonyl-Komplexe. In diesen Spektren ist diese Bande abwesend, und somit kann gefolgert werden, dass diese Bande erst durch die Bildung der Metall-Metall Bindung zustande kommt. Damit handelt es sich entweder um eine zusätzliche Rh \rightarrow Diimin bzw. Pt \rightarrow Diimin MLCT-Bande oder um eine MMCT Bande ^[161, 162].

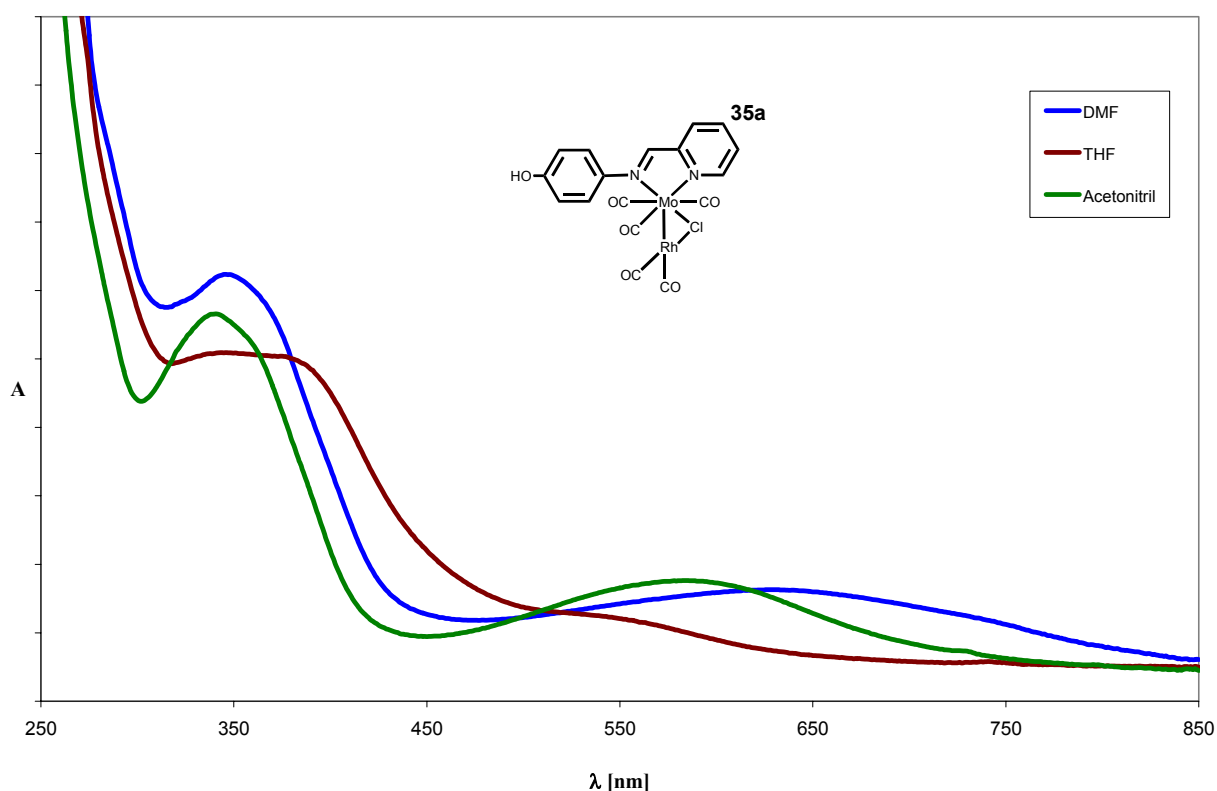


Abbildung 3.86 UV/VIS-Spektren des bimetallichen Komplexes **35a** in verschiedenen Lösungsmitteln.

3. Allgemeiner Teil

3.2.2 Reaktivität der Komplexe **35a** und **36a** gegenüber PPh_3 , THF, HSiEt_3

Die Reaktivität der heterodinuklearen Komplexe **35a** und **36a** gegenüber PPh_3 , THF und HSiEt_3 wurde untersucht. Die Umsetzung einer Lösung der Komplexe **35a** bzw. **36a** in THF mit zwei Äquivalenten PPh_3 führt rasch zur Spaltung der Metall-Metall Bindung unter

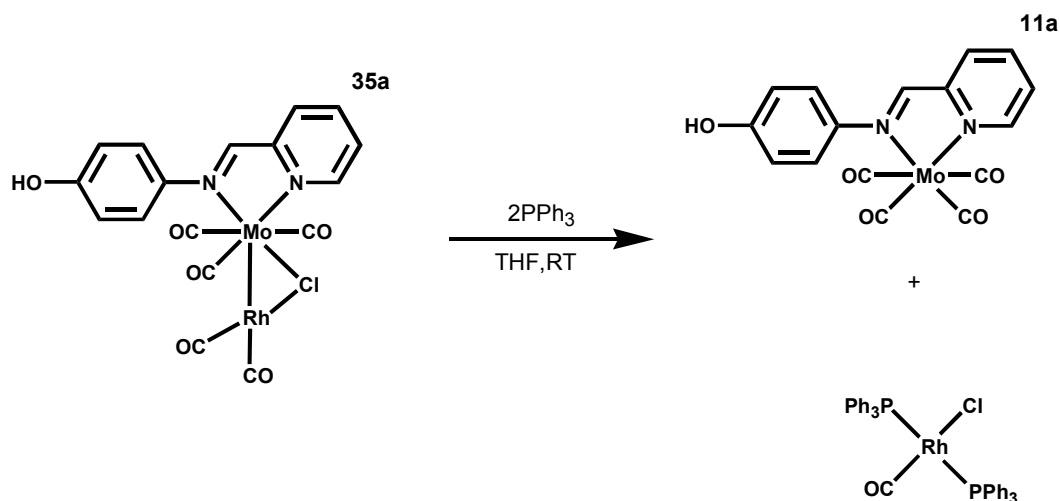


Abbildung 3.87 Bei der Umsetzung des bimetallichen Komplexes **35a** mit PPh_3 wird die M-M Bindung gespalten.

Bildung der einkernigen Tetracarbonyl-Komplexe **11a** bzw. **12a** und des Rhodium(I) Komplexes $[\text{trans-Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ (siehe Abb. 3.87). Die Produkte wurden mittels IR-, ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen.

Der Rhodium-Komplex wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus THF/Pentan rein erhalten. Das IR-Spektrum der Reaktionslösung ist in Abb. 3.88 zu sehen. In dem Spektrum sind die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ Absorptionsbanden von **11a** deutlich zu erkennen (vgl. Kapitel 3.1); zudem wird eine zusätzliche Bande bei 1978 cm^{-1} beobachtet, die dem Carbonyl-Liganden des Rhodium-Komplexes zugeordnet werden kann. Eine Untersuchung des IR-Spektrums im fernen IR-Bereich zwischen 200 und 400 cm^{-1} erlaubt die Beobachtung der $\tilde{\nu}_{\text{Rh-Cl}}$ Absorptionsbande von $[\text{trans-Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}]$ bei 317 cm^{-1} .

3. Allgemeiner Teil

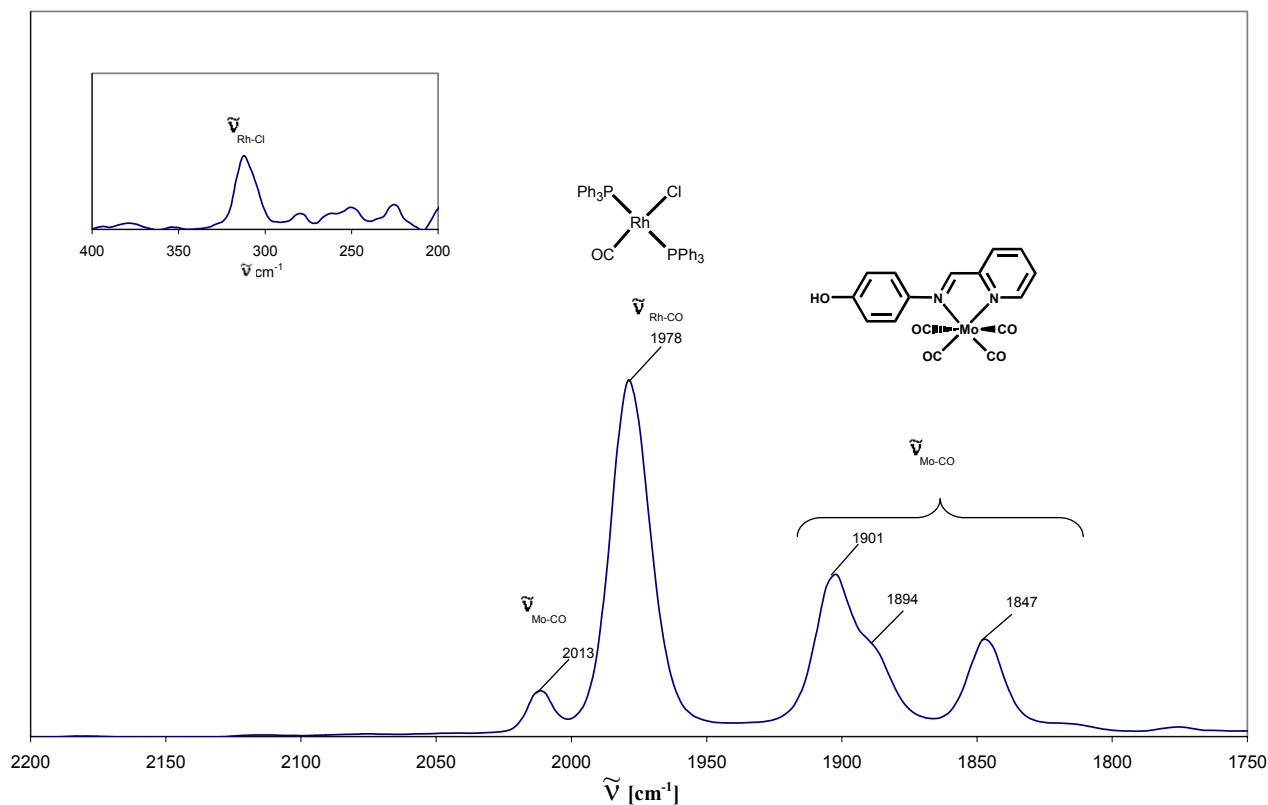


Abbildung 3.88 IR- und FAR-IR Spektren 5 min. nach der Umsetzung des bimetallicen Komplexes **35a** mit PPh₃ in THF.

Das ³¹P NMR-Spektrum des isolierten Rhodium-Komplexes zeigt ein Dublett für die Phosphorkerne der koordinierten Triphenylphosphan-Liganden bei $\delta = 30,3$ ppm. Das Dublett entsteht durch Kopplung des Rhodiumkerns ($I=1/2$) mit den chemisch äquivalenten Phosphorkernen. Die Kopplungskonstante beträgt $^1J_{\text{Rh-P}} = 127,7$ Hz.

Damit ist gezeigt, dass PPh₃ die Metall-Metall Bindung durch assoziative Ligandensubstitution, begleitet von einer Carbonylwanderung von Rhodium auf M^I (M^I=Mo **35a**, M^I=W **36a**), spalten kann.

3. Allgemeiner Teil

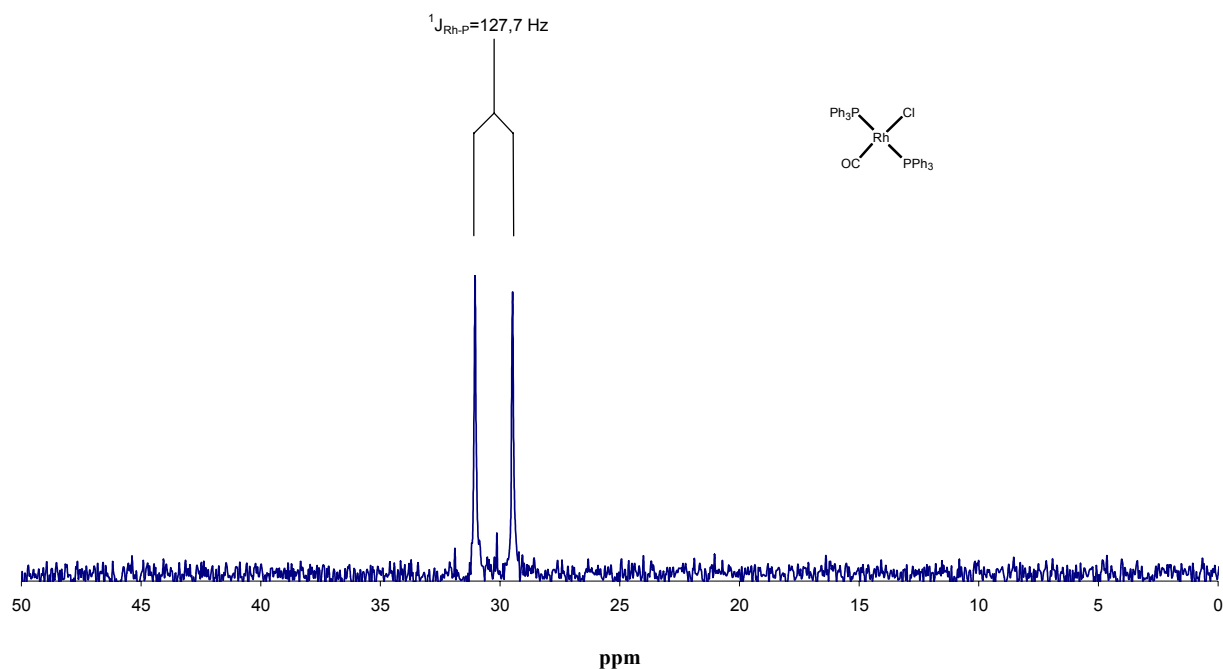


Abbildung 3.89 ^{31}P -NMR Spektrum des isolierten Komplexes $[\text{trans-Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2]$.

Selbst schwächere Liganden als PPh_3 , wie THF, sind in der Lage, die Metall-Metall Bindung aufzubrechen. Tatsächlich wird nach einigen Stunden Rühren von **35a** bzw. **36a** in THF die Bildung von **11a** bzw. **12a** beobachtet. Nach zwölfstündiger Reaktionsdauer in THF bildet sich der Komplex $[\text{HO}-(\text{N}\curvearrowright\text{N}')\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$, das heißt Rhodium verdrängt M^1 aus dem Diimin-Liganden.

Der Rhodium-Komplex fällt, unter Bildung langer roter Kristalle aus der Lösung aus. Der entstandene Rhodium Komplex **39a** wurde isoliert und spektroskopisch charakterisiert. Die gebildeten Kristalle wurden mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht.

3. Allgemeiner Teil

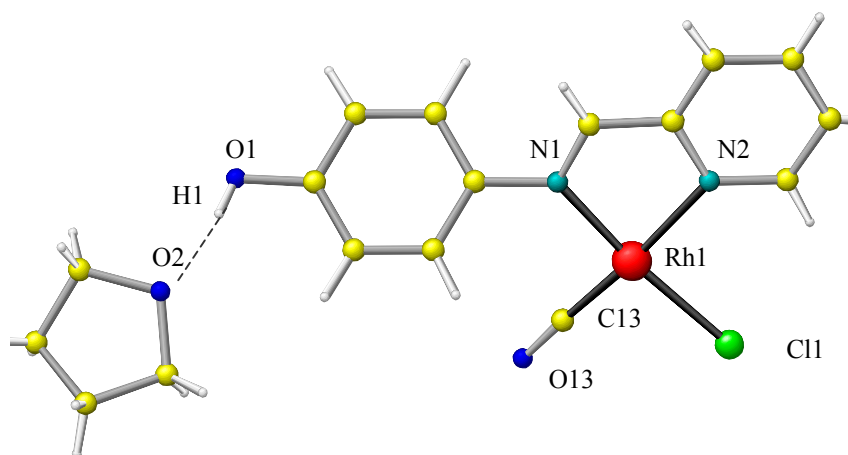


Abbildung 3.90 Struktur des Komplexes **39a** im Festkörper.

Tabelle 3.24 Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] des Komplexes **39a**.

Bindungslängen [Å]			
N1-Rh	2.028	Rh-C13	1.816
N2-Rh	2.111	Rh-Cl	2.336
Bindungswinkel [°]			
N1-Rh-N2	79	C13-Rh-Cl	88.5
N1-Rh-C13	98.7	N1-Rh-Cl	172.8
N2-Rh-Cl	94	N2-Rh-C13	172.5

Der Rhodium(I)-Komplex **39a** kristallisiert zusammen mit einem THF-Molekül in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Das THF-Molekül ist über eine Wasserstoffbrücke an den HO-(N \cap N') Liganden gebunden. Die Umgebung des Rhodiumatoms in **39a** kann als nahezu quadratisch-planar beschrieben werden. Die Bindungslängen und -winkel um das Rhodiumzentrum entsprechen denen, die für analoge (Diimin)-Rhodium Komplexe erhalten wurden^[163, 164].

Tabelle 3.25 IR-, UV/VIS- und ¹H NMR-spektroskopische Daten des Komplexes **39a**.

IR Spektroskopische Daten		
IR _{CsI} 1987 cm ⁻¹	IR _{THF} 1988 cm ⁻¹	FAR-IR _{CsI} 325 cm ⁻¹
UV (THF) 380 nm	¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂) 9.31 (d, 1H, H ¹²), 8.56 (d, 1H, H ⁷), 8.29 (s, 1H, H ^{OH}), 8.03 (t, 1H, H ¹⁰), 7.71-7.85 (m, 2H, H ^{9,11}), 7.36 (d, 2H, H ^{2,6}), 6.83 (d, 2H, H ^{3,5}).	

s=Singulett, d=Dublett, t=Triplet, m=Multiplet.

3. Allgemeiner Teil

Das IR-Spektrum des Komplexes **39a** zeigt eine einzige Bande im Carbonyl-Bereich im Einklang mit der Bildung eines einzigen Isomers. DFT Rechnungen bestätigten, dass das Isomer, in dem der Carbonyl-Ligand in *trans*-Stellung zu dem Pyridin-Stickstoffatom koordiniert, am stabilsten ist. Eine Untersuchung des IR-Spektrums im fernen IR-Bereich zwischen 200 und 400 cm^{-1} erlaubt die Beobachtung der $\tilde{\nu}_{\text{Rh-Cl}}$ Absorptionsbande bei 325 cm^{-1} .

Das ^1H NMR-Spektrum von **39a** zeigt eine starke Verschiebung des Signals des Imin-Protons H^7 , sowie des Protons H^{12} im Vergleich mit den Signalen des HO-(N \cap N') Liganden.

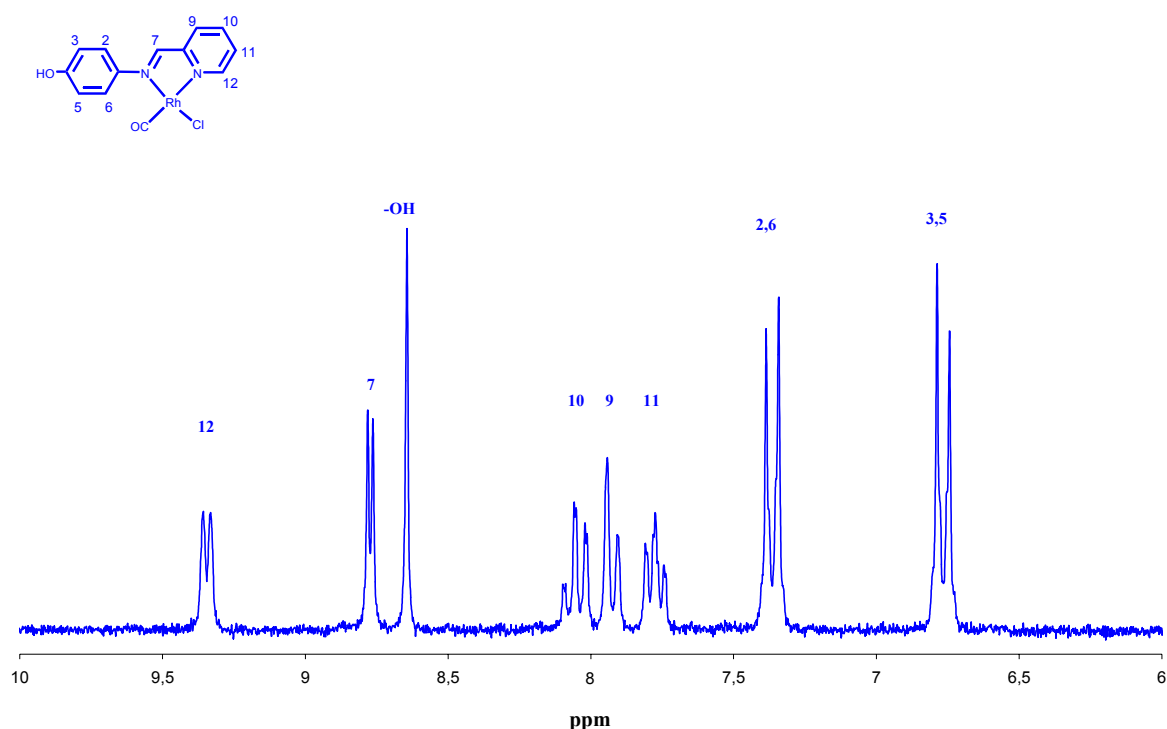


Abbildung 3.91 ^1H -NMR-Spektrum von **39a**.

Um festzustellen ob, Silane ebenfalls wie PPh_3 und THF die Metall-Metall Bindung spalten können, oder ob sie ohne M-M Bindungsbruch an Rh(I) oxidativ addiert werden können, wurden **35a** bzw. **36a** mit HSiEt_3 zur Reaktion gebracht (Abb. 3.92).

3. Allgemeiner Teil

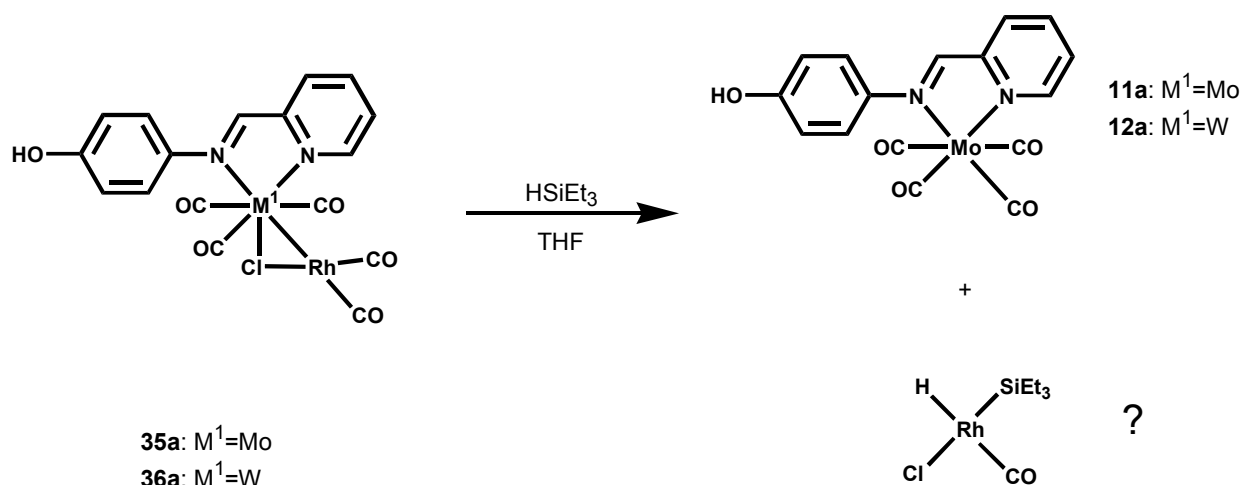


Abbildung 3.92 Vermuteter Reaktionsweg der bimetallichen Komplexe **35a** und **36a** mit $HSiEt_3$.

Die Reaktion von **35a** bzw. **36a** mit $HSiEt_3$ in THF verläuft bei Raumtemperatur innerhalb einiger Minuten vollständig (Abb. 3.92). Dabei bilden sich unter CO-Wanderung und M-M Bindungsspaltung die einkernigen Komplexe **11a** bzw. **12a** und ein nicht isolierbarer, sehr labiler, Rhodium-Komplex. *In situ* IR-Messungen in Lösung zeigen die Anwesenheit eines Rhodium-Komplexes, an den ein Carbonyl-Ligand koordiniert ist. 1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten jedoch die Anwesenheit eines hydridischen Protons nicht nachweisen.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen zur Reaktivität von **35a** und **36a**, dass die Metall-Metall Bindung leicht gebrochen werden kann, wobei die Triebkraft die CO-Übertragung von Rhodium auf Molybdän bzw. Wolfram unter Bildung der stabilen Tetracarbonyl-Komplexe **11a** bzw. **12a** ist.

3.2.3 Festphasensynthese von Metallkomplexen mit M-M Bindungen

Wie in Kapitel 3.2.1 erläutert, wurde das Modellsystem mit Metall-Metall Bindungen für die Untersuchungen so ausgewählt, dass eine Durchführung der Synthesen unter Festphasenbedingungen möglich ist. Dementsprechend bleibt der Diimin-Ligand $HO-(N\curvearrowright N')$ erhalten, und damit die Anwendbarkeit der für diesen Liganden entwickelten Festphasensysteme.

3. Allgemeiner Teil

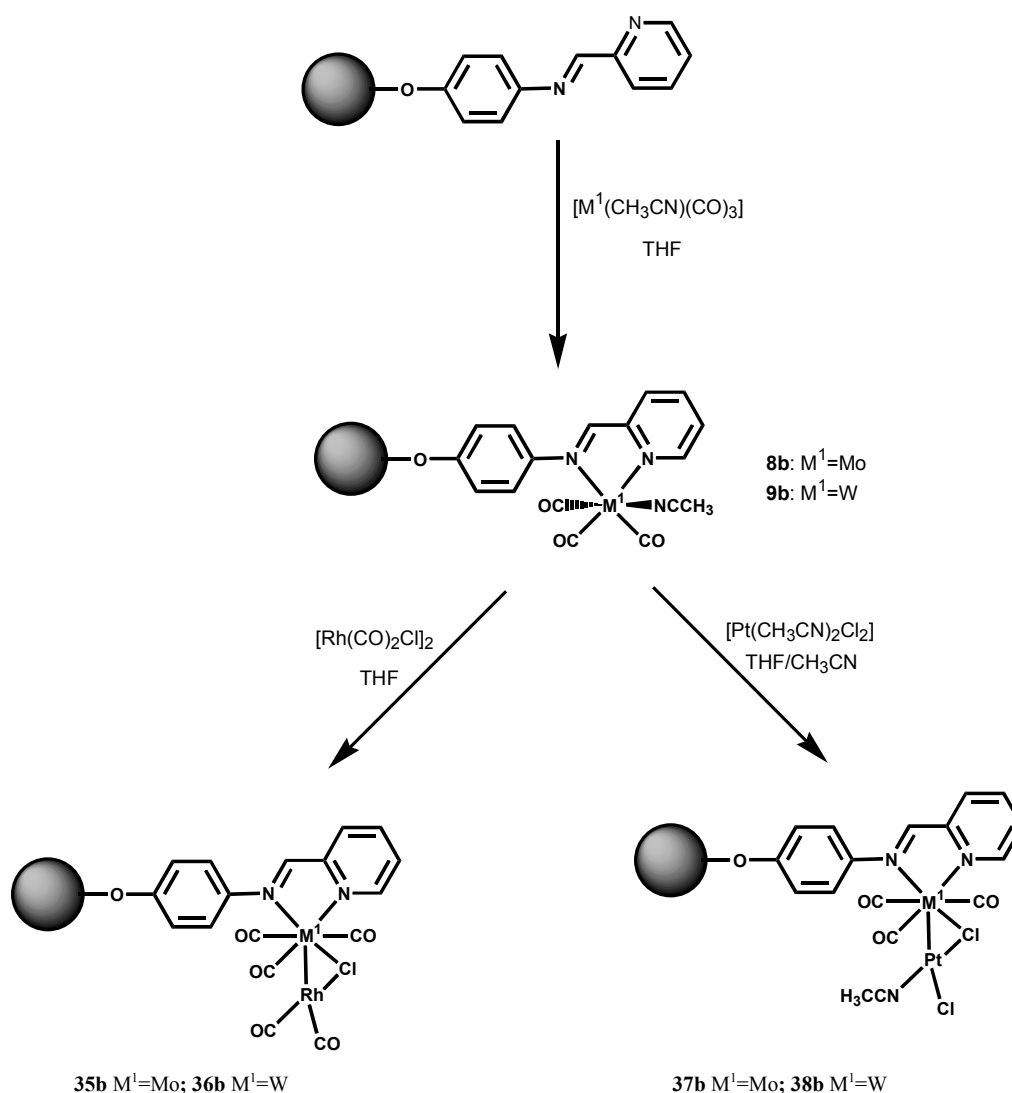


Abbildung 3.93 Festphasensynthese von **35b** - **38b**.

Wie im Kapitel 3.1 zu sehen ist, stehen für Reaktionen mit Molybdän zwei unterschiedliche Polymersysteme (Beladung, Vernetzung) zur Verfügung. Dagegen waren die Festphasenreaktionen mit Wolfram nur mit dem schwach vernetzten System (1% DVB) erfolgreich. Daher wurde auch dieses für die Festphasensynthesen von Metallkomplexen mit M-M Bindungen ausgewählt.

Als zusätzlicher Vorteil des Systems ist die hohe Beladung, von etwa 0.9 mmol Ligand g^{-1} zu nennen. Der Ablauf der Festphasensynthesen von **35b-38b** ist in Abb. 3.93 dargestellt.

Die Umsetzung des immobilisierten Liganden mit einem Überschuss Metall-Tricarbonyl-Komplex in THF führt zur Bildung der blauen Diimin-Tricarbonyl-Komplexe **8b** bzw. **9b**. Wie in Kapitel 3.1.2.1 erläutert, müssen die Reaktionen mit $M^1 = \text{W}$ bei 40°C , und die mit

3. Allgemeiner Teil

$M^1=Mo$ bei Raumtemperatur durchgeführt werden. Nach der Reinigung der immobilisierten Komplexe durch Filtration und Waschen mit THF werden die Komplexe **8b** bzw. **9b** mit einem Überschuss an $[Rh(CO)_2Cl]_2$ bei $0^\circ C$ zu **35b** bzw. **36b** umgesetzt. Die gewonnenen immobilisierten Komplexe **35b** und **36b** wurden mittels IR- und DRS-UV/VIS-Spektroskopie sowie mittels TG-Analyse untersucht.

Die Lösungs-Synthese der Platin-haltigen Komplexe **37a** und **38a** benötigte hohe Temperaturen. Reaktionen an der Festphase verlaufen erst bei $70^\circ C$. Unter diesen Bedingungen sind die Tricarbonyl-Edukte labil und reagieren weiter zu den stabileren Tetracarbonyl-Komplexen. Aufgrund dessen werden in den Festphasenreaktionen bei $70^\circ C$ neben den gewünschten bimetallichen Komplexen **37b** und **38b** auch die Nebenprodukte **11b** bzw. **12b** erhalten. Die Bildung dieser Nebenprodukte kann unter diesen Bedingungen nicht verhindert werden und damit ist eine selektive Festphasensynthese der Platin-Komplexe **37b** bzw. **38b** nicht möglich.

3.2.3.1 Untersuchung der immobilisierten bimetallichen Komplexe mittels IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren der immobilisierten bimetallichen Komplexe **35b** und **36b** zeigen die charakteristischen $\tilde{\nu}_{CH}$ Absorptionsbanden des Polymer-Rückgrats in dem Frequenzbereich zwischen 3200 und 2800 cm^{-1} (Abb. 3.94). Im Carbonyl-Bereich des IR-Spektrums sind mehrere Absorptionsbanden zu sehen. Die zwei Absorptionsbanden bei 1995 und 2080 cm^{-1} können den Carbonyl-Schwingungsbanden des Rhodium-Fragments zugeordnet werden. Die Werte stimmen mit den erwarteten Werten für Absorptionsbanden von Carbonyl-Liganden koordiniert an ein Rh(I)-Zentrum überein. Die übrigen Banden zwischen 1800 und 1950 cm^{-1} werden den $\tilde{\nu}_{CO}$ -Absorptionsbanden des M^1 -Tricarbonyl-Fragments zugeordnet. Die Intensität der $\tilde{\nu}_{CO}$ -Absorptionsbanden relativ zu den $\tilde{\nu}_{CH}$ -Absorptionsbanden des Polymer Rückgrats spricht für einen hohen Substitutionsgrad, wie es für eine Beladung von $0.9\text{ mmol Ligand g}^{-1}$ zu erwarten ist. Die Intensitäten der $\tilde{\nu}_{Rh-CO}$ -Absorptionsbanden sind mit denen der

3. Allgemeiner Teil

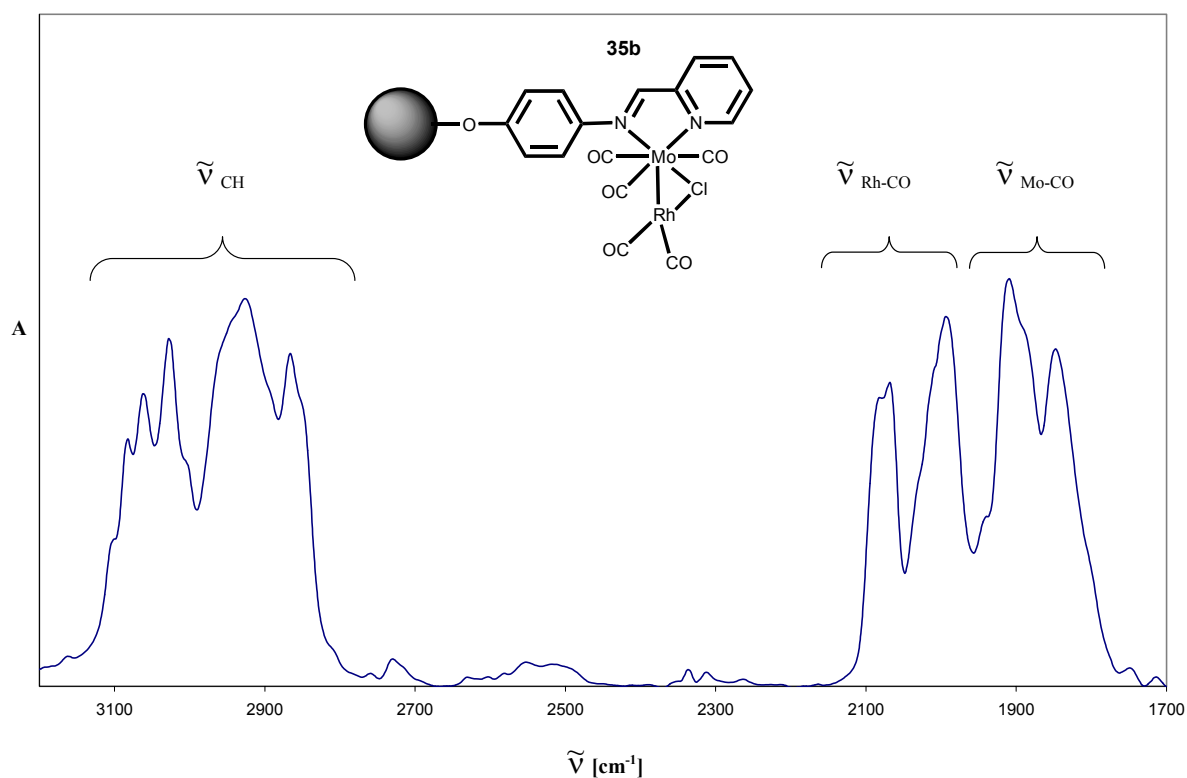


Abbildung 3.94 Festkörper-IR-Spektrum des immobilisierten Komplex **35b**.

$\tilde{\nu}_{\text{M-CO}}$ Absorptionsbanden vergleichbar und deuten einen vollständigen Reaktionsumsatz an. Ein Vergleich der IR-Spektren der Komplexe **35b** und **36b** zeigt nur geringe Unterschiede in den Frequenzen der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ Absorptionsbanden. Die Lage der $\tilde{\nu}_{\text{Rh-CO}}$ Banden ist bei beiden Komplexen praktisch identisch, während die $\tilde{\nu}_{\text{Mo-CO}}$ Banden (**35a**) sich von den $\tilde{\nu}_{\text{W-CO}}$ Banden (**36a**) unterscheiden.

Tabelle 3.26 IR- und DRS-UV/VIS-spektroskopische Daten der Komplexe **35b** und **36b**.

	IR [cm ⁻¹]	DRS-UV/VIS λ_{max} [nm.]
	$\tilde{\nu}_{\text{Rh-CO}}, \tilde{\nu}_{\text{M}^1\text{-CO}}$	M ¹ MLCT
35b M ¹ =Mo, M ² =Rh	2069, 1993, 1909, 1847 (br.)	785 nm
36b M ¹ =W, M ² =Rh	2069, 1996, 1894, 1847 (br.)	810 nm

3.2.3.2 Untersuchung der immobilisierten bimetallichen Komplexe **35b** und **36b** mittels DRS-UV/VIS-Spektroskopie

In den DRS-UV/VIS-Spektren der immobilisierten Komplexe **35b** und **36b** (Abb. 3.95) sind nur die MLCT-Banden des Tricarbonyl-Fragments zu erkennen. Die in den Spektren in flüssiger Phase beobachteten Banden zwischen 300 und 400 nm überlappen in den DRS-UV/VIS Spektren mit den Banden des π - π^* Überganges (siehe Kapitel 3.1.1.2.3). Damit wird eine eindeutige Zuordnung der durch die Bildung der Metall-Metall Bindung entstandenen Übergänge verhindert.

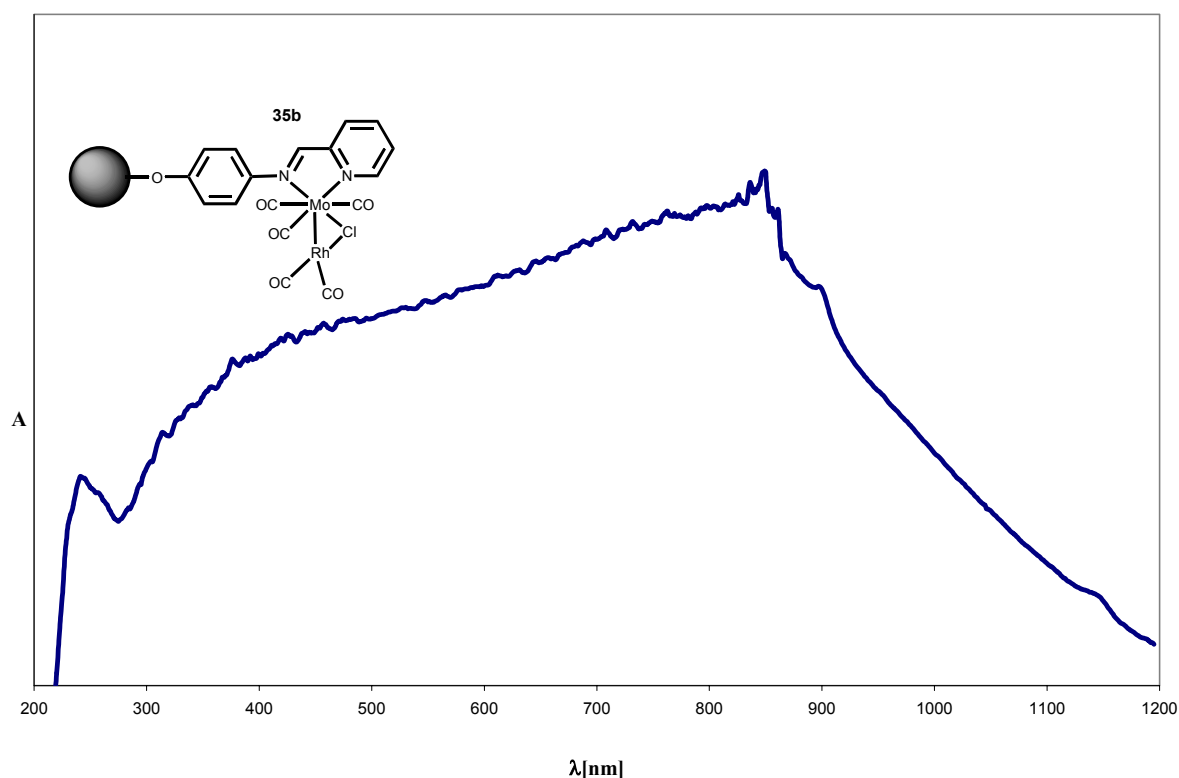


Abbildung 3.95 DRS-UV/VIS-Spektrum von **35b**.

Erwartungsgemäß sind die beobachteten MLCT-Banden der immobilisierten Komplexe gegenüber denen der Komplexe in Lösung bathochrom verschoben.

3. Allgemeiner Teil

3.2.3.3 Untersuchung der bimetallichen Komplexe 35b und 36b mittels Thermogravimetrie

Thermogravimetrische Untersuchungen der immobilisierten bimetallichen Komplexe **35b** und **36b** zeigten einen ähnlichen thermischen Zersetzungsprozess wie die der einkernigen Tricarbonyl-Komplexe, in denen die drei Carbonyl-Liganden bis 200°C freigesetzt werden. Die immobilisierten bimetallichen Komplexe zeigen ebenfalls eine Freisetzung von Kohlenmonoxid bis 250°C. Dem gemessenen Masseverlust entspricht die Freisetzung von drei Carbonyl-Liganden.

Tabelle 3.27 Thermogravimetrische Daten der Komplexe **35a**, **35b**, **36a** und **36b**

	35a; M ^I =Mo	35b; M ^I =Mo	36a; M ^I =W	36b; M ^I =W
$\Delta m/m$ Berechnet [%]	-14.7	6.1	-12.4	5.8
$\Delta m/m$ Experimentell [%]	-15.0	6.2	-12.6	5.0

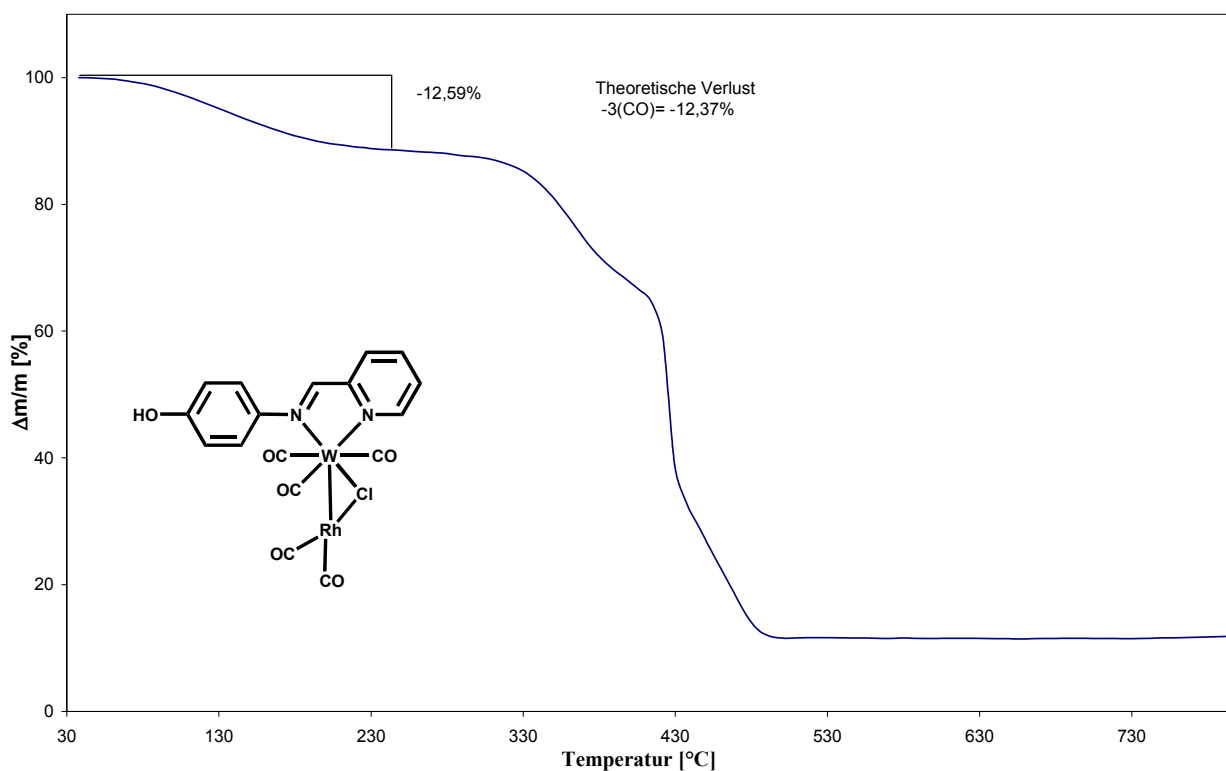


Abbildung 3.96 TGA des Komplex **36a**.

3. Allgemeiner Teil

Als Referenz wurden ebenfalls TG-Analysen der Komplexe **35a** und **36a** durchgeführt. Ein Masseverlust entsprechend drei Carbonylliganden wurde für beide Komplexe ($M^1=Mo$ und $M^1=W$) bestimmt. Dies steht in Einklang mit den gemessenen Werten der immobilisierten bimetallicen Komplexe **35b** und $36b$.

3.2.3.4 Reaktivität der immobilisierten Komplexe **35b** und **36b** gegenüber PPh_3 , $HSiEt_3$ und THF

Die Reaktivität der immobilisierten bimetallicen Komplexe wurde auf dieselbe Weise wie für die Komplexe in Lösung geprüft (Kapitel 3.2.2).

Die stöchiometrische Umsetzung einer Suspension der Komplexe **35b** bzw. **36b** in THF mit zwei Äquivalenten Triphenylphosphan führt rasch zur Spaltung der M-M Bindung. Dabei entstehen die immobilisierten einkernigen Tetracarbonyl-Komplexe von Molybdän bzw. Wolfram (**8b** bzw. **9b**), und der Rhodium(I)-Komplex $[trans-Rh(CO)(PPh_3)_2Cl]$ in Lösung (Abb. 3.97). Dies wurde mittels IR-spektroskopischen Messungen der an Polystyrol fixierten

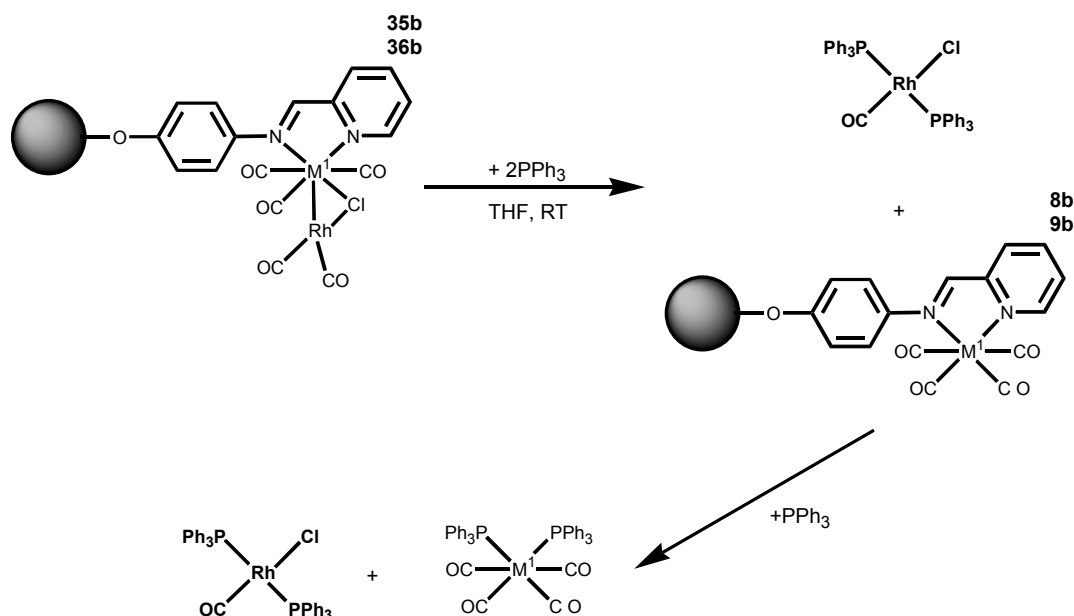


Abbildung 3.97 Ablauf der Reaktion der immobilisierten Komplexe **35b** und **36b** mit PPh_3 .

3. Allgemeiner Teil

Produkte, sowie mittels ^1H -NMR und ^{31}P -NMR spektroskopischen Messungen in Lösung nachgewiesen. Durch einen Überschuss an PPh_3 wird das M^1 -Tetracarbonyl-Fragment unter Bildung des einkernigen Tetracarbonyl-Komplexes $[\text{M}^1(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ von der Festphase freigesetzt. Dies wurde durch ^{31}P -NMR und IR-spektroskopische Untersuchungen der Lösungsprodukte bestätigt. Das ^{31}P -NMR Spektrum (Abb.3.98) von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ zeigt ein Singulett bei 30 ppm in Übereinstimmung mit Literaturwerten^[165]. Die IR-spektroskopischen Daten entsprechen ebenfalls den Literatur-bekanntem Werten^[147].

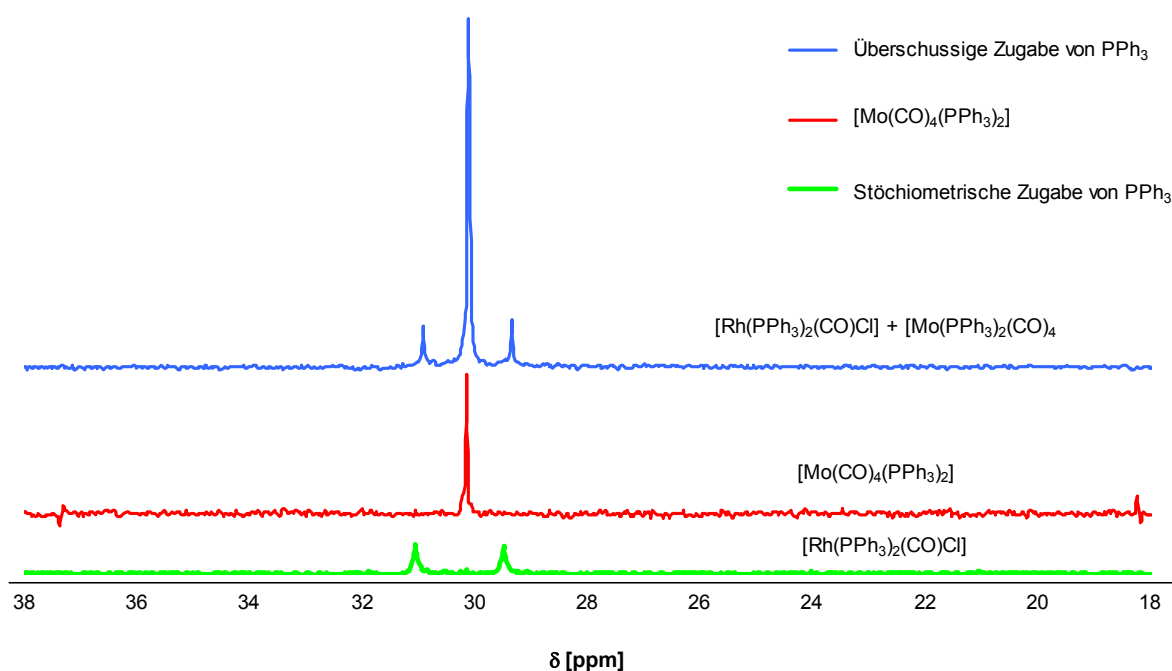


Abbildung 3.98 ^{31}P NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **35b** mit einem Überschuss PPh_3 und Vergleichsspektren von $[\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2]$ und $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{Cl}]$.

Die Reaktivität der bimetallichen immobilisierten Komplexe **35b** und **36b** gegenüber Silanen wurde analog zu den Untersuchungen an **35a** und **36a** (Kapitel 3.2.2) mit HSiEt_3 untersucht.

3. Allgemeiner Teil

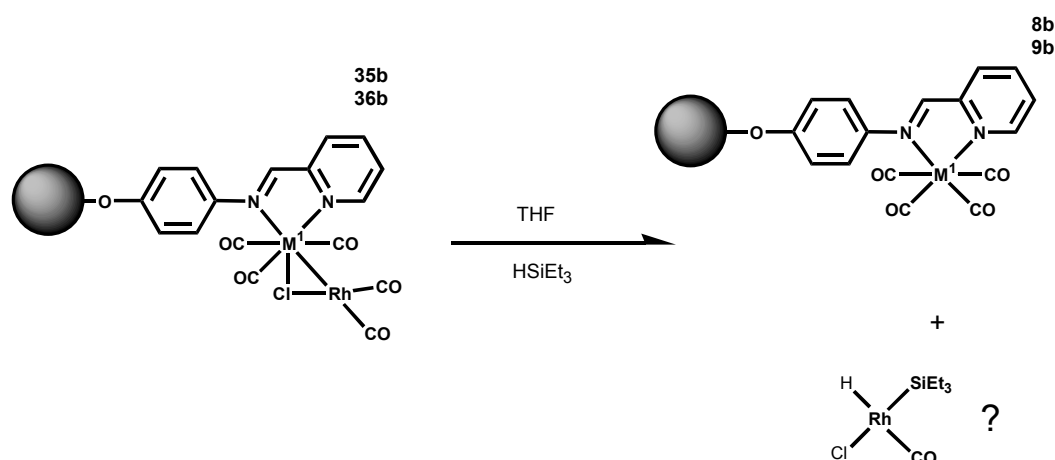


Abbildung 3.99 Reaktion der immobilisierten Komplexe **35b** und **36b** mit HSiEt_3 .

Die Reaktion verläuft in THF bei Raumtemperatur innerhalb einiger Minuten vollständig. Dabei werden der einkernige an Polystyrol gebundene Komplex $[\text{PS-O}-(\text{N}\cap\text{N}')\text{M}^1(\text{CO})_4]$ und ein nicht isolierbarer Rhodium-Komplex gebildet. Obwohl sich der Rhodium-Komplex durch Filtration entfernen lässt, gelang seine eindeutige Identifizierung nicht. Eine „*in situ*“ IR-Messung der erhaltenen Lösung zeigte die Anwesenheit eines Rhodium Komplexes, an den ein Carbonyl-Ligand koordiniert ist ($\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ bei 2080 cm^{-1}). ^1H NMR-Spektren konnten die Anwesenheit eines hydridischen Protonen nicht bestätigen, so dass die genaue Struktur des Rhodium-Komplexes nicht gesichert ist. Abbildung 3.99 zeigt eine mögliche Struktur dieses Komplexes.

Die Reaktivität der bimetallichen immobilisierten Komplexe gegenüber THF wurde auf dieselbe Weise wie die von **35a** und **36a** (Kapitel 3.2.2) untersucht. Die Komplexe **35a** und **36a** reagieren in Lösung innerhalb von einigen Stunden mit THF unter Spaltung der M-M Bindung, während die immobilisierten Komplexe **35b** und **36b** selbst nach mehrstündigem Rühren in THF nicht zersetzt werden. Die immobilisierten Komplexe **35b** und **36b** sind offenbar wesentlich stabiler gegenüber THF als die analogen Komplexe **35a** und **36a**.

3. Allgemeiner Teil

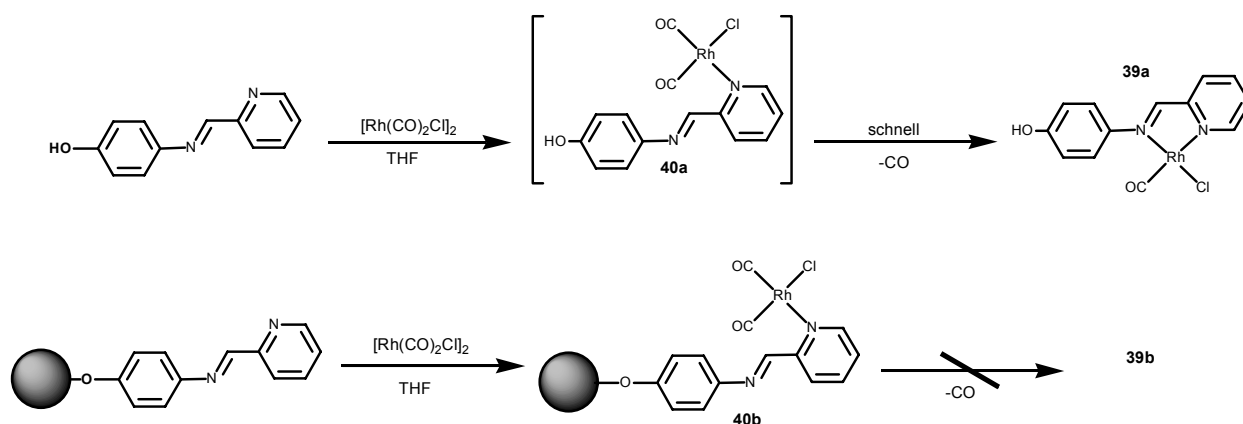


Abbildung 3.100 Lösungs- und Festphasensynthesen können wie in diesem Fall unterschiedlich ablaufen und verschiedene Produkte liefern.

Bei diesen tritt nach zwölfstündigem Rühren in THF eine vollständige Zersetzung auf, und Kristalle von $[\text{HO}-(\text{N}\cap\text{N}')\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}]$ (**39a**) werden gebildet.

Die Reaktion von $\text{HO}-(\text{N}\cap\text{N}')$ bzw. funktionalisiertem Polymer mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ wurde näher untersucht. $\text{HO}-(\text{N}\cap\text{N}')$ reagiert mit dem Rhodium-Komplex unter CO-Dissoziation rasch quantitativ zu **39a**. Erstaunlicherweise liefert die Umsetzung des immobilisierten Liganden mit dem Rhodium-Komplex $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ nicht den immobilisierten Monocarbonyl-Komplex **39b** sondern einen Dicarboxyl-Rhodium-Komplex **40b** (Abb. 3.100). Das IR-Spektrum des Polymers **40b** zeigt zwei $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ Absorptionsbanden bei 2071 und 1998 cm^{-1} (Abb. 3.101). Offenbar bleibt die Reaktion bei **40b** stehen und **39b** wird kaum gebildet.

Die Synthese in flüssiger Phase von $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\alpha\text{-Diimin})]$ ausgehend von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ verläuft^[166, 167] unter Koordination des (α -Diimin) Liganden. Dabei bildet sich die Zwischenstufe $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\alpha\text{-Diimin})]$. Es folgt der Verlust eines CO Liganden (Abb. 3.102). Diese Zwischenstufe wurde in mehrere Fälle isoliert^[168-172].

3. Allgemeiner Teil

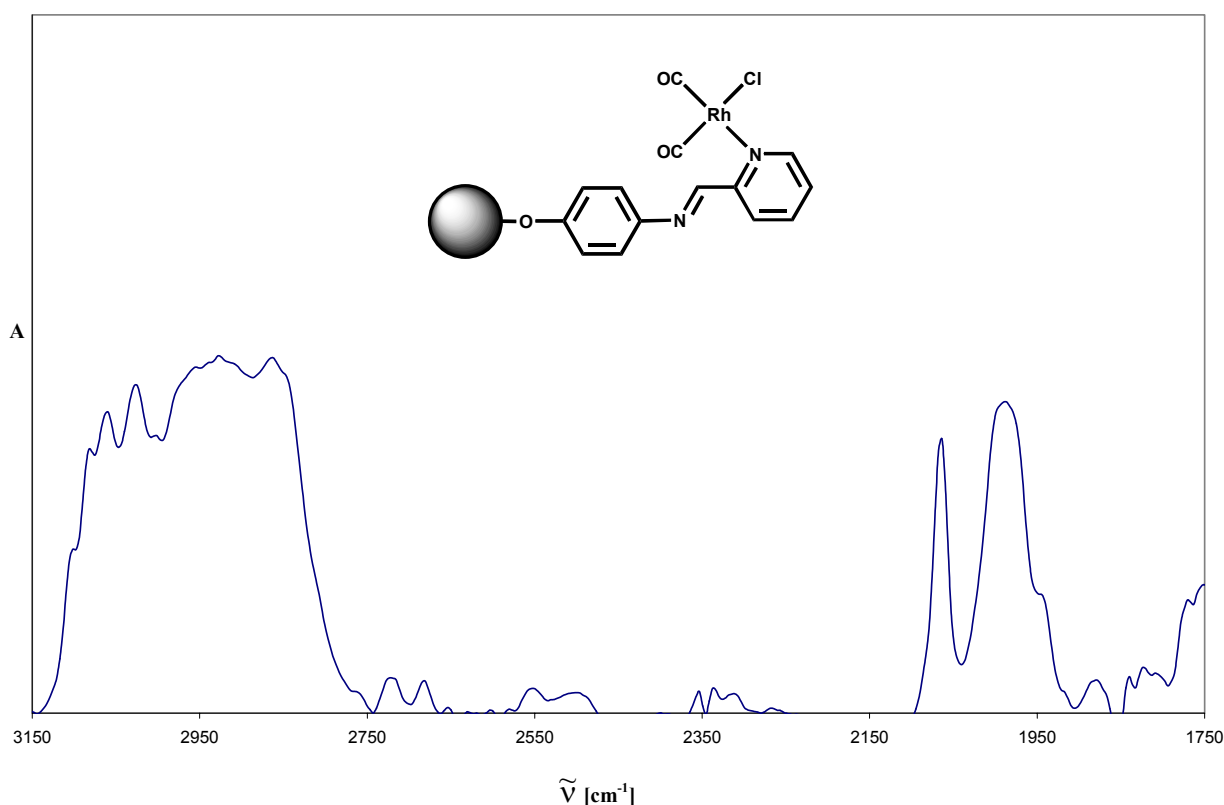


Abbildung 3.101 Festkörper IR Spektrum der immobilisierten Komplex **40b**.

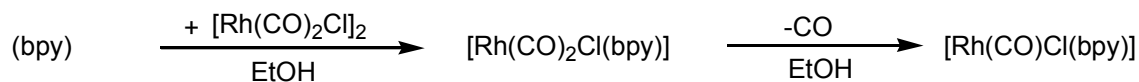


Abbildung 3.102 Lösungs-Synthese des Komplexes $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{bpy})]$ durch decarbonylierung des Komplexes $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{bpy})]$ ^[168-172].

Dagegen lieferte die Festkörper-Synthese mit (α -Diimin) Liganden und $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ nicht den quadratisch-planeren Komplex $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\alpha\text{-Diimin})]$, sondern den Komplex $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}(\alpha\text{-Diimin})]_2$ ^[166].

Die Umsetzung eines an Polystyrol immobilisierten Bipyridins mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ lieferte analoge Ergebnisse und der immobilisierte Komplex $[(\text{PS-bpy})\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]$ konnte IR-spektroskopisch nachgewiesen werden^[89]. Nach der Freisetzung von der Festphase durch Zugabe von $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ und folgender Protonierung wurde der Komplex **40a** in Lösung erhalten. IR-spektroskopischen Untersuchungen des anionischen und protonierten Komplex **40a** wurden durchgeführt. Die IR-Spektren von $[\mathbf{40a}]^-$ und **40a** zeigen wie **40b** zwei $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$

3. Allgemeiner Teil

Absorptionsbanden (Abb. 3.103), wobei die des anionischen Komplexes bathochrom verschoben sind.

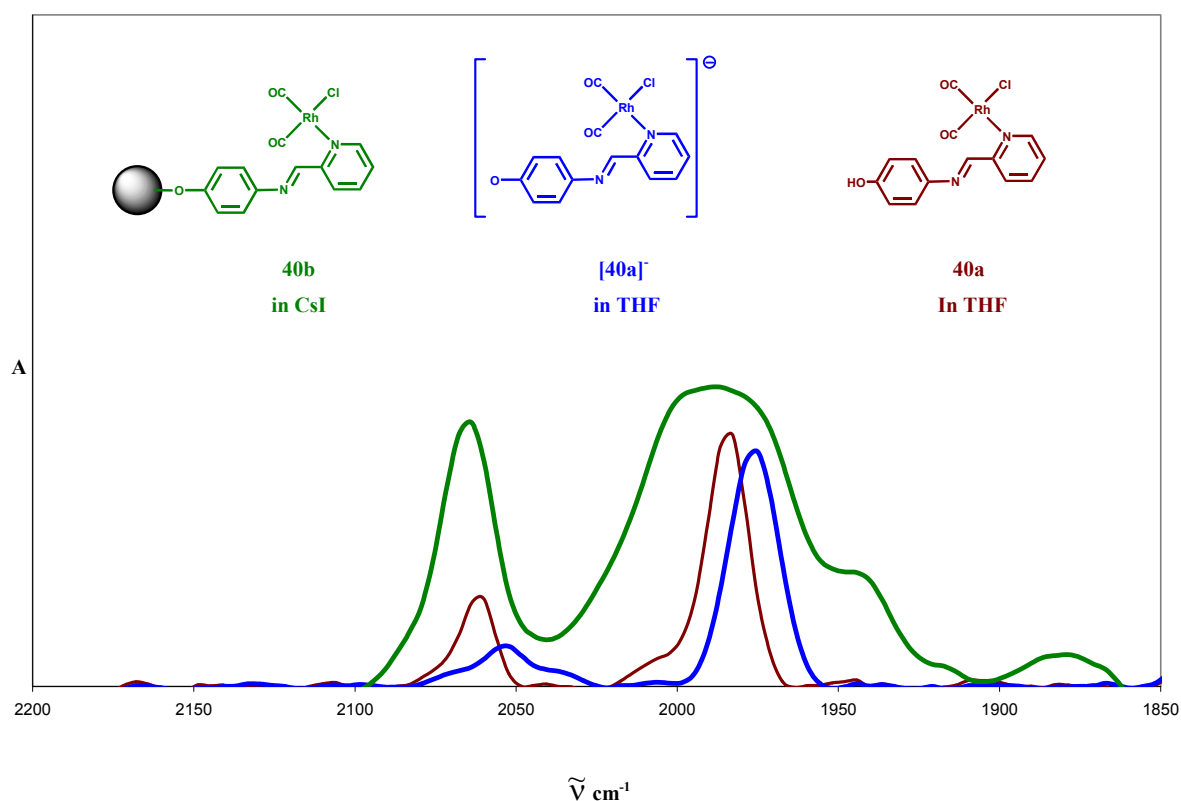


Abbildung 3.103 Ein Vergleich der IR-Spektren der Komplexe **40b**, **[40a]⁻** und **40a** zeigt ähnlichen Mustern für alle drei Substanzen.

Wie bereits im Kapitel 3.2.2 erläutert, ist das Rhodiumion in Komplex **39a** an die beiden Stickstoffatome des Diimin-Liganden koordiniert. Die Koordination des Rhodiumions an den Diimin-Liganden erfordert die Rotation des Pyridinringes, und somit eine Änderung der Konformation von *transoid* zu *cisoid*. Diese transoid-cisoid-Isomerisierung der (Diimin)-Einheit nach der Koordination des Metalls verursacht deutliche Änderungen in den ¹H-NMR Spektren. Einerseits wird das Signal des α -Protons (H^{12}) des Pyridinringes sehr stark zu tieferem Feld verschoben, andererseits zeigt das Signal des Imin-Protons (H^7) zusätzlich zu einer starken Verschiebung eine ³J_{Rh-H} Kopplung mit dem Rhodiumkern (Abb. 3.83). Solche ³J_{Rh-H} Kopplungen sind in ähnliche Systeme auch beobachtet worden^[173].

Der protonierte Komplex **40a** konnte aufgrund seiner sehr geringen Löslichkeit nicht NMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Es wurde festgestellt, dass der anionische Komplex **[40a]⁻** eine höhere Löslichkeit (obwohl noch sehr gering) als der protonierte Komplex besitzt. Die verbesserte Löslichkeit machte die Aufnahme eines ¹H-NMR

3. Allgemeiner Teil

Spektrums möglich. Im Gegensatz zum ^1H NMR-Spektrum des Komplexes **39a**, zeigte das NMR-Spektrum des Komplexes **[40a]** keine signifikante Verschiebung der Signale des α -Protons (H^{12}) des Pyridinringes und des Imin-Protons (H^7). Darüber hinaus wurde keine $^3\text{J}_{\text{Rh-H}}$ Kopplung des Imin-Protons mit dem Rhodiumkern beobachtet, wie sie in dem NMR-Spektrum des Komplexes **39a** auftritt. Dafür wurde eine $^3\text{J}_{\text{Rh-H}}$ Kopplung des α -Protons des Pyridinringes (H^{12}) mit dem Rhodiumkern unter Bildung eines Dublett von Dubletts beobachtet (Abb. 3.104).

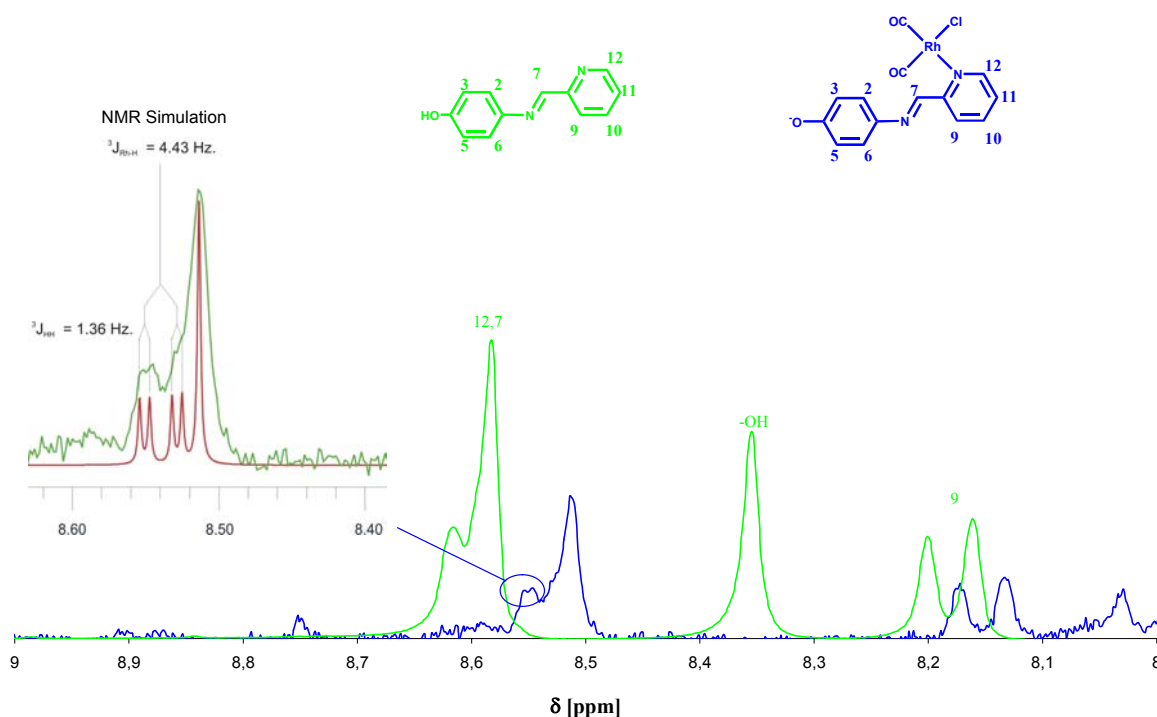


Abbildung 3.104 ^1H -NMR Spektrum von **[40b]** $^+$ und $\text{HO}-(\text{N}^7\text{N}^{12})$ in CD_2Cl_2 .

Die Abwesenheit von Verschiebungen der Signale des α -Protons des Pyridinringes (H^{12}) und des Imin-Protons (H^7) zeigen, dass keine transoid-cisoid Isomerisierung der Diimin-Einheit stattgefunden hat. Der Ligand liegt in seiner ursprünglichen *trans*-Konformation vor, und somit kann das Rhodiumion nur monodentat von dem Diimin-Liganden koordiniert sein. Die beobachtete $^3\text{J}_{\text{Rh-H}}$ Kopplung des α -Protons des Pyridinringes (H^{12}) mit dem Rhodiumkern legt eine Koordination des Rhodiums an das Pyridin-Stickstoffatom nahe. Diese Daten erklären den Strukturvorschlag für **40a** bzw. **[40a]**.

3.2.3.5 Freisetzung der bimetallichen Komplexe

Die Freisetzung der hergestellten bimetallichen Komplexe **35a** und **36a** erfolgt durch die Umsetzung der immobilisierten Komplexe **35b** und **36b** mit Fluoridionen. Als Fluoridquelle dient wieder $(n\text{Bu}_4\text{N})\text{F}$.

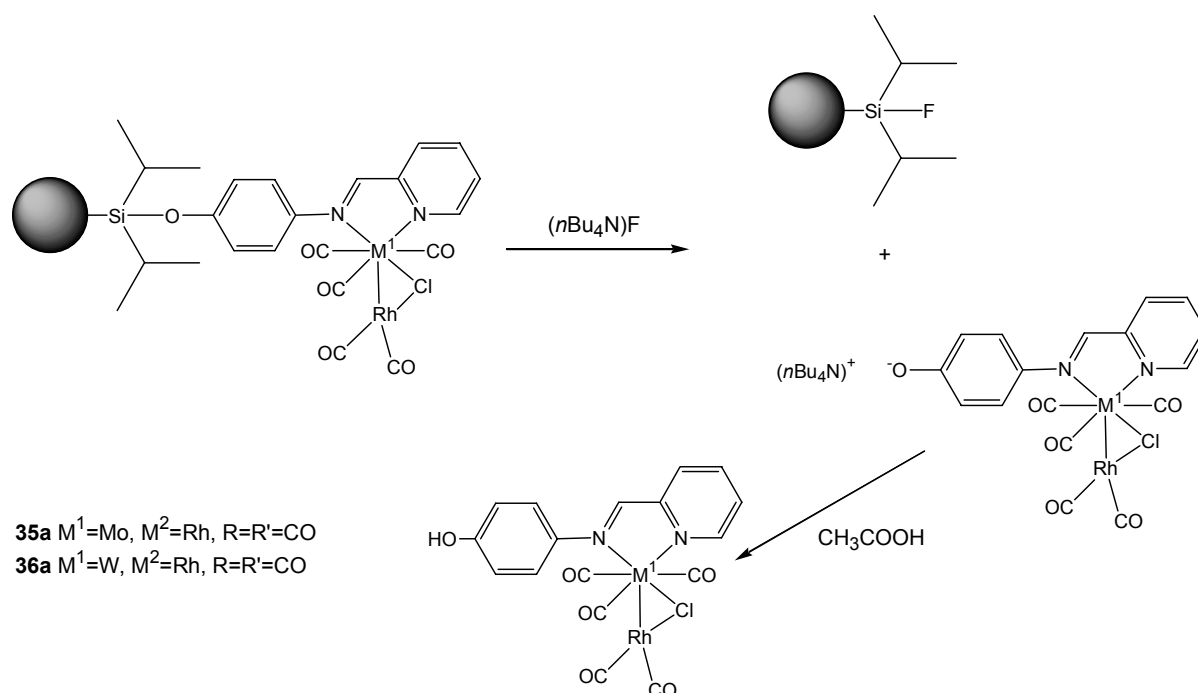


Abbildung 3.105 Freisetzung der bimetallichen Komplexe **35a** und **36a** durch Fluoridolyse .

Die Anwesenheit von $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ Absorptionsbanden im IR-Spektrum bestätigten die Freisetzung der Carbonyl-Komplexe von der Festphase. Im Gegensatz zu allen früheren Festphasensystemen, gestaltet sich die Freisetzung von **35a** und **36a** schwierig. Die anionischen bimetallichen Komplexe $[\mathbf{35a}]^-$ und $[\mathbf{36a}]^-$ sind labiler als ihre neutralen Analoga und zersetzen sich nach kurzfristigem Rühren unter Bildung der Molybdän- bzw. Wolfram-Tetracarbonyl-Komplexe (**8a** bzw. **9a**). Aus diesem Grund müssen die Komplexe gleich nach der Freisetzung durch Zugabe einer schwachen Säure protoniert werden.

IR- und UV/VIS-spektroskopische Analysen der anionischen Komplexe gelangen durch „In situ“ spektroskopische Verfolgungen der reagierenden Substanzen. Wie in den anderen untersuchten anionischen Komplexen werden die $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Absorptionsbanden der anionischen Komplexe leicht zu geringeren Energien verschoben. Eine Analyse der UV/VIS-Spektren der anionischen Komplexe zeigt, dass die MLCT-Banden bathochrom gegenüber den Banden der neutralen Komplexe verschoben sind.

3. Allgemeiner Teil

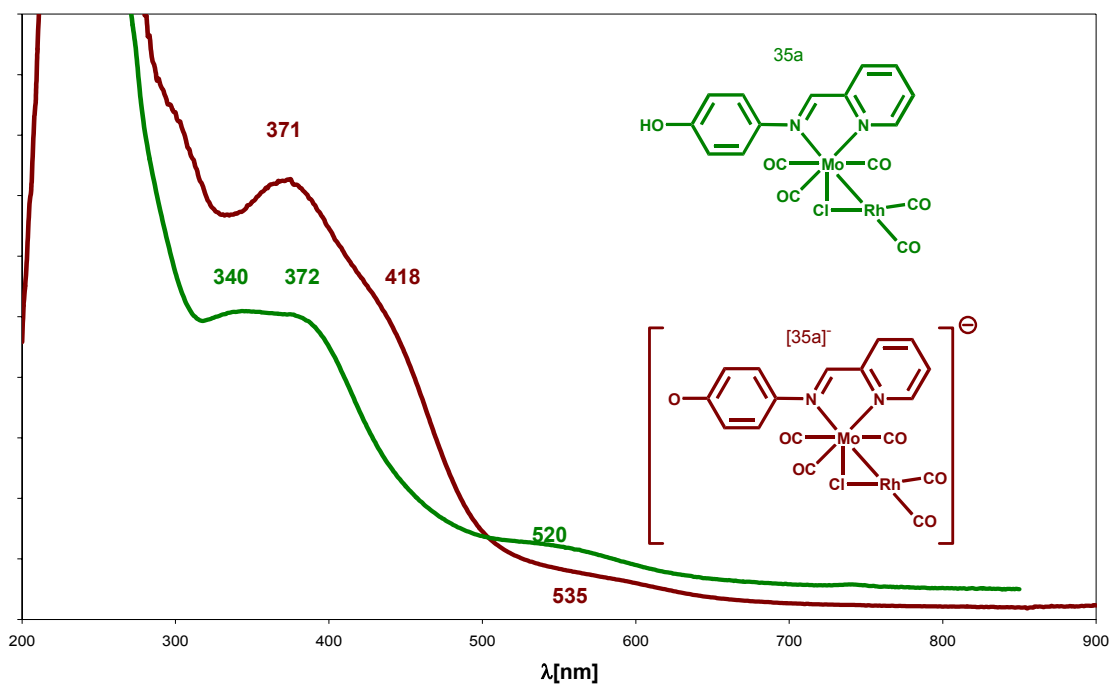


Abbildung 3.106 UV/VIS Spektren von 35a und [35a]⁻.

Tabelle 3.28 IR- und UV/VIS-spektroskopische Daten der Komplexe [35a]⁻ und [36a]⁻

	[35a] ⁻	[36a] ⁻
IR $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] in THF	2061, 1982, 1942, 1845 (br.)	2057, 1981, 1931, 1844(br.)
UV/VIS [nm] in THF	371, 418(sh), 535	325, 385(sh), 555

4. Zusammenfassung

4. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Übertragung der Festphasensynthese auf das Gebiet der metallorganischen Chemie. Es wird untersucht, unter welchen Bedingungen die Festphasensynthese von mehrkernigen Metallkomplexen gelingt.

Schrittweise Synthesen sind die am häufigsten verwendeten Strategien zur Herstellung von monodispersen Oligomeren. Sie bietet eine genaue Kontrolle der Kettenlänge, Endgruppen und der Sequenz der einzelnen Bausteine. Jedoch wird das Verfahren bei der Synthese höherer Oligomere zunehmend schwieriger, und die nach jedem Schritt erforderlichen Reinigungsmethoden machen die Synthese mühsam.

Zur Synthese oligomerer homo- und heteronuklearer Metallkomplexe wird in dieser Arbeit die Methode der Festphasensynthese für die schrittweise Verknüpfung Übergangsmetallhaltiger Bausteine über koordinative Bindungen erarbeitet und angewendet. Die Festphasensynthese stellt eine effiziente Alternative dar, wodurch die Reinigungsschritte auf einfache und schnelle Filtrationen reduziert werden.

Der erste Teil dieser Arbeit umfasst die Synthese homo- und heteronuklearer metallorganischer

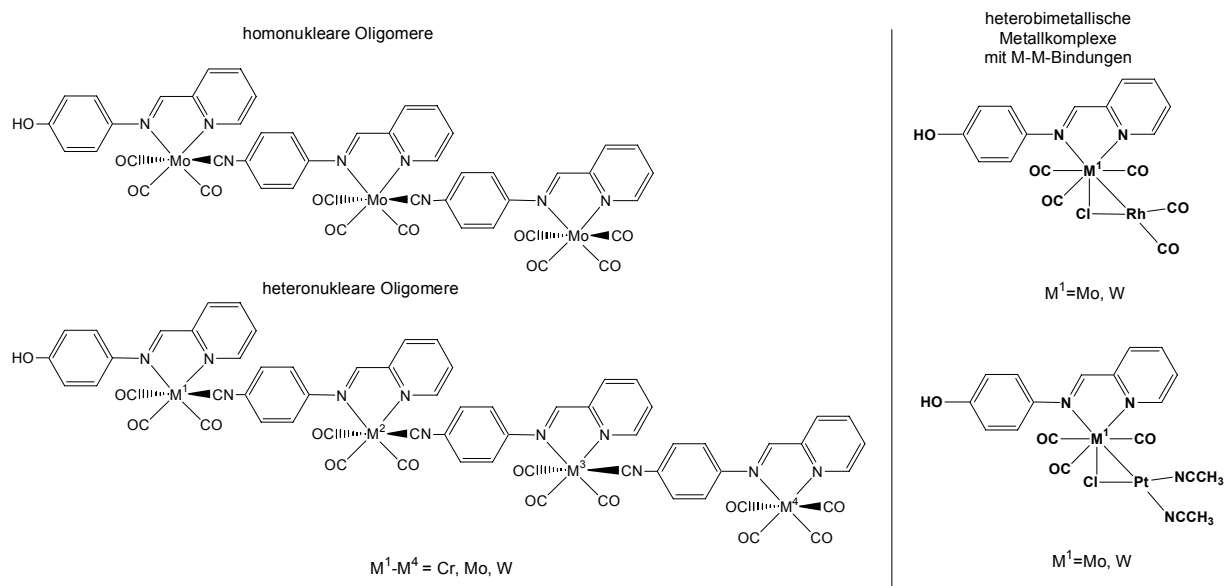


Abbildung 4.1 Homo- und heteronukleare Oligomere sowie heterobimetalliche Komplexe mit Metall-Metall Bindungen.

Oligomere mit definierter Kettenlänge und Metallsequenz, in denen das Kettenwachstum durch Bildung koordinativer Metall-Ligand-Bindungen erfolgt (Abb. 4.1). Die Synthese wird anhand von Carbonyl-Isonitril-Komplexen der d^6 -Metalle Chrom, Molybdän und Wolfram

4. Zusammenfassung

behandelt. Der zweite Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese heteronuklearer Komplexe, in denen die Metallbausteine durch Metall-Metall-Bindungen miteinander verknüpft sind. Die Synthese dieser bimetallichen Komplexe wird anhand von bimetallichen Komplexen von Molybdän, Wolfram, Rhodium und Platin behandelt.

Festphasensynthese oligonuklearer Molybdän-Komplexe

Durch das Einsetzen eines in unserem Arbeitskreis entwickelten Systems (Kapitel 2.2.4) gelingt die Durchführung von typischen metallorganischen Reaktionen unter Festphasenbedingungen. Dieses System wurde für die Festphasensynthese von Molybdän-Metallooligomeren eingesetzt. Als Bausteine für die Bildung der Metallooligomere werden zwei Metall-Carbonyl-Einheiten und zwei Schiffbase-Liganden verwendet. Der hydroxy-substituierte Chelat-ligand HO-(N \cap N') dient als erster Baustein, wobei die Hydroxyl-Gruppe die Möglichkeit bietet, den Ligand an einer Festphase zu verankern. Als Brückenligand zwischen zwei Metallzentren dient ein Isonitril-substituierter α -Diimin-Ligand C \equiv N-(N \cap N'). Metall-Tricarbonylkomplexe stellen eine „freie“ Koordinationsstelle zur Verfügung, und dienen somit als Metall-Bausteine für Kettenverlängerungen. Metall-Tetracarbonylkomplexe dienen, wegen ihrer Stabilität und ihrem inerten Verhalten gegenüber Ligand-Substitutionsreaktionen, als Endgruppen.

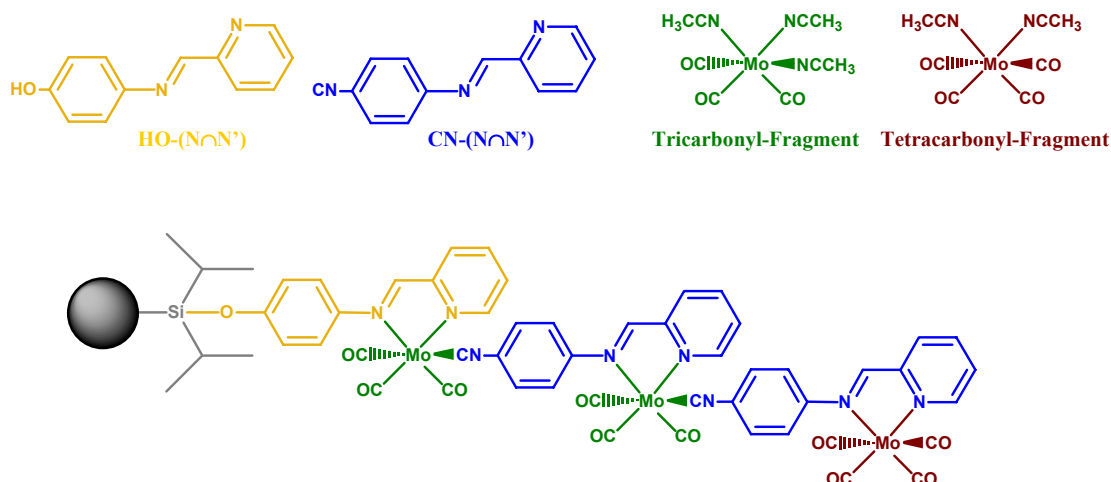


Abbildung 4.2 Bausteine für den Aufbau von Metallooligomeren.

Als erstes wird der Ligand an dem unlöslichen Träger fixiert (Kapitel 2.2.4). Es folgen die Iterationsschritte, die zum Kettenwachstum führen. Dazu wird zunächst ein Metall-Tricarbonyl-Fragment an den α -Diimin-Liganden koordiniert. Nach Reinigung durch

4. Zusammenfassung

Filtration findet eine Ligandensubstitution durch den Brückenliganden statt und damit wird eine neue chelatisierende Koordinationsstelle für die nächste Aufbaureaktion verfügbar. Diese Schritte werden wiederholt, bis die gewünschte Kettenlänge erreicht ist. Der Kettenabschluss erfolgt durch Koordination eines Metall-Tetracarbonyl-Fragments. Am Ende des Verfahrens wird der Komplex von der Festphase durch Zugabe von Fluoridionen freigesetzt und nach Filtration erhalten. Anschließend wird der Komplex durch Zugabe einer schwachen Säure protoniert. Nach diesem Verfahren wurden die Komplexe **1a-6a** erhalten.

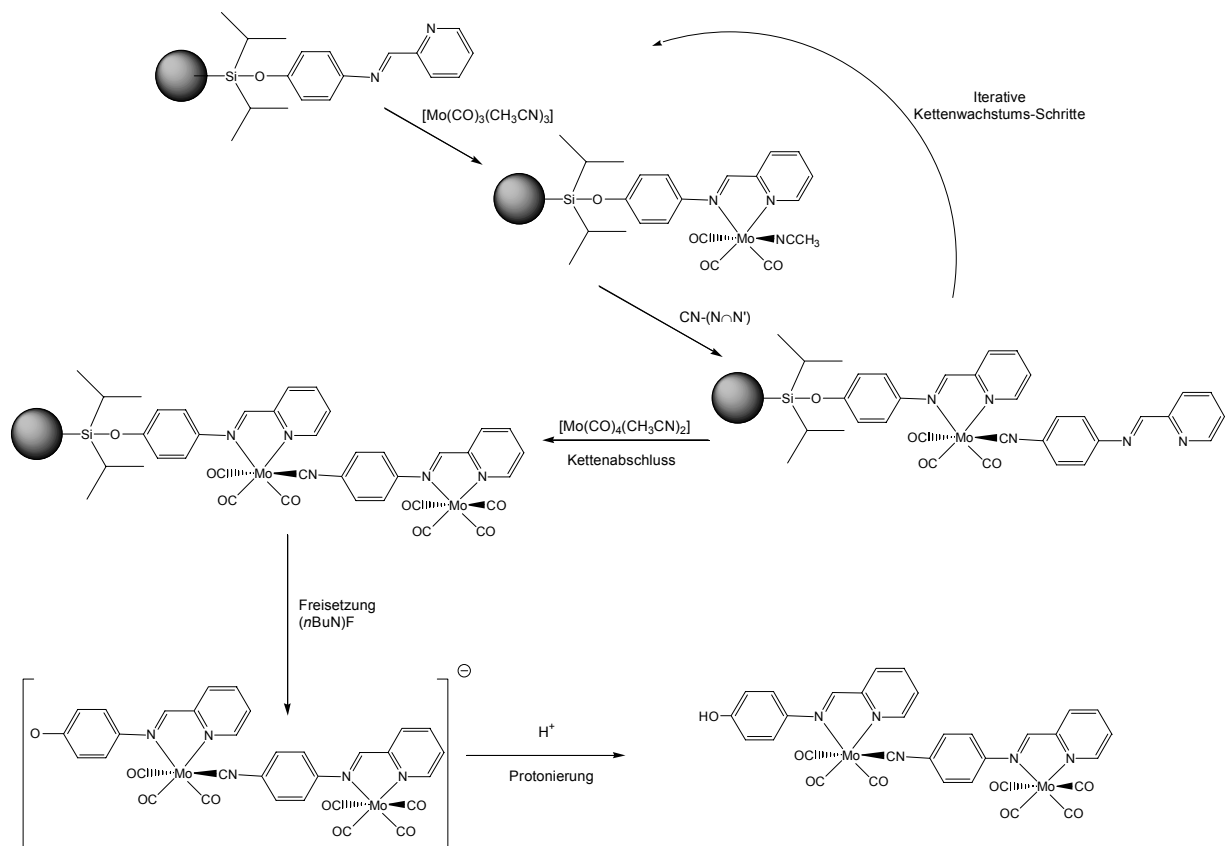


Abbildung 4.3 Festphasensynthese von Metallooligomeren

Die Optimierung der Synthese gelang jeweils durch „on resin“-Charakterisierung der immobilisierten Carbonylkomplexe durch DRS-UV/VIS-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Thermogravimetrie. Die IR-Spektren der immobilisierten mehrkernigen Komplexe entsprechen der Überlagerung der Spektren der einzelnen Bauteile und erlauben somit eine bequeme Verfolgung des Kettenwachstums (Kapitel 3.1.1.1). Elektronenspektren (DRS-UV/VIS) der immobilisierten Komplexe können ebenso als Überlagerung einzelner Spektren der vorhandenen Bausteine interpretiert werden. Die Spektren der Komplexe zeigen mehrere Absorptionsbanden in dem Bereich zwischen 350 und 900 nm, die $\pi-\pi^*$ -Übergängen des

4. Zusammenfassung

Diimin-Chromophors und Metall-Ligand Charge-Transfer-Übergängen (MLCT) der $[\text{Mo}(\text{diimin})(\text{CO})_4]^-$ - und $[\text{Mo}(\text{diimin})(\text{CO})_3]^-$ -Chromophore zuzuordnen sind.

Thermogravimetrische Untersuchungen (TGA) der immobilisierten Metallkomplexe (Kapitel 3.1.1.1.2) zeigen, dass bei Temperaturen bis zu 200°C Kohlenmonoxid freigesetzt wird. Die thermogravimetrischen Ergebnisse bestätigen die quantitative Bildung der mehrkernigen Komplexe mit der erwarteten Anzahl an Carbonyl-Liganden und belegen zugleich das Kettenwachstum.

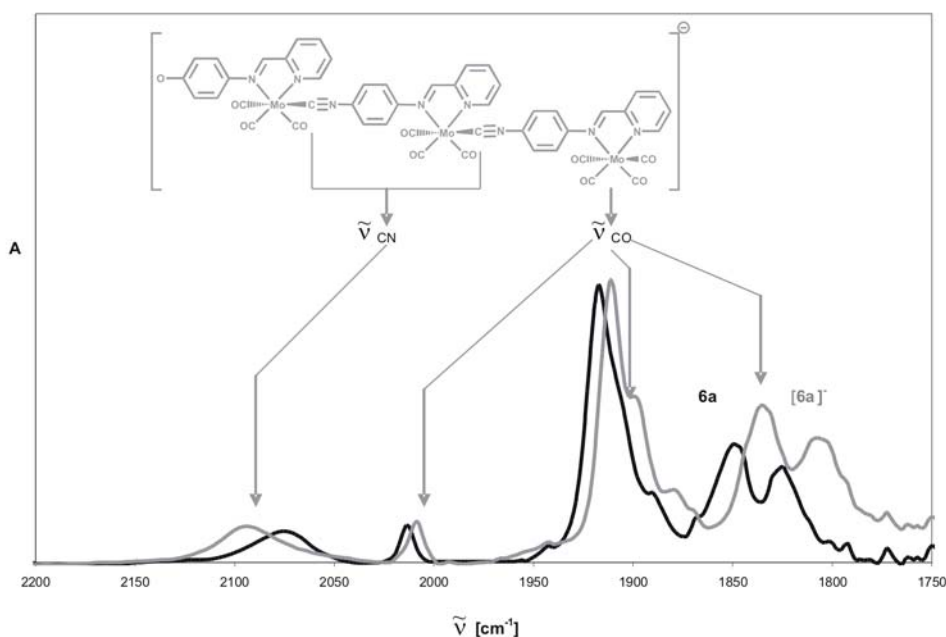


Abbildung 4.4 IR-Spektrum von **6a** und $[\mathbf{6a}]^-$

Die Untersuchung der nach der Freisetzung erhaltenen anionischen Molybdän-Komplexe mittels IR-Spektroskopie und DTF-Modellierungen (Kapitel 3.1.1.1.5) zeigte, dass „CN-(N \cap N')Mo(CO)₃“-Bausteine Information (Deprotonierung am Phenol-Ende der Kette) verlustfrei and das andere Ende der Kette (Mo(CO)₄-Endgruppe) übertragen können.

Die nach Protonierung erhaltenen Neutralkomplexe **1a-6a** wurden IR-, UV/VIS- und ¹H NMR-spektroskopisch sowie massenspektrometrisch bzw. durch Osmometrie charakterisiert.

4. Zusammenfassung

Synthese heteronuklearer Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Komplexe

Eine Ergänzung des schon bekannten Systems durch das Einfügen von zwei weiteren Übergangsmetallen ergibt einen Baukasten, der die Herstellung einer Serie von Bibliotheken von mono- und oligo-nuklearen Metallkomplexen erlaubt.

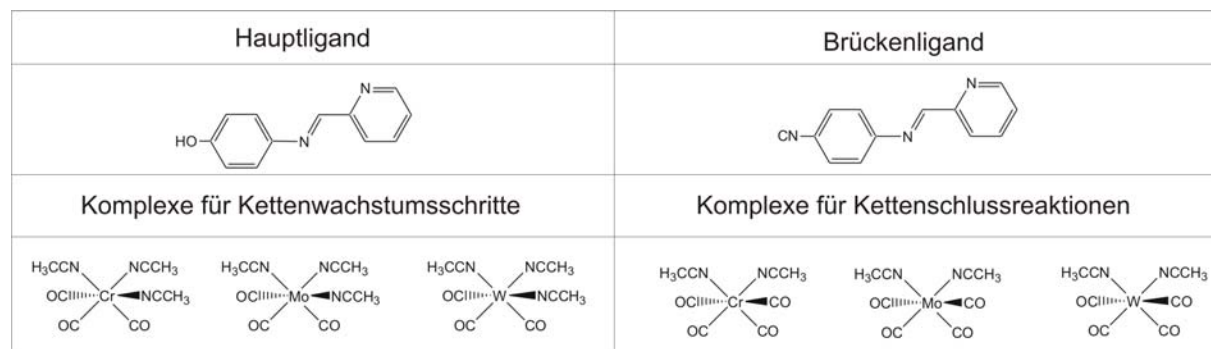


Abbildung 4.5 Baukasten für die Synthese heteronuklearer Metall-Oligomere.

Die prinzipielle Vorgehensweise ist analog zu der für die Synthese homonuklearer Oligomere, jedoch deuteten die Ergebnisse der ersten Versuche darauf hin, dass das System, so wie es für die Reaktionen mit Molybdän konzipiert wurde, für Reaktionen mit Chrom und Wolfram nicht geeignet war. Die Tricarbonyl-Fragmente in dem ersten Schritt der Festphasensynthese reagieren weiter zu Tetracarbonyl-Komplexen, wodurch weitere Kettenverlängerungen verhindert werden. Folglich schien eine Abstimmung des Systems erforderlichlich, so dass die Reaktionen mit allen drei Metallen möglich sind.

Das Problem wird durch die Verringerung des Vernetzungsgrades gelöst, so dass die Selektivität und Geschwindigkeit der Reaktionen verbessert werden. Dies gelingt durch das Einsetzen eines neues Polymersystems vernetzt mit 1% DVB. Durch Verwendung dieses Polymersystems erfolgt der selektive Aufbau heteronuklearer Metall-Oligomere von Chrom, Molybdän und Wolfram. Es gelang die Synthese von Metall-Oligomeren mit bis zu vier Metall-Bausteinen.

4. Zusammenfassung

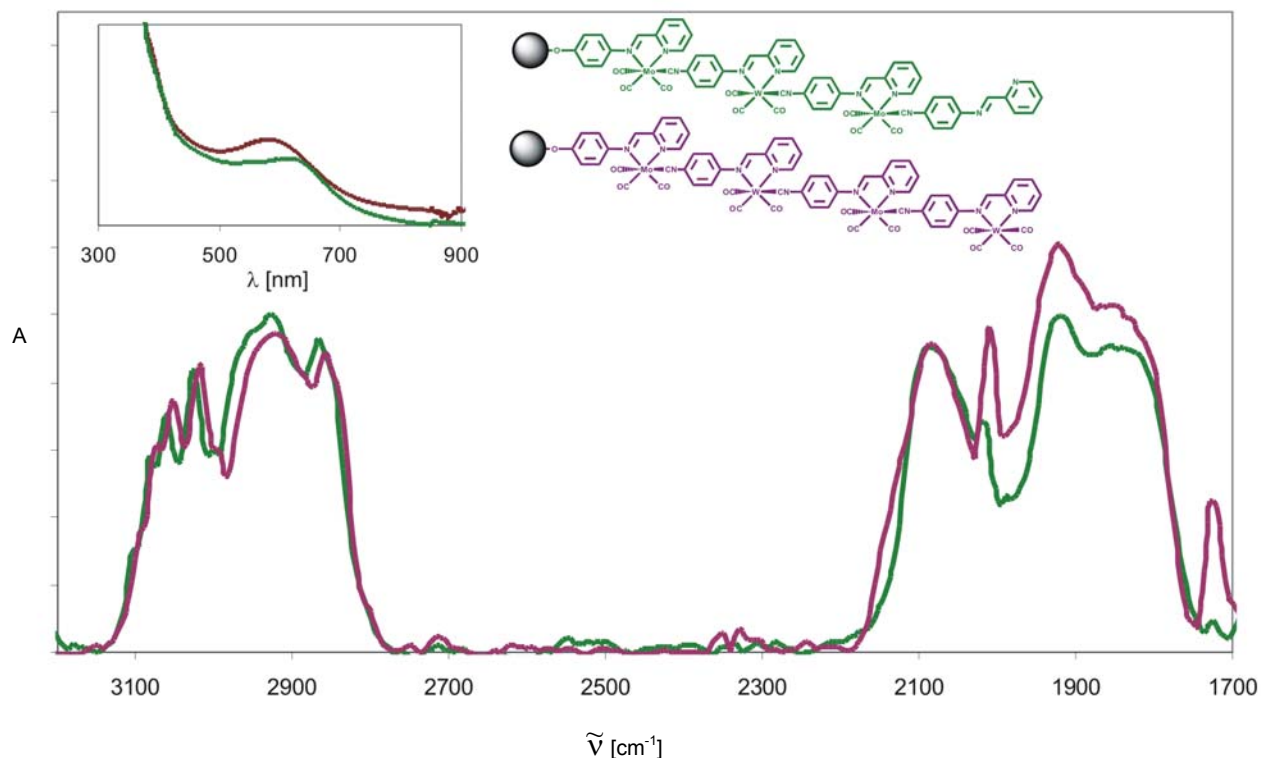


Abbildung 4.6 UV/VIS- und IR-Spektren von **33b** und **34b**.

In allen Oligomeren wird die Sequenz der Metall-Bausteine durch das Syntheseprotokoll festgelegt. „On resin“-IR- und DRS-UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen der immobilisierten Komplexe zeigen, dass die Sequenz der unterschiedlichen Metalle erhalten bleibt, ohne dass Selbstorganisationsprozesse auftreten, die zur Reorganisation oder Umverteilung der Bausteine führen könnten. Für langkettige Oligomere werden „on resin“-Untersuchungen immer schwieriger. Die eindeutige Charakterisierung eines vierkernigen Komplexes benötigt die Durchführung eines „cleave and analyse“-Protokolls, um die Metall-Sequenz ohne Kenntnis des Reaktionsprotokolls bestimmen zu können.

Synthese von heterobimetallischen Metallkomplexen mit M-M Bindungen

Der letzte Teil dieser Arbeit umfasst die Festphasensynthese von metallorganischen Komplexen, in denen Metall-Metall Bindungen vorhanden sind. Diese Komplexe weisen eine Bindung zwischen einem d^6 -Metall [Mo(0), W(0)] und einem d^8 -Ion [Rh(I), Pt(II)] auf, die durch ein verbrückendes Chloridion stabilisiert ist (Abb. 4.1). Die Komplexe wurden wegen ihrer interessanten optischen Eigenschaften, ebenso wie aufgrund der Tatsache, dass die Synthese solcher Komplexe eine Herausforderung darstellt, ausgewählt: Die Synthesen der Rhodium-Komplexe **35a** und **36a** ($M^1 = \text{Mo}$ und W ; $M^2 = \text{Rh}$) in flüssiger Phase gelingt bei -10°C unter streng stöchiometrischen Bedingungen, jedoch ist die Bildung von

4. Zusammenfassung

Nebenprodukten unvermeidbar. Ebenso dazu verläuft die Synthese der Platin-Komplexe **37a** und **38a** ($M^1 = \text{Mo}$ und W ; $M^2 = \text{Pt}$) bei 70°C unter Bildung von Nebenprodukten und niedrigen Ausbeuten.

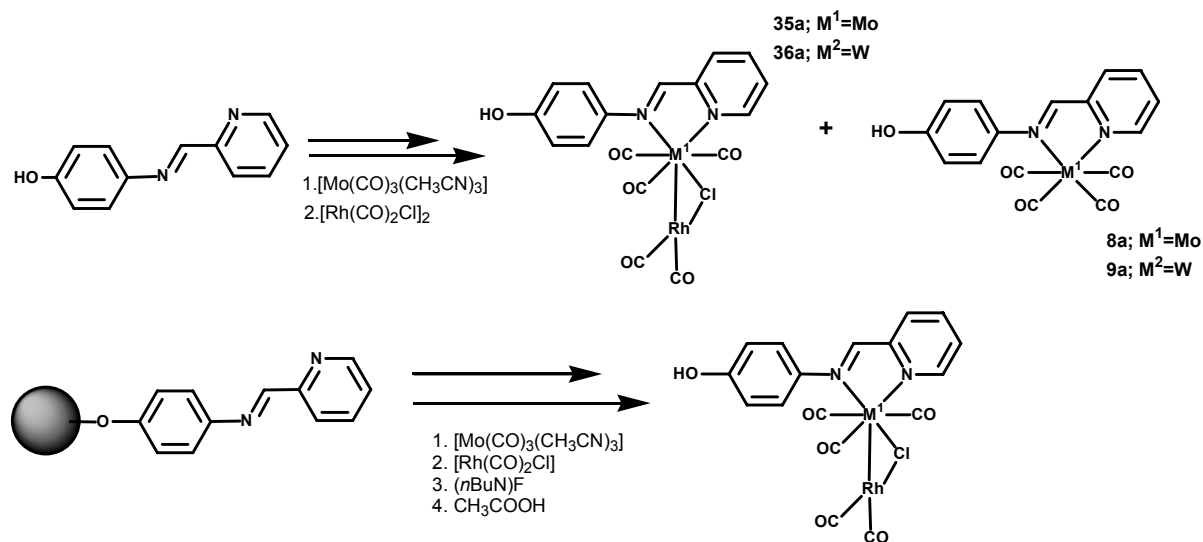


Abbildung 4.7 Lösungs- und Festphasensynthesen von **35a-36a**.

Durch den Einsatz der Festphasensynthese sollte es möglich sein, Nebenreaktionen zurückzudrängen und dadurch die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden. Dies ist tatsächlich in der Festphasensynthese der Komplexe **35a** und **36a** der Fall ($M^1 = \text{Mo}$ und W ; $M^2 = \text{Rh}$). Die Bildung der Nebenprodukte wird erfolgreich vermieden und die Produkte werden rein erhalten. Im Falle der bimetallicen Komplexe **37a** und **38a** konnte die Bildung von Nebenprodukten, aufgrund der erforderlichen hohen Reaktionstemperaturen jedoch nicht verringert werden.

Die Reaktivität der bimetallicen Komplexe **35a** und **36a** ($M^1 = \text{Mo}$ und W ; $M^2 = \text{Rh}$) und deren immobilisierten Analoga **35b** und **36b** mit PPh_3 (Triphenylphosphan), HSiEt_3 (Triethylsilan) und THF wird untersucht. Die Untersuchungen zur Reaktivität von **35a** und **36a** zeigen, dass die Metall-Metall Bindung leicht gebrochen werden kann, wobei die Triebkraft die CO-Übertragung von Rhodium auf Molybdän bzw. Wolfram unter Bildung der stabilen Tetracarbonyl-Komplexe **11a** bzw. **12a** ist. Gegenüber THF sind die immobilisierten Komplexe **35b** und **36b** jedoch stabiler als ihre löslichen Analoga **35a** und **36a**, die zu **39a** zersetzt werden.

Ein Versuch den Rhodium-Komplex **39a** mittels Festphasensynthese zu erhalten zeigte, dass Festphasensynthesen anders als Synthesen in Lösung ablaufen können. Durch die Umsetzung

4. Zusammenfassung

des HO-(N,N') Liganden mit dem Rhodium-Dimer $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in Lösung wird der Monocarbonyl-Komplex **39a** gebildet, die Festphasensynthese dagegen liefert den Dicarbonyl-Komplex **40b**, und nach Freisetzung und Protonierung den Komplex **40a**.

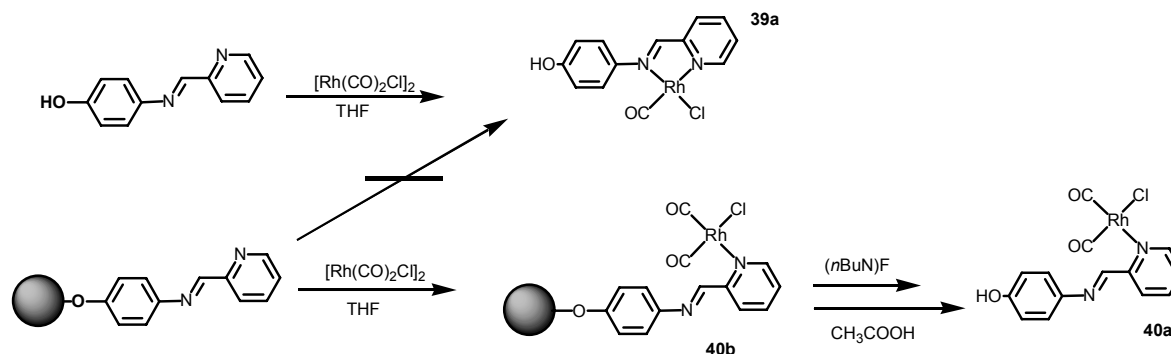


Abbildung 4.8 Synthesen von **39a** und **40a**.

Alle Festphasenreaktionen, die zu den Komplexen **1a-39a** führen, sind ebenfalls in Lösung durchgeführt worden um die Vor- und Nachteile der Festphasensynthese gegenüber der Synthese in Lösung zu evaluieren.

Zunächst ist deutlich, dass die Synthese in Lösung kürzer ist, da sie keine Reaktionsschritte zur Immobilisierung des Liganden an dem Polymer und keine Optimierung des Polymersystems benötigt. Dieser Nachteil der Festphasensynthese wird rasch durch die Vereinfachung der Reinigungsmethoden kompensiert. In den Festphasenreaktionen werden die Reinigungsschritte zu einfachen Filtrationen reduziert. Die Schwierigkeit, reine Produkte zu erhalten, ist ein deutlicher Nachteil der Synthese in Lösung, besonders bei der Synthese langkettiger Oligomere. Um die Bildung von Nebenprodukten zu vermeiden, müssen die Reaktionen unter streng stöchiometrischen Bedingungen verlaufen. Trotz sorgfältiger Beachtung der Stöchiometrie, ist die Bildung von Nebenprodukten und die schwierigen Trennverfahren, die damit verbunden sind, nicht zu vermeiden. Bereits für die Synthese eines zweikernigen Komplexes sind die zusätzlichen Reaktionsschritte gerechtfertigt sind.

5. Experimenteller Teil

5. Experimenteller Teil

5.1 Arbeitstechnik und Geräte

Die Festphasenreaktionen wurden in Stickstoffkolben mit grobporiger Glasfritte durchgeführt, die die Zugabe und Entfernung des Lösungsmittels und der Reagenzien, ohne Kontakt zur Atmosphäre erlaubt.

Alle Reaktionen in flüssiger Phase wurden in konventionellen Glasapparaturen oder Schlenkrohren unter gereinigter und getrockneter Argonatmosphäre (Argon der Firma Messer Griesheim, Qualität 4.8) durchgeführt. Die O₂-Entfernung erfolgte durch einen CuO Katalysator BTS R3-11 der Firma BASF. Zur Trocknung wurde Molekularsieb 3Å der Firma Merck verwendet.

Alle Schlenkrohre wurden evakuiert, ausgeheizt und mit Argon gespült. Die Lösungsmittel für alle Reaktionen wurden unter Schutzgasatmosphäre über Trockenmittel gekocht, frisch destilliert und entgast.

Verwendete Trockenmittel:

Calciumhydrid für Petrolether 40-60, Diethylether und Dichlormethan.

Natrium für Toluol.

Kalium für THF.

Kaliumcarbonat für Aceton

Magnesiumspäne für Methanol und Ethanol.

Essigsäureethylester wurde über Magnesiumsulfat filtriert und anschließend über Molekularsieb 3Å gelagert. Ethanol und Methanol wurden, nach der Destillation, ebenso über Molekularsieb 3Å gelagert.

Getrocknetes und unter Hochvakuum entgastes Kieselgur (Riedel-de Haen) diente als Filtrationshilfe.

5. Experimenteller Teil

IR Spektren: Die Aufnahme der IR Spektren erfolgte auf einem FT-IR Gerät Merlin Excalibur FT-3000 der Firma Biorad. Die Substanzen wurden in Lösung (mittels Calciumfluorid-Küvetten) und im Festkörper als Cäsiumiodid-Preßlinge vermessen.

Die an Polystyrol gebundenen Komplexe wurden auf einem UMA250 FT-IR Mikroskop Zusatzteil der Firma Biorad vermessen.

Bei der Auswertung der Spektren wurden folgenden Abkürzungen verwendet:

vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter.

UV/VIS-Spektren: Die UV/VIS-Spektren wurden mittels eines UV/VIS/NIR-Spektrometers Lambda 19 der Firma Perkin-Elmer aufgenommen. Für die Aufnahme wurden Küvetten (Helma, suprasil) mit einer Schichtdicke von 0.2 und 0.5 cm verwendet.

DRS-UV/VIS-Spektren wurden in demselben Gerät aufgenommen mittels einer Perkin Elmer Integrations-Kugel und Polytetrafluorethylen als Referenz.

Bei der Auswertung der Spektren wurden folgenden Abkürzungen verwendet:

br = breit, s. br = sehr breit, sh = Schulter.

NMR-Spektren: Alle Kernspinresonanzspektren wurden auf einem NMR-Spektrometer Avance DPX200 (^1H : 200 MHz; ^{31}P : 81 MHz) der Firma Bruker aufgenommen. Die Werte der chemischen Verschiebung δ werden in ppm angegeben. Für ^1H NMR-Spektren wurde auf das Lösungsmittel als internen Standard referenziert.

Werten relativ zu externem TMS [$\delta(^1\text{H})=0.0$]

CD_2Cl_2 : $\delta(^1\text{H}) = 5.32$; $\delta(^{13}\text{C}) = 53.5$

THF: $\delta(^1\text{H}) = 1.73; 3.58$; $\delta(^{13}\text{C}) = 25.5; 67.7$

CD_3CN : $\delta(^1\text{H}) = 1.94$; $\delta(^{13}\text{C}) = 1.24; 118.1$

Bei der Auswertung der Spektren wurden folgenden Abkürzungen verwendet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, m = Multipllett, br = breites Signal.

Massenspektren (MS): Die Massenspektren wurden mit einem Massenspektrometer MAT 8230 der Firma Finnigan aufgenommen. Ionisation erfolgte entweder durch Fast-Atom-Bombardement (FAB) in Nibeol (4-Nitrobenzylalkohol) oder Elektronenstoßionisation (EI, 70 eV).

5. Experimenteller Teil

TG-Analysen (TGA): Thermogravimetrische Analysen wurden auf einem Mettler Toledo TC-15 aufgenommen bei folgenden Bedingungen:

Heizrate: 5-10°C min⁻¹

Ar-Durchflussgeschwindigkeit : 150 ml/min

Temperaturbereich: 30-800°C.

Elementaranalysen: Elementaranalysen wurden durch das Mikroanalytische Laboratorium des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg mit Hilfe eines CHN-Analysators Vario EL der Firma Elementar durchgeführt.

Röntgenstrukturanalysen: Die Röntgenstrukturanalyse wurde auf einem Nonius Kappa-CCD Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Mo-K_α Strahlung ($\lambda=71.071$ pm) durchgeführt.

Cyclovoltametrie: Cyclovoltammetrische Messungen wurden in einem „Universal Meß- und Titriergefäß“ mit Thermostاتمantel (5-90 ml) der Firma Metrohm unter gereinigter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Acetonitril und Dichlormethan wurden vor der Verwendung über Al₂O₃ filtriert, mit Argon gesättigt und unter Argonatmosphäre über Molekularsieb 3 Å aufbewahrt. Als Leitsalz wurde Tetra-*n*butylammonium-hexafluorophosphat verwendet, das durch Kristallisation aus Essigester/*n*-Pentan (5:1), waschen mit *n*-Pentan und anschließende Trocknung im Hochvakuum bei 60°C gereinigt wurde.

Die Cyclovoltammogramme wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat Modell 273 der Firma EG&G Pinceton Applied Research an geregelt rotierbaren Glassy-Carbon-Scheibenelektroden aufgenommen.

Osmometrie: Osmometrische Messungen wurden in einen Dampfdruck Osmometer Knauer No. 731110000 nach einer Kalibrierung mit PPh₃ in THF durchgeführt.

DFT-Rechnungen

DFT-Modellierungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 03 durchgeführt. Das B3LYP-Funktional und ein LANL2DZ-Basissatz wurden verwendet^[174]. Die Geometrien wurden durch Frequenzanalyse als Minima charakterisiert.

5. Experimenteller Teil

5.2 Ausgangsverbindungen und Reagenzien

Folgende Verbindungen wurden von den angegebenen Firmen bezogen:

Cycloheptatrien (Fluka)

Norbornadien (Fluka)

Chromhexacarbonyl (Fluka)

Molybdänhexacarbonyl (Fluka)

Wolframhexacarbonyl (Fluka)

Nonan (Fluka)

Diethylenglycoldimethylether (Fluka)

Acetonitril (Fluka)

Pyridin-2-carbaldehyd (Fluka)

1,4-Phenylendiamin (Sigma-Aldrich)

4-Bromopolystyrol

1. 2.5 mmol Br g⁻¹; 2% DVB (Fluka)

2. 1.2 mmol Br g⁻¹; 2% DVB (Fluka)

3. 1.4 mmol Br g⁻¹; 1% DVB (Advanced Chemtech)

Diisopropyldichlorsilan (Fluka)

*n*Butyllithium Lösung 2.5 M in Toluol (Fluka)

Tetrabutylammoniumfluorid Trihydrat (Fluka)

Polytetrafluorethylen (Sigma-Aldrich)

Cäsiumiodid (Riedel-de-Haen)

Rhodium(III)-chlorid-Trihydrat (Degussa)

4-Aminophenol (Riedel-de-Haen)

K₂PtCl₄·H₂O (Fluka)

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:

HO-(N∩N') (2-Pyridylmethylen-4-hydroxyanilin) ^[94]

CN-(N∩N') (4-Isocyano-phenyl)-pyridin-2-ylmethylen-amin ^[150]

PS-Si(*i*Pr)-O-(N∩N') ^[94]

5. Experimenteller Teil

PS-Si(*i*Pr)₂-O-(N∩N') 1: 2% DVB, 0.5 mmol·g⁻¹

PS-Si(*i*Pr)₂-O-(N∩N') 2: 1% DVB, 0.9 mmol·g⁻¹

4-Isocyanophenylamin^[175]

Tricarbonyl(1,3,5-cycloheptatrien)chrom(0) ^[176]

Tricarbonyl(1,3,5-cycloheptatrien)molybdän(0) ^[176]

Tricarbonyl(1,3,5-cycloheptatrien)wolfram(0) ^[176]

Tricarbonyl(trisacetonitril)chrom(0) (CH₃CN)₃Cr(CO)₃ ^[177]

Tricarbonyl(trisacetonitril)molybdän(0) (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ ^[177]

Tricarbonyl(trisacetonitril)wolfram(0) (CH₃CN)₃W(CO)₃ ^[177]

(Bicyclo(2.2.1)hepta-2,5-dien) tetracarbonyl-Chrom(0) (η⁴-C₇H₈)Cr(CO)₄ ^[178]

(Bicyclo(2.2.1)hepta-2,5-dien) tetracarbonyl-Molybdän(0) (η⁴-C₇H₈)Mo(CO)₄ ^[178]

(Bicyclo(2.2.1)hepta-2,5-dien) tetracarbonyl-Wolfram(0) (η⁴-C₇H₈)W(CO)₄ ^[178]

Tetracarbonyl(bisacetonitril)chrom(0) (CH₃CN)₂Cr(CO)₄ ^[177]

Tetracarbonyl(bisacetonitril)molybdän(0) (CH₃CN)₂Mo(CO)₄ ^[177]

Tetracarbonyl(bisacetonitril)wolfram(0) (CH₃CN)₂W(CO)₄ ^[177]

Tetra(carbonyl)dirhodium(I)dichlorid [Rh(CO)₂Cl]₂ ^[174]

Bis(acetonitril)platin(II)dichlorid (CH₃CN)₂PtCl₂ ^[175]

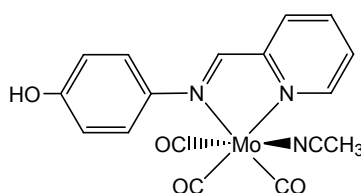
5. Experimenteller Teil

5.3 Darstellung von Oligomeren mit koordinativ verknüpften Bauteilen

5.3.1 Lösungs-Synthese oligonuklearer Molybdän-Komplexe



(1a)



Ansatz:

99.0 mg (0.5 mmol) HO-(N \cap N')

151.6 mg (0.5 mmol) (CH₃CN)₃Mo(CO)₃

In einem 250 ml Schlenkcolben werden 0.5 mmol (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ in 50 ml Acetonitril gelöst. 0.5 mmol HO-(N \cap N') werden zugegeben, wobei sich die Lösung tief blau färbt. Es wird gerührt, bis die IR-Kontrolle die vollständige Bildung von **1a** bestätigt (ungefähr 30 min). Die Lösung wird auf 10 ml eingengt und 10 ml Diethylether/Hexan (1:1) werden hinzugefügt. Der blaue Niederschlag wird in CH₃CN gelöst und nochmals mit Diethylether Hexan (1:1) ausgefällt. Der Niederschlag wird mehrmals mit Diethylether-Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

C₁₇H₁₃N₃O₄Mo (419.25)

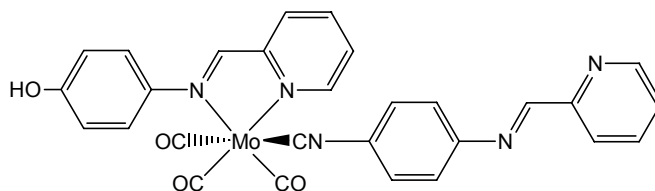
UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} = 580 nm.

¹H NMR (CD₃CN): 6.96 (d, 2H, H^{3,5}, ³J_{HH} = 8.87 Hz), 7.28 (s, 1H, H^{-OH}), 7.56(t, 1H, H¹¹), 7.60 (d, 2H, H^{2,6}, ³J_{HH} = 8.87 Hz), 7.9-8.1(m, 2H, H^{9,10}), 8.71 (s, 1H, H⁷), 9.07 (d, 1H, H¹², ³J_{HH} = 4.78 Hz).

5. Experimenteller Teil

HO-(N \cap N')Mo(CO)₃-CN-(N \cap N')

(2a)



Ansatz:

209.6 mg (0.5 mmol) **1a**

103.6 mg (0.5 mmol) CN-(N \cap N')

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 0.5 mmol **1a** in 50 ml Acetonitril gelöst. 0.5 mmol CN-(N \cap N') werden zugegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von tiefblau zu tiefgrün ändert. Es wird gerührt bis die IR-Kontrolle die vollständige Bildung von **2a** bestätigt (ungefähr 60 min). Die Lösung wird auf 10 ml eingeeengt und 20 ml Diethylether/Hexan (1:1) werden hinzugefügt. Der dunkle Niederschlag wird in THF gelöst und nochmals mit Diethylether/Hexan (1:1) ausgefällt. Der Niederschlag wird mehrmals mit Diethylether/Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

C₂₈H₁₉N₅O₄Mo (585.4)

berechnet [%]: C: 57.45, H: 3.27, N:11.96;

gefunden [%]: C: 56.62, H: 4.10, N:10.50.

Osmometrie (THF): M = 616 g mol⁻¹.

MS (FAB): m/z = 587 (31, M⁺), 559 (100, M⁺-CO), 380 (95, M⁺-CN-(N \cap N')).

UV/Vis (THF): λ_{\max} (ϵ) = 613 nm (3475 M⁻¹ cm⁻¹).

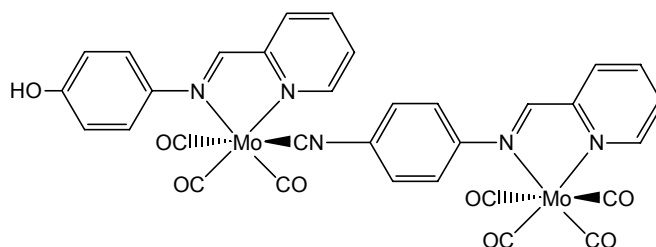
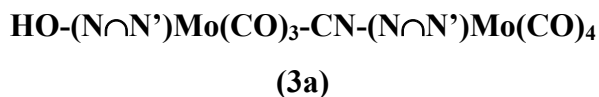
IR (THF): 2076 (m, CN), 1918 (vs, CO), 1855 (s, CO), 1824 (s, CO) cm⁻¹.

IR (CsI): 3388 (br, OH), 2089 (m, CN), 1911 (vs, CO), 1833 (s, CO), 1808 (s, CO) cm⁻¹.

¹H NMR (CD₂Cl₂): 6.97 (d, 2H, H^{3,5}, ³J_{HH} = 8.8Hz), 7.3-7.7 (m, 8H, H^{2,6}, H^{2',6'}, H^{3',5'}, H¹¹, H^{11'}), 7.8-8.0 (m, 3H, H⁹, H¹⁰, H^{10'}), 8.3 (d, 1H, H^{9'}, ³J_{HH} = 7.85 Hz), 8.59 (d, 1H, H^{12'}, ³J_{HH} = 5.4 Hz), 8.66 (s, 1H, H⁷), 8.73 (bs, 1H, H^{7'}), 9.30 (d, 1H, H¹², ³J_{HH} = 5.2Hz).

TG: $\Delta m/m$ = 14.8% bis 200°C; berechnet für 3 CO: 14.4%.

5. Experimenteller Teil



Ansatz:

292.3 mg (0.5mmol) **2a**

150.0 mg (0.5mmol) (η^4 -C₇H₈)Mo(CO)₄

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 0.5 mmol **2a** in 40 THF gelöst. 0.5 mmol (η^4 -C₇H₈)Mo(CO)₄ (in 20 ml THF gelöst) werden zugegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von tiefgrün zu violett ändert. Es wird gerührt, bis die IR-Kontrolle die vollständige Bildung von **3a** bestätigt (60-90 min). Die Lösung wird auf 10 ml eingeeengt und 20 ml Diethylether werden hinzugefügt. Dabei bildet sich ein schwarzer Niederschlag und eine violette Lösung, bestehend aus einkernigen Molybdän-Komplexen. Der dunkle Niederschlag wird mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

C₃₂H₁₉N₅O₈Mo₂ (793.4)

berechnet [%]: C: 48.44, H: 2.41, N:8.83;

gefunden [%]: C: 48.17, H: 3.55, N: 8.47.

Osmometrie (THF): M = 815 g mol⁻¹.

MS (FAB): m/z = 792 (5, M⁺-H), 380 (100, M⁺-CN-(N∩N')-Mo-4CO).

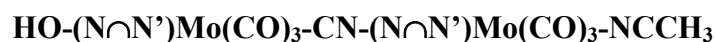
UV/Vis (THF): λ_{\max} (ϵ) = 536 nm (5575 M⁻¹ cm⁻¹), 600 nm (sh, 4545 M⁻¹ cm⁻¹).

IR (THF): 2078 (m, CN), 2012 (m, CO), 1917 (vs, CO), 1904 (vs, CO), 1848 (vs, CO), 1824 (s, CO) cm⁻¹.

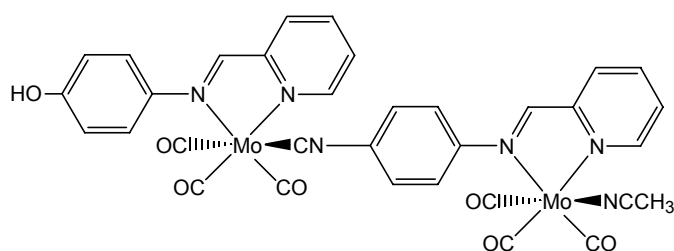
IR (CsI): 3340 (br, OH), 2088 (m, CN), 2013 (m, CO), 1913 (vs, CO), 1908 (vs, CO), 1833 (br, s, CO) cm⁻¹.

5. Experimenteller Teil

^1H NMR (CD_2Cl_2): 6.99 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz), 7.3-7.8 (m, 8H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{H}^{2',6'}$, $\text{H}^{3',5'}$, H^{11} , $\text{H}^{11'}$), 7.8-8.1 (m, 4H, H^9 , $\text{H}^{9'}$, H^{10} , $\text{H}^{10'}$), 8.57 (s, 1H, $\text{H}^{7'}$), 8.61 (s, 1H, H^7), 9.20 (d, 1H, $\text{H}^{12'}$, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz), 9.30 (d, 1H, H^{12} , $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz).



(4a)



Ansatz:

292.3 mg (0.5 mmol) **2a**

151.6 mg (0.5 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo(CO)}_3$

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 0.5 mmol **2a** in 100 ml CH_3CN gelöst. 0.5 mmol $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo(CO)}_3$ gelöst in 10 ml Acetonitril werden hinzugefügt, wobei die Farbe der Lösung braun wird. Es wird gerührt bis die IR-Kontrolle die vollständige Bildung von **4a** bestätigt (15 min). Der entstehende Komplex ist labil und eine Reinigung und Isolierung in diesem Schritt ist nicht möglich. Die Charakterisierung erfolgt in Lösung durch NMR-, UV/VIS- und IR-Spektroskopie.

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 590$ nm, 650nm.

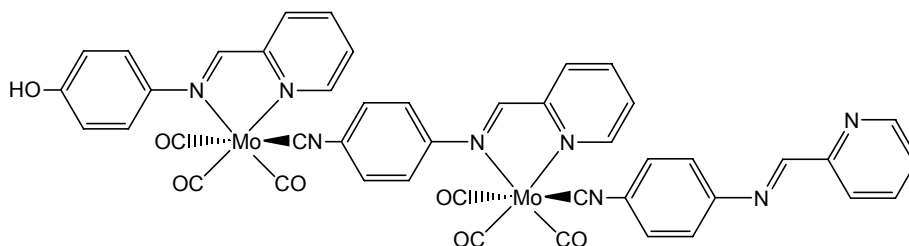
IR (THF): 2078 (m, CN), 1912 (vs, CO), 1904 (vs, CO), 1849 (vs, CO), 1824 (s, CO), 1804 cm^{-1} .

^1H NMR (CD_3CN): 6.99 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.8\text{Hz}$), 7.3-7.8 (m, 8H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{H}^{2',6'}$, $\text{H}^{3',5'}$, H^{11} , $\text{H}^{11'}$), 7.7-8.2 (m, 4H, H^9 , $\text{H}^{9'}$, H^{10} , $\text{H}^{10'}$), 7.56 (s, 1H, H^7), 8.67 (s, 1H, $\text{H}^{7'}$), 8.7 (d, 1H, $\text{H}^{12'}$, $^3J_{\text{HH}} = 4.7\text{Hz}$), 9.30 (d, 1H, H^{12} , $^3J_{\text{HH}} = 4.8\text{Hz}$).

5. Experimenteller Teil



(5a)



Ansatz:

403.2 mg (0.5 mmol) **4a**

103.6 mg (0.5 mmol) CN-(N∩N')

0.5 mmol CN-(N∩N') werden in 20 ml THF gelöst. Eine Lösung von 403 mg (0.5 mmol) **4a** in 100 ml CH₃CN wird zugegeben. Die Farbe der Lösung ändert sich von braun zu tiefgrün. Es wird gerührt, bis die IR-Kontrolle die vollständige Reaktion des Liganden bestätigt (ungefähr 30 min). Nach Filtration über Kieselgur wird die Lösung auf 10 ml eingeeengt und 30 ml Diethylether hinzugefügt. Dabei bildet sich ein schwarzer Niederschlag, der mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

C₄₄H₂₈N₈O₇Mo₂ (972.6)

berechnet [%]: C: 54.34, H: 2.90, N: 11.52

gefunden [%]: C: 54.23, H: 3.95, N: 10.40.

Osmometrie (THF): M = 1015 g mol⁻¹.

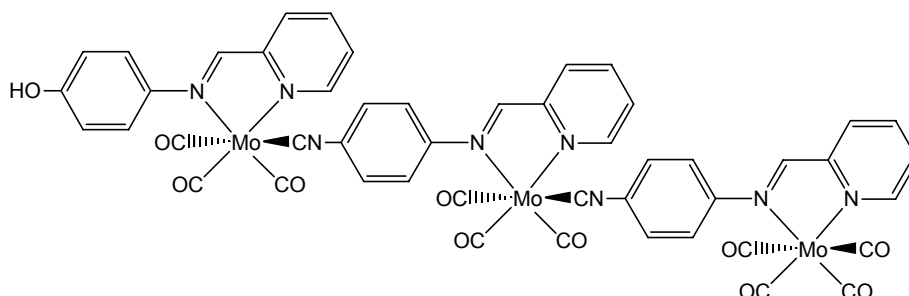
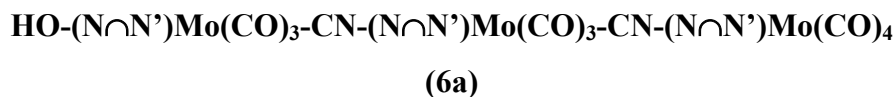
UV/Vis (THF): λ_{max} (ε) = 612 nm (10710 M⁻¹ cm⁻¹).

IR (THF): 2077 (m, CN), 1917 (vs, CO), 1853 (s, CO), 1822 (s, CO) cm⁻¹.

IR (CsI): 3396 (br, OH), 2095 (m, CN), 1911 (vs, CO), 1833 (vs, CO), 1808 (br, s, CO) cm⁻¹.

¹H NMR (CD₂Cl₂): 7.01 (d, 2H, H^{3,5}, ³J_{HH} = 8.8 Hz), 7.3-7.7 (m, 13H, H^{2,6}, H^{2',6'}, H^{2'',6''}, H^{3',5'}, H^{3'',5''}, H¹¹, H^{11'}, H^{11''}), 7.8-8.0 (m, 5H, H⁹, H^{9'}, H¹⁰, H^{10'}, H^{10''}), 8.3 (d, 1H, H^{9''}, ³J_{HH} = 7.8 Hz), 8.57-8.66 (m, 3H, H⁷, H^{7'}, H^{12''}), 8.73 (bs, 1H, H^{7''}), 9.38 (m, 2H, H¹², H^{12'}).

5. Experimenteller Teil



Ansatz:

194.5 mg (0.2 mmol) **5a**

60.0 mg (0.2 mmol) (η^4 -C₇H₈)Mo(CO)₄

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 0.2 mmol **5a** in 40 ml THF gelöst. 0.5 mmol (η^4 -C₇H₈)Mo(CO)₄ (in 20ml THF gelöst) werden zugegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von tiefgrün zu schwarz ändert. Es wird gerührt, bis die IR-Kontrolle die vollständige Bildung von **6a** bestätigt (60-90 min). Die Lösung wird auf 10 ml eingengt und 20 ml Diethylether werden hinzugefügt. Dabei bildet sich ein schwarzer Niederschlag, der mehrmals mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird..

C₄₈H₂₈N₈O₁₁Mo₃ (1180.6)

berechnet [%]: C: 48.83, H: 2.39, N: 9.49;

gefunden [%]: C: 48.99, H: 3.45, N: 9.04.

Osmometrie (THF): M = 1150 g mol⁻¹.

UV/Vis (THF): λ_{\max} (ϵ) = 535 nm (15000 M⁻¹ cm⁻¹), 600 nm (sh, 13050 M⁻¹ cm⁻¹).

IR (THF): 2070 (m, CN), 2013 (m, CO), 1918 (vs, CO), 1907 (sh, CO), 1851 (s, CO), 1827 (s, CO) cm⁻¹.

IR (CsI): 3391 (br, OH), 2086 (m, CN), 2015 (m, CO), 1911 (br, vs, CO), 1832 (br, s, CO) cm⁻¹.

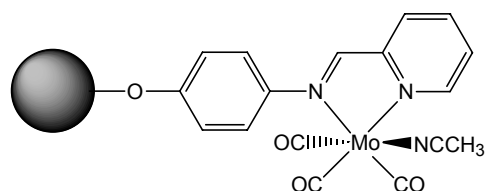
5. Experimenteller Teil

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): 6.99 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz), 7.3-8.7 (m, 13H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{H}^{2',6'}$, $\text{H}^{2'',6''}$, $\text{H}^{3',5'}$, $\text{H}^{3'',5''}$, H^{11} , $\text{H}^{11'}$, $\text{H}^{11''}$), 7.8-8.1 (m, 6H, H^9 , $\text{H}^{9'}$, $\text{H}^{9''}$, H^{10} , $\text{H}^{10'}$, $\text{H}^{10''}$), 8.57 (s, 1H, $\text{H}^{7''}$), 8.61 (s, 2H, H^7 , $\text{H}^{7'}$), 9.20 (d, 1H, $\text{H}^{12''}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.0$ Hz), 9.29 (d, 2H, H^{12} , $\text{H}^{12'}$, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz).

5.3.2 Festphasensynthese oligonuklearer Molybdän-Komplexe

PS-O-(N \cap N')-Mo(CO)₃(NCCH₃)

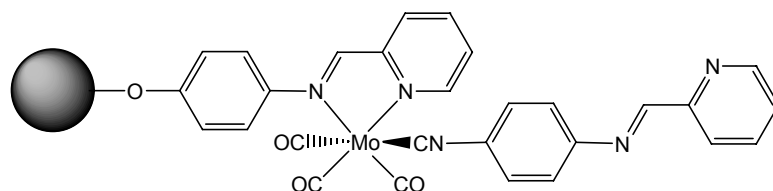
(1b)



&

PS-O-(N \cap N')-Mo(CO)₃-CN-(N \cap N')

(2b)



Ansatz:

500.0 mg (0.25mmol) PS-Si(*i*Pr)₂-O-(N \cap N')

2% DVB; 0.5 mmol Ligand g⁻¹

115.0 mg (0.38mmol) (CH₃CN)₃Mo(CO)₃

79.0 mg (0.38mmol) CN-(N \cap N')

Das funktionalisierte Harz (500 mg, 0.25 mmol) wird zum Quellen in 25 ml Toluol suspendiert. (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ (115 mg, 0.38 mmol) wird in 10 ml CH₃CN gelöst und hinzugefügt. Die Suspension wird 20 min gerührt, wobei sich die Farbe des Harzes von gelb nach blau ändert. Das Lösungsmittelgemisch wird durch Filtration entfernt, und das Polymer wird so lange mit Toluol/CH₃CN (1:1) gewaschen, bis in der Waschlösung IR-spektroskopisch kein (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ mehr nachweisbar ist.

5. Experimenteller Teil

Aufgrund der Empfindlichkeit des immobilisierten Komplexes kann seine Anwesenheit nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Alle weiteren Versuche, den Komplex zu isolieren, führen zur Bildung des einkernigen Tetracarbonyl-Komplexes PS-Si(*i*Pr)₂-O-(N∩N')Mo(CO)₄.

1b:

IR (UMA250): 1910 (vs, CO), 1803 (s, CO) cm⁻¹.

Direkt nach der Reinigung wird **1b** zum Quellen in THF (25 ml) suspendiert. CN-(N∩N') (79 mg, 0.38 mmol) wird in 15 ml THF gelöst und dazu gegeben, wobei sich sofort grünes **2b** bildet. Nach 30 min wird die Lösung entfernt und das Harz so lange mit THF gewaschen, bis in der Waschlösung IR-spektroskopisch kein freies CN-(N∩N') mehr nachweisbar ist. Trocknen des Harzes im Vakuum ergibt **2b** als grünes Pulver.

2b:

IR (CsI): 2084 (m, CN), 1921 (vs, CO), 1857 (s, CO), 1826 (s, CO) cm⁻¹.

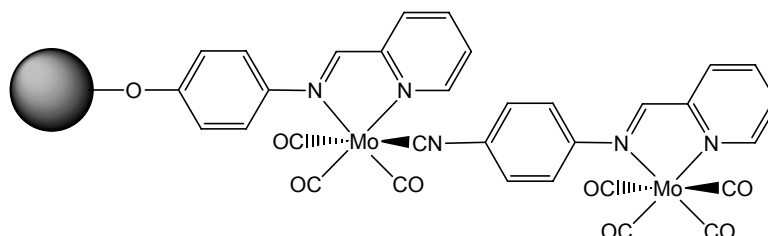
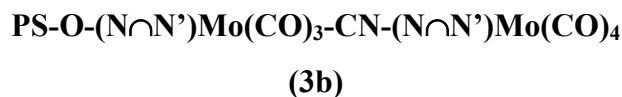
UV/Vis: λ_{max} = 660 nm.

TG:

Δm/m gemessen = 4.40 % bei 200°C.

Δm/m berechnet = 4.45 %

5. Experimenteller Teil



Ansatz:

500.0 mg (0.25mmol) **2b**

110.0 mg (0.38mmol) (CH₃CN)₂Mo(CO)₄

Harz **2b** wird zum Quellen mit THF (20 ml) behandelt. In 4 ml THF wird (CH₃CN)₂Mo(CO)₄ (110 mg, 0.38 mmol) gelöst und zugegeben. Nach halbstündigem Rühren wird die Lösung durch Filtration entfernt und das Harz solange mit THF gewaschen, bis in der Waschlösung IR-spektroskopisch keine Molybdän-Carbonyl-Verbindungen nachweisbar sind. Trocknen des Harzes im Vakuum ergibt **3b** als schwarzes Pulver.

IR (CsI): 2086 (m, CN), 2013 (m, CO), 1919 (vs, CO), 1851 (s, CO), 1826 (s, CO) cm⁻¹.

UV/Vis: λ_{max} = 710 nm.

TG:

Δm/m gemessen = 8.70 % bei 200°C.

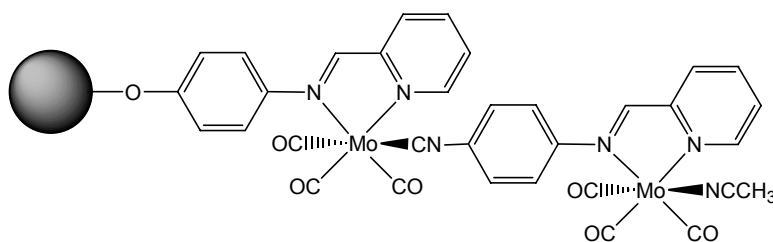
Δm/m berechnet = 9.36 %

5. Experimenteller Teil

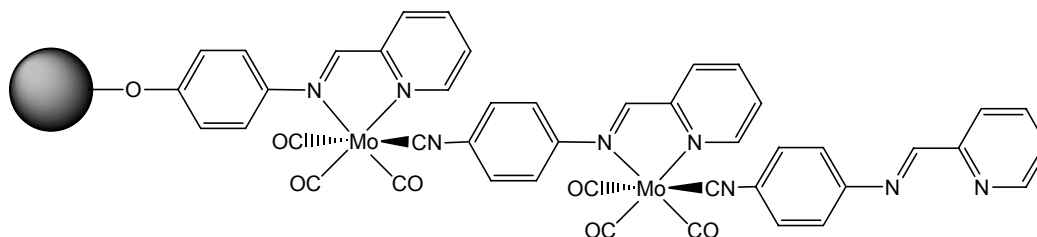
PS-O-(N∩N')Mo(CO)₃-CN-(N∩N')Mo(CO)₃-NCCH₃ (**4b**)

&

PS-O-(N∩N')Mo(CO)₃-CN-(N∩N')Mo(CO)₃-CN-(N∩N') (**5b**)



&



Ansatz:

500.0 mg (0.25mmol) **2b**

115.0 mg (0.38mmol) (CH₃CN)₃Mo(CO)₃

79.0 mg (0.38mmol) CN-(N∩N')

Harz **2b** (500 mg, 0.25 mmol) wird zum Quellen in 25 ml Toluol suspendiert. (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ (115 mg, 0.38 mmol) wird in 10 ml CH₃CN gelöst und zu **2b** gegeben. Die Suspension wird 20 min gerührt, und danach wurde das Lösungsmittelgemisch durch Filtration entfernt, und das Polymer wird so lange mit Toluol/CH₃CN (1:1) gewaschen, bis in

5. Experimenteller Teil

der Waschlösung IR-spektroskopisch kein $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ mehr nachweisbar ist. Der erhaltene Komplex **4b** kann aufgrund seiner Empfindlichkeit nicht weiter isoliert und untersucht werden. Das Harz wird direkt nach der Reinigung zum Quellen in THF (25 ml) suspendiert. CN-(N \cap N') (79 mg, 0.38 mmol) wurde in 15ml THF gelöst und dazu gegeben, wobei sich sofort schwarzes **5b** bildet. Nach 30 min wird die Lösung entfernt und das Harz so lange mit THF gewaschen, bis in der Waschlösung IR-spektroskopisch kein freies CN-(N \cap N') mehr nachweisbar ist. Trocknen des Harzes im Vakuum ergibt **5b** als schwarzes Pulver.

4b:

IR (IR-Mikroskop UMA250): 2080 (m, CN), 1914 (vs, CO), 1854 (s, CO), 1812 (s, CO), 1803 (s, CO) cm^{-1} .

5b:

IR (CsI): 2083 (m, CN), 1923 (vs, CO), 1856 (s, CO), 1830 (s, CO) cm^{-1} .

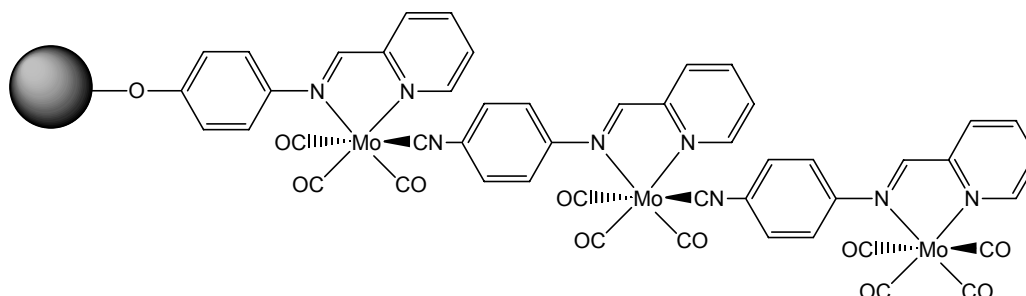
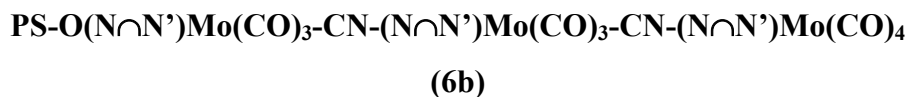
UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$.

TG:

$\Delta m/m$ gemessen = 7.70 % bei 200°C.

$\Delta m/m$ berechnet = 7.40 %

5. Experimenteller Teil



Ansatz:

500.0 mg (0.25mmol) **5b**

110.0 mg (0.38mmol) (CH₃CN)₂Mo(CO)₄

Harz **5b** (aus 500 mg **1b** erhalten) wird zum Quellen mit THF (20 ml) behandelt. In 4 ml THF wird (CH₃CN)₂Mo(CO)₄ (110 mg, 0.38 mmol) gelöst und zugegeben. Nach einstündigem Rühren wird die Lösung durch Filtration entfernt und das Harz solange mit THF gewaschen, bis in der Waschlösung IR-spektroskopisch keine Molybdän-Carbonyl-Verbindungen mehr nachweisbar sind. Trocknen des Harzes im Vakuum ergibt **6b** als schwarzes Pulver.

IR (CsI): 2084 (m, CN), 2014 (m, CO), 1922 (vs, CO), 1853 (s, CO), 1833 (s, CO) cm⁻¹.

UV/Vis: λ_{\max} = 720 nm.

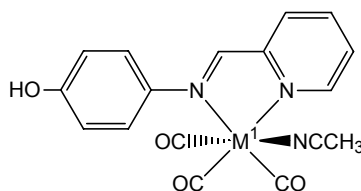
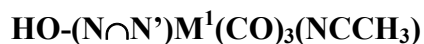
TG:

$\Delta m/m$ gemessen = 11.20 % bei 200°C.

$\Delta m/m$ berechnet = 11.28 %

5. Experimenteller Teil

5.3.3 Lösungssynthese heteronuklearer Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Oligomere



Ansatz:

0.5 mmol HO-(N∩N')

0.5 mmol (CH₃CN)₃M¹(CO)₃

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 0.5 mmol (CH₃CN)₃M¹(CO)₃ in 50 ml Acetonitril gelöst. 0.5 mmol HO-(N∩N') werden zugegeben, wobei sich die Lösung tief blau färbt. Es wird gerührt bis die IR-Kontrolle die vollständige Bildung des Komplexes (**7a-9a**) bestätigt (ungefähr 30 min). Die Lösung wird auf 10 ml eingeeengt und 10 ml Diethylether/Hexan (1:1) werden hinzugefügt. Der blaue Niederschlag wird in CH₃CN gelöst und nochmals mit Diethylether/Hexan (1:1) ausgefällt. Der Niederschlag wird mehrmals mit Diethylether/Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Die Komplexe **7a - 9a** wurden aufgrund ihrer Empfindlichkeit nur in Lösung charakterisiert.

7a:

C₁₇H₁₃N₃O₄Cr (375.3)

UV/Vis (CH₃CN): λ_{max} = 634 nm.

IR (CH₃CN): 1907 (vs, CO), 1794 (s, CO) cm⁻¹.

5. Experimenteller Teil

8a:

$C_{17}H_{13}N_3O_4Mo$ (419.2)

UV/Vis (CH_3CN): $\lambda_{max} = 580$ nm.

IR (CH_3CN): 1909 (vs, CO), 1794 (s, CO) cm^{-1}

1H NMR (CD_3CN): 9.07 (d, 1H, H^{12} , $^3J_{HH} = 4.78$ Hz), 7.98-8.06 (m, 2H, $H^{9,10}$), 7.50-7.58 (m, 3H, $H^{11,3,5''}$), 6.94 (d, 1H, $H^{2,6}$, $^3J_{HH} = 8.87$ Hz).

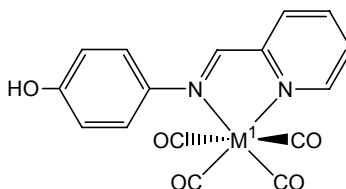
9a:

$C_{17}H_{13}N_3O_4W$ (507.1)

UV/Vis (CH_3CN): $\lambda_{max} = 633$ nm.

IR (CH_3CN): 1901 (vs, CO), 1790 (s, CO).

1H NMR (CD_3CN): 9.09 (d, 1H, H^{12} , $^3J_{HH} = 5.8$ Hz), 9.01 (s, 1H, H^7), 7.9-8.1 (m, 2H, $H^{9,10}$), 7.52-7.63 (m, 3H, $H^{11,2,6''}$), 6.96 (d, 1H, $H^{3,5}$, $^3J_{HH} = 8.87$ Hz).



Ansatz:

(0.5 mmol) **7a - 9a**

CO

CO wird in eine frisch bereitete Lösung von $HO-(N\cap N')M^1(CO)_3(NCCH_3)$ unter Normaldruck durchgeleitet. Die Farbe der Lösung ändert sich von blau zu tief rot. Es wird gerührt bis die IR-Kontrolle die vollständige Bildung des Komplexes (**10a-12a**) bestätigt (ungefähr 30 min). Die Lösung wird auf 10 ml eingengt und 10 ml Hexan werden hinzugefügt. Der gebildete dunkelrote Niederschlag wird in THF gelöst, mit Hexan ausgefällt und schließlich unter Vakuum getrocknet. Man erhält die Produkte **10a - 12a** als dunkelrote Pulver.

5. Experimenteller Teil

10a:

C₁₇H₁₃N₃O₄Cr (375.3)

UV/Vis (THF): λ_{\max} = 537 nm.

IR (THF): 2006 (vs, CO), 1898 (s, CO), 1846 (s, CO) cm⁻¹.

¹H NMR (CD₂Cl₂): 9.21 (br, 1H, H¹²), 8.77(s, 1H, H⁷), 8.15(br, 1H, H¹⁰), 7.78 (br, 1H, H¹¹), 7.67 (br, 1H, H⁹), 7.33(d, 2H, H^{3,5}), 6.87 (br, 2H, H^{2,6}).

11a:

C₁₇H₁₃N₃O₄Mo (419.2)

UV/Vis (THF): λ_{\max} = 530 nm.

IR (THF): 2012 (vs, CO), 1904 (s, CO), 1847 (s, CO) cm⁻¹.

¹H NMR (CD₂Cl₂): 9.20 (d, 1H, H¹², ³J_{HH} = 4.79 Hz), 8.58(s, 1H, H⁷), 8.01(t, 1H, H¹⁰), 7.56 (t, 1H, H¹¹), 7.92 (d, 1H, H⁹, ³J_{HH} = 8.0 Hz), 7.55(d, 2H, H^{3,5}, ³J_{HH} = 8.7 Hz), 6.99 (d, 2H, H^{2,6}, ³J_{HH} = 8.7 Hz).

12a:

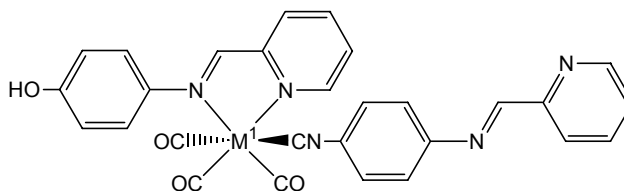
C₁₇H₁₃N₃O₄W (507.1)

UV/Vis (CH₃CN): λ_{\max} = 560 nm.

IR (THF): 2005 (vs, CO), 1892 (s, CO), 1846 (s, CO) cm⁻¹.

¹H NMR (THF): 9.27 (d, 1H, H¹², ³J_{HH} = 5.1 Hz), 8.80(s, 1H, H⁷), 7.91-8.02(m, 2H, H^{9,10}), 7.4-7.5 (m, 3H, H^{11,3,5}), 6.95 (d, 2H, H^{2,6}, ³J_{HH} = 8.87 Hz).

5. Experimenteller Teil



Ansatz:

(0.5 mmol) **7a-9a**

103.6 mg (0.5 mmol) CN-(N∩N')

0.5 mmol CN-(N∩N') werden in 50 ml THF gelöst und zu einer frisch vorbereiteten Lösung von **7a**, **8a** bzw. **9a** gegeben. Die Farbe der Lösung ändert sich von blau zu tief grün. Es wird gerührt bis die IR-Kontrolle die vollständige Bildung des Komplexes (**13a-15a**) bestätigt (ungefähr 30 min). Die Lösung wird auf 10 ml eingengt. Dazu werden 10 ml Diethylether/Hexan (1:1) gegeben. Der grüne Niederschlag wird danach in THF gelöst und wieder mit Diethylether/Hexan (1:1) ausgefällt, mehrmals mit Diethylether-Hexan gewaschen und schließlich unter Vakuum getrocknet.

13a:

$\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_4\text{Cr}$ (541.5)

MS (FAB): m/z (%) = 541 (8) [M^+], 457 (48) [$\text{M}^+ - 3 \text{CO}$].

UV/Vis (THF): λ_{max} (ϵ) = 655 nm ($6330 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 2071 (m, CN), 1915 (vs, CO), 1861 (s, CO), 1826 (s, CO) cm^{-1} .

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3455 (br., OH), 2085 (m, CN), 1907 (vs, CO), 1838(s, CO), 1811 (s, CO) cm^{-1} .

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 7.0-7.6 (m, 10 H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{H}^{2',6'}$, $\text{H}^{3,5}$, $\text{H}^{3',5'}$, H^{11} , $\text{H}^{11'}$), 7.8-8.0 (m, 3 H, $\text{H}^9, \text{H}^{10}$, $\text{H}^{10'}$), 8.23 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7.0 \text{ Hz}$, 1 H, $\text{H}^{9'}$), 8.53 (br. s, 1 H, $\text{H}^{12'}$), 8.58 (br. s, 1 H, H^7), 8.74 (br. s, 1 H, H^7), 9.41 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2 \text{ Hz}$, 1 H, H^{12}) ppm.

5. Experimenteller Teil

14a:

$C_{28}H_{19}N_5O_4Mo$ (585.4)

MS (FAB): $m/z = 587$ (31 [M^+], 559 (100) [$M^+ - CO$], 380 (95) [$M^+ - CN - (N \cap N')$]).

UV/Vis (THF): $\lambda_{max} (\epsilon) = 613 \text{ nm}$ ($3475 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

IR (THF): 2076 (m, CN), 1918 (vs, CO), 1855 (s, CO), 1824 (s, CO) cm^{-1} .

IR (CsI): 3388 (br, OH), 2089 (m, CN), 1911 (vs, CO), 1833 (s, CO), 1808 (s, CO) cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): 6.97 (d, 2H, $H^{3,5}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$), 7.3-7.7 (m, 8H, $H^{2,6}$, $H^{2',6'}$, $H^{3',5'}$, H^{11} , $H^{11'}$), 7.8-8.0 (m, 3H, H^9 , H^{10} , $H^{10'}$), 8.3 (d, 1H, H^9 , $^3J_{\text{HH}} = 7.85 \text{ Hz}$), 8.59 (d, 1H, $H^{12'}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.4 \text{ Hz}$), 8.66 (s, 1H, H^7), 8.73 (bs, 1H, H^7), 9.30 (d, 1H, H^{12} , $^3J_{\text{HH}} = 5.2 \text{ Hz}$) ppm.

15a:

$C_{28}H_{19}N_5O_4W$ (673.3)

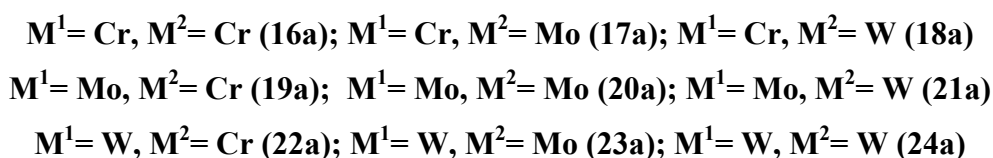
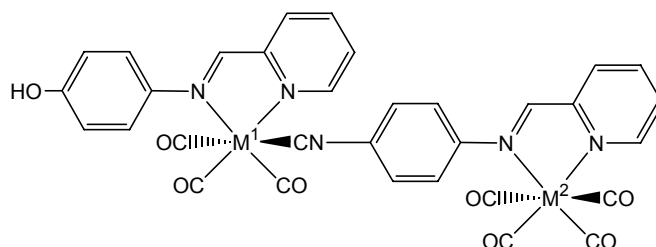
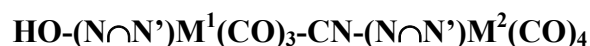
UV/Vis (THF): $\lambda_{max} (\epsilon) = 627 \text{ nm}$ ($3225 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

IR (THF): $\tilde{\nu} = 2071$ (m, CN), 1913 (vs, CO), 1848 (s, CO), 1825 (s, CO) cm^{-1} .

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 3412$ (br., OH), 2087 (m, CN), 1906 (vs, CO), 1831 (s, CO), 1807 (s, CO) cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.01$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8.8 \text{ Hz}$, 2 H, $H^{3,5}$), 7.3-7.7 (m, 8 H, $H^{2,6}$, $H^{2',6'}$, $H^{3',5'}$, H^{11} , $H^{11'}$), 7.8-8.0 (m, 3 H, H^9 , H^{10} , $H^{10'}$), 8.2-8.3 (m, 1 H, H^9), 8.58 (br. s, 1 H, $H^{12'}$), 8.74 (br. s, 1 H, H^7), 8.89 (br. s, 1 H, H^7), 9.40 (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2 \text{ Hz}$, 1 H, H^{12}) ppm.

5. Experimenteller Teil



Ansatz:

0.5 mmol **13a-15a**

0.5 mmol ($\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8$) $\text{M}^2(\text{CO})_4$

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 0.5 mmol **13a-15a** in 40 ml THF gelöst. 0.5 mmol ($\eta^4\text{-C}_7\text{H}_8$) $\text{M}^2(\text{CO})_4$ (in 20 ml THF gelöst) werden zugegeben. Die Farbe der Lösung ändert sich von grün zu dunkelviolett. Nach 90 min Rühren (IR-Kontrolle) wird die Lösung auf 10 ml eingeeengt, und 20 ml Diethylether werden hinzugefügt. Der schwarze Niederschlag wird mehrmals mit Diethylether gewaschen, bis die überstehende Lösung farblos bleibt. Trocknung des Niederschlages unter Vakuum ergibt das Produkt als schwarzes Pulver.

16a:

$\text{C}_{32}\text{H}_{19}\text{Cr}_2\text{N}_5\text{O}_8$ (705.5)

berechnet [%]: C 54.48, H 2.71, N 9.93;

gefunden [%]: C 53.32, H 3.98, N 9.38.

MS (FAB): m/z (%) = 705 (5) [M^+].

UV/VIS (THF): λ_{max} (ϵ) = 574 nm (4240 $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

5. Experimenteller Teil

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3469 (br., OH), 2082 (m, CN), 2008 (m, CO), 1906 (vs, CO), 1833 (br., s, CO) cm^{-1} .

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 7.1-7.7 (m, 10 H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{H}^{2',6'}$, $\text{H}^{3,5}$, $\text{H}^{3',5'}$, H^{11} , $\text{H}^{11'}$), 7.7-8.0 (m, 4 H, H^9 , $\text{H}^{9'}$, H^{10} , $\text{H}^{10'}$), 8.51 (br. s, 2 H, H^7 , $\text{H}^{7'}$), 9.29 (d, 1 H, $\text{H}^{12'}$, $^3J_{\text{H,H}} = 3.6$ Hz), 9.40 (d, 1 H, H^{12} , $^3J_{\text{H,H}} = 3.8$ Hz) ppm.

17a:

$\text{C}_{32}\text{H}_{19}\text{CrMoN}_5\text{O}_8$ (749.5)

berechnet [%]: C 51.28, H 2.56, N 9.34;

gefunden [%]: C 51.46, H 3.49, N 9.36.

$M_{\text{Osmometrie}} = 785 \text{ g mol}^{-1}$

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 585 \text{ nm}$ ($7480 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3449 (br., OH), 2091 (m, CN), 2009 (m, CO), 1910 (vs, CO), 1831 (br., s, CO) cm^{-1} .

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 6.88 (br. d, 2 H, $\text{H}^{3,5}$), 7.1-7.5 (m, 8 H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{H}^{2',6'}$, $\text{H}^{3',5'}$, H^{11} , $\text{H}^{11'}$), 7.7-7.9 (m, 4 H, H^9 , $\text{H}^{9'}$, H^{10} , $\text{H}^{10'}$), 8.35, 8.47 (s, 1 H, H^7 , $\text{H}^{7'}$), 9.14 (m, 2 H, $\text{H}^{12,12'}$) ppm.

18a:

$\text{C}_{32}\text{H}_{19}\text{CrN}_5\text{O}_8\text{W}$ (837.4)

berechnet [%]: C 45.90, H 2.29, N 8.36;

gefunden [%]: C 45.49, H 3.43, N 7.90.

$M_{\text{Osmometrie}} = 797 \text{ g mol}^{-1}$

UV/VIS (THF): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 600 \text{ nm}$ ($6070 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3399 (br., OH), 2088 (m, CN), 2009 (m, CO), 1904 (vs, CO), 1831 (br., s, CO) cm^{-1} .

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 6.9-7.1 (m, 2 H, $\text{H}^{3,5}$), 7.3-7.7 (m, 8 H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{H}^{2',6'}$, $\text{H}^{3',5'}$, H^{11} , $\text{H}^{11'}$), 7.9-8.1 (m, 4 H, H^9 , $\text{H}^{9'}$, H^{10} , $\text{H}^{10'}$), 8.49 (s, 1 H, $\text{H}^{7'}$), 8.90 (s, 1 H, H^7), 9.29 (d, 1 H, $\text{H}^{12'}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5.4$ Hz), 9.40 (d, 1 H, H^{12} , $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz) ppm.

5. Experimenteller Teil

19a:

$C_{32}H_{19}CrMoN_5O_8$ (749.5)

berechnet [%]: C 51.28, H 2.56, N 9.34;

gefunden [%]: C 51.43, H 3.53, N 9.62.

MS (FAB): m/z (%) = 749 (5) [M^+], 665 (10) [$M^+ - 3 CO$].

UV/Vis (THF): λ_{max} (ϵ) = 546 nm ($6925 M^{-1}\cdot cm^{-1}$); 628 nm ($5205 M^{-1}\cdot cm^{-1}$)

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3449 (br., OH), 2091 (m, CN), 2014 (m, CO), 1909 (vs, CO), 1833 (br., s, CO) cm^{-1} .

1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 7.0-7.1 (m, 2 H, $H^{3,5}$), 7.2-7.7 (m, 8 H, $H^{2,6}$, $H^{2',6'}$, $H^{3',5'}$, H^{11} , $H^{11'}$), 7.8-8.1 (m, 4 H, H^9 , $H^{9'}$, H^{10} , $H^{10'}$), 8.54, 8.57 (s, 2 H, H^7 , $H^{7'}$), 9.20 (d, 1 H, H^{12} , $^3J_{H,H} = 5.8$ Hz), 9.40 (d, 1 H, $H^{12'}$, $^3J_{H,H} = 5.0$ Hz) ppm.

20a:

$C_{32}H_{19}N_5O_8Mo_2$ (793.4)

berechnet [%]: C: 48.44, H: 2.41, N:8.83;

gefunden [%]: C: 48.17, H: 3.55, N: 8.47.

Osmometrie (THF): $M = 815 g mol^{-1}$.

MS (FAB): m/z = 792 (5) [$M^+ - H$], 380 (100) [$M^+ - CN - (N \cap N') - Mo - 4CO$].

UV/Vis (THF): λ_{max} (ϵ) = 536 nm ($5575 M^{-1}\cdot cm^{-1}$), 600 nm (sh, $4545 M^{-1}\cdot cm^{-1}$).

IR (THF): $\tilde{\nu}$ = 2078 (m, CN), 2012 (m, CO), 1917 (vs, CO), 1904 (vs, CO), 1848 (vs, CO), 1824 (s, CO) cm^{-1} .

IR (CsI): 3340 (br, OH), 2088 (m, CN), 2013 (m, CO), 1913 (vs, CO), 1908 (vs, CO), 1833 (br, s, CO) cm^{-1} .

1H NMR (CD_2Cl_2): 6.99 (d, 2H, $H^{3,5}$, $^3J_{HH} = 8.8 Hz$), 7.3-7.8 (m, 8H, $H^{2,6}$, $H^{2',6'}$, $H^{3',5'}$, H^{11} , $H^{11'}$), 7.8-8.1 (m, 4H, H^9 , $H^{9'}$, H^{10} , $H^{10'}$), 8.57 (s, 1H, H^7), 8.61 (s, 1H, H^7), 9.20 (d, 1H, H^{12} , $^3J_{HH} = 4.8 Hz$), 9.30 (d, 1H, H^{12} , $^3J_{HH} = 4.8 Hz$) ppm.

5. Experimenteller Teil

21a:

$C_{32}H_{19}MoN_5O_8W$ (881.3)

berechnet [%]: C 43.61, H 2.17, N 7.95;

gefunden [%]: C 42.45, H 2.93, N 7.92.

MS (FAB): $m/z = 881$ (30) [M^+], 853 (38) [$M^+ - CO$], 741 (45) [$M^+ - 5 CO$].

UV/Vis (THF): $\lambda_{max} (\epsilon) = 547$ nm ($5290 M^{-1} \cdot cm^{-1}$), 608 nm ($4860 M^{-1} \cdot cm^{-1}$).

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 3396$ (br., OH), 2085 (m, CN), 2013 (m, CO), 1904 (vs, CO), 1830 (br., s, CO) cm^{-1} .

1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 6.9-7.1$ (m, 2 H, $H^{3,5}$), 7.3-7.7 (m, 8 H, $H^{2,6}$, $H^{2',6'}$, $H^{3',5'}$, H^{11} , $H^{11'}$), 7.9-8.1 (m, 4 H, H^9 , $H^{9'}$, H^{10} , $H^{10'}$), 8.57 (s, 1 H, $H^{7'}$), 8.90 (s, 1 H, H^7), 9.20 (d, 1 H, $H^{12'}$, $^3J_{H,H} = 5.4$ Hz), 9.40 (d, 1 H, H^{12} , $^3J_{H,H} = 5.6$ Hz) ppm.

22a:

$C_{32}H_{19}CrN_5O_8W$ (837.4)

berechnet [%]: C 45.90, H 2.29, N 8.36;

gefunden [%]: C 44.78, H 3.32, N 7.71.

MS (FAB): $m/z = 725$ (15) [$M^+ - 4 CO$], 669 (8) [$M^+ - 6 CO$], 641 (10) [$M^+ - 7 CO$].

UV/Vis (THF): $\lambda_{max} (\epsilon) = 551$ nm ($6000 M^{-1} \cdot cm^{-1}$), 643 nm (sh, $5210 M^{-1} \cdot cm^{-1}$).

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 3450$ (br., OH), 2084 (m, CN), 2007 (m, CO), 1906 (vs, CO), 1831 (br., s, CO) cm^{-1} .

1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 6.9-7.1$ (m, 2 H, $H^{3,5}$), 7.2-7.7 (m, 8 H, $H^{2,6}$, $H^{2',6'}$, $H^{3',5'}$, H^{11} , $H^{11'}$), 7.8-8.1 (m, 4 H, H^9 , $H^{9'}$, H^{10} , $H^{10'}$), 8.53 (s, 1 H, $H^{7'}$), 8.87 (s, 1 H, $H^{7'}$), 9.3-9.40 (br. s, 2 H, $H^{12,12'}$) ppm.

23a:

$C_{32}H_{19}MoN_5O_8W$ (881.3)

berechnet [%]: C 43.61, H 2.17, N 7.95;

gefunden [%]: C 44.38, H 3.32, N 8.02.

MS (FAB): $m/z = 853$ (5) [$M^+ - CO$], 797 (4) [$M^+ - 3 CO$], 685 (5) [$M^+ - 7 CO$].

UV/Vis (THF): $\lambda_{max} (\epsilon) = 554$ nm ($7425 M^{-1} \cdot cm^{-1}$), 605 nm (sh, $5515 M^{-1} \cdot cm^{-1}$).

5. Experimenteller Teil

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3393 (br., OH), 2093 (m, CN), 2009 (m, CO), 1910 (vs, CO), 1829(br., s, CO) cm^{-1} .

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 7.02 (d, 2 H, $\text{H}^{3,5}$, $^3J_{\text{H,H}} = 8.6$ Hz), 7.2-7.7 (m, 8 H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{H}^{2',6'}$, $\text{H}^{3',5'}$, H^{11} , $\text{H}^{11'}$), 7.7-8.0 (m, 4 H, H^9 , $\text{H}^{9'}$, H^{10} , $\text{H}^{10'}$), 8.57 (s, 1 H, H^7), 8.90 (s, 1 H, $\text{H}^{7'}$), 9.20 (d, 1 H, H^{12} , $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Hz), 9.40 (d, 1 H, $\text{H}^{12'}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Hz) ppm.

24a:

$\text{C}_{32}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}_8\text{W}_2$ (969.2)

berechnet [%]: C 39.66, H 1.98, N 7.23;

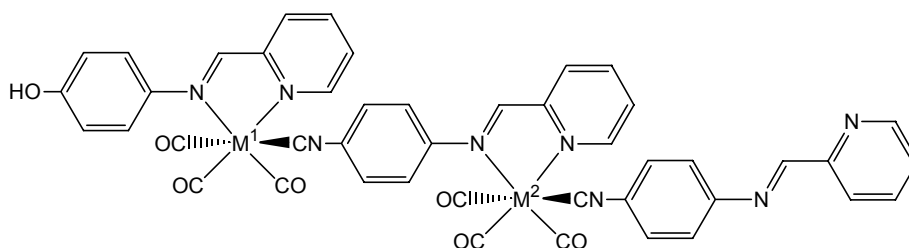
gefunden [%]: C 40.77, H 2.69, N 7.98.

MS (FAB): m/z = 969 (15) [M^+].

UV/Vis (THF): λ_{max} (ϵ) = 561 nm ($8580 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), 606 nm (sh, $6860 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$).

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 3464 (br., OH), 2085 (m, CN), 2007 (m, CO), 1900 (vs, CO), 1831 (br., s, CO) cm^{-1} .

^1H NMR (CD_2Cl_2): δ = 7.02 (m, 2 H, $\text{H}^{3,5}$, $^3J_{\text{H,H}} = 7.2$ Hz), 7.2-7.7 (m, 8 H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{H}^{2',6'}$, $\text{H}^{3',5'}$, H^{11} , $\text{H}^{11'}$), 7.9-8.1 (m, 4 H, H^9 , $\text{H}^{9'}$, H^{10} , $\text{H}^{10'}$), 8.87, 8.90 (s, 1 H, H^7 , $\text{H}^{7'}$), 9.32 (d, 1 H, H^{12} , $^3J_{\text{H,H}} = 5.2$ Hz), 9.40 (d, 1 H, $\text{H}^{12'}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5.8$ Hz) ppm.



$\text{M}^1 = \text{Mo}$; $\text{M}^2 = \text{Mo}$ (25a) ; $\text{M}^1 = \text{Cr}$; $\text{M}^2 = \text{Mo}$ (26a), $\text{M}^1 = \text{Mo}$; $\text{M}^2 = \text{W}$ (27a)

5. Experimenteller Teil

Ansatz:

(0.5 mmol) **13a, 14a, 15a**

(0.5mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}^2(\text{CO})_3$

103.6 mg (0.5 mmol) CN-(N \cap N')

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 0.5 mmol **13a-15a** in 100 ml CH_3CN gelöst. 0.5 mmol $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{M}^2(\text{CO})_3$ (gelöst in 10ml Acetonitril) werden hinzugefügt, wobei die Farbe der Lösung braun wird. Es wird gerührt bis die IR-Kontrolle die vollständige Reaktion von **13a-15a** bestätigt (15 min). 0.5 mmol CN-(N \cap N') werden in 10 ml THF gelöst und zu dem gebildeten Komplex zugegeben. Die Farbe der Lösung ändert sich von braun zu tiefgrün. Es wird, gerührt bis die IR-Kontrolle die vollständige Reaktion des Brückenliganden bestätigt (30 min). Nach Filtration über Kieselgur wird die Lösung auf 20 ml eingeeengt und 60 ml Diethylether werden hinzugefügt, wobei sich ein schwarzer Niederschlag bildet. Der schwarze Niederschlag wird danach in THF gelöst und wieder mit Diethylether ausgefällt. Anschließend wird der Niederschlag mit warmem Diethylether gewaschen, und unter Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt als schwarzes Pulver.

25a:

$\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_7\text{Mo}_2$ (972.6)

$M_{\text{Osmometrie}} = 1015 \text{ g mol}^{-1}$

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 615 \text{ nm} (6330 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$.

IR (THF): $\tilde{\nu} = 2077$ (br, CN), 1917 (s, CO), 1853 (m, CO), 1822 (m, CO) cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): 9.38 (m, 2H, H^{12} , $\text{H}^{12'}$), 8.73 (bs, 1H, $\text{H}^{7''}$), 8.57-8.66 (m, 3H, H^7 , $\text{H}^{7'}$, $\text{H}^{12''}$), 8.2-8.3 (m, 1H, $\text{H}^{9''}$), 7.8-8.0 (m, 5H, H^9 , $\text{H}^{9'}$, H^{10} , $\text{H}^{10'}$, $\text{H}^{10''}$), 7.3-7.7 (m, 13H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{H}^{2',6'}$, $\text{H}^{2'',6''}$, $\text{H}^{3,5'}$, $\text{H}^{3'',5''}$, H^{11} , $\text{H}^{11'}$, $\text{H}^{11''}$), 7.01 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$)ppm.

26a:

$\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_7\text{CrMo}$ (928.7)

$M_{\text{Osmometrie}} = 982 \text{ g mol}^{-1}$

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 610 \text{ nm} (8190 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$.

IR (THF): $\tilde{\nu} = 2075$ (br, CN), 1914 (s, CO), 1851 (m, CO), 1822 (m, CO) cm^{-1} .

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): 9.41 (d, 1H, H^{12} , $^3J_{\text{HH}} = 5.12 \text{ Hz}$), 9.29 (d, 1H, $\text{H}^{12'}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.12 \text{ Hz}$), 8.75 (d, 1H, $\text{H}^{12''}$), 8.55-8.65 (m, 3H, H^7 , $\text{H}^{7'}$, $\text{H}^{7''}$), 8.2-8.3 (m, 1H, $\text{H}^{9''}$), 7.8-7.98 (m, 5H, H^9 , $\text{H}^{9'}$,

5. Experimenteller Teil

H^{10} , $H^{10'}$, $H^{10''}$), 7.2-7.7 (m, 13H, $H^{2,6}$, $H^{2',6'}$, $H^{2'',6''}$, $H^{3,5'}$, $H^{3'',5''}$, H^{11} , $H^{11'}$, $H^{11''}$), 6.94-7.01 (br., 2H, $H^{3,5}$)ppm.

27a:

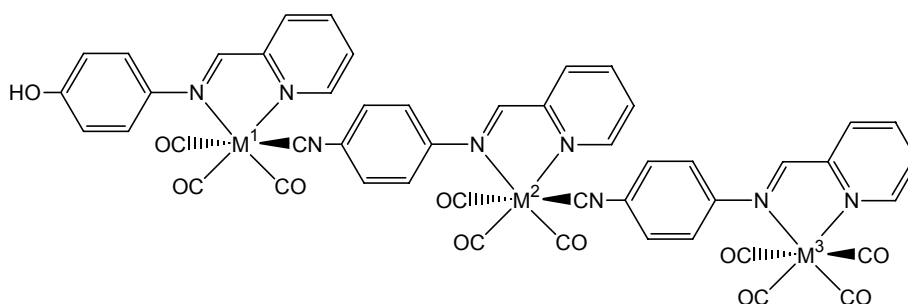
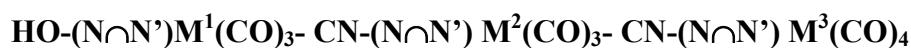
$C_{44}H_{28}N_8O_7MoW$ (1060.5)

MS (FAB): $m/z = 961$ (15) [$M^+ - 3(CO) - OH$].

UV/Vis (THF): $\lambda_{max} (\epsilon) = 618$ nm (6250 $M^{-1} \cdot cm^{-1}$)

IR (THF): $\tilde{\nu} = 2076$ (br, CN), 1917 (s, CO), 1850 (m, CO), 1824 (m, CO) cm^{-1} .

1H NMR (CD_2Cl_2): 9.25-9.35 (m, 2H, H^{12} , $H^{12'}$), 8.73 (d, 1H, $H^{12''}$), 8.56-8.66 (m, 3H, H^7 , $H^{7'}$, $H^{7''}$), 8.2-8.3 (m, 1H, $H^{9''}$), 7.82-8.05 (m, 5H, H^9 , $H^{9'}$, H^{10} , $H^{10'}$, $H^{10''}$), 7.2-7.7 (m, 13H, $H^{2,6}$, $H^{2',6'}$, $H^{2'',6''}$, $H^{3,5'}$, $H^{3'',5''}$, H^{11} , $H^{11'}$, $H^{11''}$), 7.00 (d, 2H, $H^{3,5}$, $^3J_{HH} = 8.8$ Hz)ppm.



$M^1 = Mo$; $M^2 = Mo$; $M^3 = Mo$ (28a) ; $M^1 = Mo$; $M^2 = Mo$; $M^3 = Cr$ (29a);

$M^1 = Mo$; $M^2 = Mo$; $M^3 = W$ (30a); $M^1 = Cr$; $M^2 = Mo$; ; $M^3 = W$ (31a)

$M^1 = Mo$; $M^2 = W$; $M^3 = Cr$ (32a)

Ansatz:

(0.5 mmol) (25a, 26a, 27a)

(0.5 mmol) $(CH_3CN)_2M^3(CO)_4$

5. Experimenteller Teil

0.5 mmol (**25a**, **26a**, **27a**) werden in 100 ml THF gelöst. 0.5 mmol $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{M}^3(\text{CO})_4$ in (20 ml THF gelöst) werden zugegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von tiefgrün zu schwarz ändert. Nach einstündigem Rühren wird die Lösung über Kieselgur filtriert und auf 20 ml eingeeengt. 60 ml Diethylether werden hinzugefügt, wobei sich ein schwarzer Niederschlag bildet. Der schwarze Niederschlag wird in THF gelöst und mit Diethylether ausgefällt. Anschließend wird der Niederschlag mit warmem Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt als schwarzes Pulver.

28a:

$\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_{11}\text{Mo}_3$ (1180.6)

$M_{\text{Osmometrie}} = 1150 \text{ g mol}^{-1}$

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 612 \text{ nm} (10701 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1})$.

IR (THF): $\tilde{\nu} = 2013$ (m, CN), 1918 (s, CO), 1907 (vs, CO), 1851 (s, CO), 1827 (s, CO) cm^{-1} .

^1H NMR (CD_2Cl_2): 6.99 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.8 \text{ Hz}$), 7.3-8.7 (m, 13H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{H}^{2',6'}$, $\text{H}^{2'',6''}$, $\text{H}^{3',5'}$, $\text{H}^{3'',5''}$, H^{11} , $\text{H}^{11'}$, $\text{H}^{11''}$), 7.8-8.1 (m, 6H, H^9 , $\text{H}^{9'}$, $\text{H}^{9''}$, H^{10} , $\text{H}^{10'}$, $\text{H}^{10''}$), 8.57 (s, 1H, $\text{H}^{7''}$), 8.61 (s, 2H, H^7 , $\text{H}^{7'}$), 9.20 (d, 1H, $\text{H}^{12''}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.0 \text{ Hz}$), 9.29 (d, 2H, H^{12} , $\text{H}^{12'}$, $^3J_{\text{HH}} = 4.8 \text{ Hz}$)ppm.

29a:

$\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_{11}\text{Mo}_2\text{Cr}$ (1136.6)

MS (FAB): $m/z = 1055$ (35) [$\text{M}^+-3(\text{CO})$], 1027 (100) [$\text{M}^+-4(\text{CO})$]

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} = 585$ (s. br.) nm

IR (THF): $\tilde{\nu} = 2076$ (m, CN), 2008 (m, CO), 1906 (vs, CO), 1849 (m, CO), 1829 (m, CO) cm^{-1} .

^1H NMR (THF): 6.99 (br, 2H, $\text{H}^{3,5}$), 7-7.6 (m, 13H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{H}^{2',6'}$, $\text{H}^{2'',6''}$, $\text{H}^{3',5'}$, $\text{H}^{3'',5''}$, H^{11} , $\text{H}^{11'}$, $\text{H}^{11''}$), 7.7-8.0 (m, 6H, H^9 , $\text{H}^{9'}$, $\text{H}^{9''}$, H^{10} , $\text{H}^{10'}$, $\text{H}^{10''}$), 8.57 (s, 1H, $\text{H}^{7'}$), 8.63 (s, 1H, H^7), 8.70 (s, 1H, $\text{H}^{7''}$), 9.14 (d, 1H, $\text{H}^{12''}$), 9.23 (d, 2H, H^{12} , $\text{H}^{12'}$)ppm.

30a:

$\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_{11}\text{Mo}_2\text{W}$ (1268.5)

MS (FAB): $m/z = 1186$ (5) [$\text{M}^+-3(\text{CO})$], 1158 (10) [$\text{M}^+-4(\text{CO})$]

5. Experimenteller Teil

UV/Vis (THF): $\lambda_{\max} = 538 \text{ nm}$, 600 nm.

IR (THF): $\tilde{\nu} = 2075$ (m, CN), 2007 (m, CO), 1917 (vs, CO), 1899 (s, CO), 1849 (m, CO), 1829 (m, CO) cm^{-1} .

^1H NMR (CD_2Cl_2): 6.85 (br, 2H, $\text{H}^{3,5}$), 7-7.5 (m, 13H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{H}^{2',6'}$, $\text{H}^{2'',6''}$, $\text{H}^{3',5'}$, $\text{H}^{3'',5''}$, H^{11} , $\text{H}^{11'}$, $\text{H}^{11''}$), 7.7-8.0 (m, 6H, H^9 , $\text{H}^{9'}$, $\text{H}^{9''}$, H^{10} , $\text{H}^{10'}$, $\text{H}^{10''}$), 8.59 (s, 1H, H^7), 8.70 (s, 1H, $\text{H}^{7'}$), 8.76 (s, 1H, $\text{H}^{7''}$), 9.14 (d, 1H, H^{12}), 9.25 (d, 2H, H^{12} , $\text{H}^{12'}$)ppm.

31a:

$\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_{11}\text{MoWCr}$ (1224.5)

$M_{\text{Osmometrie}} = 1205 \text{ g mol}^{-1}$

UV/Vis (THF): $\lambda_{\max} = 555 \text{ nm}$, 600 nm.

IR (THF): $\tilde{\nu} = 2079$ (m, CN), 2007 (m, CO), 1914 (sh, vs, CO), 1905 (s, CO), 1845 (m, CO), 1831 (m, CO) cm^{-1} .

^1H NMR (CD_2Cl_2): 9.25 (d, 2H, H^{12} , $\text{H}^{12'}$), 9.14 (d, 1H, $\text{H}^{12''}$), 8.76 (s, 1H, $\text{H}^{7''}$), 8.70 (s, 1H, $\text{H}^{7'}$), 8.59 (s, 1H, H^7), 7.7-8.0 (m, 6H, H^9 , $\text{H}^{9'}$, $\text{H}^{9''}$, H^{10} , $\text{H}^{10'}$, $\text{H}^{10''}$), 7-7.5 (m, 13H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{H}^{2',6'}$, $\text{H}^{2'',6''}$, $\text{H}^{3',5'}$, $\text{H}^{3'',5''}$, H^{11} , $\text{H}^{11'}$, $\text{H}^{11''}$), 6.85 (br, 2H, $\text{H}^{3,5}$)ppm.

32a:

$\text{C}_{48}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_{11}\text{CrMoW}$ (1224.5)

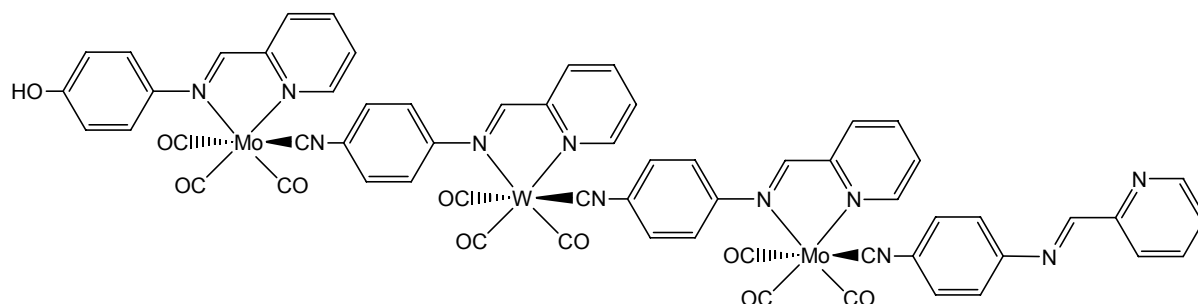
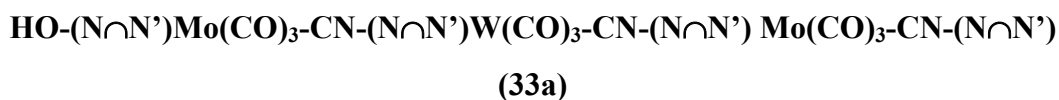
$M_{\text{Osmometrie}} = 1245 \text{ g mol}^{-1}$

UV/Vis (THF): $\lambda_{\max} = 550 \text{ nm}$, 615 nm.

IR (THF): $\tilde{\nu} = 2070$ (m, CN), 2006 (m, CO), 1914 (br, vs, CO), 1903 (s, CO), 1848 (m, CO), 1828 (m, CO) cm^{-1} .

^1H NMR (CD_2Cl_2): 9.41 (d, 1H, H^{12}), 9.29 (d, 1H, $\text{H}^{12'}$), 9.20 (d, 1H, $\text{H}^{12''}$), 8.50-8.65 (m, 3H, H^7 , $\text{H}^{7'}$, $\text{H}^{7''}$), 7.7-8.0 (m, 6H, H^9 , $\text{H}^{9'}$, $\text{H}^{9''}$, H^{10} , $\text{H}^{10'}$, $\text{H}^{10''}$), 7-7.5 (m, 13H, $\text{H}^{2,6}$, $\text{H}^{2',6'}$, $\text{H}^{2'',6''}$, $\text{H}^{3',5'}$, $\text{H}^{3'',5''}$, H^{11} , $\text{H}^{11'}$, $\text{H}^{11''}$), 6.85 (br, 2H, $\text{H}^{3,5}$)ppm.

5. Experimenteller Teil



Ansatz:

502.5 mg (0.5 mmol) **(27a)**

103.6 mg (0.5 mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo(CO)}_3$

103.6 mg (0.5 mmol) $\text{CN-(N}\cap\text{N}')$

In einem 250 ml Schlenkkolben werden 0.5 mmol **27a** in 100 ml THF gelöst. 0.5 mmol $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo(CO)}_3$, gelöst in 10ml Acetonitril, werden hinzugefügt, wobei die Farbe der Lösung braun wird. Es wird gerührt, bis die IR-Kontrolle die vollständige Reaktion von **27a** bestätigt (15 min). 0.5 mmol $\text{CN-(N}\cap\text{N}')$ werden in 10 ml THF gelöst und zu dem gebildeten Komplex zugegeben. Die Farbe der Lösung ändert sich von braun zu tiefgrün. Es wird gerührt bis die IR-Kontrolle die vollständige Reaktion des Brückenliganden bestätigt (30 min). Nach Filtration über Kieselgur wird die Lösung auf 20 ml eingengt und 60 ml Diethylether werden hinzugefügt, wobei sich ein schwarzer Niederschlag bildet. Der schwarze Niederschlag wird in THF gelöst und wieder mit Diethylether ausgefällt. Anschließend wird der Niederschlag mit warmem Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt als schwarzes Pulver.

5. Experimenteller Teil

33a

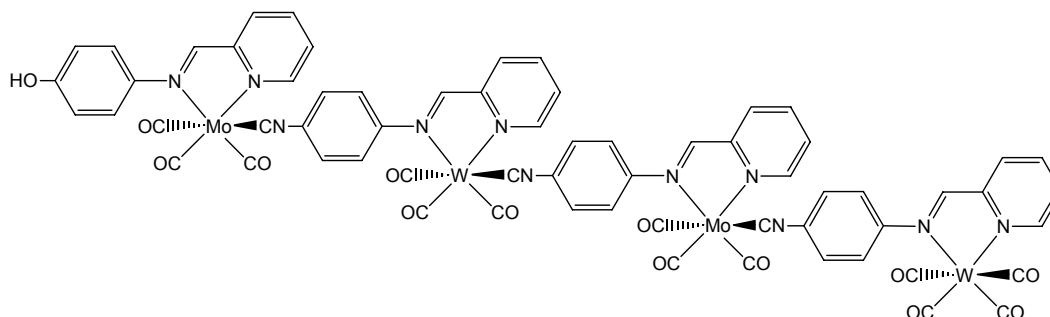
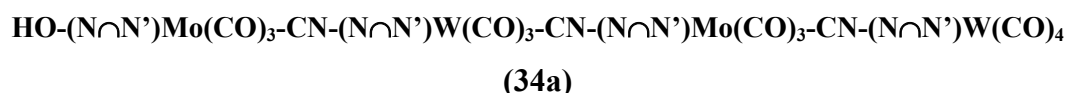
$C_{60}H_{37}N_{11}O_{10}CrMo_2W$ (1499.7)

$M_{\text{Osmometrie}} = 1552 \text{ g mol}^{-1}$

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 580\text{nm} (9200 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}), 615\text{nm} (8620 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$

IR (THF): $\tilde{\nu} = 2079 \text{ (m, CN)}, 1917 \text{ (vs, CO)}, 1849 \text{ (s, CO)}, 1825 \text{ (s, CO) cm}^{-1}$.

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): 9.23 (d, 2H, $\text{H}^{12}, \text{H}^{12''}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.12 \text{ Hz}$), 9.14 (d, 1H, $\text{H}^{12'}$, $^3J_{\text{HH}} = 4.43 \text{ Hz}$), 8.67 (d, 1H, $\text{H}^{12'''}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.8 \text{ Hz}$), 8.66 (s, 1H, $\text{H}^{7''}$), 8.51-8.59 (m, 3H, $\text{H}^7, \text{H}^{7'}, \text{H}^{7''}$), 8.1-8.3 (m, 1H, $\text{H}^{9''}$), 7.7-8.0 (m, 7H, $\text{H}^9, \text{H}^{9'}, \text{H}^{9''}, \text{H}^{10}, \text{H}^{10'}, \text{H}^{10''}, \text{H}^{10'''}$), 7.15-7.55 (m, 18H, $\text{H}^{2,6}, \text{H}^{2',6'}, \text{H}^{2'',6''}, \text{H}^{2''',6'''}, \text{H}^{3',5'}, \text{H}^{3'',5''}, \text{H}^{3''',5'''}, \text{H}^{11}, \text{H}^{11'}, \text{H}^{11''}, \text{H}^{11'''}$), 6.95 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.6 \text{ Hz}$).



Ansatz:

288.8 mg (0.2mmol) **33a**

78.0 mg (0.2mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{W(CO)}_4$

In einem 250 ml Schlenkcolben werden 0.2 mmol **33a** in 100 ml THF gelöst. 0.2 mmol $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{W(CO)}_4$, gelöst in 10 ml THF, werden hinzugefügt, wobei die Farbe der Lösung schwarz wird. Es wird gerührt, bis die IR-Kontrolle die vollständige Reaktion von **33a** bestätigt (15 min). Nach Filtration über Kieselgur werden 20 ml Diethylether zugegeben, wobei sich ein schwarzer Niederschlag bildet. Der schwarze Niederschlag wird mehrmals mit

5. Experimenteller Teil

Diethylether gewaschen, bis die überstehende Lösung farblos bleibt. Trocknung des Niederschlages unter Vakuum ergibt das Produkt als schwarzes Pulver.

34a

$C_{64}H_{37}N_{11}O_{14}CrMo_2W_2$ (1795.6)

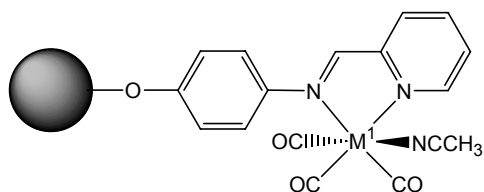
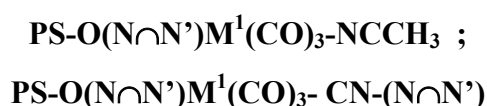
$M_{\text{Osmometrie}} = 1634 \text{ g mol}^{-1}$

UV/Vis (THF): $\lambda_{\text{max}} (\epsilon) = 550\text{nm} (7300 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}), 605\text{nm} (7005 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$.

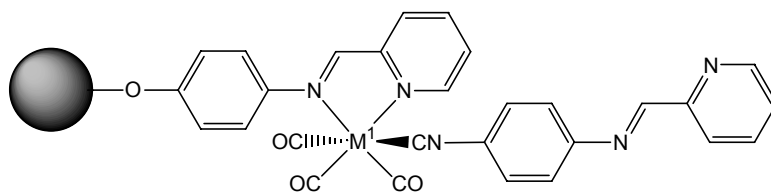
IR (THF): $\tilde{\nu} = 2078 \text{ (m, CN)}, 2015 \text{ (m, CO)}, 1917 \text{ (vs, CO)}, 1891 \text{ (vs, CO)}, 1850 \text{ (s, CO)}, 1825 \text{ (s, CO) cm}^{-1}$.

$^1\text{H NMR (CD}_2\text{Cl}_2)$: 9.26 (d, 2H, $H^{12}, H^{12''}, {}^3J_{\text{HH}} = 5.12\text{Hz}$), 9.14 (d, 2H, $H^{12',12'''}, {}^3J_{\text{HH}} = 5.12 \text{ Hz}$), 8.88 (s, 1H, $H^{7''''}$), 8.80 (bs, 1H, $H^{7''}$), 8.55 (bs, 1H, $H^{7'}$), 8.51 (bs, 1H, $H^{7'}$), 7.8-8.05 (m, 8H, $H^9, H^{9'}, H^{9''}, H^{9''''}, H^{10}, H^{10'}, H^{10''}, H^{10''''}$), 7.15-7.55 (m, 18H, $H^{2,6}, H^{2',6'}, H^{2'',6''}, H^{2''',6'''}, H^{3',5'}, H^{3'',5''}, H^{3''',5'''}, H^{11}, H^{11'}, H^{11''}, H^{11''''}$), 6.95 (d, 2H, $H^{3,5}, {}^3J_{\text{HH}} = 7.51 \text{ Hz}$)ppm.

5.3.4 Festphasensynthese heteronuklearer Chrom-, Molybdän- und Wolfram-Oligomere



$M^1 = \text{Cr (7b)}; M^1 = \text{Mo (8b)}; M^1 = \text{W (9b)}$



$M^1 = \text{Cr (13b)}; M^1 = \text{Mo (14b)}; M^1 = \text{W (15b)}$

5. Experimenteller Teil

Ansatz:

500.0 mg (0.25 mmol) PS-Si(*i*Pr)₂-O-(N∩N')

1% DVB; 0.9 mmol Ligand g⁻¹

(0.38 mmol) (CH₃CN)₃M¹(CO)₃

79.0 mg (0.38 mmol) CN-(N∩N')

Das funktionalisierte Harz (500 mg, 0.25 mmol) wird zum Quellen in 25 ml Toluol suspendiert. (CH₃CN)₃M¹(CO)₃ (0.38 mmol) wird in 10 ml CH₃CN/Toluol (1:1) gelöst und hinzugefügt. Die Reaktionen verlaufen unter folgenden Bedingungen:

M¹ = Cr: 20 min bei -45 °C;

M¹ = Mo: 20 min bei 20 °C;

M¹ = W: 60 min bei 40 °C.

Dabei ändert sich die Farbe des Polymers von gelb nach blau. Das Lösungsmittelgemisch wird durch Filtration entfernt, und das Polymer wird mit kaltem (für M¹=Cr) bzw. warmen (für M¹=Mo, W) Toluol/CH₃CN (1:1) gewaschen, bis in der Waschlösung IR-spektroskopisch kein (CH₃CN)₃M¹(CO)₃ mehr nachweisbar ist.

Aufgrund der Empfindlichkeit der immobilisierte Komplexe kann seine Anwesenheit nur IR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Direkt nach der Reinigung wird das Harz zum Quellen in Toluol (25 ml, bei -30°C für M¹=Cr) suspendiert. CN-(N∩N') (0.38 mmol) wird in 15 ml THF gelöst und dazu gegeben, wobei sich die Farbe von blau zu tiefgrün ändert. Nach halbstündigem Rühren wird die Lösung filtriert und das Harz so lange mit THF gewaschen, bis in der Waschlösung IR-spektroskopisch kein freies CN-(N∩N') mehr nachweisbar ist. Trocknen des Harzes im Vakuum ergibt **13b-15b** als dunkelgrüne Pulver.

7b M¹=Cr

IR (IR-Mikroskop-UMA250): 1907 (vs, CO), 1809 (s, CO) cm⁻¹.

8b M¹=Mo

IR (IR-Mikroskop-UMA250): 1910 (vs, CO), 1803 (s, CO) cm⁻¹.

9b M¹=W

IR (IR-Mikroskop-UMA250): 1908 (vs, CO), 1812 (s, CO) cm⁻¹.

5. Experimenteller Teil

13b $M^1=Cr$

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2074$ (m, CN), 1919 (s, CO), 1863 (m, CO), 1833(m, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: $\lambda_{max} = 420$ (sh), 880 (br.) nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 6.4% bei 200°C; $\Delta m/m$ berechnet = 5.8%.

14b $M^1=Mo$

IR (CsI): 2084 (m, CN), 1921 (vs, CO), 1857 (s, CO), 1826 (s, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: $\lambda_{max} = 660$ nm.

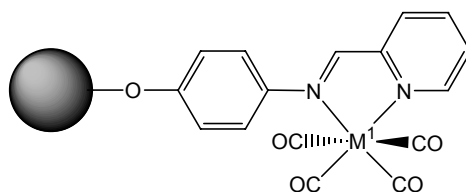
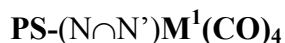
TG: $\Delta m/m$ gemessen = 4.40 % bei 200°C; $\Delta m/m$ berechnet = 4.45 %

15b $M^1=W$

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2072$ (m, CN), 1913 (s, CO), 1850 (m, CO), 1822(m, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: $\lambda_{max} = 420$ (sh), 830 (br.) nm.

TG : $\Delta m/m$ gemessen = 5.9% bei 200°C; $\Delta m/m$ berechnet = 5.1%



Ansatz:

0.25 mmol **7b-9b**

CO

5. Experimenteller Teil

7b-9b (0.25 mmol) werden zum Quellen in 25 ml Toluol suspendiert und CO wird bei Normaldruck für 30 min durchgeleitet, wobei sich die Farbe des Harzes von blau nach rot ändert. Das Lösungsmittelgemisch wird durch Filtration entfernt, und das Polymer mit Toluol gewaschen. Trocknen des Harzes im Vakuum ergibt **13b-15b** als dunkelrote Pulver.

10b M¹=Cr

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2074 (m, CN), 1919 (s, CO), 1863 (m, CO), 1833(m, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: λ_{max} = 420 (sh), 715 (br.) nm.

TG: $\Delta\text{m}/\text{m}$ gemessen = 6.4% bei 200°C; $\Delta\text{m}/\text{m}$ berechnet = 5.8%.

11b M¹=Mo

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2013 (s, CO), 1909 (m, CO), 1851(m, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: λ_{max} = 420 (sh), 725 (br.) nm.

TG: $\Delta\text{m}/\text{m}$ gemessen = 6.4% bei 200°C; $\Delta\text{m}/\text{m}$ berechnet = 5.8%.

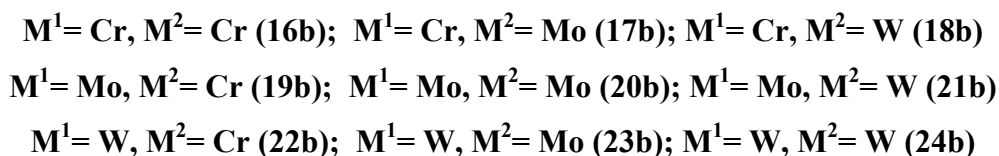
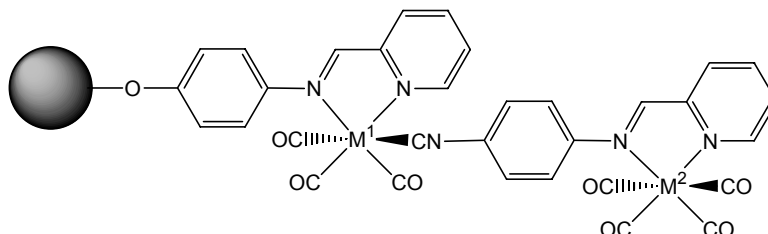
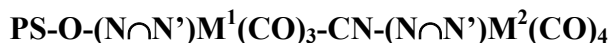
12b M¹=W

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2072 (m, CN), 1913 (s, CO), 1850 (m, CO), 1822(m, CO) cm^{-1} .

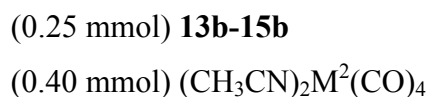
UV/Vis: λ_{max} = 420 (sh), 820 (br.) nm.

TG: $\Delta\text{m}/\text{m}$ gemessen = 5.9% bei 200°C; $\Delta\text{m}/\text{m}$ berechnet = 5.1%

5. Experimenteller Teil



Ansatz:



Harz **13b-15b** (aus 500 mg **7b-9b** erhalten) wurde zum Quellen mit THF (20 ml) behandelt. $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{M}^2(\text{CO})_4]$ wird in 5 ml THF (0.38 mmol) gelöst und zugegeben. Nach einstündigem Rühren wird die Lösung durch Filtration entfernt und das Harz solange mit THF gewaschen, bis in der Waschlösung IR-spektroskopisch keine Carbonyl-Verbindungen mehr nachweisbar sind. Trocknen des Harzes im Vakuum ergibt **16b-24b** als schwarzes Pulver.

16b $\text{M}^1 = \text{Cr}; \text{M}^2 = \text{Cr}$

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2072$ (m, CN), 2008 (m, CO), 1917 (vs, CO), 1890 (s, CO), 1846 (s, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 420$ (sh), 850 (br.) nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 13.01 % bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 12.67 %.

5. Experimenteller Teil

17b $M^1=Cr$; $M^2=Mo$

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2071$ (m, CN), 2015 (m, CO), 1914 (vs, CO), 1888 (s, CO), 1848 (sh., s, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: $\lambda_{max} = 420$ (sh), 850 (br.) nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 12.65 % bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 13.4 %.

18b $M^1=Cr$; $M^2=W$

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2073$ (m, CN), 2007 (m, CO), 1918 (sh., vs, CO), 1904 (s, CO), 1847 (s, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: $\lambda_{max} = 420$ (sh), 890 (br.) nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 11.97 % bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 11.98 %.

19b $M^1=Mo$; $M^2=Cr$

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2081$ (m, CN), 2007 (m, CO), 1922 (vs, CO), 1853 (s, CO), 1826 (sh., s, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: $\lambda_{max} = 420$ (sh), 730 (br.) nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 12.65 % bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 12.74 %.

20b $M^1=Mo$; $M^2=Mo$

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2081$ (m, CN), 2007 (m, CO), 1922 (vs, CO), 1853 (s, CO), 1826 (sh., s, CO) cm^{-1} .

DRS-UV/Vis: $\lambda_{max} = 420$ (sh), 800 (br.) nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 12.3 % bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 12.12 %.

21b $M^1=Mo$; $M^2=W$

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2083$ (m, CN), 2007 (m, CO), 1918 (vs, CO), 1903 (vs, CO), 1849 (s, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: $\lambda_{max} = 420$ (sh), 670 (br.) nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 11.66 % bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 11.38 %.

22b $M^1=W$; $M^2=Cr$

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2070$ (m, CN), 2008 (m, CO), 1914 (vs, CO), 1850 (vs, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: $\lambda_{max} = 420$ (sh), 800 (br.) nm.

5. Experimenteller Teil

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 11.97 % bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 11.35 %.

23b $M^1=W$ $M^2=Mo$

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2077 (m, CN), 2013 (m, CO), 1911 (vs, CO), 1890 (sh. s, CO), 1848 (sh., s, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: λ_{max} = 420 (sh), 790 (br.) nm.

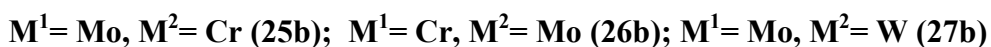
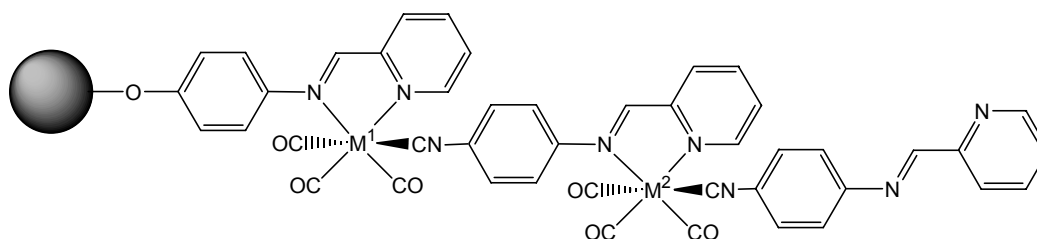
TG: $\Delta m/m$ gemessen = 11.66 % bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 11.68 %.

24b $M^1=W$; $M^2=W$

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2075 (m, CN), 2007 (m, CO), 1918 (vs, CO), 1853 (s, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: λ_{max} = 420 (sh), 940 (br.) nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 11.08 % bei 200°C; $\Delta m/m$ berechnet = 10.75 %.



Ansatz:

(0.25mmol) **13b, 14b, 15b**

(0.38mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_3M^2(\text{CO})_3$

79.0 mg (0.38mmol) CN-(N \cap N')

Harz (**13b, 14b, 15b**) (500 mg, 0.25 mmol) wird zum Quellen in 25 ml Toluol suspendiert. $(\text{CH}_3\text{CN})_3\text{Mo}(\text{CO})_3$ (115 mg, 0.38 mmol) wird in 10 ml CH_3CN gelöst und hinzugefügt. Die

5. Experimenteller Teil

Suspension wird 20 min gerührt, und danach wird das Lösungsmittelgemisch durch Filtration entfernt, und das Polymer so lange mit Toluol CH₃CN (1:1) gewaschen, bis in der Waschlösung IR-spektroskopisch keine Carbonyl-Verbindungen mehr nachweisbar sind. Das Harz wird direkt nach der Reinigung zum Quellen in THF (25 ml) suspendiert. CN-(N∩N') (79 mg, 0.38 mmol) wird in 15 ml THF gelöst und dazu gegeben, wobei sich sofort schwarzes **25b**, **26b**, **27b** bildet. Nach 30 min wird die Suspension filtriert und das Harz so lange mit THF gewaschen, bis in der Waschlösung IR-spektroskopisch kein freies CN-(N∩N') mehr nachweisbar ist. Trocknen des Harzes im Vakuum ergibt **25b**, **26b**, **27b** als schwarze Pulver.

25b M¹=Mo; M²=Mo

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2086 (m, CN), 1918 (m, CO), 1857 (vs, CO), 1826 (s, CO) cm⁻¹.

UV/Vis: λ_{\max} = 435 (sh), 750 (br.) nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 9.48 % bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 9.74 %.

26b M¹=Cr; M²=Mo

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2075 (m, CN), 1916 (m, CO), 1852 (vs, CO), 1834 (s, CO) cm⁻¹.

UV/Vis: λ_{\max} = 440 (sh), 770 (br.) nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 9.72 % bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 10.22 %.

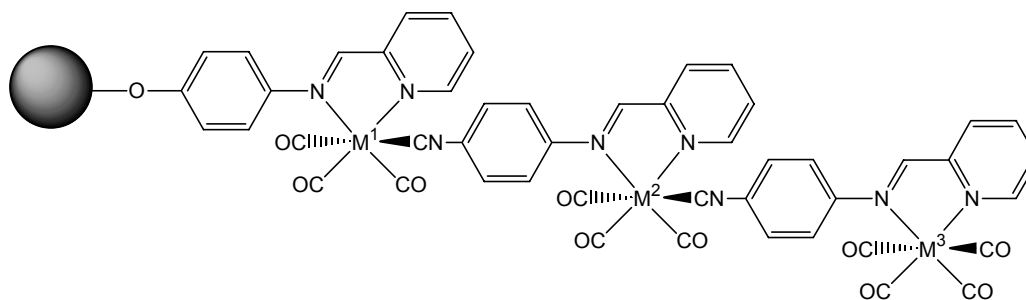
27b M¹=Mo; M²=W

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2076 (m, CN), 1920 (m, CO), 1954 (vs, CO), 1828 (s, CO) cm⁻¹.

UV/Vis: λ_{\max} = 420 (sh), 800 (br.) nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 9.03 % bei 200°C; $\Delta m/m$ berechnet = 9.77 %.

5. Experimenteller Teil



$\text{M}^1 = \text{Mo}, \text{M}^2 = \text{Mo}, \text{M}^3 = \text{Mo}$ (28b); $\text{M}^1 = \text{Mo}, \text{M}^2 = \text{Mo}, \text{M}^3 = \text{Cr}$ (29b);

$\text{M}^1 = \text{Mo}, \text{M}^2 = \text{Mo}, \text{M}^3 = \text{W}$ (30b); $\text{M}^1 = \text{Mo}, \text{M}^2 = \text{W}, \text{M}^3 = \text{Cr}$ (31b)

$\text{M}^1 = \text{Cr}, \text{M}^2 = \text{Mo}, \text{M}^3 = \text{W}$ (32b)

Ansatz:

(0.25mmol) (25b, 26b, 27b)

(0.38mmol) $(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{M}^3(\text{CO})_4$

Harz **25b**, **26b** bzw. **27b** wird zum Quellen mit THF (40 ml) behandelt. $[(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{M}^3(\text{CO})_4]$ (0.38 mmol) wird in 10 ml THF gelöst und zugegeben. Nach einstündigem Rühren wird die Lösung durch Filtration entfernt und das Harz solange mit THF gewaschen, bis in der Waschlösung IR-spektroskopisch keine Carbonyl-Verbindungen nachweisbar sind. Trocknen des Harzes im Vakuum ergibt (**25b**, **26b** bzw. **27b**) als schwarze Pulver.

28b $\text{M}^1 = \text{Mo}; \text{M}^2 = \text{Mo}, \text{M}^3 = \text{Mo}$

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2084$ (m, CN), 2014 (m, CO), 1922 (m, CO), 1853 (vs, CO), 1833 (s, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 420$ (sh), 760 (s.br.) nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 14.15 % bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 13.1 %.

5. Experimenteller Teil

29b $M^1=Mo$; $M^2=Mo$, $M^3=Cr$

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2083$ (m, CN), 2008 (m, CO), 1921 (m, CO), 1847 (vs, CO), 1826 (s, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: $\lambda_{max} = 420$ (sh), 850 (br.) nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 14.46 % bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 13.7 %.

30b $M^1=Mo$; $M^2=Mo$, $M^3=W$

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2088$ (m, CN), 2011 (m, CO), 1920 (m, CO), 1902 (vs, CO), 1847 (s, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: $\lambda_{max} = 420$ (sh), 640 (br.), 800 (sh) nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 13.55 % bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 13.11 %.

31b $M^1=Mo$; $M^2=W$, $M^3=Cr$

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2083$ (m, CN), 2007 (m, CO), 1920 (m, CO), 1898 (vs, CO), 1846 (s, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: $\lambda_{max} = 445$ (sh), 875 (br.) nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 13.83 % bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 13.23 %.

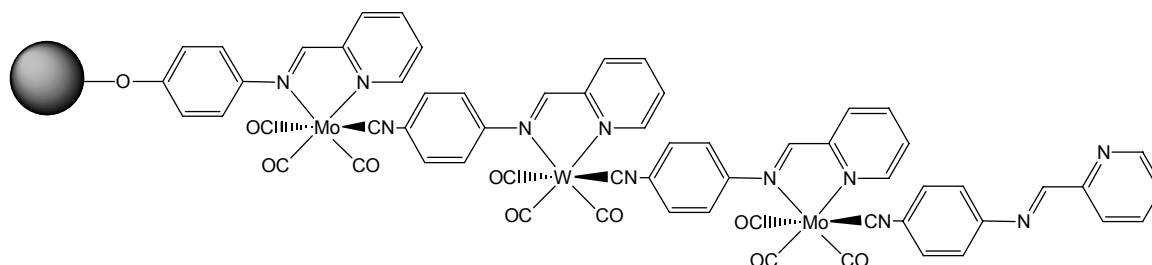
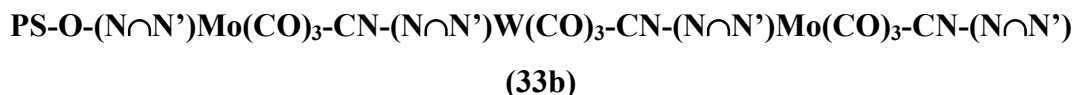
32b $M^1=Cr$; $M^2=Mo$, $M^3=W$

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2084$ (m, CN), 2006 (m, CO), 1916 (m, CO), 1849 (s, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: $\lambda_{max} = 450$ (sh), 820 (br.) nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 13.83 % bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 13.35 %.

5. Experimenteller Teil



Ansatz:

(0.25mmol) **27b**

(0.38mmol) (CH₃CN)₃Mo(CO)₃

79.0 mg (0.38mmol) CN-(N∩N')

Harz **27b** (500 mg, 0.25 mmol) wird zum Quellen in 25 ml Toluol suspendiert. [(CH₃CN)₃Mo(CO)₃] (115 mg, 0.38 mmol) wird in 10 ml CH₃CN gelöst und zu **27b** gegeben. Nach halbstündigem Rühren wird das Lösungsmittelgemisch durch Filtration entfernt und das Polymer wurde so lange mit Toluol/CH₃CN (1:1) gewaschen, bis in der Waschlösung IR-spektroskopisch kein (CH₃CN)₃Mo(CO)₃ mehr nachweisbar ist. Das Harz wird direkt nach der Reinigung zum Quellen in THF (25 ml) suspendiert. CN-(N∩N') (79 mg, 0.38 mmol) wird in 15 ml THF gelöst und dazu gegeben, wobei sich sofort schwarzes **33b** bildet. Nach halbstündigem Rühren wird die Lösung entfernt und das Harz so lange mit THF gewaschen, bis in der Waschlösung IR-spektroskopisch kein freies CN-(N∩N') mehr nachweisbar ist. Trocknen des Harzes im Vakuum ergibt **33b** als schwarzes Pulver.

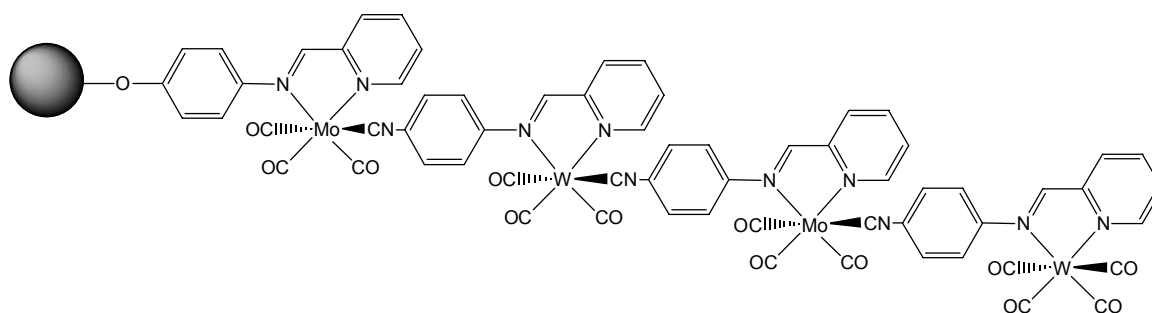
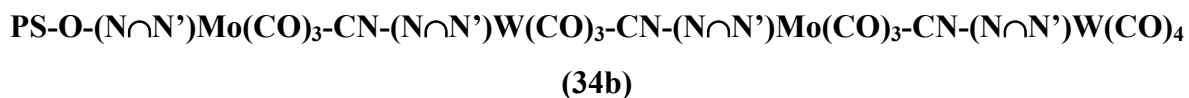
33b M¹=Mo; M²=W; M³=Mo

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2090 (m, CN), 1919 (m, CO), 1855 (vs, CO), 1828 (s, CO) cm⁻¹.

UV/Vis: λ_{\max} = 450 (sh), 780 (sh.), 1050(br) nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 11.22 % bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 11.14 %.

5. Experimenteller Teil



Ansatz:

(0.25mmol) **33b**

(0.38mmol) (CH₃CN)₂W(CO)₄

Harz **33b** wird zum Quellen mit THF (40 ml) behandelt. [(CH₃CN)₂W(CO)₄] (0.38 mmol) wird in 10 ml THF gelöst und zugegeben. Nach einstündigem Rühren wird die Lösung durch Filtration entfernt und das Harz solange mit THF gewaschen, bis in der Waschlösung IR-spektroskopisch keine Molybdän-Carbonyl-Verbindungen mehr nachweisbar sind. Trocknen des Harzes im Vakuum ergibt **34b** als schwarzes Pulver.

34b M¹=Mo; M²=W, M³=Mo; M⁴=W

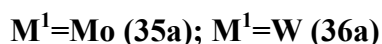
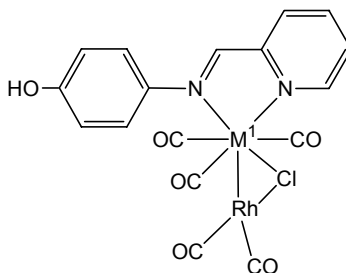
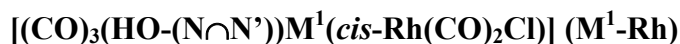
IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2084 (m, CN), 2011 (m, CO), 1922 (m, CO), 1856 (vs, CO), 1833 (s, CO) cm⁻¹.

UV/Vis: λ_{\max} = 450 (sh), 760(br), 1050(br) nm.

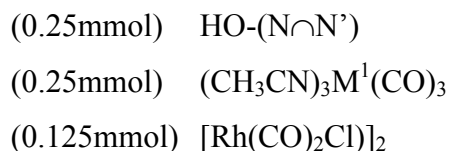
TG: $\Delta m/m$ gemessen = 14.32 % bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 14.35 %.

5. Experimenteller Teil

5.4 Lösungssynthese der Komplexe mit Metall-Metall Bindungen



Ansatz:



(CH₃CN)₃M¹(CO)₃ und HO-(N∩N') werden in einem Schlenkkolben mit 100 ml Acetonitril versetzt. Nach einstündigem Rühren (bei 40°C für M¹=W, bei 25°C für M¹=Mo) ändert sich die Farbe der Lösung von gelb nach tiefblau. Nach vollständiger Reaktion (IR-Kontrolle) wird die blaue Lösung auf -10°C gekühlt. [Rh(CO)₂Cl]₂ wird in THF gelöst und tropfenweise dazu gegeben, wobei sich die Farbe der Lösung von tiefblau zu braun ändert. Nach zehnminütigem Rühren werden 50ml PE-40/60 hinzugefügt, wobei sich ein schwarzer Niederschlag bildet. Nach Abtrennung der überstehenden Lösung wird der schwarze Niederschlag mit Ether/PE-40/60 (1:1) gewaschen und anschließend unter Vakuum getrocknet.

35a:

C₁₇H₁₀N₂O₆ClMoRh (572.57):

berechnet [%]: C 35.66, H 1.76, N 4.89;

gefunden [%]: C 36.03, H 3.09, N 4.90.

5. Experimenteller Teil

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 3390$ (br., OH), 2067(vs, CO), 2003 (m, CO), 1933 (vs, CO), 1847 (m, CO), 1829 (m, CO), cm^{-1} .

FAR-IR: $\tilde{\nu}_{\text{M-Cl}} = 325 \text{ cm}^{-1}$.

UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 340, 372, 520 \text{ nm}$.

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): 9.07 (d, 1H, H^{12} , $^3J_{\text{HH}} = 4.43\text{Hz}$), 8.47 (s, 1H, H^7), 8.07(t, 1H, H^{10}), 7.89 (d, 1H, H^9 , $^3J_{\text{HH}} = 6.82\text{Hz}$), 7.63(t, 1H, H^{11}), 7.36 (d, 2H, $\text{H}^{2,6}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.87\text{Hz}$), 6.80 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.52\text{Hz}$), 6.32 (s, 1H, H^{OH})ppm.

36a:

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{ClWRh}$ (660.48):

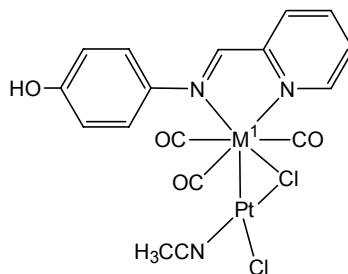
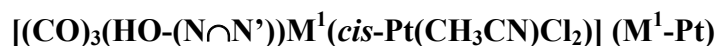
MS (FAB): $m/z = 503$ (30) [$\text{M}^+ - (\text{Rh}(\text{CO})_2)$].

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 3360$ (br., OH), 2086(vs, CO), 2069 (m, CO), 2006 (vs, CO), 1899 (m, CO), 1847 (m, CO), cm^{-1} .

FAR-IR: $\tilde{\nu}_{\text{M-Cl}} = 323 \text{ cm}^{-1}$.

UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 325, 365, 545 \text{ nm}$.

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): 9.07 (d, 1H, H^{12} , $^3J_{\text{HH}} = 5.52\text{Hz}$), 8.78 (s, 1H, H^7), 8.55(d, 1H, H^9 , $^3J_{\text{HH}} = 5.52\text{Hz}$), 7.9-8.5 (m, 2H, $\text{H}^{10,11}$), 7.37(d, 2H, $\text{H}^{2,6}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.85\text{Hz}$), 6.93 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.87\text{Hz}$)ppm.



$\text{M}^1 = \text{Mo}$ (37a) ; $\text{M}^1 = \text{W}$ (38a)

5. Experimenteller Teil

Ansatz:

- (0.25mmol) HO-(N \cap N')
- (0.25mmol) (CH₃CN)₃M¹(CO)₃
- (0.25mmol) (CH₃CN)₂Pt(Cl)₂

(CH₃CN)₃M¹(CO)₃ und HO-(N \cap N') werden in einem evakuierten Schlenkkolben mit 100 ml Acetonitril versetzt. Nach einstündigem Rühren (bei 40°C für M¹=W bei 25°C für M¹=Mo) ändert sich die Farbe der Lösung von gelb nach tiefblau. Nach vollständiger Reaktion (IR-Kontrolle), wird das [(CH₃CN)₂Pt(Cl)₂] in CH₃CN gelöst und hinzugefügt. Nach einstündigem Rühren bei 60°C ändert sich die Farbe der Lösung von tiefblau zu dunkelbraun. Das Produkt wird mit 50ml PE-40/60 ausgefällt und mehrmals mit Ether/PE-40/60 (1:1) gewaschen.

37a:

C₁₇H₁₃N₃O₄Cl₂MoPt (685.24):

berechnet [%]: C 29.80, H 1.91, N 6.13;

gefunden [%]: C 27.64, H 2.53, N 6.32.

MS (FAB): m/z = 658 (25) [M⁺-CO], 611(40) [M⁺-(CH₃CN)-Cl], 698 (40) [M⁺-3(CO)], 544 [M⁺-(CH₃CN)-2Cl-CO].

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2338(vs, CN), 2053 (m, CO), 1930 (vs, CO), 1861 (m, CO).

UV/Vis: λ_{\max} = 290, 355, 525 nm.

¹H NMR (CD₃CN): 9.03 (d, 1H, H¹², ³J_{HH} = 5.46 Hz), 8.67 (s, 1H, H⁷), 7.91-8.06(m, 2H, H^{10,11}), 7.51-7.6 (m, 2H, H^{9,2,6}), 7.31 (s, 1H, H^{OH}), 6.91 (d, 2H, H^{3,5}, ³J_{HH} = 8.87 Hz) ppm.

38a:

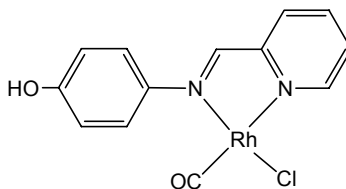
C₁₇H₁₃N₃O₄Cl₂WPt (773.15):

IR (CsI): $\tilde{\nu}$ = 2336(vs, CN), 2038 (m, CO), 1959 (vs, CO), 1890 (m, CO).

UV/Vis: λ_{\max} = 305, 355, 530 nm.

¹H NMR (CD₃CN): 9.14 (d, 1H, H¹², ³J_{HH} = 5.12 Hz), 8.86 (s, 1H, H⁷), 8-8.1 (m, 2H, H^{9,10}), 7.4-7.5(m, 3H, H^{11,2,6}), 6.91 (d, 2H, H^{3,5}, ³J_{HH} = 8.87 Hz), 6.61 (s, 1H, H^{OH})ppm.

5. Experimenteller Teil



(39a)

Ansatz:

(0.25 mmol) HO-(N \cap N')

(0.125 mmol) [Rh(CO)₂Cl]₂

[Rh(CO)₂Cl]₂ und HO-(N \cap N') werden in einem evakuierten Schlenkkolben mit 100 ml THF versetzt. Die Lösung wird sofort tiefrot. Nach vollständiger Reaktion des Rhodium-Komplexes (IR-Kontrolle) wird das Produkt mit 50 ml PE-40/60 ausgefällt und unter Vakuum getrocknet.

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 1987$ (s, CO) cm⁻¹.

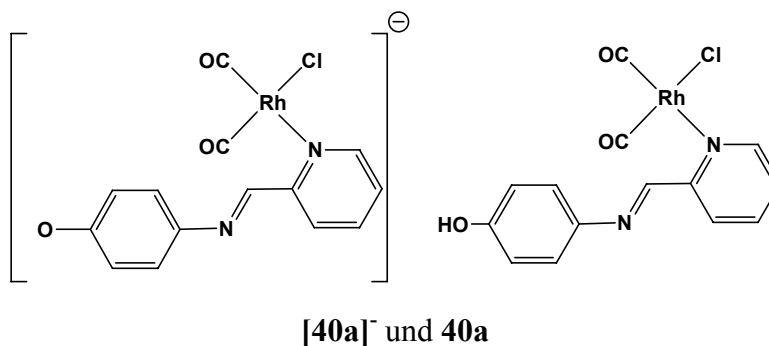
FAR-IR (CsI): $\tilde{\nu} = 325$ (s, Cl) cm⁻¹.

UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 380$ nm.

¹H NMR (CD₂Cl₂): 9.31 (d, 1H, H¹²), 8.56 (d, 1H, H⁷), 8.29 (s, 1H, H^{OH}), 8.03 (t, 1H, H¹⁰), 7.71-7.85 (m, 2H, H^{9, 11}), 7.36 (d, 2H, H^{2, 6}), 6.83 (d, 2H, H^{3, 5}) ppm.

5. Experimenteller Teil

$[(\text{HO}-(\text{N}\curvearrowright\text{N}')\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]$



Ansatz:

- (0.25 mmol) PS-Si(*i*Pr)₂-O-(N \curvearrowright N')
- 1% DVB; 0.9 mmol Ligand g⁻¹
- (0.15 mmol) [Rh(CO)₂Cl]₂

Das Polymer und das Rhodium-Dimer [Rh(CO)₂Cl]₂ werden in einem evakuierten Schlenkkolben mit 100 ml THF versetzt. Die Farbe des Polymers wird sofort rot. Nach vollständiger Reaktion (IR-Kontrolle) wird das Polymer mit 50 ml THF gewaschen und in 50 ml THF suspendiert. Der immobilisierte Komplex wird von der Festphase durch Zugabe von 0.3 mmol *n*Bu₄NF freigesetzt und der erhaltene anionische Komplex **[40a]⁻** wird durch Zugabe von CH₃COOH protoniert. Der neutrale Rhodium-Dicarbonyl-Komplex **40a** wird anschließend mit 25 ml PE-40/60 ausgefällt, und im Vakuum getrocknet. Aufgrund seiner geringen Löslichkeit konnte Komplex **40a** nur IR-spektroskopisch untersucht werden.

[40a]⁻

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2052$ (s, CO), 1975 (s, CO) cm⁻¹.

UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 385$ nm.

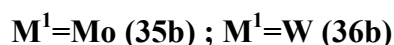
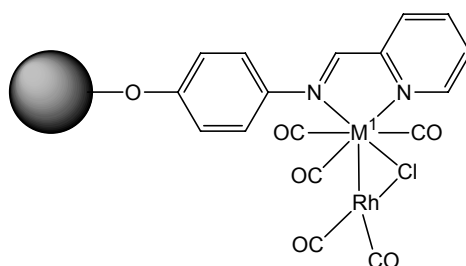
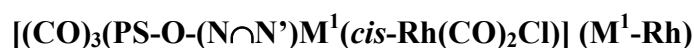
5. Experimenteller Teil

$^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): 8.55 (d, 1H, H^{12} , $^3J_{\text{RhH}} = 4.43$ Hz), 8.51 (d, 1H, H^7), 8.03 (d, 1H, H^9 , $^3J_{\text{HH}} = 8.53$ Hz), 7.72 (m, 1H, H^{10}), 7.58 (m, 1H, H^{11}), 7.16 (d, 2H, $\text{H}^{2,6}$, $^3J_{\text{HH}} = 8.53$ Hz), 6.83 (d, 2H, $\text{H}^{3,5}$, $^3J_{\text{HH}} = 7.85$ Hz) ppm.

40a

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2060$ (s, CO), 1982 (s, CO) cm^{-1} .

5.5 Festphasensynthese der Komplexe mit Metall-Metall Bindungen



Ansatz

500.0 mg (0.25 mmol) PS-Si(*i*Pr)₂-O-(N∩N')

1% DVB; 0.9 mmol Ligand g⁻¹

(0.25 mmol) (CH₃CN)₃M(CO)₃ M=Mo,W

(0.15 mmol) [Rh(CO)₂Cl]₂

Das Polymer und [(CH₃CN)₃M¹(CO)₃] werden in einem evakuierten Schlenk Kolben mit 100 ml Acetonitril/Toluol 1:1 versetzt. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde auf 50°C erhitzt, wobei sich die Farbe des Harzes von gelb nach tiefblau ändert. Die Suspension wird abfiltriert, mit 20 ml Acetonitril/Toluol (1:1) gewaschen und wieder in Toluol suspendiert. [Rh(CO)₂Cl]₂ wird in 10 ml THF gelöst und tropfenweise hinzugeführt. Nach einstündigem

5. Experimenteller Teil

Rühren [bei 50°C für $M^1=W$ und 25°C für $M^1=Mo$] wird die Suspension abfiltriert und mit Toluol gewaschen.

35b:

IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2069$ (s, CO), 1993 (s, CO), 1909 (s, CO), 1847 (s, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 785$ nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 6.25% bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 6.12%

36b:

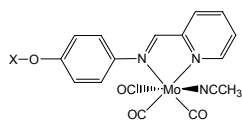
IR (CsI): $\tilde{\nu} = 2069$ (s, CO), 1996 (s, CO), 1894 (s, CO), 1847 (m, CO) cm^{-1} .

UV/Vis: $\lambda_{\text{max}} = 810$ nm.

TG: $\Delta m/m$ gemessen = 5.03% bei 230°C; $\Delta m/m$ berechnet = 5.75%

6. Formelverzeichnis

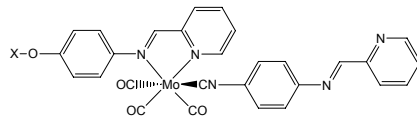
6. Formelverzeichnis



XO-(N \cap N')Mo(CO)₃(NCCH₃)

1a: X = H

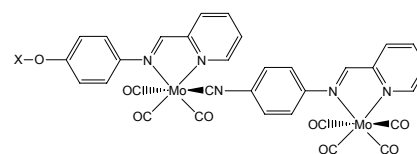
1b: X=PS-(*i*Pr)₂



XO-(N \cap N')Mo(CO)₃CN-(N \cap N')

2a: X = H

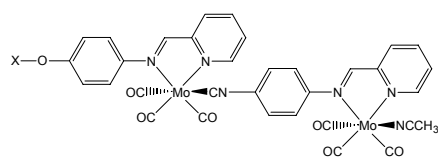
2b: X=PS-(*i*Pr)₂



XO-(N \cap N')Mo(CO)₃CN-(N \cap N')Mo(CO)₄

3a: X = H

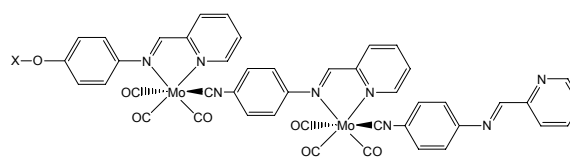
3b: X = PS-(*i*Pr)₂



XO-(N \cap N')Mo(CO)₃C≡N-(N \cap N')Mo(CO)₃NCCH₃

4a: X = H

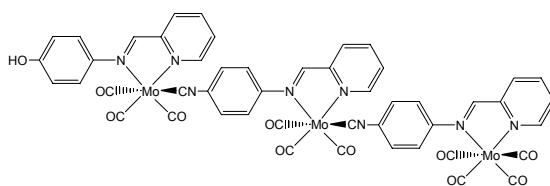
4b: X=PS-(*i*Pr)₂



XO-(N \cap N')Mo(CO)₃C≡N-(N \cap N')Mo(CO)₃C≡N-(N \cap N')

5a: X = H

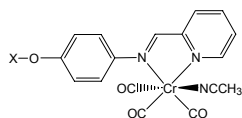
5b: X=PS-(*i*Pr)₂



XO-(N \cap N')Mo(CO)₃CN-(N \cap N')Mo(CO)₃CN-(N \cap N')Mo(CO)₄

6a: X = H

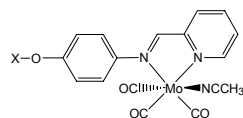
6b: X=PS-(*i*Pr)₂



XO-(N \cap N')Cr(CO)₃(NCCH₃)

7a: X = H

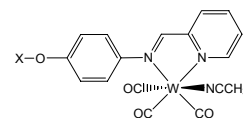
7b: X=PS-(*i*Pr)₂



XO-(N \cap N')Mo(CO)₃(NCCH₃)

8a = 1a: X = H

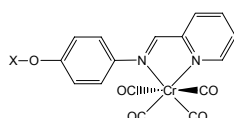
8b = 1b: X=PS-(*i*Pr)₂



XO-(N \cap N')W(CO)₃(NCCH₃)

9a: X = H

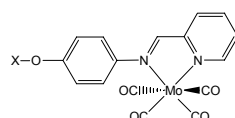
9b: X = PS-(*i*Pr)₂



XO-(N \cap N')Cr(CO)₄

10a: X = H

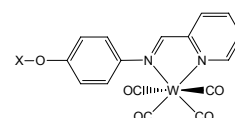
10b: X=PS-(*i*Pr)₂



XO-(N \cap N')Mo(CO)₄

11a: X = H

11b: X=PS-(*i*Pr)₂

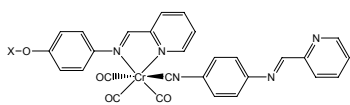


XO-(N \cap N')W(CO)₄

12a: X = H

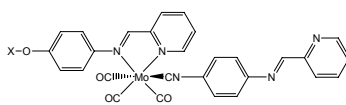
12b: X = PS-(*i*Pr)₂

6. Formelverzeichnis



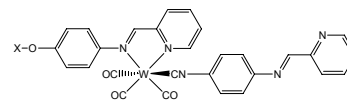
13a: X = H

13b: X=PS-(*i*Pr)₂



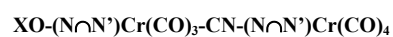
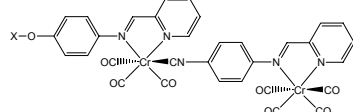
14a = 1a: X = H

14b = 1b: X=PS-(*i*Pr)₂



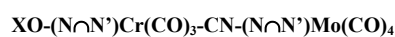
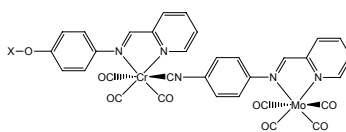
15a: X = H

15b: X = PS-(*i*Pr)₂



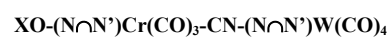
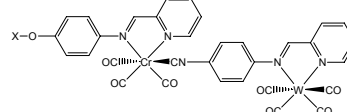
16a: X = H

16b: X=PS-(*i*Pr)₂



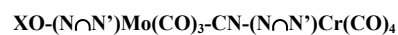
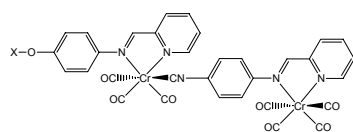
17a: X = H

17b: X=PS-(*i*Pr)₂



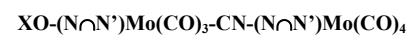
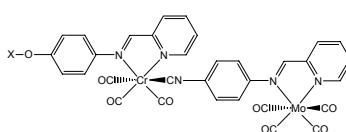
18a: X = H

18b: X = PS-(*i*Pr)₂



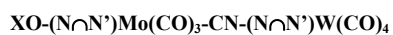
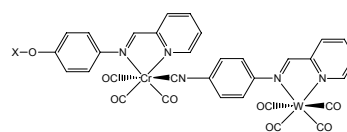
19a: X = H

19b: X=PS-(*i*Pr)₂



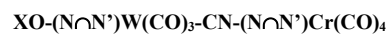
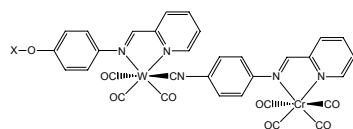
20a: X = H

20b = 3b: X=PS-(*i*Pr)₂



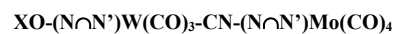
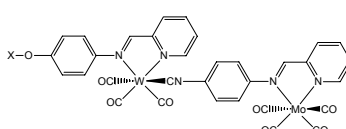
21a: X = H

21b: X = PS-(*i*Pr)₂



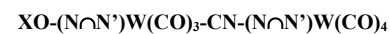
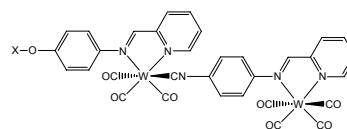
22a: X = H

22b: X=PS-(*i*Pr)₂



23a: X = H

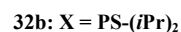
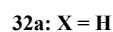
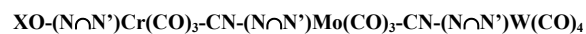
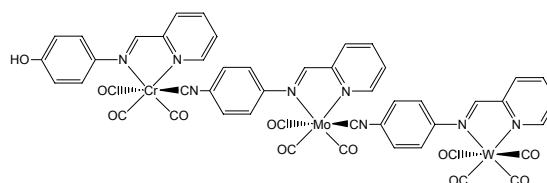
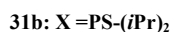
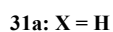
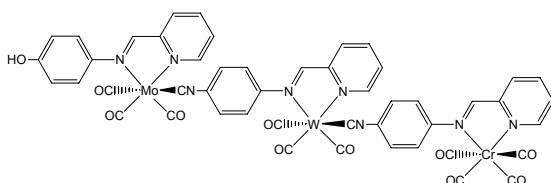
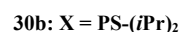
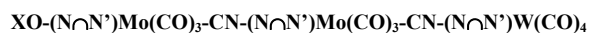
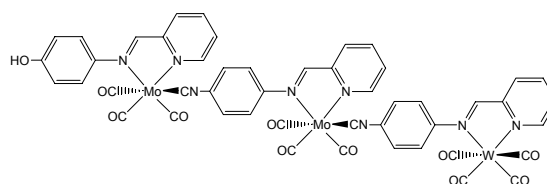
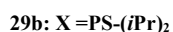
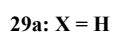
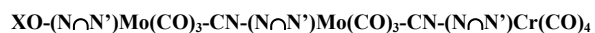
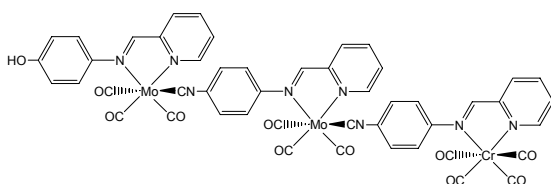
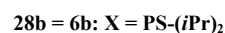
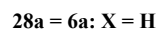
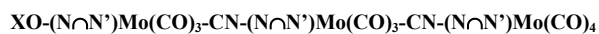
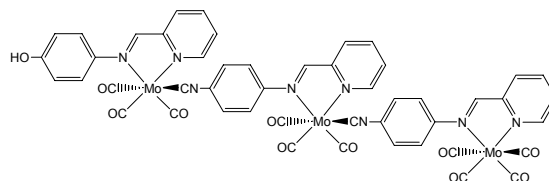
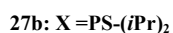
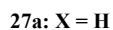
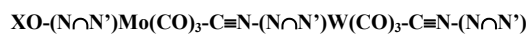
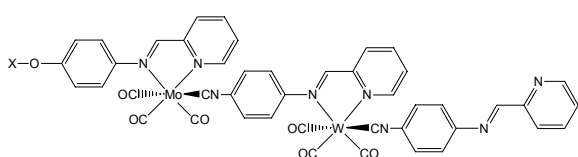
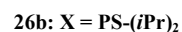
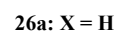
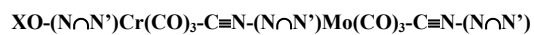
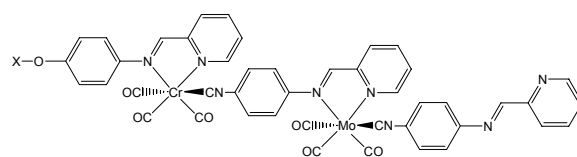
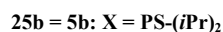
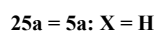
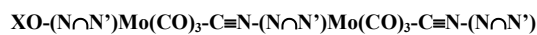
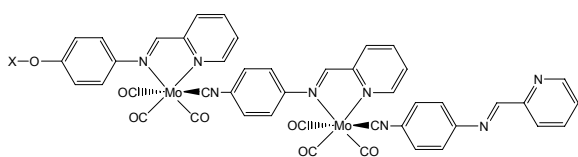
23b: X=PS-(*i*Pr)₂



24a: X = H

24b: X = PS-(*i*Pr)₂

6. Formelverzeichnis



7. Literaturverzeichnis

- [1] S. S. Sun, A. J. Lees., *Organometallics* **2002**, *21*, 39-49.
- [2] Z. Peng, A. R. Gharavi, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc* **1997**, *119*, 4622-4632.
- [3] K. Kalyanasundaram, *Coord. Chem. Rev.* **1982**, *46*, 159-244.
- [4] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 269-277.
- [5] Y. X. Fan, R. C. Eckhardt, R. L. Byer, R. K. Route, R. S. Fiegelson, *Appl. Phys. Lett.* **1984**, *45*, 313-315.
- [6] R. C. Miller, D. A. Kleinman, A. Savage, *Phys. Rev. Lett.* **1963**, *11*, 146.
- [7] T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 167-187.
- [8] C. Sauteret, J.P. Hermann, R. Frey, F. Pradere, J. Ducuing, L.H. Baughman, R. R. Chance., *Phys. Rev. Lett.* **1976**, *36*, 956-959.
- [9] N. J. Long, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 21-38; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 37-54.
- [10] M. F. Rubner, H. Rudmann, S. Shimada, *J. Am. Chem. Soc* **2002**, *124*, 4918-4921.
- [11] L. Dalton, B. Carlson, G. D. Phelan, W. Kaminski, X. Jiang, *J. Am. Chem. Soc* **2002**, *124*, 14162-14172.
- [12] M. E. Thompson, C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* **2001**, *90*, 5048.
- [13] M. E. Thompson, S. Lamansky, D. Murphy, S. R. Forrest, *J. Am. Chem. Soc* **2001**, *123*, 4304-4312.
- [14] K. Y. Jen, X. Jiang, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 713.
- [15] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, S. R. Forrest, M. E. Thompson, S. Sibley, *Nature* **1998**, *395*, 151-154.
- [16] Y. Cao, I. D. Parker, G. Yu, C. Zhang, A. J. Heeger, *Nature* **1999**, *397*, 414-417.
- [17] M. A. Baldo, D. F. O'Brien, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 14422-14428.
- [18] M. A. Baldo, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **2000**, *403*, 750-753.
- [19] K. S. Schanze, S. Liu, *Chem. Commun.* **2004**, 1510-1511.
- [20] M. F. Rubner, E. S. Handy, A. J. Pal, *J. Am. Chem. Soc* **1999**, *121*, 3525-3528.
- [21] K. S. Schanze, K. A. Walters, K. D. Ley, C. S. P. Cavalaheiro, *J. Am. Chem. Soc* **2001**, *123*, 8329-8342.
- [22] N. Chawdhury, A. Köhler, R. H. Friend, W. Y. Wong, J. Lewis, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4963.

7. Literaturverzeichnis

- [23] M. E. Thompson, M. A. Baldo, S. R. Forrest, S. Sibley, *Chem. Mater.* **1999**, *11*, 3709-3713.
- [24] R. H. Friend, A. Köhler, J. S. Wilson, M. S. Khan, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7627.
- [25] A. Köhler, J. S. Wilson, N. Chawdhury, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9412-9417.
- [26] C. X. Cui, M. Kertesz, Y. Jiang, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5172-5179.
- [27] *Electronic Materials: The Oligomer Approach*, Wiley-VCH Weinheim, **1998**.
- [28] K. S. Schanze, K. D. Glusac, S. Jiang, *Chem. Commun.* **2002**, 2504-2505.
- [29] K. S. Schanze, G. B. Cunningham, Y. Li, S. Liu, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 12569-12572.
- [30] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2149.
- [31] N. Sukanya, R. Breinbauer, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2347-2349; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2297-2299
- [32] M. J. MacLachlan, M. Ginzburg, N. Coombs, T. W. Coyle, N. P. Raju, J. E. Greedan, G. A. Ozin, I. Manners, *Science* **2000**, *287*, 1460-1463.
- [33] E. C. Constable, J. Hjelm, R. W. Handel, A. Hagfeldt., C. E. Housecroft, R. J. Foster, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1073-1081.
- [34] J. van Slageren, F. Hartl, D. J. Stufkens, D. M. Martino, H. v. Willingen, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *208*, 309-320.
- [35] T. J. Marks, M. A. Ratner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 155-173; *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 167-187.
- [36] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2892-2826; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3016-3050
- [37] J. L. Serrano, M. Marcos, L. Oriol, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5362-5368.
- [38] A. A. Dembek, R. R. Burch, A. E. Feiring, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2087-2089.
- [39] I. Manners, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1712-1731; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1602-1621
- [40] F. Babudri, G. M. Farinola, F. Naso, *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 11-34.
- [41] A. C. W. Leung, J. H. Chong, M. J. MacLachlan, B. O. Patrick, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5051-5054.
- [42] Q. Wang, L. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11806-11811.
- [43] W. You, L. Wang, Q. Wang, L. Yu, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4636-4645.
- [44] C. Piguet, G. Hopfgartner, B. Bocquet, O. Schaad, A. F. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9092-9102.

7. Literaturverzeichnis

- [45] C. Kaes, M. W. Hosseini, C. E. F. Rickard, B. W. Skelton, A. H. White, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 920-922; *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 970-973
- [46] M. Simard, D. Su, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4696.
- [47] R. Podgajny, T. Korzeniak, K. Stadnicka, Y. Dromzée, N. W. Alcock, W. Errington, K. Kruczala, M. Balanda, T. J. Kemp, M. Verdaguer, B. Sieklucka, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 3458-3468.
- [48] T. Imae, Y. Ikeda, M. Iida, N. Koine, S. Kaizaki, *Langmuir* **1998**, *14*, 5631-5635.
- [49] R. Dobrawa, M. Lysetska, P. Ballester, M. Grüne, F. Würthner, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1315-1325.
- [50] U. S. Schubert, C. D. Eisenbach, *Macromolecules* **1993**, *26*, 7372-7374.
- [51] B. G. G. Lohmeijer, U. S. Schubert, *J. Pol. Science* **2003**, *41*, 1413-1427.
- [52] D. Perreault, M. Drouin, A. Michael, P. D. Harvey, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3688-3689.
- [53] K. Yamamoto, *J. Pol. Science A* **2005**, *43*, 3719-3727.
- [54] G. R. Newkome, E. He, Ch. N. Moorefield, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1689-1746.
- [55] *Comprehensive Coordination Chemistry II, Vol. 7*, Elsevier Ltd., **2003**.
- [56] D. J. Díaz, G. D. Storrier, S. Bernhard, K. Takada, H. D. Abruña, *Langmuir* **1999**, *15*, 7351-7354.
- [57] D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 138-175; *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 119-157
- [58] G. D. Storrier, K. Takada, H. D. Abruña, *Langmuir* **1999**, *15*, 872-884.
- [59] S. H. Chong, S. C. F. Lam, V. W. W. Yam, N. Zhu, K. K. Cheung, *Organometallics* **2004**, *23*, 4924-4933.
- [60] E. B. Namdas, T. D. Anthopoulos, I. D. W. Samuel, M. J. Frampton, S. C. Lo, P. L. Burn, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86*, 161104.
- [61] F. Zeng, S. C. Zimmerman, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1681-1712.
- [62] J. W. J. Knapen, A. W. van der Made, J. C. de Wilde, P. W. W. N. M. van Leeuwen, P. Wijkens., D. M. Grove, G. Van Koten, *Nature* **1994**, *372*, 659-663.
- [63] A. M. Caminade, J. P. Majoral, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1917-1926.
- [64] D. Astruc, H. Heuzé, S. Gatard, D. Méry, S. Nlate, L. Plaut, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 329-338.
- [65] M. S. Choi, T. Yamazaki, I. Yamazaki, T. Aida, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *43*, 150-158.
- [66] D. S. Tyson, C. R. Luman, F. N. Castellano, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3578-3586.

7. Literaturverzeichnis

- [67] X. Zhou, D. S. Tyson, F. N. Castellano, *Angew. Chem.* **2000**, *23*, 4471-4475; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4301-4305.
- [68] H. Le Bozec, T. Le Bouder, O. Maury, A. Bondon, K. Costuas, E. Amouyal, I. Ledoux, J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12284-12299.
- [69] M. Kaneko, S. Nemoto, A. Yamada, Y. Kurimura, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *44*, L289-L290.
- [70] M. Kaneko, A. Yamada, Y. Kurimura, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *45*, L73-L74.
- [71] L. X. Dai, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 5846-5850; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3726-3729
- [72] C. Bolm, A. Gerlach, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 21-27.
- [73] M. J. Hinner, M. Grosche, E. Herdtweck, W. R. Thiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2251-2257.
- [74] A. V. Malkov, I. R. Baxendale, D. J. Mansfield, P. Kocovsky, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2001**.
- [75] T. Taniguchi, Y. Fukasawa, T. Miyashita, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 1920-1924.
- [76] J. N. Younathan, S. F. McClanahan, T. J. Meyer, *Macromolecules* **1989**, *22*, 1048-1054.
- [77] W. E. Jones Jr., S. M. Baxter, G. F. Strouse, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7363-7373.
- [78] L. M. Dupray, M. Devenney, D. R. Striplin, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10243-10244.
- [79] J. Olmsted III, S. F. McClanahan, E. Danielson, J. N. Younathan, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3297-3301.
- [80] D. A. Friesen, T. Kajita, E. Danielson, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 2756-2762.
- [81] L. M. Dupray, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6299-6307.
- [82] M. A. Camacho, A. K. Kar, W. E. Lidnsell, C. Murray, P. N. Preston, B. S. Wherrett, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1251-1256.
- [83] Z. Lei, X. Han, Y. Hu, Y. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *75*, 1068-1074.
- [84] T. Yamamoto, T. Maruyama, T. Ikeda, M. Sisido, *Chem. Commun.* **1990**, *19*, 1306-1307.
- [85] R. J. Card, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7733-7734.
- [86] S. Tamagaki, R. J. Card, D. C. Neckers, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6635-6639.
- [87] R. J. Card, D. C. Neckers, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2345-2349.

7. Literaturverzeichnis

- [88] R. J. Card, C. E. Liesner, D. C. Neckers, *J. Org. Chem* **1979**, *44*, 1095-1098.
- [89] R. S. Drago, E. D. Nyberg, A. G. E. A'MMA, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 2461-2466.
- [90] M. S. Robillard, A. R. P. M. Valentijn, N. J. Meeuwenoord, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, J. Reedijk, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3226-3229; *Angew. Chem. Int. Ed* **2000**, *39*, 3096-3099
- [91] M. S. Robillard, J. S. Leith, G. A. van der Marel, J. H. van Boom, J. Reedijk, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1529-1532.
- [92] F. H. Zelder, A. A. Mokhir, R. Krämer, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 8618-8620.
- [93] D. R. van Staveren, N. Metzler-Nolte, *Chem. Commun.* **2002**, 1406-1407.
- [94] K. J. Kise, B. E. Bowler, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 379-386.
- [95] C. A. Hastings, J. K. Barton, *Biochemistry* **1999**, *38*, 10042-10051.
- [96] J. F. Valiant, R. W. Riddoch, D. W. Hughes, D. G. Roe, T. K. Fauconnier, J. R. Thornback, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *325*, 155-163.
- [97] N. E. Leadbeater, H. A. Cruse, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4450-4453.
- [98] K. Heinze, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2922-2932.
- [99] K. Heinze, U. Winterhalter, T. Jannack, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 4203-4210.
- [100] E. O. Fischer, K. S. Z. Brenner, *Naturforsch.* **1962**, *17*, 774.
- [101] E. Cariati, D. Roberto, R. Ugo, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3707-3732.
- [102] C. Dossi, R. Psaro, D. Roberto, R. Ugo, G. Zanderighi, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4368-4373.
- [103] A. Severenys, D. E. de Vos, L. Fiermans, F. Verpoort, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 606-609; *Angew. Chem. Int. Ed* **2001**, *40*, 586-589
- [104] S. Kawi, J. R. Chang, B. C. Gates, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5375-5383.
- [105] Z. Xu, S. Kawi, A. L. Rheingold, B. C. Gates, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4415-4417.
- [106] A. Zhao, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc* **1996**, *118*, 2458-2469.
- [107] A. Zhao, B. C. Gates, *Langmuir* **1997**, *13*, 4024-4030.
- [108] H. H. Lamb, A. S. Fung, P. A. Tooley, J. Puga, T. R. Krause, M. J. Kelley, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc* **1989**, *111*, 8367-8373.
- [109] S. Kawi, B. C. Gates, Z. Xu, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 503-509.
- [110] J. Puga, R. Patrini, K. M. Sanchez, B. C. Gates, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2479-2483.
- [111] J. R. Chang, D. C. Koningsberger, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc* **1992**, *114*, 6460-6466.
- [112] H. H. Lamb, B. C. Gates, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1099-1105.
- [113] J. F. Goellner, B. C. Gates, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3269-3281.

7. Literaturverzeichnis

- [114] J. Guzman, B. C. Gates, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 3303-3318.
- [115] R. B. Merrifield, *Science* **1965**, *150*, 178-185.
- [116] R. B. Merrifield, *Nature* **1965**, *207*, 522-523.
- [117] R. B. Merrifield, J. M. Stewart, N. Jernberg, *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 1905-1914.
- [118] R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 501-502.
- [119] P. Hodge, *Chem. Soc. Rev.* **1997**, *26*, 417-424.
- [120] S. Rana, P. White, M. Bradley, *J. Comb. Chem.* **2001**, *3*, 9-15.
- [121] D. C. Sherrington, *Chem. Commun.* **1998**, 2275-2286.
- [122] E. Bayer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 113; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 117-133.
- [123] M. Meldal, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 3077-3080.
- [124] A. Schleyer, M. Meldal, R. Manat, H. Paulsen, K. Bock, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2064-2067.
- [125] J. Rademann, M. Grotli, M. Meldal, K. Bock, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5459-5466.
- [126] S. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 1328-1333.
- [127] H. Rink, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3787-3790.
- [128] J. I. Crowler, H. Rapoport, *Acc. Chem. Res.* **1976**, *9*, 135-144.
- [129] C. McCusker, F. McKerlie, T. Wildman, J. Tierney, B. Wathey, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2000**, *1*, ix-xiv.
- [130] B. J. Backes, J. A. Ellman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11171.
- [131] J. Rebek, F. Gavina, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7112.
- [132] J. M. J. Fréchet, *Tetrahedron* **1981**, 663.
- [133] C. Chen, L. A. A. Randall, R. B. Miller, A. Daniel Jones, M. K. Kurth, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2661.
- [134] M. Patek, B. Drake, M. Lebl, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2227.
- [135] J. S. Früchtel, G. Jung, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 19-46; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 17-42
- [136] K. C. Nicolaou, N. Winssinger, J. P. F. Murphy, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2677; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2534-2537
- [137] J. T. Randolph, K. F. McClure, J. Samuel, J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5712-5719.
- [138] K. Heinze, J. D. Bueno, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4671-4674; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4533-4536
- [139] K. Heinze, J. D. Bueno, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 3498-3507.

7. Literaturverzeichnis

- [140] M. Palucki, P. J. Pospisil, W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9333.
- [141] B. B. Corden, R. S. Drago, R. P. Perito, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2903.
- [142] M. J. MacLachlan, A. C. W. Leung, B. O. Patrick, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5051-5054.
- [143] R. Santini, M. C. Griffith, M. Qi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8951-8954.
- [144] H. Beherens, E. Lindner, G. Lehnert, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *22*, 439-448.
- [145] C. P. Tsonis, M. F. Faron, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *114*, 293-298.
- [146] A. Vlcek, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *230*, 225-242.
- [147] F. A. Cotton, C. S. Kraihanzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4432-4438.
- [148] A. Vlcek, F. Baumann, W. Kaim, F. W. Grevels, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 215-220.
- [149] R. E. Dessy, L. Wieczorek, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4963.
- [150] A. Vlcek, S. Zális, D. Chantal, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3081-3086.
- [151] A. Vlcek, I. R. Farrell, F. Hartl, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4323-4331.
- [152] M. J. Kamlet, J.-L. M. Abboud, M. H. Abraham, R. W. Taft, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 2877-2887.
- [153] S. Spange, e. al., *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 4161-4167.
- [154] K. Heinze, V. Jacob, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3918-3923.
- [155] B. Yan, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 621-630.
- [156] G. Marano, *Diplomarbeit* **2005**, Universität Heidelberg.
- [157] S. Chun, E. E. Getty, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2155-2160.
- [158] D. M. Manuta, A. J. Lees, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1354-1359.
- [159] K. Heinze, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 540-547.
- [160] K. Heinze, V. Jacob, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 2379-2385.
- [161] M. Pizzotti, R. Ugo, C. Dragonetti, E. Annoni, *Organometallics* **2003**, *22*, 4001-4011.
- [162] M. Pizzotti, R. Ugo, D. Roberto, S. Bruni, *Organometallics* **2002**, *21*, 5830-5840.
- [163] L. Gonsalvi, J. A. Gaunt, H. Adams, A. Castro, G. J. Sunley, A. Haynes, *Organometallics* **2003**, *22*, 1047-1054.
- [164] J. van Slageren, A. L. Vermeer, D. J. Stufkens, M. Lutz, A. L. Spek, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *626*, 118-124.
- [165] E. C. Alyea, S. Song, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3864-3873.
- [166] M. A. Mitryaikina, L. S. Gracheva, V. K. Polovnyak, A. E. Usachev, Y. V. Yablokov, *J. Gen. Chem USSR* **1992**, *62*, 821-825.

7. Literaturverzeichnis

- [167] S. Morton, J. F. Nixon, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 282, 123-126.
- [168] H. van der Poel, G. van Koten, K. Vrieze, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, 51, 241-252.
- [169] E. Delgado-Laita, E. Sanchez, *Polyhedron* **1984**, 3, 799-804.
- [170] G. Mestroni, A. Camus, G. Zassinovich, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 65, 119-129.
- [171] B. R. Ramesh, G. K. N. Reddy, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 165, 93-99.
- [172] A. Deeming, I. P. Rothwell, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1979**, 1899-1911.
- [173] M. Aresta, E. Quaranta, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 215-221.
- [174] R. C. Gaussian 03, Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, Jr., J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; and Pople, J. A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
- [175] R. G. A. New, L. E. Sutton, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 1415-1422.
- [176] D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1962**, 1, 433.
- [177] K. M. Al-Khatumi, L.A.P. Kane-Maguire, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 428.
- [178] H. Werner, R. Prinz, *Chem. Ber.* **1967**, 100, 265-270.

8. Dank

8. Dank

An erster Stelle möchte ich *Priv. Doz. Dr. Katja Heinze* und *Herrn Prof. Dr. Gottfried Huttner* für die großzügige Unterstützung und die persönliche Betreuung der Arbeit danken.

Ich möchte allen ehemaligen und aktuellen Mitgliedern der AK Heinze, Huttner und Limberg danken, dass es so eine schöne Zeit geworden ist.

Priv. Doz. Dr. Katja Heinze danke ich für die Aufnahme der Röntgenstrukturen. *Thomas Jannack* danke ich für die Aufnahme der Massenspektren. *Steffen Sandhöfner* danke ich besonders für die geduldige und lehrreiche Unterstützung mit dem NMR-Spektrometer. *Christian Feige* danke ich für die Messung der CV's. *Dr. Elisabeth Kaißer* und *Karin Gissmann* danke ich für die Hilfe bei organisatorischen Fragen, für die gute Laune und ihren Beitrag zu einem angenehmen Klima in der Arbeitsgruppe.

Prof. Dr. Rolf Gleiter danke ich für die Bereitstellung des Osmometers.

Meinen Forschungspraktikanten *Alexander Schäfer*, *Felix Fischer*, *Stefan Kornmayer* und *Christian Gnamm* danke ich ganz besonders für ihren großen Einsatz.

Hanna Vaupel, *Manuela Beckmann*, *Andreas Fischer* und *Priv. Doz. Dr. Katja Heinze* danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Frederic Pilz, *Stefan Rogan*, *Volker Jakob*, *Manuela Beckmann*, *Steffen Sandhöfner*, *Elisabeth Kaißer*, *Nils Braun* und natürlich *Priv. Doz. Dr. Katja Heinze*, danke ich ganz besonders für die Freundlichkeit und die prima Zeit beim Skiurlaub, Klettern, Kartfahren, etc. *Frederic Pilz* danke ich ganz besonders für die gute Zeiten in den Alpen...so einen Schnarcher werde ich wohl nie wieder treffen!

Nils Braun danke ich ganz besonders für seine Geduld bei allen computertechnischen Problemen und für den leckeren Kaffee und Kuchen im Theoraum.

Anja Reinhardt und *Grazia Marano* danke ich für die nette Unterstützung in den langen Tagen des Graduiertenkollegs.

8. Dank

A mis padres les doy mil gracias por haber invertido toda una vida en apoyarme para hacer de mi lo que soy hoy, por haber sido siempre un soporte incondicional en todas las situaciones de mi vida y por haber sido el mas grande ejemplo de lo que significa luchar y tener coraje para lograr las metas propuestas. Es una fortuna y un gran orgullo poder decir que uds son mis padres. No habrá jamás palabras ni tiempo suficientes para poder expresarles mi agradecimiento.

A Dianita le doy las gracias por haber sido siempre la fuente de inspiración y el ejemplo de tenzidad y coraje. Gracias por enseñarme a volar!

Mil gracias a Winfried, Christine y René Krämer por su apoyo inmensurable, por haberme recibido con los brazos abiertos y haber hecho de este país lejano un sitio especial en mi corazón! Sin ustedes este proyecto de vida nunca se habría vuelto realidad. En el camino de la vida se encuentran muy pocas veces personas tan valiosas como ustedes. Contar con amigos como ustedes es la mayor fortuna que un ser humano puede acumular!

Hanna, a ti te estaré eternamente agradecido por tu comprensión y tu apoyo en los momentos mas difíciles de mi vida. Por haber estado ahí cuando mas te necesité y nunca haber perdido la fé en mi. Gracias por haber sido un fiel soporte en las largas noches durante el doctorado y por haber sido una luz en medio de la eterna oscuridad!

Especialmente te doy las gracias por tu enorme apoyo en la corrección de la tesis!

Finalmente gracias por haber decidido recorrer el camino de la vida a mi lado....gracias por amarme!