

Mono- und Multimetallische Bispyrazolylpyridinkatalysatoren und deren Anwendungen

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
zur Verleihung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

genehmigte Dissertation

(D 386)

Angefertigt im Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Kaiserslautern

im Arbeitskreis von

Prof. Dr. W. R. Thiel

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Cedric Groß

Wissenschaftliche Aussprache:

27. Juni 2019

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. R. Thiel

2. Berichterstatter: apl.-Prof. Dr. H. Sitzmann

Die praktische Tätigkeit der vorliegenden Arbeit wurde im Zeitraum von November 2015 bis Februar 2019 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel im Fachbereich Chemie an der Technischen Universität Kaiserslautern durchgeführt.

Promotionskommission

Vorsitzender: Prof. Dr. M. Gerhards

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. R. Thiel

2. Berichterstatter: apl.-Prof. Dr. H. Sitzmann

Dekan: Prof. Dr. W. R. Thiel

Termin der wissenschaftlichen Aussprache: 27.06.2019

Für

Jessy und Diana

Abstract

In this Ph.D. thesis several 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine ligands were functionalized in the backbone and in the *N*-positions of the ligand to give chiral C_2 -symmetric tridentate and bifunctional pentadentate ligands. The tridentate 2,6-bis(pyrazol-3-yl)pyridine ligands were used to synthesize iron(II) and ruthenium(II) catalysts for hydrosilylation and transfer hydrogenation of carbonyl compounds. Furthermore, first insights in the mechanism of these reactions catalyzed by such transition metal complexes were obtained. The bifunctional ligands could be received in very good yields and opened up the opportunity to gain a series of multi-metallic complexes. To acquire knowledge of cooperative effects of two or more metal centers in a catalytic reaction, the obtained mono and multi metallic complexes were tested in reduction reactions of ketones, resulting in very high activities of some multi-metallic complexes in comparison with their mono-metallic derivatives.



Resümee

In dieser Arbeit wurden 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinliganden im Ligandenrückgrat und in *N*-Position funktionalisiert, um chirale C_2 -symmetrische tridentate Liganden mit Stickstoffdonoratomen bzw. bifunktionelle pentadentate Liganden mit Stickstoff- und Phosphordonoratomen zu generieren. Die C_2 -symmetrischen tridentaten Liganden wurden mit Eisen(II)- und Ruthenium(II)vorstufen zu monometallischen Katalysatoren umgesetzt. Diese wurden erfolgreich in der Hydrosilylierung und Transferhydrierung von Carbonylverbindungen angewendet. Ebenso wurden erste Untersuchungen der Reaktionsmechanismenverläufe durchgeführt. Mit Hilfe der gut zugänglichen bifunktionellen Bispyrazolylpyridinliganden konnten zahlreiche mono- und multimetallische Übergangsmetallkomplexverbindungen synthetisiert und teilweise auf Kooperativität in der katalytischen Reduzierung von Ketonen getestet werden. Dabei wurde bei den durchgeführten Hydrierungs- und Transferhydrierungsreaktionen eine deutliche Aktivitätssteigerung einiger multimetallischer Katalysatoren im Vergleich zu deren monometallischen Derivaten beobachtet. Durch geschickte Wahl der Übergangsmetallkombinationen konnten zusätzlich erste Erkenntnisse über die Kooperativität innerhalb der multimetallischen Katalysatoren gewonnen werden.



Übersicht über die verwendeten Abkürzungen und Symbole

Ac	Acetyl
Ak	Arbeitskreis
Äq	Äquivalente
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
Bn	Benzyl
Bzw.	beziehungsweise
Bu / ⁿ Bu / nBu	n-Butyl
calc.	berechnet
CHN, EA	Elementaranalyse
COSMO	<i>conductor-like screening model</i>
Cy	Cyclohexyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
Dioxan	1,4-Dioxan
DFT	Dichte funktional theoretische
DME	Dimethoxyethan
DMF-DMA	Dimethylformamid dimethylacetal
DMSO	Dimethylsulfoxid
DCM	Dichlormethan
d. Th.	der Theorie
ee	Enantiomerenüberschuss (<i>enantiomeric excess</i>)
ESI-MS	<i>Electrospray ionisation mass spectrometry</i>
Et	Ethyl
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
exp.	experimentell bestimmt
ggf.	gegebenenfalls
GC	Gaschromatographie
h	Stunden
H ₂ O _{dest.}	deionisiertes Wasser

Inten.	Intensität
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
Isopropanol	2-Propanol
N ₃ L	<i>N,N,N</i> -tridentater Ligand
N ₅ L / N ₃ P ₂	<i>N,N,N,P,P</i> -pentadentater Ligand
LDA	Lithiumdi- <i>iso</i> -propylamid
Me	Methyl
MeOH	Methanol
Min	Minuten
MPLC	<i>medium pressure liquid chromatography</i>
NHC	<i>N</i> -Heterozyklisches Carben
NMR	kernmagnetische Resonanz (nuclear magnetic resonance)
OAc	Acetat
OOct	Oktanoat
ÖPV	Ölpumpenvakuum ($1 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-3}$)
OTf	Triflat, Trifluormethansulfonat
Ph	Phenyl
py	Pyridin
reflux	unter Rückfluss erhitzt
RSA	Röntgenstrukturanalyse
Rt / r.t.	Raumtemperatur
Sim	simuliert
Sp	<i>single point</i> Rechnung
<i>t</i> Bu / ^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
therm.	thermisch
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
TOF	<i>turn over frequency</i>
TON	<i>turn over number</i>
TOS	Tosyl
ÜM	Übergangsmetall

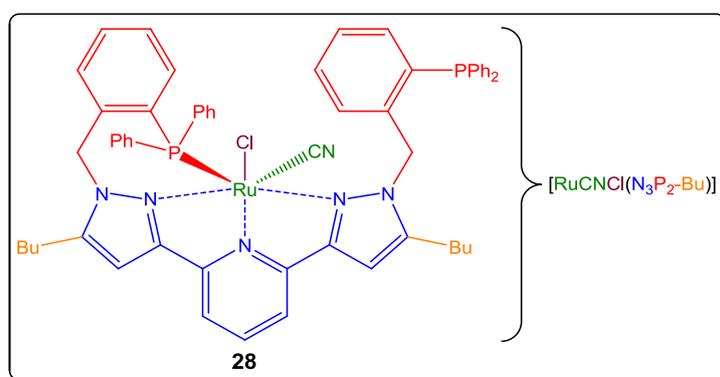
ÜZ	Übergangszustand
Y	<i>Yield</i> (Ausbeute)
NMR	Kernresonanz
br	verbreitertes Signal
δ	chem. Verschiebung
d	Dublett
hept	Heptet
H,H-Cosy	<i>hydrogen to hydrogen correlated spectroscopy</i>
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HSQC	<i>hetero nuclear quantum single coherence</i>
m	Multiplett
q	Quartett
qu, quin	Quintett
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett
IR	Infrarot
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
br	verbreitertes Signal
w	schwach
m	mittel
s	stark



Nomenklatur der dargestellten Verbindungen

Die hohe Komplexität chemischer Bezeichnungen von Molekülen erfordert den Gebrauch von Abkürzungen bzw. Kürzeln für die einzelnen Liganden- und Komplexverbindungen. Die hier verwendete Nomenklatur wird kurz vorgestellt:

Alle Verbindungen werden entsprechend Kapitel 5 nummeriert und gekennzeichnet. Tridentate Bispyrazolylpyridinliganden werden mit N_3L , pentadentate bifunktionelle Liganden mit N -funktionalisierten *o*-Benzyldiphenylphosphangruppen mit N_3P_2 abgekürzt. Die jeweilige Funktionalisierung in 4- bzw. 5-Position der Pyrazolylgruppen wird mit einem Kürzel angehängt, zum Beispiel -Ca für Campherylgruppen oder -H,H für das unsubstituierte Pyrazol. N -Substitutionen an den Stickstoffen der Pyrazolylgruppen werden ebenfalls mit einem Kürzel angehängt, beispielsweise: -Allyl für Allylgruppen als N -Substituenten. Ist kein Kürzel angegeben, handelt es sich um den unsubstituierten N -H-Liganden. Komplexverbindungen werden in eckigen Klammern geschrieben und das Metall vor den in runden Klammern angehängten Bispyrazolylpyridinliganden gestellt. Sind verschiedene anionische Liganden an das Übergangsmetallzentrum koordiniert, werden diese in die Bezeichnung des Komplexes mit aufgenommen. Das abgebildete Schema gibt dafür ein Beispiel.



Bei multimetallischen Komplexen werden nur die Übergangsmetalle vor dem pentadentaten Liganden angegeben (Ausnahme Cyanid und Carbonyl werden als CN und (CO) weiterhin gekennzeichnet). Lediglich Komplexe deren kationische Eigenschaften für die wissenschaftliche Arbeit dieser Dissertation relevant sind, werden durch die hochgestellte Ladung kenntlich gemacht. Anionen werden entweder in runden Klammern oder mit hochgestellter Ladung angehängt. Beispiele: $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**20**) oder $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{BF}_4^-$ (**26**). Die Gegenionen der homoleptischen Zink(II)verbindungen mit bifunktionellen Liganden werden nicht explizit dargestellt. Beispiel: $[\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})_2]^{2+}$ (**40**).

Verwendete Programme und Hilfsmittel

Zur Auswertung und Bearbeitung der NMR-Spektren wurde MestReNova 6.0.2 © 2009 von Mestrelab Research S.L. verwendet. Die Kristallstrukturdarstellungen wurden mittels Diamond 4.4.1 Copyright © 1997-2017 Crystal Impact GbR, Bonn, Germany bearbeitet und veranschaulicht. Die Auswertung der ESI-MS-Spektren erfolgte mit dem Software Paket Bruker Data Analysis 4.2 1993-2018 Bruker Daltonik GmbH, dem Freeware Programm Mmass der Free Software Foundation, Inc. © 2007 und OriginPro 8.0951G © 1991-2008 OriginLab Corporation. Die Abbildungen und Graphen wurden mit OriginPro 8.0951G © 1991-2008 OriginLab Corporation und Microsoft® Excel 2013 © Microsoft Corporation angefertigt. Das Manuskript wurde mit Microsoft® Word, PowerPoint und Excel 2013 © Microsoft Corporation erstellt. Die Abbildungen der chemischen Strukturen und die Schemata wurden mit ChemBioDraw Ultra 11.0.1 © 1986-2007 CambridgeSoft angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	I
Resümee	III
Übersicht über die verwendeten Abkürzungen und Symbole	V
Nomenklatur der dargestellten Verbindungen	IX
Verwendete Programme und Hilfsmittel	X
Abbildungsverzeichnis	XV
Tabellenverzeichnis	XXIII
1 Einleitung und Motivation	1
1.1 Multimetallische Systeme und Sonderforschungsbereich 3MET/TRR 88	3
1.2 Ligandendesign und vorangegangene Forschungstätigkeiten	8
1.3 Bispyrazolylpyridinliganden und P,N,N,N,P-Zielligandendesign	13
1.4 Mechanismen der Hydrierung und Transferhydrierung	16
1.4.1 Wasserstoffübertragung in der Transferhydrierung.....	16
1.4.2 Der monohydridische Mechanismus	17
1.4.5 Der dihydridische Mechanismus	22
1.4.6 Homogenkatalysierte Hydrierung	23
1.5 α-Alkylierung von Carbonylverbindungen	25
1.6 Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen	27
2 Aufgabenstellung	29
3 Ergebnisse und Diskussion	30
3.0 Vorbemerkungen	30
3.1 Synthese der Liganden	31
3.1.1 Darstellung der Ausgangsverbindung Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester (1)	33
3.1.2 Darstellung von 2,6-Bis(1H-pyrazol-3-yl)pyridin (7).....	33

3.1.3 Darstellung von 2,6-Bis(5-butyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridin (5).....	39
3.1.4 Darstellung von 2,6-Bis(1H-(1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanylpyrazol-3-yl)pyridin (9)	41
3.1.5 Darstellung der N-substituierten C ₂ -symmetrischen chiralen Liganden 10 - 12	49
3.1.6 Darstellung der Liganden für multimetallische Komplexe.....	55
3.2 Synthese der Eisen(II)verbindungen und erste katalytische Anwendungen in der Hydrosilylierung von Ketonen.....	64
3.2.1 Darstellung der heteroleptischen Eisen(II)dichloridverbindungen.....	65
3.2.2 Darstellung der homoleptischen Eisen(II)verbindungen	69
3.2.3 Katalytische Hydrosilylierung von Ketonen	75
3.2.4 Resümee des Teilkapitels	83
3.3 Synthese der kationischen Ruthenium(II)komplexe und erste Untersuchungen in der Transferhydrierung von Carbonylverbindungen	84
3.3.1 Darstellung der kationischen 2,6-Bis(N-benzyl-o-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridinruthenium(II)komplexe 22 - 24.....	84
3.3.2 Darstellung der kationischen 2,6-Bis(N-H-Campheryl-pyrazol-3-yl)pyridinruthenium(II)komplexe 25 - 27	91
3.3.3 Transferhydrierung von Carbonylverbindungen zu Alkoholen mit Salzzugabe.....	96
3.3.4 Resümee des Teilkapitels	114
3.4 Synthese der multimetallischen Komplexverbindungen und erste katalytische Anwendungen.....	116
3.4.1 Darstellung der Ruthenium(II)cyanidkomplexe	117
3.4.2 Darstellung mono- und multimetallischer Übergangsmetallkomplexe mit Iridium(III)	132
3.4.3 Darstellung der homobimetallischen Übergangsmetallkomplexe	141
3.4.4 Darstellung der homoleptischen multimetallischen Übergangsmetallkomplexe	148
3.4.5 Ergebnisse der multimetallischen Katalysen.....	159

4	Zusammenfassung und Ausblick	169
5	Experimenteller Teil	176
5.1	Anmerkungen zur Durchführung der Synthesen	176
5.2	Verwendete Analysemethoden	177
5.3	Synthese der verwendeten Liganden	178
5.3.A	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Liganden mit verschiedenen Donorzentren	192
5.4	Synthese der Eisen(II)bispirazolylpyridinkomplexe	196
5.4.A	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von Eisen(II)chloridokomplexen	196
5.4.B	Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von homoleptischen Eisen(II)-komplexen	199
5.5	Synthese der kationischen Ruthenium(II)komplexverbindungen	202
5.6	Synthese der Ruthenium(II)cyanidkomplexverbindungen	211
5.7	Synthese der Iridium(III)- und Rhodium(III)verbindungen	214
5.8	Homometallische Komplexe der 3d-Elemente Co(II), Fe(II) und Zn(II)	221
5.9	Homo- und heteromultimetallische Gold(I)- und Rhodium(I)verbindungen	228
5.10	Katalytische Experimente	234
5.10.1	Isolierte Edukte und Produkte der katalytischen Experimente	234
5.10.2	Hydrosilylierung	244
5.10.3	Transferhydrierung mit Salzzugabe	245
5.10.4	Transferhydrierung der multimetallischen Komplexe	246
5.10.5	„Hydrogenborrowing“ Reaktionen der multimetallischen Komplexe	246
5.10.6	Hydrierungsreaktionen der multimetallischen Komplexe	247
5.11	Metallkomplexvorstufen, unabhängige Komplexverbindungen und weitere Liganden	247
6	Analytische Methoden / Durchführung der katalytischen Experimente	254

6.1 Durchführung der katalytischen Experimente	254
6.1.1 Hydrosilylierung, Transferhydrierung und „Hydrogenborrowing“	254
6.1.2 Hydrierung.....	255
6.2 Analytische Methoden und instrumentelle Analytik	257
6.2.1 Kernresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie)	257
6.2.2 Infrarotspektroskopie (ATR-IR)	258
6.2.3 Röntgenstrukturanalyse (XRD)	259
6.2.4 Gaschromatographie-FID (GC)	259
6.2.5 Gaschromatographie-MS (GC-MS).....	260
6.2.6 High Resolution Mass Spectrometry (HR-MS)	260
6.2.7 Elementaranalyse (CHN)	260
6.2.8 Medium-Pressure Liquid Chromatography (MPLC)	260
6.2.9 Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI-MS).....	261
6.2.10 Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen.....	261
7 Literaturverzeichnis	263
8 Anhang	284
8.1 Zusätzliche Daten	284
8.2 Parameter der Röntgenstrukturen.....	284
8.3 Quantenchemische Berechnungen	305
8.4 Strukturverzeichnis	313
Danksagung	i
Liste der Forschungspraktikanten/innen und mitbetreuten Abschlussarbeiten	v
Veröffentlichungen	v
Selbstständigkeitserklärung	vii
Lebenslauf	ix

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Darstellung der Reduktion ungesättigter organischer Verbindungen mit Hilfe von elementarem oder in Molekülen gebundenem Wasserstoff.....	2
Abbildung 2: Von Noyori et al. entworfene asymmetrische Transferhydrier- und Hydrierkatalysatoren. ^[3, 21]	3
Abbildung 3: Homo- und heterobimetallische Katalysatoren der Arbeitsgruppen Grubbs und Dias (links), Thiel und Gooßen (rechts). ^[25, 27]	4
Abbildung 4: Forschungsschwerpunkte und Aufgabengebiete innerhalb des Sonderforschungsbereichs 3MET/TRR 88. ^[29]	5
Abbildung 5: Mögliche Kombinationen und Anordnungen von Homo- und Heterometallatomen in „3MET-Komplexen“. ^[29]	6
Abbildung 6: Verschiedene Typen der Aktivierung von Edukt (E) und Substrat (S) an einem multimetallischen Katalysator (M^1 und M^2). ^[36b]	7
Abbildung 7: Donor- und Akzeptorfähigkeit des CO-Moleküls gegenüber einem Metallzentrum. ^[45]	9
Abbildung 8: Bekannte zwei und dreizählige Chelatliganden mit Stickstoffdonorzentren. ^[46-51]	10
Abbildung 9: Heterobimetallischer Bipyrimidinkomplex synthetisiert in der Arbeitsgruppe von Prof. W. R. Thiel. ^[62]	10
Abbildung 10: Von M. Çayir synthetisierter heterobimetallischer Au(I)/Zn(II)komplex für die Anlagerung von Akaliionen unter ESI-MS-Bedingungen. ^[32a]	12
Abbildung 11: Heterotrimetallischer Au(I)/Zn(II)komplex mit einem P,N,N,N,P-Ligandensystem von Simon P. Walg. ^[30]	12
Abbildung 12: Funktionalisierungsmöglichkeiten des P,N,N,N,P-Ligandensystems von Simon P. Walg. ^[30]	13
Abbildung 13: Syntheschema für die Zyklisierung von 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinen. ^[71]	14
Abbildung 14: Koordinations- und Substitutionsmöglichkeiten des Bispyrazolylpyridingrundgerüsts. ^[71]	15
Abbildung 15: Reaktionsschema eines von Tolman et al. synthetisierten chiralen 2,6-Bis(2-pyrazolyl)pyridinliganden. ^[77a]	15
Abbildung 16: Zielligand für die Synthese von heterobi- und trimetallischen Komplexen.....	16
Abbildung 17: Sechsgliedriger zyklischer Übergangszustand der MPV-Reduktion. ^[78]	16
Abbildung 18: Schematisches Schaubild eines mono- und dihydridischen Wasserstofftransfers über ein Metallhydrid. ^[81]	17
Abbildung 19: inner- und outer-sphere Mechanismus nach Bäckvall et al. ^[87]	18
Abbildung 20: Monohydridischer inner-sphere Mechanismus. ^[78, 84]	19
Abbildung 21: Monohydridischer outer-sphere Mechanismus. ^[87]	20
Abbildung 22: Schrittweiser Verlauf des monohydridischen outer-sphere Mechanismus nach Bäckvall et al. ^[87, 92]	21
Abbildung 23: Aktivierung zur aktiven Spezies von $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ in der Transferhydrierung. ^[86]	22
Abbildung 24: Dihydridischer Mechanismus am Beispiel von $[RuCl_2(PPh_3)_3]$. ^[86]	23
Abbildung 25: Initiationschritte der katalytischen Hydrierung an Übergangsmetallzentren. ^[93]	24

Abbildung 26: Schematischer inner-sphere Hydrierungsmechanismus, wie er von Kirchner et al. beschrieben wurde. ^[98]	25
Abbildung 27: Postulierter Mechanismus für die α -Alkylierung von Ketonen mit Hilfe von Alkoholen. ^[107]	26
Abbildung 28: Postulierter Reaktionsmechanismus für Eisen(II)katalysatoren nach Bleith, Gade und Huang et al. ^[116, 118]	27
Abbildung 29: Aktivierung und Reaktion von SiH_3Ph mit KO^iBu nach Nikonov. ^[120]	28
Abbildung 30: Reaktion des hypervalenten Hydrosilicats mit Carbonylverbindungen zu Silylethern. ^[116, 119, 121] ..	28
Abbildung 31: Basenunterstützter Mechanismus der Kupfer(I)-katalysierten Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen nach Leyssens et al. ^[12]	28
Abbildung 32: Retrosynthetische Betrachtung der Ligandenderivatisierung und ihre Anwendungen.	32
Abbildung 33: Säurekatalysierte Veresterung von Dipicolinsäure zu Verbindung 1.	33
Abbildung 34: Syntheseroute des unfunctionalisierten 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridins (7).	34
Abbildung 35: Umsetzung von Diethyl-2,6-Dipicolinat (1) zu 2,6-Diacetylpyridin (2). ^[137, 138]	34
Abbildung 36: Reaktion von Dimethylformamidmethylacetal mit 2,6-Diacetylpyridin (2). ^[30]	35
Abbildung 37: Zyklisierung des Enaminons 6 zu 2,6-Bis(1H-pyrazol-3-yl)pyridin (7). ^[143]	36
Abbildung 38: ¹ H-NMR-Spektrenvergleich der Verbindungen 1, 2, 6 und 7 (400.1 MHz, CDCl_3 und DMSO-d_6 , r. t.).	37
Abbildung 39: Tautomerie der 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridine am Beispiel des unsubstituierten 2,6-Bis(1H-pyrazol-3-yl)pyridins (7). ^[144]	38
Abbildung 40: Achsenrotation der 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridine am Beispiel des 2,6-Bis(1H-pyrazol-3-yl)pyridins (7).	38
Abbildung 41: Schematische Syntheseroute von Verbindung 5.	39
Abbildung 42: ¹ H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, Aceton- d_6 , r. t.) von Verbindung 5 mit Zuordnung der Protonen.	40
Abbildung 43: Synthese des C_2 -symmetrischen chiralen Liganden $\text{N}_3\text{L-Ca}$ (9).	41
Abbildung 44: Gleichgewichtslage der Keto-Enol-Tautomerie am Beispiel von (1R)-(+)-Campher.	41
Abbildung 45: Mechanismus der Synthese des Tetraketons 8. ^[149b]	43
Abbildung 46: ¹ H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , r. t.) des C_2 -symmetrischen chiralen Tetraketons 8.	44
Abbildung 47: Mögliche tautomere Grenzformeln von Verbindung 8.	45
Abbildung 48: Röntgenstruktur des Ketons 8 in seiner Enolform (nur mit Darstellung der Hydroxyprotonen). ^[131]	46
Abbildung 49: Darstellung von $\text{N}_3\text{L-Ca}$ (9).	46
Abbildung 50: Mechanismus der Pyrazolbildungsreaktion von $\text{N}_3\text{L-Ca}$ (9).	47
Abbildung 51: ¹ H-NMR-Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , r. t.) des unsubstituierten Bispyrazolpyridins $\text{N}_3\text{L-Ca}$ (9).	48
Abbildung 52: Generelles Reaktionsschema für die Synthese der Liganden $\text{N}_3\text{L-Ca-Me}$ (10), $\text{N}_3\text{L-Ca-Bn}$ (11) und $\text{N}_3\text{L-Ca-Allyl}$ (12).	49
Abbildung 53: pKa-Werte der Bispyrazolpyridinkomponenten in Relation zu Essigsäure. ^[151, 152]	50
Abbildung 54: Postulierter Reaktionsmechanismus der $\text{S}_{\text{N}}1$ -Reaktion für die N-Substitution an Bispyrazolpyridinen. ^[75, 151]	50

Abbildung 55: ^1H -NMR-Spektrenvergleich (400.1 MHz, CDCl_3 , r.t.) der N-substituierten Bispyrazolyliganden 10-12 mit dem unsubstituierten Liganden $\text{N}_3\text{L-Ca}$ (9)	51
Abbildung 56: Röntgenstruktur von $\text{N}_3\text{L-Ca}$ (9) mit einem Äquivalent Ethylacetat (nur die N-H-Protonen sind dargestellt). ^[131]	53
Abbildung 57: Röntgenstruktur von $\text{N}_3\text{L-Ca-Me}$ (10) (Darstellung ohne H-Atome).....	53
Abbildung 58: Räumliche Anordnung der Liganden $\text{N}_3\text{L-Ca-Me}$ (10) und $\text{N}_3\text{L-Ca-Bn}$ (11). ^[131]	54
Abbildung 59: Röntgenstruktur von $\text{N}_3\text{L-Ca-Bn}$ (11) (Darstellung ohne H-Atome). ^[131]	54
Abbildung 60: Retrosynthetische Betrachtung der Synthese von Liganden mit zwei Donorzentren am Beispiel des Pyrazolylpyridins.	55
Abbildung 61: Synthese von ethylenverbrückten Phosphanylpyrazolliganden nach Luga et al. ^[160]	56
Abbildung 62: Syntheschema des Halogenalkylphosphans 4. ^[165, 166]	57
Abbildung 63: ^1H -NMR- (400.1 MHz, CDCl_3 , r.t.) und ^{31}P -NMR-Spektrum (162.0 MHz, CDCl_3 , r.t.) von Verbindung 4.	58
Abbildung 64: Generelles Reaktionsschema für die Synthese der bifunktionellen Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (13), $\text{N}_3\text{P}_2\text{-H,H}$ (14) und $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Ca}$ (15).	58
Abbildung 65: Röntgenstruktur des bifunktionellen Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (13) (Darstellung ohne H-Atome).	60
Abbildung 66: Röntgenstruktur des C_2 -symmetrischen bifunktionellen Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Ca}$ (15) (Darstellung ohne H-Atome).....	60
Abbildung 67: ^{31}P -NMR-Spektrenvergleich (162.0 MHz, CDCl_3 , r.t.) der Verbindungen 4, 13, 14 und 15.	62
Abbildung 68: Protonenspektrenvergleich (400.1 MHz, CDCl_3 , r.t.) der Verbindungen 4, 13, 14 und 15.	63
Abbildung 69: Syntheschema der (2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridin)eisen(II)dichloridkomplexe 17 und 18.	65
Abbildung 70: Röntgenstruktur von $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})]$ (17) (links) und dessen Anordnung im Festkörper (rechts) (ohne Darstellung der Wasserstoffatome und des eingebundenen Lösungsmittels MeOH).....	66
Abbildung 71: Röntgenstruktur von $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (18) (links) und dessen Anordnung im Festkörper (rechts) (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).....	66
Abbildung 72: ^{57}Fe -Mößbauerspektrum des Komplexes $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (18) bei 77 K im Nullfeld (schwarz), Simulation Fe(II)-high spin mit $S = 2$ (blau) und Simulation Fe(III)-high spin mit $S = 5/2$ (rot).	69
Abbildung 73: Syntheschema der homoleptischen Eisen(II)komplexe 19, 20 und 21.....	70
Abbildung 74: Komplex $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-2H}_2\text{O})_2][\text{FeCl}_4]$ (16) in Lewisschreibweise sowie dessen Kristallstruktur mit Darstellung ausgewählter H-Atome.....	71
Abbildung 75: Vergleich der experimentell bestimmten und simulierten Teilausschnitte der ESI-MS-Spektren des Komplexes 16.	71
Abbildung 76: Röntgenstruktur des Komplexes $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca})_2](\text{BF}_4)_2$ (19) (nur mit Darstellung der N-H-Wasserstoffatome).....	72
Abbildung 77: Röntgenstruktur des Komplexes $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})_2](\text{ClO}_4)_2$ (20) (ohne Darstellung der eingelagerten Lösungsmittelmoleküle und der Wasserstoffatome).	73
Abbildung 78: ^{57}Fe -Mößbauerspektrum des Komplexes $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})_2](\text{ClO}_4)_2$ (21) bei 77 K im Nullfeld (schwarz), Simulation Fe(II)-high spin mit $S = 2$ (blau).	75
Abbildung 79: Hydrosilylierung von Acetophenon mit Methyl-diethoxysilan zum entsprechenden Silylether.	76

Abbildung 80: ⁵⁷ Fe-Mößbauerspektrum von Fe(OAc) ₂ in Reaktionslösung bei T = 77 K aufgenommen. Simuliertes Lorentz-Dublett mit $\delta = 1.34$ mm/s und $\Delta E_Q = 2.70$ mm/s (rote Linie).....	80
Abbildung 81: ⁵⁷ Fe-Mößbauerspektrum von Fe(OAc) ₂ + N ₃ L-Ca-Me (10) in Reaktionslösung bei T = 77 K aufgenommen. Simuliertes Lorentz-Dublett mit $\delta = 1.36$ mm/s und $\Delta E_Q = 2.80$ mm/s (grüne Linie) und mit $\delta = 1.14$ mm/s sowie $\Delta E_Q = 2.98$ mm/s (rote Linie).....	81
Abbildung 82: ⁵⁷ Fe-Mößbauerspektrum von Fe(OAc) ₂ + N ₃ L-Ca-Me (10) in Reaktionslösung nach kurzem Erhitzen auf Siedetemperatur des Lösungsmittels bei T = 77 K aufgenommen. Simuliertes Lorentz-Dublett mit $\delta = 1.24$ mm/s und $\Delta E_Q = 3.02$ mm/s (rote Linie).....	81
Abbildung 83: ⁵⁷ Fe-Mößbauerspektrum der Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diethoxysilan, Fe(OAc) ₂ + N ₃ L-Ca-Me (10) nach 24 h Reaktion bei Raumtemperatur, aufgenommen bei T = 77 K. Simuliertes Lorentz-Dublett mit $\delta = 1.20$ mm/s und $\Delta E_Q = 3.00$ mm/s (grüne Linie), mit $\delta = 1.10$ mm/s und $\Delta E_Q = 1.60$ mm/s (rote Linie) sowie $\delta = 0.28$ mm/s und $\Delta E_Q = 0.38$ mm/s (blaue Linie).....	82
Abbildung 84: Postulierter Reaktionsverlauf für die Synthese von [RuCl(N ₃ P ₂ -Bu)] ⁺ Cl ⁻ (22).....	84
Abbildung 85: ¹ H-NMR-400.1 MHz, CD ₃ OD, r.t.) und ³¹ P-NMR-Spektrum (162.0 MHz, CD ₃ OD, r.t.) des Komplexes [RuCl(N ₃ P ₂ -Bu)] ⁺ Cl ⁻ (22) mit Zuordnung charakteristischer Signale.....	85
Abbildung 86: Röntgenstruktur des Komplexes [RuCl(N ₃ P ₂ -Bu)] ⁺ Cl ⁻ (22) (ohne Darstellung der H-Atome).....	87
Abbildung 87: Röntgenstrukturen der Komplexe [RuCl(N ₃ P ₂ -Bu)] ⁺ BF ₄ ⁻ (23) und [RuCl(N ₃ P ₂ -Bu)] ⁺ PF ₆ ⁻ (24) (ohne H-Atome).....	88
Abbildung 88: „π-stacking“-Ansicht (links) und räumliche Ausrichtung (rechts) des Komplexes [RuCl(N ₃ P ₂ -Bu)] ⁺ PF ₆ ⁻ (24) (ohne Darstellung der H-Atome).....	88
Abbildung 89: Synthese des Ruthenium(II)komplexes [RuCl(PPh ₃) ₂ (N ₃ L-Ca)] ⁺ Cl ⁻ (25).....	91
Abbildung 90: Syntheschema der Ru(II)-Komplexe [RuCl(PPh ₃) ₂ (N ₃ L-Ca)] ⁺ BF ₄ ⁻ (26) und [RuCl(PPh ₃) ₂ (N ₃ L-Ca)] ⁺ PF ₆ ⁻ (27).....	92
Abbildung 91: ¹ H-NMR-Spektren (400.1 MHz, CD ₃ OD, CDCl ₃ , r.t.) der Verbindungen 9 und 25 - 27.....	93
Abbildung 92: Röntgenstruktur des Komplexes [RuCl(PPh ₃) ₂ (N ₃ L-Ca)] ⁺ BF ₄ ⁻ (26) (Von den H-Atomen werden nur die N-H-Protonen dargestellt).....	94
Abbildung 93: Röntgenstruktur des Komplexes [RuCl(PPh ₃) ₂ (N ₃ L-Ca)] ⁺ PF ₆ ⁻ (27) (nur die N-H-Protonen werden dargestellt, Lösungsmittel und eine analoge geringfügig verdrehte Struktur aus der Einheitszelle sind nicht abgebildet).....	94
Abbildung 94: Reaktionsschema der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol.....	97
Abbildung 95: GC-Ausbeuten (Y) von 1-Phenylethanol bis 2 h bei der durch Verbindung 22 - 27 katalysierten Transferhydrierung von Acetophenon bei 82 °C mit 5 mL Isopropanol, 2.5 mol% KOH, 0.5 mol% Katalysator (23 - 27) und 1 mmol Acetophenon.....	97
Abbildung 96: ³¹ P-NMR-Spektren (162.0 MHz, CDCl ₃ , CD ₃ OD, r.t.) der Verbindung 26 (schwarz) und der Reaktionsprobe (blau) aus der in Abbildung 95 veranschaulichten Transferhydrierungsreaktion von Acetophenon zu 1-Phenylethanol nach 3 h.....	98
Abbildung 97: Postulierte Chloridanlagerung an Komplex 22 bei Veränderung der Gleichgewichtslage nach le-Chatelier durch Zugabe einer Überschussmenge an KCl.....	100

Abbildung 98: GC-Ausbeuten (Y) von 1-Phenylethanol bis 2 h bei der von $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (22) mit Zugabe verschiedener Kaliumsalze katalysierten Transferhydrierung von Acetophenon bei 82 °C mit 5 mL Isopropanol, 2.5 mol% KOH, 5.0 mol% Kaliumsalz, 0.5 mol% $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (22) und 1 mmol Acetophenon.....	101
Abbildung 99: Überblick der berechneten Reaktionspfade des Initiierungsschritts, inklusive der zugehörigen Energien für die Anlagerung verschiedener Anionen an den kationischen Komplex $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$ (22 ⁺).	102
Abbildung 100: Geometrieoptimierte Strukturen der Dissoziation eines Phosphanarms vom Ru(II)zentrum des Komplexes 22 ⁺ mit anschließender Anionen-anlagerung und deren Gibbs-Energien bei 298 K. Br (Braun), C(Grau), Cl (Grün), F (Türkis), I (Violett), N (Blau), P (Lila), Ru (Rotbraun).....	103
Abbildung 101: Geometrieoptimierte Strukturen der Dissoziation des zweiten Phosphanarms vom Ru(II)zentrum der Komplexe $[\text{RuClX}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (Ru-X) und deren Gibbs-Energien bei 298 K. Br (Braun), C(Grau), Cl (Grün), F (Türkis), I (Violett), N (Blau), P (Lila), Ru (Rotbraun).	104
Abbildung 102: Geometrieoptimierte Struktur der Dissoziation des zweiten Phosphanarms vom Ru(II)zentrum des Komplexes $[\text{RuClPF}_6(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (Ru-PF ₆) und dessen Gibbs-Energie bei 298 K. C(Grau), Cl (Grün), F (Türkis), N (Blau), P (Lila), Ru (Rotbraun).....	105
Abbildung 103: Geometrieoptimierte Strukturen der Dissoziation des Chloridoliganden vom Ru(II)zentrum der Komplexe 22 ⁺ und $[\text{RuClBr}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ und deren Gibbs-Energien bei 298 K. Br (Braun), C(Grau), Cl (Grün), N (Blau), P (Lila), Ru (Rotbraun).....	105
Abbildung 104: Geometrieoptimierte Strukturen der Dissoziation des Chloridoliganden vom Ru(II)zentrum der Komplexe des Typs $[\text{RuClX}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$, mit X = Cl, F, I, PF ₆ und deren Gibbs-Energien bei 298 K. C(Grau), Cl (Grün), F (Türkis), I (Violett), N (Blau), P (Lila), Ru (Rotbraun).....	106
Abbildung 105: Geometrieoptimierte Strukturen der Anlagerung von Isopropanolat nach Dissoziation des zweiten Phosphanarms (rechtes Molekül) und nach Abdissoziierung des Chloridoliganden (linkes Molekül) vom Ruthenium(II)zentrum der zuvor berechneten neutralen Komplexe $[\text{RuClX}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ im Vergleich mit 22 ⁺ und deren Gibbs-Energien bei 298 K. C(Grau), Cl (Grün), F (Türkis), H (weiß), I (Violett), N (Blau), O (Rot), P (Lila), Ru (Rotbraun).	108
Abbildung 106: Reaktionsschema, Reaktionsparameter sowie getestetes Substratspektrum der Acetophenon- und Benzaldehydderivate in der Transferhydrierung zu den entsprechenden primären und sekundären Alkoholen.	113
Abbildung 107: Ausbeuten der zugehörigen Alkohole verschiedener Carbonylverbindungen, katalysiert durch $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{BF}_4^-$ (23) mit 1.0 mmol Substrat, 5 mL 2-Propanol, 0.5 mol% Katalysator, 7.5 mol% KOH und 5 mol% KBr bei 82 °C.	113
Abbildung 108: Ausbeuten der Alkohole verschiedener Carbonylverbindungen, katalysiert durch $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{BF}_4^-$ (26) mit 1.0 mmol Substrat, 5 mL 2-Propanol, 0.5 mol% Katalysator, 7.5 mol% KOH und 5 mol% KBr bei 82 °C.	114
Abbildung 109: Postulierte Koordination „harter“ Lewis-Säuren (rot) an den bifunktionellen Liganden N ₅ L-Bu 13.	116
Abbildung 110: Postulierte Koordination „weicher“ Lewis-Säuren (blau) an den bifunktionellen Liganden N ₃ P ₂ -Bu (13).....	116

Abbildung 111: Syntheschema des Komplexes 28 ausgehend von dem kationischen Komplex $[RuCl(N_3P_2-Bu)]^+Cl^-$ (22).....	118
Abbildung 112: ATR-IR und ^{31}P -NMR(162.0 MHz, CD_2Cl_2 , r.t.)-Spektrum von Komplex $[RuCNCl(N_3P_2-Bu)]$ (28). 119	119
Abbildung 113: 1H -NMR-Spektren (400.1 MHz, CD_3OD , CD_2Cl_2 , r.t.) der Verbindungen 22 und 28.....	120
Abbildung 114: Röntgenstruktur von $[RuCNCl(N_3P_2-Bu)]$ (28) (Darstellung ohne H-Atome des Liganden).	121
Abbildung 115: Syntheschema für die Umsetzung von $[RuCNCl(N_3P_2-Bu)]$ (28) mit den untersuchten Au(I)-, Ir(III)- und Rh(III)vorstufen.....	123
Abbildung 116: ATR-IR-Spektrum von Verbindung 29.	124
Abbildung 117: Aromatischer Bereich der 1H -NMR-Spektren (600.1 MHz, $CDCl_3$) von Verbindung 29 aufgenommen bei 223 K - 323 K.	125
Abbildung 118: Protonensignal des Pentamethylcyclopentadienylliganden im aliphatischen Bereich der 1H -NMR-Spektren (600.1 MHz, $CDCl_3$) von Verbindung 29 aufgenommen bei 223 K - 323 K.	126
Abbildung 119: ^{31}P -NMR-Spektren (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , $CDCl_3$, r.t.) von $[RuCl_2(N_3P_2-Bu)AuCl]$ (AuRu) und $[IrRuCN(N_3P_2-Bu)]$ (29).	126
Abbildung 120: ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen 13, 22, 28 und 29 (162.0 MHz, $CDCl_3$, CD_3OD , CD_2Cl_2 , r.t.).	127
Abbildung 121: Röntgenstruktur von $[IrRuCN(N_3P_2-Bu)]$ (29) und Verteilung im Raum mit eingelagerten Lösungsmitteln (ohne Darstellung der H-Atome).	128
Abbildung 122: Geometrie optimierte (29a) und optimierte gedrehte (29b) theoretische Struktur von $[IrRuCN(N_3P_2-Bu)]$ (29). Berechnet mit DFT-D3/B3LYP/all def2-TZVP und Ru,Ir: def2-ecp unter Berücksichtigung der Gitterableitungen.....	128
Abbildung 123: Röntgenstruktur des Komplexes $[RuCl_2(N_3P_2-Bu)AuCl]$ (AuRu).	130
Abbildung 124: Synthese des Diiridium(III)komplexes 30.	132
Abbildung 125: 1H -NMR-Spektren (600.1 MHz, CD_2Cl_2) von Verbindung 30 stufenweise aufgenommen bei 213 K - 295 K in 10 K-Schritten.	133
Abbildung 126: ^{31}P -NMR-Spektren (243.0 MHz, CD_2Cl_2) von Verbindung 30 stufenweise aufgenommen bei 213 K - 295 K in 20 K-Schritten.	133
Abbildung 127: Syntheseroute des heterotrimetallischen Komplexes $[Ir_2Zn(N_3P_2-Bu)]$ (32).	134
Abbildung 128: 1H -NMR-(400.1 MHz, $CDCl_3$, r.t.) und ^{31}P -NMR-Spektren (162 MHz, $CDCl_3$, r.t., blau gerahmtes Fenster) der Verbindungen 13 (blau) und 39 (schwarz).	135
Abbildung 129: ^{31}P -NMR-Spektren (243.0 MHz, CD_2Cl_2) des Komplexes $[Ir_2Zn(N_3P_2-Bu)]$ (32) gemessen in einem Temperaturbereich von 213 K - 293 K.	136
Abbildung 130: 1H -NMR-Spektren (600.1 MHz, CD_2Cl_2) des Komplexes $[Ir_2Zn(N_3P_2-Bu)]$ (32) gemessen in einem Temperaturbereich von 213 K - 293 K.	137
Abbildung 131: Syntheschema der multimetallischen Komplexe 31 und 34.	138
Abbildung 132: Ausschnitt des experimentellen und simulierten ESI-MS-Spektrums des Komplexes 31 in dikationischer Form.	139
Abbildung 133: Syntheseroute des heterotrimetallischen Komplexes $[CrIr_2(N_3P_2-Bu)]$ (33).	140

Abbildung 134: Ausschnitt des experimentellen und simulierten ESI-MS-Spektrums der Komplexe 33 (unten) und 38 (oben).	141
Abbildung 135: Syntheschema der Komplexverbindungen $[\text{Co}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (36) und $[\text{Fe}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (37).	142
Abbildung 136: Beispiele für die während des ESI-MS-Prozesses gebildeten Zerfallsprodukte.	143
Abbildung 137: Ausschnitte der experimentellen (I-III) und simulierten (IV-VI) ESI-MS-Spektren des Komplexes $[\text{Fe}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (37), mit $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{P}_2)_2]^{2+}$ (I, IV), $[\text{FeCl}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{P}_2)]^+$ (II, V), $[\text{FeCl}_4]^-$ (III, VI).	143
Abbildung 138: Röntgenstruktur von $[\text{Co}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (36) (ohne Darstellung von Lösungsmitteln oder H-Atomen).	144
Abbildung 139: Syntheschema der Komplexe $[\text{Rh}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (35) und $[\text{Au}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (42).	146
Abbildung 140: ^{31}P -NMR-Spektren (162.0 MHz, 243.0 MHz, CDCl_2 , CDCl_3 , r.t.) der Verbindungen 13, 35 und 42.	147
Abbildung 141: Syntheschema der homoleptischen Zinkkomplexe mit bifunktionellen Liganden 40 und 41.	149
Abbildung 142: Reaktionsschema der multimetallischen Komplexe 43 und 44.	151
Abbildung 143: Ausschnitte der experimentellen (I-II) und simulierten (III-IV) ESI-MS-Spektren des Komplexes $[\text{Au}_4\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^{2+}$ (43), mit $[\text{Au}_2\text{Cl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$ (I, III) und $[(\text{AuCl})_4\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^{2+}$ (II, IV).	152
Abbildung 144: Ausschnitt des ESI-MS-Spektrums der Fragmentation von $[(\text{AuCl})_4\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^{2+}$ (grün) unter Bildung des Fragments $[\text{Au}_2\text{Cl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$ (blau).	153
Abbildung 145: Postulierte Strukturen der in den ESI-MS-Spektren detektierten Fragmente von Komplex 44.	153
Abbildung 146: ATR-IR Spektrum der Verbindung 45 mit Hervorhebung der Carbonylbande.	155
Abbildung 147: Röntgenstruktur des dikationischen Komplexes $[\text{Rh}_2(\text{ZnN}_3\text{P}_2\text{-Bu})\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}]^{2+}(\text{BF}_4)(\text{OTf})$ 45 (ohne Darstellung der H-Atome, eingelagerte Lösungsmittel, oder Anionen).	155
Abbildung 148: Ausschnitte der experimentellen (I-III) und simulierten (IV-VI) ESI-MS-Spektren des Komplexes $[\text{Rh}_2(\text{ZnN}_3\text{P}_2\text{-Bu})\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}]^{2+}(\text{BF}_4)(\text{OTf})$ (45), mit $[\text{Rh}(\text{CO})\text{ZnCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{P}_2)]^+$ (I, IV), $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{P}_2)]^+$ (II, V) und $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{P}_2)\text{ZnCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5\text{P}_2)]^{2+}$ (III, VI).	157
Abbildung 149: Iridium(III) katalysierte Synthese von Dihydrochalkon (DHC).	160
Abbildung 150: Reaktionsschema der durchgeführten Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol.	162
Abbildung 151: Visualisierung der Ausbeutensteigerung von 1-Phenylethanol bei der Hydrierung von Acetophenon nach 2 h, bei 82 °C und 30 bar H_2 , durch Einbringen verschiedener Heterometallzentren (rot) in die N,N,N-Bindungstasche des Komplexes $[\text{Ir}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (30) (blau).	163
Abbildung 152: Reaktionsschema der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol katalysiert durch die beiden heterotrimetallischen Komplexe 31 und 34.	165
Abbildung 153: Zeitlicher Verlauf der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol katalysiert durch die beiden Cobalt(II)-Iridium(III)katalysatoren $[\text{CoIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (31) und $[\text{CoIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Ca})]$ (34) bei 82 °C in 5 mL 2-Propanol, mit einer Basenbeladung von 7.5 mol% und 0.5 mol% Katalysator.	165
Abbildung 154: Zeitlicher Verlauf der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol katalysiert durch mono- und multimetallische Katalysatoren bei 82 °C in 5 mL 2-Propanol, mit einer Basenbeladung von 7.5 mol% und 0.5 mol% Katalysator.	166

Abbildung 155: Funktionelle Gruppen und deren Positionen innerhalb der verwendeten Bispyrazolylpyridinliganden 5, 7, 9 - 15.....	169
Abbildung 156: Postulierte Anionenkoordination an das Ruthenium(II)zentrum des Komplexes 22, mit $X^- = Br, Cl, I, PF_6^-$	170
Abbildung 157: Syntheseroute des bimetallichen Ruthenium(II)cyanidkomplexes $[IrRuCN(N_3P_2-Bu)]$ (29).....	171
Abbildung 158: Transferhydrierung des Testmoleküls Acetophenon in 2-Propanol unter Einsatz eines multimetallichen Katalysators $M^1 - M^2$	172
Abbildung 159: Postulierte Aktivierung von 2-Propanol durch zwei Metalle, die über ein Ligandensystem mit definiertem Abstand verbunden sind.	173
Abbildung 160: Lewisformel des multimetallichen Komplexes $[Au_4Zn(N_3P_2-Bu)]$ (43) wie er im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurde.....	174
Abbildung 161: Magnetrührer mit Aluminiumblock, Thermoelement und verschlossenem Rollrandgläschen. .	254
Abbildung 162: Aufbau der verwendeten Pasteurpipetten (von links nach rechts) mit Watte, mit Watte und Magnesiumsulfatmonohydrat und fertige Handsäule inklusive neutralem Aluminiumoxid.....	255
Abbildung 163: Für die Hydrierung von Acetophenon verwendeter Batch-Reaktor der Firma Berghof.....	256
Abbildung 164: Für die Hydrierung von Acetophenon verwendetes Glasgefäß mit teflonbeschichtetem Magnetrührstab, Teflonhülse und Reaktorboden.	256

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht homogene und heterogenen Katalysatoren ^[5]	1
Tabelle 2: Verschiedene Arten kooperativer Effekte innerhalb eines multimetallischen Systems ^[29, 33, 34]	6
Tabelle 3: Klassifizierung beispielhafter Lewis-Säuren und Basen entsprechend dem Konzept nach Pearson ^[43, 66, 67]	11
Tabelle 4: Angewandte Reaktionsparameter, verwendete Lösungsmittel und Ausbeuten der Verbindungen 13 - 15.....	59
Tabelle 5: Charakteristische Bindungslängen und Winkel der Verbindungen 13 und 15.....	61
Tabelle 6: Charakteristische Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel der Komplexe $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})]$ (17) und $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (18).....	67
Tabelle 7: Charakteristische Bindungslängen und -winkel der homoleptischen Eisen(II)komplexe $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca})_2](\text{BF}_4)_2$ (19) und $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})_2](\text{ClO}_4)_2$ (20)	73
Tabelle 8: Ergebnisse der Hydrosilylierungsreaktionen verschiedener Bispyrazolylpyridinliganden bei 65 °C	76
Tabelle 9: Ergebnisse der Hydrosilylierungsreaktionen verschiedener Bispyrazolylpyridinliganden und Metallvorstufen bei Raumtemperatur	77
Tabelle 10: Ergebnisse der Hydrosilylierung von Acetophenon mit $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})]$ (10) und Basenzugabe. .	78
Tabelle 11: Ergebnisse der Hydrosilylierungsreaktionen mit Polyhydromethylsiloxan verschiedener Bispyrazolylpyridinliganden, Metallvorstufen und Reaktionsparametern	79
Tabelle 12: Vergleich der ¹⁹ F-NMR- (376 MHz, CD ₃ OD, CDCl ₃ , r.t.) und der ³¹ P-NMR-Signale (162.0 MHz, CD ₃ OD, CDCl ₃ , r.t.) der Verbindungen 22 - 24.	87
Tabelle 13: Charakteristische Bindungslängen und -winkel der kationischen Ruthenium(II)komplexe $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (22), $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{BF}_4^-$ (23) und $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{PF}_6^-$ (24)	89
Tabelle 14: Vergleich der ³¹ P-NMR-Signale (162.0 MHz, CD ₃ OD, r.t.) von Verbindung 25 - 27	93
Tabelle 15: Charakteristische Bindungslängen und -winkel der kationischen Ruthenium(II)-komplexe $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{BF}_4^-$ (26) und $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{PF}_6^-$ (27).....	95
Tabelle 16: Gibbs-Energien der Dissoziation eines Phosphanarms vom Ruthenium(II)zentrum des kationischen Komplexes $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$ (22 ⁺) mit anschließender Anionenlagerung.....	103
Tabelle 17: Gibbs-Energien der Dissoziation des zweiten Phosphanarms vom Ruthenium(II)zentrum der zuvor berechneten neutralen Komplexe $[\text{RuClX}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$	104
Tabelle 18: Gibbs-Energien der Dissoziation des Chloridoliganden vom Ruthenium(II)zentrum der zuvor berechneten neutralen Komplexe $[\text{RuClX}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$	105
Tabelle 19: Gibbs-Energien der Anlagerung von Isopropanolat nach Dissoziation des zweiten Phosphanarms vom Ruthenium(II)zentrum der zuvor berechneten neutralen Komplexe $[\text{RuClX}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ im Vergleich mit 22 ⁺	107
Tabelle 20: Gibbs-Energien der Anlagerung von Isopropanolat nach Dissoziation des Chloridoliganden vom Ru(II)zentrum der neutralen Komplexe des Typs $[\text{RuClX}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ im Vergleich mit 22 ⁺	107
Tabelle 21: Einflüsse verschiedener Salze auf die Aktivität der Katalysatoren 22 - 24	110
Tabelle 22: Einflüsse verschiedener Salze auf die Aktivität der Katalysatoren 25 - 27	111

Tabelle 23: Charakteristische Bindungslängen und -winkel von $[RuCNCl(N_3P_2-Bu)]$ (28)	122
Tabelle 24: Thermodynamische Daten der beiden berechneten geometrieoptimierten Strukturen 29a und 29b	129
Tabelle 25: Charakteristische Bindungslängen von $[IrRuCN(N_3P_2-Bu)]$ (29) und $[RuCl_2(N_3P_2-Bu)AuCl]$ (AuRu) ..	130
Tabelle 26: Charakteristische Bindungswinkel von $[IrRuCN(N_3P_2-Bu)]$ (29) und $[RuCl_2(N_3P_2-Bu)AuCl]$ (AuRu) ...	131
Tabelle 27: Charakteristische Bindungslängen und -winkel von $[Co_2(N_3P_2-Bu)]$ (36).....	144
Tabelle 28: Charakteristische Protonensignale der bifunktionellen Liganden N_3P_2-Bu (13) und N_3P_2-H,H (14) in den Verbindungen 13, 14, 39, 40, 41 (400.1 MHz, $CDCl_3$, r.t.)	149
Tabelle 29: Bindungslängen und -winkel von Verbindung 45	156
Tabelle 30: GC-Ausbeuten der α -Alkylierung von Acetophenon mit Benzylalkohol der Komplexverbindungen .	160
Tabelle 31: Ergebnisse der Hydrierungsreaktionen mit multimetallischen Katalysatoren	162
Tabelle 32: Ergebnisse der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol katalysiert durch die beiden Cobalt(II)-Iridium(III)katalysatoren $[CoIr_2(N_3P_2-Bu)]$ (31) und $[CoIr_2(N_3P_2-Ca)]$ (34).....	165
Tabelle 33: Ergebnisse der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol nach 6 h Reaktionszeit katalysiert durch mono- und multimetallische Katalysatoren.	167
Tabelle 34: Übersicht über die Messfrequenzen der verwendeten Bruker Avance FT-NMR-Spektrometer.....	257
Tabelle 35: Bei der NMR-Spektroskopie verwendete Lösungsmittel ^[260]	258

*If I have a thousand ideas and only one turns out to be good,
I am satisfied.*

by
Alfred Nobel

1 Einleitung und Motivation

In der heutigen Zeit werden an die Produktion von Chemikalien immer größere Ansprüche bezüglich Energie- und Ressourcenaufwand gestellt. Die meisten Reaktionen in der chemischen Industrie werden deshalb mit Hilfe von Katalysatoren durchgeführt.^[1] Katalysierte Reaktionen verlaufen im Vergleich zu unkatalysierten Reaktionen oft bei mildereren Reaktionsbedingungen wie geringeren Temperaturen, Drücken und teilweise ohne den Einsatz von starken Säuren und Basen. Mit Hilfe von Katalysatoren lassen sich dabei unter anderem Selektivitäten steuern, d.h. eines der möglichen Produkte wird bevorzugt gebildet. Da dadurch eine erhöhte Atomökonomie erreicht wird, sind Katalysatoren essentiell für ressourcenschonendere Prozesse.^[2] Insgesamt ist die gezielte Synthese bestimmter Molekülstrukturen bei gleichzeitiger Vermeidung von umweltschädlichen Abfall- und Nebenprodukten eine zukunftsorientierte Strategie, an der weltweit viele Forschungsgruppen arbeiten. Dabei besteht die Herausforderung hauptsächlich in der Generierung neuer, effizienter Prozesse sowie in der Verbesserung existierender industrieller Verfahren, indem neue Katalysatoren entwickelt werden, welche eine höhere Aktivität und Selektivität als die vorher eingesetzten Katalysatoren aufweisen.^[3] Hierzu sind teilweise komplexe Katalysatorsysteme notwendig, deren Parameter, wie Reaktions- temperatur, Lösungsmittel, Additive und Liganden optimiert werden müssen.^[4] Katalysatoren werden, je nachdem ob sie in der Phase (z.B. flüssig) der Reaktanden oder getrennt von diesen vorliegen, klassifiziert. Man unterscheidet also zwischen homogenen und heterogenen Katalysatoren. Tabelle 1 gibt eine kurze Übersicht der beiden Katalysator- typen wieder.

Tabelle 1: Übersicht homogene und heterogene Katalysatoren^[5]

Katalysator	Reaktand-Katalysator-Beziehung	Beispiel
homogen	Reaktanden und Katalysator befinden sich in derselben Phase	gelöster Übergangsmetallkatalysator mit flüssigen Substraten
heterogen	Katalysator und Substrate liegen in getrennten Phasen vor	Eisen- Vanadiumfestbettkatalysator und gasförmige Reaktanden

Homogene Katalysatoren zeichnen sich dabei häufig durch eine hohe Selektivität und Aktivität, bei vergleichsweise milden Reaktionsbedingungen und geringen Katalysatorbeladungen, aus.^[5] Insbesondere die selektive chemische Reduktion von ungesättigten organischen Verbindungen ist ein wichtiges Einsatzgebiet homogener Übergangsmetallkatalysatoren und zählt generell zu den bedeutendsten industriell genutzten chemischen Transformationen.^[6] Abbildung 1 veranschaulicht schematisch die Reduktion ungesättigter organischer Verbindungen, welche in der Regel unter Einsatz von elementarem oder in organischen Molekülen gebundenem Wasserstoff erfolgt.

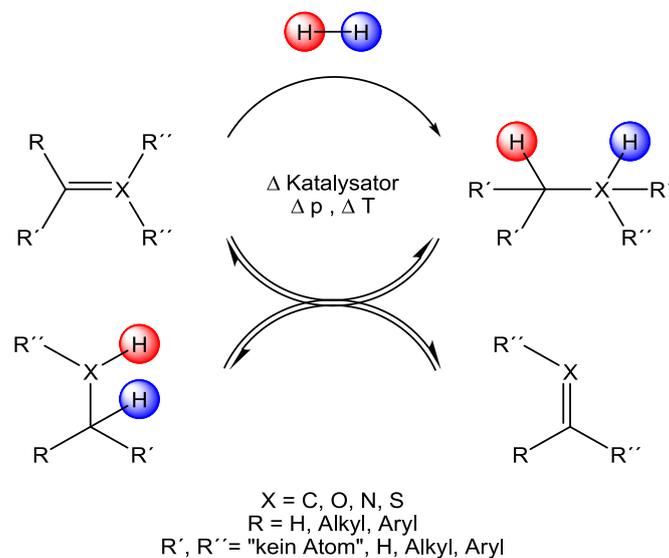


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Reduktion ungesättigter organischer Verbindungen mit Hilfe von elementarem oder in Molekülen gebundenem Wasserstoff.

Zu den Übergangsmetallkatalysierten Reduktionen gehören die 1972 erstmals veröffentlichte Hydrosilylierung,^[7] die Hydrierung^[8] und die von NOYORI *et al.* geprägte Transferhydrierung.^[3, 9] Seit der Entwicklung eines quadratisch-planaren Iridium(I)komplexes durch Vaska *et al.* im Jahre 1961 und der damit verbundenen Erforschung der homolytischen Spaltung von Wasserstoff wurden viele Entdeckungen und Neuerungen auf dem Gebiet der homogenkatalysierten Reduktionen erarbeitet.^[10] Wilkinson *et al.* veröffentlichten 1966 ihre Arbeiten an einem analog zu Vaska's Iridium(I)komplex aufgebauten Rhodium(I)komplex, welcher von Halpern *et al.* intensiv mechanistisch untersucht wurde.^[11, 12] Anschließend wurde das Gebiet der enantioselektiven Hydrierung von Osborn und Schrock mit ersten Erfolgen bereichert. Dieses wird heutzutage in der industriellen Feinchemikalienproduktion und pharmazeutischen Synthese vielfach angewendet.^[13] Besonders Iridium(I)-, Rhodium(I)- und Ruthenium(II)komplexe erwiesen sich mit Unterstützung anorganischer Basen (z.B. KOH,

NaOH, K₂CO₃) als hochselektive Katalysatoren in der asymmetrischen Transferhydrierung.^[9] Die Forschung auf dem Gebiet der katalytischen asymmetrischen Reaktionen gipfelte 2001 mit der Vergabe des Nobelpreises für Chemie an Barry Sharpless (Sharpless-Epoxidierung) sowie William S. Knowles und Ryoji Noyori (beide: Hydrierungen).^[3, 14, 15] Industriell werden homogene Hydrierungsreaktionen z.B. für die Herstellung des Herbizids (*S*)-Metolachlor,^[16] von Vitaminen und deren Vorstufen,^[17] oder in der von S. Knowles erforschten asymmetrischen Synthese von *L*-Dopa (*L*-3,4-Dihydroxyphenylalanin) eingesetzt. *L*-Dopa ist ein Medikament für die Behandlung der Parkinson'schen Krankheit. Der Schlüsselschritt ist hierbei die enantioselektive Hydrierung des prochiralen Acetamidozimtsäuremethylesters, welche in 90%iger Ausbeute und mit mehr als 94% Enantiomerenüberschuss (*ee*) durchgeführt werden kann.^[18] Auch Noyori's Ruthenium(II)-BINAP Komplexe werden industriell eingesetzt, unter anderem bei der Herstellung von Citronellol oder Ibuprofen.^[16, 19] Dabei ist es dem (*S*)-BINAP/(*S*)-Diamin-Ru(II)katalysator möglich, die prochiralen Carbonylgruppen der Substrate teilweise hoch enantioselektiv zu chiralen Alkoholen zu reduzieren.^[20] So hydriert der Ru(Cymene)(*S,S*)-DPEN-Komplex das Testmolekül Acetophenon, in 2-Propanol und mit Kalium-*tert*-butanolat als unterstützende Base, bei 30 °C und 48 h Reaktionszeit selektiv mit 80% *ee* und 100% Ausbeute zum (*R*)-Alkohol. Im Falle des Ru(Cymene)(*S,S*)-DPEN-Komplexes werden auch in Gegenwart weiterer funktioneller Gruppen hohe Regioselektivitäten erzielt.^[3]

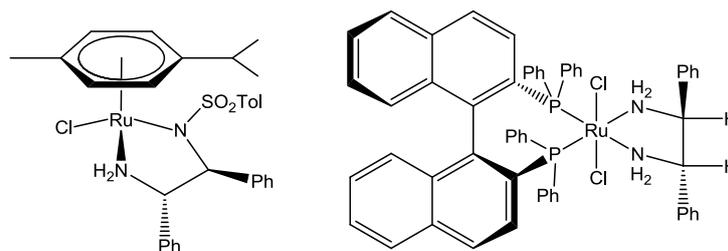


Abbildung 2: Von Noyori *et al.* entworfene asymmetrische Transferhydrier- und Hydrierkatalysatoren.^[3, 21]

1.1 Multimetallische Systeme und Sonderforschungsbereich 3MET/TRR 88

Während katalysierte, industriell genutzte Reaktionen unter der Verwendung sehr gut untersuchter, heterogener- und homogener Katalysatoren ablaufen, werden die chemischen Transformationen in der Natur weitestgehend von hochkomplexen Enzymen, den sogenannten „Biokatalysatoren“ durchgeführt.^[22] Die aktiven Zentren der Enzyme enthalten

oftmals homo- und heteromultimetallische Systeme, welche in ein spezielles Liganden-umfeld mit definiertem Abstand eingebettet sind.^[23] Für Reduktionen wurden vor allem Eisen, Nickel, Vanadium und Zink-haltige Reduktasen und Hydrogenasen, wie etwa die Ribonukleotidreduktase, erforscht, welche teilweise auf das sehr teure NADPH als Wasserstoffquelle angewiesen sind.^[24] In ihrem Aufbau deutlich vereinfachte multi-metallische Katalysatoren entwickelten beispielsweise Grubbs und Dias mit einem homo-bimetallischen Ruthenium(II)komplex^[25] oder Noyori *et al.* mit einem homobimetallischen Zink(II)katalysator, für die asymmetrische Alkylierung von Aldehyden.^[26] Thiel und Gooßen *et al.* veröffentlichten 2015 ein *in-situ* gebildetes heterobimetallisches Kupfer(I)-Palladium(II) System für die katalytische C-C-Bindungsknüpfung bzw. die Decarboxylierende Kreuz-kupplung.^[27]

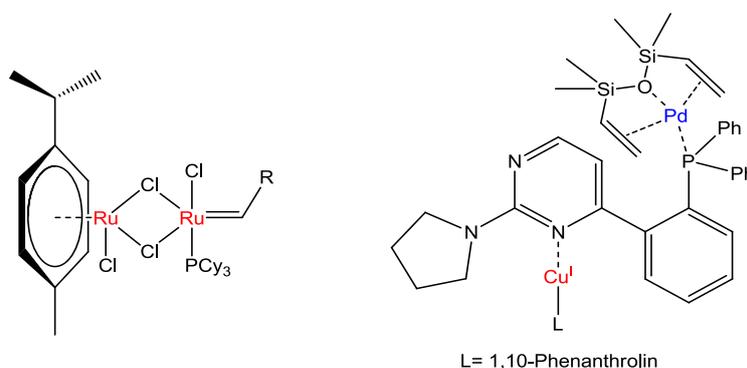


Abbildung 3: Homo- und heterobimetallische Katalysatoren der Arbeitsgruppen Grubbs und Dias (links), Thiel und Gooßen (rechts).^[25, 27]

Die in Abbildung 3 veranschaulichten multimetallischen Übergangsmetallkomplexe sind, wie viele weitere multimetallische Systeme, gut zur Untersuchung der Wechselwirkungen und Einflüsse mehrerer Metalle in einer katalytischen Reaktion geeignet. Das Zusammenspiel mehrerer Übergangsmetalle in einem Ligandensystem mit definiertem Abstand wurde in den letzten Jahren ein immer intensiveres Forschungsthema,^[28] sodass regionen-übergreifend im Jahr 2011 der Sonderforschungsbereich „Kooperative Effekte in homo- und heterometallischen Komplexen“ kurz 3MET/TRR 88 an der Technischen Universität Kaiserslautern und dem Karlsruher Institut für Technologie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft bewilligt wurde.^[29] Während frühere Arbeiten der Arbeitsgruppe Thiel im Sonderforschungsbereich stark auf die Erforschung von heteromultimetallischen Gold(I)verbindungen ausgelegt waren,^[30, 31] wird in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf, in

katalytischen Reduktionsreaktionen aktiven, heterobi- und trimetallische Komplexverbindungen der Metallzentren Iridium(III) und Ruthenium(II) gelegt.

Der Sonderforschungsbereich 3MET/TRR 88 wurde als ein Gemeinschaftsprojekt zur Erforschung der kooperativen Effekte in multimetallischen Cluster- und Komplexverbindungen, der Fachbereiche Chemie und Physik der Technischen Universität Kaiserslautern und des Karlsruher Instituts für Technologie gegründet. Er gliedert sich in die in Abbildung 4 dargestellten Forschungsschwerpunkte. Projektbereich A: Magnetismus, Projektbereich B: Synthese und Katalyse sowie Projektbereich C: Optische Eigenschaften und Spektroskopie. Die einzelnen Forschungsgruppen arbeiten dabei eng zusammen und betreiben einen regen wissenschaftlichen Austausch, um neue fundamentale Kenntnisse über die elektronische Struktur, die magnetischen und optischen Eigenschaften sowie die Reaktivität von multimetallischen Cluster- und Komplexverbindungen zu erlangen.^[29]

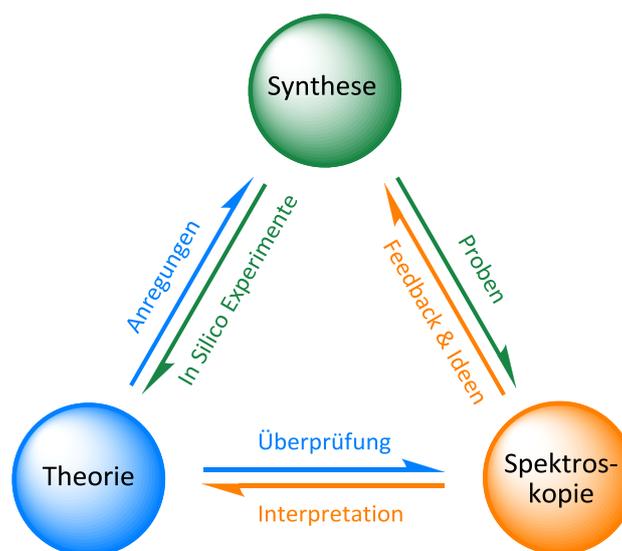


Abbildung 4: Forschungsschwerpunkte und Aufgabengebiete innerhalb des Sonderforschungsbereichs 3MET/TRR 88.^[29]

Die im Sonderforschungsbereich untersuchten multimetallischen Übergangsmetallverbindungen oder kurz „3MET-Komplexe“ sind in ihrer Grundstruktur auf zwei oder drei Heterometallatome beschränkt. Diese können entweder als Clusterverbindung oder an einen Liganden gebunden als Komplexverbindung, mit definiertem Abstand der beiden Metalle zueinander, vorliegen. Mögliche Metallkombinationen in einem 3MET-Komplex sind beispielsweise, wie in Abbildung 5 graphisch dargestellt, AA, AB, BAB, ABC oder AAA. Wobei die Buchstaben A, B und C jeweils verschiedene Übergangsmetallatome kennzeichnen.^[29, 32]

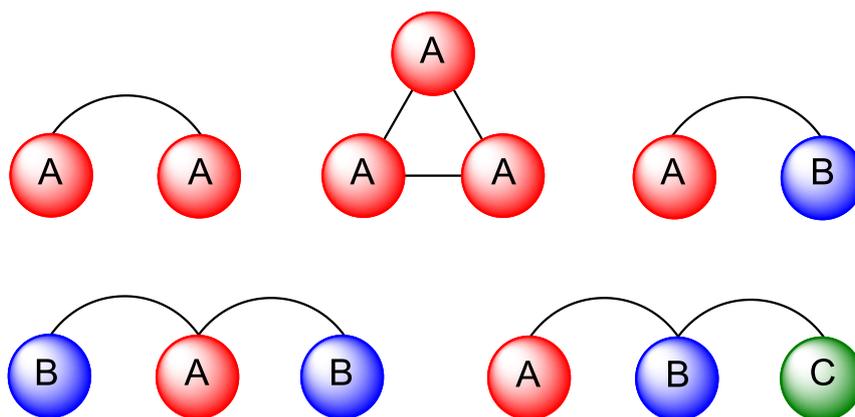


Abbildung 5: Mögliche Kombinationen und Anordnungen von Homo- und Heterometallatomen in „3MET-Komplexen“.^[29]

Die „3MET-Komplexe“ dienen als Modellverbindungen, mit deren Hilfe kooperative Effekte generiert und erforscht werden können. Der Sonderforschungsbereich 3MET/TRR 88 unterscheidet dabei im Wesentlichen drei Arten von kooperativen Effekten, welche in Tabelle 2 näher erläutert werden.

Tabelle 2: Verschiedene Arten kooperativer Effekte innerhalb eines multimetallischen Systems^[29, 33, 34]

Funktionelle Kooperativität	Die einzelnen Metalle eines multimetallischen Komplexes besitzen eigene Funktionalitäten, während der multimetallische Komplex neue Eigenschaften und Funktionalitäten aufweist.
Enthalpische Kooperativität	Die Aktivierungsbarriere eines Substrats durch den multimetallischen Komplex ist geringer, als durch die Aufsummierung der einzelnen Energiebeiträge der Metalle des multimetallischen Komplexes.
Entropische Kooperativität	Vorkoordination des Substrats an ein oder mehrere aktive Metallzentren des multimetallischen Komplexes, mit anschließender Aktivierung durch ein weiteres Metallzentrum an dem die eigentliche Reaktion stattfindet.

Die Arbeitsgruppe von Professor Werner R. Thiel ist dem Teilbereich B: Synthese und Katalyse zugeordnet und entwickelt sowohl Synthesen neuer multimetallischer Systeme, die im Teilbereich C: Optische Eigenschaften und Spektroskopie auf ihre kooperativen Eigenschaften untersucht werden, als auch homo- und hetero-, bi- und trimetallische

Übergangsmetallverbindungen für die Erforschung kooperativer Effekte in katalytischen Reaktionen. Um die Funktionsweise der multimetallischen Katalyse zu beschreiben, spricht man in nächster Näherung von Kooperativität bzw. kooperativen Effekten innerhalb des Katalysatorsystems.^[35]

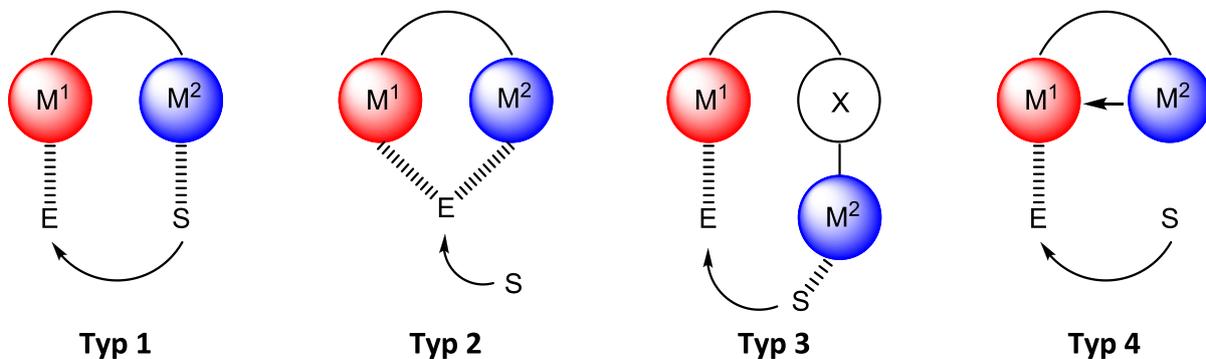


Abbildung 6: Verschiedene Typen der Aktivierung von Edukt (E) und Substrat (S) an einem multimetallischen Katalysator (M¹ und M²).^[36b]

Abbildung 6 veranschaulicht vier Typen von kooperativen Effekten zweier Metalle anhand unterschiedlicher Aktivierungsmöglichkeiten von Edukt und Substrat an einem bimetallischen Katalysatorsystem: In Typ 1 werden Edukt (E) und Substrat (S) in räumlicher Nähe an jeweils einem Metallzentrum (je an M¹ und M²) koordiniert und können so miteinander reagieren. Die synergistischen Effekte der beiden Metallzentren ließen sich dann beispielsweise derartig beschreiben, dass eines der beiden Metallzentren (M¹) als Lewis-Säure zur Aktivierung des Edukts dient, während das andere Metallzentrum (M²) die Generierung eines Nucleophils übernimmt und im Folgenden eine Reaktion begünstigt.^[36a] Typ 2 beschreibt die Koordination und Aktivierung des eingesetzten Edukts (E) an beiden Metallzentren zugleich, wodurch ein Angriff des Substrats erfolgen kann. Entsprechend Typ 3 können die beiden Metallzentren nicht direkt über den Liganden sondern auch über ein Lewis-basisches Zentrum (X) verbunden sein. Analog zu Typ 1 werden dann, durch Koordination an jeweils eines der beiden Metallzentren, Substrat und Edukt in räumliche Nähe gebracht und aktiviert. Eine Aktivierung des, an eines der beiden Metallzentren (M₁) gebundenen, Edukts (E), für die Reaktion mit dem freien Substrat (S), kann auch durch einen elektronischen Einfluss des zweiten Metallzentrums (M²) auf das Reaktionszentrum (M¹) erfolgen (Typ 4). Ein Beispiel für Typ 4 wäre das Stattfinden eines Redoxprozesses an Metall M², welcher mit anschließender Elektronenübertragung zu Metall M¹, die Aktivierung des dort gebundenen Edukts begünstigt.^[31, 37] Um heterobi- und trimetallische „3MET-Komplexe“ zu synthetisieren, und deren kooperative Effekte in katalysierten Reaktionen

erforschen zu können, bedarf es jedoch eines tiefgreifenden Verständnisses des Ligandendesigns.

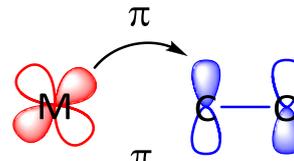
1.2 Ligandendesign und vorangegangene Forschungstätigkeiten

Für die Synthese eines multimetallischen Katalysators muss man sich zunächst über die räumliche Ausdehnung der Komplexverbindung und die Entfernung der, an das Ligandensystem gebundenen, Metallzentren zueinander sensibilisieren. Natürlich gibt es auch Beispiele für die Interaktion zweier oder mehrerer Metallzentren, welche jeweils ein separates Ligandensystem besitzen und über Halogenide miteinander verbunden sind.^[38] Jedoch kann dabei nicht garantiert werden, dass der Komplex in seiner Form während des katalytischen Prozesses erhalten bleibt, was zu einer Entfernung der Metallzentren voneinander und folglich der Absenz von kooperativen Effekten führt. Eine geschicktere Wahl für die Erforschung von kooperativen Effekten multimetallischer Katalysatoren ist ein Ligandensystem mit mehreren unterschiedlichen Donorzentren, an denen die Metallzentren innerhalb eines Ligandengerüsts gebunden sind. Dabei können die Metall-Metall Abstände je nach verwendetem Ligandensystem gezielt variiert werden und sogar verschiedenartige Übergangsmetalle in ein Ligandensystem eingebettet werden.^[39-42] Die Liganden können dabei auf vielfältige Weise die Natur eines multimetallischen Katalysators bestimmen, beziehungsweise beeinflussen. In erster Näherung sind dabei elektronische und sterische Effekte des Ligandengerüsts zu nennen.^[43] Die Liganden wechselwirken mit den Metallzentren und übertragen Elektronendichte via σ - oder π -Hinbindung auf dieses, beziehungsweise führen Elektronendichte von dem Metallzentrum in ein eigenes Orbital ab (π -Rückbindung). Je nachdem wie elektronenreich oder elektronenarm ein Metallzentrum ist, wird es bevorzugt mit entsprechend starken oder schwachen σ -, π -Donoren beziehungsweise π -Akzeptoren wechselwirken.^[44] Ein Beispiel dafür liefert die in Abbildung 7 verdeutlichte Bindung des kleinen CO-Moleküls an ein Metallzentrum (M).

CO ist ein σ -Donor



CO ist ein π -Akzeptor



CO ist ein schwacher π -Donor

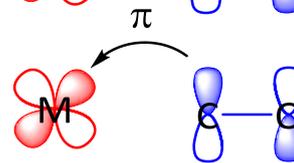


Abbildung 7: Donor- und Akzeptorfähigkeit des CO-Moleküls gegenüber einem Metallzentrum.^[45]

Gute Donoratome für die Koordination an ein Metallzentrum sind somit Liganden die, trotz Einbindung in eine Molekülstruktur, ein freies gerichtetes Elektronenpaar aufweisen. Einige Beispiele für geeignete Donoratome sind die Heteroatome Stickstoff, Schwefel, Phosphor und Sauerstoff.^[43, 44]

Um ein Übergangsmetallzentrum stärker an einen Liganden zu binden, ist die Anzahl der Donoratome, also die Zähigkeit des Liganden ein wichtiger Faktor. Die sogenannten „Chelatliganden“ stabilisieren Komplexe, indem sie die einzelnen Donoratome in geringer Entfernung des Metallzentrums halten. Diese geringe Distanz wird durch die Verknüpfung mit einem weiteren gebundenen Donoratom derartig stabilisiert, dass vom Metallzentrum gelöste Donoratome schnell wieder in Wechselwirkung mit dem Metallzentrum treten können.^[44] Abbildung 8 zeigt bekannte Vertreter der mehrzähligen Stickstoffdonoren, wie Bipyridin, Terpyridin sowie ihre Analoga Bipyrimidin und Bispyrimidinylpyridin.^[46-51] Bi- und Terpyridine sind schon lange als Chelatliganden bekannt und stabilisieren viele Arten von Übergangsmetallzentren. Für die Untersuchung von sterischen und elektronischen Effekten eignet sich diese Ligandenklasse jedoch nur bedingt, da kaum flexible Syntheserouten für das gezielte Einbringen von Substituenten in bestimmte Positionen der Pyridingerüste existieren.^[52-54]

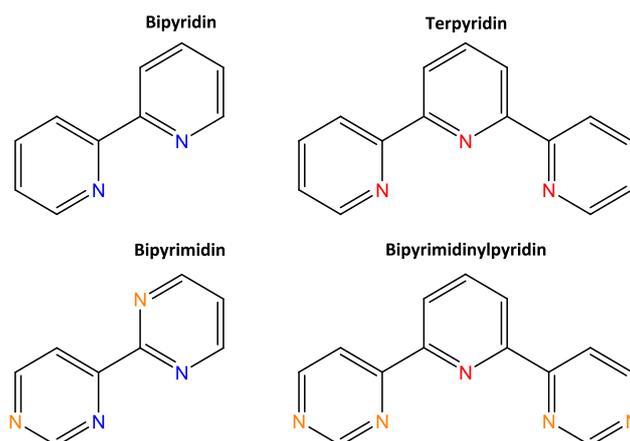


Abbildung 8: Bekannte zwei und dreizählige Chelatliganden mit Stickstoffdonorzentren.^[46-51]

Professor Werner R. Thiel und sein Arbeitskreis haben sich in den letzten Jahren auf die Verwendung von zwei- und dreizähligen Liganden, mit Stickstoff- und Phosphandonoren spezialisiert.^[55-61] In jüngster Zeit konnten Derivate des bipyridinanalogen Bipyrimidins erfolgreich als gute Stickstoffdonorliganden für heterobimetallische Komplexverbindungen angewendet werden. Mit Hilfe einer sterisch anspruchsvollen Gruppe mit +M-Effekt im Ligandenrückgrat des 2-(2-Dialkylaminopyrimidin-4-yl)pyrimidinliganden konnte man dabei zunächst ein Übergangsmetallzentrum über eine „Rollover“-Cyclometallierung an eine Seite des Liganden koordinieren. Dadurch war es möglich ein weiteres Übergangsmetallzentrum an die nun *cis*-ständigen Stickstoffdonoren der beiden unterschiedlich verknüpften Pyrimidinringe einzuführen. Abbildung 9 veranschaulicht die Synthese eines solchen heterobimetallischen Komplexes, mit den beiden Metallzentren Iridium(III) und Platin(II), wie sie Florian Schön im Rahmen seiner Diplomarbeit im Jahre 2017 gelang.^[62]

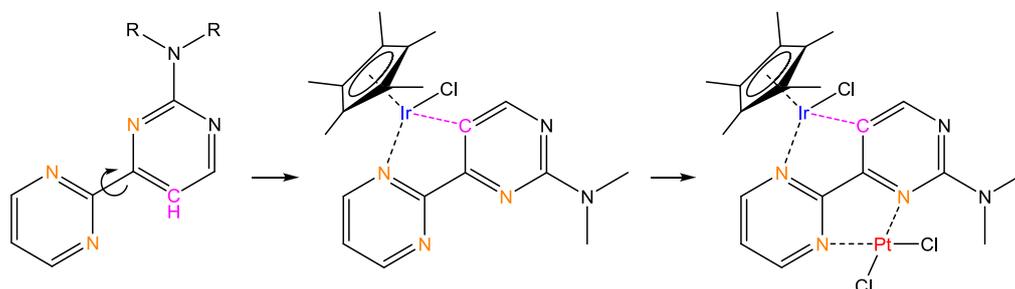


Abbildung 9: Heterobimetallischer Bipyrimidinkomplex synthetisiert in der Arbeitsgruppe von Prof. W. R. Thiel.^[62]

Die von Christian Kerner und Leila Thagizadeh Ghoochany entwickelten Liganden eignen sich sehr gut für die „Rollover“-Cyclometallierung und das Einführen mehrerer Metalle, sind jedoch in ihrer Funktionalisierbarkeit aufgrund des Synthesewegs teilweise eingeschränkt.^[63] Die Cyclometallierung benötigt zur Stabilisierung des Übergangsmetallzentrums einen oder

mehrere σ -Donoren und wird begünstigt durch Koordination an ein aromatisches π -Gerüst.^[64] Gut untersuchte cyclometallierte Komplexverbindungen enthalten vorwiegend elektronenreiche Übergangsmetalle in mittleren bis höheren Oxidationsstufen. Palladium(II), Platin(II), Iridium(III) sowie Rhodium(III) sind oft verwendete Übergangsmetallzentren für Cyclometallierungsreaktionen.^[62, 64, 65] Seltener werden Cobalt(II), Eisen(II), Nickel(II) und Mangan(I)verbindungen beschrieben.^[65] Neben der „Rollover“-Cyclometallierung ist, die Anwendung des „*hard- and soft acids and bases*“, kurz HSAB, Konzepts nach Pearson ein oft genutztes Verfahren um heterobi- und trimetallische Komplexe zu synthetisieren.^[66] Dieses geht davon aus, dass überwiegend Wechselwirkungen zwischen harten Lewis-Säuren (frühe, elektronenarme Übergangsmetalle, Alkali- und Erdalkalimetalle) und harten Lewis-Basen beziehungsweise weichen Lewis-Säuren (späte, elektronenreiche Übergangsmetalle) und weichen Lewis-Basen vorherrschen. Diejenigen Liganden, die schwer polarisierbar sind, werden als harte Lewis-Basen bezeichnet. Hierzu gehören beispielsweise Fluorido- und Chloridoliganden. Liganden, die vergleichsweise leicht zu polarisieren sind, wie Iodido- und Hydrido, werden als weiche Lewis-Basen klassifiziert.^[43] Eine vollständigere Liste bekannter Lewis-Säuren und -Basen, inklusive Einteilung nach Pearson, ist in Tabelle 3 dokumentiert.

Tabelle 3: Klassifizierung beispielhafter Lewis-Säuren und -Basen entsprechend dem Konzept nach Pearson^[43, 66, 67]

	hart	Grenzfälle	weich
Lewis-Basen	F ⁻ , Cl ⁻ , H ₂ O, OH ⁻ , O ₂ ⁻ , ROH, RO ⁻ , NH ₃ , RNH ₂	Br ⁻ , NCS ⁻	I ⁻ , H ⁻ , R ₂ S, RS ⁻ , R ₃ P, CO, ⁻ CN, CNR, C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆
Lewis-Säuren	H ⁺ , Cr ³⁺ , Fe ³⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ru ³⁺ , Zn ²⁺	Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Ir ³⁺ , Ru ²⁺	Ag ⁺ , Au ⁺ , Cu ⁺ , Ir ⁺ , Pd ²⁺

Eine Besonderheit ergibt sich bei den in Tabelle 3 als Grenzfälle bezeichneten Übergangsmetallkationen, wie etwa Ru²⁺. Sie binden mit unterschiedlicher Bindungsstärke sowohl an leicht polarisierbare, als auch an nicht polarisierbare Moleküle. Berücksichtigt man das HSAB-Konzept nach Pearson beim Ligandendesign, besteht die Möglichkeit die Syntheseroute so anzupassen, dass „harte“ Stickstoffdonoren und „weichere“ Phosphan-donoren in einem Ligandensystem vereinigt werden.^[41, 68] Diese Strategie wurde in den vergangenen Jahren auch im Sonderforschungsbereich 3MET/TRR 88 angewandt. So verknüpfte Merve

Çayir im Jahr 2015, während ihrer Promotion, Pyrimidylpyridinliganden mittels *N*-Substitution mit einem Diphenylphosphanalkylsubstituenten, um heterobimetallische Komplexe zu synthetisieren.^[32a, 69] In Abbildung 10 wird beispielhaft ein heterobimetallischer Gold(I)-Zink(II)komplex mit dem underivatisierten Ligandensystem dargestellt. Dieser wurde im Rahmen des Sonderforschungsbereichs, unter Anlagerung verschiedener Alkaliionen in einer Ionenfalle, mit Hilfe der „*Electro-Spray Ionisation*“-*Massenspektrometrie* (ESI-MS), in der Arbeitsgruppe von Prof. Gereon Niedner-Schatteburg, untersucht.

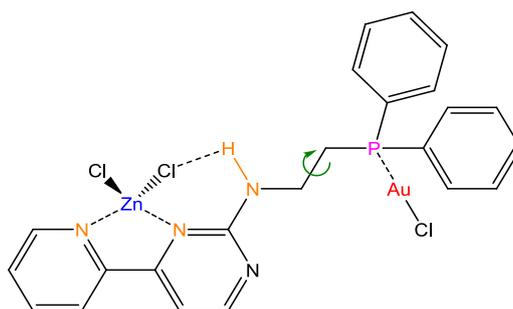


Abbildung 10: Von M. Çayir synthetisierter heterobimetallischer Au(I)/Zn(II)komplex für die Anlagerung von Alkaliionen unter ESI-MS-Bedingungen.^[32a]

Simon P. Walg entwickelte zeitgleich ein analoges, auf Bispyrimidinylyridinen basiertes, fünfzähniges *P,N,N,N,P*-Ligandensystem, welches für die Synthese heterotrimetallischer Übergangsmetallkomplexe verwendet wurde.^[30] Abbildung 11 zeigt das von ihm entwickelte Ligandensystem mit „hart-hart“ Koordination eines Zink(II)metallzentrums an die Stickstoffatome des Bispyrimidinylyridins sowie einer „weich-weich“ Koordination elektronenreicher Gold(I)metallzentren an die Phosphoratome der Diphenylalkylphosphan-substituenten.

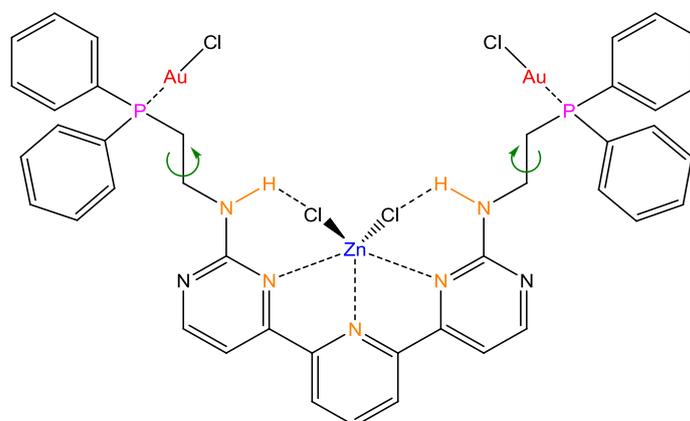


Abbildung 11: Heterotrimetallischer Au(I)/Zn(II)komplex mit einem *P,N,N,N,P*-Ligandensystem von Simon P. Walg.^[30]

Simon P. Walg gelang es, die hohe Funktionalisierbarkeit der Bispyrimidinylpyridinliganden gegenüber dem klassischen Terpyridin, sowohl im Ligandenrückgrat als auch in der Einführung heteroatomhaltiger Substituenten, zu verdeutlichen. Die Variationsmöglichkeiten des von ihm entworfenen *P,N,N,N,P*-Ligandensystems sind in Abbildung 12 schematisch dargestellt.

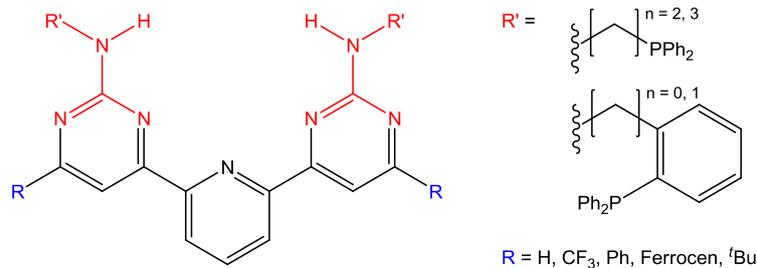


Abbildung 12: Funktionalisierungsmöglichkeiten des *P,N,N,N,P*-Ligandensystems von Simon P. Walg.^[30]

Da die Zielliganden in der Regel aus einem Dienaminon beziehungsweise Tetraketon (schwarzes Ligandenrückgrat) und einem Phosphanalkylguanidiniumsalz (rot markiert) unter Wasserabspaltung zyklisiert werden, ergibt sich eine sehr aufwendige Syntheseroute mit vielen Einzelschritten. Die Ausbeuteverluste der einzelnen Syntheseschritte, die vergleichsweise schlechte Löslichkeit der unsubstituierten Pyrimidinyliganden und die Einlagerung des bei der Zyklisierung entstehenden Wassers, stellen dabei große Herausforderungen dar.^[30] Um einen Teil der bereits genannten Probleme bei der Synthese von Liganden für heterobi- und trimetallische Komplexe und Katalysatoren zu umgehen, wurde im Rahmen dieser Promotion ein effizienter zugängliches Grundgerüst sowie die Einschränkung des Abstands der beiden Übergangsmetallzentren auf eine aromatische C3-Einheit verwendet.

1.3 Bispyrazolylpyridinliganden und *P,N,N,N,P*-Zielligandendesign

2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridine sind Analoga zu 2,6-Bis(2-pyridyl)pyridinen (Terpyridine) und zu 2,6-Bis(4-pyrimidinyl)pyridinen. Im Gegensatz zu ihren Pendanten mit Sechsringgrundgerüst existieren für substituierte Bispyrazolyl- und Pyrazolylpyridine viele geeignete Synthesewege, da Pyrazole über vergleichsweise einfache Ringschlussreaktionen mit Hydrazinderivaten generierbar sind. Bei der Synthese eingesetzte Überschüsse der Hydrazinderivate, können anschließend mittels organischer Standardaufarbeitungsmethoden abgetrennt werden. Ausgangsverbindungen sind dabei via Claisenkondensationsreaktion erhaltene 2,6-

Bisdiketone, auch Tetraketone genannt, oder Dienaminone des Pyridins.^[70, 71] Simon P. Walg und Merve Çayir verwendeten ebenfalls die entsprechenden Diketone und Enaminone für ihre 2,6-Bis(4-pyrimidinyl)pyridin- bzw. 2-(4-Pyrimidinyl)pyridinsynthesen.^[30, 32] Abbildung 13 veranschaulicht schematisch die Zyklisierung von Diketonen und Enaminonen zu Pyrazolpyridinen.

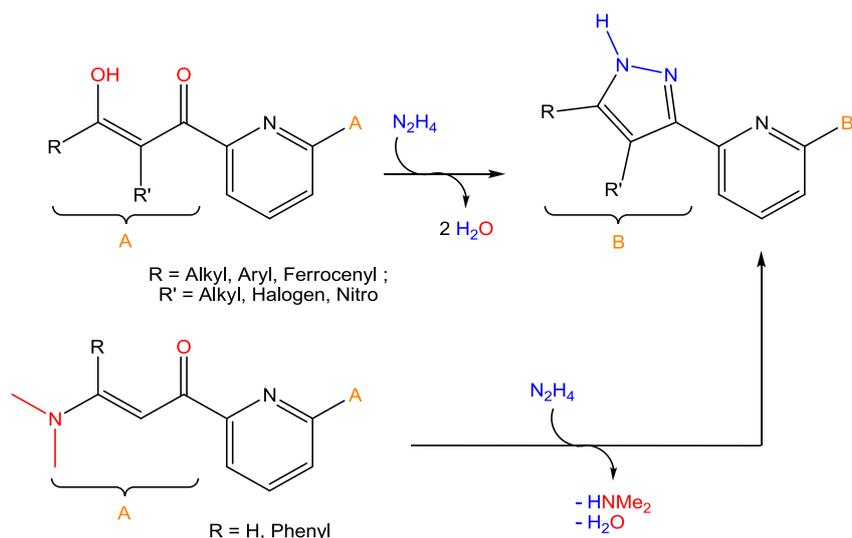


Abbildung 13: Syntheschema für die Zyklisierung von 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinen.^[71]

Die Koordination von Pyridinen und Pyrazolen an ein Metallzentrum erfolgt dabei nahezu ausschließlich über das freie Elektronenpaar am Stickstoff.^[71, 72] Im Gegensatz zu dem für elektrophile aromatische Substitution desaktivierten Pyridin ist Pyrazol jedoch wegen seines elektronenreichen Fünfringgerüsts und seiner *N*-Basizität, gut in 1- und 4-Position durch Deprotonierung und *N*-Substitution funktionalisierbar.^[73, 74] Aufgrund seines σ -Donor Charakters bindet das Pyridinstickstoffatom über sein freies Elektronenpaar an das Metallzentrum. Auch die Pyrazoldonoratome besitzen ein freies gerichtetes Elektronenpaar, über das eine Wechselwirkung mit eingebrachten Übergangsmetallzentren erfolgen kann. Die sekundäre Aminogruppe des Pyrazols eignet sich nach Deprotonierung zur Einführung weiterer Substituenten.^[75] Abbildung 14 stellt die vielen Funktionalisierungsmöglichkeiten des BispyrazolpyridinGrundgerüsts sowie seine dreizählige Koordinationsfähigkeit, über die senkrecht zu der π -Ebene gerichteten, freien Elektronenpaare der Heteroatome, in einem Schaubild dar.

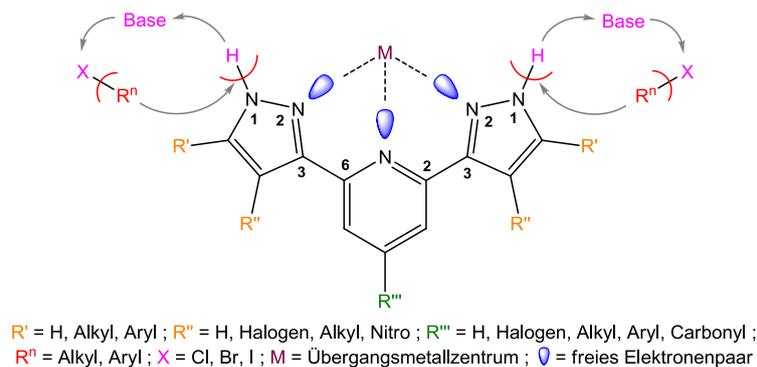


Abbildung 14: Koordinations- und Substitutionsmöglichkeiten des Bispyrazolylpyridin-Grundgerüsts.^[71]

Die Verknüpfung von Pyrazol und Pyridin kann sowohl über das C3-Atom als auch über das N2-Atom des Pyrazols erfolgen. Im letztgenannten Fall reagieren zwei Äquivalente deprotoniertes, zuvor funktionalisiertes Pyrazol mit einem Äquivalent 2,6-Dihalogenpyridin.^[71, 76] Der Syntheseweg über die N2-Verknüpfung wird oft verwendet, um sperrige, meist chirale Substituenten in 3-, 4- und 5-Position des Pyrazols einzuführen.^[71, 77] Als Beispiel wäre ein chiraler 2,6-Bis(pyrazol-2-yl)pyridinligand auf der Basis von enantiomerenreinem Menthon aus der Arbeitsgruppe W. B. Tolman zu nennen.^[77a] Eine entsprechende schematische Darstellung der Synthese ist in Abbildung 15 veranschaulicht.

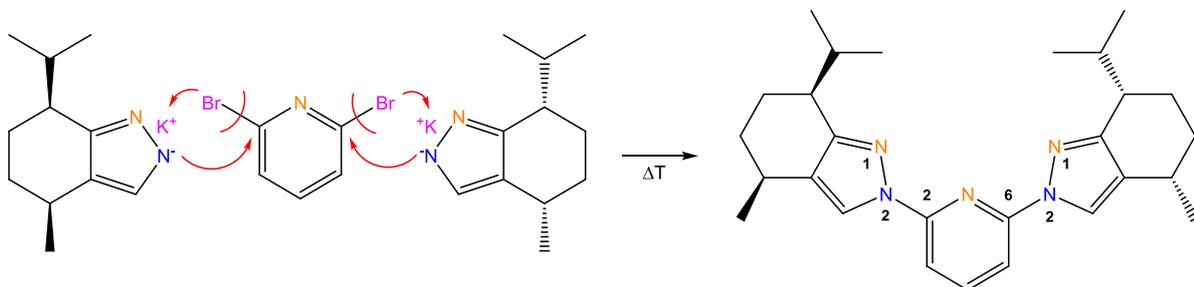


Abbildung 15: Reaktionsschema eines von Tolman *et al.* synthetisierten chiralen 2,6-Bis(2-pyrazolyl)pyridinliganden.^[77a]

Die N2-Syntheseroute wurde für das Ligandendesign dieser Promotion nicht berücksichtigt, da dann die N-H-Substitutionsreaktion am N2-Atom nicht mehr erfolgen kann. Diese ist jedoch unerlässlich für die Einführung eines weiteren Heteroatoms, beispielsweise Phosphor, in die Nähe des tridentaten Zentrums.

In dieser Promotion konnten drei Varianten des Bispyrazolylpyridinligandenrückgrats synthetisiert werden, welche sowohl mit einem alkylverbrückten Phosphan, als auch mit Allyl- und Benzylsubstituenten derivatisiert wurden. Der feste Abstand der beiden Heteroatomzentren wurde mit einer C3-Einheit festgelegt und als N-Alkylphosphan-substituent Chlorbenzoldiphenylphosphan verwendet. Abbildung 16 zeigt die chemische Strukturformel des gewünschten Zielliganden.

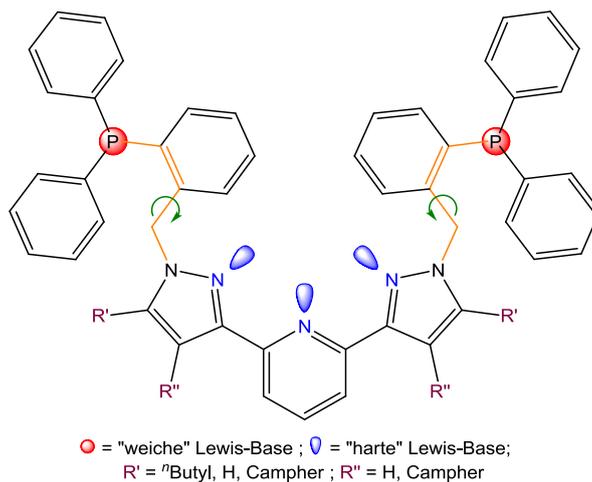


Abbildung 16: Zielligand für die Synthese von heterobi- und trimetallischen Komplexen.

1.4 Mechanismen der Hydrierung und Transferhydrierung

1.4.1 Wasserstoffübertragung in der Transferhydrierung

Für den Ablauf der Transferhydrierung sind zwei denkbare Mechanismen postuliert. Der hauptsächlich bei Reaktionen, die von Hauptgruppenelementen katalysiert werden, beobachtete direkte Wasserstofftransfer verläuft über einen sechsgliedrigen zyklischen Übergangszustand (Abbildung 17), in dem sich sowohl Edukt, eine Carbonylverbindung, als auch „die Wasserstoffquelle“, das Substrat in direkter Nähe zu dem katalysierenden Metall befindenen.^[78, 79] Der direkte Wasserstofftransfermechanismus entspricht der MEERWEIN-PONNDORF-VERLEY Reduktion (MPV-Reduktion).^[80]

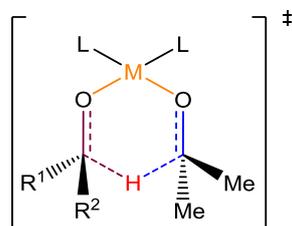


Abbildung 17: Sechsgliedriger zyklischer Übergangszustand der MPV-Reduktion.^[78]

Die Wasserstoffübertragung von Übergangsmetallkomplex-katalysierten Hydrierungen und Transferhydrierungen verläuft nicht durch Protonenübertragung, sondern vornehmlich über eine hydridische Spezies. Die Schlüsselkomponente dieser Route stellt ein intermediär gebildetes Metallhydrid dar, das durch die Interaktion des Katalysators mit einem Wasserstoffdonor entsteht.^[81-83] Dieses Übergangsmetallhydrid fungiert nun als Wasserstoff-

überträger für das Substratmolekül. Die Übertragung von Wasserstoff mit Hilfe eines Metallhydrids wird in Abbildung 18 durch ein Schaubild veranschaulicht. Als Wasserstoff-donoren werden meistens sekundäre, in jüngster Zeit auch primäre Alkohole verwendet.^[84, 85] Alle in diesem Kapitel aufgeführten Mechanismen werden mit sekundären Alkoholen beschrieben, da in dieser Forschungsarbeit überwiegend 2-Propanol als Lösungsmittel bzw. Wasserstoffquelle für Hydrierungs- und Transferhydrierungsreaktionen eingesetzt wurde.

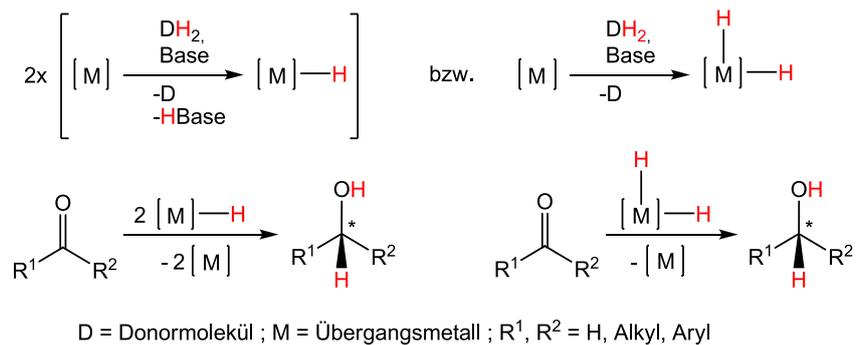


Abbildung 18: Schematisches Schaubild eines mono- und dihydridischen Wasserstofftransfers über ein Metallhydrid.^[81]

Man unterscheidet bei dem Metallhydrid-katalysierten Wasserstofftransfer zwischen einem monohydridischen und einem dihydridischen Mechanismus, deren Verlauf unter anderem von Bäckvall *et al.* mit Hilfe von Deuteriumexperimenten untersucht wurden.^[86, 87] Die Bildung eines Metallhydrids erfordert jedoch eine freie Koordinationsstelle am Übergangsmetallzentrum, sowohl bei dem dihydridischen als auch bei dem monohydridischen Reaktionsweg.^[88] Diese kann auch durch vorherige Dissoziation eines schwächer gebundenen Liganden entstehen.^[89, 90]

1.4.2 Der monohydridische Mechanismus

Der monohydridische Mechanismus wird je nach Koordination des Substrats in einen *inner-* und einen *outer-sphere* Mechanismus unterteilt.^[87] Das Hydrid wird dabei in beiden Routen vom α -ständigen Kohlenstoffatom (α -C-H) auf das Übergangsmetallzentrum übertragen.^[81] Beim *inner-sphere* Mechanismus koordiniert das Substrat zunächst an das Metallzentrum. Im Falle des *outer-sphere* Mechanismus erfolgt keine Koordination des Substrats an das Übergangsmetallzentrum, sondern eine Wechselwirkung mit dem Liganden in Gegenwart des Lewis-sauren Metallatoms. Abbildung 19 zeigt die beiden möglichen Monohydrid-mechanismen und ihre unterschiedlichen Koordinationsmodi.^[87]

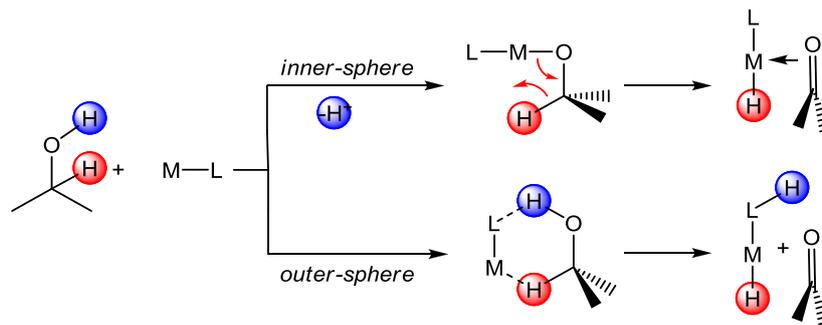
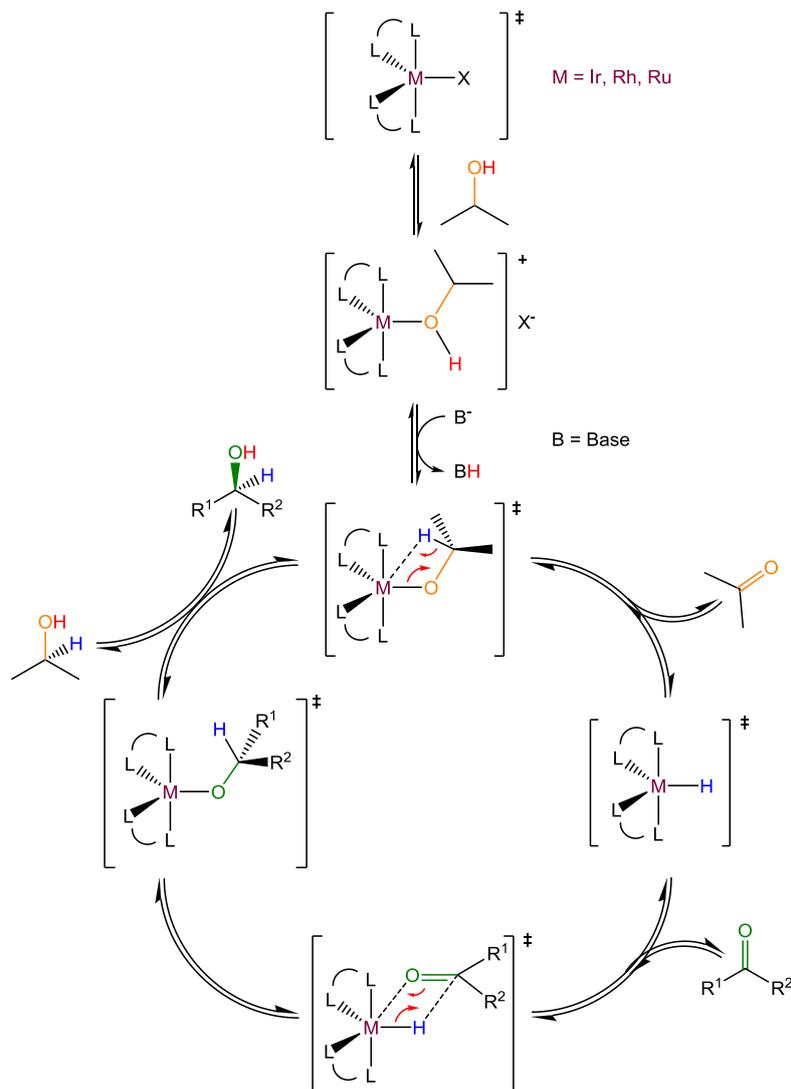


Abbildung 19: *inner-* und *outer-sphere* Mechanismus nach Bäckvall *et al.*^[87]

1.4.3 Monohydridischer *inner-sphere* Mechanismus

Der in Abbildung 20 dargestellte *inner-sphere* Mechanismus verläuft über die Bildung eines Metallalkoxids. Aus diesem entsteht, durch β -Hydrideliminierung mit anschließender Abspaltung des eingesetzten Substrats als Carbonylverbindung ein Metallmonohydrid.^[21] Das Metallmonohydrid dient nun als Wasserstoffüberträger für die Reduktion der Carbonylgruppe des Testmoleküls bzw. Edukts. Die Reaktion wird durch den Ligandenaustausch von X^- (Halogenid) gegen das Substrat (exemplarisch 2-Propanol) unter Bildung einer kationischen Zwischenstufe eingeleitet. Durch Zugabe einer anorganischen Base wird das, an das Übergangsmetall koordinierte, Substrat deprotoniert, wodurch ein Metallalkoxid entsteht. Das Alkoxid überträgt sein am α -C-Atom gebundenes Wasserstoffatom als Hydrid auf das Lewis-saure Metallzentrum, wodurch es zur korrespondierenden Carbonylverbindung oxidiert und abgespalten wird. Das entstandene Metallmonohydrid wechselwirkt an einer freien Koordinationsstelle mit dem Eduktmolekül. Durch 1,2-Insertion des Hydrids formiert sich aus dem Testmolekül das sekundäre Metallalkoxid. Dieses reagiert mit einem weiteren Substratmolekül, unter Abspaltung eines sekundären Alkohols, erneut zum Metallalkoxid des Wasserstoffdonors.


 Abbildung 20: Monohydridischer *inner-sphere* Mechanismus.^[78, 84]

1.4.4 Monohydridischer *outer-sphere* Mechanismus

Im Gegensatz zum monohydridischen *inner-sphere* Mechanismus erfolgt hier keine Koordination des Substrats an das Übergangsmetallzentrum, sondern eine Wechselwirkung von Substrat und Ligand. Der monohydridische *outer-sphere* Mechanismus kann entweder konzertiert mit sechsgliedrigen Übergangszuständen oder in zwei diskreten Schritten verlaufen.^[87, 91] In Abbildung 21 wird der konzertierte Mechanismus ausgehend von einem chiralen η^6 -Aren- RuTsDPEN-Komplex (mit Ts = Tosyl; DPEN = Diphenylethyldiamin), wie er von Bäckvall *et al.* publiziert wurde, veranschaulicht. Noyori *et al.* bezeichneten diese Art von Katalysator als bifunktionell, da sowohl Übergangsmetall als auch Ligand an der katalytischen Umsetzung beteiligt sind.^[87, 79]

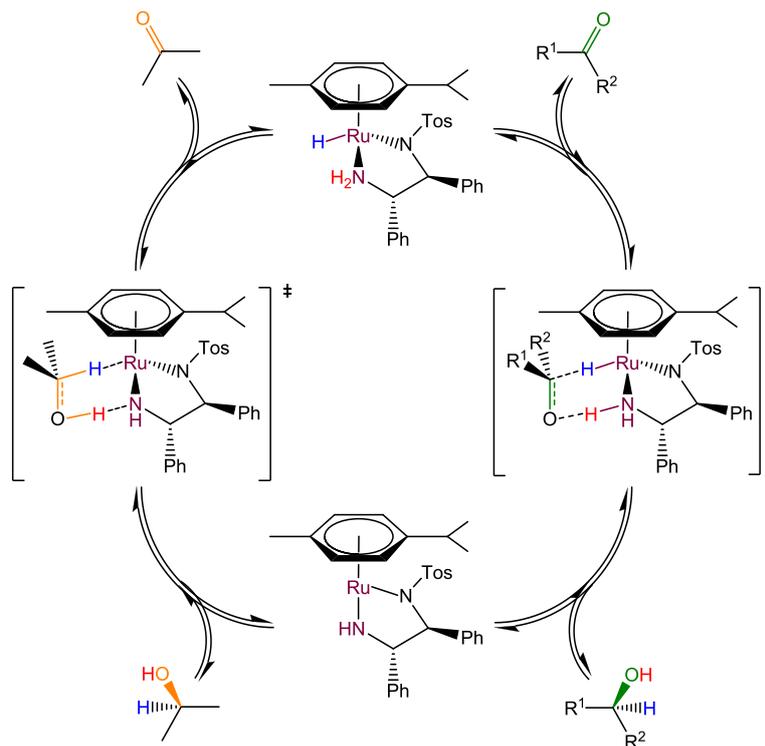


Abbildung 21: Monohydridischer *outer-sphere* Mechanismus.^[87]

Die zu reduzierende Carbonylverbindung tritt über einen sechsgliedrigen Übergangszustand in Wechselwirkung mit dem am Übergangsmetallzentrum befindlichen Hydrid und einem Proton des Aminoliganden. Der entstandene sekundäre Alkohol wird unter Bildung eines bidentaten Amidoliganden am Komplex abgespalten. Die aktive Spezies des Katalysators wird durch Wechselwirkung mit einem Wasserstoffdonormolekül, über einen sechsgliedrigen Übergangszustand, bei dem der Amidoligand mit seinem freien Elektronenpaar als Base fungiert, unter Abspaltung einer Carbonylverbindung regeneriert. Der schrittweise Verlauf des monohydridischen *outer-sphere* Mechanismus wird in Abbildung 22 am Beispiel des von Yi *et al.* synthetisierten Komplexes $[\text{Ru}(\text{NHCOMe})(i\text{PrOH})(\text{PCy}_3)_2(\text{CO})]$ verdeutlicht.^[92]

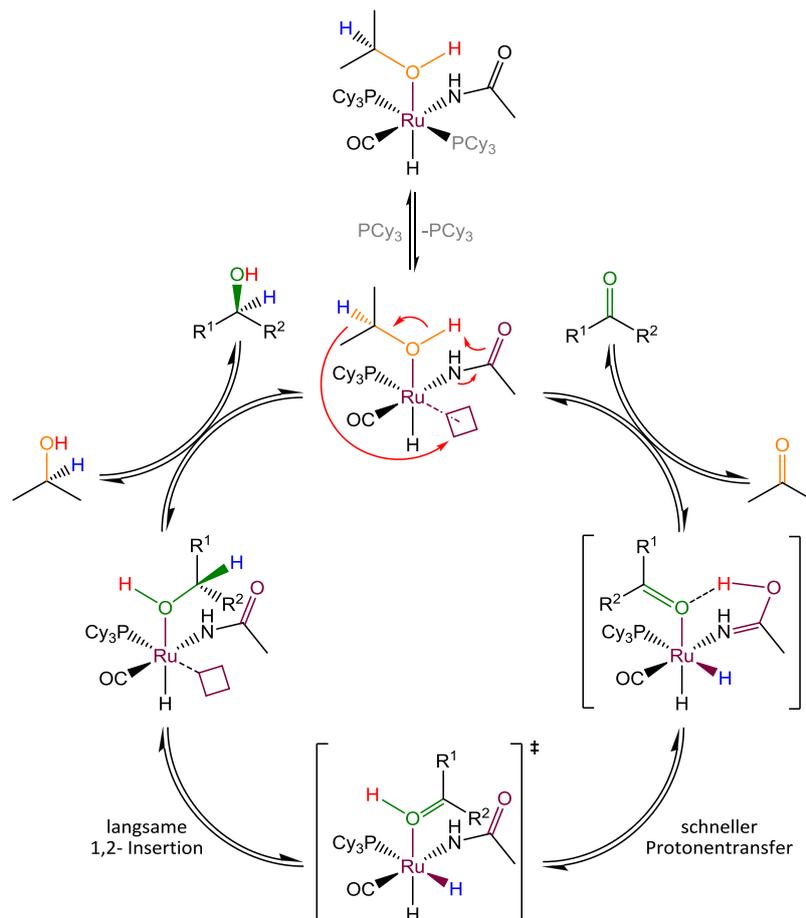


Abbildung 22: Schrittweiser Verlauf des monohydridischen *outer-sphere* Mechanismus nach Bäckvall *et al.*^[87, 92]

In der einleitenden Phase des schrittweise verlaufenden *outer-sphere* Mechanismus wird zunächst einer der beiden Tricyclohexylphosphinliganden des bifunktionellen Katalysators abgespalten. Über die freie Koordinationsstelle kann nun eine Wechselwirkung zwischen der Carbonylgruppe des Edukts und dem Übergangsmetallzentrum stattfinden. Zuvor wird jedoch das Alkoholat des Metallalkoxids als Carbonylverbindung abgespalten, wobei das am α -C-Atom gebundene Wasserstoffatom auf das Übergangsmetallzentrum übertragen wird. Es entstehen zwei sechsgliedrige Übergangszustände, bei denen ein schneller Protonentransfer zwischen Iminoligand und koordiniertem Edukt stattfindet.^[87] Die darauf folgende langsame 1,2-Hydridinsertion führt abermals zu einer freien Koordinationsstelle am Übergangsmetallzentrum und zum sekundären Alkohol. Eine erneute Koordination des Substrats verdrängt den schwach gebundenen sekundären Alkohol und regeneriert somit den aktiven Katalysator.^[93]

1.4.5 Der dihydridische Mechanismus

Die Transferhydrierung über den dihydridischen Mechanismus findet unter anderem bei Katalysereaktionen des leicht zugänglichen 16 VE-Komplexes Tris(triphenylphosphan)-ruthenium(II)dichlorid $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ statt. Der Wasserstoffdonor wird, analog dem monohydridischen Mechanismus, unter Basenzugabe seines Hydroxy- und α -C-Atom gebundenen Wasserstoffatoms beraubt. Dabei werden die beiden Chloridoliganden des trigonal bipyramidal angeordneten $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ zur Bildung einer Ruthenium(II)dihydridspezies abgespalten.^[87, 94] Diese reagiert nun mit einem Äquivalent des Testmoleküls zu dem aktiven 14 VE-Ruthenium(0)katalysator. Die Aktivierung von $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ist in Abbildung 23 schematisch veranschaulicht.

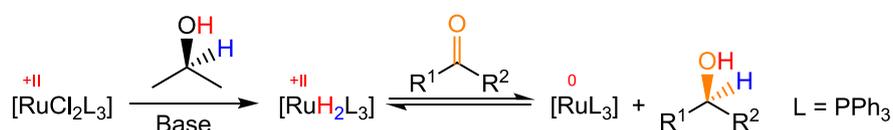
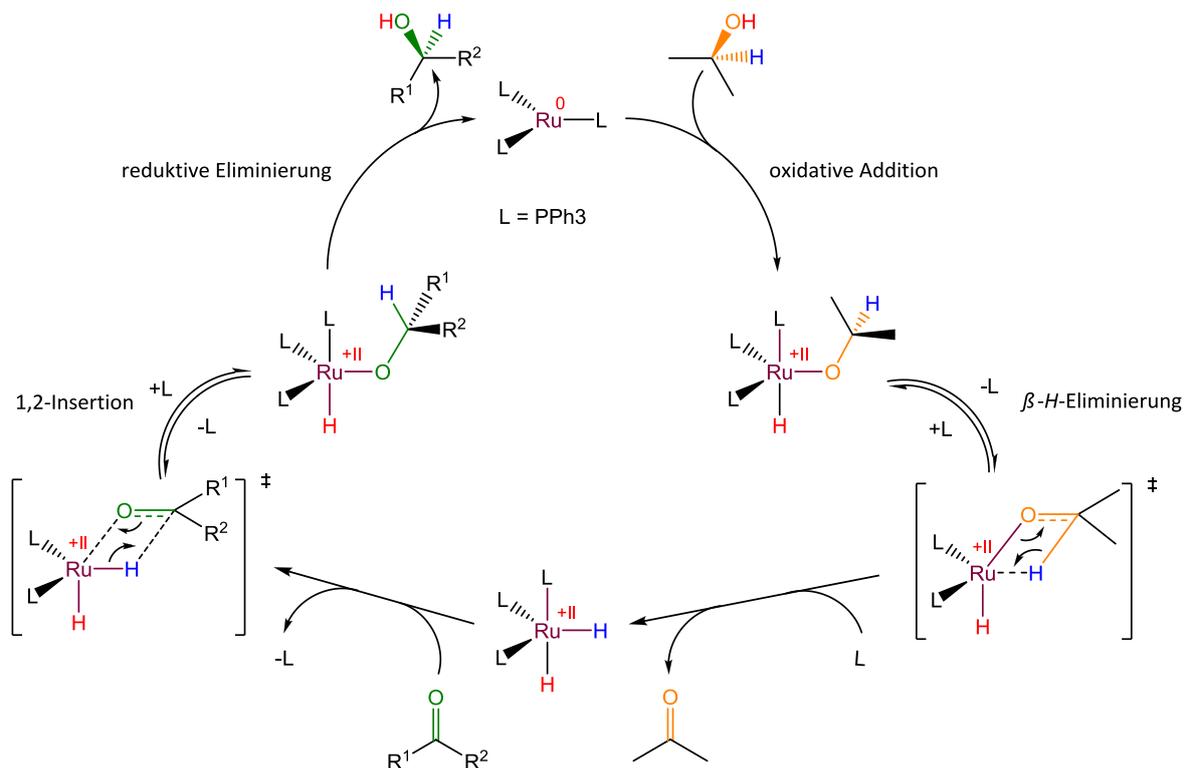


Abbildung 23: Aktivierung zur aktiven Spezies von $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ in der Transferhydrierung.^[86]

Als erster Schritt des in Abbildung 24 dargestellten Reaktionsverlaufs für den dihydridischen *inner-sphere* Mechanismus reagiert der aktive Ru(0)-Katalysator mit dem Substrat in einer oxidativen Additionsreaktion, bei der das Proton der Hydroxygruppe als Hydrid an das Übergangsmetall wechselt. Von dem so entstandenen Metallalkoxid wird in einem viergliedrigen Übergangszustand durch β -Hydrideliminierung Aceton abgespalten und Tris(triphenylphosphino)dihydridoruthenium(II) $[\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_3]$ gebildet. Die Reaktion mit einem Äquivalent Edukt führt über einen viergliedrigen Übergangszustand unter 1,2-Insertion eines Hydrids zu einem weiteren Metallalkoxid, welches durch reduktive Eliminierung des sekundären Alkohols erneut den aktiven Ru(0)-Katalysator $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3]$ regeneriert.^[79, 86, 87]


 Abbildung 24: Dihydridischer Mechanismus am Beispiel von $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$.^[86]

1.4.6 Homogenkatalysierte Hydrierung

Während Transferhydrierungen vorwiegend als homogenkatalysierte Gleichgewichtsreaktionen ablaufen, deren Gleichgewichtslage von den Oxidationspotentialen der beiden Alkohol / Carbonylpaare abhängig ist, sind Hydrierungsreaktionen aufgrund des Wasserstoffüberschusses nahezu irreversible Reaktionen.^[79] Der Initiationsschritt vieler Hydrierungsreaktionen ist dabei die *side-on* η^2 -Koordination von gasförmigen Wasserstoff an eine freie Koordinationsstelle des Übergangsmetalls (II).^[89, 95, 96] Abbildung 25 zeigt den Initiierungsschritt und die Wasserstoffaktivierung am Übergangsmetallzentrum schematisch nach S. E. Clapham *et al.*^[93] Die heterolytische Spaltung kann dabei intramolekular erfolgen, wobei es zu einer Protonierung eines zuvor an das Übergangsmetall gebundenen Liganden kommt (III).^[97] Wird das gebundene Wasserstoffmolekül homolytisch gespalten, wechselwirken die Wasserstoffradikale mit den ungepaarten Elektronen des Übergangsmetalls und es kommt zu einer oxidativen Addition am Metallzentrum (IV).^[93, 96] Im Falle von Ruthenium als Metallzentrum wird meistens das koordinierte Wasserstoffmolekül, mit Unterstützung einer

anorganischen Base, heterolytisch gespalten und nur ein Wasserstoffatom als Hydrid an das Rutheniumzentrum gebunden (V).^[89, 93, 97]

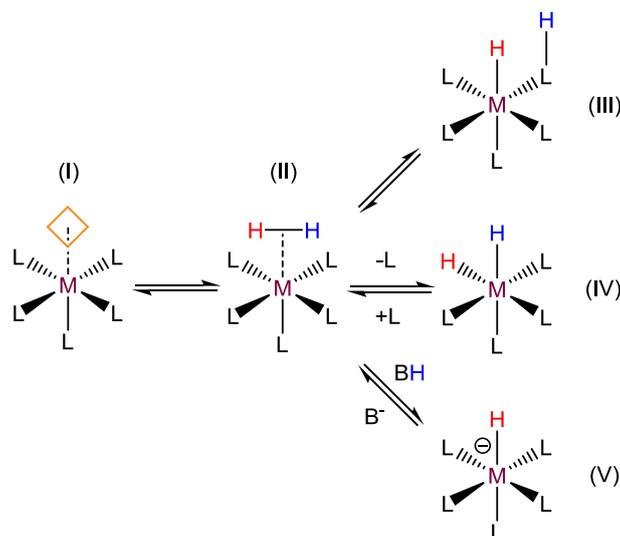


Abbildung 25: Initiationschritte der katalytischen Hydrierung an Übergangsmetallzentren.^[93]

Der weitere Ablauf der Katalysezyklen entspricht oftmals denen der Transferhydrierung. Es erfolgen sowohl Reaktionen im mono- und dihydridischen *inner-sphere*,^[89, 93, 98] als auch Katalysezyklen im *outer-sphere* Mechanismus.^[90, 93, 97, 99, 100] Den größten Unterschied stellt dabei die Art der Regeneration des Katalysators dar. Hierfür wird erneut eine freie Koordinationsstelle benötigt, um gasförmigen Wasserstoff zu binden.^[93, 98] Exemplarisch wird in Abbildung 26 der *inner-sphere* Mechanismus einer Hydrierung durch einen *Pincer-Type* Eisen(II)komplex von Kirchner *et al.* gezeigt, dessen Aktivspezies ein *trans*-ständiges Dihydrid ist.^[98] Das Lösungsmittel und die Carbonylverbindung wurden geändert, um eine bessere Vergleichbarkeit mit den vorherigen Mechanismen zu gewährleisten. Der Initiationschritt erfolgt nach der in Abbildung 25 beschriebenen Methode V. Zunächst wird mittels 1,2-Insertion aus dem Testmolekül am Metallhydrid das Alkoxid gebildet. Dieses wird entweder durch ein Lösungsmittel, welches anschließend einem Wasserstoffmolekül weicht, oder direkt durch ein Wasserstoffmolekül verdrängt. Das zuvor abgespaltene Alkoholat führt nun zu einer heterolytischen Spaltung des η^2 -vorkoordinierten Wasserstoffmoleküls und bewirkt eine erneute Regeneration des aktiven Katalysators und gleichzeitige Bildung des Produkts.

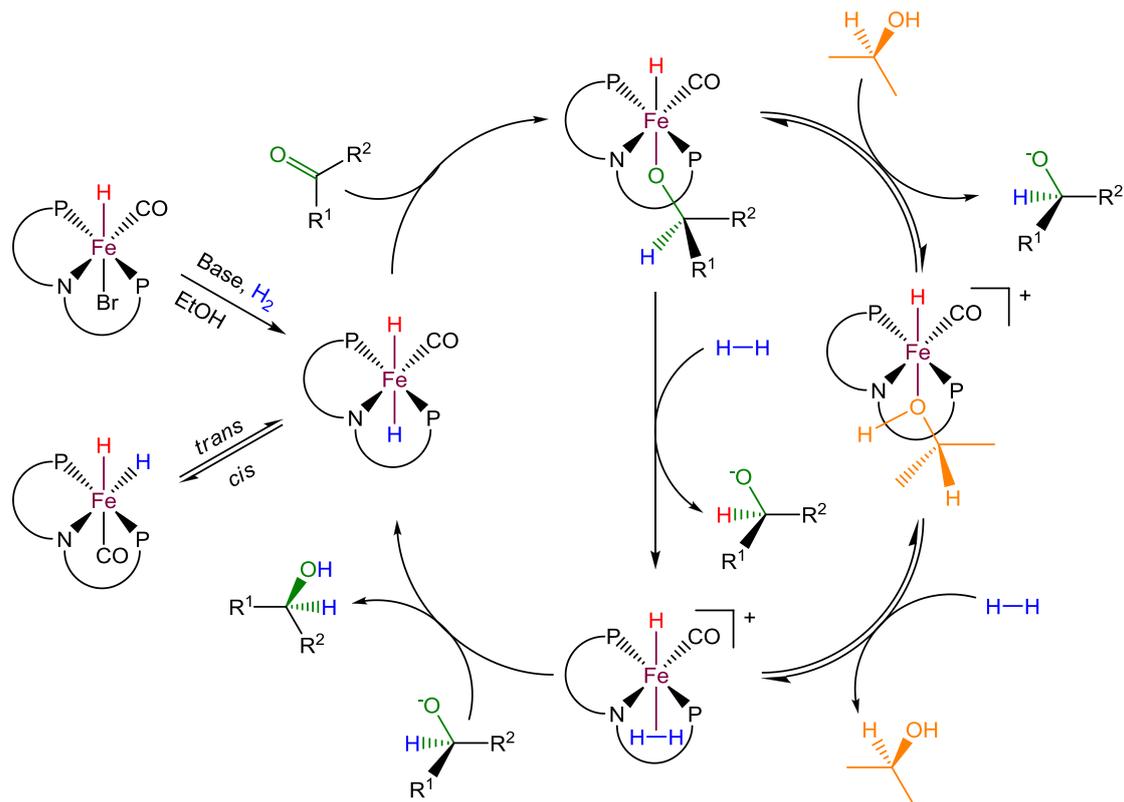


Abbildung 26: Schematischer *inner-sphere* Hydrierungsmechanismus, wie er von Kirchner *et al.* beschrieben wurde.^[98]

1.5 α -Alkylierung von Carbonylverbindungen

Unter den C-C-Bindungsknüpfungen ist die α -Alkylierung von Carbonylverbindungen eine bekannte Methode, um Vorstufen für pharmazeutische Produkte und Naturstoffprodukte zu synthetisieren. Die C-C-Bindungsknüpfung erfolgt dabei oft durch die Reaktion von stöchiometrischen Mengen an Halogenalkanen mit Enolaten, sodass als Nebenprodukt viele Salze anfallen, die aufwendig entsorgt werden müssen.^[101, 102] Daher hat in den letzten Jahren die Alkylierung von Carbonylverbindungen mit Hilfe von Alkoholen stark an Bedeutung gewonnen.^[103] Die Substanzklassen der Chalkone und Dihydrochalkone, welche unter anderem für die Synthese von Flavonoiden verwendet werden, lassen sich über diese Kopplungen erschließen. Die eigentliche C-C-Bindungsknüpfung entspricht dabei einer basenunterstützten Claisenkondensationsreaktion.^[104, 105] Die α -Alkylierung von Ketonen mit primären Alkoholen zu Chalkonen und Dihydrochalkonen kann basenkatalysiert erfolgen, wobei hohe Temperaturen benötigt werden.^[106] Eine mildere Methode, bei der geringere Mengen Base benötigt werden, ist die Verwendung von Übergangsmetallkatalysatoren. Der postulierte Mechanismus für diese Art von Reaktionen wird als „hydrogen borrowing

concept“ bezeichnet und ist am Beispiel eines Iridium(III)-Komplexes, wie er auch in dieser Dissertation beschrieben wird, in Abbildung 27 graphisch dargestellt.^[107-110]

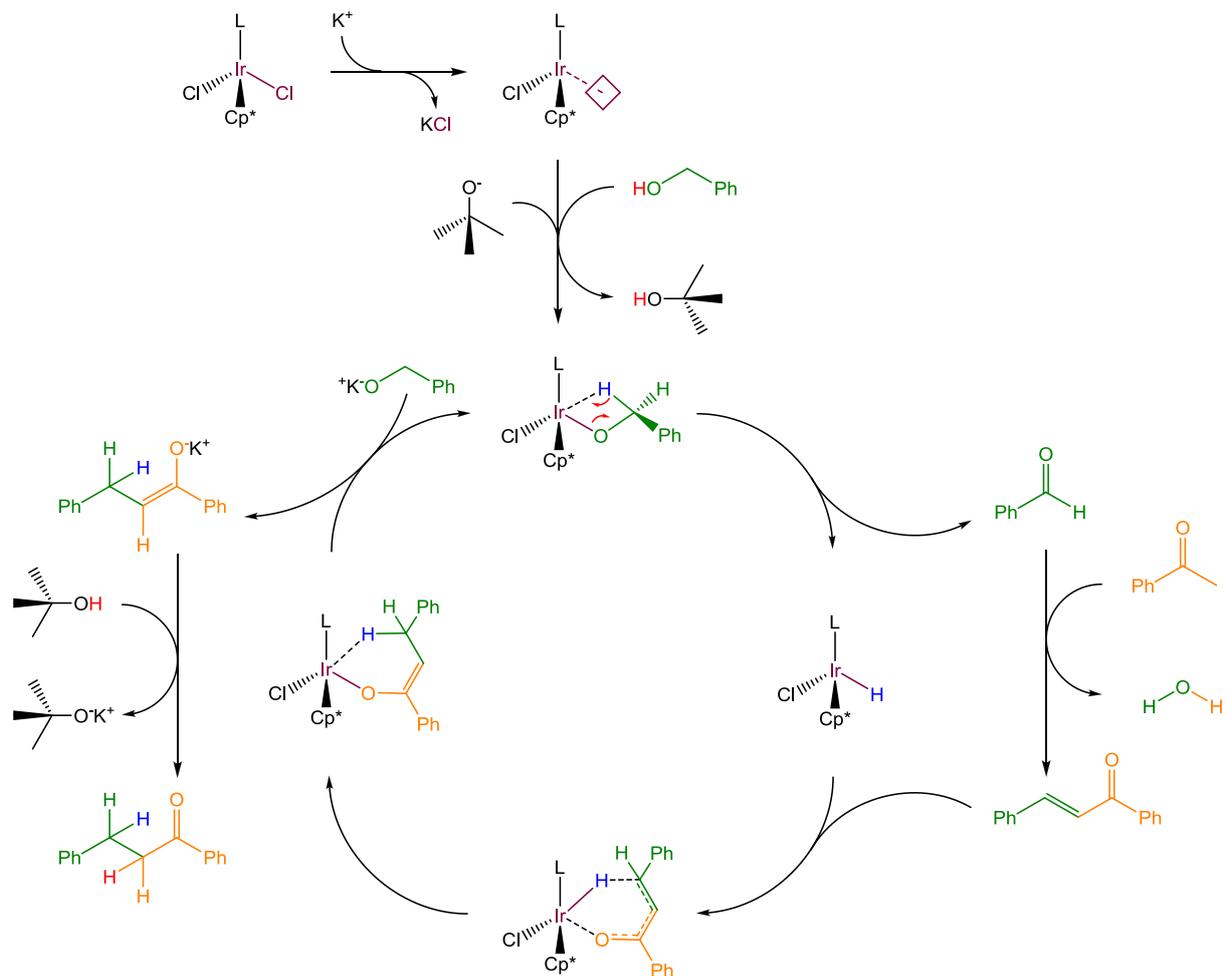


Abbildung 27: Postulierter Mechanismus für die α -Alkylierung von Ketonen mit Hilfe von Alkoholen.^[107]

Der eingesetzte Alkohol wird zunächst durch die Base deprotoniert und bildet mit dem Komplex ein Metallalkoxid. Das am α -C-Atom gebundene Wasserstoffatom wird, über einen viergliedrigen Übergangszustand, als Hydrid an das Metallzentrum übertragen und das Alkoholat als Aldehyd abgespalten. Anschließend reagieren der abgespaltene Aldehyd und das zugesetzte Keton *in-situ* in einer Kondensationsreaktion zum α , β -ungesättigten Chalkon. Dieses bindet erneut als, durch Umlagerung entstandenes, Alkoxid an den Katalysator und wird von diesem am partiell positiven γ -C-Atom hydriert. Der Katalysezyklus regeneriert sich durch Reaktion des Katalysators mit einem weiteren Alkoholatanion, wobei das alkylierte Enolat, unter Regeneration der Base, protoniert und Dihydrochalkon als Endprodukt gebildet wird.^[107]

1.6 Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen

Unter dem Begriff Hydrosilylierung wird die Reduktion von Carbonylverbindungen zu Silylethern zusammengefasst. Diese sind meist instabil und zerfallen unter basischen Bedingungen zu Alkoholen.^[111] Sie finden unter anderem als Polysilylether Anwendung in Tief- und Hochtemperaturpolymeren.^[112, 113] Generell eignen sich viele hydrierfähige Metalle für die katalytische Synthese von Silylethern. Unter anderem wurden Iridium(I)-,^[113] Kupfer(I)-^[114, 115] und Zink(II)-verbindungen^[111] auf ihre katalytische Wirkung bei der Synthese von Silylethern untersucht. Eine große Zahl der Veröffentlichungen stützt sich jedoch auf die Untersuchungen von Eisen(II)-verbindungen.^[116-119] Für die Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen sind mehrere denkbare Mechanismen postuliert, welche sich in ihrem Ablauf und der Art des Katalysators unterscheiden. Abbildung 28 veranschaulicht den postulierten Reaktionsmechanismus von Eisen(II)-katalysierten Hydrosilylierungen nach Bleith, Gade und Huang *et al.*^[116, 118]

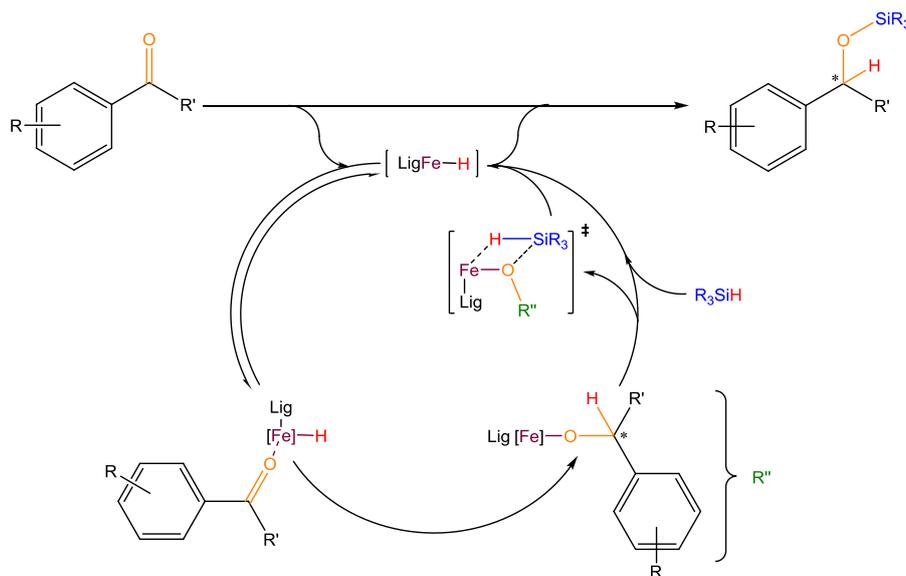


Abbildung 28: Postulierter Reaktionsmechanismus für Eisen(II)-katalysatoren nach Bleith, Gade und Huang *et al.*^[116, 118]

Die Hydrosilylierung kann aber auch ohne Lewis-sauren Katalysator durch die Zugabe einer Base katalysiert werden.^[120, 121] Revunova und Nikonov erzielten bei ihren Untersuchungen sehr hohe Umsätze mit nur geringen Basenbeladungen. In Abbildung 29 wird die Aktivierung von Silanen zu hypervalenten Hydrosilicaten am Beispiel von Phenylsilan mit Kaliumtert-butanolat nach Nikonov dargestellt.

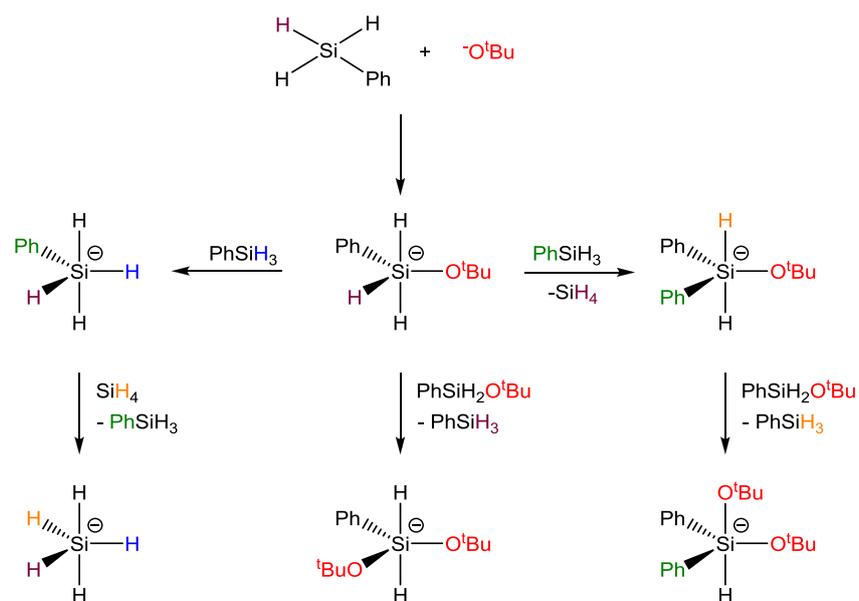


Abbildung 29: Aktivierung und Reaktion von SiH_3Ph mit KO^tBu nach Nikonov.^[120]

Die Reaktion des hypervalenten Hydrosilicats mit Carbonylverbindungen wird in Abbildung 30 schematisch veranschaulicht.

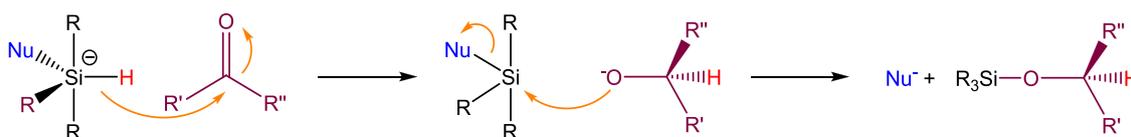


Abbildung 30: Reaktion des hypervalenten Hydrosilicats mit Carbonylverbindungen zu Silylthern.^[116, 119, 121]

Theoretische Berechnungen und Untersuchungen zu den Mechanismen Kupfer(I)-katalysierter Hydrosilylierungsreaktionen wurden unter anderem von Vergote, Leysens, Díez-González und Nolan durchgeführt.^[122, 123] Der basenunterstützte Mechanismus von Kupfer(I)-katalysierten Silylthersynthesen nach Leysens *et al.*, der beide vorangegangenen Mechanismen zusammenführt, wird in Abbildung 31 in einer chemischen Zeichnung erläutert.

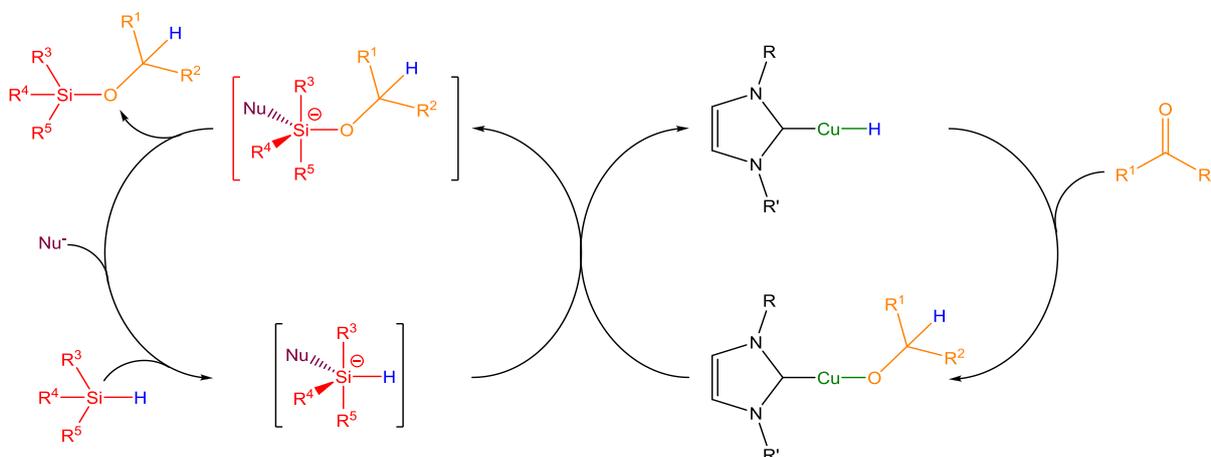


Abbildung 31: Basenunterstützter Mechanismus der Kupfer(I)-katalysierten Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen nach Leysens *et al.*^[122]

2 Aufgabenstellung

Die Syntheserouten für die in dieser Arbeit verwendeten chiralen C_2 -symmetrischen 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinliganden sollten basierend auf Vorkenntnissen im Arbeitskreis Thiel optimiert und Anwendungen erschlossen werden. Des Weiteren sollte ausgehend von den Vorarbeiten durch Simon P. Walg ein gut zugängliches bifunktionelles Ligandensystem auf Grundlage der im Arbeitskreis Thiel bereits bekannten und sehr gut untersuchten 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinliganden entwickelt werden. Dieses sollte eine gute Löslichkeit in unpolaren und mäßig polaren Lösungsmitteln aufweisen, damit auch Komplexverbindungen mit mehreren Übergangsmetallzentren eine ausreichende Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen. Die neu entwickelten bifunktionellen Liganden sollten anschließend mit ausgewählten Übergangsmetallvorstufen umgesetzt werden, um multimetallische Komplexverbindungen zu synthetisieren, welche im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 3MET/TRR 88 auf ihre katalytische Aktivität und gegebenenfalls auftretenden kooperativen Effekte untersucht werden sollten.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.0 Vorbemerkungen

Die Ergebnisse dieser Dissertation sind in vier Teile untergliedert und werden in den jeweiligen Unterkapiteln separat besprochen. Das erste Unterkapitel 3.1 beschreibt die Synthese der Liganden, welche als Bindeglied zwischen den einzelnen Kapiteln dienen, da alle synthetisierten und verwendeten Komplexe aus dem derivatisierten Ligandengerüst der Bispyrazolylpyridine hervorgehen. Unterkapitel 3.2 beschreibt die Synthese C_2 -symmetrischer chiraler Eisen(II)bispyrazolylpyridinkomplexe und erste Untersuchungen ihrer Aktivität in der Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen. Das dritte Unterkapitel 3.3 ist der Synthese und Anwendung von oktaedrisch koordinierten Ruthenium(II)bispyrazolylpyridinverbindungen in der Transferhydrierung von Carbonylverbindungen zu Alkoholen vorbehalten. Unterkapitel 3.4 beschreibt die Synthese der multimetallischen Komplexverbindungen sowie erste Forschungsergebnisse bezüglich ihrer Kooperativität in der katalytischen Reduktion von Ketonen.

Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden in den gezeigten Röntgenstrukturen Wasserstoffatome nur bei funktionellen Gruppen graphisch dargestellt. Die Angaben von Bindungslängen werden auf die dritte und die Bindungswinkel auf eine Nachkommastelle gerundet. Die ESI-MS-, IR- und NMR-Daten werden analog zu Kapitel 5 angegeben. Die Nummernvergabe der synthetisierten Verbindungen erfolgte im experimentellen Teil themenbezogen und chronologisch. Um Zusammenhänge besser erläutern zu können, wird bei der Vorstellung der Ergebnisse teilweise von der fortlaufenden Nummerierung abgewichen.

3.1 Synthese der Liganden

Die Verbindungsklasse der 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridine kann aufgrund ihrer guten präparativen Zugänglichkeit auf vielfältige Weise in ihren sterischen und elektronischen Eigenschaften variiert werden. Die Einführung von Substituenten in das Ligandenrückgrat erfolgt dabei entweder über die Kondensationsreaktion derivatisierter Ketone mit Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester zu 2,6-Diketonen oder über α,β -ungesättigte Bisenaminone.^[71] Als Substituenten in 3-Position des Pyrazolgrundgerüsts sind sowohl elektronenziehende aromatische Substituenten wie Phenyl- oder Naphtylgruppen,^[124, 125] als auch elektronenschiebende Alkylgruppen unterschiedlichster Kettenlänge bekannt.^[75, 126] Kashima *et al.* veröffentlichten 2003 katalytische Diels-Alder-Reaktionen mit C_2 -symmetrischen chiralen Bispyrazolylpyridinen, deren chirale Information durch *L*-(-)-Menthon im Ligandenrückgrat erzeugt wurde. Die dabei erzielten Enantiomerenüberschüsse (kurz *ee*) waren jedoch größtenteils gering, da auf einen sperrigen Rest als *N*-Substituent des Pyrazols verzichtet wurde.^[127] Dies verdeutlicht den nicht unerheblichen Einfluss des *N*-Substituenten am Pyrazol auf Wechselwirkungen zwischen Reaktand und ligandgebundenem Metallzentrum. Tolman *et al.* synthetisierten bereits 1995 *N*-verknüpfte chirale 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridine. Diese erzielten, mit sehr sperrigen *tert*Butylresten in der Nähe des aktiven Zentrums, moderate Enantiomerenüberschüsse in der Cyclopropanierung von Styrol.^[70a, 76a] Eine weitere Funktionalisierung und somit Verstärkung der chiralen Information ist jedoch aufgrund der *N*-Verknüpfung nicht möglich. Die *N-H*-Substitution an 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinen erfolgt in der Regel mittels einer starken Base und einem Elektrophil mit Abgangsgruppe.^[74] Dies führt zu einer mannigfaltigen Anzahl von *N*-Substituenten an den Pyrazolringen, die unterschiedlichste Eigenschaften aufweisen können.^[71] Diese reichen von weiteren funktionellen Gruppen, wie Amid-, Carbonyl-, Ester-^[74] oder Pyridin-substituenten,^[128, 129] bis hin zu Alkylgruppen mit chiralen Informationen.^[130] M. A. Halcrow listet in seinem Review über die Synthese und Koordination von 2,6-Bispyrazolylpyridinliganden eine große Anzahl verschiedenster *N*-Substituenten auf.^[71] Die gute Funktionalisierbarkeit im Ligandenrückgrat und an den *N*-Positionen der Pyrazolringe macht diese Ligandenklasse für die Synthese homo- und heteromultimetallischer Komplexe sowie chiraler Übergangsmetallkatalysatoren interessant. Die Einführung funktioneller Gruppen und sperriger Reste erfolgt dabei über *N*-Substitution, während die chirale Information über das Ligandenrückgrat bestimmt wird. In Abbildung 32 ist der Aufbau der im Rahmen dieser

Arbeit synthetisierten Liganden retrosynthetisch dargestellt. Steel *et al.* veröffentlichten bereits 1990 chirale C_2 -symmetrische 2,6-Bis(pyrazol-2-yl)pyridine für die asymmetrische Katalyse auf Basis von enantiomerenreinen Campherverbindungen.^[77] Aber analog zu den Verbindungen von Tolman *et al.*^[70a] ist keine weitere Funktionalisierbarkeit der Pyrazol-substituenten möglich. Daher wurden im Jahr 2015 im Arbeitskreis von Prof. Werner Thiel chirale C_2 -symmetrische 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridine mit 1R-(+)-Campher im Ligandenrückgrat synthetisiert.^[131] Meyer *et al.* veröffentlichten 2017 ebenfalls dieses Ligandensystem, in Verbindung mit Uran(IV)tetrachloridzentren für die Trennung und Endlagerung radioaktiven Materials.^[132] Der Einsatz von Butylgruppen wirkte sich bereits in früheren Arbeiten positiv auf die Löslichkeit der Komplexverbindungen aus und wurde verwendet, da Simon P. Walg in seiner Dissertation auf Löslichkeitsprobleme von multimetallischen Komplexverbindungen in organischen Lösungsmitteln verwies.^[30, 133, 134]

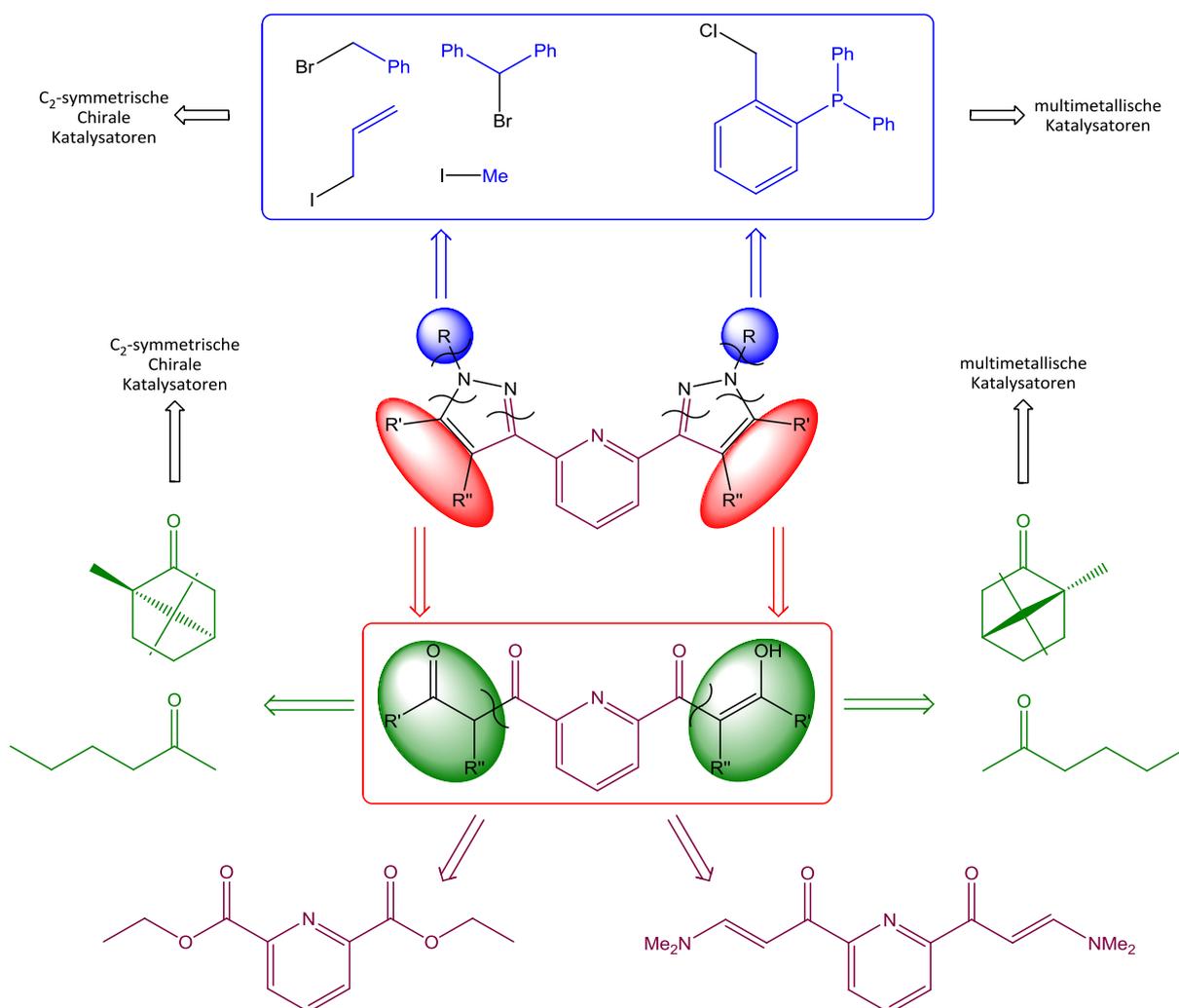


Abbildung 32: Retrosynthetische Betrachtung der Ligandenderivatisierung und ihre Anwendungen.

3.1.1 Darstellung der Ausgangsverbindung Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester (1)

Die Ausgangsverbindung aller in dieser Dissertation synthetisierten 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinliganden ist die kommerziell erhältliche Dipicolinsäure. Um sie für einen elektrophilen Angriff mit einer guten Abgangsgruppe zu versehen, wurden zunächst die Carbonsäuregruppen verestert. Die Literatur beschreibt sowohl Veresterungen über das Säurechlorid, als auch über das Veresterungsverfahren nach Fischer.^[75, 126c, 133, 134] Für die Syntheseroute über das Säurechlorid der Dipicolinsäure wird ein großer Überschuss Thionylchlorid benötigt, welches anschließend wieder entfernt und entsorgt werden muss. Eine mildere Methode ist die säurekatalysierte Veresterung von Carbonsäuren, wie sie bereits 1895 von Emil Fischer beschrieben wurde.^[135] In Abbildung 33 wird die Synthese des Dipicolinsäurediethylesters nach Fischer schematisch dargestellt. Die Hydroxygruppen der Dicarbonsäure werden protoniert, es erfolgt ein nucleophiler Angriff des im Überschuss eingesetzten Ethanols, die Abspaltung von Wasser und die Regeneration des Katalysators durch Abspaltung eines Protons.

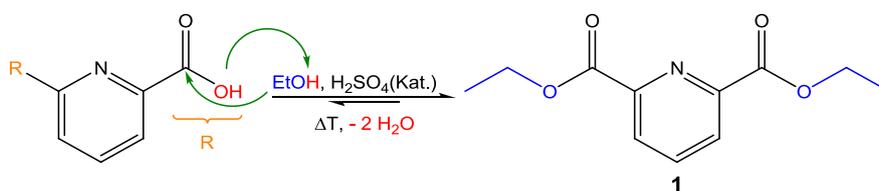


Abbildung 33: Säurekatalysierte Veresterung von Dipicolinsäure zu Verbindung 1.

Um die vorherrschende Gleichgewichtslage zu verschieben, wurde eine Dean-Stark-Apparatur^[136] verwendet und Toluol als Schlepplmittel beigefügt. So konnte das entstehende Wasser kontinuierlich aus der Reaktion entfernt werden und, in Verbindung mit einer erhöhten Reaktionsdauer von 48 h, das Produkt in einer Ausbeute von 92% erhalten werden.

3.1.2 Darstellung von 2,6-Bis(1H-pyrazol-3-yl)pyridin (7)

Während Alkyl- und Phenylgruppen direkt über eine Claisenkondensationsreaktion zu den jeweiligen Tetraketonen, in das Ligandenrückgrat eingeführt werden, dient als Ausgangsverbindung des unsubstituierten 2,6-Bis(1H-pyrazol-3-yl)pyridins (7) (kurz: N₃L-H,H) ein Enaminon 6. Abbildung 34 beschreibt die dreistufige Syntheseroute des 2,6-Bis(1H-pyrazol-3-yl)pyridins (7) ausgehend von Diethyl-2,6-dipicolinat (1).

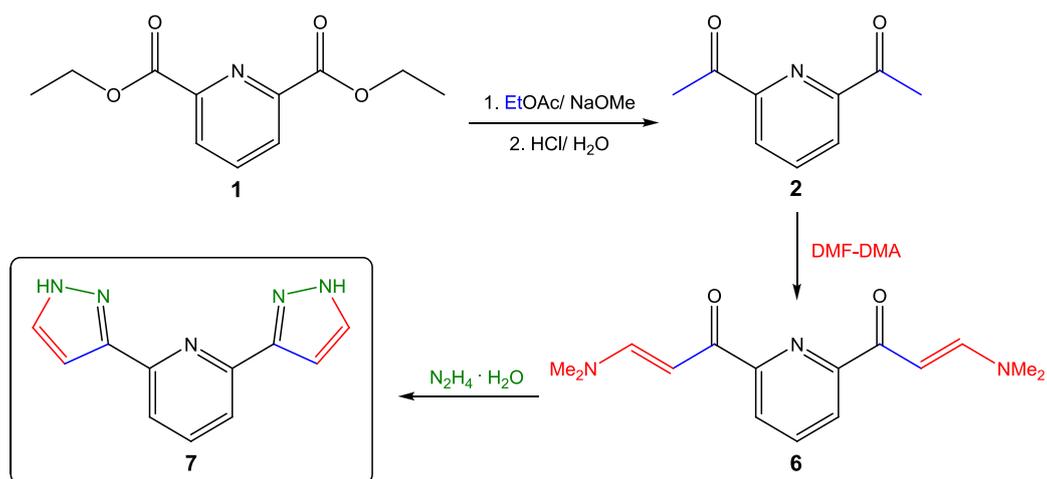


Abbildung 34: Syntheseroute des unfunktionalisierten 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridins (7).

Die erste Stufe dieser Syntheseroute umfasst die Generierung von 2,6-Diacetylpyridin (2) aus Diethyl-2,6-dipicolinat (1).^[137, 138] Sie wird in Abbildung 35 veranschaulicht.

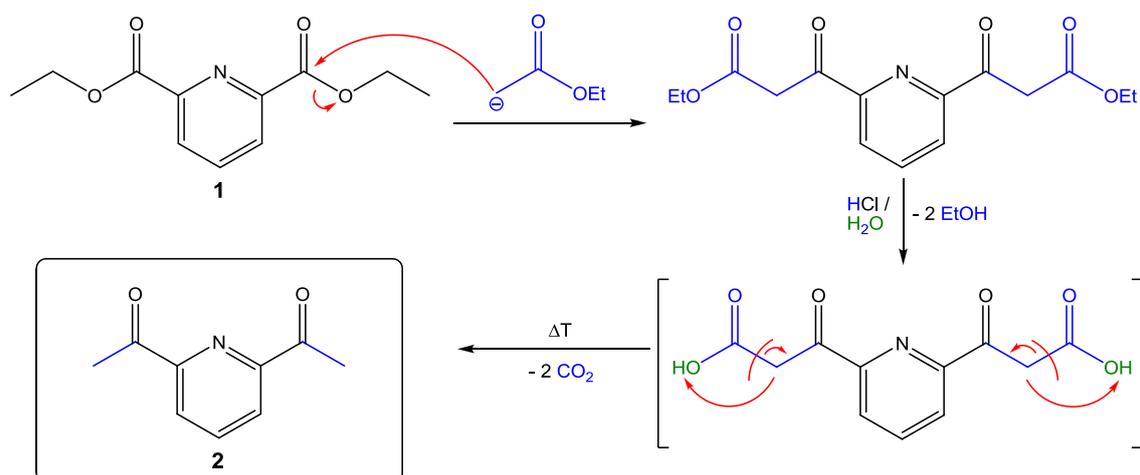


Abbildung 35: Umsetzung von Diethyl-2,6-Dipicolinat (1) zu 2,6-Diacetylpyridin (2).^[137, 138]

Zur Erzeugung des nucleophilen 2-Ethoxy-2-oxoethylids wird eine starke metallorganische Base benötigt. Deshalb wurde zunächst das eingesetzte Substrat Ethylacetat, mit einem pK_a -Wert von 25, durch zuvor synthetisiertes Natriummethanolat deprotoniert.^[139] Darauf folgt ein nucleophiler Angriff des 2-Ethoxy-2-oxoethylids an den positiv polarisierten α -C-Atomen der Carbonylgruppen des Diethyl-2,6-Dipicolinats (1). Unter Abspaltung der Alkoxygruppe bildet sich analog einer Claisenkondensationsreaktion *in-situ* ein β -Ketoester.^[104] Dieser wird durch Erhitzen in konzentrierter wässriger HCl-Lösung (37%ig) hydrolysiert, um eine instabile β -Ketocarbonsäure zu bilden. Diese zerfällt bei thermischer Belastung in 2,6-Diacetylpyridin (2) und zwei Moleküle Kohlenstoffdioxid.^[140] Nach Aufarbeitung wurde das Zielprodukt in 77%iger Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten. Die Umsetzung von Diethyl-2,6-dipicolat (1) zu 2,6-Diacetylpyridin (2) wurde NMR-spektroskopisch belegt. So konnte im

$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **2** lediglich ein Singulett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von 2.77 ppm für die Methylprotonen der Acetylgruppen identifiziert und keine Protonensignale von Ethylgruppen gefunden werden.

Der zweite Schritt der Syntheseroute ist die Bildung des Enamins **6**, welches durch Reaktion von 2,6-Diacetylpyridin (**2**) mit Dimethylformamiddimethylacetal (DMF-DMA) gebildet wird.^[141] DMF-DMA übernimmt dabei sowohl die Rolle des Reaktanden als auch die des Lösungsmittels. Der zugrundeliegende Reaktionsablauf wird in Abbildung 36 dargestellt. Thermisch induziert zerfällt DMF-DMA zu Methanolat und einem mesomeriestabilisierten Immoniumkation. 2,6-Diacetylpyridin (**2**) wird mit Hilfe der *in-situ* gebildeten Base deprotoniert und es erfolgt ein nucleophiler Angriff an das α -C-Atom des Immoniumkations. Unter thermischer Belastung wird von der generierten Zwischenstufe Methanol abgespalten und es entsteht das Enaminon **6**.^[30]

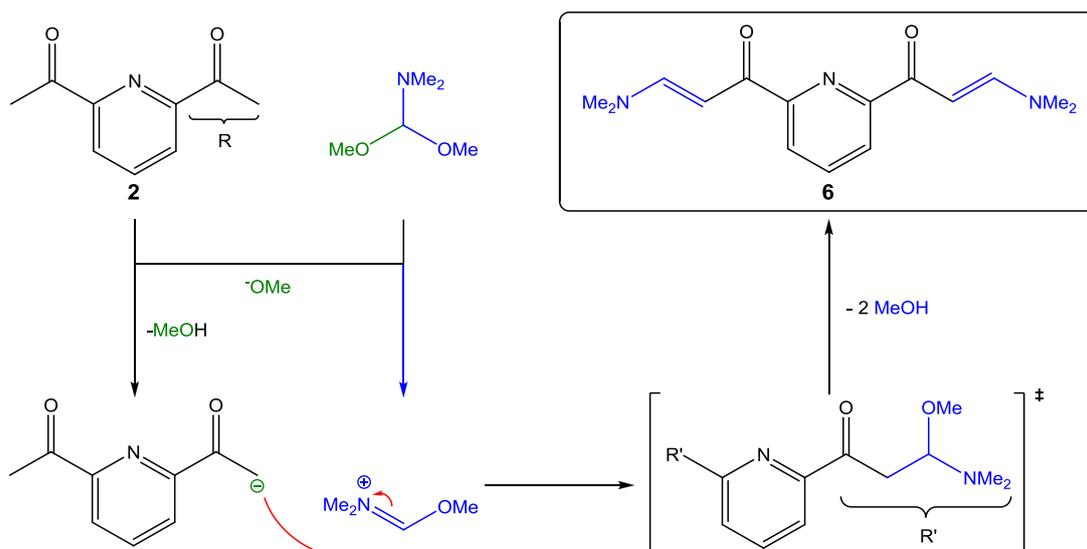


Abbildung 36: Reaktion von Dimethylformamiddimethylacetal mit 2,6-Diacetylpyridin (**2**).^[30]

Die beschriebene Reaktion verlief langsam über einen Zeitraum von 16 h. Anschließend wurde das im vierfachen Überschuss eingesetzte DMF-DMA unter vermindertem Druck entfernt. Umkristallisation des braunen Rückstands aus einem Tetrahydrofuran/Diethylether Gemisch im Verhältnis 1:5 lieferte Verbindung **6**, in reiner Form als braunen mikrokristallinen Feststoff, mit einer Ausbeute von 75%. Die in Abbildung 37 schematisierte Zyklisierung zu 2,6-Bis(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (**7**), erfolgte durch Reaktion des Enamins **6** mit Hydrazinhydrat in siedendem Ethanol.^[133, 134, 142] Zunächst wird dabei das vinyloge Carbonsäureamid in einen α, β -ungesättigten Enolether umgewandelt. Durch Umlagerungen und Abspaltung

der Ethoxygruppe, mit darauffolgender Kondensation, wird 2,6-Bis(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (**7**) gebildet. Die Triebkraft der Reaktion ist die Abspaltung kleiner stabiler Moleküle und die Ausbildung des mesomeriestabilisierten aromatischen π -Gerüsts. Die nahezu irreversible Zyklisierung des Enaminons zu Pyrazolringen und der Einsatz eines achtfachen Überschuss an Hydrazinhydrat sorgten für hohe Ausbeuten von ca. 92% nach der Aufarbeitung des Rohprodukts.

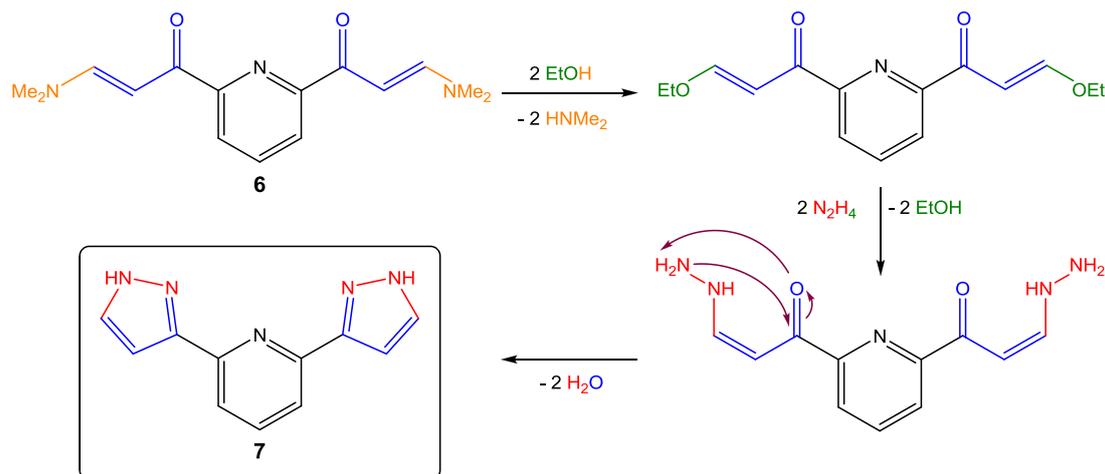


Abbildung 37: Zyklisierung des Enaminons **6** zu 2,6-Bis(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (**7**).^[143]

Die Einzelverbindungen der in Abbildung 34 gezeigten Syntheseroute von Diethyldipicolinat (**1**) zu 2,6-Bis(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (**7**) können NMR-spektroskopisch sehr gut klassifiziert und unterschieden werden. In Abbildung 38 sind die ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen **1**, **2**, **6** und **7** dargestellt.

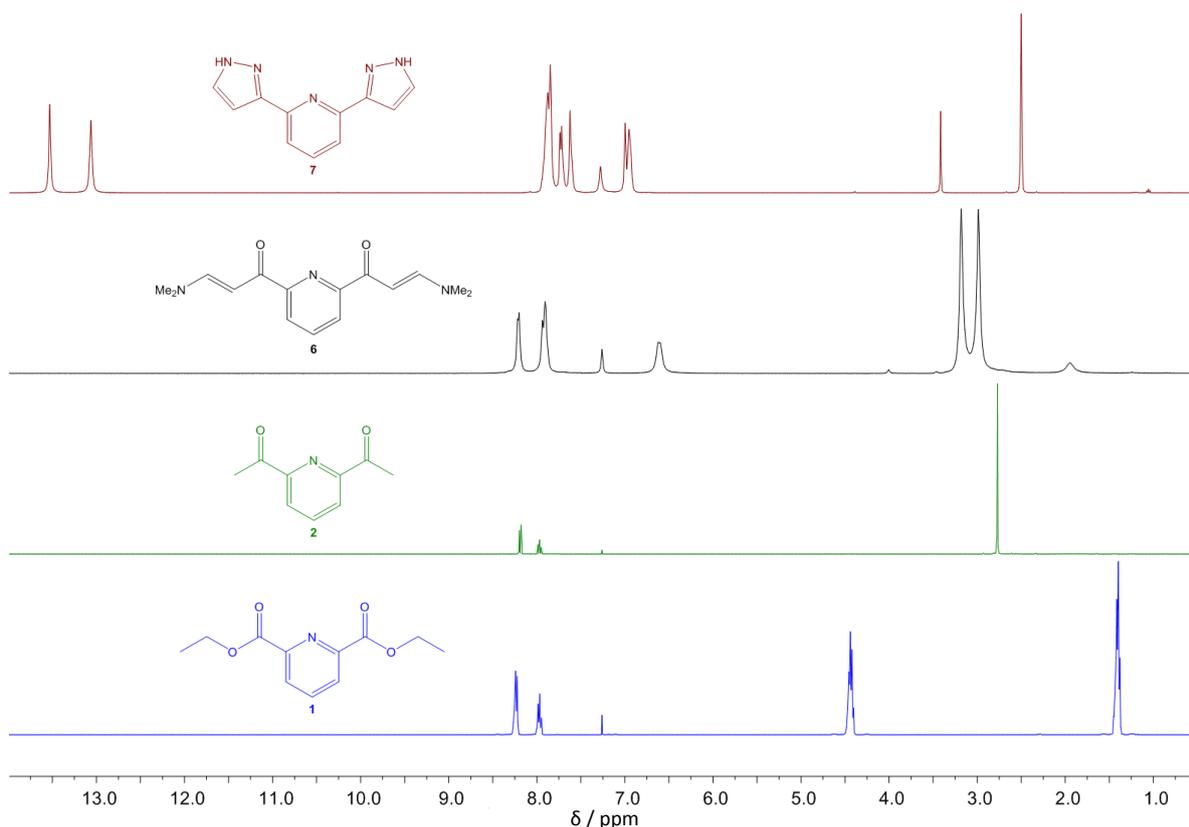


Abbildung 38: ^1H -NMR-Spektrenvergleich der Verbindungen **1**, **2**, **6** und **7** (400.1 MHz, CDCl_3 und DMSO-d_6 , r.t.).

Die im ^1H -NMR-Spektrum des Diethyldiesters (**1**) erkennbaren Ethylgruppen, die ein Quartett-Signal bei 4.44 ppm und ein Triplet-Signal bei 1.41 ppm chemischer Verschiebung ergeben, verschwinden bei 2,6-Diacetylpyridin (**2**) und werden ersetzt durch ein Singulett-Signal der sechs Methylprotonen beider Acetylgruppen mit einer chemischen Verschiebung von 2.77 ppm. Die Methylprotonen der tertiären Aminogruppen des Enaminons **6** sind je nach Anordnung chemisch nicht äquivalent und spalten in zwei breite Singulett-Signale mit einer chemischen Verschiebung von 2.99 ppm und 3.18 ppm auf. Das ^1H -NMR-Spektrum des Zielliganden **7** weist keine substanzzugehörigen Signale im aliphatischen bzw. olefinischen Bereich unterhalb von 6.0 ppm auf. Jedoch sind die beiden *N-H*-Protonen der Pyrazolringe bei einer chemischen Verschiebung von über 13.05 ppm deutlich als zwei breite Singulett-Signale erkennbar. Das für Verbindung **7** verwendete NMR-Solvenz Dimethylsulfoxid ist als Lösungsmittel das starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbildet bekannt. Deshalb sind die *N-H*-Protonen von zwei Tautomeren jeweils als einzelne Singulett-Signale erkennbar. Die Tautomerie bestimmt ebenfalls die Signale der Pyrazolringe und verbreitert sie. Diese, allen *N-H*-unsubstituierten 2,6-Bis(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridinen eigene Tautomerie, wird in Abbildung 39 schematisch dargestellt. Die *N-H*-Protonen können dabei entweder in Richtung des Pyridins zeigen und mit diesem wechselwirken oder nach außen gerichtet auftreten.^[144]

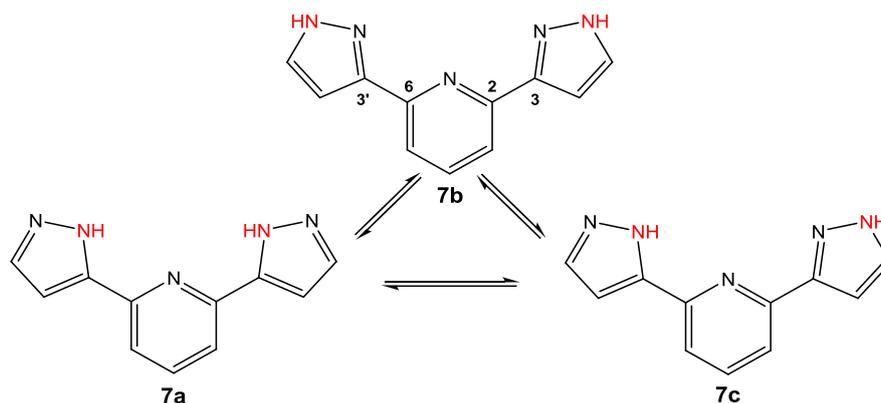


Abbildung 39: Tautomerie der 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridine am Beispiel des unsubstituierten 2,6-Bis(1H-pyrazol-3-yl)pyridins (**7**).^[144]

Neben der Pyrazol-*N-H*-Tautomerie kann auch die Drehung um die 2-3- bzw. 6-3'-C-Bindung gefolgt von einer Wechselwirkung des Pyrazolheteroatoms mit den *meta*-ständigen Protonen des Pyridinrings zu einer Verbreiterung oder Verschiebung der Signale führen. Simon P. Walg beschreibt in seiner Dissertation ähnliche Beobachtungen an 2,6-Bis-pyrimidinylpyridinen. Die von ihm beschriebenen Wechselwirkungen bewirken eine Tieffeldverschiebung des *meta*-ständigen Protonensignals.^[30] Abbildung 40 stellt die Achsenrotation um die 2-3- bzw. 6-3'-C-Bindung am Beispiel des 2,6-Bis(1H-pyrazol-3-yl)pyridins (**7**) dar.

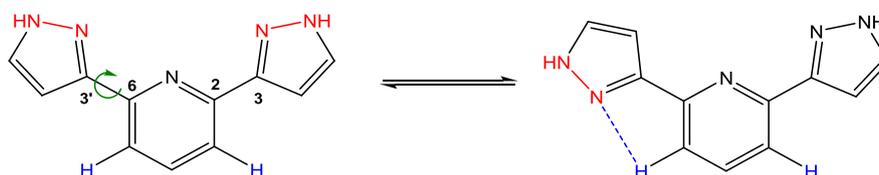


Abbildung 40: Achsenrotation der 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridine am Beispiel des 2,6-Bis(1H-pyrazol-3-yl)pyridins (**7**).

Verbindung **7** ist eine gute Ausgangsverbindung für die Synthese multifunktionaler Liganden mit zwei Lewis-basischen Zentren. Sie wurde eingesetzt, um die Beweglichkeit im Ligandenrückgrat einzuschränken und somit die Chance auf erfolgreiche Kristallisationen ohne Fehlorderungen zu erhöhen. Außerdem können die Auswirkungen von Funktionalisierungen in 4- und 5-Position der Pyrazoleinheiten durch Vergleiche mit diesem Ligandensystem besser abgeschätzt werden.

3.1.3 Darstellung von 2,6-Bis(5-butyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridin (5)

2,6-Bis(5-butyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridin (5) (kurz: N₃L-Bu) ist ein im Arbeitskreis Thiel vielfach verwendetes und gut untersuchtes Ligandensystem.^[133, 134, 145, 146] Seine Darstellung erfolgte über eine zweistufige Syntheseroute ausgehend von Diethyldipicolinat (1), welche in Abbildung 41 schematisch veranschaulicht ist.

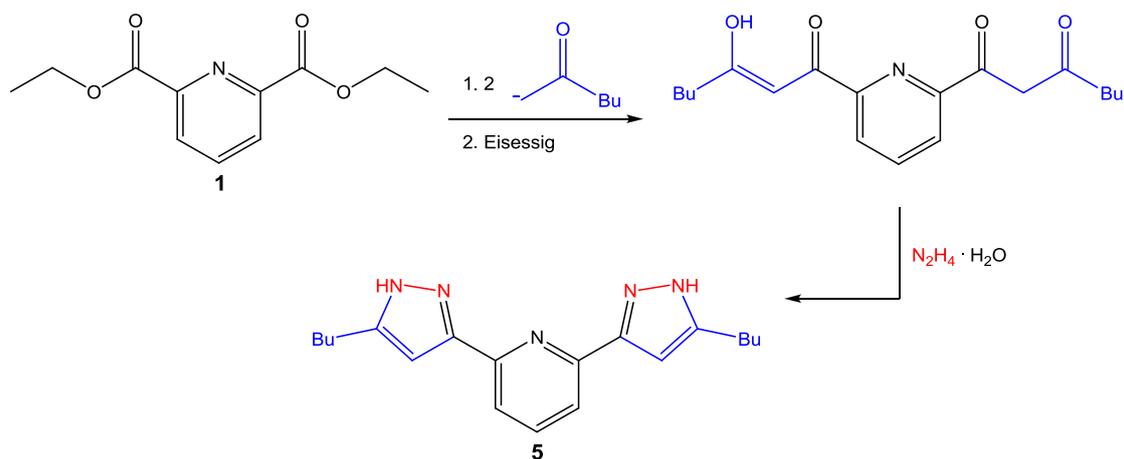


Abbildung 41: Schematische Syntheseroute von Verbindung 5.

Zunächst wurden zwei Äquivalente 2-Hexanon mit Hilfe einer äquivalenten Menge an 60%iger Natriumhydridsuspension in Mineralöl in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran deprotoniert, um anschließend mit dem zugegebenen Diethyldipicolinat (1) in einer Claisen-kondensationsreaktion das isolierbare Tetraketon 2,6-Bis[(2-oxo-(hexyl)carbonyl)pyridin] als beigefarbenen Feststoff zu erhalten. Bei der Aufarbeitung ist der Einsatz von Magnesiumsulfat jedoch zu vermeiden, da sonst schwerlösliche Magnesiumtetraketonatsalze entstehen können. Eine ähnliche Komplexierbarkeit von Tetraketonen wurde 1984 bereits von Fenton *et al.* an Bunt- und Münzmetallen untersucht.^[147] Das gebildete Tetraketon wurde ohne weitere Aufarbeitung oder Analytik in Ethanol gelöst und mit Hydrazinhydrat zu Verbindung 5 cyclisiert. Nach Umkristallisation aus wenig Ethylacetat konnte das Produkt als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 65% über beide Synthesestufen erhalten werden.

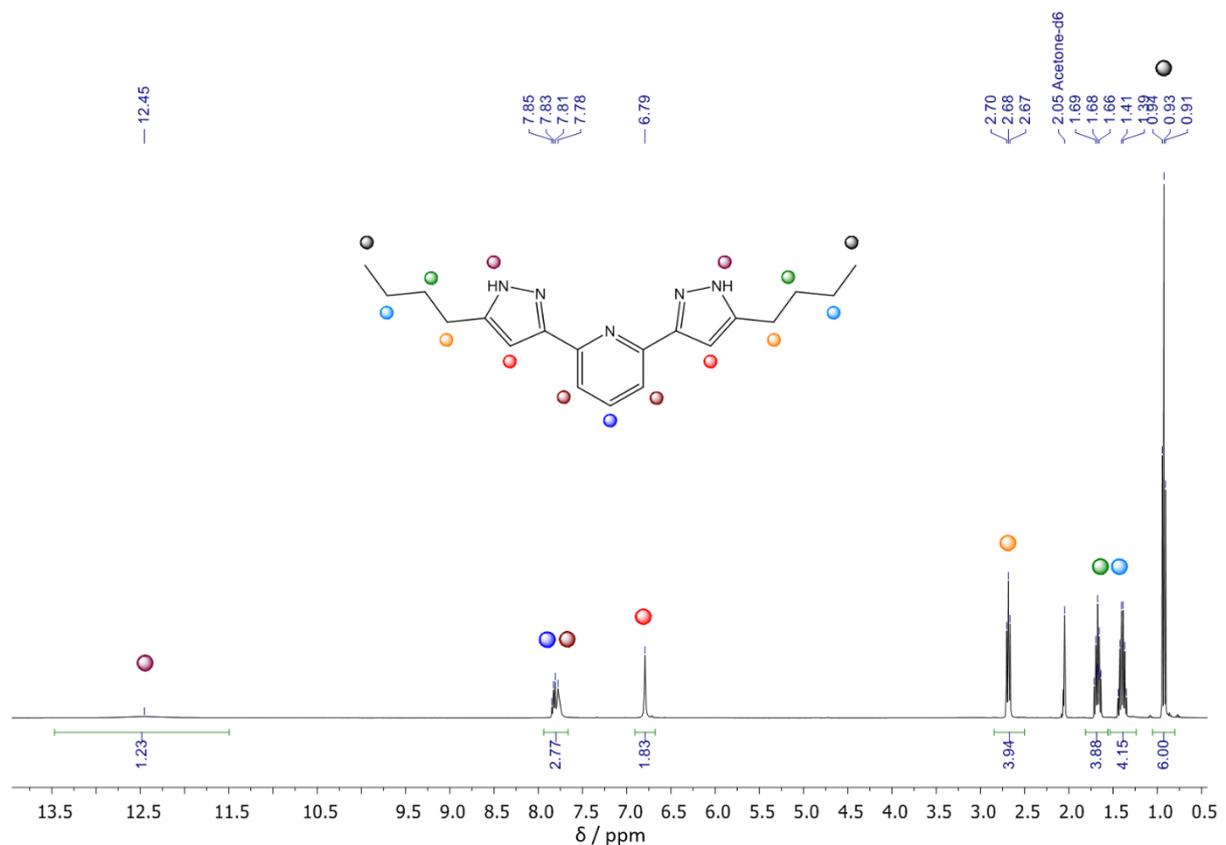


Abbildung 42: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, Aceton- d_6 , r.t.) von Verbindung **5** mit Zuordnung der Protonen.

In Abbildung 42 ist die Zuordnung der jeweiligen Protonensignale des *N-H*-unsubstituierten Liganden 2,6-Bis(5-butyl-1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (**5**) anhand des gemessenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums dargestellt. Aufgrund der in Kapitel 3.1.2 beschriebenen, den 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinen eigene Tautomerie der *N-H*-Protonen konnten diese nicht vollständig erfasst werden, was zu einer Verringerung des Integrals dieser Protonen führt. Alle anderen Signale konnten aufgelöst und mit den erwarteten Integralwerten bestimmt werden. Im aliphatischen Bereich sind die beiden *n*-Butylgruppen des Ligandenrückgrats gut zu identifizieren. Die Protonen in 4-Position der Pyrazolringe sind als Singulett-Signale mit einer chemischen Verschiebung von 6.79 ppm isoliert von den anderen Signalen gut zu erkennen, während Dublett- und Triplett-Signal des Pyridinrings verbreitert vorliegen und sich im Bereich von 7.85 - 7.78 ppm überlagern. Verbindung **5** wurde hauptsächlich als Ausgangsverbindung für die Synthese multifunktionaler Liganden mit zwei Lewis-basischen Zentren verwendet, da sie bei vergleichsweise geringem Aufwand in akzeptablen Ausbeuten von 65% über zwei Stufen sowie mit guter Reinheit synthetisiert werden konnte. Das Ligandenrückgrat liefert wenig sterische Informationen, bei gleichzeitiger Erhöhung der Elektronendichte im aromatischen π -System der Pyrazolylgruppen. Dies erleichtert die basenunterstützte

elektrophile Substitution der *N-H*-Protonen durch Alkylsubstituenten und ermöglicht somit hohe Ausbeuten bei der Synthese von Liganden mit zwei Lewis-basischen Zentren.

Eine ausführliche Beschreibung des Reaktionsmechanismus und des Ablaufs der Synthese von 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinen über Tetraketone erfolgt in Kapitel 3.1.4 für ein analoges Bispyrazolylpyridinderivat mit (1*R*)-(+)-Campher im Liganderrückgrat.

3.1.4 Darstellung von 2,6-Bis(1*H*-(1*R*,4*R*)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanylpyrazol-3-yl)pyridin (**9**)

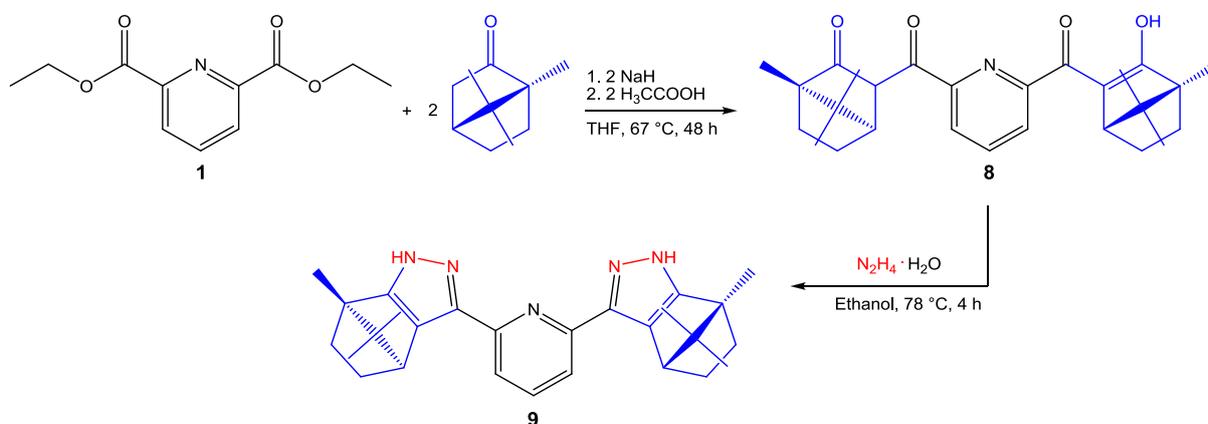


Abbildung 43: Synthese des *C*₂-symmetrischen chiralen Liganden N₃L-Ca (**9**).

Für die erste Stufe der in Abbildung 43 vorgestellten Syntheseroute des *C*₂-symmetrischen 2,6-Bis(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridinliganden (**9**) (kurz: N₃L-Ca) ist das Verständnis über die Reaktivität von Carbonylverbindungen von großer Bedeutung. Insbesondere die Keto-Enol-Tautomerie ist entscheidend für den Ablauf der Reaktion. Ketone liegen in Lösung und unter säure- beziehungsweise basenkatalysierten Bedingungen immer im Gleichgewicht mit ihrer Enolform vor. Jedoch liegt dabei das Gleichgewicht stark auf der Seite der Ketoform, da Enole üblicherweise energiereicher sind.^[148] Jedoch können direkte Substituenteneinflüsse der Carbonylgruppe das Gleichgewicht auf die Seite der Enolform verschieben. Diese Keto-Enol-Tautomerie wird in Abbildung 44 am Beispiel des (1*R*)-(+)-Camphers veranschaulicht.

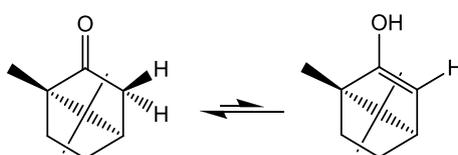


Abbildung 44: Gleichgewichtslage der Keto-Enol-Tautomerie am Beispiel von (1*R*)-(+)-Campher.

Für die Synthese von mit 1,3-Diketonen substituierten Pyridinen wird in der Literatur oft mit dem Säurechlorid des Pyridins als Vorstufe gearbeitet.^[70a,75] Im Arbeitskreis Thiel dient jedoch vornehmlich der stabilere Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester als Ausgangsverbindung.^[30, 133, 134, 145, 146] Im weiteren Verlauf der Beschreibung wird immer nur auf eine Seite des Diesters eingegangen, da beide Angriffe mechanistisch identisch ablaufen. Zunächst wurde mit Hilfe der Base Natriumhydrid das Enolat von (1*R*)-(+)-Campher gebildet, indem die Base in α -Position zum partiell positiv polarisierten Kohlenstoffatom der Carbonylgruppe angreift und dort deprotoniert. Der Angriff der Base erfolgt somit über die sogenannte α -C,H-Acidität. Dieses Enolat kann nun wiederum den positiv polarisierten Kohlenstoff der Carbonylgruppe von Ketonen, Aldehyden und Estern nucleophil angreifen. Anschließend wird über eine E_{1cb}-Eliminierung EtOH abgespalten. Das dadurch gebildete mesomeriestabilisierte Enolat wurde mit Hilfe von Eisessig protoniert, sodass sich die resonanzstabilisierte Form der Verbindung **8** bildete.^[149a] In Abbildung 45 sind die Reaktion und der dazugehörige Mechanismus an einer der beiden Seitenketten dargestellt. Die Wahl der Base ist nicht ganz unerheblich, da sich bei der Entwicklung der Liganden zeigte, dass mit der relativ starken Base Natriummethanolat ($pK_B = -2$)^[148] eine NMR-reine Ausbeute von nur 54% d. Th. erzielt werden konnte. Mit der stärkeren Base Natriumhydrid wurde unter gleichen Reaktionsbedingungen und identischer Aufreinigungsmethode das gewünschte Tetraketon **8** mit einer Ausbeute von 78% d. Th. erhalten.^[131] Die Notwendigkeit einer starken Base ist dabei auf die schlechte Stabilisierung des sekundären Carbanions durch den Elektronendichte schiebenden +I-Effekt des zusätzlichen Alkylrests zurückzuführen.^[149b]

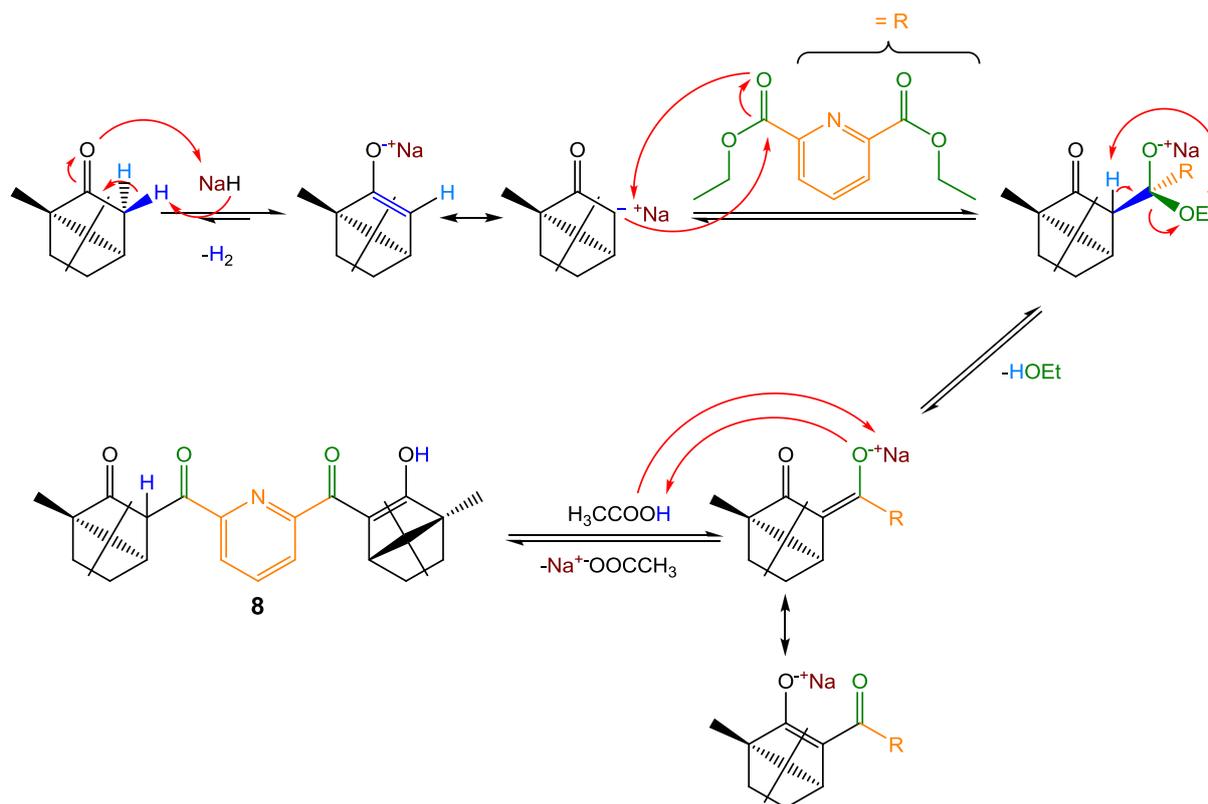


Abbildung 45: Mechanismus der Synthese des Tetraketons **8**.^[149b]

Die Synthese und Aufarbeitung unterscheiden sich, bedingt durch die höhere Elektronendichte in α - und β -Position der Carbonylgruppen des Tetraketons **8** von der in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Darstellung des *n*-butylsubstituierten Bispyrazolpyridins **5**. Die Syntheseschritte und zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen sind jedoch identisch. Bei Verbindung **8** wurde mit vier Äquivalenten (1R)-(+)-Campher und NaH gearbeitet, um die beiden Carboxylgruppen des Diesters vollständig umsetzen zu können. Zwei Äquivalente des sich bildenden Natrium-(1R)-(+)-campherenolats dienen als „Opfermolekül“. Dies bedeutet, dass sie durch das acide Proton in β -Position der beiden Carbonylgruppen des entstehenden Tetraketons wieder zum (1R)-(+)-Campher protoniert werden. Auch Meyer *et al.* beschreiben in ihrer Veröffentlichung 2017 eine analoge Syntheseroute mit vier Äquivalenten Base und (1R)-(+)-Campher.^[132] Die Deprotonierung des (1R)-(+)-Camphers erfolgte über einen Zeitraum von 24 h bei Raumtemperatur in trockenem THF, um die vollständige Bildung der Enolatzwischenstufe ohne Reprotonierung zu gewährleisten. Die vormals farblose Suspension veränderte sich im Laufe dieser Zeit zu einer beigefarbenen, deutlich mit Feststoff angereicherten Suspension. Anschließend wurde die Enolat-zwischenstufe bei 50 °C langsam mit dem Diester **1** versetzt und für weitere 24 h unter Rückfluss erhitzt. Bei der Zugabe des Diethyldipicolinats (**1**) verfärbte sich die beigefarbene Suspension zu einer

gelben Lösung. Mit steigender Temperatur konnte eine Farbveränderung von gelb über orangefarben zu einem kräftigen Rot beobachtet werden. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergab einen rotbraunen Rückstand. Dieser wurde mit KOH-Lösung (1 M) versetzt, um quantitativ das kaum in organischen Lösungsmitteln lösliche Tetraketonatsalz zu bilden. Das Salz wurde mit Wasser aufgenommen und überschüssiger (1R)-(+)-Campher wurde mit Hilfe eines unpolaren oder schwach polaren aprotischen Lösungsmittels (Pentan oder Dichlormethan) abgetrennt. Die wässrige Phase wurde erneut mit Dichlormethan versetzt und mit Eisessig pH-neutral eingestellt. Beim Ansäuern fielen große Mengen eines farblosen Feststoffs aus (Kaliumacetat), welcher sich durch Schütteln jedoch wieder in Lösung bringen ließ. Die Phasen wurden separiert, die wässrige Phase noch zweimal mit Dichlormethan extrahiert, die organischen Phasen vereinigt und über $MgSO_4$ getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergab zunächst ein gelbes hochviskoses Öl, welches sich mit zunehmendem Trocknungsgrad durch das angelegte Vakuum aufschäumte und einen gelben Feststoff mit 94% der theoretisch möglichen Ausbeute bildete.

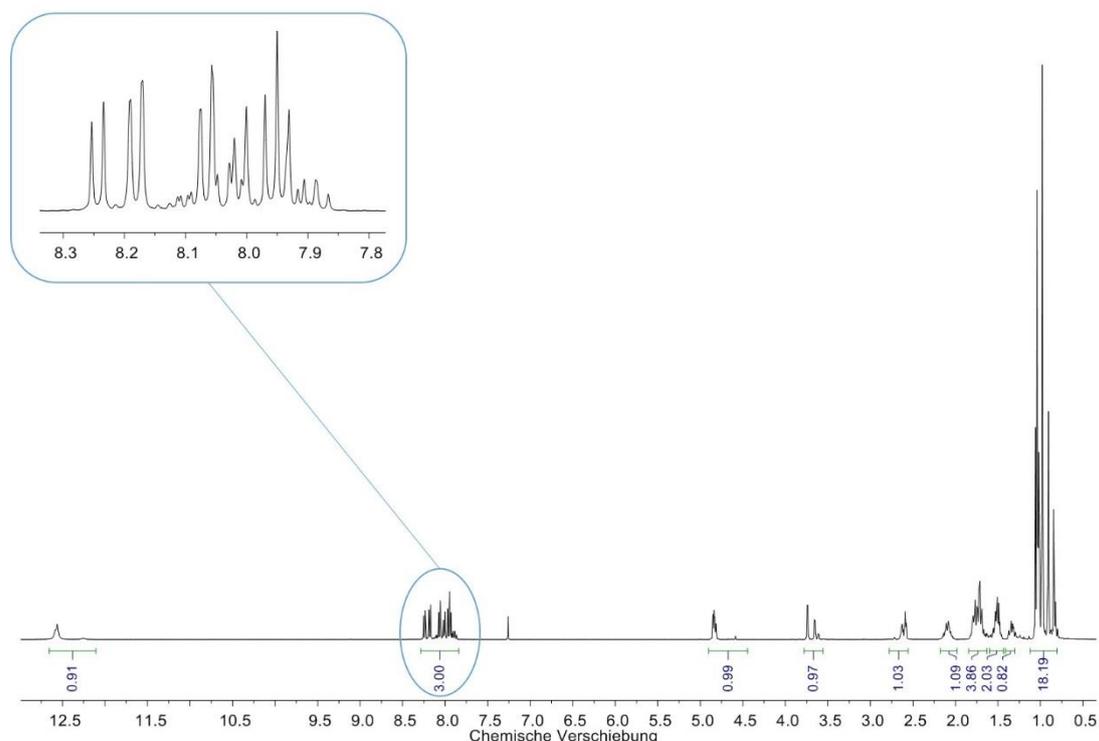


Abbildung 46: 1H -NMR-Spektrum (400.1 MHz, $CDCl_3$, r. t.) des C_2 -symmetrischen chiralen Tetraketons **8**.

Sowohl das in Abbildung 46 veranschaulichte 1H -NMR-Spektrum als auch das im elektronischen Anhang beigefügte ^{13}C -NMR-Spektrum des Tetraketons **8** sind stark von der in Lösung auftretenden Keto-Enol-Tautomerie beeinflusst. Eine genaue Zuordnung der

verschiedenen NMR-Signale, insbesondere der ^{13}C -NMR-Signale, ist somit nur bedingt möglich. Im ^1H -NMR-Spektrum stimmt aber die Gesamtheit der Integrale mit der Protonenanzahl des Tetraketons überein und teilweise können einzelne Signale mit Hilfe der 2D-NMR-Spektroskopie bestimmten Protonen zugeordnet werden. Durch die zwei 1,3-Diketoneinheiten sind insgesamt sechs verschiedene Tautomere möglich, diese sind in Abbildung 47 dargestellt. Die verschiedenen Tautomerengrenzformeln verursachen eine zusätzliche Aufspaltung der aromatischen Protonensignale des Pyridinrings, der aromatische Bereich ist in Abbildung 46 blau unterlegt.

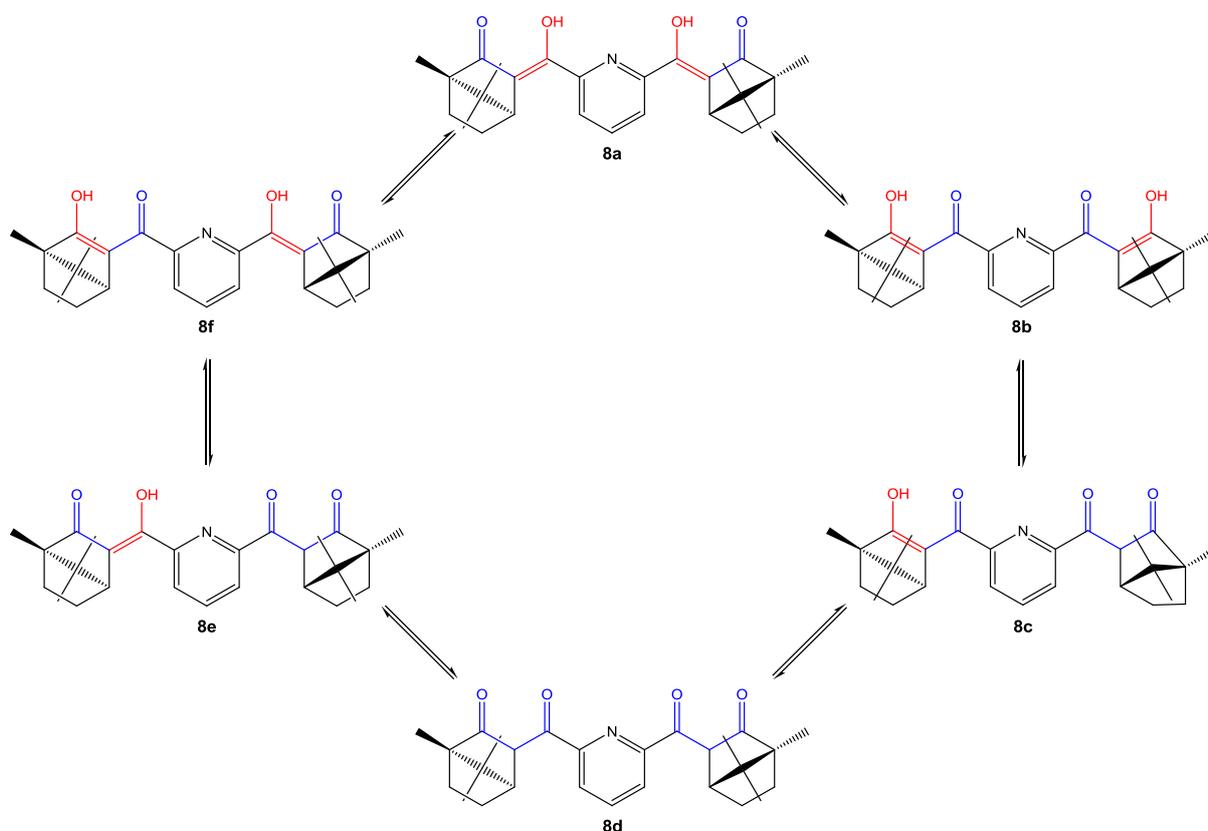


Abbildung 47: Mögliche tautomere Grenzformeln von Verbindung **8**.

Gut erkennbar sind auch die vorherrschenden Keto- und Enol-Signale im Bereich größer 12.5 ppm für die Protonen der Hydroxygruppen der Enolform und im Bereich zwischen 5.0 und 4.5 ppm für das acide Proton am β -C-Atom der Ketoform. Das Tetraketon **8** konnte bereits röntgenstrukturtauglich charakterisiert werden. Es liegt im Festkörper in seiner Enolform **8a** vor.^[131] Die in Abbildung 48 veranschaulichte Röntgenstruktur des Tetraketons **8** bestätigt außerdem die mögliche Rotation um die Carbonyl-Pyridin-Bindungsachse, da sich in der Festkörperstruktur Carbonylsauerstoffatome und das Pyridinstickstoffatom *trans*-ständig zueinander anordnen. Diese *transoide*-Anordnung im Festkörper konnte bereits von

Dirk Zabel für 2,6-Bis(4,4-dimethyl-1,3-dioxopentyl)pyridin anhand einer Röntgenstruktur nachgewiesen werden.^[133a] In der graphischen Darstellung wurden alle Wasserstoffatome bis auf die Enolwasserstoffatome aufgrund der Übersichtlichkeit ausgeblendet.

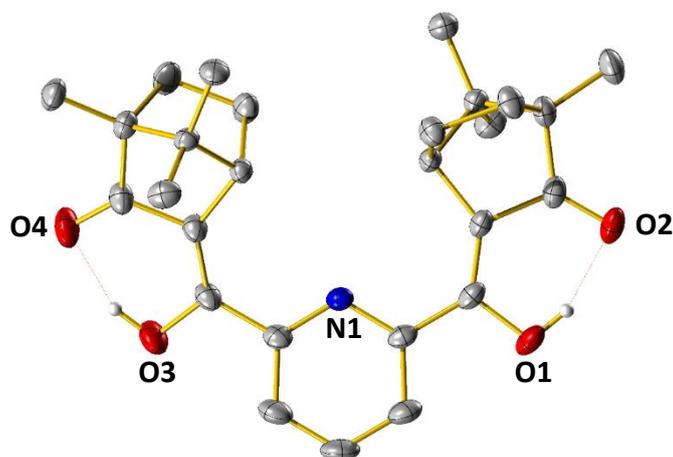


Abbildung 48: Röntgenstruktur des Ketons **8** in seiner Enolform (nur mit Darstellung der Hydroxyprotonen).^[131]

Abbildung 49: Darstellung von N₃L-Ca (**9**).

Abbildung 49 zeigt die Reaktionsbedingungen der Zyklisierung des Tetraketons **8** mit einem großen Überschuss an Hydrazinhydrat in einer Kondensationsreaktion zu dem chiralen C₂-symmetrischen Bispyrazolpyridinliganden N₃L-Ca (**9**).

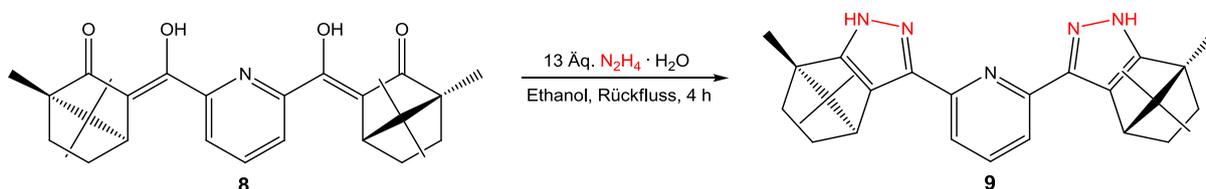


Abbildung 49: Darstellung von N₃L-Ca (**9**).

Der Kondensationsmechanismus verläuft dabei analog einer Hydrazon- bzw. Iminbildung und ist für beide Substituenten des Pyridins identisch, weshalb er in Abbildung 50 nur für eine Molekülseite dargestellt wird. Die Pyrazolbildung verläuft unter zweimaliger nucleophiler Addition des jeweiligen Amin-N-Atoms an das entsprechende Carbonyl-C-Atom. Dabei bildet sich zunächst ein Halbamin (α -Hydroxyamin), welches zu einem Hydrazon dehydratisiert.^[73] Über die zweite Aminogruppe des Hydrazons wird unter erneuter Kondensation die jeweilige Pyrazolylgruppe gebildet.

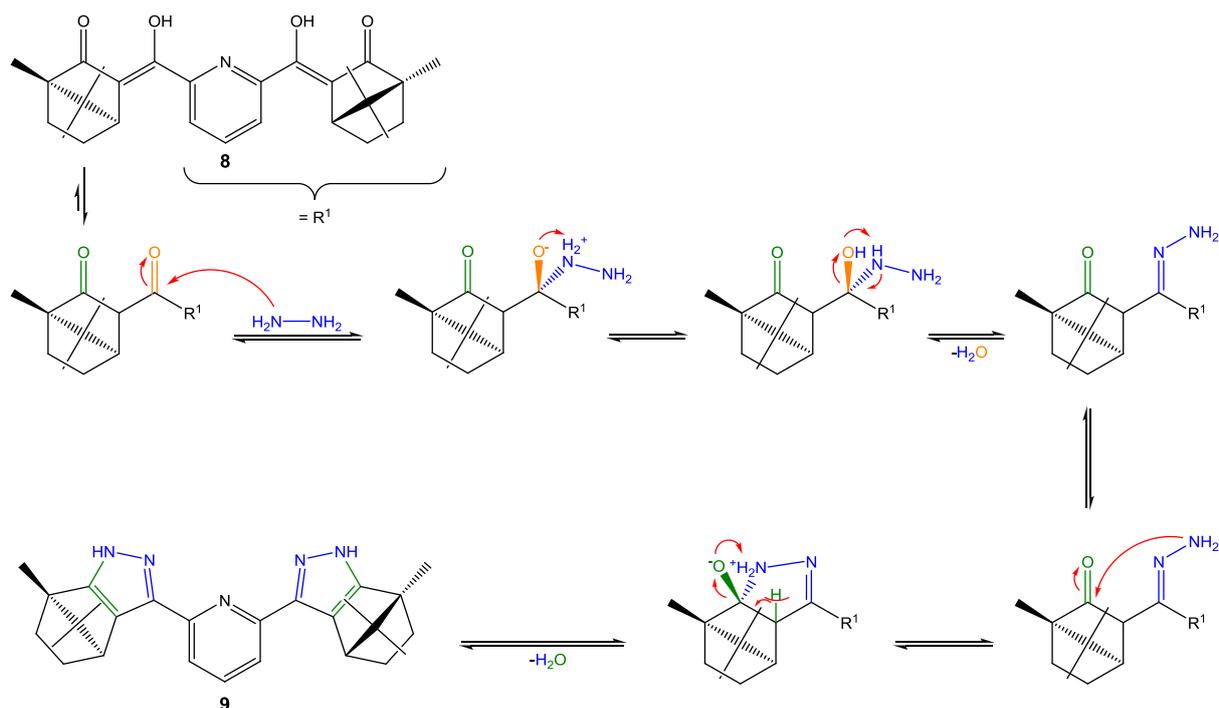


Abbildung 50: Mechanismus der Pyrazolbildungsreaktion von N_3L -Ca (**9**).

Prinzipiell sind auch geringere oder größere Mengen Hydrazinhydrat einsetzbar, die Synthesedauer verlängert bzw. verkürzt sich entsprechend.^[150] Mit 13 Äquivalenten wurde ein Mittelweg gewählt, bei dem sowohl eine schnelle und vollständige Umsetzung, als auch eine gute Abtrennbarkeit des im Überschuss eingesetzten Hydrazinhydrats gewährleistet ist, sodass der Ligand **8** als beigefarbener Feststoff mit einer nahezu quantitativen Ausbeute von 97% erhalten werden konnte. Während die NMR-Spektren des Tetraketons **8** stark von der Tautomerie der verschiedenen Keto- und Enolformen der beiden 1,3-Diketone beeinflusst sind, vereinfachen sich die NMR-Signale des nach Schönflies-Nomenklatur C_2 -symmetrischen Bispyrazolopyridins **9** deutlich. Somit war unter Zuhilfenahme der 2D-NMR-Spektroskopie und der Literatur eine genaue Zuordnung der jeweiligen Protonen und Kohlenstoffatome im 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum möglich.^[131] In Abbildung 51 ist das 1H -NMR-Spektrum des unsubstituierten Bispyrazolopyridinliganden N_3L -Ca (**9**) inklusive der Zuordnung der Signale anhand einer Molekülzeichnung anschaulich dargestellt.

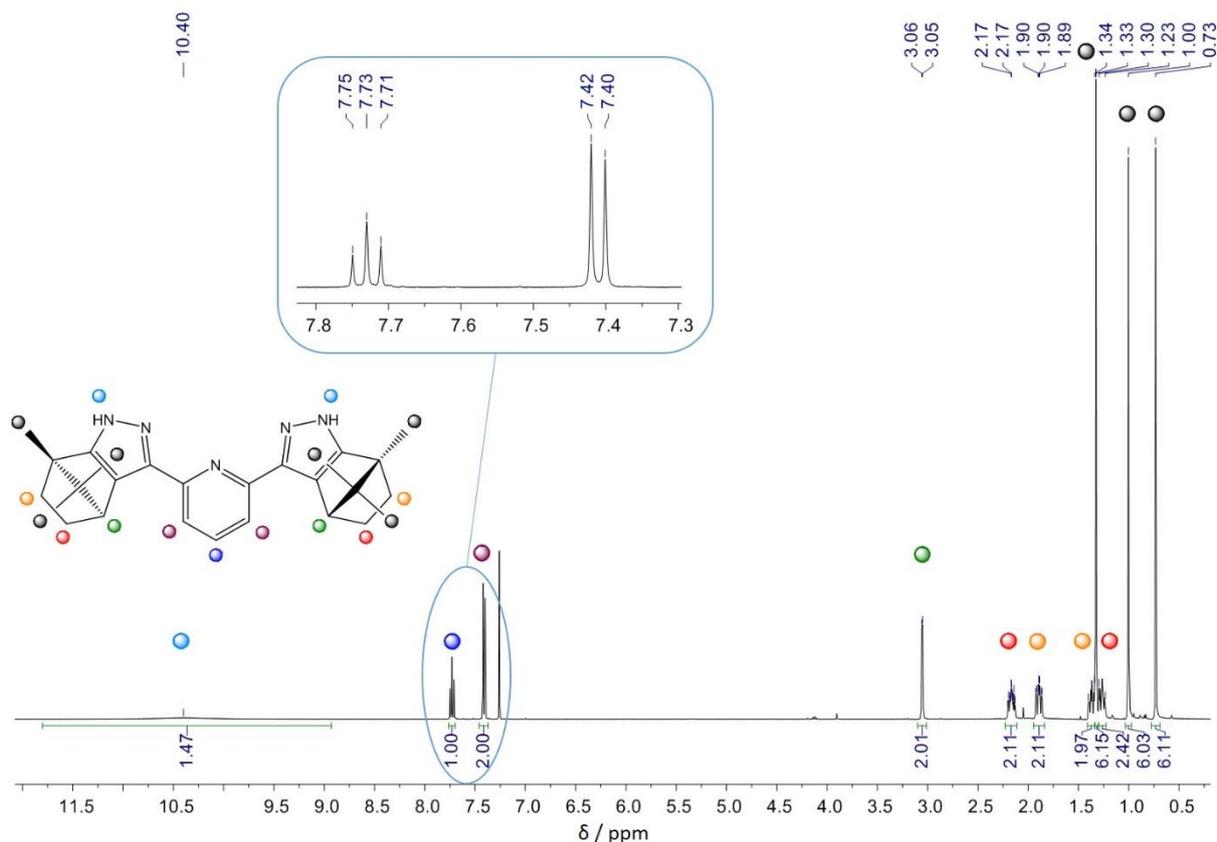


Abbildung 51: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (400.1 MHz, CDCl_3 , r.t.) des unsubstituierten Bispyrazolopyridins $\text{N}_3\text{L-Ca}$ (**9**).

Im direkten Vergleich des aromatischen Bereichs der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der beiden Verbindungen **8** und **9** ist neben der Reduzierung der Signalanzahl auffallend, dass das Dublett der *meta*-ständigen Protonen des Pyridinrings bei Verbindung **9** um etwa 0.6 ppm zu tieferem Feld verschoben ist. Diese Verschiebung ist auf die relative Anordnung der Ringprotonen des (1*R*,4*R*)-1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptanylrests und der Protonen in *meta*-Position des Pyridinrings zueinander zurückzuführen. Bei dem Liganden $\text{N}_3\text{L-Ca}$ (**9**) sind durch die bevorzugte (*S*)-*cis*-Anordnung der Stickstoffatome keine stabilisierenden Wechselwirkungen der *meta*-Protonen mit Donoratomen möglich, sodass im Vergleich zu dem Tetraketone **8** eine Hochfeldverschiebung auftritt. Auch gegenüber dem *n*-butylsubstituierten Bispyrazolopyridin $\text{N}_3\text{L-Bu}$ (**5**) ergeben sich diverse Unterschiede im aromatischen Bereich. So weisen die Signale der *para*- und *meta*-ständigen Protonen des Pyridinrings bei dem Liganden $\text{N}_3\text{L-Ca}$ (**9**) eine Differenz von 0.31 ppm auf, während in Abbildung 42 ersichtlich wird, dass sich die Protonensignale des Pyridinrings bei Verbindung **5** aufgrund ihrer geringen chemischen Verschiebungsdifferenz sogar teilweise überlagern. Die *N-H*-Protonen sind in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren beider Verbindungen als breite Singulettssignale bei 12.45 ppm für den Liganden $\text{N}_3\text{L-Bu}$ (**5**) und 10.4 ppm für Verbindung **9** zu erkennen. Diese Unterschiede

sind dahingehend interessant, da sowohl *n*-Butyl als auch (1R)-(+)-Campher im Ligandenrückgrat die elektronischen Eigenschaften des aromatischen Ligandenteils mittels ihres +I-Effekts beeinflussen. Eine generelle Hochfeldverschiebung bedeutet folglich, dass der +I-Effekt des (1R)-(+)-Campherrests eine größere Auswirkung auf das aromatische π -System hat, als der elektronenschiebende Effekt der *n*-Butylgruppen. Da *meta*- und *para*-ständige Pyridinprotonen des Liganden N₃L-Ca (**9**) aber unterschiedlich stark beeinflusst werden, muss eine zusätzliche Abschirmung der *meta*-ständigen Pyridinprotonen von Verbindung **9** erfolgen. Die Zuordnung der ¹H-NMR-Signale im aliphatischen Bereich erfolgte mittels 2D-NMR-Spektroskopie und konnte durch einen Literaturabgleich bestätigt werden.^[70a, 131] Nach erfolgreicher Charakterisierung, die neben der NMR-spektroskopischen Bestimmung auch Infrarotspektroskopie und Elementaranalyse umfasste, wurde der Ligand N₃L-Ca (**9**) an den Stickstoffatomen der Pyrazolringe mit verschiedenen Halogenalkanen derivatisiert.

3.1.5 Darstellung der *N*-substituierten C₂-symmetrischen chiralen Liganden **10** - **12**

Um den sterischen Einfluss und die Elektronendichte in dem chiralen 2,6-Bis(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin **9** weiter zu erhöhen, wurde dieses zunächst mit einer starken anorganischen Base deprotoniert und mit Halogenalkanen funktionalisiert. Die Einführung der verschiedenen Substituenten erfolgte über eine S_N1-Reaktion am äußeren N1-Atom der Pyrazol-3-ylgruppen. Das generelle Reaktionsschema dieser Synthesen ist in Abbildung 52 dargestellt.

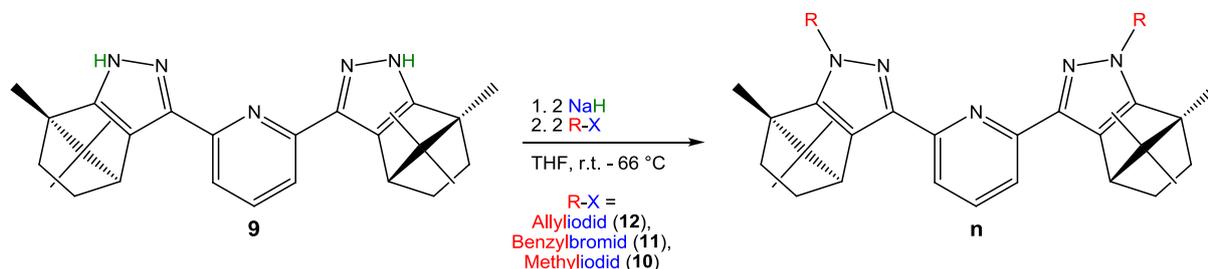


Abbildung 52: Generelles Reaktionsschema für die Synthese der Liganden N₃L-Ca-Me (**10**), N₃L-Ca-Bn (**11**) und N₃L-Ca-Allyl (**12**).

Der in Abbildung 54 veranschaulichte Reaktionsmechanismus erfolgt an beiden Seiten des 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridins identisch und ist am Beispiel des Liganden N₃L-Ca (**9**) nur für eine Seite beschrieben. Im ersten Schritt dieser Reaktion wurde unter Ausnutzung der in Abbildung 53 verdeutlichten *N*-*H*-Acidität der Pyrazolringe mittels der starken anorganischen

Base NaH deprotoniert. Vorherige Arbeiten verwendeten unter anderem Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDs) oder das kovalentere LiH für die Deprotonierung.^[131, 145, 146] Der Einsatz von NaH in einer stabilen Mineralölsuspension (60%ig) ist dabei nicht nur effektiver als KHMDs, da sich der entstehende Wasserstoff als Gas aus dem System entfernt, sondern weist auch eine bessere Handhabbarkeit als LiH auf.

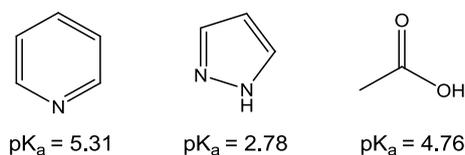


Abbildung 53: pK_a -Werte der Bispyrazolylpyridinkomponenten in Relation zu Essigsäure.^[151, 152]

Im zweiten Schritt wird ein Natriumkation von dem tridentaten Liganden chelatisierend gebunden, gefolgt von einem nucleophilen Angriff des Pyrazolanions an dem positiv polarisierten α -C-Atom des Substrats R-X bei gleichzeitiger Abspaltung eines Natriumsalzes.

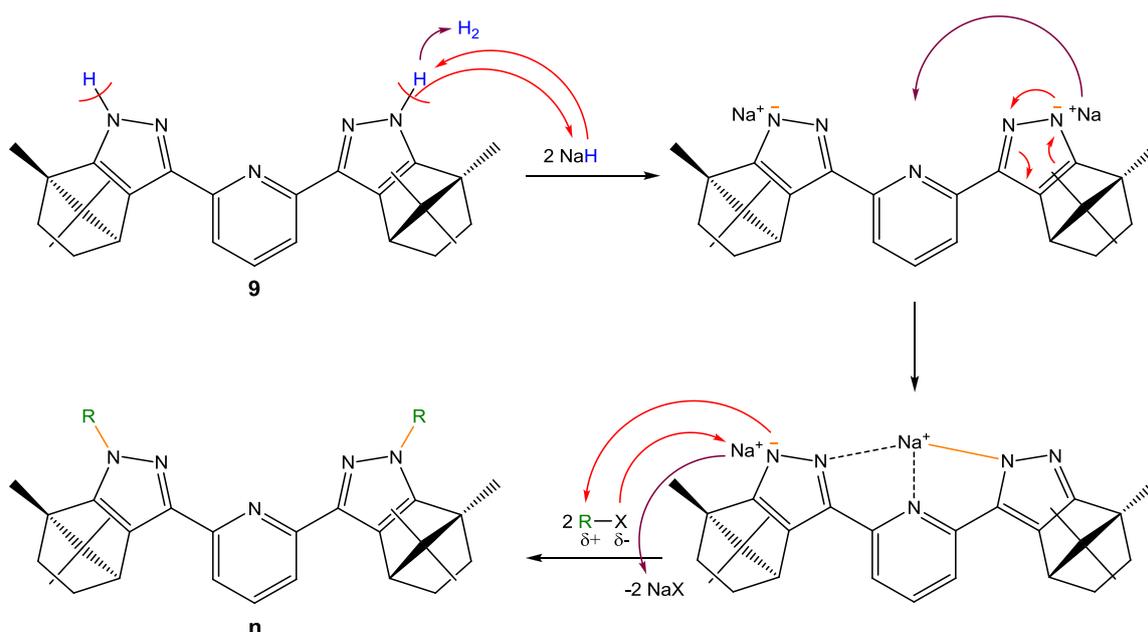


Abbildung 54: Postulierter Reaktionsmechanismus der S_N1 -Reaktion für die N -Substitution an Bispyrazolylpyridinen.^[75, 151]

Die starke chelatisierende Wirkung der Bispyrazolylpyridinliganden sorgt somit für eine „out,out“-Anordnung der $N1$ -Substituenten. Potvin und van der Valk untersuchten diesen Reaktionsablauf im Vergleich zu der Direktsynthese über Alkylhydrazinderivate, bei denen eine statistische Verteilung von „in,out-, in,in- und out,out“-Koordinationsanordnungen auftritt.^[75, 153] Die Wahl der Substituenten wurde auf die jeweilige Anwendung in der Synthese von chiralen Komplexverbindungen der d-Blockelemente Eisen und Ruthenium ausgelegt. Um die in katalytischen Reaktionen gegebenenfalls störende N -H-Acidität des Liganden $\text{N}_3\text{L-Ca}$ (**9**) zu

entfernen, wurde dieser entsprechend der in Abbildung 52 vorgestellten Reaktion mit Iodmethan, als sehr reaktives Alkylierungsmittel, umgesetzt. Variation der Reaktionszeit und der Temperatur von 24 h bei Siedetemperatur des eingesetzten Lösungsmittels THF zu Raumtemperatur und 96 h Reaktionszeit konnte die isolierte Ausbeute von 70 auf 80% nach Aufarbeitung, erhöht werden. Die im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aus Abbildung 55 bei einer chemischen Verschiebung von 3.95 ppm als Singulett-Signal ersichtlichen Methylgruppen stellen dabei die einfachste Form der *N*-Substituenten dar und dienen vornehmlich als Referenz für den sterischen und elektronischen Einfluss weiterer Substituenten am *N1*-Pyrazolatom. Als sterisch anspruchsvollere Gruppe wurde mit Hilfe des Alkylierungsmittels Benzylbromid der Ligand $\text{N}_3\text{L-Ca-Bn}$ (**11**) synthetisiert.

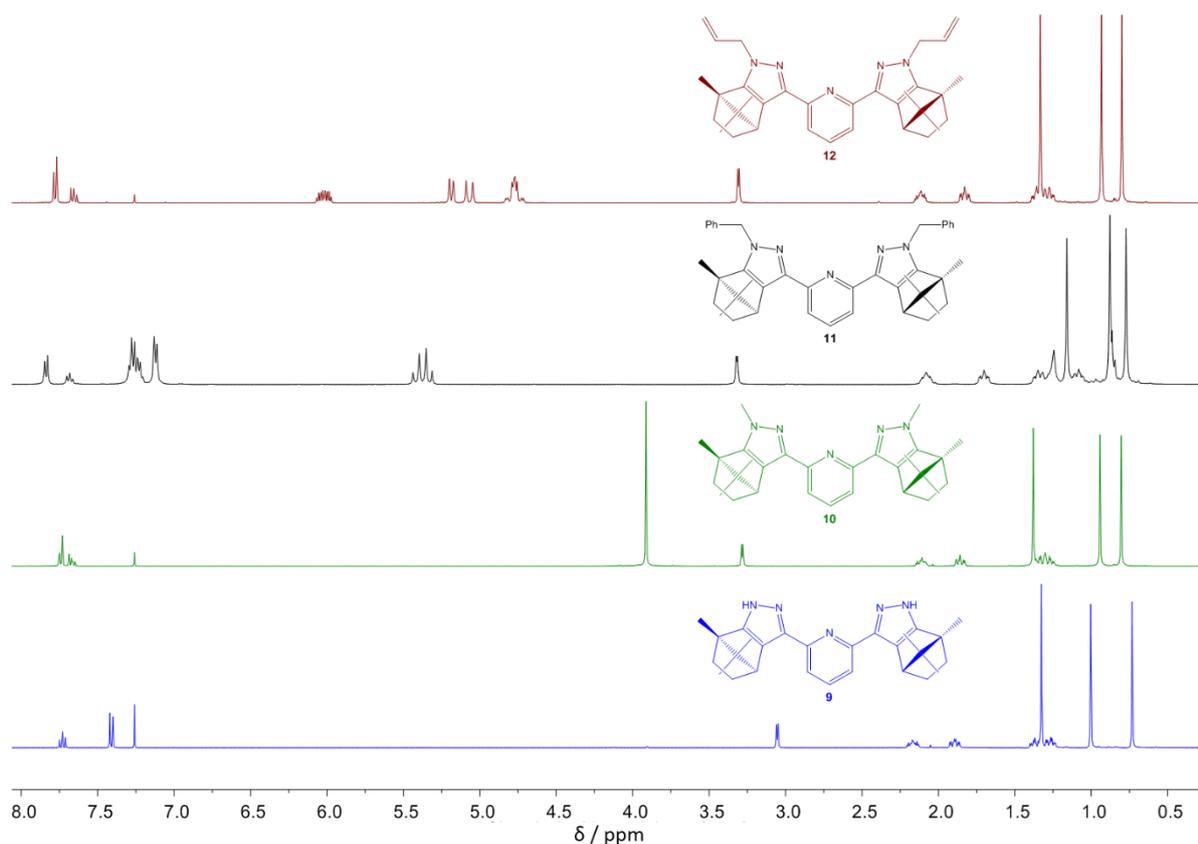


Abbildung 55: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrenvergleich (400.1 MHz, CDCl_3 , r.t.) der *N*-substituierten Bispyrazollyliganden **10-12** mit dem unsubstituierten Liganden $\text{N}_3\text{L-Ca}$ (**9**).

Verbesserungen in Synthese und Aufarbeitung erhöhten die Ausbeuten gegenüber der Entwicklung des Liganden **11** von 37% auf 71% der theoretischen Ausbeute.^[131] Auch die Ausbeute des *N*-allylsubstituierten Derivats $\text{N}_3\text{L-Ca-Allyl}$ **12** konnte durch Verwendung einer besseren Abgangsgruppe mit Allyliodid anstelle des gebräuchlichen Allylbromids gesteigert werden.^[131, 145, 146]

In Abbildung 55 sind die Protonenspektren des Liganden N_3L -Ca (**9**) und seinen *N*-substituierten Derivaten N_3L -Ca-Me (**10**), N_3L -Ca-Bn (**11**) und N_3L -Ca-Allyl (**12**) dargestellt. Das 1H -NMR-Spektrum von Verbindung **11** beinhaltet bei 5.37 ppm ein vermeintliches Quartett, welches aber in Wirklichkeit zwei nahegelegenen Dublett-Signalen mit 5.42 und 5.33 ppm chemischer Verschiebung entspricht. Diese sind den diastereotopen Protonen der Methyleneinheiten des Benzylsubstituenten von Verbindung **11** zuzuordnen. Die Aufspaltung wird durch die chiralen Campherreste im Rückgrat des Liganden hervorgerufen. Auch für die Protonen der Allylgruppen des Liganden N_3L -Ca-Allyl (**12**) findet sich aufgrund der Chiralität des Ligandengrundgerüsts für jedes Proton ein Signal in dem gemessenen 1H -NMR-Spektrum. Im Vergleich zu Verbindung **9** verschiebt sich das Dublett-Signal der *meta*-ständigen Protonen des Pyridinrings bei den Liganden **10** - **12** um bis zu 0.42 ppm zu tieferem Feld. Dies ist auf die relative Anordnung der Liganden zurückzuführen. Während die Ausrichtung der Pyrazolylgruppen des unsubstituierten Liganden N_3L -Ca (**9**) durch die in Abbildung 39 veranschaulichte Tautomeriestabilisierung *cis*-ständig zu dem verknüpften Pyridinring erfolgt, sind die Pyrazolyleinheiten der *N*-substituierten Derivate entsprechend Abbildung 40 *trans*-ständig angeordnet. So kann eine direkte Wechselwirkung zwischen den *meta*-ständigen Protonen des Pyridinrings und den *N2*-Atomen der Pyrazolylgruppen auftreten, was zu einer Endschildung der Protonen führt. Diese *transoide*-Anordnung konnte auch experimentell im Festkörper mittels Röntgenstrukturanalyse der kristallinen Liganden bestimmt werden und wurde bereits 1992 von Takeuchi *et al.* für die Grundstruktur der 2,6-Bis(pyrazol-2-yl)pyridine beschrieben.^[154] Die in Abbildung 56 illustrierte Röntgenstruktur des Liganden N_3L -Ca (**9**) beschreibt dabei die von Potvin und W. R. Thiel postulierte *cisoide*-Anordnung von unsubstituierten 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)liganden mit *N-H-N*-Wechselwirkung.^[75, 131, 133b, 153] Der gesamte Ligand liegt mit Torsionswinkeln von 3.10° und 0.09° , für beide Seitenarme relativ zum Pyridinzentrum, nahezu planar vor, sodass überwiegend die Campherylreste aus der Ebene herausragen. Die *N-H*-Protonen sind „*in,in*“-ausgerichtet und treten mit einem Abstand von 2.631 Å und 2.702 Å in Wechselwirkung mit dem *N*-Atom des Pyridinzentriums. Das eingelagerte Lösungsmittel Ethylacetat begünstigt diese Ausrichtung zusätzlich.

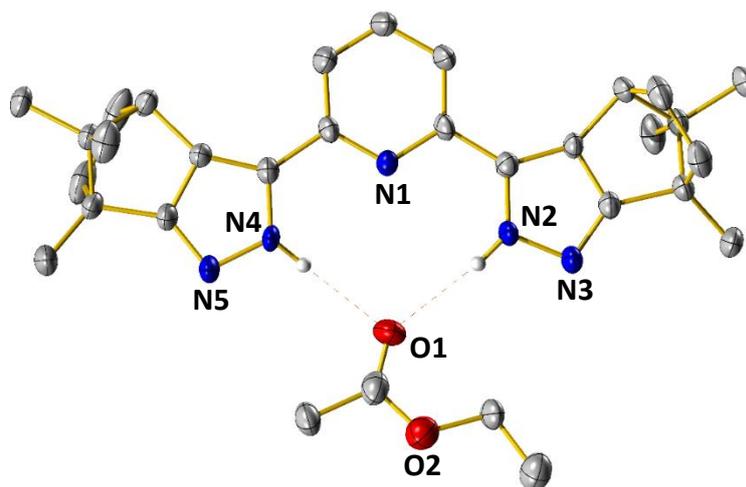


Abbildung 56: Röntgenstruktur von N_3L -Ca (**9**) mit einem Äquivalent Ethylacetat (nur die *N-H*-Protonen sind dargestellt).^[131]

Die Röntgenstrukturen der Liganden N_3L -Ca-Me (**10**) und N_3L -Ca-Bn (**11**) sind in Abbildung 57 und Abbildung 59 skizziert. Die gefundene *transoide*-Anordnung bestätigt dabei die NMR-spektroskopischen Beobachtungen. Potvin *et al.* veröffentlichten im Jahre 1999 einen *N*-methylsubstituierten 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)liganden mit Cyclohexylgruppen im Rückgrat. Sie beschreiben ebenfalls eine *transoide*-Drehung der beiden Seiten gegenüber dem Pyridinzentrum. Außerdem wird die vormalige Planarität des Liganden aufgehoben, da einer der beiden Seitenarme mit einem Torsionswinkel von 45.8° deutlich aus der Ligandenebene herausragt.^[153] Das hier vorgestellte Analogon N_3L -Ca-Me (**10**) mit (1*R*)-(+)-Campher im Ligandenrückgrat besitzt ebenfalls keine planare Anordnung, sondern die beiden Pyrazolringe sind mit -20.1° und -12.7° gegeneinander verdreht, sodass die C_2 -Symmetrie des Liganden nahezu erhalten bleibt.

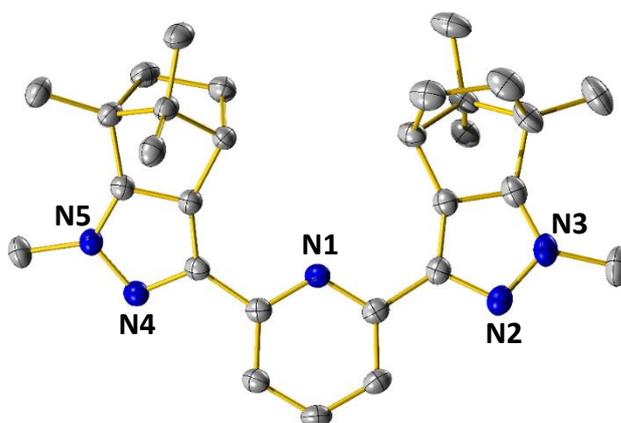


Abbildung 57: Röntgenstruktur von N_3L -Ca-Me (**10**) (Darstellung ohne H-Atome).

Auch das Ligandengerüst des Liganden $N_3L\text{-Ca-Bn}$ (**11**) liegt leicht verdrillt vor, wobei sich Verbindung **11** innerhalb des Einheitszellenraums schichtweise platziert, während die räumliche Ausrichtung des *N*-methylsubstituierten Liganden **10** eher helical verläuft.

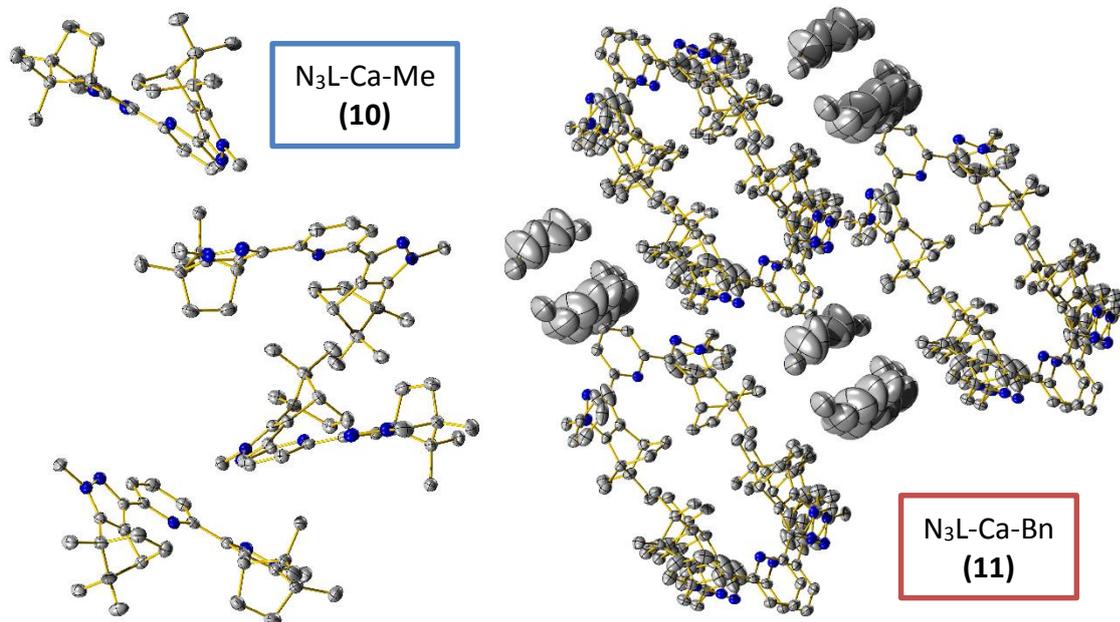


Abbildung 58: Räumliche Anordnung der Liganden $N_3L\text{-Ca-Me}$ (**10**) und $N_3L\text{-Ca-Bn}$ (**11**).^[131]

In Abbildung 59 ist die hohe Symmetrie des C_2 -symmetrischen chiralen Liganden gut erkennbar, da die Benzylsubstituenten ebenfalls der symmetrischen Anordnung unterworfen sind und senkrecht in Richtung des Methylenebrückenkopfs der (1*R*)-(+)-Campherylgruppen stehen. Somit ergibt sich nach der Schönfliesnomenklatur für die Festkörperstruktur der Verbindung **11** die Raumgruppe C_2 , während für die Verbindungen **9** und **10**, $P2_1$ bzw. $P2_12_12_1$ ermittelt wurde.

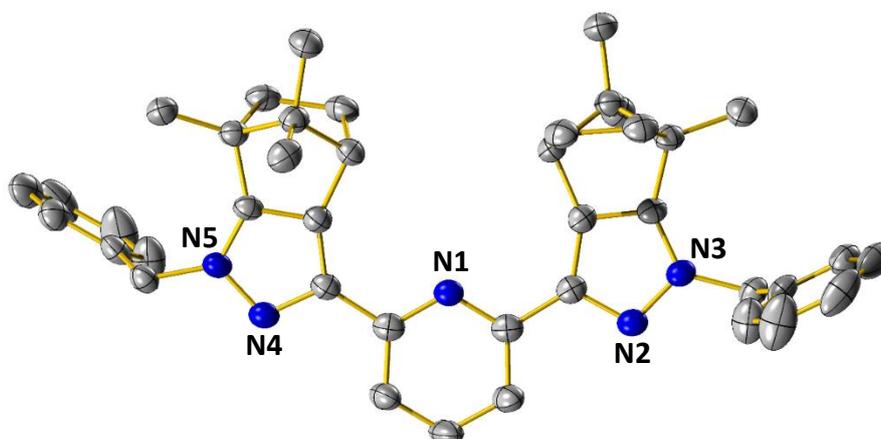


Abbildung 59: Röntgenstruktur von $N_3L\text{-Ca-Bn}$ (**11**) (Darstellung ohne H-Atome).^[131]

3.1.6 Darstellung der Liganden für multimetallische Komplexe

Bispyrazolylpyridine, als tridentate Stickstoffliganden, stabilisieren sehr gut harte bis semi-harte Lewis-Säuren und werden oft für die Synthese von Eisen(II)-,^[155] Mangan(II)-,^[156] Ruthenium(II)-^[157] oder Zink(II)-,^[158] aber auch Kupfer(I)-, Palladium(II)- sowie Platin(II)-komplexen verwendet.^[159] Um keine Konkurrenzreaktion der einzelnen Ligandendonatoratome um die Koordination an ein Übergangsmetallzentrum hervorzurufen, wurde mit Phosphan als zweite Donoratomspezies das Lewis-weichere Homolog der vergleichsweise „harten“ Stickstoffatome des Bispyrazolylpyridingrundgerüsts gewählt. Sowohl Simon P. Walg als auch Merve Çayir verwendeten bereits in ihren Untersuchungen alkyverbrückte Phosphansubstituenten, um Liganden für multimetallische Komplexe zu synthetisieren.^[30, 32a, 69] Simon P. Walg variierte dabei die Kettenlänge zwischen dem Ligandengrundgerüst und dem Phosphandonoratom. Dabei ergab sich, dass erst ab einer Kettenlänge von drei Methylenheiten eine „pincer type“-Komplexierung, wie sie bei Rhodium(I) oder Palladium(II)verbindungen bevorzugt wird, möglich ist.^[30] Aufgrund dieser Vorkenntnisse wurde ein gut zugängliches Halogenalkylphosphan als *N*-Substituent der synthetisierten 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinderivate **N₃L-Bu (5)**, **N₃L-H,H (7)** und **N₃L-Ca (9)** gesucht. Abbildung 60 veranschaulicht die retrosynthetischen Überlegungen, die der Synthese des gewünschten Ligandensystems zugrundelagen.

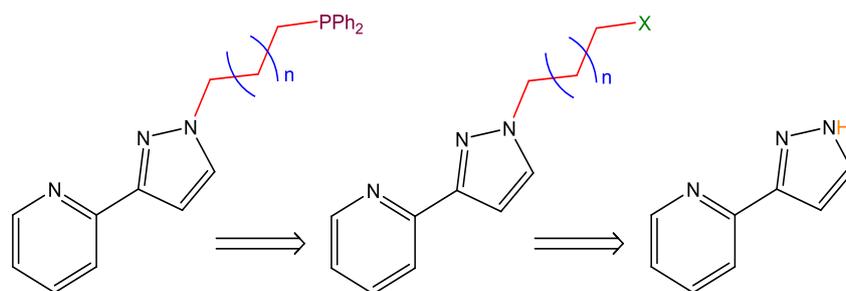


Abbildung 60: Retrosynthetische Betrachtung der Synthese von Liganden mit zwei Donorzentren am Beispiel des Pyrazolylpyridins.

Lugan *et al.* veröffentlichten 2002 die in Abbildung 61 skizzierte zweistufige Synthese zu ethylenverbrückten Phosphanylpyrazolen, welche auf der Ausnutzung unterschiedlicher Abgangsgruppen des eingesetzten 1-Brom-2-chlorethans basiert.^[160, 161] Hierbei besteht jedoch die Gefahr, dass die unterschiedlichen Bindungsstärken der Abgangsgruppen des Dihalogenkans nicht ausreichen, um weitere S_N1 -Reaktionen während der Reaktion zu verhindern. So könnten analog zu den Arbeiten von Cabildo *et al.* alkyverbrückte Makromoleküle oder Polymerketten unterschiedlichster Kettenlänge entstehen.^[161]

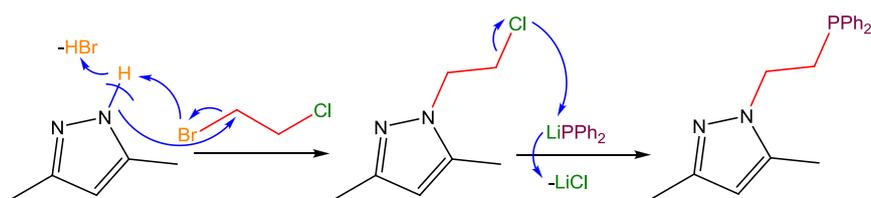
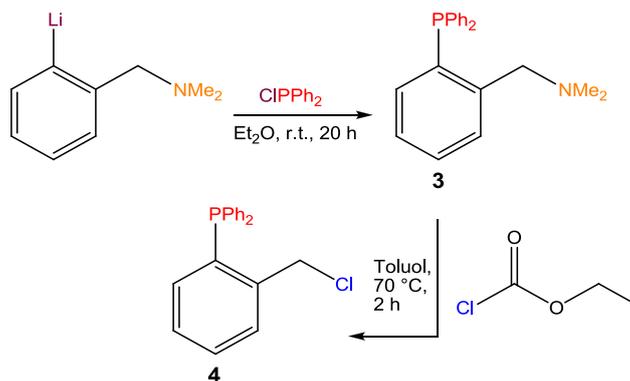


Abbildung 61: Synthese von ethylenverbrückten Phosphanylpyrazolliganden nach Luga *et al.*^[160]

Ein weiterer Ansatz ist die vorherige Synthese des Halogenalkylphosphans und anschließender S_N1 -Reaktion mit einem unsubstituierten 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridin. Für die gewünschte Kettenlänge von drei Methyleneinheiten wurden die beiden Halogenalkylphosphane 3-Chlorpropyldiphenylphosphan und (2-(Chloromethyl)phenyl)diphenylphosphan (**4**) näher betrachtet. Ersteres wurde von Wang *et al.* 2014 beschrieben und wird aus 1-Brom-3-chlorpropan sowie Natriumdiphenylphosphan synthetisiert.^[162] Diese Synthese konnte jedoch nur mit sehr geringen Ausbeuten reproduziert werden, daher wurde (2-(Chloromethyl)phenyl)diphenylphosphan (**4**) für die Synthese multifunktionaler Bispyrazolylpyridinliganden verwendet. Verbindung **4** wurde bereits in früheren Arbeiten unter anderem von Jens Trampert und Marcel Nagel als koordinierender *N*-Substituent erfolgreich eingesetzt.^[163, 164]

3.1.6.1 Darstellung des *N*-Substituenten (2-(Chloromethyl)phenyl)diphenylphosphan (**4**)

Die in Abbildung 62 schematisierte Darstellung von (2-(Chloromethyl)phenyl)diphenylphosphan (**4**) erfolgte in einer zweistufigen Synthese. Zunächst wurde *N,N*-Dimethylbenzylamin mit *n*-Butyllithium in trockenem, entgastem Diethylether lithiiert. Die darauffolgende Reaktion mit Chlordiphenylphosphan lieferte 1-(2-(Diphenylphosphino)phenyl)-*N,N*-dimethylmethanamin (**3**) als gelbes viskoses Öl.^[165] Das gelbe Öl wurde in Toluol gelöst und mit Chlorameisensäureethylester für zwei Stunden bei 70 °C gerührt. Entfernen des Lösungsmittels und Aufnahme in Methanol lieferten die gewünschte Verbindung **4** als farbloser Feststoff mit 68% der theoretischen Ausbeute über beide Stufen.^[166]

Abbildung 62: Syntheschema des Halogenalkylphosphans **4**.^[165, 166]

(2-(Chloromethyl)phenyl)diphenylphosphan (**4**) ist in seinem Aufbau und den elektronischen Eigenschaften dem oft verwendeten Liganden Triphenylphosphan sehr ähnlich. Die zusätzliche Halogenmethylgruppe in *ortho*-Position an einem der gebundenen Phenylringe bewirkt jedoch eine Hochfeldverschiebung des Phosphorsingulettsignals im ^{31}P -NMR-Spektrum von ca. -5.4 ppm zu -17.04 ppm .^[167] Verbindung **4** erwies sich als vergleichsweise stabiler *N*-Phosphansubstituent, der ungelöst nahezu unempfindlich gegenüber Feuchtigkeit oder der Oxidation mit Luftsauerstoff ist. Aufgrund der guten Reproduzier- und Händelbarkeit dieser Vorstufe wurden keine weiteren Halogenalkylphosphane für die Synthese bifunktionaler Ligandensysteme synthetisiert bzw. verwendet. Abbildung 63 zeigt das gemessene ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung **4**. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der reinen Verbindung beinhaltet nur ein Singulett-Signal mit einer chemischen Verschiebung von -17.04 ppm . Guerrero *et al.* synthetisierten gleichartige Diphenylphosphanmethyl- und Diphenylphosphanpropylpyrazole, deren chemische Verschiebungen mit -18.4 ppm für das methylenverbrückte und -19.1 ppm für das propylenverbrückte Derivat den gleichen Verschiebungsbereich abdecken.^[168] Die Signale der einzelnen Benzylprotonen sind im ^1H -NMR-Spektrum aus Abbildung 63 zugeordnet. Auffallend ist die Aufspaltung der vermeintlich chemisch äquivalenten Methylenprotonen des *ortho*-Benzylarms zu einem Dublett-Signal mit einer sehr geringen Kopplungskonstante von 1.7 Hz . Die Relaxationszeiten der Isotope ^{35}Cl und ^{37}Cl sind für gewöhnlich relativ schnell, sodass keine Kopplung zu weiteren Heterokernen beobachtet werden kann. Bereits 1987 wurden von R. Sebastian und T. Schaefer für Benzylchlorid Protonen-Chlor-Kopplungen mit einer Kopplungskonstante von 1.0 Hz beschrieben.^[169] Dennoch deutet die geringe Kopplungskonstante von 1.7 Hz eher auf eine $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplung der Methylenprotonen mit dem zentralen Phosphoratom.

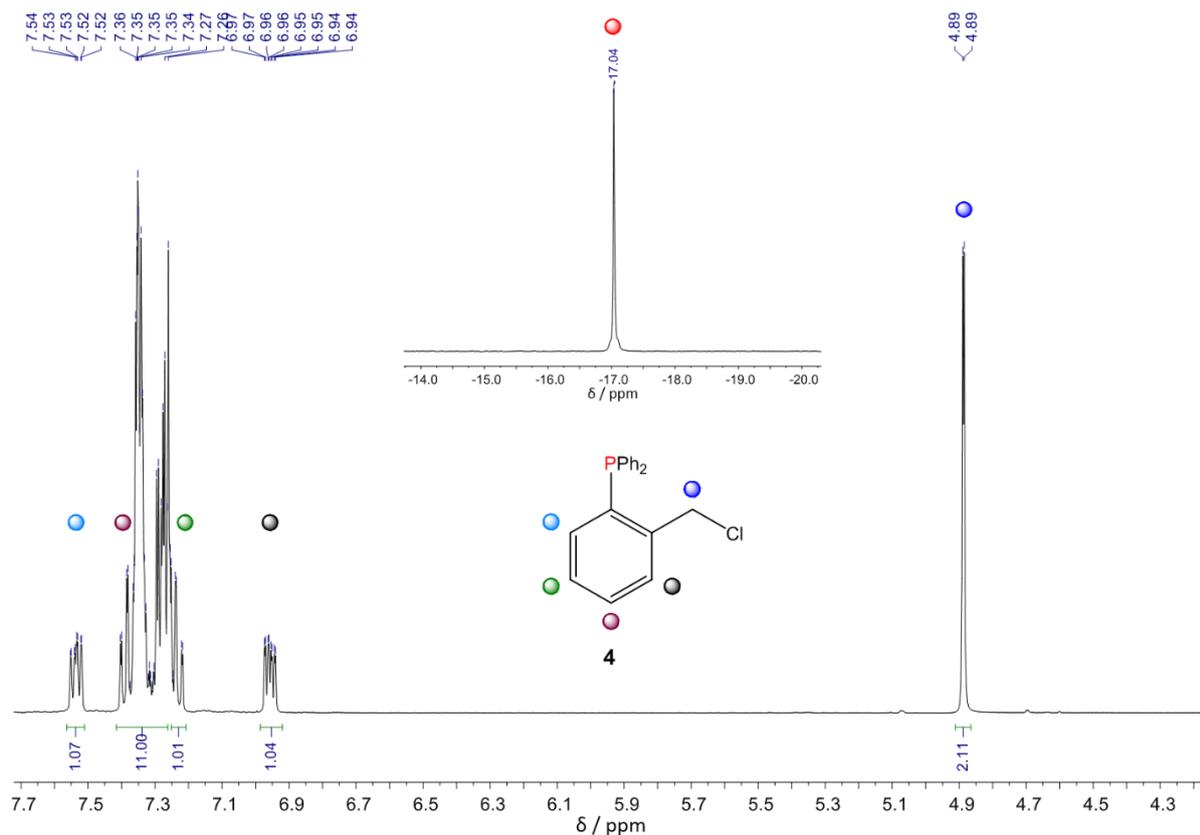


Abbildung 63: $^1\text{H-NMR}$ - (400.1 MHz, CDCl_3 , r.t.) und $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum (162.0 MHz, CDCl_3 , r.t.) von Verbindung **4**.

3.1.6.1 Darstellung der bifunktionellen Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**), $\text{N}_3\text{P}_2\text{-H,H}$ (**14**) und $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Ca}$ (**15**)

Das in Abbildung 64 veranschaulichte Reaktionsschema für die Synthese bifunktioneller Liganden gibt einen Überblick über die Darstellung der Verbindungen **13** - **15**.

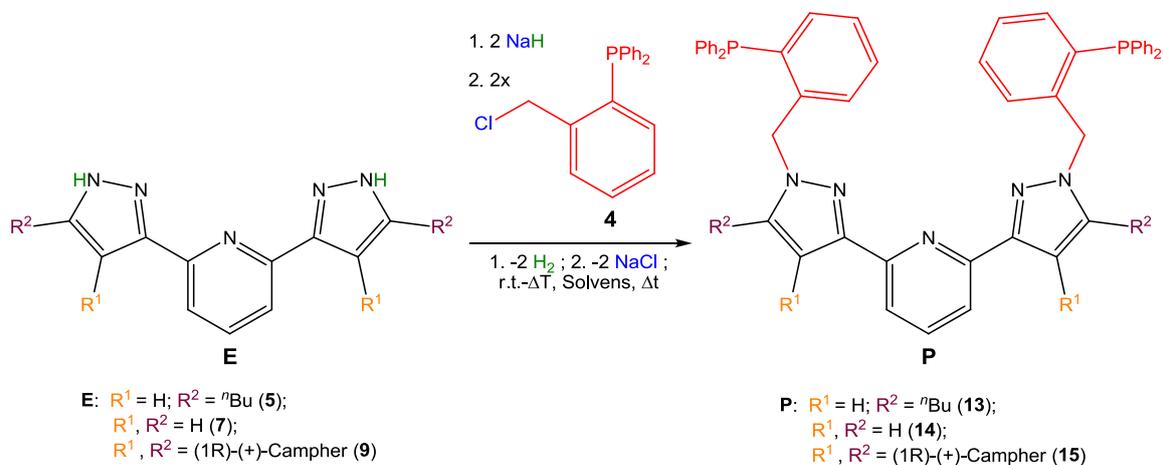


Abbildung 64: Generelles Reaktionsschema für die Synthese der bifunktionellen Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**), $\text{N}_3\text{P}_2\text{-H,H}$ (**14**) und $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Ca}$ (**15**).

Die Einführung des Phosphansubstituenten erfolgte analog den in Kapitel 3.1.5 beschriebenen *N*-substituierten 2,6-Bis(pyrazol-3-ylpyridin)liganden über einen S_N1 -Reaktionsmechanismus. Die Liganden N_3L -Bu (**5**), N_3L -H,H (**7**) und N_3L -Ca (**9**) wurden zunächst in trockenem, entgastem Tetrahydrofuran (THF) mit der sehr starken Base Natriumhydrid unter Wasserstoffeliminierung bei Raumtemperatur deprotoniert. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in einem höher siedenden, aprotischen Lösungsmittel beispielsweise Dimethoxyethan (DME) oder Toluol gelöst und für mehrere Stunden in der Siedehitze zur Reaktion gebracht. Dabei veränderte sich die vormals rote bis rotbraune Reaktionslösung zunehmend zu einer blassgelben Suspension. Nach organischer Aufarbeitung konnten die Verbindungen **13** - **15** als farblose Feststoffe in teilweise sehr guten Ausbeuten isoliert werden. In Tabelle 4 sind Ausschnitte der angewendeten Reaktionsparameter und Lösungsmittel ligandspezifisch zusammengefasst. Durch die Beschränkung auf den nicht kommerziell zugänglichen *N*-Substituenten **4** konnte dessen Abgangsgruppe Chlorid nicht variiert werden, sodass die Reaktionsparameter je nach verwendetem Bispyrazolylpyridin angepasst werden mussten, um eine Reaktion zu ermöglichen. Insbesondere das sterisch anspruchsvolle C_2 -symmetrische Bispyrazolylpyridin **9** konnte lediglich durch hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten zu Verbindung **15** umgesetzt werden.

Tabelle 4: Angewandte Reaktionsparameter, verwendete Lösungsmittel und Ausbeuten der Verbindungen 13 - 15

Ligand	Deprotonierung / h	Solvens	Reaktionszeit / h	Ausbeute / %
N_3P_2 -Bu (13)	3	THF / DME	24	95
N_3P_2 -H,H (14)	4	THF / DME	48	77
N_3P_2 -Ca (15)	18	THF / Toluol	48	16

Alle drei Liganden sind sehr gut in mäßig polaren aprotischen Lösungsmitteln beispielsweise Aceton, Dichlormethan, Chloroform oder Ethylacetat löslich. Mit zunehmender Kettenlänge des Alkylrests steigt dabei auch die Löslichkeit in unpolaren organischen Lösungsmitteln. So konnte festgestellt werden, dass Verbindung **15** sogar bei Raumtemperatur anteilig in *n*-Hexan löslich ist. Unter Beachtung dieser Erkenntnisse konnten die Liganden N_3P_2 -Bu (**13**) und N_3P_2 -Ca (**15**) jeweils aus einem Ethylacetat / *n*-Hexan-Gemisch als röntgenstrukturaugliche Einkristalle erhalten werden. Die Röntgenstruktur des bifunktionellen Liganden

N_3P_2 -Bu (**13**) wird in Abbildung 65, die des C_2 -symmetrischen chiralen Liganden N_3P_2 -Ca (**15**) in Abbildung 66 veranschaulicht.

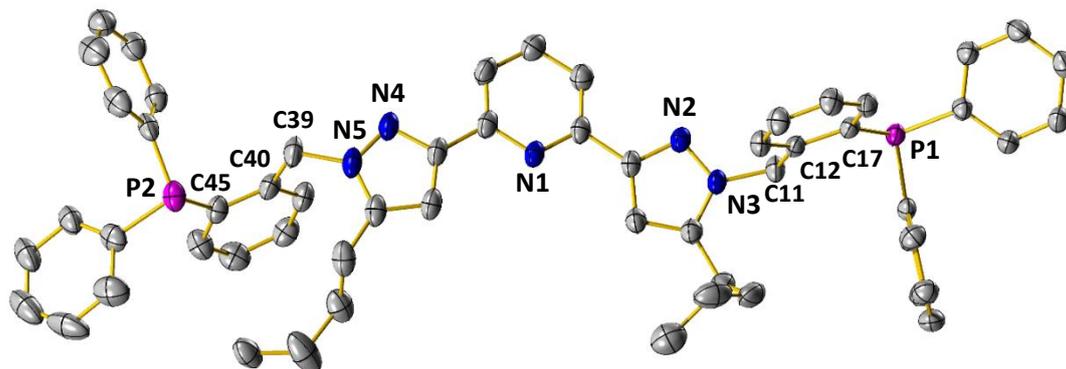


Abbildung 65: Röntgenstruktur des bifunktionellen Liganden N_3P_2 -Bu (**13**) (Darstellung ohne H-Atome).

Beide Liganden bevorzugen im Festkörper die bereits für *N*-substituierte Bispyrazolpyridinliganden beschriebene *transoide*-Anordnung. Die Benzoldiphenylphosphansubstituenten orientieren sich dabei mit größtmöglichem Abstand zueinander, sodass sich eine identische lineare Ausrichtung der Liganden **13** und **15** ergibt.

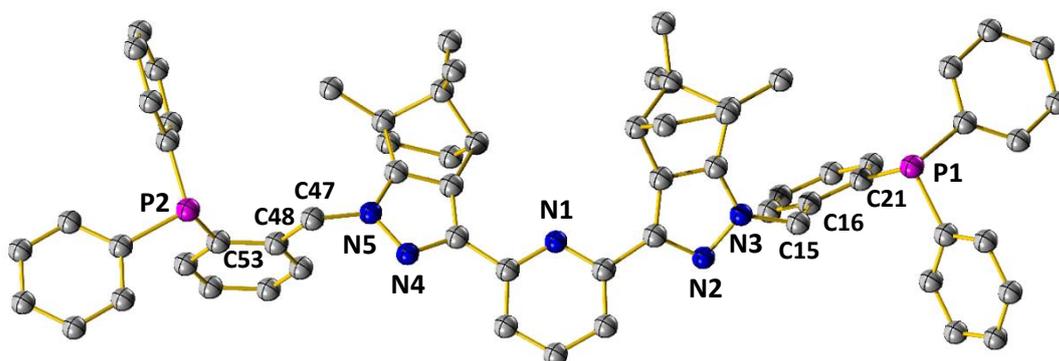


Abbildung 66: Röntgenstruktur des C_2 -symmetrischen bifunktionellen Liganden N_3P_2 -Ca (**15**) (Darstellung ohne H-Atome).

In Tabelle 5 sind charakteristische Bindungslängen und Winkel der beiden Röntgenstrukturen von Verbindung **13** und **15** gegenübergestellt. Die Bindungslängen wurden auf drei, die Bindungswinkel der Brückenverknüpfung auf eine Nachkommastelle genau angegeben.

Tabelle 5: Charakteristische Bindungslängen und Winkel der Verbindungen **13** und **15**

Bindungslängen	N ₃ P ₂ -Bu (13) / Å	N ₃ P ₂ -Ca (15) / Å
C(17)-P(1)/C(21)-P(1)	1.847(16)	1.844(3)
C(45)-P(2)/C(53)-P(2)	1.846(15)	1.843(3)
C(11)-N(3)/C(15)-N(3)	1.461(2)	1.448(4)
C(39)-N(5)/C(47)-N(5)	1.452(19)	1.444(4)
N(2)-N(3)	1.355(2)	1.368(4)
N(4)-N(5)	1.354(19)	1.366(4)
Bindungswinkel	N ₃ P ₂ -Bu (13) / °	N ₃ P ₂ -Ca (15) / °
N(3)-C(11)-C(12)/N(3)-C(15)-C(16)	110.7(13)	114.3(3)
N(5)-C(39)-C(40)/N(5)-C(47)-C(48)	113.4(12)	113.7(3)

Sowohl die charakteristischen Bindungslängen, als auch die Bindungswinkel beider Verbindungen unterscheiden sich nur marginal um maximal 0.02 Å bzw. 3.6°. Für die strukturelle Aufklärung der Liganden **13** - **15** wurden neben den gemessenen Röntgenstrukturen auch NMR-spektroskopische Messungen durchgeführt. Elektronische Änderungen der Diphenylbenzylphosphanyleinheiten der Liganden **13** - **15** können mit Hilfe der ³¹P-NMR-Spektroskopie sehr gut verfolgt werden. Abbildung 67 beinhaltet die gemessenen ³¹P-NMR-Spektren des *N*-Substituenten (2-(Chloromethyl)phenyl)diphenylphosphan (**4**) im Vergleich zu den Liganden N₃P₂-Bu (**13**), N₃P₂-H,H (**14**) und N₃P₂-Ca (**15**).

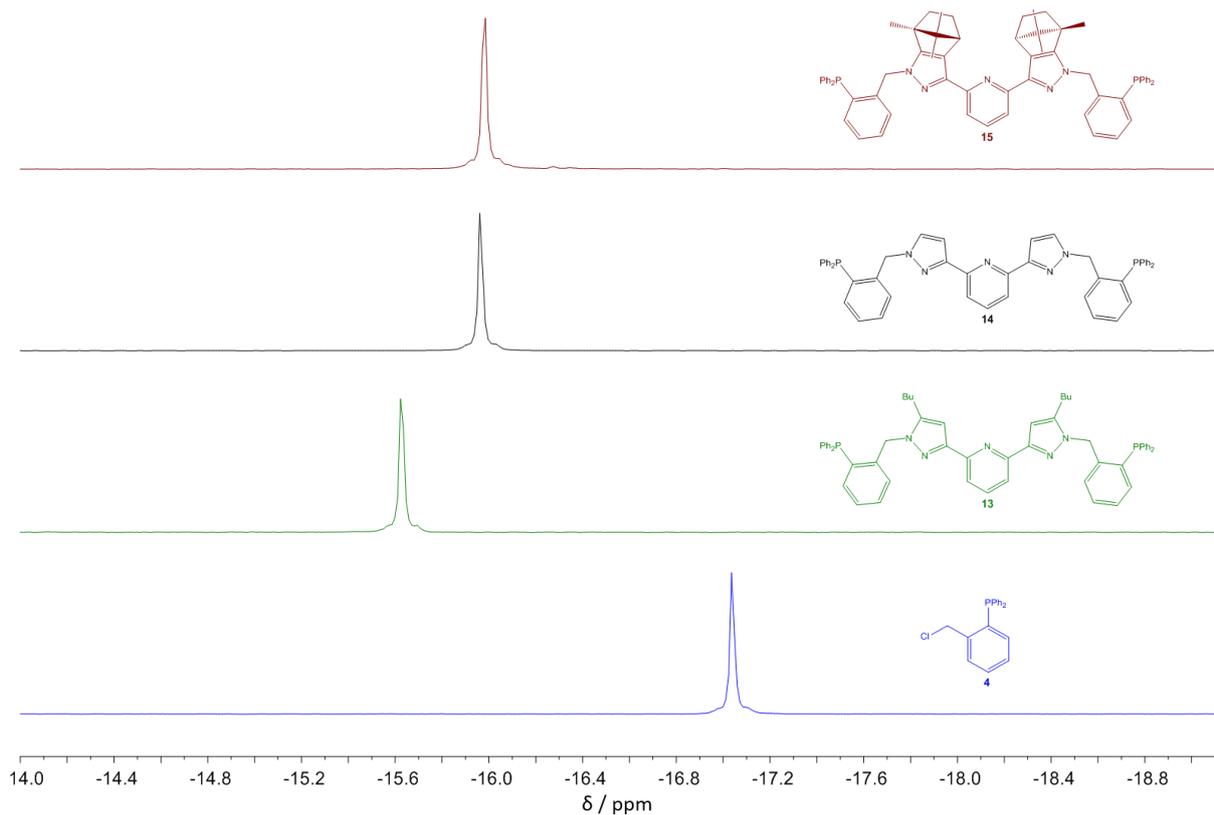


Abbildung 67: ^{31}P -NMR-Spektrenvergleich (162.0 MHz, CDCl_3 , r.t.) der Verbindungen 4, 13, 14 und 15.

Für die beiden chemisch äquivalenten Phosphoratome aller vier Verbindungen ergibt sich jeweils ein Singulett-Signal. Die ^{31}P -Signale der Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**), $\text{N}_3\text{P}_2\text{-H,H}$ (**14**) und $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Ca}$ (**15**) sind dabei gegenüber dem Singulett-Signal der Verbindung **4** von -17.04 ppm um ca. 1.0 – 1.5 ppm zu tieferem Feld verschoben. Mit -15.63 ppm (**13**), -15.96 ppm (**14**) und -15.98 ppm (**15**) besitzen alle drei Ligandensysteme eine nahezu identische elektronische Umgebung. Die größten strukturellen Unterschiede der Liganden sind anhand des in Abbildung 68 veranschaulichten ^1H -NMR-Spektrums ersichtlich. Besonders die Aufspaltung der Methylenprotonen des *N*-Substituenten von Verbindung **15** bei einer chemischen Verschiebung von 5.52 ppm zeigt die sterischen Einflüsse der chiralen Campherylgruppen im Ligandenrückgrat dieses Liganden.

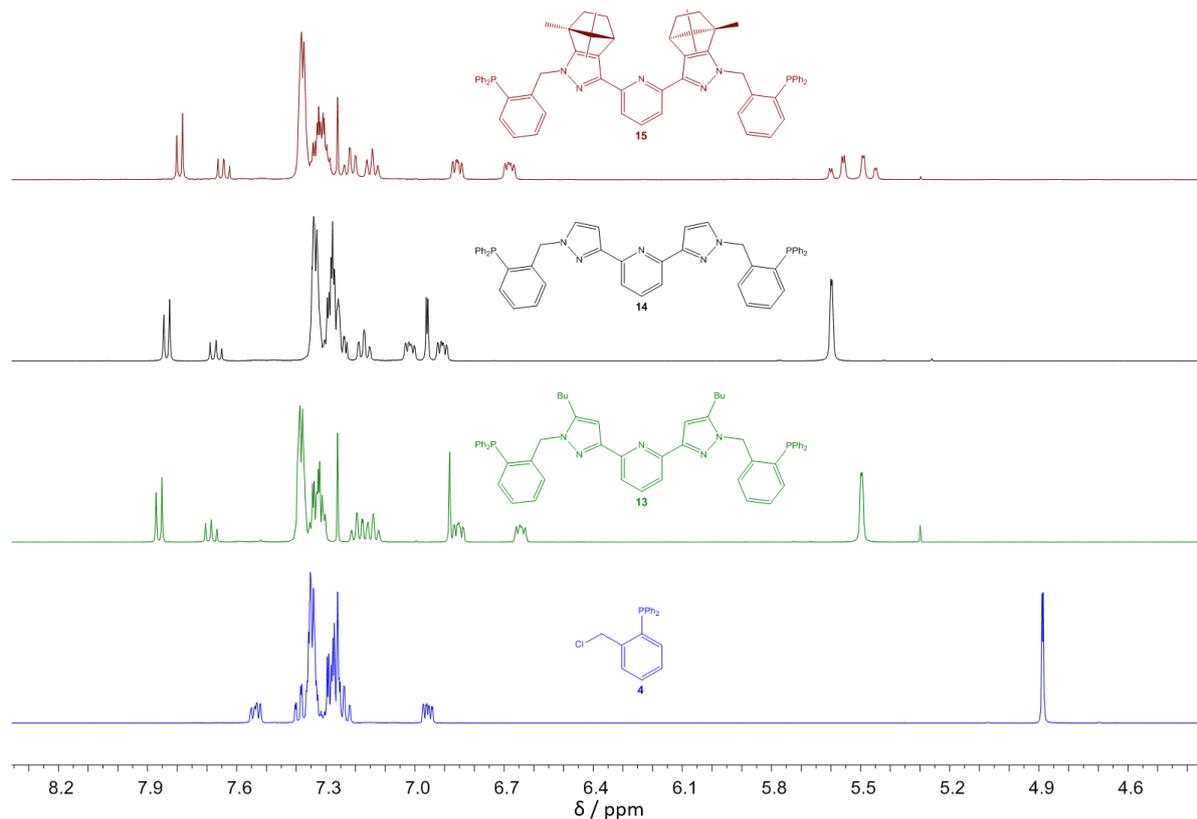


Abbildung 68: Protonenspektrenvergleich (400.1 MHz, CDCl_3 , r.t.) der Verbindungen **4**, **13**, **14** und **15**.

Die in Lösung im zeitlichen Mittel auftretende *transoide*-Anordnung der Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**), $\text{N}_3\text{P}_2\text{-H,H}$ (**14**) und $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Ca}$ (**15**) wird durch die hohe Tieffeldverschiebung des Dublett-Signals der *meta*-ständigen Pyridinprotonen belegt. Signifikante elektronische Unterschiede der Pyridinprotonen durch Substituenteneinflüsse sind jedoch nicht feststellbar, da die Protonensignale des Pyridinrings der Verbindungen **13** - **15** eine nahezu identische chemische Verschiebung aufweisen. Die elektronischen Einflüsse des jeweiligen Ligandenrückgrats sind vor allem durch die chemischen Verschiebungen der einzelnen Benzylprotonen des *N*-Substituenten ersichtlich. Gegenüber der Ursprungsverbindung **4** werden diese je nach Ligandenrückgrat unterschiedlich stark zu höherem Feld verschoben, während die Protonen der Methylenbrücke eine Tieffeldverschiebung von bis zu 0.77 ppm erfahren.

3.2 Synthese der Eisen(II)verbindungen und erste katalytische Anwendungen in der Hydrosilylierung von Ketonen

Während in homogenkatalysierten industriellen Prozessen bisher überwiegend Komplexe seltener Übergangsmetalle, wie Rhodium- oder Palladiumverbindungen verwendet werden,^[5] wächst zunehmend das Interesse an eisenkatalysierten Reaktionen.^[170] Als erstes der d-Block-Elemente mit einer d^5 -Elektronenkonfiguration ist Eisen das leichtere Homologon des Rutheniums und weist einige Besonderheiten bezüglich Lewis-Acidität und elektronischem Verhalten in Übergangsmetallkomplexen auf.^[171, 172] Dadurch können zahlreiche Reaktionen mit Hilfe eisenhaltiger Verbindungen katalysiert werden.^[170, 173] Gut untersuchte Reaktionen sind dabei eisenkatalysierte [2+2]Cycloadditionen,^[174] Diels-Alder-Reaktionen,^[175] Polymerisationen,^[133a, 176] Oxidationsreaktionen und Epoxidierungen^[177, 178] sowie Hydrosilylierungen.^[116, 179] Dirk Zabel aus dem Arbeitskreis Thiel synthetisierte 2008 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridineisen(II)chloridkomplexe, die eine hohe Aktivität in der Polymerisierung von Ethylen aufwiesen.^[133a] 2011 konnte dann Keven Muller erste Erfolge in der Hydrosilylierung von Acetophenon durch die *in-situ* Erzeugung von Di(pyrazolpyridin)-eisen(II)carboxylatkomplexen erreichen. Dabei wurde je nach Silylierungsmittel eine Ausbeute von bis zu 95% nach 20 h Reaktionszeit bei Temperaturen von 65 - 80 °C erhalten.^[119] Da in der Literatur für die asymmetrische Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen mehrere eisen(II)haltige Katalysatorsysteme mit tridentaten „*pincer type*“-Liganden diskutiert werden,^[118, 180] war es naheliegend, aufgrund der erfolgreichen Vorarbeiten von Dirk Zabel und Keven Muller, die synthetisierten C_2 -symmetrischen Liganden N_3L -Ca (**9**), N_3L -Ca-Me (**10**), N_3L -Ca-Bn (**11**) und N_3L -Ca-Allyl (**12**) in der Entwicklung von Eisen(II)katalysatoren für die asymmetrische Reduktion von Carbonylverbindungen anzuwenden. Eisenkomplexverbindungen werden jedoch wegen ihrer Elektronenkonfiguration nicht nur auf ihre katalytischen Eigenschaften, sondern auch auf ihre Fähigkeit als „*spin-crossover*“ und „*photo active*“-Verbindungen hin untersucht.^[72, 167, 181] Insbesondere homoleptische Eisen(II)komplexe mit mehrzähligen Stickstoffdonoren sind seit langem Bestandteil der Forschung in diesem Bereich.^[72, 182] Tridentate homoleptische Eisen(II)komplexe wurden unter anderem erfolgreich in der Epoxidierung von Styrol eingesetzt.^[177, 178] Da die Synthese homoleptischer Eisen(II)verbindungen analog zu den Synthesen der heteroleptischen Eisen(II)komplexe verläuft, rückten sie ebenfalls in das

Forschungsgebiet dieser Arbeit und wurden als Vergleich zu den heteroleptischen Systemen synthetisiert.

3.2.1 Darstellung der heteroleptischen Eisen(II)dichloridverbindungen

Das generelle Syntheschema der (2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridin)eisen(II)dichloridkomplexe $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})]$ (**17**) und $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (**18**) ist in Abbildung 69 skizziert. Die durchgeführten Synthesen orientieren sich an den Vorschriften von Ikariya *et al.* und Zabel *et al.* und wurden in leicht modifizierter Form an die gute Löslichkeit der Liganden **10** und **11** angepasst.^[133a, 183] Die Eisen(II)chloridvorstufe $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wurde in 5 mL trockenem, entgastem Methanol gelöst und der jeweilige Bispyrazolylpyridinligand $\text{N}_3\text{L-Ca-Me}$ (**10**) bzw. $\text{N}_3\text{L-Ca-Bn}$ (**11**) portionsweise zu der farblosen Lösung gegeben. Es erfolgte ein sofortiger Farbumschlag zu karminrot. Die karminrote Lösung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt, dann unter vermindertem Druck auf circa 20% des ursprünglichen Volumens eingengt und mit 25 - 30 mL trockenem, entgastem Diethylether gefällt. Die ausgefallenen orangefarbenen bis roten Feststoffe wurden isoliert, erneut in trockenem, entgastem Methanol gelöst und durch langsames Einleiten von Diethylether bei Raumtemperatur kristallisiert. Die Kristalle konnten mit 70 - 71% der möglichen Ausbeute isoliert werden.

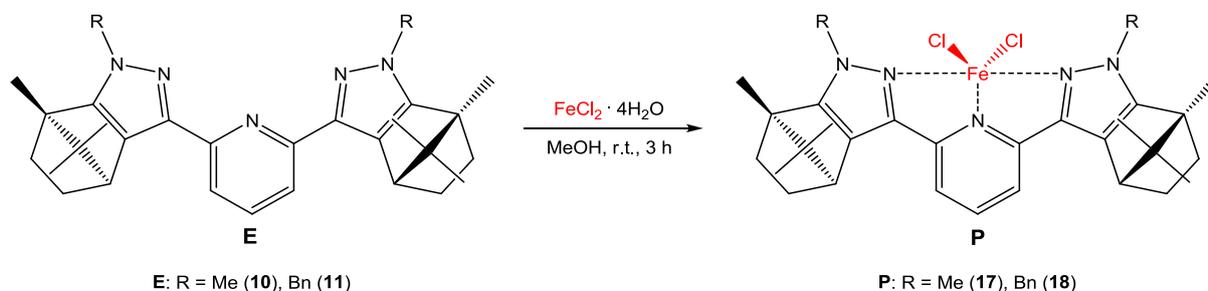


Abbildung 69: Syntheschema der (2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridin)eisen(II)dichloridkomplexe **17** und **18**.

Die erhaltenen Einkristalle konnten röntgendiffraktometrisch analysiert werden. Der Komplex $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})]$ (**17**) kristallisierte in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit einem Methanolmolekül in der Einheitszelle. Sein *N*-benzylsubstituiertes Derivat $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (**18**) kristallisierte dagegen in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Die Röntgenstruktur von Verbindung **17** ist in Abbildung 70, die von Verbindung **18** in Abbildung 71 dargestellt. Aus Übersichtsgründen wurden eingeschlossene Lösungsmittel und Wasserstoffatome in den abgebildeten Röntgenstrukturen der Komplexe **17** und **18** nicht berücksichtigt.

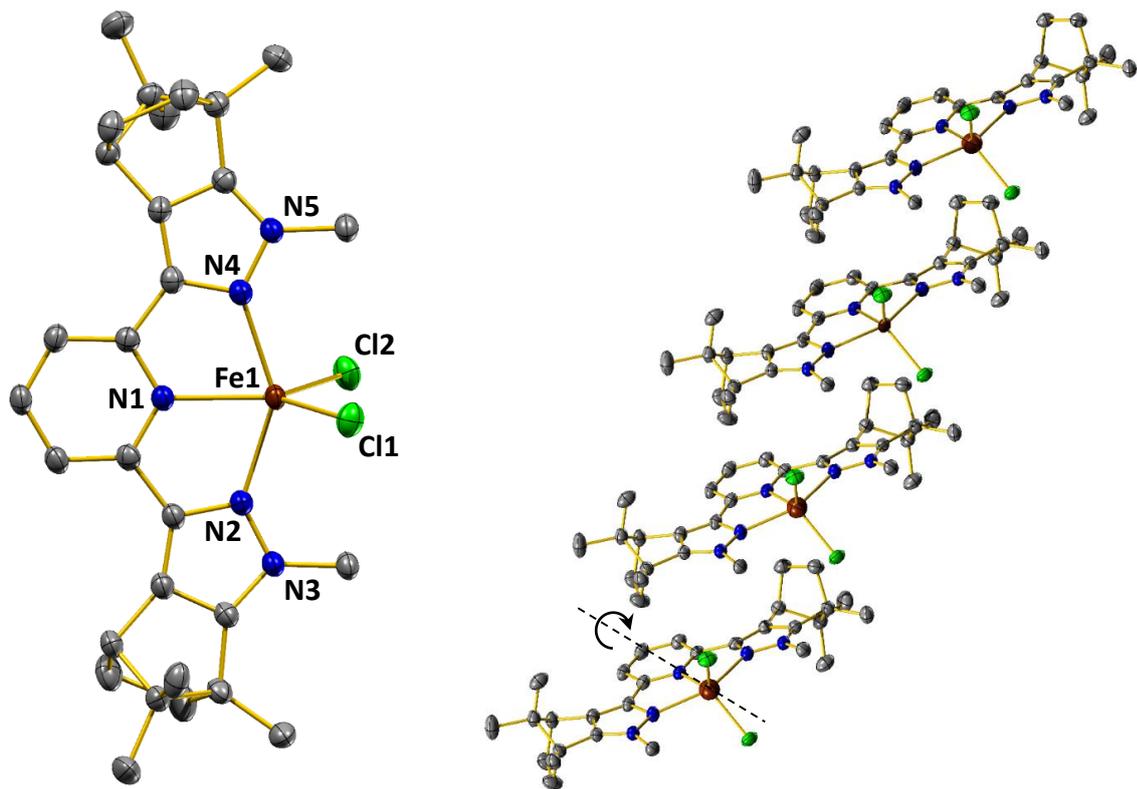


Abbildung 70: Röntgenstruktur von $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})]$ (17) (links) und dessen Anordnung im Festkörper (rechts) (ohne Darstellung der Wasserstoffatome und des eingebundenen Lösungsmittels MeOH).

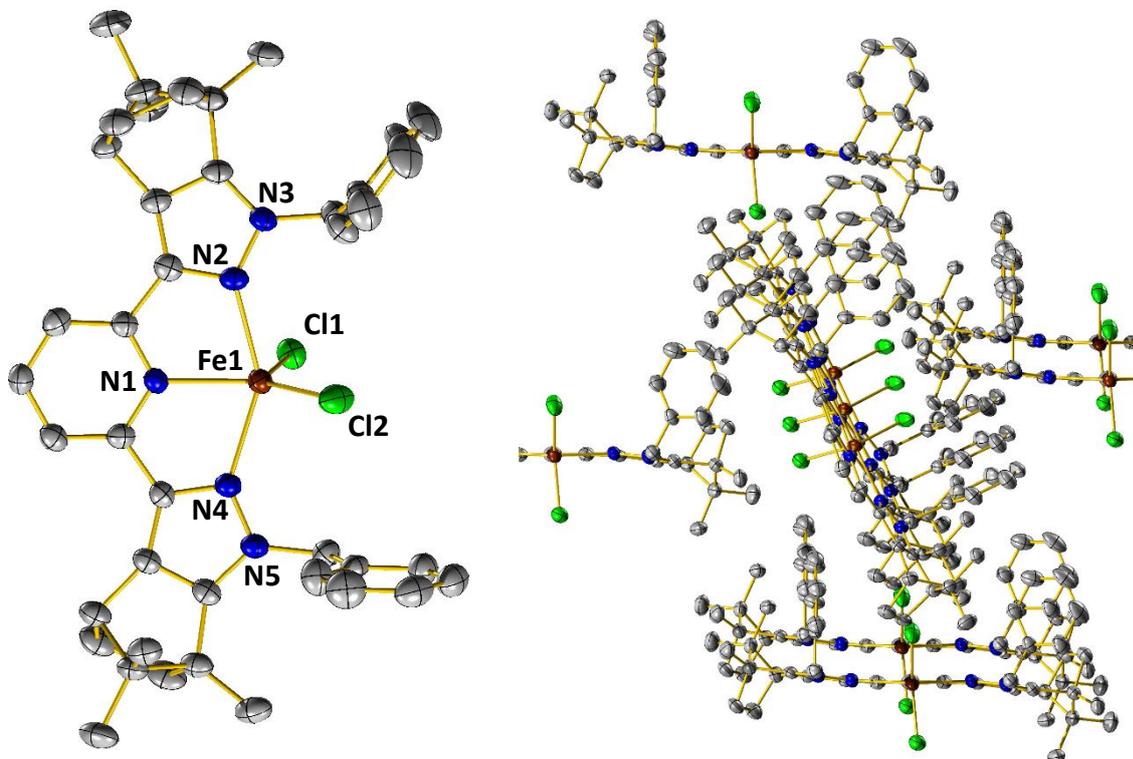


Abbildung 71: Röntgenstruktur von $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (18) (links) und dessen Anordnung im Festkörper (rechts) (ohne Darstellung der Wasserstoffatome).

Die Liganden der beiden Eisen(II)bispyrazolylpyridinkomplexe **17** und **18** sind verzerrt trigonal bipyramidal um das Eisen(II)zentrum angeordnet. In Tabelle 6 sind die charakteristischen Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel von $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})]$ (**17**) und $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (**18**) gegenüber gestellt.

Tabelle 6: Charakteristische Bindungslängen, Bindungs- und Torsionswinkel der Komplexe $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})]$ (17**) und $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (**18**)**

Bindungslängen	$[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})]$ (17) / Å	$[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (18) / Å
N(1)-Fe(1)	2.187(19)	2.127(4)
N(2)-Fe(1)	2.206(2)	2.223(4)
N(4)-Fe(1)	2.200(2)	2.238(4)
Cl(1)-Fe(1)	2.311(7)	2.310(14)
Cl(2)-Fe(1)	2.338(7)	2.281(15)
Bindungswinkel	$[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})]$ (17) / °	$[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (18) / °
N(1)-Fe(1)-N(2)	72.7(8)	74.6(15)
N(1)-Fe(1)-N(4)	72.3(8)	74.1(14)
N(2)-Fe(1)-N(4)	144.9(8)	148.4(15)
N(1)-Fe(1)-Cl(1)	129.7(6)	111.4(11)
N(1)-Fe(1)-Cl(2)	125.9(6)	126.9(12)
Cl(1)-Fe(1)-Cl(2)	104.5(3)	121.5(6)
Torsionswinkel	$[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})]$ (17) / °	$[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (18) / °
N(1)-Cl(1)-Cl(2)-Fe(1)	0.27	2.14
N(2)-N(1)-N(4)-Fe(1)	1.14	3.92

Die in Tabelle 6 veranschaulichten Eisen-Stickstoff-Bindungsabstände der Eisen(II)zentren beider Komplexe weisen nur sehr geringe Unterschiede von $\Delta d = 0.006 - 0.111$ Å auf, wobei die kürzeste Bindung mit 2.187 Å (**17**) und 2.127 Å (**18**) der Eisen(II)-Pyridinstickstoffkoordination entspricht. Die beiden Eisen(II)-Chlorid-Abstände entsprechen weitestgehend denen literaturbekannter Eisen(II)dichloridverbindungen mit tridentaten Stickstoffliganden, wie Terpyridin oder 2,6-Bis((Dimethylamino)methyl)pyridin, deren Eisen(II)-Chlorid-Bindungsabstände von 2.2748(7) Å bis 2.3636(8) Å variieren.^[184 - 186] Mit einem Chlor-Eisen-

Chlor-Bindungswinkel von $106.84(9)^\circ$ entspricht das elektronenreichere $[\text{FeCl}_2(2,6\text{-Bis}((\text{Dimethylamino})\text{methyl})\text{pyridin})]$ eher $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})]$ (**17**), während sich elektronenärmere und sterisch anspruchsvollere Eisen(II)dichloridterpyridinderivate mit einem Chlor-Eisen-Chlor-Bindungswinkel von $115.88(6)$ dem sterisch anspruchsvolleren Komplex $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (**18**) annähern.^[184, 185] In Abbildung 70 ist die C_2 -Symmetrie des *N*-methylsubstituierten Eisen(II)komplexes **17** gut ersichtlich. Das trianguläre Zentrum um die Eisendichlorid-Pyridinkoordination liegt bei Verbindung **17** nahezu planar mit einem Torsionswinkel von 0.27° vor. Die räumliche Orientierung im Festkörper ist von dieser Planarität geprägt, sodass sich die einzelnen Komplexmoleküle in planaren Stufen mit senkrecht zueinander stehenden Eisen(II)dichloridzentren anordnen. Die C_2 -Symmetrie des Komplexes $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (**18**) wird durch die parallele Ausrichtung der beiden *N*-Benzylsubstituenten im Festkörper aufgehoben. Diese Anordnung erfolgt aufgrund der Interaktion der aromatischen π -Systeme, dem sogenannten „*pi stacking*“.^[187] Abbildung 71 verdeutlicht, dass die aufgereichte Ausbreitung der Komplexmoleküle von Verbindung **18** im Festkörper neben dem bereits genannten „*pi stacking*“, vorallem durch die Wechselwirkung der beiden Chloridoliganden mit den voranstehenden Bispyrazolylpyridinliganden geprägt ist. Um den Spinzustand der Eisen(II)komplexe experimentell zu bestimmen, wurden von Jennifer Marx aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. V. Schünemann 77 K Nullfeld ^{57}Fe -Mößbauer-spektroskopische Messungen an dem Komplex $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (**18**) durchgeführt. Die Hauptkomponente stellte Eisen(II)-„*high spin*“ mit $S = 2$ dar. Ca. 5% oxidiertes Eisen(III)-„*high spin*“ konnte ebenfalls beobachtet werden. Dieses könnte durch die längere Verweildauer der Verbindung **18** an der Luft entstanden sein. Die Auswertung und Simulation der Eisen(II)- und Eisen(III)-Mößbauerspektren wurde ebenfalls von Jennifer Marx durchgeführt und ist in Abbildung 72 graphisch dargestellt. Die schwarze Linie entspricht den ermittelten Messdaten bei 77 K, die blaue Linie der Eisen(II)-„*high spin*“-Simulation und die rote Linie der Eisen(III)-„*high spin*“-Simulation für Komplex **18**. Der Komplex **18** weist ein Dublett-Signal mit einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 3.20 \text{ mm/s}$ und einer Isomerieverschiebung von $\delta = 1.07 \text{ mm/s}$ auf. Die gemessenen Werte für die Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung des Komplexes $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (**18**) unterscheiden sich von typischen sechsfach koordinierten Eisen(II)-*high-spin*-Zentren wie Muller *et al.* sie während ihrer katalytischen Messungen beobachten konnten.^[119, 188] Das

Dublett der mit 5% integrierten Eisen(III)-Spezies besitzt eine deutlich kleinere Quadrupolaufspaltung von 0.80 mm/s und eine Isomerieverschiebung von 0.55 mm/s.

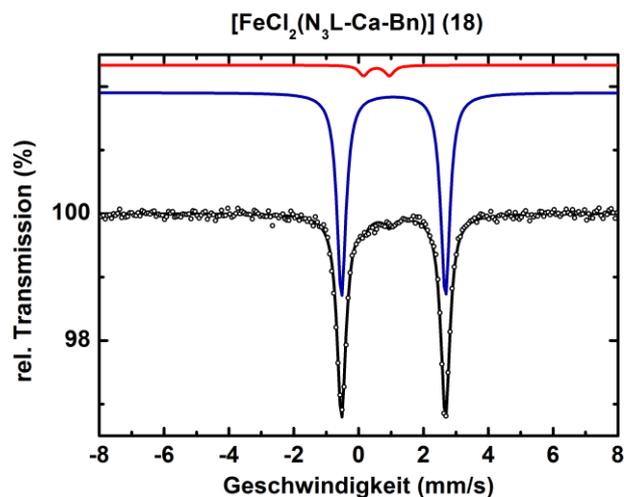


Abbildung 72: ^{57}Fe -Mössbauerspektrum des Komplexes $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (**18**) bei 77 K im Nullfeld (schwarz), Simulation Fe(II)-*high spin* mit $S = 2$ (blau) und Simulation Fe(III)-*high spin* mit $S = 5/2$ (rot).

NMR-spektroskopisch konnten die beiden Verbindungen nicht untersucht werden, da der in der trigonal bipyramidalen Koordinationsgeometrie vorherrschende „*high spin*“-Zustand des Eisen(II)zentrums die Signale des Liganden paramagnetisch verschiebt und verbreitert. Die Eisen(II)komplexe $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})]$ (**17**) und $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (**18**) wurden des Weiteren als Modellverbindungen für die Katalysatoren in der Hydrosilylierung von Ketonen untersucht.

3.2.2 Darstellung der homoleptischen Eisen(II)verbindungen

Die Liganden **9** - **11** wurden im Verhältnis zwei zu eins mit Eisen(II)vorstufen, die verhältnismäßig schwach koordinierende Gegenionen aufweisen, umgesetzt, um homoleptische Vergleichsverbindungen für die, bereits in Kapitel 3.2.1 beschriebenen, heteroleptischen Eisen(II)dichloridkomplexe **17** und **18** zu generieren. Die Eisen(II)vorstufen wurden zunächst in 5 mL entgastem, wasserfreiem Methanol gelöst und zwei Äquivalente des jeweiligen Liganden in einer Portion zu der farblosen Lösung gegeben. Es erfolgte sofort bei allen Komplexsynthesen ein ligandabhängiger Farbumschlag. Die Lösung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt, danach eingeengt, mit 25 - 30 mL entgastem Diethylether gefällt und die ausgefallenen Feststoffe isoliert. Die einzige Ausnahme bildet der homoleptische ferrathaltige Komplex **16**, dessen Synthese analog der heteroleptischen

Synthese mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ erfolgt. Die den Liganden eigene C_2 -Symmetrie sollte dabei, trotz sperriger (1R)-(+)-Campherylreste, eine oktaedrische Koordination der tridentaten 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinliganden ermöglichen. In Abbildung 73 ist das generelle Syntheschema dieser Reaktionen für die Komplexe $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca})_2](\text{BF}_4)_2$ (**19**), $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**20**), $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**21**) in Lewisschreibweise skizziert.

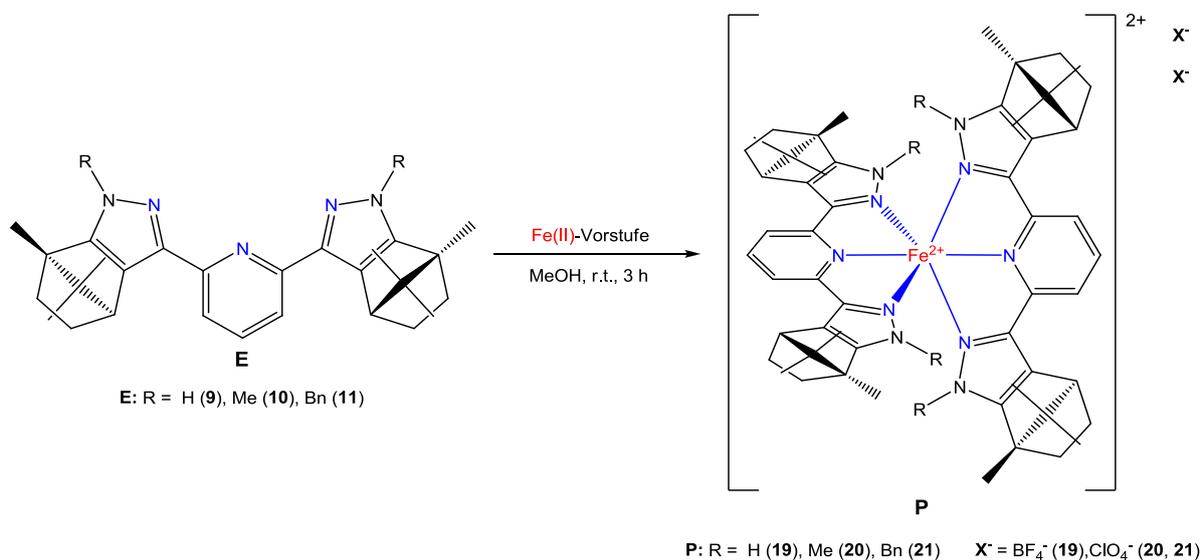


Abbildung 73: Syntheschema der homoleptischen Eisen(II)komplexe **19**, **20** und **21**.

Eine Ausnahme im Vergleich zu den gezielt synthetisierten homoleptischen Eisen(II)-komplexen bildet der Komplex $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-2H}_2\text{O})_2][\text{FeCl}_4]$ (**16**). Er entstand bei der eins zu eins Umsetzung von Eisen(II)dichloridtetrahydrat mit dem *N*-unsubstituierten Liganden $\text{N}_3\text{L-Ca}$ (**9**) mit 55% Ausbeute. Statt der Bildung eines trigonal bipyramidalen Eisen(II)komplexes, wie bei Verbindung **17** und **18**, erfolgt eine heteroleptische Spaltung der Wassermoleküle des Eisen(II)dichloridtetrahydrats mit anschließender *syn*-Addition an die *C4*- und *C5*-Atome der Pyrazolylgruppen und Bildung eines homoleptischen Eisen(II)komplexes. Die Triebkraft dieser Anlagerung ist die Abspaltung der Chloridoliganden eines Eisen(II)chlorids und die gleichzeitige Formierung eines zweifach negativ geladenen Eisen(II)tetrachloroferratgegenions. Röntgenstrukturtaugliche Einkristalle wurden aus einem Methanol / Diethylether Gemisch erhalten. Diese konnten jedoch nicht in ausreichender Qualität isoliert werden, sodass keine Verfeinerung erfolgte und in dieser Dissertation nur die optische Darstellung ohne Daten präsentiert wird.

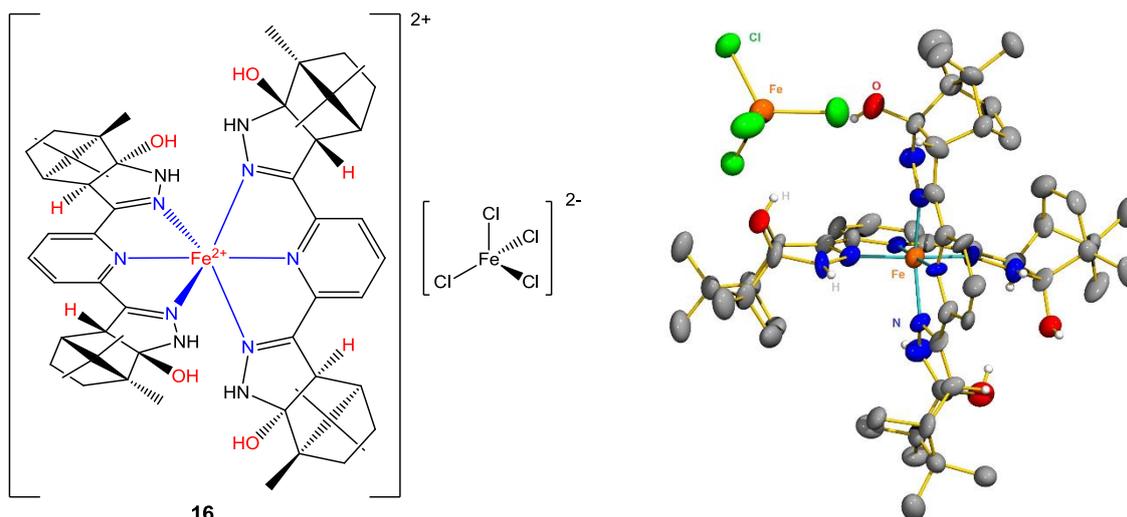


Abbildung 74: Komplex $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-2H}_2\text{O})_2][\text{FeCl}_4]$ (**16**) in Lewisschreibweise sowie dessen Kristallstruktur mit Darstellung ausgewählter *H*-Atome.

In dem in Abbildung 75 veranschaulichten Ausschnitt des ESI-MS-Spektrums von Verbindung **16** konnte diese mit zwei, drei und vier Wasseradditionen an den Pyrazoleinheiten nachgewiesen werden.

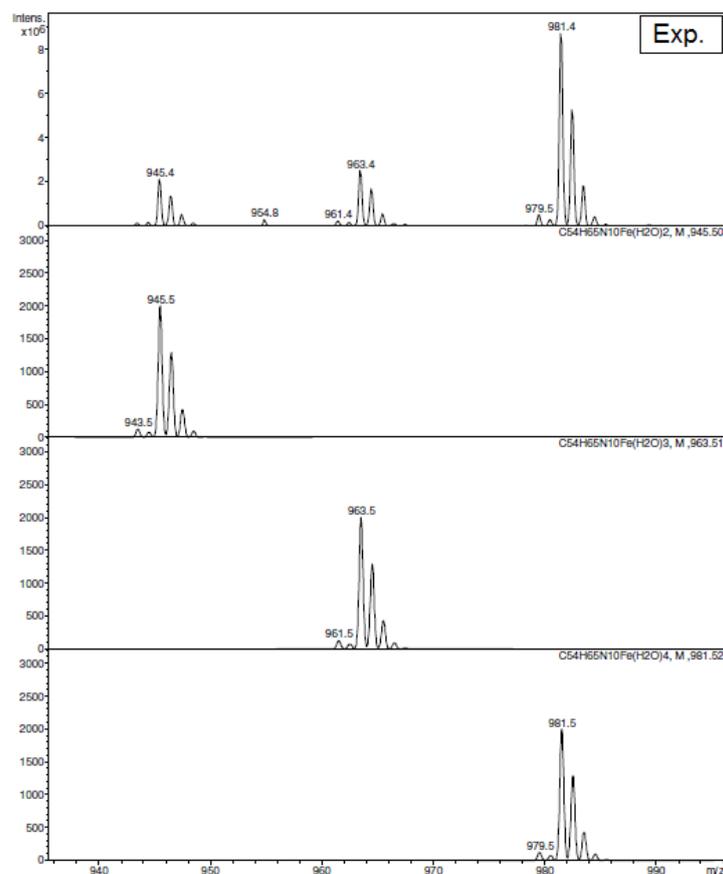


Abbildung 75: Vergleich der experimentell bestimmten und simulierten Teilausschnitte der ESI-MS-Spektren des Komplexes **16**.

Durch erneute Aufnahme der isolierten Feststoffe in Methanol und langsames Einleiten von Diethylether konnten die Verbindungen **19** und **20** ebenfalls als röntgenstrukturtaugliche Einkristalle erhalten werden. Verbindung **21** kristallisierte in feinen zitronengelben Nadeln, die für das verwendete Röntgendiffraktometer einen zu geringen Durchmesser aufwies. Alle eingelagerten Lösungsmittel und Wasserstoffatome, bis auf die *N-H*-Protonen von Verbindung **19**, wurden aus Übersichtsgründen ausgeblendet. Abbildung 76 zeigt die gemessene Röntgenstruktur für den Komplex $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca})_2](\text{BF}_4)_2$ (**19**) mit Sicht auf das Eisen(II)zentrum (links) sowie eine gedrehte X-Ansicht (rechts), um die verzerrt oktaedrische, C_2 -symmetrische Struktur des Komplexes zu verdeutlichen.

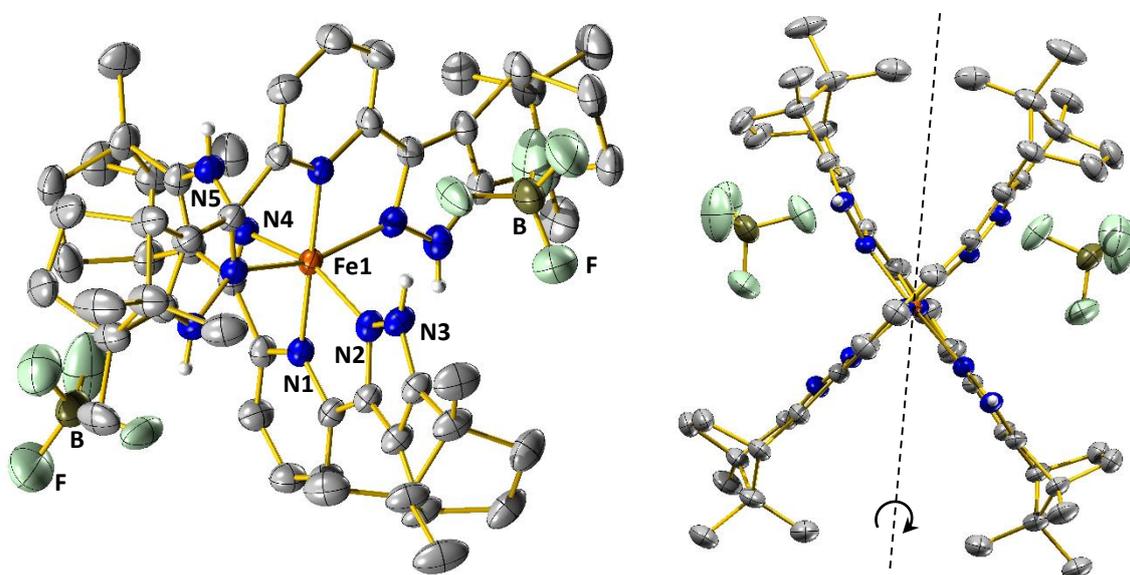


Abbildung 76: Röntgenstruktur des Komplexes $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca})_2](\text{BF}_4)_2$ (**19**) (nur mit Darstellung der *N-H*-Wasserstoffatome).

Die beiden Liganden des Komplexes **19** sind kristallographisch äquivalent, daher wurden sowohl Bindungsabstände als auch Winkel nur für einen der beiden $\text{N}_3\text{L-Ca}$ -Liganden (**9**) bestimmt. Die Raumgruppe entspricht $P3_221$. Abbildung 77 zeigt die Röntgenstruktur des Komplexes $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**20**) mit direkter Sicht auf das Eisen(II)zentrum und seine oktaedrische Umgebung. Die $\text{N}_3\text{L-Ca-Me}$ -Liganden **10** umschließen das Eisen(II)kation vollständig und sorgen für eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung, während die Perchloratanionen in keinem direkten Kontakt zu dem abgeschirmten Metallion stehen. Die Raumgruppe des Eisen(II)komplexes **20** wurde mit $P2_1$ bestimmt. In Tabelle 7 werden die charakteristischen Bindungslängen und -winkel der beiden Verbindungen **19** und **20** miteinander verglichen. Bei beiden Verbindungen konnte NMR-Spektroskopisch kein diamagnetischer *low spin*-Charakter des Eisen(II)zentrums nachgewiesen werden.

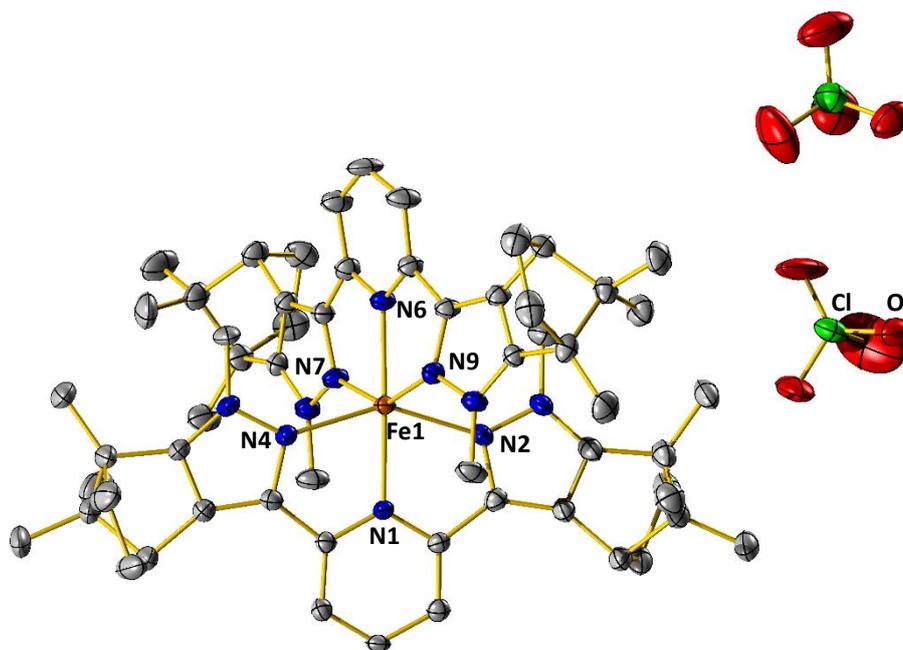


Abbildung 77: Röntgenstruktur des Komplexes $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})_2](\text{ClO}_4)_2$ (20) (ohne Darstellung der eingelagerten Lösungsmittelmoleküle und der Wasserstoffatome).

Tabelle 7: Charakteristische Bindungslängen und -winkel der homoleptischen Eisen(II)komplexe $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca})_2](\text{BF}_4)_2$ (19) und $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})_2](\text{ClO}_4)_2$ (20)

Bindungslängen	$[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca})_2](\text{BF}_4)_2$ (19) / Å	$[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})_2](\text{ClO}_4)_2$ (20) / Å
N(1)-Fe(1)	1.926(3)	2.134(4)
N(2)-Fe(1)	1.935(3)	2.223(3)
N(4)-Fe(1)	1.943(3)	2.177(4)
N(6)-Fe(1)	---	2.123(4)
N(7)-Fe(1)	---	2.221(4)
N(9)-Fe(1)	---	2.186(3)
Bindungswinkel	$[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca})_2](\text{BF}_4)_2$ (19) / °	$[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})_2](\text{ClO}_4)_2$ (20) / °
N(1)-Fe(1)-N(2)	80.2(11)	73.5(13)
N(1)-Fe(1)-N(4)	79.0(11)	74.3(14)
N(1)-Fe(1)-N(6)	---	177.9(14)
N(2)-Fe(1)-N(4)	159.2(11)	147.8(14)
N(7)-Fe(1)-N(9)	---	148.5(15)

Die gemessenen Bindungslängen des Komplexes $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**20**) unterscheiden sich nur sehr geringfügig von seinem heteroleptischen Pendant **17** mit trigonal bipyramidaler Koordinationsumgebung und direkt gebundenen Chloridoliganden. Die Bindungslängendifferenzen der Eisen-Stickstoff-Bindungen schwanken um $\Delta d = 0.017 - 0.053 \text{ \AA}$. Deutlich größere Abweichungen ergeben sich bei der Betrachtung der beiden homoleptischen Komplexe **19** und **20** untereinander. Hier variieren die Bindungslängendifferenzen von $\Delta d = 0.208 - 0.288 \text{ \AA}$ je nach betrachteter Eisen-Stickstoff-Bindung. Auch die entsprechenden Bindungswinkel sind bei dem unsubstituierten Bispyrazolylpyridinkomplex **19** um bis zu 11.4° gegenüber **20** aufgeweitet. Die gemessenen Eisen-Stickstoff-Bindungslängen des Komplexes $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-Me})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**20**) entsprechen den Werten die für methylysubstituierte homoleptische Eisen(II)bis(2,6-bis(pyrazol-2-yl)pyridin)komplexe mit Perchloratanionen in der Literatur angegeben werden.^[189] Die Bindungslängen des Komplexes $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca})_2](\text{BF}_4)_2$ (**19**) können ebenfalls mit literaturbekannten Systemen unsubstituierter homoleptischer Eisen(II)bis(2,6-bis(pyrazol-2-yl)pyridin)komplexverbindungen bei 150 K verglichen werden.^[190] Um eine Vergleichsgröße zu dem, bereits Mößbauer-spektroskopisch vermessenen, Eisen(II)-*high spin*-Komplex $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (**18**) zu erhalten, wurden die zitronengelben nadelförmigen Kristalle des Komplexes $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**21**) von Jennifer Marx aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. V. Schünemann ebenfalls bei 77 K im Nullfeld Mößbauer-spektroskopisch untersucht. Der Komplex zeigte einen Textureffekt, dies bedeutet die Orientierung der nadelförmigen Kristalle erfolgte relativ zur einfallenden Strahlung. Daher wurde die Probe von Jennifer Marx in Abbildung 78 mit zwei Einzellinien angepasst und Isomerieverschiebung sowie Quadrupolaufspaltung aus diesen berechnet. Die Hauptkomponente stellte erneut Eisen(II)-*„high spin“* mit $S = 2$ dar. Die schwarze Linie entspricht den ermittelten Messdaten bei 77 K, die blaue Linie die Eisen(II)-*„high spin“*-Anpassung für Komplex **21**. Die unterschiedliche Größe der Dublettsignale beruht auf dem Textureffekt.^[188] Mit einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 3.47 \text{ mm/s}$ und einer Isomerieverschiebung von $\delta = 1.10 \text{ mm/s}$ unterscheiden sich die beiden Komplexe **18** und **21** trotz unterschiedlicher Struktur nur um $\Delta\Delta E_Q = 0.27 \text{ mm/s}$. Die gemessenen Werte für die Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung der Komplexe $[\text{FeCl}_2(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})]$ (**18**) und $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})_2](\text{ClO}_4)_2$ (**21**) sind analog zu den von Manikandan *et al.* ermittelten Werten für sechsfachkoordinierte homoleptische Eisen(II)bis(2,6-bis(pyrazol-2-yl)pyridin)komplexe mit Perchlorat- und Tetraphenylboratanionen, deren Quadrupolaufspaltung und Isomeriever-

schiebung von $\Delta E_Q = 3.15(4)$ mm/s und $\delta = 1.15(2)$ mm/s bzw. $\Delta E_Q = 3.14$ mm/s und $\delta = 1.21$ mm/s bei 77.3 K entsprechen. ^[188, 189]

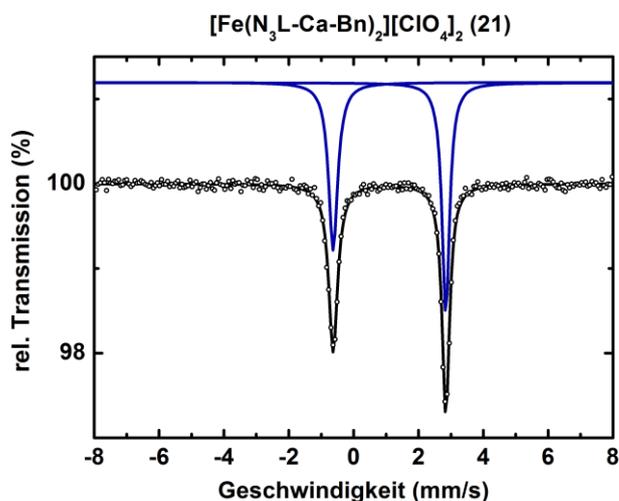


Abbildung 78: ^{57}Fe -Mössbauerspektrum des Komplexes $[\text{Fe}(\text{N}_3\text{L-Ca-Bn})_2](\text{ClO}_4)_2$ (21) bei 77 K im Nullfeld (schwarz), Simulation Fe(II)-*high spin* mit $S = 2$ (blau).

3.2.3 Katalytische Hydrosilylierung von Ketonen

Die Vorarbeiten von Dirk Zabel und Keven Muller aus dem Arbeitskreis Thiel bewiesen bereits, dass Eisen(II)pyrazolylpyridin- und bispyrazolylpyridinkomplexe katalytisch aktive Hydrosilylierungs- und Polymerisationskatalysatoren sind. ^[119, 133] Dabei verwendete Keven Muller, auf Basis der Forschungen von Nishiyama und Furuta, ^[191] Eisen(II)acetat, um zusammen mit zwei Äquivalenten *N*-substituierter Pyrazolylpyridinderivate *in-situ* oktaedrisch koordinierte Eisen(II)katalysatoren zu generieren. Die unterschiedlichen Substituenteneinflüsse auf deren Reaktivität wurde anhand der Umsetzung von Acetophenon zu Silylethern nach 20 h Reaktionszeit bei 65 °C mit Diethoxymethylsilan als Silylierungsmittel in Tetrahydrofuran und Toluol bestimmt. ^[119] Eine direkte zeitliche Reaktionsverfolgung oder Variation der Reaktionsparameter wurden von Keven Muller für diese Reaktion jedoch nicht beschrieben. In Betrachtung dieser Erkenntnisse wurde die Reaktion jeweils analog mit einem Äquivalent der C_2 -symmetrischen chiralen Liganden $\text{N}_3\text{L-Ca-Me}$ (**10**), $\text{N}_3\text{L-Ca-Bn}$ (**11**), $\text{N}_3\text{L-Ca-Allyl}$ (**12**) und dem pentadentaten $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) durchgeführt. Abbildung 79 schematisiert die Testreaktion und gibt die wichtigsten Reaktionsparameter wieder.

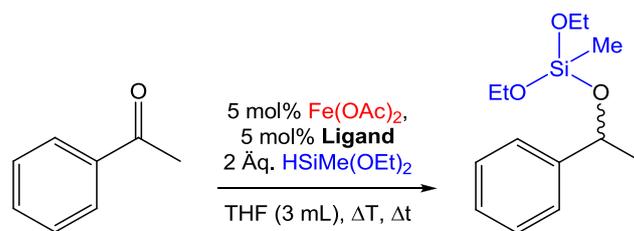


Abbildung 79: Hydrosilylierung von Acetophenon mit Methyl-diethoxysilan zum entsprechenden Silylether.

Ligand und Eisen(II)acetat wurden vorgelegt, kurz erwärmt, bis sich eine konstante Rotfärbung der Lösung einstellte. Danach wurden Tetradecan als Standard, Silylierungsmittel und Acetophenon hinzugefügt. Die Reaktionszeit wurde aus organisatorischen Gründen auf 24 h erhöht. Die ermittelten Ausbeuten sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Tabelle 8: Ergebnisse der Hydrosilylierungsreaktionen verschiedener Bispyrazolylpyridinliganden bei 65 °C

Ligand	Ausbeute / %		
	Acetophenon	Silylether ^a	1-Phenylethanol
N ₃ L-Ca-Me (10)	1	90	9
N ₃ L-Ca-Bn (11)	0	84	16
N ₃ L-Ca-Allyl (12)	1	95	4
N ₃ P ₂ -Bu (13)	1	97	2

Reaktionsbedingungen: 1 mmol Acetophenon, 2 mmol HMeSi(OEt)₂, 5 mol% Fe(OAc)₂, 5 mol% Ligand, 3 mL THF, 24 h, 65 °C, unkorrigierte GC-Ausbeuten. ^ainklusive Polysilylether.

Die freie Koordinationsstelle sowie der +I-Effekt der elektronenschiebenden Gruppen des Campheryl- bzw. Butylrests und der *N*-Alkylsubstituenten wirkten sich positiv auf die erzielte Ausbeute der Reaktion aus. Dies deckt sich mit den Ergebnissen von Keven Muller.^[119] Für die asymmetrische Reduktion von Ketonen zu Silylethern bzw. deren Hydrolyseprodukten, den sekundären Alkoholen, ist es von entscheidender Bedeutung, dass die Aktivität des eingesetzten Katalysators auch bei niedrigen Temperaturen vorhanden ist. Dadurch kann das Auftreten eines äquivalenten thermodynamischen Gleichgewichts der beiden Enantiomere entsprechend der chiralen Information des Katalysators beeinflusst werden.^[192] Alle weiteren Synthesen wurden deshalb bei Raumtemperatur durchgeführt. Durch GC-MS-Messungen nach 24 h konnte nachgewiesen werden, dass aufgrund des Silylierungsmittelüberschusses auf der Basis des gewünschten Zielprodukts Diethoxymethyl-1-phenylethyl-

silylether, weitere sauerstoffverbrückte Polysilylether und 1-Phenylethanol gebildet wurden. Die Silylether werden bei allen Ausbeutebestimmungen zusammen angegeben. Zunächst wurden die campherylderivatisierten *N*-substituierten *C*₂-symmetrischen chiralen 2,6-(Bispyrazol-3-yl)pyridinliganden mit ihren 5-Butylderivaten verglichen. Das *N*-allyl-substituierte 5-Butylderivat N₃L-Bu-Allyl (**P8**) wurde über die Betreuung der Bachelorarbeit von Patrick Gaß bezogen. Da Szewczyk *et al.*, Surzhko *et al.* und Zuo *et al.* asymmetrische Hydrosilylierungen mit Cobalt- und Zinkkomplexen erzielen konnten, wurden ebenfalls die Metallvorstufen variiert.^[111, 118, 193] Tabelle 9 gibt die katalytischen Ergebnisse bei Raumtemperatur in 3 mL THF nach 24 h wieder. Hydrosilylierungen von Acetophenon mit Metallvorstufen und Liganden getrennt voneinander, lieferten keine signifikanten Umsätze.

Tabelle 9: Ergebnisse der Hydrosilylierungsreaktionen verschiedener Bispyrazolpyridinliganden und Metallvorstufen bei Raumtemperatur

Metallvorstufe	Ligand	Ausbeute / %		
		Acetophenon	Silylether ^a	1-Phenylethanol
Fe(OAc) ₂	N ₃ L-Ca (9)	100	0	0
	N ₃ L-Ca-Me (10)	1	86	13
	N ₃ L-Ca-Bn (11)	13	73	14
	N ₃ L-Ca-Allyl (12)	18	52	30
	N ₃ L-Dpm (P6)	83	16	1
	N ₃ L-Bu-Me (P7)	19	81	0
	N ₃ L-Bu-Allyl (P8)	88	8	11
	N ₃ P ₂ -Bu (13)	100	0	0
Fe(OOct) ₂	N ₃ L-Ca-Me (10)	0	100	0
	N ₃ L-Bu-Me (P7)	86	12	2
Co(OAc) ₂ 4H ₂ O	N ₃ L-Ca-Me (10)	24	70	6
Zn(OAc) ₂ 2H ₂ O	N ₃ L-Ca-Me (10)	0	90	10
Zn(OAc) ₂	N ₃ L-Ca-Me (10)	1	97	2
Zn(OTf) ₂	N ₃ L-Ca-Me (10)	100	0	0

Reaktionsbedingungen: 1 mmol Acetophenon, 2 mmol HMeSi(OEt)₂, 5 mol% Metallvorstufe, 5 mol% Ligand, 3 mL THF, 24 h, r.t., unkorrigierte GC-Ausbeuten. ^ainklusive Polysilylether.

Des Weiteren wurde der trigonal bipyramidale Eisen(II)komplex [FeCl₂(N₃L-Ca-Me)] (**17**) mit unterschiedlich starken Basen wie KO^tBu oder KOAc in der Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diethoxymethylsilan bei Raumtemperatur eingesetzt. Tabelle 10 veranschaulicht die gemessenen Daten dieser Reaktionen.

Tabelle 10: Ergebnisse der Hydrosilylierung von Acetophenon mit [FeCl₂(N₃L-Ca-Me)] (10**) und Basenzugabe**

Base	Zeit / h	Ausbeute / %			
		Acetophenon	Silylether	Polysilylether	1-Phenylethanol
---	24	100	0	0	0
KOAc	4,5	35	46	5	14
	6	26	53	13	18
KO ^t Bu	1	7	19	52	22
	6	7	25	60	8
NaOEtPh	0.5	1	47	45	7
	1	1	45	50	4

Reaktionsbedingungen: 1 mmol Acetophenon, 5 mol% [FeCl₂(N₃L-Ca-Me)] (**10**), 10 mol% Base, THF, r.t., unkorrigierte GC-Ausbeuten.

Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses wurde für die Hydrosilylierung von Acetophenon mit dem Liganden N₃L-Ca-Me (**10**) und Eisen(II)acetat durchgeführt. Dafür wurde zunächst der Umsatz bestimmt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und entsprechend der Anleitung von Surzhko *et al.* die Reaktionsmischung vollständig zu 1-Phenylethanol aufgearbeitet.^[111] Danach wurden, auf den Umsatz angepasst, ein Äquivalent Triethylamin sowie ein von Björn Schöffgen, nach einer Vorschrift von Amberg *et al.*, synthetisiertes chirales Phosphanagenz hinzugefügt, in deuteriertem Chloroform gelöst und NMR-spektroskopisch vermessen.^[194] Durch Einsatz des C₂-symmetrischen Katalysators konnten lediglich 12% *ee* erzielt werden. Katalysen mit deutlich sperrigeren Liganden, wie N₃L-Dpm (**P6**), erreichten jedoch bei Raumtemperatur so geringe Ausbeuten, dass diese für Enantiomerenüberschussreaktionen nicht getestet wurden. Auch

der Einsatz des, von Keven Muller bereits verwendeten, Polyhydromethylsiloxans wurde in verschiedenen Lösungsmitteln mit Eisen(II)oktanoat und Eisen(II)acetat sowie unterschiedlichen Liganden und Temperaturen untersucht. Die Ergebnisse dieser Testreihen sind in Tabelle 11 angegeben.

Tabelle 11: Ergebnisse der Hydrosilylierungsreaktionen mit Polyhydromethylsiloxan verschiedener Bispyrazolylpyridinliganden, Metallvorstufen und Reaktionsparametern

Metallvorstufe	Ligand	Solvens	T / °C	Zeit / h	Umsatz Acetophenon / %
Fe(OAc)	N ₃ L-Bu-H (5)	Toluol	65	24	17
			RT	24	14
	N ₃ L-Ca-Me (10)	Toluol	65	24	100
			RT	24	0
			N ₃ P ₂ -Bu (13)	80	48
Fe(OOct) ₂	N ₃ L-Ca-Me (10)	<i>n</i> -Heptan	65	4	99
			RT	24	24
	N ₃ P ₂ -Bu (13)	Toluol	80	48	100

Reaktionsbedingungen: 1 mmol Acetophenon, 2 mmol Poly(hydromethylsiloxan), 5 mol% Metallvorstufe, 5 mol% Ligand, 3 mL Solvens.

Insbesondere bei den Hydrosilylierungsreaktionen mit Eisen(II)acetat und Bispyrazolylpyridinliganden mit Campherylrückgrat wurden die Reaktionsfortschritte der ersten sechs Reaktionsstunden jeweils stündlich verfolgt. Dabei zeigte sich, dass nach einer „Totzeit“ von circa drei bis vier Stunden erstmals Ausbeuten der möglichen Reaktionsprodukte beobachtet werden konnten. Um dieses Phänomen weiter zu erforschen bzw. die aktive Spezies schneller zu generieren, wurden Additive hinzugefügt. Die Zugabe von 10 mol% Ethanol führte zu einem vorzeitigen Reaktionsbeginn mit einer moderaten Steigerung von 2% des Zielprodukts nach 1 h auf 14% nach 3 h, jedoch mit zusätzlich 14% 1-Phenylethanolgenerierung. In der Annahme von Eisen(II)phenylethanolat als Zwischenprodukt, des in Kapitel 1.6 vorgestellten von Gade *et al.* postulierten Reaktionsmechanismus, wurden 0.05 mol% 1-Phenylethanol zu der Reaktionslösung gegeben. Dies führte zu einer signifikanten Formierung des Zielprodukts Diethoxymethyl-1-phenylethylsilylether mit 12%

nach 2 h und 40% Ausbeute nach 4 h Reaktionszeit, bei einem geringen 1-Phenylethanolanteil von 3%.

Einen genaueren Blick in die Abläufe der (bispyrazolylpyridin)eisen(II)acetat-katalysierten Hydrosilylierungsreaktion konnte mit Hilfe der von Andreas Omlor durchgeführten und ausgewerteten ^{57}Fe -Mößbauerspektroskopie erreicht werden. Dazu wurde zunächst mit 50% isopenreinem ^{57}Fe angereichertes Eisen(II)acetat synthetisiert.^[195] Die Testreaktion wurde entsprechend Kapitel 5.10.2 und 6.1.1 in 3 mL THF vorbereitet, das $^{57}\text{Fe(II)}$ acetat wurde hinzugefügt, kurz gerührt, eine Probe entnommen und bei $T = 77\text{ K}$ vermessen. Das erhaltene Mößbauerspektrum ist in Abbildung 80 graphisch dargestellt. Die rote Linie wurde von Andreas Omlor mit einem Lorentz-Dublett simuliert. Dieses führt zu einer Isomerieverschiebung von $\delta = 1.34\text{ mm/s}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2.70\text{ mm/s}$. Die ermittelten Werte decken sich mit den von Chen und Reiff im Jahre 1977 für Eisen(II)acetat gemessenen Signalen.^[196]

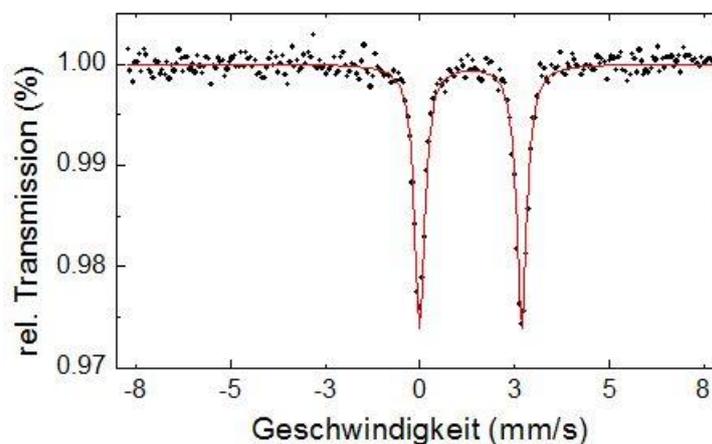


Abbildung 80: ^{57}Fe -Mößbauerspektrum von $\text{Fe}(\text{OAc})_2$ in Reaktionslösung bei $T = 77\text{ K}$ aufgenommen. Simuliertes Lorentz-Dublett mit $\delta = 1.34\text{ mm/s}$ und $\Delta E_Q = 2.70\text{ mm/s}$ (rote Linie).

Daraufhin wurde die Katalysereaktion erneut vorbereitet. Um eine Reaktion zu verhindern, wurden anstelle von Acetophenon nun Eisen(II)acetat sowie der Ligand $\text{N}_3\text{L-Ca-Me}$ (**10**) hinzugefügt, für 15 min gerührt und eine Probe bei $T = 77\text{ K}$ vermessen. Das ausgewertete Mößbauerspektrum ist in Abbildung 81 veranschaulicht und zeigt die Signale von zwei Komponenten im Verhältnis von ca. 1 : 2.

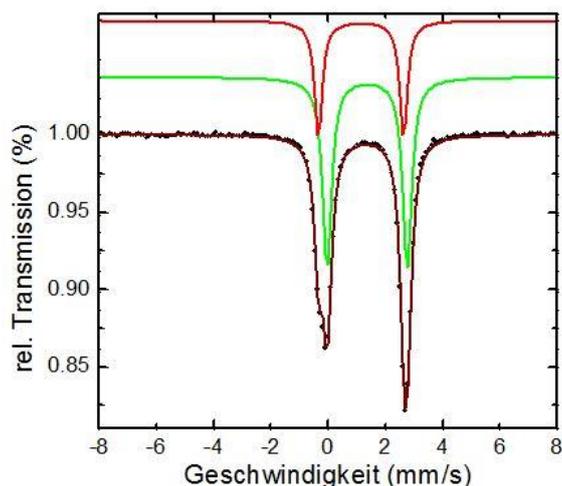


Abbildung 81: ^{57}Fe -Mössbauerspektrum von $\text{Fe}(\text{OAc})_2 + \text{N}_3\text{L-Ca-Me}$ (10) in Reaktionslösung bei $T = 77\text{ K}$ aufgenommen. Simuliertes Lorentz-Dublett mit $\delta = 1.36\text{ mm/s}$ und $\Delta E_Q = 2.80\text{ mm/s}$ (grüne Linie) und mit $\delta = 1.14\text{ mm/s}$ sowie $\Delta E_Q = 2.98\text{ mm/s}$ (rote Linie).

Sowohl die rote als auch die grüne Linie wurden jeweils von Andreas Omlor mit einem Lorentz-Dublett simuliert. Die Isomerieverschiebung der grünen Linie von $\delta = 1.36\text{ mm/s}$ und einer Quadrupolaufspaltung von $\Delta E_Q = 2.80\text{ mm/s}$ entspricht in einfacher Näherung den erhaltenen Werten für Eisen(II)acetat.^[196] Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung der roten Linie stimmen mit $\delta = 1.14\text{ mm/s}$ und $\Delta E_Q = 2.98\text{ mm/s}$ sehr gut mit denen eines dreifach *N*-koordinierten Eisen(II)-*high spin*-Komplexes überein.^[197] Abbildung 82 zeigt das ^{57}Fe -Mössbauerspektrum der vollständigen Umsetzung zum dreifach *N*-koordinierten Eisen(II)-*high spin*-Komplex, welche durch kurzes Erhitzen der Reaktionsmischung anstelle der 15 min Rühren erfolgte. Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung der roten Linie nähern sich mit $\delta = 1.24\text{ mm/s}$ und $\Delta E_Q = 3.02\text{ mm/s}$ den Werten analoger (Terpyridin)eisen(II)-*high spin*-Komplexen an.^[198]

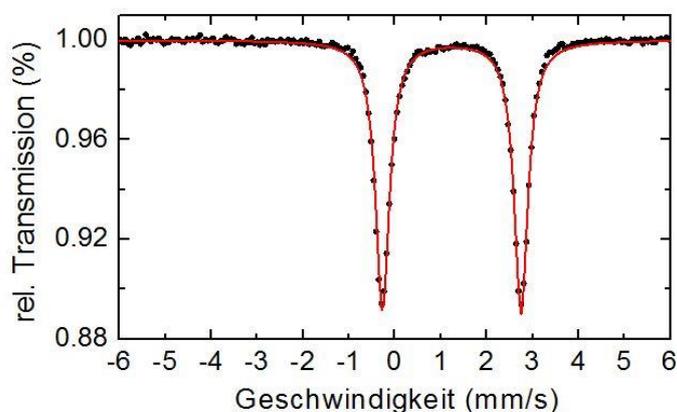


Abbildung 82: ^{57}Fe -Mössbauerspektrum von $\text{Fe}(\text{OAc})_2 + \text{N}_3\text{L-Ca-Me}$ (10) in Reaktionslösung nach kurzem Erhitzen auf Siedetemperatur des Lösungsmittels bei $T = 77\text{ K}$ aufgenommen. Simuliertes Lorentz-Dublett mit $\delta = 1.24\text{ mm/s}$ und $\Delta E_Q = 3.02\text{ mm/s}$ (rote Linie).

Die Reaktion wurde durch Zugabe von Acetophenon zu der in Abbildung 82 genannten Reaktionsmischung gestartet. Nach 24 h wurde eine Probe entnommen und bei $T = 77\text{ K}$ vermessen. Das in Abbildung 83 veranschaulichte Mößbauerspektrum enthält drei Komponenten deren Signalverläufe jeweils mit Hilfe eines Lorentz-Dubletts simuliert wurden.

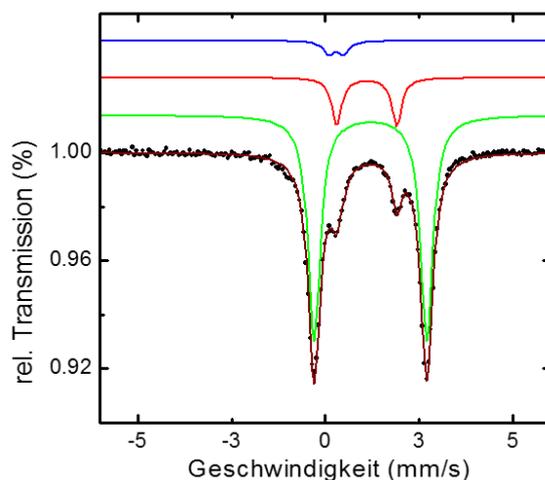


Abbildung 83: ^{57}Fe -Mössbauerspektrum der Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diethoxysilan, $\text{Fe}(\text{OAc})_2 + \text{N}_3\text{L-Ca-Me}$ (10) nach 24 h Reaktion bei Raumtemperatur, aufgenommen bei $T = 77\text{ K}$. Simuliertes Lorentz-Dublett mit $\delta = 1.20\text{ mm/s}$ und $\Delta E_Q = 3.00\text{ mm/s}$ (grüne Linie), mit $\delta = 1.10\text{ mm/s}$ und $\Delta E_Q = 1.60\text{ mm/s}$ (rote Linie) sowie $\delta = 0.28\text{ mm/s}$ und $\Delta E_Q = 0.38\text{ mm/s}$ (blaue Linie).

Die grüne Linie entspricht mit $\delta = 1.20\text{ mm/s}$ und $\Delta E_Q = 3.00\text{ mm/s}$ dem eingesetzten Katalysatorsystem aus Abbildung 82, das mit einem Anteil von 82% sehr stark populiert ist. Die blaue Linie kann mit $\delta = 0.28\text{ mm/s}$ und $\Delta E_Q = 0.38\text{ mm/s}$ einem Eisen(III)-*high spin*-Komplex mit tridentatem Stickstoffliganden zugeordnet werden.^[199] Die unbekannte Spezies der roten Linie könnte aufgrund der Isomerieverschiebung einem weiteren Eisen(II)-*high spin*-Komplex zugeordnet werden. Die Koordinationsumgebung müsste jedoch eine andere sein, da die Quadrupolaufspaltung mit $\Delta E_Q = 1.60\text{ mm/s}$ deutlich von den Literaturwerten für das Terpyridinanalogon abweicht.^[197, 198] Der Reaktionsverlauf findet somit anteilig am Metallzentrum statt. Die Umsätze der, mit den in Tabelle 10 aufgelisteten Basen, durchgeführten Testreaktionen ohne Katalysator widersprechen dieser These. Vorallem der alleinige Einsatz der starken Base Natrium-1-phenylethanolat in der Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diethoxymethylsilan, ohne Metallvorstufe oder Ligand, bestätigte die von Revunova und Nikonov sowie Beller *et al.* beobachteten Ergebnisse, dass starke Basen ausreichen, um über eine hypervalente Hydrosilicatspezies die Bildung von Silylethern zu katalysieren.^[120, 200] Mit 99% Umsatz nach 10 min war die durch Natrium-1-phenylethanolat katalysierte Hydrosilylierung von Acetophenon mit Diethoxymethylsilan um ein Vielfaches

schneller als mit Eisen(II)katalysatoren. Ebenso ist aus den hier gezeigten Ergebnissen ersichtlich, dass mit zunehmender Basizität die Aktivität des Katalysators für die katalytische Hydrosilylierung von Acetophenon zunimmt. Sowohl die gemessenen Mößbauerspektren als auch der ermittelte Enantiomerenüberschuss deuten jedoch auf eine Beteiligung des ligandengebundenen Metallzentrums an dem Reaktionsverlauf hin. Eine komplett basenkatalysierte Reaktion würde auch den Ergebnissen der asymmetrischen Synthesen von Gade *et al.* und anderen Forschungsgruppen widersprechen.^[116, 118, 193] Das gemeinsame Wirken von Base und Übergangsmetallkomplex nach Leysens *et al.* beschreibt daher die Ergebnisse der in dieser Promotion untersuchten Hydrosilylierungsreaktionen in nächster Näherung.^[122]

3.2.4 Resümee des Teilkapitels

In Teilkapitel 3.2 werden die Synthesen heteroleptischer neutraler und homoleptischer kationischer Eisen(II)verbindungen mit den Liganden N₃L-Ca (**9**), N₃L-Ca-Me (**10**) und N₃L-Ca-Bn (**11**) beschrieben. Diese wurden umfassend charakterisiert und mit literaturbekannten Systemen analoger Struktur verglichen. Die heteroleptischen Komplexverbindungen [FeCl₂(N₃L-Ca-Me)] (**17**) und [FeCl₂(N₃L-Ca-Bn)] (**18**) dienen dabei als strukturelle Modellsysteme für die, mit N₃L-Ca-Me (**10**) und N₃L-Ca-Bn (**11**) *in-situ* generierten, Eisen(II)acetatkomplexe, welche als Katalysatoren erfolgreich in der Hydrosilylierung von Ketonen untersucht wurden. So konnten durch Einsatz der in dieser Promotion synthetisierten Liganden die Umsätze des Testmoleküls Acetophenon zu Silylethern bereits bei Raumtemperatur im Vergleich zu den von Keven Muller untersuchten Eisen(II)acetatkomplexen mit zweizähligen Pyrazolylpyridinliganden gesteigert werden.^[119] Zusätzlich wurden mit Hilfe der ⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektroskopie erste mechanistische Untersuchungen durchgeführt sowie durch Einsatz verschiedener Basen und Vorstufen weitere Rückschlüsse auf den zugrundeliegenden Reaktionsmechanismus getroffen. Neben der Hydrosilylierung sind die von Dirk Zabel untersuchte Polymerisation und vor allem eisenkatalysierte Oxidationsreaktionen weitere potentielle Anwendungsgebiete für die Komplexverbindungen **17** - **21**.^[133, 201]

3.3 Synthese der kationischen Ruthenium(II)komplexe und erste Untersuchungen in der Transferhydrierung von Carbonylverbindungen

3.3.1 Darstellung der kationischen 2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridinruthenium(II)komplexe **22** - **24**

Der Ligand N_3P_2 -Bu (**13**) wurde als Zielstruktur gewählt, um ein effektives bifunktionelles Ligandensystem für multimetallische Katalysatoren und Komplexverbindungen zu generieren. Mit fünf σ -Donoratomen stellt Verbindung **13** jedoch auch einen sehr guten fünfzähligen Chelatliganden für Grenzfälle des Lewis-Säure-Base Konzepts nach Pearson dar.^[43, 66, 67] Insbesondere Ruthenium(II) besitzt aufgrund seiner $5s^04d^6$ -Elektronenkonfiguration und den damit verbundenen elektronischen Eigenschaften eine hohe Affinität zu Phosphor-, Sauerstoff- und Stickstoffdonoren.^[202 - 204] Erste Testreaktionen unter Einsatz des Liganden N_3P_2 -Bu (**13**) und der Ruthenium(II)vorstufe **P1** oder des Dichloro(*p*-Cymol)ruthenium(II)dimers führten deshalb nicht zu einer selektiven Koordination der Phosphoratome der *ortho*-Benzylidiphenylphosphanseitenketten bzw. des tridentaten BispyrazolylpyridinGrundgerüsts. Vielmehr erfolgte, wie in Abbildung 84 veranschaulicht, eine verzerrt pyramidale Koordination des Liganden an das Ruthenium(II)zentrum, unter abschließender Bildung eines positiv geladenen oktaedrischen Ruthenium(II)komplexes mit *trans*-ständigen *ortho*-Benzylidiphenylphosphanseitenketten.

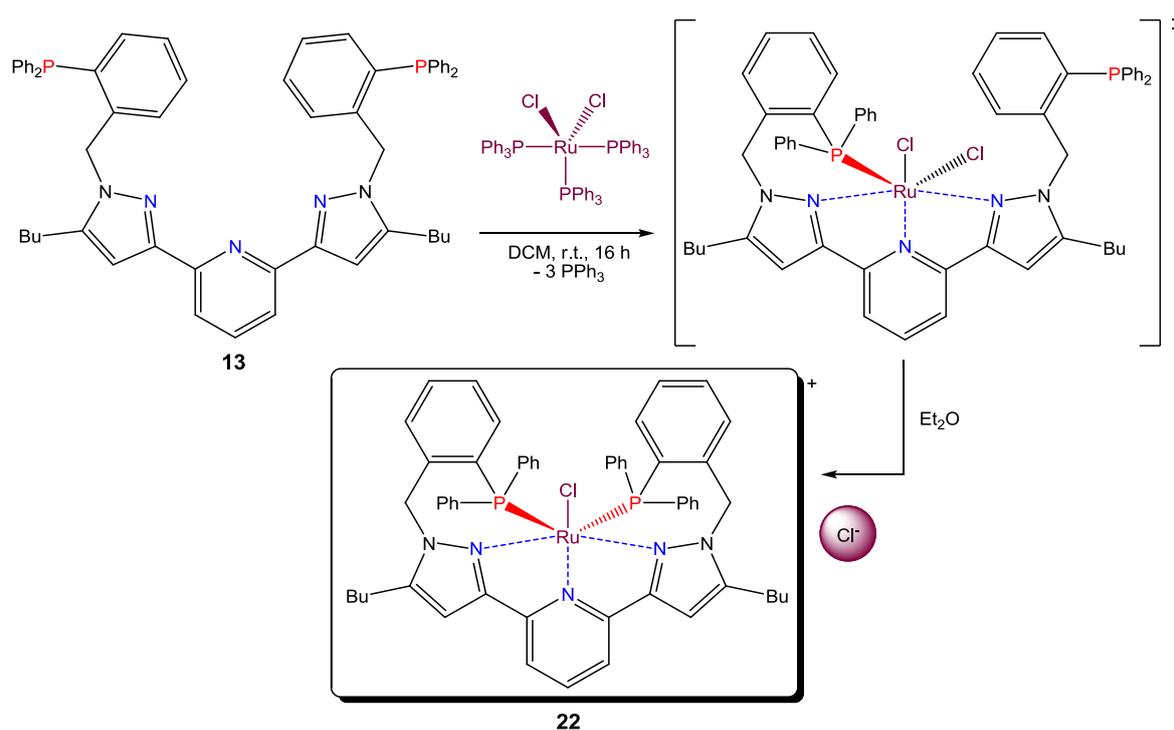


Abbildung 84: Postulierter Reaktionsverlauf für die Synthese von $[RuCl(N_3P_2-Bu)]^+Cl^-$ (**22**).

Der Ligand N_3P_2 -Bu (**13**) und die Ruthenium(II)vorstufe **P1** wurden in Dichlormethan vorgelegt und die blutrote Lösung für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde danach auf ein Minimum eingengt und der Komplex **22** als brauner Feststoff mit Diethylether aus der Lösung ausgefällt. Nach Aufarbeitung und Kristallisation aus Methanol bzw. Dichlormethan konnte das gewünschte Zielprodukt in 90%iger Ausbeute in Form dunkelgelber Kristalle isoliert werden. Der kationische Komplexeil $[RuCl(N_3P_2-Bu)]^+$ erwies sich als äußerst stabile Verbindung, die wie in Kapitel 3.4 gezeigt, bei verschiedenen Testreaktionen für die Synthese multimetallischer Komplexe mit Ruthenium(II)vorstufen unter Abspaltung diverser Metallate gebildet wurde. Die 1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Spektren von Verbindung **22** sind in Abbildung 85 dargestellt.

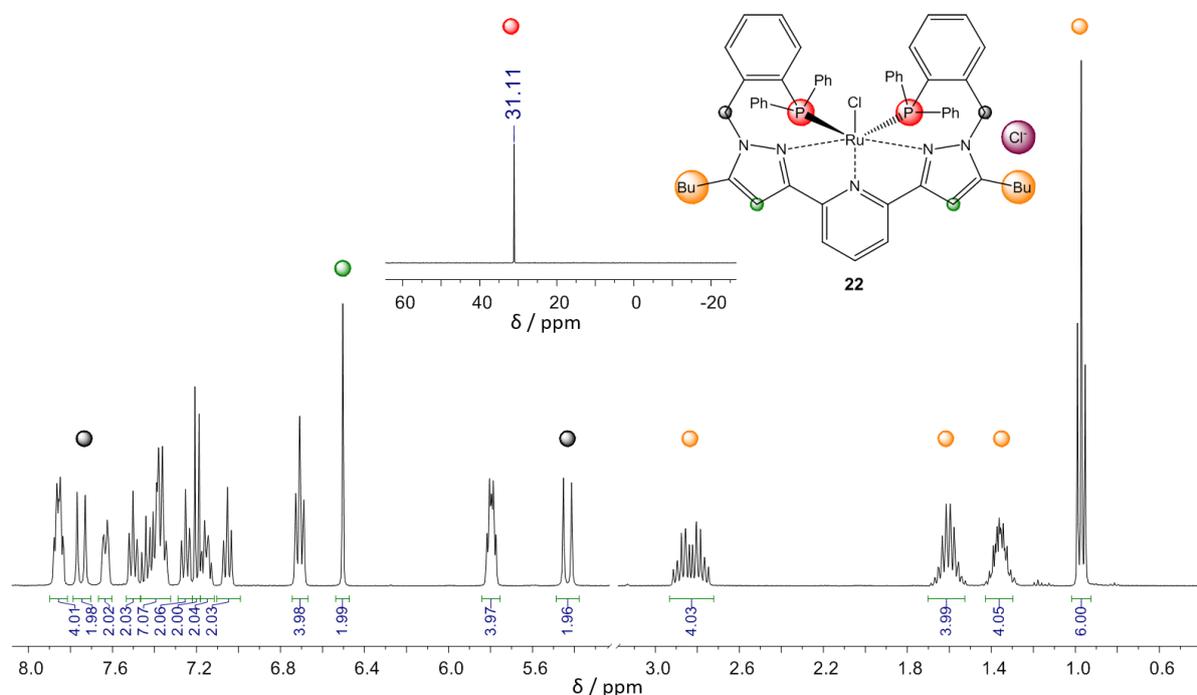


Abbildung 85: 1H -NMR-400.1 MHz, CD_3OD , r.t.) und ^{31}P -NMR-Spektrum (162.0 MHz, CD_3OD , r.t.) des Komplexes $[RuCl(N_3P_2-Bu)]^+Cl^-$ (**22**) mit Zuordnung charakteristischer Signale.

Das Singulett-Signal der beiden chemisch äquivalenten Phosphoratome wird charakteristisch für diese Komplexklasse, bei einer chemischen Verschiebung von 31.11 ppm beobachtet. Dies entspricht einer Tieffeldverschiebung von 46.74 ppm im Vergleich zum freien Liganden N_3P_2 -Bu (**13**), dessen Phosphor Singulett-Signal bei einer chemischen Verschiebung von -15.63 ppm gemessen wurde. Im Vergleich dazu sind die chemischen Verschiebungen der Phosphorsignale analoger kationischer *N-H*-substituierter Ruthenium(II)chloridkomplexe mit zwei *trans*-ständigen Triphenylphosphanliganden zu höherem Feld verschoben. Die in der Literatur ermittelten Phosphorsignale liegen dabei je nach verwendetem Bispyrazolyl-

pyridingrundgerüst zwischen 24 ppm und 26 ppm.^[134, 205] Diese Werte werden in dieser Dissertation in dem nachfolgenden Kapitel 3.3.2 bestätigt. Wang *et al.* veröffentlichten 2011 einen kationischen *N*-phenylsubstituierten Bispyrazolylpyridinruthenium(II)komplex, dessen chemisch äquivalente Triphenylphosphanphosphoratome ein Singulett-Signal bei 38.16 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum aufwiesen.^[206] Die elektronische Umgebung der Triphenylphosphanphosphoratome steht folglich über das Ruthenium(II)zentrum in direkter Verbindung mit dem Bispyrazolylpyridinliganden und wird von dessen elektronischen Eigenschaften beeinflusst. Während die beiden Phosphoratome des Komplexes $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**) chemisch äquivalent sind, werden die Protonen der *N*-Methylenbrücken von ihrer räumlichen Umgebung unterschiedlich beeinflusst. Verbindung **22** kann mittels einer Drehung um die *C*₂-symmetrische Chlor-Ruthenium-Pyridin-Bindungsachse mit sich selbst zur Deckung gebracht werden, sodass jeweils ein Proton bei beiden Seitenarmen chemisch äquivalent ist. Folglich spalten die Methylenbrückenprotonen in zwei Dublett-Signale auf, wobei eines der beiden Protonen mit 7.75 ppm eine außergewöhnlich starke Entschirmung erfährt, während die Pyrazolprotonen mit 6.50 ppm um 0.38 ppm zu hohem Feld verschoben sind. Wie in Abbildung 85 ersichtlich, führt die koordinationsbedingte Versteifung des Liganden *N*₃P₂-Bu (**13**) um das Ruthenium(II)zentrum bei dem Komplex $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**) zu einer größeren Signalanzahl im aromatischen Bereich und einer besseren Signalauflösung mit weniger Überlapp.

Für die Erforschung des Einflusses verschiedener schwach koordinierender Gegenionen in der Reduktion von Carbonylverbindungen zu Alkoholen in Kapitel 3.3.3 wurde der Komplex $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**) mit Natriumtetrafluoroborat und Kaliumhexafluorophosphat in Dichlormethan umgesetzt. Aufarbeitung und Synthese erfolgten bis auf nachgenannte Abwandlung analog zu Verbindung **22**. Nach der 16 stündigen Reaktionszeit wurde die jeweilige Salzverbindung zur Reaktionslösung hinzugefügt und die Mischung für weitere 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Gegenionen haben nur einen sehr geringen Einfluss auf die Protonen- und Phosphor-NMR-Signale des kationischen Komplexteils $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$, sodass die erfolgreiche Einführung der fluorhaltigen Anionen mittels ¹⁹F-NMR-Spektroskopie überwacht wurde. Die Signale der gemessenen ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren der Komplexe $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**), $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{BF}_4^-$ (**23**) und $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{PF}_6^-$ (**24**) sind in Tabelle 12 gegenübergestellt.

Tabelle 12: Vergleich der ^{19}F -NMR- (376 MHz, CD_3OD , CDCl_3 , r.t.) und der ^{31}P -NMR-Signale (162.0 MHz, CD_3OD , CDCl_3 , r.t.) der Verbindungen 22 - 24

Komplexverbindung	δ (^{31}P -NMR) / ppm	δ (^{19}F -NMR) / ppm
$[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (22)	31.11 (s)	---
$[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{BF}_4^-$ (23)	31.02 (s)	-153.2 (s), -153.3 (s)
$[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{PF}_6^-$ (24)	31.06 (s), -144.5 (sept. $J_{\text{P-F}} = 710$ Hz)	-72.5 (s), -74.4 (s)

Die synthetisierten Komplexverbindungen $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**), $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{BF}_4^-$ (**23**) und $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{PF}_6^-$ (**24**) konnten via Etherdiffusion aus Methanol bzw. Dichlormethan als röntgenstrukturtaugliche gelbe bis orangefarbene Einkristalle erhalten werden. Abbildung 86 veranschaulicht die Röntgenstruktur des Komplexes $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**) und Abbildung 87 die seiner Derivate **23** und **24** mit Tetrafluoroborat bzw. Hexafluorophosphat als schwach koordinierende Gegenionen.

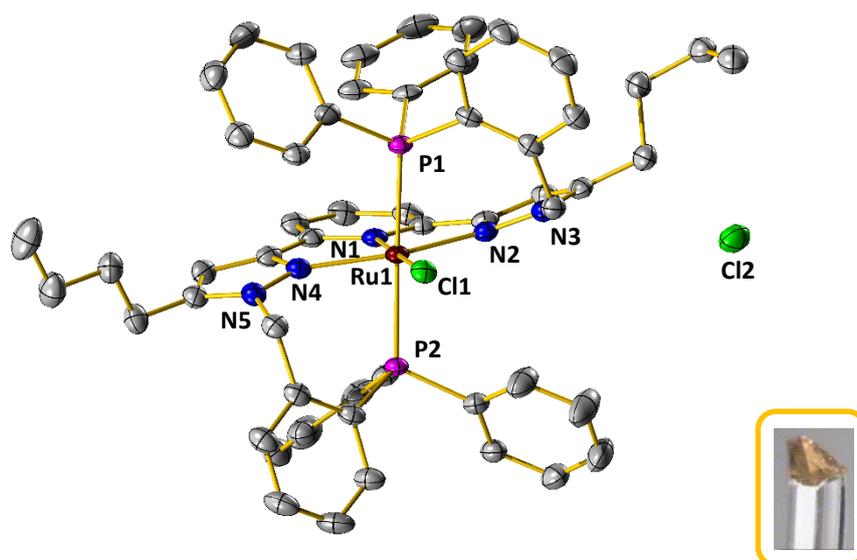


Abbildung 86: Röntgenstruktur des Komplexes $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**) (ohne Darstellung der H-Atome).

Das Ruthenium(II)zentrum wird quadratisch bipyramidal von dem Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) eingefasst, wobei die Koordination der methylenverbrückten Triphenylphosphanseitenarme eine schwache Biegung der Pyrazolylgruppen bewirkt, sodass sich unter Berücksichtigung des Chloridoliganden eine verzerrt oktaedrische Geometrie ergibt. Diese verzerrt oktaedrische Anordnung wird durch die Einführung der schwächer koordinierenden Gegenionen nicht verstärkt.

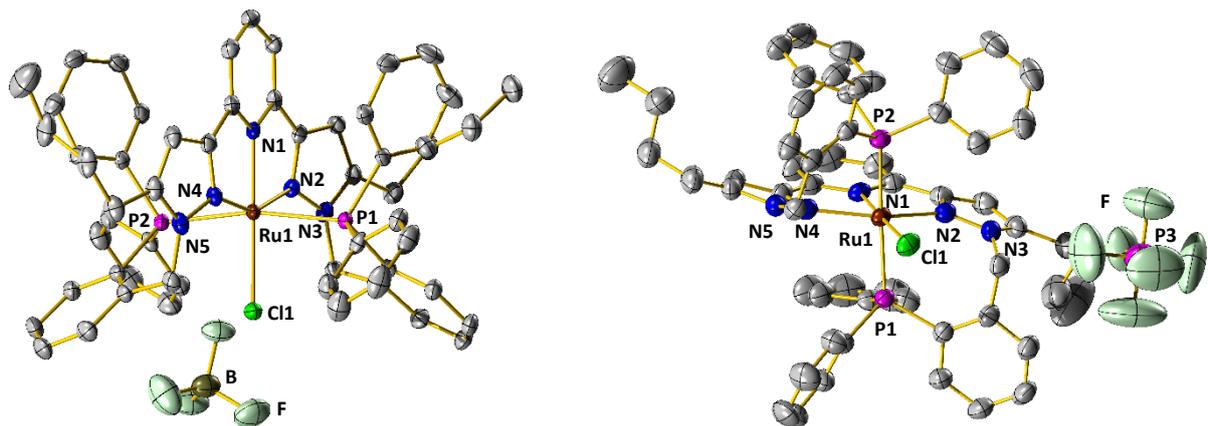


Abbildung 87: Röntgenstrukturen der Komplexe $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{BF}_4^-$ (**23**) (links) und $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{PF}_6^-$ (**24**) (rechts) (ohne H-Atome).

Die Phenylgruppen der *trans*-koordinierten *ortho*-Benzylidiphenylphosphanseitenarme sind bei allen drei Komplexen aufgrund von π - π -Wechselwirkungen teilweise koplanar zu dem aromatischen Grundgerüst des Bispyrazolylpyridins angeordnet. Eine derartige koplanare Anordnung und Wechselwirkung der π -Orbitale findet sich bei vielen aromatischen Systemen, unter anderem auch in biologischen Makromolekülen.^[187, 207] In dem linken Bildteil von Abbildung 88 ist dieses sogenannte „ π -stacking“ am Beispiel des Komplexes $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{PF}_6^-$ (**24**) dargestellt. Der rechte Bildteil von Abbildung 88 verdeutlicht jedoch, dass Wechselwirkungen wie das „ π -stacking“ nur innerhalb der Komplexmoleküle auftreten und keine planare Ausrichtung oder Vernetzung der Komplexmoleküle in der Einheitszelle von Komplex $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{PF}_6^-$ (**24**) bewirken.

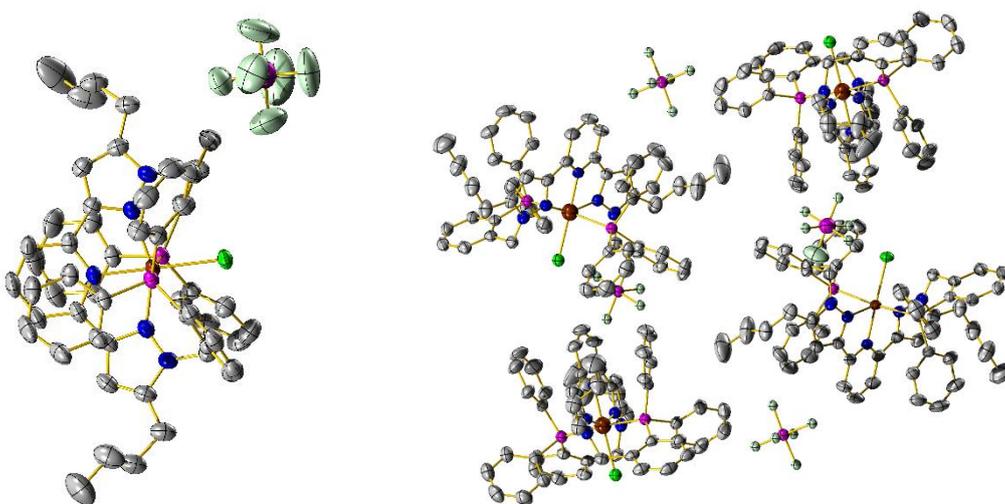


Abbildung 88: „ π -stacking“-Ansicht (links) und räumliche Ausrichtung (rechts) des Komplexes $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{PF}_6^-$ (**24**) (ohne Darstellung der H-Atome).

Die Raumgruppen der drei Ruthenium(II)komplexe wurden mit P-1 für das chloridhaltige $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**) und $\text{P2}_{1/c}$ für die Verbindungen **23** bzw. **24** ermittelt. Charakteristische Bindungslängen und -winkel der Verbindungen **22** - **24** werden in Tabelle 13 gegenübergestellt.

Tabelle 13: Charakteristische Bindungslängen und -winkel der kationischen Ruthenium(II)-komplexe $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (22**), $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{BF}_4^-$ (**23**) und $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{PF}_6^-$ (**24**)**

Bindungslängen	Komplex 22 / Å	Komplex 23 / Å	Komplex 24 / Å
N(1)-Ru(1)	2.007(2)	2.009(3)	2.008(2)
N(2)-Ru(1)	2.083(2)	2.096(4)	2.069(2)
N(4)-Ru(1)	2.067(2)	2.078(4)	2.079(2)
P(1)-Ru(1)	2.355(7)	2.371(10)	2.373(6)
P(2)-Ru(1)	2.359(7)	2.375(10)	2.391(6)
Cl(1)-Ru(1)	2.477(7)	2.452(9)	2.473(6)
Bindungswinkel	Komplex 22 / °	Komplex 23 / °	Komplex 24 / °
P(1)-Ru(1)-P(2)	172.5(2)	168.7(3)	174.1(2)
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	178.4(6)	179.1(11)	178.2(6)
N(1)-Ru(1)-P(1)	92.8(6)	94.4(9)	93.4(6)
N(1)-Ru(1)-P(2)	94.7(6)	96.9(9)	92.5(6)
P(1)-Ru(1)-Cl(1)	85.7(2)	85.4(3)	84.8(2)
P(2)-Ru(1)-Cl(1)	86.8(2)	83.2(3)	89.3(2)
N(2)-Ru(1)-P(1)	80.9(6)	81.0(10)	81.3(6)
N(4)-Ru(1)-P(1)	99.9(6)	101.5(10)	100.1(6)
N(2)-Ru(1)-P(2)	101.4(6)	101.9(10)	100.0(6)
N(4)-Ru(1)-P(2)	81.3(6)	81.0(10)	81.2(6)
N(1)-Ru(1)-N(2)	77.0(9)	75.9(13)	76.9 (9)
N(1)-Ru(1)-N(4)	76.9(9)	76.9(13)	76.8(9)
N(2)-Ru(1)-N(4)	153.9(9)	152.8(13)	153.7(9)

Der geringe sterische und elektronische Einfluss der Gegenionen auf das kationische Komplexsystem $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$ spiegelt sich auch in den Bindungslängen der Komplexe

22 - 24 wieder. Diese variieren lediglich in der zweiten Nachkommastelle um maximal 0.032 Å, je nach Komplex und Bindungstyp. Eine vergleichsweise höhere Variation weisen die Bindungswinkel auf. So ergibt sich für den Bindungswinkel der *trans*-ständigen P(1)-Ru(1)-P(2)-Bindungsachse bei den Komplexen $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{BF}_4^-$ (**23**) und $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{PF}_6^-$ (**24**) eine Differenz von 5.4 °. Die verzerrt oktaedrische Struktur wird durch die Pyrazolstickstoff-Ruthenium-Phosphor-Bindungswinkel von jeweils ca. 80 ° für die N(2)-Ru(1)-P(1)- und 100 ° für die N(2)-Ru(1)-P(2)-Bindung bestätigt. Die ermittelten Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindungen **22 - 24** stimmen mit den Angaben uniformer kationischer Ruthenium(II)komplexe, wie beispielsweise dem von Wang *et al.* synthetisierten *N*-phenylsubstituierten Bis(triphenylphosphan)bispyrazolypyridinruthenium(II)-hydridkomplex, dessen Ruthenium-Phosphor-Bindungslängen mit 2.369(7) Å und 2.362(7) Å bestimmt wurden, überein.^[134, 205, 206]

Der Komplex $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**) stellt das methylenverbrückte Derivat zu dem von Thiel *et al.* 2011 veröffentlichten [2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin]dichlorido(triphenylphosphan)rutheniumkomplex dar.^[145, 146] Beide Komplexe besitzen ein identisches BispyrazolypyridinGrundgerüst, derivatisiert mit einer *n*-Butylgruppe in 5-Position der Pyrazolringe. Der hohe Chelatisierungsgrad des Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) bewirkt jedoch eine *transoide* Koordination beider Phosphanalkylseitenarme im Vergleich zu dem von Thiel *et al.* synthetisierten Ruthenium(II)komplex, bei dem ein Triphenylphosphan als neutraler Ligand und zwei *cis*-ständige Chloridoliganden den oktaedrischen Komplex vervollständigen.^[145, 146] Unter Berücksichtigung der hohen Aktivität der von Thiel *et al.* synthetisierten Bispyrazolypyridinruthenium(II)katalysatoren wurden die Komplexverbindungen $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**), $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{BF}_4^-$ (**23**) und $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{PF}_6^-$ (**24**) in Kapitel 3.3.3 in der Transferhydrierung von Carbonylverbindungen untersucht.

3.3.2 Darstellung der kationischen 2,6-Bis(*N*-H-Campheryl-pyrazol-3-yl)pyridin-ruthenium(II)komplexe 25 - 27

Die Besonderheit des von Noyori *et al.* geprägten asymmetrischen „*outer-sphere*“ Mechanismus der katalytischen Hydrierung und Transferhydrierung beruht, wie bereits in Kapitel 1.4.4 ausführlich beschrieben, auf der Zusammenarbeit von *N*-H-Ligand und Übergangsmetallzentrum. Bisher wurden viele Komplexsysteme auf diesem Gebiet erforscht,^[21, 93, 208] jedoch nur wenige Pyrazolruthenium(II)komplexe und 2,6-Bis(*N*-H-pyrazol-3-yl)pyridinruthenium(II)komplexe.^[134, 209] In ihrer grundlegenden Struktur weisen auch diese eine für den Ablauf des „*outer-sphere*“ Mechanismus essentiell benötigte *N*-H-Acidität auf.^[134] Morris *et al.* zeigten außerdem, dass kationische Amino-NHC-Ruthenium(II)-komplexe unter sehr milden Bedingungen von 25 °C und 8 bar Wasserstoffdruck unterschiedliche Ketone erfolgreich reduzieren können.^[210] Da auch das in dieser Dissertation synthetisierte Ligandensystem N₃L-Ca (**9**) sowohl über azide *N*-H-Protonen verfügt als auch mit seinen isomerenreinen (1*R*)-(+)-Campherylresten eine chirale Information besitzt, wurde der Ligand **9** für die Synthese kationischer Ruthenium(II)-bispyrazolylpyridinkomplexe verwendet. Das grundlegende Reaktionsschema dieser Reaktion ist in Abbildung 89 skizziert.

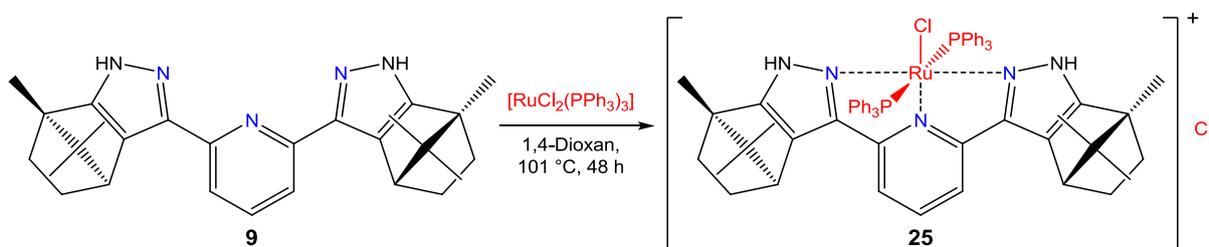


Abbildung 89: Synthese des Ruthenium(II)komplexes $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{Cl}^-$ (**25**).

Als Ruthenium(II)quelle diente die Vorstufe $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ (**P1**). Da in mäßig polaren, niedrig siedenden Lösungsmitteln wie Dichlormethan oder Chloroform keine Reaktion eintrat, wurde nach mehreren Testreaktionen das vergleichsweise hochsiedende, polar aprotische 1,4-Dioxan gewählt und das rote Reaktionsgemisch für 48 h bei 101 °C gerührt. Während der Reaktion wurden ein Chlorido- und ein Phosphanligand von dem tridentaten Liganden N₃L-Ca (**9**) verdrängt, sodass die kationische Verbindung **25** als neonorangefarbener Feststoff anteilig aus der Reaktionslösung ausfiel. Dieser wurde isoliert, mit Diethylether und *n*-Pentan gewaschen, um freies Triphenylphosphan und gegebenenfalls nicht umgesetzten Liganden zu entfernen. Mit 62% der theoretisch möglichen Ausbeute konnte eine vollständige

Reaktion auch nach 48 h ausgeschlossen werden. Als Folge der Aufarbeitung konnten kein freies Triphenylphosphan bzw. Anteile der Rutheniumvorstufe **P1** mehr nachgewiesen werden. Um Fehlordnungen bei der Kristallisation des kationischen Komplexes $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+$ zu reduzieren und die Reaktivität des Katalysators $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{Cl}^-$ (**25**) zu verändern, wurde das Gegenion Chlorid durch schwach koordinierende Anionen wie Tetrafluorborat oder Hexafluorophosphat ausgetauscht. Für jeden Anionenaustausch wurde Verbindung **25** neu synthetisiert, isoliert und aufgearbeitet. Abbildung 90 veranschaulicht den Anionenaustausch in Lewis-Schreibweise.

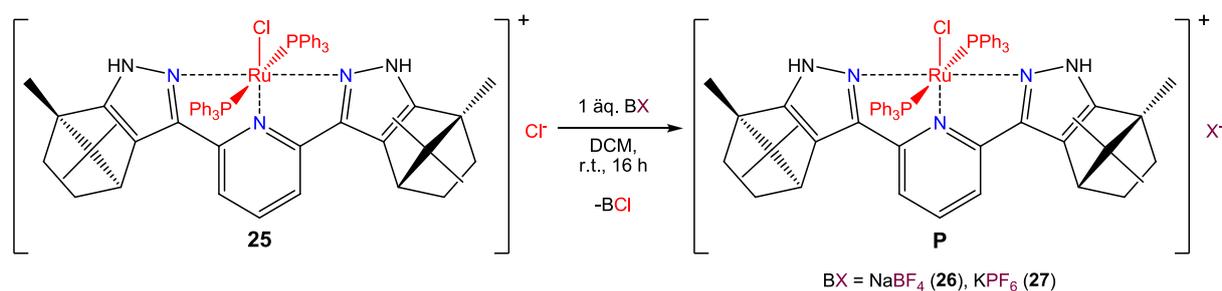


Abbildung 90: Syntheschema der Ru(II)-Komplexe $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{BF}_4^-$ (**26**) und $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{PF}_6^-$ (**27**).

Als Anionenquellen dienten Natriumtetrafluorborat und Kaliumhexafluorophosphat. Diese wurden jeweils zusammen mit dem Komplex $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{Cl}^-$ (**25**) in Dichlormethan gelöst und für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel zunächst eingengt, das entstandene Alkalichlorid abfiltriert und dann das Lösungsmittel vollständig entfernt. Die dunkelroten Rückstände wurden in Methanol gelöst und via Etherdiffusion kristallisiert. Der erfolgreiche Anionenaustausch hat keinen direkten Einfluss auf die spektroskopisch-elektronischen Eigenschaften des kationischen Komplexes. Die charakteristischen NMR-Signale erfahren somit keine Verschiebungen. Die im elektronischen Anhang dargestellten ³¹P-NMR-Spektren der Verbindungen **25** - **27** beinhalten jeweils nur ein Singulett-Signal für die beiden *trans*-ständigen Triphenylphosphanliganden. Diese sind aufgrund der C₂-Symmetrie des chiralen Bispyrazolylpyridinliganden weiterhin chemisch äquivalent. Gegenüber freiem Triphenylphosphan wird das Phosphorsignal um mehr als 29 ppm Tieffeld verschoben.^[211] Die chemische Verschiebung der Phosphoratome entspricht dabei mit 23.52 ppm analogen kationischen Ruthenium(II)komplexen mit *trans*-ständigen Triphenylphosphanliganden. Die entsprechenden Daten werden in Tabelle 14 für die Verbindungen **25** - **27** aufgelistet.^[134, 212] Auch die Protonen-NMR-Signale in den in Abbildung 91

veranschaulichten ^1H -NMR-Spektren der drei Komplexverbindungen **25** - **27** erfahren keine Änderungen durch den Anionenaustausch.

Tabelle 14: Vergleich der ^{31}P -NMR-Signale (162.0 MHz, CD_3OD , r.t.) von Verbindung **25 - **27****

Komplexverbindung	δ (^{31}P -NMR) / ppm
$[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{Cl}^-$ (25)	23.52 (s)
$[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{BF}_4^-$ (26)	23.52 (s)
$[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{PF}_6^-$ (27)	23.52 (s), -144.6 (sept. $J_{\text{P-F}} = 707$ Hz)

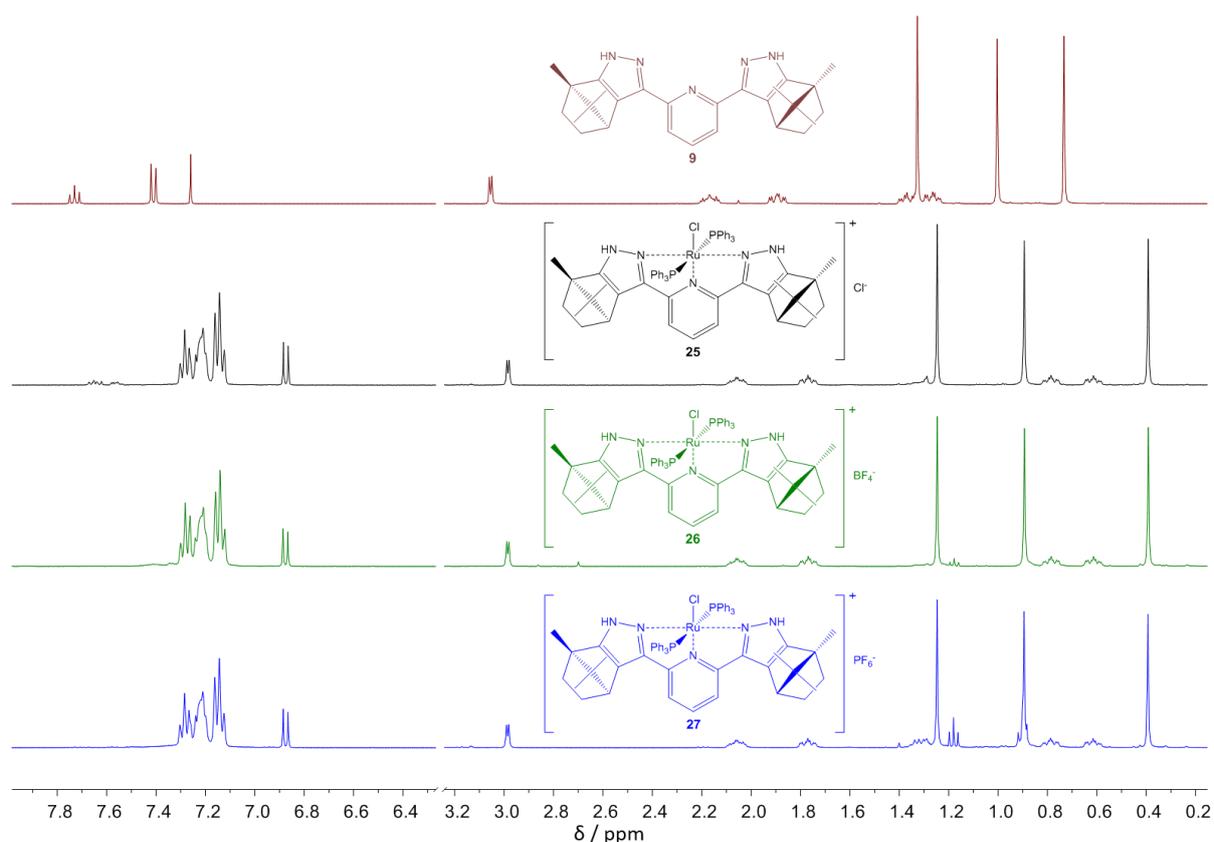


Abbildung 91: ^1H -NMR-Spektren (400.1 MHz, CD_3OD , CDCl_3 , r.t.) der Verbindungen **9 und **25** - **27**.**

Die Einführung der elektronenziehenden Lewis-Säure Ruthenium(II) bewirkt nicht wie erwartet eine Entschirmung der Pyridinprotonen. Vielmehr erfolgt eine komplette Hochfeldverschiebung von 0.5 - 0.6 ppm, ersichtlich durch das Dublett-Signal der *meta*-ständigen Pyridinprotonen bei einer chemischen Verschiebung von 6.88 ppm in Abbildung 91. Etwas schwächer sind die axialständigen Protonensignale des Cyclohexylgrundgerüsts der Campherylreste und der zu den Pyrazolringen zeigenden Methylgruppen von der Hochfeldverschiebung betroffen. In Abbildung 92 bzw. Abbildung 93 sind die beiden

erhaltenen Röntgenstrukturen der Verbindungen **26** und **27** dargestellt. Insbesondere die Fluoratome der Anionen BF_4^- und PF_6^- sind stark fehlgeordnet, erkennbar an den größeren Frontellipsoiden.

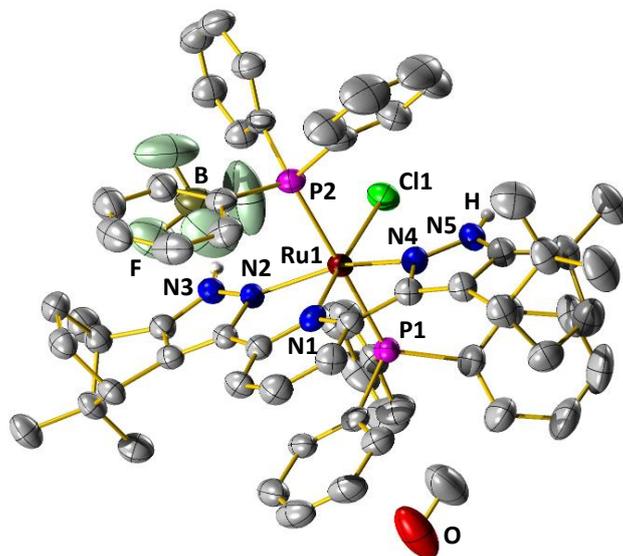


Abbildung 92: Röntgenstruktur des Komplexes $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{BF}_4^-$ (**26**) (Von den H-Atomen werden nur die *N-H*-Protonen dargestellt).

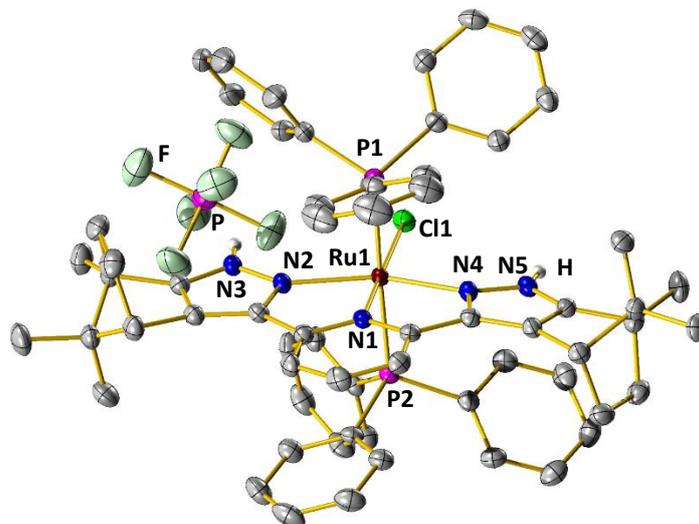


Abbildung 93: Röntgenstruktur des Komplexes $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{PF}_6^-$ (**27**) (nur die *N-H*-Protonen werden dargestellt, Lösungsmittel und eine analoge geringfügig verdrehte Struktur aus der Einheitszelle sind nicht abgebildet).

Die Ruthenium(II)zentren in den ermittelten Röntgenstrukturen der Komplexe $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{BF}_4^-$ (**26**) und $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{PF}_6^-$ (**27**) sind verzerrt oktaedrisch von ihren Liganden umgeben. Tabelle 15 beinhaltet die charakteristischen Bindungslängen und Winkel beider Verbindungen.

Tabelle 15: Charakteristische Bindungslängen und -winkel der kationischen Ruthenium(II)-komplexe $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{BF}_4^-$ (**26**) und $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{PF}_6^-$ (**27**)

Bindungslängen	$[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{BF}_4^-$	$[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{PF}_6^-$
	(26) / Å	(27) / Å
N(1)-Ru(1)	2.009(4)	1.989(3)
N(2)-Ru(1)	2.127(4)	2.113(3)
N(4)-Ru(1)	2.066(4)	2.068(3)
P(1)-Ru(1)	2.407(12)	2.400(10)
P(2)-Ru(1)	2.389(12)	2.392(9)
Cl(1)-Ru(1)	2.463(12)	2.456(8)
Bindungswinkel	$[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{BF}_4^-$	$[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{PF}_6^-$
	(26) / °	(27) / °
P(1)-Ru(1)-P(2)	177.7(5)	178.3(3)
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	173.6(13)	177.4(8)
N(1)-Ru(1)-P(1)	89.5(12)	90.8(9)
N(1)-Ru(1)-P(2)	91.3(12)	90.2(9)
P(1)-Ru(1)-Cl(1)	91.8(4)	87.1(3)
P(2)-Ru(1)-Cl(1)	87.6(4)	92.0(3)
N(1)-Ru(1)-N(2)	77.5(16)	78.0(11)
N(1)-Ru(1)-N(4)	77.8(17)	77.8(11)
N(2)-Ru(1)-N(4)	155.3(15)	155.7(11)

Für beide Komplexe konnte keine, über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfte, dimere räumliche Ausrichtung innerhalb der Einheitszelle gefunden werden, wie sie bei Jozak *et al.* vorliegt.^[134] Obwohl der Komplex $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{PF}_6^-$ (**27**) mit zwei Molekülen in der Einheitszelle auskristallisiert, werden dessen *N-H*-Protonen durch die sterisch anspruchsvollen Campherylreste und Triphenylphosphanliganden so abgeschirmt, dass keine Wechselwirkung mit den Chloridoliganden weiterer Ruthenium(II)zentren auftritt.

Die *transoide*-Anordnung der beiden Phosphanliganden führt zu einer signifikanten Verlängerung der Phosphor-Ruthenium-Bindung von Komplex **26** und **27** im Vergleich zu den analogen Ruthenium(II)komplexen mit *trans*-ständigen Chlorido- und Phosphanliganden. So

ergeben sich um bis zu 0.12 Å längere P(1)-Ru(1)-Bindungen im Vergleich zu den von Thiel *et al.* und Billings *et al.* veröffentlichten Ruthenium(II)bispirazolylpyridin- und terpyridin-komplexen, die eine Phosphor-Ruthenium-Bindungslänge von 2.280 Å aufweisen.^[145, 146, 213] Die Aufweitung von maximal 0.12 Å pro Ruthenium-Phosphor-Bindung entlang der P(1)-Ru(1)-P(2)-Bindungsachse mit einem Bindungswinkel von 177.7(5) ° für Verbindung **26** sowie 178.3(3) ° für Verbindung **27** entspricht den von Coe und Glenwright bzw. Harris *et al.* beschriebenen elektronischen und sterischen Einflüssen durch den Trans-Effekt.^[214, 215] Der elektronische und sterische Einfluss des Bispirazolylpyridinliganden **9** auf das oktaedrisch koordinierte Ruthenium(II)zentrum ist marginal, sodass sich die charakteristischen Bindungslängen und -winkel ebenfalls kaum von denen strukturell identischer Terpyridinruthenium(II)verbindungen unterscheiden.^[213, 216] Im Vergleich zu den Komplexen $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{BF}_4^-$ (**23**) und $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{PF}_6^-$ (**24**), deren verzerrt oktaedrische Struktur durch den fünfzähligen Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) verstärkt wird, sind die Bindungswinkel der Verbindungen **25** - **27** entlang der Phosphor-Ruthenium-Phosphor-Bindung mit bis zu 9 ° Differenz deutlich linearer. Die Aktivität der Komplexverbindungen $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{Cl}^-$ (**25**), $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{BF}_4^-$ (**26**) und $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{PF}_6^-$ (**27**) bei der Transferhydrierung von Carbonylverbindungen zu Alkoholen wurde in Kapitel 3.3.3 untersucht.

3.3.3 Transferhydrierung von Carbonylverbindungen zu Alkoholen mit Salzzugabe

Aufgrund der strukturellen Analogie der Verbindungen **22** - **27** zu früheren Arbeiten von Jozak und Thiel *et al.* wurden die Komplexe als Katalysatoren in der sogenannten Transferhydrierung von Carbonylverbindungen zu Alkoholen untersucht.^[134, 145, 146] Der grundlegende Ablauf der Transferhydrierung wird in Kapitel 1.4 genauer beschrieben. Alle Katalysen wurden entsprechend Kapitel 5 und 6 durchgeführt sowie die Produktbildung mit Hilfe des dort beschriebenen Gaschromatographen und der NMR-Spektrometer verfolgt. Der Einsatz der Substrate sowie die Wahl der Reaktionsparameter orientierten sich an den von Thiel *et al.* veröffentlichten Ergebnissen und Reaktionen.^[134, 145, 146] Als Testmolekül wurde 1 mmol Acetophenon gewählt. Mit 5 mL diene Isopropanol als Lösungsmittel und Wasserstoffquelle. Weitere Reaktionsparameter sowie das Reaktionsschema der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol sind in Abbildung 94 veranschaulicht.

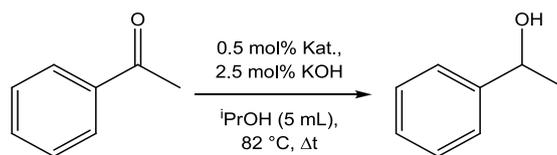


Abbildung 94: Reaktionsschema der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol.

In Abbildung 95 sind die gemessenen 1-Phenylethanol ausbeuten gegen die Zeit, für die von Verbindung **22** - **27** katalysierten Transferhydrierungen von Acetophenon, skizziert. Um eine gute Vergleichbarkeit der einzelnen Komplexverbindungen zu gewährleisten, wird aufgrund der hohen Aktivität einiger Katalysatoren lediglich der Reaktionszeitraum von 0.5 h bis 2.0 h dargestellt.

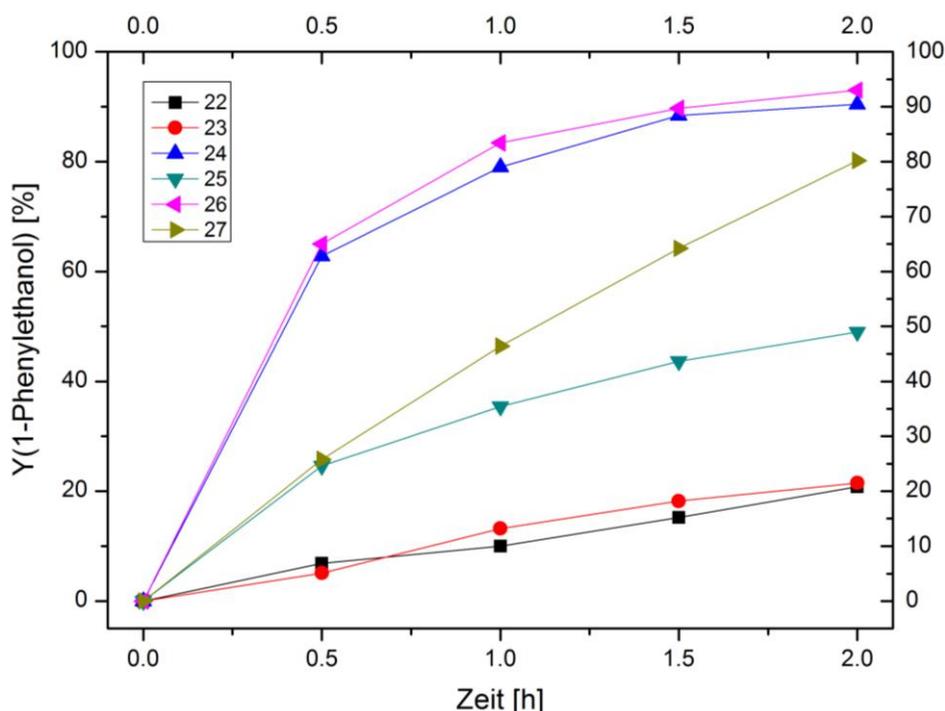


Abbildung 95: GC-Ausbeuten (Y) von 1-Phenylethanol bis 2 h bei der durch Verbindung **22** - **27** katalysierten Transferhydrierung von Acetophenon bei 82 °C mit 5 mL Isopropanol, 2.5 mol% KOH, 0.5 mol% Katalysator (**23** - **27**) und 1 mmol Acetophenon.

Aus Abbildung 95 wird ersichtlich, dass die Komplexverbindungen $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**) und $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{BF}_4^-$ (**23**) eine vergleichsweise niedrige katalytische Aktivität mit 21% Ausbeute an 1-Phenylethanol nach 2 h Reaktionszeit aufweisen. Der Komplex $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{PF}_6^-$ (**24**), dessen Gegenion Hexafluorophosphat genauso wie das kleinere Tetrafluoroborat des Komplexes **23** als schwach koordinierendes Gegenion gilt, zeigt mit 92% Ausbeute an 1-Phenylethanol nach 2 h eine deutlich erhöhte Aktivität. Die Lewis-aciden Katalysatoren **25** - **27** zeigen mit bis zu 93% Produktbildung nach 2 h Reaktionszeit eine recht hohe Aktivität.

Aufgrund der gesteigerten Elektronendichte durch den +I-Effekt der Campherylgruppen an den Pyrazolringen des Katalysators $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{Cl}^-$ (**25**) erhöht sich die erreichte Ausbeute an 1-Phenylethanol bei diesem Katalysatorsystem um 10% im Vergleich zu dem von Jozak *et al.* veröffentlichten analogen Rutheniumkatalysator mit *n*-Butylgruppen im Bispyrazolylpyridinligandenrückgrat auf 49% nach 2 h.^[134] Mit 93% Produktausbeute durch Einsatz des Komplexes $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{BF}_4^-$ (**26**) katalysiert das Derivat mit Tetrafluoroborat als Gegenion die Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol am effizientesten. Nach 3 h Reaktionszeit wurde deshalb aus der Reaktionslösung ein Phosphor-NMR gemessen und in Abbildung 96 mit dem ^{31}P -NMR-Spektrum der ursprünglichen Verbindung **26** verglichen.

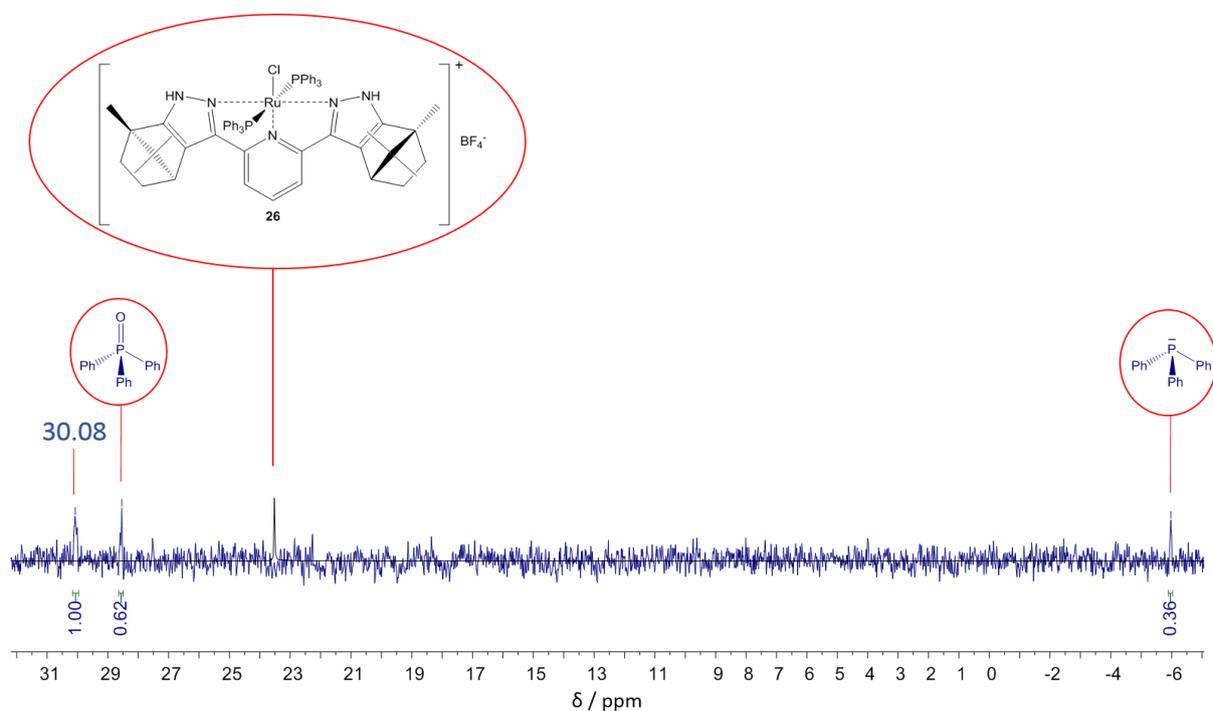


Abbildung 96: ^{31}P -NMR-Spektren (162.0 MHz, CDCl_3 , CD_3OD , r.t.) der Verbindung **26** (schwarz) und der Reaktionsprobe (blau) aus der in Abbildung 95 veranschaulichten Transferhydrierungsreaktion von Acetophenon zu 1-Phenylethanol nach 3 h.

Aus Abbildung 96 ist ersichtlich, dass der ursprüngliche Komplex $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{BF}_4^-$ (**26**) in der katalytischen Reaktion kaum noch vorhanden war, sondern eine Abspaltung von einem Äquivalent Triphenylphosphan erfolgte und eine neue phosphorhaltige Spezies gebildet wurde, welche ein ^{31}P -NMR-Signal mit einer chemischen Verschiebung von 30.08 ppm aufweist. Diese Umformung wird ermöglicht, durch die von Beck und Sünkel 1988 beschriebene Hydrolyse des BF_4^- -Anions zu BF_3OH^- und HF bei geringen Wasserspuren in der Reaktionslösung.^[217] Die beiden entstandenen Zerfallsprodukte des Tetrafluoroborats

können an das Ruthenium(II)zentrum koordinieren und beeinflussen die katalytischen Eigenschaften des Komplexes stark, sodass im Vergleich zu dem Komplex $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{Cl}^-$ (**25**) eine Steigerung der 1-Phenylethanolausbeute um 44%, mit einer Erhöhung der „turn over frequency“ (TOF) von $\text{TOF}(\mathbf{25}) = 1.36 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ auf $\text{TOF}(\mathbf{26}) = 2.58 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ erfolgte. Der Komplex $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{PF}_6^-$ (**27**) katalysierte mit 82% Ausbeute an 1-Phenylethanol nach 2 h die Reaktion ebenfalls sehr effizient. Bei den von Halcrow und Roberts 2015 veröffentlichten Ruthenium(II)bis(*N-H*-pyrazol-3-yl)pyridinkomplexen erwies sich der Bihexafluorophosphatruthenium(II)komplex, im Vergleich zu seinen Analoga mit Chloridgegenionen, als aktivster Katalysator in der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol mit 2-Propanol als Wasserstoffquelle.^[157] Jedoch beschrieben Halcrow und Roberts keine Komplexverbindungen mit Tetrafluoroborat, sodass keine direkte Gegenüberstellung der beiden Anionen BF_4^- und PF_6^- , wie sie in dieser Arbeit beschrieben wird, erfolgen konnte.

Die mit Hilfe der Katalysatoren **22** - **27** erzielten Ausbeuten sind im Vergleich zu literaturbekannten Umsetzungen mit kationischen Ruthenium(II)chloridbispyrazolylpyridinkomplexen gut bis sehr gut.^[134, 157, 206] Jedoch wurden die Ausbeuten neutraler Ruthenium(II)bispirazolylpyridinkomplexe nicht erreicht. Diese katalysieren die Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol mit über 85% Umsatz nach 10 min Reaktionszeit.^[124, 145, 146] Insbesondere die Katalysatoren $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**), $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{BF}_4^-$ (**23**) und $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{PF}_6^-$ (**24**) besitzen große strukturelle Analogien zu einem von Thiel *et al.* veröffentlichten hoch aktiven, neutralen Ruthenium(II)katalysator.^[145, 146] Um diese in die neutrale Form $[\text{RuClX}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (X = einwertiges Anion) zu überführen, muss zuvor einer der beiden Phosphanliganden in Lösung dissoziieren oder verdrängt werden. Die hohe Stabilität des kationischen Grundgerüsts lässt die dauerhafte Dissoziation einer der beiden Phosphanseitenketten unwahrscheinlich erscheinen, während eine Verdrängung nur durch äußeren Zwang erreicht werden kann. Fagnou und Lautens veröffentlichten bereits 2002 eine Zusammenstellung der Einflüsse von Salzen auf kationische und neutrale Komplexverbindungen und wie diese zielführend als Additive in katalytischen Reaktionen eingesetzt werden können.^[218] Kossler und Cramer beschrieben weiterhin einen schnellen Austausch von neutralen Acetonitrilliganden durch verschiedene Halogenide an einem chiralen kationischen Ruthenium(II)cyclopentadienylkomplex. Sie verwendeten dazu einen Überschuss an verschiedenen Tetrabutylammoniumsalzen, die sie der Katalysereaktions-

mischung beisetzen, um *in-situ* die neutrale Form des Ruthenium(II)komplexes zu erhalten.^[219] Auch Kumagai *et al.* verwendeten in ihren katalytischen Reaktionen einen Überschuss von bis zu 10 mol% Natriumhexafluorophosphat, um den gewünschten Ruthenium(II)komplex während der Reaktion als aktive Spezies zu erhalten.^[220] Unter Beachtung der Literatur wurde die Entfernung einer der beiden Phosphorseitenketten vom Ruthenium(II)zentrum und die Generierung eines neutralen Komplexes durch Einsatz eines Überschusses an Halogeniden als vielversprechender Ansatz für die Erhöhung der Katalysatoraktivität der kationischen Komplexverbindungen untersucht.

Zunächst wurden zu einem Transferhydrierungsansatz mit $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**) als Katalysator 5 mol% Kaliumchlorid hinzugefügt. Dies entspricht einem Katalysator zu Salzverhältnis von 1 : 10. Abbildung 97 veranschaulicht die postulierte Chloridanlagerung nach der Salzzugabe, die benötigt wird, um den korrespondierenden neutralen Ruthenium(II)-bispyrazolylpyridinkomplex zu generieren. Selbst bei nur anteilig erfolgreicher Umsetzung von $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**) zu $[\text{RuCl}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ müsste sich die Aktivität des Katalysators nach Salzzugabe deutlich erhöhen.

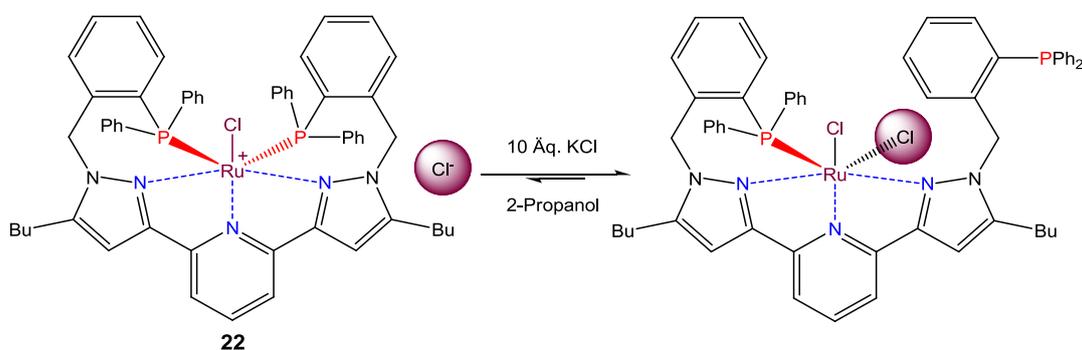


Abbildung 97: Postulierte Chloridanlagerung an Komplex **22** bei Veränderung der Gleichgewichtslage nach le-Chatelier durch Zugabe einer Überschussmenge an KCl.

Neben Kaliumchlorid als Chloridquelle wurden noch Reaktionen mit weiteren Kaliumsalzen getestet, um die Auswirkungen der Anionen auf die katalytischen Eigenschaften des Komplexes $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**) zu untersuchen, ohne dabei den Kationeneinfluss zu verändern. Chlorid ist dabei von den in dieser Promotionsarbeit eingesetzten Halogeniden das kleinste Anion, der stärkste π -Donor, der schwächste σ -Donor und besitzt die härteste Lewis-Basizität.^[218] Die erhaltenen Ausbeuten an 1-Phenylethanol für die verschiedenen Transferhydrierungsreaktionen von Acetophenon mit Verbindung **22** als Katalysator, bei 5 mol% Zugabe verschiedener Kaliumsalze vor Reaktionsstart, ist in Abbildung 98 graphisch dargestellt. Von allen Salzen wurden zuvor Stammlösungen bekannter Konzentrationen, mit

entgastem 2-Propanol als Lösungsmittel erstellt. Dabei wurde darauf geachtet, dass alle Salze vollständig gelöst vorlagen. Die benötigte Menge an Isopropanolsalzlösung wurde der Reaktionsmischung vor Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 82 °C, direkt nach Einwaage des Katalysators und vor Zugabe der Base beigemischt.

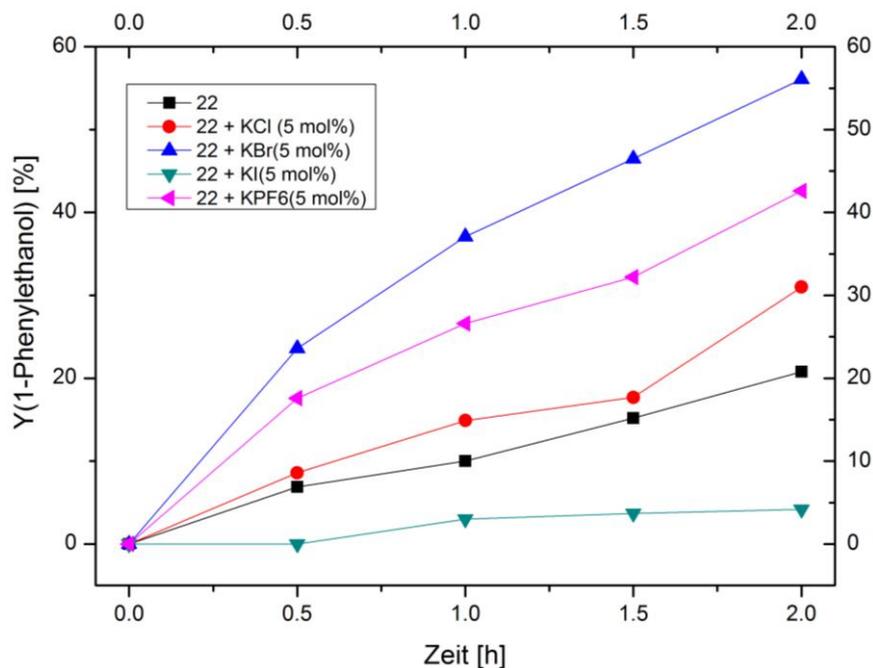


Abbildung 98: GC-Ausbeuten (Y) von 1-Phenylethanol bis 2 h bei der von $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**) bei Zugabe verschiedener Kaliumsalze katalysierten Transferhydrierung von Acetophenon bei 82 °C mit 5 mL Isopropanol, 2.5 mol% KOH, 5.0 mol% Kaliumsalz, 0.5 mol% $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**) und 1 mmol Acetophenon.

Aus Abbildung 98 wird ersichtlich, dass die Aktivität des Katalysators **22** je nach verwendetem Salz um das 1.5- bis nahezu 3.0-fache gesteigert werden konnte. Um die Energien die benötigt werden, um die neutrale Form $[\text{RuClX}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{I}, \text{PF}_6$) des kationischen Ruthenium(II)komplexes $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$ (**22**⁺) zu generieren, besser abschätzen zu können, wurden von Jessica Groß aus dem Arbeitskreis von Prof. C. van Wüllen quantenchemische Berechnungen auf dichtefunktionaltheoretischem Niveau mit dem Lösungsmittel 2-Propanol durchgeführt. Zusätzlich wurden nach Anlagerung der Anionen an den kationischen Komplex die benötigten Energien für den Initiierungsschritt der katalytischen Transferhydrierung, die Isopropanolatanlagerung ausgehend von den berechneten neutralen Komplexen bestimmt.

Zunächst wurde die Struktur des oktaedrisch koordinierten $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$ -Fragments (**22**⁺) des Komplexes **22** optimiert und als energetischer Nullpunkt festgelegt. Von diesem ausgehend wurde einer der *N*-Benzyldiphenylphosphanseitenarme vom Ruthenium(II)-

zentrum des Komplexes dissoziiert und weggedreht. Anschließend wurden die Anionen Bromid, Chlorid, Fluorid, Iodid und Hexafluorophosphat angelagert. Ein Gesamtüberblick über die berechneten Reaktionspfade des Initiierungsschritts ist in Abbildung 99 dargestellt.

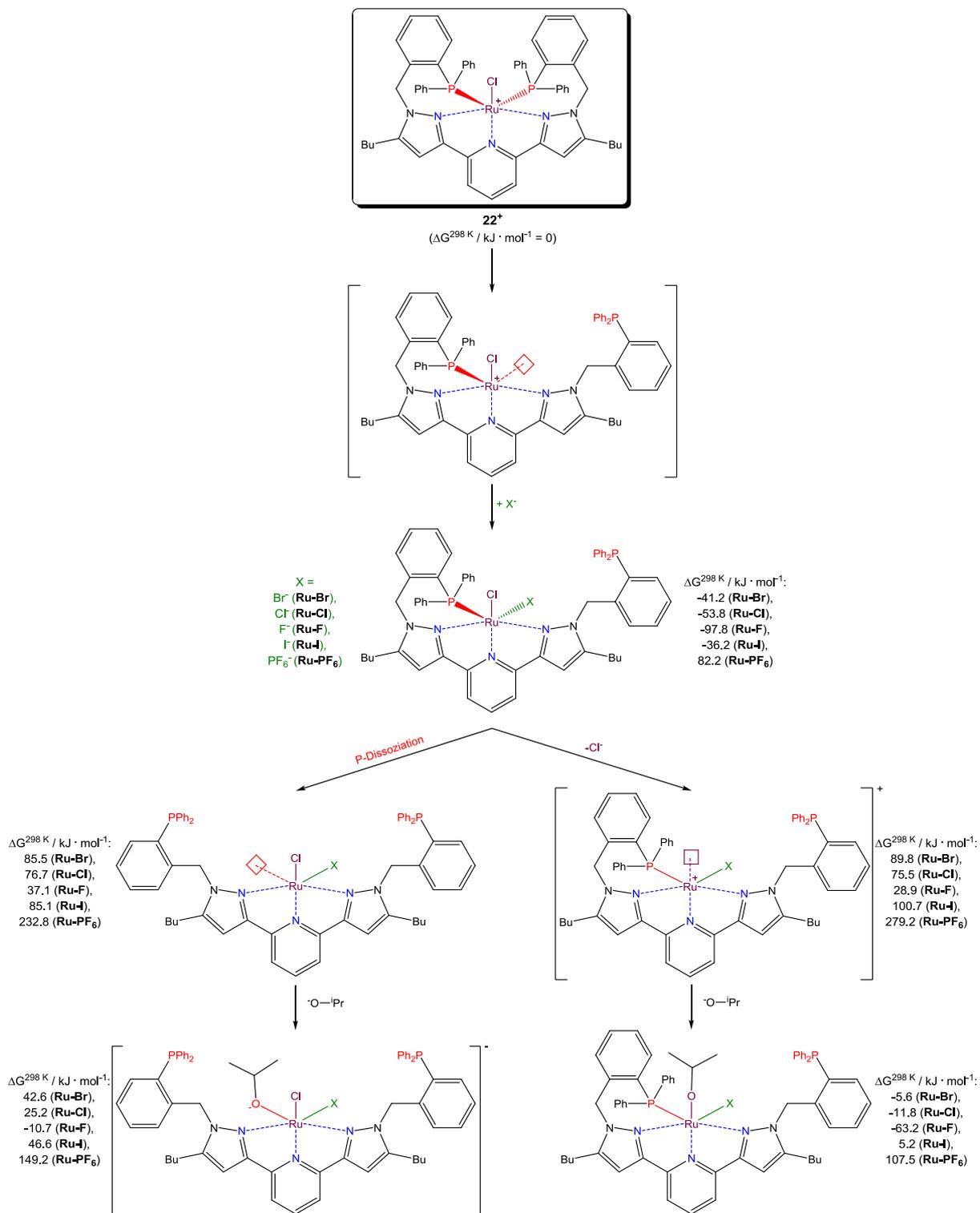


Abbildung 99: Überblick der berechneten Reaktionspfade des Initiierungsschritts, inklusive der zugehörigen Energien für die Anlagerung verschiedener Anionen an den kationischen Komplex $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$ (22⁺).

Die berechneten freien Enthalpien der Anionenlagerung in Lösung bei 298 K und 355 K sind in Tabelle 16 aufgelistet. Die berechneten Grundstrukturen der neutralen Komplexe des Typs $[\text{RuClX}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$, mit $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{I}, \text{PF}_6$ sind in Abbildung 100 im Vergleich zu dem kationischen Komplex 22^+ veranschaulicht.

Tabelle 16: Gibbs-Energien der Dissoziation eines Phosphanarms vom Ruthenium(II)zentrum des kationischen Komplexes $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$ (22^+) mit anschließender Anionenlagerung

Anion (X)	Br^- (Ru-Br)	Cl^- (Ru-Cl)	F^- (Ru-F)	I^- (Ru-I)	PF_6^- (Ru-PF ₆)
$\Delta G^{298\text{K}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-41.2	-53.8	-97.8	-36.2	82.2
$\Delta G^{355\text{K}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-53.7	-66.3	-109.5	-48.9	89.3

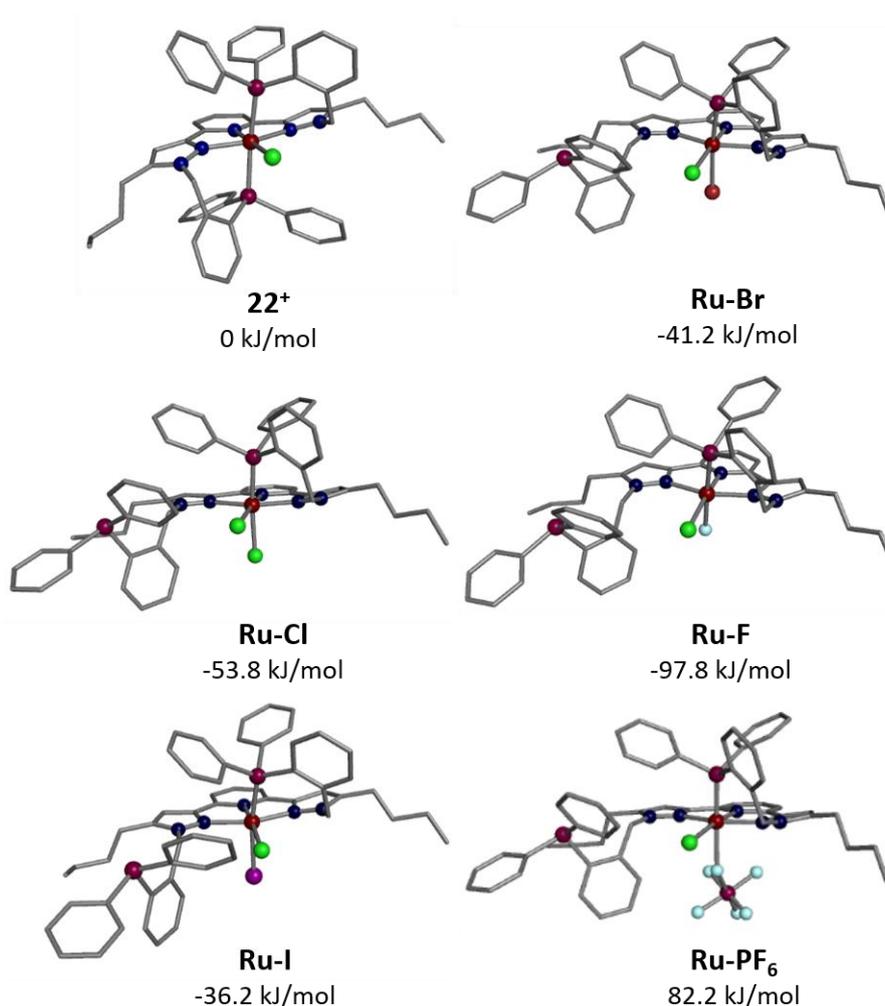


Abbildung 100: Geometrieoptimierte Strukturen der Dissoziation eines Phosphanarms vom Ru(II)zentrum des Komplexes 22^+ mit anschließender Anionenlagerung und deren Gibbs-Energien bei 298 K. Br (braun), Cl (grün), F (türkis), I (violett), N (blau), P (lila), Ru (rotbraun).

Der größte Energiegewinn wird mit $-97.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei der Anlagerung von Fluorid erhalten, gefolgt von Chlorid, Bromid und Iodid. Das sperrige Anion PF_6^- koordiniert dagegen nur unter

Energiezufuhr. Für die Initiierung der katalytischen Reaktion wird jedoch eine freie Koordinationsstelle benötigt, deshalb wurden die Gibbs-Energien, die zur Dissoziation und Drehung eines der beiden *N*-Benzoldiphenylphosphanseitenarme vom Ruthenium(II)zentrum benötigt werden, berechnet. Diese beträgt bei dem kationischen Komplex **22⁺** $75.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei 298 K. Die Gibbs-Energien für die Entfernung des zweiten Phosphanseitenarms der neutralen Komplexe **Ru-Br**, **Ru-Cl**, **Ru-F**, **Ru-I** und **Ru-PF₆** sind in Tabelle 17 aufgelistet.

Tabelle 17: Gibbs-Energien der Dissoziation des zweiten Phosphanarms vom Ruthenium(II)zentrum der zuvor berechneten neutralen Komplexe [RuClX(N₃P₂-Bu)]

Anion (X)	Br ⁻ (Ru-Br)	Cl ⁻ (Ru-Cl)	F ⁻ (Ru-F)	I ⁻ (Ru-I)	PF ₆ ⁻ (Ru-PF ₆)
$\Delta G^{298\text{K}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	85.5	76.7	37.1	85.1	232.8
$\Delta G^{355\text{K}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	69.3	61.2	22.1	69.2	237.5

Die erhaltenen Strukturen zu den berechneten Energien der Dissoziation des zweiten Phosphanarms vom Ruthenium(II)zentrum der jeweiligen neutralen Komplexe [RuClX(N₃P₂-Bu)], mit X = Br, Cl, F, I, PF₆ sind in Abbildung 101 und Abbildung 102 dargestellt.

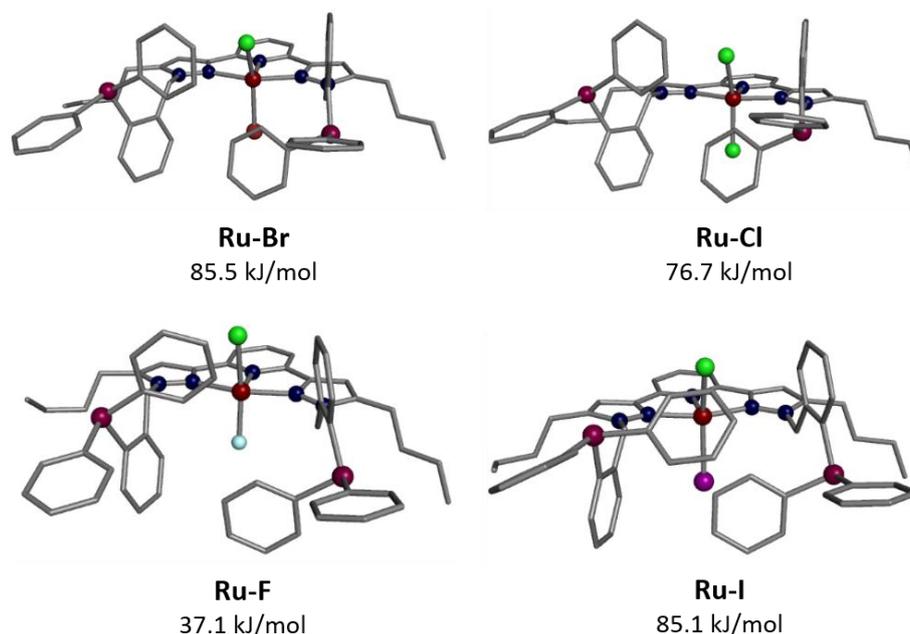
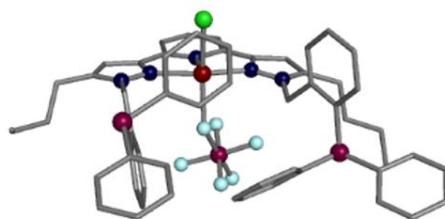


Abbildung 101: Geometrieoptimierte Strukturen der Dissoziation des zweiten Phosphanarms vom Ru(II)zentrum der Komplexe [RuClX(N₃P₂-Bu)] (Ru-X) und deren Gibbs-Energien bei 298 K. Br (braun), C(grau), Cl (grün), F (türkis), I (violett), N (blau), P (lila), Ru (rotbraun).



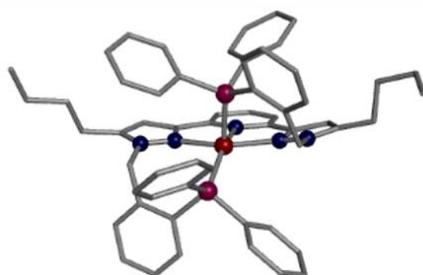
Ru-PF₆
232.8 kJ/mol

Abbildung 102: Geometrieoptimierte Struktur der Dissoziation des zweiten Phosphanarms vom Ru(II)zentrum des Komplexes [RuClPF₆(N₃P₂-Bu)] (Ru-PF₆) und dessen Gibbs-Energie bei 298 K. C (grau), Cl (grün), F (türkis), N (blau), P (lila), Ru (rotbraun).

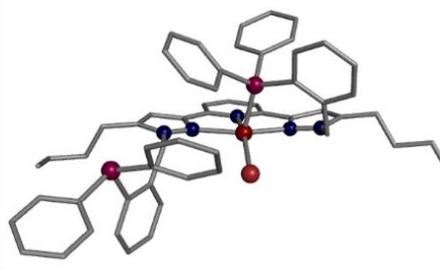
Folgt man jedoch dem von Thiel *et al.* postulierten Reaktionsmechanismus mit neutralen Bispyrazolylpyridindichloridoruthenium(II)komplexen, müsste für den Initiierungsschritt der Transferhydrierung anstelle des Phosphanseitenarms eines der beiden Anionen dissoziieren.^[124, 145, 146] Da die Zugabe der Testanionen im großen Überschuss erfolgte, wurden lediglich die Energien für die Entfernung des Chlorids berechnet. Die entsprechenden Gibbs-Energien dieses Prozesses für die berechneten neutralen Komplexe des Typs [RuClX(N₃P₂-Bu)] im Vergleich zur kationischen Grundstruktur **22⁺** sind in Tabelle 18, die zugehörigen Strukturen in Abbildung 103 und Abbildung 104 veranschaulicht.

Tabelle 18: Gibbs-Energien der Dissoziation des Chloridoliganden vom Ruthenium(II)zentrum der zuvor berechneten neutralen Komplexe [RuClX(N₃P₂-Bu)]

Anion (X)	(22⁺)	Br ⁻ (Ru-Br)	Cl ⁻ (Ru-Cl)	F ⁻ (Ru-F)	I ⁻ (Ru-I)	PF ₆ ⁻ (Ru-PF ₆)
$\Delta G^{298K} /$ kJ · mol ⁻¹	163.6	89.8	75.5	28.9	100.7	279.2
$\Delta G^{355K} /$ kJ · mol ⁻¹	175.1	87.9	74.0	27.6	99.0	295.7



22⁺
163.6 kJ/mol



Ru-Br
89.8 kJ/mol

Abbildung 103: Geometrieoptimierte Strukturen der Dissoziation des Chloridoliganden vom Ru(II)zentrum der Komplexe **22⁺** und [RuClBr(N₃P₂-Bu)] und deren Gibbs-Energien bei 298 K. Br (braun), C (grau), Cl (grün), N (blau), P (lila), Ru (rotbraun).

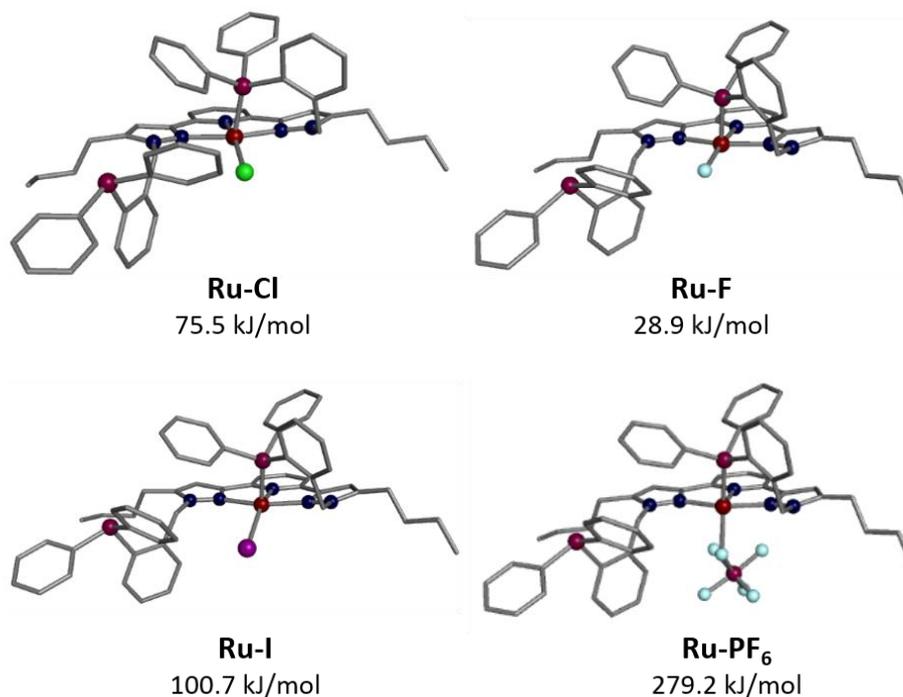


Abbildung 104: Geometrieoptimierte Strukturen der Dissoziation des Chloridoliganden vom Ru(II)zentrum der Komplexe des Typs $[\text{RuClX}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$, mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{F}, \text{I}, \text{PF}_6$ und deren Gibbs-Energien bei 298 K. C (grau), Cl (grün), F (türkis), I (violett), N (blau), P (lila), Ru (rotbraun).

Anhand der berechneten Gibbs-Energien beider Ligandendissoziationen, ausgehend von den neutralen Komplexen $[\text{RuClX}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$, mit $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{I}, \text{PF}_6$ wird ersichtlich, dass die von Thiel *et al.* beschriebene Chloridoliganddissoziation für die Komplexe mit Bromid-, Iodid- und Hexafluorophosphatanlagerung energetisch günstiger erscheint. Bei Chlorid ergibt sich nur ein sehr geringer Unterschied zwischen Phosphan- und Chloridoliganddissoziation von $1.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, der im Rahmen der Messgenauigkeit als nicht vorhanden angesehen werden kann. Der Komplex mit Fluoridanlagerung und der Komplex **22**⁺ besitzen jedoch geringere Gibbs-Energien nach Dissoziation eines Chloridoliganden. Betrachtet man nun ausgehend von beiden Reaktionspfaden die Gibbs-Energien der Komplexe **Ru-X**, mit $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{I}, \text{PF}_6$ nach Isopropanolatanlagerung, so ergibt sich eine andere energetische Reihenfolge der Komplexe. Die Gibbs-Energien der Isopropanolatanlagerung, ausgehend von dem kationischen Komplextyp $[\text{RuX}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$, mit $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{I}, \text{PF}_6$, wie er nach Dissoziation des Chloridoliganden vorliegt sowie dem neutralen Komplex nach Phosphanseitenarmdissoziation vom Ruthenium(II)zentrum sind in Tabelle 19 und Tabelle 20 dargestellt. Die zugehörigen Strukturen sind in Abbildung 105 gezeigt.

Tabelle 19: Gibbs-Energien der Anlagerung von Isopropanolat nach Dissoziation des Phosphanarms vom Ruthenium(II)zentrum der zuvor berechneten neutralen Komplexe [RuClX(N₃P₂-Bu)] im Vergleich mit 22⁺

Anion (X)	(22 ⁺)	Br ⁻ (Ru-Br)	Cl ⁻ (Ru-Cl)	F ⁻ (Ru-F)	I ⁻ (Ru-I)	PF ₆ ⁻ (Ru-PF ₆)
$\Delta G^{298K} /$ kJ · mol ⁻¹	-11.8	42.6	25.2	-10.7	46.6	149.2
$\Delta G^{355K} /$ kJ · mol ⁻¹	-2.5	39.0	20.6	-12.8	42.8	165.4

Tabelle 20: Gibbs-Energien der Anlagerung von Isopropanolat nach Dissoziation des Chloridoliganden vom Ru(II)zentrum der neutralen Komplexe des Typs [RuClX(N₃P₂-Bu)] im Vergleich mit 22⁺

Anion (X)	(22 ⁺)	Br ⁻ (Ru-Br)	Cl ⁻ (Ru-Cl)	F ⁻ (Ru-F)	I ⁻ (Ru-I)	PF ₆ ⁻ (Ru-PF ₆)
$\Delta G^{298K} /$ kJ · mol ⁻¹	31.7	-5.6	-11.8	-63.2	5.2	107.5
$\Delta G^{355K} /$ kJ · mol ⁻¹	54.7	3.3	-2.5	-54.1	14.0	135.6

Bei 298 K ist die Isopropanolatanlagerung für alle Komplexverbindungen mit zuvor angelagerten Anionen energetisch günstiger, wenn der Chloridoligand nicht mehr an das Ruthenium(II)zentrum gebunden ist.

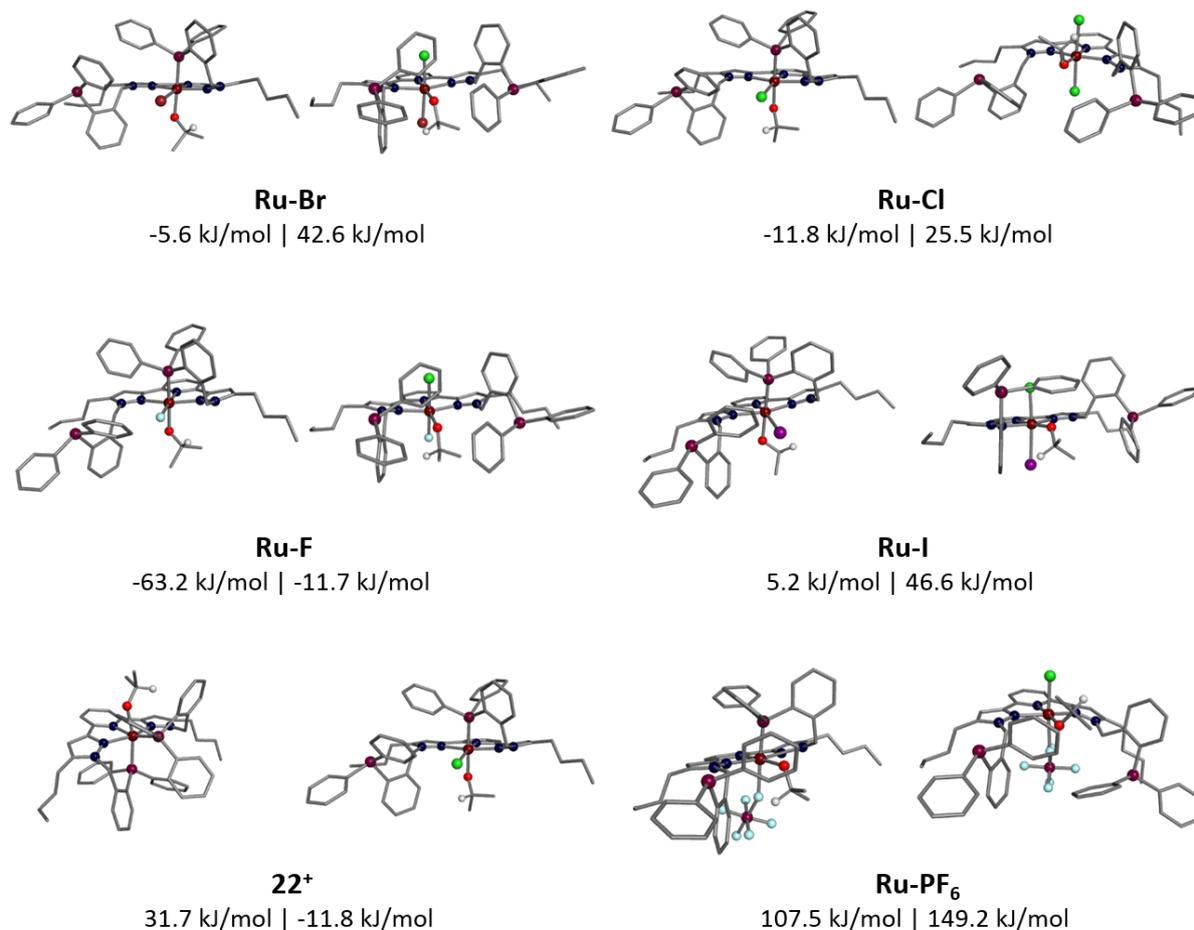


Abbildung 105: Geometrieoptimierte Strukturen der Anlagerung von Isopropanolat nach Dissoziation des Phosphanarms (rechtes Molekül) und nach Dissoziation des Chloridoliganden (linkes Molekül) vom Ruthenium(II)zentrum der zuvor berechneten neutralen Komplexe $[\text{RuClX}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ im Vergleich mit 22^+ und deren Gibbs-Energien bei 298 K. C(grau), Cl (grün), F (türkis), H (weiß), I (violett), N (blau), O (rot), P (lila), Ru (rotbraun).

Der Energiegewinn des fluoridhaltigen Komplexes **Ru-F** ist über den ganzen Verlauf des Initiierungsschritts von der Anlagerung des Fluorids bis zur Isopropanolatanlagerung bei 298 K und 355 K so groß, dass von einem differenzierten Reaktionsmechanismus unter Abspaltung des Chloridoliganden als Initiierungsschritt ausgegangen werden kann. Der energetische Verlauf inklusive der Isopropanolatanlagerung erfolgt dabei größtenteils unter Energiegewinn, daher kann bis zu diesem Schritt von einer sehr schnellen Reaktion ausgegangen werden. Für eine genauere Betrachtung des weiteren Reaktionsverlaufs müssten jedoch Übergangszustände lokalisiert und verifiziert werden. Die beiden Verbindungen $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$ (**22⁺**) und $[\text{RuCl}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**Ru-Cl**) beschreiben einen komplett gegenläufigen Reaktionsweg, weisen aber dabei identische Energieverläufe auf. Der einzige energetische Unterschied der beiden Komplexverbindungen ist somit die Energiegewinnung durch Anlagerung des Chlorids an das Ruthenium(II)zentrum bei gleichzeitiger Verdrängung eines Phosphanseitenarms von $\Delta G^{298\text{K}} = -53.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die deutliche Aktivitätssteigerung

bei Zugabe von Bromid im Vergleich zu Chlorid konnte durch die Energieberechnungen der Anionen- und Isopropanolatanlagerungen nicht erklärt werden. Die Anlagerungen der beiden Anionen an das Ruthenium(II)zentrum weisen nur sehr geringe Energieunterschiede auf, sodass diese im Verlauf des Reaktionsmechanismus ausgeglichen werden können. Für eine genauere Betrachtung des Reaktionsverlaufs müssten auch hier Übergangszustände lokalisiert und verifiziert werden.

Die Ergebnisse bei Zugabe von iodidhaltigen Salzen erwiesen sich in allen getesteten Reaktionen der Katalysatoren **22** - **27** als unbeständig und mussten mehrfach durchgeführt werden, zeigten aber durchgehend bei allen Katalysatoren außer Verbindung **26** in den ersten Stunden der Reaktion sehr geringe Ausbeuten an 1-Phenylethanol. Auch die quantenchemischen Berechnungen belegen, dass sowohl die Salzanlagerung als auch der Reaktionsverlauf bis zum Initiierungsschritt bei Iodidzugabe von allen getesteten Halogeniden die meiste Energie benötigt. Die ungewöhnlich starke Ausbeutenerhöhung auf 42% 1-Phenylethanol durch den Einsatz des schwach koordinierenden Anions Hexafluorophosphat, wirkt im ersten Moment überraschend, da Hexafluorophosphat nicht an das Ruthenium(II)zentrum des Komplexes **22** koordinieren sollte und auch in den quantenchemischen Berechnungen dessen Anlagerung den höchsten Energiebedarf zeigt. Laut Beck und Sünkel reichen jedoch bereits geringe Spuren von Wasser, die während der Reaktion gebildet werden aus, um den Zerfall des eingesetzten Hexafluorophosphats zu dem stärkeren σ -Donor Dioxodifluorophosphat (PO_2F_2^-) und 4 HF einzuleiten.^[217] Eine Koordination des Dioxodifluorophosphats oder des Fluoranions der gebildeten Säure an das Ruthenium(II)zentrum würden die neutralen Komplexe $[\text{RuCl}(\text{PO}_2\text{F}_2)(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ bzw. $[\text{RuClF}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ ergeben und somit eine gute Näherung für die Ausbeuteerhöhung durch den Einsatz von KPF_6 liefern. Die quantenchemischen Berechnungen belegen zudem, dass die Ruthenium(II)-Fluorid-Bindung und die darauffolgende Isopropanolatanlagerung energetisch am günstigsten sind. Ein Überangebot an PF_6^- -Ionen führte jedoch nicht zu einer gleichwertigen Steigerung der Ausbeute an 1-Phenylethanol, wie sie durch den äquimolaren Anteil des PF_6^- -haltigen Komplexes **24** erreicht wurde, da nun die inhibierenden PF_6^- -Ionen mit den Fluoranionen konkurrieren.

Um die Auswirkungen geringer Spuren der Anionen BF_4^- und PF_6^- auf das kationische Grundgerüst $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$ zu untersuchen, wurde ausgehend von den Komplexen **23** und

24 jeweils verschiedene halogenidhaltige Salze eingesetzt. Die Ergebnisse dieser Reaktionen sind in Tabelle 21 aufgelistet.

Tabelle 21: Einflüsse verschiedener Salze auf die Aktivität der Katalysatoren 22 - 24

Katalysator	Salz	Y(PhEtOH) nach 2 h / %	Y(PhEtOH) nach 4 h / %
$[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (22)	(NBu ₄)Br	52	74
$[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{BF}_4^-$ (23)	KCl	96	97
	(NBu ₄)Cl	69	96
	KBr	94	96
	(NBu ₄)Br	90	95
	KI	22	34
$[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{PF}_6^-$ (24)	KCl	0	2
	KBr	85	94
	(NBu ₄)Br	86	92
	KI	0	1
	(NBu ₄)I	0	1

Reaktionsbedingungen: 1 mmol Acetophenon, 2.5 mol% KOH, 0.5 mol% Katalysator, 5 mol% Salz, 5 mL 2-Propanol, 82 °C.

Zusätzlich wurde das Kaliumkation durch ein organisches Kation mit hervorragenden Lösungseigenschaften in organischen Lösungsmittel ersetzt, das Tetrabutylammoniumkation. Reaktionen, denen dieses Kation beigelegt wurde, erzielten jedoch zumeist analoge oder geringere Ausbeuten an 1-Phenylethanol als Reaktionen die Kaliumkationen enthielten. Ein Einfluss der Löslichkeit von Salzen auf die Reaktion kann für die, von den Komplexen **22** - **24** katalysierten, Reaktionen folglich nicht abgeleitet werden. Zusätzlich stabilisiert das Kaliumkation die Isopropanolatbildung besser als das Tetrabutylammoniumkation. Der Zusatz von Halogeniden wiederum ergibt eine enorme Ausbeutensteigerung bei dem Komplex $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{BF}_4^-$ (**23**). Sowohl durch Einsatz von Kaliumchlorid, als auch Kaliumbromid konnten die ermittelten Ausbeuten an 1-Phenylethanol nach 2 h auf über 94% von ursprünglich 21% ohne Salzzugabe erhöht werden. Da alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Transferhydrierungsreaktionen Gleichgewichtsreaktionen darstellen, kann somit von nahezu maximal möglichem Umsatz ausgegangen werden. Bei dem analogen, sehr

aktiven hexafluorophosphathaltigen Komplex **24** ergab die Zugabe von Salzen eine Quenchung der Reaktion, sodass bei den bromidhaltigen Salzen lediglich eine geringe Verschlechterung von circa 5% Ausbeute, bei Kaliumchlorid jedoch zunächst eine komplette Inhibierung des Katalysators auftrat. Aus der Reaktionslösung gemessene ^{19}F - und ^{31}P -NMR-Spektren nach 1 h und 2 h Reaktionszeit zeigten, dass bei dieser Reaktion keine Koordination an das Ruthenium(II)zentrum von Verbindung **24** erfolgte und der Komplex in kationischer Form ohne hydrolysiertes Hexafluorophosphat vorlag. Dies bekräftigt die Aussage, dass die Aktivitätssteigerung im Vergleich mit Komplex **22** auf dem Zerfall des Hexafluorophosphats zu Dioxodifluorophosphat (PO_2F_2^-) und HF während der katalytischen Reaktion beruht.

Die Komplexverbindungen **25** - **27** besitzen durch ihre *N-H*-Acidität andere Eigenschaften als die *N*-substituierten Katalysatoren **22** - **24**. Dadurch können von ihnen katalysierte Reaktionen gegebenenfalls über differenzierte Reaktionsmechanismen, wie etwa den in Kapitel 1.4.4 intensiver beschriebenen „*outer-sphere*“ Mechanismus, verlaufen. Die Zugabe von halogenidhaltigen Salzen müsste im Vergleich mit den Verbindungen **22** - **24** folglich abweichende Auswirkungen auf die Aktivität der Katalysatoren **25** - **27** haben. Tabelle 22 beinhaltet die Ergebnisse der durchgeführten Transferhydrierungen von Acetophenon zu 1-Phenylethanol in 5 mL 2-Propanol bei 82 °C, mit 0.5 mol% der Katalysatoren **25** - **27** und der Zugabe verschiedener Salze unter 2.5 mol% Basenbeladung, bezogen auf 1 mmol Acetophenon. Iodidhaltige Salze führten zu extrem inkonsistenten Ergebnissen, sodass diese nicht aufgelistet wurden, um eine Vergleichbarkeit der erhaltenen Ergebnisse zu gewährleisten.

Tabelle 22: Einflüsse verschiedener Salze auf die Aktivität der Katalysatoren 25 - 27

Katalysator	Salz	Y(PhEtOH) nach 2 h / %	Y(PhEtOH) nach 4 h / %
[RuCl(PPh ₃) ₂ (N ₃ L-Ca)] ⁺ Cl ⁻ (25)	(NBu ₄)Br	61	74
[RuCl(PPh ₃) ₂ (N ₃ L-Ca)] ⁺ BF ₄ ⁻ (26)	KCl	69	88
	(NBu ₄)Cl	51	50
	KBr	51	72
	(NBu ₄)Br	69	83
	(NBu ₄)I	77	88

[RuCl(PPh ₃) ₂ (N ₃ L-Ca)] ⁺ PF ₆ ⁻ (27)	KCl	74	90
	(NBu ₄)Cl	59	88
	KBr	34	43
	(NBu ₄)Br	75	90

Reaktionsbedingungen: 1 mmol Acetophenon, 2.5 mol% KOH, 0.5 mol% Katalysator, 5 mol% Salz, 5 mL 2-Propanol, 82 °C.

Aus Tabelle 22 wird ersichtlich, dass sich die Zugabe von 5 mol% halogenidhaltiger Salze durchweg negativ auf die Fähigkeit der Komplexe [RuCl(PPh₃)₂(N₃L-Ca)]⁺BF₄⁻ (**26**) und [RuCl(PPh₃)₂(N₃L-Ca)]⁺PF₆⁻ (**27**) auswirkt, die Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol zu katalysieren. Bei dem Einsatz von [RuCl(PPh₃)₂(N₃L-Ca)]⁺Cl⁻ (**25**) dessen Gegenion Chlorid von den bereits beschriebenen Hydrolysereaktionen nicht beeinflusst wird, konnte durch Zugabe von 5 mol% Tetrabutylammoniumbromid jedoch eine um 10% erhöhte Ausbeute an 1-Phenylethanol nach 2 h Reaktionszeit gemessen werden.

Zusätzlich zu den Auswirkungen verschiedener Salze auf die katalytische Reaktion der kationischen Ruthenium(II)komplexe **22** - **27** wurde die Anwendungsbreite der Katalysatoren an verschiedenen Carbonylverbindungen untersucht. Als Testkatalysatoren wurden die Komplexe [RuCl(N₃P₂-Bu)]⁺BF₄⁻ (**23**) und [RuCl(PPh₃)₂(N₃L-Ca)]⁺BF₄⁻ (**26**) verwendet. Da Verbindung **23** mit der Zugabe von Kaliumbromid sehr gute Umsätze zeigte, wurde dieses auch den Testreaktionen der Alkylketone, Acetophenon- und Benzaldehydderivate hinzugefügt. Um eine Vergleichbarkeit der Katalysatoren zu gewährleisten, wurden alle Reaktionen unter identischen Reaktionsbedingungen mit Zugabe von 1 mmol Substrat, 100 µL Tetradecan, 5 mL 2-Propanol, 0.5 mol% Katalysator und 7.5 mol% KOH sowie 5 mol% KBr aus der gleichen Stammlösung durchgeführt. Abbildung 106 veranschaulicht das generelle Reaktionsschema für die von den Verbindungen **23** und **26** katalysierte Transferhydrierung diverser Acetophenon- und Benzaldehydderivate. Als Vertreter der Alkylketone wurde die Reduktion von Cyclohexanon und *n*-Hexanon zu den entsprechenden Alkoholen untersucht.

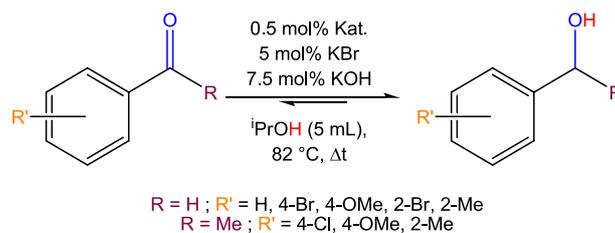


Abbildung 106: Reaktionsschema, Reaktionsparameter sowie getestetes Substratspektrum der Acetophenon- und Benzaldehydderivate in der Transferhydrierung zu den entsprechenden primären und sekundären Alkoholen.

In Abbildung 107 sind die Ausbeuten der von Verbindung **23** katalysierten Transferhydrierungsreaktionen unterschiedlicher Carbonylderivate schematisch veranschaulicht.

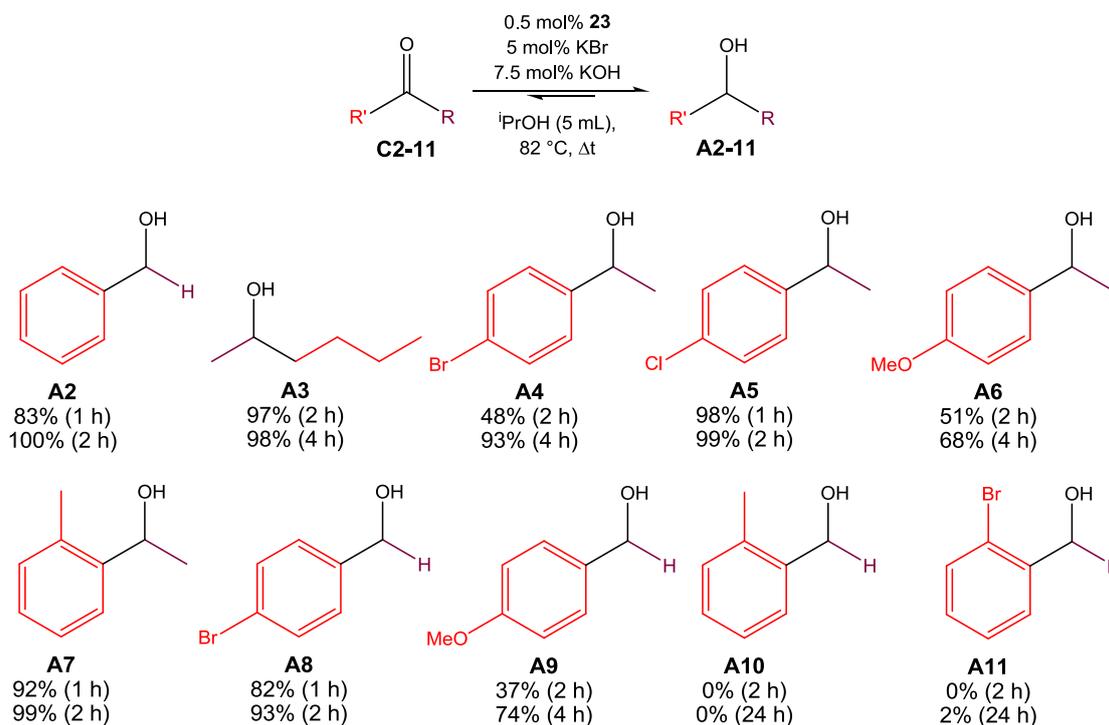


Abbildung 107: Ausbeuten der zugehörigen Alkohole verschiedener Carbonylverbindungen, katalysiert durch $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{BF}_4^-$ (**23**) mit 1.0 mmol Substrat, 5 mL 2-Propanol, 0.5 mol% Katalysator, 7.5 mol% KOH und 5 mol% KBr bei 82 °C.

Die Ausbeuten elektronenarmer Carbonylverbindungen sind mit über 90% Produktbildung nach 2 h sehr hoch. Der Einfluss einer *ortho*-substituierten Methylgruppe führt gegenüber der unsubstituierten Grundverbindung Acetophenon (**C1**) zu einer Steigerung der Ausbeute, bei Benzaldehyd (**C2**) jedoch zur kompletten Inhibierung der Reaktion. Der sterische Einfluss wird ebenfalls deutlich bei großen sperrigen Gruppen, wie in 2,2',4-Triisopropylacetophenon bei dem auch nach mehreren Tagen Reaktionszeit keine signifikanten Umsätze detektierbar waren. Die Umsetzung des elektronenreichen 2-Hexanons (**C3**) verläuft teilweise langsamer als die der elektronenärmeren Acetophenonderivate. Eine Ausnahme bilden 4-Methoxyacetophenon (**C6**) und Anisaldehyd (**C9**) deren Methoxygruppen in *para*-Position, aufgrund des starken *+M*-Effekts, die Elektronendichte im aromatischen π -System stark erhöhen.

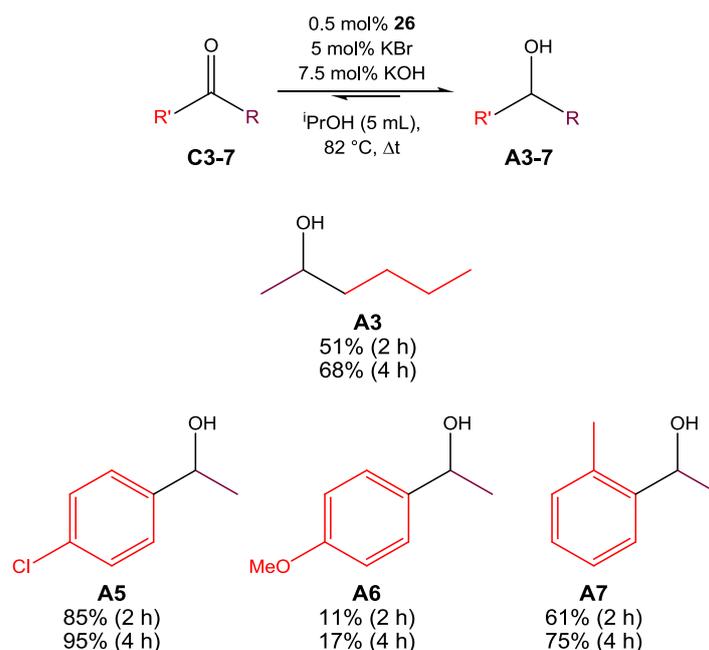


Abbildung 108: Umsätze verschiedener Carbonylverbindungen zu Alkoholen, katalysiert durch $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{BF}_4^-$ (**26**) mit 1.0 mmol Substrat, 5 mL 2-Propanol, 0.5 mol% Katalysator, 7.5 mol% KOH und 5 mol% KBr bei 82 °C.

Die Einflüsse elektronenschiebender funktioneller Gruppen wirken sich deutlich stärker auf die katalytischen Reaktionen des durch Kaliumbromid geschwächten Katalysators $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{BF}_4^-$ (**26**) aus. Eine sehr gute Produktausbeute mit 95% nach 4 h Reaktionszeit konnte nur für das elektronenarme 4-Chloracetophenon (**C5**) erzielt werden, nicht jedoch für das von Verbindung **23** sehr schnell umgesetzte 2-Methylacetophenon (**C7**). Die Aktivität des gequenchten Katalysators **26** gegenüber 4-Methoxyacetophenon (**C6**) ist mit 17% Produktbildung nach 4 h geringer als bei der von Verbindung **23** katalysierten Reaktion, in der 68% Ausbeute nach 4 h Reaktionszeit erzielt werden konnten.

3.3.4 Resümee des Teilkapitels

Die während dieser Promotion synthetisierten kationischen Komplexverbindungen $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**), $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{BF}_4^-$ (**23**) und $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{PF}_6^-$ (**24**) stellen interessante Modellsysteme für die Erforschung der unterschiedlichen Auswirkungen von Salzen auf ein Katalysatorsystem vor und während einer katalytischen Reaktion dar. Sie konnten in guten bis sehr guten Ausbeuten von bis zu 90% ausgehend von dem fünfzähligen Chelatliganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) synthetisiert und vollständig charakterisiert werden. Die Zugabe von Salzen bei den von Verbindung **22** - **24** katalysierten Transferhydrierungsreaktionen beruhte auf der strukturellen Analogie dieser Komplexe zu sehr aktiven von Thiel *et al.*

veröffentlichten neutralen 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinruthenium(II)komplexen^[145, 146] sowie der von Fagnou und Lautens veröffentlichten Zusammenstellung der Einflüsse von Salzen auf kationische und neutrale Komplexverbindungen.^[218] So konnten die erzielten Ausbeuten an 1-Phenylethanol bei Einsatz des Komplexes $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**) von ursprünglich 20% auf 56% Ausbeute nach 2 h Reaktionszeit durch Zugabe von 5 mol% Kaliumbromid gesteigert werden. Die tetrafluoroborat- und hexafluorophosphathaltigen Komplexverbindungen $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{BF}_4^-$ (**23**) und $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{PF}_6^-$ (**24**) reagierten unterschiedlich auf die Zugabe von halogenidhaltigen Salzen. Während Verbindung **23** bei Kaliumbromid- bzw. Kaliumchloridzugabe ein sehr schnelles System bildete, mit einer Ausbeutensteigerung an 1-Phenylethanol nach 2 h auf über 94% von ursprünglich 21% ohne Salzzugabe, wurde der hexafluorophosphathaltige Komplex **24** durchgehend inhibiert und erzielte je nach Halogenid niedrigere bis gar keine Ausbeuten an 1-Phenylethanol. Analog zu den Arbeiten von Jozak *et al.* wurden die *N-H*-aciden kationischen Komplexverbindungen $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{Cl}^-$ (**25**), $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{BF}_4^-$ (**26**) und $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{PF}_6^-$ (**27**) mit Hilfe des C_2 -symmetrischen chiralen Liganden $\text{N}_3\text{L-Ca}$ (**9**) erfolgreich synthetisiert.^[134] Während die Jozak'schen Katalysatoren lediglich mäßige Ausbeuten in der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol lieferten, konnte mit $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{BF}_4^-$ (**26**) ein sehr aktiver Katalysator synthetisiert werden, der das Testmolekül Acetophenon in 2 h nahezu vollständig zu 1-Phenylethanol reduzieren konnte. Bei Vergleichsreaktionen mit den Komplexverbindungen **22** - **24** konnte festgestellt werden, dass die Zugabe von Salzen die Aktivität der *N*-unsubstituierten Verbindungen **25** - **27** bei Transferhydrierungsreaktionen durchgehend herabsetzt. Ohne Salzzugabe sind die Aktivitäten der *N-H*-aciden Katalysatoren **25** - **27** bei der Transferhydrierung analog bis sehr viel besser als gleichwertige literaturbekannte Terpyridin- oder *N-H*-2,6-Bis(*N-H*-pyrazol-3-yl)pyridinruthenium(II)komplexe.^[134, 221]

3.4 Synthese der multimetallischen Komplexverbindungen und erste katalytische Anwendungen

Für die Synthese multimetallischer Komplexverbindungen mit den bifunktionellen Liganden N_3P_2 -Bu (**13**), N_3P_2 -H,H (**14**) und N_3P_2 -Ca (**15**) musste zunächst eine zielführende Zusammenstellung geeigneter Metallvorstufen für die unterschiedlichen Lewis-basischen Ligandenzentren ausgewählt werden. Unter Beachtung der bisherigen Vorarbeiten im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Thiel wurden als „harte“ Lewis-Säuren $CoCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_2$, $ZnCl_2$ und $ZnOTf_2$ ausgewählt.^[30, 32, 134, 222] In Abbildung 109 ist die postulierte Koordination der verwendeten Lewis-Säuren in die *N,N,N*-Bindungstasche am Beispiel des Liganden N_3P_2 -Bu (**13**) schematisch dargestellt. Die „harten“ Lewis-basischen Zentren des Liganden werden mit roten gerichteten, die „weichen“ Lewis-basischen Zentren mit blauen diffusen Orbitalicons veranschaulicht.

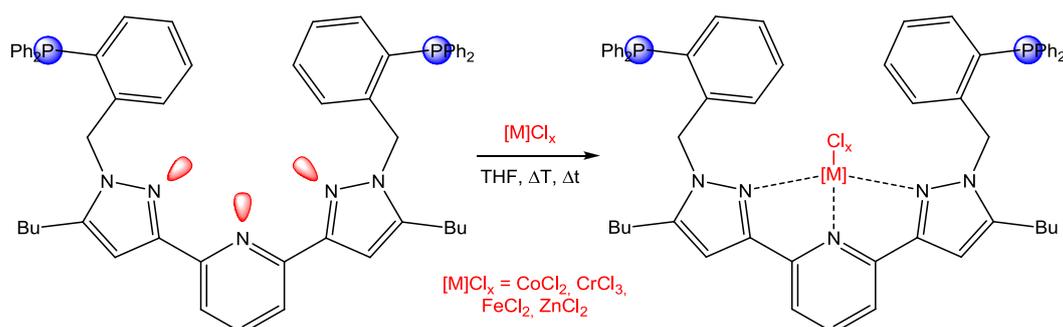


Abbildung 109: Postulierte Koordination „harter“ Lewis-Säuren (rot) an den bifunktionellen Liganden N_3L -Bu **13**.

Für eine Koordination an die „weicheren“ Phosphangruppen eignen sich Vorstufen des Übergangsmetalls Gold(I),^[223] aber auch Iridium(III)-,^[224, 225] Rhodium(I)- und Rhodium(III)-precursor.^[42, 225, 226] In Abbildung 110 ist die Koordination „weicher“ Lewis-Säuren an die Phosphordonoren bifunktioneller Liganden am Beispiel von N_3P_2 -Bu (**13**) skizziert.

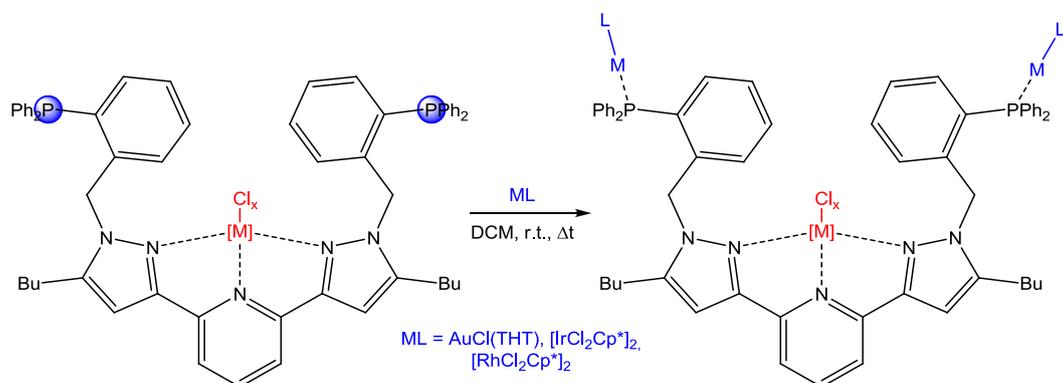


Abbildung 110: Postulierte Koordination „weicher“ Lewis-Säuren (blau) an den bifunktionellen Liganden N_3P_2 -Bu (**13**).

Unter Beachtung der in Kapitel 1.1 vorgestellten Modelle der kooperativen Katalyse könnten die *N,N,N*-gebundenen „harten“ Lewis-Säuren entsprechend Typ 1 eine Vorkoordination des Substrats ermöglichen und somit dieses für die Umsetzung durch die „weicheren“ Phosphan-gebundenen Lewis-Säuren aktivieren. Um eine zusätzliche Aktivierung der Substratmoleküle an dem *N,N,N*-gebundenen Übergangsmetallzentrum bzw. Produktbildung zu erreichen, müsste dieses neben seiner Funktion als Lewis-Säure für die jeweilige Reaktion ein katalysiefähiges Metallzentrum, wie beispielsweise Ruthenium(II), sein.

Ruthenium(II) jedoch, welches sowohl an die „harten“ Stickstoff- als auch die „weichen“ Phosphordonoren koordiniert, stellt den Synthesechemiker bei den untersuchten Ligandensystemen vor eine Herausforderung. Versuche mit vorheriger Blockierung der *N,N,N*-Donoren des Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) durch Einbringen von Zinkchlorid und anschließender Zugabe des 16VE-Systems Ruthenium(II)dichlorocymoldimer führten zur Bildung des bereits bekannten kationischen Komplexsystems $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$ mit Trichlorozinkat als Gegenion. Der Einsatz von Ligand **13** und der Rutheniumcymolvorstufe im Verhältnis 1 : 1 ergab ebenfalls den kationischen Komplex $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$. Der Einsatz weiterer Ruthenium(II)vorstufen wie dem von Bauer *et al.* im Jahr 2000 veröffentlichten Dichloro-bis- μ -chloro-bis[(1-3 η :6-8 η)-2,7-dimethyloktadienyl]diruthenium(II) oder Rutheniumdichlorocyclo-octadienyldimer lieferten ebenfalls keine brauchbaren Ergebnisse.^[227] Eine weitere Möglichkeit war die Verdrängung einer der beiden Phosphanalkylseitenarme des fünfzähligen Chelatliganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) von dem sehr stabilen kationischen Komplexsystem $[\text{RuCl}(\text{N}_5\text{L-Bu})]^+$. Bereits in Kapitel 3.3.3 konnte im Rahmen der katalytischen Transferhydrierung von Acetophenon bewiesen werden, dass eine solche Verdrängung von dem Übergangsmetallzentrum durch stärkere Donoren als tertiäre Phosphane möglich ist.

3.4.1 Darstellung der Ruthenium(II)cyanidkomplexe

Vahrenkamp *et al.* erforschten bereits 2004 die elektronischen Eigenschaften und Metall-Metall-Wechselwirkungen in multimetallischen Tetrapyridinruthenium(II)dicyanidkomplexen.^[228] Sharma *et al.* veröffentlichten im darauffolgenden Jahr die Synthese eines neutralen Dicyanidoruthenium(II)terpyridinkomplexes ausgehend von einem zu $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**) analogen kationischen Chloridoruthenium(II)terpyridinkomplex mit zwei *transoid* ange-

ordneten Triphenylphosphanliganden.^[229] Obwohl einige Syntheserouten für Terpyridinruthenium(II)cyanidkomplexe bekannt sind,^[229, 230] existieren kaum Veröffentlichungen von Ruthenium(II)cyanidkomplexen, die Pyrazolylpyridin- oder gar Bispyrazolylpyridinliganden enthalten.^[231, 232] Falaras *et al.* beschrieben 2007 einen sehr stabilen kationischen Ruthenium(II)cyanidkomplex mit einem 2,6-Bis(pyrazol-2-yl)pyridin- und einem Bipyridinliganden. Ausgehend von dem Chloridoderivat erhitzen sie dieses mit einem Überschuss an Natriumcyanid in Methanol für fünf Stunden, um den Anionenaustausch zu erreichen.^[232] Um eine möglichst effektive und dauerhafte Verdrängung der Phosphanseitenketten von dem Ruthenium(II)zentrum des Komplexes $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**) zu erreichen, wurde deshalb mit Cyanid ein Anion mit hoher Affinität zu Ruthenium gewählt. Abbildung 111 veranschaulicht das Syntheschema und die Reaktionsbedingungen dieser Reaktion.

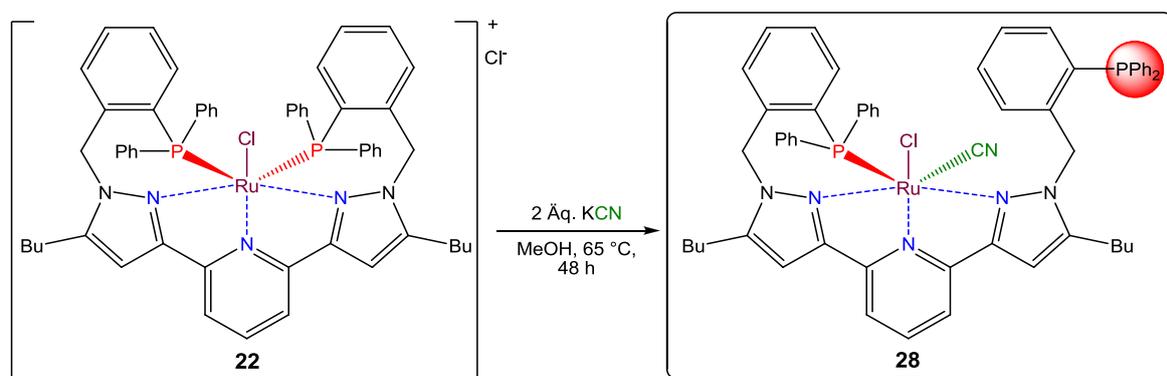


Abbildung 111: Syntheschema des Komplexes **28** ausgehend vom kationischen Komplex $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**).

Der kationische Komplex $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**) wurde zunächst in entgastem, trockenem Methanol gelöst, zwei Äquivalente Kaliumcyanid wurden hinzugefügt und das Reaktionsgemisch bei Siedehitze gerührt. Mit zunehmender Reaktionsdauer wandelte sich die zuvor rote Reaktionslösung in eine orangefarbene Suspension. Nach 48 h Reaktionszeit wurde die Suspension eingeeengt, der entstandene orangefarbene Feststoff isoliert und mit wenig Methanol sowie Diethylether gewaschen, um restliche Spuren an Kaliumchlorid, Kaliumcyanid bzw. mögliche Nebenprodukte zu entfernen. Der orangefarbene Feststoff wurde anschließend in entgastem, trockenem Dichlormethan gelöst und über langsames Einleiten von Diethylether konnte die Verbindung $[\text{RuCNCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**28**) mit 75%iger Ausbeute als rote Einkristalle erhalten werden. ATR-IR Messungen bestätigten eine Rutheniumcyanidbindung durch die bathochrome Verschiebung der Cyanidstreckschwingung zu niedrigeren Wellenzahlen. Im Vergleich zu Kaliumcyanid, dessen signifikante C-N-Streckschwingungsfrequenz bei $2158 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ ermittelt wurde,^[233] erfolgt eine

deutliche Energieabsenkung und somit Verschiebung zu niedrigeren Wellenzahlen von 2096 cm^{-1} durch die Koordination des Cyanidoliganden an das Ruthenium(II)zentrum in Komplex $[\text{RuCNCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**28**). Die gemessene Wellenzahl der Cyanido-Bande von Verbindung **28** befindet sich somit im typischen Bereich von $2050 - 2100\text{ cm}^{-1}$ für rutheniumgebundene C-N-Streck-schwingungen.^[230, 232, 234] Sowohl das gemessene ATR-IR-Spektrum als auch das ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung **28** sind in Abbildung 112 inklusive der Zuordnung signifikanter Signale anschaulich dargestellt.

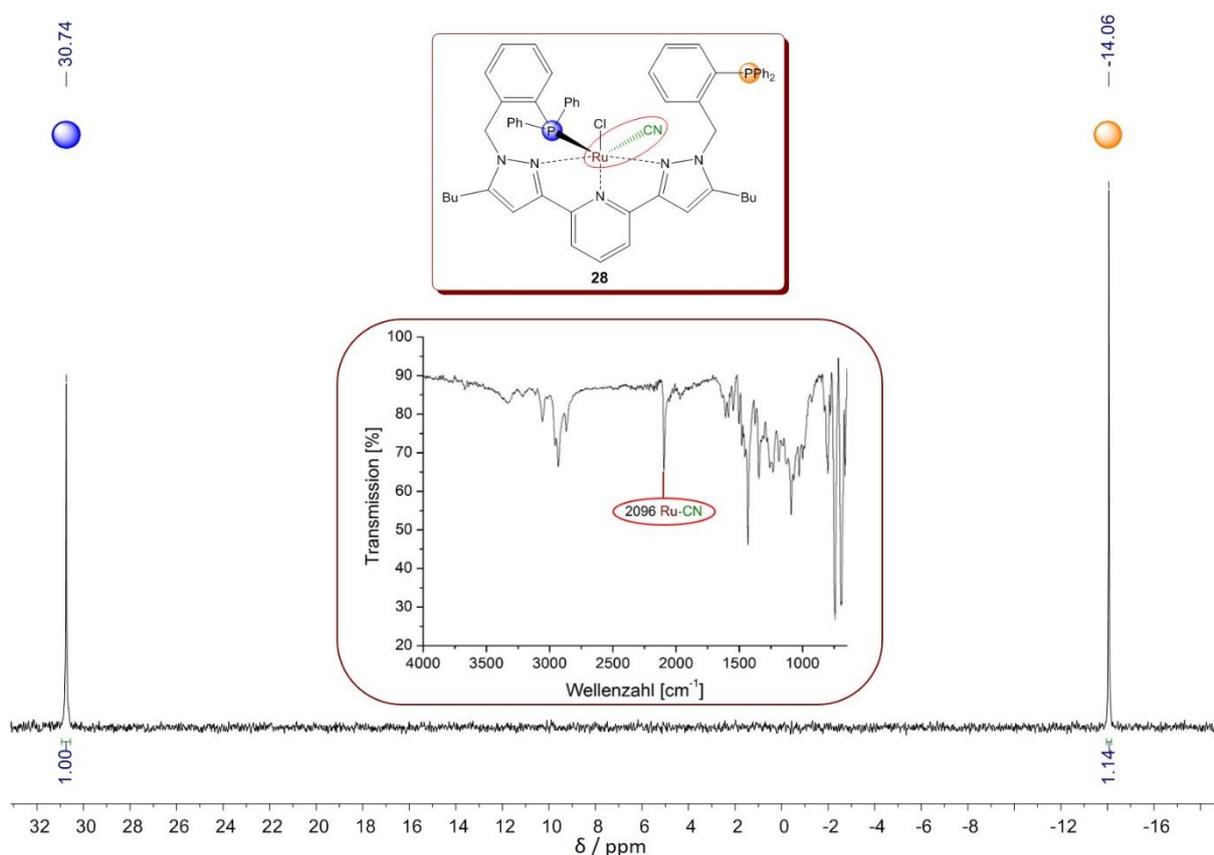


Abbildung 112: ATR-IR- und ^{31}P -NMR(162.0 MHz, CD_2Cl_2 , r.t.)-Spektrum von Komplex $[\text{RuCNCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**28**).

Die erfolgreiche Verdrängung eines der beiden Phosphanseitenarme durch einen Cyanidoliganden konnte zweifelsfrei durch die ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. So ergeben sich für das vormalige Singulett-Signal bei 31.11 ppm chemischer Verschiebung der chemisch äquivalenten Phosphoratome des Komplexes $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{Cl}^-$ (**22**) im ^{31}P -NMR-Spektrum zwei Singulett-Signale gleicher Integration. Das Signal bei niedrigerem Feld mit einer chemischen Verschiebung von 30.74 ppm ist dem an das Übergangsmetallzentrum gebundenen Phosphanseitenarm zuzuordnen, während das Phosphorsignal des „freien“ Phosphanseitenarms ein Singulett-Signal bei -14.06 ppm aufweist. Das Phosphoratom des „freien“ Seitenarms besitzt folglich eine ähnliche elektronische Umgebung wie die Phosphor-

atome des freien Liganden N_3P_2 -Bu (**13**) deren chemische Verschiebung von -15.63 ppm jedoch um -1.57 ppm zu tiefem Feld verschoben ist. Demnach wird das ganze Liganden-gerüst durch N,N,N -Koordination des Ruthenium(II)zentrums beeinflusst und Wechselwirkungen über die Benzyl-diphenylphosphan-seitenarme, beispielsweise mit einem weiteren phosphankoordinierten Übergangsmetall, sind möglich. Die Koordination eines Cyanidoliganden führt zu einem asymmetrischen Komplex mit Ruthenium als Chiralitätszentrum. Folglich sind alle Protonen und Kohlenstoffatome des Bispyrazolylpyridinliganden im Vergleich zu Verbindung **22** nicht mehr chemisch äquivalent und die zugehörigen NMR-Spektren sehr komplex, sodass nur charakteristische Signale zugeordnet werden konnten. In Abbildung 113 sind die 1H -NMR-Spektren der Verbindungen **22** und **28** veranschaulicht.

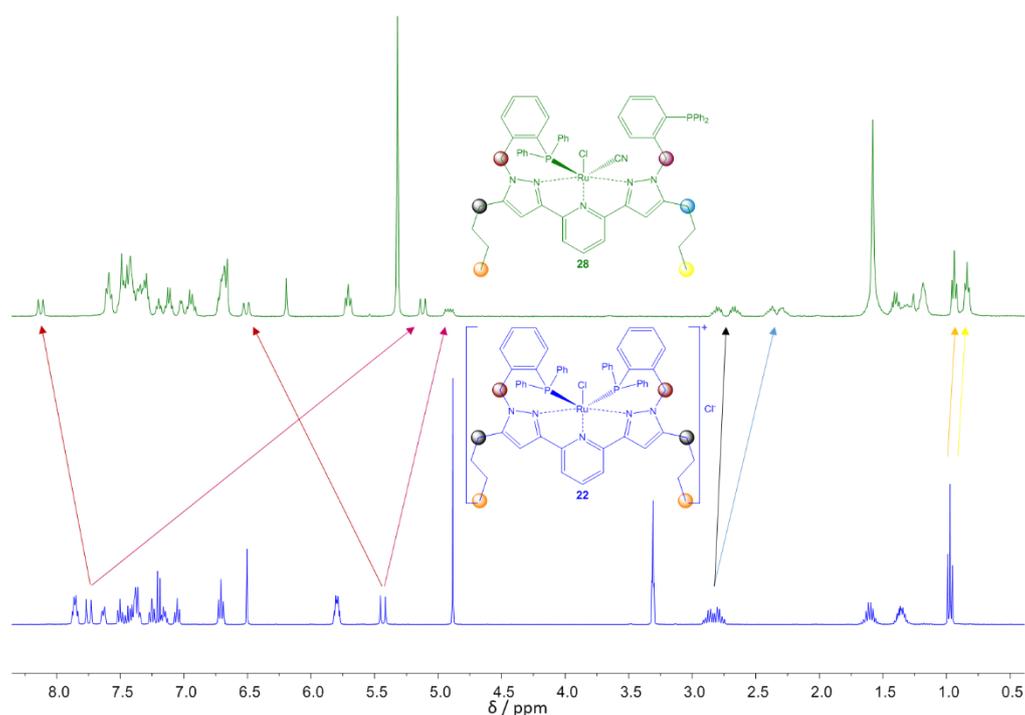


Abbildung 113: 1H -NMR-Spektren (400.1 MHz, CD_3OD , CD_2Cl_2 , r.t.) der Verbindungen **22** und **28**.

Aus Abbildung 113 wird ersichtlich, dass in dem 1H -NMR-Spektrum von Verbindung **28** eine deutlich stärkere Aufspaltung der einzelnen Protonensignale im Vergleich zu dem Protonenspektrum des symmetrischen Komplexes **22** erfolgt. Mit 8.13 ppm wird das zum Ruthenium(II)zentrum zeigende Methylenproton des gebundenen Phosphan-seitenarms um 0.38 ppm zu tieferem Feld verschoben. Auch die Alkylprotonen der n -Butylreste sind von der Aufspaltung betroffen und werden desto stärker beeinflusst, je näher sie an dem chiralen Zentrum lokalisiert sind.

Die erhaltenen Einkristalle wurden röntgendiffraktometrisch untersucht und besitzen die Raumgruppe P1. In der Einheitszelle ist außerdem ein Dichlormethanmolekül eingeschlossen, dessen Wasserstoffatome mit einem Abstand von 2.332 Å in Wechselwirkung mit dem Stickstoffatom des Cyanidoliganden treten. Die gemessene Röntgenstruktur ist in Abbildung 114 graphisch dargestellt. Daraus abgeleitete charakteristische Bindungslängen und Bindungswinkel werden in Tabelle 23 zusammengefasst.

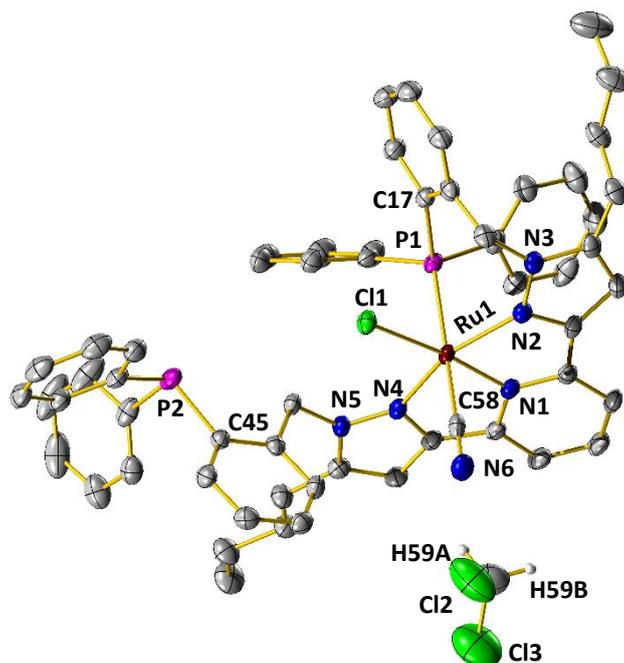


Abbildung 114: Röntgenstruktur von $[\text{RuCNCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**28**) (Darstellung ohne H-Atome des Liganden).

Die verzerrt oktaedrische Struktur des Komplexes $[\text{RuCNCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**28**) veranschaulicht neben der *N,N,N*-Koordination des Bispirazolylpyridingrundgerüsts, die *cisoid*-Anordnung der beiden anionischen Liganden Chlorid und Cyanid sowie eines Phosphanseitenarms des bifunktionellen Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) an das Ruthenium(II)zentrum. Die P(2)-C(45)-Bindungslänge des „freien“ Phosphanalkylseitenarms ist um 0.023 Å kürzer als bei dem rutheniumgebundenen Analogon P(1)-C(17) und entspricht einer typischen Phosphor-Phenylkohlenstoff-atombindung.^[235]

Tabelle 23: Charakteristische Bindungslängen und -winkel von [RuCNCl(N₃P₂-Bu)] (**28**)

Bindungslänge	Komplex 28 / Å	Bindungswinkel	Komplex 28 / °
N(1)-Ru(1)	1.998(17)	N(1)-Ru(1)-N(2)	76.4(7)
N(2)-Ru(1)	2.056(17)	N(1)-Ru(1)-N(4)	77.7(7)
N(4)-Ru(1)	2.100(18)	N(1)-Ru(1)-Cl(1)	173.8(5)
P(1)-Ru(1)	2.359(5)	N(1)-Ru(1)-P(1)	99.9(5)
C(58)-Ru(1)	2.055(2)	N(1)-Ru(1)-C(58)	86.9(8)
Cl(1)-Ru(1)	2.472(5)	P(1)-Ru(1)-C(58)	171.1(6)
C(17)-P(1)	1.861(2)	P(1)-Ru(1)-Cl(1)	86.2(18)
C(45)-P(2)	1.838(2)	C(58)-Ru(1)-Cl(1)	87.2(6)
N(6)-H(59A)	2.332	N(2)-Ru(1)-N(4)	153.9(7)
C(58)-N(6)	1.156(3)	N(6)-C(58)-Ru(1)	179.2(2)

Die Rutheniumcyanidbindung ist um 0.417 Å kürzer als die entsprechende Rutheniumchloridbindung und stimmt, ebenso wie die Cyaniddreifachbindung von 1.156 Å, mit literaturbekannten Ruthenium(II)-Cyanid-Bindungslängen überein.^[232, 234] Der Bindungswinkel entlang der Cyanid-Ruthenium-Bindungsachse ist mit 179.2(2)° nahezu linear. Im Vergleich mit dem kationischen Ausgangskomplex [RuCl(N₃P₂-Bu)]⁺Cl⁻ (**22**) ergeben sich ebenfalls kaum signifikante Änderungen in den charakteristischen Bindungslängen. Lediglich die gemessenen Bindungswinkel bezeugen eine stärker verzerrte Struktur des Komplexes [RuCNCl(N₃P₂-Bu)] (**28**) im Vergleich zu dem oktaedrischen Komplex [RuCl(N₃P₂-Bu)]⁺Cl⁻ (**22**).

Der Komplex [RuCNCl(N₃P₂-Bu)] (**28**) besitzt mit dem ungebundenen *N*-Benzoldiphenylphosphanseitenarm eine freie Koordinationsstelle und ermöglicht somit die Koordination eines weiteren Übergangsmetalls an das Ligandensystem. Schmied *et al.* beschrieben 2015 die Koordination zweier ferrocenverbrückter Phosphanalkylketten an Platin(II)dichlorid und Carbonylrhodium(I)chlorid.^[236] Beide Übergangsmetalle sind als katalytisch aktive Metalle bekannt und somit vielversprechend für die Synthese multimetallischer Katalysatoren. Testreaktionen mit den Vorstufen beider Metalle führten jedoch bei Komplex [RuCNCl(N₃P₂-Bu)] (**28**) zu einer erneuten Bildung des kationischen Grundkomplexes [RuX(N₃P₂-Bu)]⁺, mit X = Cl bzw. CN und dem Metallat der eingesetzten Metallvorstufe. Auch ein erneuter Test mit der Rutheniumvorstufe Dichlorido(*p*-Cymol)ruthenium(II)dimer scheiterte an dem Zerfall

von Verbindung **28**. Zur Vermeidung einer Metallatbildung musste die Elektronendichte an den eingesetzten Übergangsmetallvorstufen so hoch sein, dass eine Abstraktion der anionischen Liganden von $[\text{RuCNCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**28**) ausgeschlossen war. Aufgrund ihrer Anwendungsbreite und katalytischen Aktivität wurden die Iridium(III)- und Rhodium(III)-vorstufen [(Pentamethyldicyclopentadienyl)iridium(III)dichloriddimer] und [(Pentamethyldicyclopentadienyl)rhodium(III)dichloriddimer] untersucht.^[237 - 239] Zusätzlich wurde analog zu den Arbeiten von Axet *et al.* Umsetzungen mit der Vorstufe $[\text{AuCl}(\text{THT})]$ (**P3**) durchgeführt.^[240] Das zugrundeliegende Reaktionsschema dieser Synthesen ist in Abbildung 115 schematisch dargestellt. Der Verbindung **28** und die jeweilige Metallvorstufe wurden in entgastem, trockenem Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur gerührt.

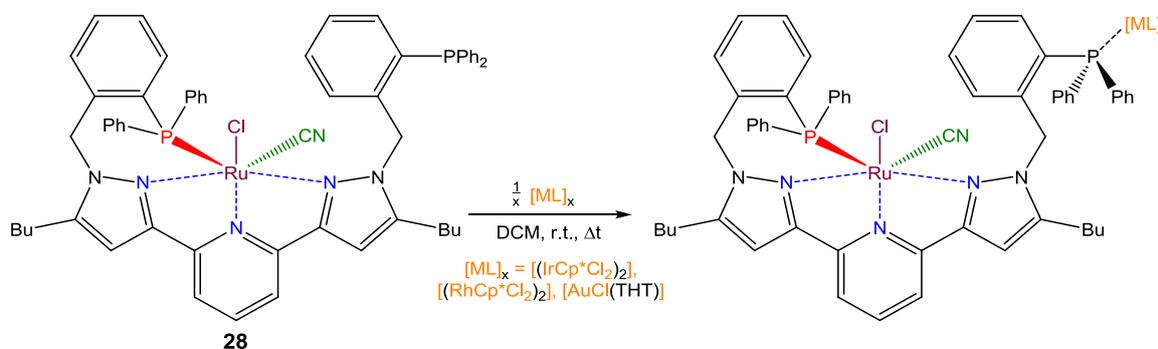


Abbildung 115: Syntheschema für die Umsetzung von $[\text{RuCNCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**28**) mit den untersuchten Au(I)-, Ir(III)- und Rh(III)-vorstufen.

Die Umsetzung mit Tetrahydrothiophengold(I)chlorid wurde mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie überwacht. Sie verläuft sehr schnell und musste nach wenigen Minuten gequencht werden, da bereits der Zerfall des gebildeten bimetallicen Komplexes begonnen hatte. Erst durch den erhöhten Einsatz von 10 Äquivalenten Tetrahydrothiophengold(I)chlorid in einer im NMR-Röhrchen unter Sauerstoffausschluss durchgeführten Reaktion konnte eine stabile Verbindung erhalten werden. Die Stabilität beruht jedoch auf einem Anionenaustausch des Cyanidoliganden gegen einen Chloridoliganden am Ruthenium(II)zentrum. Die Ruthenium(II)-Gold(I)-verbindung konnte aus der NMR-Lösung kristallisiert und röntgen-diffraktometrisch untersucht werden. Eine reproduzierbare Synthesevorschrift wurde aufgrund des massiven Verbrauchs der kostspieligen Gold(I)-vorstufe nicht abgeleitet und der bimetalliche Gold(I)-Ruthenium(II)komplex ist daher auch nicht im experimentellen Teil dieser Dissertation aufgelistet. Die erhaltenen Daten des bimetallicen Gold(I)-Ruthenium(II)komplexes $[\text{RuCl}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})\text{AuCl}]$ (**AuRu**) werden jedoch als Vergleich für Messungen an dem erfolgreich synthetisierten bimetallicen Ruthenium(II)-

Iridium(III)komplex [IrRuCN(N₃P₂-Bu)] (**29**) verwendet. Dieser konnte als stabile Verbindung mit 88% Ausbeute in Form von roten Einkristallen via Etherdiffusion aus einem Dichlormethan-Ether-Gemisch isoliert werden. Das in Abbildung 116 skizzierte ATR-IR-Spektrum der Kristalle zeigt eine deutliche Bande bei einer Wellenzahl von 2087 cm⁻¹, die der rutheniumgebundenen Cyanidostreckschwingung zuzuordnen ist.^[230, 232, 234] Dabei erfolgte eine bathochrome Verschiebung von 9 cm⁻¹ gegenüber der rutheniumgebundenen Cyanidobande des Komplexes [RuCNCl(N₃P₂-Bu)] (**28**) mit einer Wellenzahl von 2096 cm⁻¹. Die Koordination des Iridium(III)zentrums beeinflusst somit über den Bispyrazolylpyridinliganden die elektronische Umgebung des Ruthenium(II)zentrums.

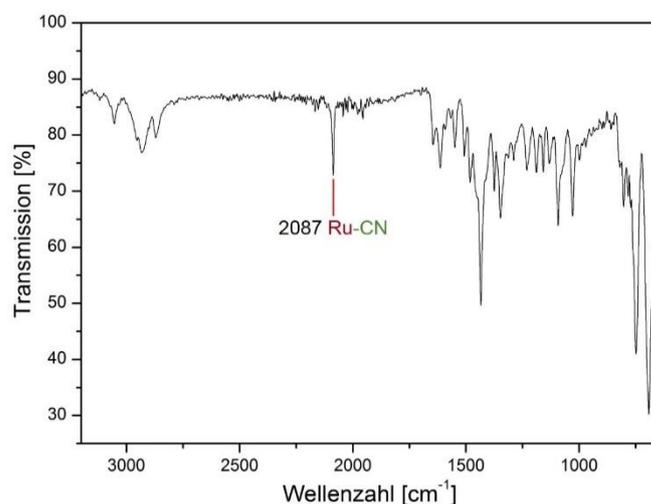


Abbildung 116: ATR-IR-Spektrum von Verbindung **29**.

Der Komplex [IrRuCN(N₃P₂-Bu)] (**29**) zeigte eine deutlich verbesserte Löslichkeit in verschiedenen aprotischen und protischen Lösungsmitteln im Vergleich zu Verbindung **28**, welche nur in Dichlormethan gut gelöst werden konnte. Daher konnte auch kein weiterer Halogenaustausch des Chloridoliganden von [RuCNCl(N₃P₂-Bu)] (**28**) zum Rutheniumdicyanidokomplex erfolgen, da Komplex und zugegebenes Salz in verschiedenen Phasen vorlagen. Die Verbindung **29** wurde in deuteriertem Chloroform gelöst und NMR-spektroskopisch vermessen. Die erhaltenen Protonenspektren zeigten vorallem im aromatischen Bereich eine Dynamik des Moleküls durch verbreiterte Signale. Daher wurden von Christiane Müller temperaturabhängige NMR-Spektren des Komplexes [IrRuCN(N₃P₂-Bu)] (**29**) im Bereich von 223 K (-50 °C) bis 323 K (50 °C) in 10 K-Schritten gemessen. Die Protonenspektren des aromatischen Bereichs sind in Abbildung 117 graphisch dargestellt.

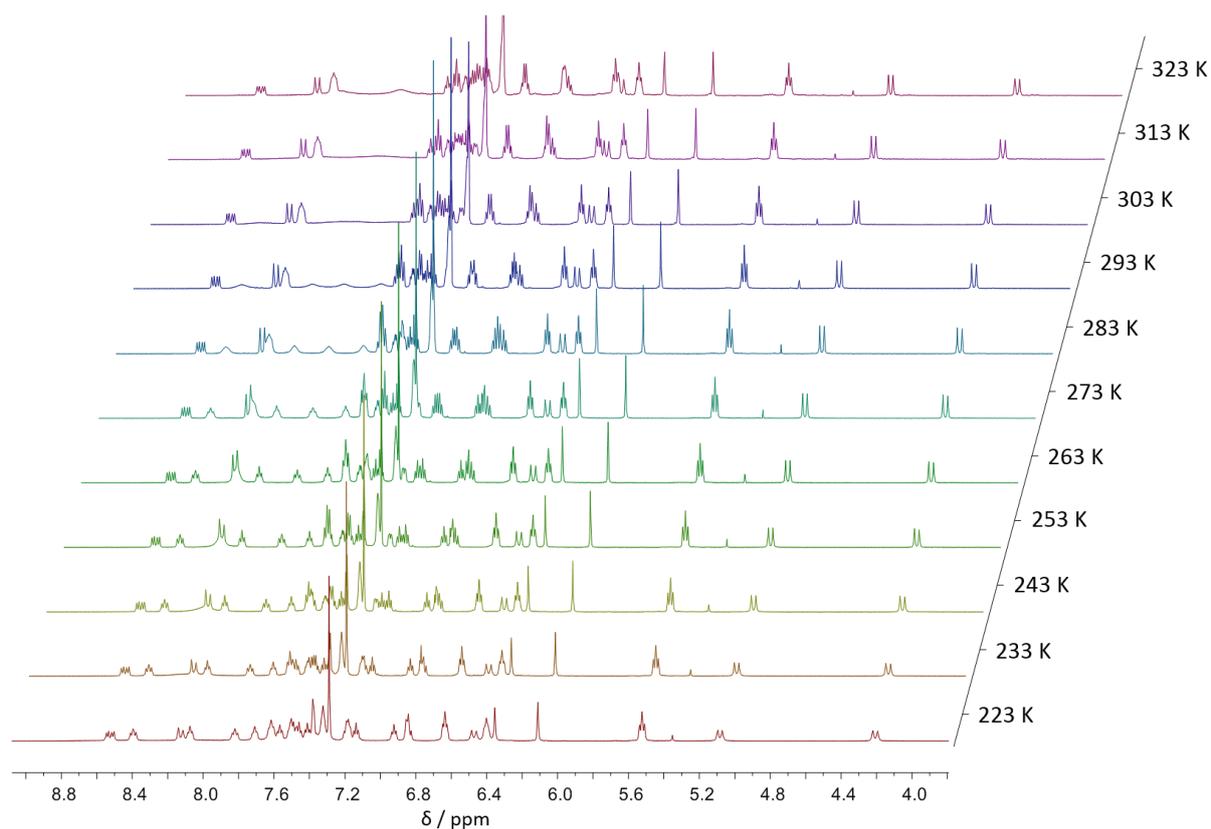


Abbildung 117: Aromatischer Bereich der ^1H -NMR-Spektren (600.1 MHz, CDCl_3) von Verbindung **29** aufgenommen bei 223 K - 323 K.

Die verbreiterten Signale im Bereich von 7.6 - 8.6 ppm werden ab einer Temperatur von 263 K als einzelne Triplet-Signale aufgelöst. Auch zuvor überlagerte Signale werden mit abnehmender Temperatur zunehmend basisliniengetreunt aufgezeichnet, sodass besonders bei 233 K nahezu alle aromatischen Protonensignale basisliniengetreunt vorliegen.

Im aliphatischen Bereich des ^1H -NMR-Spektrums bei einer chemischen Verschiebung von 1.23 ppm ergeben die Protonen des η^5 -iridiumgebundenen Pentamethylcyclopentadienylliganden (Cp^*) im Temperaturbereich von 263 K - 293 K ein überlagertes Dublett-Signal. Wird dieser Bereich zu höherer oder niedrigerer Temperatur hin verlassen, fällt das Dublett-Signal zu einem breiten Singulett-Signal zusammen. In Abbildung 118 wird das isolierte Protonensignal des Pentamethylcyclopentadienylliganden im ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **29** bei einem Temperaturbereich von 223 K - 323 K veranschaulicht. Die ^{31}P -NMR-Spektren zeigen keine temperaturabhängigen Einflüsse auf das Phosphorsignal der Iridium(III)-Phosphor-Bindung.

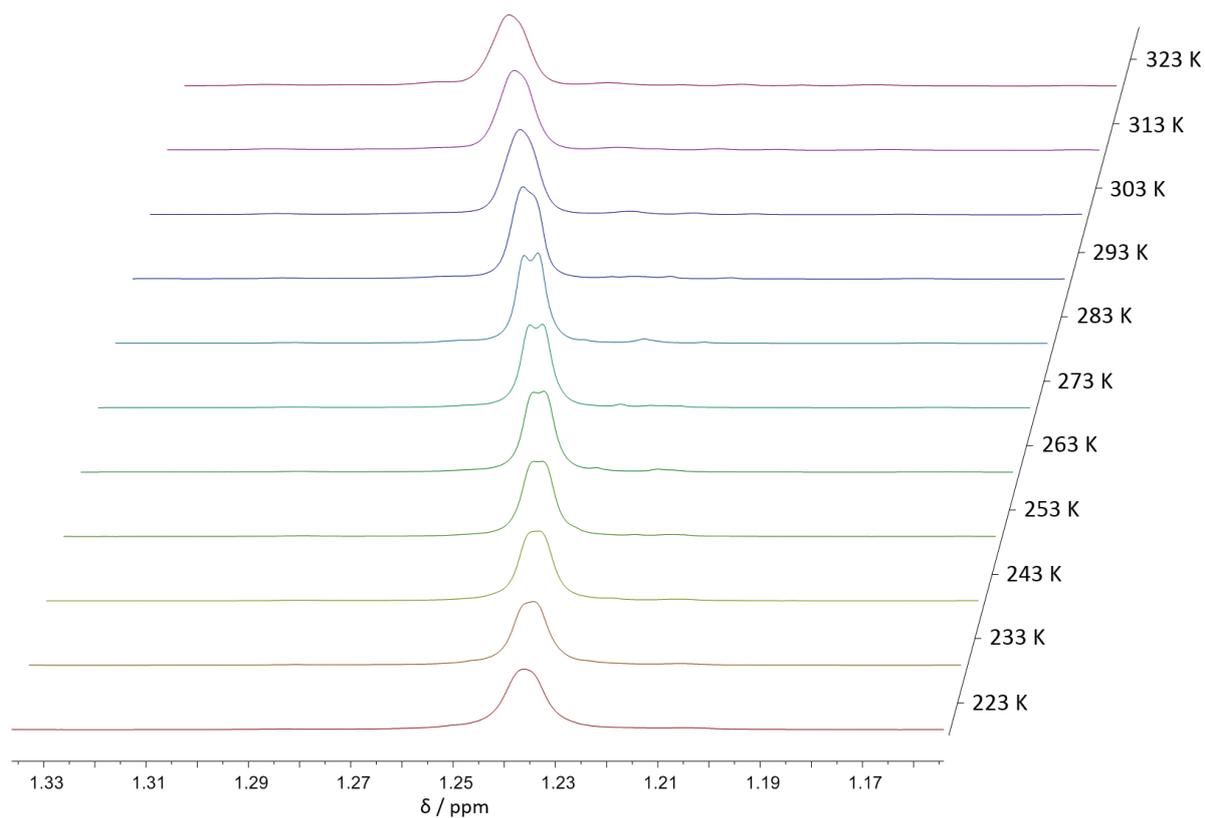


Abbildung 118: Protonensignal des Pentamethylcyclopentadienylliganden im aliphatischen Bereich der ^1H -NMR-Spektren (600.1 MHz, CDCl_3) von Verbindung **29** aufgenommen bei 223 K - 323 K.

Der ^{31}P -NMR-Spektrenvergleich der beiden bimetallichen Komplexe $[\text{IrRuCN}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**29**) und $[\text{RuCl}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})\text{AuCl}]$ (**AuRu**) wird in Abbildung 119 gezeigt.

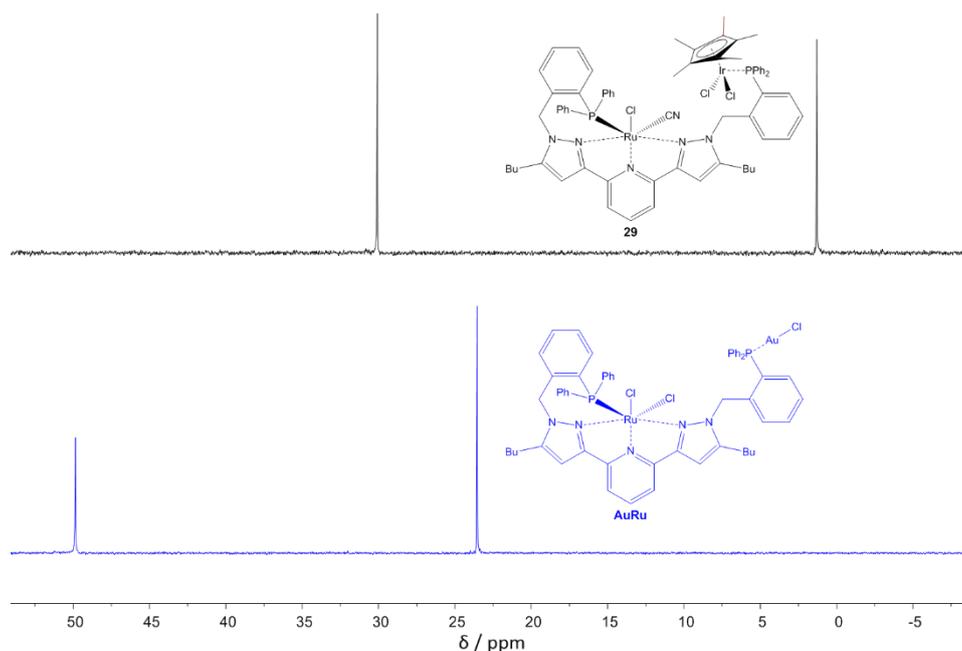


Abbildung 119: ^{31}P -NMR-Spektren (162.0 MHz, CD_2Cl_2 , CDCl_3 , r.t.) von $[\text{RuCl}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})\text{AuCl}]$ (**AuRu**) und $[\text{IrRuCN}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**29**).

Das Iridiumphosphorsignal ist im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 0.95 ppm und das Rutheniumcyanidphosphorsignal bei 30.4 ppm chemischer Verschiebung lokalisiert. Somit erfolgt durch die Koordination des Iridium(III)zentrums an das freie *N*-Benzyldiphenylphosphan der Verbindung **28** eine Tieffeldverschiebung von 15 ppm. Das Phosphorsignal von Triphenylphosphanpentamethylcyclopentadienyliridiumdichlorid ist im Vergleich zu dem Signal des Phosphoratoms von Verbindung **29** mit 0.2 ppm um 0.75 ppm Hochfeld verschoben.^[241] Das Signal des ruthenium(II)dichloridgebundenen Phosphors von Verbindung **AuRu** entspricht mit einer chemischen Verschiebung oberhalb von 45 ppm den von Thiel *et al.* gefundenen Phosphorsignalen für oktaedrische Bispyrazolylpyridinruthenium(II)dichloridkomplexe mit *cisoid* gebundenen Chloridoliganden und einem Triphenylphosphan.^[145, 146] Das Phosphorsignal bei 23.55 ppm kann Çayir *et al.* folgend einer Phosphangold(I)chloridbindung zugeordnet werden.^[32a, 69] Die chemische Verschiebung der Phosphorsignale des Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) im ^{31}P -NMR-Spektrum variiert je nach Koordinationsumfeld stark. Abbildung 120 gibt einen Überblick über die ^{31}P -NMR-Signale des Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) entlang der Syntheseroute bis zum bimetallicen Komplex $[\text{IrRuCN}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**29**).

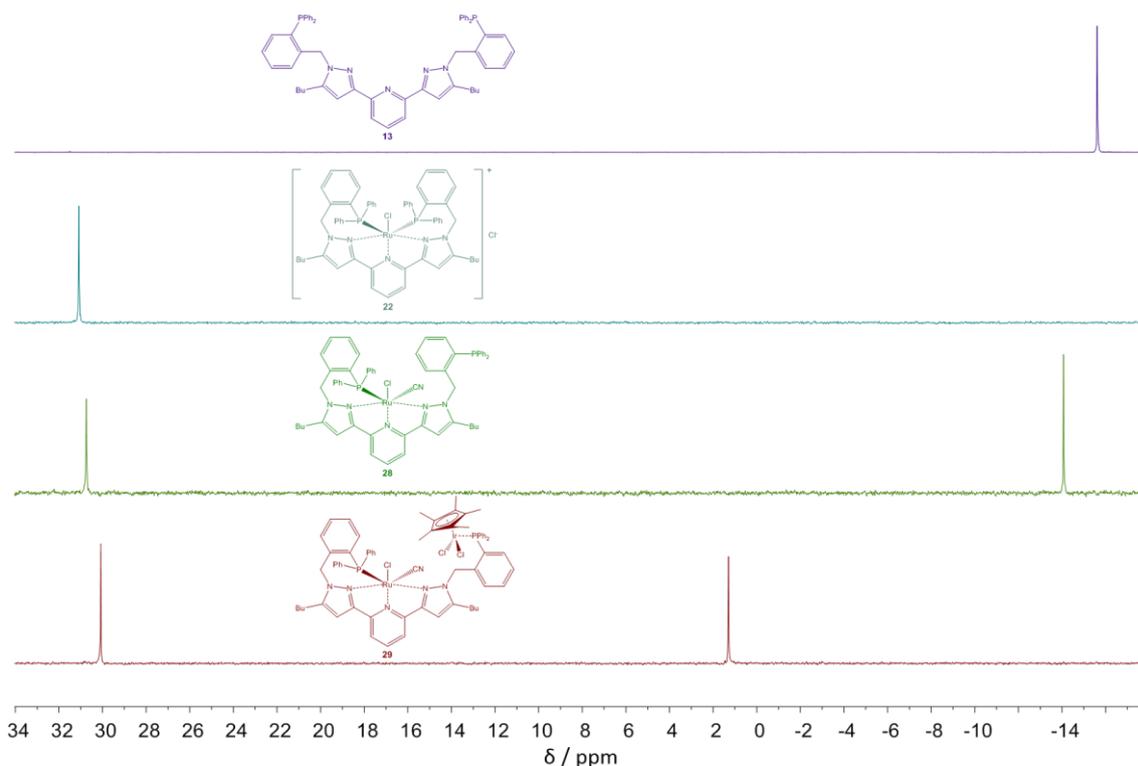


Abbildung 120: ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen **13**, **22**, **28** und **29** (162.0 MHz, CDCl_3 , CD_3OD , CD_2Cl_2 , r.t.).

Die Röntgenstruktur von $[\text{IrRuCN}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**29**) und deren räumliche Anordnung sind in Abbildung 121 veranschaulicht. Zusätzlich wurden von Jessica Groß aus dem Ak C. van

Wüllen quantenchemische DFT-Rechnungen in der Gasphase durchgeführt, um die Möglichkeit auf eine kooperative Interaktion der beiden Metallzentren zu untersuchen. Die berechneten Strukturen von $[\text{IrRuCN}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**29**) sind als optimierte Kristallstruktur (**29a**) und optimierte theoretische Struktur mit zueinander gedrehten Metallzentren (**29b**) in Abbildung 122 gezeigt.

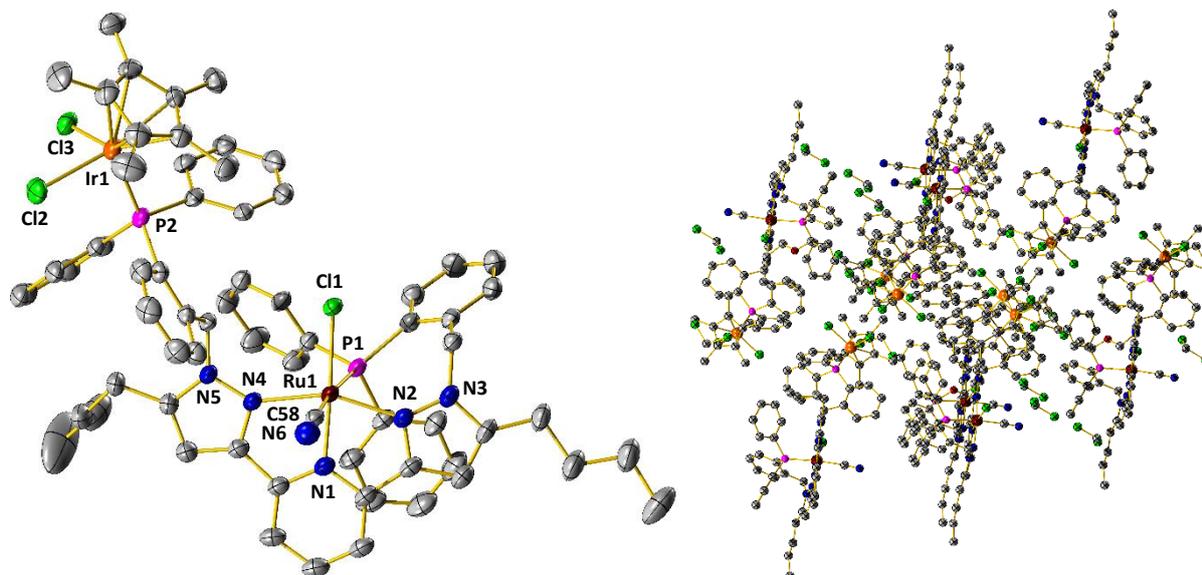


Abbildung 121: Röntgenstruktur von $[\text{IrRuCN}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**29**) und Verteilung im Raum mit eingelagerten Lösungsmitteln (ohne Darstellung der H-Atome).

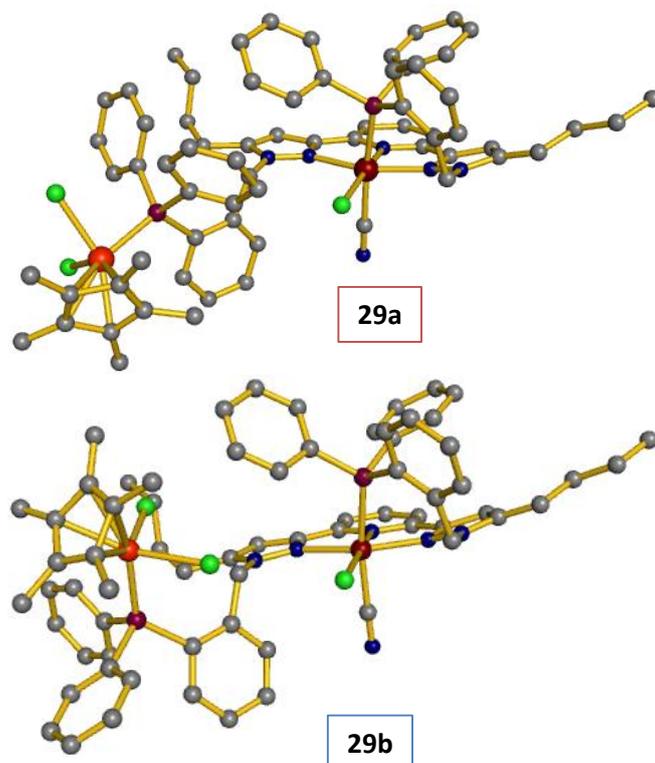


Abbildung 122: Geometrieoptimierte (**29a**) und optimierte gedrehte (**29b**) theoretische Struktur von $[\text{IrRuCN}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**29**). Berechnet mit DFT-D3/B3LYP/all def2-TZVP und Ru,Ir: def2-ecp.

Zur Ermittlung der thermodynamischen Daten bei 298 K und 1 atm wurden von Jessica Groß Frequenzrechnungen für die beiden Konformere **29a** und **29b** durchgeführt, um die in Tabelle 24 aufgelisteten thermodynamischen Daten zu erhalten.

Tabelle 24: Thermodynamische Daten der beiden berechneten geometrieoptimierten Strukturen 29a und 29b

Struktur	ΔE^{SCF} [kJ · mol ⁻¹]	$\Delta H^{0\text{K}}$ [kJ · mol ⁻¹]	$\Delta H^{298\text{K}}$ [kJ · mol ⁻¹]	$\Delta G^{298\text{K}}$ [kJ · mol ⁻¹]
29a	0.0	0.0	0.0	0.0
29b	39.8	38.4	38.5	36.5

Für ein Zusammenwirken in einer katalytischen Reaktion dürfen sowohl das Iridium(III)- als auch das Ruthenium(II)zentrum nicht durch Substituenten, wie etwa Penta-methylcyclopentadienyl, abgeschirmt voneinander vorliegen, da sonst keine Kooperativität im Sinne des Sonderforschungsbereichs 3MET/TRR 88 erfolgen kann.^[29, 33, 34, 36] Die beiden Konformere **29a** und **29b** dürfen dementsprechend keine großen Energiedifferenzen aufweisen, damit eine Ausrichtung der beiden Metallzentren zueinander energetisch möglich ist. Die beiden berechneten Konformere **29a** und **29b** unterscheiden sich in ihrer freien Energie (ΔG) um 36.5 kJ · mol⁻¹. Dies entspricht dem 3-fachen Energiebedarf der Rotationsbarriere von Ethan.^[242] Die beiden Metallzentren Iridium(III) und Ruthenium(II) können folglich durch Energiezufuhr in räumliche Nähe gebracht und somit kooperative Effekte bei der Substrataktivierung bzw. Substratumsetzung ermöglicht werden. Für eine exakte Aussage müsste zusätzlich der Übergangszustand für die Rotation während einer katalytischen Reaktion berechnet werden. Die gemessene Röntgenstruktur des Komplexes **AuRu** ist in Abbildung 123 dargestellt. Im Vergleich zu Komplex [IrRuCN(N₃P₂-Bu)] (**29**) dessen Moleküle sich in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c anordnen, besitzt [RuCl₂(N₃P₂-Bu)AuCl] (**AuRu**) die orthorhombische Raumgruppe P2₁2₁2₁. In beiden Verbindungen sind die Metallzentren, unterstützt durch die Abstoßung der anionischen Chloridoliganden, entgegengesetzt zueinander ausgerichtet. Gut erkennbar sind die oktaedrische Koordinationsumgebung des Ruthenium(II)zentrums, die tetraedrische Anordnung der Chlorido- sowie des Cp*-Liganden um das Iridium(III)zentrum sowie die abgewinkelte Koordination des Chloridogold(I)zentrums an den *N*-Benzoldiphenylphosphanarm. Die in Abbildung 121 veranschaulichte räumliche Ausdehnung von Verbindung **29** erfolgt schichtweise mit dazwischen eingelagerten Dichlormethan- und Ethermolekülen. In Tabelle

25 sind charakteristische Bindungslängen und in Tabelle 26 die zugehörigen Bindungswinkel beider Komplexe gegenübergestellt.

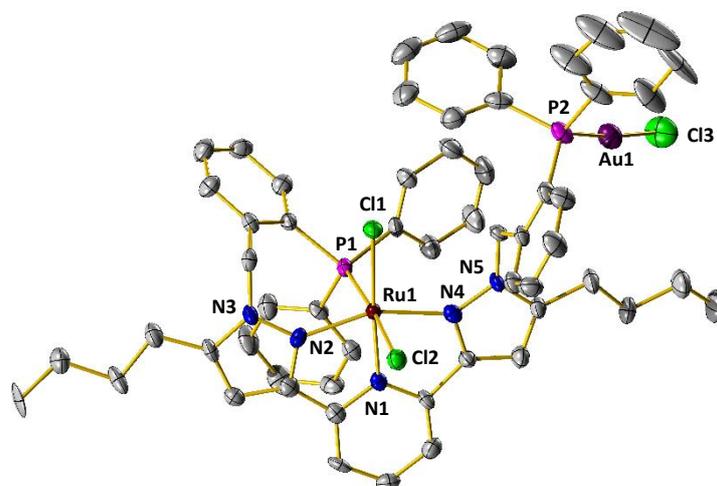


Abbildung 123: Röntgenstruktur des Komplexes $[\text{RuCl}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})\text{AuCl}]$ (AuRu).

Tabelle 25: Charakteristische Bindungslängen von $[\text{IrRuCN}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (29) und $[\text{RuCl}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})\text{AuCl}]$ (AuRu)

Bindungslänge	$[\text{IrRuCN}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (29) / Å	$[\text{RuCl}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})\text{AuCl}]$ (AuRu) / Å
N(1)-Ru(1)	1.988(3)	1.978(7)
N(2)-Ru(1)	2.051(3)	2.025(8)
N(4)-Ru(1)	2.112(3)	2.080(8)
C(17)-P(1)	1.850(4)	1.847(10)
C(45)-P(2)	1.844(4)	1.803(11)
P(1)-Ru(1)	2.354(8)	2.251(2)
C(58)-Ru(1)	2.075(4)	---
Cl(1)-Ru(1)	2.466(8)	2.451(2)
Cl(2)-Ru(1)	---	2.475(2)
Ir(1)-P(2)	2.327(8)	---
Ir(1)-Cl(2)	2.396(9)	---
Ir(1)-Cl(3)	2.4094(9)	---
C(58)-N(6)	1.128(5)	---
Au(1)-P(2)	---	2.211(3)
Au(1)-Cl(3)	---	2.276(3)

Tabelle 26: Charakteristische Bindungswinkel von [IrRuCN(N₃P₂-Bu)] (29**) und [RuCl₂(N₃P₂-Bu)AuCl] (AuRu)**

Bindungswinkel	[IrRuCN(N ₃ P ₂ -Bu)] (29) / °	[RuCl ₂ (N ₃ P ₂ -Bu)AuCl] (AuRu) / °
N(1)-Ru(1)-N(2)	77.2(11)	77.0(3)
N(1)-Ru(1)-N(4)	78.0(11)	78.4(3)
N(1)-Ru(1)-Cl(1)	173.6(8)	172.8(2)
P(1)-Ru(1)-C(58)	173.5(9)	---
P(1)-Ru(1)-Cl(1)	90.1(3)	89.9(8)
P(1)-Ru(1)-Cl(2)	---	174.8(9)
C(58)-Ru(1)-Cl(1)	---	---
Cl(2)-Ru(1)-Cl(1)	---	89.2(8)
N(2)-Ru(1)-N(4)	154.9(11)	155.2(3)
Cl(2)-Ir(1)-Cl(3)	87.5(3)	---
P(2)-Ir(1)-Cl(2)	87.4(3)	---
P(2)-Au(1)-Cl(3)	---	174.8(12)
N(6)-C(58)-Ru(1)	175.4(3)	---

Im direkten Vergleich der beiden Verbindungen ist die Ruthenium(II)-Phosphor-Bindungslänge des Komplexes [IrRuCN(N₃P₂-Bu)] (**29**) aufgrund des schwächeren -I-Effekts des Cyanidoliganden weniger stark gebunden und somit um 0.1 Å länger als bei [RuCl₂(N₃P₂-Bu)AuCl] (**AuRu**). Die Chloridogold(I)-Phosphor-Bindung ist um 0.126 Å kürzer als die Iridium(III)-Phosphor-Bindung und verursacht auch eine stärkere Verkürzung der Phosphor-Benzylkohlenstoff-Bindung. Weitere Bindungslängendifferenzen sind marginal und erfolgen im niedrigen zweistelligen Nachkommabereich. Die Bindungswinkel der beiden bimetalischen Komplexe unterscheiden sich ebenfalls nur sehr geringfügig und sind im Rahmen der Messgenauigkeit äquivalent. Die Einführung des Iridium(III)zentrums in den Komplex [RuCNCl(N₃P₂-Bu)] (**28**) führt zu einer Verlängerung der Ruthenium-Cyanid-Bindung bei gleichzeitiger Verkürzung der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung des Cyanids. Ebenso ändert sich der Ruthenium-Cyanid-Bindungswinkel um 4°. Aufgrund der strukturellen Analogie und des freidrehbaren Iridium(III)zentrums wurden die beiden Ruthenium(II)cyanidkomplexe **28** und **29** als Modellsysteme für die Erforschung kooperativer Effekte in katalytischen Reaktionen in Kapitel 3.4.5 eingehender untersucht.

3.4.2 Darstellung mono- und multimetallischer Übergangsmetallkomplexe mit Iridium(III)

Die multimetallischen Verbindungen **30** - **34** wurden als Vergleichssysteme des bimetallischen Komplexes $[\text{IrRuCN}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**29**) synthetisiert. Abbildung 124 skizziert die Umsetzung der verwendeten Vorstufe $[(\text{IrCl}_2\text{Cp}^*)]_2$ mit dem Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit 4 h Reaktionszeit. Nach Reduktion des Lösungsmittels und Fällen mit trockenem Diethylether konnte der homobimetallische Komplex $[\text{Ir}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**30**) als gelber Feststoff in 87%iger Ausbeute isoliert werden.

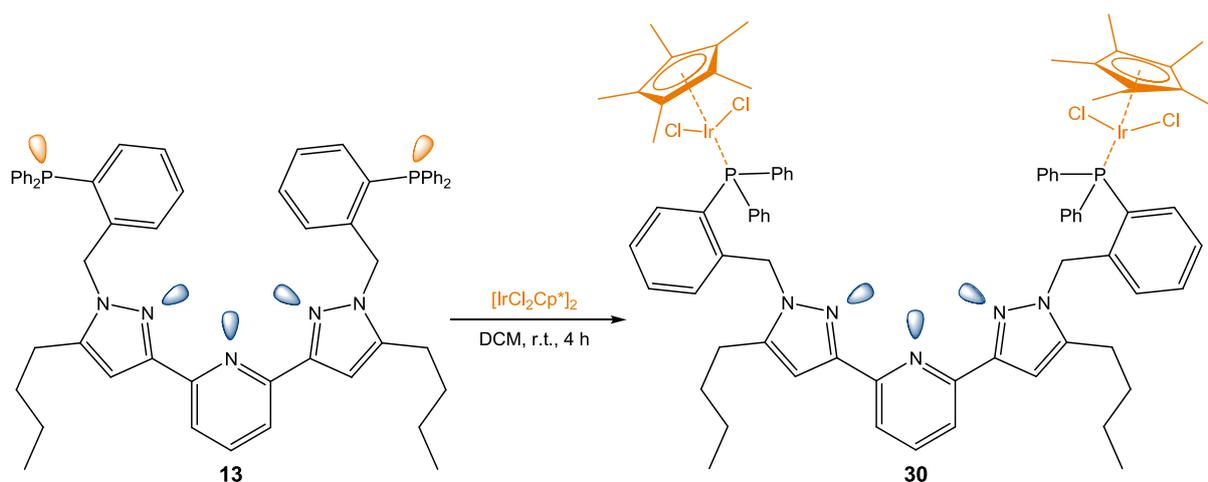


Abbildung 124: Synthese des Diiridium(III)komplexes **30**.

Die gemessenen ^1H -NMR-Spektren von Verbindung **30** zeigten analog zu dem Komplex **29** verbreiterte dynamische Signale, welche mit Hilfe temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie im Bereich von 213 K bis 295 K in 10 K-Schritten aufgelöst werden konnten. Zusätzlich wurden auch die ^{31}P -NMR-Spektren in 20 K-Schritten von 213 K bis 295 K aufgenommen. Die einzelnen Protonenspektren des Komplexes $[\text{Ir}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**30**) sind in Abbildung 125, die ^{31}P -NMR-Spektren in Abbildung 126 veranschaulicht. Mit zunehmender Absenkung der Temperatur kann das vorherige breite Multiplett-Signal der Methylenprotonen als einzelnes Dublett-Signal bei circa 4.77 ppm chemischer Verschiebung wahrgenommen werden. Auch die verbreiterten Signale im aromatischen Bereich des Spektrums werden durch die Temperaturabnahme besser aufgelöst und separiert. Die Phosphorsignale des Komplexes **30** sind im Vergleich zu Komplex $[\text{IrRuCN}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**29**) um 1.96 ppm und verglichen mit dem Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) um 18.54 ppm zu tieferem Feld verschoben. Bei abnehmender Messtemperatur insbesondere bei 233 K und 253 K spaltete sich das Singulett-Phosphorsignal des iridiumgebundenen Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) in zwei teilweise

überlappende Signale auf. Dies lässt auf eine Rotationsbarriere der *N*-Benzoldiphenylphosphanseitenarme bei diesen Temperaturen schließen.

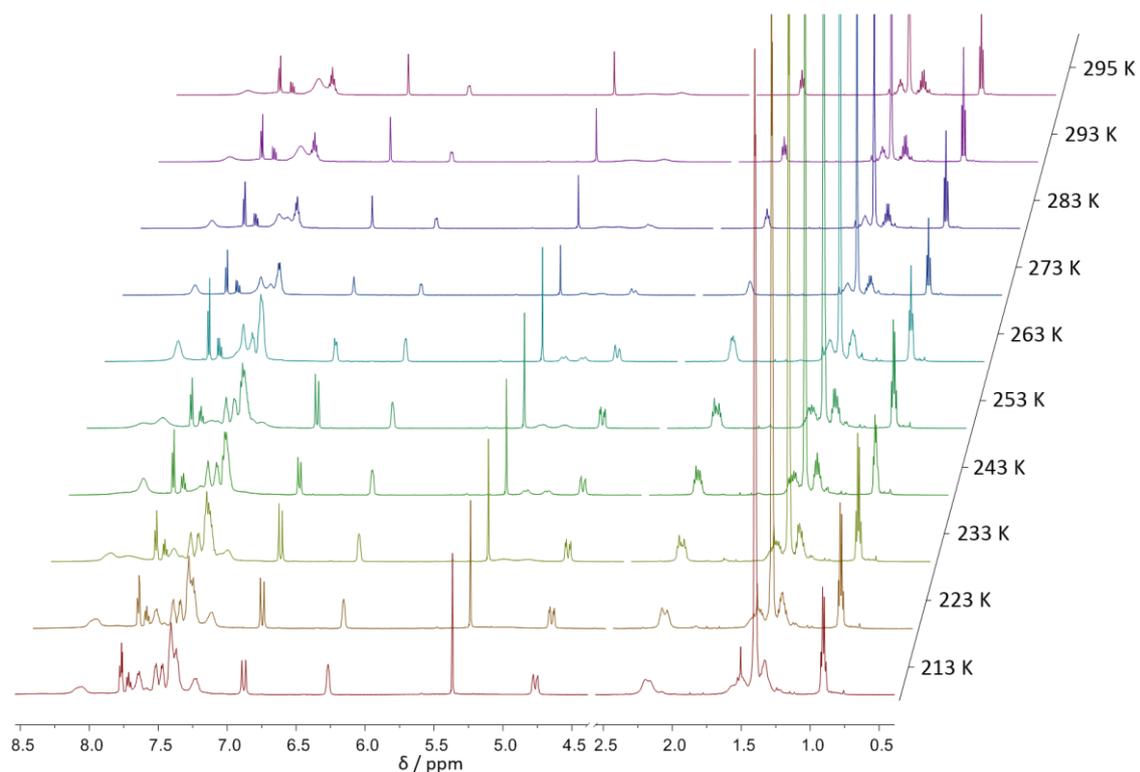


Abbildung 125: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (600.1 MHz, CD_2Cl_2) von Verbindung 30 stufenweise aufgenommen bei 213 K - 295 K in 10 K-Schritten.

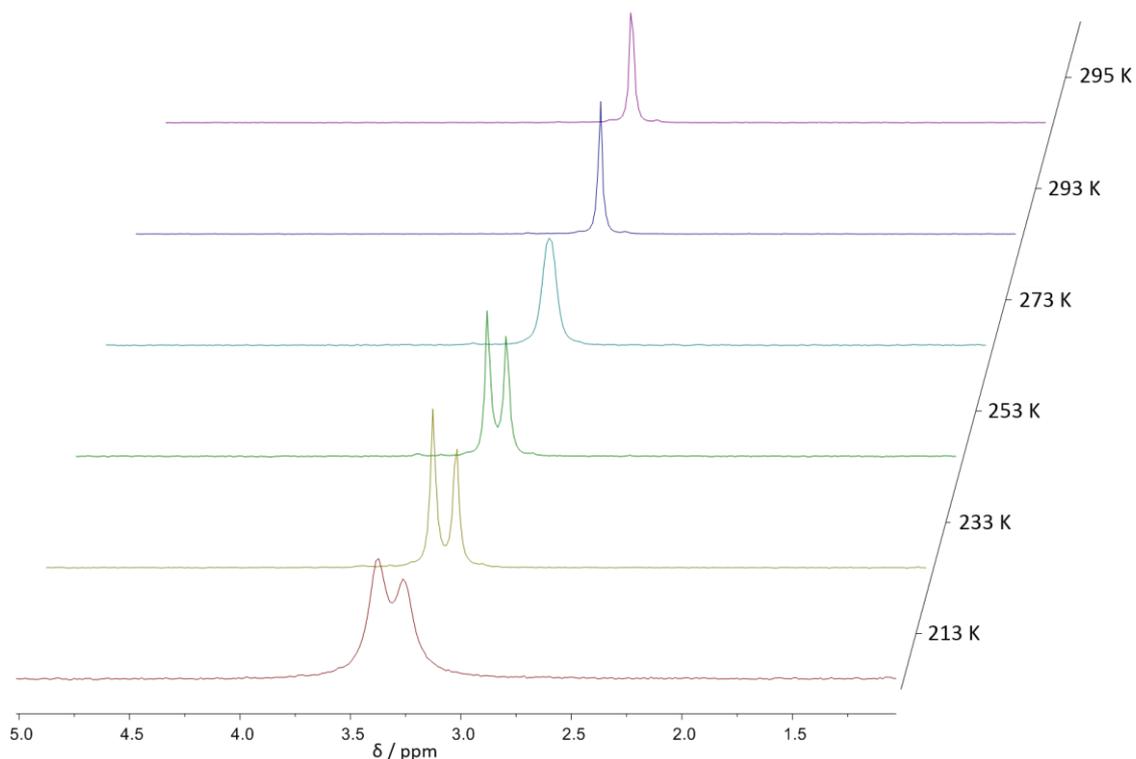


Abbildung 126: $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (243.0 MHz, CD_2Cl_2) von Verbindung 30 stufenweise aufgenommen bei 213 K - 295 K in 20 K-Schritten.

Diese Rotationsbarriere konnte durch die Einführung von Zink(II)chlorid als Lewis-saures Zentrum in die freie „N,N,N-Tasche“ des Bispyrazolylpyridingrundgerüsts weiter verstärkt werden. Dazu wurde zunächst der monometallische Komplex $[\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**39**) durch Umsetzung von wasserfreiem Zink(II)chlorid mit dem Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) in trockenem, entgastem THF nach 16 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur und anschließender Aufarbeitung als farbloser Feststoff erhalten. Dieser wurde in 10 mL entgastem Dichlormethan gelöst und mit der bereits in 10 mL entgastem Dichlormethan gelösten Iridium(III)-vorstufe $[(\text{IrCl}_2\text{Cp}^*)]_2$ tropfenweise versetzt. Die blassgelbe Lösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, auf 1/3 des ursprünglichen Lösungsmittelvolumens eingeeengt und der Komplex $[\text{Ir}_2\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**32**) mit Hilfe von entgastem Diethylether als gelber Feststoff gefällt. Abbildung 127 beschreibt die Syntheseroute des trimetallischen Komplexes **32** ausgehend von dem Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**).

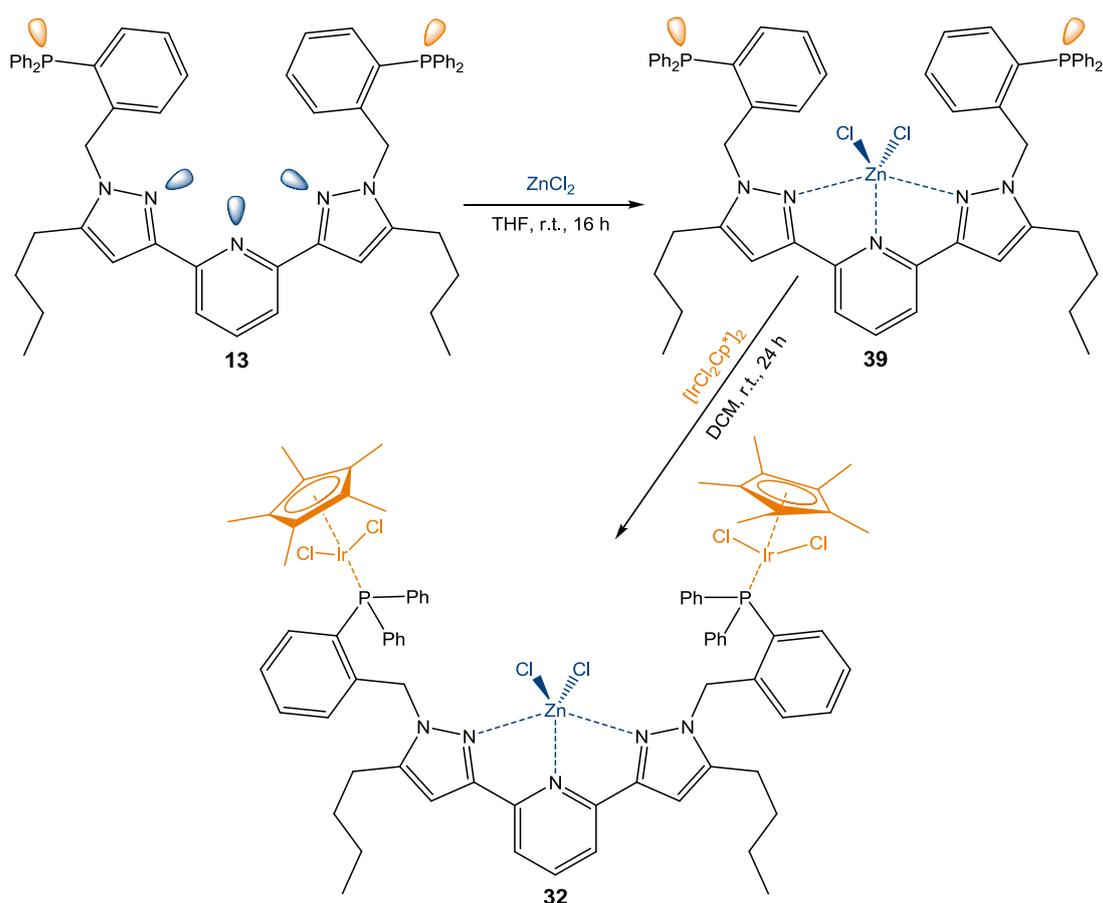


Abbildung 127: Syntheseroute des heterotrimetallischen Komplexes $[\text{Ir}_2\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**32**).

Eine erfolgreiche Koordination von Zink(II)chlorid in die tridentate Bindungstasche des Bispyrazolylgrundgerüsts kann anhand der chemischen Verschiebung des *para*-ständigen Pyridinprotons zu tieferem Feld im gemessenen ^1H -NMR-Spektrum des Komplexes

[ZnN₃P₂-Bu] (**39**) beobachtet werden. Die Einflüsse der Lewis-Säure Zink(II)chlorid auf die Protonensignale des Liganden N₃P₂-Bu (**13**) werden in Abbildung 128 veranschaulicht.

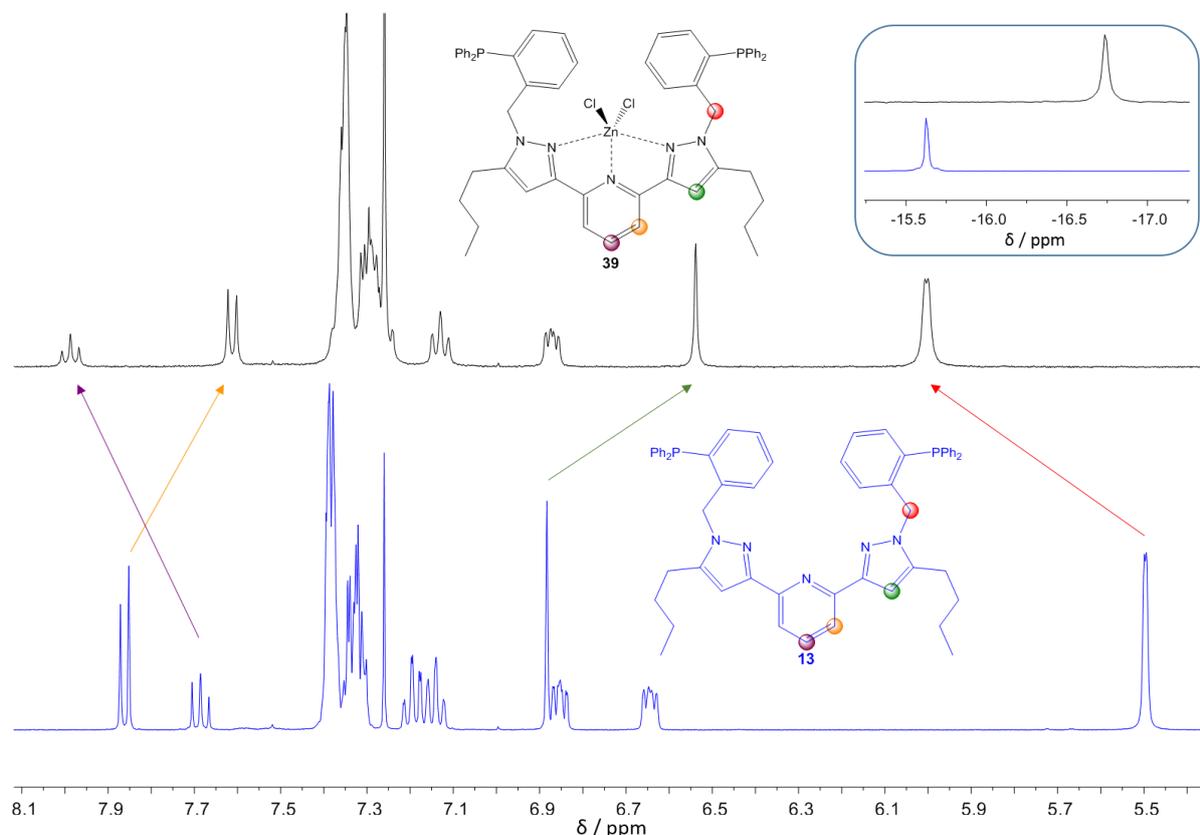


Abbildung 128: ¹H-NMR-(400.1 MHz, CDCl₃, r.t.) und ³¹P-NMR-Spektren (162 MHz, CDCl₃, r.t., blau gerahmtes Fenster) der Verbindungen **13** (blau) und **39** (schwarz).

Während das *para*-ständige Pyridinprotonensignal des Komplexes **39** mit 7.99 ppm bei 0.3 ppm tieferem Feld lokalisiert ist als das des Liganden **13**, werden die *meta*-Pyridin- und Pyrazolprotonen zu höherem Feld verschoben. Gleichartige Pyridinprotonenverschiebungen konnten von Hopa *et al.* an analogen 2,6-Bis(pyrazol-2-yl)pyridindichloridozink(II)komplexen beobachtet werden.^[157] Eine stärkere Entschirmung erfolgte bei den Methylenprotonen der *N*-Benzyl-diphenylphosphanseitenarme, deren Protonensignal mit 6.0 ppm um 0.5 ppm zu tieferem Feld verschoben wurde. Simon P. Walg beschrieb bereits 2015 in seiner Dissertation eine ähnliche Entschirmung für die *N-H*-Protonen der von ihm untersuchten Bispyrimidinylpyridindichloridozink(II)komplexe, die jedoch auf einer Wechselwirkung mit den Chloridoliganden des Lewis-sauren Zentrums beruhen.^[30] Auffallend ist die Abschirmung des Phosphorsignals im ³¹P-NMR-Spektrum des Komplexes [Zn(N₃P₂-Bu)] (**39**). Dieses verschiebt sich um mehr als 1.1 ppm von -15.51 ppm beim Liganden **13** zu -16.74 ppm bei Verbindung **39**. Im Vergleich dazu konnte das Phosphorsignal für den freien *N*-Benzyl-

diphenylphosphanseitenarm des Rutheniumcyanidkomplexes $[\text{RuCNCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**28**) mit -14.06 ppm chemischer Verschiebung bei tieferem Feld als das Phosphorsignal des Liganden **13** ermittelt werden. Dennoch führt die Koordination des Pentamethylcyclopentadienyldichloridoiridium(III)zentrums an die Phosphoratome des Zink(II)komplexes **39** zu einer stärkeren Entschirmung selbiger, sodass sich ein breites Phosphor-Singulett-Signal bei 1.26 ppm chemischer Verschiebung im ^{31}P -NMR-Spektrum ergibt. Die in Abbildung 129 und Abbildung 130 dargestellten ^{31}P -NMR- und ^1H -NMR-Spektren zeigen durchgehend verbreiterte Signale, die im Falle des Protonen-NMR-Spektrums selbst durch Messungen bei tiefer Temperatur nur teilweise aufgelöst werden konnten.

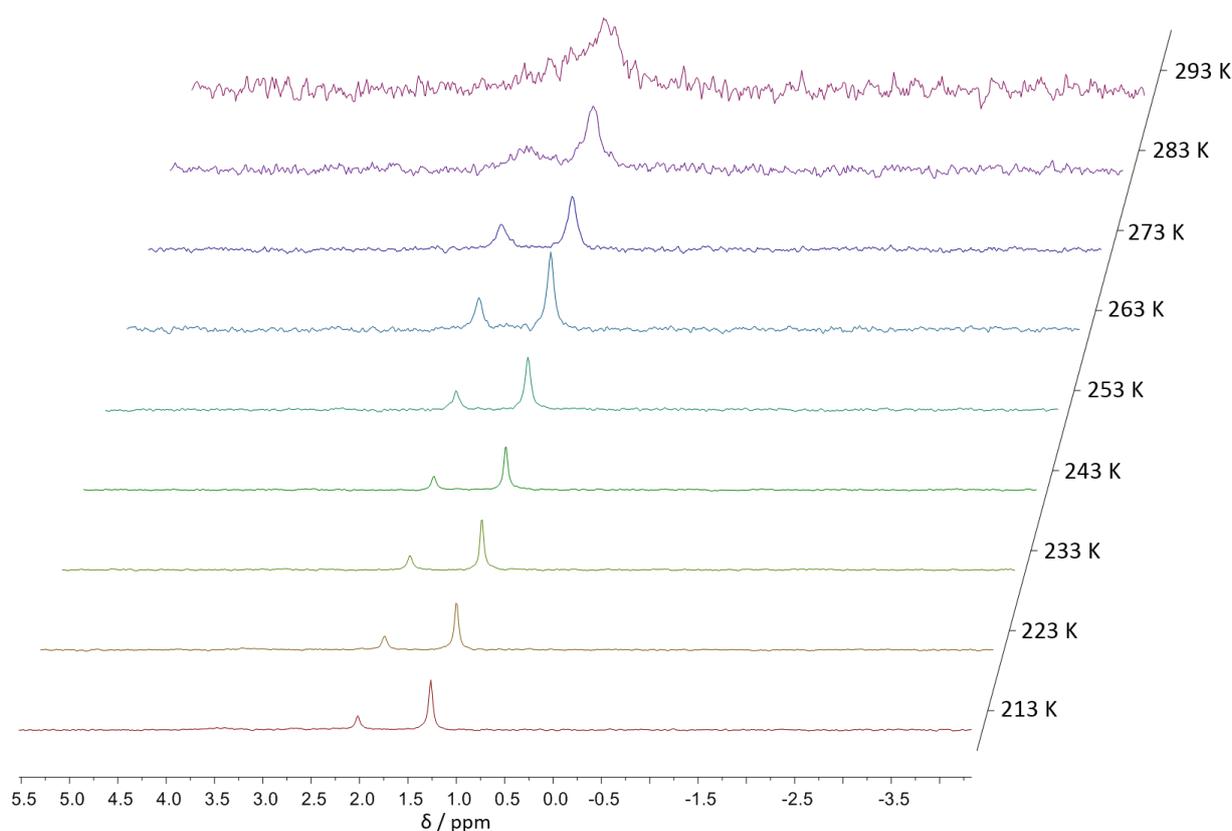


Abbildung 129: ^{31}P -NMR-Spektren (243.0 MHz, CD_2Cl_2) des Komplexes $[\text{Ir}_2\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**32**) gemessen in einem Temperaturbereich von 213 K - 293 K.

Aus den in Abbildung 129 gezeigten ^{31}P -NMR-Spektren wird ersichtlich, dass schon bereits unterhalb von 20 °C eine Aufspaltung des breiten Singulett-Signals zu zwei Singulett-Signalen unterschiedlicher Intensität stattfindet, deren chemische Verschiebungen sich mit 1.14 ppm und 1.87 ppm um 0.73 ppm unterscheiden. Diese Aufspaltung kann entweder durch eine Rotationsbarriere der *N*-gebundenen Alkylseitenarmen des Liganden oder durch Wechselwirkung der Chloridoliganden eines Metallzentrums mit dem jeweiligen anderen Metallzentrum verursacht werden. Pettinari *et al.* veröffentlichten 2007 kationische Komplex-

verbindungen, deren Gegenion ein Pentamethylcyclopentadienyltrichloroiridium(III)metallat bildete, sodass eine Wechselwirkung des Iridium(III)zentrums mit den Chloridoliganden der Lewis-Säure Zink(II) trotz elektronenreicher Liganden nicht ausgeschlossen werden kann.

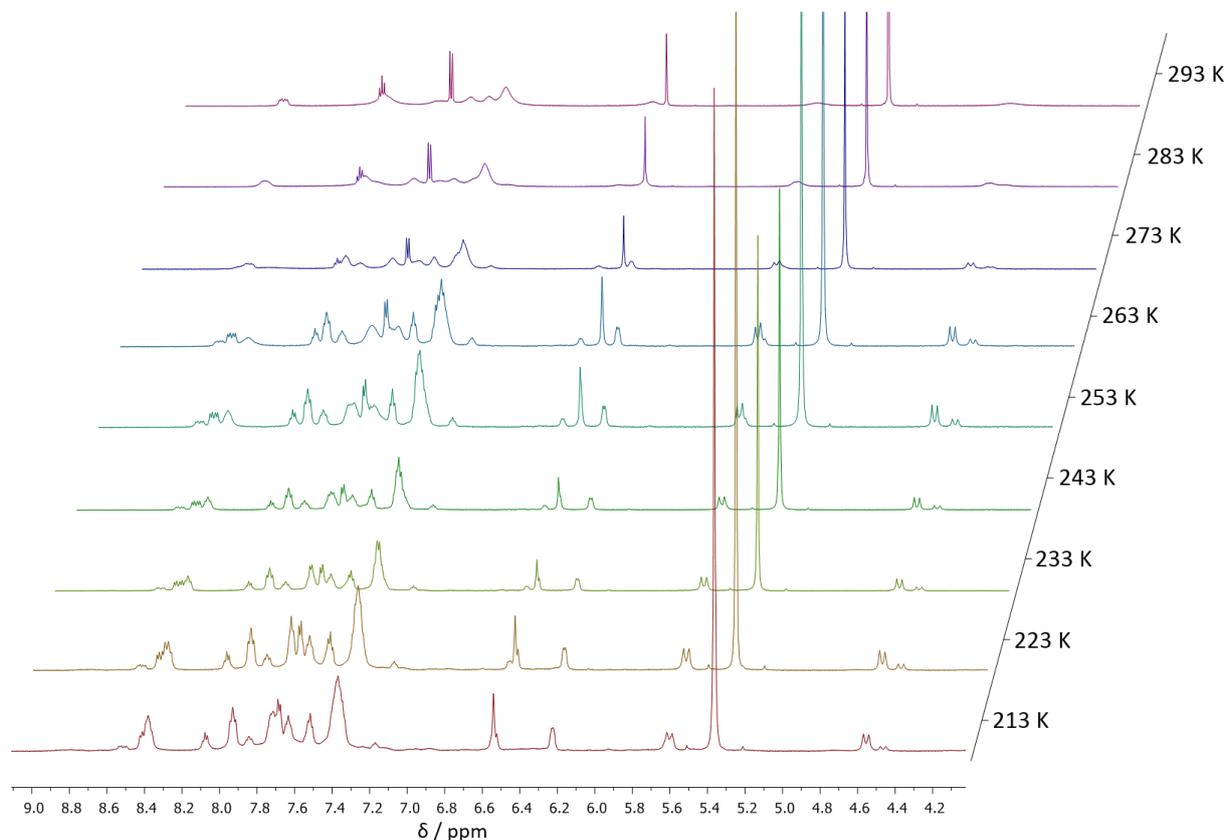


Abbildung 130: ^1H -NMR-Spektren (600.1 MHz, CD_2Cl_2) des Komplexes $[\text{Ir}_2\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**32**) gemessen in einem Temperaturbereich von 213 K - 293 K.

Bei 20 °C sind die Pyridinprotonen als scharf definierte Signale bei 8.06 ppm und 7.69 ppm aus den breiten Protonensignalen des aromatischen Bereichs abgrenzbar. Die Koordination des Zink(II)chlorids an das Pyridinstickstoffatom führt auch bei dem Komplex $[\text{Ir}_2\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**32**) zu einer chemischen Verschiebung von 8.06 ppm für das *para*-Pyridinproton. Mit abnehmender Temperatur werden die breiten aromatischen Protonensignale zunehmend aufgelöst und es erfolgt ab -30 °C eine erneute Vermischung der Signale. Die ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten belegen eine erfolgreiche Synthese des Komplexes $[\text{Ir}_2\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**32**), da sowohl eine Koordination von Zink(II) an das Pyridinstickstoffatom des Bispyrazolylpyridinliganden als auch die Koordination der Iridium(III)vorstufe an die Phosphoratome der *N*-Benzoldiphenylphosphanseitenketten nachgewiesen werden konnte.

Neben den diamagnetischen bi- und trimetallischen Komplexverbindungen mit Ruthenium(II) und Zink(II) wurden auch paramagnetische heterotrimetallische *high spin*-

Komplexe mit Cobalt(II)chlorid und Chrom(III)chlorid synthetisiert und in Kapitel 3.4.5 katalytisch untersucht. Zusätzlich wurde ein chiraler trimetallischer Komplex unter Verwendung des chiralen C_2 -symmetrischen Liganden N_3P_2 -Ca (**15**), $CoCl_2$ und $[(IrCl_2Cp^*)]_2$ synthetisiert. Die erfolgreiche Synthese der paramagnetischen Verbindungen konnte durch elementaranalytische Messungen bestätigt werden.

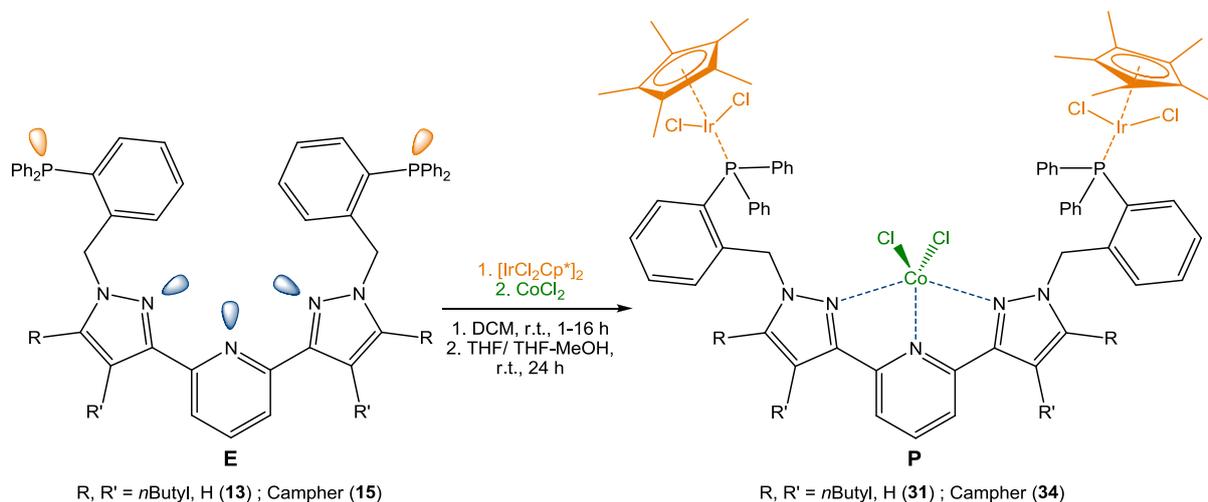


Abbildung 131: Syntheschema der multimetallischen Komplexe **31** und **34**.

Für die Synthesen des trimetallischen Komplexes **31** wurde entweder der Komplex $[Ir_2(N_3P_2-Bu)]$ (**30**) vorher *in-situ* generiert oder bereits synthetisierter Komplex **30** eingesetzt. Der chirale Komplex **34** wurde ausschließlich direkt aus dem Liganden N_3P_2 -Ca (**15**) synthetisiert. Im Gegensatz zu den Chrom(III)-, Ruthenium(II)- und Zink(II)komplexen wurde bei den multimetallischen Cobalt(II)komplexen nicht zuerst die „härtere“ Lewis-Säure Cobalt(II) an die Stickstoffatome des tridentaten Bispyrazolylpyridingrundgerüsts koordiniert, da sonst eine anteilige Koordination an ein Phosphoratom mit zusätzlicher Ausbildung eines chloridoverbrückten Cobaltdimers stattfindet. Um diese Reaktion zu umgehen, wurden zunächst die Phosphangruppen der Liganden **13** und **15** an die Iridium(III)vorstufe $[(IrCl_2Cp^*)]_2$ in DCM koordiniert. Der entstandene homobimetallische Iridium(III)komplex wurde dann mit Cobalt(II)chlorid in THF bzw. einem THF-MeOH-Gemisch umgesetzt, um die Komplexe $[CoIr_2(N_3P_2-Bu)]$ (**31**) und $[CoIr_2(N_3P_2-Ca)]$ (**34**) zu erhalten. ESI-MS-Spektren des Komplexes **31** zeigen ein überlagertes Signalpattern bei 863.18 m/z, welches der dikationischen Form des Komplexes $[C_{77}H_{85}Cl_4CoIr_2N_5P_2]^{2+}$ zugeordnet werden kann. Ein Ausschnitt des gemessenen und des simulierten ESI-MS-Spektrums sind in Abbildung 132 dargestellt.

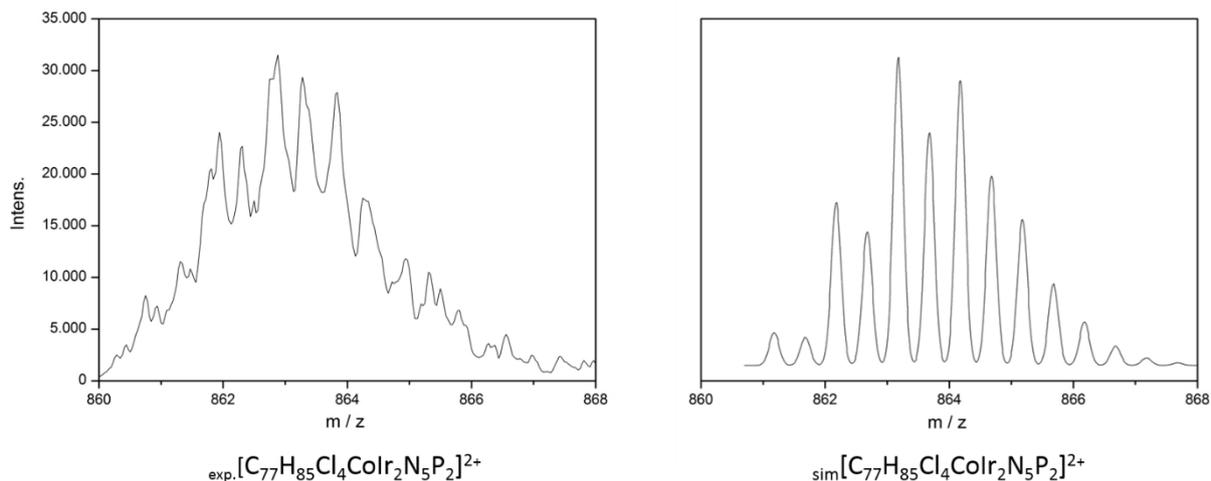


Abbildung 132: Ausschnitt des experimentellen und simulierten ESI-MS-Spektrums des Komplexes **31** in dikationischer Form.

Aufgrund des paramagnetischen Charakters des Cobalt(II)zentrums führten NMR-Messungen zu keinen zielführenden Ergebnissen, da die NMR-Signale durch den Einfluss des Cobalt(II)zentrums stark verbreitert und verschoben wurden. Lediglich die ^{31}P -NMR-Spektren konnten soweit aufgelöst werden, dass für den Komplex **31** ein Dublett-Signal mit einer Kopplungskonstante von 3.4 Hz bei -3.31 ppm chemischer Verschiebung ermittelt wurde. Da protonenentkoppelt gemessen wurde, besteht natürlich die Möglichkeit, dass es sich nicht um eine Kopplung, sondern um nicht chemisch äquivalente Konformere, hervorgerufen durch Wechselwirkungen der Metallzentren mit den Chloridoliganden des Nachbarmetallzentrums, handeln könnte. Dieses Phänomen wurde bereits für den Zink(II)diiridium(III)-komplex $[\text{Ir}_2\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**32**) ausführlicher diskutiert. Für Komplex **34** ergibt sich ein breites Singulett-Signal bei -2.08 ppm, da dessen sperriges Ligandenrückgrat Wechselwirkungen von Cobalt(II)- und Iridium(III)zentren einschränkt, was sich auch, wie in Kapitel 3.4.5 genauer beschrieben, auf die katalytische Aktivität des Komplexes **34** bei Transferhydrierungsreaktionen auswirkt.

Mit dem Komplex $[\text{CrIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**33**) wurde ein trimetallisches Vergleichssystem synthetisiert, bei dem im Gegensatz zu den Komplexen **31**, **32** und **34** keines der beiden Übergangsmetallzentren eine freie Koordinationsstelle aufweist. Dafür wurde zunächst wie bei Komplex $[\text{Ir}_2\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**32**) das monometallische Derivat, in diesem Fall mit einem oktaedrisch koordinierten Chrom(III)zentrum (**38**), ausgehend von dem Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) und Tristetrahydrofuranchrom(III)chlorid (**P5**) synthetisiert. Die Chrom(III)verbindung **38** konnte mit 92%iger Ausbeute als dunkelgrüner Feststoff isoliert werden. Die Umsetzung zum trimetallischen Komplex **33** erfolgte dann in entgastem Dichlormethan für 2 h und lieferte

den gewünschten Zielkomplex $[\text{CrIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**33**) in 70%iger Ausbeute über zwei Synthesestufen als grasgrünen Feststoff. Das Reaktionsschema dieser Reaktion ist in Abbildung 133 dargestellt.

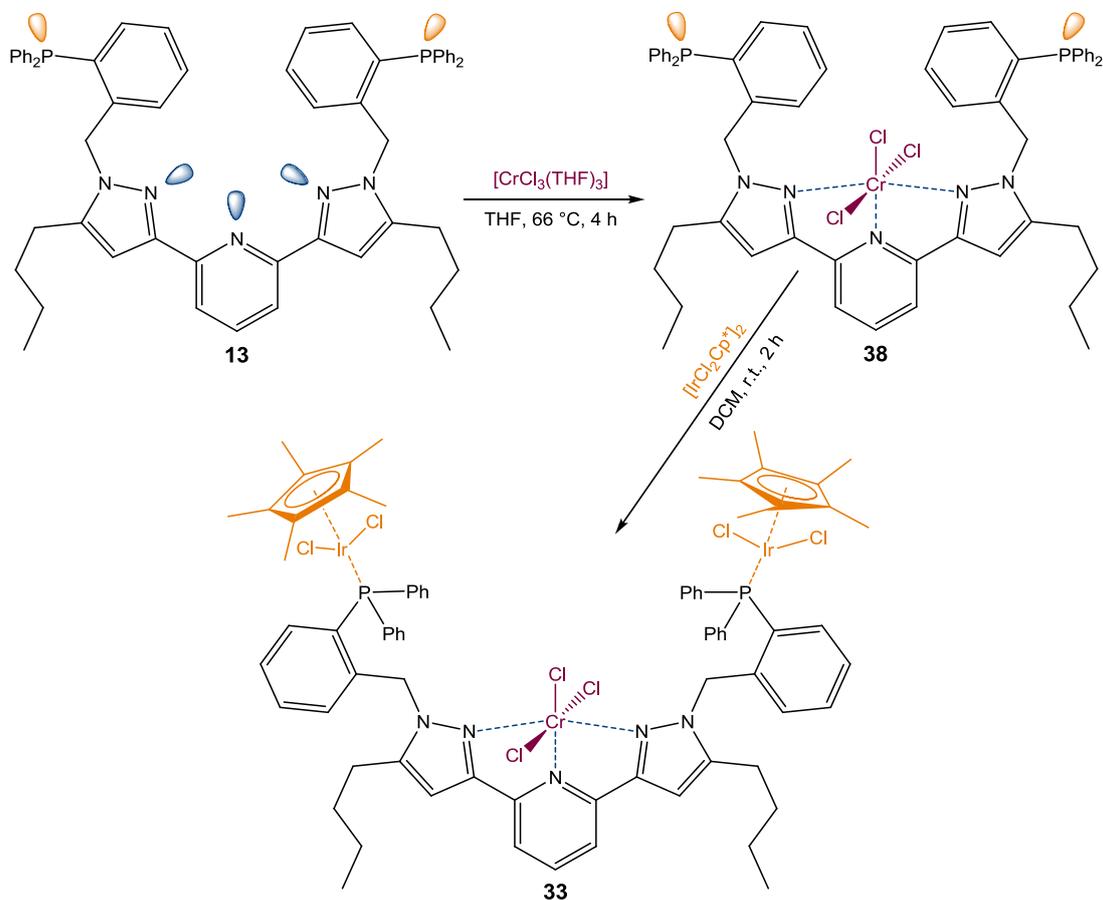


Abbildung 133: Syntheseroute des heterotrimetallischen Komplexes $[\text{CrIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**33**).

Die gemessenen ESI-MS-Spektren der Verbindungen **33** und **38** zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den simulierten Spektren für die monokationischen Komplexderivate, die durch Abspaltung eines Chloridoliganden unter ESI-MS-Bedingungen erzeugt wurden. Abbildung 134 veranschaulicht Ausschnitte der experimentell bestimmten und simulierten ESI-MS-Spektren beider Verbindungen und zeigt eine postulierte kationische Struktur der Komplexverbindungen. Alle in Kapitel 3.4.1 synthetisierten Verbindungen wurden auf ihre katalytische Aktivität in der Reduktion von Carbonylverbindungen untersucht. Die Ergebnisse der Katalysen werden in Kapitel 3.4.5 ausführlich diskutiert.

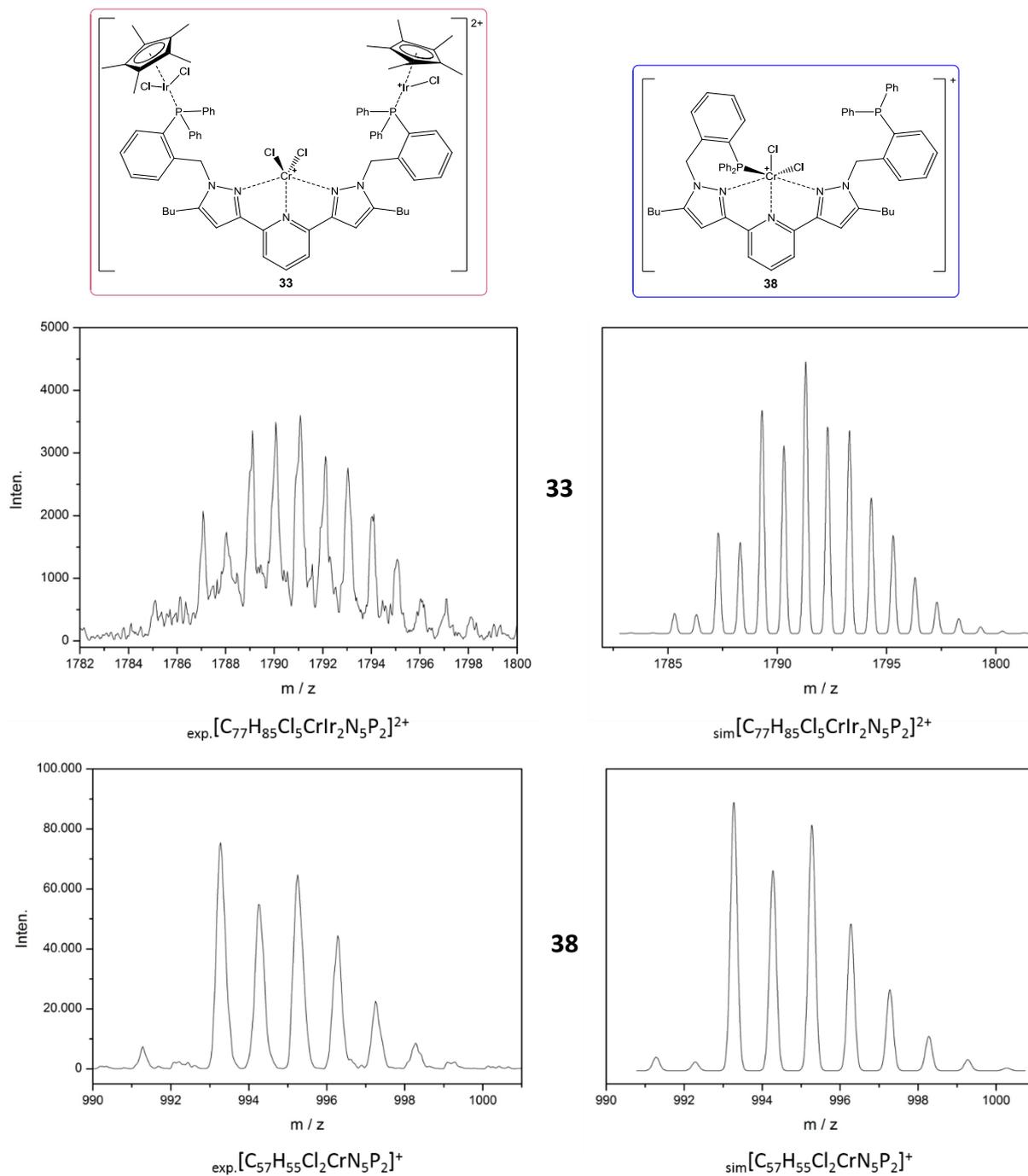


Abbildung 134: Ausschnitte der experimentellen und simulierten ESI-MS-Spektren der Komplexe 33 (unten) und 38 (oben).

3.4.3 Darstellung der homobimetallischen Übergangsmetallkomplexe

Neben den heterotrimetallischen Iridium(III)komplexen **31** - **34** und ihren Vorstufen **30**, **38** - **39** welche für erste Testreaktionen in der multimetallischen Katalyse synthetisiert wurden, konnten auch homobimetallische Komplexverbindungen mit den Übergangsmetallen Cobalt(II), Eisen(II), Gold(I) und Rhodium (III) erfolgreich dargestellt werden.

Aufgrund der Formierung homobimetallischer Cobalt(II)- und Eisen(II)komplexe bei direkter Reaktion von Cobalt(II)chlorid und Eisen(II)chlorid mit dem Liganden N_3P_2 -Bu (**13**) musste wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben für die Synthese der trimetallischen Cobalt(II)-Iridium(III)-verbindungen **31** und **34** eine differenzierte Syntheseroute verwendet werden. Das Reaktionsschema der direkten Umsetzung von Cobalt(II)- und Eisen(II)chlorid mit dem Liganden N_3P_2 -Bu (**13**) ist in Abbildung 135 in Lewisschreibweise skizziert.

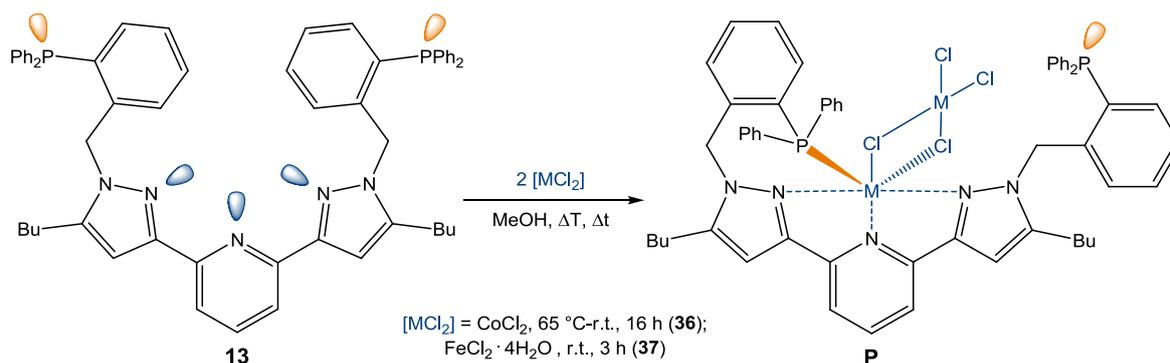


Abbildung 135: Syntheschema der Komplexverbindungen $[Co_2(N_3P_2-Bu)]$ (**36**) und $[Fe_2(N_3P_2-Bu)]$ (**37**).

Dabei wurde die jeweilige Metallvorstufe zunächst in Methanol gelöst und anschließend mit dem Liganden **13** versetzt. Nach Ende der Reaktionszeit wurden die Komplexverbindungen isoliert und via Etherdiffusion kristallisiert. Verbindung **36** konnte mit 85% Ausbeute als dunkelgrüne und Verbindung **37** mit 71% Ausbeute als orangefarbene nadelförmige Kristalle erhalten werden, wobei nur die Einkristalle des Cobalt(II)derivats eine geeignete Größe aufwiesen, um röntgendiffraktometrisch vermessen zu werden. Erste Testreaktionen mit nur einem Äquivalent der Metallvorstufen erzielten mit weniger als 50% geringere Ausbeuten, da die Struktur der Komplexe noch nicht bekannt war und somit eine gezielte Synthese mit zwei Äquivalenten erst nach Strukturaufklärung erfolgte. Diese wurde mit Hilfe der gemessenen Röntgenstruktur von Verbindung **36** und der ESI-Massenspektrometrie durchgeführt. Abbildung 136 gibt einige Beispiele für die detektierten ionischen Zerfallsprodukte der Verbindungen **36** und **37** wieder. In den im positiven Modus aufgenommenen ESI-MS-Spektren beider Verbindungen sind sowohl Massensignale für dikationische homoleptische Komplexverbindungen mit einem Metallzentrum und zwei Äquivalenten N_3P_2 -Bu (**13**) (b), als auch die monokationischen Spezies mit einem Chloridoliganden, einem Äquivalent N_3P_2 -Bu (**13**) und einem Metallzentrum (a) vertreten. Im negativen Modus des Spektrums konnten die einfach (rot) und zweifach (pink) negativgeladenen Zerfallsprodukte der heteroleptischen Spaltung von Verbindung **36** und **37**

als Tri- und Tetrachlorometallate detektiert werden. In Abbildung 137 sind beispielhaft Ausschnitte der gemessenen (I-III) und simulierten (IV-VI) ESI-MS-Spektren des Komplexes $[\text{Fe}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**37**) dargestellt.

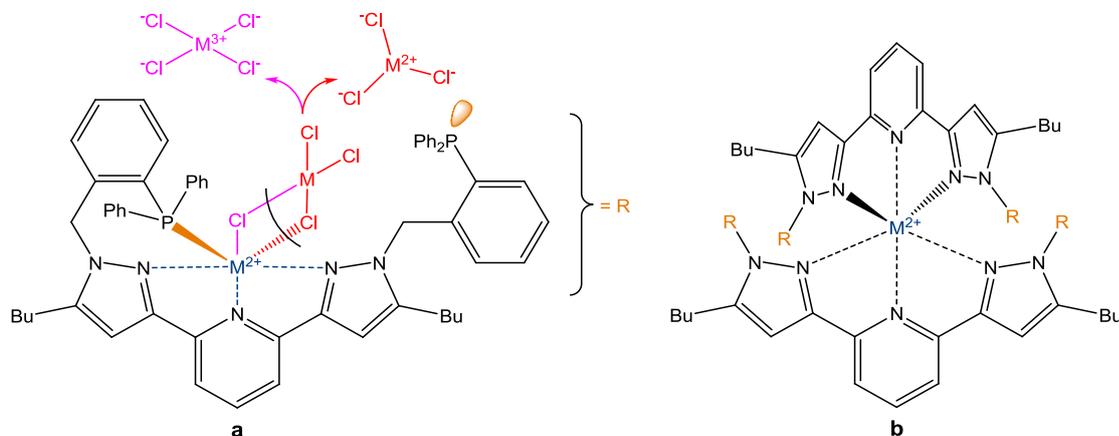


Abbildung 136: Beispiele für die während des ESI-MS-Prozesses gebildeten Zerfallsprodukte.

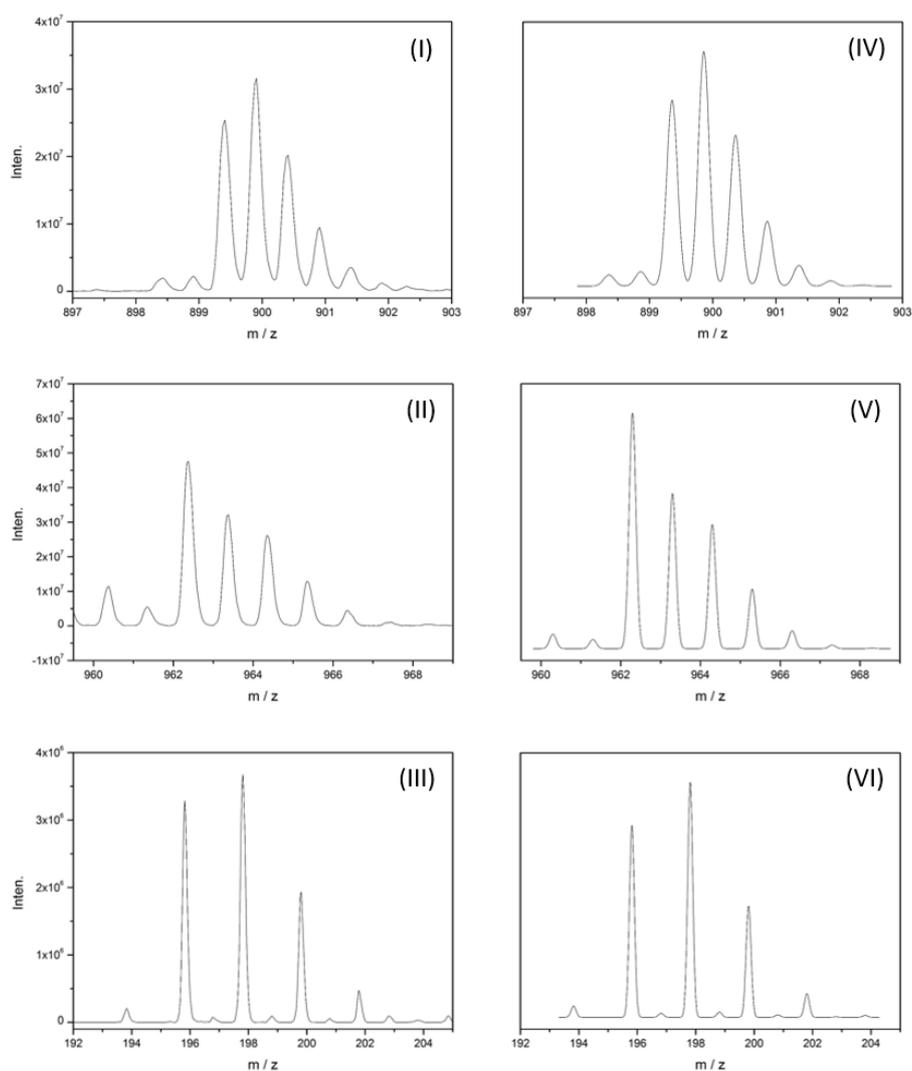


Abbildung 137: Ausschnitte der experimentellen (I-III) und simulierten (IV-VI) ESI-MS-Spektren des Komplexes $[\text{Fe}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**37**), mit $[\text{Fe}(\text{C}_{57}\text{H}_{55}\text{N}_5\text{P}_2)_2]^{2+}$ (I, IV), $[\text{FeCl}(\text{C}_{57}\text{H}_{55}\text{N}_5\text{P}_2)]^+$ (II, V), $[\text{FeCl}_4]^-$ (III, VI).

Der homobimetallische Komplex $[\text{Co}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**36**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P-1 als dunkelgrüne Kristalle. Die detektierte Röntgenstruktur des Dicobalt(II)komplexes **36** wird in Abbildung 138 veranschaulicht und zeigt eine für diese Ligandenklasse ungewöhnliche, verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung des ligandgebundenen Cobalt(II)-zentrums. Tabelle 27 gibt die charakteristischen Bindungslängen und -winkel von $[\text{Co}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**36**) wieder.

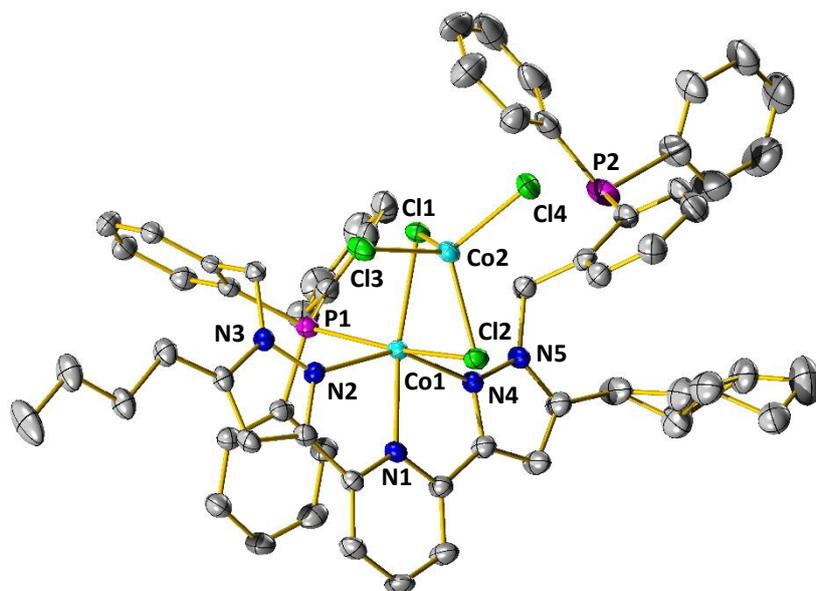


Abbildung 138: Röntgenstruktur von $[\text{Co}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**36**) (ohne Darstellung von Lösungsmittelmolekülen oder H-Atomen).

Tabelle 27: Charakteristische Bindungslängen und -winkel von $[\text{Co}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**36**)

Bindungslänge	Komplex 36 / Å	Bindungswinkel	Komplex 36 / °
N(1)-Co(1)	2.105(2)	N(1)-Co(1)-Cl(1)	167.9(6)
N(2)-Co(1)	2.103(2)	N(1)-Co(1)-P(1)	101.8 (6)
N(4)-Co(1)	2.158(2)	N(2)-Co(1)-N(4)	147.8(8)
P(1)-Co(1)	2.546(7)	Cl(1)-Co(1)-Cl(2)	84.0(2)
Cl(1)-Co(1)	2.456(6)	Cl(1)-Co(2)-Cl(2)	92.3(2)
Cl(2)-Co(1)	2.556(7)	Cl(3)-Co(2)-Cl(4)	110.0(3)
Cl(1)-Co(2)	2.335(7)	P(1)-Co(1)-Cl(2)	169.2(2)
Cl(2)-Co(2)	2.318(7)	P(1)-Co(1)-Cl(1)	90.2(2)
Cl(3)-Co(2)	2.240(7)	Co(1)-Cl(1)-Co(2)	88.1(2)
Cl(4)-Co(2)	2.213(7)	Co(1)-Cl(2)-Co(2)	86.1(2)

Das in der *N,N,N*-„Bindungstasche“ gebundene Cobalt(II)zentrum bildet mit einem weiteren Cobalt(II)atom ein chloridoverbrücktes Dimer und wird zusätzlich durch Koordination eines Phosphanseitenarms stabilisiert, sodass sich eine verzerrt oktaedrische Struktur ergibt. Der zweite *N*-Benzylidiphenylphosphanseitenarm des Liganden koordiniert an keines der beiden Übergangsmetallzentren. Zusätzlich weist eine der Butylgruppen des bifunktionellen Liganden N_3P_2 -Bu (**13**) eine starke Fehlordnung auf.

Mangels direkter oktaedrischer Vergleichsstrukturen mit Bispyrazolylpyridin- oder Terpyridinliganden in der Literatur, wurden Analogien zu den kristallographischen Daten eines homobimetallischen Cobalt(II)chloridkomplexes mit Polyethern als Liganden geschlossen.^[243] Die Cobalt(II)-Chlorid-Bindungen des oktaedrisch koordinierten Cobaltions sind mit 0.121 Å - 0.238 Å deutlich länger als die des tetraedrisch koordinierten Cobaltions, dessen Cobalt(II)-Chlorid-Bindungslängen zwischen 2.213(7) Å - 2.335(7) Å variieren. Die Cobalt(II)-Chlorid-Bindungslängenunterschiede beider Cobalt(II)zentren sind im Vergleich zu den von Petriček ermittelten Bindungslängen für das polyetherstabilisierte Cobalt(II)chloriddimer anteilig um bis zu 0.07 Å größer. Mit Bindungswinkeln zwischen 147.8(8) ° und 169.2(2) ° entlang der *transoid* angeordneten Ligandenatome wird deutlich, dass durch die chloridoverbrückte Bindung des zweiten Cobalt(II)zentrums die für Cobalt(II)bispirazolylpyridin vorherrschende trigonal bipyramidale Struktur^[76b, 222] energetisch ungünstig erscheint und das Cobalt(II)zentrum in eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung gezwungen wurde. Die verlängerten Cobalt(II)-Chlorid-Bindungen des Co(1)-Atoms deuten auf einen Elektronendichtemangel am Übergangsmetallzentrum. Dieser wird durch schwache Koordination einer der beiden Phosphanseitenketten ausgeglichen. Die Bindung ist im Vergleich zu dem Komplex $[RuCNCl(N_3P_2-Bu)]$ (**28**), dessen Ruthenium(II)-Phosphor-Bindung 2.359(5) Å beträgt, mit 2.546(7) Å um 0.187 Å länger.

Die Verbindungen **36** und **37** sind prinzipiell für die Synthese heterotrimetallischer Komplexe geeignet, jedoch zeigten die ESI-MS-Spektren, dass insbesondere die Metall-Chlorid-Metall-Bindung sehr instabil ist und im Laufe einer Umsetzung zerfallen könnte. Der Reaktionsverlauf und die Anzahl an Nebenprodukten könnte somit nicht kontrolliert werden, was einen Einsatz der Verbindungen $[Co_2(N_3P_2-Bu)]$ (**36**) und $[Fe_2(N_3P_2-Bu)]$ (**37**) für die multimetallische Synthese bisher verhinderte.

Die homobimetallischen Verbindungen $[\text{Rh}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**35**) und $[\text{Au}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**42**) dienen nicht als Ausgangsprodukte für die multimetallische Komplexsynthese, sondern wurden als Vergleichsmodelle für den Iridium(III)komplex **30** und den homoleptischen Tetragold(I)-komplex (**43**) synthetisiert. Für die Synthesen wurden die beiden Vorstufen $[(\text{RhCl}_2\text{Cp}^*)]_2$ und $[\text{AuCl}(\text{THT})]$ (**P3**) sowie der Ligand $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) in trockenem, entgastem Dichlormethan gelöst und bei Raumtemperatur für 4 h bis 5 h gerührt. Danach wurde die Reaktionslösung unter vermindertem Druck aufkonzentriert und die Komplexe als roter (**35**) bzw. farbloser (**42**) Feststoff gefällt und in 80 - 83%iger Ausbeute isoliert. Die Koordination der vergleichsweise weichen Lewis-Säuren Rhodium(III) und Gold(I) erfolgte ausschließlich, wie in Abbildung 139 schematisch skizziert, an den weichen Lewis-basischen Phosphanzentren des Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**).

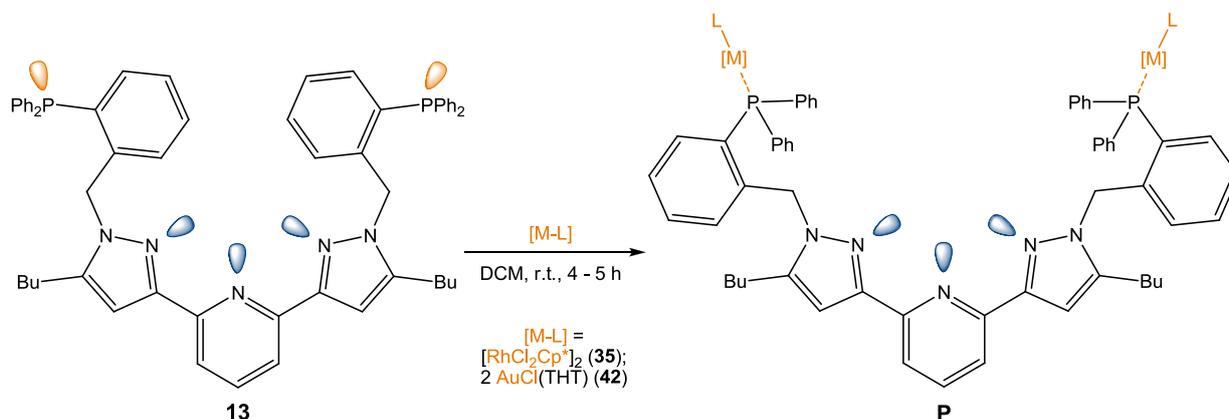


Abbildung 139: Syntheschema der Komplexe $[\text{Rh}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**35**) und $[\text{Au}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**42**).

Die erfolgreiche Koordination der Metallvorstufen an das Phosphoratome der *N*-Benzyldiphenylphosphanseitenketten des Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) konnte eindeutig mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Die zugehörigen Spektren werden in Abbildung 140 verglichen. Das ^{31}P -NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{Rh}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**35**) zeigt ein Dublett-Signal bei 29.61 ppm chemischer Verschiebung mit einer für Pentamethylcyclopentadienyldichloridorhodium(III)triphenylphosphan typischen Kopplungskonstante von $J_{\text{P-Rh}} = 144.2 \text{ Hz}$.^[244] Im Vergleich zu den ^{31}P -NMR-Spektren des analogen Iridium(III)-komplexes, dessen Singulett-Signal bei 2.91 ppm chemischer Verschiebung lokalisiert ist, ergibt sich aufgrund der σ -Donorbindung der Phosphoratome zu den elektronenarmen Rhodium(III)zentren eine deutlich stärkere Entschirmung. Dies ist auf die unterschiedliche Elektronendichte der beiden Metallzentren zurückzuführen. Zwar weisen beide Metallzentren die gleiche Oxidationsstufe von +III auf, jedoch ist die effektive Kernladung der beiden Metallzentren Iridium(III) und Rhodium(III) durch die Abschirmung der d-Orbitale

unterschiedlich. Rhodium(III)- und Iridium(III) weisen, bedingt durch die Lanthanoidenkontraktion vergleichbare Ionenradien auf.^[245a] Während der Ionenradius des Rhodium(III)-zentrums 0.67 Å beträgt, ist dieser bei Iridium(III) mit 0.68 Å nur unwesentlich größer, obwohl Iridium(III) mit 74 Elektronen eine deutlich höhere Elektronenanzahl aufweist.^[245] Dies führt zu einer höheren Elektronendichte am Iridium(III)zentrum und folglich einer schwächeren Entschirmung der Phosphoratome, da weniger Elektronendichte von diesen auf das Iridium(III)zentrum übertragen wird.

Das Singulett-Signal des Digold(I)analogon **42** ist mit 24.7 ppm chemischer Verschiebung bei 4.91 ppm höherem Feld lokalisiert als die Signale des Rhodium(III)komplexes [Rh₂(N₃P₂-Bu)] (**35**). Diese Verschiebung deckt sich mit den Literaturangaben für Phosphangold(I)chloridbindungen und ist im Vergleich zu dem Phosphorsignal des bimetallichen Komplexes [RuCNAu(N₃P₂-Bu)] (**AuRu**), wie er in Kapitel 3.4.1 beschrieben wird, um 1.15 ppm zu tieferem Feld verschoben.^[32a, 69]

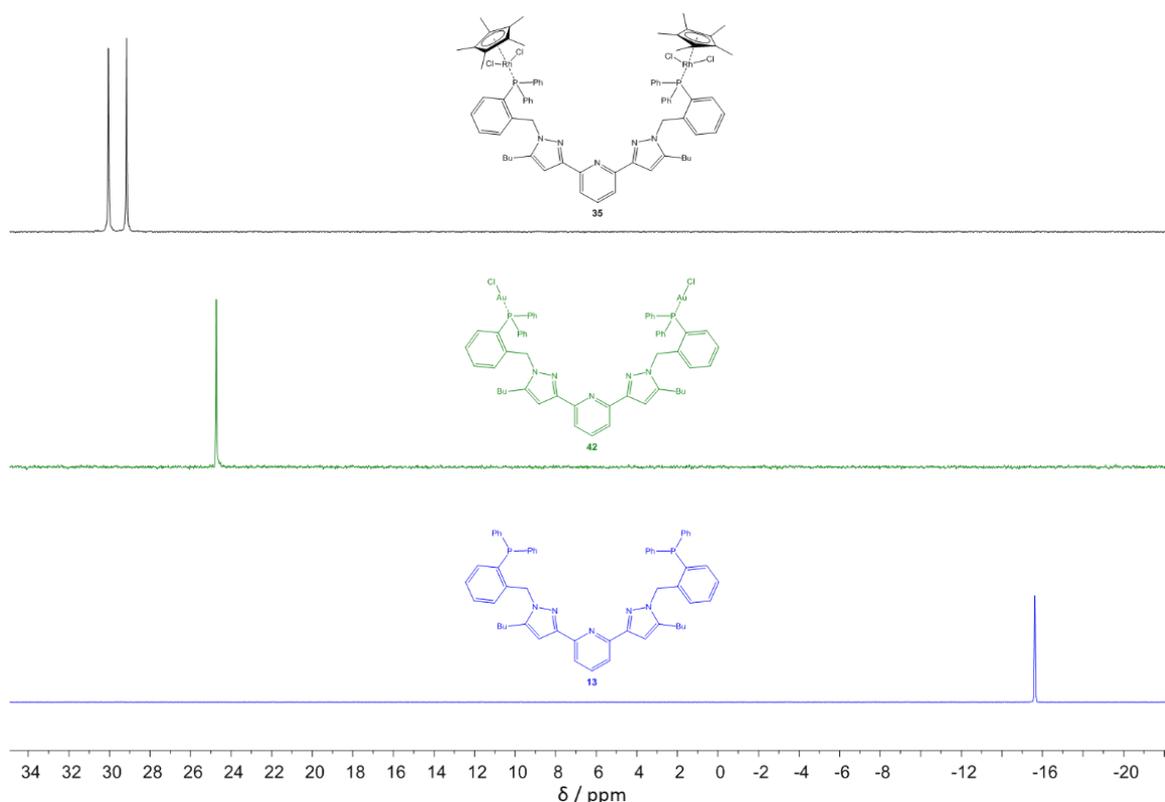


Abbildung 140: ³¹P-NMR-Spektren (162.0 MHz, 243.0 MHz, CDCl₂, CDCl₃, r.t.) der Verbindungen **13**, **35** und **42**.

Sowohl Verbindung **35** als auch Verbindung **42** können, durch die tridentate *N,N,N*-Bindungstasche als Vorstufen für heteromultimetallische Komplexe eingesetzt werden.

3.4.4 Darstellung der homoleptischen multimetallischen Übergangsmetallkomplexe

Simon P. Walg beschrieb in seiner Dissertation die Problematik, katalytisch aktive späte Übergangsmetalle wie Palladium(II), Platin(II) oder Rhodium(I) an die Phosphangruppen des bifunktionellen Liganden zu koordinieren.^[30] Die gängigen Vorstufen dieser Metallzentren bevorzugen, um 16 oder 18 Valenzelektronen zu erhalten, eine Koordination an beide Phosphangruppen des Liganden.^[38, 39, 42, 64, 246] Dies kann zu ungewollter Polymerbildung führen, da in Lösung eine Wechselwirkung mit mehreren vorhandenen Ligandmolekülen statistisch wahrscheinlich ist. Schwerlösliche Polymere traten überwiegend auch in dieser Arbeit bei Testreaktionen mit den bereits genannten Metallzentren auf und konnten trotz der von Simon P. Walg erfolgreich verwendeten Kettenlänge von 3 C-Atomen sowie einer erhöhten sterischen Hinderung durch Funktionalisierung in 5-Position der Pyrazolylgruppen, welche die Rotationsfähigkeit der Seitenketten anteilig einschränken sollte, nicht vermieden werden. Die mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie ermittelten dikationischen Fragmente der Komplexe $[\text{Co}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**36**) und $[\text{Fe}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**37**), bei denen ein Metall(II)zentrum von zwei Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) umschlossen ist, lieferten die entscheidenden Hinweise für einen Lösungsansatz dieser Problematik. Daraufhin wurde der Ansatz gewählt, homoleptische dikationische Komplexe mit einem von zwei bifunktionellen Liganden umschlossenen Metallzentrum zu synthetisieren, um jeweils zwei Seitenarme mit einem veränderten Winkel in räumliche Nähe zu bringen. Als zweiwertiges Metallkation wurde Zink(II) verwendet, da dieses im Vergleich zu Cobalt(II) und Eisen(II) keine paramagnetischen „high spin“-Komplexe ausbilden kann. Als Zink(II)vorstufe wurde wasserfreies Zinktriflat eingesetzt. Triflat gilt als schwach koordinierendes Anion und kann somit leicht von dem bifunktionellen Liganden **13** verdrängt werden, außerdem veröffentlichten Kashima *et al.* 2003 Arbeiten zu asymmetrischen Diels-Alder-Reaktionen bei denen zinktriflathaltige Katalysen hohe Umsätze und Enantiomerenüberschüsse erzielten.^[127] In Abbildung 141 ist das Syntheschema der homoleptischen Zink(II)komplexe **40** und **41** skizziert, wie sie mit einer modifizierten Syntheseroute nach Constable *et al.* durchgeführt wurde.^[247]

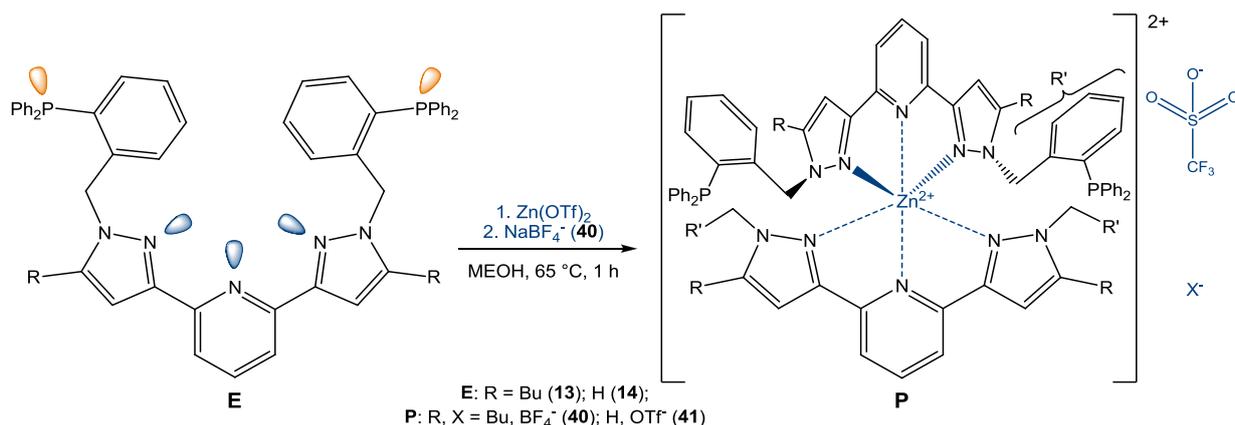
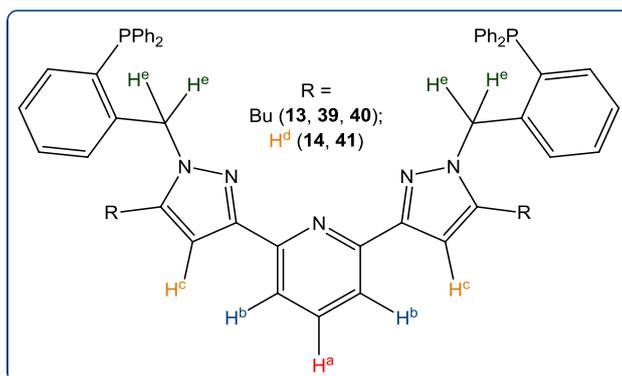


Abbildung 141: Syntheschema der homoleptischen Zinkkomplexe mit bifunktionellen Liganden 40 und 41.

Dabei wurde zunächst das wasserfreie Zinktriflat in wasserfreiem, entgastem Methanol vorgelegt, mit zwei Äquivalenten der bifunktionellen Liganden **13** oder **14** versetzt und für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde im Stickstoffstrom auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei dem Komplex $[\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})_2]^{2+}$ (**40**) zusätzlich vor dem Abkühlvorgang zwei Äquivalente Natriumtetrafluorborat hinzugefügt wurden. Verbindung **40** konnte in 71%iger Ausbeute durch Abkühlen der Reaktionslösung auf 0 °C als farbloser Feststoff isoliert werden. Das im Ligandenrückgrat unfunktionalisierte Analogon $[\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-H,H})_2]^{2+}$ (**41**) konnte nach Aufarbeitung mit 84% der theoretischen Ausbeute erhalten werden. Das Signalmuster in den NMR-Spektren der beiden Verbindungen unterscheidet sich nur geringfügig von dem in Kapitel 3.4.2 ausführlich beschriebenen heteroleptischen Zink(II)komplex $[\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**39**), jedoch ergeben sich unterschiedliche chemische Verschiebungen einzelner Protonensignale. Tabelle 28 veranschaulicht die chemischen Verschiebungen der charakteristischen Protonensignale in den ¹H-NMR-Spektren der Verbindungen $[\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})_2]^{2+}$ (**40**) sowie $[\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-H,H})_2]^{2+}$ (**41**) im Vergleich mit ihren Liganden und dem Komplex $[\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**39**). Die tabellenzugehörige Zeichnung dient dabei als Orientierung für die Protonenpositionen.

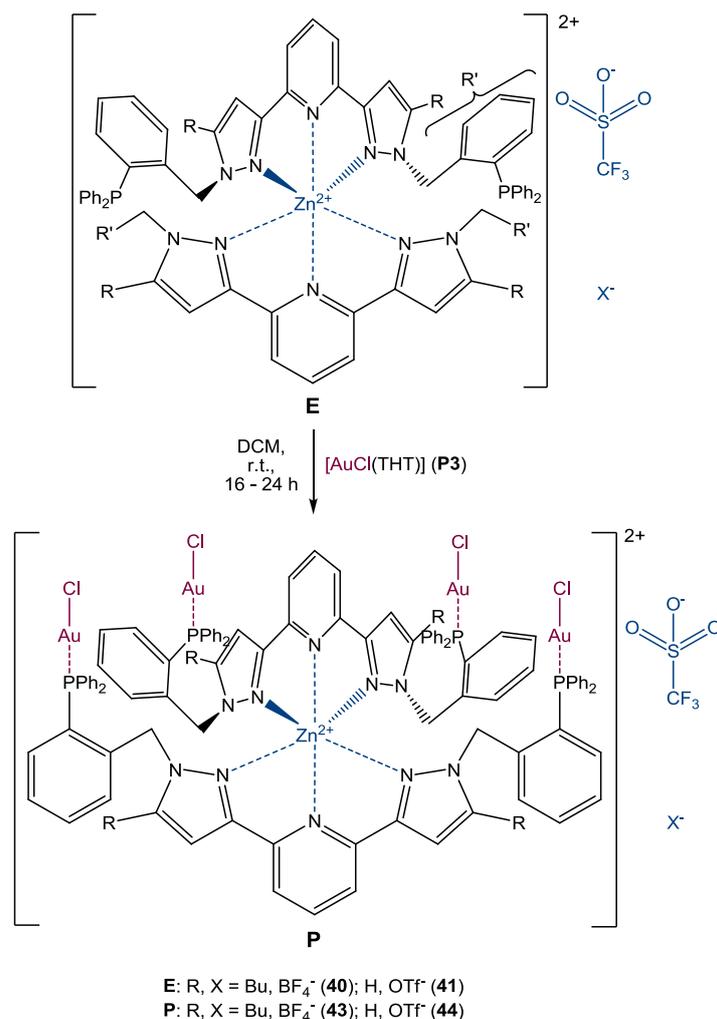
Tabelle 28: Charakteristische Protonensignale der bifunktionellen Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) und $\text{N}_3\text{P}_2\text{-H,H}$ (**14**) in den Verbindungen **13**, **14**, **39**, **40**, **41** (400.1 MHz, CDCl₃, r.t.)



Verbindung	H ^a / ppm	H ^b / ppm	H ^{c/d} / ppm	H ^e / ppm
13	7.69 (t)	7.87 (d)	6.88 (s)	5.50 (d)
14	7.65(t)	7.82 (d)	7.33-7.30 (m); 6.95 (d)	5.58 (d)
39	7.99 (t)	7.61 (d)	6.54 (s)	6.00 (s)
40	8.07 (t)	7.61-7.44 (m)	6.66-6.57 (m)	4.55 (s)
41	8.03 (t)	7.63 (d)	7.08-6.98 (m); 6.75 (d)	4.71 (s)

Die erfolgreiche Koordination des Zink(II)zentrums an das Bispyrazolylpyridingrundgerüst kann anhand der chemischen Verschiebung des *para*-ständigen Pyridinprotons zu 8.07 ppm (**40**) und 8.03 ppm (**41**) eindeutig nachgewiesen werden. Die hohe Komplexität und Abschirmung der Komplexe $[\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})_2]^{2+}$ (**40**) und $[\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-H,H})_2]^{2+}$ (**41**) wird vor allem an den Methylenprotonen der *N*-Benzylidiphenylphosphansubstituenten beider Verbindungen ersichtlich. Deren ¹H-NMR-Signale sind mit 4.55 ppm (**40**) und 4.71 ppm (**41**) deutlich zu höherem Feld verschoben als die Signale der freien Liganden oder des heteroleptischen Zink(II)komplexes **39**. Auch die Singulett-Signale der Phosphanseitenketten sind in den ³¹P-NMR-Spektren der Komplexe **40** und **41** mit -16.24 ppm (**40**) und -17.40 ppm (**41**) bei höherem Feld lokalisiert, als die der freien Liganden **13** und **14** bzw. des Komplexes $[\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**39**). Obwohl Verbindung **40** mit Tetrafluoroborat und Triflat zwei unterschiedliche Anionen beinhaltet, erfolgte kein statistischer Anionenaustausch durch höheren Einsatz von Natriumtetrafluoroborat. Die beiden Anionentypen konnten sowohl NMR-spektroskopisch als auch mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum sind drei Singulett-Signale ersichtlich, die mit einer chemischen Verschiebung von -78.7 ppm Triflat und -152.7 ppm bzw. -152.8 ppm Tetrafluoroborat zugeordnet werden konnten. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum des Komplexes $[\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-H,H})_2]^{2+}$ (**41**) zeigt nur ein Singulett-Signal, das mit -78.7 ppm Triflat zuzuordnen ist.

Die homoleptischen Zink(II)verbindungen $[\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})_2]^{2+}$ (**40**) und $[\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-H,H})_2]^{2+}$ (**41**) wurden nach der erfolgreichen Darstellung und Charakterisierung mit vier Äquivalenten der Gold(I)vorstufe $[\text{AuCl}(\text{THT})]$ (**P3**) umgesetzt, um multimetallische Gold(I)-Zink(II)komplexverbindungen mit fünf Übergangsmetallen zu generieren. In Abbildung 142 ist das Reaktionsschema dieser Reaktion dargestellt.

Abbildung 142: Reaktionsschema der multimetallischen Komplexe **43** und **44**.

Beide Reaktionspartner wurden jeweils in einem großen Überschuss entgastem Dichlormethan gelöst, unter Lichtausschluss zusammengegeben und für 16 - 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Aufarbeitung konnte der Komplex $[Au_4Zn(N_3P_2-Bu)]^{2+}$ (**43**) in 72%iger und die Verbindung $[Au_4Zn(N_3P_2-H,H)]^{2+}$ (**44**) in 75%iger Ausbeute isoliert werden. Die Rotation der *N*-Benzylidiphenylphosphanseitenketten ist in Lösung so stark gehindert, dass in den ^{31}P -NMR-Spektren der beiden Verbindungen mehrere Signale oberhalb von 20 ppm der chemischen Verschiebungsskala detektiert wurden. Die Protonenspektren beider Verbindungen zeigen eine vielfache Signalaufspaltung. Insbesondere die 1H -NMR-Spektren der Verbindung **43**, deren *n*-Butylgruppen eine zusätzliche sterische Information liefern und deren Signalsatz sich verdoppelte, wurden deutlich komplexer, sodass eine Zuordnung der Signale nicht mehr zweifelsfrei möglich war. Lediglich die ^{19}F -NMR-Spektren beider Verbindungen zeigten eindeutig, dass kein Austausch der Gegenionen erfolgte, beispielsweise durch Chlorid. Der dikationische Komplex $[Au_4Zn(N_3P_2-Bu)]^{2+}$ (**43**) konnte ESI-massenspektrometrisch untersucht werden. Die zugehörigen Ausschnitte der ESI-MS-

Spektren sind in Abbildung 143 veranschaulicht. Zusätzlich bestätigen elementaranalytische Messungen die erfolgreiche Synthese beider Verbindungen.

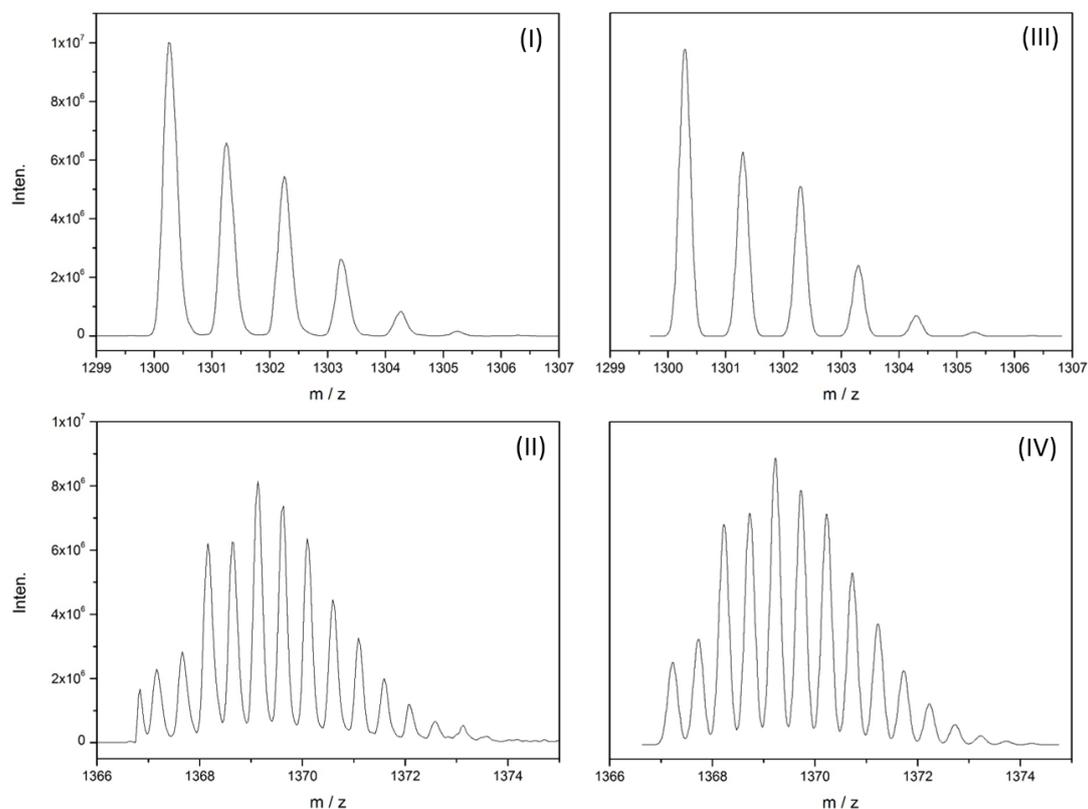


Abbildung 143: Ausschnitte der experimentellen (I-II) und simulierten (III-IV) ESI-MS-Spektren des Komplexes $[\text{Au}_4\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^{2+}$ (**43**), mit $[\text{Au}_2\text{Cl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$ (I, III) und $[(\text{AuCl})_4\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^{2+}$ (II, IV).

Masse zu Ladungsverhältnis und Aufspaltungsmuster des dikationischen Grundkomplexes $[(\text{AuCl})_4\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^{2+}$ (**43**) stimmen sehr gut mit dem simulierten Spektrum dieses Fragments überein. Der Signalsatz bei 1300.27 m/z konnte dem monokationischen Fragment $[\text{Au}_2\text{Cl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$ zugeordnet werden. Isoliert und fragmentiert man die dikationische Spezies $[(\text{AuCl})_4\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^{2+}$, so bildet sich daraus überwiegend das monokationische Fragment $[\text{Au}_2\text{Cl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$, was dementsprechend als Zerfallsprodukt des Komplexes unter ESI-MS-Bedingungen angesehen werden kann. Ein Ausschnitt der Fragmentation mit Zuordnung der Signale ist in Abbildung 144 dargestellt.

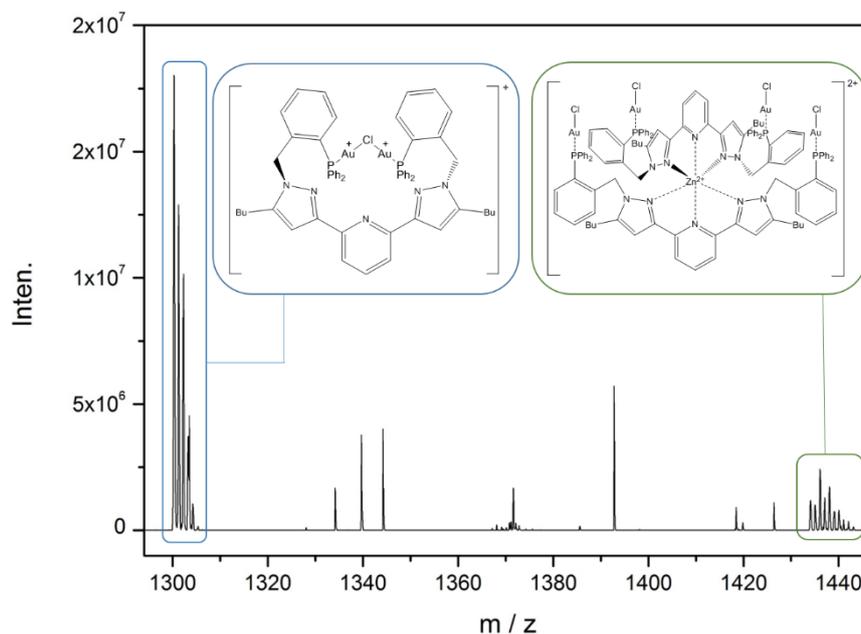


Abbildung 144: Ausschnitt des ESI-MS-Spektrums der Fragmentation von $[(\text{AuCl})_4\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^{2+}$ (grün) unter Bildung des Fragments $[\text{Au}_2\text{Cl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+$ (blau).

Der Komplex **44** war unter ESI-MS-Bedingungen nicht stabil und zerfiel direkt in einzelne Fragmente, deren postulierte Strukturen in Abbildung 145 skizziert sind.

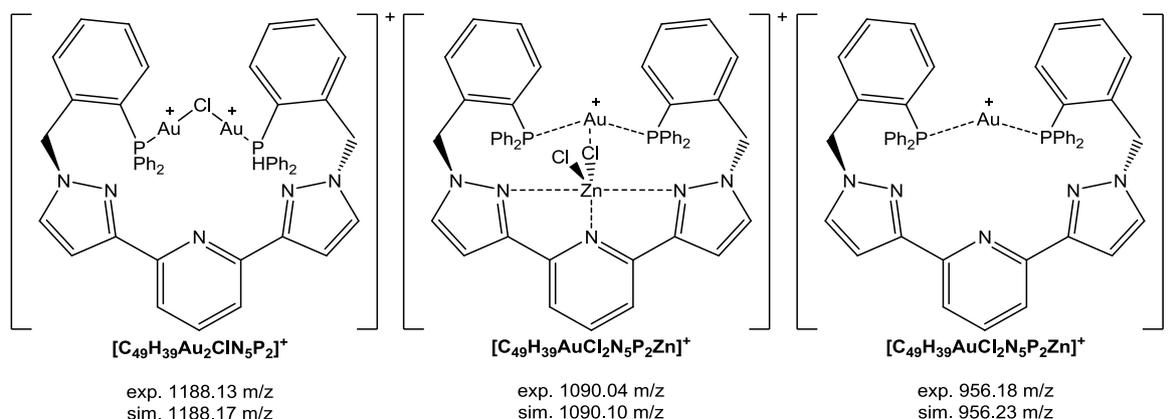


Abbildung 145: Postulierte Strukturen der in den ESI-MS-Spektren detektierten Fragmente von Komplex **44**.

Insbesondere der Zerfall von Gold(I)-verbindungen zu kationischen Gold(I)-zentren mit zwei oder mehr koordinierten Phosphanen ist schon lange in der Literatur bekannt und wurde ebenfalls von Simon P. Walg für die von ihm synthetisierten Zink(II)-Gold(I)-Komplexe beschrieben.^[30, 248] Die in dieser Arbeit synthetisierten Gold(I)-Komplexe könnten neben kooperativer Effekte ihrer spektroskopischen Eigenschaften wie sie von Simon Walg für Zink(II)-Gold(I)-verbindungen beschrieben werden auch auf ihre katalytische Aktivität in intramolekularen Cycloadditionen von Arylalkinen mit Olefinen untersucht werden.^[223b]

Da weder ein Anionenaustausch, noch ein Zerfall der homoleptischen Zink(II)komplexe **40** - **41** und ihrer multimetallischen Komplexe **43** - **44** erfolgte, wurden die beiden Zink(II)-komplexe **40** - **41** als vielversprechende Verbindungen für die Koordination vergleichsweise weicher d^9 - bzw. d^{10} -Übergangsmetallzentren wie Nickel(II), Palladium(II), Platin(II) oder Rhodium(I) angesehen. Bisher konnten diese Übergangsmetallzentren aufgrund von Polymerbildungsreaktionen nicht erfolgreich in das Ligandensystem N_3P_2 -Bu (**13**) eingebunden werden. Daher wurde Verbindung **40** mit der Rhodium(I)vorstufe Di- μ -chloridotetracarboxyldirrhodium(I) in entgastem Chloroform umgesetzt. Um Polymerisationen zu vermeiden, wurden der Zink(II)komplex und die Rhodium(I)vorstufe isoliert voneinander vorbereitet und anschließend stark verdünnt. Beide Lösungen wurden über einen Zeitraum von 30 Minuten tropfenweise unter Rühren in einen Kolben mit Chloroform gegeben, um die Konzentration weiter zu verringern. Dennoch fiel kurz nach Zugabende ein gelber Feststoff aus der Reaktionslösung aus. Dieser wurde isoliert, in Dichlormethan gelöst und via Etherdiffusion kristallisiert. Die erhaltenen Einkristalle konnten röntgen-diffraktometrisch vermessen werden und zeigen die in Abbildung 147 veranschaulichte Molekülstruktur. Zwei kationische Rhodium(I)zentren sind von den Phosphangruppen eines Dichloridozink(II)komplextails und eines Liganden N_3P_2 -Bu (**13**) *transoid* eingefasst. Die gemessenen 1H -NMR-Spektren zeigen aufgrund der sehr hohen Komplexität und Molekülgröße eine Vielzahl von Signalen, sodass eine komplette Zuordnung nicht möglich war. Gut erkennbar, von den anderen Signalen isoliert, sind ein Triplett-Signal bei 9.39 ppm und ein Dublett-Signal bei 9.13 ppm chemischer Verschiebung, die aufgrund der extrem hohen Tieffeldverschiebung dem *para*-ständigen und den *meta*-ständigen Pyridinprotonen des Zink(II)komplextails zugeordnet werden können. Die gemessenen ^{19}F -Spektren zeigen, dass weiterhin Triflat und Tetrafluoroborat als Anionen vorliegen und der Anionenaustausch nur intramolekular von dem Rhodium(I)zentrum auf das dikationische Zink(II)zentrum erfolgte. Das zugehörige ATR-IR-Spektrum von Verbindung **45** ist in Abbildung 146 skizziert. Aufgrund der asymmetrischen Koordinationsumgebung ergeben sich für die Carbonylliganden zwei Valenzschwingungen, die mit 2000 cm^{-1} und 1980 cm^{-1} ermittelt wurden. Diese Werte decken sich mit den Ergebnissen von Thewissen und Branen *et al.* für ähnliche monokationische Carbonylrhodium(I)komplexe mit *transoid*-angeordneten Triphenylphosphanen und einem Stickstoffdonor.^[249]

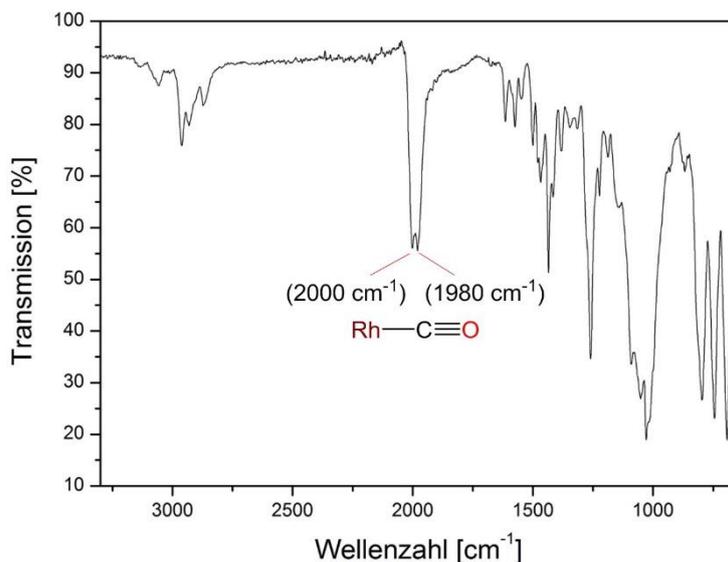


Abbildung 146: ATR-IR Spektrum der Verbindung 45 mit Hervorhebung der Carbonylbande.

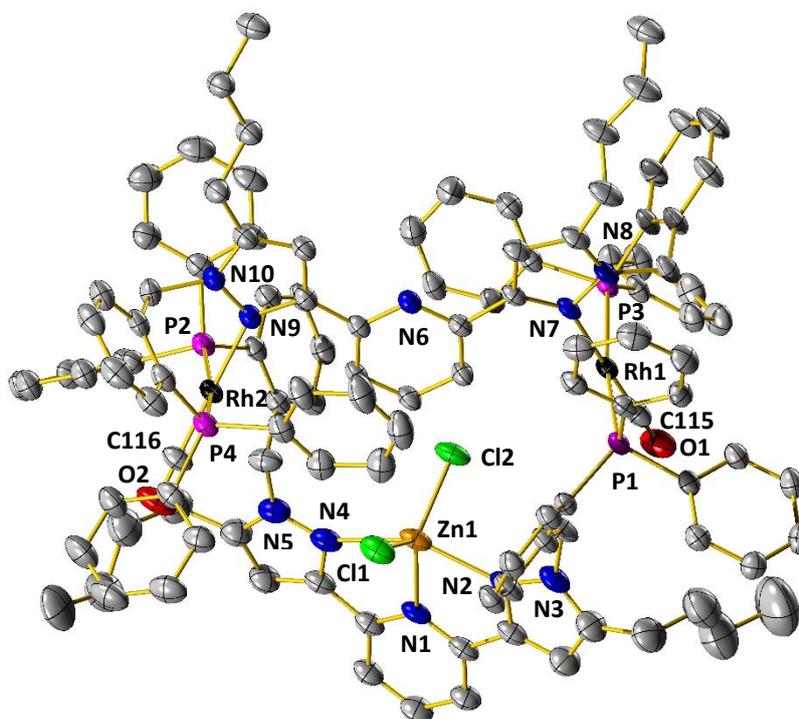


Abbildung 147: Röntgenstruktur des dikationischen Komplexes [Rh₂(ZnN₃P₂-Bu)N₃P₂-Bu]²⁺(BF₄)(OTf) 45 (ohne Darstellung der H-Atome, eingelagerter Lösungsmittelmoleküle, oder Anionen).

Die in Abbildung 147 gezeigte Röntgenstruktur von [Rh₂(ZnN₃P₂-Bu)N₃P₂-Bu]²⁺(BF₄)(OTf) (**45**) besteht aus zwei Teilen. Einer der beiden Komplexeile besteht aus einem trigonal bipyramidalen Zink(II)komplex, der über zwei Rhodium(I)zentren mit einem Ligandenteil N₃P₂-Bu (**13**) verbunden ist. Die beiden Pyridinringe zeigen dabei in die gleiche Richtung, wobei das Pyridin des Ligandenteils durch π -Wechselwirkungen mit zwei Phenylgruppen der Phosphanseitenarme stabilisiert wird. Die Rhodium(I)zentren sind quadratisch planar von vier Donorliganden, zwei *transoid*-angeordnete Phosphanzentren, welche die beiden Kom-

plexteile über die Rhodium(I)zentren miteinander verbinden, eine Pyrazolgruppe und ein Carbonylligand, umgeben. Tabelle 29 gibt die charakteristischen Bindungslängen und -winkel der Röntgenstruktur von $[\text{Rh}_2(\text{ZnN}_3\text{P}_2\text{-Bu})\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}]^{2+}(\text{BF}_4)(\text{OTf})$ (**45**) wieder.

Tabelle 29: Bindungslängen und -winkel von Verbindung 45

Bindungslänge	Komplex 45 / Å	Bindungswinkel	Komplex 45 / °
N(1)-Zn(1)	2.114(4)	N(1)-Zn(1)-N(4)	73.7(16)
N(4)-Zn(1)	2.274(4)	N(1)-Zn(1)-N(2)	74.2(15)
N(2)-Zn(1)	2.264(5)	N(2)-Zn(1)-N(4)	147.9(14)
Cl(1)-Zn(1)	2.236(13)	N(1)-Zn(1)-Cl(1)	119.0(11)
Cl(2)-Zn(1)	2.239(12)	Cl(1)-Zn(1)-Cl(2)	122.0(5)
Rh(1)-P(1)	2.377(11)	P(1)-Rh(1)-C(115)	91.5(15)
Rh(1)-P(3)	2.315(11)	P(1)-Rh(1)-P(3)	169.6(4)
Rh(1)-C115	1.824(5)	C(115)-Rh(1)-N(7)	175.2(17)
Rh(1)-N(7)	2.121(4)	C(115)-Rh(1)-P(3)	93.2(15)
C(115)-O(1)	1.139(6)	N(7)-Rh(1)-P(1)	93.3(10)
Rh(2)-P(2)	2.378(11)	P(2)-Rh(2)-C(116)	92.0(15)
Rh(2)-P(4)	2.313(11)	P(2)-Rh(2)-P(4)	169.3(5)
Rh(2)-C116	1.826(5)	C(116)-Rh(2)-N(9)	174.4(17)
Rh(2)-N(9)	2.124(3)	C(116)-Rh(2)-P(4)	91.9(15)
C(116)-O(2)	1.135(6)	N(9)-Rh(2)-P(2)	93.6(10)

Die Rhodium(I)-Carbonylkohlenstoff-Bindungen sind mit 1.824(5) Å und 1.826(5) Å geringfügig länger als die literaturbekannter kationischer Rhodium(I)verbindungen mit *transoid*-angeordneten Phosphan- und Arsanliganden, deren Rhodium(I)-Carbonylkohlenstoff-Bindungen zwischen 1.776(10) Å und 1.809(20) Å ermittelt wurden.^[249b, 250] Die Rhodium(I)-Phosphan-Bindungen zum Zink(II)komplextteil der Verbindung **45** (Rh(1)-P(1) und Rh(2)-P(2)) sind um ca. 0.03 Å länger als die der analogen von Branan *et al.* veröffentlichten Struktur, deren Bindungslängen mit 2.346(3) Å angegeben wurden. Die beiden Rhodium(I)-Phosphan-Bindungen zum Liganden (Rh(1)-P(3) und Rh(2)-P(4)) sind dagegen um bis zu 0.03 Å kürzer.^[249b] Mit Bindungswinkeln kleiner 170 ° entlang der Phosphor-Rhodium(I)-Phosphorbindungsachse zeigt sich, dass die quadratisch planare Anordnung der Rhodium(I)zentren

etwas verzerrt vorliegt. Mit Bindungswinkeln von um die 120° für die Cl(1)-Zn(1)-Cl(2)- bzw. die entsprechenden Cl(1)-Zn(1)-N(1)- und Cl(2)-Zn(1)-N(1)-Bindung spannt das Zink(II)-dichloridzentrum eine nahezu ideale trigonale Ebene auf. Zusammen mit einem N(2)-Zn(1)-N(4)-Bindungswinkel von $147.9(14)^\circ$ ergibt sich somit eine verzerrt trigonal bipyramidale Struktur. Die Pyridinstickstoff-Zink(II)-Bindung ist mit $2.114(4) \text{ \AA}$ kürzer als die Pyridinstickstoff-Eisen(II)-Bindung der heteroleptischen Dichlorido-eisen(II)komplexe **17** und **18** mit $2.187(19) \text{ \AA}$ (**17**) bzw. $2.127(4) \text{ \AA}$ (**18**).

Der dikationische Komplex ist unter ESI-MS-Bedingungen anteilig stabil und konnte als dikationische Verbindung in der Ionenfalle isoliert und detektiert werden. Die gemessenen und simulierten Teilausschnitte des ESI-MS-Spektrums von Komplex $[\text{Rh}_2(\text{ZnN}_3\text{P}_2\text{-Bu})\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}]^{2+}(\text{BF}_4)(\text{OTf})$ (**45**) sind in Abbildung 148 veranschaulicht.

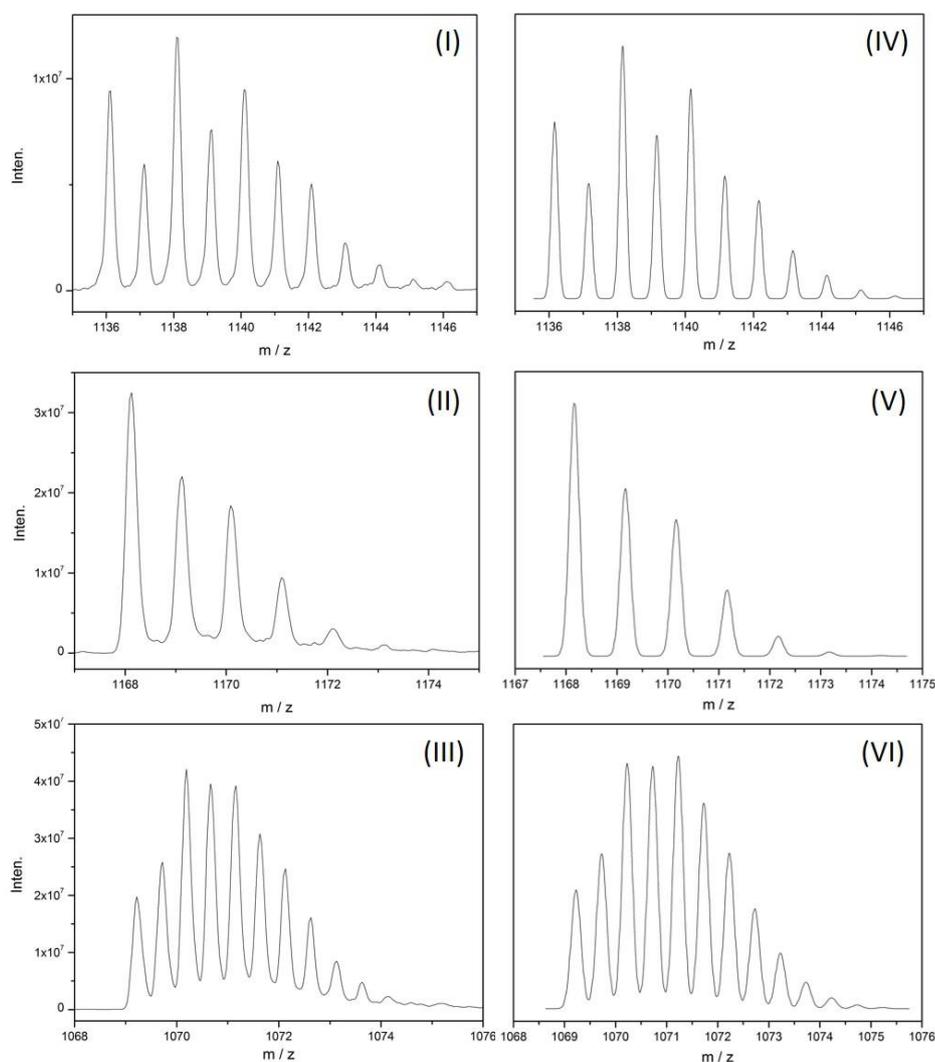


Abbildung 148: Ausschnitte der experimentellen (I-III) und simulierten (IV-VI) ESI-MS-Spektren des Komplexes $[\text{Rh}_2(\text{ZnN}_3\text{P}_2\text{-Bu})\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}]^{2+}(\text{BF}_4)(\text{OTf})$ (**45**), mit $[\text{Rh}(\text{CO})\text{ZnCl}_2(\text{C}_5\text{H}_{55}\text{N}_5\text{P}_2)]^+$ (I, IV), $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2\text{Cl}(\text{C}_5\text{H}_{55}\text{N}_5\text{P}_2)]^+$ (II, V) und $[\text{Rh}_2(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_{55}\text{N}_5\text{P}_2)\text{ZnCl}_2(\text{C}_5\text{H}_{55}\text{N}_5\text{P}_2)]^{2+}$ (III, VI).

Die Teilausschnittmuster der gemessenen und simulierten ESI-MS-Spektren von Verbindung **45** weisen eine gute Übereinstimmung auf. Dabei konnten sowohl einzelne Komplexfragmente ((I, IV) und (II, V)), als auch der dikationische Komplexeil (III, VI) des Komplexes $[\text{Rh}_2(\text{ZnN}_3\text{P}_2\text{-Bu})\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}]^{2+}(\text{BF}_4)(\text{OTf})$ (**45**) detektiert werden. Die Fragmente sind das Ergebnis einer heteroleptischen Spaltung von Zink(II)komplexeil und Ligandteil. So konnte ein monokationischer Dirhodium(I)carbonyl- $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ -Komplex mit einem Chlorid (I, IV) und ein monokationischer Rhodium(I)carbonylzink(II)chlorid- $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ -Komplex (II, V) nachgewiesen werden. Der Zink(II)komplexeil konnte ebenfalls isoliert werden, jedoch nur in einfach und zweifach oxidierter Form mit einem Masse zu Ladungsverhältnis von 986.31 m/z und 1002.28 m/z. Da keine entgaste Lösungsmittel für die Durchführung der ESI-MS-Messungen verwendet wurden, können Spuren von Sauerstoff zu einer Oxidation geführt haben. Die beiden Anionen Tetrafluoroborat und Triflat konnten mit Hilfe des negativen Modus der gemessenen ESI-MS-Spektren bei einem Masse zu Ladungsverhältnis von 86.75 m/z (BF_4^-) und 148.66 m/z (OTf^-) nachgewiesen werden.

Da es sich bei den multimetallischen homoleptischen Komplexen **43** - **45** durchgehend um kationische Verbindungen handelt, eignen sich diese sehr gut, um gegebenenfalls eine Reaktionsverfolgung mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie durchzuführen.

Verbindung **45** konnte mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie, der NMR-Spektroskopie sowie der Röntgenstrukturanalyse intensiv untersucht werden und stellt ein erstes Beispiel für eine neue Art von multimetallischen Komplexverbindungen dar, die mit Hilfe der homoleptischen Zink(II)komplexe **40** und **41** erhalten werden können.

3.4.5 Ergebnisse der multimetallischen Katalysen

Die multimetallischen Komplexverbindungen [IrRuCN(N₃P₂-Bu)] (**29**), [CoIr₂(N₃P₂-Bu)] (**31**), [Ir₂Zn(N₃P₂-Bu)] (**32**), [CrIr₂(N₃P₂-Bu)] (**33**), [CoIr₂(N₃P₂-Ca)] (**34**) und ihre monometallischen bzw. homobimetallischen Vorstufen wurden als Katalysatoren in ersten Testreaktionen auf ihre kooperativen Eigenschaften hin untersucht.

Zhang *et al.* veröffentlichten 2017 Arbeiten zur α -Alkylierung von Ketonen mit primären Alkoholen zu Dihydrochalkonen mit „*pincer type*“ Cobalt(II)komplexen. Diese Aldolkondensation kann entweder mit großen Mengen an Base oder katalytisch in einem sogenannten „*hydrogen borrowing*“ Mechanismus ablaufen, bei dem das Übergangsmetall des Katalysators als temporärer Wasserstoffatomspeicher sowie -überträger dient.^[106-110] NMR-Untersuchungen erster Katalysatortests, die ohne Katalysator mit den Basen KO^tBu und KOH in Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Toluol in Siedehitze der Lösungsmittel durchgeführt wurden, zeigten, dass unter den von Zhang *et al.* beschriebenen Bedingungen ein Übergangsmetallkatalysator bei 110 °C in Toluol mit KO^tBu als Base überhaupt nicht erforderlich ist, da bereits signifikante Mengen an Dihydrochalkon (**DHC**) gebildet wurden. Dahingegen ergaben die Umsetzungen in Dimethoxyethan oder Tetrahydrofuran ohne Katalysatorzugabe keine Reaktion der Substrate. Bereits untersuchte Übergangsmetallzentren für diese Reaktion sind neben Cobalt(II) auch Palladium(II), Ruthenium(II) oder Iridium(III).^[106-110] Da die Komplexverbindungen **29** und **31** mit Cobalt(II)-Iridium(III) bzw. Ruthenium(II)-Iridium(III) jeweils zwei der bereits in der Literatur untersuchten Metallzentren in sich kombinieren, wurden diese im Vergleich zu dem homobimetallischen Iridium(III)komplex **30** in der α -Alkylierung von Acetophenon mit Benzylalkohol als primärer Alkohol untersucht. Die zugehörige Reaktionsgleichung ist in Abbildung 149 dargestellt. Alle Katalysen wurden wie in Kapitel 5.10.5 beschrieben durchgeführt und die Ausbeuten der Produkte wurden mit Hilfe des in Kapitel 6.2.4 ausführlich beschriebenen Gaschromatographen mit FID-Detektor bestimmt. Die Zuordnung der GC-Signale erfolgte durch Reinstoffe der Produkte und Edukte, die zuvor käuflich erworben und vermessen wurden. Zusätzlich wurde die NMR-Spektroskopie zur Identifikation der Produkte verwendet.

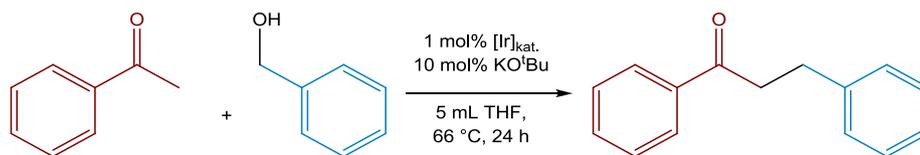


Abbildung 149: Iridium(III) katalysierte Synthese von Dihydrochalkon (DHC).

Da sowohl Ir(III)-, als auch Rh(III)zentren diese Reaktion katalysieren können, wurde zunächst anhand einer acht stündigen Reaktion bestimmt, welcher der beiden Katalysatoren $[\text{Ir}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**30**) oder $[\text{Rh}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**35**) die höchste Aktivität in der α -Alkylierung von Acetophenon zeigt. Während die Ausbeute an Dihydrochalkon (DHC) bei der von Komplex **30** katalysierten Reaktion stetig bis zu einem Wert von 21% Ausbeute nach 8 h anstieg, konnte in der von Komplex **35** katalysierten Reaktion auch nach 8 h Reaktionszeit lediglich 1% des Zielprodukts DHC detektiert werden. Daher wurde auf Synthesen heteromultimetallischer Rhodium(III)verbindungen als Vergleichssysteme zu den in dieser Arbeit vorgestellten Iridium(III)komplexen verzichtet. Tabelle 30 listet die ermittelten Ausbeuten an Dihydrochalkon (DHC) und weiteren entstandenen Nebenprodukten auf. Benzaldehyd, der im Reaktionsverlauf entstehen sollte, bzw. auch anteilig gebildet werden müsste, wenn der eingesetzte Benzylalkohol als Wasserstoffquelle für die Konkurrenzreaktion fungiert, der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol, konnte nicht detektiert werden. Obwohl größere Mengen an 1-Phenylethanol gebildet werden, als von der α, β -ungesättigten Carbonylverbindung Chalkon (CHA). Folglich muss gegebenenfalls das Lösungsmittel Tetrahydrofuran als Wasserstoffquelle dienen, oder der entstandene Benzaldehyd konnte die Säule des Gaschromatographen nicht ausreichend passieren.

Tabelle 30: GC-Ausbeuten der α -Alkylierung von Acetophenon mit Benzylalkohol der Komplexverbindungen

Verbindung	Dihydrochalkon / %	Chalkon / %	1-Phenylethanol / %	Edukt- Gemisch/ %
$[\text{IrRuCN}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (29)	33	3	11	53
$[\text{Ir}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (30)	28	3	20	48
$[\text{CoIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (31)	35	3	12	49
$[\text{ZnIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (32)	0	0	0	100

Reaktionsbedingungen: 5 mL THF, 66 °C, 0.1 mol% Iridium(III) (0.05 mol% **30-32**; 0.1 mol% **29**), 10 mol% KO^tBu , 24 h.

Die Umsätze der Verbindungen **29** - **31** sind im Rahmen der Messgenauigkeit mit 47 - 52% sehr ähnlich, wobei der homobimetallische Komplex $[\text{Ir}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**30**) die höchste Aktivität aufweist. Die beiden heterotrimetallischen Komplexe $[\text{IrRuCN}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**29**) und $[\text{CoIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**31**) zeigen eine um bis zu 9% geringere Ausbeute des Nebenprodukts 1-Phenylethanol, welches durch eine Konkurrenzreaktion entsteht. Zusätzlich bilden sie um bis zu 7% größere Mengen des Zielprodukts **DHC**, was jedoch aufgrund der Messgenauigkeit des GC-Verfahrens und der Reaktionsbedingungen, z.B. das Einwiegen sehr geringer Katalysator- und Basenmengen wieder relativiert werden muss, sodass von einer nur geringfügig gesteigerten Ausbeute ausgegangen werden kann. Dennoch zeigt sich bereits, auch verstärkt an dem zink(II)haltigen Katalysator **32** durch dessen Verwendung auch nach 24 h Reaktionszeit keine Umsätze erzielt wurden, dass sich ein zusätzliches Übergangsmetallzentrum im Komplexsystem auf die Aktivität eines Katalysators auswirkt. Von diesem Ausgangspunkt wurden weitere Reduktionsreaktionen mit den heterobi- und trimetallischen Systemen untersucht. Bei der Wahl der Testreaktionen wurden unter anderem Vorarbeiten im Arbeitskreis Thiel von Thomas Jozak berücksichtigt. Dieser erforschte Hydrierungs- und Transferhydrierungsreaktionen von Acetophenon mit kationischen Ruthenium(II)bis-pyrazolylpyridinkatalysatoren.^[134] Insbesondere die Übergangsmetallzentren Cobalt(II)-chlorid und Iridium(III)-Cp* mit Stickstoff und Phosphandonoren sind ebenfalls aktueller Bestandteil der Forschung auf dem Gebiet der Hydrierungs- und Transferhydrierungsreaktionen.^[251- 254] Chrom(III)chloridkomplexe mit tridentaten Liganden als homogene Katalysatoren werden in Polymerisations- und Isomerisierungsreaktionen eingesetzt, jedoch seltener unter Hydrierungsbedingungen untersucht.^[255, 256] Zink(II)zentren sind aufgrund ihrer guten Verfügbarkeit und vergleichsweise geringen Toxizität ein oft verwendetes Additiv in heterogen katalysierten Hydrierungsreaktionen.^[257] Zhang *et al.* zeigten 2017, dass Zink(II)zentren die Selektivität der untersuchten Katalysatoren erhöhten, was ein Indiz für die Beteiligung der Zink(II)zentren am Reaktionsverlauf ist. Eine zu große Basenbeladung führte jedoch zu einer vermehrten $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ -Bildung und einer Inhibierung der Reaktion.^[257a]

Als weitere Testreaktion wurde zunächst analog zu den Arbeiten von Jozak *et al.* die Reduktion von Acetophenon zu 1-Phenylethanol unter Verwendung von Isopropanol als Lösungsmittel und elementarem Wasserstoff als Reduktionsmittel ausgewählt. Die Hydrierungsreaktionen wurden entsprechend den in Kapitel 5.10.6 und 6.1.2 beschriebenen Abläufen durchgeführt. Als Reaktionsdauer wurden zwei Stunden festgelegt, die Temperatur

betrug 82 °C und der Wasserstoffdruck in dem eingesetzten Reaktor wurde mit 30 bar eingestellt. Aufgrund des Volumens innerhalb des Reaktors wurde die Ansatzgröße verdoppelt, um dennoch eine Vergleichsgröße zu den ebenfalls durchgeführten Transferhydrierungsreaktionen zu erhalten. Auf 1 mmol Acetophenon normiert, ergibt sich eine Basenbeladung von 7.5 mol% und eine Katalysatorbeladung von 0.25 mol% bezogen auf die Anzahl der Iridium(III)zentren. Die Reaktion wird mit der verwendeten Ansatzgröße schematisch in Abbildung 150 veranschaulicht. Tabelle 31 ordnet die erzielten Ausbeuten dieser Reaktion den jeweils verwendeten multimetallischen Katalysatoren zu.

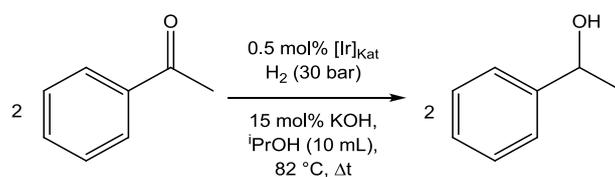


Abbildung 150: Reaktionsschema der durchgeführten Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol.

Tabelle 31: Ergebnisse der Hydrierungsreaktionen mit multimetallischen Katalysatoren

Verbindung	1-Phenylethanol / %	Verbindung	1-Phenylethanol / %
[RuCl(N ₃ P ₂ -Bu)] ⁺ PF ₆ ⁻ (24)	34	[RuCl(PPh ₃) ₂ (N ₃ L-Ca)] ⁺ BF ₄ ⁻ (26)	14
[RuCN(N ₃ P ₂ -Bu)] (28)	1	[CrIr ₂ (N ₃ P ₂ -Bu)] (33)	71
[CoIr ₂ (N ₃ P ₂ -Bu)] (31)	100	[CoIr ₂ (N ₃ P ₂ -Ca)] (34)	24 ^a
[IrRuCN(N ₃ P ₂ -Bu)] (29)	94	[Co ₂ (N ₃ P ₂ -Bu)] (36)	2
[Ir ₂ (N ₃ P ₂ -Bu)] (30)	66	[Cr(N ₃ P ₂ -Bu)] (38)	5
[ZnIr ₂ (N ₃ P ₂ -Bu)] (32)	77	[Zn(N ₃ P ₂ -Bu)] (39)	5

Reaktionsbedingungen: 2 mmol Acetophenon, 15 mol% KOH, 0.5 mol% Katalysator, 10 mL 2-Propanol, 2 h, 82 °C, 30 bar H₂. ^a24 h, r.t.

Die Ergebnisse der Hydrierungsreaktionen zeigen, dass vorallem die beiden Komplexverbindungen **29** und **31**, die bereits die chemoselektive Bildung des Produkts Dihydrochalon bei der α -Alkylierung von Acetophenon katalysierten, in der Reduktion von Acetophenon mit elementarem Wasserstoff mit 94% und 100% Ausbeute an 1-Phenylethanol nach 2 h eine sehr hohe Aktivität im Vergleich mit ihren homometallischen Vertretern zeigten. Der homobimetallische Komplex **30** zeigt mit 66% Ausbeute an 1-

Phenylethanol gegenüber 2% und 1% Ausbeute der monometallischen Cobalt(II)- und Ruthenium(II)cyanidkomplexe **28** und **36**, dass die Iridium(III)zentren die Wasserstoffatomträger dieser Reaktion darstellen. Der Ruthenium(II)cyanidkomplex **28** bildet dabei eine Ausnahme. Das Ruthenium(II)zentrum sollte anteilig als Wasserstoffaktivator dienen. Bei der von ihm katalysierten Reaktion konnten jedoch lediglich 1% 1-Phenylethanol ausbeute detektiert werden. Daher wurden zwei Ruthenium(II)komplexe $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]^+\text{PF}_6^-$ (**24**) und $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{BF}_4^-$ (**26**), vorgestellt in Kapitel 3, die bereits eine hohe Aktivität in der Transferhydrierung von Acetophenon zeigten, untersucht. Mit 34% (**24**) und 14% (**26**) Ausbeute an 1-Phenylethanol wurde eine deutlich niedrigere Aktivität als in der Transferhydrierung von Acetophenon erreicht, dennoch konnte bewiesen werden, dass prinzipiell eine Wasserstoffaktivierung durch Ruthenium(II)bispyrazolylpyridine möglich ist. Nach eingehenden Untersuchungen der Löslichkeit des Komplexes **28** in der Siedehitze von polaren und unpolaren Lösungsmitteln zeigte sich, dass der Komplex **28** nahezu unlöslich in siedenden Alkoholen ist. Die geringe Löslichkeit in Kombination mit der Stabilisierung des Komplexes durch die Ruthenium(II)cyanidbindung sorgen für eine geringe Aktivität des Katalysators **28** im Vergleich zu seinem heterobimetallischen Derivat **29**, welches zusätzlich eine gute Löslichkeit in Alkoholen besitzt. Die heteromultimetallischen Komplexverbindungen **29**, **31** - **33** erzielen eine um 7% (**33**) bis 34% (**31**) größere Ausbeute an 1-Phenylethanol als der homobimetallische Iridium(III)komplex (**30**). Dabei kann die Ausbeutensteigerung den Eigenschaften der „harten“ Lewis-Säuren in der *N,N,N*-Bindungstasche direkt zugeordnet werden. Abbildung 151 visualisiert die Ausbeutensteigerung an 1-Phenylethanol bei der Hydrierung von Acetophenon unter Einsatz der Komplexverbindungen **29** - **33**.

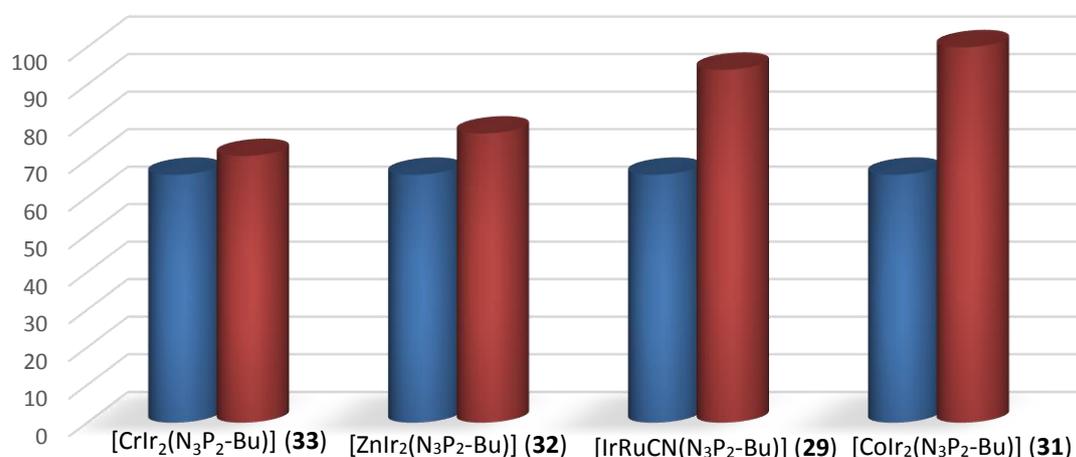


Abbildung 151: Visualisierung der Ausbeutensteigerung von 1-Phenylethanol bei der Hydrierung von Acetophenon nach 2 h, bei 82 °C und 30 bar H_2 , durch Einbringen verschiedener Heterometallzentren (rot) in die *N,N,N*-Bindungstasche des Komplexes $[\text{Ir}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**30**) (blau).

Das oktaedrisch koordinierte Trichloridochrom(III)zentrum des Komplexes $[\text{CrIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**33**) ist vollständig von Liganden umgeben und besitzt somit keine freie Koordinationsstelle, um die Aktivierung des Wasserstoffs durch eine direkte Vorkoordination zu unterstützen. Die trotz allem erfolgte geringe Ausbeutensteigerung könnte aufgrund der über den Liganden erfolgten elektronischen Polarisierung des Iridium(III)zentrums durch das Chrom(III)zentrum erreicht worden sein. Das Zink(II)zentrum des Komplexes $[\text{ZnIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**32**) bewirkt eine Steigerung der Ausbeute um 11% gegenüber Reaktionen die mit $[\text{Ir}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**30**) als Katalysator durchgeführt wurden. Der trigonal bipyramidal koordinierte Bispyrazolylpyridin-zink(II)chloridteil des Komplexes **32** besitzt eine freie Koordinationsstelle und kann als Lewis-Säure die Wasserstoffatome vorkoordinieren und ggf. polarisieren. Dadurch wäre eine Addition an das Iridium(III)zentrum erleichtert und somit die gesteigerte Ausbeute von 11% 1-Phenylethanol nach 2 h Stunden erklärbar. Mit Ruthenium(II) und Cobalt(II) werden zwei Metallzentren eingesetzt, die sowohl in ihrer Funktion als Lewis-Säure Wasserstoff vorkoordinieren als auch selbst aktivieren können. Dies führt in Verbindung mit den Iridium(III)zentren zu einer erhöhten Aktivität mit einem vollständigem Umsatz nach 2 h bei Verwendung des Katalysators $[\text{CoIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**31**). Aufgrund der hohen Aktivität des Katalysators $[\text{CoIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**31**) wurde die Reaktion mit dem analogen chiralen Komplex $[\text{CoIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Ca})]$ (**34**) bei Raumtemperatur durchgeführt, um die Enantioselektivität dieses Katalysatorsystems zu untersuchen. Nach 24 h wurde die Reaktion beendet, eine Probe entnommen und mit Hilfe des in Kapitel 6.2.4 beschriebenen Gaschromatographen, in den zuvor eine enantioselektive Säule eingebaut wurde, vermessen. Nach 24 h Reaktionszeit bei Raumtemperatur konnten jedoch nur eine mäßige Ausbeute von 24% 1-Phenylethanol und kein Enantiomerenüberschuss detektiert werden. Die mangelnde Bevorzugung eines der beiden möglichen Enantiomeren kann dadurch erklärt werden, dass Aktivierung und Reaktion nur an den Iridium(III)zentren stattfanden. Da sich die sterische Information des Ligandenrückgrats vornehmlich auf das bispyrazolylpyridinegebundene Metallzentrum auswirkt, können die beiden Iridium(III)zentren durch die unterschiedlichen Rotationsmöglichkeiten innerhalb der *N*-Benzyldiphenylphosphanseitenarme die sterische Hinderung umgehen. Erfolgt die Reaktion jedoch überwiegend an den Iridium(III)zentren, da eine Annäherung an das Cobalt(II)zentrum durch die sperrigen Campherylgruppen des Bispyrazolylpyridinligandenrückgrats verhindert wird, sollte dies aufgrund der Kooperativität der beiden Metalle zu einer Inhibierung der Katalysatoraktivität führen. Um eine solche

Inhibierung zeitlich verfolgen zu können, wurden die beiden Cobalt(II)-Iridium(III)-Katalysatoren **31** und **34** in der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol untersucht. Das Reaktionsschema dieser Reaktion ist in Abbildung 152, die Ausbeuten in Tabelle 32 und der zeitliche Verlauf der Reaktion bis 4 h in Abbildung 153 dargestellt.

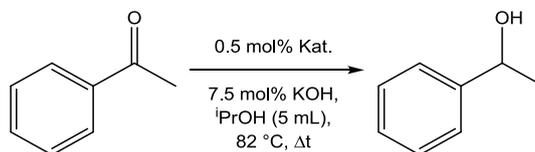


Abbildung 152: Reaktionsschema der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol katalysiert durch die beiden heterotrimetallischen Komplexe **31** und **34**.

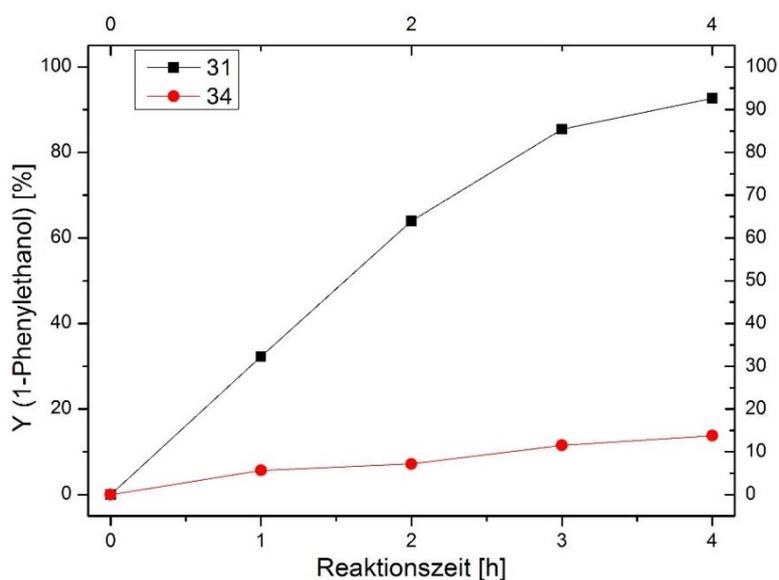


Abbildung 153: Zeitlicher Verlauf der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol katalysiert durch die beiden Cobalt(II)-Iridium(III)katalysatoren $[\text{CoIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**31**) und $[\text{CoIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Ca})]$ (**34**) bei 82 °C in 5 mL 2-Propanol, mit einer Basenbeladung von 7.5 mol% und 0.5 mol% Katalysator.

Tabelle 32: Ergebnisse der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol katalysiert durch die beiden Cobalt(II)-Iridium(III)katalysatoren $[\text{CoIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**31**) und $[\text{CoIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Ca})]$ (**34**)

Zeit / h	Ausbeute 1-Phenylethanol / %	
	$[\text{CoIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (31)	$[\text{CoIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Ca})]$ (34)
1	32	5
2	64	7
3	85	11
4	92	13

Reaktionsbedingungen: 1 mmol Acetophenon, 7.5 mol% KOH, 0.5 mol% Katalysator, 5 mL 2-Propanol, 82 °C.

Die Aktivitäten der beiden Katalysatoren **31** und **34** unterscheiden sich mit 78% Ausbeutendifferenz deutlich voneinander, sodass bei dem sterisch gehinderten Komplex **34** von keiner Kooperativität der beiden Metallzentren Cobalt(II) und Iridium(III) in der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol ausgegangen werden kann. Weiterhin wurden Transferhydrierungsreaktionen mit mehreren synthetisierten hetero- und homometallischen Komplexen durchgeführt. Zusätzlich wurden noch die beiden Metallvorstufen des besonders aktiven Katalysators **31** Cobalt(II)chlorid und $[(\text{IrCl}_2\text{Cp}^*)]_2$ äquimolar in einer Reaktion eingesetzt, um die Kooperativität der beiden Metalle innerhalb des Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) noch deutlicher hervorzuheben. Der zeitliche Verlauf aller dieser Reaktionen ist in Abbildung 154 veranschaulicht.

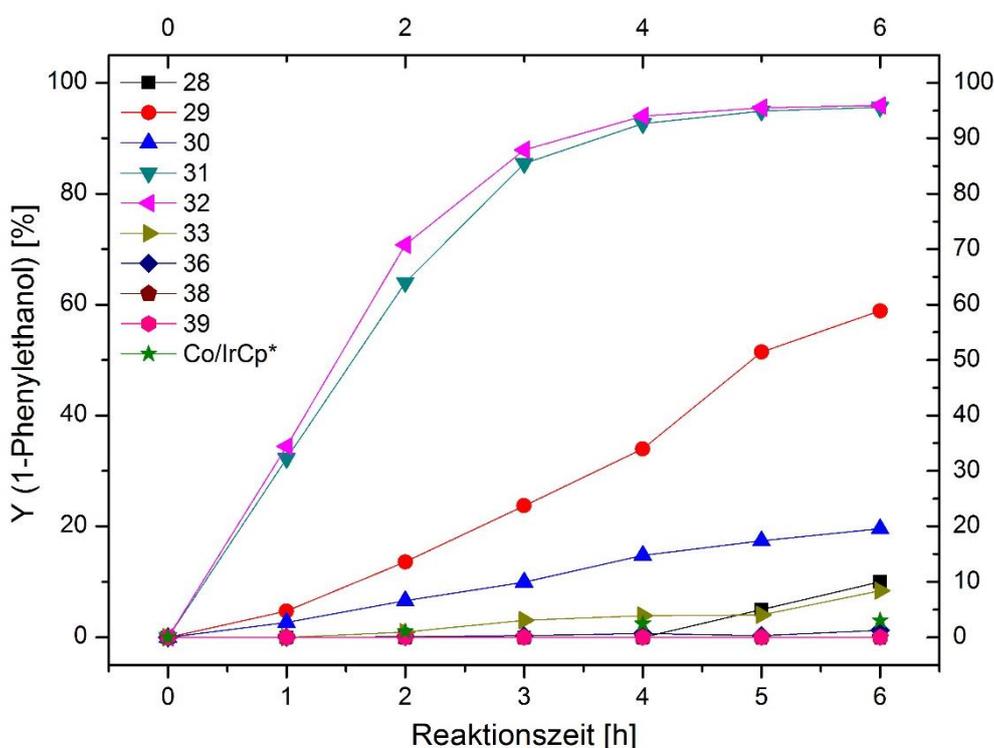


Abbildung 154: Zeitlicher Verlauf der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol katalysiert durch mono- und multimetallische Katalysatoren bei 82 °C in 5 mL 2-Propanol, mit einer Basenbelastung von 7.5 mol% und 0.5 mol% Katalysator.

Schon nach 1 h Reaktionszeit zeigen die beiden Katalysatoren **31** und **32**, deren *N,N,N*-koordinierte Lewis-saure Metallzentren Cobalt(II) und Zink(II) jeweils eine freie Koordinationsstelle aufweisen, deutlich erhöhte Umsätze gegenüber den monometallischen Derivaten. Der bimetallische Ruthenium(II)cyanid-Iridium(III)komplex **29** katalysiert die Reaktion etwas langsamer, aber immer noch deutlich schneller als der homobimetallische Iridium(III)komplex **30** und weitaus effektiver als der monometallische Ruthenium(II)cyanidkomplex **28**. Der heterotrimetallische Chrom(III)komplex **33** erzielt wie erwartet sehr

niedrige Ausbeuten an 1-Phenylethanol, da das oktaedrisch koordinierte Chrom(III)zentrum nicht am Reaktionsgeschehen teilnimmt und gegebenenfalls sogar die Iridium(III)zentren elektronisch beeinflusst, sodass sich eine Ausbeutendifferenz von 11% nach sechs Stunden Reaktionszeit zwischen den beiden Komplexen **30** und **33** ergibt. Die Ausbeuten an 1-Phenylethanol der getesteten Reaktionen nach 6 h sind in Tabelle 33 veranschaulicht.

Tabelle 33: Ergebnisse der Transferhydrierung von Acetophenon zu 1-Phenylethanol nach 6 h Reaktionszeit katalysiert durch mono- und multimetallische Katalysatoren

Katalysator	Übergangsmetallzentren	Ausbeute 1-Phenylethanol / %
[RuCNCl(N ₃ P ₂ -Bu)] (28)	Ru(II)	10
[IrRuCN(N ₃ P ₂ -Bu)] (29)	Ru(II)-Ir(III)	58
[Ir ₂ (N ₃ P ₂ -Bu)] (30)	Ir(III)-Ir(III)	19
[CoIr ₂ (N ₃ P ₂ -Bu)] (31)	Ir(III)-Co(II)-Ir(III)	95
[ZnIr ₂ (N ₃ P ₂ -Bu)] (32)	Ir(III)-Zn(II)-Ir(III)	95
[CrIr ₂ (N ₃ P ₂ -Bu)] (33)	Ir(III)-Cr(III)-Ir(III)	8
[Co ₂ (N ₃ P ₂ -Bu)] (36)	Co(II)-Co(II)	1
[Cr(N ₃ P ₂ -Bu)] (38)	Cr(III)	0
[Zn(N ₃ P ₂ -Bu)] (39)	Zn(II)	0
CoCl ₂ + [IrCl ₂ Cp*] ₂	Co(II)/Ir(III)-Ir(III)	3

Reaktionsbedingungen: 1 mmol Acetophenon, 7.5 mol% KOH, 0.5 mol% Katalysator, 5 mL 2-Propanol, 6 h, 82 °C.

Die Reaktion mit den äquivalent eingesetzten Metallvorstufen bestätigt mit 3% Ausbeute an 1-Phenylethanol nach 6 h Reaktionszeit den Bedarf eines organischen Linkermoleküls zwischen den beiden Metallzentren, wie er durch den Liganden N₃P₂-Bu (**13**) gedeckt wird. Dieser bringt die beiden Metallzentren in räumliche Nähe und ermöglicht so eine kooperative Zusammenarbeit der beiden Metalle. Dies wird durch die hohe Aktivität des Komplexes [CoIr₂(N₃P₂-Bu)] (**31**) gegenüber seinen homometallischen Ausgangssystemen und Vorstufen bestätigt. Ein sperriger Ligand wie N₃P₂-Ca (**15**) der eine Annäherung der beiden Metallzentren unterbindet, inhibiert jedoch die katalytische Aktivität bei ansonsten identischer Metallbeladung. Daher kann bei den hier durchgeführten Transferhydrierungen

von einer kooperativen Katalyse des Typs 1 oder 2, wie sie in Kapitel 1.1 beschrieben sind, ausgegangen werden. Dabei wird zunächst ein Substratmolekül an eines der beiden Metallzentren koordiniert und somit für einen Angriff des zweiten Metalls aktiviert oder es wird durch beide Metallzentren gleichzeitig koordiniert und aktiviert. Eine elektronische Beeinflussung des zweiten Metallzentrums durch das erste, wie sie für den kooperativen Typ 4 benötigt würde, ist sehr unwahrscheinlich. Da der Zink(II)haltige Komplex **32** ebenfalls eine hohe Aktivität zeigt und Zink(II) keinen direkten Oxidationsstufenwechsel unter den vergleichsweise milden Transferhydrierungsbedingungen vornehmen kann, sollte eine kooperative Unterstützung durch Redoxeigenschaften ausgeschlossen werden können.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnten erfolgreich Eisen(II)-, Ruthenium(II)- sowie mono- und multimetallische Bispyrazolypyridinkomplexverbindungen synthetisiert und als Katalysatoren in der Reduktion von Carbonylverbindungen untersucht werden. Die funktionellen Gruppen der verwendeten 2,6-Bispyrazolypyridinliganden sind in Abbildung 155 veranschaulicht.

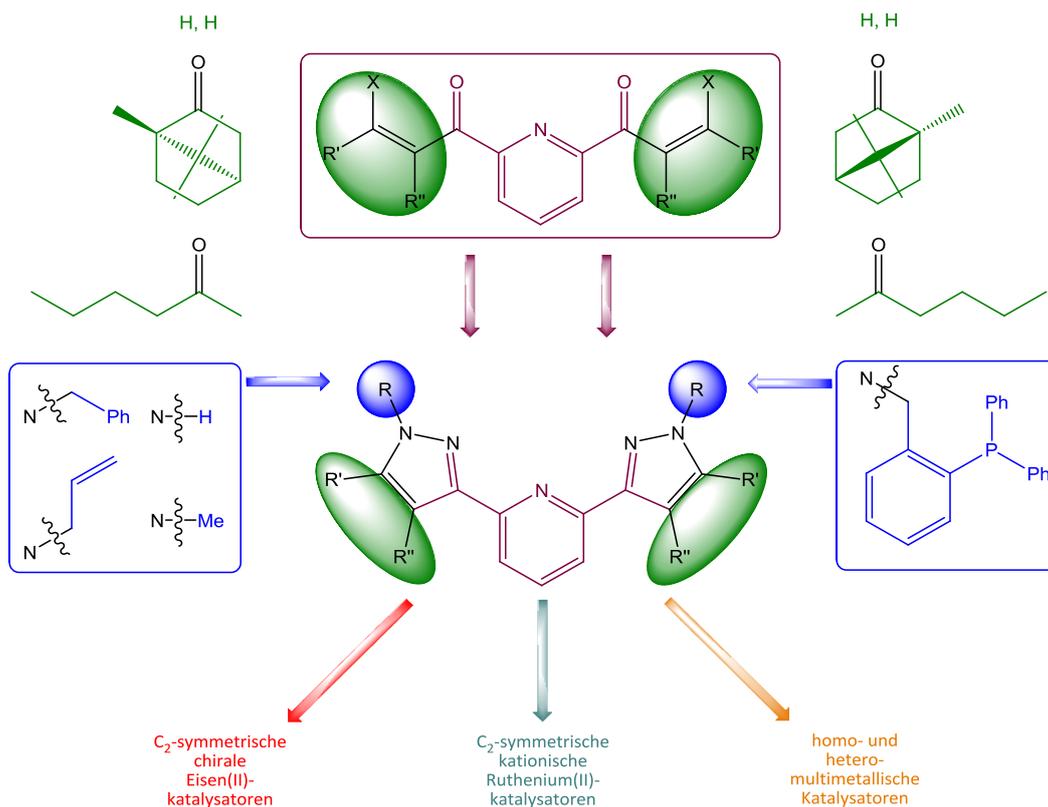


Abbildung 155: Funktionelle Gruppen und deren Positionen innerhalb der verwendeten Bispyrazolypyridinliganden 5, 7, 9 - 15.

Die in sehr guten Ausbeuten und mit hoher Reinheit synthetisierten *N*-substituierten C₂-symmetrischen 2,6-Bis(pyrazol-3-yl)pyridinliganden **10** - **12** konnten erfolgreich als Liganden in der Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen zu Silylethern eingesetzt werden. Dabei konnten durch Einsatz der zuvor synthetisierten und charakterisierten Eisen(II)modellverbindung **17** sowie der geschickten Wahl geeigneter Basen, zusammen mit der ⁵⁷Fe-Mößbauerspektroskopie erste Einblicke in den Ablauf dieser Reduzierungsreaktionen erhalten werden. Um einen intensiveren Einblick in die durchgeführten Hydrosilylierungen zu erhalten, könnten zusätzlich die einzelnen Zwischenstufen isoliert und weitere Modellverbindungen synthetisiert werden. Aufgrund der großen Empfindlichkeit der hypervalenten

Hydrosilicatzwischenstufen und der instabilen Eisen(II)verbindungen konnten solche Einblicke mit den gegebenen technischen Möglichkeiten bisher nicht umgesetzt werden.

Durch erfolgreiche *N*-Substitution der 2,6-Bis(*N*-*H*-pyrazol-3-yl)pyridinliganden **5**, **7** bzw. **9** konnten bifunktionelle Liganden mit Stickstoff- und Phosphordonorzentren für die Synthese multimetallischer Katalysatoren in teilweise hervorragenden Ausbeuten von über 90% (für das 5-Butylderivat **13**) synthetisiert und charakterisiert werden. Erste Umsetzungen des bifunktionellen Liganden **13** mit Ruthenium(II)vorstufen lieferten den oktaedrisch koordinierten kationischen Ruthenium(II)katalysator $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]\text{Cl}$ (**22**). Dieser konnte mit 90%iger Ausbeute gezielt dargestellt, derivatisiert und vollständig untersucht werden. Durch die an den kationischen Ruthenium(II)katalysatoren $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]\text{Cl}$ (**22**), $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]\text{BF}_4$ (**23**) und $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]\text{PF}_6$ (**24**) durchgeführten Forschungen konnte gezeigt werden, wie ein mäßig aktives Katalysatorsystem mittels Zugabe von geeigneten Additiven in eine deutlich aktivere Spezies überführt werden kann. Abbildung 156 veranschaulicht die postulierte Dissoziation eines *N*-Benzylidiphenylphosphanseitenarms des η^5 -gebundenen Liganden durch Zugabe anionischer Additive am Beispiel des Komplexes **22**.

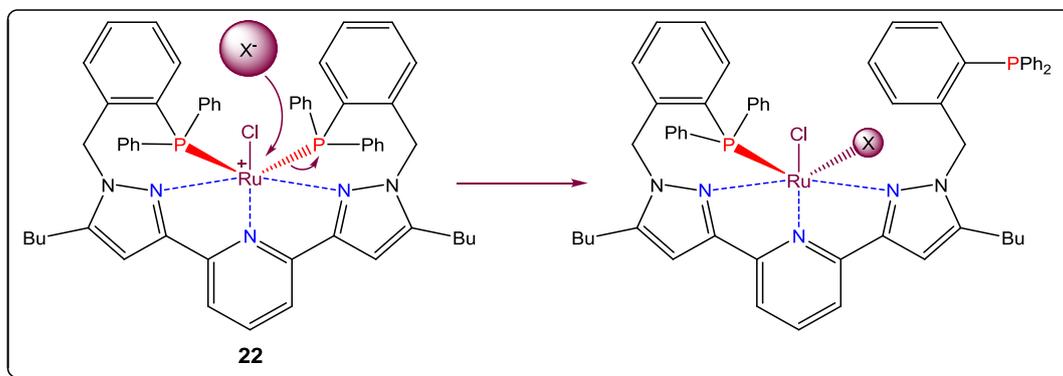


Abbildung 156: Postulierte Anionenkoordination an das Ruthenium(II)zentrum des Komplexes **22**, mit $\text{X}^- = \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{I}^-, \text{PF}_6^-$.

Die Umsetzung des Testmoleküls Acetophenon zu 1-Phenylethanol in der Transferhydrierung mit Verbindung **22** als Katalysator konnte durch die Zugabe von Kaliumbromid um mehr als 30% nach 2 h Reaktionszeit gesteigert werden. Durch Austausch des Gegenions gegen fluoridhaltige schwach koordinierende Anionen vor der Reaktion konnten die erzielten Ausbeuten an 1-Phenylethanol auf über 93% nach 2 h erhöht werden. Neben den Daten der katalytischen Experimente wurden zusätzlich dichtefunktionaltheoretische Berechnungen betrachtet, um ein umfassenderes Verständnis für die Abläufe innerhalb der durchgeführten Transferhydrierungsreaktionen zu erhalten. Die auf Basis des chiralen 2,6-Bis(*N*-*H*-pyrazol-3-yl)pyridinliganden **9** synthetisierten *N*-*H*-aciden Ruthenium(II)katalysatoren **25** - **27** erzielten

ebenfalls mit schwach koordinierenden, fluoridhaltigen Anionen die höchsten Ausbeuten an 1-Phenylethanol und erwiesen sich im Vergleich zu literaturbekannten Katalysatoren dieses Typs, mit über 93% Ausbeute an 1-Phenylethanol nach 2 h Reaktionszeit bei 82 °C in 2-Propanol durch Verwendung des Katalysators **26** als sehr effizient.^[134, 157, 206] Um einen noch genaueren Blick in die Abläufe und das energetische Profil dieser Reaktionen zu erhalten, müssten zusätzlich zu den bereits durch DFT-Berechnungen erhaltenen Daten Übergangszustände der möglichen Reaktionsmechanismen lokalisiert und verifiziert werden. Auf experimenteller Basis könnten die Reaktionen mit Hilfe von *in-situ* gemessenen NMR-Spektren oder der ESI-Massenspektrometrie verfolgt und somit Veränderungen am Katalysator direkt während des Reaktionsverlaufs detektiert werden. Das Anwendungsspektrum der Katalysatoren **22** - **27** könnte zusätzlich in zukünftigen Arbeiten um Untersuchungen zur reduktiven Aminierung erweitert werden.^[258]

Durch die in der Modifikation des kationischen Rutheniumkomplexes $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]\text{Cl}$ (**22**) gewonnen Erkenntnisse, konnte der in Abbildung 157 graphisch dargestellte heterobimetallische Ruthenium(II)cyanid-Iridium(III)komplex **29** in einer zweistufigen Reaktion synthetisiert werden.

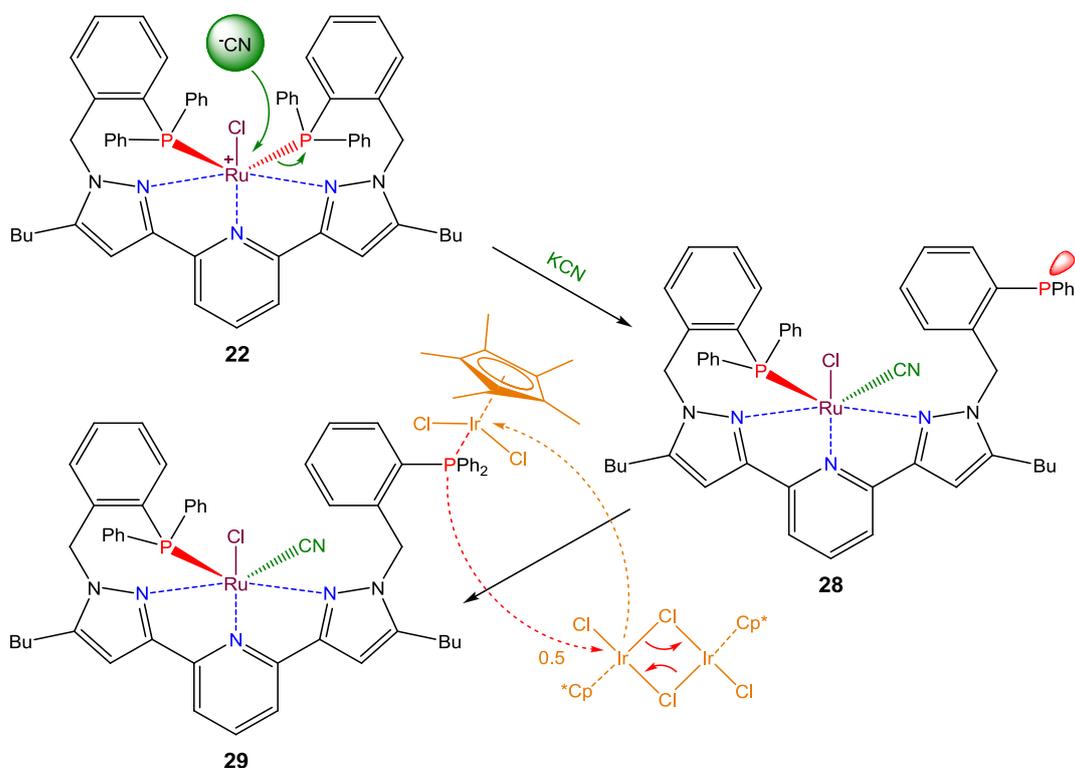


Abbildung 157: Syntheseroute des bimetallichen Ruthenium(II)cyanidkomplexes $[\text{IrRuCN}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**29**).

Die Koordination von Cyanid an das Ruthenium(II)zentrum des kationischen Komplexes **22** bewirkt die Dissoziation eines *N*-Benzoldiphenylphosphanseitenarms des η^5 -gebundenen Liganden vom Ruthenium(II)zentrum und ermöglicht somit eine Koordination des Phosphans an das Iridium(III)zentrum des eingesetzten $[\text{IrCl}_2\text{Cp}^*]_2$.

Neben der Synthese von Eisen(II)- bzw. Ruthenium(II)bispirazolypyridinkomplexen und deren Anwendung in Reduktionsreaktionen, war die Synthese multimetallischer Übergangsmetallverbindungen für die Erforschung kooperativer Effekte in der Katalyse ein essentieller Bestandteil dieser Arbeit. Dieses Ziel konnte mit Hilfe der bifunktionellen Liganden **13** - **15**, mit denen eine Vielzahl an mono- und multimetallischen Komplexverbindungen erfolgreich dargestellt und charakterisiert wurde, erreicht werden. Außerdem konnten bereits in ersten Reduktionsreaktionen mit heteromultimetallischen Katalysatoren im Vergleich mit ihren homometallischen Vertretern hervorragende Ergebnisse erzielt werden. Abbildung 158 zeigt die Reduktion von Acetophenon zu 1-Phenylethanol unter Verwendung eines multimetallischen Katalysators $\text{M}^1 - \text{M}^2$.

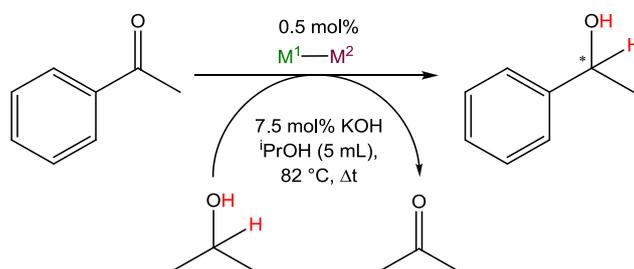


Abbildung 158: Transferhydrierung des Testmoleküls Acetophenon in 2-Propanol unter Einsatz eines multimetallischen Katalysators $\text{M}^1 - \text{M}^2$.

Das heterotrimetallische System $[\text{CoIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**31**) katalysiert die Transferhydrierung des Testmoleküls Acetophenon zu 1-Phenylethanol in Isopropanol bei 82 °C mit über 92% Ausbeute nach 4 h, während bei Reaktionen mit den homometallischen Derivaten $[\text{Ir}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**30**) und $[\text{Co}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**36**) bis zu diesem Zeitpunkt lediglich 15% (**30**) bzw. 0% (**36**) Umsatz detektiert werden konnten. Die Wahl der aktiven Zentren ist dabei ebenso von entscheidender Bedeutung wie der Aufbau des Ligandengerüsts. So zeigte sich, dass beim Vergleich der beiden Cobalt(II)-Iridium(III)komplexe $[\text{CoIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**31**) und $[\text{CoIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Ca})]$ (**34**) mit 13% Ausbeute an 1-Phenylethanol nach 4 h Reaktionszeit unter Einsatz des Campherylderivats **34** ein signifikanter Aktivitätsunterschied durch die sperrigen Campherylgruppen des Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Ca}$ (**15**) entstand. Diese können das Cobalt(II) abschirmen und somit die für eine kooperative Katalyse benötigte räumliche Nähe der beiden Metalle

unterbinden. Abbildung 159 veranschaulicht eine solche katalytische Kooperativität zweier Metalle am Beispiel der Aktivierung von 2-Propanol wie sie bei einer Transferhydrierungsreaktion auftreten könnte, um zu einer Steigerung der Aktivität zu führen.

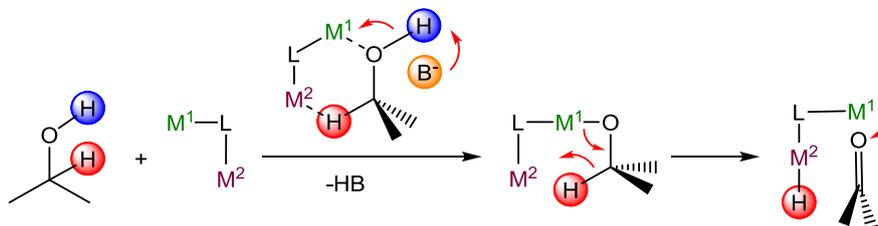


Abbildung 159: Postulierte Aktivierung von 2-Propanol durch zwei Metalle, die über ein Ligandensystem mit definiertem Abstand verbunden sind.

Multimetallische Komplexe wie der Chrom(III)-Iridium(III)komplex $[\text{CrIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**33**), die aufgrund ihres Aufbaus und der Wahl des Übergangsmetalls nicht zu einer Kooperativität in katalytischen Transferhydrierungsreaktionen fähig sind, erzielten in den Testreaktionen mit 3% nach 4 h ebenfalls nur sehr geringe Umsätze, sodass die Kooperativität der Übergangsmetallzentren als essentieller Bestandteil der höheren katalytischen Aktivität multimetallischer Katalysatoren in der Transferhydrierung angesehen werden kann. Auch in der analogen Hydrierungsreaktion mit 30 bar Wasserstoffdruck zeigten die heterometallischen Systeme eine deutlich höhere Aktivität als die homometallischen Katalysatoren. Die beiden multimetallischen Komplexe $[\text{IrRuCN}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**29**) und $[\text{CoIr}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**31**) reduzierten das Testmolekül Acetophenon zu 1-Phenylethanol innerhalb von 2 h bei 82 °C zu 94% (**29**) und 100% (**31**). Damit konnte eine nahezu 100%ige Steigerung der Aktivität im Vergleich zu ihren monometallischen Vertretern $[\text{RuClCN}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**28**) und $[\text{Co}_2(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})]$ (**36**) erreicht werden.

Mit dem in dieser Arbeit synthetisierten Ligandensystem $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) konnten folglich multimetallische Katalysatoren mit einem definierten Abstand der enthaltenen Metallzentren zueinander synthetisiert werden, bei deren Einsatz kooperative Effekte in der katalytischen Reduzierung von Carbonylverbindungen zu Alkoholen beobachtet werden konnten.

Neben den bisher untersuchten Übergangsmetallzentren Chrom(III), Cobalt(II), Eisen(II), Gold(I), Iridium(III), Rhodium(III), Ruthenium(II) und Zink(II) könnten in zukünftigen Arbeiten weitere Metallzentren, wie Kupfer(I) oder Nickel(II) in das bifunktionelle Ligandensystem eingebettet und untersucht werden. Weiterhin können für die hier vorgestellten mono- und multimetallischen Katalysatoren neue Anwendungen wie beispielsweise die Rückreaktion

der Transferhydrierung, die Oxidation von Alkoholen und die darin auftretenden kooperativen Effekte erforscht werden.^[253]

Um das Produktspektrum der katalytisch aktiven Zentren zu erweitern, wurden bereits in dieser Arbeit die homoleptischen Zink(II)-verbindungen **40** - **41** in guten Ausbeuten synthetisiert. Durch deren Anordnung der Phosphangruppen sollten prinzipiell späte Übergangsmetalle mit einer d^9 - und d^{10} -Elektronenkonfiguration polymerfrei stabilisiert werden können. Mit den multimetallischen Gold(I)- und Rhodium(I)-verbindungen **43** - **45** konnten erfolgreiche Koordinationen an die Phosphanzentren der kationischen Zink(II)-komplexe **40** bzw. **41** erreicht und somit weitere Synthesemöglichkeiten sowie Reaktionspfade für multimetallische Katalysatoren erschlossen werden. In Abbildung 160 ist der Aufbau der homoleptischen Zink(II)-komplexe am Beispiel des multimetallischen Tetragold(I)-Zink(II)-komplexes $[\text{Au}_4\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-H,H})]^{2+}$ (**44**) skizziert.

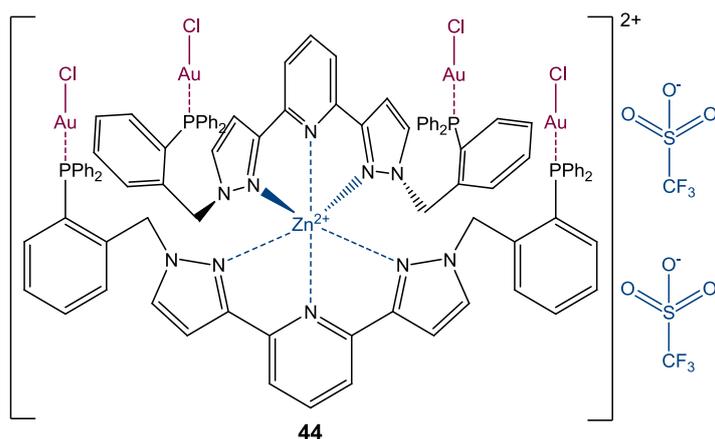


Abbildung 160: Lewisformel des multimetallischen Komplexes $[\text{Au}_4\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-H,H})]^{2+}$ (**44**) wie er im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert wurde.

Da es sich bei den multimetallischen homoleptischen Komplexen **43** - **45** durchgehend um kationische Verbindungen handelt, eignen sich diese sehr gut, um eine Reaktionsverfolgung mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie durchzuführen. In späteren Arbeiten könnten somit katalytische Reaktionsverläufe, analog zu den Arbeiten von Christian Kerner direkt mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie verfolgt werden.^[258]

Mit den C_2 -symmetrischen Liganden **9** - **11** konnten mehrere monometallische Eisen(II)- und Ruthenium(II)komplexe synthetisiert sowie deren erfolgreiche katalytische Anwendung in der Hydrosilylierung und Transferhydrierung von Carbonylverbindungen intensiver erforscht werden. An den kationischen Ruthenium(II)komplexen **22** - **24** deren η^5 -gebundenes Ligandensystem durch Additive anteilig geöffnet wurde, konnten erste Einblicke in die Aktivitätssteigerung von Katalysatoren erhalten werden. Des Weiteren konnten durch die bifunktionellen Liganden N_3P_2 -Bu (**13**), N_3P_2 -H,H (**14**) und N_3P_2 -Ca (**15**) eine Vielzahl an mono- und multimetallischen Komplexen dargestellt und charakterisiert werden. Erste Untersuchungen bezüglich der kooperativen Effekte von homo- und heteromultimetallischen Katalysatoren in der Reduktion von Carbonylverbindungen zeigten, dass bereits durch das Zusammenwirken zweier Heterometallzentren teilweise extreme Umsatzsteigerungen von bis zu 100% beobachtet werden konnten.

5 Experimenteller Teil

5.1 Anmerkungen zur Durchführung der Synthesen

In den Synthesevorschriften sind alle Massen, Stoffmengen und Volumina mit drei signifikanten Stellen angegeben. Ausbeuten werden mit dem Reinheitsgrad angegeben, bei dem ein sauberes NMR-Spektrum erzielt wurde und sind auf die nächste ganze Zahl gerundet. Die Interpretation der NMR-Spektren wird mit Hilfe der Lehrbücher „Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie“ der Autoren HESSE, MEIER und ZEEH^[259] sowie „Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie“ des Autors FRIEBOLIN durchgeführt.^[260]

Synthesen die mit Hilfe von „Standard Schlenktechniken“ durchgeführt wurden, beinhalten das Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre. Als Inert- oder Schutzgas wurde Stickstoff 1 der Firma Alphagaz[®] verwendet. Außerdem wurden trockene und entgaste Lösungsmittel eingesetzt. Die für die Synthese benötigten Glasgeräte wurden vor der Benutzung je dreimal im Ölpumpenvakuum ($2 \cdot 10^{-2}$ - $5 \cdot 10^{-3}$ bar) ausgeheizt und mit Stickstoff gespült. Immer wenn mit trockenen oder entgasten Lösungsmitteln gearbeitet wurde, erfolgten die Arbeiten automatisch unter der Anwendung von „Standard Schlenktechniken“.

Die kommerziell erhältlichen organischen Verbindungen und Metallvorstufen der Hersteller ABCR Chemicals, Acros Organics, Alfa Aesar, Fisher Scientific, Merck / Sigma-Aldrich, TCI Chemicals und VWR wurden zur Synthese, sofern nicht anders angegeben, ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die für die Katalysen eingesetzten Startmaterialien wurden nach bekannten Vorschriften gereinigt.^[261]

Die verwendeten Lösungsmittel (Dichlormethan, Diethylether, *n*-Pentan, Toluol) wurden mit Hilfe einer Braun MB SPS - 800 Trocknungsanlage getrocknet. Methanol und Ethanol wurden durch zweistündiges Erhitzen unter Rückfluss mit Magnesium und Iod, mit anschließender Destillation getrocknet. Tetrahydrofuran wurde durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluss über Natrium und Benzophenon als Indikator getrocknet. Acetonitril, Chloroform und deuteriertes Chloroform für die NMR-Analysen wurden mehrere Stunden über Phosphorpentoxid (P_2O_5) unter Rückfluss erhitzt, anschließend abdestilliert und unter Lichtausschluss gelagert. Chloroform und deuteriertes Chloroform wurden vorher mit Wasser gewaschen und über K_2CO_3 getrocknet. Die Lösungsmittel wurden durch Einleiten

von Stickstoff mindestens 15 min über eine Edelstahlkanüle entgast. Bei längerer Aufbewahrung wurden entgaste und getrocknete Lösungsmittel über Molekularsieb (4 Å und 3 Å) gelagert.^[261] Das verwendete Wasser wurde vor der Benutzung deionisiert. Das für die Katalysen verwendete Isopropanol wurde von der Firma VWR International GmbH unter dem Handelsnamen Uvasol[®]-hochreines Lösungsmittel für Spektroskopie 99.9% bezogen und vor der Verwendung über Molekularsieb (4 Å) getrocknet und ebenfalls mittels Stickstoff für 15 min entgast.

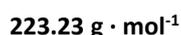
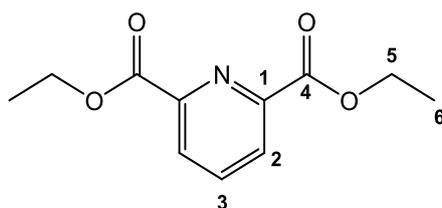
5.2 Verwendete Analysemethoden

Die erhaltenen Verbindungen wurden mit Hilfe von NMR- (¹H, ¹³C, ¹⁹F, ³¹P), IR-Spektren, Elementaranalysen und teilweise HR-MS, beziehungsweise Maldi-TOF oder ESI-MS analysiert. Externe Messungen oder theoretische Berechnungen einzelner Verbindungen, wie etwa Mößbauerspektroskopische Untersuchungen oder die Berechnungen von thermodynamischen Größen, werden in den jeweiligen Kapiteln separat beschrieben. Für die Aufnahme der NMR-Spektren wurde ein Bruker FT-NMR-Spektrometer *Avance* AMX200 (¹H: 200.1 MHz / ¹³C: 50.3 MHz), Bruker Puls-FT-NMR-Spektrometer *Avance* AMX400 (¹H: 400.1 MHz / ¹³C: 100.6 MHz / ³¹P: 162.0 MHz) und ein Bruker FT-NMR-Spektrometer *Avance* AMX600 (¹H: 600.1 MHz / ¹³C: 151.9 MHz / ³¹P: 243.0 MHz) sowie für die IR-Spektren ein Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer mit Universal ATR Sampling Accessory eingesetzt. Messungen an den Geräten AMX200 und AMX600 wurden von Christiane Müller durchgeführt. Die Elementaranalysen und HR-MS-Messungen wurden von der analytischen Abteilung der Organischen Chemie im Fachbereich Chemie der TU Kaiserslautern durchgeführt. Die bei den Elementaranalysen angegebenen Lösungsmittel sind in den gemessenen Kristallen eingelagert und wurden entweder mittels Röntgenstrukturanalyse oder NMR Spektroskopie bestätigt. Die ESI-MS Messungen wurden in der Fachrichtung Physikalische Chemie im Arbeitskreis von Prof. Gereon Niedner-Schatteburg von Matthias Klein, Annika Steiner und Sophie Thommes durchgeführt.

5.3 Synthese der verwendeten Liganden

5.3.1 Synthese von Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester (1)^[137]

Pyridin-2,6-dicarbonsäure (30.0 g, 178 mmol) wurde zu einer Mischung aus Ethanol (248 mL) und Toluol (142 mL) gegeben. Schwefelsäure (1.75 g, 17.8 mmol, $1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 95 - 97%) wurde in katalytischen Mengen zugesetzt und die Reaktionsmischung unter Rückfluss mit einem Wasserabscheider (Dean-Stark-Apparatur) erhitzt.^[136] Ab einer Temperatur von 75 °C löste sich der enthaltene farblose Feststoff zügig. Das Ende der Reaktion war erreicht, als kein Wasser mehr ausgeschieden wurde. Nach dem Aufkonzentrieren der Lösung wurde die enthaltene Schwefelsäure mittels einer gesättigten Na_2CO_3 -Lösung (20 mL, 1M) neutralisiert. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (3 · 50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über MgSO_4 getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels verblieb ein farbloser Feststoff.



Ausbeute: 36.6 g (163.7 mmol; 92% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 8.21 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-2), 7.97 (t, $J = 8.0$ Hz, 1H, H-3), 4.44 (q, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, H-5), 1.41 (t, $J = 8.0$ Hz, 6H, H-6).

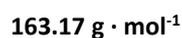
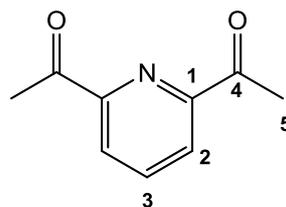
¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 164.6 (C_4), 148.6 (C_1), 138.2 (C_2), 127.8 (C_3), 62.3 (C_5), 14.2 (C_6).

Elementaranalyse: calc. C: 59.19%, H: 5.87%, N: 6.27%; exp. C: 59.31%, H: 5.68%, N: 6.31%.

5.3.2 Synthese von 2,6-Diacetylpyridin (2)^[137]

Natrium (5.75 g, 250 mmol) wurde unter Inertgasatmosphäre vorgelegt und unter Rühren tropfenweise mit entgastem, getrocknetem Methanol (100 mL) bei 0 °C versetzt. Das

Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck bis auf ein Minimum entfernt (leichte Bedeckung des farblosen Rückstands). Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester (**1**) (11.2 g, 50.2 mmol) wurde in Ethylacetat (100 mL) gelöst und zu der Reaktionsmischung getropft. Dabei veränderte sich das Reaktionsgemisch von einer farblosen Suspension zu einem gelben, viskosen Öl. Das Reaktionsgemisch wurde danach für 20 h unter Rückfluss gerührt. Die gelbe Reaktionslösung wurde auf 0 °C abgekühlt, mit wässriger HCl-Lösung (37%ig, 110 mL) versetzt und erneut für 20 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden Wasser (210 mL) und Dichlormethan (50 mL) zugegeben und die Phasen getrennt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit gesättigter Na₂CO₃-Lösung (2 · 80 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der rotbraune Rückstand wurde aus Dichlormethan / *n*-Pentan (1 : 26) umkristallisiert. Der ausgefallene rotbraune Feststoff wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats unter vermindertem Druck entfernt.



Ausbeute: 6.31 g (38.6 mmol; 77% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 8.19 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-2), 7.97 (t, J = 8.0 Hz, 1H, H-3), 2.77 (s, 6H, H-5).

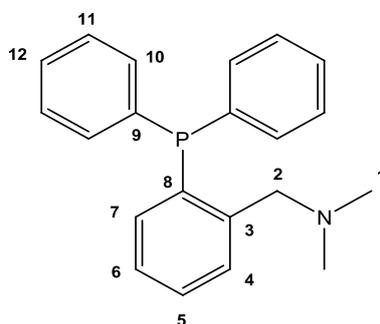
¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 199.4 (C₄), 152.7 (C₁), 138.0 (C₃), 124.7 (C₂), 25.6 (C₅).

Elementaranalyse: calc. C: 66.25%, H: 5.56%, N: 8.58%; exp. C: 66.16%, H: 5.57%, N: 8.59%.

5.3.3 1-(2-(Diphenylphosphino)phenyl)-*N,N*-dimethylmethanamin (**3**)^[165]

n-BuLi (1.6 M in *n*-Hexan, 47.3 mL, 85.1 mmol) wurde in trockenem, entgastem Diethylether (80 mL) vorgelegt. Im Anschluss daran wurde unter Rühren Dimethylbenzylamin (10.0 g,

74.0 mmol) über einen Zeitraum von 5 min zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Hierbei kristallisiert ein blassgelber Feststoff aus. Der auskristallisierte Feststoff wurde resuspendiert und die Reaktionsmischung auf 0 °C gekühlt. Über einen Zeitraum von 30 min wurde Chlordiphenylphosphan (15.3 mL, 85.1 mmol) langsam unter Rühren zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Lösung für eine weitere Stunde bei 0 °C gerührt, anschließend auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 20 min gerührt. Die Reaktionsmischung wurde erneut auf 0 °C abgekühlt, mit deionisiertem Wasser gequenchet und anschließend mit Salzsäure (2 M, 150 mL) extrahiert. Die wässrige Phase wurde langsam mit Natriumhydroxid auf einen pH-Wert von 14 eingestellt und daraufhin mit Dichlormethan (2 · 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es verblieb ein blassgelbes Öl welches ohne weitere Analytik in der Synthese von (2-(Chloromethyl)phenyl)diphenylphosphan (**4**) eingesetzt wurde. Verunreinigungen, die in den NMR-Spektren sichtbar waren, wurden durch Umkristallisation aus Methanol bei der Synthese von Verbindung **4** entfernt.



C₂₁H₂₂NP

319.38 g · mol⁻¹

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.53-7.50 (m, 1H, H-7), 7.36 – 7.29 (m, 11H, H-5, H-10-12), 7.21-7.17 (m, 1H, H-6), 6.97-6.94 (m, 1H, H-4), 3.66 (s, 2H, H-2), 2.10 (s, 6H, H-1).

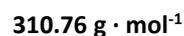
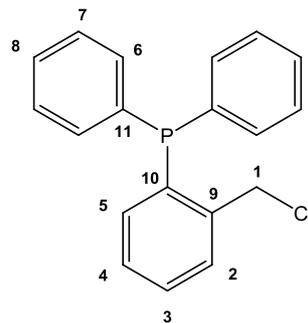
¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 144.2 (d, J_{PC} = 23.1 Hz, C₉), 137.9 (d, J_{PC} = 10.1 Hz, C₈), 136.8 (d, J_{PC} = 15.1 Hz, C₃), 133.9 (s, C₁₀), 133.72 (s, C₇), 133.9 (C₅), 133.8 (C₇), 129.1 (d, J_{PC} = 5.0 Hz, C₁₁), 128.7 (s, C₅), 128.4 (s, C₄), 128.4 (d, J_{PC} = 2.0 Hz, C₆), 127.1 (s, C₁₂), 62.3 (d, J_{PC} = 18.1 Hz, C₁), 44.7 (s, C₂).

³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ / ppm = -15.33 (s).

Anmerkung: Aufgrund der Basenfunktion der Aminogruppe ist es möglich, dass das Produkt sowohl in der extrahierten Reaktionsmischung, als auch in der wässrigen Phase verblieb. Daher wurden alle Reaktionsphasen bis zur Produktisolierung aufbewahrt.

5.3.4 (2-(Chloromethyl)phenyl)diphenylphosphan (4)^[166]

1-(2-(Diphenylphosphino)phenyl)-*N,N*-dimethylmethanamin (15.0 g, 47.0 mmol) wurde in trockenem, entgastem Toluol (100 mL) vorgelegt. Im Anschluss daran wurde Chlorameisensäureethylester (6.00 mL, 61.1 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über 2 h auf 70 °C erhitzt und nach Ablauf der Zeit auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel der Reaktionslösung wurde unter vermindertem Druck entfernt. Hierbei verblieb ein viskoses gelbes Öl zurück, das langsam unter Rühren mit Methanol versehen wurde. Das Produkt fiel als farbloser Feststoff aus, wurde mit wenig Methanol gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet.



Ausbeute: 9.90 g (31.8 mmol, 68% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.46 (ddd, ³J = 7.6 Hz, ⁴J = 4.6 Hz, ⁴J = 1.0 Hz, 1H, H-5), 7.14 – 7.32 (m, 12H, H-3-4, H-6-8), 6.88 (ddd, ³J = 7.7 Hz, ⁴J = 4.2 Hz, ⁴J = 1.2 Hz, 1H, H-2), 4.81 (d, ¹J = 1.6 Hz, 2H, H-1).

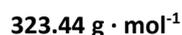
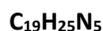
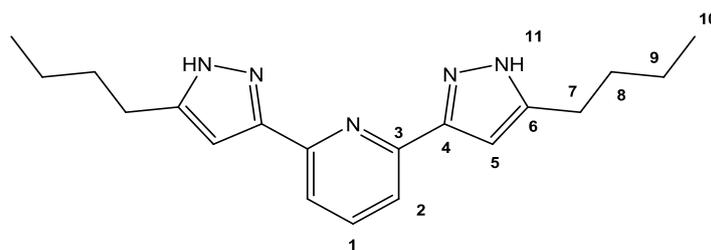
¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 141.8 (d, J_{PC} = 25.2 Hz, C₁₁), 136.4 (s, C₉), 136.1 (d, J_{PC} = 9.3 Hz, C₁₀), 134.1 (C₆), 133.9 (C₅), 133.8 (C₇), 129.9 (d, J_{PC} = 4.5 Hz, C₃), 129.5 (s, C₄), 128.9 (s, C₂), 129.6 (d, J_{PC} = 7.3 Hz, C₈), 44.7 (d, J_{PC} = 28.5 Hz, C₁).

³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = -17.04 (s) ppm.

Elementaranalyse: calc. C: 73.43%, H: 5.19%; exp. 73.21%, H: 5.24%.

5.3.5 Synthese von 2,6-Bis(5-butyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridin (5)^[133]

Natriumhydrid (4.00 g, 100 mmol, 60%ige Suspension in Mineralöl) wurde in wasserfreiem Tetrahydrofuran (160 ml) suspendiert. Anschließend wurde 2-Hexanon (10.2 g, 100 mmol, 98%ig) zur gerührten Suspension gegeben und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf 60 °C erhitzt. Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester (11.0 g, 49.5 mmol) wurde langsam portionsweise zugegeben. Diese Reaktionsmischung wurde unter Rückfluss über Nacht erhitzt und dann abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der gelbe hochviskose Rückstand in Chloroform (100 mL) gelöst und mit Wasser (100 mL) versetzt. Anschließend wurde die wässrige Phase mit Eisessig auf einen pH-Wert von pH = 7 eingestellt, die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Chloroform (2 · 50 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es verblieb ein braunrotes hochviskoses Öl, welches aus *n*-Pentan (40 mL) umkristallisiert wurde. Der erhaltene beigefarbene Feststoff wurde, ohne dass weitere Analytik durchgeführt wurde mit Hydrazinhydrat (15.9 mL, 400 mmol) in Ethanol (100 mL) für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Es trat eine kurze Rotfärbung der Lösung auf, die aber nach kurzer Zeit zu einem Blassgelb abklang. Nach Abkühlen der Reaktionslösung auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff abfiltriert und aus wenig Ethylacetat umkristallisiert.



Ausbeute: 10.6 g (32.8 mmol; 65% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

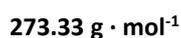
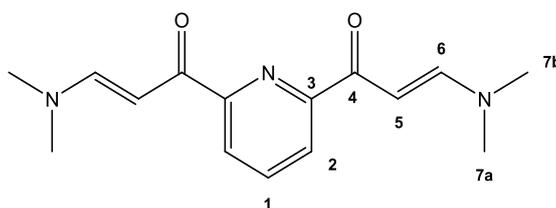
¹H-NMR (400.1 MHz, Aceton-d₆): δ / ppm = 12.46 (s, 2H, H-11), 7.85 - 7.78 (m, 3H, H-1, H-2), 6.79 (s, 2H, H-5), 2.68 (t, ³J = 7.7 Hz, 4H, H-7), 1.71 - 1.64 (m, 4H, H-8), 1.40 (dq, ²J = 14.6 Hz, ³J = 7.4 Hz, 4H, H-9), 0.93 (t, ³J = 7.4 Hz, 6H, H-10).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, Aceton- d_6): δ / ppm = 150.4 (C_3 , C_4), 138.4 (C_1), 118.7 (C_2 , C_6), 102.7 (C_5), 32.5 (C_8), 27.6 (C_7), 23.0 (C_9), 14.1 (C_{10}).

Elementaranalyse: calc. C: 70.56%, H: 7.79%, N: 21.65%; exp. C: 70.63%, H: 7.73%, N: 21.40%.

5.3.6 Synthese von 1,1'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(3-(dimethylamino)prop-2-en-1-on) (**6**)^[262]

2,6-Diacetylpyridin (**2**) (1.86 g, 11.4 mmol) wurde vorgelegt und mit DMF-DMA (6.31 ml, 5.66 g, 45.6 mmol) versetzt. Die blassgelbe Reaktionslösung wurde 16 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand aus einem THF / Diethylether-Gemisch (2 mL / 10 mL) umkristallisiert. Das Produkt konnte als hellbrauner mikrokristalliner Feststoff isoliert werden. Dieser wurde mit *n*-Pentan (10 mL) und Diethylether (20 mL) gewaschen und anschließend im ÖPV getrocknet.



Ausbeute: 2.34 g (8.56 mmol; 75% d. Th.) eines hellbraunen Feststoffs.

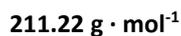
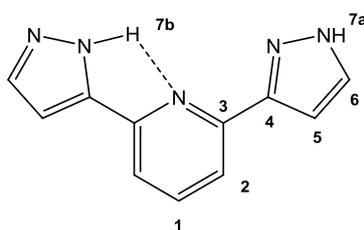
^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 8.22 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, H-2), 7.94 - 7.91 (m, 3H, H-1, H-6), 6.62 (d, $^3J = 8.2$ Hz, 2H, H-5), 3.18 (s, 6H, H-7a), 2.99 (s, 6H, H-7b).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 186.9 (C_4), 154.7 (C_6), 154.6 (C_3), 137.5 (C_1), 123.8 (C_2), 91.5 (C_5), 45.3 (C_{7a}), 37.2 (C_{7b}).

Elementaranalyse: calc. C: 65.91%, H: 6.85%, N: 15.37%; exp. C: 65.44%, H: 6.85%, N: 14.92%.

5.3.7 Synthese von 2,6-Bis(1H-pyrazol-3-yl)pyridin (7)

1,1'-(Pyridin-2,6-diyl)bis(3-(dimethylamino)prop-2-en-1-on (6) (1.90 g, 6.96 mmol) wurde in Ethanol (30 mL) gelöst und tropfenweise mit Hydrazinmonohydratlösung in Wasser (2.29 g, 55.7 mmol, 80%ig in H₂O) versetzt. Es entstand zunächst eine rote Reaktionslösung, die sich aber nach geringer Zeit wieder entfärbte. Die Reaktionslösung wurde für 4 h unter Rückfluss gerührt. Die beigebraune Reaktionslösung wurde anschließend auf 0 °C gekühlt und der ausgefallene farblose Feststoff abfiltriert, mit deionisiertem Wasser gewaschen (3 · 30 mL) und im ÖPV getrocknet.



Ausbeute: 1.35 g (6.40 mmol; 92% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-d₆): δ / ppm = 13.52 (s, 1H, H-7a, 7b), 13.05 (s, 1H, H-7a, 7b), 7.94 - 7.26 (m, 5H, H-1, H-2, H-6), 7.01 - 6.94 (m, 2H, H-5).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ / ppm = 152.2, 151.9, 151.2, 151.0, 147.5, 147.2, 141.6, 141.1, 140.4, 140.1, 138.8, 137.9, 137.3, 129.8, 118.3, 118.2, 117.9, 117.7, 104.2, 103.6, 103.3.

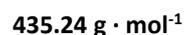
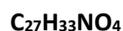
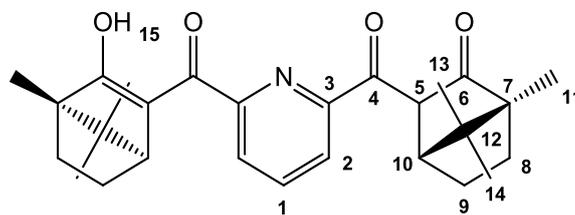
Elementaranalyse: berechnet (C₁₁H₉N₅): C: 62.55, H: 4.29, N: 33.16; gefunden (C₁₁H₉N₅): C: 62.33, H: 4.36, N: 33.06.

Anmerkung: In den ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren ergeben sich durch die Tautomere von Verbindung 7 mehrere Signale für die einzelnen Protonen und C-Atome, so dass die Zuordnung der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum nicht erfolgen konnte.

5.3.8 2,6-Bis[(2-oxo-(1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanyl)carbonyl]pyridin (8)

Natriumhydrid (6.24 g, 260 mmol) wurde in trockenem, entgastem THF (400 mL) suspendiert und mit (1R)-(+)-Campher (40.4 g, 260 mmol) unter schwacher Gasentwicklung versetzt.

Diese Reaktionsmischung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die vorher farblose Suspension färbte sich zunehmend beige. Danach wurde das Reaktionsgemisch auf 60 °C erhitzt und Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester (**1**) (14.5 g, 65 mmol) wurde portionsweise über einen Zeitraum von 10 Minuten zugegeben, wobei eine starke Gasentwicklung auftrat. Dabei färbte sich das Gemisch innerhalb einer Stunde von beige zu dunkelrot. Die Reaktionslösung wurde für 32 h unter Rückfluss erhitzt. Die nun rotbraune Suspension wurde auf Raumtemperatur gekühlt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der braune Rückstand mit KOH-Lösung (1 M, 50 mL) und deionisiertem H₂O (400 mL) versetzt. Anschließend wurde die wässrige Phase mit *n*-Pentan (2 · 50 mL) und Dichlormethan (100 mL) gewaschen. Mit Eisessig wurde unter Bildung einer gelben Suspension ein pH-Wert von pH = 7 eingestellt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan extrahiert (2 · 15 mL). Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck verblieb ein gelber Schaum der zum Feststoff aushärtete. Dieser wurde zusätzlich im ÖPV über mehrere Stunden getrocknet.



Ausbeute: 25.45 g (58.5 mmol; 90% d. Th.) eines gelben Feststoffs.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 12.58-12.56 (m, 1H, H-15), 8.25-7.87 (m, 3H, H-1,2), 4.85-4.82 (m, 1H, H-5), 3.74-3.61 (m, 1H, H-10), 2.64-2.58 (m, 1H, H-10), 2.12-2.07 (m, 1H, H-9), 1.79-1.67 (m, 4H, H-9 und H-8), 1.56-1.48 (m, 2H, H-8), 1.37-1.32 (m, 1H, H-9), 1.06-1.01 (m, 7H, H-14 und H-11), 0.98-0.97 (m, 6H, H-13), 0.85-0.82 (m, 5H, H-11).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 215.2, 215.0, 214.1, 213.9, 210.3, 198.6, 198.0, 195.7, 157.7, 156.9, 153.1, 153.0, 152.4, 152.0, 138.8, 138.0, 137.7, 137.4, 126.7, 126.0, 125.9, 124.1, 122.9, 117.6, 117.3, 62.1, 59.23, 59.19, 58.4, 58.2, 58.1, 57.9, 57.7, 49.5, 49.2, 48.6, 48.4, 48.2, 47.6, 46.8, 46.5, 45.1, 31.1, 31.0, 30.7, 30.0, 29.23, 29.17, 28.7, 27.7, 26.9,

26.8, 22.44, 22.38, 21.7, 21.0, 20.7, 20.6, 20.3, 20.0, 19.3, 19.0, 18.94, 18.88, 18.8, 9.77, 9.75, 8.98, 8.92.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2960$ (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$), 2928 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$), 2872 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$), 1675 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$), 1620 (s, $\nu(\text{C}=\text{O})$), 1567 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1439 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$).

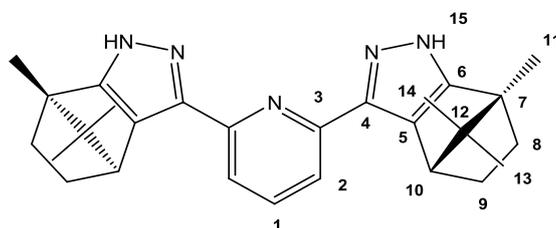
Elementaranalyse: calc. C: 74.45%, H: 7.64%, N: 3.22%; exp. C: 74.18%, H: 7.51%, N: 3.18%.

Smp.: 122.6 °C.

Anmerkung: In den $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren ist zu erkennen, dass die Substanz in verschiedenen Tautomerenstrukturen vorliegt. Dieses Phänomen wurde bereits in vorangegangenen Arbeiten ausführlich diskutiert.^[131]

5.3.9 2,6-Bis((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanyl-1H-pyrazol-3-yl)pyridin (9)

Hydrazinhydrat (2.24 g, 55.9 mmol, $1.01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) wurde tropfenweise zu einer Lösung des Tetraketons **8** (1.87 g, 4.03 mmol) in Ethanol (35 mL) gegeben. Die Lösung wurde für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Mit zunehmender Temperatur entfärbte sich die zunächst kirschrote Lösung langsam blassgelb. Die Reaktionslösung wurde anschließend über eine Stunde auf Raumtemperatur abgekühlt, das Lösungsmittel und überschüssiges Hydrazinhydrat wurden unter vermindertem Druck entfernt. Der gelbe Rückstand wurde in Ethylacetat (30 mL) aufgenommen, mit deionisiertem Wasser ($2 \cdot 15 \text{ mL}$) gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck verblieb ein beigefarbener Feststoff.



$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{N}_5$

$427.27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Ausbeute: 1.80 g (4.21 mmol; 97% d. Th.) eines beigefarbenen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta / \text{ppm} = 10.40$ (s, 2H, H-15), 7.73 (t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H, H-1), 7.42 (d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H, H-2), 3.06 (d, $^3J = 4.0 \text{ Hz}$, 2H, H-10), 2.20-2.13 (m, 2H, H-9_{eq}), 1.93-1.86 (m,

2H, H-8_{eq}), 1.40-1.34 (m, 2H, H-8_{ax}), 1.33 (s, 6H, H-11), 1.30-1.23 (m, 2H, H-9_{ax}), 1.00 (s, 6H, H-13), 0.73 (s, 6H, H-14).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 168.0 (C₃), 149.0 (C₁), 137.7 (C₂), 133.6 (C₄), 125.1 (C₆), 118.9 (C₅), 61.4 (C₁₂), 50.5 (C₇), 48.3 (C₁₀), 33.7 (C₈), 27.3 (C₉), 20.7 (C₁₄), 19.4 (C₁₃), 10.7 (C₁₁).

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3347 (w, ν (N-H)), 3180 (br, w, ν (N-H)), 2949 (w, ν_{as} (C(sp³)-H)), 2869 (w, ν_s (C(sp³)-H)), 1567 (m, ν (N=C)), 1269 (w, ν (C(arom.)-N)), 709 (w, δ_{wag} (N-H)).

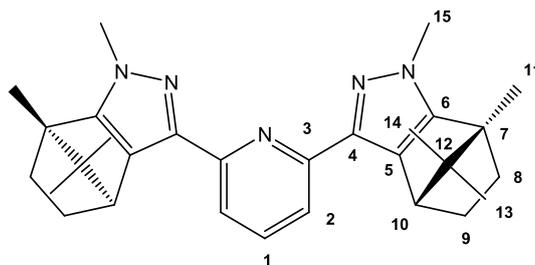
Elementaranalyse: calc. C: 75.84%, H: 7.78%, N: 16.38%; exp. C: 75.33%, H: 7.71%, N: 16.15%.

Smp.: Ab 280 °C Zersetzung.

Anmerkung: In den gemessenen ¹H-NMR-Spektren konnte nur ein schwaches aber breites Signal der N-H-Gruppe festgestellt werden.

5.3.10 2,6-Bis(N-methyl-(1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanylpyrazol-3-yl)pyridin (10)

NaH (213 mg, 8.88 mmol) wurde in trockenem entgastem THF (45 mL) vorgelegt und mit Verbindung **9** (1.89 g, 4.42 mmol) portionsweise versetzt. Es erfolgte eine langsame Färbung der vormals blassgelben Lösung zu kirschrot. Mit zunehmender Zugabe des Liganden **9** konnte eine Steigerung der Farbtintensität der Lösung festgestellt werden. Die Reaktionslösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Methyljodid (1.27 g, 8.88 mmol, 0.933 g · cm⁻³) langsam zur Reaktionslösung gegeben. Aus der vormals roten Lösung fiel sofort ein farbloser Niederschlag aus. Nach mehrmaligem Rühren entstand eine beigefarbene Suspension. Das beigefarbene Reaktionsgemisch wurde für 96 h bei Raumtemperatur gerührt, um eine vollständige Reaktion zu garantieren. Darauffolgend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen (30 mL) und mit deionisiertem Wasser (2 · 35 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels im ÖPV ergab einen blassgelben, teilweise mikrokristallinen Feststoff als Produkt. Einkristalle konnten entsprechend der Literatur aus einem Lösungsmittelgemisch von Ethylacetat und *n*-Hexan im Verhältnis 1 : 1 erhalten werden.^[131]



C₂₉H₃₇N₅

455.64 g · mol⁻¹

Ausbeute: 1.61 g (3.53 mmol; 80% d. Th.) eines blassgelben Feststoffs.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.75 - 7.73 (m, 2H, H-2), 7.67 (dd, ³J₁ = 8.0 Hz, ³J₂ = 8.0 Hz, 1H, H-1), 3.91 (s, 6H, H-15), 3.28 (d, ³J = 4.0 Hz, 2H, H-10), 2.15-2.08 (m, 2H, H-9_{eq}), 1.89-1.86 (m, 2H, H8_{eq}), 1.38 (s, 6H, H-11), 1.34-1.24 (m, 4H, H-8_{ax} und H-9_{ax}), 0.94 (s, 6H, H-14), 0.80 (s, 6H, H-13).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 155.5 (C₃), 152.7 (C₄), 143.9 (C₆), 136.8 (C₁), 128.3 (C₅), 118.0 (C₂), 62.7 (C₇), 52.7 (C₁₂), 48.8 (C₁₀), 37.3 (C₁₅), 33.8 (C₈), 27.4 (C₉), 20.6 (C₁₄), 19.8 (C₁₃), 11.4 (C₁₁).

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2979 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$), 2952 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$), 2870 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$), 1570 (m, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1427 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$).

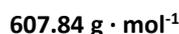
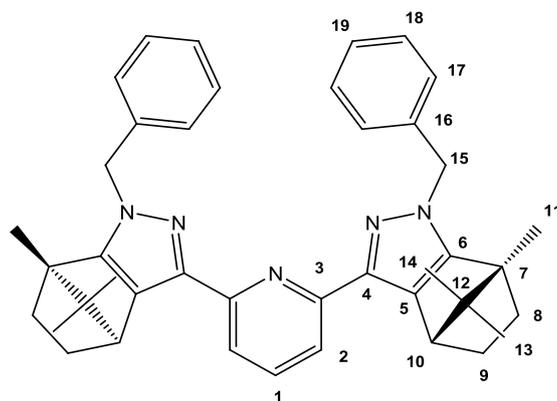
Elementaranalyse: calc. C: 76.44%, H: 8.18%, N: 15.37%; exp. C: 76.14%, H: 8.15%, N: 15.17%.

Smp.: Zersetzung ab 200 °C.

5.3.11 2,6-Bis(*N*-benzyl-(1*R*,4*R*)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanylpyrazol-3-yl)pyridin (11)

NaH (240 mg, 10 mmol) wurde in trockenem entgastem THF (50 mL) vorgelegt und mit Verbindung **9** (1.71 g, 4.00 mmol) portionsweise versetzt. Es erfolgte eine langsame Färbung der vormals blassgelben Lösung zu kirschrot. Mit zunehmender Zugabe des Liganden **9** konnte eine Steigerung der Farbtintensität der Lösung festgestellt werden. Die Reaktionslösung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Benzylbromid (1.75 g, 10 mmol, 1.43 g · cm⁻³) langsam zur Reaktionslösung gegeben. Nach mehrmaligem Rühren

entstand eine beigefarbene Suspension. Das beigefarbene Reaktionsgemisch wurde für 24 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wurde abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen (30 mL) und mit deionisiertem Wasser (2 · 15 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergibt einen farblosen, teilweise mikrokristallinen Feststoff. Einkristalle konnten entsprechend der Literatur aus einem Lösungsmittelgemisch von Ethylacetat und *n*-Hexan im Verhältnis 1 : 4 erhalten werden.^[131]



Ausbeute: 1.74 g (2.64 mmol; 71% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.84 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-2), 7.68 (t, J = 8.0 Hz, 1H, H-1), 7.30-7.11 (m, 10H, H-17,18,19), 5.42 (d, ²J = 16.0 Hz, 2H, H-15), 5.33 (d, ²J = 16.0 Hz, 2H, H-15), 3.32 (d, ³J = 4.0 Hz, 2H, H-10), 2.11-2.02 (m, 2H, H-9_{eq}), 1.72-1.68 (m, 2H, H-8_{eq}), 1.38-1.32 (m, 2H, H-8_{ax}), 1.16 (s, 6H, H-11), 1.12-1.05 (m, 2H, H-9_{ax}), 0.88 (s, 6H, H-14), 0.77 (s, 6H, H-13).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 155.3 (C₃), 152.9 (C₄), 144.3 (C₆), 138.2 (C₁₆), 136.8 (C₁), 129.2 (C₅), 128.7 (C₁₉), 127.6 (C₁₇), 126.7 (C₁₈), 118.3 (C₂), 62.9 (C₇), 54.3 (C₁₅), 52.8 (C₁₂), 48.9 (C₁₀), 33.5 (C₈), 27.5 (C₉), 20.6 (C₁₄), 19.8 (C₁₃), 11.4 (C₁₁).

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3035 (w, ν (C(arom.)-H)), 2954 (w, ν_{as} (C(sp³)-H)), 2869 (w, ν_{s} (C(sp³)-H)), 1569 (m, $\nu_{\text{Gerüst}}$ (C=C)), 1420 (m, δ_{s} (C(sp³)-H)).

Elementaranalyse: calc. [C₄₁H₄₅N₅ · 0.5 *n*-Hexan]: C: 81.19%, H: 8.05%, N: 10.79 %; exp. C: 81.02%, H: 7.90%, N: 10.54%.

Smp.: 158.6 °C.

Anmerkung: In $^1\text{H-NMR}$ - (1.24 ppm (s) und 0.86 - 0.85 ppm (m)) und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (31.7, 22.8 und 14.3 ppm) sind Signale für n-Hexan ersichtlich. Dieses lässt sich auch in der Elementaranalyse wiederfinden. Das n-Hexan befand sich noch in der Probe, da Einkristalle vermessen wurden, die entsprechend der Literatur mit einem halben Äquivalent n-Hexan auskristallisieren.^[131]

5.3.12 2,6-Bis(N-allyl-(1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanylpyrazol-3-yl)pyridin (12)

Der Ligand N₃L-Ca-Allyl (**12**) konnte mit Hilfe zweier verschiedener Methoden synthetisiert werden, die nahezu identische Ausbeuten lieferten, sich aber in Reaktionszeit, Temperatur und Lösungsmittel unterschieden. Die Aufarbeitung wurde in beiden Fällen identisch durchgeführt.

1. Methode:

NaH (448 mg, 11.2 mmol, 60%ige Suspension in Öl) wurde in trockenem entgastem THF (45 mL) vorgelegt und mit Verbindung **9** (2.28 g, 5.33 mmol) portionsweise versetzt. Es erfolgte eine langsame Färbung der vormals blassgelben Lösung zu kirschrot. Mit zunehmender Zugabe des Liganden **9** konnte eine Steigerung der Farbintensität der Lösung festgestellt werden. Die Reaktionslösung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Allyliodid (1.97 g, 11.7 mmol, 1.83 g · cm⁻³) in einer Portion zur Reaktionslösung gegeben. Nach mehrmaligem Rühren entstand eine beigefarbene Suspension. Das beige Reaktionsgemisch wurde für 96 h bei Raumtemperatur gerührt.

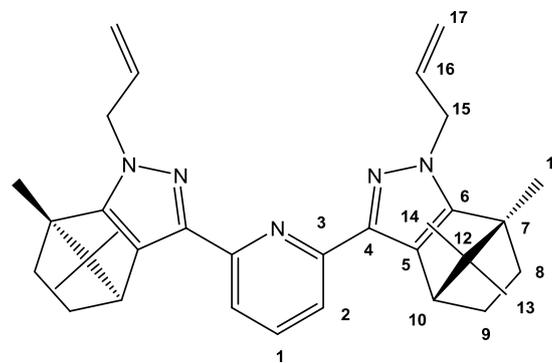
2. Methode:

NaH (616 mg, 15.4 mmol, 60%ige Suspension in Öl) wurde in trockenem entgastem THF (45 mL) vorgelegt und mit Verbindung **9** (2.99 g, 7.00 mmol) portionsweise versetzt. Es erfolgte eine langsame Färbung der vormals blassgelben Lösung zu kirschrot. Mit zunehmender Zugabe des Liganden **9** konnte eine Steigerung der Farbintensität der Lösung festgestellt werden. Die Reaktionslösung wurde 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in trockenem, entgastem Dimethoxyethan (50 mL) gelöst. Allyliodid (2.88 g, 16.8 mmol, 1.83 g · cm⁻³) wurde in einer Portion zur Reaktionslösung gegeben. Nach

mehrmaligem Rühren entstand eine beigefarbene Suspension. Das beige Reaktionsgemisch wurde 24 h unter Rückfluss gerührt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt.

Aufarbeitung:

Das Lösungsmittel der Reaktionsmischung wurde unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen (30 mL) und mit deionisiertem Wasser (2 · 25 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergab einen blaugelben Schaum, welcher mit Hilfe der MPLC (Ethylacetat / *n*-Hexan mit 3% HNEt₂) aufgereinigt wurde.



507.72 g · mol⁻¹

Ausbeute: 1.02 g (2.01 mmol; 37% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.77 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-2), 7.67-7.64 (m, 1H, H-1), 6.03 (ddd, ³J₁ = 4.0 Hz, ³J₂ = 8.0 Hz, ³J₃ = 4.0 Hz, 2H, H-16), 5.19 (dd, ³J = 10.3 Hz, ²J = 1.1 Hz, 2H, H-17_{cis}), 5.07 (d, ³J = 17.1 Hz, ²J = 1.1 Hz, 2H, H-17_{trans}), 4.83-4.72 (m, 4H, H-15), 3.30 (d, ³J = 4.0 Hz, 2H, H-10), 2.15-2.08 (m, 2H, H-9_{eq}), 1.86-1.81 (m, 2H, H-8_{eq}), 1.39-1.36 (m, 2H, H-8_{ax}), 1.33 (s, 6H, H-11), 1.31-1.24 (m, 2H, H-9_{ax}), 0.93 (s, 6H, H-14), 0.80 (s, 6H, H-13).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 155.5 (C₃), 153.2 (C₄), 144.7 (C₆), 137.0 (C₁), 134.8 (C₁₆), 129.0 (C₅), 118.5 (C₂), 117.3 (C₁₇), 63.1 (C₇), 53.3 (C₁₅), 53.1 (C₁₂), 49.1 (C₁₀), 34.0 (C₈), 27.8 (C₉), 20.9 (C₁₄), 20.2 (C₁₃), 11.8 (C₁₁).

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3080 (w, ν(C(sp²)-H)), 2953 (w, ν_{as}(C(sp³)-H)), 2871 (w, ν_s(C(sp³)-H)), 1570 (m, ν_{Gerüst}(C=C)), 1420 (m, δ_s(C(sp³)-H)).

Elementaranalyse: calc. C: 78.07%, H: 8.14%, N: 13.79%; exp. C: 77.88%, H: 8.35%; N: 13.53%.

5.3.A Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Liganden mit verschiedenen Donorzentren

Verwendung von Standard-Schlenktechniken, entgasten und trockenen Lösungsmitteln. Natriumhydrid wurde in trockenem THF vorgelegt und langsam mit dem entsprechenden Bispyrazolylpyridinliganden versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde zwischen 3 h und 18 h gerührt, je nach verwendetem Bispyrazolylpyridinliganden. Die vormals blassgelbe Lösung veränderte sich im Laufe einer Stunde je nach verwendetem unsubstituiertem Liganden zu einer dunkelgelben bis rotbraunen Lösung. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand mit einem höher siedenden Lösungsmittel wie Toluol oder DME versetzt. Es bildete sich zunächst eine rote Lösung die sich unter Bildung eines beigefarbenen Feststoffs langsam hellbraun färbte. *Ortho*-Chlormethyltriphenylphosphan wurde in einer Portion hinzu gegeben und das Reaktionsgemisch für 24 - 48 h unter Rückfluss gerührt. Das Lösungsmittel der blassgelben Suspension wurde unter vermindertem Druck entfernt.

Die weitere Aufarbeitung war für den jeweiligen Zielliganden spezifisch und wird bei dessen Reaktionsvorschrift genauer beschrieben.

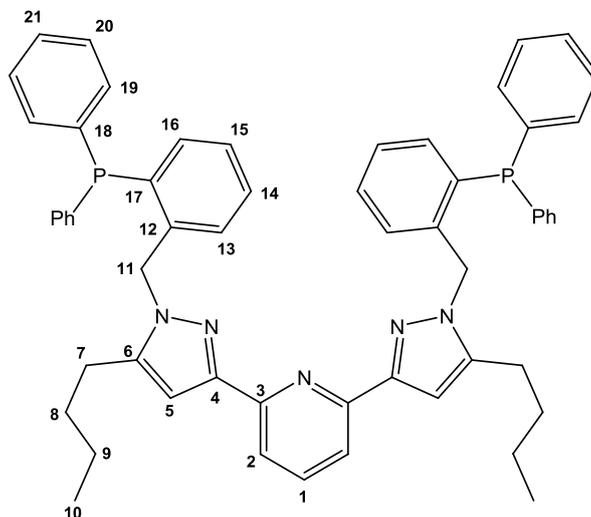
5.3.13 2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin (**13**) ^[22,36,38]

Das Zielprodukt wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Liganden mit verschiedenen Donorzentren unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt:

NaH (546 mg, 13.6 mmol, 60%ige Suspension in Mineralöl), THF (65 mL), N₃L-Butyl (**5**) (2.01 g, 6.20 mmol), Dimethoxyethan (55 mL) und *o*-Chlormethyltriphenylphosphan (**4**) (3.85 g, 12.4 mmol). 3 h Deprotonierungs- und 24 h Reaktionszeit.

Der Rückstand wurde mit Wasser (3 · 25 mL) gewaschen und mit Chloroform (50 mL) extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat-Monohydrat wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im ÖPV getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels ergab einen beigen Feststoff. Dieser wurde aus wenig entgastem *n*-Pentan (25 mL) umkristallisiert. Einkristalle konnten durch ein Gemisch aus Ethylacetat / *n*-Hexan im

Verhältnis 1 : 3 erhalten werden. Das Rohprodukt konnte je nach Anzahl der entstandenen Nebenprodukte (Oxide, einfach Substitutionen) auch mit Hilfe der MPLC aufgereinigt werden (Ethylacetat / *n*-Hexan + 1.50% HNEt₂).



C₅₇H₅₅N₅P₂

872.03 g · mol⁻¹

Ausbeute: 5.16 g (5.92 mmol, 95% d. Th.) eines beigefarbenen Feststoffs.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.87 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-2), 7.69 (t, ³J = 8.0 Hz, 1H, H-1), 7.39-7.30 (m, 20H, H-19-21), 7.21-7.12 (m, 4H, H-14-15), 6.88 (s, 2H, H-5), 6.87-6.84 (m, 2H, H-16), 6.66-6.63 (m, 2H, H-13), 5.50 (d, ⁴J_{HH} = 4.0 Hz, 4H, H-11), 2.37 (t, ³J = 8.0 Hz, 4H, H-7), 1.52 (quint, ³J = 8.0 Hz, 4H, H-8), 1.30 (sext, ³J = 8.0 Hz, 4H, H-9), 0.85 (t, ³J = 8.0 Hz, 6H, H-10).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 152.1 (s, C₃), 151.2 (s, C₄), 145.3 (s, C₆), 141.4 (d, J_{PC} = 22.1 Hz, C₁₈), 136.9 (s, C₁), 135.4 (d, J_{PC} = 9.0 Hz, C₁₇), 134.2 (s, C₁₉), 134.0 (s, C₂₀), 132.67 (s, C₂₁), 129.3 (s, C₁₆), 129.2 (s, C₁₂), 128.8 (d, J_{PC} = 8.0 Hz, C₁₄), 127.4 (s, C₁₅), 126.2 (d, J_{PC} = 5.0 Hz, C₁₃), 118.3 (s, C₂), 103.9 (s, C₅), 51.3 (d, J_{PC} = 29.2 Hz, C₁₁), 30.5 (s, C₇), 25.2 (s, C₈), 22.3 (s, C₉), 13.8 (s, C₁₀).

³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = -15.63 (s) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3051 (w, ν(C(arom.)-H)), 2910 (w, ν_{as}(C(sp³)-H)), 1571 (m, ν_{Gerüst}(C=C)), 1482 (m, δ_s(C(sp³)-H)), 1433 (s, ν(P-C^{ph})), 1307 (m, ν_{Gerüst}(C=N)), 741 (s, δ_s(C(arom.)-H)).

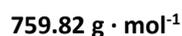
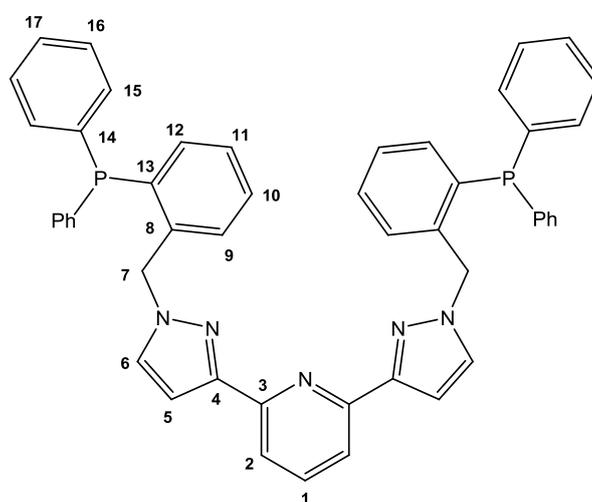
Elementaranalyse: calc. C: 78.51%, H: 6.36%, N: 8.03%; exp. C: 78.37%, H: 6.43%, N: 8.00%.

Smp.: 143.8°C - 153.4°C.

5.3.14 2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-pyrazol-3-yl)pyridin (**14**)

Das Zielprodukt wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Liganden mit verschiedenen Donorzentren unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt:

NaH (880 mg, 22.0 mmol, 60%ige Suspension in Mineralöl), THF (140 mL), N_3L -H,H (**7**) (2.11 g, 10.0 mmol), Dimethoxyethan (140 mL) und *o*-Chlormethyltriphenylphosphan (**4**) (6.22 g, 20.0 mmol). 4 h Deprotonierungs- und 48 h Reaktionszeit. Das Rohprodukt wurde mit Hilfe der MPLC aufgereinigt (Ethylacetat / *n*-Hexan + 1.50% HNEt₂).



Ausbeute: 5.89 g (7.75 mmol, 77% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.82 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-2), 7.65 (t, ³J = 8.0 Hz, 1H, H-1), 7.33-7.30 (m, 24H, H-6, H-10, H-15-17), 7.17-7.14 (m, 2H, H-11), 7.01-6.99 (m, 2H, H-12), 6.95 (d, ³J = 4.0 Hz, 2H, H-5), 6.91-6.87 (m, 2H, H-9), 5.58 (d, ²J = 1.9 Hz, 4H, H-7).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 152.3 (s, C₃), 151.8 (s, C₄), 141.4 (d, J_{PC} = 22.1 Hz, C₁₄), 136.9 (s, C₁), 135.6 (d, J_{PC} = 9.0 Hz, C₁₃), 135.6 (d, J_{PC} = 15.1 Hz, C₈), 134.1 (d, J_{PC} = 19.1 Hz, C₁₇), 133.4 (s, C₉), 131.3 (s, C₆), 129.5 (s, C₁₆), 129.1 (s, C₁₅), 128.8 (d, J_{PC} = 8.0 Hz, C₁₀), 128.02 (s, C₁₁), 127.9 (d, J_{PC} = 7.0 Hz, C₁₂), 118.5 (s, C₂), 105.2 (s, C₅), 54.1 (d, J_{PC} = 28.2 Hz, C₇).

³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = -15.96 (s) ppm.

IR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3052 (w, ν(C(arom.)-H)), 3014 (w, ν(C(arom.)-H)), 2979 (w, ν_s(C(sp³)-H)), 1591 (w, ν_{Gerüst}(C=C)), 1571 (s, ν_{Gerüst}(C=C)), 1432 (m, δ_s(C(sp³)-H)), 1394 (w, ν_{Gerüst}(C=N)).

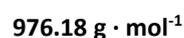
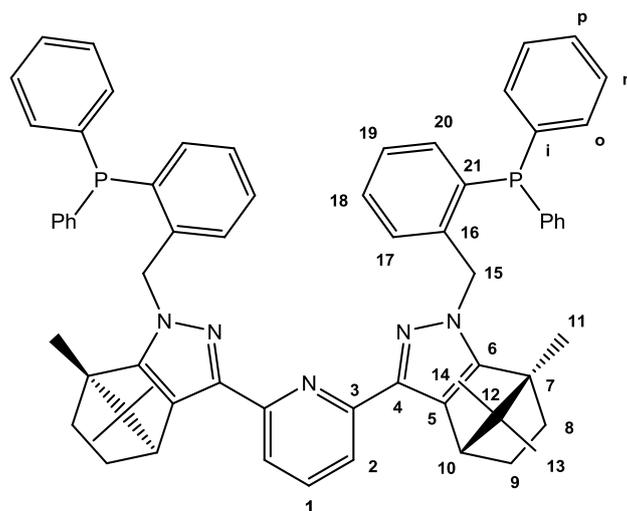
Elementaranalyse: calc. C: 77.46%, H: 5.17%, N: 9.22%; exp. C: 77.29%, H: 5.28%, N: 9.15%.

5.3.15 2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-(1*R*,4*R*)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-3-yl)pyridin (15)

Das Zielprodukt wurde nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Liganden mit verschiedenen Donorzentren unter Verwendung folgender Reagenzien hergestellt:

NaH (118 mg, 4.92 mmol), THF (45 mL), N₃L-Ca (**9**) (770 mg, 1.80 mmol), Toluol (45 mL) und *o*-Chlormethyltriphenylphosphan (**4**) (1.12 g, 3.60 mmol). 18 h Deprotonierungs- und 48 h Reaktionszeit.

Der Rückstand wurde mit Wasser (3 · 25 mL) gewaschen und mit Dichlormethan (50 mL) extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat-Monohydrat wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand im ÖPV getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels ergab einen beigefarbenen bis blassgelben Feststoff. Einkristalle konnten durch ein Gemisch aus Ethylacetat / *n*-Hexan im Verhältnis 1 : 5 erhalten werden. Nach Aufarbeitung des blassgelben Rohproduktes mit Hilfe der MPLC (*n*-Hexan + 2.00% HNEt₂ / EtOAc) verblieb ein farbloser Feststoff.



Ausbeute: 290 mg (297 μmol , 16% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.79 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-2), 7.64 (dt, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 1H, H-3), 7.38 - 7.29 (m, 20H, H-i, H-o, H-m, H-p), 7.22 (td, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 1.6$ Hz, 2H, H-20), 7.16 - 7.13 (m, 2H, H-18), 6.87 - 6.84 (m, 2H, H-19), 6.70 - 6.67 (m, 2H, H-17), 5.52 (ddd, $^2J = 19.3$ Hz, $^4J = 16.9$ Hz, $^4J = 2.8$ Hz, 4H, H-15), 3.36 (d, $^3J = 4.0$ Hz, 2H, H-10), 2.14 – 2.05 (m, 2H, H-9_{eq}), 1.74 - 1.68 (m, 2H, H-8_{eq}), 1.43-1.36 (m, 2H, H-8_{ax}), 1.20-1.17 (m, 2H, H-9_{ax}), 1.13 (s, 6H, H-11), 0.89 (s, 6H, H-14), 0.79 (s, 6H, H-13).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 155.6 (C_3), 153.2 (s, C_1), 144.9 (s, C_2), 142.6 (d, $J_{PC} = 22.1$ Hz, C_i), 136.7 (s, C_6), 135.5 (dd, $J_{PC} = 8.9$ Hz, $J_{PC} = 6.7$ Hz, C_{21}), 134.3 (dd, $J_{PC} = 20.0$ Hz, $J_{PC} = 8.3$ Hz, C_o), 134.0 (s, C_p), 132.7 (s, C_{18}), 129.1 (dd, $J_{PC} = 34.8$ Hz, $J_{PC} = 6.7$ Hz, C_m), 127.5 (s, C_{19}), 126.3 (d, $J_{PC} = 5.0$ Hz, C_{17}), 118.1 (s, C_5), 62.9 (s, C_7), 52.8 (s, C_{15}), 49.0 (s, C_{10}), 33.5 (s, C_8), 27.6 (s, C_9), 20.7 (s, C_{14}), 19.9 (s, C_{13}), 15.5 (s, C_{12}), 10.9 (s, C_{11}).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): $\delta = -15.98$ (s) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3054 (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2954 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2869 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1567 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1433 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$).

Elementaranalyse: calc. C: 79.97%, H: 6.50%, N: 7.17%; exp. C: 79.99%, H: 6.74%, N: 6.91%.

5.4 Synthese der Eisen(II)bispirazolyipyridinkomplexe

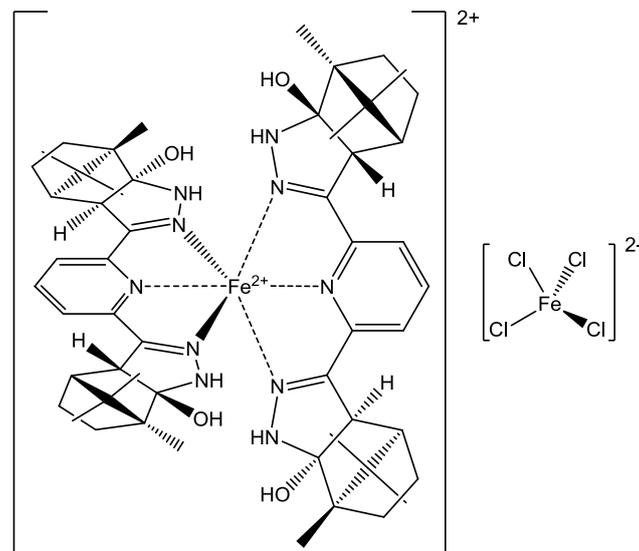
5.4.A Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von Eisen(II)chloridokomplexen

$\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ wurde in trockenem, entgastem MeOH (5 mL) vorgelegt und der benötigte *N*-substituierte Bispirazolyipyridinligand in einer Portion zugegeben. Die vormals farblose Lösung färbte sich augenblicklich orange bis dunkelrot je nach verwendetem Liganden. Die Reaktionslösung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck auf etwa 1/4 des ursprünglichen Volumens reduziert und trockener entgaster Diethylether (25 - 30 mL) langsam unter Rühren zugegeben. Der ausgefallene rote Feststoff wurde aus MeOH / Diethylether umkristallisiert.

Anmerkung: Aufgrund des paramagnetischen High Spin-Zustandes der Eisen(II)verbindungen führten NMR-Spektren zu keinen Ergebnissen.

5.4.1 Bis[(2,6-bis(*N-H*-(1*R*,4*R*)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanyl-pyrazol-3-hydroxy-3-yl)pyridin)eisen(II)]tetrachloroferrat (16)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Synthese von Fe(II)-Chloridkomplexen mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (61.4 mg, 0.31 mmol, 1 eq.) und dem unsubstituierten chiralen Liganden $\text{N}_3\text{L-Ca}$ (**9**) (149 mg, 0.35 mmol, 1.13 eq.).



Ausbeute: 100.4 mg (0.17 mmol, 55% d. Th.) schwarzroter Kristalle.

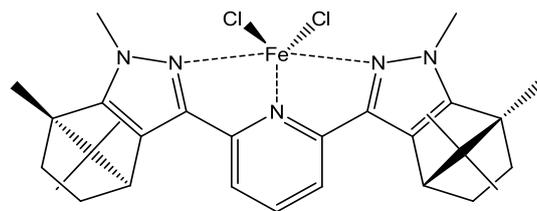
Elementaranalyse: calc. $[\text{C}_{54}\text{H}_{74}\text{Cl}_4\text{Fe}_2\text{N}_{10}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]$: C: 54.11%, H: 6.39%, N: 11.68%; exp. C: 53.69%, H: 6.25%, N: 11.60%.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3225$ (br, w, $\nu(\text{O-H})$), 3169 (w, $\nu(\text{N-H})$), 2958 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$), 2876 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$), 1609 (m, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C=C})$), 1562 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C=C})$), 1440 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$).

ESI-MS: calc. $[\text{C}_{54}\text{H}_{73}\text{FeN}_{10}\text{O}_4]^+ = 981.50 \text{ m/z}$; exp. gefunden 981.40 m/z.

5.4.2 [(2,6-Bis(*N*-methyl-(1*R*,4*R*)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanylpyrazol-3-yl)pyridin)-dichloridoeisen(II)] (17)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Synthese von Fe(II)-Chloridkomplexen mit $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (57.7 mg, 0.29 mmol, 1 Äq.) und dem Liganden $\text{N}_3\text{L-Ca-Me}$ (**10**) (151 mg, 0.33 mmol, 1.14 Äq.).



Ausbeute: 120 mg (210 μmol , 71% d. Th.) orangeroter Kristalle.

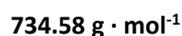
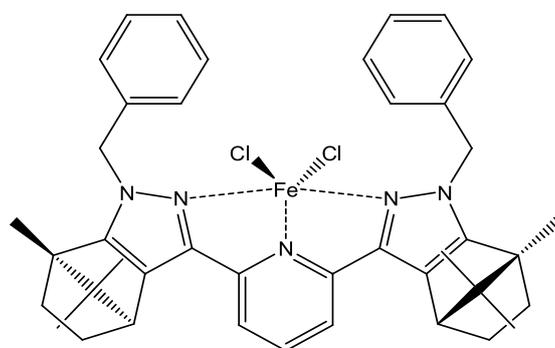
Elementaranalyse: calc. [$C_{29}H_{37}Cl_2FeN_5 \cdot CH_3OH$]: C: 58.64%, H: 6.73%, N: 11.40%; exp. C: 58.76%, H: 6.74%, N: 10.97%.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2959$ (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$), 2876 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$), 1604 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1571 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1451 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$).

Anmerkung: Das Produkt kristallisierte mit einem Äquivalent MeOH in der Einheitszelle. Die Masse des Methanols ist bereits bei der Ausbeutebestimmung von dem real gemessenen Wert abgezogen. Die Elementaranalyse wurde von den getrockneten Kristallen gemessen und das in die Kristallstruktur eingebundene MeOH mit eingerechnet.

5.4.3 [(2,6-Bis(N-benzyl-(1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanylpyrazol-3-yl)pyridin)-dichlorido-eisen(II)] (18)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Synthese von Fe(II)-Chloridkomplexen mit $FeCl_2 \cdot 4 H_2O$ (67.6 mg, 0.34 mmol, 1 Äq.) und dem Liganden $N_3L\text{-Ca-Bn}$ (**11**) (207 mg, 0.34 mmol, 1 Äq.).



Ausbeute: 175 mg (210 μmol , 70% d. Th.) roter Kristalle.

Elementaranalyse: calc. C: 67.04%, H: 6.17%, N: 9.53%; exp. C: 66.74%, H: 6.21%, N: 9.48%.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3009 (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2958 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2876 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1603 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1575 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1451 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$).

Maldi-TOF: calc. $[\text{C}_{41}\text{H}_{45}\text{ClFeN}_5]^+$ = 698.27 m/z; exp. gefunden $[\text{C}_{41}\text{H}_{45}\text{ClFeN}_5]^+$ = 698.44 m/z.

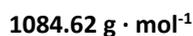
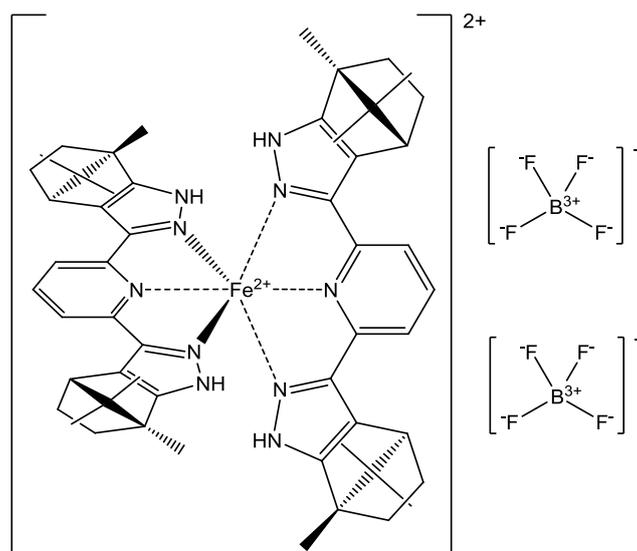
5.4.B Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Synthese von homoleptischen Eisen(II)-komplexen

Die Eisen(II)vorstufe wurde in trockenem, entgastem MeOH (5 mL) vorgelegt und der benötigte *N*-substituierte Bispyrazolylpyridinligand in einer Portion zugegeben. Die vormals farblose Lösung färbte sich augenblicklich zu dunkelviolet oder zitronengelb bis orangefarben je nach verwendetem Liganden. Die Reaktionslösung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck auf etwa 1/4 des ursprünglichen Volumens reduziert und trockener entgaster Diethylether (25 - 30 mL) langsam unter Rühren zugegeben. Der ausgefallene dunkelviolette bzw. zitronen- bis dunkelgelbe Feststoff wurde aus MeOH / Diethylether kristallisiert.

Anmerkung: Aufgrund des paramagnetischen High Spin-Zustandes der Eisen(II)verbindungen lieferten NMR-Spektren keine Ergebnisse.

5.4.4 Bis[2,6-bis(*N*-*H*-(1*R*,4*R*)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanyl-pyrazol-3-yl)pyridin]-eisen(II)tetrafluoroborat (19)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Synthese von homoleptischen Eisen(II)komplexen mit $[\text{Fe}(\text{MeCN})_6](\text{BF}_4)_2$ (101 mg, 0.21 mmol, 1 Äq.) und dem chiralen Liganden **N**₃L-Ca (**9**) (181 mg, 0.42 mmol, 2 Äq.). Umkristallisation erfolgte aus Dichlormethan (5 mL).



Ausbeute: 216 mg (0.20 mmol, 95% d. Th.) dunkelvioletter Kristalle.

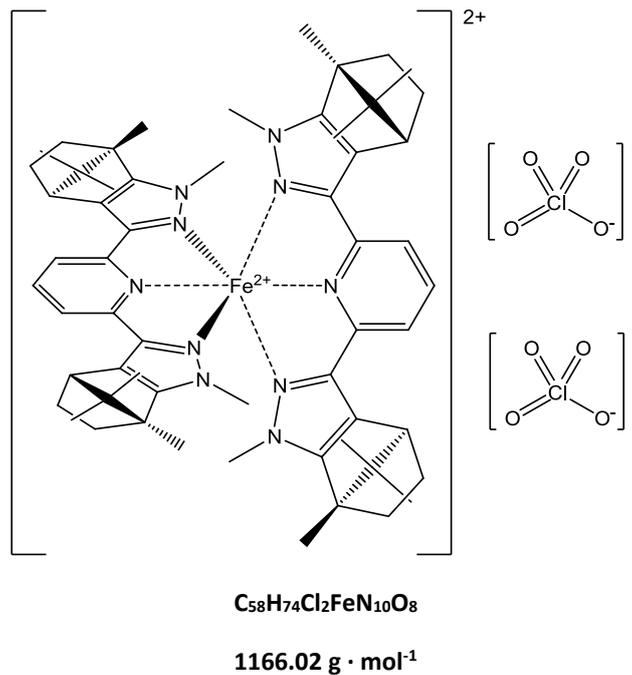
Elementaranalyse: calc. $[C_{54}H_{66}B_2FeN_{10}F_8 \cdot 2CH_2Cl_2]$: C: 53.62%, H: 5.62%, N: 11.17%; exp. C: 53.19%, H: 5.84%, N: 11.38%.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3169$ (w, $\nu_{(\text{secN-H})}$), 2964 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$), 2881 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$), 1623 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1565 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1435 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$), 1056 (s, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C-C})$).

ESI-MS: calc. $[C_{54}H_{65}FeN_{10}]^{2+} = 454.74 \text{ m/z}$; exp. gefunden 454.60 m/z und calc. $[C_{54}H_{64}FeN_{10}]^{1+} = 908.47 \text{ m/z}$; exp. gefunden 908.44 m/z.

5.4.5 Bis[2,6-bis(N-methyl-(1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanyl-pyrazol-3-yl)pyridin]eisen(II)perchlorat (**20**)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Synthese von homoleptischen Eisen(II)komplexen mit $Fe(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (43.5 mg, 0.17 mmol, 1 eq.) und dem *N*-substituierten chiralen Liganden $N_3\text{L-Ca-Me}$ (**10**) (155 mg, 0.34 mmol, 2 eq.).



Ausbeute: 144 mg (0.12 mmol, 72% d. Th.) dunkelgelber nadelförmiger Kristalle.

Elementaranalyse: calc. (C₅₈H₇₄Cl₂FeN₁₀O₈ · CH₃OH): C: 59.15%, H: 6.56%, N: 11.69%; exp. C: 58.90%, H: 6.68%, N: 11.26%.

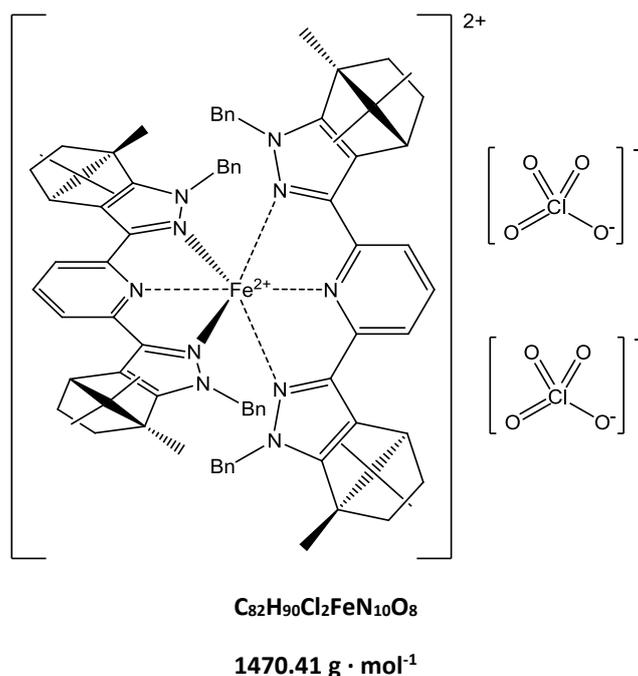
IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3539 (w, ν (O-H)), 2961 (w, ν_{as} (C(sp³)-H)), 2875 (w, ν_{s} (C(sp³)-H)), 1609 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}$ (C=C)), 1557 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}$ (C=C)), 1454 (m, δ_{s} (C(sp³)-H)), 1076 (s, $\nu_{\text{Gerüst}}$ (C-C)).

ESI-MS: calc. [C₅₈H₇₄FeN₁₀]²⁺ = 483.27 m/z; exp. gefunden 483.16 m/z.

Anmerkung: Das Produkt kristallisierte mit einem Äquivalent MeOH in der Einheitszelle. Die Masse des Methanols wurde bereits bei der Ausbeutebestimmung von dem gemessenen Wert abgezogen. Die Elementaranalyse wurde von den getrockneten Kristallen gemessen und das in die Kristallstruktur eingebundene MeOH mit eingerechnet.

5.4.6 Bis[2,6-bis(*N*-benzyl-(1*R*,4*R*)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanyl-pyrazol-3-yl)pyridin]eisen(II)perchlorat (**21**)

Die Synthese erfolgte nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift für die Synthese von Fe(II)-Perchloratkomplexen mit Fe(ClO₄)₂ · 6 H₂O (29.0 mg, 0.08 mmol, 1 eq.) und dem *N*-substituierten chiralen Liganden N₃L-Ca-Bn (**11**) (97.3 mg, 0.16 mmol, 2 eq.).



Ausbeute: 100 mg (6.8 μmol, 85% d. Th.) zitronengelber nadelförmiger Kristalle.

Elementaranalyse: calc. C: 66.98%, H: 6.17%, N: 9.53%; exp. C: 66.57%, H: 6.37%, N: 9.48%.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2961 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$), 2872 (w, $\nu_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$), 1612 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1452 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H})$), 1077 (s, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C-C})$).

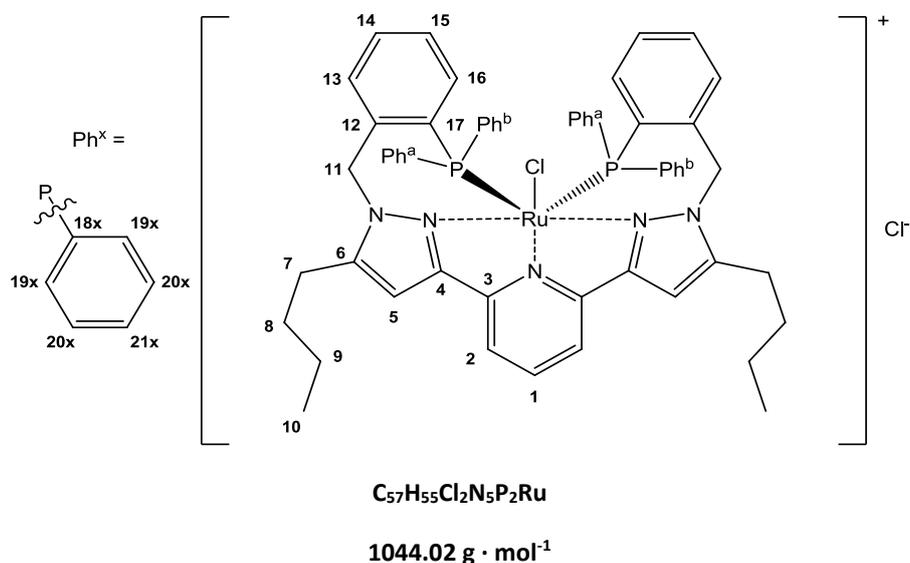
ESI-MS: calc. [C₈₂H₉₀FeN₁₀]²⁺ = 635.33 m/z; exp. gefunden 635.23 m/z.

5.5 Synthese der kationischen Ruthenium(II)komplexverbindungen

5.5.1 [(2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)chloridoruthenium(II)]chlorid (**22**)

Unter Schutzgas wurde die Ruthenium(II)vorstufe [Ru(PPh₃)₃Cl₂] (**P1**) (1.11 g, 1.16 mmol) in wasserfreiem, entgastem Dichlormethan (30 mL) vorgelegt und mit dem Liganden N₃P₂-Bu (**13**) (915 mg, 1.10 mmol) versetzt. Die rote Reaktionslösung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter vermindertem Druck aufkonzentriert (ca. 1/3 des ursprünglichen Volumens). Trockener, entgaster Diethylether (30 mL) wurde hinzugefügt, der ausgefallene beigebraune Feststoff isoliert und mehrmals mit Diethylether (4 · 20 mL) und *n*-Pentan (2 · 10 mL) gewaschen. Röntgenstrukturaugliche Einkristalle

konnten mittels Etherdiffusion aus Dichlormethan / Diethylether oder Methanol / Diethylether erhalten werden.



Ausbeute: 984 mg (0.94 mmol, 90% d. Th.) dunkelgelber Kristalle.

¹H-NMR (400.1 MHz, MeOD-d₄): δ / ppm = 7.88-7.83 (m, 4H, H-19a), 7.75 (d, ²J_{HH} = 16.0 Hz, 2H, H-11), 7.63 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-13), 7.50 (t, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-14), 7.46-7.35 (m, 7H, H-1,-20a,-15), 7.25 (t, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-21a), 7.20 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-2), 7.17-7.13 (m, 2H, H-16), 7.05 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-21b), 6.71 (t, ³J = 8.0 Hz, 4H, H-20b), 6.50 (s, 2H, H-5), 5.82-5.77 (m, 4H, H-19b), 5.43 (d, ²J_{HH} = 16.0 Hz, 2H, H-11), 2.37 (ddt, ²J = 36.0 Hz, ³J = 16.0 Hz, ³J = 8.0 Hz, 4H, H-7), 1.67-1.54 (m, 4H, H-8), 1.41-1.31 (m, 4H, H-9), 0.97 (t, ³J = 8.0 Hz, 6H, H-10).

¹³C-NMR (100.6 MHz, MeOD-d₄): δ / ppm = 154.7 (s, C₃), 152.7 (s, C₄), 150.3 (s, C₆), 142.2 (d, J_{PC} = 6.0 Hz, C_{18a,b}), 139.1 (s, C₁₆), 135.3 (t, ³J_{PC} = 6.0 Hz, C_{19a}), 134.6 (s, C₁), 134.0 (t, J_{PC} = 20.1 Hz, C₁₇), 133.2 (t, ⁴J_{PC} = 4.0 Hz, C₁₃), 132.4 (t, ⁵J_{PC} = 4.0 Hz, C₁₄), 132.1 (t, ³J_{PC} = 5.0 Hz, C_{19b}), 131.8-131.4 (m, C₁₅), 130.1 (t, ⁵J_{PC} = 4.0 Hz, C_{21a}), 130.1 (s, C_{21b}), 129.3 (t, ⁴J_{PC} = 4.0 Hz, C_{20a}), 128.9 (t, ⁴J_{PC} = 4.0 Hz, C_{20b}), 119.4 (s, C₂), 107.1 (s, C₅), 55.6 (s, C₁₁), 32.0 (s, C₇), 26.5 (s, C₈), 23.0 (s, C₉), 14.3 (s, C₁₀).

³¹P-NMR (162.0 MHz, MeOD-d₄): δ = 31.11 (s) ppm.

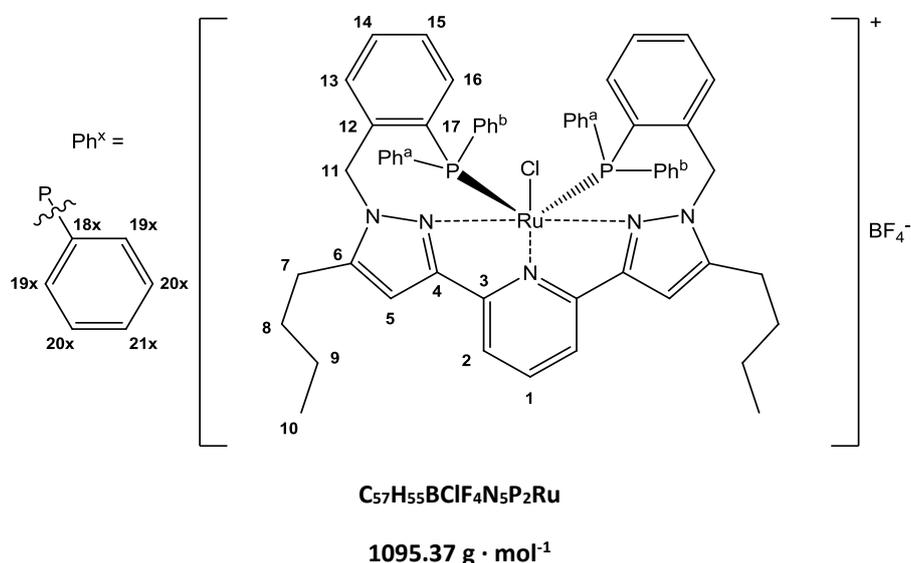
IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3052 (w, ν (C(arom.)-H)), 2953 (w, ν_{as} (C(sp³)-H)), 2858 (w, ν_{as} (C(sp³)-H)), 1614 (w, $\nu_{Gerüst}$ (C=C)), 1480 (w, δ_s (C(sp³)-H)), 1431 (s, ν (P-C^{ph})), 1091 (s, $\nu_{Gerüst}$ (C-C)), 743 (s, δ_s (C(arom.)-H)).

Elementaranalyse: calc. C: 65.58%, H: 5.31%, N: 6.71%; exp. C: 65.28%, H: 5.51%, N: 6.62%.

ESI-MS: calc. $[\text{C}_{57}\text{H}_{55}\text{ClN}_5\text{P}_2\text{Ru}]^+ = 1008.57 \text{ m/z}$; exp. gefunden 1008.22 m/z .

5.5.2 [(2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)chloridoruthenium(II)]tetrafluoroborat (**23**)

Unter Schutzgas wurde die Ruthenium(II)vorstufe $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ (**P1**) (336 mg, 0.35 mmol) in wasserfreiem, entgastem Dichlormethan (16 mL) vorgelegt und mit dem Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) (305 mg, 0.35 mmol) versetzt. Die rote Reaktionslösung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit einem Äquivalent Natriumtetrafluoroborat (39.2 mg, 0.35 mmol) versetzt und für weitere 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde die gelbe Reaktionslösung unter vermindertem Druck aufkonzentriert, so dass ca. 1/3 des ursprünglichen Volumens verblieb. Die Reaktionslösung wurde filtriert und der Rückstand mit trockenem, entgastem Diethylether (20 mL) gefällt. Der ausgefallene beigelbe Feststoff wurde isoliert und mehrmals mit Diethylether ($4 \cdot 20 \text{ mL}$) gewaschen. Röntgenstrukturtaugliche Einkristalle konnten mittels Etherdiffusion aus Methanol / Diethylether erhalten werden.



Ausbeute: 270 mg (246 μmol, 70% d. Th.) dunkelgelber Kristalle.

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ / ppm = 7.85-7.81 (m, 4H, H-19a), 7.75 (d, $^2J_{\text{HH}} = 15.6 \text{ Hz}$, 2H, H-11), 7.52-7.51 (m, 4H, H-13-14), 7.44-7.38 (m, 3H, H-1, H-15), 7.34 (t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 4H, H-20a), 7.27-7.23 (m, 2H, H-21a), 7.16-7.12 (m, 2H, H-16), 7.07-7.00 (m, 4H, H-2, H-21b), 6.69 (t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 4H, H-20b), 6.26 (s, 2H, H-5), 5.78-5.74 (m, 4H, H-19b), 5.10 (d, $^2J_{\text{HH}} = 15.6 \text{ Hz}$,

2H, H-11), 2.72 (dtd, $^2J = 23.6$ Hz, $^3J = 15.4$ Hz, $^3J = 8.1$ Hz, 4H, H-7), 1.67-1.50 (m, 4H, H-8), 1.40-1.31 (m, 4H, H-9), 0.97 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 6H, H-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): δ / ppm = 153.6 (s, C₃), 151.6 (s, C₄), 149.2 (s, C₆), 140.7 (d, $J_{PC} = 6.0$ Hz, C_{18a,b}), 138.8 (s, C₁₆), 134.5 (t, $^3J_{PC} = 6.0$ Hz, C_{19a}), 133.8 (s, C₁), 133.0 (t, $J_{PC} = 19.0$ Hz, C₁₇), 132.3 (t, $^4J_{PC} = 4.0$ Hz, C₁₃), 131.9 (s, C₁₄), 131.5 (s, C_{19b}), 131.3 (t, $^4J_{PC} = 5.0$ Hz, C₁₅), 131.1 (s, C_{21a}), 129.8 (t, $^4J_{PC} = 4.0$ Hz, C₁₂), 129.5 (s, C_{21b}), 128.7 (t, $^4J_{PC} = 4.0$ Hz, C_{20a}), 128.3 (t, $^4J_{PC} = 4.0$ Hz, C_{20b}), 118.4 (s, C₂), 106.2 (s, C₅), 55.4 (s, C₁₁), 31.2 (s, C₇), 26.2 (s, C₈), 22.5 (s, C₉), 14.1 (s, C₁₀).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 31.02$ (s) ppm.

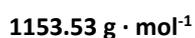
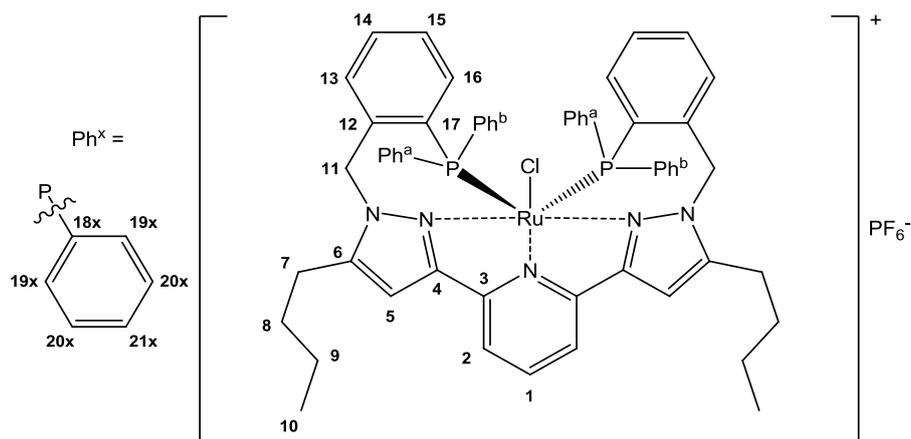
$^{19}\text{F-NMR}$ (376.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -153.2$ (s, BF_4^-), -153.3 (s, BF_4^-) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1} = 3129$ (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 3059 (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2959 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2871 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1614 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1480 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1433 (s, $\nu(\text{P}-\text{C}^{\text{ph}})$), 1048 (s, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}-\text{C})$), 742 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$).

Elementaranalyse: calc. C: 62.50%, H: 5.06%, N: 6.39%; exp. C: 62.47%, H: 5.26%, N: 6.07%.

5.5.3 [(2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)chloridoruthenium(II)]hexafluorophosphat (**24**)

Unter Schutzgas wurde die Ruthenium(II)vorstufe $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ (**P1**) (575 mg, 0.60 mmol) in wasserfreiem, entgastem Dichlormethan (30 mL) vorgelegt und mit dem Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) (523 mg, 0.60 mmol) versetzt. Die rote Reaktionslösung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend mit einem Äquivalent Kaliumhexafluorophosphat (110 mg, 0.6 mmol) versetzt und für weitere 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde die gelbe Reaktionslösung unter vermindertem Druck aufkonzentriert, sodass ca. 1/3 des ursprünglichen Volumens verblieb. Die Reaktionslösung wurde filtriert und der Rückstand mit trockenem, entgastem Diethylether (20 mL) gefällt. Der ausgefallene beige bis gelbfarbene Feststoff wurde isoliert und mehrmals mit Diethylether (4 · 20 mL) und *n*-Pentan (2 · 10 mL) gewaschen. Röntgenstrukturtaugliche Einkristalle konnten mittels Etherdiffusion aus Dichlormethan / Diethylether erhalten werden.



Ausbeute: 430 mg (373 μmol , 62% d. Th.) orangegelber Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): δ / ppm = 7.85-7.83 (m, 4H, H-19a), 7.76 (d, $^2J_{\text{HH}} = 15.4$ Hz, 2H, H-11), 7.52-7.51 (m, 4H, H-13-14), 7.44-7.32 (m, 7H, H-1, H-15, H-20a), 7.27-7.23 (m, 2H, H-21a), 7.17-7.12 (m, 2H, H-16), 7.07-6.99 (m, 4H, H-2, H-21b), 6.69 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, H-20b), 6.26 (s, 2H, H-5), 5.78-5.74 (m, 4H, H-19b), 5.11 (d, $^2J_{\text{HH}} = 15.4$ Hz, 2H, H-11), 2.52 (dtd, $^2J = 23.5$ Hz, $^3J = 15.4$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, H-7), 1.65-1.50 (m, 4H, H-8), 1.40-1.31 (m, 4H, H-9), 0.97 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 6H, H-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): δ / ppm = 153.6 (s, C₃), 151.6 (s, C₄), 149.2 (s, C₆), 140.6 (t, $J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, C_{18a,b}), 138.8 (s, C₁₆), 134.5 (t, $^3J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, C_{19a}), 133.8 (s, C₁), 133.0 (t, $J_{\text{PC}} = 19.3$ Hz, C₁₇), 132.3 (t, $^4J_{\text{PC}} = 4.4$ Hz, C₁₃), 131.9 (s, C₁₄), 131.5 (s, C_{19b}), 131.3 (t, $^4J_{\text{PC}} = 5.3$ Hz, C₁₅), 131.0 (s, C_{21a}), 129.8 (t, $^4J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, C₁₂), 129.5 (s, C_{21b}), 128.7 (t, $^4J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz, C_{20a}), 128.3 (t, $^4J_{\text{PC}} = 4.1$ Hz, C_{20b}), 118.4 (s, C₂), 106.2 (s, C₅), 55.4 (s, C₁₁), 31.2 (s, C₇), 26.2 (s, C₈), 22.5 (s, C₉), 14.0 (s, C₁₀).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 31.06$ (s, P-Ru), -144.5 (sept, $J_{\text{P-F}} = 710.4$ Hz) ppm.

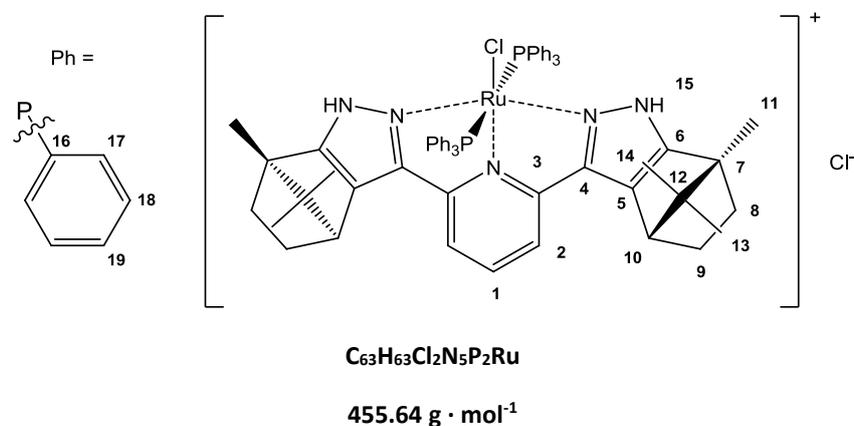
$^{19}\text{F-NMR}$ (376.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -72.5$ (s, PF_6^-), -74.4 (s, PF_6^-) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1} = 3053$ (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2957 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2870 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1615 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1480 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1433 (s, $\nu(\text{P}-\text{C}^{\text{ph}})$), 1091 (s, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}-\text{C})$), 740 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$).

Elementaranalyse: calc. [$\text{C}_{57}\text{H}_{55}\text{ClF}_6\text{N}_5\text{P}_3\text{Ru} \cdot 0.2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$]: C: 58.69%, H: 4.77%, N: 5.98%; exp. C: 58.64%, H: 4.90%, N: 5.95%.

5.5.4 [(2,6-Bis((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanylpyrazol-3-yl)pyridin)chloride-ruthenium(II)]chlorid (25)

Unter Schutzgas wurde der Ligand N₃L-Ca (**9**) (153 mg, 357 μmol) in wasserfreiem, entgastem Dioxan (30 mL) vorgelegt und mit der Ruthenium(II)vorstufe [Ru(PPh₃)₃Cl₂] (**P1**) (342 mg, 357 μmol) versetzt. Es entstand sofort eine rote Lösung welche für 48 h unter Rückfluss gerührt wurde. Der dabei entstandene neon-orangefarbener Feststoff wurde isoliert und mehrmals mit trockenem entgastem Diethylether (4 · 20 mL) und *n*-Pentan (2 · 10 mL) gewaschen. Nadelförmige Einkristalle konnten mittels Etherdiffusion aus Dichlormethan / Diethylether bzw. Methanol / Diethylether erhalten werden.



Ausbeute: 430 mg (373 μmol, 62% d. Th.) orangefarbener Kristalle.

¹H-NMR (400.1 MHz, MeOD-d₄): δ / ppm = 7.67-7.54 (m, 1H, H-15), 7.30-7.12 (m, 32H, H-1, H-15-19), 6.88 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-2), 2.99 (d, ³J = 4.0 Hz, 2H, H-10), 2.10-2.02 (m, 2H, H-9_{eq}), 1.80-1.74 (m, 2H, H-8_{eq}), 1.25 (s, 6H, H-11), 0.89 (s, 6H, H-13), 0.82-0.76 (m, 2H, H-8_{ax}), 0.64-0.58 (m, 2H, H-9_{ax}), 0.39 (s, 6H, H-14).

¹³C-NMR (100.6 MHz, MeOD-d₄): δ / ppm = 159.9 (C₃), 155.1 (C₁), 146.2 (C₂), 134.7 (t, J_{PC} = 5.4 Hz, C₁₆), 134.4 (s, C₁₉), 132.31 (t, J_{PC} = 20.1 Hz, C₁₈), 130.7 (C₄), 129.0 (t, J_{PC} = 4.4 Hz, C₁₇), 128.2 (C₆), 119.4 (C₅), 63.8 (C₁₂), 53.8 (C₇), 49.2 (C₁₀), 34.1 (C₈), 28.1 (C₉), 20.6 (C₁₄), 19.4 (C₁₃), 11.4 (C₁₁).

³¹P-NMR (162.0 MHz, MeOD-d₄): δ = 23.5 (s) ppm.

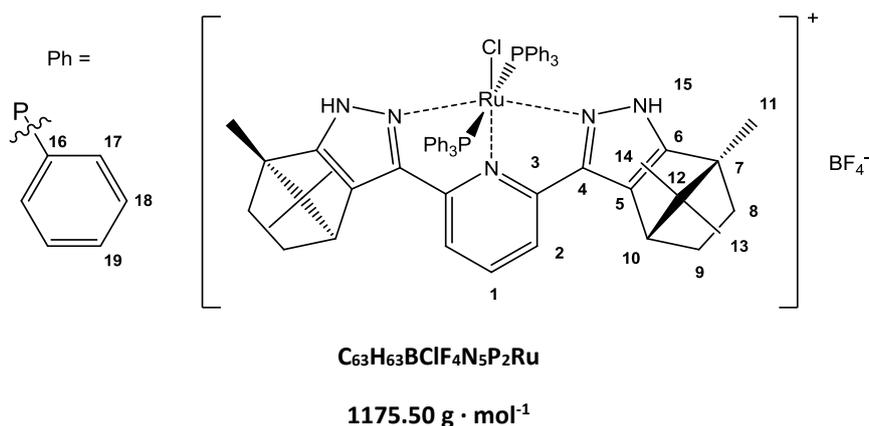
IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3053 (w, ν(C(arom.)-H)), 2958 (w, ν_{as}(C(sp³)-H)), 2875 (w, ν_{as}(C(sp³)-H)), 1604 (w, ν_{Gerüst}(C=C)), 1452 (m, δ_s(C(sp³)-H)), 1433 (w, ν(P-C^{ph})), 1125 (m, ν_{Gerüst}(C-C)), 734 (m, δ_s(C(arom.)-H)).

Elementaranalyse: calc. $[\text{C}_{63}\text{H}_{63}\text{Cl}_2\text{N}_5\text{P}_2\text{Ru} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2]$: C: 63.58%, H: 5.42%, N: 5.79%; exp. C: 63.51%, H: 5.54%, N: 5.91%.

ESI-MS: calc. $[\text{C}_{63}\text{H}_{63}\text{ClN}_5\text{P}_2\text{Ru}]^+$ = 1088.33 m/z; exp. gefunden 1088.28 m/z.

5.5.5 [(2,6-Bis((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanylpyrazol-3-yl)pyridin)chlorido-ruthenium(II)]tetrafluoroborat (26)

Unter Schutzgas wurde der Ligand $\text{N}_3\text{L-Ca}$ (**9**) (428 mg, 1.00 mmol) in wasserfreiem, entgastem Dioxan (60 mL) vorgelegt und mit der Ruthenium(II)-vorstufe $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ (**P1**) (959 mg, 1.00 mmol) versetzt. Es entstand sofort eine rote Lösung welche für 72 h unter Rückfluss gerührt wurde. Der dabei entstandene neon-orange Feststoff wurde isoliert und mehrmals mit trockenem entgastem Diethylether (2 · 20 mL) und *n*-Pentan (2 · 20 mL) gewaschen. Der neon-orangefarbene Feststoff wurde in Dichlormethan (20 mL) gelöst und mit Natriumtetrafluoroborat (112 mg, 1.00 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde mit Diethylether (2 · 10 mL) und *n*-Pentan (2 · 10 mL) gewaschen und im ÖPV getrocknet. Röntgenstrukturtaugliche Einkristalle konnten mittels Etherdiffusion aus Methanol / Diethylether erhalten werden.



Ausbeute: 648 mg (550 μmol, 55% d. Th.) roter Kristalle.

¹H-NMR (400.1 MHz, MeOD-d₄): δ / ppm = 7.30-7.20 (m, 33H, H-1, H-15-19), 6.88 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-2), 2.99 (d, ³J = 4.0 Hz, 2H, H-10), 2.09-2.02 (m, 2H, H-9_{eq}), 1.80-1.74 (m, 2H, H-8_{eq}), 1.25 (s, 6H, H-11), 0.89 (s, 6H, H-13), 0.79-0.75 (m, 2H, H-8_{ax}), 0.64-0.58 (m, 2H, H-9_{ax}), 0.39 (s, 6H, H-14).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, MeOD- d_4): δ / ppm = 159.7 (C₃), 154.9 (C₁), 146.0 (C₂), 134.5 (t, J_{PC} = 5.4 Hz, C₁₆), 134.2 (s, C₁₉), 132.1 (t, J_{PC} = 19.1 Hz, C₁₈), 130.4 (C₄), 128.8 (t, J_{PC} = 4.4 Hz, C₁₇), 128.0 (C₆), 119.2 (C₅), 63.6 (C₁₂), 53.6 (C₇), 48.9 (C₁₀), 34.0 (C₈), 27.9 (C₉), 20.4 (C₁₄), 19.2 (C₁₃), 10.8 (C₁₁).

^{31}P -NMR (162.0 MHz, MeOD- d_4): δ = 23.5 (s, Ru-P) ppm.

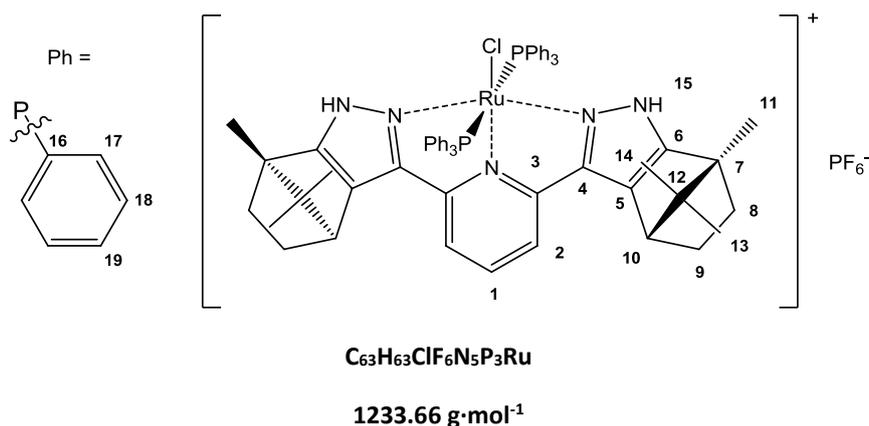
IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3303 (br, w, $\nu(\text{N-H})$), 3055 (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2958 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2872 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1610 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1482 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1432 (s, $\nu(\text{P}-\text{C}^{\text{ph}})$), 1093 (s, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}-\text{C})$), 746 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$).

Elementaranalyse: calc. [$\text{C}_{63}\text{H}_{63}\text{BClF}_4\text{N}_5\text{P}_2\text{Ru} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$]: C: 63.66%, H: 5.58%, N: 5.65%; exp. C: 63.71%, H: 5.59%, N: 5.65%.

Anmerkung: Das Produkt kristallisierte mit einem Äquivalent MeOH in der Einheitszelle. Die Masse des Methanols wurde bereits bei der Ausbeutebestimmung von dem gemessenen Wert abgezogen. Die Elementaranalyse wurde von den getrockneten Kristallen gemessen und das in die Kristallstruktur eingebundene MeOH mit eingerechnet.

5.5.6 [(2,6-Bis((1R,4R)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanylpyrazol-3-yl)pyridin)chlorido-ruthenium(II)]hexafluorophosphat (27)

Unter Schutzgas wurde der Ligand $\text{N}_3\text{L-Ca}$ (**9**) (428 mg, 1.00 mmol) in wasserfreiem, entgastem Dioxan (50 mL) vorgelegt und mit der Ruthenium(II)vorstufe $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2]$ (**P1**) (959 mg, 1.00 mmol) versetzt. Es entstand sofort eine rote Lösung welche für 48 h unter Rückfluss gerührt wurde. Der dabei entstandene neon-orange Feststoff wurde isoliert und mehrmals mit trockenem entgastem Diethylether (3 · 20 mL) und *n*-Pentan (2 · 20 mL) gewaschen. Der neonorange Feststoff wurde in Dichlormethan (40 mL) gelöst und mit Kaliumhexafluorophosphat (184 mg, 1.00 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend auf 1/4 des ursprünglichen Volumens eingengt, filtriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck komplett entfernt. Der Rückstand wurde mit Diethylether (3 · 10 mL) und *n*-Pentan (20 mL) gewaschen und im ÖPV getrocknet. Röntgenstrukturaugliche Einkristalle konnten mittels Etherdiffusion aus Methanol / Diethylether erhalten werden.



Ausbeute: 400 mg (324 μmol , 32% d. Th.) roter Kristalle.

¹H-NMR (400.1 MHz, MeOD-d₄): δ / ppm = 7.30-7.12 (m, 33H, H-1, H-15-19), 6.88 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-2), 2.99 (d, ³J = 4.0 Hz, 2H, H-10), 2.07-2.02 (m, 2H, H-9_{eq}), 1.80-1.74 (m, 2H, H-8_{eq}), 1.25 (s, 6H, H-11), 0.89 (s, 6H, H-13), 0.82-0.76 (m, 2H, H-8_{ax}), 0.65-0.58 (m, 2H, H-9_{ax}), 0.39 (s, 6H, H-14).

¹³C-NMR (100.6 MHz, MeOD-d₄): δ / ppm = 159.7 (C₃), 154.9 (C₁), 146.0 (C₂), 134.5 (t, J_{P-C} = 5.4 Hz, C₁₆), 134.2 (s, C₁₉), 132.1 (t, J_{P-C} = 19.1 Hz, C₁₈), 130.4 (C₄), 128.8 (t, J_{P-C} = 4.4 Hz, C₁₇), 128.0 (C₆), 119.2 (C₅), 63.6 (C₁₂), 53.6 (C₇), 48.9 (C₁₀), 34.0 (C₈), 27.9 (C₉), 20.4 (C₁₄), 19.2 (C₁₃), 10.8 (C₁₁).

³¹P-NMR (162.0 MHz, MeOD-d₄): δ = 23.5 (s, Ru-P), -144.6 (sept, J_{P-F} = 707.6 Hz) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3315 (br, w, ν (=N-H)), 3052 (w, ν (C(arom.)-H)), 2956 (w, ν_{as} (C(sp³)-H)), 2874 (w, ν_{as} (C(sp³)-H)), 1612 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}$ (C=C)), 1482 (w, δ_{s} (C(sp³)-H)), 1436 (s, ν (P-C^{ph})), 1093 (s, $\nu_{\text{Gerüst}}$ (C-C)), 742 (s, δ_{s} (C(arom.)-H)).

Elementaranalyse: calc. [C₆₃H₆₃ClF₆N₅P₃Ru · CH₃OH]: C: 60.73%, H: 5.34%, N: 5.53%; exp. C: 60.41%, H: 5.27%, N: 5.49%.

Anmerkung: Das Produkt kristallisierte mit mehreren Äquivalenten MeOH und Diethylether in der Einheitszelle. Die Massen der Lösungsmittel wurden bereits bei der Ausbeutebestimmung von dem gemessenen Wert abgezogen. Die Elementaranalyse wurde von den im ÖPV mehrere Tage getrockneten Kristallen gemessen und es verblieb laut Elementaranalyse ein Äquivalent MeOH in den Kristallen.

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CD_2Cl_2): δ / ppm = 154.9 (s, $\text{C}_{3,23}$), 151.3 (s, $\text{C}_{4,24}$), 150.5 (s, $\text{C}_{6,26}$), 147.8 (s, C_{17}), 147.0 (s, C_{37}), 141.7-141.5 (m, $\text{C}_{18,38}$), 139.5 (s, C_{16}), 135.3 (d, $J_{\text{PC}} = 21.1$ Hz), 133.5 (d, $J_{\text{PC}} = 18.1$ Hz), 132.6 (d, $J_{\text{PC}} = 4.0$ Hz), 132.3 (s), 132.2 (s), 132.0 (s), 131.9 (s), 131.3 (d, $J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz), 131.0 (s), 130.1 (s), 129.8 (s), 129.6 (s), 129.5 (s), 129.4 (s), 129.3 (s), 129.2 (d, $J_{\text{PC}} = 4.0$ Hz), 129.1 (s), 129.0 (s), 128.3 (s), 128.1 (d, $J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz), 127.5 (d, $J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz), 116.8 (s), 116.7 (s), 104.5 (s, C_5), 104.4 (s, C_{25}), 55.5 (s, C_{11}), 51.1 (d, $J_{\text{PC}} = 29.2$ Hz, C_{31}) 31.0 (s, $\text{C}_{7,27}$), 30 (s, $\text{C}_{7,27}$), 26.0 (s, $\text{C}_{8,28}$), 25.8 (d, $J = 5.0$ Hz, $\text{C}_{8,28}$), 22.5 (s, $\text{C}_{9,29}$), 22.4 (s, $\text{C}_{9,29}$), 14.0 (s, $\text{C}_{10,30}$), 13.9 (s, $\text{C}_{10,30}$).

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 30.76$ (s, P1), -14.07 (s, P2) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1} = 3057$ (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2932 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2096 (m, $\nu(\text{Cyanid})$) 1585 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1455 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1432 (s, $\nu(\text{P}-\text{C}^{\text{ph}})$), 1345 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{N})$), 1089 (s, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}-\text{C})$).

Elementaranalyse: calc. [$\text{C}_{58}\text{H}_{55}\text{ClN}_6\text{P}_2\text{Ru} \cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$]: C: 65.24%, H: 5.24%, N: 7.8%; exp. C: 65.54%, H: 5.51%, N: 7.85%.

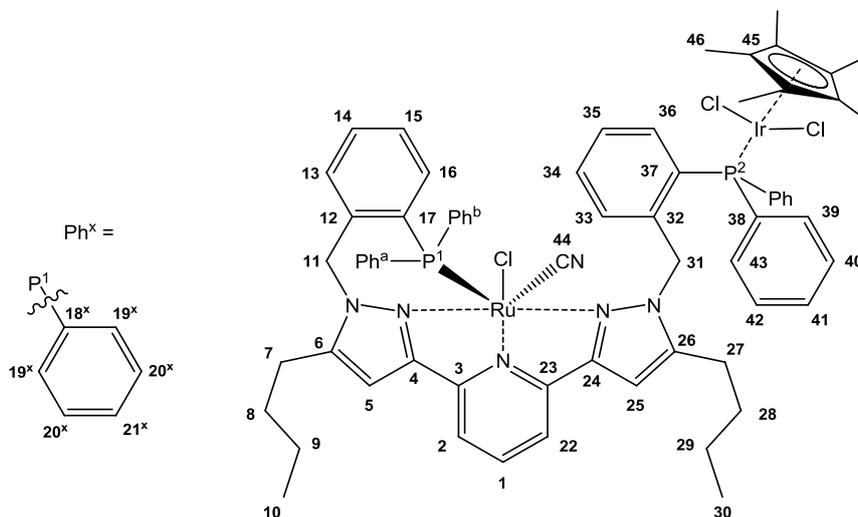
ESI-MS: calc. [$\text{C}_{58}\text{H}_{55}\text{N}_6\text{P}_2\text{Ru}$] $^+$ = 999.30 m/z; exp. gefunden 999.27 m/z.

Anmerkung: Das Produkt kristallisierte mit einem Äquivalent Dichlormethan in der Einheitszelle, welches über schwache Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Cyanidanion wechselwirkt. Die Masse des Dichlormethans wurde bereits bei der Ausbeutestimmung von dem gemessenen Wert abgezogen. Die Elementaranalyse wurde von den getrockneten Kristallen gemessen und das in die Kristallstruktur eingebundene Dichlormethan mit eingerechnet. Aufgrund der hohen Komplexität des chiralen Komplexes und der damit verbundenen hohen Aufspaltungsrate in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, konnten nur vereinzelte, charakteristische Signale den jeweiligen H- und C-Atomen mit Hilfe der 2D-NMR-Spektroskopie zugeordnet werden.

5.6.2 [(2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)cyanidochlorido-ruthenium(II)((η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)dichloridoiridium(III))] (29)

Unter Schutzgas wurden der Ruthenium(II)cyanidkomplex [$\text{RuCNCl}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})$] (**28**) (190 mg, 184 μmol) und die Iridium(III)vorstufe (Pentamethyldicyclopentadienyl)iridium(III)chlorid-dimer (70.5 mg, 88.5 μmol) in wasserfreiem, entgastem Dichlormethan (10 mL) vorgelegt und die ziegelrote Reaktionslösung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der erhaltene rote Feststoff erneut in trockenem, entgastem DCM (8 mL) gelöst und mittels Etherdiffusion

aufgereinigt. Die nach zwei Tagen entstandenen, röntgenstrukturtauglichen, roten Kristalle wurden isoliert, mit wenig trockenem, entgastem Diethylether (2 · 10 mL) gewaschen und im ÖPV getrocknet.



Ausbeute: 224 mg (156 μmol , 88% d. Th.) roter Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 8.58 (dd, $^2J = 16.0$ Hz, 1H, H-arom), 8.44 (br, s, 1H, H-arom) 8.26-8.19 (m, 3H, H-11, H-arom), 8.04 (br, s, 1H, H-arom), 7.86 (br, s, 1H, H-21), 7.64 (br, s, 1H, H-2), 7.58-7.34 (m, 11H, H-5, H-arom), 7.14 (q, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-16), 6.93-6.85 (m, 3H, H-arom), 6.62 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-arom), 6.55 (d, $^2J_{\text{HH}} = 16.0$ Hz, 1H, H-31), 6.45 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-arom), 6.34 (s, 1H, H-5), 6.08 (s, 1H, H-25), 5.60 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-arom), 5.07 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 16.0$ Hz, 1H, H-11), 4.30 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 16.0$ Hz, 1H, H-31), 2.74 (ddt, $J_{\text{H,H}} = 23.0$ Hz, $^2J = 16.0$ Hz, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-7), 1.60-1.53 (m, 2H, H-8), 1.44-1.39 (m, 2H, H-9), 1.23 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 1.9$ Hz, 15H, H-46), 1.30-1.11 (m, 2H, H-27), 0.95 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 3H, H-10), 0.70-0.54 (m, 5H, H-29-30).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 154.5 (s, C_3), 154.4 (s, C_{23}), 151.9 (s, $\text{C}_{4,24}$), 150.4 (s, $\text{C}_{6,26}$), 147.8 (s, C_{17}), 146.3 (s, C_{37}), 142.5 (s, C_{18}), 141.0 (s, C_{38}), 138.9 (s, C_{16}), 134.8 (d, $J_{\text{PC}} = 10.6$ Hz), 133.8 (s), 132.3 (s), 132.2 (s), 131.7 (s), 131.2 (s), 130.8 (d, $J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz), 130.5-130.4 (m), 129.8 (s), 128.7 (s), 128.6 (s), 127.8 (s), 127.5 (d, $J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz), 127.4 (s), 127.3 (s), 127.1 (s), 127.0 (s), 116.3 (s), 116.2 (s), 103.9 (s, C_5), 103.3 (s, C_{25}), 92.7 (s, C_{45}), 55.2 (s, C_{11}), 52.0 (s, C_{31}), 30.2 (s, C_7), 28.4 (C_{27}), 25.7 (s, C_8), 22.4 (s, C_{28}), 22.2 (s, C_9), 20.8 (s, C_{29}), 13.81 (s, C_{10}), 13.76 (s, C_{30}), 8.13 (s, C_{46}).

^{31}P -NMR (243.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 30.40$ (s, P1), 0.95 (s, P2) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3057$ (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2932 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2869 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2087 (m, $\nu(\text{Cyanid})$), 1611 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1482 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1435 (s, $\nu(\text{P}-\text{C}^{\text{ph}})$), 1349 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{N})$), 1091 (s, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}-\text{C})$).

Elementaranalyse: calc. C: 57.00%, H: 4.92%, N: 5.86%; exp. C: 56.29%, H: 5.08%, N: 5.63%.

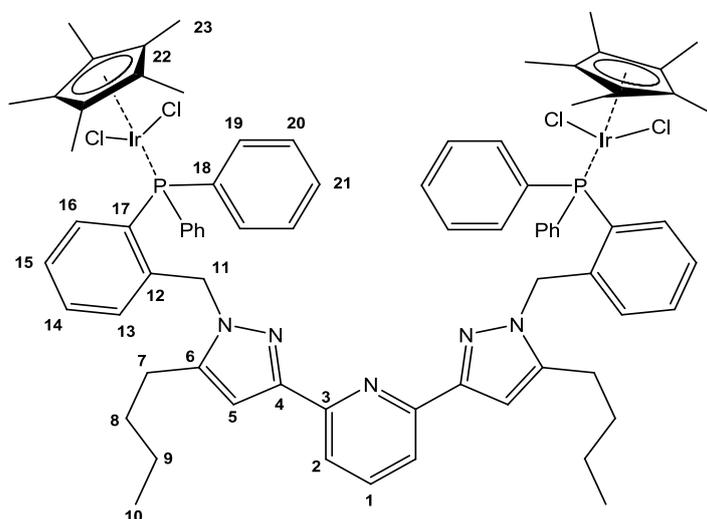
ESI-MS: calc. $[\text{C}_{68}\text{H}_{70}\text{Cl}_2\text{IrN}_6\text{P}_2\text{Ru}]^+ = 1397.32$ m/z; exp. gefunden 1397.16 m/z.

Anmerkung: Aufgrund der hohen Komplexität des chiralen Komplexes und der damit verbundenen hohen Aufspaltungsrate in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren, konnten nur vereinzelte, charakteristische Signale den jeweiligen H- und C-Atomen mit Hilfe der 2D-NMR-Spektroskopie zugeordnet werden.

5.7 Synthese der Iridium(III)- und Rhodium(III)verbindungen

5.7.1 [(2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyldichloridoiridium(III))] (30)

Unter Schutzgas wurde die Iridium(III)vorstufe (Pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)chloriddimer (132 mg, 164 μmol) in wasserfreiem, entgastem Dichlormethan (8 mL) vorgelegt und mit dem Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) (150 mg, 172 μmol) versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wurde für 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck bis auf ca. 1 mL entfernt. Trockener Diethylether (20 mL) wird hinzugefügt, der ausgefallene gelbe Feststoff wurde isoliert, mit trockenem, entgastem Diethylether (3 · 15 mL) und *n*-Pentan (10 mL) gewaschen und im ÖPV getrocknet.





1668.73 g · mol⁻¹

Ausbeute: 249 mg (144 μmol, 87% d. Th.) eines gelben Feststoffs.

¹H-NMR (600.1 MHz, CD₂Cl₂): δ / ppm = 7.98 (br, s, 6H, H-19-21), 7.74 (d, ³J = 4.0 Hz, 2H, H-2), 7.67-7.64 (m, 1H, H-1), 7.46-7.34 (m, 20H, H-13-15, H-19-21), 6.82 (s, 2H, H-5), 6.38-6.37 (m, 2H, H-16), 5.07-4.83 (m, 4H, H-11), 2.19 (t, ³J = 6.0 Hz, 4H, H-7), 1.48 (quint, ³J = 6.0 Hz, 4H, H-8), 1.41 (d, ²J = 1.8 Hz, 30H, H-23), 1.34-1.28 (m, 4H, H-9), 0.89 (t, ³J = 6.0 Hz, 6H, H-10).

¹³C-NMR (151.9 MHz, CD₂Cl₂): δ / ppm = 152.6 (s, C₃), 151.8 (s, C₄), 146.5 (s, C₆), 143.4 (d, J_{PC} = 9.1 Hz, C₁₈), 137.5 (br, s, C₂₁), 137.1 (s, C₁), 135.0 (br, s, C₂₀), 132.3 (s, C₁₅), 131.1 (d, J_{PCP} = 94.2 Hz, C₁₉), 128.4 (d, J_{PCP} = 74.4 Hz, C₁₆), 127.7 (s, C₁₂), 127.4 (s, C₁₃), 127.2 (d, J_{PC} = 10.6 Hz, C₁₇), 127.1 (d, J_{PC} = 3.0 Hz, C₁₄), 118.3 (s, C₂), 103.4 (s, C₅), 93.7 (d, J_{CC} = 1.5 Hz, C₂₂), 52.3 (d, J_{PC} = 4.6 Hz, C₁₁), 30.9 (s, C₇), 25.6 (s, C₈), 22.9 (s, C₉), 14.2 (s, C₁₀), 8.61 (s, C₂₃).

³¹P-NMR (243.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 2.91 (s) ppm.

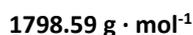
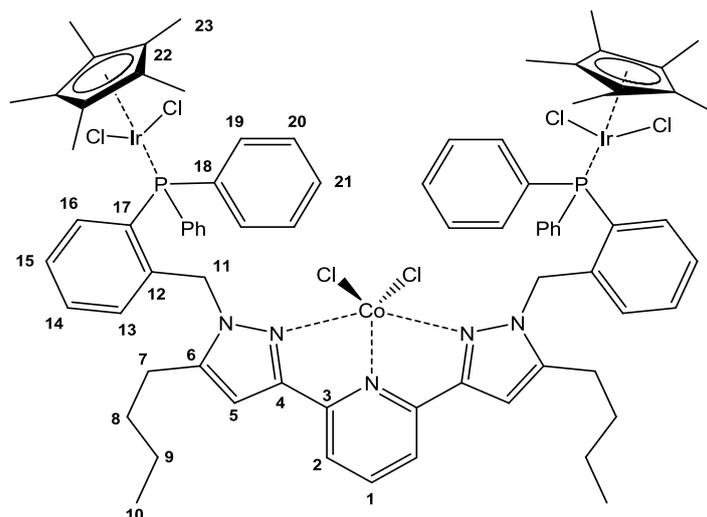
IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3051 (w, ν(C(arom.)-H)), 2911 (w, ν_{as}(C(sp³)-H)), 1592 (m, ν_{Gerüst}(C=C)), 1483 (m, δ_s(C(sp³)-H)), 1433 (s, ν(P-C^{ph})), 1400 (m, ν_{Gerüst}(C=N)), 744 (s, δ_s(C(arom.)-H)).

Elementaranalyse: calc. C: 55.42%, H: 5.13%, N: 4.20%; exp. C: 55.47%, H: 5.22%, N: 4.13%.

Anmerkung: Die Verbindung war unter ESI-MS-Bedingungen nicht stabil, daher konnten keine Massenspektren der Verbindung erhalten werden.

5.7.2 [(2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)dichlorido-cobalt(II)bis((η⁵-pentamethylcyclopentadienyl)dichloridoiridium(III))] (31)

Unter Schutzgas wurde der Iridium(III)komplex Ir₂N₃P₂-Bu (**30**) (184 mg, 110 μmol) in wasserfreiem, entgastem Tetrahydrofuran (10 mL) vorgelegt und mit einer Lösung aus wasserfreiem CoCl₂ (14.3 mg, 110 μmol) in trockenem, entgastem Methanol (5 mL) versetzt. Die vormals gelbblaue Suspension wurde kurz erwärmt und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine blassgelbgrüne Suspension entstand. Daraufhin wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene blassgrüne Feststoff wurde isoliert, mit trockenem, entgastem Methanol (15 mL) und Aceton (3 · 8 mL) gewaschen und im ÖPV getrocknet.



Ausbeute: 133 mg (74 μmol , 67% d. Th.) eines gelbgrünen Feststoffs.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -3.31$ (d, $J = 3.4$ Hz) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3063$ (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2962 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1572 (m, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1464 (m, $\delta_s(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1436 (s, $\nu(\text{P}-\text{C}^{\text{ph}})$), 1415 (m, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{N})$), 747 (s, $\delta_s(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 707 (s, $\delta_s(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$).

Elementaranalyse: calc. C: 51.42%, H: 4.76%, N: 3.89%; exp. C: 51.06%, H: 4.88%, N: 3.82%.

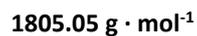
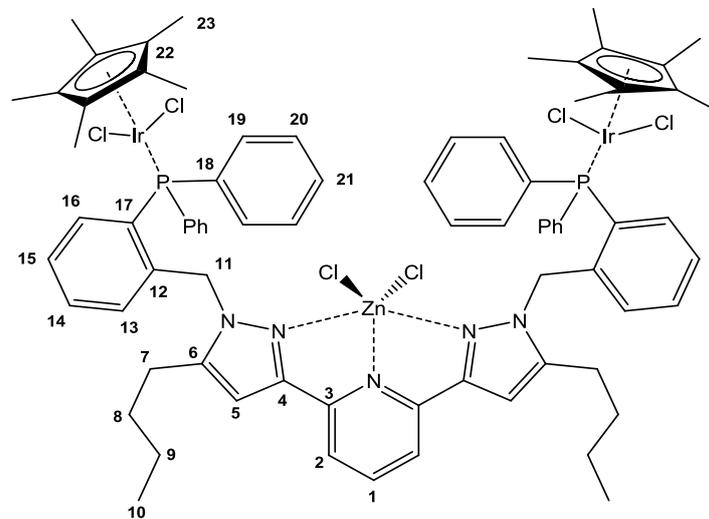
ESI-MS: calc. $[\text{C}_{77}\text{H}_{85}\text{Cl}_4\text{CoIr}_2\text{N}_5\text{P}_2]^{2+} = 862.86 \text{ m/z}$; exp. gefunden 863.18 m/z.

Anmerkung: Aufgrund des paramagnetischen High Spin-Zustandes der Cobalt(II)verbindungen lieferten, außer dem $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum, NMR-Spektren keine Ergebnisse.

5.7.3 [(2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)dichlorido-cobalt(II)bis(η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)dichloridoiridium(III))] (32)

Unter Schutzgas wurde der Zink(II)komplex $\text{ZnN}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**39**) (85.6 mg, 84.9 μmol) in wasserfreiem, entgastem Dichlormethan (10 mL) vorgelegt und mit einer Lösung aus der Iridium(III)vorstufe (Pentamethyldicyclopentadienyl)iridium(III)chloriddimer (67.6 mg, 84.9 μmol) in wasserfreiem, entgastem Dichlormethan (10 mL) tropfenweise versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine dunkelgelbe Reaktionslösung entstand. Daraufhin wurde etwa 2/3 des Lösungsmittels unter vermindertem Druck entfernt und trockener, entgaster Diethylether (20 mL) hinzugefügt.

Der erhaltene sandgelbe Feststoff wurde isoliert, mit trockenem, entgastem Diethylether (2 · 20 mL) und *n*-Pentan (15 mL) gewaschen und im ÖPV getrocknet.



Ausbeute: 81.0 mg (45 μmol , 53% d. Th.) eines sandgelben Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CD_2Cl_2): δ / ppm = 8.55 (dd, $^2J = 17.1 \text{ Hz}$, $^3J = 7.6 \text{ Hz}$, 1H, H-arom.), 8.50-8.34 (m, 4H, H-arom.), 8.12-8.04 (m, 2H, H-1, H-arom.), 8.02-7.93 (m, 3H, H-arom.), 7.92-7.82 (m, 2H, H-arom.), 7.74 (br, d, $^3J = 6.8 \text{ Hz}$, 3H, H-arom.), 7.69 (d, $^3J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, H-2), 7.66-7.60 (m, 2H, H-arom.), 7.54-7.35 (m, 10H, H-arom.), 7.20 (t, $^3J = 6.0 \text{ Hz}$, 1H, H-arom.), 6.60-6.53 (m, 3H, H-5, H-arom.), 6.33 (d, $^3J = 6.0 \text{ Hz}$, 1H, H-arom.), 5.65 (d, $^2J = 16.9 \text{ Hz}$, 2H, H-11), 4.62-4.49 (m, 2H, H-11), 2.20-1.70 (m, 4H, H-7), 1.32-0.86 (m, 38H, H-8, H-9, H-23), 0.74 (t, $^3J = 6.9 \text{ Hz}$, 6H, H-10).

$^{31}\text{P-NMR}$ (243.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.15$ (br) ppm.

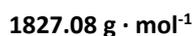
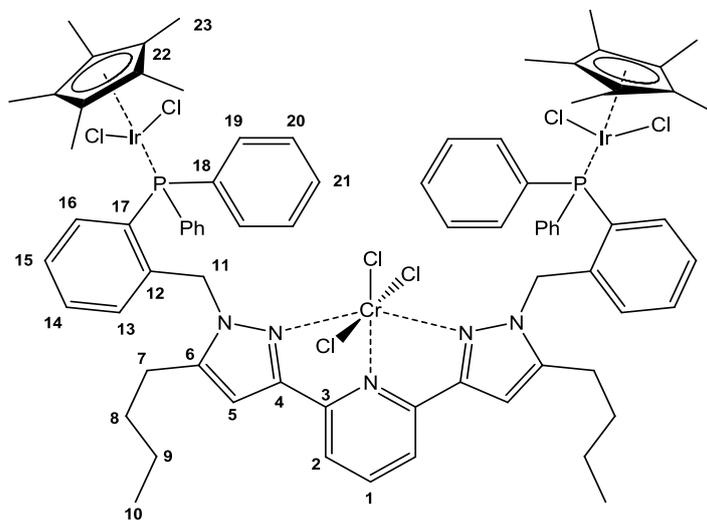
IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3062 (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2955 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2860 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1613 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1576 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1468 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1433 (m, $\nu(\text{P}-\text{C}^{\text{ph}})$), 1413 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{N})$), 741 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 689 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$).

Elementaranalyse: calc. C: 51.24%, H: 4.75%, N: 3.88%; exp. C: 50.76%; H: 4.86%; N: 3.97%.

Anmerkung: Die Verbindung war unter ESI-MS-Bedingungen nicht stabil, sie zerfiel zu einer einfach positiv geladenen Zinkverbindung, daher konnten keine Massenspektren der Verbindung erhalten werden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit und Dynamik dieses Komplexes konnte nur das $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum aussagekräftig zugeordnet werden.

5.7.4 [(2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)trichlorido-chrom(III)bis((η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)dichloridoiridium(III))] (33)

Unter Schutzgas wurde die Chrom(III)vorstufe $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ (**P5**) (68.2 mg, 182 μmol) in wasserfreiem, entgastem Tetrahydrofuran (20 mL) gelöst und mit dem Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) (159 mg, 182 μmol) versetzt. Das violette Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei Siedetemperatur des Lösungsmittels gerührt, anschließend im Stickstoffstrom langsam auf Raumtemperatur abgekühlt und für weitere 16 h gerührt. Daraufhin wurde die Iridium(III)vorstufe (Pentamethyldicyclopentadienyl)Iridium(III)chloriddimer (74 mg, 91.0 μmol) zugegeben und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, da keine Reaktion eintrat. Der grün orange Rückstand wurde in entgastem, trockenem Dichlormethan (25 mL) gelöst und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die blassgrüne Lösung wurde aufkonzentriert (ca. 5 mL verbleiben) und mit trockenem, entgastem Diethylether (30 mL) gefällt. Der ausgefallene blassgrüne Feststoff wurde isoliert, mit trockenem, entgastem Diethylether (2 · 10 mL) und THF (2 · 5 mL) gewaschen und im ÖPV getrocknet.



Ausbeute: 234 mg (128 μmol , 70% d. Th.) eines blassgrünen Feststoffs.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 1.55$ (br, s) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3056 (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2953 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2869 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1619 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1577 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1469 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1436 (s, $\nu(\text{P}-\text{C}^{\text{ph}})$), 1376 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{N})$), 747 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$).

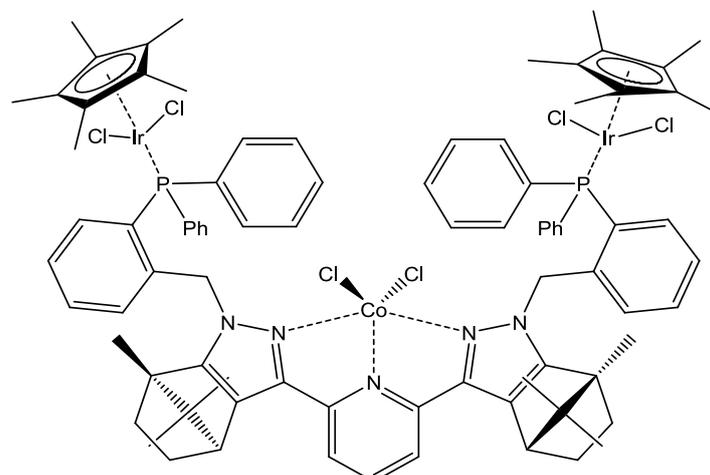
Elementaranalyse: calc. C: 50.62%, H: 4.69%, N: 3.83%; exp. C: 50.35%, H: 4.79%, N: 3.87%.

ESI-MS: calc. $[\text{C}_{77}\text{H}_{85}\text{Cl}_5\text{CrIr}_2\text{N}_5\text{P}_2]^+$ = 1789.31 m/z; exp. gefunden 1789.29 m/z.

Anmerkung: Aufgrund des paramagnetischen High Spin-Zustandes des Chrom(III)zentrums lieferten, außer dem ^{31}P -NMR-Spektrum, weitere NMR-Spektren keine signifikanten Ergebnisse.

5.7.5 2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-(1*R*,4*R*)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanyl-pyrazol-3-yl)pyridindichloridocobalt(II)bis((η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)dichlorido iridium(III))] (34)

Unter Schutzgas wird die Iridium(III)vorstufe (Pentamethyldicyclopentadienyl)Iridium(III)-chloriddimer (113 mg, 140 μmol) und der chirale Ligand $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Ca}$ (**15**) (139 mg, 143 μmol) in wasserfreiem, entgastem Dichlormethan (8 mL) gelöst und für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, wasserfreies, entgastes Tetrahydrofuran (15 mL) und wasserfreies CoCl_2 (18.2 mg, 140 μmol) hinzugefügt und die Reaktionsmischung für weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dabei verfärbte sich die Lösung von Orange zu einen dunklen Grasgrün. Das Lösungsmittel wird erneut unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in wenig entgastem, trockenem DCM (5 mL) gelöst, filtriert und mit trockenem, entgastem Diethylether (25 mL) gefällt. Der ausgefallene grasgrüne Feststoff wird isoliert und im ÖPV getrocknet.





Ausbeute: 163 mg (86 μmol , 61% d. Th.) eines gelbgrünen Feststoffs.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -2.08$ (s) ppm.

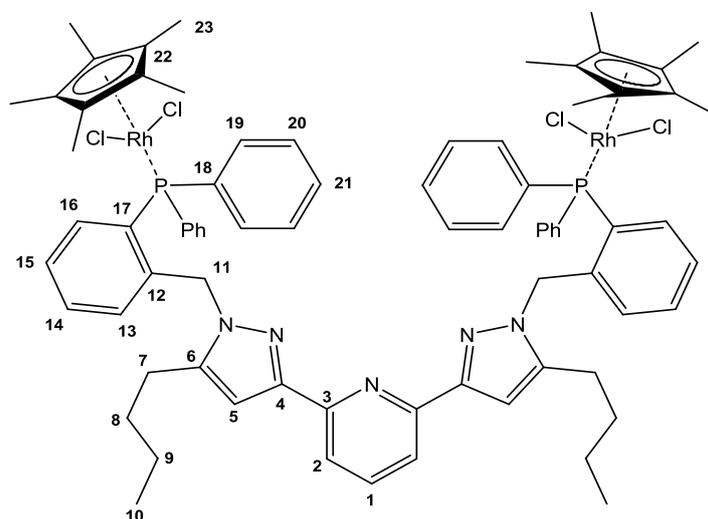
IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3059$ (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2955 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2913 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1570 (m, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1435 (m, $\nu(\text{P}-\text{C}^{\text{ph}})$), 1376 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{N})$), 746 (s, $\delta_s(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 693 (s, $\delta_s(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$).

Elementaranalyse: calc. C: 53.66%; H: 4.93%; N: 3.68%; exp. C: 53.39%; H: 4.95%; N: 3.98%.

Anmerkung: Aufgrund des paramagnetischen High Spin-Zustandes der Cobalt(II)verbindungen lieferten außer dem ^{31}P -NMR-Spektrum weitere NMR-Spektren keine Ergebnisse. Der Komplex ist unter ESI-MS-Bedingungen nicht stabil und zerfiel in seine Fragmente.

5.7.6 [(2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)bis((η^5 -pentamethylcyclopentadienyl)dichloridorhodium(III))] (35)

Unter Schutzgas wurde die Rhodium(III)vorstufe (Pentamethyldicyclopentadienyl)-rhodium(III)chloriddimer (74.9 mg, 120 μmol) in wasserfreiem, entgastem Dichlormethan (8 mL) vorgelegt und mit dem Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) (105 mg, 120 μmol) versetzt. Die rote Reaktionslösung wurde für 4 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter vermindertem Druck aufkonzentriert (ca. 2 mL verbleiben). Das Produkt wurde aus der aufkonzentrierten Reaktionslösung mit Hilfe von trockenem, entgastem Diethylether in einer Etherdiffusion als kaminroter mikrokristalliner Feststoff erhalten.





$$1490.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ausbeute: 144 mg (97 μmol , 80% d. Th.) eines roten Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): δ / ppm = 7.79-7.92 (m, 10H, H-19-21), 7.75 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-2), 7.68-7.64 (m, 1H, H-1), 7.53-7.35 (m, 16H, H-13-15, H-19-21), 6.78 (s, 2H, H-5), 6.39-6.36 (m, 2H, H-16), 4.81 (s, 4H, H-11), 2.08 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, H-7), 1.41-1.40 (m, 34H, H-8, H-23), 1.31-1.22 (m, 4H, H-9), 0.86 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 6H, H-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): δ / ppm = 152.5 (s, C₃), 151.8 (s, C₄), 146.4 (s, C₆), 143.4 (s, C₁₈), 139.0 (d, $J_{PCP} = 20.1$ Hz, C₂₁), 137.2 (s, C₁), 135.4-134.8 (m, C₂₀), 132.5 (s, C₁₅), 131.0 (d, $J_{PCP} = 85.6$ Hz, C₁₉), 128.7 (d, $J_{PCP} = 88.5$ Hz, C₁₂), 127.2 (d, $J_{PC} = 10.6$ Hz, C₁₆), 126.8 (s, C₁₄), 118.3 (s, C₂), 103.4 (s, C₅), 100.0 (d, $J_{Rh-C} = 2.8$ Hz, $J_{Rh-C} = 6.8$ Hz, C₂₂), 52.5 (d, $J_{PC} = 4.6$ Hz, C₁₁), 30.9 (s, C₇), 25.5 (s, C₈), 22.8 (s, C₉), 14.1 (s, C₁₀), 8.61 (s, C₂₃).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 29.61$ (d, $J_{Rh-P} = 144.2$ Hz) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3056 (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2961 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2929 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2854 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1571 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1462 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1436 (s, $\nu(\text{P}-\text{C}^{\text{ph}})$), 1400 (m, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{N})$), 746 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$).

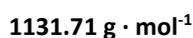
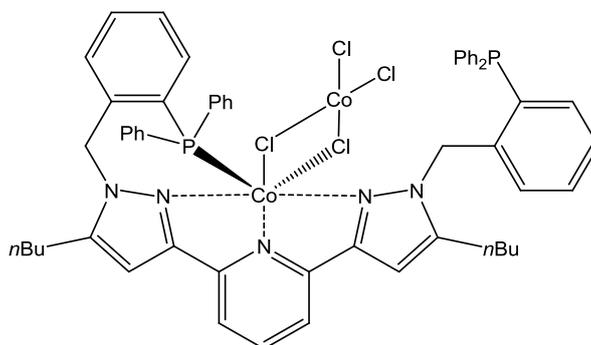
Elementaranalyse: calc. C: 62.07%, H: 5.75%, N: 4.70%; exp. C: 61.77%, H: 5.63%, N: 4.67%.

5.8 Homometallische Komplexe der 3d-Elemente Co(II), Fe(II) und Zn(II)

5.8.1 [(2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)bis(dichlorido cobalt(II))] (36)

Unter Schutzgas wurde trockenes CoCl_2 (25.4 mg, 194 μmol) in wasserfreiem, entgastem Methanol (10 mL) vorgelegt und mit dem Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) (86.0 mg, 98.0 μmol) versetzt. Die pinke Reaktionslösung wurde kurz erhitzt und dann für 18 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine gelbgrüne Suspension entstand. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der grüne Rückstand in trockenem, entgastem Dichlormethan (8 mL) gelöst, filtriert und zur Etherdiffusion aufgehängt. Nach 2 Tagen konnten röntgenstrukturtaugliche grüne Kristalle beobachtet werden, welche nach 1

Woche isoliert und mit trockenem, entgastem Diethylether (2 · 15 mL) und *n*-Pentan (2 · 10 mL) gewaschen wurden.



Ausbeute: 95 mg (84 μmol, 85% d. Th.) dunkelgrüner Kristalle.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3059$ (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2956 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2929 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2871 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1615 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1465 (m, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1434 (s, $\nu(\text{P}-\text{C}^{\text{ph}})$), 1409 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{N})$), 1095 (s, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}-\text{C})$), 745 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 695 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$).

Elementaranalyse: calc. C: 60.49%, H: 5.00%, N: 6.19%; exp. C: 60.01%, H: 5.00%, N: 6.13%.

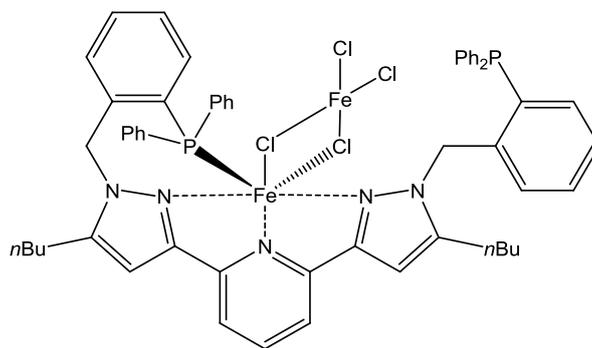
ESI-MS: calc. $[\text{C}_{57}\text{H}_{55}\text{CoClN}_5\text{P}_2]^+ = 965.29 \text{ m/z}$; exp. gefunden 965.25 m/z ; calc. $[\text{CoCl}_3]^- = 165.84 \text{ m/z}$; exp. gefunden 165.84 m/z .

Anmerkung: Aufgrund des paramagnetischen High Spin-Zustandes der Cobalt(II)verbindungen lieferten NMR-Spektren keine Ergebnisse.

5.8.2 [(2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)bis(dichlorido eisen(II))] (37)

Unter Schutzgas wurde $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (58.0 mg, 286 μmol) in wasserfreiem, entgastem Methanol (20 mL) vorgelegt und mit dem Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) (262 mg, 295 μmol) versetzt. Die zunehmend gelbe Reaktionslösung wurde für 3 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei eine gelbbraune Suspension entstand. Anschließend wurde die Lösung unter vermindertem Druck aufkonzentriert (ca. 6 mL verbleiben) und mit trockenem, entgastem Diethylether (20 mL) gefällt. Der blasrote Rückstand wurde isoliert, mit trockenem, entgastem Diethylether (2 · 15 mL) und *n*-Pentan (2 · 10 mL) gewaschen. Einkristalle konnten

mittels Etherdiffusion aus einem Gemisch von Methanol / Diethylether als blassrote nadelförmige Kristalle erhalten und isoliert werden.



Ausbeute: 231 mg (205 μmol , 71% d. Th.) orangeroter nadelförmiger Kristalle.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3053$ (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2957 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2930 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2858 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1611 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1480 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1434 (s, $\nu(\text{P}-\text{C}^{\text{ph}})$), 1118 (s, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}-\text{C})$), 744 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$).

Elementaranalyse: calc. C: 60.83%, H: 4.93%, N: 6.22%; exp. C: 61.00%, H: 5.31%, N: 6.20%.

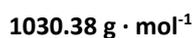
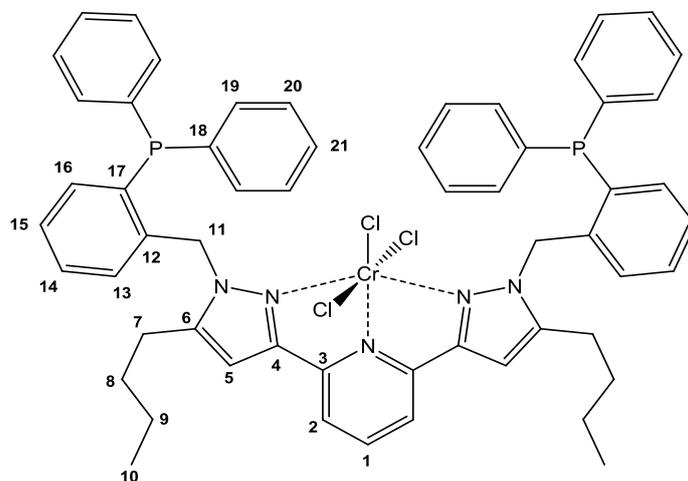
ESI-MS: calc. $[\text{C}_{114}\text{H}_{110}\text{Fe}_2\text{N}_{10}\text{P}_4]^{2+} = 899.90 \text{ m/z}$; exp. gefunden 899.86 m/z; calc. $[\text{FeCl}_4]^{2-} = 197.81 \text{ m/z}$; exp. gefunden 197.81 m/z; calc. $[\text{C}_{57}\text{H}_{55}\text{ClFeN}_5\text{P}_2]^+ = 962.30 \text{ m/z}$; exp. gefunden 962.37 m/z; calc. $[\text{FeCl}_3]^- = 162.83 \text{ m/z}$; exp. gefunden 162.84 m/z.

Anmerkung: Aufgrund des paramagnetischen High Spin-Zustandes der Eisen(II)verbindung lieferten NMR-Spektren keine Ergebnisse.

5.8.3 [(2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)chrom(III)trichlorid] (38)

Trockenes $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (74.9 mg, 0.20 mmol) wurde in trockenem entgastem THF (20 ml) gelöst, mit dem Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) (174 mg, 0.20 mmol) versetzt und für 4 h unter Rückfluss gerührt (dabei verfärbte sich die violette Lösung grün). Danach wurde die dunkelgrüne Reaktionslösung im Stickstoffstrom abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in trockenem, entgastem DCM (10 ml) gelöst und filtriert. Die grasgrüne Lösung wurde aufkonzentriert und mit trockenem,

entgastem Diethylether (30 mL) gefällt. Der grüne Feststoff wurde isoliert und mit entgastem Diethylether (2 · 10 mL) und wenig trockenem, entgastem THF (2 · 5 mL) gewaschen.



Ausbeute: 190 mg (184 μmol , 92% d. Th.) eines dunkelgrünen Feststoffs.

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 3.14$ (br, s) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3050$ (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2952 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2872 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1616 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1576 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1469 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1432 (m, $\nu(\text{P}-\text{C}^{\text{ph}})$), 1408 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{N})$), 739 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 684 (s, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$).

Elementaranalyse: calc. C: 66.44%, H: 5.38%, N: 6.80%; exp. C: 66.08%, H: 5.42%, N: 6.76%.

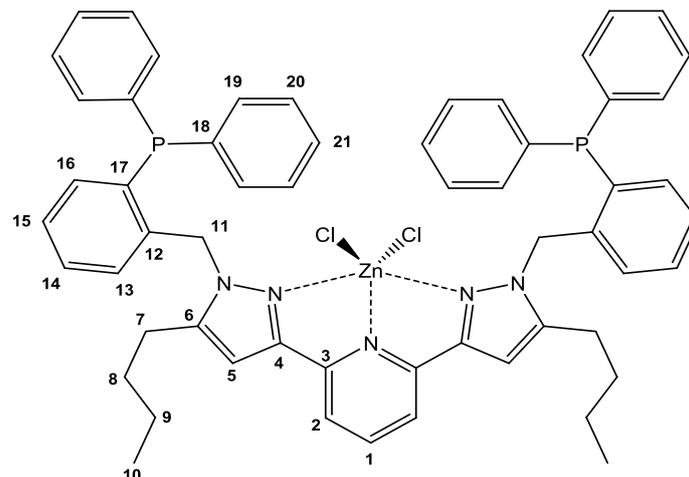
ESI-MS: calc. $[\text{C}_{57}\text{H}_{55}\text{CrCl}_3\text{N}_5\text{P}_2]^+ = 993.27$ m/z; exp. gefunden 993.28 m/z.

Anmerkung: Aufgrund des paramagnetischen High Spin-Zustandes der Eisen(II)verbindung lieferten NMR-Spektren keine Ergebnisse.

5.8.4 [(2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)zink(II)chlorid] (39)

Unter Schutzgas wurde wasserfreies Zinkchlorid (75.4 mg, 542 μmol) in wasserfreiem, entgastem Tetrahydrofuran (12 mL) vorgelegt und mit dem Liganden $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) (482 mg, 542 μmol) versetzt. Die vormals farblose Lösung veränderte sich nach kurzer Zeit zu einer blaugelben Suspension. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei Raumtemperatur

gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der farblose Rückstand in trockenem, entgastem Dichlormethan (8 mL) gelöst, filtriert und trockener, entgaster Diethylether (20 mL) zu dem Filtrat hinzugefügt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde isoliert, mit trockenem, entgastem Diethylether (2 · 10 mL) und *n*-Pentan (2 · 10 mL) gewaschen und im ÖPV getrocknet.



Ausbeute: 310 mg (307 μmol , 56% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.99 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-1), 7.61 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-2), 7.38-7.24 (m, 24H, H-14, H-16, H-19-21), 7.13 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-15), 7.12 (dd, $^2J = 4.4$ Hz, $^3J = 6.8$ Hz, 2H, H-13), 6.54 (s, 2H, H-5), 6.00 (d, $^2J_{\text{H,H}} = 2.8$ Hz, 4H, H-11), 2.32 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, H-7), 1.40 (dt, $^2J = 15.5$ Hz, $^3J = 7.7$ Hz, 4H, H-8), 1.20 (dq, $^2J = 14.4$ Hz, $^3J = 7.3$ Hz, 4H, H-9), 0.81 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 6H, H-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 148.4 (s, C₃), 148.3 (s, C₄), 147.8 (s, C₆), 144.0 (s, C₁), 134.2 (s, C₁₉), 134.0 (s, C₂₀), , 133.2 (s, C₁₄), 129.1 (s, C₂₁), 129.0 (s, C₁₆), 128.9 (s, C₁₂), 128.0 (s, C₁₅), 119.1 (s, C₂), 102.5 (s, C₅), 30.0 (s, C₇), 25.2 (s, C₈), 22.2 (s, C₉), 13.9 (s, C₁₀).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): $\delta = -16.74$ (s) ppm.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3063 (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2966 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2926 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2862 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1585 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1573 (w, $\delta_{\text{s}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1436 (m, $\nu(\text{P}-\text{C}^{\text{ph}})$), 1260 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{N})$), 1086 (s, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}-\text{C})$), 1019 (s, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}-\text{C})$).

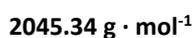
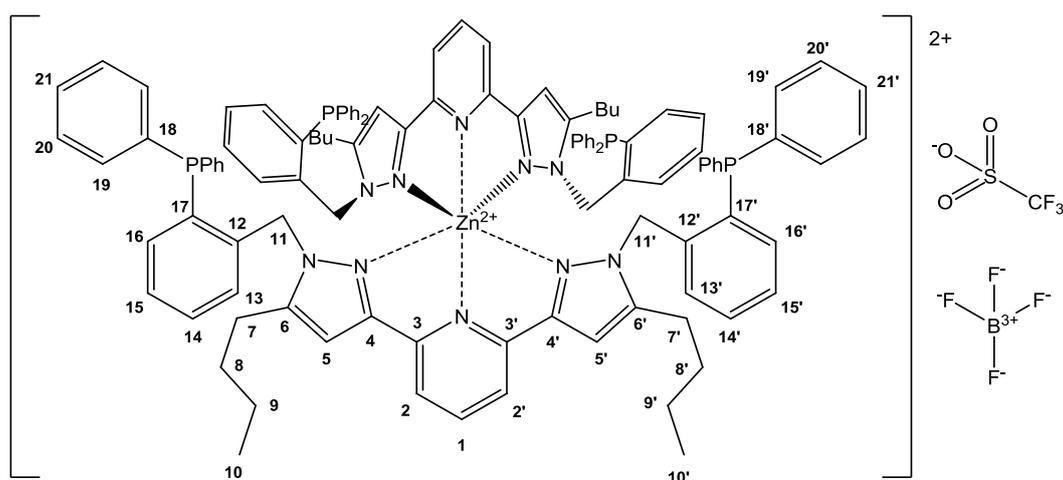
Elementaranalyse: calc. C: 67.89%; H: 5.50%; N: 6.95%; exp. C: 67.59%; H: 5.63%; N: 6.92%.

ESI-MS: calc. $[\text{C}_{57}\text{H}_{55}\text{ClN}_5\text{P}_2\text{Zn}]^+ = 972.29$ m/z; exp. gefunden 972.34 m/z.

Anmerkung: Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Zink(II)verbindungen können nur sehr schwach aufgelöste ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden, die nicht für alle vorhandenen C-Atome Signale aufweisen.

5.8.6 [Bis(2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)zink(II)triflat-tetrafluoroborat] (40)

Wasserfreies Zinktriflat (120 mg, 0.33 mmol) und der Ligand $\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu}$ (**13**) (576 mg, 0.66 mmol) wurden vorgelegt, mit entgastem, trockenem MeOH versetzt (50 mL) und für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde Natriumtetrafluoroborat (73.9 mg, 0.66 mmol) hinzugefügt und die Reaktion langsam unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt (zunehmende farblose Suspension). Die Suspension wurde unter vermindertem Druck auf ca. 10 mL eingengt und auf 0 °C gekühlt. Der ausgefallene farblose Feststoff wurde isoliert, mit kaltem trockenem, entgastem MeOH (10 mL) gewaschen und im ÖPV getrocknet.



Ausbeute: 480 mg (234 μmol , 71% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 8.07 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-1), 7.61-7.44 (m, 28H, H-2,2', -16,16', -19,19'), 7.21-7.12 (m, 16H, H-20, 20'), 7.08 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, H-15,15'), 6.76-6.74 (m, 4H, H-21,21'), 6.66-6.57 (m, 8H, H-5,5', H-14,H14'), 5.60 (br, s, 4H, H-13), 4.55 (br, s, 8H, H-11,11'), 1.90 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 8H, H-7), 1.31-1.26 (m, 8H, H-8), 1.18-1.13 (m, 8H, H-9), 0.80 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 12H, H-10).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 151.3 (s, C_3), 146.4 (s, C_4), 146.1 (s, C_6), 144.4 (s, C_1), 137.3 (d, $J_{\text{PC}} = 21.1$ Hz, $\text{C}_{18, 18'}$), 135.3 (d, $J_{\text{PC}} = 17.1$ Hz, $\text{C}_{17, 17'}$), 134.7 (s, C_{20}), 134.5 (s, $\text{C}_{20'}$), 133.4 (s, $\text{C}_{21, 21'}$), 130.5 (s, $\text{C}_{12, 12'}$), 129.7 (d, $J_{\text{PC}} = 7.0$ Hz, $\text{C}_{16, 16'}$), 129.1 (s, $\text{C}_{14, 14'}$), 128.6 (s, $\text{C}_{15, 15'}$), 123.6 (d, $J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, $\text{C}_{13, 13'}$), 121.8 (s, $\text{C}_2, 2'$), 104.7 (s, $\text{C}_5, 5'$), 51.4 (d, $J_{\text{PC}} = 27.2$ Hz, $\text{C}_{11, 11'}$), 29.9 (s, $\text{C}_7, 7'$), 25.4 (s, $\text{C}_8, 8'$), 22.7 (s, $\text{C}_9, 9'$), 13.9 (s, $\text{C}_{10, 10'}$).

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 162.0 MHz): $\delta = -16.24$ (s) ppm.

^{19}F -NMR (376.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -78.7$ (s, OTf^-), -152.7 (s, BF_4^-), -152.8 (s, BF_4^-) ppm.

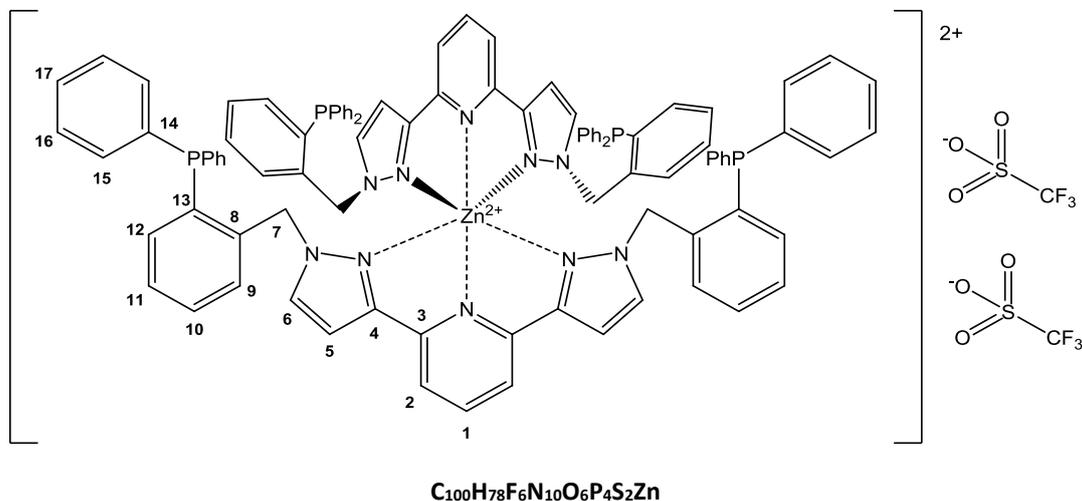
IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / $\text{cm}^{-1} = 3060$ (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2958 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1577 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1468 (w, $\delta_s(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1437 (m, $\nu(\text{P}-\text{C}^{\text{ph}})$), 1381 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{N})$), 1029 (s, $\nu_s(\text{C}-\text{C})$), 723 (s, $\delta_s(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$).

Elementaranalyse: calc. C: 67.53%, H: 5.42%, N: 6.85%, S: 1.57%; exp. C: 67.37%, H: 5.42%, N: 6.95%, S: 1.27%.

ESI-MS: calc. $[\text{C}_{114}\text{H}_{110}\text{N}_{10}\text{P}_4\text{Zn}]^{2+} = 904.33$ m/z; exp. gefunden 904.36 m/z, calc. $[\text{BF}_4]^- = 87.00$ m/z; exp. gefunden 86.77 m/z, calc. $[\text{CF}_3\text{O}_3\text{S}]^- = 148.95$ m/z; exp. gefunden 148.67 m/z.

5.8.7 [Bis(2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-pyrazol-3-yl)pyridin)zink(II)triflat] (41)

Wasserfreies Zinktriflat (120 mg, 0.33 mmol) und der Ligand $\text{N}_3\text{P}_2\text{-H,H}$ (**14**) (576 mg, 0.66 mmol) wurden vorgelegt, mit entgastem, trockenem MeOH versetzt (60 mL) und für 1 h unter Rückfluss erhitzt. Danach wurde die Reaktion langsam unter Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt, der farblose Feststoff mit kaltem Methanol (5 mL) gewaschen und im ÖPV getrocknet.



1883.13 g·mol⁻¹

Ausbeute: 633 mg (336 μ mol, 84% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 8.03 (t, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-1), 7.63 (d, ³J = 8.0 Hz, 4H, H-2,2'), 7.43-7.40 (m, 8H, H-17,17'), 7.36-7.32 (m, 16H, H-15, 15'), 7.19 (t, ³J = 7.5 Hz, 4H, H-11,11'), 7.08-6.98 (m, 24H, H-6,6', H-10,10', H-16,16'), 6.87 (dd, ³J = 7.0 Hz, ⁴J = 4.3 Hz, 4H, H-12), 6.75 (d, ³J = 2.5 Hz, 4H, H-5,5'), 6.52 (dd, ³J = 7.3 Hz, ⁴J = 4.5 Hz, 4H, H-9), 4.71 (s, 8H, H-7,7').

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 147.1 (s, C₃), 146.7 (s, C₄), 144.6 (s, C₁) 137.0 (d, J_{PC} = 24.4 Hz, C₁₄), 136.5 (d, J_{PC} = 8.7 Hz, C₈), 136.3 (s, C_{6,6'}), 135.3 (d, J_{PC} = 8.7 Hz, C₁₃), 134.7 (s, C₁₂), 134.1 (d, J_{PC} = 19.7 Hz, C₁₆), 130.4 (s, C₁₁), 130.0 (s, C₁₀), 129.9 (s, C₁₇), 129.5 (d, J = 7.1 Hz, C₁₅), 128.5 (d, J_{PC} = 4.5 Hz, C₉), 122.2 (s, C₂), 106.2 (s, C₅), 54.0 (s, C₇).

³¹P-NMR (CDCl₃, 162.0 MHz): δ = -17.40 (s) ppm.

¹⁹F-NMR (376.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = -78.7 (s, OTf) ppm.

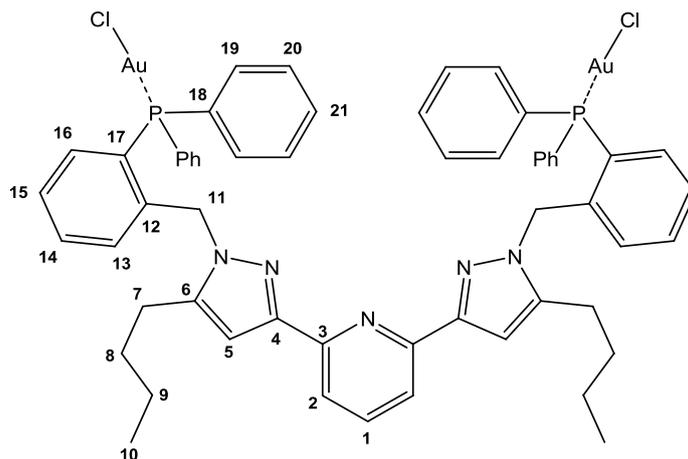
IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3118 (w, ν (C(arom.)-H)), 3059 (w, ν (C(arom.)-H)), 1575 (w, ν _{Gerüst}(C=C)), 1447 (m, δ _s(C(sp³)-H)), 1437 (s, ν (P-C^{ph})), 1369 (w, ν _{Gerüst}(C=N)), 745 (s, δ _s(C(arom.)-H)).

Elementaranalyse: exp. C: 63.78%, H: 4.17%, N: 7.43%, S: 3.41%, calc. C: 63.23%, H: 4.38%, N: 7.43%, S: 3.41.

5.9 Homo- und heteromultimetallische Gold(I)- und Rhodium(I)verbindungen

5.9.1 (2,6-Bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-pyrazol-3-yl)pyridin)digold(I)chlorid (**42**)

Die Gold(I)vorstufe Tetrahydrothiophengold(I)chlorid (**P3**) (110 mg, 342 μ mol) wurde in trockenem, entgastem Dichlormethan (10 mL) gelöst und mit dem Liganden N₃P₂-Bu (**13**) (149 mg, 171 μ mol) versetzt. Die blassgelbe Reaktionslösung wurde für 5 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt, danach wurde bis auf 1 mL Lösungsmittel aufkonzentriert. Trockener, entgaster Diethylether (15 mL) wurde hinzugefügt, der ausgefallene farblose Feststoff isoliert, mehrfach mit trockenem, entgastem Diethylether (2 · 15 mL) gewaschen und im ÖPV getrocknet.



Ausbeute: 190 mg (142 μmol , 83% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.85 (d, $^3J = 7.2$ Hz, 2H, H-2), 7.71 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 1H, H-1), 7.70-7.53 (m, 20H, H-19-21), 7.38 (t, $^3J = 7.7$ Hz, 2H, H-14), 7.27-7.24 (m, 2H, H-15), 6.90 (s, 2H, H-5), 6.86-6.83 (m, 2H, H-16), 6.66-6.64 (m, 2H, H-13), 5.62 (s, 4H, H-11), 2.42 (t, $^3J = 7.6$ Hz, 4H, H-7), 1.56-1.52 (m, 4H, H-8), 1.35-1.29 (m, 4H, H-9), 0.85 (t, $^3J = 7.3$ Hz, 6H, H-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (151.9 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 152.1 (s, C_3), 151.2 (s, C_4), 143.3 (s, C_6), 134.9 (d, $J_{\text{PC}} = 14.2$ Hz, C_{18}), 133.1 (d, $J_{\text{PC}} = 7.2$ Hz, C_{17}), 132.8 (s, C_1), 134.2 (s, C_{19}), 134.0 (s, C_{20}), 132.67 (s, C_{21}), 129.3 (s, C_{16}), 129.2 (s, C_{12}), 128.8 (d, $J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz, C_{14}), 127.4 (s, C_{15}), 126.2 (d, $J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, C_{13}), 118.3 (s, C_2), 103.9 (s, C_5), 51.7 (d, $J_{\text{PC}} = 15.0$ Hz, C_{11}), 30.4 (s, C_7), 25.6 (s, C_8), 22.3 (s, C_9), 14.1 (s, C_{10}).

$^{31}\text{P-NMR}$ (243.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 24.7$ (s) ppm.

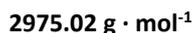
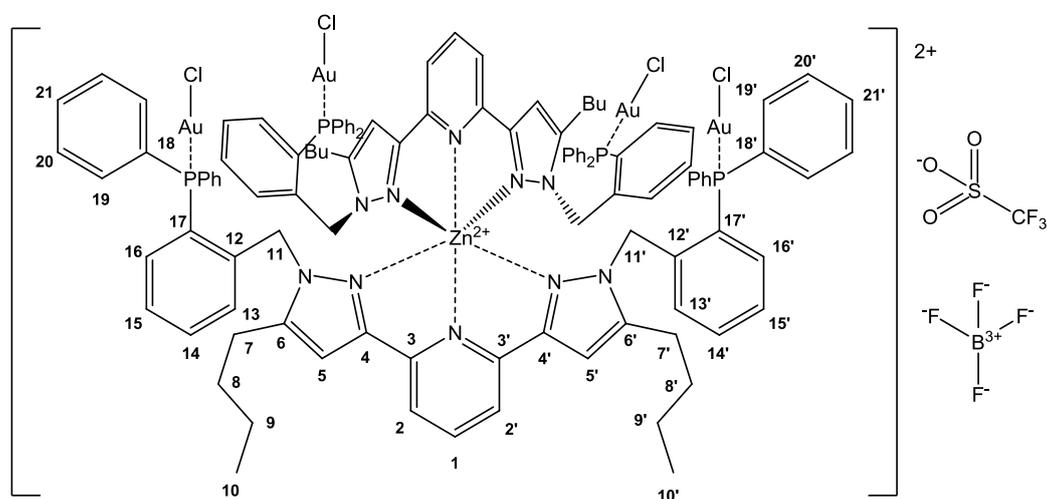
IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3058 (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2955 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2929 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2869 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 1574 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1436 (s, $\nu(\text{P}-\text{C}^{\text{ph}})$), 1311 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{N})$), 1101 (s, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}-\text{C})$).

Elementaranalyse: calc. C: 51.21%; H: 4.15%; N: 5.24%; exp. C: 50.80%; H: 4.41%; N: 4.97%.

Anmerkung: Reaktion und Aufarbeitung wurden zur Vermeidung von elementaren Goldnanopartikeln unter Lichtausschluss durchgeführt.

5.9.2 [Bis(2,6-bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)digold(I)chlorid)zink(II)tetrafluoroboratriflat] (43)

Der homoleptische Zink(II)komplex $[\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-Bu})_2]^{2+}(\text{BF}_4)^-(\text{OTf})^-$ (**40**) (39.9 mg, 19.5 μmol) wurde in trockenem, entgastem Dichlormethan (12 mL) gelöst und unter Lichtausschluss zu einer Lösung der Gold(I)vorstufe Tetrahydrothiophengold(I)chlorid (**P3**) (25 mg, 78.0 μmol) in trockenem, entgastem Dichlormethan (10 mL) gegeben. Die farblose Lösung wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der farblose Rückstand in trockenem, entgastem Diethylether (20 mL) suspendiert, isoliert, mehrfach mit *n*-Pentan (2 · 15 mL) gewaschen und im ÖPV getrocknet.



Ausbeute: 42 mg (14.1 μmol , 72% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 8.37 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-2,2'), 8.17 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-1), 7.75-7.30 (m, 44H, H-arom), 7.22-6.70 (m, 15H, H-arom), 6.06-5.82 (m, 2H, H-arom), 5.66-5.46 (m, 4H, H-arom), 5.15-5.10 (m, 1H, H-arom), 4.87-4.83 (m, 1H, H-arom), 4.64-4.60 (m, 1H, H-arom), 4.53-4.36 (m, 1H, H-arom), 1.92-1.72 (m, 8H, H-7,7), 1.31-1.02 (m, 16H, H-8,8',9,9'), 0.85-0.72 (m, 12H, H-10,10').

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 21.91$ (s), 21.68 (s), 21.44 (s), 20.90 (s), 20.28 (s) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.0 MHz, CDCl_3): $\delta = -78.7$ (s, OTf^-), -152.7 (s, BF_4^-), -152.8 (s, BF_4^-) ppm.

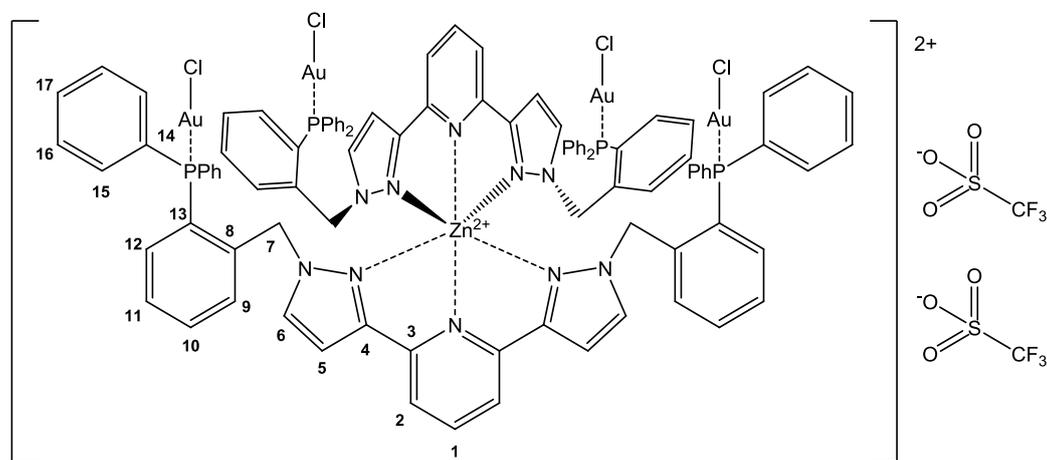
Elementaranalyse: calc. C: 46.43%, H: 3.73%, N: 4.71%, S: 1.08; exp. C: 46.36%, H: 3.74%, N: 4.75%, S: 0.94%.

ESI-MS: calc. $[\text{C}_{114}\text{H}_{110}\text{Au}_4\text{Cl}_4\text{N}_{10}\text{P}_4\text{Zn}]^{2+} = 1367.23 \text{ m/z}$; exp. gefunden 1367.16 m/z .

Anmerkung: Die freie Rotation der Verbindung ist in Lösung stark gehindert, daher ergeben sich für die einzelnen funktionellen Gruppen sehr viele NMR-Signale. Diese wurden aufgelistet, konnten aber nicht zugeordnet werden. Die erhaltene Produktmenge war zu gering, um ein aussagekräftiges ^{13}C -NMR-Spektrum zu erhalten.

5.9.3 [Bis(2,6-bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-pyrazol-3-yl)pyridin)digold(I)chlorid)-zink(II)triflat] (44)

Der homoleptische Zink(II)komplex $[\text{Zn}(\text{N}_3\text{P}_2\text{-H,H})_2](\text{OTf})_2$ (**41**) (286 mg, 152 μmol) wurde in trockenem, entgastem Dichlormethan (15 mL) gelöst und unter Lichtausschluss zu einer Lösung der Gold(I)vorstufe Tetrahydrothiophengold(I)chlorid (**P3**) (195 mg, 608 μmol) in trockenem, entgastem Dichlormethan (15 mL) gegeben. Die farblose Lösung wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der farblose Rückstand in trockenem, entgastem Diethylether (30 mL) suspendiert, isoliert, mehrfach mit *n*-Pentan (2 · 15 mL) gewaschen und im ÖPV getrocknet.



$$2812.87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ausbeute: 320 mg (114 μmol , 75% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 8.13 (t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H, H-1), 7.89-7.83 (m, 2H, H-arom), 7.76 (d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 4H, H-2,2'), 7.78-7.44 (m, 31H, H-arom), 7.35-7.28 (m, 18H, H-arom), 7.17 (t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 4H, H-arom), 7.12 (d, 2.1 Hz, H-arom), 7.06 (s, 3H, H-arom), 6.98-6.59 (m, 9H, H-arom).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 147.1 (s, C₃), 146.1 (s, C₄), 144.4 (s, C₁), 136.6 (s), 135.1 (s), 134.6 (s), 133.6 (s), 133.3 (s), 130.46 (d, $J = 12.1$ Hz), 127.5 (s), 127.1 (s), 108.3 (s).

³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): $\delta = 39.06$ (s), 34.83 (s), 25.09 (s), 23.43 (s), 22.85 (s) ppm.

¹⁹F-NMR (376.0 MHz, CDCl₃): $\delta = -78.7$ (s, OTf⁻) ppm.

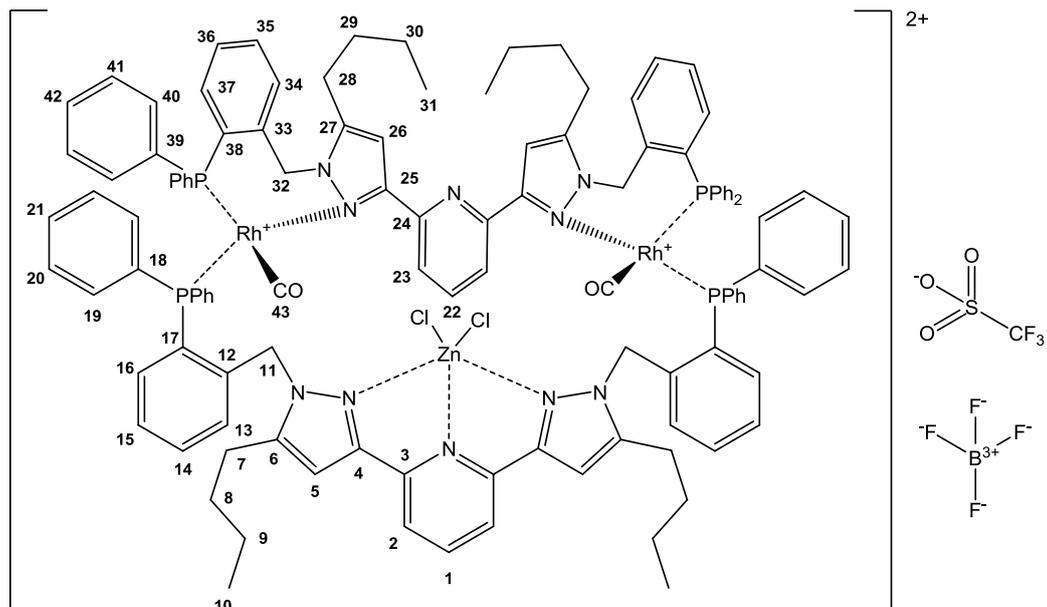
Elementaranalyse: calc. C: 42.70%, H: 2.79%, N: 4.98%, S: 2.28; exp. C: 42.71%, H: 2.99%, N: 5.02%, S: 2.54%.

ESI-MS: calc. [C₄₉H₃₉AuCl₂N₅P₂Zn]⁺ = 1090.10 m/z; exp. gefunden 1092.04 m/z; calc. [C₄₉H₃₉Au₂ClN₅P₂]⁺ = 1188.17 m/z; exp. gefunden 1188.13 m/z.

Anmerkung: Die Verbindung war unter ESI-MS-Bedingungen nicht stabil, sie zerfiel in verschiedene Komplexfragmente, daher konnten keine Massenspektren der komplett erhaltenen Verbindung gemessen werden. Die freie Rotation der Verbindung ist in Lösung stark gehindert, daher ergeben sich für die einzelnen funktionellen Gruppen sehr viele NMR-Signale. Diese wurden aufgelistet, konnten aber nur teilweise zugeordnet werden.

5.9.4 [(Bis(2,6-bis(*N*-benzyl-*o*-diphenylphosphan-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin)dicarbonyldirhodium(I)zink(II)chlorid)tetrafluoroborattriflat] (43)

Der homoleptische Zink(II)komplex [Zn(N₃P₂-Bu)₂]²⁺ (**40**) (127 mg, 62.0 μ mol) und die Rhodium(I)vorstufe Di- μ -chlorotetracarboxyldirhodium(I) (97.0 mg, 62.0 μ mol) wurden jeweils in trockenem, entgastem Chloroform (je 12 mL) gelöst. Die beiden Lösungen wurden langsam über einen Zeitraum von 30 min unter Rühren in Chloroform (5 mL) getropft. Es bildete sich sofort ein gelber Feststoff. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h gerührt, der gelbe Feststoff isoliert, in entgastem Dichlormethan gelöst und via Etherdiffusion kristallisiert.



$$2378.08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ausbeute: 131 mg (55.0 μmol , 88% d. Th.) eines gelben Feststoffs.

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): δ / ppm = 9.39 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-1), 9.13 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-2), 8.15 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-22), 7.99-7.94 (m, 4H, H-arom), 7.78-7.41 (m, 36H, H-arom), 7.35-7.29 (m, 7H, H-arom), 7.21 (d, $^2J = 16.0$ Hz, 2H, H-11), 6.95-6.92 (m, 8H, H-32, H-arom), 6.69 (s, 2H, H-5), 6.47-6.45 (m, 3H, H-26, H-arom), 6.20-6.16 (m, 3H, H-arom), 5.81 (d, $^2J = 16.0$ Hz, 2H, H-32), 4.62 (d, $^2J = 16.0$ Hz, 2H, H-11), 2.24 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, H-7), 1.68-1.64 (m, 4H, H-28), 1.40-1.30 (m, 10H, H-8, H-9, H-29), 0.95-0.92 (m, 12H, H-9, H-10, H-30), 0.69 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 6H, H-31).

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): δ = 17.99 (ddd, $J_{\text{P-Rh-P}} = 982.2$ Hz, $J_{\text{P-Rh-Ptrans}} = 294.5$ Hz, $J_{\text{P-Rh}} = 122.5$ Hz, 4P) ppm.

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.0 MHz, CD_2Cl_2): δ = -78.87 (s, OTf), -152.93 (s, BF_4^-), -152.98 (s, BF_4^-) ppm.

Elementaranalyse: calc. [$\text{C}_{117}\text{H}_{110}\text{BCl}_2\text{F}_7\text{N}_{10}\text{O}_5\text{P}_4\text{Rh}_2\text{SZn} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$]: C: 57.54%, H: 4.58%, N: 5.69%, S: 1.30; exp. C: 57.88%, H: 4.79%, N: 5.75%, S: 1.32%.

IR-ATR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3056 (w, $\nu(\text{C}(\text{arom.})-\text{H})$), 2961 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2931 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2872 (w, $\nu_{\text{as}}(\text{C}(\text{sp}^3)-\text{H})$), 2000 (s, $\nu(\text{Carbonyl})$), 1980 (s, $\nu(\text{Carbonyl})$), 1574 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{C})$), 1435 (s, $\nu(\text{P}-\text{C}^{\text{Ph}})$), 1259 (w, $\nu_{\text{Gerüst}}(\text{C}=\text{N})$), 1051 (br, s, $\nu(\text{BF}_4^-)$), 1029 (s, $\nu(\text{OTf})$).

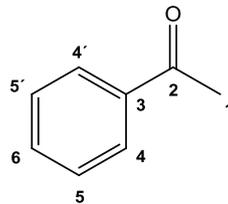
ESI-MS: calc. [$\text{C}_{116}\text{H}_{110}\text{Cl}_2\text{O}_2\text{N}_{10}\text{P}_4\text{Rh}_2\text{Zn}$] $^{2+}$ = 1069.23 m/z; exp. gefunden 1069.22 m/z.

Anmerkung: Die freie Rotation der Verbindung ist in Lösung stark gehindert, daher ergeben sich für die einzelnen funktionellen Gruppen sehr viele NMR-Signale. Diese wurden aufgelistet, konnten aber nicht zugeordnet werden. Die erhaltene Produktmenge und Löslichkeit war zu gering, um ein aussagekräftiges ^{13}C -NMR-Spektrum zu erhalten.

5.10 Katalytische Experimente

5.10.1 Isolierte Edukte und Produkte der katalytischen Experimente

5.10.1.1 Acetophenon (C1)

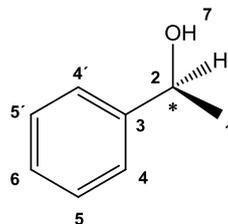


$120.14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.91 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-4,4'), 7.51 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-6), 7.41 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-5,5'), 2.55 (d, $^2J = 1.2$ Hz, 3H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 198.1 (s, C_2), 137.0 (s, C_3), 133.1 (s, C_6), 128.5 (s, $\text{C}_{4,4'}$), 128.2 (s, $\text{C}_{5,5'}$), 26.5 (s, C_1).

5.10.1.2 1-Phenylethanol (A1)

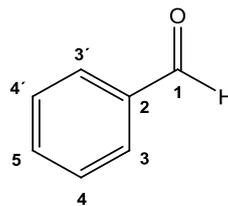


$122.15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.43-7.41 (m, 4H, H-4,4', H-5,5'), 7.37-7.34 (m, 1H, H-6), 4.85 (q, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-2), 4.05 (s, 1H, H-7), 1.52 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 3H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 145.8 (s, C_3), 128.1 (s, $\text{C}_{5,5'}$), 127.0 (s, C_6), 125.3 (s, $\text{C}_{4,4'}$), 69.7 (s, C_2), 24.9 (s, C_1).

5.10.1.3 Benzaldehyd (C2)



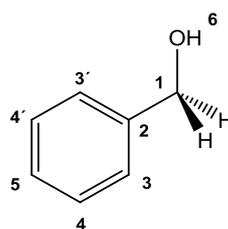
$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}$

$108.13 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 9.95 (s, 1H, H-1), 7.82 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-3,3'), 7.56 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-5), 7.46 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-4,4').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 192.3 (s, C_1), 136.3 (s, C_2), 134.4 (s, C_5), 129.6 (s, $\text{C}_{3,3'}$), 128.9 (s, $\text{C}_{4,4'}$).

5.10.1.4 Benzylalkohol (A2)



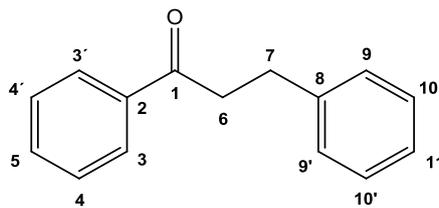
$\text{C}_7\text{H}_9\text{O}$

$110.15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.43-7.35 (m, 5H, H-3,3', H-4,4', H-5), 4.59 (s, 2H, H-1), 3.93 (br, s, 1H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 140.8 (s, C_2), 128.3 (s, $\text{C}_{4,4'}$), 127.3 (s, C_5), 126.9 (s, $\text{C}_{3,3'}$), 64.6 (s, C_1).

5.10.1.5 Dihydrochalkon / 1,3-Diphenylpropan-1-on (DHC)



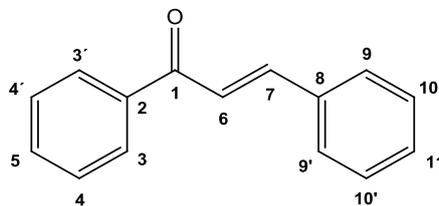
$C_{15}H_{14}O$

$210.27 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.91-7.88 (m, 2H, H-3,3'), 7.51-7.47 (m, 1H, H-5), 7.40-7.37 (m, 2H, H-9,9'), 7.26-7.13 (m, 5H, H-4,4', H-10,10',11), 3.24 (t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H, H-6), 3.01 (t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 2H, H-7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 199.3 (s, C_1), 141.4 (s, C_2), 136.9 (s, $C_{3,3'}$), 133.2 (s, C_8), 128.72 (s, C_5), 128.65 (s, C_{11}), 128.55 (s, $C_{3,3'}$), 128.2 (s, $C_{4,4'}$), 126.3 (s, $C_{9,9'}$), 122.2 (s, $C_{10,10'}$), 40.6 (s, C_6), 30.2 (s, C_7).

5.10.1.6 Chalkon / 1,3-Diphenylpropen-1-on ((E)-Derivat) (CHA)



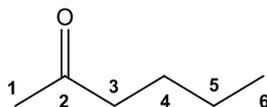
$C_{15}H_{12}O$

$208.25 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 8.04-8.02 (m, 2H, H-3,3'), 7.80 (d, $^3J = 16.0 \text{ Hz}$, 1H, H-7), 7.67-7.41 (m, 9H, H-3-6, H-9-11).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 190.1 (s, C_1), 145.0 (s, C_7), 138.3 (s, C_2), 135.0 (s, C_8), 132.9 (s, C_5), 130.7 (s, C_{11}), 129.1 (s, $C_{4,4'}$), 128.8 (s, $C_{3,3'}$), 128.63 (s, $C_{9,9'}$), 128.58 (s, $C_{10,10'}$), 122.2 (s, C_6).

5.10.1.7 2-Hexanon (C3)



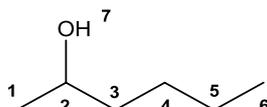


$$100.16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 2.31 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-3), 2.02 (s, 3H, H-1), 1.47-1.40 (m, 2H, H-4), 1.24-1.15 (m, 2H, H-5), 0.79 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 3H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 209.1 (s, C_2), 43.4 (s, C_3), 29.7 (s, C_1), 25.9 (s, C_4), 22.2 (s, C_5), 13.7 (s, C_6).

5.10.1.8 2-Hexanol (A3)

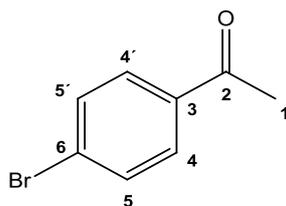


$$102.18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 3.76-3.68 (m, 1H, H-2), 1.12 (d, $^3J = 6.2$ Hz, 3H, H-1), 1.44-1.22 (m, 6H, H-3-5), 0.85 (t, $^3J = 7.0$ Hz, 3H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 68.1 (s, C_2), 39.1 (s, C_3), 28.0 (s, C_4), 23.4 (s, C_1), 22.7 (s, C_5), 14.1 (s, C_6).

5.10.1.8 4-Bromoacetophenon (C4)

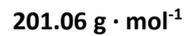
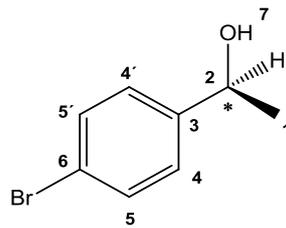


$$199.04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.80 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-4,4'), 7.59 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-5,5'), 2.57 (s, 3H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 197.1 (s, C_2), 135.9 (s, C_6), 132.0 (s, C_3), 129.9 (s, $\text{C}_{4,4'}$), 128.4 (s, $\text{C}_{5,5'}$), 26.7 (s, C_1).

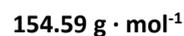
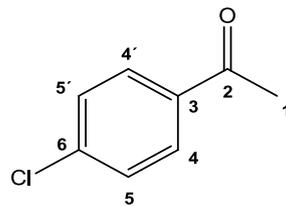
5.10.1.9 4-Bromo-1-phenylethanol (A4)



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.46 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-4,4'), 7.24 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-5,5'), 4.86 (q, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-2), 1.91 (s, 1H, H-7), 1.46 (d, $^3J = 4.0$ Hz, 3H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 144.9 (s, C_3), 131.7 (s, C_6), 127.3 (s, $C_{4,4'}$), 121.3 (s, $C_{5,5'}$), 69.9 (s, C_2), 25.4 (s, C_1).

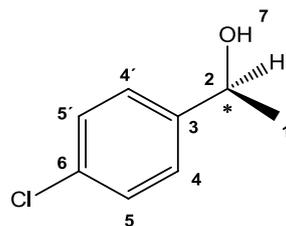
5.10.1.10 4-Chloroacetophenon (C5)



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.78 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-4,4'), 7.31 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-5,5'), 2.48 (s, 3H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 196.5 (s, C_2), 139.3 (s, C_6), 135.3 (s, C_3), 129.6 (s, $C_{4,4'}$), 128.7 (s, $C_{5,5'}$), 26.4 (s, C_1).

5.10.1.11 4-Chloro-1-phenylethanol (A5)

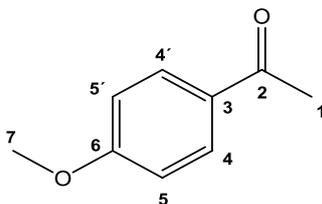


156.61 g · mol⁻¹

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.22-7.16 (m, 4H, H-4,4', H-5,5'), 7.37-7.34 (m, 1H, H-6), 4.74 (q, ³J = 8.0 Hz, 1H, H-2), 2.43 (s, 1H, H-7), 1.35 (d, ³J = 8.0 Hz, 3H, H-1).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 144.3 (s, C₃), 133.1 (s, C₆), 128.7 (s, C_{4,4'}), 126.7 (s, C_{5,5'}), 69.7 (s, C₂), 25.3 (s, C₁).

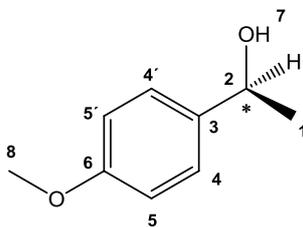
5.10.1.12 4-Methoxyacetophenon (C6)

C₉H₁₀O₂150.17 g · mol⁻¹

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.90 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-4,4'), 6.90 (d, ³J = 8.0 Hz, 1H, H-5,5'), 3.83 (s, 3H, H-7), 2.52 (s, 3H, H-1).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 196.8 (s, C₂), 163.5 (s, C₆), 130.6 (s, C_{5,5'}), 130.3 (s, C₃), 113.7 (s, C_{4,4'}), 55.5 (s, C₇), 26.5 (s, C₁).

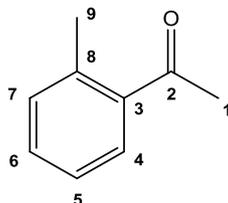
5.10.1.13 4-Methoxy-1-phenylethanol (A6)

C₉H₁₂O₂152.19 g · mol⁻¹

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.12 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-5,5'), 6.72 (d, ³J = 8.0 Hz, 2H, H-4,4'), 4.64 (q, ³J = 8.0 Hz, 1H, H-2), 3.63 (s, 3H, H-8), 2.92 (s, 1H, H-7), 1.30 (d, ³J = 4.0 Hz, 3H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 158.8 (s, C_3), 138.2 (s, C_6), 126.7 (s, $\text{C}_{5,5'}$), 113.8 (s, $\text{C}_{4,4'}$), 69.7 (s, C_2), 55.2 (s, C_8), 24.9 (s, C_1).

5.10.1.14 2-Methylacetophenon (C7)

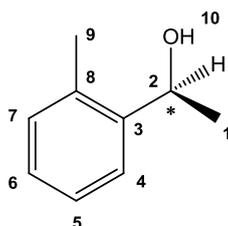


$134.17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.68 (d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H, H-7), 7.36 (t, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H, H-6), 7.27-7.22 (m, 2H, H-5,4), 2.56 (s, 3H, H-1), 2.52 (s, 3H, H-9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 201.7 (s, C_2), 138.4 (s, C_8), 137.7 (s, C_3), 132.8 (s, C_6), 131.6 (s, C_7), 129.4 (s, C_4), 125.7 (s, C_5), 29.6 (s, C_1), 21.6 (s, C_9).

5.10.1.15 2-Methyl-1-Phenylethanol (A7)

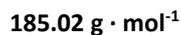
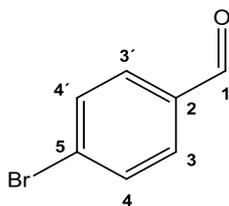


$136.19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.47 (d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H, H-7), 7.23-7.09 (m, 3H, H-4-6), 5.03 (q, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 1H, H-2), 2.50 (s, 1H, H-10), 2.30 (s, 1H, H-9), 1.41 (d, $^3J = 8.0 \text{ Hz}$, 3H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 143.9 (s, C_3), 134.2 (s, C_8), 130.4 (s, C_7), 127.1 (s, C_4), 126.4 (s, C_6), 124.6 (s, C_5), 66.7 (s, C_2), 23.9 (s, C_1), 18.9 (s, C_9).

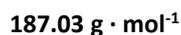
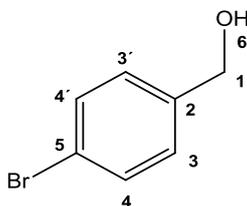
5.10.1.16 4-Bromobenzaldehyd (C8)



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 9.97 (s, H-1), 7.75 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-4,4'), 7.68 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-3,3').

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 191.2 (s, C_1), 135.2 (s, C_2), 132.6 (s, $\text{C}_{4,4'}$), 131.1 (s, $\text{C}_{3,3'}$), 129.9 (s, C_5).

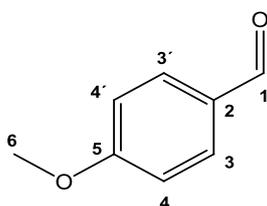
5.10.1.17 4-Bromobenzylalkohol (A8)



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.48 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-4,4'), 7.24 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-3,3'), 4.66 (d, $^3J = 4.0$ Hz, 2H, H-1), 1.77 (s, 1H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 139.7 (s, C_2), 131.8 (s, $\text{C}_{4,4'}$), 128.7 (s, $\text{C}_{3,3'}$), 121.6 (s, C_6), 64.7 (s, C_1).

5.10.1.18 4-Methoxybenzaldehyd (C9)



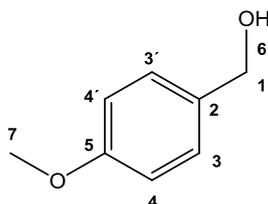


$$136.15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 9.83 (s, H-1), 7.78 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-3,3'), 6.95 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-4,4'), 3.83 (s, 3H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 190.8 (s, C_1), 164.6 (s, C_5), 131.9 (s, $\text{C}_{3,3'}$), 129.9 (s, C_2), 114.3 (s, $\text{C}_{4,4'}$), 55.6 (s, C_6).

5.10.1.19 4-Methoxybenzylalkohol (A9)

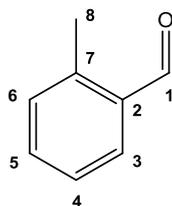


$$138.19 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.40 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-3,3'), 7.03 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-4,4'), 4.70 (d, $^3J = 4.0$ Hz, 2H, H-1), 3.93 (s, 3H, H-7), 2.35-2.28 (s, 1H, H-6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 159.2 (s, C_5), 133.2 (s, C_2), 128.7 (s, $\text{C}_{3,3'}$), 114.0 (s, $\text{C}_{4,4'}$), 64.9 (s, C_1), 55.4 (s, C_7).

5.10.1.20 2-Methylbenzaldehyd (C10)

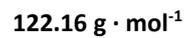
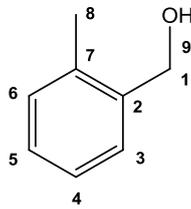


$$120.15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 10.2 (d, $^4J = 2.9$ Hz, 1H, H-1), 7.75 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-3), 7.43 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-5), 7.32 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-4), 7.21 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-6), 2.63 (d, $^4J = 2.4$ Hz, 3H, H-8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 192.8 (s, C_1), 140.6 (s, C_7), 134.1 (s, C_2), 133.6 (s, C_5), 132.0 (s, C_6), 131.7 (s, C_3), 126.3 (s, C_4), 19.5 (s, C_8).

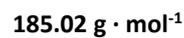
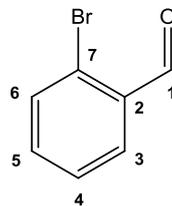
5.10.1.21 2-Methylbenzylalkohol (A10)



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.36-7.34 (m, 1H, H-3), 7.23-7.18 (m, 3H, H-4-6), 4.68 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-1), 2.36 (s, 3H, H-8), 1.89 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-9).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 138.8 (s, C_2), 136.2 (s, C_7), 130.4 (s, C_6), 127.9 (s, C_3), 127.6 (s, C_5), 126.2 (s, C_4), 63.6 (s, C_1), 18.7 (s, C_8).

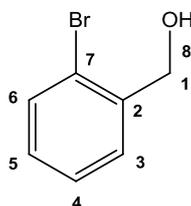
5.10.1.22 2-Bromobenzaldehyd (C11)



$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 10.2 (s, 1H, H-1), 7.74-7.71 (m, 1H, H-3), 7.47-7.45 (m, 1H, H-6), 7.30-7.23 (m, 2H, H-4-5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 192.8 (s, C_1), 140.6 (s, C_5), 134.1 (s, C_6), 133.6 (s, C_2), 132.0 (s, C_3), 131.7 (s, C_4), 126.3 (s, C_7).

5.10.1.23 2-Bromobenzylalkohol (A11)





$$187.03 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.55 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-6), 7.50 (dd, $^3J = 8.0$ Hz, $^4J = 0.8$ Hz, 1H, H-3), 7.33 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-4), 7.16 (dt, $^3J = 8.0$ Hz, $^5J = 1.5$ Hz, 1H, H-5), 4.74 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-1), 2.13 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 139.8 (s, C_2), 132.7 (s, C_6), 129.3 (s, C_5), 129.0 (s, C_3), 127.8 (s, C_4), 122.7 (s, C_7), 65.2 (s, C_1).

5.10.2 Hydrosilylierung

Zur Erforschung der katalytischen Aktivität der synthetisierten trigonal bipyramidalen Eisen(II)verbindungen (**17** - **18**), wurden diese als Katalysatoren in der Hydrosilylierungsreaktion von Ketonen zu Silylethern bzw. den entsprechenden Alkoholen eingesetzt. Ebenso wurden *in-situ* aus Cobalt(II)acetattetrahydrat, Eisen(II)acetat, Zink(II)acetat, Zink(II)acetatdihydrat bzw. Zink(II)triflat und den Liganden **9** - **13** Katalysatoren gebildet. Dabei wurde analog zu den Arbeiten von Keven Muller mit Diethoxymethylsilan und Polyhydroxymethylsiloxan als Silylierungsmittel gearbeitet.^[119] Die Reaktionen wurden wie in Abschnitt 6.1.1 beschrieben durchgeführt. Als Lösungsmittel wurden je nach Silylierungsmittel 3 mL trockenes, entgastes *n*-Heptan, Tetrahydrofuran oder Toluol eingesetzt. Die Katalysatorbeladung betrug 5 mol-%, während je 1 mmol Substrat und 2 mmol Silylierungsmittel zugesetzt wurden. Die Temperaturen und Reaktionszeiten, sowie die Zugabe verschiedener Substrate oder Basen wurden zur Erforschung der Reaktion variiert.

Die Ermittlung der Umsätze erfolgte via der in 6.2.4 beschriebenen Gaschromatographie und die Analyse einzelner Produkte mit Hilfe des in 6.2.5 beschriebenen Gaschromatographen mit nachgeschalteter Massenspektrometrie. Da die synthetisierten Silylether überwiegend instabil waren und somit nicht käuflich erworben werden konnten, wurden aus Vergleichsgründen nur die Umsätze mit Hilfe von Responsefaktoren bestimmt, jedoch nicht die direkten Ausbeuten der einzelnen Produkte. Die Ermittlung der katalytischen Umsätze erfolgte mit Hilfe folgender Formel bestimmt:

$$X_E = 100 - \left(100 * \left(\frac{\frac{E}{K_E}}{\frac{S}{K_S}} \right) * \left(\frac{n(S)}{n(E)} \right) \right) \quad (1)$$

X_E = Umsatz; E = „area under the curve“ Edukt, S = „area under the curve“ Standard, K_E = Responsefaktor Edukt, K_S = Responsefaktor Standard, $n(E)$ = Stoffmenge Edukt, $n(S)$ = Stoffmenge Standard.

5.10.3 Transferhydrierung mit Salzzugabe

Zur Erforschung der katalytischen Aktivität der synthetisierten verzerrt oktaedrischen Ruthenium(II)komplexverbindungen (**22 - 27**), wurden diese als Katalysatoren in der Transferhydrierungsreaktion von Ketonen und Aldehyden zu den entsprechenden Alkoholen eingesetzt. Es wurden 5 mol-% verschiedener Kalium- und Tetrabutylammoniumsalze zugegeben, wobei die Katalysatorbeladung jedoch nur 0.5 mol-% betrug. Aufgrund der geringen Masse der eingesetzten Salze, wurden diese zuvor in 10-facher Menge in einem ausgeizten runden Rollrandgläschen in 10 mL Isopropanol mit dem Handelsnamen Uvasol® der Firma Merck GmbH vollständig zur Lösung gebracht und nur 1 mL dieser Reaktionslösung verwendet. Ebenso wurde mit der benötigten Base KOH verfahren. Für die Erforschung der Auswirkungen verschiedener Anionen und Kationen auf die Katalyse wurde eine Basenbeladung von 2.5 mol-%, für die Tests der verschiedenen Substrate eine von 7.5 mol-% verwendet. Als interner Standard wurden 100 µL Tetradecan hinzugefügt. Die Durchführung der Katalysen erfolgte wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben, wobei die Reaktionen in der Siedehitze des eingesetzten Isopropanols durchgeführt und über einen Zeitraum von 4 h jeweils alle 30 min eine Probe entnommen wurde. Die Berechnung der Umsätze und Ausbeuten über den Gaschromatographen erfolgte entsprechend der Formel (1) aus Kapitel 5.10.2 und über „equation 1-4“ von K. Rome und A. McIntre's Veröffentlichung über relative Responsefaktoren.^[263] Die Bestimmung der „turn over number“ (TON) und „turn over frequency“ (TOF) erfolgte entsprechend der Formeln (2) und (3).

$$TON = Y(P) * \left(\frac{n(P)}{n(Kat)} \right) \quad (2)$$

TON = „turn over number“; $Y(P)$ = Ausbeute an Produkt; $n(P)$ = Stoffmenge des Produkts; $n(Kat)$ = Stoffmenge des eingesetzten Katalysators.

$$TOF = \frac{TON}{t(R)} \quad (3)$$

TOF = „turn over frequency“; *TON* = „turn over number“; *t(R)* = Reaktionszeit.

5.10.4 Transferhydrierung der multimetallischen Komplexe

Die heterobimetallischen Komplexe (**29**, **31** - **34**) wurden im Direktvergleich mit ihren monometallischen Vertretern (**28**, **30**, **36**, **38**, **39**) und deren Metallvorstufen CoCl_2 und Pentamethyldicyclopentadienyl)iridium(III)chloriddimer in der Transferhydrierung von 1 mmol Acetophenon zu Phenylethanol getestet. 7.5 mol-% KOH wurden als Basenbeladung verwendet, welche wie in Kapitel 5.10.3 beschrieben in 10-facher Menge vorbereitet und mit 1 mL dieser Lösung der Katalyse hinzugefügt wurde. Die Katalysatorbeladung betrug 0.5 mol-%, und insgesamt wurden 5 mL Isopropanol mit dem Handelsnamen Uvasol® der Firma Merck GmbH eingesetzt. Als interner Standard wurden 100 μL Tetradecan der Reaktion beigemischt. Die Reaktionen wurden bei 82 °C, der Siedehitze des eingesetzten Isopropanols, durchgeführt und über einen Zeitraum von 6 h jeweils stündlich eine Probe entnommen. Die Durchführung der Katalysen erfolgte wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben und die Ermittlung der Umsätze wurde mit Hilfe des in Kapitel 6.2.4 beschriebenen Gaschromatographen durchgeführt und entsprechend Kapitel 5.10.2 und 5.10.3 ausgewertet.

5.10.5 „Hydrogenborrowing“ Reaktionen der multimetallischen Komplexe

Die homo- und heteromultimetallischen Komplexe (**29** - **32**) wurden in der katalytischen Aldolkondensation mit anschließender Hydrierung von 1 mmol Acetophenon und 1 mmol Benzaldehyd zu Dihydrochalon eingesetzt. Die Durchführung der Katalysen erfolgte wie in Kapitel 6.1.1 beschrieben, wobei mit 10 mol-% KO^tBu als Basen- und 0.5 mol-% als Katalysatorbeladung gearbeitet wurde. 100 μL des internen Standards Tetradecan wurden der Reaktion beigemischt. Die verwendeten Lösungsmittel, entgastes, trockenes THF bzw. Toluol, wurden mit einem Volumen von 5 mL eingesetzt und die Reaktionen in der Siedehitze der verwendeten Lösungsmittel durchgeführt. Über einen Zeitraum von 6 h

wurde stündlich eine Probe entnommen, außerdem eine weitere Probe nach 24 h Reaktionszeit. Zur Bestimmung der Umsätze wurde sowohl der in Kapitel 6.2.4 beschriebene Gaschromatograph, als auch die NMR-Spektroskopie zu Rate gezogen. Die Ausbeuten über den Gaschromatographen wurden entsprechend Kapitel 5.10.3 bestimmt.

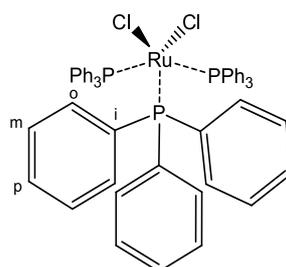
5.10.6 Hydrierungsreaktionen der multimetallischen Komplexe

Die heteromultimetallischen Komplexe (**29**, **31-34**) wurden im Direktvergleich mit ihren homometallischen Vertretern (**28**, **30**, **36**, **39**) in der, mit elementarem Wasserstoff durchgeführten, Hydrierung von 2 mmol Acetophenon zu Phenylethanol getestet. 7.5 mol-% KOH wurden als Basenbeladung verwendet, welche wie in Kapitel 5.10.3 beschrieben in 10-facher Menge vorbereitet und mit 2 mL dieser Lösung dem Reaktionsgemisch hinzugefügt wurde. Die Katalysatorbeladung betrug 0.25 mol-%, und insgesamt wurden 10 mL Isopropanol mit dem Handelsnamen Uvasol® der Firma Merck GmbH eingesetzt. Als interner Standard wurden 200 µL Tetradecan hinzugefügt. Die Reaktionen wurden bei 82 °C, der Siedehitze des eingesetzten Isopropanols, wie in Kapitel 6.1.2 durchgeführt. Die Analytik und Auswertung erfolgte analog zu Kapitel 5.10.2 und 5.10.3.

5.11 Metallkomplexvorstufen, unabhängige Komplexverbindungen und weitere Liganden

5.11.1 Ruthenium(tristriphenylphosphan)dichlorid (**P1**)^[264]

$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (4.99 g, 19.1 mmol) und Tristriphenylphosphan (30.1 g, 115 mmol) wurden in trockenem, entgastem Methanol (400 mL) suspendiert und für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Der ausgefallene bordeauxfarbene Feststoff wurde abfiltriert, mit Methanol (3 · 20 mL) gewaschen und im ÖPV getrocknet.





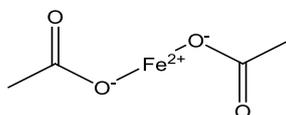
$$958.83 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ausbeute: 830 mg (1.25 mmol, 87% d. Th.) eines bordeauxfarbenen Feststoffs.

Elementaranalyse: calc. C: 67.64%, H: 4.73%; exp. C: 67.80%, H: 4.96%.

5.11.2 Eisen(II)acetat (P2)^[195]

Feines Eisenpulver (1.12 g; 20.0 mmol) wurde in Essigsäure (36 mL) vorgelegt und danach unter Rühren mit Essigsäureanhydrid (2.30 mL, 24.7 mmol) versetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch (graue Suspension) für 22 h unter Rückfluss erhitzt. Nach 45 min Erhitzen unter Rückfluss bildete sich eine farblose Suspension. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das gebildete, farblose Eisen(II)acetat abfiltriert und mit trockenem und entgastem Diethylether (5 · 20 mL) sowie trockenem, entgastem *n*-Pentan (15 mL) gewaschen. Anschließend wurde der farblose, sehr feinkörnige Feststoff mindestens 16 h im Ölpumpenvakuum getrocknet und dann in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.



$$173.93 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

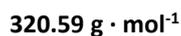
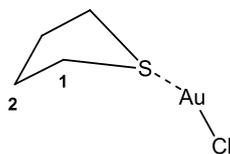
Ausbeute: 3.12 g (19.4 mmol, 86% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

Elementaranalyse: calc. C: 27.62%, H: 3.48%; exp. C: 28.17%, H: 3.75%.

5.11.3 Tetrahydrothiophengold(I)chlorid (P3)^[265]

Kaliumtetrachloroaurat (648 mg, 1.68 mmol) wurde in entgastem Wasser gelöst, auf 0 °C gekühlt und über einen Zeitraum von 45 min unter Rühren tropfenweise mit Tetrahydrothiophen (598 µL, 598 mg, 6.72 mmol) versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wurde für weitere 45 min gerührt, während sie sich langsam erwärmte. Der ausgefallene farblose

Feststoff wurde isoliert, mit entgastem Wasser (5 mL) und trockenem, entgastem Ethanol (5 mL) gewaschen und im ÖPV unter Lichtausschluss getrocknet.



Ausbeute: 345 mg (1.08 mmol, 64% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

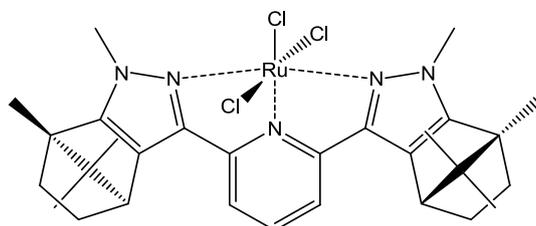
$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 3.42 (br, d, $^3J = 80.0$ Hz, 4H, H-1), 2.19 (br, d, $^3J = 84.0$ Hz, 4H, H-2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 40.5 (s, C_1), 30.7 (s, C_2).

Anmerkung: Das Produkt ist sehr luft- und lichtempfindlich, daher wurden Synthese und Aufarbeitung unter Lichtausschluss durchgeführt und auf weiterführende Analytik verzichtet.

5.11.4 [2,6-Bis(*N*-methyl-(1*R*,4*R*)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanylpyrazol-3-yl)pyridin] trichlororuthenium(III) (P4)

Der Ligand $\text{N}_3\text{L-Ca-Me}$ (**10**) (652 mg, 1.43 mmol) und $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (348 mg, 1.43 mmol) wurden in trockenem, entgastem Ethanol (50 mL) gelöst und für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der purpurfarbene Feststoff im ÖPV getrocknet.



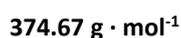
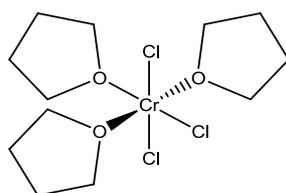
Ausbeute: 830 mg (1.25 mmol, 87% d. Th.) eine purpurfarbenen Feststoffs.

Elementaranalyse: calc. C: 58.64%, H: 6.73%, N: 11.40%; exp. C: 58.76%, H: 6.74%, N: 10.97%.

Anmerkung: Aufgrund des paramagnetischen High Spin-Zustandes des Ruthenium(III)zentrums führten NMR-Spektren zu keinem Ergebnis.

5.11.5 Tris(tetrahydrofuran)chrom(III)chlorid (P5)^[266]

Wasserfreies Chrom(III)chlorid (750 mg; 4.73 mmol) wurde in eine in einem Soxhlet-Extraktor platzierte Extraktionshülse gefüllt und mit Zinkpulver (4.10 mg; 6.30 μ mol) und elementarem Chrom (2.45 mg; 4.73 μ mol) versetzt. Das Metallsalz wurde für 24 h unter Rückfluss mit Tetrahydrofuran (170 mL) extrahiert. Nach Aufkonzentration des Lösungsmittels und Abkühlen auf -35 °C wurde der Feststoff filtriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das Zielprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung für Synthesen eingesetzt.

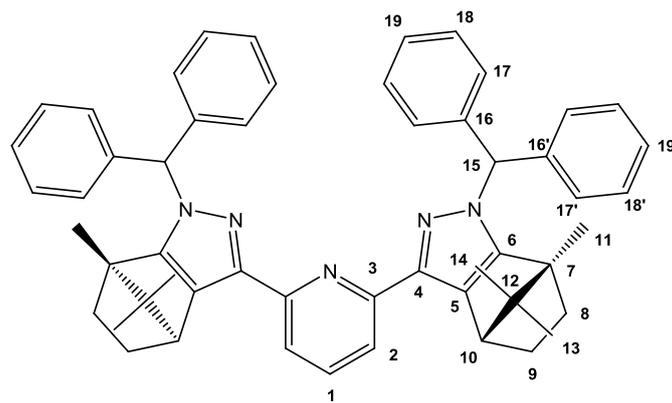


Ausbeute: 1.43 g (3.82 mmol; 61 % d. Th.) eines violett gefärbten Feststoffs.

5.11.6 2,6-Bis(*N*-diphenylmethyl-(1*R*,4*R*)-1,7,7-trimethylbicyclo[2.2.1]heptanylpyrazol-3-yl)pyridin (P6)

NaH (283 mg, 60%ig in Öl, 7.08 mmol) wurde in trockenem entgastem THF (35 mL) vorgelegt und mit Verbindung **9** (1.44 g, 3.37 mmol) portionsweise versetzt. Es erfolgte eine langsame Färbung der vormals blassgelben Lösung zu kirschrot. Mit zunehmender Zugabe des Liganden **9** konnte eine Steigerung der Farbtintensität der Lösung festgestellt werden. Die Reaktionslösung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in trockenem, entgastem DME (35 mL) gelöst. Anschließend wurde Diphenylmethylbromid (1.77 g, 6.94 mmol) langsam zur

Reaktionslösung gegeben. Das beige- bis orangefarbene Reaktionsgemisch wurde für 24 h unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionslösung wurde abgekühlt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen (30 mL) und mit deionisiertem Wasser (2 · 30 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergab einen farblosen Feststoff, dieser wurde zunächst aus wenig *n*-Hexan umkristallisiert und dann mit Hilfe der MPLC (*n*-Hexan + 2.0% HNEt₂ / EtOAc) aufgereinigt.



$$760.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ausbeute: 0.51 g (0.67 mmol; 20% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

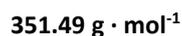
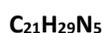
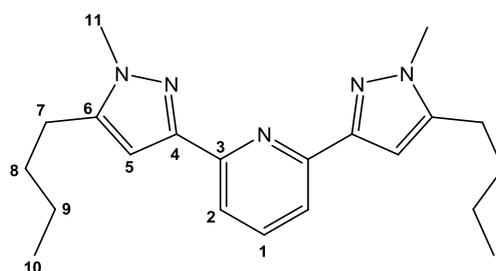
¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.70 (d, ³*J* = 8.0 Hz, 2H, H-2), 7.53 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, H-1), 7.34-7.28 (m, 20H, H-17,18,19), 6.64 (s, 2H, H-15), 3.34 (d, ³*J* = 4.0 Hz, 2H, H-10), 2.12-2.06 (m, 2H, H-9_{eq}), 1.77-1.71 (m, 2H, H-8_{eq}), 1.39-1.33 (m, 2H, H-8_{ax}), 1.23 (s, 6H, H-11), 1.18-1.12 (m, 2H, H-9_{ax}), 0.91 (s, 6H, H-14), 0.82 (s, 6H, H-13).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 155.6 (C₃), 153.3 (C₄), 144.8 (C₆), 140.7 (C₁₆), 140.4 (C_{16'}), 136.2 (C₁), 128.8 (C₁₇), 128.7 (C_{17'}), 128.6 (C₅), 128.4 (C₁₈), 128.4 (C_{18'}), 127.7 (C₁₉), 118.3 (C₂), 67.6 (C₁₅), 62.9 (C₇), 53.3 (C₁₂), 48.8 (C₁₀), 33.9 (C₈), 27.5 (C₉), 20.7 (C₁₄), 19.9 (C₁₃), 12.0 (C₁₁).

Elementaranalyse: calc. C: 83.76%, H: 7.03%, N: 9.21%; exp. C: 83.79%, H: 7.02%, N: 9.13%.

5.11.7 2,6-Bis(*N*-methyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin (P7)

NaH (595 mg, 60%ig in Öl, 14.9 mmol) wurde in trockenem entgastem THF (45 mL) vorgelegt und mit Verbindung **7** (2.01 g, 6.20 mmol) portionsweise versetzt. Es erfolgte eine langsame Färbung der vormals blassgelben Lösung zu kirschrot. Mit zunehmender Zugabe des Liganden **7** konnte eine Steigerung der Farbtintensität der Lösung festgestellt werden. Die Reaktionslösung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde Methyljodid (2.13 g, 14.9 mmol) langsam zur Reaktionslösung gegeben. Das beige Reaktionsgemisch wurde für 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in Dichlormethan aufgenommen (30 mL) und mit deionisiertem Wasser (2 · 35 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck ergab einen farblosen Feststoff. Dieser wurde aus wenig *n*-Hexan umkristallisiert.

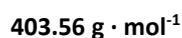
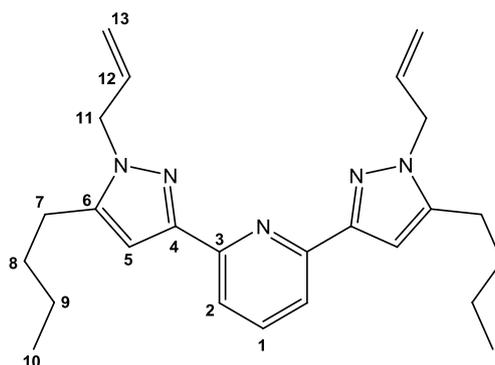


Ausbeute: 2.07 g (5.98 mmol; 95% d. Th.) eines farblosen Feststoffs.

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 7.82 (d, ³J = 7.1 Hz, 2H, H-2), 7.79-7.67 (m, 1H, H-1), 6.83 (br, s, 2H, H-5), 3.86 (s, 6H, H-11), 2.63 (t, ³J = 7.7 Hz, 4H, H-7), 1.79-1.61 (m, 4H, H-8), 1.52-1.38 (m, 4H, H-9), 0.97 (t, ³J = 7.3 Hz, 6H, H-10).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ / ppm = 152.1 (s, C₃), 150.7 (s, C₄), 144.6 (s, C₆), 136.9 (s, C₁), 118.1 (s, C₂), 103.4 (s, C₅), 36.5 (s, C₁₁), 30.6 (s, C₇), 25.5 (s, C₈), 22.5 (s, C₉), 13.9 (s, C₁₀).

Elementaranalyse: calc. C: 71.76 %, H: 8.32 %, N: 19.92 %; exp. C: 71.72 %, H: 8.22 %, N: 19.77 %.

5.11.8 2,6-Bis(*N*-allyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin (P8)

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 7.84 (d, $^3J = 8.0$ Hz, 2H, H-2), 7.68 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 1H, H-1), 6.83 (s, 2H, H-5), 6.08-5.90 (m, 2H, H-12), 5.17 (d, $^3J = 10.1$ Hz, 2H, H-13_{cis}), 4.99 (d, $^3J = 17.1$ Hz, 2H, H-13_{trans}), 4.81-4.68 (m, 4H, H-11), 2.59 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 4H, H-7), 1.78-1.61 (m, 4H, H-8), 1.52-1.31 (m, 4H, H-9), 0.95 (t, $^3J = 8.0$ Hz, 6H, H-10).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ / ppm = 152.1 (s, C₃), 151.1 (s, C₄), 144.7 (s, C₆), 136.9 (s, C₁), 133.2 (s, C₁₂), 118.3 (s, C₂), 116.9 (s, C₁₃), 103.9 (s, C₅), 52.0 (s, C₁₁), 30.6 (s, C₇), 25.3 (s, C₈), 22.5 (s, C₉), 13.9 (s, C₁₀).

6 Analytische Methoden / Durchführung der katalytischen Experimente

6.1 Durchführung der katalytischen Experimente

6.1.1 Hydrosilylierung, Transferhydrierung und „Hydrogenborrowing“

Die Experimente wurden in runden Rollrandgläsern der Firma VWR International GmbH mit einem Fassungsvermögen von 20 mL und einem Durchmesser von $d = 2$ cm durchgeführt. Feste Substrate, Katalysator und ein 6 - 10 mm Teflonmagnetrührstab wurden in die Rollrandgläser gefüllt, und diese mit den entsprechenden Bördekkappen mit teflonbeschichteten oder Naturkautschuk versehenen Septen verschlossen. Danach wurden die flüssigen Komponenten und Substrate mit Hilfe von genormten Spritzen der Firmen Hamilton® Germany GmbH und SGE Analytical Science zugegeben. Die Rollrandgläser wurden anschließend in den dafür vorgesehenen Bohrungen eines vorgeheizten Aluminiumblockes platziert (siehe Abbildung 161).



Abbildung 161: Magnetrührer mit Aluminiumblock, Thermoelement und verschlossenem Rollrandgläsern.

Je nach Experiment wurde in genormten Abständen jeweils mit Hilfe einer Einwegspritze der Firma Braun GmbH eine 0.1 mL Probe aus der Reaktionslösung entnommen. Die Probe wurde zur Abtrennung des Katalysators auf eine mit Watte verschlossene Pasteurpipette gegeben, die zuvor mit einer Schicht aus ca. 1.0 cm Magnesiumsulfatmonohydrat und ca.

2.5 cm neutralem Aluminiumoxid als Filtermaterial gefüllt wurde. Der Aufbau der Pipette wird in Abbildung 162 veranschaulicht.



Abbildung 162: Aufbau der verwendeten Pasteurpipetten (von links nach rechts) mit Watte, mit Watte und Magnesiumsulfatmonohydrat und fertige Handsäule inklusive neutralem Aluminiumoxid.

Mit Hilfe von Ethylacetat als Eluent, wurde die Probe über das Filtermaterial transportiert und in Standard GC-Vials (1.8 mL Fassungsvermögen) der Firma TechLab GmbH aufgefangen. Die Proben wurden für die Ermittlung der jeweiligen quantitativen und qualitativen Ausbeuten mit Hilfe des in Kapitel 6.2 beschriebenen Gaschromatographen mit FID-Detektor und Gaschromatographen mit nachgeschalteter Massenspektrometrie untersucht.

6.1.2 Hydrierung

Die Experimente wurden in einem Stahlreaktor der Firma Berghof aus dem Jahr 2008 mit 100 mL Fassungsvermögen und einem möglichen Betriebsdruck von 200 bar bei 300 °C durchgeführt. Abbildung 163 zeigt den verwendeten Reaktor in einem extra angefertigten Aluminiumheizkasten, welcher für eine gleichmäßige Temperaturverteilung sorgt.



Abbildung 163: Für die Hydrierung von Acetophenon verwendeter Batch-Reaktor der Firma Berghof.

Der Katalysator wurde in ein maßgefertigtes Glasgefäß eingewogen, ein Teflon-Magnetstab wurde hinzugefügt und das Glasgefäß in eine Teflonhülle in dem Autoklaven platziert. Die drei Materialien werden in Abbildung 164 dargestellt.



Abbildung 164: Für die Hydrierung von Acetophenon verwendetes Glasgefäß mit teflonbeschichtetem Magnetrührstab, Teflonhülle und Reaktorboden.

Das Glasgefäß wurde mit Stickstoff gespült und die flüssigen Komponenten mit Hilfe von genormten Spritzen der Firmen Braun® GmbH, Hamilton® Germany GmbH und SGE Analytical Science zugegeben. Der Reaktor wurde verschlossen und in den auf 82 °C vorgeheizten Aluminiumblock gegeben. Eine 10 l Wasserstoff 1 Flasche der Firma Alphagaz® wurde angeschlossen, der Reaktor dreimal mit 20 bar Wasserstoff gespült und ein Betriebsdruck von 30 bar Wasserstoff eingestellt. Die Reaktion wurde für 2 h bei 82 °C gerührt, anschließend abgekühlt und mit Hilfe einer Einwegspritze der Firma Braun GmbH eine

0.1 mL Probe aus der Reaktionslösung entnommen. Die Probe wurde zur Abtrennung des Katalysators auf eine mit Watte verschlossene Pasteurpipette gegeben, die zuvor mit einer Schicht aus ca. 1.0 cm Magnesiumsulfatmonohydrat und ca. 2.5 cm neutralem Aluminiumoxid als Filtermaterial gefüllt wurde. Der Aufbau der Pipette wird in Abbildung 162 veranschaulicht. Mit Hilfe von Ethylacetat als Eluent, wurde die Probe über das Filtermaterial transportiert und in Standard GC-Vials (1.8 mL Fassungsvermögen) der Firma TechLab GmbH aufgefangen. Die Proben wurden für die Ermittlung der jeweiligen quantitativen und qualitativen Ausbeuten mit Hilfe des in Kapitel 6.2.4 beschriebenen Gaschromatographen mit FID-Detektor vermessen.

6.2 Analytische Methoden und instrumentelle Analytik

6.2.1 Kernresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Für die Aufnahme der Kernresonanzspektren („*nuclear magnetic resonance*“, kurz: NMR) wurde ein Bruker FT-NMR-Spektrometer *Avance AMX200* (^1H : 200.1 MHz / ^{13}C : 50.3 MHz), Bruker Puls-FT-NMR-Spektrometer *Avance AMX400* (^1H : 400.1 MHz / ^{13}C : 100.6 MHz / ^{31}P : 162.0 MHz) und ein Bruker FT-NMR-Spektrometer *Avance AMX600* (^1H : 600.1 MHz / ^{13}C : 151.9 MHz / ^{31}P : 243.0 MHz) verwendet. Tabelle 34 gibt eine Übersicht der verwendeten Messfrequenzen wieder.

Tabelle 34: Übersicht über die Messfrequenzen der verwendeten Bruker Avance FT-NMR-Spektrometer

	<i>Avance AMX200</i>	<i>Avance AMX400</i>	<i>Avance AMX600</i>
$\nu(^1\text{H}) / \text{MHz}$	200.1	400.1	600.1
$\nu(^{13}\text{C}) / \text{MHz}$	50.3	100.6	151.9
$\nu(^{31}\text{P}) / \text{MHz}$	81.0	162.0	243.0
$\nu(^{19}\text{F}) / \text{MHz}$	---	376.0	---

Chemische Verschiebungen werden auf maximal zwei Nachkommastellen gerundet. Kopplungskonstanten werden in Hz angegeben. Die Normierung der ^1H -NMR Spektren

erfolgte mit Hilfe der nicht-deutierten Protonen, bzw. im Falle der ^{13}C -NMR Spektren unter Berücksichtigung der Resonanzen der Kohlenstoffatome der verwendeten Lösungsmittel. Für die Messungen der ^{31}P -NMR Spektren diente 85%ige Phosphorsäure als externer Standard. Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Spektren bei 20 °C als Raumtemperatur gemessen.

Alle für die NMR-Messungen verwendeten Lösungsmittel und die Signale nicht deuterierter Moleküle im jeweiligen Lösungsmittel sind in Tabelle 35 aufgelistet.

Tabelle 35: Bei der NMR-Spektroskopie verwendete Lösungsmittel^[260]

Lösungsmittel	$\delta (^1\text{H}) / \text{ppm}$	$\delta (^{13}\text{C}) / \text{ppm}$
CDCl_3	7.26	77.16
CD_2Cl_2	5.32	53.84
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	2.50	39.52
D_2O	4.79	---
DOCD_3	4.87	49.3
$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	2.05	206.26
		29.84

6.2.2 Infrarotspektroskopie (ATR-IR)

Die Messungen der Infrarotspektren wurden nicht mit Hilfe der konventionellen FT-IR Transmissionsspektroskopie, für welche ein Trägermaterial wie etwa KBr benötigt wird, durchgeführt, sondern mit der „*Attenuated Total Reflectance - InfraRed*“ kurz ATR-IR Spektroskopie. Das verwendete Gerät Spectrum 100 FT-IR Spectrometer mit Universal ATR Sampling Accessory der Firma Perkin-Elmer ist mit einem ATR-Kristall ausgestattet, der einen hohen Brechungsindex aufweist und den zu untersuchenden Feststoff mit vergleichsweise niedrigem Brechungsindex, welcher als dünne Schicht auf dem Kristall aufgebracht wird, mittels einer eindringenden evaneszenten Welle untersucht. Der ATR-Kristall wird dabei so mit Infrarotstrahlung bestrahlt, dass er diese unter Totalreflexion zurückschickt.^[267]

Für die durchgeführten Analysen der synthetisierten Verbindungen, wurden nur die im Messbereich von 4000 cm^{-1} bis 650 cm^{-1} charakteristischen Banden zugeordnet und bezüglich ihrer Intensitäten und Position untersucht.

6.2.3 Röntgenstrukturanalyse (XRD)

Röntgentaugliche Einkristalle wurden von Herrn Dr. Y. Sun und Herrn Dr. B. Oelkers mit einem Röntgendiffraktometer *Diffraction Gemini S Ultra* der Firma Oxford vermessen und die anschließende Strukturaufklärung und -verfeinerung mit den Softwarepaketen SHELXS-97 bzw. SHELXL-97 durchgeführt.^[268]

6.2.4 Gaschromatographie-FID (GC)

Die quantitative Analyse der katalytischen Transformationen erfolgte mit Hilfe eines Clarus 580 Gaschromatographen mit nachgeschaltetem Flammenionisationsdetektor (FID) der Firma Perkin Elmer. Für die Trennung wurde eine Säule der Firma CS Chromatographie® Service GmbH mit der Typbezeichnung FS-OV-1701-CB-0.25, 30 m Säulenlänge und einem Innendurchmesser von 0.25 mm verwendet. Das Säulenmaterial bestand aus 86% Methylsilikon, welche mit 7% Phenyl- und 7% Cyanopropylgruppen funktionalisiert war. Als Trägergas diente Helium und als Verbrennungsgase des FID dienten synthetische Luft und Wasserstoff im Verhältnis 10:1. Die Trennungen erfolgten bei einem konstanten Druck von 60 kPa. Die Injektortemperatur betrug 250 °C mit einem Split-Verhältnis 25:8. Die Detektortemperatur wurde auf 320 °C eingestellt. Das Temperatur-Zeit-Programm wurde je nach durchgeführter Reaktion entsprechend der Substrate angepasst. Für die Transferhydrierungen und Hydrierungen von Ketonen und Aldehyden zu den jeweiligen Alkoholen wurde von einer Starttemperatur von 80 °C ausgegangen, und je nach Substrat wahlweise die Temperatur um 4 bzw. 6 °C/min , bis zu einer Verweildauer von 20 bis 30 min erhöht. Bei den Untersuchungen des „hydrogen-borrowing mechanism“ wurde ebenfalls bei 80 °C gestartet, die Temperatur zunächst um 4 °C/min bis auf 160 °C erhöht und anschließend mit 10 °C/min bis auf 260 °C erhöht und diese für 10 min gehalten. Die Auswertung erfolgte mit der Steuerungssoftware TotalChrome.

6.2.5 Gaschromatographie-MS (GC-MS)

Unbekannte organische Substanzen wurden mittels eines Gaschromatographen „Varian 3900“ mit kombiniertem Massenspektrometer „Varian GC/MS Saturn 2100T“ der Firma Varian untersucht. Die standardmäßig zur Trennung verwendete Säule der Firma CS Chromatographie® Service GmbH mit der Typbezeichnung FS-OV-1-CB-0.25 betrug 30 m Säulenlänge und besaß einen Innendurchmesser von 0.25 mm. Die Trennung erfolgte in einem Temperaturbereich von 60 bis 280 °C bei einer Heizrate von 10 °C/min. Die Endtemperatur wurde für 42 min gehalten.

6.2.6 High Resolution Mass Spectrometry (HR-MS)

Die Messungen zur hochauflösenden Massenspektrometrie wurden in der Analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie von Frau R. M. Bergsträßer an einem „GTC Premier“ Gerät der Firma Waters durchgeführt.

6.2.7 Elementaranalyse (CHN)

Die Bestimmung der prozentualen Gewichtsanteile der synthetisierten Verbindungen erfolgte in der Analytischen Abteilung des Fachbereiches Chemie mit Hilfe eines „Element Analyzer vario Micro cube“ der Firma Hanau. Die Messungen wurden von Frau B. Dusch und Frau J. Ellmer durchgeführt.

6.2.8 Medium-Pressure Liquid Chromatography (MPLC)

Alle säulenchromatographischen Aufreinigungen erfolgten mit Hilfe eines „Combi Flash Rf200“ MPLC-Gerätes der Firma Teledyne Isco. Als Trennungssäulen wurden „RediSepR“ Kieselgelsäulen des gleichnamigen Herstellers verwendet. Die aufzureinigende Substanz wurde vorher in wenig Lösungsmittel gelöst und auf Silicagel durch Entfernen desselbigen adsorbiert. Das Silicagel wurde als Vorsäule zwischen zwei Filterplatten aufgebracht und vor

die „RediSepR“ Säulen geschaltet. Der Lösungsmittelgradient wurde während der Trennung durch die implementierte Software kontrolliert und manuell angepasst.

6.2.9 Electrospray Ionization Mass Spectrometry (ESI-MS)

Alle ESI-MS-Messungen erfolgten mit einem Bruker amazon ETD Ionenfalleninstrument. Die zu untersuchenden Ionen wurden sowohl im negativen, als auch im positiven Elektronensprayionisierungsmodus erzeugt. Die Scangeschwindigkeit wurde mit $8100 \text{ m/z} \cdot \text{s}^{-1}$ im verbesserten Aufnahmemodus (0.25 fwhm/m/z) aufgenommen. Der Messbereich variierte zwischen 70 und 2500 m/z und Konzentrationen von $5 - 10 \text{ M}$ wurden kontinuierlich mit einer Fließrate von $2 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ mittels einer Spritzenpumpe in die ESI-Kammer eingespritzt. Die Lösungen wurden mit einem Zersteubergasdruck von 0.20 bis 0.28 bar bei einer Elektronensprühnadel von 4.5 kV . Helium wurde als Puffergas mit $3 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ in der Ionenfalle verwendet. Das Gerät wurde mit der Bruker trapControl 7.2 Software gesteuert und mit der Bruker Data Analysis 4.2 Software analysiert.

6.2.10 Dichtefunktionaltheoretische Berechnungen

Alle quantenchemischen Berechnungen wurden von Frau Jessica Groß aus der Arbeitsgruppe von Prof. C. van Wüllen auf dichtefunktionaltheoretischem Niveau mit dem Hybridfunktional B3-LYP,^[269] und der Dispersionskorrektur D3 von Stefan Grimme^[270] unter Verwendung des Ahlrich-Basissatzes def2-TZVP^[271] unter Berücksichtigung der Gitterableitungen^[271c] in der Gasphase durchgeführt. Um die Rumpfelektronen des Ruthenium- und Iridiumatoms zu beschreiben, wurde das effektive Kernpotential def2-ecp^[272] verwendet.^[273] Um den Lösungsmittelleffekt zu berücksichtigen, wurden von den entsprechenden Strukturen Singlepointrechnungen mit dem Lösungsmittelmodell COSMO durchgeführt und anschließend die thermodynamischen Korrekturen der Gasphase verwendet.^[274b] Um die thermodynamischen Daten zu erhalten, wurden Frequenzrechnungen bei entsprechender Temperatur durchgeführt. Keiner der optimierten Strukturen besaß negative Eigenwerte der Hessmatrix. Für die Berechnungen wurden die Programme TURBOMOLE und GAUSSIAN verwendet.^[274] Für die Geometrieoptimierungen wurde der Berny-Algorithmus,^[275] wie er in

GAUSSIAN09 implementiert ist, verwendet.^[276] Das Lösungsmittel 2-Propanol wurde mit einer Permittivität von $\epsilon = 19.43$ eingesetzt.^[277] Die graphischen Abbildungen der berechneten Strukturen wurden anschließend mit dem Programmpaket PyMOL 2.3 © der Firma Schrödinger, lizenziert für den universitätsnahen Gebrauch, dargestellt.

7 Literaturverzeichnis

- [1] W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 235-244.
- [2] A. Behr, *Angewandte homogene Katalyse*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 3-79.
- [3] R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008-2022.
- [4] P. Galli, P. C. Barbè, L. Noristi, *Angew. Makromol. Chem.* **1984**, *120*, 73-90.
- [5] A. Behr, D. W. Agar, J. Jörissen, *Einführung in die Technische Chemie*, Spektrum, Heidelberg, **2010**, 155-167.
- [7] K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, C65-C67.
- [8] a) W. Li, G. Hou, C. Wang, Y. Jiang, X. Zhang, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3979-3981; b) W. Li, X. Sun, L. Zhou, G. Hou, S. Yu, X. Zhang, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 1397-1399; c) S. Doherty, J. G. Knight, A. L. Bell, R. W. Harrington, W. Clegg, *Organometallics* **2007**, *26*, 2465-2468; d) H. U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 103-151.
- [9] a) R. Noyori, I. Tomino, Y. Tanimoto, M. Nishizawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6709-6716; b) S. Hashiguchi, A. Fuji, J. Takehara, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 7562-7563.
- [10] a) L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 2784; b) L. Vaska, J. W. DiLuzio, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 679-680.
- [11] a) J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711-1732; b) F. H. Jardine, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1574-1578; c) J. A. Osborn, J. J. Mrowca, G. Wilkinson, *Inorg. Syntheses* **1967**, *10*, 67-71; d) P. S. Hallmann, B. R. McGarvey, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3143-3150; e) S. Montelatici, A. van der Ent, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1054-1058.
- [12] a) J. Halpern, J. F. Harrod, B. R. James, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 5150-5155; b) J. Halpern, B. R. James, *Can. J. Chem.* **1966**, *44*, 671-675; c) J. Halpern, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *50*, 11-19.
- [13] a) J. R. Shapley, R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 2816-2817; b) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 567-568; c) J. A. Osborn, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 2397-2407; d) J. A. Osborn, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 3089-3091; e) R. R. Schrock, J. A.

- Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4450-4455; f) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134-2143; g) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2143-2147.
- [14] a) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Chem. Commun.* **1968**, 1445-1446; b) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1970**, 232-237; c) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 10-11; d) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, *214*, 119-124; e) W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 2567-2568; f) B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5946-5952; g) K. E. Koenig, W. S. Knowles, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7561-7564; h) K. E. Koenig, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, W. C. Christopf, H. D. Barnstorff, R. B. Friedman, W. S. Knowles, B. R. Stults, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1980**, *333*, 16-22; i) W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 106-112.
- [15] a) W. S. Knowles, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096; b) W. S. Knowles, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998; c) R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108; d) K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096; e) K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2024.
- [16] B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds Vol. I, II & III*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**.
- [17] W. Bonrath, J. Medlock, J. Schütz, B. Wüstenberg, T. Netscher, *Hydrogenation*, 1. Auflage, InTechOpen, London, **2012**, 69-90.
- [18] R. Alsfasser, C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin-New York, **2007**, 160-161.
- [19] R. Noyori, M. Ohta, Y. Hsiao, M. Kitamura, T. Ohta, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7117-7118; b) H. Kumobayashi, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, *115*, 201-210.
- [20] M. J. Palmer, M. Wills, *Tetrahedron: Asym.* **1999**, *10*, 2045-2061.
- [21] M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1466-1478.

- [22] a) W. W. Cleland, *Biochim. Biophys. Acta* **1963**, *67*, 188-196; b) J. R. Knowles, *Ann. Rev. Biochem.* **1980**, *49*, 877-919; c) R. H. Holm, P. Kennepohl, E. I. Solomon, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2239-2314; d) J. O. Metzger, U. Bornscheuer, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2006**, *71*, 13-22; e) R. Uauy, A. Aro, R. Clarke, R. Ghafoorunissa, M. L'Abbe, D. Mozaffarian, *Eur. J. Clin. Nutr.* **2009**, *63*, 63-75; f) C. A. Denard, H. Huang, M. J. Bartlett, L. Lu, Y. Tan, H. Zhao, J. F. Hartwig, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 465-469; g) M. Sarno, M. Iuliano, M. Polichetti, P. Ciambelli, *Process Biochem.* **2017**, *56*, 98-108.
- [23] a) D. C. Crans, J. J. Smee, E. Gaidamauskas, L. Yang, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 849-902; b) M. Högbom, *Metallomics* **2011**, *3*, 110-120; c) A. W. Foster, D. Osman, N. J. Robinson, *J. Biol. Chem.* **2014**, *289*, 28095-28103.
- [24] a) F. O. Bryant; M. W. W. Adams, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 5070-5079; b) L. Greiner, D. H. Müller, E. C. D. van den Ban, J. Wöltinger, C. Wandrey, A. Liese, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 679-683; c) G. Hambræus, N. Nyberg, *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53*, 8714-8721; d) H. Zhang, X. Gao, J. Ren, J. Feng, T. Zhang, Q. Wu, D. Zhu, *J. Mol. Catal. B: Enzym.* **2014**, *105*, 118-125; e) H. A. Reeve, L. Lauterbach, O. Lenz, K. A. Vincent, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3480-3487; f) J. C. Joo, A. N. Khusnutdinova, R. Flick, T. Kim, W. T. Bornscheuer, A. F. Yakunin, R. Mahadevan, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 1406-1413.
- [25] E. L. Dias, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 2758-2767.
- [26] M. Kitamura, S. Suga, K. Kawai, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6071-6072.
- [27] D. Hackenberger, M. F. Grünberg, S. Farsadpour, F. Menges, H. Kelm, C. Groß, T. Wolff, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, L. J. Gooßen, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3579-3588.
- [28] a) N. Wheatley, P. Kalck, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3379-3420; b) M. Shibasaki, M. Kanai, S. Matsunaga, N. Kumagai, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1117-1127; c) N. Tsukada, N. Ohnishi, S. Aono, F. Takahashi, *Organometallics* **2012**, *31*, 7336-7338.
- [29] a) Webpräsenz (abgerufen am 19.02.2019):
https://www.dfg.de/gefoerderte_projekte/programme_und_projekte/listen/projektetails/index.jsp?id=142808194&sort=nr_asc&prg=SFB®ion=&wb=

- &prgvar= ; b) Webpräsenz (abgerufen am 19.02.2019): <https://www.uni-kl.de/3met/home-of-3met/>; c) Proposal for the third funding period of the collaborative research centre SFB/TRR 88.
- [30] S. P. Walg, *Dissertation* **2015**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [31] a) T. R. Eger, I. Munstein, A. Steiner, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *J. Organometal. Chem.* **2016**, *810*, 51-56. b) T. R. Eger, I. Munstein, A. Steiner, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *J. Organometal. Chem.* **2016**, *821*, 130-135(Reprint); c) T. R. Eger, *Dissertation* **2018**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [32] a) J. Lang, M. Çayır, S. P. Walg, P. Di Martino-Fumo, W. R. Thiel, G. Niedner-Schatteburg, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2345-2355; b) M. Gaffga, I. Munstein, A. Steiner, P. Müller, J. Lang, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 12587-12598; c) D. Loits, S. Bräse, P. Donnelly, J. M. White, M. A. Rizzacasa, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3541-3544.
- [33] A. Whitty, *Nature* **2008**, *4*, 435-439.
- [34] C. A. Hunter, H. L. Anderson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7488-7499.
- [35] M. H. Pérez-Temprano, J. A. Casares, P. Espinet, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 1864-1884.
- [36] a) M. Shibasaki, Y. Yamamoto, *Multimetallic catalysts in organic synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2004**; b) J. Park, S. Hong, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6931-6943.
- [37] H. Steinhagen, G. Helmchen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 2339-2342.
- [38] a) P. J. Stang, Y. Huang, A. M. Arif, *Organometallics* **1992**, *11*, 231-237; b) A. C. da Silva, H. Piotrowski, P. Mayer, K. Polborn, K. Severin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 685-691.
- [39] J. R. Dilworth, Y. Zheng, D. V. Griffiths, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, *11*, 1877-1881.
- [40] R. V. Smaliy, M. Beaupérin, A. Mielle, P. Richard, H. Cattey, A. N. Kostyuk, J. Hierso, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 1347-1352.
- [41] Q. F. Mokuolu, P. A. Duckmanton, P. B. Hitchcock, C. Wilson, A. J. Blake, L. Shukla, J. B. Love, *Dalton Trans.* **2004**, *0*, 1960-1970.

- [42] S. A. Bhat, M. K. Pandey, J. T. Mague, M. S. Balakrishna, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 227-241.
- [43] C. Janiak, E. Riedel, *Moderne Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin-New York, **2012**, 400-406.
- [44] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin-New York, **2007**, 1316-1323.
- [45] Webpräsenz (abgerufen am 06.08.2015): http://www.uni-graz.at/~kleinaxe/MO_Kapitel10.pdf.
- [46] F. Tessore, D. Roberto, R. Ugo, M. Pizzotti, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8967-8978.
- [47] E. M. Hahn, N. Estrada-Ortiz, J. Han, V. F. C. Ferreira, T. G. Kapp, J. D. G. Correia, A. Casini, F. E. Kühn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1667-1672.
- [48] S. D. Cummings, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 449-478.
- [49] a) R. A. Palmer, T. S. Piper, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 864-878; b) P. Homanen, M. Haukka, T. A. Pakkanen, J. Pursiainen, R. H. Laitinen, *Organometallics* **1996**, 15, 4081-4084; c) N. C. Fletscher, M. Nieuwenhuyzen, S. Rainey, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2641-2648.
- [50] a) D. D. Bly, M. G. Mellon, *Analytical Chem.* **1963**, 35, 1386-1292; b) S. Ernst, W. Kaim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 430-431; c) M. M. Taqui Khan, R. C. Bhardwaj, C. Bhardwaj, *Polyhedron* **1989**, 9, 1243-1248.
- [51] G. Giambastiani, J. Cámpora, C. Bianchini, D. J. Cole-Hamilton, P. W. N. M. van Leeuwen, *Olefin Upgrading Catalysis by Nitrogen-based Metal Complexes II*, Springer Science+Business Media B. V., Heidelberg-London-New York, **2011**, 127-128.
- [52] a) M. A. Yurovskaya, A.V. Karchava, *Chem. Heterocycl. Comp.* **1994**, 30, 1331-1385; b) M. A. Yurovskaya, O.D. Mit'kin, F.V. Zaitseva, *Chem. Heterocycl. Comp.* **1998**, 34, 871-899.
- [53] B. Davaasuren, H. Padhy, A. Rothenberger, *Acta Cryst.* **2015**, 71, 69-70.
- [54] a) J. S. Judge, W. A. Baker Jr., *Inorg. Chim. Acta* **1967**, 1, 245-248; b) A. Gorczyński, M. Wałęsa-Chorab, M. Kubicki, M. Korabik, V. Patrioniak, *Polyhedron* **2014**, 77, 17-23.
- [55] S. Farsadpour, L. Taghizadeh Ghoochany, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 4603-4609.

- [56] V. Vetokhina, K. Dobek, M. Kijak, I. I. Kaminska, K. Muller, W. R. Thiel, J. Waluk, J. Herbich, *ChemPhysChem* **2012**, *13*, 3661-3671.
- [57] F. Rajabi, J. Trampert, Y. Sun, M. Busch, S. Bräse, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *744*, 101-107.
- [58] M. Busch, M. Çayir, M. Nieger, W. R. Thiel, S. Bräse, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 6108-6123.
- [59] K. Muller, Y. Sun, A. Heimermann, F. Menges, G. Niedner-Schatteburg, C. van Wüllen, W. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 7825-7834.
- [60] C. Sarcher, S. Farsadpour, L. Taghizadeh Ghoochany, Y. Sun, W. R. Thiel, P. W. Roesky, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 2397-2405.
- [61] A. D. Schmidt, Y. Sun, W. R. Thiel, *Z. Allg. Anorg. Chem.* **2015**, *641*, 2093-2101.
- [62] a) F. Schön, M. Leist, A. Neuba, J. Lang, C. Braun, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, S. Bräse, W. R. Thiel, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 12016-12019; b) M. Leist, C. Kerner, L. Taghizadeh Ghoochany, S. Farsadpour, A. Fizia, J. P. Neu, F. Schön, Y. Sun, B. Oelkers, J. Lang, F. Menges, G. Niedner-Schatteburg, K. S. M. Salih, W. R. Thiel, *J. Organometal. Chem.* **2018**, *863*, 30-43.
- [63] a) C. Kerner, S.-D. Straub, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, *829*, 31-36; b) C. Kerner, J. P. Neu, M. Gaffga, J. Lang, B. Oelkers, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *New J. Chem.* **2017**, *41*, 6995-7006.
- [64] a) I. Omae, *Modern Research in Catalysis* **2016**, *5*, 51-74; b) E. Wächtler, S. H. Privér, J. Wagler, T. Heine, L. Zhechkov, M. A. Bennett, S. K. Bhargava, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 6947-6957.
- [65] a) S. Camadanli, *Dissertation* **2005**, Technische Universität Darmstadt; b) I. Omae, *J. Organometal. Chem.* **2011**, *696*, 1128-1145.
- [66] a) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *22*, 3533-3539; b) R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1968**, *45*, 581-587; c) R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 3146-3146; d) R. S. Drago, R. A. Kabler, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 3144-3145.
- [67] M. Binnewies, M. Jäckel, H. Willner, G. Rayner-Canham, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, Spektrum, 2. Auflage, Heidelberg, **2011**.
- [68] a) J. R. Lockemeyer, A. L. Rheingold, J. E. Bulkowski, *Organometallics* **1993**, *12*, 256-258.
- [69] M. Çayir, *Dissertation* **2015**, Technische Universität Kaiserslautern.

- [70] a) D. D. LeCloux, C. J. Tokar, M. Osawa, R. P. Houser, M. C. Keyes, W. B. Tolman, *Organometallics* **1994**, *13*, 2855-2866; b) Y. M. Luo, Z. Chen, R. R. Tang, L. X. Xia, *Chem. React. Eng. Technol.* **2006**, *5*, 549-553; c) Y. M. Luo, Z. Chen, L. X. Xia, W. Huang, X. C. Tang, *Chem. Res. Appl.* **2008**, *3*, 299-303.
- [71] M. A. Halcrow, *Coordin. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2880-2908.
- [72] M. A. Halcrow, *Coordin. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2493-2514.
- [73] a) E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie*, 6. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2009**, 656-670; b) E. Breitmaier, G. Jung, *Organische Chemie*, 6. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2009**, 325 & 661.
- [74] a) W. R. Thiel, M. Angstl, T. Priermeister, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 2373-2379; b) W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 696-705.
- [75] P. van der Valk, P. G. Potvin, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1766-1770.
- [76] a) D. L. Christenson, C. J. Tokar, W. B. Tolman, *Organometallics* **1995**, *14*, 2148-2150; b) D. Gong, X. Jia, B. Wang, X. Zhang, L. Jiang, *J. Organometal. Chem.* **2012**, *702*, 10-18.
- [77] a) A. A. Watson, D. A. House, P. J. Steel, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4072-4074; b) A. A. Watson, D. A. House, P. J. Steel, *Aust. J. Chem.* **1995**, *48*, 1549-1572.
- [78] M. J. Palmer, M. Wills, *Tetrahedron: Asym.* **1999**, *10*, 2045-2061.
- [79] S. Gladioli, E. Alberica, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 226-236.
- [80] a) H. Meerwein, R. Schmidt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1925**, *444*, 221; b) A. Verley, *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1925**, *37*, 537; c) W. Ponndorf, *Angew. Chem.* **1926**, *39*, 138.
- [81] O. Pàmies, J. E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7* (23), 5052-5058.
- [82] M. Yoshimura, S. Tanaka, M. Kitamura, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3635-3640.
- [83] J. Ito, H. Nishiyama, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 3133-3146.
- [84] a) D. Wang, C. Deraedt, J. Ruiz, D. Astruc, *J. Mol. Catal. A.-Chem.* **2015**, *400*, 14-21; b) N. Castellanos-Blanco, A. Arévalo, J. J. García, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 13604-13614.
- [85] a) T. Zweifel, J.-V. Naubron, T. Büttner, T. Ott, H. Grützmacher, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3245-3249; b) Y. Wang, Z. Huang, X. Leng, H. Zhu, G. Liu, Z. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 4417-4429.
- [86] Y. R. Santosh Laxmi, J. E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **2000**, 611-612.

- [87] J. S. M. Samec, J. E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237-248.
- [88] J. Weismannm, V. H. Gessner, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 16103-16112.
- [89] a) N. García, E. A. Jaseer, J. Munarriz, P. J. Sanz Miguel, V. Polo, M. Iglesias, L. A. Oro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 4388-4395; b) M. V. Jiménez, J. Fernández-Tornos, J. J. Pérez-Torrente, F. J. Modrego, P. García-Orduña, L. A. Oro, *Organometallics* **2015**, *34*, 926-940; c) M. A. Esteruelas, L. A. Oro, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 577-588.
- [90] R. H. Morris, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 10809-10826.
- [91] D. E. Prokopchuk, R. H. Morris, *Organometallics* **2012**, *31*, 7375-7385.
- [92] C. S. Yi, Z. He, *Organometallics* **2001**, *20*, 3641.
- [93] S. E. Clapham, A. Hadzovic, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2201-2237.
- [94] A. Aranyos, G. Csjernyk, K. J. Szabo, J. E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **1999**, 351.
- [95] G. J. Kubas, *Metal Dihydrogen and Sigma-Bond Complexes*, Kluwer Academic Publishers /Plenum Press, New York, **2001**.
- [96] D. M. Heinekey, W. J. J. Oldham, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 913-926.
- [97] C. A. Sandoval, T. Ohkuma, K. Muñoz, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13490-13503.
- [98] a) N. Gorgas, B. Stöger, L. F. Veiros, E. Pittenauer, G. Allmaier, K. Kirchner, *Organometallics* **2014**, *33*, 6905-6914; b) N. Gorgas, B. Stöger, L. F. Veiros, K. Kirchner, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 2664-267.
- [99] T. Ohkuma, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B* **2010**, *86*, 202-219.
- [100] P. G. Jessop, R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, *121*, 155-284.
- [101] a) D. A. Culkin, J. F. Hartwig, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 234-245; b) A.-N. Alba, M. Viciano, R. Rios, *ChemCatChem* **2009**, *1*, 437; c) F. Bellina, R. Rossi, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1082-1146; d) E. A. Merritt, B. Olofsson, *Synthesis* **2011**, 517-538.
- [102] a) P. Arya, H. Qin, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 917-947; b) C. Palomo, M. Oiarbide, J.-M. García, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 65-75; c) G. Casiraghi, L. Battistini, C. Curti, G. Rassu, F. Zanardi, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3076-3154; d) J. Mlynarski,

- B. Gut, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 587-596; e) P. H. Cheong, C. Y. Legault, N. Celebi-Olcum, K. N. Houk, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 5042-5137.
- [103] a) S.-Y. Liu, L.-X. Xu, C.-Y. Liu, Z.-G. Ren, D. J. Young, J.-P. Lang, *Tetrahedron* **2017**, *73*, 2374-2381; b) C. Schlepphorst, B. Maji, F. Glorius, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4184-4188; c) D.-H. Lee, K.-H. Kwon, C. S. Yi, *Science* **2011**, *333*, 1613-1616; d) A. J. A. Watson, J. M. J. Williams, **2010**, *329*, 635-636.
- [104] a) L. Claisen, A. Claparède, *Ber. Chem. Ges.* **1881**, *14*, 2460-2476; b) J. G. Schmidt, *Ber. Chem. Ges.* **1881**, *14*, 1459-1461; c) L. Claisen, *Ber. Chem. Ges.* **1907**, *40*, 3903-3914.
- [105] S. Kraege, *Dissertation* **2016**, Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.
- [106] Q. Xu, J. Cehn, H. Tian, X. Yuan, S. Li, C. Zhou, J. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 225-229.
- [107] R. Mamidala, S. Samsar, N. Sharma, U. Lourderaj, K. Venkatasubbaiah, *Organometallics* **2017**, *36*, 3343-3351.
- [108] X.-N. Cao, X.-M. Wan, F.-L. Yang, K. Li, X.-Q. Hao, T. Shao, X. Zhu, M.-P. Song, *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 3657-3668.
- [109] G. Zhang, J. Wu, H. Zeng, S. Zhang, Z. Yin, S. Zheng, *Org. Letters* **2017**, *19*, 1080-1083.
- [110] S.-Y. Liu, L.-Y. Xu, C.-Y. Liu, Z.-G. Ren, D. J. Young, J.-P. Lang, *Tetrahedron* **2017**, *73*, 2374-2381.
- [111] V. Surzhko, T. Roisnel, B. Le Grel, C. Lalli, G. Argouarch, *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 1343-1347.
- [112] T. Nishikubo, A. Kameyama, Y. Kimura, K. Fukuyo, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4361-4365.
- [113] X.-Y. Zhai, S.-B. Hu, L. Shi, Y.-G. Zhou, *Organometallics* **2018**, *37*, 2342-2347.
- [114] H. Ito, T. Ishizuka, T. Okumura, H. Yamanaka, J. Tateiwa, M. Sonoda, A. Hosomi, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574*, 102-106.
- [115] B. H. Lipshutz, K. Noson, W. Chrisman, A. J. Lower, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8779-8789.
- [116] T. Bleith, L. H. Gade, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4972-4983.
- [117] S. P. Thomas, D. J. Frank, M. D. Greenhalgh, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, *356*, 584-590.

- [118] Z. Zuo, L. Zhang, X. Leng, Z. Huang, *Chem. Commun* **2015**, *51*, 5073-5076.
- [119] K. Muller, A. Schubert, T. Jozak, A. Ahrens-Botzong, V. Schünemann, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 887-892.
- [120] K. Revunova, G. I. Nikonov, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 839-845.
- [121] C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, J. C. Young, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1371-1448.
- [122] a) T. Vergote, T. Gathy, F. Nahra, O. Riant, D. Peeters, T. Leyssens, *Theor. Chem. Acc.* **2012**, *131*, 1-13; b) T. Vergote, S. Gharbi, F. Billard, O. Riant, T. Leyssens, *J. Organometal.* **2013**, 745-746, 133-139; c) T. Vergote, F. Nahra, A. Merschaert, O. Riant, D. Peeters, T. Leyssens, *Organometallics* **2014**, *33*, 1953-1963.
- [123] a) S. Díez-González, H. Kaur, F. K. Zinn, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 4784-4796; b) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res* **2008**, *41*, 349-358; c) S. Díez-González, S. P. Nolan, *Aldrichimica Acta* **2008**, *41*, 43-51.
- [124] a) Q. Yang, L. Wang, L. Lei, X. L. Zheng, H. Y. Fu, M. L. Yuan, H. Chen, R. X. Li, *Catal. Commun.* **2012**, *29*, 194-197, b) Z. Zhu, J. Zhang, H. Fu, M. Yuan, X. Zheng, H. Chen, R. Li, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 52734-52739.
- [125] a) F. Al-Omran, N. Al-Awadi, M. Edun, *J. Chem. Res. (S)* **1994**, *5*, 168-169; b) F. Al-Omran, N. Al-Awadi, M. Edun, *J. Chem. Res. (M)* **1994**, *5*, 1026-1027.
- [126] a) M. Gal, G. Tarrago, P. Steel, C. Marzin, *New J. Chem.* **1985**, *9*, 617; b) R. Dash, P. Potvin, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2249-2255; c) T. Zhou, B. Pesic, *Hydrometallurgy* **1997**, *46*, 37-53.
- [127] C. Kashima, S. Shibata, H. Yokoyama, T. Nishio, *J. Heterocycl. Chem.* **2003**, *40*, 773-782.
- [128] G. Dong, A. T. Baker, D. C. Craig, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *231*, 241-244.
- [129] S. Z. Vatsadze, V. N. Nuriev, N. V. Zyk, *Chem. Heterocycl. Compd.* **2005**, *41*, 1091-1101.
- [130] H. Brunner, T. Scheck, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 701-709.
- [131] C. Groß, *Diplomarbeit* **2015**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [132] J. Korzekwa, A. Scheurer, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 13811-13823.

- [133] a) D. Zabel, A. Schubert, G. Wolmershäuser, R. L. Jones Jr., W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 3648-3654; b) A. K. Pleier, H. Glas, M. Grosche, P. Sirsch, W. R. Thiel, *Synthesis* **2001**, 55-62.
- [134] T. Jozak, D. Zabel, A. Schubert, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5135-5145.
- [135] E. Fischer, A. Speier, *Chem. Ber.* **1895**, 28, 3252-3258.
- [136] K. Schwetlick, *Organikum*, 23. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2009**, 57-58.
- [137] G. Xie, H. Ai, L. Lei, D. Zhang, *J. Chem. Soc. Pak.* **2009**, 31, 674-676.
- [138] Ke Li, J.-L. Niu, M.-Z. Yhang, Z. Li, L.-Y. Wu, X.-Q. Hao, M.-P. Song, *Organometallics* **2015**, 34, 1170-1176.
- [139] E. P. Serjeant, B. Dempsey, *Ionization Constants of Organic Acids in Solution*, 1. Auflage, Pergamon Press, Oxford, **1979**.
- [140] R. W. Hanson, *J. Chem. Educ.* **1987**, 64, 591-595.
- [141] H. M. Ibrahim, H. Behbehani, *Molecules* **2014**, 19, 2637-2654.
- [142] U. Uršič, D. Bevk, S. Pirc, L. Pezdirc, B. Stanovnik, J. Svete, *Synthesis* **2006**, 14, 2376-2384.
- [143] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Auflage, Springer Spektrum, Berlin-Heidelberg, **2004**.
- [144] V. I. Minkin, A. D. Garnovskii, J. Elguero, A. R. Katritzky, O. V. Denisko, *Adv. Heterocycl. Chem.* **2000**, 76, 157-323.
- [145] L. Taghizadeh Ghoochany, S. Farsadpour, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 3431-3437.
- [146] L. Taghizadeh Ghoochany, *Dissertation* **2012**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [147] D. E. Fenton, J. R. Tate, U. Casellato, S. Tamburini, P. A. Vigato, M. Vidali, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 83, 23-31.
- [148] a) K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, H. Butenschön, *Organische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2011**, 885-891; b) K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, H. Butenschön, *Organische Chemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2011**, 1157-1166.

- [149] a) P. Y. Bruice, *Organische Chemie – Studieren kompakt*, 5. Auflage, Pearson Studium, München, **2011**, 371; b) P. Bruice, *Organische Chemie*, 5. Auflage, Pearson Studium, München, **2011**, 793-797.
- [150] B. Schowtka, C. Müller, H. Goerls, M. Westerhausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 916-925.
- [151] J. McMurry, *Organic Chemistry*, 7. Auflage, Thompson-Learning inc., Belmont-USA, **2008**.
- [152] B. H. Pearce, H. F. Ogutu, R. C. Luckay, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, 1189-1201.
- [153] J. Zadykowicz, P. G. Potvin, *J. Coord. Chem.* **1999**, *47*, 395-407.
- [154] C. A. Bessel, R. F. See, D. L. Jameson, M. R. Churchill, K. J. Takeuchi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, *1*, 3223-3228.
- [155] T. D. Roberts, M. A. Little, L. J. K. Cook, S. A. Barrett, F. Tuna, M. A. Halcrow, *Polyhedron* **2013**, *64*, 4-12.
- [156] a) J. Rich, C. E. Castillo, I. Romero, M. Rodriguez, C. Duboc, M. N. Collomb, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 3658-3665; b) F. Yu, B. Li, *Acta Cryst.* **2011**, *E64*, 112-122.
- [157] T. D. Roberts, M. A. Halcrow, *Polyhedron* **2016**, *103*, 79-86.
- [158] C. Hopa, R. Kurtaran, A. Azizoğlu, M. Alkan, N. B. Arslan, C. Kazak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, *637*, 1238-1245.
- [159] E. Largy, F. Hamon, F. Rosu, V. Gabelica, E. de Pauw, A. Guédin, J.-L. Mergny, M.-P. Teulade-Fichou, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13274-13283.
- [160] G. Esquiús, J. Pons, R. Yáñez, J. Ros, R. Mathieu, B. Donnadiéu, N. Lugan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 2999-3006.
- [161] P. Cabildo, R. M. Claramunt, P. Cornago, J. L. Lavandera, D. Sanz, N. Jagerovic, M. L. Jimeno, J. Elguero, I. Gilles, J.-L. Aubagnac, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, *1*, 701-711.
- [162] K. Cao, B. Tsang, Y. Liu, D. Chelladural, W. P. Power, X. Wang, *Organometallics* **2014**, *33*, 531-539.
- [163] J. Trampert, *Dissertation* **2017**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [164] J. Trampert, M. Nagel, T. Grimm, Y. Sun, W. R. Thiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 963-972.
- [165] a) J. McNulty, K. Keskar, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *28*, 5462-5470. b) K. Ohmatsu, M. Ito, T. Kunieda, T. Ooi, *Nature Chem.* **2012**, *4*, 6, 674-676.

- [166] A. E. Wang, J. H. Xie, L. X. Wang, Q. L. Zhou, *Tetrahedron* **2005**, 61, 1, 259-266.
- [167] R. Sharma, G. P. Holland, V. C. Solomon, H. Zimmermann, S. Schifffenhaus, S. A. Amin, D. A. Buttry, J. L. Yarger, *J. Phys. Chem. C* **2009**, 113, 16387-16393.
- [168] M. Guerrero, S. Muñoz, J. Ros, T. Calvet, M. Font-Bardía, J. Pons, *J. Organomet. Chem* **2015**, 799-800, 257-264.
- [169] T. Schäfer, R. Sebastian, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6508-6509.
- [170] C. Bolm, J. Legros, J. Le Paih, L. Zani, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 6217-6254.
- [171] J. Huheey, E. Keiter, R. Keiter, *Anorganische Chemie*, 3. Auflage, de Gruyter, Berlin, **2003**.
- [172] T. Duchanois, T. Etienne, M. Beley, X. Assfeld, E. A. Perpète, A. Monari, P. C. Gros, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3747-3753.
- [173] H. Nakazawa, M. Itazaki, *Top. Organomet. Chem.* **2011**, 33, 27-81.
- [174] J. M. Hoyt, V. A. Schmidt, A. M. Tondreau, P. J. Chirik, *Science* **2015**, 349, 960-963.
- [175] a) E. P. Kündig, B. Bourdin, G. Bernardinelli, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1856-1858; b) M. E. Bruin, E. P. Kündig, *Chem. Commun.* **1998**, 2635-2636; c) D. B. Gorman, I. A. Tomlinson, *Chem. Commun.* **1998**, 25-26.
- [176] a) B. L. Small, M. Brookhart, A. M. A. Bennet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049-4050. b) B. L. Small, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 7143-7144. c) B. L. Small, M. Brookhart, *Macromolecules* **1999**, 32, 2120-2130. d) E. L. Dias, M. Brookhart, P. S. White, *Organometallics* **2000**, 19, 4995-5004. e) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849-850. f) G. K. B. Glentsmith, V. C. Gibson, P. B. Hitcock, B. S. Kimberley, C. W. Rees, *Chem. Commun.* **2002**, 1498-1499. g) V. C. Gibson, K. P. Tellmann, M. J. Humphries, D. F. Wass, *Chem. Commun.* **2002**, 2316-2317.
- [177] a) B. Bitterlich, G. Anilkumar, F. G. Gelalcha, B. Spilker, A. Grotevendt, R. Jackstell, M. K. Tse, M. Beller, *Chem. Asian J.* **2007**, 2, 521-529; b) P. Muthupandi, S. K. Alamsetti, G. Sekar, *Chem. Commun.* **2009**, 3288-3290.
- [178] P. Liu, E. L. Wong, A. W. Yuen, C. Che, *Org. Lett.* **2008**, 10, 3275-3278.
- [179] a) M. Flückinger, A. Togni, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 4353-4360; b) A. D. Smith, A. Saini, L. M. Singer, N. Phadke, M. Findlater, *Polyhedron* **2016**, 114, 286-291.

- [180] a) T. Inagaki, L. T. Phong, A. Furuta, J. Ito, H. Nishiyama, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3090-3096; b) K. Kamata, A. Suzuki, Y. Nakai, H. Nakazawa, *Organometallics* **2012**, *31*, 3825-3828.
- [181] a) C. S. Jackson, S. Schmitt, Q. P. Dou, J. J. Kodanko, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5336-5338; b) S. G. Shepard, S. M. Fatur, A. K. Rappé, N. H. Damrauer *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 2949-2952.
- [182] a) T. D. Roberts, M. A. Little, L. J. Kershaw Cook, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 7577-7588; b) J. Elhaik, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2006**, *0*, 823-830; c) D. L. Jameson, K. A. Goldsby, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4992-4994.
- [183] K. Umehara, S. Kuwata, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6754-6757.
- [184] X.-P. Li, J.-S. Zhao, S. Weng Ng, *Acta Cryst. E* **2010**, *66*, 1299.
- [185] R. K. O'Reilly, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2921-2928.
- [186] B. J. Cook, C.-H. Chen, M. Pink, R. L. Lord, K. G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *451*, 82-91.
- [187] a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5525-5534; b) M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10887-10893; c) K. E. Riley, P. Hobza, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 927-936.
- [188] V. Schünemann, H. Winkler, *Rep. Prog. Phys.* **2000**, *63*, 263-353.
- [189] P. Manikandan, K. Padmakumar, K. R. J. Thomas, B. Varghese, H. Onodera, P. T. Manoharan, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6930-6939.
- [190] C. Carbonera, C. A. Kilner, J.-F. Létard, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2007**, *0*, 1284-1292.
- [191] H. Nishiyama, A. Furuta, *Chem. Commun.* **2007**, 760-762.
- [192] K.-H. Hellwich, *Stereochemie-Grundbegriffe*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **2007**.
- [193] M. Szewczyk, A. Bezlada, J. Mlynarski, *ChemCatChem* **2016**, *8*, 3575-3579.
- [194] a) M. Amberg, U. Bergsträsser, G. Stapf, J. Hartung, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 3907-3910; b) M. Amberg, I. Kempter, U. Bergsträsser, G. Stapf, J. Hartung, *Tetrahedron: Asymmetry* **2011**, *22*, 752-760.

- [195] a) M. A. Scheurer-Kestner, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1863**, 5, 345; b) R. N. Rhoda, A. V. Fraioli, *Inorg. Synth.* **1953**, 4, 159-161.
- [196] C. Cheng, W. M. Reiff, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2097-2103.
- [197] N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, 1. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, **1977**.
- [198] W. M. Reiff, N. E. Erickson, W. A. Baker Jr., *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2019-2021.
- [199] W. M. Reiff, W. A. Baker Jr., N. E. Erickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4794-4800.
- [200] D. Addis, S. Zhou, S. Das, K. Junge, H. Kosslick, J. Harloff, H. Lund, A. Schulz, M. Beller, *Chem. Asian J.* **2010**, 5, 2341-2345.
- [201] a) G. J. P. Britovsek, J. England, S. K. Spitzmesser, A. J. P. White, D. J. Williams, *Dalton Trans.* **2005**, 0, 945-955; b) J. Tang, P. Gamez, J. Reedijk, *Dalton Trans.* **2007**, 0, 4644-4646; c) B. Retcher, J. S. Costa, J. Tang, R. Hage, P. Gamez, J. Reedijk, *J. Mol. Catal. A.-Chem.* **2008**, 286, 1-5.
- [202] a) K. R. Seddon, *Platinum Metals Rev.* **1996**, 40, 128-134; b) J. Reedijk, *Platinum Metals Rev.* **2008**, 52, 2-11.
- [203] A. K. Sahu, D. K. Dash, K. Mishra, S. P. Mishra, R. Yadav, P. Kashyao, *Noble and Precious Metals - Properties, Nanoscale Effects and Applications*, Intechopen, London, **2018**.
- [204] C. Gunanathan, D. Milstein, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 12024-12087.
- [205] A. Yoshinari, A. Tazawa, S. Kuwata, T. Ikariya, *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 1417-1425.
- [206] L. Wang, H.-R. Pan, Q. Yang, H.-Y. Fu, H. Chen, R.-X. Li, *Inorg. Chem. Commun.* **2011**, 14, 1422-1427.
- [207] E. A. Meyer, R. K. Castellano, F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1210-1250.
- [208] a) R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7931-7944; b) K. Muniz, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 6780-6785 & *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6622-6627; c) C. A. Sandoval, T. Ohkuma, K. Muniz, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 13490-13503; d) M. Lei, W. C. Zhang, Y. Chen, Y. H. Tang, *Organometallics* **2010**, 29, 543-548.

- [209] a) J. G. Malecki, J. O. Dziecgielewski, R. Kruszynski, T. J. Bartczak, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 721-724; b) S. Huh, Y. Kim, K. T. Youm, M. J. Jun, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2625-2631.
- [210] W. N. O. Wylie, A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2012**, *31*, 2137-2151.
- [211] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 8. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, **2012**.
- [212] S. A. Moya, R. López, C. Pérez-Zúñiga, M. Yáñez, P. Aguirre, *J. Coord. Chem.* **2015**, *68*, 2423-2433.
- [213] S. B. Billings, M. T. Mock, K. Wiacek, M. B. Turner, W. Scott Kassel, K. J. Takeuchi, A. L. Rheingold, W. J. Boyko, C. A. Bessel, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *355*, 103-115.
- [214] B. J. Coe, S. J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 5-80.
- [215] S. E. Harris, A. G. Orpen, I. J. Bruno, R. Taylor, *J. Chem. Inf. Model.* **2005**, *45*, 1727-1748.
- [216] W. J. Perez, C. H. Lake, R. F. See, L. M. Toomey, M. R. Churchill, K. J. Takeuchi, C. P. Radano, W. J. Boyko, C. A. Bessel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, *0*, 2281-2292.
- [217] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1405-1421.
- [218] K. Fagnou, M. Lautens, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 26-47.
- [219] a) D. Kossler, N. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12478-12481; b) D. Kossler, N. Cramer, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 1862-1866.
- [220] N. Kumagai, S. Matsunaga, M. Shibasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13632-13633.
- [221] A. Maity, A. Sil, S. K. Patra, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 4063-4073.
- [222] D. Zabel, *Dissertation* **2007**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [223] a) H. Schmidbaur, G. Weidenhiller, A. A. M. Aly, O. Steigelmann, G. Müller, *Z. Naturforsch.* **1989**, *44b*, 1503-1508; b) C. Nieto-Oberhuber, S. López, A. M. Echavarren, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6178-6179; c) C. Reitsamer, I. Hackl, W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, P. Peringer, *J. Organomet. Chem.* **2017**, *830*, 150-154.

- [224] Y. Yamamoto, Y. Kosaka, Y. Tsutsumi, Y. Sunada, K. Tatsumi, T. Fumie, T. Shigetoshi, *Dalton Trans.* **2004**, *0*, 2969-2978.
- [225] C. Pettinari, R. Pettinari, F. Marchetti, A. Macchioni, D. Zuccaccia, B. W. Skelton, A. H. White, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 896-906.
- [226] a) H.-A. Brune, J. Unsin, R. Hemmer, M. Reichhardt, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *369*, 335-342; b) D. S. Tsang, S. Yang, F.-A. Alphonse, A. K. Yudin, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 886-894.
- [227] A. Bauer, U. Englert, S. Geysler, F. Podewils, A. Salzer, *Organometallics* **2000**, *19*, 5471-5476.
- [228] a) T. Sheng, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *6*, 1198-1203; b) X. Ma, S.-M. Hu, C.-H. Tan, Y.-H. Wen, Q.-L. Zhu, C.-J. Shen, T.-L. Sheng, X.-T. Wu, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 12163-12169.
- [229] S. Sharma, S. K. Singh, M. Chandra, D.S. Pandey, *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 458-466.
- [230] a) A. B. Altabef, S. B. Ribotta de Gallo, M. E. Folquer, N. E. Katz, *Transition Met. Chem.* **1993**, *18*, 319-322; b) C.-N. Tsai, M. M. Allard, R. L. Lord, D.-W. Luo, Y.-J. Chen, H. B. Schlegel, J. F. Endicott, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11965-11977; c) K. Barthelmes, M. Jäger, J. Kübel, C. Friebe, A. Winter, M. Wächtler, B. Dietzek, U. S. Schubert, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5152-5167.
- [231] H. Adams, W. Z. Alsindi, G. M. Davies, M. B. Duriska, T. L. Easun, H. E. Fenton, J.-M. Herrera, M. W. George, K. L. Ronayne, X.-Z. Sun, M. Towrie, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2006**, *0*, 39-50.
- [232] A. I. Philippopoulos, A. Terzis, C. P. Raptopoulou, V. J. Catalano, P. Falaras, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5633-5644.
- [233] G. E. Leroi, W. Klemperer, *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 774-775.
- [234] H. Feng, F. Zhang, S.-W. Lai, S.-M. Yiu, C.-C. Ko, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 15190-15198.
- [235] B. Ziemer, A. Rabis, H.-U. Steinberger, *Acta Cryst. C* **2000**, *56*, 58-59.
- [236] A. Schmied, A. Straube, T. Grell, S. Jähningen, E. Hey-Hawkins, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 18760-18768.
- [237] a) Y.-F. Lau, C.-M. Chan, Z. Zhou, W.-Y. Yu, *Org. Biomol. Chem.* **2016**, *14*, 6821-6825; b) J. Cheng, M. Zhu, C. Wang, J. Li, X. Jiang, Y. Wei, W. Tang, D. Xue, J.

- Xiao, *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 4428-4434; c) B. Liu, P. Hu, X. Zhou, D. Bai, J. Chang, X. Li, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 2086-2089.
- [238] J. Park, S. Chang, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 1089-1102.
- [239] a) R. Yamaguchi, S. Kawagoe, C. Asai, K. Fujita, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 181-184; b) R. Kawahara, K. Fujita, R. Yamaguchi, *Adv. Synth. Catal.* **2011**, *353*, 1161-1168.
- [240] M. R. Axet, M. Barbazanges, M. Augé, C. Desmarets, J. Moussa, C. Ollivier, C. Aubert, L. Fensterbank, V. Gandon, M. Malacria, L. M. Chamoreau, H. Amouri, *Organometallics* **2010**, *29*, 6636-6638.
- [241] A. Sivaramakrishna, C. Sravani, S. Venkatesh, B. B. Pavankumar, K. Vijayakrishna, H. R. Bhat, P. C. Jha, G. S. Smith, *RSC. Adv.* **2016**, *6*, 105528-105539.
- [242] R. F. Quijano-Quiñones, M. Quesadas-Rojas, G. Cuevas, G. J. Mena-Rejón, *Molecules* **2012**, *17*, 4661-4671.
- [243] S. Petriček, *Croat. Chem. Acta* **2011**, *84*, 515-520.
- [244] T. Reiner, D. Jantke, A. Raba, A. N. Marziale, J. Eppinger, *J. Organometal. Chem.* **2009**, *694*, 1934-1937.
- [245] a) P. Pyykko, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563-594; b) D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press LLC, Florida, *Internet Version* **2005**.
- [246] W. A. Herrmann, W. R. Thiel, C. Broßmer, K. Öfele, T. Priermeier, W. Scherer, *J. Organometal. Chem.* **1993**, *461*, 51-60.
- [247] E. C. Constable, J. Lewis, M. C. Liptrot, P. R. Raithby, *Inorg. Chim. Acta.* **1990**, *178*, 47-54.
- [248] a) P. J. Alonso, E. Cerrada, J. Garin, M. C. Gimeno, A. Laguna, M. Laguna, P. G. Jones, *Synth. Met.* **1993**, *56*, 1772-1776; b) R. Colton, K. L. Harrison, Y. A. Mah, J. C. Traeger, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *231*, 65-71; c) N. C. Baenziger, W. E. Bennett, D. M. Soboroff, P. S. O'Donnell, J. R. Doyle, *Polyhedron* **1998**, *17*, 2379-2410.
- [249] a) D. H. M. W. Thewissen, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *192*, 115-127; b) D. M. Branan, N. W. Hoffman, E. A. McElroy, N. Propokuk, A. B. Slazar, M. J. Robbins, W. E. Hill, T. R. Webb, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1200-1207.
- [250] C. J. Janke, L. J. Tortorelli, J. L. E. Burn, C. A. Tucker, C. Woods, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4597-4602.

- [251] Y.-Y. Li, S.-L. Yu, W.-Y. Shen, J.-X. Gao, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2587-2598.
- [252] a) S. Rösler, J. Obenauf, R. Kempe, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7998-8001; b) D. Zhang, E.-Z. Zhu, Z.-W. Lin, Z.-B. Wie, Y.-Y. Li, J.-X. Gao, *Asian J. Org. Chem.* **2016**, *5*, 1323-1326.
- [253] a) M. Albrecht, J. R. Miecznikowski, A. Samuel, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2002**, *21*, 3596-3604; b) M. Watanabe, Y. Kashiwame, S. Kuwata, T. Ikariya, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 504-511; c) O. Prakash, K. N. Sharma, H. Joshi, P. L. Gupta, A. K. Singh, *Organometallics* **2014**, *33*, 983-993; d) G. Zhou, A. H. Aboo, C. M. Robertson, R. Liu, Z. Li, K. Luzyanin, N. G. Berry, W. Chen, J. Xiao, *ACS Catal.* **2018**, *8*, 8020-8026.
- [254] S. Xu, N. Onishi, A. Tsurusaki, Y. Manaka, W.-H. Wang, J. T. Muckerman, E. Fujita, Y. Himeda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 5591-5594.
- [255] a) J. O. Woo, S. K. Kang, J.-E. Park, K.-S. Son, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2015**, *404-405*, 204-210; b) D. Gong, W. Liu, W. Pan, T. Chen, X. Jia, K.-W. Huang, X. Zhang, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2015**, *406*, 78-84.
- [256] S. Jia, K. Liu, Z. Xu, P. Yan, W. Xu, X. Liu, Z. C. Zhang, *Catal. Today* **2014**, *234*, 83-90.
- [257] Q. Zhang, X. Yan, P. Zheng, Z. Wang, *Chinese J. Chem. Eng.* **2017**, *25*, 294-300; b) D. Allam, S. Bennici, L. Limousy, S. Hocine, *C. R. Chimie* **2019**, *22*, 227-237.
- [258] C. Kerner, *Dissertation* **2016**, Technische Universität Kaiserslautern.
- [259] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 7. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**, 74-238.
- [260] E. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, 143-301.
- [261] W. L. F. Armarego, C. L. Lin Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, 6. Auflage, Elsevier inc., Amsterdam, 2009, 88-444.
- [262] E. Bejan, H. A. Haddou, J. C. Daran, G. G. A. Balavoine, *Synthesis* **1996**, 1012-1018.
- [263] K. Rome, A. McIntre, *Chromatography today* **2012**, AstraZeneca, Macclesfield, 52-56.
- [264] T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 945-956.

- [265] R. Usón, A. Laguna, D. A. Briggs, H. H. Murray, J. P. Fackler, *Inorg. Synth.* **1989**, *26*, 85-91.
- [266] W. Herwig, H. Zeiss, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 1404-1404.
- [267] Perkin Elmer, *Life and Analytical Science*, **2005**.
- [268] a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112-122.; b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. C* **2015**, *71*, 3-8.
- [269] a) P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1929**, *123*, 714-733; b) J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, *81*, 385-390; c) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200-1211; d) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098-3100; e) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789; f) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652; g) P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623-11627.
- [270] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [271] a) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305; b) F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065; c) M. Malagoli, J. Baker, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12763-12768.
- [272] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123-141.
- [273] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 2. Auflage, John Wiley & Sons, Chichester, **2007**, 222-225.
- [274] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165-169; b) A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, *5*, 799-805; c) *TURBOMOLE V6.5 2013, a development of University of Karlsruhe and Forschungs- zentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.*
- [275] H. B. Schlegel, *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214-218.
- [276] M.J.Frisch,G.W.Trucks,H.B.Schlegel,G.E.Scuseria,M.A.Robb,J.R.Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R.

Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09 Revision D.01*, Gaussian Inc. Wallingford CT 2013.

- [277] A. Chmielewska, M. Żurada, K. Klimaszewsk, A. Bald, *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 801-806.

8 Anhang

8.1 Zusätzliche Daten

Alle zusätzlichen Daten der einzelnen Verbindungen, wie ESI-, IR- und NMR-Spektren sowie Koordinaten und Bindungswinkel der Röntgenstrukturen sind im elektronischen Anhang (DVD oder USB-Stick) in dem jeweiligen Ordner der, mit der eingeführten Nomenklatur versehenen, Verbindung aufgelistet. Die Daten der durchgeführten Katalysen und Koordinaten der quantenchemischen Berechnungen sind ebenfalls im elektronischen Anhang in einem separaten Unterordner aufgeführt.

8.2 Parameter der Röntgenstrukturen

Definitions:

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

$$wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$Goof = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}}$$

n = number of reflections; p = number of parameters

8.2.1 Kristallstrukturdaten N₃L-Ca-Me (10):

Identification code	151910
Empirical formula	C ₂₉ H ₃₇ N ₅
Formula weight	455.63
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁

Unit cell dimensions	a = 10.5733(1) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 10.9772(1) Å	$\beta = 90^\circ$.
	c = 21.8900(2) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2540.67(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.191 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.550 mm ⁻¹	
F(000)	984	
Crystal colour and habit	Colorless prism	
Crystal size	0.403 x 0.397 x 0.321 mm ³	
Theta range for data collection	4.039 to 62.664°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 12, -25 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	18315	
Independent reflections	4052 [R(int) = 0.0207]	
Completeness to theta = 62.664°	99.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.89028	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4052 / 0 / 315	
Goodness-of-fit on F ²	1.048	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0284, wR2 = 0.0730	
R indices (all data)	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0732	
Absolute structure parameter	-0.05(8)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.153 and -0.159 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 15191o:

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

8.2.2 Kristallstrukturdaten N₃P₂-Bu (13):

Identification code	16234o
Empirical formula	C ₅₇ H ₅₅ N ₅ P ₂
Formula weight	872.00
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 15.7507(3) Å α = 90°. b = 17.1271(3) Å β = 104.119(2)°. c = 18.3836(3) Å γ = 90°.
Volume	4809.42(15) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.204 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.147 mm ⁻¹
F(000)	1848
Crystal colour and habit	Colorless prism
Crystal size	0.304 x 0.289 x 0.199 mm ³
Theta range for data collection	3.579 to 62.681°.
Index ranges	-17<=h<=18, -19<=k<=18, -21<=l<=15
Reflections collected	20342
Independent reflections	7649 [R(int) = 0.0224]
Completeness to theta = 62.681°	99.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.62326
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7649 / 21 / 590
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0362, wR2 = 0.0933
R indices (all data)	R1 = 0.0407, wR2 = 0.0978
Extinction coefficient	n/a

Largest diff. peak and hole 0.663 and -0.227 e.Å⁻³

Notes on the refinement of 16234o:

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

8.2.3 Kristallstrukturdaten N₃P₂-Ca (15):

Identification code	16173o	
Empirical formula	C ₆₅ H ₆₃ N ₅ P ₂	
Formula weight	976.14	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P1	
Unit cell dimensions	a = 11.9831(4) Å	α = 110.074(3)°.
	b = 14.6398(5) Å	β = 100.685(3)°.
	c = 17.6265(5) Å	γ = 103.260(3)°.
Volume	2706.37(16) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.198 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.072 mm ⁻¹	
F(000)	1036	
Crystal colour and habit	Colorless prism	
Crystal size	0.500 x 0.378 x 0.221 mm ³	
Theta range for data collection	3.390 to 62.777°.	
Index ranges	-9<=h<=13, -16<=k<=16, -20<=l<=18	
Reflections collected	20351	
Independent reflections	10344 [R(int) = 0.0243]	
Completeness to theta = 62.777°	99.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.85537	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	

Data / restraints / parameters	10344 / 3 / 1309
Goodness-of-fit on F^2	1.026
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0335, wR2 = 0.0819
R indices (all data)	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0844
Absolute structure parameter	0.003(14)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.456 and -0.206 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 16173o:

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

8.2.4 Kristallstrukturdaten [FeCl₂(N₃L-Ca-Me)] (17):

Identification code	16111o
Empirical formula	C ₃₀ H ₄₁ Cl ₂ FeN ₅ O
Formula weight	614.43
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 7.2604(1) Å α = 90°. b = 19.0798(2) Å β = 90°. c = 22.8949(3) Å γ = 90°.
Volume	3171.56(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.287 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.596 mm ⁻¹
F(000)	1296
Crystal colour and habit	Orange prism
Crystal size	0.520 x 0.170 x 0.130 mm ³
Theta range for data collection	3.861 to 62.731°.

Index ranges	-6<=h<=8, -21<=k<=21, -25<=l<=26
Reflections collected	11781
Independent reflections	5069 [R(int) = 0.0264]
Completeness to theta = 62.731°	99.6 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.536 and 0.217
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5069 / 0 / 362
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0262, wR2 = 0.0589
R indices (all data)	R1 = 0.0277, wR2 = 0.0595
Absolute structure parameter	-0.0022(18)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.388 and -0.215 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 161110:

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

8.2.5 Kristallstrukturdaten [FeCl₂(N₃L-Ca-Bn)] (18):

Identification code	160880 / shelx
Empirical formula	C ₄₁ H ₄₅ Cl ₂ FeN ₅
Formula weight	734.57
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21
Unit cell dimensions	a = 9.2391(2) Å α = 90°. b = 13.1120(2) Å β = 94.992(2)°. c = 15.2307(3) Å γ = 90°.
Volume	1838.09(6) Å ³

Z	2
Density (calculated)	1.327 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.903 mm ⁻¹
F(000)	772
Crystal size	0.39 x 0.27 x 0.19 mm ³
Theta range for data collection	4.457 to 62.622°.
Index ranges	-10<=h<=10, -13<=k<=15, -17<=l<=17
Reflections collected	8299
Independent reflections	4646 [R(int) = 0.0223]
Completeness to theta = 67.684°	88.4 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.511 and 0.266
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4646 / 1 / 448
Goodness-of-fit on F ²	1.044
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0501, wR2 = 0.1310
R indices (all data)	R1 = 0.0512, wR2 = 0.1329
Absolute structure parameter	-0.008(5)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.657 and -0.295 e.Å ⁻³

8.2.6 Kristallstrukturdaten [Fe(N₃L-Ca)₂](BF₄)₂ (19):

Identification code	16113o
Empirical formula	C ₅₄ H ₆₆ B ₂ F ₈ FeN ₁₀
Formula weight	1084.63
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Trigonal
Space group	P ₃ ₂ 21
Unit cell dimensions	a = 14.8899(1) Å α = 90°. b = 14.8899(1) Å β = 90°.

	$c = 26.2995(4) \text{ \AA}$	$\gamma = 120^\circ$.
Volume	5049.65(10) \AA^3	
Z	3	
Density (calculated)	1.070 Mg/m^3	
Absorption coefficient	2.299 mm^{-1}	
F(000)	1704	
Crystal colour and habit	Red prism	
Crystal size	0.263 x 0.260 x 0.226 mm^3	
Theta range for data collection	3.427 to 62.740°.	
Index ranges	-16 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 16, -30 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	12034	
Independent reflections	5340 [R(int) = 0.0268]	
Completeness to theta = 62.740°	99.6 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.52452	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	5340 / 0 / 345	
Goodness-of-fit on F^2	1.052	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0369, wR2 = 0.0936	
R indices (all data)	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0954	
Absolute structure parameter	-0.006(3)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.285 and -0.254 e.\AA^{-3}	

Notes on the refinement of 16113o:

Because of the existence of severely disordered solvents (most probably Et_2O and/or H_2O), SQUEEZE process integrated in PLATON was used. And the detailed information has been posted in the final CIF file.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

8.2.7 Kristallstrukturdaten [Fe(N₃L-Ca-Me)₂](ClO₄)₂ (20):

Identification code	16112o
Empirical formula	C ₆₃ H ₈₈ Cl ₂ FeN ₁₀ O ₁₀
Formula weight	1272.18
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁
Unit cell dimensions	a = 13.9862(2) Å α = 90°. b = 15.4334(2) Å β = 98.402(2)°. c = 15.2645(3) Å γ = 90°.
Volume	3259.55(9) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.296 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.128 mm ⁻¹
F(000)	1352
Crystal colour and habit	Orange plate
Crystal size	0.435 x 0.256 x 0.103 mm ³
Theta range for data collection	3.194 to 62.753°.
Index ranges	-15<=h<=16, -17<=k<=13, -17<=l<=17
Reflections collected	13369
Independent reflections	7955 [R(int) = 0.0277]
Completeness to theta = 62.753°	99.5 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.678 and 0.294
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7955 / 150 / 823
Goodness-of-fit on F ²	1.022
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0455, wR2 = 0.1167
R indices (all data)	R1 = 0.0479, wR2 = 0.1194
Absolute structure parameter	0.002(3)

Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.528 and -0.385 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 161120:

One main target molecule co-crystallized with one MeOH and one Et₂O. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

8.2.8 Kristallstrukturdaten [RuCl(N₃P₂-Bu)]⁺Cl⁻ (22):

Identification code	16233o	
Empirical formula	C _{61.10} H _{63.90} Cl ₆ N ₅ P ₂ Ru	
Formula weight	1243.98	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 13.1707(6) Å	α = 108.477(4)°.
	b = 14.1289(6) Å	β = 100.199(4)°.
	c = 18.0071(8) Å	γ = 107.636(4)°.
Volume	2887.2(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.431 Mg/m ³	
Absorption coefficient	5.618 mm ⁻¹	
F(000)	1283	
Crystal colour and habit	Orange block	
Crystal size	0.453 x 0.442 x 0.296 mm ³	
Theta range for data collection	3.532 to 62.737°.	
Index ranges	-15<=h<=15, -16<=k<=13, -18<=l<=20	
Reflections collected	22043	
Independent reflections	9194 [R(int) = 0.0291]	
Completeness to theta = 62.737°	99.1 %	

Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.81391
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9194 / 66 / 707
Goodness-of-fit on F ²	1.034
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0391, wR2 = 0.1009
R indices (all data)	R1 = 0.0416, wR2 = 0.1036
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.859 and -0.700 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 162330:

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

8.2.9 Kristallstrukturdaten [RuCl(N₃P₂-Bu)]⁺BF₄⁻ (23):

Identification code	171110 / shelx
Empirical formula	C ₅₇ H ₅₅ B Cl F ₄ N ₅ P ₂ Ru
Formula weight	1095.33
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P 21/c
Unit cell dimensions	a = 10.9553(3) Å α = 90°. b = 19.3398(5) Å β = 92.878(3)°. c = 23.8564(6) Å γ = 90°.
Volume	5048.2(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.441 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.085 mm ⁻¹
F(000)	2256
Crystal size	0.31 x 0.25 x 0.16 mm ³

Theta range for data collection	3.710 to 62.672°.
Index ranges	-12<=h<=12, -19<=k<=22, -26<=l<=27
Reflections collected	9716
Independent reflections	9716 [R(int) = ?]
Completeness to theta = 62.700°	99.4 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.661 and 0.449
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9716 / 0 / 643
Goodness-of-fit on F ²	0.992
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0496, wR2 = 0.1192
R indices (all data)	R1 = 0.0624, wR2 = 0.1238
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.869 and -0.930 e.Å ⁻³

8.2.10 Kristallstrukturdaten [RuCl(N₃P₂-Bu)]⁺PF₆⁻ (24):

Identification code	17227o
Empirical formula	C ₅₇ H ₅₅ ClF ₆ N ₅ P ₃ Ru
Formula weight	1153.49
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 11.2014(3) Å α = 90°. b = 22.0770(5) Å β = 91.294(2)°. c = 20.8919(4) Å γ = 90°.
Volume	5165.1(2) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.483 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.367 mm ⁻¹
F(000)	2368

Crystal colour and habit	Orange plate
Crystal size	0.487 x 0.320 x 0.140 mm ³
Theta range for data collection	3.947 to 62.700°.
Index ranges	-12<=h<=12, -25<=k<=25, -24<=l<=18
Reflections collected	39662
Independent reflections	8251 [R(int) = 0.0406]
Completeness to theta = 62.700°	99.6 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.981 and 0.934
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8251 / 414 / 715
Goodness-of-fit on F ²	1.026
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0342, wR2 = 0.0841
R indices (all data)	R1 = 0.0394, wR2 = 0.0890
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.637 and -0.453 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 17227o:

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

8.2.11 Kristallstrukturdaten [RuCl(N₃L-Ca)]⁺BF₄⁻ (26):

Identification code	17190o
Empirical formula	C ₆₄ H ₆₇ BClF ₄ N ₅ OP ₂ Ru
Formula weight	1207.49
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁
Unit cell dimensions	a = 10.5689(1) Å α = 90°. b = 19.4559(2) Å β = 106.286(1)°.

	$c = 14.7815(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	$2917.52(6) \text{ \AA}^3$	
Z	2	
Density (calculated)	1.375 Mg/m^3	
Absorption coefficient	3.599 mm^{-1}	
F(000)	1252	
Crystal colour and habit	Orange needle	
Crystal size	$0.262 \times 0.202 \times 0.155 \text{ mm}^3$	
Theta range for data collection	$3.115 \text{ to } 62.704^\circ$.	
Index ranges	$-12 \leq h \leq 9, -22 \leq k \leq 22, -13 \leq l \leq 17$	
Reflections collected	21213	
Independent reflections	8880 [R(int) = 0.0336]	
Completeness to theta = 62.704°	99.3 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.978 and 0.964	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Data / restraints / parameters	8880 / 149 / 748	
Goodness-of-fit on F^2	1.047	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R1 = 0.0325, wR2 = 0.0838$	
R indices (all data)	$R1 = 0.0334, wR2 = 0.0846$	
Absolute structure parameter	-0.019(4)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	$0.495 \text{ and } -0.803 \text{ e.\AA}^{-3}$	

Notes on the refinement of 17190o:

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

8.2.12 Kristallstrukturdaten $[\text{RuCl}(\text{N}_3\text{L-Ca})]^+\text{PF}_6^-$ (27):

Identification code	1817o
Empirical formula	$\text{C}_{67}\text{H}_{77.50}\text{ClF}_6\text{N}_5\text{O}_{3.25}\text{P}_3\text{Ru}$

Formula weight	1348.27	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2	
Unit cell dimensions	a = 41.5154(7) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 13.2767(2) Å	$\beta = 130.672(1)^\circ$.
	c = 31.4790(5) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	13159.8(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.361 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.544 mm ⁻¹	
F(000)	5604	
Crystal colour and habit	Orange needle	
Crystal size	0.371 x 0.081 x 0.078 mm ³	
Theta range for data collection	3.613 to 62.954°.	
Index ranges	-45<=h<=47, -15<=k<=14, -36<=l<=36	
Reflections collected	52682	
Independent reflections	16495 [R(int) = 0.0270]	
Completeness to theta = 62.954°	99.0 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.801 and 0.517	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16495 / 331 / 1676	
Goodness-of-fit on F ²	1.048	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0238, wR2 = 0.0648	
R indices (all data)	R1 = 0.0244, wR2 = 0.0652	
Absolute structure parameter	-0.016(3)	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.473 and -0.316 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1817o:

One target complex co-crystallized with 3 parts of CH₃OH and one quarter of diethyl ether. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

8.2.13 Kristallstrukturdaten [RuClCN(N₃P₂-Bu)] (28):

Identification code	1833o	
Empirical formula	C ₅₉ H ₅₇ Cl ₃ N ₆ P ₂ Ru	
Formula weight	1119.46	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 10.4943(3) Å	α = 104.712(3)°.
	b = 15.7605(5) Å	β = 98.500(3)°.
	c = 18.4577(7) Å	γ = 107.403(3)°.
Volume	2733.50(17) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.360 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.563 mm ⁻¹	
F(000)	1156	
Crystal colour and habit	Orange plate	
Crystal size	0.269 x 0.088 x 0.030 mm ³	
Theta range for data collection	3.097 to 62.689°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 12, -17 ≤ k ≤ 18, -20 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	19749	
Independent reflections	8698 [R(int) = 0.0314]	
Completeness to theta = 62.689°	99.3 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.879 and 0.447	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8698 / 49 / 661	

Goodness-of-fit on F^2	1.039
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0301$, $wR_2 = 0.0720$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0329$, $wR_2 = 0.0735$
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.932 and -0.592 e. \AA^{-3}

Notes on the refinement of 1833o:

One target Ru-complex co-crystallized with one part of CH_2Cl_2 and half part of diethyl ether. The latter was severely disordered, the SQUEEZE process integrated in PLATON was then applied. The detailed information is attached in the final CIF file. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

8.2.14 Kristallstrukturdaten [IrRuCN(N₃P₂-Bu)] (29):

Identification code	1896o
Empirical formula	$\text{C}_{74}\text{H}_{84}\text{Cl}_7\text{IrN}_6\text{OP}_2\text{Ru}$
Formula weight	1676.83
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 \AA
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2_1/c$
Unit cell dimensions	$a = 25.2793(2) \text{\AA}$ $\alpha = 90^\circ$. $b = 13.4234(1) \text{\AA}$ $\beta = 115.693(1)^\circ$. $c = 23.9556(2) \text{\AA}$ $\gamma = 90^\circ$.
Volume	7325.24(11) \AA^3
Z	4
Density (calculated)	1.520 Mg/m^3
Absorption coefficient	8.267 mm^{-1}
F(000)	3392
Crystal colour and habit	Red block
Crystal size	0.245 x 0.173 x 0.139 mm^3
Theta range for data collection	3.694 to 62.731 $^\circ$.

Index ranges	-29<=h<=26, -15<=k<=10, -27<=l<=27
Reflections collected	30489
Independent reflections	11706 [R(int) = 0.0229]
Completeness to theta = 62.731°	99.5 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.499 and 0.357
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	11706 / 54 / 859
Goodness-of-fit on F ²	1.038
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0307, wR2 = 0.0799
R indices (all data)	R1 = 0.0331, wR2 = 0.0819
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.528 and -1.016 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 1896o:

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

8.2.15 Kristallstrukturdaten [Co₂(N₃P₂-Bu)] (36):

Identification code	1834o
Empirical formula	C ₅₈ H ₅₇ Cl ₆ Co ₂ N ₅ P ₂
Formula weight	1216.58
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Unit cell dimensions	a = 11.8061(3) Å α = 80.956(2)°. b = 12.2083(4) Å β = 77.903(3)°. c = 22.4731(7) Å γ = 64.865(3)°.
Volume	2858.76(17) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.413 Mg/m ³

Absorption coefficient	7.984 mm ⁻¹
F(000)	1252
Crystal colour and habit	Green plate
Crystal size	0.398 x 0.305 x 0.071 mm ³
Theta range for data collection	4.012 to 62.735°.
Index ranges	-13<=h<=10, -14<=k<=13, -25<=l<=24
Reflections collected	21051
Independent reflections	9101 [R(int) = 0.0315]
Completeness to theta = 62.735°	99.1 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.987 and 0.947
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9101 / 85 / 689
Goodness-of-fit on F ²	1.053
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0864
R indices (all data)	R1 = 0.0428, wR2 = 0.0901
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.472 and -0.444 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 1834o:

One target Co-complex co-crystallized with one part of CH₂Cl₂. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

8.2.16 Kristallstrukturdaten [Rh₂Zn(N₃P₂-Bu)]²⁺(BF₄)⁻(OTf)⁻ (45):

Identification code	1943o
Empirical formula	C ₁₂₃ H ₁₂₄ BCl ₆ F ₇ N ₁₀ O ₆ P ₄ Rh ₂ SZn
Formula weight	2621.95
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1

Unit cell dimensions	a = 15.3537(3) Å	$\alpha = 90.780(2)^\circ$.
	b = 19.4633(4) Å	$\beta = 106.494(2)^\circ$.
	c = 22.6951(5) Å	$\gamma = 109.253(2)^\circ$.
Volume	6096.0(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.428 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.824 mm ⁻¹	
F(000)	2692	
Crystal colour and habit	Yellow prism	
Crystal size	0.358 x 0.238 x 0.123 mm ³	
Theta range for data collection	3.202 to 62.743°.	
Index ranges	-17<=h<=17, -21<=k<=22, -26<=l<=25	
Reflections collected	51266	
Independent reflections	19392 [R(int) = 0.0332]	
Completeness to theta = 62.743°	99.1 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.669 and 0.423	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	19392 / 3547 / 1702	
Goodness-of-fit on F ²	1.047	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0525, wR2 = 0.1525	
R indices (all data)	R1 = 0.0622, wR2 = 0.1599	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	4.146 and -1.314 e.Å ⁻³	

Notes on the refinement of 1943o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

8.2.17 Kristallstrukturdaten [AuRuCN(N₃P₂-Bu)] (AuRu):

Identification code	18221o
Empirical formula	C ₅₇ H ₅₅ AuCl ₃ N ₅ P ₂ Ru
Formula weight	1276.38
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 11.5899(1) Å α = 90°. b = 15.4967(2) Å β = 90°. c = 30.1519(4) Å γ = 90°.
Volume	5415.44(11) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.566 Mg/m ³
Absorption coefficient	9.521 mm ⁻¹
F(000)	2544
Crystal colour and habit	Orange prism
Crystal size	0.320 x 0.093 x 0.091 mm ³
Theta range for data collection	3.206 to 62.755°.
Index ranges	-11<=h<=13, -17<=k<=17, -34<=l<=34
Reflections collected	41024
Independent reflections	8652 [R(int) = 0.0370]
Completeness to theta = 62.755°	99.6 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.600 and 0.245
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8652 / 55 / 654
Goodness-of-fit on F ²	1.105
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0400, wR2 = 0.1210
R indices (all data)	R1 = 0.0428, wR2 = 0.1232
Absolute structure parameter	0.508(13)

Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.734 and -1.689 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 18221o:

The crystal was refined as an inversion twin. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

8.3 Quantenchemische Berechnungen

Berechnete totale Energien (in E_n) von allen optimierten Strukturen in der Gasphase bei 298.15 K:

Reagenzien	E ^{SCF}	H ^{0K}	H ^{298K}	G ^{298K}
Br	-2574.121283	-2574.121283	-2574.118922	-2574.136307
Cl	-460.220068	-460.220068	-460.217707	-460.235092
F	-99.838764	-99.838764	-99.836403	-99.853788
H ₂ O	-76.425924	-76.404759	-76.400979	-76.422403
I	-297.799012	-297.799012	-297.796651	-297.814036
Isopropanolat	-193.708010	-193.616283	-193.610290	-193.643322
K	-599.689990	-599.689990	-599.687629	-599.705014
PF ₆	-940.756581	-940.737980	-940.730844	-940.765195

22 ⁺	E ^{SCF}	H ^{0K}	H ^{298K}	G ^{298K}
Grundstruktur	-3716.132277	-3715.140710	-3715.080954	-3715.236484
Cl ⁻ entfernt	-3255.651526	-3254.659097	-3254.601377	-3254.751457
Phosp. entfernt + 2-Propanolat	-3910.001619	-3908.914589	-3908.848382	-3909.018259
Cl ⁻ entfernt + 2- Propanolat	-3449.650670	-3448.561258	-3448.497710	-3448.657916

Ru-Br	E^{SCF}	H^{0K}	H^{298K}	G^{298K}
Grundstruktur	-6290.367977	-6289.377429	-6289.315082	-6289.477737
Cl ⁻ entfernt	-5829.985103	-5828.994110	-5828.933654	-5829.093191
2.Phos. entfernt	-6290.319936	-6289.331113	-6289.267663	-6289.437751
2.Phos. entfernt + 2-Propanolat	-6484.125552	-6483.041266	-6482.972414	-6483.150413
Cl ⁻ entfernt + 2- Propanolat	-6023.887665	-6022.801059	-6022.734601	-6022.905203

Ru-Cl	E^{SCF}	H^{0K}	H^{298K}	G^{298K}
Grundstruktur	-4176.480206	-4175.489503	-4175.428287	-4175.590122
Cl ⁻ entfernt	-3716.099476	-3715.108191	-3715.047982	-3715.206584
2.Phos. entfernt	-4176.431687	-4175.442516	-4175.379314	-4175.548069
2.Phos. entfernt + 2-Propanolat	-4370.232153	-4369.148491	-4369.079463	-4369.259255
Cl ⁻ entfernt + 2- Propanolat	-3910.001619	-3908.914589	-3908.848382	-3909.018259

Ru-F	E^{SCF}	H^{0K}	H^{298K}	G^{298K}
Grundstruktur	-3816.143531	-3815.152332	-3815.090523	-3815.251719
Cl ⁻ entfernt	-3355.763830	-3354.772157	-3354.712244	-3354.870379
2.Phos. entfernt	-3816.091140	-3815.101292	-3815.038473	-3815.206332
2.Phos. entfernt + 2-Propanolat	-4009.899910	-4008.814885	-4008.746706	-4008.921640
Cl ⁻ entfernt + 2- Propanolat	-3549.667206	-3548.580315	-3548.514293	-3548.684754

Ru-I	E^{SCF}	H^{0K}	H^{298K}	G^{298K}
Grundstruktur	-4014.033575	-4013.042870	-4012.980461	-4013.143535
Cl ⁻ entfernt	-3553.648124	-3552.657287	-3552.596804	-3552.755827
2.Phos. entfernt	-4013.989094	-4013.000123	-4012.936632	-4013.106100
2.Phos. entfernt + 2-Propanolat	-4207.791340	-4206.707442	-4206.638299	-4206.816746
Cl ⁻ entfernt + 2- Propanolat	-3747.549243	-3746.462779	-3746.396237	-3746.567134

Ru-PF ₆	E^{SCF}	H^{0K}	H^{298K}	G^{298K}
Grundstruktur	-4656.970535	-4655.959956	-4655.891752	-4656.067237
Cl ⁻ entfernt	-4196.548153	-4195.538468	-4195.471844	-4195.646400
2.Phos. entfernt	-4656.916837	-4655.908630	-4655.839380	-4656.019659
2.Phos. entfernt + 2-Propanolat	-4850.740922	-4849.636794	-4849.561897	-4849.752305
Cl ⁻ entfernt + 2- Propanolat	-4390.489239	-4389.382919	-4389.310458	-4389.494676

Berechnete Nullpunktkorrektur sowie thermische Korrekturen (in E_h) von allen optimierten Strukturen in der Gasphase bei 298.15 K und 355.15 K:

Reagenzien	Nullpunkt- korrektur / E_h	therm.	therm.	therm.	therm.
		Korrektur zu H^{298K} / E_h	Korrektur zu G^{298K} / E_h	Korrektur zu H^{355K} / E_h	Korrektur zu G^{355K} / E_h
Br	0.000000	0.002361	0.017385	0.002812	0.020708
Cl	0.000000	0.002361	0.017385	0.002812	0.020708
F	0.000000	0.002361	0.017385	0.002812	0.020708
H ₂ O	0.021165	0.024945	0.003521	0.025675	-0.000640
I	0.000000	0.002361	0.017385	0.002812	0.020708
Isopropanolat	0.091727	0.097720	0.064688	0.099634	0.058204
K	0.000000	0.002361	0.017385	0.002812	0.020708
PF ₆	0.018601	0.025737	-0.008614	0.028173	-0.015396

22⁺	Nullpunkt- korrektur / E _h	therm.	therm. Korrektur	therm. Korrektur	therm.
		Korrektur zu H ^{298K} / E _h	zu G ^{298K} / E _h	zu H ^{355K} / E _h	Korrektur zu G ^{355K} / E _h
Grundstruktur	0.991567	1.051323	0.895793	1.074582	0.864026
Cl ⁻ entfernt	0.992429	1.050150	0.900069	1.072843	0.869395
Phosp. entfernt + 2-Propanolat	1.087031	1.153237	0.983360	1.178682	0.948659
Cl ⁻ entfernt + 2- Propanolat	1.089411	1.152960	0.992754	1.177826	0.959953

Ru-Br	Nullpunkt- korrektur / E _h	therm.	therm. Korrektur	therm. Korrektur	therm.
		Korrektur zu H ^{298K} / E _h	zu G ^{298K} / E _h	zu H ^{355K} / E _h	Korrektur zu G ^{355K} / E _h
Grundstruktur	0.990547	1.052895	0.890240	1.076732	0.857058
Cl ⁻ entfernt	0.990994	1.051449	0.891912	1.074721	0.859378
2.Phos. entfernt	0.988823	1.052274	0.882185	1.076170	0.847579
2.Phos. entfernt + 2-Propanolat	1.084286	1.153137	0.975138	1.179239	0.938825
Cl ⁻ entfernt + 2- Propanolat	1.086606	1.153064	0.982462	1.178526	0.947619

Ru-Cl	Nullpunkt- korrektur / E _h	therm.	therm. Korrektur	therm. Korrektur	therm.
		Korrektur zu H ^{298K} / E _h	zu G ^{298K} / E _h	zu H ^{355K} / E _h	Korrektur zu G ^{355K} / E _h
Grundstruktur	0.990703	1.052863	0.890084	1.076687	0.856880
Cl ⁻ entfernt	0.991285	1.051494	0.892892	1.074748	0.860539
2.Phos. entfernt	0.989171	1.052374	0.883618	1.076254	0.849267
2.Phos. entfernt + 2-Propanolat	1.083868	1.152896	0.973104	1.178997	0.936449
Cl ⁻ entfernt + 2- Propanolat	1.087031	1.153237	0.983360	1.178682	0.948659

Ru-F	Nullpunkt- korrektur / E _h	therm.	therm. Korrektur	therm. Korrektur	therm.
		Korrektur zu H ^{298K} / E _h	zu G ^{298K} / E _h	zu H ^{355K} / E _h	Korrektur zu G ^{355K} / E _h
Grundstruktur	0.991199	1.053008	0.891812	1.076795	0.858914
Cl ⁻ entfernt	0.991673	1.051586	0.893451	1.074791	0.861190
2.Phos. entfernt	0.989848	1.052667	0.884808	1.076501	0.850648
2.Phos. entfernt + 2-Propanolat	1.085024	1.153204	0.978269	1.179257	0.942545
Cl ⁻ entfernt + 2- Propanolat	1.086891	1.152913	0.982452	1.178339	0.947640

Ru-I	Nullpunkt- korrektur / E _h	therm.	therm. Korrektur	therm. Korrektur	therm.
		Korrektur zu H ^{298K} / E _h	zu G ^{298K} / E _h	zu H ^{355K} / E _h	Korrektur zu G ^{355K} / E _h
Grundstruktur	0.990704	1.053114	0.890039	1.076944	0.856778
Cl ⁻ entfernt	0.990837	1.051320	0.892297	1.074603	0.859861
2.Phos. entfernt	0.988971	1.052462	0.882994	1.076355	0.848505
2.Phos. entfernt + 2-Propanolat	1.083898	1.153041	0.974594	1.179145	0.938195
Cl ⁻ entfernt + 2- Propanolat	1.086463	1.153005	0.982109	1.178474	0.947210

Ru-PF ₆	Nullpunkt- korrektur / E _h	therm.	therm. Korrektur	therm. Korrektur	therm.
		Korrektur zu H ^{298K} / E _h	zu G ^{298K} / E _h	zu H ^{355K} / E _h	Korrektur zu G ^{355K} / E _h
Grundstruktur	1.010579	1.078784	0.903298	1.104836	0.867469
Cl ⁻ entfernt	1.009684	1.076308	0.901752	1.101836	0.866147
2.Phos. entfernt	1.008207	1.077457	0.897178	1.103604	0.860424
2.Phos. entfernt + 2-Propanolat	1.104128	1.179025	0.988617	1.207351	0.949734
Cl ⁻ entfernt + 2- Propanolat	1.106320	1.178781	0.994563	1.206476	0.956921

Mit dem Lösungsmittelmodell COSMO berechnete totale elektronische Energien (in E_h) der optimierten Gasphasenstrukturen sowie die berechneten thermodynamischen Daten (in E_h) bei 298.15K und 355.15 K mit den jeweiligen Gasphasenkorrekturen von allen untersuchten Strukturen:

Reagenzien	COSMO SP					
	E^{SCF}	H^0	H^{298K}	G^{298K}	H^{355K}	G^{355K}
Br	-2574.225282	-2574.225282	-2574.222921	-2574.207897	-2574.222470	-2574.204574
Cl	-460.333191	-460.333191	-460.330830	-460.315806	-460.330379	-460.312483
F	-99.978365	-99.978365	-99.976004	-99.960980	-99.975553	-99.957657
H ₂ O	-76.437371	-76.416206	-76.412426	-76.433850	-76.411696	-76.438011
I	-297.891880	-297.891880	-297.889519	-297.874495	-297.889068	-297.871172
Isopropanolat	-193.810900	-193.719173	-193.713180	-193.746212	-193.711266	-193.752696
K	-599.800370	-599.800370	-599.798009	-599.782985	-599.797558	-599.779662
PF ₆	-940.839074	-940.820473	-940.813337	-940.847688	-940.810901	-940.854470

22 ⁺	COSMO SP					
	E^{SCF}	H^0	H^{298K}	G^{298K}	H^{355K}	G^{355K}
Grundstruktur	-3716.192216	-3715.200649	-3715.140893	-3715.296423	-3715.117634	-3715.328190
Cl- entfernt	-3255.818392	-3254.825963	-3254.768242	-3254.918323	-3254.745549	-3254.948997
Phosp. entfernt + 2-Propanolat	-3910.030485	-3908.943454	-3908.877248	-3909.047125	-3908.851803	-3909.081826
Cl- entfernt + 2- Propanolat	-3449.707512	-3448.618101	-3448.554552	-3448.714758	-3448.529686	-3448.747559

Ru-Br	COSMO SP					
	E^{SCF}	H^0	H^{298K}	G^{298K}	H^{355K}	G^{355K}
Grundstruktur	-6290.410260	-6289.419713	-6289.357365	-6289.520020	-6289.333528	-6289.553202
Cl- entfernt	-5830.046188	-5829.055194	-5828.994739	-5829.154276	-5828.971467	-5829.186810
2.Phos. entfernt	-6290.353947	-6289.365125	-6289.301674	-6289.471763	-6289.277778	-6289.506369
2.Phos. entfernt + 2-Propanolat	-6484.209430	-6483.125144	-6483.056293	-6483.234292	-6483.030191	-6483.270605
Cl- entfernt + 2- Propanolat	-6023.919331	-6022.832725	-6022.766267	-6022.936869	-6022.740805	-6022.971712

Ru-Cl	COSMO SP E^{SCF}	COSMO SP H⁰	COSMO SP H^{298K}	COSMO SP G^{298K}	COSMO SP H^{355K}	COSMO SP G^{355K}
Grundstruktur	-4176.522814	-4175.532111	-4175.469951	-4175.632730	-4175.446127	-4175.665934
Cl ⁻ entfernt	-3716.160560	-3715.169275	-3715.109066	-3715.267668	-3715.085812	-3715.300021
2.Phos. entfernt	-4176.466642	-4175.477471	-4175.414268	-4175.583024	-4175.390388	-4175.617375
2.Phos. entfernt + 2-Propanolat	-4370.321958	-4369.238090	-4369.169062	-4369.348854	-4369.142961	-4369.385509
Cl ⁻ entfernt + 2- Propanolat	-3910.030485	-3908.943454	-3908.877248	-3909.047125	-3908.851803	-3909.081826

Ru-F	COSMO SP E^{SCF}	COSMO SP H⁰	COSMO SP H^{298K}	COSMO SP G^{298K}	COSMO SP H^{355K}	COSMO SP G^{355K}
Grundstruktur	-3816.186448	-3815.195249	-3815.133440	-3815.294636	-3815.109653	-3815.327534
Cl ⁻ entfernt	-3355.824046	-3354.832373	-3354.772460	-3354.930595	-3354.749255	-3354.962856
2.Phos. entfernt	-3816.128086	-3815.138238	-3815.075419	-3815.243278	-3815.051585	-3815.277438
2.Phos. entfernt + 2-Propanolat	-4009.985948	-4008.900924	-4008.832744	-4009.007679	-4008.806691	-4009.043403
Cl ⁻ entfernt + 2- Propanolat	-3549.694325	-3548.607434	-3548.541412	-3548.711873	-3548.515986	-3548.746685

Ru-I	COSMO SP E^{SCF}	COSMO SP H⁰	COSMO SP H^{298K}	COSMO SP G^{298K}	COSMO SP H^{355K}	COSMO SP G^{355K}
Grundstruktur	-4014.074754	-4013.084050	-4013.021640	-4013.184715	-4012.997810	-4013.217976
Cl ⁻ entfernt	-3553.709043	-3552.718206	-3552.657723	-3552.816746	-3552.634440	-3552.849182
2.Phos. entfernt	-4014.021516	-4013.032545	-4012.969054	-4013.138522	-4012.945161	-4013.173011
2.Phos. entfernt + 2-Propanolat	-4207.873963	-4206.790065	-4206.720922	-4206.899369	-4206.694818	-4206.935768
Cl ⁻ entfernt + 2- Propanolat	-3747.581444	-3746.494981	-3746.428439	-3746.599335	-3746.402970	-3746.634234

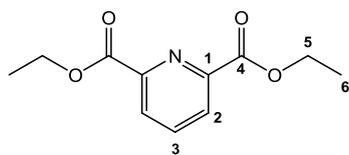
Ru-PF₆	COSMO SP E^{SCF}	COSMO SP H⁰	COSMO SP H^{298K}	COSMO SP G^{298K}	COSMO SP H^{355K}	COSMO SP G^{355K}
Grundstruktur	-4657.016111	-4656.005532	-4655.937327	-4656.112813	-4655.911275	-4656.148642
Cl ⁻ entfernt	-4196.623715	-4195.614031	-4195.547407	-4195.721963	-4195.521879	-4195.757568
2.Phos. entfernt	-4656.952622	-4655.944415	-4655.875165	-4656.055444	-4655.849018	-4656.092198
2.Phos. entfernt + 2-Propanolat	-4850.822099	-4849.717971	-4849.643074	-4849.833482	-4849.614748	-4849.872365
Cl ⁻ entfernt + 2- Propanolat	-4390.528130	-4389.421810	-4389.349349	-4389.533567	-4389.321654	-4389.571209

Berechnete totale Energien (in E_h) von den Strukturen 29a und 29b in der Gasphase bei 298.15 K:

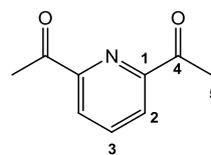
Struktur	E^{SCF}	H^{0K}	H^{298K}	G^{298K}
29a	-5223.96265334	-5222.736007	-5222.655534	-5222.853878
29b	-5223.94748150	-5222.721368	-5222.640879	-5222.839966

Anmerkung: Der elektronische Anhang ist im Fachbereich Chemie, bzw. bei Herrn Prof. Dr. W. R. Thiel hinterlegt und auch nur nach Absprache mit diesem einzusehen.

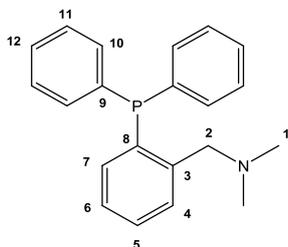
8.4 Strukturverzeichnis



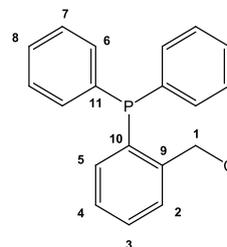
(1)



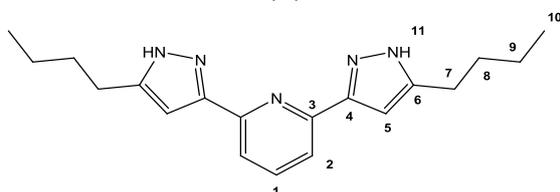
(2)



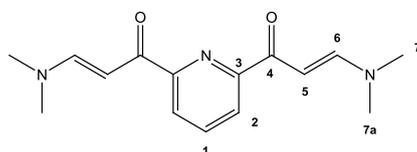
(3)



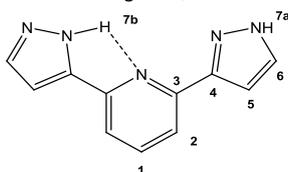
(4)



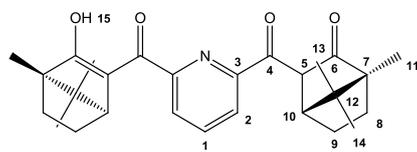
(5)

N₃L-Bu

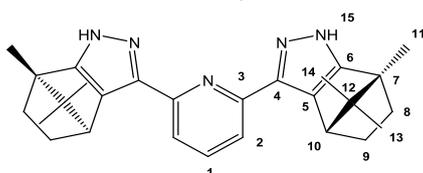
(6)



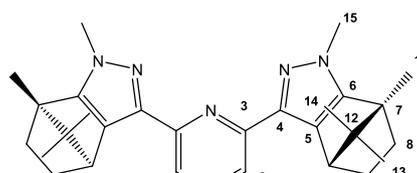
(7)

N₃L-H,H

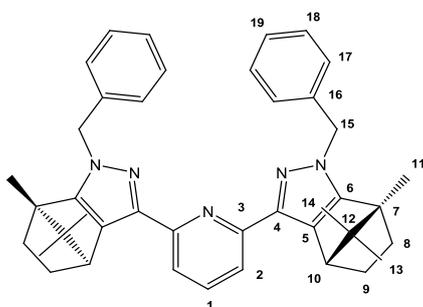
(8)



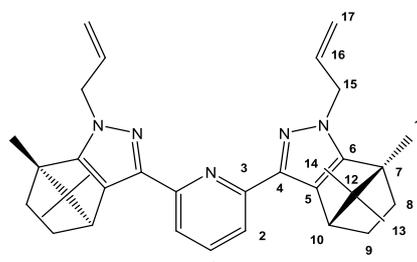
(9)

N₃L-Ca

(10)

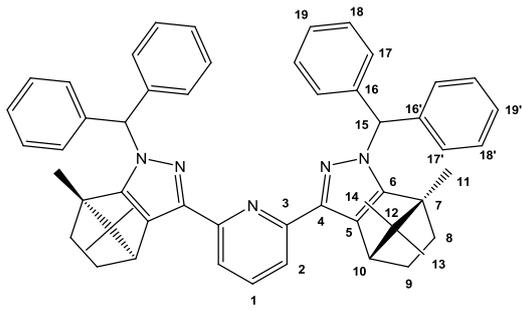
N₃L-Ca-Me

(11)

N₃L-Ca-Bn

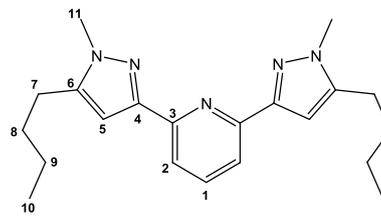
(12)

N₃L-Ca-Allyl



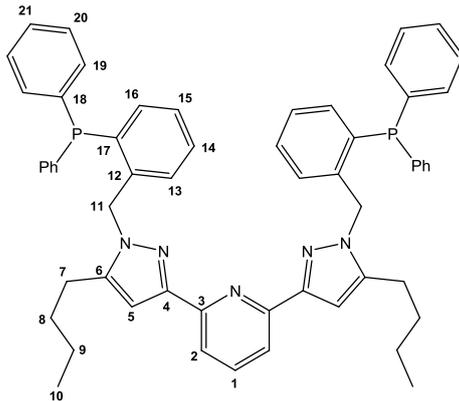
(P6)

N_3L -Ca-Dpm



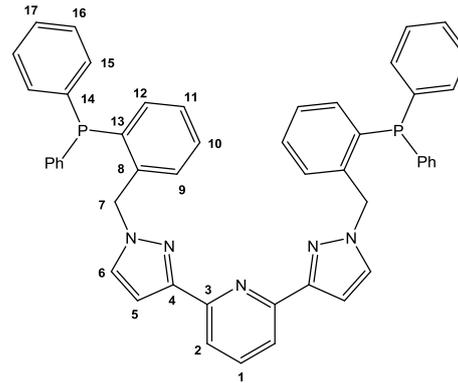
(P7)

N_3L -Bu-Me



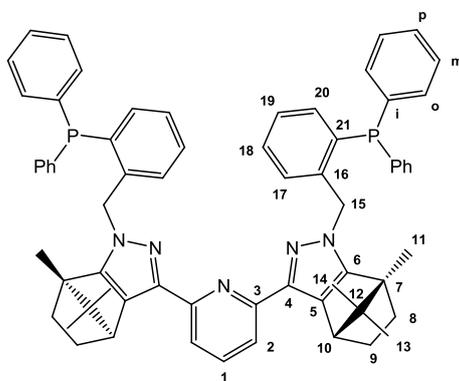
(13)

N_3P_2 -Bu



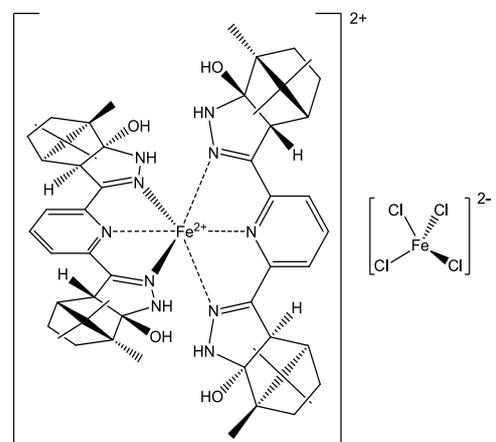
(14)

N_3P_2 -H,H



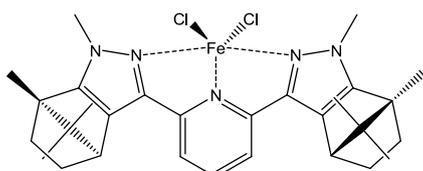
(15)

N_3P_2 -Ca



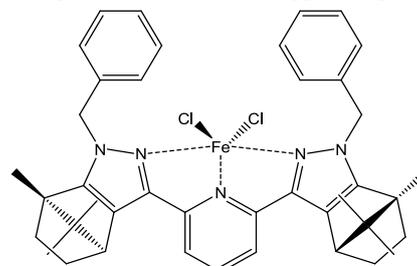
(16)

$[Fe(N_3L-Ca-2H_2O)_2][FeCl_4]$



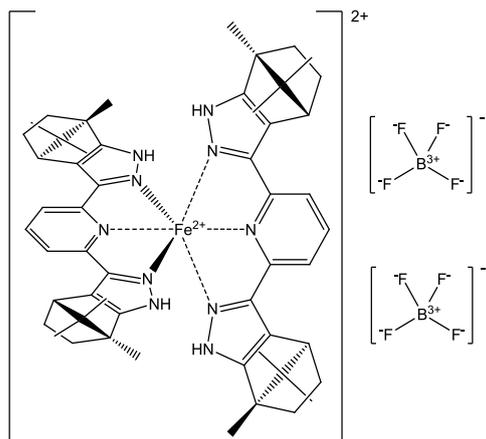
(17)

$[FeCl_2(N_3L-Ca-Me)]$

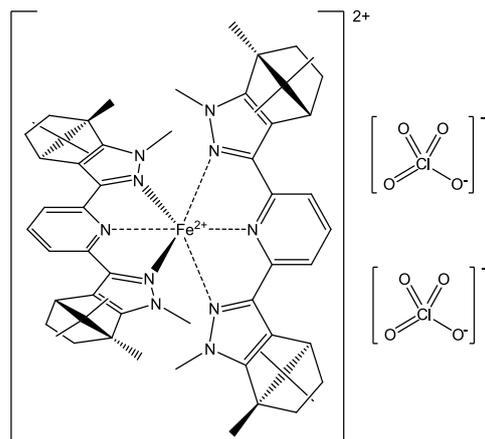


(18)

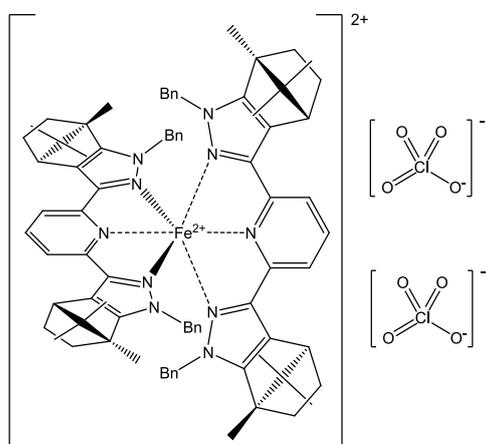
$[FeCl_2(N_3L-Ca-Bn)]$



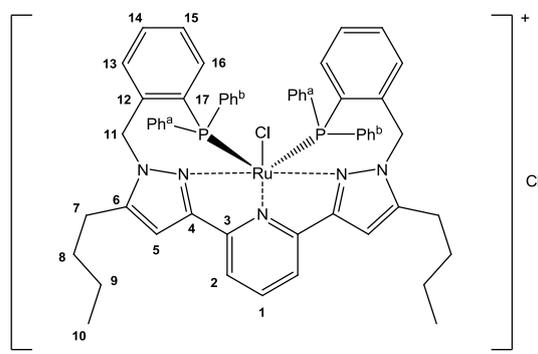
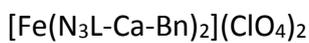
(19)



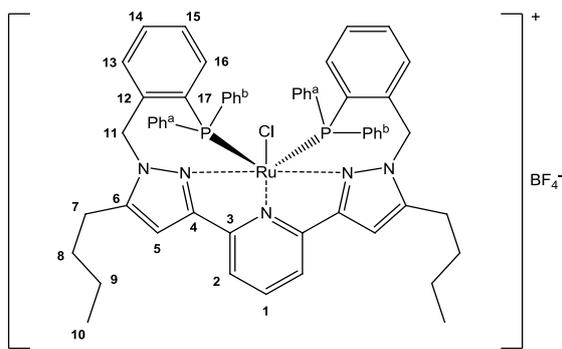
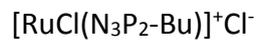
(20)



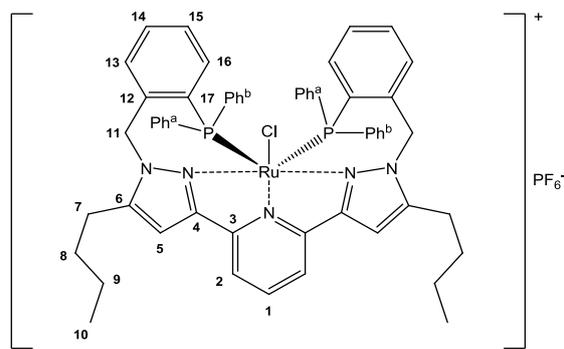
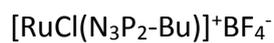
(21)



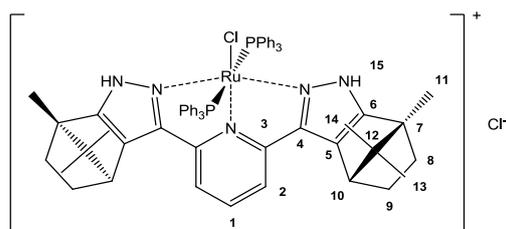
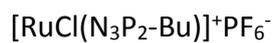
(22)



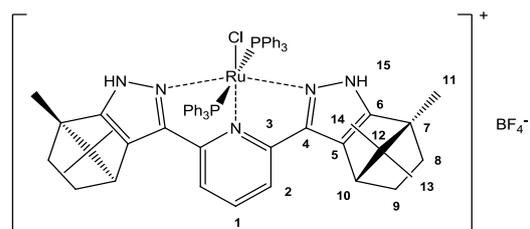
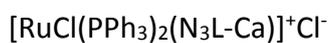
(23)



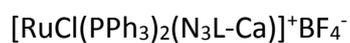
(24)

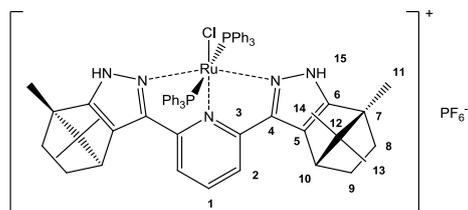


(25)

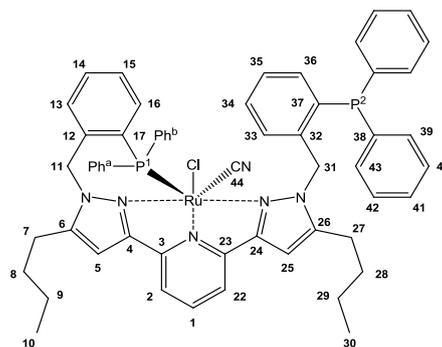
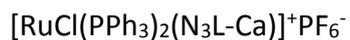


(26)

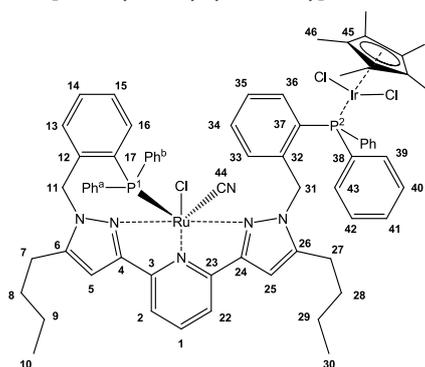
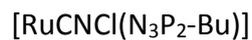




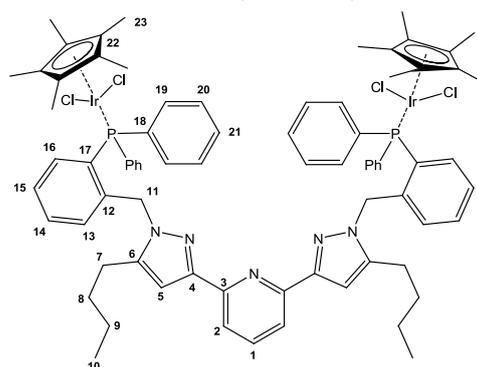
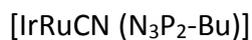
(27)



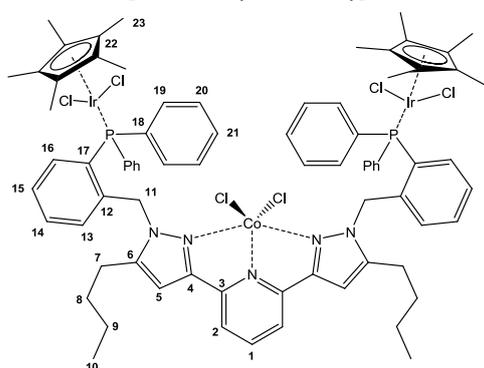
(28)



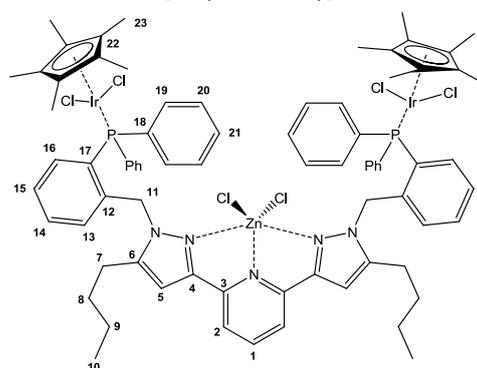
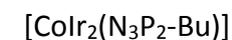
(29)



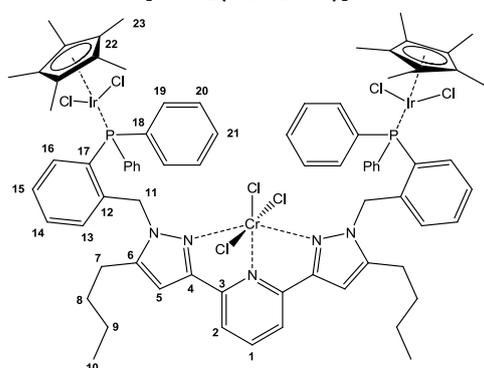
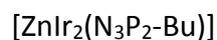
(30)



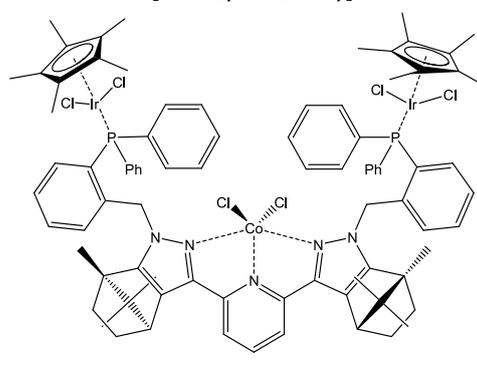
(31)



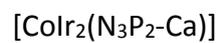
(32)

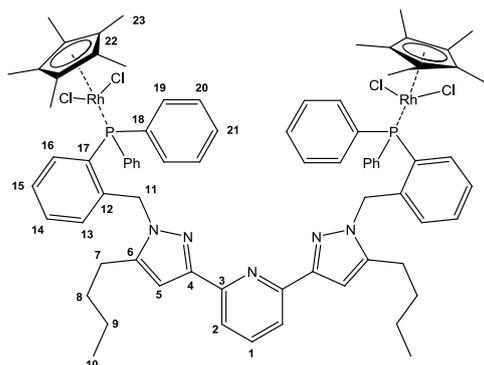


(33)

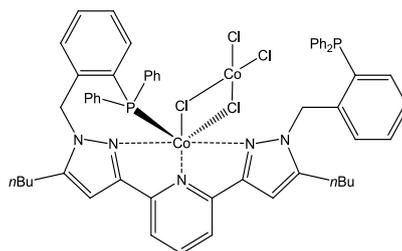


(34)

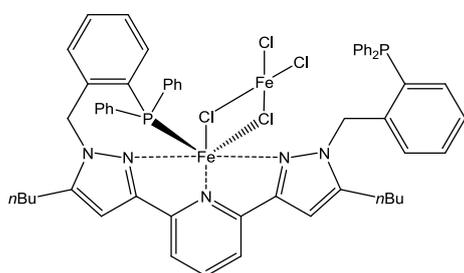




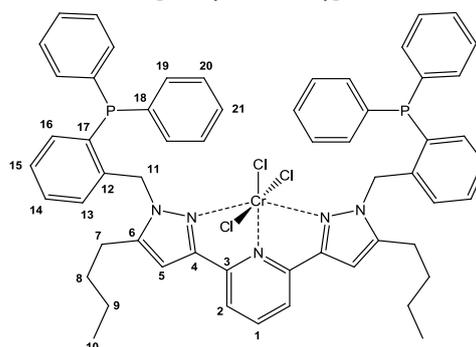
(35)
[Rh₂(N₃P₂-Bu)]



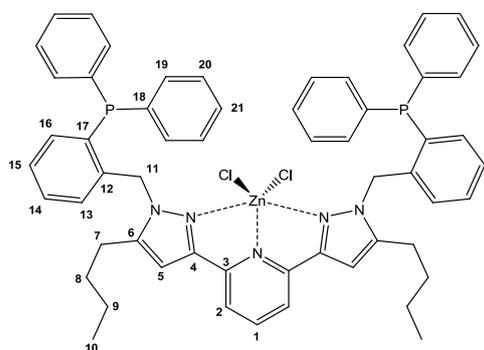
(36)
[Co₂(N₃P₂-Bu)]



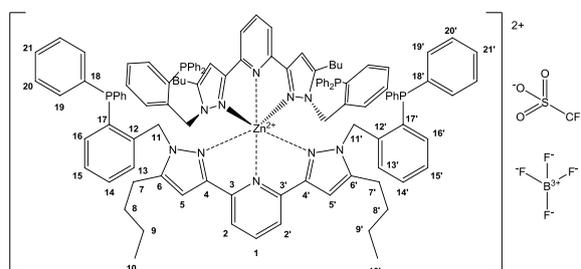
(37)
[Fe₂(N₃P₂-Bu)]



(38)
[Cr(N₃P₂-Bu)]

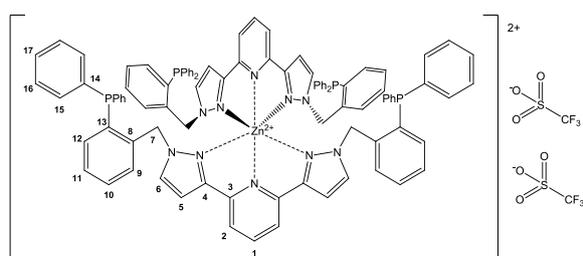


(39)
[Zn(N₃P₂-Bu)]

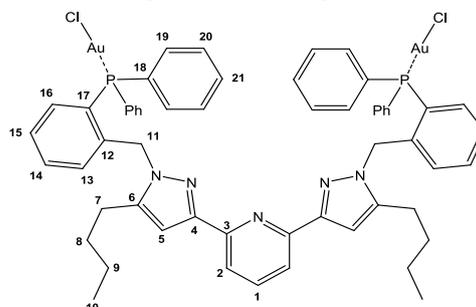


(40)

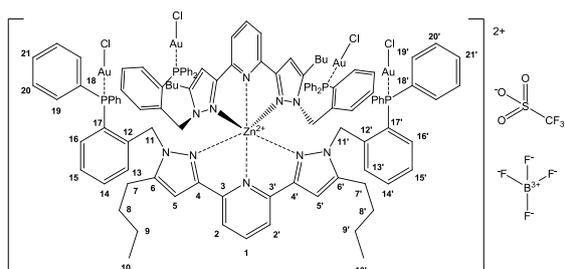
[Zn(N₃P₂-Bu)₂]²⁺



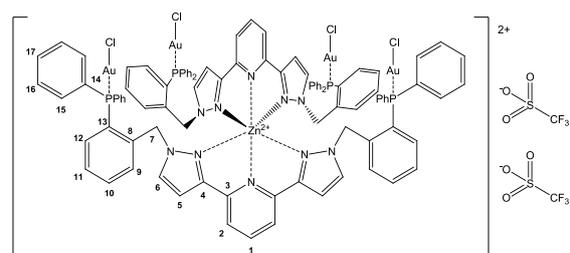
(41)
[Zn(N₃P₂-H,H)₂]²⁺



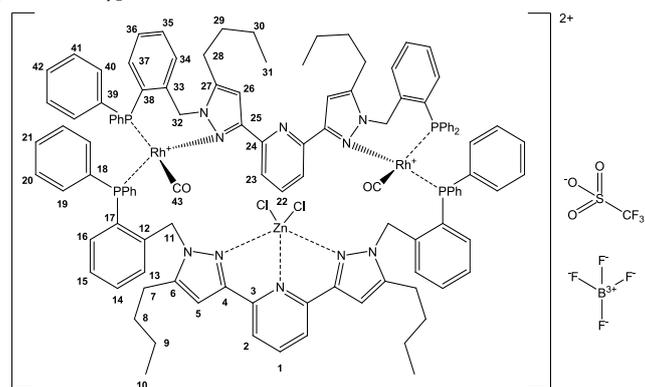
(42)
[Au₂(N₃P₂-Bu)]



(43)



(44)



(45)



Danksagung

Eine schöne, lehrreiche Zeit geht zu Ende und ich möchte diese Gelegenheit nutzen, um all jenen die mich unterstützt und Teile zu dieser Dissertation beigetragen haben meinen Dank auszusprechen. Allen voran danke ich natürlich meinem Chef Prof. Dr. Werner R. Thiel, der mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Seine offene und direkte Art in unseren Gesprächen sowie die fachlichen Diskussionen schätze ich sehr. Ich danke ihm weiterhin für sein Vertrauen in mein chemisches Verständnis, sodass ich selbstständig neue Reaktionspfade beschreiten und diese zielführend umsetzen konnte.

Herrn Apl.-Prof. Dr. Helmut Sitzmann danke ich für die Übernahme des Gutachtens und die stets gute Zusammenarbeit. Herrn Prof. Dr. Markus Gerhards danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

Sergej Lauk aus dem AK Sitzmann danke ich für die Unterstützung bei allen luftempfindlichen Proben, die mit unserer Technik nicht gehandelt werden konnten. Mein besonderer Dank gilt den Mitarbeitern des AK Niedner-Schatteburgs Annika Steiner, Matthias Klein und Sophie Thommes für die ESI-MS-Messungen meiner Verbindungen sowie die vielen Stunden des gemeinsamen Interpretierens und Analysierens. Jennifer Marx und Andreas Omlor aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. V. Schünemann danke ich für die Messungen der ^{57}Fe -Mößbauerspektren. Ich bedanke mich auch bei Herrn Dr. Yu Sun und Herrn Benjamin Oelkers für die Messungen und Datenauswertung zahlreicher meist kniffliger Röntgenstrukturen, Christiane Müller für die Messungen der temperaturabhängigen Spektren, der Analytikabteilung für die Messungen der Elementaranalysen sowie der HR-MS-Spektren. Björn Schäffgen danke ich für die Bereitstellung von organischen Verbindungen und die MALDI-TOF-Messungen. Pascal Weingart danke ich für die vielen fachlichen Gespräche und Anregungen. Jessica Groß danke ich für die quantenchemischen Berechnungen.

Über die Jahre hinweg haben mich viele Forschungspraktikanten/innen begleitet, für deren Hilfe ich mich hiermit ganz besonders herzlich bedanken möchte. Viele von ihnen wurden freudigerweise bereits meine Kollegen/innen im Arbeitskreis. Da ich auch als Forschungs-

praktikant angefangen habe, möchte ich mich hier noch einmal bei meinen Mentoren Simon Walg und Benjamin Oelkers bedanken. Ihr habt mich viel über Chemie und die alltäglichen Laborabläufe gelehrt.

Aber was wäre der Laboralltag ohne Freunde. Ich hatte das Privileg mehrere Generationswechsel von Doktoranden mitzuerleben, sodass ich viele Freundschaften knüpfen konnte, die auch über die Arbeit hinaus bestand haben. So danke ich Alexandra Schmidt, Benjamin Oelkers und Roland Bischoff für unsere Kaffeepausen und die vielen gemeinsamen Abende voller Freude, Lachen und Entspannung. Des Weiteren danke ich den Mitgliedern unseres „Musiklabors“ Benjamin Oelkers, Majid Vafaezadeh, Tobias Jost und Tobias Grimm für die perfekte Arbeitsatmosphäre und den „Rocky-Friday“. Meinem Freund Tobias Grimm möchte ich an dieser Stelle ein großes Lob aussprechen. Ohne dich wäre der Arbeitsalltag zeitweise sehr trist gewesen. Den Mitgliedern der Kaffeetrinkergruppe in zweiter Generation Patrick Hütchen, Ranja Saynisch, Raphael Petrikat und Yanik Becker danke ich für die schöne Zeit und die guten Gespräche in den Kaffeepausen.

Meiner Familie danke ich für all die Unterstützung in den letzten Jahren und für ihre Anteilnahme an den „Up's and Down's“, die eine so anspruchsvolle und langwierige Ausbildung mit sich bringt. Meiner Mutter, die immer an mich glaubte und alles dafür gegeben hat, dass ich meinen Weg gehen und meine Ziele verwirklichen konnte, danke ich von ganzem Herzen. Danke Mama! Du bist die Beste! Meinem Vater, der mich immer unterstützt hat kann ich ebenfalls nicht genug danken. Meinem Bruder Frithjof und meinem Schwager Daniel danke ich für ihr offenes Ohr und die aufbauenden Worte, wenn ich nach Rückschlägen eine gedrückte Stimmung hatte. Gerd Naumann und Andrea Dieudonné-Picke danke ich für ihr stetiges Interesse an den Inhalten meiner Abschlussarbeiten und dem Fortschritt meiner Ausbildung. Mit meinem lieben Schwiegervater Volker Rahn habe ich einen väterlichen Freund gewonnen, danke dafür. Cornelia, Daniel und Volker Rahn sowie Elke und Manfred Heß danke ich für all die lustigen Abende, die guten Gespräche, ein tolles Miteinander und die Unterstützung in allen Lebenslagen. Mit euch habe ich eine zweite Familie gewonnen, auf deren Rückhalt ich mich stützen kann.

Und zum Schluss das Allerwichtigste:

Der größte Dank gilt meiner lieben Frau, Jessica Groß. Für Diana, unsere kleine Maus, der Sonnenschein meines Lebens. Für deine Unterstützung bei dieser Arbeit, für die nervenaufreibende Korrektur, dafür, dass du mich ertragen konntest und mich motiviert hast. Ich konnte und kann immer auf dich zählen.

Danke dafür! Danke, dass es dich gibt!



Liste der Forschungspraktikanten/innen und mitbetreuten Abschlussarbeiten

Diplomarbeiten:

Tobias Grimm 2017 - „Synthese C_2 -symmetrischer 2,6-Bis(3-pyrazolyl)pyridinkomplexe und erste Anwendungen in der homogen katalysierten Epoxidation“

Bachelorarbeiten:

Patrick Gaß 2016 - „Synthese eines Rutheniumkatalysators für die Transferhydrierung“

Tobias Jost 2017 - „Synthese mehrzähliger Pyrazinliganden“

Forschungspraktikanten:

Sarah Reeb - 2015

Raphael Petrikat - 2017/2018

Tobias Mathieu - 2016

Meike Landsiedel - 2017/2018

Tobias Grimm - 2016

Samuel Brandstetter -2018

Yanik Becker - 2017

Tobias Jost - 2018/2019

Shivani Yadav - 2017

Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit werden in Kürze veröffentlicht.

Bisherige Veröffentlichungen als Erst- und Co-Autor:

„*Photoinitiated charge transfer in a triangular silver(I) hydride complex and its oxophilicity*“, Sebastian V. Kruppa,[#] Cedric Groß,[#] Xin Gui, Florian Bäßler, Björn Kwasigroch, Yu Sun, Rolf Diller, Wim Klopper, Gereon Niedner-Schatteburg, Christoph Riehn, and Werner R. Thiel, *accepted by Chemistry a European Journal* 11.06.2019. # Beide Autoren haben in gleichen Teilen zu diesem Werk beigetragen.

„*Bimetallic Cu/Pd Catalysts with Bridging Aminopyrimidinyl Phosphines for Decarboxylative Cross-Couplings at Moderate Temperatures*“, D. Hackenberger, B. Song, M. F. Grünberg, S. Farsadpour, F. Menges, H. Kelm, C. Groß, T. Wolff, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, L. J. Gooßen, *ChemCatChem* **2015**, 7, 3579-3588.



Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel "Mono- und Multimetallische Bispyrazolylpyridinkatalysatoren und deren Anwendungen" gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Quellen wurden als solche kenntlich gemacht. Kooperationsprojekte mit anderen Arbeitskreisen sind als solche gekennzeichnet und die ausführenden Mitarbeiter genannt. Die in den Kooperationsprojekten ermittelten Daten wurden an mich zur Verwendung und weiteren Interpretation übergeben, ich selbst habe aber weder die Verfahren angewandt, noch die Daten ausgewertet. Ich erkläre außerdem, dass diese Arbeit weder in gleicher noch in abgewandelter Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren von mir vorgelegt wurde.

Kaiserslautern, den

(Cedric Groß)



Curriculum Vitae

Dipl. Chem. Cedric Groß

Ausbildung

Promotion in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. R. Thiel

Kaiserslautern

Fachbereich Chemie. Technische Universität Kaiserslautern

Nov. 2015 - Mai 2019

Promotionsarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Thiel, Dissertation mit dem Titel:

„Mono- und Multimetallische Bispyrazolylpyridinkatalysatoren und deren Anwendungen“

Diplom in Chemie

Kaiserslautern

Fachbereich Chemie. Technische Universität Kaiserslautern

Apr. - Sept. 2015

Diplomstudiengang Chemie. Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. R. Thiel:

„Synthese neuartiger C_2 -symmetrischer Bispyrazolylpyridinliganden für die enantioselektive Katalyse“

Allgemeine Hochschulreife

Ottweiler

Gymnasium Ottweiler

Juni 2010

