

Entwicklung eines dimeren Ligandensystems zur Synthese multimetallischer Komplexverbindungen



Vom Fachbereich Chemie der Rheinland-Pfälzischen Technischen Universität
Kaiserslautern Landau zur Verleihung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

genehmigte Dissertation

DE – 386

vorgelegt von

Moritz Knöringer

geboren in Bad Dürkheim

Betreuer: Prof. Dr. Werner R. Thiel

Kaiserslautern, den 19.07.2023

Für meine Familie

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum vom Februar 2020 bis April 2023 im Arbeitskreis von Prof. Dr. Werner R. Thiel (Anorganische Chemie) im Fachbereich Chemie der Rheinland-Pfälzischen Technischen Universität Kaiserslautern Landau angefertigt.

Promotionskommission

Vorsitzende: Jun.-Prof. Dr. Sabine Becker

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

2. Berichterstatter: apl. Prof. Dr. Helmut Sitzmann

3. Prüfer: Prof. Dr. Georg Manolikakes

Dekan: Prof. Dr. Antonio J. Pierik

Datum der wissenschaftlichen Aussprache: 19.07.2023

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, Moritz F. Knöringer, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel:

**„Entwicklung eines dimeren Ligandensystems zur Synthese multimetallischer
Komplexverbindungen“**

und deren Inhalt selbständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Alle verwendeten Literaturstellen wurden in der Arbeit kenntlich gemacht und sind im Anhang zu dieser vollständig aufgeführt. Kooperationsprojekte mit Mitarbeitern anderer Fachbereiche sowie von mir betreute Abschlussarbeiten werden ausdrücklich gekennzeichnet. Diese Arbeit wurde weder in gleicher noch abgewandelter Form an einer anderen Hochschule in einem Promotionsverfahren eingereicht. Teile dieser Arbeit wurden bereits auf Tagungen und in Fachzeitschriften veröffentlicht, bzw. zur Veröffentlichung vorbereitet.

Kaiserslautern, den _____

Moritz F. Knöringer, M.Sc.

Danksagung

Bei dieser Gelegenheit möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die zum Gelingen der hier vorliegenden Arbeit beigetragen haben und auf Grunde deren ich fast zehn schöne Jahre in Kaiserslautern verbringen konnte.

Allen voran möchte ich mich ganz herzlich bei Prof. Dr. Werner R. Thiel bedanken. Danke, dass Du mich bereits zu meiner Masterarbeit in deinen Arbeitskreis aufgenommen hast. Trotz deines immer vollen Terminkalenders und ständigen Aufgaben in der „Dose“ hast Du immer versucht dir die Zeit zu nehmen, um Fragen oder Probleme zu diskutieren. Ich danke dir, für das in mich gesetzte Vertrauen und die Möglichkeit, diese Arbeit nach meinen Ideen zu gestalten.

Ich bedanke mich bei Herrn apl. Prof. Dr. Helmut Sitzmann für die Erstellung eines Zweitgutachtens und den angenehmen wissenschaftlichen Austausch. Ich möchte Frau Jun.-Prof. Dr. Sabine Becker danken, für die Übernahme des Vorsitzes meiner Promotionskommission. Herrn Prof. Dr. Georg Manolikakes danke ich für die Übernahme des dritten Prüfers und die Vervollständigung der Kommission.

Bei Dr. Harald Kelm und Dr. Yu Sun bedanke ich mich für das Messen winzigster Einkristalle und das Lösen der Kristallstrukturen. Weiterhin möchte ich Dr. Harald Kelm für die Betreuung der NMR-Spektrometer und dem hilfreichen Austausch bezüglich der Spektren bedanken. Christiane Müller danke ich für die Aufnahme zahlreicher ausgefallener NMR-Spektren. Bei Maximilian Huber und Katharina Rediger möchte ich mich für die Aufnahme und Ausweitung einer Vielzahl von ESI-Massenspektren bedanken. Zudem möchte ich mich bei Birgit Dusch und Jana Ellmer für das Messen der Elementaranalysen bedanken. Bei meinen zahlreichen Bacheloranden Tobias Illi, Nicolai Vroomen und Nicklas Ruelius sowie meinen Forschungspraktikantinnen und Praktikanten Tom Milbert, Katrin Kopf und Julia Ehrhard möchte ich mich für die tatkräftige Unterstützung im Labor bedanken. Ich wünsche euch für euren weiteren Studienweg alles Gute.

Mein besonderer Dank gilt allen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern des AK Thiel für die immer angenehme Arbeitsatmosphäre. In besonderem Maße danke ich Dr. Christian Malchau, mit dem ich drei Jahre lang Seite an Seite gearbeitet habe, für den ständigen wissenschaftlichen und nichtwissenschaftlichen Austausch im Labor und auf dem Tennisplatz. Es freut mich, dass sein Platz in den letzten Monaten von meiner

ehemaligen Schülerin Katrin Kopf übernommen wurde, die dem Arbeitskreis weiter erhalten bleibt. Weiterhin danke ich Samuel Brandstetter, Jens Duppe, Tobias Jost, Pacifique Muhoza, Nelly Nunheim, Sebastian Simon und Majid Vafaezadeh sowie dem adoptierten Pascal Pape für die schöne Zeit innerhalb und außerhalb der Mauern der Universität. Darüber hinaus möchte ich Samuel Brandstetter und Sebastian Simon für das Korrekturlesen dieser Arbeit danken.

Samuel Brandstetter und Tobias Jost, die sich mit mir schon von Beginn an durch das Studium gekämpft haben, möchte ich zudem für die schönen gemeinsamen Jahre in Kaiserslautern danken.

Weiterhin möchte ich auch allen Mitarbeitern der anderen Arbeitskreise auf dem AC-Flur im 6. und inzwischen auch 5. Stock danken. Der regelmäßige Austausch auf dem Gang oder während der Mittagspausen haben den Arbeitstag ständig bereichert.

Abschließend möchte ich meiner Familie danken, die es mir ermöglicht haben, mein Studium in dieser Form erfolgreich abzuschließen. Danke an meine Eltern Beate und Martin sowie meiner Schwester Katharina und meinem Bruder Kornelius für die ständige Unterstützung.

Abstract

This thesis presents a ditopic ligand system based on the well-known ligands 2,6-bis(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridine (bpp) and 2,6-bis(1*H*-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridine (bpp^{*n*-bu}). The combination of two units bpp/bpp^{*n*-bu} using different linker molecules leads to an either macrocyclic or open-chained ligand form. The ligands were applied in the synthesis of multinuclear metal-complexes. The reaction with the divalent metal salts of iron, cobalt and copper leads to the formation of different homo- and heterobimetallic complexes containing a macrocyclic ligand. The use of the open-chained ligand is leading to self-organized helical structures with a homoleptic ratio of 2:2. To get insights into the complex-behaviour in solution, diamagnetic palladium(II) and platinum(II) complexes were synthesized. Via temperature dependent NMR-spectroscopy a correlation of the type of ligand as well as the characteristics of the linking unit with the flexibility and dynamic of the resulting complexes was observed. Furthermore, a series of different substituted mononuclear ruthenium(II)-complexes was obtained. The compounds were screened for their activity in catalytic transfer hydrogenation in correlation to the position and specification of the substituent. In addition, the structural motif was transformed to a ditopic ligand to obtain a binuclear complex. Unfortunately, the activity of the binuclear compound was outperformed by the mononuclear compounds.

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein flexibles dimeres Ligandensystem basierend auf 2,6-Bis(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (bpp) und 2,6-Bis(1*H*-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin (bpp^{*n*-bu}) vorgestellt. Dabei wurden je zwei Einheiten bpp/bpp^{*n*-bu} über variable Bausteine miteinander verknüpft. Auf diese Weise wurden verschiedene makrocyclische sowie offenkettige Liganden erhalten. Die Liganden kamen in der Synthese multinuklearer Komplexverbindungen zum Einsatz. Die Verwendung der 3d-Metallionen Eisen(II), Kobalt(II) und Kupfer(II) ermöglichte den Erhalt verschiedener homo- als auch heterobimetallischer Komplexe mit makrocyclischen Liganden. Die offenkettigen Liganden lieferten dabei selbstorganisiert homoleptische Komplexverbindungen unter Ausbildung einer helikalen Struktur. Einblick in das Verhalten der Komplexverbindungen in Lösung konnten Palladium(II)- und Platin(II)-Verbindungen geben. Hieran konnte gezeigt werden, dass die Art der Ligandenverknüpfung (makrocyclisch vs. offenkettig) ebenso die Spezifikation der verknüpfenden Einheit einen Einfluss auf die Eigenschaften der Komplexe in Lösung ausübt. Unter Einbau von Ruthenium(II)-Zentren wurden mononukleare Komplexe einer Reihe von substituierten bpp^{*n*-bu}-Derivaten erhalten. Hieran wurde der Einfluss des Substituenten auf die katalytische Aktivität der Verbindungen in der Transferhydrierung untersucht. Eine Übertragung des Strukturmotivs auf einen dimeren Liganden lieferte einen dinuklearen Komplex, dessen Aktivität jedoch durch die mononuklearen Verbindungen übertroffen wird.

Inhaltsverzeichnis

Promotionskommission.....	I
Eidesstattliche Erklärung	III
Danksagung	IV
Abstract	VI
Kurzzusammenfassung	VII
Inhaltsverzeichnis	VIII
Abbildungsverzeichnis.....	X
Tabellenverzeichnis.....	XIV
Abkürzungsverzeichnis.....	XV
1. Einleitung	1
1.1. Makrocyclen	2
2. Theoretischer Hintergrund	8
2.1. Stabilisierende Ligandeneffekte	8
2.2. Von Pyridin zu Bispyrazolylpyridin.....	10
2.3. Dinukleare Komplexsysteme	16
2.4. Katalytische Transferhydrierung.....	17
3. Motivation und Zielsetzung	21
4. Ergebnisse und Diskussion.....	23
4.1. Struktur der Arbeit	23
4.2. Aufbau des Ligandensystems	23
4.2.1. Grundbausteine.....	23
4.2.2. Funktionalisierung des bpp	30
4.2.3. Makrocyclische Liganden	33
4.2.4. Offenkettige Liganden	47
4.2.5. Zusammenfassung des Unterkapitels	56
4.3. Homo- und heterobimetallische Komplexe der 3d-Übergangsmetalle.....	57
4.3.1. Makrocyclische Komplexe.....	57

4.3.2.	Offenkettige Verbindungen.....	65
4.3.3.	Zusammenfassung des Unterkapitels	76
4.4.	Palladium(II)-, Platin(II)-Verbindungen und deren vT-NMR-dynamische Untersuchung	77
4.4.1.	Monometallische Komplexverbindungen.....	78
4.4.2.	Makrocyclische Komplexe.....	83
4.4.3.	Offenkettige Komplexe	98
4.4.4.	vT-NMR-Studien	107
4.4.5.	Zusammenfassung des Unterkapitels	119
4.5.	Monomere und dimere Ruthenium(II)-Verbindungen und deren Anwendung in der katalytischen Transferhydrierung	120
4.5.1.	Einfluss elektronisch modifizierter Liganden auf die katalytische Transferhydrierung mit Ruthenium(II)-Verbindungen	120
4.5.2.	makrocyclische Rutheniumverbindungen.....	130
4.5.3.	Zusammenfassung des Unterkapitels	135
5.	Zusammenfassung.....	137
6.	Experimenteller Teil	142
6.1.	Vorbemerkungen.....	142
6.2.	Analytische Methoden	143
6.3.	Liganden	146
6.4.	Verbindungen der 3d-Übergangsmetalle.....	167
6.5.	Verbindungen mit Palladium und Platin.....	176
6.6.	Rutheniumverbindungen und Transferhydrierung	196
6.7.	Verbindungsverzeichnis	212
7.	Literaturverzeichnis	218
8.	Anhang.....	229

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Darstellung von (<i>R</i>)-Muscon und Octamethylcalix[4]pyrrol.	1
Abbildung 1.2: Schematische Darstellung von Erythromycin A.	2
Abbildung 1.3: Schematische Darstellung von Valinomycin.	3
Abbildung 1.4: Vergleich des Halichondrin B und Eribulin.	4
Abbildung 1.5: Schematische Darstellung von Porphyrin und Häm b.	4
Abbildung 1.6: Beispiele für Kronenether.	5
Abbildung 1.7: Schematische Darstellung eines Calix[4]arens.	6
Abbildung 1.8: Beispiele für Schiff-Base-Makrocyclen.	7
Abbildung 2.1: Hexaamminnickel(II) und Tris(ethyldiamin)nickel(II).	8
Abbildung 2.2: Kupfer(II)-Amin-Komplexe	9
Abbildung 2.3: Vergleich Pyridin und 2,2'-Bipyridin	11
Abbildung 2.4: Schematische Darstellung von [Ru(bipy) ₃] ²⁺	11
Abbildung 2.5: Vom Pyridin über Bipyridin zum Terpyridin	12
Abbildung 2.6: Vom Terpyridin zum 2,6-Bis(1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin.	13
Abbildung 2.7: Zwei Isomere des Bispyrazolylpyridins.	14
Abbildung 2.8: Eisenkomplexe erhalten von <i>Zabel</i>	14
Abbildung 2.9: Ruthenium(II)-Komplex von <i>Taghizadeh Ghoochany</i> und <i>Weingart</i>	15
Abbildung 2.10: Trinuklearer Komplex nach <i>Groß</i>	15
Abbildung 2.11: Vier Typen der Kooperativität bimetallischer Systeme.	16
Abbildung 2.12: Dinuklearer Komplex nach <i>Williams et al.</i>	17
Abbildung 2.13: Katalytische Transferhydrierung von Acetophenon.	19
Abbildung 2.14: Aktivierung der Katalysatoren	20
Abbildung 3.1: "Baukasten" zum Aufbau der dimeren Liganden.	21
Abbildung 4.1: Darstellung der verwendeten Bispyrazolylpyridin-Derivate.	23
Abbildung 4.2: Vierstufige Synthese von L1	24
Abbildung 4.3: ¹ H-NMR-Spektrum von L1	25
Abbildung 4.4: NH-Tautomerie von L1	26
Abbildung 4.5: ¹³ C-NMR-Spektrum von L1	26
Abbildung 4.6: Dreistufige Synthese zu L2	27
Abbildung 4.7: ¹ H-NMR-Spektrum von L2	28
Abbildung 4.8: ¹³ C-NMR-Spektrum von L2	29
Abbildung 4.9: Allgemeine Darstellung der Funktionalisierung von <i>bpp</i>	30

Abbildung 4.10: Bausteine zur Synthese der verschiedenen Liganden.....	31
Abbildung 4.11: Beispiele zur Benennung der Liganden.	32
Abbildung 4.12: Darstellung der makrocyclischen Liganden L3 und L4	33
Abbildung 4.13: ¹ H-NMR-Spektren der Liganden L3 und L4	34
Abbildung 4.14: Kristallstruktur von L3	34
Abbildung 4.15: Makrocyclische Liganden L5 , L6 , L8 und L9	36
Abbildung 4.16: ¹ H-NMR-Spektrum von L5	37
Abbildung 4.17: ¹ H-NMR-Spektrum von L6	38
Abbildung 4.18: ¹ H-NMR-Spektrum von L8	39
Abbildung 4.19: ¹ H-NMR-Spektrum von L9	39
Abbildung 4.20: Festkörperstruktur von L5	41
Abbildung 4.21: Orientierung von L5 im Raum.....	42
Abbildung 4.22: Festkörperstruktur von L8	43
Abbildung 4.23: Orientierung von L8 im Raum.....	44
Abbildung 4.24: Darstellung von L7	44
Abbildung 4.25: ¹ H-NMR-Spektrum von L7	45
Abbildung 4.26: ESI-Massenspektrum von L7	46
Abbildung 4.27: Kristallstruktur von L7	46
Abbildung 4.28: Synthese zum Erhalt der offenkettigen Liganden L12 bis L14	48
Abbildung 4.29: Produktgemisch zur Synthese von L10	49
Abbildung 4.30: ¹ H-NMR-Spektrum von L10	49
Abbildung 4.31: ¹ H- ¹⁵ N-HMBC-NMR-Spektrum von L11	50
Abbildung 4.32: ¹⁵ N-NMR-Spektrum von L11 , indirekte Messung.....	51
Abbildung 4.33: ¹⁵ N-NMR-Spektrum von L11 , direkte Aufzeichnung	52
Abbildung 4.34: Offenkettige Liganden L12 - L14	53
Abbildung 4.35: ¹ H-NMR-Spektren von L12 , L13 und L14	55
Abbildung 4.36: Darstellung aller in dieser Arbeit verwendeten Liganden.	56
Abbildung 4.37: Allgemeine Synthese der Komplexe E1 - E3	58
Abbildung 4.38: IR-Spektren von L6 , E1 , E2 und E3	59
Abbildung 4.39: Darstellung von E4	60
Abbildung 4.40: Darstellung von E5	61
Abbildung 4.41: Darstellung von E6 , IR-Spektrum von E6	62
Abbildung 4.42: ESI-Massenspektrum von E6	63
Abbildung 4.43: Vergleich der simulierten ESI-MS-Signale	64

Abbildung 4.44: Darstellung von E7 , Vergrößerung IR-Spektrum von E7	64
Abbildung 4.45: Kristallstruktur von $[\text{Co}_2(\text{bpp})_2(o\text{-xy})_2](\text{BF}_4)_4$	66
Abbildung 4.46: Erste Modifizierung des offenkettigen Liganden.	66
Abbildung 4.47: Schematische Darstellung von E8	67
Abbildung 4.48: ESI-Massenspektrum von E8	68
Abbildung 4.49: Kristallstruktur von E8	69
Abbildung 4.50: Orientierung von E8 im Raum, entlang der z-Achse	70
Abbildung 4.51: Zweite Modifizierung der offenkettigen Liganden	71
Abbildung 4.52: Schematische Darstellung von E9	71
Abbildung 4.53: Darstellung der erhaltenen Kristallstrukturdaten von E9	72
Abbildung 4.54: Darstellung von E10	73
Abbildung 4.55: Kristallstruktur von E10	74
Abbildung 4.56: Darstellung von P1 und P2	78
Abbildung 4.57: ^1H -NMR-Spektren von P1	79
Abbildung 4.58: ^{15}N -NMR-Spektrum von P1	80
Abbildung 4.59: ^1H -NMR-Spektrum von P2	81
Abbildung 4.60: ^{15}N -NMR-Spektrum von P2	82
Abbildung 4.61: Darstellung von P3	83
Abbildung 4.62: ESI-Massenspektrum von P3	84
Abbildung 4.63: Darstellung und ^1H -NMR-Spektrum von P4	85
Abbildung 4.64: Darstellung von P5	86
Abbildung 4.65: ESI-Massenspektrum von P5	87
Abbildung 4.66: ^1H -NMR-Spektrum von P5	87
Abbildung 4.67: Darstellung von P6	88
Abbildung 4.68: ^1H -NMR-Spektrum von P6	90
Abbildung 4.69: Berechnete Struktur von P6 unter Annahme einer C_{2h} -Symmetrie.	90
Abbildung 4.70: H,H -NOESY-NMR-Spektrum von P6	92
Abbildung 4.71: Darstellung von P7	93
Abbildung 4.72: ^1H -NMR-Spektrum von P7	93
Abbildung 4.73: Darstellung von P8 und P9	95
Abbildung 4.74: ^1H -NMR-Spektrum von P8	96
Abbildung 4.75: ^{195}Pt -NMR-Spektren von P2 , P8 , und P9	97
Abbildung 4.76: Vergleich der ESI-Massenspektren von P8 und P9	97
Abbildung 4.77: Übersicht der offenkettigen Pd-Komplexe P10 - P12	99

Abbildung 4.78: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von P10 - P12	100
Abbildung 4.79: Kristallstruktur von P10	102
Abbildung 4.80: Übersicht der offenkettig Platinkomplexe P13 und P14	104
Abbildung 4.81: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von P13 und P14	105
Abbildung 4.82: Vergleich der ^{195}Pt -NMR-Spektren von P13 und P14	106
Abbildung 4.83: vT-NMR-Spektrum von P10	108
Abbildung 4.84: Vergrößerung des vT-NMR-Spektrums von P10	109
Abbildung 4.85: vT-NMR-Spektrum von P11	112
Abbildung 4.86: vT-NMR-Spektrum von P12	114
Abbildung 4.87: vT-NMR-Spektrum von P5	116
Abbildung 4.88: vT-NMR-Spektrum von P6	117
Abbildung 4.89: Synthese der Liganden R1 – R7	121
Abbildung 4.90: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren der Liganden R1 bis R7	122
Abbildung 4.91: Syntheschema zum Erhalt von R8 - R14	123
Abbildung 4.92: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von R8 bis R14	124
Abbildung 4.93: Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe R8 bis R14	125
Abbildung 4.94: Vergleich der ^{15}N -NMR-Spektren von R1/L11	126
Abbildung 4.95: Kristallstruktur von R10 und R13	127
Abbildung 4.96: Transferhydrierung von Acetophenon mit Isopropanol.	129
Abbildung 4.97: Auftragung der Ausbeute Acetophenon gegen die Reaktionszeit	129
Abbildung 4.98: Schematische Darstellung von R15 , FT-IR-Spektrum von R15 ...	131
Abbildung 4.99: Darstellung von R16	132
Abbildung 4.100: ^{31}P -NMR-Spektrum von R16	133
Abbildung 4.101: FT-IR-Spektrum von R16	134
Abbildung 4.102: Katalytische Transferhydrierung von Acetophenon.	135
Abbildung 4.103: Synthese der mononuklearen Komplexverbindungen R8-14	136
Abbildung 5.1: Syntheschema zur Darstellung der dimeren Liganden.	137
Abbildung 5.2: Allgemeine Darstellung von E1-7	138
Abbildung 5.3: Kristallstruktur von E10	138
Abbildung 5.4: Kristallstruktur von E8	138
Abbildung 5.5: Allgemeine Darstellung der Komplexe R8 – R14	140

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1: Abkürzungen zur Benennung der Liganden.....	32
Tabelle 4.2: Bindungslängen und -winkel für L3	35
Tabelle 4.3: Bindungslängen und -winkel für die Kristallstruktur von L5	41
Tabelle 4.4: Bindungslängen und -winkel der Kristallstruktur von L8	43
Tabelle 4.4: Durchschnittliche Bindungslängen und -winkel von L7	47
Tabelle 4.5: Elementaranalyse von E5	61
Tabelle 4.6: Bindungslängen und -winkel der Kristallstruktur von E8	70
Tabelle 4.7: Bindungslängen und -winkel der Kristallstruktur von E10	75
Tabelle 4.8: ¹⁵ N-NMR-Resonanzen von L12 - L14 und P10 - P12	101
Tabelle 4.9: Bindungslängen und -winkel der Kristallstruktur von P10	103
Tabelle 4.10: ¹⁵ N-NMR-Resonanzen von L12 und L13 sowie P13 und P14	106
Tabelle 4.11: Bindungslängen und -winkel von R8 - R10 sowie R13 und R14	128
Tabelle 4.12: Ausbeute Acetophenon für die untersuchten Katalysatoren	129
Tabelle 4.13: Katalytischen Transferhydrierung von Acetophenon mit R16	135

Abkürzungsverzeichnis

al	Allyl
bipy	Bipyridin
bpp	2,6-Bis(1 <i>H</i> -pyrazol-3-yl)pyridin
bu	Butenyl
bz	Benzyl
DCM	Dichlormethan
DMF-DMA	<i>N,N</i> -Dimethylformamiddimethylacetal
DMSO	Dimethylsulfoxid
en	Ethylendiamin
engl.	englisch
ESI-MS	Elektrospray-Massenspektrometrie
M	Molekül
m/z	Masse zu Ladung - Verhältnis
<i>et al.</i>	und andere
Et ₂ O	Diethylether
EtOAc	Ethylacetat
EtOH	Ethanol
eq.	Äquivalente (engl. <i>equivalents</i>)
ex.	Überschuss (engl. <i>excess</i>)
GC	Gaschromatographie
ges.	gesättigt
griech.	griechisch
h	Stunden
IR	Infrarot
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (engl. <i>attenuated total reflection</i>)
FT	Fourier-Transformation
m	mittel (engl. <i>medium</i>)
s	stark (engl. <i>strong</i>)
w	schwach (engl. <i>weak</i>)
Kat	Katalysator
L	Ligand
<i>m</i>	meta
MeCN	Acetonitril
Me	Methyl
MeOH	Methanol
min	Minuten
ⁿ bu	<i>n</i> -Butyl
NEt ₃	Triethylamin

NMR	Kernspinresonanz (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
COSY	engl. <i>Correlation Spectroscopy</i>
HMBC	engl. <i>Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i>
HMQC	engl. <i>Heteronuclear Multiple Quantum Coherence</i>
NOESY	engl. <i>Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy</i>
vT-NMR	temperaturabhängiges NMR (engl. <i>variable temperature</i>)
δ	chemische Verschiebung
ppm	engl. <i>parts per million</i>
s	Singulett
d	Dublett
dt	Dublett von Triplett
dq	Dublett von Quartett
t	Triplett
q	Quartett
p	Quintett
sx	Sextett
sp	Septett
ⁱ PrOH	Isopropanol
<i>o</i>	<i>ortho</i>
ÖPV	Ölpumpenvakuum
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl
py	Pyridin
Pz	Pyrazol
RT	Raumtemperatur (295 K)
THF	Tetrahydrofuran
terpy	Terpyridin
VE	Valenzelektronen
xy	Xylol

1. Einleitung

Makrocyclische Verbindungen werden nach heutigem Kenntnisstand als geschlossene Ringstrukturen beschrieben, welche aus mindestens zwölf Kohlenstoff- oder Heteroatomen bestehen.^[1] Auf Grund 1885 angestellter theoretischer Überlegungen des angesehenen Chemikers *A. von Baeyer* wurden cyclische Kohlenwasserstoffverbindungen mit mehr als sechs Kettengliedern jedoch für lange Zeit als unmöglich angesehen.^[2] Erst 1926 konnten diese Überlegungen von *L. Ružicka* durch die Strukturaufklärung des natürlich vorkommenden Makrocyclus Muscon (s. Abbildung 1.1) eindeutig widerlegt werden.^[3] Hierbei handelt es sich um eine Hauptkomponente des natürlichen „Moschus-Dufts“, welche erstmalig 1906 isoliert wurde.^[4]

Ironischerweise ist *Adolf von Baeyer* selbst womöglich der Urheber des ersten synthetisch hergestellten Makrocyclus. Er beschrieb 1886 die Kondensation von Pyrrol mit Aceton und postulierte eine Summenformel für das erhaltene Produkt von $C_{14}H_{16}N_2$.^[5] Inzwischen ist jedoch klar, dass bei den verwendeten Reaktionsbedingungen der Makrocyclus Octamethylcalix[4]pyrrol erhalten wird.^[6] Damit wäre die von *Baeyer* erhaltene Verbindung der erste in reiner Form synthetisch hergestellte Makrocyclus.^[7]

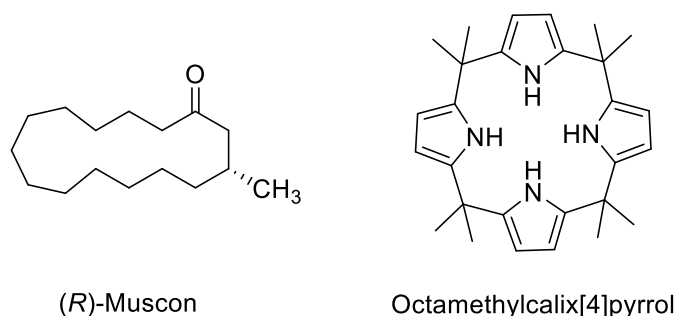


Abbildung 1.1: Darstellung von (R)-Muscon und Octamethylcalix[4]pyrrol.

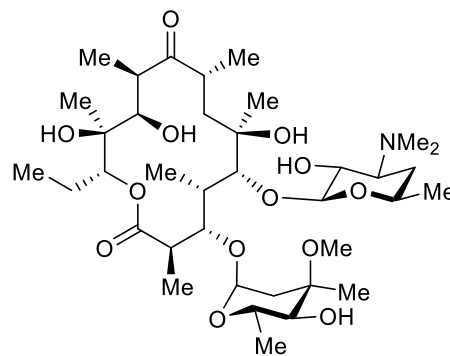
Von 1926 an wurden die Strukturen von immer mehr makrocyclischen Naturstoffen erhalten, allen voran die Struktur des im Körper ubiquitär vorkommenden Porphyrins.^[8] Ziel war nun vielerorts die Nachsynthese der natürlich vorkommenden Stoffe. Befeuert durch *C. J. Pedersen* rückte ab den 70er Jahren die Entwicklung neuer synthetischer Makrocyclen in den Vordergrund.^[9]

1.1. Makrocyclen

Entnommen aus der Natur – entworfen im Labor

Neben dem zuvor vorgestellten (*R*)-Muscon, welches den Weg zur Erforschung natürlicher Makrocyclen ebnete,^[7] gibt es viele weitere Beispiele für in der Natur vorkommende makrocyclische Verbindungen, welche in zahlreichen Gebieten Anwendung finden.^[10] Einige Beispiele, welche die Entwicklung von makrocyclischen Wirkstoffen hin zu makrocyclischen Liganden aufzeigen sollen, werden an dieser Stelle präsentiert.

Erythromycin ist ein natürlich vorkommendes, 14-gliedriges Lacton, welches erstmalig 1955 isoliert wurde (s. Abbildung 1.2).^[11] Isoliert wurde es aus Bodenproben, in welchen es von den Bakterien *Saccharopolyspora erythraea* gebildet wurde.^[12] Die pharmakologische Bedeutung der Verbindung wurde schnell erkannt und so wurde Erythromycin A bereits in den 50er Jahren von der Firma *Eli Lilly* als Antibiotikum (*Ilosone*[®]) vertrieben. Der Wirkmechanismus ist dabei ähnlich dem des Penicillins. Auch heute werden Derivate des Erythromycin A weiterhin vertrieben (*Zithromax*[®] und *Biaxin*[®]).^[12]



Erythromycin A

Abbildung 1.2: Schematische Darstellung von Erythromycin A.

Ein Beispiel für ein aus natürlichen Quellen stammendes Ionophor ist Valinomycin (s. Abbildung 1.3). Erstmalig isoliert wurde die Verbindung 1955 aus *Streptomyces fulvissimus*, von *Brockmann*, welcher zugleich die antibiotische Wirkung und das damit verbundene Potential erkannte.^[13] Es handelt sich um ein Polypeptid bestehend aus der Hydroxyisovaleriansäure, Milchsäure sowie (*L*)- und (*D*)-Valin. Letztere sind für die Namensgebung verantwortlich.^[13] Die ionophoren Eigenschaften der Verbindung, besonders gegenüber Kalium-Kationen wurden von *Pressmann* einige Jahre später

erkannt.^[14] Durch die Orientierung der Sauerstoffatome ins Innere des Cyclus kann dort ein Kalium-Kation koordiniert werden. Die äußeren organischen Reste sorgen hingegen für eine gute Fettlöslichkeit, sodass sich auch „beladene“ Valinomycin-Moleküle durch Zellmembranen bewegen können. Hierin liegt auch die antibakterielle Eigenschaft der Verbindung, da der transmembrane elektrochemische Gradient aufgehoben wird, was besonders bei Mikroorganismen zu enormen Stoffwechselstörungen führt.^[15] Heutzutage wird Valinomycin weiterhin als Antibiotikum eingesetzt.

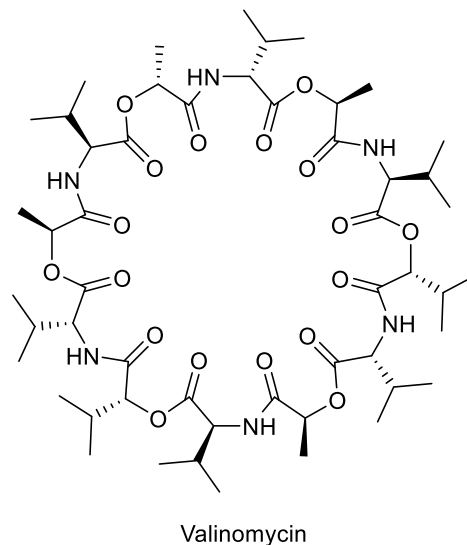


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung von Valinomycin.

Ein Beispiel für einen von der Natur inspirierten Makrocyclus stellt das Eribulin dar. Es basiert auf dem Halichondrin B, welches aus den maritimen Schwämmen *Halichondria akadai* isoliert wurde.^[16] In ersten Untersuchungen konnte eine hohe antitumorale Aktivität des Halichondrin B festgestellt werden.^[16] Eine Tonne der besagten Meeresschwämme lieferte jedoch gerade einmal 300 mg der Verbindung. Viel zu wenig für eine klinische Studie.^[17] Eine aufwendige Totalsynthese der Verbindung mit 32 Stereozentren gelang zwar *Kishi* und Mitarbeitern im Jahr 1992, jedoch ebenfalls nur mit einer sehr geringen Produktausbeute.^[18] Auf Grund des hohen Potentials entwickelte die Firma *Eisai* die vereinfachte Verbindung Eribulin, welche dem Halichondrin B nachempfunden ist. Trotz anfänglich 62 Synthesestufen und immerhin 19 Stereozentren kann Eribulin inzwischen wirtschaftlich produziert werden und findet heute zum Beispiel Anwendung (Halaven®) in der Therapie von Brustkrebs.^[17]

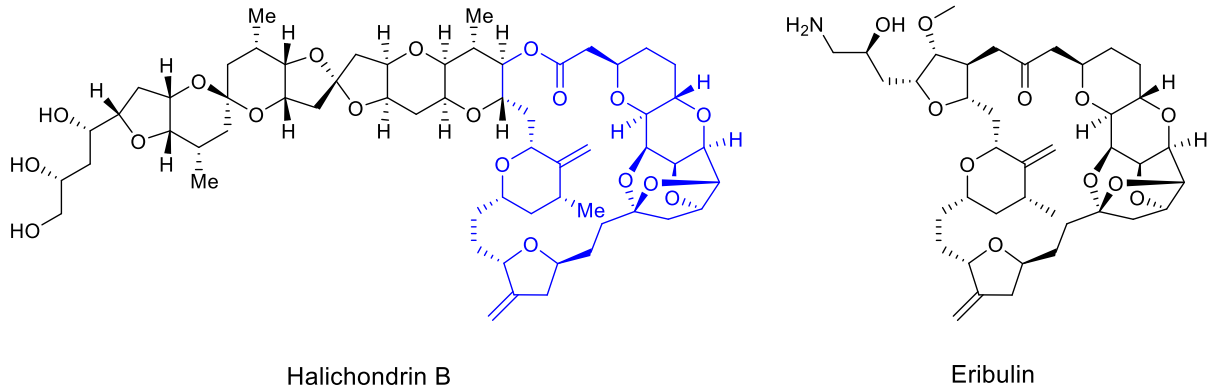


Abbildung 1.4: Vergleich der schematischen Darstellungen des natürlichen Halichondrin B und des synthetischen Eribulin.

Den Inbegriff makrocyclischer Liganden in der Natur stellen die Porphyrine dar. Die Tetrapyrrol-Makrocyclen spielen eine wichtige Rolle in zahlreichen biologischen Prozessen.^[12] Das Porphin (Abbildung 1.5 links) bildet die Grundeinheit der ubiquitär vorkommenden Systeme. Hierbei handelt es sich um ein vollständig konjugiertes π -System, bestehend aus vier Pyrrol-Ringen, über CH-Einheiten verknüpft.^[19] Im menschlichen Körper sind die Porphyrin-Derivate ubiquitär. Sie befinden sich in den aktiven Zentren zahlreicher Proteine, Vitamine und Cytochrome.^[19] Das Hauptvorkommen porphyrinartiger Liganden findet sich im Hämoglobin. Dieses befindet sich in den roten Blutkörperchen und ist unter anderem auch für die rote Farbe des Blutes verantwortlich. Hämoglobin ist für den Sauerstofftransport im menschlichen Körper verantwortlich und enthält ein sogenanntes Häm b-Zentrum (s. Abbildung 1.5 rechts), aufgebaut aus einem Porphyrincyclus mit einem Eisen(II)-Zentrum.^[19]

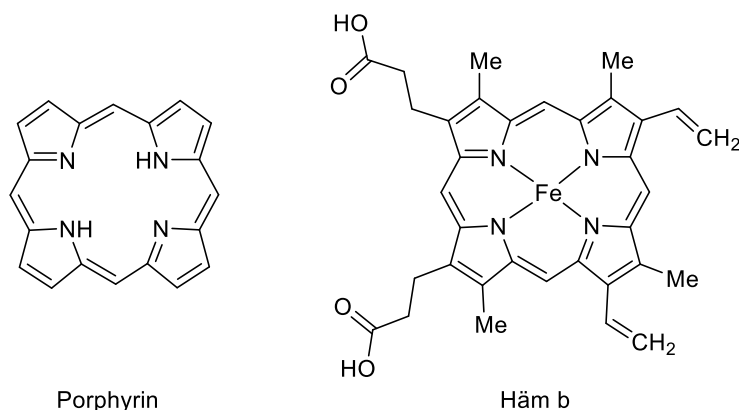


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung von Porphyrin und Häm b.

Die zahlreichen Derivate des Makrocyclus erlauben eine genaue Anpassung an die vorgesehene Aufgabe der Proteine oder Enzyme. Die Vielfalt der Metallzentren reicht

von Magnesium(II) im Chlorophyll, Cobalt(II) im Vitamin B12, Eisen(II) im Cytochrom P450 und Nickel(II) im Coenzym F430.^[19]

Eine Welle neu entwickelter, rein synthetischer Makrocyclen und besonders makrocyclischer Liganden wurde durch *Pedersen* im Jahr 1967 durch die Synthese der sogenannten Kronenether ausgelöst.^[9,20] Er gilt dadurch auch als einer der Begründer der Supramolekularen Chemie.^[20] Bei den Kronenethern handelt es sich um cyclische Polyether variabler Ringgröße. Pedersen selbst hatte 1967 bereits fast 50 verschiedene Derivate vorgestellt, wovon [18]Krone-6 (s. Abbildung 1.6) einer der prominentesten Vertreter ist.^[9]

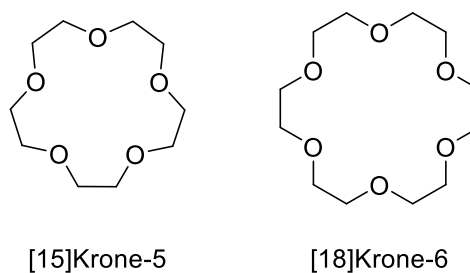
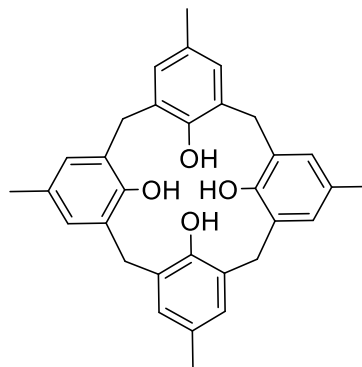


Abbildung 1.6: Beispiele für Kronenether.

Die Kronenether verdeutlichen sehr anschaulich eine zentrale Eigenschaft von Makrocyclen. Durch die Wahl der Ringgröße bzw. der Anzahl der verknüpften Einheiten lässt sich die Affinität gegenüber bestimmten Metallionen kontrollieren. So ist die Affinität, gleichbedeutend mit der Komplexstabilität des Produktes: Von [18]Krone-6 gegenüber Kalium-Kationen ist sie um ein vielfaches höher als zu anderen Metallionen. Gleichsam verhält es sich mit [15]Krone-5 gegenüber Natrium-Kationen.^[9] Eine Ähnlichkeit zwischen den Kronenethern und natürlichen Ionophoren, wie dem Valinomycin ist unverkennbar und wurde auch von Pedersen 1968 festgestellt.^[20] So besitzen auch Kronenether die Eigenschaft eine Löslichkeit von Metallionen in organischen Medien zu ermöglichen. Somit können auch durch Kronenether Kalium- oder Natrium-Kationen durch die Zellmembran hindurch transportiert werden, worin sich deren Toxizität begründet.^[20] Verstärkt werden konnten die Komplexstabilitäten durch die Weiterentwicklung der Kronenether zu den Cryptanden.^[20]

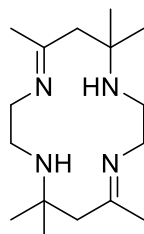
Eine weitere Entwicklung der makrocyclischen Wirt-Gast-Verbindungen stellt die Gruppe der Calixarene dar. Die ersten Untersuchungen der Reaktion, und möglicherweise auch der erste Erhalt solcher makrocyclischen Verbindungen im nicht aufzutrennenden Produktgemisch können ebenfalls auf *A. von Baeyer* zurückgeführt werden.^[21] Die womöglich erste gezielte Synthese dieser Verbindungen wurde von *Zinke* 1941 unternommen.^[22] Auf Grund der fehlenden Möglichkeiten zur genauen Analyse sowie der unzureichenden Aufreinigung blieb die Verbindungsklasse jedoch über 30 Jahre weitestgehend unbeachtet.^[23] Erst *Grusche* und Mitarbeiter intensivierten die Untersuchungen in den 70er Jahren, nachdem die vollständige Charakterisierung und Aufreinigung gelang.^[23] Bei Calixarenen handelt es sich um makrocyclische Ringe, aufgebaut aus *para*-substituierten Phenyleinheiten. Das in Abbildung 1.7 dargestellte Beispiel für ein Calix[4]aren stellt einen sehr kleinen Vertreter dieser Klasse dar. Inzwischen sind zahlreiche Vertreter mit bis zu 90 Einheiten bekannt.^[24] Die Verbindungsklasse zeichnet sich neben der guten Anpassbarkeit an die vorgesehene Anwendung durch Variation der Substituenten des Phenylringes auch dadurch aus, dass andere, ungeladene Verbindungen eingelagert werden können. Hieraus folgt die Anwendung der Verbindungen als Transporter von Wirkstoffmolekülen im menschlichen Körper.^[24]



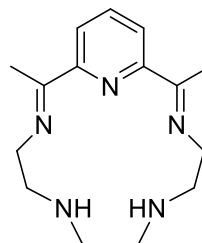
Calix[4]aren

Abbildung 1.7: Schematische Darstellung eines Calix[4]arens.

Eine wichtige Entwicklung, besonders in Hinsicht auf makrocyclische Liganden, stellt die Synthese der Schiff-Base-Makrocyclen dar. Die Aufbaureaktion hierzu geht auf *Schiff* zurück und beschreibt die Kondensation eines Amins mit einem Aldehyd, die zur Bildung eines Imins führt.^[25,26] Erste prominente Beispiele dieser Klasse von Makrocyclen stammen dabei von *Curtis* und *Busch* (s. Abbildung 1.8).^[27,25]



Curtis 1961



Busch 1964

Abbildung 1.8: Beispiele für Schiff-Base-Makrocyclen.

Aufbauend auf diesen Arbeiten finden sich heutzutage unzählige Schiff-Base-Makrocyclen in der Literatur. Auf Grund der hohen Variabilität der Liganden sind Metallkomplexe eines Großteils der Übergangsmetalle sowie der Lanthanide bekannt.^[25] Die Verwendung der Komplexe reicht von der Nachbildung aktiver Zentren in Metalloproteinen, dem Einsatz als Katalysatoren, der Verwendung als Träger radioaktiver Elemente für die Diagnostik und Chemotherapie und der Anwendung der Liganden als Extraktionsmittel für Metallionen.^[25]

Die zuvor aufgeführten Beispiele makrocyclischer Verbindungen sollen die Entwicklung über die letzten 150 Jahre skizzieren. Anfänglich bestand die Forschung an dieser Verbindungsklasse lediglich aus der Isolierung und Charakterisierung der Verbindungen. Doch schnell war die technische Synthese der Makrocyclen auf Grund ihrer positiven Eigenschaften von Relevanz. Das Beispiel des Eribulins soll den zunehmenden Fortschritt zeigen, da anstelle der komplizierten Nachsynthese des Moleküls, die „Essenz“ der Verbindung erkannt und auf einfache Weise in ein neues Molekül überführt wurde. Das Kapitel wird mit Verbindungen beschlossen, welche gänzlich ohne natürliche Vorbilder (auch wenn sie diese teilweise weiterhin imitieren) auskommen und einzig den Vorstellungen und Ideen der Experimentatoren entsprechen.

2. Theoretischer Hintergrund

2.1. Stabilisierende Ligandeneffekte

„chele“ (griech. $\chi\eta\lambda\eta$) entspringt der griechischen Sprache und beschreibt die Korbsschere. In passender Analogie wurde die Stabilisierung von Metallkomplexen durch mehrzählige Liganden als Chelat-Effekt bezeichnet.^[28] Ein häufig gewähltes Beispiel zur Erläuterung dieses Effektes sind die oktaedrischen Nickel(II)-Amin-Komplexe.^[28–32] Ein einfaches Experiment zeigt dabei die Auswirkung des Effekts: Gibt man Ethylendiamin (en) zu einer Lösung aus Hexaamminnickel(II), so kommt es zu einem Farbumschlag von blau zu violett. Die Ursache liegt in der vollständigen Überführung zu Tris(ethylendiamin)nickel(II).^[31]

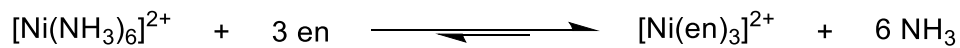


Abbildung 2.1: Gleichgewichtsreaktion von Hexaamminnickel(II) und Tris(ethylendiamin)nickel(II).

Erklären lässt sich dieser Befund mit der Reaktionsentropie sowie Wahrscheinlichkeitsüberlegungen. Ammoniak und Ethylendiamin besitzen auf Grund der hohen elektronischen Ähnlichkeit nahezu identische Komplexbildungskonstanten. Somit entstehen bei der Reaktion in Abbildung 2.1 nur vernachlässigbare Enthalpieunterschiede. Die Entropie jedoch nimmt von links nach rechts auf Grund der Teilchenzunahme zu. Das Gleichgewicht liegt somit auf der Seite des Ethylendiamin-Komplexes.^[28–32]

Kommt es zur Dissoziation eines Ammoniak-Moleküls, so diffundiert dieses schnell in der Lösung von dem Komplex davon und steht für eine Rückanbindung nicht zur Verfügung. Sollte ein Donorzentrum des Ethylendiamins dissoziieren, kann dieser sich nicht weit von dem Metallzentrum entfernen, wodurch eine Rekombination sehr wahrscheinlich wird. Eine simultane Dissoziation beider Donoren hingegen ist unwahrscheinlich. Dies begründet die höhere Stabilität des Ethylendiamin-Komplexes und unterbindet die Rückreaktion zu nahezu vollständig.^[28–32]

Weiterhin können mehrzählige Liganden zusammen mit dem Metallzentrum mehrgliedrige Chelat-Ringe ausbilden. Sollte das Metallzentrum eine π -Rückbindung ermöglichen, so kann es zur Ausbildung eines delokalisierten π -Elektronensystems kommen. Die Stabilität von Chelatringen ist wesentlich von sterischen Faktoren abhängig, weshalb häufig fünf- und sechsgliedrige Chelatringe beobachtet werden.

Auf Grund der Molekülgeometrie in Oktaeder, Tetraeder und dem quadratisch planaren Fall sind fünfgliedrige Chelatringe günstiger als Sechsgliedrige. Eine Ausnahme bilden dabei Liganden, welche ein delokalisiertes π -Elektronensystem ausbilden können (z.B. Acetylacetonat).^[32]

Die zuvor angestellten Überlegungen können in analoger Weise auch auf makrocyclische Liganden übertragen werden. Mit zunehmender Verknüpfung des Liganden kommt es so zu einer zunehmenden Komplexstabilität.

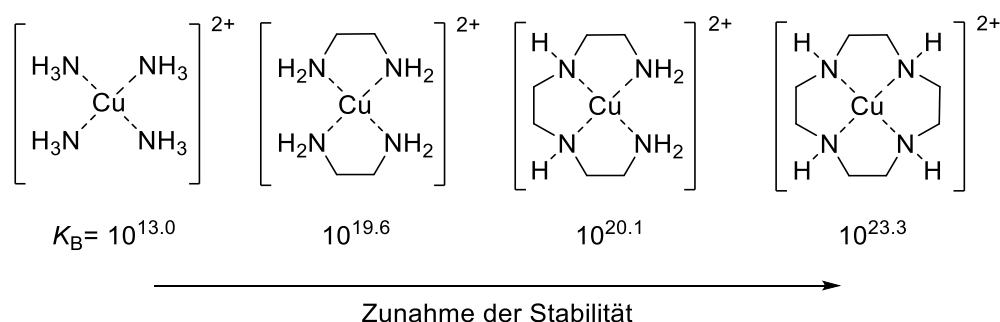


Abbildung 2.2: Beispiele mit zunehmender Komplexstabilität für Kupfer(II)-Amin-Komplexe.^[33]

Makrocyclische Liganden profitieren jedoch nicht ausschließlich vom Chelat-Effekt, es erfolgt eine Erweiterung dieses Effekts zum Makrocyclus-Effekt. Dieser beschreibt die Zunahme der Komplexstabilität über das Maß des reinen mehrfachen Chelat-Effektes hinaus.^[34] Am Beispiel der Kupfer(II)-Amin-Komplexe in Abbildung 2.2 ist zu erkennen, dass die Steigerung der Komplexbildungskonstante des makrocyclischen Komplexes (rechts) deutlich erhöht ist gegenüber dem vierfach chelatisierten Komplex. Die einfache Teilchenzahl ist identisch, somit hat diese keinen Einfluss mehr auf die Entropie. Der Grund liegt vielmehr in der Vororganisation des cyclischen Liganden. Während der offenkettige Ligand durch die Koordination an Freiheitsgraden verliert, bleiben diese für den cyclischen Liganden nahezu unverändert. Der Verlust der Freiheitsgrade fand bereits bei der Synthese der Cyclen statt. Zusätzlich führt für den offenkettigen Liganden die Umorientierung zu einer weiteren Entropieabnahme, welche die Koordination etwas ungünstiger macht.^[33,35]

Bei den unter 1.1 genannten Beispielen wird oftmals erwähnt, dass die Makrocyclen an die vorgesehene Anwendung angepasst werden können. Dies bezieht sich, neben dem Einbau funktioneller Gruppen, wesentlich auf die Ringgröße der genannten Systeme. Durch deren Variation lassen sich einerseits die Affinitäten der Liganden gegenüber bestimmter Metallzentren steuern sowie andererseits deren

Oxidationszustand stabilisieren oder destabilisieren. Ein Beispiel stellen erneut die zahlreichen Porphyrin-Derivate dar. Denn während Porphin-basierte Derivate eine geeignete Kavität für Eisenzentren besitzen, so müssen für die Koordination anderer Metalle Änderungen vorgenommen werden. So zum Beispiel im Coenzym F430. Das Porphyrin ist teilweise hydriert, wodurch das Nickel(II)-Metallion besser koordiniert werden kann.^[19] Corrin hingegen, ein einseitig verkürztes Porphyrin-Derivat, ist in der Lage, Kobalt-Zentren in den Oxidationsstufen +III bis +I zu stabilisieren. In Form der Cobalamine können Kobalt(I)-Zentren erhalten werden, welche unter physiologischen Bedingungen mit Porphyrin nicht zugänglich wären.^[19]

Größere makrocyclische Systeme, wie sie in dieser Arbeit erhalten werden, haben die Eigenschaft, auch multimetallische Komplexverbindungen zu stabilisieren. Auf diese Weise ist es möglich, zwei Metallzentren in geringem Abstand zu fixieren. Dies kann zum Beispiel positive Auswirkungen auf die katalytische Aktivität der Verbindungen haben.^[36–39]

2.2. Von Pyridin zu Bispyrazolylpyridin

Pyridin ist ein sechsatomiger Heterocyclus, welcher formal aus Benzol durch den Austausch einer CH-Einheit gegen ein sp^2 hybridisiertes Stickstoffatom entsteht. Das Elektron im p_z -Orbital des Stickstoffatoms wird in das π -Elektronensystem eingebracht, sodass die Verbindung mit sechs π -Elektronen ein aromatisches Verhalten aufweist. Auf Grund der Elektronegativität des Stickstoffatoms kommt es zum Elektronensog in dessen Richtung, es entsteht ein Elektronenmangelaromat.^[40,41] Es resultiert eine leichte Angreifbarkeit durch Nukleophile in 2/6-Position sowie teilweise auch in 4-Position. Pyridin weist auf Grund der Nukleophilie des Stickstoffatoms einen basischen Charakter auf mit einem pK_a -Wert von 5.3.^[41] Pyridin ist ein wichtiger Synthesebaustein der chemischen Industrie. Auf Grund des Vorkommens in natürlichen Verbindungen wird es insbesondere auch in der Synthese pharmazeutischer Produkte eingesetzt. Weiterhin dient es als technisches Lösungsmittel, Base, Katalysator oder Grundbaustein von Insektiziden oder Herbiziden.^[42] Pyridin wird auch als Ligand in der Chemie eingesetzt, da es sowohl σ -Donor- als auch π -Akzeptor-Eigenschaften aufweist. Die Komplexstabilität der entstehenden Verbindungen kann jedoch um den Faktor sieben erhöht werden, durch die Verbindung von zwei Pyridin-Einheiten zum 2,2'-Bipyridin (bipy).^[30]

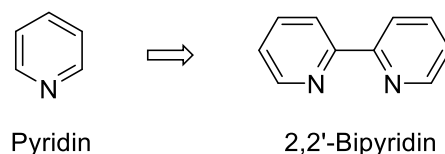


Abbildung 2.3: Vergleich Pyridin und 2,2'-Bipyridin

2,2'-Bipyridin entsteht durch die Verknüpfung zweier Pyridin-Einheiten, zum Beispiel durch die Umsetzung mit Raney-Nickel.^[43] Die Verknüpfung in 2,2'-Position ermöglicht eine zweizählige Koordination des Liganden unter Ausbildung eines stabilen fünfgliedrigen Chelatrings. Auf Grund der guten Ligandeneigenschaften des bipy sind inzwischen Komplexverbindungen mit Metallionen aus fast allen Gruppen bekannt.^[28] Bipyridin wird daher auch als der „am meisten verwendete Ligand“ in der Koordinationschemie beschrieben.^[44] Bipyridin lieferte fundamentale Einblicke in die Thermodynamik und Kinetik von Komplexverbindungen, welche Aufschluss über Photophysik, Photochemie sowie Elektrochemie gab.^[45] Eine dabei sehr häufig untersuchte und modifizierte Verbindung ist der homoleptische Metallkomplex $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ (s. Abbildung 2.4).

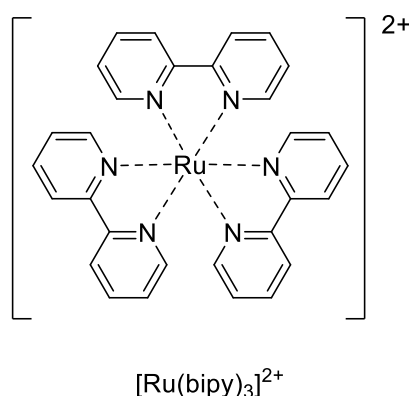


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung von $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$.

Nach der erstmaligen Synthese der Verbindung in den 30er Jahren^[46] löst die Verbindung auf Grund ihrer interessanten photophysikalischen Eigenschaften ein enormes Interesse aus. Heutzutage lassen sich über tausend Publikationen zu $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$ oder dessen Derivaten finden.^[47] Auch wenn die photophysikalischen Eigenschaften der Verbindung für eine Verwendung als Photofarbstoff zum Beispiel für Displays sprechen, findet eine kommerzielle Nutzung der Verbindung derzeit nicht statt. Im Arbeitskreis von *Prof. Dr. W. R. Thiel* wurden durch *Dr. P. Hütchen* ebenfalls Untersuchungen an unterschiedlich funktionalisierten Ruthenium(II)-Bipyridin-Komplexen vorgenommen.^[48]

Neben der Nutzung in mononuklearen Verbindungen ist Bipyridin (in allen Konstitutionen) auch ein wichtiger Baustein der Supramolekularen Chemie, zum Aufbau komplexer multinuklearer Strukturen.^[28]

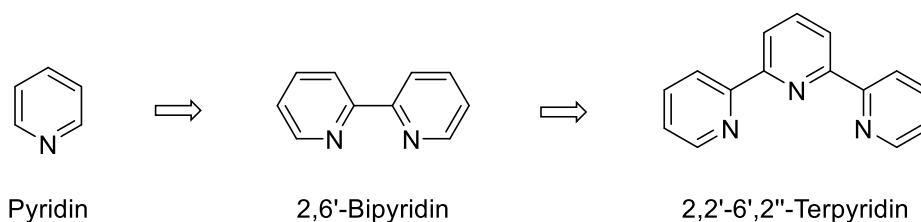


Abbildung 2.5: Vom Pyridin über Bipyridin zum Terpyridin

Beim Versuch Bipyridin im großen Maßstab herzustellen, erhielten *Morgan* und *Burstall* 1932 aus der Umsetzung von 8 kg Pyridin mit 1.5 kg Eisen(III)-Chlorid (340 °C im Autoklaven) 55 g eines farblosen kristallinen Feststoffes als Nebenprodukt. Hierbei handelte es sich um die erste Synthese des 2,2'-6',2''-Terpyridins (terpy).^[49] Terpyridin besitzt in der Erweiterung zu Bipyridin eine zusätzliche Pyridin-Einheit. Hierdurch wird der Komplexstabilität auf Grund der zweifachen Chelatisierung gegenüber Bipyridin erhöht.^[50] Nach der Entdeckung wurde terpy jedoch für einige Jahre unbeachtet gelassen, bevor in den letzten dreißig Jahren das Interesse an dem Liganden stark anstieg.^[50]

Das terpy ist ein typischer Vertreter einer Unterklasse der Chelatliganden: Die Pinzetten-Liganden (engl. *pincer*). Dabei handelt es sich um dreizählige Liganden, deren Donoratome in einer Ebene liegen. Es kommt zu einer nahezu planaren Koordination des Liganden am Metallzentrum, wodurch dieses wie in einer Pinzette von den beiden äußeren Stickstoffatomen in der Bindungstasche fixiert wird.^[51] Liganden dieses Typs werden nach ihren Donoratomen klassifiziert, wobei für diese Arbeit lediglich *NNN*-Pinzetten-Liganden von Bedeutung sind.

Während die photophysikalischen Eigenschaften, wie die Lebensdauer des angeregten Zustandes, der terpy-Komplexverbindungen den bipy-haltigen Komponenten unterlegen sind, ist Terpyridin ein wichtiger Baustein der Supramolekularen Chemie.^[51] Nicht zu vernachlässigen ist die Anwendung monomerer Terpy-Komplexe als homogene Katalysatoren.^[52,53] Terpy wurde bereits mit nahezu jedem Übergangsmetall zu Komplexverbindungen umgesetzt. Die dabei entstandenen Katalysatoren weisen bei einer Vielfalt von Reaktionen eine hohe Aktivität auf. Die Beispiele reichen von CH-Aktivierungen und

Kreuzkupplungsreaktionen, über Oxidationsreaktionen bis hin zu CO₂-Reduktion und künstlicher Photosynthese.^[53] Bei all der Vielfalt weisen Terpyridin-Liganden jedoch einen Nachteil auf. Die Synthese substituierter Derivate ist deutlich schwieriger, als bei bipy zuvor.^[54]

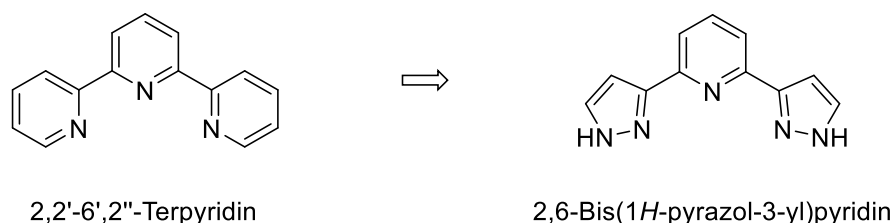
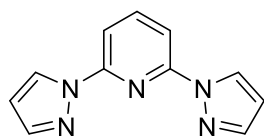


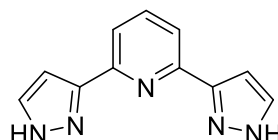
Abbildung 2.6: Vom Terpyridin zum 2,6-Bis(1H-pyrazol-3-yl)pyridin.

An dieser Stelle tritt das 2,6-Bis(1H-pyrazol-3-yl)pyridin (bpp) in Erscheinung. Formal entsteht dieses durch Austausch der beiden äußeren Pyridin-Ringe gegen Pyrazol. Pyrazol ist ein fünfgliedriger Heteroaromat, welcher zwei nebeneinanderliegende Stickstoffatome enthält. Alle Ringatome sind sp²-hybridisiert. Das freie Elektronenpaar eines Stickstoffatoms wird in das aromatische System eingebracht, wodurch ein „Hückel-konformes“ 6- π -Elektronensystem entsteht.^[41] Auf Grund der sechs π -Elektronen, welche auf fünf Atome verteilt sind, handelt es sich um einen Elektronenüberschussaromaten. Weiterhin weist Pyrazol auf Grund der NH-Funktionalität eine geringe Azidität auf.^[55]

Bereits 1977 erstmalig erhalten, war das Interesse an bpp lange Zeit gering.^[56] Erst in den letzten 30 Jahren nahm die Zahl der erhaltenen Komplexe und hergestellten Derivate stetig zu.^[57,58] Die Möglichkeit zur einfachen und sehr variablen Funktionalisierung ist es auch, die das Ligandensystem so interessant macht.^[57] Durch geschickte Synthesewege ist es möglich, den Liganden in nahezu allen Positionen zu funktionalisieren.^[57,58] Die am häufigsten verwendeten Isomere des Bispyrazolopyridins sind 2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin und 2,6-Bis(1H-pyrazol-3-yl)pyridin, welche sich durch die Position der Anbindung des Pyrazols an den Pyridinring unterscheiden.^[57]



2,6-Bis(pyrazol-1-yl)pyridin



2,6-Bis(1H-pyrazol-3-yl)pyridin

Abbildung 2.7: Zwei Isomere des Bispyrazolypyridins.

In dieser Arbeit ist lediglich das in 3-Position verknüpfte Isomer von Bedeutung, weshalb im weiteren Verlauf die allgemeine Bezeichnung „Bispyrazolypyridin“, sowie die Abkürzung „bpp“ auch nur dieses Isomer beschreibt. Die Synthese des Liganden ist unter 4.2.1 beschrieben.

Die NH-Funktionalität des 3,3'-Derivates erlaubt auch nach Aufbau des Ligandengrundgerüsts eine Modifikation des Liganden in unmittelbarer Nähe zu dem koordinierenden Stickstoffatom. Die hierbei verwendete Reaktion, sowie der zugehörige Mechanismus, werden im Kapitel 4.2.2 genauer erläutert. In der Vergangenheit wurden über diesen Weg im Arbeitskreis von *Prof. Dr. W. R. Thiel* zahlreiche bpp-Derivate erhalten. *D. Zabel* erhielt eine Reihe phenyl- und benzyl-substituierter bpp-Derivate, welche er einsetzte, um Dichloridkomplexe der zweiwertigen Eisen- und Cobalt-Ionen herzustellen. Eine Untersuchung der Metallkomplexe bei der Polymerisation von Ethen wies für die erhaltenen Eisenkomplexe eine gute Aktivität auf. Er konnte zeigen, dass die Substitution am bpp einen starken Einfluss auf die katalytische Aktivität ausübt. Katalysatoren mit einem sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatom, welches unmittelbar an das Pyrazol-Stickstoffatom gebunden ist, weisen keine Aktivität auf (s. Abbildung 2.8 rechts).^[59]

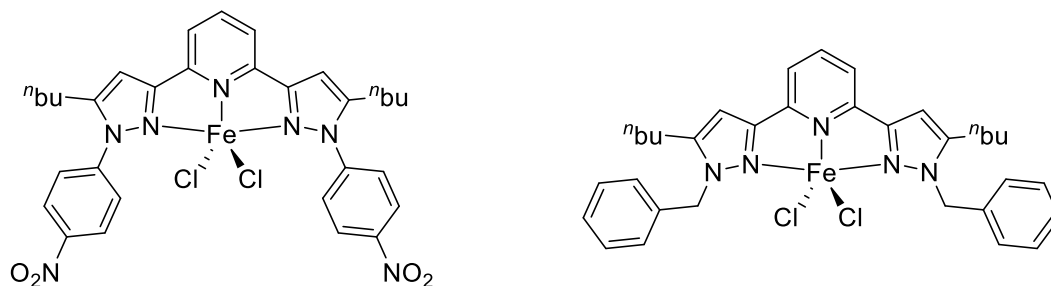


Abbildung 2.8: Eisenkomplexe erhalten von Zabel.^[59]

Unter Einbau eines Ruthenium(II)-Zentrums in ein mit Allyl und *n*-Butyl funktionalisiertes bpp-Derivat gelang es *L. Taghizadeh Ghoochany*, einen hoch potenten Katalysator für die katalytische Transferhydrierung zu entwerfen, welcher von

P. Weingart weiterentwickelt wurde.^[60,61] Mit diesem Katalysator ist es nicht nur möglich, Acetophenon in kürzester Zeit zu Phenylethanol zu überführen.^[62] Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen gemäß der Prinzipien von Le Chatelier war es möglich, hierfür auch Ethanol als Reduktionsmittel aus nachwachsenden Rohstoffen zu verwenden.^[63] *P. Weingart* hat zusätzlich Modifikationen im Liganden Rückgrat des Liganden vorgenommen und deren Einfluss auf die katalytische Aktivität untersucht. Dabei konnte eine Korrelation der Aktivität mit den entsprechenden Hammett-Parametern der Substituenten festgestellt werden.^[64]

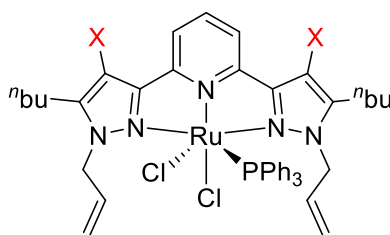


Abbildung 2.9: Ruthenium(II)-Katalysator von *Taghizadeh Ghoochany* und *Weingart* (*X* bezeichnet die Stelle der unternommenen Funktionalisierung durch *Weingart*).^[60,61]

Erste Untersuchungen multinuklearer Komplexe wurden von *C. Groß* angestellt. Er kombinierte eine *bpp*-Einheit mit zwei Triphenylphosphan-Einheiten und konnte auf diese Weise einen langkettigen, pentadentaten Liganden herstellen.^[65] Er erhielt eine Reihe trinuklearer Komplexverbindungen unter Verwendung von Iridium(III), Ruthenium(II), Kobalt(II) sowie Zink(II). Im Falle der trinuklearen Komplexe mit der Kombination Ir(III)-Co(II)-Ir(III) und Ir(III)-Zn(II)-Ir(III) (s. Abbildung 2.10) wurde eine Aktivitätssteigerung bei der katalytischen Transferhydrierung im Vergleich zu den homonuklearen Ir(III)-Ir(III) Komplexen beobachtet.^[65]

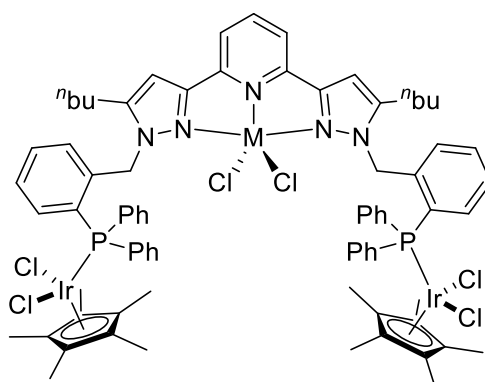


Abbildung 2.10: Trinuklearer Komplex nach *Groß* ($M \triangleq \text{Co(II)}, \text{Zn(II)}$).^[65]

2.3. Dinukleare Komplexsysteme

Neben mononuklearen homogenen Katalysatoren rückten in den letzten Jahren dinukleare Katalysatorsysteme mehr und mehr in den Fokus der aktuellen Forschung.^[39,38,66–78,79] Dinukleare Komplexsysteme katalysieren eine Vielzahl chemischer Reaktionen, oftmals mit einer höheren Ausbeute oder Selektivität als mononukleare Verbindungen.^[67] Dabei sehr häufig untersucht sind Polymerisationsreaktionen mit Nickel(II),^[39,68–75] aber auch Eisen(II)^[36,37] und Kobalt(II)^[76,77] wurden verwendet.

In Analogie zu natürlichen Systemen, wie zum Beispiel der Urease, ist ein wichtiges Ziel solcher Systeme, die Distanz zwischen den beiden aktiven Metallzentren möglichst gering zu halten.^[66] Eine Möglichkeit dies zu erreichen, ist die Verwendung makrocyclischer Liganden.^[36–39,80] Werden zwei Metallzentren in räumliche Nähe zueinander gebracht, so kann eine Kooperativität beobachtet werden.^[81,78]

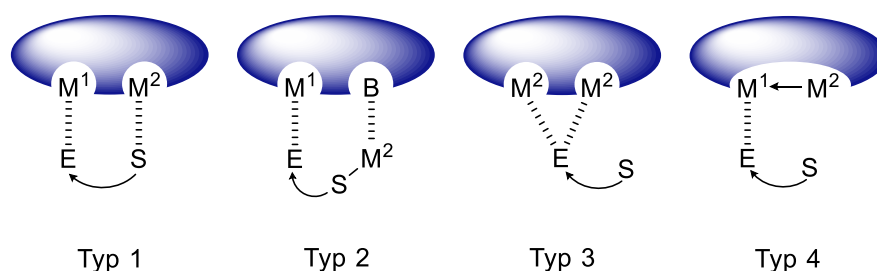
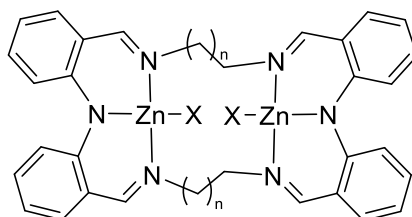


Abbildung 2.11: Vier Typen der Kooperativität bimetallischer Systeme.^[82]

Hong unterscheidet dabei vier Typen von katalytisch relevanter Kooperativität für Systeme, bei denen die Liganden der Metallzentren miteinander verbunden sind (s. Abbildung 2.11).^[82] Beim ersten Typ kommt es zu einer Koordination des Substrats, sowie des Edukts. Durch die räumliche Nähe der Zentren und damit auch Reaktanden kommt es zu einer schnelleren Reaktion, wenn zum Beispiel das Edukt durch ein lewissaures Metallzentrum aktiviert wird. Dies verhält sich beim zweiten Typ ähnlich, nur kommt es hier nicht zu einer direkten Metallzentrenanbindung (M^2), sondern zu einer Anlagerung über Lewis-Wechselwirkungen. Im Falle des dritten Typs wird das Edukt von beiden Metallzentren koordiniert und kann hierüber für eine Reaktion mit dem Substrat aktiviert werden. Im vierten Typ wird das Edukt lediglich von einem Metallzentrum koordiniert. Das zweite Metallzentrum kann durch elektronische Wechselwirkungen eine Aktivierung des Edukts herbeiführen.^[65,82]

Dass der Abstand zwischen den Metallzentren entscheidend ist, zeigt das Beispiel von *Williams* und Mitarbeitern, dargestellt in Abbildung 2.12.^[38] Untersucht wurde die Aktivität in der Ring-Öffnungs-Polymerisation von Lactid zur Herstellung biologisch abbaubarer Polymere. Es konnte gezeigt werden, dass die TOF für die Verbindung mit $n = 2$ fast doppelt so hoch ist als jene für $n = 1$. Die zu dicht beieinander liegenden Metallzentren haben demnach einen negativen Einfluss. Beide dinuklearen Komplexe überstiegen aber die Aktivität der mononuklearen Verbindung.^[38]



Williams et al.

Abbildung 2.12: Dinuklearer Komplex nach *Williams et al* ($n = 1, 2$).^[38]

Takeuchi untersuchte die Copolymerisation von Ethylen mit Acrylsäureanhydrid unter Verwendung mono- und dinuklearer Palladium(II)-Komplexe. Er beobachtete, dass bei Verwendung des dinuklearen, makrocyclischen Komplexes die Menge der eingebauten Einheiten Acrylsäureanhydrid bis zu sechs Mal höher war, als bei Verwendung des mononuklearen Komplexes.^[36]

2.4. Katalytische Transferhydrierung

Die in dieser Arbeit aufgeführten Verbindungen, insbesondere jene mit Ruthenium(II)-Zentren, wurden teilweise in katalytischen Testreaktionen auf deren Aktivität hin untersucht. Eine dabei verwendete Reaktion ist die katalytische Transferhydrierung.

Hydrierungen von ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff oder Kohlenstoff-Heteroatom-Bindungen sind von großer Bedeutung in der modernen organischen Synthese.^[83] Die dabei am häufigsten verwendeten Methoden sind einerseits die stöchiometrische Umsetzung mit Metallhydriden (z.B. LiAlH_4) oder die heterogen katalysierte Umsetzung mit elementarem Wasserstoff.^[84] Beide Verfahren finden technische Anwendung, weisen jedoch dennoch einige Nachteile auf.^[85]

Die katalytische Hydrierung an Metallpartikeln geht auf *P. Sabatier* zurück, der erstmals 1897 ungesättigte organische Verbindungen mit elementarem Wasserstoff

hydrierte.^[86] Seitdem ist die Nickel-basierte Hydrierung von Fetten und Fettsäuren zu Bildung leicht verarbeitbarer Hartfette eine wichtige industrielle Anwendung der Hydrierung im jährlichen multimillionen Tonnenmaßstab.^[86] Die Hydrierung mit elementarem Wasserstoffgas erfordert jedoch sehr hohe Drücke sowie Temperaturen. Dies bringt einerseits die Notwendigkeit spezieller, aufwendig hergestellter Apparaturen mit sich und andererseits ist die Gefahr durch Explosionen, des bei hohen Drücken selbstzündenden Gases, allgegenwärtig.^[85] Weiterhin ist bei den meist notwendigen harschen Reaktionsbedingungen eine Chemoselektivität nicht gegeben.^[85] Durch die Entdeckung von LiAlH_4 sowie NaBH_4 in den 40er- und 50er- Jahren konnten teure Metallhydride auf Basis seltener Erden substituiert werden, wodurch kostengünstige und chemoselektive Hydrierungen, insbesondere von Feinchemikalien, möglich wurden.^[85,87] Heutzutage finden diese besonders in der pharmazeutischen Industrie zur Wirkstoffsynthese Anwendung.^[85] Der stöchiometrische Einsatz der Metallhydride und Borane bringt jedoch eine große Menge an meist toxischem Abfall mit sich.^[85] Hierdurch entstehen hohe Entsorgungskosten. Im Sinne der „grünen Chemie“ gilt es jedoch, Nebenprodukte zu vermeiden und damit die Atomökonomie zu erhöhen.^[88]

Die katalytische Transferhydrierung wurde erstmal 1903 beschrieben.^[89,90] Sie bezeichnet einen Wasserstoffübertrag von einem Donormolekül auf ein Akzeptormolekül, vermittelt von einem Metallkatalysator. Von anfänglich großer Bedeutung war die *Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion* entwickelt in den 20er Jahren.^[91] Die Reaktion benötigte jedoch einen hohen, nahezu stöchiometrischen Einsatz der feuchtigkeitsempfindlichen Katalysatoren, wodurch diese Reaktionen weniger attraktiv waren.^[89] Der Einzug der Übergangsmetallkomplexe in das Feld der Transferhydrierung ermöglichte dann in den 60er Jahren die Verwendung von sekundären Alkoholen als Wasserstoffquelle.^[89] Anfänglich kamen Iridium(III)-Katalysatoren zu Einsatz, doch das Spektrum wurde schnell auf weitere Übergangsmetalle erweitert.^[89,92]

Unter Einsatz von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{Cl})_2]$ gelang 1971 die Transferhydrierung von Acetophenon zu Phenylalkohol.^[93] Durch den Zusatz der Base NaOH konnte die Ausbeute derselben Reaktion zwanzig Jahre später um ein Vielfaches gesteigert werden.^[89,94]

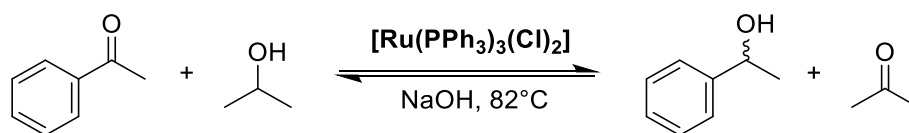


Abbildung 2.13: Katalytische Transferhydrierung von Acetophenon.

Zur Untersuchung des Mechanismus des Wasserstoffübertrags wurden bereits einige Lösungen postuliert. So wird für eine Reaktion nach *Meerwein, Pondorf* und *Verley* eine direkte Hydridübertragung des Donormoleküls auf das Akzeptormolekül angenommen.^[95] Im Falle von Übergangsmetallkatalysatoren wird jedoch eine hydridische Zwischenstufe postuliert. Je nach Aussehen dieser Zwischenstufe wird unterschieden zwischen dem monohydridischen und dem dihydridischen Reaktionsmechanismus.^[61]

Der dihydridische Reaktionsmechanismus wurde von *Bäckvall et al.* für die Umsetzung mit $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{Cl})_2]$ postuliert, basierend auf der erheblichen Umsatzsteigerung der Reaktion bei Zugabe einer Base.^[96] Er nimmt dabei an, dass sich durch eine zweimalige Koordination und anschließende β -H-Eliminierung des Lösungsmittels Isopropanol, $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3(\text{H})_2]$ als reaktive Spezies ausbildet und den Katalysezyklus durchläuft.^[96,97]

Die monohydridische Route, zurückgehend auf *Noyori*, postuliert hingegen bereits die einfach hydrierte Form des Katalysators als aktive Spezies.^[98,88] Unterschieden werden kann diese Route zusätzlich in einen *inner sphere* und einen *outer sphere* Mechanismus.^[88]

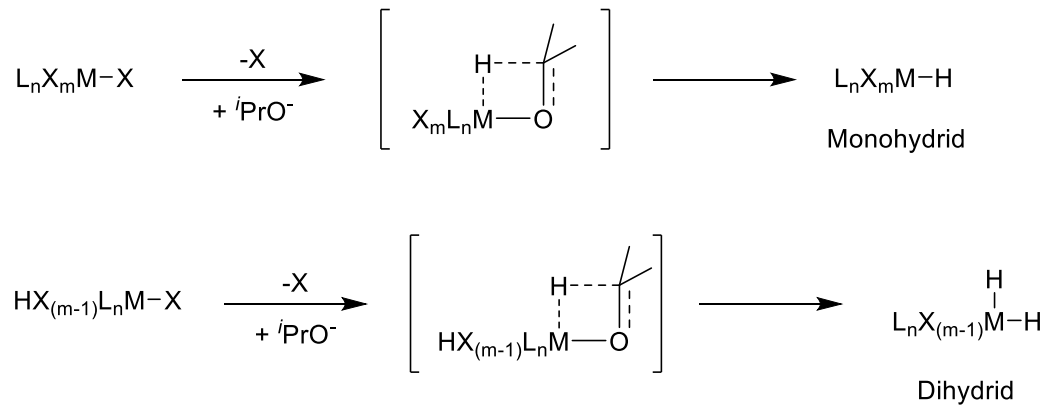


Abbildung 2.14: Aktivierung der Katalysatoren.^[88]

Eine Unterscheidung zwischen den beiden Routen lässt sich über die Racemisierung isotopenmarkierter Alkohole treffen. Im Falle einer monohydridischen Route behalten die Wasserstoffatome ihre „Identität“, während es bei einem dihydridischen Mechanismus zu einem Austausch kommt.^[99]

3. Motivation und Zielsetzung

Bispyrazolylpyridine stellen eine besonders vielseitige und gut zugängliche Ligandenklasse dar, die daher in zahlreichen Gebieten Anwendung findet. Basierend auf den im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. R. Thiel vorhandenen Vorkenntnissen zu dieser Klasse sollen zwei Einheiten Bispyrazolylpyridin miteinander verbunden werden, um auf diese Weise hexadentate Liganden zur Bildung multinuklearer Komplexverbindungen zu erhalten.

Die Basis bilden dabei 2,6-Bis(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin sowie dessen *n*-Butylsubstituiertes Analogon. Deren Synthese sollte zunächst auf Basis der Vorarbeiten nachvollzogen werden. Zur Verknüpfung zweier Einheiten bpp wurden mehrere Ansätze verfolgt. Auf Grund der in der Einleitung aufgeführten Bedeutung und der Vorteile makrocyclischer Liganden war zunächst das Ziel die Ausbildung einer modular aufgebauten Ringstruktur. Die bpp-Einheiten sollten, wie Bausteine zusammen mit weiteren veränderbaren Einheiten zusammengesetzt werden. Die Flexibilität des Baukastensystems sollte anschließend genutzt werden, um auch geöffnete, langkettige Liganden als Gegenstück zu den Makrocyclen zu erhalten.

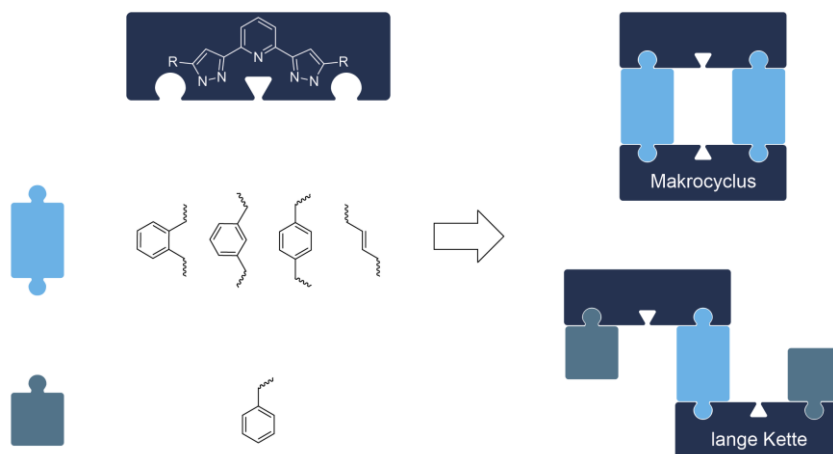


Abbildung 3.1: "Baukasten" zum Aufbau der dimeren Liganden.

Unter Verwendung von 3d-Übergangsmetallen konnten D. Zabel und C. Groß bereits mononukleare Komplexverbindungen erhalten, welche eine katalytische Aktivität, z. B. in der Polymerisation von Ethylen oder Hydrosilylierung aufwiesen. Basierend hierauf sollte nun die Synthese dinuklearer Komplexverbindungen erfolgen, sowohl in homo- als auch heterobimetallischer Form.

Um einen spektroskopischen Einblick in die Natur und das Verhalten der Komplexverbindungen in Lösung zu erhalten, sollten die meist paramagnetischen 3d-Übergangsmetalle durch die diamagnetischen Metallionen Palladium(II) und Platin(II) ersetzt werden. Hiermit wird eine vollständige Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie, auch temperaturabhängig, ermöglicht. Das variable Ligandensystem bietet hierfür die Möglichkeit den Einfluss der einzelnen Bausteine auf die Eigenschaften der resultierenden Komplexe zu untersuchen. Weiterhin kann durch den Vergleich der dinuklearen Komplexe mit der mononuklearen Spezies der Einfluss der Metall-Metall-Distanz auf das Verhalten der Verbindungen in Lösung beobachtet werden.

Nach den Vorarbeiten von *L. Taghizadeh Ghoochany* und *P. Weingart* erwiesen sich Ruthenium(II)-Komplexe unter Verwendung von *bpp* als geeignete Katalysatoren in der Transferhydrierung von Ketonen. Basierend darauf wurden dinukleare Ruthenium(II)-Komplexe als ein Ziel dieser Arbeit definiert. Diese Verbindungen sollten ebenfalls hinsichtlich deren Aktivität in der katalytischen Transferhydrierung untersucht werden. Von Interesse ist dabei, ob die räumliche Nähe zweier Metallzentren eine Auswirkung auf die Aktivität der Verbindungen hat. Zusätzlich sollten eine Reihe mononuklearer Ruthenium(II)-Komplexe mit unterschiedlich funktionalisierten *bpp*-Derivaten synthetisiert werden. Der Einfluss der Substituenten auf die katalytische Transferhydrierung sollte ebenfalls untersucht werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Struktur der Arbeit

Die Ergebnisse, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, sind in vier Kapitel aufgeteilt. Zunächst wird die Synthese und Charakterisierung der verwendeten Liganden beschrieben und deren Entwicklung aufgezeigt. Die darauffolgenden drei Kapitel befassen sich mit der Anwendung dieser Liganden zur Synthese mono- und multimetallischer Komplexverbindungen. Aufgeteilt sind diese jeweils nach den unterschiedlichen Metallzentren und der damit verbundenen variierenden Koordinationsumgebung. Das zweite Kapitel enthält ausgewählte homo- und heterobimetallische Komplexverbindungen unter Verwendung der 3d-Übergangsmetallionen Eisen(II), Kobalt(II) und Kupfer(II). Im dritten Kapitel werden die homobimetallischen, quadratisch planaren Komplexverbindungen der Übergangsmetallionen Palladium(II) und Platin(II) zusammengefasst. Die Dynamik dieser Verbindungen in Lösung wurde dabei mittels ν T-NMR-Spektroskopie untersucht. Das abschließende vierte Kapitel befasst sich mit den erhaltenen oktaedrischen Ruthenium(II)-Verbindungen. Die mono- und dinuklearen Komplexe wurden hinsichtlich ihrer Aktivität in der katalytischen Transferhydrierung untersucht.

4.2. Aufbau des Ligandensystems

4.2.1. Grundbausteine

Die Basis für alle im folgenden Kapitel vorgestellten Liganden bildet Bispyrazolylpyridin, oder auch bpp. Dieses wurde bereits unter 2.2 vorgestellt und fand in zwei Formen Anwendung: zum einen das unfunktionalierte bpp und zum anderen das $\text{bpp}^{n\text{-bu}}$, welches im Rückgrat der Pyrazolringe mit *n*-Butylgruppen versehen wurde.

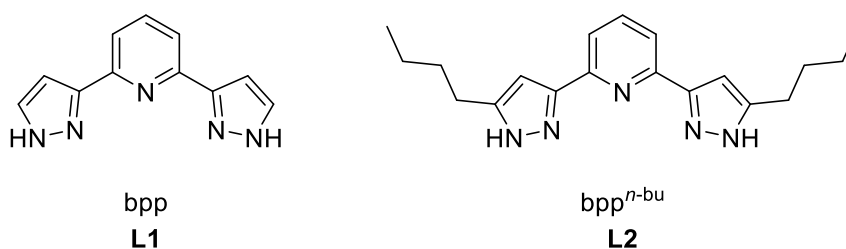


Abbildung 4.1: Darstellung der verwendeten Bispyrazolylpyridin-Derivate.

Hergestellt wurde 2,6-Bis(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (**L1**, bpp) über eine vierstufige, bereits literaturbekannte Synthese, ausgehend von der preisgünstigen 2,6-Pyridin-dicarbonsäure als Startmaterial.^[62,65,100,101] Durchlaufen werden dabei Diethyl-2,6-dipicolinat (83 %), 2,6-Diacetylpyridin (68 %) und 2,6-Di((*N,N*-dimethyl-amino)-oxoprop-2-enyl)pyridin (79 %) als Zwischenprodukte.

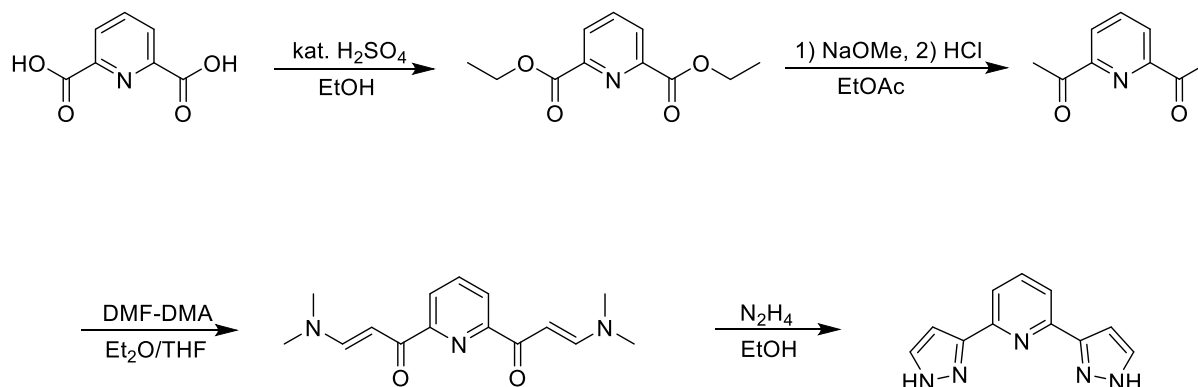


Abbildung 4.2: Vierstufige Synthese von **L1**.

Begonnen wird mit einer sauerkatalysierten Fischer-Veresterung der Pyridin-dicarbonsäure mit Ethanol, unter Verwendung geringer Mengen Schwefelsäure als Katalysator.^[102] Diese Reaktion unterliegt einem Gleichgewicht zwischen der Veresterung und der Verseifung, welche die Rückreaktion darstellt. Zur Optimierung der Ausbeute wurde daher der Alkohol im hohen Überschuss eingesetzt und diente zugleich auch als Lösungsmittel. Zusätzlich wurde Toluol als „Schleppmittel“ eingesetzt und kontinuierlich während der Reaktion destilliert. Hierdurch soll entstandenes Wasser aus der Reaktionsmischung entfernt und das Gleichgewicht noch weiter auf die Seite des Diesters verschoben werden.^[61] Erhalten wurde Diethyl-2,6-dipicolinat mit einer Ausbeute von 83 %. Dieses wurde anschließend über eine Claisen-Kondensation mit Ethylacetat in einen β -Ketoester überführt, welcher im Anschluss direkt mittels Salzsäure zu 2,6-Diacetylpyridin hydrolysiert wurde.^[58,103] Das 2,6-Diacetylpyridin, erhalten mit einer Ausbeute von 68 %, wurde dann in einer Kondensationsreaktion mit DMF-DMA umgesetzt, um das zweifache Enaminon 2,6-Di((*N,N*-dimethyl-amino)oxoprop-2-enyl)pyridin zu erhalten.^[100] Das mit einer Ausbeute von 79 % erhaltene Enaminon wurde abschließend unter Verwendung von Hydrazin-Hydrat in einer Cyclisierungsreaktion in den gewünschten Liganden **L1** überführt. Die Ausbeute des letzten Schrittes betrug 77 %, womit sich eine Gesamtausbeute für **L1** über alle vier Stufen von 34 % ergibt.

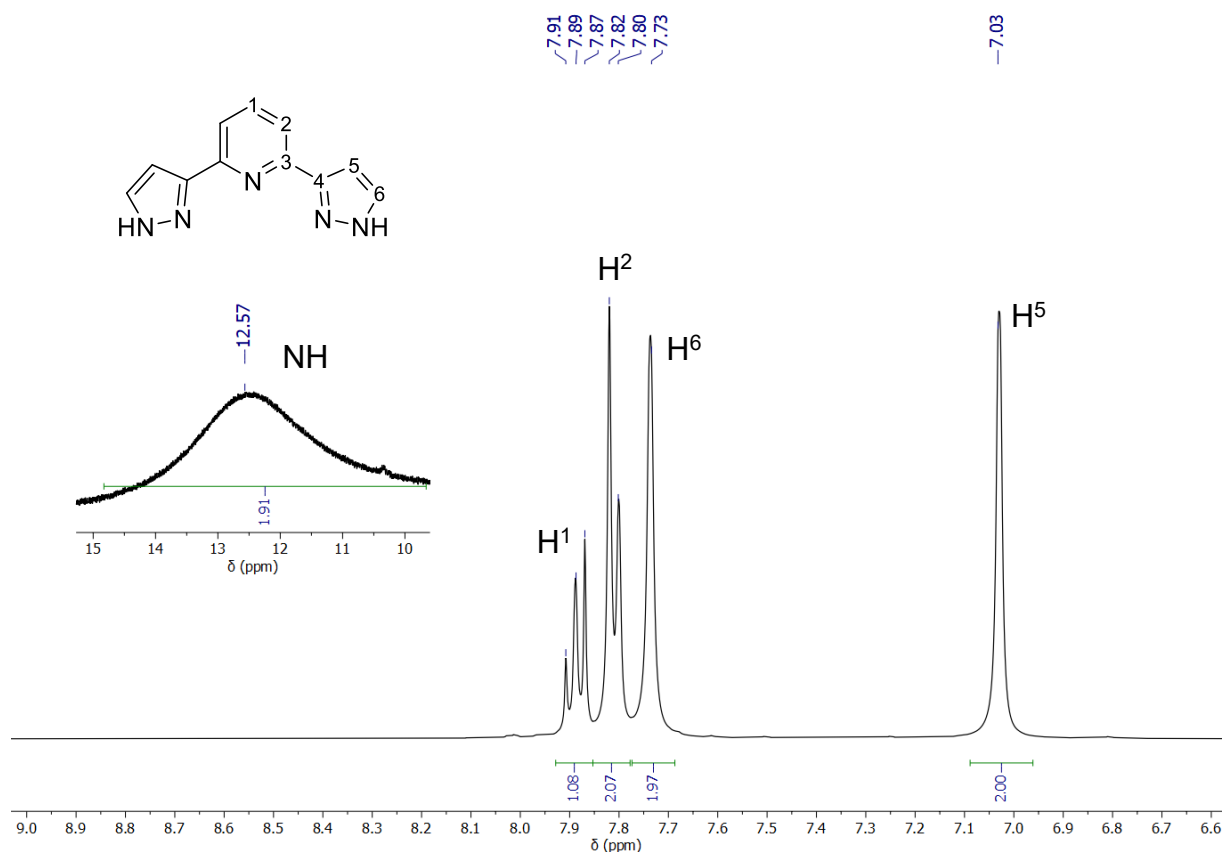


Abbildung 4.3: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **L1** (400 MHz, DMSO-d_6 , 295 K).

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum von **L1** deckt sich mit den Erwartungen von fünf Signalen für fünf unabhängige Wasserstoffatome. Ein Triplett bei 7.89 ppm und ein Dublettsignal bei 7.81 ppm können den beiden Protonen des Pyridinrings H¹ und H² zugeordnet werden. Interessanter sind jedoch die beiden Singulettssignale bei 7.73 ppm (H⁶) und 7.03 ppm (H⁷), welche den beiden Pyrazol-Protonen zugehörig sind. Diese weisen eine sehr starke Differenz von 0.7 ppm auf. Dieser Unterschied ist nicht alleine mit der Verbindung zum Pyridinring zu begründen, vielmehr ist dies eine häufige Beobachtung für Pyrazol sowie dessen Derivate.^[104] Weiterhin wäre für die Signalaufspaltung dieser Protonen jeweils ein Dublettsignal zu erwarten, zu erkennen sind jedoch lediglich breite Singulettssignale. Generell weisen alle Signale des Spektrums eine Verbreiterung auf. Diese wird von der möglichen Tautomerie des NH-Protons hervorgerufen (s. Abbildung 4.4). Hierbei kommt es zu einem schnellen Positionstausch des Wasserstoffatoms an den beiden Pyrazol-Stickstoffatomen.^[105,106] Dieser dynamische Prozess sorgt für eine Signalverbreiterung, welche besonders die Pyrazol-Protonen sowie das NH-Proton bei 12.57 ppm betrifft.

Ergebnisse und Diskussion

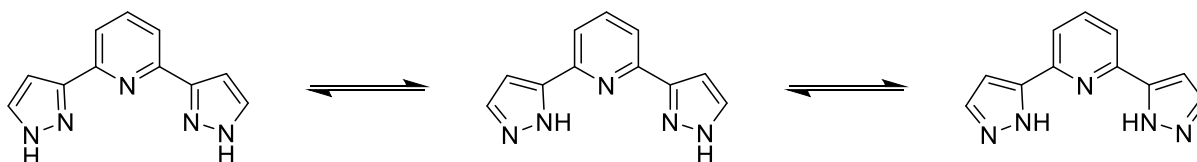


Abbildung 4.4: NH-Tautomerie von L1.

Dieser Effekt wird im ^{13}C -NMR-Spektrum von L1 (s. Abbildung 4.5) verstärkt dargestellt. Hier sind insbesondere die Signale der Kohlenstoffatome der Pyrazolringe sehr stark verbreitert und lediglich bei erhöhter Messtemperatur von 323 K zu beobachten.

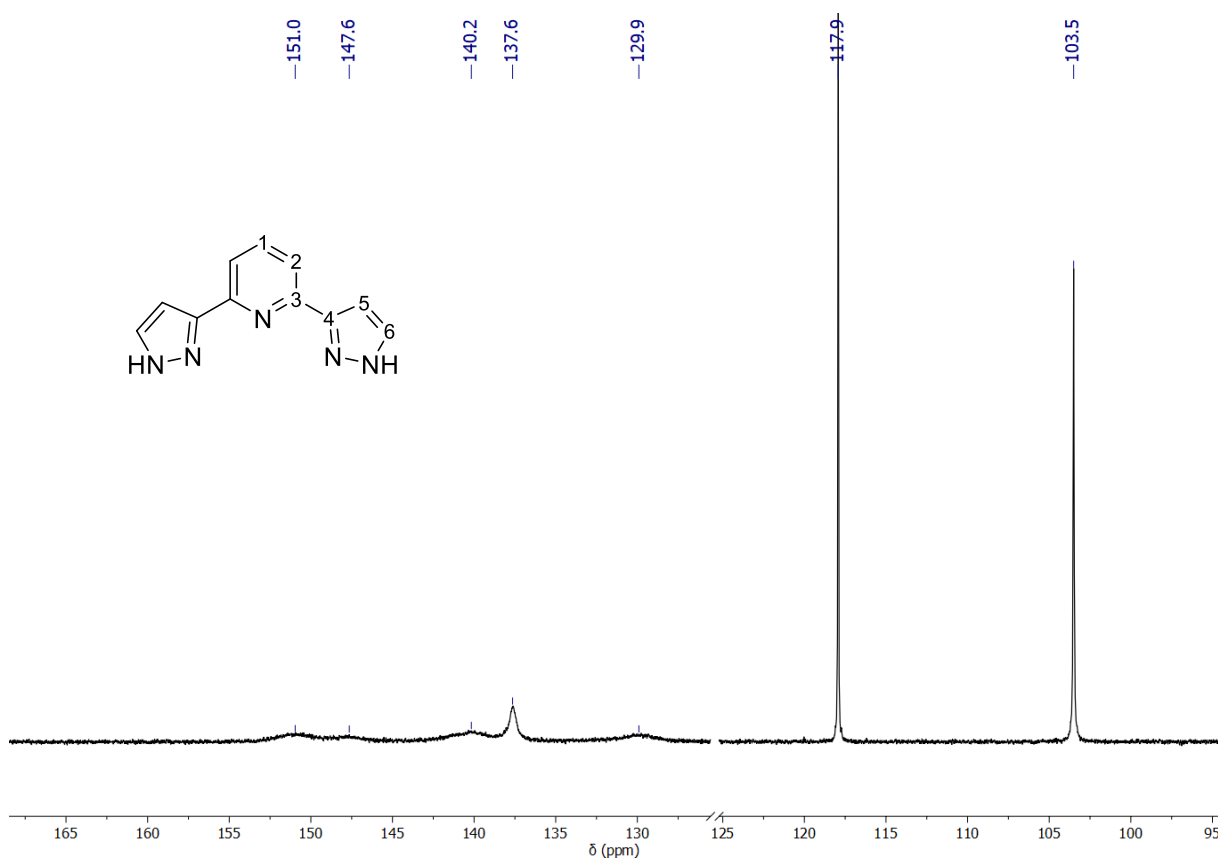


Abbildung 4.5: ^{13}C -NMR-Spektrum von L1 (151 MHz, DMSO-d_6 , 323 K).

Der Ligand L1 konnte analysenrein erhalten werden und auch die übrigen durchgeführten analytischen Charakterisierungsmethoden sind übereinstimmend mit den in der Literatur zu findenden Daten.^[62,65,100,101] Der Grundbaustein konnte im Folgenden erfolgreich zur Synthese dimerer Liganden eingesetzt werden.

Der zweite Grundbaustein 2,6-Bis(1*H*-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin (**L2**, $\text{bpp}^{n\text{-bu}}$) unterscheidet sich von **L1** durch zwei *n*-Butylgruppen in 5-Position des Pyrazolrings. Erhalten werden konnte dieser über eine dreistufige literaturbekannte Synthese, ebenfalls ausgehend von der 2,6-Pyridindicarbonsäure.^[61,62,101,107] Die erste Stufe war hierbei analog zu **L1**, eine Fischer-Veresterung zu Diethyl-2,6-dipicolinat.^[61,102] Dieses wurde ebenfalls über eine Claisen-Kondensation in das in Abbildung 4.6 unten links dargestellte Tetraketon überführt.^[61,103] Dies ist ein wichtiger Schritt, um das breite Spektrum an unterschiedlich funktionalisierten Bispyrazolylpyridinliganden zu ermöglichen. In dieser Arbeit wurde hierfür lediglich 2-Hexanon verwendet. Wenn jedoch weitere, unterschiedlich aufgebaute Ketone an den Diester addiert werden, kann eine Vielzahl von unterschiedlichen bpp -Liganden realisiert werden. Dies wurde in der Vergangenheit bereits mehrfach im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Werner R. Thiel* praktiziert.^[59–61,65] Das Zwischenprodukt wurde ohne weitere Aufreinigung direkt umgesetzt. Im Gegensatz zu **L1** erfolgte hier jedoch keine saure Hydrolyse, stattdessen wurde eine direkte Cyclisierung über eine Kondensation mittels Hydrazin-Hydrat durchgeführt.^[61] Die Ausbeute über die letzten beiden Reaktionsschritte betrug 41% womit sich eine Gesamtausbeute, bezogen auf die 2,6-Pyridindicarbonsäure von 34 % ergibt.

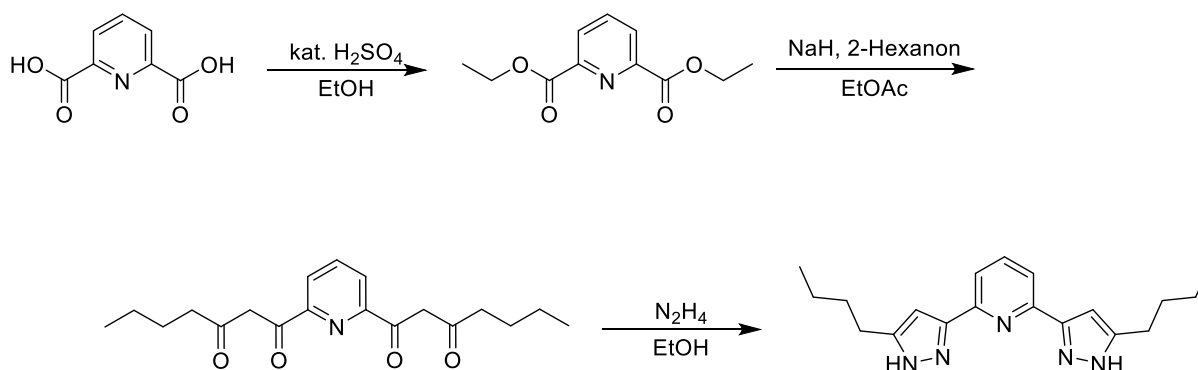


Abbildung 4.6: Dreistufige Synthese zu **L2**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **L2** ist zunächst eine Hochfeldverschiebung aller Signale im Vergleich zu **L1** sichtbar, hervorgerufen durch den +I-Effekt der *n*-Butylgruppe. Weshalb die stärkste Verschiebung von 0.5 ppm für das Signal des verbleibenden Pyrazol-Wasserstoffatoms zu beobachten ist. Zusätzlich sind für die *n*-Butylgruppe vier weitere Signale zwischen 0.93 und 2.70 ppm zu erkennen. Auch in diesem NMR-Spektrum ist eine leichte Signalverbreiterung, der Resonanzen für H^2 und H^5 zu beobachten, hervorgerufen von der möglichen NH-Tautomerie.

Durch den Wechsel des Lösungsmittels zu aprotischem CDCl_3 scheint diese jedoch teilweise unterdrückt zu werden.^[106] Das Signal der NH-Protonen ist in diesem Lösungsmittel ebenfalls nicht sichtbar.^[106]

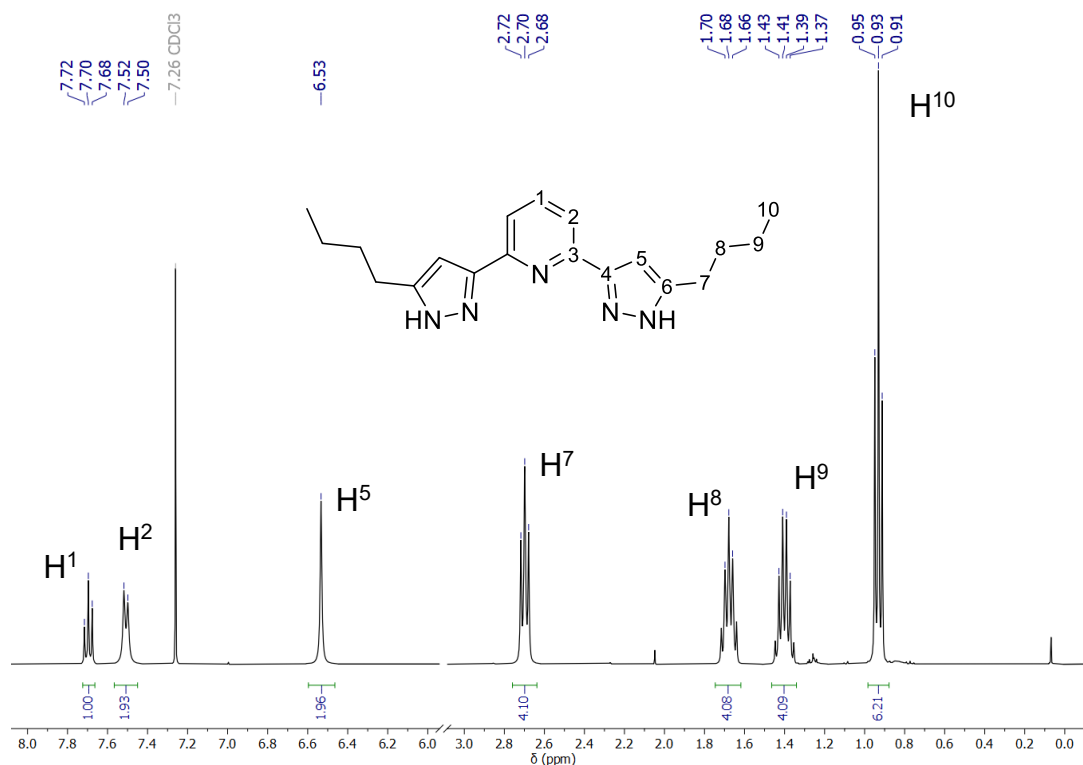


Abbildung 4.7: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **L2** (400 MHz, CDCl_3 , 295 K).

Wie bereits für **L1**, ist auch im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **L2** eine stärkere Auswirkung der NH-Tautomerie zu beobachten. So zeigen die Signale der quartären Pyrazol-Kohlenstoffatome C^6 und C^4 eine Verbreiterung. Eine weitere Besonderheit, welche sich allen $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren von Liganden basierend auf **L2** zeigen wird, ist die ungewöhnliche Anordnung der Signale für C^7 und C^8 . Zu erwarten wäre eine Abnahme der chemischen Verschiebung, je weiter die Kohlenstoffatome vom Pyrazolring entfernt sind. Für C^7 und C^8 sind die Signale jedoch vertauscht. Dies lässt sich anhand von ^1H , ^{13}C -HMQC-Spektren gut zuordnen.

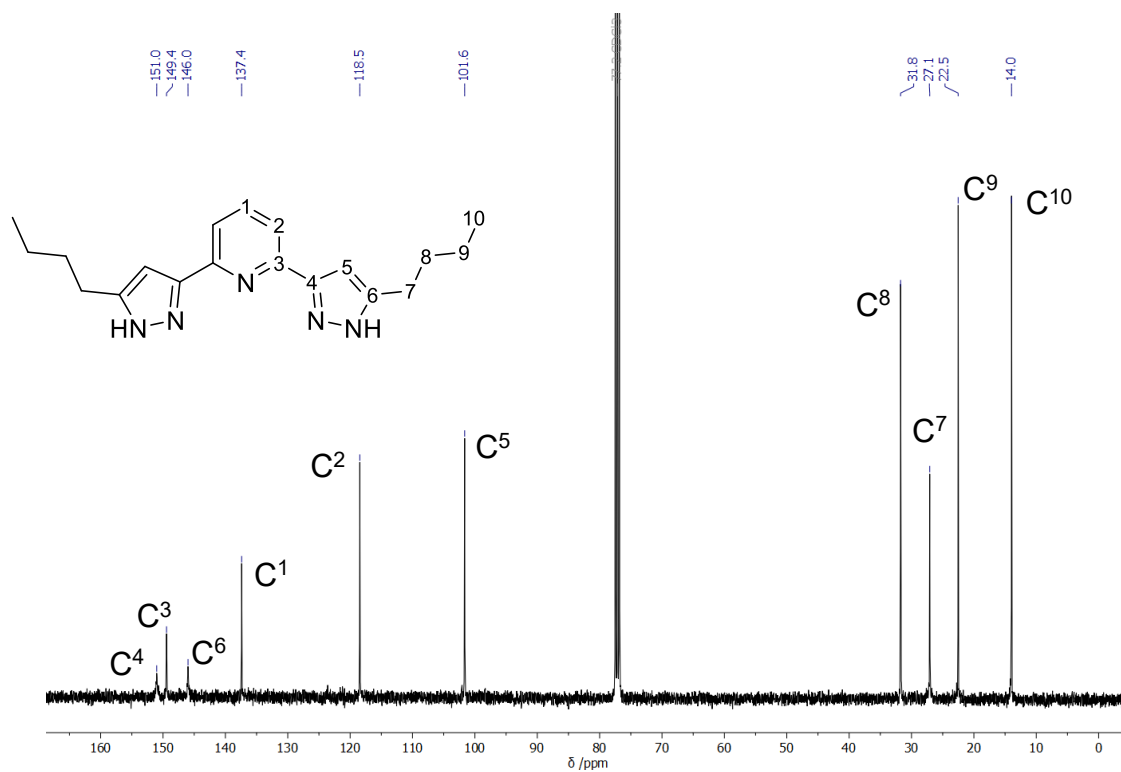


Abbildung 4.8: ^{13}C -NMR-Spektrum von **L2** (101 MHz, CDCl_3 , 295 K).

Auch für **L2** konnte eine Elementaranalyse den analytisch reinen Erhalt des Grundbausteins bestätigen, weshalb auch dieser zur Synthese dimerer Liganden eingesetzt wurde.

4.2.2. Funktionalisierung des bpp

Die Synthese aller in den folgenden Kapiteln beschriebenen Liganden **L3** bis **L14** folgt grundlegend demselben Reaktionsmechanismus. Dieser wird an dieser Stelle detailliert erläutert, findet bei allen Synthesen Anwendung und folgt den bereits literaturbekannten Synthesen zur Funktionalisierung von bpp-Liganden.^[57–61,65,101,108]

Begonnen wird mit einer Deprotonierung des entsprechenden Grundbausteins **L1** oder **L2** unter Verwendung der Base Natriumhydrid. Durchgeführt wird diese in wasserfreiem und entgastem THF, da dieses nicht mit NaH reagiert und die entstehenden Anionen solvatisiert. Natriumhydrid wird im Überschuss zugegeben, um eine zweifache Deprotonierung des bpp sicherzustellen, wobei ein Dianion entsteht. An dieser Stelle zeigt sich bereits die chelatisierende Eigenschaft der Ligandenklasse, denn eines der beiden Natrium-Kationen wandert nun in die Bindungstasche des bpp.^[109,110] Hierbei handelt es sich um einen entscheidenden Schritt, welcher die Regioselektivität dieser Reaktion bestimmt. Durch die Chelatisierung des Natrium-Kations sind die inneren Stickstoffatome des Pyrazolrings für eine weitere Reaktion blockiert. Infolgedessen kommt es zum nukleophilen Angriff des äußeren Stickstoffatoms am halogengebundenen Kohlenstoffatom des einzubauenden Restes. Nach der ersten Substitution befindet sich das verbleibende Kation weiterhin in der Bindungstasche, sodass auch die zweite Substitution ausschließlich in 1-Position erfolgt.^[61,109,110]

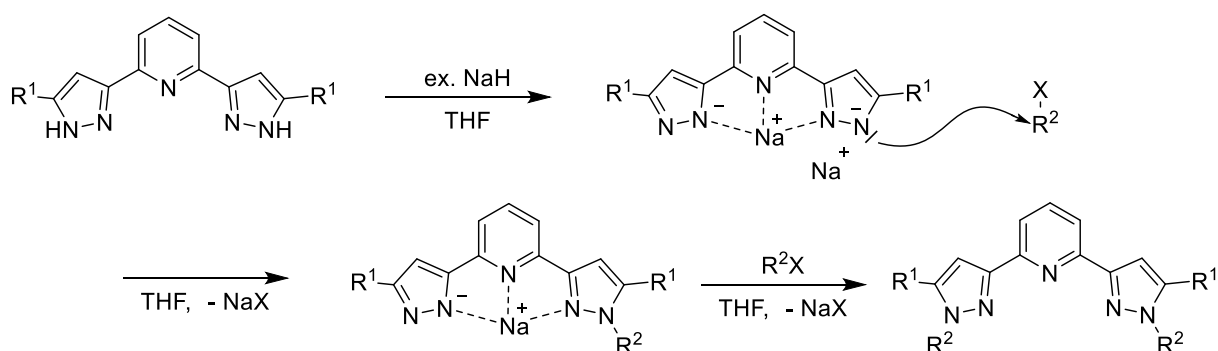


Abbildung 4.9: Allgemeine Darstellung der Funktionalisierung von bpp.

Als Resultat dieser Reaktion wird lediglich das 1,1'-Isomer des funktionalisierten bpp erhalten und Nebenprodukte wie das 1,2'- oder das 2,2'-Isomer werden nicht beobachtet.^[61] Es zeigt sich auch, dass hierfür das zentrale Stickstoffatom von großer Bedeutung ist. Befindet sich an dieser Stelle lediglich ein Kohlenstoffatom, so kann das Natrium-Kation nicht chelatisiert werden. Die Folge ist die Bildung eines

Isomerengemisches, welches die Ausbeute verringert und eine aufwendige Aufarbeitung nach sich zieht.^[61,108]

Die Synthese der in dieser Arbeit dargestellten Liganden **L3** bis **L14** lässt sich mit dem Zusammensetzen verschiedener Bausteine vergleichen. Diese lassen sich in drei Kategorien unterteilen und sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Die Grundbausteine **L1** und **L2** bilden die Basis der Liganden und enthalten die Bindungstaschen, welche verschiedene Metallionen aufnehmen sollen. Rechts daneben im oberen Feld befinden sich die verknüpfenden Bausteine. Diese besitzen zwei Brom-Alkyl-Funktionalitäten und können somit zwei Einheiten **L1** oder **L2** über die zuvor beschriebene Reaktion miteinander verbinden. Hier kamen die drei Regioisomere des Xylols sowie das 2-Buten zum Einsatz. Darunter befindet der abschließende Baustein. Hiermit können die Liganden mit einer Benzyl-Funktion versehen werden. Dies dient unter anderem dazu freie NH-Funktionen zu binden, um Nebenreaktionen auf Grund der Acidität dieser zu vermeiden.

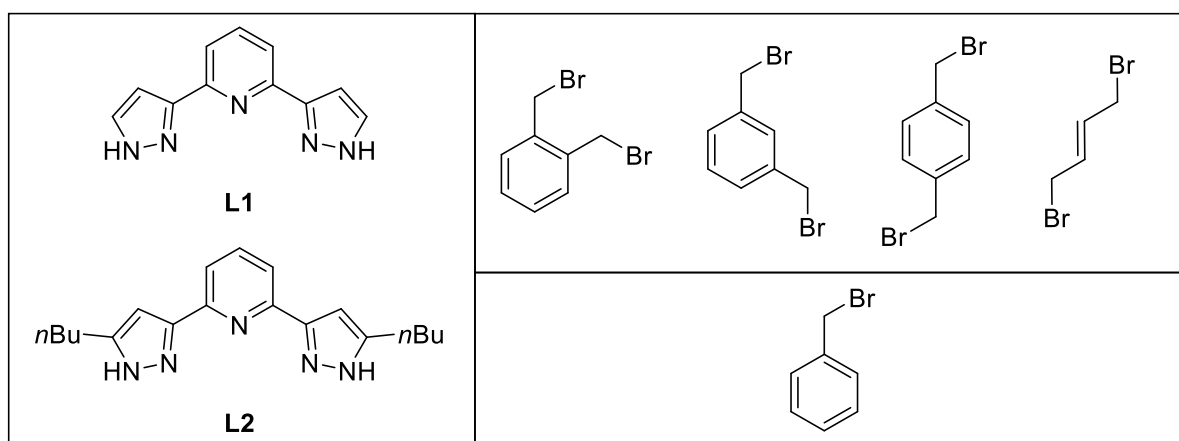


Abbildung 4.10: Bausteine zur Synthese der verschiedenen Liganden.

Um das Kapitel zu beschließen, wird das Benennungssystem der gebildeten Liganden erläutert. Diese werden benannt nach den verschiedenen Bausteinen, welche in ihnen enthalten sind, sowie deren Anzahl. Die dabei verwendeten Abkürzungen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Tabelle 4.1: Abkürzungen zur Benennung der Liganden.

Grundbausteine		verknüpfende Bausteine	
L1	bpp	<i>o</i> -Xylol	<i>m</i> -xy
L2	bpp ^{<i>n</i>-bu}	<i>m</i> -Xylol	<i>o</i> -xy
		<i>p</i> -Xylol	<i>p</i> -xy
abschließende Bausteine		2-Buten	bu
Benzyl	bz		

In Abbildung 4.11 sind zwei Beispiele abgebildet, anhand deren Benennung das System verdeutlicht werden soll. Auf der linken Seite befindet sich der makrocyclische Ligand (bpp)₂(*o*-xy)₂. Demnach besteht dieser aus zwei Einheiten **L1** sowie zwei verknüpfenden Einheiten *o*-Xylol. Auf der rechten Seite befindet sich ein offenkettiger Ligand, (bpp^{*n*-bu})₂(*p*-xy)(bz)₂. Hier werden zwei Einheiten **L2** über ein *p*-Xylol verknüpft, wobei die beiden verbleibenden Pyrazol-Stickstoffatome mit einer Benzyl-Gruppe versehen sind. Ob es sich bei den Liganden um offenkettige oder makrocyclische Liganden handelt, ist an der abschließenden Einheit (bz) zu erkennen. Sobald sich diese im Liganden befindet, handelt es sich um eine offenkettige Struktur.

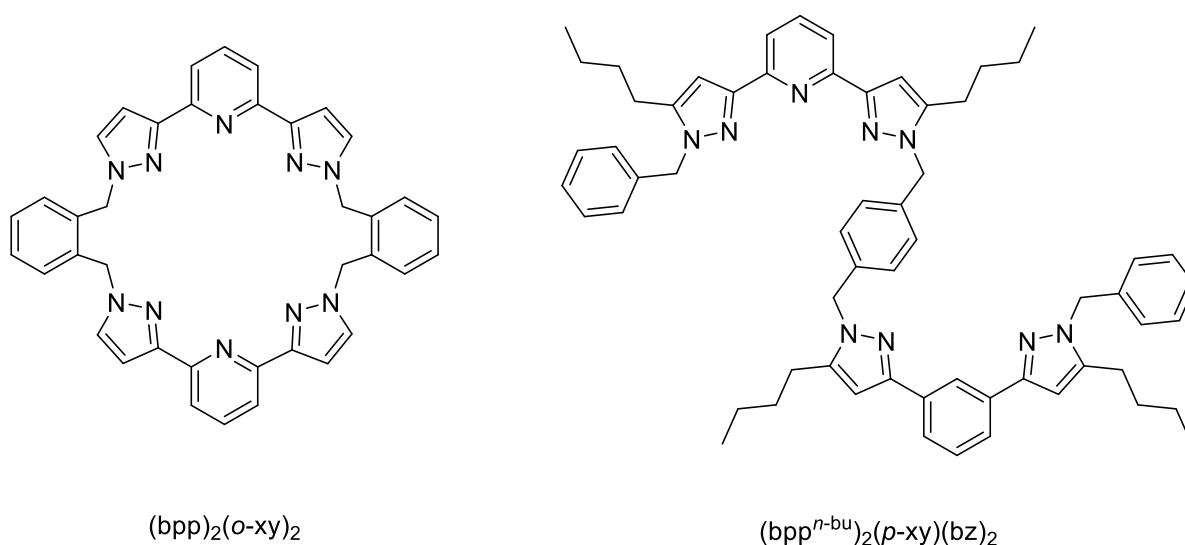


Abbildung 4.11: Beispiele zur Benennung der Liganden.

4.2.3. Makrocyclische Liganden

Dieses Kapitel beginnt mit einem Rückblick auf zwei bereits in meiner Masterarbeit erhaltene Verbindungen.^[111] Die beiden Makrocyclen $(\text{bpp})_2(\text{bu})_2$ (**L3**) und $(\text{bpp})_2(o\text{-xy})_2$ (**L4**) wurden gemäß des unter 4.2.2 erläuterten Mechanismus, ausgehend von **L1** synthetisiert. Erhalten wurden diese in Ausbeuten von 17 % (**L3**) und 24 % (**L4**).

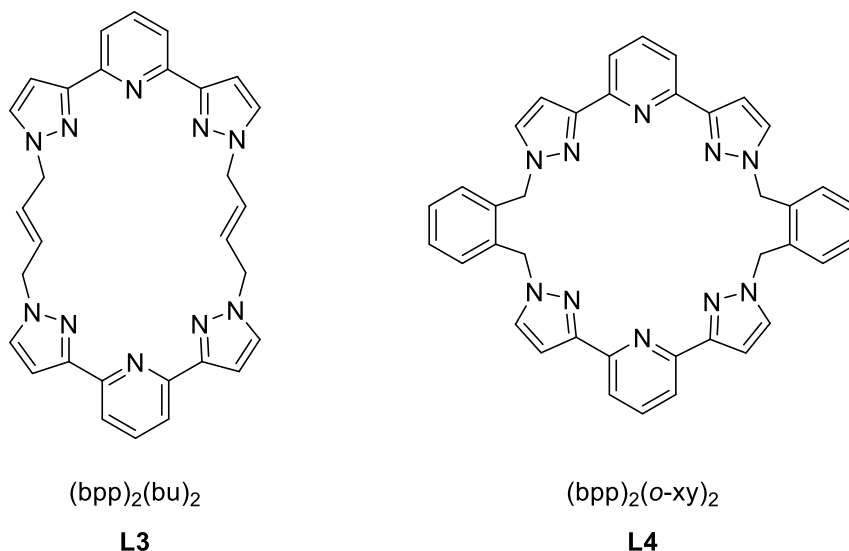


Abbildung 4.12: Darstellung der makrocyclischen Liganden **L3** und **L4**.

Die Reaktion zu **L3** und **L4** liefert viele Nebenprodukte, wie dimere Liganden, höhergliedrige Makrocyclen oder auch Polymere. Diese abzutrennen war nur sehr aufwendig möglich und erforderte die Durchführung einer Säulenchromatographie. Wie in den NMR-Spektren in Abbildung 4.13 zu sehen ist, war es dennoch nicht möglich, die Liganden vollständig aufzureinigen. Die ^1H -NMR-Spektren belegen jedoch den D_{2h} -symmetrischen Aufbau der Liganden in Lösung, da nur ein Signalsatz zu beobachten ist. Weiterhin besonders signifikant, ist ein Positionstausch der beiden am weitesten tieffeldverschobenen Signale gegenüber **L1** zu beobachten. Diese können der Pyridin-Einheit zugeordnet werden. Dieser Positionstausch tritt auf, da das Triplettssignal der Protonen in 4-Position, durch die Funktionalisierung, von 7.90 ppm (**L1**) um 0.20 ppm hochfeldverschoben wird.

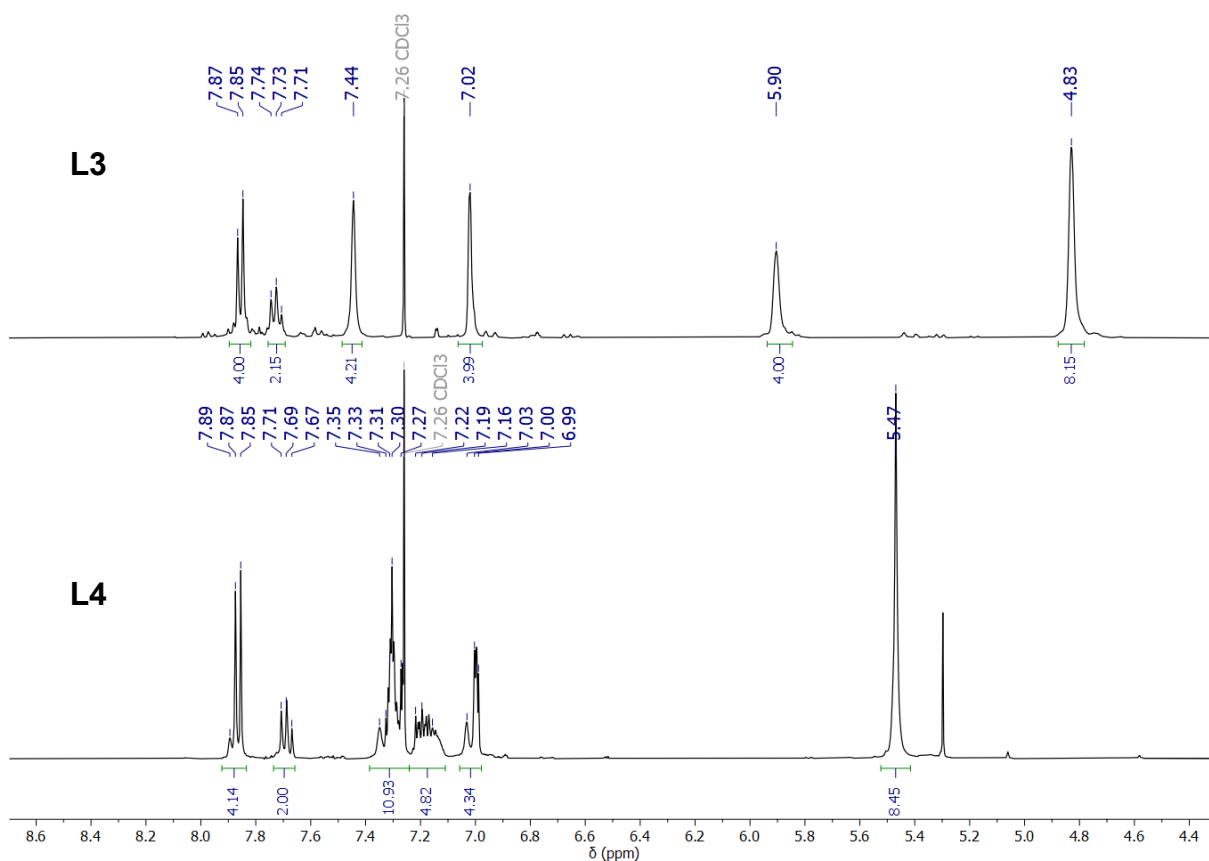


Abbildung 4.13: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Liganden **L3** und **L4** (400 MHz, CDCl_3 , 295 K).

Durch das Eindiffundieren von Et_2O in eine verdünnte Lösung des Liganden **L3** in DCM gelang es Einkristalle zu erhalten, welche mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten. Auf diese Weise konnten zwei Modifikationen erhalten werden, welche ebenfalls bereits vorgestellt wurden.^[111] Eine dieser Modifikationen ist in Abbildung 4.14 exemplarisch dargestellt.

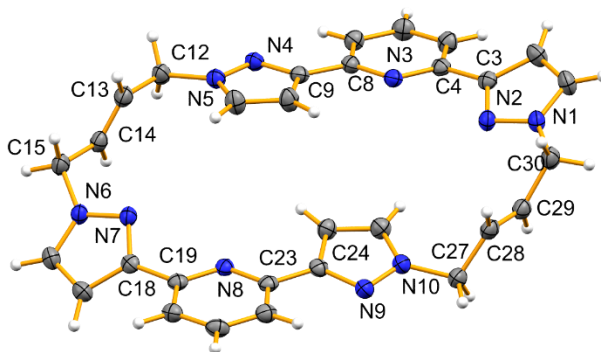


Abbildung 4.14: Kristallstruktur von **L3** (thermische Ellipsoide bei einer 50 %igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

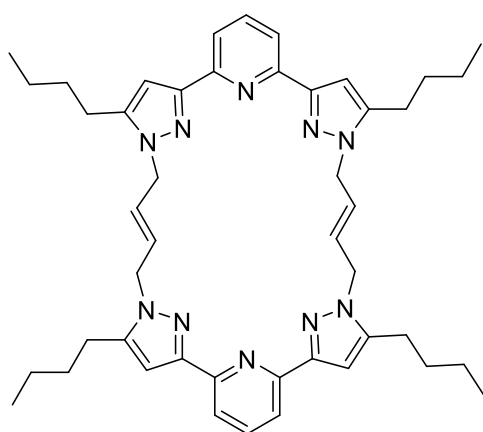
In dieser Modifikation liegt **L3** in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ vor, mit einem unabhängigen Molekül in der Einheitszelle, ohne zusätzliche Lösungsmittel. Das Molekül zeigt sich sehr verdrillt, so liegen die Pyridin-Pyrazol-Winkel bei 27.95° bis 35.61° . Durch mögliche schwache N-H-Wechselwirkungen zwischen Heteroaromaten liegen diese üblicherweise coplanar vor.^[57,59,100,101] Eine Abweichung von dieser Coplanarität wird zum Beispiel auch bei einem sterisch sehr anspruchsvollen Ligandenrückgrat beobachtet.^[112] Im Falle von **L3** jedoch zeigt die Verdrillung, dass es sich um einen sehr gespannten Ring handelt. Wiederum typisch für funktionalisierte bpp-Derivate ist die teilweise transoide Ausrichtung der Heteroaromaten. Dies bedeutet, dass die Stickstoffatome der Heteroaromaten auf Grund der Abstoßung der freien Elektronenpaare entgegengesetzt ausgerichtet sind.^[59,57,101,112–116] Für freie NH-Funktionalität würde eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Pyridin- und dem Pyrazol-Ring zu einer cisoiden Ausrichtung führen. Dass die Pyrazolringe nicht vollständig transoid stehen, spricht ebenfalls dafür, dass es sich um ein sehr gespanntes System handelt.

Tabelle 4.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für **L3**.

Bindungslängen / Å			
N1 – N2	1.352(3)	N2 – C3	1.337(3)
C3 – C4	1.474(3)	N3 – C4	1.345(3)
N4 – N5	1.349(3)	N5 – C12	1.466(3)
C12 – C13	1.496(3)	C13 – C14	1.311(3)
Bindungswinkel / °			
C30 – N1 – N2	120.54(18)	N2 – C3 – C4	122.00(19)
C3 – C4 – N3	117.47(19)	C12 – C13 – C14	123.0(2)

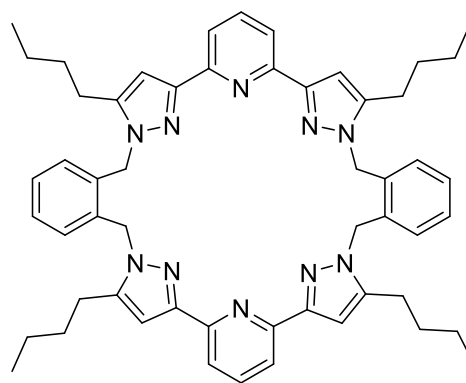
In Kombination mit den vollsymmetrischen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren, lässt sich folgern, dass die Cyclen dennoch eine sehr hohe Flexibilität besitzen und in Lösung eine Rotation um die Pyridin-Pyrazol-Bindung sowie die *n*-Buten/Xylol-Einheit möglich ist. Für einen Einsatz des Liganden in der Komplexsynthese ist dies essenziell, da zur stabilen Koordination eines Metallzentrums alle drei Stickstoffatome in cisoider Form benötigt werden.^[57–62,65,101,107,117–119,120]

Bei der Verwendung von **L3** und **L4** zur Synthese verschiedener Komplexverbindungen traten relativ schnell Probleme mit der Löslichkeit der entstandenen Verbindungen auf. Auch ist die aufwendige Aufarbeitung der Liganden für einen häufigen Einsatz nicht optimal. Zur Verbesserung der Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln nachfolgender Komplexe wurde **L2** als Grundbaustein eingesetzt. Zusätzlich wurde auch die Bandbreite der verwendeten verknüpfenden Bausteine um die weiteren Regioisomere des Xylols erweitert. Basierend auf **L2** wurden fünf verschiedene Makrocyclen erhalten. In Abbildung 4.15 sind die zweifachen Makrocyclen **L5**, **L6**, **L8** und **L9** dargestellt, **L7** stellt eine Ausnahme dar, die im späteren Verlauf erläutert wird.



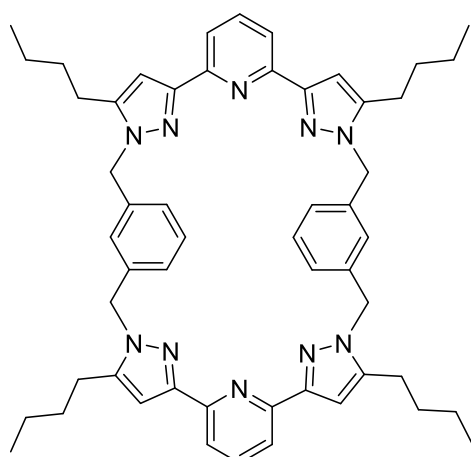
$(\text{bpp}^{n\text{-bu}})_2(\text{bu})_2$

L5



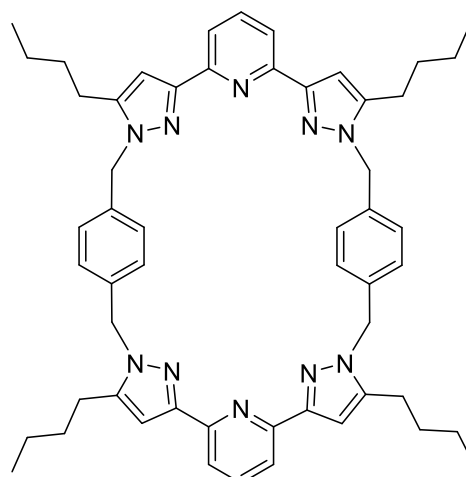
$(\text{bpp}^{n\text{-bu}})_2(\text{o-xy})_2$

L6



$(\text{bpp}^{n\text{-bu}})_2(\text{m-xy})_2$

L8



$(\text{bpp}^{n\text{-bu}})_2(\text{p-xy})_2$

L9

Abbildung 4.15: Makrocyclische Liganden **L5**, **L6**, **L8** und **L9**.

Die Synthese der Liganden erfolgte gemäß dem zuvor beschriebenen Mechanismus. Hierzu wurden **L2** und der entsprechende verbindende Baustein in THF gelöst. Weiterhin wurde eine Suspension aus Natriumhydrid in einer größeren Menge THF (150 - 250 mL) hergestellt. Die Lösung der Edukte wurde nun mit einer Rate von 1.8 mL/h bei 50 °C der Suspension zugetropft. Diese langsame Zugabe hält die Konzentration der Edukte auf einem niedrigen Niveau. Gemäß des *Ziegler-Ruggli*-Verdünnungsprinzips wird so ein intramolekularer Ringschluss wahrscheinlicher und die Bildung von Nebenprodukten verringert.^[121] Die Aufarbeitung dieser Liganden brachte einen weiteren Vorteil gegenüber **L3** und **L4**. Auf Grund der *n*-Butylgruppen ist die Löslichkeit der Verbindungen in polaren Lösungsmitteln wie MeOH oder Aceton so stark verringert, dass diese Makrocyclen in sehr guter Reinheit aus MeOH gefällt werden konnten und eine säulenchromatografische Aufarbeitung nicht zwingend notwendig war. Die Ausbeuten lagen dennoch lediglich bei 18 % (**L5**), 20 % (**L6**), 26 % (**L8**) sowie 30 % (**L9**), jedoch ermöglichte die vereinfachte Aufarbeitung diese in absolut größeren Mengen zu generieren. Ein Vergleich mit der Literatur zeigt auch, dass die dortigen Ausbeuten für symmetrische, bpp-basierte Makrocyclen 10 % nicht übersteigt.^[122–125] In den vier folgenden Abbildungen sind die ¹H-NMR-Spektren der Makrocyclen dargestellt.

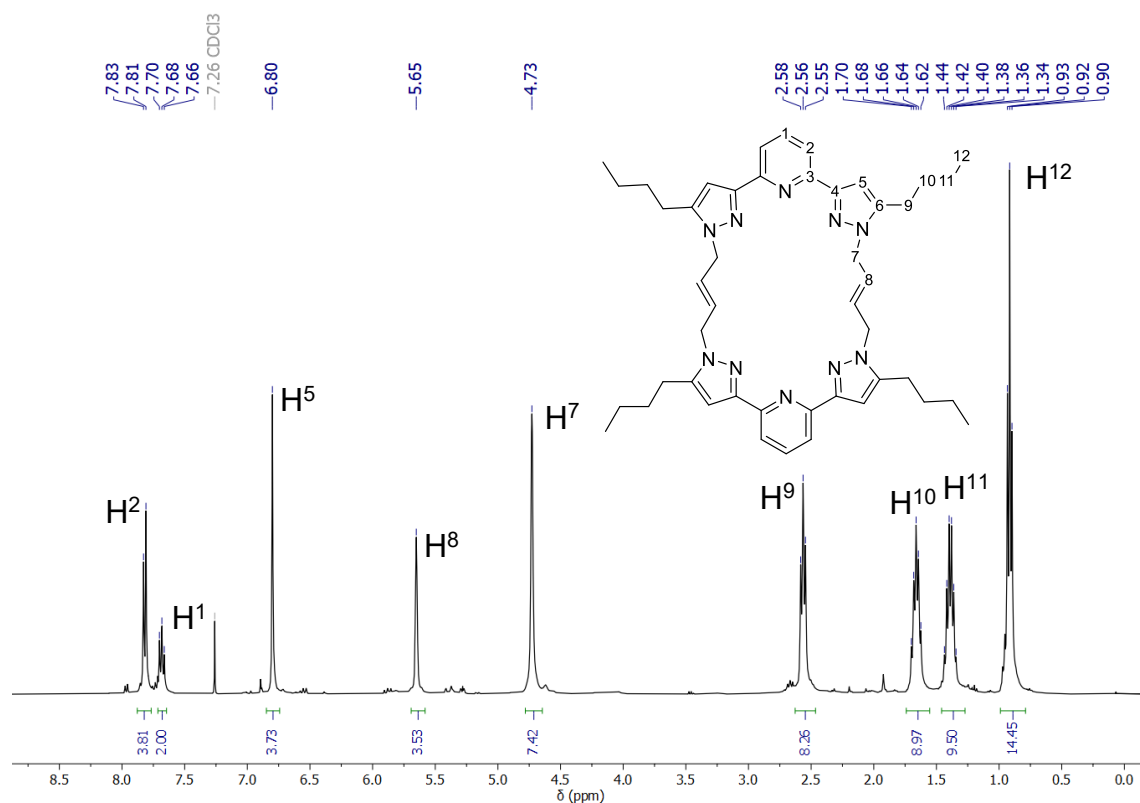


Abbildung 4.16: ¹H-NMR-Spektrum von **L5** (400 MHz, CDCl₃, 295 K).

Auch wenn sich die Verbindungen in ihrem Aufbau stark gleichen, so sind dennoch teilweise deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen NMR-Spektren erkennbar. Das ^1H -NMR-Spektrum von **L5** weist eine hohe Ähnlichkeit zu jenem von **L3** auf. Im Wesentlichen lassen sich hier zusätzliche Signale für die *n*-Butylgruppe beobachten, sowie eine generelle Hochfeldverschiebung aller übrigen Signale.

Deutliche Unterschiede zeigen sich jedoch bei dem Vergleich der Spektren von **L4** und **L6**. Neben der generellen Hochfeldverschiebung, welche sich auch hier bemerkbar macht, erscheint das Spektrum von **L6** deutlich geordneter, auch wenn das Signal der Protonen in 3,5-Position des Pyridinrings eine ungewöhnlich starke Verschiebung ins Hochfeld aufweisen.

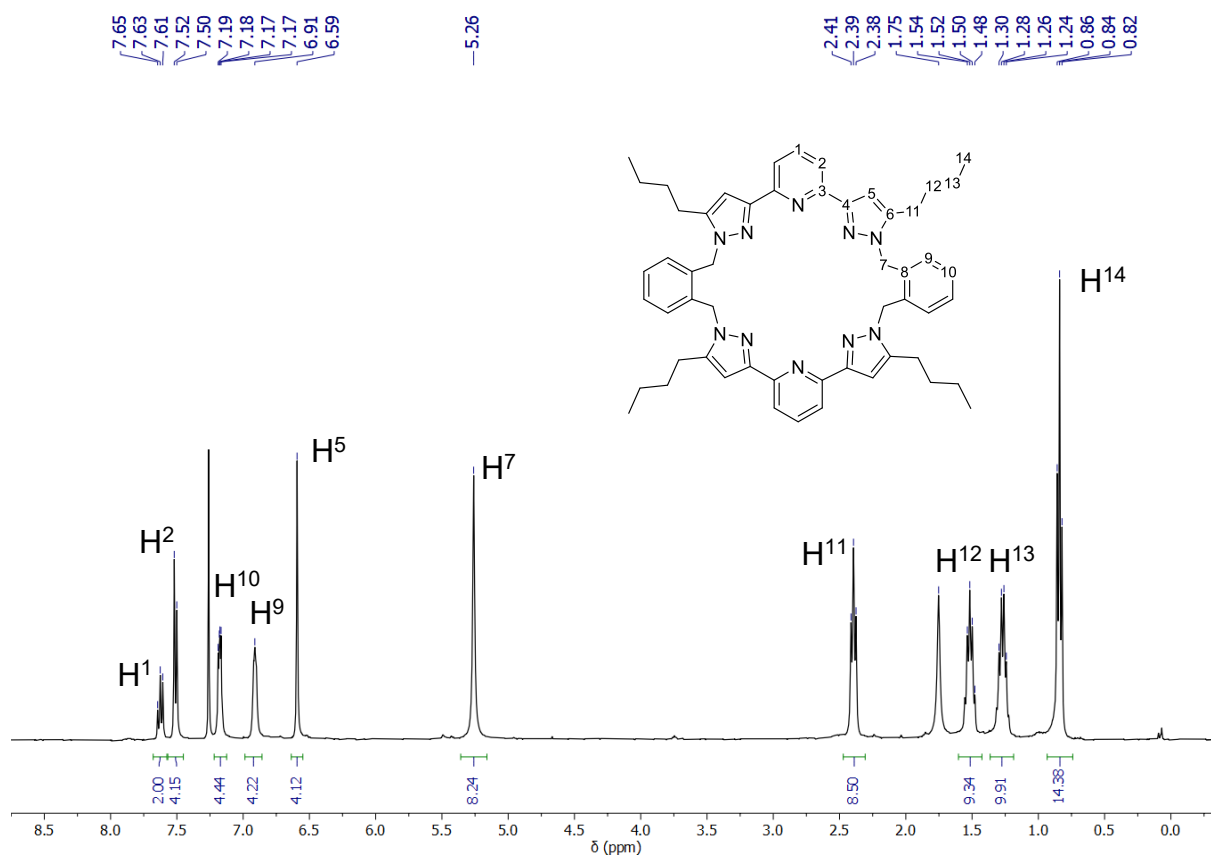


Abbildung 4.17: ^1H -NMR-Spektrum von **L6** (400 MHz, CDCl_3 , 295 K).

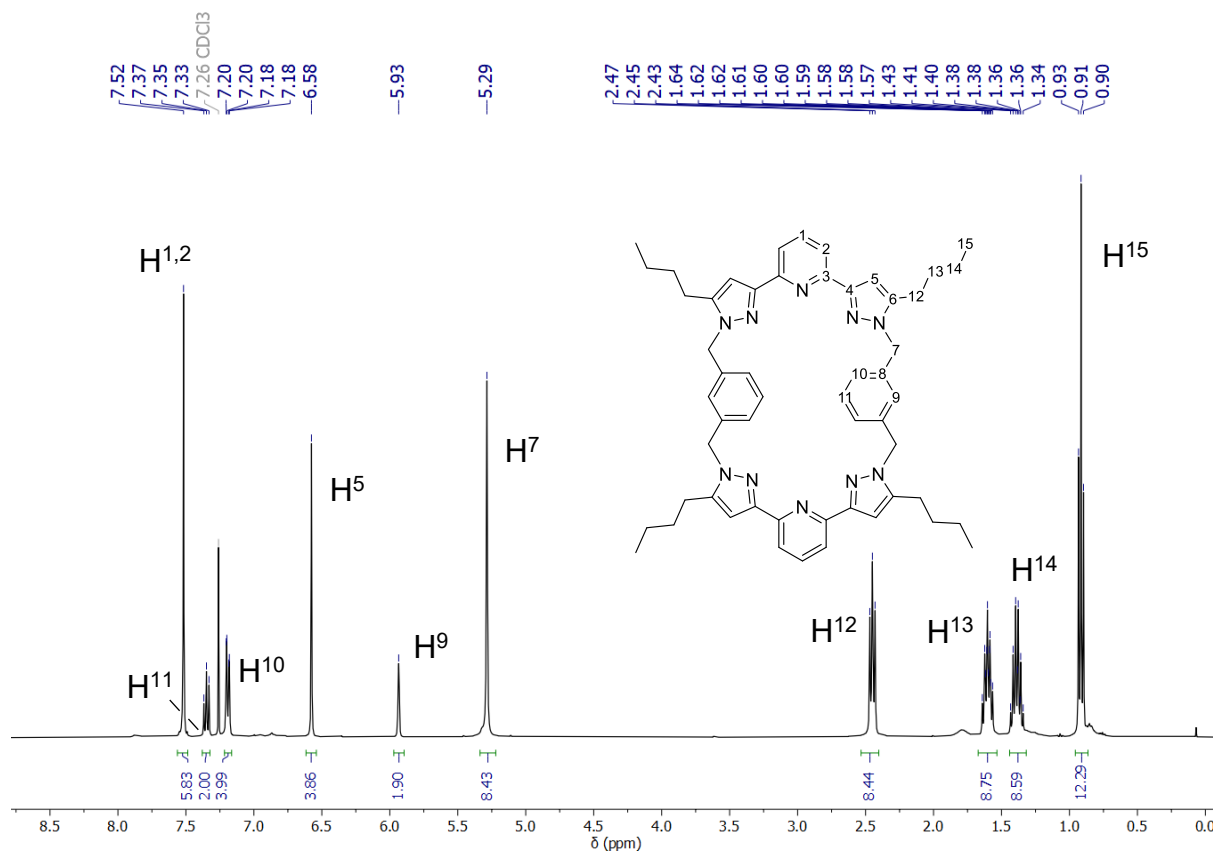


Abbildung 4.18: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **L8** (400 MHz, CDCl_3 , 295 K).

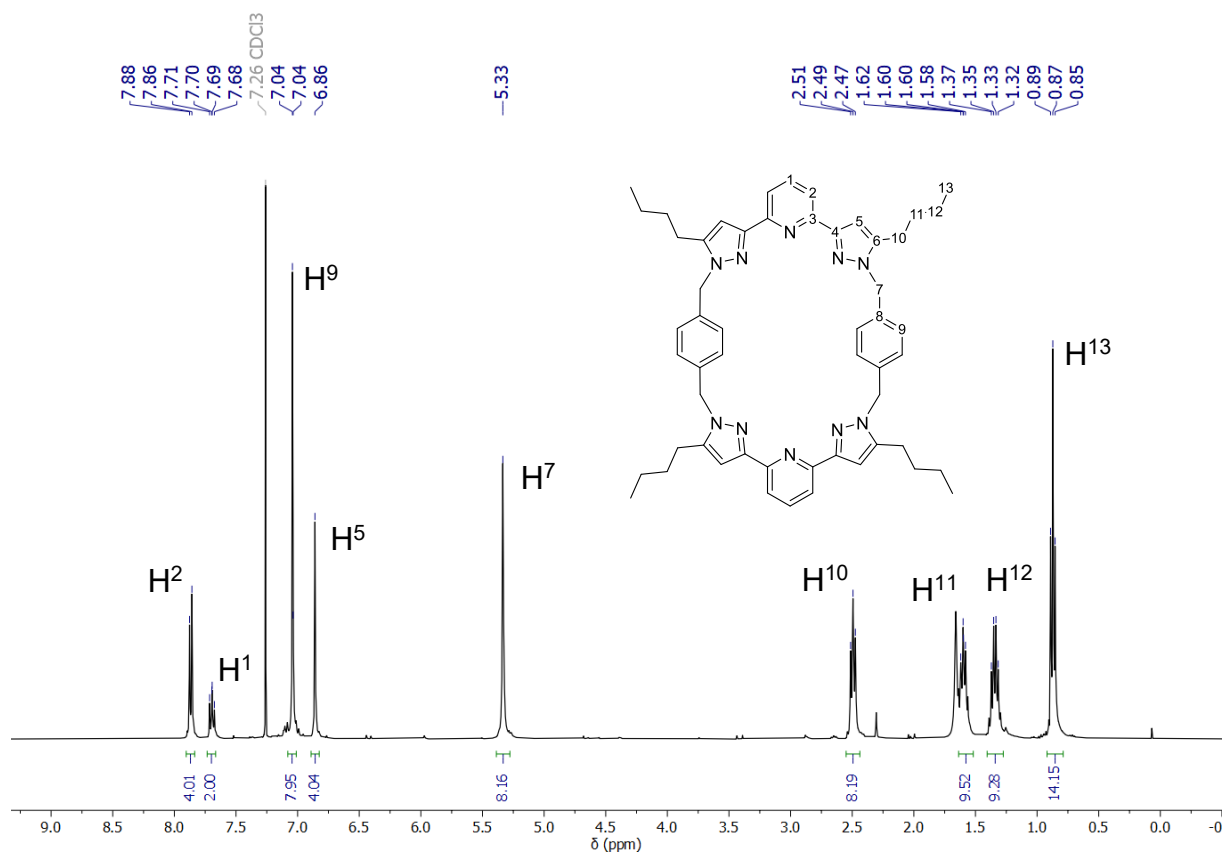


Abbildung 4.19: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **L9** (400 MHz, CDCl_3 , 295 K).

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **L8** hingegen kommt es zu einer Überlagerung der Signale der Pyridin-Protonen, welche ebenfalls bei höherem Feld auftreten. Das Signal, welches dem Proton H^9 zugewiesen ist, zeigt auf Grund der direkten Nähe zu beiden Methylenheiten eine starke Verschiebung zu hohem Feld, mit 5.93 ppm.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **L9** wiederum weist eine hohe Ähnlichkeit mit jenem von **L5** auf, trotz der sich unterscheidenden Substitution im Xylol-Ring.

Alle $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der *n*-Butyl-funktionalisierten Makrocyclen weisen nur einen einfachen Signalsatz auf, woraus sich erneut eine hohe Flexibilität der Liganden in Lösung ableiten lässt und sich die Verbindungen zur Synthese von Metallkomplexen eignen.

Der Erhalt der Liganden konnte zusätzlich mittels ESI-Massenspektren und Elementaranalysen belegt werden.

Durch die langsame Diffusion von Et_2O in eine verdünnte Lösung von **L5** und **L8** in DCM war es möglich, Einkristalle zu erhalten, welche mittels Röntgenbeugung untersucht werden konnten. Die Festkörperstruktur von **L5** ist in Abbildung 4.20 dargestellt. In der Einheitszelle befindet sich hierbei ein unabhängiges Molekül **L5** sowie zwei Äquivalente Wasser und DCM. Bei Verbindung **L5** liegen die Wassermoleküle in der Bindungstasche der bpp-Einheit. Dabei werden zwei Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet, welche zu einer cisoiden Anordnung der Heteroaromaten führen. Wie bereits bei **L3** erwähnt, ist für einen freien bpp-basierten Liganden eine transoide Anordnung der Heteroaromaten auf Grund der Abstoßung der freien Elektronenpaare der Stickstoffatome zu erwarten.^[112–116] Durch die Wasserstoffbrückenbindung mit einer Distanz von 2.108 Å wird die cisoide Anordnung erhalten und die Heteroaromaten liegen coplanar vor, mit einer Verdrillung von maximal 4°. Der umgekehrte Fall wurde bereits von *You et al.* beobachtet.^[126] Hier liegt ein protisches bpp-Derivat vor, welches eine Wasserstoffbrückenbindung zu einem freien Wassermolekül ausübt, ausgehend vom NH-Atom.^[126] Die cisoide Anordnung der Heteroaromaten von **L5** im Gegensatz zu **L3** belegt die hohe Flexibilität im Liganden und legt nahe, dass für spätere Komplexverbindungen eine dreifache Koordination ungehindert erfolgen kann. Die Festkörperstruktur von **L5** ist dabei ebenfalls hoch symmetrisch. So liegt eine C_2 -Achse vor, welche in der C=C-Doppelbindung der Butenylgruppe liegt. Es zeigt sich die Ausbildung von zwei

„treppenartigen“ Ebenen, welche durch die Aromaten aufgespannt werden. Eine solche Orientierung wäre auch für mögliche Komplexverbindungen zu erwarten.

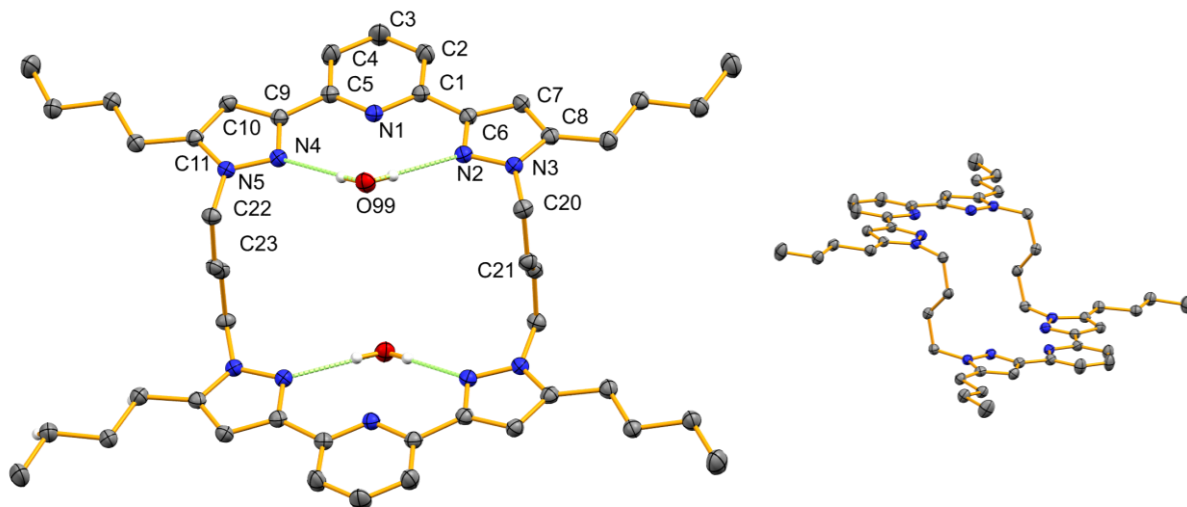


Abbildung 4.20: Festkörperstruktur von **L5** (Wasserstoffatome und das Lösungsmittel DCM ausgeblendet).

Der Abstand zwischen den Pyridin-Stickstoffatomen beträgt 7.9 Å und der Abstand zwischen den beiden Buten-Einheiten 8.0 Å. Im Raum bildet **L5** eine Schichtstruktur aus, bei welcher die Moleküle immer um 180° gedreht angeordnet sind. Der Abstand zwischen den Schichten beträgt etwa 3.4 Å und die Schichten sind nicht miteinander verknüpft. Die entstehenden Hohlräume innerhalb der Schichten werden mit den DCM-Molekülen besetzt. Die Wasser-Moleküle ragen etwas aus der Ebene heraus. Entlang der z-Achse sind die Moleküle so angeordnet, dass es zu der Ausbildung von Kanälen durch die Kavitäten der Makrocyclen kommt, entlang welcher die Wasser-Moleküle aufgereiht sind.

Tabelle 4.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für die Kristallstruktur von **L5**.

Bindungslängen / Å			
N1 – C1	1.3450(15)	C1 – C6	1.4687(17)
N1 – C5	1.3419(16)	C5 – C9	1.4706(17)
N2 – N3	1.3547(14)	N4 – N5	1.3564(14)
N3 – C20	1.4558(15)	C20 – C21	1.5020(17)
C21 – C23	1.310(2)		
Bindungswinkel / °			
N1 – C1 – N6	116.47(11)	N2 – N3 – C20	118.50(10)
C20 – C21 – C23	125.80(14)		

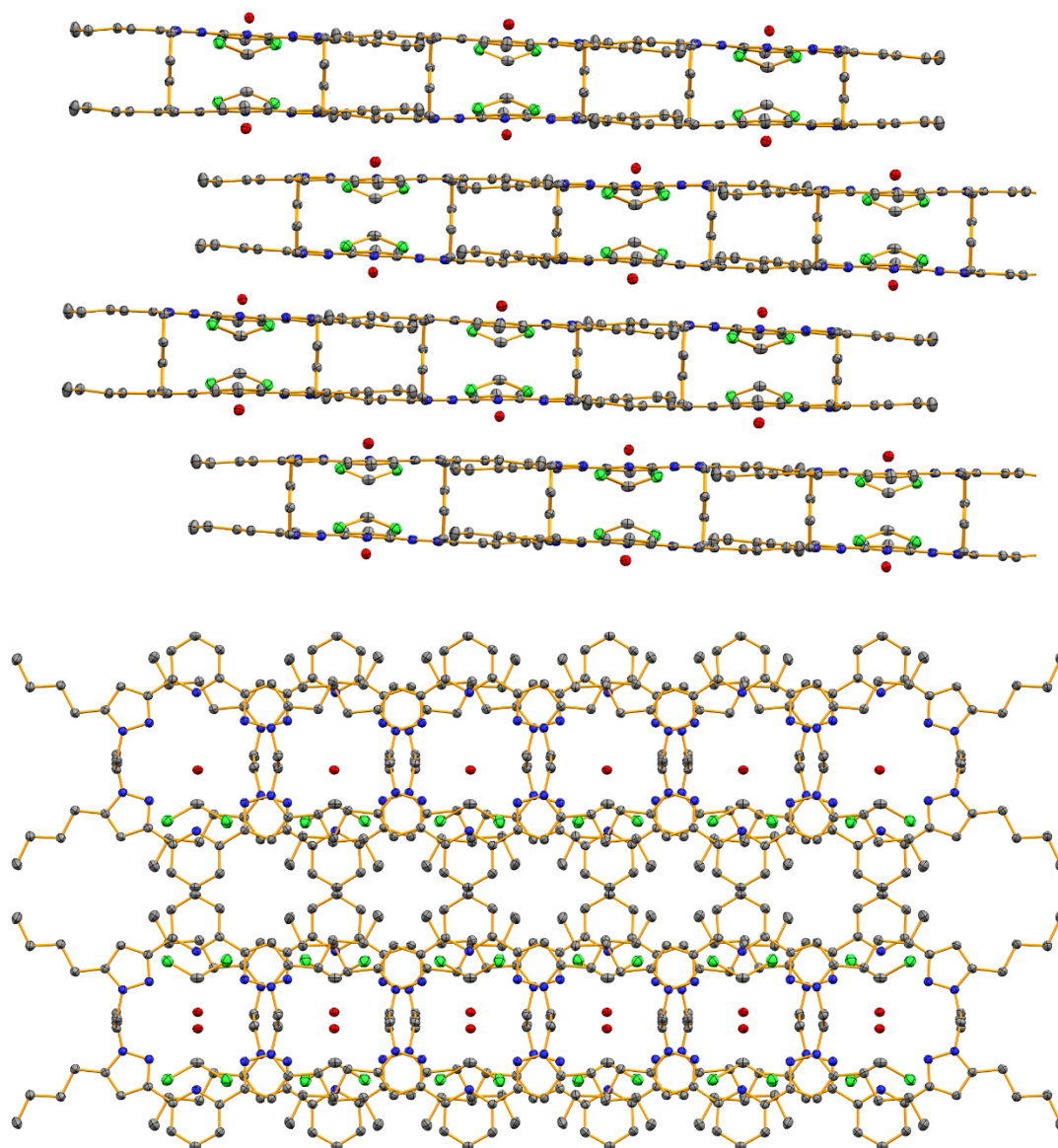


Abbildung 4.21: Orientierung von **L5** im Raum (oben: entlang der x-Achse, unten: entlang der z-Achse)

Der Ligand **L8** konnte ebenfalls durch die langsame Diffusion von Et₂O in eine konzentrierte DCM-Lösung in Form von röntgenstrukturfähigen Einkristallen erhalten werden. Diese lieferten die in Abbildung 4.22 dargestellte Kristallstruktur. In der Einheitszelle des in P₂₁/c kristallisierten Liganden befindet sich ein unabhängiges Molekül der Verbindung und keine Lösungsmittel. Auch **L8** besitzt in der Kristallstruktur eine C₂-Symmetrie. Die Größe der Kavität beträgt 11.8 Å (Benzyl-Benzyl) auf 3.5 Å (Pyridin-Pyridin) und ist damit geringer als bei **L5** zuvor. Für **L8** zeigt sich die zu erwartenden transoide Orientierung der Heteroaromaten sowie eine starke Verdrillung mit einem Pyridin-Pyrazol-Winkel von 17 ° und 22°.

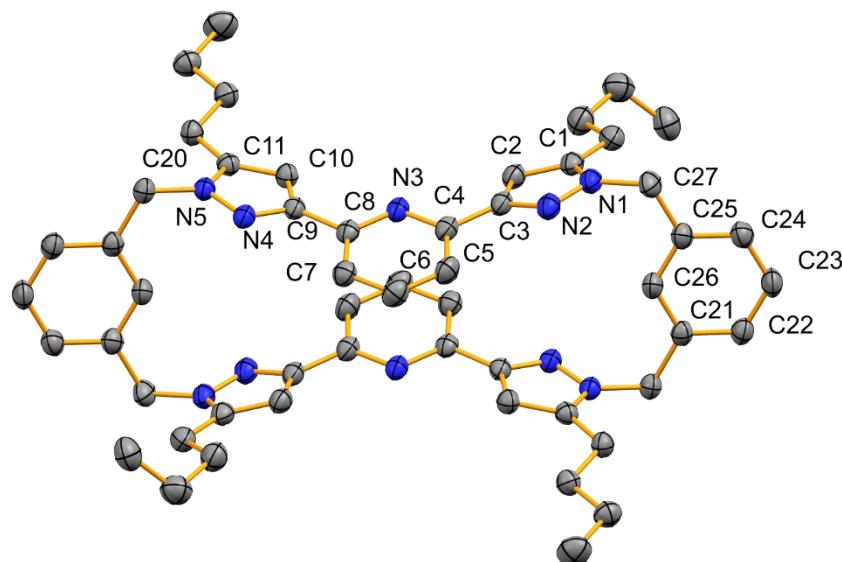


Abbildung 4.22: Festkörperstruktur von **L8** (Wasserstoffatome zur besseren Übersicht ausgeblendet).

Die starke Verdrillung deutet ebenfalls darauf hin, dass es sich in der transoiden Konfiguration um ein sehr gespanntes System handelt. Eine freie Rotation um die Pyridin-Pyrazol-Bindung, sowie die Xylol-Einheit scheint jedoch dennoch möglich zu sein, wie die NMR-Spektren andeuten. Im Raum orientiert sich **L8** in einer „Zick-Zack“-Ausrichtung, bei welcher die einzelnen Cyclen entlang der z-Achse mit ihren Kavitäten gestapelt sind, wodurch auch hier kleine Kanäle entstehen.

Tabelle 4.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Kristallstruktur von **L8**.

Bindungslängen / Å			
N1 – N2	1.358(2)	N2 – C3	1.342(2)
C3 – C4	1.473(2)	C4 – N3	1.346(2)
N3 – C8	1.339(2)	N4 – N5	1.3560(19)
Bindungswinkel / °			
C27 – N1 – N2	118.69(14)	N2 – C3 – C4	119.58(15)
C3 – C4 – N3	116.90(15)	C25 – C27 – N1	112.68(14)

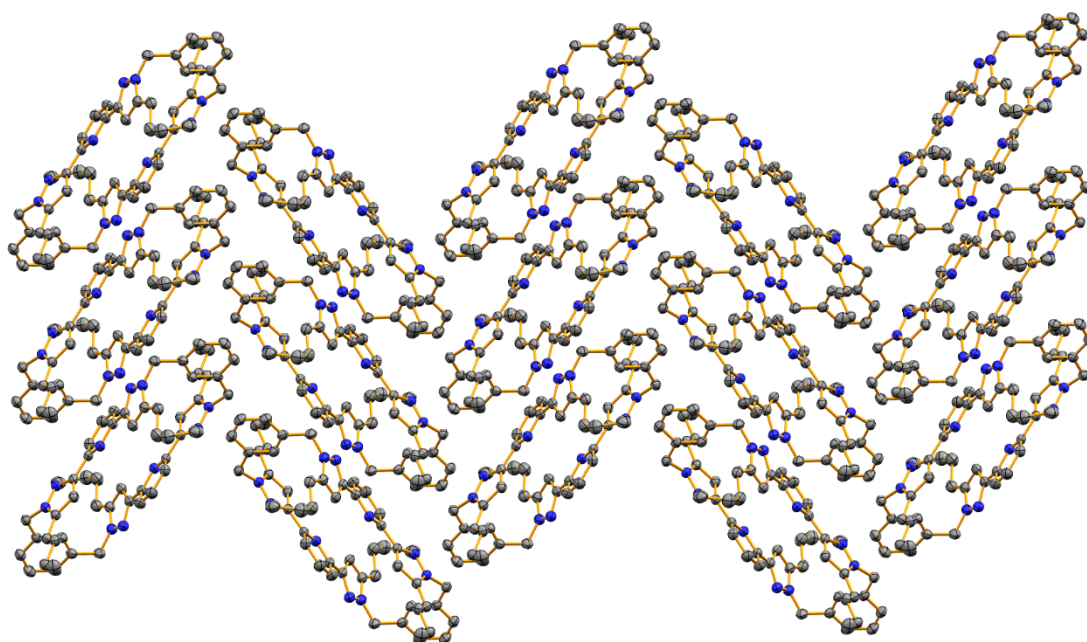


Abbildung 4.23: Orientierung von **L8** im Raum (Blickrichtung entlang der z-Achse).

Der Versuch die Ausbeute von **L6** zu erhöhen, durch eine säulenchromatographische Aufreinigung des Reaktionsrückstandes, ergab in sehr geringen Mengen einen weiteren, weitaus größeren Makrocyclus. **L7** besteht aus je drei Einheiten $\text{bpp}^{n\text{-bu}}$ und $o\text{-Xylol}$. Eine gezielte Synthese von **L7** war jedoch nicht erfolgreich, dieser tritt lediglich als Nebenprodukt von **L6** auf.

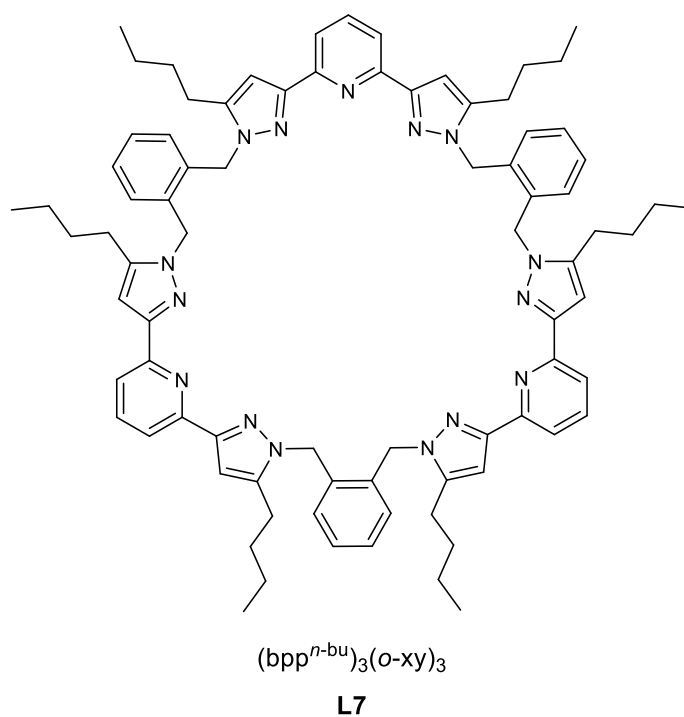


Abbildung 4.24: Darstellung von **L7**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **L7** weist dabei nur geringe Unterschiede zu jenem von **L6** auf. Auch für **L7** ist nur ein Signalsatz zu erkennen und somit eine hohe Symmetrie der Verbindung in Lösung zu erwarten. Die Integration der Signale, ebenso wie die Massenverteilung der Elementaranalyse können jedoch keinen eindeutigen Hinweis auf das Vorliegen dieser dreifachen Cyclus geben. Eine verlässlichere Aussage ergab ein ESI-Massenspektrum. Hier ist das intensivste Signal bei einem m/z -Verhältnis von 1276.95 zu finden. Dieses zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem simulierten Signal für eine einfach protonierte Spezies **L7**.

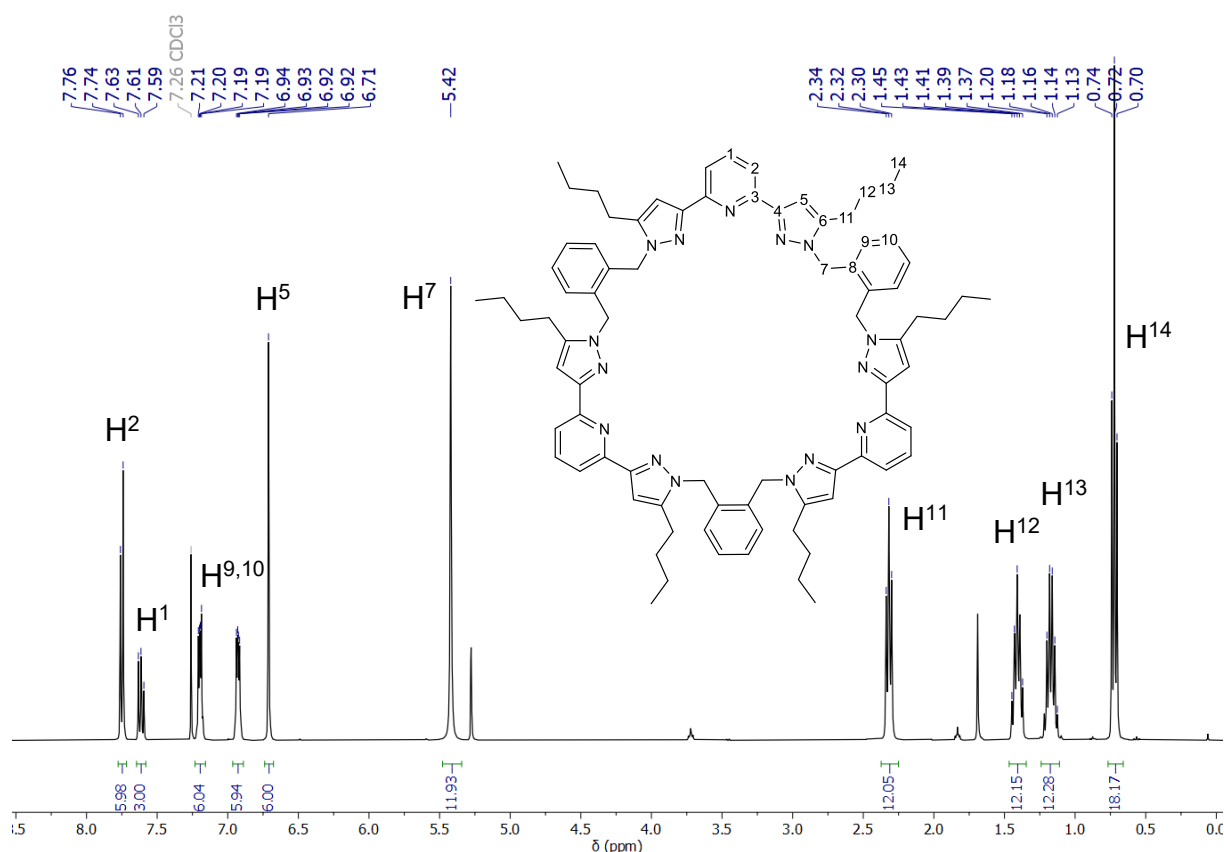


Abbildung 4.25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **L7** (400 MHz, CDCl_3 , 295 K).

Durch die Diffusion von Et_2O in eine konzentrierte Lösung von **L7** in Chloroform konnten zusätzlich röntgenstrukturtaugliche Einkristalle erhalten werden. Die daraus resultierende Kristallstruktur ist in Abbildung 4.27 abgebildet. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_1/n$ und enthält neben einem unabhängigen Molekül des Liganden auch ein Äquivalent des verwendeten Lösungsmittels Chloroform. Ein *n*-Butyl-Seitenarme ist dabei fehlgeordnet die übrigen Atome weisen jedoch definierte Ellipsoide auf. Durch die Kristallstruktur wird ebenfalls bestätigt, dass es sich um einen größeren Cyclus mit drei bpp-Einheiten handelt.

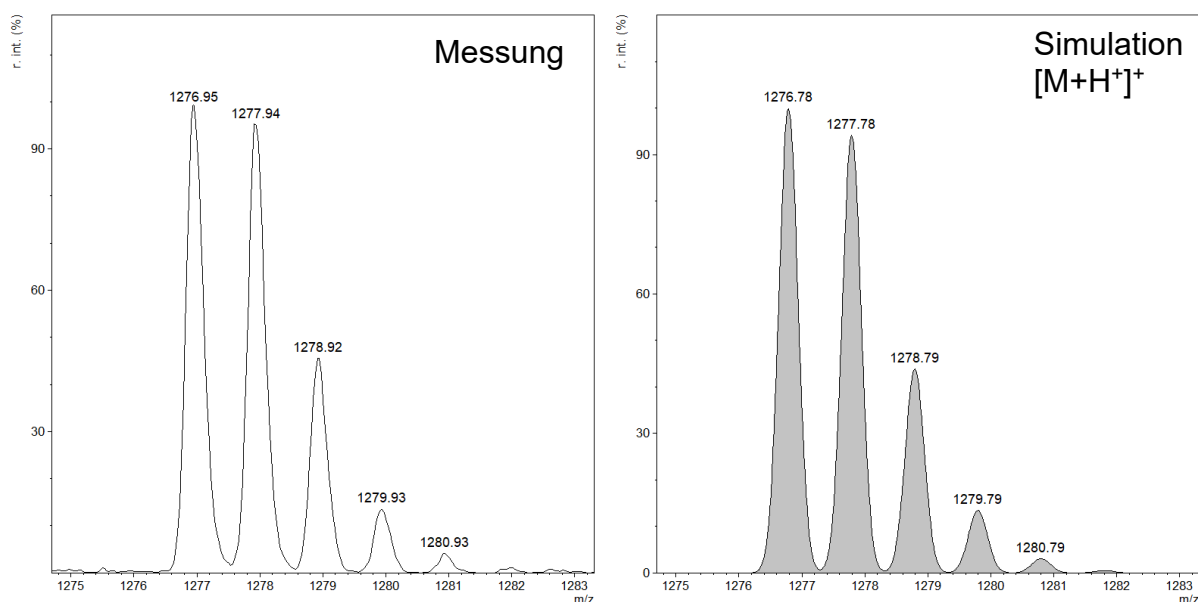


Abbildung 4.26: ESI-Massenspektrum von **L7** (DCM, links: Vergrößerung, rechts: Simulation $[M+H]^+$)

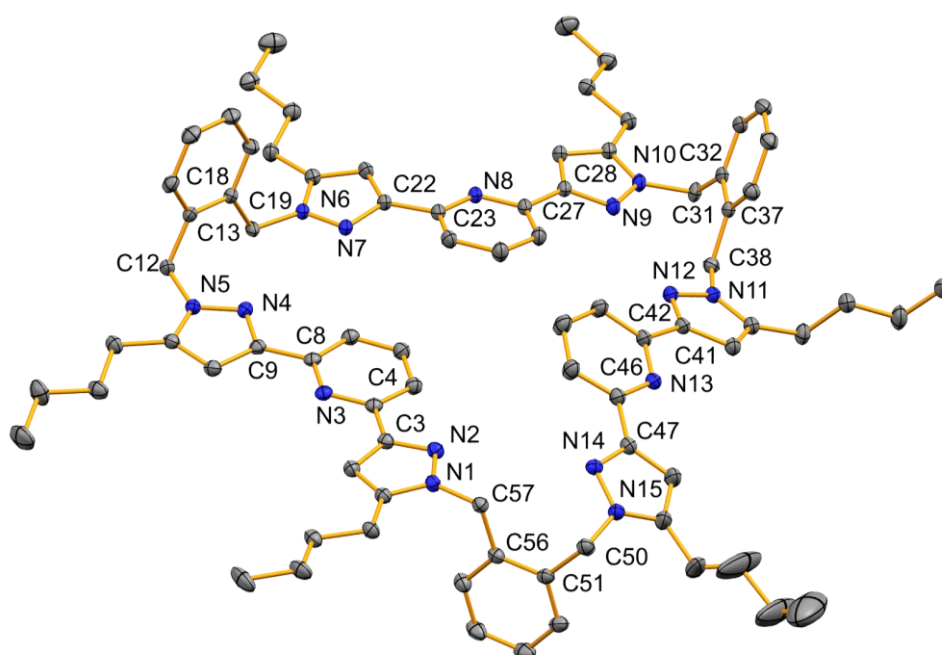


Abbildung 4.27: Kristallstruktur von **L7** (Wasserstoffatome und Lösungsmittel ausgeblendet, Ellipsoide bei einer thermischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %).

Im Gegensatz zum Verhalten in Lösung, ist im Festkörper für **L7** keine C₃-Symmetrie zu beobachten. Daher unterscheiden sich die Strukturparameter für die einzelnen bpp-Einheiten geringfügig. Für alle drei Einheiten zeigt sich die zu erwartende transoide Ausrichtung der Heteroaromaten und eine nahezu coplanare Anordnung. Die Pyridin-Pyrazol-Winkel reichen dabei von 5.4° bis hin zu 18.4°. Wie bereits zuvor

wird auf Grund des vollsymmetrischen NMR-Spektrums eine hohe Flexibilität und Beweglichkeit des Cyclus in Lösung angenommen.

Tabelle 4.5: Durchschnittliche Bindungslängen und -winkel der Kristallstruktur von **L7**.

Bindungslängen / Å			
Ø N _{Pz} – N _{Pz}	1.352	Ø N _{Py} – C _{Py}	1.345
Ø C _{Pz} – C _{Py}	1.469	Ø N _{Pz} – C _{Me}	1.457
Bindungswinkel / °			
Ø N _{Pz} – N _{Pz} – C _{Me}	118.27	Ø N _{Py} – C _{Py} – C _{Pz}	116.45
Ø N _{Pz} – C _{Me} – C _{Bz}	112.55		

Es gelang somit in Summe sieben neue makrocyclische Liganden zu erhalten. Die Basis bildeten dabei *bpp* und *bpp^{n-bu}*, verknüpft über alle drei Regioisomere des Xylols sowie 2-Buten. Der Erhalt dieser Verbindungen konnte dabei mittels verschiedener spektroskopischer und spektrometrischer Methoden belegt werden, wobei es teilweise gelang Kristallstrukturen zu erhalten.

4.2.4. Offenkettige Liganden

Um einen Vergleich zu den Makrocyclen, und besonders den daraus resultierenden Komplexen zu ermöglichen, wurden offenkettige Liganden synthetisiert, welche im Folgenden selbst interessante Eigenschaften aufwiesen. Es wurden zahlreiche offenkettige Liganden, auf Basis des *bpp* und *bpp^{n-bu}* synthetisiert, welche zum Teil bereits in meiner Masterarbeit^[111] sowie in der von mir mitbeaufsichtigten Bachelorarbeit von *N. Vroomen*^[127] als Beitrag zu dieser Arbeit veröffentlicht wurden. In diesem Kapitel soll lediglich auf die Synthese jener Liganden eingegangen werden, welche auf *bpp^{n-bu}* basieren, da diese in den folgenden Kapiteln am häufigsten Anwendung finden. Im Gegensatz zu den makrocyclischen Liganden konnte die Synthese hierbei jedoch nicht in einer Stufe geschehen, stattdessen wurde ein Zwischenprodukt (**L10**) synthetisiert, isoliert und charakterisiert.

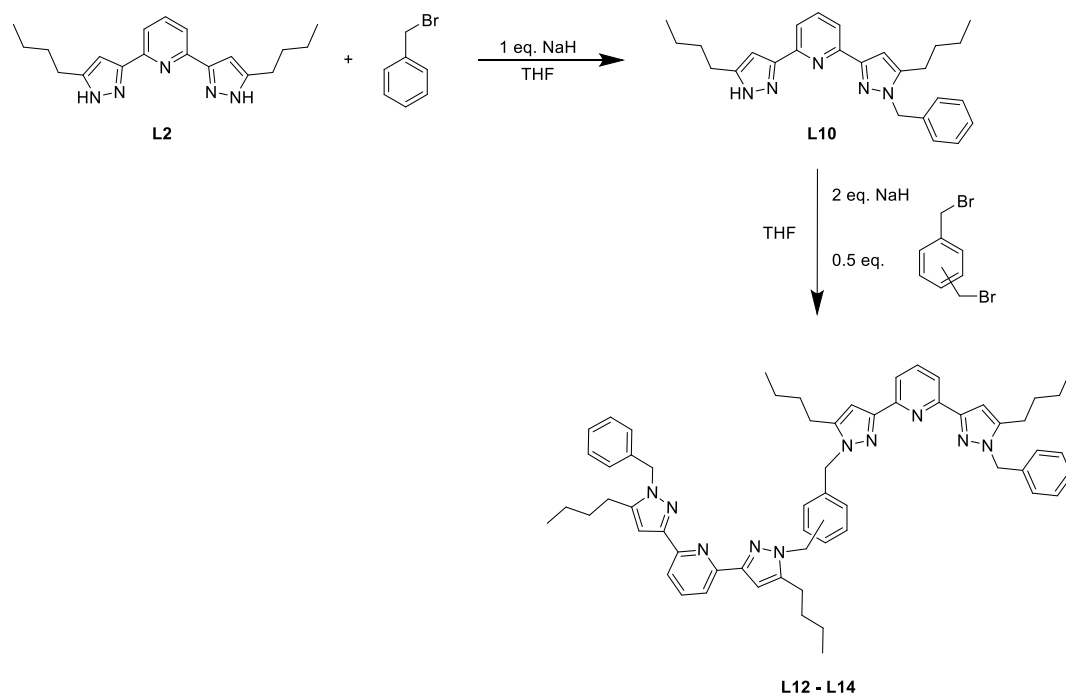


Abbildung 4.28: Allgemeine Synthese zum Erhalt der offenkettigen Liganden **L12** bis **L14**.

Mechanistisch erfolgen die beiden Reaktionsschritte erneut gemäß einer unter 4.2.2 beschriebenen nukleophilen Substitution. Dabei wird zunächst **L2** mit einem Äquivalent NaH in THF versetzt und anschließend Benzylbromid zugegeben. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung von **L10**, wird dieses erneut mit einem Überschuss NaH deprotoniert und mit dem jeweiligen Xylol-Derivat umgesetzt, um die Liganden **L12** bis **L14** zu erhalten.

Die asymmetrische Substitution von 3,3'-biphenyl-Derivaten gestaltet sich jedoch schwierig, denn trotz des stöchiometrischen Einsatzes von NaH und Benzylbromid bildet sich **L10** nicht selektiv. Reaktionen dieses Typs sind in der Literatur nicht häufig zu finden,^[128] während asymmetrisch substituierte 1,1'-biphenyl-Derivate synthetisch einfacher zugänglich sind.^[57,58,129] Es wird reproduzierbar ein Produktgemisch aus **L10**, der zweifach substituierten Form **L11** und dem Edukt **L2** beobachtet, mit einer Verteilung von nahezu 1:1:1. Eine mögliche Ursache könnte eine erneute Deprotonierung von **L10** durch das mono-Kation von **L2** sein. Hierdurch würde **L2** wieder aus der Reaktion hervorgehen und eine zweifache Substitution zu **L11** ermöglicht. Verschiedene Variationen der Reaktionsparameter wie Temperatur oder die Geschwindigkeit der Zugabe des Benzylbromids erzeugten keine nennenswerten Änderungen der Produktverteilung. Die Reaktionsmischung kann jedoch mittels

Säulenchromatographie aufgetrennt werden, welche die beide Produkte **L10** und **L11** sowie das Edukt **L2** für weiter Reaktionen nutzbar macht.

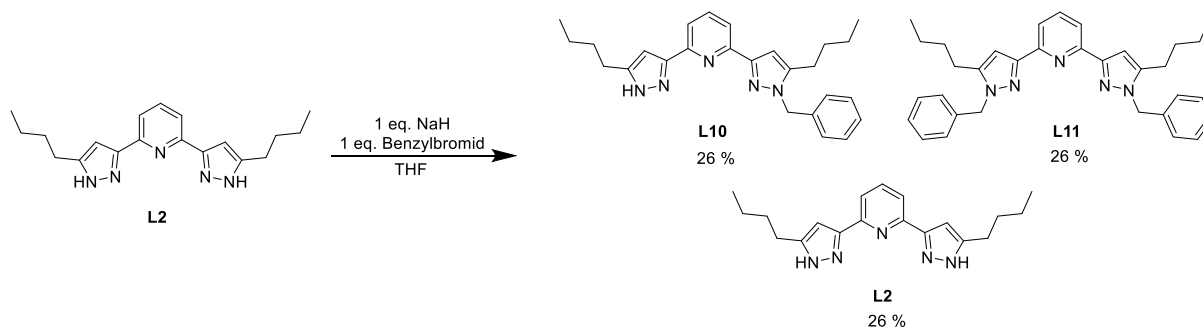


Abbildung 4.29: Produktgemisch zur Synthese von **L10**.

Der asymmetrische Charakter von **L10** ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung zu erkennen, da nun ein doppelter Signalsatz für den $\text{bpp}^{n\text{-bu}}$ -Anteil beobachtet wird. Es zeigt sich, dass die Signale der aromatischen Wasserstoffatome durch die Substitution tieffeldverschoben werden. Für die Signale der unsubstituierten Seite $\text{H}^{2'}$ und $\text{H}^{5'}$ ist eine leichte Verbreiterung auf Grund der NH-Tautomerie zu beobachten. Die lediglich einseitige Substitution ist auch mittels IR-Spektroskopie nachweisbar, da weiterhin intensive Schwingungsbanden für die NH-Schwingung bei 3189 cm^{-1} erkennbar sind.

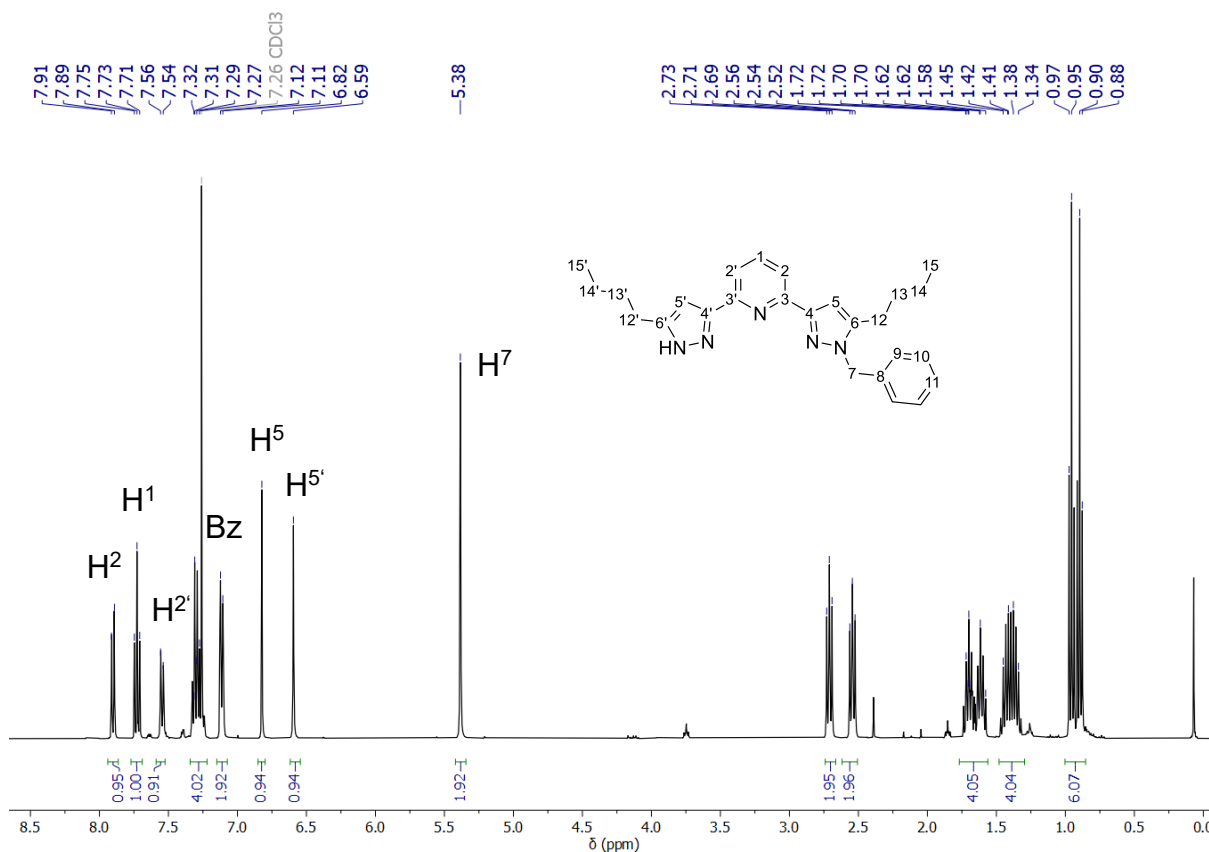


Abbildung 4.30: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **L10** (400 MHz, CDCl_3 , 295 K).

Der ursprünglich als Nebenprodukt entstandene Ligand **L11** wurde in dieser Arbeit ebenfalls weiterverwendet. Auf Grund der zweifachen Substitution ist dieser elektronisch ähnlich zu den Makrocyclen **L6** – **L9** sowie den offenkettigen Liganden **L12** – **L14**. Er dient daher einerseits als Testligand um die Reaktionsbedingungen für Komplexsynthesen der aufwendig darzustellenden zweifachen Liganden zu optimieren. Andererseits eignen sich die dabei entstehenden Komplexverbindungen als einkernige Vergleichssysteme. Der Ligand **L11** ist dabei bereits literaturbekannt^[101] und wurde im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Werner Thiel* bereits verwendet.^[59] Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Derivate des Liganden synthetisiert, deren Substituenteneinfluss auf die Transferhydrierung in Form von Ruthenium(II)-Komplexen unter 4.5.1 untersucht wurde. Die wiederhergestellte Symmetrie des Liganden zeigt sich im ¹H-NMR-Spektrum von **L11** in Form eines einfachen Signalsatzes, ähnlich der substituierten Seite des Liganden **L10**. Das IR-Spektrum bestätigt ebenfalls die vollständige Substitution, da NH-Schwingungsbanden fehlen. Auf eine detaillierte Analyse der Spektren wird an dieser Stelle verzichtet, da diese keine neuen Erkenntnisse bringen, stattdessen soll nun das ¹⁵N-NMR-Spektrum, sowie die dabei verwendete Messmethode etwas genauer beleuchtet werden.

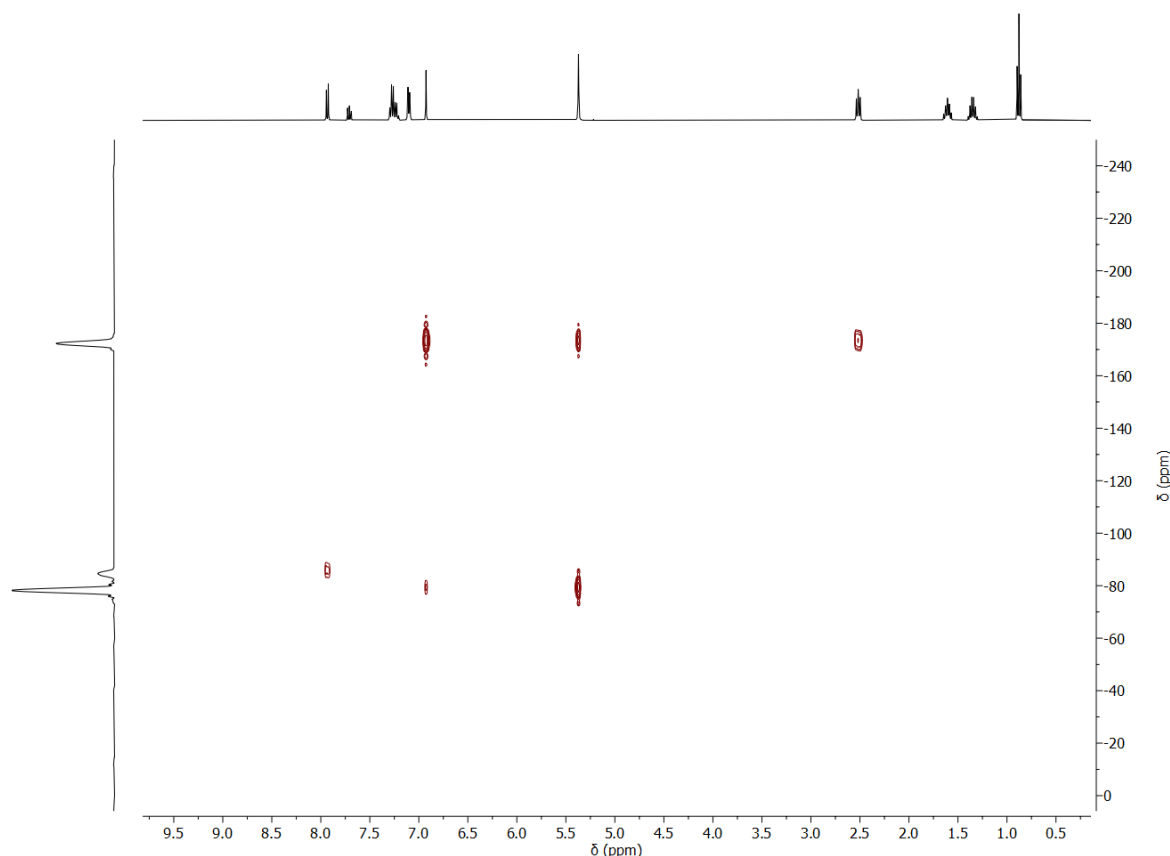


Abbildung 4.31: ¹H-¹⁵N-HMBC-NMR-Spektrum von **L11** (400 MHz/41 MHz, CDCl₃, 295 K).

Auf Grund der sehr geringen natürlichen Häufigkeit von ^{15}N -Isotopen benötigen ^{15}N -NMR-Spektren eine sehr lange Messzeit.^[130] Diese kann durch die Aufnahme in indirekter Form, als ^1H - ^{15}N -HMBC-NMR-Spektrum deutlich verringert werden. In Abbildung 4.31 ist exemplarische das erhaltene 2D-NMR-Spektrum für **L11** abgebildet. Aus diesem Spektrum wird anschließend das ^{15}N -NMR-Spektrum als eindimensionales Spektrum extrahiert und die Resonanzen als Verschiebung gegenüber von Nitromethan, als externe Referenz, dargestellt. Die Auflösung des erhaltenen Spektrums ist dabei geringer als bei einer direkten Messung, dafür ist diese bereits nach vier bis acht Stunden abgeschlossen. Die Signalzuordnung lässt sich anhand des 2D-NMR-Spektrums treffen. Im Falle von **L11** zeigt lediglich das schwache Signal bei -84.7 ppm eine Kopplung mit dem Pyridin-Wasserstoffatom H^2 , somit muss es sich dabei um das Pyridin-Stickstoffatom N_a handeln. Die Unterscheidung der beiden Pyrazol-Stickstoffatome ergibt sich durch die Kopplung zu H^{12} (ca. 2.5 ppm). Diese zeigt sich nur für N_c bei -172.2 ppm, womit N_b bei -78.0 ppm liegt.

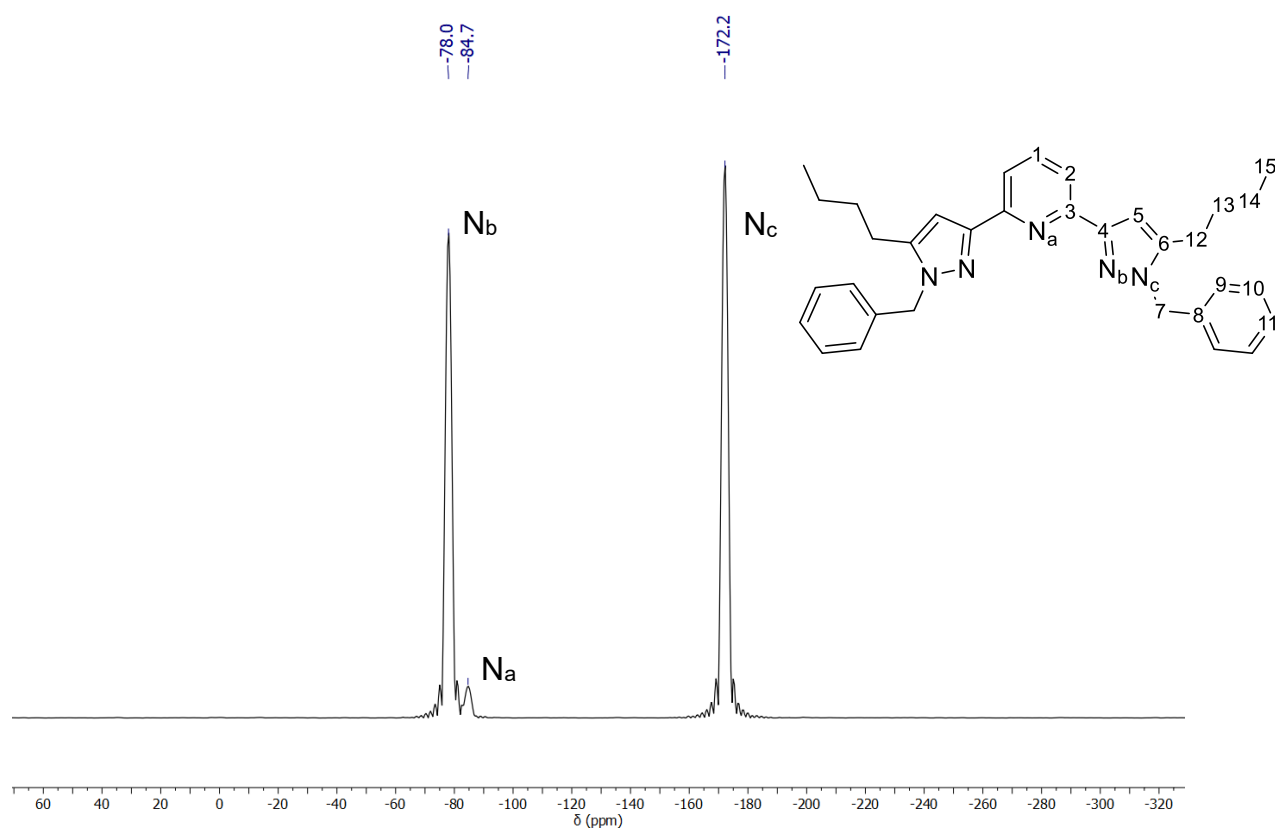


Abbildung 4.32: ^{15}N -NMR-Spektrum von **L11**, indirekte Messung (41 MHz, CDCl_3 , 295 K).

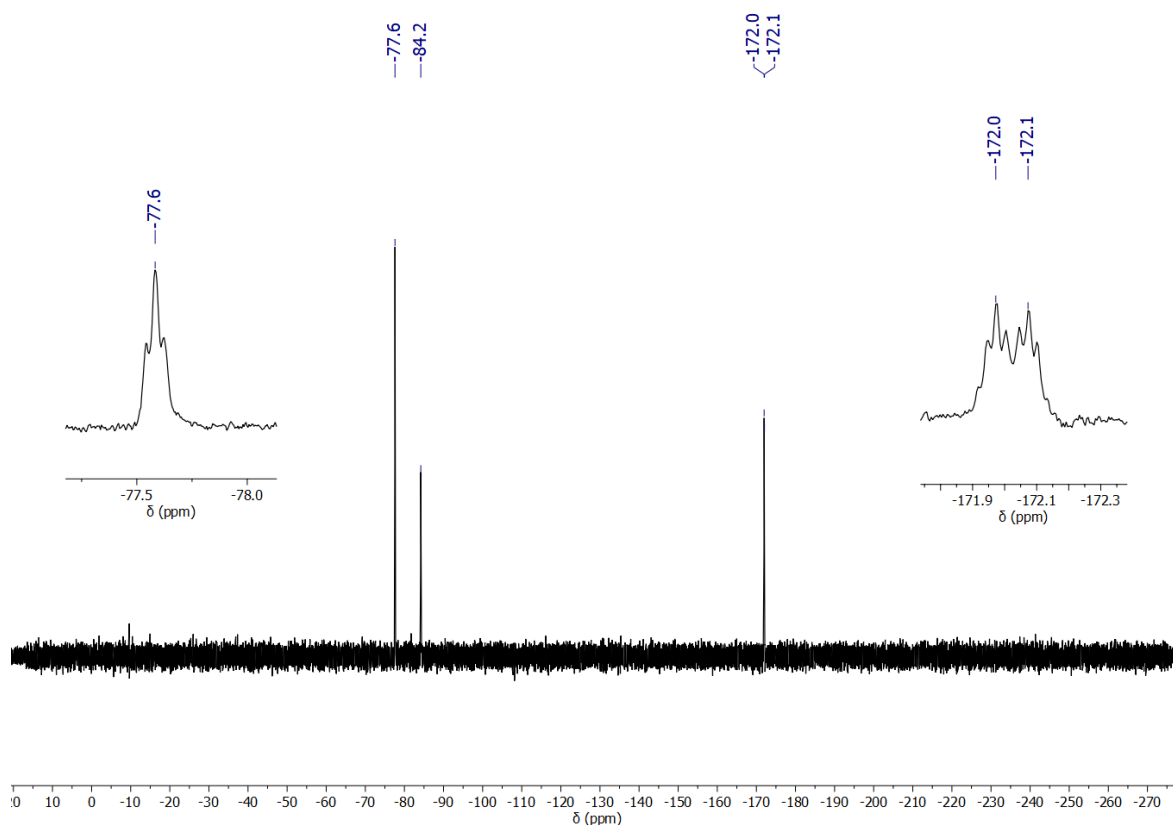


Abbildung 4.33: ^{15}N -NMR-Spektrum von **L11**, direkte Aufzeichnung (61 MHz, CDCl_3 , 295 K).

Die außerordentlich gute Löslichkeit von **L11** in CDCl_3 ermöglichte es zusätzlich ein direktes ^{15}N -NMR-Spektrum der Verbindung aufzunehmen. Hierzu wurden mehrere Gramm der Verbindung in 0.5 mL CDCl_3 aufgenommen. Die sehr hoch konzentrierte Lösung ermöglichte die Aufzeichnung des in Abbildung 4.33 abgebildeten ^{15}N -NMR-Spektrums mit einer Messzeit von 20 Stunden. Hierbei sind für die Stickstoffatome Multiplettsignale zu erkennen, hervorgerufen durch die Kopplung mit den umliegenden Wasserstoffatomen. Die Verschiebungsdifferenz zwischen den Messmethoden ist minimal, wodurch die Genauigkeit der indirekten Messung über 2D-NMR-Spektren bestätigt wird. Auf Grund der Genauigkeit und der vielfach geringeren Messzeit werden die weiteren Verbindungen über eine indirekte Messung des ^{15}N -NMR-Spektrums charakterisiert. Besonders bei gering konzentrierten Lösungen der Metallverbindungen ist die verkürzte Messzeit ein deutlicher Vorteil.

Ausgehend von **L10** wurden drei neue, offenkettige, dimere Liganden **L12** – **L14** synthetisiert (siehe Abbildung 4.34). Die Synthese erfolgte dabei gemäß des zuvor unter 4.2.2 beschriebenen Mechanismus und lieferte die Liganden mit einer Ausbeute von 57 % (**L12**), 60 % (**L13**) und 69 % (**L14**) im letzten Reaktionsschritt. Im Gegensatz zu den makrocyclischen Liganden konnte die Zugabe des verknüpfenden Bausteins

ohne Verzögerung erfolgen, da keine cyclischen oder polymeren Nebenprodukte erhalten werden. Die dennoch moderaten Ausbauten lassen sich mit der guten Löslichkeit der Liganden in fast allen organischen Lösungsmitteln erklären. Der Versuch zur einfachen Entfernung des Lösungsmittels unter stark vermindertem Druck führt meist zur Ausbildung von schwer handhabbaren Harzen, welche weiterhin Lösungsmittelmoleküle eingeschlossen haben. Der Erhalt der Liganden in fester Form war dabei nur durch Fällung aus Pentan oder Hexan möglich. Da die Liganden jedoch auch in diesen Lösungsmitteln anteilig löslich sind, ergeben sich hohe Verluste bei der Aufreinigung.

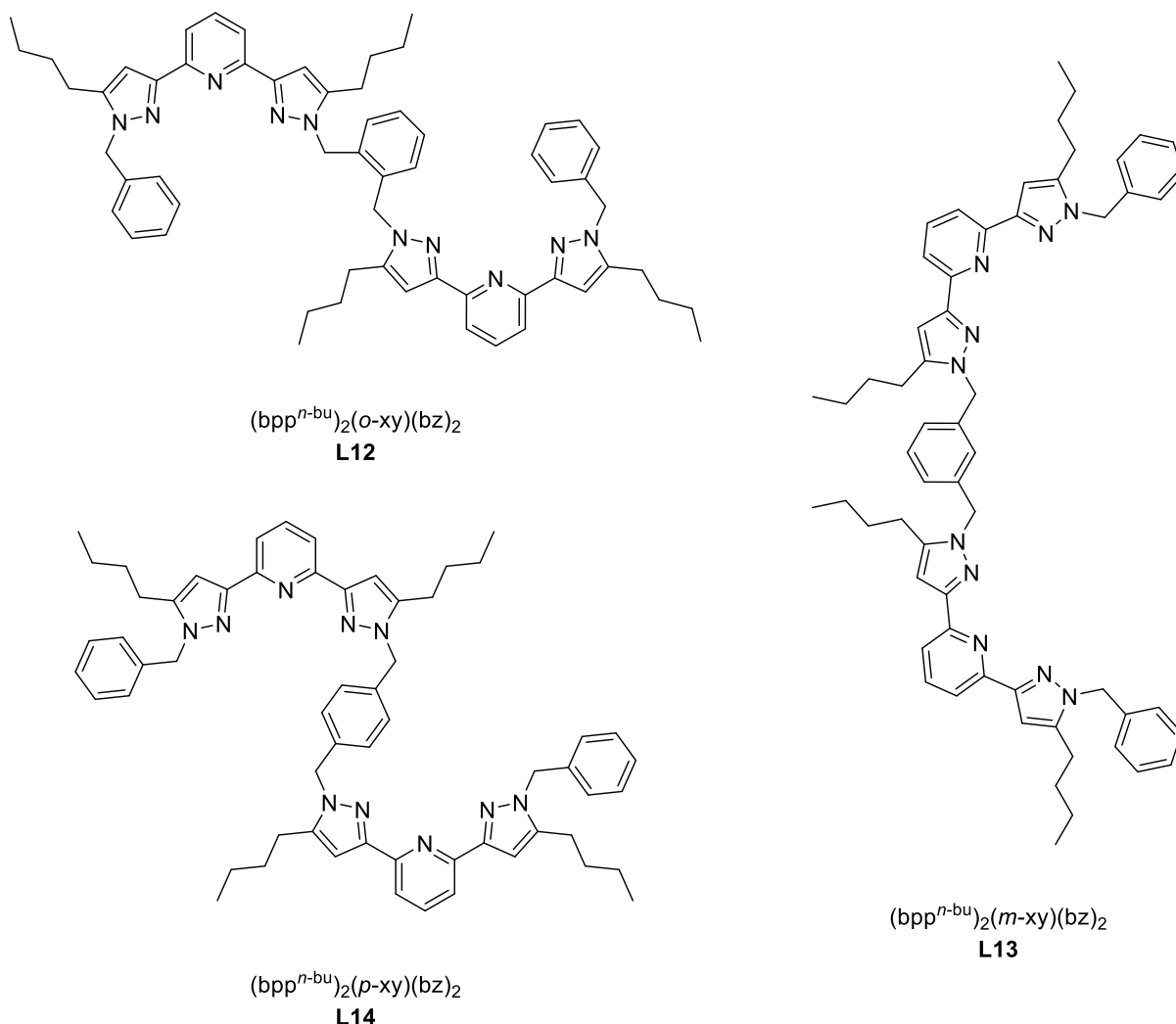
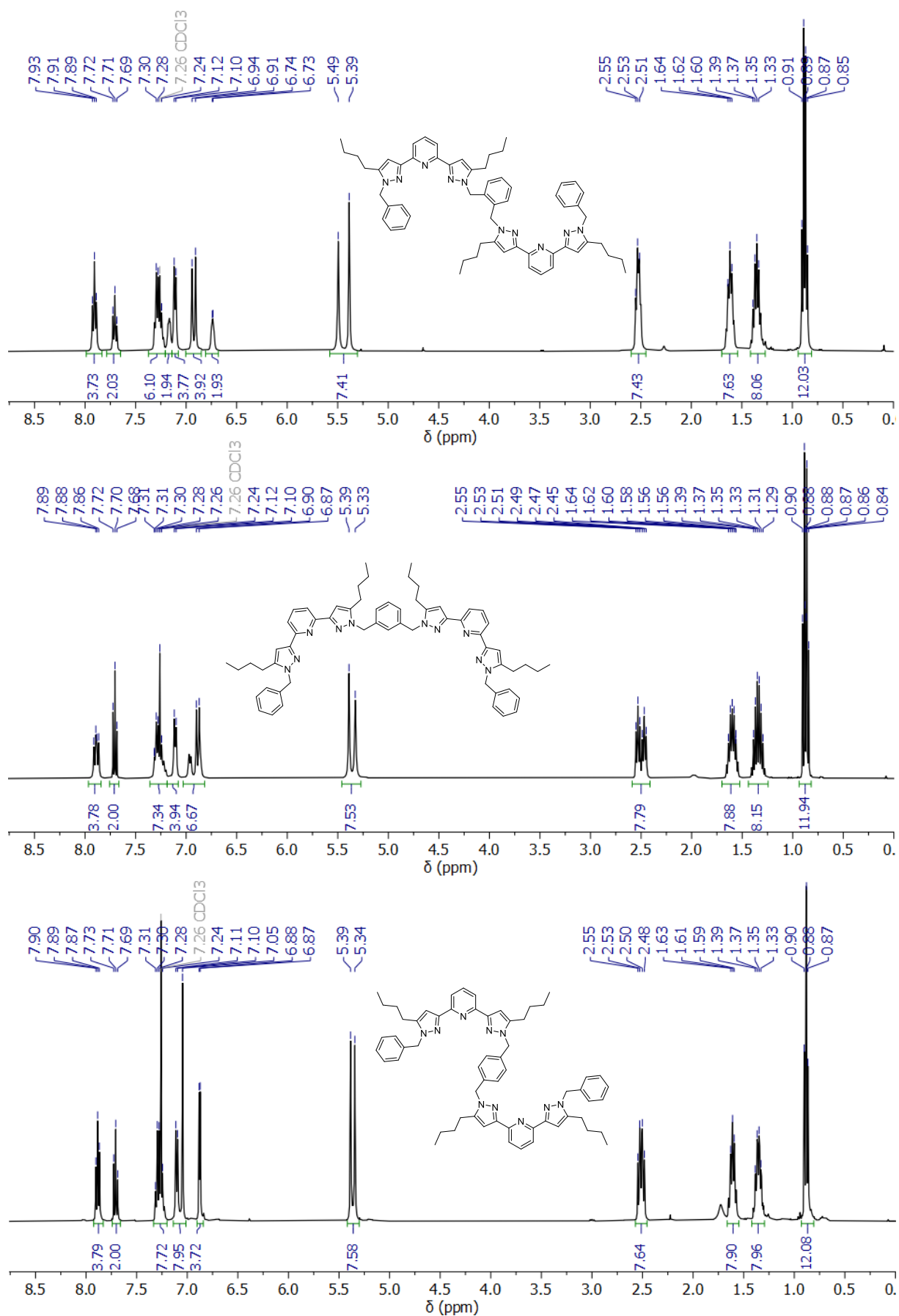


Abbildung 4.34: Offenkettige Liganden **L12** - **L14**.

Die ^1H -NMR-Spektren der Liganden sind auf Seite 55 abgebildet, wobei eine detaillierte Zuordnung der Signale unter 6.3.12ff aufgeführt ist. Die beiden Seiten der $\text{bpp}^{n\text{-bu}}$ -Einheiten sind nicht äquivalent, analog zu **L10**. Durch die beiderseitige Substitution sind diese sich jedoch deutlich ähnlicher. Dies führt dazu, dass für viele Signale komplizierte Multipletts beobachtet werden, welche aus der Überlagerung zweier Signale mit einer geringen Verschiebung resultieren. Im Falle der Wasserstoffatome der Methylenheiten (5.33 bis 5.49 ppm) zeigt sich die Inäquivalenz am deutlichsten.

Es sind jeweils zwei Singulettssignale zu erkennen, welche eine Differenz von 0.10 ppm (**L12**), 0.06 ppm (**L13**) und 0.05 ppm (**L14**) aufweisen. Auch in den ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen zeigt sich diese leicht unterschiedliche Funktionalisierung durch das Auftreten von „Pseudo-Dublett“-Signalen für die einzelnen Kohlenstoffatome. Es gelang nicht, die Liganden in Form röntgenstrukturtauglicher Einkristalle zu erhalten. Die Elementaranalysen und ESI-Massenspektren bestätigen jedoch den Erhalt der analytisch reinen Verbindungen.

Abbildung 4.35: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, CDCl_3 , 295 K) von **L12** (oben), **L13** (mitte) und **L14** (unten).

4.2.5. Zusammenfassung des Unterkapitels

In diesem Kapitel wurden die Synthesen und die Charakterisierung der in dieser Arbeit betrachteten Liganden beschrieben. Die Synthesen folgen dabei dem unter 4.2.2 beschriebenen Mechanismus und unterscheiden sich lediglich in Form der Ausgangsverbindungen sowie deren Stöchiometrie.

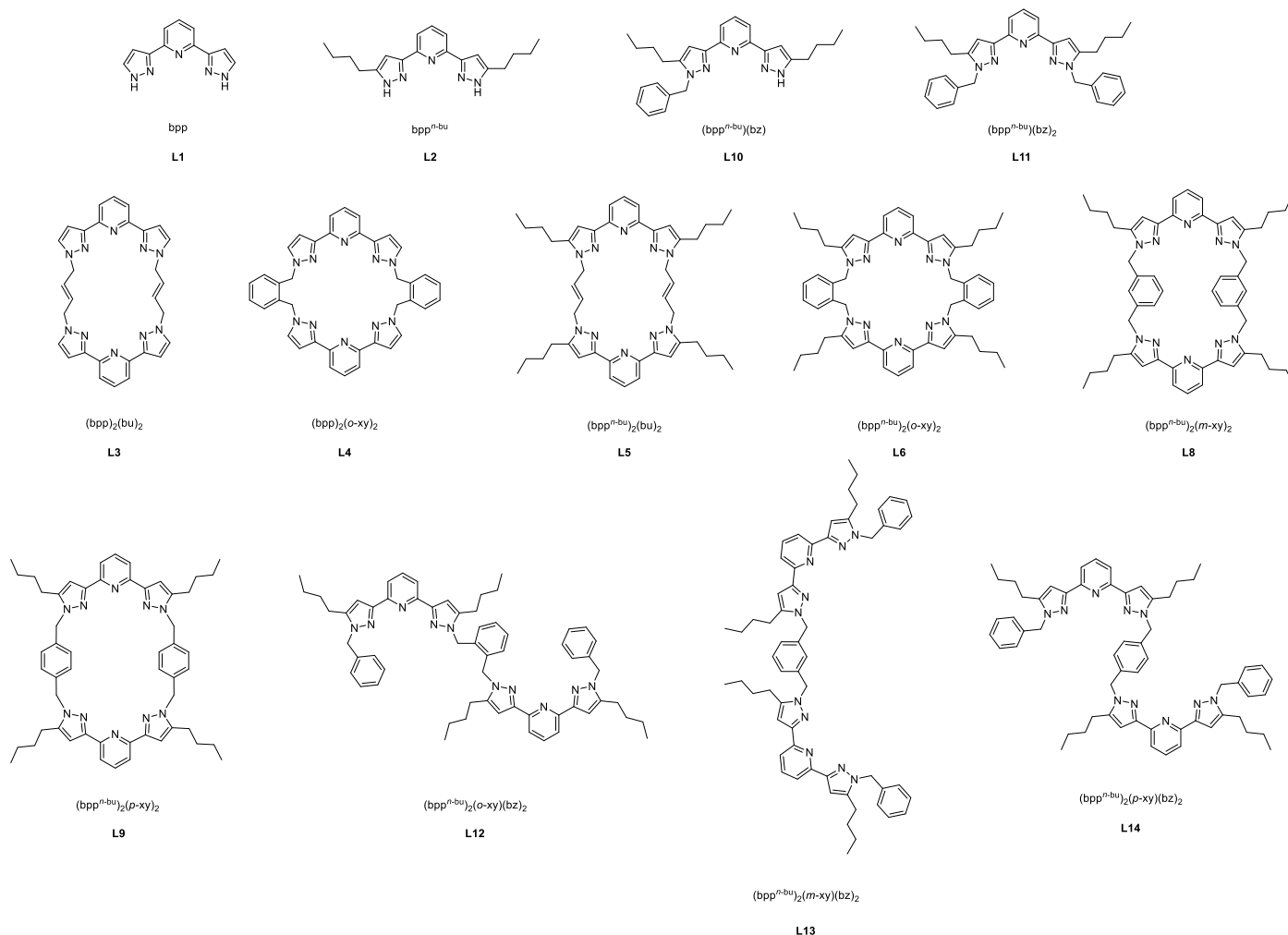


Abbildung 4.36: Darstellung aller in dieser Arbeit verwendeten Liganden.

Es konnte ein Ligandensystem entwickelt werden, bestehend aus verschiedenen zweifachen (makrocyclisch, offenkettig) und einfachen Liganden, welche sich elektronisch sehr ähnlich sind. Somit ermöglichen diese die Synthese unterschiedlicher Metallkomplexe, deren Eigenschaften auf die unterschiedlichen Liganden zurückgeführt werden können. Die Ligandsynthese ist dabei sehr flexibel und bieten einen sehr großen Spielraum an möglichen Erweiterungen und Funktionalisierungen.

4.3. Homo- und heterobimetallische Komplexe der 3d-Übergangsmetalle

Bispyrazolylpyridinbasierte Liganden finden häufig Verwendung für Komplexe der 3d-Übergangsmetallreihe.^[131–139,140,141,142] Während homoleptische Fe(II)-Komplexe häufig auf deren Spincrossover-Eigenschaften hin untersucht und optimiert werden,^[131–134] findet sich für heteroleptische Verbindungen ein breiteres Anwendungsfeld, insbesondere im Bereich der homogenen Katalyse.^[135–139] Beispiele hierfür sind Oxidationsreaktionen,^[135,137,139] Polymerisationen^[101,139] oder N-N-Bindungsspaltungen.^[138] Durch die Verwendung/Verknüpfung mehrerer Einheiten bpp konnten auch deutlich komplexere Strukturen bis hin in den Bereich der Supramolekularen Chemie erhalten werden.^[143–158] Im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Werner R. Thiel* wurden bereits einige bpp-basierten Liganden zur Synthese von 3d-Übergangsmetallkomplexen eingesetzt.^[59,65,101] *D. Zabel* untersuchte dabei deren Aktivität hinsichtlich der Ethylen-Polymerisation,^[59] während *C. Groß* die Hydrosilylierung von Ketonen detailliert betrachtete.^[65] Hieran soll nun angeknüpft werden, um sowohl homo- als auch heterobimetallische Komplexe der 3d-Übergangsmetallreihe zu erhalten.

4.3.1. Makrocyclische Komplexe

Die Synthese der makrocyclischen Komplexverbindungen **E1** bis **E7** orientiert sich an den Vorarbeiten von *D. Zabel*.^[101,59] Unter einer Schutzgasatmosphäre wurde dabei das jeweilige, zweiwertige Metallsalz zusammen mit dem Liganden **L5** oder **L7** vorgelegt und in Methanol aufgenommen. Die Lösung wurde anschließend für zwei Stunden refluxiert. Im Gegensatz zu den einkernigen Komplexverbindungen,^[101] wiesen die erhaltenen Verbindungen eine gute Löslichkeit in MeOH auf, weshalb eine Fällung mittels Et₂O durchgeführt wurde. Anschließend konnten die Verbindungen in sehr guter Reinheit abgetrennt werden. Die Synthese der homobimetallischen Verbindungen **E1** bis **E3** ist in Abbildung 4.37 dargestellt. Auf diese Weise konnten drei isostrukturelle Komplexverbindungen erhalten werden.

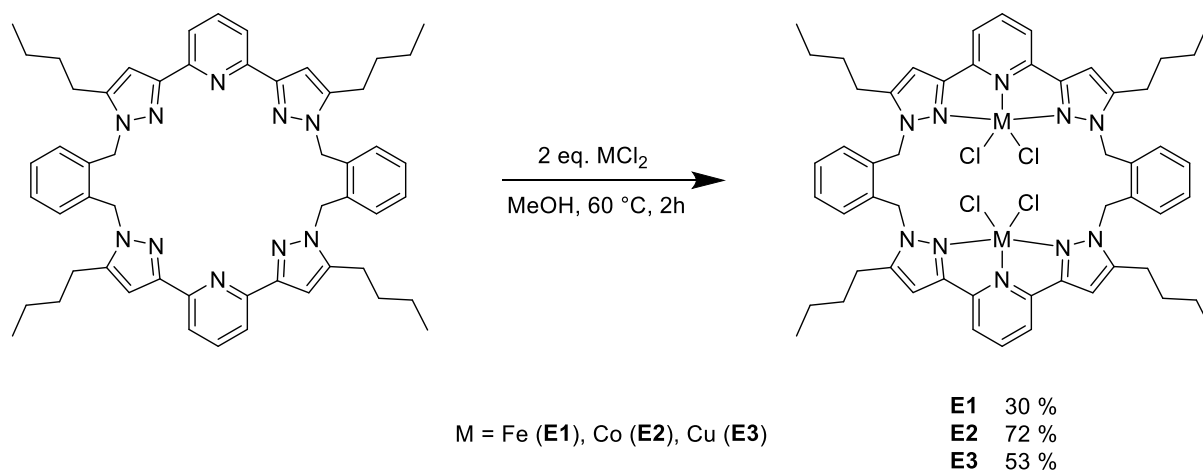


Abbildung 4.37: Allgemeine Synthese der Komplexe **E1** - **E3**.

Ein entscheidender Nachteil bei der Synthese dieser Verbindungen ist die schlechte spektroskopische Zugänglichkeit der erhaltenen Komplexe. Auf Grund des paramagnetischen Charakters der Metallzentren waren diese lediglich mittels IR-Spektroskopie, Elementaranalyse sowie ESI-Massenspektroskopie charakterisierbar. Zusätzlich erwiesen sich manche Verbindungen als scheinbar so stabil, dass diese unter ESI-Bedingungen kein Chlorid-Ion dissoziieren ließen, damit ungeladen blieben und nicht detektierbar waren. Auch das Aufnehmen von MALDI-MS-Spektren brachte keinen nennenswerten Erfolg. Ein starkes Indiz für die Metallanbindung an die Makrocyclen sind die erhaltenen Infrarotspektren. Im Wellenzahlenbereich zwischen 1500 und 1700 cm^{-1} konnten im Spektrum von **L6** drei Schwingungsbanden identifiziert werden, welche der C=N- und C=C-Streckschwingungen zugeordnet werden können.^[159] Durch die Koordination des jeweiligen Metallzentrums kommt es zu einer Verschiebung dieser Banden zu höheren Wellenzahlen. Dieser Effekt wird ebenfalls für die einkernigen Komplexe beobachtet.^[59] Die entsprechenden Spektren sind Abbildung 4.38 dargestellt. Es zeigt sich für alle Verbindungen **E1** bis **E3** eine breite und intensive Bande bei 1610 bis 1615 cm^{-1} , welche im Spektrum des Liganden **L6** mit einer deutlich geringeren Intensität bei 1594 cm^{-1} liegt. Eine ebenso signifikante Veränderung durch die Komplexierung ist auch für die Banden der C=N- und C=C-Deformationsschwingungen zwischen 700 und 800 cm^{-1} zu beobachten. Die übrigen Banden des Liganden, wie zum Beispiel die der C-H-Streckschwingungen zeigen durch die Koordination des Metallzentrums keine signifikante Veränderung.

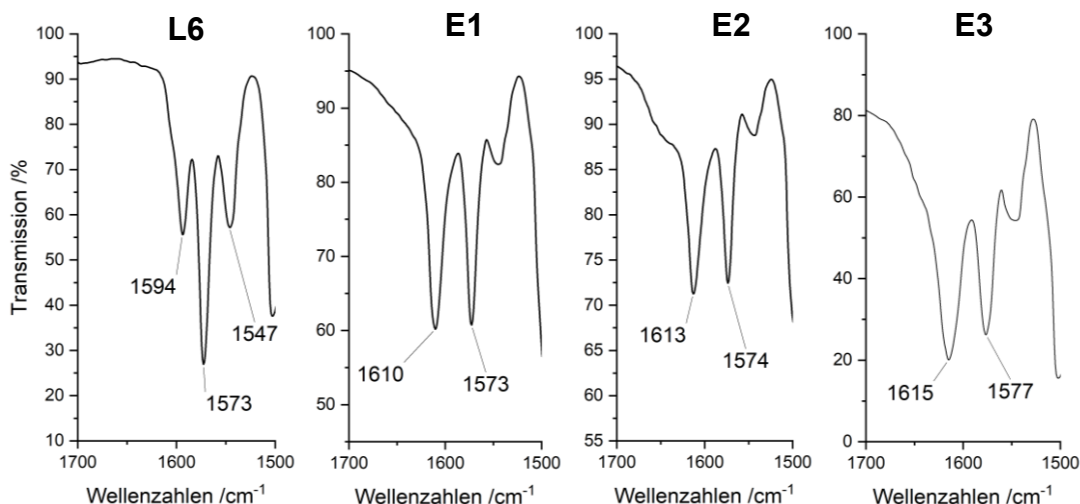
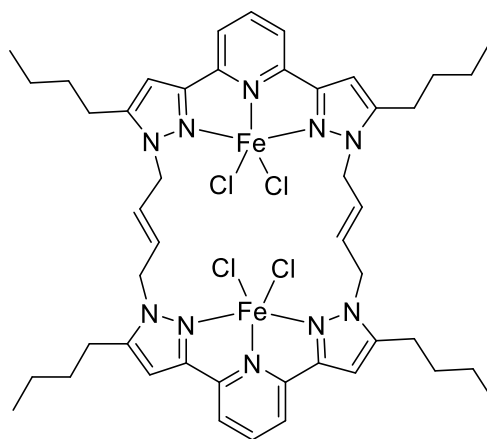


Abbildung 4.38: IR-Spektren (KBr) im Bereich 1500 cm^{-1} bis 1700 cm^{-1} (v.l.n.r. **L6**, **E1**, **E2**, **E3**).

Während die IR-Spektren auf die erfolgreiche Koordination der Metallzentren hinweisen, bestätigen die Elementaranalysen die Reinheit der Komplexe. Für **E2** ist im ESI-Massenspektrum ein Signal bei einem m/z -Verhältnis von 1075.35 zu sehen, welches eine sehr gute Übereinstimmung mit der Simulation des zu erwartenden Signals für $[\mathbf{E2-Cl}]^+$ zeigt. Für **E1** und **E3** war es jedoch nicht möglich die Molekülmasse zu bestätigen. Es gelang ebenso nicht, das Strukturmotiv über eine Kristallstruktur zu beweisen. Einkernige Komplexe mit bpp-Liganden sowie Fe(II), Co(II) oder Cu(II) weisen eine fünffache Koordination auf, welche genau zwischen einer trigonalen Bipyramide und einer quadratischen Pyramide liegt.^[118,119,136] Auf Grund einer möglichen sterischen und elektronischen Abstoßung der Chloridoliganden wird für die makrocyclischen Komplexe jedoch eine „treppenartige“ Anordnung ähnlich des Liganden **L5** angenommen. Dabei könnten die Metallzentren eine quadratisch pyramidale Koordinationsumgebung aufweisen, ähnlich *Osakada et al.*^[37] oder *Jordan et al.*^[80] Weitere isostrukturelle Verbindungen diesen Typs, mit den Liganden **L8** und **L9** wurden in Zusammenarbeit mit *T. Illi* dargestellt und sind in dessen, von mir mitbeaufsichtigten, Bachelorarbeit zu finden.^[160]

Unter Verwendung des Liganden **L5** bei gleicher Reaktionsführung zu **E1-3** konnte die Verbindung **E4** mit einer Ausbeute von 64 % erhalten werden. Unabhängig von der verknüpfenden Einheit, weist auch der Ligand **L5** die charakteristischen Signale der C=N- und C=C-Streckschwingungen bei 1594 cm^{-1} , 1573 cm^{-1} und 1546 cm^{-1} auf. Bei **E4** liegen diese bei 1613 cm^{-1} und 1573 cm^{-1} , was auf eine Koordination der Eisenzentren hindeutet. Zu **E4** konnte ebenfalls kein massenspektrometrischer

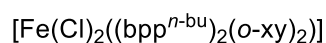
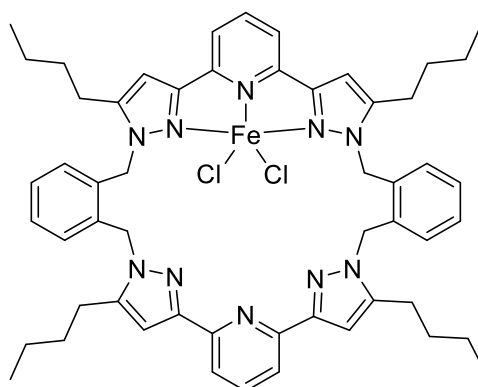
Zugang gefunden werden. Die Versuche, röntgenstrukturtaugliche Einkristalle zu erhalten waren, erfolglos. Auch für **E4** wird eine treppenartige Struktur ähnlich dem freien Liganden angenommen. Die Koordinationsumgebung für die Fe(II)-Zentren wird für diese Verbindung quadratisch pyramidal angenommen.



E4

Abbildung 4.39: Darstellung von **E4**.

Mit dem Liganden **L6** wurden Versuche unternommen, auch heterobimetallische Komplexe der 3d-Übergangsmetallreihe zu synthetisieren. Dies sollte über die schrittweise Koordination der jeweiligen Metallzentren erreicht werden. Hierbei wird angenommen, dass sich bei der Umsetzung mit nur einem Äquivalent des Metallsalzes, selektiv ein Metallzentrum von einem Liganden koordiniert wird. Untersucht wurde dies anhand der Eisenverbindung **E5**. Die Reaktionsführung war analog zu den bisherigen 3d-Übergangsmetallkomplexen, wobei zur Synthese von **E5** die Reaktionszeit auf ca. 16 h deutlich verlängert wurde. Dies sollte die vollständige Überführung in das vermeintlich thermodynamisch günstigere Produkt **E5** in Konkurrenz zur zweifachen Spezies **E1** ermöglichen.

**E5**Abbildung 4.40: Darstellung von **E5**.

Auf diese Weise konnte ein blass-orangefarbener Feststoff in einer Ausbeute von 78 % erhalten werden. Im Infrarotspektrum zeigt sich nun im Bereich zwischen 1500 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} ein sehr komplexes Bandenmuster. Dies resultiert aus der Überlagerung der Banden der beiden bpp-Einheiten. Da eine der beiden Seiten ein Eisenzentrum koordiniert, die andere jedoch nicht, ergibt sich ein paralleles Vorliegen der Banden bei 1608 cm^{-1} und 1594 cm^{-1} . Die Elementaranalyse von **E4** bestätigt, dass lediglich ein Äquivalent der FeCl_2 -Einheit vorliegt.

Tabelle 4.6: Elementaranalyse von **E5** ($\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{N}_{10}\text{FeCl}_2$, 976.30 g/mol) im Vergleich zu den theoretischen Werten von **L6** und **E1**.

	C	H	N
theoretisch E5 /%	66.32	6.39	14.32
erhalten /%	66.58	6.52	14.03
theoretisch E1 /%	58.71	5.66	12.68
theoretisch L6 /%	76.20	7.34	16.46

Aber weder das Infrarotspektrum, noch die Elementaranalyse weisen eindeutig auf die Verbindung **E5** (Abbildung 4.40) hin. Die Analysenergebnisse für diese Messmethoden wären theoretisch dieselben für **E5** oder eine 1:1 Mischung aus **L6** und **E1**. Klarheit könnten ein ESI-Massenspektrum oder Kristallstrukturanalyse bringen, welche jedoch nicht erhalten wurden. Da bei der Reaktion jedoch ein homogener, in MeOH löslicher Feststoff erhalten wurde und der Ligand **L6** in MeOH nur schwerlöslich ist, wurde von einer erfolgreichen Synthese von **E5** ausgegangen und die Verbindung für weitere Experimente eingesetzt.

Um einen heterobimetallischen Komplex zu realisieren wurde **E5** zusammen mit CuCl_2 umgesetzt, bei analoger Reaktionsführung zu **E3**. Es wurde **E6** in Form eines orangebraunen Feststoffes mit einer Ausbeute von 78 % erhalten.

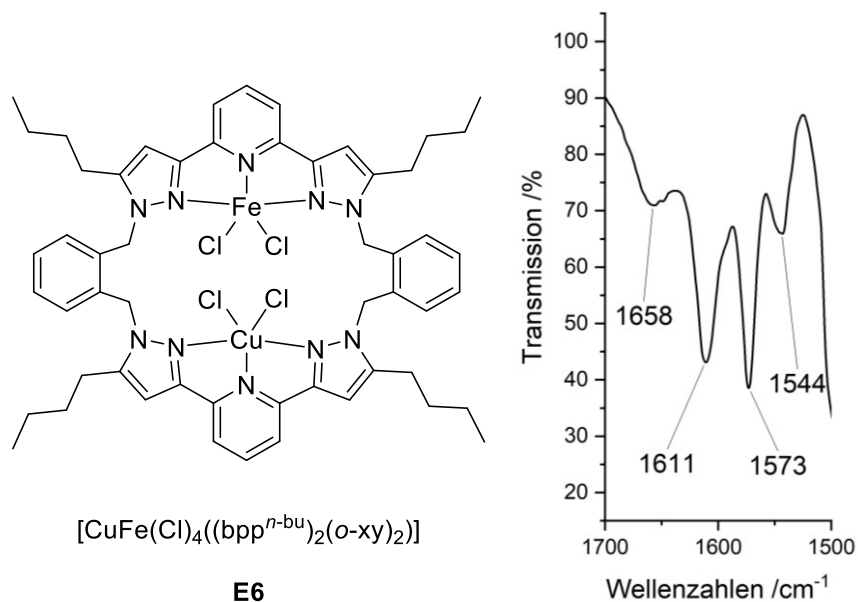


Abbildung 4.41: Darstellung von **E6** (links), Ausschnitt IR-Spektrum (KBr) von **E6** (rechts).

Im Infrarotspektrum von **E6** ist eine intensive Bande bei 1611 cm^{-1} zu erkennen, welche darauf hindeuten, dass alle bpp-Einheiten nun ein Metallzentrum koordinieren. Auch die Elementaranalyse deutet auf die Koordination zweier Metallzentren hin. Wie bereits bei **E5** zuvor sind dies jedoch keine aussagekräftigen Nachweise für der Erhalt der Verbindung, da es sich ebenfalls um eine Mischung aus **E1** und **E3** handeln könnte.

Während es nicht gelang röntgenstrukturtaugliche Einkristalle zu erhalten, so konnte die Verbindung **E6** zumindest massenspektrometrisch untersucht werden.

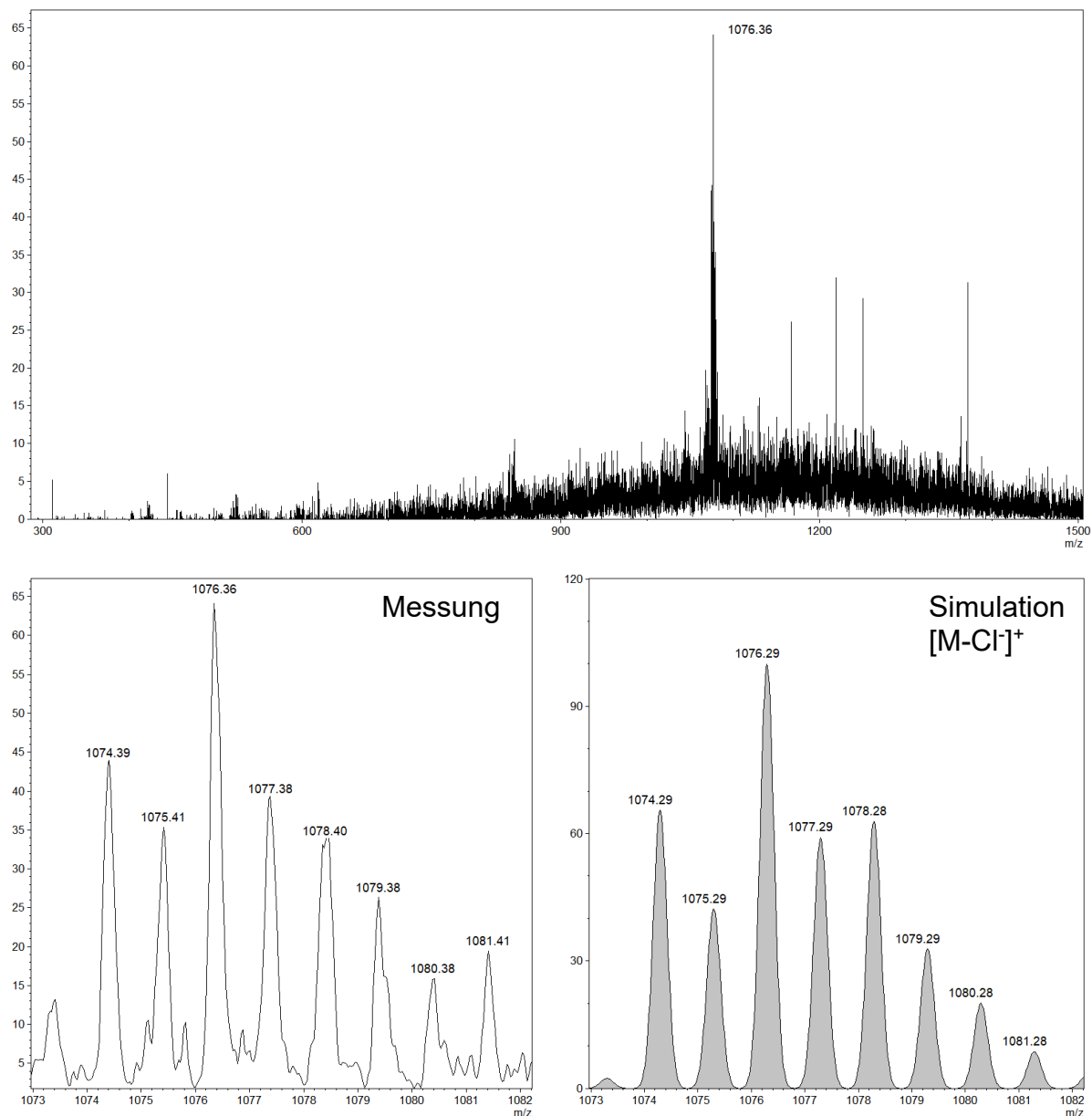


Abbildung 4.42: ESI-Massenspektrum (MeCN) von **E6** (oben: Übersicht, unten links: Vergrößerung, unten rechts: Simulation $[M-Cl]^+$).

Wie in Abbildung 4.42 zu sehen ist, weist das ESI-Massenspektrum eine sehr geringe Intensität auf, erkennbar an dem sehr starken Grundrauschen in der Basislinie. Die Signalintensität konnte jedoch nicht gesteigert werden, auch nicht durch die Verwendung höher konzentrierter Lösungen. Der Ausschnitt des intensivsten Signals mit einem m/z -Verhältnis von 1076.36 ist unten links abgebildet. Das erhaltene Isotopenmuster zeigt dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit der Simulation eines Signals für die $[M-Cl]^+$ -Spezies der Verbindung **E6**. Dies kann als Nachweis zweier

unterschiedlicher Metallzentren in einer Verbindung betrachtet werden. Die Kombination zweier gleicher Metallzentren würde ein unterschiedliches Isotopenmuster sowie insbesondere eine abweichende Masse erzeugen. In Abbildung 4.43 sind die simulierten Signale für die drei möglichen Metallkombinationen vergleichend gegenübergestellt.

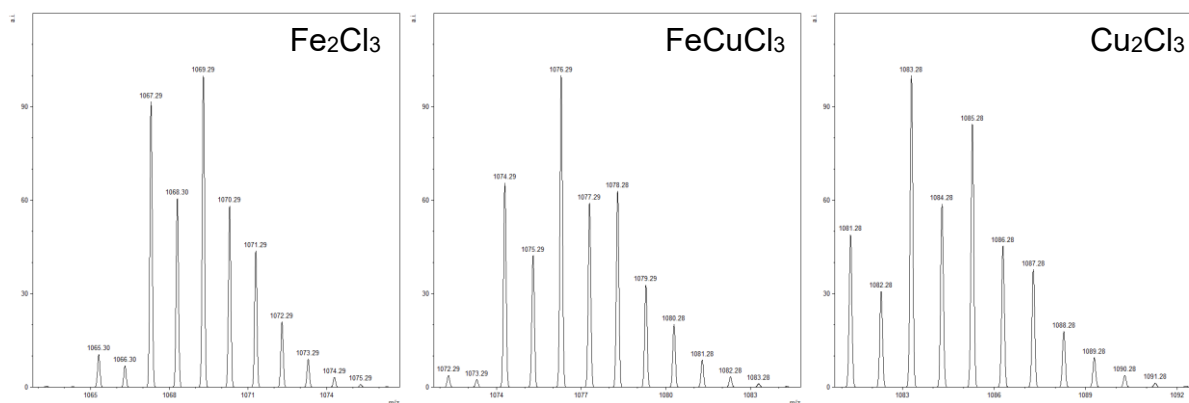


Abbildung 4.43: Vergleich der simulierten ESI-MS-Signale für unterschiedliche Metallkombinationen.

Eine finale Bestätigung des Strukturmotivs mittels Röntgenstrukturanalyse konnte nicht erhalten werden, jedoch weisen die durchgeführten analytischen Methoden auf eine erfolgreiche Synthese der gewünschten Verbindung **E6** und damit auch **E5** hin.

Nach analogem Vorgehen wurde Verbindung **E7** synthetisiert, diese enthält ebenfalls den Liganden **L6** sowie ein Fe(II)-Zentrum und ein Co(II)-Zentrum und wurde mit einer Ausbeute von 65 % erhalten.

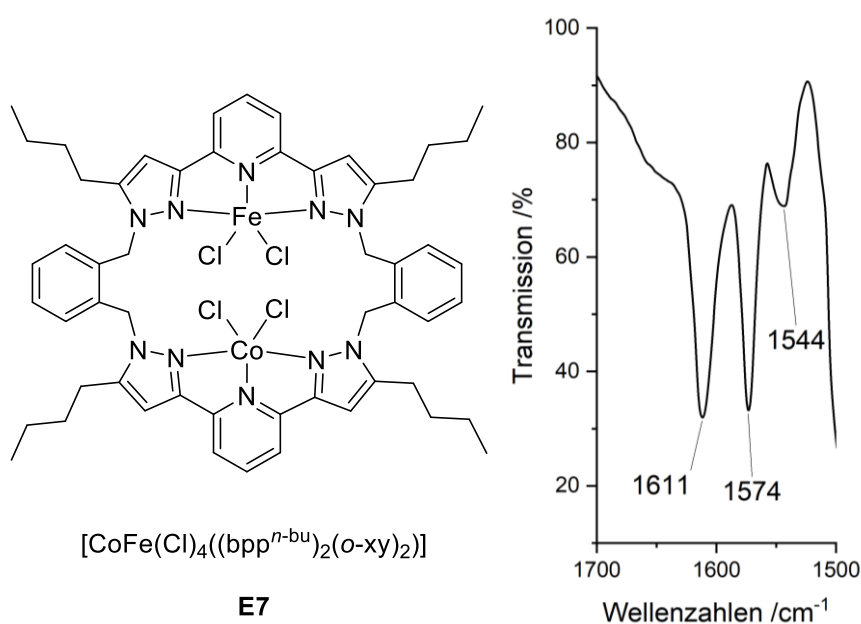


Abbildung 4.44: Darstellung von **E7** (links), Vergrößerung IR-Spektrum von **E7** (rechts).

Auch für **E7** deuten die Elementaranalyse sowie das Infrarotspektrum auf eine erfolgreiche Synthese hin. Das ESI-Massenspektrum der Verbindung zeigt ein Signal bei einem m/z -Verhältnis von 1073.32. Dieses weist eine hohe Übereinstimmung mit dem zu erwartenden simulierten Signal für die bimetallische Verbindung auf. Weiterhin ist im ESI-Massenspektrum ein Signal, passend zu **E2** erkennbar, welche in geringem Maß als Verunreinigung entstanden ist. Auf Grund der starken Ähnlichkeit der Verbindungen konnte diese jedoch nicht abgetrennt werden.

Die makrocyclischen Liganden, insbesondere **L6**, wurden erfolgreich zur Synthese verschiedener multimetallischer Komplexe eingesetzt. Hervorzuheben sind die beiden heterobimetallischen Komplexe **E6** und **E7** deren heterogener Aufbau mittels ESI-Massenspektroskopie nachgewiesen werden konnte. Auf Grund der spektroskopisch und teilweise auch spektrometrisch schlechten Zugänglichkeit und der daraus resultierenden Unklarheit über die Reinheit wurden die Verbindungen jedoch nicht weitergehend untersucht.

4.3.2. Offenkettige Verbindungen

Die erhaltenen offenkettigen Liganden wurden zum Teil ebenfalls zur Synthese von Metallkomplexen der 3d-Übergangsmetalle eingesetzt. Ein Blick in die Literatur zeigt für Liganden ähnlichen Aufbaus häufig die Ausbildung sehr komplexer Strukturen.^[147–158] Durch molekulare Selbstorganisation wird der Aufbau von würfelfartigen,^[148,150] tetraedrischen^[151] oder oktaedrischen^[148] Käfigen beobachtet, abhängig von den verwendeten Liganden, Metallzentren und Gegenionen. Während sich diese Käfige jeweils bei einer bestimmte Metall-Ligand-Stöchiometrie ungleich 1:1 ausbilden, wird für den stoffmengenäquivalenten Einsatz der Edukte eine andere Geometrie beobachtet. Wird eine Stöchiometrie von 1:1 eingesetzt, so bilden sich diskrete Moleküle, welche meist zwei Äquivalente des Metalls und des Liganden enthalten.^[143–145] Es entstehen homoleptische Verbindungen, die selbstorganisiert eine helikale Orientierung der Liganden um die zentralen Metallzentren aufweisen.^[143–145]

Die Synthese solch helikaler Verbindungen sollte unter Verwendung der eigenen Liganden nachvollzogen werden.

Die Anfänge erfolgten hierbei mit dem bereits in meiner Meisterarbeit synthetisierten Liganden $(\text{bpp})_2(o\text{-xy})$. Dieser wurde gemäß der Arbeiten von *M. D. Ward*^[143] zusammen mit $[\text{Co}(\text{BF}_4)_2]$ in Acetonitril für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die

Lösung wurde aufkonzentriert und durch langsame Diffusion von Et₂O konnten orangefarbene Einkristalle erhalten werden. Eine röntgenstrukturelle Untersuchung der Kristalle ergab das in Abbildung 4.45 dargestellte Ergebnis.

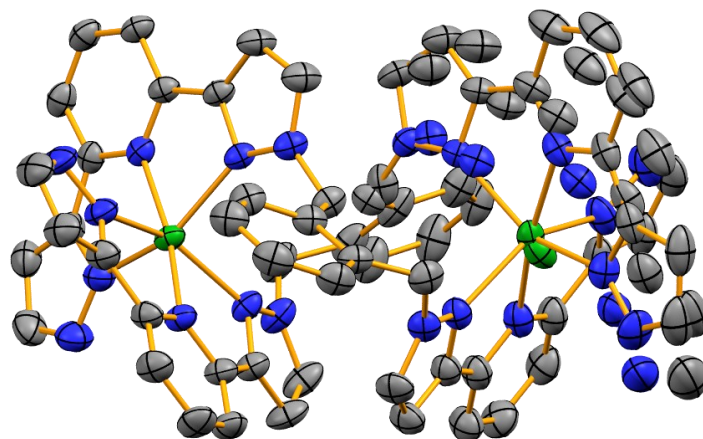


Abbildung 4.45: Kristallstruktur von $[\text{Co}_2(\text{bpp})_2(\text{o-xy})_2](\text{BF}_4)_4$.

Es ist die erwartete übergeordnete helikale Struktur, ähnlich zu *Ward et al.*^[143] zu erkennen, es zeigt sich jedoch auch sehr starke mehrfache Fehlordnung. Einer der beiden Liganden kann daher nicht richtig beschrieben werden und von dieser Verbindung war es nicht möglich eine qualitativ hochwertige und verlässliche Kristallstruktur zu erhalten. Im Rahmen der von mir mitbetreuten Bachelorarbeit von *N. Vroomen* wurde eine Modifizierung des Liganden vorgenommen.

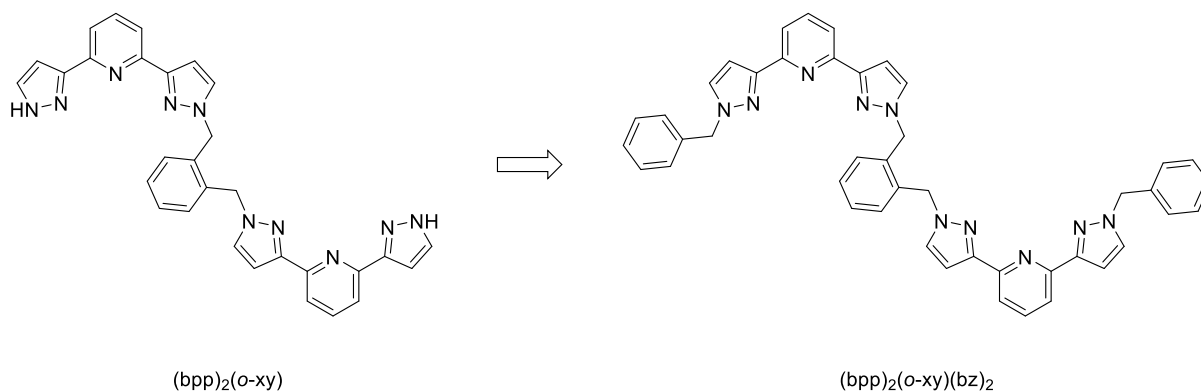


Abbildung 4.46: Erste Modifizierung des offenkettigen Liganden.

Der Ligand $(\text{bpp})_2(\text{o-xy})$ wurde an beiden NH-Positionen der Pyrazol-Ringe mit Benzyl-Gruppen versehen. Hierdurch soll die protische Funktionalität des Liganden unterbunden werden, um mögliche Nebenreaktionen zu verhindern und die pH-Sensitivität zu reduzieren. Weiterhin kann die Benzyl-Gruppe als

kristallographischer „Anker“ dienen und den Liganden durch zusätzliche Wechselwirkungen im Raum stabilisieren, sodass größere Fehlernungen verhindert werden. Mit dem modifizierten Liganden $(bpp)_2(o\text{-xy})(bz)_2$ wurden in Zusammenarbeit mit *N. Vroomen* mehrere helikale Komplexverbindungen realisiert. Von diesen wird nun die Kobalt(II)-Verbindung exemplarisch vorgestellt, während die übrigen in seiner Bachelorarbeit zu finden sind.^[127]

Orientiert an den bekannten Reaktionsbedingungen^[143] wurde $(bpp)_2(o\text{-xy})(bz)_2$ zusammen mit $[\text{Co}(\text{BF}_4)_2]$ in MeCN für zwei Stunden bei 80 °C gerührt. Nach der Reduktion des Lösungsmittelvolumens wurde durch langsames Eindiffundieren von Et_2O in diese Lösung Verbindung **E8** in Form orangefarbener Kristalle erhalten. Die Ausbeute betrug nach Kristallisation 62 %. Eine Darstellung der komplexen Verbindung in Form einer Lewis-Schreibweise gestaltet sich auf Grund der helikalen Verdrillung schwierig. In Abbildung 4.47 soll die Verbindung schematisch veranschaulicht werden.

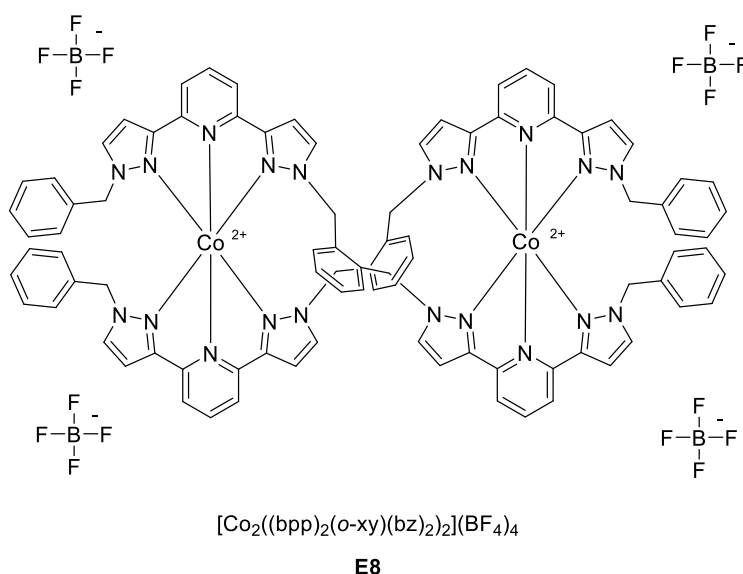


Abbildung 4.47: Schematische Darstellung von **E8**.

Eine Charakterisierung ist auf Grund der d^7 -Elektronenkonfiguration lediglich mittels Elementaranalyse, Infrarotspektroskopie sowie ESI-Massenspektrometrie möglich. Während die Reinheit durch die Elementaranalyse bestätigt wird, deutet das Infrarotspektrum, wie bei **E1** – **E4** und **E6** – **E7**, auf eine vollständige Absättigung der Bindungstaschen des Liganden mit Kobalt(II)-Zentren hin. Somit ist auch im Infrarotspektrum von **E8** eine Bande bei 1613 cm^{-1} zu erkennen. Zusätzlich wird das Spektrum dominiert von einer breiten Bande bei 1062 cm^{-1} , hervorgerufen von der

B-F-Streckschwingung des Gegenions.^[159] Die genaue Zusammensetzung der Verbindung lässt sich über das ESI-Massenspektrum ermitteln. In Abbildung 4.48 ist die Vergrößerung des intensivsten Signals bei einem *m/z*-Verhältnis von 381.59 dargestellt. Ein Vergleich mit dem simulierten Signal für das zu erwartende vierfach positiv geladene Fragment zeigt eine sehr gute Übereinstimmung. Das ESI-Massenspektrum bestätigt somit, dass es sich bei dem sichtbaren Fragment um ein Molekül der Zusammensetzung 2:2 handelt.

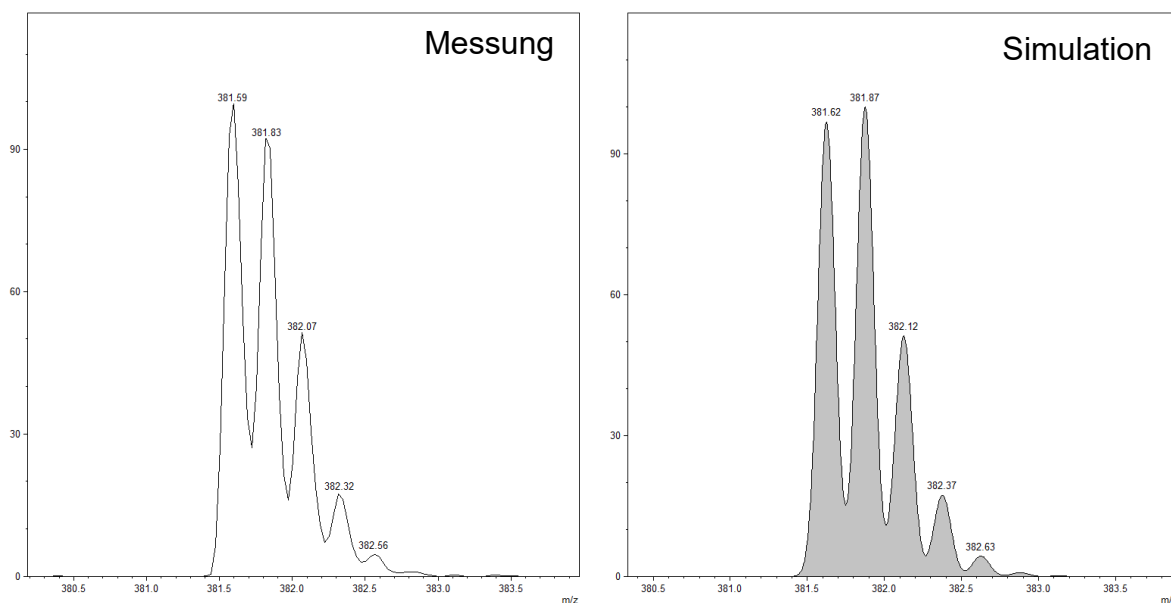


Abbildung 4.48: ESI-Massenspektrum von **E8** (links: Vergrößerung, rechts: Simulation [M]⁴⁺).

Zur Bestätigung des helikalen Aufbaus von **E8** konnte eine Röntgenstrukturanalyse der erhaltenen Kristalle erhalten werden. Diese ist in Abbildung 4.49 dargestellt. Zur besseren Übersicht sind die Gegenionen, Lösungsmittelmoleküle und Wasserstoffatome ausgeblendet. Die Atombenennung ist anhand der asymmetrischen Einheit des Moleküls veranschaulicht. Im unteren Bereich der Abbildung ist die Rotation des Komplexes um die *z*-Achse dargestellt, um eine räumliche Vorstellung der Kristallstruktur zu ermöglichen. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $I_{2/a}$ und enthält ein unabhängiges Molekül der Verbindung **E8**, ein Äquivalent des verwendeten Lösungsmittels Acetonitril und vier, teilweise fehlgeordnete Äquivalente des Gegenions BF_4^- . Die Liganden ordnen sich helikal um die beiden Kobalt(II)-Zentren an und erzeugen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung. Das Kobalt(II)-Zentrum ragt dabei etwas aus der Bindungstasche der *bpp*-Einheit heraus mit einem $N_{Pz}-Co-N_{Pz}$ -Winkel von 149° . Dieser ist vergleichbar zu der entsprechenden homoleptischen einkernigen Struktur.^[117] Die

beiden meridional koordinierenden bpp-Einheiten liegen nicht exakt aufrecht zueinander. Sie weisen einen Winkel von 85° auf, während dieser im homoleptischen einkernigen Komplex 88° beträgt.^[117] Somit sorgt die Verknüpfung der Einheiten für eine stärkere Verzerrung der Koordinationsumgebung. Die Verwendung der Benzyl-Gruppen als kristallographischen „Anker“ ist erfolgreich. Im Molekül liegt keine Fehlordnung vor. An der Form der Ellipsoide mancher Kohlenstoffatome (C25, C26, C29) ist eine leichte Verzerrung erkennbar, dennoch ist die Gesamtheit der Ellipsoide klein und gut definiert. Auf einer Seite des Moleküls ist zu erkennen, dass es zu einem angedeuteten „ π -stacking“-Effekt zwischen der Benzyl-Gruppe und einem Pyridin-Ring kommt, welcher den Liganden stabilisiert.^[161]

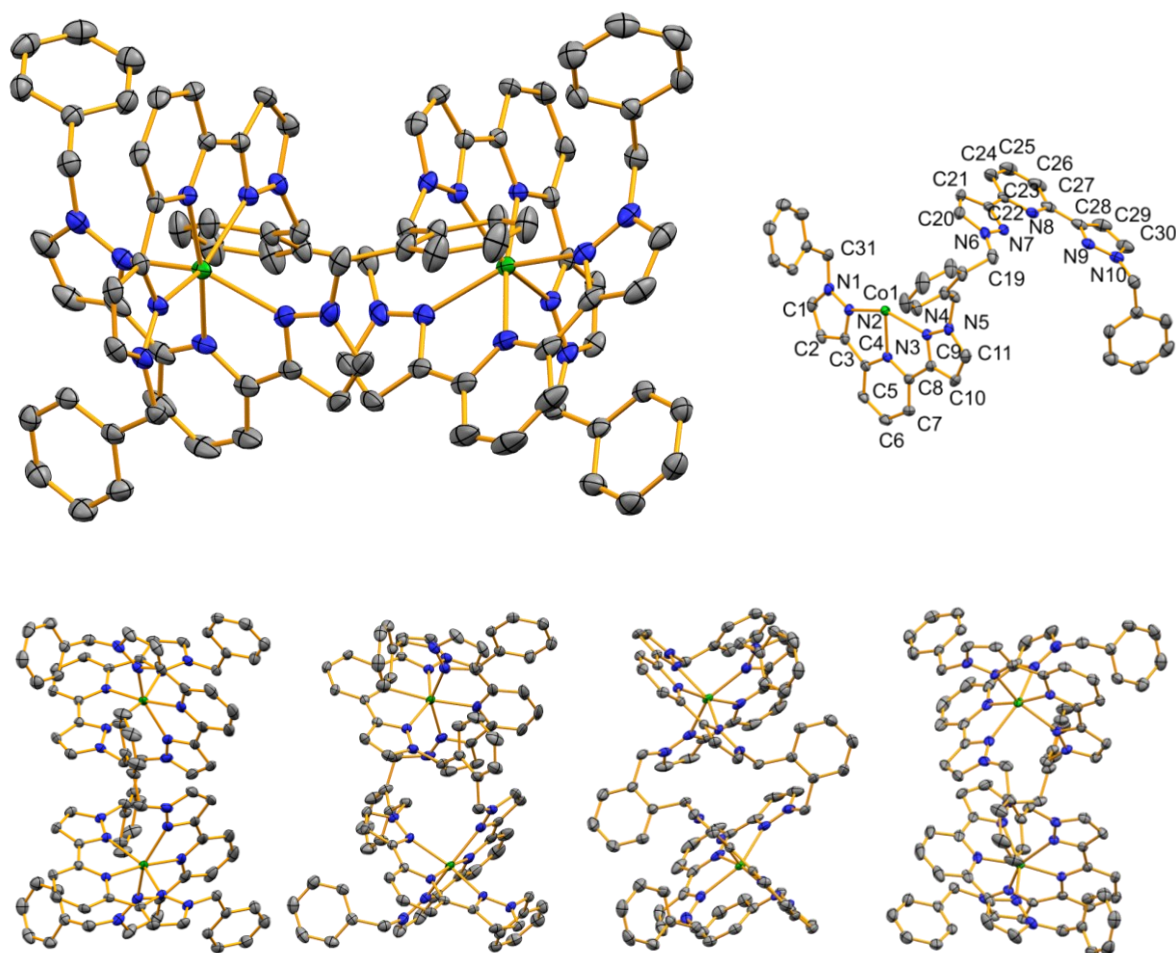


Abbildung 4.49: Kristallstruktur von **E8** (oben links: Übersicht, oben rechts: Atomenennung der asymmetrischen Einheit, unten: dargestellte Rotation um die z-Achse)(Lösungsmittel, Gegenionen und H-Atome ausgeblendet zur besseren Übersicht, Ellipsoide bei einer thermischen Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %).

Tabelle 4.7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Kristallstruktur von **E8**.

Bindungslängen / Å			
Co1 – N2	2.184(2)	Co1 – N3	2.099(2)
Co1 – N4	2.193(2)	Co1 – N7	2.211(2)
Co1 – N8	2.093(2)	Co1 – N9	2.256(2)
N1 – N2	1.347(3)	N2 – C3	1.347(3)
C3 – C4	1.461(4)	N3 – C4	1.344(3)
Bindungswinkel / °			
N2 – Co1 – N3	75.13(8)	N2 – Co1 – N7	90.93(8)
N2 – Co1 – N4	148.62(8)	N2 – Co1 – N8	101.80(8)
N3 – Co1 – N4	74.41(8)	N2 – Co1 – N9	100.55(8)
N3 – Co1 – N7	111.45(8)	N3 – Co1 – N8	172.94(9)
N3 – Co1 – N9	99.19(8)	N4 – Co1 – N7	93.20(8)
N4 – Co1 – N8	109.30(8)	N4 – Co1 – N9	91.60(8)
N7 – Co1 – N8	74.70(9)	N7 – Co1 – N9	149.15(9)
N8 – Co1 – N9	74.95(9)		

In Abbildung 4.50 ist die Orientierung der Verbindung **E8** im Raum angedeutet. Es ist zu erkennen, dass sich die einzelnen Moleküle entlang der z-Achse wie an einer Kette aufreihen. Der Raum zwischen diesen Ketten wird durch die Gegenionen besetzt.

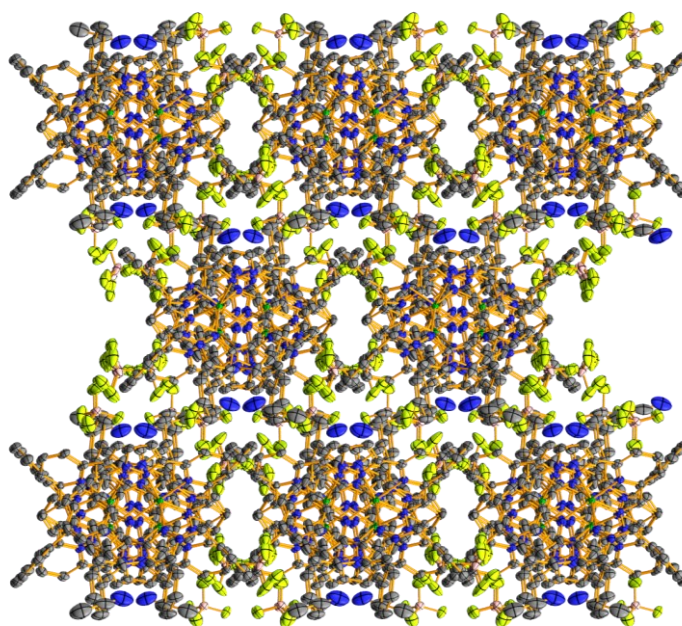


Abbildung 4.50: Orientierung von **E8** im Raum, entlang der z-Achse.

Der Ligand $(\text{bpp})_2(\text{o-xy})(\text{bz})_2$ wurde nun ein weiteres Mal modifiziert. Ebenso wie die makrocyclischen Liganden wurde dieser um *n*-Butylgruppen im Rückgrat zu Verbindung **L12** ergänzt. Hierdurch soll die Löslichkeit der erhaltenen Komplexverbindungen erhöht werden. Dieser Effekt zeigt sich jedoch deutlicher bei den Palladium-Verbindungen im nächsten Kapitel.

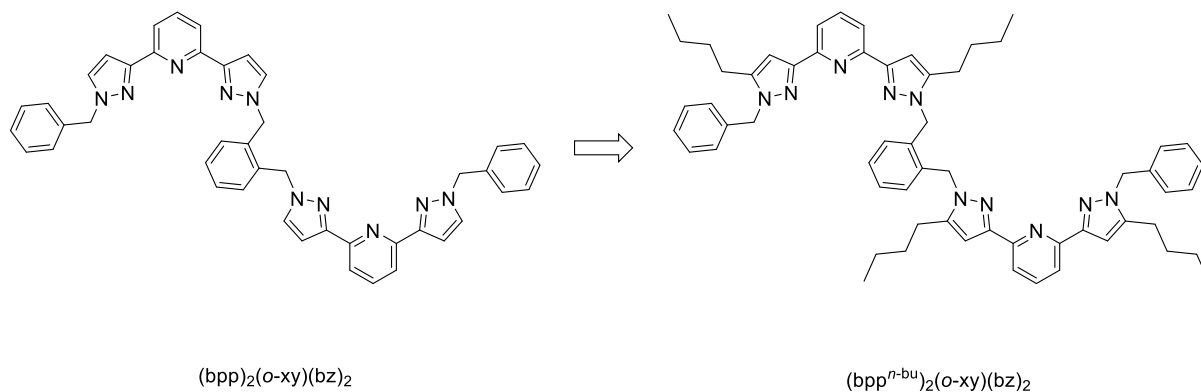


Abbildung 4.51: Zweite Modifizierung der offenkettigen Liganden.

Der Ligand **L12** wurde eingesetzt, um exemplarisch mit $[\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2]$ die homoleptische, zweikernige und bimetallische Verbindung **E9** zu erhalten. Die Lewis-Schreibweise der Verbindung ist in Abbildung 4.52 veranschaulicht.

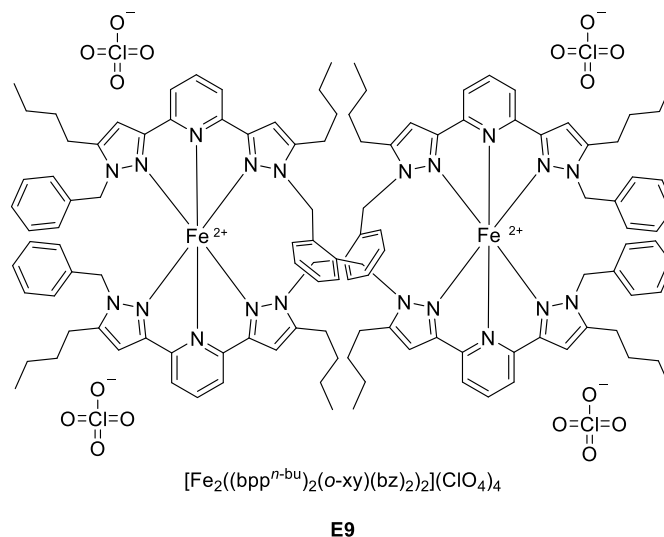


Abbildung 4.52: Schematische Darstellung von **E9**.

Während die Elementaranalyse von **E9** den analytisch reinen Erhalt des Komplexes bestätigt, deutet auch das Infrarotspektrum der Verbindung auf eine vollständige Absättigung der *bpp*-Bindungstaschen mit Eisen(II)-Zentren hin. Es ist, ähnlich den Verbindungen zuvor, eine Schwingungsbande bei 1614 cm^{-1} zu beobachten. Das ESI-Massenspektrum von **E9** weist jedoch lediglich ein Signal bei einem

m/z-Verhältnis von 951.54 auf, welches dem freien Liganden **L12** zusammen mit einem Natrium-Kation zugeordnet werden kann. Möglichweise weist die Verbindung **E9** unter ESI-MS-Bedingungen keine ausreichende Stabilität auf. Durch Diffusion von Et₂O in eine konzentrierte Lösung von **E9** in Acetonitril konnten röntgenstrukturtaugliche Einkristalle erhalten werden. Die Qualität der Kristalle war jedoch nicht ausreichend, um eine zufriedenstellende Strukturlösung zu erhalten. In der Einheitszelle lagen zwei Äquivalente der Verbindung, mit teilweise fehlgeordneten *n*-Butylgruppen, vor wodurch eine endgültige Strukturlösung zu rechenaufwendig ist. Dennoch kann anhand der erhaltenen Daten das zu erwartende Strukturmotiv und somit die gelungene Synthese der Verbindung bestätigt werden. Die Eisenzentren befinden sich dabei in einer verzerrt oktaedrischen Koordinationsumgebung. Die helikale „Wicklung“ analog zu Verbindung **E8** ist ebenfalls zu erkennen.

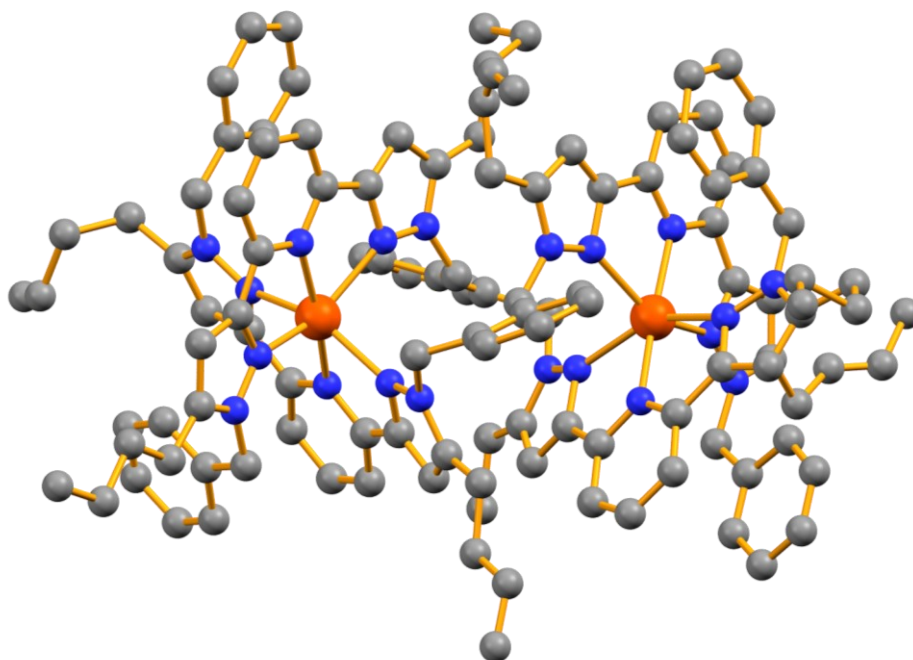
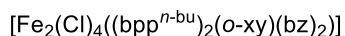
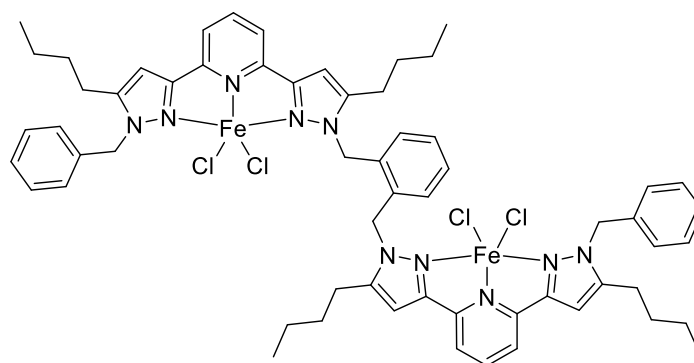


Abbildung 4.53: Darstellung der erhaltenen Kristallstrukturdaten von **E9**.

Zum Erhalt der homoleptischen, helikalen Komplexe werden ausschließlich Metallsalze mit nicht koordinierenden Gegenionen eingesetzt.^[143–146] Dies führt jedoch dazu, dass die resultierenden Komplexe über keine freien oder labilen Koordinationsstellen verfügen. Der Anwendungsbereich für diese Verbindungen ist damit limitiert. *Halcrow* und Mitarbeiter haben hierzu kürzlich das spincrossover-Verhalten einer helikalen Eisen(II)-Verbindung, ähnlich zu **E9** untersucht.^[145] Diese zeigt einen interessanten graduellen spincrossover mit einem mixed-spin-Übergangszustand.^[145] Da fünffach koordinierte heteroleptische Eisenkomplexe

jedoch interessante katalytische Eigenschaften aufweisen können,^[135–139] sollte diese Koordinations- und Ligandenumgebung auf den offenkettigen Komplex übertragen werden.

Der Ligand **L12** wurde daraufhin mit Eisen(II)-chlorid in Methanol umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von vier Stunden wurde das Lösungsmittel entfernt. Auf Grund der *n*-Butyl-Einheiten besitzt die neutrale Verbindung eine gute Löslichkeit in DCM, weshalb dieses Lösungsmittel zur Umkristallisation mittels Etherdiffusion gewählt wurde. Hierbei konnten röntgenstrukturtaugliche Kristalle erhalten werden.



E10

Abbildung 4.54: Darstellung von **E10**.

Das Infrarotspektrum von **E10** liefert ebenfalls eine Bestätigung der vollständigen Koordination der Eisen(II)-Zentren. Im Vergleich zur makrocyclischen Verbindung **E1** zeigt sich eine geringfügige Verschiebung der C-N-/C-C-Schwingungsbande um 5 cm^{-1} auf 1615 cm^{-1} . Bei 843 cm^{-1} ist eine sehr intensive Bande zu beobachten. Hierbei könnte es sich um eine Fe-Cl-Schwingungsbande handeln. Diese war bereits im Spektrum von **E1** zu sehen.

Im ESI-Massenspektrum der Verbindung ist das intensivste Signal bei einem m/z-Verhältnis von 492.25 zu finden. Dieses zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Simulation für ein zweifach positiv geladenes Ligand-Eisen-Fragment ohne Chloridoliganden. Ein direkter Nachweis eines Fragments mit zwei Eisen-Zentren gelang nicht, möglicherweise, da dieses unter ESI-Bedingungen nicht hinreichend stabil ist.

Die langsame Diffusion von Et₂O in eine konzentrierte Lösung von **E10** in DCM führte zum Erhalt röntgenstrukturtauglicher Einkristalle. Die erhaltene Kristallstruktur ist in Abbildung 4.55 dargestellt. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe P1 und besitzt eine unabhängige Einheit in der Elementarzelle. Zusätzlich sind hier vier Äquivalente des verwendeten Lösungsmittels DCM zu finden. Die Kristallstruktur bestätigt das angenommene Strukturmotiv, wobei ein Ligand zwei isolierte Eisenzentren koordiniert. Die Einheit um das Eisenzentrum Fe2 weist dabei eine leichte Fehlordnung in einer der *n*-Butyl-Seitenketten sowie an dem Chlorido-Liganden Cl4 auf. Die Verbindung kristallisiert ohne eine C₂-Symmetrie, weshalb sich die Koordinationsumgebungen an den Eisenzentren unterscheiden. Die beiden Eisenzentren zeigen eine Zwischenstufe zwischen einer trigonal bipyramidalen und einer quadratisch pyramidalen Koordination. Zur besseren Beschreibung der Geometrie fünfbindiger Komplexverbindungen wurde von Addison *et al.* der Parameter τ_5 entwickelt.^[162] Dieser lässt sich über die Bindungswinkel am Metallzentrum bestimmen und beträgt für eine ideale trigonale bipyramidale Koordination null und für eine quadratische Pyramide eins. Angewandt auf Verbindung **E10** ergibt sich für das Eisenzentrum Fe1 ein τ_5 von 0.47 und für das Eisenzentrum Fe2 ein τ_5 von 0.27. Das Zentrum Fe2 zeigt somit eine Koordinationsumgebung die einer trigonalen Bipyramide ähnlich ist, wobei das Zentrum Fe1 sich nahezu in der Mitte zwischen den beiden Koordinationspolyedern befindet.

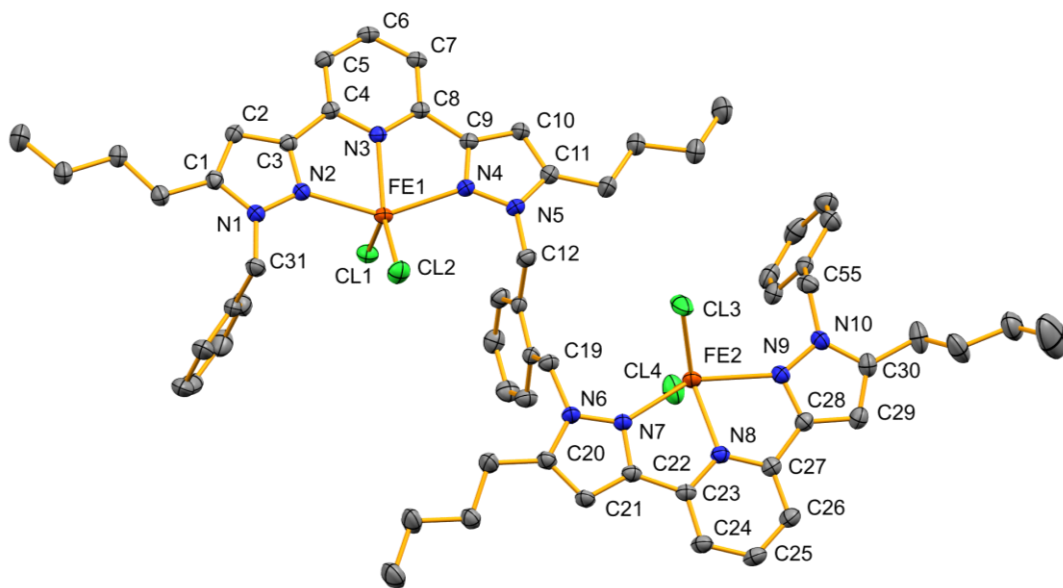


Abbildung 4.55: Kristallstruktur von **E10** (Wasserstoffmoleküle sowie Lösungsmittelmoleküle ausgeblendet, thermische Ellipsoide bei einer 50%igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Ein Vergleich zu einkernigen, literaturbekannten Eisenverbindungen basierend auf bpp zeigt, dass sich dort die τ_5 -Werte in einem ähnlichen Bereich von 0.1 bis 0.6 bewegen.^[106,142,141,163]

Die beiden bpp-Einheiten koordinieren die Eisenzentren meridional mit einer nahezu coplanaren Anordnung der Heteroaromaten. Die beiden Einheiten selbst sind dabei ebenfalls coplanar zueinander ausgerichtet, sodass sich diese in einer Ebene befinden. Die Xyloleinheit sowie die Benzylringe stehen senkrecht auf dieser Koordinationsebene.

Tabelle 4.8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Kristallstruktur von **E10**.

Bindungslängen / Å			
Fe1 – N2	2.2108(15)	Fe1 – N3	2.1182(15)
Fe1 – N4	2.2182(15)	Fe1 – Cl1	2.2953(5)
Fe1 – Cl2	2.3183(5)	Fe2 – N7	2.2149(15)
Fe2 – N8	2.1110(15)	Fe2 – N9	2.2539(16)
Fe2 – Cl3	2.3264(6)	Fe2 – Cl4	2.283(3)
N1 – N2	1.351(2)	N3 – C8	1.343(2)
N4 – N5	1.353(2)	N6 – N7	1.342(2)
N8 – C27	1.341(2)	N9 – N10	1.356(2)
Bindungswinkel / °			
N2 – Fe1 – N3	74.02(6)	N2 – Fe1 – N4	145.48(6)
N2 – Fe1 – Cl1	97.86(4)	N2 – Fe1 – Cl2	99.42(4)
N3 – Fe1 – N4	74.12(6)	N3 – Fe1 – Cl1	100.03(4)
N3 – Fe1 – Cl2	142.91(4)	N4 – Fe1 – Cl1	100.42(4)
N4 – Fe1 – Cl2	97.95(4)	Cl1 – Fe1 – Cl2	117.06(2)
N7 – Fe1 – N8	74.23(6)	N7 – Fe1 – N9	146.51(6)
N7 – Fe1 – Cl3	95.57(4)	N7 – Fe1 – Cl4	97.96(9)
N8 – Fe1 – N9	73.97(6)	N8 – Fe1 – Cl3	127.19(5)
N8 – Fe1 – Cl4	103.76(10)	N9 – Fe1 – Cl3	95.26(4)
N9 – Fe1 – Cl4	99.51(10)	Cl3 – Fe1 – Cl4	129.05(9)

Die offenkettigen Liganden konnten erfolgreich eingesetzt werden, um verschiedene zweikernige Komplexverbindungen der 3d-Metalle darzustellen. Dabei zeigen die Verbindungen anschaulich den Fortschritt und die Verbesserung der Kristallqualität durch Variation der Liganden. Es gelang zwei unterschiedliche Struktur motive zu synthetisieren und kristallographisch nachzuweisen. Steuerbar ist dies über die Wahl der Metallvorstufe sowie der eingesetzten Stöchiometrie.

4.3.3. Zusammenfassung des Unterkapitels

In diesem Kapitel wurden einige bimetallische Komplexe der 3d-Übergangsmetalle vorgestellt. Es konnten dabei verschiedene Koordinationsumgebungen realisiert werden. Ausgehend von den makrocyclischen Liganden **L5** und **L6** wurden heteroleptische, bimetallische Komplexe mit einer angenommenen quadratisch pyramidalen Koordinationsumgebung erhalten. Über eine stufenweise Reaktion konnten zwei Beispiele für heterobimetallische Komplexe synthetisiert werden, welche Eisen(II) und Kupfer(II), bzw. Eisen(II) und Kobalt(II) in einer Verbindung kombinieren.

Mit den offenkettigen Liganden konnte eine große Vielfalt an helikal aufgebauten bimetallischen Komplexen erhalten werden. Drei Beispiele hierfür wurden vorgestellt. Durch die graduelle Modifikation der Liganden konnte die Synthese und die Kristallisierbarkeit der Komplexe optimiert werden. Durch die Wahl der Metallvorstufe sowie die eingesetzte Stöchiometrie war es auch möglich, eine Eisenverbindung zu erhalten mit einem Liganden-Metall-Verhältnis von 2:1. Das Strukturmotiv konnte mit Hilfe einer Kristallstruktur belegt werden.

4.4. Palladium(II)-, Platin(II)-Verbindungen und deren vT-NMR-dynamische Untersuchung

Auf Grund der schlechten spektroskopischen und spektrometrischen Zugänglichkeit der 3d-Übergangsmetallkomplexe wird der Fokus dieses Kapitels auf die mono- und dinuklearen Verbindungen mit Palladium und Platin in der Oxidationsstufe +II gelegt. Hierfür finden sich in der Literatur nur wenige Beispiele von Komplexverbindungen unter Verwendung von bpp-Derivaten.^[164] Weitaus besser erforscht ist dagegen das Feld der Terpyridin-Komplexe.^[165–173,174,175] Besonders Platinverbindungen waren in den 80er und 90er Jahren von großem Interesse auf Grund ihrer interessanten photochemischen Eigenschaften.^[165] In Kombination mit der Möglichkeit Terpyridin-Platin-Komplexe selektiv an DNA und Proteine zu binden,^[168–173] wurden solche Verbindungen als nichtinvasive Fluoreszenzmarker untersucht.^[166,167]

Der Einbau von Palladium(II)- und Platin(II)-Zentren ermöglicht eine bessere spektroskopische Analyse der resultierenden mono- und bimetalischen Komplexe und so Aufschluss über das Verhalten der Verbindungen in Lösung liefern. Des Weiteren können insbesondere die Platin-Verbindungen auf ihre photophysikalischen Eigenschaften hin untersucht werden.

4.4.1. Monometallische Komplexverbindungen

Dem Einsatz der dimeren makrocyclischen und offenkettigen Liganden geht die Verwendung des Vergleichsliganden **L11** voraus. Dieser wurde zur Optimierung und Überprüfung der Reaktionsbedingungen eingesetzt. Die verwendeten Metallvorstufen zum Einbau der Metallzentren waren $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{MeCN})_2]$ ^[176] und $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{Me})(\text{DMSO})_4]$ ^[177] jeweils dargestellt nach den literaturbekannten Vorschriften.

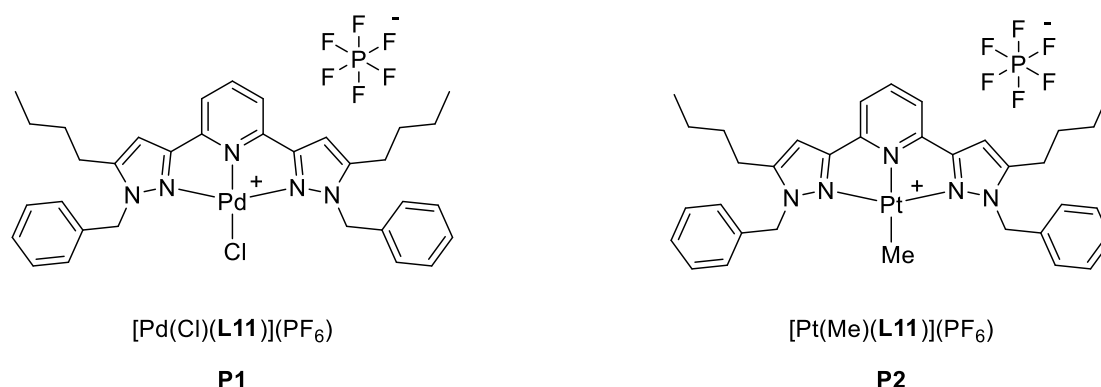


Abbildung 4.56: Darstellung von **P1** und **P2**.

Die Umsetzung von **L11** mit $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{MeCN})_2]$ in MeCN für zwei Stunden bei 80 °C liefert **P1** in einer Ausbeute von 78 %. Zusätzlich wurde KPF_6 zugegeben, um das nicht koordinierende Gegenion Cl^- gegen PF_6^- auszutauschen. Die Verbindung wurde analytisch rein erhalten und konnte vollständig spektroskopisch untersucht werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung ist in Abbildung 4.57 dargestellt. Im Vergleich zum freien Liganden **L11** wird eine starke Tieffeldverschiebung der Signale von H^7 und H^1 um über 0.5 ppm beobachtet, die übrigen Signale sind nahezu unverändert. Während die Verschiebung der Resonanz von H^1 mit der Koordination des Pd-Zentrums und der damit veränderten elektronischen Umgebung im Pyridinring zu begründen ist, muss die Ursache der Resonanzverschiebung von H^7 eine andere sein. Möglich wäre, dass die räumliche Nähe zu dem Chlorido-Ligand und die damit verbundene Wechselwirkung mit dem Liganden für die starke Verschiebung sorgt.^[178]

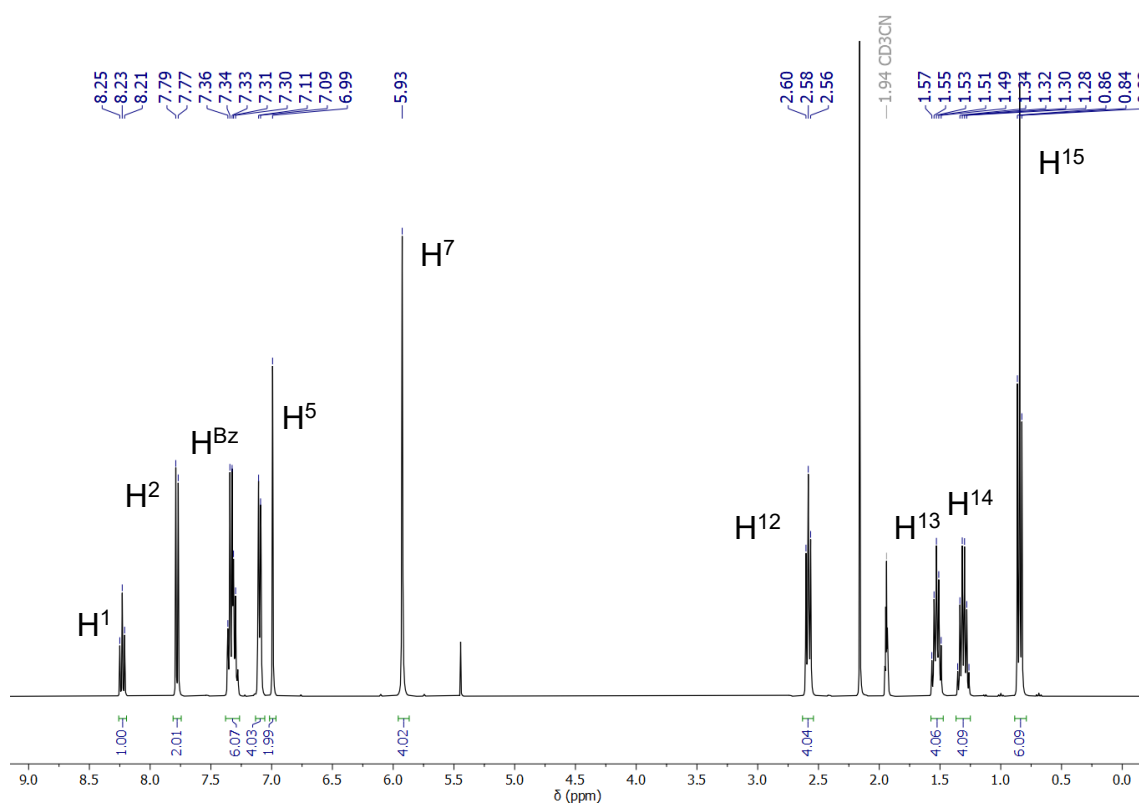
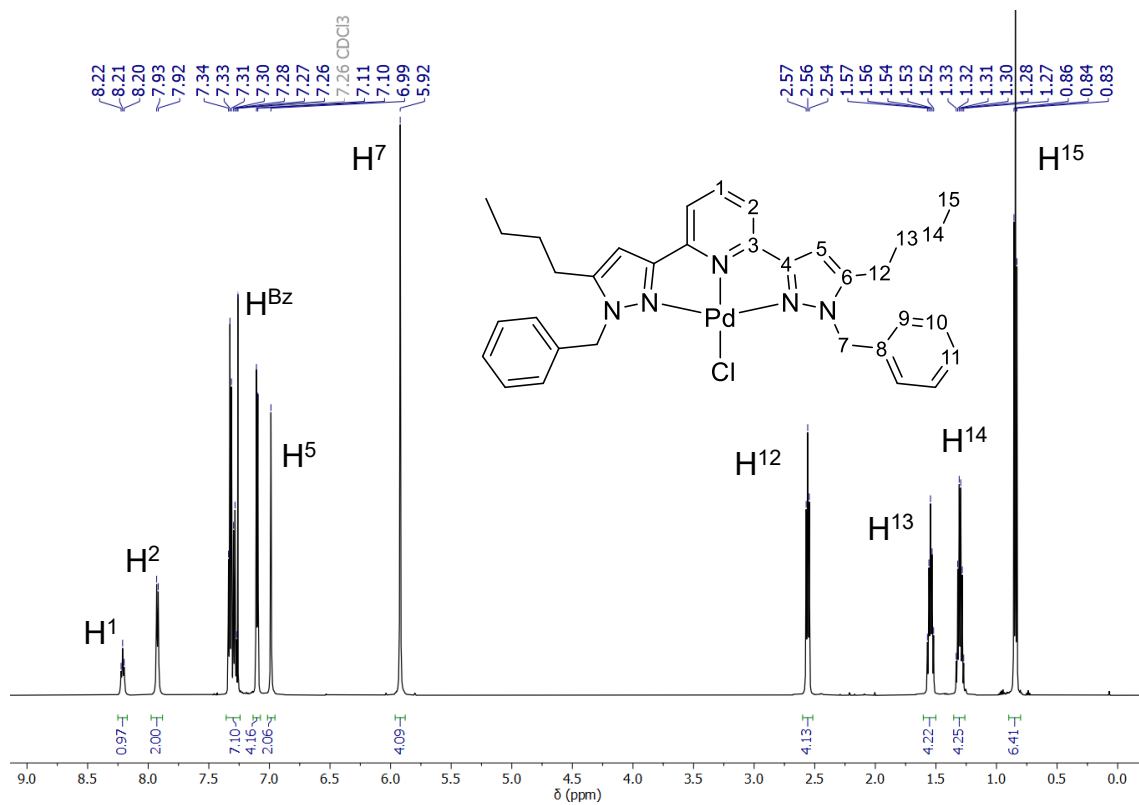


Abbildung 4.57: ¹H-NMR-Spektren von **P1** (oben: 400 MHz, CDCl₃, 295 K; unten 400 MHz, CD₃CN, 295 K).

P1 ist sowohl in CDCl₃, also auch CD₃CN löslich. Da die folgenden dimeren Verbindungen jedoch lediglich in CD₃CN eine gute Löslichkeit aufweisen, kann anhand dieses Beispiels der Lösungsmiteleinfluss auf das NMR-Spektrum des Komplexes

untersucht werden. Die NMR-Spektren der folgenden Komplexe können damit fundierter mit den in CDCl_3 gemessenen Spektren der Liganden verglichen werden. Der in Abbildung 4.57 dargestellte Vergleich zeigt nur sehr geringfügige Unterschiede zwischen den beiden NMR-Spektren. Somit hat das verwendete Lösungsmittel nahezu keinen Einfluss auf die Resonanzen der NMR-Spektren bei **P1**. Ein Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren des Liganden **L11** mit **P1** zeigt einen ähnlichen Trend. Es kommt zu einer starken Tieffeldverschiebung der Pyridin- und Pyrazol-Signale, insbesondere C^1 und C^6 um bis zu 7 ppm. Das Signal der Methyleninheit C^7 ist dabei nahezu unverändert, woraus sich ergibt, dass sich der Einfluss des Chlorido-Liganden hauptsächlich bei den Wasserstoffatomen der entsprechenden Methylengruppen bemerkbar macht.

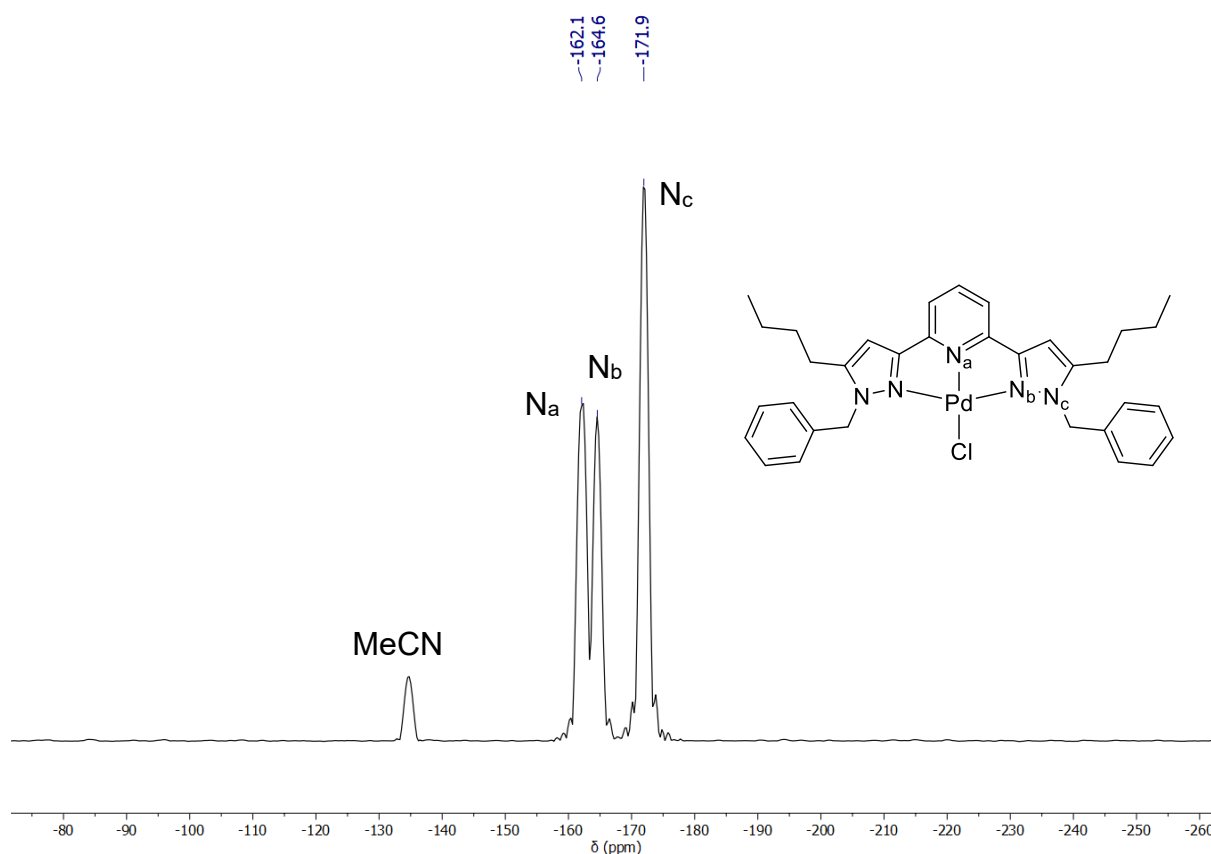


Abbildung 4.58: ^{15}N -NMR-Spektrum von **P1** (41 MHz, CD_3CN , 295 K).

Im ^{15}N -NMR-Spektrum ist die Koordination des Pd-Ions ebenfalls zu erkennen. Während N_c , im Vergleich zu **L11**, eine nahezu unveränderte chemische Verschiebung aufweist, kommt es im Falle der koordinierenden Stickstoffatome N_a und N_b zu einer starken Verschiebung zu höherem Feld um 80 bzw. 84 ppm. Die Koordination des Pd-Zentrums erhöht somit die Elektronendichte an den Stickstoffatomen.

Aus der Umsetzung von **L11** mit $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{Me})(\text{DMSO})_4]$ in Methanol wird **P2** erhalten. Auf Grund der hohen Bindungsstärke des DMSO-Liganden zu dem Platin(II)-Zentrum wurde hier eine längere Reaktionszeit von 16 Stunden benötigt, um die Verbindung umzusetzen. Erhalten wurde **P2** als gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 63 %.

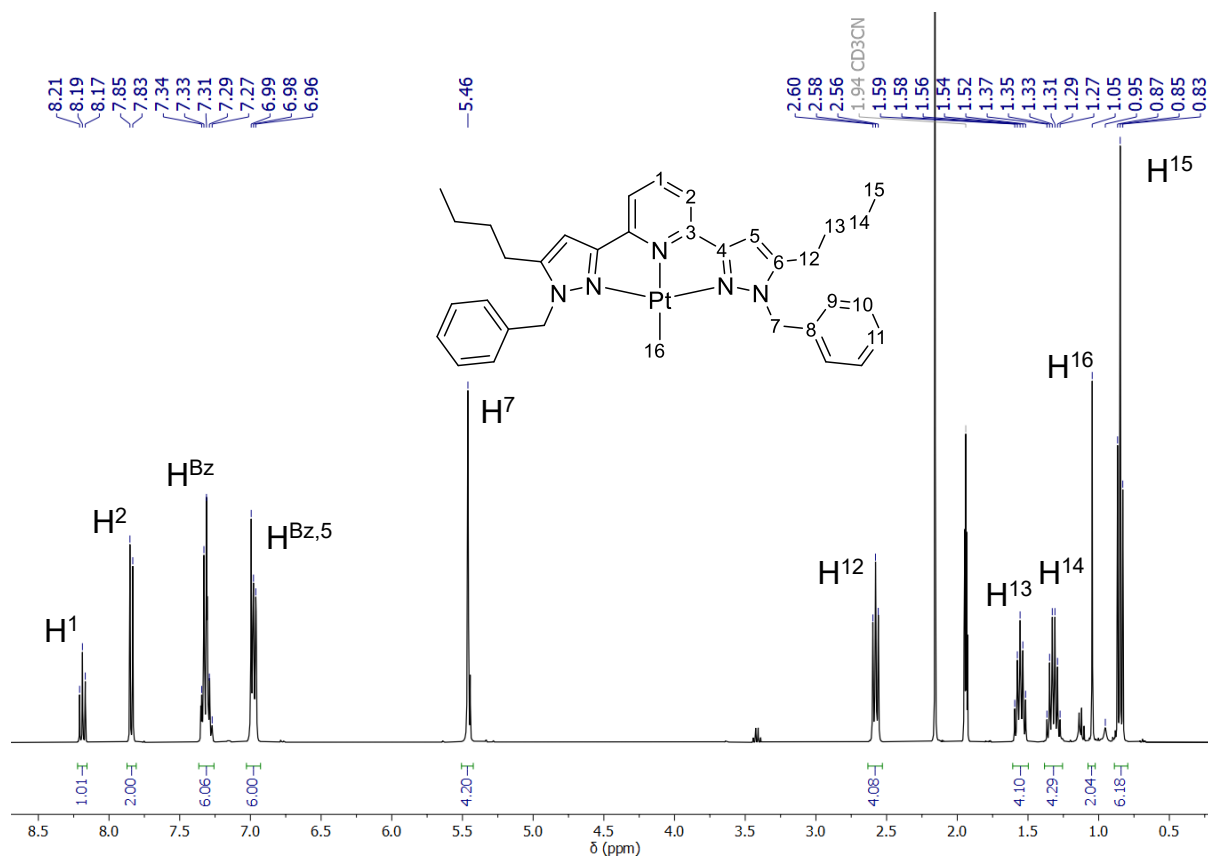


Abbildung 4.59: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P2** (600 MHz, CD_3CN , 295 K).

Die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum weisen eine zu **P1** vergleichbare Verschiebung auf. Die auffälligste Veränderung, neben dem zusätzlichen Signal der Methyl-Einheit, ist die Verschiebung des Singuletts der Methylenbrücke (H^7). Da der Methyl-Ligand einen geringeren Einfluss auf diese ausübt, ist auch die Verschiebung im Vergleich zum Liganden **L11** deutlich geringer. Der Methyl-Ligand erzeugt ein scharfes Singulett-Signal bei einer Verschiebung von 1.05 ppm. Für dieses ist eine schwache $^2J_{\text{Pt-H}}$ -Kopplung mit einer Kopplungskonstante von ca. 35 Hz zu erkennen. Die Verschiebung ist dabei vergleichbar zu dem $[\text{Pt}(\text{terpy})(\text{Me})]$ -Komplex. Dort beträgt diese 1.07 ppm.^[179] Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von **P2** zeigt sich generell eine etwas geringere Tieffeldverschiebung zum Liganden **L11**, im Vergleich zu **P1**. Das Signal der Methyl-Gruppe liegt hier bei einer Verschiebung von -22.7 ppm, wobei die Pt-C -Kopplung nicht zu erkennen ist. Deutliche Unterschiede zu **P1** zeigt sich im $^{15}\text{N-NMR}$ -Spektrum des Platin-Komplexes **P2**.

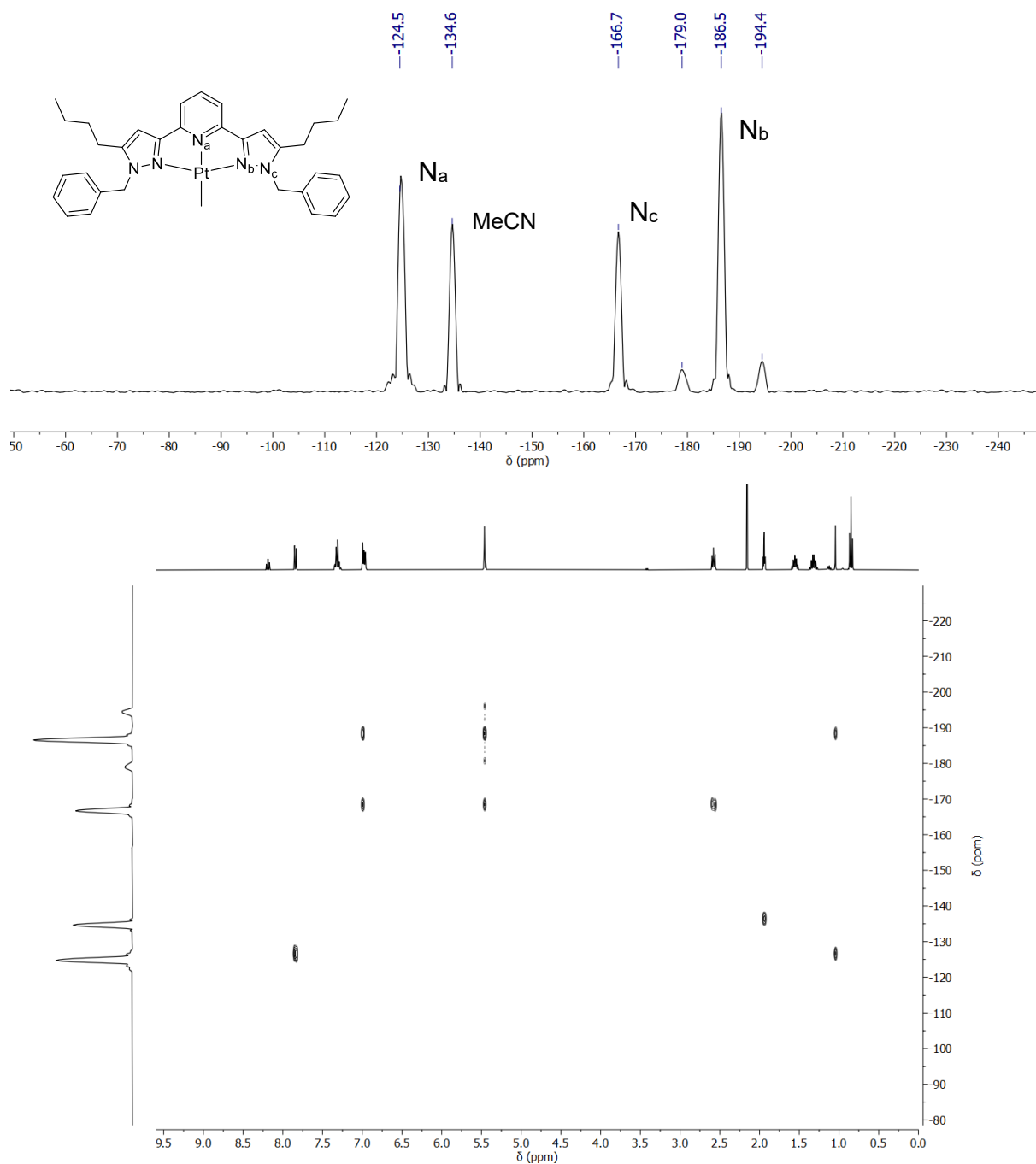


Abbildung 4.60: ¹⁵N-NMR-Spektrum von **P2** (oben: 1D, 41 MHz, CD₃CN, 295K; unten: 2D-¹H,¹⁵N-HMBC-NMR-Spektrum).

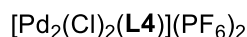
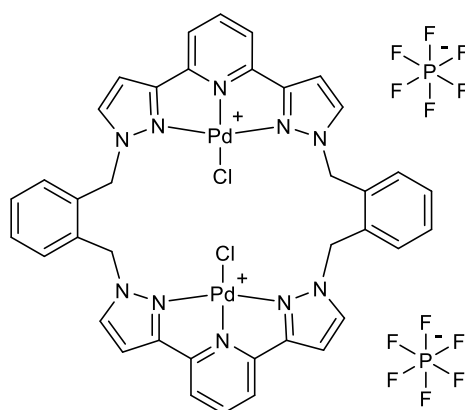
Im ¹⁵N-NMR-Spektrum ergibt sich ein etwas anderes Bild, dargestellt in Abbildung 4.60. Das Signal des Pyridin-Stickstoffatoms liegt bei einer Verschiebung von -124.5 ppm und damit um 38 ppm verschoben im Vergleich zu **P1**. Dies könnte mit dem deutlich geringeren Elektronenschub des Methyligenanden im Vergleich zu Chloridoligenanden zu begründen sein. Im Gegenzug hierzu ist das Signal des koordinierenden Stickstoffatoms des Pyrazolrings relativ zu **P1** jedoch um 22 ppm weiter zu hohem Feld verschoben. Zusätzlich ist für dieses, womöglich auf Grund der

höheren Häufigkeit im Molekül eine $^1J_{Pt-N}$ -Kopplung von ca. 318 Hz zu beobachten. Im 2D-NMR-Spektrum (Abbildung 4.60) ist die Kopplung für beide koordinierenden Stickstoffatome über das Platinzentrum zur Methylgruppe sichtbar. Das Platinzentrum ermöglicht zusätzlich die Charakterisierung der Verbindung mittels ^{195}Pt -NMR-Spektroskopie. Hier zeigt sich ein Signal bei einer Verschiebung von -3399 ppm. Im Vergleich zu dem äquivalenten $[Pt(terpy)(CH_3)]$ -Komplex ist der Elektronenüberschuss des Liganden **L11** gegenüber Terpyridin zu sehen, da die dortige Verschiebung etwa -3220 ppm beträgt.^[179]

Die beiden monometallischen Verbindungen **P1** und **P2** konnten in guten Ausbeuten analytisch rein erhalten werden. Sie dienen nun als Vergleichskomponenten zu den in den folgenden Kapiteln vorgestellten bimetallichen Verbindungen.

4.4.2. Makrocyclische Komplexe

Nach analogem Vorgehen zu **P1** wurde **L4** zusammen mit $[Pd(Cl)_2(MeCN)_2]$ in MeCN umgesetzt zur Bildung der in Abbildung 4.61 dargestellten Verbindung **P3**. Hierbei handelt es sich um einen bimetallichen Palladium(II)-Komplex mit einer wahrscheinlichen quadratisch planaren Koordination des Palladiumzentrums. Zusätzlich wurde auch für **P3** das nicht koordinierende Gegenion durch PF_6^- ausgetauscht.



P3

Abbildung 4.61: Darstellung von **P3**.

Unter 4.2.3 wurde bereits auf ein Problem des Liganden **L4** hingewiesen, welches sich nun zeigt. Der erhaltene Komplex **P3** weist nahezu keine oder nur eine sehr geringe Löslichkeit in allen untersuchten organischen Lösungsmitteln wie MeCN, MeNO₂,

DMSO, MeOH, CHCl_3 etc. auf. Dies hatte jedoch zum Vorteil, dass der entstandene Feststoff mit diesen Lösungsmitteln gewaschen und somit analysenrein erhalten wurde. Eine weitere spektroskopische Charakterisierung wurde dadurch jedoch erschwert, beziehungsweise war nicht möglich.

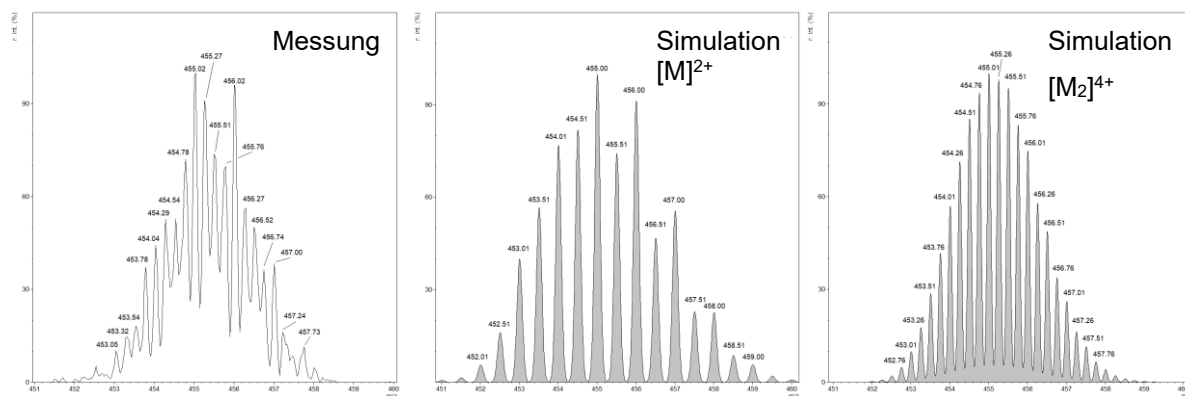


Abbildung 4.62: ESI-Massenspektrum (MeCN) von **P3** (links: Vergrößerung der Messung, mitte: Simulation $[\text{M}]^{2+}$, rechts: Simulation $[\text{M}_2]^{4+}$)

Ein ESI-Massenspektrum der Verbindung konnte dennoch aus einer Lösung in MeCN erhalten werden. Hierbei ist das intensivste Signal bei einem m/z -Verhältnis von 455.02 zu sehen. Die genauere Betrachtung des Isotopenmuster dieses Signals offenbart eine Signaldifferenz von 0.25. Dies deutet auf eine vierfach positiv geladene Spezies hin. Eine mögliche Ursache könnte eine Dimerisierung der Verbindung sein, da dabei eine vierfach positiv geladene Spezies mit dem entsprechenden m/z -Verhältnis erhalten würde. Ein Vergleich der Isotopenmuster zeigt jedoch, dass auch das monomere Fragment der Verbindung vorliegen muss. Daher liegt **P3** nur teilweise in dimerer Form vor. Ob diese Dimerisierung jedoch nur unter ESI-Bedingungen auftritt oder generell in Lösung vorliegt, kann mittels der weiteren durchgeführten analytischen Methoden nicht eindeutig bestimmt werden. Dies könnte dabei jedoch die Ursache für die geringe Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln sein.

Zur Verbesserung der Löslichkeit wurde der Ligand **L4** mit n -Butylgruppen im Ligandenrückgrat versehen und der Ligand **L6** erhalten. Aus der Umsetzung von **L6** mit $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{MeCN})_2]$ wurde anschließend die Verbindung **P4** in einer Ausbeute von 57 % erhalten. Die zusätzlichen n -Butylgruppen erhöhen erwartungsgemäß deutlich die Löslichkeit, sodass ^1H -NMR-Spektren aufgenommen werden konnten. In Abbildung 4.63 ist zu erkennen, dass die erhaltenen Spektren keine korrekt aufgelösten Signale liefern. Hierbei handelt es sich um einen über mehrere

Reaktionsansätze reproduzierbaren Effekt. Im Vergleich zu **P1** ist zu erkennen, dass die erhaltenen, teilweise sehr breiten Signale dennoch in dem zu erwartenden Bereich für einen Palladium-Komplex liegen, die geringe Auflösung lässt jedoch keine Zuordnung der Signale zu. Eine Variation des Lösungsmittels zu DMSO- d_6 , Methanol- d_4 , Aceton- d_6 oder auch Nitromethan- d_3 brachte keine Verbesserung. Auch bei unterschiedlichen Messtemperaturen zwischen 238 K und 348 K wurde keine signifikante Veränderung des Spektrums festgestellt. Eine paramagnetische Verunreinigung kann auf Grund des Erhalts eines klaren ^{31}P -NMR-Spektrums, welches das Gegenion zeigt, ausgeschlossen werden.

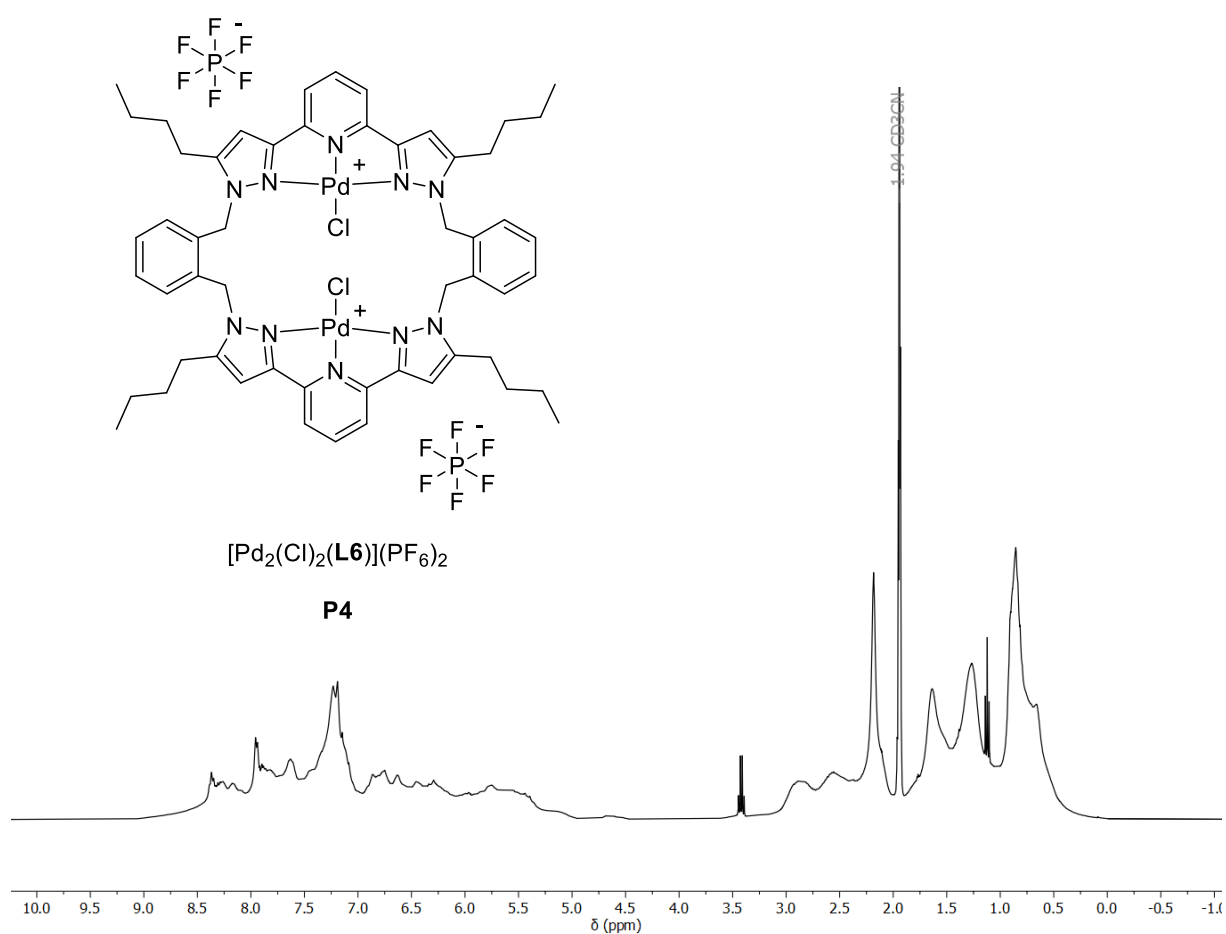


Abbildung 4.63: Darstellung und ^1H -NMR-Spektrum (400 MHz, CD_3CN , 295 K) von **P4**.

Die Ursache für die breiten Signale muss somit in der Verbindung selbst liegen. Möglich wäre hier eine durch die Koordination gehinderte Bewegung oder Umlagerung im Molekül, welche auf einer ähnlichen Zeitskala wie die NMR-Messung liegt. Somit könnten mehrere unterschiedliche Konformationen parallel vorliegen und aus der Überlagerung der einzelnen Signale resultiert das sichtbare breite Spektrum. Die übrigen durchgeführten analytischen Methoden wie Elementaranalyse oder

ESI-Massenspektrometrie bestätigen den Erhalt der Verbindung. Der Erhalt röntgenstrukturtauglicher Einkristalle zur Bestätigung des Strukturmotivs ist jedoch nicht gelungen.

Neben dem *o*-Xylol verknüpften Liganden **L6** wurde ebenfalls dessen größerer Homologe **L7** zur Synthese von Palladium-Verbindungen eingesetzt. Durch die Umsetzung mit $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{MeCN})_2]$ konnte der trinukleare Palladium(II)-Komplex **P5** erhalten werden.

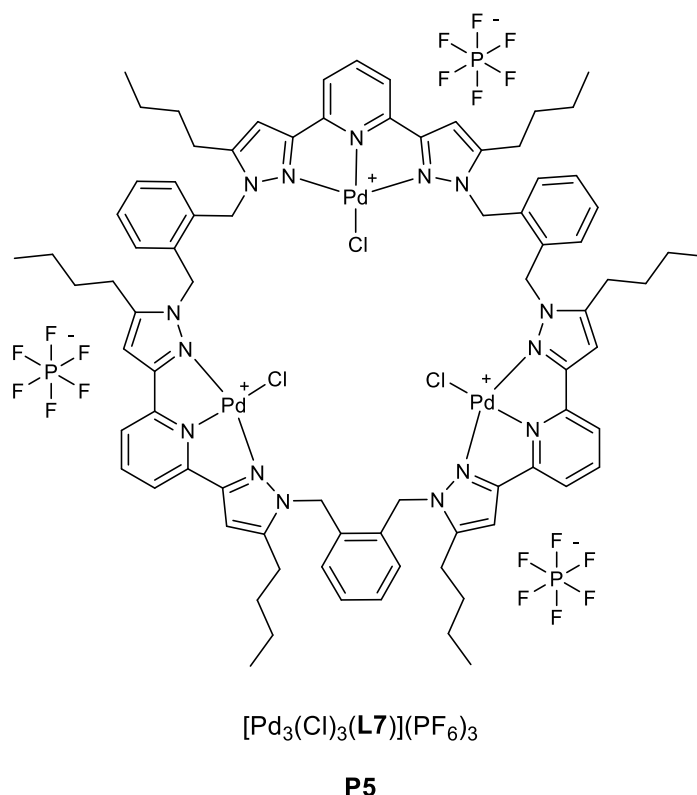


Abbildung 4.64: Darstellung von **P5**.

Das Infrarotspektrum sowie die Elementaranalyse deuten für die Verbindung zunächst lediglich auf die erfolgreiche vollständige Koordination und den analysenreinen Erhalt hin. Wie für den freien Liganden **L7** zuvor kann damit jedoch nicht eindeutig belegt werden, dass es sich um eine trinukleare Verbindung handelt. Es könnte sich dabei ebenso um **P4** handeln. Die genaue Zusammensetzung ergibt sich erst bei Betrachtung des ESI-Massenspektrums.

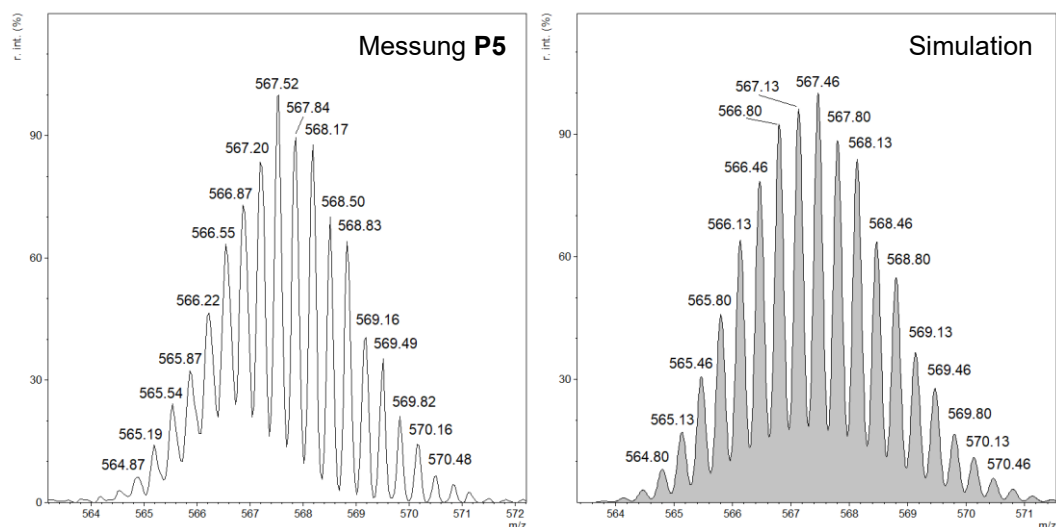


Abbildung 4.65: ESI-Massenspektrum von **P5** (links: Vergrößerung der Messung, rechts: Simulation $[M]^{3+}$).

Das intensivste Signal bei einem m/z-Verhältnis von 567.52 zeigt im Isotopenmuster eine Signaldifferenz von 0.33 und deutet somit auf ein dreifach positiv geladenes Fragment hin. Zu erreichen ist dies lediglich, wenn es sich um einen dreifachen Cyclus handelt. Ein Vergleich mit der Simulation für **P5** zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, womit der Erhalt des trinuklearen Komplexes bestätigt wurde.

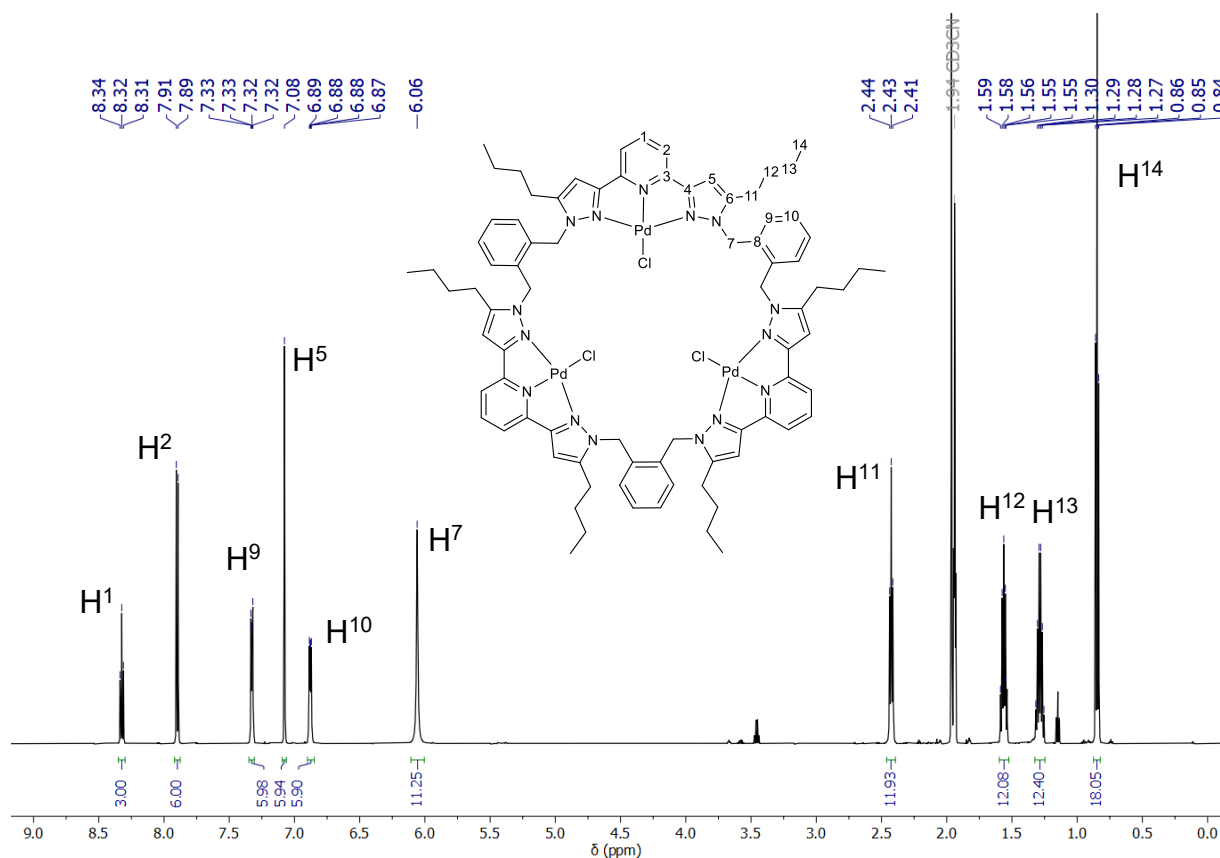


Abbildung 4.66: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P5** (600 MHz, CD_3CN , 348 K).

Das ^1H -NMR-Spektrum von **P5** ist in Abbildung 4.66 dargestellt. Überraschenderweise kommt es hier, im Gegensatz zu **P4**, zur Ausbildung isolierter und sehr gut aufgelöster Signale. Folglich besitzt **P5** in Lösung deutlich mehr Flexibilität als **P4**, lediglich hervorgerufen durch eine weitere Einheit bpp. Es zeigt sich für **P5** nur ein Signalsatz, somit liegt in Lösung die höchstmögliche Symmetrie vor, beziehungsweise eine Rotation der Methyleneinheiten ist uneingeschränkt möglich. Das Spektrum selbst ist vergleichbar zu jenem von **P1**. **P5** untermauert, dass hochaufgelöste NMR-Spektren makrocyclischer Komplexe, trotz des hohen Molekulargewichts von 2137.20 g/mol, möglich sind. Das Spektrum in Abbildung 4.66 wurde bei einer Temperatur von 348 K aufgenommen, da bei Raumtemperatur die Signale der *n*-Butyleinheit und Methylenebrücke leicht verbreitert auftreten. Die temperaturabhängige Änderung dieser Verbreiterung deutet darauf hin, dass auch für **P5** intermolekulare Bewegungen/Rotationen ablaufen, welche durch Erhöhung der Temperatur beschleunigt werden. Unter dem Gesichtspunkt der intramolekularen Prozesse werden unter 4.4.4 die vT-NMR-Spektren aller dimeren Komplexe gesammelt dargestellt und diskutiert.

Nachdem mithilfe von **P5** gezeigt werden konnte, dass auch makrocyclische Palladiumkomplexe NMR-spektroskopisch erfassbar sind, wurde versucht die Flexibilität der Systeme unter Verwendung des etwas größeren Makrocyclus **L8** zu erhöhen. Aus der Umsetzung nach der bekannten Vorgehensweise mit $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{MeCN})_2]$ wurde **P6** in einer Ausbeute von 61 % analytisch rein erhalten.

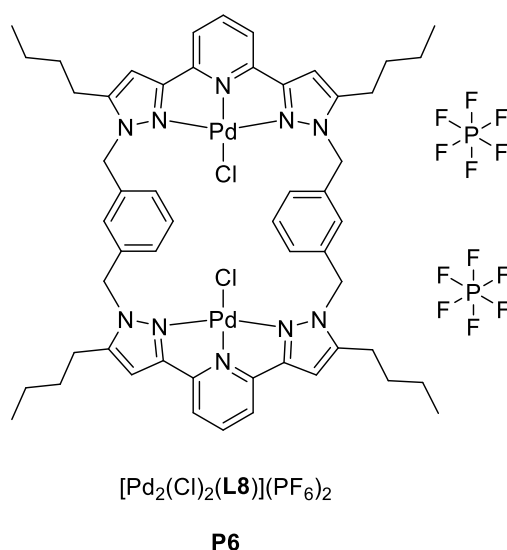


Abbildung 4.67: Darstellung von **P6**.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **P6**, dargestellt in Abbildung 4.68, zeigt nun ebenfalls eine gute Auflösung aller Signale ähnlich zu **P5**. Weiterhin ist im NMR-Spektrum von **P6** nur ein einfacher Signalsatz zu beobachten, somit liegt auch hier die höchstmögliche Symmetrie in Lösung vor. Im Vergleich zu **P5** und dem freien Liganden **L8** zeigt sich jedoch ein deutlicher Unterschied. Für die Methylenbrücke der Xylol-Ringe entsteht kein Singulettsignal, stattdessen werden zwei Dublettsignale bei 5.18 ppm und 6.35 ppm beobachtet. Diese Signale weisen eine geminale Kopplungskonstante von 18 Hz auf. Dies untermauert, dass sich diese Protonen am selben Kohlenstoff befinden und nicht etwa an den beiden Seiten des Xylol-Rings. Die chemische Inäquivalenz der H^7 -Protonen lässt zudem den Schluss zu, dass es sich bei **P6** nicht um ein vollständig planares Molekül handeln kann. Stattdessen müssen sich die beiden Palladium-Zentren auf unterschiedlichen Ebenen befinden. In Abbildung 4.69 ist die berechnete Struktur unter Annahme einer $\text{C}_{2\text{h}}$ -Symmetrie für **P6** dargestellt. Damit lässt sich auch die Aufspaltung in zwei Dublettsignale für H^7 mit der Ausrichtung der Protonen erklären. Es ist zu erkennen, dass eines der Methylenprotonen direkt auf den Chloridoliganden deutet, während das andere in den freien Raum blickt. Die starke Anisotropie des Chlorids^[178] sorgt dann für die starke chemische Verschiebung des Protons $\text{H}^{7\text{a}}$ zu tiefem Feld, während das Signal des entfernten Protons $\text{H}^{7\text{b}}$ bei höherem Feld liegt.

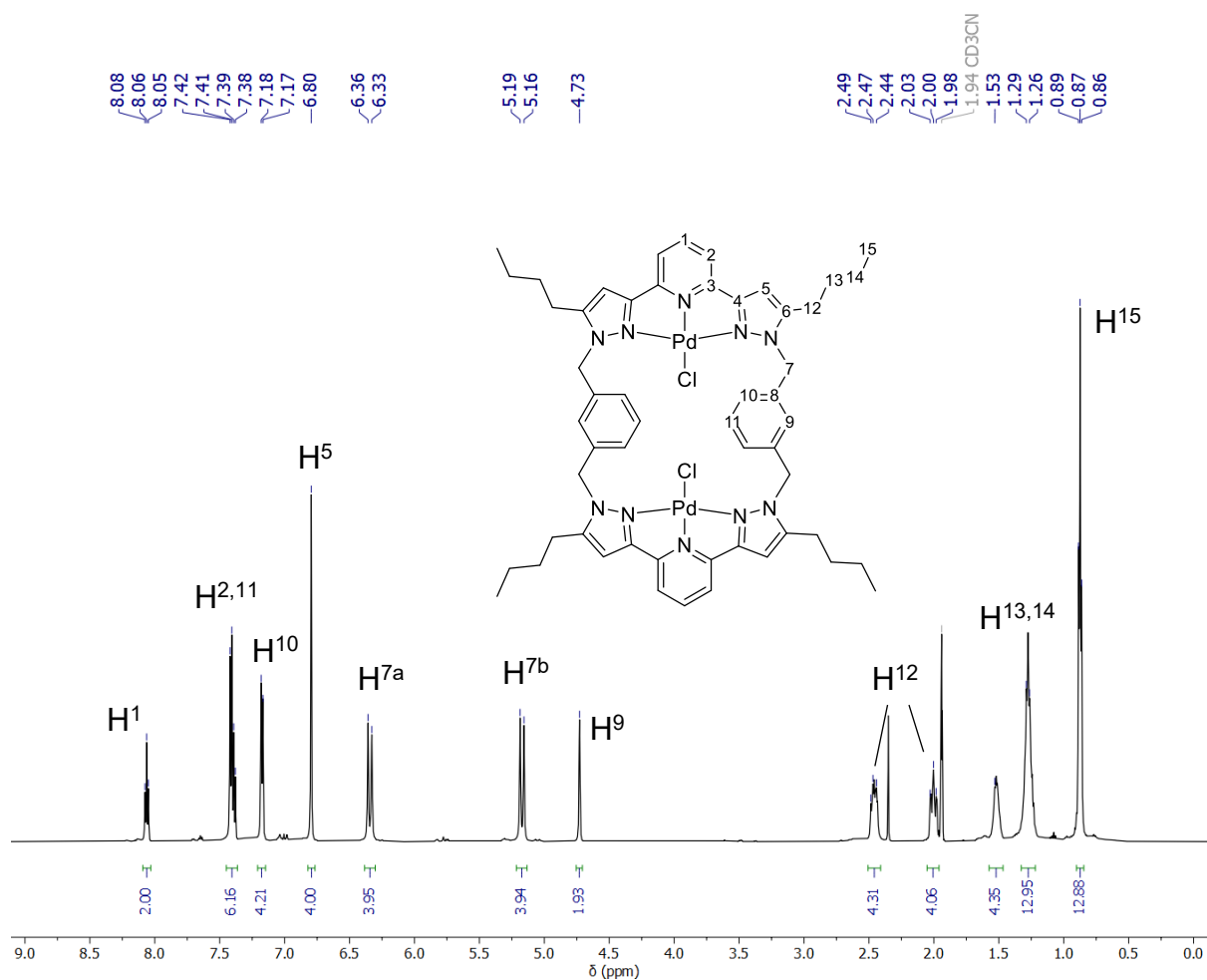


Abbildung 4.68: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P6** (600 MHz, CD_3CN , 238 K).

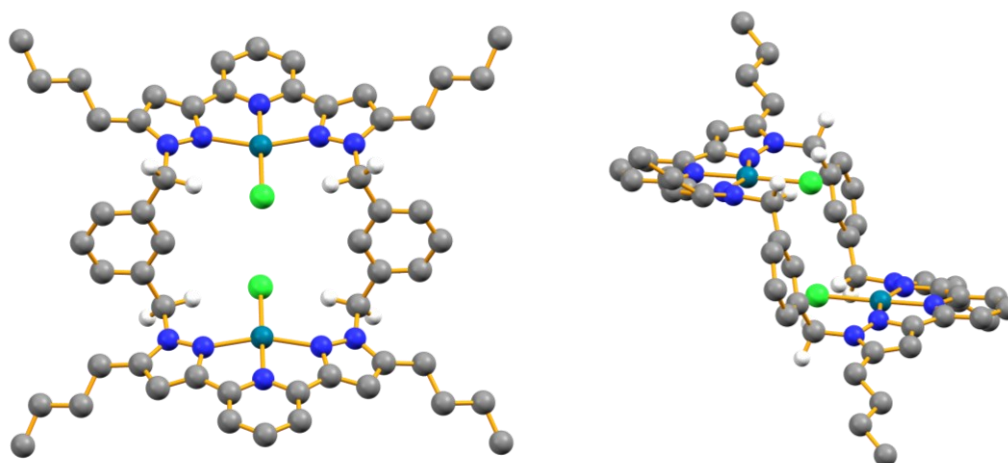


Abbildung 4.69: Berechnete Struktur von **P6** unter Annahme einer C_{2h} -Symmetrie.

Das Vorliegen der beiden Dublettsignale lässt jedoch auch noch eine weitere Folgerung zu. Während bei **P5** die Umwandlung von H^{7a} in H^{7b} deutlich schneller ist als die NMR-Zeitskala, ist diese für **P6** langsamer. Der Effekt wurde durch Reduktion der Messtemperatur auf 238 K verstärkt. Somit wird für beide Verbindungen ein

symmetrischer Datensatz beobachtet, im Falle von **P5** durch Beschleunigung des Umwandlungsprozesses und **P6** durch Verlangsamung. Dass für **P6** weiterhin ein stetiger Konformationsübergang stattfindet, lässt sich im *H,H*-NOESY-NMR-Spektrum beobachten (Abbildung 4.70). Ein *H,H*-NOESY-NMR-Spektrum ist ein 2D-NMR-Spektrum, aufgebaut aus zwei ¹H-NMR-Spektren. Dieses dient dazu, räumlich nahe gelegenen Protonen durch den „Nuclear-Overhauser“-Effekt über eine Kopplung durch den Raum sichtbar zu machen. Nichtsdestotrotz kann hierüber auch ein chemischer oder konformeller Austausch beobachtet werden.^[180] Während die räumliche Kopplung ein Kreuzsignal mit entgegengesetzter Phase zu den Diagonalsignalen erzeugt (in Abbildung 4.70 blau dargestellt), zeigt sich ein chemischer oder konformeller Austausch in der selben Phase zu den Diagonalsignalen.^[180] Im Falle von **P6** sind für die Signale der Methyleinheit positive Kreuzsignale zu beobachten. Da eine chemische Reaktion ausgeschlossen werden kann, muss es sich um einen Übergang von zwei Konformationen ineinander handeln. Diese beiden Konformationen unterscheiden sich lediglich in der Position der Methylen-Wasserstoffatome. Abbildung 4.69 zeigt die stufenweise Anordnung der Palladiumzentren. Ein Positionstausch dieser Stufen würde die beiden betreffenden Wasserstoffatome H⁷ ineinander überführen, wobei die übrigen Protonen unverändert bleiben. Ein solcher Übergang wird für **P6** angenommen. Möglicherweise ist dieser Übergang für **P4** so stark beeinträchtigt, dass keine Auflösung der NMR-Signale erfolgen kann.

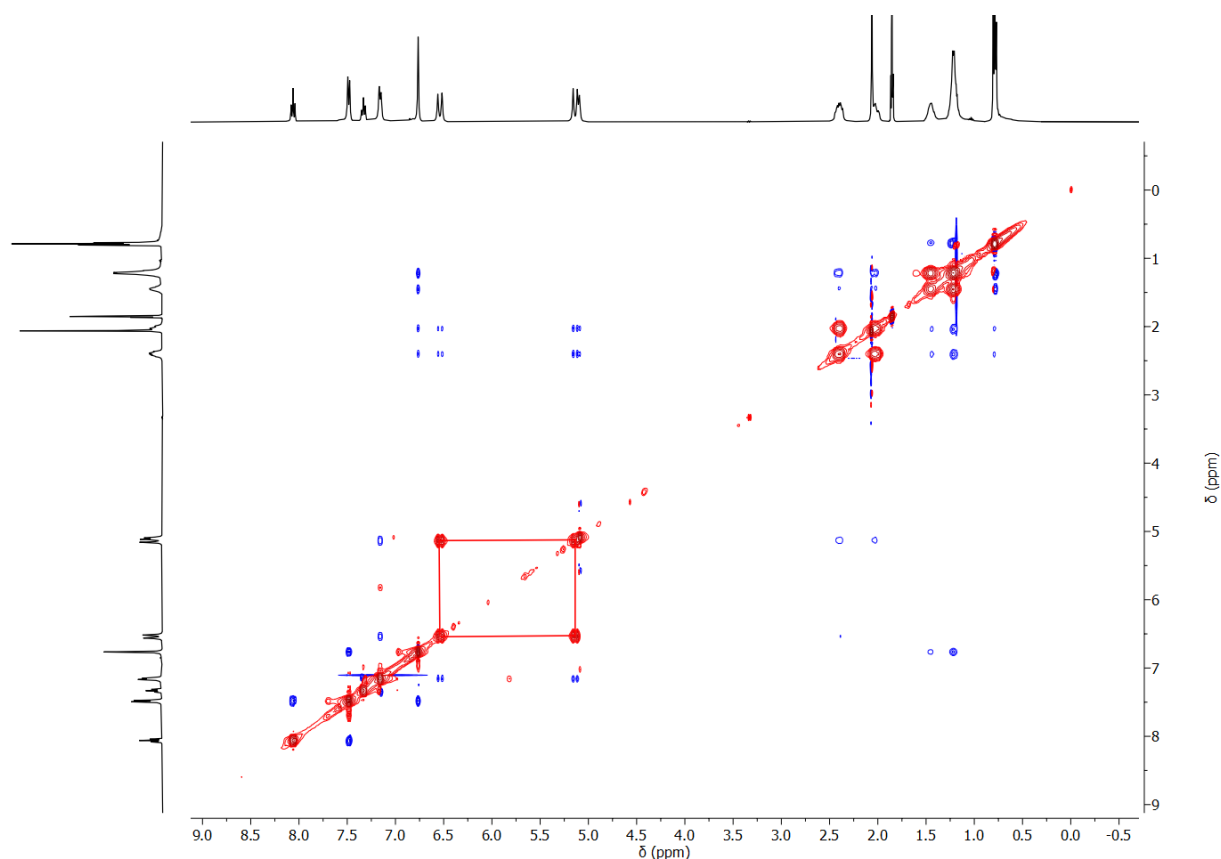
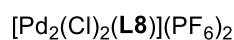
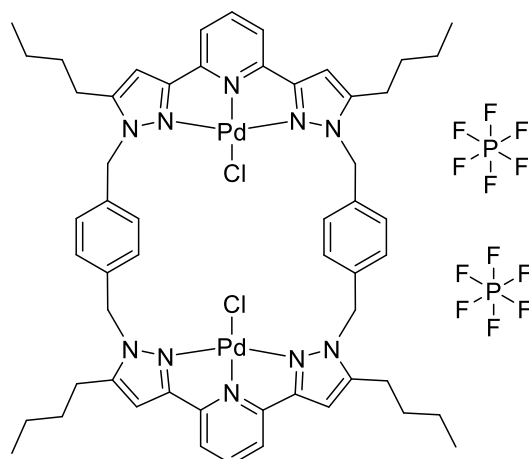


Abbildung 4.70: *H,H*-NOESY-NMR-Spektrum von **P6** (400 MHz, CD_3CN , 295 K).

Die weiteren durchgeführten analytischen Untersuchungen für **P6** belegen den analysenreinen Erhalt dieser Verbindung.

Zur Bestätigung der Hypothese, dass für größere Ringsysteme die NMR-Spektren eine bessere Auflösung aufweisen, wurde der Ligand **L9** unter den zuvor beschriebenen Bedingungen mit $[Pd(Cl)_2(MeCN)_2]$ umgesetzt. Hierbei sollte die Verbindung **P7** erhalten werden.



P7

Abbildung 4.71: Darstellung von **P7**.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Produktgemisches zeigt auf den ersten Blick die Bestätigung der zuvor getroffenen Hypothese. Es ist für **P7** möglich ein aufgelöstes NMR-Spektrum zu erhalten. Im NMR-Spektrum ist jedoch ein doppelter Signalsatz zu beobachten.

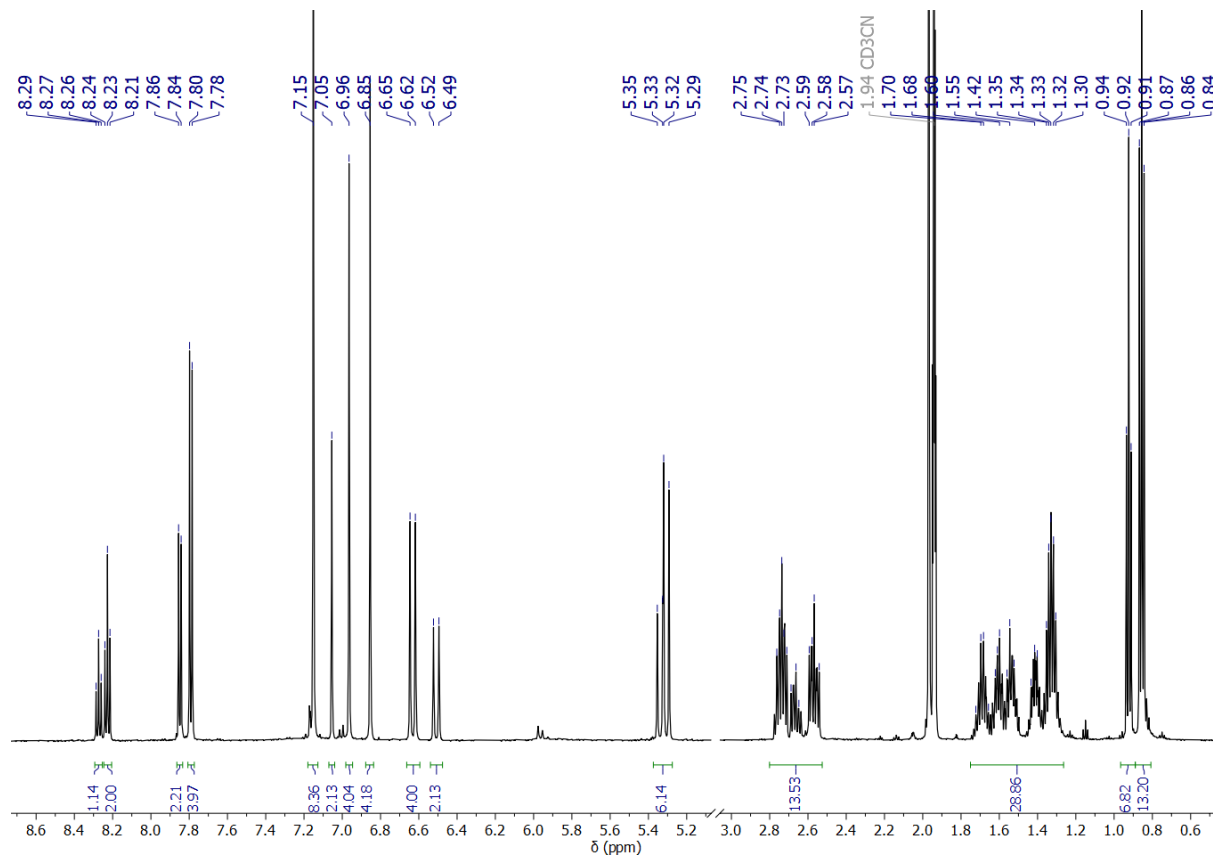


Abbildung 4.72: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P7** (600 MHz, CD_3CN , 348 K).

Die Lage und Aufspaltung der Resonanzen zeigt eine hohe Ähnlichkeit zu **P6**. Es zeigt sich jedoch für jedes Signal ein leicht verschobenes Signal mit gleicher Multiplizität, aber mit einem etwa halb so großen Integral. Dies deutet darauf hin, dass im Produktgemisch zwei sehr ähnliche Spezies vorhanden sind. Die Verhältnisse der Integrale untereinander sind für beide Spezies in Übereinstimmung mit den zu erwartenden Verteilungen für **P7**. Es gelang nicht, die beiden Spezies voneinander zu trennen, da diese ähnliche Lösungseigenschaften aufwiesen. Eine Elementaranalyse des Produktgemisches liefert jedoch eine Übereinstimmung mit der theoretisch zu erwartenden Massenverteilung der Elemente. Im ESI-Massenspektrum des Gemischs weist das intensivste Signal ein m/z-Verhältnis von 567.22 auf, welches eine sehr gute Übereinstimmung mit der Simulation für **P7** zeigt. Daneben befinden sich jedoch zwei weitere Signale, geringerer Intensität, mit einem um 10, bzw. 20 geringeren m/z-Verhältnis, welche zwar eine passende Isotopenverteilung zu **P7** zeigen, aber keinem Fragment zugeordnet werden konnten.

Da von zwei möglichen Konformeren ausgegangen wurde, wurde das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum auch bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Es ist jedoch über den gesamten Temperaturbereich von 238 K bis 348 K keine Umwandlung der Signale ineinander zu beobachten.

Die durchgeführten analytischen Methoden deuten darauf hin, dass es möglich ist Verbindung **P7** zu erhalten, dies gelang jedoch nicht in analysenreiner Form. Der zuvor beobachtete Trend, dass größere Ringsysteme als **L6** ein besser aufgelöstes NMR-Spektrum erzeugen, konnte bestätigt werden.

Die Erkenntnisse auf Verbindung **P4** und **P6** lassen sich in analoger Form auch auf Platin(II)-Verbindungen übertragen. Die Umsetzungen von **L6** und **L8** mit $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{Me})(\text{DMSO})_4]$ in Methanol bei 60 °C über Nacht ergaben die Komplexe **P8** und **P9** in Ausbeuten von 71 % (**P8**) und 70 % (**P9**). Auch für diese beiden Komplexe wurde durch die Zugabe von KPF_6 das nicht koordinierende Gegenion durch PF_6^- ausgetauscht.

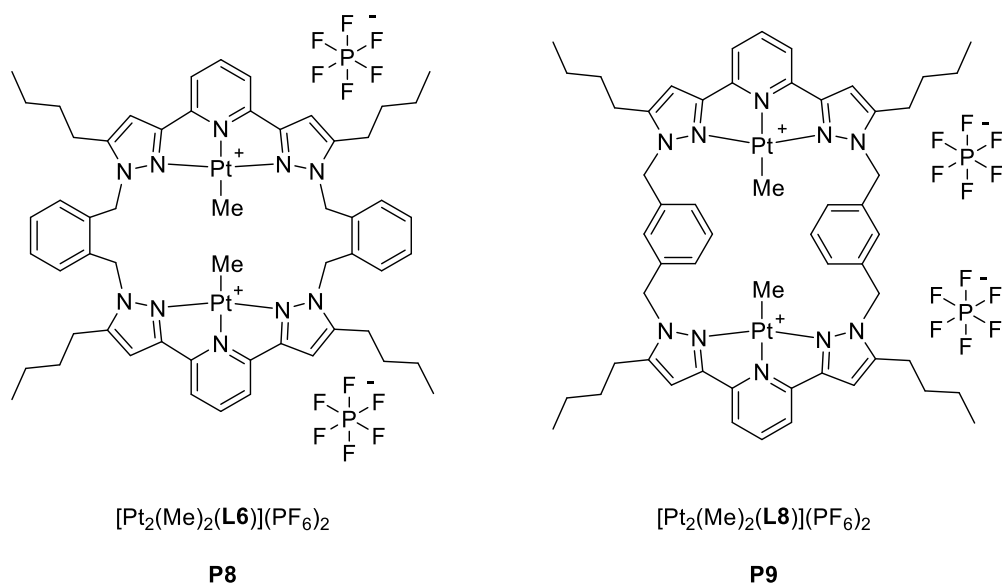


Abbildung 4.73: Darstellung von **P8** und **P9**.

Beim Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ergibt sich ein ähnliches Bild, wie bei **P4** und **P6** zuvor. Für **P8** ist es nicht möglich ein aufgelöstes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu erhalten, während **P9** ein symmetrisches NMR-Spektrum erzeugt.

Im Vergleich zu **P2** weisen die Signale für **P9** eine Hochfeldverschiebung von bis zu 0.2 ppm auf, wenn auch die Signalverteilung ähnlich ist. Auch für **P9** ist eine Aufspaltung des Singulettsignals der Methylenheit zu beobachten. Auf Grund des deutlich geringeren anisotropen Einflusses des Methyligenen im Vergleich zum Chloridoligenen ist die Signalaufspaltung jedoch deutlich geringer, als bei **P6**. Das Signal des Methyl-Ligenen liegt bei einer chemischen Verschiebung von 0.67 ppm und somit ebenfalls hochfeldverschoben im Vergleich zu **P2**. Ursprünglich wurde die gewählte Platinvorstufe verwendet, um ein mögliches Signal des Methyligenen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P8** beobachten zu können. Der Methyligenen würde durch eine mögliche Dynamik nur geringfügig beeinträchtigt, weshalb ein schärferes Signal entstehen könnte. Dies wäre ein Nachweis der erfolgreichen Komplexierung. Doch wie in Abbildung 4.74 zu sehen ist, wird für **P8** das mögliche Signal bei ca. 0.7 ppm durch die übrigen Signale überlagert.

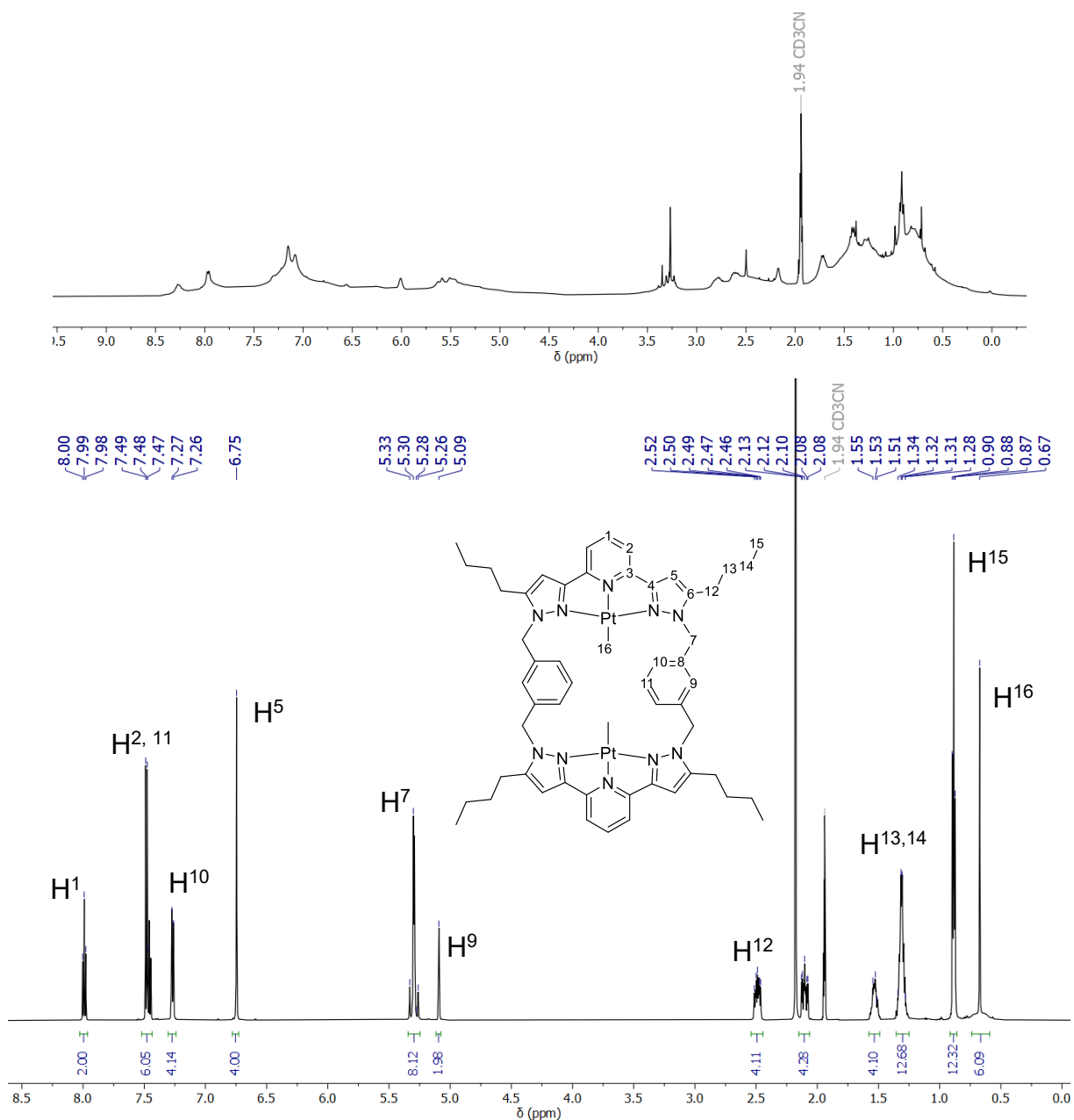


Abbildung 4.74: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **P8** (oben, 400 MHz, CD_3CN , 295 K) und **P9** (unten, 600 MHz, CD_3CN , 295 K).

Es war dennoch möglich von Verbindung **P8** ein aufgelöstes ^{19}F -, ^{31}P - und ^{195}Pt -NMR zu erhalten, womit der diamagnetische Charakter der Verbindung zumindest teilweise bestätigt wird. In Abbildung 4.75 sind die ^{195}Pt -NMR-Spektren der beiden dimeren Platinverbindungen mit **P2** vergleichend gegenübergestellt. Wenn auch für **P8** eine sehr geringe Intensität beobachtet wird, liegen doch alle Verbindungen bei einer ähnlichen chemischen Verschiebung von ca. 3399 ppm.

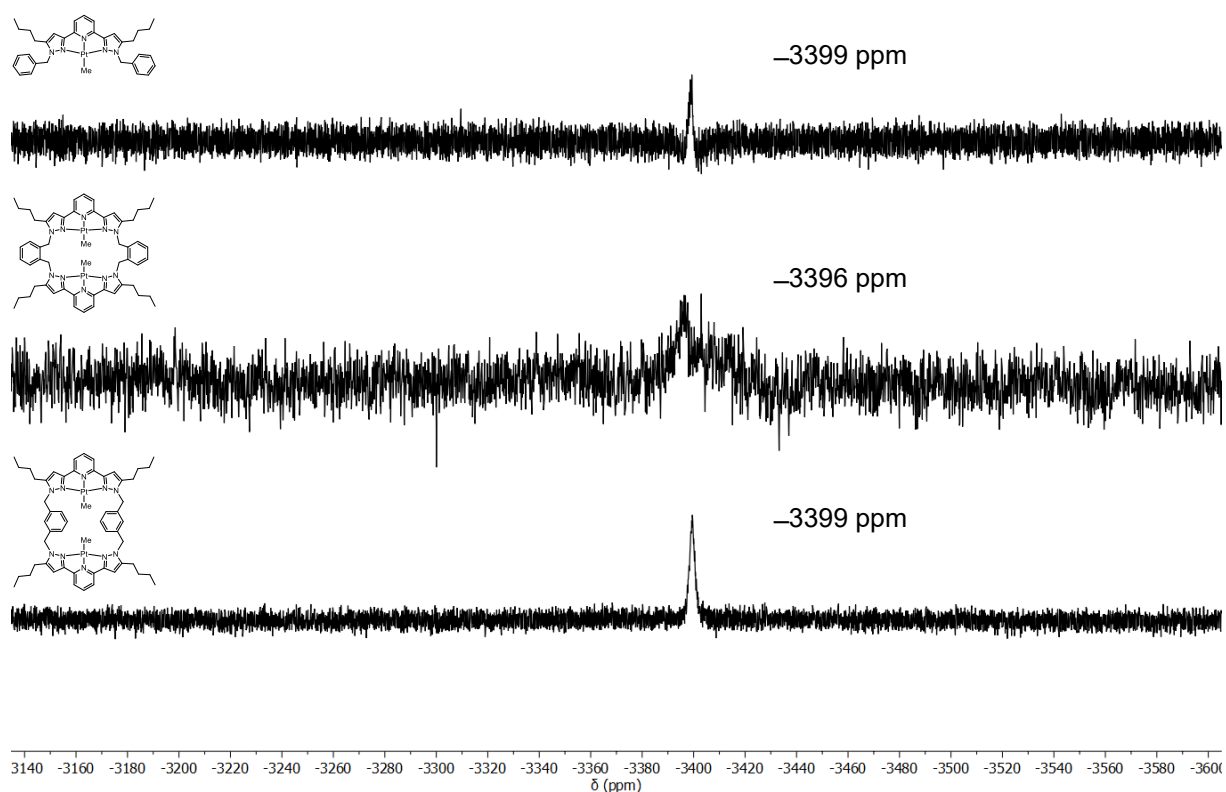


Abbildung 4.75: ^{195}Pt -NMR-Spektren von **P2** (oben), **P8** (mitte), und **P9** (unten) (129 MHz, CD_3CN , 295 K).

Auf Grund der unveränderten molaren Masse und chemischen Formel der beiden Verbindungen **P8** und **P9** ist für diese dasselbe ESI-Massenspektrum zu erwarten. Hier zeigt sich für beide Verbindungen auch das intensivste Signal bei einem m/z -Verhältnis von 635.32, bzw. 635.39 mit einer sehr guten Übereinstimmung mit der Simulation des Signals für das zweifach positiv geladene Fragment der dimeren Komplexverbindungen ohne die nichtkoordinierenden Gegenionen.

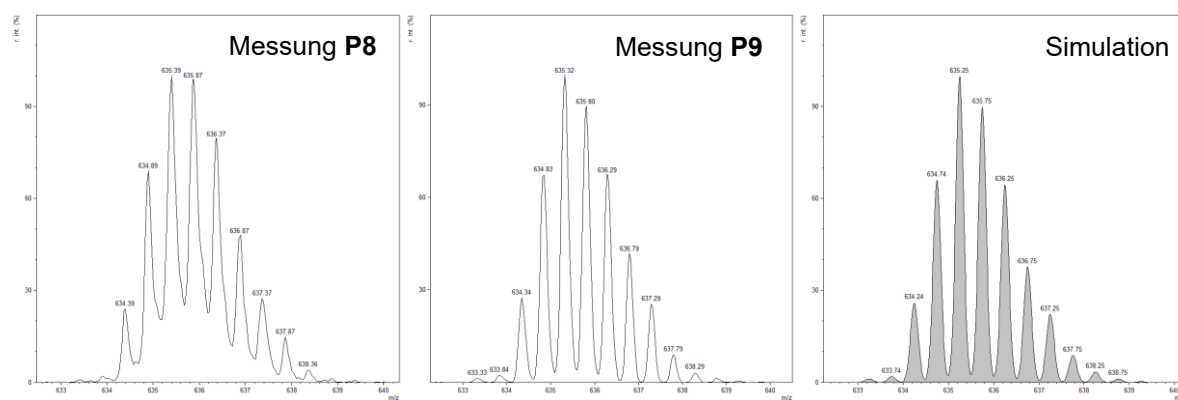


Abbildung 4.76: Vergleich der ESI-Massenspektren (MeCN) von **P8** und **P9**.

Unter Einbau von Palladium(II)- und Platin(II)-Zentren konnten verschiedene di- und trinukleare makrocyclische Komplexe erhalten werden. Die Verwendung dieser Metallzentren sollte die bessere Charakterisierbarkeit mittels NMR-Spektroskopie zur Folge haben. Auf Grund der teilweisen schlechten Löslichkeit und gehinderten Rotationen, war dies jedoch nur für **P5**, **P6** und **P9** vollständig möglich. Analog zur Eisenverbindung **E5** wurde ebenfalls versucht, lediglich ein Palladiumzentrum in den Makrocyclus einzubauen. Trotz mehrfacher Versuche bei verschiedenen Reaktionsbedingungen, gelang es jedoch nicht, eine mononukleare Verbindung analysenrein zu erhalten. Eine mögliche Ursache könnte die geringere Coulomb-Abstoßung der Zentren im Vergleich zu **E5** sein, da bei **E5** zwei Chloridoliganden vorliegen. Da die Palladiumzentren nur einen Chloridoliganden tragen haben diese einen geringeren Raumbedarf und weisen somit einen höheren Abstand zueinander auf. Da die einkernige Verbindung für Palladium oder Platin nicht zugänglich war, konnten keine heterobimetallischen Komplexe erhalten werden.

4.4.3. Offenkettige Komplexe

Aufbauend auf der Synthese von **P1** wurden drei bimetallische Palladium(II)-Komplexe mit den offenkettigen Liganden **L12** bis **L14** dargestellt. Dabei wurde $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{MeCN})_2]$ zusammen mit einem halben Äquivalent des jeweiligen Liganden in MeCN für drei Stunden refluxiert. Zum Austausch des nichtkoordinierenden Gegenions wurde KPF_6 zugegeben. Der Fortschritt der Reaktion konnte durch die zunehmende Bildung eines farblosen Feststoffes (KCl) beobachtet werden. Der Feststoff wurde entfernt, die Lösung aufkonzentriert und durch die Zugabe von Et_2O die jeweilige Verbindung **P10** bis **P12** ausgefällt. Die Ausbeuten der dimeren Komplexe betragen dabei 86 % (**P10**), 52 % (**P11**) und 54 % (**P12**).

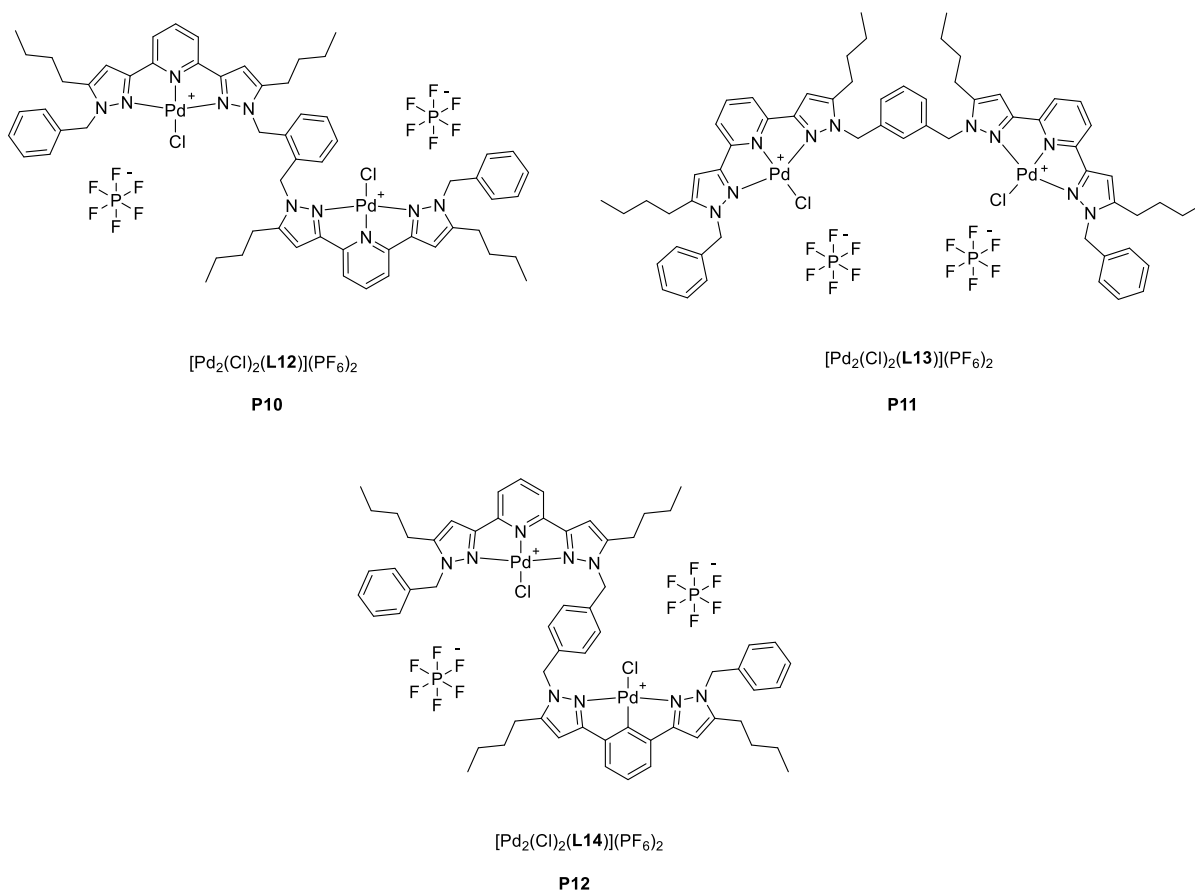


Abbildung 4.77: Übersicht der offenkettigen Pd-Komplexe **P10** - **P12**.

Alle drei Verbindungen konnten analysenrein erhalten werden und waren spektroskopisch über alle NMR-aktiven Kerne charakterisierbar. Die ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen sind in Abbildung 4.78 vergleichend gegenübergestellt. Zur besseren Übersicht wurde auf eine Darstellung der Zuordnung der Signale verzichtet, diese kann unter 6.5.10ff nachgelesen werden. Die bestehende Inäquivalenz der beiden Seiten des bpp durch die leicht verschiedene Funktionalisierung der dimeren Liganden ist auch in allen Spektren der entsprechenden Komplexe zu erkennen. Dies zeigt sich besonders anschaulich für die Signale der *n*-Butylgruppe zwischen 0.70 ppm und 2.60 ppm, da hier ein doppelter Signalsatz entsteht. Die Singulettensignale der Methylenbrücken zwischen 5.60 ppm und 6.10 ppm weisen mit zunehmendem Abstand in der Xylol-Gruppe eine geringere Differenz auf. Während der Abstand bei *o*-Xylol (**P10**) 0.47 ppm beträgt liegt dieser für *m*-Xylol (**P11**) bei 0.09 ppm und für *p*-Xylol (**P12**) bei 0.03 ppm, gemessen bei Raumtemperatur. Durch die zunehmende Distanz zwischen den bpp-Einheiten werden die beiden Seiten des bpp sich zunehmend ähnlicher.

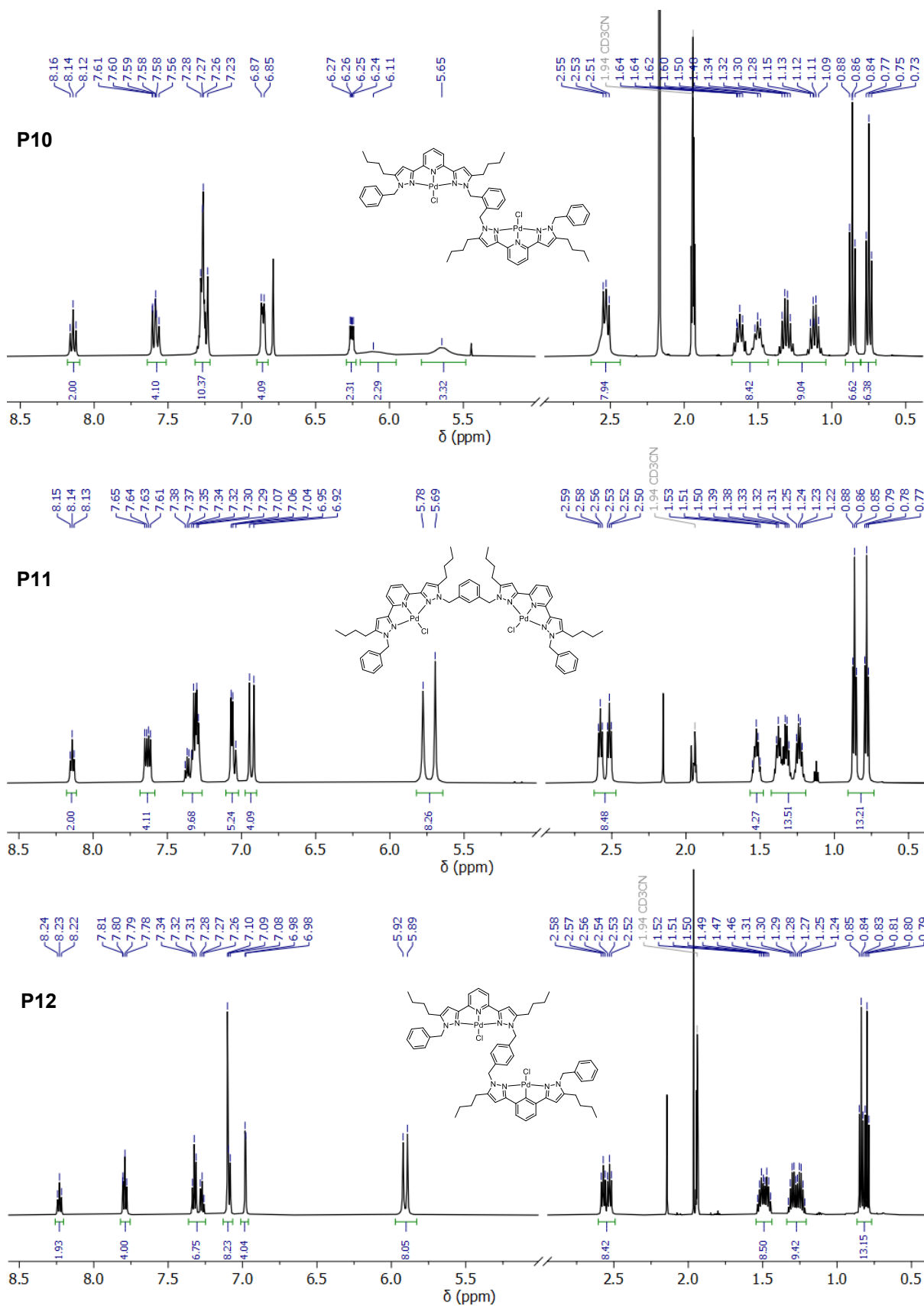
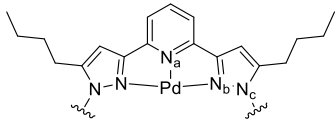


Abbildung 4.78: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **P10** - **P12** (400 MHz, CD₃CN, 295 K).

Weiterhin zeigt sich für die Signale der Methylenheiten eine starke Verbreiterung bei Raumtemperatur für **P10**, sowie eine leichte Verbreiterung für **P11**. Daher wurden die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aller dimeren Palladiumverbindungen temperaturabhängig untersucht. Hier lässt sich je nach Substitution des Xylolrings ein anders dynamisches Verhalten der Verbindungen beobachten, welches unter 4.4.4 genauer erläutert wird.

Auch die $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren bestätigen die zunehmende chemische Äquivalenz der beiden bpp-Seiten mit steigendem Abstand im Xylolring. Für **P10** beträgt die Differenz der Signale für die *n*-Butylgruppe 0.50 ppm, für **P11** 0.20 ppm und für **P12** ist kein Unterschied feststellbar. Dieser Trend setzt sich auch für die Signale der Heteroaromaten fort. Die $^{15}\text{N-NMR}$ -Spektren weisen für alle drei Verbindung die Koordination der Palladium Zentren nach, es kommt, ähnlich zu **P1**, zu einer starken Hochfeldverschiebung der koordinierenden Stickstoffatome. Ein Unterschied zwischen den beiden Seiten des bpp ist auf Grund der geringen Auflösung nicht feststellbar.

Tabelle 4.9: Vergleich der chemischen Verschiebung [ppm] im $^{15}\text{N-NMR}$ von **L12** - **L14** und **P10** - **P12**.

	N_a	N_b	N_c
L12 (<i>o</i> -xy)	-84.5	-78.2	-172.1 -174.9
P10 (<i>o</i> -xy)	-163.4	-172.8	166.2
L13 (<i>m</i> -xy)	-84.8	-78.5	-172.1
P11 (<i>m</i> -xy)	-162.8	-172.2	-165.0
L14 (<i>p</i> -xy)	-	-78.7	-172.3
P12 (<i>p</i> -xy)	-162.2	-172.0	-164.9

Erwartungsgemäß unterscheiden sich die ESI-Massenspektren von **P10** und **P11** nur geringfügig. Das intensivste Signal ist bei einem *m/z*-Verhältnis von 606.30 (**P10**) bzw. 606.25 (**P11**) zu finden und zeigt eine gute Übereinstimmung mit der Simulation eines zweifach positiv geladenen Fragmentes ohne die nicht koordinierenden Gegenionen. Trotz der intrinsischen zweifachen positiven Ladung von **P12**, war es nicht möglich ein zugehöriges Signal im ESI-Massenspektrum zu beobachten. Die übrigen durchgeführten analytischen Methoden untermauern aber dennoch den Erhalt der Verbindung.

Durch die langsame Diffusion von Et₂O in eine konzentrierte Lösung von **P10** in MeCN war es möglich röntgenstrukturtaugliche Einkristalle zu gewinnen. Die Kristallstruktur, erhalten durch Röntgenbeugung am Einkristall, ist in Abbildung 4.79 dargestellt.

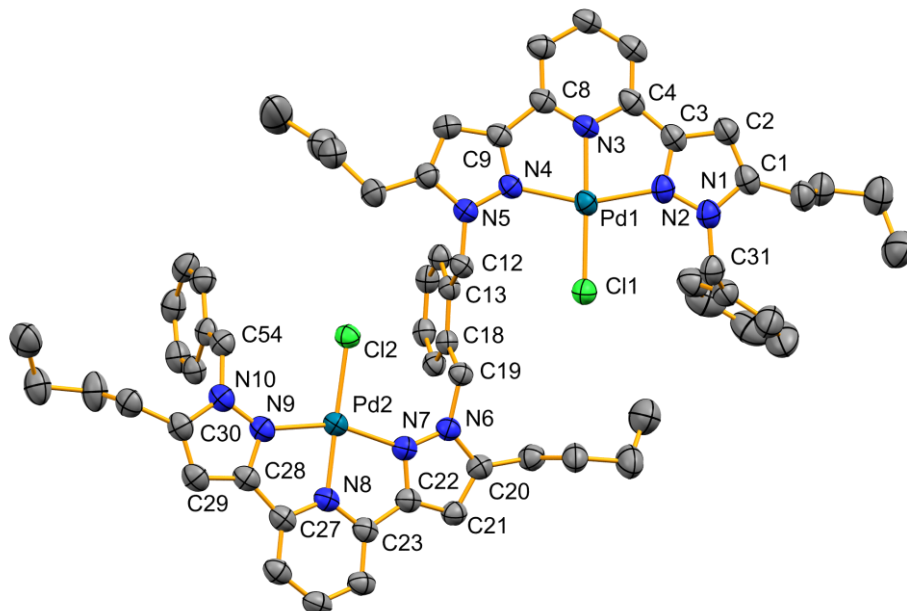


Abbildung 4.79: Kristallstruktur von **P10** (Wasserstoffmoleküle, Gegenionen sowie Lösungsmittelmoleküle ausgeblendet, thermische Ellipsoide bei einer 50%-igen Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Verbindung **P10** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$ und besitzt zwei unabhängige Moleküle von **P10**, sowie vier teilweise fehlgeordnete Äquivalente des Gegenions PF₆ und ein Äquivalent des Lösungsmittels Acetonitril in der Elementarzelle. Der Kristall zeigt eine Verzwilligung wodurch die Qualität der Struktur verringert wird. Dennoch ist klar das zu erwartende Strukturmotiv zu erkennen. Die Anordnungen und Parameter der beiden unabhängigen Moleküle unterscheiden sich nur geringfügig, weshalb nur exemplarisch ein Molekül diskutiert wird. Beide Palladium(II)-Zentren weisen eine verzerrt quadratisch planare Koordinationsumgebung auf. Die heteroaromatischen Ringe des Liganden liegen coplanar in einer Ebene mit dem Metallzentrum und dem Chloridoliganden. Die Koordinationsebenen der beiden Bindungstaschen sind mit 13° leicht zueinander verdreht. Die Xylol- und Benzylringe liegen senkrecht auf den Koordinationsebenen.

Tabelle 4.10: Ausgewählte Bindungslängen und -Winkel der Kristallstruktur von **P10**.

Bindungslängen / Å			
Pd1 – N2	2.062(4)	Pd1 – N3	1.985(4)
Pd1 – N4	2.027(4)	Pd1 – Cl1	2.3028(13)
N1 – N2	1.356(6)	N4 – N5	1.350(5)
C3 – C4	1.438(8)	N1 – C31	1.447(7)
N5 – C12	1.445(6)	Pd2 – N7	2.039(4)
Pd2 – N8	1.970(4)	Pd2 – N9	2.035(4)
Pd2 – Cl2	2.2983(11)	N6 – N7	1.352(6)
N6 – C19	1.458(6)	N10 – C54	1.459(7)
Bindungswinkel / °			
N2 – Pd1 – N3	79.45(17)	N2 – Pd1 – N4	157.77(16)
N2 – Pd1 – Cl1	101.65(13)	N3 – Pd1 – N4	78.34(16)
N3 – Pd1 – Cl1	178.80(12)	N4 – Pd1 – Cl1	100.56(11)
N7 – Pd2 – N8	79.35(16)	N7 – Pd2 – N9	158.57(16)
N7 – Pd2 – Cl2	100.59(11)	N8 – Pd2 – N9	79.34(16)
N8 – Pd2 – Cl2	176.82(11)	N9 – Pd2 – Cl2	100.81(12)
N1 – C31 – C32	111.6(5)	N5 – C12 – C13	113.4(4)
Pd1 – N4 – N5	140.1(3)	C3 – C4 – N3	112.5(4)

Im Vergleich zu Palladium(II)-Pyridin- oder Palladium(II)-Bipyridin-Komplexen zeigt sich die Pd1-N3- und Pd2-N8-Bindung deutlich verkürzt.^[181] Das Metallzentrum wird durch die chelatisierende Eigenschaft der beiden Pyrazolringe in die Bindungstasche gezogen. Die Parameter sind ähnlich zu denen eines terpy-Komplexes.^[175]

Neben den drei offenkettigen Palladiumverbindungen wurden in analoger Form zu **P2** auch zwei offenkettige Platinkomplexe hergestellt. Die Umsetzung der Liganden **L12** und **L13** mit $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{Me})(\text{DMSO})_4]$ in MeOH über Nacht liefert die Komplexe **P13** und **P14** mit einer Ausbeute von 66 % (**P13**) und 83 % (**P14**).

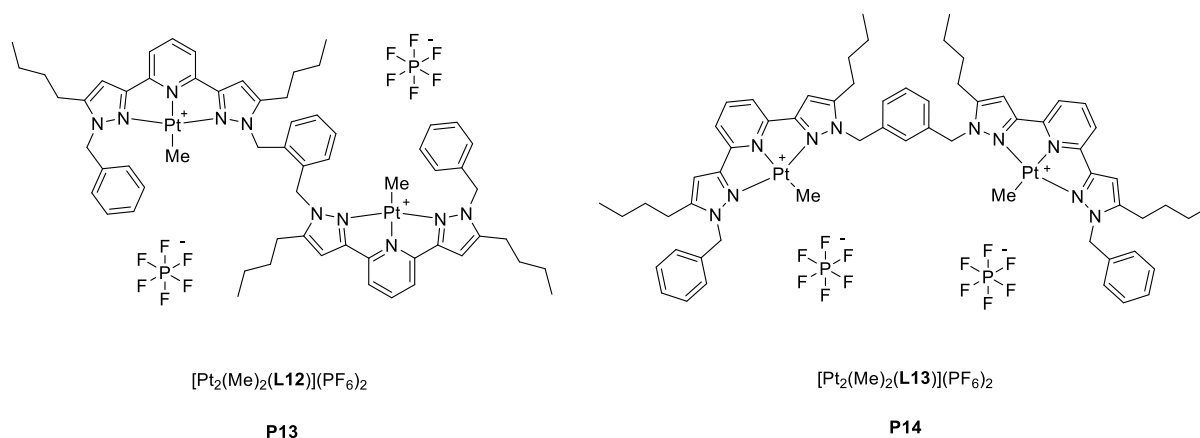


Abbildung 4.80: Übersicht der offenkettig Platinkomplexe **P13** und **P14**.

Die beiden Platinkomplexe wurden analysenrein erhalten. Wie auch die Palladiumverbindungen zuvor konnten diese vollständig, hinsichtlich aller vorhandenen NMR-aktiven Kerne spektroskopisch untersucht werden. Die ^1H -NMR-Spektren der beiden Verbindungen sind in Abbildung 4.81 gegenübergestellt. Neben den substitutionsbedingten Unterschieden der Liganden zeigen sich jedoch auch zusätzliche Abweichungen zwischen den Spektren. So kommt es zu einem Bruch des für die Palladiumverbindungen aufgestellten Trends der Signalannäherung der beiden bpp-Seiten mit zunehmendem Abstand im Xylolring. Für **P14** wird nun eine größere Differenz der Signale beobachtet sowohl für die *n*-Butylgruppen zwischen 0.70 und 2.60 ppm als auch für die Signale des Pyridin- (7.48 und 7.60 ppm) und Pyrazolrings (6.75 und 6.90 ppm). Weiterhin wird für **P14** eine Hochfeldverschiebung der Signale im Vergleich zu **P13** und auch **P2** beobachtet. Diese Besonderheiten zeigen sich ebenfalls beim Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren.

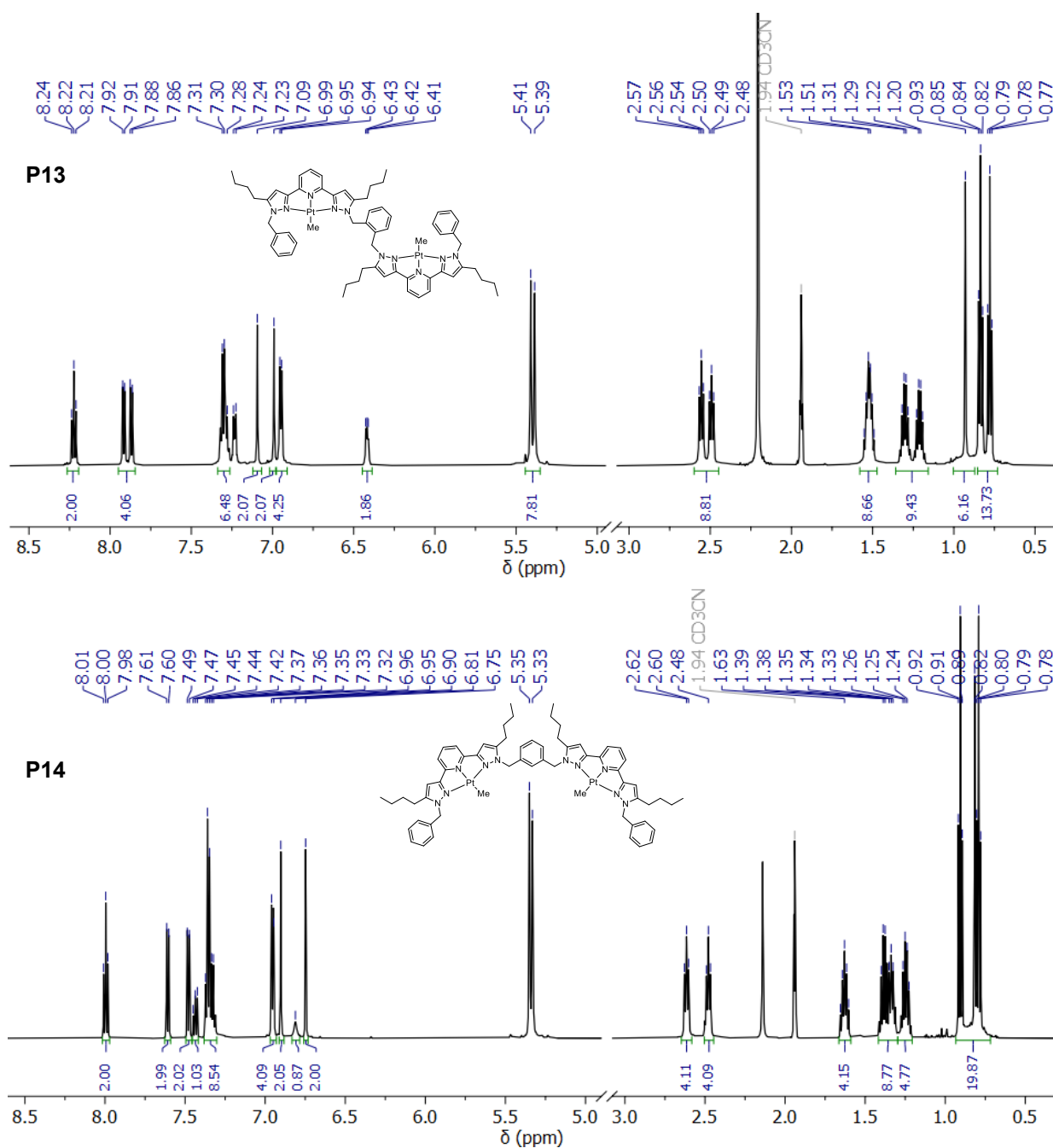


Abbildung 4.81: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **P13** und **P14** (600 MHz, CD_3CN , 295 K).

Die ^1H -NMR-Spektren von **P13** und **P14** zeigen im Gegensatz zu den Palladiumverbindungen keine Signalverbreiterung bei Raumtemperatur. Dennoch wurden auch diese Verbindungen bei variierender Messtemperatur untersucht und die erhaltenen Ergebnisse werden unter 4.4.4 diskutiert.

Die ^{15}N -NMR-Spektren weisen analog zu den Palladiumverbindungen insbesondere für die koordinierenden Stickstoffatome eine starke Hochfeldverschiebung auf. Im Gegensatz zu **P10** – **P12** ist jedoch für die Platinverbindungen eine Aufspaltung für die beiden Seiten des bpp zu beobachten.

Tabelle 4.11: Vergleich der ^{15}N -NMR-Resonanzen [ppm] von **L12** und **L13** sowie **P13** und **P14**.

	N_a	N_b	N_d	N_c	N_e
L12 (<i>o</i> -xy)	-84.5	-78.2		-172.1	-174.9
P13 (<i>o</i> -xy)	-125.2	-186.1		-171.6	-166.2
L13 (<i>m</i> -xy)	-84.8	-78.5		-172.1	
P14 (<i>m</i> -xy)	-125.5	-186.4	-187.9	-164.5	-167.1

Besonders für das Stickstoffatom N_a lässt sich im Vergleich zu den Palladiumverbindungen wie schon für die mononuklearen Komplexe eine starke Hochfeldverschiebung beobachten. Bei dem für **P13** und **P14** verwendeten Methyliganden handelt es sich um einen starken σ -Donor. Der für die Palladiumverbindungen verwendete Chloridoligand aber besitzt zusätzliche ein π -Donor-Eigenschaften.^[32] Somit wird bei **P1** sowie **P10** – **P12** mehr Elektronendichte auf das Metallzentrum und den gegenüberliegenden Pyridin-Ring übertragen. Dies führt zu einer stärkeren Hochfeldverschiebung im Vergleich zu Platinverbindungen. Die verwendeten Platinzentren lassen die Charakterisierung mittels ^{195}Pt -NMR-Spektroskopie zu. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 4.82 dargestellt.

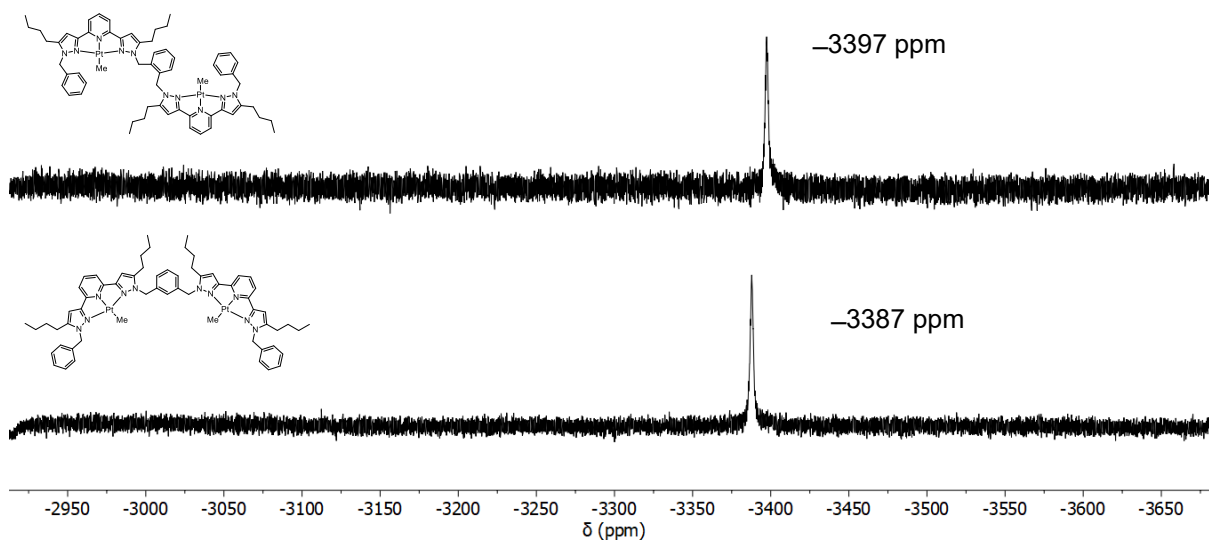


Abbildung 4.82: Vergleich der ^{195}Pt -NMR-Spektren von **P13** (oben) und **P14** (unten) (129 MHz, CD_3CN , 295 K).

Für **P14** ist im Vergleich zu **P13** und **P2** eine minimale Tieffeldverschiebung von 10 ppm zu beobachten. Im Falle des sehr großen NMR-Verschiebungsbereiches für

^{195}Pt -Kerne von mehreren tausend ppm ist diese jedoch vernachlässigbar gering. Somit bestätigen die Spektren eine nahezu identische Koordinationsumgebung für die Platinzentren in den beiden Verbindungen.

In Summe ist es gelungen, fünf neue, dimere Palladium- und Platinverbindungen zu erhalten. Diese konnten vollständig charakterisiert werden und das Strukturmotiv für eine Palladiumverbindung bestätigt werden. Die Untersuchung der Dynamik der Verbindungen in Lösung mittels temperaturabhängiger NMR-Spektroskopie wird nun im folgenden Kapitel erläutert.

4.4.4. vT-NMR-Studien

Für einige der dimeren Palladiumverbindungen (**P10** und **P11**) wurden bei Raumtemperatur verarbeitete Signale im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet. Dies wurde zum Anlass genommen, die NMR-Spektren bei verschiedenen Messtemperaturen aufzunehmen und auf ihre temperaturabhängigen Veränderungen hin zu untersuchen. Auf Grund der Beobachtungen für **P10** und **P11** wurden in der Folge alle dimeren Komplexe mit Palladium und Platin temperaturabhängig untersucht. Das Hauptaugenmerk wird dabei auf die Signale der Methyleinheiten in den verschiedenen Verbindungen gelegt. Diese befinden sich etwa zwischen 5.00 und 6.50 ppm. Zu erwarten ist, wie für die freien Liganden auch, dass ein bzw. zwei Singulettssignale auftreten. Eine Ausnahme hiervon bilden jedoch bereits die beiden makrocyclischen Verbindungen **P6** und **P9**, in deren Spektren Dublettssignale zu beobachten sind.

Alle vT-NMR-Spektren, wobei vT für variable Temperatur steht, wurden in deuteriertem Acetonitril in einem Temperaturbereich von 238 K bis 348 K aufgenommen. Die Temperatur wurde dabei in Schritten von 10 K variiert.

Zu Beginn soll das vT-NMR-Spektrum der dimeren, offenkettigen Verbindung **P10** betrachtet werden, dieses ist auf Seite 108 abgebildet.

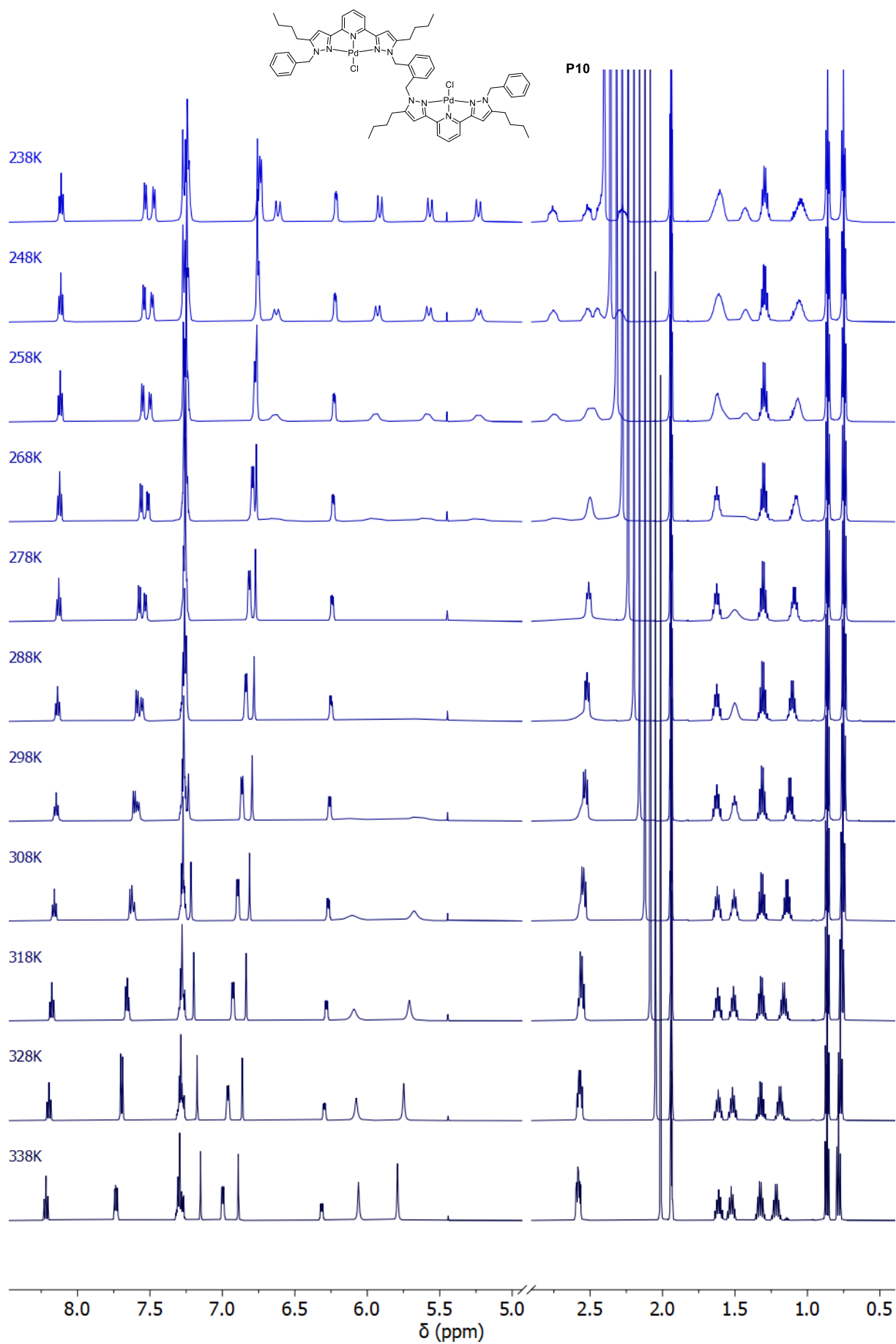


Abbildung 4.83: vT-NMR-Spektrum von **P10** (600 MHz, CD_3CN , 238 K - 348 K).

Über den betrachteten Temperaturbereich sind einige Veränderungen zu beobachten. Die auffälligste ist dabei die graduelle Verschiebung des Singulett zwischen 2.00 und 2.50 ppm. Hierbei handelt es sich um im Lösungsmittel vorliegendes Wasser, welches auch in den folgenden Spektren beobachtet wird. Die Signale der Verbindung zeigen jedoch ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit, allen voran die Signale der Methyleninheit (s. Abbildung 4.84). Zusätzlich weisen die Signale der *n*-Butylgruppe, zwischen 0.50 und 2.50 ppm, bei Reduktion der Messtemperatur teilweise eine Verbreiterung auf. Bei tieferen Temperaturen ist die Beweglichkeit und Rotation der Gruppe eingeschränkt, woraus diese Verbreiterung resultiert. Die übrigen Signale der Verbindung weisen nur geringfügige Verschiebungen über den betrachteten Temperaturbereich auf.

In Abbildung 4.84 sind die Signale der Methyleninheit vergrößert dargestellt. Bei einer Messtemperatur von 238 K werden vier Dublettsignale beobachtet. Die Kopplungskonstanten liegen zwischen 16.6 Hz und 16.9 Hz. Die Zusammengehörigkeit lässt sich über das *H,H*-COSY-NMR-Spektrum bei 238 K wie in Abbildung 4.84 angedeutet bestimmen.

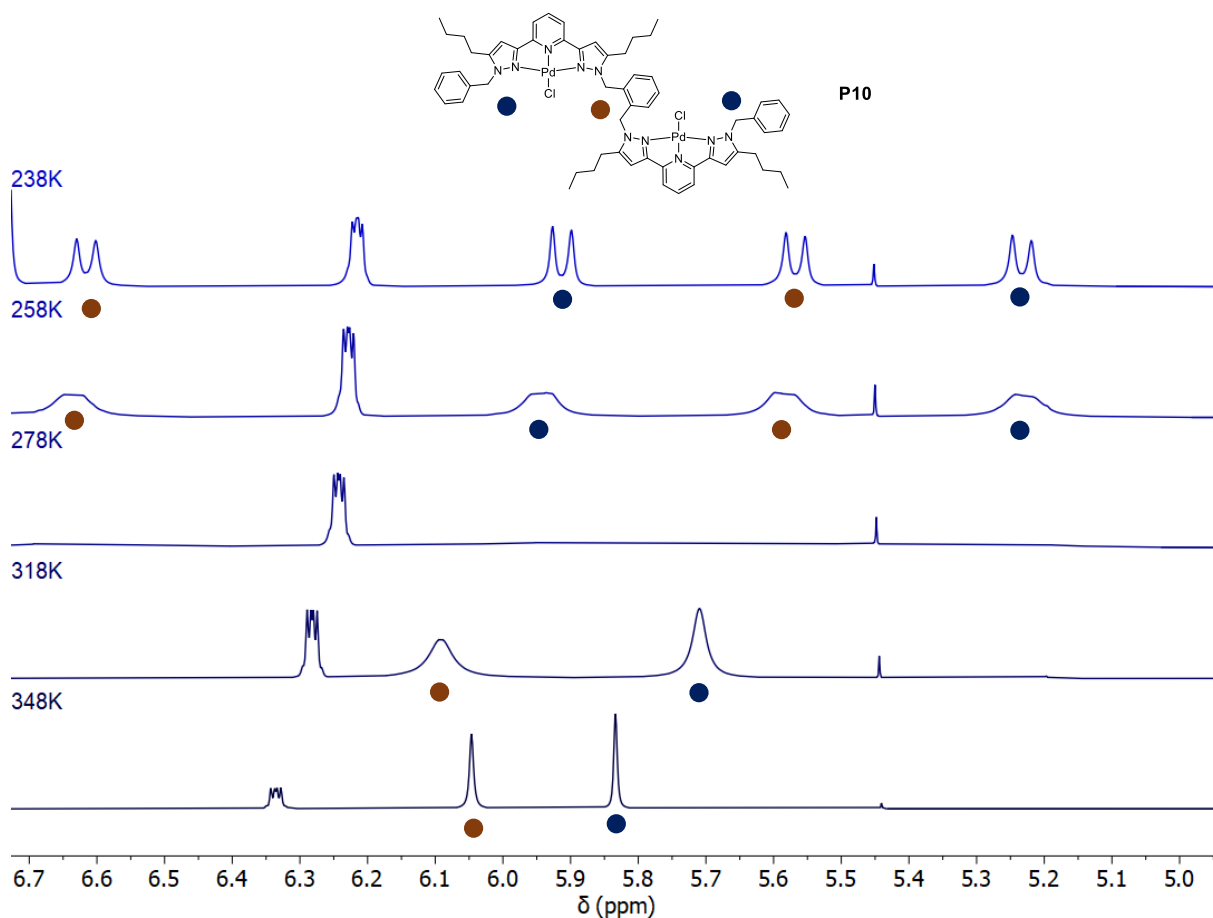


Abbildung 4.84: Vergrößerung des vT-NMR-Spektrums von P10.

Das H,H -COSY-NMR-Spektrum, wie auch die hohen Kopplungskonstanten legen nahe, dass bei tiefen Temperaturen die beiden Wasserstoffatome der Methyleinheiten chemisch inäquivalent sind, wie bereits zuvor bei **P6**. Zumindest im Vergleich zur NMR-Zeitskala wird durch die Reduktion der Messtemperatur die Rotation um die Methyleinheiten „eingefroren“. Die starke Verschiebung zwischen den Signalen kann erneut mit der Anisotropie des Chloridoliganden begründet werden.^[178] Denn in der erstarrten Form ist ein Wasserstoffatom in Richtung des Halogenids ausgerichtet, während das andere in den freien Raum blickt. Ein H,H -NOESY-NMR-Spektrum von **P10** bei 238 K belegt, dass dennoch ein Austausch zwischen den jeweiligen Wasserstoffatomen, womöglich über eine Rotation, stattfindet. Eine Temperaturerhöhung führt zu einer Beschleunigung dieser Rotation. Die entsprechenden Signale werden dadurch verbreitert und bewegen sich aufeinander zu. Etwa bei 288 K wird eine Koaleszenz der Signale beobachtet und diese ragen kaum noch aus der Baseline heraus. Die weitere Erhöhung der Messtemperatur führt dann zu einer Schärfung der Signale, sodass bei der höchsten Temperatur von 348 K zwei sehr gut aufgelöste Singulettsignale bei 5.80 und 6.10 ppm zu sehen sind. Hieraus lässt sich schließen, dass über den betrachteten Temperaturbereich die Rotation so stark beschleunigt wurde, dass bei 348 K nahezu eine vollständige Äquivalenz der beiden Methylen-Protonen beobachtet wird.

Durch die Bestimmung der Koaleszenztemperatur lässt sich gemäß Gleichung 1 die freie Enthalpie ΔG^\ddagger für die Rotationen der beiden Einheiten berechnen.^[182,183]

$$\Delta G^\ddagger = RT_c \left[22.96 + \ln \left(\frac{T_c}{\Delta\nu} \right) \right]$$

Gleichung 1: Formel zur Berechnung der freien Enthalpie (ΔG^\ddagger) auf Basis der Koaleszenztemperatur (T_c), Signaldifferenz ($\Delta\nu$) und allg. Gaskonstante (R).^[182]

Im Rahmen der Messgenauigkeit wird für beide Rotationen eine Koaleszenztemperatur von 288 K angenommen, die Signaldifferenz bei 238K liegt bei 628 Hz (Xylolereinheit) und 408 Hz (Benzyleinheit). Trotz der stark unterschiedlichen Signaldifferenz unterscheiden sich die erhaltenen freien Enthalpien für die beiden Gruppen nur geringfügig. Im Rahmen der Genauigkeit dieser Methode kann somit für beide Gruppen die freie Enthalpie für die Rotation mit $\Delta G^\ddagger_c = 53.6$ kJ/mol (288 K) angegeben werden.

Weiterhin wurde das ^{19}F -NMR-Spektrum der Verbindungen ebenfalls bei variabler Temperatur aufgenommen um den Einfluss des Gegenions PF_6^- auf die Rotation/Umlagerung zu untersuchen. Über den betrachteten Temperaturbereich sind hier nur sehr geringfügige Veränderungen von maximal 1 ppm zu beobachten. Ein Einfluss des Gegenions kann daher ausgeschlossen werden.

Zum Vergleich wurde die Verbindung **P1** ebenfalls bei einer Temperatur von 238 K vermessen. Hier ist keine Veränderung im Vergleich zu Messung bei Raumtemperatur zu erkennen. Daraus folgt, dass die Temperaturabhängigkeit der Signale auf die Verknüpfung der bpp-Einheiten zurückzuführen ist.

Wird nun die verbindende Einheit im offenkettigen Liganden von *ortho*-Xylol auf *meta*-Xylol „verlängert“, resultiert **P11**. Das zugehörige vT-NMR-Spektrum ist auf Seite 112 dargestellt.

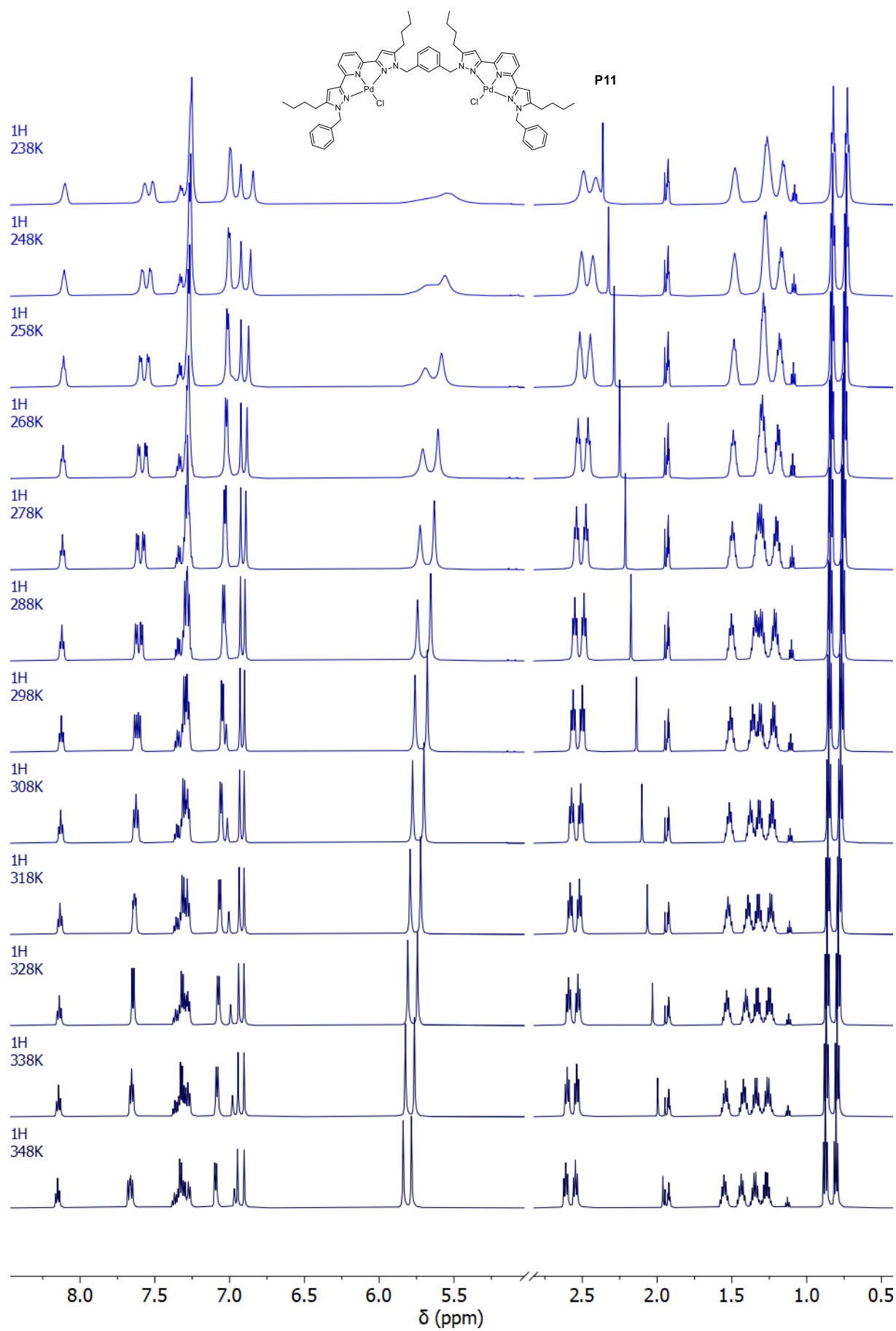


Abbildung 4.85: vT-NMR-Spektrum von **P11** (600 MHz, CD_3CN , 238 K - 348 K).

Im Allgemeinen zeigt sich für **P11** bei Reduktion der Messtemperatur eine Verbreiterung der Signale, insbesondere ab 258 K. Genauer sollen hierbei die Signale der Methylenheiten bei 5.7 ppm und 5.8 ppm betrachtet werden. Bei Raumtemperatur (298 K) ist für diese Signale eine leichte Verbreiterung zu beobachten. Wird die Messtemperatur erhöht, so kommt es zu einer Verbesserung der Auflösung und bei Temperaturen ab 328 K sind diese als sehr scharfe Singulets zu beobachten. Eine Reduktion der Messtemperatur führt hingegen zu einer zunehmenden Verbreiterung der Signale. Somit könnte die Rotation um die Methylenheiten durch die Temperaturverringerung verlangsamt werden, wodurch die Signalschärfe abnimmt. Im Gegensatz zu **P10** wird jedoch im betrachteten Temperaturbereich keine Aufspaltung der Signale in Dubletts beobachtet. Hieraus lässt sich schließen, dass die mögliche Rotation um die Methylenheiten im Falle von **P11** weniger Energie benötigt. Demnach ist auch bei der niedrigsten Messtemperatur die thermische Energie ausreichend, um eine schnelle Rotation zu ermöglichen und damit im Mittel die jeweiligen Protonen chemisch äquivalent zu machen. Die Verknüpfung über *m*-Xylol erhöht somit die Flexibilität und Beweglichkeit in der Verbindung.

In Verbindung **P12**, unter Verwendung von *p*-Xylol, nimmt der Abstand der beiden Pd-Zentren weiter zu. Bei Raumtemperatur sind für die Methylenheiten bereits scharfe Singulets zu beobachten. Dennoch wurde ein ν T-NMR-Spektrum aufgenommen, welches auf Seite 114 abgebildet ist. Es zeigt sich ein ähnliches Bild zu **P11**. Bei Abnahme der Messtemperatur werden alle Signale, insbesondere jene Singulets der Methylenheiten verbreitert. Somit wird auch für **P12** die angenommene Rotation um die verbindenden Methylenheiten durch Temperaturerniedrigung verlangsamt. Bei Temperaturerhöhung jedoch ist zu beobachten, dass die beiden Singuletsignale der Einheiten zu einem Signal überlagern. Auch weitere Signale, wie zum Beispiel die Multipletts der *n*-Butylgruppen oder die Singuletsignale des der Pyrazol-Wasserstoffatome, bewegen sich aufeinander zu. Die durch die Temperaturerhöhung beschleunigte Rotation um die Methylengruppen sowie weitere mögliche intramolekulare Bewegungen führen somit zu einer zunehmenden chemischen Äquivalenz der beiden Seiten in der *bpp*-Einheit.

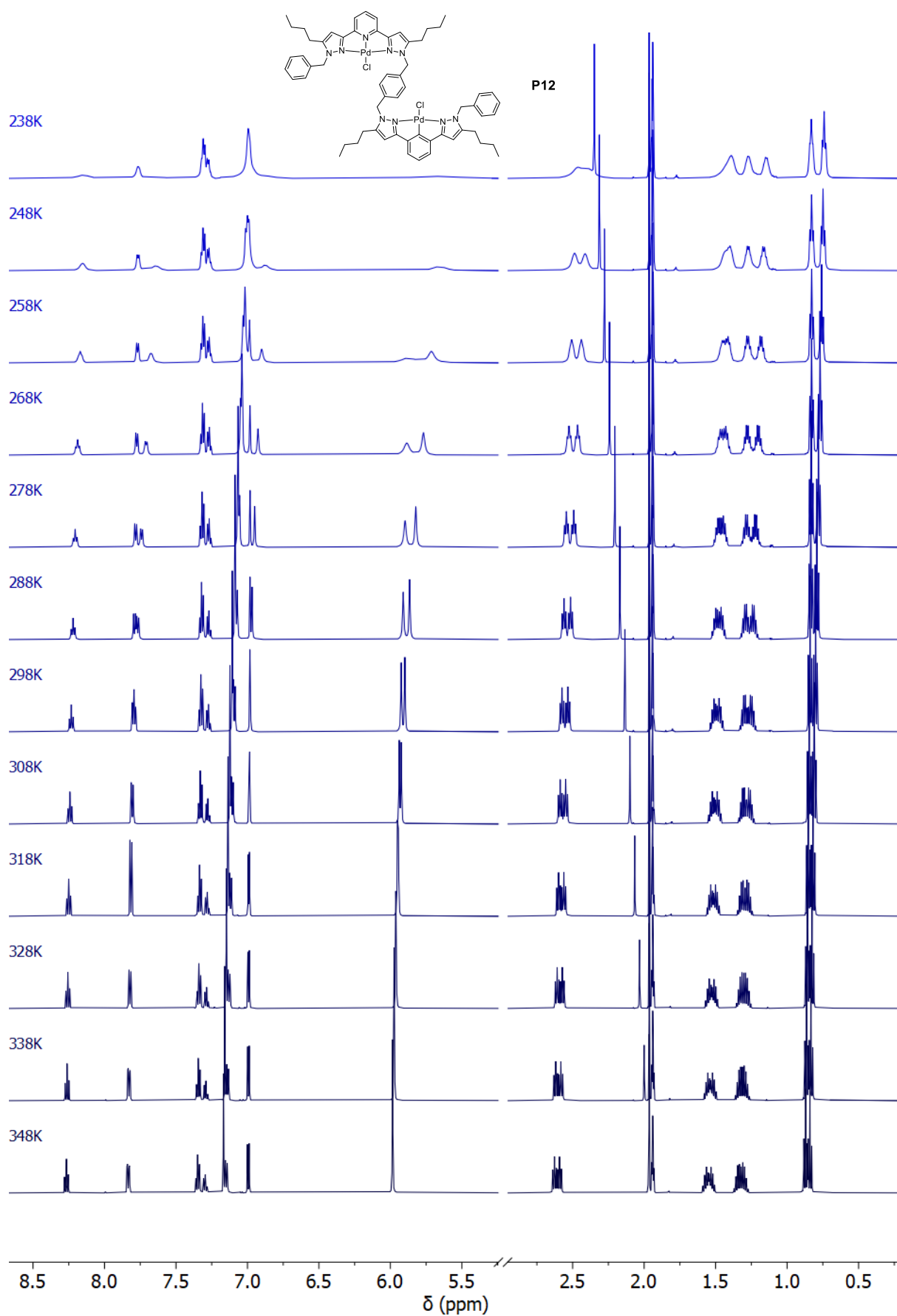


Abbildung 4.86: vT-NMR-Spektrum von **P12** (600 MHz, CD₃CN, 238 K - 348 K).

In den vT-NMR-Spektren, der entsprechenden offenkettigen Platinverbindungen **P13** und **P14**, sind nur geringfügige Änderungen über den betrachteten Temperaturbereich zu beobachten. Es kommt zu einer leichten Signalverbreiterung für alle Signale bei tiefen Temperaturen, welche jedoch auch lösungsmittelbedingt sein kann. Auffällig ist, dass das Singulettsignal des Methyliganden in beiden Spektren graduell durch Temperaturerhöhung um 0.5 ppm zu tieferem Feld verschoben wird. Für die weiteren Signale wird nur eine geringe Signalverschiebung beobachtet. Die beiden Spektren sind im Anhang zu dieser Arbeit abgebildet.

Für die offenkettigen Verbindungen **P10** bis **P14** konnte gezeigt werden, dass die Flexibilität der Verbindungen temperaturabhängig ist. Diese wurde im Wesentlichen mit der Rotation der Methylenheiten begründet, da sich für diesen Prozess Veränderungen in den NMR-Spektren beobachten lassen. Durch Variation der Xyloisomere als verknüpfende Einheit lässt sich die Flexibilität beeinflussen.

Im Falle der makrocyclischen Komplexe **P5** und **P6** lässt sich bereits bei Raumtemperatur ein deutlicher Unterschied in der Beweglichkeit der Komplexe feststellen. Die Methylenprotonen zeigen für **P5** ein Singulettsignal. Hieraus resultiert eine hohe Flexibilität, sodass eine konformelle Umlagerung der Verbindung bereits bei Raumtemperatur stattfinden kann. Im Gegensatz hierzu sind für **P6** Dublettsignale zu beobachten. Somit ist eine Umlagerung relativ zu der NMR-Zeitskala langsam und die Verbindung „eingefroren“. Es stellt sich nun die die Frage, ob diese Prozesse durch Variation der Messtemperatur beeinflusst werden können.

Hierzu sind die vT-NMR-Spektren von **P5** und **P6** auf den beiden folgenden Seiten abgebildet.

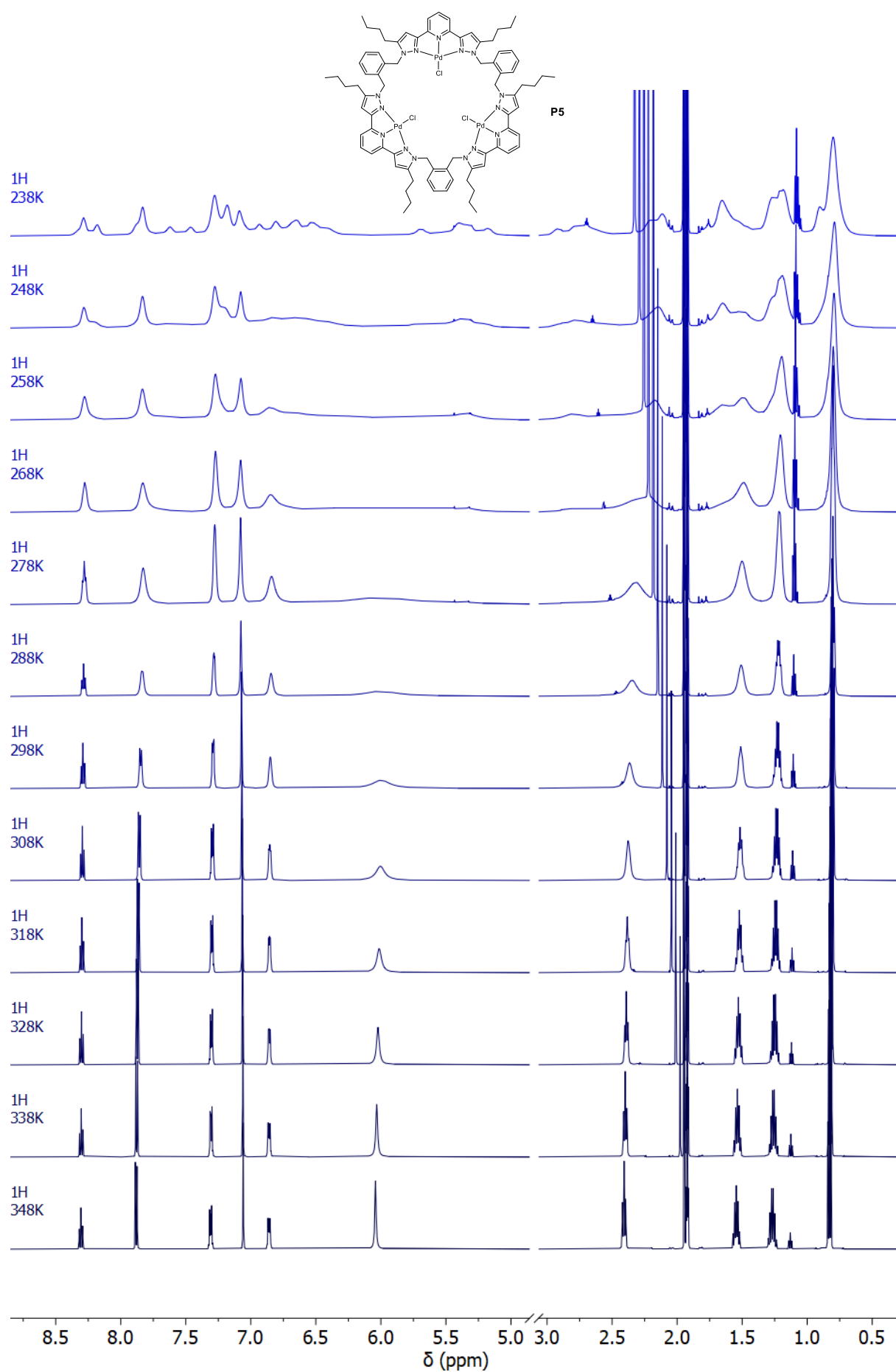


Abbildung 4.87: vT-NMR-Spektrum von **P5** (600 MHz, CD_3CN , 238 K - 348 K).

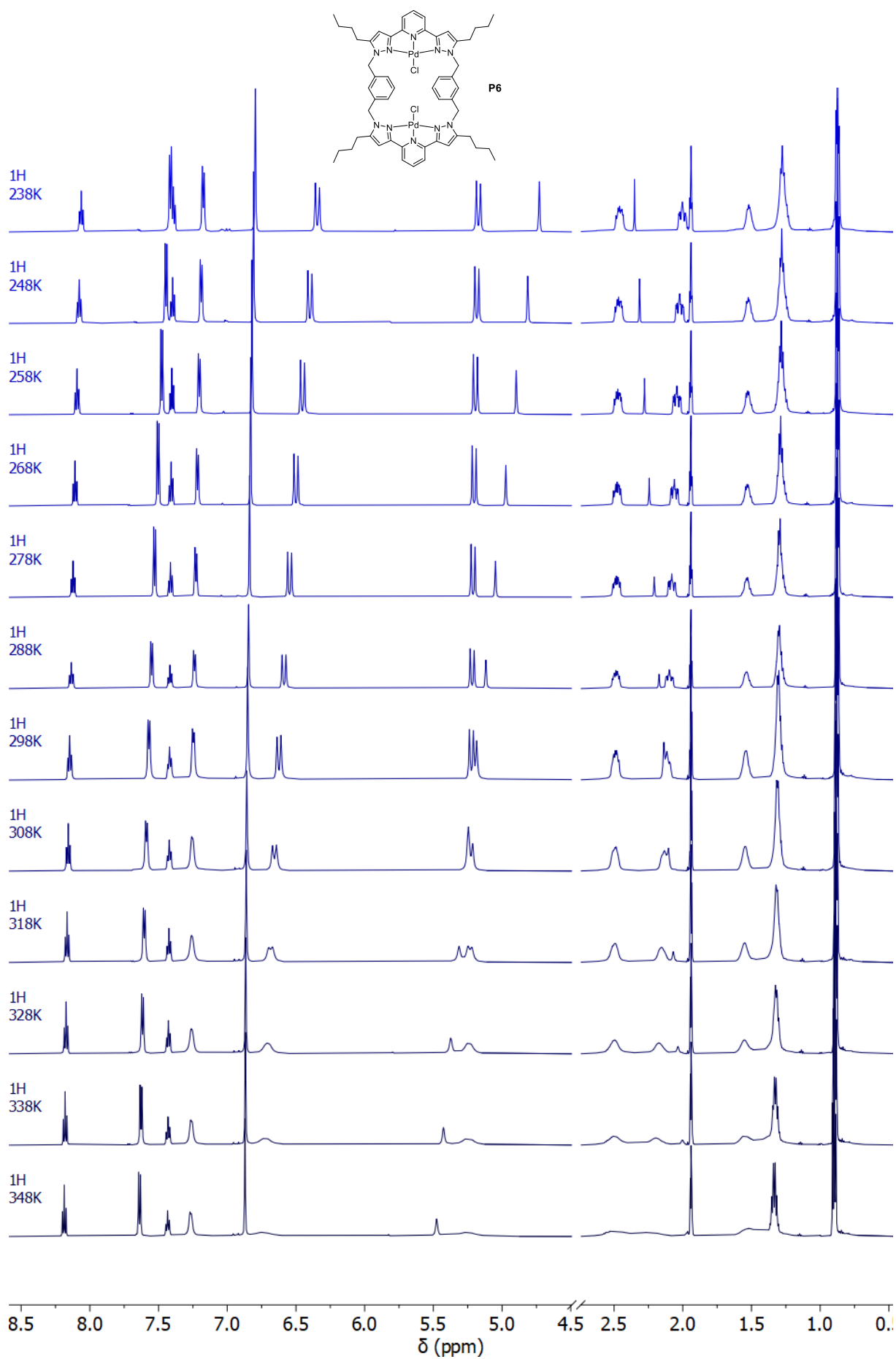


Abbildung 4.88: vT-NMR-Spektrum von **P6** (600 MHz, CD₃CN, 238 K - 348 K).

Da für **P5** bereits bei Raumtemperatur ein breites Singulett für die Methyleninheit zu beobachten ist, wäre ähnlich zu **P10** bei einer Temperaturverringerung eine Aufspaltung in zwei Dublettsignale denkbar. Es wird jedoch lediglich eine starke Signalverbreiterung aller Signale beobachtet. Das dabei erhaltene Spektrum bei 238 K zeigt eine deutliche Ähnlichkeit zu jenem der Verbindung **P5**. Da für **P5** die Ursache für die Signalverbreiterung die angenommene Verlangsamung einer konformellen Umwandlung der Verbindung ist, stützt dies die für **P5** aufgestellte These, dass ein gehinderter Umlagerungsprozess für die breiten nicht auflösbaren Signale verantwortlich ist.

Die Dublettsignale der Methyleninheit von **P6** werden durch Verringerung der Messtemperatur in ihrer Auflösung verbessert. Eine Erhöhung der Temperatur hat im Gegensatz eine starke Verbreiterung der Signale zur Folge. Diese könnten einen Verlauf ähnlich zu **P10** andeuten. Dabei wäre bei 348 K nahezu eine Koaleszenz erreicht und durch eine hypothetische weitere Erhöhung der Messtemperatur würde ein Singulettsignal erhalten werden. Eine weitere Steigerung der Temperatur war jedoch praktisch nicht durchführbar. Auch die Signale der *n*-Butylgruppe werden mit zunehmender Temperatur deutlich verbreitert. Die Ursache könnte auch hierfür eine Zunahme der Bewegung in der Gruppe sein.

P5 und **P6** stellen in ihrem temperaturabhängigen Verlauf der ¹H-NMR-Spektren die beiden beobachteten Seiten des vT-NMR-Spektrums von **P10** dar, **P5** den Bereich der hohen Messtemperaturen und **P6** den Tieftemperaturbereich.

Abschließend wurde ebenfalls die makrocyclische Platinverbindung **P9** untersucht. Das Spektrum ist im Anhang abgebildet. Diese weist über den gesamten Temperaturbereich eine gute Auflösung auf. Bei niedrigen Temperaturen ist eine leichte Verbreiterung der Signale zu beobachten. Weiterhin kommt es zu einer Verschiebung des Singulettsignals der Methyl-Liganden um 0.50 ppm zu höherem Feld analog zu den offenkettigen Verbindungen. Zusätzlich wird das Singulettsignal des, durch die Methylengruppen eingeschlossenen Protons des Xylol-Rings um 0.40 ppm zu hohem Feld hin verschoben.

4.4.5. Zusammenfassung des Unterkapitels

Dieses Kapitel umfasst die Synthese und Charakterisierung 14 neuer Palladium- und Platinkomplexe. Hierbei wurden zunächst unter Verwendung des monomeren Liganden **L11** die Bedingungen der Umsetzung mit $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{MeCN})_2]$ und $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{Me})(\text{DMSO})_4]$ optimiert. Die folgenden Synthesen der dimeren makrocyclischen Komplexe wiesen jedoch weiteren Optimierungsbedarf hinsichtlich der Liganden auf. Bei Komplex **P3** waren die Möglichkeiten der Charakterisierung und Verwendung auf Grund der sehr schlechten Löslichkeit begrenzt. Durch den Einbau von *n*-Butylgruppen im Ligandenrückgrat konnte die Löslichkeit erhöht werden. Die im Anschluss erhaltenen NMR-Spektren von **P4** wiesen jedoch nur sehr breite, schlecht aufgelöste Signale auf, welche nicht weiter analysiert werden konnten. Die Verwendung des trimeren Liganden **L7** mit einer weitaus größeren Kavität ermöglichte dann den Erhalt von gut aufgelösten NMR-Spektren. Daraufhin wurde die Kavität des dinuklearen Komplexes ebenfalls vergrößert, durch den Einsatz des *m*-Xylo- verknüpften Liganden **L8**. Auf diese Weise konnten auch für den dinuklearen, makrocyclischen Komplex **P6** sehr gut aufgelöste NMR-Spektren erhalten werden. Eine weitere Vergrößerung der Kavität zu **L9** führt ebenfalls zu aufgelösten Spektren der erhaltenen Verbindung **P7**. Für diese wurden jedoch scheinbar zwei Spezies beobachtet, welche nicht voneinander getrennt oder ineinander überführt werden konnten. Die Verbindungen und auch die Beobachtungen hinsichtlich der Auflösung im NMR-Spektrum konnten auch mit den entsprechenden Platinverbindungen für **L7** und **L8** reproduziert werden. Die Betrachtung der Komplexe in vT-NMR-Spektren lieferte Einblicke in die Dynamik der Verbindungen in Lösung. Hierdurch konnte untermauert werden, dass die schlecht aufgelösten NMR-Spektren von **P4** durch eine gehinderte Molekülbewegung ausgelöst werden können.

Die Reihe der homobimetallischen Palladiumverbindungen basierend auf den offenkettigen Liganden **L12** bis **L14** konnte erhalten und mittels vT-NMR-Spektren untersucht werden. Hierbei wurde ebenfalls beobachtet, dass die Art der verknüpfenden Einheit und somit die Länge der entstehenden Kette einen Einfluss auf die Rotationsbarrieren der Komplexe besitzt. Die NMR-Spektren deuten darauf hin, dass für eine kürzere Kettenlänge, die Rotationsbarrieren höher liegen.

4.5. Monomere und dimere Ruthenium(II)-Verbindungen und deren Anwendung in der katalytischen Transferhydrierung

Für die Verwendung von Ruthenium(II)-Zentren in der Synthese bpp-haltiger Metallkomplexe finden sich zahlreiche Beispiele.^[61–63,184–189] Anwendung finden die erhaltenen Komplexe zum Beispiel in der homogenen Katalyse^[61–63,184–187] oder als photosensitive Farbstoffe für Solarzellen.^[188,189] Eine dabei häufig katalysierte Reaktion ist die katalytische Transferhydrierung von Ketonen mit sekundären Alkoholen.^[61–63,184–187] Auch im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Werner R. Thiel* wurden bereits einige bpp-basierte Ruthenium(II)-Komplexe erfolgreich als Katalysatoren eingesetzt.^[60–63]

Aufbauend auf diesen Arbeiten sollte nun das Ruthenium(II)-Strukturmotiv in die dimeren Liganden eingebaut werden. Die dinuklearen Komplexe können dann ebenfalls in der katalytischen Transferhydrierung untersucht werden. Weiterhin wurden auch Untersuchungen an unterschiedlich substituierten, monomeren Ruthenium(II)-Komplexen durchgeführt.

4.5.1. Einfluss elektronisch modifizierter Liganden auf die katalytische Transferhydrierung mit Ruthenium(II)-Verbindungen

Der Ligand **L11** weist auf Grund seiner Synthese eine einfach zugängliche Möglichkeit zur Funktionalisierung auf. Über eine nukleophile Substitution nach dem zuvor beschriebenen Mechanismus (4.2.2) lassen sich verschieden funktionalisierte Benzyleinheiten mit dem bpp-Grundgerüst verbinden. Auf diese Weise wurden sieben Liganden **R1 – R7** unter Verwendung kommerziell verfügbarer Benzylbromid-Derivate hergestellt. Diese wurden in die entsprechenden monomeren Ruthenium(II)-Komplexe überführt und auf ihre Aktivität in der katalytischen Transferhydrierung untersucht.

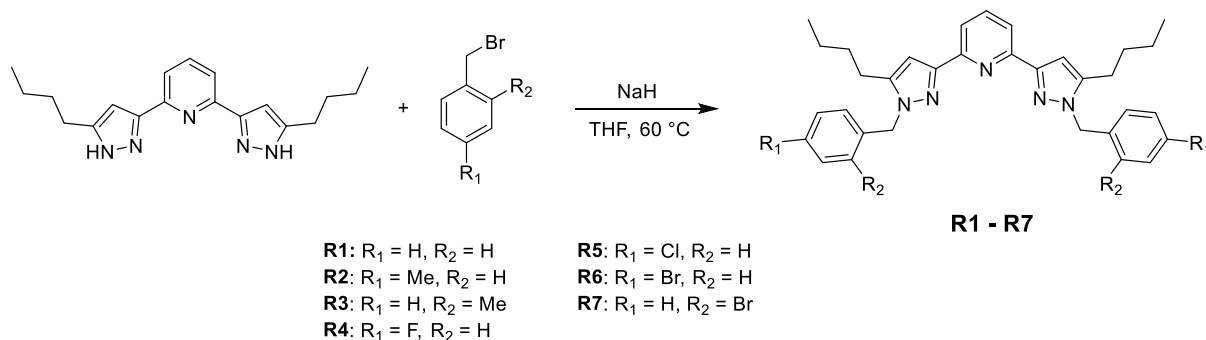


Abbildung 4.89: Synthese der Liganden **R1 – R7**.

Das in Abbildung 4.89 gezeigte Schema stellt die Synthese der sieben funktionalisierten Liganden dar. Diese wurden mit Ausbeuten von 56 % bis 83 % erhalten. In der folgenden Abbildung (s. Seite 122) sind die ¹H-NMR-Spektren der Liganden gegenübergestellt, die genaue Zuordnung der Signale ist unter 6.6.1 zu finden.

Für die Signale der *n*-Butylgruppe zwischen 0.70 ppm und 2.75 ppm sowie des Pyridinrings (ca. 7.90 ppm und 7.75 ppm) weisen die Verbindungen eine nahezu identische chemische Verschiebung auf. Zu Unterschieden kommt es insbesondere für die Protonen der Benzyleinheiten. Diese lassen sich einerseits auf den elektronischen Einfluss der Substituenten und andererseits auf die unterschiedliche Position der Substituenten zurückführen. So zeigen die beiden *ortho*-funktionalisierten Liganden **R3** und **R7** ein hochfeldverschobenes Dublett bei ca. 6.55 ppm. Weiterhin weisen die Methyl-substituierten Liganden **R2** und **R3** ein charakteristisches Singulett bei 2.20 ppm (**R2**) bis 2.40 ppm (**R3**) auf.

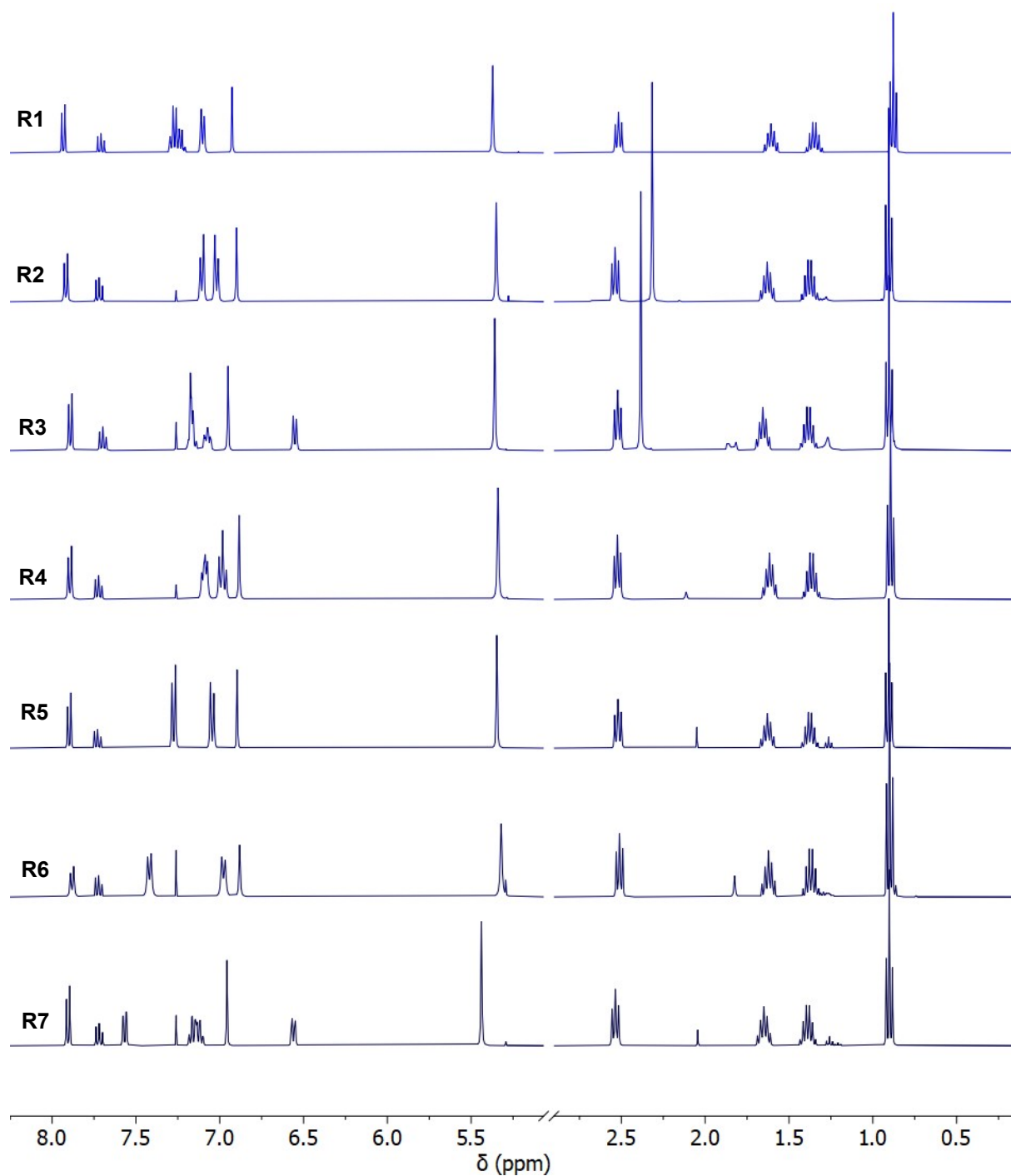


Abbildung 4.90: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren der Liganden **R1** bis **R7**.

Die ESI-Massenspektren der Verbindungen **R1** – **R7** weisen jeweils ein intensives Signal bei einem m/z-Verhältnis von 504 bis 662 auf. Ein Vergleich mit simulierten Massenspektren zeigt dabei immer eine gute Übereinstimmung mit der einfach protonierten Spezies des Liganden. Mithilfe von Elementaranalysen wurde die analytische Reinheit der Verbindungen nachgewiesen.

Die Synthese der Ruthenium(II)-Komplexe **R8** bis **R14** erfolgte ausgehend von $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{cymol})]_2$, welches zusammen mit einem Äquivalent des Liganden in Ethanol bei 80° für drei Stunden gerührt wird. Erst im Anschluss wird Triphenylphosphan zugegeben und die Reaktionsmischung für weitere drei Stunden erhitzt.

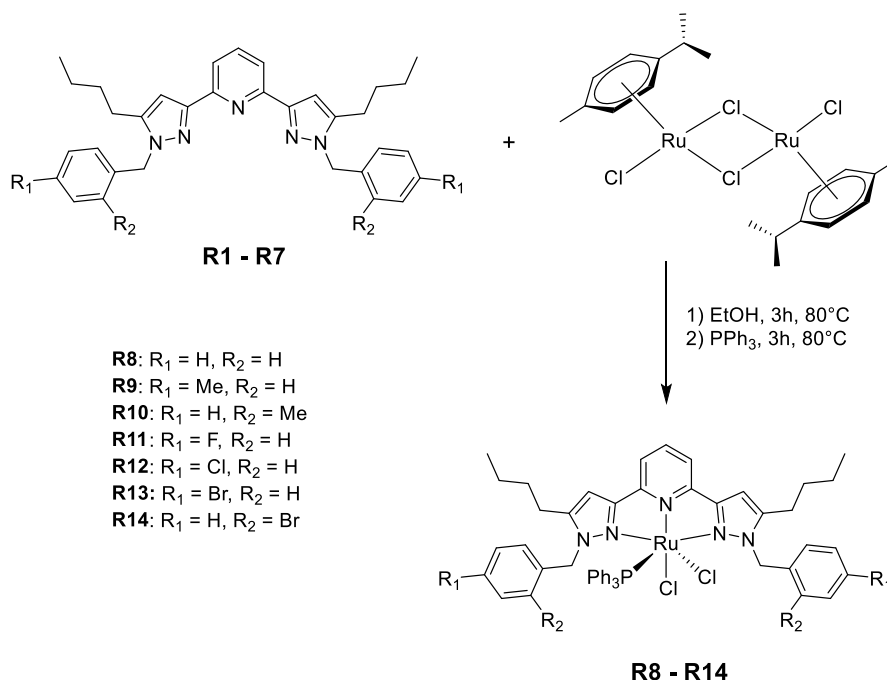


Abbildung 4.91: Syntheschema zum Erhalt von **R8 - R14**.

Die zeitverzögerte Zugabe des Phosphinliganden ist essenziell für eine vollständige Umsetzung zu den gewünschten Komplexverbindungen. Wird dieser von Beginn an der Reaktionsmischung zugeführt so kommt es zur Ausbildung einer stabilen $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{cymol})(\text{PPh}_3)]$ -Spezies, welches nur langsam zu den Zielverbindungen umgesetzt wird. Auch nach 48 Stunden Reaktionszeit ist dieses Zwischenprodukt weiterhin detektierbar. Bei einer Zeitverzögerung wird womöglich zunächst eine reaktive 16-VE-Spezies der Form $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{R1-7})]$ gebildet, welche anschließend schnell mit Triphenylphosphan reagieren kann.

Die Ruthenium(II)-Komplexe **R8** bis **R14** wurde in Ausbeuten von bis zu 84 % in analytischer Reinheit erhalten. Ein Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist in Abbildung 4.92 dargestellt.

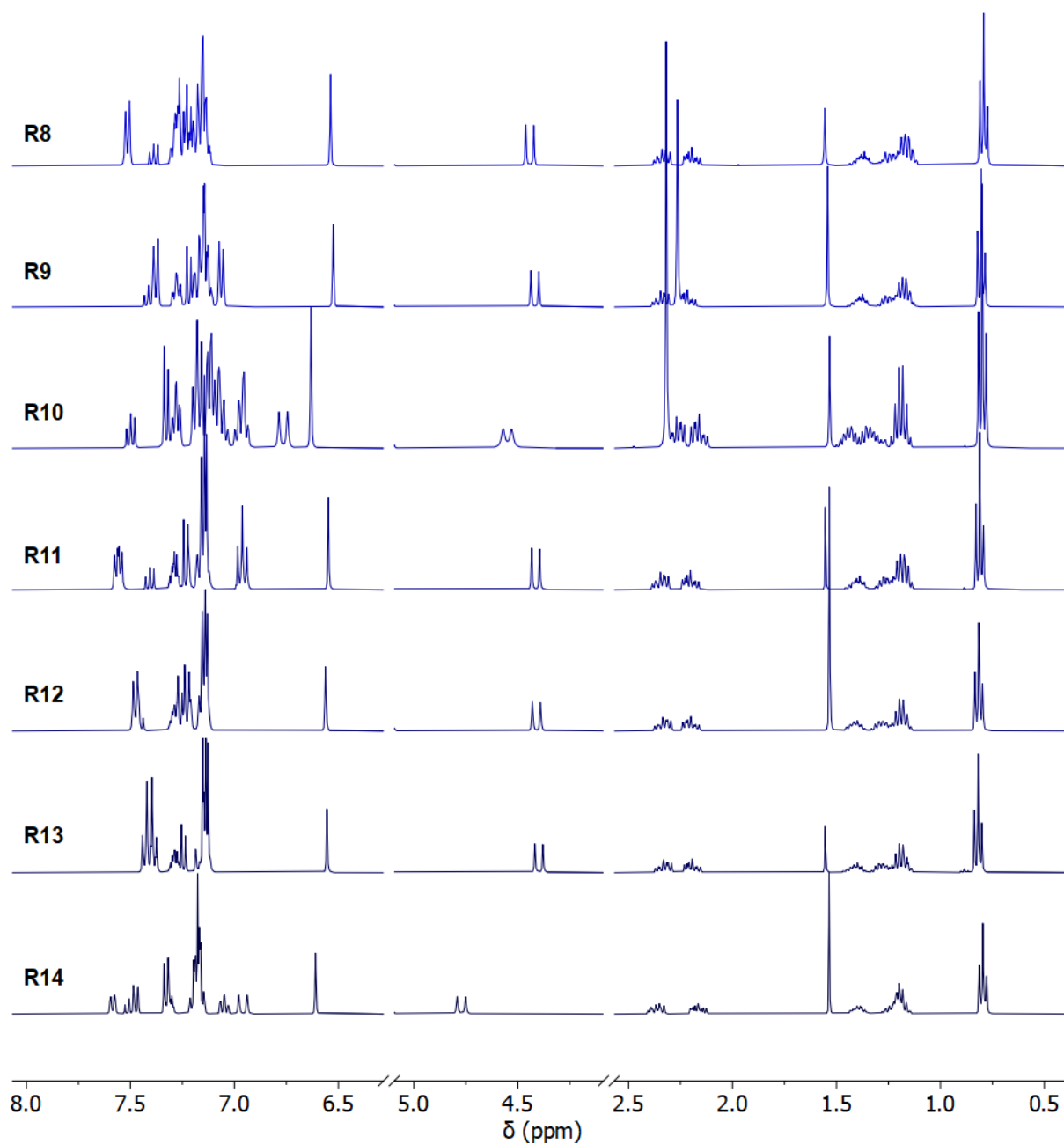


Abbildung 4.92: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von R8 bis R14 (400 MHz, CD₂Cl₂, 295 K).

Durch die Koordination des Ruthenium(II)-Zentrums kommt es zur Zunahme der Elektronendichte im Liganden und damit zur generelle Hochfeldverschiebung der Signale. Der Tieffeldbereich wird nun durch die Signale des Triphenylphosphinliganden dominiert, dies erschwert die Identifikation einzelner Signale. Bei hohem Feld jedoch sind teilweise einzelne Multipletts zu erkennen. Insbesondere das Auftreten eines Dublettsignals mit einer hohen ²J_{H-H}-Kopplungskonstante von bis zu 17 Hz für die Methylenheiten der Benzylgruppen lässt dabei einen Rückschluss auf die Struktur der Verbindung zu. Wie bereits bei den makrocyclischen Verbindungen

P6 und **P9** zuvor deutet dies auf einen Verlust der Molekülsymmetrie hin. Dieser kann nur erfolgen, wenn sich der Phosphinoligand in axialer Position befindet. Das entsprechende zweite geminale Dublettsignal ist dabei stark tieffeldverschoben zu finden und lediglich für die *ortho*-substituierten Komplexe bei ca. 7.00 ppm zu erkennen. Eine weitere Folge des Symmetrieverlustes ist die Diastereotopizität der *n*-Butylgruppe, welche ebenfalls in einer Signalaufspaltung resultiert. Im Falle der *ortho*-substituierten Komplexe **R10** und **R14** ist zusätzlich eine leichte Signalverbreiterung der Dublettsignale bei 4.60 ppm und 4.70 ppm zu beobachten. Dies deutet darauf hin, dass durch die Position der Substitution eine sterische Hinderung auftritt, welche zu einer Hemmung der Rotation der Benzyleinheit führt. Eine temperaturabhängige Veränderung der Signale ähnlich zu **P10** wurde nicht beobachtet.

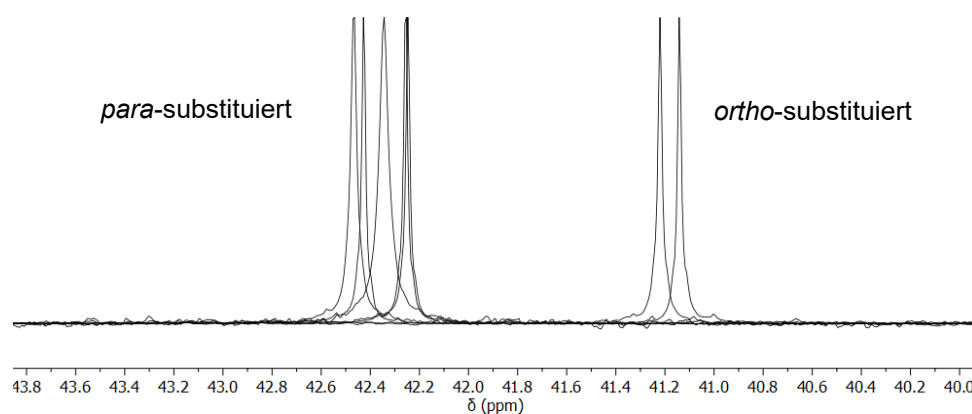


Abbildung 4.93: Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe **R8** bis **R14** (162 MHz, CD_2Cl_2 , 295 K).

Der Vergleich der ^{31}P -NMR-Spektren der Komplexe zeigt nahezu keine Unterschiede zwischen den Verbindungen, lediglich eine geringe Hochfeldverschiebung der *ortho*-substituierten Komplexe **R10** und **R14**. Das Auftreten der Signale im Bereich zwischen 41 ppm und 43 ppm untermauert im Vergleich zu der Literatur ebenfalls eine axiale Koordination des Phosphinoliganden.^[62,190–193]

Eine Untersuchung mittels ^{15}N -NMR-Spektroskopie liefert ebenfalls nur geringe Unterschiede zwischen den Komplexverbindungen. Daher werden an dieser Stelle exemplarisch die Spektren von **R8** und des Liganden **R1/L11** miteinander verglichen (s. Abbildung 4.94). Ähnlich wie bei **P1** und **P2** zuvor kommt es durch die Koordination des Metallzentrums auch bei **R8** zu einer Hochfeldverschiebung der Signale der koordinierenden Stickstoffatome, während für das nicht-koordinierende Stickstoffatom N_c eine Tieffeldverschiebung zu beobachten ist. Auf Grund des Elektronenreichtums

von Pd^{2+} und Pt^{2+} gegenüber Ru^{2+} fällt die Verschiebung bei **P1** und **P2** stärker aus, trotz der sehr stark donierenden Liganden von **R8**.

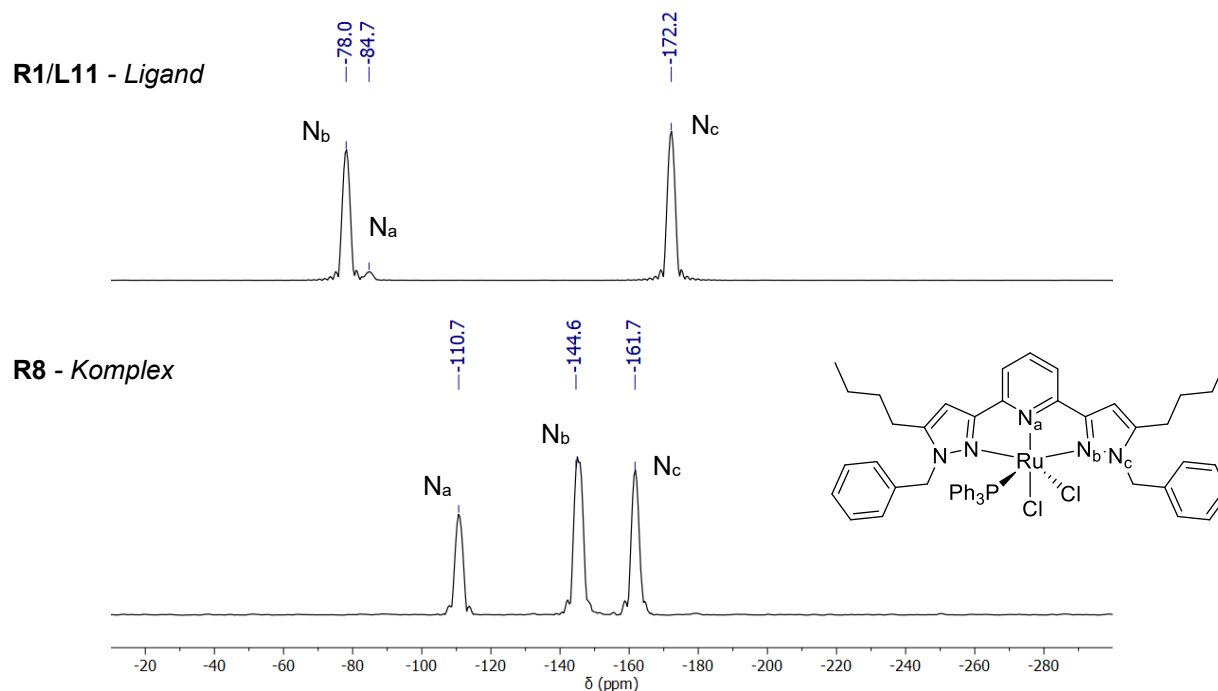


Abbildung 4.94: Vergleich der ^{15}N -NMR-Spektren von **R1/L11** (oben, CDCl_3 , 40.6 MHz, 295 K) und **R8** (unten, CD_2Cl_2 , 40.6 MHz, 295 K).

Eine Untersuchung mittels ESI-Massenspektrometrie zeigt für alle Verbindungen die einfach positiv geladene Spezies unter Abspaltung eines Chloridoliganden, während Elementaranalysen die analytische Reinheit bestätigen. Weiterhin gelang es durch Diffusion von Et_2O in eine konzentrierte DCM-Lösung röntgenstrukturtaugliche Einkristalle der Verbindungen **R8** – **R10** sowie **R13** und **R14** zu erhalten. In der folgenden Abbildungen sind die beiden verschiedenen substituierten Komplexe **R10** und **R13** gegenübergestellt.

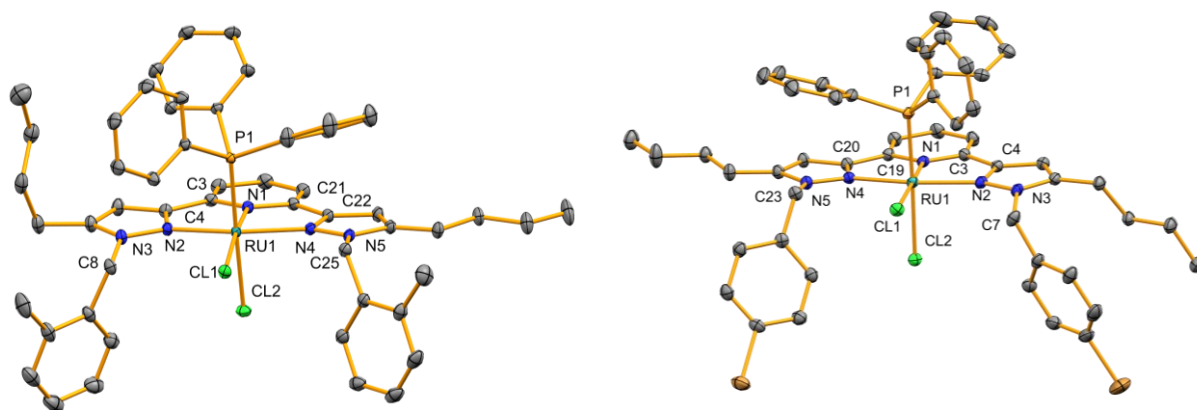


Abbildung 4.95: Kristallstruktur eines ortho-substituierten (links, **R10**) und para-substituierten (rechts, **R13**) Komplexes (Wasserstoffatome und Lösungsmittel ausgeblendet, thermische Ellipsoide bei 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.)

Die erhaltenen Kristallstrukturen weisen für alle Komplexe eine axiale Ausrichtung des Triphenylphosphinliganden nach. Die Strukturparameter der untersuchten Komplexe weisen eine sehr hohe Ähnlichkeit auf, weshalb das generelle Strukturmotiv anhand von **R10** diskutiert wird.

Das Ruthenium(II)-Zentrum weist eine verzerrt oktaedrische Koordinationsumgebung mit einer meridionalen Koordination des **R3**-Liganden und einer cis-Koordination der Chloridliganden. Der N_{Py} -Ru-Abstand ist deutlich verkürzt gegenüber der N_{Pz} -Ru-Bindung, was die Eigenschaft des Liganden unterstreicht, „pinzettenartig“ das Metallzentrum in der Bindungstasche zu fixieren. Die Bindungslängen sind dabei vergleichbar zu ähnlichen literaturbekannten Komplexen.^[61,62] Alle P-Ru-N-Bindungswinkel sind größer 90° , dies untermauert den sterischen Anspruch dieses Liganden, weshalb dieser in cis-Position zu dem bpp-Liganden steht. In Tabelle 4.12 (Folgesseite) sind die Strukturparameter der verschiedenen Kristallstrukturen vergleichend aufgelistet.

Tabelle 4.12: Vergleich ausgewählter Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Kristallstrukturen von **R8** - **R10** sowie **R13** und **R14**.

	R8	R9 <i>p</i> -Me	R10 <i>o</i> -Me	R13 <i>p</i> -Br	R14 <i>o</i> -Br
Ru1-Cl1	2.471(1)	2.465(1)	2.4485(4)	2.4479(6)	2.4575(6)
Ru1-Cl2	2.451(1)	2.448(1)	2.4451(4)	2.4797(6)	2.4718(6)
Ru1-P1	2.295(1)	2.299(1)	2.2994(4)	2.2750(6)	2.2930(6)
Ru1-N1	1.997(1)	1.987(2)	1.988(1)	1.993(1)	1.992(2)
Ru1-N2	2.106(1)	2.104(2)	2.093(1)	2.092(1)	2.082(2)
Ru1-N4	2.104(2)	2.097(2)	2.091(1)	2.087(1)	2.097(2)
Cl1-Ru1-Cl2	89.14(2)	89.81(2)	87.95(1)	88.99(2)	89.93(2)
Cl1-Ru1-P1	92.61(2)	90.50(2)	91.22(2)	87.97(2)	89.59(2)
Cl1-Ru1-N1	175.97(4)	176.50(6)	173.04(3)	177.86(4)	177.68(5)
Cl1-Ru1-N2	101.27(3)	102.53(6)	103.91(3)	104.34(4)	100.93(5)
Cl1-Ru1-N4	102.91(4)	101.47(5)	99.94(2)	100.48(4)	103.48(5)
Cl2-Ru1-P1	176.74(2)	179.50(2)	178.42(2)	176.84(3)	177.97(2)
Cl2-Ru1-N1	87.00(4)	86.74(6)	85.28(3)	89.81(4)	87.92(5)
Cl2-Ru1-N2	89.42(4)	84.87(5)	87.42(2)	87.24(4)	86.88(5)
Cl2-Ru1-N4	82.78(4)	87.26(5)	86.47(3)	88.59(4)	87.79(5)
P1-Ru1-N1	91.29(4)	92.95(5)	95.51(3)	93.20(4)	92.53(5)
P1-Ru1-N2	92.94(4)	95.45(5)	94.08(3)	94.33(4)	91.28(5)
P1-Ru1-N4	94.14(4)	92.30(5)	92.36(2)	91.13(4)	94.24(5)
N1-Ru1-N2	77.54(5)	77.78(7)	77.42(3)	77.37(5)	78.07(7)
N1-Ru1-N4	77.76(5)	77.77(7)	78.06(3)	77.71(5)	77.33(7)
N2-Ru1-N4	154.43(5)	154.67(7)	155.13(3)	154.74(5)	155.00(6)

Zur Evaluierung des Einflusses der Substituenten auf die Aktivität der Katalysatoren wurden diese in der katalytischen Transferhydrierung von Acetophenon mit Isopropanol untersucht.

Bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C und einer Katalysatorkonzentration von 1 mol-% wiesen alle Katalysatoren die Einstellung der Gleichgewichtslage bei ca. 96 % nach fünf Minuten auf. Um die Katalysatoraktivität zu unterscheiden, wurde die Reaktionstemperatur auf 60 °C gesenkt und die Katalysatormenge auf 0.25 mol-% reduziert. Die Reaktionszeit zur Einstellung der Gleichgewichtslage beträgt dabei 60 Minuten. Die mittels GC-Analyse bestimmten Acetophenon-Ausbeuten sind in Tabelle 4.13 aufgeführt. Diese sind in Abbildung 4.97 graphisch gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Dabei dient der unsubstituierte Komplex **R8** als Referenzverbindung.

Tabelle 4.13: Ausbeute Acetophenon für die untersuchten Katalysatoren (60 °C, 10 mol-% KOH, 0.25 mol-% Kat., bestimmt mittels GC-Analyse)

	5 min	10 min	15 min	30 min	60 min
R8	33	53	65	84	93
R9 (p-Me)	39	63	77	91	96
R10 (o-Me)	34	51	62	80	92
R11 (p-F)	27	46	60	81	91
R12 (p-Cl)	28	46	59	79	92
R13 (p-Br)	21	38	50	75	90
R14 (o-Br)	45	68	79	91	96

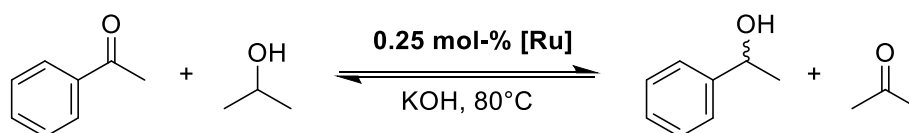


Abbildung 4.96: Katalytische Transferhydrierung von Acetophenon mit Isopropanol.

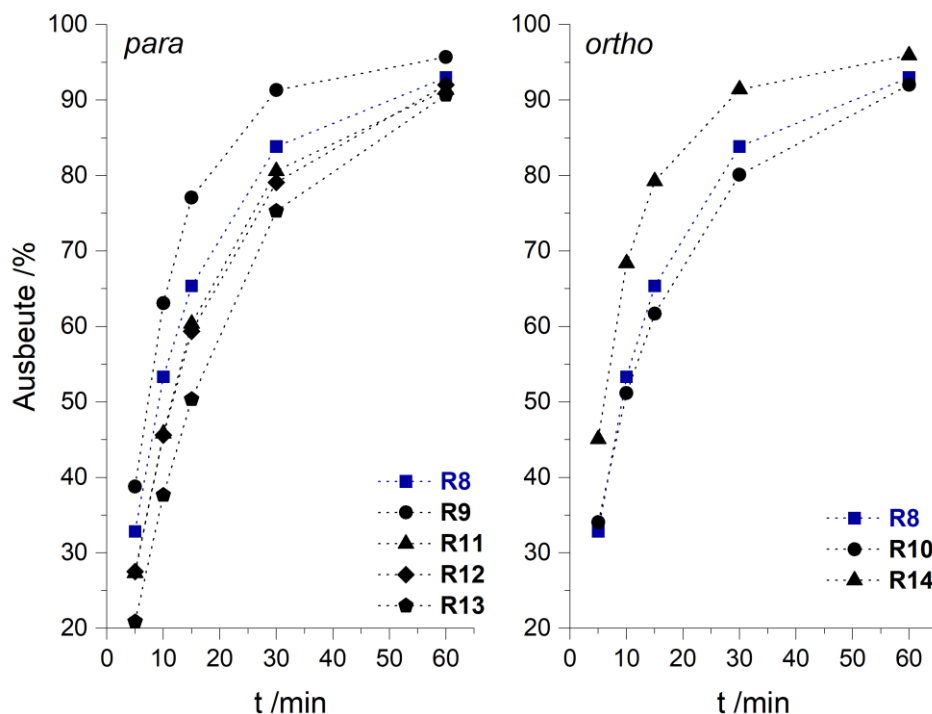


Abbildung 4.97: Auftragung der Ausbeute Acetophenon gegen die Reaktionszeit für die para- (links) und ortho-substituierten (rechts) Komplexe.

Die Einführung einer elektronenschiebenden Methyl-Gruppe in *para*-Position führt zu einer Aktivitätssteigerung, während elektronenziehende Hologensubstituenten die Katalysatoraktivität gegenüber **R8** senken. Dies deckt sich mit den Beobachtungen von Yu^[192] sowie Weingart,^[64] welche ebenfalls eine Aktivitätsabnahme für elektronenziehende Substituenten beobachten.

Bei Betrachtung der *ortho*-Position zeigt sich jedoch ein anderes Bild. Der Katalysator **R14** mit einem elektronenziehenden Brom-Substituenten liefert die höchste Aktivität und übertrifft dabei sogar den *para*-Methyl-substituierten Komplex. Die Aktivität der in *ortho*-Position methylysubstituierten Verbindung **R10** ist reduziert im Vergleich zu der Referenzverbindung **R8**. Eine mögliche Ursache könnte in der Aktivierungsphase des Katalysezyklus liegen. Der Katalysator wird aktiviert durch die Abspaltung des Phosphinliganden. Der elektronegative Bromsubstituent in *ortho*-Position könnte hierbei eine stärkere Coulomb-Abstoßung auf den Phosphinliganden ausüben, welche die Abspaltung begünstigt. Im Falle der *para*-Substitution wäre hierzu die räumliche Distanz zu hoch.

Durch die verschiedene Substitution in der Benzyleinheit des Liganden konnten Unterschiede bei der katalytischen Aktivität der monomeren Verbindungen festgestellt werden. Auf Grund der weiten Entfernung zum aktiven Ruthenium(II)-Zentrum sind diese jedoch nur gering.

4.5.2. makrocyclische Rutheniumverbindungen

Unter Verwendung der dimeren Liganden wurden zahlreiche Versuche unternommen, dinukleare Komplexverbindungen mit Ruthenium(II)-Zentren zu erhalten. Untersucht wurden dabei verschiedene Ruthenium(II)-Metallvorstufen wie $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{DMSO})_4]$ oder auch das in dem zuvor aufgeführten Manuskript verwendete $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{cymol})]_2$. Die Versuche blieben jedoch weitestgehend ohne Erfolg. Kamen $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{PPh}_3)_3]$ oder $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{DMSO})_4]$ zum Einsatz, konnte keine Umsetzung nachgewiesen werden. Unter Verwendung von $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{cymol})]_2$ konnten in den NMR-Spektren teilweise die Signale der gewünschten Verbindungen beobachtet werden. Es gelang jedoch durch Variation der Reaktionsparameter oder Verwendung zahlreicher Aufreinigungsmethoden nicht die Komplexverbindungen analysenrein zu erhalten. Einzig unter Verwendung von RuCl_3 und einer anschließenden Reduktion mit NEt_3 konnte eine dimere Ruthenium(II)-Verbindung mit dem Liganden **L6** erhalten werden.

Die Synthese von **R15** und **R16** orientiert sich dabei an bereits bekannten Synthesevorschriften.^[194] Zu Beginn wird **L6** zusammen mit $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Ethanol für vier Stunden refluxiert. Der dabei entstehende, sehr schlecht lösliche Komplex **R15** wird anschließend filtriert, gewaschen und getrocknet. Erhalten werden konnte dieser in einer Ausbeute von 89 %.

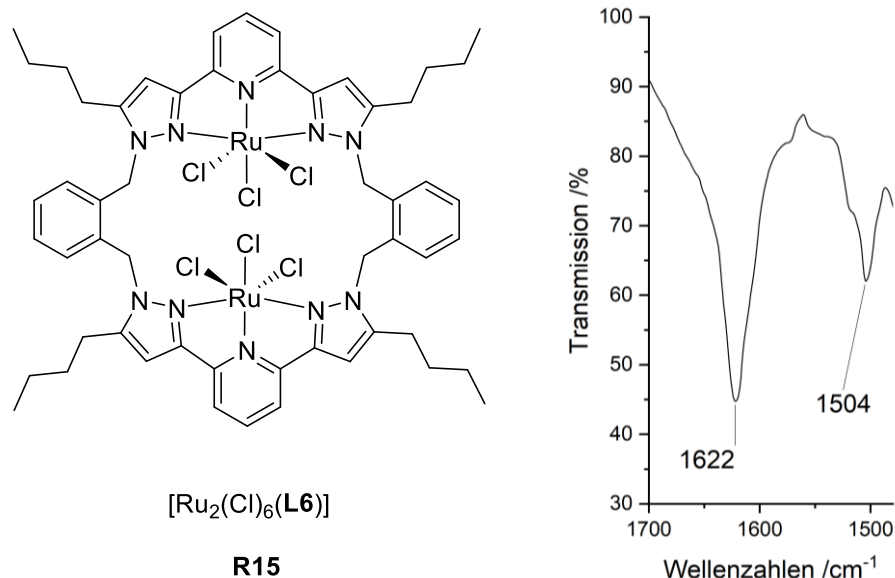


Abbildung 4.98: Schematische Darstellung von **R15** (links), Ausschnitt FT-IR-Spektrum (KBr) von **R15**.

In Abbildung 4.98 ist ein Auszug aus dem Infrarotspektrum von **R15** dargestellt. Die dort sichtbare Verschiebung der Banden im Vergleich zu dem Infrarotspektrum von **L6** (s. Seite 59) deutet auf den Erhalt des Komplexes hin. Weiterhin deutet die erhaltene Elementaranalyse ebenfalls auf die erfolgreiche Bildung des Komplexes hin, wenn auch Reste von Wasser beobachtet werden. Auf Grund der schlechten Löslichkeit, sowie des Paramagnetismus der Verbindung wurde auf eine weiter Charakterisierung verzichtet und **R15** zur weiteren Synthese eingesetzt.

Die Reduktion von **R15** zu **R16** erfolgte durch Zugabe von Triethylamin, ebenfalls in siedendem EtOH. Zusätzlich wurde PPh_3 zugegeben um die frei gewordene Koordinationsstellen an den Ruthenium-Zentren zu besetzen. Nach einer Reaktionszeit von fünf Stunden wurde das Lösungsmittel entfernt. Der rote Rückstand wurde in DCM aufgenommen, filtriert und durch die Zugabe von Et_2O das Produkt ausgefällt. Verbindung **R16** konnte in einer Ausbeute von 50 % erhalten werden.

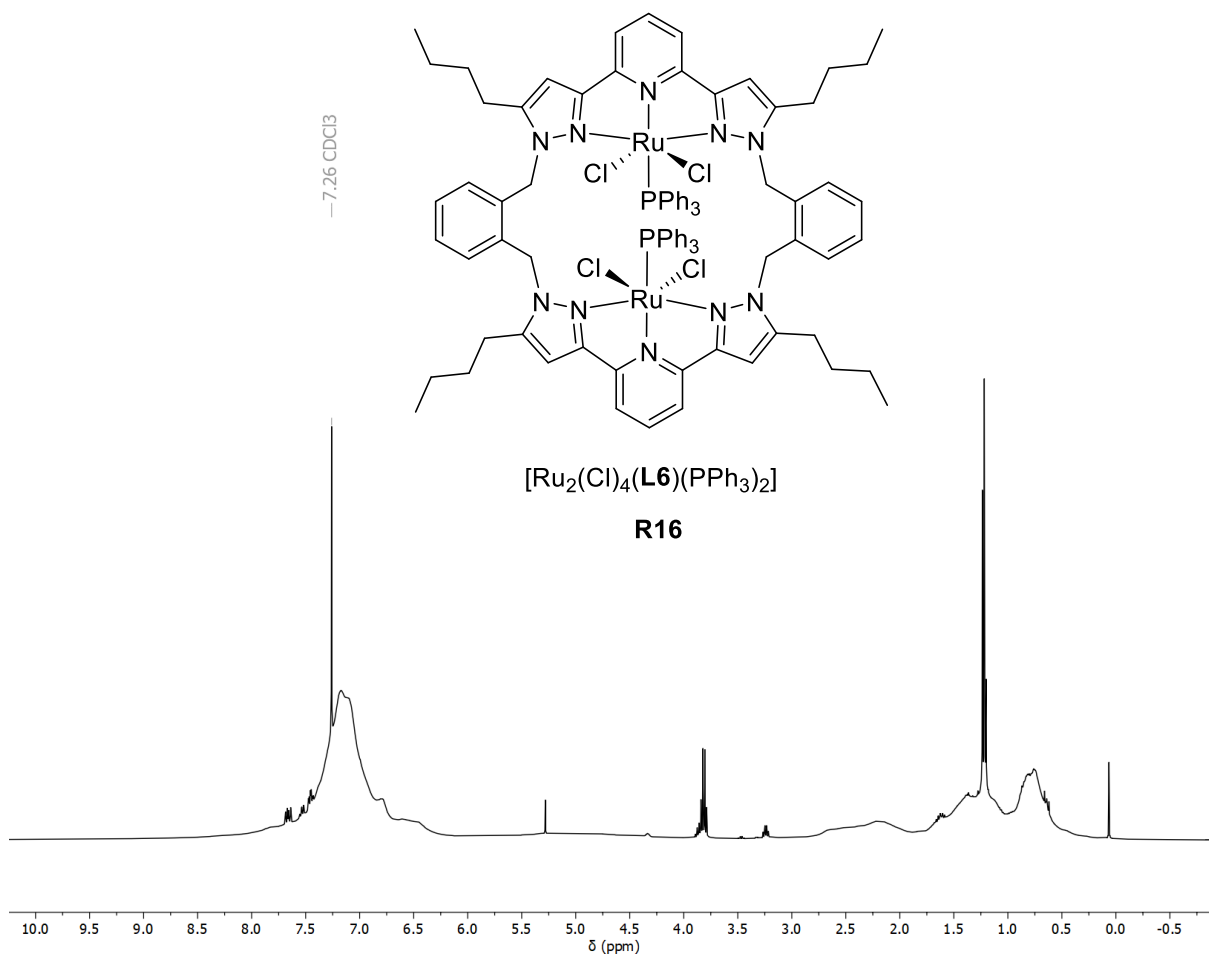


Abbildung 4.99: Darstellung von **R16**.

Im ¹H-NMR-Spektrum von **R16** sind, wie schon bei **P4** und **P8** zuvor, nur sehr breite, nicht aufgelöste Signale zu beobachten. Durch den zusätzlichen Phosphinliganden entsteht besonders im Tieffeld um 7.0 ppm ein sehr breites und intensives Signal. Die beiden Signale bei 1.2 und 3.7 ppm können Triethylamin/Triethylammoniumchlorid zugeordnet werden, welches in geringen Mengen als Verunreinigung vorhanden ist. Die Verbindung untermauert die Hypothese, dass die schlecht aufgelösten Spektren ein Phänomen des Liganden **L6** sind, da reproduzierbar unter Verwendung dreier verschiedener Metallzentren die Auflösung der NMR-Spektren nicht möglich ist. Da im ³¹P-NMR die spektrale Bandbreite deutlich größer ist und weniger Signale beobachtet werden, ist es möglich dort einzelne Signale zuzuordnen.

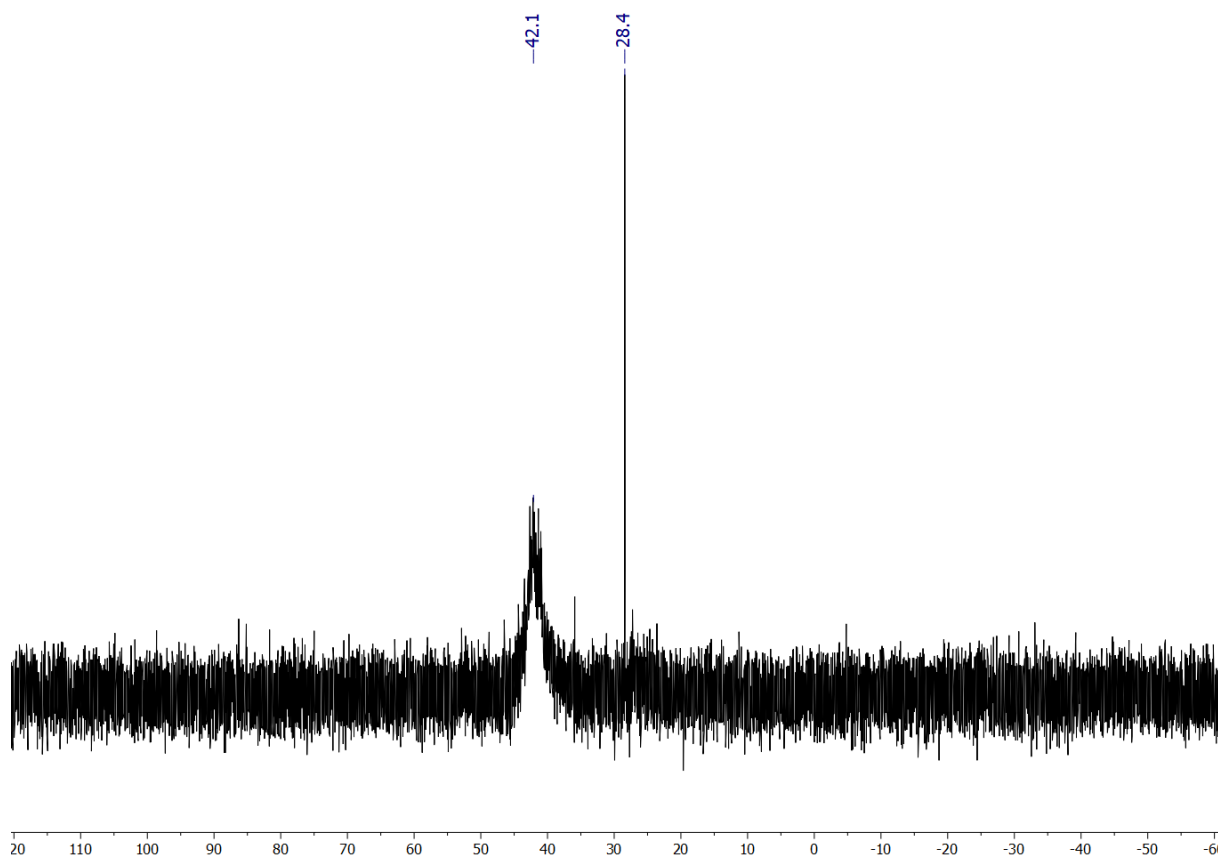


Abbildung 4.100: ^{31}P -NMR-Spektrum von **R16** (101 MHz, CDCl_3 , 295 K).

Es ist ein sehr breites Signal zu beobachten, dessen Mittelpunkt etwa bei 42.1 ppm liegt. Dies ist eine typische Verschiebung für Triphenylphosphinliganden in Ruthenium(II)-Komplexen.^[62,190,195,193,191] Auch die Verbindungen **R8** – **R14** weisen eine ähnliche Verschiebung von 41 – 43 ppm auf. Weiterhin ist ein Signal bei 28.4 ppm zu sehen, welches auf oxidiertes Triphenylphosphan hindeutet. Es ist möglich, dass die Verbindung im NMR-Röhrchen bereits zu kleinen Teilen oxidiert wurde. Das breite Signal im ^{31}P -NMR-Spektrum belegt eine Koordination des Triphenylphosphans und deutet daher auf den Erhalt der Verbindung hin. Auf Grund der Verschiebung im NMR-Spektrum und des hohen Raumbedarfs des Liganden wird eine axiale Koordination des Triphenylphosphans angenommen. Eine durchgeführte Elementaranalyse bestätigt den analysenreinen Erhalt der Verbindung.

Im Infrarotspektrum der Verbindung deutet eine Verschiebung der Banden zwischen 1550 cm^{-1} und 1620 cm^{-1} relativ zu dem Liganden **L6** weiterhin auf eine Koordination des Metallzentrums an. Die Bande der aromatischen *C-H*-Streckschwingung bei 3054 cm^{-1} ist durch den Triphenylphosphinliganden verstärkt. Ungewöhnlich jedoch ist die Bande bei 1938 cm^{-1} . Hierzu kann keine Schwingung zugeordnet werden.

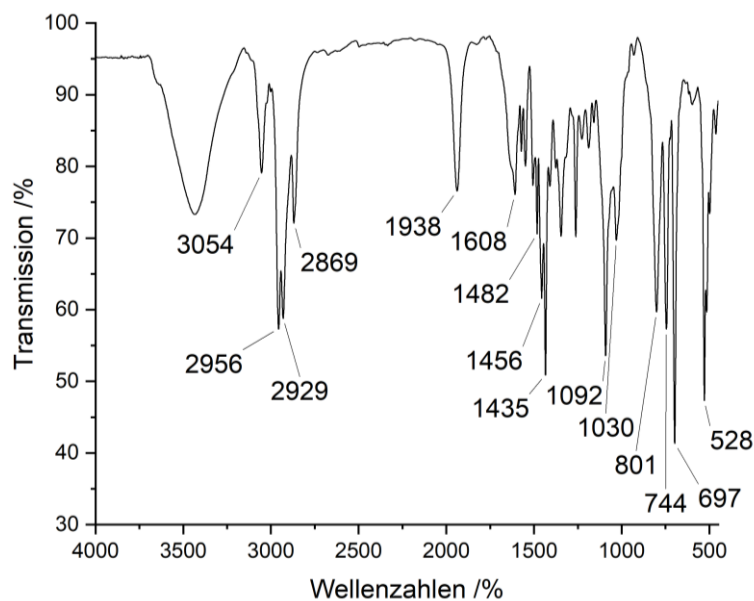


Abbildung 4.101: FT-IR-Spektrum (KBr) von **R16**.

Im signifikanten Bereich zwischen 1700 bis 2000 cm^{-1} sind üblicherweise Schwingungsbanden von Carbonylgruppen zu finden.^[159] Vergleichbare CO-koordinierende Komplexverbindungen zeigen ebenfalls eine Schwingungsbande bei 1936 cm^{-1} , bzw. 1948 cm^{-1} .^[60] Zur Synthese von **R16** kamen jedoch keine carbonylhaltigen Verbindungen zum Einsatz. Es ist bekannt, dass Methanol an Rutheniumoberflächen zu CO oxidiert werden kann.^[196] Es wäre möglich, dass Methanol als geringfügige Verunreinigung im verwendeten, frisch destillierten Lösungsmittel Ethanol auftritt, welches dann während der Reaktion zu CO umgewandelt wird. Auf Grund der hohen Intensität der C=O-Schwingungsbande wird diese dann bereits bei geringen Konzentrationen des Nebenprodukts im Infrarotspektrum von **R16** beobachtet. Die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums zur Bestätigung dieser Hypothese war jedoch auf Grund der gehinderten Molekülbewegungen, ebenso wie ein ^1H -NMR-Spektrum nicht möglich. Die Bande bei 1938 cm^{-1} wurde reproduzierbar in allen Reaktionsansätzen beobachtet und über verschiedene Aufreinigungsprozesse konnte diese Verunreinigung nicht vollständig entfernen. Da die Elementaranalyse jedoch eine gute Übereinstimmung mit den theoretisch zu erwartenden Elementverteilungen liefert, wurde **R16** dennoch als Katalysator zur katalytischen Transferhydrierung eingesetzt.

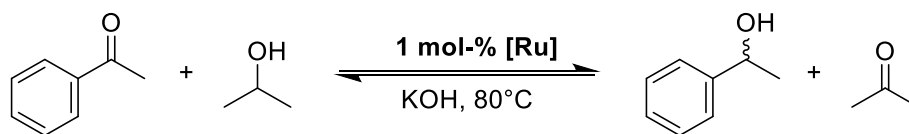


Abbildung 4.102: Katalytische Transferhydrierung von Acetophenon.

Tabelle 4.14: Ergebnisse der katalytischen Transferhydrierung von Acetophenon mit **R16**.

Zeit	10 min	30 min	60 min
Ausbeute	57 % ^[a]	79 % ^[a]	87 % ^[a]

^[a] Ausbeute bestimmt mittels GC, 1.00 mmol Acetophenon, 7.50 mol-% KOH, 5 mL *i*PrOH

Die Ergebnisse der Katalyse sind in Tabelle 4.14 aufgeführt. Es ist eine katalytische Aktivität von **R16** nachweisbar. Im Vergleich zu dem analogen mononuklearen Komplex **R8** ist die Aktivität um ein Vielfaches geringer. Für **R8** ist ein vollständiger Umsatz für diese Reaktionsbedingungen bereits nach fünf Minuten zu beobachten. Die Ursache für die geringere Aktivität könnte in der räumlichen Struktur von **R16** liegen. Da die Rutheniumzentren vollständig von dem Liganden umschlossen werden, können die Substratmoleküle nicht so leicht zu diesen Zentren gelangen. Ein weiterer Faktor könnte die Verunreinigung durch den möglichen CO-Komplex sein. CO ist als Katalysatorgift bekannt.^[197] *L. Taghizadeh Ghoochany* hat für mononukleare Rutheniumkomplexe beobachtet, dass durch einen Austausch des Phosphinliganden durch CO die Aktivität vollständig verloren geht.^[60]

Die Unklarheit über eine mögliche Verunreinigung sowie die damit verbundene nicht gelungene vollständige Aufreinigung lassen eine eingehendere Untersuchung der katalytischen Aktivität nicht zu.

4.5.3. Zusammenfassung des Unterkapitels

In diesem Kapitel werden verschiedene mononukleare und dinukleare Ruthenium(II)-Komplexe vorgestellt. Die Ergebnisse der mononuklearen Verbindungen wurden in einem Manuskript zusammengefasst, welches zur Veröffentlichung eingereicht wurde. Durch den Einsatz verschieden substituierter Benzylbromidderivate konnten sieben unterschiedliche Liganden erhalten werden. Diese wurden unter Einsatz von $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{cymol})]_2$ in die entsprechenden mononuklearen Ruthenium(II)-Komplexe überführt.

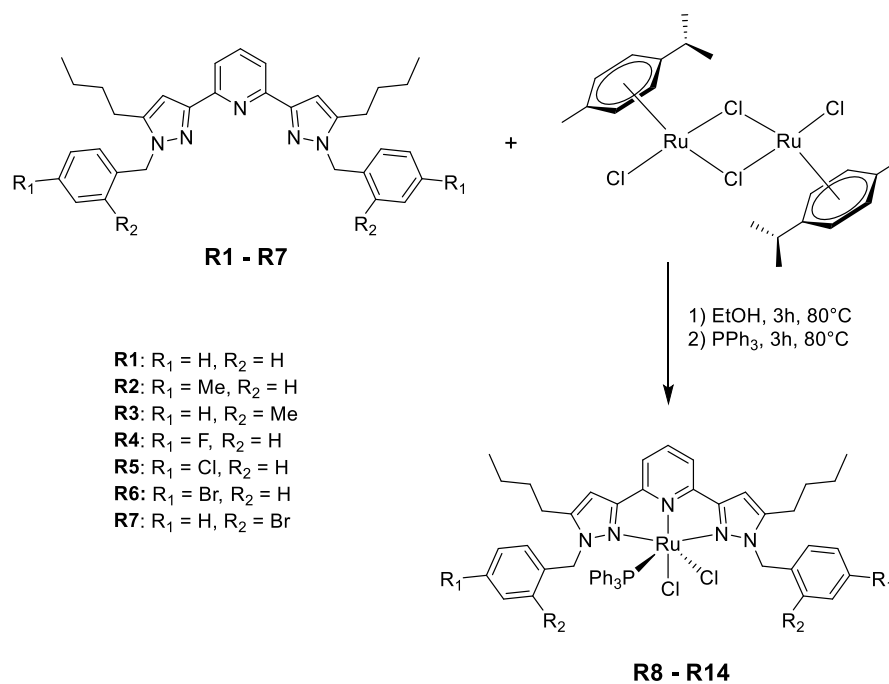


Abbildung 4.103: Synthese der mononuklearen Komplexverbindungen **R8-14**.

Für die Katalysatoren **R8-14** konnten in der Transferhydrierung von Acetophenon bei 60 °C Unterschiede in deren Aktivität beobachtet werden. Während bei Substitution in *para*-Position des Benzylrings der elektronenschiebende Methylrest die höchste Aktivität aufwies, wurde bei einer Substitution in *ortho*-Position die höchste Aktivität für die bromierte Spezies beobachtet.

In analoger Weise sollten auch dinukleare Ruthenium(II)-Komplexe erhalten werden, jedoch brachte der Einsatz von [Ru(Cl)₂(cymol)]₂, [Ru(Cl)₂(DMSO)₄] oder auch [Ru(Cl)₂(PPh₃)₃] keinen Erfolg. Lediglich durch die Koordination von Ruthenium-(III)-Zentren und einer anschließenden Reduktion mittels Triethylamin war es möglich, einen dimeren Ruthenium(II)-Komplex zu erhalten. Das Infrarotspektrum dieser Verbindung wies Hinweise für eine Koordination von CO auf, obwohl während der Synthese kein CO-Ligand hinzugegeben wurde. Da der mögliche CO-Komplex als Nebenprodukt nicht abgetrennt werden konnte, bleibt die tatsächliche Reinheit der Verbindung unklar. Der Einsatz von **R16** als Katalysator lieferte eine moderate Aktivität in der Transferhydrierung, welche jedoch von den mononuklearen Verbindungen deutlich übertroffen wurde.

5. Zusammenfassung

In dieser Dissertation sind eine Reihe neuer, dimerer Liganden aufgeführt, die auf dem bereits bekannten Liganden 2,6-Bis(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (bpp) beruhen. Hierzu wurden zwei Einheiten von bpp miteinander verknüpft und so erfolgreich makrocyclische sowie langkettige Liganden geschaffen. Diese wurden zur Synthese homo- und heterobimetallischer Komplexverbindungen unter Einbau von Eisen(II)-, Kobalt(II)-, Kupfer(II)-, Palladium(II)-, Platin(II)- und Ruthenium(II)-Metallzentren eingesetzt.

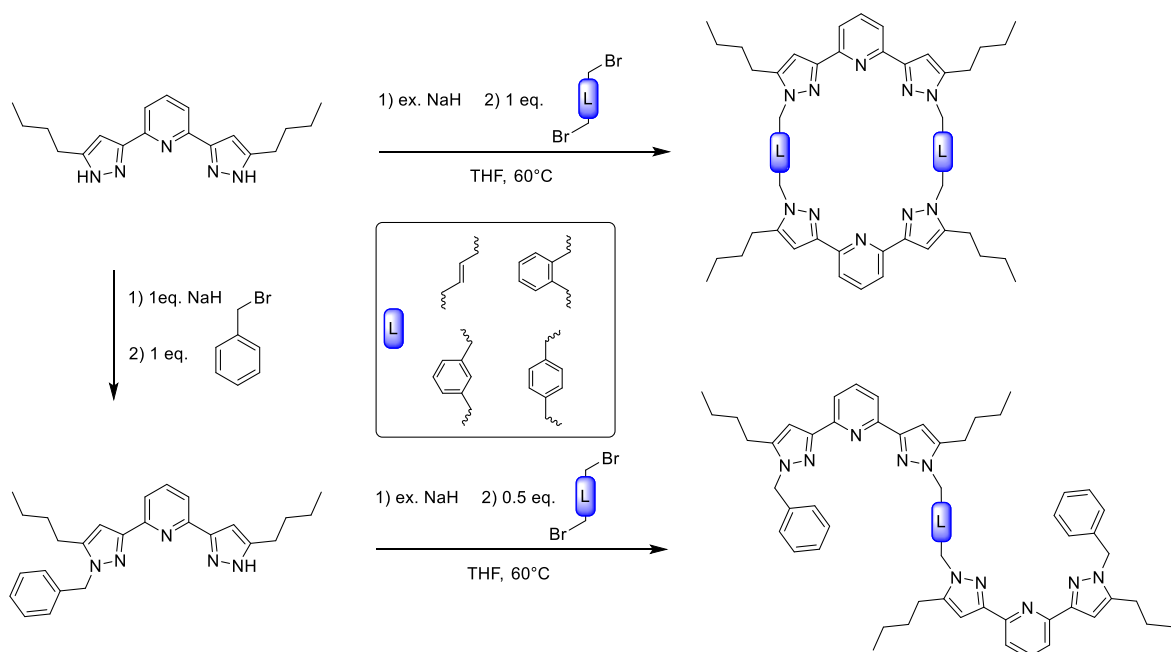


Abbildung 5.1: Allgemeines Syntheschema zur Darstellung der dimeren Liganden.

Die allgemeine Synthese der Liganden beruht auf der häufig angewendeten *N*-Substitution des bpp, bzw. mit *n*-Butylgruppen funktionalisieren $\text{bpp}^{n\text{-bu}}$ unter Verwendung von Bromalkylverbindungen.^[59–62,65,101,108] Die Synthese der vorgestellten Liganden folgt dabei einem Baukastenprinzip. Die Grundbausteine sind bpp oder $\text{bpp}^{n\text{-bu}}$, die mit verschiedenen verknüpfenden oder abschließenden Bausteinen umgesetzt werden. Durch die Wahl unterschiedlicher Bausteine und Stöchiometrie konnten sieben makrocyclische (Abbildung 5.1 oben) sowie drei offenkettige Liganden (Abbildung 5.1 unten) erhalten werden. Die makrocyclischen Liganden **L3** bis **L9** wurden in moderaten Ausbeuten von 17 % bis 30 % erhalten, wobei dies im Vergleich zu ähnlichen Systemen dennoch eine Steigerung darstellt.^[122–125] Die Synthese der offenkettigen Liganden **L12-14** gelang in guter Reinheit mit Ausbeuten von bis zu 69 %.

Ausgehend von dem makrocyclischen Liganden **L6** konnten unter Einbau der zweiwertigen Metallchloride des Eisens, Kobalts und Kupfers die entsprechenden homo- und auch heterobimetallischen Komplexverbindungen erhalten werden.

Während für ähnliche mononukleare Komplexverbindungen meist eine verzerrt trigonal bipyramidale Koordinationsumgebung erhalten wird,^[106,141,142,163] ist für die dinuklearen Komplexe auf Grund der Coulomb-Abstoßung der Chloridoliganden eine quadratisch pyramidale Koordinationssphäre zu erwarten. Eine Bestätigung des Strukturmotivs mittels einer Kristallstruktur gelang jedoch nicht. Durch die Verwendung lediglich eines Äquivalents des

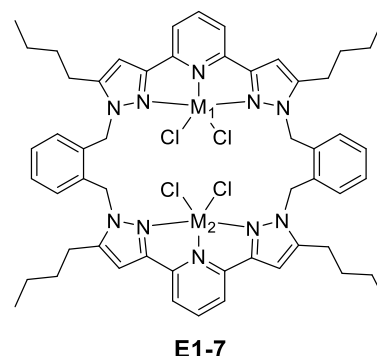


Abbildung 5.2: Allgemeine Darstellung von **E1-7**.

Eisensalzes gelang die selektive Synthese einer mononuklearen Komplexverbindung **E5**. Diese konnte im nächsten Schritt durch die Umsetzung mit einem weiteren Metallsalz in die heterobimetallischen Verbindungen **E6** und **E7** überführt werden. Mittels ESI-Massenspektrometrie wurde dabei nachgewiesen, dass zwei unterschiedliche Metallzentren in einem Makrocyclus koordiniert vorliegen.

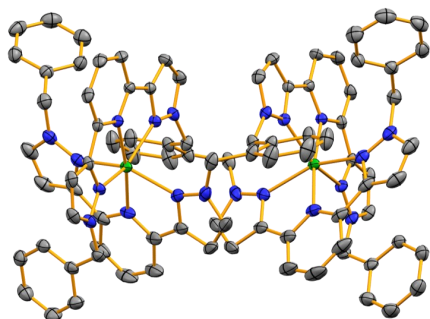


Abbildung 5.4: Kristallstruktur von **E8**.

Unter Einsatz der dimeren offenkettigen Liganden wurden verschiedene dinukleare Komplexverbindungen erhalten, die zwei generellen Strukturmotiven folgen: Bei Verwendung von Metallsalzen mit nicht koordinierenden Gegenionen, bilden sich selbstorganisiert helikale Komplexverbindungen aus. Deren Eigenschaften hinsichtlich der Synthese sowie der Lösbarkeit der erhalten

Kristallstrukturdaten konnte durch graduelle Veränderung des Liganden optimiert werden. Bei Verwendung von Metallchloriden im Verhältnis 1:2 wurde ein Strukturmotiv, ähnlich der Erwartungen zu **E1-7** erhalten. Auf Grund der spektroskopisch, sowie teilweise auch spektrometrisch schlechten Zugänglichkeit der Verbindungen wurden diese jedoch nicht eingehender untersucht.

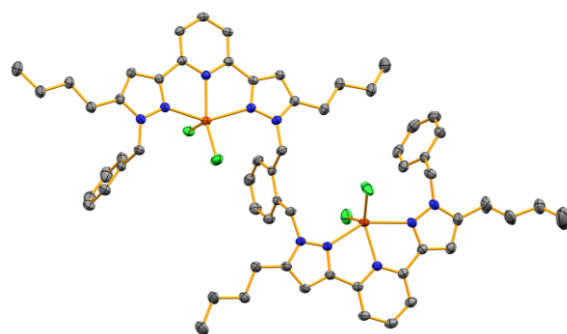


Abbildung 5.3: Kristallstruktur von **E10**.

Bpp-basierte Komplexverbindungen der 3d-Metalle mit einer fünffachen Koordination wiesen in der Vergangenheit eine gute Aktivität in der homogenen Katalyse auf.^[65,101,135,137] Diesbezüglich könnten in zukünftigen Arbeiten auch die erhaltenen bimetallicen Verbindungen in Oxidations- oder Polymerisationsreaktion untersucht werden. Dies ist insbesondere interessant für die heterobimetallic aufgebauten Verbindungen **E6** und **E7** hinsichtlich eines kooperativen Effekts der Metallzentren. Eine elektrochemische Untersuchung der Verbindungen sollte in Zukunft ebenfalls erfolgen. Hierbei wäre zu untersuchen, ob die Nähe zu einem weiteren Metallzentrum die Potentiale der Oxidation/Reduktion verschiebt.

Im Gegenzug zu den 3d-Übergangsmetallen sind Palladium(II) und Platin(II) diamagnetischen, was eine Untersuchung mittels NMR-Spektroskopie ermöglicht. Bis jedoch von den makrocyclischen, bimetallicen Komplexverbindungen gut aufgelöste NMR-Spektren erhalten werden konnten, musste zunächst ein Entwicklungsprozess durchlaufen werden. Während die Komplexe basierend auf **L3** und **L4** nahezu keine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aufweisen, konnte durch Einbau einer *n*-Butylgruppe im Rückgrat der Liganden die Löslichkeit deutlich verbessert werden. Ein NMR-Spektrum des makrocyclischen Komplexes **P4** ergab jedoch nur sehr breite, nicht definierte Signale. Dies ist ein Effekt, welcher auf den über *ortho*-Xylol verknüpften Liganden **L6** zurückgeführt wurde, da er sich ebenso bei anderen Metallzentren zeigt. Durch Vergrößerung der Kavität des eingesetzten Liganden wurden für die resultierenden Verbindungen **P5-7** NMR-Spektren in sehr guter Auflösung erhalten. Hieraus wurde deutlich, dass die Moleküldynamik in der Verbindung **P4** durch die geringere Ringgröße gehindert ist und damit die Auflösung der NMR-Spektren nicht erfolgen kann. Untermuert wurde dies durch ν T-NMR-Spektren. Hierbei zeigt sich zum Beispiel für Verbindung **P5** durch Reduktion der Messtemperatur und einem damit verbundenen „Einfrieren“ der Bewegungen, ebenfalls eine starke Verbreiterung der Signale.

Weiterhin wurden ebenso die offenkettigen, dimeren Liganden mit den Palladium(II)- und Platin(II)-Präkursoren umgesetzt und eine Reihe dinuklearer Komplexe erhalten. Für die Palladiumverbindung **P10** konnte das Strukturmotiv mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden. Die Verbindungen wurden allesamt mittels NMR-Spektroskopie sowie weiteren spektroskopischen und spektrometrischen Methoden charakterisiert. Eine Untersuchung der Moleküldynamik mittels ν T-NMR-Spektroskopie zeigt in die Reihe der verknüpfenden Einheit von *ortho*-Xylol

zu *para*-Xylol (resultierend in einer Verlängerung der Kette) eine Zunahme der Flexibilität in Lösung. Damit einhergehend nimmt womöglich in der Reihe die Barriere der Rotation um die Methyleneinheiten des Liganden ab, wodurch die Flexibilität zunimmt. Hierbei kann der Kreis zu den makrocyclischen Verbindungen geschlossen werden, da in beiden Fällen eine Verknüpfung über *ortho*-Xylol die geringste Flexibilität ermöglicht.

Eine Untersuchung der Katalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivität erfolgte bisher nicht. Dinukleare Palladium(II)-Komplexe, insbesondere makrocyclischer Natur wiesen besondere Eigenschaften in Polymerisationsreaktionen auf.^[36] Eine diesbezügliche Untersuchung könnte daher zukünftig erfolgen.

Nach Vorarbeiten anderer Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter im Arbeitskreis von *Prof. Dr. Werner R. Thiel* wurden zusätzlich Ruthenium(II)-Verbindungen erforscht.^[60,61] Hierbei wurde zunächst untersucht, ob eine Funktionalisierung der verknüpfenden Xyloleinheit einen Einfluss auf die katalytische Aktivität der erhaltenen Rutheniumverbindung hat. Es wurde der Modellligand **L11** elektronisch sowie sterisch modifiziert und hiermit sieben mononukleare Ruthenium(II)-Komplexe synthetisiert.

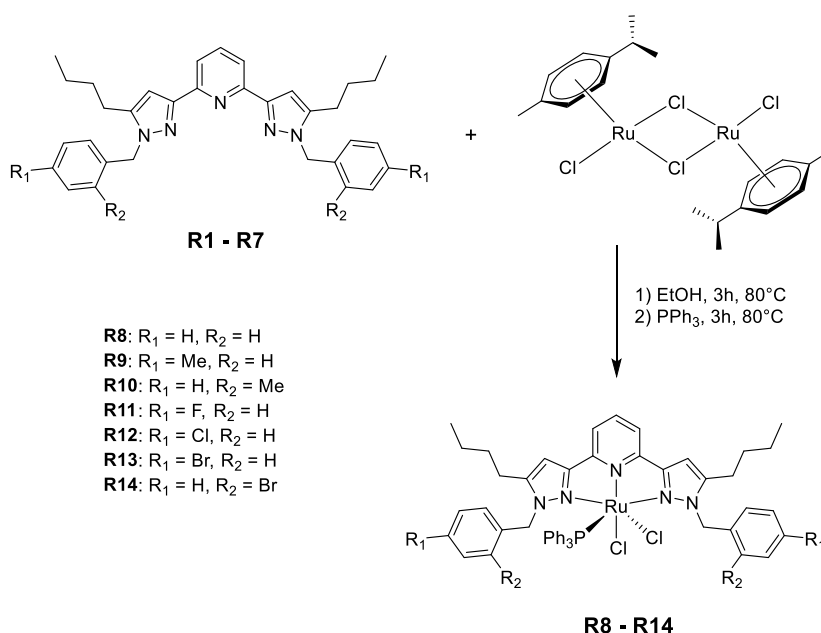


Abbildung 5.5: Allgemeine Darstellung der Komplexe **R8 – R14**.

Die erhaltenen Katalysatoren wiesen alle sehr hohe katalytische Aktivitäten für die Umsetzung von Acetophenon zu Phenylethanol unter Verwendung von Isopropanol als Wasserstoffquelle auf. Es konnte bereits nach fünf Minuten bei einer Temperatur von 80 °C die Einstellung des Gleichgewichts bei ca. 96 % Umsatz beobachtet werden.

Die Reduktion der Reaktionstemperatur auf 60 °C offenbart dennoch geringfügige Unterschiede zwischen den Katalysatoren. Für die Katalysatoren deren Liganden in *para*-Position substituiert waren, nimmt die Aktivität in der folgenden Reihe zu: Br < Cl \approx F < H < Me. Die elektronenschiebende Methylgruppe liefert dabei die besten Ergebnisse. Bei der Substitution in *ortho*-Position wird die Reihenfolge der Aktivität jedoch umgekehrt. Im Vergleich zeigt nun der Brom-substituierte Komplex die höchste Aktivität. Diese übersteigt sogar den *para*-Methyl-substituierten Komplex. Zu begründen ist dies möglicherweise damit, dass der Brom-Substituent elektronisch die Chlorido- bzw. den Phosphinliganden stärker abstößt. Dies würde die Dissoziation dieser Liganden begünstigen, welche als Aktivierungsschritt des Katalysators angenommen wird.

Die Übertragung des Ruthenium(II)-Strukturmotivs auf die dimeren Liganden erwies sich als sehr schwierig. Unter Verwendung verschiedenster Ruthenium(II)-Vorstufen gelang es nicht, dinukleare Komplexe selektiv herzustellen. Einzig über die Umsetzung einer Ruthenium(III)-Vorstufe und anschließende Reduktion war es möglich, einen dinuklearen Ruthenium(II)-Komplex zu erhalten. Dieser dinukleare Komplex wurde ebenfalls in der katalytischen Transferhydrierung untersucht. Die Aktivität der Verbindung wird jedoch durch die mononuklearen Komplexe um ein Vielfaches übertroffen. Die Untersuchungen an den dinuklearen Verbindungen könnten dennoch weiter intensiviert werden, da erste Anzeichen für den direkten Erhalt von Ruthenium(II)-Verbindung über die Reaktion mittels $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{cymol})]_2$ zu beobachten waren.

6. Experimenteller Teil

6.1. Vorbemerkungen

Im folgenden Kapitel werden die Synthesen aller in dieser Arbeit vorgestellten Verbindungen aufgeführt. Eine Übersicht dieser Verbindungen mit den zugehörigen Bezeichnungen ist auch noch einmal unter 6.7 zu finden. Die Nummerierung folgt dabei dem Aufbau der Arbeit, wobei die Verbindungen jedes Kapitels mit einem entsprechenden Buchstaben versehen sind (Kapitel 4.2: **L**, Kapitel 4.3: **E**, Kapitel 4.4: **P** und Kapitel 4.5: **R**). Die Ergebnisse der durchgeführten Analysemethoden zu den jeweiligen Verbindungen sind im Folgenden ebenfalls aufgelistet. Sämtliche NMR- und IR-Spektren sowie ESI-Massenspektren sind im digitalen Anhang zu dieser Arbeit zu finden.

Die aufgeführten Synthesen wurden mittels der „Standard-Schlenktechnik“ durchgeführt. Synthesen unter einer N₂-Schutzgasatmosphäre wurden in ofengetrockneten Glasgeräten durchgeführt, welche in drei Zyklen evakuiert, ausgeheizt und anschließend mit Stickstoff befüllt wurden. Der hierbei verwendete Stickstoff wurde von der Firma *Alphagaz*[®] bezogen, mit einer Reinheit von 99.9995 %. Kommerziell verfügbare Chemikalien wurden von den Herstellern *abcr*, *Acros Organics*, *Alfa Aesar*, *Fluorochem*, *Merck*, *Sigma-Aldrich*, *TCI*, *Thermo Fischer Scientific* und *VWR* bezogen und ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Wurden Lösungsmittel verwendet, welche mit dem Zusatz „wasserfrei und entgast“ versehen sind, so wurden diese wie folgt zuvor aufgereinigt. Die Lösungsmittel Dichlormethan, Diethylether und *n*-Pentan wurden mit Hilfe einer *Braun* MB SPS – 800 Lösungsmitteltrocknungsanlage getrocknet und anschließend entgast, indem ein stetiger N₂-Strom in das Lösungsmittel geleitet wurde. Tetrahydrofuran wurde unter N₂-Schutzgas, für mehrere Stunden über Natrium und Benzophenon erhitzt und anschließend destillativ abgetrennt. Analog Vorgehen wurden Methanol und Ethanol über Magnesium und Iod sowie Acetonitril über Calciumhydrid getrocknet.

6.2. Analytische Methoden

Kernresonanz-Spektroskopie (NMR-Spektroskopie)

Die in dieser Arbeit aufgeführten NMR-Spektren (engl., *nuclear magnetic resonance*) wurden an *Bruker* FT-NMR-Spektrometern aufgezeichnet. Verwendet wurden ein *Bruker Avance III 400* sowie ein *Bruker Avance III 600* Spektrometer. Die Hierbei eingestellten Messfrequenzen sind in der folgenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 6.1: Messfrequenzen der verschiedenen Kerne an den verwendeten Spektrometern.

	$\nu(^1\text{H})$ /MHz	$\nu(^{13}\text{C})$ /MHz	$\nu(^{15}\text{N})$ /MHz	$\nu(^{19}\text{F})$ /MHz	$\nu(^{31}\text{P})$ /MHz	$\nu(^{195}\text{Pt})$ /MHz
Avance 400	400.1	100.6	40.6	376.5	162.0	-
Avance 600	600.1	151.9	-	-	243.0	128.6

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Spektren bei Raumtemperatur (295 K) aufgezeichnet. Die chemische Verschiebung der entstandenen Signale wird in ppm gegenüber einer internen oder externen Referenz angegeben. Im Falle der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren dient das verwendete Lösungsmittel als Referenzsignal. Für die übrigen Spektren der NMR-sensitiven Kerne ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P und ^{195}Pt wurde ein externer Standard verwendet. Hierbei handelte es sich um Nitromethan (^{15}N), CCl_3F (^{19}F), 85 %-ige Phosphorsäure (^{31}P) und $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$ (^{195}Pt). Die Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mittels der Software *MestReNova 14.2.0* der Firma *Mestrelab Research*.

Die ^{15}N -NMR-Spektren wurden auf Grund der sehr geringen Häufigkeit von ^{15}N -Stickstoff-Isotopen nicht über eine direkte Messung erhalten. Stattdessen wurden $^1\text{H},^{15}\text{N}$ -HMBC-NMR-Spektren aufgezeichnet welche eine höhere Sensitivität aufweisen und daher die Messzeit deutlich verkürzen. Das jeweilige ^{15}N -NMR-Spektrum wurde anschließend aus einer Extraktion dieses 2D-Spektrums erhalten, wodurch die Auflösung jedoch deutlich verringert ist.

Die vT-NMR-Spektren wurden alle in CD_3CN in einem Temperaturbereich von 238 K bis 348 K aufgenommen. Die vT-NMR Spektren, sowie alle weiteren Spektren am Gerät Avance III 600 wurden von Christiane Müller vom Fachbereich Anorganische Chemie der RPTU – Standort Kaiserslautern erstellt.

Infrarotspektroskopie

Die in dieser Arbeit aufgeführten Infrarotspektren wurden an einem *FT/IR-6100* Spektrometer der Firma *Jasco* aufgezeichnet. Je nach Angabe wurden die Proben entweder verpresst in KBr vermessen oder direkt unter Verwendung einer ATR-Messzelle. Ausgewertet wurden die Spektren mit der Software *Origin 2022* der Firma *Origin Lab*. Der untersuchte Messbereich lag dabei bei 4000 bis 450 cm^{-1} . Im Folgenden wird die Intensität der auftretenden Banden durch die folgenden Abkürzungen beschrieben: s für starke Banden (engl. *strong*), m für Banden mittlerer Intensität (engl. *medium*) und w für schwache Banden (engl. *weak*).

Elementaranalysen

Zur Überprüfung der Produktreinheit wurden Elementaranalysen im analytischen Labor der Fachrichtung organische Chemie der RPTU – Standort Kaiserslautern angefertigt. Diese wurden von Birgit Dusch und Jana Ellmer unter Verwendung eines *Element Analyzer 2400 CHN* der Firma *PerkinElmer* aufgenommen.

ESI-Massenspektrometrie

Die Aufklärung der Produktmasse erfolgte mittels ESI-Massenspektrometrie. Erstellt wurden die Spektren an einem *AmaZon SL* Spektrometer der Firma *Bruker* unter Verwendung derer Software *Compass*. Die Aufzeichnung erfolgte in der Physikalischen Chemie der RPTU – Standort Kaiserslautern von M.Sc. Maximilian Huber und B.Sc. Katharina Rediger. Ausgewertet wurden die Daten mit der Software *mMass* von *Martin Strohm*, womit ebenfalls die Simulationen der zur erwartenden Signale erstellt wurden.^[198]

Röntgenstrukturaufklärung

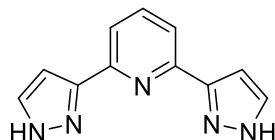
Ausgewählte Einkristalle wurden anhand von Röntgenbeugungsmustern charakterisiert, wobei Festkörperstrukturen zu diesen Verbindungen erhalten werden konnten. Die hierbei verwendeten Geräte waren das Röntgendiffraktometer *Gemini S Ultra* der Firma *Oxford Diffraction*, sowie das *D8 Venture* der Firma *Bruker*. Die Strukturen wurden mittels der Software *SHELXS-97* und *SHELXL-97* gelöst. Durchgeführt wurden die Messungen von Dr. Harald Kelm, Dr. Yu Sun und Dr. Marc Prosenč. Die weitere Auswertung, bzw. die Erstellung der gezeigten Grafiken erfolgte mit der Software *Mercury 2021.3* der Firma *CCDC*.

Gaschromatographie

Zur Überprüfung des Reaktionsfortschritts bei der katalytischen Transferhydrierung wurden in regelmäßigen Abständen Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und mittels Gaschromatographie untersucht. Hierbei fand der Gaschromatograph *Clarus GC 580* der Firma *PerkinElmer* Verwendung. Eingebaut war dabei eine chirale Säule *FS-Enantio-SELECT beta 1* der Firma *Chromatographie Service GmbH*. Die verwendete Methode sah eine Starttemperatur von 60 °C vor, welche mit einer Rate von 4 K/min auf 280 °C erhöht wurde. Ausgewertet wurden die Chromatogramme mittels der Software *TotalChrome* der Firma *PerkinElmer*. Die Auftragungen der Ergebnisse erfolgte mittels *Origin 2022* der Firma *Origin Lab*.

6.3. Liganden

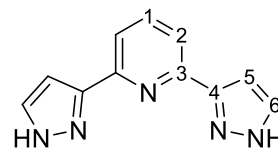
6.3.1. 2,6-Bis(1*H*-pyrazol-3-yl)pyridin (L1, bpp)



Die Verbindung **L1** wurde über eine vierstufige, bereits bekannte Synthese hergestellt.^[62,65,100,101] Die dabei wurden folgende Zwischenprodukte durchlaufen, jeweils mit Angabe der Ausbeute in Klammern, ausgehend von 2,6-Pyridindicarbonsäure: Diethyl-2,6-dipicolinat (83 %), 2,6-Diacetylpyridin (68 %) und 2,6-Di((*N,N*-dimethyl-amino)oxoprop-2-enyl)pyridin (79 %). Die Ausbeute im letzten Syntheseschritt betrug 77 % womit sich eine Gesamtausbeute von 34 % über alle vier Stufen, ergibt. Erhalten wurde ein farbloser Feststoff.

Charakterisierung:

¹H-NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 12.87 (br. s, 2H, NH), 7.91 – 7.84 (m, 1 H, H¹), 7.80 (d, ³*J*_{HH} = 7.6 Hz, 2 H, H²), 7.73 (m, 2 H, H⁶), 7.02 (m, 2 H, H⁵).



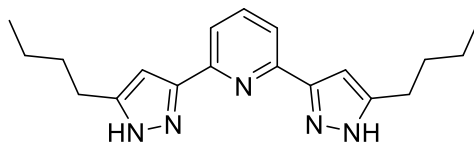
¹³C{¹H}-NMR (DMSO-*d*₆, 151 MHz, 323 K): δ [ppm] = 151.0 (br s, C³), 147.7 (br s), 140.2 (br s, C⁴), 137.6 (s, C¹), 129.8 (br s, C⁶), 117.9 (s, C²), 103.5 (s, C⁵).

IR (FT-IR, ATR): ν [cm⁻¹] = 3204 (s, ν_{N-H}), 1601 (m, ν_{C=N}), 1568 (m, ν_{C=C}), 1473 (s, ν_{C-H}), 1414 (m), 1301 (s), 1099 (s), 929 (m), 812 (s).

ESI-MS (MeOH): *m/z* = 212.07 [M+H]⁺, 234.03 [M+Na]⁺, 422.94 [M₂+H]⁺, 444.99 [M₂+Na]⁺.

Elementaranalyse (C₁₁H₉N₅, 211.22 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	62.55	33.16	4.29
erhalten /%	62.41	33.26	4.30

6.3.2. 2,6-Bis(1*H*-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin (L2, bpp^{*n*-bu})

Unter N₂-Schutzgasatmosphäre wurde NaH (2.00 g, 50.0 mmol) vorgelegt und in THF (250 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Anschließend wurde 2-Hexanon (5.00 g, 50.0 mmol) zugetropft und die Suspension bei RT für 1 h gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 60 °C erwärmt und 2,6-Pyridindicarbonsäurediethylester (5.58 g, 25 mmol) portionsweise, zugegeben. Anschließend wurde die entstandene rote Lösung über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in einer Mischung aus Chloroform (150 mL) und Wasser (100 mL) aufgenommen. Unter starkem Rühren wurde mit Essigsäure ein pH-Wert von 5 – 6 eingestellt und die Phasen getrennt. Die wässrige Phase wurde mit Chloroform (50 mL) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und das überbleibende orange-braune Öl auf *n*-Pentan (100 mL) gegeben und der entstandene Feststoff abgetrennt. Das Lösungsmittel des Filtrats wurde unter vermindertem Druck entfernt und der ölige Rückstand in EtOH (60 mL) aufgenommen. Es wurde Hydrazin-Hydrat (80 % in H₂O, 5 mL) hinzugegeben und die Reaktionsmischung bei 80 °C für 2 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der ölige Rückstand über Nacht bei -20 °C belassen. Der entstandene Feststoff wurde mit *n*-Pentan (50 mL) gewaschen und im ÖPV getrocknet.^[62,100,101]

Ausbeute:

3.30 g (10.2 mmol, 41 %) eines farblosen Feststoffes

Charakterisierung L2:

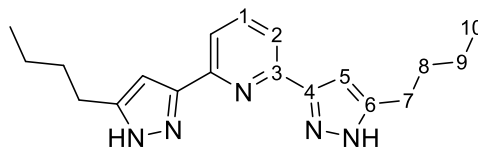
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 7.72

(t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 1H, H¹), 7.52 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz,

2H, H²), 6.55 (s, 2H, H⁵), 2.71 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz,

4H, H⁷), 1.69 (p, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 4H, H⁸), 1.40 (sx,

$^3J_{\text{H-H}} = 7.40$, 4H, H⁹), 0.94 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 6H, H¹⁰)



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, 295 K): δ [ppm] = 151.0 (br. s, C⁶), 149.4 (s, C³), 146.0

(br. s, C⁴), 137.4 (s, C¹), 118.5 (s, C²), 101.6 (s, C⁵), 31.8 (s, C⁸), 27.1 (s, C⁷), 22.5 (s,

C⁹), 14.0 (s, C¹⁰)

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3311 (s, $\nu_{\text{N-H}}$), 2952 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2868 (s), 2744 (s), 1640 (m,

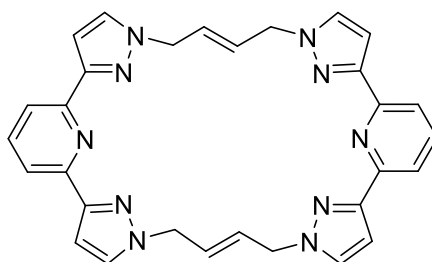
$\nu_{\text{C-N}}$), 1573 (s, $\nu_{\text{C-N}}$), 1420 (m), 1378 (s), 1254 (w), 1119 (m), 989 (w), 956 (w), 772 (m),

753 (m).

Elementaranalyse ($\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_5$, 323.44 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	70.56	7.79	21.65
erhalten /%	70.45	7.78	21.79

6.3.3. Cyclo(bis(3-(6-(pyrazol-3-yl)pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)but-2-en) (L3, (bpp)₂(bu)₂)



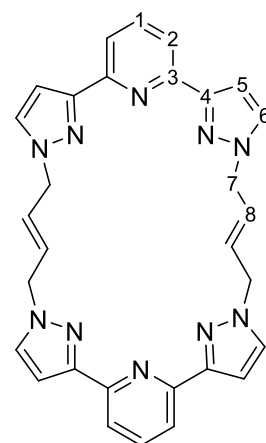
Unter N₂-Schutzgasatmosphäre wurden **L1** (475 mg, 2.25 mmol) und NaH (402 mg, 10.0 mmol) vorgelegt und in THF (15 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die entstandene Suspension wurde für 1 h bei RT gerührt. Die Suspension wurde filtriert und zusammen mit einer Lösung von *trans*-1,4-Dibromobut-2-en (489 mg, 2.29 mmol) in THF (15 mL, wasserfrei und entgast), bei 50 °C, mit einer Geschwindigkeit von 2 mL/h in THF (100 mL, wasserfrei und entgast) getropft. Die entstandene Suspension wurde für eine weitere Stunde bei 50 °C gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der verbleibende Feststoff in HCl_{aq.} (2M, 300 mL) aufgenommen. Die Lösung wurde mit DCM (100 mL) gewaschen und anschließend mittels NaOH auf pH 12 eingestellt. Die entstandene Suspension wurde mit CHCl₃ (3 x 100 mL) extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereint und über NaSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wurde entfernt und der erhaltene Feststoff im ÖPV getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (DCM · 2.5 % Et₂NH /MeOH) aufgereinigt.

Ausbeute: 115 mg (200 μmol, 17 %), eines blassgelben Feststoffes

Charakterisierung:

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 7.86 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 4 H, H⁵), 7.73 (t, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 2 H, H⁶), 7.44 (s, 4 H, H¹), 7.02 (s, 4 H, H²), 5.90 (s, 4 H, H⁸), 4.83 (s, 8 H, H⁷).

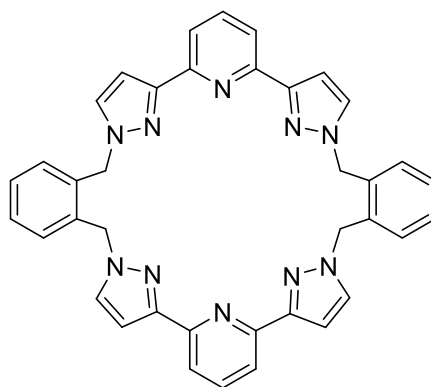
¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz, 323 K): δ [ppm] = 152.5 (s, C⁴), 151.9 (s, C³), 137.2 (s, C⁶), 130.6 (s, C¹), 129.1 (s, C⁸), 118.7 (s, C⁵), 105.3 (s, C²), 53.7 (s, C⁷).



Elementaranalyse L3 (C₃₄H₃₆N₁₀, 584.73 g/mol)

	C	H	N
theoretisch /%	69.84	6.21	23.95
theoretisch /% · 0.5 eq. DCM	66.07	5.95	22.33
erhalten /%	66.22	5.49	21.29

6.3.4. Cyclo(bis(3-(6-(pyrazol-1,3-yl)pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)-o-xylo)
(L4, (bpp)₂(o-xy)₂)

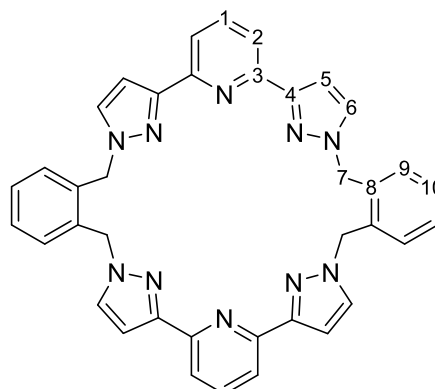


Unter N₂-Schutzgasatmosphäre wurde **L1** (464 mg, 2.20 mmol) und NaH (290 mg, 7.25 mg) vorgelegt und in THF (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde für 1 h bei RT gerührt und anschließend filtriert. Zusätzlich wurde α,α' -Dibromo-*o*-xylo (585 mg, 2.22 mmol) in THF (10 mL, wasserfrei und entgast) gelöst und beide Lösungen wurden, bei 50 °C, mit einer Geschwindigkeit von 2 mL/h in THF (100 mL, wasserfrei und entgast) getropft. Die entstandene Suspension wurde für 1 h bei 50 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der erhaltene Feststoff wurde in HCl_{aq.} (2M, 300 mL) aufgenommen und mit DCM (100 mL) gewaschen. Die wässrige Lösung wurde daraufhin mit NaOH auf pH 12 eingestellt. Die entstandene Suspension wurde mit CHCl₃ (3 x 100 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel der vereinigten organischen Phasen wurde entfernt und der Feststoff im ÖPV getrocknet. Das Produkt wurde säulenchromatographisch (DCM · 2.5 % Et₂NH/MeOH) aufgereinigt.

Ausbeute: 163 mg (260 μ mol, 24 %) eines farblosen Feststoffes

Charakterisierung L4:

$^1\text{H-NMR}$ (DCM-d_2 , 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 7.84 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 4 H, H^5), 7.68 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 2 H, H^6), 7.47 – 7.29 (m, 8 H, $\text{H}^{1,10}$), 7.27 – 7.19 (m, 4 H, H^9), 7.03 – 6.95 (m, 4 H, H^2), 5.54 – 5.48 (m, 8 H, H^7).



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 7.86 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 4 H, H^5), 7.69 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 2 H, H^6), 7.37 – 7.25 (m, 8 H, $\text{H}^{1,10}$), 7.22 – 7.11 (m, 4 H, H^9), 7.05 – 6.97 (m, 4 H, H^2), 5.47 (s, 8 H, H^7).

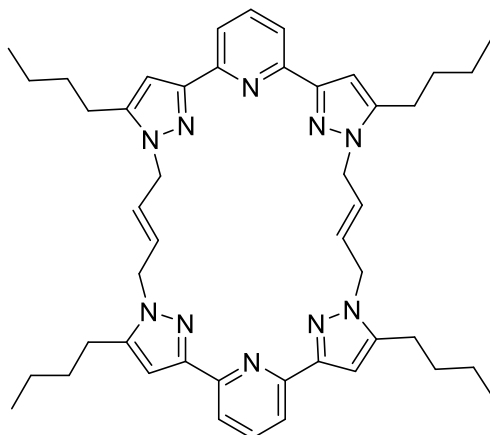
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, 295 K): δ [ppm] = 152.5 (m, C^4), 151.8 (s, C^3), 137.2 (s, C^6), 135.0 (m, C^8), 130.9 (m, C^9), 129.9 (m, C^1), 129.0 (s, C^{10}), 118.8 (s, C^5), 105.5 (s, C^2), 53.8 (s, C^7).

IR (ATR): ν [cm^{-1}] = 3412 (w), 3138 (w), 3061 (w), 2969 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2922 (w), 1592 (m, $\nu_{\text{C-N}}$), 1569 (s, $\nu_{\text{C-N}}$), 1499 (s), 1428 (m), 1328 (m), 1224 (s), 1040 (m), 756 (s).

Elementaranalyse ($\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_{10}$, 626.72 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	72.83	4.82	22.35
theoretisch /% · 0.25 eq DCM	70.90	4.74	21.62
erhalten /%	70.98	5.05	21.29

6.3.5. Cyclo(bis(3-(6-(5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin-2-yl)-5-butyl-pyrazol-1-yl)but-2-en) (L5, $\text{bpp}^{n\text{-bu}}_2\text{bu}_2$)



Unter Stickstoff-Schutzgasatmosphäre wurden $\text{bpp}^{n\text{-bu}}$ (978 mg, 3.02 mmol) und NaH (290 mg, 12.1 mmol) vorgelegt und in THF (25 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Das Gemisch wurde für 30 min gerührt und anschließend der Feststoff entfernt. Es wurde eine Lösung aus *trans*-1,4-Dibromobut-2-en (646 mg, 3.02 mmol) in THF (25 mL, wasserfrei und entgast) hergestellt. Die beiden Lösungen wurden mit einer Rate von 1.8 mL/h zu THF (100 mL, wasserfrei und entgast) bei 55 °C zugetropft. Anschließend wurde die entstandene Suspension für eine weitere Stunde bei 55 °C gerührt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der überbleibende Feststoff wurde in Chloroform (200 mL) aufgenommen und mit Wasser (200 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über NaSO_4 getrocknet und anschließend auf ein Volumen von ca. 10 mL eingengt. Die Lösung wurde in MeOH (200 mL) gegeben, der entstandene Feststoff filtriert und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute:

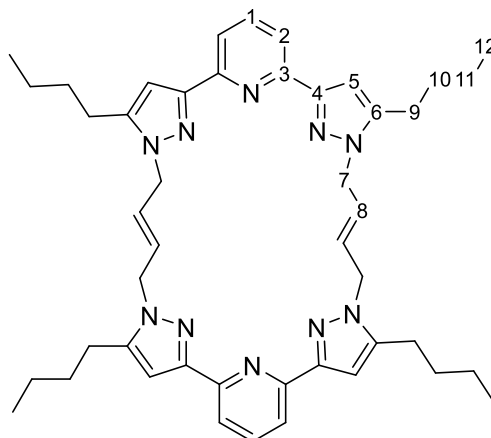
209 mg (0.28 mmol, 18 %) eines farblosen Feststoffes

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 7.82 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 4 H, H^2), 7.68 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 2 H, H^1), 6.80 (s, 4 H, H^5), 5.65 (s, 4 H, H^8), 4.73 (s, 8 H, H^7), 2.56 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 8 H, H^9), 1.66 (dt, $^3J_{\text{H-H}} = 15.2$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 8 H, H^{10}), 1.39 (dq, $^3J_{\text{H-H}} = 14.5$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 8 H, H^{11}), 0.91 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 12 H, H^{12}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz, 295 K): δ [ppm] = 152.1 (C^3), 151.2 (C^4), 144.7 (C^6), 136.9 (C^1), 128.0 (C^8), 118.4 (C^2), 103.6 (C^5), 50.7 (C^7), 30.7 (C^{10}), 25.4 (C^9), 22.5 (C^{11}), 13.9 (C^{12}).

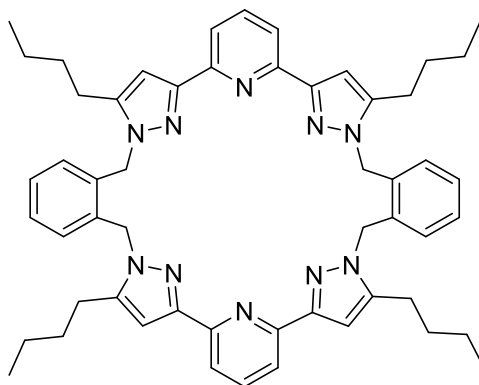
IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 2955 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2929 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2870 (m), 1735 (w), 1674 (w), 1650 (w), 1594 (m, $\nu_{\text{C-N}}$), 1573 (s, $\nu_{\text{C-N}}$), 1504 (s), 1462 (s), 1402 (s), 1402 (s), 1194 (m), 972 (m), 800 (m).



Elementaranalyse L5 ($\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{N}_{10}$, 751.03 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	73.57	7.78	18.65
theoretisch /% · 0.5 eq DCM	70.39	7.49	17.65
erhalten /%	70.17	7.61	17.42

6.3.6. Cyclo(bis(3-(6-(5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin-2-yl)-5-butyl-pyrazol-1-yl)-o-xylol) (L6, $\text{bpp}^{n\text{-bu}}_2(\text{o-xy})_2$)



Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden NaH (676 mg, 16.9 mmol) vorgelegt und in THF (150 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Es wurde eine Lösung aus L2 (1.42 g, 4.40 mmol) und α,α' -Dibromo-*o*-xylol (1.16 g, 4.40 mmol) in THF (100 mL, wasserfrei und entgast) hergestellt. Diese Lösung wurde bei 60 °C mit einer Rate von 1.8 mL/min der Suspension aus NaH in THF zugetropft. Nach Abkühlung auf RT wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

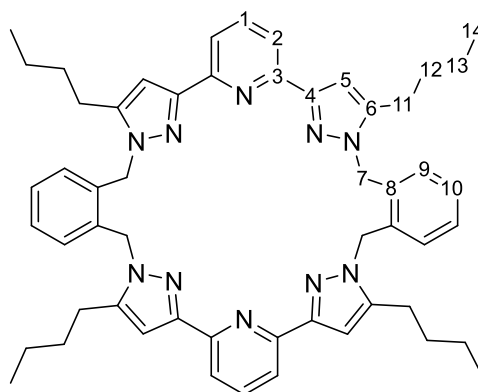
Der überbleibende Feststoff wurde in Chloroform (150 mL) aufgenommen und die Lösung mit Wasser (2 x 100 mL) gewaschen. Nach Trocknen über NaSO₄ wurde die Lösung auf ca. 10 mL eingeeengt und auf MeOH (100 mL) gegeben. Der entstandene Feststoff wurde filtriert und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute:

358 mg, (420 µmol, 20 %), eines farblosen Feststoffes

Charakterisierung L6:

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, 295 K): δ [ppm] = 7.61 – 7.65 (m, 2H, H¹), 7.51 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 4 H, H²), 7.18 (dd, ³J_{H-H} = 5.4 Hz, ³J_{H-H} = 3.4 Hz, 4 H, H¹⁰), 6.90 – 6.92 (m, 4 H, H⁹), 6.59 (s, 4 H, H⁵), 5.26 (s, 4 H, H⁷), 2.39 (t, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 8 H, H¹¹), 1.52 (dt, ³J_{H-H} = 15.3 Hz, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 8 H, H¹²), 1.27 (dq, ³J_{H-H} = 14.1 Hz, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 8 H, H¹³), 0.84 (t, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 12 H, H¹⁴).



¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 151 MHz, 295 K): δ [ppm] = 152.4 (C³), 150.6 (C⁴), 144.4 (C⁶), 136.7 (C¹), 135.5 (C⁸), 128.7 (C¹⁰), 127.8 (C⁹), 118.6 (C²), 104.2 (C⁵), 52.1 (C⁷), 30.5 (C¹¹), 25.6 (C¹²), 22.4 (C¹³), 13.9 (C¹⁴).

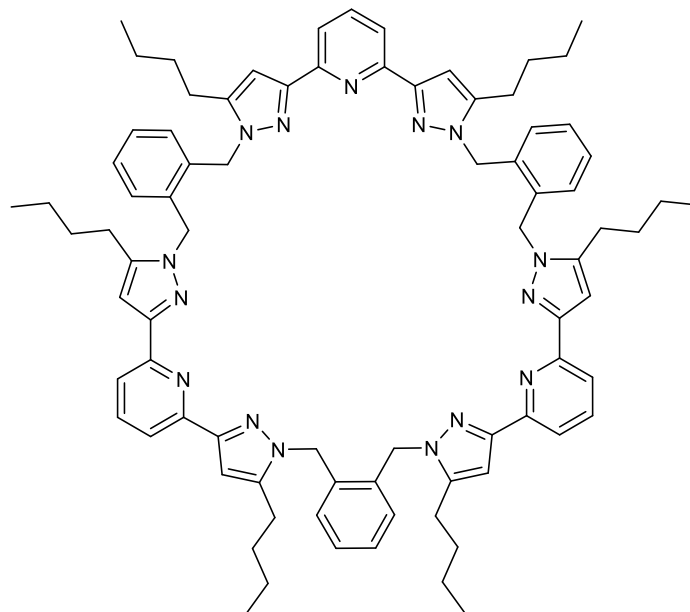
ESI-MS (MeCN): 851.6 (70 %, [M+H]⁺), 873.5 (15 %, [M+Na]⁺), 889.5 (100 %, [M+K]⁺).

IR (FT-IR, KBr): ν [cm⁻¹] = 2955 (s, ν_{C-H}), 2929 (s, ν_{C-H}), 2870 (m), 1594 (m, ν_{C-N}), 1573 (s, ν_{C-N}), 1503 (s), 1458 (s), 1402 (m), 1194 (m), 801 (m, δ_{N-C, C-C}), 743 (m, δ_{N-C, C-C}).

Elementaranalyse (C₅₄H₆₂N₁₀, 851.15 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	76.20	7.34	16.46
erhalten /%	76.04	7.28	16.61

6.3.7. Cyclo(tris(3-(6-(5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin-2-yl)-5-butyl-pyrazol-1-yl)-o-xylol) (L7, $\text{bpp}^{n\text{-bu}_3}(\text{o-xy})_3$)

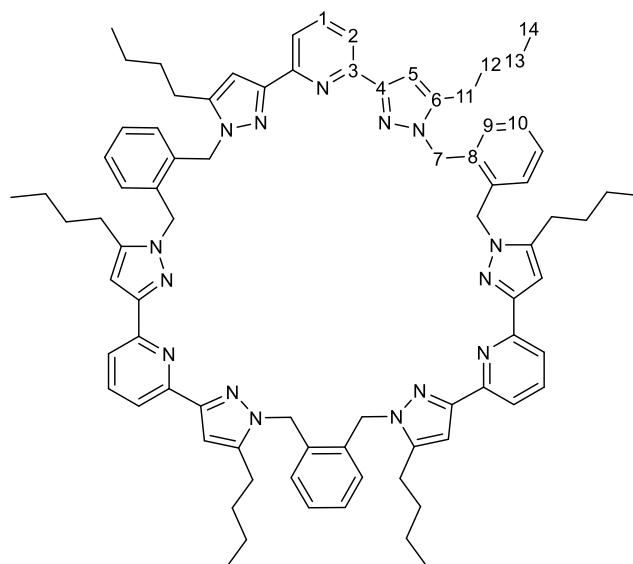


Die Verbindung **L7** konnte nicht gezielt synthetisiert werden. Sie trat als Nebenprodukt der Synthese von **L6** und konnte über säulenchromatografische Aufreinigung (DCM/MeOH) des Reaktionsrückstandes von **L6** erhalten werden. **L7** wurde nur in sehr geringen Mengen erhalten, weshalb sich keine Ausbeute bestimmen ließ.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 600 MHz, 295 K): δ [ppm] = 7.76 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 6H, H^2), 7.63 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 3H, H^1), 7.19 – 7.21 (m, 6H, H^9), 6.92 – 6.95 (m, 6H, H^{10}), 6.72 (s, 6H, H^5), 2.31 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 12H, H^{11}), 1.41 (p, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 12H, H^{12}), 1.17 (h, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 12H, H^{13}), 0.72 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 16H, H^{14}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 151 MHz, 295 K): δ [ppm] = 152.1 (s, C^3), 150.9 (s, C^4), 145.2 (s, C^6), 136.8 (s, C^1), 135.8 (s, C^8), 128.7 (s, C^{10}), 128.1 (s, C^9), 118.5 (s, C^2), 104.2 (s, C^5), 52.1 (s, C^7), 30.3 (s, C^{12}), 25.5 (s, C^{11}), 22.3 (s, C^{13}), 13.8 (s, C^{14}).

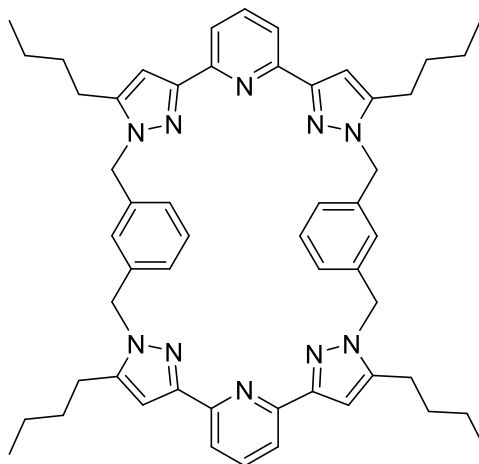


ESI-MS (DCM): $m/z = 1276.9$ (100 %, $[M+H]^+$), 1298.9 (70 %, $[M+Na]^+$), 1314.9 (28 %, $[M+K]^+$).

Elementaranalyse L7 ($C_{81}H_{93}N_{15}$, 1276.74 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	76.20	7.34	16.46
theoretisch /% · 1 eq DCM	72.33	7.03	15.43
erhalten /%	72.30	6.99	15.49

6.3.8. Cyclo(bis(3-(6-(5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin-2-yl)-5-butyl-pyrazol-1-yl)-*m*-xylol) (L8, $bpp^{n-bu}_2(m-xy)_2$)



Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurde NaH (435 mg, 10.9 mmol) vorgelegt und in THF (150 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Es wurde eine Lösung, bestehend aus **L2** (786mg, 2.43 mmol) und α,α' -Dibromo-*m*-xylol (715 mg, 2.71 mmol), hergestellt und bei 60 °C mit einer Rate von 1.8 mL/h der Suspension zugetropft. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in $CHCl_3$ (100 mL) aufgenommen und mit H_2O (2 x 100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und die Lösung auf ein Volumen von 10 mL eingengt. Durch Zugabe von MeOH (50 mL) wurde ein Feststoff ausgefällt, welcher im ÖPV getrocknet wurde.

Ausbeute:

563 mg (0.66 mmol, 26 %) eines blaugelben Feststoffes

Charakterisierung L8:

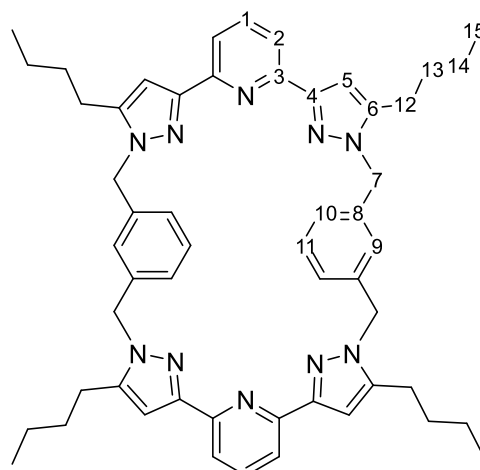
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 7.52 (m, 6H, $\text{H}^{1,2}$), 7.35 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 2H, H^{11}), 7.19 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 4H, H^{10}), 6.58 (s, 4H, H^5), 5.93 (s, 2H, H^9), 5.29 (s, 8H, H^7), 2.45 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.6$ Hz, 8H, H^{12}), 1.59 (m, 8H, H^{13}), 1.39 (m, 8H, H^{14}), 0.91 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 12H, H^{15}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, 295 K): δ [ppm] = 151.4 (C^3), 151.2 (C^4), 144.2 (C^6), 139.1 (C^8), 135.9 (C^1), 128.8 (C^2), 123.2 (C^9), 118.3 (C^2), 104.0 (C^5), 52.4 (C^7), 30.6 (C^{13}), 25.3 (C^{12}), 22.4 (C^{14}), 13.9 (C^{15}).

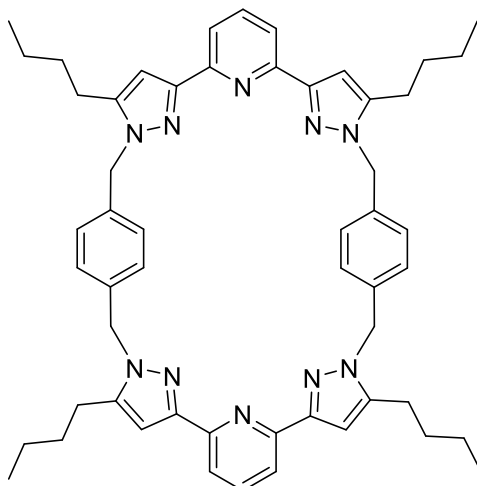
ESI-MS (DCM): m/z 851.53 [$\text{M}+\text{H}^+$] $^+$.

Elementaranalyse ($\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{N}_{10}$, 851.15 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	76.20	7.34	16.46
theoretisch	74.69	7.22	16.06
· 0.25 DCM /%			
erhalten /%	75.04	7.35	15.88



6.3.9. Cyclo(bis(3-(6-(5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin-2-yl)-5-butyl-pyrazol-1-yl)-*p*-xylo) (L9, $\text{bpp}^{n\text{-bu}}_2(\textit{p}\text{-xy})_2$)

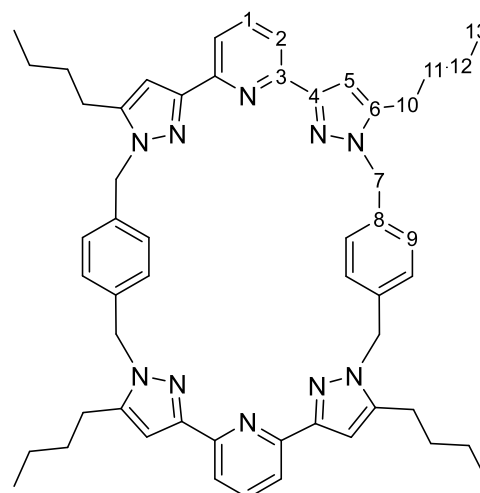


Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurde NaH (356 mg, 8.91 mmol, 60% in Öl) vorgelegt und in THF (100 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Es wurde eine Lösung aus **L2** (716 mg, 2.21 mmol) und α, α' -Dibromo-*p*-xylo) (525 mg, 1.99 mmol) angesetzt und bei 55 °C mit einer Rate von 1.8 mL/h der Suspension aus NaH und THF zugetropft. Anschließend wurde die Suspension für weitere 30 min gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in CHCl_3 (100 mL) aufgenommen und mit Wasser (100 mL) und NaCl-Lösung (ges., 100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel auf ein Volumen von 5 mL reduziert. Mittels *n*-Pentan (75 mL) wurde ein farbloser Feststoff ausgefällt.

Ausbeute: 286 mg (0.34 mmol, 30 %) eines farblosen Feststoffes

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 7.87 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 4H, H²), 7.69 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 2H, H¹), 7.04 (s, 8H, H⁹), 6.86 (s, 4H, H⁵), 5.33 (s, 8H, H⁷), 2.49 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 8H, H¹⁰), 1.58 – 1.62 (m, 8H, H¹¹), 1.31 – 1.37 (m, 8H, H¹²), 0.87 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 12H, H¹³).

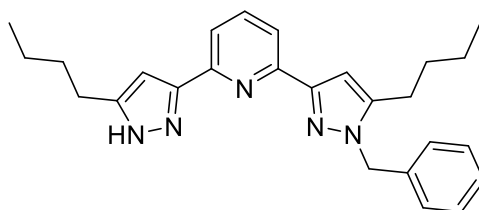


$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz, 295 K): δ [ppm] = 152.2 (s, C^3), 151.3 (s, C^4), 145.0 (s, C^6), 137.0 (s, C^1), 136.7 (s, C^8), 127.0 (s, C^9), 118.5 (s, C^2), 103.9 (s, C^5), 53.0 (s, C^7), 30.6 (s, C^{11}), 25.5 (s, C^{10}), 22.5 (s, C^{12}), 13.9 (s, C^{13}).

Elementaranalyse L9 ($\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{N}_{10}$, 851.15 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	76.20	7.34	16.46
theoretisch			
· 0.5 DCM /%	72.52	7.15	15.52
· 0.5 H_2O /%			
erhalten /%	72.74	7.06	15.25

6.3.10. 2-(1*H*-5-butyl-pyrazol-3-yl)-6-(1-benzyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin (L10, (bpp^{n-bu})(bz))



Unter N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden NaH (177 mg, 4.41 mmol, 60% in Öl) und **L2** (1.43 g, 4.41 mmol) vorgelegt und in THF (100 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Der Reaktionsmischung wurde Benzylbromid (681 mg, 3.98 mmol) in THF (20 mL, wasserfrei und entgast) bei 55 °C zugetropft. Anschließend wurde die Suspension für weitere 30 min gerührt und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in CHCl_3 (100 mL) aufgenommen und mit Wasser (100 mL) und NaCl-Lösung (100 mL, ges.) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das entstandene Öl wurde säulenchromatographisch (DCM/EtOAc) aufgearbeitet.

Ausbeute: 434 mg (1.05 mmol, 26 %), gelbliches Harz

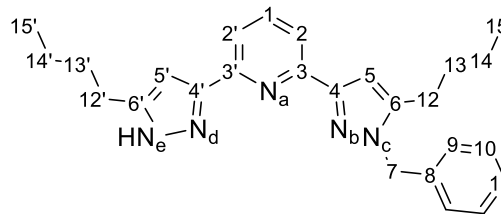
Nebenprodukte: 523 mg (1.04 mmol, 26 %) zweifach benzyliert **L11**, farbloser Feststoff

330 mg (1.02 mmol, 26 %) Edukt **L2**, farbloser Feststoff

Charakterisierung L10:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 295 K): δ [ppm] =

7.91 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 1H, H²), 7.73 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 1H, H¹), 7.55 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, H^{2'}), 7.26 – 7.32 (m, 3H, H^{10,11}), 7.11 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 6.7$ Hz, H⁹), 6.83 (s, 1H, H⁵), 6.60 (s, 1H, H^{5'}), 5.38 (s, 2H, H⁷), 2.71 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 2H, H^{12'}), 2.54 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 2H, H¹²), 1.57 – 1.74 (m, 4H, H^{13,13'}), 1.34 – 1.45 (m, 4H, H^{14,14'}), 0.88 – 0.97 (m, 6H, H^{15,15'}).



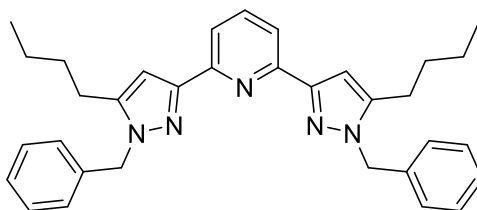
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, 295 K): δ [ppm] = 152.3 (s, C^{3,3'}), 150.6 (s, C^{6,6'}), 145.3 (s, C^{4,4'}), 137.4 (s, C¹), 137.2 (s, C⁸), 128.9 (s, C¹⁰), 127.8 (s, C¹¹), 126.7 (s, C⁹), 119.0 (s, C²), 118.4 (s, C^{2'}), 103.8 (s, C⁵), 101.8 (s, C^{5'}), 53.4 (s, C⁷), 31.8 (s, C¹³), 30.6 (s, C^{13'}), 27.7 (s, C¹²), 25.5 (s, C^{12'}), 22.6 (s, C¹⁴), 22.5 (s, C^{14'}), 14.1 (s, C¹⁵), 13.9 (s, C^{15'}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (CDCl_3 , 40.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -78.6 (N_{b,d}), -88.1 (N_a), -171.5 (N_c)

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3189 (m, $\nu_{\text{N-H}}$), 3108 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2955 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2929 (s), 2860 (s), 1596 (m, $\nu_{\text{C-N}}$), 1572 (s, $\nu_{\text{C-N}}$), 1496 (m), 1455 (s), 1404 (m), 1317 (m), 1317 (w), 1154 (w), 961 (w), 806 (m), 727 (m), 718 (w).

Elementaranalyse ($\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_5$, 413.56 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	75.51	7.56	16.93
erhalten /%	75.39	7.65	16.86

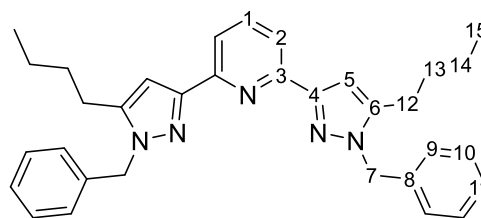
6.3.11. 2,6-Bis(1-benzyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin (L11, (bpp^{n-bu})(bz)₂)

Der Ligand **L11** wird als Nebenprodukt aus der säulenchromatographischen Aufarbeitung von **L10** erhalten.

Ausbeute: 523 mg (1.04 mmol, 26 %), farbloser Feststoff

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 7.93 (d, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 2H, H²), 7.71 (dd, ³J_{H-H} = 8.2, 7.4 Hz, 1H, H¹), 7.18 – 7.32 (m, 6H, H^{10, 11}), 7.10 (d, ³J_{H-H} = 6.6 Hz, 4H, H⁹), 6.93 (s, 2H, H⁵), 5.37 (s, 4H, H⁷), 2.52 (t, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 4H, H¹²), 1.61 (p, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 4H, H¹³), 1.35 (sx, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 4H, H¹⁴), 0.88 (t, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 6H, H¹⁵).



¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz, 295 K): δ [ppm] = 152.1 (C³), 151.1 (C⁴), 144.8 (C⁶), 137.3 (C⁸), 136.9 (C¹), 128.6 (C¹⁰), 127.5 (C¹¹), 126.5 (C⁹), 118.3 (C²), 103.8 (C⁵), 53.2 (C⁷), 30.4 (C¹³), 25.4 (C¹²), 22.3 (C¹⁴), 13.8 (C¹⁵).

¹⁵N-NMR (CDCl₃, 40.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -78.2 (s, 2N, N^b), -84.5 (s, 1N, N^a), -172.3 (s, 2N, N^c).

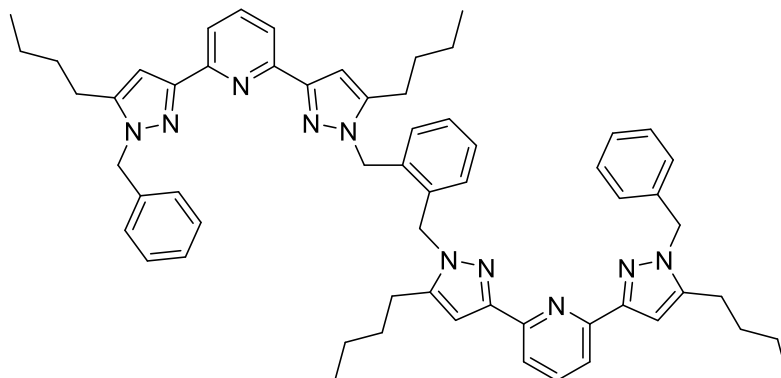
IR (FT-IR, KBr): ν [cm⁻¹] = 3060 (w), 3033 (w, ν_{C-H}), 2955 (s, ν_{C-H}), 2926 (s), 2862 (s, ν_{C-H}), 1946 (w), 1592 (m), 1569 (s, ν_{C-N}), 1544 (m), 1499 (s), 1453 (s), 1382 (s), 1198 (m), 959 (m), 806 (s), 728 (s), 701 (s).

ESI-MS (DCM): 504.31 (100 %, [M+H]⁺).

Elementaranalyse (C₃₃H₃₇N₅, 503.69 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	78.69	7.40	13.90
erhalten /%	78.42	7.44	13.73

6.3.12. α,α' -Bis(3-(6-(1-benzyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin-2-yl)-5-butyl-pyrazol-1-yl)-*o*-xyloI (L12, (bpp^{n-bu})₂(*o*-xy)(bz)₂)



Unter N₂-Schutzgasatmosphäre wurden NaH (130 mg, 3.26 mmol) und **L10** (675 mg, 1.63 mmol) in THF (100 mL, wasserfrei und entgast) suspendiert und auf 50 °C erhitzt. Der Suspension wurde eine Lösung aus α,α' -Dibromo-*o*-xyloI (215 mg, 0.82 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde für weitere 30 min bei 50 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der überbleibende Feststoff wurde in CHCl₃ (100 mL) aufgenommen und mit Wasser (100 mL) und NaCl-Lösung (ges., 100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Durch die Zugaben von *n*-Hexan (20 mL) konnte ein farbloser Feststoff ausgefällt werden.

Ausbeute: 429 mg (0.46 mmol, 57 %) eines farblosen Feststoffes

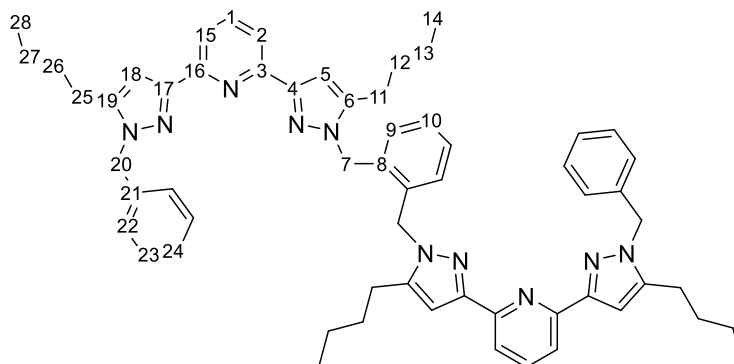
Charakterisierung L12:

¹H-NMR (CDCl₃, 600 MHz, 295 K):δ [ppm] = 7.89 – 7.93 (m, 4 H, H^{2,11}),7.70 (t, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 2H, H¹), 7.23– 7.32 (m, 6H, H^{bz}), 7.16 – 7.18 (m,2H, H^{xy}), 7.11 (d, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 4H,H¹⁸), 6.94 (s, 2H, H^{5,14}), 6.91 (s, 2H,H^{5,14}), 6.73 – 6.76 (m, 2H, H^{xy}), 5.49 (s, 4H, H⁷), 5.39 (s, 4H, H¹⁶), 2.50 – 2.55 (m, 8H,H^{21,25}), 1.58 – 1.65 (m, 8H, H^{22,26}), 1.29 – 1.41 (m, 8H, H^{23,27}), 0.85 – 0.94 (m, 12H,H^{24,28}).**¹³C{¹H}-NMR** (CDCl₃, 151 MHz, 295 K): δ [ppm] = 152.2 (s, C^{3,12}), 152.0 (s, C^{3,12}),151.4 (s, C^{4,13}), 151.2 (s, C^{4,13}), 145.4 (s, C⁶), 145.0 (s, C¹⁵), 137.3 (s, C¹⁷), 137.0 (s,C¹), 134.7 (s, C⁸), 128.7 (s, C¹⁹), 128.1 (s, C^{xy}), 127.6 (s, C²⁰), 127.3 (s, C^{xy}), 126.6 (s,C¹⁸), 118.5 (s, C^{2,11}), 118.4 (s, C^{2,11}), 103.9 (s, C^{5,14}), 103.9 (s, C^{5,14}), 53.3 (s, C¹⁶), 51.1(s, C⁷), 30.5 (s, C^{22,26}), 30.5 (s, C^{22,26}), 25.5 (s, C^{21,25}), 25.4 (s, C^{21,25}), 22.4 (s, C^{23,27}),13.9 (s, C^{24,28}), 13.9 (s, C^{24,28}).**¹⁵N-NMR** (CDCl₃, 40.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -78.2 (s, N^b), -84.5 (s, N^a), -172.1 – (-174.9) (m, N^c).**ESI-MS** (DCM): m/z = 929.68 (10 %, [M+H⁺]⁺), 951.70 (100 %, [M+Na⁺]⁺).**IR** (FT-IR, KBr): ν [cm⁻¹] = 3063 (w, ν_{C-H}), 3033 (w, ν_{C-H}), 2955 (s, ν_{C-H}), 2930 (s, ν_{C-H}),2870 (m), 1594 (m, ν_{C-N}), 1572 (s, ν_{C-N}), 1545 (m, ν_{C-N}), 1502 (s), 1456 (s), 1401 (m),

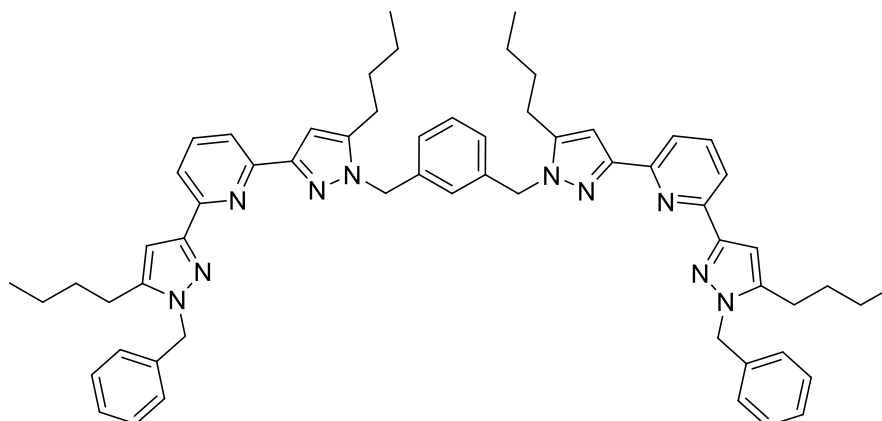
1381 (m), 1315 (m), 1193 (m), 959 (w), 803 (m), 728 (m).

Elementaranalyse (C₆₀H₆₆N₁₀, 927.23 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	77.55	7.38	15.07
erhalten /%	77.36	7.31	14.96



6.3.13. α,α' -Bis(3-(6-(1-benzyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin-2-yl)-5-butyl-pyrazol-1-yl)-*m*-xylol (L13, (bpp^{n-bu})₂(*m*-xy)(bz)₂)



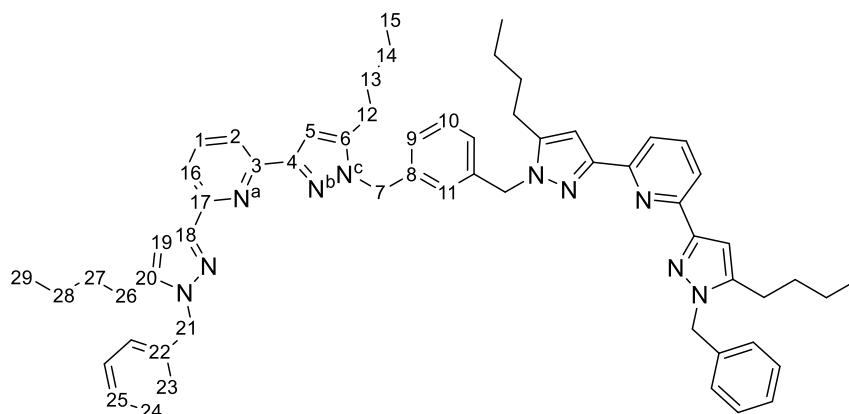
Unter N₂-Schutzgasatmosphäre wurden NaH (100 mg, 4.17 mmol) und **L10** (808 mg, 1.95 mmol) in THF (100 mL, wasserfrei und entgast) suspendiert und auf 50 °C erhitzt. Der Suspension wurde eine Lösung aus α,α' -Dibromo-*m*-xylol (258 mg, 0.98 mmol) zugetropft. Das Gemisch wurde für weitere 30 min bei 50 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der überbleibende Feststoff wurde in CHCl₃ (100 mL) aufgenommen und mit Wasser (100 mL) und NaCl-Lösung (ges., 100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Durch die Zugabe von Hexan (20 mL) konnte ein farbloser Feststoff ausgefällt werden.

Ausbeute: 541 mg (0.58 mmol, 60 %)

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 7.86 – 7.91 (m, 4H, H^{2,16}), 7.70 (t, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 2H, H¹), 7.22 – 7.31 (m, 7H, H^{10,24,25}), 7.11 (d, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 4H, H²³), 6.96

(d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 2H, H⁹), 6.85 – 6.87 (m, 5H, H^{5,19,11}), 5.39 (s, 4H, H²¹), 5.33 (s, 4H, H⁷), 2.45 – 2.55 (m, 8H, H^{12,26}), 1.54 – 1.65 (m, 8H, H^{13,27}), 1.29 – 1.39 (m, 8H, H^{14,28}), 0.84 – 0.90 (m, 12H, H^{15,29}).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 151 MHz, 295 K): δ [ppm] = 152.2 (s, $\text{C}^{3,17}$), 152.2 (s, $\text{C}^{3,17}$), 151.3 (s, $\text{C}^{4,18}$), 151.3 (s, $\text{C}^{4,18}$), 145.0 (s, $\text{C}^{6,20}$), 138.0 (s, C^8), 137.4 (s, C^{22}), 137.0 (s, C^1), 129.2 (s, C^{10}), 128.8 (s, C^{24}), 127.6 (s, C^{25}), 126.7 (s, C^{23}), 125.8 (s, C^9), 124.8 (s, C^{11}), 118.5 (s, $\text{C}^{2,16}$), 104.0 (s, $\text{C}^{5,19}$), 103.9 (s, $\text{C}^{5,19}$), 53.4 (s, C^{21}), 53.1 (s, C^7), 30.6 (s, $\text{C}^{13,27}$), 30.5 (s, $\text{C}^{13,27}$), 25.5 (s, $\text{C}^{12,26}$), 25.5 (s, $\text{C}^{12,26}$), 22.5 (s, $\text{C}^{14,28}$), 22.4 (s, $\text{C}^{14,28}$), 13.9 (s, $\text{C}^{15,29}$).

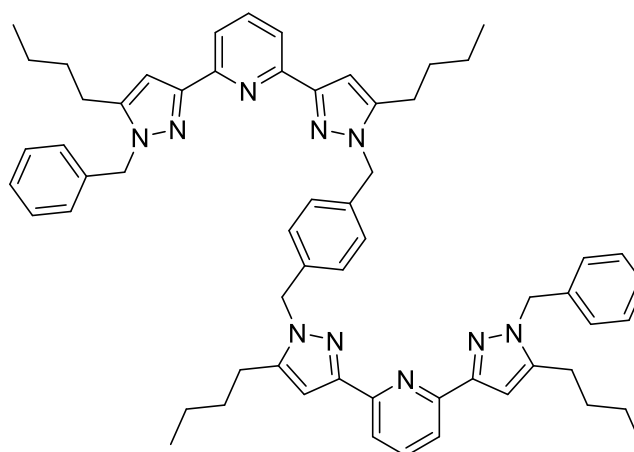
^{15}N -NMR (CDCl_3 , 40.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -78.5 (s, N^b), -84.8 (s, N^a), -172.1 (s, N^c).

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3063 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3031 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2955 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2929 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2860 (s), 1593 (m, $\nu_{\text{C-N}}$), 1572 (s, $\nu_{\text{C-N}}$), 1545 (m, $\nu_{\text{C-N}}$), 1502 (s), 1455 (s), 1401 (s), 1313 (m), 1192 (m), 958 (m), 801 (m), 727 (m), 695 (m), 579 (w).

Elementaranalyse L13 ($\text{C}_{60}\text{H}_{66}\text{N}_{10}$, 927.23 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	77.55	7.38	15.07
erhalten /%	77.35	7.53	14.83

6.3.14. α,α' -Bis(3-(6-(1-benzyl-5-butyl-pyrazol-3-yl)pyridin-2-yl)-5-butyl-pyrazol-1-yl)-*p*-xylol (L14, $(\text{bpp}^{n\text{-bu}})_2(\text{p-xy})(\text{bz})_2$)



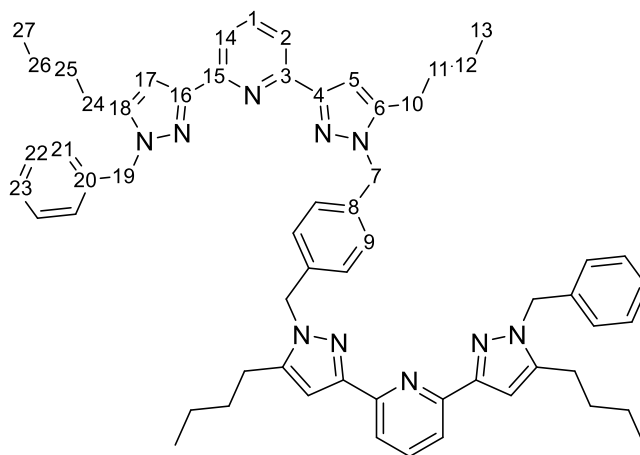
Unter N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden NaH (84 mg, 2.10 mmol, 60% in Öl) und **L10** (434 mg, 1.05 mmol) in THF (100 mL, wasserfrei und entgast) suspendiert und auf 50 °C erhitzt. Der Suspension wurde eine Lösung aus α,α' -Dibromo-*p*-xylol (139 mg, 0.52 mmol) zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 30 min bei 50 °C gerührt und anschließend das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Der überbleibende Feststoff wurde in CHCl_3 (100 mL) aufgenommen und mit Wasser (100 mL) und NaCl-Lösung (ges., 100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Durch die Zugabe von *n*-Hexan (20 mL) wurde ein farbloser Feststoff ausgefällt.

Ausbeute: 336 mg (0.36 mmol, 69 %) eines farblosen Feststoffes

Charakterisierung L14:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 295 K): δ [ppm]
 = 7.87 – 7.91 (m, 4H, $\text{H}^{2,14}$), 7.71 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 2H, H^1), 7.25 -7.31 (m, 6H, $\text{H}^{22,23}$), 7.10 – 7.12 (m, 4H, H^{21}), 7.05 (s, 4H, H^9), 6.87 – 6.88 (m, 4H, $\text{H}^{5,17}$), 5.34 – 5.39 (m, 8H, $\text{H}^{7,19}$), 2.48 – 2.55 (m, 8H, $\text{H}^{10,24}$), 1.59 – 1.63 (m, 8H, $\text{H}^{11,25}$), 1.32 – 1.39 (m, 8H, $\text{H}^{12,26}$), 0.86 – 0.90 (m, 12H, $\text{H}^{13,27}$).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz, 295 K): δ [ppm] = 152.2 ($\text{C}^{3,15}$), 152.2 ($\text{C}^{3,15}$), 151.3 ($\text{C}^{4,16}$), 151.3 ($\text{C}^{4,16}$), 145.0 ($\text{C}^{6,18}$), 145.0 ($\text{C}^{6,18}$), 137.4 (C^{20}), 137.1 (C^1), 136.7 (C^8), 128.8 (C^{22}), 127.6 (C^{23}), 127.1 (C^9), 126.7 (C^{21}), 118.5 ($\text{C}^{2,14}$), 104.0 ($\text{C}^{5,17}$), 53.4 (C^{19}), 53.0 (C^7), 30.6 ($\text{C}^{11,25}$), 25.5 ($\text{C}^{10,14}$), 22.5 ($\text{C}^{12,26}$), 13.9 ($\text{C}^{13,27}$).

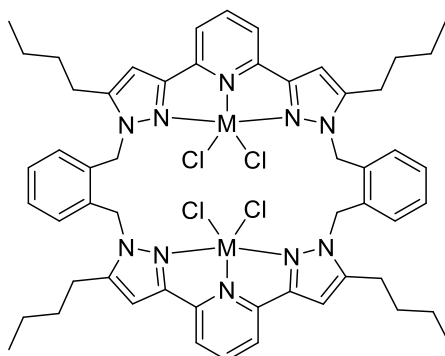
$^{15}\text{N-NMR}$ (CDCl_3 , 40.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -78.7 (s, 4N, N^b), -172.3 (s, 4N, N^c).

Elementaranalyse ($\text{C}_{60}\text{H}_{66}\text{N}_{10}$, 927.23 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	77.55	7.38	15.07
theoretisch /% · 0.75 eq. DCM	73.48	7.05	14.11
erhalten /%	73.14	6.89	13.80

6.4. Verbindungen der 3d-Übergangsmetalle

6.4.1. $[M_2(Cl)_4(L6)]$ (E1 – E3)



Das Vorgehen zur Synthese der Verbindungen **E1** – **E3** war für alle drei Verbindungen analog und wird zunächst allgemein beschrieben. Anschließend werden die Einwaagen und Ausbeuten für die Metallkomplexe angegeben sowie die analytischen Daten aufgelistet.

Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden die jeweilige Metallvorstufe sowie der Ligand **L6** vorgelegt und in MeOH (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde bei 60 °C für 2 h gerührt und anschließend auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Durch Zugabe von Et_2O (40 mL, wasserfrei und entgast) konnte der jeweilige Komplex ausgefällt werden. Dieser wurde filtriert und im ÖPV getrocknet.

E1 – $[Fe_2(Cl)_4(L6)]$

Einwaage: $FeCl_2$ (51.2 mg, 0.40 mmol, wasserfrei) und **L6** (170 mg, 0.20 mmol).

Ausbeute: 67 mg (60.0 μ mol, 30 %), eines orangen Feststoffes

Charakterisierung:

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 2955 (s, ν_{C-H}), 2929 (s, ν_{C-H}), 2867 (m), 1610 (s, $\nu_{N-C, C-C}$), 1573 (s, $\nu_{N-C, C-C}$), 1497 (s), 1457 (s), 1415 (s), 1380 (m), 815 (m, $\delta_{N-C, C-C}$), 741 (m, $\delta_{N-C, C-C}$).

Elementaranalyse E1 ($C_{54}H_{62}N_{10}Fe_2Cl_4$, 1104.66 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	58.71	5.66	12.68
erhalten /%	58.86	5.80	12.40

E2 – [Co₂(Cl)₄(L6)]

Einwaage: CoCl₂ (42 mg, 0.33 mmol) und **L6** (150 mg, 0.17 mmol).

Ausbeute: 140 mg (130 μmol, 72 %) eines grünen Feststoffes

Charakterisierung:

IR (FT-IR, KBr): ν [cm⁻¹] = 3117 (w), 3068 (w), 2956 (s, ν_{C-H}), 2930 (s, ν_{C-H}), 2870 (m), 1613 (s, ν_{N-C}), 1574 (m, ν_{N-C}), 1498 (s), 1466 (s), 1415 (m), 1261 (w), 1090 (w), 1015 (w), 802 (m, $\delta_{N-C, C-C}$), 741 (w, $\delta_{N-C, C-C}$).

ESI-MS (MeCN): m/z = 1075.35 (100 %, [M-Cl]⁺).

Elementaranalyse (C₅₄H₆₂N₁₀Co₂Cl₄, 1108.35 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	58.39	5.63	12.61
theoretisch /%			
· 0.25 eq CoCl ₂	56.29	5.51	12.16
· 0.5 eq H ₂ O			
erhalten /%	56.69	5.41	11.80

E3 – [Cu₂(Cl)₄(L6)]

Einwaage: CuCl₂ (53.8 mg, 0.40 mmol) und **L6** (170 mg, 0.20 mmol).

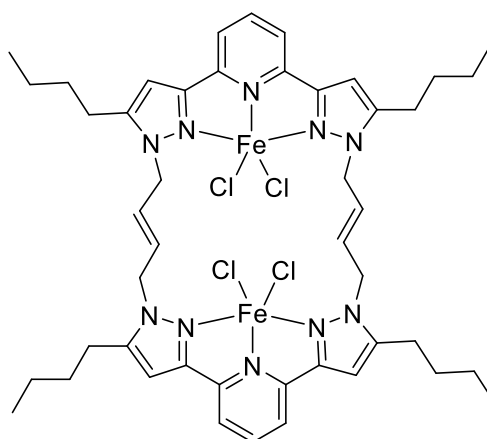
Ausbeute: 119 mg (0.11 mmol, 53 %) eines grünen Feststoffes

Charakterisierung:

IR (FT-IR, KBr): ν [cm⁻¹] = 3114 (w), 3066 (w), 2955 (s, ν_{C-H}), 2930 (s, ν_{C-H}), 2869 (s), 1615 (s, $\nu_{N-C, C-C}$), 1577 (s, $\nu_{N-C, C-C}$), 1502 (s), 1469 (s), 1380 (s), 1351 (m), 1286 (m), 1017 (w), 814 (m, $\delta_{N-C, C-C}$), 741 (m, $\delta_{N-C, C-C}$).

Elementaranalyse E3 (C₅₄H₆₂N₁₀Cu₂Cl₄, 1120.06 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	57.91	5.58	12.51
erhalten /%	57.69	5.55	12.18

6.4.2. $[\text{Fe}_2(\text{Cl})_4(\text{L5})]$ (E4)

Unter N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden FeCl_2 (29.7 mg, 0.23 mmol) und **L5** (87 mg, 0.12 mmol) vorgelegt und in MeOH (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde bei 60 °C über Nacht gerührt und anschließend auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Durch Zugabe von Et_2O (40 mL, wasserfrei und entgast) wurde ein Feststoff ausgefällt. Dieser wurde abfiltriert und im ÖPV getrocknet.

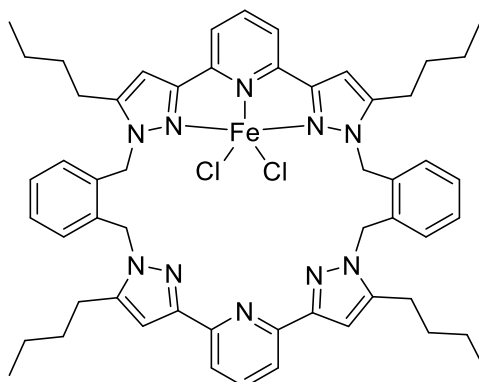
Ausbeute: 75.0 mg (70.0 μmol , 64 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Charakterisierung:

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3117 (w), 3068 (w), 2955 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2929 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2869 (m), 1613 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 1573 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 1497 (s), 1465 (s), 1381 (s), 1231 (m), 1085 (m), 1014 (m), 815 (s).

Elementaranalyse ($\text{C}_{46}\text{H}_{58}\text{N}_{10}\text{Fe}_2\text{Cl}_4$, 1004.53 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	55.00	5.82	13.94
theoretisch /%			
· 0.75 eq. MeOH	53.65	6.07	13.38
· 1 eq. H_2O			
erhalten /%	53.37	5.78	13.45

6.4.3. $[\text{Fe}(\text{Cl})_2(\text{L6})]$ (E5)

Unter N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden FeCl_2 (38 mg, 0.30 mmol) und **L6** (252 mg, 0.30 mmol) vorgelegt und in MeOH (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde bei 60 °C über Nacht gerührt und anschließend auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Durch Zugabe von Et_2O (40 mL, wasserfrei und entgast) wurde ein Feststoff ausgefällt. Dieser wurde filtriert und im ÖPV getrocknet.

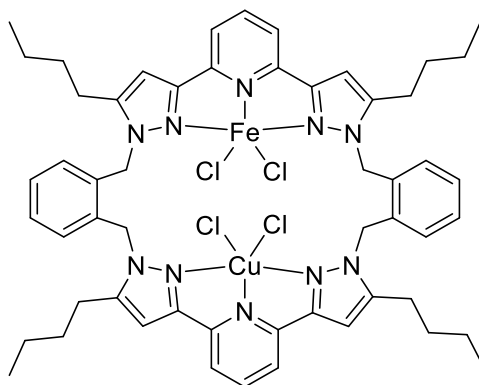
Ausbeute: 226 mg (0.23 mmol, 79 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Charakterisierung:

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3065 (w), 2955 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2929 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2869 (m), 1658 (w, $\nu_{\text{N-C}}$), 1608 (m, $\nu_{\text{N-C}}$), 1573 (s, $\nu_{\text{N-C}}$), 1545 (w), 1498 (s), 1457 (s), 1379 (m), 1194 (w), 1085 (w), 1014 (w), 801 (s), 741 (s).

Elementaranalyse ($\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{N}_{10}\text{FeCl}_2$, 976.30 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	66.32	6.39	14.32
erhalten /%	66.58	6.52	14.03

6.4.4. $[\text{CuFe}(\text{Cl})_4(\text{L6})]$ (E6)

Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden **E5** (150 mg, 0.15 mmol) und CuCl_2 (21.0 mg, 0.15 mmol, wasserfrei) vorgelegt und in MeOH (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde bei 60 °C über Nacht gerührt und anschließend auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Durch Zugabe von Et_2O (40 mL, wasserfrei und entgast) konnte ein Feststoff ausgefällt werden. Dieser wurde in DCM (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen, die Lösung filtriert und erneut durch Zugabe von Et_2O (40 mL, wasserfrei und entgast) ein Feststoff ausgefällt. Dieser wurde filtriert und im ÖPV getrocknet.

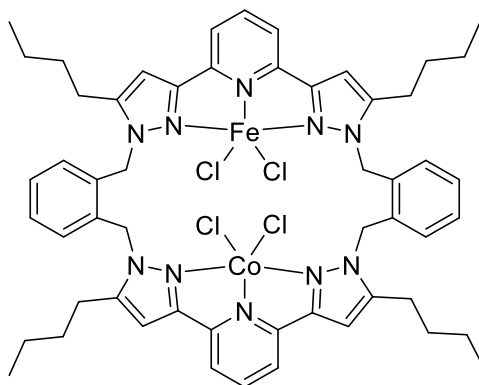
Ausbeute: 133 mg (0.12 mmol, 78 %) eines orangebraunen Feststoffes

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3119 (w), 3068 (w), 2956 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2929 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2869 (m), 1658 (w), 1611 (m, $\nu_{\text{N-C}}$), 1573 (s, $\nu_{\text{N-C}}$), 1498 (s), 1457 (s), 1414 (s), 1380 (m), 1346 (m), 1089 (w), 1014 (w), 803 (s), 741 (s).

ESI-MS (MeCN): 1076.36 (100 %, $[\text{M-Cl}]^+$).

Elementaranalyse ($\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{N}_{10}\text{CuFeCl}_4$, 1112.30 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	58.31	5.62	12.59
erhalten /%	58.75	5.63	12.45

6.4.5. [CoFe(Cl)₄(L6)] (E7)

Unter einer N₂-Schutzgasatmosphäre wurden **E5** (173 mg, 0.18 mmol) und CoCl₂ (21 mg, 0.16 mmol) vorgelegt und in MeOH (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde bei 60 °C über Nacht gerührt und das Lösungsmittel auf ein Volumen von 5 mL eingengt. Durch Zugabe von Et₂O (50 mL, wasserfrei und entgast) wurde ein Feststoff ausgefällt. Dieser wurde im filtriert und im ÖPV getrocknet.

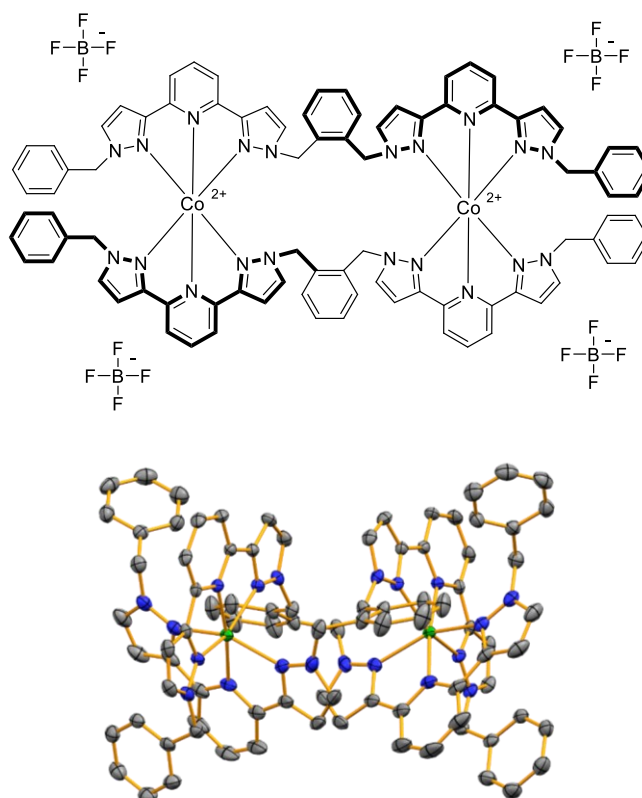
Ausbeute: 128 mg (0.12 mmol, 65 %) eines braunen Feststoffes

IR (FT-IR, KBr): ν [cm⁻¹] = 3118 (w), 3068 (w), 2956 (s, ν_{C-H}), 2929 (s, ν_{C-H}), 2869 (m), 1612 (s, ν_{N-C} , C-C), 1574 (m, ν_{N-C} , C-C), 1498 (s), 1457 (s), 1415 (s), 1014 (m), 803 (m), 741 (m).

ESI-MS (MeCN): 1073.32 (96 %, [M-Cl]⁺).

Elementaranalyse (C₅₄H₆₂N₁₀CoFeCl₄, 1107.75 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	58.55	5.64	12.64
erhalten /%	58.45	5.64	12.41

6.4.6. $[\text{Co}(\text{bpp})_2(\text{o-xy})(\text{bz})_2](\text{BF}_4)_4$ (E8)

Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden $(\text{bpp})_2(\text{o-xy})(\text{bz})_2$ (52.6 mg, 0.07 mmol) und $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (25.2 mg, 0.07 mmol) vorgelegt und in MeCN (6 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde bei 80 °C für zwei Stunden gerührt. Das Lösungsmittelvolumen wurde auf ca. 2 mL eingengt und mittels Diffusion von Et_2O orange Kristalle erhalten.

Ausbeute: 43.0 mg (20.0 μmol , 62 %) orangefarbener Kristalle

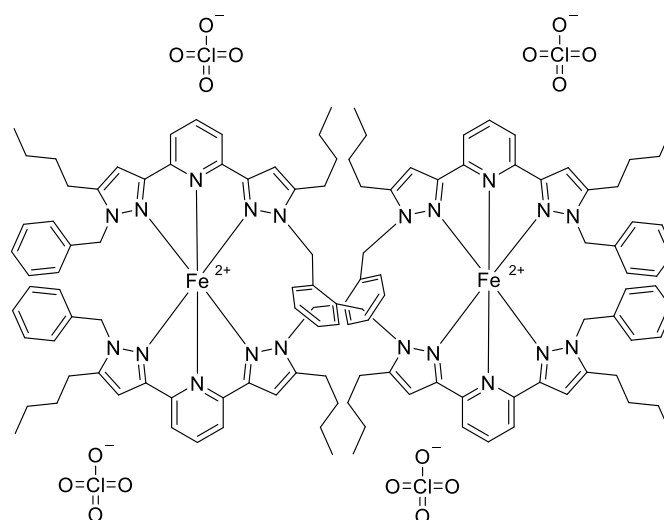
Charakterisierung:

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3421 (s), 3134 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 3088 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 3065 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 1613 (s, $\nu_{\text{N-C}}$), 1575 (m, $\nu_{\text{N-C}}$), 1499 (m), 1450 (s), 1355 (s), 1249 (w), 1062 (s), 791 (m), 730 (m).

ESI-MS (MeCN): 381.59 (100 %, $[\text{M}]^{4+}$).

Elementaranalyse ($\text{C}_{88}\text{H}_{72}\text{N}_{20}\text{Co}_2\text{B}_4\text{F}_{16}$, 1874.75 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	56.38	3.87	14.94
erhalten /%	55.72	3.82	14.92

6.4.7. $[\text{Fe}(\text{L12})](\text{ClO}_4)_4$ (E9)


Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden **L12** (30.0 mg, 32.3 μmol) und $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (10.0 mg, 32.3 μmol) vorgelegt und in MeCN (5 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde bei 80 °C für 3 h gerührt und anschließend durch Diffusion von Et_2O gelbe Kristalle erhalten.

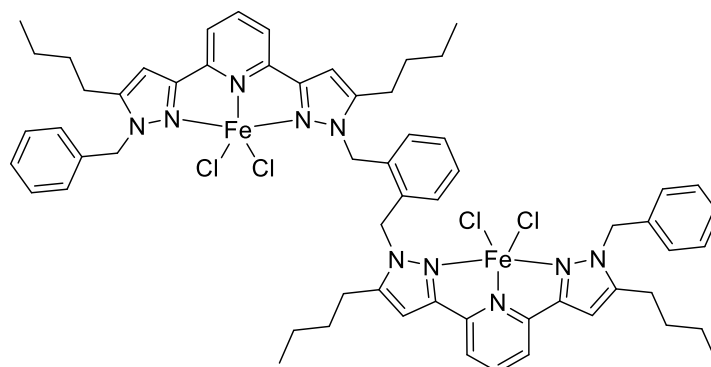
Ausbeute: 24.7 mg (10.4 μmol , 65 %) gelbe Kristalle

Charakterisierung:

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3131 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3083 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2958 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2933 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2871 (m), 1614 (m, $\nu_{\text{N-C}}$, C-C), 1575 (m, $\nu_{\text{N-C}}$, C-C), 1499 (s), 1471 (m), 1418 (m), 1283 (w), 1095 (s), 1017 (m), 821 (m), 733 (m), 623 (s).

Elementaranalyse ($\text{C}_{120}\text{H}_{136}\text{N}_{20}\text{Fe}_2\text{Cl}_4\text{O}_{16}$, 2368.03 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	60.87	5.79	11.83
erhalten /%	60.57	5.74	11.68

6.4.8. $[\text{Fe}(\text{Cl})_4(\text{L12})]$ (E10)

Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden **L12** (61.0 mg, 65.6 μmol) und FeCl_2 (16.8 mg, 131 μmol , wasserfrei) vorgelegt und in MeOH (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde bei 60 °C für 4 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in DCM (3 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen und durch Diffusion von Et_2O wurden orangefarbene Kristalle erhalten.

Ausbeute: 58 mg (49.0 μmol , 75 %) orangefarbene Kristalle

Charakterisierung:

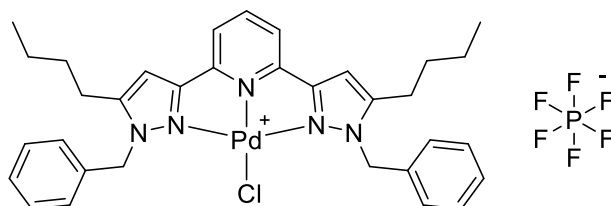
IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3140 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3090 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2958 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2932 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2871 (m), 1615 (m, $\nu_{\text{N-C}}$, C-C), 1580 (w, $\nu_{\text{N-C}}$, C-C), 1553 (m), 1504 (m), 1476 (s), 1371 (m), 1141 (m), 843 (s), 557 (s).

ESI-MS (MeOH): m/z = 492.25 (100 %, $[\text{M}-\text{Fe}^{2+}-(4\text{Cl})]^{2+}$).

Elementaranalyse ($\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{N}_{10}\text{Fe}_2\text{Cl}_4$, 1182.77 g/mol)

	C	H	N
theoretisch /%	60.93	5.79	11.84
theoretisch /% · 0.25 eq DCM	60.10	5.73	11.63
erhalten /%	59.99	5.81	11.71

6.5. Verbindungen mit Palladium und Platin

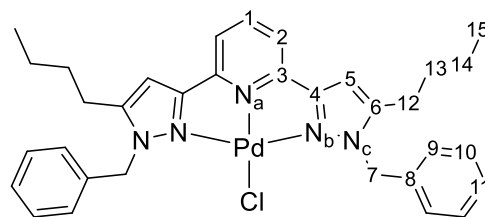
6.5.1. [PdCl(L11)](PF₆) (P1)

Unter einer N₂-Schutzgasatmosphäre wurden **L11** (111 mg, 0.20 mmol), [Pd(Cl)₂(MeCN)₂] (51 mg, 0.2 mmol) und KPF₆ (36 mg, 0.2 mmol) vorgelegt und in MeCN (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde bei 80 °C für 2 h gerührt und die Lösung nach Abkühlen auf RT filtriert. Anschließend wurde die Lösung auf ein Volumen von ca. 5 mL eingeeengt und durch Zugabe von Et₂O ein Feststoff ausgefällt. Dieser wurde abgetrennt und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 124 mg (0.16 mmol, 78 %), eines orangefelben Feststoffes

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 8.21 (t, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 1H, H¹), 7.92 (d, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 2H, H²), 7.25 – 7.35 (m, 6H, H^{10,11}), 7.07 – 7.12 (m, 4H, H⁹), 6.99 (s, 2H, H⁵), 5.92 (s, 4H, H⁷), 2.56 (t, ³J_{H-H} = 5.5 Hz, 4H, H¹²), 1.54 (p, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 4H, H¹³), 1.30 (h, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 4H, H¹⁴), 0.84 (t, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 6H, H¹⁵).



¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz, 295 K): δ [ppm] = 153.1 (s, C⁴), 151.5 (s, C⁶), 149.3 (s, C³), 143.9 (s, C¹), 134.4 (s, C⁸), 129.1 (s, C¹²), 128.4 (s, C¹¹), 126.7 (s, C⁹), 121.2 (s, C²), 106.7 (s, C⁵), 53.4 (s, C⁷), 29.4 (s, C¹³), 25.8 (s, C¹²), 22.2 (s, C¹⁴), 13.7 (s, C¹⁵).

¹⁵N-NMR (CD₃CN, 41 MHz, 295 K): δ [ppm] = -162.1 (N_a), -164.6 (N_b), -171.9 (N_c).

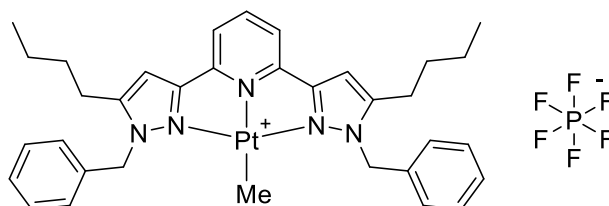
³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz, 295 K): δ [ppm] = -144.1 (hept, ²J_{P-F} = 707 Hz, PF₆).

IR (FT-IR, KBr): ν [cm⁻¹] = 3443 (w), 3071 (s, ν_{C-H}), 3043 (s, ν_{C-H}), 2964 (s, ν_{C-H}), 2948 (s, ν_{C-H}), 2871 (s, ν_{C-H}), 1570 (s, ν_{C=N}), 1457 (s), 1263 (s), 1101 (s), 1030 (s), 804 (s, ν_{P-F}) cm⁻¹.

Elementaranalyse P1 (C₃₃H₃₇N₅ClPdPF₆, 678.31 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	50.14	4.72	8.86
erhalten /%	50.12	4.85	8.92

6.5.2. [Pt(Me)(L11)](PF₆) (P2)

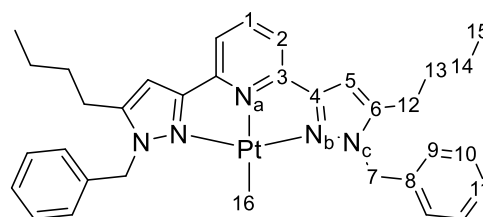


Unter einer N₂-Schutzgasatmosphäre wurden **L11** (100 mg, 0.20 mmol), KPF₆ (37.8 mg, 0.21 mmol) und [Pt(Cl)(Me)(DMSO)₄] (81.4 mg, 0.20 mmol) vorgelegt und in MeOH (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde bei 60 °C über Nacht gerührt und das Lösungsmittel bei vermindertem Druck entfernt. Der Rückstand wurde in MeCN (5 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen, die Lösung filtriert und durch Zugabe von Et₂O (40 mL, wasserfrei und entgast) ein Feststoff ausgefällt. Dieser wurde abfiltriert und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 107 mg (0.13 mmol, 63 %) eines gelben Feststoffes

Charakterisierung:

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 8.19 (t, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, 1H, H¹), 7.84 (d, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, 2H, H²), 7.29 – 7.34 (m, 6H, H^{10,11}), 6.96 – 6.99 (m, 6H, H^{5,9}), 5.46 (s, 4H, H⁷), 2.58 (t, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 4H, H¹²), 1.56 (p, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 4H, H¹³), 1.32 (sx, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 4H, H¹⁴), 1.05 (s, 3H, H¹⁶), 0.85 (t, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 6H, H¹⁵).



¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 151 MHz, 325 K): δ [ppm] = 155.8 (C⁴), 150.3 (C⁶), 148.5 (C³), 141.7 (C¹), 134.2 (C⁸), 129.3 (C¹⁰), 128.5 (C¹¹), 125.9 (C⁹), 120.0 (C²), 106.8 (C⁵), 53.0 (C⁷), 29.5 (C¹³), 25.8 (C¹²), 22.2 (C¹⁴), 13.7 (C¹⁵), -22.7 (C¹⁶).

¹⁵N-NMR (CD₃CN, 41 MHz, 295 K): δ [ppm] = -124.5 (N_a), -166.7 (N_c), -186.5 (N_b).

¹⁹F{¹H}-NMR (CD₃CN, 564.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -72.7 (d, ²J_{P-F} = 706 Hz, PF₆).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz, 295 K): δ [ppm] = -144.6 (hept, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6).

^{195}Pt -NMR (CD_3CN , 129 MHz, 295 K): δ [ppm] = -3999 (Pt).

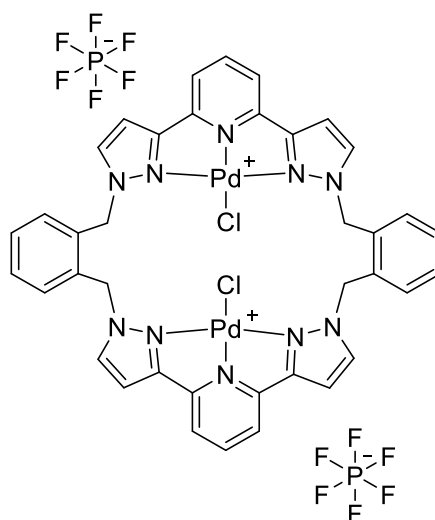
ESI-MS (MeCN): 713.41 (100 % $[\text{M}]^+$).

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3141 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3093 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3034 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2959 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2932 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2871 (m), 1611 (m, $\nu_{\text{C=N}}$), 1550 (m, $\nu_{\text{C=N}}$), 1499 (m), 1456 (m), 1361 (m), 1333 (s), 1233 (w), 841 (s), 725 (m), 557 (m).

Elementaranalyse **P2** ($\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_5\text{ClPtPF}_6$, 858.72 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	47.55	4.69	8.16
erhalten /%	47.52	4.68	8.15

6.5.3. $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_2(\text{L4})](\text{PF}_6)_2$ (**P3**)



Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden **L4** (116 mg, 0.19 mmol), KPF_6 (68.1 mg, 0.37 mmol) und $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{MeCN})_2]$ (101 mg, 0.37 mmol) vorgelegt und in MeCN (5 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde bei 8 °C für 2 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der entstandene Feststoff wurde mit Et_2O (20 mL) und MeOH (10 mL) gewaschen.

Ausbeute: 79.8 mg (66.5 μmol , 36 %) eines orangefarbenen Feststoffes

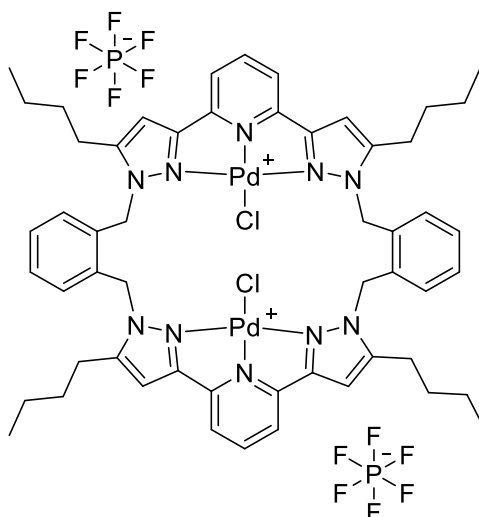
Charakterisierung P3:

ESI-MS (MeCN): $m/z = 455.03$ (100 %, $[M]^{2+}/[M_2]^{4+}$).

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3448 (m), 3103 (w, ν_{C-H}), 1615 (m, $\nu_{C=N}$), 1452 (s), 1352 (m), 1228 (w), 1099 (w), 846 (s, ν_{P-F}), 774 (m), 557 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse ($\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_{10}\text{Pd}_2\text{Cl}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$, 1200.40 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	38.02	2.52	11.67
erhalten /%	38.30	2.62	11.53

6.5.4. $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_2(\text{L6})](\text{PF}_6)_2$ (P4)

Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden **L6** (206 mg, 0.24 mmol), KPF_6 (89 mg, 0.48 mmol) und $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{MeCN})_2]$ (120 mg, 0.46 mmol) vorgelegt und in MeCN (15 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde für 2 h bei 80°C gerührt, bis eine orangefarbene Lösung entstanden ist. Diese wurde filtriert, anschließend auf ein Volumen von 5 mL eingengt und durch Zugabe von Et_2O (40 mL) ein orangefarbener Feststoff ausgefällt. Dieser wurde bei 80°C im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 196 mg (0.14 mmol, 57 %) eines orangefarbenen Feststoffes

Charakterisierung P4:

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3151 (w), 3084 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2958 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2932 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2871 (m), 1675 (w, $\nu_{\text{C=N}}$), 1615 (m, $\nu_{\text{C=N}}$), 1553 (m, $\nu_{\text{C=N}}$), 1504 (m), 1477 (s), 1364 (m), 1284 (m), 845 (s, $\nu_{\text{P-F}}$), 740 (m), 557 (s).

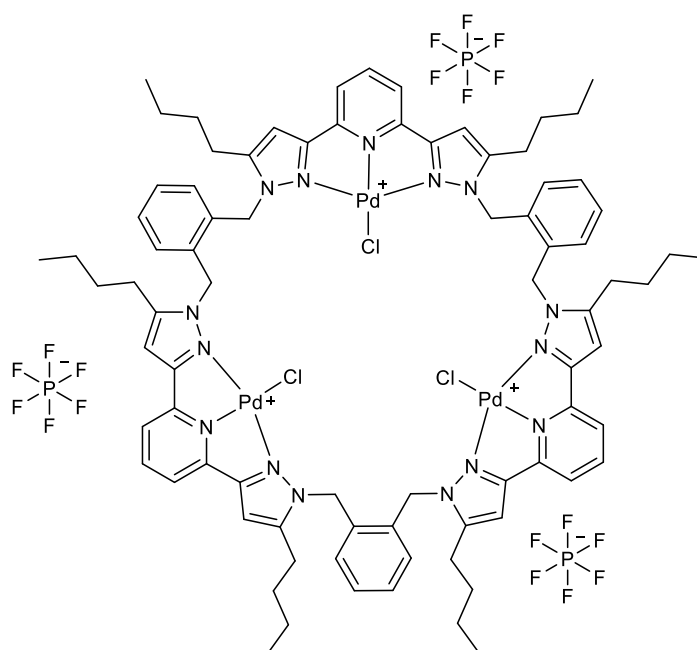
ESI-MS (MeCN): m/z = 567.10 (100 %, $[\text{M}-2\text{Cl}]^{2+}$).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 162 MHz, 295 K): δ [ppm] = -144.5 (hept, $^2J_{\text{P-F}}$ = 707 Hz, PF_6).

Elementaranalyse ($\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{N}_{10}\text{Pd}_2\text{Cl}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$, 1424.8 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	45.52	4.39	9.83
erhalten /%	45.37	4.29	9.74

6.5.5. $[\text{Pd}_3(\text{Cl})_3(\text{L7})](\text{PF}_6)_2$ (P5)



Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden **L7** (46 mg, 36.0 μmol), KPF_6 (19.9 mg, 108 μmol) und $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{MeCN})_2]$ (28.0 mg, 108 μmol) vorgelegt und in MeCN (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde bei 80 °C für 3 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittelvolumen auf 5 mL reduziert und durch die Zugabe von Et_2O (40 mL, wasserfrei und entgast) ein orangefarbener Feststoff ausgefällt.

Ausbeute: 40.0 mg (18.7 μmol , 52 %) eines orangefarbenen Feststoffes

Charakterisierung P5:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 8.31 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 3H, H^1), 7.87 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 6H, H^2), 7.31 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 5.8$ Hz, $^3J_{\text{H-H}} = 3.3$ Hz, 6H, H^9), 7.09 (s, 4H, H^5), 6.84 – 6.90 (m, 6H, H^{10}), 6.01 (br. s, 4H, H^7), 2.37 (br. s, 12H, H^{11}), 1.47 – 1.57 (m, 12H, H^{12}), 1.18 – 1.29 (m, 12H, H^{13}), 0.82 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 18H, H^{14}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 151 MHz, 325 K): δ [ppm] = 154.4 (s, C^3), 152.2 (s, C^4), 150.6 (s, C^6), 144.7 (s, C^1), 133.0 (s, C^9), 129.7 (s, C^8), 128.0 (s, C^{10}), 121.7 (s, C^2), 107.5 (s, C^5), 51.5 (s, C^7), 29.5 (s, C^{12}), 26.4 (s, C^{11}), 22.7 (s, C^{13}), 14.0 (s, C^{14}).

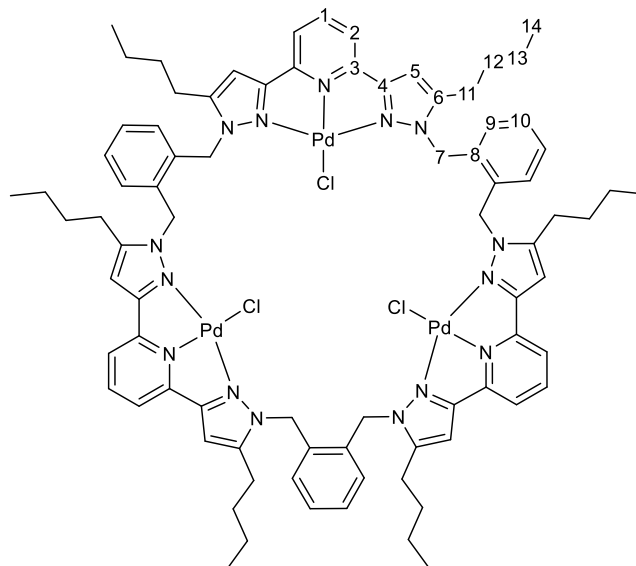
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 162 MHz, 295 K): δ [ppm] = -144.6 (hept, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6).

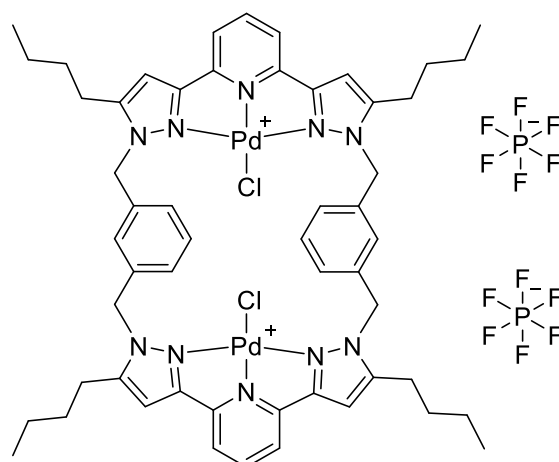
IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3147 (w), 3090 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2961 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2874 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 1616 (m, $\nu_{\text{C=N}}$), 1556 (w, $\nu_{\text{C=N}}$), 1507 (m), 1477 (s), 1454 (m), 1371 (m), 1286 (w), 1147 (w), 845 (s, $\nu_{\text{P-F}}$), 558 (s).

ESI-MS (MeCN): $m/z = 567.52$ (100 %, $[\text{M}]^{3+}$).

Elementaranalyse ($\text{C}_{81}\text{H}_{93}\text{N}_{15}\text{Pd}_3\text{Cl}_3\text{P}_3\text{F}_{18}$, 2137.20 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	45.52	4.39	9.83
erhalten /%	45.42	4.41	9.80



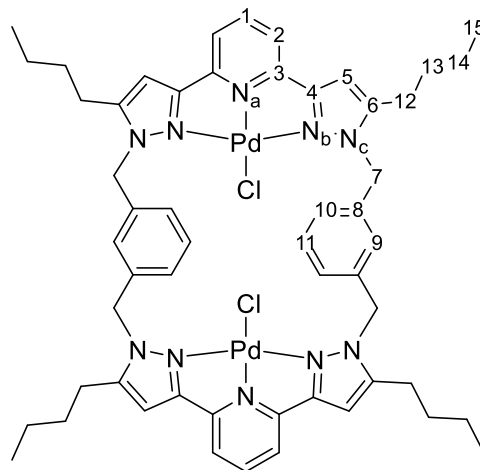
6.5.6. $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_2(\text{L8})](\text{PF}_6)_2$ (P6)


Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden **L8** (50 mg, 58.7 μmol), KPF_6 (21.6 mg, 117 μmol) und $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{MeCN})_2]$ (30.5 mg, 117 μmol) vorgelegt und in MeCN (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde bei 80 °C für 3 h gerührt. anschließend wurde das Lösungsmittelvolumen auf 5 mL reduziert, die Lösung filtriert und durch die Zugabe von Et_2O (40 mL, wasserfrei und entgast) ein orangefarbener Feststoff ausgefällt.

Ausbeute: 51.0 mg (35.8 μmol , 61 %) eines orangefarbenen Feststoffes

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 600 MHz, 238 K): δ [ppm] = 8.06 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 2H, H^1), 7.38 – 7.42 (m, 6H, $\text{H}^{2,11}$), 7.17 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 4H, H^{10}), 6.80 (s, 4H, H^5), 6.34 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 17.5$ Hz, 4H, H^7), 5.17 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 17.5$ Hz, 4H, H^7), 4.73 (s, 2H, H^9), 2.44 – 2.47 (m, 4H, H^{12}), 1.98 – 2.03 (m, 4H, H^{12}), 1.50 – 1.53 (m, 4H, H^{13}), 1.24 – 1.31 (m, 12H, $\text{H}^{13,14}$), 0.87 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 12H, H^{15}).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 151 MHz, 295 K): δ [ppm] = 153.4 (s, C^4), 152.5 (s, C^6), 150.0 (s, C^3), 145.5 (s, C^1), 137.7 (s, C^8), 130.2 (s, C^{11}), 126.7 (s, C^{10}), 121.7 (s, C^2), 120.0 (s, C^9), 107.1 (s, C^5), 53.5 (s, C^7), 30.0 (s, C^{13}), 26.0 (s, C^{12}), 22.9 (s, C^{14}), 13.9 (s, C^{15}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (CD_3CN , 40.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -163.3 (s, N^a), -165.7 (s, N^b), -172.0 (N^c).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 564.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -72.7 (d, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6).

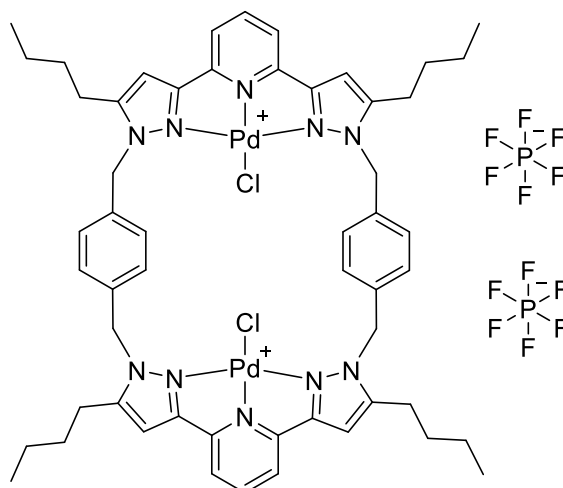
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 162 MHz, 295 K): δ [ppm] = -144.6 (hept, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6).

ESI-MS (MeCN): $m/z = 567.20$ (100 %, $[\text{M}]^{2+}$).

Elementaranalyse **P6** ($\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{N}_{10}\text{Pd}_2\text{Cl}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$, 1424.8 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	45.52	4.39	9.83
erhalten /%	45.59	4.21	9.82

6.5.7. $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_2(\text{L9})](\text{PF}_6)_2$ (**P7**)



Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden **L9** (59 mg, 69.3 μmol), KPF_6 (25.5 mg, 139 μmol) und $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{MeCN})_2]$ (36 mg, 139 μmol) vorgelegt und in MeCN (15 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde bei 80 °C für 3 h gerührt und anschließend das Volumen auf 5 mL reduziert. Durch Zugabe von Et_2O (40 mL) wurde ein orangefarbener Feststoff ausgefällt. Dieser wurde filtriert und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 52.0 mg eines orangefarbenen Feststoffes

Anmerkung: Auf Grund der nicht definierten Stoffzusammensetzung ist eine Stoffmenge und prozentuale Ausbeute nicht bestimmbar.

Charakterisierung P7:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 600 MHz, 348 K): δ [ppm] = 8.27 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz), 8.23 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz), 7.85 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz), 7.79 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz), 7.15 (s), 7.05 (s), 6,96 (s), 6.85 (s), 6.63 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 16.7$ Hz), 6.51 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 17.1$ Hz), 5.29 – 5.35 (m), 2.54 – 2.76 (m), 1.52 – 1.70 (m), 1.30 – 1.42 (m), 0.92 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz), 0.86 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 151 MHz, 295 K): δ [ppm] = 153.4, 153.1, 151.1, 150.8, 149.4, 143.1, 134.6, 125.7, 125.0, 120.1, 105.6, 51.7, 51.4, 28.9, 28.8, 24.9, 24.8, 21.4, 21.3, 12.6, 12.6.

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 564.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -72.9 (d, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6).

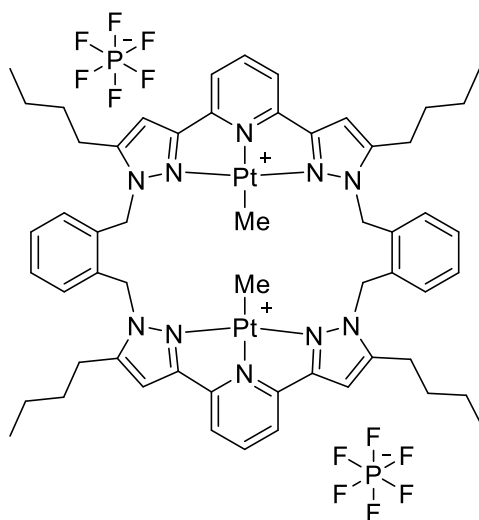
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 162 MHz, 295 K): δ [ppm] = -144.6 (hept, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6).

Anmerkung: Da nicht feststellbar ist, welche Signale dem Produkt zugehörig sind, kann keine Zuordnung getroffen werden.

ESI-MS (MeCN): $m/z = 567.22$ (100 %, $[\text{M}]^{2+}$).

Elementaranalyse ($\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{N}_{10}\text{Pd}_2\text{Cl}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$, 1424.8 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	45.52	4.39	9.83
erhalten /%	45.03	4.46	9.69

6.5.8. $[\text{Pt}_2(\text{Me})_2(\text{L6})](\text{PF}_6)_2$ (P8)

Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden **L6** (100 mg, 118 μmol), KPF_6 (43.5 mg, 236 μmol) und $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{Me})(\text{DMSO})_4]$ (43.5 mg, 235 μmol) vorgelegt und in MeOH (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde bei 60 °C über Nacht gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 130 mg (84.1 μmol , 71 %) eines beigen Feststoffes

Charakterisierung:

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3069 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2957 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2930 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2871 (s), 1607 (m, $\nu_{\text{C-N}}$), 1573 (m, $\nu_{\text{C-N}}$), 1503 (m), 1457 (s), 1360 (m), 1231 (m), 1131 (m), 839 (s, $\nu_{\text{P-F}}$), 740 (m), 557 (s).

ESI-MS (MeCN): m/z = 635.25 (100 %, $[\text{M}]^{2+}$), 1305.58 (25 %, $[\text{M}+\text{Cl}]^+$),

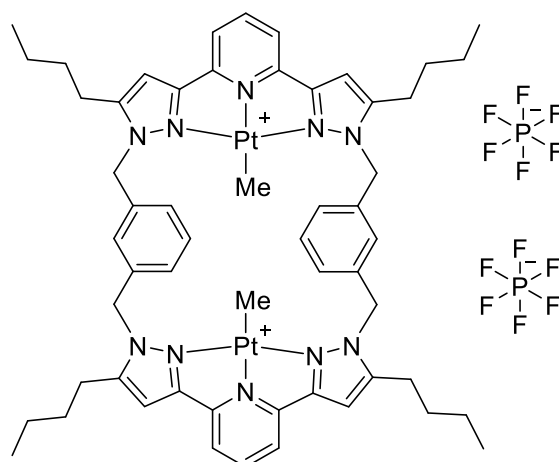
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 564.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -72.7 (d, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 162 MHz, 295 K): δ [ppm] = -144.6 (hept, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6).

^{195}Pt -NMR (CD_3CN , 128.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -3396 (s, Pt).

Elementaranalyse ($\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{N}_{10}\text{Pt}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$, 1561.33 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	43.08	4.39	8.97
theoretisch /% · 1 eq. MeCN	43.48	4.47	9.62
erhalten /%	43.58	4.40	9.76

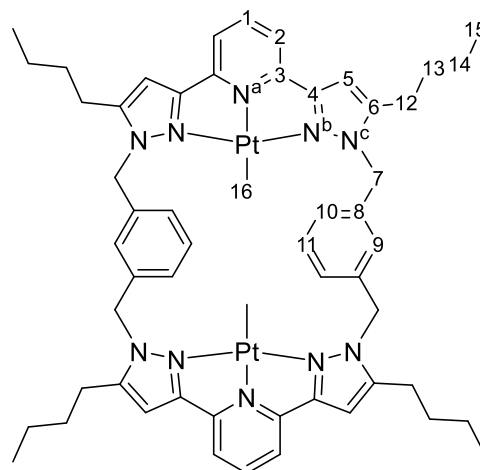
6.5.9. $[\text{Pt}_2(\text{Me})_2(\text{L8})](\text{PF}_6)_2$ (P9)


Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden **L8** (75.1 mg, 88.2 μmol), KPF_6 (33.3 mg, 181 μmol) und $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{Me})(\text{DMSO})_4]$ (71.2 mg, 177 μmol) vorgelegt und in MeOH (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde bei 60 °C über Nacht gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde der entstandene Feststoff abfiltriert, mit MeOH gewaschen und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 95.6 mg (61.2 μmol , 70 %) eines gelben Feststoffes.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 8.07 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 2H, H^1), 7.59 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 4H, H^2), 7.48 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 2H, H^{11}), 7.30 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 4H, H^{10}), 6.80 (s, 4H, H^5), 5.46 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 17$ Hz, 4H, H^7), 5.36 (s, 2H, H^9), 5.32 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 17$ Hz, 4H, H^7), 2.48 – 2.53 (m, 4H, H^{12}), 2.16 – 2.21 (m, 4H, H^{12}), 1.55 – 1.59 (m, 4H, H^{13}), 1.30 – 1.39 (m, 12H, $\text{H}^{13,14}$), 0.88 – 0.90 (m, $\text{H}^{15, 16}$).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 151 MHz, 298 K): δ [ppm] = 155.7 (s, C^4), 150.6 (s, C^6), 148.6 (s, C^3), 142.8 (s, C^1), 137.4 (s, C^8), 130.5 (s, C^{11}), 126.4 (s, C^{10}), 120.8 (s, C^9), 120.4 (s, C^2), 107.1 (s, C^5), 53.1 (s, C^7), 30.1 (s, C^{13}), 26.0 (s, C^{12}), 22.9 (s, C^{14}), 13.9 (s, C^{15}), -22.6 (s, C^{16}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 162 MHz, 295 K): δ [ppm] = -144.6 (hept, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 564.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -72.7 (d, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6).

^{15}N -NMR (CD_3CN , 40.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -125.0 (s, Na), -167.5 (s, Nc), -184.5 (s, Nb).

^{195}Pt -NMR (CD_3CN , 128.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -3399 (s, Pt).

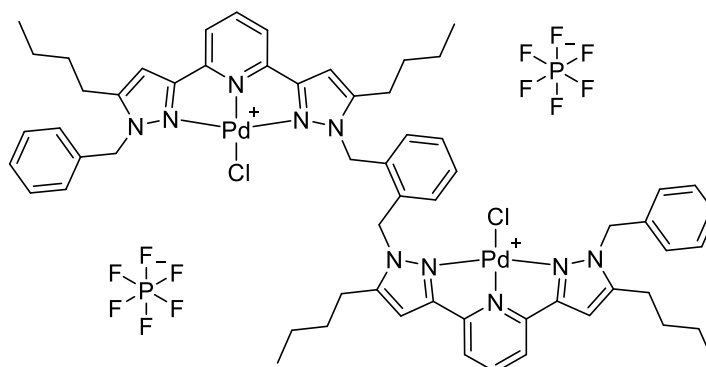
IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3146 (w), 3091 (w), 2960 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2933 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2870 (m), 1613 (m, $\nu_{\text{C-N}}$), 1552 (m, $\nu_{\text{C-N}}$), 1471 (m), 1362 (m), 1142 (w), 843 (s, $\nu_{\text{P-F}}$), 557 (m).

ESI-MS (MeCN): m/z = 635.32 (100 %, $[\text{M}]^{2+}$), 674.34 (55%, $[\text{M}+(\text{DMSO})]^{2+}$).

Elementaranalyse P9 ($\text{C}_{56}\text{H}_{68}\text{N}_{10}\text{Pt}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$, 1561.33 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	43.08	4.39	8.97
erhalten /%	42.69	4.19	8.85

6.5.10. $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_2(\text{L12})](\text{PF}_6)_2$ (P10)



Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden **L12** (99.8 mg, 107 μmol), KPF_6 (39.6 mg, 215 μmol) und $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{MeCN})_2]$ (55.8 mg, 215 μmol) vorgelegt und in MeCN (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde bei 80 °C für 3 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittelvolumen auf 5 mL reduziert, die Lösung filtriert und durch die Zugabe von Et_2O (40 mL, wasserfrei und entgast) ein orangefarbener Feststoff ausgefällt. Dieser wurde filtriert und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 140 mg (93.2 μmol , 86 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Charakterisierung P10:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 600 MHz, 348 K): δ [ppm] = 8.24 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 2H, H¹), 7.77 – 7.78 (m, 4H, H^{2,11}), 7.13 – 7.32 (m, 8H, H^{9,19,20}), 7.13 (s, 2H, H⁵), 7.02 – 7.04 (m, 4H, H¹⁸), 6.92 (s, 2H, H¹⁴), 6.34

(dd, $^3J_{\text{H-H}} = 5.6, 3.4$ Hz, 2H, H¹⁰), 6.05 (s, 4H, H^{7,16}), 5.83 (s, 4H, H^{7,16}), 2.58 – 2.61 (m, 8H, H^{21,25}), 1.58 – 1.64 (m, 4H, H²²), 1.54 (p, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 4H, H²⁶), 1.33 (sx, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 4H, H²⁷), 1.24 (h, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 4H, H²³), 0.87 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 4H, H²⁸), 0.80 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 4H, H²⁴).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 151 MHz, 295 K): δ [ppm] = 154.5 (s, C^{4,13}), 153.7 (s, C^{4,13}), 152.9 (s, C^{6,15}), 152.5 (s, C^{6,15}), 150.5 (s, C^{3,12}), 150.3 (s, C^{3,12}), 145.2 (s, C¹), 135.7 (s, C¹⁷), 132.5 (s, C⁸), 129.8 (s, C¹⁹), 129.6 (s, C^{xy}), 129.0 (s, C²⁰), 126.7 (s, C¹⁸), 124.7 (s, C^{xy}), 121.8 (s, C^{2,11}), 121.1 (s, C^{2,11}), 107.7 (s, C^{5,14}), 107.4 (s, C^{5,14}), 53.7 (s, C^{7,16}), 51.8 (s, C^{7,16}), 30.4 (s, C²²), 29.9 (s, C²⁶), 26.6 (s, C^{21,25}), 26.2 (s, C^{21,25}), 23.0 (s, C^{23,27}), 22.8 (s, C^{23,27}), 13.9 (s, C^{24,28}), 13.8 (s, C^{24,28}).

$^{15}\text{N-NMR}$ (CD_3CN , 40.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -163.4 (s, N^a), -166.2 (s, N^{c,e}), -172.8 (m, N^{b,d}).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 564.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -77.8 (d, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF₆).

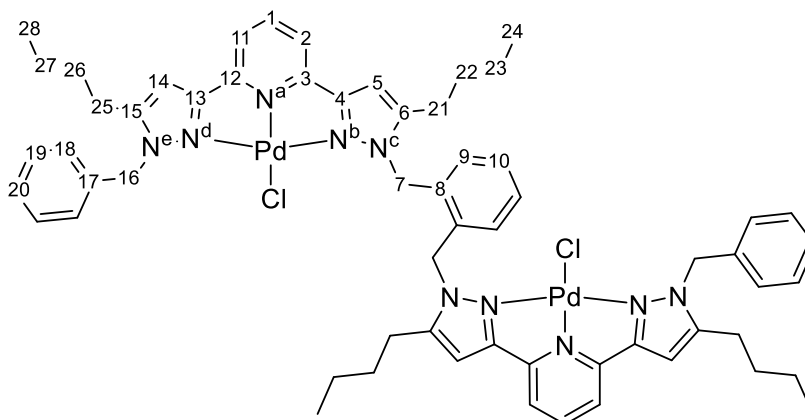
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 162 MHz, 295 K): δ [ppm] = -144.6 (hept, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF₆).

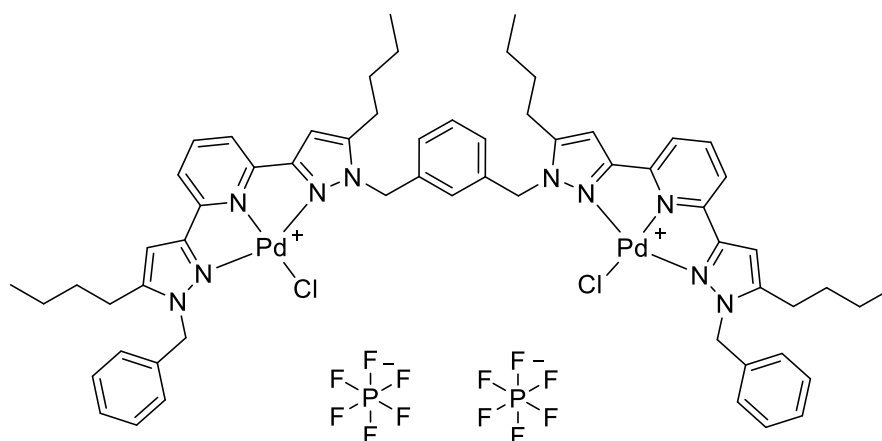
IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3431 (w), 3142 (w), 3089 (w), 2959 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2933 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2871 (m), 1616 (m, $\nu_{\text{C-N}}$), 1504 (m), 1476 (s), 1456 (m), 1372 (m), 1284 (w), 1142 (w), 843 (s, $\nu_{\text{P-F}}$), 739 (w), 557 (s).

ESI-MS (MeCN): $m/z = 607.27$ (100 %, [M]²⁺)

Elementaranalyse (C₆₀H₆₈N₁₀Pd₂Cl₂P₂F₁₂, 1502.94 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	47.95	4.56	9.32
erhalten /%	47.52	4.61	9.36



6.5.11. $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_2(\text{L13})](\text{PF}_6)_2$ (P11)

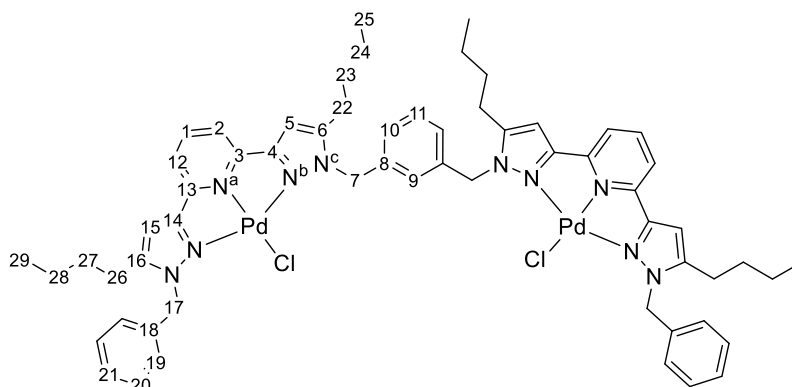
Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden **L13** (70.0 mg, 75.3 μmol), KPF_6 (28.4 mg, 154 μmol) und $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{MeCN})_2]$ (39.2 mg, 151 μmol) vorgelegt und in MeCN (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde bei 80 °C für 3 h gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittelvolumen auf 5 mL reduziert, die Lösung filtriert und durch die Zugabe von Et_2O (40 mL, wasserfrei und entgast) ein orangefarbener Feststoff ausgefällt. Dieser wurde filtriert und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 58.7 mg (39.1 μmol , 52 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 600 MHz, 348 K): δ [ppm] = 8.17 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 2H, H^1), 7.67 – 7.70 (m, 4H, $\text{H}^{2,12}$), 7.28 – 7.40 (m, 9H, $\text{H}^{10,11,20,21}$), 7.11 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 4H, H^{19}),

6.99 (s, 1H, H^9), 6.97 (s, 2H, H^5), 6.92 (s, 2H, H^{15}), 5.85 (s, 4H, $\text{H}^{7,17}$), 5.80 (s, 4H, $\text{H}^{7,17}$), 2.63 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 4H, H^{22}), 2.56 (t, $^c 7.7$ Hz, 4H, H^{26}), 1.57 (p, $^3J_{\text{H-H}} = 6.9$ Hz, 4H, H^{23}), 1.46 (p, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 4H, H^{27}), 1.36 (h, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 4H, H^{24}), 1.29 (h, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 4H, H^{28}), 0.89 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 4H, H^{25}), 0.82 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 4H, H^{29}).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 151 MHz, 295 K): δ [ppm] = 153.8 (s, $\text{C}^{4,14}$), 153.7 (s, $\text{C}^{4,14}$), 152.4 (s, $\text{C}^{6,16}$), 152.4 (s, $\text{C}^{6,16}$), 150.7 (s, $\text{C}^{3,13}$), 150.2 (s, $\text{C}^{3,13}$), 144.5 (s, C^1), 136.3 (s, $\text{C}^{8,18}$), 135.8 (s, $\text{C}^{8,18}$), 129.8 (s, C^{20}), 129.8 (s, C^9), 129.1 (s, C^{21}), 127.7 (s, C^{10}), 127.4 (s, C^{19}), 127.1 (s, C^{11}), 121.5 (s, $\text{C}^{2,12}$), 121.1 (s, $\text{C}^{2,12}$), 107.6 (s, $\text{C}^{5,15}$), 107.3 (s, $\text{C}^{5,15}$), 53.8 (s, $\text{C}^{7,17}$), 53.7 (s, $\text{C}^{7,17}$), 30.1 (s, $\text{C}^{23,27}$), 30.0 (s, $\text{C}^{23,27}$), 26.3 (s, $\text{C}^{22,26}$), 26.1 (s, $\text{C}^{22,26}$), 22.8 (s, $\text{C}^{24,28}$), 22.7 (s, $\text{C}^{24,28}$), 13.9 (s, $\text{C}^{25,29}$).

^{15}N -NMR (CD_3CN , 40.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -162.8 (s, N^a), -165.0 (s, N^c), -172.2 (s, N^b).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 564.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -72.6 (d, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6).

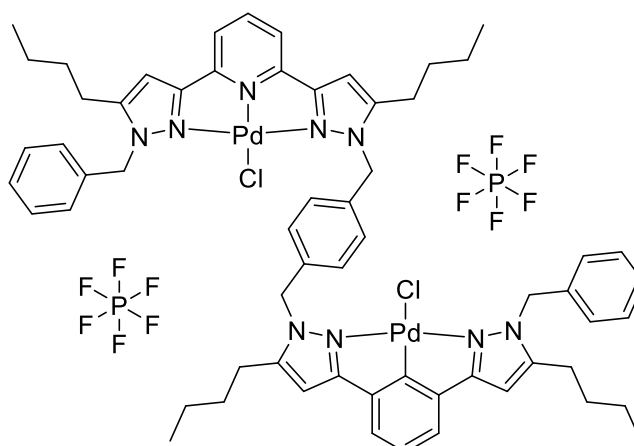
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 162 MHz, 295 K): δ [ppm] = -144.5 (hept, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6).

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3431 (w), 3142 (w), 3089 (w), 2959 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2933 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2871 (m), 1616 (m, $\nu_{\text{C-N}}$), 1504 (m), 1476 (s), 1456 (m), 1372 (m), 1284 (w), 1142 (w), 843 (s, $\nu_{\text{P-F}}$), 739 (w), 557 (s).

ESI-MS (MeCN): $m/z = 607.27$ (100 %, $[\text{M}]^{2+}$).

Elementaranalyse P11 ($\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{N}_{10}\text{Pd}_2\text{Cl}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$, 1502.94 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	4.56	47.95	9.32
erhalten /%	4.59	47.51	9.20

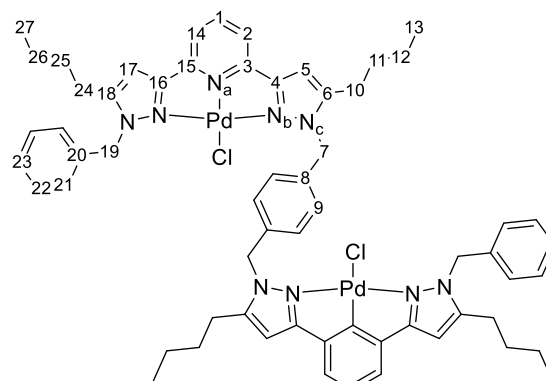
6.5.12. $[\text{Pd}_2(\text{Cl})_2(\text{L14})](\text{PF}_6)_2$ (P12)

Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden **L14** (105 mg, 0.11 mmol), KPF_6 (41.6 mg, 0.23 mmol) und $[\text{Pd}(\text{Cl})_2(\text{MeCN})_2]$ (58.6 mg, 0.23 mmol) vorgelegt und in MeCN (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ für 3 h erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittelvolumen auf 5 mL eingengt, filtriert und durch Zugabe von Et_2O (40 mL, wasserfrei und entgast) ein orangefarbener Feststoff erhalten.

Ausbeute: 92.0 mg (61.2 μmol , 54 %) eines orangefarbenen Feststoffes.

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 8.23 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 2H, H^1), 7.78 – 7.81 (m, 4H, $\text{H}^{2,14}$), 7.26 – 7.34 (m, 6 H, $\text{H}^{22,23}$), 7.08 – 7.10 (m, 8H, $\text{H}^{9,21}$), 6.98 (m, 4H, $\text{H}^{5,17}$), 5.92 (s, 4H, H^{19}), 5.89 (s, 4H, H^7), 2.57 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 4H, $\text{H}^{10,24}$), 2.53 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 4H, $\text{H}^{10,24}$), 1.45 – 1.53 (m, 8H, $\text{H}^{11,25}$), 1.22 – 1.33 (m, 8H, $\text{H}^{12,26}$), 0.84 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 6H, $\text{H}^{13,27}$), 0.80 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 6H, $\text{H}^{13,27}$).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 151 MHz, 295 K): δ [ppm] = 154.2 (m, $\text{C}^{4,16}$), 152.3 (C^6), 152.2 (C^{18}), 150.8 ($\text{C}^{3,15}$), 144.5 (C^1), 136.2 ($\text{C}^{8,20}$), 136.1 ($\text{C}^{8,20}$), 129.8 (C^{22}), 128.9 (C^{23}), 127.9 (C^{21}), 127.3 (C^9), 121.5 (m, $\text{C}^{2,14}$), 107.1 ($\text{C}^{5,17}$), 53.6 ($\text{C}^{7,19}$), 53.4 ($\text{C}^{7,19}$), 30.1 ($\text{C}^{11,25}$), 26.2 (m, $\text{C}^{10,24}$), 22.7 (m, $\text{C}^{12,26}$), 13.9 (m, $\text{C}^{13,27}$).

$^{15}\text{N-NMR}$ (CD_3CN , 40.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -162.2 (s, N^a), -164.9 (s, N^c), -172.0 (s, N^b).

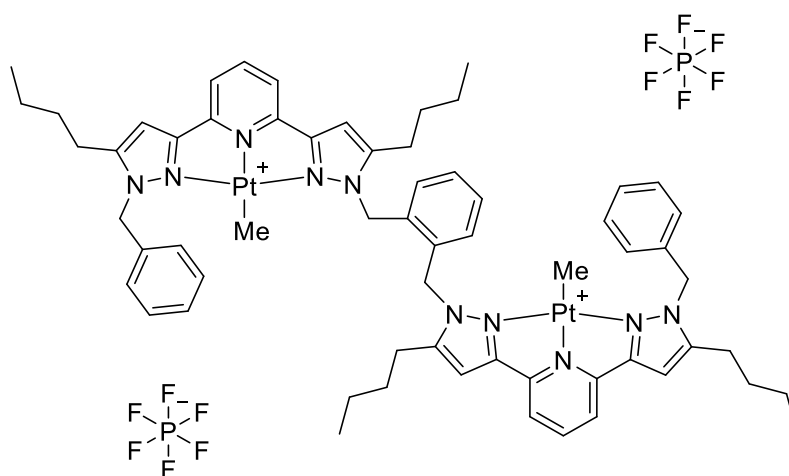
$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 564.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -72.8 (d, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 162 MHz, 295 K): δ [ppm] = -144.6 (hept, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6).

Elementaranalyse P12 ($\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{N}_{10}\text{Pd}_2\text{Cl}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$, 1502.94 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	47.95	4.56	9.32
erhalten /%	47.90	4.55	9.39

6.5.13. $[\text{Pt}_2(\text{Me})_2(\text{L12})](\text{PF}_6)_2$ (P13)



Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden **L12** (100 mg, 0.11 mmol), KPF_6 (39.9 mg, 0.22 mmol) und $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{Me})(\text{DMSO})_4]$ (58.6 mg, 0.23 mmol) vorgelegt und in MeOH (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 60°C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in MeCN (5 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert und durch Zugabe von Et_2O (40 mL, wasserfrei und entgast) ein gelber Feststoff ausgefällt. Dieser wurde filtriert und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 118 mg (0.07 mmol, 66 %) eines gelben Feststoffes.

Charakterisierung P13:

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN , 600 MHz, 298 K): δ

[ppm] = 8.22 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 2H,

H^1), 7.92 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 2H, $\text{H}^{2,15}$),

7.87 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 2H, $\text{H}^{2,15}$),

7.28 – 7.32 (m, 6H, $\text{H}^{23,24}$), 7.23 (dd,

$^3J_{\text{H-H}} = 5.9, 3.2$ Hz, 4H, H^9), 7.09 (s,

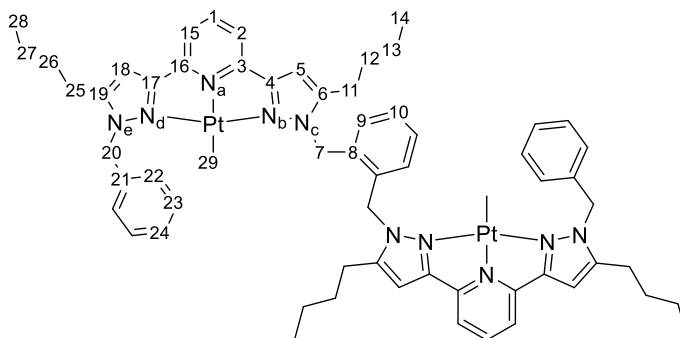
2H, H^5), 6.99 (s, 2H, H^{18}), 6.95 (d,

$^3J_{\text{H-H}} = 6.6$ Hz, 4H, H^{22}), 6.42 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 5.7, 3.4$ Hz, 2H, H^{10}), 5.41 (s, 4H, H^{20}), 5.39

(s, 4H, H^7), 2.56 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, 4H, H^{25}), 2.49 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 4H, H^{11}), 1.49 –

1.55 (m, 8H, $\text{H}^{12,26}$), 1.30 (h, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 4H, H^{27}), 1.21 (h, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 4H, H^{13}),

0.93 (s, 3H, H^{29}), 0.84 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 6H, H^{28}), 0.78 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, 6H, H^{24}).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 151 MHz, 298 K): δ [ppm] = 157.3 (s, $\text{C}^{4,17}$), 156.7 (s, $\text{C}^{4,17}$),

151.6 (s, $\text{C}^{6,19}$), 151.4 (s, $\text{C}^{6,19}$), 149.7 (s, $\text{C}^{3,16}$), 149.5 (s, $\text{C}^{3,16}$), 142.5 (s, C^1), 135.9

(s, C^{20}), 132.7 (s, C^7), 129.9 (s, C^{23}), 129.8 (s, C^{24}), 129.0 (s, C^{10}), 126.6 (s, C^{22}), 126.1

(s, C^{10}), 120.7 (s, $\text{C}^{2,15}$), 120.7 (s, $\text{C}^{2,15}$), 107.7 (s, $\text{C}^{5,18}$), 107.6 (s, $\text{C}^{5,18}$), 53.5 (s, $\text{C}^{7,20}$),

51.6 (s, $\text{C}^{7,20}$), 30.2 (s, $\text{C}^{12,26}$), 30.1 (s, $\text{C}^{12,26}$), 26.4 (s, $\text{C}^{11,25}$), 26.3 (s, $\text{C}^{11,25}$), 22.8 (s,

$\text{C}^{13,27}$), 22.7 (s, $\text{C}^{13,27}$), 13.9 (s, $\text{C}^{14,28}$), -23.6 (s, C^{29}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 162 MHz, 295 K): δ [ppm] = -144.6 (hept, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CD_3CN , 564.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -72.8 (d, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6).

$^{15}\text{N-NMR}$ (CD_3CN , 40.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -125.2 (s, Na), -166.2 (s, Ne), -171.6

(s, Nc), -186.1 (s, Nb,d).

$^{195}\text{Pt-NMR}$ (CD_3CN , 128.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -3397 (s, Pt).

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3446 (w), 3142 (w), 3033 (w), 2958 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2932 (s, $\nu_{\text{C-H}}$),

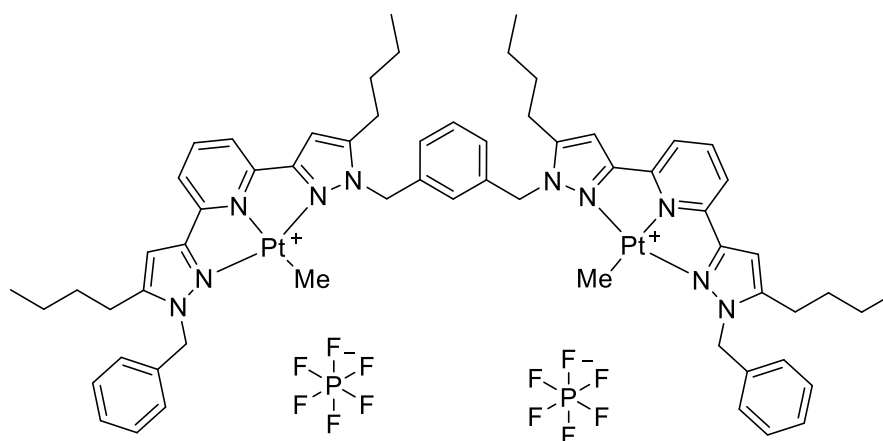
2871 (s), 1610 (s, $\nu_{\text{C-N}}$), 1551 (m, $\nu_{\text{C-N}}$), 1504 (s), 1456 (s), 1362 (s), 1232 (m), 1138

(m), 847 (s, $\nu_{\text{P-F}}$), 736 (s), 557 (s).

ESI-MS (MeCN): m/z = 674.84 (100 %, $[\text{M}]^{2+}$), 1138.60 (15 %, $[\text{M}-(\text{Pt-Me})^+]^+$).

Elementaranalyse P13 ($\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{N}_{10}\text{Pt}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$, 1639.44 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	45.42	4.55	8.45
erhalten /%	45.48	4.68	8.47

6.5.14. [Pt₂(Me)₂(L13)](PF₆)₂ (P14)


Unter einer N₂-Schutzgasatmosphäre wurden **L12** (46.7 mg, 50.3 μmol), KPF₆ (22.9 mg, 124 μmol) und [Pt(Cl)(Me)(DMSO)₄] (50.2 mg, 125 μmol) vorgelegt und in MeOH (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei 60 °C gerührt. Nach Abkühlen auf RT wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand in MeCN (5 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Lösung wurde filtriert und durch Zugabe von Et₂O (40 mL, wasserfrei und entgast) ein gelber Feststoff ausgefällt. Dieser wurde filtriert und im ÖPV getrocknet.

Ausbeute: 69.7 mg (51.6 μmol, 83 %) eines gelben Feststoffes.

Charakterisierung:

¹H-NMR (CD₃CN, 400 MHz,

295 K): δ [ppm] = 8.00 (t,

³J_{H-H} = 8.0 Hz, 2H, H¹), 7.61 (d,

³J_{H-H} = 8.0 Hz, 2H, H^{2,16}), 7.49 (d,

³J_{H-H} = 8.0 Hz, 2H, H^{2,16}), 7.42 –

7.46 (m, 1H, H¹¹), 7.34 – 7.37 (m,

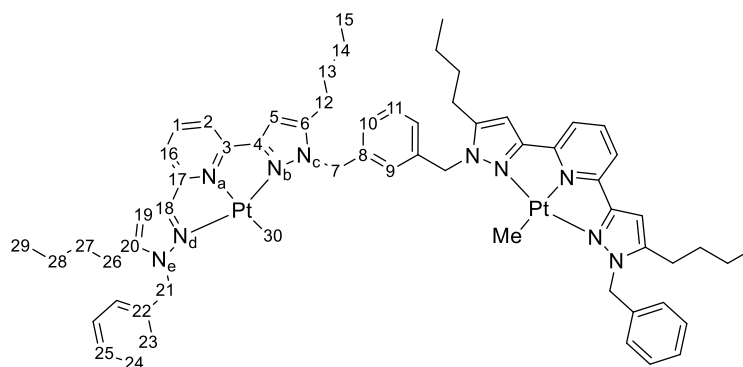
8H, H^{10,24,25}), 6.95 (d,

³J_{H-H} = 8.0 Hz, 4H, H²³), 6.90 (s, 2H, H¹⁹), 6.83 (br. s, 1H, H⁹), 6.76 (s, 2H, H⁵), 5.33 –

5.35 (m, 8H, H^{7,21}), 2.61 (t, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 4H, H²⁶), 2.49 (t, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 4H, H¹²),

1.63 (p, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 4H, H²⁷), 1.30 – 1.41 (m, 8H, H^{13,28}), 1.22 – 1.27 (m, 4H, H¹⁴),

0.90 (t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 6H, H²⁹), 0.77 – 0.82 (m, 12H, H^{15,30}).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 151 MHz, 298 K): δ [ppm] = 156.3 (s, $\text{C}^{4,18}$), 156.3 (s, $\text{C}^{4,18}$), 151.5 (s, C^{20}), 151.2 (s, C^6), 149.2 (s, $\text{C}^{3,17}$), 148.8 (s, $\text{C}^{3,17}$), 142.2 (s, C^1), 136.5 (s, C^7), 135.7 (s, C^{21}), 130.2 (s, C^{11}), 130.0 (s, C^{24}), 129.1 (s, C^{25}), 127.8 (s, C^{10}), 126.6 (s, C^{23}), 125.7 (s, C^9), 120.4 (s, $\text{C}^{2,16}$), 119.6 (s, $\text{C}^{2,16}$), 107.7 (s, C^{19}), 107.2 (s, C^5), 53.3 (s, $\text{C}^{7,21}$), 53.2 (s, $\text{C}^{7,21}$), 30.3 (s, $\text{C}^{13,27}$), 30.1 (s, $\text{C}^{13,27}$), 26.4 (s, $\text{C}^{12,26}$), 26.2 (s, $\text{C}^{12,26}$), 22.9 (s, $\text{C}^{14,28}$), 22.7 (s, $\text{C}^{14,28}$), 13.9 (s, $\text{C}^{15,29}$), 13.9 (s, $\text{C}^{15,29}$), -22.8 (s, C^{30}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 162 MHz, 295 K): δ [ppm] = -144.6 (hept, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3CN , 564.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -72.8 (d, $^2J_{\text{P-F}} = 707$ Hz, PF_6).

^{15}N -NMR (CD_3CN , 40.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -125.5 (s, Na), -164.5 (s, Nc), -167.1 (s, Ne), -186.4 (s, Nb), -187.9 (s, Nd).

^{195}Pt -NMR (CD_3CN , 128.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -3387 (s, Pt).

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 2959 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2933 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 2872 (w), 1613 (w, $\nu_{\text{C-N}}$), 1552 (w), 1504 (w), 1456 (w), 1362 (w), 1138 (w), 843 (s, $\nu_{\text{P-F}}$), 736 (w), 557 (m).

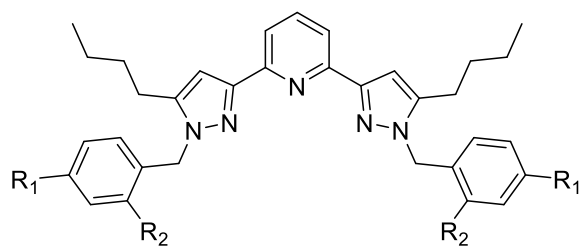
ESI-MS (MeCN): $m/z = 1139.53$ (100%, $[\text{M}-(\text{Pt-Me})^+]^+$).

Elementaranalyse P14 ($\text{C}_{62}\text{H}_{74}\text{N}_{10}\text{Pt}_2\text{P}_2\text{F}_{12}$, 1639.44 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	45.42	4.55	8.54
erhalten /%	45.37	4.35	8.43

6.6. Rutheniumverbindungen und Transferhydrierung

6.6.1. Monomere Liganden basierend auf $\text{bpp}^{n\text{-bu}}(\text{bz})_2$ (R1-7)



R1 - R7

1: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{H}$

2: $R_1 = \text{Me}$, $R_2 = \text{H}$

3: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{Me}$

4: $R_1 = \text{F}$, $R_2 = \text{H}$

5: $R_1 = \text{Cl}$, $R_2 = \text{H}$

6: $R_1 = \text{Br}$, $R_2 = \text{H}$

7: $R_1 = \text{H}$, $R_2 = \text{Br}$

Die Synthesen der Liganden **R1** bis **R7** erfolgten nach analoger Vorgehensweise. Diese wird allgemein beschrieben und im Anschluss die einzelnen Liganden charakterisiert.

Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden $\text{bpp}^{n\text{-bu}}$, NaH und das jeweilige, substituierte Benzylbromid vorgelegt und in THF (100 mL, wasserfrei und entgast) suspendiert. Das Reaktionsgemisch wurde für 30 min bei 55°C gerührt und anschließend bei einer Temperatur von ca. 0°C durch Zugabe von MeOH überschüssiges NaH gequenchet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in CH_2Cl_2 (100 mL) aufgenommen und mit Wasser (100 mL) und NaCl-Lösung (ges., 100 mL) gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, über NaSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der entstandene farblose bis leicht gelbe Feststoff wurde anschließend aus EtOAc oder Hexan umkristallisiert.

R1 \triangleq **L11** – $\text{bpp}^{n\text{-bu}}(\text{bz})_2$

Einwaage: $\text{bpp}^{n\text{-bu}}$ (2.00 g, 6.18 mmol), NaH (742 mg, 18.5 mmol) und Benzylbromid (2.11 g, 12.4 mmol).

Ausbeute: 2.02 g (65 %, 4.02 mmol) eines farblosen Feststoffes

Charakterisierung: siehe **L11** (Seite 161)

R2 - bpp^{n-bu}(p-Me-bz)₂

Einwaage: bpp^{n-bu} (940 mg, 2.91 mmol), NaH (349 mg, 8.73 mmol) und p-Me-Benzylbromid (1.08 g, 5.83 mmol).

Ausbeute: 1.29 g (83 %, 2.42 mmol) eines farblosen Feststoffes

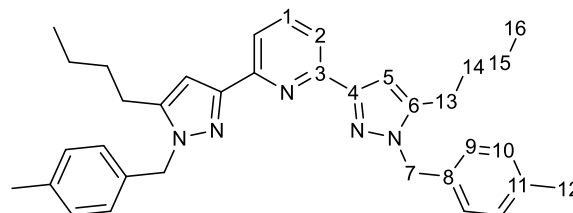
Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 295 K):

δ [ppm] = 7.92 (d, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 2H, H²),

7.72 (t, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 1H, H¹), 7.11 (d,

³J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H, H¹⁰), 7.02 (d, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H, H⁹), 6.90 (s, 2H, H⁵), 5.35 (s, 4H, H⁷), 2.54 (t, ³J_{H-H} = 8.0 Hz, 4H, H¹³), 2.32 (s, 6H, H¹²), 1.63 (qi, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 4H, H¹⁴), 1.37 (sx, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 4H, H¹⁵), 0.91 (t, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 6H, H¹⁶).



¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz, 298 K): δ [ppm] = 152.2 (C³), 151.1 (C⁴), 144.9 (C⁶), 137.2 (C¹¹), 136.9 (C¹), 134.3 (C⁸), 129.4 (C¹⁰), 126.6 (C⁹), 118.4 (C²), 103.8 (C⁵), 53.1 (C⁷), 30.5 (C¹⁴), 25.4 (C¹³), 22.4 (C¹⁵), 21.1 (C¹²), 13.9 (C¹⁶).

ESI-MS (DCM): m/z = 532.34 (100%, [M+H]⁺).

Elementaranalyse (C₃₅H₄₁N₅, 531.74 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	79.06	7.72	13.17
erhalten /%	78.77	7.77	13.00

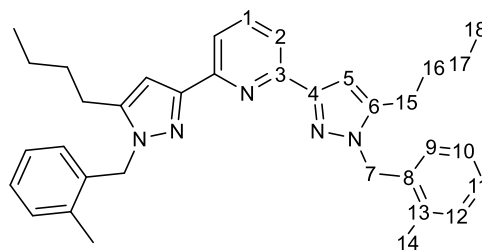
R3 - bpp^{n-bu}(o-Me-bz)₂

Einwaage: bpp^{n-bu} (1.19 g, 3.67 mmol), NaH (440 mg, 11.0 mmol) und o-Me-Benzylbromid (1.36 g, 7.30 mmol).

Ausbeute: 1.25 g (64 %, 2.34 mmol) eines farblosen Feststoffes

Charakterisierung R3:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 7.81 (d, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 2H, H²), 7.62 (t, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 1H, H¹), 7.08-7.09 (m, 4H, H^{9,10}), 6.98-7.00 (m, 2H, H¹¹), 6.87 (s, 2H, H⁵), 6.47 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 2H, H¹²), 5.28 (s, 4H, H⁷), 2.44 (t, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 4H, H¹⁵), 2.30 (s, 6H, H¹⁴), 1.57 (qi, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 4H, H¹⁶), 1.30 (sx, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 4H, H¹⁷), 0.82 (t, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 6H, H¹⁸).



¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz, 298 K): δ [ppm] = 152.2 (C³), 151.4 (C⁴), 145.3 (C⁶), 137.0 (C¹), 135.6 (C^{bz}), 134.8 (C^{bz}), 130.2 (C^{bz}), 127.4 (C^{bz}), 126.5 (C^{bz}), 126.1 (C^{bz}), 118.5 (C²), 103.8 (C⁵), 51.3 (C⁷), 30.6 (C¹⁶), 25.5 (C¹⁵), 22.5 (C¹⁷), 19.3 (C¹⁴), 13.9 (C¹⁸).

ESI-MS (DCM): m/z = 532.37 (100%, [M+H⁺]⁺).

Elementaranalyse (C₃₅H₄₁N₅, 531.74 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	79.06	7.72	13.17
erhalten /%	78.68	7.94	12.82

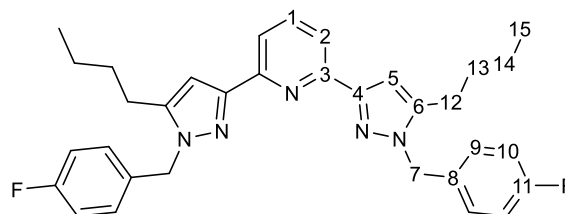
R4 - bpp^{n-bu}(p-F-bz)₂

Einwaage: bpp^{n-bu} (1.19 g, 3.67 mmol), NaH (440 mg, 11.0 mmol) und p-F-Benzylbromid (1.36 g, 7.30 mmol).

Ausbeute: 1.25 g (64 %, 2.34 mmol) eines farblosen Feststoffes

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 7.89 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 2H, H²), 7.72 (t, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 1H, H¹), 7.07-7.11 (m, 4H, H¹⁰), 6.96-7.00 (m, 4H, H⁹), 6.88 (s, 2H, H⁵), 5.34 (s, 4H, H⁷), 2.52 (t, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 4H, H¹²), 1.61 (qi, ³J_{H-H} = 7.9 Hz, 4H, H¹³), 1.37 (sx, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 4H, H¹⁴), 0.89 (t, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 6H, H¹⁵).



zu Charakterisierung R4

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz, 298 K): δ [ppm] = 162.3 (d, $^1J_{\text{F-C}} = 246$ Hz, C^{11}), 152.1 (C^3), 151.3 (C^4), 144.9 (C^6), 137.1 (C^1), 133.1 (d, $^4J_{\text{FC}} = 3.2$ Hz, 128.3 (d, $^3J_{\text{FC}} = 8.1$ Hz, C^9), 118.5 (C^2), 115.7 (d, $^2J_{\text{F-C}} = 21.7$ Hz, C^{10}), 104.0 (C^5), 52.6 (C^7), 30.6 (C^{13}), 25.5 (C^{12}), 22.4 (C^{14}), 13.9 (C^{15}).

$^{19}\text{F}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 564.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -115.0 (s).

ESI-MS (DCM): $m/z = 540.29$ (100%, $[\text{M}+\text{H}^+]^+$).

Elementaranalyse ($\text{C}_{33}\text{H}_{35}\text{N}_5\text{F}_2$, 539.66 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	73.45	6.54	12.98
erhalten /%	73.37	6.61	12.89

R5 - $\text{bpp}^{n\text{-bu}}(\text{p-Cl-bz})_2$

Einwaage: $\text{bpp}^{n\text{-bu}}$ (707 mg, 2.19 mmol), NaH (263 mg, 6.47 mmol) und $p\text{-Cl-Benzylbromid}$ (817 mg, 4.32 mmol).

Ausbeute: 656 mg (56 %, 1.23 mmol) eines farblosen Feststoffes

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz, 295 K):

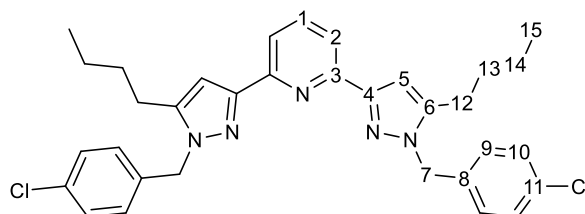
δ [ppm] = 7.90 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 2H, H^2),

7.73 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 1H, H^1), 7.27 (d,

$^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, 4H, H^9), 7.05 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 8.5$ Hz, 4H, H^{10}), 6.90 (s, 2H, H^5), 5.35 (s, 4H,

H^7), 2.52 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 8.0$ Hz, 4H, H^{12}), 1.63 (qi, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 4H, H^{13}), 1.38 (sx,

$^3J_{\text{H-H}} = 7.5$ Hz, 4H, H^{14}), 0.90 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 6H, H^{15}).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz, 298 K): δ [ppm] = 152.1 (C^3), 151.4 (C^4), 145.0 (C^6), 137.1 (C^1), 135.9 (C^8), 133.5 (C^{11}), 129.0 (C^9), 128.1 (C^{10}), 118.6 (C^2), 104.1 (C^5), 52.7 (C^7), 30.6 (C^{13}), 25.5 (C^{12}), 22.5 (C^{14}), 13.9 (C^{15}).

ESI-MS (DCM): $m/z = 572.27$ (100%, $[\text{M}+\text{H}^+]^+$).

Elementaranalyse R5 (C₃₃H₃₅N₅Cl₂, 572.57 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	69.22	6.16	12.23
erhalten /%	69.04	6.24	12.15

R6 - bpp^{n-bu}(p-Br-bz)₂

Einwaage: bpp^{n-bu} (1.19 g, 3.67 mmol), NaH (300 mg, 7.50 mmol) und p-Br-Benzylbromid (1.84 g, 7.35 mmol).

Ausbeute: 1.98 g (82 %, 3.00 mmol) eines farblosen Feststoffes

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 295 K):

δ [ppm] = 7.88 (d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 2H, H²),

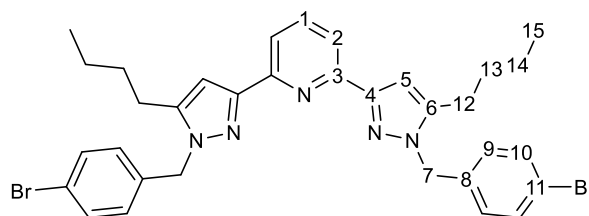
7.72 (t, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 1H, H¹), 7.42 (d,

³J_{H-H} = 8.0 Hz, 4H, H¹⁰), 6.98 (d,

³J_{H-H} = 8.0 Hz, 4H, H⁹), 6.88 (s, 2H, H⁵), 5.32 (s, 4H, H⁷), 2.51 (t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 4H,

H¹²), 1.62 (qi, ³J_{H-H} = 7.8 Hz, 4H, H¹³), 1.35 (sx, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, 4H, H¹⁴), 0.90 (t,

³J_{H-H} = 7.4 Hz, 6H, H¹⁸).



¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz, 298 K): δ [ppm] = 152.1 (C³), 151.4 (C⁴), 145.0 (C⁶), 137.1 (C¹), 136.4 (C⁸), 131.9 (C¹⁰), 128.4 (C⁹), 121.6 (C¹¹), 118.6 (C²), 104.1 (C⁵), 52.7 (C⁷), 30.6 (C¹³), 25.5 (C¹²), 22.5 (C¹⁴), 13.9 (C¹⁵).

ESI-MS (DCM): m/z = 662.14 (100%, [M+H]⁺).

Elementaranalyse (C₃₃H₃₅N₅Br₂, 661.48 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	59.92	5.33	10.59
erhalten /%	59.71	5.33	10.39

R7 - bpp^{n-bu}(o-Br-bz)₂

Einwaage: bpp^{n-bu} (1.84 g, 7.35 mmol), NaH (323 mg, 8.08 mmol) und o-Br-Benzylbromid (1.84 g, 7.35 mmol).

Ausbeute: 1.38 g (57 %, 2.08 mmol) eines farblosen Feststoffes

Charakterisierung:

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 7.90

(d, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, 2H, H²), 7.72 (t, ³J_{H-H} = 7.4 Hz,

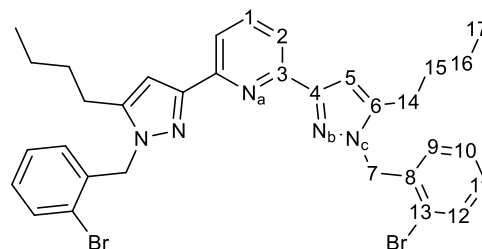
1H, H¹), 7.57 (dd, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, ³J_{H-H} = 1.9 Hz,

2H, H⁹), 7.10-7.19 (m, 4H, H¹⁰, H¹¹), 6.96 (s, 2H,

H⁵), 6.56 (dd, ³J_{H-H} = 7.5 Hz, ³J_{H-H} = 1.9 Hz, 2H, H¹²), 5.44 (s, 4H, H⁷), 2.54 (t,

³J_{H-H} = 7.7 Hz, 4H, H¹⁴), 1.65 (qi, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, 4H, H¹⁵), 1.39 (sx, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 4H,

H¹⁶), 0.90 (t, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 6H, H¹⁷).



¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz, 298 K): δ [ppm] = 152.1 (C³), 151.8 (C⁴), 145.5 (C⁶),

137.1 (C¹), 136.8 (C¹³), 132.6 (C¹²), 129.1 (C¹¹), 128.0 (C¹⁰), 127.8 (C⁹), 121.7 (C⁸),

118.7 (C²), 104.1 (C⁵), 53.2 (C⁷), 30.6 (C¹⁵), 25.4 (C¹⁴), 22.4 (C¹⁶), 13.9 (C¹⁷).

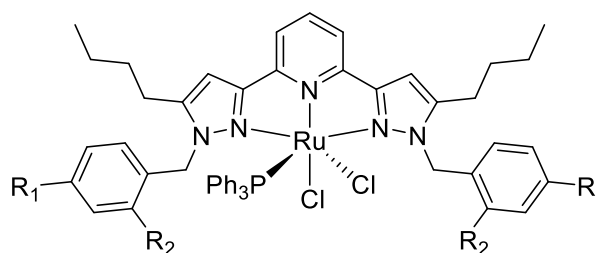
ESI-MS (DCM): m/z = 662.14 (100%, [M+H⁺]⁺).

Elementaranalyse (C₃₃H₃₅N₅Br₂, 661.48 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	59.92	5.33	10.59
erhalten /%	59.77	5.56	10.35

6.6.2. Ruthenium(II)-Komplexe $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{R1-7})(\text{PPh}_3)]$ (R8 – R14)

- R8:** $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{H}$
R9: $\text{R}_1 = \text{Me}, \text{R}_2 = \text{H}$
R10: $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{Me}$
R11: $\text{R}_1 = \text{F}, \text{R}_2 = \text{H}$
R12: $\text{R}_1 = \text{Cl}, \text{R}_2 = \text{H}$
R13: $\text{R}_1 = \text{Br}, \text{R}_2 = \text{H}$
R14: $\text{R}_1 = \text{H}, \text{R}_2 = \text{Br}$



R8 - R14

Die Synthese der Verbindungen **R8** bis **R14** erfolgte in analoger Weise, weshalb diese nun allgemein erläutert wird und im Anschluss die Einwaagen und Charakterisierung für die Verbindungen aufgelistet werden.

Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden **R8-14** und $[\text{Ru}(\text{cymol})(\text{Cl})_2]_2$ vorgelegt und in Ethanol (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die Lösung wurde für 3 h bei 80 °C gerührt und anschließend PPh_3 hinzugegeben. Nach weiteren 3 h Reaktionszeit wurde das Lösungsmittelvolumen auf 5 mL reduziert und durch Zugabe von Et_2O (30 mL, wasserfrei und entgast) ein roter Feststoff ausgefällt. Zum Erhalt röntgenstrukturtauglicher Einkristalle wurde der Feststoff durch Eindiffundieren von Et_2O in eine konzentrierte Lösung (DCM) umkristallisiert.

R8 – $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{R1})(\text{PPh}_3)]$

Einwaage: **R1** (100 mg, 0.20 mmol), $[\text{Ru}(\text{cymol})(\text{Cl})_2]_2$ (61.0 mg, 0.10 mmol), PPh_3 (52.0 mg, 0.20 mmol).

Ausbeute: 130 mg (70 %, 0.14 mmol) eines roten Feststoffes

Charakterisierung:

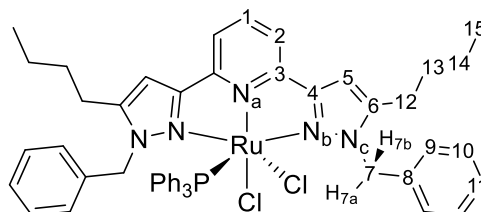
$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 295 K): δ [ppm] =

7.53 (d, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 4H, H^9), 7.39 (t,

$^3J_{\text{H-H}} = 8.3$ Hz, 1H, H^1), 7.13 - 7.29 (m, 25H,

$\text{H}^{2,7a,10,11,\text{Ph}}$), 6.54 (s, 2H, H^5), 4.44 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 15.4$ Hz, 2H, H^{7b}), 2.16 - 2.36 (m, 2H,

H^{12}), 1.13 - 0.40 (m, 8H, $\text{H}^{13,14}$), 0.79 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 6H, H^{15}).



zu Charakterisierung R8:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 101 MHz, 298 K): δ [ppm] = 156.4 (C^3), 152.0 (C^4), 148.6 (C^6), 136.8 (C^{Bz}), 134.8 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 41$ Hz, $\text{C}^{\text{i-Ph}}$), 133.7 (d, $J_{\text{P-C}} = 9.5$ Hz, C^{Ph}), 132.8 (C^1), 129.4 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 2.3$ Hz, $\text{C}^{\text{p-Ph}}$), 129.2 (C^{Bz}), 128.9 (C^{Bz}), 128.1 (d, $J_{\text{P-C}} = 8.9$ Hz, C^{Ph}), 127.9 (C^{Bz}), 117.4 (C^2), 105.0 (C^5), 55.4 (C^7), 30.4 (C^{13}), 26.4 (C^{12}), 22.6 (C^{14}), 14.0 (C^{15}).

^{15}N -NMR (CD_2Cl_2 , 40.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -110.7 (s, N^{a}), -144.6 (s, N^{b}), -161.7 (s, N^{c}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz, 298 K): δ [ppm] = 42.4 (PPh_3).

ESI-MS (DCM): $m/z = 902.22$ (100%, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$).

Elementaranalyse ($\text{C}_{51}\text{H}_{52}\text{N}_5\text{PCl}_2\text{Ru}$, 937.24 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	65.31	5.59	7.47
erhalten /%	65.61	5.31	7.49

R9 – $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{R}2)(\text{PPh}_3)]$

Einwaage: R2 (150 mg, 0.23 mmol), $[\text{Ru}(\text{cymol})(\text{Cl})_2]_2$ (70.0 mg, 0.11 mmol), PPh_3 (60.0 mg, 0.23 mmol).

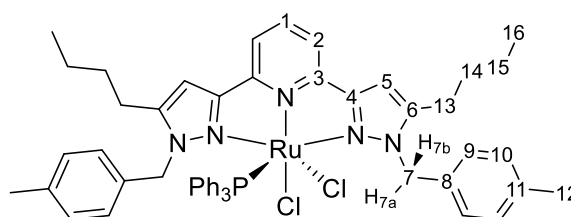
Ausbeute: 130 mg (70 %, 0.14 mmol) eines roten Feststoffes

Charakterisierung:

^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 295 K):

δ [ppm] = 7.37 - 7.43 (m, 5H, $\text{H}^{1,10}$), 7.13 - 7.30 (m, 19H, $\text{H}^{2,7\text{a,Ph}}$), 7.06 (d,

$^3J_{\text{H-H}} = 7.9$ Hz, 4H, H^9), 6.52 (s, 2H, H^5), 4.42 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 15.3$ Hz, 2H, $\text{H}^{7\text{b}}$), 2.26 - 2.38 (m, 10H, $\text{H}^{12,13}$), 1.14-1.41 (m, 8H, $\text{H}^{14,15}$), 0.80 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, 6H, H^{16}).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 101 MHz, 298 K): δ [ppm] = 156.3 (C^3), 151.7 (C^4), 148.4 (C^6), 137.4 (C^{Bz}), 134.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 41$ Hz, $\text{C}^{\text{i-Ph}}$), 133.5 (m, C^{Ph}), 132.5 (C^1), 129.2 (m, C^{Bz} , C^{Ph}), 128.9 (C^{Bz}), 127.9 (d, $J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz, C^{Ph}), 117.2 (C^2), 104.7 (C^5), 55.1 (C^7), 30.3 (C^{14}), 26.3 (C^{13}), 22.5 (C^{15}), 21.2 (C^{12}), 13.8 (C^{16}).

zu Charakterisierung R9

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz, 298 K): δ [ppm] = 42.5 (PPh_3).

ESI-MS (DCM): m/z = 930.25 (100%, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$).

Elementaranalyse ($\text{C}_{53}\text{H}_{56}\text{N}_5\text{PCl}_2\text{Ru}$, 966.00 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	65.90	5.84	7.25
erhalten /%	65.56	5.81	7.23

R10 – $[\text{Ru}(\text{Cl})_2(\text{R3})(\text{PPh}_3)]$

Einwaage: R3 (180 mg, 0.34 mmol), $[\text{Ru}(\text{cymol})(\text{Cl})_2]_2$ (104 mg, 0.17 mmol), PPh_3 (89.0 mg, 0.34 mmol).

Ausbeute: 238 mg (73 %, 0.25 mmol) eines roten Feststoffes

Charakterisierung:

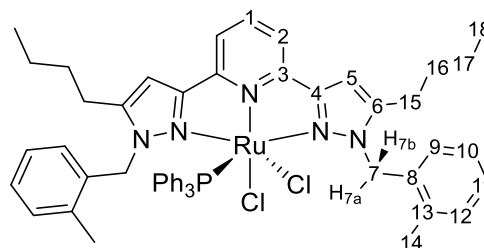
^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 7.48

- 7.52 (m, 1H, H^1), 7.26 - 7.34 (m, 5H, $\text{H}^{2,\text{Ph}}$), 6.95

- 7.18 (m, 20H, $\text{H}^{9-12,\text{Ph}}$), 6.77 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 16.3$ Hz,

2H, $\text{H}^{7\text{a}}$), 6.63 (s, 2H, H^5), 4.55 (d, $^2J_{\text{H-H}} = 16.4$ Hz,

2H, $\text{H}^{7\text{b}}$), 2.12-2.32 (m, 10H, $\text{H}^{14,15}$), 1.16-1.53 (m, 8H, $\text{H}^{16,17}$), 0.80 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, 6H, H^{18}).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 101 MHz, 298 K): δ [ppm] = 156.4 (C^3), 151.9 (C^4), 148.2 (C^6),

135.4 (d, $^1J_{\text{P-C}} = 40$ Hz, $\text{C}^{i-\text{Ph}}$), 134.9 (C^{Bz}), 134.6 (C^{Bz}), 133.8 (d, $J_{\text{P-C}} = 9.3$ Hz, C^{Ph}),

132.6 (C^1), 129.8 (C^{Bz}), 129.2 (d, $^4J_{\text{P-C}} = 2.2$ Hz, $\text{C}^{p-\text{Ph}}$), 128.1 (C^{Bz}), 127.8 (d,

$J_{\text{P-C}} = 9.0$ Hz, C^{Ph}), 127.2 (C^{Bz}), 126.6 (C^{Bz}), 117.1 (C^2), 104.5 (C^5), 51.6 (C^7), 30.2

(C^{16}), 25.8 (C^{15}), 22.5 (C^{17}), 19.5 (C^{14}), 13.8 (C^{18}).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 162 MHz, 298 K): δ [ppm] = 41.2 (PPh_3).

ESI-MS (DCM): m/z = 930.30 (100%, $[\text{M}-\text{Cl}]^+$).

Elementaranalyse R10 (C₅₃H₅₆N₅PCl₂Ru, 966.00 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	65.90	5.84	7.25
erhalten /%	65.60	5.80	7.24

R11 – [Ru(Cl)₂(R4)(PPh₃)]

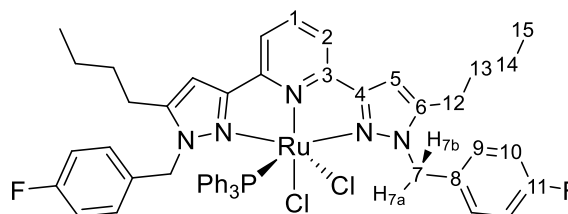
Einwaage: R4 (123 mg, 0.23 mmol), [Ru(cymol)(Cl)₂]₂ (70.0 mg, 0.11 mmol), PPh₃ (60.0 mg, 0.23 mmol).

Ausbeute: 184 mg (83 %, 0.19 mmol) eines roten Feststoffes

Charakterisierung:

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz, 295 K):

δ [ppm] = 7.54 - 7.58 (m, 4H, H¹⁰), 7.39 - 7.43 (m, 1H, H¹), 7.27 - 7.31 (m, 3H, H^{Ph}), 7.13 - 7.24 (m, 16H, H^{2,7a,Ph}), 6.94 - 6.98 (m, 4H, H⁹), 6.55 (s, 2H, H⁵), 4.41 (d, ²J_{H-H} = 15.4 Hz, 2H, H^{7b}), 2.16 - 2.39 (m, 4H, H¹²), 1.14 - 1.46 (m, 8H, H^{13,14}), 0.81 (t, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 6H, H¹⁵).



¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz, 298 K): δ [ppm] = 162.8 (d, ¹J_{F-C} = 244 Hz, C¹¹), 156.3 (C³), 152.1 (C⁴), 148.6 (C⁶), 134.9 (d, ¹J_{P-C} = 41 Hz, C^{i-Ph}), 133.7 (d, J_{P-C} = 9.5 Hz, C^{Ph}), 132.9 (C¹), 132.6 (d, ⁴J_{F-C} = 3.0 Hz, C⁸), 131.2 (d, ³J_{F-C} = 8.1 Hz, C¹⁰), 129.5 (d, ⁴J_{P-C} = 2.3 Hz, C^{p-Ph}), 128.1 (d, J_{P-C} = 9.0 Hz, C^{Ph}), 117.6 (C²), 115.6 (d, ²J_{F-C} = 21.4 Hz, C⁹), 105.1 (C⁵), 54.6 (C⁷), 30.3 (C¹³), 26.4 (C¹²), 22.6 (C¹⁴), 14.0 (C¹⁵).

¹⁹F{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 564.6 MHz, 295 K): δ [ppm] = -115.9 (s, F).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 162 MHz, 298 K): δ [ppm] = 42.4 (PPh₃).

ESI-MS (DCM): m/z = 938.19 (100%, [M-Cl]⁺).

Elementaranalyse (C₅₁H₅₀N₅F₂PCl₂Ru, 973.94 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	62.90	5.17	7.19
erhalten /%	62.64	5.16	7.19

R12 – [Ru(Cl)₂(R5)(PPh₃)]

Einwaage: R5 (104 mg, 0.18 mmol), [Ru(cymol)(Cl)₂]₂ (56.0 mg, 0.09 mmol), PPh₃ (48.0 mg, 0.18 mmol).

Ausbeute: 143 mg (78 %, 0.14 mmol) eines roten Feststoffes

Charakterisierung:

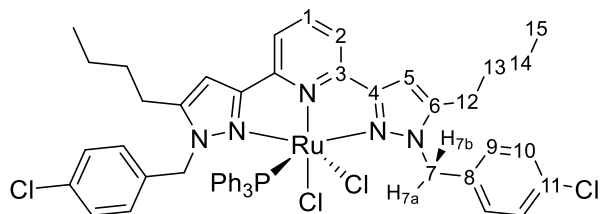
¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz, 295 K):

δ [ppm] = 7.31 - 7.49 (m, 5H, H^{1,10}), 7.13

- 7.29 (m, 23H, H^{2,7a,9,Ph}), 6.56 (s, 2H, H⁵),

4.41 (d, ²J_{H-H} = 15.6 Hz, 2H, H^{7b}), 2.16 - 2.37 (m, 4H, H¹²), 1.16 - 1.45 (m, 8H, H^{13,14}),

0.82 (t, ³J_{H-H} = 7.2 Hz, 6H, H¹⁵).



¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz, 298 K): δ [ppm] = 156.2 (C³), 152.0 (C⁴), 148.5 (C⁶),

135.2 (C¹¹), 134.7 (d, ¹J_{P-C} = 41 Hz, C^{i-Ph}), 133.6 (m, C^{8,C^{Ph}}), 132.8 (C¹), 130.5 (C¹⁰),

129.4 (d, ⁴J_{P-C} = 2.4 Hz, C^{p-Ph}), 128.9 (C⁹), 127.9 (d, J_{P-C} = 9.0 Hz, C^{Ph}), 117.4 (C²),

104.9 (C⁵), 30.2 (C¹³), 26.2 (C¹²), 22.4 (C¹⁴), 13.8 (C¹⁵).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 162 MHz, 298 K): δ [ppm] = 42.2 (PPh₃).

ESI-MS (DCM): m/z = 938.19 (100%, [M-Cl]⁺).

Elementaranalyse (C₅₁H₅₀N₅PCl₄Ru, 1006.79 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	60.84	5.01	6.96
erhalten /%	60.55	4.93	6.93

R13 – [Ru(Cl)₂(R6)(PPh₃)]

Einwaage: R6 (150 mg, 0.23 mmol), [Ru(cymol)(Cl)₂]₂ (70.0 mg, 0.11 mmol), PPh₃ (60.0 mg, 0.23 mmol).

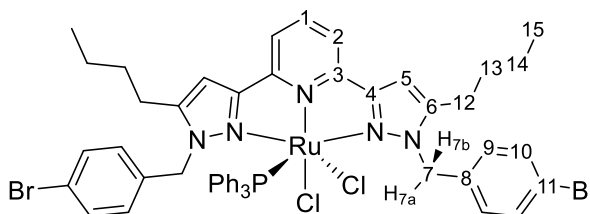
Ausbeute: 182 mg (72 %, 0.17 mmol) eines roten Feststoffes

Charakterisierung:

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz, 295 K):

δ [ppm] = 7.37 - 7.44 (m, 9H, H^{1,9,10}), 7.23 - 7.30 (m, 5H, H^{2,Ph}), 7.13 - 7.15 (m, 14H,

H^{7a,Ph}), 6.56 (s, 2H, H⁵), 4.40 (d, ²J_{H-H} = 15.5 Hz, 2H, H^{7b}), 2.15 - 2.37 (m, 4H, H¹²), 1.14 - 1.45 (m, 8 H, H^{13,14}), 0.82 (t, ³J_{H-H} = 7.3 Hz, 6H, H¹⁵).



¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz, 298 K): δ [ppm] = 156.3 (C³), 152.2 (C⁴), 148.6 (C⁶), 135.8 (C¹¹), 134.8 (d, ¹J_{P-C} = 41 Hz, C^{i-Ph}), 133.7 (d, J_{P-C} = 9.4 Hz, C^{Ph}), 133.0 (C¹), 132.0 (C⁹), 131.0 (C¹⁰), 129.5 (d, ⁴J_{P-C} = 2.4 Hz, C^{p-Ph}), 128.1 (d, J_{P-C} = 9.0 Hz, C^{Ph}), 122.0 (C⁸), 117.6 (C²), 105.1 (C⁵), 54.6 (C⁷), 30.4 (C¹³), 26.4 (C¹²), 22.6 (C¹⁴), 14.0 (C¹⁵).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 162 MHz, 298 K): δ [ppm] = 42.3 (PPh₃).

ESI-MS (DCM): m/z = 1060.13 (100%, [M-Cl]⁺).

Elementaranalyse (C₅₁H₅₀N₅PBr₂Cl₂Ru, 1095.75 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	55.90	4.60	6.39
erhalten /%	55.66	4.51	6.40

R14 – [Ru(Cl)₂(R7)(PPh₃)]

Einwaage: R7 (162 mg, 0.25 mmol), [Ru(cymol)(Cl)₂]₂ (75.0 mg, 0.12 mmol), PPh₃ (64.0 mg, 0.25 mmol).

Ausbeute: 225 mg (84 %, 0.21 mmol) eines roten Feststoffes

Charakterisierung:

¹H-NMR (CD₂Cl₂, 400 MHz, 295 K): δ [ppm] = 7.59

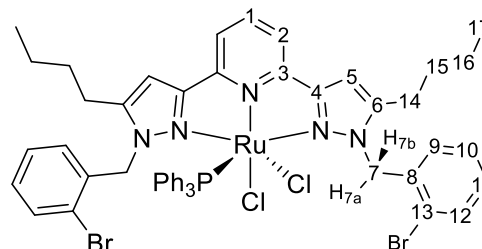
(d, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, H¹²), 7.46 - 7.53 (m, 3H, H^{1,9}),

7.29 - 7.34 (m, 5H, H^{2,Ph}), 7.14 - 7.21 (m, 14H,

H^{11,Ph}), 7.03 - 7.07 (m, 2H, H¹⁰), 6.96 (d,

²J_{H-H} = 16.1 Hz, H^{7a}), 6.61 (s, 2H, H⁵), 4.77 (d, ²J_{H-H} = 16.0 Hz, 2H, H^{7b}), 2.13 - 2.41

(m, 4H, H¹⁴), 1.15-1.45 (m, 8H, H^{15,16}), 0.80 (t, ³J_{H-H} = 7.1 Hz, 6H, H¹⁷).



¹³C{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 101 MHz, 298 K): δ [ppm] = 156.3 (C³), 152.1 (C⁴), 148.4 (C⁶),

135.9 (C¹³), 135.0 (d, ¹J_{P-C} = 41 Hz, C^{i-Ph}), 133.7 (d, J_{P-C} = 9.3 Hz, C^{Ph}), 132.7 (C¹),

132.2 (C⁹), 131.8 (C¹²), 129.4 (d, ⁴J_{P-C} = 2.2 Hz, C^{p-Ph}), 129.3 (C¹⁰), 128.6 (C¹¹), 128.0

(d, J_{P-C} = 9.1 Hz, C^{Ph}), 122.7 (C⁸), 117.4 (C²), 104.8 (C⁵), 53.8 (C⁷), 30.4 (C¹⁵), 25.8

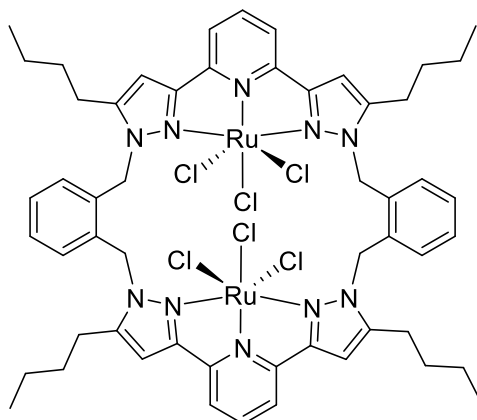
(C¹⁴), 22.4 (C¹⁶), 13.8 (C¹⁷).

³¹P{¹H}-NMR (CD₂Cl₂, 162 MHz, 298 K): δ [ppm] = 41.2 (PPh₃).

ESI-MS (DCM): m/z = 1060.3 (100%, [M-Cl]⁺).

Elementaranalyse (C₅₁H₅₀N₅PBr₂Cl₂Ru, 1095.75 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	55.90	4.60	6.39
erhalten /%	55.74	4.50	6.44

6.6.3. $[\text{Ru}_2(\text{Cl})_6(\text{L6})]$ (R15)

Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (262 mg, 1.00 mmol) und **L6** (426 mg, 0.5 mmol) vorgelegt und in EtOH (15 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen. Die entstandene Suspension wurde bei 80 °C für 4 h gerührt. Der entstandene Feststoff wurde filtriert und mit EtOH (20 mL) und Et_2O (40 mL) gewaschen. Anschließend wurde der Feststoff im ÖPV getrocknet.

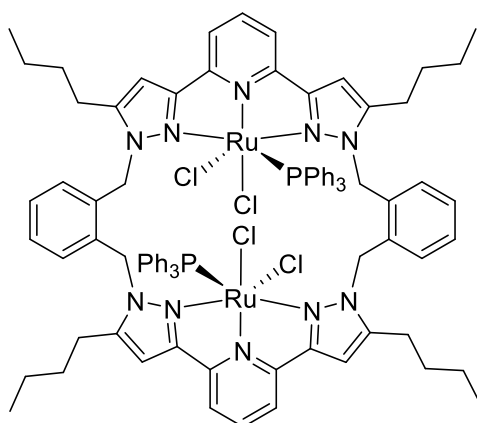
Ausbeute: 563 mg (0.45 mmol, 89 %) eines grünen Feststoffes

Charakterisierung:

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3114 (w), 3068 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2955 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2930 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 2869 (m), 1622 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1504 (m), 1456 (s), 1352 (m), 1262 (m), 1082 (w), 803 (m), 741 (m).

Elementaranalyse ($\text{C}_{54}\text{H}_{62}\text{N}_{10}\text{Ru}_2\text{Cl}_6$, 1266.0 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	51.23	4.94	11.06
theoretisch · 2 H₂O /%	49.81	5.11	10.76
erhalten /%	50.18	5.04	10.37

6.6.4. $[\text{Ru}_2(\text{Cl})_4(\text{L6})(\text{PPh}_3)_2]$ (R16)

Unter einer N_2 -Schutzgasatmosphäre wurden **R15** (417 mg, 0.33 mmol) und PPh_3 (173 mg, 0.66 mmol) vorgelegt, in EtOH (15 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen und Et_3N (1 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 80 °C für 5 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 (10 mL, wasserfrei und entgast) aufgenommen und über Celite filtriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel auf ein Volumen von 5 mL eingengt und durch Zugabe von Et_2O (40 mL, wasserfrei und entgast) ein Feststoff ausgefällt. Dieser wurde im ÖPV getrocknet und anschließend wurde das Nebenprodukt sublimativ entfernt.

Ausbeute: 280 mg (0.16 mmol, 50 %) eines orangebraunen Feststoffes

Charakterisierung:

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 101 MHz, 295 K): δ [ppm] = 42.4 (br. s, PPh_3)

IR (FT-IR, KBr): ν [cm^{-1}] = 3054 (w), 2956 (s), 2929 (s), 2869 (m), 1938 (m), 1608 (w), 1482 (m), 1456 (s), 1435 (s), 1092 (s), 1030 (m), 801 (m), 744 (m), 697 (s), 528 (s).

Elementaranalyse ($\text{C}_{90}\text{H}_{92}\text{N}_{10}\text{Ru}_2\text{Cl}_4\text{P}_2$, 1719.6 g/mol):

	C	H	N
theoretisch /%	62.86	5.39	8.14
erhalten /%	62.95	5.50	8.05

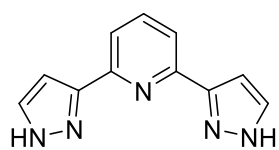
6.6.5. Katalytische Transferhydrierung

Untersuchungen zur katalytischen Aktivität der Komplexe **R8** – **R14** sowie **R16** wurden anhand der Transferhydrierung des Modellsubstrates Acetophenon mit Isopropanol durchgeführt. Hierzu wurden der jeweilige Katalysator, die Base KOH sowie das Acetophenon in einem 20 mL Headspacevial unter N₂-Schutzgasatmosphäre vorgelegt. Das Reaktionsgefäß sowie das Lösungsmittel/Wasserstoffquelle Isopropanol wurden auf die jeweilige Reaktionstemperatur vorgeheizt. Durch Zugabe von 5 mL Isopropanol wurde die Reaktion gestartet.

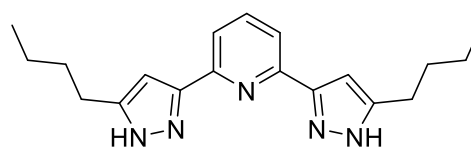
Zu den angegebenen Zeiten wurden 0.1 mL der Reaktionslösung entnommen und für eine Analyse mittels GC vorbereitet. Hierzu wurde die Lösung auf eine bereits präparierte Pasteurpipette bestehend aus einem Whatman®-Filter, einer dünnen Schicht MgSO₄ und einer ca. 4 cm hohen Säule aus Al₂O₃ (neutral) geben. Die zu bestimmenden Komponenten Acetophenon und Phenylethanol wurden dann mittels EtOAc über das Filtermaterial eluiert, wobei die erhaltene Lösung dann in den Gaschromatographen injiziert wurde. Durch die zuvor beschriebene Abtrennung des Katalysators kann eine weitere Umsetzung des Acetophenons in der Probelösung verhindert werden.

Zu Kontrolle wurden ebenfalls Reaktionen ohne Katalysator, bzw. ohne eine Base durchgeführt. Hierbei war nach 2 h bei 80 °C keine Produktbildung zu beobachten.

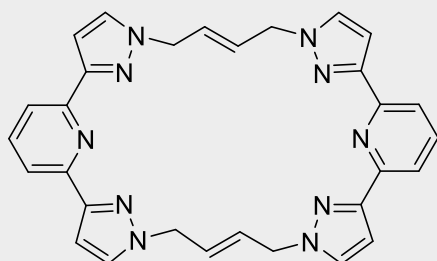
6.7. Verbindungsverzeichnis



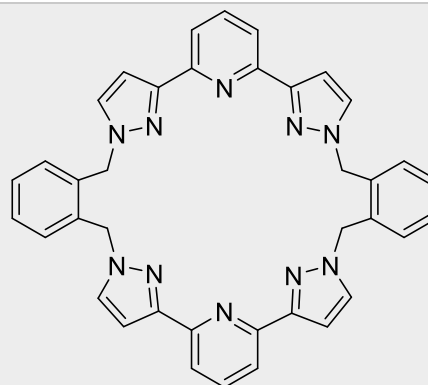
L1



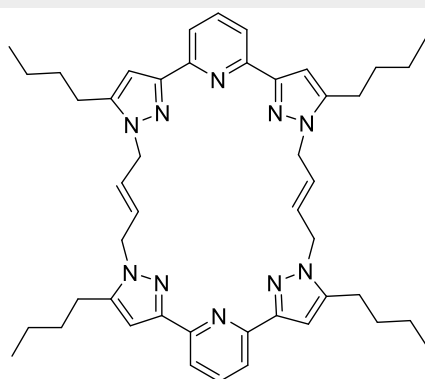
L2



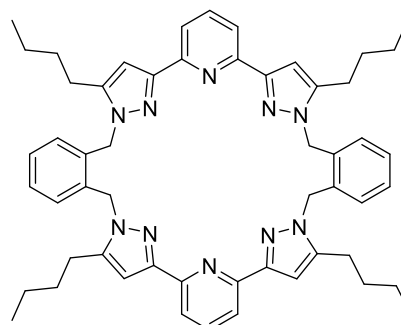
L3



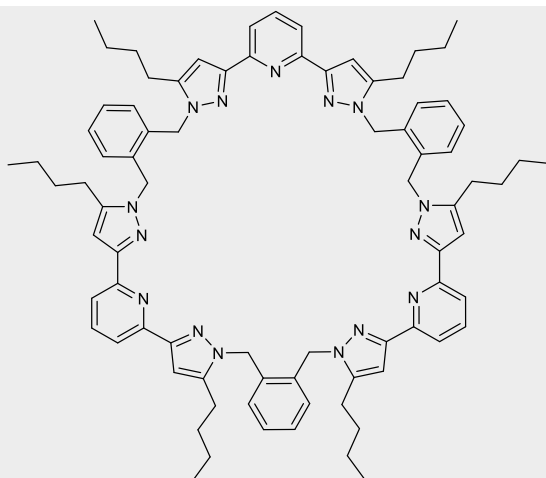
L4



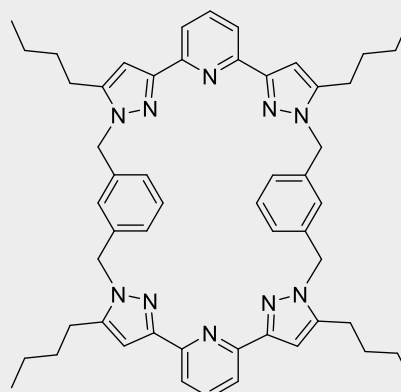
L5



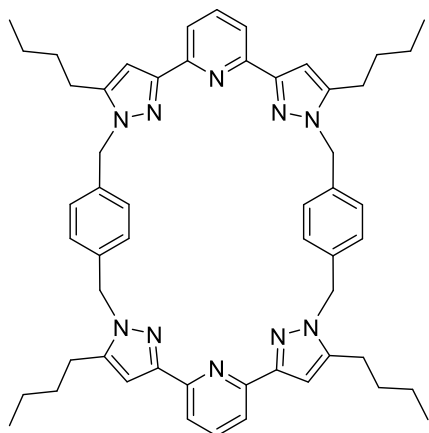
L6



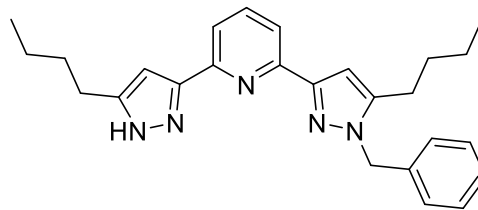
L7



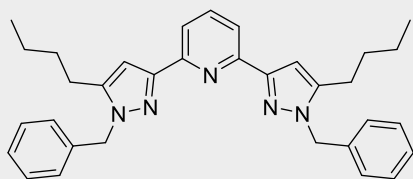
L8



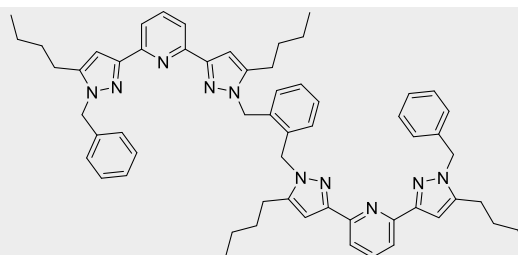
L9



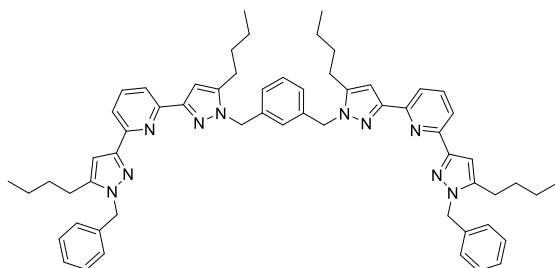
L10



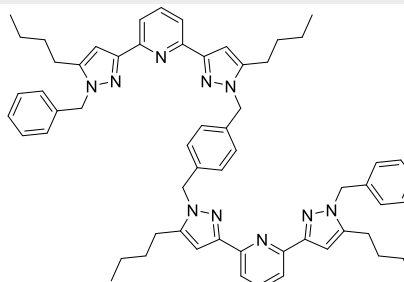
L11, R1a



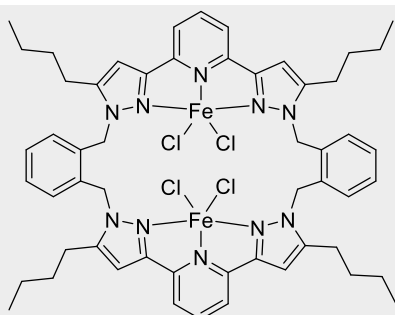
L12



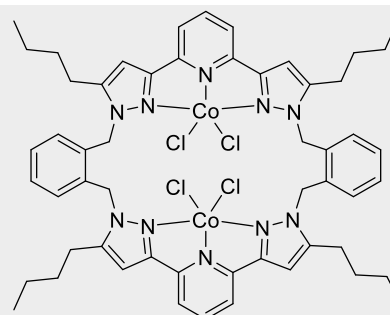
L13



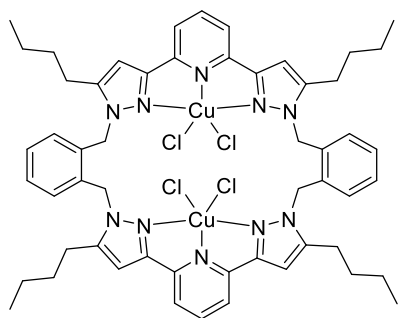
L14



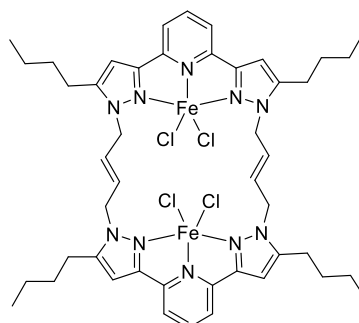
E1



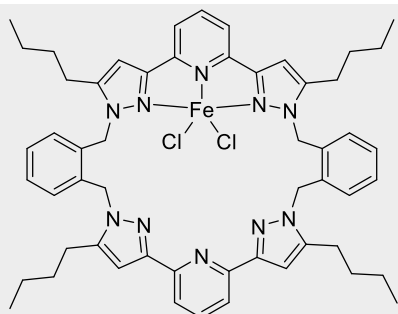
E2



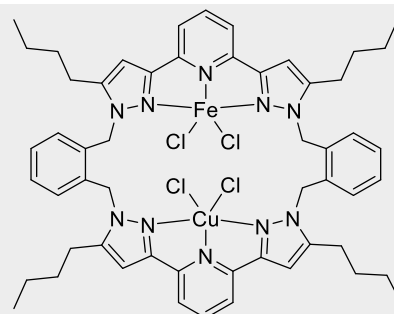
E3



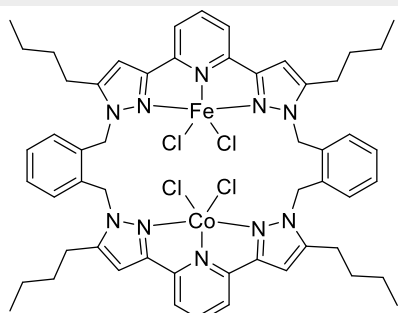
E4



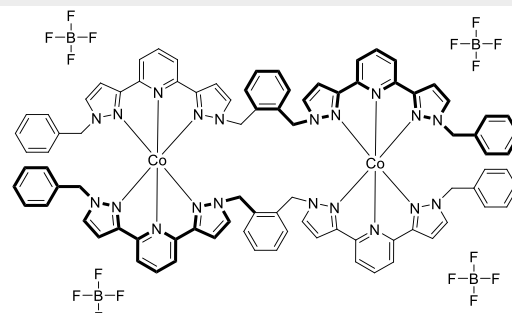
E5



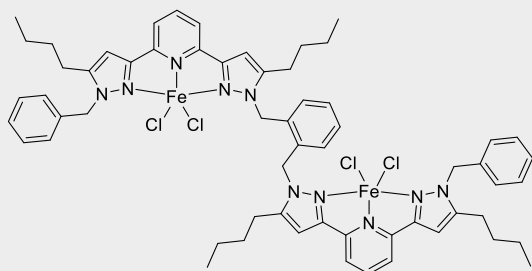
E6



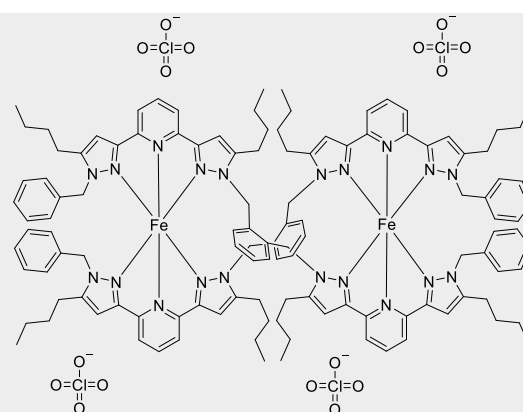
E7



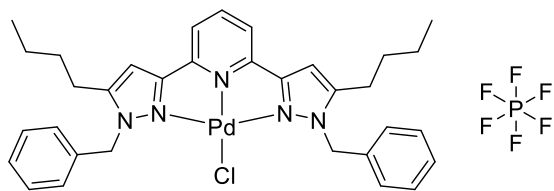
E8



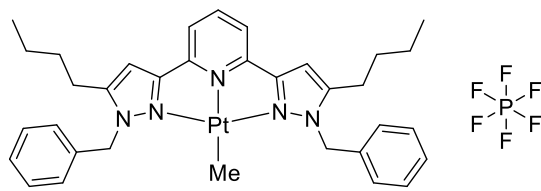
E10



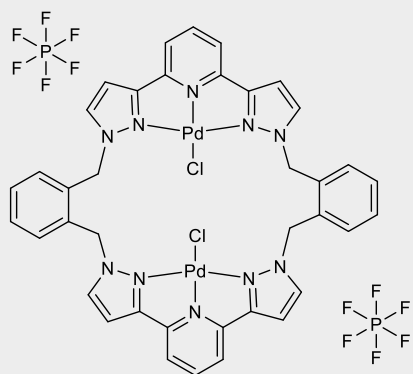
E9



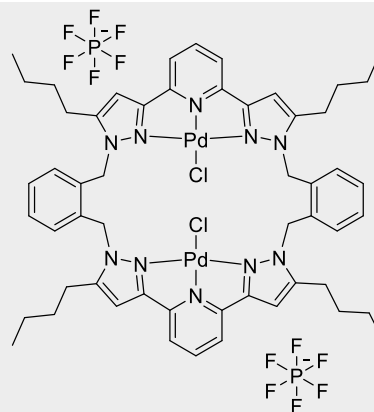
P1



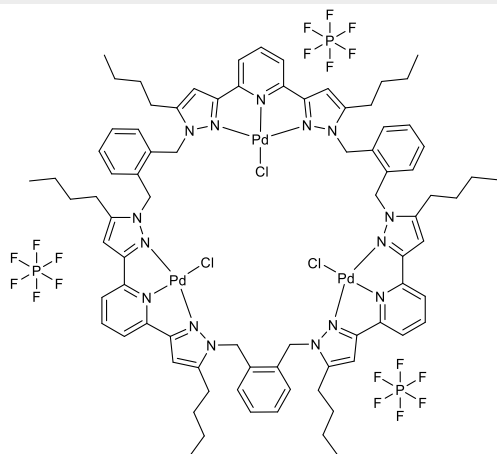
P2



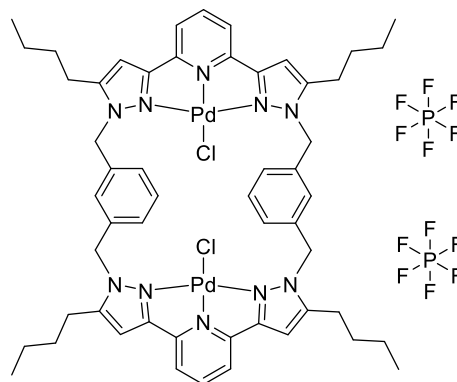
P3



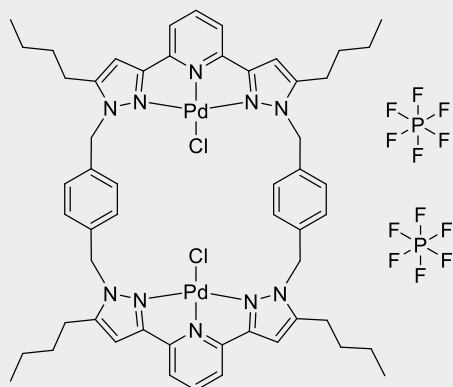
P4



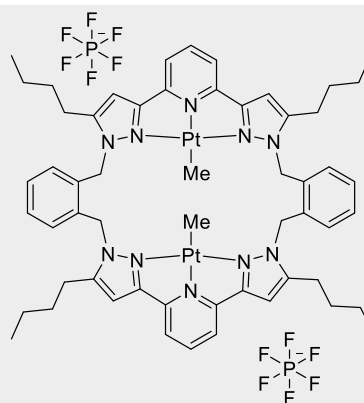
P5



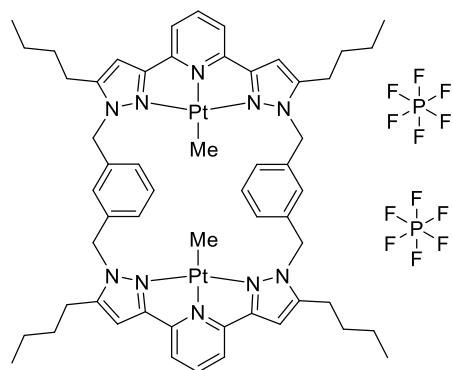
P6



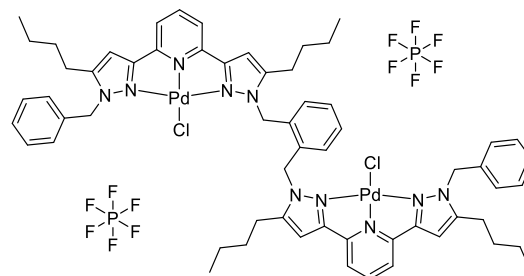
P7



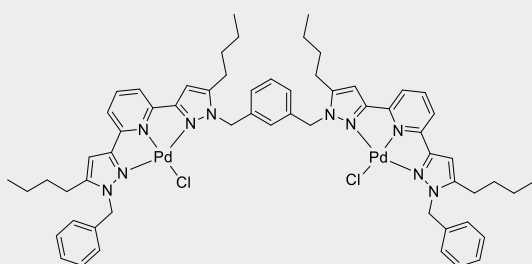
P8



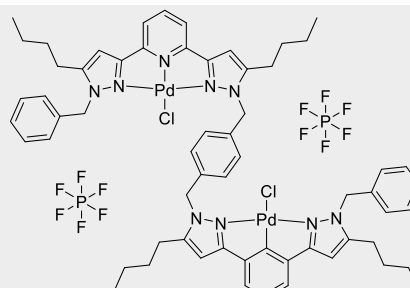
P9



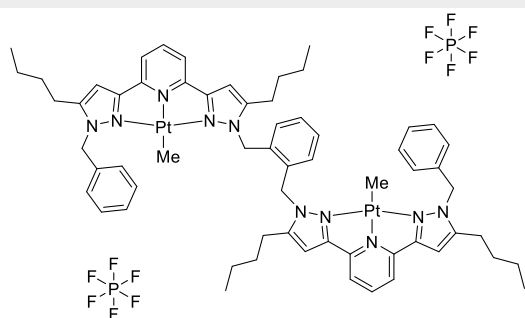
P10



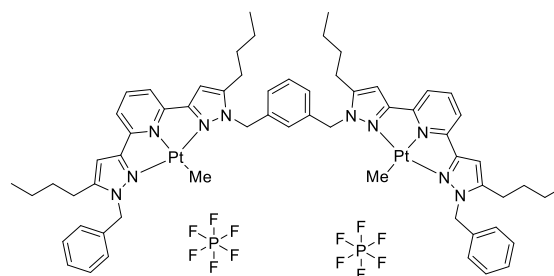
P11



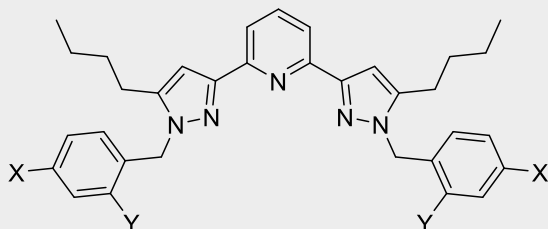
P12



P13



P14



R1: X \triangleq H, Y \triangleq H

R2: X \triangleq Me, Y \triangleq H

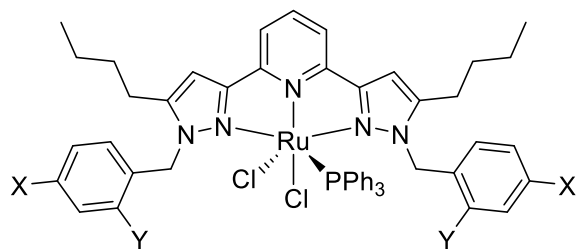
R3: X \triangleq H, Y \triangleq Me

R4: X \triangleq F, Y \triangleq H

R5: X \triangleq Cl, Y \triangleq H

R6: X \triangleq Br, Y \triangleq H

R7: X \triangleq H, Y \triangleq Br



R8: X \triangleq H, Y \triangleq H

R9: X \triangleq Me, Y \triangleq H

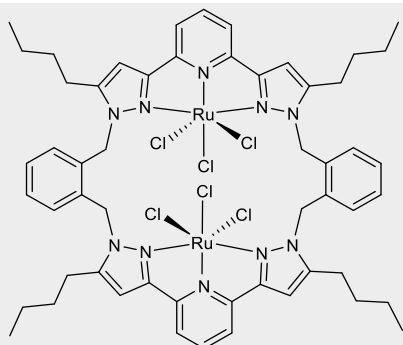
R10: X \triangleq H, Y \triangleq Me

R11: X \triangleq F, Y \triangleq H

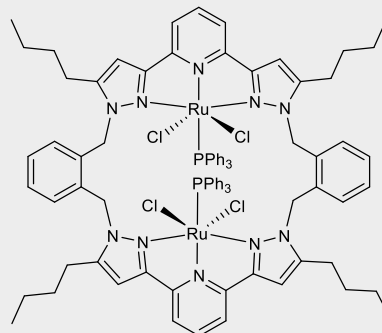
R12: X \triangleq Cl, Y \triangleq H

R13: X \triangleq Br, Y \triangleq H

R14: X \triangleq H, Y \triangleq Br



R15



R16

7. Literaturverzeichnis

- [1] B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic chemistry. Aspects of organic and inorganic supramolecular chemistry*, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, **1993**.
- [2] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1885**, *18*, 2269.
- [3] L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta* **1926**, *9*, 715.
- [4] a) B. Schefer, *Naturstoffe der chemischen Industrie*, Springer, Berlin, **2020**; b) H. Walbaum, *J. Prakt. Chem.* **1906**, 488.
- [5] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, *19*, 2184.
- [6] A. G. Philip, L. S. Jonathan, K. Vladimir, L. Vincent, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5140.
- [7] M. Stępień, N. Sprutta, L. Latos-Grażyński, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 4376.
- [8] H. Fischer, K. Schneller, *Biol. Chem.* **1924**, *135*, 253.
- [9] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017.
- [10] L. F. Lindoy (Hrsg.) *The chemistry of macrocyclic ligand complexes*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, Port Chester, Melbourne, Sydney, **2001**.
- [11] P. F. Wiley, K. Gerzon, E. H. Flynn, M. V. Sigal, U. C. Quarck, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3677.
- [12] K. C. Nicolaou, T. Montagnon, E. J. Corey, R. Noyori, *Molecules that changed the world. A brief history of the art and science of synthesis and its impact on society*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [13] H. Brockmann, G. Schmidt-Kastner, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 57.
- [14] C. Moore, B. C. Pressman, *Biochem. Biophys. Res. Com.* **1964**, *15*, 562.
- [15] D. Zhang, Z. Ma, H. Chen, Y. Lu, X. Chen, *Biomed. J.* **2020**, *43*, 414.
- [16] Y. Hirata, D. Uemura, *Pure Appl. Chem.* **1986**, *58*, 701.
- [17] H. Ledford, *Nature* **2010**, *468*, 608.
- [18] T. D. Aicher, K. R. Buszek, F. G. Fang, C. J. Forsyth, S. H. Jung, Y. Kishi, M. C. Matelich, P. M. Scola, D. M. Spero, S. K. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3162.
- [19] W. A. B. S. Kaim, *Bioanorganische chemie. Zur funktion chemischer elemente in lebensprozessen*, Teubner, Wiesbaden, **2005**.
- [20] S. Kubik, *Chem. Unserer Zeit* **2017**, *51*, 372.

- [21] C. D. Gutsche, *Calixarenes. And introduction*, 2. Aufl., Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2008**.
- [22] A. Zinke, E. Ziegler, *Ber.* **1941**, B74, 1729.
- [23] M.-Z. Asfari, V. Böhmer, J. Harrowfield, J. Vicens, *Calixarenes 2001*, Springer Science, Heidelberg, **2001**.
- [24] A. Gu, N. J. Wheate, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2021**, 100, 55.
- [25] M. Rezaeivala, H. Keypour, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 280, 203.
- [26] H. Schiff, *Ann. Chem. Pharm.* **1864**, 131, 118.
- [27] a) N. F. Curtis, D. A. House, *Chem. Ind.* **1961**, 1708; b) J. D. Curry, D. H. Busch, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 592.
- [28] F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie. Eine Einführung*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **1989**.
- [29] L. Beyer, J. Angulo Cornejo, *Koordinationschemie. Grundlagen - Synthesen - Anwendungen*, 1. Aufl., Vieweg & Teubner, Wiesbaden, **2012**.
- [30] P. Kurz, D. Gudat, H.-J. Meyer, C. Janiak, *Riedel Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin/Boston, **2018**.
- [31] M. Binnewies, *Allgemeine und Anorganische Chemie*, 3. Aufl., Springer Spektrum, Berlin, **2016**.
- [32] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. Steudel, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 2. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, **1995**.
- [33] B. Weber, *Koordinationschemie. Grundlagen und aktuelle Trends*, Springer Spektrum, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [34] D. K. Cabbiness, D. W. Margerum, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, 91, 6540.
- [35] J. W. Steed, J. L. Atwood, *Supramolecular chemistry*, 2. Aufl., John Wiley & Sons, Chichester, **2009**.
- [36] D. Takeuchi, T. Iwasawa, K. Osakada, *Macromolecules* **2018**, 51, 5048.
- [37] D. Takeuchi, S. Takano, Y. Takeuchi, K. Osakada, *Organomet.* **2014**, 33, 5316.
- [38] A. Thevenon, C. Romain, M. S. Bennington, A. J. P. White, H. J. Davidson, S. Brooker, C. K. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 8680.
- [39] S. J. Na, D. J. Joe, S. S. W.-S. Han, S. O. Kang, B. Y. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 611.
- [40] V. J. Ram, A. Sethi, M. Nath, R. Pratap, *The chemistry of heterocycles. Nomenclature and chemistry of three to five membered heterocycles*, Elsevier, Netherlands, **2019**.

- [41] B. Schmidt, *Grundlagen der Organischen Chemie*, 6. Aufl., De Gruyter, Wiesbaden, **2022**.
- [42] S. Shimizu, N. Watanabe, T. Kataoka, T. Shoji, N. Abe, S. Morishita, H. Ichimura in *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 736.
- [43] G. M. Badger, W. H. F. Sasse, *J. Chem. Soc.* **1956**, 616.
- [44] C. Kaes, A. Katz, M. W. Hosseini, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3553.
- [45] E. C. Constable, C. E. Housecroft, *Molecules* **2019**, *24*.
- [46] F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1936**, 173.
- [47] D. W. Thompson, A. Ito, T. J. Meyer, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1257.
- [48] P. Hütchen, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2021**.
- [49] G. T. Morgan, F. H. Burstall, *J. Chem. Soc.* **1932**, 20.
- [50] U. S. Schubert, H. Hofmeier, G. R. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*, 1. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [51] C. Wei, Y. He, X. Shi, Z. Song, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *385*, 1.
- [52] A. Winter, G. R. Newkome, U. S. Schubert, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1384.
- [53] A. Winter, U. S. Schubert, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 2890.
- [54] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2892.
- [55] H. P. Latscha, U. Kazmaier, H. Klein, *Organische Chemie*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2016**.
- [56] Y. Lin, S. A. Lang, *J. Heterocyc. Chem.* **1977**, *14*, 345.
- [57] M. A. Halcrow, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 2880.
- [58] M. A. Halcrow, *New J. Chem.* **2014**, *38*, 1868.
- [59] D. Zabel, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2007**.
- [60] L. Taghizadeh Ghoochany, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2012**.
- [61] P. Weingart, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2019**.
- [62] L. T. Ghoochany, S. Farsadpour, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 3431.
- [63] P. Weingart, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 4844.
- [64] P. Weingart, Y. Sun, W. R. Thiel, *ChemCatChem* **2020**, *12*, 6223.
- [65] C. Groß, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2019**.
- [66] M. Delferro, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2450.
- [67] N. P. Mankad, *Chemistry* **2016**, *22*, 5822.

- [68] Q. Chen, J. Yu, J. Huang, *Organomet.* **2007**, *26*, 617.
- [69] T. Hu, Y.-G. Li, Y.-S. Li, N.-H. Hu, *J. Mol. Cat. A* **2006**, *253*, 155.
- [70] M. R. Radlauer, M. W. Day, T. Agapie, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1478.
- [71] B. A. Rodriguez, M. Delferro, T. J. Marks, *Organomet.* **2008**, *27*, 2166.
- [72] C. Rong, F. Wang, W. Li, M. Chen, *Organomet.* **2017**, *36*, 4458.
- [73] S. S. D. J. Joe, S. J. Na, Y.-W. Park, C. H. Choi, B. Y. Lee, *Macromolecules* **2005**, *38*, 10027.
- [74] W.-H. Wang, G.-X. Jin, *Inorg. Chem. Comm.* **2006**, *9*, 548.
- [75] X. Yang, Z.-X. Wang, *Organomet.* **2014**, *33*, 5863.
- [76] R. M. Thomas, P. C. B. Widger, S. M. Ahmed, R. C. Jeske, W. Hirahata, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16520.
- [77] P. C. B. Widger, S. M. Ahmed, G. W. Coates, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5666.
- [78] J. P. McInnis, M. Delferro, T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2545.
- [79] a) K. Sasakura, K. Okamoto, K. Ohe, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 1894; b) D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11911; c) L. S. Morris, M. I. Childers, G. W. Coates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 5731.
- [80] E. D. Reinhart, R. F. Jordan, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 15466.
- [81] R. M. Haak, S. J. Wezenberg, A. W. Kleij, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2713.
- [82] J. Park, S. Hong, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6931.
- [83] C. Pettinari, F. Marchetti, D. Martini in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Elsevier, **2003**, S. 75–139.
- [84] F. A. Carey, R. J. Sundberg, *Advanced organic chemistry*, 5. Aufl., Springer, New York, **2007**-.
- [85] J. Magano, J. R. Dunetz, *Org. Process Res. Dev.* **2012**, *16*, 1156.
- [86] J. Baltes, B. Cornils, C. D. Frohning, *CIT* **1975**, *47*, 522.
- [87] a) H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 205; b) A. E. Finholt, A. C. Bond, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1199.
- [88] J. S. M. Samec, J.-E. Bäckvall, P. G. Andersson, P. Brandt, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 237.
- [89] D. Wang, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621.
- [90] E. Knoevenagel, B. Bergdolt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1903**, *36*, 2857.

- [91] a) H. Meerwein, R. Schmidt, *Ann. Chem. Pharm.* **1925**, 444, 221; b) A. Verley, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1925**, 37, 537.
- [92] J. Trocha-Grimshaw, H. B. Henbest, *Chem. Commun.* **1967**, 544.
- [93] Y. Sasson, J. Blum, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 12, 2167.
- [94] R. L. Chowdhury, J.-E. Bäckvall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 0, 1063.
- [95] C. F. de Graauw, J. A. Peters, H. van Bekkum, J. Huskens, *Synthesis* **1994**, 1994, 1007.
- [96] A. Aranyos, G. Csajernyik, K. J. Szabó, J.-E. Bäckvall, *Chem. Commun.* **1999**, 351.
- [97] J.-E. Bäckvall, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 652, 105.
- [98] R. Noyori, M. Yamakawa, S. Hashiguchi, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 7931.
- [99] O. Pàmies, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 5052.
- [100] A.-K. Pleier, H. Glas, M. Grosche, P. Sirsch, W. R. Thiel, *Synthesis* **2001**, 2001, 55.
- [101] D. Zabel, A. Schubert, G. Wolmershäuser, R. L. Jones, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 3648.
- [102] E. Fischer, A. Speier, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1895**, 3252.
- [103] L. Claisen, A. Claparède, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1881**, 14, 2460.
- [104] a) J. K. Williams, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 1377; b) I. L. Finar, E. F. Mooney, *Spectrochim. Act.* **1964**, 20, 1269.
- [105] A. R. Katritzky, *Advances in heterocyclic chemistry*, Academic Press, San Diego, London, **2000**.
- [106] B. J. Cook, C.-H. Chen, M. Pink, R. L. Lord, K. G. Caulton, *Inorg. Chim. Act.* **2016**, 451, 82.
- [107] T. Jozak, D. Zabel, A. Schubert, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 5135.
- [108] T. Grimm, *Dissertation*, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2022**.
- [109] P. van der Valk, P. G. Potvin, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1766.
- [110] Y. Luo, P. G. Potvin, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1761.
- [111] M. Knöringer, *Masterarbeit*, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2019**.
- [112] P. G. Potvin, *J. Coord. Chem.* **1999**, 47, 395.
- [113] T. D. Roberts, F. Tuna, T. L. Malkin, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Chem. Sci.* **2012**, 3, 349.

- [114] Y. Zhou, W. Chen, D. Wang, *Dalton Trans.* **2008**, 1444.
- [115] B. H. Pearce, M. C. Joseph, H. A. Nkabyo, R. C. Luckay, *J. Mol. Struct.* **2021**, *1245*, 131147.
- [116] A. E.-G. E. Amr, M. A. Al-Omar, N. M. Khalifa, H. A. Ghabbour, K. K. Ali, Z. *Kristallogr. N. Cryst. Struct.* **2016**, *231*, 597.
- [117] E. Coronado, M. C. Giménez-López, C. Gimenez-Saiz, J. M. Martínez-Agudo, F. M. Romero, *Polyhed.* **2003**, *22*, 2375.
- [118] G. Dong, J. P. Matthews, D. C. Craig, A. T. Baker, *Inorg. Chim. Act.* **1999**, *284*, 266.
- [119] P. Gamez, R. H. Steensma, W. L. Driessen, J. Reedijk, *Inorg. Chim. Act.* **2002**, *333*, 51.
- [120] a) A. T. Baker, D. C. Craig, G. Dong, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1091; b) J. M. Holland, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, M. A. Halcrow, J. A. McAllister, Z. Lu, *Chem. Commun.* **2001**, 577; c) J. Korzekwa, A. Scheurer, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 13811; d) C.-Y. Kuei, S.-H. Liu, P.-T. Chou, G.-H. Lee, Y. Chi, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15364; e) Y. Nakahara, T. Toda, S. Kuwata, *Polyhed.* **2018**, *143*, 105; f) Y. Nakahara, T. Toda, A. Matsunami, Y. Kayaki, S. Kuwata, *Chem. Asian J.* **2018**, *13*, 73; g) K. H. Sugiyarto, W.-A. McHale, D. C. Craig, A. D. Rae, M. L. Scudder, H. A. Goodwin, *Dalton Trans.* **2003**, 2443.
- [121] O.-A. Neumüller, H. Römpp, *Römpps Chemie-Lexikon T-Z*, 8. Aufl., Thieme, Stuttgart, **1988**.
- [122] R. Dash, P. G. Potvin, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 2249.
- [123] A. Fleming, J. Gaire, F. Kelleher, J. McGinley, V. McKee, *Tetrahed.* **2011**, *67*, 3260.
- [124] E. P. McCarney, W. J. McCarthy, J. I. Lovitt, T. Gunnlaugsson, *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 10189.
- [125] Y. Li, M. Pink, J. A. Karty, A. H. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17293.
- [126] J.-Y. Dong, T.-P. You, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2008**, *64*, o820.
- [127] N. Vroomen, *Bachelorarbeit*, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2022**.
- [128] a) J. Zadykowicz, P. G. Potvin, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 235; b) J. Zadykowicz, P. G. Potvin, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2434; c) J. Zadykowicz, P. G. Potvin, *J. Heterocyc. Chem.* **1999**, *36*, 623.

- [129] a) A. A. Watson, D. A. House, P. J. Steel, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4072; b) N. K. Solanki, M. A. Leech, E. J. L. McInnes, J. P. Zhao, F. E. Mabbs, N. Feeder, J. A. K. Howard, J. E. Davies, J. M. Rawson, M. A. Halcrow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2083; c) D. L. Jameson, K. A. Goldsby, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4992.
- [130] W. von Philipsborn, R. Müller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 383.
- [131] M. C. Giménez-López, M. Clemente-León, E. Coronado, F. M. Romero, S. Shova, J.-P. Tuchagues, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 2783.
- [132] H. A. Goodwin, K. H. Sugiyarto, *Chem. Physic. Lett.* **1987**, *139*, 470.
- [133] S. Marcén, L. Lecren, L. Capes, H. A. Goodwin, J.-F. Létard, *Chem. Physic. Lett.* **2002**, *358*, 87.
- [134] K. H. Sugiyarto, H. A. Goodwin, *Aust. J. Chem.* **1988**, *41*, 1645.
- [135] B. J. Cook, C.-H. Chen, K. G. Caulton, *Chemistry* **2018**, *24*, 5962.
- [136] Y.-Y. Fang, W.-J. Gong, X.-J. Shang, H.-X. Li, J. Gao, J.-P. Lang, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 8282.
- [137] B. J. Cook, M. Pink, K. Pal, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 6176.
- [138] K. Umehara, S. Kuwata, T. Ikariya, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 6754.
- [139] N. Xing, L. T. Xu, X. Liu, Q. Wu, X. T. Ma, Y. H. Xing, *ChemPlusChem* **2014**, *79*, 1198.
- [140] a) B. J. Cook, C.-H. Chen, M. Pink, K. G. Caulton, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 2052; b) B. J. Cook, A. V. Polezhaev, C.-H. Chen, M. Pink, K. G. Caulton, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 3999; c) K. Umehara, S. Kuwata, T. Ikariya, *Inorg. Chim. Act.* **2014**, *413*, 136; d) L.-L. Miao, H.-X. Li, M. Yu, W. Zhao, W.-J. Gong, J. Gao, Z.-G. Ren, H.-F. Wang, J.-P. Lang, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3424.
- [141] J. J. Kiernicki, M. Zeller, N. K. Szymczak, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18194.
- [142] A. V. Polezhaev, C.-H. Chen, A. S. Kinne, A. C. Cabelof, R. L. Lord, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 9505.
- [143] N. K. Al-Rasbi, H. Adams, L. P. Harding, M. D. Ward, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 4770.
- [144] S. P. Argent, H. Adams, L. P. Harding, T. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, M. D. Ward, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 904.
- [145] R. Kulmaczewski, I. T. Armstrong, P. Catchpole, E. S. J. Ratcliffe, H. B. Vasili, S. L. Warriner, O. Cespedes, M. A. Halcrow, *Chemistry* **2023**, *29*, e202202578.

- [146] T. Shiga, M. Noguchi, H. Sato, T. Matsumoto, G. N. Newton, H. Oshio, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 16185.
- [147] N. K. Al-Rasbi, C. Sabatini, F. Barigelletti, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2006**, 4769.
- [148] S. P. Argent, H. Adams, L. P. Harding, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2006**, 542.
- [149] S. P. Argent, H. Adams, T. Riis-Johannessen, J. C. Jeffery, L. P. Harding, M. D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 72.
- [150] Z. R. Bell, L. P. Harding, M. D. Ward, *Chem. Commun.* **2003**, 2432.
- [151] Z. R. Bell, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2515.
- [152] C. M. Hartshorn, P. J. Steel, *Inorg. Chem. Comm.* **2000**, 3, 476.
- [153] D. A. McMorran, P. J. Steel, *Inorg. Chem. Comm.* **2003**, 6, 43.
- [154] A. M. Najjar, I. S. Tidmarsh, H. Adams, M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 11871.
- [155] R. L. Paul, S. P. Argent, J. C. Jeffery, L. P. Harding, J. M. Lynam, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2004**, 3453.
- [156] R. L. Paul, Z. R. Bell, J. C. Jeffery, L. P. Harding, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Polyhed.* **2003**, 22, 781.
- [157] R. L. Paul, Z. R. Bell, J. C. Jeffery, J. A. McCleverty, M. D. Ward, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4883.
- [158] A. Stephenson, M. D. Ward, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 10360.
- [159] E. Pretsch, M. Badertscher, P. Bühlmann, *Spektroskopische Daten zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, Springer Berlin Heidelberg, **2010**.
- [160] T. Illi, *Bachelorarbeit*, TU Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2021**.
- [161] a) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5525; b) K. E. Riley, P. Hobza, *Acc. Chem. Res.* **2013**, 46, 927; c) M. O. Sinnokrot, E. F. Valeev, C. D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10887.
- [162] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1349.
- [163] J. J. Kiernicki, M. Zeller, N. K. Szymczak, *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 9279.
- [164] a) A. K.-W. Chan, W. H. Lam, Y. Tanaka, K. M.-C. Wong, V. W.-W. Yam, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2015**, 112, 690; b) D. Ćočić, S. Jovanović, S. Radisavljević, J. Korzekwa, A. Scheurer, R. Puchta, D. Baskić, D. Todorović, S.

- Popović, S. Matić et al., *J. Inorg. Biochem.* **2018**, *189*, 91; c) Y. Tanaka, K. Man-Chung Wong, V. Wing-Wah Yam, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1185.
- [165] R. Büchner, J. S. Field, R. J. Haines, C. T. Cunningham, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3952.
- [166] N. M. Kostić, *Comm. Inorg. Chem.* **1988**, *8*, 137.
- [167] E. M. A. Ratilla, H. M. Brothers, N. M. Kostic, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4592.
- [168] am Bray, D. P. Kelly, P. O. Mack, R. F. Martin, L. P. Wakelin, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 629.
- [169] H. M. Brothers, N. M. Kostic, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1761.
- [170] M. Howe-Grant, K. C. Wu, W. R. Bauer, S. J. Lippard, *Biochemistry* **1976**, *15*, 4339.
- [171] K. W. Jennette, S. J. Lippard, G. A. Vassiliades, W. R. Bauer, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1974**, *71*, 3839.
- [172] D. R. McMillin, F. Liu, K. A. Meadows, T. K. Aldridge, B. P. Hudson, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *132*, 105.
- [173] K. G. Strothkamp, S. J. Lippard, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1976**, *73*, 2536.
- [174] a) F. Basolo, H. B. Gray, R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4200; b) M. Cusumano, G. Guglielmo, V. Ricevuto, *Inorg. Chim. Act.* **1978**, *27*, 197; c) A. K. Fazlur-Rahman, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2064; d) K. W. Jennette, J. T. Gill, J. A. Sadowick, S. J. Lippard, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 6159; e) N. Juranic, V. Likic, N. M. Kostic, S. Macura, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 938; f) D. M. Lawson, *Acta Crystallogr D Biol Crystallogr* **1994**, *50*, 332; g) R. J. Mureinik, M. Bidani, *Inorg. Chim. Act.* **1978**, *29*, 37; h) B. Pitteri, G. Marangoni, F. Visentin Viseutim, L. Cattalini, T. Bobbo, *Polyhed.* **1998**, *17*, 475; i) E. M. A. Ratilla, B. K. Scott, M. S. Moxness, N. M. Kostic, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 918.
- [175] G. M. Intille, C. E. Pfluger, W. A. Baker, *J. Cryst. Mol. Struct.* **1973**, *3*, 47.
- [176] F. R. Hartley, S. G. Murray, C. A. McAuliffe, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1394.
- [177] L. Monsù Scolaro, A. Mazzaglia, A. Romeo, R. Romeo, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *91*, 237.
- [178] S. Gutmann, P. Burger, M.-H. Prosenc, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *397*, 21.
- [179] G. Arena, L. M. Scolaro, R. F. Pasternack, R. Romeo, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 2994.

- [180] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4546.
- [181] a) A. J. Carty, P. C. Chieh, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 158; b) E. Forsellini, G. Bombieri, B. Crociani, T. Boschi, *J. Chem. Soc. D* **1970**, 1203; c) M. Hinamoto, S. Ooi, H. Kuroya, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 356; d) L. F. Power, *Inorg. Nuc. Chem. Letters* **1970**, *6*, 791.
- [182] H. Günther, *NMR spectroscopy. Basic principles, concepts and applications in chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2013**.
- [183] Michael T. Huggins, Tanay Kesharwani, Jonathan Buttrick, and Christopher Nicholson, *J. Chem. Edu.* **2020**, *97*, 1425.
- [184] O. Dayan, S. Dayan, İ. Kani, B. Çetinkaya, *Appl. Organometal. Chem.* **2012**, *26*, 663.
- [185] Deng, Yu, Dong, Wu, *Organomet.* **2005**, *24*, 4110.
- [186] S. Günnaz, N. Özdemir, S. Dayan, O. Dayan, B. Çetinkaya, *Organomet.* **2011**, *30*, 4165.
- [187] W. Jin, L. Wang, Z. Yu, *Organomet.* **2012**, *31*, 5664.
- [188] M. P. Motaung, Peter A. Ajibade, *Int. J. Electrochem. Sci* **2015**, 8087.
- [189] P. G. Potvin, P. U. Luyen, J. Bräckow, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4894.
- [190] H. Chai, Q. Wang, T. Liu, Z. Yu, *Dalton Trans* **2016**, *45*, 17843.
- [191] F. Zeng, Z. Yu, *Organomet.* **2008**, *27*, 2898.
- [192] H. Chai, T. Liu, Q. Wang, Z. Yu, *Organomet.* **2015**, *34*, 5278.
- [193] J. Shi, B. Hu, P. Ren, S. Shang, X. Yang, D. Chen, *Organomet.* **2018**, *37*, 2795.
- [194] a) N. J. Beach, G. J. Spivak, *Inorg. Chim. Act.* **2003**, *343*, 244; b) C. A. Bessel, R. F. See, D. L. Jameson, M. R. Churchill, K. J. Takeuchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1563; c) W.-H. Fung, W.-Y. Yu, C.-M. Che, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7715; d) W. Du, Q. Wang, L. Wang, Z. Yu, *Organomet.* **2014**, *33*, 974; e) B. K. Maiti, H. Görls, O. Klobes, W. Imhof, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5713; f) B. P. Sullivan, J. M. Calvert, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1404.
- [195] T. D. Roberts, M. A. Halcrow, *Polyhed.* **2016**, *103*, 79.
- [196] P. Gazdzicki, P. Jakob, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 2655.
- [197] a) L. Birry, J. H. Zagal, J.-P. Dodelet, *Electrochem. Comm.* **2010**, *12*, 628; b) J. P. Collman, J. I. Brauman, T. R. Halbert, K. S. Suslick, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1976**, *73*, 3333; c) L. L. Hegedus, R. W. McCabe in *Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 6* (Hrsg.: B. Delmon, G. F. Froment), Elsevier

Scientific Pub. Co., distributors for the U.S. and Canada, Elsevier/North-Holland, Amsterdam, Oxford, **1980**, S. 471–505.

[198] M. Strohalm, M. Hassman, B. Kosata, M. Kodíček, *Rapid communications in mass spectrometry* : *RCM* **2008**, 22, 905.

8. Anhang

8.1. vT-NMR-Spektren

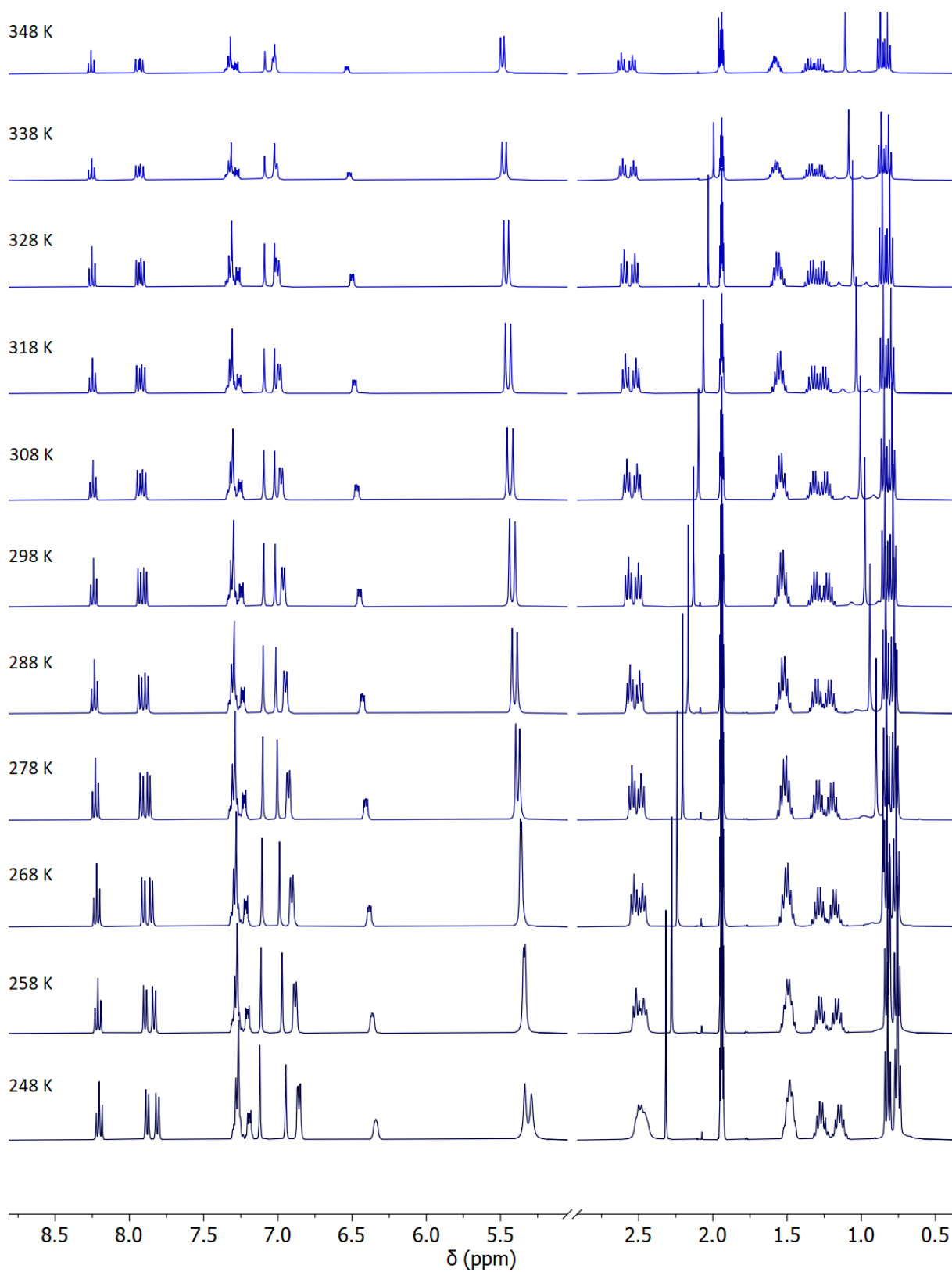


Abbildung Anhang 1: vT-NMR-Spektrum von **P13** (600 MHz, CD₃CN, 248 K - 348 K).

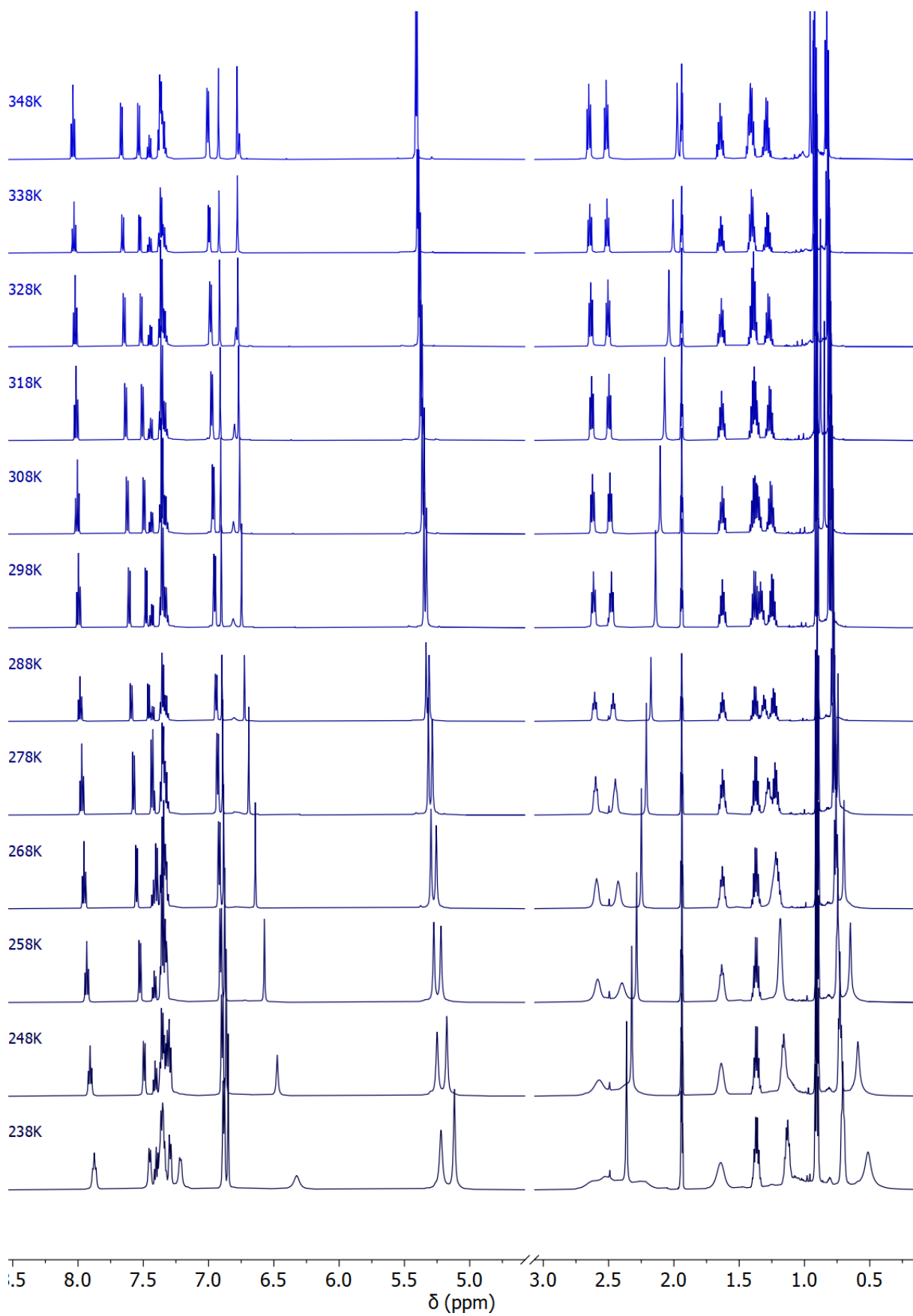


Abbildung Anhang 2: vT-NMR-Spektrum von **P14** (600 MHz, CD₃CN, 238 K - 348 K).

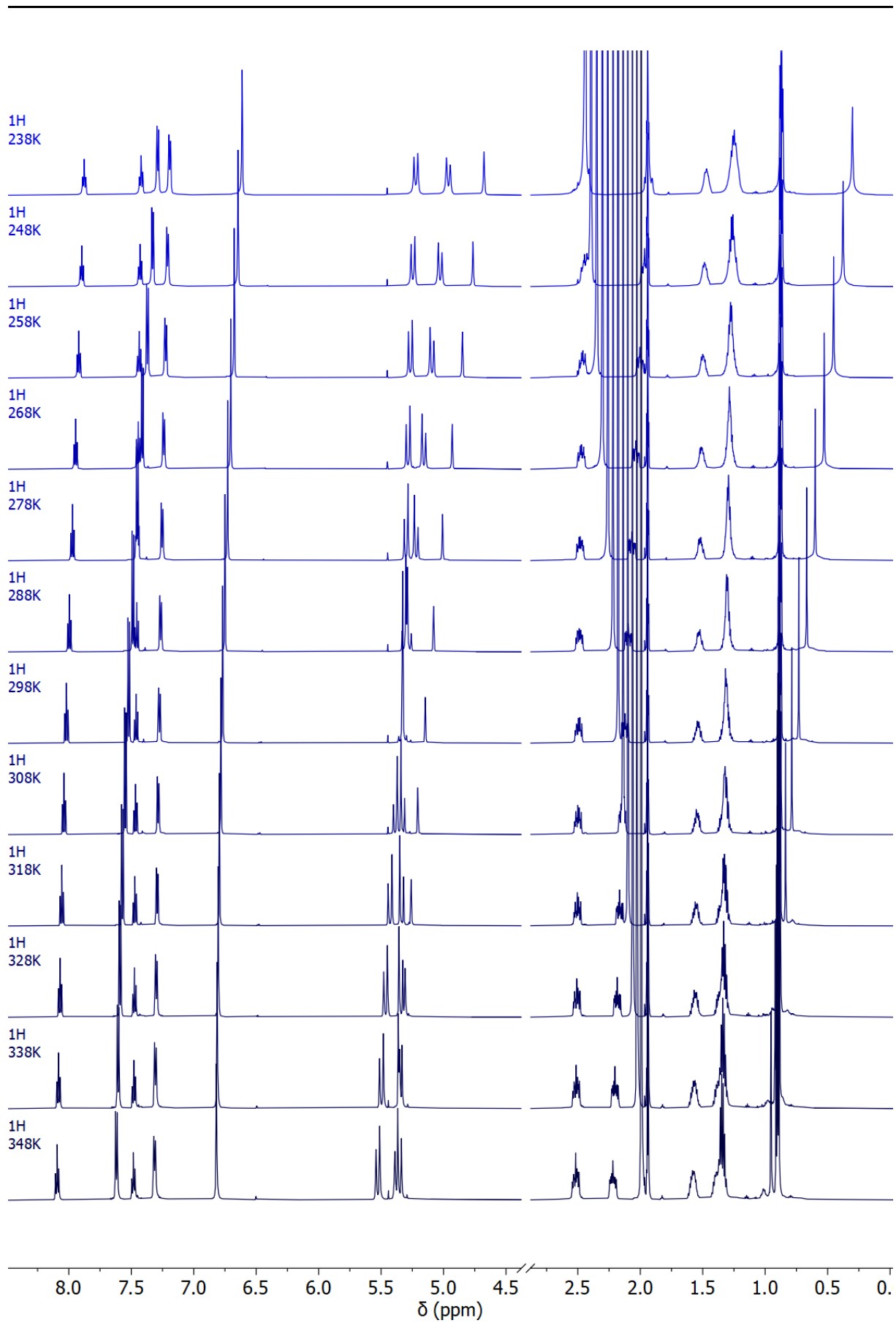


Abbildung Anhang 3: vT-NMR-Spektrum von P9 (600 MHz, CD₃CN, 238 K - 348 K).

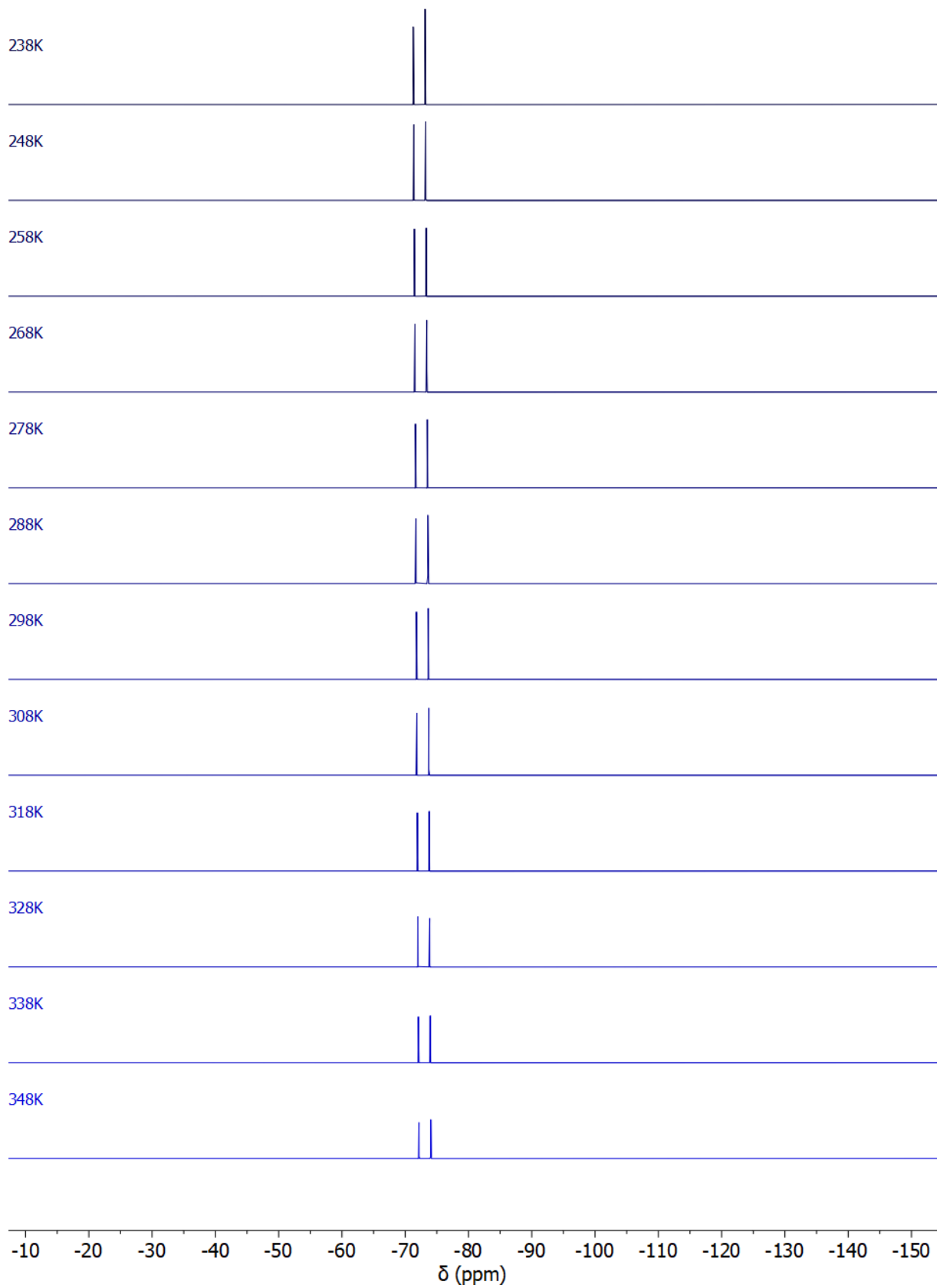


Abbildung Anhang 4: ^{19}F -vT-NMR-Spektrum von **P10** (564 MHz, CD_3CN , 238 K - 348 K).

8.2. Kristallographischer Anhang

8.2.1. Definitionen

Den Kristallstrukturdaten sind folgende Definitionen zugrundegelegt:

$$R_1 = \frac{\sum \|F_o\| - \|F_c\|}{\sum \|F_o\|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)^2]}{\sum [w(F_o^2)^2]}}$$

$$GooF = \sqrt{\frac{\sum [w(F_o^2 - F_c^2)]}{(n - p)}} \quad n = \text{number of reflections; } p = \text{number of parameters}$$

8.2.2. Kristallstruktur L3

Tabelle 8.1: Kristallstrukturparameter von L3.

Identification code	19251o	
Empirical formula	C ₁₆ H ₁₄ Cl ₃ N ₅	
Formula weight	382.67	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P-1	
Unit cell dimensions	a = 9.9829(6) Å	α = 99.835(6)°.
	b = 10.0788(7) Å	β = 114.640(7)°.
	c = 10.5538(9) Å	γ = 109.966(6)°.
Volume	844.02(14) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.506 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.984 mm ⁻¹	
F(000)	392	
Crystal colour and habit	Colorless block	
Crystal size	0.551 x 0.293 x 0.241 mm ³	
Theta range for data collection	4.955 to 62.742°.	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, - 12 ≤ l ≤ 11	
Reflections collected	5052	
Independent reflections	2681 [R(int) = 0.0229]	
Completeness to theta = 62.742°	98.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.74587	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2681 / 0 / 218	
Goodness-of-fit on F ²	1.053	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0320, wR2 = 0.0817	
R indices (all data)	R1 = 0.0337, wR2 = 0.0831	
Extinction coefficient	0.0089(6)	
Largest diff. peak and hole	0.385 and -0.410 e.Å ⁻³	

8.2.3. Kristallstruktur L5

Tabelle 8.2: Kristallstrukturparameter von L5.

Identification code	mk2ab	
Empirical formula	C ₄₈ H ₆₆ N ₁₀ Cl ₄ O ₂	
Formula weight	957.0	
Temperature	100 K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Orthorombic	
Space group	Pcca	
Unit cell dimensions	a = 14.53265(5) Å	α = 90°.
	b = 12.73246(7) Å	β = 104.035(2)°.
	c = 26.88899(15) Å	γ = 90°.
Volume	4975.45(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.275 mg/m ³	
F(000)	2032	
Crystal size	0.32 x 0.19 x 0.09 mm	
Theta range for data collection	1.6 ° to 67.1 °	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -15 ≤ k ≤ 15, -32 ≤ l ≤ 30	
Reflections collected	89639	
Independent reflections	4452	
Absorption correction	gaussian	
Max. and min. transmission	0.493 to 1.000	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4452/ 0/ 302	
Goodness-of-fit on F ²	1.06	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.100	

8.2.4. Kristallstruktur L7

Tabelle 8.3: Kristallstrukturparameter von L7.

Identification code	shelx	
Empirical formula	C82 H94 Cl3 N15	
Formula weight	1396.07	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/n	
Unit cell dimensions	a = 9.7434(4) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 40.5702(13) Å	$\beta = 93.468(2)^\circ$.
	c = 19.2613(8) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	7599.9(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.220 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.175 mm ⁻¹	
F(000)	2968	
Crystal size	0.298 x 0.213 x 0.139 mm ³	
Theta range for data collection	2.008 to 31.000°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -58 ≤ k ≤ 58, - 27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	242446	
Independent reflections	24207 [R(int) = 0.0647]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	24207 / 48 / 945	
Goodness-of-fit on F ²	1.116	
Final R indices [$I > 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0864, wR2 = 0.2554	
R indices (all data)	R1 = 0.1043, wR2 = 0.2689	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.208 and -1.783 e.Å ⁻³	

8.2.5. Kristallstruktur L8

Tabelle 8.4: Kristallstrukturparameter von L8.

Identification code	MK 358	
Empirical formula	C54 H62 N10	
Formula weight	851.13	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P 21/c	
Unit cell dimensions	a = 12.8769(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 22.4209(5) Å	$\beta = 104.035(2)^\circ$.
	c = 8.2759(2) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	2318.02(10) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.219 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.572 mm ⁻¹	
F(000)	912	
Crystal size	0.580 x 0.220 x 0.180 mm ³	
Theta range for data collection	3.538 to 62.608°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 12, -25 ≤ k ≤ 25, -	
	8 ≤ l ≤ 9	
Reflections collected	10838	
Independent reflections	3706 [R(int) = 0.0365]	
Completeness to theta = 62.608°	99.7 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.904 and 0.722	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3706 / 0 / 291	
Goodness-of-fit on F ²	1.038	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0496, wR2 = 0.1370	
R indices (all data)	R1 = 0.0544, wR2 = 0.1436	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.186 and -0.221 e.Å ⁻³	

8.2.6. Kristallstruktur [Co₂(bpp)₂(o-xy)₂](BF₄)₄

Identification code	20105o	
Empirical formula	C ₆₀ H ₄₈ B ₄ Co ₂ F ₁₆ N ₂₀	
Formula weight	1514.28	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 15.5189(3) Å	α = 90°.
	b = 19.8739(3) Å	β = 97.744(2)°.
	c = 23.9854(4) Å	γ = 90°.
Volume	7330.1(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.372 Mg/m ³	
Absorption coefficient	4.356 mm ⁻¹	
F(000)	3064	
Crystal colour and habit	Orange block	
Crystal size	0.403 x 0.253 x 0.147 mm ³	
Theta range for data collection	3.634 to 62.738°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -22 ≤ k ≤ 21, - 27 ≤ l ≤ 27	
Reflections collected	61285	
Independent reflections	11716 [R(int) = 0.0538]	
Completeness to theta = 62.738°	99.6 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.728 and 0.465	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11716 / 3206 / 1089	
Goodness-of-fit on F ²	1.065	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0737, wR2 = 0.2053	
R indices (all data)	R1 = 0.0921, wR2 = 0.2196	
Largest diff. peak and hole	2.181 and -0.719 e.Å ⁻³	

8.2.7. Kristallstruktur E8

Identification code	MK-NIC-25	
Empirical formula	C92 H78 B4 Co2 F16 N22	
Formula weight	1956.86	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	1.54184 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	I 2/a	
Unit cell dimensions	a = 22.4278(4) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	b = 12.4541(2) Å	$\beta = 92.244(2)^\circ$.
	c = 32.0351(5) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Volume	8941.1(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.454 Mg/m ³	
Absorption coefficient	3.716 mm ⁻¹	
F(000)	4008	
Crystal size	0.580 x 0.250 x 0.230 mm ³	
Theta range for data collection	3.808 to 62.604°.	
Index ranges	-25<=h<=25, -14<=k<=14, - 34<=l<=36	
Reflections collected	21222	
Independent reflections	7071 [R(int) = 0.0451]	
Completeness to theta = 62.604°	98.7 %	
Absorption correction	Analytical	
Max. and min. transmission	0.536 and 0.147	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7071 / 46 / 660	
Goodness-of-fit on F ²	1.021	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0553, wR2 = 0.1437	
R indices (all data)	R1 = 0.0603, wR2 = 0.1503	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.549 and -0.800 e.Å ⁻³	

8.2.8. Kristallstruktur E10

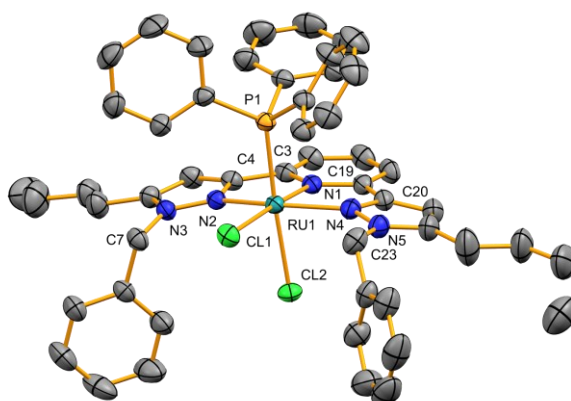
Identification code	shelx	
Empirical formula	C64 H76 Cl12 Fe2 N10	
Formula weight	1522.44	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 12.6137(2) Å	$\alpha = 97.761(2)^\circ$
	b = 15.5687(3) Å	$\beta = 103.243(2)^\circ$
	c = 20.0224(5) Å	$\gamma = 107.563(2)^\circ$
Volume	3559.60(14) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.420 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.904 mm ⁻¹	
F(000)	1572	
Crystal size	0.580 x 0.390 x 0.280 mm ³	
Theta range for data collection	2.814 to 29.999°.	
Index ranges	-17<=h<=16, -18<=k<=21, -	
	28<=l<=28	
Reflections collected	42764	
Independent reflections	20700 [R(int) = 0.0243]	
Completeness to theta =	99.8 %	
	25.242°	
Absorption correction	Semi-empirical	from
	equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.67688	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	20700 / 57 / 873	
Goodness-of-fit on F ²	1.037	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0434, wR2 = 0.1136	
R indices (all data)	R1 = 0.0583, wR2 = 0.1243	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.892 and -1.018 e.Å ⁻³	

8.2.9. Kristallstruktur P10

Empirical formula	C124 H139 Cl4 F24 N19 P4 Pd4
Formula weight	3042.81
Temperature	100 K
Wavelength	1.34139 Å
Crystal system	Tetragonal
Space group	$I4_{1/a}$
Volume	52721(2) Å ³
Unit cell dimensions	a = 51.6006(9) Å c = 19.8005(6) Å
Z	16
Absorption coefficient	4.24 mm ⁻¹
F(000)	24704
Theta range for data collection	2.1 to 63.5°
Index ranges	-67<=h<=67, -67<=k<=68, -21<=l<=26
Reflections collected	334446
Independent reflections	32555 [R(int) = 0.050]
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Extinction coefficient	0.0000101(17)
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	32555 / 2511 / 1755
Goodness-of-fit on F ²	1.09
R indices (all data)	R1 = 0.051, wR2 = 0.153
Largest diff. peak and hole	2.59 and -0.58 e.Å ⁻³
Refined as a 2-component inversion twin.	

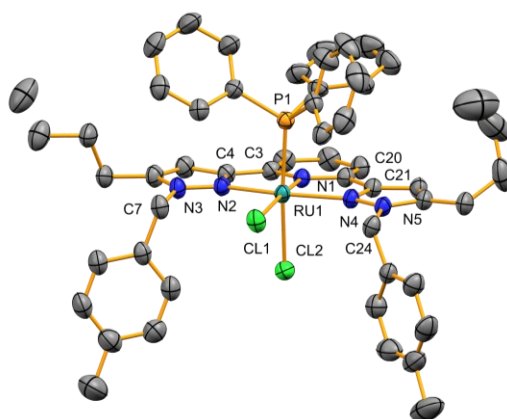
8.2.10. Kristallstruktur R8

Empirical formula	C ₅₂ H ₅₄ Cl ₄ N ₅ P Ru	
Formula weight	1022.84	
Temperature	263(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 12.088(5) Å	α = 100.503(15)°.
	b = 14.759(6) Å	β = 107.176(16)°.
	c = 15.209(6) Å	γ = 101.962(17)°.
Volume	2448.6(17) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.387 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.612 mm ⁻¹	
F(000)	1056	
Crystal size	0.613 x 0.424 x 0.134 mm ³	
Theta range for data collection	2.003 to 31.505°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -21 ≤ k ≤ 21, -	
	22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	110928	
Independent reflections	16280 [R(int) = 0.0673]	
Completeness to theta =	99.6 %	
25.242°		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16280 / 21 / 662	
Goodness-of-fit on F ²	1.041	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0285, wR2 = 0.0693	
R indices (all data)	R1 = 0.0414, wR2 = 0.0744	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.437 and -0.742 e.Å ⁻³	



8.2.11. Kristallstruktur R9

Empirical formula	C ₅₄ H ₅₈ Cl ₄ N ₅ P Ru	
Formula weight	1050.89	
Temperature	293(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 11.9750(17) Å	α = 97.510(6)°.
	b = 13.698(2) Å	β = 106.672(6)°.
	c = 18.482(3) Å	γ = 112.357(5)°.
Volume	2585.7(7) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.350 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.581 mm ⁻¹	
F(000)	1088	
Crystal size	0.218 x 0.144 x 0.086 mm ³	
Theta range for data collection	2.137 to 31.006°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, -	
	26 ≤ l ≤ 26	
Reflections collected	83296	
Independent reflections	16485 [R(int) = 0.0363]	
Completeness to theta =	99.9 %	
25.242°		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	16485 / 96 / 657	
Goodness-of-fit on F ²	1.059	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0379, wR2 = 0.1060	
R indices (all data)	R1 = 0.0488, wR2 = 0.1166	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.856 and -1.025 e.Å ⁻³	



8.2.12. Kristallstruktur R10

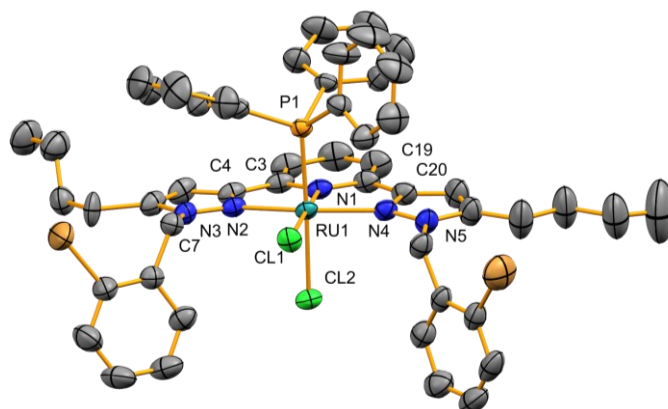
Empirical formula	C ₅₁ H ₅₀ Br ₂ Cl ₂ N ₅ P Ru	
Formula weight	1095.72	
Temperature	263(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.9320(5) Å	α = 79.671(2)°.
	b = 13.6609(6) Å	β = 76.1300(10)°.
	c = 18.7068(7) Å	γ = 73.864(2)°.
Volume	2586.30(19) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.407 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.020 mm ⁻¹	
F(000)	1108	
Crystal size	0.411 x 0.408 x 0.286 mm ³	
Theta range for data collection	1.980 to 30.508°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, - 26 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	112547	
Independent reflections	15775 [R(int) = 0.0830]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	15775 / 117 / 648	
Goodness-of-fit on F ²	1.014	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0765	
R indices (all data)	R1 = 0.0524, wR2 = 0.0844	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.645 and -0.826 e.Å ⁻³	

8.2.13. Kristallstruktur R13

Empirical formula	C ₅₁ H ₅₀ Br ₂ Cl ₂ N ₅ P Ru	
Formula weight	1095.72	
Temperature	100(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 13.8320(10) Å	α = 103.426(3)°.
	b = 16.3823(12) Å	β = 102.422(3)°.
	c = 23.4579(16) Å	γ = 100.362(3)°.
Volume	4899.2(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.486 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.133 mm ⁻¹	
F(000)	2216	
Crystal size	0.510 x 0.181 x 0.082 mm ³	
Theta range for data collection	1.947 to 32.032°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -24 ≤ k ≤ 24, - 35 ≤ l ≤ 35	
Reflections collected	255872	
Independent reflections	34122 [R(int) = 0.0449]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.0000 and 0.7960	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	34122 / 127 / 1223	
Goodness-of-fit on F ²	1.021	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0288, wR2 = 0.0662	
R indices (all data)	R1 = 0.0409, wR2 = 0.0709	

8.2.14. Kristallstruktur R14

Empirical formula	C ₅₁ H ₅₀ Br ₂ Cl ₂ N ₅ P Ru	
Formula weight	1095.72	
Temperature	263(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P -1	
Unit cell dimensions	a = 10.9320(5) Å	α = 79.671(2)°.
	b = 13.6609(6) Å	β = 76.1300(10)°.
	c = 18.7068(7) Å	γ = 73.864(2)°.
Volume	2586.30(19) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.407 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.020 mm ⁻¹	
F(000)	1108	
Crystal size	0.411 x 0.408 x 0.286 mm ³	
Theta range for data collection	1.980 to 30.508°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -19 ≤ k ≤ 19, -26 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	112547	
Independent reflections	15775 [R(int) = 0.0830]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	15775 / 117 / 648	
Goodness-of-fit on F ²	1.014	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0765	
R indices (all data)	R1 = 0.0524, wR2 = 0.0844	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.645 and -0.826 e.Å ⁻³	



Liste der Forschungspraktikantinnen und Forschungspraktikanten sowie mitbetreuten Abschlussarbeiten

Bachelorarbeiten:

Tobias Illi – 2021: „*N*-Makrocyclen für zweikernige Komplexe der 3d-Übergangsmetalle“

Nicolai Vroomen – 2022: „Bispyrazolylpyridinbasierte Liganden zur Synthese Ein- und Zweikerniger Pd-(II)-Komplexe“

Nicklas Ruelius – 2022: „Katalytische Studie zur Transferhydrierung von Acetophenon mit unterschiedlich funktionalisierten Ru(II)-Komplexen“

Forschungspraktikantinnen und Forschungspraktikanten:

Tom Milbert – 2021

Katrin Kopf – 2022

Julia Ehrhard – 2022

Veröffentlichung

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder werden zur Veröffentlichung vorbereitet.

Moritz F. Knöringer, Nicklas Ruelius, Katharina Rediger, Harald Kelm, Gereon Niedner-Schatteburg, Werner R. Thiel* „*Electronic Changes in Ligand Backbone Affect the Catalytic Activity of Ru(II)-(NNN)-Complexes.*” Manuskript in Arbeit.

Moritz F. Knöringer, Katrin N. Kopf Julia Ehrhard, Katharina Rediger, Harald Kelm, Marc H. Prosenc, Gereon Niedner-Schatteburg, Werner R. Thiel* „*Ditopic bispyrazolylpyridine-ligands to synthesize multi-metallic compounds.*“ Manuskript in Arbeit.

Vorträge:

Moritz F. Knöringer, Yu Sun, Marc H. Prosenc, Werner R. Thiel, 17. Koordinationschemie-Treffen, Jena, September **2022** „*N-Makrocyclische Liganden zur Synthese mehrkerniger Komplexe*“.

Moritz F. Knöringer, Werner R. Thiel, 8. Promovierendenseminar des FB Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern, September **2022** „*N-Makrocyclische Liganden zur Synthese mehrkerniger Komplexe*“.

Posterpräsentationen:

Moritz F. Knöringer, Marc H. Prosenc, Werner R. Thiel, Young Reaserchers Symposium, Kaiserslautern, Juli **2022** “*N-macrocyclic ligands leading to multimetallic complexes*”.

Moritz F. Knöringer, Tobias Jost, Marc H. Prosenc, Werner R. Thiel, PhD-Meeting SFB/TRR88 (3Met), Heidelberg, Oktober **2022** “*Bispyrazolylpyridine- and tetraamidomacrocyclic based complexes*”.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Moritz Knöringer

Nationalität: deutsch

Ausbildungsweg

- ab 02/2020 **RPTU Kaiserslautern – Landau / TU Kaiserslautern**
Promotion in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. R. Thiel,
„Entwicklung eines dimeren Ligandensystems zur
Synthese multimetallischer Komplexverbindungen“
- 10/2017 – 12/2019 **Technische Universität Kaiserslautern**
M.Sc. Chemie
Masterarbeit in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. R. Thiel,
„N-Makrocyclische Liganden für zweikernige Komplexe“
- 10/2014 – 09/2017 **Technische Universität Kaiserslautern**
B.Sc. Chemie mit Schwerpunkt Wirtschaftswissenschaften
Bachelorarbeit in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. R. Thiel,
„N-Makrocyclische Liganden für zweikernige Komplexe“
- 09/2005 – 03/2014 **Hannah-Arendt-Gymnasium Hassloch**
Allgemeine Hochschulreife