

Synthese und Reaktivität von s-Blockmetall Bis- und Tris(pyrazolyl)-methanid-Komplexen

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)



seit 1558

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Christoph Müller
geboren am 17.11.1986 in Sangerhausen (Sachsen-Anhalt)

Gutachter:

1. Prof. Dr. Matthias Westerhausen, Jena
2. Prof. Dr. Wolfgang Imhof, Koblenz

Tag der öffentlichen Verteidigung: 29.04.2015

für meine Eltern

*Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig: Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft,
etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat, wieder wegzuwerfen.*

(Albert Einstein)

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XIII
1 Einleitung	3
1.1 Poly(pyrazolyl)-basierte Liganden	3
1.2 s-Block Metalle als Katalysatormaterialien	9
1.3 Motivation	13
1.4 Ziel der Arbeit	15
2 Ergebnisse und Diskussion	16
2.1 Synthese von substituierten Pyrazolen	16
2.2 Synthese der Heteroscorpionatliganden	19
2.3 Synthese der Scorpionatliganden	29
2.4 Erdalkalimetall-Komplexe der Tris(pyrazolyl)-methane	35
2.5 Synthese der Erdalkalimetallpyrazolate	59
2.6 Erdalkalimetall-Komplexe substituierter Bis(pyrazolyl)-methane	69
3 Zusammenfassung und Ausblick	75
4 Experimenteller Teil	82
4.1 Arbeitstechnik	82
4.2 Verwendete Reagenzien	82
4.2.1 Lösungsmittel	82
4.2.2 Chemikalien	82

4.3	Analysemethoden	83
4.3.1	NMR-Spektroskopie	83
4.3.2	Massenspektrometrie	83
4.3.3	Infrarotspektroskopie	83
4.3.4	Elementaranalyse	84
4.3.5	Schmelzpunktbestimmung	84
4.3.6	Einkristallröntgenstrukturanalyse	84
4.4	Übersicht der bereits publizierten Verbindungen	84
4.5	Synthese der Pyrazole	85
4.5.1	3(5)- <i>p</i> -Tolyl-pyrazol (3)	86
4.5.2	3(5)-Furanyl-pyrazol	86
4.5.3	3(5)-Thienyl-pyrazol	86
4.5.4	3(5)-1,3,5-Trimethylphenyl-pyrazol	86
4.6	Synthese der Tris(pyrazolyl)-methane	87
4.7	Substituierte Bis(pyrazolyl)-methane	88
4.7.1	Amidinat-substituierte Bis(pyrazolyl)-methane	88
4.7.2	Phosphoryl-substituierte Bis(pyrazolyl)-methane	89
4.7.3	Phenyl-substituierte Bis(pyrazolyl)-methane	91
4.7.4	Metallkomplexe	93
5	Kristallografischer Anhang	96
6	Eidesstattliche Erklärung	100
7	Publikationen	101
8	Lebenslauf	103
	Literaturverzeichnis	105
	Literatur	105

Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
δ	chemische Verschiebung (NMR-Spektroskopie)
Ae	Erdalkalimetalle
bzw.	beziehungsweise
Bu	Buthyl
ca.	circa
Cp	Cyclopentadien
Cy	Cyclohexan
d	Dublett (NMR-Spektroskopie)
dd	Dublett von Dubletts (NMR-Spektroskopie)
DCM	Dichlormethan
diox	1,4-Dioxan
DME (dme)	1,2- Dimethoxyethan (koordiniert)
DMFDMA	<i>N,N</i> -Dimethylformamid-dimethyl-acetal
dt	Dublett von Triplets (NMR-Spektroskopie)
EI	Elektronenstoßionisation
ESI	Elektronensprayionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	et alii (lat.: und andere)
Fu	Furan
g	Gramm
h	Stunde

Hz	Hertz
H,H-COSY	H,H Correlation-Spectroscopy
HMBC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
HSQC	Heteronuclear Multiple Bond Coherence
HMDS	Hexamethyldisilazan
hppH	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2]pyrimidin
IR	Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	Kopplungskonstante
K	Kelvin
k.A.	keine Angabe
KZ	Koordinationszahl
Lit.	Literatur
LM	Lösungsmittel
<i>m</i>	<i>meta</i>
Mes	1,3,5-Trimethylbenzol (Mesitylen)
mL	Milliliter
mmol	Millimol
M	molar
m	Multiplett (NMR-Spektroskopie) / medium (IR-Spektroskopie)
Me	Methyl
MHz	Megahertz
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
<i>o</i>	<i>ortho</i>
<i>p</i>	<i>para</i>
Ph	Phenyl

PMDETA	<i>N,N,N',N',N'</i> -Pentamethyldiethylentriamin
pz	Pyrazol
ppm	parts per million (NMR-Spektroskopie)
Py	Pyridin
q	quartett (NMR-Spektroskopie)
ROP	ring-opening polymerisation (Ring-Öffnungs-Polimerisation)
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR-Spektroskopie) / strong (IR-Spektroskopie)
T	Temperatur
TEA	Triethylamin
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
<i>tert.</i>	<i>tertiär</i>
Th	Thiophen
THF (thf)	Tetrahydrofuran (koordiniert)
Tol	Toluen
w	schwach (IR-Spektroskopie)

Abbildungsverzeichnis

1.1	Namensgeber der Substanzklasse der Scorpionate	4
1.2	Synthese substituierter Kalium-tris(pyrazolyl)borate nach <i>Trofimenko</i>	4
1.3	Synthese substituierter Tris(pyrazolyl)-methane nach <i>Reger et al.</i>	5
1.4	Ein ausgewählter Scorpionatligand der 3. <i>Generation</i> nach <i>Reger et al.</i>	6
1.5	Ausgewählte Beispiele für Heteroscorpionate	7
1.6	Möglichkeiten zur Synthese von Heteroscorpionaten.	7
1.7	Synthese von Arylsubstituierten Bispyrazolymethanen.	8
1.8	Beispiele für subvalente Erdalkalimetallverbindungen	10
1.9	Allgemeine Reaktionsgleichung zur intramolekularen Hydraminierung	10
1.10	Allgemeine Reaktionsgleichung zur interamolekularen Hydraminierung	11
1.11	Katalysezyklus für die Hydroacetylierung von Carbodiimiden nach <i>Hill et al.</i>	11
1.12	Reaktionsgleichung zur Ring-Öffnungs-Polymerisation von ϵ -Caprolactam ⁶³	12
1.13	Borotrope Umlagerung bei Calcium-bis(tris(pyrazolyl)-boranaten) nach <i>Eti- enne et al.</i>	13
1.14	Reaktion der Tris(imidazolyl)-boranate mit Erdalkalimetalliodiden nach <i>Hill et al.</i>	14
2.1	Synthese substituierter Pyrazole nach <i>Trofimenko</i>	16
2.2	Synthese 3(5)-substituierter Pyrazole nach <i>Kelvis</i> ⁷⁵	17
2.3	Ausschnitt des ¹ H-NMR-Spektrum der Verbindung 4a	18
2.4	Übersicht der dargestellten Heteroscorpionate.	19
2.5	Synthese des Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)-methans.	20
2.6	Übersicht zur Ligandensynthese aus Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)-methan.	21

2.7	Synthese der Diphenylphosphoryl- und Diphenylthiophosphoryl-basierten Bispyrazolymethane.	22
2.8	Molekülstruktur des (Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methyl)diphenylphosphansulfides(9)	23
2.9	Synthese Amidin-basierten Bis(pyrazolymethane nach <i>Otero et al.</i> ³⁴	25
2.10	Reaktion von substituierten Pyrazolen mit Triphosgen	26
2.11	Cobalt-katalysierte Reaktion von Carbonyl-bis(pyrazolen) mit Benzaldehyd	26
2.12	Mechanismus zur Cobalt-katalysierten Synthese der Phenylmethylen-bispyrazole	27
2.13	Ausschnitt aus dem ¹ H-NMR- Spektrum der Verbindung 12	28
2.14	Molekülstruktur des 1,1'-(Phenylmethylen)bis(3-(thiophen-2-yl)-pyrazoles) (12)	29
2.15	Synthese der Tris(pyrazolyl)methane	29
2.16	Regioisomere der Tris(pyrazolyl)-methane	30
2.17	Molekülstruktur von Tris(3,4,5-trimethylpyrazolyl)methan (19)	31
2.18	Molekülstruktur von Tris(3-(<i>p</i> -tolyl)pyrazolyl)methan (18)	31
2.19	Molekülstruktur von Tris(3-(thiophenyl)pyrazolyl)methan (15)	32
2.20	¹ H-NMR- Spektrum der Verbindung 15	32
2.21	Verglichene Pyrazol-basierte Systeme	34
2.22	Synthese eines löslichen dimeren Calciumhydrid-Komplexes nach <i>Harder et al.</i>	35
2.23	Synthese der [Ae(C(pz ^{Me3}) ₃) ₂]	36
2.24	Molekülstruktur von [Mg(C(pz ^{Me3}) ₃) ₂](20)	37
2.25	Molekülstruktur von [Ca(C(pz ^{Me3}) ₃) ₂](21)	38
2.26	Molekülstruktur von [Sr(C(pz ^{Me3}) ₃) ₂](22)	39
2.27	Molekülstruktur von [Sr(C(pz ^{Me2}) ₃) ₂](24)	40
2.28	Reaktion von [(thf) ₂ Ca{N(Si(CH ₃) ₃) ₂ } ₂] mit Tris(3-phenylpyrazolyl)-methan.	41
2.29	Molekülstruktur von [(dme)Ca{C(pz ^{Ph}) ₃ } ₂] (25)	43
2.30	Beispiele für abweichende Bindungsmodi nach <i>Bigmore et al.</i> und <i>Krummenacher et al.</i>	44
2.31	Molekülstruktur von [(dme)Ca{C(pz Th) ₃ } ₂] (26)	45
2.32	Molekülstruktur von [(tmeda)Ca(pz ^{Ph}) ₂] ₂ (27)	46
2.33	Reaktionsgleichung zur Abbaureaktion von [(dme)Ca{C(pz ^{Ph}) ₃ } ₂] und zur Bildung von [(tmeda)Ca(pz ^{Ph}) ₂] ₂	47
2.34	Molekülstruktur von Tetrakis(3-thienyl)-pyrazolyl)ethen (29)	48

2.35 Strategien zur Stabilisierung instabiler homoleptischer Komplexe	48
2.36 Reaktionsgleichung zur Synthese von $[(dme)Ca\{C(pz^{Th})_2Ph\}\{N(SiMe_3)_2\}]$. . .	49
2.37 Molekülstruktur von $[(dme)Ca\{C(pz^{Th})_2Ph\}\{N(SiMe_3)_2\}]$ (38)	50
2.38 Reaktionsgleichung zur Bildung eines Zwischenproduktes der Abbaukaskade. .	53
2.39 Molekülstruktur von $[Sr_3(pz)_2(C(pz)_3)(N\{Si(CH_3)_3\}_2(thf))]$ (34)	54
2.40 Reaktionspfade zur Grundlage der quantenchemischen Berechnungen	56
2.41 Berechnetes Energieschema (B3LYP/6-31++G**) zum Abbau der Scorpionat- komplexe	57
2.42 Übersicht zur Synthese der Metallpyrazolate	59
2.43 Molekülstruktur von $[Mg(pz^{Th})_2(Hpz^{Th})_4]$ (30)	60
2.44 Ausschnitt aus den temperaturabhängigen 1H -NMR-Spektren	62
2.45 Ausschnitt aus der Molekülstruktur des $[Mg(pz^{Th})_2(Hpz^{Th})_4]$ (30)	63
2.46 Molekülstruktur von $[(tmeda)Ca(pz^{Th})_2]_2$ (31)	64
2.47 Molekülstruktur von $[(tmeda)Ca(pz^{Ph})_2]_2$ (28)	65
2.48 Molekülstruktur von $[(pmdeta)Sr(pz^{Th})_2]$ (32)	66
2.49 Molekülstruktur von $[(hmteta)Ba(pz^{Th})_2]$ (33)	67
2.50 Molekülstruktur von $[Ca\{(CyN)_2C-C(pz^{Me2})_2\}_2]$. (35)	70
2.51 Molekülstruktur von $[Sr\{(CyN)_2C-C(pz^{Me2})_2\}_2]$. (36)	71
2.52 Reaktionsgleichung zur Bildung substituierter Erdalkalimetall-(3,5-dimethylpyrazolyl)acetamidinate.	71
2.53 Ausschnitt aus der Molekülstruktur des Koordinationspolymeren $[C_{43}H_{66}CaKN_{12}]_2^{2+}$ - Ions (37)	73
3.1 Übersicht über die erstmalig hergestellten Poly(pyrazolyl)-methane	76
3.2 Reaktionsgleichung zur Bildung der homoleptischen Erdalkalimetall-bis-tris(pyrazolyl)- methanide.	76
3.3 Metallierung von Tris(phenylpyrazolyl)-methan mit Calciumamiden.	77
3.4 Abbaureaktion von $[(dme)Ca(C(pz^{Ph})_3)_2]$ in Lösung	78
3.5 Molekülstruktur von Tetra(3-thiophenyl)-pyrazolylethen (29)	78
3.6 Struktur von $[Sr_3(pz)_2(C(pz)_3)(N\{Si(CH_3)_3\}_2(thf))]$ (34)	79
3.7 Strategien zur Stabilisierung instabiler homoleptischer Komplexe	79

3.8	Synthese von α, α -Bis(3-thiophenylpyrazolyl)-benzylcalcium-bis(trimethylsilyl)-amid	80
3.9	Molekülstruktur von $[(dme)Ca\{C(pz^{Th})_2Ph\}\{N(SiMe_3)_2\}]$ (38)	81

Tabellenverzeichnis

2.1	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung 9	23
2.2	Phosphor-Kohlenstoff-Bindungslängen im Vergleich	24
2.3	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung 12	28
2.4	Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Bindungswinkel der Scorpionatliganden 15 , 18 und 19	33
2.5	Vergleich der Bindungslängen der Pyrazol-basierten Systeme	34
2.6	Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Bindungswinkel homoleptischer Metall Erdalkalimetall-bis(tris(pyrazolyl)-methanide).	38
2.7	Übersicht bekannter Erdalkalimetall-tris-(pyrazolyl)methan- und -methanid-Komplexe	42
2.8	Übersicht publizierter Ca-C-Bindungslängen	45
2.9	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen [(dme)Ca{C(pz Th) ₂ Ph}{N(SiMe ₃) ₂ }] (38) und [(dme)Ca{C(pz Th) ₃ } ₂] (26) im Vergleich.	49
2.10	Vergleich der Ca-C _{Alkyl} Bindungslängen in Benzylcalciumderivaten	52
2.11	Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung [Sr ₃ (pz) ₂ (C(pz) ₃)(N{Si(CH ₃) ₃ } ₂ (thf))]	54
2.12	Berechnete Enthalpien zum Abbauweg der Tris(pyrazolyl)methane	56
2.13	Ausgewählte Parameter quantenchemischer Rechnungen	58
2.14	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung [Mg(pz Th) ₂ (Hpz Th) ₄] (30)	61
2.15	Klassifizierung der Wasserstoffbrücken nach <i>Jeffrey</i> ¹²²	61
2.16	Vergleich ausgewählter Bindungslängen der Calcium-bis(pyrazolate)	66

2.17	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel	
	der Verbindung [(pmdeta)Sr(pz Th) ₂] (32)	67
2.18	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel	
	der Verbindungen [(dme) ₂ Sr(pz ^{Ph2}) ₂] und [(dme) ₂ Ba(pz ^{Ph2}) ₂]	68
2.19	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel	
	der Verbindung [(hmteta)Ba(pz Th) ₂] (33)	68
2.20	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen 35 und 36	72
2.21	Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel	
	der Verbindung [C ₁₂₉ H ₂₄₄ Ca ₄ K ₂ N ₃₀ Si ₁₂](37)	72
5.2	Kristallografische Daten	97

Danksagung

Mein besonderer Dank geht an meinen Doktorvater Herrn Prof. Dr. Matthias Westerhausen, für die Möglichkeit in seiner Arbeitsgruppe zu arbeiten, die umfassende Betreuung, die stets offene Bürotür und die inspirierenden Gespräche, die stete Diskussionsbereitschaft und die uneingeschränkt gewährte wissenschaftliche Freiheit.

Ich danke Herrn Prof. Dr. Wolfgang Imhof ganz herzlich für die Anfertigung des Zweitgutachtens.

Dr. Sven Kriek möchte ich für sein Engagement, die stete Diskussionsbereitschaft und sein stets offenes Ohr für die kleinen und großen Probleme während der letzten Jahre meinen tiefen Dank aussprechen.

Ein großes Dankeschön geht Herrn Dr. Helmar Görls für die außerordentliche Mühe, die Geduld und die Zeitaufwendung bei den zahlreichen Einkristallröntgenstrukturanalysen.

Ich danke allen ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern der AG Westerhausen für die sehr schöne Zeit in den letzten Jahren. Insbesondere Dr. Sven Kriek, Dr. Björn Schowtka, MSc. Alexander Koch, DC Ralf Mede, DC Kay Hinze, DC Steffen Ziemann, DC Stephan Härling, DC Silvio Preusser, MSc. Andreas Kießling, MSc. Juliane Lange und DC Gritt Volland. Ebenfalls danke ich ganz herzlich den Mäusen Martina Gase und Christine Aghte. Der guten Seele des Chemikalienmanagements Veronika Lenzner sei ebenfalls auf's Herzlichste gedankt.

Ich bedanke mich bei der Laborcrew 214, Dr. Björn Schowtka, DC Kay Hinze und MSc. Andreas Kießling für das stets freundschaftliche Klima und die gute Arbeitsatmosphäre im

Labor.

Ebenso danke ich allen Studenten der unterschiedlichen Praktika, ganz besonders aber den Forschungspraktikanten DC Tina Schlotthauer, DC Kay Hinze, DC David Schrader, DC Patrick Hoffmann, MSc. Juliane Lange, MSc. Andreas Kießling und BSc. Damian Bevern.

Frau DI Bärbel Rambach und Herrn Dr. Manfred Friedrich danke ich für die NMR-Messungen, ebenso wie Herrn Dr. Wolfgang Poppitz, Frau Sigrid Schönau und Frau Monika Heineck für die MS-Messungen. Für die Präparation der inerten CHN Analysen danke ich Frau Regina Suxdorf.

Für das aufwändige Korrekturlesen möchte ich mich ganz herzlich bei Dr. Sven Kriek, MSc. Alexander Koch und Dr. Björn Schowtka.

Ganz herzlich bedanken möchte ich bei meinen Freunden, die die Zeit in Jena seit 2006 unvergesslich gemacht haben, angefangen bei Studium über Alltag, WG's, Feierabende und vieles mehr. Vielen Dank an Oliver Mücke, Björn Schowtka, Steve Gläser, Miles Mandel, Alexander Koch, Markus Glaser, Anna Wagner, Stephan Bauroth, Carsten Glock, Anne März, Gritt Volland, Fabian Degenhardt und Daniela Gläser.

Ein großer Dank gebührt meiner Familie, besonders meinen Eltern, Großeltern und meiner Schwester, sie unterstützten mich stets und stehen in allen Lebenslagen mit Rat und Tat zur Seite.

1 Einleitung

1.1 Poly(pyrazolyl)-basierte Liganden

Die Natur ist von jeher eine Inspiration für die Menschen und insbesondere für die Wissenschaft und Technik. Die Nachahmung oder das Zunutzen machen von Naturphänomenen für den Menschen vor allem in der Technik wird allgemein mit dem Begriff Bionik beschrieben. Beispiele hierfür, wie die Propeller, die den Ahornfrüchten nachempfunden sind, Saugnäpfe wie bei Kraken oder Spritzen, die analog den Giftstacheln bei Bienen funktionieren, finden sich reichhaltig. Transformiert man dieses Thema von der makroskopischen Ebene auf die atomare Ebene, beispielsweise auf chemische Prozesse, so blickt man auf die Disziplinen der bioorganischen und bioanorganischen Chemie. Hier werden in der Natur ablaufende Prozesse untersucht, biomimetische Metallkomplexe zur Modellierung von Proteinen oder Enzymen synthetisiert und strukturell aufgeklärt. Betrachtet man die Eigenschaften von organischen Verbindungen, wie sie beispielsweise mit einem Metallion interagieren, wurden mehrzählige Liganden mit Krebsen, speziell ihren Krebscheren, verglichen und so erfolgte die Bezeichnung dieser Ligandenklasse als *Chelate* (*griech. chele = Krebschere*). Ohne solche Metallchelate wäre die moderne Koordinationschemie undenkbar. Eine Unterklasse dieser Chelate wurde den Skorpionen nachempfunden und als Scorpionate bezeichnet. Wie in Abbildung 1.1 dargestellt ist, ist die Bezeichnung des tripodalen Liganden an die Scheren und den Stachel des Skorpions angelehnt. Dieses Bild zielt unzählige Publikationen und Bücher über die Chemie der Poly(pyrazolyl)-boranate und ihren Weiterentwicklungen^{2,3}. Die Grunddefinition des Scorpionat-Begriffes wurde von *Trofimenko* im Jahre 1967 geprägt⁴. Danach besteht das Grundgerüst einer Scorpionatverbindung in der Regel aus einem $[\text{RR}'\text{B}(\mu\text{-pz})_2\text{M}]$ -Sechsring in Wannenkongformation. Es werden noch zwei mögliche Fälle unterschieden: einerseits kann der Rest R' ebenfalls dem



Abbildung 1.1: Namensgeber der Substanzklasse der Scorpionate¹.

Pyrazol des Grundkörpers entsprechen und andererseits kann dieser Rest eine andere *Lewis*-Base enthalten, die ebenfalls an Metallionen koordiniert. Im ersten Fall spricht man von *Homoscorpionaten*, im zweiten Fall von *Heteroscorpionaten*. Die hervorragenden Chelateigenschaften der Scorpionat-Liganden, die effektiven Synthesewege sowie die einfache Variation der Substituenten bildeten die Grundlage dafür, dass diese Ligandenklasse zu einer der am meisten verwendeten Systeme in der Koordinationschemie^{2,3,5} avancierte. So lassen sich die Tris(pyrazolyl)-boranate aus verschiedenen borhaltigen Edukten wie zum Beispiel Bortrihalogeniden, Boranen, Alkyl- oder Aryl-substituierten Borsäurederivaten sowie deren Estern, Halogeniden oder Tosylaten durch Umsetzung mit den entsprechenden Pyrazolen erhalten². Eine etablierte Methode zur Synthese, ist die Umsetzung von Kaliumborhydrid KBH_4 mit den entsprechenden Pyrazolen in der Schmelze (Abbildung 1.2). Im Jahre 1986 beschrieben

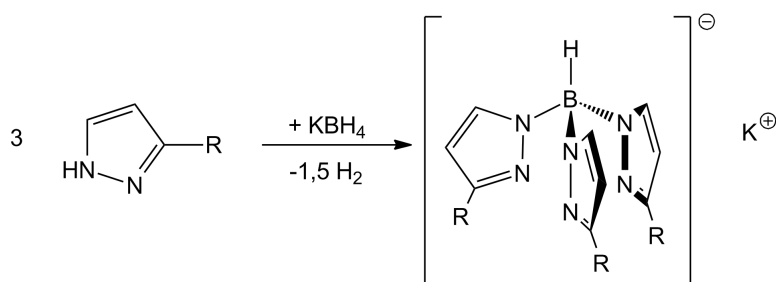


Abbildung 1.2: Synthese substituierter Kalium-tris(pyrazolyl)borate nach *Trofimenko*.

Trofimenko et al. die Liganden der 2. Generation⁶, hier wurden die Pyrazoleinheiten in 3-Position, mit Hilfe von *tert*-Butyl- oder Phenylgruppen, sterisch anspruchsvoller gestaltet. Die Fülle der Substitutionsmöglichkeiten ist äußerst vielfältig und so avancierten die Scorpionate zu einer der am meisten verwendeten Ligandensysteme in der Koordinationschemie^{3,5}.

Die so zugänglichen Metallkomplexe finden vielseitige Anwendungsmöglichkeiten. Beispielsweise dienen sie als Modellkomplexe für biomimetische Metalloproteine^{2,3,5,7-9}, weiterhin als Katalysatoren für homogene Katalysen^{10,11}. Ein entscheidender Nachteil dieser Systeme liegt jedoch in der Hydrolyseanfälligkeit der Tris(pyrazolyl)-borane. *Theopold et al.* publizierten das so entstandene und isolierte Abbauprodukt, einen Cobalt(II)-tetrafluoroborankomplex mit noch vier koordinierenden Pyrazol-Einheiten¹². Ebenfalls konnte mit Liganden der 2. *Generation* die Neigung zur Hydrolyse nicht verhindert werden. Die Tris(pyrazolyl)-borane wurden anfänglich den Cyclopentadienid-Ionen gleichgesetzt und mit diesen hinsichtlich der Eigenschaften verglichen. Es zeigte sich jedoch, dass die Anzahl der Gemeinsamkeiten zwischen beiden Ligandensystemen äußerst gering sind. Gemeinsamkeiten finden sich lediglich bei Betrachtungen zur Ladung, der ähnlichen bekannten Metallcarbonyle der allgemeinen Formel: $[LM(CO)_3]$ (L = Ligand; M = Metall) und der Tatsache, dass beide als 6-Elektronen-Donor fungieren. Deutliche Unterschiede zeigen sich bereits in den Symmetrieeigenschaften der Metall-Ligand-Fragmente: C_{3v} bei den Boranaten, C_{5v} bei den Cyclopentadieniden. Auch die Möglichkeiten der Substitution sind bei Cyclopentadieniden beschränkt, wohingegen bei den betrachteten tripodalen Liganden zehn Substitutionspositionen zu finden sind (drei pro Pyrazoleinheit und an der BH^- - Einheit). Bei der Substitution der Liganden unter Beibehaltung der ursprünglichen Symmetrie (isosymmetrische Substitution) ist bei Cp nur eine Möglichkeit mit C_3R_5 denkbar, bei den Boranaten² existieren zahlreiche Varianten. Ein weiterer Vergleich der beiden zeigt auch, dass zu den anionischen Liganden nur für das Tris(pyrazolyl)-boranat ein neutrales Analogon existiert, das Tris(pyrazolyl)-methan. Gemäß des Grimmschen Hydridverschiebungssatzes¹³ führt die Substitution der apikalen BH^-

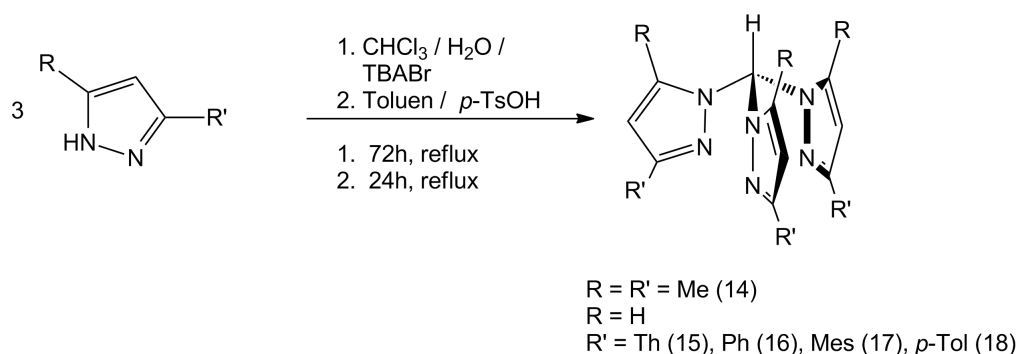


Abbildung 1.3: Synthese substituierter Tris(pyrazolyl)-methane nach *Reger et al.*

Funktionalität durch Kohlenstoff zu den Tris(pyrazolyl)-methaniden. In protonierter Form begründete dies die Substanzklasse der Tris(pyrazolyl)-methane. Der einfachste Vertreter dieser Klasse wurde bereits im Jahre 1937 von *Hückel* und *Bretschneider*¹⁴ durch die Reaktion von Kaliumpyrazolat mit Chloroform synthetisiert. Im Gegensatz zur Koordinationschemie der Tris(pyrazolyl)-borate, welche vielseitig erforscht wurden, ist über ihre isoelektrischen Analoga wenig bekannt gewesen. Der Hauptgrund hierfür ist in den mehrstufigen und wenig effektiven Synthesen der Verbindungsklasse zu suchen. Einen sehr großen Beitrag zum synthetischen Zugang der Tris(pyrazolyl)-methane haben *Reger et al.*^{15–17} und *Elguero et al.*¹⁸ geleistet. Das Syntheseprotokoll, welches erarbeitet wurde, lieferte Ausbeuten bis hin zu 40 % an Tris(pyrazolyl)methanen. Die Synthese ist in Abbildung 1.3 dargestellt. Die Verbindungen sind weniger hydrolyseanfällig^{16,19} als die Tris(pyrazolyl)-borate, was wiederum an der höheren Stabilität der C–N-Bindung im Vergleich zur B–N-Bindung liegt. Damit war der Grundstein für weitere Betrachtungen der Tris(pyrazolyl)alkane gelegt. Die Arbeitskreise um *Pettinari*, *Reger* und *Mountford*^{20,21} waren hier federführend. Einige Anwendungen dieser so erhaltenen Komplexe mit Metallen, wie Titan, Vanadium, Chrom, Yttrium oder Scandium, sind als Katalysator in der *rac*-Lactid-ROP (Ring-öffnungspolymerisation, Ring opening polymerisation)^{22,23}, der Ethylen-Polymerisation^{24–27} oder Ethyltrimerisierung²⁸, zu finden. Die Weiterentwicklung der Tris(pyrazolyl)-methane wurde durch *Reger et al.* vorangetrieben.

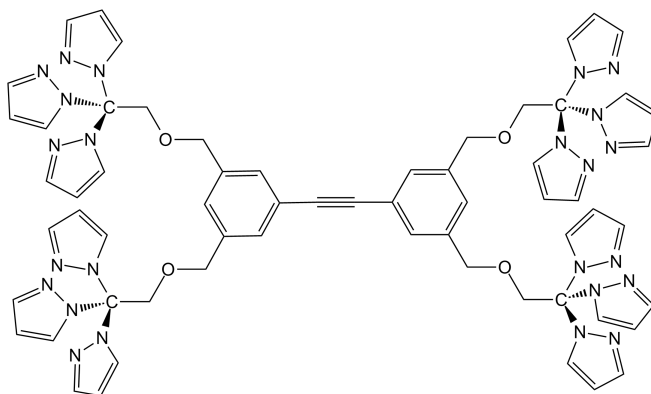


Abbildung 1.4: Ein ausgewählter Scorpionatligand der 3. Generation nach *Reger et al.*²⁹.

Die Scorpionatliganden der sogenannten 3. Generation, die auf Alkylgrundgerüsten beruhen, beinhalten mehrere Tris(pyrazolyl)-methyl-einheiten, um spezielle photophysikalische Eigenschaften von Übergangsmetallkomplexen zu studieren^{29,30}. Ein Beispiel für einen Liganden der 3. Generation ist in Abbildung 1.4 gezeigt.

Wird der bereits erwähnte R' -Rest, wie er in Abbildung 1.1 dargestellt ist, durch andere organische Reste ersetzt, spricht man von isoelektrischen Heteroscorpionaten ($[ERR'(pz)_2]$), wobei $E=BH^- CH C^-$; $R' \neq pz$). Diese setzen in ihrer Variabilität, ähnlich der Ligandenklasse der Scorpionaten nahezu keine Grenzen. Der R' -Rest kann Carboxyl-, Amin-, Amidin-, Phenolat-, Diphenylphosphoryl- oder Arylfunktionen enthalten, um nur einige Beispiele zu nennen. Eine kleine Auswahl ist in der Abbildung 1.5 dargestellt, wobei R als allgemeine organische Reste anzusehen ist.

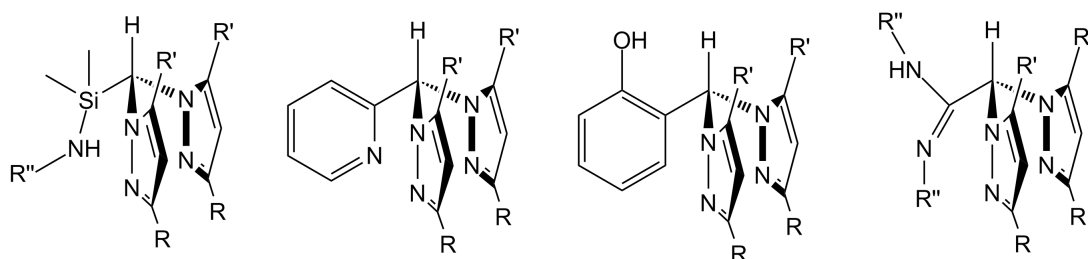


Abbildung 1.5: Ausgewählte Beispiele für Heteroscorpionate³¹.

Die Synthese dieser Ligandenklasse ist komplexer im Vergleich zu den entsprechenden Homoscorpionaten. Zahlreiche Varianten sind bekannt, um die verschiedenen Reste einzuführen. Eine etablierte Methode ist die Synthese von Bis(pyrazolyl)-methanen, welches dann an der CH_2 -Brücke mit Hilfe von n -BuLi deprotoniert werden. Ausgehend hiervon können verschiedene Funktionalitäten wie Carboxylat-³², Diphenylphosphoryl-³³ oder Amidinreste³⁴ eingebracht werden (Abbildung 1.6). Eine weitere Methode stellt die Synthese über die entsprechen-

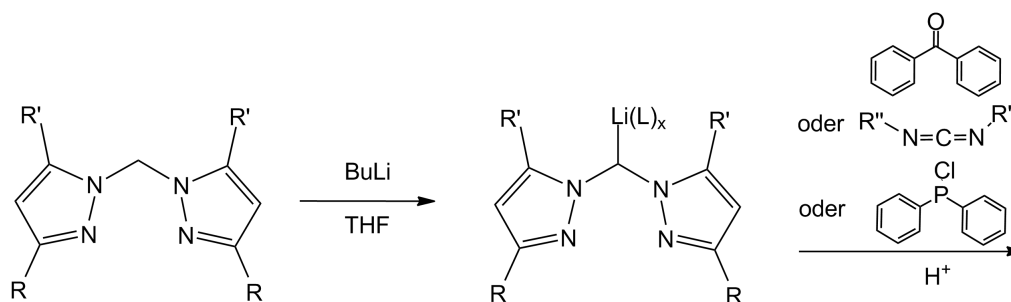


Abbildung 1.6: Möglichkeiten zur Synthese von Heteroscorpionaten.

de Bis(pyrazolyl)-carbonyl Spezies dar, welche anschließend mittels Cobalt(II)-Katalyse und

Benzaldehyden zu den entsprechenden Aryl-substituierten Bis(pyrazolyl)-methanen wird. Die allgemeine Reaktionsgleichung ist in Abbildung 1.7 dargestellt. In Analogie zu den Homos-

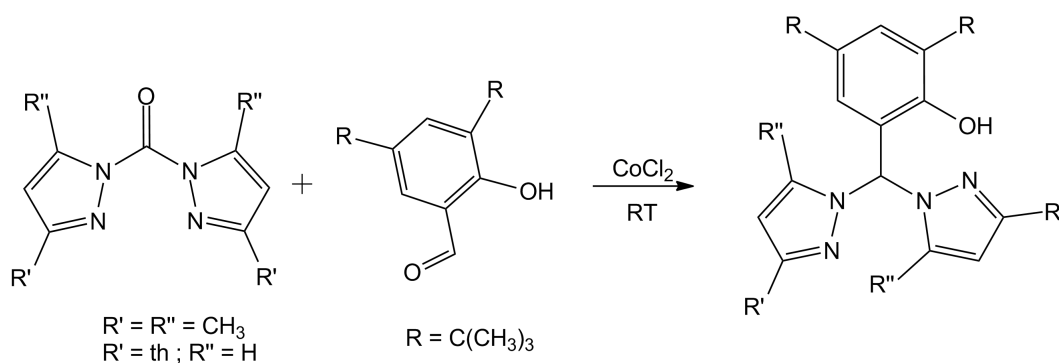


Abbildung 1.7: Synthese von Arylsubstituierten Bispyrazolylmethanen.

corpionaten wurden verschiedene Heteroscorpionate hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität getestet. Hauptsächlich finden die heteroleptischen Bis(pyrazolyl)-methan und -methanid-Komplexe Anwendung in der Ringöffnungspolymerisation von ϵ -Caprolactamen oder bei der Styren- beziehungsweise Ethylen-Polymerisation. Als Zentralteilchen in den Komplexen für die Polymerisation werden zumeist Lanthanoid-, Triel- oder Magnesium- und Zink-Ionen eingesetzt^{31,35,36}. Die beschriebenen Komplexe zeigen, dass s-Blockmetall-basierte Komplexe durchaus als Katalysatoren Verwendung finden. Diese werden im Folgendem allgemein und mit Hinblick auf ausgewählte metallvermittelte Reaktionen veranschaulicht.

1.2 s-Block Metalle als Katalysatormaterialien

Erdalkalimetall-katalysierte Reaktionen sind vor allem in den letzten Jahren in den Fokus der Forschung gerückt^{37–39}. Die Gründe dafür sind vielfältig: beispielsweise sind die Calcium-katalysierten Reaktionen gerade für die Industrie eine interessante Alternative zu den herkömmlichen Katalysatoren. Aufgrund des weltweiten Vorkommens, der daraus resultierenden leichten Verfügbarkeit und des niedrigen Preises von Calcium ergibt sich ein enormer Vorteil im Gegensatz zu den typischen Katalysatormaterialien. Hinzu kommt, dass Calcium nicht nur untoxisch für den Menschen ist, sondern für den menschlichen Körper eine wichtige Rolle bei der Stabilisierung des Endoskelettes spielt⁴⁰. Daraus resultiert ein besonderes Interesse in der Synthese und Anwendung neuartiger Alkali- und Erdalkalimetallkomplexe. Zahlreiche Übersichtsartikel in den letzten Jahren zeugen von der Aktualität und dem gesteigerten Interesse auf diesem Gebiet der Koordinationschemie / Organometallchemie^{41–45}. Als Beispiel sei die Weiterentwicklung der *Grignard-Reagenzien* hin zu den schweren Homologen und deren strukturelle Charakterisierung angeführt. Dies gelang im Jahre 2007 durch *Westerhausen et al.*⁴⁶ mit Arylcalciumiodiden als Analogon zu den bekannten Arylmagnesiumhalogeniden. Ein weiterer Meilenstein auf diesem Gebiet ist die Isolierung subvalenter Verbindungen, in denen den Elementen Magnesium und Calcium formal die Oxidationsstufe +I zugeordnet wird. Die Isolierung der Magnesiumverbindung gelang der Arbeitsgruppe um *Jones et al.*^{47,48} im Jahre 2007, für die erste Ca(I)-Verbindung gelang dies *Westerhausen et al.*⁴⁹ im Jahre 2009 (Abbildung 1.8). Die Anwendung solcher Verbindungen beziehungsweise von Alkali- und Erdalkalimetallverbindungen in der Synthese von organischen Verbindungen, wozu anfänglich nur *Grignard-Verbindungen*⁴⁶ verwendet wurden, erfüllte lange Zeit nicht die Erwartungen. Die Zahl an Variationsmöglichkeiten der Substrate in den s-Block-Metallvermittelten Reaktionen nahm innerhalb des letzten Jahrzehnts stetig zu³⁷. Im Folgenden werden drei ausgewählte, momentan in der Forschung sehr viel beachtete Reaktionen, die Hydroaminierung, die Hydroacetylierung und die Polymerisation von Lactiden, kurz beleuchtet: Die Hydroaminierung, welche die Addition einer N–H-Funktionalität an eine C–C-Mehrfachbindung darstellt⁵⁰, bietet einen eleganten Weg zur Synthese von stickstoffreichen organischen Molekülen. Auf der Suche nach geeigneten Katalysatoren für diese Prozesse wurden anfänglich Alkalimetall- und Übergangsmetallkomplexe sowie Verbindungen der 4f- und

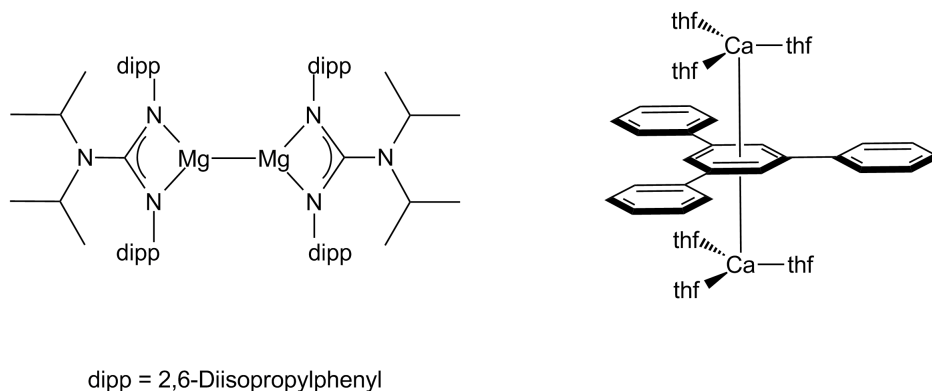


Abbildung 1.8: Beispiele für subvalente Erdalkalimetallverbindungen nach *Jones*⁴⁷ und *Kriech*⁴⁹.

5f-Elemente getestet⁵¹. *Crimmin et al.* publizierten im Jahre 2005 die Untersuchungen zur intramolekularen Hydroaminierung von Aminoalkenen und Aminoalkinen mit dem heteroleptischen Calciumamid $[(\text{dipp}_2\text{-nacnac})\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{thf})]^{52}$, die schematisch in Abbildung 1.9 aufgezeigt wird. Des Weiteren wurden die solvensfreien dimeren Bis(trimethylsilyl)amide

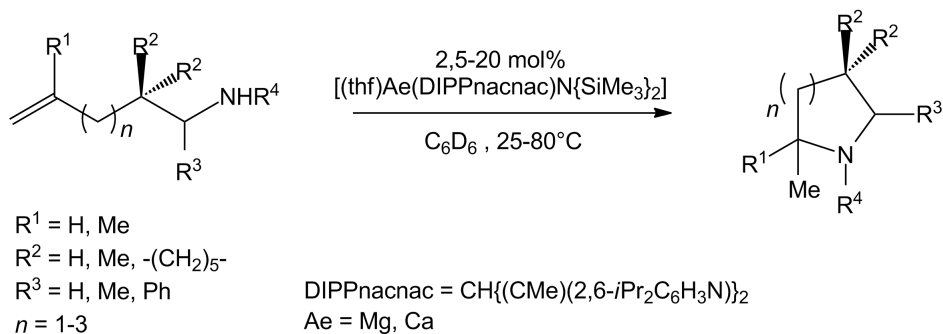


Abbildung 1.9: Allgemeine Reaktionsgleichung zur intramolekularen Hydraminierung von Aminoalkenen nach *Crimmin et al.*⁵².

(HMDS) des Calciums und Strontiums erfolgreich hinsichtlich ihrer katalytischen Anwendung zur intermolekularen Hydroaminierung von Styrenderivaten getestet^{53,54}. Dies resultierte in der intensiven Suche nach neuen geeigneten Katalysatoren innerhalb der zweiten Hauptgruppe. Das sogenannte „*dipp-nacnac*“ -System wurde als sterisch anspruchsvoller Ligand schon vielfältig angewendet⁵⁵, zum Beispiel als „*Arbeitsbiene*“ in Form des ersten löslichen dimeren Calcium-Hydrid-Komplexes, welcher in der Arbeitsgruppe von *Harder et al.*⁵⁶ synthetisiert wurde. Die intermolekulare und intramolekulare Hydroaminierung wurde in den letzten Jah-

ren hauptsächlich von den Gruppen um *Westerhausen*⁵⁷, *Hill*⁵²⁻⁵⁴ und *Harder*^{38,39} voran getrieben, bei denen neue, vor allem heterobimetallische Komplexe oder sterisch anspruchsvolle Ligandenrückgrate für Calcium- oder Strontiumkomplexe im Mittelpunkt standen. Ebenfalls

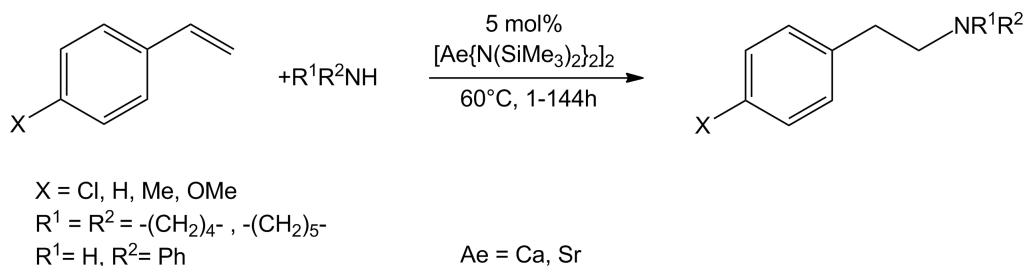


Abbildung 1.10: Allgemeine Reaktionsgleichung zur intermolekularen Hydraminierung von Styrenderivaten nach *Barret et al.*⁵⁴.

ist die Hydroacetylierung in den Fokus der Forschung gerückt. Im Gegensatz zur Hydroaminierung, bei der C–N-Bindungen geknüpft werden, werden bei der Hydroacetylierung C–C-Bindungen gebildet. Vorrangig wurden hier aber Übergangsmetallkomplexe mit Yttrium oder Titan verwendet^{58,59}. Erst in den letzten Jahren wurde die Verwendung von s-Block-Metallen als mitunter preiswerteste und effektivste Alternative untersucht. *Hill et al.* beschrieben den katalytischen Zyklus zur Hydroacetylierung⁶⁰, der in Abbildung 1.11 dargestellt ist. Im In-

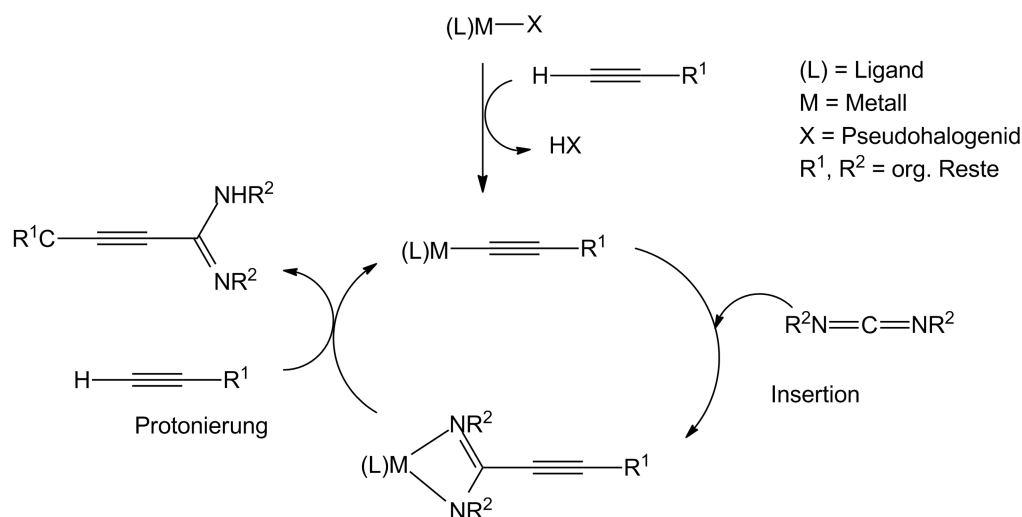


Abbildung 1.11: Katalysezyklus für die Hydroacetylierung von Carbodiimiden nach *Hill et al.*⁶⁰.

itialschritt reagiert der heteroleptische Metallkomplex (L)M, bestehend aus einem Liganden

(L), dem Metall M, sowie einem als Base fungierendem Co-Liganden, der beispielsweise HMDS sein kann, in einer Säure-Base-Reaktion mit dem terminalem Acetylen, sodass dieses am Metall koordiniert und den Katalysator bildet. Im ersten Schritt des Katalysezyklusses insertiert das Carbodiimid in die Metall-Kohlenstoff-Bindung. Die Insertion von polarisierten Doppelbindungen in M–C-Bindungen von Seltenen Erden und Alkinen ist bereits dokumentiert⁶¹. Der resultierende Amidinatkomplex wird durch die Deprotonierung eines weiteren Acetyls und den dadurch wieder entstehenden Katalysator gespalten. Das gewünschte Produkt kann im Anschluss isoliert werden.

Eine weitere Anwendung von s-Block-Metall-basierten Katalysen ist der Einsatz als Initiatoren bei Polymerisationen. Durch das zunehmende Interesse an „biologisch abbaubaren Polymeren“, die vorwiegend in der Medizin (künstliche Gewebe) oder Industrie (zum Beispiel Taschentücher, Wischtücher, Verpackungsmaterialien, etc.) verwendet werden³⁸, steht damit die Wirtschaftlichkeit der Prozesse zur Generierung der Polymere im Fokus. Da als Katalysatoren meist Komplexe der frühen und späten Übergangsmetalle oder Lanthanide verwendet wurden, sieht man ein wachsendes Interesse von biokompatiblen Calciumkatalysatoren. *Westerhausen et al.* und *Feijen et al.* fanden heraus, dass $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\}_2]$ als Katalysator für die ϵ -Caprolactam-Polymerisation sehr gut geeignet ist, wohingegen dieser bei Polylactiden nicht effizient arbeitet⁶². 2003 konnten *Westerhausen et al.* zeigen, dass *in-situ* generierte Calcium-Alkoxid-Spezies bessere Katalysatoren bei der Ring-Öffnungspolymerisation (ROP) von ϵ -Caprolactam darstellen als die zuvor berichteten Systeme^{38,63}. In Abbildung 1.12 ist die ROP von ϵ -Caprolactam mit Hilfe der Calciumalkoxid-Spezies dargestellt. Auch Benzylcalciumverbindungen wurden erfolgreich als Initiatoren für die Styren-Polymerisation getestet^{64–66}.

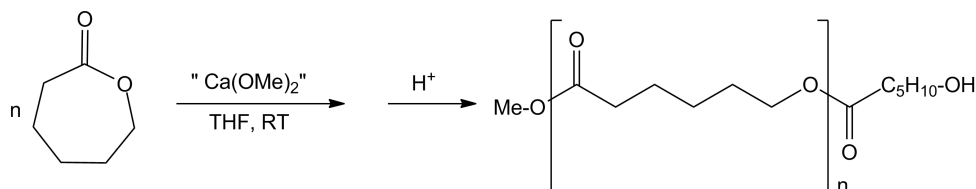


Abbildung 1.12: Reaktionsgleichung zur Ring-Öffnungs-Polymerisation von ϵ -Caprolactam⁶³.

1.3 Motivation

Die angeführten Beispiele zeigen, dass s-Block-Metall-Verbindungen als effiziente Katalysatoren für Hydroaminierungen, Hydroacetylierungen und Polymerisationen eingesetzt werden können. Hydroaminierungen und -acetylierungen zeigen eindrucksvoll die Vorteile eines sterisch anspruchsvollen Ligandenrückgrates am verwendeten Metall. Besonders das bereits angesprochene *dipp-nacnac*-System wurde hier vielseitig und erfolgreich eingesetzt. Der erfolgreiche Einsatz von Skorpionat-Komplexen für die Hydroacetylierung wurde gerade von *Zhang et al.*⁶⁷ anhand von Gadolinium-tris(pyrazol)-boranaten als Katalysator gezeigt. Die chemische Verwandtschaft von schweren Erdalkalimetallen mit einigen Lanthaniden, insbesondere Ytterbium und Europium und die Suche nach geeigneten Katalysatoren stellte unter anderem die Motivation zur Anfertigung dieser Arbeit dar.

Weitere Beispiele zeigen, dass bereits Vorarbeiten durch die Arbeitsgruppen um *Breher*, *Mountford*, *Hill*⁶⁸⁻⁷⁰ und *Etienne et al.*⁷¹ auf den Gebieten der s-Block-Metall-Skorpionate getätigt wurden. Die borotrope Umlagerung, die *Etienne et al.* bei der Umsetzung der sterisch sehr anspruchsvollen perfluorierten Indazolyl-basierten Boranate mit Calcium-diiodid im Verhältnis 2:1 beobachtet hat (Abbildung 1.13), ist nicht das einzige Beispiel der Instabilität dieser Skorpionat-Verbindungen. Auch die Verwendung von Tris(imidazolyl)-boranaten lässt

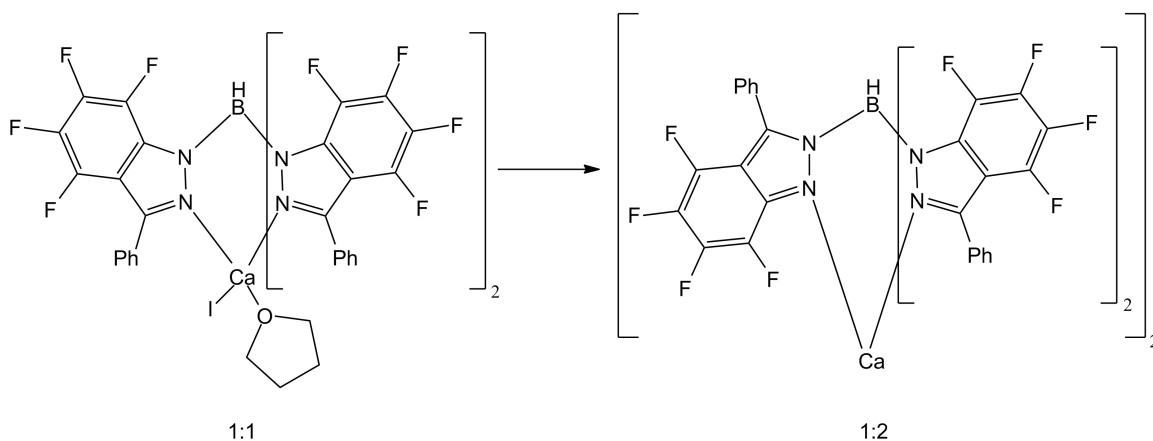


Abbildung 1.13: Borotrope Umlagerung bei Calcium-bis(tris(pyrazolyl)-boranaten) nach *Etienne et al.*⁷¹

anhand der Reaktionsprodukte auf Abbaureaktionen dieser Verbindungen schließen. In den Molekülstrukturen der heteroleptischen Erdalkalimetallverbindungen koordinieren bei *Hill et*

al⁷⁰ Imidazole zusätzlich als Neutralliganden am Metall (Abbildung 1.14). Diese Erkenntnisse

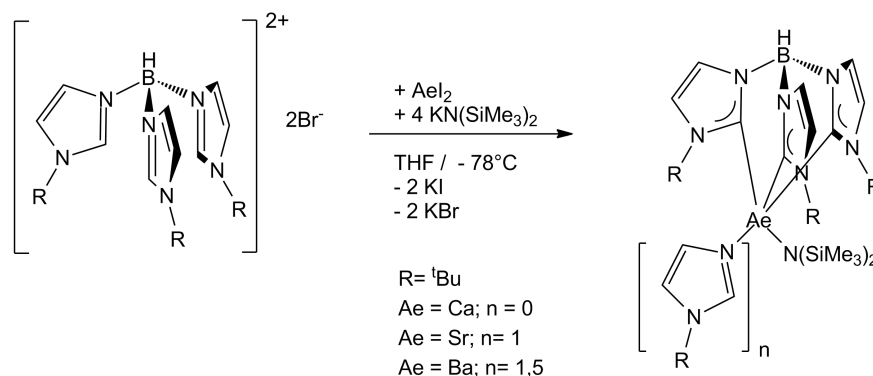


Abbildung 1.14: Reaktion der Tris(imidazolyl)-boranate mit Erdalkalimetalliodiden nach Hill *et al.*⁷⁰.

zeigen, dass Tris(pyrazolyl)-boranat-basierte Systeme nicht für weitere Untersuchungen geeignet sind, da diese zu Abbaureaktionen und somit zur Nebenproduktbildung neigen. Aufbauend auf den Ergebnissen, die Mounford *et al.*⁶⁸ mit Tris(pyrazolyl)-methanen erhalten hat, werden für diese Arbeit ausschließlich Tris(pyrazolyl)-methane eingesetzt. Ebenfalls zeigen die Arbeiten von Otero *et al.*^{31,34}, dass die Untersuchungen von Bis(pyrazolyl)-methanen ein großes Potential auf der Suche nach geeigneten Katalysatormaterialien bietet.

1.4 Ziel der Arbeit

Die Zusammenführung der, im Vorausgegangenen, betrachteten Forschungsschwerpunkte soll Hauptinhalt dieser Arbeit sein, basierend auf literaturbekannten Untersuchungen^{20,69,72,73} zur Synthese neuer Poly(pyrazolyl)-verbindungen und Anwendungen von s-Block-Metall-Katalysatoren, die in den angeführten Kapiteln aufgezeigt wurden, ergeben sich folgende Schwerpunkte für die Dissertation:

- Die Entwicklung verbesserter Syntheseprotokolle für Poly(pyrazol)verbindungen.
- Erweiterung des bekannten Repertoires an Tris- und Bis(pyrazolyl)-methanen.
- Synthese und Charakterisierung von s-Block-Metall-Scorpionaten.
- Entwicklung von heteroleptischen s-Block-Metall-Scorpionaten und -Heteroscorpionaten.
- Untersuchungen zur Stabilität der erhaltenen Komplexe im Hinblick auf Ligandenzerstörung und Etherspaltprozessen.
- Katalytische Aktivität / Eignung als Katalysator für Hydroaminierung, Hydroacetylierung oder Polymerisationsexperimente.

Vorausblickend sollen potentielle Verbindungen für weiterführende Betrachtungen zum Einsatz der Verbindungen als Katalysatoren für Polymerisationsreaktionen, Hydroaminierungen oder Hydroacetylierung etabliert werden.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthese von substituierten Pyrazolen

In diesem Abschnitt wird die Synthese der Pyrazolkomponenten beschrieben, die nicht kommerziell zugänglichen und als Ausgangsstoffe für die folgenden Synthesen der Scorpionat- und Hetreoscorpinatverbindungen dienen.

Die Synthese der Pyrazole wurde auf zwei verschiedenen Wegen vollzogen, die beide in der Literatur bereits beschrieben sind. Die Synthese der Toly-, Duryl- und Mesityl-substituierten Pyrazole erfolgte analog zu dem von *Trofimenko*⁷⁴ beschriebenen Protokoll. Die Synthese der Furanyl- und Thienyl-substituierten Pyrazole wurde nach Angaben von *Kelvis et al.*⁷⁵ durchgeführt.

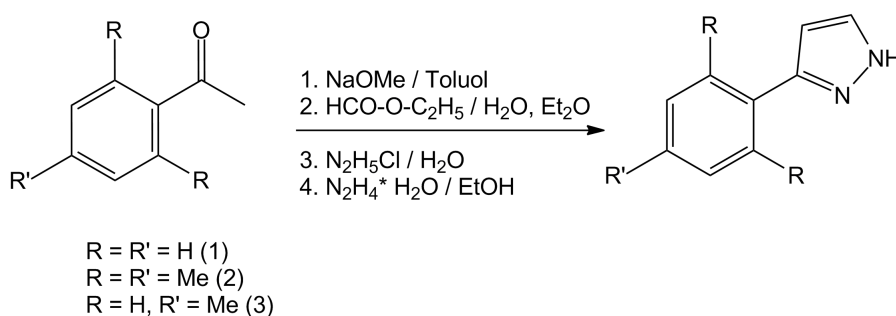


Abbildung 2.1: Synthese substituiertes Pyrazole nach *Trofimenko*.

Aufgrund der einschlägigen Literatur wurden bei der Synthese zuerst die bereits publizierten Synthesewege von *Trofimenko* beschrrieben. Die Arbeitsgruppe publizierte mehrere Synthesen von substituierten Pyrazolen im Multigramm-Maßstab. In Abbildung 2.1 ist die Synthe-

se nach *Trofimenko* dargestellt. Dabei wird das eingesetzte Aryl-Methylketon mithilfe von Natriummethanolat in α -Position deprotoniert und mithilfe des eingesetzten Ameisensäureethylesters zum β -Diketon umgesetzt, welches aufgrund der Keto-Enol-Tautomerie vorwiegend in der Enol-Form vorliegt. In einer Ein-Topf-Synthese wird Hydrazinhydrochlorid hinzugegeben. Um die Reaktion zu vervollständigen und eine vollständige Hydrazinolyse zu erreichen, wird im Anschluss mit Hydrazin-Monohydrat umgesetzt und das Rohprodukt nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile erhalten. In Analogie zu diesen Reaktionen stellten *Kloubert et al.*⁷⁶ und *Schowitzka et al.*⁷⁷ die entsprechenden 3,5-substituierten Pyrazolsysteme dar. In Analogie wurden hier in einer gekreuzten Claisen-Kondensation β -Diketone aufgebaut, welche durch Hydrazinolyse zum Pyrazol reagierten. Für Thienyl- oder Furanyl-basierte Systeme stellte sich diese Route als weniger erfolgreich heraus. Zufriedenstellende Ausbeuten lieferte die Umsetzung des Methyl-Ketons mit Dimethylformamid-dimethylacetal (DMFDMA), wie bereits bei *Kelvis et al.*⁷⁵ angegeben, in Xylen, welche in Abbildung 2.2 dargestellt ist. Die Dimethylaminopropenon-Spezies wurde nahezu quantitativ synthetisiert und mit Hydrazin-Monohydrat in Ethanol zum Pyrazol umgesetzt. Die somit hergestellten Pyrazole dienten als Grundbausteine für die weitere Synthese der Bis- und Tris-(pyrazolyl)methane.

Die beiden Syntheseverarianten haben sich als äußerst effektiv für die Herstellung der Haupt-

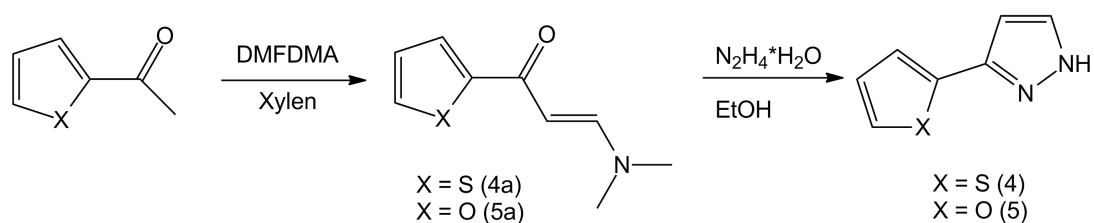


Abbildung 2.2: Synthese 3(5)-substituierter Pyrazole nach *Kelvis*⁷⁵.

ausgangsstoffe der Scorpionat- und Heteroscorpionatsynthese herausgestellt. Hervorzuheben sind die sehr guten Ausbeuten des Syntheseweges nach *Kelvis et al.*. Beispielsweise ist die Umsetzung von 2-Acetylthiophen mit DMFDMA zur Dimethylaminopropenon-Spezies mit einer Ausbeute von 96,4 % nahezu quantitativ. Ein Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Die Auswertung der erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Messdaten ergibt anhand der Kopplungskonstanten von $^3J(\text{H}, \text{H}) = 12,3 \text{ Hz}$, der Protonen bei chemischen Verschiebungen von 5,55 und 7,70 ppm die *trans*-Konfiguration der C–C-Doppelbindung im Aminopropenon. Des Weiteren sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Verbindung **4a** bei Raumtemperatur zwei Si-

gnale in Form eines breiten Pseudodoublets für die beiden *N*-gebundenen Methylgruppen zu beobachten ($\sigma = 2,86$ und $3,02$ ppm). Sie sind somit zwar chemisch, aber nicht magnetisch äquivalent. Der Grund ist hierbei die Rotationsbarriere, sodass der Austausch auf der NMR-Zeitskala langsam erfolgt. Dem zu Grunde liegt die *trans*-Anordnung im Molekül. Es resultiert die spektroskopisch unterscheidbare *s-cis*- und *s-trans*-ständige Dimethylamino-Gruppe. Die

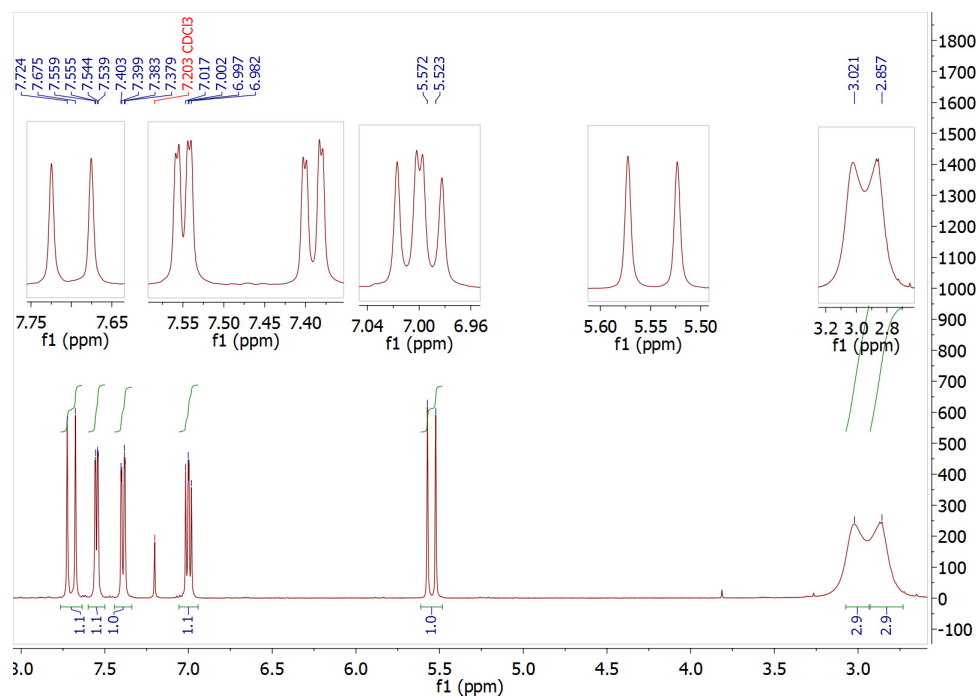


Abbildung 2.3: Ausschnitt des ^1H -NMR- Spektrum der Verbindung **4a**, aufgenommen in CDCl_3 bei 273 K und 400 MHz.

Hydrazinolyse des 3-(Dimethylamino)-1-(thiophen-2-yl)propenons (**4a**) zum 3(5)-Thiophen-2-yl)pyrazol verlief mit Ausbeuten von 98% quantitativ. Die Synthesen zu den Furanylderivaten erfolgten analog. Die hergestellten Pyrazole dienen als Grundbausteine für die weiteren Synthesen der Bis- und Tris-(pyrazolyl)-methane.

2.2 Synthese der Heteroscorpionatliganden

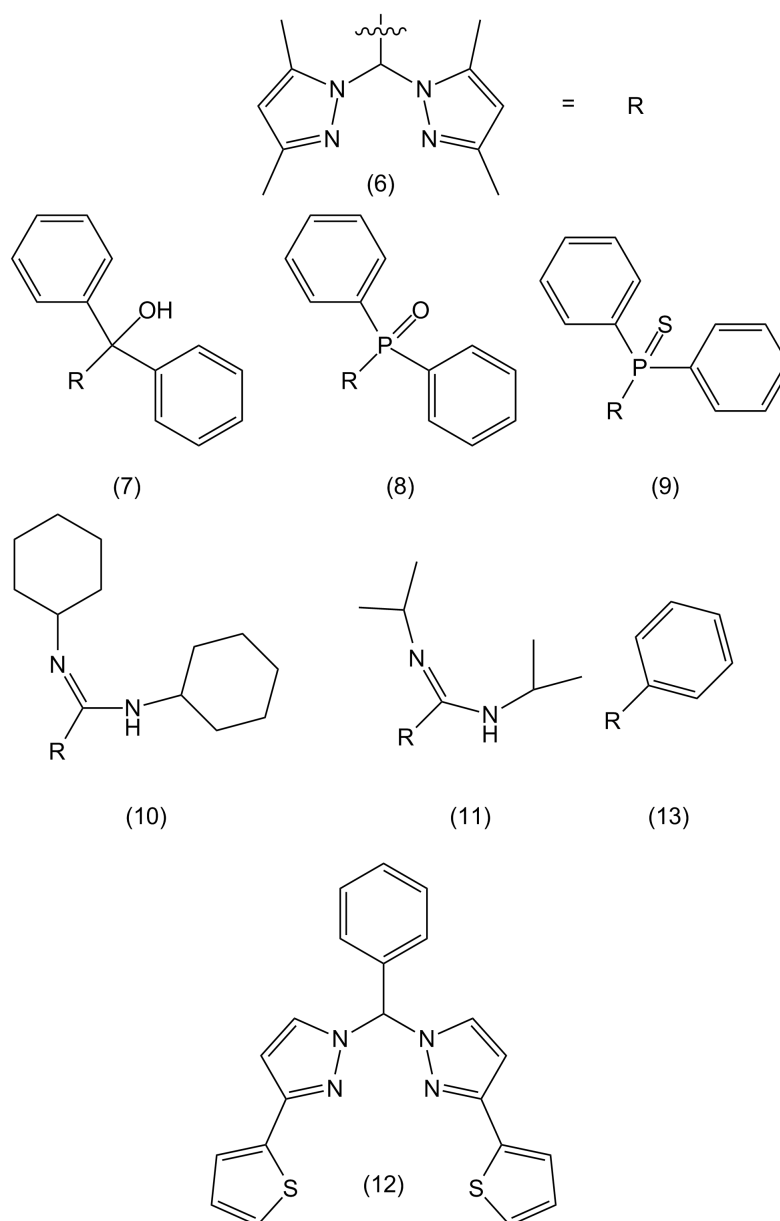


Abbildung 2.4: Übersicht der dargestellten Heteroscorpionate.

Im folgendem wird die Synthese der Ligandenklasse der Heteroscorpionate betrachtet. Unter den Oberbegriff Heteroscorpionate fallen alle verwendeten Bis(pyrazolyl)-methane. Die Bis(pyrazolyl)-methane haben den Vorteil der Variation des dritten Substituenten an der zentralen Methingruppe und somit des direkten Einflusses auf das Koordinationsverhalten. Im Zuge dieser Arbeit wurden verschiedene Substituenten verwendet, um ein maßgeschneidertes

Ligandensystem zu generieren.

Die zentrale Methingruppe soll beibehalten werden, da die Bildung von Methaniden weiterhin im Vordergrund steht. Weiterhin bleibt der Grundkörper mit den bekannten 3,5-Dimethyl(pyrazolyl)-Einheiten weitestgehend zu Vergleichszwecken unverändert beibehalten. Durch neuere Erkenntnisse bei der Synthese und Reaktivität der sterisch anspruchsvollen Tris(pyrazolyl)-methane werden auch in analoger Weise Vertreter sterisch anspruchsvoller Bis(pyrazolyl)-methane synthetisiert. In der Abbildung 2.4 sind schematisch die verwendeten Substituenten der Bis(pyrazolyl)-Einheit dargestellt.

Bei dem Derivat **7** handelt es sich um einen tertiären Alkohol, der an der Hydroxyfunktion

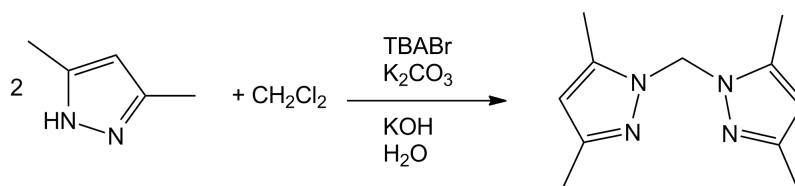


Abbildung 2.5: Synthese des Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)-methans.

sehr leicht deprotoniert werden kann. Bei **8** und **9** handelt es sich um Phosphoryl-substituierte Heteroscorpionatliganden, die durch die *Lewis*-basischen P=O und P=S Einheiten zusätzliche Donorfunktionen besitzen. Die Amidin-basierten Liganden **10** und **11** sollen durch ihre zusätzliche eingebrachte N–H-Funktionalität den Koordinationsmodus der Heteroscorpionatliganden entsprechend verändern und bieten die Perspektive einer zweifachen Deprotonierung des Liganden. Auch die Möglichkeit, anstelle eines mit Donorfunktion ausgestatteten dritten Substituenten eine Methanid-stabilisierende Phenylgruppe anbringen zu können, bietet vielfältige Möglichkeiten der Derivatisierung. Die 3-(2-Thienyl)pyrazol-Reste wurden als Grundbaustein beibehalten, um bei der Untersuchung der Koordinationseigenschaften des derartig veränderten Ligandensystems nicht zu viele Strukturparameter gleichzeitig zu variieren.

Die Synthese des Grundgerüsts für die Liganden **7-13** folgt der Literatur^{33,78,79}. Hierbei wird 3,5-Dimethylpyrazol mit Dichlormethan unter Phasentransferbedingungen, wie in Abbildung 2.5 dargestellt ist, umgesetzt und als farbloser kristalliner Feststoff isoliert. Aus diesem Bis(pyrazolyl)-methan lassen sich nun die unterschiedlichsten Heteroscorpionate synthetisieren wie *Otero et al.*^{31,79} beschrieben haben. Auf ausgewählte Vertreter dieser Ligandenklasse wird im Zuge dieser Arbeit das Augenmerk gerichtet. Die Synthese dieser Derivate ist in Ab-

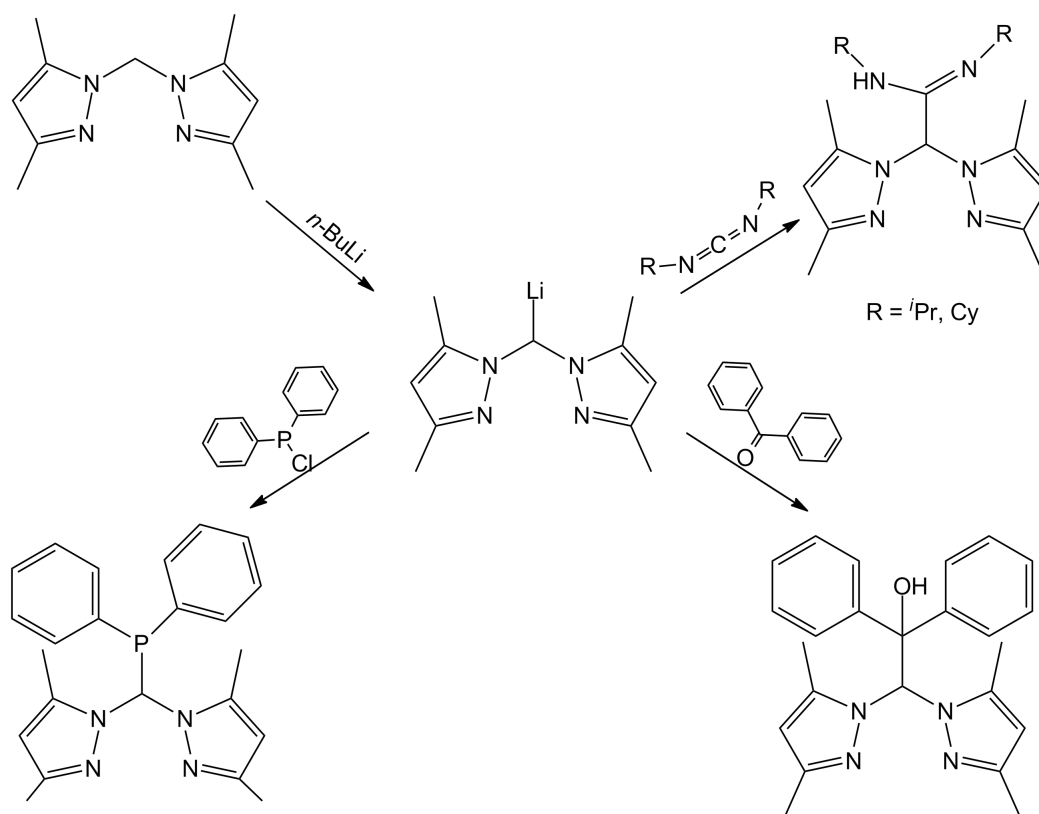


Abbildung 2.6: Übersicht zur Ligandensynthese aus Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)-methan.

bildung 2.6 dargestellt.

Phosphoryl-basierte Bis(pyrazolyl)-methane

In Analogie zu der bereits publizierten Vorgehensweise von *Zhang et al.*³³ wurde (wie in der Abbildung 2.7 dargestellt) zunächst das Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)-methan mithilfe von *n*-Butyllithium deprotoniert und bei -78 °C mit Diphenylphosphinylchlorid umgesetzt. Nach Aufarbeitung der entstandenen Suspension konnte das beschriebene [Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)-methyl]diphenylphosphan isoliert werden. Dieses wurde nicht, wie von *Zhang et al.* beschrieben an Luftatmosphäre zum Phosphorylderivat umgesetzt, sondern in THF gelöst und mithilfe von Wasserstoffperoxidlösung oxidiert. Aus der THF-Lösung fiel ein farbloser Feststoff aus, der mit Hexan gewaschen und als reines [Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methyl]diphenylphosphanoxid erhalten wurde. Analog hierzu sollten auch die bisher unbekanntenen Thiophosphorylderivate erhalten werden.

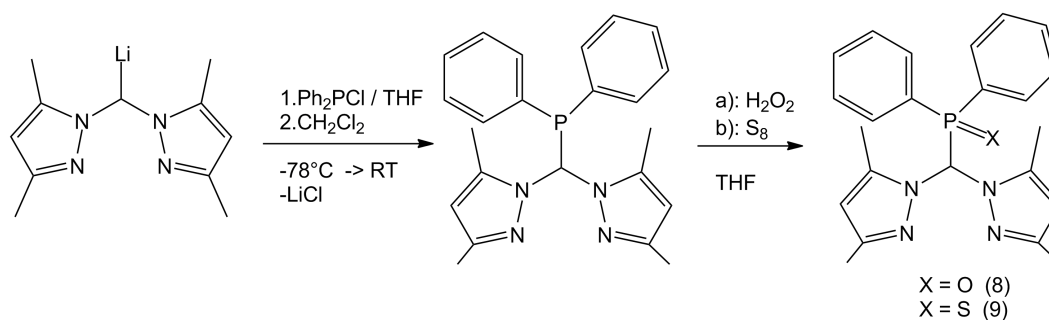


Abbildung 2.7: Synthese der Diphenylphosphoryl- und Diphenylthiophosphoryl-basierten Bispyrazolylmethane.

Hierzu wurde in gleicher Weise das Phosphan hergestellt und dieses unter Schutzgasatmosphäre in THF mit elementarem Schwefel oxidiert. Die Ausbeuten sind aber im Vergleich zum literaturbekannten Phosphanoxid-Derivat, das nahezu quantitativ erhalten werden kann, mit 30 % sehr gering. Die Reaktionszeit wurde auf 72 Stunden angehoben, um die Ausbeuten zu verbessern. Es konnte ein farbloser Feststoff isoliert werden, der mit Hexan gewaschen und durch die analytischen Methoden als entsprechendes Thiophosphorylderivat identifiziert wurde. Farblose Kristalle wurden aus einem Gemisch aus Acetonitril und Heptan im Verhältnis 1:3 gewonnen. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.8 dargestellt. Anhand der Molekülstruktur ist erkenntlich, dass das Phosphoratom verzerrt tetraedrisch umgeben ist. In der Tabelle 2.1

sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel gezeigt.

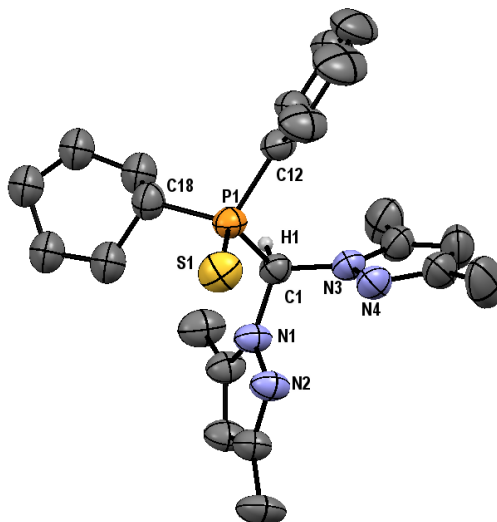


Abbildung 2.8: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des (Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methyl)diphenylphosphan-sulfid (**9**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur das C1(H)-Atom dargestellt. Die Radien der dargestellten Wasserstoffatome sind arbiträr.

Tabelle 2.1: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung **9**.

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
S1-P1	1,9581(15)	C18-P1-C12	107,19(19)
P1-C12	1,803(4)	C12-P1-C1	101,30(19)
P1-C1	1,892(4)	C18-P1-C1	104,37(18)
P1-C18	1,799(4)	C1-P1-S1	116,23(12)

Aus Tabelle 2.1 ist ersichtlich, dass die Bindungslänge des Phosphoratoms zum Methan-Kohlenstoffatom des Bis(pyrazolyl)-methylrestes signifikant verlängert ist, im Vergleich zu den *ipso*-Kohlenstoffatomen der Phenylringe. Vergleichswerte hierzu sind in Tabelle 2.2 aufgeführt. Im Triphenylphosphan beträgt die Bindungslänge vom Phosphoratom zum *ipso*-Kohlenstoffatom 1,8221(48) Å. Vergleichbare Systeme, in denen dem Phosphor die Oxida-

tionsstufe +V zugeordnet werden kann, wie in Verbindung **9** der Fall, weisen Bindungslängen von 1,77(1) Å bis 1,799(10) Å auf. Diese signifikante Verlängerung der P–C-Bindung führt bei der Umsetzung von **9** mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ zur Degradation des Moleküls, wie bereits von *Lange et al.*⁸⁰ gezeigt werden konnte. Eine mögliche Ursache könnte in der partiell positiven Ladung sowohl des Phosphor-Atoms als auch des Kohlenstoffatoms und der damit verbundenen elektrostatischen Abstoßung beider Atome liegen. Im ^1H -NMR-Spektrum ist eine $^2J(\text{P},\text{H})$ -

Tabelle 2.2: Phosphor-Kohlenstoff-Bindungslängen im Vergleich

Verbindung	Bindungslänge P–C in Å	Quelle
PPh_3	1,8221(48)	[81]
O=PPh_3	1,77(1)	[82]
S=PPh_3	1,799(10)	[83]
$\text{PPh}_4^+\text{Br}^-$	1,800(6)	[84]
$\text{S=P}(\text{Ph}_2)\text{CH}(\text{pz}^{\text{Me}2})_2$	1,892(4)	

Kopplung von 9,5 Hz zum Proton des C1-Atoms zu verzeichnen, die im ^1H -NMR-Spektrum die Resonanz von H1 zum Dublett aufspaltet.

Amidin-basierte Bis(pyrazolyl)-methane

Die Amidinat-basierten Heteroscorpionate werden vor allem von der Arbeitsgruppe um *Otero* verwendet, um heteroleptische Magnesiumkomplexe aufzubauen, die als Katalysatoren für Ringöffnungspolymerisationen (ROP) verwendet werden^{34,35,85}. Die Synthese des *Iso*-propylderivates folgte den publizierten Protokollen von *Otero et al.* Die bereits veröffentlichten Synthesen des Cyclohexylderivates führten jedoch nur in Abwandlung des Syntheseprotokolls zum gewünschten Ergebnis. Für die weiteren Untersuchungen hinsichtlich des Koordinationsverhaltens war es wichtig, die Bis(pyrazolyl)-methane zu erhalten. Die Arbeitsgruppe um *Otero et al.* setzt für ihre Untersuchungen als Ausgangsstoff den entsprechenden Lithiumkomplex ein, der mit Grignardlösungen von Butylmagnesiumchlorid, Methylmagnesiumchlorid oder Ethylmagnesiumbromid umgesetzt wird und via Direktsynthese zum ent-

sprechend gewünschten Reaktionsprodukt reagiert. Die Aufarbeitung des Lithiumkomplexes hin zum Bis(pyrazolyl)-methanderivat (Abbildung 2.9) erfolgt über die Hydrolyse mit einer

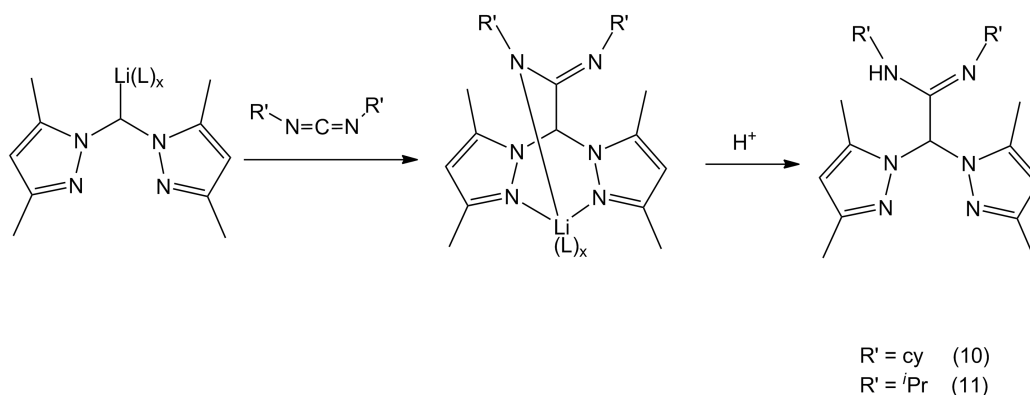


Abbildung 2.9: Synthese Amidin-basierten Bis(pyrazolyl)methane nach *Otero et al.*³⁴

wässrigen Ammoniumchlorid-Lösung und anschließender Extraktion. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde das gelbe Öl im Hochvakuum über mehrere Tage getrocknet, um einen gelben Feststoff zu isolieren. Dieser wurde anschließend mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Charakterisierung des Cyclohexylderivates wurde vervollständigt, um verlässliche analytische Daten zu liefern.

Phenylsubstituierte Bis(pyrazolyl)methane

Die Substitution der Bis(pyrazolyl)-methane mit Phenylresten stellt eine weitere Möglichkeit der Beeinflussung des Koordinationsverhaltens der betrachteten Heteroscorpionatliganden dar. Sie unterscheiden sich beträchtlich von den zuvor vorgestellten Systemen, die eine veränderte Donorfunktion, verglichen mit den Tris(pyrazolyl)-methanen, aufweisen. Die beiden Phenyl-substituierten Vertreter weisen als „dritten Arm“ keine der betrachteten Stickstoff- oder Sauerstoffdonorfunktionen auf. Es wurden zu Vergleichszwecken zwei dieser Vertreter synthetisiert. Der erste Vertreter ist das α, α -Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)toluen, des weiteren wurde ein sterisch anspruchsvollerer Ligand synthetisiert, der an den Pyrazolyl-Resten durch Thiophen substituiert ist (Abbildung 2.11).

Das entsprechende Pyrazol wurde unter basischen Bedingungen mit Triphosgen umgesetzt,

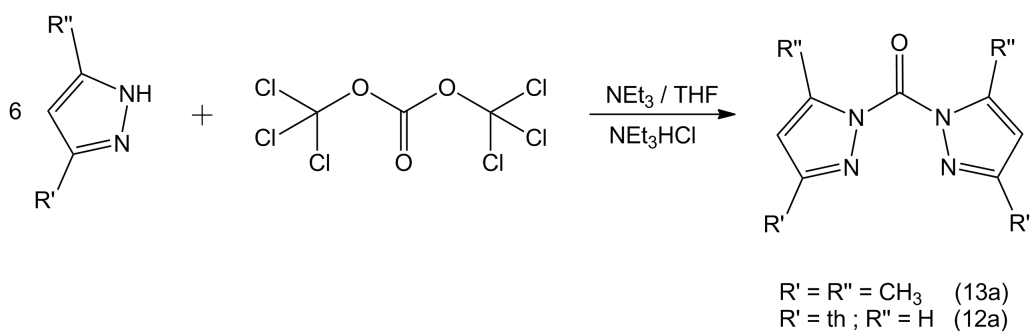


Abbildung 2.10: Reaktion von substituierten Pyrazolen mit Triphosgen unter basischen Bedingungen zum Bis(pyrazolyl)-keton.

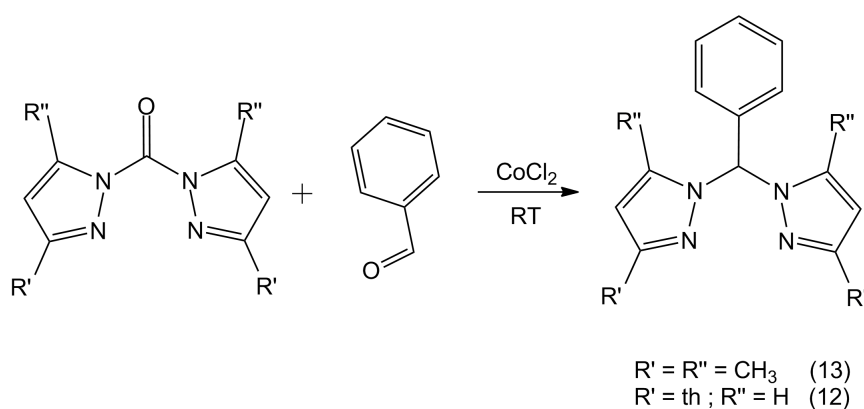


Abbildung 2.11: Cobalt-katalysierte Reaktion von Carbonylbispyrazolen mit Benzaldehyd.

um ein Bis(pyrazolyl)-keton zu bilden. Die Reaktion ist in Abbildung 2.10 gezeigt. Filtration von Triethylammoniumchlorid und Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck lieferte das saubere Produkt. Dieses Pyrazolyl-substituierte Keton wird mit Benzaldehyd (1,1eq) und Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat in katalytischen Mengen ohne Lösungsmittel umgesetzt (Abb. 2.11). Dabei kommt es zur Bildung von Kohlenstoffdioxid und der Substitution der Carbonylgruppe durch die Phenylgruppe. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 2.11 schematisch dargestellt. Zu dieser Reaktion wurde ein Mechanismus postuliert^{31,86}, der in Abbildung 2.12 dargestellt wird. Zunächst koordiniert das Cobalt an die Pyrazol-Stickstoffatome, welches eine heterolytische Bindungsspaltung der Carbonyl-Stickstoffbindung initiiert. Durch die Addition des Aldehydes entsteht intermediär ein Cobalt-Komplex mit Carbamat-Rückgrat. Aufgrund der sich anschließenden Decarboxylierung und Dissoziation des Komplexes entsteht das entsprechende α, α -Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)toluen.

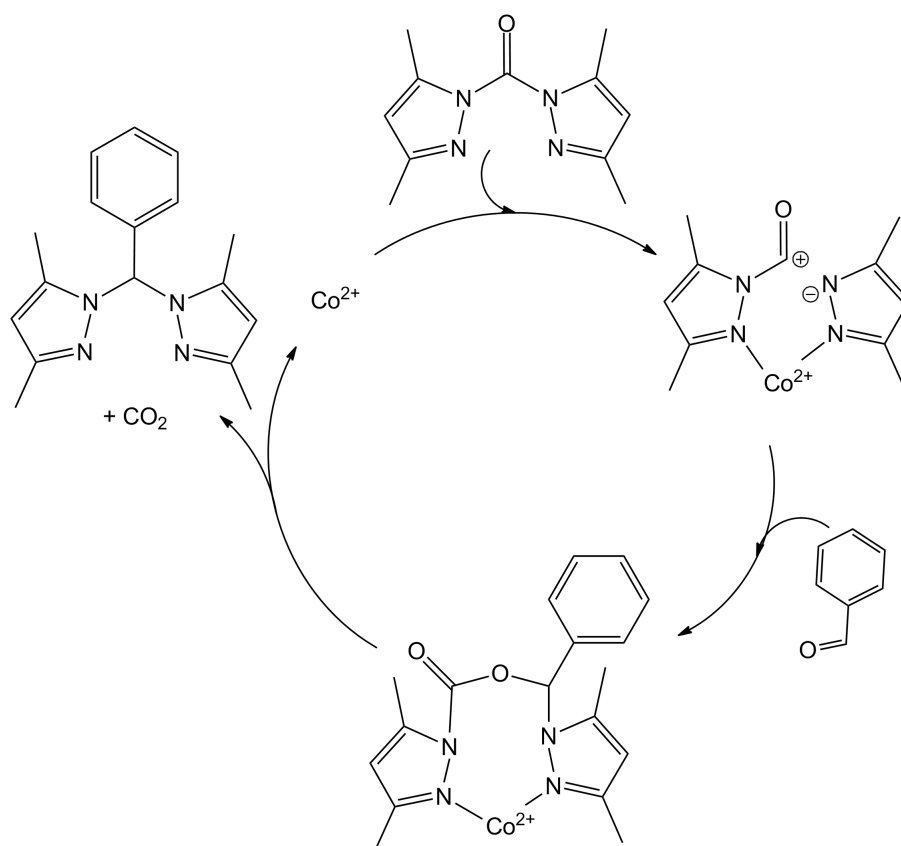


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des postulierten Mechanismus zur Cobalt-katalysierten Synthese von α, α -Bis(3,5 dimethylpyrazolyl)-toluen^{31,86}.

Der Aufreinigungsprozess wurde von mehrmaligen Umkristallisationen begleitet, um noch vorhandenes Benzaldehyd zu entfernen. Ein Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums der reinen Verbindung ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Zu erkennen ist, dass das apikale Wasserstoff-Atom im NMR-Spektrum stärker Hochfeld-verschoben ist als bei den Tris(pyrazolyl)-methanen. Dies ist dem stabilisierenden mesomeren Effekt des Phenylrestes im Vergleich zu einer weiteren Pyrazolyl-Einheit zuzuschreiben. Das auf diese Weise synthetisierte α, α -Bis(3-thiophen-2-yl)(phenylmethylen)bis(3-(thiophen-2-yl)-pyrazol (**12**) konnte als ein neuer Vertreter dieser Verbindungsklasse erhalten werden. Durch Umkristallisation in 1-Pentanol konnten röntgenfähige Einkristalle erhalten werden, die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Das zentrale Kohlenstoffatom C1 ist, wie auch bei den Scorpionatliganden beobachtet, nahezu ideal tetraedrisch umgeben. Die Bindungswinkel weichen nur minimal ab, was auf die geringe sterische Spannung der verschiedenen Substituenten am Kohlenstoffatom zurückzuführen ist.

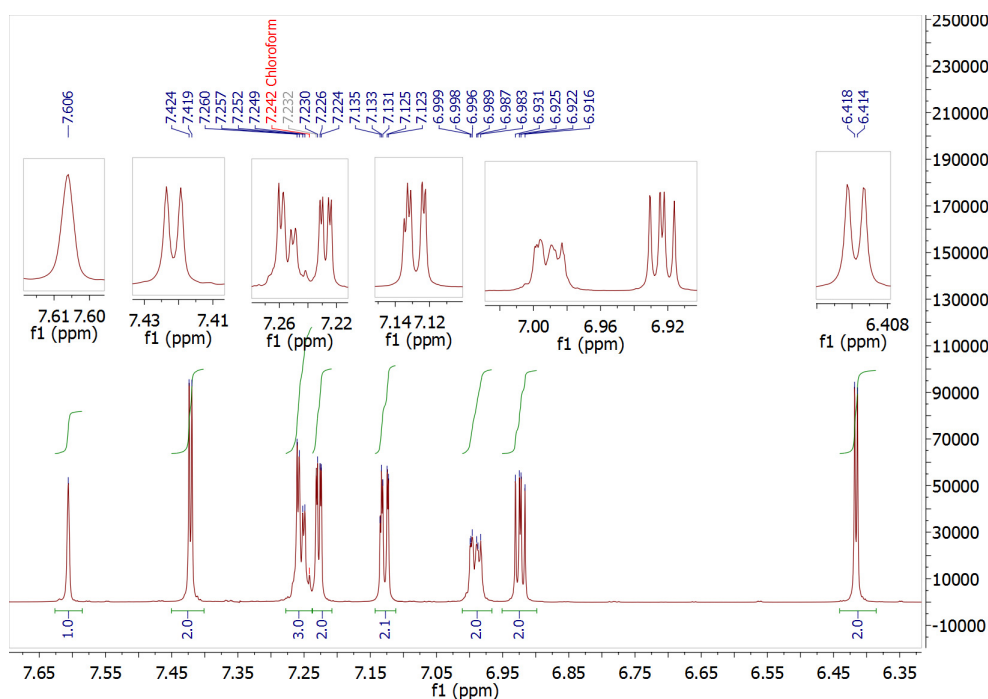


Abbildung 2.13: Ausschnitt aus dem ^1H -NMR- Spektrum der Verbindung **12**, aufgenommen in CDCl_3 , bei 293 K und 400 MHz.

Die Bindungslängen vom Kohlenstoffatom zum Pyrazolstickstoffatom sind mit rund $1,46 \text{ \AA}$ im erwarteten Bereich und unterscheiden sich vom Homoscorpionat nicht. Erwartungsgemäß ist die $\text{Ph}-\text{C}$ -Bindung länger als die $\text{C}-\text{N}$ -Bindung des zentralen Kohlenstoffatoms zu den Pyrazolresten und beträgt $1,520(3) \text{ \AA}$. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung **12** sind in Tabelle 2.3 aufgeführt.

Tabelle 2.3: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung **12**

Bindungslänge [\AA]		Bindungswinkel [$^\circ$]	
C1-C16	1,520(3)	N3-C1-C16	111,68(15)
N1-C1	1,464(2)	N3-C1-N1	109,24(15)
N3-C1	1,457(2)	N3-C1-H1	107,60(12)
C4-C5	1,460(3)	N1-C1-C16	113,69(16)

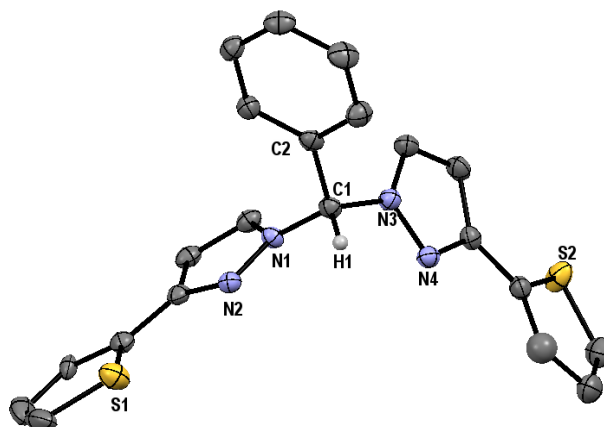


Abbildung 2.14: Molekülstruktur und Nummerierungsschema des 1,1'-(Phenylmethylene)bis(3-(thiophen-2-yl)pyrazoles (**12**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur das C1(H)-Atom dargestellt. Die Radien der dargestellten Wasserstoffatome sind arbiträr.

2.3 Synthese der Scorpionatliganden

Die Synthese der Homoscorpionate erfolgte hauptsächlich nach den Vorschriften von *Reger* und *Rodriguez*^{17,87}. Vor allem die Arbeiten von *Reger et al.*¹⁶ auf dem Gebiet dieser neutralen

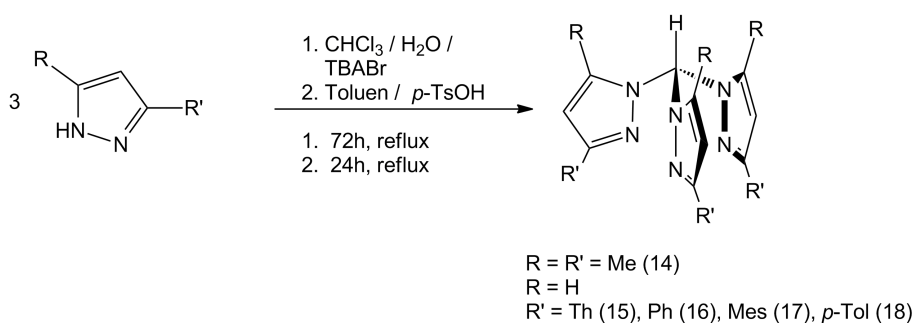


Abbildung 2.15: Allgemeine Synthese von substituierten Tris(pyrazolyl)-methanen.

Analoge, die durch *Trofimenko* begründeten Tris(pyrazolyl)-boraten^{2,3}, leisteten einen großen

Beitrag zur Synthese dieser Liganden. Die vergleichsweise sehr geringen Ausbeuten und säulenchromatografische Aufarbeitung der Reaktionsprodukte gaben den Anlass, auch im Rahmen dieser Arbeit nach Alternativen zur etablierten Methode zu suchen. Die wohl beste Variante der Synthese ist in der Abbildung 2.15 abgebildet. Hauptprodukt ist das gewünschte HC(3-

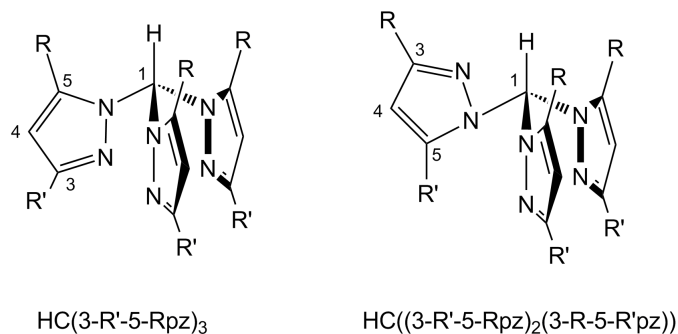


Abbildung 2.16: Regioisomere der Tris(pyrazolyl)-methane

$\text{R}'\text{-5-Rpz})_3$ als Nebenprodukt entsteht $\text{HC}((3\text{-R}'\text{-5-Rpz})_2(3\text{-R-5-R'pz}))$ (Abbildung 2.16). Die beiden Regioisomere lassen sich durch säulenchromatografische Aufarbeitung voneinander trennen. Angesichts der ohnehin geringen Ausbeute bei der Scorpionatsynthese mussten Wege gefunden werden, die ungewünschten Isomere zum favorisierten Produkt umzuwandeln. *Jameson* und *Castellano*^{88,89} konnten zeigen, dass sich die Mischung der Isomere durch Erhitzen in Toluol, versetzt mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure, komplett in das gewünschte in 3-Position substituierte Isomer umwandeln ließ. Durch die Synthese mit Ausbeuten von durchschnittlich nur 30 % und Syntheserouten, die mehrere Stufen umfassen, stellen die sterisch anspruchsvolleren Tris(pyrazolyl)-methane eine synthetisch schwer zugängliche Ligandenklasse dar. Deshalb ist die Koordinationschemie dieser Derivate noch nicht weitreichend untersucht und dokumentiert. Gerade dies stellt die Herausforderung dar, formale Methanidbasierte Komplexe und deren Eigenschaften sowie Reaktivität zu untersuchen. Unter stark basischen Bedingungen wird unter Phasentransferkatalyse zwischen wässriger Phase und organischer Phase über einen Reaktionszeitraum von drei Tagen das entsprechende Scorpionat synthetisiert. Als Base fungiert neben Natriumhydroxid auch Soda. Bei der Reaktion von sterisch anspruchsvolleren Pyrazolen, die in 3-Position substituiert sind (z.B. Phenyl-, Mesityl- oder Thienylgruppen), ergibt sich nach der Reaktion eine Mischung aus zwei verschiedenen Regioisomeren (Abbildung 2.16).

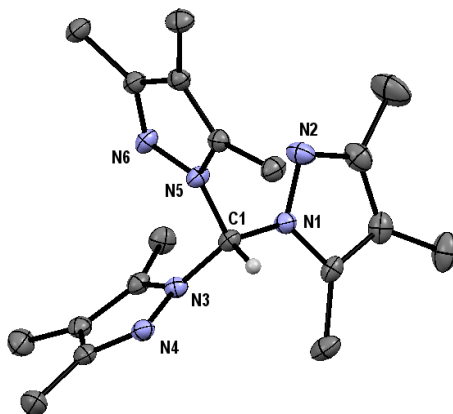


Abbildung 2.17: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Tris(3,4,5-trimethylpyrazolyl)methan (**19**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur das C1(*H*)-Atom dargestellt. Der Radius des dargestellten Wasserstoffatoms ist arbiträr.

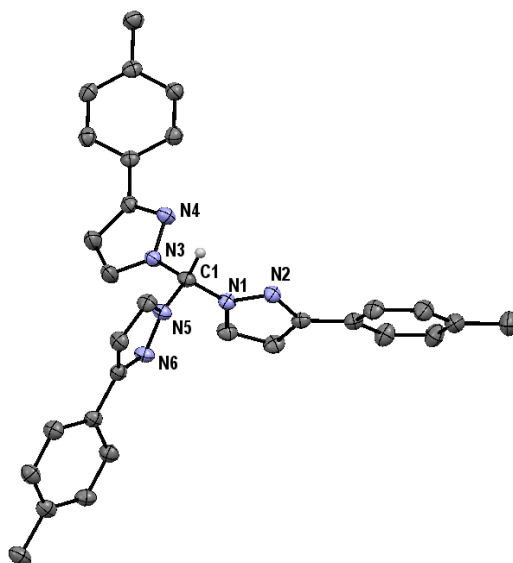


Abbildung 2.18: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Tris(3-(*p*-tolyl)pyrazolyl)methan (**18**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur das C1(*H*)-Atom dargestellt. Der Radius des dargestellten Wasserstoffatoms ist arbiträr.

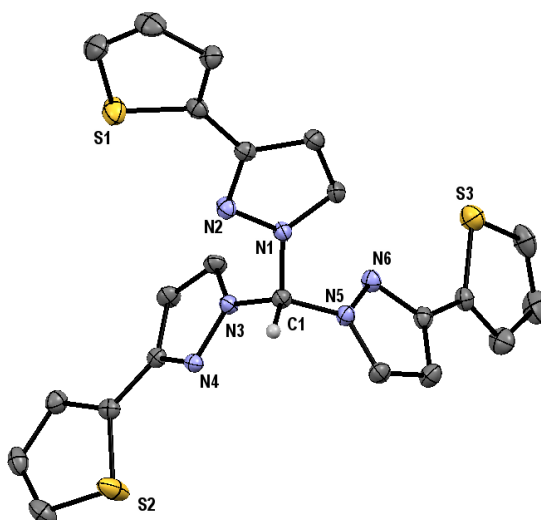


Abbildung 2.19: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Tris(3-(thiophenyl)pyrazolyl)methan (**15**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird nur das C1(H)-Atom dargestellt. Der Radius des dargestellten Wasserstoffatoms ist arbiträr.

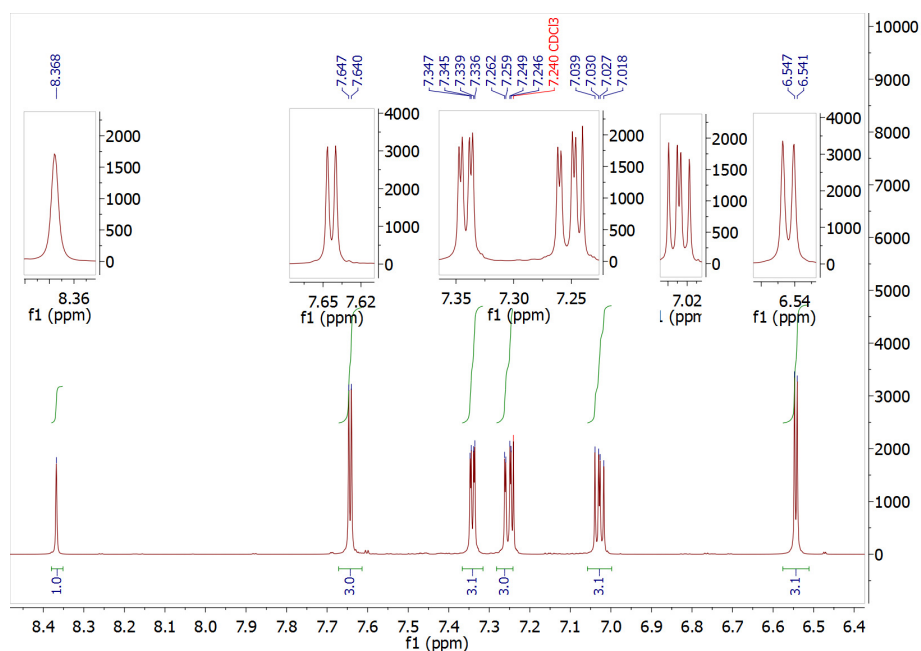


Abbildung 2.20: Ausschnitt aus den ¹H-NMR-Spektrum der Verbindung **15**, aufgenommen in CDCl₃, bei 293 K und 400 MHz.

Tabelle 2.4: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Bindungswinkel der Scorpionatliganden $\text{HC}(\text{pz}^{\text{Th}})_3$ (**15**), $\text{HC}(\text{pz}^{\text{Tol}})_3$ (**18**) und $\text{HC}(\text{pz}^{\text{Me3}})_3$ (**19**)

	15	18	19
Abstand [Å]			
C1-N1	1,427(8)	1,4448(19)	1,4664(17)
C1-N3	1,445((8)	1,4539(19)	1,4471(17)
C1-N5	1,441(7)	1,4420(19)	1,4366(16)
Winkel [°]			
N1-C1-N3	110,4(5)	110,77(12)	111,59(11)
N1-C1-N5	110,0(5)	110,61(11)	111,51(11)

Die Synthese von zwei neuen sterisch anspruchsvollen Liganden, die in der 3-Position mit Thienyl- oder *p*-Tolyl-substituiert sind, gelang im Rahmen dieser Arbeit. Die Molekülstrukturen des Toly-Scorpionates und des Thienyl-Scorpionates sind in den Abbildungen 2.18 und Abbildung 2.19 dargestellt. Die Aufreinigung der Tris(pyrazolyl)-methane ist nach Regioisomerisierung mithilfe von *p*-Toluolsulfonsäure oder Trifluoressigsäure und Säulenchromatografischen Methoden sehr gut durchführbar.

Die erreichten Ausbeuten liegen im Bereich von 35 % bis 43 % bezogen auf eingesetztes Pyrazol und sind hierfür als moderat zu bezeichnen. Ein Ausschnitt aus dem ^1H -NMR-Spektrum des Tris(3-(thiophenyl)pyrazolyl)-methans (**15**) ist in Abbildung 2.20 dargestellt. Die chemischen Verschiebungen entsprechen den erwarteten Werten.

Wird die Molekülstruktur von **15** und **18** mit der Molekülstruktur des sterisch nicht so anspruchsvollen Tris(trimethylpyrazolyl)-methans, das in Abbildung 2.17 dargestellt ist, verglichen, so fällt auf, dass die Substituenten keinen großen Einfluss auf die Bindungslängen des zentralen Kohlenstoffes zu den Pyrazolstickstoffen haben. In der Tabelle 2.4 sind beispielhaft die C–N-Bindungslängen sowie ausgewählte Winkelgrößen aufgezeigt.

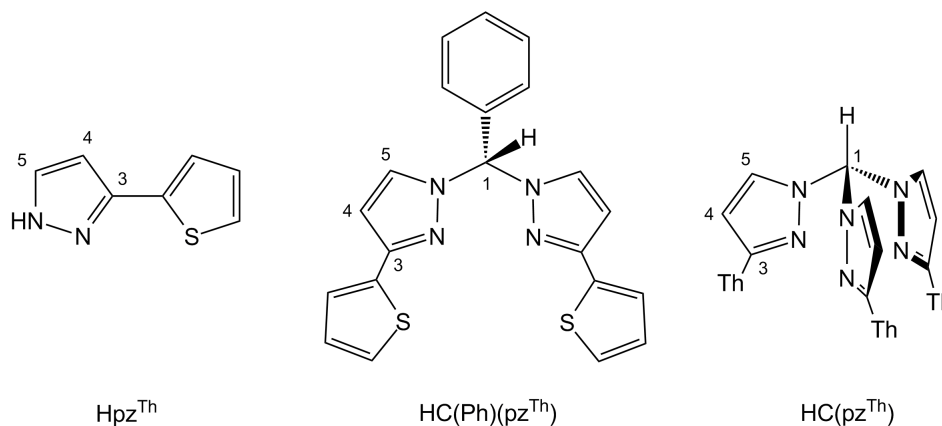
Die Bindungslängen unterscheiden sich nur marginal und sind im Bereich der Standardabweichung als gleich anzusehen. Die verzerrt tetraedrische Umgebung des zentralen sp^3 -Kohlenstoffatoms lässt sich anhand der angegebenen Winkel erkennen. Infolgedessen werden ähnliche Koordinationseigenschaften ihrer anionischen Ligandensysteme erwartet.

Tabelle 2.5: Vergleich der Bindungslängen der Pyrazol-basierten Systeme

	$(\text{pz}^{\text{Th}})^{-}$	$\text{HC}(\text{Ph})(\text{pz}^{\text{Th}})_2$	$(\text{C}(\text{Ph})(\text{pz}^{\text{Th}})_2)^{-}$	$\text{HC}(\text{pz}^{\text{Th}})_3$	$(\text{C}(\text{pz}^{\text{Th}})_3)^{-}$
N1-N2	1,382(2)	1,357(3)	1,3664(18)	1,369(7)	1,371(3)
N1-C5	1,348(4)	1,356(3)	1,354(2)	1,352(8)	1,355(4)
N2-C3	1,350(3)	1,340(3)	1,341(2)	1,340(8)	1,344(4)
C3-C4	1,3924(4)	1,410(4)	1,406(2)	1,408(10)	1,407(4)
C4-C5	1,402(4)	1,369(4)	1,371(2)	1,361(10)	1,366(5)
C1-N1	-	1,447(3)	1,4464(18)	1,445(8)	1,458(4)
C3-C31	1,463(4)	1,462(3)	1,458(2)	1,464(9)	1,454(4)

Der Vergleich der Bindungsparameter in den Pyrazolyl-Einheiten im substituierten Pyrazol, Bis(pyrazolyl)-methan und Tris(pyrazolyl)-methan ist in der Tabelle 2.5 gezeigt. Ebenfalls wurden hier die anionischen Ligandensysteme derer in den Vergleich mit einbezogen. Die drei Vergleichssysteme sind in Abbildung 2.21 dargestellt.

Die jeweiligen Bindungslängen der anionischen Spezies wurden den Verbindungen **26**, **31**,

**Abbildung 2.21:** Vergleichene Pyrazol-basierte Systeme.

38 entnommen. Zieht man zu dieser Betrachtung die Bindungslängen im unsubstituierten Pyrazolmolekül hinzu (N1-N2: 1,361(15)Å, N2-C3: 1,350(15)Å, C3-C4: 1,391(7)Å, C4-C5: 1,398(15)Å, C5-N1: 1,346(18)Å)⁹⁰, so erkennt man, dass sowohl protonierte als auch deprotonierte Spezies eine Delokalisierung der Mehrfachbindungen im Pyrazolsystem aufweisen.

2.4 Erdalkalimetall-Komplexe der Tris(pyrazolyl)-methane

Die Umsetzung der erstmals präparierten, sterisch anspruchsvollen Scorpionatverbindungen mit Metallbasen der s-Block-Metalle, insbesondere der II. Hauptgruppe, war hinsichtlich neuerer Entwicklungen der metallorganischen Chemie der Hauptgruppenelemente und deren Einsatz als Katalysatormaterialien, für Hydroaminierungen oder stöchiometrische Hydrierungen, ein Hauptaugenmerk dieser Arbeit. *Harder et al.*^{55,56} konnte an der *Worker-Bee* (Abbildung 2.22) zeigen, dass mit Liganden, die ein sterisch anspruchsvolles Rückgrat haben, in organischen Solventien lösliche Hydridkomplexe des Calciums darstellbar sind. Diese können zu stö-

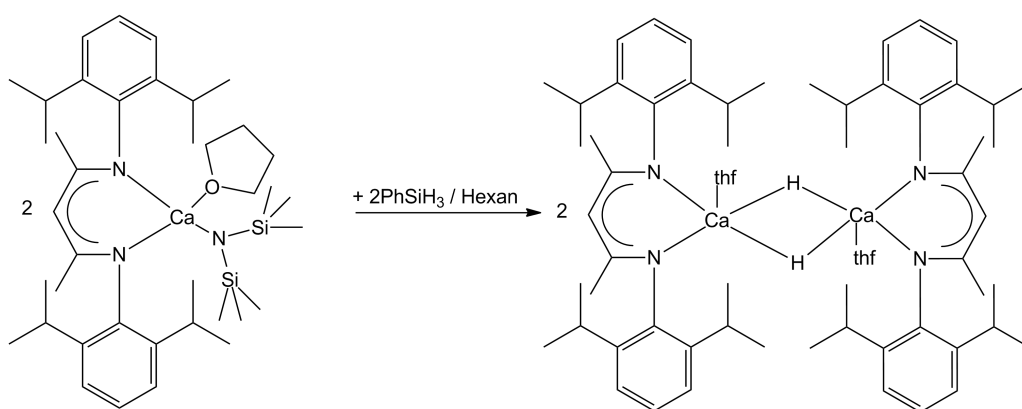


Abbildung 2.22: Synthese eines löslichen dimeren Calciumhydrid-Komplexes nach *Harder et al.*^{55,56}.

chiometrischen Hydrierungen eingesetzt werden. Auf Grundlage dessen wurden die sperrigen, mit Phenyl-, Toly- oder Thienylgruppen substituierten Tris(pyrazolyl)-methane entwickelt. Vorausgegangene Umsetzungen mit Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)-methan, die von *Mountford* und *Breher* in deren Arbeitsgruppen^{20,69,91} getätigt wurden, gaben Anlass zur Annahme, dass diese Umsetzungen problemlos verlaufen sollten.

Begonnen wurde mit der Metallierung von Tris(3,4,5-trimethyl-pyrazolyl)-methan mit den Bis(-hexamethyldisilazid)verbindungen des Calciums, Strontiums und Bariums sowie mit der kommerziell erwerblichen Di-*n*-butylmagnesium-Lösung. Die Reaktion ist schematisch in Abbildung 2.23 dargestellt. Unabhängig der eingesetzten Stöchiometrie wurden immer die entsprechenden homoleptischen Komplexe erhalten, welche durch eine hohe Stabilität gegenüber

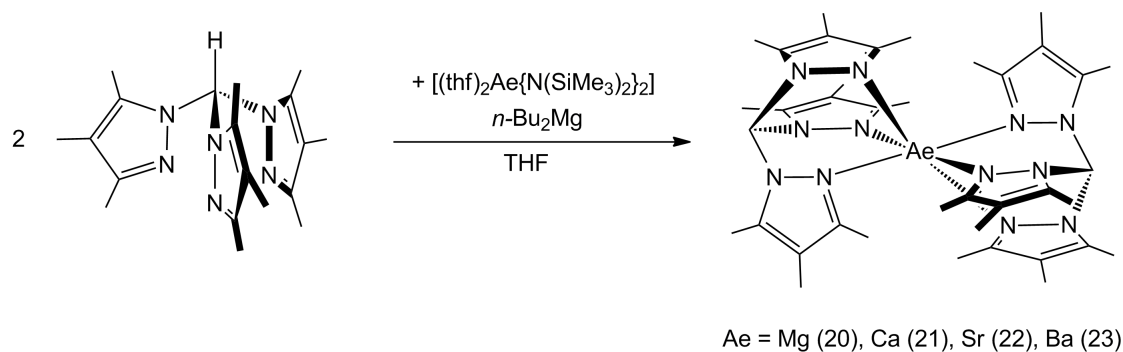


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung der Synthese homoleptischen Erdalkalimetall-bis(tris(pyrazolyl)-methanide) $[\text{Ae}(\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}_3})_3)_2]$.

Etherspaltung und Ligandenzersetzung gekennzeichnet sind. Von Verbindung **22** konnte aufgrund seiner sehr geringen Löslichkeit keine $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Messung durchgeführt werden. Erstaunlicherweise hielten die Verbindungen relativ harten Ionisierungsmethoden der Massenspektrometrie, wie DEI, stand. Bei den drei kristallin erhaltenen Verbindungen handelt es sich um hochsymmetrische Verbindungen, die eine nahezu ideale C_{3v} -Symmetrie zeigen. Beim Vergleich der Bindungslängen und Bindungswinkel der vier in Abbildung 2.24, 2.25, 2.26 und 2.27 dargestellten Verbindungen **20-22** und **24** ist ersichtlich, dass die oktaedrische Koordination des Zentralteilchens, durch die Liganden (Tris(pyrazolyl)-methanide) im Falle des Magnesiums am wenigsten verzerrt ist mit nahezu 90° zwischen Metallzentrum und zwei benachbarten Pyrazolyl-Stickstoffatomen und einem 180° zweier gegenüberliegender Stickstoffatome. Die Mg–N-Bindungslängen sind kürzer als in den anderen betrachteten Komplexen, aufgrund der steigenden Ionenradien innerhalb der Hauptgruppe¹³. Auch der Winkel zwischen apikalem Kohlenstoffatom und Stickstoffatom des Pyrazoles hängt vom Ionenradius der Metalle ab. In Analogie zur Zunahme des Ionenradius ist eine Verlängerung der Ae–N-Bindung von Magnesium bis zum Barium zu erkennen.

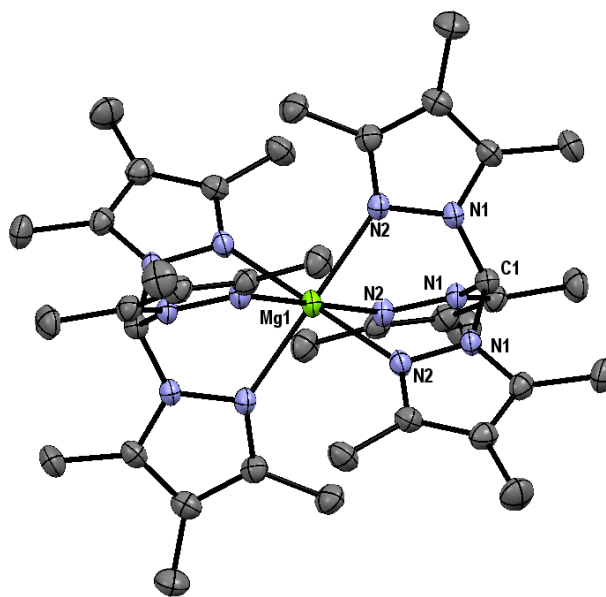


Abbildung 2.24: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Mg}(\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}3})_3)_2]$ (**20**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Das Molekül wird durch die Symmetrieeoperationen $[(y-1/3, -x+y+1/3, -z+1/3)$, $(x-y+2/3, x+1/3, -z+1/3)$, $(-y+1, x-y+1, z)$, $(-x+y, -x+1, z)$, $(-x+2/3, -y+4/3, -z+1/3)]$ vervollständigt.

Die Substitution in 4-Position hat keinen wesentlichen Einfluss auf strukturelle Parameter, wie bei **20-23** erkennbar ist. Auch die von *Mountford et al.* beschriebenen homoleptischen Metallkomplexe des Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)-methanides zeigen sehr ähnliche Strukturparameter⁹¹. Die Bildung des heteroleptischen Komplexes mit Bis-(trimethylsilyl)amid als zweitem Gegenion zum Zentralteilchen ist nur bei niedrigen Temperaturen möglich⁶⁸. Diese Erkenntnisse konnten jedoch mit den verwendeten Tris(trimethylpyrazolyl)-methanen nicht reproduziert werden und die Bildung des thermodynamisch stabileren homoleptischen Komplexes, wurde auch bei tiefen Temperaturen begünstigt.

Die Bindungswinkel zwischen apikalem C-Atom und Pyrazolsubstituenten indizieren eine Lokalisation der Ladung am Methanid-C-Atom. Dies konnte mittels quantenmechanischer Rechnungen am Beispiel von $[\text{Mg}(\text{pz}^{\text{Me}2})_2]$ durch *Breher et al.* bestätigt werden. Damit besteht die

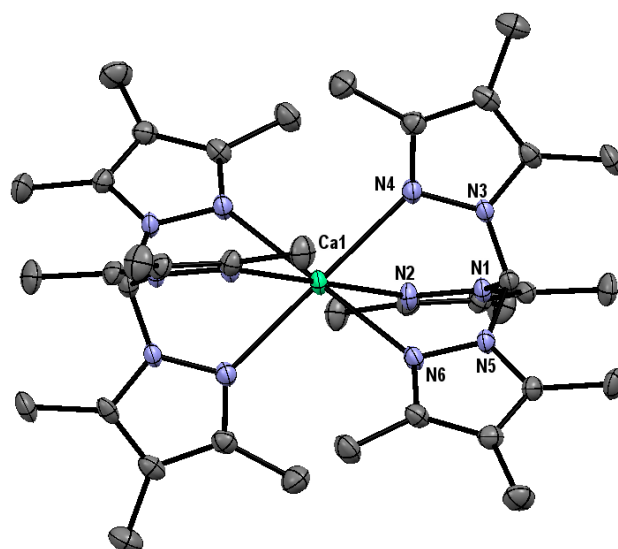


Abbildung 2.25: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}(\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}3})_3)_2]$ (**21**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 2.6: Vergleich ausgewählter Bindungslängen und Bindungswinkel homoleptischer Metall Erdalkalimetall-bis(tris(pyrazolyl)-methanide).

	$[\text{Mg}(\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}3})_3)_2]$	$[\text{Ca}(\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}3})_3)_2]$	$\text{Sr}(\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}3})_3)_2]$	$\text{Sr}(\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}2})_3)_2]$
	20	21	22	24
Abstand [\AA]				
Ae-N2	2,1845(16)	2,441(2)	2,5833(19)	2,576(5)
Ae-N6	2,1845(16)	2,435(2)	2,584(2)	2,593(5)
Winkel [$^\circ$]				
N1-C1-N3	109,07(14)	111,0(2)	111,96(19)	112,02(5)
N2-Ae-N2A	180,0	179,52(8)	180,0	180,0(13)
N2-Ae-N4	96,03(6)	101,77(8)	105,57(6)	105,17(15)
N2-Ae-N6	83,97(6)	77,79(7)	74,43(6)	74,83(15)

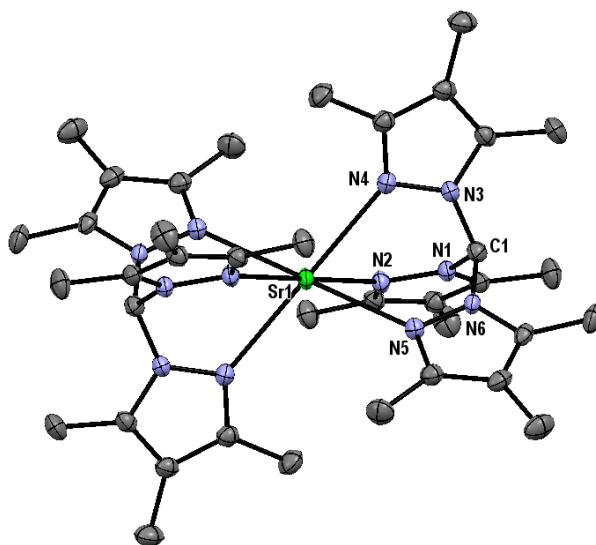


Abbildung 2.26: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Sr}(\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}3})_3)_2]$ (**22**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Das Molekül wird durch die Symmetrieoperationen $(-x+1, -y, -z)$ vervollständigt.

Möglichkeit, an diesem Kohlenstoff-Atom weitere *Lewis*-Säuren zu koordinieren. Ein wichtiges Kriterium für eine Koordination einer *Lewis*-Säure am Komplex ist der *Tolman'sche* Kegelwinkel⁹². Dieser ist ein Maß für die Größe des Öffnungswinkels der Liganden und wird maßgeblich durch die Größe der Substituenten R bestimmt. Diese Berechnungen wurden ursprünglich für Phosphane getätigt, sind jedoch durch die Schrägbeziehung im Periodensystem und die damit einhergehende Verwandtschaft von Kohlenstoff und Phosphor(III) auf das Ligandensystem der Tris(pyrazolyl)-methanide übertragbar. Die Größe des Kegelwinkels ist folglich von der Substitution des Methanidkohlenstoffatoms abhängig. Die Anwendung dieses Konzeptes auf Scorpionatverbindungen legt die Vermutung nahe, dass Borane aber nicht Alane am apikalen-C-Atom koordinieren können. Die Bestätigung dieser Vermutung lieferte *Breher et al.* durch quantenchemische Rechnungen und die experimentellen Befunde⁹³.

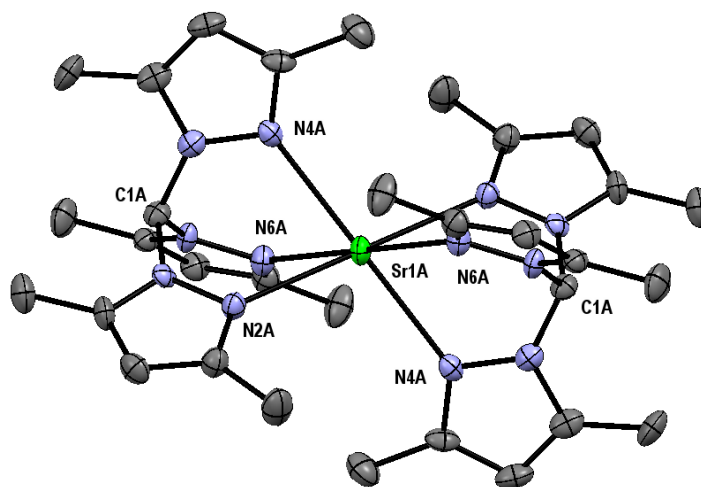


Abbildung 2.27: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Sr}(\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}2})_3)_2]$ (**24**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Das Molekül kristallisiert in zwei kristallografisch unabhängigen Molekülen, nur Molekül A ist gezeigt.

Die Suche nach heteroleptischen Scorpionatverbindungen veranlasste uns zur Weiterentwicklung der verwendeten Tris(pyrazolyl)-methanide. Es wurden Metallkomplexe der sterisch anspruchsvolleren Tris(pyrazolyl)-methanide synthetisiert. Durch Substitution mit sterisch anspruchsvollen Resten, wie beispielsweise Phenyl-, Furanyl- oder Thiophenylgruppen in 3-Position des Pyrazoles, soll eine intramolekulare Repulsion zwischen zwei Tris(pyrazolyl)-methaniden erreicht werden, sodass die Bildung heteroleptischer Komplexe begünstigt wird. Die Metallierung von **15** und **16** mit $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\}_2]$ bei -78°C in THF und anschließendem Lösungsmittelwechsel zu Toluol und DME führten zur Kristallisation von **25** und **26**. Die Molekülstrukturen der Reaktionsprodukte sind in den Abbildungen 2.29, 2.31 dargestellt. Unabhängig von der eingesetzten Stöchiometrie konnte wiederum nur der homoleptische Komplex, mit kristallinen Ausbeuten von bis zu 45% isoliert werden. Die isolierten Komplexe zeigen einen bis dato unbekanntem und erstmals für s-Block-Metall-Scorpionatkomplexe isolierten $\kappa^1\text{C}, \kappa^2\text{N}$ Koordinationsmodus (Tabelle 2.7). Wie aus der Reaktionsgleichung 2.28 ersichtlich wird, bildet sich wiederum ein homoleptischer Komplex, in dem das Zentralion Calcium von zwei Scorpionatliganden und dem Donorsolvensmolekül DME koordiniert ist. Es er-

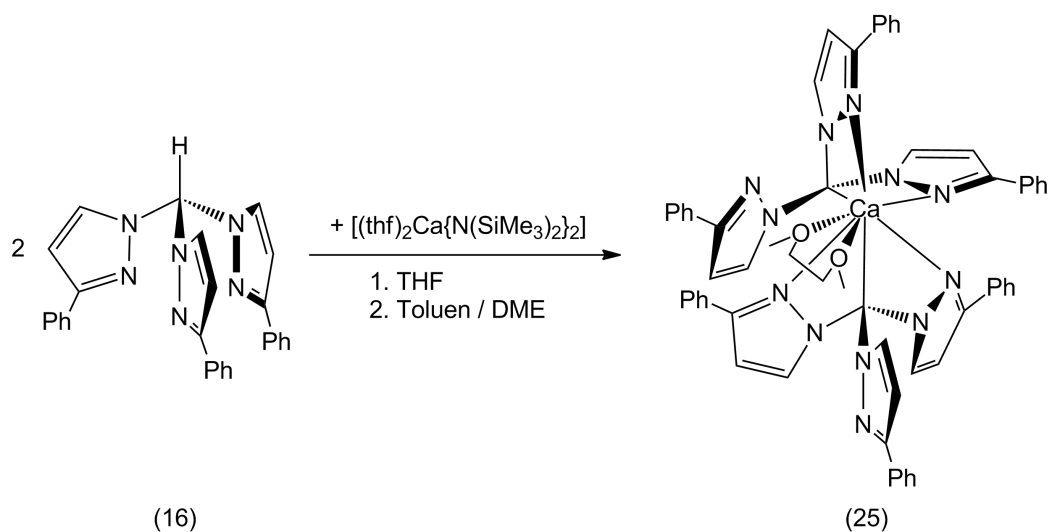


Abbildung 2.28: Reaktion von $[(thf)_2Ca\{N(Si(CH_3)_3)_2\}_2]$ mit Tris(3-phenylpyrazolyl)-methan.

gibt sich eine Koordinationszahl von acht. In der Regel fungieren sterisch nicht anspruchsvolle Tris(pyrazolyl)-methanide, wie das Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)-methanid, als κ^3N -Donoren. Durch sterische Repulsion zwischen zwei Phenyl- beziehungsweise Thienyl-Substituenten ist jeweils eine Pyrazolyl-Einheit der Scorpionate nicht an der Koordination beteiligt. Damit verbunden ist die Begünstigung des κ^1C, κ^2N Koordinationsmodus.

In der Tabelle 2.7 sind alle literaturbekannten Erdalkalimetall-Scorpionatverbindungen aufgelistet. Die Koordinationszahlen der Zentralkationen variieren von 4 bis 8. Die Koordinationszahl ist abhängig vom Raumanspruch der Substituenten am Pyrazol, der Sterik der eingesetzten Co-Liganden und dem Ionenradius des zentralen Erdalkalimetallions. Es fällt auf, dass nur wenige Vertreter vom üblichen κ^3N Koordinationsmodus abweichen. Zunächst ist hierbei das heteroleptische $\{[HC(pz^{Me_2})_3]Mg\{N(SiMe_3)_2\}_2\}$ (Abbildung 2.30) zu nennen. In diesem Molekül koordiniert das Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)-methan über einen κ^2N Modus⁹¹ als bidentater Neutralligand. Grund dafür sind die sperrigen [Bis(trimethyl)silyl]-amid-Ionen, die am Magnesiumion koordiniert sind. Diese drücken nun einen Arm des Tris(pyrazolyl)-methanes

Tabelle 2.7: Übersicht bekannter Erdalkalimetall-tris-(pyrazolyl)methan- und -methanid-Komplexe. Bindungslängen werden in [Å] angegeben. Der Koordinationsmodus ist in Spalte 1 aufgeführt.

Verbindung	Modus	Ae	KZ	Ae-N	Ae-C	Ref.
$\{\text{HC}(\text{pz}^{\text{Me}2})_3\}_2\text{Mg}]^{2+}$	κ^3N	Mg	6	2.168	-	[68]
$[(\text{thf})\text{MgCl}_2\{\text{HC}(\text{pz}^{\text{Me}2})_3\}]$	κ^3N	Mg	6	2.271	-	[68]
$\{\{\text{HC}(\text{pz}^{\text{Me}2})_3\}\text{Mg}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2\}$	κ^2N	Mg	4	2.143	-	[91]
$\{\{\text{Et}_3\text{Al}-\text{C}(\text{pz})_3\}_2\text{Mg}\}$	κ^3N	Mg	6	2.145	-	[93]
$\{\{\text{C}(\text{pz})_3\}_2\text{Mg}\}$	κ^3N	Mg	6	2.145	-	[93]
$\{\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}2})_3\}_2\text{Mg}\}$	κ^3N	Mg	6	2.197	-	[94]
$\{\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}3})_3\}_2\text{Mg}\}$	κ^3N	Mg	6	2.184	-	[95]
$\{\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}2})_3\}_2\text{Mg}\}$	κ^3N	Mg	6	2.189	-	[68]
$\{\{\text{C}(\text{pz})_3\}\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}2}3)\}\text{Mg}\}$	κ^3N	Mg	6	2.177	-	[91]
$\{\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}2})_3\}\text{MgPh}(\text{thf})\}$	κ^3N	Mg	5	2.136	-	[68]
$\{\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}2})_3\}\text{Mg}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}\}$	κ^3N	Mg	4	2.115	-	[91]
$\{\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2\text{Ca}\{\text{CH}_2(\text{C}(\text{O})\text{Me})_2\}\}^{2+}$	κ^3N	Ca	8	2.559	-	[96]
$\{\{\text{HC}(\text{pz}^{\text{Me}2})_3\}\text{Ca}(\text{BF}_4)(\text{thf})_2\}^+$	κ^3N	Ca	6	2.513	-	[22]
$\{\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}2})_3\}_2\text{Ca}\}$	κ^3N	Ca	6	2.448	-	[91]
$\{\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}2})_3\}_2\text{Ca}\}$	κ^3N	Ca	6	2.441	-	[95]
$\{\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}2})_3\}\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}(\text{thf})\}$	κ^3N	Ca	5	2.434	-	[91]
$[(\text{dme})\text{Ca}\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Th}})_3\}_2]$	κ^1C, κ^2N	Ca	8	2.584	2.580	[95]
$[(\text{dme})\text{Ca}\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Ph}})_3\}_2]$	κ^1C, κ^2N	Ca	8	2.622	2.604	[97]
$\{\{\text{HC}(\text{pz})_3\}_2\text{Sr}\{\text{CH}_2(\text{C}(\text{O})\text{Me})_2\}\}^{2+}$	κ^3N	Sr	8	2.684	-	[96]
$\{\{\text{HC}(\text{pz}^{\text{Me}2})_3\}\text{Sr}(\text{O}=\text{CMe}_2)_2\}^{2+}$	κ^3N	Sr	8	2.679	-	[96]
$\{\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}2})_3\}\text{Sr}\}$	κ^3N	Sr	6	2.576	-	[95]
$\{\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}3})_3\}_2\text{Sr}\}$	κ^3N	Sr	6	2.583	-	[95]
$\{\{\text{HC}(\text{pz}^{\text{Me}2})_3\}\text{Sr}(\text{BF}_4)\}$	κ^3N	Sr	8	2.727	-	[96]

aus der Koordinationssphäre und die anderen beiden Pyrazolylreste agieren als κ^2N -Donor. In der Koordinationchemie anionischer Scorpionatverbindungen (Pz_3C^-) der Erdalkalimetalle

wurde bis dahin stets ein κ^3N -Modus beobachtet. Die beiden im Zuge dieser Arbeit synthetisierten und strukturell charakterisierten Verbindungen $[(dme)Ca\{C(pz^{Th})_3\}_2]$ (**26**) und $[(dme)Ca\{C(pz^{Ph})_3\}_2]$ (**25**) widersprechen dieser Beobachtung^{95,97}.

Bei zwei Übergangsmetall-Komplexen wurde dieser Koordinationsmodus bereits von *Mount-*

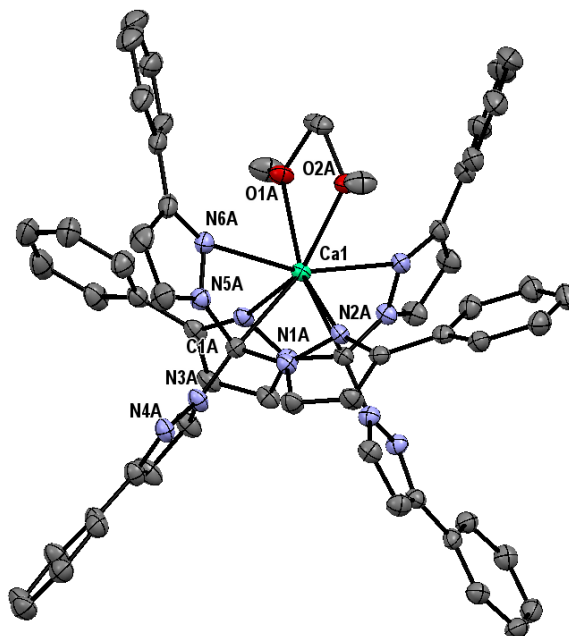


Abbildung 2.29: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(dme)Ca\{C(pz^{Ph})_3\}_2]$ (**25**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Alle Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

ford et al. beschrieben. Es handelt sich zum einem um einen Cadmium(II)-Komplex, der durch Umsetzung des heteroleptischen Komplexes $[\{C(pz^{Me_2})_3\}Cd\{N(SiMe_3)_2\}]$ mit Tris(pyrazolyl)methan erhalten wurde. Hierbei koordinieren zwei „Pyrazolyl-Arme“ bidentat κ^2N und das Methanidkohlenstoff-Atom via κ^1C . Zum anderen fanden *Krummenacher et al.*⁹⁸ einen Gold(I)-Komplex (Abbildung 2.30), bei dem das zentrale Gold(I)-Ion direkt am Methanidkohlenstoff κ^1C koordiniert, die Stickstoffdonoren sind nicht in die Koordinationssphäre eingebunden. Der κ^1C, κ^2N - Bindungsmodus wird außerdem in den Arbeiten von *Cushion*, *Mountford* und *Breher et al.* als Übergangszustand bei der Magnesierung des Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)methans postuliert. Von *Bigmore et al.* durchgeführte DFT-Rechnungen zeigten, dass dieser Koordinationsmodus im Falle des Magnesium der weniger favorisierte ist. Umso erstaunlicher

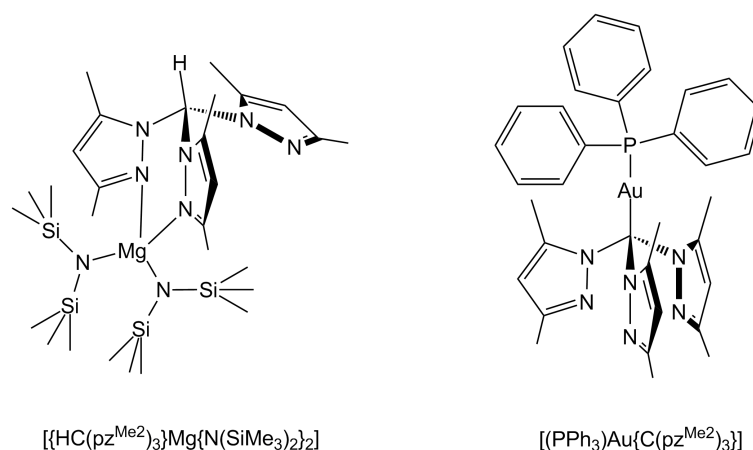


Abbildung 2.30: Beispiele für abweichende Bindungsmodi nach *Bigmore et al.*⁶⁸ und *Krummenacher et al.*⁹⁸

sind die hier bei den Calcium-Derivaten gefundenen Ergebnisse, die durch das analoge Koordinationsverhalten des Tris(3-thienylpyrazolyl)-methanides bestätigt wurden und dem bisher bekannten zu widersprechen scheinen.

Die Bindungslängen der Ca–C-Bindungen entsprechen mit Werten von 2,584(5) Å bis 2,610(6) Å den bisher publizierten Calcium-Kohlenstoff-Bindungslängen in den Arylcalcium-Halogeniden^{39,46} und den Alkylcalcium-Verbindungen wie Bis(trimethylsilyl)methyl - Calcium Ether Addukten^{99–101}. In Tabelle 2.8 sind die verschiedenen Bindungslängen, Koordinationszahlen und die jeweilige Hybridisierung am Kohlenstoff-Atom der Ca–C-Bindung angegeben. Die betragsmäßig größte Bindungslänge wird im etherfreien Calciummethanid $[\text{Ca}\{\text{C}\{\text{SiMe}_3\}_2\{\text{SiMe}_2\text{hpp}\}\}_2]$ erreicht, dies ist zurückzuführen auf den sterisch sehr anspruchsvollen Substituenten an je einer Silyl-Einheit im Molekül. Hierbei koordiniert hpp (1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido-pyrimidin) am zentralem Calciumion und sättigt die Koordinationssphäre ab. Im Vergleich mit den von *Lappert et al.*¹⁰¹ und *Hill et al.*⁹⁹ publizierten Alkylcalcium-Verbindungen sind die Bindungslängen in den Verbindungen und $[(\text{dme})\text{Ca}\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Th}})_3\}_2]$ und $[(\text{dme})\text{Ca}\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Ph}})_3\}_2]$ signifikant verlängert. Dies ist dem sterischen Anspruch des Scorpionatliganden geschuldet.

Bei beiden Molekülstrukturen **25**, **26** fällt auf, dass die Calcium-Kohlenstoffbindungen zu verlängerten Calcium-Stickstoffbindungen führen. Hierbei wirken jeweils zwei Pyrazolylarme als Chelat, der die Koordinationssphäre des Calciums absättigt. Die Bildung des Dialkyl-Calcium-

Tabelle 2.8: Übersicht publizierter Ca-C-Bindungslängen angegeben in [Å].

Ca-Verbindung	Ca–C [Å]	Hybr. am C	KZ	Ref.
$[(\text{diox})_2\text{Ca}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$	2,48(5)	sp^3	4	[101]
$[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$	2,4930(18)	sp^3	4	[99]
$[(\text{thf})_4\text{Ca}(\text{I})\text{Ph}]$	2,581(3)	sp^2	6	[102]
$[(\text{dme})\text{Ca}\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Th}})_3\}_2]$	2,580(3)	sp^3	8	[103]
$[(\text{dme})\text{Ca}\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Ph}})_3\}_2]$	2,610(2)	sp^3	8	[97]
$[\text{Ca}(\text{C}\{\text{SiMe}_3\}_2\{\text{SiMe}_2\text{hpp}\})_2]$	2,664(2)	sp^3	4	[100]

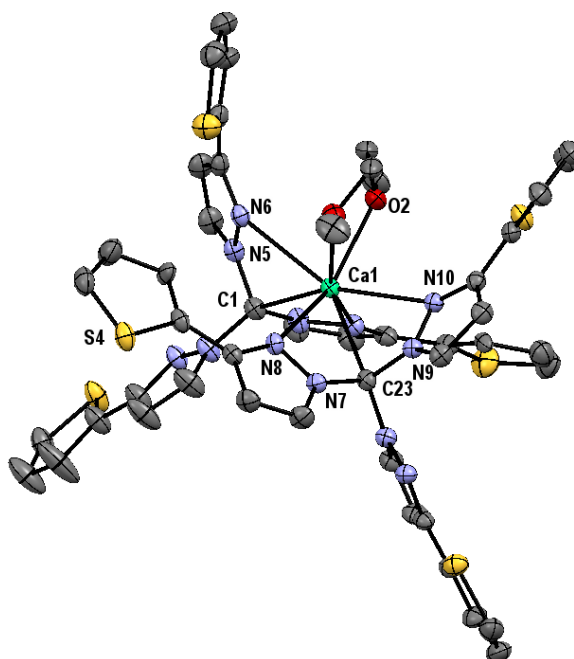


Abbildung 2.31: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(\text{dme})\text{Ca}\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Th}})_3\}_2]$ (**26**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Alle Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Komplexes wird weiterhin durch die Umgebung am zentralen Kohlenstoffatom begünstigt. Bei Betrachtung der NCN-Winkel zu den Pyrazoleinheiten wird eine nahezu ideal tetraedrische Umgebung des Kohlenstoffatoms deutlich. Dies lässt vermuten, dass die negative Ladung

nicht in die Pyrazoleinheiten verschoben wurde sondern am Kohlenstoffatom lokalisiert bleibt. Die Bindungslängen zu den Sauerstoffatomen des Dimethoxyethans sind mit 2.463(2) Å im erwarteten Bereich. Formal kann man aufgrund der Erkenntnisse über die strukturelle Beschaffenheit des Komplexes von einer 6+2-Koordination des Calciumions sprechen, da sechs kurze und zwei deutlich aufgeweitete Bindungen zum zentralen Calciumion beobachtet werden.

Der durch die Koordination von DME am Calcium entstehende Raum gibt Anlass zu der Annahme, dass größere Donorliganden die Bildung des homoleptischen Komplexes inhibieren. Durch die Substitution des DME durch das sterisch anspruchsvollere Tetramethyl-ethylen-diamin sollte dies erreicht werden. Das hieraus resultierende Reaktionsprodukt entsprach jedoch nicht den Erwartungen, sondern es wird hierbei ein Abbau der Scorpionatverbindung, bei

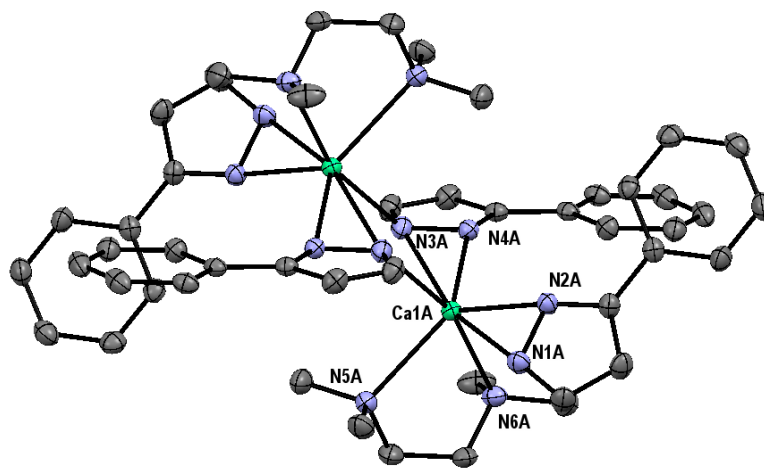


Abbildung 2.32: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(\text{tmeda})\text{Ca}(\text{pz}^{\text{Ph}})_2]_2$ (**27**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Das gezeigte Molekül besitzt eine Inversionssymmetrie $(-x, -y+1, -z+1)$.

Raumtemperatur, initiiert. Es bildet sich ein zweikerniger Calcium-Pyrazolat-Komplex, dessen Koordinationssphäre mit zwei TMEDA-Molekülen abgesättigt wird. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.32 wiedergegeben, für nähere Diskussionen sei aber auf das Kapitel 2.5 (Metallpyrazolate) verwiesen. Der Abbau folgt der in Abbildung 2.33 dargestellten Reaktionsgleichung. Die Abbaureaktion ist ebenfalls für das Thienyl-Derivat (**31**) verfolgbare. Zur

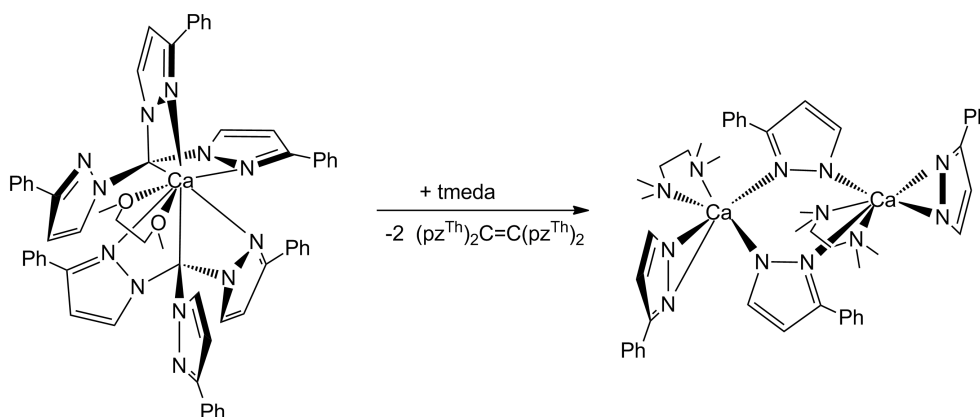


Abbildung 2.33: Reaktionsgleichung zur Abbaureaktion von $[(dme)Ca\{C(pz^{Ph})_3\}_2]$ und zur Bildung von $[(tmeda)Ca(pz^{Ph})_2]_2$.

Identifizierung weiterer Abbauprodukte wurden weitere Kristallisationsversuche mit der Reaktionslösung unternommen. So gelang uns die Isolierung und Identifizierung des zweiten Zerfallsproduktes **29** (Abbildung 2.34) in Form einer Tetrakispyrazolyl-Ethen-Spezies. Das bei einem Bindungsbruch des Scorpionats zwischen Methanid-Kohlenstoffatom und Pyrazolylstickstoffatom entstehende Carben dimerisiert sehr schnell zum Tetra-bis(pyrazolyl)-substituierten Ethen. Der C=C-Bindungsabstand in der Ethen-Einheit entspricht mit $1,33(1) \text{ \AA}$ der charakteristischen Länge einer C=C-Doppelbindung. Die Molekülstruktur bestätigte den postulierten Mechanismus zum Abbau der Scorpionatverbindungen. Die entsprechenden Reaktionslösungen waren immer intensiv gefärbt, was Anlass gab, Nebenreaktionen zu vermuten. Die entsprechenden Abbauprodukte konnten nach Hydrolyse und Extraktion, auch in anderen Ansätzen mit Hilfe von massenspektrometrischen Methoden nachgewiesen werden⁹⁷. Dies wiederum stellte einen weiteren Beleg für den postulierten Mechanismus dar. Diese Befunde ergaben ein völlig neues Bild hinsichtlich der Reaktivität und Stabilität der sterisch anspruchsvolleren Aryl-substituierten Scorpionat-Liganden. Aufgrund der beobachteten Abbaureaktionen mussten Strategien zur Stabilisierung der instabilen homoleptischen Komplexe gefunden werden. Die Möglichkeiten sind in Abbildung 2.35 schematisch zusammengefasst. Die Synthese des angestrebten heteroleptischen Komplexes, wie auch unter den Strategien erwähnt, gelang auch unter verschiedenen eingesetzten Stöchiometrien nicht. Der Einsatz von größeren Co-Liganden als DME, beispielsweise TMEDA, führte zur Degradation des homoleptischen Komplexes. Da ein Pyrazolyl-Arm nicht an der Koordination am

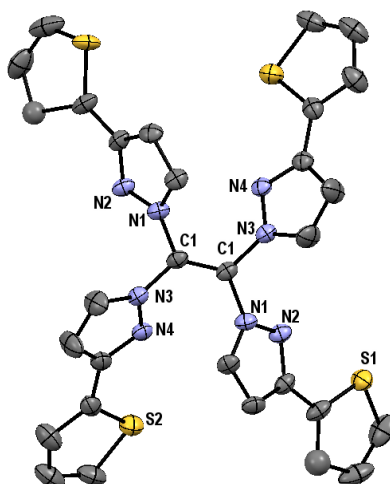


Abbildung 2.34: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Tetrakis(3-thienylpyrazolyl)ethen (**29**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Symmetrierelevante Atome (-x, -y, -z+0,5) sind mit A gekennzeichnet.

zentralem Calciumion beteiligt ist, kann diese durch einen Substituenten ersetzt werden, der zur Delokalisation der Ladung und der damit verbundenen Reduzierung der Nucleophilie des Carbanions beiträgt. Die sukzessive Umsetzung der möglichen Strategien führte zur Synthese von α, α -Bis(thienylpyrazolyl)-phenylmethan. Die Metallierungsstudien erfolgten bei

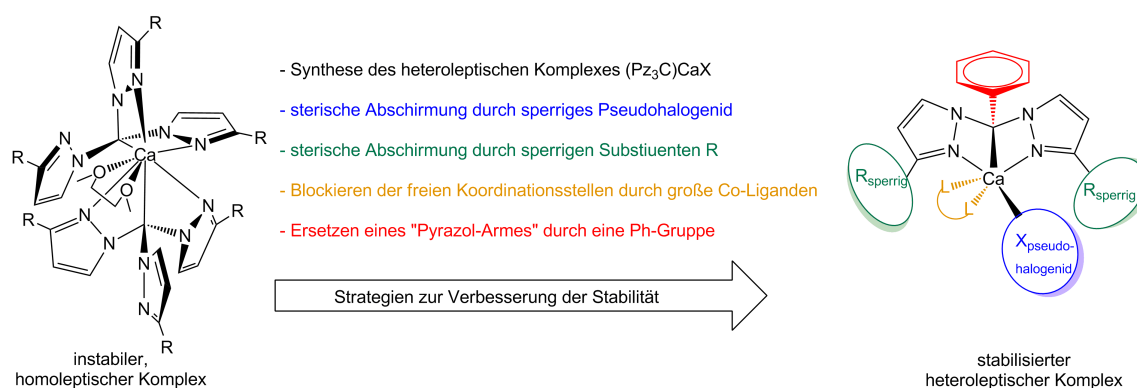


Abbildung 2.35: Strategien zur Stabilisierung homoleptischer Tris(pyrazolyl)methanid-Komplexe.

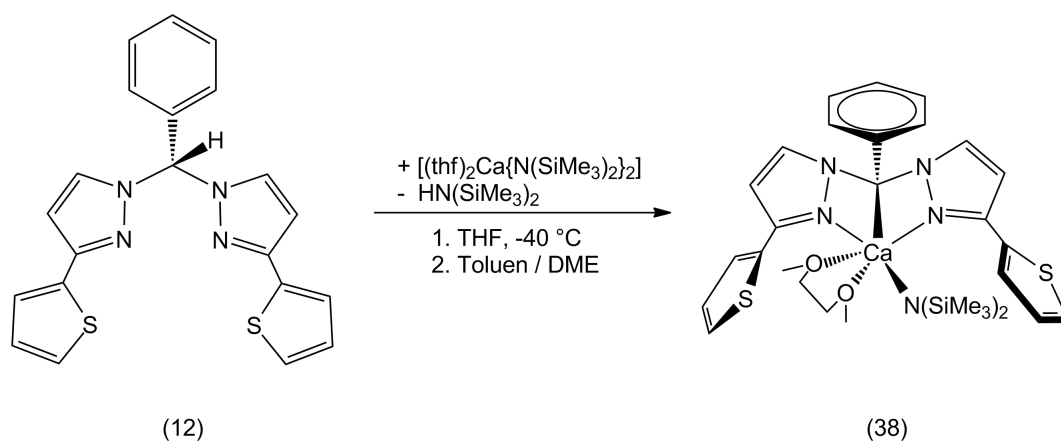


Abbildung 2.36: Reaktionsgleichung zur Synthese von $[(dme)Ca\{C(pz^{Th})_2Ph\}\{N(SiMe_3)_2\}]$.

Tabelle 2.9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindungen $[(dme)Ca\{C(pz^{Th})_2Ph\}\{N(SiMe_3)_2\}]$ (**38**) und $[(dme)Ca\{C(pz^{Th})_3\}_2]$ (**26**) im Vergleich.

Abstand [Å]	(38)	(26)
Ca-C1	2,6278(16)	2,580(3)
Ca-N4	2,5460(13)	2,696(2)
Ca-N2	2,5135(13)	2,584(2)
Ca-N5	2,3170(13)	-
C1-N1	1,4464(19)	1,452(2)
C1-N3	1,4413(19)	1,446(4)
Winkel [°]		
N3-C1-N3	112,17(13)	110,1(2)
Ca-C1-X	X=C16: 126,95(10)	X=N5: 133,43(19)
C1-Ca-N2	55,67(4)	55,28(9)
C1-Ca-N4	55,15(4)	52,12(9)

-40°C in THF als Lösungsmittel, gefolgt von einem Lösungsmittelwechsel zu Toluol und DME im Verhältnis von 4:1. Aus dieser Lösung kristallisierte das Produkt in Form von gelben Kristallen. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 2.36 dargestellt. Die niedrigen Temperaturen, die für die Umsetzungen und Aufarbeitung der Verbindungen gewählt wurden,

beruhen auf Erfahrungen, die bei der Synthese der Scorpionatverbindungen **25** und **26** gemacht wurden. Diese waren, wie beschrieben, sehr empfindlich und nur bei sehr niedrigen Temperaturen von -20°C in Lösung zu stabilisieren. Die nach Einkristallröntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülstruktur des Benzyl-Calciumderivates ist in Abbildung 2.37 dargestellt. Das Bis(thienylpyrazolyl)-methanid-Anion koordiniert *facial* am zentralen Calciumion im

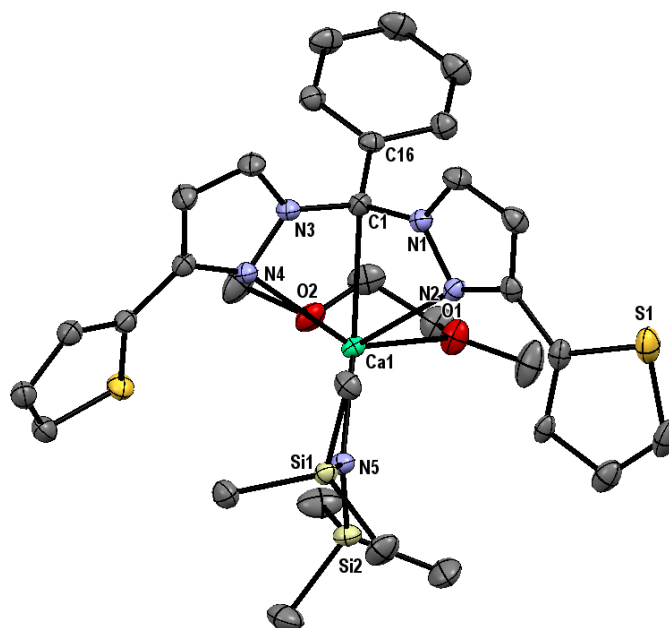


Abbildung 2.37: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(\text{dme})\text{Ca}\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Th}})_2\text{Ph}\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**38**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

einzigartigem $\kappa^2\text{N}, \kappa^1\text{C}$ -Bindungsmodus., welches im Molekül die Koordinationszahl 6 aufweist. Die verzerrt oktaedrische Koordinationsphäre wird durch den sterisch anspruchsvollen Bis(trimethylsilyl)amido-Liganden und bidentat koordinierendes DME komplettiert. Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel der Verbindung **38** und zu Vergleichszwecken der Verbindung **26**, sind in Tabelle 2.9 aufgeführt. Die Bindungslänge der Ca1-C1-Bindung mit einem Betrag von $2,6278(16)\text{\AA}$ ist vergleichbar mit den Bindungslängen der bereits bekannten Benzylcalcium-Derivate^{64–66,104–107}. Aufgrund der elektrostatischen Anziehung ist die Bindungslänge Ca-N5 zum Stickstoffatom des Bis(trimethylsilyl)-amid-Ions ($2,3170(13)\text{\AA}$) si-

gnifikant kürzer im Vergleich zur Bindungslänge zu den neutralen Pyrazolyl-Stickstoffatomen ($2,5135(13)\text{\AA}$, $2,5460(13)\text{\AA}$). Ebenfalls wird, wie bei s-Block-Metallbis(trimethylsilyl)-amiden mit stark ionischem Charakter beobachtet worden ist¹⁰⁸, die N-Si-Bindungslänge verkürzt. Die resultiert wiederum aus der elektrostatischen Anziehung und Hyperkonjugation des $p_z(\text{N})$ lone pairs in das σ^* -Orbital der Si-C-Bindungen der Trimethylsilyl-Gruppen. Die Sterik des Komplexes verursacht des weiteren signifikant unterschiedliche Ca-N5-Si1 und Ca-N5-Si2 Winkelgrößen von $113,09(7)^\circ$ und $122,02(7)^\circ$. Dies ist auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung **38** zu erkennen. Die Signale der Methylprotonen der Trimethylsilyleinheiten bei $\sigma = 0,01\text{ppm}$ und $\sigma = 0,05\text{ppm}$ verifizieren die gedrängte Koordinationssphäre um das zentrale Calciumion. Im Vergleich zum α, α -Bis(thienylpyrazolyl)toluen ist die C1-C16-Bindungslänge in Verbindung **38** um $0,07\text{\AA}$ auf $1,451(2)\text{\AA}$ verkürzt. Die Verkürzung dieser Bindung ist ein Charakteristikum von Benzylcalcium-Verbindungen, unabhängig von der Substitution der Substrate, wie aus Tabelle 2.10 zu erkennen ist. Sogar verbrückend koordinierende Benzyl-Liganden zeigen vergleichbare Bindungslängen, ungeachtet der verzerrt tetraedrischen Umgebung des α C-Atoms⁶⁵. Die gelbe Färbung des kristallinen Feststoffes der Verbindung **38** spricht für eine ausgedehnte Ladungsdelokalisation im Benzyl-Anion und wird für Benzylcalcium-Verbindungen und Benzylanthanid-Verbindungen beschrieben¹⁰⁹.

Tabelle 2.10: Vergleich der Ca-C_{Alkyl} Bindungslängen in Benzylcalciumderivaten unter Berücksichtigung des Koordinationsmodus (Modus) und der Koordinationszahl (KZ).

Verbindung	KZ	Modus	Ca-C _{Alkyl}	C _α -C _{ipso}	Ref.
[(thf) ₄ Ca(Bz) ₂]	6	η ¹	256.8(5)-259.5(5)	141.1(8)-143.6(7)	[104]
[(thf) ₄ Ca(CH ₂ C ₆ H ₄ -4-tBu) ₂]	6	η ¹	259.2(3),260.2(3)	143.(4),143.3(4)	[104]
[(thf) ₂ Ca(CH ₂ C ₆ H ₄ -2-(NMe ₂) ₂)]	6	κC, κN	k.A.	k.A.	[66]
[(thf) ₂ Ca{CH(SiMe ₃)C ₆ H ₄ -2-NMe ₂ } ₂]	6	κC, κN	261.8(3),263.8(3)	144.5(3),145.3(3)	[64]
[(thf) ₂ Ca{C(SiMe ₃) ₂ C ₆ H ₅ } ₂]	4+4	η ³	264.9(2)	144.6(3)	[105]
[(Me ₄ EtC ₅)Ca(μ-CH ₂ C ₆ H ₄ -2-NMe ₂) ₂]	6	μ - C	260.7(2),262.1(2)	145.3(2)	[65]
[(thf)Ca{CHPPh ₂ }C ₆ H ₄ -2-O] ₂]	6	κC, κO, κP	259.1(5)	148.4(7)	[106]
[(dme)Ca{C(pz Th) ₂ Ph}{N(SiMe ₃) ₂ }]	6	κC, κ ² N	262.8(2)	145.1(2)	[103]
[Ca{(μ-Bz) ₄ Li(tmeda)} ₂]	4+4	η ²	261.0(5)	144.5(8)	[107]
[Na(OEt ₂)]Ca{CH(PPh ₂)C ₆ H ₄ -2-OMe} ₃]	6	κC, κO	253.2(4)-257.3(4)	145.(5)-145.8(5)	[106]

Mit dem Wissen über Abbaumechanismen der Scorpionatverbindungen der zweiten Hauptgruppe wird die Entstehung einer Molekülstruktur eines dreikernigen Strontiumkomplexes erklärbar¹¹⁰. Hierbei wurden in der Molekülstruktur Pyrazolat-Ionen gefunden, die anhand der eingesetzten Edukte nicht nachvollziehbar waren. Dieser Komplex fällt jedoch nur in sehr kleinen Mengen an und entzog sich einer spektroskopischen Charakterisierung. Die Reaktionsgleichung zur Synthese dieses Zwischenproduktes der Abbaureaktion ist in Abbildung 2.38 dargestellt und zeigt das kristalline Zwischenprodukt des Abbaus der Tris(pyrazolyl)-methanid-

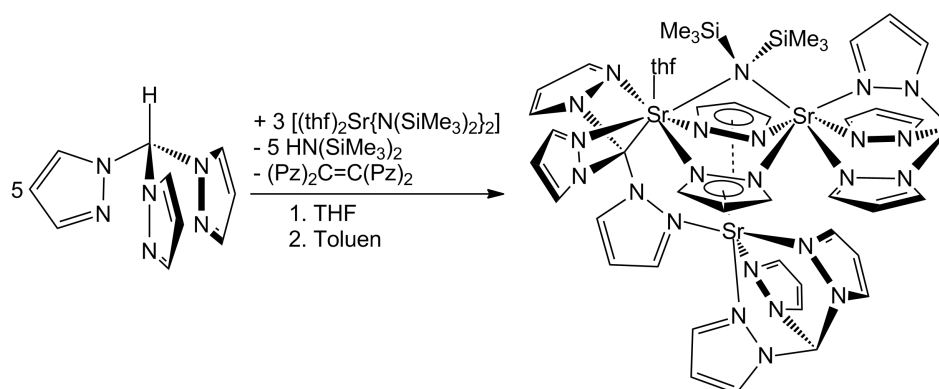


Abbildung 2.38: Reaktionsgleichung zur Bildung eines Zwischenproduktes der Abbaukaskade.

Liganden zum Strontium-bispyrazolat und dem bereits bekannten Tetrakis(pyrazolyl)-ethen¹¹¹. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.39 gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen sind in der Tabelle 2.11 aufgeführt. Jedes Strontium-Ion ist in dieser Verbindung verschieden koordiniert. Der Ligand bindet im $\kappa^2N, \kappa C$ -Modus am Sr1, jedoch nicht nur an einen Liganden. Die Länge der Sr1-C1-Bindung beträgt 2,829(5) Å und liegt damit im oberen Bereich bisher beobachteter Sr–C σ -Bindungen^{42,99,110,112}, beispielsweise beträgt die Bindungslänge im [(thf)₂Sr{CH(Si(CH₃)₂)₂}₂] 2,693(3) Å.

Die Koordinationssphäre des Strontiums (Sr1) wird durch ein thf-Molekül und ein verbrückend zwischen Sr1-Atom und Sr3-Atom koordinierendes Bis(trimethylsilyl)amid-Ion abgesättigt. Die zentralen Pyrazolat-Ionen verbrücken ebenfalls *exo*-bidentat die beiden Strontiumzentren miteinander. Das Sr3-Atom wird in dem ursprünglich erwarteten κ^3N -Modus eines Tris(pyrazolyl)-methanid-Ions gebunden. Als besonders und einzigartig ist der Koordinationsmodus des Sr2-Zentrums anzusehen. Dieses Strontium-Ion bindet, genau wie Sr3, über κ^3N -Modus an ein Tris(pyrazolyl)-methanid-Ion, des Weiteren κ^1N zu einem weite-

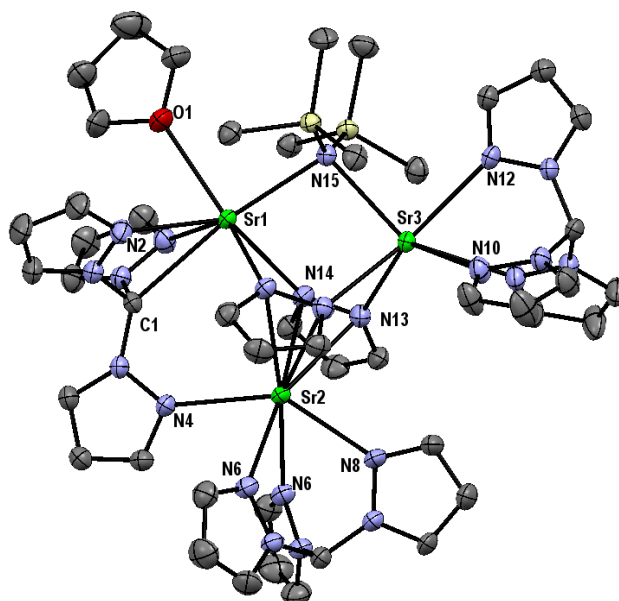


Abbildung 2.39: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Sr}_3(\text{pz})_2(\text{C}(\text{pz})_3)(\text{N}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2(\text{thf}))]$ (**34**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Tabelle 2.11: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindung $[\text{Sr}_3(\text{pz})_2(\text{C}(\text{pz})_3)(\text{N}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2(\text{thf}))]$.

Bindungslänge [Å]		Bindungslänge [Å]	
Sr1-C1	2,829(5)	Sr2-N13	2,808(3)
Sr1-O1	2,690(4)	Sr2-N14	2,792(3)
Sr1-N15	2,665(4)	Sr3-N15	2,677(4)
Sr1-N14	2,661(3)	Sr3-N12	2,671(5)
Sr3-N10	2,692(3)	Sr3-N10A	2,692(3)

ren Tris(pyrazolyl)-methanid-Liganden. Die beiden verbrückenden Pyrazolat-Ionen zwischen Sr1 und Sr3 werden von Sr2 *side-on* gebunden. Daraus resultiert eine gewinkelte 1,1',2,2'-Tetraazastrontiocen-Unterstruktur. Ein aktuelles Beispiel zeigt dein η^5 Bindungsmodus bei

Diazaphospholen, die Calciumkomplexe mit η^5 -koordiniertem Zentralteilchen zeigten¹¹³. Der hier auftretende η^5 -Bindungsmodus ist bislang für Metallpyrazolate, sowie s-Block-Metallsandwich-Komplexe, sehr selten beobachtet worden¹¹⁴. Durch die sehr hohe Koordinationszahl wird der Abstand von Sr2 zu den Centroiden der Pyrazolate (2,851 Å), im Vergleich zu den bekannten Strontiocenderivaten (2,5-2,7 Å)^{115,116}, signifikant verlängert. Interessanterweise treten in diesem Molekül beide bisher beobachteten Bindungsmodi der Tris(pyrazolyl)-methane (κ^3N und $\kappa^1C\kappa^2N$) auf. Die Molekülstruktur gibt einen Einblick in die Abbaureaktion der Tris(pyrazolyl)-methanide.

Um das unterschiedliche Koordinationsverhalten und die daraus resultierende Abbaureaktion zu studieren, wurden quantenchemische Rechnungen (B3CPP/aug-cc-PVTZ, MP2/aug-cc) durchgeführt⁹⁵. Sehr vereinfacht beschrieben stellt ein Tris(pyrazolyl)methan ein Lewis-Säure-Base-Addukt dar, bestehend aus dem Lewis-saurem Bis(pyrazolyl)-carben und dem entsprechenden Lewis-basischen Pyrazolat-Ion. Vorhergehende theoretische Berechnungen zeigen, dass die Energie des Singulett-Zustandes des Diaminocarbens (H_2N)₂C, unabhängig von der Wahl des Basissatzes, signifikant geringer ist als der Triplett-Zustand (52.0 kcal/mol - 57.1 kcal/mol). Auf dieser Grundlage könnten die Tris(pyrazolyl)-methanide in ihre Bestandteile dissoziieren. Die Dimerisierung des Carbens zum Tetrakis(pyrazolyl)-ethen entzieht das Carben dem Gleichgewicht. Aus diesen Erkenntnissen heraus wurden die Rechnungen für die Abbaureaktionen des Tris(amino)-methanides und des Tris(pyrazolyl)-methanides durchgeführt. Der Singulett-Zustand wird durch Charge-Transfer vom *lone pair* des Stickstoffatoms auf das freie p-Orbital des Carben-Kohlenstoffatoms stabilisiert. Somit ist der Zerfall der Methanide erleichtert. Es stellt sich heraus, dass ein einfacher Zerfall, wie in Weg 1 in der Abbildung 2.40 gezeigt wird, die ungünstigste Variante darstellt, wohingegen Weg 2 als favorisierter Weg am Metallion hervorgeht. Die entsprechenden berechneten Werte finden sich in Tabelle 2.12 wieder.

Bezieht man nun diese Erkenntnisse auf die bis hierhin synthetisierten Derivate, erklären die bisherigen Rechnungen lediglich, dass ein Abbau möglicherweise energetisch bevorzugt ist. Jedoch zeigen die praktisch gewonnenen Erkenntnisse, dass die Methyl-substituierten Tris(pyrazolyl)-methanide relativ stabil sind, wohingegen sich die Phenyl- oder Thienyl-substituierten Derivate zersetzen. Anzunehmen ist, dass ein Hauptgrund der veränderte Koordinationsmodus darstellt. Der Abbau wurde am Beispiel von Verbindung **25** mit quantenchemischen Methoden

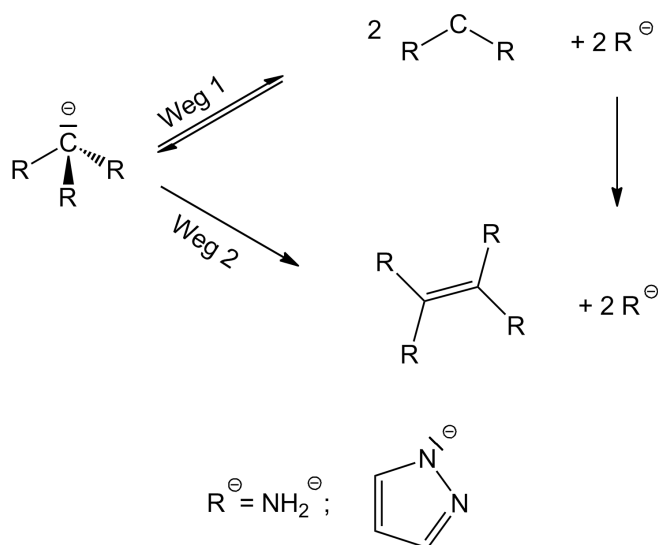


Abbildung 2.40: Reaktionspfade zur Grundlage der quantenchemischen Berechnungen

Tabelle 2.12: Berechnete Enthalpien (freie Gibbs Enthalpien) zum, in Abbildung 2.40 gezeigten, Abbauweg der Tris(pyrazolyl)methane anhand von B3LYP und MP2 Methoden und dem Basissatz aug-cc-pVTZ. Alle Energien sind in kJ/mol angegeben.

Substituent R	Methode	Weg 1	Weg 2
Amid	B3LYP	72 (27)	-23 (-61)
Amid	MP2	98 (53)	-40 (-77)
Pyrazolat	B3LYP	133 (84)	-46 (-93)

(B3LYP/6-31++G**) untersucht. Es wurden zwei verschiedene Reaktionspfade berechnet. Das Ergebnis ist in dem Schema in Abbildung 2.41 dargestellt. Beide möglichen Wege gehen davon aus, dass beim initialen Schritt das Methanid-Ion $[C(pz^{Ph})_3]^{-}$ in das Singulett-Carben $[:C(pz^{Ph})_2]$ und Pyrazolat-Ion $(pz^{Ph})^{-}$ dissoziiert. Der favorisierte Reaktionsweg, der, wie im Schema dargestellt, von Zustand A über B und D zu E führt, beinhaltet den Zerfall, der intramolekular geschieht. Die beiden entstehenden Carbene verbleiben in der Koordinationssphäre des Calciums, wie in Zustand B dargestellt. Es schließt sich eine intramolekulare Umlagerung an, die nahezu energieneutral verläuft. Im Zustand D ist eine relative räumliche Nähe zwischen beiden Carben-Kohlenstoffatomen vorhanden, wodurch die Bildung des Tetrakis(pyrazolyl)-

ethen-derivates begünstigt wird. Das entsprechende Calcium-bis(pyrazolat) verbleibt. Die Bildung des freien Carbens und Calcium-bis(pyrazolates), wie in Zustand C aufgezeigt, ist energetisch nicht favorisiert. Wie durch *Arduengo et al.*¹¹⁷, *Schumann et al.*¹¹⁸ und *Köcher et*

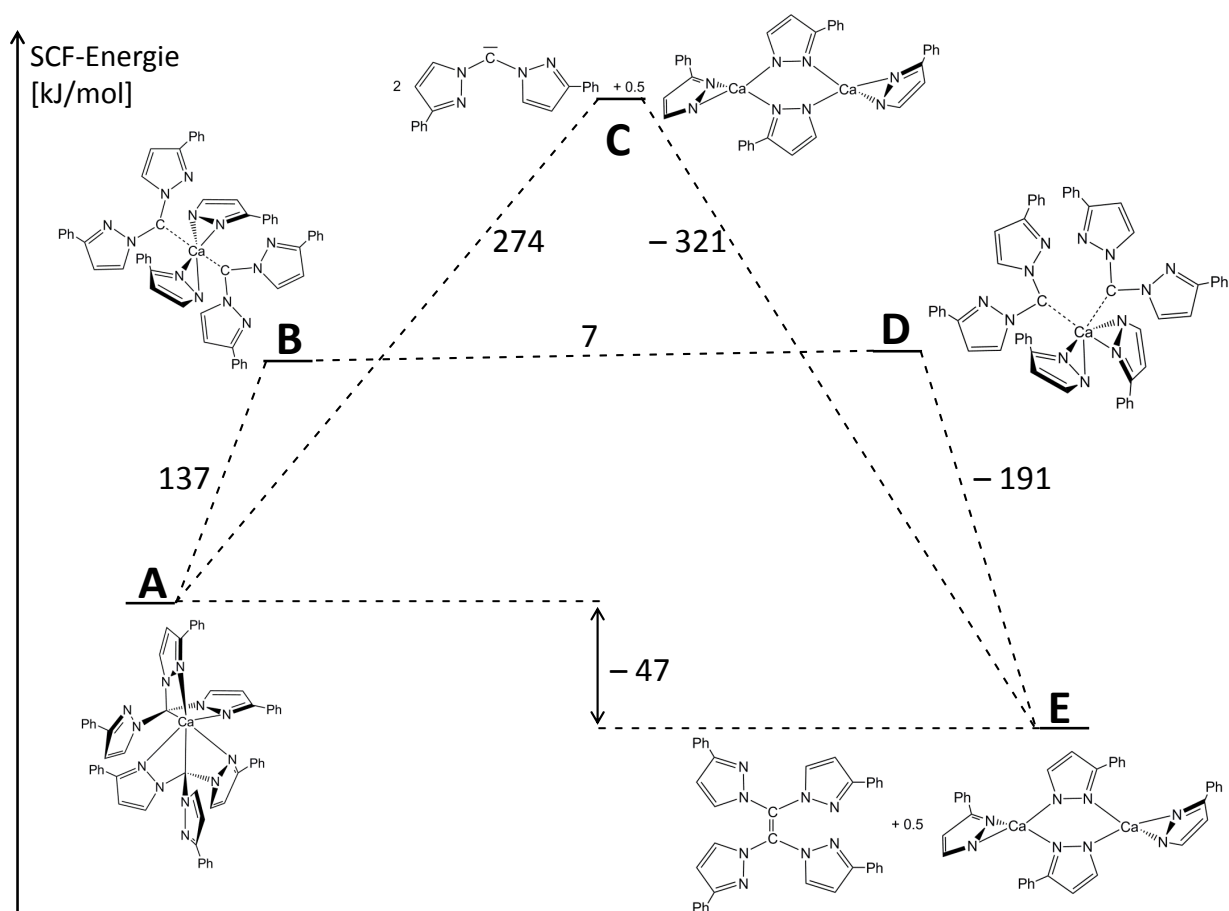


Abbildung 2.41: Berechnetes Energieschema (B3LYP/6-++31G**) zum Abbau der Scorpionatkomplexe

*al.*¹¹⁹ bereits beschrieben, stellen Carbene potentielle Liganden für Calcium-Ionen dar. Aber durch die hier vorherrschende räumliche Nähe zweier dieser Carbene sowie deren unzureichende Stabilisierung ist die Dimerisierung bevorzugt. Alkene sind allgemein sehr wenig etablierte Liganden in der Erdalkalimetall-basierten Koordinationschemie, da sie leicht von stärkeren Lewis-Basen wie Ethern oder Aminen verdrängt werden. Betrachtet man die Sterik der eingesetzten Methane, so erkennt man, dass bei Alkyl-substituierten Tris(pyrazolyl)-methaniden das Methanidkohlenstoffatom in sehr weiter räumlicher Entfernung vom koordinierenden Metall und außerhalb der Koordinationssphäre des Metalls befindet. Dies behindert die intra-

molekulare Umlagerung und den dementsprechenden Abbau. Ebenfalls die Möglichkeit einer intermolekularen Reaktion wird durch die Methylgruppen in 5-Position sterisch gehemmt, hier sei wieder der berechnete *Tolman'sche* Kegelwinkel erwähnt, mit dem sich *Breher et al.* bereits beschäftigte^{92,93}.

Im Gegensatz dazu wirkt sich die Substitution mit Phenyl- und Thienylgruppen und der daraus resultierende +M-Effekt auf die Pyrazolylringe dahingehend aus, dass die Ladungsdichte in den Ringen steigt. Infolgedessen wird die Degradation des Methanides durch die ansteigende elektrostatische Repulsion zwischen elektronenreichen Pyrazolyl-Gruppen und dem negativ geladenen Methanid-Kohlenstoff gefördert.

Tabelle 2.13: Ausgewählte Parameter quantenchemischer Rechnungen. Alle Energien sind in kJ/mol angegeben.

	Tris(amido)-methanid		Tris(pyrazolyl)-methanid	
	Weg 1	Weg 2	Weg 1	Weg 2
SCF	86	-8	141	-43
Zero	69	-27	132	-47
dH	72	-23	133	-46
dG	27	-61	84	-93

Die entstandenen Pyrazolathaltigen-Abbau-Produkte wurden, um einen anderen Weg als über die Zersetzung der Scorpionatkomplexe zu beschreiben, durch Metallierung der entsprechenden Pyrazole separat präpariert. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit den entstandenen Erdalkalimetallpyrazolaten.

2.5 Synthese der Erdalkalimetallpyrazolate

Zur Vervollständigung der Analytik der bei den Abbaureaktionen der Scorpionat-Komplexe entstehenden Pyrazolat-Verbindungen wurden diese *via* direkter Metallierung aus der Pyrazolkomponente mit den entsprechenden Erdalkalimetallamiden $[(L)_n Ae\{N(SiMe_3)_2\}]$ oder Di-*n*-butylmagnesium synthetisiert. Schematisch sind die Umsetzungen von 3(5)-(Thien-2-yl)pyrazol in Abbildung 2.42 dargestellt.

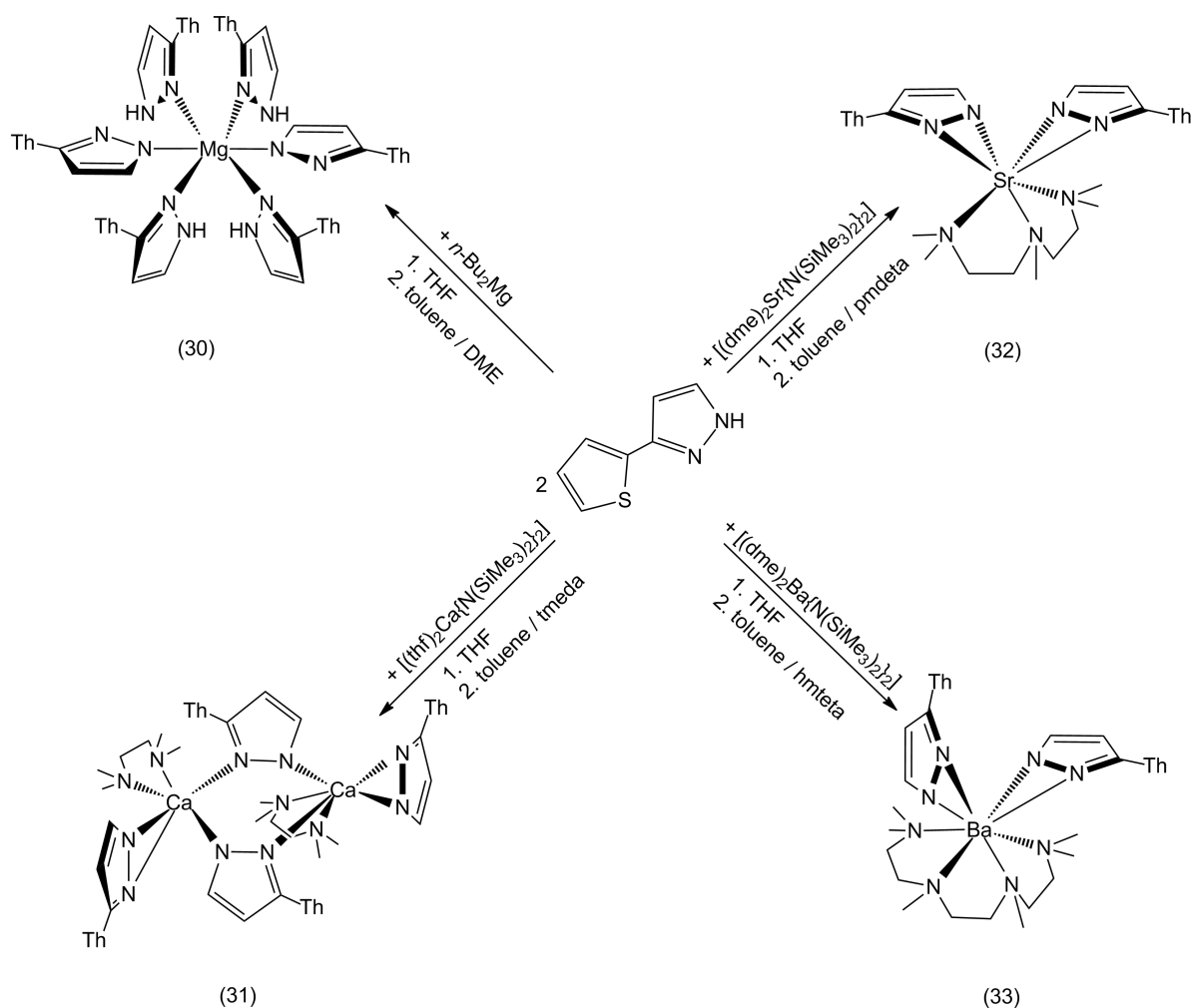


Abbildung 2.42: Übersicht zur Synthese der Metallpyrazolate **30-33**

Durch die Reaktion von Di-*n*-butylmagnesium mit 3(5)-(Thienyl)pyrazol im Verhältnis 1:2 konnte die Magnesiumverbindung der Zusammensetzung $[\text{Mg}(\text{pz}^{\text{Th}})_2(\text{Hpz}^{\text{th}})_4]$ (**30**) syntheti-

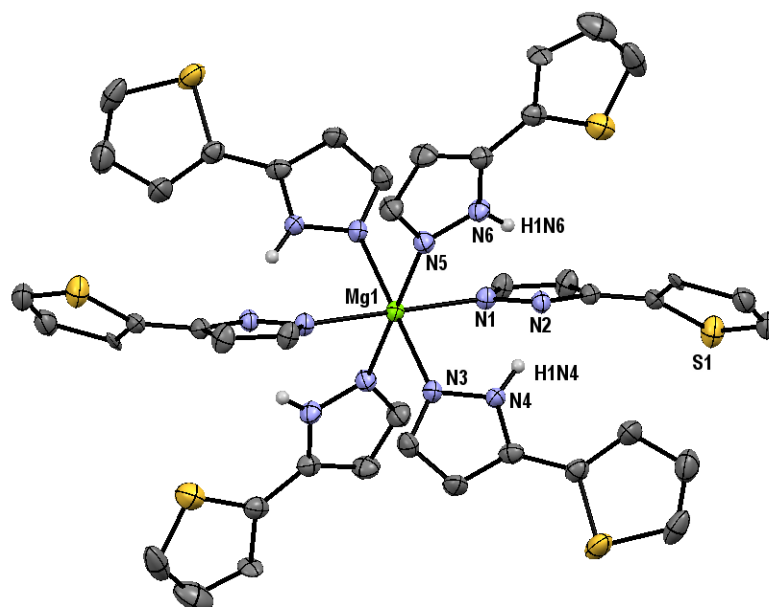


Abbildung 2.43: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Mg}(\text{pz}^{\text{Th}})_2(\text{Hpz}^{\text{Th}})_4]$ (**30**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur die N-H Wasserstoffatome dargestellt. Die Radien der dargestellten Wasserstoffatome sind arbiträr. Das Molekül wird durch die Symmetrieoperationen $(-x+2, -y+1, -z+1)$ vervollständigt.

sirt werden. Von Pyrazolatkomplexen ähnlicher Zusammensetzung berichteten bereits *Ruhlandt-Senge et al.*^{120,121}. *Ruhlandt-Senge et al.* präparierten die entsprechenden Derivate $[\text{Ae}(\text{pz}^{\text{Me}2})_2(\text{Hpz}^{\text{Me}2})_4]$ ($\text{Ae} = \text{Ca}, \text{Sr}$) bei der gezielten Umsetzung von Metallamid mit den Pyrazolen im Verhältnis 1:6, die größten Ausbeuten der Pyrazolatverbindungen wurden jedoch bei einem eingesetztem Verhältnis von 1:2,5 erhalten¹²¹. In der Molekülstruktur sind die Liganden oktaedrisch angeordnet. Des Weiteren beobachtet man unterschiedliche Bindungslängen zwischen Magnesiumion und den neutralen beziehungsweise anionischen Pyrazollyliganden. Die Bindungslängen unterscheiden sich um circa 0,049 Å. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.14 zusammengestellt.

Die verbreiterten Signale im ^1H -NMR-Spektrum deuten auf dynamische Prozesse hin, woraufhin temperaturabhängige NMR-Spektren aufgenommen wurden. In Abbildung 2.44 sind Ausschnitte der ^1H -NMR-Spektren für die Temperaturen von 323 K, 273 K und 232 K dar-

Tabelle 2.14: Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°] der Verbindung $[\text{Mg}(\text{pz}^{\text{Th}})_2(\text{Hpz}^{\text{Th}})_4]$ (**30**).

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Mg-N1	2,163(3)	N1A-Mg-N1	179,999(1)
Mg-N3	2,212(3)	N1-Mg-N5	91,60(12)
Mg-N3A	2,212(3)	N1-Mg-N3	90,89(12)
Mg-N1A	2,163(3)	N5A-Mg-N3A	87,65(12)

Tabelle 2.15: Klassifizierung der Wasserstoffbrücken nach *Jeffrey*¹²²

Kriterium	starke H-Brücke	mittelstarke H-Brücke	schwache H-Brücke
Wechselwirkungstyp	stark kovalent	hauptsächlich elektrostatisch	elektrostatisch
Beispiele	$[\text{F} \cdots \text{H} \cdots \text{F}]^-$ $[\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}]^+$ $\text{P}-\text{OH} \cdots \text{O}=\text{P}$	$\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$ $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}$ $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}-\text{H}$	$\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$ $\text{O}-\text{H} \cdots \text{P}$
Bindungslängen $\text{H} \cdots \text{A}$ [Å]	1,2 - 1,5	1,5 - 2,2	> 2,2
X-H im Vergleich zu $\text{H} \cdots \text{A}$	$\text{X}-\text{H} \approx \text{H} \cdots \text{A}$	$\text{X}-\text{H} < \text{H} \cdots \text{A}$	$\text{X}-\text{H} \ll \text{H} \cdots \text{A}$
Bindungswinkel Θ [°]	170 - 180	> 130	> 90

gestellt. Nur bei niedrigen Temperaturen kann die Feinstruktur der Signale aufgelöst werden. Bei höheren Temperaturen beobachtet man hingegen eine Signalverbreiterung.

Ein interessanter Fakt dieser ^1H -NMR- Spektren ist, dass es nur einen einzigen Satz an NMR-Signalen gibt, obwohl man eigentlich zwei verschiedene Sätze für die anionische Spezies und die Neutral-Spezies erwartet. Diese Erscheinung wird bereits von *Hitzbleck et al.*¹²¹ erwähnt. Eine Erklärung hierfür könnte in den sich ausbildenden Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen Aminproton der neutralen Pyrazolliganden und der deprotonierten Spezies sein. Alle Pyrazolliganden stehen *trans* zueinander und sind in der Ebene so gedreht, dass immer zwei

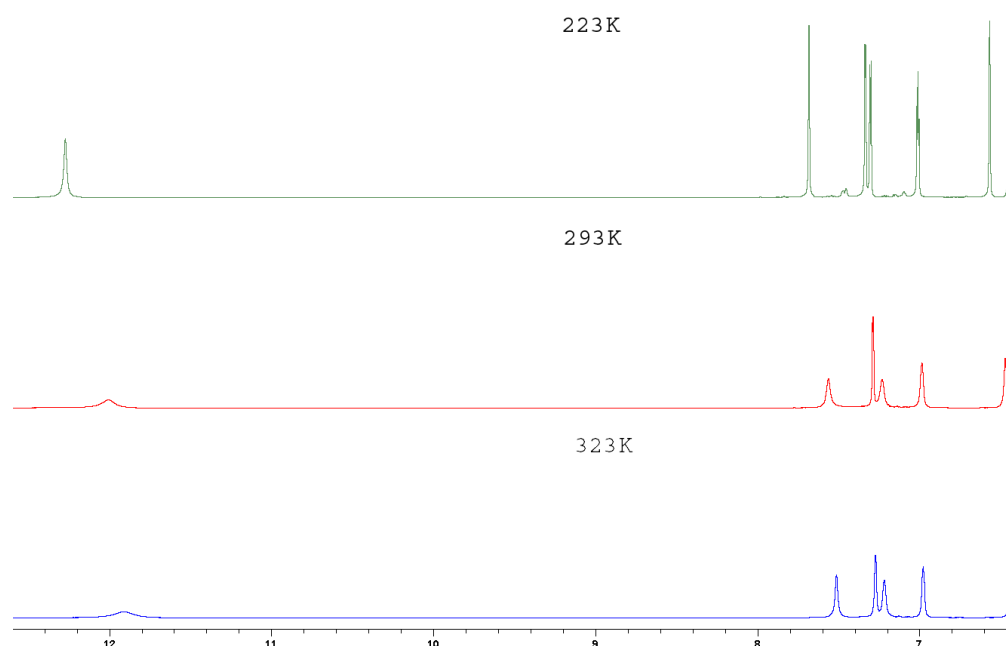


Abbildung 2.44: Ausschnitt aus den temperaturabhängigen ^1H -NMR-Spektren von $[\text{Mg}(\text{pz}^{\text{Th}})_2(\text{Hpz}^{\text{Th}})_4]$.

Aminprotonen in Richtung N2 des Pyrazolations zeigen. Im Allgemeinen sind die $N \cdots H \cdots N$ Wasserstoffbrückenbindungen in einem Bereich von 2,54 Å bis 3,38 Å zu verorten, wobei man hier den Bereich von sehr starken Brückenbindungen, wie beispielsweise im Ammoniak, bis zu schwachen Brückenbindungen aufspannt^{13,123,124}. In dem betrachteten Komplex ergibt sich ein Abstand der beiden zugehörigen Stickstoffatome von 2.746 Å und 2.846 Å. Somit kann man anhand dieser Reihung bereits von einer stärkeren Wasserstoffbrückenbindung sprechen. Anhand Tabelle 2.15, in der Wasserstoffbrückenbindungen nach *Jeffrey* klassifiziert sind, ist Verbindung **30** nicht genau einzuordnen. Für die eine starke Wasserstoffbrücke spricht hierbei der Bindungswinkel N2-H1N4-N4 mit einer Größe von 162,87°, jedoch weist die Bindungslänge auf eine mittelstarke Brückenbindung hin. Zusammenfassend ist zu sagen, dass die zwei Pyrazolat-Stickstoffatome durch je zwei Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Diese Wasserstoffbrückenbindungen sind so stark, dass der hinzugegebene bidentate Neutralligand DME nicht in der Lage ist, die neutralen Pyrazole zu verdrängen. In Abbildung 2.45 ist beispielhaft der Bindungsabstand und Bindungswinkel zwischen Amid-Wasserstoff und dem Stickstoffatom des Pyrazolates dargestellt. Die restlichen Liganden wurden der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

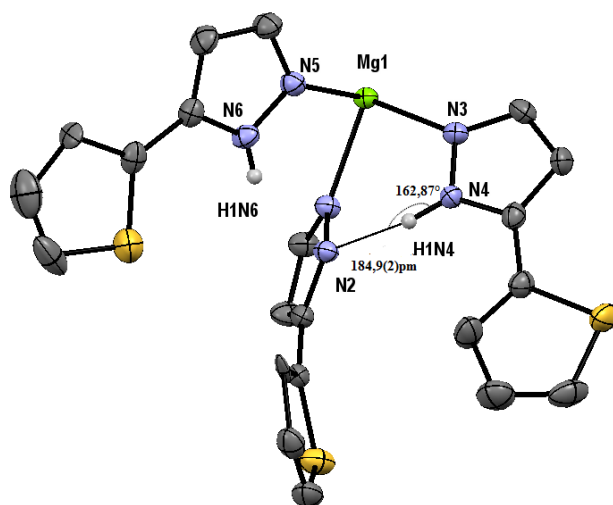


Abbildung 2.45: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von $[\text{Mg}(\text{pz}^{\text{Th}})_2(\text{Hpz}^{\text{Th}})_4]$ (**30**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden nur die N-H Wasserstoffatome dargestellt. Die Radien der dargestellten Wasserstoffatome sind arbiträr.

Mit der Umsetzung der substituierten Pyrazolkomponenten pz^{Ph} (**1**), pz^{Th} (**4**) und pz^{Fu} (**5**) mit $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\}_2]$ in THF und der Kristallisation in Toluol sowie TMEDA konnten drei dimere Calcium-bis(pyrazolat)-komplexe synthetisiert werden. Die Molekülstrukturen der Komplexe **27**, **28** und **31** sind in den Abbildungen 2.32, 2.46 und 2.47 dargestellt. In der Tabelle 2.16 sind für alle drei Komplexe ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengetragen. In diesen Verbindungen treten gleichzeitig zwei verschiedene Bindungstypen der Pyrazolate auf¹²⁰. Jeweils ein Calcium-Ion koordiniert *endo*-bidentat an je ein Pyrazolat-Ion. Die anderen beiden Pyrazolat-Ionen koordinieren *exo*-bidentat, verbrückend zwischen den beiden Calcium-Zentren. Es kommt zur Ausbildung eines intramolekularen Ca_2N_4 -Sechsrings in Sesselkonformation. Ähnliche Molekülstrukturen mit Di-*iso*-propylpyrazolen, Diphenylpyrazolen oder Dimethylpyrazolen publizierten bereits *Ruhlandt-Senge* und *Deacon et al.*^{125–127}. Die Bindungen zwischen Zentralteilchen und den *endo*-bidentat gebundenen Pyrazolaten, sind in jedem der drei Komplexe in etwa vergleichbar lang. Betrachtet man nun die Abstände zu den verbrückenden Pyrazolat-Stickstoffatomen, so sind deutliche Unterschiede erkennbar. Durch die zusätzliche Koordination des Furanyl-Sauerstoffes wird in Verbindung **28** die Koordina-

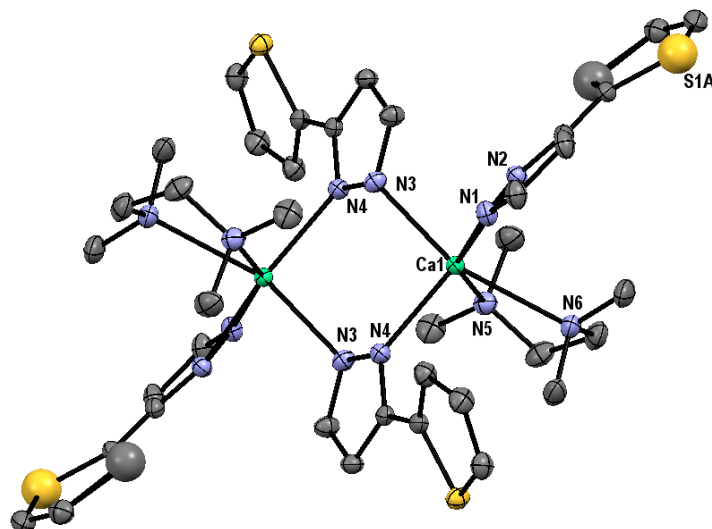


Abbildung 2.46: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(tmeda)Ca(pz^{Th})_2]_2$ (**31**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Die Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Symmetrie-relevante Atome $(-x, -y+1, -z+2)$ sind mit A gekennzeichnet.

tionssphäre der Calciumzentren verändert. Die Koordinationszahl der Calcium-Ionen erhöht sich auf 7. Deutlich wird dies durch die, im Vergleich zu den beiden anderen Derivaten **27** und **31**, verlängerten Ca1-N4-Bindungslängen. Damit sind die Bindungslängen zwischen den Calciumzentren im Derivat **28** und den verbrückend-kordinierenden Pyrazolat-Stickstoffatomen mit 2,45 Å und 2,47 Å fast gleich. Im Phenylderivat liegen diese Abstände mit 2,39 Å und 2,48 Å am weitesten auseinander. Dadurch resultiert jedoch der kürzere Abstand zwischen beiden Calcium-Zentren mit 3,85 Å, im Gegensatz dazu beträgt der Abstand im Furanylderivat 4,63 Å.

Die Abstände zu den Lösungsmittel-Molekülen des Tetramethylethyldiamins sind mit 2,58 Å im Durchschnitt bei allen drei Derivaten gleich. Im Gegensatz zum Calcium bilden Strontium und Barium mit 3(5)-(Thienyl)pyrazol (**4**) die monomeren Komplexe $[(pmdeta)Sr(pz^{Th})_2]$ (**32**) und $[(hmteta)Ba(pz^{Th})_2]$ (**33**) deren Molekülstrukturen in Abbildung 2.48 und 2.49 dargestellt sind. Aufgrund der steigenden Größe des Metallions wurde die Größe und Zähigkeit des Donorlösungsmittels angepasst. *Ruhlandt-Senge et al.*^{127,128} berichteten von ähnli-

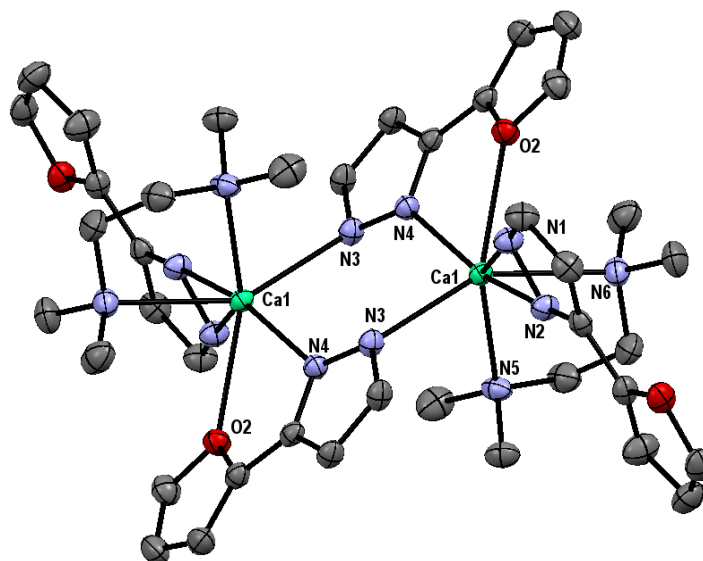


Abbildung 2.47: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(\text{tmeda})\text{Ca}(\text{pz}^{\text{Ph}})_2]_2$ (**28**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Alle Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Symmetrie-relevante Atome $(-x+1, -y+1, -z+1)$ sind mit A gekennzeichnet.

chen, monomeren und dimeren Verbindungen der schweren s-Block Elemente. Vorwiegend wird hierbei von dimeren Verbindungen berichtet. Monomere Verbindungen wurden mit 3,5-Diphenylpyrazolat als Liganden erhalten. Hierbei fungierte DME als Donorsolvensligand. In Tabelle 2.18 sind ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel zum Vergleich aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass die synthetisierten Verbindungen **32** und **33** mit denen von *Hitzbleck et al.*¹²¹ sehr gut vergleichbar sind. Die Ae–N-Bindungslängen sind annähernd gleich. Der Unterschied der Bindungswinkel ist durch die Wahl der Co-Liganden TMEDA und PMDETA zu begründen, die sterisch anspruchsvoller sind als das verwendete DME. Die Molekülstrukturen beider Komplexe **32** und **33** sind in den Abbildungen 2.48 und 2.49 abgebildet. Es ist ersichtlich, dass die beiden Pyrazolat-Liganden sich, wie in den zuvor betrachteten Magnesium und Calciumverbindungen, *trans*-ständig anordnen.

Im Falle des Strontiums wird von den beiden Pyrazolatebenen ein Diederwinkel von rund 105° aufgespannt, wie aus den Winkeln zwischen N4-Sr-N1 und N3-Sr-N2 hervorgeht. Aus-

Tabelle 2.16: Vergleich ausgewählter Bindungslängen der Calcium-bis(pyrazolate). Die Bindungslängen werden in [Å] angegeben.

	27	31	28
Ca1-N1	2,3834(14)	2,393(3)	2,3781(19)
Ca1-N2	2,3853(16)	2,394(2)	2,4463(18)
Ca1-N3	2,4805(17)	2,475(2)	2,4513(18)
Ca1-N4A	2,3900(16)	2,407(2)	2,4705(17)
Ca1-N5	2,5813(16)	2,578(3)	2,6043(19)
Ca1-Ca1A	38562(17)	4,0192(10)	4,6390(18)

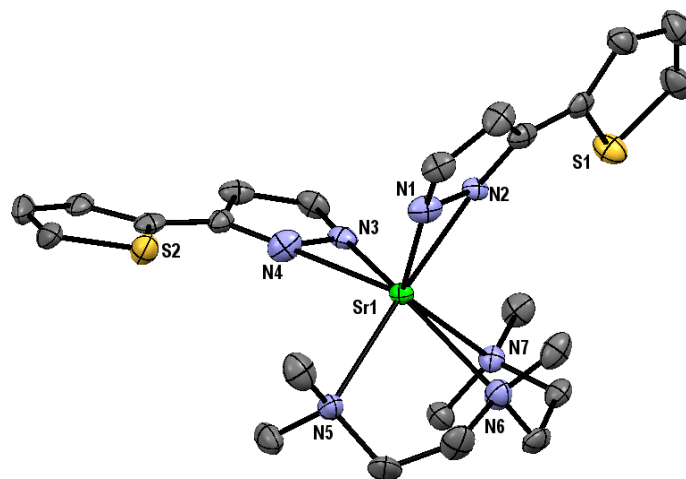


Abbildung 2.48: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(\text{pmdeta})\text{Sr}(\text{pz}^{\text{Th}})_2]$ (**32**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Alle Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

gewählte Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2.17 aufgezeigt. Die Abstände zwischen Strontium-Ion und den Pyrazolat-Stickstoffen sind mit 2.511 Å im Bereich bekannter Verbindungen¹²¹ (Tabelle 2.18). Das Bariumderivat zeigt eine ähnliche Struktur. Dem Bariumion ist hier formal die KZ 8 zuzuordnen, dem Strontiumion die KZ 7, was wiederum am größeren Radius im Falle des Bariumkomplexes liegt, so dass ein vierzähliger Neutralligand

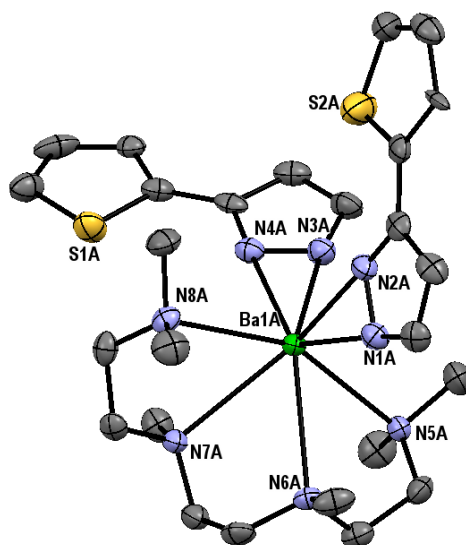


Abbildung 2.49: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(\text{hmteta})\text{Ba}(\text{pz}^{\text{Th}})_2]$ (**33**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Alle Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet. Das Molekül kristallisiert in zwei kristallografisch unabhängigen Molekülen, nur Molekül A ist gezeigt.

Tabelle 2.17: Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°] der Verbindung $[(\text{pmdeta})\text{Sr}(\text{pz}^{\text{Th}})_2]$ (**32**).

Bindungslänge [Å]		Bindungswinkel [°]	
Sr-N1	2,511(5)	N4-Sr-N1	107,80(20)
Sr-N2	2,543(6)	N4-Sr-N2	111,9(2)
Sr-N3	2,548(6)	N3-Sr-N1	118,9(2)
Sr-N4	2,558(7)	N3-Sr-N2	105,15(18)
Sr-N5	2,667(7)	N7-Sr-N6	66,66(19)
Sr-N6	2,741(7)	N5-Sr-N6	67,20(19)
Sr-N7	2,714(7)		

Tabelle 2.18: Ausgewählte Bindungslängen und Bindungswinkel

der Verbindungen $[(\text{dme})_2\text{Sr}(\text{pz}^{\text{Ph}_2})_2]$ und $[(\text{dme})_2\text{Ba}(\text{pz}^{\text{Ph}_2})_2]$ nach *Hitzbleck et al.*¹²¹.

	$[(\text{dme})_2\text{Sr}(\text{pz}^{\text{Ph}_2})_2]$	$[(\text{dme})_2\text{Ba}(\text{pz}^{\text{Ph}_2})_2]$
Ae-N1	2,547(3)	2,755(3)
Ae-N2	2,566(3)	2,774(4)
Ae-N3	2,542(3)	2,796(4)
Ae-N4	2,539(3)	2,735(4)
N1-Ae-N3	97,13(9)	126,43(11)
N2-Ae-N4	97,34(9)	88,21(11)

Tabelle 2.19: Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°] der Verbindung $[(\text{hmteta})\text{Ba}(\text{pz}^{\text{Th}})_2]$ (**33**).

Bindungslänge [Å]	Bindungswinkel [°]
Ba1A-N3A 2,719(5)	N2A-Ba1A-N4A 108,08(14)
Ba1A-N1A 2,722(5)	N1A-Ba1A-N4A 136,58(13)
Ba1A-N2A 2,743(5)	N1A-Ba1A-N3A 117,48(15)
Ba1A-N4A 2,865(5)	N8A-Ba1A-N7A 62,60(12)
Ba1A-N5A 2,877(4)	N7A-Ba1A-N6A 61,30(12)
Ba1A-N7A 2,950(4)	
Ba1A-N6A 3,027(4)	
Ba1A-N8A 2,850(4)	

angeboten wurde. Die Winkel zwischen zwei benachbarten Stickstoffatomen im TMEDA und PMDETA betragen jeweils nur rund 61°. Dies ergibt im Falle des Bariumkomplexes eine Winkelgröße von 244° die vom Neutralliganden um das Zentralteilchen eingenommen wird. Pyrazolationen stehen somit aus sterischen Gründen verdreht zueinander, sie spannen nicht, wie im Strontiumkomplex beobachtet, zwei sich unter einem Schnittwinkel von 105° schneidende Ebenen auf. Ersichtlich ist dies aus den aufgelisteten Bindungswinkeln und -abständen

in der Tabelle 2.19. Hier sieht man auch, dass zum Beispiel der N2A-Ba1A-N4A Winkel $108.08(14)^\circ$ beträgt, wohingegen der N1A-Ba1A-N4A Winkel schon $136.588(13)^\circ$ beträgt. Aufgrund der Erkenntnisse über das Koordinationsverhalten der Tris(pyrazolyl)-methanide, deren Abbaureaktionen und den entsprechend synthetisierten Pyrazolat-Verbindungen, schloss sich die Untersuchung der Bis(pyrazolyl)-methane und deren Metallkomplexen an. Durch substituierte Bis(pyrazolyl)-methane sollte die intramolekulare Ethenabspaltung verhindert werden, wie das am Beispiel der α, α - Bis(pyrazolyl)-toluen-Spezies schon gezeigt werden konnte. Im folgenden Kapitel sind die Metallkomplexe mit Amidin-basierten Bis(pyrazolyl)-methanen zusammengefasst.

2.6 Erdalkalimetall-Komplexe substituierter Bis(pyrazolyl)-methane

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der Umsetzung der Heteroscorpionat-Verbindungen mit Metallbasen der s-Block-Metalle dargestellt werden. Beginnend mit den synthetisierten Amidinat-Komplexen sollen diese Ergebnisse diskutiert werden.

Die Umsetzung von *N,N'*-Dicyclohexyl-2,2-bis-(3,5-dimethylpyrazolyl)-acetamidins (35a) mit den Erdalkalimetallamiden $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\}_2]$ und $[(\text{dme})_2\text{Sr}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\}_2]$ sollte in Analogie zu *Otero et al.*³⁵ erfolgen, welcher die entsprechenden heteroleptischen Magnesium-Verbindungen darstellte. Die schweren homologen Calcium und Strontium bilden jedoch homoleptische oktaedrische Komplexe (Abbildung 2.50, 2.52). Die Deprotonierung erfolgt nicht wie bei den betrachteten Homoscorpionatsystemen am Methanid-Kohlenstoff, sondern an der Amidin-Funktionalität des Liganden. Die Koordination an Amidinaten ist ebenfalls sehr gut untersucht¹²⁹⁻¹³². Zusätzlich sind noch zwei Pyrazol-Einheiten im Molekül vorhanden, die in die Koordinationssphäre eingreifen können. An den hier erhaltenen Vertretern sieht man, dass nur ein Stickstoff-Atom des Amidinat-Restes an der Koordination partizipiert, jedoch die Bindungslängen zwischen N5-C12 und N6-C12 im Amidinat lassen auf eine Delokalisierung der Mehrfachbindung zwischen den drei Atomen schließen, welche im Einklang mit den von *Otero et al.* berichteten Magnesium- und Lithium-Spezies steht. Ausgesuchte Bindungswinkel

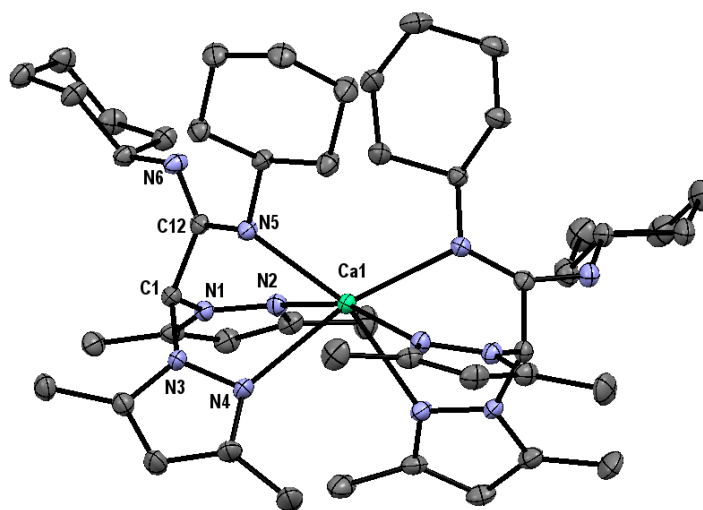


Abbildung 2.50: Molekülstruktur und Nummerierungsschema $[\text{Ca}\{(\text{CyN})_2\text{C}-\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}_2})_2\}_2]$ (**35**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Alle Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

und -abstände sind in Tabelle 2.20 aufgeführt. Bereits die heteroleptischen Magnesiumverbindung des Liganden^{34,35} sowie die bei *Otero et al.* synthetisierte Lithiumspezies^{79,85} weisen alle diese Delokalisation auf. Mit Bindungslängen von 1,349(3) Å und 1,298(3) Å im Falle des Calciumderivates und den publizierten Daten für das Magnesiumderivat bei 1,327(5) Å und 1,3440(4) Å kann keine eindeutige Zuordnung zu Doppelbindung oder Einfachbindung erfolgen. Der Winkel der durch N5-C12-N6 aufgespannt wird, liegt für Calcium im Bereich der bereits beobachteten Werte, bei einer Größe von 124,4(2)°, bei Magnesium wurden 125,5(4)° beobachtet. Im Falle des Strontiumderivates nimmt die Winkelgröße um 13° zu.

Auch eine weitere Deprotonierung des Liganden ist möglich und wurde ebenfalls von *Otero* und dessen Arbeitsgruppe beschrieben. Der somit erhaltene zweifach negativ geladene Ligand wird von zwei Magnesium-Ionen koordiniert, das hinzukommende Magnesium-Ion wird an der Methanidspezies koordiniert und über das zweite an der Koordination des ersten Metalls nicht beteiligten Stickstoffatom des Amidinat-Restes³⁵. Diese Komplexe werden als potentiell sehr gut geeignete Katalysatoren für die *Ring-opening-Polymerisation*(ROP) getestet und die

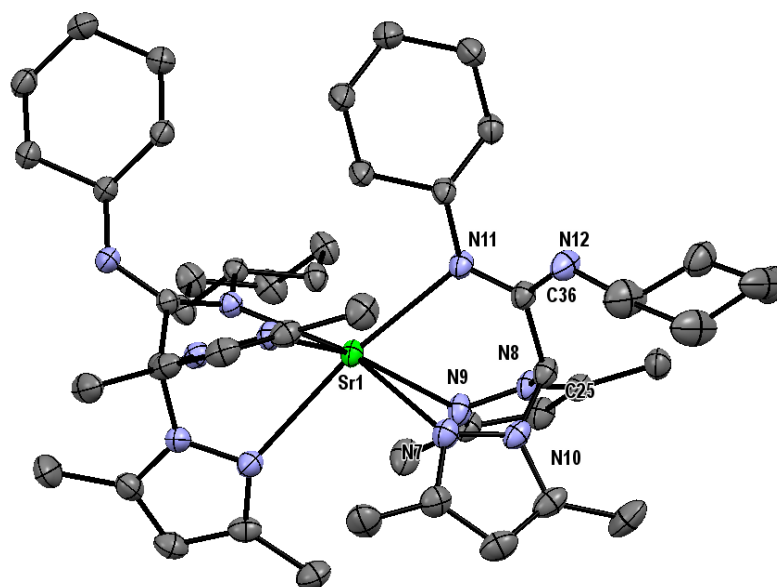


Abbildung 2.51: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[\text{Ca}\{(\text{CyN})_2\text{C}-\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}2})_2\}_2]$ (**36**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Alle Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

ersten Ergebnisse wurden ebenfalls schon publiziert^{31,85,133}.

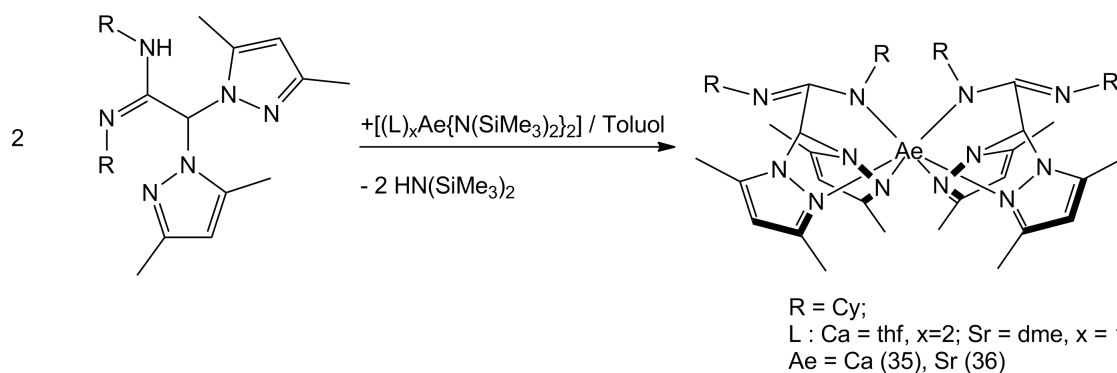


Abbildung 2.52: Reaktionsgleichung zur Bildung der substituierten Erdalkalimetall-(3,5-dimethylpyrazolyl)-acetamidate.

Eine potentiell geeignete Verbindung oder Verbindungsklasse für katalytische Studien stellen

Tabelle 2.20: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel $[\text{Ca}\{(\text{CyN})_2\text{C}-\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}_2})_2\}_2]$ (**35**) und $[\text{Sr}\{(\text{CyN})_2\text{C}-\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}_2})_2\}_2]$ (**36**) .

Abstand [Å]	(35)	(36)
M-N11	2,4295(19)	2,548(2)
M-N4	2,520(2)	2,621(2)
M-N2	2,5190(19)	2,706(2)
M-N5	2,4641(19)	2,5349(19)
C12-N5	1,349(3)	1,337(3)
C12-N6	1,298(3)	1,315(3)
Winkel [°]		
N5-M-N11	119,59(6)	119,80(6)
N5-M-N4	73,84(6)	77,17(6)
N6-C12-N5	124,4(2)	137,6(2)
N1-C1-N3	109,18(17)	110,27(18)
N2-M-N4	74,41(6)	70,41(6)

Tabelle 2.21: Ausgewählte Bindungslängen in [Å] und Bindungswinkel in [°] der Verbindung $[\text{C}_{129}\text{H}_{244}\text{Ca}_4\text{K}_2\text{N}_{30}\text{Si}_{12}]$ (**37**).

Bindungslänge [Å]	Bindungswinkel [°]
K1-N12 2,8890(18)	N12-C30-N11 125,93(19)
Ca1-N11 2,3928(18)	N11-Ca1-N8 74,93(6)
C30-N11 1,336(3)	N9-C19-N7 110,12(16)
C30-N12 1,317(3)	
Ca1-N8 2,4815(18)	
Ca1-N10 2,4838(18)	

heterobimetallische Komplexe dar. Vor allem s-Block-Metall-Verbindungen mit zwei verschiedenen Metallen wurden vielfach untersucht^{134,135}. Beispielhaft wurde die heterobimetallische Spezies des betrachteten Ligandensystems als Kalium-Calcium synthetisiert (**37**) und struktu-

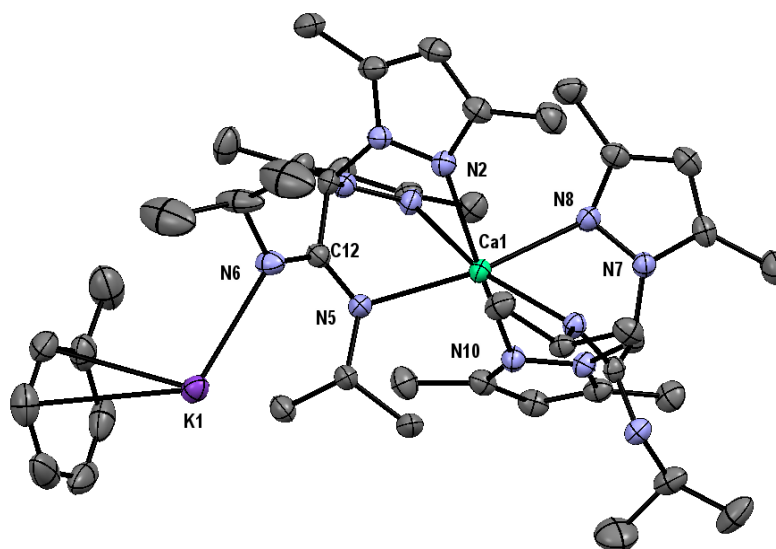


Abbildung 2.53: Ausschnitt aus der Molekülstruktur des Koordinationspolymeren $[\text{C}_{43}\text{H}_{66}\text{CaKN}_{12}]_2^{2+}$ -Ions. (37) Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Alle Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

rell charakterisiert. Ein Ausschnitt aus der Molekülstruktur ist in Abbildung 2.53 dargestellt. Grundbaustein ist erneut der homoleptische Calciumkomplex des Amidinat-basierten Heteroscorpionates. Erweitert wird die Struktur durch verbrückend-koordinierende Kalium-Ionen, die zwei der homoleptischen Calciumkomplexe über das Stickstoffatom des Amidinat-Restes verbinden. Abgesättigt wird die Koordinationssphäre des Kaliums durch eine η^6 -Koordination des Lösungsmittels Toluol. Als Gegenion dieses zweifach positiv geladenen Komplexes dienen hier ein $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\}_3]^-$ -Ionen. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in der Tabelle 2.21 dargestellt. Abermals ist eine Delokalisierung der negativen Ladung in die Amidinat-Einheit vorhanden, wie anhand der Bindungslängen zwischen C30-N11 und C30-N12 zu erkennen ist. In dieser Verbindung werden jedoch die beiden Metallionen Calcium und Kalium an der Amidinat-Funktionalität koordiniert. Der Aufbau des homoleptischen Calciumkomplex-Fragmentes entspricht anhand der Daten den bereits bekannten Cyclohexylderivaten. Aufgrund der Amidfunktionalität ist bei den zuvor beschriebenen Heteroscorpionaten keine Koordination über das apikale Kohlenstoffatom zu beobachten. Um Untersuchungen

hinsichtlich der Koordination an Bis(pyrazolyl)-methaniden zu tätigen, konnten zwei unterschiedliche Wege verfolgt werden. Der erste Weg der doppelten Deprotonierung der Amidin-basierten Liganden wurde, aufgrund von Voruntersuchungen, die keine auswertbaren Ergebnisse erzielten, nicht weiter verfolgt. Die zweite Möglichkeit bestand in der Substitution der Amidin-Funktionalität durch Substituenten, die keinerlei N–H oder N-Funktionalität aufweisen. Auch andere Donoren sollten ausgeklammert werden.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Beiträge zur Koordinationschemie der Poly(pyrazolyl)-methane zu liefern. Dazu wurden zunächst neue Tris- und Bis(pyrazolyl)-methane aufgebaut. Im Folgenden wurden deren Koordinationseigenschaften untersucht. Die Ergebnisse der Arbeit werden im Folgenden noch einmal kurz zusammengefasst:

- Die Entwicklung verbesserter Syntheseprotokolle für Poly(pyrazolyl)-verbindungen und Erweiterung des bekannten Repertoires an Tris- und Bis(pyrazolyl)-methanen:

Die Synthese der verwendeten Pyrazolkomponenten, als Ausgangsmaterialien der Poly(pyrazolyl)-methane, erfolgte anhand der bereits publizierten Synthesevorschriften von *Trofimenko*⁷⁴ und *Kelvis et al.*⁷⁵. Diese wurden für die Problemstellungen optimiert und weiterverwendet. Die Synthese der Tris(pyrazolyl)-methane erfolgte nach den literaturbekannten Synthesevorschriften von *Reger et al.*^{17,96}. Die Variation des eingesetzten Chloroforms und Soda zugunsten von Bromoform und Pottasche, führte nicht zu einer Verbesserung der Ausbeute an Tris(pyrazolyl)-methanen. Neben den Literatur bekannten Tris(3-phenyl-pyrazolyl)-methan, Tris(3-mesitylpyrazolyl)-methan und Tris(3,5-dimethylpyrazolyl)-methan gelang die erstmalige Synthese und strukturelle Charakterisierung der sterisch anspruchsvollen Scorpionate Tris(3-thiophenylpyrazolyl)-methan und Tris(3-*p*-tolylpyrazolyl)-methan. Die Synthese der Bis(pyrazolyl)-methane wurde anhand bekannter Syntheseprotokolle nachvollzogen^{31,33,86,136}. Im Zuge der Variation der bekannten Heteroscorpionatverbindungen wurden die Verbindungen Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methyl)diphenylphosphan-sulfid (**9**) und Bis(3-(thiophen-2-yl)pyrazol-1-yl)-phenyl-methan (**12**) erstmalig synthetisiert und charakterisiert. In Abbildung 3.1 sind die Verbindungen schematisch dargestellt.

- Synthese und Charakterisierung von s-Block-Metall-Scorpionaten:

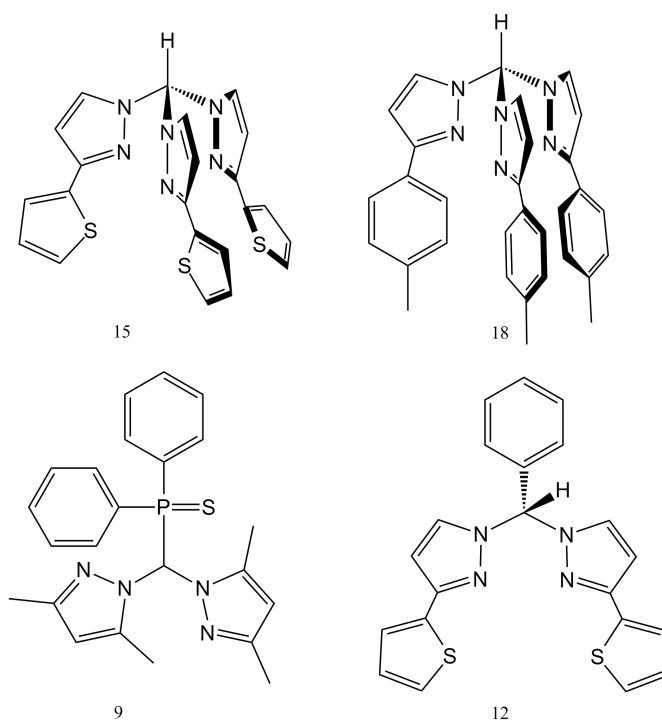


Abbildung 3.1: Übersicht über die erstmalig hergestellten Poly(pyrazolyl)-methane

Durch die Umsetzungen von *s*-Block-Metall-Verbindungen mit den synthetisierten Tris(pyrazolyl)-methanen konnten neue Erdalkalimetallscorpionate synthetisiert werden. Mit Tris(3,4,5-trimethylpyrazyl)-methan konnten erstmalig die homoleptischen Scorpionatverbindungen des Magnesiums, Calciums, Strontiums und Bariums präpariert und strukturell charakterisiert^{68,95} werden (Abbildung 3.2). Die Komplexe zeigen den erwarteten κ^3N -Koordinationsmodus bilden aus-

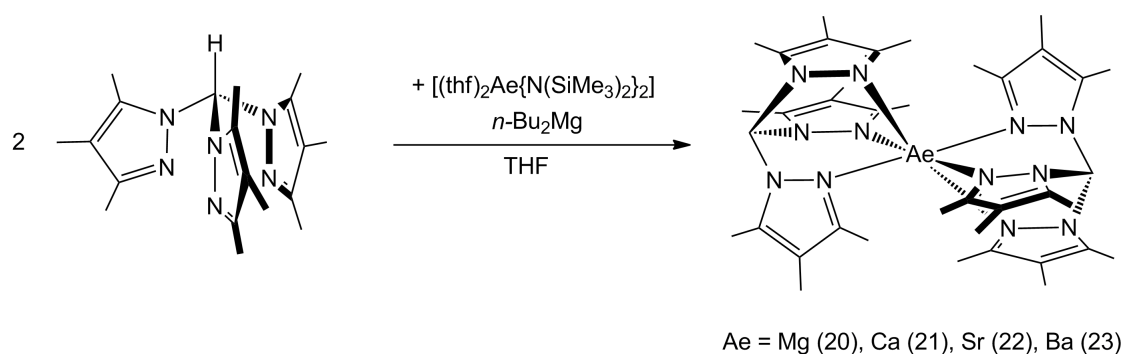


Abbildung 3.2: Reaktionsgleichung zur Bildung der homoleptischen Erdalkalimetall-bis-tris(pyrazolyl)-methanide.

schließlich die thermodynamisch begünstigten homoleptischen Verbindungen. Die Substituenten in 3-Position der Pyrazolyl-Einheiten wurden vergrößert, um durch sterische Repulsion der Phenylpyrazol-, Thienylpyrazol- oder Mesitylpyrazol-Einheiten untereinander eine Bildung des homoleptischen Komplexes zu unterbinden. Die entstandenen Verbindungen der Umsetzungen von Tris(phenylpyrazolyl)-methan (**16**) und Tris(thienylpyrazolyl)-methan (**15**) mit dem Calciumamid $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\}_2]$ führte (Abbildung 3.3) jeweils zur Bildung eines homoleptischen Komplexes, welcher jedoch in einem, für s-Block-Metalle, noch nicht beobachteten Koordinationsmodus kristallisiert. Der beabsichtigte größere sterische Druck bewirkt, dass nur noch zwei der drei Pyrazol-Einheiten des Scorpionats am Metall koordinieren. Desweiteren koordiniert das apikale Kohlenstoffatom direkt am Metallion, daraus ergibt sich der einzigartige $\kappa^1\text{C}, \kappa^3\text{N}$ -Bindungsmodus^{95,97}.

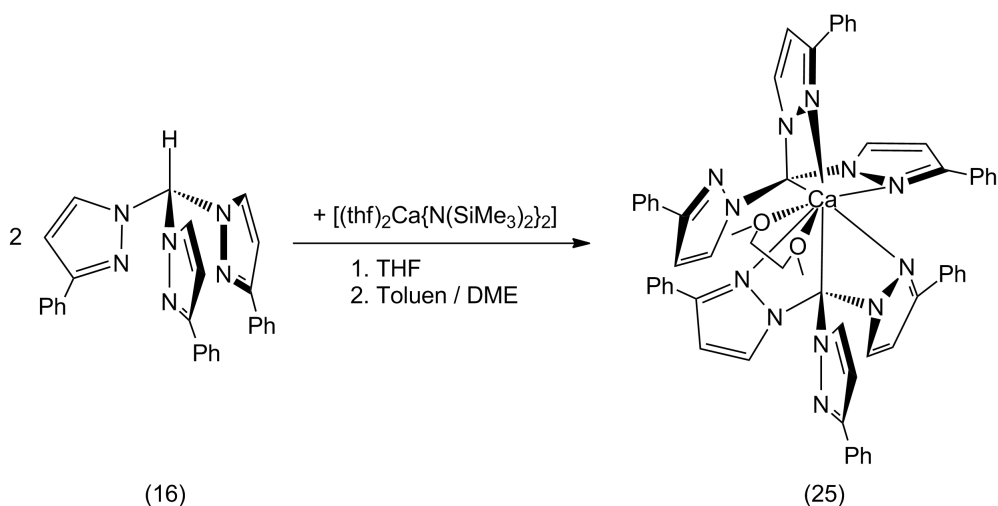


Abbildung 3.3: Metallierung von Tris(phenylpyrazolyl)-methan mit Calciumamiden.

- Untersuchungen zur Stabilität der erhaltenen Komplexe.

Die Koordination des DME-Moleküls am Calcium-Ion in den Verbindungen **25** und **26** gab Grund zu der Annahme, dass durch größere Donorliganden die Koordinationssphäre zugunsten von heteroleptischen Komplexen verändert werden könnte. Kristallisationsversuche bei RT ergaben jedoch den Abbau der Scorpionatverbindung und es entstanden Erdalkalimetallpyrazolate und eine Tetrakis(pyrazolyl)-ethen-Spezies (Abbildung 3.4). Der beobachtete Abbau bei Raumtemperatur wurde bei der Reaktion von allen eingesetzten Erdalkalime-

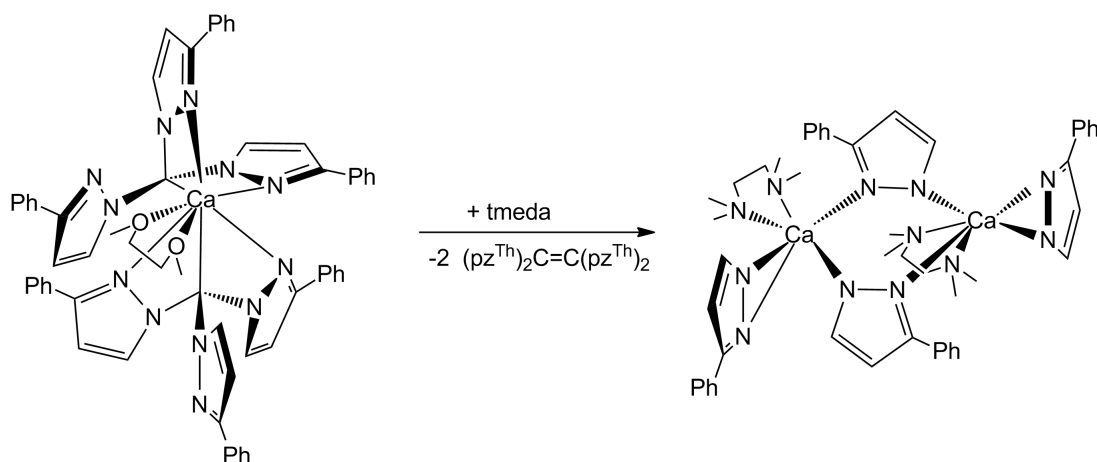


Abbildung 3.4: Abbaureaktion von $[(\text{dme})\text{Ca}(\text{C}(\text{pz}^{\text{Ph}})_3)_2]$ in Lösung

tallverbindungen mit **15** und **16** beobachtet^{95,97}. Die Scorpionatverbindungen des Calciums konnten einzig bei niedrigen Temperaturen isoliert und charakterisiert werden. Ebenfalls gelang es den strukturellen Beweis für den Abbau durch die Molekülstruktur des Tetrakis(3-thiophenylpyrazolyl)-ethens (Abbildung 3.5) zu erbringen. Interessanterweise gelang die Kris-

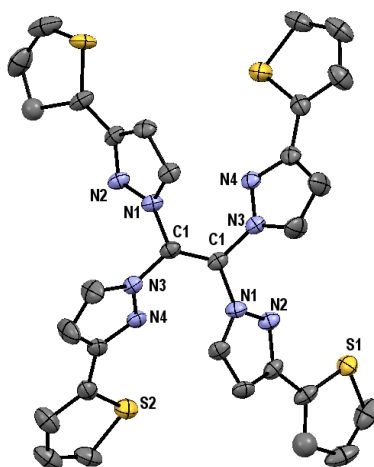


Abbildung 3.5: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von Tetra(3-thiophenyl)pyrazolyl)ethen (**29**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Alle Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

tallisation eines postulierten Zwischenproduktes beim Abbau von Tris(pyrazolyl)-methan bei

der Reaktion mit $[(\text{dme})_2\text{Sr}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2\}]$. Die Molekülstruktur des entstandenen Komplexes gibt einen kleinen Einblick in postulierte Abbaumechanismen. Der Komplex zeigt alle bis hierhin beobachteten Bindungsmodi ($\kappa^3\text{N}$ und $\kappa^1\text{C}, \kappa^2\text{N}$) von Scorpionatliganden an s-Block-Metallionen^{95,110} (Abbildung 3.6). Desweiteren wird dadurch eine einzigartige 1,1',2,2'-Tetraazastrontiocen-Substruktur stabilisiert. Die sehr hohe Empfindlichkeit der synthetisier-

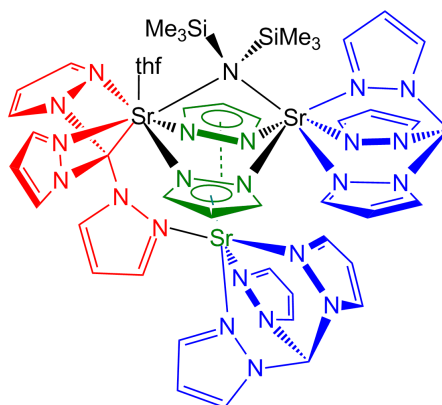


Abbildung 3.6: Struktur von $[\text{Sr}_3(\text{pz})_2(\text{C}(\text{pz})_3)(\text{N}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2)(\text{thf})]$ (**34**)

ten Scorpionatverbindungen bedurften verbesserten Konzepten, um diese besser zu stabilisieren. In Abbildung 3.7 sind schematisch Konzepte zur Verbesserung der Stabilität der Tris(pyrazolyl)-methanidkomplexe aufgezeigt.

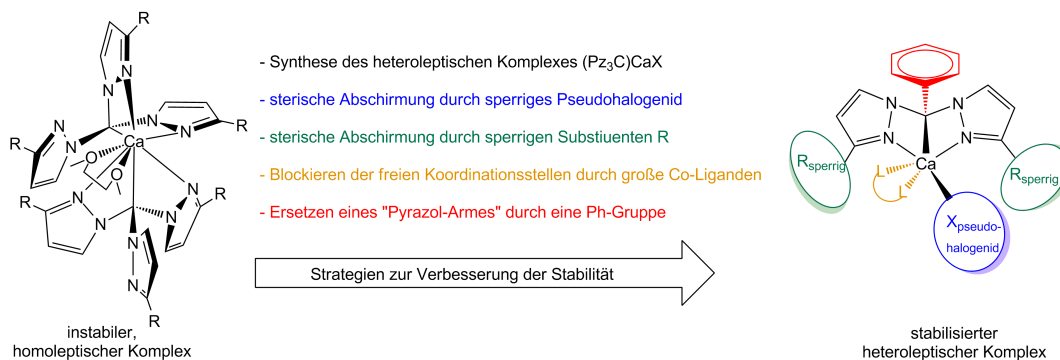


Abbildung 3.7: Strategien zur Stabilisierung homoleptischer Tris(pyrazolyl)methanid-Komplexe.

- Entwicklung von heteroleptischen s-Block-Metall-Heteroscorpionaten

Die erfolgreichste Stabilisierungsstrategie, die verfolgt wurde, war die Synthese des phenylsubstituierten Bis(thienylpyrazolyl)-methans. Die Reaktion (Abbildung 3.8) von **12** mit $[(\text{thf})_2\text{Ca}\{\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)_2\}_2]$ bei konstant niedrigen Temperaturen führte zur Kristallisation des ersten heteroleptischen *s*-Block-Metall-Heteroscorpionates mit einer Ca–C-Bindung¹⁰³. Die Synthese dieser Verbindung (Abbildung 3.9) stellt einen wichtigen Fortschritt in der Koordinationschemie der Bis(pyrazolyl)-methane dar.

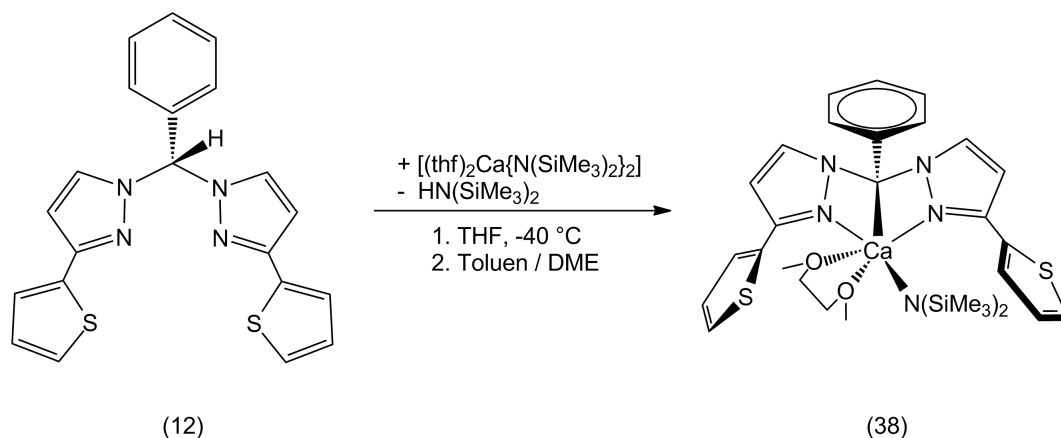


Abbildung 3.8: Synthese von α, α -Bis(3-thiophenylpyrazolyl)-benzylcalcium-bis(trimethylsilyl)-amid

- Katalytische Aktivität / Eignung als Katalysator für Hydroaminierung, Hydroacetylierung oder Polymerisation

Der heteroleptische Heteroscorpionatkomplex **38** stellt nun einen Ausgangspunkt für sich anschließenden Betrachtungen zur katalytischen Aktivität der *s*-Block-Metall-Verbindungen der Bis(pyrazolyl)-methane dar. In weiterführenden Betrachtungen sollte versucht werden, weitere Benzyl-Calcium-Derivate dieser Substanzklasse darzustellen und in potentiellen Hydroaminierungen und Hydroacetylierung einzusetzen. Im Zuge dieser Arbeit wurde das Hauptaugenmerk vorrangig auf die Synthese und Entwicklung potentiell geeigneter Systeme gelegt. Ebenso war die Klärung der Abbaumechanismen, denen die *s*-Block-Metallscorpionate bereits bei Raumtemperatur unterliegen, ein wichtiges Anliegen der Arbeit.

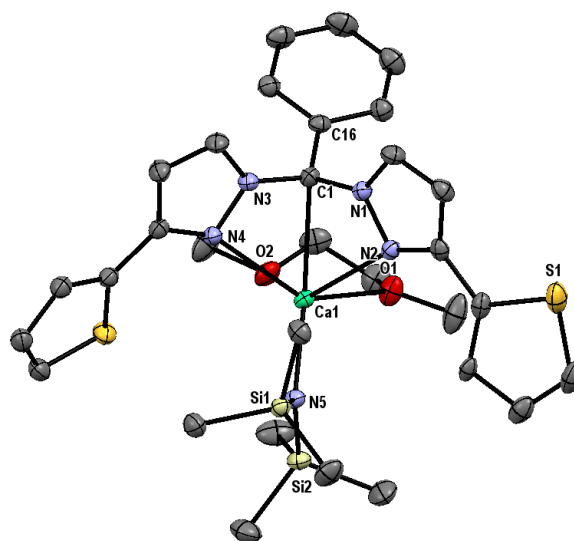


Abbildung 3.9: Molekülstruktur und Nummerierungsschema von $[(\text{dme})\text{Ca}\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Th}})_2\text{Ph}\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$ (**38**). Die Ellipsoide der thermischen Auslenkung entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Alle Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

4 Experimenteller Teil

4.1 Arbeitstechnik

Bei allen durchgeführten Komplexsynthesen sowie Synthesen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurde in einer Stickstoffatmosphäre unter Verwendung der Standard-Schlenk-Technik¹³⁷ gearbeitet. Alle verwendeten Glasgeräte sowie eingesetztes Kieselgur, wurden vor ihrem Einsatz im Hochvakuum ausgeheizt.

4.2 Verwendete Reagenzien

4.2.1 Lösungsmittel

DME, Dioxan, THF, Toluol, Benzen, Hexan, Pentan sowie ausgewählte deuterierte Varianten wurden über Natrium / Benzophenon absolutiert und destilliert. TMEDA, PMDETA und HMTETA wurden über Calciumhydrid getrocknet und anschließend destilliert.

4.2.2 Chemikalien

Acetophenon (Aldrich, 98%), Ameisensäureethylester (Merck Millipore), 2-Acetylthiophen /Aldrich, 98%), *n*-Butyllithium (Aldrich, 1,6M in Hexan), Chlordiphenylphosphan (Aldrich, 96%), Cobalt(II)-chlorid-Hexahydrat (Merck Millipore), *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (Alfa Aesar, 99%), *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (Aldrich, 99%), *n*-Dibutylmagnesium (Aldrich, 1,0M in Heptan), Dimethylformamid-dimethylacetal (Alfa Aesar, 97%), Hydrazin-Monohydrat

(Merck Millipore, 100%), Hydrazinhydrochlorid (Aldrich, 97%), *p*-Methylacetophenon¹³⁸, Natriummethanolat (Acros Organics, 99%), 2,4,6-Trimethylacetophenon (Aldrich, 98%), 3-Phenyl-1*H*-Pyrazol (Aldrich, 99%), Pyrazol (Alfa Aesar, 99%), Triethylamin (Roth, 99,5%),*p*-Xylen (Aldrich, 99%), Tetrabutylammoniumbromid (Fluka, 98%), [(thf)₂Ca{N(Si(CH₃)₃)₂}₂], [(dme)₂Sr{N(Si(CH₃)₃)₂}₂]¹³⁹, [(dme)₂Ba{N(Si(CH₃)₃)₂}₂]¹³⁹

4.3 Analysemethoden

4.3.1 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden an den Geräten Avance AC200 / AC400 / AC600 der Firma Bruker aufgenommen. Zum Bearbeiten und Auswerten wurde das Programm *TopSpin*, der Firma Bruker verwendet. Als interner Standard dienen die chemischen Verschiebungen der deuterierten Lösungsmittel. Die Kopplungskonstanten *J* sind in der Einheit Hertz *Hz* angegeben. Die Zuordnung der Signale im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum wurde mit Hilfe von 2D-NMR-Spektren (HSQC, HMBC) bestätigt.

4.3.2 Massenspektrometrie

Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte mit Hilfe des Massenspektrometers MAT SSQ 710 der Firma Finnigan. Die Ionisierungsmethode, die Massenzahl mit den dazugehörigen Fragmenten und die jeweilige relative Intensität werden angegeben.

4.3.3 Infrarotspektroskopie

Die Messung der IR-Spektren erfolgte am Gerät *Platinum ATR* der Firma Bruker als Feststoffprobe. Inerte Proben wurden in einer Glovebox präpariert und anschließend vermessen.

4.3.4 Elementaranalyse

Elementaranalysen wurden am Gerät ELEMENTAR Vario EL III durchgeführt.

4.3.5 Schmelzpunktbestimmung

Schmelzpunkte wurden am Gerät *Stuart melting point SMP3* gemessen.

4.3.6 Einkristallröntgenstrukturanalyse

Zur kristallografischen Strukturanalyse wurde ein Nonius Kappa CCD-Diffraktometer verwendet. Es wurden graphit-monochromatische MoK α -Strahlungen der Wellenlänge $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ eingesetzt. Anstelle einer Absorptionskorrektur erfolgte eine Lorentz- und Polarisationskorrektur^{140,141}. Die Molekülstrukturen wurden mittels direkter Methoden und Differenzfouriersynthese¹⁴² gelöst. Das vorläufig erhaltene Strukturmodell wurde im Vollmatrix-LSQ-Verfahren anisotrop gegen F_o^2 verfeinert (SHELX-97).¹⁴³ Die Darstellung der Molekülstrukturen erfolgte mit dem Programm *Mercury 3.3*.

4.4 Übersicht der bereits publizierten Verbindungen

Verbindungsnummer	Name	Literatur
2	Hpz ^{Ph}	[144]
6	H ₂ C-(pz ^{Me2}) ₂	[136]
7	Ph ₂ C(OH)-CH-(pz ^{Me2}) ₂	[136]
8	(Ph ₂ P(O)CH-(pz ^{Me2}) ₂	[33]
11	H(<i>i</i> PrN) ₂ C)-C(pz ^{Me2}) ₂	[79, 85]
12	(Ph)CH-(pz Th) ₂	[103]
13a	O=C(pz ^{Me2}) ₂	[145]
13	HC(Ph)(pz ^{Me2}) ₂	[145]
14	HC(pz ^{Me3}) ₃	[17]

15	$\text{HC}(\text{pz}^{\text{Th}})_3$	[95]
16	$\text{HC}(\text{pz}^{\text{Ph}})_3$	[146]
17	$\text{HC}(\text{pz}^{\text{Mes}})_3$	[87]
19	$\text{HC}(\text{pz}^{\text{Me}_2})_3$	[95, 147]
20	$[\text{Mg}\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}_2})_3\}_2]$	[95]
21	$[\text{Ca}\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}_2})_3\}_2]$	[95]
22	$[\text{Sr}\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}_2})_3\}_2]$	[95]
23	$[\text{Ba}\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Me}_2})_3\}_2]$	[95]
25	$[(\text{dme})\text{Ca}\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Ph}})_3\}_2]$	[95]
26	$[(\text{dme})\text{Ca}\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Th}})_3\}_2]$	[95]
27	$[(\text{tmeda})\text{Ca}(\text{pz}^{\text{Ph}})_2]_2$	[95]
29	$(\text{pz}^{\text{Th}})_2-\text{C}=\text{C}-(\text{pz}^{\text{Th}})_2$	[95]
30	$[\text{Mg}(\text{pz}^{\text{Th}})_2(\text{Hpz}^{\text{Th}})_4]$	[95]
31	$[(\text{tmeda})\text{Ca}(\text{pz}^{\text{Th}})_2]_2$	[95]
32	$[(\text{pmdeta})\text{Sr}(\text{pz}^{\text{Th}})_2]$	[95]
33	$[(\text{hmteta})\text{Ba}(\text{pz}^{\text{Th}})_2]$	[95]
34	$[\text{Sr}_3(\text{pz})_2(\text{C}(\text{pz})_3)(\text{N}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}_2(\text{thf}))]$	[110]
38	$[(\text{dme})\text{Ca}\{\text{C}(\text{pz}^{\text{Th}})_2\text{Ph}\}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}]$	[103]

4.5 Synthese der Pyrazole

Die Synthese der Pyrazole wurde nach zwei verschiedenen Syntheseverarianten vollzogen. Im folgenden sind beide Varianten beschrieben und werden weiterhin nur noch als Variante A und Variante B angegeben. Die Synthesen wurden nicht unter Inert-Atmosphäre durchgeführt.

Variante A:

Synthese nach *Trofimenko et al.*^{74,144} Hierzu wird zu einer Suspension aus Toluol und Natriummethanolat äquimolar das entsprechende Methylketon und ein zweifacher Überschuss an Ameisensäure-ethylester gegeben. Die resultierende leuchtend-gelbe Lösung wurde für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit Eiswasser gequenchet. Die orga-

nische Phase wurde abgetrennt und die gelbliche wässrige Phase mit Hydrazin-Hydrochlorid und Kaliumhydroxid versetzt. Es bildete sich eine orangene Phase, die mit Diethylether extrahiert wurde. Alle Lösungsmittel wurden im Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff wurde mit Hexan geschwaschen und getrocknet.

Variante B:

Synthese angelehnt an *Kelvis et al.*⁷⁵. Hierzu wird das entsprechende Methylketon mit Dimethylformamid-dimethylacetal (DMFDMA) in Xylol 24 Stunden refluxiert und zum substituierten 3-(Dimethylamino)-propenon umgesetzt. Diese wurde in Ethanol gelöst und mit einem 1,5-fachen Überschuss an Hydrazin-Monohydrat wiederum für 24 Stunden refluxiert. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter verminderten Druck konnten die entsprechenden Pyrazole als resultierender Feststoff isoliert werden. Da die Stoffe in hoher Reinheit vorlagen, wurde auf Umkristallisation verzichtet.

4.5.1 3(5)-*p*-Tolyl-pyrazol (3)

Synthese nach Variante A synthetisiert.

4.5.2 3(5)-Furanyl-pyrazol

Synthese nach Variante B synthetisiert.

4.5.3 3(5)-Thienyl-pyrazol

Synthese nach Variante B synthetisiert.

4.5.4 3(5)-1,3,5-Trimethylphenyl-pyrazol

Synthese nach Variante A synthetisiert.

4.6 Synthese der Tris(pyrazolyl)-methane

Tris(3-tolylpyrazolyl)-methan

Es wurden in einem 1L Rundkolben 16g (0,1 mol) und 1,68g (0,005 mol) Tetra-*n*-butylammoniumbromid in 160mL destilliertem Wasser suspendiert. Anschließend wurde innerhalb einer Stunde 57,6g (0,5 mol) Na₂CO₃ hinzugegeben. Die entstandene Suspension wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 80mL Chloroform versetzt. Die Suspension wurde 72h refluxiert und anschließend filtriert. Die wässrige Phase wurde von der organischen Phase getrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbliche Feststoff wird mittels Säulenchromatografie mit einer Mischung aus Petrolether und Diethylether (4:1) als Eluenten als reines Produkt erhalten. Einkristalle wurden aus einer gesättigten Ethanollösung erhalten.

Ausbeute: 4,8g (30,3%)

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃, 297K):

δ (ppm): 8.55 (s, 1H) H1, 7.75 (m, 6H) H_{tol}, 7.67 (d, $J = 3,27\text{Hz}$, 3H) H5, 7.22 (m, 6H) H_{tol}, 6.66 (d, $J = 2,54\text{Hz}$, 3H) H3, 2.40 (s, 12H) H_{tol};

¹³C{¹H}-NMR(100 MHz, CDCl₃, 297K):

δ (ppm): 153.23 C3, 138.45 C31, 130.16 C5, 129.79 C_{tol}, 129.46 C_{tol}, 125.92 C_{tol}, 83.70 C1, 21.39 C_{tol};

IR (rein, cm⁻¹) $\nu = 3158$ (w), 3134 (w), 3024 (w), 2961 (m), 2921 (m), 2859 (w), 1607 (w), 1503 (m), 1450 (m), 1405 (m), 1343 (m), 1324 (m), 1301 (w), 1285 (m), 1241 (s), 1115 (w), 1094 (s), 1049 (s), 1019 (m), 947 (m), 822 (s), 800 (s), 760 (s) 720 (w), 603 (w), 515 (m), 478 (m);

MS (EI, m/z%) 484 [M]⁺¹, 52%, 327 [M-C₉H₉N]⁺, 60%; 158 C₉H₉N]⁺, 100%;

Elementaranalyse(berechnete Werte in Klammern):C: 75,92% (76,83%); H: 5,91% (5,82%); N: 17,18% (17,34%)

Schmelzpunkt: 157,3°C

4.7 Substituierte Bis(pyrazolyl)-methane

4.7.1 Amidinat-substituierte Bis(pyrazolyl)-methane

N,N'-Diisopropyl-2,2-bis-(3,5-dimethylpyrazolyl)-acetamidin (11)

Die Synthese wurde analog zu der von *Otero* publizierten Synthese^{79,85} durchgeführt.

Ausbeute: 7,3g, entspricht 90% der Theorie

¹H-NMR(400 MHz, C₆D₆, 297K):

δ (ppm): 7,44 (s, 1H) *N*-H, 6,12 (s, 1H) H1, 5,54 (s, 2H) H4, 4,24 (m, 1H) H6, 3,90 (m, 1H) H8, 2,29 (s, 6H) H31, 2,04 (s, 6H) H51, 1,14 (d, 6H) H7, 1,14 (d, 6H) H7.

N,N'-Dicyclohexyl-2,2-bis-(3,5-dimethylpyrazolyl)-acetamidin (10)

Die Synthese wurde angelehnt an die von *Paolucci et al.*¹⁴⁸ publizierte Synthese. Jedoch wurde bei der Aufarbeitung auf Säulenchromatografie verzichtet und eine andere Möglichkeit gewählt. Auch die analytischen Daten wurden vervollständigt.

Es wurden 4,226 g (20,7 mmol) Bis-(3,5-dimethylpyrazolyl)methan in 50 mL THF gelöst und auf -78°C abgekühlt. Anschließend wurden 13 mL (20.8 mmol) *n*-BuLi (1.6 M in Hexan) über 5 Minuten zugetropft. Die gelbe Suspension wurde 30 Minuten gerührt und danach das Kältebad durch ein Eisbad ausgetauscht. Nach wenigen Minuten färbte sich die Suspension orange und es war eine starke Gasentwicklung zu verzeichnen. Die Suspension wurde 3 Stunden gerührt und danach wieder auf -78°C abgekühlt. Zu der Suspension wurde ein Lösung von 4.293 g (20,8 mmol) *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimid in 10 mL THF über 5 Minuten hinzugegeben, wodurch es zu einer dunkelroten Verfärbung kam. Nach einer Stunde wurde das Kältebad entfernt und die Suspension bei Raumtemperatur weitergerührt. Dabei klarte die Suspension kurze Zeit auf und eine tiefrote Lösung entstand, in der nach kurzer Zeit erneut Feststoff ausfiel. Es wurde 12 Stunden weitergerührt. Die Reaktion wurde mit 50 mL gesättigter Ammoniumchloridlösung terminiert und mit 40 mL Ether versetzt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit jeweils 40 mL Ether gewaschen. Die vereinigten

organischen Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene orange Öl wurde mit 30 mL *n*-Hexan aufgeschlämmt, filtriert und soweit eingengt, dass die Lösung nicht zu viskos wurde. Die orange Lösung wurde in eine Kristallisierschale überführt und mit einem Spatel ausgekratzt, bis sich ein gelber pulveriger Feststoff bildete. Dieser wurde mit Wasser suspendiert, filtriert und im Hochvakuum getrocknet. Es wurden 3.25 g eines gelben Feststoffes erhalten.

Ausbeute: 3,25g, entspricht 38,2% der Theorie

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, C_6D_6 , 297K):

$\delta(\text{ppm})$: 7.50 (s, 1H) N-H, 6.29 (s, 1H) H1, 5.55 (s, 2H) H4, 4.11 (m, 1H) H6, 3.58 (m, 1H) H8, 2.33 (s, 6H) H31, 2.08 (s, 7H), 1.79-1.23 (m, 20H) H7.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(150 MHz, C_6D_6 , 297K):

$\delta(\text{ppm})$: 149.24 C5, 146.77 C2, 141.32 C3, 106.71 C4, 67.52 C1, 56.77 C6, 48.99 C8, 35.84 C7, 32.52 C7, 26.44 C7, 26.35 C7, 25.24 C7, 24.82 C7, 13.65 C31, 11.46 C51

IR (rein, cm^{-1}) ν = 3316 (w); 2921 (s); 2849 (m); 2118 (w); 1638 (s); 1561 (m), 1514 (m); 1447 (m); 1418 (m); 1362 (w); 1314 (m); 1115 (m); 1030 (m); 973 (w); 890 (w); 865 (m); 814 (m); 781 (s), 706 (m); 562 (m); 515 (m)

MS (EI, m/z%): 411 $[\text{M}]^{+1}$, 59% ; 314 $[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}]^{+}$, 100% ; 203 (M- $\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_2$), 30% ; 109 ($\text{C}_{13}\text{H}_{23}\text{N}_2-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$), 98% ; 97 ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}$), 34% ;

Schmelzpunkt: 85°C

Elementaranalyse(berechnete Werte in Klammern): $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_6$: 410,32 g/mol

C:70.05% (70.02%); H: 9.40% (9.33%); N: 20.40% (20.47%)

4.7.2 Phosphoryl-substituierte Bis(pyrazolyl)-methane

Für beide Produkte wurde die Synthese nach *Zhang et al.* angewendet.

Bis-(3,5-dimethylpyrazolyl)methan (4,00g 0,02mol) wird in THF gelöst und auf -78°C gekühlt. Hierzu wird äquimolar *n*-BuLi-Lösung (1,6 M in Hexan, 7,92 ml) hinzugegeben. Die entstandene gelblich weiße Suspension wird 1 Stunde bei der Temperatur gerührt. Danach wird langsam 3.5ml Diphenylphosphinylchlorid hinzugegeben. Die Suspension klärt vollständig auf und es entsteht eine kräftig orangene Lösung. Die Reaktionslösung wird

auf Raumtemperatur erwärmen lassen und weitere 24h bei Raumtemperatur rühren lassen. Die orangne Suspension wird filtriert und unter verminderten Druck wird das Lösungsmittel vollständig entfernt. Das entstandene produkt wird in Methylenchlorid umkristallisiert. Für die weiteren Synthesen wurde das [Bis-(3,5-dimethylpyrazolyl)-methyl)diphenylphosphin] in THF gelöst.

Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methyl)diphenylphosphinoxides (8)

Das in 20ml THF gelöste Phosphin (2 g, 5,15mmol) wird tropfenweise mit (1,5eq) Wasserstoffperoxid-Lösung versetzt. Aus der gelben klaren Lösung fällt ein weißer Feststoff aus. Die Suspension wird noch weitere 4h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Der resultierende weiße Feststoff wird im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,6 mmol , 1.87 g 90%

¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃, 297K):

$\delta(ppm)$: 7.82 (m, 4H) H_{Ph}, 7.47 (td, $J = 7.54$ Hz, $J = 1.47$ Hz, 2H) H_{Ph}, 7.39 (td, $J = 7.39$ Hz, $J = 3.26$ Hz, 4H) H_{Ph}, 6.99 (d, $J(P,H) = 6.31$ Hz, 1H) H1, 5.64 (s, 2H) H4, 2.18 (s, 6H) H31, 1.96 (s, 6H) H51;

³¹P{¹H}-NMR (400 MHz, CDCl₃, 297K):

$\delta(ppm)$: 31.70

Bis(3,5-dimethylpyrazolyl)methyl)diphenylphosphan-sulfid (9)

Das in 20ml THF gelöste Phosphin (2 g, 5,15 mmol) wird mit elementarem Schwefel(1,5eq) gelöst in 10ml THF versetzt. Aus der gelben klaren Lösung fällt ein weißer Feststoff aus. Die Suspension wird noch weitere 72h bei Raumtemperatur gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit Hexan gewaschen. Der resultierende weiße Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Röntgenfähige Kristalle werden aus einer gesättigten Acetonitril-Heptan-Lösung erhalten.

Ausbeute: 1,55 mmol , 0,65 g 30%

¹H-NMR(600 MHz, DMSO-d₆, 297K):

$\delta(ppm)$: 7.8(m, 4H) H_{Ph} , 7.50 (m, 2H) H_{Ph} , 7.41 (td, $J = 7.77$ Hz, $J = 3.18$ Hz, 4H) H_{Ph} , 7.20 (d, $J(P,H) = 9.37$ Hz, 1H) H1, 5.80 (s, 2H) H4, 2.03 (s, 6H) H31, 1.92 (s, 6H) H51,

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR(150 MHz, DMSO- d_6 , 297K):

$\delta(ppm)$: 146.9 C5 ; 141.1 C3 ; 132.9 C_{Ph} ; 131.8 $^qC_{Ph}$; 131.3 C_{Ph} ; 131.2 $^qC_{Ph}$; 127.6 C_{Ph} ; 106.2 C4 ; 73.5 C1 ; 13.4 C31 ; 10.9 C51 ;

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 297K):

$\delta(ppm)$:50.46

MS (EI, m/z%)421 [M^+], 21%; 325 [M^+ -pz], 46%; 203 [bpm $^+$], 100%;

IR (rein, cm^{-1}) $\nu =$ 3057 (w); 2973 (w); 2960 (w); 2872 (w); 1563 (m); 1462 (w); 1437 (m); 1416 (m); 1382 (m); 1371 (m); 1304 (m); 1286 (m); 1245 (w); 1214 (w); 1185 (w); 1151 (w); 1101 (m); 1065 (m); 1037 (m); 999 (w); 980 (m); 906 (w); 869 (w); 837 (s); 798 (s); 754 (m); 743 (m); 711 (w); 691 (s); 638 (s); 626 (m); 612 (m); 551 (w); 521 (w); 496 (s); 469 (s); 426 (m);

Schmelzpunkt: 246,2°C

Elementaranalyse(berechnete Werte in Klammern): $C_{24}H_{27}N_4PSCl_2$: 504.44 g/mol.

C: 58.11% (57.03%); H:5.51% (5.38%); N: 11.81% (11.08%); S: 6.57% (6.34%)

4.7.3 Phenyl-substituierte Bis(pyrazolyl)-methane

Synthese von Bis(3-(Thiophen-2-yl)-pyrazol-1-yl)-methanon (12a):

In einem 250 mL Schlenkkolben wurden 65,79 mmol (9,882 g) 3-(Thiophen-2-yl)-1H-pyrazol in 100 mL THF gelöst. Zu der Lösung wurden 9,22 mL (65,79 mmol) Triethylamin hinzugegeben. In einem anderen Schlenkgefäß wurden 10,97 mmol (3,254 g) Triphosgen in THF gelöst und die entstandene Lösung wurde mittels Spritze zügig zur Pyrazollösung hinzugegeben. Ein voluminöser Niederschlag entstand und die Suspension wurde weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Inert-Atmosphäre wurde aufgehoben und die Suspension filtriert. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer bei 40°C und 200 mbar konzentriert. Der beige Feststoff wurde in 50 mL THF aufgenommen und mit 50 mL Pentan gefällt und abfiltriert. Die Lösung wurde zur vollständigen Fällung mehrere Tage bei 4°C gelagert.

Ausbeute: 67,7 % (7,267g)

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , 297K):

$\delta(\text{ppm})$: 8.81 (d, $J = 2.9$ Hz, 2H) H5, 7.51 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H) H33, 7.39 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H) H35, 7.10 (t, $J = 4.3$ Hz, 2H) H34, 6.76 (d, $J = 3.0$ Hz, 2H) H4

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(101 MHz, CDCl_3 , 297K):

$\delta(\text{ppm})$: 151.90 C1, 143.89 C3, 135.46 C5, 134.14 C31, 127.70 C34, 127.23 C-35, 126.86 C33, 107.85 C4.

IR (rein, cm^{-1}) $\nu =$ 3168 (m), 3153 (m), 3087(m); 1731 (s), 1714 (s) ; 1568 (s), 1518 (m), 1459 (m), 1415 (m), 1403 (m); 1357 (s), 1334 (s), 1310 (s), 1277 (s), 1225 (m), 1226 (m), 1201 (m), , 1188 (m) ; 1088 (m), 1077(m) , 1066 (m), 1023 (m); 989 (s), 955 (s); 908 (s), 858 (s), 847 (s), 792 (m), 778 (m), 765 (s), 743 (m), 726 (s), 697 (s)

MS (EI, m/z%): 326 [M^+] (100), 270 (5,0), 177 (57,0), 161 (3,9), 150 (16,3), 134 (4,7), 122 (7,8), 121 (19,4), 110 (7,7), 95 (2,3), 77 (7,0), 69 (3,9), 51 (2,3), 45 (4,7), 39 (9.3).

Elementaranalyse(berechnete Werte in Klammern): $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{OS}_2$: 326.40 g/mol.

C: 55.20% (55.07%); H: 3.09% (3.14%); N: 17.17% (17.22%); S: 19.65% (20.01%)

DC: Rf = 0,47 (DCM /*n*-Hexan 4:1)

Synthese von Bis(3-(thiophen-2-yl)-pyrazol-1-yl)-phenyl-methan (12):

18.6 mmol (6.06 g) Bis(3-(thiophen-2-yl)-pyrazol-1-yl)methanon, 18.6 mmol Benzaldehyd und 10 mol% (0.442 g) Cobalt(II)chlorid-hexahydrat werden in einem Einhalskolben zusammengegeben. Das Gemisch wird auf 120°C solange erhitzt, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Der abgekühlte Rückstand wird in Methylenchlorid gelöst und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase verfärbt sich nun braun. Diese wurde abgetrennt und im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Anschließend wurde in Pentan suspendiert. Aus dieser Suspension wurde ein beiger Feststoff isoliert. Umkristallisation in Hexan gab das gewünschte Produkt. Röntgenfähige Kristalle wurden aus einer gesättigten Amylalkohollösung erhalten.

Ausbeute:

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3 , 297K):

$\delta(ppm)$: 7.61 (s, 1H) H1, 7.42 (d, $J= 2.5$ Hz, 2H) H5, 7.27 – 7.24 (m, 3H) Ph-Hm, p, 7.23 (dd, $J= 3.6$ Hz, $J= 1.2$ Hz, 2H) H33, 7.13 (dd, $J= 4.8$ Hz, $J= 1.2$ Hz, 2H) H35, 7.00 - 6.98 m Ph-Ho, 6.92 (dd, $J= 5.1$ Hz, $J= 3.6$ Hz, 2H) H34, 6.42 (d, $J= 2.5$ Hz, 2H) H4;

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(151 MHz, CDCl_3 , 297K):

$\delta(ppm)$: 147.84 (C3), 136.16 (C-Phi), 136.12 (C31), 131.12 (C-5), 129.24 (C-Php), 128.76 (C-Phm), 127.38 (C34), 127.00 (C-Pho), 124.85 (C35), 124.19 (C33), 103.98 (C4), 77.93 (C1).

IR (rein, cm^{-1}) ν =3107 (m) , 3072 (w), 3029 (w), 2957 (m); 1560 (m), 1509 (m), 1493 (s), 1469 (m), 1451 (m), 1426 (m); 1388 (m), 1373 (m), 1342 (s), 1317 (m), 1305 (s), 1248 (m), 1220 (s), 1188 (s); 1078 (w), 1054 (m), 1038 (s); 994 (w); 913 (m), 848 (s), 828 (s), 795 (s), 773 (s), 764 (m), 750 (s), 733 (s), 706 (s), 695 (s), 651 (m), 620 (m)

MS (EI, m/z%): 388 [M^+] (65.9), 239 (100), 237 (2.3), 205 (3.9), 178 (1.6), 150 (7.8), 134 (5.4), 121 (5.4), 110 (9.3), 85 (3.9), 83 (7.0), 77 (9.4), 57 (2.6), 39 (3.1)

Elementaranalyse(berechnete Werte in Klammern): $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{S}_2$: 388.51 g/mol.

C: 64.92% (64.31%), H: 4.15% (4.03%), N: 14.42% (14.51%), S: 16.51% (16.74%)

DC: $R_f = 0.53$ (DCM /*n*-Hexan 4:1)

Smp: 147.8°C

4.7.4 Metallkomplexe

[(tmeda)Calcium-bis-(furanyl)pyrazolat]₂ (28)

1,02 mmol (138 mg) Furanylpyrazol wurden in 4 mL DME gelöst und zu einer Lösung von 0,05 mmol [(thf)₂Ca{N(Si(CH₃)₃)₂}]₂(262 mg) in 5 mL DME gegeben. Die entstandene gelbe Lösung wurde für weitere 12h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff in 4 mL Toluol und 1 mL TMEDA suspendiert. Die Suspension wurde erwärmt auf 60°C. Die nun klare Lösung wurde langsam abgekühlt und das Produkt wurde in Form röntgenfähiger Kristalle erhalten.

Ausbeute: 153 mg (0,36 mol), entspricht 60%

^1H -NMR(400 MHz, THF-d₈, 293K)

$\delta(ppm)$:7.47 (m, 2H) H33, 7.19 (s, 2H) H5, 6.31 (m, 6H) H4,H34,H35, 2.34 (s, 4H) CH₂, 2.15

(s, 12H) CH₃,

¹³C{¹H}-NMR(100 MHz, THF-d₈, 293K)

δ(ppm): 153.21 C3, 142.51 C5, 140.93 C31, 111.60 C33 C34 C35, 103.38 C4, 58.80 CH₂; 46.07 CH₃;

IR (rein, cm⁻¹)ν =2992 (m), 1615 (w), 1258 (s), 1079 (s), 1010 (s), 942 (w), 864 (m), 789 (s), 704 (m), 661 (m), 590 (w), 465 (w);

Elementaranalyse(berechnete Werte in Klammern):C₄₀H₅₂Ca₂N₁₂O₄ : 845.10 g/mol

C: 59,91% (56,85%) H: 5,90% (6,20%) N: 17,28% (19,89%)

Calcium-bis-*N,N'*-Dicyclohexyl-2,2-bis(3,5-dimethylpyrazolyl)-acetamidinat (35)

Es wurden 320 mg (0,78 mmol) *N,N'*-dicyclohexyl-2,2-bis-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-acetamidin in 10 mL Toluol gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Im Anschluss wurden 395 mg (0,78 mmol) [(thf)₂Ca{N(Si(CH₃)₃)₂}₂] in 5 mL Toluol gelöst und langsam zugetropft. Dabei verfärbte sich die Lösung gelb. Nach 60 Minuten wurde das Kältebad entfernt, langsam auf R.T. aufgewärmt. Die Lösung wurde für weitere 12h bei Raumtemperatur gerührt. Die nun entstandene rote Suspension wurde über Kieselgur filtriert und das klare Filtrat auf ca. 1/3 des Volumens eingengt. Farblose Kristalle bildeten sich nach einigen Tagen bei -20°C.

Ausbeute: 0,35mmol , 300 mg 45%

¹H-NMR(400 MHz, C₆D₆, 297K):

δ(ppm): 7.40 (s, 2H) H1, 5.55 (s, 2H) H4, 4.11 (m, 1H) H6, 3.58 (m, 1H) H8, 2.33 (s, 6H) H31, 2.08 (s, 6H) H51, 1.79-1.23 (m, 20H) H7.

¹³C{¹H}-NMR(400 MHz, C₆D₆, 297K):

δ(ppm): 153.16 C5, 149.73 C2, 139.84 C3, 105.71 C4, 63.09 C1, 56.12 C6, 55.64 C8, 28.13, 27.6, 26.79, 26.06, 26.00, 25.02 (CH₂ Cyclohexyl), 11.38 C31, 10.71 C51

IR (rein, cm⁻¹)ν =3320 (vw); 2916 (s); 2846 (m); 2352 (vw); 1643 (w); 1555 (s); 1485 (w); 1446 (m); 1417 (m); 1385 (w); 1366 (m); 1324 (w); 1283 (m); 1097 (w); 1071 (w); 1035 (m); 982 (w); 890 (w); 860 (w); 811 (w); 787 (m); 731 (w); 715 (m); 639 (w); 524 (w); 473 (w); 462 (m);

Elementaranalyse(berechnete Werte in Klammern):C₅₉H₉₂CaN₁₂O₂ : M = 1040,71 g/mol

C: 66,93% (67,61%), H: 8,69% (8,80%), N: 17,90% (17,69%)

Schmelzpunkt: 160°C(Zersetzung)

Strontium-bis-*N,N'*-Dicyclohexyl-2,2-bis(3,5-dimethylpyrazolyl)-acetamidinat (36)

Es wurden 320 mg (0,78 mmol) *N,N'*-dicyclohexyl-2,2-bis-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-acetamidin in 10 mL Toluol gelöst und auf -78 °C abgekühlt. Im Anschluss wurden 459.13 mg (0.78 mmol) [(dme)₂Sr{N(Si(CH₃)₃)₂}₂] in 5 mL Toluol gelöst und langsam zugetropft. Dabei verfärbte sich die Lösung gelb. Nach 60 Minuten wurde das Kältebad entfernt und langsam auf R.T. aufgewärmt. Die Lösung wurde für weitere 12h bei Raumtemperatur gerührt. Die nun entstandene rötlich-braune Suspension wurde über Kieselgur filtriert und das klare Filtrat auf ca. 1/3 des Volumens eingeeengt. Zur Toluol-Lösung wurde 1 ml DME hinzugegeben. Das Produkt kristallisierte in Form farblose Kristalle nach einigen Tagen bei -20°C.

Ausbeute: 0,37mmol , 337 mg 46%

¹H-NMR(400 MHz, C₆D₆, 297K):

$\delta(ppm)$: 7.29 (s, 2H) H1, 5.83 (s, 2H) H4, 3.85 (m, 1H) H6, 3.58 (m, 1H) H8, 2.36 (s, 6H) H31, 2.13 (s, 6H) H51, 1.80-1.40 (m, 20H) H7.

¹³C{¹H}-NMR(400 MHz, C₆D₆, 297K):

$\delta(ppm)$: 153.16 C5, 149.73 C2, 139.84 C3, 105.71 C4, 63.09 C1, 56.12 C6, 55.64 C8, 28.13, 27.6, 26.79, 26.06, 26.00, 25.02 (CH₂ Cyclohexyl), 11.38 C31, 10.71 C51

IR (rein, cm⁻¹) ν =3316 (vw); 2920 (s);2849 (m); 1640 (m); 1563 (w); 1537 (w); 1514 (w); 1446 (w); 1416 (w); 1363 (w); 1284 (w); 1238 (w); 1114 (w); 1030 (w); 973 (w); 891 (vw); 865 (w); 812 (w); 781 (m); 707 (w); 464 (w);

Schmelzpunkt: 155°C(Zersetzung)

5 Kristallografischer Anhang

Im Anhang befinden sich die kristallografischen Daten aller Verbindungen, die bislang noch nicht veröffentlicht wurden. Die hausinternen FO-Nummern der bereits veröffentlichten Verbindungen sind in der nachfolgenden Tabelle aufgelistet:

Verbindungs-Nr.	Name	FO-Nr.	CCDC-Nr.	Lit.
12	(Ph)CH-(pz Th) ₂	5569	1038733	[103]
15	HC(pz Th) ₃	5412	1024360	[95]
19	HC(pz ^{Me3}) ₃	5326	1024356	[95]
20	[Mg{C(pz ^{Me3}) ₃ } ₂]	5081	1024357	[95]
21	[Ca{C(pz ^{Me3}) ₃ } ₂]	5289	1024358	[95]
22	[Sr{C(pz ^{Me3}) ₃ } ₂]	5302	1024359	[95]
25	[(dme)Ca{C(pz ^{Ph}) ₃ } ₂]	4858	955896	[97]
26	[(dme)Ca{C(pz Th) ₃ } ₂]	5425	1024361	[95]
27	[(tmeda)Ca(pz ^{Ph}) ₂] ₂	5122	955897	[97]
29	(pz Th) ₂ -C=C-(pz Th) ₂	5370	Motiv	[95]
30	[Mg(pz Th) ₂ (Hpz Th) ₄]	5545	10243362	[95]
31	[(tmeda)Ca(pz Th) ₂] ₂	5402	10243363	[95]
32	[(pmdeta)Sr(pz Th) ₂]	5448	10243364	[95]
33	[(hmteta)Ba(pz Th) ₂]	5543	10243365	[95]
34	[Sr ₃ (pz) ₂ (C(pz) ₃)(N{Si(CH ₃) ₃ } ₂ (thf))]	4673	1046043	[110]
38	[(dme)Ca{C(pz Th) ₂ Ph}{N(SiMe ₃) ₂ }]	5455	1038734	[103]

Tabelle 5.2: Kristallografische Daten

fo-Nr.	5356	5415
Summenformel	$C_{51,50}H_{78}CaN_{12}$	$C_{55}H_{82}N_{12}Sr$
Verbindungsnummer	35	36
Molmasse [g/mol]	905.34	998.95
Temperatur [K]	133 (2)	133 (2)
Kristallabmessungen [mm]	0.06 · 0.05 · 0.04	0,048 · 0.046 · 0.045
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$
a [Å]	10.6193 (2)	23.1053 (3)
b [Å]	12.21476 (2)	20.8521 (3)
c [Å]	21.4028 (3)	25.1393 (4)
α [°]	75.326 (1)	90
β [°]	79.183 (1)	109.895 (1)
γ [°]	70.628 (1)	90
V [Å ³]	2517.20 (7)	11389.1 (3)
Z	2	8
ρ ber. [g/cm ³]	1.194	1.165
Messbereich [°]	1.81 < θ > 27.47	2.85 < θ > 27.39
μ [mm ⁻¹]	0.0172	0.0992
F (000)	982	4272
beobachtete Reflexe (2I > σ (I))	18059	12819
unabhängige Reflexe	11367	12819
Restraints	0	0
Parameter	586	598
R_{int}	0.0293	0.0000
wR2 _{alleDaten}	0.1289	0.1188
R1 _{alleDaten}	0.0817	0.0576
R1 (2I > σ (I))	0.0629	0.0481
s	1.093	1.122
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.785/-0.481	0.809/-0.511

fo-Nr.	4759	5558
Summenformel	$C_{46}H_{58}N_{12}Sr$	$C_{40}H_{52}Ca_2N_{12}O_4$
Verbindungsnummer	24	28
Molmasse [g/mol]	866.66	845.10
Temperatur [K]	133(2)	133(2)
Kristallabmessungen [mm]	0.05·0.05·0.04	0.054·0.044·0.034
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a [Å]	8.5746(1)	13.6807(3)
b [Å]	10.8504(3)	11.1753(2)
c [Å]	24.4184(7)	14.4515(3)
α [°]	90.812(1)	90
β [°]	97.751(2)	106.661(1)
γ [°]	93.161(2)	90
V [Å ³]	2247.12(9)	2116.67
Z	2	2
$\rho_{ber.}$ [g/cm ³]	1.281	1.326
Messbereich [°]	3.00 < θ > 26.37	2.40 < θ > 27.52
μ [mm ⁻¹]	0.01246	0.00325
F (000)	912	896
beobachtete Reflexe ($2I > \sigma(I)$)	12908	16574
unabhängige Reflexe	8943	4865
Restraints	0	0
Parameter	549	358
R_{int}	0.0396	0.0450
wR ₂ <i>alleDaten</i>	0.2096	0.1096
R ₁ <i>alleDaten</i>	0.1158	0.0631
R1 ($2I > \sigma(I)$)	0.0903	0.0490
s	1.234	1.064
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	1.976/-0.478	1.015/-0.315

fo-Nr.	5324	5322
Summenformel	$C_{129}H_{244}Ca_4K_2N_{30}Si_{12}$	$C_{24}H_{28}ClN_4PS$
Verbindungsnummer	37	9
Molmasse [g/mol]	2791.14	470.98
Temperatur [K]	133(2)	133(2)
Kristallabmessungen [mm]	0.07·0.05·0.05	0.082·0.054·0.031
Kristallsystem	orthorombisch	monoklin
Raumgruppe	Pbcn	P2 ₁ /n
a [Å]	38.7165(4)	16.7525(5)
b [Å]	17.7556(2)	9.5139(3)
c [Å]	24.2857(3)	17.0802(5)
α [°]	90	90
β [°]	90	116.580(2)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	16694.8(3)	2435.15(13)
Z	4	4
ρ ber. [g/cm ³]	1.110	1.285
Messbereich [°]	1.51 < θ > 27.50	2.29 < θ > 27.40
μ [cm ⁻¹]	0.0316	0.0327
F (000)	6056	992
beobachtete Reflexe (2I > σ (I))	93350	15007
unabhängige Reflexe	19043	5478
Restraints	0	0
Parameter	811	276
R_{int}	0.0373	0.0536
wR2 _{alleDaten}	0.1308	0.2342
R1 _{alleDaten}	0.0676	0.1117
R1 (2I > σ (I))	0.0546	0.0857
s	1.090	1.064
Restelektronendichte [eÅ ⁻³]	0.921 -0.642	0.783 -0.809

6 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Wörtlich oder sinngemäß übernommenes Gedankengut habe ich als solches kenntlich gemacht.

Jena, den 12.03.2015

Christoph Müller

7 Publikationen

Publikationen:

- 3-(2-Pyridyl)-5-(2-thienyl)pyrazole and Complexes of Its Anion with Lithium, Magnesium, Calcium, and Zinc Ions
Kloubert, T.; Müller, C.; Kriek, S.; Schlotthauer, T.; Görls, H.; Westerhausen, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, No. 36, 5991–6001.
- Synthesis, Structures, and Spectroscopic Properties of 3-Aryl-5-(2-pyridyl)pyrazoles and Related Pyrazoles
Schowtka, B.; Müller, C.; Görls, H.; Westerhausen, M. *Z. anorg. allg. Chem.* **2014**, 640 (5), 916–925.
- Tris(3-phenylpyrazolyl)methanide Complex of Calcium – Unprecedented Coordination Chemistry
Müller, C.; Görls, H.; Kriek, S.; Westerhausen, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, No. 33, 5679–5682.
- Tris(pyrazolyl)methanides of the Alkaline Earth Metals: Influence of the Substitution Pattern on Stability and Degradation
Müller, C.; Koch, A.; Görls, H.; Kriek, S.; Westerhausen, M. *Inorg. Chem.* **2015**, 54 (2), 635–645.

- Concept for the Stabilization of Calcium-Bound Pyrazolyl-Substituted Methanides
Müller, C.; Kriek, S.; Görls, H.; Westerhausen, M. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (5), 2100-2102.
- Snapshot of an Intermediate During Degradation of Strontium-Bound Tris(pyrazolyl)-methanide Ions
Müller, C.; Görls, H.; Kriek, S.; Westerhausen, M. in preparation

Posterbeiträge:

- s-Block Metal Complexes of 5-Substituted 3-(Pyridine-2-yl)pyrazolates
Christoph Müller, Björn Schowtka, Tobias Kloubert, Helmar Görls, Matthias Westerhausen
Posterbeitrag zur International Conference on Coordination Chemistry, Valencia, Spanien 2012
- s-Block Metal Tris(pyrazolyl)methanides – Synthesis and Degradation
Christoph Müller, Helmar Görls, Sven Kriek, Matthias Westerhausen
Posterbeitrag zur AGICHEM 2014, Edinburgh, Schottland 2014

8 Lebenslauf

Persönliche Daten

Christoph Müller Camburger Straße 56 07743 Jena

Email: christoph.mueller.4@uni-jena.de

geb. am 17.11.1986 in Sangerhausen

ledig, deutsch

Schulischer Werdegang

08/1993 - 07/1997 Grundschule Wallhausen

08/1997 - 07/1999 Sekundarschule Wallhausen

08/1999 - 07/2006 Goethegymnasium Kelbra Abschluss Abitur (1,7)

Ausbildung und berufliche Tätigkeiten

10/2005 - 06/2006 Dozent für Englisch an der Volkshochschule Sangerhausen

06/2006 - 05/2011 Kaufland Warenhandel Süd, Nebenjob im Bereich Food

10/2006 - 07/2011 Studium an der FSU Jena, Lehramt Gymnasium für die Fächer Chemie und Mathematik

04/2007 - 09/2010 Tutor an der chemisch-geowissenschaftlichen Fakultät für Anorganische Chemie I / II

10/2011 - heute wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der FSU Jena (AK Prof. Matthias Westerhausen, Lehrstuhl Anorganische Chemie I)

Praktika

05/2006 3- wöchiges Praktikum Grundschule Wallhausen

02/2007 Orientierungspraktikum am Goethegymnasium Kelbra

03/2011 - 04/2011 5- wöchiges Blockpraktikum am Carl-Zeiss-Gymnasium Jena

soziales Engagement

03/2007 – 10/2011 Mitglied des Fachschaftsrates Chemie FSU Jena

09/2007 – 09/2010 Finanzreferent des Fachschaftsrates Chemie FSU Jena

09/2009 - 10/2011 studentischer Vertreter im Fakultätsrat der Chemisch- Geowissenschaftlichen Fakultät

09/2010 – 10/2011 Vorsitzender des Fachschaftsrates Chemie FSU Jena

11/2011 – heute Mitglied der GDCh und des JCF(Jungchemikerforums) /stellvertretender Regionalsprecher

01/2012 - heute Mitglied des FChO (Fördervereins Chemieolympiade) und Beauftragter des Vereins für das Bundesland Thüringen

07/2014 – heute Regionalsprecher des JCF Jena

Literatur

- (1) *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2009**, *14*, 89–94.
- (2) Trofimenko, S., *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*; Imperial College Press: London, UK, 1999.
- (3) Pettinari, C.; Trofimenko, S., *Scorpionates II: Chelating borate ligands*; Imperial College Press: London, UK, 2008.
- (4) Trofimenko, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3170–3177.
- (5) Trofimenko, S. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943–980.
- (6) Calabrese, J. C.; Trofimenko, S.; Thompson, J. S. *Chem. Commun.* **1986**, 1122.
- (7) Kitajami, N.; Tolman, W. *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, 419–531.
- (8) Di Qiu; Kilpatrick, L.; Kitajima, N.; Spiro, T. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2585–2590.
- (9) Hikichi, S.; Ogihara, T.; Fujisawa, K.; Kitajima, N.; Akita, M.; Moro-oka, Y. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4539–4547.
- (10) Domhöver, B.; Kläui, W.; Kremer-Aach, A.; Bell, R.; Mootz, D. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3218–3220.
- (11) Kläui, W.; Schilde, U.; Schmidt, M. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1598–1601.
- (12) Egan, J. W.; Theopold, K. H. *Acta Crystallogr. C Cryst. Struct. Commun.* **1990**, *46*, 1013–1015.
- (13) Holleman, A. F.; Wiberg, E.; Wiberg, N., *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102., stark umgearbeitete und verb. Aufl; de Gruyter: Berlin und New York, 2007.

- (14) Bretschneider, H.; Hückel, W. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)* **1937**, *70*, 2024–2026.
- (15) Reger, D. L.; Collins, J. E.; Myers, S. M.; Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M. *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 4904–4909.
- (16) Reger, D. L. *Comments Inorg. Chem.* **1999**, *21*, 1–28.
- (17) Reger, D. L.; Grattan, T.; Brown, K. J.; Little, C. A.; Lamba, J. J.; Rheingold, A. L.; Sommer, R. D. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *607*, 120–128.
- (18) Juliá, S.; del Mazo, José Ma; Avila, L.; Elguero, J. *Organic Preparations and Procedures International* **2009**, *16*, 299–307.
- (19) Titze, C.; Hermann, J.; Vahrenkamp, H. *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 1095–1103.
- (20) Bigmore, H. R.; Lawrence, S. C.; Mountford, P.; Tredget, C. S. *Dalton Trans.* **2005**, 635–651.
- (21) Pettinari, C.; Pettinari, R. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 525–543.
- (22) Cushion, M. G.; Mountford, P. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2276–2278.
- (23) Clark, L.; Cushion, M. G.; Dyer, H. E.; Schwarz, A. D.; Duchateau, R.; Mountford, P. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 273–275.
- (24) Lawrence, S. C.; Ward, B. D.; Dubberley, S. R.; Kozak, C. M.; Mountford, P. *Chem. Commun.* **2003**, 2880.
- (25) Lawrence, S. C.; Skinner, Michael E. G.; Green, J. C.; Mountford, P. *Chem. Commun.* **2001**, 705–706.
- (26) Bigmore, H. R.; Dubberley, S. R.; Kranenburg, M.; Lawrence, S. C.; Sealey, A. J.; Selby, J. D.; Zuideveld, M. A.; Cowley, A. R. u. a. *Chem. Commun.* **2006**, 436.
- (27) Bigmore, H. R.; Zuideveld, M. A.; Kowalczyk, R. M.; Cowley, A. R.; Kranenburg, M.; McInnes, Eric J L; Mountford, P. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6411–6423.
- (28) Zhang, J.; Li, A.; Hor, T. S. *Organometallics* **2009**, *28*, 2935–2937.
- (29) Reger, D. L.; Gardinier, J. R.; Bakbak Current address: School of Ch, Selma; Semeniuc, R. F.; Bunz, Uwe H. F.; Smith, M. D. *New J. Chem.* **2005**, *29*, 1035.
- (30) Reger, D. L.; Foley, E. A.; Smith, M. D. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 234–242.

- (31) Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Lara-Sánchez, A.; Sánchez-Barba, L. F. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1806–1868.
- (32) Türkoglu, G.; Tampier, S.; Strinitz, F.; Heinemann, F. W.; Hübner, E.; Burzlaff, N. *Organometallics* **2012**, *31*, 2166–2174.
- (33) Zhang, Z.; Cui, D. *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 11520–11526.
- (34) Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Antiñolo, A.; Tejada, J.; Lara-Sánchez, A.; Sánchez-Barba, L. F.; López-Solera, I.; Rodríguez, A. M. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1760–1770.
- (35) Garcés, A.; Sánchez-Barba, L. F.; Fernández-Baeza, J.; Otero, A.; Honrado, M.; Lara-Sánchez, A.; Rodríguez, A. M. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12691–12701.
- (36) Castro-Osma, J. A.; Alonso-Moreno, C.; Lara-Sanchez, A.; Otero, A.; Fernandez-Baeza, J.; Sanchez-Barba, L. F.; Rodriguez, A. M. *Dalton Trans* **2015**, DOI: 10.1039/C4DT03475A.
- (37) Barrett, A. G. M.; Crimmin, M. R.; Hill, M. S.; Procopiou, P. A. *Proc. Roy. Soc. A* **2010**, *466*, 927–963.
- (38) Harder, S. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3852–3876.
- (39) *Alkaline-Earth Metal Compounds*; Harder, S., Hrsg.; Topics in Organometallic Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013.
- (40) Kaim, W.; Schwederski, B.; Klein, A., *Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life : an Introduction and Guide*, Second edition; Inorganic chemistry: a Wiley series of advanced textbooks.
- (41) Hanusa, T. P. *Polyhedron* **1990**, *9*, 1345–1362.
- (42) Hanusa, T. P. *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *210*, 329–367.
- (43) Westerhausen, M. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 157–210.
- (44) Westerhausen, M. *Z. anorg. allg. Chem.* **2009**, *635*, 13–32.
- (45) Westerhausen, M.; Langer, J.; Kriek, S.; Fischer, R.; Görls, H.; Köhler, M. in *Alkaline-Earth Metal Compounds*, Harder, S., Hrsg.; Topics in Organometallic Chemistry, Bd. 45; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013, S. 29–72.
- (46) Westerhausen, M.; Gärtner, M.; Fischer, R.; Langer, J.; Yu, L.; Reiher, M. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 6292–6306.

- (47) Green, S. P.; Jones, C.; Stasch, A. *Science* **2007**, *318*, 1754–1757.
- (48) Green, S. P.; Jones, C.; Stasch, A. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 9079–9083.
- (49) Krieck, S.; Görls, H.; Yu, L.; Reiher, M.; Westerhausen, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2977–2985.
- (50) Elschenbroich, C., *Organometallchemie*, 6., überarb. Aufl; Lehrbuch : Chemie; Teubner: Wiesbaden, 2008.
- (51) Togni, A.; Grützmacher, H., *Catalytic heterofunctionalization: From hydroamination [i.e. hydroamination] to hydrozirconation*, 1st ed; Wiley-VCH: Weinheim und New York, 2001.
- (52) Crimmin, M. R.; Casely, I. J.; Hill, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2042–2043.
- (53) Barrett, Anthony G M; Casely, I. J.; Crimmin, M. R.; Hill, M. S.; Lachs, J. R.; Mahon, M. F.; Procopiou, P. A. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4445–4453.
- (54) Barrett, Anthony G M; Brinkmann, C.; Crimmin, M. R.; Hill, M. S.; Hunt, P.; Procopiou, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12906–12907.
- (55) Spielmann, J.; Harder, S. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 8928–8938.
- (56) Harder, S.; Brettar, J. *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3554–3558.
- (57) Glock, C.; Görls, H.; Westerhausen, M. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7094–7096.
- (58) Kubiak, R.; Prochnow, I.; Doye, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1153–1156.
- (59) Guan, B.-T.; Wang, B.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Angewandte Chemie (International ed. in English)* **2013**, *52*, 4418–4421.
- (60) Arrowsmith, M.; Crimmin, M. R.; Hill, M. S.; Lomas, S. L.; Heng, M. S.; Hitchcock, P. B.; Kociok-Köhn, G. *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14249–14256.
- (61) Casely, I. J.; Ziller, J. W.; Evans, W. J. *Organometallics* **2011**, *30*, 4873–4881.
- (62) Zhong, Z.; Dijkstra, P. J.; Birg, C.; Westerhausen, M.; Feijen, J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3863–3868.
- (63) Westerhausen, M.; Schneiderbauer, S.; Kneifel, A. N.; Sötl, Y.; Mayer, P.; Nöth, H.; Zhong, Z.; Dijkstra, P. J. u. a. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3432–3439.

- (64) Harder, S.; Feil, F.; Weeber, A. *Organometallics* **2001**, *20*, 1044–1046.
- (65) Harder, S.; Feil, F. *Organometallics* **2002**, *21*, 2268–2274.
- (66) Feil, F.; Müller, C.; Harder, S. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683*, 56–63.
- (67) Zhang, F.; Zhang, J.; Zhang, Y.; Hong, J.; Zhou, X. *Organometallics* **2014**, *33*, 6186–6192.
- (68) Bigmore, H. R.; Meyer, J.; Krummenacher, I.; Rüegger, H.; Clot, E.; Mountford, P.; Breher, F. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5918–5934.
- (69) Breher, F.; Grunenberg, J.; Lawrence, S. C.; Mountford, P.; Rüegger, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2521–2524.
- (70) Arrowsmith, M.; Heath, A.; Hill, M. S.; Hitchcock, P. B.; Kociok-Köhn, G. *Organometallics* **2009**, *28*, 4550–4559.
- (71) Romero, N.; Vendier, L.; Dinoi, C.; Etienne, M. *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)* **2014**, *43*, 10114–10119.
- (72) Jones, M. W.; Baldwin, J. E.; Cowley, A. R.; Dilworth, J. R.; Karpov, A.; Smiljanic, N.; Thompson, A. L.; Adlington, R. M. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 14068–14086.
- (73) Lalrempuia, R.; Stasch, A.; Jones, C. *Chem. Asian J.* **2014**, DOI: 10.1002/asia.201403089.
- (74) Trofimenko, S.; Calabrese, J. C.; Domaille, P. J.; Thompson, J. S. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1091–1101.
- (75) Longhi, K.; Moreira, D. N.; Marzari, Mara R. B.; Floss, V. M.; Bonaccorso, H. G.; Zanatta, N.; Martins, Marcos A. P. *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 3193–3196.
- (76) Kloubert, T.; Müller, C.; Krieck, S.; Schlotthauer, T.; Görls, H.; Westerhausen, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 5991–6001.
- (77) Schowtka, B.; Müller, C.; Görls, H.; Westerhausen, M. *Z. anorg. allg. Chem.* **2014**, *640*, 916–925.
- (78) Juliá, S.; Sala, P.; Del Mazo, J.; Sancho, M.; Ochoa, C.; Elguero, J.; Fayet, J.-P.; Vertut, M.-C. *J. Heterocyclic Chem.* **1982**, *19*, 1141–1145.
- (79) Otero, A.; Fernández-Baeza, J.; Lara-Sánchez, A.; Tejeda, J.; Sánchez-Barba, L. F. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5309–5326.

- (80) Lange, J. : Masterarbeit., Jena, Feb. 2015.
- (81) Daly, J. J. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1964**, 3799.
- (82) Bandoli, G.; Bortolozzo, G.; Clemente, D. A.; Croatto, U.; Panattoni, C. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1970**, 2778.
- (83) Akter, H.; Deeming, A. J.; Golzar Hossain, G. M.; Kabir, S. E.; Mondol, D. N.; Nordlander, E.; Sharmin, A.; Tocher, D. A. *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, *690*, 4628–4639.
- (84) Alcock, N. W.; Pennington, M.; Willey, G. R. *Acta Crystallographica Section C Crystal Structure Communications* **1985**, *41*, 1549–1550.
- (85) Alonso-Moreno, C.; Garcés, A.; Sánchez-Barba, L. F.; Fajardo, M.; Fernández-Baeza, J.; Otero, A.; Lara-Sánchez, A.; Antiñolo, A. u. a. *Organometallics* **2008**, *27*, 1310–1321.
- (86) Milione, S.; Cuomo, C.; Grassi, A. *Top. Catal.* **2006**, *40*, 163–172.
- (87) Rodríguez, P.; Álvarez, E.; Nicasio, M. Carmen; Pérez, P. J. *Organometallics* **2007**, *26*, 6661–6668.
- (88) Reger, D. L.; Collins, J. E.; Jameson, D. L.; Castellano, R. K.; Canty, A. J.; Jin, H. in *Inorganic Syntheses*; John Wiley & Sons, Inc: 2007, S. 63–65.
- (89) Jameson, D. L.; Castellano, R. K.; Reger, D. L.; Collins, J. E.; Tolman, W. B.; Tokar, C. J. in *Inorganic Syntheses*; John Wiley & Sons, Inc: 2007, S. 51–63.
- (90) Larsen, F. K.; Lehmann, M. S.; Sjøtofte, I.; Rasmussen, S. E.; Shimizu, A. *Acta Chemica Scandinavica* **1970**, *24*, 3248–3258.
- (91) Cushion, M. G.; Meyer, J.; Heath, A.; Schwarz, A. D.; Fernández, I.; Breher, F.; Mountford, P. *Organometallics* **2010**, *29*, 1174–1190.
- (92) Steudel, R.; Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L., *Anorganische Chemie: Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 4. Aufl; de Gruyter: Berlin und Boston, 2012.
- (93) Meyer, J.; Kuzu, I.; González-Gallardo, S.; Breher, F. *Z. anorg. allg. Chem.* **2013**, *639*, 301–307.
- (94) Kratzert, D.; Leusser, D.; Stern, D.; Meyer, J.; Breher, F.; Stalke, D. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 2931–2933.

- (95) Müller, C.; Koch, A.; Görls, H.; Krieck, S.; Westerhausen, M. *Inorg. Chem.* **2015**, DOI: 10.1021/ic5025907.
- (96) Reger, D. L.; Little, C. A.; Smith, M. D.; Rheingold, A. L.; Liable-Sands, L. M.; Yap, Glen P. A.; Guzei, I. A. *Inorg. Chem.* **2001**, *41*, 19–27.
- (97) Müller, C.; Görls, H.; Krieck, S.; Westerhausen, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5679–5682.
- (98) Krummenacher, I.; Rügger, H.; Breher, F. *Dalton Trans.* **2006**, 1073–1081.
- (99) Crimmin, M. R.; Barrett, Anthony G M; Hill, M. S.; MacDougall, D. J.; Mahon, M. F.; Procopiou, P. A. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 11292–11295.
- (100) Coles, M. P.; Sözerli, S. E.; Smith, J. David; Hitchcock, P. B.; Day, I. J. *Organometallics* **2009**, *28*, 1579–1581.
- (101) Cloke, F. Geoffrey N.; Hitchcock, P. B.; Lappert, M. F.; Lawless, G. A.; Royo, B. *Chem. Commun.* **1991**, 724.
- (102) Fischer, R.; Gärtner, M.; Görls, H.; Westerhausen, M. *Organometallics* **2006**, *25*, 3496–3500.
- (103) Müller, C.; Krieck, S.; Görls, H.; Westerhausen, M. *Inorg. Chem.* **2015**.
- (104) Harder, S.; Müller, S.; Hübner, E. *Organometallics* **2004**, *23*, 178–183.
- (105) Feil, F.; Harder, S. *Organometallics* **2000**, *19*, 5010–5015.
- (106) Knapp, V.; Müller, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 183–186.
- (107) Guino-o, M. A.; Campana, C. F.; Ruhlandt-Senge, K. *Chem. Commun.* **2008**, 1692–1694.
- (108) Tesh, K. F.; Hanusa, T. P.; Huffman, J. C. *Inorganic Chemistry* **1990**, *29*, 1584–1586.
- (109) Harder, S. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2010**, *636*, 2205–2211.
- (110) Müller, C.; Görls, H.; Krieck, S.; Westerhausen, M. *Chem. Commun. submitted*.
- (111) Potapov, A. S.; Nudnova, E. A.; Khlebnikov, A. I.; Ogorodnikov, V. D.; Petrenko, T. V. *J. Heterocyclic Chem.* **2011**, *48*, 645–651.
- (112) Alexander, J. S.; Ruhlandt-Senge, K. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2002**, *2002*, 2761–2774.

- (113) Liu, D.; Wang, Y.; Pi, C.; Zheng, W. *Organometallics* **2014**, *33*, 6013–6017.
- (114) Cosgriff, J. E.; Deacon, G. B. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 286–287.
- (115) Hanusa, T. P. *Organometallics* **2002**, *21*, 2559–2571.
- (116) Jutzi, P.; Burford, N. *Chemical Reviews* **1999**, *99*, 969–990.
- (117) Arduengo, A. J.; Davidson, F.; Krafczyk, R.; Marshall, W. J.; Tamm, M. *Organometallics* **1998**, *17*, 3375–3382.
- (118) Schumann, H.; Gottfriedsen, J.; Glanz, M.; Dechert, S.; Demtschuk, J. *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617–618*, 588–600.
- (119) Herrmann, W. A.; Köcher, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162–2187.
- (120) Torvisco, A.; O'Brien, A. Y.; Ruhlandt-Senge, K. *Recent Trends in Main Group Chemistry* **2011**, *255*, 1268–1292.
- (121) Hitzbleck, J.; O'Brien, A. Y.; Forsyth, C. M.; Deacon, G. B.; Ruhlandt-Senge, K. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3315–3323.
- (122) Jeffrey, G. A., *An introduction to hydrogen bonding*; Topics in physical chemistry; Oxford University Press: New York, 1997.
- (123) Emsley, J. *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 91.
- (124) Tarakanova, E. G.; Yukhnevich, G. V. *J. Struct. Chem.* **2009**, *50*, 1015–1020.
- (125) Hitzbleck, J.; O'Brien, A. Y.; Deacon, G. B.; Ruhlandt-Senge, K. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10329–10337.
- (126) Hitzbleck, J.; Deacon, G. B.; Ruhlandt-Senge, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5218–5220.
- (127) Hitzbleck, J.; Deacon, G. B.; Ruhlandt-Senge, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 592–601.
- (128) O'Brien, A. Y.; Hitzbleck, J.; Torvisco, A.; Deacon, G. B.; Ruhlandt-Senge, K. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 172–182.
- (129) Kahnes, M.; Görls, H.; Westerhausen, M. *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 1618–1625.
- (130) Glock, C.; Loh, C.; Görls, H.; Kriek, S.; Westerhausen, M. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2013**, *2013*, 3261–3269.

- (131) Loh, C.; Seupel, S.; Görls, H.; Krieck, S.; Westerhausen, M. *Organometallics* **2014**, *33*, 1480–1491.
- (132) Loh, C.; Seupel, S.; Görls, H.; Krieck, S.; Westerhausen, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 1312–1321.
- (133) Liu, B.; Roisnel, T.; Guégan, J.-P.; Carpentier, J.-F.; Sarazin, Y. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 6289–6301.
- (134) Glock, C.; Görls, H.; Westerhausen, M. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 8108–8113.
- (135) Balloch, L.; Kennedy, A. R.; Mulvey, R. E.; Rantanen, T.; Robertson, S. D.; Snieckus, V. *Organometallics* **2011**, *30*, 145–152.
- (136) Zhang, Z.; Cui, D.; Trifonov, A. A. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2010**, *2010*, 2861–2866.
- (137) *Anorganische Synthesechemie: Ein integriertes Praktikum*, 2. Auflage; Heyn, B., Hipler, B., Schreer, H., Kreisel, G., Walther, D., Hrsg.; Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, 1986.
- (138) Becker, Heinz Georg Osmar; Beckert, R., *Organikum: Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 22., vollst. überarb. und aktualisierte Aufl.; Wiley-VCH: Weinheim, 2004.
- (139) Westerhausen, M. *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 96–101.
- (140) R. Hooft Data Collection Software; Edited by Nonius B.V. Delft, The Netherlands 1998.
- (141) Otwinowski, Z.; Minor, W. in *Methods in Enzymology : Macromolecular Crystallography Part A*, Charles W. Carter, Jr, Hrsg.; Academic Press: 1997; Bd. Volume 276, S. 307–326.
- (142) Sheldrick, G. *Acta Cryst.* **1990**, 467–473.
- (143) Sheldrick, G. *Acta Cryst.* **2008**, 112–122.
- (144) Rheingold, A. L.; White, C. B.; Trofimenko, S. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3471–3477.
- (145) Carrión, M. C.; Jalón, F. A.; Manzano, B. R.; Rodríguez, A. M.; Sepúlveda, F.; Maestro, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 3961–3973.
- (146) Wanke, R.; Smoleński, P.; Guedes da Silva, M. Fátima C.; Martins, Luísa M. D. R. S.; Pombeiro, Armando J. L. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10158–10168.

-
- (147) Pettinari, C.; Pellei, M.; Cingolani, A.; Martini, D.; Drozdov, A.; Troyanov, S.; Panzeri, W.; Mele, A. *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5777–5787.
- (148) Paolucci, G.; Bortoluzzi, M.; Napoli, M.; Longo, P.; Bertolasi, V. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2010**, *317*, 54–60.