

**Elektronentransferprozesse in Pd-Komplexen
1,4-Chinon-basierter Bis(pyrazol-1-yl)methan-Liganden**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie
der Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Sebastian Stefan Scheuermann
aus Nürtingen

Frankfurt am Main 2009
D30

Vom Fachbereich Biochemie, Chemie und Pharmazie der
Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. Dr. Dieter Steinhilber

Gutachter: (1) Prof. Dr. Matthias Wagner
(2) Prof. Dr. Max C. Holthausen

Datum der Disputation: 28.10.2009

meiner Familie

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von November 2006 bis August 2009 unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Wagner am Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Goethe-Universität Frankfurt am Main angefertigt.

An erster Stelle möchte ich meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. Matthias Wagner, für die hervorragende Betreuung und Förderung herzlich danken. Sein stetes Interesse und die ständige Diskussionsbereitschaft haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Darüber hinaus bin ich ihm für die große wissenschaftliche Freiheit dankbar, die er mir einräumte.

Besonderen Dank möchte ich Herrn Dr. Hans-Wolfram Lerner aussprechen, der mir in zahlreichen Diskussionen wichtige Denkanstöße gegeben hat und mir mit praktischen Ratschlägen immer zur Seite stand.

Bei Hannes Vitze und Frauke Schödel möchte ich mich herzlich für die Hilfe bei den elektrochemischen Experimenten bedanken und bei Inge Säger für die Einführung in die HPLC.

Den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises Andreas Lorbach, David Eckensberger, Linda Kaufmann, Florian Blasberg, Birgit Dissinger, Franz Dornhaus, Daniel Franz, Claas Hoffend, Estera Januszewski, Theresa Kückmann, Kerstin Kunz, Monika Machner, Frank Meyer-Wegener, Thorsten Morawitz, Elena Mutsenek, Martina Nuhn, Adelina Reichert, Kai Ruth, Alexandro Sanchez-Perucha, Anna Schnurr, Ömer Seven, Bao Songsong, Vasco Thiel und Felicitas von Rekowski danke ich für die vielfältigen Diskussionen.

Den Kristallographen Dr. Michael Bolte und Dr. Jan W. Bats danke ich für das Lösen der Kristallstrukturen.

Bei Herrn Olbrich und Herrn Dr. Zimmermann möchte ich mich für die Unterstützung in Fragen der NMR-Spektroskopie bedanken, bei Frau Christoph für das Anfertigen der Elementaranalysen und bei Frau Prieß für die Aufnahme zahlreicher Massenspektren.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für die großzügige finanzielle Unterstützung.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern, die mir durch Ihre umfassende Unterstützung mein Studium und meine Promotion ermöglichten. Meiner Freundin Diana Köbke danke ich ebenfalls für ihre Unterstützung und ihre Geduld in schwierigen Phasen der Promotion.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
1.1	Die Oxypalladierungsreaktion zur Oxidation organischer Substrate mit molekularem Sauerstoff	2
1.2	Gekoppelte Redoxsysteme in palladiumkatalysierten Oxidationsreaktionen mit molekularem Sauerstoff	4
1.3	1,4-Chinone als redoxaktive Zentren in metallhaltigen Enzymen am Beispiel der kupferhaltigen Aminoxidasen	8
1.4	Entwicklung 1,4-Chinon-basierter redoxaktiver Liganden im AK Wagner	11
1.5	Aufgabenstellung	16
2.	Elektronentransferprozesse in Pd-Komplexen 1,4-Chinon-basierter Bis(pyrazol-1-yl)methan-Liganden	17
2.1	Die Pd ^{II} -Komplexe der Liganden 8 und 8_{ox}	17
2.1.1	Synthese und Charakterisierung der Pd ^{II} -Komplexe [8 (PdCl ₂)] und [8_{ox} (PdCl ₂)]	17
2.1.2	Die Festkörperstruktur von [8 (PdCl ₂)]	19
2.1.3	Untersuchungen zur Reaktivität von [8_{ox} (PdCl ₂)]	20
2.2	Optimierung der 1,4-Chinon-basierten Bis(pyrazol-1-yl)methan Liganden	23
2.2.1	Synthese und Charakterisierung der 1,4-Chinon-basierten Liganden 12_{ox} und 12	26
2.2.2	Synthese und Charakterisierung des 1,4-Naphthochinon-basierten Liganden 15_{ox}	29
2.2.3	Versuche zur Reduktion von 15_{ox}	30
2.2.4	Synthese des redoxinaktiven Vergleichsliganden 16	31
2.2.5	Die Festkörperstrukturen der Verbindungen 10 , 13 und 15_{ox}	32
2.3	Die Pd ^{II} -Komplexe der Liganden 12 , 12_{ox} , 15_{ox} und 16	35
2.3.1	Synthese und Charakterisierung der Komplexe [12 (PdCl ₂)], [12_{ox} (PdCl ₂)], [15_{ox} (PdCl ₂)] und [16 (PdCl ₂)]	35
2.3.2	Die Festkörperstrukturen der Pd ^{II} -Komplexe [12_{ox} (PdCl ₂)], [15_{ox} (PdCl ₂)] und [16 (PdCl ₂)]	38
2.4	Elektrochemische und spektro-elektrochemische Untersuchungen	41
2.4.1	Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Verbindungen 12_{ox} , [12_{ox} (PdCl ₂)] und [16 (PdCl ₂)]	42

Inhaltsverzeichnis

2.4.2	Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Verbindungen 12 und [12(PdCl₂)]	43
2.4.3	Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Verbindungen 15_{ox} und [15_{ox}(PdCl₂)]	45
2.4.4	UV-vis spektro-elektrochemische Untersuchungen von 15_{ox} und [15_{ox}(PdCl₂)]	47
2.5	Untersuchung des Elektronentransfers zwischen Metall und Ligand in [15_{ox}(PdCl₂)]	49
2.5.1	Untersuchungen zur Eignung von NEt ₃ als selektives Reduktionsmittel für das Pd ^{II} -Zentrum in [15_{ox}(PdCl₂)]	50
2.5.2	UV-vis-spektroskopische Untersuchungen einer Reaktionsmischung von [15_{ox}(PdCl₂)] und NEt ₃	51
2.5.3	ESR-spektroskopische Untersuchungen einer Reaktionsmischung von [15_{ox}(PdCl₂)] und NEt ₃	52
2.5.4	Schlussfolgerungen aus den erhaltenen Ergebnissen.....	53
3.	1,4-Chinon-basierte Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin-Liganden.....	54
3.1	Synthese und Charakterisierung 1,4-Chinon-basierter Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin-Liganden.....	54
3.1.1	Synthese und Charakterisierung des methylgeschützten Liganden 17 und Versuche zu dessen oxidativer Demethylierung.....	55
3.1.2	Synthese und Charakterisierung der Liganden 18 und 19	57
3.1.3	Die Festkörperstruktur des Liganden 19	59
3.1.4	Synthese und Charakterisierung von 19_{ox}	60
3.1.5	Koordinationsverbindungen der Liganden 18 und 19	61
4.	Zusammenfassung.....	65
5.	Experimenteller Teil.....	69
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken.....	69
5.2	Charakterisierung und Analytik der Verbindungen.....	69
5.2.1	NMR-Spektroskopie.....	69
5.2.2	Massenspektrometrie.....	70
5.2.3	Elementaranalysen.....	70
5.2.4	Röntgenstrukturanalysen.....	70
5.2.5	UV-vis-Spektroskopie.....	70
5.2.6	Elektrochemie.....	71

Inhaltsverzeichnis

5.2.7	Spektralelektrochemische Untersuchungen	71
5.2.8	ESR-Spektroskopie	75
5.3	Arbeitsvorschriften und analytische Daten	76
5.3.1	Synthese von [8(PdCl₂)]	76
5.3.2	Synthese von [8_{ox}(PdCl₂)]	76
5.3.3	Synthese von 9	77
5.3.4	Synthese von 10	77
5.3.5	Synthese von 11	78
5.3.6	Synthese von 12_{ox}	78
5.3.7	Synthese von 12	79
5.3.8	Synthese von [12_{ox}(PdCl₂)]	79
5.3.9	Synthese von [12(PdCl₂)]	80
5.3.10	Synthese von 16	80
5.3.11	Synthese von [16(PdCl₂)]	81
5.3.12	Synthese von 13	81
5.3.13	Synthese von 14	82
5.3.14	Synthese von 15_{ox}	83
5.3.15	Synthese von [15_{ox}(PdCl₂)]	83
5.3.16	Synthese von 17	84
5.3.17	Synthese von 18	85
5.3.18	Synthese von 19	85
5.3.19	Synthese von 19_{ox}	86
5.3.20	Synthese von [18(CuBr₂)]	86
5.3.21	Synthese von [19(CuBr₂)]	87
6.	Literaturverzeichnis	88
7.	Anhang	93
7.1	Kristallographische Daten der Verbindungen	93
7.2	Bauplan des Teflonrahmens für die OTTLE-Zelle	104
7.3	Publikationsliste.....	105
7.3.1	Publikationen in wissenschaftlichen Journalen.....	105
7.3.2	Vorträge	105
7.4	Lebenslauf	106
7.5	Eidesstattliche Versicherung	107

Verwendete Abkürzungen

Verwendete Abkürzungen

A	Ampere
Å	Angstrøm
äq.	Äquivalent(e)
ber.	berechnet
br.	verbreitertes Signal
BQ	1,4-Benzochinon-Rest
Bu	Butyl
CV	Cyclovoltammetrie
cod	1,5-Cyclooctadien
DC	Dünnschichtchromatographie
d	Dublett
dd	Dublett von Dupletts
δ	chemische Verschiebung in ppm
ΔE	Peakseparation in mV
DMF	N,N-Dimethylformamid
$E_{1/2}$	Halbstufenpotential
EA	Elementaranalyse
E_{λ}	Umkehrpotential
E_{pa}	anodisches Spitzenpotential
E_{pc}	kathodisches Spitzenpotential
ESI	Electrospray Ionisation
Et	Ethyl
exc.	Überschuss
FcH	Ferrocen
gef.	gefunden
h	Stunde(n)
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
Hz	Hertz
HQ	1,4-Hydrochinon-Rest
i_{pa}	anodischer Spitzenstrom
i_{pc}	kathodischer Spitzenstrom

Verwendete Abkürzungen

J	skalare Kopplungskonstante in Hz
K	Kelvin
M	Molarität
m	Multipllett
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladungs-Verhältnis
mg	Milligramm
min	Minute(n)
mL	Milliliter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
MALDI	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation
NHQ	1,4-Naphthohydrochinon-Rest
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NQ	1,4-Naphthochinon-Rest
n.a.	nicht aufgelöstes Signal
OAc	Acetat
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
PE	Polyethylen
ppm	parts per million
pz	Pyrazol-1-yl
RT	Raumtemperatur
s	Singulettaufspaltung
t	Triplettaufspaltung
THF	Tetrahydrofuran
TIPS	Triisopropylsilyl
V	Volt
vt	virtuelles Triplet

1. Einleitung und Aufgabenstellung

Gegenwärtig werden etwa 96 % der organischen Industriechemikalien aus Erdöl gewonnen¹, wobei es vielfach nötig ist, die vorwiegend reduzierten Verbindungen des Rohstoffgemischs selektiv zu oxidieren. Vor dem Hintergrund steigender Energiekosten und zunehmender Umweltbelastung ist die Optimierung solcher Oxidationsreaktionen eine bedeutende Aufgabe der chemischen Forschung.

Die Nutzung molekularen Sauerstoffs würde in diesem Zusammenhang ökonomische wie ökologische Vorteile bieten, jedoch laufen unkatalysierte Oxidationen von organischen Substraten wegen der hohen Energiebarriere im Allgemeinen nicht ab und bei Überwindung der Barriere resultiert die Reaktion oftmals in einer unselektiven Verbrennung. Ausnahmen bilden Autoxidationsreaktionen an tertiären oder benzyllischen C-H-Bindungen, die sich aber auf Verbindungen beschränken, die selektive Radikalreaktionen eingehen.²

In natürlichen Systemen hingegen finden sich Beispiele für kontrollierte aerobe Oxidationsreaktionen unter sehr milden Bedingungen. Dabei wird die ungünstige Kinetik der direkten Reaktion des Substrats mit Sauerstoff durch mehrstufige gekoppelte Redoxprozesse umgangen. Ein eindrucksvolles Beispiel hierfür ist die mitochondriale Atmungskette in der Elektronen von NADH (Donor) auf molekularen Sauerstoff (Akzeptor) übertragen werden. Da die Differenz der Redoxpotentiale von Donor und Akzeptor sehr groß ist, wird zur Elektronenübertragung eine Elektronentransportkette aus gekoppelten Redoxsystemen genutzt, die aus drei Proteinkomplexen und zwei beweglichen Überträgermolekülen besteht. Dadurch kann ein großer Teil der freiwerdenden Energie schrittweise genutzt werden, um einen Protonengradienten aufzubauen, der letztendlich die Energie zur Synthese von ATP liefert.³

Derartige natürliche Systeme können als Vorbild für die Entwicklung neuartiger biomimetischer Oxidationskatalysatoren dienen, die als Oxidationsmittel Luftsauerstoff verwenden und als Abfallprodukt lediglich Wasser produzieren.⁴

1.1 Die Oxypalladierungsreaktion zur Oxidation organischer Substrate mit molekularem Sauerstoff

Im Jahr 1894 wurde von *Phillips* die Beobachtung gemacht, dass aus wässrigen PdCl_2 -Lösungen ein schwarzer Niederschlag von Pd^0 ausfällt, wenn Ethylen eingeleitet wird. Gleichzeitig konnte er die Bildung von Acetaldehyd nachweisen.⁵ Da diese Oxidationsreaktion stöchiometrische Mengen an PdCl_2 erforderte, wurde ihr keine weitere Beachtung geschenkt, bis man 1959 erkannte, dass das im Zuge der Oxidation des organischen Substrats gebildete Pd^0 durch CuCl_2 reoxidiert werden kann. Cu^{II} geht dabei in die reduzierte Form Cu^{I} über, um dann durch direkte Oxidation mit Sauerstoff regeneriert zu werden. Die Kopplung der Redoxsysteme $\text{Pd}^{\text{II}} / \text{Pd}$ und $\text{Cu}^{\text{II}} / \text{Cu}^{\text{I}}$ ermöglichte den katalytischen Einsatz der Metallsalze und die Verwendung von Sauerstoff als alleiniges Oxidationsmittel.⁶

Diese Reaktion wurde in einen großtechnischen Prozess umgesetzt, der unter dem Namen *Wacker-Olefinoxidation* bekannt ist. Der Reaktionsmechanismus dieser Olefinoxidation ist in Abb. 1.1 dargestellt.⁷

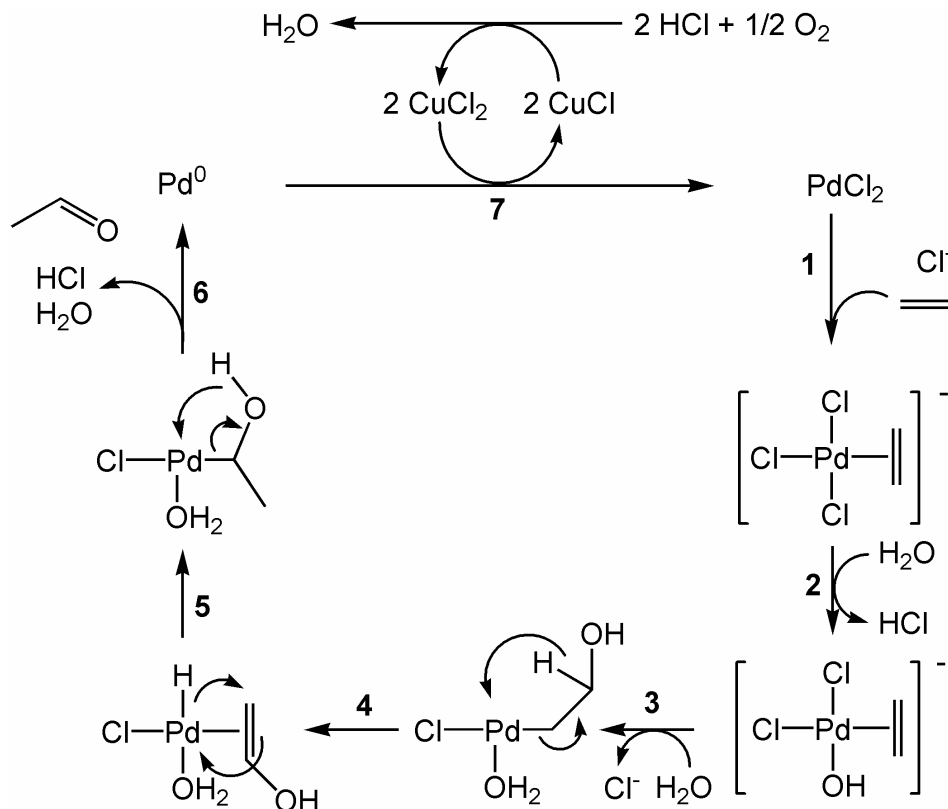


Abb. 1.1 Reaktionsmechanismus der Wacker-Olefinoxidation

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Olefinoxidation ist die Oxypalladierung⁸, in der OH⁻ nukleophil an einer Pd^{II}-aktivierten C=C-Doppelbindung angreift (3). In einer anschließenden β -Hydrideliminierung (4) und darauf folgenden Reinsertionsreaktion (5) entsteht ein Hydroxyethyl- σ -Komplex aus dem sich durch erneute β -Hydrideliminierung das Produkt Acetaldehyd bildet. Die anschließende reduktive Eliminierung von HCl liefert Pd⁰. Acetaldehyd entsteht demnach nicht bereits aus dem in Schritt 4 gebildeten Vinylalkohol- π -Komplex, sondern aus dem α -Hydroxyethyl- σ -Komplex. Diese Deutung ist das Ergebnis von Katalyseexperimenten in D₂O, bei denen man im gebildeten Acetaldehyd kein Deuterium nachweisen konnte.

Neben dem beschriebenen Verlauf der Oxypalladierung, bei dem das Sauerstoffatom des Produkts aus Wasser stammt, findet man auch intramolekulare Varianten, die einen attraktiven synthetischen Zugang zu einer Reihe von Heterozyklen eröffnen. Prinzipiell wurde gezeigt, dass die Oxypalladierungsreaktion auf eine Reihe von Olefinen übertragbar ist, die NOH-⁹, COOH-¹⁰ und NH₂-Gruppen¹¹ tragen, allerdings erfordern diese Umsetzungen in der Regel stöchiometrische Mengen von Pd^{II}-Salzen. Unter den katalytischen Bedingungen der Wacker-Olefinoxidation ist hingegen eine Zyklisierung von 2-Allylphenolen zu 2-substituierten Benzofuranen möglich (Abb. 1.2).¹²

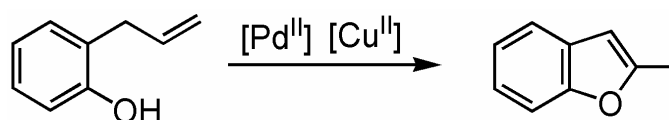


Abb. 1.2 Intramolekulare Oxypalladierung von 2-Allylphenolen.

Trotz der auf der Hand liegenden Vorteile der Wacker-Typ Oxidationen bringen die dabei herrschenden Reaktionsbedingungen auch Probleme mit sich. Zum einen wirken sich Chloridionen negativ auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxypalladierung aus (Geschwindigkeit $\sim 1/[\text{Cl}^-]^2$)¹³, zum anderen kann es zur Entstehung chlorierter Nebenprodukte kommen¹⁴. Des weiteren greift das stark korrosive Reaktionsmedium den Reaktor an, weshalb die Entwicklung chloridfreier Oxypalladierungsreaktionen erstrebenswert ist.

In einigen interessanten Arbeiten wurde gezeigt, dass eine direkte Regenerierung der im Zuge der Oxidation eines Substrats gebildeten Pd⁰-Spezies durch Sauerstoff möglich ist.¹⁵ Dieser Ansatz führt vielfach zu effektiven Oxidationsreaktionen, jedoch versagt das System Pd / O₂, wenn die Reoxidation von Pd⁰ durch Sauerstoff langsam ist. So wurde etwa in einer Studie zur Pd^{II}-katalysierten aeroben Oxidation eines benzylichen Alkohols nachgewiesen, dass die

Präzipitation von metallischem Pd empfindlicher von der stationären Pd^0 -Konzentration abhängt (Geschwindigkeit $\sim [\text{Pd}^0]^2$), als die Reoxidation (Geschwindigkeit $\sim [\text{Pd}^0]$).^{2,16}

Dieses Problem kann durch den Einsatz geeigneter Liganden zur Stabilisierung des Pd^0 -Intermediats umgangen werden, diese müssen jedoch den oxidativen Reaktionsbedingungen standhalten. Einen alternativen Ansatz stellt die Nachahmung natürlicher Systeme unter Verwendung gekoppelter Redoxsysteme dar.¹⁷

1.2 Gekoppelte Redoxsysteme in palladiumkatalysierten Oxidationsreaktionen mit molekularem Sauerstoff

Die Reoxidation von in palladiumkatalysierten Oxidationsreaktionen anfallendem Pd^0 durch molekularen Sauerstoff ist ökonomisch sowie ökologisch erstrebenswert. Da diese Reaktion jedoch kinetisch gehemmt ist, verläuft sie unter Umständen sehr langsam, was zur vorzeitigen Ausfällung des Katalysators als Palladiumschwarz führen kann. Um die kinetischen Hemmnisse der direkten Oxidation von Pd^0 durch O_2 zu umgehen (Abb. 1.3 oben), bietet sich der Einsatz gekoppelter Redoxsysteme an, deren Einzelkomponenten (vgl. **A** und **B**, Abb. 1.3 unten) aus Redoxpaaren mit abgestuften Potentialen bestehen.¹⁷ Thermodynamisch sind in diesen Mehrkomponentensystemen eine Vielzahl von Redoxprozessen möglich, kinetisch laufen jedoch nur diejenigen ab, bei denen eine koordinative Wechselwirkung zwischen den einzelnen Redoxpaaren stattfindet. So würde im unteren Beispiel der Abb. 1.3 das Substrat eine koordinative Wechselwirkung mit dem Pd^{II} -Ion eingehen im Zuge derer die Substratoxidation stattfindet und die Elektronen auf Pd^{II} übergehen. **A** würde im nächsten Schritt durch Koordination an das entstandene Pd^0 diese Elektronen aufnehmen und die katalytisch aktive Spezies Pd^{II} regenerieren. Wenn **B** nun in der Lage ist, koordinative Wechselwirkungen sowohl mit **A**, als auch mit Sauerstoff einzugehen, können die Elektronen aus der Oxidation des Substrats genutzt werden, um Wasser als alleiniges Nebenprodukt der Reaktion zu bilden.

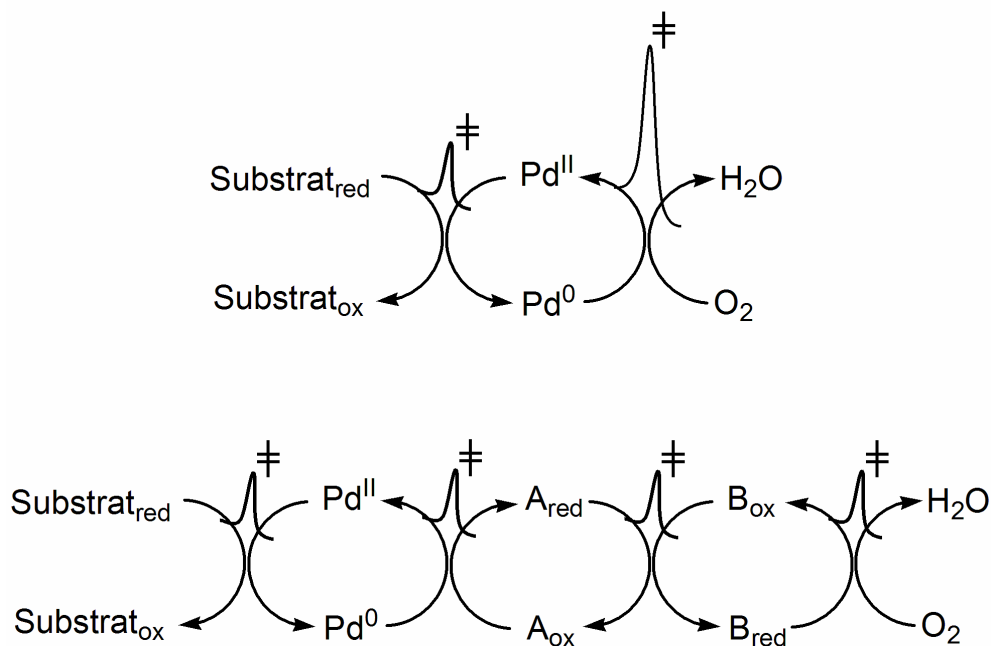


Abb. 1.3 Gekoppelte Redoxsysteme und die angedeuteten Energiebarrieren der einzelnen Redoxschritte.¹⁷

Die Wahl der Einzelkomponenten **A** und **B** solcher gekoppelten Redoxsysteme ergibt sich meist schrittweise aus detaillierten Untersuchungen der Elementarprozesse. So stellte man beispielsweise fest, dass das Zweielektronen-Redoxsystem 1,4-Benzochinon in der Lage ist, Pd^0 durch Koordination zu stabilisieren¹⁸ und anschließend zur zweiwertigen Stufe zu oxidieren¹⁹.

1,4-Benzochinon (BQ) kann in zwei reversiblen Redoxschritten zu 1,4-Hydrochinon (HQ) reduziert werden, wobei die Stufe des resonanzstabilisierten 1,4-Semichinonradikals durchlaufen wird (Abb. 1.4).

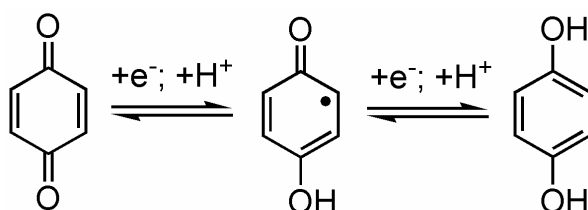


Abb. 1.4 Redoxbeziehung zwischen 1,4-Benzochinon und 1,4-Hydrochinon.

Das gekoppelte Redoxsystem $\text{Pd}^{\text{II}} / \text{Pd}^0 // \text{BQ} / \text{HQ}$ wurde z.B. in einer Pd-katalysierten intramolekularen Zyklisierung von 2-(2-Propenyl)anilin zum entsprechenden 2-Methylindol verwendet.²⁰ Hierbei ermöglicht der stöchiometrische Einsatz von 1,4-Benzochinon die katalytische Verwendung des Pd^{II} -Komplexes $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$. 1,4-Benzochinon diente

auch als stöchiometrisches Oxidationsmittel in anderen Pd^{II}-vermittelten oxidativen Kupplungen von Anilinderivaten mit Olefinen.²¹

In einer Arbeit zur Pd-katalysierten Oxidation von terminalen Alkenen zu Methylketonen beschränkte man schließlich auch den Einsatz des Oxidationsmittels 1,4-Benzochinon auf katalytische Mengen, indem das entstehende 1,4-Hydrochinon elektrochemisch reoxidiert wurde (Abb. 1.5).²²

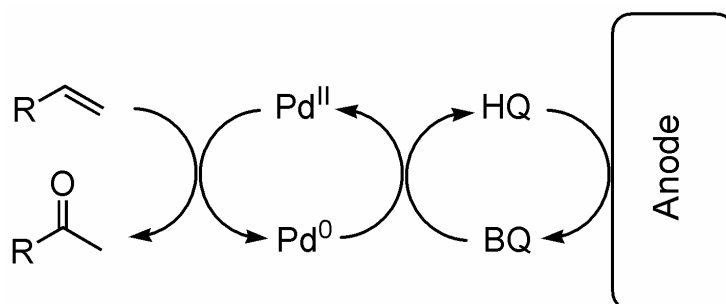


Abb. 1.5 Elektrochemische Reoxidation von 1,4-Hydrochinon bei der Pd-katalysierten Oxidation von terminalen Alkenen.

Auch chemische Oxidationsmittel, wie etwa *t*-BuOOH können zur Reoxidation des 1,4-Hydrochinons eingesetzt werden²³, allerdings endet der Elektronentransfer in diesem Fall nicht mit der Bildung von Wasser.

Um das eigentliche Ziel zu erreichen, nämlich die Übertragung der Elektronen des Substrats auf elementaren Sauerstoff, musste ein geeigneter Redoxkatalysator als Vermittler des Elektronenflusses von 1,4-Hydrochinon auf O₂ gefunden werden. Prinzipiell ist es zwar möglich, 1,4-Hydrochinon direkt durch Sauerstoff zu oxidieren, jedoch ist diese Reaktion recht langsam, so dass es während des Katalysezyklus' zur Ausfällung von Palladiumschwarz kommen kann, falls 1,4-Benzochinon nicht schnell genug regeneriert wird.²⁴ Bäckvall et al. setzten zum Zweck der Oxidation von 1,4-Hydrochinon metallhaltige Makrozyklen wie Fe^{II}-Phthalocyanin oder Co^{II}-Salophen-Komplexe ein und verwendeten die neuen gekoppelten Redoxsysteme erfolgreich in palladiumkatalysierten Oxidationen von z.B. 1,3-Dienen zu 1,4-Diolderivaten (Abb. 1.6).²⁵

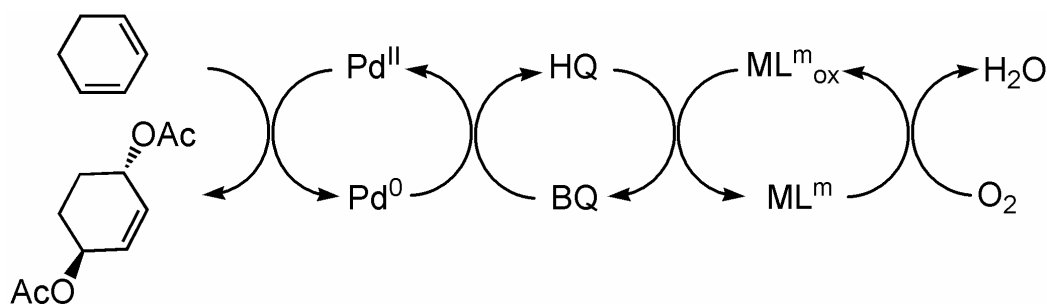


Abb. 1.6 Palladiumkatalysierte Oxidation von 1,3-Cyclohexadien zu einem 1,4-Diolderivat. ML^m = metallhaltiger Makrozyklus z.B. Fe^{II}-Phthalocyanin oder Co^{II}-Salophen.

Zwar ist sehr wenig über die Wechselwirkung von 1,4-Hydrochinon mit metallhaltigen Makrozyklen bekannt, jedoch wurde die Beobachtung gemacht, dass die Zugabe von Phenol zu $[\text{Co}(\text{tpp})]$ (tpp = Tetraphenylporphyrin) zu einem neuen Komplex führt, der als $[\text{Co}(\text{tpp})(\text{phenol})]$ formuliert wurde.¹⁷ Die Wechselwirkung von O_2 mit metallhaltigen Makrozyklen hingegen ist hinlänglich bekannt.²⁶

Eine Alternative zu den Bäckvall-Systemen stellen diejenigen von *Bao et al.* dar: In der Pd-katalysierten Oxidation von Methan dient das NO_2 / NO -Redoxpaar als Elektronenüberträger zwischen 1,4-Hydrochinon und Sauerstoff (Abb. 1.7).²⁴

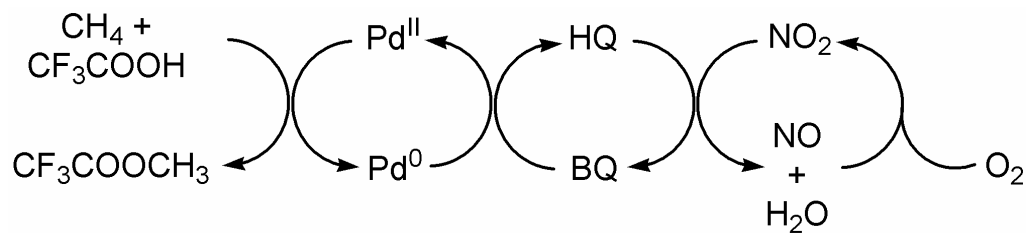


Abb. 1.7 Pd-katalysierte Oxidation von Methan mit Sauerstoff.

Eine Weiterentwicklung der gekoppelten Redoxsysteme bestand in der Vereinigung von Einzelkomponenten in einem Molekül. Das Ziel bestand dabei in der Steigerung der Effizienz des Elektronentransfers zwischen den redoxaktiven Zentren durch deren kovalente Verknüpfung. Realisiert wurden solche Hybridsysteme mit Co-Salen- bzw. Co-Porphyrinkomplexen, deren Liganden 1,4-Hydrochinon-Substituenten enthalten (Abb. 1.8).

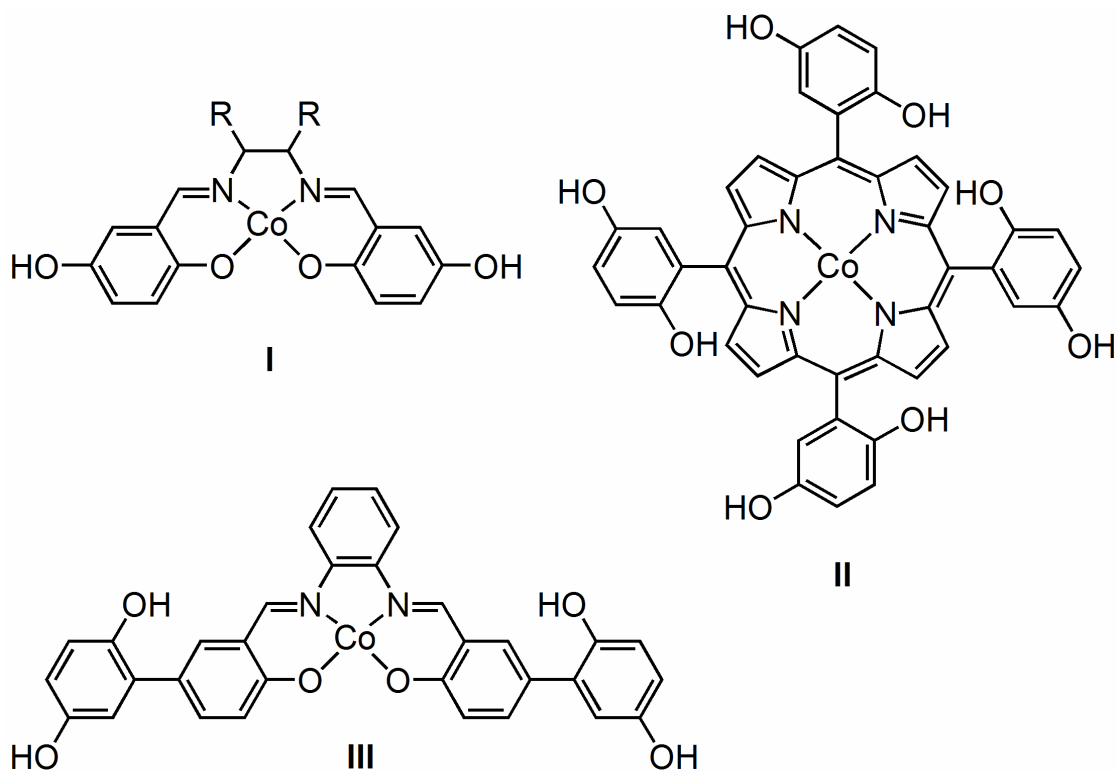


Abb. 1.8 Hybridsysteme zur Steigerung der Effizienz des Elektronentransfers zwischen Co^{II} und 1,4-Hydrochinon.

Komplex **I**, in dem die Sauerstoffatome des in den Liganden integrierten 1,4-Hydrochinon-Fragments direkt an das Cobaltzentrum koordinieren, konnte diese Erwartungen überraschenderweise nicht erfüllen, im Gegenteil, die allylische Oxidation von Cyclohexenderivaten war in diesem Fall sogar gehemmt.²⁷ Mit den Komplexen **II** und **III** wurde dann jedoch eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit in der 1,4-Diacetoxylierungsreaktion von 1,3-Cyclohexadien im Vergleich zum Einzelkomponentensystem festgestellt; im Falle von **III** sogar um den Faktor vier.^{28,29}

1.3 1,4-Chinone als redoxaktive Zentren in metallhaltigen Enzymen am Beispiel der kupferhaltigen Aminoxidasen

Ebenfalls eindrucksvolle Vorbilder für die Verwendung der Substanzklasse der 1,4-Chinone als Elektronenüberträger lassen sich in natürlichen Systemen, wie etwa den sogenannten Chinoenzymen finden.³⁰

Als Beispiel für ein solches Chinoenzym soll hier auf die kupferhaltigen Aminoxidasen eingegangen werden, die Amine zu Aldehyden oxidieren und die freiwerdenden Elektronen unter Bildung von H_2O_2 auf O_2 übertragen.³¹

Das katalytische Zentrum dieser Enzyme enthält neben einem Cu^{II} -Ion einen redoxaktiven Cofaktor, bei dem es sich um das von Tyrosin abgeleitete *o,p*-chinoide Molekül 6-Hydroxydopachinon (Topachinon) handelt.³²

Den Katalysezyklus der Aminoxidasen kann man in eine reduktive und eine oxidative Halbreaktion unterteilen. In der reduktiven Halbreaktion erfolgt die Reduktion des Cofaktors im Zuge einer oxidativen Deaminierung des Substrats (schematisch dargestellt in Abb. 1.9). Im ersten Schritt bildet sich zunächst ein Imin aus der Topachinoneinheit des Enzyms und dem Substrat. Anschließend erfolgt die Spaltung des Imins unter Reduktion des Cofaktors zur Aminochinolform und Freisetzung des oxidierten Reaktionsprodukts.³³

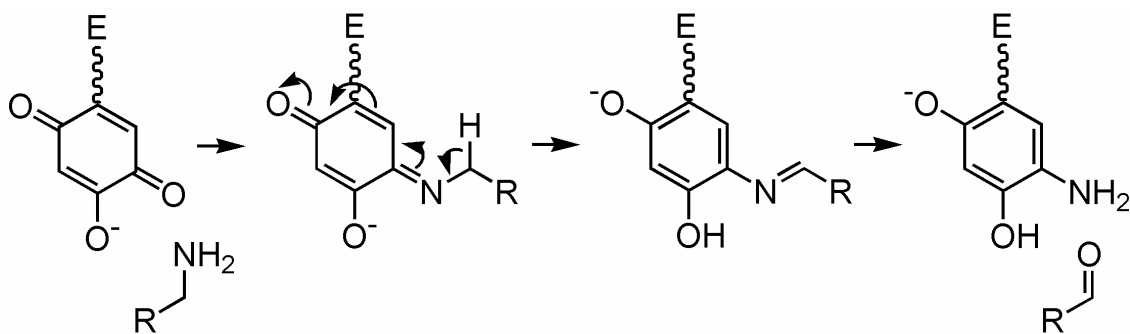


Abb. 1.9 Reduktive Halbreaktion des Katalysezyklus' der kupferhaltigen Aminoxidasen (E = Proteinrückgrat des Enzyms).

Die oxidative Halbreaktion dient der Reoxidation des Cofaktors. Hierbei wird einerseits eine Elektronenübertragung vom Aminochinol auf das Cu^{II} -Zentrum unter Bildung einer radikalischen Cu^{I} / Semichinon Gruppierung diskutiert. Diese kann dann ihrerseits zwei Elektronen auf Sauerstoff unter Regenerierung des katalytisch aktiven Zentrums und Freisetzung von NH_3 übertragen (Abb. 1.10).³⁴

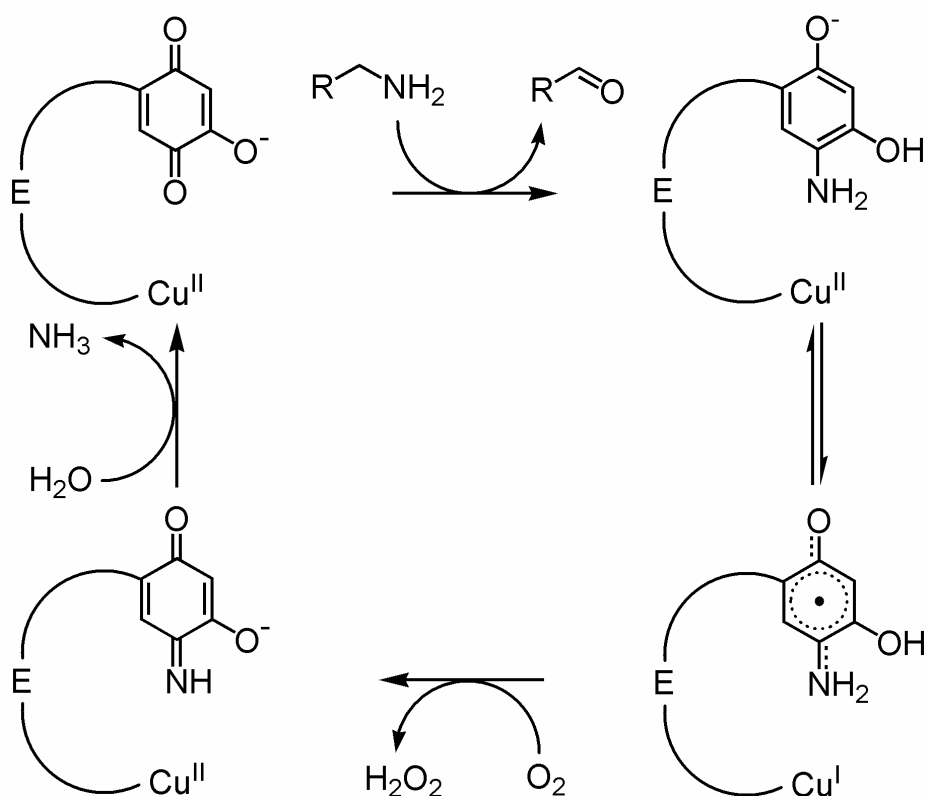


Abb. 1.10 Diskutierter Reaktionsmechanismus der oxidativen Halbreaktion in kupferhaltigen Aminoxidasen. Die reduktive Halbreaktion ist der Vollständigkeit halber in die Abbildung mit einbezogen.

Andererseits zieht man aber auch die direkte Reduktion von O_2 durch das Aminochinolon in Betracht, bei der die Rolle des Cu^{II} -Zentrums in der Stabilisierung des zunächst gebildeten Superoxid-Anions besteht.³⁵

1,4-Chinon-basierte Liganden mit geeigneten koordinierenden Ankergruppen können interessante Modellsysteme für die aktiven Zentren von Chinoenzymen sein. Bei der Wahl der Ankergruppe kann man sich von bestehenden biomimetischen Modellsystemen leiten lassen: Das kupferhaltige Enzym Galaktose-Oxidase (GO) ist in der Lage, primäre Alkohole zu Aldehyden und H_2O_2 zu oxidieren.³⁶ Die beiden freiwerdenden Elektronen werden dabei von einer Cu^{II} -Phenoxylradikal-Gruppierung aufgenommen, die daraufhin zum Cu^{I} -Phenol-System reduziert wird. In einer den kupferhaltigen Aminoxidasen ähnlichen Weise überträgt diese Gruppierung dann zwei Elektronen auf O_2 und wird dabei reoxidiert. Abb 1.11 (links) veranschaulicht die Koordinationssphäre des Kupferions, wobei der äquatorial gebundene Rest Tyr272 die organische redoxaktive Einheit darstellt.³⁷ Im Zuge der Bemühungen, Funktionsmodelle für GO zu entwickeln, wurden z.B. Phenol-basierte N_3O -Liganden mit Bis[(pyrid-2-yl)methyl]amin-Substituenten synthetisiert (Abb. 1.11 rechts).³⁸

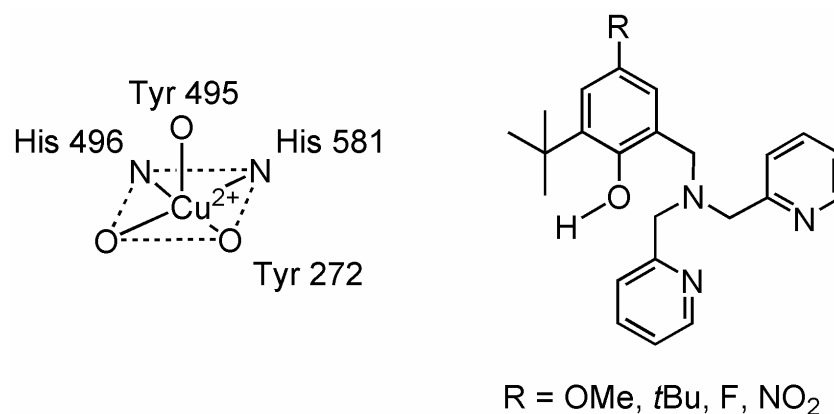


Abb. 1.11 links: Darstellung der Koordinationssphäre des Cu^{II} -Ions im aktiven Zentrum der Galaktose Oxidase (das unbeschriftete Sauerstoffatom stammt entweder von Wasser oder einem Acetat-Ion, Tyr272 ist der redoxaktive Ligand); rechts: der in Modellsystemen für GO verwendete Ligand.

Ausgehend von diesen Liganden sollte der Ersatz der Phenoleinheit durch einen 1,4-Chinon-Substituenten eine interessante Substanzklasse hervorbringen, die sich als Liganden in Modellsystemen für Chinoenzyme wie der kupferabhängigen Aminoxidase eignen könnten. Die Untersuchung dieser Systeme könnte dann wichtige Hinweise zum tieferen Verständnis der ablaufenden Prozesse in den betreffenden Enzymen liefern und damit die Möglichkeit eröffnen, effiziente künstliche katalytische Systeme nach natürlichem Vorbild zu entwerfen.

1.4 Entwicklung 1,4-Chinon-basierter redoxaktiver Liganden im AK Wagner

In unserer Arbeitsgruppe wurden 1,4-Chinon-basierte Liganden bisher im Kontext materialwissenschaftlich orientierter Forschungsinteressen untersucht. Ziel dieser Arbeiten war es, durch Koordination paramagnetischer Übergangsmetallionen an 1,4-Hydrochinon-basierte ditope Liganden (**1** und **2**, Abb. 1.12) lineare Koordinationspolymere bzw. zweidimensionale Schichtstrukturen aufzubauen und diese hinsichtlich ihrer kooperativen elektronischen und magnetischen Eigenschaften zu untersuchen.³⁹ Die Aufgabe des 1,4-Hydrochinon-basierten Brückenliganden bestand dabei in der Vermittlung elektronischer und magnetischer Wechselwirkungen zwischen den paramagnetischen Metallzentren.

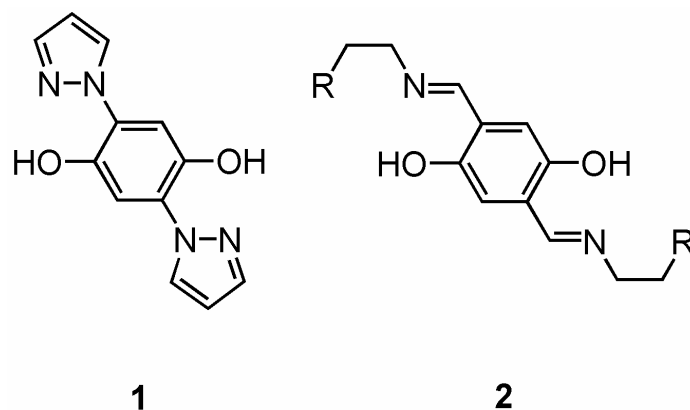


Abb. 1.12 1,4-Hydrochinon-basierte Chelatliganden **1** und **2**.

Mit Hilfe von **1** ließ sich ein Cu^{II} -haltiges Koordinationspolymer darstellen, das sich wie eine homogene antiferromagnetische $S = \frac{1}{2}$ Heisenberg-Spinkette verhält ($|J|/k_{\text{B}} = 21.5 \text{ K}$).⁴⁰ Weiterhin stellte sich heraus, dass Änderungen im Substitutionsmuster des Liganden **1** zu Redoxreaktionen anstatt zur Komplexbildung führen können. Hierbei bildeten sich Cu^{I} -Ionen und 1,4-Benzochinon-Derivate.⁴¹

Diese Ergebnisse zeigten zum einen, dass Liganden wie **1** großes Potential in der Vermittlung magnetischer Cu^{II} - Cu^{II} Wechselwirkungen besitzen, und zum anderen, dass ein Ligand-zu-Metall Ladungstransfer in derartigen Verbindungen prinzipiell möglich ist.

Mit Hilfe der vielseitig wandelbaren und gut löslichen Iminliganden **2** waren nicht nur stabile dinukleare Cu^{II} -Komplexe ($\text{R} = \text{N}^i\text{Pr}_2$), sondern auch Cu^{II} -haltige Koordinationspolymere in einkristalliner Form zugänglich, die umfassend charakterisiert wurden.⁴² Eines dieser Koordinationspolymere von **2** ($\text{R} = \text{Pyridin-2-yl}$) stellte sich als besonders interessant heraus, da es die Eigenschaften eines $S = \frac{1}{2}$ Spin-Dimer Systems aufweist, bei dem die Dimere untereinander in zwei Dimensionen schwach magnetisch gekoppelt sind. Bei Temperaturen $T < 1 \text{ K}$ zeigt das Material einen feldinduzierten Phasenübergang, der als Bose-Einstein-Kondensation von Magnonen interpretierbar ist.⁴³

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten zu **1** und **2** ähnliche monotope Liganden nun auch für katalytische Anwendungen entwickelt werden. Vor dem Hintergrund des erfolgreichen Einsatzes des gekoppelten Redoxsystems $\text{Pd}^{\text{II}} / \text{Pd}^0 // \text{BQ} / \text{HQ}$ in katalytischen Oxidationsreaktionen organischer Verbindungen wäre eine Kombination dieser beiden Einzelkomponenten in einem einzigen Molekül wünschenswert.

Es existieren mechanistische Vorstellungen, nach denen der Elektronenübertragung von Pd^0 auf 1,4-Benzochinon eine direkte koordinative Wechselwirkung zwischen Übergangsmetall und den olefinischen Doppelbindungen des Chinons vorausgeht.¹⁹ Dementsprechend würde

sich das Design eines Hybridliganden anbieten, der eben diesen Koordinationsmodus ermöglicht. Uns erschien es jedoch plausibel zu prüfen, ob die direkte Koordination tatsächlich nötig ist. Sollte dies nämlich nicht der Fall und eine durch den Raum verlaufende Elektronenübertragung ebenfalls effizient sein, so müsste der Hybridligand lediglich eine räumliche Nähe zwischen Pd-Atom und 1,4-Chinon schaffen und die Wahl der Ankergruppe könnte sich ausschließlich an den koordinationschemischen Erfordernissen des Übergangsmetalls orientieren.

Higgs und *Carrano* etablierten (2-Hydroxyphenyl)bis(pyrazol-1-yl)methane wie **3** als neue Klasse biomimetisch relevanter Skorpionatliganden (Abb. 1.13).⁴⁴

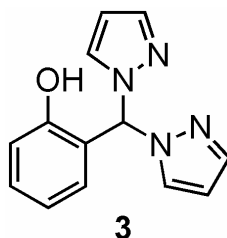


Abb. 1.13 (2-Hydroxyphenyl)bis(pyrazol-1-yl)methan.

Die chelatisierende Bis(pyrazol-1-yl)methan Ankergruppe bietet sich auch für die in dieser Arbeit angestrebten Studien an, da sie (i) stabile Pd^{II}-Komplexe zu bilden vermag⁴⁹, (ii) zwei Koordinationsstellen am Pd^{II}-Atom für eventuelle Substrate frei lässt und schließlich (iii) chemisch recht robust ist. Ein Austausch des 2-Hydroxyphenyl-Substituenten in **3** durch eine 1,4-Hydrochinon-Einheit sollte eine neue Klasse monotoper 1,4-Chinon-basierter Liganden zur Untersuchung von Elektronentransferprozessen zwischen der redoxaktiven Einheit des Liganden und dem koordinierten Pd-Atom hervorbringen.

Bis(pyrazol-1-yl)methan-Derivate sind über ein von *Peterson* et al. entwickeltes Verfahren gut zugänglich.⁴⁵ Hierbei wird zunächst Bis(pyrazol-1-yl)methanon (**4**) durch Umsetzung von Pyrazol mit Triethylamin und Phosgen dargestellt und dann mit einem entsprechenden Aldehyd in einer Co^{II}-katalysierten Reaktion zum Bis(pyrazol-1-yl)methan-Derivat (**5**) umgesetzt (Abb. 1.14).

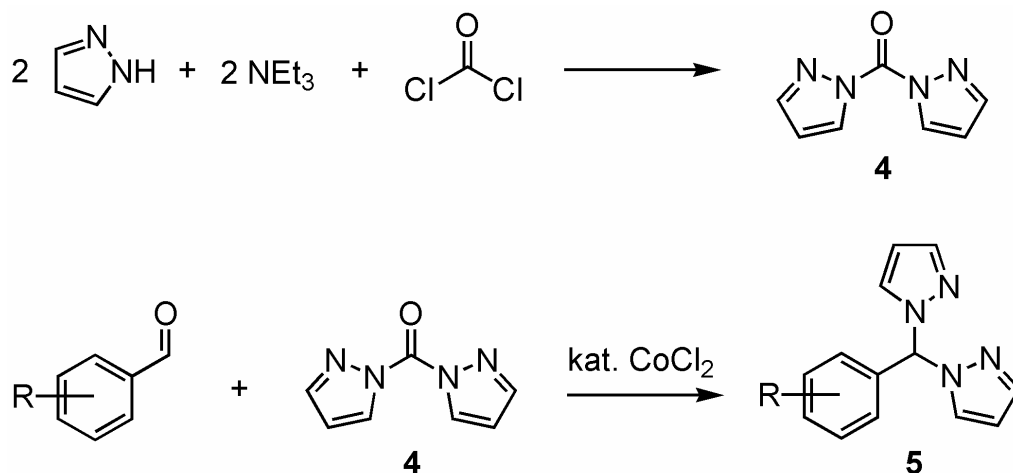


Abb. 1.14 Synthese von Bis(pyrazol-1-yl)methanen.

Im Rahmen vorangegangener Arbeiten unserer Forschungsgruppe wurden die Stammverbindungen der 1,4-Chinon-basierten Bis(pyrazol-1-yl)methan-Liganden **6** und **6_{ox}** sowie ihre Derivate **7** und **8** bzw. **8_{ox}** bereits synthetisiert (Abb. 1.15).⁴⁶ Verbindung **7** ist die Vorstufe zu **8**, stellt aber für sich genommen bereits einen redoxaktiven Liganden dar, der zur Stufe des 1,4-Semichinonradikals oxidiert werden kann. Die *t*-Bu-Gruppe in **7**, **8** und **8_{ox}** dient der Löslichkeitsvermittlung.

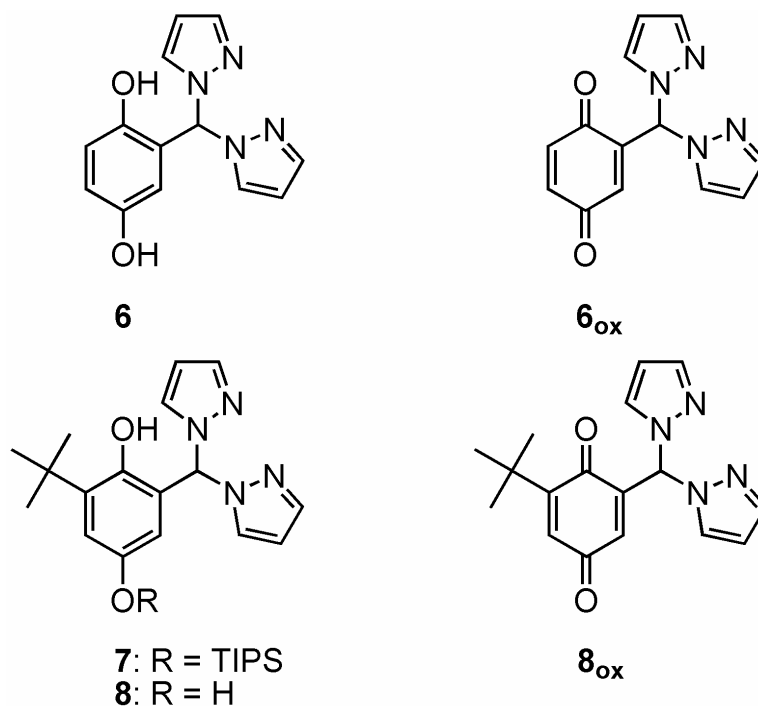


Abb. 1.15 Die 1,4-Chinon-basierten Bis(pyrazol-1-yl)methan Liganden **6** und **6_{ox}** sowie ihre Derivate **7**, **8** und **8_{ox}** (TIPS = Triisopropylsilyl).

Bei der Synthese von **6** geht man vom kommerziell erhältlichen 1,4-Dihydroxybenzaldehyd aus (Abb. 1.16 oben), während der zur Synthese von **7** nötige Aldehyd (Abb. 1.16 unten)

anhand von Literaturvorschriften dargestellt werden muss.⁴⁷ Die TIPS-Schutzgruppe ist dabei für die Regioselektivität bei der Synthese des Aldehyds notwendig. **8** ist durch Entschützung von **7** zugänglich (Abb. 1.16). Für die Oxidation der Liganden zur 1,4-Benzochinon-Form hat sich $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]$ etabliert.

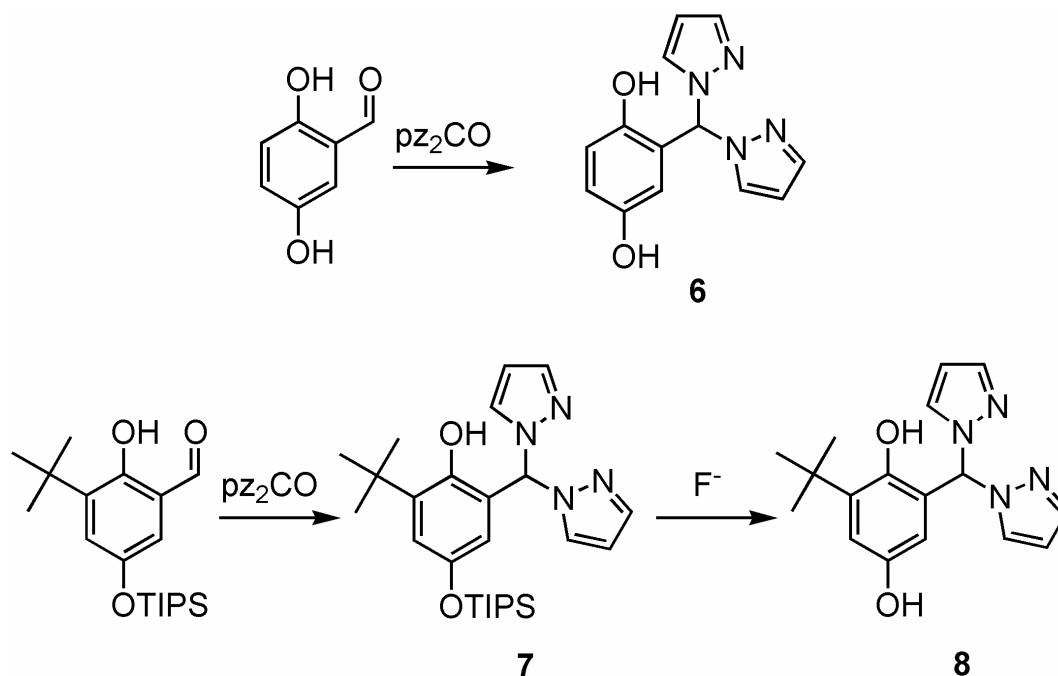


Abb. 1.16 Synthese der Liganden **6**, **7** und **8**.

1.5 Aufgabenstellung

Das primäre Ziel dieser Arbeit bestand in der Untersuchung einer durch den Raum verlaufenden elektronischen Kommunikation von Übergangsmetallion und redoxaktivem Liganden in Pd-Komplexen 1,4-Chinon-basierter Bis(pyrazol-1-yl)methan-Liganden. In Anknüpfung an die Vorarbeiten sollte die Synthese und Charakterisierung von Pd^{II}-Komplexen der Liganden **8** und **8_{ox}** zeigen, dass die neue Ligandenklasse in der Lage ist, in beiden Oxidationsstufen stabile Pd-Komplexe zu bilden. Im nächsten Schritt mussten die Reaktivitäten der Liganden bzw. ihrer Pd-Komplexe untersucht werden, mit dem Ziel, mögliche Schwachstellen im Ligandendesign aufzudecken. Anhand der Ergebnisse der Reaktivitätsstudien sollten die Liganden hinsichtlich maximaler Inertheit optimiert und Pd^{II}-Komplexe dargestellt werden.

Zur Untersuchung der elektronischen Kommunikation zwischen den redoxaktiven Zentren in den neuen optimierten Komplexen war ein geeignetes analytisches Konzept zu entwickeln. Als Methoden der Wahl boten sich UV-vis-Spektroskopie und Cyclovoltammetrie, bzw. eine Kombination beider Methoden an. In letzterem Fall galt es, die notwendige apparative Infrastruktur aufzubauen. Um die Interpretation der im Zuge der Untersuchungen erhaltenen Messergebnisse zu erleichtern, war darüber hinaus ein Pd^{II}-Komplex eines redoxinaktiven Liganden zu synthetisieren, der die gleiche Koordinationssphäre wie die redoxaktiven Liganden zur Verfügung stellt. Anhand dieses Vergleichssystems lassen sich übergangsmetallzentrierte Redoxprozesse von ligandenzentrierten entkoppelt betrachten.

In Hinblick auf die Synthese von Modellsystemen für 1,4-Chinon-haltige Enzyme sollten in Ergänzung zu den 1,4-Chinon-Derivaten mit Bis(pyrazol-1-yl)methan-Ankergruppe alternative 1,4-Chinon-basierte Liganden hergestellt werden, um in Zukunft die Palette der einsetzbaren Übergangsmetallionen möglichst breit zu gestalten. In diesem Zusammenhang lag besonderes Augenmerk auf der Einführung der in der bioanorganischen Chemie etablierten Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin-Ankergruppe (Abb. 1.17).

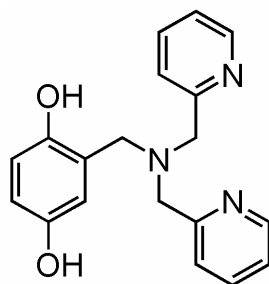


Abb. 1.17 1,4-Hydrochinon-basierter Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin Ligand.

2. Elektronentransferprozesse in Pd-Komplexen 1,4-Chinon-basierter Bis(pyrazol-1-yl)methan-Liganden

2.1 Die Pd^{II}-Komplexe der Liganden **8** und **8_{ox}**

Auf den vorangegangenen Arbeiten aufbauend sollten zunächst die Pd^{II}-Komplexe der gut löslichen Liganden **8** und **8_{ox}** synthetisiert werden, um zu zeigen, dass diese sowohl in der reduzierten 1,4-Hydrochinon-Form, als auch in der oxidierten 1,4-Benzochinon-Form in der Lage sind, stabile Koordinationsverbindungen zu bilden. Diese Eigenschaft ist die Grundvoraussetzung für alle weiteren Untersuchungen. Weiterhin galt es, Reaktivitätsstudien durchzuführen, um zu prüfen, ob die Liganden bzw. ihre Pd^{II}-Komplexe zu unerwünschten Nebenreaktionen neigen.

2.1.1 Synthese und Charakterisierung der Pd^{II}-Komplexe [**8**(PdCl₂)] und [**8_{ox}**(PdCl₂)]

Die Pd^{II}-Komplexe [**8**(PdCl₂)] und [**8_{ox}**(PdCl₂)] sind durch Reaktion der Liganden **8** bzw. **8_{ox}** mit [PdCl₂(cod)] (cod = 1,5-Cyclooctadien) in Ausbeuten von 70-80 % zugänglich (Abb. 2.1).

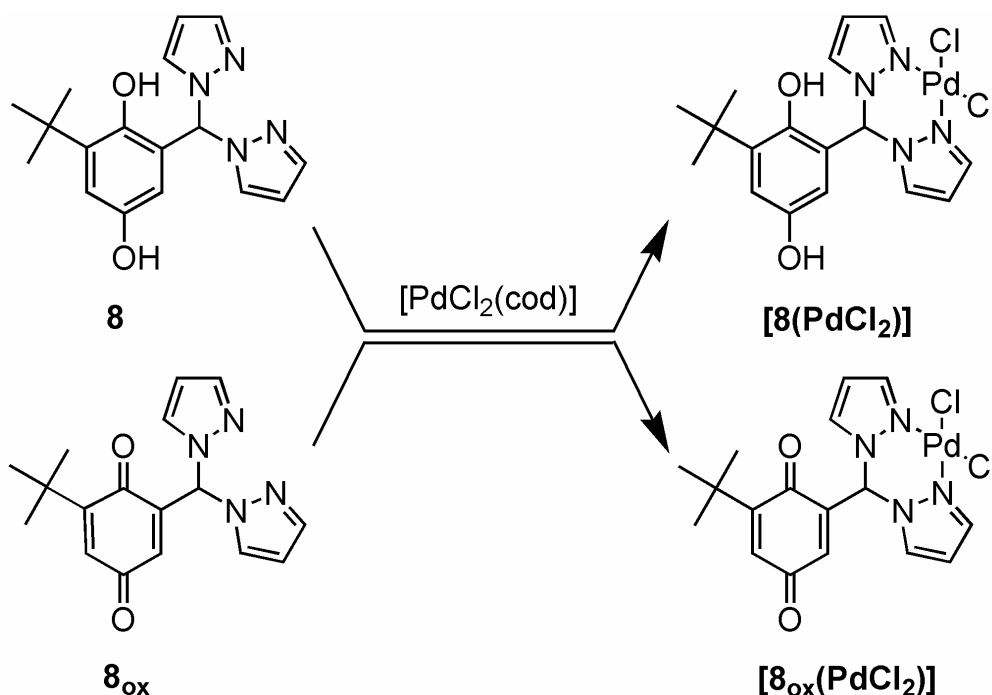


Abb. 2.1 Synthese von [**8**(PdCl₂)] und [**8_{ox}**(PdCl₂)].

Im ^1H NMR-Spektrum von $[\mathbf{8}(\text{PdCl}_2)]$ findet sich das Signal der *t*-Bu-Gruppe bei $\delta = 1.36$ (9 H). Das Proton der CHpz_2 -Gruppe weist eine signifikante Tieffeldverschiebung auf und kommt bei 8.10 ppm zur Resonanz. Die Signale der Protonen des 1,4-Hydrochinon-Fragments erscheinen als Dubletts bei 6.80 ppm und 6.99 ppm, die der beiden chemisch äquivalenten Pyrazol-1-yl-Substituenten bei 6.50 ppm, 8.02 ppm und 8.13 ppm. Die letzten beiden Signale sind den Protonen der pz-3,5-Positionen zuzuordnen und erfahren im Zuge der Komplexbildung eine Verschiebung zu tiefem Feld und eine Verbreiterung im Vergleich zu den entsprechenden Signalen des freien Liganden (vgl. 7.57 ppm und 7.79 ppm in $\mathbf{8}^{46}$). Die OH-Gruppen erscheinen als Singulett bei $\delta = 5.60$ und 6.90. Das Verhältnis der Integrale der Signale der Pyrazol-1-yl-Substituenten zu denen des 1,4-Hydrochinon-Fragments stimmt mit dem Strukturvorschlag für $[\mathbf{8}(\text{PdCl}_2)]$ (Abb. 2.1) überein.

Das ^{13}C NMR-Spektrum von $[\mathbf{8}(\text{PdCl}_2)]$ weist die Signale der *t*-Bu-Gruppe bei $\delta = 30.2$ und 35.2 auf, wobei letzteres dem tertiären Kohlenstoffatom zuzuordnen ist. Die Kohlenstoffatome der Positionen 3 und 5 des 1,4-Hydrochinon-Fragments kommen bei $\delta = 113.4$ und 117.8 zur Resonanz, während die der Positionen 2 und 6 zu tieferem Feld verschoben sind ($\delta = 125.8$ (C-2) und $\delta = 142.6$ (C-6)). Charakteristisch für 1,4-Hydrochinone⁴⁸ sind die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Positionen 1 und 4 im sechsgliedrigen Ring, die Werte von 146.1 und 152.2 ppm haben. Die Signale der Pyrazol-1-yl-Substituenten finden sich bei 107.9 ppm (C-4) und 136.5 ppm bzw. 145.0 ppm (C-3,5). In Übereinstimmung mit den ^1H NMR-spektroskopischen Daten beobachtet man auch hier eine Tieffeldverschiebung und Verbreiterung der Signale der Positionen pzC-3 und 5 im Zuge der Komplexbildung (vgl. 131.8 ppm und 141.1 ppm in $\mathbf{8}^{46}$).

Das ^1H NMR-Spektrum von $[\mathbf{8}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ unterscheidet sich nur in wenigen Punkten wesentlich von dem des Komplexes $[\mathbf{8}(\text{PdCl}_2)]$ und dem des freien Liganden $\mathbf{8}_{\text{ox}}^{46}$. Die auch hier gefundene charakteristische Tieffeldverschiebung der pzH-3,5 Resonanzen und Verbreiterung der Signale durch die Komplexbildung ist konsistent mit den Beobachtungen in $[\mathbf{8}(\text{PdCl}_2)]$.

Wesentlich aussagekräftiger und typisch für oxidierte Form des Liganden ist hingegen das ^{13}C NMR-Spektrum von $[\mathbf{8}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$. So beobachtet man eine generelle Tieffeldverschiebung der Resonanzen des 1,4-Benzochinon-Substituenten im Vergleich zu den Signalen des 1,4-Hydrochinon-Fragments in $[\mathbf{8}(\text{PdCl}_2)]$. Die Signale der Positionen 3 und 5 kommen nun bei $\delta = 133.0$ und 135.0 zur Resonanz, die der Positionen 2 und 6 bei $\delta = 142.7$ und 157.4. Die

chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Positionen 1 und 4 in $[\mathbf{8}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$, die Werte von 186.1 ppm und 187.5 ppm haben, sind in guter Übereinstimmung mit den Werten der Stammverbindung 1,4-Benzochinon⁴⁸.

Erwartungsgemäß entspricht die Lage der Signale des Methin-Kohlenstoffatoms und der Kohlenstoffatome der Pyrazol-1-yl-Substituenten weitestgehend den entsprechenden Werten in $[\mathbf{8}(\text{PdCl}_2)]$.

2.1.2 Die Festkörperstruktur von $[\mathbf{8}(\text{PdCl}_2)]$

Einkristalle von $[\mathbf{8}(\text{PdCl}_2)]$ wurden aus einer Lösung des Komplexes in CH_3CN durch Verdampfen lassen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur gewonnen. Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle $[\mathbf{8}(\text{PdCl}_2)]_{\text{A}}$ und $[\mathbf{8}(\text{PdCl}_2)]_{\text{B}}$, die sich in ihren Strukturdaten im Rahmen der Messgenauigkeit nur unwesentlich unterscheiden. Aus diesem Grund wird hier nur auf die Struktur von $[\mathbf{8}(\text{PdCl}_2)]_{\text{A}}$ eingegangen (Abb. 2.2).

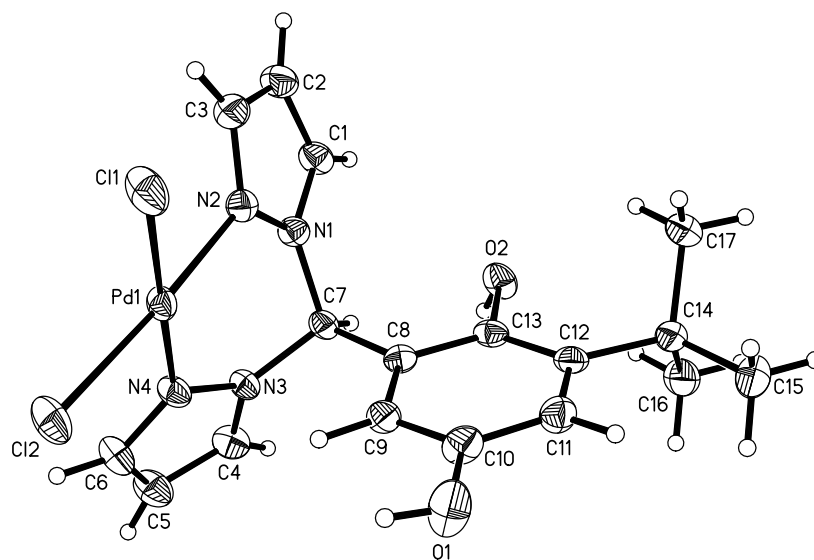


Abb. 2.2 ORTEP-Plot von Verbindung $[\mathbf{8}(\text{PdCl}_2)]_{\text{A}}$ (die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: Pd(1)-Cl(1) 2.283(1), Pd(1)-Cl(2) 2.295(1), Pd(1)-N(2) 2.024(3), Pd(1)-N(4) 2.020(3), C(10)-O(1) 1.368(4), C(13)-O(2) 1.396(3), C(8)-C(9) 1.390(4), C(9)-C(10) 1.375(5), C(10)-C(11) 1.392(5), C(11)-C(12) 1.398(4), C(12)-C(13) 1.401(5), C(13)-C(8) 1.406(4); Cl(1)-Pd(1)-Cl(2) 90.2(1), Cl(1)-Pd(1)-N(2) 90.5(1), N(2)-Pd(1)-N(4) 89.3(1), N(4)-Pd(1)-Cl(2) 90.0(1), Cl(1)-Pd(1)-N(4) 179.5(1), Cl(2)-Pd(1)-N(2) 175.6(1); N(2)-N(1)-C(7)-C(8) -69.6(4), N(4)-N(3)-C(7)-C(8) 76.8(4).

Bei $[\mathbf{8}(\text{PdCl}_2)]_{\text{A}}$ handelt es sich um einen quadratisch-planaren Pd^{II} -Komplex, in dem ein cis- PdCl_2 -Fragment von den beiden Pyrazol-1-yl-Substituenten des Liganden **8** koordiniert ist. Die Strukturdaten der $\text{pz}_2(\text{PdCl}_2)$ -Gruppierung stimmen gut mit denen des verwandten Komplexes $[\text{Ph}_2\text{Cpz}_2(\text{PdCl}_2)]^{49}$ überein. Die Bindungslängen des sechsgliedrigen Rings liegen im engen Bereich von 1.375(5) Å (C(9)-C(10)) bis 1.406(4) Å (C(13)-C(8)). Dies spricht für den aromatischen Charakter des Fragments und bestätigt damit den NMR-spektroskopischen Befund, dass der Ligand in seiner reduzierten 1,4-Hydrochinon-Form vorliegt. Die Ebenen der beiden Pyrazol-1-yl-Reste nehmen zueinander einen Diederwinkel von 49.0° ein und die N_2PdCl_2 -Ebene ist zur Ebene des sechsgliedrigen Rings in einem Winkel von 68.6° orientiert.

2.1.3 Untersuchungen zur Reaktivität von $[\mathbf{8}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$

Die Erfahrungen mit anderen Bis(pyrazol-1-yl)methan-Liganden gibt Grund zur Annahme, dass die Gruppierung leicht zu deprotonieren ist. In unserem Falle sollte die Neigung zur Deprotonierung in der 1,4-Benzochinon-Form der Liganden besonders ausgeprägt sein, da sich die CHpz_2 -Gruppe hier in α -Stellung zu einer Doppelbindung befindet.

Um diese These zu überprüfen, wurde eine Lösung von $[\mathbf{8}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ bei Raumtemperatur mit der schwachen Base Triethylamin (NEt_3) umgesetzt. Die NMR-Spektren der Reaktionsmischung offenbarten, dass ein komplexes Produktgemisch entstanden war. Dennoch bildeten sich nach mehreren Tagen einige wenige Kristalle, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten und aus der makrozyklischen Verbindung **9** bestanden (Abb. 2.3).

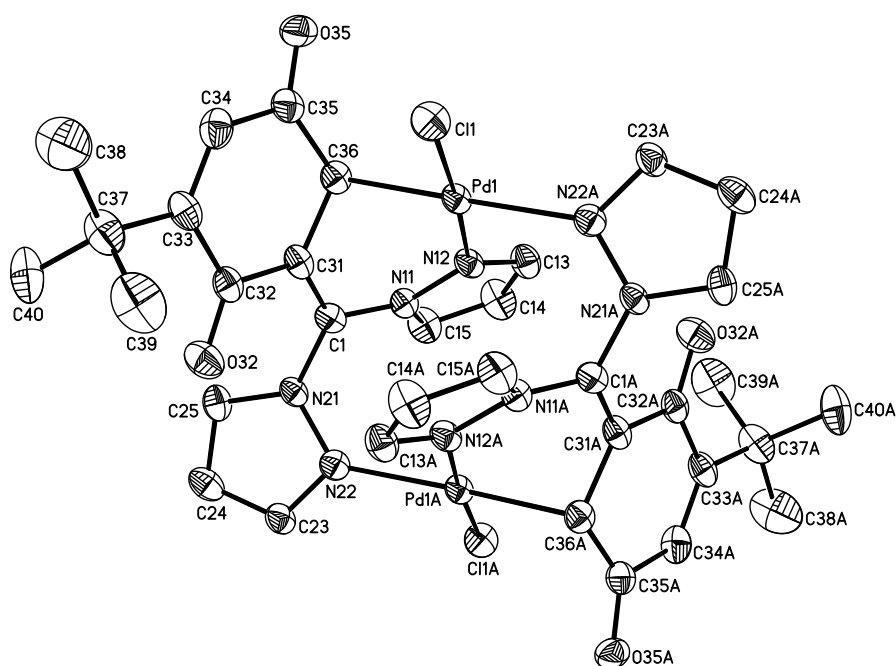


Abb. 2.3 ORTEP-Plot von Verbindung **9** (die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: Pd(1)-Cl(1) 2.309(1), Pd(1)-N(12) 2.053(4), Pd(1)-N(22A) 2.139(4), Pd(1)-C(36) 2.082(5), N(11)-C(1) 1.417(6), N(21)-C(1) 1.414(6), C(1)-C(31) 1.351(7), C(32)-O(32) 1.225(6), C(35)-O(35) 1.225(6), C(31)-C(32) 1.504(6), C(32)-C(33) 1.513(7), C(33)-C(34) 1.336(8), C(34)-C(35) 1.489(7), C(35)-C(36) 1.490(7), C(36)-C(31) 1.469(7); Cl(1)-Pd(1)-N(12) 176.2(1), Cl(1)-Pd(1)-N(22A) 90.6(1), Cl(1)-Pd(1)-C(36) 94.6(1), N(12)-Pd(1)-N(22A) 92.5(2), N(22A)-Pd(1)-C(36) 173.6(2), N(12)-Pd(1)-C(36) 82.4(2), Pd(1)-C(36)-C(31) 101.8(3), N(11)-C(1)-N(21) 112.9(4), N(11)-C(1)-C(31) 121.0(4), N(21)-C(1)-C(31) 126.1(4); N(11)-C(1)-C(31)-C(32) -163.5(4), N(21)-C(1)-C(31)-C(32) 18.2(7). Symmetrieoperation zur Erzeugung äquivalenter Atome: $-x+1, -y+1, -z+1$ (A).

Das zentrosymmetrische Molekül **9** ist ein dinuklearer Pd^{II}-Komplex. Jedes Pd^{II}-Ion ist quadratisch-planar von zwei Pyrazol-1-yl-Resten, einem Chlorid-Liganden und einem Kohlenstoff-Atom koordiniert. Die Bis(pyrazol-1-yl)methan-Gruppen wirken in **9** verbrückend und nicht chelatisierend, wie etwa in **[8(PdCl₂)]**. Aufgrund dieser Tatsache unterscheidet sich die Pd(1)-N(12) Bindungslänge (2.053(4) Å) von der Pd(1)-N(22A) Bindungslänge (2.139(4) Å) deutlich. Die kürzere Pd-N-Bindung ist Bestandteil eines sechsgliedrigen PdN₂C₃-Palladazyklus. Die Pd(1)-C(36)-Bindung (2.082(5) Å) ist um 0.112 Å länger als die Pd-C(sp²)-Bindung in [PdCl(Ph)(2,2'-bipy)] (1.970(7) Å)⁵⁰ und um 0.062 Å länger als selbst die Pd-C(sp³)-Bindung in [PdCl(CH₃)(N \wedge N)]* (2.020(11) Å)⁵¹. Die Pd-C-Bindungslänge in [PdCl(CH₂C(O)CH₃)(2,2'-bipy)] (2.084(7) Å)⁵² jedoch, bei der das koordinierte C-Atom in Konjugation mit einer Carbonylgruppe steht, stimmt gut mit dem

* (N \wedge N): ArN=CH-CH=NAr mit Ar: 2,6-(*i*-Pr)₂C₆H₃

entsprechenden Wert in Verbindung **9** überein, in der eine ähnliche Bindungssituation herrscht. Die Länge der C(1)-C(31) Bindung (1.351(7) Å) weist auf eine Doppelbindung hin, während C(36)-C(31) (1.469(7) Å) eher den Charakter einer verkürzten Einfachbindung hat. Bestätigt wird letztere Interpretation durch den Pd(1)-C(36)-C(31) Bindungswinkel (101.8(3)°), der nahe am Wert des idealen Tetraeders (109.5°) liegt und auf eine sp³-Hybridisierung von C(36) hindeutet. Die C-O-Bindungslängen von 1.225(6) Å und die der Bindung C(33)-C(34) (1.336(8) Å) stimmen gut mit den entsprechenden Werten des freien Liganden **8_{ox}**⁴⁶ überein und deuten auf das Vorliegen von C=O- bzw. C=C-Doppelbindungen hin.

Das Produkt **9** der Umsetzung von [**8_{ox}**(PdCl₂)] mit NEt₃ führt zu folgenden Schlüssen hinsichtlich des Ablaufs der Reaktion: Nach Deprotonierung der CHpz₂-Gruppe steht die entstandene negative Ladung in Konjugation mit dem 1,4-Benzochinon-Rest. Dadurch erhöht sich die Nukleophilie des C-Atoms in der 3-Position, das dann das Lewis-azide Pd^{II}-Zentrum eines zweiten Komplexes angreifen kann, um dort einen Chloridliganden zu substituieren. Die gleiche Reaktion läuft am Liganden des zweiten Komplexes nochmals ab und nach Reorganisation der Pyrazol-1-yl-Substituenten bildet sich der Makrozyklus **9**.

Abb. 2.4 zeigt die Valenzstrichformel von **9** (links) und veranschaulicht schematisch die der Bildung von **9** zugrunde liegende Reaktivität des Liganden (rechts).

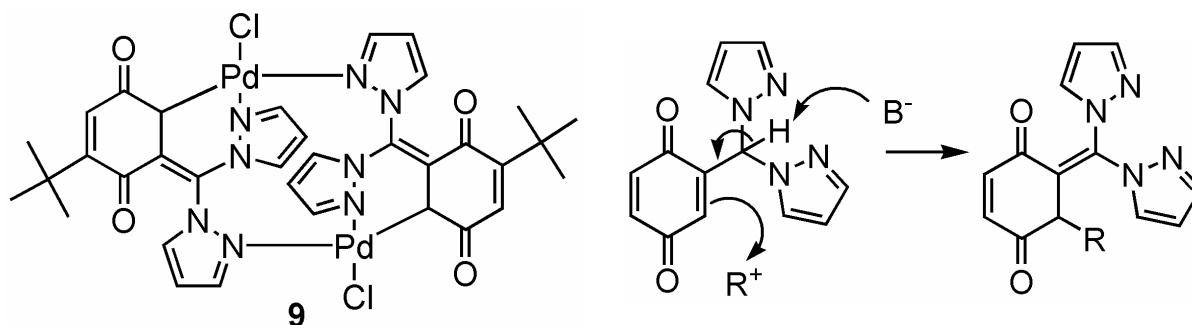


Abb. 2.4 Valenzstrichformel von **9** (links) und schematische Darstellung der zugrunde liegenden Reaktivität des Liganden (rechts).

2.2 Optimierung der 1,4-Chinon-basierten Bis(pyrazol-1-yl)methan Liganden

Aufgrund der durchgeführten Reaktivitätsstudie und der Charakterisierung des makrozyklischen Komplexes **9** galt es nun, durch Derivatisierung der Stammverbindungen **6** bzw. **6_{ox}** die Basenstabilität der Liganden zu erhöhen und damit die beobachtete Nebenreaktion zu unterbinden. Im Zuge dieser Optimierung sollte weiterhin durch geeignete Modifikationen des Substitutionsmusters des 1,4-Chinon-Fragments (i) die Gefahr unerwünschter Michael-Additionen an die 1,4-Chinon-Einheit vermieden und (ii) eine intermolekulare Koordination zwischen Pd-Zentrum und 1,4-Chinon (Abb. 2.5 oben) unterbunden werden (Abb. 2.5 unten). Letzteres stellt sicher, dass die hier untersuchten Systeme lediglich durch den Raum verlaufende Elektronenübertragungen zulassen.

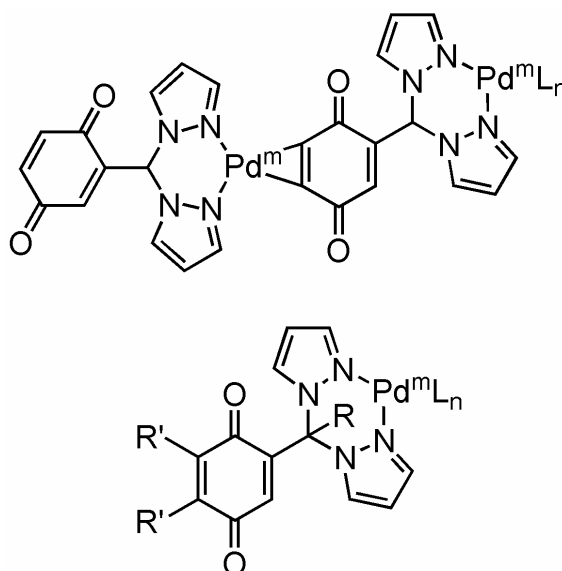


Abb. 2.5 oben: Darstellung einer möglichen intermolekularen Wechselwirkung zwischen Pd-Komplexen nicht derivatisierter 1,4-Chinon-basierter Liganden; unten: Notwendige Modifikationen der Liganden zur Erhöhung ihrer Basenstabilität (Substituent R) und zur Vermeidung von Michael-Additionen sowie intermolekularer Komplexbildung (Substituenten R').

Die in unserem Falle problematische Azidität der CHpz₂-Gruppierung von Bis(pyrazol-1-yl)methanen wurde erstmals von *Otero* et al. synthetisch genutzt: Durch Reaktion von Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)methan mit *n*BuLi und Versetzen der Reaktionsmischung mit CO₂ stellten sie den N,N,O-Liganden Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)acetat dar (Abb. 2.6).⁵³

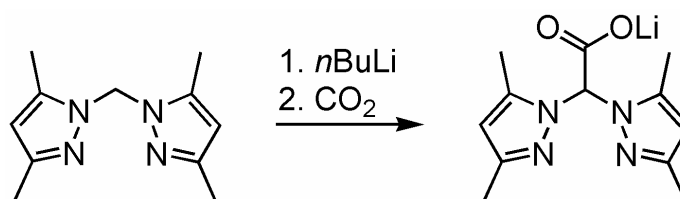


Abb. 2.6 Derivatisierung von Bis(pyrazol-1-yl)methanen nach *Otero et al.*

Dieses Konzept müsste auf die 1,4-Hydrochinon-basierten Bis(pyrazol-1-yl)methan-Liganden übertragbar sein: Nach Deprotonierung der CHp_z₂-Gruppe sollte durch Reaktion des Anions mit MeI das azide Wasserstoffatom durch eine Methylgruppe ersetzt werden, um die Basenstabilität des Liganden zu erhöhen. Die Verwendung der starken Base *n*BuLi macht jedoch die Verwendung von Schutzgruppen für das 1,4-Hydrochinon-Fragment nötig. Zu diesem Zweck bieten sich Methylgruppen an, die in einer oxidativen Demethylierungsreaktion mit [Ce(NH₄)₂(NO₃)₆] wieder zu entfernen sind. Bei dieser Entschützung wird gleichzeitig das 1,4-Hydrochinon-Fragment des Liganden in die 1,4-Benzochinon-Form überführt.⁵⁴ Von einer Etherspaltung mit HBr ist im Falle der Bis(pyrazol-1-yl)methan-Derivate abzusehen, da unter sauren Reaktionsbedingungen die Gefahr der Eliminierung der Pyrazol-1-yl-Substituenten besteht.⁵⁵

Zur Optimierung der Substitutionsreaktion am Methinkohlenstoffatom sowie der oxidativen Demethylierung wurde zunächst das bequem zugängliche methylgeschützte Bis(pyrazol-1-yl)methan-substituierte 1,4-Chinon-Derivat **10** verwendet, da es in nur einem Schritt aus dem kommerziell erhältlichen 2,5-Dimethoxybenzaldehyd synthetisiert werden kann. Die Reaktionssequenz führt in diesem Fall zu den Verbindungen **12_{ox}** und **12** (Abb. 2.7 a).

Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse wurden anschließend dazu genutzt, um ausgehend von 1,4-Dimethoxy-2-naphthaldehyd⁵⁶, welcher über drei Stufen synthetisiert werden muss, die entsprechenden 1,4-Naphthochinon-basierten Liganden **15** und **15_{ox}** darzustellen (Abb. 2.7 b). Das Ligandendesign von **15_{ox}** sollte (i) die Gefahr unerwünschter Michael-Additionen deutlich vermindern und (ii) eine intermolekulare koordinative Wechselwirkung zwischen Pd-Atom und 1,4-Chinoneinheit ausschließen. Diese Annahme ist aufgrund der Struktur bekannter Pd⁰-Komplexe mit 1,4-Chinonliganden plausibel, in denen eine side-on Koordination des Übergangsmetallions an die C=C-Doppelbindung des 1,4-Chinonfragments stattfindet.¹⁸ In den 1,4-Naphthochinon-basierten Liganden wird dies schwer möglich sein, da die C=C-Doppelbindungen einerseits durch den annelierten sechsgliedrigen Ring, andererseits durch die sterisch anspruchsvolle Bis(pyrazol-1-yl)methyl-Ankergruppe abgeschirmt sind.

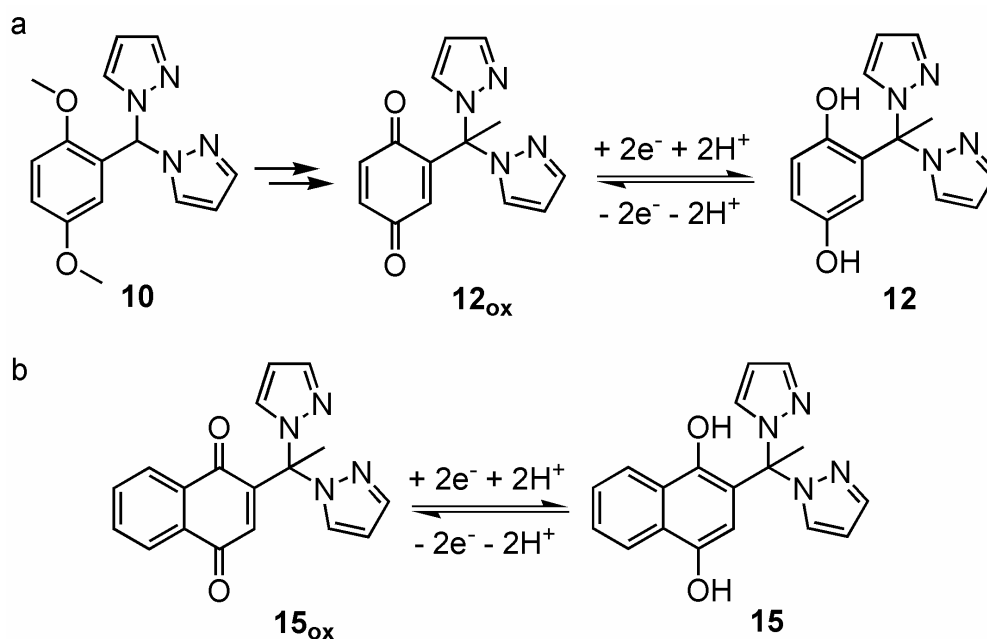


Abb. 2.7 Ausgangs- und Zielverbindungen des (a) ersten und (b) zweiten Optimierungsschritts.

Der Zweck der Synthese der redoxaktiven Liganden **12_{ox}** und **12** geht jedoch über den reinen Erkenntnisgewinn zur Optimierung der Reaktionsbedingungen hinaus. Es ist zu erwarten, dass sich die Redoxpotentiale der 1,4-Chinon-basierten Liganden **12** von denen der 1,4-Naphthochinon-basierten Liganden **15** unterscheiden, da das π -System der annelierten Ringe der 1,4-Naphthochinone im oxidierten Zustand weniger gestört ist, als im reduzierten und ersterer damit begünstigt ist.⁵⁷ Diese Tatsache kann sich als nützlich erwiesen, wenn es darum geht, den redoxaktiven Liganden an die elektrochemischen Erfordernisse des koordinierten Übergangsmetalls anzupassen. **12_{ox}** bietet in diesem Zusammenhang zusätzlich die Möglichkeit unter Ausnutzung seiner noch vorhandenen Michael-Reaktivität Substituenten am sechsgliedrigen Ring einzuführen, um die Redoxpotentiale des Liganden zu justieren.

Der in Abschnitt 1.5 erwähnte Vergleichskomplex muss einen redoxinaktiven Liganden enthalten, der eine den redoxaktiven Liganden analoge Koordinationssphäre zur Verfügung stellt und ihnen auch in seinen sterischen Eigenschaften gleicht. Daher bietet sich die Synthese des Phenyl-substituierten Bis(pyrazol-1-yl)methan-Derivats **16** an (Abb. 2.8).

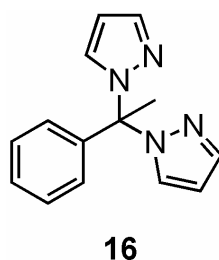


Abb. 2.8 Der redoxinaktive Vergleichsligand **16**.

2.2.1 Synthese und Charakterisierung der 1,4-Chinon-basierten Liganden **12_{ox}** und **12**

Die Synthese der Liganden **12_{ox}** bzw. **12** ist in Abb. 2.9 dargestellt.

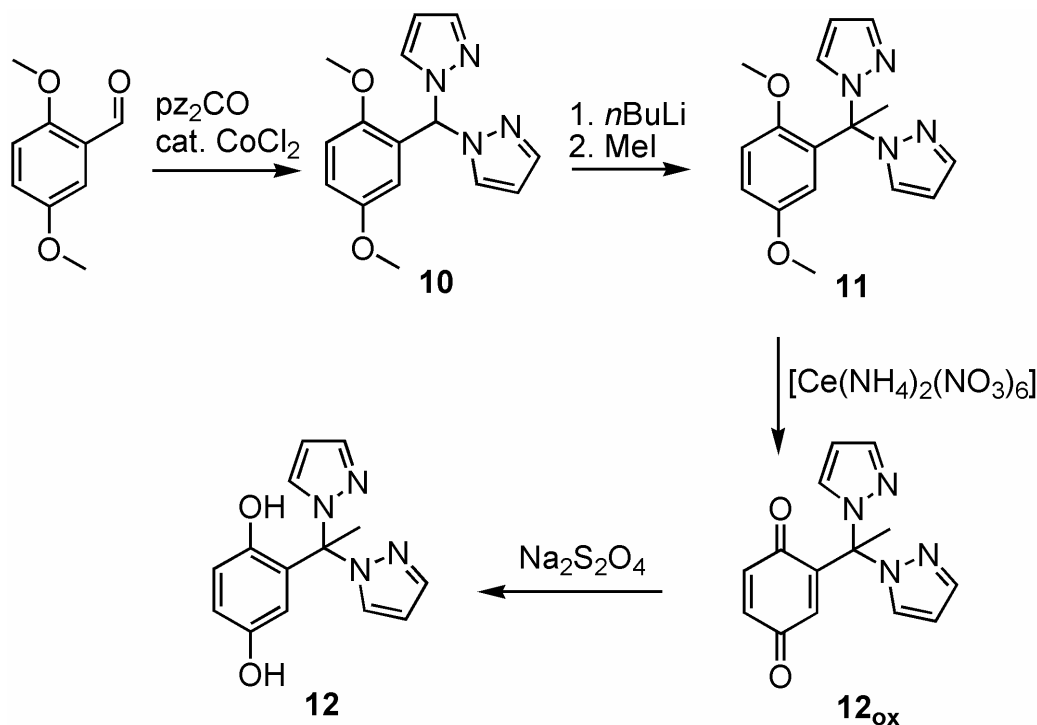


Abb. 2.9 Synthese der 1,4-Chinon-basierten Liganden **12_{ox}** und **12**.

Das Bis(pyrazol-1-yl)methan-Derivat **10** ist durch Reaktion von 1,4-Dimethoxybenzaldehyd mit Bis(pyrazol-1-yl)methanon (1 äq.) in Anwesenheit einer katalytischen Menge wasserfreien Cobalt^{II}-chlorids zugänglich. Nach Deprotonierung von **10** mit einer äquimolaren Menge $n\text{BuLi}$ -Lösung wird die Reaktionsmischung mit MeI versetzt, um die methylierte Verbindung **11** zu erhalten (Ausbeute: 70 %). Oxidative Demethylierung mit $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]$ (3 äq.) liefert dann den Liganden **12_{ox}** in Ausbeuten von ca. 65 %. Durch Reduktion von **12_{ox}** mit einem Überschuss an Natriumdithionit gelangt man schließlich zum 1,4-Hydrochinon-basierten Liganden **12**.

Im ^1H NMR-Spektrum von **10** kommen die Methoxygruppen bei $\delta = 3.68$ (3 H) und $\delta = 3.71$ (3 H) zur Resonanz. Die Protonen der beiden chemisch äquivalenten Pyrazol-1-yl-Substituenten haben chemische Verschiebungen von 6.30, 7.41 und 7.62 ppm, wobei das Signal bei höchstem Feld dem Proton der 4-Position zugeordnet werden kann. Die Integration dieser Signale zeigt, dass Verbindung **10** zwei Pyrazol-1-yl-Substituenten trägt, und ist damit in Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag für **10** (Abb. 2.9). Das Signal der Protonen der Positionen 5 und 6 des 1,4-Hydrochinon-Fragments findet sich als Multipllett bei 6.88

ppm (2 H), während ein Multiplett bei 6.49 ppm dem Proton der Position 3 zuzuordnen ist. Das Proton der CHpz_2 -Gruppierung weist eine charakteristische Tieffeldverschiebung von $\delta = 7.97$ auf.

Im ^{13}C NMR-Spektrum von **10** haben die beiden Signale der Methoxygruppen chemische Verschiebungen von 55.8 ppm und 56.4 ppm. Das Kohlenstoffatom der CHpz_2 -Gruppe kommt bei einem charakteristischen Wert von $\delta = 73.2$ zur Resonanz. Ebenfalls charakteristisch ist das Signal der 4-Position der Pyrazol-1-yl-Einheit (106.2 ppm), während die Signale der Positionen 3 und 5 bei 129.6 ppm bzw. 140.8 ppm erscheinen. Die Resonanzen des 1,4-Hydrochinon-Fragments (112.3, 114.4, 115.4, 125.3, 151.0, 153.8 ppm) stimmen weitgehend mit denen der Stammverbindung 1,4-Hydrochinon überein.⁴⁸

Die augenfälligsten Unterschiede im ^1H NMR-Spektrum der methylierten Verbindung **11** im Vergleich zu **10** ist ein Singulett bei 2.78 ppm (3 H), welches der neu eingeführten Methylgruppe der CMepz_2 -Gruppierung zugeordnet wird und, in Übereinstimmung mit dieser Interpretation, das Fehlen des Signals des Protons der CHpz_2 -Gruppe. Alle weiteren Werte stimmen gut mit denen von **10** überein, lediglich das Proton der 3-Position des 1,4-Hydrochinon-Fragments erfährt eine leichte Verschiebung zu höherem Feld und findet sich nun bei $\delta = 5.42$ (vgl. **10**: $\delta = 6.49$). Die Integration der Signale der Pyrazol-1-yl-Gruppen zeigt, dass **11** zwei dieser Reste trägt und damit nur die beabsichtigte Methylierung an dieser Stelle stattgefunden hat.

Im ^{13}C NMR-Spektrum von **11** erscheint das Signal der neu eingeführten Methylgruppe bei $\delta = 25.2$. Die übrigen Signale von **11** unterscheiden sich nur marginal von denen von **10**, mit Ausnahme des Signals des tertiären Kohlenstoffatoms der CMepz_2 -Gruppierung (**11**: 81.9 ppm; **10**: 73.2 ppm) und des Signals der 2-Position des sechsgliedrigen Rings (**11**: 131.8 ppm; **10**: 125.3 ppm). Diese erfahren im Zuge der Methylierung eine leichte Verschiebung zu tieferem Feld.

Die Oxidation von **11** zu **12_{ox}** lässt sich im ^1H NMR-Spektrum lediglich durch das Fehlen der Signale der Methoxygruppen nachvollziehen, während die Lage der übrigen Signale nahezu unbeeinflusst bleibt. Von hoher Aussagekraft ist dagegen das ^{13}C NMR-Spektrum von **12_{ox}**: Neben der Tatsache, dass auch hier keine Signale für die Methoxygruppen gefunden werden, beobachtet man eine generelle Verschiebung der Resonanzen der Kohlenstoffatome des 1,4-Benzochinon-Rings zu tieferem Feld. Während beispielsweise die Kohlenstoffatome der Positionen 1 und 4 in **11** eine durchschnittliche chemische Verschiebung von $\delta \approx 152$ besitzen,

liegen sie in **12_{ox}** bei einem Durchschnittswert von $\delta \approx 186$. Die NMR-Daten von **12_{ox}** sind weiterhin in guter Übereinstimmung mit den Werten der Stammverbindung 1,4-Benzochinon.⁴⁸

Wie zu erwarten, unterscheidet sich das ¹H NMR-Spektrum des reduzierten Liganden **12** kaum von dem der oxidierten Form **12_{ox}**. Lediglich das Erscheinen zweier zusätzlicher, verbreiteter Signale bei 6.50 ppm und 7.03 ppm deuten auf die Anwesenheit der Hydroxygruppen des 1,4-Hydrochinon-Fragments hin, da diese Signale im Spektrum verschwinden, wenn der Probe D₂O zugegeben wird.

Das wesentlich aussagekräftigere ¹³C NMR-Spektrum von **12** zeigt Signale bei $\delta = 148.0$ und $\delta = 151.0$ die den 1,4-Positionen des sechsgliedrigen Rings zuzuordnen sind und, in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten von **10** und **11**, auf die 1,4-Hydrochinon-Form des Moleküls deuten. Auch die typische Hochfeldverschiebung der Resonanzen der übrigen Kohlenstoffatome des 1,4-Hydrochinon-Fragments in **12** im Vergleich zu **12_{ox}** spricht für diese Interpretation.

2.2.2 Synthese und Charakterisierung des 1,4-Naphthochinon-basierten Liganden **15_{ox}**

Die Synthese des Liganden **15_{ox}** ist in Abb. 2.10 dargestellt.

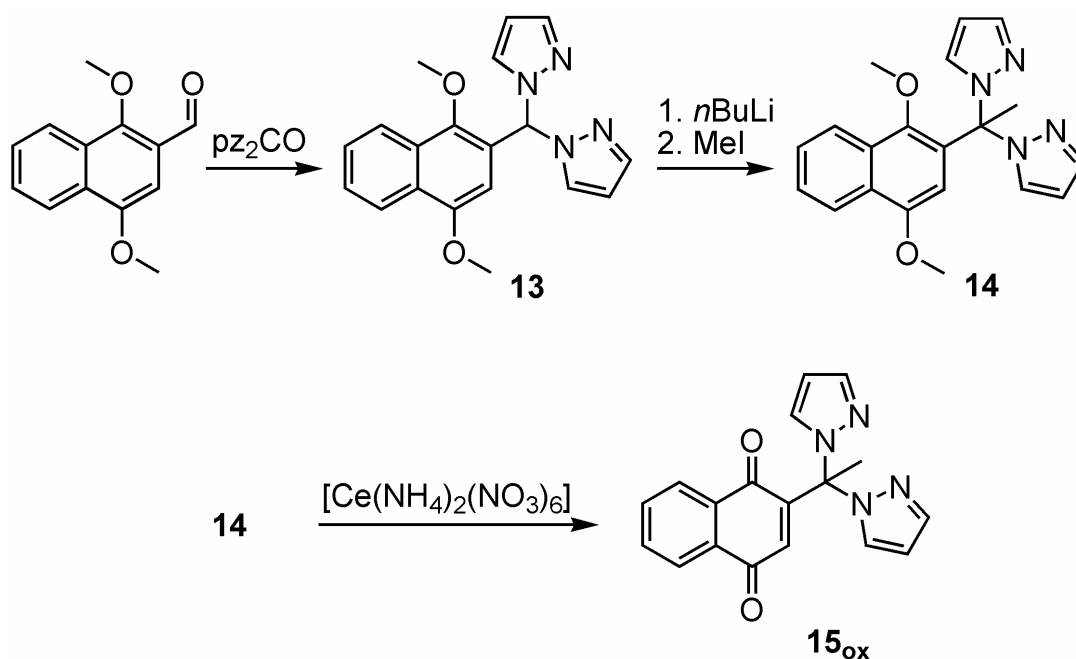


Abb. 2.10 Synthese des 1,4-Naphthochinon-basierten Liganden **15_{ox}**.

Dem Syntheseprotokoll zur Herstellung von **12_{ox}** folgend lässt sich ausgehend von 1,4-Dimethoxy-2-naphthaldehyd⁵⁶, welcher in drei Syntheseschritten aus 1,4-Dihydroxy-2-naphthoesäure zugänglich ist, der 1,4-Naphthochinon-basierte Ligand **15_{ox}** herstellen. Diese Synthese liefert die Zwischenstufen **13** und **14** in Ausbeuten von ca. 90 %, jedoch werden bei der oxidativen Demethylierungsreaktion nur mäßige Ausbeuten im Bereich von ca. 30 % erreicht.

Das 1H NMR-Spektrum von **13** weist Signale der Methoxygruppen bei $\delta = 3.67$ und 3.86 auf. Die Resonanzen der beiden Pyrazol-1-yl-Substituenten liegen im erwarteten Bereich und sind in guter Übereinstimmung mit den korrespondierenden Werten des 1,4-Hydrochinon-basierten Liganden **10**. Das Signal der CH_{pZ_2} -Gruppe findet sich bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 8.23$. Ein Singulett bei 6.65 ppm (1 H) ist der 3-Position der 1,4-Naphthohydrochinon-Einheit zuzuordnen, während die übrigen Protonen als Multipletts bei 7.55 ppm (2 H), 8.05 ppm (1 H) und 8.25 ppm (1 H) zur Resonanz kommen. Hier lässt sich eine gute Übereinstimmung der gefundenen Werte mit denen der Stammverbindung 1,4-Naphthohydrochinon⁵⁸ feststellen. Das Verhältnis der Integrale der Signale der Pyrazol-1-yl-

Substituenten zu denen des 1,4-Naphthohydrochinon-Fragments ist mit dem Strukturvorschlag für **13** (Abb. 2.10) in Einklang.

Im ^{13}C NMR-Spektrum von **13** weisen die chemischen Verschiebungen der Signale der Methoxygruppen sowie die der Pyrazol-1-yl-Substituenten keine diskussionswürdigen Unterschiede zur verwandten Verbindung **10** auf. Das CHpz_2 -Fragment kommt in **13** bei $\delta = 73.0$ zur Resonanz. Bei $\delta = 101.7$ ist das Signal der 3-Position der 1,4-Naphthohydrochinon-Fragments zu finden. Die Signale der Kohlenstoffatome der Positionen 1 und 4 besitzen charakteristische chemische Verschiebungen von $\delta = 147.8$ und $\delta = 152.6$.

In den NMR-Spektren der methylierten Verbindung **14** finden sich die Signale der neu eingeführten Methylgruppe bei 2.98 ppm (^1H NMR) bzw. 26.2 ppm (^{13}C NMR). Außerdem fehlt das Signal des Protons der CHpz_2 -Gruppierung des Edukts. Diese Daten gehen mit den korrespondierenden Werten der verwandten Verbindung **11** einher. Die übrigen Signale unterscheiden sich kaum von denen der Ausgangsverbindung **13**, lediglich verschiebt sich die Resonanz des Protons der 3-Position des 1,4-Naphthohydrochinon-Fragments zu höherem Feld ($\delta = 5.26$; vgl. **13**: $\delta = 6.65$). Dieser Befund wiederum steht in Einklang mit dem beobachteten Trend in **11**.

Erste Hinweise auf eine erfolgreiche Oxidation von **14** zum 1,4-Naphthochinon-basierten Liganden **15_{ox}** liefert das ^1H NMR-Spektrum, in dem keine Signale der Methoxygruppen des Edukts gefunden werden. Ein Vergleich der übrigen Signale mit denen des Edukts ist wenig aussagekräftig, da die Unterschiede marginal sind. Jedoch weist das ^{13}C -NMR-Spektrum die typischen Veränderungen auf, die mit der Oxidation von 1,4-Chinon-Derivaten einhergehen: Die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Positionen 1 und 4 des 1,4-Naphthochinon-Fragments verschieben sich zu tieferem Feld und erscheinen nun bei $\delta = 182.8$ und $\delta = 184.9$.

2.2.3 Versuche zur Reduktion von **15_{ox}**

Die Reduktion des Liganden **15_{ox}** sollte in Analogie zur erfolgreichen Reduktion von **12_{ox}** mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ durchgeführt werden. Es stellte sich jedoch heraus, dass dieses Protokoll im Falle der 1,4-Naphthochinon-basierten Liganden nicht zum Ziel führt, sondern komplexe Produktgemische erhalten werden, aus denen keine definierte Verbindung zu isolieren war. Vor dem Hintergrund der angestrebten Untersuchung des Elektronentransfers von Pd^0 auf den

optimierten Liganden in der 1,4-Naphthochinon-Form und der recht langwierigen Synthese von **15_{ox}** wurden keine weiteren Reduktionsversuche unternommen. Untersuchungen, wie etwa die der elektrochemischen Eigenschaften der Ligandenklasse in der reduzierten Form sind dennoch mit dem Liganden **12** möglich.

2.2.4 Synthese des redoxinaktiven Vergleichsliganden **16**

Die Synthese von **16** ist ausgehend von der literaturbekannten Verbindung PhCHpz₂⁵⁹ durch Deprotonierung der CHpz₂-Ankergruppe mit *n*BuLi und anschließende Methylierung mit MeI möglich (Abb. 2.11). Die Ausbeute dieser Umsetzung liegt bei ca. 35 %.

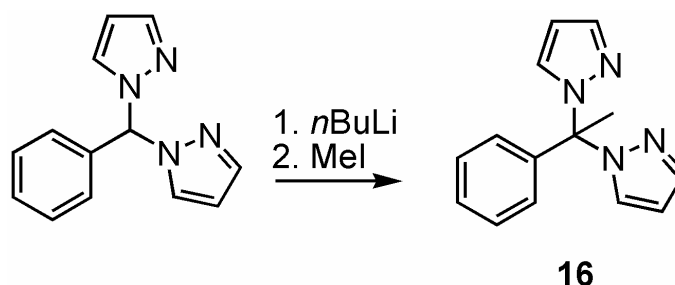


Abb. 2.11 Synthese des redoxinaktiven Liganden **16**.

Im ¹H NMR-Spektrum von **16** kommen die Protonen der Methylgruppe bei 2.72 ppm (3 H) zur Resonanz. Die Integration der Signale der Pyrazol-1-yl-Substituenten liefert einen Wert, der in Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag für **16** ist. Die Signale der fünf aromatischen Protonen des sechsgliedrigen Rings finden sich als Multipletts bei 6.79 ppm (2 H) und 7.35 ppm (3 H).

Das ¹³C NMR-Spektrum von **16** zeigt die charakteristischen Signale der CMepz₂-Gruppe bei $\delta = 28.7$ und 82.4 , wobei letzteres dem tertiären Kohlenstoffatom zuzuordnen ist.

2.2.5 Die Festkörperstrukturen der Verbindungen **10**, **13** und **15_{ox}**

Verbindung **10** kristallisiert aus einer gesättigten Lösung in Chloroform durch langsames Verdampfen lassen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Abb. 2.12).

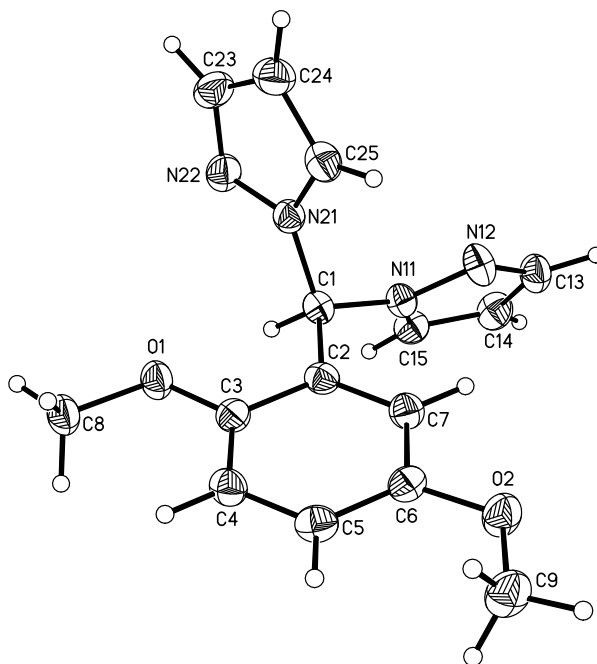


Abb. 2.12 ORTEP-Plot von Verbindung **10** (die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: C(3)-O(1) 1.374(2), C(6)-O(2) 1.379(2), C(2)-C(3) 1.413(2), C(3)-C(4) 1.388(2), C(4)-C(5) 1.398(2), C(5)-C(6) 1.385(2), C(6)-C(7) 1.401(2), C(7)-C(2) 1.386(2), C(2)-C(1) 1.524(2), C(1)-N(11) 1.463(2), C(1)-N(21) 1.464(2); N(11)-C(1)-N(21) 110.5(1), C(1)-C(2)-C(3) 116.7(1), C(1)-C(2)-C(7) 123.8(1); N(12)-N(11)-C(1)-C(2) -67.8(1), N(22)-N(21)-C(1)-C(2) -132.1(1), C(4)-C(3)-O(1)-C(8) 2.4(2), C(5)-C(6)-O(2)-C(9) -4.4(2).

In Übereinstimmung mit den NMR-spektroskopischen Daten von **10** besteht die Verbindung aus einem 1,4-Dimethoxybenzol-Fragment, welches in der 2-Position einen Bis(pyrazol-1-yl)methyl-Substituenten trägt. Die Bindungslängen des planaren sechsgliedrigen Rings liegen in einem engen Intervall von 1.385(2) Å (C(5)-C(6)) bis 1.413(2) Å (C(2)-C(3)) und spiegeln damit den aromatischen Charakter des 1,4-Hydrochinon-Fragments wider. Die beiden Methoxygruppen befinden sich annähernd in der Ebene des sechsgliedrigen Rings (C(4)-C(3)-O(1)-C(8) 2.4(2)°; C(5)-C(6)-O(2)-C(9) -4.4(2)°) und sind aus sterischen Gründen dem Bis(pyrazol-1-yl)methan-Substituenten abgewandt. Die Ebenen der beiden Pyrazol-1-yl

Einheiten schließen einen Winkel von 66.6° ein und die freien Elektronenpaare der Stickstoffatome N(12) und N(22) zeigen in gegensätzliche Richtungen.

Einkristalle von **13** (trikline Raumgruppe $P-1$) wurden aus einer Mischung von Hexan und EtOAc (3:1) isoliert. Die asymmetrische Einheit enthält zwei kristallographisch unabhängige Moleküle (**13_A** und **13_B**), deren wichtige Strukturparameter sich innerhalb der Fehlergrenzen nicht signifikant unterscheiden. Daher wird hier nur die Struktur von **13_A** diskutiert (Abb. 2.13).

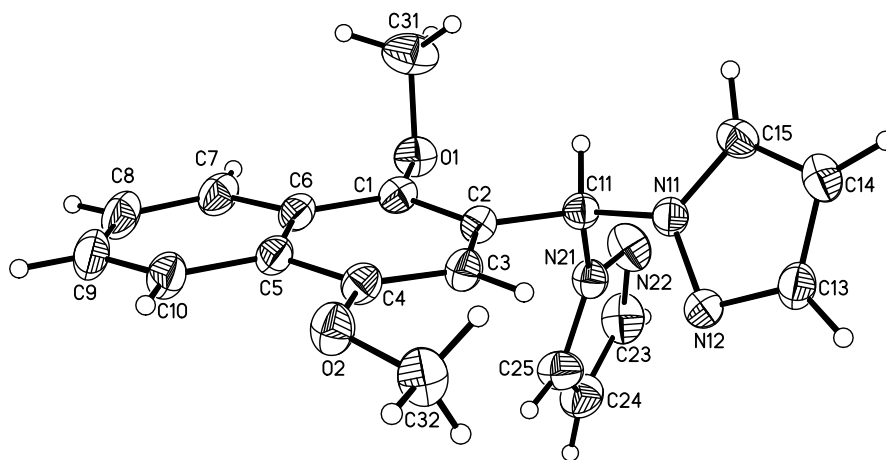


Abb. 2.13 ORTEP-Plot von Verbindung **13_A** (die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [$^\circ$] und Torsionswinkel [$^\circ$]: C(1)-O(1) 1.386(1), C(4)-O(2) 1.371(2), C(1)-C(2) 1.378(2), C(2)-C(3) 1.422(2), C(3)-C(4) 1.377(2), C(4)-C(5) 1.436(2), C(5)-C(6) 1.426(2), C(6)-C(1) 1.426(2), C(2)-C(11) 1.523(2), C(11)-N(11) 1.464(2), C(11)-N(21) 1.459(2); C(2)-C(11)-N(11) $115.0(1)$, C(2)-C(11)-N(21) $110.3(1)$, N(11)-C(11)-N(21) $110.8(1)$; C(2)-C(1)-O(1)-C(31) $-99.9(1)$, C(3)-C(4)-O(2)-C(32) $-7.2(2)$.

Bei **13_A** handelt es sich um ein 1,4-Dimethoxynaphthohydrochinon-Derivat, welches an der 2-Position einen Bis(pyrazol-1-yl)methan-Substituenten trägt. Die Bindungslängen des substituierten sechsgliedrigen Rings liegen im Bereich von $1.377(2)$ Å (C(3)-C(4)) bis $1.436(2)$ Å (C(4)-C(5)). Der Vektor der O(1)-C(31) Bindung ist annähernd senkrecht zur Ebene der Naphthalen-Einheit orientiert (C(2)-C(1)-O(1)-C(31) $-99.9(1)^\circ$), während der O(2)-C(32) Vektor in der Ebene des aromatischen Systems liegt (C(3)-C(4)-O(2)-C(32) $-7.2(2)^\circ$). Die unterschiedliche Orientierung der Methoxy-Substituenten resultiert aus der sterischen Abstoßung zwischen C(31) und der Bis(pyrazol-1-yl) Einheit und ist vermutlich der Grund für die im Vergleich zur C(4)-O(2)-Bindung ($1.371(2)$ Å) leicht verlängerte C(1)-O(1)-Bindung ($1.386(1)$ Å). Die Ebenen der beiden Pyrazol-1-yl Substituenten schließen einen Winkel von 74.6° ein, welcher dem in der verwandten Verbindung **10** (66.6°) ähnlich

ist. Genauso wie in **10** zeigen auch in **13_A** die freien Elektronenpaare der Atome N(12) und N(22) in entgegengesetzte Richtungen.

Der 1,4-Naphthochinon-basierte Ligand **15_{ox}** kristallisiert aus Hexan/EtOAc (2:1) in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ in Form gelber Plättchen (Abb. 2.14).

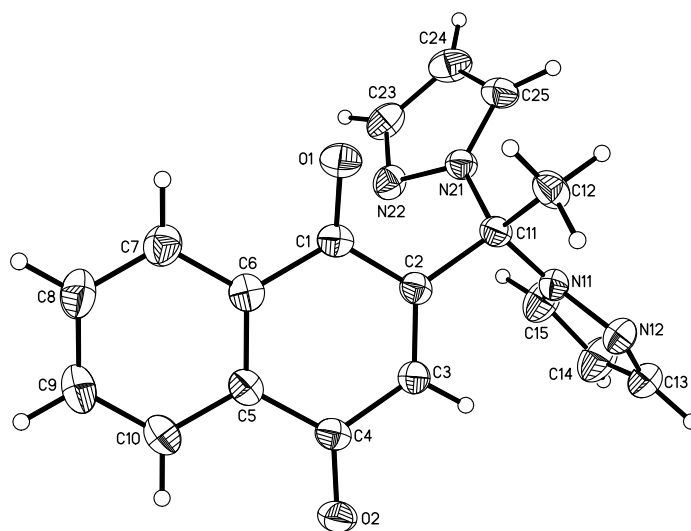


Abb. 2.14 ORTEP-Plot von Verbindung **15_{ox}** (die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C(1)-O(1) 1.222(2), C(4)-O(2) 1.229(2), C(1)-C(2) 1.501(2), C(2)-C(3) 1.343(2), C(3)-C(4) 1.482(2), C(4)-C(5) 1.485(2), C(5)-C(6) 1.406(2), C(6)-C(1) 1.489(2), C(2)-C(11) 1.533(2), C(11)-N(11) 1.480(2), C(11)-N(21) 1.465(2); C(2)-C(11)-C(12) 112.1(1), C(2)-C(11)-N(11) 109.8(1), C(2)-C(11)-N(21) 107.0(1), N(21)-C(11)-N(11) 106.4(1), C(12)-C(11)-N(11) 109.7(1), C(12)-C(11)-N(21) 111.5(1).

Die Festkörperstruktur des Liganden **15_{ox}** zeigt die neu eingeführte Methylgruppe an C(11) und keine Methylgruppen an den Sauerstoffatomen O(1) und O(2). Im Vergleich zu **13_A** sind die C(1)-O(1) (1.222(2) Å) und C(4)-O(2) (1.229(2) Å) Bindungslängen um 0.164(2) Å bzw. 0.142(2) Å verkürzt. Weiterhin weisen die Bindungslängen des substituierten sechsgliedrigen Rings eine ausgeprägte Varianz auf (vgl. C(2)-C(3) 1.343(2) Å, C(5)-C(6) 1.406(2) Å vs. C(1)-C(2) 1.501(2) Å, C(1)-C(6) 1.489(2) Å, C(3)-C(4) 1.482(2) Å, C(4)-C(5) 1.485(2) Å).

Die Bindungslängenalternanz des sechsgliedrigen Rings und die Verkürzung der C-O-Bindungen bestätigen den Schluss, der bereits auf Basis der NMR-spektroskopischen Daten getroffen wurde, nämlich dass sich das Molekül in der oxidierten 1,4-Naphthochinon-Form befindet. Die Ebenen der beiden Pyrazol-1-yl-Substituenten schließen einen Winkel von 82.2° ein.

2.3 Die Pd^{II}-Komplexe der Liganden **12**, **12_{ox}**, **15_{ox}** und **16**

Nachdem die neuen optimierten Liganden zur Verfügung standen, galt es, deren Pd^{II}-Komplexe darzustellen und zu charakterisieren. Von [**15_{ox}(PdCl₂)**] ist zu erwarten, dass der Komplex bezüglich unerwünschter Nebenreaktionen des Ligandfragments am inertesten ist und eine intermolekulare Ligand-Pd-Koordination unwahrscheinlich sein sollte. Damit stellt [**15_{ox}(PdCl₂)**] das System der Wahl für die angestrebten Untersuchungen der durch den Raum vermittelnden elektronischen Kommunikation von Pd-Atom und 1,4-Chinon-Einheit dar. [**16(PdCl₂)**] ist schließlich das redoxinaktive Vergleichssystem, dessen parallele Untersuchung bei der Interpretation von Messergebnissen hilfreich sein kann, da es lediglich metallzentrierte Redoxübergänge aufweist.

2.3.1 Synthese und Charakterisierung der Komplexe [**12(PdCl₂)**], [**12_{ox}(PdCl₂)**], [**15_{ox}(PdCl₂)**] und [**16(PdCl₂)**]

Die Pd^{II}-Komplexe der Liganden **12_{ox}** und **15_{ox}** wurden durch Reaktion mit [PdCl₂(cod)] (cod = 1,5-Cyclooctadien) in Ausbeuten von etwa 60 % dargestellt. Im Falle der Synthese von [**12(PdCl₂)**] und [**16(PdCl₂)**] erbrachte die Verwendung von [PdCl₂(cod)] als Edukt nur geringfügige bzw. keine Umsetzungen. Nach Einsatz von [PdCl₂(CH₃CN)₂] konnte [**12(PdCl₂)**] schließlich in Ausbeuten von ca. 80 % isoliert werden, während [**16(PdCl₂)**] lediglich in Form einzelner Einkristalle gewonnen werden konnte. Abb. 2.15 fasst die Synthese aller vier Komplexe zusammen.

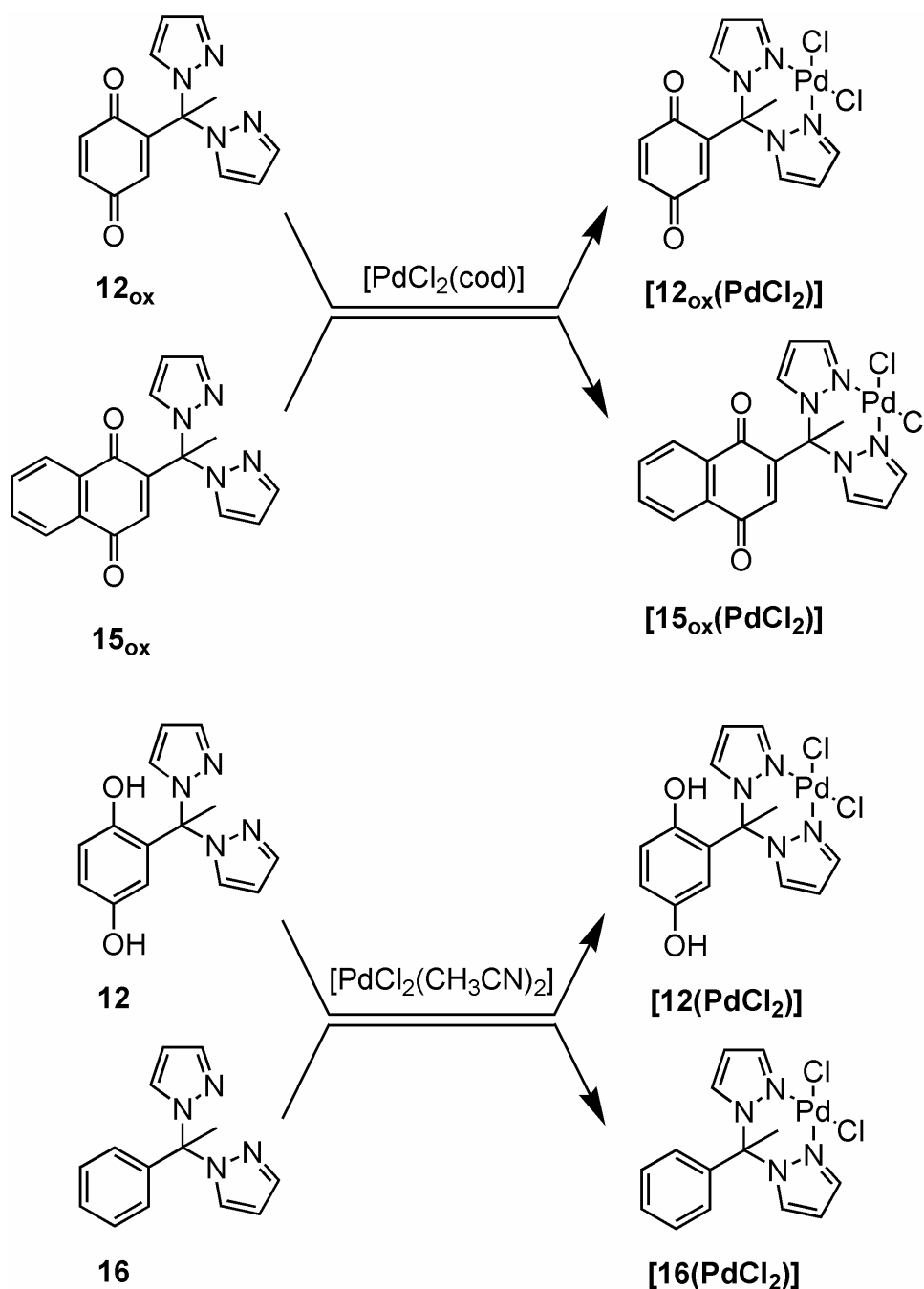


Abb. 2.15 Synthese der Pd^{II}-Komplexe **[12_{ox}(PdCl₂)]**, **[15_{ox}(PdCl₂)]**, **[12(PdCl₂)]** und **[16(PdCl₂)]**.

Erwartungsgemäß stimmen die ¹H NMR und ¹³C NMR-Spektren der Pd^{II}-Komplexe im Wesentlichen mit denen der entsprechenden Liganden überein. Dennoch zu erwähnen ist die bereits bei **[8(PdCl₂)]** und **[8_{ox}(PdCl₂)]** beobachtete charakteristische Tieffeldverschiebung der pzC-3,5 Resonanzen, sowie eine Verbreiterung der entsprechenden Signale im Zuge der Komplexbildung. Tabelle 2.1 gibt die chemischen Verschiebungen der pzC-3,5 Atome der freien Liganden und ihrer Pd^{II}-Komplexe wider. Beachtenswert ist die sehr gute Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen der pzC-3,5 Signale der Liganden bzw. der Pd^{II}-Komplexe untereinander.

Verbindung	δ (pzC-3,5)	
12_{ox}	128.4	140.3
[12_{ox}(PdCl₂)]	134.7	145.7
15_{ox}	128.5	140.3
[15_{ox} (PdCl₂)]	134.8	144.8
12	130.5	140.5
[12(PdCl₂)]	134.3	144.9
16	129.9	140.4
[16(PdCl₂)]	134.8	145.5

Tab. 2.1 Chemische Verschiebungen der pzC-3,5 Resonanzen der freien Liganden und ihrer Pd^{II}-Komplexe.

2.3.2 Die Festkörperstrukturen der Pd^{II}-Komplexe [**12_{ox}**(PdCl₂)], [**15_{ox}**(PdCl₂)] und [**16**(PdCl₂)]

Einkristalle von [**12_{ox}**(PdCl₂)] wurden durch Gasphasendiffusion von Et₂O in eine gesättigte Lösung des Komplexes in CH₃CN erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Abb. 2.16).

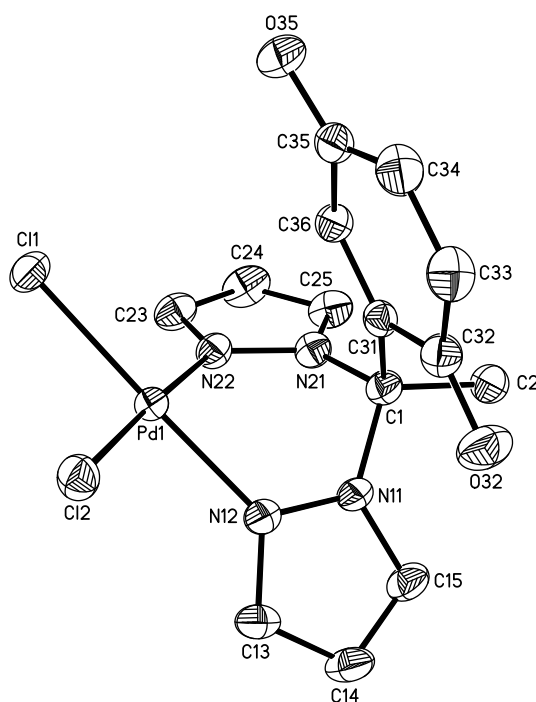


Abb. 2.16 ORTEP-Plot von Verbindung [**12_{ox}**(PdCl₂)] (die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: Pd(1)-Cl(1) 2.290(1), Pd(1)-Cl(2) 2.294(1), Pd(1)-N(12) 2.024(1), Pd(1)-N(22) 2.034(2), C(32)-O(32) 1.223(2), C(35)-O(35) 1.231(2), C(31)-C(32) 1.498(2), C(32)-C(33) 1.487(3), C(33)-C(34) 1.335(3), C(34)-C(35) 1.472(3), C(35)-C(36) 1.487(2), C(36)-C(31) 1.340(2), N(11)-C(1) 1.474(2), N(21)-C(1) 1.479(2); Cl(1)-Pd(1)-Cl(2) 92.5(1), Cl(1)-Pd(1)-N(12) 177.2(1), Cl(1)-Pd(1)-N(22) 90.1(1), N(12)-Pd(1)-N(22) 87.1(1), N(12)-Pd(1)-Cl(2) 90.3(1), Cl(2)-Pd(1)-N(22) 177.3(1); N(12)-N(11)-C(1)-C(31) 53.1(2), N(22)-N(21)-C(1)-C(31) -63.3(2).

Die Festkörperstruktur von [**12_{ox}**(PdCl₂)] zeigt ein Pd^{II}-Ion, welches von zwei Chlorid-Ionen und den beiden Pyrazol-1-yl-Substituenten der CMepz₂-Ankergruppe des Liganden quadratisch-planar koordiniert ist (cis-Konfiguration, Bindungswinkel der trans-ständigen Liganden: Cl(1)-Pd(1)-N(12) 177.2(1)°; Cl(2)-Pd(1)-N(22) 177.3(1)°). Alle weiteren relevanten Bindungslängen und Bindungswinkel des (pz)₂PdCl₂-Fragments stimmen gut mit denen der verwandten Verbindung [**8**(PdCl₂)] überein.

Die nähere Betrachtung des redoxaktiven Liganden offenbart zwei kurze C-O Bindungen (mittlere Bindungslänge 1.227(2) Å), sowie eine ausgeprägte Alternanz der Bindungslängen des sechsgliedrigen Rings (z.B. C(33)-C(34) 1.335(3) Å und C(31)-C(32) 1.498(2) Å). Diese Werte sind deutliche Indikatoren für die 1,4-Benzochinon-Form des Liganden. Bemerkenswert ist die räumliche Nähe zwischen dem Pd^{II}-Ion und dem π -System des Liganden (Pd(1)···C(31) 3.114 Å), die zeigt, dass die Verbindungsklasse eine Konformation einnehmen kann, die einen durch den Raum verlaufenden Elektronentransfer zwischen den beiden redoxaktiven Zentren erleichtert.²⁸

Einkristalle von **[15_{ox}(PdCl₂)]** (trigonale Raumgruppe *R3c*; Abb. 2.17) werden aus einer gesättigten Lösung in DMF durch langsames Eindiffundieren von gasförmigem CH₃CN erhalten.

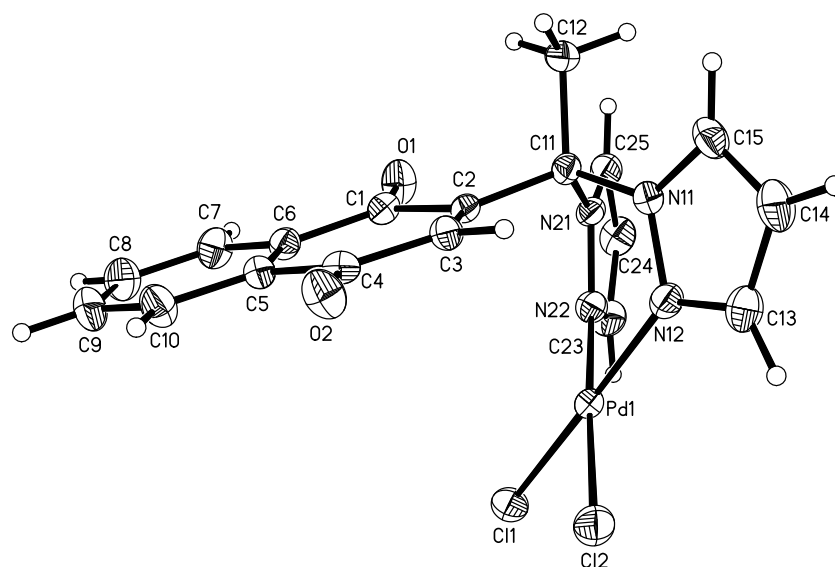


Abb. 2.17 ORTEP-Plot von Verbindung **[15_{ox}(PdCl₂)]** (die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Pd(1)-Cl(1) 2.278(1), Pd(1)-Cl(2) 2.282(1), Pd(1)-N(12) 2.020(2), Pd(1)-N(22) 2.011(2), C(1)-O(1) 1.219(2), C(4)-O(2) 1.223(2), C(1)-C(2) 1.499(3), C(2)-C(3) 1.347(3), C(3)-C(4) 1.470(3), C(4)-C(5) 1.482(3), C(5)-C(6) 1.399(3), C(6)-C(1) 1.491(3); Cl(1)-Pd(1)-Cl(2) 92.1(1), Cl(1)-Pd(1)-N(22) 89.6(1), Cl(2)-Pd(1)-N(12) 90.5(1), N(12)-Pd(1)-N(22) 87.8(1).

Die Festkörperstruktur von **[15_{ox}(PdCl₂)]** zeigt den Liganden **15_{ox}**, der ein cis-PdCl₂-Fragment mit seiner CMepz₂-Ankergruppe koordiniert, so dass ein quadratisch-planarer Komplex entsteht. Auf die Werte der Bindungslängen und Bindungswinkel dieser Struktur wird hier nicht näher eingegangen, da sie im Wesentlichen mit denen des freien Liganden **15_{ox}** auf der einen Seite und mit denen von **[12_{ox}(PdCl₂)]** auf der anderen Seite übereinstimmen. Analog zur Struktur von **[12_{ox}(PdCl₂)]** nimmt auch das Molekül **[15_{ox}(PdCl₂)]** eine

Konformation ein, in der sich Pd^{II}-Ion und π -System des redoxaktiven Liganden in räumlicher Nähe befinden (Pd(1)···C(2) 3.126 Å).

Der redoxinaktive Vergleichskomplex [**16**(PdCl₂)] kristallisiert aus seiner Reaktionsmischung nach mehrtägiger Lagerung bei 5 °C in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* (Abb. 2.18).

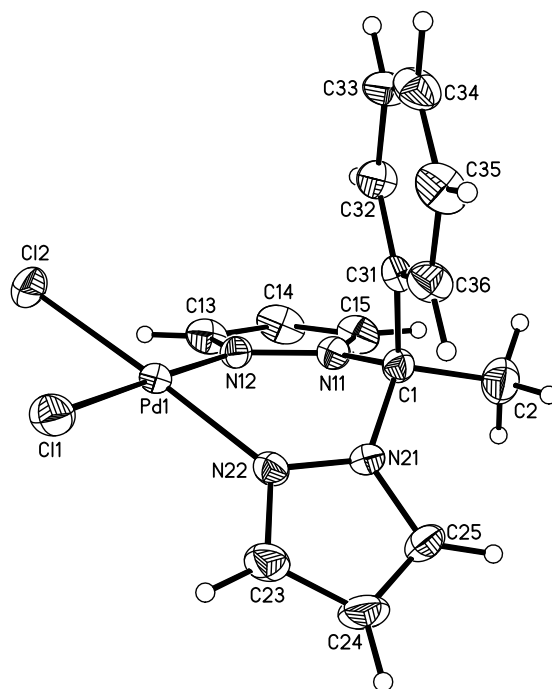


Abb. 2.18 ORTEP-Plot von Verbindung [**16**(PdCl₂)] (die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: Pd(1)-Cl(1) 2.296(1), Pd(1)-Cl(2) 2.293(1), Pd(1)-N(12) 2.019(3), Pd(1)-N(22) 2.024(3), C(31)-C(32) 1.391(5), C(32)-C(33) 1.398(5), C(33)-C(34) 1.391(5), C(34)-C(35) 1.390(6), C(35)-C(36) 1.395(5), C(36)-C(31) 1.390(5), N(11)-C(1) 1.481(4), N(21)-C(1) 1.486(4); Cl(1)-Pd(1)-Cl(2) 90.1(1), Cl(1)-Pd(1)-N(12) 178.8(1), Cl(1)-Pd(1)-N(22) 91.5(1), N(12)-Pd(1)-N(22) 88.1(1), N(12)-Pd(1)-Cl(2) 90.2(1), N(22)-Pd(1)-Cl(2) 176.2(1); N(12)-N(11)-C(1)-C(31) -68.8(4), N(22)-N(21)-C(1)-C(31) 61.2(4).

Verbindung [**16**(PdCl₂)] ist den Pd^{II}-Komplexen der entsprechenden redoxaktiven Liganden in ihren Strukturparametern sehr ähnlich. Selbst der in [**12**_{ox}(PdCl₂)] und [**15**_{ox}(PdCl₂)] gefundene kurze Abstand des sechsgliedrigen Rings des Liganden zum Pd-Atom wird in [**16**(PdCl₂)] ebenfalls beobachtet (Pd(1)···C(31) 3.480 Å), wenngleich er hier um etwa 0.360 Å verlängert ist. Diese Ähnlichkeiten der strukturellen Parameter unterstreicht die Eignung von [**16**(PdCl₂)] als Vergleichsverbindung mit redoxinaktivem Liganden.

2.4 Elektrochemische und spektro-elektrochemische Untersuchungen

Nach Optimierung der redoxaktiven Liganden und Synthese ihrer Pd^{II}-Komplexe konnten die elektrochemischen und spektro-elektrochemischen Eigenschaften der neuen Verbindungen untersucht werden.

Die Intention dieser Untersuchungen und die Vorgehensweise werden im Folgenden erläutert.

Um Elektronentransferprozesse in Pd-Komplexen der redoxaktiven Liganden nachweisen zu können, ist es nötig, den Oxidationszustand des Ligandenfragments zu bestimmen. 1,4-Chinone können in drei verschiedenen Oxidationszuständen vorliegen (1,4-Hydro-, 1,4-Semi- und 1,4-Benzochinon; vgl. Abb. 1.4), die sich in ihren UV-vis-spektroskopischen Eigenschaften unterscheiden. Aus diesem Grund bietet sich die UV-vis-Spektroskopie zur Ermittlung des Oxidationszustands des Liganden an. Dazu ist es im Vorfeld jedoch erforderlich, Referenzspektren der Liganden bzw. Komplexe in ihren unterschiedlichen Oxidationszuständen aufzunehmen, um spätere spektroskopische Befunde interpretieren zu können.

Mit Hilfe der Cyclovoltammetrie galt es zunächst, die Redoxpotentiale der freien Liganden, sowie ihrer Pd^{II}-Komplexe zu ermitteln. Da zu erwarten ist, dass die Cyclovoltammogramme der Pd^{II}-Komplexe sowohl Redoxereignisse des Liganden als auch Redoxereignisse des Pd-Zentrums aufweisen, hilft die parallele Untersuchung des Pd^{II}-Komplexes des redoxinaktiven Liganden **16** dabei, ligandzentrierte Redoxübergänge von übergangsmetallzentrierten zu unterscheiden.

Mit Kenntnis der Redoxpotentiale der Liganden und ihrer Pd^{II}-Komplexe sollten dann die Verbindungen selektiv elektrochemisch in ihre möglichen Oxidationszustände versetzt und UV-vis-Spektren der entsprechenden Spezies aufgenommen werden.

2.4.1 Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Verbindungen $\mathbf{12_{ox}}$, $[\mathbf{12_{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ und $[\mathbf{16}(\text{PdCl}_2)]$

Die Cyclovoltammogramme (CV) des 1,4-Benzochinon-basierten Liganden $\mathbf{12_{ox}}$ und seines Pd^{II} -Komplexes $[\mathbf{12_{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ sowie das der Vergleichsverbindung $[\mathbf{16}(\text{PdCl}_2)]$ sind in Abb. 2.19 dargestellt.

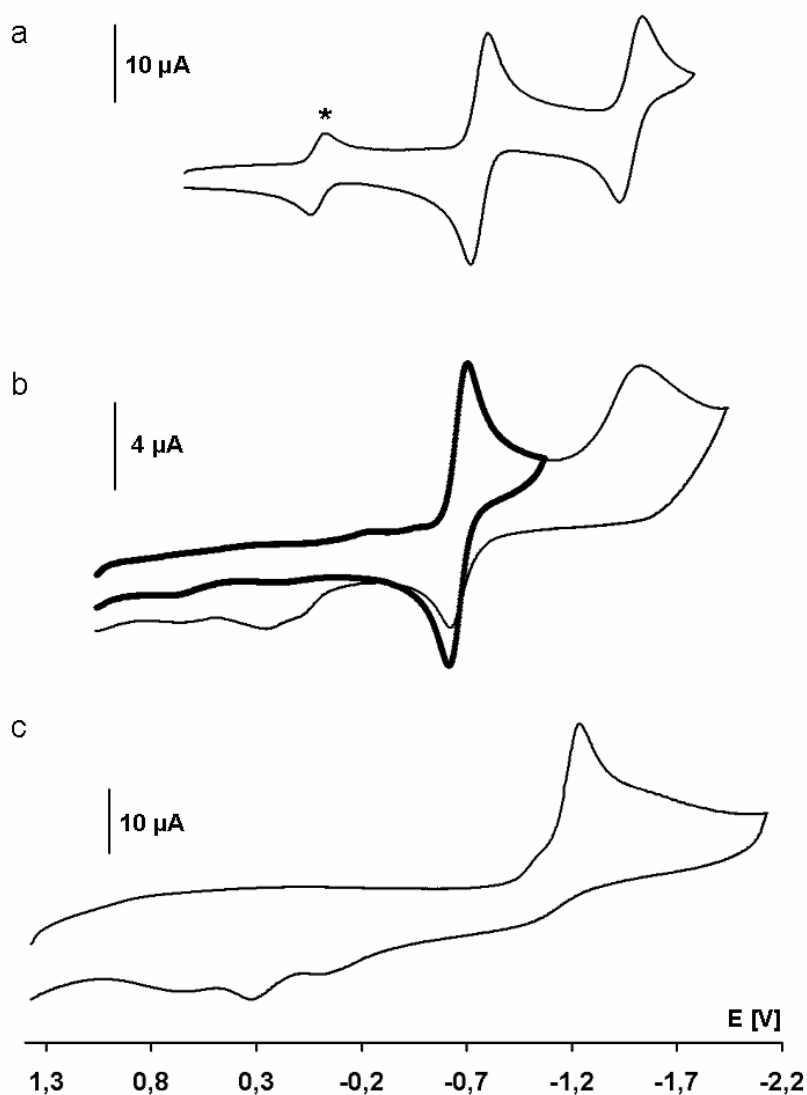


Abb. 2.19 Cyclovoltammogramme von a) $\mathbf{12_{ox}}$, b) $[\mathbf{12_{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ und c) $[\mathbf{16}(\text{PdCl}_2)]$. Lösungen in CH_3CN , $[\text{NBu}_4]\text{PF}_6$ (0.1 M); Spannungsvorschubgeschwindigkeiten a) 100 mVs^{-1} , b) und c) 200 mVs^{-1} ; vs. FcH/FcH^+ (*).

Im CV des freien 1,4-Benzochinon-basierten Liganden $\mathbf{12_{ox}}$ (Abb. 2.19 a) sind zwei Redoxübergänge zu sehen die die Bedingungen für elektrochemische Reversibilität erfüllen: So sind die Peakstromverhältnisse $i_{pc}/i_{pa} = 1$, die Peakstromfunktion $i_{pa}/v^{1/2}$ ist für verschiedene

Spannungsvorschubgeschwindigkeiten konstant und die Peakpotentialabstände (ΔE) entsprechen denen des internen Standards Ferrocen.

Das erste Redoxereignis findet bei $E_{1/2} = -0.79$ V statt ($\Delta E = 85$ mV) und ist der Reduktion von $\mathbf{12}_{\text{ox}}$ zur Stufe des 1,4-Semichinonradikalanions ($[\mathbf{12}_{\text{ox}}]^{\bullet-}$)[†] zuzuordnen. Die Reduktion des Radikals zur 1,4-Hydrochinonstufe ($[\mathbf{12}_{\text{ox}}]^{2-}$) erfordert ein Potential von $E_{1/2} = -1.53$ V ($\Delta E = 110$ mV). Hierbei ist zu beobachten, dass der Peakstrom der zweiten Reduktion etwas geringer ist, als der der ersten, ein Phänomen welches bereits für andere Derivate des 1,4-Benzochinons in der Literatur beschrieben wurde.⁶⁰

Das CV des Pd^{II}-Komplexes $[\mathbf{12}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ zeigt einen Redoxübergang bei $E_{1/2} = -0.69$ V ($\Delta E = 79$ mV), der reversibel ist wenn der Spannungsvorschub direkt nach dieser Reduktion bei einem Potential von $E_{\lambda} = -1.2$ V umgekehrt wird (Abb. 2.19 b; fette Linie). Hierbei findet die Reduktion von $[\mathbf{12}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ zur Stufe des 1,4-Semichinonradikalanions statt, wobei das Redoxpotential dieses Übergangs im Bereich des entsprechenden Redoxübergangs des freien Liganden $\mathbf{12}_{\text{ox}}$ ($E_{1/2} = -0.79$ V) liegt. Nimmt man das CV weiter in den kathodischen Bereich hinein auf, so erscheint eine breite, irreversible Welle bei $E_{\text{pc}} \approx -1.58$ V und der anodische Strom des ersten Redoxereignisses nimmt deutlich ab. Darüber hinaus sind zusätzliche Wellen im Bereich von 0 bis 0.5 V (Abb. 2.19 b; dünne Linie) zu beobachten. Ähnliche Übergänge finden sich auch im CV von $[\mathbf{16}(\text{PdCl}_2)]$, neben einer irreversiblen Welle bei $E_{\text{pc}} \approx -1.30$ V, die vermutlich der Reduktion des Pd^{II}-Ions zuzuordnen ist. Ein Vergleich der CVs von $\mathbf{12}_{\text{ox}}$ und $[\mathbf{16}(\text{PdCl}_2)]$ zeigt, dass die Reduktion des 1,4-Semichinonradikalanions und die des Pd^{II}-Ions bei vergleichbaren Potentialen ablaufen. Aus diesem Grund kann der breite irreversible Peak im CV von $[\mathbf{12}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ nicht eindeutig einem metall- oder ligandzentrierten Redoxübergang zugeordnet werden, evtl. laufen auch beide gleichzeitig ab.

2.4.2 Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Verbindungen **12** und $[\mathbf{12}(\text{PdCl}_2)]$

Die CVs des 1,4-Hydrochinon-basierten Liganden **12** und seines Pd^{II}-Komplexes $[\mathbf{12}(\text{PdCl}_2)]$ sind in Abb. 2.20 zu sehen. Das CV der Vergleichsverbindung $[\mathbf{16}(\text{PdCl}_2)]$ ist für die Diskussion des Voltammogramms von $[\mathbf{12}(\text{PdCl}_2)]$ von Relevanz und daher in Abb. 2.20 nochmals abgebildet.

[†]Die hier angegebenen Ladungen sind als Formalladungen zu betrachten, da keine genauen Angaben über den tatsächlichen Protonierungsgrad der elektrochemisch generierten Spezies gemacht werden können.

Das CV von **12** zeigt breite irreversible Redoxwellen bei $E_{pa} \approx 0.55$ V und $E_{pa} \approx 0.68$ V, das von [**12**(PdCl₂)] weist Redoxübergänge im Bereich von $E_{pa} \approx 0.60$ bis 0.80 auf. Diese Wellen werden den Übergängen 1,4-Hydrochinon → 1,4-Semichinonat → 1,4-Benzochinonat zugeordnet, deren Irreversibilität wahrscheinlich auf den Verlust der Protonen der OH-Gruppen während der Oxidation zurückzuführen ist.⁶¹ Im CV von [**12**(PdCl₂)] erkennt man weiterhin eine irreversible Reduktionswelle bei $E_{pc} = -1.23$ V, die auch im Cyclovoltammogramm von [**16**(PdCl₂)] ($E_{pc} \approx -1.30$ V) auftritt. Daher wird diese einem palladiumzentrierten Redoxübergang zugeordnet.

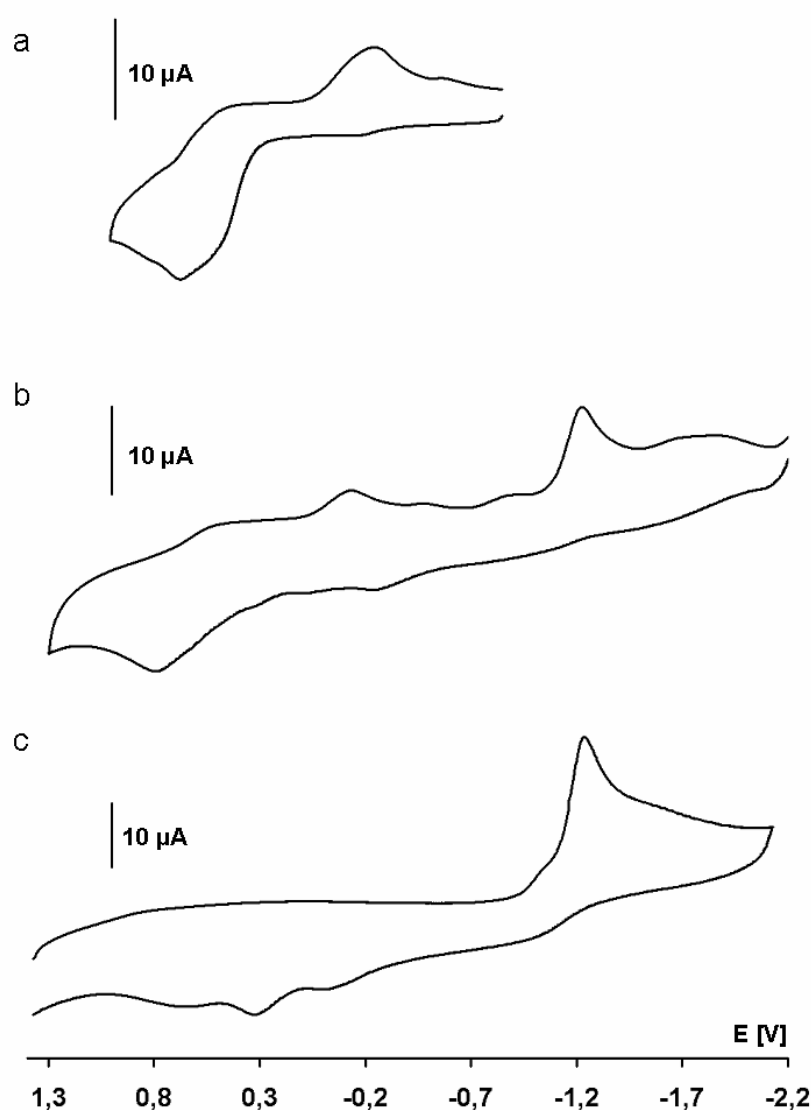


Abb. 2.20 Cyclovoltammogramme von a) **12**, b) [**12**(PdCl₂)] und c) [**16**(PdCl₂)]. Lösungen in CH₃CN, [NBu₄]⁺PF₆⁻ (0.1 M); Spannungsvorschubgeschwindigkeiten a) 100 mVs⁻¹, b) und c) 200 mVs⁻¹; vs. FcH/FcH⁺.

2.4.3 Cyclovoltammetrische Untersuchungen der Verbindungen $\mathbf{15_{ox}}$ und $[\mathbf{15_{ox}}(\text{PdCl}_2)]$

Die Cyclovoltammogramme des freien 1,4-Naphthochinon-Liganden $\mathbf{15_{ox}}$ und seines Pd^{II}-Komplexes $[\mathbf{15_{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ sind in Abb. 2.21 dargestellt.

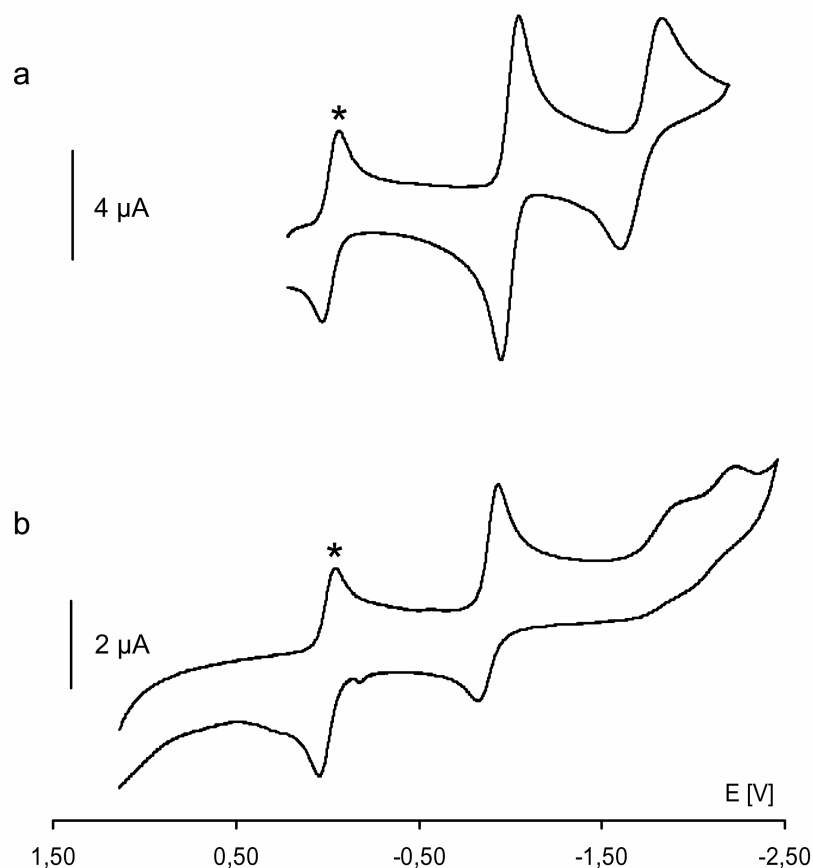


Abb. 2.21 Cyclovoltammogramme von a) $\mathbf{15_{ox}}$, b) $[\mathbf{15_{ox}}(\text{PdCl}_2)]$. Lösungen in DMF, $[\text{NBu}_4]\text{PF}_6$ (0.1 M), 0 °C; Spannungsvorschubgeschwindigkeit 200 mVs^{-1} ; vs. FcH/FcH^+ (*).

Der freie Ligand $\mathbf{15_{ox}}$ weist in seinem CV (Abb. 2.21 a) zwei Redoxereignisse auf, von denen das erste reversibel ist ($E_{1/2} = -0.98 \text{ V}$; $\Delta E = 94 \text{ mV}$) und der Reduktion von $\mathbf{15_{ox}}$ zur Stufe des 1,4-Naphthosemichinonradikalanions $[\mathbf{15_{ox}}]^\bullet$ zugeordnet wird. Die Reduktion von $[\mathbf{15_{ox}}]^\bullet$ zur 1,4-Naphthohydrochinonstufe ist hingegen nicht reversibel; sie findet bei einem Potential von $E_{\text{pc}} = -1.80 \text{ V}$ statt. Der Peakstrom dieser zweiten Reduktion ist etwas geringer als der Peakstrom der ersten, was mit der entsprechenden Beobachtung bei der Reduktion von $[\mathbf{12_{ox}}]^\bullet$ übereinstimmt. Die Redoxpotentiale von $\mathbf{15_{ox}}$ sind im Vergleich zu denen von $\mathbf{12_{ox}}$ in den kathodischen Bereich verschoben (Tab. 2.2). Die Begründung für diesen Unterschied ist in den annelierten sechsgliedrigen Ringen der 1,4-Naphthochinone zu finden, deren π -System in der oxidierten Form weniger gestört ist, als in der reduzierten.⁵⁷ Daher ist die Reduktion von 1,4-Naphthochinon-Derivaten im Vergleich zu den 1,4-Chinon-Derivaten ungünstiger.

	$Q \rightarrow Q^{\bullet-}$	$Q^{\bullet-} \rightarrow Q^{2-}$
12_{ox}	$E_{1/2} = -0.79 \text{ V}$	$E_{1/2} = -1.53 \text{ V}$
15_{ox}	$E_{1/2} = -0.98 \text{ V}$	$E_{pc} = -1.80 \text{ V}$

Tab. 2.2 Redoxpotentiale des 1,4-Chinon-basierten Liganden **12_{ox}** (CH₃CN; vs. FcH/FcH⁺) und des 1,4-Naphthochinon-basierten Liganden **15_{ox}** (DMF; vs. FcH/FcH⁺).

Im CV des Pd^{II}-Komplexes [**15_{ox}(PdCl₂)**] sind drei Redoxwellen auszumachen (Abb. 2.21 b). Die erste besitzt ein Halbstufenpotential von -0.88 V und ist vergleichbar mit der ersten Redoxwelle des freien Liganden **15_{ox}** ($E_{1/2} = -0.98 \text{ V}$); sie wird daher der Reduktion von [**15_{ox}(PdCl₂)**] zur 1,4-Naphthosemichinonatstufe zugeordnet. Im Gegensatz zum elektrochemischen Verhalten von **15_{ox}** ist das erste Redoxereignis von [**15_{ox}(PdCl₂)**] lediglich quasi-reversibel: Während ΔE mit einem Wert von 130 mV nahe am Wert des internen Standards Ferrocen liegt ($\Delta E = 120 \text{ mV}$), weicht das Peakstromverhältnis deutlich von eins ab ($i_{pc}/i_{pa} \approx 1.7$). Dieses Verhalten ist ebenfalls beobachtbar, wenn der Spannungsvorschub direkt nach der ersten Reduktion bei $E_{\lambda} = -1.38 \text{ V}$ umgekehrt wird. Der Grund hierfür könnten chemische Nebenreaktionen sein, die das 1,4-Naphthosemichinonradikalanion direkt nach seiner elektrochemischen Erzeugung eingeht, so dass es nicht mehr in der ursprünglichen Quantität für die Reoxidation zur Verfügung steht.

Die übrigen beiden Redoxereignisse ($E_{pc} \approx -1.92 \text{ V}$ und -2.24 V) sind irreversibel und werden dem Übergang 1,4-Naphthosemichinonat \rightarrow 1,4-Naphthohydrochinonat und der Reduktion des Pd^{II}-Ions zugeordnet. Ein Vergleich dieser Werte mit den korrespondierenden Werten von [**12_{ox}(PdCl₂)**] ist in Tab. 2.3 dargestellt. Man erkennt auch hier die Verschiebung der Redoxpotentiale des 1,4-Naphthochinon-Derivats [**15_{ox}(PdCl₂)**] in den kathodischen Bereich im Vergleich zum 1,4-Benzochinon-Derivat [**12_{ox}(PdCl₂)**].

	$Q \rightarrow Q^{\bullet-}$	$Q^{\bullet-} \rightarrow Q^{2-}$ und Pd ^{II} -Reduktion
[12_{ox}(PdCl₂)]	$E_{1/2} = -0.69 \text{ V}$	$E_{pc} = -1.58 \text{ V}$
[15_{ox}(PdCl₂)]	$E_{1/2} = -0.88 \text{ V}$	$E_{pc} = -1.92 \text{ V}, -2.24 \text{ V}$

Tab. 2.3 Redoxpotentiale der Komplexe [**12_{ox}(PdCl₂)**] (CH₃CN; vs. FcH/FcH⁺) und [**15_{ox}(PdCl₂)**] (DMF; vs. FcH/FcH⁺).

2.4.4 UV-vis spektro-elektrochemische Untersuchungen von $\mathbf{15_{ox}}$ und $[\mathbf{15_{ox}}(\text{PdCl}_2)]$

Mit Kenntnis der Redoxpotentiale des 1,4-Naphthochinon-basierten Liganden $\mathbf{15_{ox}}$ und seines Pd^{II} -Komplexes $[\mathbf{15_{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ konnten nun elektrochemisch selektiv reduzierte Spezies generiert und deren UV-vis-Spektren *in situ* aufgenommen werden.

Zur Reduktion von $\mathbf{15_{ox}}$ auf die Stufe des 1,4-Naphthosemichinonradikalanions $[\mathbf{15_{ox}}]^{\bullet-}$ wurde ein Potential von $E_w = -1.42 \text{ V}$ angelegt und UV-vis-Spektren der Reaktionsmischung in regelmäßigen Zeitabständen aufgenommen (Abb. 2.22 a). Während der Elektrolyse nimmt die Absorptionsbande von $\mathbf{15_{ox}}$ ($\lambda_{\text{max}} = 333 \text{ nm}$; $\epsilon = 2950 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; gestrichelte Linie) kontinuierlich ab und stattdessen erscheinen die Banden von $[\mathbf{15_{ox}}]^{\bullet-}$ ($\lambda_{\text{max}} = 303 \text{ nm}, 390 \text{ nm}, 410 \text{ nm}, 478 \text{ nm}, \lambda_{\text{max}} \approx 560 \text{ nm}$). Das Auftreten zweier isosbestischer Punkte bei $\lambda = 316 \text{ nm}$ und 351 nm weist auf eine direkte Umsetzung von $\mathbf{15_{ox}}$ zu $[\mathbf{15_{ox}}]^{\bullet-}$ hin, ohne die Bildung von Intermediaten oder Nebenprodukten.[‡]

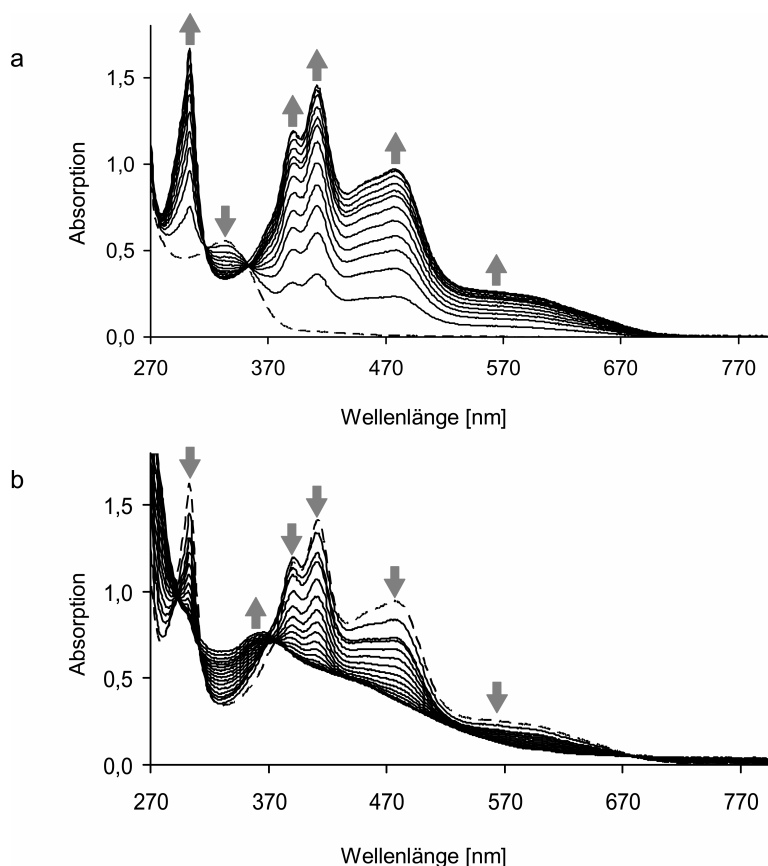


Abb. 2.22 Während der elektrochemischen Reduktion von $\mathbf{15_{ox}}$ aufgenommene UV-vis-Spektren; a) Bildung von $[\mathbf{15_{ox}}]^{\bullet-}$; b) Bildung von $[\mathbf{15_{ox}}]^{2-}$; - - - -: Spektren am Startpunkt der jeweiligen Umsetzung.

[‡] Da bei den elektrochemischen Umsetzungen die Konzentrationen der Reduktionsprodukte nur sehr grob abgeschätzt werden können, werden Absorptionskoeffizienten dieser Spezies nicht berechnet.

Die Reduktion von $[\mathbf{15}_{\text{ox}}]^{\bullet-}$ zur 1,4-Naphthohydrochinonatstufe $[\mathbf{15}_{\text{ox}}]^{2-}$ wurde im Anschluss an die erste Reduktion durch Erhöhung des Potentials auf $E_w = -2.30$ V durchgeführt. Die im Zuge dieser Reduktion aufgenommenen UV-vis-Spektren sind in Abb. 2.22 b zu sehen. Man beobachtet einen Rückgang aller Absorptionsbanden des 1,4-Naphthosemichinonradikalanions $[\mathbf{15}_{\text{ox}}]^{\bullet-}$ und das Auftreten einer neuen Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 360$ nm, die $[\mathbf{15}_{\text{ox}}]^{2-}$ zugeordnet wird.

Die UV-vis-Spektren der entsprechenden Einelektronenreduktion bei drei verschiedenen Konzentrationen des Palladium(II)-Komplexes $[\mathbf{15}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ ($E_w = -1.20$ V) sind in Abb. 2.23 dargestellt.

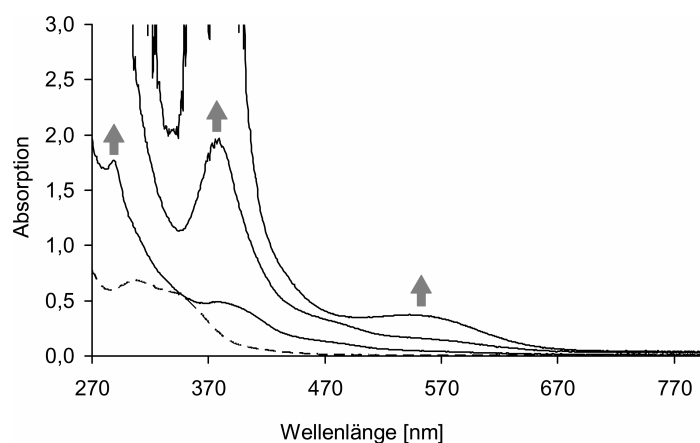


Abb. 2.23 UV-vis-Spektren des elektrochemisch erzeugten 1,4-Naphthosemichinonradikals $[\mathbf{15}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]^{\bullet-}$ bei drei verschiedenen Konzentrationen. - - - -: Spektrum von $[\mathbf{15}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$.

Bei niedrigen Konzentrationen des 1,4-Naphthosemichinonradikalanions $[\mathbf{15}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]^{\bullet-}$ zeigt sich eine Absorptionsbande bei $\lambda_{\text{max}} = 290$ nm und eine Schulter bei $\lambda_{\text{max}} = 375$ nm, welche bei höherer Konzentration deutlich sichtbar wird. Bei der höchsten der hier gewählten Konzentrationen tritt dann schließlich noch eine breite Absorption bei $\lambda_{\text{max}} \approx 550$ nm hervor. Die Reduktion von $[\mathbf{15}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ zur 1,4-Naphthohydrochinonatstufe wurde nicht durchgeführt, da, wie bereits im Cyclovoltammogramm der Verbindung ersichtlich ist, die selektive Reduktion des Liganden ohne gleichzeitige Reduktion des Pd^{II} -Zentrums schwer möglich ist.

2.5 Untersuchung des Elektronentransfers zwischen Metall und Ligand in $[15_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$

Da in $[15_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ beide redoxaktive Zentren in ihrer oxidierten Form vorliegen, müssen, bevor es zu einem Elektronentransfer kommen kann, Elektronen mit Hilfe eines externen Reduktionsmittels in das System injiziert werden. Hierbei bietet sich die selektive Reduktion des Pd^{II} -Ions zur Pd^0 -Stufe an (Abb. 2.24 (i)). Ein anschließend ablaufender Metall-zu-Ligand Elektronentransfer (Abb. 2.24 (ii)) sollte sich dann anhand der Änderung des UV-vis-Spektrums des Liganden verfolgen lassen (Abb. 2.24 (iii)).

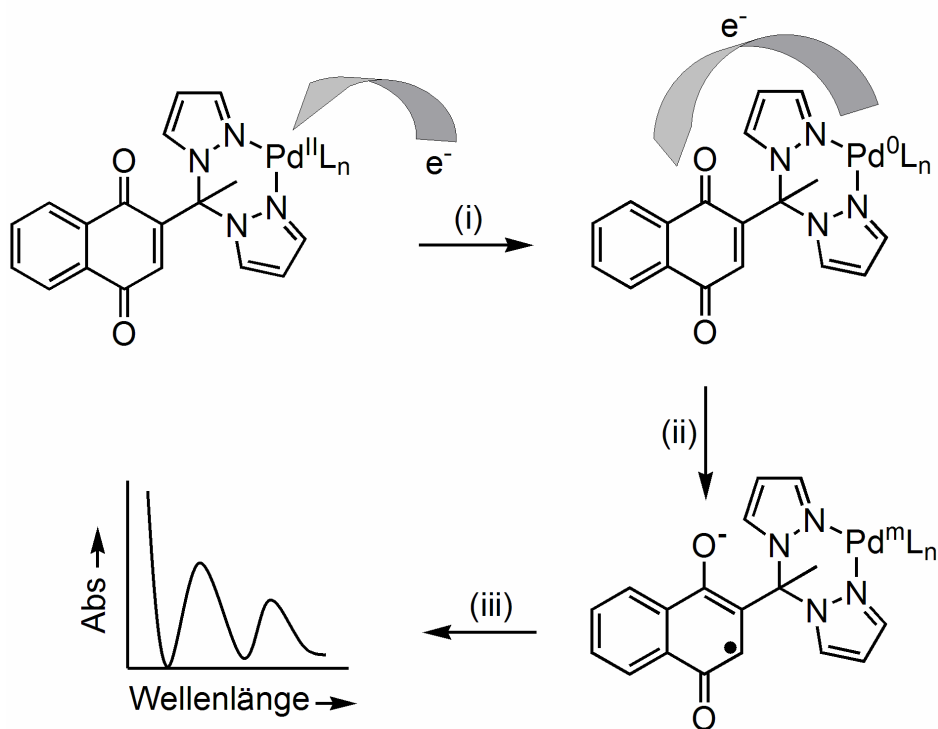


Abb. 2.24 Konzept zur Untersuchung des Elektronentransfers in Pd-Komplexen 1,4-Naphthochinon-basierter Liganden. (i) Reduktion des Pd^{II} -Zentrums mit einem externen Reduktionsmittel, (ii) Elektronentransfer von Pd^0 auf das 1,4-Naphthochinon-Fragment des Liganden, (iii) UV-vis-spektroskopische Bestimmung des Oxidationszustandes des Liganden.

2.5.1 Untersuchungen zur Eignung von NEt_3 als selektives Reduktionsmittel für das Pd^{II} -Zentrum in $[\mathbf{15}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$

NEt_3 bietet sich zur Reduktion des Pd^{II} -Zentrums in $[\mathbf{15}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ an, da es allgemein als Elektronendonator zur Generierung katalytisch aktiver Pd^0 -Spezies aus Pd^{II} -Vorläufern eingesetzt wird.⁶² Um jedoch sicherzugehen, dass NEt_3 keine Nebenreaktionen mit dem Liganden eingeht, wurde eine Reaktionsmischung von $\mathbf{15}_{\text{ox}}$ mit einem Überschuss an NEt_3 in DMF für 10 min auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur unterscheidet sich das UV-vis-Spektrum der Reaktionsmischung (Abb. 2.25 —) nicht signifikant von dem von $\mathbf{15}_{\text{ox}}$ (Abb. 2.25 - - -). Wird die Reaktionsmischung allerdings bestrahlt (254 nm, 8W, 10 min), ist eine deutliche Veränderung des UV-vis-Spektrums zu beobachten (Abb. 2.25.....). Die Absorptionsbande von $\mathbf{15}_{\text{ox}}$ ($\lambda_{\text{max}} = 333$ nm) nimmt ab und eine neue, breite Bande bei $\lambda_{\text{max}} \approx 470$ nm erscheint. Dieser Befund ist nicht überraschend, da bekannt ist, dass ungesättigte Verbindungen (u.a. Chinone) nach photochemischer Anregung Redoxreaktionen mit Aminen eingehen.⁶³

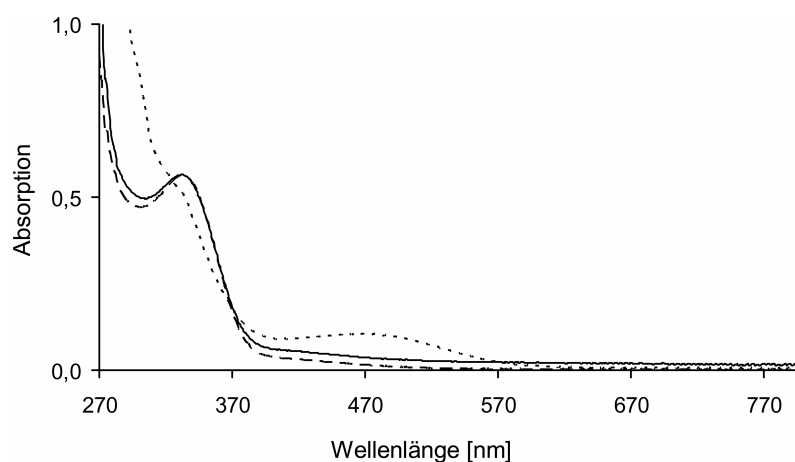


Abb. 2.25 UV-vis-Spektren von $\mathbf{15}_{\text{ox}}$ (- - -) und Reaktionsmischungen von $\mathbf{15}_{\text{ox}}$ und NEt_3 (exc.) in DMF nach Erhitzen auf 100 °C (—) bzw. nach Bestrahlung (254 nm, 8W,(.....)).

Auch die NMR-spektroskopische Untersuchung einer Mischung von $\mathbf{15}_{\text{ox}}$ und NEt_3 nach thermischer Behandlung zeigt, dass der Ligand keiner Veränderung unterliegt.

Vor dem Hintergrund dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass sich NEt_3 zur Reduktion des Pd^{II} -Zentrums in $[\mathbf{15}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ eignet, da selbst erhöhte Temperaturen keine Nebenreaktionen mit dem Liganden induzieren. Allerdings ist darauf zu achten, die Reaktionsmischung nicht dem Licht auszusetzen.

2.5.2 UV-vis-spektroskopische Untersuchungen einer Reaktionsmischung von $[\mathbf{15}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ und NEt_3

Zur Reduktion des Pd^{II} -Ions in $[\mathbf{15}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ erhitzte man Reaktionsmischungen zweier unterschiedlicher Konzentrationen von $[\mathbf{15}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ und einem Überschuss an NEt_3 in DMF unter Lichtausschluss für 5 min auf 100 °C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden UV-vis-Spektren dieser Mischungen aufgenommen (Abb. 2.26)

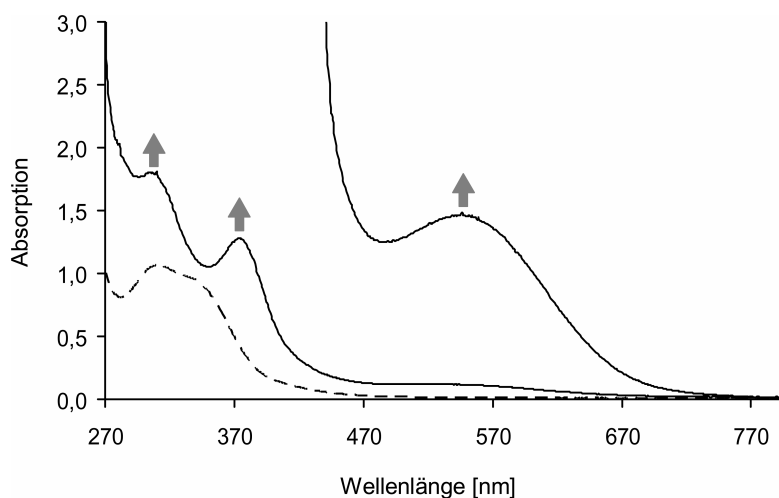


Abb. 2.26 UV-vis-Spektren von Lösungen von $[\mathbf{15}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ und NEt_3 (exc.) in DMF vor Erhitzen (---) und Reaktionsmischungen zweier unterschiedlicher Konzentrationen von $[\mathbf{15}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ und NEt_3 (exc.) nach Erhitzen (100 °C, 5 min; —).

Vor dem Erhitzen entsprach das UV-vis-Spektrum der Reaktionsmischung dem der reinen Verbindung $[\mathbf{15}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ ($\lambda_{\text{max}} = 307 \text{ nm}$, $4350 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; Schulter bei ca. 340 nm). Im Zuge der Reaktion erscheinen jedoch neue Absorptionsbanden bei $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$, 370 nm und $\lambda_{\text{max}} \approx 550 \text{ nm}$. Ein Vergleich dieser Absorptionsbanden mit denen des elektrochemisch erzeugten 1,4-Naphthosemichinonradikalanions $[\mathbf{15}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]^{\bullet-}$ (Abb. 2.23; $\lambda_{\text{max}} = 290 \text{ nm}$, 375 nm, 550 nm) ergibt eine gute Übereinstimmung der Werte. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass nach Reduktion des Pd^{II} -Zentrums in $[\mathbf{15}_{\text{ox}}(\text{PdCl}_2)]$ zur Pd^0 -Stufe der Transfer *eines* Elektrons auf das 1,4-Naphthochinon-Fragment des Liganden stattfindet, woraufhin dieses in die 1,4-Naphthosemichinon-Form übergeht.

2.5.3 ESR-spektroskopische Untersuchungen einer Reaktionsmischung von $[15_{ox}(PdCl_2)]$ und NEt_3

Da die UV-vis-spektroskopischen Daten auf die Bildung eines 1,4-Naphthosemichinonradikals hindeuteten, sollte dieser Befund auch ESR-spektroskopisch erhärtet werden. Zu diesem Zweck wurde das ESR-Spektrum einer Lösung von $[15_{ox}(PdCl_2)]$ mit einem Überschuss NEt_3 in DMF nach Erhitzen auf 100 °C aufgenommen (Abb. 2.27).

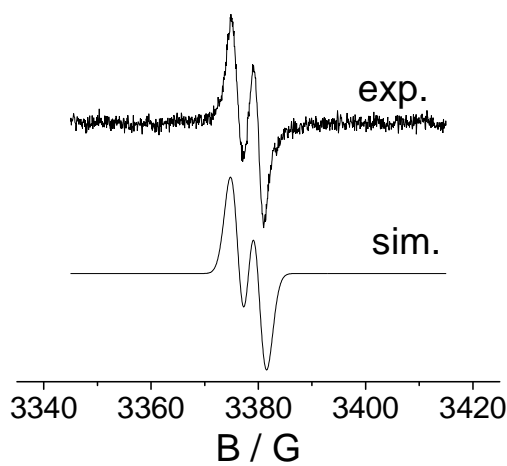


Abb. 2.27 ESR-Spektrum einer Reaktionslösung von $[15_{ox}(PdCl_2)]$ und Triethylamin in DMF nach Erhitzen auf 100 °C und Simulation des experimentellen Spektrums.

Man beobachtet ein Signal mit einem typischen g -Faktor für organische Radikale von 2.0046 und einer Hyperfeinkopplung zu *einem* Wasserstoffkern. Wir interpretieren dies dahingehend, dass sich das ungepaarte Elektron im π -System des 1,4-Naphthochinon-Fragments befindet, jedoch nicht gleichmäßig über die beiden annelierten Ringe delokalisiert ist. Vielmehr hält sich das Elektron vorwiegend in dem sechsgliedrigen Ring auf, der nur ein einziges Proton trägt. Das experimentelle Spektrum kann mit dem Parameter $A_H = 3.8$ G simuliert werden.

Ein Vergleichsexperiment, in dem eine Reaktionsmischung aus freiem Ligand 15_{ox} und Triethylamin in DMF erhitzt wurde, zeigte kein ESR-Signal. Dies bestätigt nochmals die UV-vis- und NMR-spektroskopischen Befunde (Abschnitt 2.5.1), nach denen der Ligand in Abwesenheit eines Pd-Atoms keine thermisch induzierte Nebenreaktion mit Triethylamin eingeht.

Ein Signal eines paramagnetischen Pd^I -Zentrums konnte nicht gefunden werden, was durch die Neigung von Pd^I -Komplexen zur Dimerisierung unter Bildung einer Pd-Pd-Bindung erklärt werden kann.⁶⁴

2.5.4 Schlussfolgerungen aus den erhaltenen Ergebnissen

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass in den untersuchten Komplexen eine durch den Raum verlaufende Elektronenübertragung von Pd⁰ auf die redoxaktive 1,4-Chinoneinheit des Liganden möglich ist. Weit weniger wahrscheinlich, jedoch nicht vollständig auszuschließen ist eine durch die σ -Bindungen des Liganden vermittelte elektronische Kommunikation.

Ausgehend von der plausiblen Annahme, dass Triethylamin das Pd^{II}-Zentrum in **[15_{ox}(PdCl₂)]** zur nullwertigen Stufe reduziert, lag zunächst die Erwartung nahe, dass im Zuge der Elektronenübertragung auf den Liganden eine Reoxidation des Pd-Zentrums zur *zweiwertigen* Stufe erfolgt. Das Zweielektronen-Redoxsystem 1,4-Naphthochinon hätte dann die beiden Elektronen aufgenommen, um in die 1,4-Naphthohydrochinon-Form überzugehen.

Stattdessen wies man jedoch die radikalische 1,4-Naphthosemichinon-Form des Liganden nach, was bedeutet, dass lediglich *ein* Elektron vom Pd⁰-Zentrum auf den Liganden übertragen wurde.

Die Begründung hierfür könnte in den aprotischen Reaktionsbedingungen[§] zu finden sein: Das nach der ersten Elektronenübertragung entstandene Radikalanion kann in Abwesenheit von Protonen seine negative Ladung nicht ausgleichen und eine zweite Elektronenübertragung wäre aus elektrostatischen Gründen stark erschwert.

Weiterhin ist davon auszugehen, dass nach erfolgtem Einelektronentransfer ein Pd^I-Zentrum entsteht. Die Tatsache, dass Pd^I-Komplexe üblicherweise dimerisieren und solche Dimere mit N-Donorliganden stabile, isolierbare Verbindungen darstellen⁶⁴ gibt Anlass zu der Vermutung, dass im hier vorliegenden Fall eine solche Dimerisierung ebenfalls stattfindet. Falls das entstandene Dimer nun eine thermodynamische Senke darstellt, wäre eine zweite Elektronenübertragung unter Spaltung des Dimers ungünstig.

[§] Zwar entsteht im Zuge der Reduktion von Pd^{II} durch NEt₃ Salzsäure, diese sollte aber durch den eingesetzten Überschuss an NEt₃ abgefangen werden.

3. 1,4-Chinon-basierte Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin-Liganden

Da 1,4-Chinone wichtige Redoxcofaktoren in sogenannten Chinoenzymen, wie etwa den kupferhaltigen Aminoxidasen (vgl. Abschnitt 1.3), sind, sollte die Palette 1,4-Chinon-basierter Liganden um Vertreter erweitert werden, die stabile mononukleare Cu^{II} -Komplexe zu bilden vermögen. Komplexe dieser Liganden könnten anschließend als Modellsysteme für Chinoenzyme dienen. Zu diesem Zweck bietet sich die Substitution einer 1,4-Chinon-Einheit mit der in der bioanorganischen Chemie etablierten Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin-Ankergruppe an, um die Stammverbindungen **19** bzw. **19_{ox}** der angestrebten neuen Ligandenklasse zu erhalten. (Abb. 3.1).

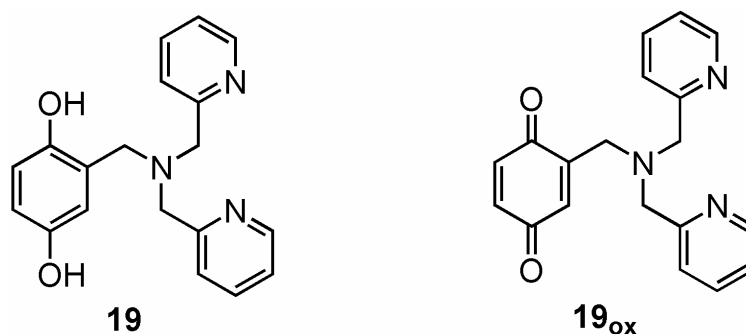


Abb. 3.1 Die 1,4-Chinon-basierten Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin-Liganden **19** und **19_{ox}**.

3.1 Synthese und Charakterisierung 1,4-Chinon-basierter Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin-Liganden

Zur Einführung der Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin-Ankergruppe in 1,4-Chinone bietet sich die reduktive Aminierungsreaktion an. Ausgehend von den gut zugänglichen bzw. kommerziell erhältlichen 1,4-Hydrochinonaldehyden und dem ebenfalls kommerziell erhältlichen Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin sollte die Stammverbindung **19** synthetisiert werden (Abb. 3.2 oben). Als Reduktionsmittel wurde auf Natriumtriacetoxyborhydrid zurückgegriffen, da es Aldehyde im Allgemeinen nicht reduziert. Die reduktive Aminierung kann daher in Form einer Eintopfreaktion durchgeführt werden.⁶⁵ Weiterhin war zu prüfen, unter welchen Bedingungen **19** in die 1,4-Benzochinon-Form **19_{ox}** überführt werden kann (Abb. 3.2 unten).

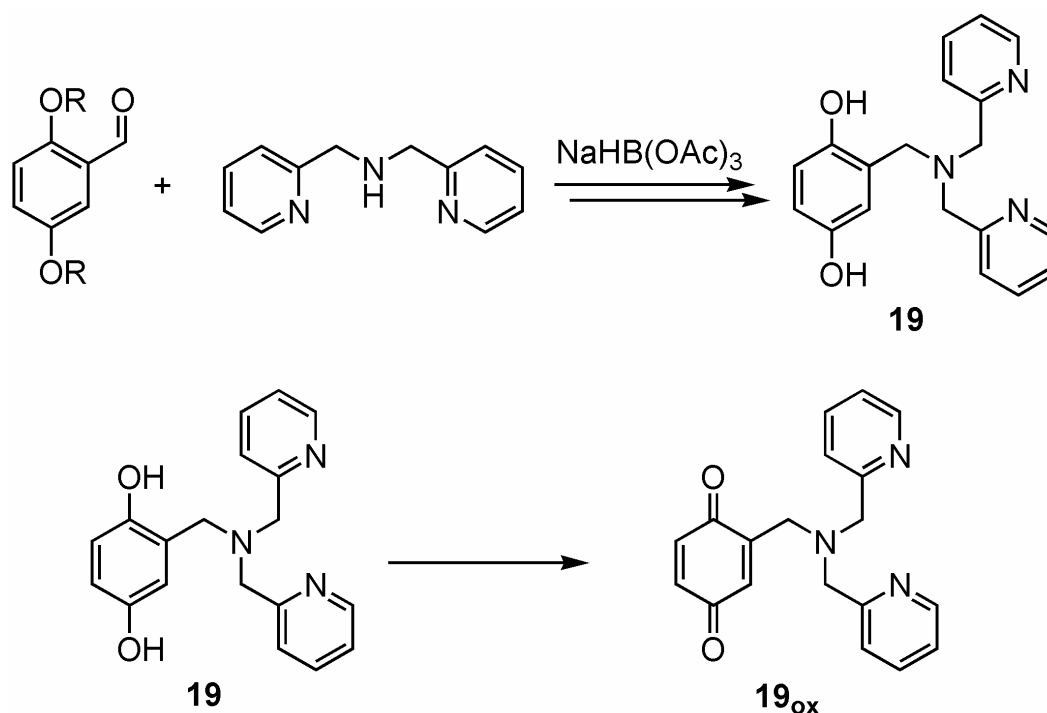


Abb. 3.2 Konzept für die Darstellung 1,4-Chinon-basierter Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin-Liganden.

3.1.1 Synthese und Charakterisierung des methylgeschützten Liganden **17** und Versuche zu dessen oxidativer Demethylierung

Als Edukt für die Synthese der Zielverbindung **19** wurde zunächst von 2,5-Dimethoxybenzaldehyd ausgegangen, da die Befürchtung bestand, dass der ungeschützte 2,5-Dihydroxybenzaldehyd wegen seiner aziden OH-Gruppen Nebenreaktionen erleiden könnte. Der in diesem ersten Schritt zugängliche methylgeschützte Ligand **17** (Abb. 3.3) sollte dann oxidativ demethyliert werden, eine Vorgehensweise die sich bereits bei den 1,4-Chinon-basierten Bis(pyrazol-1-yl)methan-Liganden bewährt hat.

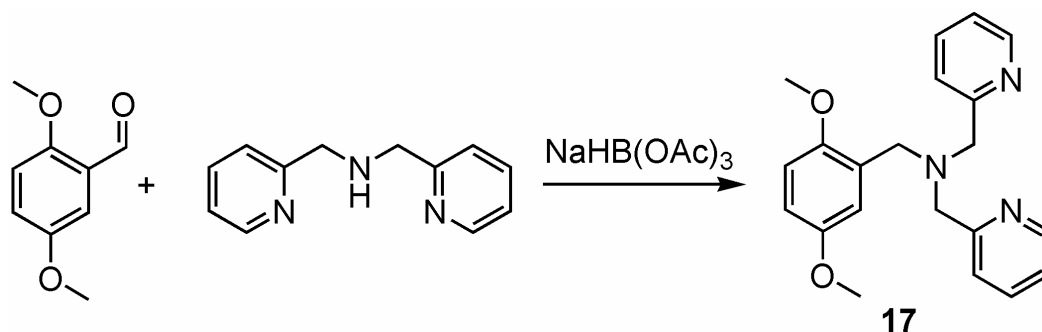


Abb. 3.3 Synthese des methylgeschützten Liganden **17**.

17 ist durch Reaktion von 1,4-Dimethoxybenzaldehyd mit Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin und Natriumtriacetoxyborhydrid in nahezu quantitativer Ausbeute zugänglich.

Im ^1H NMR-Spektrum von **17** liegen die Resonanzen einer der beiden Methoxysubstituenten und der CH_2 -Gruppe am 1,4-Hydrochinon-Fragment so nahe beieinander, dass sie ein einziges Signal bei 3.73 ppm (5 H) liefern. Die zweite Methoxygruppe führt zu einem Singulett bei $\delta = 3.76$ und die chemisch äquivalenten Methylengruppen der Pyridin-2-yl-Substituenten zu einem Singulett bei $\delta = 3.85$ (4 H). Die drei Aromatenprotonen des 1,4-Hydrochinon-Fragments kommen bei 6.72, 6.76 und 7.21 ppm zur Resonanz; für die beiden chemisch äquivalenten Pyridin-2-yl-Substituenten lassen sich drei Multipletts finden (7.11, 7.63, 8.50 ppm), deren Integration insgesamt einen Wert von acht Protonen ergibt, was mit dem Strukturvorschlag für **17** (Abb. 3.3) übereinstimmt.

Im ^{13}C NMR-Spektrum von **17** kommen die Methoxygruppen bei $\delta = 55.8$ und 56.0 zur Resonanz. Die Methylengruppe am 1,4-Hydrochinon-Fragment ergibt ein Signal bei 52.4 ppm, während die Methylengruppen der Pyridin-2-yl-Substituenten bei 60.5 ppm zur Resonanz kommen. Die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome in den Positionen 1 und 4 des 1,4-Hydrochinon-Fragments haben chemische Verschiebungen von 152.3 und 153.7 ppm. Diese Werte liegen damit im typischen Bereich für 1,4-Hydrochinon-Derivate. Die Pyridin-2-yl-Substituenten liefern Signale bei $\delta = 121.9, 122.6, 136.4, 149.1$ und 160.3 ppm, wobei dasjenige mit der größten Tieffeldverschiebung der Position 2 zugeordnet werden kann.

Versuche, den geschützten Liganden **17** mit $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]$ oxidativ zu demethylieren (vgl. Abschnitt 2.2) und damit Zugang zur Zielverbindung **19** in ihrer 1,4-Benzochinon-Form **19_{ox}** zu erhalten, schlugen fehl. In Umkehrung der reduktiven Aminierung lieferte die Oxidation als Reaktionsprodukt stets 1,4-Dimethoxybenzaldehyd (Abb. 3.4).

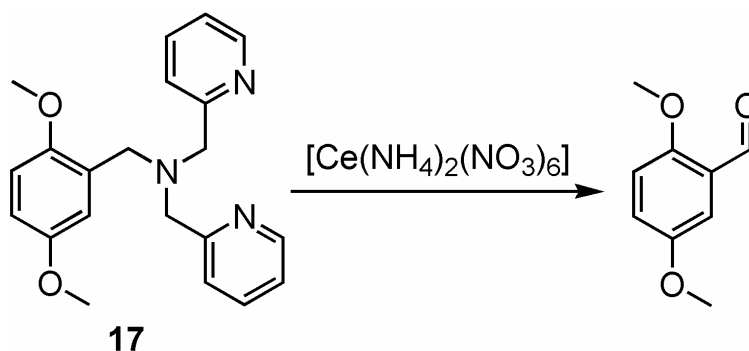


Abb. 3.4 Reaktionsprodukt des Versuchs der oxidativen Demethylierung von **17** zu **19_{ox}**.

3.1.2 Synthese und Charakterisierung der Liganden **18** und **19**

Da es nicht möglich war, die Zielverbindungen **19** bzw. **19_{ox}** ausgehend von dem methylgeschützten Liganden **17** darzustellen, erschien der Versuch einer reduktiven Aminierung von 1,4-Hydrochinonaldehyden trotz der Gegenwart freier OH-Gruppen lohnenswert. Im ersten Schritt sollte die Reaktion zunächst mit dem noch einfach geschützten Aldehyd (Abb. 3.5 oben) durchgeführt werden, da dieser lediglich eine freie OH-Gruppe trägt. Dieses Edukt ist literaturbekannt und wurde bereits bei der Synthese des Bis(pyrazol-1-yl)methan-Liganden **8** eingesetzt. Sollte sich der einfach geschützte Aldehyd als Edukt bewähren, könnte im nächsten Schritt getestet werden, ob die reduktive Aminierungsreaktion auch die Anwesenheit zweier OH-Gruppen toleriert, um ausgehend von 2,5-Dihydroxybenzaldehyd den freien 1,4-Hydrochinon-basierten Liganden **19** zu erhalten (Abb. 3.5 unten).

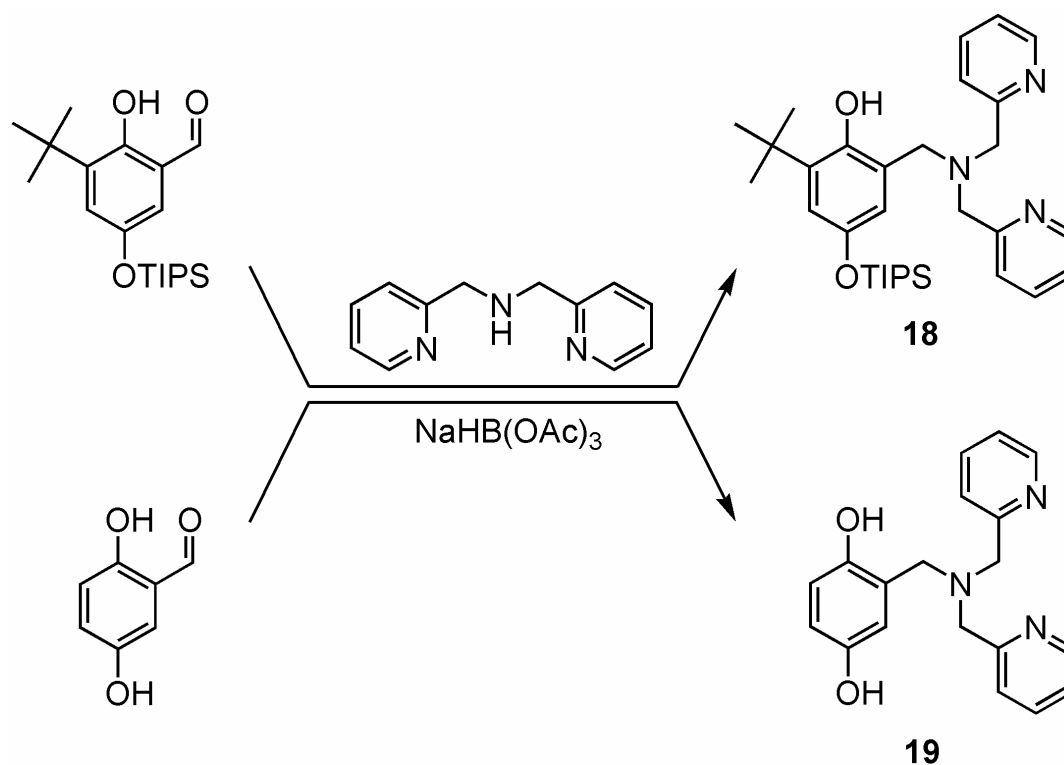


Abb. 3.5 Synthese der Liganden **18** und **19** (TIPS = Triisopropylsilyl).

Bei der Synthese von Ligand **18** wurden Ausbeuten von ca. 35 % erzielt, im Falle von Ligand **19** waren sie dagegen nahezu quantitativ.

Die NMR-Spektren von **18** und **19** sind untereinander und im Vergleich zu den Spektren von **17** sehr ähnlich.

Im Falle von **18** kommen die Protonen der TIPS-Gruppe als Multipletts bei $\delta = 1.09$ (18 H) und 1.21 (3 H) zur Resonanz und diejenigen der *t*-Bu-Gruppe bei $\delta = 1.42$ (9 H). In Übereinstimmung mit dem Strukturvorschlag für **18** (Abb. 3.5) findet sich kein Signal eines Protons an der 6-Position des 1,4-Hydrochinon-Fragments.

Die ^{13}C NMR-Signale der TIPS-Gruppe werden bei 12.8 ppm und bei 18.1 ppm gefunden, wobei letzteres den drei chemisch äquivalenten Methin-Kohlenstoffatomen zuzuordnen ist. Die Kohlenstoffatome der *t*-Bu-Gruppe haben chemische Verschiebungen von 29.6 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) und 34.9 ppm ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$). Die Resonanz des Kohlenstoffatoms der 6-Position der 1,4-Hydrochinon-Einheit verschiebt sich durch die Substitution mit einer *t*-Bu-Gruppe von ca. 112 ppm in **17** zu deutlich tieferem Feld (137.6 ppm).

Das ^1H NMR-Spektrum von **19** zeigt Signale der OH-Gruppen bei 8.66 ppm und 9.65 ppm, die bei Zugabe von D_2O zur NMR-Probe nicht mehr beobachtbar sind. Die restlichen NMR-spektroskopischen Daten weisen keine diskussionswürdigen Besonderheiten auf und sind in Einklang mit denen von **17**.

3.1.3 Die Festkörperstruktur des Liganden **19**

Einkristalle von **19** wurden aus einer gesättigten Lösung in Aceton durch langsames Verdampfen lassen des Lösungsmittels erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ (Abb. 3.6).

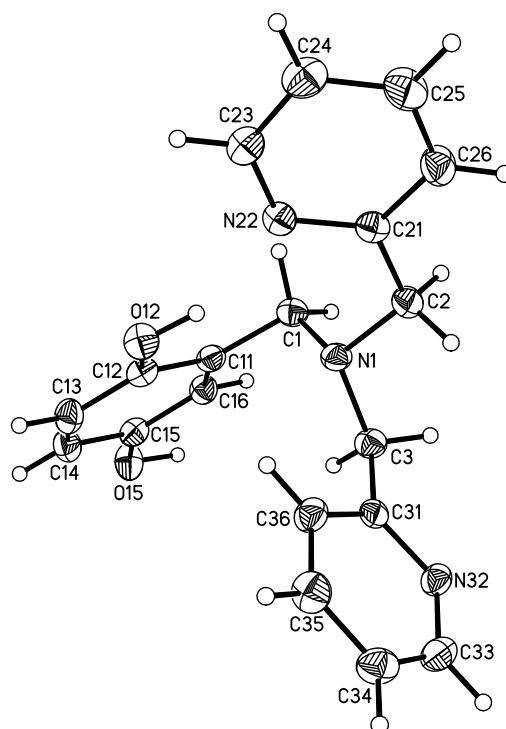


Abb. 3.6 ORTEP-Plot von Verbindung **19** (die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: C(12)-O(12) 1.377(2), C(15)-O(15) 1.374(2), C(11)-C(12) 1.406(2), C(12)-C(13) 1.394(2), C(13)-C(14) 1.393(2), C(14)-C(15) 1.394(2), C(15)-C(16) 1.399(2), C(16)-C(11) 1.401(2), C(11)-C(1) 1.513(2), N(1)-C(1) 1.475(2), N(1)-C(2) 1.463(2), N(1)-C(3) 1.469(2), C(2)-C(21) 1.516(2), C(3)-C(31) 1.514(2); C(1)-N(1)-C(2) 113.2(1), C(1)-N(1)-C(3) 112.2(1), C(3)-N(1)-C(2) 110.8(1).

Die Festkörperstruktur von **19** zeigt ein 1,4-Hydrochinon-Fragment, welches an der 2-Position eine Bis[(pyridin-2-yl)methyl]aminomethyl-Gruppe trägt. Die C-C Bindungslängen des sechsgliedrigen Rings variieren im engen Bereich von 1.393(2) Å (C(13)-C(14)) bis 1.406(2) Å (C(11)-C(12)) und die C-O Bindungslängen betragen 1.377(2) Å (C(12)-O(12)) und 1.374(2) Å (C(15)-O(15)). Diese Werte sprechen für die reduzierte Form des Liganden. Das Proton an O(12) bildet eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zu N(22) aus (H(12)···N(22) 1.98(2) Å). Die Ebene des 1,4-Hydrochinon-Fragments steht nahezu senkrecht

auf der Ebene des N(32) enthaltenden Pyridin-2-yl-Substituenten (88.6°). Die Ebene des anderen Pyridin-2-yl-Substituenten hingegen ist aufgrund der Ausbildung der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung deutlich zum 1,4-Hydrochinon-Fragment hin verkippt, so dass die beiden Ringe einen Winkel von nur 38.8° einschließen. Die Ebenen der beiden Pyridin-2-yl-Substituenten sind annähernd orthogonal (84.7°).

3.1.4 Synthese und Charakterisierung von **19_{ox}**

Der 1,4-Hydrochinon-basierte Ligand **19** kann durch Oxidation mit Ag_2O in moderaten Ausbeuten (ca. 35 %) in die 1,4-Benzochinon-Form überführt werden (Abb. 3.7). Die Verwendung von $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]$ als Oxidationsmittel scheint hier nicht zum Ziel zu führen, da die erhaltenen Reaktionsmischungen schwierig zu trennen waren und keine signifikanten Mengen an Produkt gewonnen werden konnten. Diese Beobachtung führt, zusammen mit der erfolglosen oxidativen Demethylierung von **17**, zu dem Schluss, dass $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]$ kein geeignetes Oxidationsmittel für die Substanzklasse der 1,4-Hydrochinon-basierten Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin-Liganden ist.

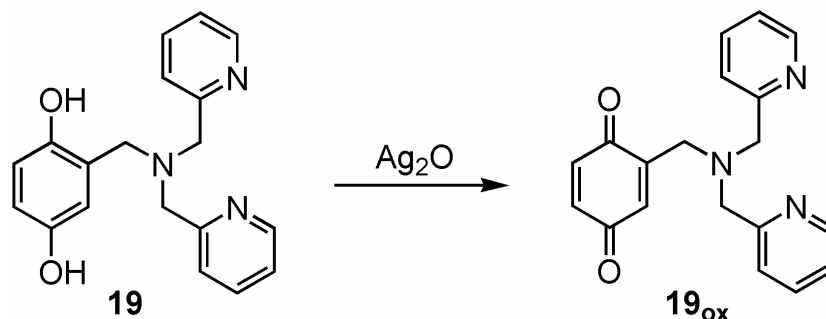


Abb. 3.7 Oxidation von **19** zu **19_{ox}**.

Wie im Falle der entsprechenden Bis(pyrazol-1-yl)methan-Liganden sind die Unterschiede der ^1H NMR-Spektren von **19** und **19_{ox}** nur marginal und lassen wenig Spielraum für Interpretationen. Erwähnenswert ist lediglich, dass sich die Signale der OH-Gruppen im Spektrum von **19** finden lassen.

Das ^{13}C NMR-Spektrum von **19_{ox}** hingegen ist charakteristisch für die 1,4-Benzochinon-Form des Liganden. So finden sich die Signale der Positionen **1** und **4** des Chinonfragments bei tiefem Feld (187.5 ppm und 187.9 ppm). Auch die übrigen vier Kohlenstoffatome des redoxaktiven Substituenten erfahren durch die Oxidation eine deutliche Tieffeldverschiebung.

Wie zu erwarten, werden die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome der Pyridin-2-yl-Substituenten durch die Oxidation praktisch nicht beeinflusst.

3.1.5 Koordinationsverbindungen der Liganden **18** und **19**

Die Koordinationseigenschaften der neuen 1,4-Hydrochinon-basierten Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin-Liganden wurden anhand der Cu^{II} -Verbindungen [**18**(CuBr_2)] und [**19**(CuBr_2)] untersucht. Synthetisch sind die Komplexe durch Reaktion äquimolarer Mengen des entsprechenden Liganden und CuBr_2 zugänglich (Abb. 3.8)

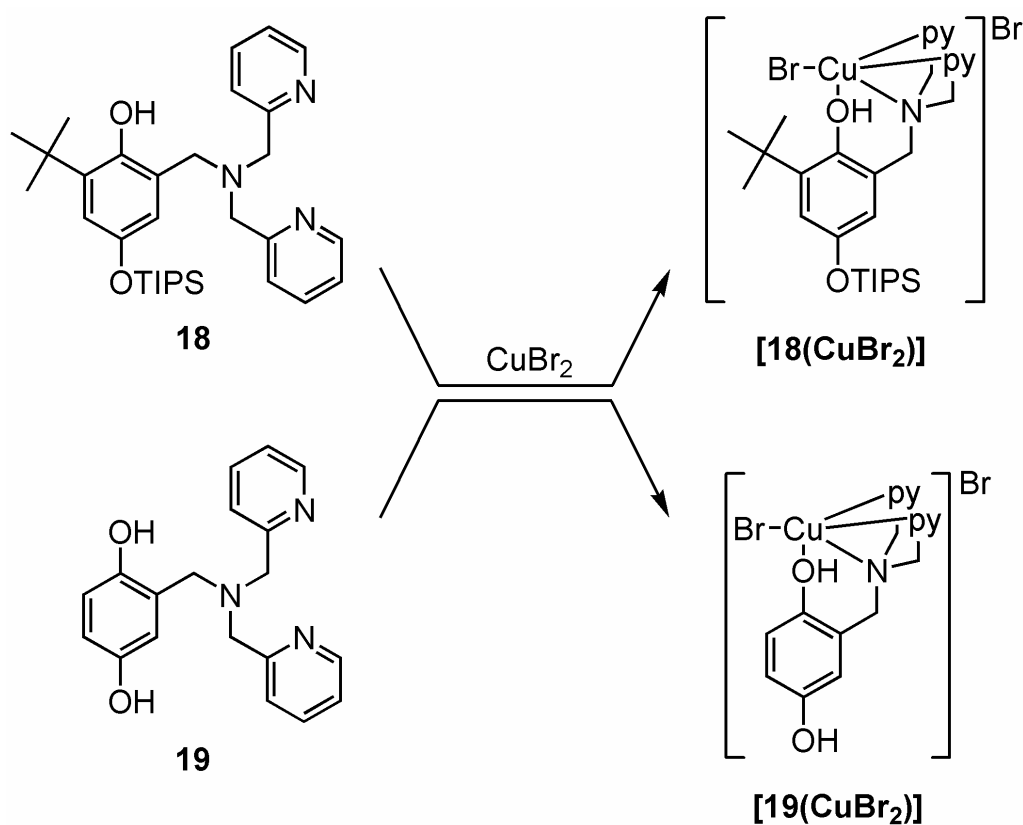


Abb. 3.8 Synthese der Cu^{II} -Komplexe [**18**(CuBr_2)] und [**19**(CuBr_2)].

[**18**(CuBr_2)] kristallisiert aus seiner methanolischen Reaktionslösung durch langsame Anreicherung mit Diethylether (Gasphasendiffusion) in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (Abb. 3.9).

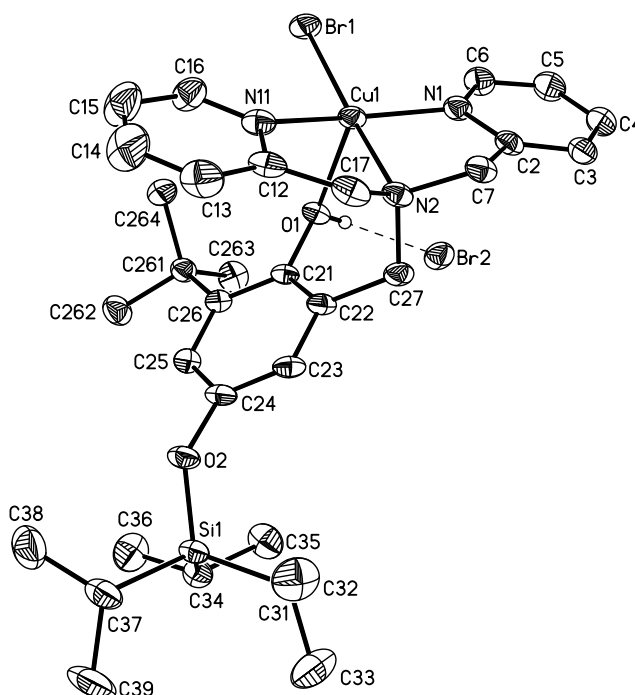


Abb. 3.9 ORTEP-Plot von Verbindung **[18(CuBr₂)]** (die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: Cu(1)-Br(1) 2.408(1), Cu(1)-N(1) 2.002(3), Cu(1)-N(2) 2.061(2), Cu(1)-N(11) 2.005(3), Cu(1)-O(1) 2.297(2), C(21)-O(1) 1.406(3), C(24)-O(2) 1.389(3), C(21)-C(22) 1.395(4), C(22)-C(23) 1.411(4), C(23)-C(24) 1.383(4), C(24)-C(25) 1.396(4), C(25)-C(26) 1.404(4), C(26)-C(21) 1.405(4); Br(1)-Cu(1)-N(1) 96.1(1), Br(1)-Cu(1)-N(11) 96.2(1), N(1)-Cu(1)-N(2) 83.3(1), N(2)-Cu(1)-N(11) 83.4(1), Br(1)-Cu(1)-N(2) 176.0(1), N(1)-Cu(1)-N(11) 160.5(1), Br(1)-Cu(1)-O(1) 94.4(1), N(1)-Cu(1)-O(1) 100.1(1), N(2)-Cu(1)-O(1) 89.6(1), N(11)-Cu(1)-O(1) 94.1(1); C(22)-C(21)-O(1)-Cu(1) -47.0(3), C(17)-C(12)-N(11)-Cu(1) 7.5(3), C(7)-C(2)-N(1)-Cu(1) -12.0(3).

Bei Verbindung **[18(CuBr₂)]** handelt es sich um einen quadratisch pyramidalen Cu^{II}-Komplex: Drei der äquatorialen Positionen sind von den Stickstoffatomen der Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin-Ankergruppe besetzt, wobei die Cu-N-Bindungen der sp²-hybridisierten Stickstoffatome (Cu(1)-N(1) 2.002(3) Å, Cu(1)-N(11) 2.005(3) Å) erwartungsgemäß etwas kürzer sind, als die Cu-N-Bindung des sp³-hybridisierten Stickstoffatoms (Cu(1)-N(2) 2.061(2) Å). Der vierte äquatoriale Ligand ist ein Bromidion (Cu(1)-Br(1) 2.408(1) Å). Die Summe der Bindungswinkel der äquatorialen Substituenten beträgt 360°. Als axialer Ligand fungiert die OH-Gruppe des 1,4-Hydrochinon-Fragments (Cu(1)-O(1) 2.297(2) Å). Ein zweites Bromidion, welches über eine Wasserstoffbrücke an die OH-Gruppe gebunden ist (H(1)⋯Br(2) 2.39(4) Å), gleicht die Ladung am Cu^{II}-Zentrum aus.

Die Bindungslängen innerhalb des 1,4-Hydrochinon-Fragments liegen im engen Bereich von 1.383(4) Å (C(23)-C(24)) bis 1.411(4) Å (C(22)-C(23)). Die beiden Pyridin-2-yl-Substituenten schließen einen Winkel von 3.3° ein und liegen damit annähernd in einer Ebene.

Die Ebene des 1,4-Hydrochinon-Fragments ist in einem Winkel von 43.0° zur planaren CuN_3Br -Einheit ausgerichtet.

Einkristalle von **[19(CuBr₂)]** können aus MeOH/Et₂O erhalten werden (Gasphasendiffusion). Die Verbindung kristallisiert mit zwei Äquivalenten Methanol in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (Abb. 3.10).

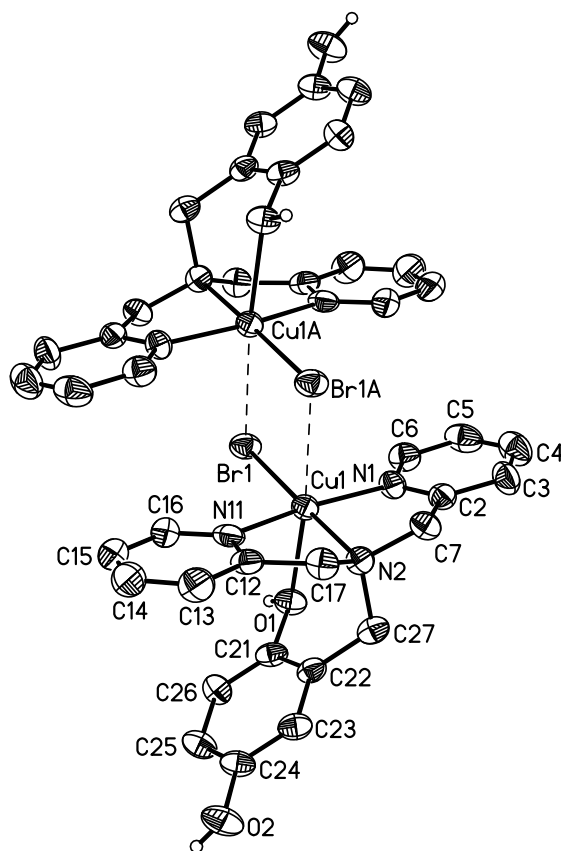


Abb. 3.10 ORTEP-Plot von Verbindung **[19(CuBr₂)]** (die thermischen Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungslängen [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: Cu(1)-Br(1) 2.422(1), Cu(1)-N(1) 2.002(5), Cu(1)-N(2) 2.046(6), Cu(1)-N(11) 2.003(5), Cu(1)-O(1) 2.380(5), C(21)-O(1) 1.389(7), C(24)-O(2) 1.377(8), C(21)-C(22) 1.393(9), C(22)-C(23) 1.406(9), C(23)-C(24) 1.394(10), C(24)-C(25) 1.366(10), C(25)-C(26) 1.412(9), C(26)-C(27) 1.374(10); Br(1)-Cu(1)-N(1) 97.2(2), Br(1)-Cu(1)-N(11) 97.8(2), N(1)-Cu(1)-N(2) 81.9(2), N(2)-Cu(1)-N(11) 83.0(2), Br(1)-Cu(1)-N(2) 178.8(2), N(1)-Cu(1)-N(11) 163.7(2), Br(1)-Cu(1)-O(1) 91.4(1), N(1)-Cu(1)-O(1) 97.5(2), N(2)-Cu(1)-O(1) 89.5(2), N(11)-Cu(1)-O(1) 88.5(2); C(22)-C(21)-O(1)-Cu(1) $-53.8(6)$, C(17)-C(12)-N(11)-Cu(1) 0.9(7), C(7)-C(2)-N(1)-Cu(1) 0.2(7).

Die Strukturparameter von **[19(CuBr₂)]** stimmen im Wesentlichen mit denen von **[18(CuBr₂)]** überein. Als signifikanten Unterschied kann man jedoch feststellen, dass im Fall von

[19(CuBr₂)] zwei Moleküle durch wechselseitige axiale Koordination der Cu^{II}-Ionen an die äquatorialen Bromidionen des jeweils anderen Komplexes verknüpft sind (Cu(1)-Br(1A) 3.084 Å). Die Ladung des Cu^{II}-Zentrums gleicht jeweils ein nicht-koordinierendes Bromidion aus, welches in Abb. 3.10 nicht dargestellt ist

Eine sehr ähnlicher Cu^{II}-Komplex, in dem der Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin-Ligand anstatt mit einem 1,4-Hydrochinon-Fragment mit einem Phenolderivat substituiert ist, wurde von Olmstead *et al.* veröffentlicht.⁶⁶ Die relevanten Bindungslängen und Bindungswinkel dieser Verbindung stimmen mit denen von **[19(CuBr₂)]** im Rahmen der Messgenauigkeit gut überein.

4. Zusammenfassung

Pd^{II} -katalysierte Oxidationsreaktionen organischer Verbindungen stellen wichtige synthetische Werkzeuge dar. Um das Übergangsmetall in katalytischen Mengen einsetzen zu können, ist es nötig, das im Zuge der Substratumwandlung entstehende Pd^0 seinerseits wieder zu reoxidieren. Im großtechnischen Wacker-Prozess setzt man zu diesem Zweck das Redoxsystem $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ ein, welches Elektronen von Pd^0 aufnimmt und sie auf molekularen Sauerstoff überträgt, so dass als einziges Abfallprodukt Wasser entsteht. Da beim Einsatz von Kupfersalzen allerdings Probleme durch unerwünschte Nebenreaktionen auftreten können, stieß man auf der Suche nach alternativen Redoxkatalysatoren auf 1,4-Benzochinon. Dieser Cokatalysator wird meist als Bestandteil gekoppelter Redoxsysteme aus mehreren weiteren Einzelkomponenten eingesetzt, die die Elektronen von Pd^0 im Sinne einer biomimetischen Elektronentransportkette auf Sauerstoff übertragen. Hierbei nimmt man an, dass der Reoxidation von Pd^0 eine Koordination des 1,4-Benzochinons an das Übergangsmetallatom vorausgeht.

Vor diesem Hintergrund lag der Fokus der vorliegenden Arbeit auf der Entwicklung 1,4-Chinon-basierter Bis(pyrazol-1-yl)methan-Liganden (Abb. 4.1), deren Pd-Komplexe das katalytisch aktive Übergangsmetallatom und den Redox-Cokatalysator in einem einzigen Molekül vereinen.

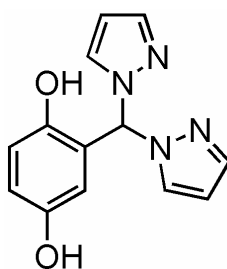


Abb. 4.1 Stammverbindung der 1,4-Chinon-basierten Bis(pyrazol-1-yl)methan Liganden.

Anhand dieser Systeme galt es dann zu prüfen, ob alternativ zu den etablierten mechanistischen Vorstellungen zum Ablauf des Elektronentransfers, auch ein durch den Raum verlaufender Elektronentransfer von Pd^0 auf die organische redoxaktive Einheit möglich ist. Das Ligandendesign der hier synthetisierten und untersuchten Modellsysteme war daher auf die Verhinderung einer intra- oder intermolekularen Koordination zwischen 1,4-Chinon und Pd-Zentrum ausgerichtet.

In früheren Arbeiten wurden die Stammverbindungen der in Abb. 4.1 gezeigten Ligandenklasse sowohl in der 1,4-Hydrochinon- als auch in der 1,4-Benzochinonform

synthetisiert. Darauf aufbauend zeigte die Darstellung der Pd^{II}-Komplexe [**8**(PdCl₂)] und [**8**_{ox}(PdCl₂)] zunächst, dass in beiden Oxidationsstufen stabile Koordinationsverbindungen ausgebildet werden können (Abb. 4.2).

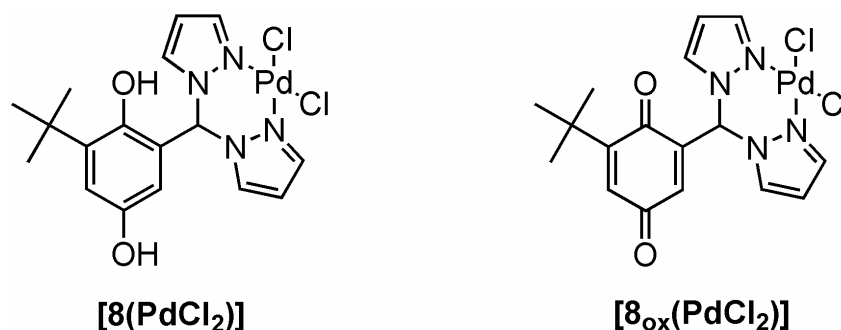


Abb. 4.2 Pd^{II}-Komplexe 1,4-Chinon-basierter Bis(pyrazol-1-yl)methan-Liganden.

Reaktivitätsstudien, die mit dem Komplex [**8**_{ox}(PdCl₂)] durchgeführt wurden, lieferten dann jedoch den klaren Hinweis, dass die neue Ligandenklasse hinsichtlich der Vermeidung von Nebenreaktionen (Abb. 4.3) noch zu optimieren war.

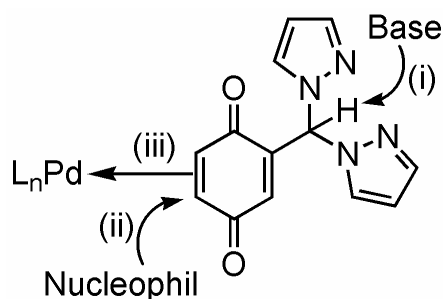


Abb. 4.3 Schematische Darstellung möglicher Nebenreaktionen 1,4-Chinon-basierter Bis(pyrazol-1-yl)methan Liganden: (i) Deprotonierung der Bis(pyrazol-1-yl)methan-Ankergruppe, (ii) nucleophiler Angriff an das Michael-System des 1,4-Chinon-Fragments, (iii) intermolekulare 1,4-Chinon/Pd-Koordination.

Im Zuge dieser Bemühungen wurde zunächst die Basenstabilität der Liganden durch Methylierung der aziden *CH*pz₂-Gruppierung erhöht und durch die Darstellung der entsprechenden Pd^{II}-Komplexe [**12**(PdCl₂)] und [**12**_{ox}(PdCl₂)] (Abb. 4.4) gezeigt, dass die vorgenommene Modifikation der Ankergruppe keine Änderung der Koordinationseigenschaften der Liganden bewirkt. Im zweiten Optimierungsschritt wurde dann das redoxaktive 1,4-Chinon-Fragment durch eine 1,4-Naphthochinon-Einheit ersetzt, um zusätzlich die Gefahr nukleophiler Additionsreaktionen an das Ligandengerüst zu minimieren und zugleich eine intermolekulare 1,4-Chinon/Pd-Koordination zu verhindern ([**15**_{ox}(PdCl₂)], Abb. 4.4).

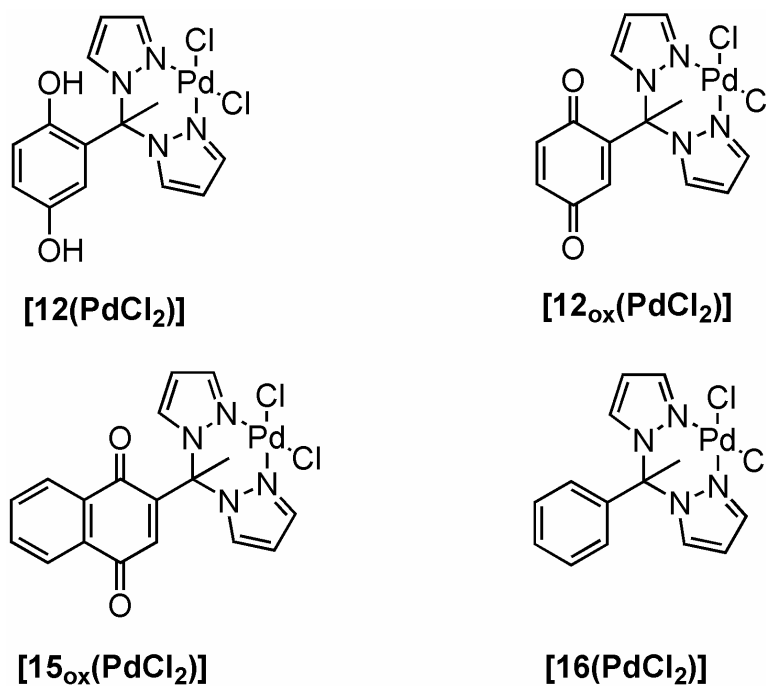


Abb. 4.4 Pd^{II}-Komplexe **[12(PdCl₂)]** und **[12_{ox}(PdCl₂)]** basenstabiler Liganden des ersten Optimierungsschritts; Pd^{II}-Komplex **[15_{ox}(PdCl₂)]** des zusätzlich hinsichtlich der Vermeidung von Michael-Additionen und intermolekularer 1,4-Chinon/Pd-Koordination optimierten 1,4-Naphthochinon-Liganden; Vergleichskomplex **[16(PdCl₂)]**, dessen Ligand redoxinaktiv ist.

Um die Redoxpotentiale der freien Liganden und ihrer Pd^{II}-Komplexe zu bestimmen, wurden die entsprechenden Verbindungen mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die Cyclovoltammogramme der Pd^{II}-Komplexe weisen neben Redoxübergängen des Liganden ebenfalls Reduktionswellen des Pd^{II}-Ions auf, wobei letztere durch die parallele Untersuchung des Vergleichssystems **[16(PdCl₂)]** (Abb. 4.4), welches nur Pd-zentrierte Redoxübergänge durchlaufen kann, gut zuzuordnen waren.

Um den Oxidationszustand des Liganden zuverlässig UV-vis-spektroskopisch bestimmen zu können, wurden anschließend selektiv reduzierte Spezies des freien 1,4-Naphthochinon-basierten Liganden **15_{ox}** und seines Pd^{II}-Komplexes **[15_{ox}(PdCl₂)]** auf elektrochemischem Wege erzeugt und deren UV-vis-Spektren *in situ* aufgenommen. Diese Spektren lieferten die für die folgenden Experimente nötigen Referenzdaten.

Auf dieser Grundlage konnte nun die elektronische Kommunikation der beiden redoxaktiven Zentren in **[15_{ox}(PdCl₂)]** untersucht werden. Da in dem genannten Komplex beide redoxaktiven Zentren in der oxidierten Form vorliegen, war es zunächst erforderlich, das Pd^{II}-Zentrum selektiv zu reduzieren, um dem System an der richtigen Stelle Elektronen zuzuführen. Als Reduktionsmittel wurde Triethylamin gewählt; entsprechende Vergleichsexperimente stellten zuvor sicher, dass dieses keine Nebenreaktionen mit dem Liganden selbst eingeht. Im Zuge der Reduktion des Pd^{II}-Zentrums in **[15_{ox}(PdCl₂)]** ist eine

Änderung der UV-vis-spektroskopischen Eigenschaften des Liganden zu beobachten. Ein Vergleich der erhaltenen Daten mit den Referenzspektren der elektrochemisch erzeugten reduzierten Spezies legt den Schluss nahe, dass nach Überführung des Pd^{II}-Zentrums in die nullwertige Stufe der durch den Raum verlaufende Übergang *eines* Elektrons auf den 1,4-Naphthochinon-basierten Liganden erfolgt (Abb. 4.5).

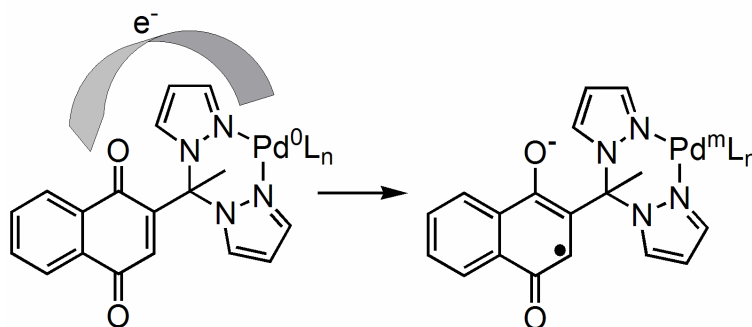


Abb. 4.5 Elektronentransfer in Pd⁰-Komplexen 1,4-Naphthochinon-basierter Liganden.

Das hierbei entstehende 1,4-Naphthosemichinonradikal wurde auch ESR-spektroskopisch nachgewiesen.

Ergänzend zu den Bis(pyrazol-1-yl)methan-Liganden des Typs **12** wurde ein ausbeutestarker Zugang zu dem verwandten Liganden **19** (Abb. 4.6) erschlossen, der eine Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin-Ankergruppe trägt. Trotz Anwesenheit der oxidationsempfindlichen benzyliischen Methylengruppe in **19** wurden Reaktionsbedingungen gefunden, die die Substanzklasse auch in ihrer 1,4-Benzochinon-Form zugänglich machen (**19_{ox}**, Abb. 4.6).

Cu^{II}-Komplexe von Liganden des Typs **19** könnten interessante Modellsysteme für Chinoenzyme, wie etwa die kupferhaltigen Aminoxygenasen darstellen, die in ihrem katalytischen Zentrum ein Cu^{II}-Ion und eine dem 1,4-Benzochinon verwandte Topachinoneinheit tragen. Anhand des Cu^{II}-Komplexes [**19**(CuBr₂)] (Abb. 4.6) wurde daher abschließend gezeigt, dass die Verbindungsklasse prinzipiell Ausgangspunkt für das Design biomimetischer Modellsysteme sein kann.

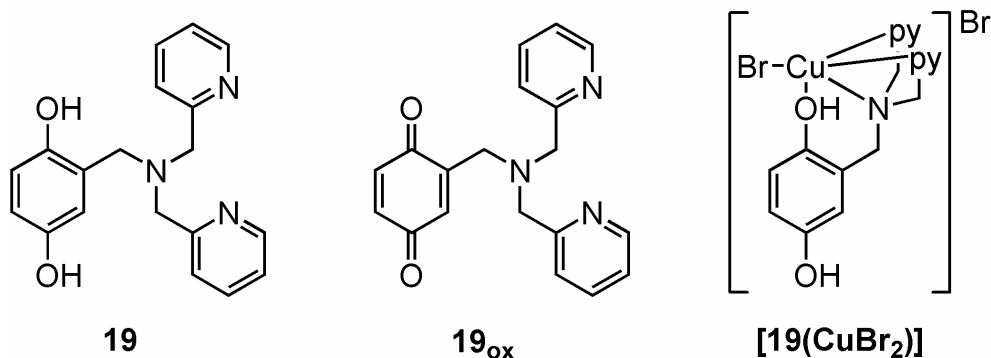


Abb. 4.6 Die 1,4-Chinon-basierten Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin-Liganden **19** und **19_{ox}** und der Cu^{II}-Komplex [**19**(CuBr₂)].

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sofern notwendig, erfolgten die Umsetzungen unter Anwendung der Schlenk-Technik an einer Ganzglas-Vakuuminlinie. Als Inertgase wurden Stickstoff und Argon (Reinheitsgrad 5.0) verwendet. Für Arbeiten, die Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss erforderten, trocknete man die verwendeten Apparaturen im Trockenschrank vor, heizte sie im Ölpumpenvakuum aus und befüllte sie anschließend mit Inertgas.

Die verwendeten Lösungsmittel in p.A.-Qualität wurden bei Bedarf absolutiert (CaH₂: DMF, CH₃CN; Na/Benzophenon: Et₂O, THF) und vor Gebrauch frisch vom Trockenmittel abdestilliert.

Alle Edukte bezog man von kommerziellen Quellen und verwendete sie ohne weitere Aufreinigung. Auf Ausnahmen hiervon wird an entsprechender Stelle verwiesen.

5.2 Charakterisierung und Analytik der Verbindungen

5.2.1 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden in perdeutierten Lösungsmitteln aufgenommen. Die Messungen erfolgten an Geräten der Firma Bruker: AM250, DPX250, Avance300 und Avance400. Chemische Verschiebungen δ sind in ppm angegeben. Als interner Standard diente bei ¹H NMR Messungen das Restsignal des deuterierten Lösungsmittels und bei ¹³C NMR Messungen das Lösungsmittelsignal.

Skalierung ¹H/¹³C: 7.26/77.16 (CDCl₃); 1.94/1.32 (CD₃CN); 7.95/162.29 ([D₇]-DMF).

Für Multiplizitäten und Zuordnung der Signale gelten folgende Abkürzungen: s = Singulett; d = Dublett; t = Triplet; vt = virtuelles Triplet; dd = Dublett von Dubletts; br = verbreitertes Signal; m = Multiplett; n.a. = nicht aufgelöstes Multiplett; n.b. = nicht beobachtetes Signal; br = verbreitertes Signal; pz = Pyrazol-1-yl; HQ = 1,4-Hydrochinon-Rest, BQ = 1,4-Benzochinon-Rest, NHQ = 1,4-Naphthohydrochinon-Rest; NQ = 1,4-Naphthochinon-Rest.

5.2.2 Massenspektrometrie

ESI-Massenspektren wurden mit einem VG PLATFORM II Massenspektrometer der Firma Fisons aufgenommen, MALDI-Massenspektren mit einem Fisons VG ToFSpec-Gerät.

5.2.3 Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor der Goethe-Universität Frankfurt mit einem CHN-O-Rapid Gerät der Firma Heraeus durchgeführt.

5.2.4 Röntgenstrukturanalysen

Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem STOE-IPDS-II Zweikreis-Diffraktometer, beziehungsweise mit einem SIEMENS SMART CCD Diffraktometer durchgeführt (monochromatische MoK α -Strahlung; $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$). Empirische Absorptionskorrekturen wurden über die MULABS⁶⁷ Funktion im Programm PLATON⁶⁸ durchgeführt. Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst (SHELXS⁶⁹) und mit anisotropen Auslenkungsparametern für nicht-H-Atome gegen F^2 verfeinert (SHELXL-97⁷⁰). Die H-Atome, die nicht an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, wurden an die idealen Positionen gesetzt und mit definierten isotropen Auslenkungsparametern nach dem Reiter-Modell verfeinert.

5.2.5 UV-vis-Spektroskopie

UV-vis-Spektren wurden mit einem Varian Cary 50 UV-vis Spektrophotometer aufgenommen. Bei spektro-elektrochemischen Untersuchungen kam eine Hellma 661.500 Quarzglas-Tauchsonde zum Einsatz.

5.2.6 Elektrochemie

Für elektrochemische Untersuchungen kam ein EG&G Princeton Applied Research 263A Potentiostat zum Einsatz. Als Arbeitselektrode wurde bei cyclovoltammetrischen Messungen eine 2 mm Pt-Scheibenelektrode, bei elektrolytischen Umsetzungen ein Pt-Drahtnetz verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel CH_3CN und DMF wurden vor Verwendung sorgfältig getrocknet und entgast, das Leitsalz war $\text{NBu}_4[\text{PF}_6]$ (0.1 M). Als interner Standard diente FcH; alle aufgeführten Potentiale sind gegen FcH/FcH^+ referenziert.

5.2.7 Spektro-elektrochemische Untersuchungen

Spektro-elektrochemische Untersuchungen führte man in der in Abb. 5.1 dargestellten Zelle durch, die sich sowohl für cyclovoltammetrische Untersuchungen als auch zur Kopplung von UV-vis-Spektroskopie mit Elektrolyse eignet.

Die Zelle ist aus Glas gefertigt und besteht aus vier mit Normschliffen versehenen senkrechten Kompartimenten (Abb. 5.1 oben). Diese sind am Boden mit Glasrohren zum Ausgleich des Füllstands miteinander verbunden. Weiter oben befinden sich zusätzliche Glasrohre, die dem Druckausgleich dienen. An einem der Druckausgleichsrohre ist ein Hahn angebracht, über den Schutzgas in die Apparatur eingeleitet werden kann. Das mittlere und größte Kompartiment nimmt gleichzeitig zwei Arbeitselektroden (AE, Abb. 5.1 unten) auf: Eine Platin-Scheibenelektrode und ein Platindrahtnetz. Mit dieser Anordnung können durch Wechseln des externen elektrischen Anschlusses cyclovoltammetrische Messungen bzw. elektrolytische Umsetzungen im Wechsel durchgeführt werden.

Bezugselektrode (BE) und Gegenelektrode (GE) finden in den beiden kleinsten Kompartimenten Platz, in deren unteren Glasrohren Glasfritten eingeschmolzen sind. Die mit einem Kegelschliff versehene Tauchsonde zur Aufnahme der UV-vis-Spektren befindet sich in dem mit UV-vis gekennzeichneten Glasrohr. Um die Apparatur unter Inertbedingungen betreiben zu können, werden die Elektroden über Kunststoffsepten eingeführt. Während der elektrolytischen Umsetzungen wird die Lösung gerührt, um einen zügigen Stofftransport zur Tauchsonde zu gewährleisten.

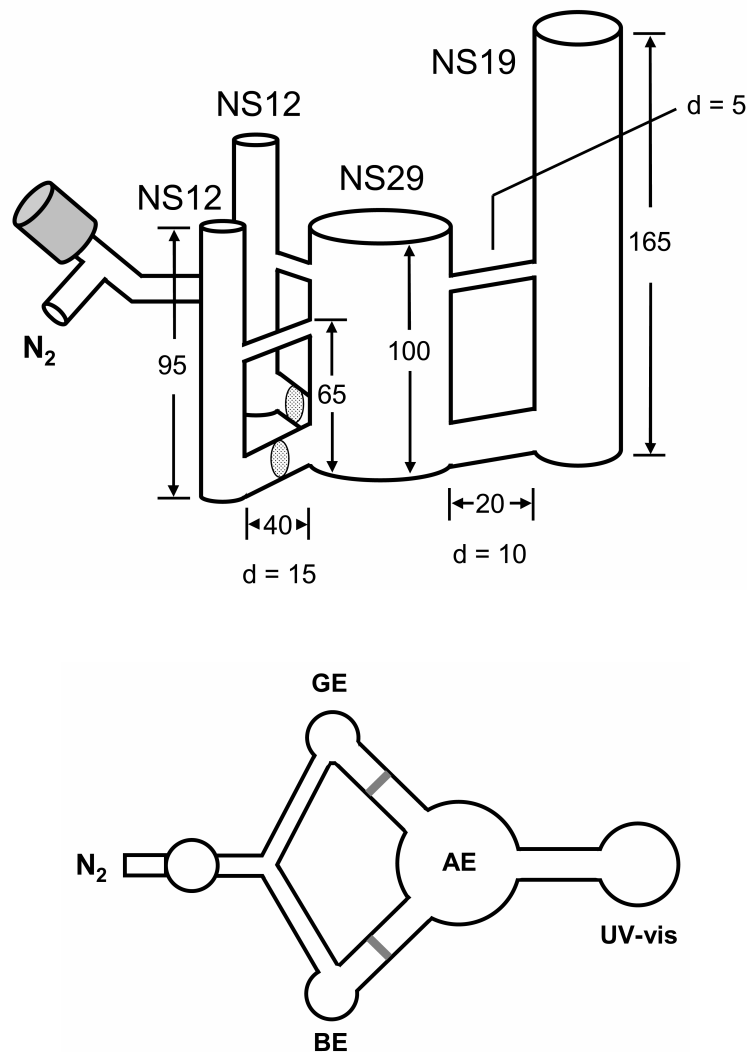


Abb. 5.1 Spektro-Elektrochemie Zelle. Oben: Seitenansicht (Maße sind in mm angegeben; d = Durchmesser; der Durchmesser der senkrechten Glasrohre richtet sich nach den aufgesetzten Normschliffen). Unten: Draufsicht (der Übersichtlichkeit halber sind die dem Druckausgleich dienenden oberen, horizontalen Glasrohre nicht eingezeichnet) AE: Arbeitselektrodenkompartiment, GE: Gegenelektrodenkompartiment, BE: Bezugselektrodenkompartiment, UV-vis: Kompartiment für UV-vis-Tauchsonde.

Die in Abb. 5.1 dargestellte Apparatur erfordert aufgrund ihrer Dimensionierung relativ große Lösungsmittel- und Stoffmengen. Eine Alternative stellt die so genannte OTTLE (Optical Transparent Thin-Layer Electrochemical)-Zelle dar, die von *Hartl* et al. detailliert beschrieben wurde⁷¹ und in den hier angestellten Untersuchungen ebenfalls zum Einsatz kam. Sie besteht aus einer Halterung (a, Abb. 5.2), wie sie in der IR-Spektroskopie zur Fixierung der NaCl- bzw. CaF₂-Fenster zum Einsatz kommt.** Der übliche Aufnahmerahmen dieser

** Bezugsquelle: Korth Kristalle GmbH; zerlegbarer Küvettenkörper für Fenster 22 mm × 38.5 mm.

Halter wird durch einen speziellen Teflonrahmen^{††} (b) ersetzt, in welchem zwei CaF_2 -Fenster^{‡‡} (c, e) und ein Elektrodenhalter (d) aus Polyethylenfolie (PE) fixiert werden können. In den PE-Elektrodenhalter sind im Gegensatz zum Aufbau von *Hartl* et al. drei Pt-Netzelektroden^{§§} eingeschweißt (Arbeitselektrode (AE), Gegenelektrode (GE) Bezugselektrode (BE)). Die Elektroden werden zusätzlich am Teflonrahmen (b) befestigt, um einen elektrischen Anschluss zum Potentiostaten herzustellen. Eines der CaF_2 -Fenster ist mit Bohrungen zum Befüllen der Zelle versehen (e). Zwischen dem durchbohrten Fenster und dem Halter (a) befindet sich eine zusätzliche Teflondichtung (f) die für die notwendige Dichtigkeit beim Befüllen sorgt.

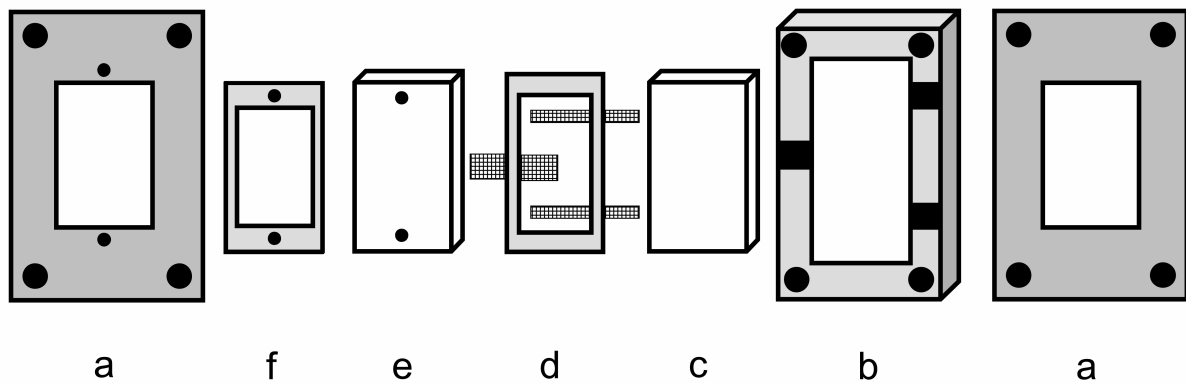


Abb. 5.2 Schematischer Aufbau der OTTLE-Zelle. a: Halterung; b: Teflonrahmen zur Fixierung des PE-Elektrodenhalters und der CaF_2 -Fenster; c, e: CaF_2 -Fenster; d: PE-Elektrodenhalter mit eingeschweißten Pt-Netzelektroden; f: Teflondichtung.

Die Herstellung des Elektrodenhalters (d) wird im Folgenden beschrieben. Alle Arbeitsschritte sind sehr sorgfältig auszuführen, da die spätere Dichtigkeit der Zelle von der Qualität des Elektrodenhalters abhängt.

Zunächst schneidet man sechs ausreichend große Rechtecke aus handelsüblichen PE-Gefrierbeuteln aus und verschweißt diese zu zwei dickeren, jeweils dreilagigen Folien (Abb. 5.3 (i)). Hierzu hat es sich bewährt, die Folien zwischen zwei Teflonblöcken zu platzieren, die vorher im Trockenschrank auf 120-130 °C erhitzt wurden. Die Teflonblöcke werden dann mit Gewichten belastet (3-5 kg) und bei Raumtemperatur stehen lassen. Nach dem Abkühlen

^{††} Der Teflonrahmen ist nicht kommerziell erhältlich und muss speziell angefertigt werden. Der Bauplan des Rahmens findet sich im Anhang.

^{‡‡} Bezugsquelle: Korth Kristalle GmbH; CaF_2 -IR- Fenster; ungebohrt 22 mm × 38.5 mm × 4 mm und gebohrt 22 mm × 38.5 mm × 4 mm.

^{§§} Bezugsquelle: ChemPur Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH; Pt-Drahtnetz 50 mm × 50 mm, 1024 Maschen/cm², Drahtdurchmesser 0.06 mm.

werden die Teflonblöcke vorsichtig auseinander genommen um die verschweißte Folie zu entnehmen.

Die beiden dicken Folien werden dann sorgfältig so zugeschnitten, dass sie bündig mit den CaF_2 -Fenstern abschließen und einen Rahmen bilden, in den später die Pt-Drahtnetze hineinragen (ii). Es hat sich bewährt, zunächst drei Zungen stehen zu lassen, die zur Fixierung der beiden Folien dienen. Im nächsten Schritt platziert man die Elektroden zwischen den beiden Folien, wobei darauf zu achten ist, dass sich die Arbeitselektrode später im *Strahlengang des Spektrometers* befindet und alle Elektroden später in den entsprechenden Aussparungen des Teflonrahmen zum Liegen kommen (iii). Sind die Elektroden platziert, fixiert man die Folien durch Verkleben der Zungen (!) mit wenig (!) Sekundenkleber und verschweißt die Anordnung wie oben beschrieben. Nach dem Abkühlen können die Zungen abgeschnitten und kleine Unregelmäßigkeiten im Zuschnitt der Folie korrigiert werden (iv). Sollte das Einschweißen der Elektroden misslingen, so werden die Platinelektroden zunächst sorgfältig ausgeschnitten und anschließend bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ im Ofen erhitzt, um überschüssiges PE zu verbrennen.

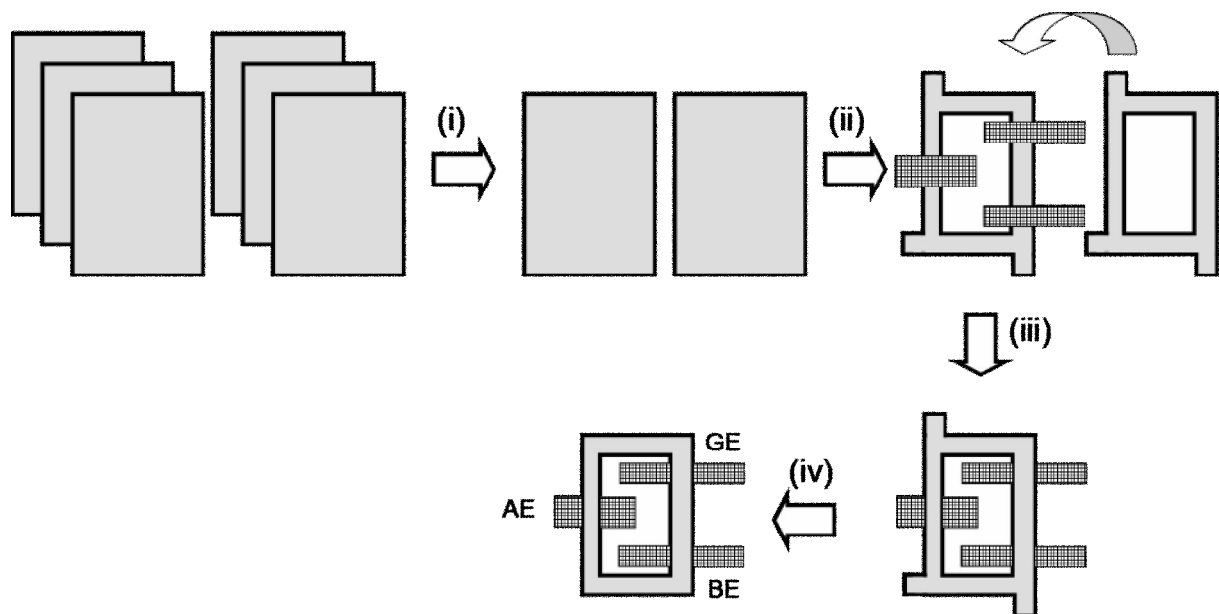


Abb. 5.3 Arbeitsschritte zur Herstellung des Polyethylen-Elektrodenhalters (d, Abb. 5.2). (i): Verschweißen dreier Lagen PE-Gefrierbeutel-Folien; (ii): Zurechtschneiden der Folien und platzieren der Pt-Elektroden zwischen den Folien; (iii): Einschweißen der Elektroden; (iv): Zurechtschneiden des Elektrodenhalters.

Beim Zusammenbau der Zelle ist sehr genau darauf zu achten, die Schrauben der Halterung über Kreuz anzuziehen, damit sich keine Spannungen aufbauen, die zum Zerschlagen der spröden CaF_2 -Fenster führen können.

5.2.8 ESR-Spektroskopie

X-Band ESR-Spektren wurden an einem Bruker System EMX Spektrometer gemessen der mit einem ER 4131 VT Thermostaten ausgestattet war. Zur Simulation der experimentellen Spektren wurde das Programm Simfonia von Bruker verwendet.

5.3 Arbeitsvorschriften und analytische Daten

5.3.1 Synthese von **[8(PdCl₂)]**

8 (0.150 g, 0.48 mmol) wurde in CH₃CN (30 mL) gelöst und [PdCl₂(cod)] (0.137 g, 0.48 mmol) zugegeben. Die entstandene gelbe Lösung rührte man 12 h bei Raumtemperatur, entfernte dann das Lösungsmittel im Vakuum und löste den entstandenen gelben Feststoff in wenig CH₂Cl₂. Durch Zugabe von Hexan ließ sich **[8(PdCl₂)]** als gelber Feststoff aus der Lösung ausfällen (0.200 g, 85 %). Einkristalle von **[8(PdCl₂)]** entstanden aus einer Lösung des Komplexes in CH₃CN durch Verdampfen lassen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur.

¹H NMR (250.1 MHz, CD₃CN): δ = 1.36 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 5.60 (s, 1 H, OH), 6.50 (m, 2 H, pzH-4), 6.80 (d, ⁴J_{HH} = 3.0 Hz, 1 H, HQH-3 oder 5), 6.90 (s, 1 H, OH), 6.99 (d, ⁴J_{HH} = 3.0 Hz, 1 H, HQH-5 oder 3), 8.02 (m, 2 H, pzH-3 oder 5), 8.10 (s, 1 H, CHpz₂), 8.13 (m, 2 H, pzH-5 or 3); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₃CN) δ = 30.2 (C(CH₃)₂), 35.2 (C(CH₃)₃), 73.4 (CHpz₂), 107.9 (pzC-4), 113.4, 117.8 (HQC-3,5), 125.8 (HQC-2), 136.5 (pzC-3 oder 5), 142.6 (HQC-6), 145.0 (pzC-5 oder 3), 146.1, 152.2 (HQC-1,4); ESI-MS: *m/z* (%) = 489 (60) ([M – H]⁺), 525 (100) ([M + Cl]⁺); EA: C₁₇H₂₀Cl₂N₄O₂Pd (489.69) × H₂O (18.02): Gef. (ber.) [%]: C 40.32 (40.22), H 4.50 (4.37), N 10.74 (11.03).

5.3.2 Synthese von **[8_{ox}(PdCl₂)]**

Eine Lösung von **8_{ox}** (0.053 g, 0.17 mmol) in CH₃CN (15 mL) wurde mit [PdCl₂(cod)] (0.048 g, 0.17 mmol) versetzt und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum, löste den erhaltenen gelben Feststoff in wenig CH₂Cl₂ und fällte **[8_{ox}(PdCl₂)]** durch Zugabe von Hexan aus (gelber Feststoff, 0.060 g, 71 %).

¹H NMR (250.1 MHz, CD₃CN): δ = 1.20 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 6.55 (vt, 2 H, pzH-4), 6.65, 6.74 (d, m, ⁴J_{HH} = 2.4 Hz, 2 × 1 H, BQH-3,5), 8.00 (n.a., 1 H, CHpz₂), 8.10, 8.15 (2 × m, 2 × 2 H, pzH-3,5); ¹³C NMR (75.5 MHz, CD₃CN) δ = 29.1 (C(CH₃)₃), 36.1 (C(CH₃)₃), 71.0 (CHpz₂), 108.6 (pzC-4), 133.0, 135.0 (BQC-3,5), 137.0 (pzC-3 oder 5), 142.7 (BQC-2 oder 6), 145.7 (pzC-5 oder 3), 157.4 (BQC-6 or 2), 186.1, 187.5 (BQC-1,4); ESI-MS: *m/z* (%) = 487 (100)

([M – H]⁻); EA: C₁₇H₁₈Cl₂N₄O₂Pd (487.66) × H₂O (18.02): Gef. (ber.) [%]: C 40.64 (40.38), H 3.69 (3.99), N 11.11 (11.07).

5.3.3 Synthese von **9**

NEt₃ (0.010 g, 0.10 mmol) wurde zu einer Lösung von [**8**_{ox}(PdCl₂)] (0.020 g, 0.04 mmol) in CH₃CN (5 mL) gegeben und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend versetzte man die Reaktionsmischung mit EtOAc (5 mL), wusch mit gesättigter Kochsalzlösung und trennte die organische Phase ab. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit MgSO₄ und Filtration wurde das Lösungsmittel des Filtrats entfernt und der grünlich-braune Rückstand in CDCl₃ (1 mL) gelöst. Nach einigen Tagen bildeten sich wenige orangefarbene Kristalle von **M**, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eigneten.

5.3.4 Synthese von **10**

Zu einer Lösung von 2,5-Dimethoxybenzaldehyd (3.390 g, 20.40 mmol) und Bis(pyrazol-1-yl)methanon⁴⁵ (3.308 g, 20.40 mmol) in THF (60 mL) wurde eine katalytische Menge wasserfreies CoCl₂ (0.010 g, 0.08 mmol) gegeben und die Mischung 24 h zum Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung versetzte man die Reaktionsmischung mit Wasser (50 mL) und rührte weitere 30 min bei Raumtemperatur. **10** wurde mit CH₂Cl₂ (3 × 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels des Filtrats im Vakuum reinigte man das Rohprodukt säulenchromatographisch auf, um **10** in analysenreiner Form zu erhalten (Ausbeute: 4.524 g, 78 %). Einkristalle der Verbindung wurden aus einer konzentrierten Lösung in CHCl₃ durch langsames Verdampfen lassen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten.

$R_f = 0.43$ (Kieselgel; EtOAc/Hexan 1/1); ¹H NMR (300.0 MHz, CDCl₃): $\delta = 3.68, 3.71$ (2 × s, 2 × 3 H, OMe), 6.30 (m, 2 H, pzH-4), 6.49 (m, 1 H, HQH-3), 6.88 (m, 2 H, HQH-5,6), 7.41, 7.62 (2 × m, 2 × 2 H, pzH-3,5), 7.97 (s, 1 H, CHpz₂); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) $\delta = 55.8, 56.4$ (2 × OMe), 73.2 (CHpz₂), 106.2 (pzC-4), 112.3 (HQC-5 oder 6), 114.4 (HQC-3), 115.4 (HQC-6 oder 5), 125.3 (HQC-2), 129.6, 140.8 (pzC-3,5), 151.0, 153.8 (HQC-1,4); ESI-MS: m/z (%) = 217 (100) ([M – pz]⁺); EA: C₁₅H₁₆N₄O₂ (284.32): Gef. (ber.) [%]: C 63.35 (63.37), H 5.81 (5.67), N 19.84 (19.70).

5.3.5 Synthese von **11**

Eine Lösung von *n*-BuLi in Hexan (2.1 M, 1.3 mL, 2.80 mmol) tropfte man bei 0 °C unter Rühren zu einer Lösung von **10** (0.800 g, 2.81 mmol) in THF (40 mL) und rührte weitere 30 min bei 0 °C. Die entstandene braun-gelbe Lösung wurde auf Raumtemperatur erwärmt, MeI (0.397 g, 2.80 mmol) zugegeben und nochmals 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung versetzte man die Reaktionsmischung mit Wasser (100 mL) und extrahierte mit CH₂Cl₂ (3 × 50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung des erhaltenen gelblichen Rohprodukts lieferte **11** als farbloses Öl (Ausbeute: 0.620 g, 74 %).

$R_f = 0.23$ (Kieselgel; EtOAc/Hexan 1/2); ¹H NMR (250.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.78$ (s, 3 H, Me), 3.58, 3.59 (2 × s, 2 × 3 H, OMe), 5.42 (m, 1 H, HQH-3), 6.29 (m, 2 H, pzH-4), 6.85 (m, 2 H, HQH-5,6), 7.25, 7.63 (2 × m, 2 × 2 H, pzH-3,5); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) $\delta = 25.2$ (Me), 55.5, 56.2 (2 × OMe), 81.9 (CMepz₂), 106.0 (pzC-4), 113.3, 114.0, 114.7 (HQC-3,5,6), 129.3 (pzC-3 oder 5), 131.8 (HQC-2), 139.9 (pzC-5 oder 3), 150.7, 153.7 (HQC-1,4); ESI-MS: m/z (%) = 231 (100) ([M – pz]⁺); EA: C₁₆H₁₈N₄O₂ (298.34): Gef. (ber.) [%]: C 64.22 (64.41), H 6.27 (6.08), N 18.87 (18.77).

5.3.6 Synthese von **12_{ox}**

Zu einer Lösung von **11** (1.800 g, 6.03 mmol) in THF (100 mL) wurde bei 0°C unter Rühren eine Lösung von [Ce(NH₄)₂(NO₃)₆] (9.922 g, 18.10 mmol) in Wasser (50 mL) gegeben und die Reaktionsmischung weitere 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt extrahierte man anschließend mit CH₂Cl₂ (3 × 50 mL), trocknete die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄, filtrierte und entfernte das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum, um **12_{ox}** als gelbes Öl zu erhalten. Durch säulenchromatographische Aufreinigung des Rohprodukts konnten letzte Eduktverunreinigungen nur bis zu einem Anteil von etwa 15 % entfernt werden (Ausbeute: 1.050 g, 65 %).

$R_f = 0.68$ (Kieselgel; EtOAc/Hexan 2/1); ¹H NMR (250.1 MHz, CDCl₃): $\delta = 2.67$ (s, 3 H, Me), 5.45 (m, 1 H, BQH-3), 6.35 (m, 2 H, pzH-4), 6.71 (m, 2 H, BQH-5,6), 7.36, 7.59 (2 × m, 2 ×

2 H, pzH-3,5); ^{13}C NMR (62.9 MHz, CDCl_3) δ = 25.1 (Me), 79.7 (CMepz₂), 107.4 (pzC-4), 128.4 (pzC-3 oder 5), 132.6, 136.0, 137.6 (BQC-3,5,6), 140.3 (pzC-5 oder 3), 148.1 (BQC-2), 184.8, 187.2 (BQC-1,4); ESI-MS: m/z (%) = 269 (82) ($[\text{M} + \text{H}]^+$), 201 (84) ($[\text{M} - \text{pz}]^+$); eine korrekte Elementaranalyse wurde nicht erhalten, das sich letzte Eduktspuren selbst mittels HPLC nicht entfernen ließen.

5.3.7 Synthese von **12**

Eine Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (techn., 4.000 g, 22.97 mmol) tropfte man bei Raumtemperatur zu einer Lösung von **12_{ox}** (1.050 g, 3.91 mmol) in THF (60 mL). Nach 2 h kräftigen Rührens wurde die Mischung mit CH_2Cl_2 (3 × 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Den erhaltenen Feststoff löste man in einer minimalen Menge EtOAc/Hexan (2/1) und lagerte die Lösung mehrere Stunden bei 5 °C, woraufhin sich ein farbloser Niederschlag von **12** bildete, den man abfiltrierte und mit wenig CHCl_3 wusch (Ausbeute: 0.549 g, 52 %).

^1H NMR (300.0 MHz, CD_3CN): δ = 2.67 (s, 3 H, Me), 5.33 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 2.7$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.6$ Hz, 1 H, HQH-3), 6.31 (m, 2 H, pzH-4), 6.50 (br, 1 H, OH), 6.70 (m, 2 H, HQH-5,6), 7.03 (br, 1 H, OH), 7.28, 7.57 (2 × m, 2 × 2 H, pzH-3,5); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CD_3CN) δ = 25.4 (Me), 82.6 (CMepz₂), 106.7 (pzC-4), 115.2 117.6, 118.8 (HQC-3,5,6), 130.0 (HQC-2), 130.5, 140.5 (pzC-3,5) 148.0, 151.0 (HQC-1,4). ESI-MS: m/z (%) = 293 (100) ($[\text{M} + \text{Na}]^+$); EA: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2$ (270.29): Gef. (ber.) [%]: C 61.92 (62.21), H 5.41 (5.22), N 20.60 (20.72).

5.3.8 Synthese von [**12_{ox}**(PdCl₂)]

Eine Lösung von **12_{ox}** (0.030 g, 0.11 mmol) in CH_3CN (5 mL) wurde mit $[\text{PdCl}_2(\text{cod})]$ (0.031 g, 0.11 mmol) versetzt und die Mischung 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wusch man den erhaltenen gelben Feststoff zunächst mit CH_2Cl_2 (1 mL), dann mit Hexan (10 mL), um [**12_{ox}**(PdCl₂)] in Ausbeuten von 58 % (0.029 g) zu erhalten. Einkristalle, die sich zur Röntgenstrukturanalyse eignen ließen sich aus einer gesättigten Lösung des Komplexes in CH_3CN durch deren Anreicherung mit Et_2O züchten (Gasphasendiffusion).

^1H NMR (250.1 MHz, CD_3CN): δ = 2.68 (s, 3 H, Me), 5.80 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 1 H, BQH-3), 6.57 (m, 2 H, pzH-4), 6.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, 1 H, BQH-6), 6.97 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.2$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.4$ Hz, 1 H, BQH-5), 7.96, 8.23 (m, br, 2×2 H, pzH-3,5); ^{13}C NMR (62.9 MHz, CD_3CN) δ = 23.8 (Me), 79.9 (CMepz₂), 108.5 (pzC-4), 134.7 (br, pzC-3 or 5), 137.0 (BQC-3), 137.4 (BQC-5), 138.7 (BQC-6), 145.4 (BQC-2), 145.7 (br, pzC-5 or 3), 185.1, 187.3 (BQC-1,4); ESI-MS: m/z (%) = 450 (100) ($[\text{M} - \text{Cl} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$); EA: $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}$ (445.60): Gef. (ber.) [%]: C 37.65 (37.74), H 2.95 (2.71), N 12.40 (12.57).

5.3.9 Synthese von [12(PdCl₂)]

[PdCl₂(CH₃CN)₂] (0.144 g, 0.56 mmol) wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von **12** (0.150 g, 0.56 mmol) in CH₃CN (25 mL) gegeben und die Mischung 6 h zum Rückfluss erhitzt. Zur Isolierung des Produkts entfernte man das Lösungsmittel im Vakuum und wusch den zurückgebliebenen gelben Feststoff zuerst mit einer Mischung von CH₃CN (2 mL) und CHCl₃ (5 mL), dann mit Hexan (10 mL). [12(PdCl₂)] wurde in Ausbeuten von 82 % (0.205 g) erhalten.

^1H NMR (300.0 MHz, CD_3CN): δ = 2.66 (s, 3 H, Me), 5.49 (n.a., 1 H, HQH-3), 6.52 (br, 2 H, pzH-4), 6.63 (s, 1 H, OH), 6.75 (s, 1 H, OH), 6.76, 6.82 ($2 \times$ m, $2 \times$ 1 H, HQH-5,6), 8.02, 8.19 ($2 \times$ br, $2 \times$ 2 H, pzH-3,5); ^{13}C NMR (75.5 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/[\text{D}_6]-\text{DMSO}$ (50/1)): δ = 24.8 (Me), 82.0 (CMepz₂), 107.4 (br, pzC-4), 115.1 (HQC-3), 118.8, 118.9 (HQC-5,6), 127.5 (HQC-2), 134.3, 144.9 ($2 \times$ br, pzC-3,5), 148.3, 151.2 (HQC-1,4); ESI-MS: m/z (%) = 375 (100) ($[\text{M} - 2\text{Cl} - \text{H}]^+$); EA: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}$ (447.61): Gef. (ber.) [%]: C 37.51 (37.57), H 3.29 (3.15), N 12.64 (12.52).

5.3.10 Synthese von **16**

Zu einer Lösung von PhCH(pz)₂⁵⁹ (0.880 g, 3.93 mmol) in THF (20 mL) tropfte man bei -78 °C unter Rühren eine Lösung von *n*-BuLi in Hexan (1.6 M, 2.5 mL, 3.93 mmol). Die gelbe Reaktionsmischung wurde anschließend weitere 20 min gerührt, dann auf Raumtemperatur erwärmt, mit MeI (0.558 g, 3.93 mmol) versetzt und nochmals 30 min gerührt. Zur Aufarbeitung versetzte man die Reaktionslösung mit Wasser (100 mL) und extrahierte mit CHCl₃ (3×100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO₄ getrocknet,

filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Das erhaltene ölige Rohprodukt konnte säulenchromatographisch gereinigt werden, woraufhin man **16** als farblosen Feststoff erhielt (0.337 g, 36 %).

$R_f = 0.72$ (Kieselgel; EtOAc/Hexan 1/1); $^1\text{H NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.72$ (s, 3 H, Me), 6.29 (vt, 2 H, pzH-4), 6.79 (m, 2 H, PhH), 7.19 (m, 2 H, pzH-5 or 3), 7.35 (m, 3 H, PhH), 7.65 (m, 2 H, pzH-3 or 5). $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, CDCl_3) $\delta = 28.7$ (Me), 82.4 (CMepz₂), 106.1 (pzC-4), 126.4, 128.7 (PhC-2,3), 129.0 (PhC-4), 129.9, 140.4 (pzC-3,5), 142.5 (PhC-1); ESI-MS: m/z (%) = 171 (100) ($[\text{M} - \text{pz}]^+$), 239 (13) ($[\text{M} + \text{H}]^+$); EA: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (238.29): Gef. (ber.) [%]: C 69.11 (70.57), H 5.94 (5.92), N 23.27 (23.51).

5.3.11 Synthese von [**16**(PdCl₂)]

16 (0.220 g, 0.92 mmol) wurde in CH_3CN (20 mL) gelöst und $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ (0.238 g, 0.92 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung erhitzte man 6 h zum Rückfluss und kühlte sie dann auf 5 °C ab, woraufhin sich nach mehreren Tagen Lagerung bei dieser Temperatur Einkristalle von [**16**(PdCl₂)] bildeten.

$^1\text{H NMR}$ (250.1 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/[\text{D}_6]\text{-DMSO}$ (50/1)): $\delta = 2.61$ (s, 3 H, Me), 6.39 (m, 2 H, PhH), 6.62 (vt, 2 H, pzH-4), 7.51 (m, 3 H, PhH), 8.08, 8.37 (dd, m, 2×2 H, pzH-3,5); $^{13}\text{C NMR}$ (75.5 MHz, $\text{CD}_3\text{CN}/[\text{D}_6]\text{-DMSO}$ (50/1)) $\delta = 28.8$ (Me), 83.2 (CMepz₂), 108.0 (pzC-4), 126.6, 130.2 (PhC-2,3), 130.7 (PhC-4), 134.8, 145.5 (pzC-3,5), n.b. (PhC-1); EA: $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{Pd}$ (415.59): Gef. (ber.) [%]: C 40.29 (40.46), H 3.49 (3.40), N 13.57 (13.48).

5.3.12 Synthese von **13**

Eine Lösung von 1,4-Dimethoxy-2-naphthaldehyd⁵⁶ (3.010 g, 13.92 mmol) in THF (50 mL) wurde mit Bis(pyrazol-1-yl)methanon⁴⁵ (2.260 g, 13.94 mmol) und wasserfreiem CoCl_2 (0.030 g, 0.23 mmol) versetzt und 7 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erfolgte die Zugabe von Wasser (50 mL) und Extraktion der Lösung mit CH_2Cl_2 (3×50 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden mit MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Reinigung des Rohprodukts lieferte **13** als farblosen Feststoff in Ausbeuten von 85 % (3.951

g). Einkristalle von **13** erhielt man aus einer Lösung von **13** in EtOAc/Hexan 1/3 durch langsames Verdampfen lassen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur.

$R_f = 0.15$ (Kieselgel; EtOAc/Hexan 1/3); $^1\text{H NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.67, 3.86$ ($2 \times s$, $2 \times 3\text{H}$, OMe), 6.34 (vt, 2H, pzH-4), 6.65 (s, 1H, NHQH-3), 7.55 (m, 2H, NHQH-6,7), 7.55, 7.66 (n.a., d, $2 \times 2\text{H}$, pzH-3,5), 8.05 (m, 1 H, NHQH-5 oder 8), 8.23 (s, 1H, CHpz₂), 8.25 (m, 1H, NHQH-8 oder 5); $^{13}\text{C NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 55.7, 62.7$ (OMe), 73.0 (CHpz₂), 101.7 (NHQC-3), 106.5 (pzC-4), 122.4, 122.7 (NHQC-5,8), 124.1 (NHQC*), 126.7, 127.2 (NHQC-6,7), 127.4, 128.3 (NHQC*), 129.8, 141.0 (pzC-3,5), 147.8, 152.6 (NHQC-1,4); C* = C2 oder 9 oder 10; MALDI-MS m/z (%): 334 (100) ($[\text{M}]^+$); EA: $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_2$ (334.37): Gef. (ber.) [%]: C 68.54 (68.25), H 5.48 (5.43), N 16.49 (16.76).

5.3.13 Synthese von **14**

Zu einer Lösung von **13** (0.700 g, 2.09 mmol) in THF (20 mL) wurde bei 0 °C unter Rühren eine Lösung von *n*-BuLi in Hexan (1.6 M, 1.3 mL, 2.08 mmol) getropft und die Mischung weitere 30 min gerührt. Anschließend ließ man die rötliche Lösung auf Raumtemperatur aufwärmen, versetzte sie mit MeI (0.297 g, 2.09 mmol) und rührte nochmals für 30 min. Nach Zugabe von Wasser (30 mL) extrahierte man mit CH_2Cl_2 (3×50 mL), trocknete die vereinigten organischen Phasen mit MgSO_4 , filtrierte und entfernte das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum. Das erhaltene braune Öl wurde säulenchromatographisch gereinigt, um **14** als farblosen Feststoff zu erhalten (0.714 g, 98 %).

$R_f = 0.40$ (Kieselgel; EtOAc/Hexan 1/2); $^1\text{H NMR}$ (250.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.98$ (s, 3H, Me), 3.37, 3.66 ($2 \times s$, $2 \times 3\text{H}$, OMe), 5.26 (s, 1H, NHQH-3), 6.36 (vt, 2H, pzH-4), 7.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 2H, pzH-3 oder 5), 7.50 (m, 2H, NHQH-6,7), 7.69 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 2H, pzH-5 or 3), 7.99, 8.21 ($2 \times m$, $2 \times 1\text{H}$, NHQH-5,8); $^{13}\text{C NMR}$ (62.9 MHz, CDCl_3): $\delta = 26.2$ (Me), 55.2, 61.2 ($2 \times$ OMe), 82.4 (CMepz₂) 102.0 (NHQC-3), 106.3 (pzC-4), 122.5, 122.7 (NHQC-5,8), 126.1, 126.7 (NHQC-6,7), 127.1, 128.9 (NHQC*), 129.7 (pzC-3 oder 5), 130.6 (NHQC*), 140.1 (pzC-5 or 3), 146.9, 151.8 (NHQC-1,4); C* = C2 oder 9 oder 10; ESI-MS: m/z (%) = 281 (100) ($[\text{M} - \text{pz}]^+$); EA: $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$ (348.40): Gef. (ber.) [%]: C 68.98 (68.95), H 5.89 (5.79), N 16.22 (16.08).

5.3.14 Synthese von **15_{ox}**

Lösungen von **14** (0.700 g, 2.01 mmol) in CH₃CN (20 mL) und [Ce(NH₄)₂(NO₃)₆] (2.204 g, 4.02 mmol) in CH₃CN (20 mL) wurden vereinigt, 30 min gerührt, Wasser (10 mL) zugegeben und weitere 2 h gerührt. Dann wurde die Mischung mit CH₂Cl₂ (4 × 50 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit MgSO₄ getrocknet und filtriert. Das Filtrat versetzte man mit etwas Kieselgel und entfernte das Lösungsmittel dieser Suspension vorsichtig im Vakuum. Den erhaltenen feinpulvrigen orangen Feststoff gab man auf ein Kieselgelpad und spülte die Filtersäule mit EtOAc/Hexan 1/2. Das Lösungsmittel des Extrakts entfernte man im Vakuum, um **15_{ox}** als gelben Feststoff zu erhalten (0.210 g, 33 %). Einkristalle dieser Verbindung konnten aus einer Lösung in EtOAc/Hexan 1/2 durch langsames Verdampfen lassen des Lösungsmittels bei Raumtemperatur erhalten werden.

¹H NMR (300.0 MHz, CDCl₃): δ = 2.79 (s, 3H; Me), 5.67 (s, 1H; NQH-3), 6.38 (dd, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 2.4 Hz, 2H; pzH-4), 7.44, 7.61 (2 × d, ³J_{HH} = 2.4 Hz, 1.8 Hz, 2 × 2H; pzH-3,5), 7.72 (m, 2H; NQH-6,7), 8.02 (m, 2H; NQH-5,8); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃): δ = 25.4 (Me), 80.2 (CMepz₂), 107.4 (pzC-4), 126.2, 127.2 (NQC-5,8), 128.5 (pzC-3 oder 5), 131.9, 132.7 (NQC*), 134.0, 134.2 (NQC-6,7), 135.1 (NQC-3), 140.3 (pzC-5 oder 3), 150.1 (NQC*), 182.8, 184.9 (NQC-1,4); C* = C2 oder 9 oder 10; ESI-MS: *m/z* (%) = 251 (100) ([M - pz]⁺); EA: C₁₈H₁₄N₄O₂ (318.33): Gef. (ber.) [%]: C 68.10 (67.91), H 4.62 (4.43), N 17.76 (17.60); UV-vis λ_{max} (ε): 333 nm (2950 L·mol⁻¹·cm⁻¹).

5.3.15 Synthese von [**15_{ox}**(PdCl₂)]

15_{ox} (0.100 g, 0.31 mmol) wurde in CH₃CN (20 mL) gelöst und mit [PdCl₂(cod)] (0.089 g, 0.31 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung erhitze man 30 min zum Rückfluss, woraufhin sich ein gelber Niederschlag bildete, der abfiltriert und nacheinander mit CH₃CN (5 mL), CHCl₃ (10 mL) und Pentan (10 mL) gewaschen wurde. [**15_{ox}**(PdCl₂)] wird als gelber Feststoff erhalten (0.092 g, 60 %). Einkristalle des Komplexes erhielt man durch Gasphasendiffusion von CH₃CN in eine gesättigte Lösung von [**15_{ox}**(PdCl₂)] in DMF.

¹H NMR (250.1 MHz, [D₇]-DMF): δ = 2.97 (s, 3H, Me), 5.94 (s, 1H, NQH-3), 6.72 (br, 2 H, pzH-4), 7.90 (m, 4H, NQH, pzH-3 oder 5), 8.04 (m, 2H, NQH), 8.79 (d, ³J_{HH} = 2.8 Hz, 2H,

pzH-5 oder 3); ^{13}C NMR (62.9 MHz, $[\text{D}_7]$ -DMF): $\delta = 23.5$ (Me), 79.9 (CMepz₂), 107.7 (pzC-4), 126.2, 127.0 (NQC-5,8), 131.8, 132.7 (NQC*), 134.8 (br, pzC-3 oder 5), 135.0, 135.1 (NQC-6,7), 138.5 (NQC-3), 144.8 (br, pzC-5 or 3), 146.7 (NQC*), 182.0, 183.8 (NQC-1,4); C* = C2 oder 9 oder 10; ESI-MS m/z (%): 532 (55) ($[\text{M} - \text{Cl} + \text{DMF}]^+$); EA: $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{Pd}$ (495.66): Gef. (ber.) [%]: C 43.35 (43.62), H 2.61 (2.85), N 11.44 (11.30); UV-vis λ_{max} (ϵ): 307 nm (4350 $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$); Schulter bei ca. 340 nm).

5.3.16 Synthese von **17**

Zu einer Lösung von 1,4-Dimethoxybenzaldehyd (0.834 g, 5.02 mmol) in THF (40 mL) wurden Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin (1.000 g, 5.02 mmol) und Natriumtriacetoxyborhydrid (2.128 g, 10.04 mmol) gegeben und die entstandene Suspension 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die gelbe Reaktionsmischung mit MeOH/HOAc (8/2, 10 mL) versetzt, filtriert, das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt und der gelbliche Rückstand in CH_2Cl_2 (50 mL) aufgenommen. Nach Waschen der organischen Phase mit wässriger Kalilauge (4 %, 2×20 mL) und ges. NaCl-Lösung (2×20 mL) trocknete man die organische Phase über MgSO_4 , filtrierte und entfernte das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum. Säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel; EtOAc \rightarrow THF) lieferte **17** als farblosen Feststoff (1.667 g, 95 %).

^1H NMR (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.73$ (n.a., 5 H, OMe, HQ- CH_2), 3.76 (s, 3 H, OMe), 3.85 (s, 4 H, py- CH_2), 6.72 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 1 H, HQH-5), 6.76 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 1 H, HQH-6), 7.11 (m, 2H, pyH), 7.21 (d, $^4J_{\text{HH}} = 2.8$ Hz, 1 H, HQH-3), 7.63 (m, 4 H, pyH), 8.50 (m, 2 H, pyH); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3) $\delta = 52.4$ (HQ- CH_2), 55.8, 56.0 ($2 \times$ OMe), 60.5 (py- CH_2), 111.5, 112.1 (HQC-5,6), 116.3 (HQC-3), 121.9, 122.6 ($2 \times$ pyC), 128.6 (HQC-2), 136.4 (pyC), 149.1 (pyC), 152.3, 153.7 (HQC-1,4), 160.3 (pyC-2); ESI-MS m/z (%): 350 (100) ($[\text{M}+\text{H}]^+$); EA: $\text{C}_{21}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2$ (349.43): Gef. (ber.) [%]: C 72.01 (72.18), H 6.67 (6.63), N 11.98 (12.03).

5.3.17 Synthese von **18**

Eine Lösung von 3-*t*-Butyl-2-hydroxy-5-(triisopropylsilyloxy)benzaldehyd⁴⁷ (1.000 g, 2.85 mmol) in THF (40 mL) versetzte man mit Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin (0.568 g, 2.85 mmol) und Natriumtriacetoxyborhydrid (1.208 g, 5.70 mmol). Die entstandene Suspension wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung erfolgte dem Protokoll zur Synthese von **17** folgend. Das erhaltene Rohprodukt kann mittels Säulenchromatographie (Kieselgel; EtOAc/Hexan 2/1) aufgereinigt werden, um **18** als farblosen Feststoff zu erhalten (0.540 g, 35 %).

¹H NMR (250.1 MHz, CDCl₃): δ = 1.09 (m, 18 H, [CH(CH₃)₂]₃), 1.21 (m, 3 H, [CH(CH₃)₂]₃), 1.42 (s, 9 H, C(CH₃)₃), 3.73 (s, 2 H, HQ-CH₂), 3.84 (s, 4H, py-CH₂), 6.47, 6.76 (2 × d, 2 × ⁴J_{HH} = 2.8 Hz, 2 × 1 H, HQH-3,5), 7.16, 7.33, 7.63, 8.56 (4 × m, 4 × 2 H, 4 × pyH); ¹³C NMR (62.9 MHz, CDCl₃) δ = 12.8 ([CH(CH₃)₂]₃), 18.1 ([CH(CH₃)₂]₃), 29.6 (C(CH₃)₃), 34.9 (C(CH₃)₃), 57.9 (HQ-CH₂), 59.4 (py-CH₂), 118.1, 118.7 (HQC-3,5), 122.4 (pyC), 123.1 (HQC-2), 123.8, 136.8 (2 × pyC), 137.6 (HQC-6), 147.6 (HQC-1 oder 4), 149.1 (pyC), 150.3 (HQC-4 oder 1), 158.2 (pyC-2); ESI-MS *m/z* (%): 556 (30) ([M+Na]⁺), 534 (18) ([M+H]⁺); EA: C₃₂H₄₇N₃O₂Si (533.82): Gef. (ber.) [%]: C 71.76 (72.00), H 8.62 (8.87), N 7.78 (7.87).

5.3.18 Synthese von **19**

2,5-Dihydroxybenzaldehyd (0.347 g, 2.51 mmol) wurde in THF (40 mL) gelöst und Bis[(pyridin-2-yl)methyl]amin (0.500 g, 2.51 mmol), sowie Natriumtriacetoxyborhydrid (1.331 g, 6.28 mmol) zugegeben. Nachdem die Suspension 24 h bei Raumtemperatur gerührt wurde, gab man MeOH/HOAc (8/2, 20 mL) hinzu und entfernte das Lösungsmittel im Vakuum. Den Rückstand suspendierte man in Wasser (20 mL), filtrierte ab und digerierte ihn in Aceton (10 mL). **19** wurde als farbloser Feststoff in Ausbeuten von 92 % (0.742 g) erhalten.

¹H NMR (300.0 MHz, [D₆]-DMSO): δ = 3.61 (s, 2 H, HQ-CH₂), 3.77 (s, 4 H, py-CH₂), 6.51 (dd, ³J_{HH} = 8.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.8 Hz, 1 H, HQH-5), 6.58 (d, ³J_{HH} = 8.7 Hz, 1H, HQH-6), 6.67 (d, ⁴J_{HH} = 2.8 Hz, 1 H, HQH-3), 7.26, 7.45, 7.77, 8.51 (4 × m, 4 × 2 H, 4 × pyH), 8.66, 9.65 (2 × s, 2 × 1 H, 2 × OH); ¹³C NMR (75.5 MHz, [D₆]-DMSO) δ = 54.3 (HQ-CH₂), 58.5 (py-CH₂),

114.7 (HQC-5), 116.0 (HQC-6), 116.4 (HQC-3), 122.2, 122.7 (2 × pyC), 123.8 (HQC-2), 136.7, 148.7 (2 × pyC), 149.0, 149.5 (HQC-1,4), 158.2 (pyC-2); ESI-MS m/z (%): 320 (100) ($[M-H]^-$); EA: C₁₉H₁₉N₃O₂ (321.37): Gef. (ber.) [%]: C 71.01 (71.01), H 6.06 (5.96), N 13.17 (13.08).

5.3.19 Synthese von **19_{ox}**

19 (0.402 g, 1.25 mmol) wurde in CH₃CN (30 mL) suspendiert und Ag₂O (0.315 g, 1.36 mmol) zugegeben. Die Mischung rührte man 1 h bei Raumtemperatur, woraufhin sich eine orangefarbene Lösung bildete, die einen grauen Niederschlag enthielt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Den braunen, öligen Rückstand filterte man über eine kurze Kieselgelsäule (THF) und entfernte das Lösungsmittel des Filtrats im Vakuum. Das braune, ölige Rohprodukt wurde anschließend säulenchromatographisch weiter aufgereinigt (Kieselgel; EtOAc/Hexan 1/1 → EtOAc). Man erhielt **19_{ox}** als braunes Öl (0.137 g, 35 %). Trotz wiederholter säulenchromatographischer Aufreinigung gelang es nicht, das Produkt in ausreichender Reinheit für eine Elementaranalyse zu gewinnen.

¹H NMR (300.0 MHz, CDCl₃): δ = 3.61 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 2 H, BQ-CH₂), 3.85 (s, 4 H, py-CH₂), 6.67 (m, 2 H, BQH), 7.02 (m, 1 H, BQH), 7.14, 7.47, 7.64, 8.51 (4 × m, 4 × 2 H, 4 × pyH); ¹³C NMR (75.5 MHz, CDCl₃) δ = 51.6 (BQ-CH₂), 60.7 (py-CH₂), 122.4, 122.9 (2 × py-C), 133.1, 136.4 (2 × BQC), 136.7 (pyC), 136.9 (BQC), 146.3 (BQC-2), 149.3 (pyC), 158.7 (pyC-2), 187.5, 187.9 (BQC-1,4); ESI-MS m/z (%): 320 (100) ($[M+H]^+$).

5.3.20 Synthese von [**18(CuBr₂)**]

18 (0.200 g, 0.37 mmol) wurde in MeOH (10 mL) gelöst, CuBr₂ (0.083 g, 0.37 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Einkristalle von [**18(CuBr₂)**] können durch Eindiffundieren lassen von gasförmigen Et₂O in die Reaktionsmischung erhalten werden (0.181 g, 65 %).

ESI-MS m/z (%): 595 (100) ($[M-2Br-H]^+$), 677 (75) ($[M-Br]^+$); EA: $C_{32}H_{47}Br_2CuN_3O_2Si$ (757.17): Gef. (ber.) [%]: C 50.51 (50.76), H 6.30 (6.26), N 5.69 (5.55).

5.3.21 Synthese von **[19(CuBr₂)]**

19 (0.051 g, 0.16 mmol) wurde in MeOH (4 mL) *oder* CH₃CN (4 mL) gelöst, CuBr₂ (0.036 g, 0.16 mmol) zugegeben und die Reaktionsmischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Einkristalle von **[19(CuBr₂)]** können durch Eindiffundieren lassen von gasförmigen Et₂O in die Reaktionsmischung in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden.

ESI-MS m/z (%): 383 (100) ($[M-2Br-H]^+$), 465 (34) ($[M-Br]^+$); EA: $C_{19}H_{19}Br_2CuN_3O_2$ (544.73) $\times \frac{1}{2} C_2H_3N$ (20.52): Gef. (ber.) [%]: C 42.40 (42.50), H 3.88 (3.66), N 8.72 (8.67).

6. Literaturverzeichnis

1. K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 5. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **1998**.
2. S.S. Stahl, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3480-3501.
3. J.M. Berg, J.L. Tymoczko, L. Stryer, *Biochemistry*, 5. Auflage, W.H. Freeman and Company, New York **2002**.
4. A. Berkessel, *Adv. Inorg. Chem.* **2006**, *58*, 1-28.
5. F.C. Phillips, *Amer. Chem. J.* **1894**, *16*, 255.
6. J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, J. Sedlmeier, R. Sieber, R. Rüttinger, H. Kojer, *Angew. Chem.* **1959**, *71*, 176-182.
7. C. Elschenbroich, *Organometalchemie*, 4. Auflage, B.G. Teubner Verlag, Wiesbaden **2003**.
8. T. Hosokawa, S. Murahashi, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 49-54.
9. T. Hosokawa, N. Shimo, K. Maeda, A. Sonada, S.-I. Murahashi, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 383-386.
10. a) A. Kasahara, T. Izumi, K. Sato, M. Maemura, T. Hayasaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1977**, *50*, 1899-1900; b) D.E. Korte, L.S. Hegedus, R.K. Wirth, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 1329-1336.
11. L.S. Hegedus, G.F. Allen, and E.L. Waterman, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2674-2676.
12. a) T. Hosokawa, H. Ohkata, I. Moritani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 1533-1536; b) T. Hosokawa, S. Yamashita, S.-I. Murahashi, A. Sonoda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 3662-3665; c) A.I. Roshchin, S.M. Kel'chevski, N.A. Bumagin, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *560*, 163-167.
13. P.M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3246-3250.
14. H. Stangl, R. Jira, *Tetrahedron Lett.* **1970**, *11*, 3589-3592.
15. a) G.-J. ten Brink, I.W.C.E. Arends, R.A. Sheldon, *Science* **2000**, *287*, 1636-1639; b) M. Dams, D.E. de Vos, S. Celen, P.A. Jacobs, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3636-3639; c) D.R. Jensen, M.J. Schultz, J.A. Mueller, M.S. Sigman, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3940-3943; d) R.M. Trend, Y.K. Ramtohol, B.M. Stoltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17778-17788; e) T. Mitsudome, T. Umetani, N. Nosaka, K. Mori, T. Mizugaki, K. Ebitani, K. Kaneda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 481-485 f) Z. Shi, C. Zhang, S.

- Li, D. Pan, S. Ding, Y. Cui, N. Jiao, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4642-4646; K.-T. Yip, N.-Y. Zhu, D. Yang, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 1911-1914.
16. B.A. Steinhoff, S.R. Fix, S.S. Stahl, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 766-767.
17. J. Piera, J.-E. Bäckvall, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3558-3576.
18. a) H. Minematsu, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *91*, 389-398; b) R.A. Klein, P. Witte, R. van Belzen, J. Fraanje, K. Goubitz, M. Numan, H. Schenk, J.M. Ernsting, C.J. Elsevier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 319-330; c) Y. Yamamoto, T. Ohno, K. Itoh, *Organometallics* **2003**, *22*, 2267-2272.
19. a) J.-E. Bäckvall, *Pure & Appl. Chem.* **1992**, *64*, 429-437 b) H. Grennberg, A. Gogoll, J.-E. Bäckvall, *Organometallics*, **1993**, *12*, 1790-1793.
20. L.S. Hegedus, G.F. Allen, J.J. Bozell, E.L. Waterman, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5800-5807.
21. M.D.K. Boele, G.P.F. van Strijdonck, A.H.M. de Vries, P.C.J. Kamer, J.G. de Vries, P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 1586-1587.
22. J. Tsuji, M. Minato, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 3683-3686.
23. C. Jia, W. Lu, T. Kitamura, Y. Fujiwara, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2097-2100.
24. Z. An, X. Pan, X. Liu, X. Han, X. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 16028-16029.
25. a) J.-E. Bäckvall, R.B. Hopkins, H. Grennberg, M.M. Mader, A.K. Awasthi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5160-5166; b) J.-E. Bäckvall, *Palladium Catalyzed 1,4-Additions to Conjugated Dienes*, in A. de Meijere, F. Diedrich, *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*, Vol. 2, 2. Aufl. Wiley-VCH **2004**; c) J.-E. Bäckvall, A.K. Awasthi, Z.D. Renko, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4750-4752; d) J.-E. Bäckvall, R.B. Hopkins, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2885-2888.
26. B. Meunier, S.P. de Visser, S. Shaik, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3947-3980.
27. S.E. Byström, E.M. Larsson, B. Åkermark, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5674-5675
28. H. Grennberg, S. Faizon, J.-E. Bäckvall, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 269-271.
29. B.W. Purse, L.-H. Tran, J. Piera, B. Åkermark, J.-E. Bäckvall, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 7500-7503.
30. J.P. Klinman, D. Mu, *Annu. Rev. Biochem.* **1994**, *63*, 299-344.
31. M. Mure, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 131-139.
32. S.M. Janes, D. Mu, D. Wemmer, A.J. Smith, S. Kaur, D. Maltby, A.L. Burlingame, J.P. Klinman, *Science* **1990**, *248*, 981-987.

33. a) C. Hartmann, P. Brzovic, J.P. Klinman, *Biochemistry* **1993**, *32*, 2234-2241; b) M. Mure, J.P. Klinman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8707-8718; c) W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 2. Auflage, B.G. Teubner, Stuttgart **1995**.
34. a) D.M. Dooley, M.A. McGuirl, D.E. Brown, P.N. Turowski, W.S. McIntire, P.F. Knowles, *Nature* **1991**, *349*, 262-264; b) R. Medda, A. Padiglia, J.Z. Pedersen, G. Rotilio, A. Finazzi-Agro, G. Floris, *Biochemistry* **1995**, *34*, 16375-16381; c) V. Steinebach, S. de Vries, J.A. Duine, *J. Biol. Chem.* **1996**, *271*, 5580-5588; d) D.M. Dooley, D.E. Brown, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 205-209; e) P. Moenne-Loccoz, N. Nakamura, V. Steinebach, J.A. Duine, M. Mure, J.P. Klinman, J. Sanders-Loehr, *Biochemistry* **1995**, *34*, 7020-7026; f) N. Nakamura, P. Moenne-Loccoz, K. Tanizawa, M. Mure, S. Suzuki, J.P. Klinman, J. Sanders-Loehr, *Biochemistry* **1997**, *36*, 11479-11486; g) A. Mukherjee, V.V. Smirnov, M.P. Lanci, D.E. Brown, E.M. Shepard, D.M. Dooley, J.P. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9459-9473.
35. a) Q. Su, J.P. Klinman, *Biochemistry* **1998**, *37*, 12513-12525; b) B. Schwartz, A.K. Olgin, J.P. Klinman, *Biochemistry* **2001**, *40*, 2954-2963; c) S.A. Mills, J.P. Klinman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9897-9904; M. Mure, S.A. Mills, J.P. Klinman, *Biochemistry* **2002**, *41*, 9269-9278.
36. J.P. Klinman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2541-2561.
37. S. Itoh, M. Taki, S. Takayama, S. Nagatomo, T. Kitagawa, N. Sakurada, R. Arakawa, S. Fukuzumi, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2944-2946.
38. F. Michel, F. Thomas, S. Hamman, E. Saint-Aman, C. Bucher, J.-L. Pierre, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4115-4125.
39. H.-W. Lerner, G. Margraf, T. Kretz, O. Schiemann, J.W. Bats, G. Dürner, F. Fabrizi de Biani, P. Zanello, M. Bolte, M. Wagner, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 252-264.
40. a) R. Dinnebier, H.-W. Lerner, L. Ding, K. Shankland, W.I.F. David, P.W. Stephens, M. Wagner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, *628*, 310-314; b) B. Wolf, S. Zherlitsyn, B. Lüthi, N. Harrison, U. Löw, V. Pashchenko, M. Lang, G. Margraf, H.-W. Lerner, E. Dahlmann, F. Ritter, W. Assmus, M. Wagner, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 092403; c) G. Margraf, T. Kretz, F. Fabrizi de Biani, F. Laschi, S. Losi, P. Zanello, J.W. Bats, B. Wolf, K. Remović-Langer, M. Lang, A. Prokofiev, W. Assmus, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 1277-1288; d) H.O. Jeschke, L.A. Salguero, R. Valentí, C. Buchsbaum, M.U. Schmidt, M. Wagner, *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*, 82-88; e) B. Wolf, A. Brühl, V. Pashchenko, K. Removic-Langer, T. Kretz, J. W. Bats,

- H.-W. Lerner, M. Wagner, A. Salguero, T. Saha-Dasgupta, B. Rahaman, R. Valentí, M. Lang, *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10*, 109-115.
41. G. Margraf, J.W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2003**, 956-957.
42. T. Kretz, J.W. Bats, S. Losi, B. Wolf, H.-W. Lerner, M. Lang, P. Zanello, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2006**, 4914-4921.
43. a) T. Kretz, J.W. Bats, S. Losi, B. Wolf, H.-W. Lerner, M. Lang, P. Zanello, M. Wagner, *Dalton Trans.* **2006**, 4914-4921; b) T. Nikuni, M. Oshikawa, A. Oosawa, H. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 5868-5871; c) T.M. Rice, *Science* **2002**, *298*, 760-761; d) C. Rüegg, N. Cavadini, A. Furrer, H.-U. Güdel, K. Krämer, H. Mutka, A. Wildes, K. Habicht, P. Vorderwisch, *Nature*, *423*, 62-65.
44. T.C. Higgs, C.J. Carrano, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 298-306.
45. a) K.I. Thé, L.K. Peterson, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 422-426; b) K.I. Thé, L.K. Peterson, E. Kiehlmann, *Can. J. Chem.* **1973**, *51*, 2448-2451; c) P.K. Byers, A.J. Canty, R.T. Honeyman, *Inorg. Synth.* **2004**, *34*, 30.
46. T. Kretz, *Dissertation*, Frankfurt am Main **2006**.
47. J.M. Ready, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2687-2688.
48. M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2002**.
49. S. Tsuji, D.C. Swenson, R.F. Jordan, *Organometallics* **1999**, *18*, 4758-4764.
50. A. Montes, R.D.W. Kemmitt, J. Fawcett, D.R. Russeli, *Polyhedron* **1999**, *18*, 1141-1145.
51. D.J. Tempel, L.K. Johnson, R.L. Huff, P.S. White, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6686-6700.
52. S.R. Ananias, A.E. Mauro, K. Zutin, C.M.C. Picchi, R.H.A. Santos, *Transition Met. Chem.* **2004**, *29*, 284-290.
53. A. Otero, J. Fernández-Baeza, J. Tejada, A. Antiñolo, F. Carrillo-Hermosilla, E. Díez-Barra, A. Lara-Sánchez, M. Fernández-López, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3537-3539.
54. P. Jacob, P.S. Callery, A.T. Shulgin, N. Castagnoli, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3627-3629.
55. F. Blasberg, *Diplomarbeit*, Frankfurt **2009**.
56. M.W. Davies, M. Shipman, J.H.R. Tucker, T.R. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14260-14261.

57. M.E. Peover, *J. Chem. Soc.* **1962**, 4540-4549.
58. Integrated Spectral Database System for Organic Compounds. (die Daten wurden vom National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Japan bereitgestellt)
59. D.L. Reger, J.R. Gardinier, M.D. Smith, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3825-3832
60. a) R.C. Prince, P.L. Dutton, J.M. Bruce, *FEBS Lett.* **1983**, 160, 273-276; b) M. Bauscher, E. Nabadryk, K. Bagley, J. Brenton, W. Mäntele, *FEBS Lett.* **1990**, 261, 191-195.
61. M. Bauscher, W. Mäntele, *J. Phys. Chem.* **1992**, 96, 11101-11108.
62. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Organic Chemistry*, Oxford University Press Inc., New York **2001**
63. S.G. Cohen, A. Parola, G.H. Parsons, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 141-161
64. a) T. Tanase, T. Fukushima, T. Nomura, Y. Yamamoto, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 32-39; b) T. Murahashi, T. Nagai, T. Okuno, T. Matsutani, H. Kurosawa, *Chem. Commun.* **2000**, 1689-1690; c) T. Murahashi, H. Nakashima, T. Nagai, Y. Mino, T. Okuno, M.A. Jalil, H. Kurosawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4377-4388.
65. A.F. Abdel-Magid, K.G. Carson, B.D. Harris, C.A. Maryanoff, R.D. Shah, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3849-3862
66. M.M. Olmstead, T.E. Patten, C. Troeltzsch, *Inorganica Chimica Acta* **2004**, 357, 619-624.
67. R.H. Blessing, *Acta Cryst. A* **1995**, 51, 33.
68. A.L. Spek, *J. Appl. Cryst.* **2003**, 36, 7.
69. G.M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **1990**, 46, 467-473.
70. G.M. Sheldrick, SHELXL-97. *A Program for the Refinement of Crystal Structures*; Universität Göttingen, Deutschland **1997**.
71. M. Krejčík, M. Daněk, F. Hartl, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 317, 179-187.

7. Anhang

7.1 Kristallographische Daten der Verbindungen

Verbindung	[8(PdCl ₂)]
Formel	C ₁₇ H ₂₀ Cl ₂ N ₄ O ₂ Pd × ½ C ₂ H ₃ N
Formelmasse	510.20
Farbe, Form	gelb, Plättchen
Messtemperatur (K)	165(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	11.262(2)
<i>b</i> (Å)	12.6863(16)
<i>c</i> (Å)	15.9035(15)
α (°)	111.725(9)
β (°)	93.102(16)
γ (°)	97.949(11)
<i>V</i> (Å ³)	2076.8(5)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{ber.} (g cm ⁻³)	1.632
<i>F</i> ₀₀₀	1028
μ (mm ⁻¹)	1.173
Kristallgröße (mm)	0.70 × 0.50 × 0.06
gemessene Reflexe	32005
unabh. Reflexe	11532 (0.0771)
(<i>R</i> _{int})	
Daten / Restraints / Parameter	11532 / 0 / 501
<i>GOOF</i> (<i>F</i> ²)	1.009
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0412, 0.0948
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0669, 0.1100
höchstes Maximum, tiefstes Minimum	0.859, -1.433
i.d. Restelektronendichtekarte (e Å ⁻³)	

Verbindung	9
Formel	$C_{34}H_{34}Cl_2N_8O_4Pd_2 \times 4 C_2H_3N$
Formelmasse	1066.61
Farbe, Form	orange, Block
Messtemperatur (K)	173(2)
Wellenlänge [\AA]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> (\AA)	9.4514(9)
<i>b</i> (\AA)	10.8218(10)
<i>c</i> (\AA)	12.7740(12)
α ($^\circ$)	70.762(7)
β ($^\circ$)	75.746(8)
γ ($^\circ$)	73.388(7)
<i>V</i> (\AA^3)	1165.29(19)
<i>Z</i>	1
<i>D</i> _{ber.} (g cm^{-3})	1.520
<i>F</i> ₀₀₀	540
μ (mm^{-1})	0.940
Kristallgröße (mm)	0.16 × 0.14 × 0.08
gemessene Reflexe	19315
unabh. Reflexe	4374 (0.0821)
(<i>R</i> _{int})	
Daten / Restraints / Parameter	4374 / 0 / 283
<i>GOOF</i> (<i>F</i> ²)	1.032
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0648, 0.1677
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0704, 0.1740
höchstes Maximum, tiefstes Minimum	1.168, -1.878
i.d. Restelektronendichtekarte (e \AA^{-3})	

Verbindung	10
Formel	$C_{15}H_{16}N_4O_2$
Formelmasse	284.32
Farbe, Form	farblos, Block
Messtemperatur (K)	173(2)
Wellenlänge [\AA]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> (\AA)	8.5415(11)
<i>b</i> (\AA)	9.2061(13)
<i>c</i> (\AA)	10.7374(14)
α ($^\circ$)	68.992(10)
β ($^\circ$)	86.801(11)
γ ($^\circ$)	65.567(10)
<i>V</i> (\AA^3)	713.35(17)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{ber.} (g cm^{-3})	1.324
<i>F</i> ₀₀₀	300
μ (mm^{-1})	0.091
Kristallgröße (mm)	0.35 × 0.33 × 0.32
gemessene Reflexe	6186
unabh. Reflexe	2652 (0.0273)
(<i>R</i> _{int})	
Daten / Restraints / Parameter	2652 / 0 / 193
<i>GOOF</i> (F^2)	1.039
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 ($I > 2 \sigma(I)$)	0.0356, 0.0952
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0426, 0.0986
höchstes Maximum, tiefstes Minimum	0.210, -0.240
i.d. Restelektronendichtekarte ($e \text{\AA}^{-3}$)	

Verbindung	13
Formel	$C_{19}H_{18}N_4O_2$
Formelmasse	334.37
Farbe, Form	farblos, Block
Messtemperatur (K)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	10.4274(6)
<i>b</i> (Å)	10.9471(6)
<i>c</i> (Å)	16.2952(10)
α (°)	73.329(5)
β (°)	73.970(5)
γ (°)	74.984(5)
<i>V</i> (Å ³)	1679.63(17)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{ber.} (g cm ⁻³)	1.322
<i>F</i> ₀₀₀	704
μ (mm ⁻¹)	0.089
Kristallgröße (mm)	0.42 × 0.38 × 0.34
gemessene Reflexe	34734
unabh. Reflexe	7731 (0.0736)
(<i>R</i> _{int})	
Daten / Restraints / Parameter	7731 / 0 / 455
<i>GOOF</i> (<i>F</i> ²)	1.025
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0446, 0.1178
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0495, 0.1215
höchstes Maximum, tiefstes Minimum	0.304, -0.292
i.d. Restelektronendichtekarte (e Å ⁻³)	

Verbindung	15_{ox}
Formel	C ₁₈ H ₁₄ N ₄ O ₂
Formelmasse	318.33
Farbe, Form	gelb, Plättchen
Messtemperatur (K)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073 Å
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	8.6041(6)
<i>b</i> (Å)	17.0313(11)
<i>c</i> (Å)	11.4378(8)
α (°)	90
β (°)	111.777(5)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	1556.47(18)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{ber.} (g cm ⁻³)	1.358
<i>F</i> ₀₀₀	664
μ (mm ⁻¹)	0.092
Kristallgröße (mm)	0.31 × 0.24 × 0.09
gemessene Reflexe	22280
unabh. Reflexe	2917 (0.0744)
(<i>R</i> _{int})	
Daten / Restraints / Parameter	2917 / 0 / 218
<i>GOOF</i> (<i>F</i> ²)	1.031
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0371, 0.0956
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0416, 0.0986
höchstes Maximum, tiefstes Minimum	0.235, -0.211
i.d. Restelektronendichtekarte (e Å ⁻³)	

Verbindung	[12 _{ox} (PdCl ₂)]
Formel	C ₁₄ H ₁₂ Cl ₂ N ₄ O ₂ Pd × C ₂ H ₃ N
Formelmasse	486.63
Farbe, Form	orange-braun, Plättchen
Messtemperatur (K)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
<i>a</i> (Å)	14.1130(5)
<i>b</i> (Å)	14.7185(6)
<i>c</i> (Å)	18.1331(6)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	3766.6(2)
<i>Z</i>	8
<i>D</i> _{ber.} (g cm ⁻³)	1.716
<i>F</i> ₀₀₀	1936
μ (mm ⁻¹)	1.290
Kristallgröße (mm)	0.28 × 0.12 × 0.03
gemessene Reflexe	56934
unabh. Reflexe	4343 (0.0529)
(<i>R</i> _{int})	
Daten / Restraints / Parameter	4343 / 0 / 238
<i>GOOF</i> (<i>F</i> ²)	1.037
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0226, 0.0565
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0275, 0.0584
höchstes Maximum, tiefstes Minimum	0.355, -0.558
i.d. Restelektronendichtekarte (e Å ⁻³)	

Verbindung	[15 _{ox} (PdCl ₂)]
Formel	C ₁₈ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ O ₂ Pd × ⁴ / ₃ C ₂ H ₃ N
Formelmasse	550.37
Farbe, Form	gelb, Stäbchen
Messtemperatur (K)	165(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>R3c</i>
<i>a</i> (Å)	23.3444(17)
<i>b</i> (Å)	23.3444(17)
<i>c</i> (Å)	21.1904(16)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	120
<i>V</i> (Å ³)	10000.8(13)
<i>Z</i>	18
<i>D</i> _{ber.} (g cm ⁻³)	1.645
<i>F</i> ₀₀₀	4956
μ (mm ⁻¹)	1.104
Kristallgröße (mm)	0.65 × 0.14 × 0.11
gemessene Reflexe	42560
unabh. Reflexe	6496 (0.0386)
(<i>R</i> _{int})	
Daten / Restraints / Parameter	6496 / 1 / 286
<i>GOOF</i> (<i>F</i> ²)	1.029
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0245, 0.0412
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0345, 0.0438
höchstes Maximum, tiefstes Minimum	0.377, -0.518
i.d. Restelektronendichtekarte (e Å ⁻³)	

Verbindung	[16(PdCl ₂)]
Formel	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₄ Pd
Formelmasse	415.59
Farbe, Form	rot, Plättchen
Messtemperatur (K)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
<i>a</i> (Å)	12.5858(5)
<i>b</i> (Å)	15.1604(8)
<i>c</i> (Å)	15.8573(6)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	3025.7(2)
<i>Z</i>	8
<i>D</i> _{ber.} (g cm ⁻³)	1.825
<i>F</i> ₀₀₀	1648
μ (mm ⁻¹)	1.577
Kristallgröße (mm)	0.23 × 0.22 × 0.11
gemessene Reflexe	44130
unabh. Reflexe	2837 (0.0470)
(<i>R</i> _{int})	
Daten / Restraints / Parameter	2837 / 0 / 191
<i>GOOF</i> (<i>F</i> ²)	1.084
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0314, 0.0705
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0356, 0.0724
höchstes Maximum, tiefstes Minimum	1.434, -0.934
i.d. Restelektronendichtekarte (e Å ⁻³)	

Verbindung	19
Formel	$C_{19}H_{19}N_3O_2$
Formelmasse	321.37
Farbe, Form	farblos, Block
Messtemperatur (K)	173(2)
Wellenlänge [\AA]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
a (\AA)	9.3930(7)
b (\AA)	10.7479(6)
c (\AA)	16.3990(13)
α ($^\circ$)	90
β ($^\circ$)	91.315(6)
γ ($^\circ$)	90
V (\AA^3)	1655.1(2)
Z	4
$D_{\text{ber.}}$ (g cm^{-3})	1.290
F_{000}	680
μ (mm^{-1})	0.086
Kristallgröße (mm)	$0.21 \times 0.19 \times 0.18$
gemessene Reflexe	21234
unabh. Reflexe	3104 (0.0585)
(R_{int})	
Daten / Restraints / Parameter	3104 / 0 / 226
$GOOF$ (F^2)	1.018
$R1, wR2$ ($I > 2 \sigma(I)$)	0.0358, 0.0847
$R1, wR2$ (alle Daten)	0.0499, 0.0899
höchstes Maximum, tiefstes Minimum	0.183, -0.155
i.d. Restelektronendichtekarte ($e \text{\AA}^{-3}$)	

Verbindung	[18(CuBr ₂)]
Formel	C ₃₂ H ₄₇ Br ₂ CuN ₃ O ₂ Si
Formelmasse	757.18
Farbe, Form	grün, Nadel
Messtemperatur (K)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1
<i>a</i> (Å)	8.3056(17)
<i>b</i> (Å)	12.104(2)
<i>c</i> (Å)	18.527(4)
α (°)	105.72(3)
β (°)	90.47(3)
γ (°)	102.58(3)
<i>V</i> (Å ³)	1745.4(6)
<i>Z</i>	2
<i>D</i> _{ber.} (g cm ⁻³)	1.441
<i>F</i> ₀₀₀	778
μ (mm ⁻¹)	2.981
Kristallgröße (mm)	0.35 × 0.13 × 0.11
gemessene Reflexe	24734
unabh. Reflexe	6526 (0.0725)
(<i>R</i> _{int})	
Daten / Restraints / Parameter	6526 / 0 / 375
<i>GOOF</i> (<i>F</i> ²)	1.021
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>))	0.0374, 0.0884
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.0473, 0.0927
höchstes Maximum, tiefstes Minimum	0.558, -0.925
i.d. Restelektronendichtekarte (e Å ⁻³)	

Verbindung	[19(CuBr ₂)]
Formel	C ₁₉ H ₁₉ Br ₂ CuN ₃ O ₂ × 2 CH ₄ O
Formelmasse	608.82
Farbe, Form	dunkelgrün, Block
Messtemperatur (K)	173(2)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> (Å)	10.1671(9)
<i>b</i> (Å)	11.4246(9)
<i>c</i> (Å)	20.753(2)
α (°)	90
β (°)	91.897(7)
γ (°)	90
<i>V</i> (Å ³)	2409.2(4)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _{ber.} (g cm ⁻³)	1.678
<i>F</i> ₀₀₀	1220
μ (mm ⁻¹)	4.255
Kristallgröße (mm)	0.19 × 0.17 × 0.15
gemessene Reflexe	23927
unabh. Reflexe	4487 (0.0907)
(<i>R</i> _{int})	
Daten / Restraints / Parameter	4487 / 0 / 286
<i>GOOF</i> (<i>F</i> ²)	0.906
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>))	0.0548, 0.1100
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (alle Daten)	0.1014, 0.1241
höchstes Maximum, tiefstes Minimum	1.070, -1.083
i.d. Restelektronendichtekarte (e Å ⁻³)	

7.3 Publikationsliste

7.3.1 Publikationen in wissenschaftlichen Journalen

1. S. Scheuermann, T. Kretz, H. Vitze, J.W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2590: „Redox-Active *p*-Quinone-Based Bis(pyrazol-1-yl)methane Ligands: Synthesis and Coordination Behaviour“
2. S. Scheuermann, B. Sarkar, M. Bolte, J.W. Bats, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 9385: „Single-Electron Transfer in Palladium-Complexes of 1,4-Naphthoquinone-containing Bis(pyrazol-1-yl)methane Ligands“

7.3.2 Vorträge

1. S. Scheuermann, M. Wagner, Koordinationschemie-Treffen, Berlin, 18.02.-20.02.2007: „*p*-Hydroquinone-Based Ligands: Possible Applications in Materials Science and Catalysis“
2. S. Scheuermann, M. Wagner, Koordinationschemie-Treffen, Erlangen, 22.02.-24.02.2009: „Electron Transfer Processes in Transition Metal Complexes of *p*-Quinone Based Redox-Active Ligands“
3. S. Scheuermann, M. Wagner, Spring 2009 National Meeting & Exposition der American Chemical Society, Salt Lake City, Utah, 22.03.-26.03.2009: „Electron Transfer Processes in Transition Metal Complexes of *p*-Quinone Based Redox-Active Ligands“

7.4 Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Sebastian Stefan Scheuermann
Geburtsdatum	02.07.1980
Geburtsort	Nürtingen
Staatsangehörigkeit	deutsch
Eltern	Dr. Stefan E. Scheuermann und Cordula Scheuermann, geb. Schweizer
Familienstand	ledig

Schulbildung

Juni 2000	Erlangung der allgemeinen Hochschulreife
1993-2000	Gymnasium Philippinum Weilburg (Hessen)
1988-1993	Grund- und Gesamtschule Wallrabenstein (Hessen)
1987-1988	Grundschule Wolfschlugen (Baden-Württemberg)

Wehrersatzdienst

08/2000 - 06/2001	Seniorenwohn- und Pflegeanlage „Lahnblick“ in Villmar an der Lahn
-------------------	---

Studium

Grundstudium	10/2001-09/2003	Goethe-Universität Frankfurt am Main; Studiengang: Chemie (Diplom)
Hauptstudium	09/2003-03/2006	Goethe-Universität Frankfurt am Main; Studiengang: Chemie (Diplom); Diplomprüfungen: 03/2006
	04/2006-09/2006	Diplomarbeit bei Prof. Dr. Matthias Wagner; Titel: „Chinonbasierte Chelatliganden“
Promotion	11/2006-08/2009	Goethe-Universität Frankfurt am Main; Prof. Dr. Matthias Wagner; Titel: „Elektronentransferprozesse in Pd-Komplexen 1,4-Chinon-basierter Bis(pyrazol- 1-yl)methan-Liganden“

7.5 Eidesstattliche Versicherung

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel

**Elektronentransferprozesse in Pd-Komplexen
1,4-Chinon-basierter Bis(pyrazol-1-yl)methan-Liganden**

selbständig angefertigt und mich anderer Hilfsmittel als der in ihr angegebenen nicht bedient habe, insbesondere, dass aus Schriften Entlehnungen, soweit sie in der Dissertation nicht ausdrücklich als solche mit Angabe der betreffenden Schrift bezeichnet sind, nicht stattgefunden haben.

Frankfurt am Main, den 03.08.2009

Sebastian S. Scheuermann