

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	1
1 Einleitung	3
1.1 <i>N</i> -Donor-Liganden.....	3
1.2 Beispiele zweizähliger <i>N</i> -Donor-Liganden	4
1.3 Amidine und Amidinate	8
1.4 Verbrückte Bis(amidinate)	12
2 Zielsetzung	15
3 Verbrückte Rhodium-Bis(amidinate).....	17
3.1 Phenylverbrückte Bis(amidinate)	18
3.1.1 Freie Bis(amidine) 1 & 2	19
3.1.2 Natrium-Bis(amidinate) 3 & 4	22
3.1.3 Rhodium-Komplexe 5 & 6	24
3.2 Alkinverbrücktes Bis(diisopropylphenyl)-Bis(amidinat)	27
3.2.1 Natrium-Bis(amidinat) 7	27
3.2.2 Rhodium-Komplex 8	29
3.3 Ferrocenylverbrücktes Dimesityl-Bis(amidinat)	32
3.3.1 Lithium-Bis(amidinat) 9	32
3.3.2 Rhodiumkomplex 10	35
3.4 Oxalamidinate.....	39
3.4.1 Oxalamidin 13	40
3.4.2 Rhodium Komplex 14	41
3.4.3 Carbonylierung von 14	44
3.5 Monometallische Vergleichsverbindungen 18 & 19	46
3.6 Zusammenfassung	49
4 Katalysestudien	51

4.1 Hydroaminierung/Olefin-Isomerisierung eines Hydroaminierungssubstrats	52
4.2 Versuche bei 74°C	56
4.3 Versuche bei 50°C	58
4.4 Vergleich der Umsätze mit den Metallabständen	61
4.5 Zusammenfassung	63
5 Carbonylierung von 10	65
5.1 Orthometallierungsprodukt 20	65
5.2 Spektroelektrochemische Untersuchungen an 20	70
6 Rhodiumoxalamidinbasiertes Germen	73
6.1 Rhodium-Oxalamidin-Komplex 21	74
6.2 Metallogermen 22	76
6.3 Umsatz von 22 mit $\text{Pd}(\text{PEt}_3)_2(\kappa^2\text{O-ox})$	79
7 Aufbau eines Fluoreszenzfarbstoffs	85
7.1 Synthese und Charakterisierung von 25	86
7.2 Weitere Untersuchungen an 25	92
7.3 Zusammenfassung	97
8 Zusammenfassung	99
9 Experimenteller Teil	103
9.1 Arbeitstechnik	103
9.2 Reagenzien und Lösungsmittel	103
9.3 Analytische und spektroskopische Methoden	104
9.3.1 Quantenmechanische Berechnungen	104
9.3.2 Elementaranalysen	104
9.3.3 Infrarotspektroskopie	104
9.3.4 UV-Vis-Absorptionsspektroskopie	104
9.3.5 Fluoreszenzspektroskopie	105
9.3.6 Kernresonanzspektroskopie	105
9.3.7 Cyclovoltammetrie	105

9.4 Untersuchungen katalytischer Eigenschaften	106
9.5 Kristallstrukturbestimmungen	106
9.6 Abgebildete chemische Strukturen	107
9.7 Dargestellte Verbindungen	107
9.7.1 Darstellung der Ausgangsverbindungen	107
9.7.2 $p\text{-Ph}\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{H}\}_2$ (1)	108
9.7.3 $m\text{-Ph}\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{H}\}_2$ (2)	110
9.7.4 $[p\text{-Ph}\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{Na}\}_2 \cdot 2\text{THF}]_n$ (3)	112
9.7.5 $[m\text{-Ph}\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{Na}\}_2 \cdot 2\text{DME}]_n$ (4)	113
9.7.6 $p\text{-Ph}\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{Rh}(\text{COD})\}_2$ (5)	114
9.7.7 $m\text{-Ph}\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{Rh}(\text{COD})\}_2$ (6)	115
9.7.8 $CC\{\text{C}(\text{NDipp})_2\text{Na}\}_2 \cdot 2\text{THF}$ (7)	116
9.7.9 $CC\{\text{C}(\text{NDipp})_2\text{Rh}(\text{COD})\}_2$ (8)	118
9.7.10 $\text{Fc}\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{Li}\}_2 \cdot 3\text{THF}$ (9)	119
9.7.11 $\text{Fc}\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{Rh}(\text{COD})\}_2$ (10)	121
9.7.12 $(\text{OCN}^+\text{HMes})_2$ (11)	122
9.7.13 $(\text{ClCN}^+\text{Mes})_2$ (12)	123
9.7.14 $\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{H}\}_2$ (13)	124
9.7.15 $\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{Rh}(\text{COD})\}_2$ (14)	125
9.7.16 $\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{Rh}(\text{CO})_2\}_2$ (15)	126
9.7.17 $\text{CH}_3\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{Li}\} \cdot \text{THF}$ (16)	127
9.7.18 $\text{CH}_3\{\text{C}(\text{NDipp})_2\text{Li}\} \cdot \text{THF}$ (17)	128
9.7.19 $\text{CH}_3\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{Rh}(\text{COD})\}$ (18)	129
9.7.20 $\text{CH}_3\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{RuCp}^*\}$ (18b)	130
9.7.21 $\text{CH}_3\{\text{C}(\text{NDipp})_2\text{Rh}(\text{COD})\}$ (19)	131
9.7.22 $\text{Fc}\{\text{C}(\text{NMes})\text{H}_2[\text{Rh}(\text{CO})_2]\}_2$ (20)	132
9.7.23 $[\text{Rh}(\text{COD})\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{H}\}_2](\text{OTf})$ (21)	134
9.7.24 $[\text{Rh}(\text{COD})\{\text{C}(\text{NMes})_2\}_2\text{Ge}(\text{OTf})]$ (22)	136

9.7.25 $[\text{Pd}_2(\text{PEt}_3)_4(\mu\text{-ox})](\text{OTf})_2$ (23) und.....	138
$[[(\text{Rh}(\text{COD})\{\text{C}(\text{NMes})_2\}_2\text{Ge})_2\text{O}]_2[\text{PdCl}]_2](\text{OTf})_2$ (24).....	138
9.7.26 $(\text{CNMes})_2(\text{CN}(\text{C}_6\text{F}_4))_2$ (25).....	139
10 Kristalldaten	141
10.1 $p\text{-Ph}\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{H}\}_2$ (1)	141
10.2 $m\text{-Ph}\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{H}\}_2$ (2).....	142
10.3 $[p\text{-Ph}\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{Na}\}_2 \cdot 2\text{THF}]_n$ (3)	143
10.4 $p\text{-Ph}\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{Rh}(\text{COD})\}_2$ (5).....	144
10.5 $m\text{-Ph}\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{Rh}(\text{COD})\}_2$ (6).....	145
10.6 $\text{CC}\{\text{C}(\text{NDipp})_2\text{Na}\}_2 \cdot 2\text{THF}$ (7)	146
10.7 $\text{CC}\{\text{C}(\text{NDipp})_2\text{Rh}(\text{COD})\}_2$ (8).....	147
10.8 $\text{Fc}\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{Li}\}_2 \cdot 3\text{THF}$ (9).....	148
10.9 $\text{Fc}\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{Rh}(\text{COD})\}_2$ (10)	149
10.10 $\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{Rh}(\text{COD})\}_2$ (14)	150
10.11 $\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{Rh}(\text{CO})_2\}_2$ (15).....	151
10.12 $\text{CH}_3\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{Rh}(\text{COD})\}$ (18).....	152
10.13 $\text{CH}_3\{\text{C}(\text{NDipp})_2\text{Rh}(\text{COD})\}$ (19).....	153
10.14 $\text{Fc}\{\text{C}(\text{NMes})\text{H}_2[\text{Rh}(\text{CO})_2]\}_2$ (20)	154
10.15 $[\text{Rh}(\text{COD})\{\text{C}(\text{NMes})_2\text{H}\}_2](\text{OTf})$ (21)	155
10.16 $[\text{Rh}(\text{COD})\{\text{C}(\text{NMes})_2\}_2\text{Ge}(\text{OTf})]$ (22).....	156
10.17 $[\text{Pd}(\text{Et}_3\text{P})_2(\mu\text{-ox})](\text{OTf})_2$ (23).....	157
10.18 $[[(\text{Rh}(\text{COD})\{\text{C}(\text{NMes})_2\}_2\text{Ge})_2\text{O}]_2[\text{PdCl}]_2](\text{OTf})_2$ (24)	158
10.19 $(\text{CNMes})_2(\text{CN}(\text{C}_6\text{F}_4))_2$ (25)	159
11 Anhang	161
11.1 Anpassungsfunktionen der Katalysen bei 50°C	161
11.2 Simulation des ^{13}C -NMR-Spektrums vom 25	165
11.3 $\text{PhN}\{\text{C}(\text{NPh})_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}\}_2$ (26) und $[\text{Et}_2\text{P}\{\text{C}(\text{NPh})_2\text{Li} \cdot \text{THF}\}]_2$ (27).....	167
11.4 Kristalldaten von $\text{PhN}\{\text{C}(\text{NPh})_2\text{Li} \cdot 2\text{THF}\}_2$ (26).....	169

11.5 Kristalldaten von $[\text{Et}_2\text{P}\{\text{C}(\text{NPh})_2\text{Li}\cdot\text{THF}\}]_2$ (27)	170
12 Danksagungen	171
13 Lebenslauf	177
14 Liste der Publikationen.....	179
15 Literaturverzeichnis.....	181