

Technische Universität München
Institut für Technische Chemie
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe

Pyrazolderivate, deren Synthesestufen und Kupfer-Komplexe
– Beiträge zur Herstellung neuer Materialien

Anna-Katharina Pleier

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Oskar Nuyken
2. Univ.-Prof. Dr. Werner R. Thiel,
Technische Universität Chemnitz

Die Dissertation wurde am 24.05.2002 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 13.06.2002 angenommen.

Für meine Eltern,
Julia und Jens.

Diese Arbeit ist entstanden in der Zeit von Januar 1999 bis Mai 2002 an der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München und an der Professur für Biophysikalisch-Anorganische Chemie der Technischen Universität Chemnitz.

Mein besonderer Dank gilt

Herrn Prof. Dr. W. R. Thiel

und

Herrn Prof. Dr. O. Nuyken

für die interessante Themenstellung, für das mir entgegen gebrachte Vertrauen und für die fortwährende Unterstützung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. W. R. Thiel danke ich insbesondere für die hilfreichen Anregungen, Diskussionen und nicht zuletzt für die mir gewährte Freiheit bei der Bearbeitung dieses Themas.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungen	III
1 Einleitung	1
1.1 Kontrollierte radikalische Polymerisation mit Kupfer-Katalysatoren	2
1.2 Supramolekulare Chemie mit Wasserstoffbrückenbindungen	8
2 Ligandsynthesen	11
2.1 Koordinationschemie des Pyrazols als Motivation	11
2.2 Pyrazol, Derivate und der Weg dahin	14
2.2.1 Ein schnellerer Zugang zu 1-Aryl-3-dimethylamino-2-propen-1-onen	16
2.2.2 Exkurs: Schnelle Chromen-4-onsynthese	24
2.2.3 Pyrazolsynthese aus 1-Aryl-3-dimethylamino-2-propen-1-onen	25
2.3 2-(3-Pyrazolyl)pyridine und Derivate	27
2.3.1 Unsubstituiertes 2-(3-Pyrazolyl)pyridin	29
2.3.2 In 5-Position substituierte 2-(3-Pyrazolyl)pyridine	29
2.3.3 In 4-Position substituierte 2-(3-Pyrazolyl)pyridine	34
2.3.4 N-substituierte 2-(3-Pyrazolyl)pyridine	34
2.4 Oxazolinderivate	37
3 Kupfer(I)-Komplexe der 2-(3-Pyrazolyl)pyridine	40
3.1 Komplexe von N-substituierten 2-(3-Pyrazolyl)pyridin-Derivaten	41
3.2 Kupfer(I)-Komplexe von S-4-Isopropyl-2-(pyridin-2-yl)oxazolin	43
3.3 Komplexe von N-unsubstituierten 2-(3-Pyrazolyl)pyridin-Derivaten	44
3.4 Kupfer(I)-Komplexe mit tridentaten 2-(3-Pyrazolyl)pyridin-Liganden	53
3.5 Aussagen zur Stabilität der Kupfer(I)-Komplexe anhand von Struktur- untersuchungen an zwei homobimetallischen Kupfer-Komplexen	55
4 Katalyse – kontrollierte radikalische Polymerisation	63
4.1 Erwartete Substituenteneinflüsse bei der Polymerisationsaktivität	64
4.2 Erste Ergebnisse der ATRP mit N-alkylsubstituierten Bis[2-(3- pyrazolyl)pyridin]kupfer(I)hexafluorophosphaten	65
4.3 Polymerisation mit Bis[(S)-4-isopropyl-2-(pyridin-2-yl)-2-oxazolin]- kupfer(I)hexafluorophosphat	67
4.4 Ergebnisse der ATRP mit neuen Mono- und Bis[2-(3-pyrazolyl)pyridin]- kupfer(I)-Komplexen	68
4.5 Cyclovoltammetrische Untersuchungen – Vergleich und Versuch einer Voraussage für die Polymerisationsaktivität der Bis[2-(3-pyrazolyl)pyridin]kupfer(I)-Komplexe	70

5	Supramolekulare Chemie	77
5.1	Wasserstoffbrücken – Konzepte, Synthesen, Strukturen	77
5.2	Anwendungsgebiete supramolekularer Materialien	82
5.3	Weshalb supramolekulare Chemie?	85
5.3.1	1-Aryl-3-dimethylamino-2-propen-1-one	86
5.3.2	Pyrazolderivate	90
5.3.3	Kokristallisation von 1,3,5-Tris(3-dimethylamino-1-oxopropen-2-yl)benzol mit verschiedenen Donoren	96
6	Zusammenfassung	106
6.1	Materialien durch kontrollierte radikalische Polymerisation – ATRP	106
6.2	Supramolekulare Chemie	111
7	Experimenteller Teil	113
7.1	Allgemeine Arbeitstechnik	113
7.2	Ligandsynthesen	116
7.2.1	Ausgangsverbindungen	116
7.2.2	Synthese der Dimethylaminopropenone	117
7.2.3	Synthese weiterer Edukte für die Pyrazole	120
7.2.4	Synthese der Pyrazole	124
7.2.5	<i>N</i> -unsubstituierte 2-(3-Pyrazolyl)pyridinderivate	127
7.2.6	Alkylierung von 2-(3-Pyrazolyl)pyridinen	131
7.2.7	<i>S</i> -4-Isopropyl-2-(pyridin-2-yl)-2-oxazolin	137
7.3	Komplexsynthesen	138
7.3.1	Ausgangsverbindung	138
7.3.2	Bis[2-(3-pyrazolyl)pyridin]kupfer(I)tetrafluoroborate	138
7.3.3	Bis[2-(3-pyrazolyl)pyridin]kupfer(I)hexafluorophosphate	142
7.4	Synthese und Charakterisierung der supramolekularen Verbindungen	147
7.4.1	Kokristallisation von 1,3,5-Tris(3(5)-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)benzol mit Wasser	147
7.4.2	Kokristallisation von 1,3,5-Tris(3(5)-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)benzol mit Hydrochinon	148
7.4.3	Kokristallisation von 1,3,5-Tris(3(5)-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)benzol mit 4,4'-Dihydroxybiphenyl	149
7.5	Anhang I – Kristallografische Daten	150
7.6	Anhang II – Verbindungsübersicht	162
8	Literaturverzeichnis	170

Abkürzungen

Å	Angström
Abb.	Abbildung
ACN	Acetonitril
APCI-TOF	Atmospheric Pressure Chemical Ionisation – Time Of Flight
ATRA	Atom Transfer R adical A ddition
ATRP	Atom Transfer R adical P olymerization
beob.	beobachtet
ber.	berechnet
bipy	2,2'-Bipyridin
CI	Chemical Ionisation
CP-MAS	Cross Polarisation-Magic Angle Spinning
CV	Cyclovoltammetrie
cy	Cyclohexyl-, C ₆ H ₁₁
d	Tag(e)
□	chemische Verschiebung
DCM	Dichlormethan
E	Potential
□E	Differenz von Reduktions- und Oxidationsvorgang
EA	Elementaranalyse
EI	Electron Impact
eq.	Äquivalente
ESI-TOF	Electron Spray Ionisation – Time Of Flight
Et	Ethyl
FAB	Fast Atom Bombardment
Fc	Ferrocen
GC	Gaschromatografie
GC-MS	Gaschromatografie mit massenselektivem Detektor
gem.	gemessen
h	Stunde(n)
HMTEA	1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetramin

Hz	Hertz
ⁱ Pr	Isopropyl, CH(CH ₃) ₂ -
IR	Infrarotspektroskopie
k	Ratenkonstanten
L	Ligand
λ	Wellenlänge
M	Alkenmonomer
Me	Methyl, CH ₃ -
min	Minute(n)
M _n	Zahlenmittel
MS	Massenspektrometrie
MW	Mikrowelle
M _w	Gewichtsmittel
M _w /M _n	Polydispersitätsindex
NHE	Normal Hydrogen Electrode
P _i	Polymer
PMDETA	<i>N,N,N',N',N''</i> -Pentamethyldiethylendiamin
ppm	Parts per Million
py	Pyridinyl-, C ₅ H ₄ N
pz	Pyrazolyl-, C ₃ H ₃ N ₂
RT	Raumtemperatur
SCE	Standard Calomel Electrode
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethylendiamin
^t Bu	Tertiär-Butyl, C(CH ₃) ₃ -
W	Watt

1 Einleitung

In unserer heutigen, von Konsum geprägten Welt ist die Entwicklung neuer Materialien von vorrangiger Bedeutung. Der Wunsch nach leistungsfähigeren Produkten, die zugleich umweltfreundlich und langlebig sein sollen, erfordert eine Steigerung der Leistungsfähigkeit der verwendeten Werkstoffe. Vorbei sind die Zeiten, in denen nach immer neuen Polymeren gesucht wurde^[1]. Heute ist der wichtigste Ansatzpunkt die Verbesserung oder Anpassung vorhandener Polymere^[2]. Aber auch die Entwicklung neuer Werkstoffe ist ein Weg zum Erfolg, wobei man sich allerdings meist bekannter Einzelkomponenten bedient.

Gerade Kunststoffe werden nicht mehr neu *erfunden*, sondern es werden neue Einsatzgebiete für vorhandene Kunststoffe *gefunden*, oft auch durch einfache Funktionalisierung von verfügbaren Polymeren^[1,3]. Noch vor 20 Jahren wurde in der Automobilindustrie für die Herstellung von Kraftwagen bis zu 80 % Stahl und Aluminium verwendet, Kunststoffe machten nur einen verschwindend kleinen Teil der eingesetzten Werkstoffe – von unter 10 % – aus. Heute dagegen sind Automobile ein Paradebeispiel für den Einsatz neuartiger weiter entwickelter Hochleistungskunststoffe^[4].

Beispielhaft ist auch die Weiterentwicklung von Polypropylen und Polyethylen durch veränderte Polymerisationsprozesse. Anfangs wurden Ethylen und Propylen, billige Edukte, gewonnen aus der Erdölverarbeitung, nach dem Verfahren der ICI^[5] polymerisiert. Erst in den 50er Jahren wurden durch *Ziegler* und *Natta* katalytische Verfahren entwickelt^[6]. Die Polymerisation nach diesem heterogenen *Ziegler-Natta*-Verfahren hatte zwar wegen des geringeren Betriebsdrucks technische Vorteile gegenüber dem ICI-Verfahren, eine Einflussnahme auf die Polymereigenschaften war allerdings auch hier eingeschränkt. In den folgenden Jahren wurde intensiv an heterogenen Systemen für die Ethylen- und Propylen-Polymerisation gearbeitet^[7], aber keine Verbesserung brachte solch eine beeindruckende Veränderung in Bezug auf die Eigenschaften der Polymere, wie die in den 80er Jahren von *Brintzinger* entwickelte homogene Metallocen-katalysierte Polymerisation von Propylen^[8]. Er konnte erstmals hoch isotaktisches Polypropylen herstellen, das völlig neue Eigenschaften offenbarte.

Polymere mit neuartigen Materialeigenschaften herzustellen und die Elementarschritte der Polymerisation zu verstehen, war eine Zielsetzung der vorliegenden Arbeit.

Die Arbeit gliedert sich in zwei Abschnitte. Der erste, größere Teil beschäftigt sich mit der Entwicklung geeigneter Kupfer-Komplexe zum Einsatz in der Polymerisations-Katalyse, um durch kontrollierte radikalische Polymerisation von bekannten Monomeren den Weg zu neuartigen Materialien zu ebnen. Der zweite Abschnitt befasst sich mit polymeren Materialien, die durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden.

1.1 Kontrollierte radikalische Polymerisation mit Kupfer-Katalysatoren

Die radikalische Polymerisation stellt die wichtigste Methode zur Herstellung von Polymeren dar^[9]. Die Polymerisation wird thermisch, fotochemisch, durch Redoxsysteme oder durch andere Radikalbildner initiiert. Einmal gestartet, wird die Reaktion durch die sukzessive Anlagerung von Monomermolekülen an die gebildeten Radikale fortgesetzt. Innerhalb von Sekundenbruchteilen werden die wachsenden Makroradikale zu einer Kette fortgepflanzt. Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit und der geringen Selektivität der gebildeten Radikale ist die radikalische Polymerisation relativ unempfindlich gegenüber Verunreinigungen des Monomers. Schon mit kleinen Umsätzen werden hohe Molmassen erzeugt, und die radikalische Polymerisation lässt sich auch leicht steuern, etwa durch Zusätze oder die Reaktionstemperatur. Der größte Vorteil der radikalischen gegenüber den ionischen Polymerisationen liegt in der Fülle der verwendbaren Monomere (vgl. Abb. 1–1). Während die Monomere bei der anionischen Polymerisation stets elektronenziehende Gruppen enthalten müssen und bei der kationischen Polymerisation stets elektronendonierende Gruppen, wie z. B. Olefinverbindungen mit elektronenreichen Substituenten, Verbindungen mit Heteroatomen oder Heterogruppen an der Doppelbindung, muss die radikalische Polymerisation nicht zwischen elektronenreichen oder elektronenarmen Monomeren unterscheiden. Wegen der Instabilität der aktiven Spezies wird die kationische Polymerisation trotz der größeren Anzahl an geeigneten Monomeren weniger häufig eingesetzt als die anionische Polymerisation. Diese hat wiederum gegenüber der radikalischen Polymerisation den großen Nachteil, dass sie teure Lösungsmittel und Initiatoren erfordert, und durch den ionischen Charakter gegenüber jeglichem Einfluss von Wasser oder Sauerstoff extrem empfindlich ist.

Radikalische Polymerisation	(An-)Ionische Polymerisation
<p>Startreaktion:</p> <p>Initiation</p> $I \xrightarrow{k} 2 R \cdot$ <p>Monomeranlagerung</p> $R \cdot + M \longrightarrow P_1 \cdot$ <p>Rekombination</p> $2 R \cdot \longrightarrow R-R$ <p>Wachstumsreaktion:</p> $P_n \cdot + M \xrightarrow{k_w} P_{n+1} \cdot$ <p>Übertragungsreaktion:</p> $P_n \cdot + H-P_m \xrightarrow{k_{\ddot{u}}} H-P_n + P_m \cdot$ <p>Abbruchreaktion:</p> <p>Rekombination</p> $P_n \cdot + P_m \cdot \xrightarrow{k_{a,r}} P_{n+m}$ <p>Disproportionierung</p> $P_n \cdot + P_m \cdot \xrightarrow{k_{a,d}} P_n + P_m$	<p>Startreaktion:</p> <p>Initiation</p> $I + Li^0 \longrightarrow I^{\ominus} + Li^{\oplus}$ <p>Monomeranlagerung</p> $I^{\ominus} + M \longrightarrow I-M_1^{\ominus}$ <p>Rekombination findet im Idealfall nicht statt</p> <p>Wachstumsreaktion:</p> $I-M_1^{\ominus} + M \longrightarrow I-M_{n+1}^{\ominus}$ <p>Übertragungsreaktion:</p> <p>Im Idealfall keine</p> <p>Abbruchreaktion:</p> <p>Bsp.:</p> $I-M_1^{\ominus} + H_3C-OH \longrightarrow I-MH + H_3C-O^{\ominus}$ <p>Lebende Polymere, wenn neues Monomer dazukommt, wird es weiter eingebaut. Die erzwungene Abbruchreaktion kann zur Endgruppenfunktionalisierung genutzt werden.</p>

Abb. 1-1 Gegenüberstellung: Radikalische Polymerisation und Ionische Polymerisation

Unschlagbarer Vorteil der ionischen Polymerisationen gegenüber der radikalischen Polymerisation ist jedoch die Möglichkeit, das Polymer Schritt für Schritt aufzubauen. Man bezeichnet dies als lebende Polymerisation und kann damit sowohl die Kettenlänge als auch die Molmasse, und in bestimmten Fällen sogar die Stereospezifität des entstehenden Polymers kontrollieren. Solche Polymere enthalten Ketten einheitlicher Länge. Sie haben also eine sehr enge Molekulargewichtsverteilung, d. h. einen kleinen Polydispersitätsindex. Dieser große Nachteil der radikalischen gegenüber der ionischen Polymerisation beruht auf den vielfältigen Abbruch- und Übertragungsreaktionen, die die wachsenden Radikale eingehen können.

Tab. 1–1 Vergleich der Polymerisationsarten mit Vor- und Nachteilen; ✓ = gut; ✗ = schlecht

Radikalische Polymerisation	Kontrollierte radikalische Polymerisation – Kombination der positiven Eigenschaften
<ul style="list-style-type: none"> ✓ unempfindlich gegenüber Verunreinigungen ✓ Reaktion in wässrigen Medien ✓ leichte Copolymerisation ✓ hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten ✓ hohe Regioselektivität ✗ hohe Polydispersitätsindizes ✗ geringe Stereoselektivität 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ unempfindlich gegenüber Verunreinigungen ✓ leichte Copolymerisation ✓ hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten ✓ hohe Regioselektivität ✓ niedrige Polydispersitätsindizes ✓ hohe Stereoselektivität ✓ Reaktion in wässrigen Medien ?
Kontrollierte (ionische) Polymerisation <ul style="list-style-type: none"> ✓ leichte Copolymerisation ✓ niedrige Polydispersitätsindizes ✓ hohe Stereoselektivität ✓ hohe Regioselektivität ✗ niedrige Reaktionsgeschwindigkeiten ✗ empfindlich gegenüber Verunreinigungen 	

Würde man die Vorteile der ionischen Polymerisationen mit den Vorteilen der radikalischen Polymerisation vereinen (vgl. Tab. 1–1), könnte man bekannte Polymere mit neuen Materialeigenschaften herstellen. D. h. wenn man die Vielfalt der verwendbaren Monomere, wie sie der radikalischen Polymerisation zu Verfügung steht, ausnutzen, und zusätzlich gegen Verunreinigungen unempfindliche und kontrollierte Polymerisationen durchführen könnte, stünden dadurch eine große Anzahl von Polymeren mit neuen Materialeigenschaften zur Verfügung.

Es gibt für die kontrollierte radikalische Polymerisation mehrere Ansätze. Es ist prinzipiell notwendig, die Radikale langlebiger zu machen und außerdem die Radikalkonzentration niedrig zu halten. Das kann man auf verschiedene Weise verwirklichen. Man kann z. B. durch das verwendete Lösungsmittel Einfluss auf die Solvatisierung des Radikals nehmen und durch den so genannten „Käfig“-Effekt die effektive Radikalkonzentration erniedrigen. Eine weitere Methode, die Radikalkonzentration niedrig zu halten liegt in der Verwendung von Verzögerern^[9,10]. Diese haben die Eigenschaft als Initiator und gleichzeitig als Radikalfänger zu fungieren. Sobald dieses Abfangen der

Radikale, die Abbruchreaktion, reversibel ist, können die Ketten bei niedriger Radikalkonzentration weiter wachsen. So genannte **Iniferter**-Moleküle (*initiation, transfer, terminate*) sind zusätzlich noch Radikalüberträger. Diese Polymerisationen sind allerdings langsam und liefern gleichwohl breite Molmassenverteilungen^[9].

Ein entscheidender Fortschritt bei der Kontrolle der Radikalbildung wurde durch das Zufügen von langlebigen nicht initiierenden Monoradikalen, wie z. B. TEMPO (2,2,6,6-Tetramethyl-1-piperidinyloxy) gemacht (vgl. Abb. 1–2). Entscheidend für den Reaktionsfortschritt ist, dass diese langlebigen Radikale mit den Makroradikalen *reversibel* kombinieren, bevor die Makroradikale irreversibel auf sonstige Weise kombinieren oder disproportionieren. Diese Methode ist allerdings stark beschränkt, einerseits durch die ausschließliche Verwendung von Styrol und andererseits durch die niedrigen Reaktionsgeschwindigkeiten sowie die geringen Molmassen^[9].

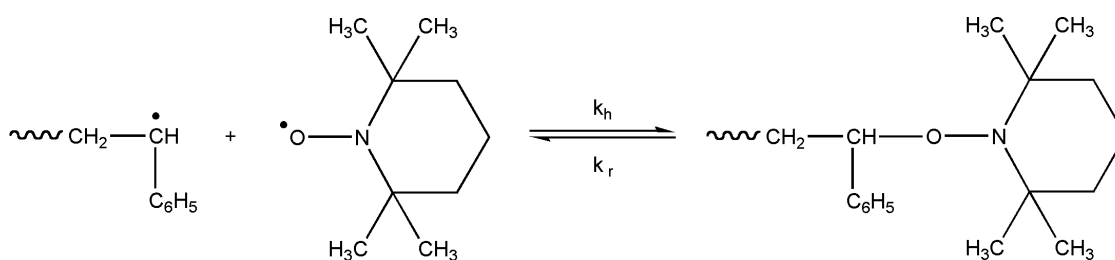
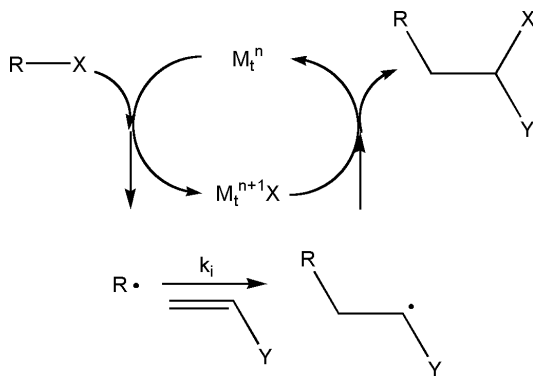


Abb. 1–2 Kontrolle mit TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy)

Ein neuerer Ansatz ist die gezielte Herstellung von Radikalpaaren, die, sofern keine Monomere in die Kette eingebaut werden, rekombinieren und in einen schlafenden Zustand verfallen, bis sie erneut aktiviert werden. Hier spielt die so genannte ATRP (atom transfer radical polymerization) eine herausragende Rolle. Die ATRA (atom transfer radical addition) ist eine in der organischen Synthese bereits bekannte Methode, um C-C-Einfachbindungen zu knüpfen. Die ATRP ist nichts Anderes als das Aneinanderreihen von einzelnen radikalischen Atom-Übertragungsreaktionen (ATRA)^[11], wie in Abb. 1–3 dargestellt.

a) **Atom Transfer Radical Addition, ATRA**



b) **Von ATRA zu ATRP (Atom Transfer Radical Polymerisation)**

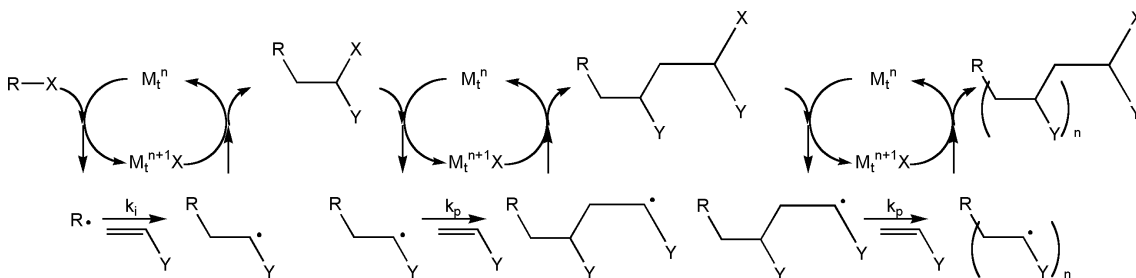


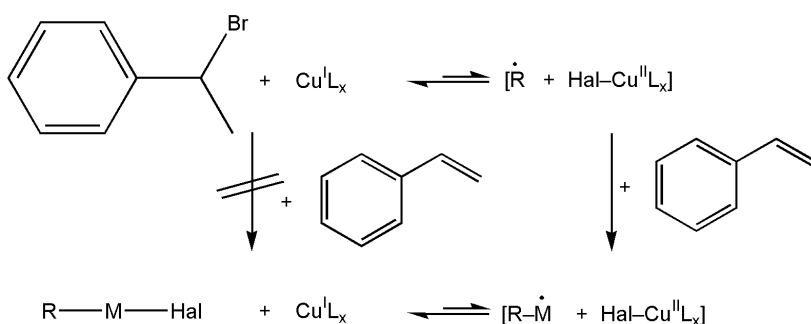
Abb. 1–3 a) Einzel-Übertragungsschritte zur ATRP; b) ATRP aus ATRA^[11]

Das allgemeine Konzept der kontrollierten radikalischen Polymerisation beruht auf der Aktivierung einer schlafenden Spezies (dormant species) durch homolytische Spaltung einer Bindung. Es wird ein Radikalpaar gebildet, von dem ein Partner *nicht* in der Lage ist, die Polymerisation zu starten. Wichtig ist hierbei, dass die homolytische Bindungsspaltung reversibel ist. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der Polymerisation und die Reversibilität der Bindungsspaltung sind erforderlich, um die Konzentration der freien Radikale gering zu halten. Durch die geringe Radikalkonzentration werden Abbruchreaktionen unwahrscheinlich. Durch die Reversibilität und den schnellen Austausch (Radikal – schlafende Spezies) wird zusätzlich die Wahrscheinlichkeit erhöht, dass das Kettenwachstum jeder einzelnen Polymerkette in gleichem Maße abläuft, wodurch bei nahezu gleichen Molekulargewichte der Polymerketten und damit eine enge Molekulargewichtsverteilung erreicht werden^[12].

Matyjaszewski hat 1995 erstmals Kupfer-Komplexe des 2,2'-Bipyridins eingesetzt, um eine ATRP zu initiieren. Als schlafende Spezies wird eine benzolische Halogenverbindung verwendet. Durch den Kupfer(I)-Komplex wird der Halogensubstituent homolytisch von der schlafenden Spezies unter Bildung eines Kupfer(II)-Halogeno-Komplexes

abstrahiert. Das Monomer reagiert dann mit dem entstandenen Benzylradikal. Offensichtlich findet der Monomereinbau nur statt, wenn die schlafende Spezies bereits in ein Radikalpaar gespalten wurde, und damit ein aktives Radikal zur Verfügung steht^[13]. Das Makroradikal steht in einem schnellen Austausch mit der „wachsenden“ schlafenden Spezies (vgl. Abb. 1–4). Das Makroradikal kann einfach von dem gebildeten Kupfer(II)-Komplex das Halogen wieder abstrahieren und in den „Schlaf“ zurückkehren. Durch das vorliegende Gleichgewicht werden die Monomermoleküle langsam und gleichmäßig an das wachsende Radikal addiert.

Initiationsschritt



Kettenwachstum

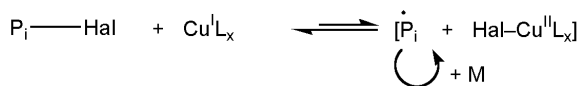


Abb. 1–4 Initiation und Kettenwachstum in der ATRP

Auf diese Weise konnten sehr einheitliche Polymere erhalten werden. Im Falle der von *Matyjaszewski* eingesetzten Kupfer(I)-Bipyridin-Komplexe lag der Polydispersitätsindex bei der Polymerisation von Styrol oder Methylmethacrylat bei einem durchschnittlichen Molekulargewicht von etwa 10^5 unter 1.5. Man spricht erst bei Polymeren mit einer Polydispersität < 1.5 von kontrollierten Polymerisationen. Denn bei geeigneter Reaktionsführung ist auch mit gewöhnlichen radikalischen Polymerisationen ein durchschnittlicher Polydispersitätsindex von 2 zustande zu bringen.

Die Systeme von *Matyjaszewski* haben durch die Verwendung von 2,2'-Bipyridin einen entscheidenden Nachteil. Üblicherweise möchte man durch Veränderung des Liganden mithilfe von Substituenten auf die Reaktivität, d. h. auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Selektivität, Einfluss nehmen. Mit 2,2'-Bipyridin-Liganden lässt sich jedoch nur sehr aufwändig eine Struktur-Wirkungsbeziehung aufstellen. Bipyridin-Deri-

vate sind teuer. Das liegt vor allem daran, dass es eines großen synthetischen Aufwands bedarf, Substituenten am Bipyridin einzuführen.

Deshalb hat *Matyjaszewski* bereits 1997 neue Liganden präsentiert, die leichter zugänglich sind als die Bipyridin-Liganden. Er setzte bei der Polymerisation einfache Amine wie TMEDA, PMDETA und HMTEA ein^[14].

Die in dieser Arbeit für den Einsatz in der ATRP entwickelten Liganden sollten einfach zu synthetisieren und zusätzlich einfach zu substituieren sein. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu Pyridinen/Bipyridinen wurde hierbei auf Pyrazolyl-Verbindungen, insbesondere 2-(3-Pyrazolyl)pyridine, zurückgegriffen (Kap. 2.2.3 bzw. 2.3).

Ziel war die Synthese geeigneter Pyrazolyl-Liganden, wobei bekannte Synthesewege – unter Anwendung moderner Synthesemethoden – optimiert werden sollten, und die Darstellung der entsprechenden Kupfer(I)-Komplexe, sowie deren Anwendung in der kontrollierten radikalischen Polymerisation.

1.2 Supramolekulare Chemie mit Wasserstoffbrückenbindungen

Die Natur bedient sich seit jeher supramolekularer Strukturen und Konzepte, z. B. bei Proteinen. Ein grundlegendes Konzept vieler biologischer Prozesse liegt in der Fähigkeit der molekularen Erkennung und der Bildung von maßgeschneiderten komplexen Verbindungen. In den meisten Fällen werden eine oder mehrere kleine Moleküle an einer spezifischen Domäne in einer hochmolekularen Verbindung fixiert, z. B. bei der Substratbindung an Enzyme. In der chemischen Forschung werden solche supramolekularen Konzepte hingegen erst seit etwa 35 Jahren genutzt. Spätestens seit *Cram*, *Lehn* und *Pedersen* 1987 den Nobelpreis für ihre Arbeiten auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie erhielten, herrscht ein regelrechter Wettlauf um neue Strukturen, Materialien und deren neuartige Eigenschaften^[15].

Will man supramolekulare Chemie allgemein definieren, so geht man davon aus, dass es sich um organisierte Regime hoher Komplexität handelt, die sich durch Zusammenlagerung zweier oder mehrerer chemischer Komponenten bilden und durch intermolekulare Kräfte zusammengehalten werden^[16]. Diese Assoziation kann auf zwei Arten geschehen. Einmal indem sich Supermoleküle, also definierte Einzelmoleküle, bilden, wie beispielsweise Dendrimere. Oder, indem sich mehrere Moleküle zu Überstrukturen,

also Übermolekülen, zusammenlagern, vergleichbar mit Domänen, also der Quartärstruktur von Proteinen.

Intermolekulare Kräfte sind in dieser Definition sehr allgemein gehalten, sodass man darunter jegliche Art von Bindung oder Wechselwirkung, also sowohl kovalente Bindungen als auch nicht-kovalente Bindungen, verstehen kann, die Grenzen sind fließend. Als Beispiel für kovalente Wechselwirkungen zwischen den Molekülen dienen die Carcerand-Verbindungen von *Cram*. *Cram* verknüpfte zwei Cavitanden über die Seitenkette, wodurch ein kugelförmiges Riesenmolekül gebildet wurde. Dieses Riesenmolekül umschließt einen solch großen Hohlraum, dass darin kleine organische Moleküle oder anorganische Ionen oder beides eingeschlossen werden können. Wenn ein anorganisches Ion eingeschlossen ist, ist zusätzlich zur kovalenten Wechselwirkung natürlich auch noch eine ionische oder koordinative Wechselwirkung im Gesamtmolekül vorhanden^[17] (vgl. Abb. 1–5, 1–6).

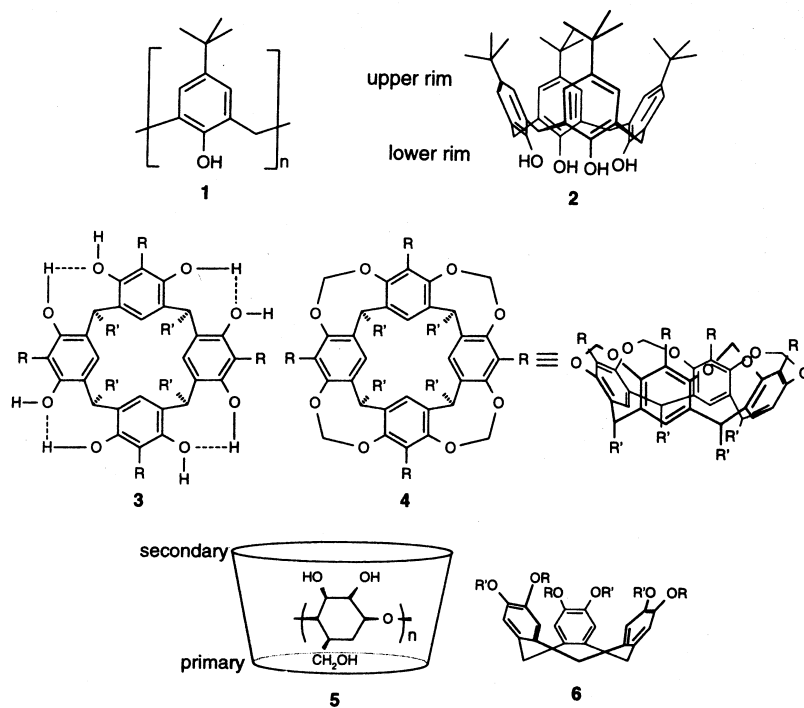


Abb. 1–5 Carcerand-Verbindungen^[17].

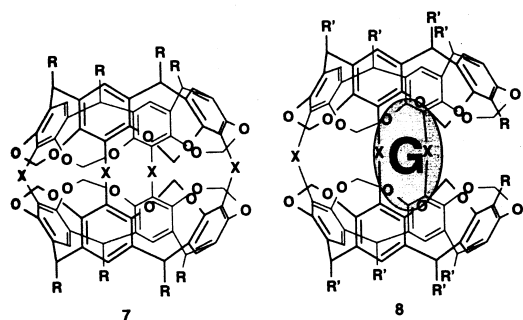


Abb. 1–6 Carcerand-Verbindung mit eingeschlossenem Gast (schematisch) [17]

Als interessanter, vielseitiger und leichter synthetisierbar haben sich jedoch die Verbindungen erwiesen, die durch nicht-kovalente Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Häufig unterliegen nicht-kovalente Synthesen der Selbst-Organisation. Zusammengehalten durch koordinative Bindungen, Coulomb-Wechselwirkungen oder die schwächeren Wasserstoffbrückenbindungen, können mit einfachen Mitteln Materialien erzeugt werden, die völlig andere Eigenschaften haben, als entsprechende kovalent gebundene Riesenmoleküle, wie z. B. Polymere. Aufgrund der schwächeren Wechselwirkung eröffnen gerade koordinative Bindungen oder Wasserstoffbrückenbindungen neue synthetische Möglichkeiten, wie die Synthese molekularer Schalter oder den Zugang zu molekularen Motoren^[18]. Die Möglichkeiten der Anwendung sind fast noch vielfältiger als die Unmenge der Strukturen, die über dieses Synthesekonzept hergestellt werden können. So werden supramolekulare Verbindungen in Anwendungsbereichen wie Flüssigkristallen^[19], molekulare Magneten ^[20], molekulare Drähte ^[21] oder in der nicht linearen Optik^[22] angetroffen.

Das Konzept der kooperativen Wasserstoffbrückenbindungen wurde auch in der vorliegenden Arbeit aufgegriffen. Zwischenprodukte der 2-(3-Pyrazolyl)pyridin-Synthese wurden als gute Wasserstoffbrückenbildner identifiziert. In der vorliegenden Arbeit sollen neue Strukturen erzeugt werden, die durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft werden. Leitgedanke dieser Arbeiten war die Entwicklung molekularer Redoxschalter.

2 Ligandsynthesen

Der Pyrazolring ist ein in der Natur häufig vorkommendes Fragment, das auch in vielen kommerziellen pharmazeutischen oder agrochemischen Produkten, aber genauso in Farbstoffen vorzufinden ist^[1]. Als Beispiele seien das entzündungshemmende und fiebersenkende Schmerzmittel Difenamizol (Abb. 2–1 a)) und das Herbizid Difenzoquat (Abb. 2–1 b)) genannt.

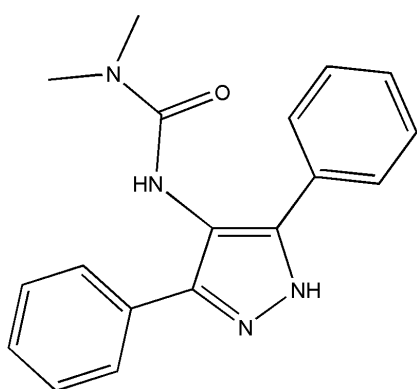


Abb. 2–1 a) Difenamizol

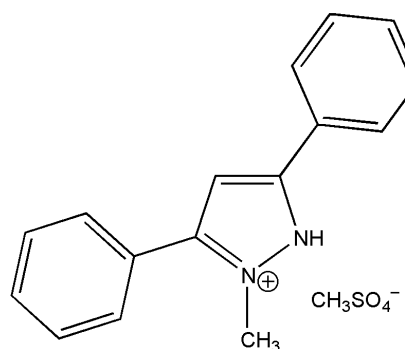


Abb. 2–1 b) Difenzoquat

2.1 Koordinationschemie des Pyrazols als Motivation

Durch sein freies Elektronenpaar ist organisch gebundener Stickstoff ein guter Donor für die Bildung von Metallkomplexen. Ist das Stickstoffatom zusätzlich in einem aromatischen Ringsystem fixiert, bieten sich zahlreiche Möglichkeiten der Metallkoordination. So unterscheidet man 1. monodentate und verbrückende einfache Ringe, 2. einfache Ringsysteme mit zusätzlichen stickstoffhaltigen Substituenten, 3. chelatisierende Liganden mit zwei oder mehr heterocyclischen Ringen, und 4. chelatisierende, kondensierte heterocyclische Ringsysteme.

Die Koordinationsfähigkeit dieser stickstoffhaltigen Liganden lässt sich allerdings nicht einfach über die Basizität der Ringsysteme abschätzen. Vielmehr sind daran auch sterische Effekte der Liganden beteiligt. Zusammenfassend kann man davon ausgehen, dass alle heterocyclischen Stickstoffatome, die ein nicht konjugiertes Elektronenpaar zur Verfügung stellen, sofern sie nicht stark durch sterische Effekte gehindert sind, als

Donor für Metallionen fungieren können. Azole können sowohl als Neutalmoleküle als auch als Anionen, z. B. dem Pyrazolat-Anion, an Metallzentren koordinieren.

Pyrazol bietet als einfacher Ring die Möglichkeit, sowohl mono- und bidentat als auch verbrückend an Metallzentren zu binden. Jedoch sind monodentate Pyrazolate als Liganden aufgrund ihrer Tendenz, *zwei* Metallzentren zu verbrücken, wenig verbreitet. Als Beispiel einer exobidentaten Koordination findet sich der Tris(pyrazolatogold)-Komplex (vgl. Abb. 2–2 a). Umfangreich sind die Arbeiten über den Einsatz von Pyrazolyboraten in der Koordination an Metallionen. Mit diesen Liganden haben sich *Trofimenko* und Mitarbeiter umfassend befasst^[2]. Inzwischen gibt es zahllose Beispiele für die Koordination von solchen Polypyrazolyboraten^[3], aber auch von anderen Pyrazolat-Liganden. Vor gut zwanzig Jahren gelang es, einen Komplex darzustellen, in dem das Pyrazolat über die *beiden* Stickstoffatome, also η^2 , an das Metallzentrum gebunden ist^[4]. Seit 1997 sind erstmals homoleptische Pyrazolatokomplexe des Titan und des Tantal synthetisiert worden, in denen das Pyrazol ausschließlich η^2 gebunden sind. Diese Komplexe sind als molekulare Vorstufen für die CVD (Chemical Vapor Deposition)^[5] interessant.

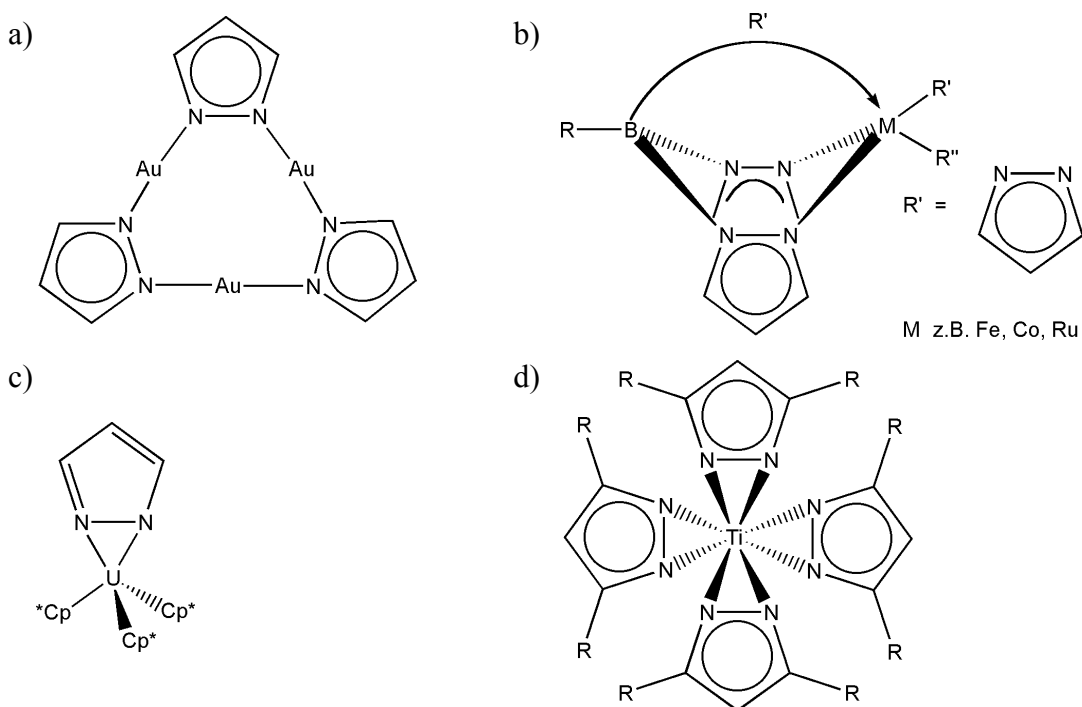


Abb. 2–2 Pyrazolate als Liganden^[4,5,6,]: a) Goldpyrazolato-Komplex, b) Scorpionatligand, c) η^2 gebundener Pyrazolato-Uran-Komplex, d) homoleptischer Titan-tetrapyrazolato-Komplex.

Weiterhin kann Pyrazol mit koordinierenden Substituenten zur Metallkomplexierung herangezogen werden, jedoch spielen solche Liganden eine untergeordnete Rolle. Vor allem im Vergleich zu entsprechend substituierten Pyridinverbindungen, denen, komplexiert von verschiedenen späten Übergangsmetallen, eine Aktivität in der Ethylen- und Propylenpolymerisation, aber auch in der ATRP, nachgewiesen wurde^[7].

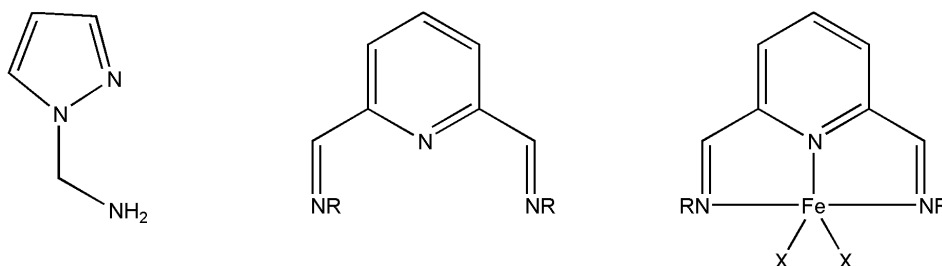


Abb. 2–3 Mit stickstoffhaltigen Substituenten funktionalisierte Heterocyclen und ihre Komplexbildung ^[7]

Auch bei Chelat-Liganden mit flexiblem Alkanrückgrat (vgl. Abb. 2–4), die zwei oder mehr heterocyclische Stickstoff-Donorgruppen besitzen, ist das Pyrazol als Strukturfragment vertreten. Diese Liganden sind über Kondensationsreaktionen im Allgemeinen sehr leicht zugänglich.

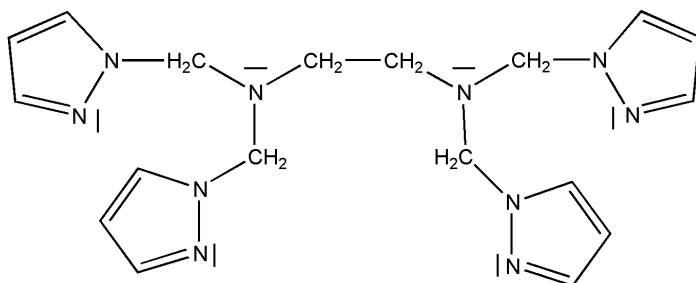


Abb. 2–4 Flexibler Chelat-Ligand mit Pyrazol (edtp)

Ligandsysteme, in denen zwei oder mehrere Pyrazolringe enthalten sind, wurden in den letzten Jahren bevorzugt untersucht. Es besteht ein erhöhtes Interesse, Mechanismen von Enzymreaktionen in Metalloproteinen aufzuklären. Imidazol, ein Isomeres des Pyrazol, ist ein Strukturfragment des Histidin. Wenn Histidin in einen enzymatischen Mechanismus eingebunden ist, kann man an imidazolhaltigen Modellkomplexen mögliche Reaktionsmechanismen untersuchen. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit und dem vergleichbaren Koordinationsverhalten von Pyrazol und Imidazol, wurden auch zunehmend Pyrazolylkomplexe in solchen Modellverbindungen eingesetzt, denn die Synthese substituierter Pyrazole ist im Allgemeinen einfacher als die substituierter Imidazole.

Die wichtigste Gruppe aromatischer stickstoffhaltiger Liganden bilden kondensierte oder konjugierte heterocyclische Chelat-Liganden. Dazu zählen z. B. 2,2'-Bipyridin und 2,2',6,6'-Terpyridin. In analoger Weise können Fünfring-Heterocyclen mit einander oder mit Sechsring-Heterocyclen kondensiert oder über eine Einfachbindung verknüpft sein. Konjugierte Pyrazole, wie z. B. 4,4'-Bipyrazol, spielen eine Rolle in der Entwicklung molekularer Magneten und bei Elektronentransferreaktionen^[2,6].

Die Sechsring-Heterocyclen-Systeme Bipyridin und Phenantrolin besitzen zwar gute chelatisierende Eigenschaften, aber die Möglichkeiten, mit Substituenten gezielt die Ligandeneigenschaften zu beeinflussen, sind gering. Auf der Suche nach Strukturanaloga, die genauso gute Chelat-Eigenschaften aufweisen sollten, wurden schließlich vorrangig gemischten kondensierten Fünfring- und Sechsringsystemen entwickelt.

2.2 Pyrazol, Derivate und der Weg dahin

Synthetisch sind Pyrazole leicht zugänglich. Geht man retrosynthetisch an den Pyrazolring heran, bieten sich mehrere Möglichkeiten, kleinere Retrons zu erhalten (Abb. 2–5). Sinnvolle Synthesen sind allerdings nur (3 + 2)-Zyklisierungen, wobei man jeweils unterschiedliche Fragmente zur Reaktion bringen kann, wie z. B. ein C-N-N-Fragment mit einem C-C-Fragment, ein N-N-Fragment mit einem C-C-C-Fragment^[1].

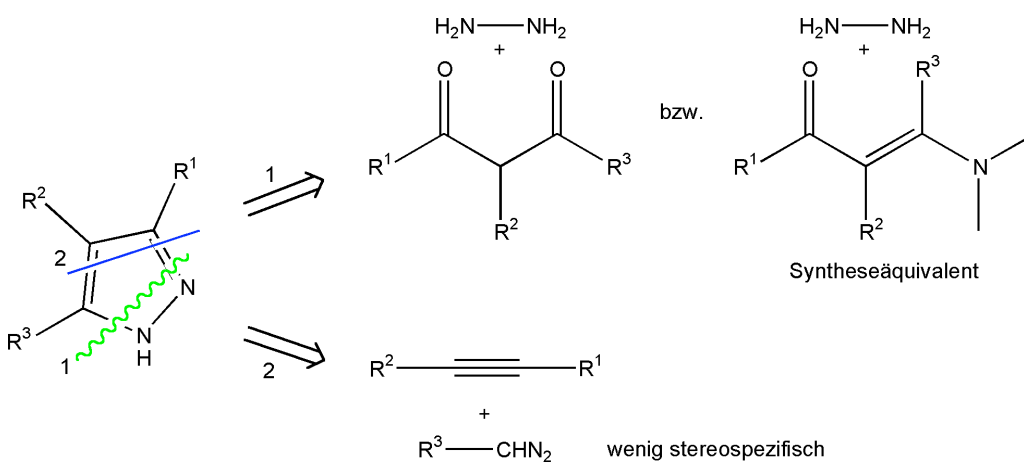


Abb. 2–5 Retrosynthetische Überlegungen am Pyrazol: Synthons

Die häufigst verwendete Syntheseroute ist die Zyklisierung von α,β -Diketonen mit Hydrazin (C-C-C-Fragment mit N-N-Fragment). Die Reaktion läuft über die Bildung des entsprechenden Hydrazons ab. Das Hydrazon wird anschließend unter Dehydratisierung zum gewünschten Pyrazol zyklisiert.

Eine völlig andere Syntheseroute liegt in einer 1,3-dipolaren Cycloaddition von Diazoalkanen mit durch elektronenziehende Substituenten funktionalisierten Alkinen (C-N-N-Fragment mit C-C-Fragment). Wenn es sich bei den elektronenziehenden Substituenten beispielsweise um eine Carbonsäureestergruppe handelt, können 3(5)-funktionalisierte Pyrazole durch einfache Verseifung und anschließende Decarboxylierung der Estergruppierung erhalten werden. Auf diese Weise sind 3,5-unsubstituierte Pyrazole zugänglich^[8].

Eine Abwandlung der Umsetzung von α,β -Diketonen mit Hydrazin stellen α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen dar. Hier wird wieder zuerst das entsprechende Hydrazon gebildet. Der nächste Schritte beinhaltet eine der *Michael*-Addition analoge Reaktion, wobei unter Kondensation die Zyklisierung zum Pyrazol stattfindet (Abb. 2–6).

Nach diesem Prinzip wurden auch die im Folgenden beschriebenen Pyrazole dargestellt. Hierbei wurde die Methode von *Brunner* und Mitarbeitern verfolgt, die als Syntheseäquivalent für α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen, 1-Alkyl/Aryl-3-dimethylamino-2-propen-1-one, im Folgenden kurz als Dimethylaminopropenone bezeichnet, (vgl. Abb. 2–6), verwenden^[9]. Bisher wurden diese Carbonylverbindungen durch wenigstens 12 stündiges Erhitzen eines Gemisches einer aromatischen Acyl-Verbindung und aktiviertem Dimethylformamid, z. B. Dimethylformamiddimethylacetal hergestellt. Die gewünschten α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen, die Dimethylaminopropenone, werden auf diese Weise in ca. 60 %-iger Ausbeute erhalten und anschließend in Ethanol mit Hydraziniumhydroxid unter Rückflussbedingungen zum entsprechenden Pyrazol umgesetzt.

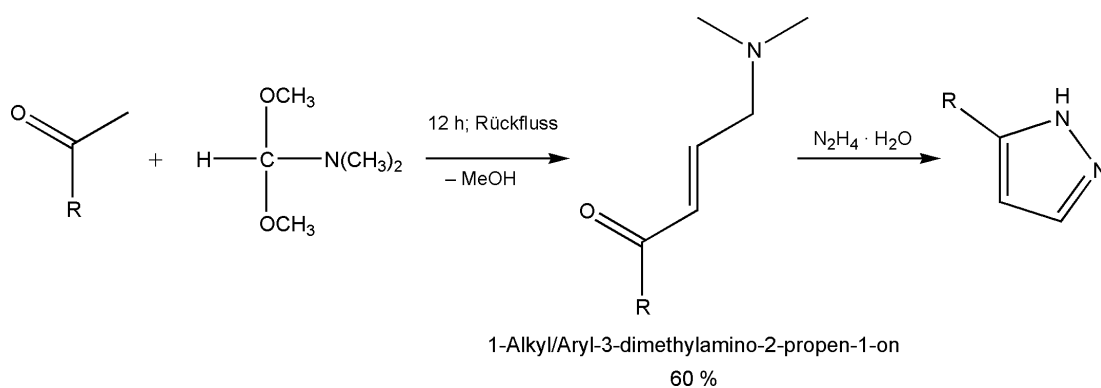


Abb. 2–6 Brunner-Reaktion über Dimethylaminopropenone zum Pyrazol^[9]

2.2.1 Ein schnellerer Zugang zu 1-Aryl-3-dimethylamino-2-propen-1-onen

Mit bis zu 12 h Reaktionszeit ist die Synthese von Brunner und Mitarbeitern zeitaufwändig und das bei nicht gerade optimalen Ausbeuten von etwa 60 %. Eine relativ neue Methode, um die für Reaktionen dieser Art notwendige Energie aufzubringen, liegt in der Mikrowellenbeheizung^[10]. Mithilfe von Mikrowellenstrahlung konnte die Reaktionszeit der Synthese von Brunner auf wenige Minuten verkürzt werden und gleichzeitig die Ausbeute auf quantitative Umsätze gesteigert werden.

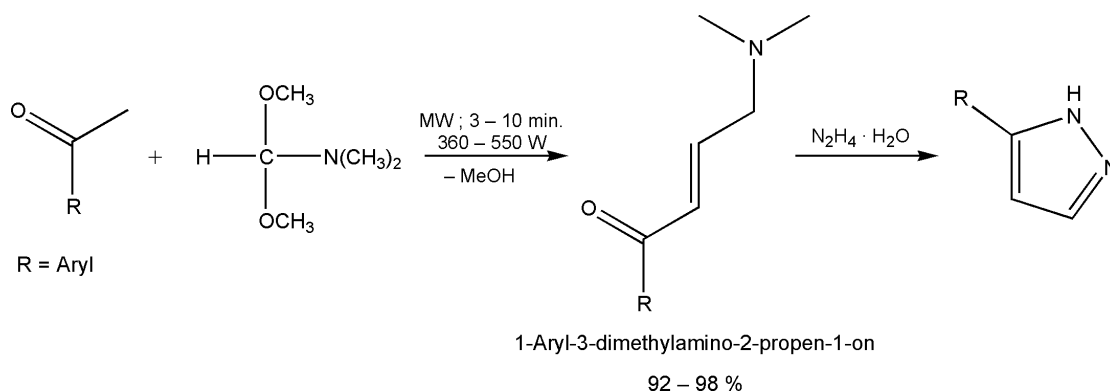


Abb. 2–7 Mikrowellensynthese der 1-Aryl-3-dimethylamino-2-propen-1-one^[16]

Mikrowellenbeheizung: Prinzip, Verwendung, Routinebetrieb

Die Beheizung durch Mikrowellenstrahlung nutzt die Fähigkeit von verschiedenen dipolaren oder elektrisch leitfähigen Stoffen, egal ob flüssig oder fest, die elektromagnetische Energie der Mikrowellenstrahlung unmittelbar in Wärme umzuwandeln. Die erste Mikrowellenbeheizung einer organischen Synthese liegt inzwischen 26 Jahre

zurück, dennoch hat sich die Verwendung von Mikrowellen in diesem Bereich erst in den letzten 10 Jahren zum Trend entwickelt. Viele Reaktionen benötigen unter klassischer Beheizung lange Reaktionszeiten sowie hohe Temperaturen und liefern aufgrund dieser harten Reaktionsbedingungen häufig mehr Zersetzung als Umsetzung. Durch die Mikrowellenbeheizung kann man dieses Problem sehr gut in den Griff bekommen. Es genügen sehr kurze Einwirkzeiten der Mikrowellenstrahlung, wodurch kurzzeitig hohe Temperaturenergeie erzeugt werden. Auf diese Weise kann die bei üblicher Reaktionsführung lang andauernde thermische Belastung des Reaktionsansatzes vermieden werden. Zudem werden häufig Katalysatoren, die bei der klassischen Synthese notwendig sind, überflüssig^[11]. Das bedeutet aber nicht, dass Katalysatoren bei Reaktionen, die in der Mikrowelle durchgeführt werden wirkungslos oder nutzlos werden. Vor Kurzem gelang es, eine Titanocen katalysierte intermolekulare Hydroaminierungsreaktion auch unter Mikrowellenbeheizung durchzuführen^[12].

Die Energieübertragung wird bei der Mikrowellenstrahlung nicht über Leitung oder Konvektion erreicht, sondern durch den dielektrischen Verlust wird die elektromagnetische Strahlung durch geeignete Moleküle direkt in Wärme umgewandelt. Die Wärmeaufnahme hängt also von den dielektrischen Eigenschaften der Substanz ab: von der Dielektrizitätskonstante (ϵ') und dem dielektrischen Verlustfaktor (ϵ''). Die Dielektrizitätskonstante beschreibt die Absorptionsfähigkeit einer Substanz, also ob die Dipole durch die Mikrowellenstrahlung überhaupt zur Rotation angeregt werden können. Der dielektrische Verlustfaktor drückt die Fähigkeit der Substanz aus, die absorbierte Mikrowellenenergie in Wärme umzuwandeln. Ist der dielektrische Verlustfaktor hoch, so besitzt die Substanz eine hohe Aufnahmefähigkeit für die Mikrowellenstrahlung^[13]. Bei Substanzen mit einem hohen dielektrischen Verlustfaktor rotieren die Dipole durch die Anregung im elektromagnetischen Feld nicht reibungsfrei^[14], wodurch die eingestrahelte elektromagnetische Energie direkt in Wärme umgewandelt wird.

Zwei wichtige Faktoren beeinflussen die Erwärmung durch elektromagnetische Strahlung, die Eindringtiefe und die Molekülstruktur der absorbierenden Verbindung. Die Eindringtiefe hängt von der eingestrahelten Wellenlänge und den dielektrischen Eigenschaften des Stoffes ab. Im Wellenlängenbereich der Mikrowellen können umfangreiche Bereiche des Materials simultan erhitzt werden, ohne dass ein bedeutender Temperaturgradient im Material entsteht. Diese Art des Erhitzens ist allerdings auf den Mikrowellen- und Radiofrequenzbereich beschränkt. Bei anderer elektromagnetischer

Strahlung, wie z. B. der Infrarotstrahlung, ist die Eindringtiefe der Strahlung zu gering, wodurch die Erwärmung wiederum von der schlechteren Wärmeleitung abhängig wird. Der Vorteil gegenüber konventionellen Heizmethoden liegt vor allem darin, dass die Wärme nicht erst durch Wärmeleitung über die gesamte Substanz verteilt werden muss, sondern dass durch die Wechselwirkung der Mikrowellenstrahlung mit den permanenten Dipolen an vielen Stellen in der Probe gleichzeitig Wärme erzeugt wird. Jedoch haben die äußeren Parameter einen viel größeren Einfluss auf die Wärmeaufnahme als bei konventioneller Erwärmung. Nimmt man bei Mikrowellenbestrahlung ein Glasgefäß anderer Form, Glasdicke oder anderer Glasart, kann die Wärmeaufnahme der Probe völlig anders sein. Das Verhältnis von Oberfläche zu Substanzvolumen wird in verschiedenen Gefäßen unterschiedlich sein. Aber auch die Verwendung anderer Materialien verändert die Durchdringung durch das elektrische Feld. Zylindrische Glasgefäße haben sich als am Sinnvollsten für die Mikrowellensynthese herausgestellt, da hier das Verhältnis von Oberfläche zu Substanzvolumen am Höchsten ist.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche neue Einsatzmöglichkeiten für Mikrowellenbeheizung entdeckt und entwickelt. Einen großen Stellenwert besitzt die Mikrowellenerwärmung in der analytischen Chemie bei den Aufschlussverfahren oder in der Umweltanalytik. Und wie bereits erwähnt, ist die Mikrowellenbeheizung nicht nur der organischen Chemie vorbehalten, sondern wird auch in der Organometallchemie und der Materialforschung eingesetzt^[15].

Bei der Synthese der Dimethylaminopropenone^[16] hat die Verwendung der Mikrowellenstrahlung entscheidende Vorteile gebracht. Die Umsetzung in einem Mikrowellenofen konnte die Reaktionszeit im Vergleich zur Synthese von Brunner und Mitarbeitern auf ein Hundertstel herabsetzen, von 12 Stunden Erhitzen unter Rückfluss auf durchschnittlich sechs Minuten. Die Ausbeuten sind mit dieser Methode quantitativ (> 95 %). Es entstehen zwar immer noch stark gefärbte Nebenprodukte, jedoch nur in geringem Ausmaß (< 2 %). Mikrowellenbeheizung erlaubt darüber hinaus die Herstellung größerer Mengen des gewünschten Produkts. Mengen von bis zu 20 g sind problemlos in einem Arbeitsschritt synthetisierbar. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass man kein Lösungsmittel verwenden muss, was zusätzliche Arbeitsgänge (Entfernen des Lösungsmittels) erspart.

Lösungsmittel bei der Reaktion zu verwenden, bietet sich dann an, wenn man die Reaktanden keine oder keine starken Dipolmomente besitzen. Das Lösungsmittel dient

in diesem Fall dazu, die Mikrowellenenergie aufzunehmen. Solche Reaktionsführungen sind aufgrund der oben beschriebenen Einflüsse im Allgemeinen nicht so effektiv wie die direkte Anregung der Reaktanden. Dabei empfiehlt es sich zusätzlich mit höher siedenden Lösungsmitteln zu arbeiten, damit der Druck im Reaktionsgefäß nicht zu hoch wird.

Bei der Synthese der Dimethylaminopropenone geht man, wie in Abb. 2–7 dargestellt, von Acyl-Verbindungen aus, allerdings ergeben nur Aryl-substituierte Acyl-Verbindungen hohe Ausbeuten. Während sich Ethylmethylketon noch sehr gut umsetzen lässt, sind z. B. Pinakolon (^tButylmethylketon) und ^tPropylmethylketon nicht zur Reaktion zu bringen. Hier können mehrere Effekte für die veränderte Reaktivität verantwortlich sein. Zum Einen kommt die CH-Acidität der CH₃-Gruppe, zum Anderen ein sterischer Einfluss zum Tragen. Während bei den mit guten Ausbeuten umgesetzten Aryl substituierten Acyl-Verbindungen ein elektronenziehender Effekt die Bildung des Carbanions begünstigt, wird durch die Alkylgruppen ein destabilisierender positiver Induktionseffekt auf das Carbanion ausgeübt.

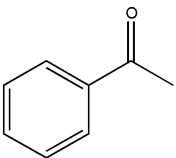
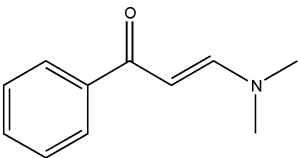
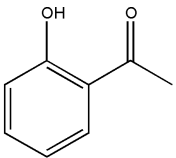
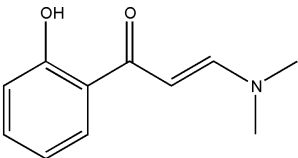
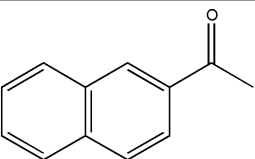
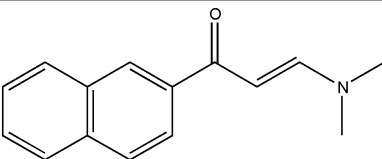
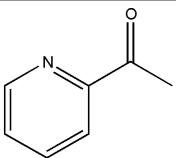
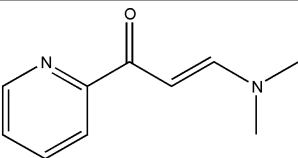
Die Deprotonierung der CH₃-Gruppe wird vermutlich durch Dimethylamin, das durch Hydrolyse von Dimethylformamid dimethylacetal in Gegenwart von Feuchtigkeitsspuren entsteht, bewerkstelligt. Durch den nucleophilen Angriff des Carbanions am Acetal-Kohlenstoff wird das protonierte Amin, unter gleichzeitiger Methanolabspaltung, zurückgebildet und steht damit wieder zur Deprotonierung der verbleibenden Acyl-Verbindung zur Verfügung. Weiterhin kann die Deprotonierung im Fall von sperrigen Alkylresten durch eine sterische Hinderung erschwert sein.

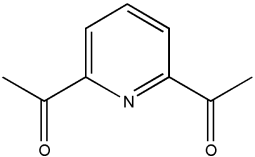
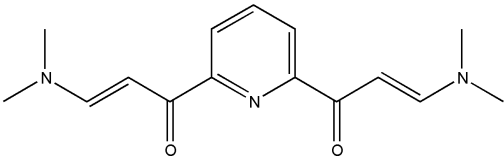
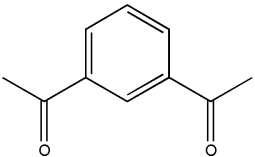
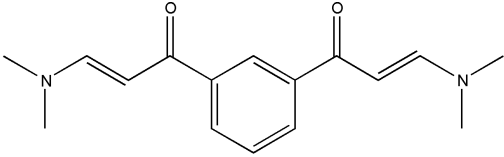
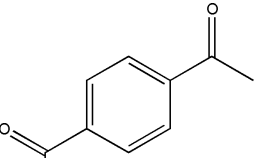
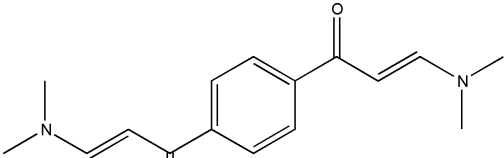
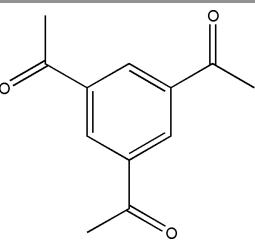
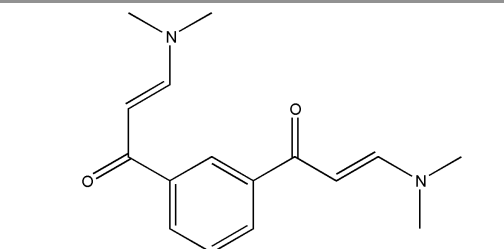
Der dritte mögliche Grund für die langsamere Reaktion von Alkyl-Acyl-Verbindungen ist völlig anders geartet. Die Dipolmomente der verwendeten Ketone liegen alle in einem sehr ähnlichen Bereich. Sie sind also alle durch Mikrowellenstrahlung anzuregen. Man kann bei den aliphatischen, vor allem den stark verzweigten und länger-kettigen, Acyl-Verbindungen davon ausgehen, dass sie einen sehr geringen dielektrischen Verlust besitzen. Dadurch findet die Umwandlung der eingestrahlten Energie in Wärme nur in geringem Ausmaß statt, was man auch makroskopisch feststellen kann. Während man bei der Umsetzung mit den Aryl-substituierten Acyl-Verbindungen bereits nach 2 min. Rückflussbedingungen erreicht, zeigen die Umsetzungen mit den aliphatischen Acyl-Verbindungen, wie Pinakolon und ^tPropylmethylketon, nur eine geringe Erwärmung (35–40 °C). Versuche mit dipolaren Lösungsmitteln als Wärmeüberträger lieferten zwar

mehr Umsetzung als ohne den Wärmevermittler, jedoch lagen die Umsätze nicht höher als 10 %.

Die Aryl-substituierten Acyl-Verbindungen wurden dagegen nahezu quantitativ umgesetzt. Dazu wurde die Reaktion mit dem Eduktgemisch einer Acyl-Verbindung und dem aktiviertem Dimethylformamid mithilfe eines handelsüblichen Haushaltsmikrowellengerätes (Fa. Privileg) in einem Druckrohr aus Borosilikatglas (Fa. Aldrich; Nr. Z24,765-0; max. p \leq 13 bar) durchgeführt^[16]. Dabei entstanden stark gefärbte Flüssigkeiten, die, bis auf die Ausnahme von 1-(1-Naphthyl)-3-dimethylaminoprop-2-enon (**3**), beim Abkühlen der Reaktionsmischung zu gelben bis orangefarbenen kristallinen Feststoffen erstarrten. Die einfachste Methode, um die stark gefärbten Nebenprodukte vom gewünschten Dimethylaminopropenon abzutrennen, ist es, den entstandenen Feststoff mit 5–10 ml gekühltem Diethylether zu waschen. In Tabelle 2–1 sind alle auf diesem Wege erhaltenen Dimethylaminopropenone gegenübergestellt.

Tabelle 2–1 Synthetisierte 1- Aryl-3-Dimethylamino-2-propen-1-one

Edukt	Produkt	Reaktionszeit (Ausbeute)
	 1	2 \square 3 min. (> 95 %)
	 2	2 \square 3 min. (> 95 %)
	 3	1 \square 3 min. (83 %)
	 4	2 \square 3 min. (95 %)

	 5	3 □ 2 min. (> 95 %)
	 6	1 □ 3 min. (> 95 %)
	 7	2 □ 3 min. (> 95 %)
	 8	3 □ 3 min. (91 %)

Im Falle des 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-dimethylaminoprop-2-enons (**2**) kristallisierten aus der Reaktionslösung beim Abkühlen große lange Nadeln aus, wie in Abb. 2–8 rechts gezeigt. Ohne Aufreinigung konnten diese Kristalle röntgenografisch untersucht werden. Aber auch von **4**, **5** und **8** konnten Kristallstrukturen angefertigt werden. Dazu wurden wenig konzentrierte Lösungen der Verbindungen in Ethanol (oder Essigsäureethylester) hergestellt und diese Lösungen jeweils mit *n*-Hexan überschichtet. Nach einigen Tagen kristallisierten hell orangefarbene Kristalle aus.



Abb. 2–8 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-dimethylaminoprop-2-enon **2**, nach Abkühlen des Reaktionsgemisches

Kristallstrukturen

Aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften werden die Strukturen des 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-dimethylaminoprop-2-enons (**2**) und des 1,3,5-Tris(3-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)benzol (**8**) in Kapitel 5 genauer beschrieben.

1-(2-Pyridinyl)-3-dimethylaminoprop-2-enon (**4**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die Struktur ist gekennzeichnet durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen und die Fehlordnung einer der Methylgruppen. Die 1-(2-Pyridinyl)-3-dimethylaminoprop-2-enon-Moleküle bilden Schichten, in denen jedes zweite Einzelmolekül um 180° gedreht eingebaut ist. Jeweils benachbarte Moleküle sind über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Der Sauerstoff (O) steht mit den Wasserstoffatomen an C8 und C9 des einen Nachbarmoleküls und mit einem Wasserstoffatom des C10 des übernächsten Moleküls in Wechselwirkung. Dabei ist der ungesättigte Alkylrest leicht aus der Ebene des aromatischen Rings herausgedreht (Torsionswinkel N1–C1–C6–O $170.49(15)$), was sich durch eine leichte Rotation um die C1–C6-Bindung ermöglicht wird. Im Einklang mit der stattfindenden Rotation, steht der, für Einfachbindungen typische, gefundene Wert von 1.511 \AA . Durch die Konjugation der Doppelbindung mit dem Carbonyl-Sauerstoff und dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom werden verkürzte Einfachbindungen und eine aufgeweitete Doppelbindung beobachtet (C6–C7 1.423 \AA , N2–C8 1.36 \AA und C7=C8 1.367 \AA). In gleicher Art und Weise sind auch die Bindungswinkel an C6 und N2 leicht verzerrt. Einen zusätzlichen Polarisierungseffekt übt diese Konjugation auf H8 und die Wasserstoffatome des C9 und C10 aus, die für die Ausbildung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen verantwortlich sind.

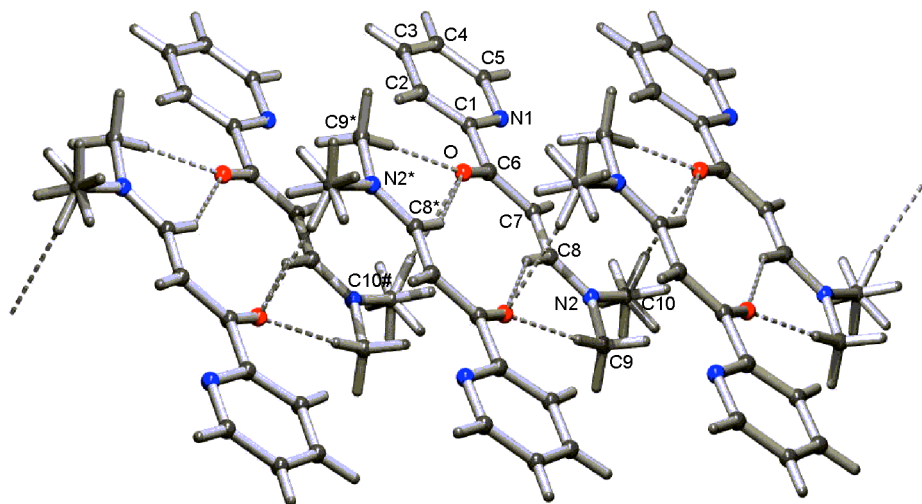


Abb. 2–9 PLUTON-Zeichnung der molekularen Struktur von **4** im Festkörper; Charakteristische Bindungslängen [Å], *, # = Nachbarmoleküle): C1–C2 1.386(2), C1–C6 1.511(2), C2–C3 1.379(2), C6–C7 1.423(2), C7–C8 1.367(3), O–C6 1.245(2), N1–C1 1.344(2), N2–C8 1.36(2), O···H8* 2.538(16), O···H9B* 2.32(2), O···H10B# 2.5824; Bindungswinkel [°]: O–C6–C1 117.09(14), O–C6–C7 124.29(15), C1–C6–C7 118.61(15), N2–C8–C7 127.33(16); Torsionswinkel [°]: N1–C1–C6–O 170.49(15), C1–C6–C7–C8 –177.00(15), C6–C7–C8–N2 178.54(16).

2,6-Bis(3-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)pyridin (**5**) kristallisiert aus Essigsäureethylester in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma*. Die Struktur ist gekennzeichnet durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Während die kristallografische Spiegelebene senkrecht zum Pyridinring steht, sind die konjugierten Substituenten in 2,6-Position nicht vollständig coplanar zum heteroaromatischen Molekülzentrum ausgerichtet. Dies hängt mit einer leichten Rotation um die C1–C4-Bindung (Torsionswinkel N1–C1–C4–O: -169°) zusammen. Dieser Wert steht im Einklang mit dem gefundenen Bindungsabstand von 1.518 Å, wie er für C–C-Einfachbindungen typisch ist.

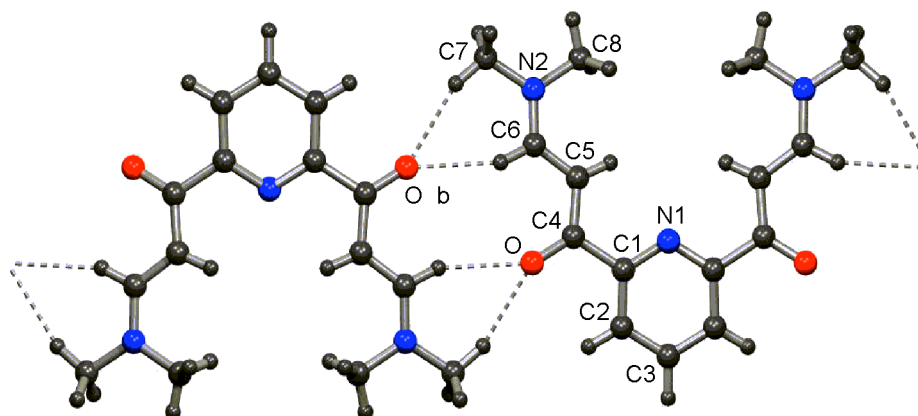


Abb. 2–10 PLUTON-Zeichnung der molekularen Struktur von **5** im Festkörper; Charakteristische Bindungslängen [Å], * = Nachbarmolekül): C1–C2 1.3919(17), C1–C4 1.5178(15), C2–C3 1.3842(15), C4–C5 1.4242(17), C5–C6 1.3697(17), O–C4 1.2441(14), N1–C1 1.3410(12), N2–C6 1.3313(16), O...H6* 2.414(14), O...H7A* 2.380(17); Bindungswinkel [°]: O–C4–C1 117.56(10), O–C4–C5 125.39(10), C1–C4–C5 117.05(10), N2–C6–C5 126.05(11); Torsionswinkel [°]: N1–C1–C4–O –168.95(12), C1–C4–C5–C6 –174.93(11), C4–C5–C6–N2 178.28(12).

Im Gegensatz dazu sind die Bindungen C4–C5 (1.424 Å) und N2–C6 (1.331 Å) kürzer als bei einer typischen Einfachbindung, während die Bindung C5=C6 (1.370 Å) sichtlich aufgeweitet ist. Der Grund hierfür liegt in der Zwitterionischen Struktur zwischen den Bindungen an den Donor-Akzeptor-substituierten Seitenketten. Dies führt gleichzeitig zu Polarisierungseffekten an H6 und den Methylwasserstoffatomen des C7, die für die Ausbildung der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen verantwortlich, und außerdem die Ursache für die leicht verzerrten Bindungswinkel an C4 und N2 sind.

2.2.2 Exkurs: Schnelle Chromen-4-onsynthese

1-(2-Hydroxyphenyl)-3-dimethylaminoprop-2-enon **2** besitzt neben der Ausbildung ausgeprägter intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen (siehe Kapitel 5.3.1) eine interessante Reaktivität. Durch Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure kann sehr einfach der Naturstoff Chromen-4-on hergestellt werden (Abb. 2–11). **2** durchläuft dabei eine intramolekulare Ringschlussreaktion, bei der die aromatische Hydroxylgruppe vinylog den positiv polarisierten Kohlenstoff der Dimethylaminopropenon-Seitenkette angreift, was schließlich in quantitativer Ausbeute zum Chromen-4-on (4*H*-Benzopyran-4-on) (**2C**) führt.

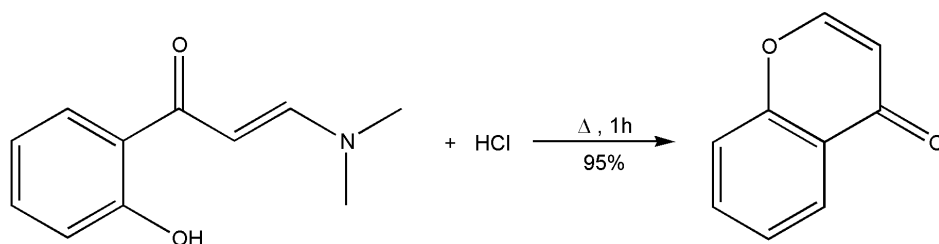


Abb. 2–11 Synthese von Chromenon aus 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-dimethylaminoprop-2-enon **2**

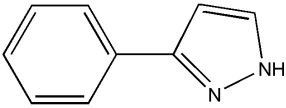
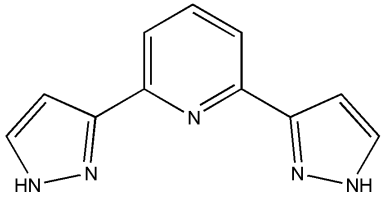
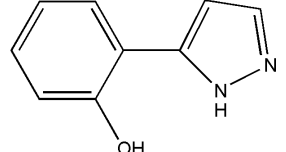
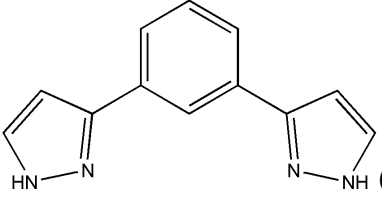
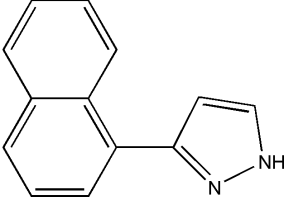
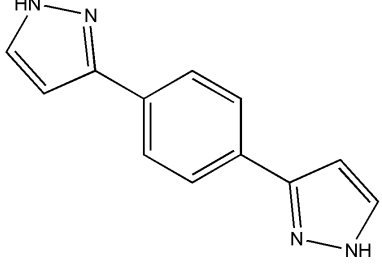
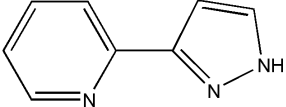
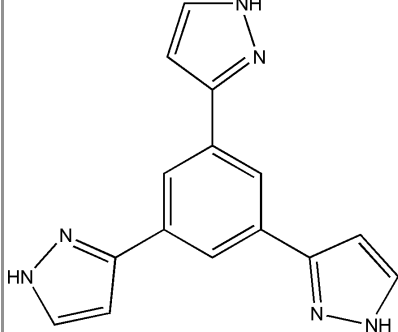
Diese Ringschlussreaktion läuft noch schneller ab, wenn man sich anstelle von Salzsäure einer Lewis-Säure bedient, und die Hydrolyse wiederum unter Mikrowellenbestrahlung durchgeführt wird. Bei der Umsetzung mit äquivalenten Mengen Cu(II)-Acetat konnte innerhalb weniger Minuten vollständiger Umsatz erreicht werden. Eine säurekatalytische Hydrolyse des Dimethylaminopropenons ist bisher nicht gelungen.

Chromen-4-on ist ein sehr häufig vorkommender Strukturausschnitt in einer Reihe von Naturstoffen, wie z. B. den Flavonen^[17]. Dadurch, dass die aromatische Acylierung eine sehr geläufige Methode in der organischen Synthese ist, könnte diese Synthese, ausgehend von Acetylbenzol, generell einen schnelleren Zugang zu Chromen-4-on-Derivaten darstellen.

2.2.3 Pyrazolsynthese aus 1-Aryl-3-dimethylamino-2-propen-1-onen

Aus den Verbindungen **1–8** wurden in Kondensationsreaktionen unter Erhitzen mit Hydraziniumhydroxid in ethanolischer Lösung die entsprechenden Pyrazole **9–16** erhalten. Sofern man die mit gekühltem Diethylether gereinigten Dimethylaminopropenone in nur wenigen ml Ethanol mit Hydrazin umsetzt, kristallisieren die entstandenen Pyrazole bereits beim Abkühlen der Reaktionslösung als farblose Feststoffe aus. Die erhaltenen Pyrazolyl-Verbindungen bildeten z. T. außergewöhnliche Kristalle. Aufgrund ihrer strukturellen Besonderheiten sollen diese Kristallstrukturen jedoch erst im Kapitel 5.3 näher untersucht und beschrieben werden.

Tabelle 2–2 Aus 1-Aryl -3-dimethylamino-2-propen-1-on synthetisierte Pyrazolderivate

Edukt	Produkt (Ausbeute)	Edukt	Produkt (Ausbeute)
1	 (> 95 %) 9	5	 (> 95 %) 13a
2	 (> 95 %) 10	6	 (55 %) 14
3	 (67 %) 11	7	 (> 95 %) 15
4	 (93 %) 12a	8	 (> 95 %) 16

2.3 2-(3-Pyrazolyl)pyridine und Derivate

Wie in Kapitel 1 beschrieben, wurden die ersten kontrollierten radikalischen Polymerisationen von *Matyjaszewski* mit einem in situ umgesetzten Kupfer(I)-2,2'-Bipyridin-Komplex durchgeführt. Da die elektrophile aromatische Substitution durch die niedrige Elektronendichte in den heteroaromatischen Ringen erschwert ist, bietet 2,2'-Bipyridin nur begrenzte Möglichkeiten, durch Substituenten sterischen oder elektronischen Einfluss auf die Aktivität des während der Reaktion gebildeten Katalysator-Komplexes zu nehmen.

Die strukturelle Ähnlichkeit von 2-(3-Pyrazolyl)pyridin und 2,2'-Bipyridin verleitet geradezu dazu, den desaktivierten Aromaten 2,2'-Bipyridin durch den aktivierten Aromaten 2-(3-Pyrazolyl)pyridin zu ersetzen (Abb. 2–12).

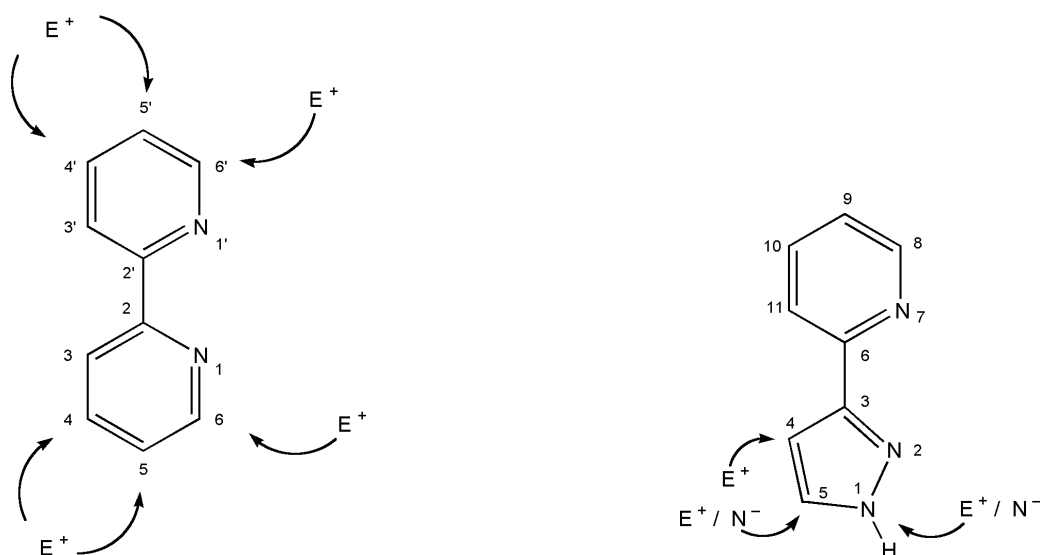


Abb. 2–12 2,2'-Bipyridin und 2-(3-Pyrazolyl)pyridin im Vergleich

Während das 2,2'-Bipyridin nur elektrophile aromatische Substitution eingehen kann (bevorzugt in 5- und 5'-Position^[18]), bietet das Pyrazol-Fragment mehrere Angriffsmöglichkeiten. Halogene oder andere Elektrophile wie NO₂⁺ (Nitronium) können in 4-Position durch elektrophile aromatische Substitution eingeführt werden. Sofern drastischere Bedingungen für die Halogenierung gewählt werden, kann zusätzlich zur 4-Position auch noch die 5-Position durch Halogene substituiert werden. Dadurch werden, wie beim substituierten Bipyridin, vielfältige Substitutionsmöglichkeiten wie C–C-Kupplungen^[19] eröffnet. In N1-Position können durch Deprotonierung verschiedenste Alkyl- und Arylsubstituenten eingeführt werden. In 5-Position kann nur ein nucleophiler

Angriff am Wasserstoff Erfolg haben. Dazu muss das N-geschützte 2-(3-Pyrazolyl)pyridin deprotoniert werden. Anschließend kann ein elektrophiler Substituent eingeführt werden^[1]. 2-(3-Pyrazolyl)pyridin bietet nicht nur unterschiedliche Angriffsmöglichkeiten im Vergleich zum 2,2'-Bipyridin, sondern die Substitutionsreaktionen sind auch mit weniger drastischen Bedingungen durchzuführen.

Auch an 2,2'-Bipyridin kann man weitere Substituenten in anderen Positionen einführen. Dies kann allerdings nur verwirklicht werden, indem man einmal bereits entsprechend substituierte Pyridine durch Kupplungsreaktionen mit Palladium zu 2,2'-Bipyridinen verknüpft, wobei man bei dieser Reaktionsführung sehr schnell an die Grenzen der Substituierbarkeit gelangt. Schon Pyridin ist ein ausgesprochen deaktivierter Aromat, sodass die Substituierbarkeit des herzustellenden Bipyridins von der Substituierbarkeit des Pyridins abhängig ist. Somit sind die zukünftigen Substituenten im 2,2'-Bipyridin auf elektronenschiebende Substituenten beschränkt^[20]. Eine Alternative ist die Verwendung von 2,2'-Bipyridin-N,N'-dioxid, das relativ leicht, in 4,4'-Position halogeniert werden kann. 4-Halogenpyridin-N-oxide können in 4-Position nucleophil substituiert werden.

Natürlich ist die Anwendung einiger dieser Kniffe auch bei der Variation der Substituenten am 2-(3-Pyrazolyl)pyridin möglich: Anstatt von den α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen, wie oben, kann man von entsprechend substituierten α -Diketonen ausgehen. Diese α -Diketone werden durch Deprotonierung einer Acyl-Verbindung, z. B. Aceton oder Acetophenon, und anschließender Umsetzung mit Pyridincarbonsäureethylester – oder umgekehrt durch Deprotonierung von Acetylpyridin und Umsetzung mit einem beliebigen Carbonsäureester – hergestellt. Der Substituent an der Acyl-Verbindung bestimmt den Substituenten in 5-Position im späteren 2-(3-Pyrazolyl)pyridin. Hierdurch hat man fast unbegrenzte Möglichkeiten, um im Zielmolekül in 5-Position gewünschte Substituenten einzuführen. *Katritzky* und Mitarbeiter haben auch eine Methode beschrieben, wie andere Elektrophile in 5-Position eingeführt werden können. Durch Blockierung des N1 mithilfe von Formaldehyd kann in 5-Position nach doppelter Lithiierung ein beinahe beliebiges Elektrophil eingeführt werden^[21]. Was beim 2,2'-Bipyridin eine synthetische Herausforderung ist, ist beim 2-(3-Pyrazolyl)pyridin ganz einfach: *Unsymmetrische Substitution* ist bei 2,2'-Bipyridin nur unter größter Anstrengung zu erzielen, dagegen gelingt die unsymmetrische Substitution am 2-(3-Pyrazolyl)pyridin allein dadurch, dass der Pyrazolyl-Rest elektronenreicher ist als der Pyridin-Ring, denn infolgedessen finden Substitutionsreaktionen bevorzugt am Pyrazol-Ring statt.

2.3.1 Unsubstituiertes 2-(3-Pyrazolyl)pyridin

Unsubstituiertes 2-(3-Pyrazolyl)pyridin konnte durch die Umsetzung des nach der oben beschriebenen Mikrowellenmethode gewonnenen 1-(2-Pyridinyl)-3-dimethylamino-prop-2-enons **4** in sehr reiner Form hergestellt werden. Durch die Umsetzung mit 1.5-fachem Überschuss an Hydraziniumhydroxid wurde das α,β -ungesättigte Dimethylaminopropenon zu 2-(3-Pyrazolyl)pyridin (**12a**) zyklisiert.

Es empfiehlt sich von **4**, das bereits gründlich von farbigen Nebenprodukten befreit ist, auszugehen. Setzt man hingegen ungereinigtes Dimethylaminopropenon ein, so lässt sich das 2-(3-Pyrazolyl)pyridin einerseits sehr schlecht kristallisieren, und andererseits das mit farbigen Nebenprodukten verunreinigte 2-(3-Pyrazolyl)pyridin nur noch unter großem Aufwand und hohen Ausbeuteverlusten durch Soxhlet-Extraktion reinigen.

2.3.2 In 5-Position substituierte 2-(3-Pyrazolyl)pyridine

Durch die Darstellung der aliphatisch substituierten 2-(3-Pyrazolyl)pyridine soll ein elektronenschiebender Einfluss auf den donierenden Stickstoff (N2) im Pyrazol ausgeübt werden. Mit der Substitution der unterschiedlichen aliphatischen Reste sollen weiterhin sterische Effekte auf die Komplexbildung untersucht werden. Sowohl der Trifluormethyl-Rest als auch der Phenylrest sollen einen elektronenziehenden Effekt auf das N2-Atom ausüben. In Kapitel 4 wird die Wirkung der Substituenten weiter untersucht und gegenübergestellt.

In 5-Position substituierte 2-(3-Pyrazolyl)pyridine wurden auf die oben beschriebene Weise aus entsprechend substituierten α -Diketonen durch Zyklisierung mit Hydraziniumhydroxid erhalten (Abb. 2–13). Die α -Diketone wurden in einer *Claisen*-analogen Reaktion durch Deprotonierung einer C-H-aciden Aryl- oder Alkyl-substituierten Acyl-Verbindung und Umsetzung des gebildeten Zwischenprodukts mit Pyridincarbonsäureethylester hergestellt^[22]. Die gebildeten Produkte lagen als Tautomerengemisch Keto-Enolat zu Diketon im Verhältnis von etwa 9:1, bestimmt durch Integration des ¹H-NMR-Spektrums, vor. Die Reinigung der Produkte erfolgt auch bei den Feststoffen über Vakuumdestillation.

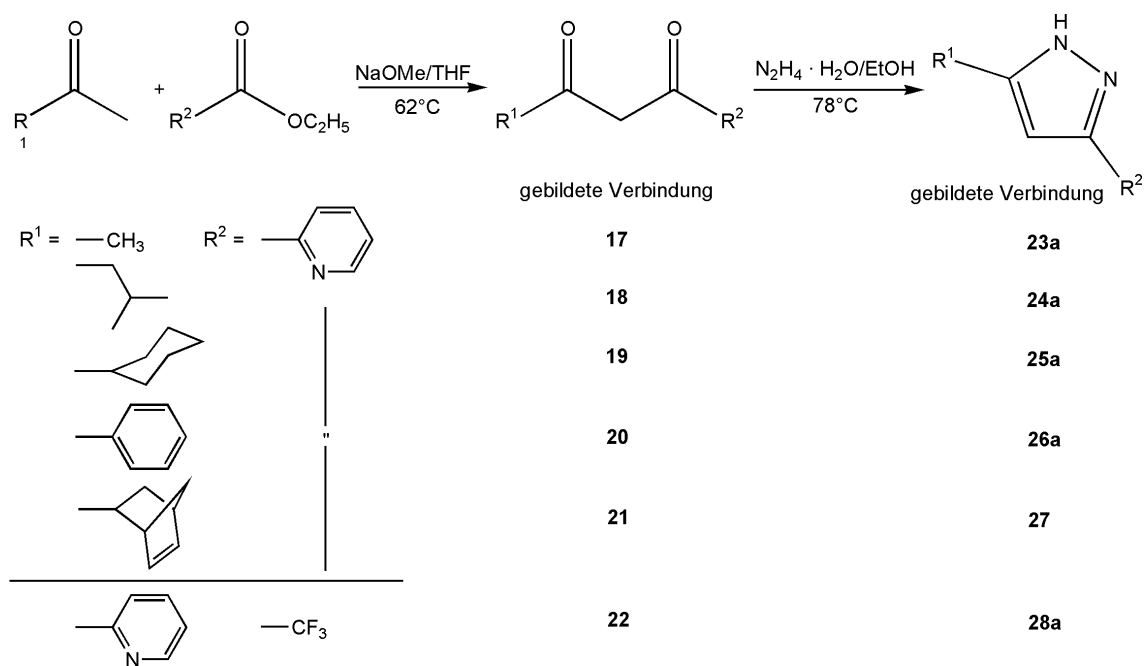


Abb. 2–13 Synthese von 2-(3-Pyrazolyl)pyridinen aus α -Diketonen

Auf diese Weise wurden Aceton, Acetophenon, Isopropylmethylketon, Norbornylmethylketon und Cyclohexylmethylketon erst zu den entsprechenden α -Diketonen (im Gleichgewicht mit den entsprechenden Keto-Enolaten) (**17–22**) und anschließend zu den gewünschten 2-(3-Pyrazolyl)pyridinderivaten (**23–28**) umgesetzt.

Der Ausgangsstoff Norbornylmethylketon ist nicht kommerziell erhältlich, er wurde durch eine katalytische *Diels-Alder*-Reaktion nach der Synthese von *Mukaiyama* und Mitarbeitern dargestellt^[23]. Hierbei geht man von Methylvinylketon und einem leichten Überschuss an frisch destilliertem Cyclopentadien aus, die bei -78 °C zu einer Lösung aus 0.9 Äquivalenten (bezogen auf Methylvinylketon) Diphenylzinnsulfid und 0.3 Äquivalenten Silberperchlorat gegeben werden. Nach der Zugabe lässt man die Reaktionstemperatur langsam auf Raumtemperatur kommen und bricht die Reaktion dann mit Wasser ab. Das nach Extraktion erhaltene Rohprodukt wurde schließlich bei 95 °C im Wasserstrahl-Vakuum als farblose Flüssigkeit destilliert.

Nach anschließender Zyklisierung standen damit in 5-Position Methyl-, Isopropyl-, Cyclohexyl, Norbornyl-, Trifluormethyl- und Phenyl-substituiertes Pyrazolylpyridin zur Verfügung. Da **27** nicht konfigurationserhaltend synthetisiert werden konnte, ist wegen des Endo/Exo-Isomergemisches ein Einsatz als Ligand in der Polymerisationskatalyse nicht sinnvoll.

Bei der entsprechenden Umsetzung mit Cycloheptanon konnte das gewünschte Zwi-

schenprodukt nur in sehr geringer Menge gaschromatografisch nachgewiesen werden. Bereits zu Beginn der Deprotonierung bildete sich anstelle der gewohnten hell gelben Lösung eine rote bis braune Suspension. Auch eine Veränderung der Reaktionsparameter Temperatur und Lösungsmittel lieferte kein besseres Resultat. Es ist davon auszugehen, dass bei der Deprotonierung des Cycloheptanons bereits deprotoniertes Cycloheptanon das noch nicht deprotonierte Cycloheptanon angreift und schließlich unter Ringöffnung einfach polymerisiert.

Cyclohexyl-Substituenten werden häufig eingeführt, um gut kristallisierende Verbindungen zu erzeugen. Auch wenn bei der Synthese des vorliegenden 2-(5-Cyclohexylpyrazol-3-yl)pyridins (**25a**) nicht die Kristallisierbarkeit im Vordergrund stand, sondern der damit verbundene elektronische und sterische Substituenteneinfluss auf das donierende Stickstoffatom im Pyrazolring, konnten sehr leicht Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse gewonnen werden.

2-(5-Cyclohexylpyrazol-3-yl)pyridin **25a** kristallisiert farblos in der monoklinen Raumgruppe $P2(1)/c$. Es ist wiederum gekennzeichnet durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Es werden zwei verschiedene Arten von Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildet. Zum Einen wird eine $N-H \cdots N$ -Brücke zwischen dem Wasserstoffatom des N2a am Pyrazolring und dem Stickstoff (N3) im Pyridinring des Nachbarmoleküls eine Brücke ausgebildet, und andererseits eine etwas schwächere $C-H \cdots N$ -Brücke zwischen dem Wasserstoffatom am C8 mit dem Stickstoffatom (N1b) des zweiten Nachbarmoleküls. Ein 2-(5-Cyclohexylpyrazol-3-yl)pyridin-Molekül besitzt demnach gleichzeitig zwei Donorfunktionen und zwei Akzeptorfunktionen.

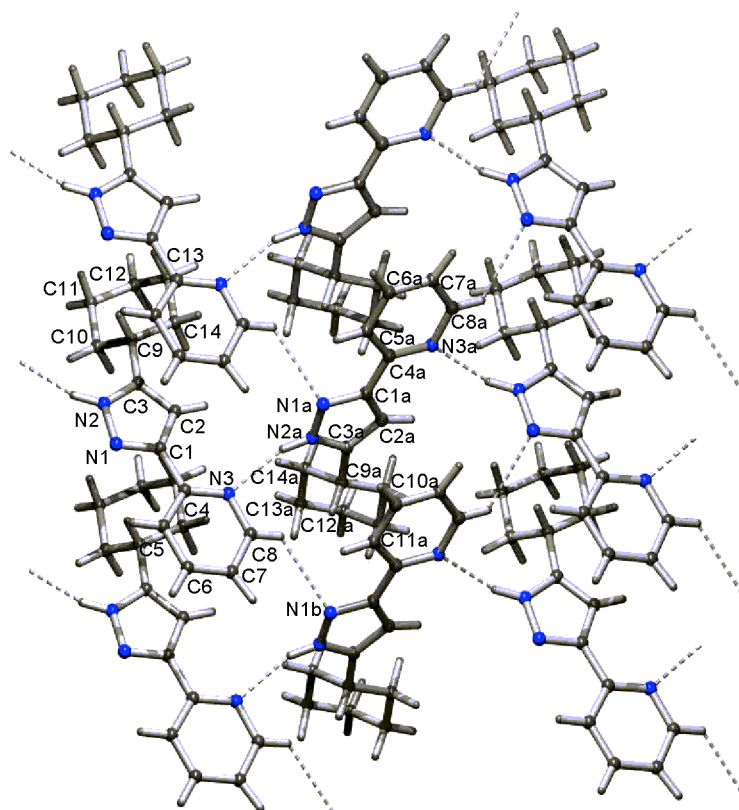


Abb. 2–14 PLUTON-Zeichnung von 2-(5-Cyclohexylpyrazol-3-yl)pyridin **25a** im Festkörper; Charakteristische Bindungslängen [Å], a,b = Nachbarmoleküle): N1–C1 1.334(2), N1–N2 1.3579(19), N2–C3 1.358(2), C2–C3 1.374(2), C1–C2 1.347(2), C1–C4 1.475(2), N3–C4 1.344(2), C4–C5 1.398(2), C5–C6 1.389(2), C6–C7 1.374(3), C7–C8 1.379(2), N3–C8 1.347(2), C7–H7 1.013(19), C8–H8 0.94(2), C3–C9 1.502(2), C9–C10 1.514(3), C9–C14 1.514(3), N2–H(N2) 0.94(2), N3···H2a 2.07(2), N1b···H8 2.968(2); Bindungswinkel [°]: C1–N1–N2 104.26(14), N1–N2–C3 112.85(16), C4–N3–C8 117.39(15), N1–C1–C2 111.39(15), N1–C1–C4 119.52(14), N3–C8–C7 123.99(19), N3–C4–C1 117.18(14), C3–C9–C14 111.63(17), C14–C9–C10 111.5(2); Torsionswinkel [°]: N2–N1–C1–C4 –176.77(13), C4–C1–C2–C3 176.77(15), N1–N2–C3–C9 179.92(15), C1–C2–C3–C9 –179.56(17), C8–N3–C4–C1 –174.89(14), N1–C1–C4–N3 178.56(14), C2–C1–C4–C5 –176.13(16), C1–C4–C5–C6 175.59(14), N2–C3–C9–C14 175.58(17), C3–C9–C10–C11 179.7(2), C3–C9–C14–C13 –178.7(2).

Der Pyrazolring ist nur gering aus der Ebene, in der der Pyridinring liegt, herausgedreht. Das geht einher mit der Annahme, dass die beiden Ringe nicht isoliert, sondern konjugiert nebeneinander liegen, und dass dadurch eine Rotation um die Bindung C1–C4 (Torsionswinkel: N1–C1–C4–N3 178.56°) vergleichsweise erschwert ist. Dies wird durch die im Vergleich zu gewöhnlichen Einfachbindungen verkürzte Bindung zwischen C1–C4 (1.475 Å) bestätigt. Die Einfachbindungen in den beiden Ringen sind, entsprechend den Erwartungen bei vollständig konjugierten Systemen verkürzt, wäh-

rend die Doppelbindungen aufgeweitet sind. Die Werte für die Bindungslängen entsprechen dem statistischen Mittel konjugierter Doppelbindungen und reichen von 1.334 Å (N1–C1) im Pyrazolring und 1.398 Å (C4–C5) im Pyridinring.

Im Festkörper wird das tautomere Wasserstoffatom im Pyrazolring durch die Einbindung in Wasserstoffbrückenbindungen am N2 fixiert. Während N1 und N3 Akzeptorfunktionalität besitzen, wirken die Wasserstoffatome an N2 und C8 als Donoren.

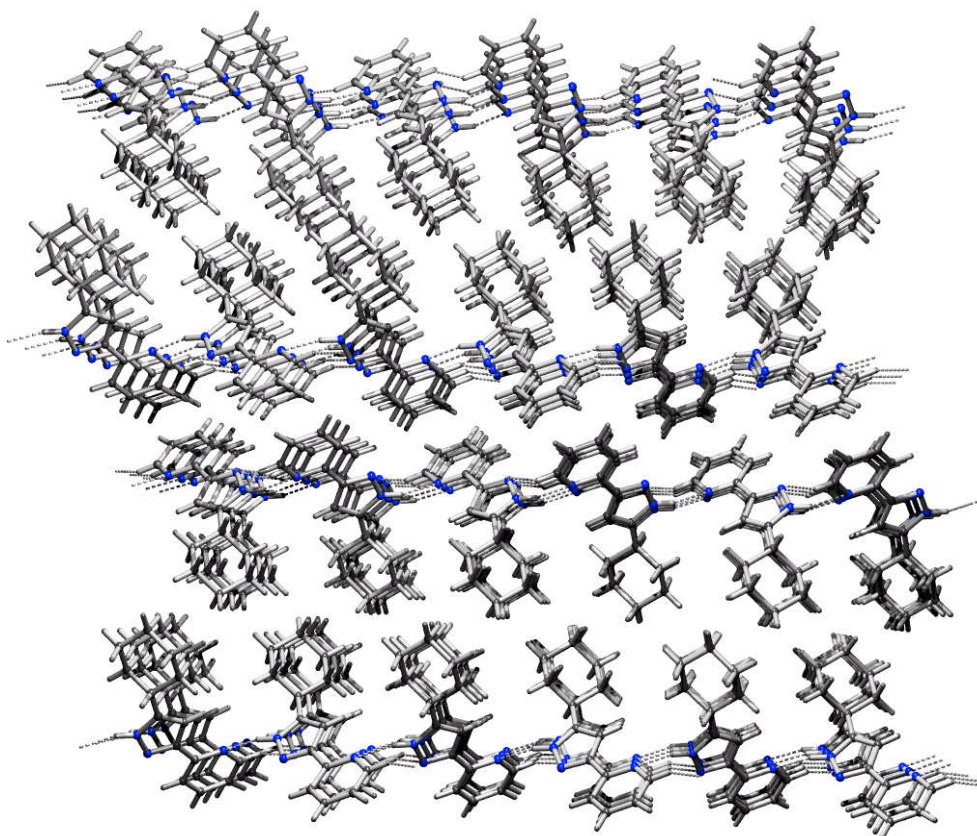


Abb. 2–15 PLUTON-Zeichnung der Gitterstruktur des 2-(5-Cyclohexylpyrazol-3-yl)pyridin **25a**

Das Kristallgitter ist gekennzeichnet durch die Ausbildung von Schichten, in denen die 2-(3-Pyrazolyl)pyridine, zusammengehalten durch die Wasserstoffbrückenbindungen, gleichförmig ausgerichtet sind. Die Pyridinringe und die Pyrazolringe kommen jeweils übereinander zu liegen. Die Cyclohexylreste der ersten und der zweiten Schicht zeigen dabei jeweils nach innen, wodurch abgeschlossene Kompartimente entstehen, die wiederum in Schichten übereinander zu liegen kommen. Damit erinnert die Struktur an die Bildung von Micellen.

2.3.3 In 4-Position substituierte 2-(3-Pyrazolyl)pyridine

Durch die elektrophile aromatische Substitution in 4-Position des Pyrazolrings bieten sich vielfältige Möglichkeiten, das heteroaromatische Ringsystem zu erweitern. Beispielsweise werden durch Bromierung oder Iodierung C–C-Kupplungsreaktionen ermöglicht, wie z. B. die Kupplung von Acetylen an Pyrazol^[19].

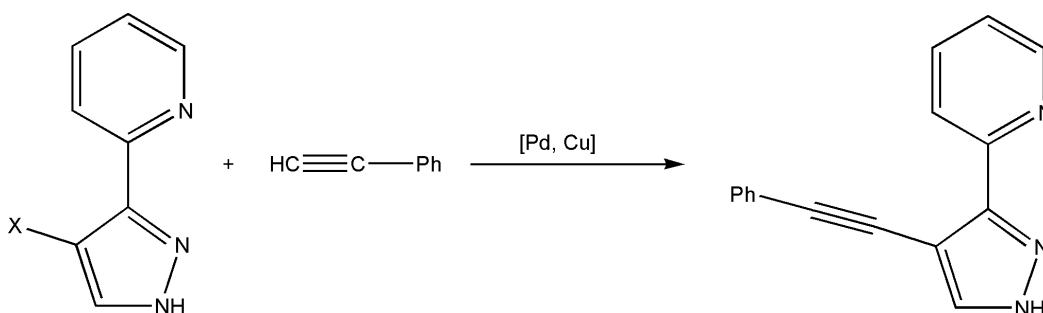


Abb. 2–16 Substitutionsmöglichkeiten des 2-(4-Brompyrazol-3-yl)pyridins^[19]

Als aktivierter Aromat wird Pyrazol, in unserem Fall 2-(3-Pyrazolyl)pyridin, mit schwachen Säuren elektrophil durch Brom, Chlor oder Iod selektiv in 4-Position angegriffen. Arbeitet man hingegen in einem weniger verdünnten Medium, so entsteht bei der Substitutionsreaktion als Hauptprodukt 4,5-disubstituiertes Pyrazol.

So wurde 2-(4-Chlorpyrazol-3-yl)pyridin (**29a**) durch Reaktion von 2-(3-Pyrazolyl)pyridin mit gesättigtem Chlorwasser, und 2-(4-Brompyrazol-3-yl)pyridin (**30a**) durch Umsetzung von 2-(3-Pyrazolyl)pyridin mit äquivalenten Mengen an Brom, gelöst in 20 %iger Essigsäure, erhalten^[22].

2.3.4 N-substituierte 2-(3-Pyrazolyl)pyridine

Zielsetzung bei der Synthese der N-substituierten 2-(3-Pyrazolyl)pyridine war es, eine erhöhte Löslichkeit der späteren Komplexe zu gewährleisten^[22]. Eine Erhöhung der Löslichkeit verschiedener Komplexe in den gängigen organischen Lösungsmitteln kann durch Einführung von längeren aliphatischen Resten erreicht werden.

Wie bereits beschrieben (Kap. 2.3), kann an N-1-Position sowohl ein elektrophiler als auch ein nucleophiler Angriff stattfinden. Der elektrophile Angriff wird durch Deproto-

nierung der NH-Funktion ermöglicht. Man kann unter Verwendung von stärkeren Basen, wie Natriummethylat oder Natriumhydrid, sehr leicht am Stickstoff deprotonieren. Anschließend kann dann ein beliebiges Elektrophil am deprotonierten Stickstoff angreifen.

Auf diese Weise konnten verschiedene Substituenten eingeführt werden. Zum Einen wurde am Stickstoffatom alkyliert, und zum Anderen wurde am Stickstoffatom eine längerkettige Gruppe eingeführt, die gleichzeitig einen elektronenziehenden Effekt auf den Pyrazolring ausüben soll.

So wurden 2-(3-Pyrazolyl)pyridin **12a** und 2-(5-Methylpyrazol-3-yl)pyridin **23a** nach Deprotonierung durch Natriummethylat mit Methyljodid zu 2-(1-Methylpyrazol-3-yl)pyridin (**31a**) und 2-(1,5-Dimethylpyrazol-3-yl)pyridin (**32a**) umgesetzt^[22]. Unter Verwendung von zwei Äquivalenten Deprotonierungs- und Alkylierungsmittel wurde aus **13a** in analoger Weise 2,6-Bis(1-Methylpyrazol-3-yl)pyridin **33a** erhalten.

Das Ende der Reaktion wurde gaschromatografisch überprüft. Dann wurde die Reaktionsmischung vom Lösungsmittel Tetrahydrofuran im Vakuum befreit. Anfangs wurde nach diesem Schritt wässrig aufgearbeitet: das entstandene Produkt durch Extraktion mit Chloroform oder Dichlormethan abgetrennt, schließlich getrocknet und aus Essigsäureethylester kristallisiert. Sofern aber das Entfernen des Tetrahydrofurans vollständig war und ein rieselfähiges Pulver erhalten wurde, konnte das Pulver einfach in Chloroform oder in Dichlormethan aufgenommen und filtriert werden. Hierbei wurden definierte Natriumkomplexe des 2,6-Bis(1-Methylpyrazol-3-yl)pyridins (**34**) gebildet. Im Fall des 2,6-Bis(*N*-Methylpyrazol-3-yl)pyridins **34** konnten sehr große oktaedrische Kristalle erhalten werden. Befinden sich diese Kristalle unter Lösungsmittel, so sind sie völlig transparent. Ist kein Lösungsmittel mehr vorhanden, verlieren die Kristalle an der Oberfläche schnell Lösungsmittelmoleküle und werden trüb. Dies beeinflusst jedoch nicht die Qualität der Kristalle. Es konnte eine Röntgenstruktur der Verbindung angefertigt werden. Allerdings standen die endgültigen Daten für diese Arbeit noch nicht zur Verfügung. Schon allein das ansprechende Strukturbild (vgl. Abb. 2–17) verspricht interessante Einblicke in den Natriumkomplex.

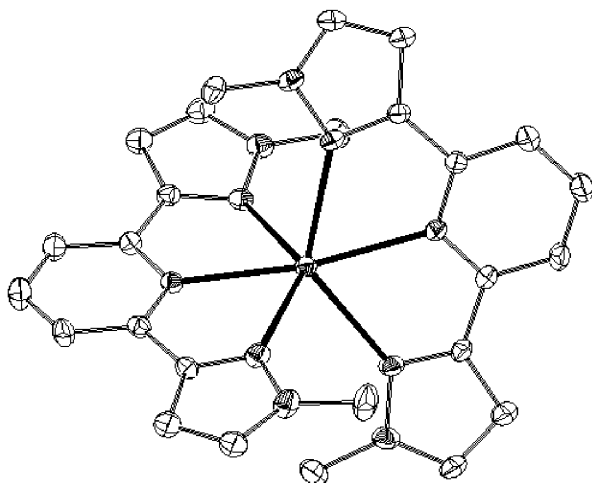


Abb. 2–17 PLUTON-Zeichnung von 2,6-Bis(*N*-Methylpyrazol-3-yl)pyridin **34**

Das 2,6-Bis(3-pyrazolyl)pyridin wurde außerdem an den N1- und N1'-Stickstoffatomen allyliert. Auch hierfür wurden zwei Äquivalente des 2,6-Bis(3-pyrazolyl)pyridins mithilfe von Natriummethylat deprotoniert und durch anschließende Umsetzung mit Allylbromid (2-Brompropen) alkyliert. Es konnten wiederum, auf die oben beschriebene Weise, große Kristalle des entsprechenden Natriumkomplexes (**35**) erhalten werden. Eine vollständige Lösung der Röntgenstruktur ist bisher aufgrund fehlgeordneter Lösungsmittelmoleküle nicht zufriedenstellend gelungen.

Die Synthese des allylierten 2,6-Bis(3-pyrazolyl)pyridins **35** wurde aufgrund mehrerer Leitgedanken in Angriff genommen. Durch die Doppelbindungen bestehen einige Möglichkeiten der Weiterreaktion für sinnvolle Veränderungen am 2-(3-Pyrazolyl)pyridin. Z. B. durch elektrophile Addition kann in der Seitenkette ein Chiralitätszentrum erzeugt werden, das womöglich bei der späteren Katalyse eine stereoselektive Reaktion zulässt^[24]. Aber auch die Möglichkeit den Liganden durch Hydrosilylierung der Doppelbindung an einem Träger zu fixieren, wäre denkbar^[25]. Damit könnte bei erfolgreicher Katalyse das Katalysatorsystem, wie immer häufiger gefordert, auf einer Trägeroberfläche immobilisiert werden.

Als elektronenziehende Substituenten wurden an N1 bei verschiedenen 2-(3-Pyrazolyl)pyridinderivaten Essigsäureethylesterreste eingeführt. Hierfür wurde wiederum mithilfe von Natriummethylat an N1 deprotoniert. Die Umsetzung des gebildeten Pyridinylpyrazolats mit 1-Bromessigsäureethylester lieferte die 1-(*N*)-Essigsäureethylester-substituierten 2-(3-Pyrazolyl)pyridine in ca. 80 %-iger Ausbeute^[22]. Nach wässriger Aufar-

beitung mussten die erhaltenen Essigsäureethylester zunächst durch Säulenchromatografie (Eluent: Essigsäureethylester : Dichlormethan = 4:1) gereinigt werden. Sie wurden schließlich aus Essigsäureethylester kristallisiert. Auf diese Weise konnten die eine Essigsäureethylester-Gruppe tragenden Liganden (3-Pyridin-2-yl)pyrazol-1-yl)essigsäureethylester (**36a**), (3-Pyridin-2-yl)-4-brompyrazol-1-yl)essigsäureethylester (**37a**) und (3-Pyridin-2-yl)-5-Trifluormethylpyrazol-1-yl)essigsäureethylester (**38a**) dargestellt werden.

2.4 Oxazolinderivate

Oxazoline sind die Dihydro-Verbindungen der Oxazole^[26]. Sie sind nützliche Ausgangsstoffe für die Synthese von Estern, Aminosäuren, heterocyclische Verbindungen und vielen mehr. Oxazoline haben, wie kaum eine andere Ligandklasse, in den vergangenen Jahren ihre breite Anwendbarkeit in den unterschiedlichsten katalytischen Prozessen bewiesen. Beispiele sind die enantioselektive Hydrosilylierung von Ketonen^[27], die stereoselektive *Michael*-Addition^[28], die stereoselektive *Diels-Alder*-Reaktion^[29], die enantioselektive Addition von Diethylzink an Aldehyde und cyclische Enone^[30] oder die stereoselektiven Cyclopropanierung^[31] sowie für die enantioselektive allylische Substitution^[32].

Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu 2,2'-Bipyridin oder 2-(3-Pyrazolyl)pyridinen sollten die Oxazoline bei der Suche nach katalytisch aktiven Komplexen in der ATRP nicht unbeachtet bleiben. Sie besitzen einen entscheidenden Vorteil. Oxazoline (auch 4,5-Dihydro-Oxazole) sind einfach ungesättigte heterocyclische Ringe, die in 5-Position prochiral sind. D. h. sobald sich in dieser Position ein Rest befindet, ist die Verbindung chiral. Mit der Einführung chiraler oder nicht-chiraler Substituenten in 5-Position besteht die Perspektive, durch eine Komplexierung dieser chiralen Oxazoline mit Übergangsmetallen, auf die Stereoselektivität des Produkts in einem katalytischen Prozess Einfluss zu nehmen; insbesondere, wenn die Liganden eine C_2 -Symmetrie besitzen.

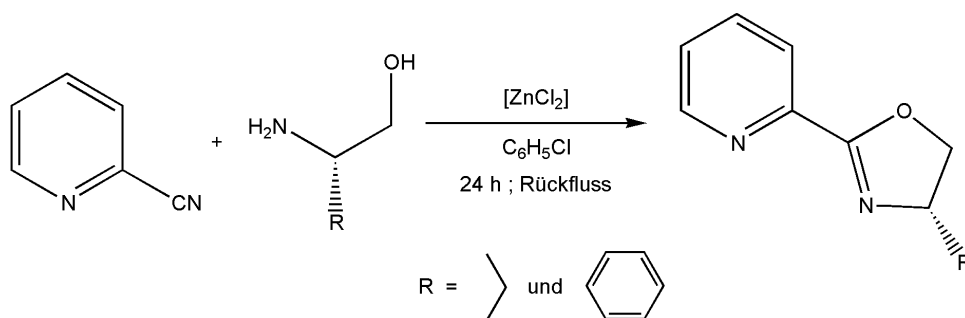
Die asymmetrische Synthese, aber vor allem die asymmetrische Katalyse, ist für die pharmazeutische Industrie und die Agrochemie von größter Bedeutung. Bekanntlich besitzen Enantiomere zwar gleiche physikalische Eigenschaften, jedoch unterscheiden sie sich in ihrem Verhalten physiologischen Systemen gegenüber. Das hat sich in

trauriger Weise bei der Verwendung eines racemischen Gemisches von Thalidomid (Contergan) offenbart. Aber nicht erst seit bekannt ist, dass nur das *S*-Thalidomid die schädliche, teratogene Wirkung besitzt, ist die Tendenz zur Herstellung enantiomerenreiner (Wirk-)Stoffe enorm gestiegen^[33].

Dem Synthetiker stehen für die Herstellung optisch reiner Stoffe generell vier Routen zur Verfügung. Die naheliegendste Methode ist sicherlich, sich in der Natur vorkommender optisch aktiver Stoffe (*chiral pool*^[34]) zu bedienen. Durch Umwandlung vorhandener Funktionalitäten können vielfältige neue funktionelle Gruppen unter Erhaltung der Chiralitätszentren erzeugt werden. Die industriell wichtigste Methode beruht auf Fermentationstechniken, also der Verwendung enzymatischer Methoden, die der Darstellung von Aminosäuren, Vitaminen oder Hormonpräparaten dienen^[35]. Ein häufig etwas aufwändiger Prozess besteht in der Trennung racemischer Gemische durch Verwendung preiswerter enantiomerenreiner Hilfsstoffe^[36]. Die größte geistige wie präparative Herausforderung stellt hingegen der vierte Weg zur chiralen Verbindung dar: die asymmetrische Synthese. Mithilfe einfallsreicher Synthesekonzepte werden an achiralen Verbindungen gezielt durch chirale Induktion Chiralitätszentren erzeugt^[37].

Für die Synthese der gewünschten Oxazoline wurde vom *chiral pool* Gebrauch gemacht. *L*-Aminosäuren liefern den entantiomerenreinen Ausgangsstoff. Durch Reduktion mit LiBH_4 gelangt man konfigurationserhaltend zum entsprechenden Alkohol. Solche *S*-Aminoalkohole sind auch kommerziell erhältlich^[38].

Um die strukturelle Ähnlichkeit zum 2,2'-Bipyridin und zu den 2-(3-Pyrazolyl)pyridinderivaten herzustellen, wurde 2-Cyanopyridin unter Zinkchloridkatalyse mit dem entsprechenden *S*-Aminoalkohol in Chlorbenzol umgesetzt. Dadurch sind *S*-4-Alkyl-2-(pyridin-2-yl)-2-oxazoline zugänglich (Abb. 2-18)^[39].



39a

Abb. 2-18 Synthese von *S*-4-Alkyl-2-(pyridin-2-yl)-2-oxazolinen

Durch Erhitzen unter Rückfluss für 24 h konnte jedoch nur das Isopropyl-substituierte Pyridinyloxazolin **39a** in vernünftigen Ausbeuten erhalten werden.

Durch die Komplexbildung des Pyridinyloxazolins erhofft man sich verschiedene Einflüsse auf die Kupfer-Komplexe und deren Auswirkung bei der kontrollierten Polymerisation. Einerseits ist im Vergleich zum 2-(3-Pyrazolyl)pyridin kein weiteres Stickstoffatom in ortho-Position zum donierenden Stickstoffatom, sondern dort befindet sich der sperrige Rest am chiralen Kohlenstoffatom. Hinzu kommt ein elektronenziehender Effekt durch den in 3-Position befindlichen Sauerstoff. Dadurch, dass der heterocyclische Ring teilweise gesättigt und deshalb nicht planar ist, besitzt er außerdem ein flexibles Rückgrat.

Die Ergebnisse der Katalyse mit den Oxazolin-Komplexen und deren Einflüsse auf den Polymerisationsprozess wird in den Kapiteln 3 bzw. 4 ausführlich diskutiert.

3 Kupfer-(I)-Komplexe der 2-(3-Pyrazolyl)pyridine

Kupfer ist ein äußerst vielseitiges Übergangsmetall. So besitzt metallisches Kupfer die höchste Leitfähigkeit aller Elemente. Darüber hinaus ist Kupfer aufgrund seiner leichten Bioverfügbarkeit Bestandteil lebenswichtiger Proteine und Enzyme, und in besonderem Maße an katalytischen Oxidationsreaktionen und an dem Transport von Sauerstoff beteiligt^[1]. Dies führte zu einer intensiven Forschungstätigkeit auf dem Gebiet der Koordinationschemie des Kupfers, mit dem Ziel, Enzymmechanismen zu verstehen und biologische Systeme zu modellieren^[2,3]. Die speziellen Redox Eigenschaften des Kupfers implizieren aber auch einen Einsatz in der technischen Katalyse. So verwendet das wohl bekannteste Verfahren zur Herstellung von Acetaldehyd, der Wacker-Prozess, CuCl_2 , um intermediär entstehendes Pd^0 zu Pd^{2+} zu reoxidieren. Das dabei entstehende CuCl kann im salzsauren Medium leicht mit Luftsauerstoff zu CuCl_2 oxidiert werden^[3]. Interessant ist auch die Anwendung der aus der Untersuchung solcher biologischer Systeme gewonnenen Prinzipien auf die Katalyse.

Kupfer(I) katalysiert in Form von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ bei geeigneten Alkin-Substraten auch deren intramolekulare Hydroaminierung^[4].

In den letzten Jahren wurde zudem die Aktivität von Kupfer(I)-Komplexen bei der kontrollierten radikalischen Polymerisation (ATRP) intensiv untersucht^[5]. Erste Erfolge erzielten *Matyjaszewski et al.*, als sie Cu(I)-Halogenide mit äquivalenten Mengen an 2,2'-Bipyridin *in situ* zur ATRP von polymerisierbaren Alkenderivaten einsetzten^[6]. Hierbei wird die Fähigkeit des während der Reaktion entstehenden 2,2'-Bipyridin-Kupfer(I)-Komplexes ausgenutzt, ein Bromatom von einem Alkylbromid (Starter) zu abstrahieren, wodurch Kupfer(II)-Bromid und ein Alkylradikal entstehen. Ziel der im Folgenden beschriebenen Untersuchungen war es, das 2,2'-Bipyridin durch 2-(3-Pyrazolyl)pyridine zu ersetzen. Aufgrund der einfachen Synthesen von 2-(3-Pyrazolyl)pyridinen mit elektronenliefernden und -ziehenden Substituenten sollte es möglich sein, Struktur-Wirkungsbeziehungen zu erkennen und damit gezielte Verbesserungen des Katalysatorsystems zu erzielen.

Im Folgenden soll zuerst die Darstellung und Charakterisierung von Bis[2-(3-pyrazolyl)pyridin]kupfer(I)-Komplexen und einem [*S*-4-Isopropyl-2-(pyridin-2-yl)-2-oxazolin]kupfer(I)-Komplexen beschrieben und diskutiert werden. Dabei wurde die chronologische Reihenfolge der Arbeiten nachvollzogen. Der Einsatz in der Polymerisationskatalyse soll erst in Kapitel 4 besprochen werden.

3.1 Komplexe von *N*-substituierten 2-(3-Pyrazolyl)pyridin-Derivaten

Gewöhnlich sind vierfach koordinierte Kupfer(I)-Komplexe tetraedrisch koordiniert, vor allem wenn die vier Donorzentren gleich sind^[1], wie es beim 2,2'-Bipyridin der Fall ist. Um diese tetraedrische Vierfachkoordination auch bei den 2-(3-Pyrazolyl)pyridin-Komplexen zu erhalten, wurden als Ausgangsverbindungen $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ **40b** und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ **40c** verwendet. Mit den nicht-koordinierenden Gegenionen PF_6^- und BF_4^- ist ein Angriff des Anions am Kupferzentrum nahezu auszuschließen. Das PF_6^- -Salz (Aldrich) wurde ohne Aufreinigung eingesetzt, das BF_4^- -Salz wurde nach einer Vorschrift von *Kubas*, durch Erhitzen von Cu_2O mit Tetrafluorborsäure in Acetonitril unter Rückfluss, in quantitativer Ausbeute in Form farbloser Kristalle erhalten^[7]. Die Charakterisierung des Komplexes erfolgte spektroskopisch durch Vergleich mit den Literaturdaten.

Zunächst wurde die Darstellung von Kupfer(I)-Komplexen *N*-substituierten 2-(3-Pyrazolyl)pyridinen favorisiert. Diese besitzen kein freies Proton am N1-Atom des Pyrazols mehr, sondern tragen in dieser Position einen löslichkeitsvermittelnden Alkylrest. Zu Beginn der Untersuchungen wurde vermutet, dass Liganden mit NH-Funktion zu schlechteren Polymerisationsergebnissen führen sollten.

Die Kupfer(I)-Komplexe konnten durch Zugabe einer Lösung von zwei Äquivalenten eines *N*-substituierten 2-(3-Pyrazolyl)pyridin-Derivats in Dichlormethan (bzw. in Diethylether oder Dimethylsulfoxid), zu einer Lösung des entsprechenden Tetrakisacetonitrilkupfer(I)-Komplexes in Acetonitril erhalten werden. Die Umsetzungen fanden unter Luft- und Sauerstoffausschluss statt, da zumindest die Tetrakisacetonitrilkupfer(I)-Komplexe luftempfindlich sind. Bereits bei der Zugabe der Ligand-Lösung entstanden meist intensiv orangefarbene Lösungen. Nach Entfernen des Lösungsmittels blieben die

orange gefärbten, wenig luftempfindlichen Komplexe zurück, die mit Diethylether von überschüssigem Ligand befreit wurden.

Im Gegensatz zu den 2,2'-Bipyridin-Komplexen können alle Umsetzungen mit 2-(3-Pyrazolyl)pyridinen bei Raumtemperatur durchgeführt werden^[8].

Auf diese Weise wurden 2-(1-Methylpyrazol-3-yl)pyridin **31a**, (3-Pyridin-2-yl)pyrazol-1-yl)essigsäureethylester **36a**, das entsprechende in 4-Position bromierte 2-(3-Pyrazolyl)pyridin **37a**, das in 5-Position eine Trifluormethylgruppe tragende 2-(3-Pyrazolyl)pyridin **38a** sowie das in 1- und 5-Position methylierte 2-(3-Pyrazolyl)pyridin **32a** mit dem Kupfer-PF₆-Salz umgesetzt und die Komplexe (**31c**, **32c**, **36c**, **37c**, **38c**) erhalten (vgl. Abb. 3–1). Die Zusätze zu den Verbindungsnummern sind **a** für freier Ligand sowie **b** und **c** für den entsprechenden Bis[2-(3-pyrazolyl)pyridin]kupfer(I)-Komplex, wobei **b** für das BF₄-Salz und **c** für das PF₆-Salz steht.

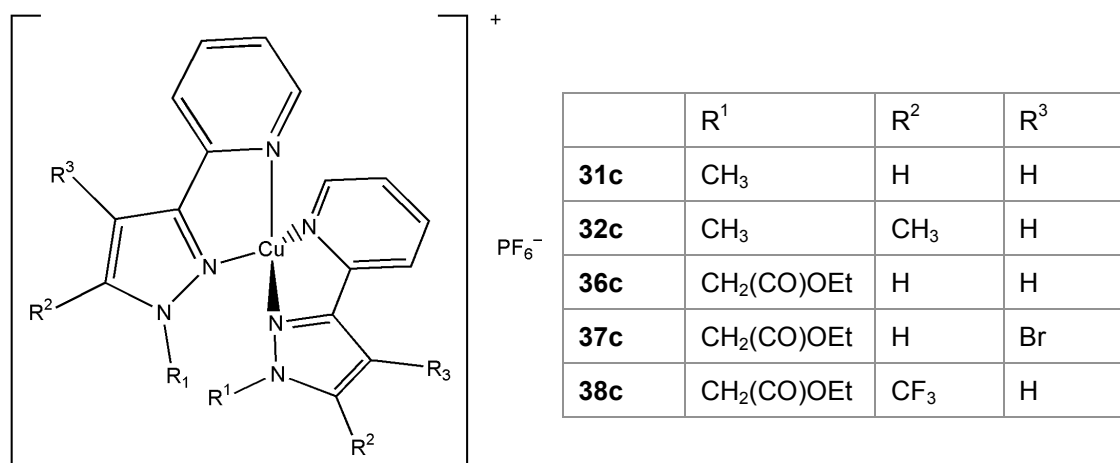


Abb. 3–1 Synthetisierte *N*-alkylierte Bis[2-(3-pyrazolyl)pyridin]kupfer(I)hexafluorophosphate

Die Komplexe sind an Luft stabil, was eine Charakterisierung der Verbindungen erleichtert. Bei der ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchung der Bis[2-(3-pyrazolyl)pyridin]kupfer(I)hexafluorophosphate wurden für die Ringprotonen sehr breite Signale gefunden, während die entfernteren Protonen der Alkyl-Substituenten normale Linienbreiten und damit normale Aufspaltungsmuster zeigen. Diese Tatsache könnte einerseits durch einen schnellen Austausch der Liganden am Kupferzentrum erklärt werden oder andererseits durch eine skalare Kopplung der Protonen mit dem Quadrupolmoment des Kupferkerns. Die Möglichkeit, dass durch leichte Zersetzung entstandenes paramagnetisches Kupfer(II) eine Peakverbreiterung ausgelöst wurde, ist auszuschließen, da nicht

alle Protonen der Verbindung von der Verbreiterung betroffen sind und ebenso nicht das Lösungsmittel Acetonitril.

Während die Protonen im Pyridinring im Vergleich zum freien Liganden nicht zu tieferem Feld verschoben sind, übt die Koordination des Kupfers auf die Ringprotonen des Pyrazols einen stärkeren Effekt aus. Bei **38c** macht dieser Einfluss eine Entschirmung des Protons von ca. 0.5 ppm aus. Im Falle des in \square -Position zum Pyridin-Stickstoff befindlichen Protons wird sogar eine Verschiebung zu höherem Feld von ca. 0.2 ppm beobachtet. Durch temperaturabhängige Experimente könnte herausgefunden werden, auf welchen Effekt die Linienverbreiterung der Protonensignale letztendlich zurückzuführen ist.

3.2 Kupfer(I)-Komplexe von S-4-Isopropyl-2-(pyridin-2-yl)oxazolin

Wie in Kapitel 2 beschrieben, wurde das den 2-(3-Pyrazolyl)pyridinen strukturell nahe stehende S-4-Isopropyl-2-(pyridin-2-yl)oxazolin (**39a**) mit dem Ziel synthetisiert, eine chirale Induktion und damit eine enantioselektive Polymerisationskatalyse zu erreichen. Für die Komplexsynthese wurden zwei Äquivalente des aus Essigsäureethylester umkristallisierten **39a** in Dichlormethan gelöst und unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss zu einer Lösung von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ in Acetonitril mithilfe einer Transferkanüle zugegeben. Es bildete sich sofort eine tiefrote Lösung, aus der nach Entfernen des Lösungsmittels ein kristalliner roter Feststoff (**39c**) resultierte. Versuche, den Feststoff aus einem Ether/Pentan-Gemisch umzukristallisieren lieferten zwar optisch anspruchsvolle rote Kristalle, aber keine Einkristalle, die sich für eine röntgenografische Untersuchung eigneten. Die hohe Reinheit der Kristalle wurde elementaranalytisch belegt.

In der ^1H -NMR-Spektroskopie wurde für alle Protonen eine Signalverbreiterung beobachtet. Dies kann auf einen geringen Anteil an paramagnetischem Kupfer(II) in der Lösung zurückzuführen sein. Dafür spricht, dass sogar das Lösungsmittelsignal verbreitert ist. Die Ringprotonen des Pyridins werden wiederum leicht zu höherem Feld verschoben. Außerdem fallen die Protonen in para-Stellung zum Stickstoff und in ortho-Stellung zum Brücken-C-Atom (H8 und H9) zu einem breiten Peak zusammen. Im Gegensatz dazu wird das Multiplett, das die dem Sauerstoff im Oxazolinring

benachbarte CH₂-Gruppe bildet, in zwei breite Peaks aufgelöst (4.52 ppm und 4.26 ppm). Sowohl für diese CH₂-Gruppe als auch für das einzelne Proton in \square -Position zum Oxazolin-Stickstoff wurden zu tieferem Feld verschobene Werte beobachtet.

Die massenspektrometrische Untersuchung zeigte neben dem Molpeak ($m/z = 443.5$) einen Peak für die Abspaltung *eines* Liganden ($m/z = 253.3$) und bestätigt damit die erwartete Komplexbildung mit dem Ligand-Kupfer-Verhältnis von 2:1.

Im Infrarot-Spektrum kann man die Komplexbildung zwar an der Veränderung der Peaks verfolgen, jedoch lassen sich die veränderten Schwingungsbanden nur sehr schlecht zuordnen.

Bereits die ersten Polymerisationen mit den obigen Komplexen (**38c**, **31c**, **36c**, **37c**, **39c**) lieferten nicht die erhofften Ergebnisse. Auf die Ursachen soll in Kapitel 4 ausführlich eingegangen werden. Dagegen wurden in einer testweise durchgeführten Polymerisation mit einem am Pyrazol-Stickstoff unsubstituierten 2-(3-Pyrazolyl)pyridin-Komplex ein sehr viel versprechendes Resultat erzielt. Aufgrund dieser Tatsache wurde der Schwerpunkt der Synthesen im Folgenden auf Komplexe mit *N*-unsubstituierten 2-(3-Pyrazolyl)pyridin-Liganden verlagert.

3.3 Komplexe von *N*-unsubstituierten 2-(3-Pyrazolyl)pyridin-Derivaten

Zur Darstellung dieser Komplexe wurde zu einer Lösung der Tetrakisacetonitrilkupfer(I)-Salze in Acetonitril eine Lösung der jeweiligen 2-(3-Pyrazolyl)pyridin-Derivate (2 Äquivalente) in Dichlormethan zugegeben. Die Reaktion muss unter Ausschluss von Sauerstoff stattfinden, da sowohl Tetrakisacetonitrilkupfer(I) als auch die entstehenden Komplexe nicht gegenüber Sauerstoff stabil sind. Auf diese Weise wurden die in Abb. 3–2 vorgestellten Verbindungen hergestellt. Im Gegensatz zu den 2,2'-Bipyridin-Komplexen können wiederum alle Umsetzungen der 2-(3-Pyrazolyl)pyridine bei Raumtemperatur durchgeführt werden^[8]. Die entstehenden Komplexe sind hellgelb bis dunkelorange gefärbt. Dies ist vermutlich auf einen Charge-Transferübergang von Metallzentrum auf den Liganden zurückzuführen, da das Kupfer(I)-Zentrum sehr leicht oxidiert werden kann. Dies wird in Kapitel 4.5 anhand der Ergebnisse von cyclovoltammetrischen Untersuchungen an den Komplexen mit *N*-unsubstituierten 2-(3-Pyrazolyl)pyridinen diskutiert.

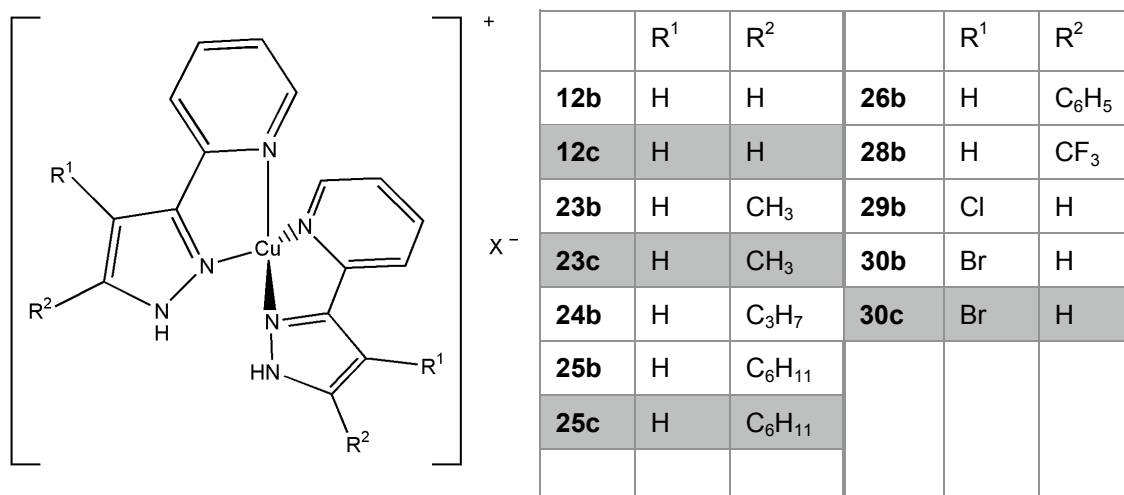


Abb. 3–2 Synthetisierte Bis[2-(3-pyrazolyl)pyridin]kupfer(I)-Komplexe (X = BF₄, PF₆)

Die Verbindungen **23b**, **23c**, **24b**, **25b**, **25c**, **26b**, **28b**, **29b**, **30b**, **30c** sind im festen Zustand an Luft für einige Stunden bis Tage stabil. Die Verbindungen **12b** und **12c** zersetzen sich sogar im gut verschlossenen, argongefüllten Schlenk innerhalb einiger Stunden unter Grünfärbung. In Lösung zersetzen sie sich alle Verbindungen in der Regel innerhalb von etwa 10 Minuten. Dies erschwert vor allem eine NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen erheblich, da Verunreinigungen durch Spuren paramagnetischen Kupfer(II) praktisch nicht vermeidbar sind.

Die analytische Charakterisierung erfolgte im Wesentlichen über die Infrarot-Spektroskopie, die elementaranalytischen Daten und über massenspektroskopische Untersuchungen.

Infrarot-Spektroskopie

Die infrarotspektroskopischen Untersuchungen wurden vom Festkörper, KBr-Pressling, aufgenommen. Bei allen Komplexen ist keine CN-Schwingungsbande (2258 cm⁻¹ für **40b** und **40c**), mehr zu beobachten, weshalb auf die erwartete Vierfach-Koordination des 2-(3-Pyrazolyl)pyridins an das Kupfer(I)-Zentrum geschlossen werden kann. Am Besten kann man die Komplexbildung an den N–H-Streckschwingungen der NH-Funktion des Pyrazols verfolgen. Die Interpretation der Spektren gestaltet sich jedoch schwierig beim Vergleich der N–H-Streckschwingungen im Liganden mit denen im Komplex. Die Veränderungen der N–H-Absorptionsbanden beim Übergang vom Liganden zum Komplex sind in Tabelle 3–1 gegenübergestellt. Die N–H-Streckschwingungen der Liganden liegen alle im Bereich von 3160 bis 3300 cm⁻¹, wobei die niedrigen

Werte auf eine Schwächung der N–H-Bindung durch intermolekulare Wasserstoffbrücken zurückzuführen ist. Die Tendenz der 2-(3-Pyrazolyl)pyridine, Wasserstoffbrücken auszubilden, wurde bereits in Kapitel 2 angesprochen und wird in Kapitel 5 noch vertieft. In den Komplexen sind solche intermolekulare Wasserstoffbrücken, d. h. zwischen den Liganden, nicht möglich, weshalb die N–H-Streckschwingungen bei viel höheren Energien liegen (vgl. Tab. 3–1).

Tabelle 3–1 Vergleich der N–H-Streckschwingung jeweils in Komplex und Ligand; PF_6^-

Komplex	$\tilde{\nu}_{\text{N-H(Ligand)}}$	$\tilde{\nu}_{\text{N-H(Komplex)}}$	Komplex	$\tilde{\nu}_{\text{N-H(Ligand)}}$	$\tilde{\nu}_{\text{N-H(Komplex)}}$
12b	3177	□ 3331	25c	3190	□ 3391
12c	3177	□ 3408	26b	3242	□ 3276
23b	3202	□ 3339	28b	3297	□ 3268
23c	3202	□ 3401	29b	3163	□ 3275
24b	3190	□ 3402	30b	3177	□ 3292
25b	3190	□ 3306	30c	3177	□ 3373

Problematisch ist bei der Interpretation bzw. bei diesem Vergleich, dass die aromatischen C–H-Streckschwingungen (3130 bis 3170 cm^{-1}) in den Bereich der N–H-Streckschwingungen der Liganden (3160 bis 3300 cm^{-1}) überlappen.

Beim Vergleich der in Tabelle 3–1 aufgeführten N–H-Schwingungen kann als erstes ein starker Anioneneffekt BF_4^- vs. PF_6^- von 60 bis 90 Wellenzahlen festgestellt werden. Dies ist auf die erhöhte Basizität des BF_4^- -Salzes zurückzuführen. BF_4^- ist dadurch, im Gegensatz zu PF_6^- noch in der Lage, schwache Wasserstoffbrückenbindungen zum freien Proton am Pyrazolring auszubilden, und in Folge dessen wird die N–H-Bindung geschwächt, die Streckschwingung liegt damit bei niedrigeren Wellenzahlen.

In den vom Festkörper aufgenommenen Infrarot-Spektren können immer wieder Effekte auftreten, die auf uneinheitliche mikrokristalline Strukturen zurückzuführen sind. Deshalb sind die folgenden Aussagen unter diesem Vorbehalt zu sehen. Durch die Komplexbildung werden die zwischen den Ligandmolekülen auftretenden Wasserstoffbrücken aufgebrochen, was sich in einer Verschiebung der Schwingungsbanden zu höheren Energien widerspiegelt. Beim Vergleich der N–H-Streckschwingungen der

Komplexe untereinander kann somit eine von Wasserstoffbrückenbindungen unabhängiger Struktur-/Wirkungsbeziehung zwischen den Substituenten am Pyrazol und der Stärke bzw. Acidität der N–H-Bindung aufgestellt werden. Die elektronenziehenden Substituenten wie die Halogene oder die Trifluormethyl-Gruppe schwächen die N–H-Bindung, entsprechend liegen die Schwingungen bei niedrigeren Energien bei Wellenzahlen unter 3300 cm^{-1} . Wohingegen bei den Substituenten mit einem erwarteten +I-Effekt keine großen Veränderungen zum unsubstituierten 2-(3-Pyrazolyl)pyridin festgestellt werden kann. Dies korreliert mit IR-Daten verschiedener 2-(3-Pyrazolyl)pyridine in Lösung (CH_2Cl_2), die vor einigen Jahren von *Thiel* und *Eppinger* erhalten wurden^[11].

Aufgrund der in Lösung leicht zersetzlichen Cu(I)-Komplexe wurde auf die Messung der Infrarot-Spektren in Lösung verzichtet.

Ein weiterer Hinweis auf die Bildung der Komplexe liefern auch die B–F bzw. P–F-Schwingungen der Gegenionen. Diese sind im Vergleich zu den Edukt-Komplexen **40b** und **40c** um etwa 20 Wellenzahlen gegen größere Energien verschoben.

NMR-Spektroskopie

Wie bereits erwähnt, gestaltet sich eine NMR-spektroskopische Analyse der Komplexe schwierig. Deshalb sollen die Ergebnisse exemplarisch an zwei Verbindungen (**30c**, **26b**), für die auch Festkörper-NMR-spektroskopische Daten vorliegen, erläutert werden.

Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt für die Ligandenprotonen sehr breite Peaks, selbst für das deuterierte Lösungsmittel, in diesem Fall Tetrahydrofuran- d_8 werden verbreiterte Singulets beobachtet. Die chemische Verschiebung der Ringprotonen ändert sich mit dem Grad der Zersetzung der Verbindung von Kupfer(I) zu Kupfer(II) hin zu tieferem Feld, was ist auf den Paramagnetismus des Cu(II) zurückzuführen ist. Durch das ungepaarte Elektron des Cu(II) werden die Ringprotonen stark entschirmt, was eine Tiefeldverschiebung bewirkt. Die Verbreiterung der Lösungsmittelpicks deutet darauf hin, dass das Lösungsmittel Tetrahydrofuran reversibel an die Cu(II)-Zentren koordiniert.

Im Falle der Verbindung **30c** ($R^1 = \text{Br}$) ergeben sich folgende Veränderungen des Spektrums im Vergleich zu dem des freien Liganden. Das Signal des NH -Protons kann nicht mehr beobachtet werden. Dies kann einerseits daran liegen, dass durch die Koordination des Liganden an Cu(II) so stark entschirmt wird, dass es außerhalb des Messbereichs des Spektrums liegt. Andererseits könnte das Proton im oxidativen Zersetzungsprozess am Kupferzentrum beteiligt sein und dabei abgespalten werden. Oder das Signal ist durch paramagnetisches Cu(II) so stark verbreitert, dass es nicht mehr wahrnehmbar ist. Das Signal des H-11 (vgl. Abb. 3–3) bei $\delta = 8.9$ ppm ist stark verbreitert.

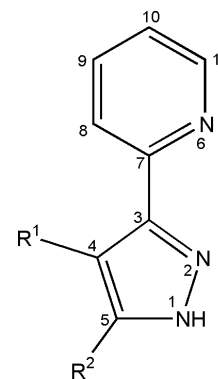


Abb. 3–3
Nummerierung im
2-(3-Pyrazolyl)-
pyridin

Wenn **30c** erst sehr kurz in Lösung ist, ist eine Tieffeldverschiebung um 0.3 ppm, bezüglich der Signallage im freien Liganden, zu beobachten. Mit zunehmender Zersetzung der Verbindung in der Lösung verschiebt sich das Signal um bis zu 4.5 ppm auf $\delta = 13.5$ ppm. Das deutet auf eine große Nähe des Protons zum paramagnetischen Zentrum hin. Anders sieht es für das H-5 und die restlichen Protonen (H-8, H-9, H-10) am Pyridinring aus. Nach kurzer Zeit in Lösung sind die Signale des H-5 und der anderen Protonen stark verbreitert und um etwa 0.2 ppm im Vergleich zum freien Liganden verschoben. Mit zunehmender Zersetzung jedoch verschieben sich die Signale nur noch unwesentlich. Nur das Signal des H-10 rückt etwa näher an die restlichen Signale bei $\delta \approx 8.5$ ppm heran. Diese Beobachtung bestätigt eine relativ große Entfernung dieser Protonen zum paramagnetischen Kupferzentrum.

Auf die Aufnahme von ^{13}C -NMR-Spektren wurde verzichtet, nachdem die Verbindung in der Tetrahydrofuran- d_8 -Lösung bereits während der Messung des ^1H -NMR-Spektrums zersetzt wurde. Ein gut aufgelöstes ^{13}C -NMR-Spektrum zu erhalten, würde viel länger dauern, als die Verbindung in Lösung stabil ist.

Allerdings konnte im Fall des Komplexes **30c** eine CP-MAS- ^{13}C -NMR-Aufnahme (7.5 kHz) durchgeführt werden. Für die quartären Kohlenstoffkerne kann keine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Einzig C-4 liefert ein sehr breites, unterscheidbares Signal bei ca. 87 ppm. Da für eine solche Messung eine große Menge der Verbindung benötigt wird (ca. 300–400 mg), wurde auf eine Optimierung der Rotationsfrequenz verzichtet. Deshalb sind anisotrope Wechselwirkungen nicht vollständig zu 1 gemittelt, weshalb

für kein C-Atom ein einzelnes scharfes Signal erhalten wurde. Jedoch sind die Signale immerhin so gut aufgelöst, dass eine Zuordnung für die CH-Gruppen getroffen werden kann. Im Vergleich zum in Lösung gemessenen ^{13}C -NMR-Spektrum des freien Liganden sind die Signale um ca. 2 ppm gegen höheres Feld verschoben. So befinden sich Signale für C-11 bei $\delta = 148$ ppm, für C-5 bei $\delta = 138$ ppm, für C-9 bei $\delta = 134$ ppm, für C-8 bei $\delta = 123$ ppm und für C-10 bei $\delta = 120$ ppm.

Massenspektrometrische Untersuchungen

Auch die massenspektrometrische Charakterisierung ist aufgrund der raschen Zersetzung der Komplexe in Lösung erschwert. Die Verbindungen wurden erst direkt vor dem Einspritzen der Probe in den Ionisationsraum in Tetrahydrofuran gelöst, damit möglichst gleiche Bedingungen bei der Messung herrschten. So kann davon ausgegangen werden, dass sich alle Komplexe gleich lang in Lösung befanden. Bei der Untersuchung der extrem instabilen Verbindung **12c** beobachtet man im ESI-TOF-Massenspektrometer mit Tetrahydrofuran als Lösungsmittel, keinen Molekülionenpeak. Der Basispeak im Spektrum ist der um eine Masseneinheit geringere Molekülionenpeak der zersetzten Verbindung ($m/z = 352$). Das gemessene Isotopenmuster stimmt mit dem berechneten überein (dies gilt auch für die im Folgenden zugeordneten Peaks). Für die Zersetzung kann angenommen werden, dass das acide Proton der NH-Einheit eines 2-(3-Pyrazolyl)pyridin-Liganden dissoziiert und gleichzeitig Kupfer(I) zu Kupfer(II) oxidiert wird. Es entsteht ein einfach positiv geladenes Kation der Zusammensetzung $[(\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3)(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_3)\text{Cu}]^+$ (vgl. Abb. 3-4). Der mechanistische Ablauf dieses Prozesses wird in Kapitel 3.5 anhand zweier Festkörperstrukturen beleuchtet.

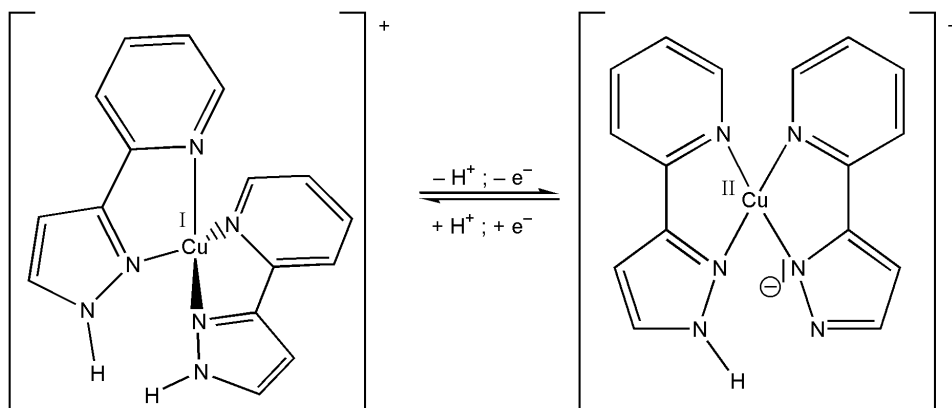


Abb. 3-4 postulierte Zersetzung der Kupfer(I)-Komplexe

Ein Peak mit $m/z = 146$ entspricht dem protonierten Liganden. Weiterhin kann ein Signal mit $m/z = 558$ einem Komplex zugeordnet werden, der zwei Kupferatome und drei einfach deprotonierte Liganden $[(L-H)_3Cu_2^+]$ enthält. Eine Spezies mit $m/z = 704$ enthält zwei Kupferatome und drei deprotonierte sowie einen nicht deprotonierten Liganden, und eine Verbindung mit $m/z = 849$ enthält noch einen nicht deprotonierten Liganden zusätzlich. Die Verbrennungsanalyse liegt etwa 5 % neben den theoretischen Werten, was durch die extreme Instabilität von **12c** erklärt werden kann.

Das entsprechende BF_4 -Salz zeigt dagegen neben Zersetzungsprodukten den Molekülionenpeak bei $m/z = 353$ und die m/z -Verhältnisse oligomerer Kupferverbindungen, die noch nicht auf die oben beschriebene Weise zersetzt wurden. Auch hier wird durch Lösungsmittel protonierter Ligand mit einem m/z -Verhältnis von 146 gefunden. Die höhere Stabilität des BF_4 -Salzes wird auch durch das Ergebnis der Verbrennungsanalyse bestätigt, die gemessenen Werte liegen maximal 1 % neben den theoretischen.

Die Verbindung **30c** $[(C_8H_6N_3Br)_2Cu]PF_6$ zeigt unter den Bedingungen des ESI-TOF-Massenspektrometers in den Molekülionenpeak des Kations ($m/z = 511$, bzgl. ^{63}Cu und ^{79}Br), der gleichzeitig Basispeak ist, und einen um ein Bromatom leichteren Tochterionenpeak bei $m/z = 432$. Die übrigen Signale liegen unterhalb 1 % Intensität, darunter wiederum das des freien Liganden ($m/z = 224$).

Ähnliches ergibt sich für das entsprechende BF_4 -Salz **30b**. Die wichtigsten Peaks sind der Molekülionenpeak bei $m/z = 511$ und der freie Ligand bei $m/z = 224$. Zusätzlich erscheint noch bei $m/z = 146$ der Peak für protoniertes 2-(3-Pyrazolyl)pyridin, das durch Abspaltung von Brom unter Protonierung entstehen kann. Bei dem Spektrum der Verbindung **30b** erscheinen zusätzlich drei Peaks, die sich nicht eindeutig zuordnen lassen ($m/z = 581, 651$). Bei $m/z = 294$ kann mithilfe des berechneten Isotopenmusters auf das Vorliegen eines Komplexes geschlossen werden, der einen Liganden und das Bromatom des verbleibenden Liganden abspaltet und dafür BF_4 koordiniert ($[(C_8H_6N_3)Cu]BF_4$). Jedoch kann kein Hinweis gefunden werden, dass sich die Verbindungen **30b** und **30c** während der Messung zersetzen. Für Verbindung **30c** werden auch besonders gut übereinstimmende Werte in der Verbrennungsanalyse erhalten. Das geht einher mit der Tatsache, dass sich der Feststoff sogar nach Wochen an Luft kaum merklich grün gefärbt hat.

Ein besonders übersichtliches Massenspektrum lieferte Verbindung **29b**. Hierin ist ausschließlich der Molekülionenpeak des Kations bei $m/z = 423$ (bzgl. ^{35}Cl , ^{63}Cu) $[(\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_3\text{Cl})_2\text{Cu}]$ sowie freier Ligand ($m/z = 179$) mit einer Intensität unterhalb 5 % zu beobachten.

Verbindung **28b** ist in Lösung sehr instabil, was daran zu erkennen ist, dass sich der Komplex bei der Probenvorbereitung für die massenspektroskopische Untersuchung bei Zugabe des Lösungsmittels augenblicklich grün färbt. Tatsächlich können im Massenspektrum nur noch Peaks der Zersetzung beobachtet werden: der um eine Masseneinheit verringerte Basispeak ($m/z = 488$; $[(\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_3\text{F}_3)(\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_3\text{F}_3)\text{Cu}]^+$), protonierter Ligand ($m/z = 214$) und ein Peak bei $m/z = 762$, der einer Verbindung mit drei deprotonierten Liganden und zwei Kupfer(II)zentren zugeordnet werden kann $[(\text{C}_9\text{H}_5\text{N}_3\text{F}_3)_3\text{Cu}_2]^+$.

Das Massenspektrum des Komplex **26b** zeigt einen ausgeprägten Peak des Kations $[\text{L}_2\text{Cu}^{\text{I}}]^+$, der wiederum Basispeak ist ($m/z = 505$). Auch hier ist mit 15 %-iger Intensität protonierter Ligand als Fragment zu finden. Daneben werden einige Signale geringer Intensität beobachtet. Davon ist $m/z = 787$ der intensivste Peak, der einem gemischtvalenten Komplex aus Kupfer(I) und Kupfer(II) mit zwei deprotonierten und einem nicht deprotonierten Liganden zugeordnet werden kann.

Die elementaranalytische Untersuchung von **26b** liefert ebenfalls exzellente Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Werte.

Bei den Verbindungen **23b** und **23c** wird der Eindruck der sich andeutenden höheren Stabilität der PF_6^- -Salze weiter bekräftigt. Dies steht im Einvernehmen mit der höheren Basizität des BF_4^- gegenüber dem PF_6^- , wie es sich bereits in den Infrarotspektren gezeigt hat. Während **23c** im Wesentlichen die Signale des Kations $[\text{L}_2\text{Cu}^{\text{I}}]^+$ ($m/z = 381$; L = Ligand) und des protonierten freien Liganden ($m/z = 160$) zeigt, liefert **23b** den um eine Masseneinheit geringeren Peak des Cu(II)-Kations $[\text{L}(\text{L}-\text{H})\text{Cu}^{\text{II}}]^+$ ($m/z = 380$), in dem einer der Liganden deprotoniert ist. Allerdings kann auch der zweifach positiv geladene Molekülionenpeak ($m/z = 190.5$; $[\text{L}_2\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$) beobachtet werden. Genauso der freie protonierte Ligand ($m/z = 160$), sowie der Ligand mit abgespaltener CH_3 -Gruppe ($m/z = 145$). Ein weiterer Hinweis auf die Zersetzung von **23b** gibt ein Signal bei $m/z =$

300.5. Es entspricht einem zweifach positiv geladenen Teilchen $[\text{L}(\text{L}-\text{H})_2\text{Cu}^{\text{II}}_2]^{2+}$, das zwei deprotonierte Liganden, einen nicht deprotonierten Liganden und zwei Kupfer(II)-zentren enthält.

Dagegen sind beide Komplexe als Feststoff sehr stabil. Was sich in der sehr guten Elementaranalyse von **23b** und **23c** widerspiegelt.

Die Verbindungen **25b** und **25c** weisen drei Gemeinsamkeiten in den Massenspektren auf. Diese beinhalten Signale für den protonierten Liganden ($m/z = 228$), das Kation $[\text{L}_2\text{Cu}^{\text{I}}]^+$ ($m/z = 517$) und ein einfach positiv geladener mehrkerniger Komplex bei $m/z = 805$, der gemischtvalentes Kupfer, drei einfach deprotonierte Liganden enthält.

Verbindung **24b** ist wiederum auch in Lösung recht stabil. Der Basispeak ($m/z = 437$) entspricht dem Kation $[\text{L}_2\text{Cu}^{\text{I}}]^+$. Zusätzlich wird mit sehr niedriger Intensität ein Signal für das zweifach positiv geladene Kation $[\text{L}_2\text{Cu}^{\text{II}}]^{2+}$ ($m/z = 218$) gefunden sowie für den protonierten freien Liganden ($m/z = 188$). Ein intensiver Peak bei $m/z = 685$ spricht jedoch auch bei dieser Verbindung für bereits einsetzende Zersetzung. Das Signal entspricht dem gemischtvalenten Komplex $[\text{L}(\text{L}-\text{H})_2\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}]^+$, in dem zwei deprotonierte Liganden und ein nicht deprotonierter Ligand zwei Cu-Zentren verknüpfen. Ein interessanter Peak kann bei $m/z = 711$ mit einer Intensität von immerhin 10 % beobachtet werden. Er entspricht einem Kupfer(II)zentrum mit drei (3-Pyrazolyl)pyridin-Liganden, zusätzlich ist eine BF_4 -Gruppe an das Kupfer-Ion koordiniert. Natürlich ist bei massenspektroskopischen Untersuchungen stets zu berücksichtigen, dass dort ungewöhnliche Bedingungen herrschen, bei denen Verbindungen beobachtet werden, die nicht bei der Synthese, sondern erst im Massenspektrometer entstanden sind.

Die Bilanz dieser massenspektrometrischen Untersuchungen ist, dass in allen Fällen der gewünschte Komplex erhalten wurde. Dies kann man aus den bei allen Spektren mit unterschiedlicher Intensität beobachteten Molekülionenpeaks der Kationen schließen. Alle Komplexe enthalten, entsprechend diesem Signal, jeweils zwei der Chelat-Liganden und sonst keine weiteren stabilisierenden Liganden wie z. B. Acetonitril. Bei einigen Komplexen werden aufgrund nahezu übereinstimmender Signale Tetrahydrofuran-Addukte vermutet. Jedoch weisen diese Signale immer eine äußerst geringe Intensität von weniger als 4 % auf. Sie entstehen allerdings mit Sicherheit erst durch das

Zusammenspiel von Probenvorbereitung und den außergewöhnlichen Bedingungen im Massenspektrometer. Deshalb ist davon auszugehen, dass, wie bei anderen stickstoffhaltigen Chelat-Liganden, wie z. B. dem 2,2'-Bipyridin, eine Vierfachkoordination mit 2-(3-Pyrazolyl)pyridinen am Kupfer(I)zentrum erreicht wird.

3.4 Kupfer(I)-Komplexe mit tridentaten 2-(3-Pyrazolyl)pyridin-Liganden

In Fortführung der oben beschriebenen Untersuchungen wurden auch Komplexe von tridentaten 2-(3-Pyrazolyl)pyridin-Liganden dargestellt, um deren Aktivität in der ATRP zu testen. Zusätzlich eröffnen solche Liganden einen Zugang zu Katalysatoren für andere homogen katalytische Prozesse, beispielsweise für die Aziridinerung von Alkenen^[9], die Cyclopropanierung, die radikalische Ethen- und Propylenpolymerisation analog den Systemen nach *Gibson*^[10] oder die intramolekulare Hydroaminierung^[4].

Hierfür wurden die in Kapitel 2.2.3 beschriebenen Liganden **13a**, **33a** synthetisiert. Mit **13b** sollte ein am Pyrazol-Stickstoff unsubstituiertes System und mit **33b** ein substituiertes eingesetzt werden.

Die Komplexe **13b**, **33b** wurden, wie oben beschrieben, durch Zugabe eines Äquivalents des in Dichlormethan gelösten Liganden zu der Lösung des Tetrakisacetonitrilkupfer(I)BF₄ in Acetonitril dargestellt. Dabei konnten jeweils hell gelbe Feststoffe isoliert werden, die an Luft sehr stabil sind. Auch in Lösung ist nur eine sehr langsame Zersetzung zu beobachten.

Man kann davon ausgehen, dass die Kupfer(I)-Zentren jeweils durch einen einzelnen Liganden koordiniert sind. Bei einem starren System wie dem 2,6-Bis(3-pyrazolyl)pyridin muss dieses planar koordinieren. Damit ist das Cu(I) sowohl sterisch als auch elektronisch noch nicht abgesättigt, bei ähnlichen Liganden wurde sogar Fünfachkoordination am Cu(I) beobachtet^[1]. Die vierte Koordinationsstelle kann durch ein Lösungsmittelmolekül oder das Anion BF₄⁻ besetzt sein. Weitere Möglichkeiten für das Kupfer(I)zentrum Vierfachkoordination zu erreichen, bestehen darin, dass zwei Liganden nur über je zwei Donorfunktionen an das Cu(I)-Zentrum koordiniert sind oder durch Bildung mehrkerniger über die Liganden verknüpfter Komplexe.

Diese Annahme deckt sich mit den Ergebnissen der Verbrennungsanalyse. Die berechneten Werte stimmen für Kohlenstoff und Stickstoff für ein System mit zwei tridentaten Liganden, zwei Kupferatomen und drei Acetonitril-Liganden mit den theoretischen Werten mit 99 %-iger Genauigkeit überein (vgl. Abb. 3–5). Der etwas schlechtere Wert für Wasserstoff entspricht dem bereits beim freien 2,6-Bis(3-pyrazolyl)pyridin-Liganden beobachteten, schlechteren Wert für Wasserstoff.

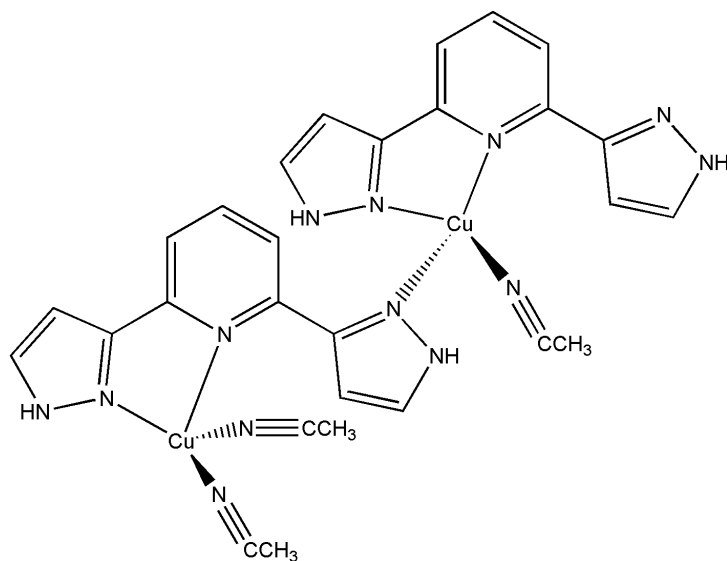


Abb. 3–5 Mögliche Struktur für Komplex **13b**

Weitere Hinweise auf die Zusammensetzung und Struktur von **13b** sollen im Folgenden ausgewertet werden.

Dabei ist die NMR-spektroskopische Charakterisierung allerdings ebenso schwierig wie bei den oben beschriebenen Komplexen mit den bidentaten Liganden.

Aus den Infrarot-Spektren der beiden Verbindungen ergibt sich nicht eindeutig, ob die Komplexe nur die Pyrazolyl-Liganden oder ob sie zusätzlich Acetonitril als Liganden enthalten. Die Banden der N–H-Streckschwingungen des Komplexes **13b** verschieben sich um etwa 200 Wellenzahlen hin zu größeren Energien. Die Verschiebung der C–H-Streckschwingungen liegt bei ca. 150 Wellenzahlen. Dies ist wiederum auf die Ausbildung starker Wasserstoffbrückenbindungen im Liganden zurückzuführen. Dadurch, dass diese im Komplex nicht mehr vorhanden sind, ist die N–H-Bindung stärker und absorbiert dem entsprechend bei höheren Energien. Außerdem kann man eine Veränderung der B–F-Schwingungen beobachten. Diese sind, wie bei den bidentat koordinierten Komplexen, jeweils um etwa 20 Wellenzahlen zu größeren Energien verschoben.

Die Struktur bzw. die Art der Komplexierung in **13b** kann mithilfe des Infrarot-Spektrum nicht bestimmt werden. Auch das Massenspektrum der Verbindung **13b** liefert keine eindeutigen Hinweise auf die vorliegende Struktur, wie der Ligand an das Kupfer-Zentrum koordiniert. Es können keine Signale eindeutig einem möglichen Molekülion zugeordnet werden: weder einem Komplex aus Kupfer und einem oder mehreren Liganden, noch aus Kupfer und dem Gegenion oder aus Kupfer und Lösungsmittelmolekülen (Tetrahydrofuran). Der Basispeak bei $m/z = 145$ könnte zwar ein Abspaltungsprodukt des Liganden sein ($M(\text{Pyrazolylpyridin}) = 145$), jedoch steht dies im Widerspruch zum Fragmentierungsmuster, nach welchem Kupfer enthalten sein muss.

Bei der massenspektrometrischen Untersuchung konnte dagegen für **33b** Hinweise für die Dreifachkoordination des Liganden an das Kupfer-Zentrum gefunden werden. Der Molekülionenpeak ($m/z = 270$) für den zweifach geladenen Komplex, bestehend aus Kupfer(II) und einem 2,6-Bis(5-methyl-3-pyrazolyl)pyridin-Liganden konnte beobachtet werden. Zusätzlich wird mit geringerer Intensität bei $m/z = 302$ der Molekülionenpeak des einfach positiv geladenen Komplex-Kations gefunden. Mit ähnlich hoher Intensität kann auch ein Peak ($m/z = 514$), der dem Komplex aus einem Kupfer(I)zentrum und zwei Liganden entspricht, beobachtet werden. Wiederum können Spuren von freiem Liganden ($m/z = 240$) und dessen Abspaltungsprodukten ($m/z = 145$) im Massenspektrum identifiziert werden. So konnte nur **33b** eindeutig charakterisiert werden.

3.5 Aussagen zur Stabilität der Kupfer(I)-Komplexe anhand von Strukturuntersuchungen an zwei homobimetallischen Kupfer-Komplexen

Wie in den vorangehenden Kapiteln häufig angesprochen, unterliegen die Kupfer(I)-Komplexe der 2-(3-Pyrazolyl)pyridine der oxidativen Zersetzung zu Kupfer(II)-Komplexen. Diese Zersetzung wird jedoch nicht nur beobachtet, wenn Sauerstoff in das System gelangt, sondern, im Falle der 2-(3-Pyrazolyl)pyridinkupfer(I)-Komplexe mit NH-Gruppen, sogar wenn völliger Luftausschluss gewährleistet ist. Die Komplexe **12b** und **12c** zersetzen sich sogar unter Argon innerhalb von 24 h im dicht verschlossenen Schlenkgefäß (mit Glaskappe) zu einem grünen Feststoff. Wie bereits angedeutet, unterliegen die anderen Komplexe im Feststoff nicht der Zersetzung. In Lösung (Acetonitril,

Tetrahydrofuran) hingegen sind nur die wenigsten Komplexe stabil genug, um eine Stunde zu überdauern.

Im Folgenden sollen mögliche Zersetzungsmechanismen anhand zweier Festkörperstrukturen von nach der Zersetzung erhaltenen Kupfer(II)-Komplexen diskutiert werden.

Eine mechanistische Interpretation des Zersetzungsprozesses der Cu(I)-Komplexe muss folgende Beobachtungen mit einbeziehen.

- Cu(I)-Komplexe mit N–R-Gruppen sind wesentlich stabiler als solche mit N–H-Einheiten. D. h. die Funktionalität am nicht koordinierenden Pyrazol-N-Atom hat direkten Einfluss auf die Redoxchemie der Verbindungen.
- Komplexe mit BF_4^- -Gegenionen sind instabiler als solche mit PF_6^- -Anionen. Dieser Anioneneffekt muss mit der höheren Basizität (Brønsted bzw. Lewis) des BF_4^- -Ions zusammenhängen. Dies kann entweder über eine Koordination des Gegenions an das Metallzentrum (Stabilisierung von Cu(II)) erklärt werden, für die es jedoch keine spektroskopischen Belege gibt. Eine zweite Möglichkeit ist die stärkere Ausbildung von H-Brücken durch BF_4^- , die sich in den IR-Spektren der Komplexe ($\nu_{\text{N-H}}$) widerspiegelt. Dies führt zu einer erhöhten Ladungsdichte im Chelat-Liganden und damit zu einer Stabilisierung der Cu(II)-Verbindungen.
- Die Stabilität der Cu(I)-Komplexe variiert stark mit dem Substitutionsmuster am Pyrazol-Ring. Grund hierfür können sowohl sterische als auch elektronische Faktoren sein. Besonders auffällig ist die Instabilität der unsubstituierten Komplexe **12b** und **12c** sowie des CF_3 -Derivats **28b**. Im Fall von **12b** und **12c** kann die fehlende Abschirmung der N–H-Gruppe eine Abspaltung des Protons erleichtern. Bei Komplex **28b** sollten elektronische Gründe eine dominante Rolle spielen. In einer Studie zu Struktur-Wirkungsbeziehungen am Komplexen des Typs $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{pzpy})$ ($\text{pzpy} = 2\text{-(3-Pyrazolyl)pyridine}$), die als Katalysatoren zur Epoxidation von Olefinen eingesetzt werden, wurden die N–H-Schwingungen von acht unterschiedlich substituierten 2-(3-Pyrazolyl)pyridinen in Lösung (Chloroform) vermessen. Gleichzeitig wurden die N–H-Schwingungen der sechs möglichen Rotamere und Tautomere der Liganden quantenchemisch berechnet^[11]. Es zeigte sich, dass die Energie der gemessenen N–H-Schwingungsbanden in der Reihe 5-Alkyl-, 5-Aryl \gg 4-Cl \equiv 4-Br $>$ 5- CF_3 \gg 4- NO_2 abnimmt, d. h. die Verbindungen immer saurer werden.

Betrachtet man von den sechs berechneten Rotameren/Tautomeren der Liganden nur diejenige Konformation/Konfiguration, die der in den Cu-Komplexen vorliegenden Struktur entspricht, so können die Liganden in zwei Gruppen eingeteilt werden: das 5-CF₃- und das 4-NO₂-Derivat weisen, im Vergleich zu allen anderen Verbindungen, deutlich reduzierte N–H-Streckschwingungen auf.

Es scheint also, dass Säure-/Base-Effekte die Stabilität der Cu(I)-Komplexe wesentlich bestimmen. Dies lässt eine Interpretation der Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) bei den vorliegenden Komplexen zu. Es handelt sich vermutlich um einen gekoppelten Elektronen- und Protonentransfer, wie er auch in biologischen Redoxprozessen häufig beobachtet wird. Der direkte Transfer von H-Atomen ist selten, häufiger jedoch der parallele Transport von e⁻ und H⁺ (e⁻ + H⁺ ≐ H[•]). Ausschlaggebend hierfür ist die hohe Solvatationsenergie der Protonen in Wasser. Für die Cu(I)-Komplexe kann demnach folgender Zersetzungsmechanismus postuliert werden.

Die alleinige Entfernung eines Elektrons aus den *N*-alkylierten Cu(I)-Komplexen ist energetisch ungünstig, da die Ladungstrennung gegen die Coulomb-Wechselwirkung erfolgen muss (vgl. Abb. 3–6).

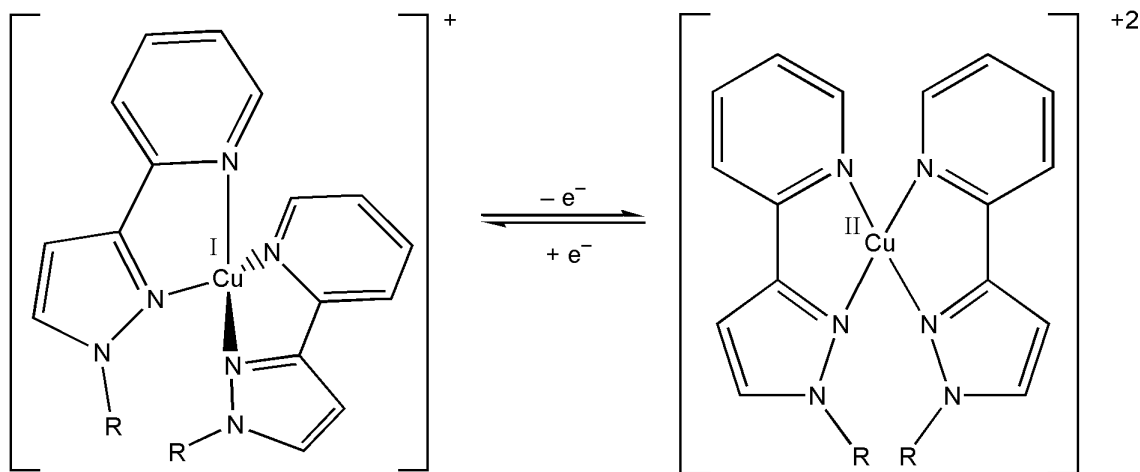


Abb. 3–6 Oxidation des Cu(I) zu Cu(II) in *N*-alkylierten Komplexen

Im Gegensatz dazu verläuft ein gekoppelter Elektronen-/Protonentransfer unter Erhalt der Gesamtladung (vgl. Abb. 3–7).

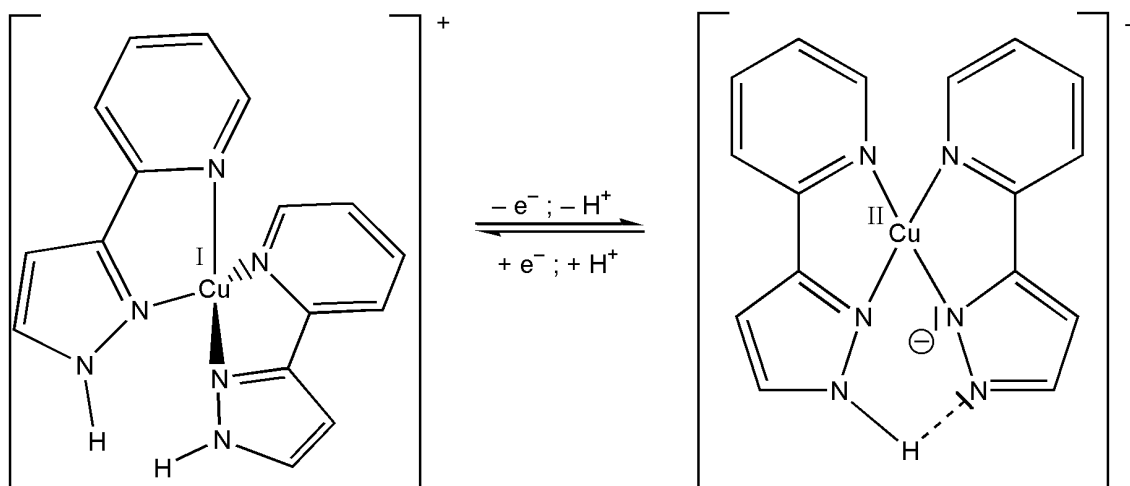


Abb. 3–7 Oxidation des Cu(I) zu Cu(II) in den Komplexen mit NH-Gruppen

Das verbleibende NH-Proton kann prinzipiell eine H-Brücke mit den deprotonierten Liganden eingehen. Der durch die Oxidation von Cu(I) nach Cu(II) bedingte Wechsel des Metallzentrums von einer weichen zu einer harten Lewis-Säure wird von Liganden begleitet: Die weiche Lewis-Base 2-(3-Pyrazolyl)pyridin wechselt in das korrespondierende Anion, eine harte Lewis-Base.

Die Frage ist, welche Substrate als Elektronen- bzw. Protonenakzeptoren in den Redoxprozess involviert sind. In Anwesenheit von Sauerstoff dient dieser sowohl als H^+ - als auch als e^- -Akzeptor. Es bildet sich H_2O_2 , was strukturell belegt wurde (s. u.). Ebenso können chlorierte Lösungsmittel und Acetonitril reduziert werden.

Die hohe Instabilität von **12b** und **12c** selbst im Festkörper unter Argon dagegen, könnte mit einer anionenunterstützten (BF_4^-/PF_6^-) Bildung von H_2 erklärt werden, der Beweis dafür steht allerdings noch aus.

Diese mechanistischen Vorstellungen werden durch die Resultate zweier Röntgenstrukturanalysen gestützt.

Beim Versuch, eine neutrale Cu(I)-Verbindung zu erhalten, wurden je ein Äquivalent des Na^+ -Salzes von 2-(3-Pyrazolyl)pyridin und des *N*-alkylierten Derivats **36a** mit $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ umgesetzt. Es entstand eine extrem empfindliche, orange gefärbte Zwischenstufe, die sich in Lösung langsam zu einem grünen Produkt umsetzte.

Abb. 3–8 zeigt die Kristallstruktur des Produkts **41c^(II)** (^(II) bedeutet die Oxidationsstufe Cu(II)), das unterschiedlich koordinierte 2-(3-Pyrazolyl)pyridine trägt.

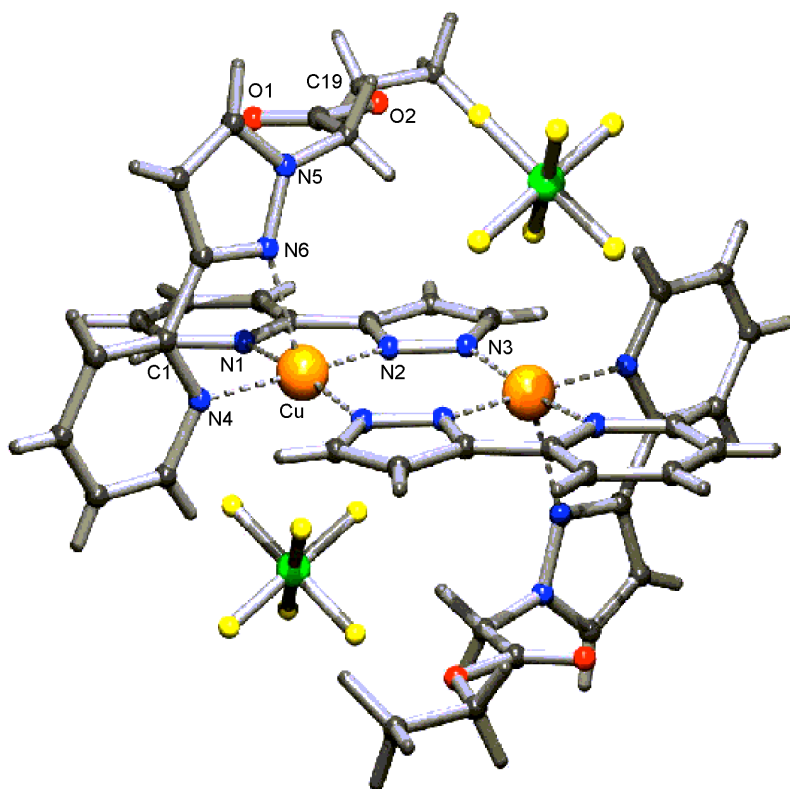


Abb. 3–8 PLUTON-Zeichnung der Festkörperstruktur von **41c^(III)**; charakteristische Bindungslängen und -winkel: Bindungslängen [Å]: Cu–N1 2.0550(18), Cu–N2 1.971(2), Cu–N4 2.045(2), Cu–N6 2.295(2), Cu–N3_a 1.9862(18); Bindungswinkel [°]: N1–Cu–N2 80.97(8), N1–Cu–N4 90.20(8), N1–Cu–N6 89.60(7), N1–Cu–N3_a 171.23(8), N2–Cu–N4 170.85(7), N2–Cu–N6 105.43(8), N2–Cu–N3_a 97.93(8), N4–Cu–N6 76.69(8), N3_a–Cu–N4 90.45(8), N3_a–Cu–N6 99.06(7).

41c^(II) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Das Molekül ist centrosymmetrisch. Die Kupferatome sind verzerrt quadratisch-pyramidal von fünf Stickstoffatomen umgeben. Der *N*-alkylierte Ligand besetzt eine der äquatorialen Positionen sowie die axiale Position der quadratischen Pyramide. Der Pyridinring des deprotonierten Liganden besetzt eine weitere äquatoriale Bindungsstelle, das formal negativ geladene Pyrazolid-Ion verbrückt die beiden Cu-Zentren. Diese liegen an den Spitzen eines beinahe planaren Sechsrings (Torsionswinkel: N3_a–Cu–N2–N3 $-10.2(2)$). Die quadratischen Pyramiden sind jeweils leicht verzerrt (Torsionswinkel: N1–Cu–N6–N5 $-85.6(3)$). Die Kupfer-Stickstoffabstände liegen im Bereich der üblichen Werte, wobei axiale Bindungen länger sind als äquatoriale^[1]. Der Abstand für N6 von Cu ist aufgrund der leichten Verzerrung etwas länger (Cu–N6 2.295(2)), während die Bindungen zu den unsubstituierten Liganden etwas kürzer als üblich sind (Cu–N2 1.971(2)).

Die Frage nach dem Reduktionsmittel (O_2 , Lösungsmittel) kann hier nicht abschließend beantwortet werden. Dies gelang aber bei einer anderen Verbindung (**26c^(II)**; vgl. Abb. 3–9 unten).

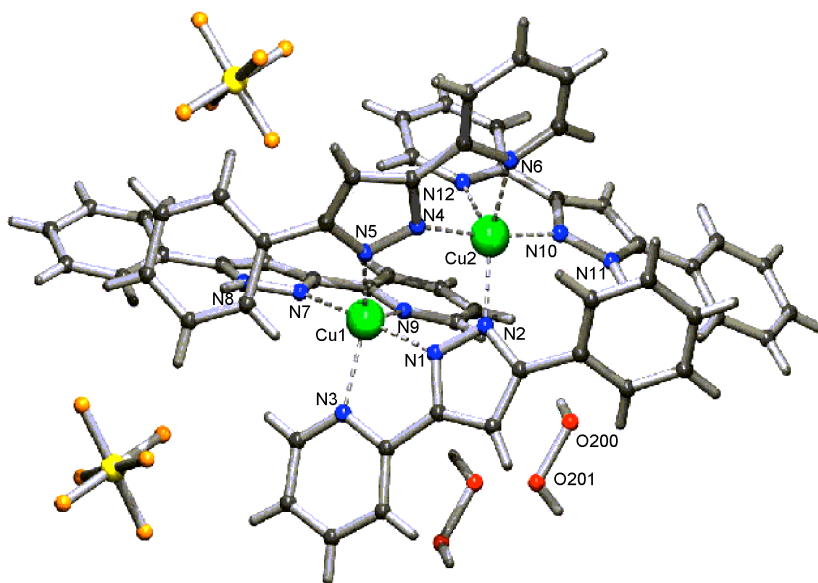


Abb. 3–9 PLUTON-Zeichnung der Festkörperstruktur von **26c^(II)**; charakteristische Bindungslängen und -winkel: Bindungslängen [Å]: Cu1–N1 1.948(6), Cu1–N3 2.139(8), Cu1–N5 2.009(8), Cu1–N7 2.013(6), Cu1–N9 2.128(8), Cu2–N2 1.999(6), Cu2–N4 1.927(8), Cu2–N6 2.146(8), Cu2–N10 2.006(7), Cu2–N12 2.098(6), O200–O201 1.580(12), O200–H200 0.8195, O201–H201 0.8198; Bindungswinkel [°]: N1–Cu1–N3 78.1(3), N1–Cu1–N5 89.9(3), N1–Cu1–N7 169.8(3), N1–Cu1–N9 91.9(3), N3–Cu1–N5 127.9(3), N3–Cu1–N7 99.6(3), N3–Cu1–N9 107.1(3), N5–Cu1–N7 99.2(3), N5–Cu1–N9 124.0(3), N7–Cu1–N9 79.2(3), N2–Cu2–N4 87.9(3), N2–Cu2–N6 129.0(3), N2–Cu2–N10 101.0(3), N2–Cu2–N12 134.4(2), N4–Cu2–N6 79.1(3), N4–Cu2–N10 170.2(3), N4–Cu2–N12 91.5(3), N6–Cu2–N10 97.9(3), N6–Cu2–N12 95.3(2), N10–Cu2–N12 79.4(3); Torsionswinkel [°]: H200–O200–O201–H201 114.59.

Beim Versuch, den Komplex **26c** zu kristallisieren, entstanden grüne Kristalle. Die Acetonitril-Lösung des Komplexes **26c^(II)** färbt sich in Anwesenheit von O_2 innerhalb weniger Stunden vollständig grün; das Kupfer(I) wird zu Kupfer(II) oxidiert (Abb. 3–9). Die Verbindung **26c^(II)** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Wie bei **41c^(II)** liegt ein Teil der Chelat-Liganden deprotoniert vor. In diesem Fall erfolgt die Deprotonierung jedoch nicht vor, sondern während des Oxidationsprozesses.

Dabei gehen die beiden Kupfer(II)zentren jeweils Fünffachkoordination, in Form einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide, ein (Bindungswinkel: N1–Cu1–N3 78.1(3); N3–Cu1–N5 127.9(3); N3–Cu1–N7 99.6(3); N3–Cu1–N9 107.1(3); N5–Cu1–N7

99.2(3)). N2, N6 und N12, bzw. N3, N5 und N9, spannen dabei das Dreieck der Bipyramiden auf, in deren Zentren Cu1 bzw. Cu2 liegen. Ein Kupferatom ist von drei Liganden umgeben. Dabei sind zwei Liganden über Pyrazol- und Pyridin-Stickstoff (N7, N9 und N1, N3) an das Metallzentrum (Cu1) koordiniert und ein dritter Ligand wird nur noch über den deprotonierten Pyrazol-Stickstoff (N5) koordiniert. Die beiden anderen Stickstoffatome dieses Liganden (N4, N6) koordinieren an das benachbarte Kupferzentrum (Cu2). Die C–N-Abstände liegen im üblichen Bereich^[1]. Dabei sind die axialen Cu–N-Bindungen am gleichen Kupferatom, aber auch die der verschiedenen Kupferatome, unterschiedlich lang (Cu1–N1 1.948(6) und Cu1–N7 2.013(6); Cu2–N4 1.927(8) und Cu2–N10 2.006(7)). Die äquatorialen Cu–N-Bindungen sind dafür prinzipiell länger als die axialen (Cu1–N5 2.009(8); Cu2–N6 2.146(8)). Auch die Winkel in den beiden trigonalen Bipyramiden sind durch die unterschiedlichen axialen Cu–N-Bindungen verzerrt (N1–Cu1–N3 78.1(3); N1–Cu1–N7 169.8(3); N3–Cu1–N7 99.6(3); N3–Cu1–N9 107.1(3)).

Die weitere Besonderheit dieser Kristallstruktur ist der fehlgeordnete Einbau von einem Molekül Wasserstoffperoxid. Wasserstoffperoxid war zu keiner Zeit in der Reaktionsumgebung anwesend. Es kann demnach nur durch die Redoxreaktion entstanden sein. Aufgrund der Fehlordnung des Wasserstoffperoxids und der schlechten Qualität der Kristalle, ist eine Diskussion der Bindungsparameter des Moleküls nur unter Vorbehalt möglich. Die O–O-Bindungslänge ist mit 1.580 Å etwas länger als der Literaturwert (1.475 Å, Gasphase). Dagegen ist der Diederwinkel mit 114.6° sehr nah am Literaturwert (111.5°, Gasphase)^[12].

Die Tatsache, dass durch die Zersetzung der in Abb. 3–2 aufgeführten Komplexe Wasserstoffperoxid entsteht bzw. entstehen kann, eröffnet die Möglichkeit, nach diesem Prinzip katalytische Oxidationen organischer Moleküle durch Luftsauerstoff durchzuführen. Dieses Gebiet wird Gegenstand zukünftiger Forschung in der Arbeitsgruppe sein.

Für die Bildung von H₂O₂ wird folgender Reaktionsmechanismus postuliert (Abb. 3–10):

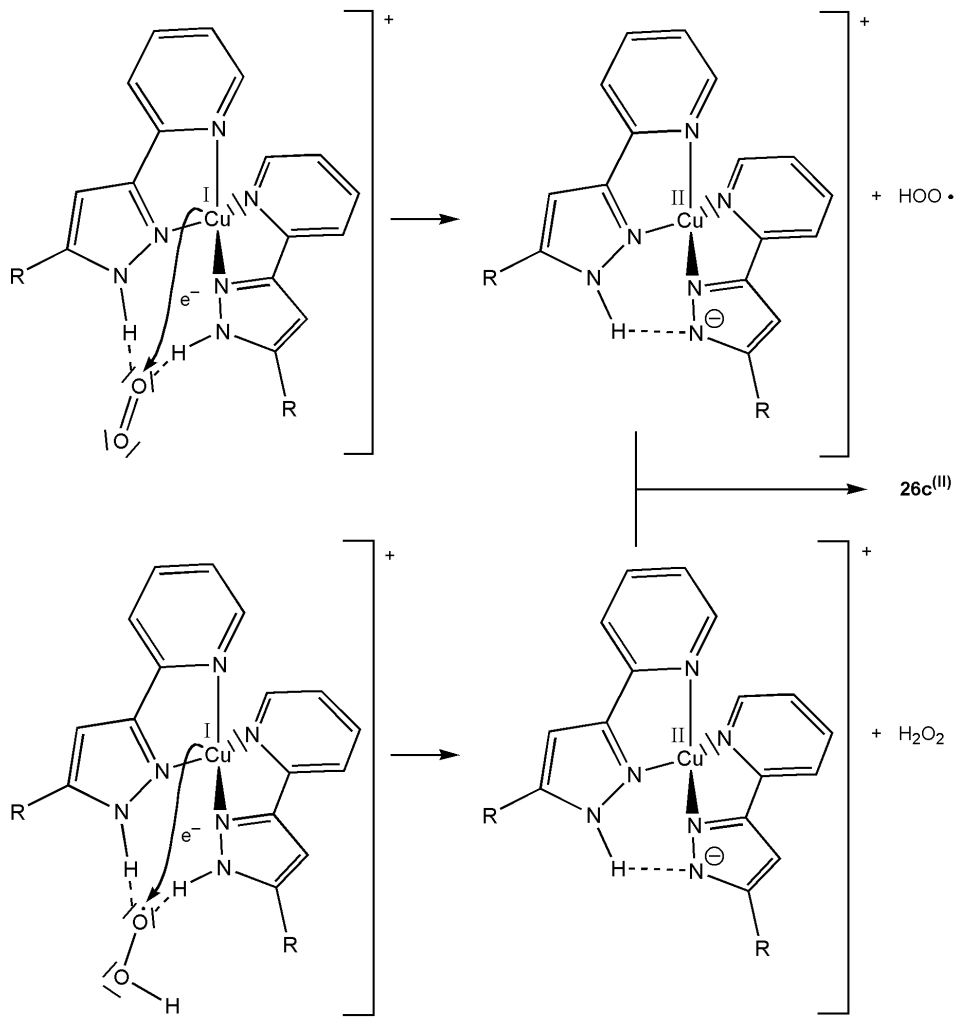


Abb. 3-10 postulierter Mechanismus der H_2O_2 -Bildung

4 Katalyse – kontrollierte radikalische Polymerisation

Obwohl radikalische Polymerisationsreaktionen untrennbar mit unvorteilhaften Eigenschaften des Polymers, wie Kettenverzweigung und breiten Molmassenverteilungen, verbunden zu sein scheinen, stellen diese Verfahren in Industrie und Labor die wichtigste Methode zur Erzeugung von Polymeren dar. Die Aussicht, teure, hoch reine Monomere nicht herstellen zu müssen, wiegt offensichtlich die schlechteren Eigenschaften des Polymers, das durch radikalische Polymerisation entsteht, um ein Vielfaches auf (vgl. Kap.1)^[1].

Dennoch wurde weiter versucht, neue Polymerisationen zu entwickeln, die enge Molmassenverteilungen der Polymere zur Folge haben und die gegen Verunreinigungen im Monomer unempfindlich sind. In der organischen Chemie war es schon lange möglich, Radikalreaktionen an kleinen Molekülen chemo- und regioselektiv, teilweise sogar stereoselektiv, durchzuführen^[2]. In der Polymerchemie wurden erst in den letzten Jahren Mittel und Wege gefunden, um radikalische Polymerisationen zunehmend kontrollierbarer zu machen. Der einfachste, nicht notwendigerweise effektivste Weg, liegt in der Verringerung der Radikalkonzentration. Dies lässt sich über gezielte Reaktionssteuerung durch Veränderung der Reaktionsparameter, wie Radikalquelle, Reaktionspartner, Temperatur etc. bewerkstelligen. Ein weiterer Vorstoß zur Verringerung der Radikalkonzentration besteht in der Erzeugung von solchen Radikalen, die durch homolytische Spaltung einer labilen Bindung gebildet werden. Diese müssen in der Lage sein, sofern kein Reaktionspartner zur Weiterreaktion zur Verfügung steht, durch Rekombination die Ausgangsverbindung zurück zu bilden („Schlafzustand“), aus der sie wiederum durch homolytische Bindungsspaltung erhalten werden können.

Inzwischen ist die Entwicklung der kontrollierten radikalischen Polymerisation so weit voran geschritten, dass die Literatur über dieses Thema immens geworden ist. Es fanden Weiterentwicklungen in alle Richtungen statt. Von diversen Übergangsmetallen konnten aktive Katalysatoren für die ATRP erhalten werden: Ru-, Fe-, Cu-, Ni-, Pd-, Rh-, Re- und Mo-Komplexe, aber auch Sm-, Al- und Zr-Komplexe^[3]. Dabei kamen die unterschiedlichsten Ligandsysteme zum Einsatz. Teilweise wurden Liganden neu entwickelt, aber häufig wurden bekannte Ligandsysteme verwendet, oder gar einfach be-

kannte Komplexe in der ATRP eingesetzt^[4,5]. So hat z. B. *Gibson* auch seine Pyridinylbisimin-Liganden mit allen Übergangsmetallen in der ATRP eingesetzt^[5].

Eine Variation der Durchführung der ATRP kann erreicht werden, indem ein höher valentes Metallzentrum eingesetzt wird, das dann *in situ* mit Reduktionsmitteln wie Hydrochinon in die aktive Spezies überführt wird^[6].

Es wurden verbesserte Initiatoren und Additive wie Aluminiumacetylacetonate entwickelt^[3], die im Zusammenspiel mit den verschiedenen Katalysatoren neue Möglichkeiten eröffnen können.

Eine weitere Perspektive der Regulierung der Radikalkonzentration durch stabile Radikale wie TEMPO und andere Nitroxiden darf nicht unterschätzt werden. Schon deshalb, weil dadurch im Polymer keine schwermetallhaltigen Katalysatorreste verbleiben^[7].

4.1 Erwartete Substituenteneinflüsse bei der Polymerisationsaktivität

Ziel der in Kap. 2 vorgestellten Liganden ist es, durch die verschiedenen Substituenten in 1-, 4- und 5-Position des Pyrazols einen Einfluss auf die Katalyseaktivität auszuüben. Dieser kann einerseits über elektronische Effekte (Elektronendichte im Ring und an den Donorzentren), andererseits über den sterischen Anspruch der Substituenten erfolgen. Mit der Variation der Substituenten in 1-Position des Pyrazols kann darüber hinaus auf einfache Weise durch Einführung langer Alkylketten die Löslichkeit der Komplexe gesteigert werden. Zusätzlich üben Substituenten in dieser Position einen besonderen sterischen Einfluss auf das Kupfer-Zentrum aus. Da bei der Polymerisation von Styrol der Initiator, (1-Bromethyl)benzol, vom Katalysator homolytisch in ein Ethylbenzyl-Radikal und in ein Bromatom, unter Oxidation des Kupfer(I)-Zentrums, gespalten wird, könnte eine abschirmende Wirkung in direkter Nachbarschaft zum Kupfer(I) der Aufrechterhaltung des Radikalzustandes der wachsenden Kette zuträglich sein. Komplexe mit in 1-Position substituierten 2-(3-Pyrazolyl)pyridinen sollten dem entsprechend die Konzentration der reaktiven Radikale erhöhen.

Ein sterischer Einfluss durch Substituenten in 4-Position kann aufgrund der Entfernung vom Kupfer(I)-Zentrum ausgeschlossen werden, d. h. diese Substituenten sollten ausschließlich elektronischen Einfluss auf das Ringsystem des Komplexes ausüben. Im Gegensatz dazu können Substituenten in 5-Position des Pyrazols, zusätzlich zu elektronischen Effekten, einen gewissen Beitrag zur sterischen Abschirmung des Zentralions leisten.

Aus diesen Überlegungen kann man folgern, dass Kupfer(I)-Komplexe der *N*-substituierten 2-(3-Pyrazolyl)pyridine im Vergleich zu unsubstituierten Verbindungen eine erhöhte Katalyseaktivität zeigen sollten. Außerdem ist zu erwarten, dass elektronenziehende Substituenten am Liganden aufgrund der reduzierten Elektronendichte am donierenden Pyrazol-N-Atom eher die Oxidationsstufe +I stabilisieren sollten als Liganden mit elektronenliefernden Substituenten.

4.2 Erste Ergebnisse der ATRP mit *N*-alkylsubstituierten Bis[2-(3-pyrazolyl)pyridin]kupfer(I)hexafluorophosphaten

Polymerisationen mit Styrol

Die Polymerisationen, die unter Kap. 4.2 und 4.3 beschrieben werden, wurden von Herrn C. Spindler, Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe, durchgeführt. Die Polymerisationstemperatur lag bei 75 °C^[8]. Als Initiator für die ATRP diente (1-Bromethyl)benzol. Dieser Initiator wird im Verhältnis 2 : 1 zum jeweiligen Komplex eingesetzt. Hinzu kommt, bezogen auf den Komplex, die vierfache Menge an Al(O^{*i*}Pr)₃ als Kokatalysator, dessen Funktion unten diskutiert wird. Bei der Polymerisation wird ein Substrat : Kupfer(I)-Verhältnis von 700 : 1 eingesetzt. Dabei wurden bei allen Polymerisationen mit den Katalysatoren **31c**, **36c**, **37c** und **38c** erheblich höhere Umsätze erreicht als bei einer Vergleichspolymerisation ohne Katalysator, die unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt wurde. Mit **31c** und **36c** wurden die höchsten Reaktionsgeschwindigkeiten beobachtet. Die entsprechenden Brom- bzw. Trifluormethyl-substituierten Verbindungen **37c** und **38c** polymerisierten deutlich langsamer als **36c** und **31c**.

Bei der Untersuchung der Molmassenmittel M_n wurden für den Trifluormethyl-substituierten Komplex **38a** gänzlich andere Werte beobachtet als für die anderen Komplexen. Während die Polymerisate von **31c**, **36c**, **37c** Molmassenmittel im typischen Bereich von maximal 20 000 zeigten, die mit dem Umsatz ansteigen, lieferte die Untersuchung des mit **38c** polymerisierten Produkts keine Abhängigkeit vom Umsatz. Außerdem lag die mittlere Molmasse bei ungewöhnlich hohen Werten von über 70 000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, die Werte einer thermischen Polymerisation ohne Katalysator wurden dabei jedoch nicht erreicht.

Auch bei der Betrachtung der Polydispersitätsindizes fällt der Trifluormethyl-substituierte Komplex aus der Reihe. Während alle Reaktionen mit **31c**, **36c**, **37c** am Ende der Polymerisation Polydispersitätsindizes unter dem theoretischen Wert für kontrollierte Polymerisationen von 1.5 lieferten, lag der Wert der Polymerisation mit **38c** knapp über dem Wert von 2.2, der für die thermische Polymerisation von Styrol ohne Katalysator erhalten wurde.

Auch das Verhalten während der Polymerisation war interessant. In Anwesenheit des Komplexes **37c** wurden in Abhängigkeit vom Umsatz gleichbleibend niedrige Werte für die Polydispersität von 1.13 bis 1.22 beobachtet. Dagegen wurden zu Beginn der Polymerisationen mit **31c** und **36c** Polydispersitätsindizes deutlich über dem theoretischen Wert, der für kontrollierte Polymerisationen charakteristisch sind, beobachtet. Erst mit zunehmendem Umsatz sanken die Polydispersitätsindizes dieser Polymerisate systematisch unter den Wert von 1.5. Während also die Polymerisate in Gegenwart der Komplexe **31c** und **36c** relativ breite Molmassenverteilungen aufwiesen, konnte für die Polymerisation mit **37c** eine Molmassenverteilung erhalten werden, die durch eine Poissonverteilung beschrieben werden kann.

Zusammenfassend kann man nur die Polymerisation mit **37c** als wirkliche kontrollierte Radikalpolymerisation bezeichnen. Die Polymerisation mit **37c** wurde allerdings vor der endgültigen mikroanalytischen Charakterisierung des Komplexes **37c** durchgeführt. Nach der elementaranalytischen Untersuchung wurde festgestellt, dass der Komplex auch 2-(3-Pyrazolyl)pyridin enthielt, das nicht an 1-Position mit einem Essigsäureethylrest substituiert war. Das positive Ergebnis der Polymerisation mit **37c** ist demnach möglicherweise nicht nur auf den moderaten $-I$ -Effekt des Bromsubstituenten am Pyra-

zoling zurückzuführen, sondern sehr viel wahrscheinlicher auf den fehlenden Substituenten am Stickstoff in 1-Position. Das würde auch die sehr viel besseren Polymerisationsergebnisse mit **37c** gegenüber den Ergebnissen mit den übrigen Komplexen **31c**, **36c** und **38c** erklären. In Kap. 4.4 wird die Polymerisation mit am Pyrazol-Stickstoff unsubstituierten Komplexen beschrieben. Während die Art des Substituenten in 1-Position bei **31c**, **36c** und **38c** nur einen geringen Einfluss auf die Polymerisation auszuüben scheint, besitzen die Substituenten in 4- bzw. 5-Position des Pyrazolrings offenbar eine entscheidende Rolle. Während die nicht an 4-Position substituierten Komplexe **31c**, **36c** noch annehmbar kontrolliert radikalisch polymerisieren, weist der in 5-Position mit der stark elektronenziehenden Trifluormethylgruppe substituierte Katalysator **38c** zwar sehr hohe Umsätze, dafür aber breite Molmassenverteilungen auf.

Polymerisationen mit Ethylacrylat

Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei der Polymerisation von Styrol wurde für die Polymerisation von Ethylacrylat bisher nur Komplex **31c** eingesetzt. Dabei ließen sich wesentlich höhere Umsätze erreichen als bei der entsprechenden Styrolpolymerisation, nachteilig davon ist die damit einhergehende Verbreiterung der Molmassenverteilung. Im Mittel wurden Polydispersitätsindizes oberhalb der theoretischen Grenze für kontrollierte Polymerisationen von 1.5 erhalten. Aufgrund dieser Tatsache wurde auf weitere Polymerisationen mit Ethylacrylat verzichtet.

4.3 Polymerisation mit Bis[(S)-4-isopropyl-2-(pyridin-2-yl)-2-oxazolin]kupfer(I)hexafluorophosphat **39c**

Die Polymerisation mit Bis[(S)-4-isopropyl-2-(pyridin-2-yl)-2-oxazolin]kupfer(I)hexafluorophosphat **39c** wurde unter den gleichen Bedingungen wie in den vorangehenden Polymerisationen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass **39c** die Polymerisation von Styrol nicht katalysiert.

4.4 Ergebnisse der ATRP mit neuen Mono- und Bis[2-(3-pyrazolyl)-pyridin]kupfer(I)-Komplexen^[9]

Aufgrund der Tatsache, dass, wie in Kap. 4.2 beschrieben, der Komplex **37c** im Vergleich zu den anderen *N*-substituierten Verbindungen besonders gute Polymerisationseigenschaften aufweist und dies vermutlich auf hohe Anteile der Verbindung mit *N*-unsubstituiertem Pyrazolring zurückzuführen ist, wurden weitere Komplexe mit an *N*-unsubstituierte Pyrazol-Liganden in der Polymerisationskatalyse eingesetzt.

Die Polymerisationen in diesem Kapitel wurden von Herrn D. Mousko, Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe der TU München, unter den gleichen Reaktionsbedingungen, wie in Kap. 4.2 beschrieben, durchgeführt. Nach den bislang erhaltenen Ergebnissen konnte der Trend der vorangegangenen Polymerisationen bestätigt werden.

Zur Polymerisation standen die Verbindungen **12b**, **12c**, **23b**, **23c**, **24b**, **25b**, **25c**, **26b**, **28b**, **29b**, **30b** und **30c** zur Verfügung. Von allen Komplexen wurden zur besseren Vergleichbarkeit die BF₄-Salze (**12b**, **23b**, **24b**, **25b**, **26b**, **28b**, **29b**, **30b**) synthetisiert. Bei einigen Komplexen wurde zusätzlich noch das entsprechende PF₆-Salz hergestellt (**12c**, **23c**, **25c**, **30c**) um einen möglichen Anionen-Effekt mit erfassen zu können. Darunter der zwei Brom-substituierte Liganden tragende Komplex **30c**, dessen teilweise *N*-substituiertes Analogon **37c** in den ersten Polymerisationsversuchen die besten Ergebnisse lieferte (vgl. Kap. 4.2).

Weiterhin wurden auch die beiden tridentaten Komplexe **13b** und **33b** zu Polymerisationszwecken untersucht sowie zu Vergleichszwecken ein weiterer *N*-methylsubstituierter Komplex **32c**, um zum Vergleich auch noch mal einen Komplex mit *N*-substituierten Liganden zur Verfügung zu haben.

Die von C. Spindler erhaltenen Daten konnten im Wesentlichen reproduziert werden, allerdings wurden die sehr hohen Umsätze nicht erreicht.

Bisher kann hierzu Folgendes zusammengefasst werden: Mit den Komplexen **30b** und **30c** wurden die besten und mit den Komplexen **26b** und **32c** die schlechtesten Polymerisationsergebnisse erhalten. Die mit **30b** und **30c** erhaltenen Polymerisate weisen niedrige Polydispersitätsindizes von unter 1.5 auf, die Polymerisate von **26b** und **32c** weisen

sehr hohe Polydispersitätsindizes auf, die oberhalb der theoretischen Werte für kontrolliert ablaufende Radikalpolymerisationen liegen. D. h. die Polymerisation wird durch diese Komplexe zwar beschleunigt, jedoch finden im für radikalische Polymerisationen üblichen Umfang Kettenabbruchreaktionen und Übertragungsreaktionen statt, die für die verbreiterten Molekulargewichtsverteilungen verantwortlich sind.

Diese Ergebnisse bestätigen den Trend, dass Komplexe mit in N1-Position unsubstituiertem Pyrazol die aktiveren Katalysatoren darstellen.

Die Frage, wieso dieser Effekt auftritt soll im Folgenden diskutiert werden. Bereits in Kap. 3.5 wurde auf die deutlich unterschiedliche Stabilität der Cu(I)-Komplex gegenüber Oxidationsmitteln in Abhängigkeit vom Substituenten am N1 von Pyrazol hingewiesen und diese Beobachtung mit einer mechanistischen Modellvorstellung erklärt.

Der erste Schritt der Polymerisation von Styrol ist die Oxidation des Katalysators (Cu(I) \rightarrow Cu(II)) wobei das Elektron auf das Startermolekül (1-Bromethyl)benzol übertragen wird). Dies spaltet in ein Bromidion sowie ein Ethylbenzyl-Radikal, das den Kettenaufbau startet. Für *N*-alkylierte Katalysatoren lässt sich dieser Schritt wie folgt formulieren (vgl. Abb. 4–1).

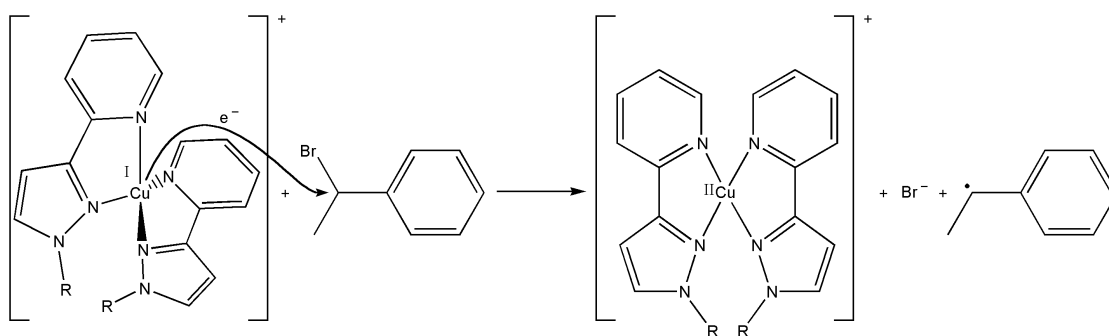


Abb. 4–1 Initiationsschritt mit *N*-alkylsubstituierten Katalysatoren

Das Bromidion wird an den Cu(II)-Komplex koordinieren. In diesem Zusammenhang soll das als Kokatalysator eingesetzte $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ als Lewis-Säure fungieren und die Abspaltung von Br^- erleichtern^[10].

Im Fall der N1-unsubstituierten Derivaten sind hier zusätzliche Prozesse zu beachten. Wie in Kap. 3.3 gezeigt, spielt die mit dem Elektronentransfer gekoppelte Deprotonierung eines Chelat-Liganden eine entscheidende Rolle. Als Protonenakzeptor könnten BF_4^- und PF_6^- , das Bromidion oder $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ fungieren. Vergleicht man die Brønsted-Basizität von BF_4^- und PF_6^- mit den Alternativen, so ist eine Protonierung zu HBF_4

bzw. HPF_6 auszuschließen. Auch die Bildung von HBr ist aufgrund des niedrigen $\text{p}K_{\text{S}}$ -Werts und der hohen Affinität von Br^- zu Cu(I)/Cu(II) wenig wahrscheinlich.

$\text{Al(O}^i\text{Pr)}_3$ trägt neben dem Lewis-aciden Al-Zentrum basische Isopropanolato-Liganden, die als Protonenakzeptoren fungieren können. Das entstehende Kation könnte sich durch Anlagerung von im Überschuss eingesetztem, tetrameren $[\text{Al(O}^i\text{Pr)}_3]_4$ stabilisieren (vgl. Abb. 4–2).

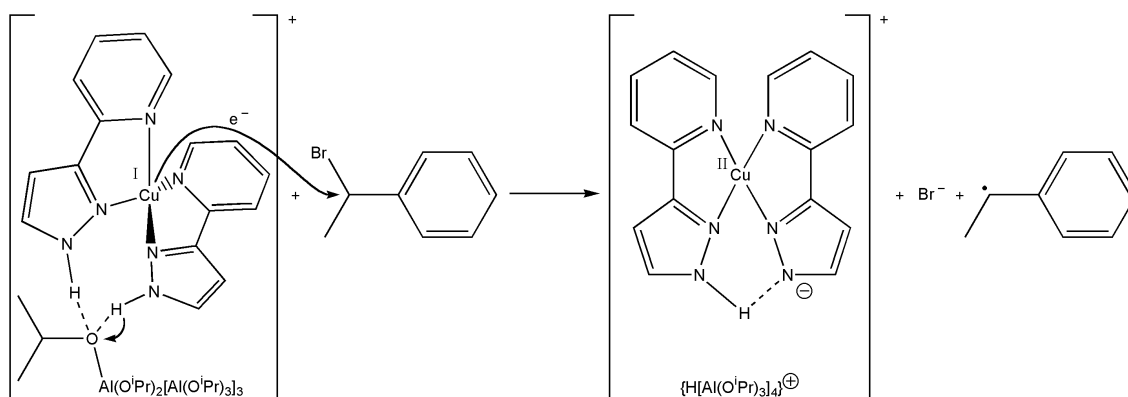


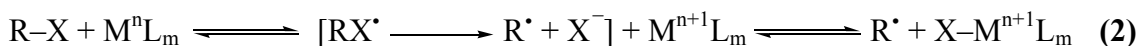
Abb. 4–2 Einfluss des $\text{Al(O}^i\text{Pr)}_3$ im Initiationschritt der ATRP

Bezüglich eines Anionen-Effekts kann folgende weitere Feststellung getroffen werden: Die PF_6^- -Salze der Komplexe ergeben höhere Umsätze und bessere Polydispersitätsindizes.

4.5 Cyclovoltammetrische Untersuchungen – Vergleich und Versuch einer Voraussage für die Polymerisationsaktivität der Bis[2-(3-Pyrazolyl)pyridin]kupfer(I)-Komplexe

Metalle wie Cu(I) , Fe(II) und Ru(II) haben sich als sehr effektive Katalysatoren für die ATRA sowie die ATRP erwiesen^[11]. Grund hierfür ist, dass sie sehr leicht zu entsprechend höher valenten Metall-Ionen oxidiert werden können. Als sinnvoller Mechanismus für die ATRA und die ATRP wird ein konzertierter Innensphären-Elektronentransfer, oft auch einfach als Atomtransfer bezeichnet, zwischen einer organischen Halogenverbindung und dem Metallzentrum favorisiert (vgl. Gl. 1). Sicher ist bei diesem kom-

plexen Vorgang ein Elektronentransfer über die Außensphäre mit anschließender Wanderung eines Halogenatoms (vgl. Gl. 2) nicht völlig auszuschließen.



Ausgehend vom Elektronentransfer über den Außensphärenmechanismus können weitere Reaktionen ablaufen, die den Komplex in ein ionisches Zwischenprodukt überführen, anstatt Radikale zu erzeugen. Weiterhin gilt, dass die Gleichgewichtskonstante für die Addition des Radikals an das Monomer für stärker reduzierende Komplexe größer ist. Es ist deshalb wichtig, das richtige, exakt abgestimmte System für die kontrollierten Radikalreaktionen zu finden. Hierbei kann die Cyclovoltammetrie sehr hilfreich sein. Sicherlich sind Voraussagen der Polymerisationsaktivität durch cyclovoltammetrische Untersuchungen aufgrund der Vernachlässigung von eventuell ablaufenden Nebenreaktionen, nicht immer zuverlässig. Sie lassen jedoch allgemeine Rückschlüsse auf die Reaktivität zu.

Schon die Detektion eines irreversibler Elektrodenprozesse kann einen Komplex als Kandidaten für die Polymerisationskatalyse ausschließen.

Im Folgenden soll das elektrochemische Verhalten der Komplexe **12b**, **12c**, **13b**, **23b**, **23c**, **24b**, **25b**, **25c**, **26b**, **28b**, **29b**, **30b**, **30c**, **32c** und **33b** verglichen werden. Zusätzlich werden die jeweiligen freien Liganden in diese Betrachtungen mit einbezogen. Dabei soll eine Struktur-Wirkungsbeziehung, abhängig von den unterschiedlichen Substituenten am Ligandensystem, aufgestellt werden.

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden bei Raumtemperatur in trockenen Tetrahydrofuran (alle Verbindungen) und z. T. in trockenem Acetonitril (Restgehalt von Wasser 20 ppm) unter Argon in einer Drei-Elektroden-Zelle durchgeführt. Als Arbeits- und Gegenelektrode dienten zwei Platindraht-Elektroden. Die Referenzelektrode war eine gesättigte Kalomelektrode, die durch einen Glasfilter von der Lösung abgetrennt war. Als Leitsalzlösung diente eine 0.1 M $t\text{Bu}_4\text{NPF}_6$ im jeweiligen Lösungsmittel. Die Konzentration der gemessenen Verbindungen war bei allen Messungen 0.001 M. Als

externe Referenz wurde Ferrocen in gleicher Konzentration vermessen. Die erhaltenen Werte für E_{red} aller Messungen wurden mit dem Wert für E_{red} von Ferrocen korrigiert (+0.55 V vs. NHE).

Aufgrund der größeren Erfahrung mit cyclovoltammetrischen Messungen in Tetrahydrofuran wurden alle Messungen zunächst in THF-Lösung durchgeführt. Um die Ergebnisse jedoch mit den mit Acetonitril-Lösungen gewonnenen Ergebnissen aus der Literatur besser vergleichen zu können, wurde von einigen Komplexen (vgl. oben) auch Messungen in Acetonitril angefertigt, darunter auch von beiden Edukt-Komplexen $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ **40b** und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ **40c**.

2-(3-Pyrazolyl)pyridin-Liganden

Die Liganden **12a**, **23a–26a**, **28a–30a** zeigen ausschließlich elektrochemische Reaktivität im Reduktionsbereich. Auffällig ist die große Separation des Reduktions- und des zugehörigen Reoxidationspeaks, die im Extremfall zu ΔE -Werten von bis zu 800 mV betragen kann, was z. B. für einen langsamen Elektronentransfer spricht. Für eine endgültige Klärung dieser Fragestellung ist eine detaillierte Studie des elektrochemischen Verhaltens aller in dieser Arbeit aufgeführten Liganden geplant. Die Lage der Peaks geht in etwa mit dem elektronischen Einfluss der Substituenten am Pyrazol konform. Der in N1- und 5-Position des Pyrazolrings methylierte Ligand **32a** zeigt bis -2.5 V keine Reduktionspeaks, was mit dem elektronenliefernden Einfluss von zwei Methylgruppen korreliert. Das gleiche gilt für den *N,N'*-dimethylierten, tridentaten Liganden **33a**. Das Cyclovoltammogramm des entsprechend unfunctionalisierten Vorläufers **13a** zeigt im 1. Durchlauf des Cyclovoltammogramms einen der bidentaten Spezies äquivalenten Verlauf; beim 2. Zyklus allerdings ändert sich das Cyclovoltammogramm, was für irreversible Zersetzungsprozesse am Liganden spricht.

Tabelle 4.1 Vergleich der aus den cyclovoltammetrischen Untersuchungen erhaltene Redox-Potentiale der Liganden mit denen der entsprechenden Komplexe; PF₆⁻-Salze grau hinterlegt

Ligand	E _R /V ^a	E _O /V ^a	Komplex	E _R /V ^a	E _O /V ^a
12a	- 2.362	- 1.542	12b	- 0.203 - 1.743 - 2.970	- 0.033
			12c	- 0.203 - 1.321 - 2.991	- 0.053
23a	- 2.444	—	23b	- 0.260	- 0.114
			23c	- 0.310	- 0.076
24a	- 1.394	- 1.150 - 0.536	24b	- 0.263 - 1.123 - 2.127 - 2.977	- 0.013
25a	—*	—*	25b	- 0.282 - 1.578 - 2.954	0.123
			25c	- 0.168 - 1.136 - 2.024	0.068
26a	- 2.432	- 1.392	26b	- 0.202 - 0.966 - 1.330 - 1.660	- 0.970 0.000
28a	- 1.739	- 1.263	28b	- 0.845 - 1.687 - 2.693	0.325
29a	- 1.758	—	29b	0.187 - 0.233 - 0.947	0.263
30a	- 1.070 - 1.959 - 2.454	—	30b	- 0.183 - 0.763 - 2.617	- 0.003 0.297 - 1.063
			30c	- 0.108	0.026
32a	—	—	32c	- 0.114	- 0.040 0.322

a) E_R = Reduktionspotential; E_O = Oxidationspotential; * = nicht eindeutig auszuwerten

2-(3-Pyrazolyl)pyridinkupfer(I)-Komplexe

Für die cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurden sowohl die BF₄⁻- als auch die PF₆⁻-Salze der Kupfer-Komplexe eingesetzt. Im Reduktionsbereich (-1.0 bis -2.5 V) werden keine interpretierbaren Elektronenübergänge beobachtet, sodass sich die Diskussion im Folgenden auf den Potentialbereich von -1.0 bis +0.5 V beschränkt, in dem

das Redoxpaar Cu(I)/Cu(II) der Komplexe liegt. Bei der Messung der Edukt-Komplexe **40b** und **40c** in Acetonitril können nur nicht reversible Prozesse beobachtet werden, weshalb die Bestimmung von E_{red} nicht sinnvoll ist. Die Oxidation des Cu(I) zu Cu(II) findet dabei allerdings bei niedrigeren Potentialen statt. Die Verbindungen mit H oder elektronenliefernden Substituenten an den Pyrazolringen zeigen in der Regel reversible Eielektronenübergänge $\text{Cu(I)} \rightleftharpoons \text{Cu(II)}$ um 0.0 V. In einigen Fällen werden reversible Cyclovoltammogramme aber erst beim zweiten Durchlauf beobachtet. Der Wechsel des Lösungsmittels von Tetrahydrofuran zu Acetonitril verändert das Aussehen der Voltammogramme vollkommen. Die reversiblen Signale um 0 V sind verschwunden, es wird eine Oxidationswelle bei -0.50 V und ein Reduktionssignal bei 0.93 V beobachtet. Eventuell verdrängt CH_3CN bei diesem Prozess einen oder beide Liganden vom Cu(II)-Zentrum.

Die in Acetonitril-Lösung erhaltenen Werte für die Redoxvorgänge liegen reproduzierbar um 0.170 V niedriger als die Werte, die in Tetrahydrofuran-Lösung erhalten wurden. Außerdem sind die Übergänge in Acetonitril wesentlich schärfer.

Die Komplexe mit elektronenziehenden Gruppen an den Pyrazolringen zeigen irreversible Reduktionswellen mit im Vergleich zu den übrigen Komplexen leicht zu positiven Werten verschobenen Redoxpotentialen und weitere schwache Signale im Reduktionsbereich, die nicht interpretierbar sind.

Tabelle 4.2 aus den cyclovoltammetrischen Untersuchungen erhaltene Redox-Potentiale verschiedener Verbindungen mit reversiblen Eielektronenübergängen; PF₆-Salze grau hinterlegt

Verbindung	E _R /V ^a	E _O /V ^a	E ₋ /V ^b	ΔE/mV ^c	E _R /V ^d
Cu(CH ₃ CN) ₄ BF ₄	-0.407 ⁱ ;	0.143 ⁱ ; 0.483 ⁱ	—	—	-2.587
Cu(CH ₃ CN) ₄ PF ₆	-0.449 ⁱ	0.137 ⁱ	—	—	—
12a	-2.362	-1.542	-1.950	820	—
12c	-0.203	-0.053	-0.125	150	-1.321; -2.991
23b	-0.260; -0.444	-0.114	-0.187	146	-1.082
23c	-0.310	-0.076	-0.193	234	-1.082; -1.964
25b	-0.282	0.123	-0.059	406	-1.578; -2.954
25c	-0.168	0.068	-0.050	236	-1.136; -2.024
28a	-1.793	-1.263	-1.501	476	—
29b	0.187; -0.233; -0.947	0.263	—	—	-2.745
30b	-0.183	-0.003	-0.093	180	-2.617; -0.763
30c	-0.108	0.026	-0.041	134	-2.632 -2.812
32c	-0.114	-0.040	-0.077	74	-2.408
33b	-1.838	-1.294	-1.566	544	—

a) E_R = Reduktionspotential im positiven Bereich; E_O = Oxidationspotential im positiven Bereich

b) E₋ = 1/2 (E_R + E_O)

c) ΔE = E_O - E_R

d) weitere, irreversible Reduktionsvorgänge (vermutlich am Liganden)

i) irreversibler Vorgang

In einer neueren Studie haben *Matyjaszewski* und Mitarbeiter einen Zusammenhang zwischen den elektrochemischen Eigenschaften und der Reaktionsgeschwindigkeit in der ATRP aufgestellt^[x+3]. Dabei wurde das Redoxverhalten von einigen Komplexen, auch mit unterschiedlichen Gegenionen, untersucht. Es wurde festgestellt, dass Komplexe mit einem Redoxpotential im Bereich von E₋ von -0.75 V bis +0.05 (vs. Fc/Fc⁺), eine geeignete Reaktionsgeschwindigkeit für die ATRP aufwiesen. Bei höherem Redoxpotential ist die Reaktionsgeschwindigkeit zu langsam für das Kettenwachstum, bei niedrigerem Redoxpotential zu schnell für eine kontrollierte ATRP. Die Komplexe **12c**, **23b**, **23c**, **24b**, **25b**, **25c**, **26b**, **28b**, **29b**, **30b**, **30c**, **32c** mit einem reversiblen Eielektronenübergang in diesem Bereich können also prinzipiell Aktivität in der ATRP zeigen,

dies ist aber nur ein erster Hinweis auf die katalytische Aktivität. Ein Beispiel hierfür ist **32c**: Kein Komplex mit *N*-substituierten Liganden (z. B. **32c**) ist für die ATRP geeignet, da diese nur breite Molmassenverteilungen ergeben (vgl. Kap. 4.2). Dennoch zeigte **32c** einen reversiblen Einelektronenübergang in diesem Bereich.

Ebenfalls liegen alle Liganden, egal ob mit reversiblen oder irreversiblen Reduktionsübergang, außerhalb dieses Bereichs, sie sind allein keinesfalls in der Lage, eine ATRP kontrolliert zu katalysieren.

Struktur-Wirkungsbeziehung

Eine Struktur-Wirkungsbeziehung lässt sich nur bezüglich der in 1- und 5-Position befindlichen Substituenten herstellen. Wie bereits in Kap. 4.4 erläutert, behindern sperrige Substituenten in dieser Stellung die Polymerisationsaktivität.

Matyjaszewski stellt bei der Herstellung eines Zusammenhangs zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Lage der Redoxpotentiale der Komplexe fest, dass die Polymerisationsaktivität bei E_{red} von etwa -0.6 – -0.7 V, bei Messung in Acetonitril, am höchsten liegt. Dies entspricht einem Wert von -0.5 – -0.7 V bei Messung in Tetrahydrofuran. In diesem Bereich liegt kein E_{red} der obigen Komplexe. Jedoch kann damit bestätigt werden, dass die Komplexe mit dem in 4-Position bromierten Liganden bei der Polymerisation sehr aktiv sind. Ähnlich aktiv sollten nach dieser Einschätzung die Komplexe des in 5-Position methyl-substituierten Liganden sein. Aber auch die Komplexe der einfachen 2-(3-Pyrazolyl)pyridine sollten sehr gut polymerisieren. Das bedeutet für eine Struktur-Wirkungsbeziehung, dass die Substituenten weder zu stark elektronenziehend noch zu stark elektronenliefernd sein dürfen, um noch gut polymerisieren zu können. Dies gilt eben gerade für den Brom-Substituenten sowie für den Methyl-Substituenten.

Folgende abschließende Aussagen zu Struktur-/Wirkungsbeziehungen können, mit allem Vorbehalt wegen noch ausstehender Polymerisationsdaten gezogen werden:

- Liganden mit einer NH-Funktion am Pyrazolring führen im Vergleich zu alkylierten Systemen zu einer deutlichen Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit und niedrigen Polydispersitätsindizes.
- Es existieren Anioneneffekte BF_4^- vs. PF_6^- , wobei PF_6^- zu besseren Polymerisationsergebnissen führt.

Weiter gehende Interpretationen sollten erst nach Vorliegen aller Polymerisationsdaten getroffen werden.

5 Supramolekulare Chemie

Nicht-kovalente Bindungen, insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen, spielen in der Natur eine wichtige Rolle. Sie sind z. B. involviert in die Abläufe lebenswichtiger enzymatischer Prozesse^[1] oder in den Transfer genetischer Information^[2]. Ihr wichtigstes Merkmal ist die Reversibilität der Bindungsbildung/-spaltung. Dennoch werden die Bindungskonzepte der molekularen Selbstorganisation definierter supramolekularer Strukturen und Materialien erst seit verhältnismäßig kurzer Zeit stärker untersucht^[3].

Unter molekularer Selbstorganisation versteht man die spontane Vereinigung von Molekülen in ein hoch strukturiertes, stabiles und nicht kovalent gebundenes Gebilde (*Whitesides* und Mitarbeiter)^[4]. Dabei ist die Kooperativität ein entscheidendes Merkmal selbstorganisierender Systeme. Außerdem ist es für solche Systeme charakteristisch, dass das supramolekulare Produkt andere Eigenschaften besitzt als die Einzelkomponenten.

5.1 Wasserstoffbrücken – Konzepte, Synthesen, Strukturen

Wasserstoffbrücken werden durch solche Atome verknüpft, deren Elektronegativität größer als die von Wasserstoff ist. Sie entstehen durch die Annäherung eines Wasserstoffdonors an ein Akzeptoratom, indem sie eine Brücke der Form $X-H \cdots Y$ bilden. Der Donor X sollte hierin elektronegativer sein, wie z. B. O oder N, während das Akzeptoratom Y mindestens ein freies Elektronenpaar besitzen muss, um die Brücke formieren zu können^[5]. In seltenen Fällen können ein Kohlenstoffatom als Wasserstoffdonor oder die π -Elektronen einer Doppel- oder Dreifachbindung als Akzeptor fungieren^[5,6]. Dies lässt den Schluss zu, dass es genügt, wenn der Akzeptor eine sterisch zugängliche Konzentration negativer Ladung trägt^[7]. Die Bindungsstärke der Wasserstoffbrückenbindungen variiert bei neutralen Molekülen zwischen 8 und 84 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ist der Donor oder der Akzeptor geladen, so gewinnt die H-Bindung an Stabilität und die Bindungsstärke kann dann Werte von bis zu 190 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ annehmen^[8].

Die Wasserstoffbrückenbindungen sind keine eigene „Art“ von Wechselwirkungen, sondern sie setzen sich vielmehr aus mehreren Komponenten zusammen, aus der Coulomb-Wechselwirkungen (Elektrostatik), der Austausch-Abstoßung, der Polaris-

tionsenergie, aus einem Beitrag aus kovalenter Bindung, Ladungstransfer und den Dispersionskräften. Jedoch kann man zusammenfassend aus den Bindungstheorien Valence-Bond- und Molekülorbital-Theorie darauf schließen, dass die Energien der H-Brücken über weite Entfernungen vorwiegend elektrostatischer Natur sind, während bei kürzeren Abständen die gegenseitige Abstoßung zwischen den freien Elektronen des Akzeptors und den Elektronen der X–H-Bindung an Einfluss gewinnt.

In den letzten Jahren wurden durch H-Brücken verknüpfte, selbstorganisierte Systeme vor allem unter dem Aspekt der Nachahmung natürlicher Systeme und der Erzeugung und Nutzung von Nanostrukturen, untersucht^[9]. Aber auch die supramolekulare Katalyse nimmt konkrete Formen an^[10]. Beispielsweise haben *Hamilton* und Mitarbeiter versucht, die Helix der DNA oder eine Protein- α -Helix „nachzuempfinden“, als sie eine supramolekulare Helix synthetisierten, die durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten wird^[11].

Nachahmung natürlicher Systeme

Eine der wichtigen Entdeckungen der letzten 60 Jahre war wohl die von *Watson* und *Crick*. Sie konnten beweisen, dass in der DNA die heterocyclischen Gruppen der Nucleinsäuren durch Wasserstoffbrücken verknüpft sind und dabei spezielle Basenpaarungen eingehen, die durch Selbstorganisation zur Bildung der Doppelhelix führen. Sie sind für die verschiedenen Eigenschaften der DNA und die Vorgänge bei der Replikation etc. verantwortlich. Daher war es zunächst naheliegend, bei der Erforschung der Wechselwirkungen von den Basen der DNA und deren Derivaten auszugehen. So

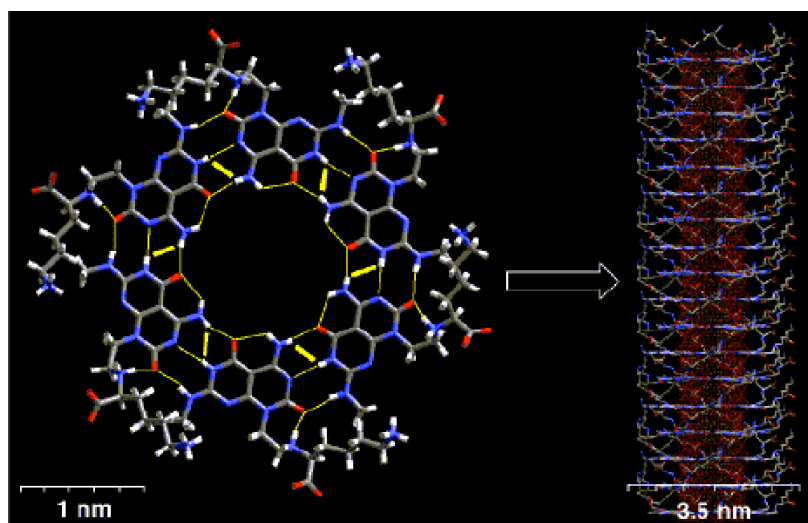


Abb. 5–1 Rosettenförmiger Makrocyclus (li), helicaler Nanotubus (re)

wurden z. B. substituiertes Guanin und Cytosin zu einem rosettenartigen Makrocyclus verknüpft, der durch Selbstorganisation einen stabilen helicalen Nanotubus bildet (Abb. 5–1)[12].

Die einfachsten selbstorganisierenden Strukturen können durch ein Molekül, das gleichzeitig Donor- und Akzeptorfunktionalität trägt, verwirklicht werden. Das sind, z. B. bei Vereinfachung der Pyrimidin-Basen auf die wesentlichen Bindungsmotive, einfache 2-Pyridone. Diese bilden wasserstoffverbrückte Dimere (Abb. 5–2)[13].

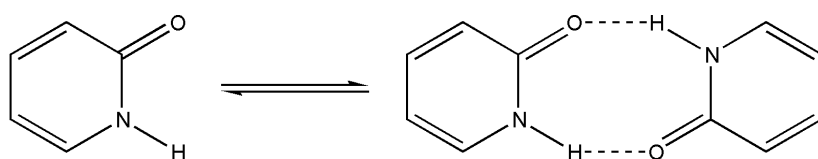


Abb. 5–2 Wasserstoffverbrücktes 2-Pyridon-Dimer[13]

Setzt man einen unbeweglichen Spacer zwischen zwei solche 2-Pyridone, wie z. B. eine Acetylen-Funktion, entsteht, je nach Position der Donor/Akzeptor-Funktionen, ein Dimer oder ein Polymer (Abb. 5–3)[14]. Bringt man hingegen bewegliche Spacer zwischen die beiden Pyridone, können völlig neue Anordnungen verwirklicht werden.

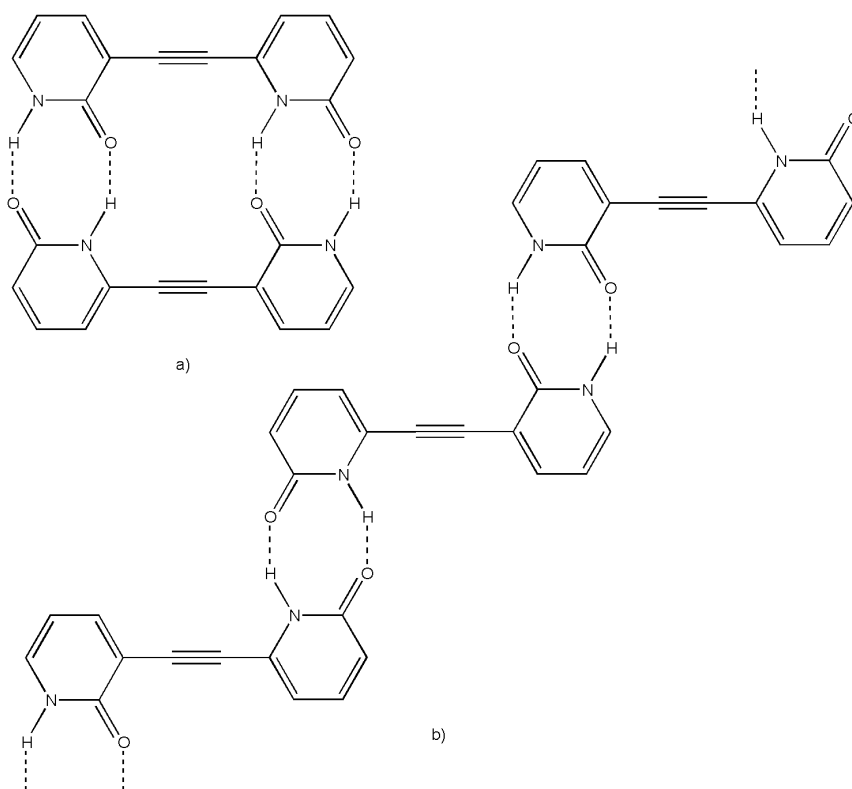


Abb. 5–3 a) Dimer, b) Polymer[14]

So wurden die verschiedensten Motive, d. h. mehrfach funktionalisierte Moleküle, durch Wasserstoffbrücken zu neuen Strukturen verknüpft, wie z. B. Barbiturate, Folsäure, Isophthalsäure, Tribenzolcarbonsäure, und Lactame^[3].

Supramolekulare Katalyse

Bisher wurden supramolekulare Katalysatoren vorwiegend unter dem Gesichtspunkt hergestellt, natürliche Enzyme nachzubilden, um die mechanistischen Abläufe genauer zu studieren. In letzter Zeit wurden diese Erkenntnisse aber immer wieder auf Reaktionen übertragen, die in der Natur so nicht vorkommen, wie z. B. *Diels-Alder*-Reaktionen^[15]. Allerdings ist bei den meisten bisher verwendeten supramolekularen Katalysatorsystemen der Katalysatorbegriff etwas aufgeweicht. I. A. geht man bei einem Katalysator davon aus, dass er eine Reaktion beschleunigt, ohne selbst verbraucht zu werden^[16]. Das wurde zumeist mit dem Einsatz geringer Mengen an Katalysator gleichgesetzt. Die supramolekularen Systeme sind nach dieser Definition keine Katalysatoren im eigentlichen Sinne, denn sie wurden bisher meist im Überschuss eingesetzt, ohne selbst während der Reaktion verbraucht werden.

Die Übertragung bekannter Katalyseprinzipien auf die supramolekulare Chemie führte zur Synthese von starren Systemen, die nur eine bestimmte Konformation zulassen, um den katalytischen Prozess entsprechend stereoselektiv auszugestalten. Das hat sich aber am Beispiel der *Diels-Alder*-Katalyse als falsch herausgestellt. Rigide Makrozyklen haben nicht die gewünschte Umsetzung gebracht, wohingegen man mit flexiblen Ringssystemen sehr gute Ergebnisse erzielt hat. Deshalb kommt man in letzter Zeit zunehmend von den Makrozyklen ab und setzt auf die entsprechenden offenkettigen und flexiblen Verbindungen^[17]. Allerdings sind die Ratenkonstanten dieser katalytischen Prozesse nicht mit gewöhnlichen enzymatischen Prozessen zu vergleichen. Aber die Entwicklung supramolekularer Systeme lässt dennoch auf ein enormes Potenzial in der Katalyse schließen.

Nanomaterialien

Nanomaterialien sind von hoher Bedeutung für verschiedenste Anwendungsbereiche. Wohlgeordnete zwei- und dreidimensionale organische wie anorganische Strukturen im Nanometerbereich spielen eine besondere Rolle für die Nanoelektronik. Aufgrund ihrer Reversibilität sind Wasserstoffbrückenbindungen besonders geeignet zwischen Nanoteilchen als Linker zu fungieren^[8].

Eine interessante Anwendung finden nicht kovalent synthetisierte Supramoleküle auf dem Gebiet der Flüssigkristalle^[18]. Dazu können langkettige Polymere, die an bestimmten Stellen durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind, dienen^[9a]. So können sogar H-verbrückte Komplexe flüssigkristalline (mesogene) Eigenschaften besitzen, deren Einzelkomponenten selbst keine Mesogene sind. Da die Wasserstoffbrückenbindungen gerichtet sind entstehen starre Mesogene, die durch die Wasserstoffbrücken zusätzlich stabilisiert werden. *Fréchet* und *Kato* haben unter Ausnutzung dieser Tatsache verschiedene mesogene Komplexe, bestehend aus Pyridin und Carbonsäuren, hergestellt^[19]. Flüssigkristalline Strukturen auf Oligopyridinbasis können sowohl durch koordinative Bindungen als auch durch H-Brückenbindungen erzeugt werden. Die meisten Metallkomplexe besitzen jedoch nur einen sehr schmalen Existenzbereich der flüssigkristallinen Phasen. Ein Beispiel für flüssigkristalline Oligopyridine mit intramolekularen Wasserstoffbrücken lieferte *Tschierske* (vgl. Abb. 5–4)^[20].

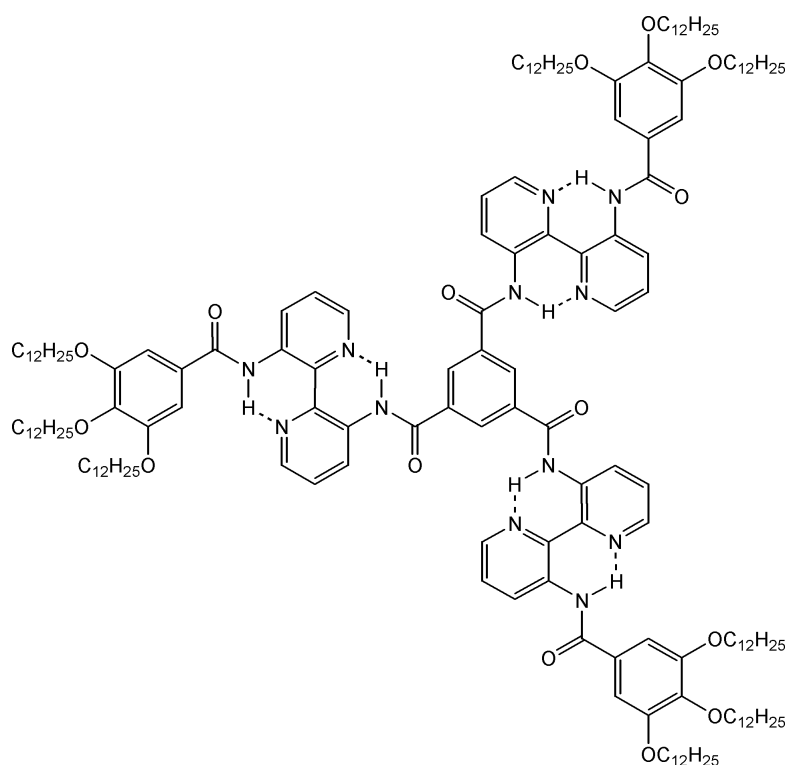


Abb. 5–4 Flüssigkristalline Oligopyridine basierend auf intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen

5.2 Anwendungsgebiete supramolekularer Materialien

Die denkbaren Anwendungsmöglichkeiten supramolekularer Materialien sind so vielfältig wie die realisierbaren Strukturen. Ganz neue Einsatzmöglichkeiten für supramolekulare Stoffe stellten *Vögtle* und *Schalley* vor^[21]. Angeregt von der Reaktionsweise der ATP-Synthase, die wie eine Maschine auf molekularer Ebene funktioniert, haben sie Rotaxan-Systeme synthetisch entwickelt, die einen Motor im Molekülmaßstab wiedergeben sollen.

Ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich vor allem von Makrozyklen besteht in der Sensortechnik^[22]. Die Eigenschaften von Kronenethern Alkaliionen einzulagern, ist lange bekannt. Diese Besonderheit hat man weiter untersucht und fortentwickelt. Je nach Gestalt der Makrozyklen kann selektiv zwischen verschiedenen Ionen aufgrund ihrer Größe unterschieden werden. Die erste

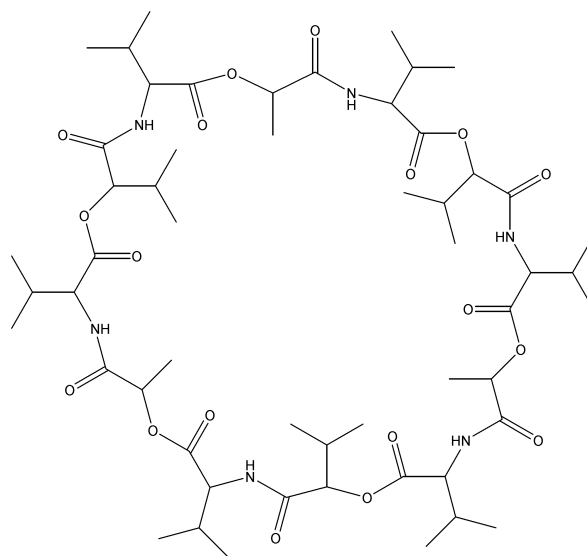


Abb. 5–5 Valinomycin

kommerzielle Sensorelektrode für Kaliumionen enthielt das Cyclopeptid Valinomycin (Abb. 5–5). Besondere Bedeutung besitzen solche Sensoren im medizinischen Bereich, wenn sie Kalium selektieren. Inzwischen wurden Sensoren für alle biologisch aktiven s-Block-Kationen entwickelt. Valinomycin ist allerdings nicht gerade preiswert, deshalb wurde in diese Richtung weiter entwickelt. So wurden die wirksamen Kaliumchelatoren, die in Abb. 5–6 dargestellt sind, synthetisiert.

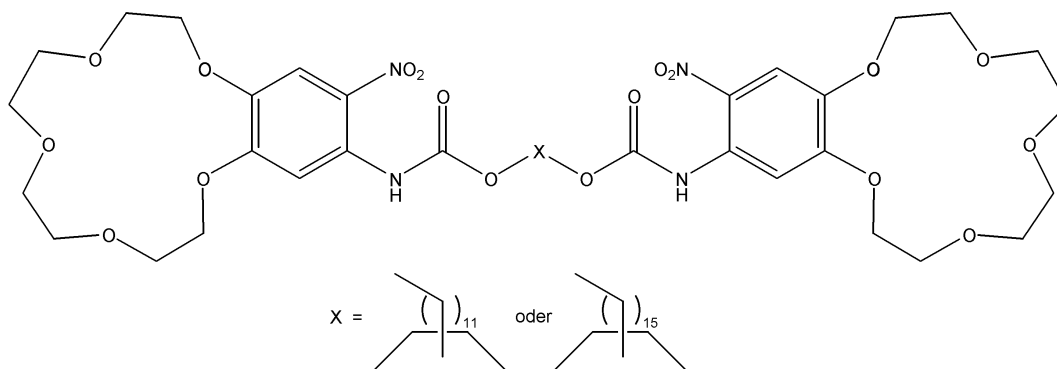


Abb. 5–6 Neuere wirksame Sensoren für Kalium-Ionen^[22]

Aber auch einige p- und d-Block-Metalle können selektiv detektiert werden. In der Trinkwasserversorgung sind beispielsweise Sensoren für Blei unerlässlich. 18-Krone-6 hat sich hierfür als nützlich erwiesen. Oxidamide weisen eine geringere Selektivität gegenüber anderen zweiwertigen Metallen auf. Die besten Ergebnisse, um Kupfer und Silber selektiv anzuzeigen, liefern schwefelhaltige Kronenether.

Molekulare Magneten faszinieren Chemiker schon seit geraumer Zeit. Durch die supramolekulare Chemie haben sich dem Synthetiker ganz neue Möglichkeiten eröffnet. Anstatt aufwändiger kovalenter Synthese bestehen Möglichkeiten der Bindungsknüpfung durch Koordination, Wasserstoffbrückenbindungen oder gegebenenfalls Ionenbindungen. Moleküle mit magnetischen Eigenschaften bedürfen eines gleichmäßigen Strukturaufbau in alle drei Raumrichtungen. Ein ästhetisch, wie strukturell anspruchsvolles Molekül ist *O. Kahn* bei der Entwicklung von Magneten auf molekularer Ebene gelungen (vgl. Abb. 5–7)^[23]. An seinem O-Phenylenbisoxamato-Kupfer-Komplex besteht die Möglichkeit, über die Sauerstoffe des Oxamats weitere Kationen in den Komplex einzuführen. Dadurch entstehen Ketten von kommunizierenden bimetallichen Komplexen, die einen beinahe perfekten eindimensionalen Ferrimagneten darstellen.

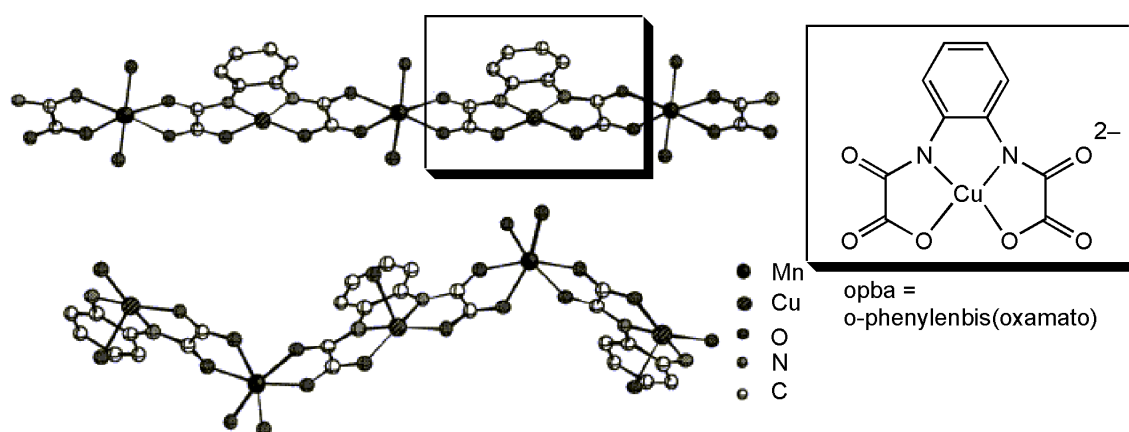


Abb. 5–7 Strukturen zweier ferrimagnetischer Ketten, $\text{MnCu}(\text{opba})(\text{H}_2\text{O})_2$ (top) und $\text{MnCu}(\text{opba})(\text{DMSO})_3$ (unten); zur Vereinfachung sind vom Lösungsmittel DMSO nur die Sauerstoffatome aufgeführt

Vielseitige Anwendungsmöglichkeiten in der Sensortechnik, Mikroelektronik und Prozesssteuerung besitzen redox- oder photoschaltbare Verbindungen. Unter einem redox-schaltbaren Rezeptor versteht man eine Verbindung, die in der Lage ist, mit einem gegebenen Substrat einen Komplex in der Art und Weise zu bilden, dass die thermo-

dynamische Stabilität durch den Oxidationszustand am Rezeptor bestimmt wird^[24]. Dazu muss das Molekül eine redoxaktive Untereinheit besitzen, die mit einer definierten Anbindungsseite in effizienter Kommunikation steht. Trägt die gebundene Gruppe eine Ladung, ist der Oxidationszustand im Rezeptor begünstigt, in dem die Redoxeinheit eine der angebotenen Gruppe entgegengesetzte Ladung trägt.

Die sicherlich wichtigste und gebräuchlichste Redoxeinheit stellt das Ferrocen dar. Es lässt sich bei 550 mV (vs. NHE) reversibel oxidieren. Zudem ist das entstehende Ferrocenium-Ion relativ stabil in wässrigen und nicht wässrigen Lösungen und auch synthetisch leicht zugänglich. Die Versuche redoxschaltbare Verbindungen mit schwefelhaltigen Kronenethern herzustellen blieben erfolglos. Inzwischen konnten allerdings mit ferrocenhaltigen Makrozyklen auf Kronenether-Basis wesentliche Fortschritte erzielt werden^[25].

Ein Beispiel für neutrale Substratbindung ist das Cyclophan von *Stoddart* und Mitarbeitern (vgl. Abb. 5–8)^[26]. Cyclophane können mit einem elektronenreichen Substrat, z. B. einem Aromaten, π - π - und Charge-Transfer-Wechselwirkungen ausbilden, die die Verbindung stabilisieren.

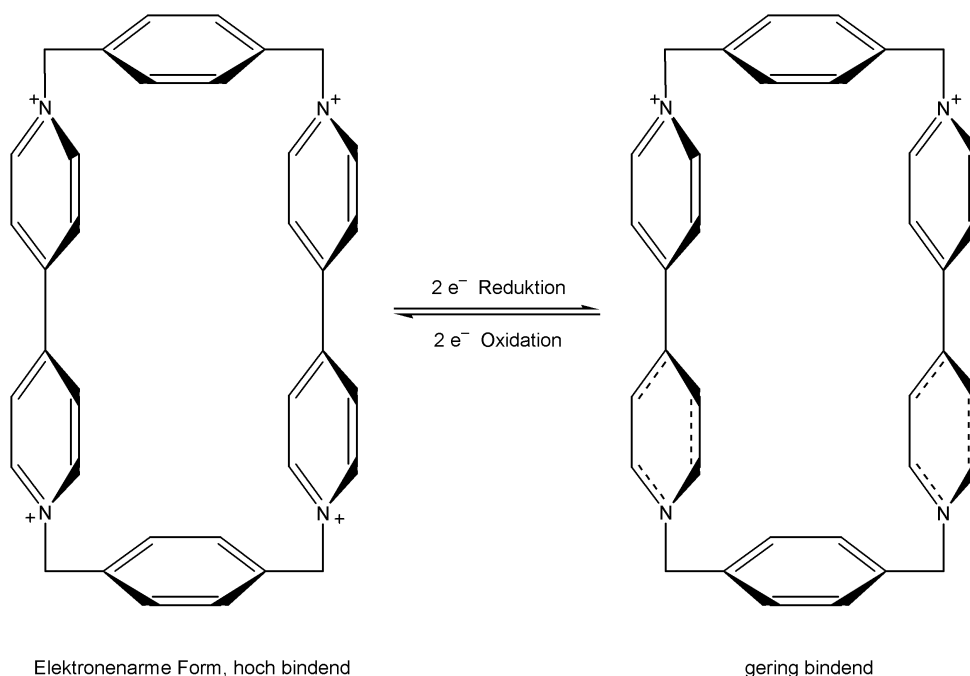


Abb. 5–8 Substratbindung durch Cyclophane^[26]

5.3 Weshalb supramolekulare Chemie?

Man begegnet supramolekularen Strukturen fast täglich, wenn man sich mit Pyrazol- oder anderen Stickstoffderivaten beschäftigt. So wurden in der Arbeitsgruppe Thiel interessante Strukturen und Motive mit Pyrazolderivaten entdeckt^[27]. Beispielsweise wirkt sich die Bildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken auf das chirale Pyrazolylcyclohexanol in unterschiedlicher Weise aus. Während das racemische Gemisch Dimere bildet, kommen bei der enantiomerenreinen Verbindung durch Wasserstoffbrücken Helices zustande (Abb. 5–9). Bei der entsprechend ferrocenylsubstituierten Verbindung bilden sich sogar intramolekulare Wasserstoffbrücken aus.

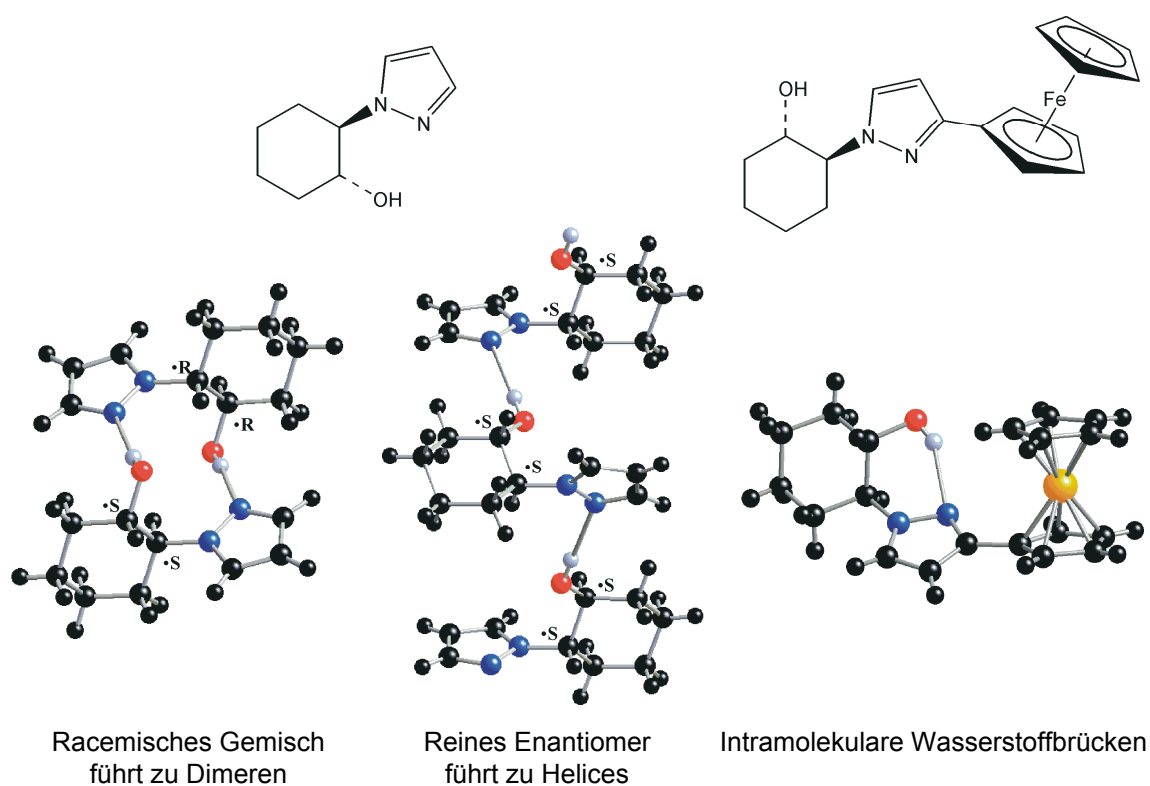


Abb. 5–9 Pyrazolylcyclohexanole^[28]

Pyrazol selbst ist in dieser Hinsicht ein besonders interessantes Molekül. Konnte man Pyrazol als Monomer bisher nicht entsprechend kristallisieren, so sind sehr wohl Kristalle von den Vernetzungsprodukten des Pyrazol über Wasserstoffbrücken zu erhalten. Pyrazol bildet im Festkörper cyclische Dimere, Trimere und Tetramere (vgl. Abb. 5–10).

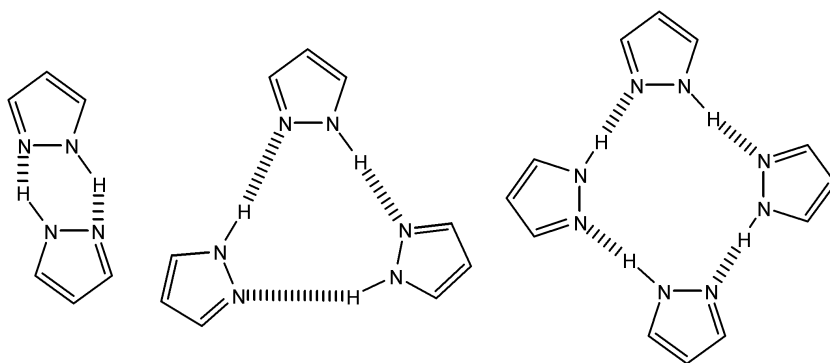


Abb. 5–10 Cyclisches Dimer, Trimer und Tetramer von Pyrazol^[27]

5.3.1 1-Aryl-3-dimethylamino-2-propen-1-one^[29]

Die Eigenschaft von Pyrazolderivaten und Dimethylaminopropenonen, ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, fordert geradezu zu einer eingehenderen Untersuchung auf. Hinzu kommt die Intention, auf Basis von Dimethylaminopropenonen und Pyrazolderivaten einen Weg in Richtung redoxschaltbarer Verbindungen gangbar zu machen. Das Fernziel soll hierbei die Darstellung von wasserstoffverbrückten Ferrocenderivaten auf Basis von Dimethylaminopropenonen und/oder 2-(3-Pyrazolyl)pyridinen sein. Dabei sollen die Vorteile der Wasserstoffbrückenbindungen als Verknüpfungsmodul genutzt werden. Denn diese erlauben, neben einer reversiblen Bindungsbildung/-spaltung, eine Synthese in hoch verdünnten Medien. Hinzu kommt, dass das System bei der Bildung der Wasserstoffbrückenbindungen in ein thermodynamisches Minimum relaxiert. Deshalb erscheinen einige Untersuchungen zu den Eigenschaften der Wasserstoffbrückenbindungen in Dimethylaminopropenonen und die Strukturaufklärung der betreffenden Verbindungen im Vorfeld sinnvoll.

Zur Veranschaulichung wurden Dichte-Funktional-theoretische Berechnungen auf B3LYP/6–311+G**-Niveau angefertigt. Zum Vergleich wurden die Akzeptoreigenschaften gegenüber dem Protonendonator Wasser von Dimethylaminopropenon und strukturell ähnlichen Verbindungen wie das dem Dimethylaminopropenon vinyloge N-Methylbenzamid und Acetophenon, als nicht konjugiertes Keton, einander gegenübergestellt (Abb. 5–11).

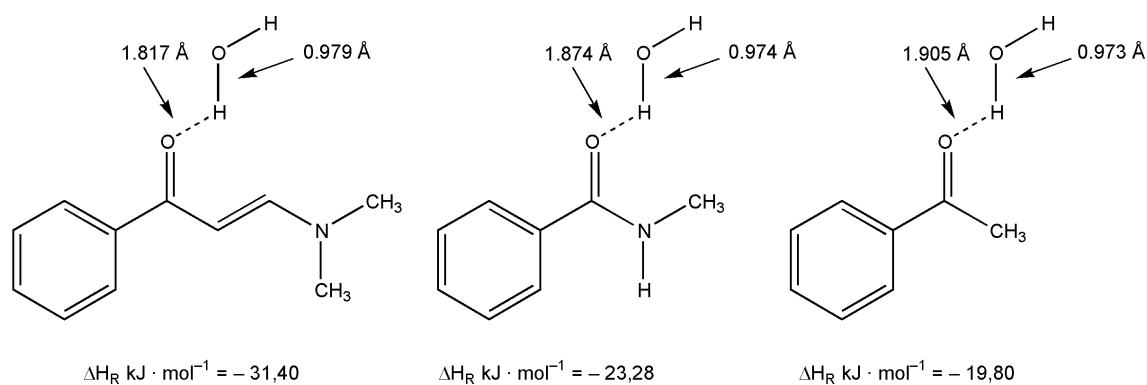


Abb. 5–11 DFT-Rechnung von Dimethylaminopropenon und strukturell ähnlichen Verbindungen (Bindungsenthalpie für die H-Brücken in der Gasphase)

Bei dem Dimethylaminopropenon ist mit 1.817 Å die kürzeste Wasserstoffbrücke der drei Verbindungen zu finden. Entsprechend ist die O–H-Bindung im Wasser mit 0.979 Å am längsten. Während im N-Methylbenzamid das Carbonyl-Sauerstoffatom noch mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs in Konjugation steht, wirkt sich der sehr schwache elektronenschiebende Effekt der Methylgruppe im Acetophenon nur noch gering auf die Polarisierung des Sauerstoffatoms in der Carbonyl-Gruppe aus. Die Wasserstoffbrückenbindung ist noch länger als beim Dimethylaminopropenon. Nach den Berechnungen ist mit der Bildung der Wasserstoffbrücke beim Dimethylaminopropenon der größte Energiegewinn verbunden.

Tabelle 5–1 DFT-berechnete Infrarotstrettschwingungen in der Gasphase *mit Wasser* und *ohne Wasser*

IR-Schwingungen (cm ⁻¹)	Dimethylamino propenon	N-Methylbenzamid	Acetophenon	freies Wasser [29,30]
□ (C=O)	1687 1698	1703 1723	1725 1746	
□ _{sym} (O–H)	3539	3638	3648	3816
□ _{asym} (O–H)	3893	3892	3893	3921

Das hohe Akzeptor-Potential von Dimethylaminopropenon zeigt sich auch in den spektroskopischen Daten. Es wurden die IR-Schwingungsbanden der drei gezeigten Moleküle in der Gasphase berechnet (vgl. Tab. 5–1). Die Änderungen der C=O-Streckschwingungen bei An- bzw. Abwesenheit des H-Donors Wasser lassen jedoch keine Rückschlüsse auf die Stärke der H-Brücken zu, da diese Schwingungen stark mit Gerüstschwingungen der Moleküle koppeln. Dagegen korrelieren die Änderungen der

OH-Streckschwingungen (gebundene Wassermoleküle vs. freies Wasser) mit den Akzeptorstärken der drei Modellverbindungen.

Nachdem Pyrazol sowohl ein guter Protonendonator wie -akzeptor ist, kann man bei den Synthesestufen, den Dimethylaminopropenonen, auf ähnliche Eigenschaften hoffen. Durch die Konjugation des freien Elektronenpaares am Stickstoffatom mit der Doppelbindung und der Carbonylgruppe wird die Elektronendichte am Carbonyl-Sauerstoffatom erhöht, was ihn zu einem sehr guten Protonenakzeptor macht (vgl. Kap. 2.2.1, Abb. 5–12). Als Protonendonoren können OH-Gruppen (intramolekular) und CH-Gruppen (intermolekular) fungieren.

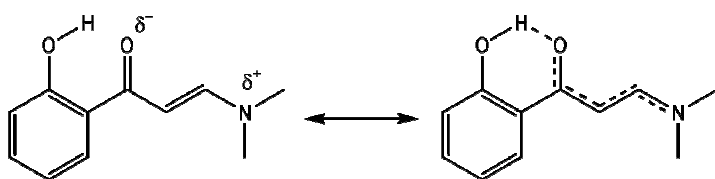


Abb. 5–12 Intramolekulare H-Brücke von 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-dimethylamino-2-propenon **2**

Zunächst sollen in diesem Kapitel die Festkörperstrukturen (Röntgen- bzw. Neutronenbeugung) der Dimethylaminopropenone und Pyrazolderivate besprochen werden.

Röntgen- und Neutronenbeugung von **2**

1-(2-Hydroxyphenyl)-3-dimethylamino-2-propenon **2** bildet schon beim Abkühlen der Reaktionslösung große Nadeln, die außer einer röntgenografischen Untersuchung auch ein Neutronenbeugungsexperiment zuließen. Es kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ (vgl. Abb. 5–13).

Wie bei einem Molekül mit ausgeprägter Konjugation zu erwarten, sind die C–C-Einfachbindungen der Dimethylaminopropenonseitenkette verkürzt (C7–C8 1.4276 Å) und die C=C-Doppelbindungen entsprechend aufgeweitet (C8–C9 1.3844 Å). Die C=O-Doppelbindung zeigt bereits ausgeprägten Einzelbindungscharakter (O2–C7 1.2725 Å). Entsprechend ist die Bindung der Hydroxylgruppe am Benzolring durch den Elektronenzug, ausgehend von der Carbonyl-Gruppe, deutlich gedehnt. Man findet als Resultat der Neutronenbeugung einen Wert von 1.032 Å statt üblicherweise 0.96 Å. Analog verhält es sich mit dem Winkel, den Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff einschließen. Er beträgt, statt normalerweise 108°, nur 103°. Damit ist die C–O–H-Bindung stark abgewinkelt, um eine starke Wasserstoffbrücke zum benachbarten Carbonyl-

Sauerstoffatom ausbilden zu können. Diese Wasserstoffbrücke ist mit 1.500 Å sehr kurz. Gemäß der Klassifizierung von Jeffrey^[31] kommt diese intramolekulare Brücke in den Bereich von Wechselwirkungen mit stark kovalentem Charakter.

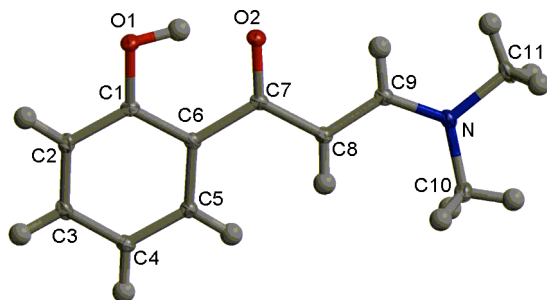


Abb. 5–13 PLUTON-Zeichnung des 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-dimethylamino-2-propanon **2** (Röntgenstruktur)

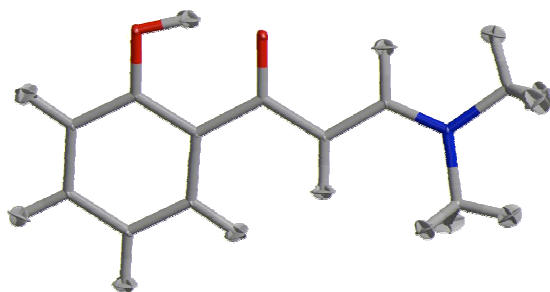


Abb. 5–14 PLATON-Zeichnung der molekularen Struktur von **2** im Festkörper (Neutronenbeugung, Nummerierung entsprechend der Röntgenstruktur; 90 % Ellipsoide); Charakteristische Bindungslängen [Å]: O1–C1 1.3456(16), O2–C7 1.2725(15), C6–C7 1.4856(15), C7–C8 1.4276(15), C8–C9 1.3844(16), O1–H1 1.032(3), N–C9 1.3264(14), O \cdots H1O1 1.500(3); Bindungswinkel [°]: C9–N–C11 121.14(8), C10–N–C11 117.42(8), C9–N–C10 121.44(9), C1–O1–H1 103.08(17), O1–C1–C6 121.18(11), C5–C6–C7 123.05(9), C1–C6–C7 118.99(9), O2–C7–C6 118.10(10).

Zusätzlich wurde **2** mithilfe von DFT-Rechnungen untersucht. Die berechneten Daten für Bindungswinkel und -längen passen gut zu den gemessenen Werten. Die Geometrien der an der H-Brücke beteiligten Fragmente zeigen geringe Abweichungen, die man durch Kristallpackungen erklären kann (vgl. Abb. 5–15)

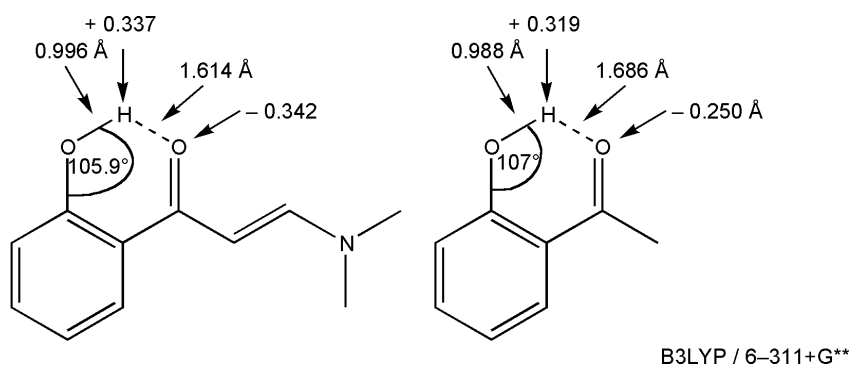


Abb. 5–15 Bindungslängen, -winkel und Mulliken-Ladungen für **2** und Hydroxyacetophenon

Weiterhin konnten durch die theoretische Annäherung formale Ladungen der an der Wasserstoffbrücke beteiligten Atome berechnet werden. Zum Vergleich wurde ein entsprechendes nicht konjugiertes Keton herangezogen, das Hydroxyacetophenon. Bei diesem werden die in der Literatur gefundenen Werte gut wiedergegeben. Der O–H-Winkel beträgt mit 107° fast die typischen 108° . Die Bindungslänge der Hydroxylgruppe am Keton ist mit 0.988 \AA kürzer und damit vergleichbar mit einer schwach verbrückten Spezies. Dies wird auch durch die berechneten Formalladungen bestätigt. Während die Ladung des verbrückenden Wasserstoffatoms im Dimethylaminopropenon mit $+0.337$ nur um 0.02 größer ist als bei Hydroxyacetophenon, ist die Ladung des Carbonylsauerstoffs im Dimethylaminopropenon mit -0.342 stark erhöht im Vergleich zum nicht konjugierten Keton. Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ist demnach zwar fast genauso acide wie das Wasserstoffatom beim Dimethylaminopropenon, jedoch ist der Carbonylsauerstoff lange nicht so negativ geladen, was die Stärke einer Wasserstoffbrücke vermindert.

5.3.2 Pyrazolderivate

Das entsprechende 3-(2-Hydroxyphenyl)pyrazol **10** konnte sehr einfach aus Essigsäureethylester kristallisiert werden. Es ist ebenso durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen gekennzeichnet.

Kristallstruktur von **10**

3-(2-Hydroxyphenyl)pyrazol **10** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$. Die Struktur ist gekennzeichnet durch Wasserstoffbrückenbindungen (Abb. 5–16). Es werden gewellte Ketten ausgebildet, in denen ein Molekül dem nächsten Nachbarn vertikal gespiegelt gegenüberliegt. Neben einer intramolekularen Wasser-

stoffbrücke zwischen der O–H-Gruppe und dem freien Elektronenpaar des Pyrazolstickstoff N1 bildet der Sauerstoff der Hydroxylgruppe auch eine intermolekulare H-Brücke mit dem Proton des Pyrazolstickstoffatom N2a aus. Der Sauerstoff der Hydroxylgruppe ist also gleichzeitig Wasserstoffdonor und -akzeptor.

Der Pyrazolring ist nur leicht aus der Ebene des Pyridin herausgedreht (Torsionswinkel N1–C3–C4–C5 178.30(16)), was durch eine geringfügige Rotation um die C3–C4-Bindung ermöglicht wird. Damit im Einklang steht der für gewöhnliche Einfachbindungen verkürzte Wert von 1.462 Å für C3–C4. Die Strukturdaten belegen eine starke intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe und dem freien Elektronenpaar des N1 aus (O1–H1O1 1.05 Å, H1O1···N1 1.59 Å, O1···N1 2.551 Å). Die Wasserstoffbrücke weit weniger stark (H1N2···O1 1.93 Å, N2···O1 2.851).

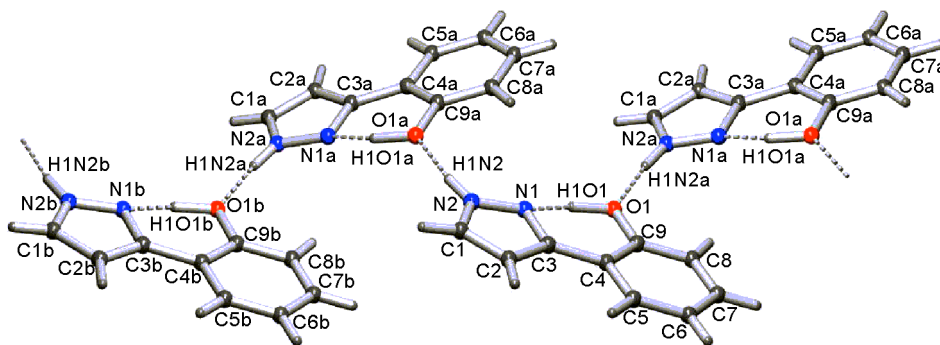


Abb. 5–16 PLUTON-Zeichnung der molekularen Struktur von **10** im Festkörper; Charakteristische Bindungslängen [Å]: C3–C4 1.462(3), O1–C9 1.371(2), O1–H1O1 1.05(3), N2–H1N2 0.94(3), H1N2···O1 1.93(3), H1O1···N1 1.59(3); Kontaktabstände [Å]: N2···O1 2.851(2), O1···N1 2.551(2). Bindungswinkel [°]: C9–O1–H1O1 104.9(13), O1–H1O1···N1 150(2), N2–H1N2···O1 167(2); Torsionswinkel [°]: N1–C3–C4–C5 178.30(16).

Im Kristall bilden die durch Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften Pyrazolketten durch eine gestaffelte Anordnung der aromatischen Ringe gewellte Schichten. Diese Schichten sind gegeneinander verdreht, jedoch zeigen gleiche Molekülfragmente der beiden Schichten zueinander (vgl. 5–17), sodass das Molekül in Teilschicht 1 von dem nächsten Molekül 1' durch zwei Teilschichten getrennt ist. Die Schichten greifen also nicht ineinander, sondern liegen ebenfalls gestaffelt vor. Schicht 2 ist durch Drehung um 180° in Schicht 1 überführbar. Zwei so angeordnete Schichten bilden die halbe Elementarzelle. Die zweite Hälfte der Elementarzelle besteht aus der gleichen

Anordnung der Schichten. Im Vergleich zur letzten Wiederholungseinheit 1' der ersten Zellenhälfte ist die erste Einheit der zweiten Zellenhälfte wiederum um 180° gedreht.

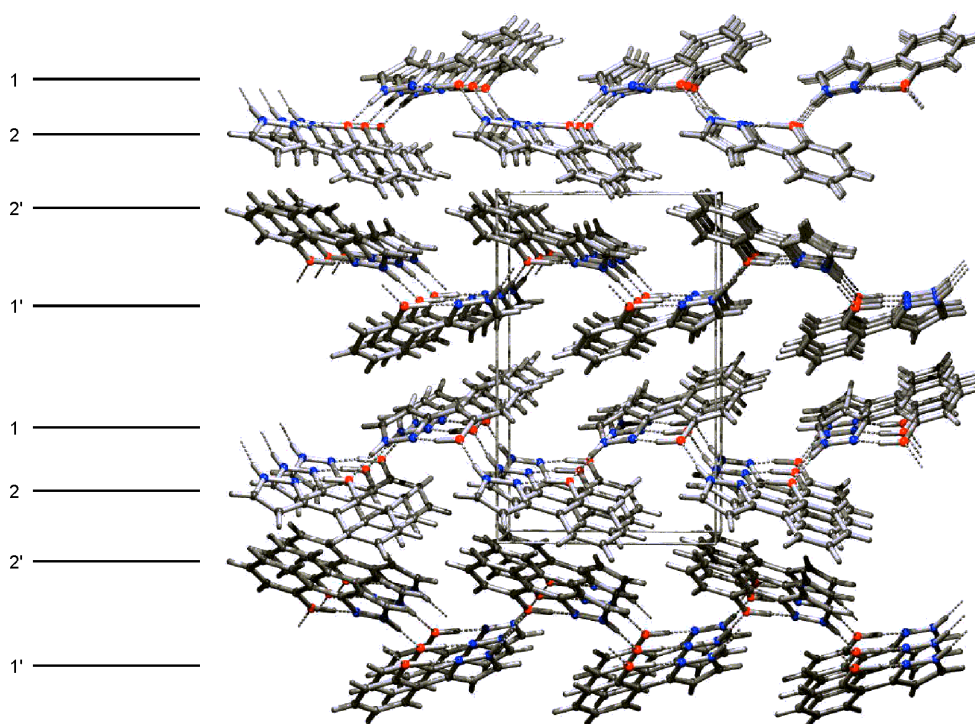


Abb. 5–17 PLUTON-Zeichnung der molekularen Struktur von **10** im Festkörper;

In der seitlichen Ansicht zeigt sich, dass die versetzt gestaffelten Schichten einmal nach rechts geneigt und die nächsten Schichten nach links geneigt sind, sodass ein lockeres Gebilde mit Hohlräumen entsteht, ähnlich einem Kartenhaus (vgl. Abb. 5–18).

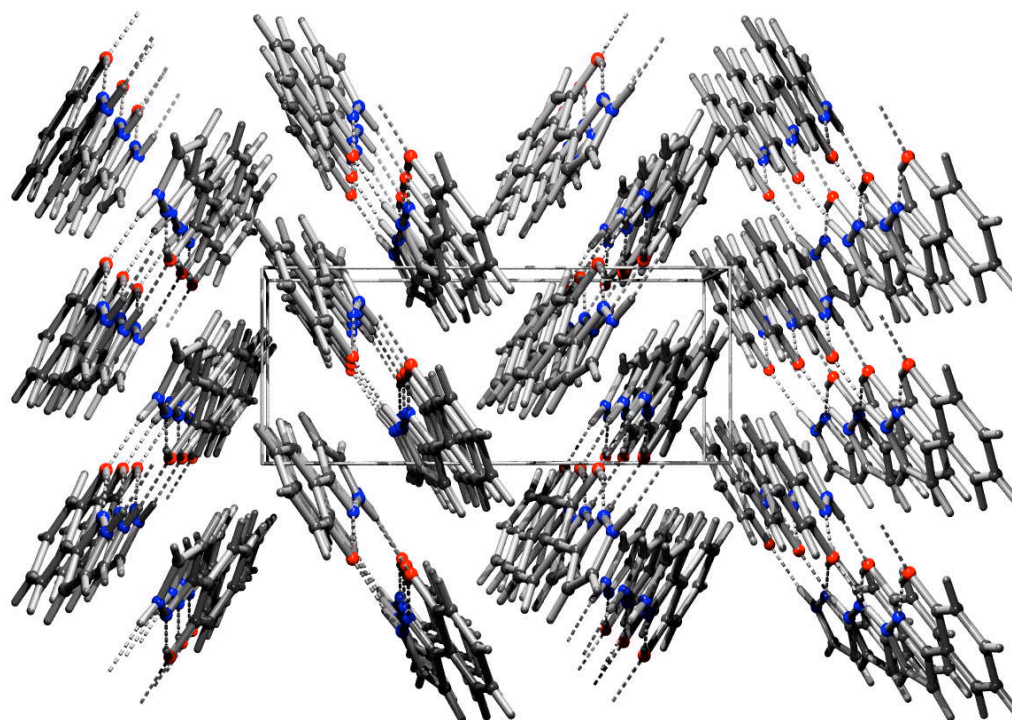


Abb. 5–18 PLUTON-Zeichnung der molekularen Struktur von **10** im Festkörper;

Kristallstruktur von 2,6-Bis(3-pyrazolyl)pyridin (**13a**)

2,6-Bis(3-pyrazolyl)pyridin **13a** kristallisiert aus Essigsäureethylester in der azen-trischen orthorhombischen Raumgruppe $P2_1nb$ (vgl. Abb. 5–19). Die drei Ringe des Moleküls sind beinahe vollständig koplanar orientiert (Torsionswinkel: 2.5° und 5.2°). Die Struktur ist an sich wenig spektakulär, jedoch bildet **13a** ein polymeres Netzwerk aufgrund der intermolekularen Wasserstoffbrücken im Festkörper. Da beide Pyrazole als *2H*-Tautomere existieren, bilden die beiden NH-Protonen (H11, H16) eine Art che-latisierendes Arrangement, indem eines der beiden Nachbarmoleküle angelagert wird. Das führt zu Zick-Zack-Ketten, die parallel zur kristallografischen Achse *a* orientiert sind. Diese Ketten sind durch schwache Wasserstoffbrücken zwischen den Pyridinwas-serstoffen (H3) der einen Kette und den N10 Atomen der benachbarten Kette verknüpft. Von der Basizität der einzelnen Fragmente würde man erwarten, dass Pyridin als basischste Komponente des Moleküls an der Bildung von Wasserstoffbrücken vorrangig beteiligt ist. Dies ist aber nicht der Fall, was mit der sterischen Abschirmung des Pyridin-Fragments erklärt werden kann.

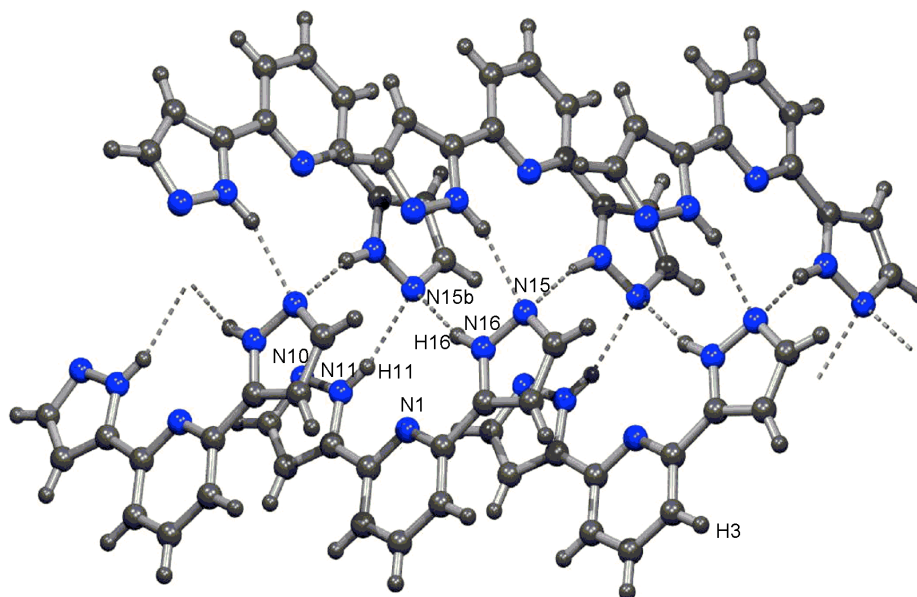


Abb. 5–19 PLUTON-Zeichnung von 2,6-Bis(3-pyrazolyl)pyridin **13a** im Festkörper; Charakteristische Bindungslängen [Å], a, b = Nachbarmoleküle): N11–H11 0.90(3), N16–H16 0.94(2), H11···N15a 2.17(3), H16···N15a 2.09(2), H3···N10a 2.57(2); Bindungswinkel [°]: N11–H11···N15a 164(2), N16–H16···C7 166(2), C3–H3···N10a 165(2); Torsionswinkel [°]: N1–C2–C12–N16 2.5(3), N1–C6–C7–N11 5.2(3).

Kristallstruktur von 1,3-Bis(3-pyrazolyl)benzol (**14**)

1,3-Bis(3-pyrazolyl)benzol **14** kristallisiert aus Diethylether in der monoklinen Raumgruppe $P2_1n$ (vgl. Abb. 5–20). Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfen jeweils ein 1,3-Bis(3-pyrazolyl)benzol mit vier direkten Nachbarn. Die Pyrazolringe sind weder koplanar zueinander noch zum Benzolring orientiert. Ein Pyrazolring ist stark aus der Ebene des Benzolrings herausgedreht (Torsionswinkel N3–C6–C9–C10 151.3°) einer weniger stark (C2–C3–C7–C12 –172.5(4)).

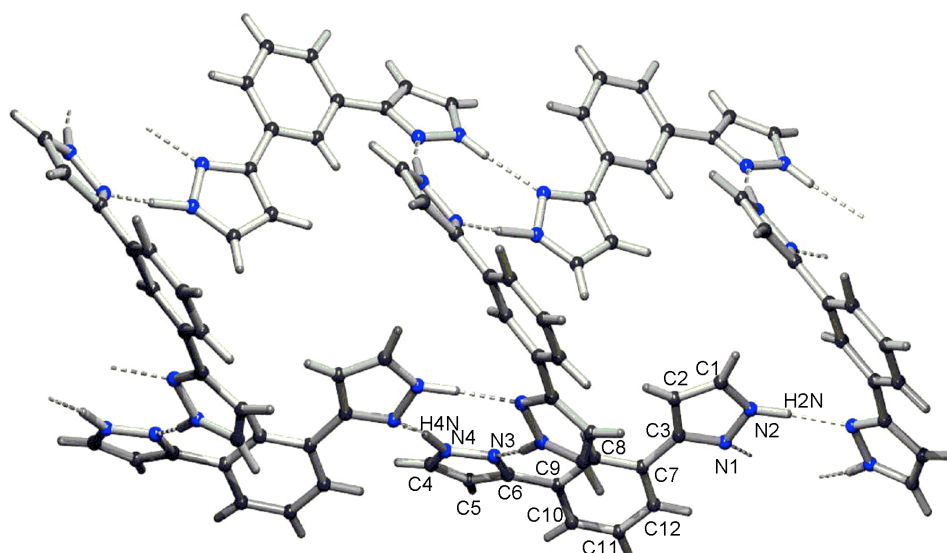


Abb. 5–20 PLUTON-Zeichnung von 1,3-Bis(3-pyrazolyl)benzol **14** im Festkörper; Charakteristische Bindungslängen [Å]: N2–H2 1.04(5), N4–H4 1.16(6), N6–H6 0.93(4), N8–H8 1.24(5), H2···N11 1.83(6), H4···N1 1.77(6), H6···N7 1.98(4), H8···N9 1.65(5), H10···N5 1.51(6), H12···N3 1.82(5); Bindungswinkel [°]: N2–H2···N11 170(4), N4–H4···N1 171(4), N6–H6···N7 176(4), N8–H8···N9, N10–H10···N5 171(5), N12–H12···N3 170(4).

Jeweils ein Molekül wird über Wasserstoffbrücken mit einem parallel orientierten Molekül und einem senkrecht orientierten Molekül auf jeder Seite verknüpft. So entstehen gewellte Ringsysteme mit wiederkehrenden Strukturausschnitten. Die Stickstoffatome am Pyrazol bilden mit den zwei Nachbarmolekülen jeweils Ringe mit neun Elementen. Der zweite Ring enthält 39 Elemente (vgl. Abb. 5–21, 5–22).

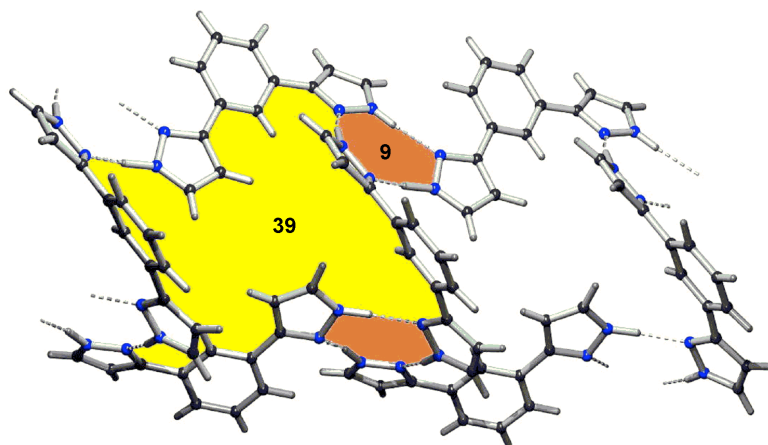


Abb. 5–21 PLUTON-Zeichnung von 1,3-Bis(3-pyrazolyl)benzol **14** im Festkörper

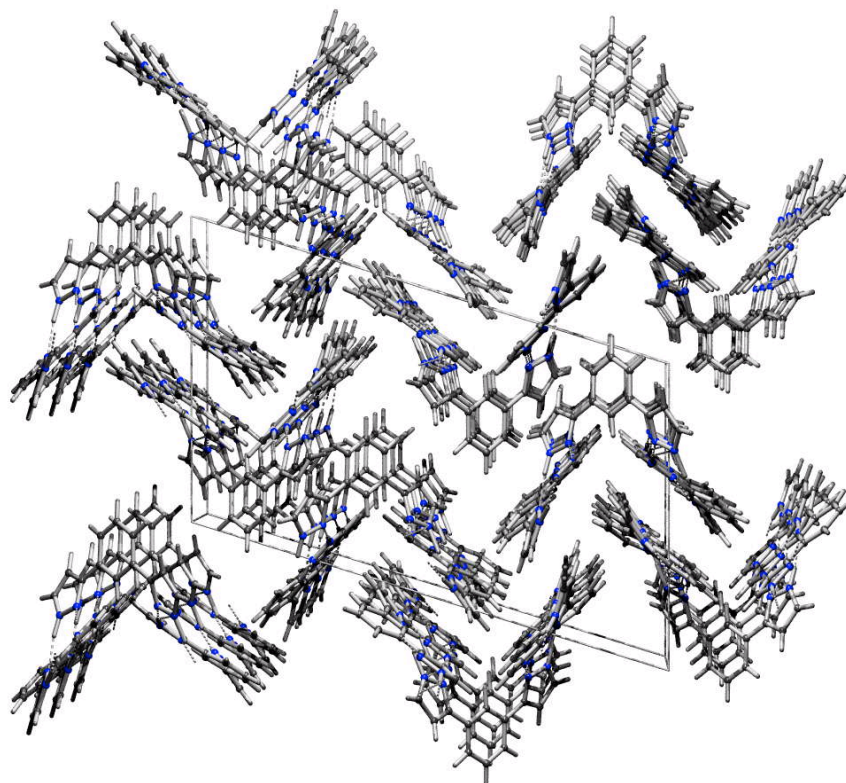


Abb. 5–22 Pluton-Zeichnung von 2,6-Bis(3-pyrazolyl)pyridin **14** im Festkörper

5.3.3 Kokristallisation von 1,3,5-Tris(3-dimethylamino-1-oxopropen-2-yl)benzol (**8**) mit verschiedenen Donoren

Aufgrund der oben beschriebenen Ergebnisse waren nun mehrdimensionale Netzwerke das Ziel, Netzwerke, die aus einem trifunktionellen Protonen-Akzeptor und bifunktionellen Protonen-Donor. Als Akzeptor dient ein dreifach Dimethylaminopropenyl-substituierter Aromat. Als Donoren wurden Wasser, Hydrochinon und 4,4'-Dihydroxybiphenyl eingesetzt (vgl. Abb. 5–23).

So entstanden durch Kristallisation jeweils Verbundmoleküle, die durch Wasserstoffbrückenbindungen charakterisiert sind. Während **8** mit Wasser sehr einfach zu kristallisieren ist, indem man eine mit Wasser versetzte, verdünnte Lösung von **8** in Aceton langsam verdunsten lässt, müssen die beiden anderen Donoren jeweils in Aceton gelöst und einer Lösung von **8** in Chloroform überschichtet werden. So konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

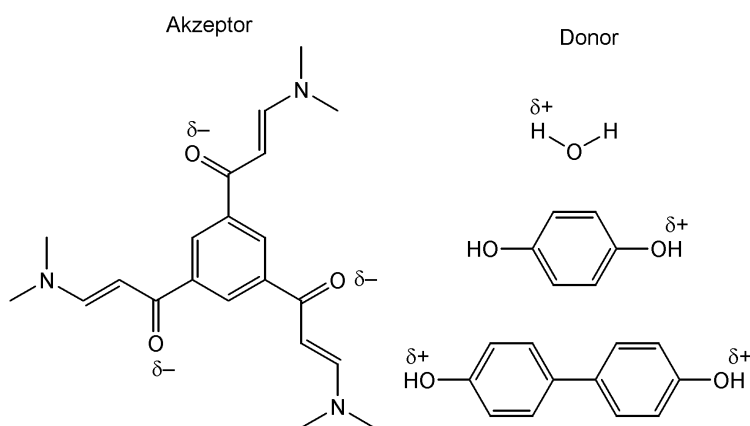


Abb. 5–23 Donoren und Akzeptor

Kristallstruktur von 42

42 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ (vgl. Abb. 5–25). Bei der Kristallisation von **8** mit Wasser entstand ein zweidimensionales Netzwerk aus Schichten, in dem der Carbonylsauerstoff O1, O2, O3 über Wasserstoffbrücken mit Wassermolekülen verknüpft ist. Dabei werden immer wiederkehrende Muster gewellter Ringsysteme gebildet. Ringe aus 32, 28, 20, 6 und vier Elementen, wobei der 6-Ring der Benzolring von **8** ist (vgl. Abb. 5–24). Um größere Abstände zu überbrücken, sind zusätzlich bis zu 3 Wassermoleküle miteinander verknüpft. Dabei können drei Arten von Wasserstoffbrücken beobachtet werden. Während ein Wassermolekül (O4) die

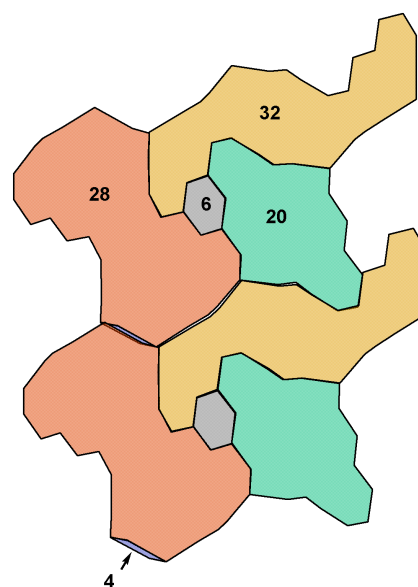


Abb. 5–24 auszumachende Ringe in der Struktur von **8** mit Wasser **42**

Funktion einer protonendonierenden Brücke zwischen den Sauerstoffatomen O1 und O3 besitzt, bilden zwei weitere Moleküle Wasser (O5 und O6) eine Kette von vier Wassermolekülen um das kristallografische Inversionszentrum, das aus Gründen der Kristallsymmetrie die Protonenakzeptoren O1, O2 und O1' verbrückt. Dadurch ergibt sich die Fehlordnung der Wassermoleküle (vgl. Abb. 5–25).

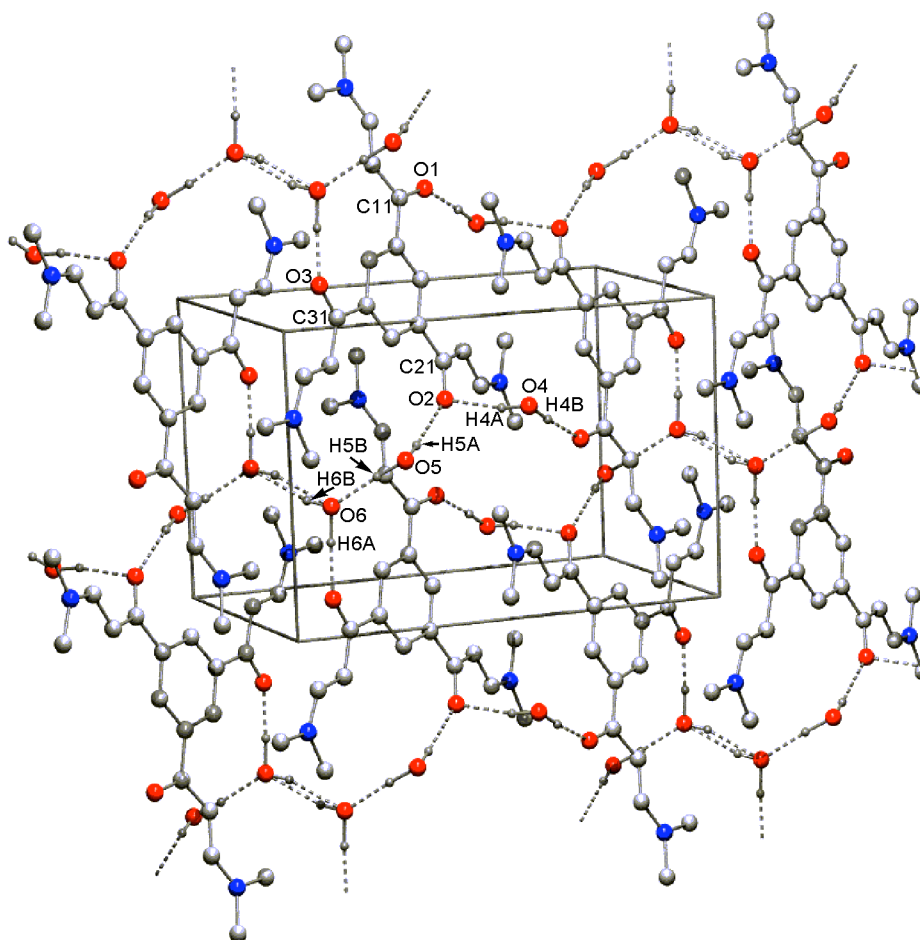
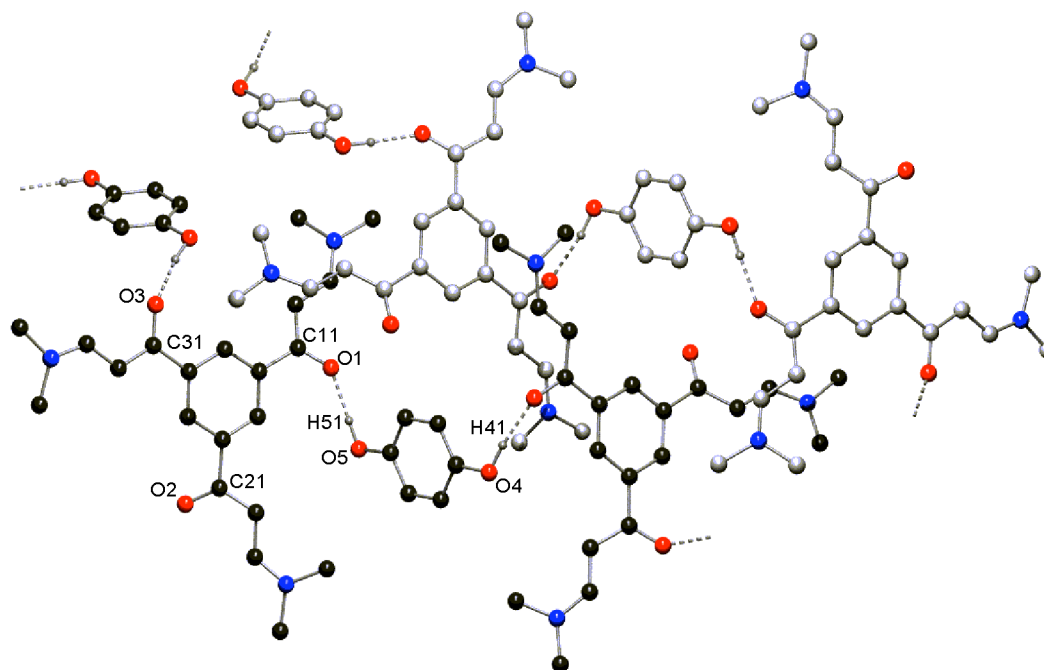


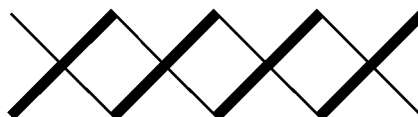
Abb. 5–25 PLUTON-Zeichnung von **42** im Festkörper; Charakteristische Bindungslängen [Å]: O1–C11 1.2446(17), O2–C21 1.2608(16), O3–C31 1.2462(17), O4–H4A 0.93(2), O4–H4B 0.96(3), O5–H5A 0.83(3), O5–H5B 1.08(4), O6–H6A 1.078(19), O6–H6B 0.80(2), H4A⋯O2 1.90(2), H4B⋯O1 1.83(3), H5A⋯O2 2.00(3), H5B⋯O6 1.73(4), H6A⋯O3 1.68(2), H6B⋯O6 2.00(2).

Kristallstruktur von **43**

Bei der Kristallisation von **8** mit Hydrochinon wurden Ketten von **43** gebildet. Wobei sich die Ketten umeinander wickeln, sodass jeweils gleiche Einheiten nicht übereinander zu liegen kommen, sondern auf Lücke stehen. Das heißt **8** kommt über Hydrochinon zu liegen, aber nicht Hydrochinon über Hydrochinon. **43** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ (vgl. Abb. 5–26).



schematische Darstellung von xy



— Hydrochinon
 — 8

Abb. 5–26 PLUTON-Zeichnung und schematische Darstellung von **43** im Festkörper; Charakteristische Bindungslängen [Å]: O1–C11 1.2522(16), O2–C21 1.2429(17), O3–C31 1.2516(15), O4–H41 0.94(2), O5–H51 0.93(2) H41⋯O3 1.75(2), H51⋯O1 1.75(2), ; Bindungswinkel [°]: C41–O4–H41 107.2(14), C44–O5–H51 109.8(13), O4–H41⋯O3 172(2), O5–H51⋯O1 175.1(18).

Kristallstruktur von 44

Zur Synthese von **44** wurde **8** mit 4,4'-Dihydroxybiphenyl kristallisiert. Es liegen Ketten von Wasserstoff-verbrückten Polymeren vor. Hier kommen jeweils gleiche Einheiten übereinander zu liegen. Die Dihydroxybiphenyleinheiten sind übereinander gepackt. **44** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe *P*-1 (vgl. Abb. 5–27).

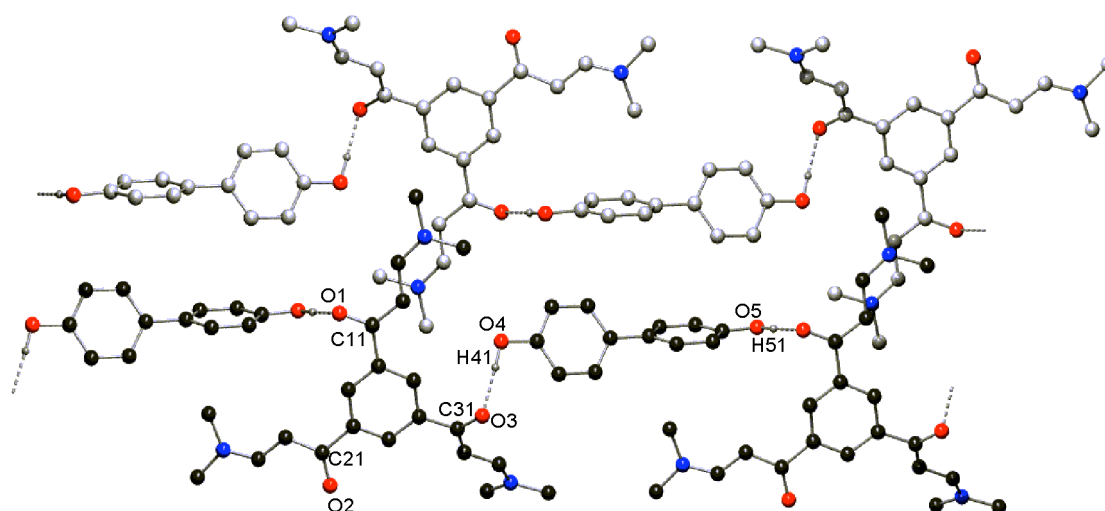


Abb. 5–27 PLUTON-Zeichnung von **44** im Festkörper; Charakteristische Bindungslängen [Å]: O1–C11 1.2537(17), O2–C21 1.2356(18), O3–C31 1.2553(18), O4–C41 1.3664(18), O5–C51 1.3632(19), O4–H41 0.96(3), O5–H51 0.99(3), H41⋯O3 1.80(3), H51⋯O1 1.70(3); Bindungswinkel [°]: C41–O4–H41 108.7(14), C51–O5–H51 109.7(14), O4–H41⋯O3 177(2), O5–H51⋯O1 178(2), C2–H2⋯O1 100.7(11), C4–H4⋯O2 101.7(10); Torsionswinkel [°]: C45–C44–C54–C55 120.37(17).

Massenspektrometrische Untersuchungen

Die massenspektrometrische Untersuchung von **8** zeigt, dass **8** eine besondere Tendenz besitzt, positiv geladene Teilchen anzulagern. Für die Messung im ESI-TOF Massenspektrometer wurde eine Probe von **8** in einer Lösung von äquivalenten Mengen NaSCN und KSCN in Tetrahydrofuran dotiert. Es können drei Addukte beobachtet werden: [**8** + H⁺] (*m/z* beob./ber.: 370.253/370.216), [**8** + Na⁺] (392.236/392.195) und [**8** + K⁺] (408.210/408.169). Größere Agglomerate, die nur ein Kation enthalten, können auch beobachtet werden [(**8**)₂ + H⁺] (739.515/739.418), [(**8**)₂ + Na⁺] (761.501/761.400), [(**8**)₂ + K⁺] (777.481/777.374), [(**8**)₃ + Na⁺] (1030.765/1130.605) und [(**8**)₄ + Na⁺] (1500.001/1499.811). Mit geringer Intensität konnten auch Dikationen detektiert werden [(**3**)₅ + (E⁺)₂].

Die massenspektroskopische Untersuchung der Verbindungen **42**, **43** und **44** bleibt ohne Erfolg. Wie erwartet, sind die Wasserstoffbrücken zu schwach, um die Bedingungen der Ionisation zu überdauern.

Thermische Analyse

Um die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen makroskopisch abschätzen zu können, wurden die Verbindungen **8**, **42**, **43**, **44** mithilfe von DSC (Differential Scanning Calorimetry = DDK – Dynamische Differentialkalorimetrie) untersucht. Für die Messungen wurden Aluminium-Tiegel 30 μl mit einfach perforiertem Deckel verwendet. Die Messungen wurden in einem Temperaturbereich von 10–350 $^{\circ}\text{C}$ mit einem Temperaturgradienten von 5 $^{\circ}/\text{min}$. durchgeführt (vgl. Tabelle 5–2). Wichtig für reproduzierbare Ergebnisse war dabei, die kristallinen Verbindungen vor der Einwaage zu pulverisieren.

Tabelle 5–2 Makroskopische Abschätzung der Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen mithilfe von Differential Scanning Calorimetry

Verbindung	8	42	43	44
FP _{Kristalle}	250 $^{\circ}\text{C}$	103 $^{\circ}\text{C}$ 112 $^{\circ}\text{C}$ 250 $^{\circ}\text{C}$	220 $^{\circ}\text{C}$	206 $^{\circ}\text{C}$
$\Delta H_{\text{krist}} / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	74	75 101 108	135	125
FP _{Gemisch}	—	—	(118, 141 $^{\circ}\text{C}$ $\Delta H < 0$) 156 $^{\circ}\text{C}$	180, 198, 203 $^{\circ}\text{C}$
$\Delta H_{\text{Gemisch}} / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	—	—	117	21, 30, 6
FP _{8}	250 $^{\circ}\text{C}$	250 $^{\circ}\text{C}$	250 $^{\circ}\text{C}$	250 $^{\circ}\text{C}$
FP _{Edukte}	—	100 $^{\circ}\text{C}$	166 $^{\circ}\text{C}$	279 $^{\circ}\text{C}$

Zum Vergleich wurden von allen H-verbrückten Verbindungen auch stöchiometrische Eduktmischungen vermessen. Die DSC-Messung von **8** liefert einen Schmelzpunkt bei 250 $^{\circ}\text{C}$ mit einer Schmelzenthalpie von 74 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$. Das Wasseraddukt liefert drei Peaks. Die beiden Peaks um 100 $^{\circ}\text{C}$ weisen auf die Abspaltung von Wasser in zwei Stufen hin. Die erste Stufe liegt bei 103 $^{\circ}\text{C}$ die zweite Stufe bei 112 $^{\circ}\text{C}$. Besonders der zweite Peak ist verbreitert. Bei 250 $^{\circ}\text{C}$ schmilzt das Wasseraddukt schließlich wie das trockene **8**. Zur Klärung, ob diese beiden Übergänge um 100 $^{\circ}\text{C}$ reversibel sind, oder ob es sich bei einem der Übergänge bereits um einen Schmelzpeak handeln könnte, wurden zwei weitere Messungen durchgeführt. Diese Messung wurde bereits bei 120 $^{\circ}\text{C}$ wieder auf die Ausgangstemperatur abgekühlt. Eine Messung wurde dabei mit perforiertem Deckel

und die andere mit nicht perforiertem Deckel gemessen. Bei der Messung mit dem perforiertem Deckel zeigte sich keine Veränderung zur ursprünglichen Messung bis 350 °C. Auf der Abkühlungskurve wurde kein weiterer Übergang, der auf eine Rekrystallisation hindeuten könnte, beobachtet. Die Messung unter erhöhtem Druck (mit nicht perforiertem Deckel) liefert wiederum zwei Peaks bei der Aufwärmung. Der erste Peak ist von der Form her zu dem in der ersten Messung identisch, jedoch liegt er 3 K höher, was auf den erhöhten Druck im geschlossenen Tiegel zurückzuführen ist. Der zweite Übergang ist ein kleiner scharfer Peak bei 108 °C. Eine Interpretation ist allerdings erst sinnvoll, wenn man auch die Abkühlungskurve betrachtet. Beim Abkühlen wird ein breiter Peak beobachtet, der bei 110 °C sein Minimum hat. Das bedeutet, zumindest ein Teil der Phasenumwandlung ist reversibel. Es kann jedoch angenommen werden, dass nicht alle Wassermoleküle wieder in ein regelmäßiges Gefüge eingebaut wird, denn der Wasserüberdruck im Tiegel wird nicht völlig abgebaut. Der Tiegel bleibt aufgewölbt und am Ende der Messung, zwischen 30 und 10 °C, nimmt der notwendige Wärmestrom noch einmal zu, was auf die Verformung des Tiegels zurückzuführen sein dürfte.

Zusammenfassend heißt das, dass der erste Übergang (bei 103 °C) bereits der Schmelzpunkt der Verbindung ist, während der zweite, viel breitere Peak das schlagartige Abdampfen des Wassers aus der Verbindung bedeuten dürfte. Der dritte Übergang bei 250 °C ist dann offensichtlich der Schmelzpeak der wasserfreien Verbindung **8**.

Die beiden anderen Verbindungen zeigen deutlich unterschiedliche Schmelzpunkte. Es wurden keine Schmelzpunkte der einzelnen Eduktkomponenten beobachtet. Um ausschließen zu können, dass es sich bei den gefundenen Schmelzpeaks nicht um den erniedrigten Schmelzpunkt der stöchiometrischen Mischung handelt, wurden die Messung der Verbindungen **43** und **44** mit den Messungen der zusammengemörserten Eduktmischungen verglichen. **43** lieferte bei 220 °C einen einheitlichen Schmelzpeak mit einer Enthalpie von 135 J · g⁻¹.

In der Eduktmischung von **43** sind dem Schmelzpunkt zwei kleine exotherme Peaks vorgelagert, was für eine exotherme Umwandlung von geringem Ausmaß spricht. Der Schmelzpeak liegt mit 156°C deutlich unter dem für die kristalline H-verbrückte Verbindung bei 220°C. Mit 156°C liegt der Schmelzpeak im Bereich eines möglichen

Mischungsschmelzpunktes der Einzelkomponenten; das verwendete, etwas verunreinigte Hydrochinon schmilzt bei 166°C (175°C Literatur) und **8** bei 250°C.

Das H-verbrückte Dihydroxybiphenyl-Addukt von **8** zeigt wiederum nur einen einzigen Schmelzpeak (206 °C), die stöchiometrische Mischung hingegen drei kleine Peaks bei 180 °C, 198 °C und 203 °C, die keine sinnvolle Interpretation zulassen. Aufgrund des geringen Werts der Enthalpieänderung der Peaks könnten sie auf Umorientierung in der Schmelze zurückzuführen sein.

Der Schmelzpeak von **44** bei 206 °C liegt bei einem niedrigeren Wert als das entsprechende H-verbrückte Hydrochinon-Addukt von **8**. Das deutet auf eine geringere Bindungsstärke der Wasserstoffbrücken zwischen Dihydroxybiphenyl und **8** hin. Das wird durch die Werte aus der Röntgenstrukturanalyse für die Kontaktabstände bestätigt. Während die Kontaktabstände zwischen Akzeptor- und Donoratom in **43** (mit Hydrochinon) stets unter 2.70 Å liegen, übersteigen die Werte für das Dihydroxybiphenyl-Addukt **44** auch 2.75 Å. Ein zusätzliches Argument liefert der geringere Wert ($125 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$) der Enthalpieänderung bei **44** im Vergleich mit **43** ($135 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$). Der Grund für die geringere Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen dürfte in der höheren Flexibilität des Dihydroxybiphenyl liegen. Dadurch, dass die 6-Ringe des Dihydroxybiphenyls stark gegeneinander verdreht sind, beanspruchen sie mehr Raum als wenn sie in der gleichen Ebene lägen. Deshalb ist eine Wechselwirkung mit den Akzeptoratom von **8** erschwert. Daran ändert auch der niedrigere pK_S -Wert des 4,4'-Dihydroxybiphenyls (9.28) im Vergleich zu dem des Hydrochinon (10.33) nichts.

Abschätzung der Stärke der Wasserstoffbrücken durch Infrarot-Messungen

Da Wasserstoffbrückenbindungen die Bindungen der verknüpften Atome sowie deren Nachbarn beeinflussen, lässt sich ihr Einfluss durch die Schwingungsspektroskopie, insbesondere Infrarot-Spektroskopie, verfolgen. In bestimmten Fällen lassen sich sogar Bindungsstärken der H-Brücken gut abschätzen^[32]. Dies ist dann der Fall, wenn eine Bindung direkt durch die Ausbildung der H-Brücken betroffen ist, also geschwächt wird. Das kann einmal die X–H-Bindung sein, die durch Ausbildung der Wasserstoffbrücken geschwächt wird. Zum Anderen kann es aber auch die Bindung des Akzeptoratoms zu seinem Nachbarn sein, die ebenso geschwächt wird. Besonders betroffen sind hierbei sicherlich Doppelbindungen zum Nachbaratom, wie beispielsweise C=O^[33]. Hierbei wurden die Infrarot-Spektren gewöhnlich in Lösung, also als Film, aufgenom-

men. Das hat den Vorteil, dass man die Schwingungsspektren auch bei verschiedenen Temperaturen aufnehmen kann.

Bei den vorliegenden Verbindungen war dies allerdings aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in den gängigen Lösungsmitteln nicht zweckmäßig. Deshalb werden im Folgenden die Messungen als KBr-Pressling besprochen.

Bei Anwendung auf die vorliegenden Verbindungen sollte man also eine Veränderung der C=O-Streckschwingung in Richtung kleinerer Energien, somit kleineren Wellenzahlen, beobachten. Die C=O-Streckschwingung von **8** liegt, wie bei den anderen Dimethylaminopropenonen (vgl. Kap. 2 und 6), bei 1640 cm^{-1} . Dieser Wert spricht bereits für einen starken Einzelbindungscharakter der C=O-Bindung, verursacht durch die Konjugation der C=O-Doppelbindung mit dem freien Elektronenpaar des Stickstoffatoms. Durch den Einfluss der Wasserstoffdonor-Moleküle Wasser, Hydrochinon und 4,4'-Dihydroxybiphenyl wird diese C=O-Bindung noch mehr geschwächt, und die korrespondierende Schwingungsbande zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Bei **42** verschiebt sich die Schwingungsbande zu 1634 cm^{-1} , bei **43** nur zu 1638 cm^{-1} und bei **44** zu 1631 cm^{-1} . Jedoch erlauben diese Verschiebungen der Schwingungsbanden keine quantitative Aussage über die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen, da ja schon **8** an sich recht energiearme C=O-Doppelbindungen mit Einzelbindungscharakter trägt. Solche Abschätzungen wurden bisher mit H-verbrückten Metallatomen durchgeführt^[33]. Da **8** konjugiert vorliegt, werden auch noch entferntere Bindungen als die C=O-Bindung, wie die C–H-Bindung in \square -Position, von der Wasserstoffbrücke beeinflusst. Dies ist gerade bei der Verbindung mit Wasser **42** auffällig. Im Bereich der C–H-Deformationsschwingungen sind die Banden um ca. 10 Wellenzahlen zu kleineren Energien hin verschoben. Sogar im Bereich der C–N-Deformationsschwingung konnte eine Verschiebung von mehr als 10 Wellenzahlen gegen kleinere Energien gegenüber dem nicht verbrückten **8** beobachtet werden. Bei den anderen beiden Verbindungen fällt dieser Einfluss auf die C–N-Deformationsschwingungen wesentlich geringer aus, die Verschiebung der Banden beschränkt sich auf ca. 5 cm^{-1} . Bei den beiden H-verbrückten Verbindungen mit Hydrochinon und Dihydroxybiphenyl zeigt sich jedoch ein anderer Effekt. Hierfür wurden auch Infrarot-Spektren aufgenommen, die aus dem stöchiometrischen Gemisch der jeweiligen Edukte bestand. Während die Gemische im Bereich der Ringschwingung der aromatischen C=C-Doppelbindungen keine bis sehr geringe Veränderungen der Schwingungsbande im Vergleich zu **8** zeigen,

beobachtet man bei den H-verbrückten Verbindungen in diesem Bereich eine „Aufspaltung“ der Bande bei 1540 cm^{-1} . Im Fall der Verbindung mit Hydrochinon **43** wird die Bande zu einer Doppelbande bei 1553 und 1534 cm^{-1} , im Fall der Verbindung mit Dihydroxybiphenyl **44** zu einer Doppelbande bei 1554 und 1521 cm^{-1} .

Ein besserer Ansatzpunkt sind die geschwächten O–H-Bindungen der Wasserstoffdonor-Moleküle. Bei **42** kann man eine Verbreiterung der Banden bei 3430 und 3200 cm^{-1} im Vergleich zu **8** beobachten. Das lässt sich damit erklären, dass das Wasser einmal direkt mit den Akzeptor-Atomen in **8** verknüpft ist und einmal mit dem daran fixierten Wassermolekül. Die Verbindung enthält also zwei unterschiedlich stark gebundene Wassermoleküle.

Bei den Addukten mit Hydrochinon und Dihydroxybiphenyl kann man eine Verschiebung der Banden verfolgen. Während Hydrochinon eine O–H-Bande bei 3203 cm^{-1} zeigt, ist diese in der H-verbrückten Spezies auf 3152 cm^{-1} verschoben; außerdem ist die Bande schärfer geworden. Diese Bande ist hingegen beim einfachen stöchiometrischen Gemisch nur um 15 Wellenzahlen zu kleineren Energien hin verschoben und zusätzlich viel weniger ausgeprägt. Bei der H-verbrückten Spezies mit Dihydroxybiphenyl ist ein noch stärkerer Effekt zu beobachten. Die O–H-Bande liegt im Dihydroxybiphenyl bei 3384 cm^{-1} und ist in der H-verbrückten Verbindung auf 3225 bzw. 3134 cm^{-1} verschoben. Die Bande bei ca. 3400 cm^{-1} ist kaum mehr zu sehen, dafür ist die Bande bei 3134 cm^{-1} stark ausgeprägt. Vergleicht man das Spektrum der verbrückten Verbindung mit der dem stöchiometrischen Gemisch, so ist die Bande des Dihydroxybiphenyl-O–H ausgeprägt bei 3400 cm^{-1} , während bei 3180 cm^{-1} nur eine schwache Schulter zu beobachten ist.

Jedoch erlaubt auch diese Betrachtung aufgrund der zu breiten Banden keine quantitativen Aussagen über die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen.

6 Zusammenfassung

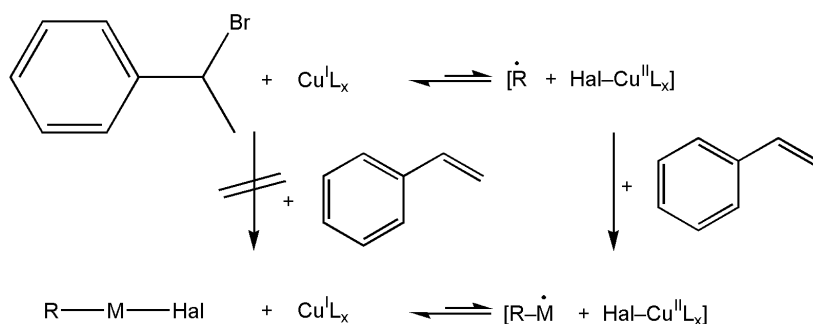
Die Konsumwelt verlangt nach immer neuen Materialien. Der Begriff Materialien ist heutzutage in weiten Bereichen polymeren Werkstoffen gleichzusetzen, denn Kunststoffe sind aus unserem Alltag nicht mehr wegzudenken. Wichtigster Ansatzpunkt ist dabei nicht die Entwicklung neuer Polymere auf Basis immer neuer Monomerbausteine, sondern vor allem die Schöpfung neuartiger Polymere mithilfe bewährter Verbindungen. Dieser Entwicklung folgend ist das zentrale Thema der vorliegenden Arbeit die Erforschung von möglichen Wegen zu neuen Materialien. Dabei kamen zwei unterschiedliche Ansätze zum Tragen: Einerseits sollten bewährte Polymerisationskonzepte weiter entwickelt werden, um Polymere mit neuartigen Eigenschaften erzeugen zu können. Der Schwerpunkt lag hierbei bei der Entwicklung neuer Katalysatoren für die kontrollierte radikalische Polymerisation. Andererseits wurden unkonventionelle Bindungskonzepte verwendet, um supramolekulare Strukturen zu generieren.

6.1 Materialien durch kontrollierte radikalische Polymerisation – ATRP

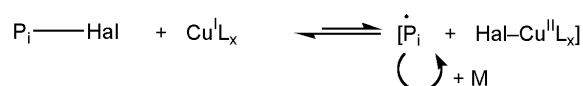
Die kontrollierte radikalische Polymerisation vereint die positiven und vermeidet die negativen Eigenschaften von radikalischer und ionischen (lebender) Polymerisation. Der größte Vorteil liegt in einer geringen Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen, vor allem gegen Wasser. Somit können effiziente Polymerisationsmethoden wie die Emulsionspolymerisation angewandt werden und es stehen eine Fülle von Monomeren zur Verfügung. Weitere Vorteile sind die hohen mit Polydispersitätsindizes von < 1.5 .

Die kontrollierte radikalische Polymerisation unterscheidet sich von der gewöhnlichen Radikalpolymerisation durch die geringe Radikalkonzentration, was auf verschiedene Arten erreicht werden kann. Inhalt dieser Arbeit war die Cu(I)-katalysierte, kontrollierte Radikalpolymerisation auf Basis einer Kette von Atomübertragungsreaktionen, als Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) bezeichnet. Die Schritte der Initiation und des Kettenwachstums dieser Reaktion lassen sich wie folgt beschreiben.

Initiationsschritt



Kettenwachstum

**Abb. 6–1** Initiation und Kettenwachstum bei der ATRP

Entwicklung neuer Liganden für die kontrollierte radikalische Polymerisation

Ziel dieses Abschnitts der Arbeit war es, neue, effektive und vor allem leicht zu synthetisierende Liganden für die kontrollierte radikalische Polymerisation zu entwickeln. Die von *Matyjaszewski* eingesetzten 2,2'-Bipyridine lassen sich nur mit erhöhtem, synthetischen Aufwand substituieren. Die diesen strukturell ähnlichen 2-(3-Pyrazolyl)pyridine sind dagegen sehr viel leichter substituierbar. Zudem ist schon das unsubstituierte 2-(3-Pyrazolyl)pyridin **12a** sehr leicht zugänglich. Der Ringschluss zum Pyrazol kann durch Reaktion von α,β -Diketonen oder α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen mit Hydrazin erreicht werden. Während die Synthese solcher Carbonylverbindungen bisher Reaktionszeiten von mehreren Stunden vorsah, konnte im Rahmen dieser Arbeit die Reaktionszeit für die Synthese einer Gruppe von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen, i. e. 1-Alkyl/Aryl-3-dimethylamino-2-propen-1-one, auf wenige Minuten reduziert werden. Dies gelingt durch die Verwendung unkonventioneller Methoden der Wärmezuführung. Mithilfe von Mikrowellenstrahlung werden die meisten polaren Stoffe durch direkte Umwandlung der eingestrahlten Energie in Wärme erhitzt. Reaktionspartner dieser Synthese sind, wie bei konventioneller Erwärmung, Alkyl/Aryl-Acyl-Verbindungen und *N,N*'-Dimethylformamidialkylacetal. Durch deren Umsetzung unter Mikrowellenbestrahlung konnten die verschiedenen 1-Aryl-3-dimethylamino-2-propen-1-one mit beinahe quantitativen Ausbeuten hergestellt werden (vgl. Abb. 6–2). Die entsprechenden 1-Alkyl-3-dimethylamino-2-propenone sind aufgrund ihrer gering ausgeprägten Fähigkeit, Mikrowellenstrahlung in Wärme umzuwandeln, auf diese Weise nur in wenigen Fällen darstellbar.

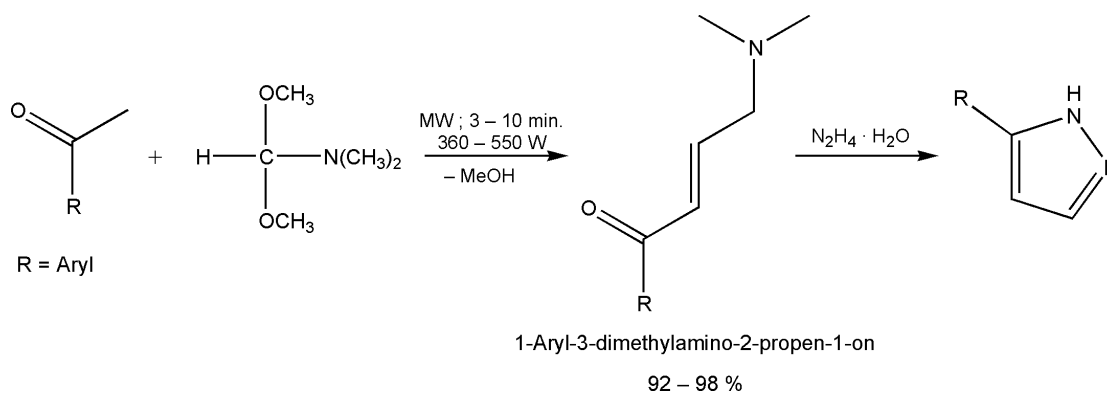


Abb. 6–2 Mikrowellensynthese der 1-Aryl-3-dimethylamino-2-propen-1-one

Solche 1-Aryl-3-dimethylamino-2-propen-1-one besitzen die auffällige Eigenschaft, starke Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden (s. u.).

Als Ausgangsstoff für die Maßschneiderung von 2-(3-Pyrazolyl)pyridin-Derivaten zum Einsatz in der Polymerisationskatalyse diene einerseits 2-(3-Pyrazolyl)pyridin selbst, und andererseits die durch elektrophile aromatische Substitution in 4-Position bromierten bzw. chlorierten Verbindungen.

In 5-Position substituierte 2-(3-Pyrazolyl)pyridine können dagegen am Einfachsten ausgehend von entsprechend substituierten α -Diketonen durch Ringschluss mit Hydrazin erhalten werden. Diese α -Diketone wurden in einer *Claisen*-analogen Reaktion durch Deprotonierung der entsprechenden Acyl-Verbindung, z. B. Aceton, und Umsetzung mit einem entsprechend anders substituierten Carbonsäureethylester, z. B. 2-Pyridinyl-carbonsäureethylester, erhalten. Von 2-(5-Cyclohexyl-3-pyrazolyl)pyridin konnte die Struktur im Festkörper bestimmt werden, für die ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen charakteristisch sind.

Eine weitere Substitutionsmöglichkeit besteht am N1-Atom des Pyrazol-Rings. In dieser Position wurden durch Deprotonierung der NH-Funktion und anschließende Alkylierung Methyl- und Essigsäureethyl-Gruppen eingeführt.

Eine weitere mögliche Ligandgruppe – mit struktureller Ähnlichkeit zu 2,2'-Bipyridin – für den Einsatz in der kontrollierten Radikalpolymerisation wurde in *S*-4-Alkyl-2-(pyridin-2-yl)-2-oxazolinen gesehen. Sie bieten zusätzlich die Möglichkeit einer chiralen Induktion im Katalyseverlauf, d. h. von dieser Ligandgruppe erhoffte man sich einen Einfluss auf die Stereoselektivität im Polymer.

Mono- und Bis[2-(3-pyrazolyl)pyridin]kupfer(I)-Komplexe

Die meist orangefarbenen {Mono-} und {Bis[2-(3-pyrazolyl)pyridin]}kupfer(I)-Komplexe können durch Umsetzung einer Lösung des jeweiligen Edukt-Komplexes $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ oder $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ in Acetonitril unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss mit der entsprechenden Ligand-Lösung in Dichlormethan, Diethylether oder Chloroform erhalten werden. Die Komplexe sind, wie für vierfach koordinierte Cu(I)-Komplexe üblich, pseudo-tetraedrisch konfiguriert, die intensive Farbe der Komplexe ist auf einen Metall-Ligand-Charge-Transfer zurückzuführen. Sie zeigten eine unterschiedliche Stabilität gegenüber Sauerstoff. Während die Komplexe mit Substituenten am N1-Atom des Pyrazols sowohl als Feststoff als auch in Lösung sehr stabil gegenüber Luft sind, zeigten sich die *N*-unsubstituierten Komplexe als größtenteils extrem instabil. Fast alle diese Komplexe sind als Feststoff über Stunden unzersetzt an Luft haltbar, in Lösung hingegen zersetzen sie sich in kurzer Zeit. Die Komplexe des unsubstituierten 2-(3-Pyrazolyl)pyridins sind bereits als Feststoff extrem empfindlich. Sie zersetzen sich in Abwesenheit von Sauerstoff zu grünen Cu(II)-Verbindungen. Durch die Zersetzung in Lösung war eine Charakterisierung mittels NMR-Spektroskopie wegen des gebildeten paramagnetischen Cu(II) sehr schwierig. Die enorm breiten und paramagnetisch verschobenen Peaks lassen nur bei einigen Komplexen eine Zuordnung zu. Deshalb erfolgte die Charakterisierung der Komplexe im Wesentlichen durch IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und elementaranalytische Daten. Die Komplexbildung konnte, bis auf einen Fall, für alle Komplexe mithilfe dieser Methoden verfolgt und bestätigt werden. Anhand der Verschiebungen der N–H-Streckschwingungen der NH-Funktion am Pyrazol konnte die Komplexbildung durch den Einfluss des lewissauren Cu(I)-Zentrums durch Verschiebung der Banden gegen kleinere Wellenzahlen verfolgt werden. Dabei zeigte sich auch ein Einfluss durch die Verwendung unterschiedlicher Gegenionen. Dies ist auf die höhere Lewis-Basizität des BF_4^- -Ions zurückzuführen, durch welche es in der Lage ist, die N–H-Bindung, durch Ausbildung von Wasserstoffbrücken vom Fluor zum Wasserstoff am Pyrazol, weiter zu schwächen. Dies bedingt auch eine entsprechend schnellere Zersetzung der Komplexe mit BF_4^- im Vergleich zu PF_6^- als Gegenion.

Die ESI-TOF-Massenspektren zeigten aufgrund der Probenvorbereitung (Lösen in Tetrahydrofuran oder Acetonitril) Zersetzungserscheinungen, jedoch konnte die Komplexbildung durch die entsprechenden Molekülionenpeaks der Verbindungen bestätigt werden.

Durch diese Hinweise, die Hinweise aus der NMR-Spektroskopie und durch Kristallstrukturen von zu Cu(II) oxidierten Verbindungen konnte auf den Zersetzungsmechanismus der Komplexe geschlossen werden.

Damit ist belegt, dass ein Elektronentransfer vom Cu(I)-Zentrum auf ein Substrat (z. B. O₂), gefolgt von der Abspaltung des NH-Protons des Pyrazol-Rings, für die oxidative Zersetzung der Kupfer-Komplex verantwortlich ist. Die Abspaltung von Wasserstoff kann sowohl mithilfe der NMR-Spektroskopie als auch der Massenspektrometrie bestätigt werden.

Die Deprotonierung konnte auch durch eine Röntgenstrukturanalyse eines oxidierten Komplexes gezeigt werden: In Anwesenheit von Sauerstoff entstand ein homobimetallischer Cu(II)-Komplex, der an N1 verbrückende, deprotonierte Pyrazol-Liganden trägt, und in dessen Festkörper, als Besonderheit, fehlgeordnetes Wasserstoffperoxid eingeschlossen ist.

Polymerisationskatalyse, Struktur-Wirkungsbeziehung

Zunächst wurden *N*-substituierte 2-(3-Pyrazolyl)pyridinkupfer(I)-Komplexe in der Polymerisationskatalyse eingesetzt.

Diese ersten Untersuchungen lieferten wichtige Hinweise für das weitere Vorgehen. Es konnte gezeigt werden, dass die Variation des Substitutionsmusters an den Chelat-Liganden deutliche Auswirkungen auf die Resultate der Polymerisation haben. Dies betrifft die Polymerisationsgeschwindigkeit, die Polymerisationsindizes und die erreichbaren Molmassen. Darüber hinaus zeigte sich, dass Systeme mit NH-Funktion am Pyrazol-Ring besonders vorteilhafte Polymerisationseigenschaften aufweisen sollten. Deshalb wurden solche Cu(I)-Komplexe synthetisiert und werden zur Zeit unter den gleichen Bedingungen wie bei vorangegangenen Polymerisationen getestet. Dabei wurden bisher für Komplexe mit in 4-Position bromierten Liganden die besten Ergebnisse erzielt: Es resultierten enge Molmassenverteilungen. Zugleich konnte festgestellt werden, dass die PF₆⁻-Salze bessere Katalysatoren sind. Dies steht im Einklang mit der höheren

Lewis-Basizität des BF_4^- -Ions im Vergleich zu PF_6^- , wodurch die irreversible Abspaltung des Wasserstoffs am Pyrazol begünstigt wird.

Um eine Struktur-Wirkungsbeziehung für die Polymerisationsaktivität aufstellen zu können, wurden die elektrochemischen Eigenschaften der Komplexe mit *N*-unsubstituierten Liganden untersucht.

Dabei konnte für einige Komplexe und einige Liganden reversible Einelektronenübergänge beobachtet werden. Bei den Elektronenübergängen der Liganden handelt es sich jedoch ausschließlich um Redoxübergänge bei stark negativen Potentialen. Alle vermessenen 2-(3-Pyrazolyl)pyridin-Komplexe zeigten Redoxübergänge um 0 V, die im Vergleich zu den Edukt-Komplexen, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$, erhöhten Potentialen liegen. Diese Ergebnisse konnten mit einem Schema abgeglichen werden, das *Matyjaszewski* aufgestellt hat: Nach diesem sind Komplexe, mit einem Cu(I)/Cu(II)-Redoxpaar im Bereich von E_{red} von -0.75 V bis $+0.05$ (vs. Fc/Fc^+) theoretisch geeignet, eine ATRP zu katalysieren. Dann ist die Reaktionsgeschwindigkeit hoch genug, um das Kettenwachstum aufrechtzuerhalten. Alle Redoxpotentiale der Komplexe liegen in diesem Bereich. Die besten Ergebnisse seien allerdings in einem Bereich von E_{red} von -0.5 bis 0.7 V (in Tetrahydrofuran-Lösung) zu erzielen. Zwar lag das Oxidationspotential keiner der 2-(3-Pyrazolyl)pyridin-Komplexe in diesem Bereich, allerdings konnte die Aktivität des in 4-Position bromierten Komplexes bestätigt werden. Daraus ergibt sich für eine Struktur-Wirkungsbeziehung, dass die Substituenten weder zu sperrig, noch zu stark elektronenliefernd oder elektronenziehend sein dürfen, um gut zu polymerisieren.

6.2 Supramolekulare Chemie

Im zweiten Teil der Arbeit standen neue Materialien auf Basis supramolekularer Prinzipien im Mittelpunkt. Wasserstoffbrückenbindungen dienten als Bindungskonzept. Von einigen der Pyrazole und der Dimethylaminopropenone wurden Kristalle erhalten, die durch Wasserstoffbrücken charakterisiert sind.

Eine besondere Stellung nimmt dabei das 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-dimethylaminoprop-2-enon ein. Es kristallisiert in langen hell gelben Nadeln, und kann außerdem durch Umsetzung mit verdünnten Lewis- oder Brønsted-Säuren leicht zu dem, in Naturstoffen häufig als Strukturausschnitt vorkommenden, Chromenon (4-*H*-Benzopyran-4-on)

zyklisiert werden. Die Verbindung bildet eine starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung aus.

Die Carbonylgruppen der 1-Aryl-3-dimethylamino-2-propen-1-one haben sich dabei als besonders starke Protonenakzeptoren herausgestellt, was auf den +I-Effekt zurückzuführen ist, der durch die Dimethylaminogruppe auf den Sauerstoff ausgeübt wird. Die Tendenz, diese starken Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, konnte mit quantenchemischen Rechnungen bestätigt werden.

Letztendlich wurden Protonendonorverbindungen gezielt mit einem trifunktionalisierten Dimethylaminopropenon umgesetzt, wodurch zwei- und dreidimensionale Netzwerke erhalten wurden, die einem thermodynamischen Minimum entsprechen. Bei der Umsetzung des trifunktionalisierten Dimethylaminopropenons mit Hydrochinon führten unterschiedliche Eduktgemische immer zum gleichen Ergebnis.

Mit den Dimethylaminopropenonen hat man einen schnellen Zugang zu polymer gebundenen Netzwerken, die als Träger verschiedener Eigenschaften dienen könnten. Interessante Anwendung wäre die Verknüpfung dieses Systems mit Elektronenaustauschprozessen, als Verbindungen mit intelligenten Eigenschaften.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Die Umsetzungen und Arbeitsschritte mit luft- und hydrolyseempfindlichen Reagenzien wurden grundsätzlich unter Schutzgas nach Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Als Inertgas diente Argon der Reinheit 4.6 oder über CuO-Katalysator vorgereinigter und mit Molekularsieb 4 Å getrockneter Stickstoff.

Umsetzungen mit hydrolyseempfindlichen Verbindungen erfolgten in trockenen und entgasten Lösungsmitteln. Tetrahydrofuran wurde über Natrium-Draht, Ethanol über Magnesium, Dichlormethan und Acetonitril wurden über Calciumhydrid getrocknet. Diethylether und Toluol wurden entweder nach der Methode nach *Grubbs* oder über Natrium getrocknet^[1].

Mikrowellenreaktionen wurden in einer Standard-Haushalts-Mikrowelle (Privileg Mikrowellengerät 8018) unter Verwendung von im Handel erhältlichen Druckrohren aus Glas mit einem Teflonschraubverschluss (Aldrich, Z24,765-0) durchgeführt.

Analytische Arbeitstechniken und Charakterisierung

Gaschromatographie: Zur qualitativen Analyse von Reaktionsprodukten wurde entweder ein Gaschromatograf HP 5890 mit massenselektivem Detektor HP5790 B der Firma Hewlett Packard unter Verwendung einer Kapillarsäule HP-1 (Technische Universität München) oder ein Gaschromatograf GC 17A mit massenselektivem Detektor GCMS-QP5000 der Firma Shimadzu unter Verwendung einer Kapillarsäule DB-1 (Technische Universität Chemnitz) eingesetzt.

Massenspektrometrie: Die Massenspektren wurden entweder mit einem Finnigan-MAT-90 (Technische Universität München) oder mit einem ESI/APCI-TOF-Massenspektrometer *Mariner* der Firma Applied Biosystems (Technische Universität Chemnitz) aufgenommen. Es wurden folgende Ionisierungsmethoden angewendet: EI, CI (Isobutan), FAB mit p-Nitrobenzylalkohol als Matrix, ESI und APCI.

NMR-Spektroskopie: NMR-Spektren wurden entweder an einem JEOL 270, einem Bruker AM 400 (Technische Universität München) oder einem Bruker Avance 250 FT-Kernresonanzspektrometer (Technische Universität Chemnitz) bei Raumtemperatur

aufgenommen. Zur Aufnahme der NMR-Spektren wurden hoch reine, deuterierte Lösungsmittel der Firma Deutero verwendet. Die Kalibrierung erfolgte auf die Restprotonensignale des deuterierten Lösungsmittels^[2]. Chemische Verschiebungen werden in ppm und Kopplungskonstanten in Hertz (Hz) angegeben. Die Nummerierung der Verbindungen, die 2-(3-Pyrazolyl)pyridin enthalten, erfolgte wie in Abb. 3–3, anderenfalls gemäß IUPAC. Weiterhin werden zur Kennzeichnung der Multiplizitäten folgende Abkürzungen verwendet: s, Singulett; d, Dublett; dd Doppeldublett; td, Triplet von Dubletts; t, Triplet; pt, Pseudotriplet; q, Quartett; quin, Quintett; m, Multiplett; br, breit.

Festkörper-NMR-Spektroskopie: CP-MAS ¹³C-NMR-Spektren wurden an einem Bruker Avance 400 wide bore bei einer Rotationsfrequenz von 75 kHz durchgeführt. Als externer Standard wurde Admantan verwendet.

Infrarotspektroskopie: Zur Aufnahme von Infrarotspektren wurden die entsprechenden Verbindungen mit wasserfreiem Kaliumbromid verrieben und zu Plättchen gepresst oder als Film in Calciumfluorid- oder Natriumchlorid-Zellen vermessen. Die Absorptionsbanden sind in cm⁻¹ angegeben und mit den Beschreibungen vs sehr stark, s stark, m mittel, w schwach versehen. Die Messungen wurden bei 25 °C entweder an einem Perkin-Elmer FT-IR 1600 oder einem FT-IR 1000 vorgenommen.

Elementaranalysen: Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffgehalte der einzelnen Verbindungen wurden im Mikroanalytischen Labor der Technischen Universität München unter der Leitung von M. Barth bestimmt. Verbindungen, die in Chemnitz angefertigt wurden, wurden, sofern sie Fluor enthielten, im Mikroanalytischen Labor am Institut für organische Chemie der Universität Heidelberg von Herrn Liebscher bestimmt. Alle anderen Verbindungen wurden von Frau Buschmann (Organische Chemie der Technischen Universität Chemnitz) bestimmt.

Cyclovoltammetrie: Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurden bei 25 °C in einem ausgeheizten und mit gereinigtem Argon gespülten Messgefäß der Firma Radiometer durchgeführt. Tetrahydrofuran wurde nach der Standardmethode getrocknet eingesetzt. Als Leitsalz diente [tBu₄N][PF₆], das zuvor im Ölpumpenvakuum bei 120 °C getrocknet wurde. Die zu untersuchenden Verbindungen lagen als 10⁻³ M Lösungen in Tetrahydrofuran und Acetonitril vor. Dabei wurden die Messungen in einem Potentialbereich von -2800 bis 1000 mV vorgenommen. Als Gegenelektrode wurde ein Platindraht und als Arbeitselektrode eine rotierende Platin-Scheibenelektrode EDI 101 T der Firma Radiometer verwendet. Als Referenzelektrode kam eine gesättigte Kalomelelektrode

trode (SCE) zum Einsatz. Die Cyclovoltammogramme wurden an dem Potentiostaten/Galvanostaten Voltalab 3.1 mit einem Digital Electrochemical Analyzer DEA 101 mit Electrochemical Interface IMT 102 der Firma Radiometer mit der Ausarbeitungssoftware Voltmaster 2.0 aufgenommen. Dem Standard-Redoxpaar FcH/FcH^+ wurde unter den Messbedingungen lösungsmittelunabhängig das Potential $E_0 = 0.0 \text{ V}$ zugeordnet, bei einem mittleren ΔE von 125 mV.

Schmelzpunkte: Die Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden entweder mit einem Richter-Jung-Thermovar bei einer Aufheizrate von $2^\circ/\text{min}$. oder an einem Schmelzpunktgerät der Firma Gallenkamp (Typ MFB 595 010) bestimmt.

DSC-Untersuchungen: Die Untersuchungen zu den Wasserstoff verbrückten Verbindungen wurden an einem Perkin-Elmer Pyris DSC 6 unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Zur Auswertung kam die Pyris-Software zur Anwendung.

Einkristall-Röntgenstrukturanalysen: Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden entweder am Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Technischen Universität München von M. Grosche, P. Sirsch, M. Spiegler, E. Herdtweck oder an der Professur Anorganische Chemie der Technischen Universität Chemnitz von G. Rheinwald durchgeführt. An der TU Chemnitz kam zur Datensammlung ein CCD-Flächendetektor des Typs SMART 1K der Firma Bruker AXS GmbH mit durch Graphit monochromatisierter Mo-K_α -Strahlung, ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) zum Einsatz, wobei die Datensammlung, sofern nicht anders beschrieben, bei einer Temperatur von 173 K erfolgte. Die Präparation der Einkristalle erfolgte zum Schutz gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit unter einem Perfluorpolyalkylether der Firma ABCR GmbH & Co KG (Viskosität 1600 cSt.). Die Elementarzelle wurde mit dem Programm SMART^[3] bestimmt. Zur Datenintegration und Verfeinerung der Elementarzelle wurde das Programm SAINT verwendet. Die Raumgruppe wurde mithilfe der Programme XPRER oder ABSEN^[4] ermittelt. Die empirische Absorptionskorrektur erfolgte mithilfe des Programmes SADABS^[5]. Zur Strukturlösung mittels direkter Methoden kamen die Programme SHELX97^[6] oder SIR97^[7] zum Einsatz. Die Strukturverfeinerung erfolgte nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate basierend auf F^2 mit SHELX97. Die Molekülbilder wurden mithilfe der Programme PLATON, PLUTON und POVray^[8] erstellt.

Die Lage fehlgeordneter und nicht verfeinerbarer Lösungsmittelmoleküle wurde mithilfe der in PLATON^[9] integrierten SQUEEZE^[10] –Routine bestimmt und die dazu gehörige Elektronendichte vor der endgültigen Verfeinerung der Struktur herausgerechnet.

Alle Nichtwasserstoffatome wurden in ihren gefundenen Positionen voll verfeinert, die Wasserstoffatome wurden soweit möglich der Elektronendichtedifferenzkarte entnommen und in ihrer Position sowie den thermischen Parametern frei verfeinert. Konnten die Wasserstoffatome in der Elektronendichtedifferenzkarte nicht lokalisiert werden, wurden sie in die zu ihrem Nachbaratom berechneten Positionen gesetzt und abhängig von dessen Position und thermischen Parametern als so genanntes „riding model“ verfeinert. Die Zahl in Klammern hinter jedem errechneten Wert repräsentiert die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalstelle.

7.2 Ligandsynthesen

7.2.1 Ausgangsverbindungen

7.2.1.1 1,3,5-Triacetylbenzol (E8)

1,3,5-Triacetylbenzol wurde nach der Synthese von *Frank* und *Varland* [11] erhalten.

EA: C₁₂H₁₂O₃ (204.23): ber. C 70.27, H 5.90 %; gef. C 70.45, H 5.75 %.

7.2.1.2 Acetylnorbornen (E21)^[12]

1.00 g (3.28 mmol) Diphenylzinn-sulfid wurde in 100 ml getrocknetem Dichlormethan gelöst. Zur Lösung wurden 227.0 mg (10.9 mmol) AgClO₄ zugegeben und die Reaktionsmischung ca. 20 min gerührt, bis die Lösung braun wurde. Danach wurde die Reaktionsmischung auf -78 °C abgekühlt. Unter Rühren wurden zuerst 21.00 g (0.30 mol, 1.1 eq.) Methylvinylketon und dann 22.00 g (0.34 mol, 1 eq.) frisch destilliertes Cyclopentadien zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren langsam auf Raumtemperatur erwärmt und die Reaktion mit ca. 100 ml Wasser abgebrochen. Die organische Phase wurde abgetrennt, getrocknet und zur Trockene eingengt. Die entstandene Flüssigkeit wurde bei 95 °C und 40 mbar destilliert. Die Ausbeute lag bei 35.0 g (0.23 mmol; 78 %).

MS (GC-MS): m/z (%): 136 (9, M⁺), 91 (14, C₇H₇⁺), 66 (100, M⁺-C₄H₆O), 43 (33, C₃H₇⁺).

7.2.2 Synthese der Dimethylaminopropenone:

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Dimethylaminopropenonen^[13]:

Eine äquimolare Mischung der Acetyl-Verbindung (40 mmol) und *N,N*-Dimethylformamidialkylacetal (40 mmol) wurde in einem Druckrohr mithilfe von Mikrowellenstrahlung erhitzt. Nachdem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt war, kristallisierte das Rohprodukt mit nahezu quantitativer Ausbeute aus (Ausnahme: 1-Naphthyl-3-dimethylamino-2-propen-1-on). Die gelb bis orange gefärbten Kristalle wurden mit sehr wenig (5–10 ml) kaltem Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

7.2.2.1 1-2-Phenyl-3-dimethylamino-2-propen-1-on (1)

Aus Acetophenon und *N,N*-Dimethylformamiddiethylacetal mit 360 W für 6 min. Es bilden sich blass gelbe Nadeln. FP: 89 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ : 2.87, 3.08 (2s, 6H, N(CH₃)₂), 5.66 (d, 1H, ³J_{HH} = 12.6, CO–CH=), 7.34–7.44 (m, 3H, H-m, H-p), 7.76 (d, 1H, =CH–N(CH₃)₂), 7.85 (dd, 2H, ³J_{o,m} = 7.5, ⁴J_{o,p} = 2.0, H-o). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ : 37.2, 44.9 (N(CH₃)₂), 92.2 (CO–CH=), 127.4 (C-o), 128.0 (C-m), 130.8 (C-p), 140.5 (C_i), 154.2 (=CH–N(CH₃)₂), 188.6 (CO). **IR (KBr)**: 3021 w, 2906 m, 2806 m, 1639 vs ($\nu_{\text{C=O}}$), 1593 vs, 1584 vs, 1482 s, 1433 vs, 1364 vs, 1311 vs, 1235 s, 1122 vs, 1053 vs, 1025 vs, 899 s, 755 s, 742 vs, 699 vs, 659 s. **MS (GC-MS)**: m/z (%): 175 (M⁺, 39), 158 (M⁺–OH, 100), 98 (M⁺–C₆H₅, 93), 77 (C₆H₅⁺, 42), 70 (20), 51 (28), 42 (44). **EA**: C₁₁H₁₃NO (175.23): ber. C 75.40, H 7.48, N 7.99 %; gef. C 75.41, H 7.70, N 7.93 %.

7.2.2.2 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-dimethylamino-2-propen-1-on (2)

Aus 4-Hydroxyacetophenon und *N,N*-Dimethylformamiddiethylacetal mit 360 W für 3 min. Es bilden sich gelbe Nadeln. FP: 128 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ : 2.91, 3.13 (2s, 6H, N(CH₃)₂), 5.74 (d, 1H, ³J_{HH} = 12.0, CO–CH=), 6.78 (t, 1H, ³J_{3,4} = ³J_{4,5} = 7.5, H-4), 6.89 (d, 1H, ³J_{5,6} = 8.2, H-6), 7.30 (t, 1H, H-5), 7.66 (d, 1H, H-3), 7.83 (d, 1H, =CH–N(CH₃)₂), 13.96 (s, 1H, OH). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ : 37.3, 45.3 (N(CH₃)₂), 89.9 (CO–CH=), 117.9, 118.1 (C-4, C-6), 120.3 (C-2), 128.2 (C-3), 133.9 (C-5), 154.7 (=CH–N(CH₃)₂), 162.9 (C-1), 191.4 (CO). **IR (KBr)**: 2920 w, 1629 vs ($\nu_{\text{C=O}}$), 1549 vs, 1489 vs, 1420 s, 1287 vs, 1231 s, 1116 s, 1054 m, 977 m, 899 s, 770 s, 659 s. **MS (GC-MS)**: m/z (%): 191 (M⁺, 53), 147 (M⁺–N(CH₃)₂, 100), 98 ((C₅H₈NO₂)⁺, 17), 71 (39). **EA**: C₁₁H₁₃NO₂ (191.23): ber. C 69.09, H 6.85, N 7.33 %; gef. C 68.82, H 6.32, N 7.21 %.

7.2.2.3 1-(Naphthyl)-3-dimethylamino-2-propen-1-on (3)

Aus 1-Acetylnaphthalin und *N,N*-Dimethylformamiddiethylacetal mit 360 W für 6 min.

Es bildet sich ein dunkel gelbes Öl.

¹H-NMR (CDCl₃, 270 MHz): δ : 2.78, 2.95 (2s, 6H, N(CH₃)₂), 5.46 (d, 1H, ³J_{HH} = 12.6, CO-CH =), 7.40–7.58 (m, 5H, H_{ar}), 7.79–7.83 (m, 2H, H_{ar}), 8.23 (br, 1H, =CH-N(CH₃)₂). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ : 36.5, 44.3 (N(CH₃)₂), 97.7 (br, CO-CH =), 124.1, 124.3, 125.3, 125.3, 125.7, 127.4, 128.6, 128.6, 129.7, 133.0 (10C_{ar}), 154.7 (=CH-N(CH₃)₂), 193.0 (CO). **IR (NaCl)**: 3056 m, 2921 m, 1642 vs (C=O), 1559 vs, 1508 m, 1457 m, 1420 s, 1352 s, 1271 vs, 1237 s, 1096 s, 900 m, 756 s. **MS (GC-MS)**: m/z (%): 225 (M⁺, 57), 181 (M⁺-N(CH₃)₂, 57), 98 ((M⁺-C₅H₈NO₂⁺, 100). **EA**: C₁₅H₁₅NO (225.29): ber. C 79.97, H 6.71, N 6.22; gef. C 77.30, H 6.39, N 4.79 %.

7.2.2.4 1-(2-Pyridinyl)-3-dimethylamino-2-propen-1-on (4)

Aus Acetylpyridin und *N,N*-Dimethylformamiddiethylacetal mit 360 W für 6 min. Es bilden sich gelbe Nadeln. FP: 127 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 270 MHz): δ : 2.95, 3.13 (2s, 6H, N(CH₃)₂), 6.41 (d, 1H, ³J_{HH} = 12.8, CO-CH=), 7.32 (ddd, 1H, ³J_{4,5} = 6.1, ³J_{5,6} = 4.9, ⁴J_{3,5} = 1.3, H-5), 7.75 (ddd, 1H, ³J_{3,4} = 7.7, ⁴J_{4,6} = 1.8, H-4), 7.87 (d, 1H, =CH-N(CH₃)₂), 8.10 (d, 1H, H-3), 8.59 (ddd, 1H, ⁵J_{3,6} = 1.0, H-6). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 67.5 MHz): δ : 37.7, 45.2 (N(CH₃)₂), 91.3 (CO-CH=), 122.1 (C-3), 125.4 (C-5), 136.8 (C-4), 148.3 (C-6), 154.8 (=CH-N(CH₃)₂), 156.3 (C-2), 187.1 (CO). **IR (KBr)**: 3014 w, 2921 w, 1637 vs (C=O), 1566 vs, 1537 vs, 1432 s, 1363 vs, 1260 s, 1130 s, 1065 vs, 903 s, 774 vs, 680 s. **MS (GC-MS)**: m/z (%): 176 (M⁺, 40), 133 (M⁺-N(CH₃)₂, 68), 98 (C₅H₈NO₂⁺, 100), 78 (C₅H₄N⁺, 16). **EA**: C₁₀H₁₀N₂O (176.22): ber. C 68.16, H 6.86, N 15.90 %; gef. C 68.18, H 6.97, N 16.02 %.

7.2.2.5 2,6-Bis(3-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)pyridin (5)

Aus 2,6-Diacetylpyridin und *N,N*-Dimethylformamiddiethylacetal mit 360 W für 4 min.

Es bilden sich gelbe Nadeln. FP: 243 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ : 2.97, 3.17 (2s, 12H, N(CH₃)₂), 6.59 (d, 2H, ³J_{HH} = 12, CO-CH =), 7.86–7.92 (m, 3H, H_{ar}), 8.19 (d, 2H, =CH-N(CH₃)₂). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ : 37.1, 45.1 (N(CH₃)₂), 91.4 (CO-CH =), 123.6 (C-3, C-5), 137.4 (C-4), 154.4, 154.5 (C-2, C-6, =CH-N(CH₃)₂), 186.8 (CO). **IR (KBr)**: 3024 w, 2913 w, 1633 vs (C=O), 1593 vs, 1557 vs, 1438 vs, 1418 vs, 1367 vs, 1264 vs, 1227 s, 1130 s, 1058 vs, 1011 s, 898 s, 787 vs, 744 s, 642 s. **MS (GC-MS)**: m/z (%): 273 (M⁺, 100), 256

($M^+ - OH$, 8), 229 ($M^+ - N(CH_3)_2$, 45), 189 (74), 146 (43). **EA:** $C_{15}H_{19}N_3O_2$ (273.33): ber. C 65.91, H 7.01, N 15.37; gef. C 65.54, H 7.02, N 15.35 %.

7.2.2.6 1,3-Bis(3-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)benzol (6)

Aus 1,3-Diacetylbenzol und *N,N*-Dimethylformamiddiethylacetal mit 550 W für 5 min. Es bilden sich gelbe Nadeln. FP: 172 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ : 2.87, 3.08 (2s, 12H, $N(CH_3)_2$), 5.71 (d, 2H, $^3J_{HH} = 12$ Hz, $CO-CH =$), 7.40 (t, 1H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz), 8.19 (d, 2H, $=CH-N(CH_3)_2$), 7.93 (dd, 2H, $^3J_{HH} = 7.5$, $^4J_{HH} = 1.5$, H-4, H-6), 8.34 (br, 1H, H-2). **^{13}C -NMR** ($CDCl_3$, 100 MHz): δ : 37.3, 45.0 ($N(CH_3)_2$), 92.2 ($CO-CH =$), 126.4 (C-5), 127.9 (C-2), 129.8 (C-4, C-6), 140.3 (C-1, C-3), 154.3 ($=CH-N(CH_3)_2$), 188.2 (CO). **IR (KBr):** 2922 m, 1637 ($\nu_{C=O}$) s, 1597 vs, 1559 vs, 1541 vs, 1508 vs, 1498 vs, 1490 vs, 1458 vs, 1437 vs, 1420 vs, 1386 vs, 1363 vs, 1283 vs, 1263 vs, 1187 s, 1116 vs, 1077 s, 1051 s, 752 s, 686 s, 669 s. **MS (GC-MS):** m/z (%): 272 (M^+ , 94), 255 ($M^+ - OH$, 23), 189 (31), 98 ($C_5H_8NO_2^+$, 100). **EA:** $C_{16}H_{20}N_2O_2$ (272.35): ber. C 70.56, H 7.40, N 10.29; gef. C 69.89, H 7.20, N 9.99 %.

7.2.2.7 1,4-Bis(3-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)benzol (7)

Aus 1,4-Diacetylbenzol und *N,N*-Dimethylformamiddiethylacetal mit 550 W für 10 min. Es bilden sich gelbe Nadeln. FP: 268 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ : 2.90, 3.11 (2s, 12H, $2 \times N(CH_3)_2$), 5.69 (d, 2H, $^3J_{HH} = 12$ Hz, $2 \times CO-CH =$), 7.76 (d, 2H $=CH-N(CH_3)_2$), 7.88 (s, 4H, $H_{arom.}$). **^{13}C -NMR** ($CDCl_3$, 100 MHz): δ : 37.3, 45.1 ($N(CH_3)_2$), 92.4 ($CO-CH =$), 127.3 ($C_{arom.}$), 127.3 (C-2, C-5, C-6), 142.4 (s, C-1, C-4), 154.4 ($CH-N(CH_3)_2$), 188.1 (CO). **IR (KBr):** 3021 w, 2926 w, 2806 w, 1631 vs, 1559 vs, 1508 s, 1483 s, 1421 vs, 1356 vs, 1277 vs, 1234 s, 1125 s, 1060 vs, 1013 s, 897 s, 795 s, 745 vs, 706 m, 669 m. **MS (GC-MS):** m/z (%): 272 (100) [M^+], 254 (27) [$M^+ - H_2O$], 188 (20), 97 (47), 69 (6). **EA:** $C_{16}H_{20}N_2O_2$ (272.35): ber. C 70.56, H 7.40, N 10.29; gef. C 70.15, H 7.54, N 10.23 %.

7.2.2.8 1,3,5-Tris(3-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)benzol (8)

Aus 1,3,5-Triacetylbenzol **E8** und *N,N*-Dimethylformamiddiethylacetal mit 360 W für 10 min. Es bilden sich orangefarbene Nadeln. FP: 250 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$, 270 MHz): δ : 2.86, 3.07 (2s, 18H, $N(CH_3)_2$), 5.78 (d, 3H, $^3J_{HH} = 12.7$, $CO-CH =$), 7.75 (d, 3H, $=CH-N(CH_3)_2$), 8.46 (s, 3H, H-2, H-4, H-6). **^{13}C -NMR** ($CDCl_3$, 67.5 MHz): δ : 37.3, 45.0 ($N(CH_3)_2$), 92.2 ($CO-CH =$), 128.7 (C-2, C-4, C-6),

140.2 (C-1, C-3, C-5), 154.4 (=C-N(CH₃)₂), 187.6 (CO). **IR (KBr):** 2909 m, 2805 m, 1637 vs (□_{C=O}), 1593 vs, 1544 vs, 1488 s, 1438 s, 1417 vs, 1352 vs, 1279 vs, 1226 vs, 1181 vs, 1114 vs, 1072 s, 943 m, 760 s, 692 vs. **MS (GC-MS):** m/z (%): 369 (M⁺, 58), 314 (55), 98 (C₅H₈NO⁺, 100). **EA:** C₂₁H₂₇N₃O₃ (369.46): ber. C 68.27, H 7.37, N 11.37; gef. C 67.92, H 7.33, N 11.06 %.

7.2.3 Synthese weiterer Edukte für die Pyrazole

7.2.3.1 1-(Pyridin-2-yl)butan-1,3-dion (17) [14]

2.50 g (46.31 mmol; 1 eq.) Natriummethylat wurden in 70 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert und 2.69 g (3.40 ml; 1 eq) Aceton wurden zugegeben. Nach ca. 10 min Rühren wurden 6.26 ml (7.00 g; 1 eq.) Picolinsäureethylester zugegeben, und die Reaktionslösung wurde 2 h unter Rückfluss und Schutzgasatmosphäre erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, der erhaltene Feststoff mit Essigsäure neutralisiert und mit 3 x 30 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und anschließend unter Vakuum destilliert (79 °C bei 1·10⁻² mbar). Es konnte ein hell gelber Feststoff in einer Ausbeute von 5.04 g (31.02 mmol; 67 %) erhalten werden. FP: 43 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): □: 15.65 (s, OH), 8.62 (dq, 1H, ³J_{HH} = 3.9 Hz, ⁴J_{HH} = 0.84 Hz, H-10), 8.02 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.75 Hz, H-9), 7.85 (dt, 1H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 2.2 Hz, H-8), 7.38 (ddd, 1H, ³J_{HH} = 6.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, H-7), 6.78 (s, 0.8H, Enol (80 %), H-2), 4.29 (s, 0.2 H, Keton (15 %), H-2), 2.24 (s, 3H, H-4). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 62.5 MHz): □: 207.3 (Enol, C=O), 195.9 (s, Keton, C=O), 181.9 (s, Enol, C-OH), 152.6 (s, C-6), 149.7, 149.4 (s, C-10), 137.4 (s, C-8), 127.9 (s, Keton, C-9), 126.6 (s, Enol, C-9), 122.5 (s, C-7), 97.7 (s, Enol, C-2), 53.4 (s, Keton, C-2), 41.4 (s, Keton, C-4), 26.4 (s, Enol, C-4). **IR (KBr):** 3430 s, 3114 s, 2959 m, 2915 m, 1617 vs, 1580 s, 1561 s, 1458 s, 1401 vs, 1259 s, 1086 s, 938 m, 789 s, 688 m. **MS (GC-MS):** m/z (%): 163 (39, M⁺), 148 (78, M⁺-CH₃), 121 (28, M⁺-C₂H₂O), 106 (65, C₆H₄NO⁺), 78 (100, C₅H₄N⁺), 43 (52, C₃H₇⁺). **EA:** C₉H₉NO₂ (163.18): ber. C 66.25, H 5.56, N 8.58; gef. C 66.00, H 5.45, N 8.52 %.

7.2.3.2 4-Methyl-1-(pyridin-2-yl)pentan-1,3-dion (18)^[14]

3.58 g (66.30 mmol; 1 eq.) Natriummethylat wurden in 70 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert, 5.70 g (7.09 ml; 66.30 mmol; 1 eq.) Isopropylmethylketon wurden zugegeben. Nach ca. 10 min Rühren wurden 11.20 ml (10.00 g; 66.30 mmol; 1 eq.) Picolinsäureethylester zugegeben, und die Reaktionslösung wurde 2 h unter Rückfluss und Schutzgasatmosphäre erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit Eisessig neutralisiert und mit 3 x 30 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und anschließend unter Vakuum destilliert (88 °C bei 1·10⁻² mbar). Es konnte eine hellgelbe Flüssigkeit in einer Ausbeute von 6.45 g (33.81 mmol; 51 %) erhalten werden.

¹H-NMR ([D₄]-Methanol, 250 MHz): δ : 15.78 (s, OH), 8.53 (d, 1H, ³J_{5,6} = 1 Hz, H-12), 7.93 (m, 1H, H-11), 7.67 (m, 1H, H-10), 7.25 (m, 1H, H-9), 6.76 (s, 0.9H, Enol (90 %), H-2), 4.19 (m, 0.2 H, Keton (10 %), H-2), 2.54 (m, 6H, H-5,6). **¹³C-NMR** ([D₄]-Methanol, 62.5 MHz): δ : 208.3 (s, Keton, C=O), 201.9 (s, Enol, C=O), 195.9 (s, Keton, C=O), 180.9 (s, Enol, C-OH), 152.0, 151.9 (s, C-8), 149.9, 149.8 (s, C-12), 136.6 (s, C-10), 126.9 (s, Keton, C-11), 125.7 (s, Enol, C-11), 121.6 (s, C-9), 94.4 (s, Enol, C-2), 49.7 (s, Keton, C-2), 41.4 (s, Keton, C-4), 37.4 (s, Enol, C-4), 18.9 (s, Enol, C-5,6), 17.7 (s, Keton, C-5,6). **IR (KBr)**: 2971 vs, 2934 s, 2874 s, 1720 s, 1697 s, 1578 vs, 1466 vs, 1365 s, 1283 vs, 1244 vs, 1077 vs, 994 vs, 934 s, 701 vs, 743 vs, 686 s, 618 s. **MS (GC-MS)**: m/z (%): 191 (3, M⁺), 176 (1, M⁺-CH₃), 148 (75, M⁺-C₃H₇), 106 (73, C₅H₉O⁺), 78 (100, C₅H₄N⁺), 43 (27, C₃H₇⁺). **EA**: C₁₁H₁₃NO₂ (191.23): ber. C 69.09, H 6.85, N 7.32; gef. C 68.97, H 6.99, N 7.12 %.

7.2.3.3 1-Cyclohexyl-3-(pyridin-2-yl)propan-1,3-dion (19)^[14]

3.21 g (59.43 mmol; 1 eq.) Natriummethylat wurde in 70 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert, 7.50 g (59.43 mmol, 8.15 ml; 1 eq.) Cyclohexylmethylketon wurden zugegeben. Nach ca. 10 min Rühren wurden 8.02 ml (8.98 g; 1 eq.) Picolinsäureethylester zugegeben, und die Reaktionslösung wurde 1 h unter Rückfluss und Schutzgasatmosphäre erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit Eisessig neutralisiert und mit 3 x 30 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer

entfernt und anschließend unter Vakuum destilliert. Es konnte eine hellgelbe Flüssigkeit in einer Ausbeute von 8.86 g (38.30 mmol; 65 %) erhalten werden.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ : 15.99 (s, OH), 8.68 (dd, 1H, ³J_{5,6} = 3.9 Hz, H-16), 8.09 (d, 1H, ³J_{3,4} = 7.9 Hz, H-13), 7.82 (dt, 1H, ³J_{3,4} = 7.6 Hz, ⁴J_{4,6} = 1.2 Hz, H-14), 7.40 (dt, 1H, ³J_{4,5} = 2.8 Hz, H-15), 6.91 (s, 0.9H, Enol (90 %), H-2), 4.33 (s, 0.2H, Keton (10 %), H-2), 2.40 (m, 1H, H-4), 2.1–1.2 (m, 10H, H-5–10). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 62.5 MHz): δ : 207.5 (s, Keton, C=O), 200.5 (s, Enol, C=O), 196.0 (s, Keton, C=O), 181.3 (s, Enol, C–OH), 151.9 (s, C-12), 148.8, 148.4 (s, C-16), 136.5 (s, C-14), 126.8 (s, Keton, C-15), 125.6 (s, Enol, C-15), 121.5 (s, C-13), 94.6 (s, Enol, C-2), 51.0 (s, Keton, C-2), 49.8 (s, Keton, C-4), 29.1 (s, Enol, C-4), 27.9, 25.4 (s, Enol, C-5–10), 25.3, 25.2 (s, Keton, C-5–10). **IR (NaCl)**: 3057 s, 2931 vs, 2855 vs, 1716 s, 1578 br vs, 1450 vs, 1282 vs, 1245 vs, 1153 s, 1088 vs, 1044 m, 994 s, 941 s, 895 m, 791 vs, 745 s, 616 m. **MS (GC-MS)**: m/z (%): 231 (8, M⁺), 203 (22), 148 (100, M⁺–C₆H₁₁), 106 (73, C₆H₄NO⁺), 83 (17), 78 (81, C₅H₄N⁺), 55 (11), 41 (26, C₂H₃N⁺). **EA**: C₁₄H₁₇NO₂ (231.29): ber. C 72.24, H 7.20, N 6.37; C 72.47, H 7.86, N 6.00 %.

7.2.3.4 1-Phenyl-3-(pyridin-2-yl)propan-1,3-dion (20)^[14]

2.50 g (46.34 mmol; 1 eq.) Natriummethylat wurde in 70 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert, 5.57 g (5.43 ml; 46.34 mmol; 1 eq.) Acetophenon wurden zugegeben. Nach ca. 10 min Rühren wurden 6.26 ml (7.00 g; 46.34 mmol; 1 eq.) Picolinsäureethylester zugegeben, und die Reaktionslösung wurde 1 h unter Rückfluss und Schutzgasatmosphäre erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde vom Lösungsmittel befreit. Der resultierende Feststoff wurde mit Eisessig neutralisiert und mit 3 x 30 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Es konnte ein in einer Ausbeute von 7.05 g (31.30 mmol; 67 %) erhalten werden. KP: 162 °C

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ : (OH nicht beobachtet), 8.69 (d, 1H, ³J_{10,11} = 4.5 Hz, H-11), 7.87 (m, 1H, H-9), 7.74 (d, 1H, ³J_{o,m} = 3.5 Hz, H-*o*(ph)), 7.42 (t, 1H, ³J_{m,p} = 7.5 Hz, H-*m*(ph)), 7.32 (t, 1H, H-*p*(ph)), 7.32 (dd, 1H, ³J_{10,11} = 4.5 Hz, H-10), 7.05 (s, 1H, H-4). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100.63 MHz): δ : (Keton + Enol C=O nicht beobachtet), 151.6 (s, C-7), 149.5 (s, C-11), 148.6 (s, C-3), 144.6 (s, C-5), 137.0 (s, C-9), 132.6 (s, C-*i*), 128.7 (s, C-*o*), 128.0 (s, C-*p*), 125.7 (s, C-*m*), 122.9 (s, C-10), 120.1 C-8), 100.4 (s, C-4), 51.0 (s, Keton, C-8), 49.8 (s, Keton, C-10), 29.1 (s, Enol, C-10), 27.9, 25.4 (s, Enol, C-11–15), 25.3, 25.2 (s, Keton, C-11–15). **IR (KBr)**: 3432 m, 3123 m, 3056 m, 1602 vs, 1547 vs,

1458 vs, 1407 vs, 1307 s, 1207 m, 1067 s, 990 m, 953 m, 773 vs, 688 vs, 610 s. **MS (GC-MS):** m/z (%): 225 (27, M⁺), 196 (23, M⁺-C₂H₅), 147 (13, M⁺-C₅H₄N), 105 (100, C₆H₃NO⁺), 96 (22, C₄H₂NO₂⁺), 78 (68, C₃H₄N⁺), 77 (74, C₆H₅⁺), 69 (71, C₃HO₂⁺), 51 (67, C₄H₃⁺). **EA:** C₁₄H₁₁NO₂ (225.25): ber. C 74.65, H 4.92, N 6.22; C 74.31, H 4.92, N 6.22 %.

7.2.3.5 1-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl-3-(pyridin-2-yl)-propan-1,3-dion (21)

3.25 g (60.16 mmol) Natriummethylat wurden in 100 ml getrocknetem Toluol suspendiert und 8.16 g (1 eq.) Acetylnorbornen **E21** wurden dazu gegeben. Nachdem sich das Acetylnorbornen vollständig gelöst hatte, wurden 10.0 g (1.1 eq.) Picolinsäureethylester zugegeben und anschließend die Reaktionslösung eine Stunde unter Rückfluss und Schutzgasatmosphäre erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit Eisessig neutralisiert und mit 3 x 30 ml CH₂Cl₂ ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt.

MS (GC-MS): m/z (%): 136 (9, M⁺), 91, (14, C₇H₇⁺), 66 (100, M-C₄H₆O⁺), 43 (33).

7.2.3.6 4,4,4-Trifluor-1-(pyridin-2-yl)-butan-1,3-dion (22)

1.45 g (26.85 mmol; 1 eq.) Natriummethylat wurde in 70 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert, 3.25 g (3.54 ml; 26.85 mmol; 1 eq.) Acetylpyridin wurden zugegeben. Nach ca. 10 min Rühren wurden 2.74 ml (3.06 g; 26.85 mmol; 1 eq.) 1,1,1-Trifluoressigsäureethylester zugegeben, und die Reaktionslösung wurde 1 h unter Rückfluss und Schutzgasatmosphäre erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch vom Lösungsmittel befreit. Der resultierende Feststoff wurde mit Eisessig neutralisiert und mit 3 x 30 ml CH₂Cl₂ extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt anschließend unter Vakuum destilliert. Es konnte eine hell gelbe Flüssigkeit in einer Ausbeute von 3.79 g (17.45 mmol; 65 %) erhalten werden.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ : 14.76 (s br, OH), 8.56 (d, 1H, ³J_{5,6} = 2.4 Hz, H-6), 7.99 (d, 1H, H-5), 7.76 (dt, 1H, H-4), 7.41 (t, 1H, H-3), 6.99 (s br, 0.9H, Enol), 4.25 (s, 0.2H, Keton 10%), NH nicht beobachtet).

¹³C-NMR (CDCl₃, 62.5 MHz): δ : (Enol + Keton, C=O) nicht beobachtet, 185.4 (s, Enol, C-OH), 152.6 (s, C-6), 149.9, 149.8 (s, C-10), 137.5 (s, C-8), 136.5 (s, Keton, C-8) 127.5 (s, Keton, C-9), 126.6 (s, Enol, C-9), 122.8 (s, Enol, C-7), 121.8 (s, Keton, C-

9), 119.8 (s, Keton, C-7), 94.4 (s, Enol, C-2), (Keton, C-2, nicht beobachtet). **MS (GC-MS):** m/z (%): 217 (3, M⁺), 148 (42, M⁺-CF₃), 120 (5), 106 (33, C₆H₄NO⁺), 78 (100, C₅H₄N⁺), 69 (23, C₃H₃NO⁺), 51 (36, C₄H₃⁺).

7.2.4 Synthese der Pyrazole

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Pyrazolen^[13]:

Eine Lösung des Aminopropenons (35 mmol) in 10–20 ml Ethanol wurde mit einem 1.5 fachen Überschuss Hydrazin-Monohydrat (52.5 mmol) versetzt und die Mischung für ca. 1 h unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen kristallisierten die meisten Pyrazolverbindungen bereits als farblose Nadeln aus. Die Reaktionslösung wurde auf einige Milliliter eingengt und die erhaltenen Kristalle abgetrennt und mit wenig (10 ml) kaltem Diethylether gewaschen und getrocknet. Die Pyrazole konnten in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden.

7.2.4.1 3(5)-Phenylpyrazol (9)

Aus 1-(Phenyl)-3-dimethylamino-2-propen-1-on **1** und Hydrazin-Monohydrat. Es bilden sich farblose Plättchen. FP: 78 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ : 6.60 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.2, H-4_{pz}), 7.32 (t, 1H, ³J_{m,p} = 7.5, H-p), 7.39 (t, 2H, ³J_{o,m} = 7.5, H-m), 7.59 (d, 1H, H-5_{pz}), 7.77 (dd, 2H, ⁴J_{o,p} = 1.5, H-o), 11.59 (br, 1H, NH). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ : 102.6 (C-4_{pz}), 125.9 (C-o), 128.0 (C-p), 128.7 (C-m), 132.1 (C-i), 133.2 (C-5_{pz}), 149.1 (C-3_{pz}). **IR (KBr):** 3138 vs (ν _{N-H}), 3055 s, 3021 s, 2937 vs, 2898 vs, 1597 vs, 1590 vs, 1568 s, 1504 vs, 1455 vs, 1417 vs, 1357 vs, 1302 m, 1271 s, 1192 s, 1059 s, 1048 s, 1000 vs, 949 s, 877 m, 761 vs, 704 s, 615 s. **MS (GC-MS):** m/z (%): 144 (M⁺, 100), 115 (M⁺-C₂H₅, 20), 90 (C₇H₆⁺, 10), 89 (C₇H₅⁺, 11), 77 (C₆H₅⁺, 12). **EA:** C₉H₈N₂ (144.18): ber. C 74.98, H 5.59, N 19.43; gef. C 74.55, H 5.74, N 19.68 %.

7.2.4.2 3(5)-(2-Hydroxyphenyl)pyrazol (10)

Aus 1-(2-Hydroxyphenyl)-3-dimethylamino-2-propen-1-on **2** und Hydrazin-Monohydrat. Es bilden sich farblose Plättchen. FP: 94 °C.

¹H-NMR ([D₆]-DMSO, 400 MHz): δ : 6.96 (br, 1H, H-4_{pz}), 7.00 (t, 1H, ³J_{3,4} = ³J_{4,5} = 7.5, H-4), 7.04 (d, 1H, ³J_{5,6} = 8.3, H-6), 7.28 (t, 1H, H-5), 7.82 (d, 1H, H-3), 7.96 (br, 1H, H-5_{pz}), 11.16 (OH), 13.35 (NH). **¹³C-NMR** ([D₆]-DMSO, 100 MHz): δ : 102.5 (C-4_{pz}), 116.7 (C-6), 117.3 (C-2), 119.6 (C-4), 127.1 (C-3), 129.1 (C-5), 130.2 (C-5_{pz}), 150.3 (C-3_{pz}), 155.3 (C-1). **IR (KBr)**: 3275 vs ($\nu_{\text{O-H}}$), 3140 s ($\nu_{\text{N-H}}$), 2990 m, 2706 m, 1588 vs, 1529 m, 1517 s, 1506 m, 1474 s, 1454 vs, 1394 s, 1286 s, 1257 vs, 1201 s, 1080 vs, 1048 s, 952 m, 825 vs, 779 vs, 747 vs, 601 s. **MS (GC-MS)**: m/z (%): 160 (M⁺, 100), 131 (M⁺-N₂H, 38), 104 (C₇H₄O⁺, 8). **EA**: C₉H₈N₂O (160.17): ber. C 67.49, H 5.03, N 17.49; gef. C 66.96, H 4.54; N 17.66 %.

7.2.4.3 3(5)-(1-Naphthyl)pyrazol (11)

Aus 1-(1-Naphthyl)-3-dimethylamino-2-propen-1-on **3** und Hydrazin-Monohydrat. Es bilden sich farblose Plättchen. FP: 108 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ : 6.53 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.0, H-4_{pz}), 7.40–7.50 (m, 4H, H-5_{pz}, H_{ar}), 7.57 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.0, H_{ar}), 7.81–7.87 (m, 2H, H_{ar}), 8.27 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.5, H_{ar}). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ : 106.1 (C-4_{pz}), 125.2, 125.7, 125.9, 126.4, 127.1, 128.3, 128.5, 130.2, 131.3 (9 \square C_{ar}), 133.0 (C-5_{pz}), 133.8 (C_{ar}), 147.5 (C-3_{pz}). **IR (KBr)**: 3134 vs ($\nu_{\text{N-H}}$), 3034 vs, 2920 vs, 2832 s, 1589 m, 1542 m, 1510 s, 1432 m, 1389 vs, 1350 s, 1201 s, 1106 s, 1065 s, 1015 s, 943 s, 926 s, 844 m, 803 vs, 775 vs, 566 s. **MS (GC-MS)**: m/z (%): 194 (M⁺, 100), 193 (M⁺-H, 58), 166 (M⁺-N₂, 26), 165 (M⁺-N₂H, 23), 139 (19). **EA**: C₁₃H₁₀N₂ (194.24): ber. C 80.39, H 5.19, N 14.42; gef. C 79.99, H 5.21, N 14.51 %.

7.2.4.4 3(5)-(2-Pyridinyl)pyrazol (12a)

Aus 1-(2-Pyridinyl)-3-dimethylamino-2-propen-1-on **4** und Hydrazin-Monohydrat. Es bilden sich farblose Plättchen. FP: 108 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ : 6.70 (d, 1H, ³J_{HH} = 2.2, H-4_{pz}), 7.06 (ddd, 1H, ³J_{5,6} = 4.7, ³J_{4,5} = 6.4, ⁴J_{3,5} = 1.5, H-5), 7.51 (d, 1H, H-5_{pz}), 7.57 (ddd, ³J_{3,4} = 7.2, ⁴J_{4,6} = 1.5, H-4), 7.67 (d, H-3), 8.51 (d, H-6), 12.57 (NH). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ : 103.28 (C-4_{pz}), 119.9 (C-3), 122.3 (C-5), 135.2 (C-5_{pz}), 136.6 (C-4), 146.2 (C-3_{pz}), 149.0 (C-6), 150.0 (C-2). **IR (KBr)**: 3149 vs ($\nu_{\text{N-H}}$), 3056 s, 3022 s, 2941 s, 2899 s, 1597 s, 1590 s, 1567 m, 1502 s, 1417 s, 1356 s, 1271 m, 1192 m, 1130 m, 1000 s, 761 s, 616 m. **MS (GC-MS)**: m/z (%): 145 (M⁺, 100), 117 (M⁺-N₂, 27), 90 (C₆H₄N⁺, 58), 89 (C₆H₃N⁺,

42), 78 ($C_5H_4N^+$, 35), 66 ($C_3H_2N_2^+$, 19), 51 ($C_4H_3^+$, 31). **EA:** $C_8H_7N_3$ (145.16): ber. C 66.19, H 4.86, N 28.95; gef. C 66.25, H 4.94, N 29.08 %.

7.2.4.5 2,6-Bis(3(5)-pyrazolyl)pyridin (13a)

Aus 2,6-Bis(3-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)pyridin **5** und Hydrazin-Monohydrat. Es bilden sich farblose Nadeln. FP: 209 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ : 5.38 (br, 1H, NH), 6.08 (br, 2H, H-4_{pz}), 6.86 (br, 4H, H-5_{pz}, H-3, H-5), 7.06 (s, 1H, H-4). **^{13}C -NMR** ($[D_6]$ -DMSO, 100 MHz): δ : 104.1 (C-4_{pz}), 118.8 (C-3, C-5), 135.0 (C-5_{pz}), 138.5 (C-4), 147.5 (C-3_{pz}), 150.5 (C-2, C-6). **IR (KBr):** 3198 (ν_{N-H}), 1600 vs, 1566 vs, 1473 vs, 1405 s, 1340 s, 1301 vs, 1166 vs, 1098 vs, 1041 vs, 993 s, 960 vs, 929 vs, 812 vs, 650 s. **MS (GC-MS):** m/z (%): 212 ($M^+ + H$, 14), 211 (M^+ , 100), 183 ($M^+ - N_2$, 7), 154 ($M^+ - N_4H$, 32). **EA:** $C_{11}H_9N_5$ (211.23): ber. C 62.55, H 4.29, N 33.16; gef. C 62.03, H 4.16; N 32.93 %.

7.2.4.6 1,3-Bis(3(5)-pyrazolyl)benzol (14)

Aus 1,3-Bis-(3-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)benzol **6** und Hydrazin-Monohydrat. Es bilden sich farblose Plättchen. FP: 100 °C (Zers.).

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ : 5.53 (br, 2H, NH), 6.76 (d, 2H, $^3J_{HH} = 1.5$, H-4_{pz}), 7.43 (t, 1H, $^3J_{HH} = 7.5$, H-5), 7.73–7.75 (m, 4H, H-4,6, 2 ν H-5_{pz}), 8.28 (s, 1H, H-2). **^{13}C -NMR** ($CDCl_3$, 100 MHz): δ : 102.3 (C-4_{pz}), 122.1 (C-5), 124.2 (C-4, C-6), 129.4 (C-2), 132.9 (C-5_{pz}), 133.2 (C-1, C-3), 147.9 (C-3_{pz}). **IR (KBr):** 3159 vs (ν_{N-H}), 3069 vs, 2923 vs, 1613 s, 1552 s, 1473 s, 1439 vs, 1352 s, 1312 s, 1206 s, 1114 vs, 1080 s, 1050 vs, 978 s, 949 s, 930 s, 882 vs, 843 vs, 759 vs, 692 s, 614 s. **MS (GC-MS):** m/z (%): 210 (M^+ , 100), 181 ($M^+ - C_2H_5$, 15), 154 (12), 74 (60). **EA:** $C_{12}H_{10}N_4 \cdot (H_2O)_-$ (219.25): ber. C 65.74, H 5.06, N 25.55; gef. C 55.59, H 5.00, N 24.84 %.

7.2.4.7 1,4-Bis(3(5)-pyrazolyl)benzol (15)

Aus 1,4-Bis-(3-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)benzol **7** und Hydrazin-Monohydrat. Es bilden sich farblose Plättchen. FP: 297 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ : 6.74 (d, 2H, H-4_{pz}), 7.77 (d, 2H, H-5_{pz}), 7.87 (s, 4H, H_{ar}), 12.93 (br, 2H, NH). **^{13}C -NMR** ($CDCl_3$, 100 MHz): δ : 102.3 (C-4_{pz}), 120.2 (C-2, C-3, C-5, C-6), 125.6 (C-1, C-4), nicht beobachtet: C-3_{pz}, C-5_{pz}. **IR (KBr):** 3446 vs (ν_{N-H}),

3112 vs, 3007 s, 2922 vs, 1662 s, 1628 vs, 1576 s, 1508 s, 1472 s, 1445 vs, 1337 s, 1307 s, 1202 vs, 1099 vs, 1049 vs, 957 vs, 932 vs, 880 vs, 844 vs, 759 vs, 668 vs, 618 s, 526 s. **MS (GC-MS):** m/z (%): 210 (M^+ , 100), 181 ($M^+ - C_2H_5$), 8), 154 (8), 114 (5). **EA:** $C_{12}H_{10}N_4$ (210.24): ber. C 68.56, H 4.79, N 26.65; gef. C 68.39, H 5.20, N 28.02 %.

7.2.4.8 1,3,5-Tris(3(5)-pyrazolyl)benzol (16)

Aus 1,3,5-Tris(3(5)-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)benzol **8** und Hydrazin-Monohydrat. Es bilden sich farblose Plättchen. FP: 329 °C.

1H -NMR ($[D_6]$ -DMSO, 270 MHz): δ : 6.82 (d, 3H, $^3J_{HH} = 2.8$, H-4_{pz}), 7.45 (d, 3H, H-5_{pz}), 8.16 (s, H-2, H-4, H-6). **^{13}C -NMR** ($[D_6]$ -DMSO, 67.5 MHz): δ : 101.8 (C-4_{pz}), 120.6 (C-2, C-4, C-6), 132.2 (C-5_{pz}), 133.0 (C-1, C-3, C-5), 147.2 (C-3_{pz}). **IR (KBr):** 3159 s (ν_{N-H}), 3072 s, 2927 s, 1606 m, 1551 m, 1420 s, 1103 s, 1053 s, 987 s, 931 s, 879 s, 759 vs, 615 s. **MS (CI):** m/z (%): 321 ($M + C_3H_9^+$, 8), 306 ($M + C_2H_6^+$, 91), 291 ($M^+ + CH_3^+$, 100), 276 (M^+ , 16). **EA:** $C_{15}H_{12}N_6 \cdot (C_2H_6O)_-$ (299.34): ber. C 64.20, H 5.05, N 28.08; gef. C 64.11, H 5.03, N, 27.93 %.

7.2.5 N-unsubstituierte 2-(3-Pyrazolyl)pyridinderivate

7.2.5.1 2-(5-Methylpyrazol-3-yl)pyridin (23a)^[14]

4.40 g (26.96 mmol) 1-(Pyridin-2-yl)butan-1,3-dion **17** wurden in 20 ml Ethanol gelöst und mit 2.70 g $N_2H_4 \cdot H_2O$ (2.62 ml; 26.96 mmol; 2 eq.) versetzt, und anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Beim Erkalten bildet sich ein hellgelber Niederschlag. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum sublimiert (Ölbadtemperatur 200 °C, bei 10^{-2} mbar). Es wurden 2.10 g (13.21 mmol; 49 %) hell gelber Nadeln erhalten. FP: 114 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$, 250 MHz): δ : 2.32 (s, 3H, CH_3), 6.54 (br, 4-H), 7.16 (ddd, 1H, $^3J_{HH} = 7.5$, $^4J_{HH} = 2.1$, H-10), 7.66 (m, 2H, H-8, H-9), 8.62 (br, 1H, H-2), 10.95 (br, NH). **^{13}C -NMR** ($CDCl_3$, 62.5 MHz): δ : 149.3 (s, C-7), 148.8 (s, C-11), 145.9 (s, C-3), 145.5 (s, C-5), 136.8 (s, C-9), 122.5 (s, C-10), 120.0 (s, C-8), 103.0 (s, C-4), 12.6 (s, CH_3). **IR (KBr):** 3173 s, 3122 vs, 3072 vs, 2967 vs, 2864 vs, 1595 vs, 1509 s, 1433 vs, 1305 m, 1270 m, 1147 s, 1101 s, 961 vs, 874 s, 783 vs. **MS (EI, 70 ev):** m/z (%): 159 (100, M^+), 130 (68, $M^+ - HN_2$), 104 (6, $M^+ - C_2N_2H_4$), 103 (8, $M^+ - C_2N_2H_5$), 78 (7, $C_5H_9N^+$). **EA:** $C_9H_9N_3$ (159.19): ber. C 67.90, H 5.70, N 26.40; gef. C 65.16, H 6.01, N 25.45 %.

7.2.5.2 2-(5-Isoprop-1-ylpyrazol-3-yl)pyridin (24a)

6.45 g (33.73 mmol) 4-Methyl-1-(pyridin-2-yl)pentan-1,3-dion **18** wurden in 20 ml Ethanol gelöst und mit 1.69 g $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.64 ml; 33.73 mmol; 2 eq) versetzt, anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Beim Erkalten entsteht ein Öl. Eine Destillation unter Vakuum (KP: 135 °C bei 10^{-2} mbar) liefert 4.2 g (22.60 mmol; 67 %) eines hell gelben Harzes.

$^1\text{H-NMR}$ ([D4]-Methanol, 250 MHz): δ : 8.48 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, H-6), 7.87 (d, 1H, H-3), 7.70 (td, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, H-4), 7.16 (tdd, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, $^5J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, H-5), 2.97 (quin, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, H-10), 1.24 (d, 6H, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, H-11,12). **$^{13}\text{C-NMR}$** ([D4]-Methanol, 62.5 MHz): δ : 155.2 (s, C-2), 152.5 (s, C-9), 149.9 (s, C-7), 149.8 (s, C-6), 138.4 (s, C-4), 123.7 (s, C-3), 121.3 (s, C-5), 101.2 (s, C-8), 27.4 (s, C-10), 22.9 (s, C-11). **IR (KBr)**: 3190 vs, 2966 vs, 1596 s, 1462 s, 1406 s, 1001 m, 786 vs. **MS (GC-MS)**: m/z (%): 187 (41, M^+), 186 (21, $\text{M}^+ - \text{H}$), 172 (100, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 143 (18, $\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7$), 117 (14, $\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_9$), 78 (23, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$), 72 (16), 51 (23), 39 (27). **EA**: $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3$ (187.25): ber. C 70.56, H 7.00, N 22.44; gef. C 68.82, H 6.75, N 22.05 %.

7.2.5.3 2-(5-Cyclohex-1-ylpyrazol-3-yl)pyridin (25a)

8.86 g (38.30 mmol) 1-Cyclohex-1-yl-3-(pyridin-2-yl)propan-1,3-dion **19** wurden in 20 ml Ethanol gelöst und mit 3.83 g $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (3.72 mmol; 76.60 mmol; 2 eq) versetzt, anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Beim Erkalten kristallisierte das Produkt aus, das anschließend aus Essigsäureethylester umkristallisiert wurde. Ausbeute 5.83 g (25.66 mmol; 67 %) farblose Kristalle. FP.: 130 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): δ : 8.86 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, H-11), 7.77 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.95$ Hz, H-8), 7.61 (td, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 7.95$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, H-9), 7.11 (pt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 4.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, H-10), 6.60 (s, 1H, H-4), 2.63 (tt, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 11.3$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 3.3$ Hz, $\text{CH}(\text{cy})$), 1.95 (m, 2H, $\text{CH}_2(\text{cy})$), 1.61 (m, 3H, $\text{CH}_2(\text{cy})$), 1.41 – 1.08 (m, 5H, $\text{CH}_2(\text{cy})$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 62.5 MHz): δ : 154.9 (s, C-6), 150.6 (s, C-3), 149.1 (s, C-11), 147.1 (s, C-5), 136.6 (s, C-10), 122.2 (s, C-9), 119.9 (s, C-8), 100.3 (s, C-4), 36.2 (s, $\text{CH}(\text{cy})$), 32.9 (s, $\text{CH}_2(\text{cy})$), 26.0, 25.9 (2 δ s, $\text{CH}_2(\text{cy})$). **IR (KBr)**: 3190 vs, 3099 vs, 2976s, 2928 vs, 2851 vs, 1588 s, 1568 s, 1500 vs, 1454 s, 1404 s, 1361 m, 1199 m, 1151 m, 1085 m, 991 sm 964 m, 824 m, 786 vs, 750 s. **MS (GC-MS)**: m/z (%): 227 (28, M^+), 198 (16, $\text{M}^+ - 15$), 172 (100, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_7$), 159 (36, $\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{N}$), 78 (28,

$C_5H_4N^+$), 51 (20). **EA:** $C_{14}H_{17}N_3$ (227.31): ber. C 73.98, H 7.54, N 18.49; gef. C 73.66, H 7.57, N 18.57 %.

7.2.5.4 2-(5-Phenylpyrazol-3-yl)pyridin (26a)^[14]

5.00 g (22.20 mmol) 1-Phenyl-3-(pyridin-2-yl)propan-1,3-dion **20** wurden in 20 ml Ethanol gelöst und mit 1.67 g $N_2H_4 \cdot H_2O$ (1.62 ml; 33.30 mmol; 1.5 eq.) versetzt, anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Beim Erkalten bildet sich ein hellgelber Feststoff. Der Feststoff wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Es wurden 3.29 g (14.87 mmol; 67 %) hell gelber Nadeln erhalten. FP: 138 °C.

1H -NMR ([D₆]-DMSO, 250 MHz): δ : 3.25 (s, 1H, NH), 7.11 (s, 1H, H-4), 7.39–7.16 (m, 4H, H-10, H-14,15,16), 7.80–7.68 (m, 4H, H-13, H-17, H-8, H-9), 8.55 (d, 1H, $^3J_{HH} = 4.9$ Hz, H-11). **^{13}C -NMR** ($CDCl_3$, 100 MHz): δ : 151.6 (s, C-7), 149.5 (s, C-11), 148.6 (s, C-3), 144.6 (s, C-5), 137.0 (s, C-9), 132.6 (s, C_i), 128.7 (s, C-13, C-17), 128.0 (s, C-15), 125.7 (s, C-14, C-16), 122.9 (s, C-10), 120.1 (s, C-8), 100.4 (C-4). **IR (KBr):** 3241 s, 3055 m, 1595 s, 1565 s, 1450 vs, 1296 s, 1270 m, 1174 s, 1075 s, 1046 m, 971 s, 783 s, 758 vs, 687 s. **MS (EI, 70 eV):** m/z (%): 221 (100, M^+), 192 (43, $M^+ - N_2H$), 191 (20, $M^+ - N_2H_2$), 78 (6, $C_5H_4N^+$). **EA:** $C_{14}H_{11}N_3$ (221.26): ber. C 76.00, H 5.01, N 19.00; gef. C 75.83, H 5.02, N 18.99 %.

7.2.5.5 2-(5-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl-1H-pyrazol-3-yl)pyridin „Norborylpyrazolylypyridin“ (27)

4.55 g (18.87 mmol) 1-Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl-3-(pyridin-2-yl)-propan-1,3-dion **21** wurden als Rohprodukt in 20 ml Ethanol gelöst und mit 1.89 g $N_2H_4 \cdot H_2O$ (1.83 ml; 18.87 mmol; 2 eq.) versetzt, anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Beim Erkalten bildet sich ein brauner Feststoff. Der Feststoff wurde aus Essigester umkristallisiert. Es wurden 3.0 g (12.64 mmol; 67 %) gelber Nadeln erhalten. FP: 101 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$, 400 MHz): δ : Isomeregemisch aus endo- und exo-Produkt: 8.58 (pt, 2H, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, H-11), 7.77 (d, 2H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, H-9), 7.66 (q, 2H, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, H-8), 7.14 (q, 2H, $^3J_{HH} = 6.0$ Hz, H-10), 6.64 (s, 1H, H-4), 6.46 (s, 1H, H-4'), 6.21 (m, 1H, H-15), 6.10 (s, 2H, H-14, H-14'), 5.87 (m, 1H, H-15'), 3.36 (m, 1H, H-13), 3.08 (s, 1H, H-13'), 2.91 (s, 1H, H-16), 2.68 (m, 1H, H-16'), 2.15 (m, 1H, H-18), 1.85 (m, 1H, H-18'), 1.46–1.25 (m, 2H, H-17, H-17'). **^{13}C -NMR** ($CDCl_3$, 400 MHz): Isomeregemisch aus endo- und exo-Produkt: δ : 150.5 (s, C-7), 150.2 (s, C-7'), 149.2 (d, C-11,

C-11'), 137.5 (s, C-5), 137.3 (s, C-5'), 136.7 (d, C-14, C-14', C-15, C-15'), 136.7 (s, C-9), 133.1 (s, C-3), 122.4 (d, C-8, C-8'), 119.9 (s, C-10), 101.8 (s, C-4), 101.3 (s, C-4'), 49.8 (s, C-18), 48.4 (s, C-18'), 47.5 (s, C-13), 46.2 (s, C-13'), 42.8 (s, C-16), 41.8 (s, C-16'), 36.5 (s, C-12), 36.0 (s, C-12'), 33.4 (s, C-17), 32.9 (s, C-17'). **IR (KBr):** 3185 vs, 3137 vs, 3085 vs, 3055 vs, 2967 vs, 2864 s, 1594 vs, 1566 s, 1503 vs, 1462 s, 1406 s, 1335 m, 1265 m, 1153 m, 1090 m, 988 s, 783 vs, 745 s, 713 s. **MS (GC-MS):** m/z (%): 237 (21, M⁺), 171 (100, M⁺-C₅H₆ (Retro-Diels-Alder)), 142 (20, (M⁺-C₅H₆-C₃H₇), 78 (12, C₅H₄N⁺), 66 (9, C₅H₆⁺). **EA:** C₁₅H₁₅N₃ (237.31): ber. C 75.92, H 6.37, N 17.71; gef. C 75.66, H 6.30, N 17.77 %.

7.2.5.6 2-[5-(1,1,1-Trifluormethyl)pyrazol-3-yl]pyridin (28a)^[14]

3.05 g (14.06 mmol) 4,4,4-Trifluor-1-(pyridin-2-yl)-butan-1,3-dion **22** wurden in 20 l Ethanol gelöst und mit 2.70 g N₂H₄ · H₂O (2.62 ml; 14.06 mmol; 2 eq.) versetzt, anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Beim Erkalten bildet sich ein hell gelber Niederschlag. Der Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum sublimiert (Ölbadtemperatur 200 °C, bei 10⁻² mbar). Es wurden 2.00 g (9.42 mmol; 67 %) farblose Kristalle erhalten. FP: 166 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): □: 8.73 (ddd, 1H, ³J_{10,11} = 4.9 Hz, ⁴J_{9,11} = 1.5 Hz, ⁵J_{8,11} = 0.9 Hz, H-11), 7.80 (dt, 1H, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, H-9), 7.66 (dd, 1H, ³J_{HH} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, H-8), 7.31 (dt, 1H, ³J_{HH} = 4.9 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, H-10), 6.94 (s, 1H, H-4), NH nicht beobachtet. **¹³C-NMR** (CDCl₃, 62.5 MHz): □: C-7 nicht beobachtet, 149.6 (s, C-11), 146.8 (s, C-3), 144.5 (s, C-5), 142.9 (s, C-9), 123.9 (s, C-8), 121.3 (q, ¹J_{CF} = 267 Hz, CF₃), 120.7 (s, C-10), 101.7 (s, C-4). **IR (KBr):** 3045 vs, 1603 s, 1577 s, 1489 s, 1458 s, 1415 vs, 1292 s, 1258 vs, 1174 vs, 1106 vs, 1063 s, 1005 s, 972 vs, 778 vs, 744 s. **MS (GC-MS):** m/z (%): 213 (90, M⁺), 165 (53, M⁺-HF; - N₂), 145 (47, C₈H₇N₃⁺), 138 (27, M⁺-HFCN₃), 114 (100), 78 (49, C₅H₄N⁺), 51 (74, C₄H₃⁺). **EA:** C₉H₆F₃N₃ (213.16): ber. C 50.71, H 2.84, N 19.71 F 26.74; gef. C 50.57, H 3.18, N 19.80 %.

7.2.5.7 2-(4-Chlorpyrazolyl)pyridin (29a)^[14]

1.45 g (10.00 mmol) 2-(3-Pyrazolyl)pyridin **12a** wurden in ca. 100 ml 6%-iger Salzsäure gelöst. Zu dieser Lösung wurden 400 ml Chlorwasser über einen Zeitraum von 20 min zugetropft. Anschließend wurde eine weitere halbe Stunde gerührt, danach die

Reaktionslösung mit Kaliumhydroxidlösung neutralisiert: Der erhaltene weiße voluminöse Feststoff wurde abfiltriert und aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden farblose Nadeln in 55 %-iger Ausbeute (0.99 g; 5.53 mmol) erhalten. FP: 152 °C.

¹H-NMR ([D₆]-DMSO, 250 MHz): δ : 8.56 (d, 1H, $^3J_{10,11} = 4.5$ Hz, H-11), 7.94 (d, 1H, $^3J_{8,9} = 8$ Hz, H-8), 7.72 (dt, 1H, $^3J_{9,10} = 8$ Hz, $^4J_{9,11} = 1.5$ Hz, H-9), 7.49 (s, 1H, H-5), 7.20 (dd, 1H, H-10), NH nicht beobachtet. **¹³C-NMR** ([D₆]-DMSO, 62.5 MHz): δ : 148.3 (s, C-11), 135.8 (s, C-9), 121.9 (s, C-10), 120.0 (s, C-8), 106.7 (s, C-4), breit (C-3), (C-5), (C-7). **IR (KBr)**: 3163 vs, 1597 s, 1561 s, 1479 s, 1403 vs, 1100 m (C-Cl), 928 s, 842 s, 786 s. **MS (GC-MS)**: m/z (%): 179 (100, M⁺), 116 (69, M⁺-C₇H₄N₂), 89 (63, C₆H₃N⁺), 78 (43, C₅H₄N⁺). **EA**: C₈H₆N₃Cl (179.61): ber. C 53.50, H 3.37, N 23.40; gef. C 53.09, H 3.20, N 23.76 %.

7.2.5.8 2-(4-Brompyrazolyl)pyridin (30a)^[14]

4.00 g (27.56 mmol) 2-(3-Pyrazolyl)pyridin **12a** wurden in ca. 120 ml 20 %-iger Essigsäure gelöst. 1 eq. (4.40 g; 27.56 mmol) Brom wurden in 25 ml 100 %-iger Essigsäure gelöst und über einen Zeitraum von 20 min zur Lösung des Pyrazolylpyridins hinzugegeben. Anschließend wurde eine weitere halbe Stunde gerührt, danach die Reaktionslösung mit Kaliumhydroxidlösung neutralisiert: Der erhaltene weiße voluminöse Feststoff wurde abfiltriert und aus Diethylether umkristallisiert. Es wurden farblose Nadeln in 84 %-iger Ausbeute (5.60 g; 23.15 mmol) erhalten. FP: 156 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ : 11.84 (s br, 1H, NH), 8.64 (d, 1H, $^3J_{10,11} = 11.75$ Hz, H-11), 8.27 (d, 1H, $^3J_{8,9} = 8$ Hz, H-8), 7.80 (dt, 1H, $^3J_{9,10} = 7.9$ Hz, $^4J_{9,11} = 1.6$ Hz, H-9), 7.63 (s, 1H, H-5), 7.20 (pt, 1H, H-10). **¹³C-NMR** ([D₆]-DMSO, 100.63 MHz): δ : 149.4 (s, C-11), 146.9 (s, C-7), 142.1 (s, C-5), 138.0 (s, C-3), 137.1 (s, C-9), 123.4 (s, C-10), 120.6 (s, C-8), 92.3 (s, C-4). **IR (KBr)**: 3146 vs, 1595 m, 1561 s, 1469 m, 1402 vs, 1311 m, 1101 s (ν_{C-Br}), 924 s, 842 s, 786 s. **MS (GC-MS)**: m/z (%): 223 (56, M⁺), 116 (100, M⁺-C₇H₄N₂), 89 (63, C₆H₃N⁺), 78 (43, C₅H₄N⁺). **EA**: C₈H₆N₃Br (224.06): ber. C 42.88, H 2.70, N 18.76; gef. C 42.93, H 2.46, N 18.20 %.

7.2.6 Alkylierung von 2-(3-Pyrazolyl)pyridinen^[14]

7.2.6.1 2-(1-Methylpyrazol-3-yl)pyridin (31a)

0.51 g (9.44 mmol) Natriummethylat wurden in ca. 50 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 1.37 g (9.44 mmol; 1 eq.) 2-(3-Pyrazolyl)-

pyridin **12a** gegeben. Nach der Zugabe von **12a** verschwand die Trübung. Anschließend wurden 0.59 ml (1.33 g; 9.44 mmol; 1 eq.) Methyljodid zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gebildete Feststoff wurde in Wasser aufgenommen und diese Suspension mit 2 x 30 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum auf 5 ml eingengt. Aus dieser Lösung kristallisierte ein weißer Feststoff aus. Der erhaltene Feststoff wurde aus Essigester umkristallisiert. Es wurde ein weißes Pulver in 60 %-iger Ausbeute (0.91 g; 5.66 mmol) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ : 8.52 (d, 1H, ³J_{HH} = 6.2 Hz, H-11), 7.82 (d, 1H, ³J_{HH} = 8 Hz, H-9), 7.61 (m, 1H, H-8), 7.21 (m, 1H, H-10), 6.73 (s, 1H, H-4), 3.74 (s, 1H, N-CH₃). IR (KBr): 3425 s, 3114 m, 2944 m, 1628 m, 1594 vs, 1566 m, 1498 vs, 1460 s, 1435 s, 1394 s, 1360 s, 1277 s, 1235 vs, 1150 m, 1093 w, 997 m, 768 vs, 724 s, 697 m, 621 s. MS (GC-MS): m/z (%): 159 (100, M⁺), 144 (3, M⁺-CH₃), 131 (13, C₈H₇N₂⁺), 116 (16, M⁺-C₃H₇), 89 (9, C₆H₃N⁺), 78 (41, C₅H₄N⁺).

7.2.6.2 2-(1,5-Dimethylpyrazol-3-yl)pyridin (**32a**)

0.51 g (9.44 mmol) Natriummethylat wurden in ca. 50 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 1.62 g (9.44 mmol; 1 eq.) 2-(5-Methylpyrazol-3-yl)pyridin **23a** gegeben. Nach der Zugabe von **23a** verschwand die Trübung. Anschließend wurden 0.59 ml (1.33 g; 9.44 mmol; 1 eq.) Methyljodid zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gebildete Feststoff wurde in Wasser aufgenommen und diese Suspension mit 2 x 30 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum auf 5 ml eingengt. Aus dieser Lösung kristallisierte ein gelb weißer Feststoff aus. Der erhaltene Feststoff wurde aus Essigester umkristallisiert. Es wurden farblose Nadeln in 60 %-iger Ausbeute (0.97 g; 5.62 mmol) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ : 8.49 (d, 1H, ³J_{HH} = 5.7 Hz, H-9), 7.75 (d, 1H, ³J_{HH} = 8 Hz, H-11), 7.61 (pt, 1H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, H-12), 7.07 (m, 1H, ³J_{HH} = 6.2 Hz, H-10), 6.52 (s, 1H, H-4), 3.74 (s, 1H, N-CH₃), 2.26 (s, 1H, CH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃, 62.5 MHz): δ : 153.1 (s, C-7), 150.7 (s, C-5), 149.8 (s, C-9), 141.0 (s, C-3), 136.9 (s, C-11), 122.5 (s, C-12), 120.1 (s, C-10), 104.3 (s, C-4), 36.8 (s, N-CH₃), 11.6 (s, C-6). IR (KBr): 3432 w, 3137 w, 2937 m, 1593s, 1561 s, 1498 s, 1432 s, 1369 s, 1288 s, 1145 m, 1089 m,

1038 m, 992 s, 781 vs, 739 s, 684 s, 640 s. **MS (GC-MS):** m/z (%): 173 (100, M⁺), 130 (20, C₂H₅N⁺), 104 (10), 78 (34, C₅H₄N⁺), 51 (36, C₃HN⁺). **EA:** C₁₀H₁₁N₃ (173.21): ber. C 69.34, H 6.40, N 24.26; gef. C 68.63, H 6.34, N 24.01 %.

7.2.6.3 2,6-Bis[5-(1-methyl)-pyrazolyl]pyridin (33a) und Natrium-Iodid-Komplex (34)

a) 2,6-Bis[5-(1-methyl)-pyrazolyl]pyridin (33a)

1.54 g (28.44 mmol; 2 eq.) Natriummethylat wurden in ca. 50 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 3.00 g (14.22 mmol; 1 eq.) 2,6-Bis(3(5)-pyrazolyl)pyridin **13a** gegeben. Nach der Zugabe von **13a** verschwand die Trübung. Anschließend wurden 1.77 ml (4.04 g; 28.44 mmol; 2 eq.) Methyljodid zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gebildete Feststoff wurde in Wasser aufgenommen und diese Suspension mit 2 x 30 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum auf 5 ml eingengt. Aus dieser Lösung kristallisierte ein gelb weißer Feststoff aus. Der erhaltene Feststoff wurde aus Essigester umkristallisiert. Es wurden farblose Nadeln in 85 %-iger Ausbeute (2.88 g; 12.09) erhalten. FP: 139 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ = 7.81 (d, 2H, ³J_{HH} = 7.4 Hz, H-4_{py}), 7.67 (t, 4H, ³J_{HH} = 8.6 Hz, H-3,5_{py}), 7.33 (d, 2H, ³J_{HH} = 2.2 Hz, H-5_{pz}), 6.96 (d, 2H, ³J_{HH} = 2.2 Hz, H-4_{pz}), 3.89 (s, 12H, CH₃). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 62.5 MHz): δ = 39.5 (s, CH₃), 105.2 (s, C-4_{pz}), 118.6 (s, C-3, C-5_{py}), 131.8 (s, C-5_{pz}), 137.4 (s, C-4_{py}), 150.7 (s, C-2, C-6_{py}), 152.6 (s, C-3). **IR (KBr):** 3095 s, 1592 vs, 1569 vs, 1506 vs, 1436 vs, 1389 vs, 1328 vs, 1302 vs, 1252 vs, 1225 vs, 1153 s, 1124 s, 1086 vs, 1071 s, 1035 vs, 990 s, 948 s, 784 vs, 770 vs, 736 s, 694 s. **MS (CI):** m/z (%): 239 (M⁺, 100), 238 (M⁺-H, 22), 205 (8), 155 ([M⁺-C₂H₅N₄], 5), 71 (9). **EA:** C₁₃H₁₃N₅ (239.28): ber. C 65.26, H 5.48, N 29.27; gef. C 65.07, H 5.64, N 28.70 %.

b) Bis{2,6-Bis[5-(1-methyl)-pyrazolyl]pyridin}-natriumiodid-Komplex (34)

1.54 g (28.44 mmol; 2 eq.) Natriummethylat wurden in ca. 50 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 3.00 g (14.22 mmol; 1 eq.) 2,6-Bis(3(5)-pyrazolyl)pyridin **13a** gegeben. Nach der Zugabe von **13a** verschwand die Trübung. Anschließend wurden 1.77 ml (4.04 g; 28.44 mmol; 2 eq.) Methyljodid zuge-

geben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in Chloroform aufgenommen und von der Lösung abfiltriert. Nachdem die Lösung auf ca. 5 ml eingengt wurde, bildeten sich nach mehreren Tagen große oktaedrische Kristalle, von denen eine Röntgenstrukturuntersuchung angestellt werden konnte (vgl. Anhang I – Strukturdaten).

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.85 (t, 2H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, H-4_{py}), 7.59 (d, 4H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, H-3,5_{py}), 7.42 (d, 2H, ³J_{HH} = 2.2 Hz, H-5_{pz}), 6.71 (d, 2H, ³J_{HH} = 2.2 Hz, H-4_{pz}), 3.42 (s, 12H, CH₃). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ = 39.5 (s, CH₃), 104.7 (s, C-4_{py}), 119.4 (s, C-3, C-5_{py}), 133.0 (s, C-5_{pz}), 139.2 (s, C-4_{py}), 150.7 (s, C-3), 151.3 (s, C-2, C-6_{py}). **IR (KBr)**: 3128 m, 3087 vs, 2903 s, 1636 m, 1603 vs, 1576 vs, 1508 vs, 1436 vs, 1366 vs, 1361 vs, 1258 s, 1245 vs, 1229 vs, 1177 s, 1148 s, 1098 s, 820 s, 766 vs, 756 vs, 735 s, 703 s. **MS (ESI-TOF)**: m/z (%): 501 (M⁺, 100), 262 (23, M⁺-L). **EA**: C₂₆H₂₆N₁₀NaI (628.46): ber. C 49.70, H 4.17, N 22.29; gef. C 50.46, H 3.99, N 22.26 %.

7.2.6.4 Bis{2,6-bis[5-(3-prop-1-enyl)-pyrazolyl]pyridin-natriumbromid (35)}

1.54 g (28.44 mmol; 2 eq.) Natriummethylat wurden in ca. 50 ml trockenem Tetrahydrofuran suspendiert. Zu dieser Suspension wurden 3.00 g (14.22 mmol; 1 eq.) 2,6-Bis(3(5)-pyrazolyl)pyridin **13a** gegeben. Nach der Zugabe von **13a** verschwand die Trübung. Anschließend wurden 2.41 ml (3.44 g; 28.44 mmol; 2 eq.) Allylbromid (3-Bromprop-1-en) zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der entstandene Feststoff wurde in Chloroform aufgenommen und von der Lösung abfiltriert. Nachdem die Lösung auf ca. 5 ml eingengt wurde, bildeten sich nach mehreren Tagen große oktaedrische Kristalle in 65 %-iger Ausbeute (2.69 g; 9.24 mmol), an denen eine Röntgenstrukturbestimmung durchgeführt wurde.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 7.76 (s, 6H, H-3, H-4, H-5_{py}), 7.43 (d, 4H, ³J_{HH} = 2.3 Hz, H-5_{pz}), 6.92 (d, 4H, ³J_{HH} = 2.3 Hz, H-4_{pz}), 5.81 (m, 4H, CH=CH₂), 5.02 (dd, 8H, ³J_{HH} = 18 Hz, ³J_{HH} = 11 Hz, CH=CH₂), 4.56 (d, 8H, CH₂-CH=). **¹³C-NMR** (CDCl₃, 100 MHz): δ = 151.4 (s, C-2, C-6_{py}), 137.5 (s, C-4_{py}), 132.5 (s, C-5_{pz}), 130.7 (s, CH₂=CH), 118.6 (s, C-3, C-5_{py}), 118.4 (s, CH₂=CH), 104.7 (s, C-4_{pz}), 54.8 (s, CH₂-CH=), C-3_{pz} nicht beobachtet. **IR (KBr)**: 3081 vs, 2977 s, 2923 s, 1645 s, 1597 vs, 1573 vs, 1499 s, 1440 vs, 1357 vs, 1324 s, 1243 vs, 1222 vs, 1172 s, 1095 s, 1060 s, 988 vs, 937 vs, 923

vs, 821 s, 806 s, 767 vs. **MS (ESI-TOF):** m/z (%): 605 (4, M⁺), 314 (100, M⁺-L), 312 (10), 292 (3, L⁺), 286 (12). **EA:** C₃₄H₃₄N₁₀NaBr (685.62): ber. C 59.56, H 5.00, N 20.43; gef. C 59.14, H 4.80, N 20.34 %.

7.2.6.5 (3-(Pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)essigsäureethylester (36a)

0.27 g (5.02 mmol) Natriummethylat wurden in 30 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Anschließend wurden 0.73 g (5.02 mmol; 1 eq.) 2-(3-Pyrazolyl)pyridin **12a** zur Suspension zugegeben, worauf die Trübung verschwand. Danach wurden 0.56 ml (0.84 g; 5.02 mmol; 1 eq.) Bromessigsäureethylester zugegeben, und die Reaktionsmischung für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Feststoff in Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit 3 x 30 ml Chloroform ausgeschüttelt und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde mithilfe von Säulenchromatografie gereinigt (Eluent: Essigsäureethylester: Dichlormethan im Verhältnis 1:1). Es wurden 0.73 g (3.16 mmol; 63 %) des Produkts als weißer Feststoff erhalten.

IR (KBr): 3424 s, 3114 m, 2945 m, 1628 m, 1594 vs, 1572 vs, 1502 vs, 1475 vs, 1376 vs, 1330 s, 1231 vs, 1025 vs, 785 vs. **MS (GC-MS):** m/z (%): 231 (14, M⁺), 158 (100, M⁺-COOC₂H₅), 131 (13, C₈H₇N₂⁺), 104 (35,), 79 (15, C₄H₃N₂⁺), 78 (13, C₃H₅N⁺).

7.2.6.6 (3-(Pyridin-2-yl)-4-brompyrazol-1-yl)essigsäureethylester (37a)

0.81 g (15.06 mmol) Natriummethylat wurden in 50 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Anschließend wurden 3.36 g (15.06 mmol; 1 eq.) 2-(4-Brompyrazol-3-yl)pyridin **30a** zur Suspension zugegeben, worauf die Trübung verschwand. Danach wurden 1.68 ml (2.52 g; 15.06 mmol; 1 eq.) Bromessigsäureethylester zugegeben, und die Reaktionsmischung für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und in Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit 3 x 30 ml Chloroform ausgeschüttelt und über MgSO₄ getrocknet. Das Rohprodukt wurde mithilfe von Säulenchromatografie gereinigt (Eluent: Essigsäureethylester: Dichlormethan im Verhältnis 1:1). Es wurden 3.92 g (12.65 mmol; 84 %) des Produkts als weißer Feststoff erhalten. FP: 141 °C.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.63 (d, 1H, ³J_{HH} = 4.8 Hz, H-11), 8.15 (d, 1H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, H-8), 7.80 (dt, 1H, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.5 Hz, H-9), 7.59 (s, 1H, H-10), 4.94 (s, 2H, NCH₂CO), 4.91 (q, 2H, ³J_{HH} = 10.3 Hz, COOCH₂), 1.24 (t, 3H, ³J_{HH} = 10.3 Hz,

CH_3). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100.63 MHz): δ = 166.7 (s, C=O), 150.1 (s, C-11), 148.8 (s, C-7), 147.3 (s, C-5), 139.1 (s, C-3), 136.4 (s, C-9), 122.3 (s, C-10), 120.2 (s, C-8), 91.2 (s, C-4), 61.2 (s, NCH_2CO), 53.0 (s, COOCH_2), 13.2 (s, CH_3). **IR (KBr)**: 3406 m, 3098 m, 2961 s, 2873 s, 1747 s ($\nu_{\text{C=O}}$), 1625 s, 1458 s, 1210 m, 984 m, 786 s. **MS (GC-MS, ^{79}Br)**: m/z (%): 310 (28, M^+), 238 (100, $\text{M}^+ - \text{COOC}_2\text{H}_5$), 207 (8, $\text{M}^+ - \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$), 104 (5, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+$), 78 (67, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$). **EA**: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{BrN}_3\text{O}_2$ (310.15): ber. C 46.47, H 3.90, N 13.55; gef. C 44.01, H 3.06, N 17.58 %.

7.2.6.7 (3-(Pyridin-2-yl)-5-(1,1,1-Trifluormethyl)pyrazol-3-yl)essigsäureethylester (38a)

0.81 g (15.06 mmol) Natriummethylat wurden in 50 ml Tetrahydrofuran suspendiert. Anschließend wurden 3.21 g (15.06 mmol; 1 eq.) 2-[5-(1,1,1-Trifluormethyl)pyrazol-3-yl]pyridin **28a** zur Suspension zugegeben, worauf die Trübung verschwand. Danach wurden 1.68 ml (2.52 g; 15.06 mmol; 1 eq.) Bromessigsäureethylester zugegeben, und die Reaktionsmischung für 3 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und in Wasser aufgenommen. Die wässrige Phase wurde mit 3 x 30 ml Chloroform ausgeschüttelt und über MgSO_4 getrocknet. Das Rohprodukt wurde mithilfe von Säulenchromatografie gereinigt (Eluent: Essigsäureethylester: Dichlormethan im Verhältnis 1:1). Es wurden 2.79 g (9.34 mmol; 63 %) des Produkts als weißer Feststoff erhalten.

IR (KBr): 3435 s, 3045 vs, 1645 s, 1741 s ($\nu_{\text{C=O}}$), 1621 vs, 1573 vs, 1499 s, 1455s, 1440 vs, 1324 s, 1212 s, 1060 s, 983 vs, 787 vs. **MS (GC-MS)**: m/z (%): 299 (6, M^+), 280 (3, $\text{M}^+ - \text{F}$), 226 (100, $\text{M}^+ - \text{COOC}_2\text{H}_6$), 156 (32, $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_3^+$), 104 (15, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+$), 78 (57, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$).

7.2.7 S-4-Isopropyl-2-(pyridin-2-yl)-2-oxazolin ^[15]

S-4-Isopropyl-2-(pyridin-2-yl)-2-oxazolin (39a)

Unter Schutzgasatmosphäre wurden 52.5 mg (385.2 μmol ; 0.017 eq.) wasserfreies ZnCl_2 in einem Schlenkkolben durch Erhitzen im Vakuum geschmolzen und auf RT abgekühlt. Anschließend wurden 25 ml getrocknetes Chlorbenzol eingefüllt. Es schloss sich die Zugabe von 2.38 g (23.07 mmol) S-Valinol und 1.61 g (15.47 mmol; 0.70 eq) 2-Cyanopyridin an. Beide Komponenten wurden solange gerührt bis sie sich lösten. Dann wurde für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Das Solvens wurde im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand in 30 ml Dichlormethan aufgenommen. Diese Lösung wurde dreimal mit jeweils 20 ml Wasser gewaschen und das Waschwasser einmal mit 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und das Solvens im Vakuum entfernt. Das resultierende braune Öl wurde durch Säulenchromatographie (Eluent: Diethylether) gereinigt. Es wurden (9.90 mmol; 64 %) eines schwach gelben Feststoffes isoliert. FP: 52 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ : 0.86 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH_3), 0.96 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, CH_3), 1.82 (hep, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.04–4.14 (m, 2H, OCH_2), 4.41 (m, 1H, NCH), 7.28 (m, 1H, H-10_{arom.}), 7.67 (m, 1H, H-9_{arom.}), 7.96 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, H-8_{arom.}), 8.61 (d, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 5.2$ Hz, H-11_{arom.}). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CDCl_3 , 100 MHz): δ : 18.0 (CH_3), 18.8 (CH_3), 32.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 70.5 (OCH_2), 72.8 (NCH), 123.7 (C-8), 125.2 (C-10), 136.4 (C-9), 146.7 (C-11), 149.5 (C-7), 162.3 (C-2). **IR (KBr)**: 2958 vs, 2867 s, 1726 s, 1642 s, 1587 s, 1568 s, 1468 vs, 1440 vs, 1354 vs, 1316 s, 1283 s, 1268 vs, 1245 vs, 1098 vs, 1043 vs, 966 vs, 914 s, 799 vs, 744 vs, 708 m, 676 vs, 619 s. **MS (GC-MS)**: m/z (%): 190 (M^+ , 1), 175 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$, 1), 147 ($\text{M}^+ - \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 97), 119 ($\text{C}_4\text{H}_7\text{O}^+$, 38), 105 (18), 92 (100, 78 ($\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$, 63). **EA**: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}$ (190.25): ber. C 69.45, H 7.42, N 14.72; gef. C 69.41, H 7.68, N 12.91 %.

7.3 Komplexsynthesen

7.3.1 Ausgangsverbindung^[16]

Tetrakisacetonitrilkupfer(I)tetrafluoroborat (40b)

6.00 g (41.93 mmol) Cu₂O wurden in einem 250 ml 3-Hals-Kolben mit Schutzgasüberleitung in 80 ml Acetonitril gelöst und zu dieser Lösung wurden unter Rühren langsam 18.12 ml (25.35 g; 41.93 mmol; 3.44 eq.) einer 50 % igen wässrigen Lösung von Tetrafluorborsäure zugetropft. Anschließend wurde die Reaktionslösung 2 h unter Rückfluss erhitzt und sofort heiß filtriert. Die erhaltene Lösung wurde zur Kristallisation bei -30 °C aufbewahrt. Nach einem Tag wurde der weiße kristalline Feststoff abgetrennt und mit 80 ml Diethylether und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute lag bei 95 % (38.83 mmol; 12.65 g).

¹H-NMR (CDCl₃, 250 MHz): δ : 2.15 (s, 12H, CH₃). IR (KBr): 2923 w, 2303 w, 2273 w (C \equiv N), 1407 m, 1367 m, 1307 m, 1063 vs (B-F), 1031 vs, 523 m.

7.3.2 Bis[2-(3-pyrazolyl)pyridin]kupfer(I)tetrafluoroborate

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Bis[2-(3-Pyrazolyl)pyridin]-kupfer(I)tetrafluoroborat:

Eine Lösung von 0.74 g (5.09 mmol; 2 eq.) 2-(3-Pyrazolyl)pyridin in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.80 g (2.52 mmol) [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff 2 mal mit trockenem Diethylether gewaschen. Das erhaltene gelbe Pulver wurde im Vakuum getrocknet. Es wurden Ausbeuten > 98 % erhalten.

7.3.2.1 Bis[2-(3-Pyrazolyl)pyridin]kupfer(I)tetrafluoroborat (12b)

Eine Lösung von 0.74 g (5.09 mmol; 2 eq.) 2-(3-Pyrazolyl)pyridin **12a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.80 g (2.54 mmol) [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ in getrocknetem Acetonitril gegeben.

¹H-NMR ([D8]-Tetrahydrofuran, 250 MHz): □: breite, paramagnetisch verschobene Signale. **IR (KBr)**: 3331 s, 3129 m, 1607 m, 1434 m, 1399 m, 1362 m, 1083 vs (□_{B-F}), 1034 s, 769 s. **MS (ESI-TOF)**: m/z (%): 146 (88, L⁺), 353 (36, M⁺), 560 (17, L₃Cu₂-2H⁺), 767 (100, L₄Cu₃-4H⁺). **EA**: C₁₆H₁₄BCuF₄N₆ (440.67): ber. C 43.61, H 3.20, N 19.07; gef. C 43.47, H 3.34, N 19.31 %.

7.3.2.2 Bis[2-(5-methylpyrazol-3-yl)pyridin]kupfer(I)tetrafluoroborat (23b)

Eine Lösung von 0.71 g (4.45 mmol; 2 eq.) 2-(5-Methylpyrazol-3-yl)pyridin **23a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.70 g (2.23 mmol) [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Es wurde ein hell orangefarbenes Pulver erhalten.

¹H-NMR ([D8]-Tetrahydrofuran, 250 MHz): □: breite, paramagnetisch verschobene Signale. **IR (KBr)**: 3339 vs, 3144 m, 1607 m, 1576 s, 1441 s, 1399 m, 1156 m, 1082 vs, 1068 vs (□_{B-F}), 1005 s, 775 s, 736 m. **MS (ESI-TOF)**: m/z (%): 145 (1, C₈H₇N₃⁺), 160 (98, L⁺), 191 (100, M²⁺), 301 (20, [(L-H)₂LCu]²⁺), 380 (29, [(L-H)LCu]⁺), 410 (28). **EA**: C₁₈H₁₈BCuF₄N₆ (468.73): ber. C 46.12, H 3.87, N 17.93; gef. C 46.52, H 3.88, N 17.85 %.

7.3.2.3 Bis[2-(5-isopropylpyrazol-3-yl)pyridin]kupfer(I)tetrafluoroborat (24b)

Eine Lösung von 1.00 g (5.34 mmol; 2 eq.) 2-(5-Isoprop-1-ylpyrazol-3-yl)pyridin **24a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.84 g (2.67 mmol) [Cu(CH₃CN)₄]BF₄ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Es wurde ein orangefarbenes Pulver erhalten.

¹H-NMR ([D8]-Tetrahydrofuran, 250 MHz): □: breite, paramagnetisch verschobene Signale. **IR (KBr)**: 3135 s, 2968 s, 2871 s, 1605 s, 1571 m, 1454 s, 1402 s, 1292 w, 1084 vs (□_{B-F}), 1034 vs, 786 s. **MS (ESI-TOF)**: m/z (%): 188 (17, (L + H)⁺), 218 (2, M²⁺), 437 (100, M⁺), 507 (4, M⁺-H₂ + THF), 524 (2, M⁺ + BF₄), 685 (47, L₃Cu₂-H₂⁺), 711 (9, L₃CuBF₄). **EA**: C₂₂H₂₆BCuF₄N₆ (524.84): ber. C 50.35, H 4.99, N 16.01; gef. C 51.54, H 5.77, N 14.57 %.

7.3.2.4 Bis[2-(5-cyclohexylpyrazol-3-yl)pyridin]kupfer(I)tetrafluoroborat (25b)

Eine Lösung von 1.01 g (4.46 mmol; 2 eq.) 2-(5-Cyclohex-1-ylpyrazol-3-yl)pyridin **25a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.7 g (2.23 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Es wurde ein hell orangefarbenes Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ ([D8]-Tetrahydrofuran, 250 MHz): \square : breite, paramagnetisch verschobene Signale. **IR (KBr)**: 3306 vs, 3129 s, 2927 vs, 2849 s, 1602 m, 1572 m, 1443 s, 1401 s, 1084 vs ($\square_{\text{B-F}}$), 783 s. **MS (ESI-TOF)**: m/z (%): 228 (19, (L + H)⁺), 258 (3, M²⁺), 587 (5, [(L-H)₂Cu · THF]⁺), 604 (1, M⁺ + BF₄), 805 (31, [(L-H)₂LCu₂]⁺). **EA**: C₂₈H₃₄BCuF₄N₆ (604.97): ber. C 55.59, H 5.66, N 13.89; gef. C 54.98, H 5.22, N 12.53 %.

7.3.2.5 Bis[2-(5-phenylpyrazol-3-yl)pyridin]kupfer(I)tetrafluoroborat (26b)

Eine Lösung von 1.13 g (5.09 mmol; 2 eq.) 2-(5-Phenylpyrazol-3-yl)pyridin **26a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.80 g (2.54 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Es wurde ein rostbraunes Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ ([D8]-Tetrahydrofuran, 250 MHz): \square : 9.00–7.00 (m, C₁₄H₁₀N₃). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CP-MAS 75 kHz, 100.63 MHz): \square : 148.7 (br s, C₅H₄N), 137.2 (br s, C₅H₄N), 127.0 (C₆H₅), 99.5 (C₃H₂N₂), Rotationsseitenbanden. **IR (KBr)**: 3277 s, 3136 s, 1608 s, 1570 m, 1447 s, 1400 m, 1080 vs ($\square_{\text{B-F}}$), 764 vs, 691 m. **MS (ESI-TOF)**: m/z (%): 222(14, L⁺ + H), 252 (5, M²⁺), 284 (1, LCu⁺), 288 (4), 406 (11, [(L-H)(CH₃CN)₃Cu]⁺), 505 (100, M⁺), 575 (2, [(L-H)₂Cu · THF]⁺), 689 (3), 787 (13, [(L-H)₂LCu]⁺), 813 (4, C₃₈H₂₄N₉OCu₃⁺). **EA**: C₂₈H₂₂BCu F₄N₆ (592.87): ber. C 56.73, H 3.74, N 14.18; gef. C 54.82, H 3.85, N 13.35 %.

7.3.2.6 Bis{2-[5-(1,1,1-Trifluormethyl)pyrazol-3-yl]pyridin}kupfer(I)tetrafluoroborat (28b)

Eine Lösung von 0.95 g (5.09 mmol; 2 eq.) 2-[5-(1,1,1-Trifluormethyl)pyrazol-3-yl]pyridin **28a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.80 g (2.54 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Es wurde ein grell gelbes Pulver erhalten.

¹H-NMR ([D8]-Tetrahydrofuran, 250 MHz): \square : breite, paramagnetisch verschobene Signale. **IR (KBr)**: 3268 s, 3166 m, 1611 m, 1410 s, 1320 m, 1253 s, 1178 vs, 1146 vs, 1060 vs (\square_{B-F}), 1025 vs, 786 s. **MS (ESI-TOF)**: m/z (%): 145 (1, $C_8H_7N_3^+$), 214 (5, L^+), 284 (10), 379 (6), 488 (100, $[(L-H)LCu]^+$), 762 (18, $[(L-H)_3Cu]^+$). **EA**: $C_{18}H_{12}BCuF_{10}N_6$ (576.67): ber. C 37.49, H 2.10, N 14.57; gef. C 35.39, H 2.90, N 15.90 %.

7.3.2.7 Bis[2-(4-chlorpyrazol-3-yl)pyridin]kupfer(I)tetrafluoroborat (29b)

Eine Lösung von 0.91 g (5.09 mmol; 2 eq.) 2-(4-Chlorpyrazolyl)pyridin **29a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.80 g (2.54 mmol) $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Es wurde ein goldgelbes Pulver erhalten.

¹H-NMR ([D8]-Tetrahydrofuran, 250 MHz): \square : breite, paramagnetisch verschobene Signale. **IR (KBr)**: 3424 s, 3275 vs, 3129 s, 1603 s, 1430 s, 1401 s, 1163 s, 1084 vs (\square_{B-F}), 1056 vs, 997 s, 783 m, 738 m. **MS (ESI-TOF)**: m/z (%): 180 (4, L^+), 421 (100, M^+). **EA**: $C_{16}H_{12}BCl_2CuF_4N_6$ (509.56): ber. C 37.71, H 2.38, N 16.49; gef. C 37.25, H 2.39, N 16.37 %.

7.3.2.8 Bis[2-(4-brompyrazol-3-yl)pyridin]kupfer(I)tetrafluoroborat (30b)

Eine Lösung von 1.00 g (4.46 mmol; 2 eq.) 2-(4-Brompyrazolyl)pyridin **30a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.70 g (2.23 mmol) $[Cu(CH_3CN)_4]BF_4$ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Es wurde ein rostrotes Pulver erhalten.

¹H-NMR ([D8]-Tetrahydrofuran, 250 MHz): \square : breite, paramagnetisch verschobene Signale. **IR (KBr)**: 3292 s, 3137 s, 3026 m, 2967 m, 1603 s, 1513 m, 1429 s, 1152 s, 1078 vs (\square_{B-F}), 1060 vs, 983 s, 786 s, 746 m. **MS (ESI-TOF)**: m/z (%): 146 (3, $C_8H_8N_3^+$), 224 (48, L^+), 288 (5, $[L_2Cu_2]^{2+}$), 294 (17, $C_8H_6N_3CuBF_4^+$), 580 (34, $[(L-H)_2Cu \cdot THF]^+$), 1167 (1, $L_4Cu_2PF_6^+$), 511 (100, M^+), 433 (4, $C_{16}H_{12}BrN_6Cu$), 224 ($C_8H_7BrN_3^+$). **EA**: $C_{16}H_{12}BBr_2CuF_4N_6$ (598.47): ber. C 32.11, H 2.02, N 14.04; gef. C 32.00, H 2.09, N 13.90 %.

7.3.2.9 Bis[2,6-di(3-pyrazolyl)pyridin]kupfer(I)tetrafluoroborat (13b)

Eine Lösung von 0.47 g (2.23 mmol; 1 eq.) 2,6-Bis(3(5)-pyrazolyl)pyridin **13a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.70 g (2.23 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Es wurde ein gelb bis ockerfarbenes Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran, 250 MHz): \square : breite, paramagnetisch verschobene Signale. **IR (KBr)**: 3427 vs, 3136 vs, 1610 m, 1572 m, 1469 m, 1404 m, 1083 vs, ($\square_{\text{B-F}}$), 777 s. **MS (ESI-TOF)**: m/z (%): 608.8 (17), 288 (46), 145 (100). **EA**: $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{BCuF}_4$ (402.63): ber. C 38.78, H 3.00, N 20.87; gef. C 39.37, H 3.57, N 20.87 %.

7.3.2.10 Bis[2,6-di(5-methylpyrazol-3-yl)pyridin]kupfer(I)tetrafluoroborat (33b)

Eine Lösung von 0.69 g (2.86 mmol; 1 eq.) 2,6-Bis(5-methylpyrazol-3-yl)pyridin **33a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.90 g (2.86 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{BF}_4$ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Es wurde ein gelbes Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran, 250 MHz): \square : breite, paramagnetisch verschobene Signale. **IR (KBr)**: 3434 vs, 3114 s, 1602 m, 1561 m, 1432 m, 1402 vs, 1248 m, 1084 vs ($\square_{\text{B-F}}$), 1064 vs, 758 m. **MS (ESI-TOF)**: m/z (%): 145 (18, $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_3^+$), 270 (100, L_2Cu^{2+}), 302 (26, LCu^+), 541 (19, L_2Cu^+). **EA**: $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{BCuF}_4\text{N}_5$ (389.63): ber. C 40.07, H 3.36, N 17.97; gef. C 25.92, H 2.41, N 12.52 %.

7.3.3 Bis[2-(3-pyrazolyl)pyridin]kupfer(I)hexafluorophosphate:

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Darstellung von Bis[2-(3-pyrazolyl)pyridin]kupfer(I)hexafluorophosphaten:

Eine Lösung von 0.62 g (4.29 mmol; 2 eq.) 2-(3-Pyrazolyl)pyridin **12a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.80 g (2.15 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der resultierende Feststoff 2 mal mit trockenem Diethylether gewaschen. Das erhaltene gelbe Pulver wurde im Vakuum getrocknet. Es wurden Ausbeuten > 98 % erhalten.

7.3.3.1 Bis[2-(3-pyrazolyl)pyridin]kupfer(I)hexafluorophosphat (12c)

Eine Lösung von 0.62 g (4.29 mmol; 2 eq.) 2-(3-Pyrazolyl)pyridin **12a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.80 g (2.15 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ in getrocknetem Acetonitril gegeben.

$^1\text{H-NMR}$ ([D8]-Tetrahydrofuran, 250 MHz): \square : breite, paramagnetisch verschobene Signale. **IR (KBr)**: 3409 s, 3147 m, 1608 s, 1512 m, 1460 s, 1435 s, 1366 m, 1092 m, 843 vs, 757 s, 558 s. **MS (FAB)**: m/z (%): 353.88 = M^+ ; 557 (43, Cu_2L_3), 414 (100), 353 (45, M^+), 208 (99, M^+-L), 146 (34, L^+). **EA**: $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{CuF}_6\text{N}_6\text{P}$ (498.84): ber. C 38.52, H 2.83, N 16.85; gef. C 37.16, H 3.00, N 16.05 %.

7.3.3.2 Bis[2-(5-methylpyrazol-3-yl)pyridin]kupfer(I)hexafluorophosphat (23c)

Eine Lösung von 0.96 g (4.29 mmol; 2 eq.) 2-(5-Methylpyrazolyl)pyridin **23a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.80 g (2.15 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Es wurde ein hell orangefarbenes Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ ([D8]-Tetrahydrofuran, 250 MHz): \square : breite, paramagnetisch verschobene Signale. **IR (KBr)**: 3401 vs, 3137 m, 1609 m, 1576 m, 1458 m, 1439 m, 1401 m, 851 vs ($\square_{\text{P-F}}$), 776 s, 559 m. **MS (ESI-TOF)**: m/z (%): 541 (19, L_2Cu^+), 302 (26, LCu^+), 270 (100, L_2Cu^{2+}), 145 (18, L^+). **EA**: $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{N}_6\text{CuPF}_6$ (526.89): ber. C 41.03, H 3.44, N 15.95; gef. C 41.08, H 3.63, N 15.66 %.

7.3.3.3 Bis[2-(5-cyclohexylpyrazol-3-yl)pyridin]kupfer(I)hexafluorophosphat (25c)

Eine Lösung von 0.85 g (3.78 mmol; 2 eq.) 2-(5-Cyclohexylpyrazolyl)pyridin **25a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.7 g (1.88 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Es wurde ein hell orangefarbenes Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ ([D8]-Tetrahydrofuran, 250 MHz): \square : breite, paramagnetisch verschobene Signale. **IR (KBr)**: 3391 s, 3143 m, 2929 s, 2854 m, 1609 m, 1571 m, 1452 s, 1402 m, 846 vs ($\square_{\text{P-F}}$), 782 s, 557 s. **MS (ESI-TOF)**: m/z (%): 145 (1, $(\text{L}-\text{C}_6\text{H}_{10})^+$), 149 (4, $(\text{L}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N})^+$), 228 (100, $(\text{L} + \text{H})^+$), 404 (14, $\text{C}_{42}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{Cu}_2^{2+}$), 517 (100, M^+), 587 (16, $[(\text{L}-\text{H})_2\text{Cu} \cdot \text{THF}]^+$), 805 (31, $\text{C}_{42}\text{H}_{49}\text{N}_9\text{Cu}_2^+$), 807 (25, $\text{C}_{42}\text{H}_{51}\text{N}_9\text{Cu}_2^+$). **EA**:

$C_{28}H_{34}F_6N_6CuP$ (663.13): ber. C 50.17, H 5.17, N 12.67; gef. C 49.16, H 5.22, N 12.53 %.

7.3.3.4 Bis[2-(4-brompyrazol-3-yl)pyridin]kupfer(I)hexafluorophosphat (30c)

Eine Lösung von 0.96 g (4.29 mmol; 2 eq.) 2-(4-Brompyrazolyl)pyridin **30a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.80 g (2.15 mmol) $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Es wurde ein hell orangefarbenes Pulver erhalten.

1H -NMR ([D8]-Tetrahydrofuran, 250 MHz): δ : 11.53 (br s, H-11), 6.69 (br s, H-8), 6.36 (br s, H-4, H-9), 5.78 (br s, H-10). ^{13}C -NMR (CP-MAS, 75 kHz, 100.63 MHz): δ : 148.1 (C-7), 146.7 (C-7), 144.0 (C-5), 138.1 (C-3), 133.8 (C-9), 124.0, 122.7 (C-10), (C-8), 119.6 (C-10), 87.0 (C-4). IR (KBr): 3373 vs, 3137 m, 1605 m, 1429 m, 1401 m, 984 m, 846 vs (ν_{P-F}), 785 m, 709 m, 559 m. MS (ESI-TOF): m/z (%): 1167 ($L_4Cu_2PF_6^+$, 1), 511 (M^+ , 100), 433 (4, $C_{16}H_{12}BrN_6Cu$), 224 ($C_8H_7BrN_3^+$). EA: $C_{16}H_{12}Br_2N_6CuPF_6$ (656.63): ber. C 29.27, H 1.84, N 12.80; gef. C 29.50, H 2.12, N 12.61 %.

7.3.3.5 Bis[2-(1-methylpyrazolyl)pyridin]kupfer(I)hexafluorophosphat (31c)

Eine Lösung von 0.70 g (4.04 mmol; 2 eq.) 2-(1-methylpyrazolyl)pyridin **31a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.64 g (2.02 mmol) $[Cu(CH_3CN)_4]PF_6$ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Es wurde ein hell orangefarbenes Pulver erhalten.

1H -NMR ([D8]-Tetrahydrofuran, 250 MHz): δ : breite, paramagnetisch verschobene Signale. IR (KBr): 3447 m, 1605 m, 1565 m, 1458 m, 1432 s, 1376 m, 845 vs (ν_{P-F}), 774 s, 558 s. MS (ESI-TOF): m/z (%): 173 (1, L^+), 174 (1, $L^+ + H$), 205 (11, M^{2+}), 291 (2, $C_{30}H_{33}CuN_6^{2+}$), 409 (100, M^+), 428 (8). EA: $C_{20}H_{22}F_6N_6CuP$ (554.95): ber. C 43.29, H 4.00, N 15.14; gef. C 42.60, H 3.99, N 14.71 %.

7.3.3.6 Bis[2-(1,5-dimethylpyrazolyl)pyridin]kupfer(I)hexafluorophosphat (32c)

Eine Lösung von 0.70 g (4.04 mmol; 2 eq.) 2-(1,5-Dimethylpyrazolyl)pyridin **32a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.64 g (2.02

mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Es wurde ein hell orangefarbenes Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran, 250 MHz): \square : breite, paramagnetisch verschobene Signale. **IR (KBr)**: 3447 m, 1605 m, 1565 m, 1458 m, 1432 s, 1376 m, 845 vs ($\square_{\text{P-F}}$), 774 s, 558 s. **MS (ESI-TOF)**: m/z (%): 173 (1, L^+), 174 (1, $\text{L}^+ + \text{H}$), 205 (11, M^{2+}), 291 (2, $\text{C}_{30}\text{H}_{33}\text{CuN}_6^{2+}$), 409 (100, M^+), 428 (8). **EA**: $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_6\text{CuP}$ (554.95): ber. C 43.29, H 4.00, N 15.14; gef. C 42.60, H 3.99, N 14.71 %.

7.3.3.7 Bis[(3-(Pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)essigsäureethylester]kupfer(I)hexafluorophosphat (36c)

Eine Lösung von 0.70 g (3.03 mmol; 2 eq.) (3-(Pyridin-2-yl)-pyrazol-1-yl)essigsäureethylester **36a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.64 g (1.71 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Es wurde ein hell orangefarbenes Pulver erhalten.

IR (KBr): 3454 m, 3146 m, 2989 m, 1750 s, 1610 m, 1569 m, 1438 m, 1374 m, 1251 s, 1218 vs, 844 vs ($\square_{\text{P-F}}$), 772 s, 558 m.

7.3.3.8 Bis[(3-(Pyridin-2-yl)-4-brompyrazol-1-yl)essigsäureethylester]kupfer(I)-hexafluorophosphat (37c)

Eine Lösung von 1.16 g (3.76 mmol; 2 eq.) (3-(Pyridin-2-yl)-4-brompyrazol-1-yl)essigsäureethylester **30a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.70 g (1.88 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Es wurde ein hell orangefarbenes Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran, 250 MHz): \square : 10.2 (br s, H-11), 7.5 (br s, H-8), 5.4 (br s, H-9), 4.8 (br s, NCH_2CO), 3.91 (br s, H10). **IR (KBr)**: 3370 m, 3139 m, 1749 m ($\square_{\text{P-F}}$), (1606 m, 1572 m, 1430 m, 1355 s, 115 m, 985 m, 845 vs ($\square_{\text{P-F}}$), 786 s, 558 s.

7.3.3.9 Bis[(3-(Pyridin-2-yl)-5-(1,1,1-Trifluormethyl)pyrazol-3-yl)essigsäureethylester]kupfer(I)hexafluorophosphat (38c)

Eine Lösung von 0.70 g (2.34 mmol; 2 eq.) (3-(Pyridin-2-yl)-5-(1,1,1-Trifluormethyl)pyrazol-3-yl)essigsäureethylester **38a** in getrocknetem Dichlormethan wurde

unter Rühren zu einer Lösung von 0.75 g (2.02 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Es wurde ein hell orangefarbenes Pulver erhalten.

IR (KBr): 3435 s, 3045 vs, 1645 s, 1741 s ($\nu_{\text{C=O}}$), 1621 vs, 1573 vs, 1499 s, 1455s, 1440 vs, 1324 s, 1212 s, 1060 s, 983 vs, 787 vs. **MS (GC-MS):** m/z (%): 299 (84, M^+), 279 (12, $\text{M}^+ - \text{HF}$), 227 (100, $\text{M}^+ - \text{COOC}_2\text{H}_5$), 104 (4, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+$), 78 (67, $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}^+$).

7.3.3.10 Bis[S-4-Isopropyl-2-(pyridin-2-yl)-2-oxazolin]kupfer(I)hexafluorophosphat (39c)

Eine Lösung von 0.99 g (5.20 mmol; 2 eq.) S-4-Isopropyl-2-(pyridin-2-yl)-2-oxazolin **39a** in getrocknetem Dichlormethan wurde unter Rühren zu einer Lösung von 0.91 g (2.44 mmol) $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ in getrocknetem Acetonitril gegeben. Es wurde ein dunkelrotes Pulver erhalten, aus dem durch Umkristallisieren aus einem Ether/Pentan-Gemisch rote Kristalle resultierten.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ : 8.46 (br, 2H, $\text{CH}(\text{py})$), 7.97 (br, 4H, $\text{CH}(\text{py})$), 7.66 (br, 2H, $\text{CH}(\text{py})$), 4.90 (br, 2H, NCH), 4.52 (br, 2H, OCH_2), 4.25 (br, 2H, OCH_2), 1.87 (br, 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 0.88 (br, 12H, CH_3). **IR (KBr):** 3431 m, 3129 m, 2968 m, 1646 m, 1587 m, 1484 m, 1400 s, 1263 m, 1152 m, 945 m, 842 vs ($\nu_{\text{P-F}}$), 557 m. **MS (EI, 70eV, ^{63}Cu):** m/z (%): 462 (3, $\text{M}^+ + \text{F}$), 443 (100, M^+), 253 (36, $\text{M}^+ - \text{L}$), 167 (5). **EA:** $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{CuF}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{P}$ (589.00): ber. C 44.86, H 4.79, N 9.51; gef. C 44.14, H 4.70, N 9.36 %.

7.4 Synthese und Charakterisierung der supramolekularen Verbindungen

7.4.1 Kokristallisation von 1,3,5-Tris(3(5)-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)benzol mit Wasser (42)

0.80 g (2.17 mmol) 1,3,5-Tris(3(5)-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)benzol **8** wurden in mit H₂O angereichertem Aceton gelöst. Nach einem Tag wurden große hell orangefarbene Rechtecke erhalten. Ausbeute 100 %. FP: 103 °C (Verlust von Wasser) und 249 °C (Schmelzen des Feststoffs) gemessen mittels DSC.

¹H-NMR ([D₆]-DMSO, 250 MHz): δ : 3.01, 3.21 (2s, 18H, N(CH₃)₂), 5.92 (d, 3H, ³J_{HH} = 12.2, CO–CH =), 7.83 (d, 3H, ³J_{HH} = 12.2, =CH–N(CH₃)₂), 8.57 (s, 3H, H-2, H-4, H-6). ¹³C-NMR ([D₆]-DMSO, 62.5 MHz): δ : 38.9, 46.6 (N(CH₃)₂), 93.6 (CO–CH =), 130.5 (C-2, C-4, C-6), 142.6 (C-1, C-3, C-5), 157.4 (=C–N(CH₃)₂), 189.1 (CO). IR (KBr): 3395 m, 3139 m, 1636 vs ($\nu_{\text{C=O}}$), 1594 vs, **1532** vs, 1495 s, 1411 vs, 1359 m, 1272 vs, 1227 m, 1195 m, 1145 m, 1117 m, 1086 m, 692 m.

MS (ESI-TOF): m/z (%): 739 (33, (M + H)₂⁺), 415 (73), 370 (100, M⁺), 271 (3, M⁺–C₅H₈NO). EA: C₂₁H₃₃N₃O₆ (423.51): ber. C 59.56, H 7.85, N 9.92; gef. C 59.54, H 8.00, N 9.81 %.

DSC-Messung: (N₂; 10–50 °C bei 1 °C/min, 50–350 °C bei 5 °/min; 350–10 °C bei 5 °C/min.):

Substanz	Peak	Molare Enthalpie
8 1. Wert	249.68 °C	28.94 kJ/mol
8 2. Wert	249.75 °C	23.65 kJ/mol
42 1. Wert	103.31, 111.57 und 249.45 °C	1.36, 1.81 und 40.03 kJ/mol
42 2. Wert	101.16, 108.83 und 249.17 °C	0.48, 1.04 und 37.64 kJ/mol

7.4.2 Kokristallisation von 1,3,5-Tris(3(5)-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)benzol mit Hydrochinon (43)

0.80 g (2.17 mmol) 1,3,5-Tris(3(5)-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)benzol **8** wurden in Chloroform, und 0.24 g (2.17 mmol; 1.0 eq.) Hydrochinon in Aceton gelöst. Die

Lösung von **8** wurde mit der Lösung des Hydrochinons überschichtet. Nach einigen Tagen wurden hell orangefarbene Rechtecke gebildet. Ausbeute 90 % (Kristalle). FP: 219 °C gemessen mittels DSC.

¹H-NMR ([D6]-DMSO, 250 MHz): δ : 8.40 (s, 3H, H-2,4,6), 8.16 (br s, 1H, Hydrochinon-OH), 7.75 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 12.25$, CHN), 6.55 (s, 4H, H-Hydrochinon), 5.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 12.5$, COCH), 3.05 (pt, 18 H, J = 26 Hz, CH₃). **¹³C-NMR** ([D6]-DMSO, 62.5 MHz): δ : 186.2 (s, CO), 154.9, 154.8 (s, CHN), 150.4 (s, C_i, Hydrochinon), 140.8 (s, C-1, C-3, C-5), 128.4 (s, C-2, C-4, C-6), 116.0 (s, CH, Hydrochinon), 91.6 (s, COCH), 45.0, 37.5 (s, CH₃). **IR (KBr)**: 3420 m, 3165 m, 2924 w, 1638 vs, 1592 vs, 1554 vs, 1534 vs, 1506 s, 1444 s, 1415 vs, 1355 s, 1276 vs, 1224 vs, 1190 s, 1117 s, 1085 s, 975 m, 833 s, 771 s, 691 s. **MS (APCI-TOF)**: m/z (%): 479 (1, M⁺), 371 (15, C₂₁H₂₈N₃O₃⁺), 370 (100, M⁺), 345 (44), 315 (46). **EA**: C₂₇H₃₃N₃O₅ (479.58): ber. C 67.62, H 6.93, N 8.76; gef. C 67.32, H 7.10, N 8.67 %.

DSC-Messung: (N₂; 10–50 °C bei 1 °C/min, 50–350 °C bei 5 °/min; 350–10 °C bei 5 °C/min.):

Substanz		Peak	Molare Enthalpie
8	1. Wert	249.68 °C	28.94 kJ/mol
8	2. Wert	249.75 °C	23.65 kJ/mol
Hydrochinon	1. Wert	166.55 °C	31.44 kJ/mol
Hydrochinon	2. Wert	166.62 °C	30.58 kJ/mol
8 + Hydrochinon	1. Wert	155.65 °C	56.09 kJ/mol
8 + Hydrochinon	2. Wert	155.58 °C	55.88 kJ/mol
43	1. Wert	219.65 °C	63.86 kJ/mol
43	2. Wert	219.73 °C	65.96 kJ/mol

7.4.3 Kokristallisation 1,3,5-Tris(3(5)-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)benzol mit 4,4'-Dihydroxybiphenyl (44)

0.80 g (2.17 mmol) 1,3,5-Tris(3(5)-dimethylamino-1-oxoprop-2-enyl)benzol **8** wurden in Chloroform, und 0.40 g (2.17 mmol; 1 eq.) 4,4'-Dihydroxybiphenyl in Aceton gelöst. Die Lösung von **8** wurde mit der Lösung des 4,4'-Dihydroxybiphenyls überschichtet. Nach einigen Tagen wurden hell orangefarbene Rechtecke gebildet. Ausbeute 90 % (Kristalle). FP: 206 °C gemessen mittels DSC.

¹H-NMR ([D6]-DMSO, 250 MHz): δ : 8.24 (s, 3H, H-2, H-4, H-6), 7.87 (br s, 2H, Dihydroxybiphenyl-OH), 7.53 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 12$, CHN), 7.10 (s, 4H, Dihydroxybiphenyl, H-3, H-3', H-5, H-5'), 6.61 (m, 4H, Dihydroxybiphenyl, H-2, H-2', H-6, H-6'), 5.97 (d, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 12$, COCH), 2.91, 2.69 (s, 18H, CH₃). **¹³C-NMR** ([D6]-DMSO, 62.5 MHz): δ : 187.0 (s, CO), 155.5 (s, Dihydroxybiphenyl, C_i), 154.1 (s, CHN), 139.9 (s, C-1, C-3, C-5), 132.9 (s, Dihydroxybiphenyl, C-4, C-4'), 128.2 (s, C-2, C-4, C-6), 127.0 (s, Dihydroxybiphenyl, C-3, C-3', C-5, C-5'), 115.1 (s, Dihydroxybiphenyl, C-2, C-2', C-6, C-6'), 91.6 (s, COCH), 44.5, 36.9 (s, CH₃). **IR (KBr)**: 1633 vs, 1594 vs, 1554 s, 1520 s, 1447 s, 1408 vs, 1356 s, 1271 vs, 1226 vs, 1184 m, 1110 m, 1086 s, 688 m. **MS (ESI-TOF)**: m/z (%): 739 (28, (C₅₄H₆₆N₆O₁₀⁺), 370 (100, M⁺). **EA**: C₃₃H₃₇N₃O₅ (555.67): ber. C 71.33, H 6.71, N 7.56; gef. C 71.11, H 6.62, N 7.06 %.

DSC-Messung: (N₂; 10–50 °C bei 1 °C/min, 50–350 °C bei 5 °/min; 350–10 °C bei 5 °C/min.):

Substanz		Peak	Molare Enthalpie
8	1. Wert	249.68 °C	28.94 kJ/mol
8	2. Wert	249.75 °C	23.65 kJ/mol
4,4'-Dihydroxybiphenyl	1. Wert	276.09 °C (rev.)	40.18 kJ/mol
4,4'-Dihydroxybiphenyl	2. Wert	276.22 °C (rev.)	38.04 kJ/mol
8 + 4,4'-Dihydroxybiphenyl	1. Wert	180, 198 , 203 °C	20.23 kJ/mol
8 + 4,4'-Dihydroxybiphenyl	2. Wert	180, 198 , 203 °C	16.59 kJ/mol
44	1. Wert	206.09 °C	69.85 kJ/mol
44	2. Wert	205.96 °C	65.60 kJ/mol

Anhang I – Kristallografische Daten

Tabelle S1 – Kristall-Daten und Details der Strukturbestimmung für: Verbindung **2** (Neutronenbeugung)

Crystal Data	
Formula	C11 H13 N O2
Crystal System	Monoclinic
Space group	P2(1)/n (No. 14)
a, b, c	8.8807(2) Å 10.0998(2) Å 11.4354(2) Å
alpha, beta, gamma	90° 109.6879(12)° 90°
V	965.72(3) Å ³
Z	4
D(calc)	1.315 g/cm ³
$\mu(X)$	0.000 mm ⁻¹
F(000)	408
Data Collection	
Temperature	20 K
Radiation	X 1.30800 Å
Theta Min-Max	4.7°, 58.9°
Dataset	-11: 11 ; -12: 13 ; -14: 7
Tot., Uniq. Data, R(int)	2980, 2225, 0.041
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	2176
Refinement	
Nref, Npar	2225, 245
R, wR2, S	0.0385, 0.0948, 1.23
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Å ³]	-0.94, 0.86

Tabelle S2 – Kristall-Daten und Details der Strukturbestimmung für: Verbindung **4**

Crystal Data	
Formula	C ₁₀ H ₁₂ N ₂ O
Crystal System	Monoclinic
Space group	P2(1)/n (No. 14)
a, b, c	5.5867(7) Å 23.077(3) Å 7.6273(10) Å
alpha, beta, gamma	90° 108.947(2)° 90°
V	930.1(2) Å ³
Z	4
D(calc)	1.258 g/cm ³
μ(MoKa)	0.084 mm ⁻¹
F(000)	376
Data Collection	
Temperature	173 K
Radiation	MoKa 0.71073 Å
Theta Min-Max	1.8°, 29.2°
Dataset	-7: 1 ; -18: 30 ; -9: 10
Tot., Uniq. Data, R(int)	4146, 2179, 0.033
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	1268
Refinement	
Nref, Npar	2179, 157
R, wR2, S	0.0456, 0.1147, 0.98
w = 1/[σ ² (Fo ²)+(0.0544P) ²]	where P=(Fo ² +2Fc ²)/3
Max. and Av. Shift/Error	0.17, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/ Å ³]	-0.16, 0.19

Tabelle S3 – Kristall-Daten und Details der Strukturbestimmung für: Verbindung **5**

Crystal Data	
Formula	C15 H19 N3 O2
Crystal System	Orthorhombic
Space group	Pnma (No. 62)
a, b, c	12.3090(6) Å 20.4322(9) Å 5.8301(2) Å
V	1466.27(11) Å ³
Z	4
D(obs), D(calc)	0.000 g/cm ³ , 1.238 g/cm ³
μ(MoKa)	0.084 mm ⁻¹
F(000)	584
Data Collection	
Temperature	143 K
Radiation	MoKa 0.71073 Å
Theta Min-Max	3.5°, 26.3°
Dataset	-15: 15 ; -25: 25 ; -5: 7
Tot., Uniq. Data, R(int)	9261, 1525, 0.037
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	1301
Refinement	
Nref, Npar	1525, 133
R, wR, S	0.0397, 0.1010, 1.08
w = 1/[σ ² (Fo ²)+(0.0794P) ² +2.5438P]	where P=(Fo ² +2Fc ²)/3
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. resd. dens. [e/ Å ³]	-0.17, 0.14

Tabelle S4 – Kristall-Daten und Details der Strukturbestimmung für: Verbindung **10**

Crystal Data		
Formula	C ₉ H ₈ N ₂ O	
Crystal System	Orthorhombic	
Space group	P212121 (No. 19)	
a, b, c	5.7073(13) Å	9.719(2) Å 14.589(3) Å
V	809.2(3) Å ³	
Z	4	
D(calc)	1.315 g/cm ³	
μ(MoKa)	0.089 mm ⁻¹	
F(000)	336	
Data Collection		
Temperature	173 K	
Radiation	MoKa	0.71073 Å
Theta Min-Max	2.5°, 29.3°	
Dataset	-7: 7 ; -12: 10 ; -19: 3	
Tot., Uniq. Data, R(int)	3489, 1753, 0.032	
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	1287	
Refinement		
Nref, Npar	1753, 141	
R, wR2, S	0.0395, 0.0901, 0.95	
w = 1/[σ ² (Fo ²)+(0.0466P) ²]	where P=(Fo ² +2Fc ²)/3	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00	
Flack x	0.00(0)	
Min. and Max. Resd. Dens. [e/ Å ³]	-0.17, 0.18	

Tabelle S5 – Kristall-Daten und Details der Strukturbestimmung für: Verbindung **13a**

Crystal Data	
Formula	C ₁₁ H ₉ N ₅
Crystal System	Orthorhombic
Space group	Pna21 cab (No. 33)
a, b, c	5.5452(2) Å 8.0465(3) Å 22.1481(9) Å
V	988.24(7) Å ³
Z	4
D(obs), D(calc)	0.000 g/cm ³ , 1.420 g/cm ³
μ(MoKa)	0.093 mm ⁻¹
F(000)	440
Data Collection	
Temperature	143 K
Radiation	MoKa 0.71073 Å
Theta Min-Max	2.7°, 25.4°
Dataset	-4: 6 ; -9: 9 ; -26: 26
Tot., Uniq. Data, R(int)	5585, 1665, 0.040
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	1542
Refinement	
Nref, Npar	1665, 181
R, wR, S	0.0367, 0.0755, 1.11
w = 1/[σ ² (Fo ²)+(0.0346P) ² +0.13P]	where P=(Fo ² +2Fc ²)/3
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. resd. dens. [e/Å ³]	-0.20, 0.16

Tabelle S6 – Kristall-Daten und Details der Strukturbestimmung für: Verbindung **14**

Crystal Data		
Formula	C ₄₀ H ₄₀ N ₁₂ O	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
a, b, c	15.3449(19) Å	9.6588(12) Å 26.538(3) Å
alpha, beta, gamma	90° 106.190(2)° 90°	
V	3777.3(8) Å ³	
Z	4	
D(obs), D(calc)	1.239 g/cm ³	
μ(MoKa)	0.080 mm ⁻¹	
F(000)	1488	
Data Collection		
Temperature	173(2) K	
Radiation	MoKa	0.71073 Å
Theta Min-Max	1.60 to 29.47°	
Dataset	-21: 17 ; -8: 12 ; -5: 36	
Tot., Uniq. Data, R(int)	15397, 8163, 0.1148	
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	2339	
Refinement		
Nref, Npar	8163, 630	
R, wR, S	0.0684, 0.1080, 0.87	
w = 1/[σ ² (Fo ²)+(0.0488P) ² +0.0000P]	where P=(Fo ² +2Fc ²)/3	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00	
Min. and Max. resd. dens. [e/Å ³]	-0.190, 0.215	

Tabelle S7 – Kristall-Daten und Details der Strukturbestimmung für: Verbindung **25a**

Crystal Data	
Formula	C14 H17 N3
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2(1)/c
a, b, c	17.355(3) Å 5.8802(10) Å 12.395(2) Å
alpha, beta, gamma	90° 102.620(4)° 90°
V	1234.3(4) Å ³
Z	4
D(obs), D(calc)	1.223 g/cm ³
μ(MoKa)	0.075mm ⁻¹
F(000)	488
Data Collection	
Temperature	173(2) K
Radiation	MoKa 0.71073 Å
Theta Min-Max	1.20 to 29.13°
Dataset	-23: 23 ; -8: 1 ; -16: 12
Tot., Uniq. Data, R(int)	5331, 2487, 0.0280
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	1683
Refinement	
Nref, Npar	2487, 222
R, wR, S	0.0448, 0.1215, 0.87
w = 1/[σ ² (Fo ²)+(0.0933P) ² +0.0000P]	where P=(Fo ² +2Fc ²)/3
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. resd. dens. [e/Å ³]	-0.275, 0.241

Tabelle S8 – Kristall-Daten und Details der Strukturbestimmung für: Verbindung **26c^(III)**

Crystal Data	
Formula	2(C ₅₆ H ₄₂ Cu ₂ N ₁₂), H ₄ O ₄ , 4(F ₆ P)
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
a, b, c	12.4970(15) Å 15.2955(18) Å 16.284(2) Å
alpha, beta, gamma	74.379(3)° 73.576(3)° 72.192(3)°
V	2785.1(6) Å ³
Z	1
D(calc)	1.591g/cm ³
μ(MoKα)	0.917mm ⁻¹
F(000)	1352
Data Collection	
Temperature	293 K
Radiation	MoKα 0.71073 Å
Theta Min-Max	1.3°, 31.0°
Dataset	-16: 17 ; -15: 22 ; -22: 23
Tot., Uniq. Data, R(int)	22016, 15439, 0.144
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	3664
Refinement	
Nref, Npar	15439, 777
R, wR2, S	0.0790, 0.2161, 0.84
w = 1/[σ ² (Fo ²)+(0.0585P) ²]	where P=(Fo ² +2Fc ²)/3
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/ Å ³]	-0.82, 0.71

Tabelle S9 – Kristall-Daten und Details der Strukturbestimmung für: Verbindung **41c^(II)**

Crystal Data	
Formula	C40 H38 CU2 N12 O4 2+, P F6 1-, PF6 1-
Crystal System	Monoclinic
Space group	P21/c (No. 14)
a, b, c	10.8057(8) Å 21.792(2) Å 10.6351(6) Å
alpha, beta, gamma	90° 111.865(7)° 90°
V	2324.2(3) Å ³
Z	2
D(calc)	1.669 g/cm ³
μ(MoKa)	1.088 mm ⁻¹
F(000)	1180
Data Collection	
Temperature	173 K
Radiation	MoKa 0.71073 Å
Theta Min-Max	2.0°, 25.6°
Dataset	-13: 13 ; -26: 26 ; -11: 11
Tot., Uniq. Data, R(int)	15858, 4119, 0.034
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	3397
Refinement	
Nref, Npar	4119, 401
R, wR2, S	0.0311, 0.0778, 1.08
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/ Å ³]	-0.27, 0.67

Tabelle S10 – Kristall-Daten und Details der Strukturbestimmung für: Verbindung **42**

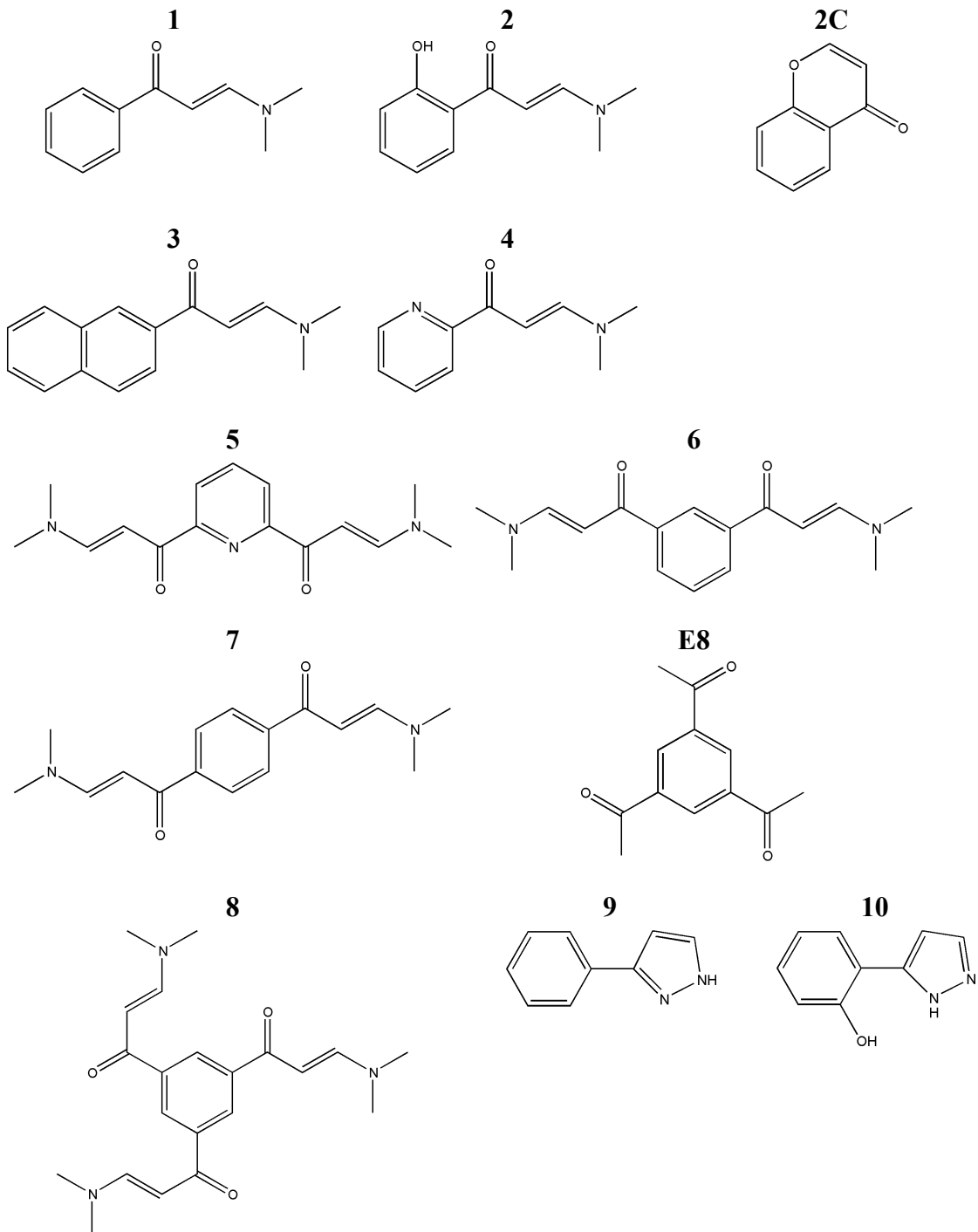
Crystal Data	
Formula	C ₂₁ H ₂₇ N ₃ O ₃ , 3(H ₂ O)
Crystal System	Triclinic
Space group	P-1 (No. 2)
a, b, c	7.6162(7) Å 9.6494(9) Å 15.1061(15) Å
alpha, beta, gamma	95.441(2)° 92.512(2)° 96.748(2)°
V	1095.82(18) Å ³
Z	2
D(calc)	1.283 g/cm ³
μ(MoKa)	0.094 mm ⁻¹
F(000)	456
Data Collection	
Temperature	173 K
Radiation	MoKa 0.71073 Å
Theta Min-Max	2.1°, 30.9°
Dataset	-11: 10 ; -13: 13 ; -20: 21
Tot., Uniq. Data, R(int)	12876, 6182, 0.023
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	4181
Refinement	
Nref, Npar	6182, 411
R, wR2, S	0.0460, 0.1429, 1.02
w = 1/[σ ² (Fo ²)+(0.0827P) ² +0.0645P]	where P=(Fo ² +2Fc ²)/3
Max. and Av. Shift/Error	0.19, 0.01
Min. and Max. Resd. Dens. [e/ Å ³]	-0.22, 0.35

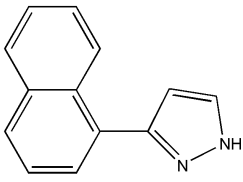
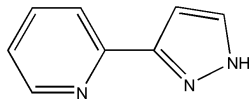
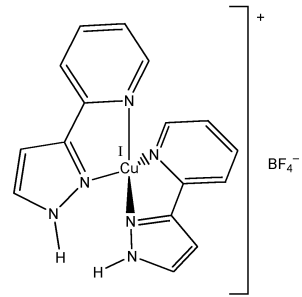
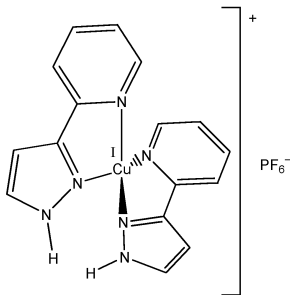
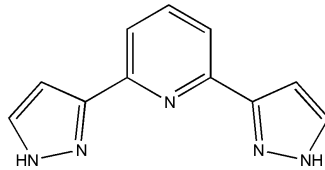
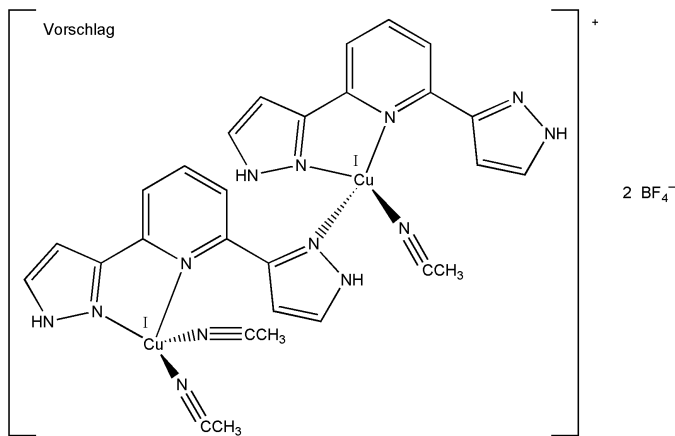
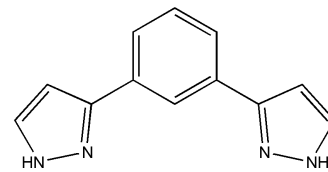
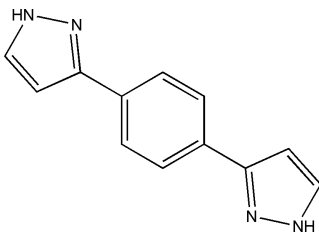
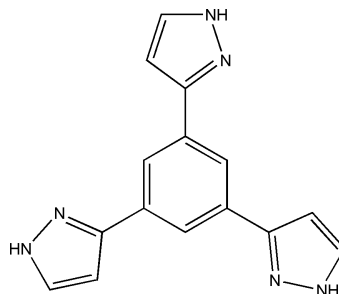
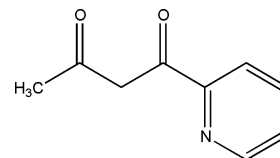
Tabelle S11 – Kristall-Daten und Details der Strukturbestimmung für: Verbindung **43**

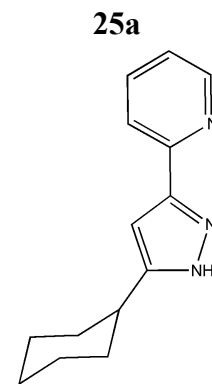
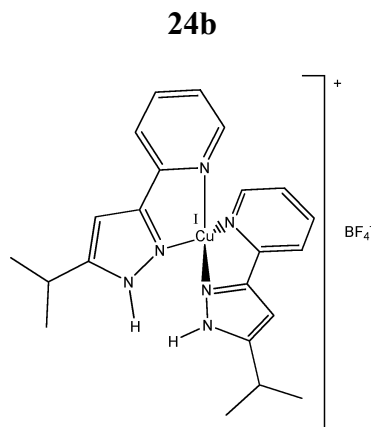
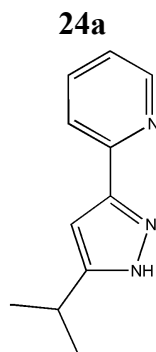
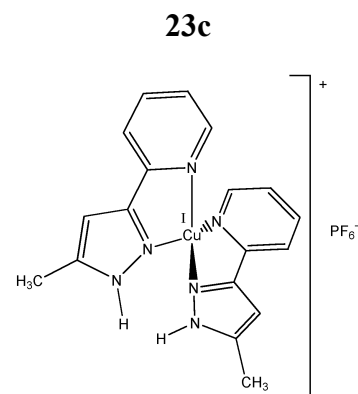
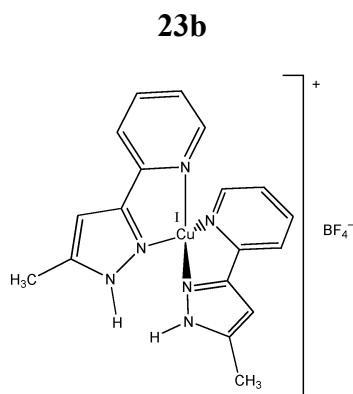
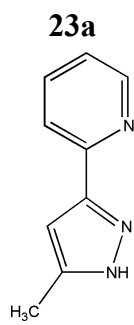
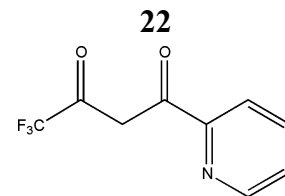
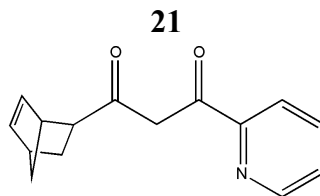
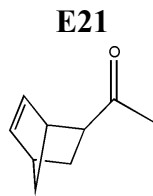
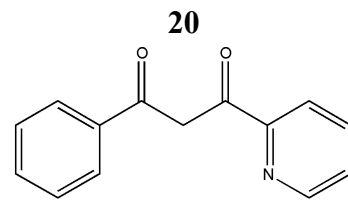
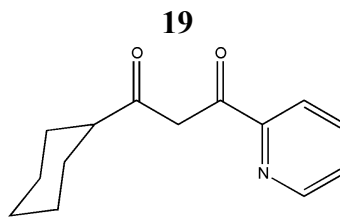
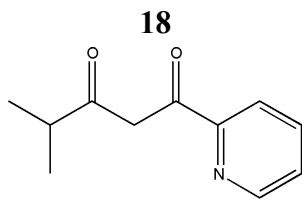
Crystal Data	
Formula	C ₂₁ H ₂₇ N ₃ O ₃ , C ₆ H ₆ O ₂
Crystal System	Monoclinic
Space group	C2/c (No. 15)
a, b, c	24.2378(3) Å 14.4836(3) Å 14.7336(3) Å
alpha, beta, gamma	90° 105.5120(10)° 90°
V	4983.84(16) Å ³
Z	8
D(calc)	1.278 g/cm ³
μ(MoKa)	0.089 mm ⁻¹
F(000)	2048
Data Collection	
Temperature	173 K
Radiation	MoKa 0.71073 Å
Theta Min-Max	1.6°, 25.6°
Dataset	-22: 29 ; -17: 17 ; -17: 16
Tot., Uniq. Data, R(int)	11656, 4684, 0.024
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	4265
Refinement	
Nref, Npar	4684, 448
R, wR2, S	0.0379, 0.1067, 1.04
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/ Å ³]	-0.19, 0.25

Tabelle S12 – Kristall-Daten und Details der Strukturbestimmung für: Verbindung **44**

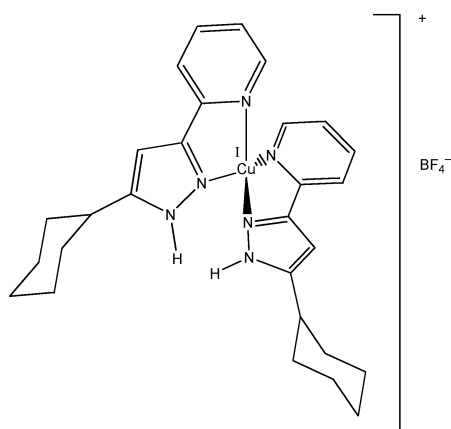
Crystal Data		
Formula	C ₂₁ H ₂₇ N ₃ O ₃ , C ₁₂ H ₁₀ O ₂	
Crystal System	Triclinic	
Space group	P-1	(No. 2)
a, b, c	9.2170(10) Å	11.838(2) Å 14.343(2) Å
alpha, beta, gamma	99.16(2)°	108.04(2)° 92.20(2)°
V	1462.6(4) Å ³	
Z	2	
D(calc)	1.262 g/cm ³	
μ(MoKa)	0.085 mm ⁻¹	
F(000)	592	
Data Collection		
Temperature	223 K	
Radiation	MoKa	0.71073 Å
Theta Min-Max	2.1°, 25.7°	
Dataset	-11: 11 ; -14: 14 ; -17: 17	
Tot., Uniq. Data, R(int)	20191, 5181, 0.039	
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	4076	
Refinement		
Nref, Npar	5181, 528	
R, wR2, S	0.0366, 0.1029, 1.03	
w = 1/[σ ² (Fo ²)+(0.0637P) ² +0.1266P]	where P=(Fo ² +2Fc ²)/3	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00	
Min. and Max. Resd. Dens. [e/ Å ³]	-0.15, 0.20	

Anhang II – Verbindungsübersicht**Nummerierung der genannten Verbindungen**

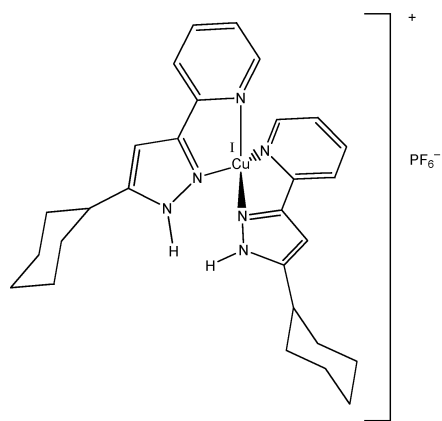
11**12a****12b****12c****13a****13b****14****15****16****17**



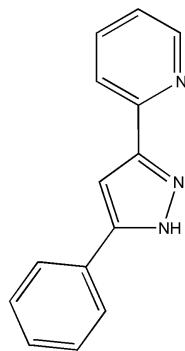
25b



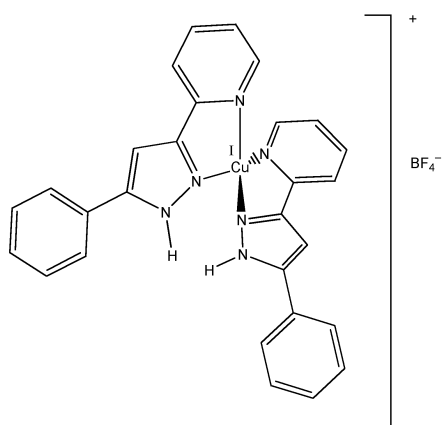
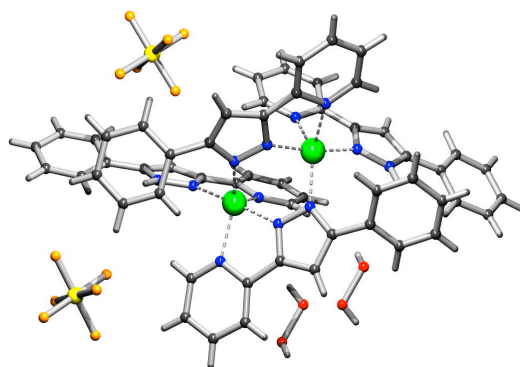
25c



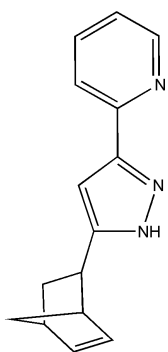
26a



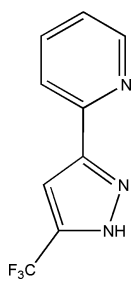
26b

26c^(II)

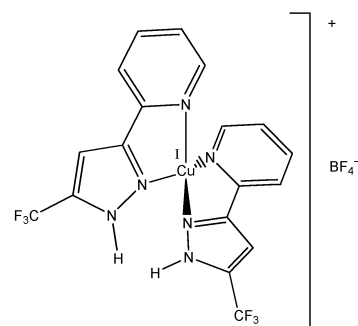
27



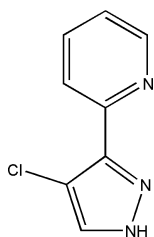
28a



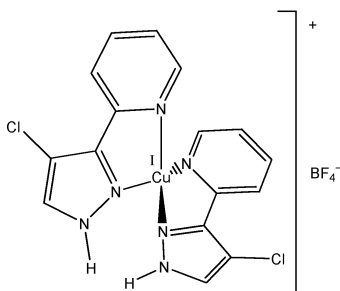
28b



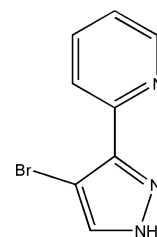
29a



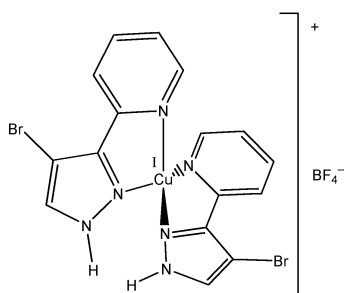
29b



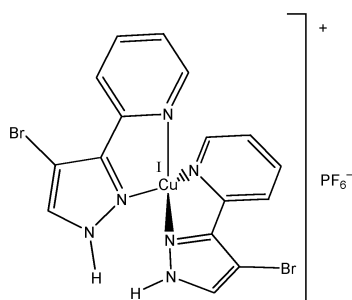
30a



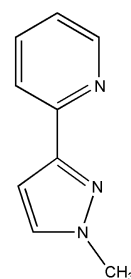
30b



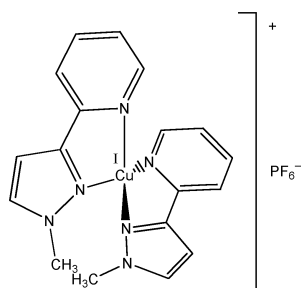
30c



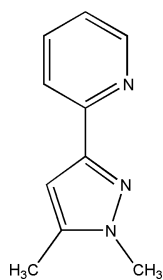
31a



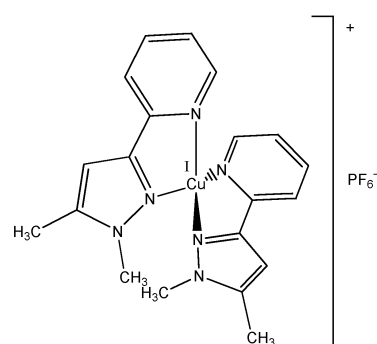
31c

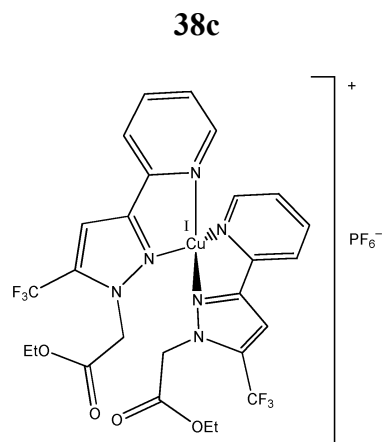
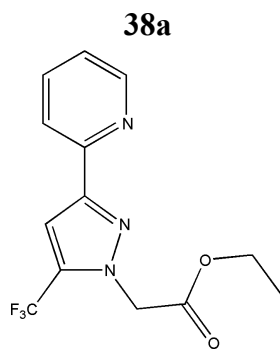
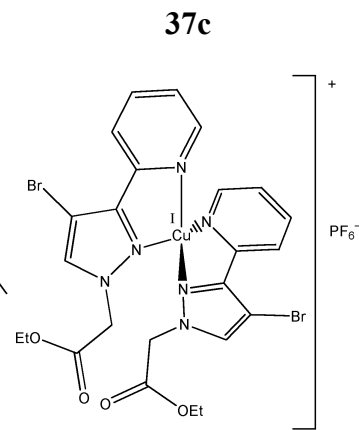
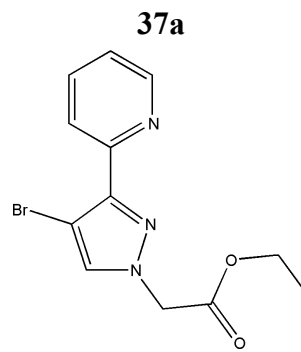
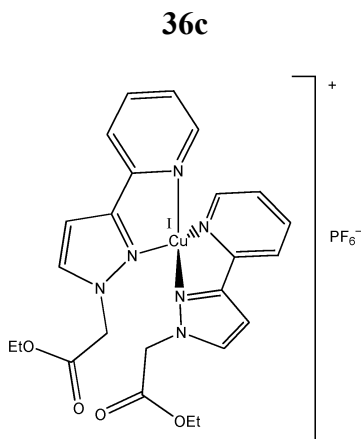
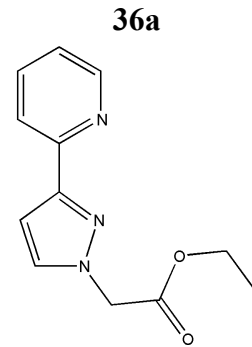
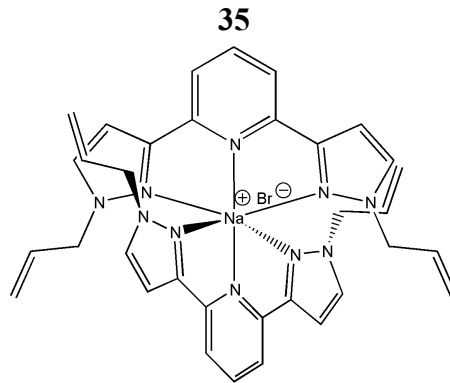
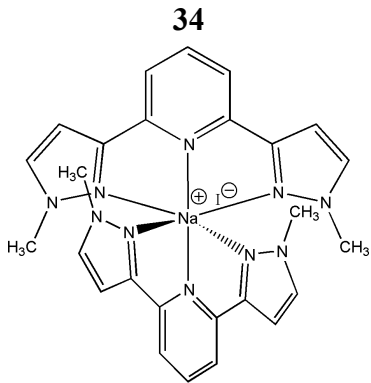
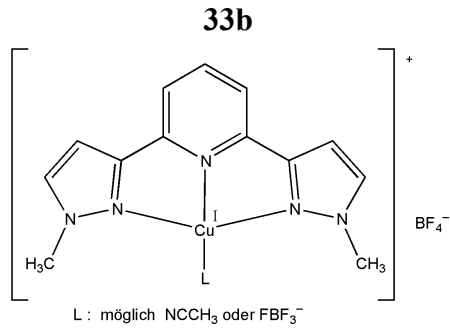
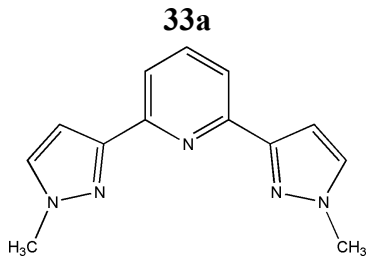


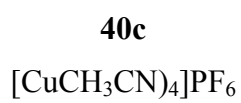
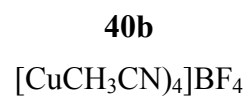
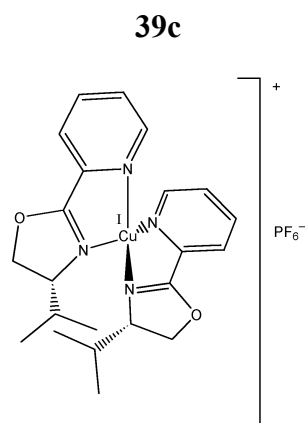
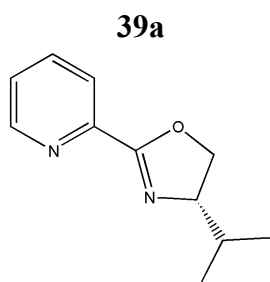
32a



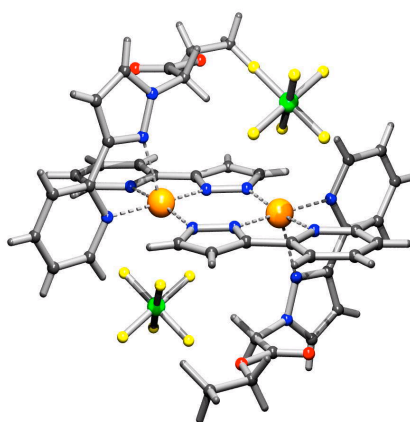
32c



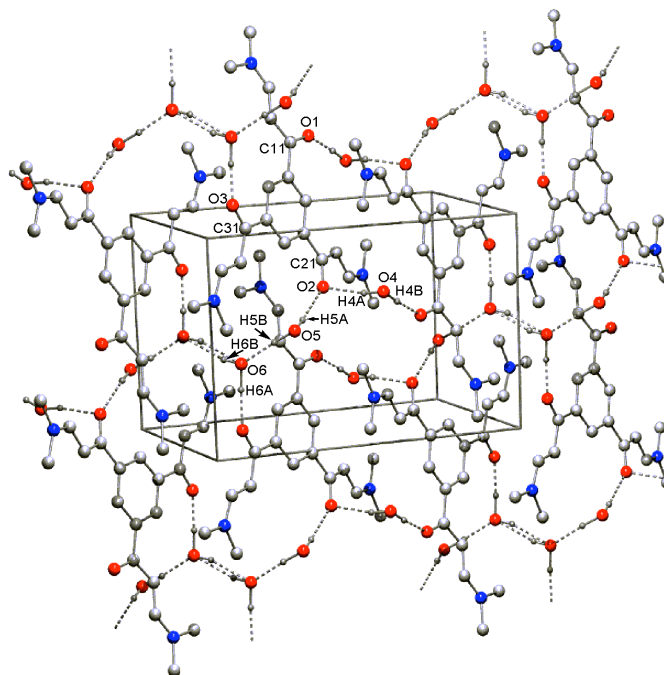




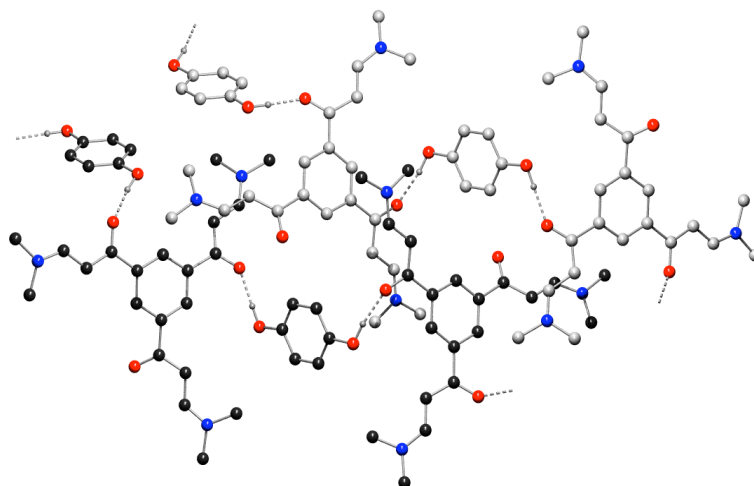
41c^(II)



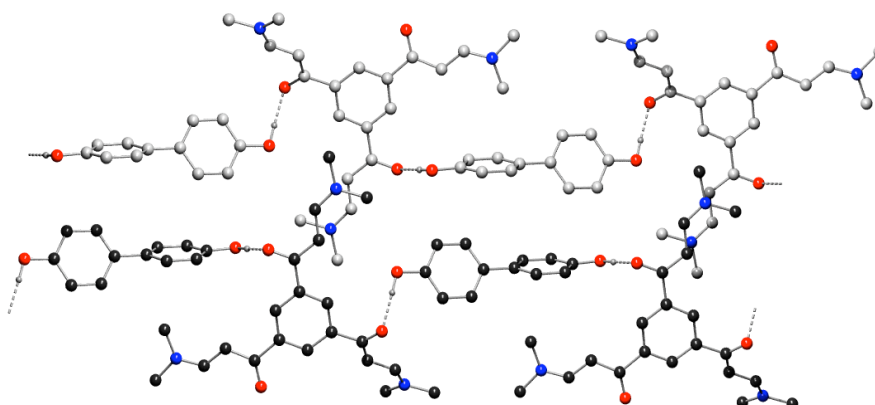
42



43



44



Abkürzungen: **a** für Liganden, **b** für BF_4 -Salze, **c** für PF_6 -Salze, **C** für Chromon, **E** für Edukt

8 Literaturverzeichnis

Kapitel 1

- [1] T. Kretschmer, J. Kohlhoff (Hrsg.), *Neue Wirkstoffe – Überblick und Trends*, Springer Heidelberg **1995**, S. 37 ff..
- [2] Broschüre der Fraunhofer Gesellschaft zum Fachthema Werkstoffe; 50 Jahre Fraunhofer-Forschung **1999**.
- [3] Werkstoffe mit Zukunft, Kunststoff – Schrittmacher des Fortschritts, BASF **1999**, <http://www.basf.de/de/produkte/kstoffe/kstoffe/zukunft/schritt.htm>.
- [4] *Kunststoff Taschenbuch*, Saechtling, 23. Aufl. Hanser München **1986**, S.32.
- [5] ICI-Verfahren, **DP. 836.711 ICI**.
- [6] a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 426 und 541; b) G. Natta, *J. Polym. Sci.* **1955**, *16*, 143; c) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moragli, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1708; d) G. Natta, *Angew. Chem.* **1956**, *68*, 393.
- [7] a) G. Parshall, *Homogeneous Catalysis*, Wiley-Interscience New York **1980**, S. 48; b) *Römppl Lexikon* Hrsg. J. Falbe, M. Regitz, Bd. 4, M – Pk, 10. Aufl. Thieme Stuttgart **1998**.
- [8] a) F. R. W. P. Wild, L. Zsolani, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233; b) F. R. W. P. Wild, M. Wasiucioneck, G. Huttner, H.-H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *288*, 63.
- [9] H.-G. Elias, *Polymere – Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, Heidelberg Hüthig & Wepf **1996**.
- [10] a) J. Franck, E. Rabinowitch, *Trans. Faraday. Soc.* **1934**, *30*, 120; b) E. Rabinowitch, W. C. Wood, *Trans. Faraday Soc.* **1936**, *32*, 1381; c) E. Rabinowitch, *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 1225.
- [11] a) D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 489; b) D. P. Curran, in: *Comprehensive Organic Synthesis*, Eds. B. M. Trost, I. Fleming, Pergamon Oxford **1991**, Vol. 4, S. 715.
- [12] a) K. Matyjaszewski, J.-S. Wang, US Patent No. **5,763,548**; b) J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614; c) D. A. Shipp, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2948.

- [13] K. Matyjaszewski, J.-S. Wang, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901.
- [14] J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7697.
- [15] W. S. Knowles, R. Noyori, K. B. Sharpless
<http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2001/illpres/index.html>
- [16] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry Concepts and Perspectives*, Wiley-VCH Weinheim, **1995**, Kap. 1.
- [17] I. Higler, P. Timmerman, W. Verboom, D.N. Reinhoudt, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 2689.
- [18] C. A. Schalley, K. Beizai, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 465.
- [19] H. Kihara, T. Kato, T. Uryu, J. M. J. Fréchet, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 961.
- [20] O. Kahn, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 647.
- [21] L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jones II, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **1996**, *271*, 1705.
- [22] P. J. A. Kenis, E. G. Kerver, B. H. M. Snellink-Ruël, G. J. van Hummel, S. Harkem, M. C. Flipse, R. H. Woudenberg, J. F. J. Engbersen, D. N. Reinhoudt, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1089.

Kapitel 2

- [1] R. R. Gupta, M. Kumar, V. Gupta, *Heterocyclic chemistry II*, Berlin Springer **1999**, Kap. 1.
- [2] S. Trofimenko, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 943.
- [3] S. Guo, F. Peters, F. Fabrizi de Biani, J. W. Bats, E. Herdtweck, P. Zanello, M. Wagner, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4928.
- [4] C. W. Eigenbrot, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 1553.
- [5] a) I. A. Guzei, A. G. Baboul, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, H. B. Schlegel, C. H. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3387; b) I. A. Guzei, G. P. A. Yap, C. H. Winter, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1738.
- [6] A. R. Katritzky, C. W. Rees, *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Pergamon, Oxford, **1984**, Vol.5.
- [7] a) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 448; b) PCT Int. Appl. **WO 200168726**.

- [8] K. Kirschke, *1H-Pyrazole* in: *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), Hrsg. K. H. Büchel, J. Falbe, H. Hagemann, M. Hanack, D. Klamann, R. Kreher, H. Kropf, M. Regitz, E. Schaumann, Bd. E 8b – Heterene III/2, Hrsg. E. Schaumann, Erweiterungs- und Folgebände der 4. Aufl., Thieme, Stuttgart **1994**, S. 399 ff..
- [9] H. Brunner, T. Scheck, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 701.
- [10] a) R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4945; b) R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, A. Humera, L. Baldisera, L. Laberge, L. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 26, 279.
- [11] A. de la Hoz, A. Díaz-Ortiz, A. Moreno, F. Langa, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3659.
- [12] I. Bytschkov, S. Doye, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 4411.
- [13] P. Mingos, D. Michael, D. R. Baghurst, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, 2, 1.
- [14] H. Hänsel, W. Neumann; *Physik – Moleküle und Festkörper*, Spektrum-Verlag **2000**, S. 49 ff..
- [15] W. W. Lukens, P. T. Matsunaga, R. A. Andersen, *Organometallics* **1998**, 17, 5240.
- [16] A.-K. Pleier, H. Glas, M. Grosche, P. Sirsch, Werner R. Thiel, *Synthesis* **2001**, 55.
- [17] G. P. Ellis In: *The Chemistry of Heterocyclic Compounds: Chromenes, Chromanones and Chromenones*; A. Weissberger, E. C. Taylor, Wiley **1977**, Vol. 31, S. 455.
- [18] G. Maerker, F.H. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 2745.
- [19] M. Heinisch, W. Holzer, C. Obala, *Monatshefte Chemie* **1988**, 119, 253.
- [20] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, M. Heller, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3373.
- [21] A. R. Katritzky, P. Lue, K. Akutagawa, *Tetrahedron* **1989**, 45, 4253.
- [22] W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 696.
- [23] T. Mukaiyama, K. Watanabe, I. Shiina, *Chem. Lett.* **1995**, 1, 1.
- [24] R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley New York, **1994**.
- [25] B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögel, C.-H. Wong, *Immobilization* in: *Catalysis from A to Z – A Concise Encyclopedia*, Wiley-VCH Weinheim **2000**, S. 301.
- [26] a) *Römpf Lexikon* Hrsg. J. Falbe, M. Regitz, Bd. 4, M – Pk, 10. Aufl. Thieme Stuttgart **1998**; b) T. Eicher, S. Hauptmann, *Chemie der Heterocyclen*, Thieme Stuttgart **1994**, Kap. 5.24.
- [27] a) H. Brunner und U. Obermann, *Chem. Ber.* **1989**, 122, 499; b) H. Brunner, R. Störiko and B. Nuber, *Tetrahedron Asymmetry* **1998**, 9, 407; c) H. Brunner, C. Henrichs, *Tetrahedron Asymmetry* **1995**, 6, 653.
- [28] N. End, L. Macko, M. Zehnder, A. Pfaltz, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 818,

- [29] D. L. Davies, J. Fawcett, S. A. Garratt, D. R. Russell, *Organometallics* **2001**, *20*, 3029.
- [30] a) E. Macedo, C. Moberg, *Tetrahedron Asymmetry* **1995**, *6*, 549; b) M. Schinnerl, M. Seitz, A. Kaiser, O. Reiser, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 4259.
- [31] a) P. Braunstein, F. Naud, A. Pfaltz, S. J. Rettig, *Organometallics* **2000**, *19*, 2676; b) M. I. Burguete, J. M. Fraile, J. I. García, E. García-Verdugo, S. V. Luis, J. A. Mayoral, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3905.
- [32] a) G. J. Dawson, C. G. Frost, C. J. Martin, J. M. J. Williams, S. J. Coote, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 7793; b) C. G. Frost, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2015; c) G. J. Dawson, C. G. Frost, J. M. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 3149; d) G. Cheluci, S. Medici, A. Saba, *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, *8*, 3183.
- [33] G. W. Muller, *CHEMTECH* **1997**, 21.
- [34] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1559.
- [35] I. Shio, S. Nakamori, *Fermentation Process Development of Industrial Organisms*, Marcel Dekker, New York, **1989**.
- [36] S. Kotha, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 3639.
- [37] a) E. L. Eliel and S. H. Wilen, *Stereochemistry of Organic Compounds*, Wiley New York, **1994**; b) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley New York, **1994**; c) H. Brunner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, *47*, 967; d) I. Ojima, *Catalytic asymmetric synthesis*, Wiley-VCH New York **1993**; e) P. Besse, H. Veschambre, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 8885; f) W. S. Knowles, R. Noyori, K. B. Sharpless <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2001/illpres/index.html>.
- [38] A. Gannis, K. Sandhoff, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 220.
- [39] C. Bolm, K. Weickhardt, M. Zehnder, T. Ranff, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1173.

Kapitel 3

- [1] B. J. Hathaway in: *Comprehensive coordination Chemistry*, Eds. G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, Vol. 5, *Late Transition Elements*, Chapter 53.
- [2] a) N. Kitajima, Y. Morooka, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 737; b) J. Lange, H. Elias, H. Paulus, J. Müller, U. Weser, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3342; c) L. J. C. Jeucken, P. van Vliet, M. P. Verbeet, R. Camba, J. P. McEvoy, F. A. Armstrong, G. W. Canters, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12186; d) S. Itoh, H. Nakao, L. M. Berreau, T. Kondo, M. Komatsu, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2890; e) M. Berreau, S. Mahapatra, J. A. Halfen, V. G. Young, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 6339.
- [3] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner, Stuttgart **1990**, Kap. 17.7.
- [4] T. E. Müller, A.-K. Pleier, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 4583.
- [5] a) U. S. Schubert, C. Eschbaumer, M. Heller, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3373; b) K. Matyjaszewski, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 3095.
- [6] .K. Matyjaszewski, J.-S. Wang, US-Patent No. **5,763,548**.
- [7] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* Vol 19. *Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Syntheses*, Wiley Interscience **1979**, 90.
- [8] A. T. Levy, M. M. Olmstead, T. E. Patten, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1628.
- [9] P. Brandt, M. Sodergren, P. G. Andersson, P.-O. Norrby, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8013.
- [10] M. I. Burguete, J. M. Fraile, J. I. García, E. García-Verdugo, S. V. Luis, J. A. Mayoral, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3905
- [11] W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 696.
- [12] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter Berlin, **1995**, S. 533.

Kapitel 4

- [1] H.-G. Elias, *Polymere – Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, Heidelberg Hüthig & Wepf **1996**.
- [2] a) *Stereochemistry of Organic Compounds*, E. L. Eliel and S. H. Wilen, Wiley New York, **1994**; b) *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, R. Noyori, Wiley New York, **1994**; c) H. Brunner, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1999**, *47*, 967; d) *Catalytic asymmetric synthesis*, I. Ojima, Wiley-VCH New York **1993**; e) P. Besse, H. Veschambre, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 8885; f) W. S. Knowles, R. Noyori, K. B. Sharpless <http://www.nobel.se/chemistry/laureates/2001/illpres/index.html>.
- [3] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689.
- [4] P. A. Cameron, V. C. Gibson, D. J. Irvine, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2225.
- [5] V. C. Gibson, R. O'Reilly, W. Reed, **WO 01/68726**.
- [6] W. Wang, D. Yan, C. Detrembleur, P. Lecomte, R. Jérôme, *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 439.
- [7] N. R. Cameron, A. J. Reid, P. Span, S. A. F. Bon, J. J. G. Steven van Es, A. L. German, *Macromolec. Rapid Phys.* **2000**, *201*, 2510.
- [8] C. Spindler, Dissertation, TU München **2000**
- [9] D. Mousko, TUM, persönliche Mitteilung
- [10] C. Spindler, TUM, persönliche Mitteilung
- [11] a) J. Qiu, K. Matyjaszewski, L. Thouin, C. Armatore, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1625; b) T. E. Patten, J. Xia, T. Abernathyl, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 901; c) K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, N. E. McDermott, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8161; d) M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.

Kapitel 5

- [1] P. Karlson, D. Doenecke, J. Koolman, *Kurzes Lehrbuch der Biochemie für Mediziner und Naturwissenschaftler*, 14. Aufl. Thieme Stuttgart **1994**, Kap. 8.
- [2] D. N. Reinhoudt, J. F. Stoddart, R. Ungaro, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1349.
- [3] a) J. R. Fredericks, A. D. Hamilton, in: *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Eds. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, Vol. 9, *Templating, selfassembly, and self-organization*, Eds. J.-P. Sauvage, M. W. Hosseini, Pergamon Oxford **1996**, Chapter 16; b) D. C. Sherrington, K. A. Taskinen, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 83; c) R. P. R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. B. Folmer, J. H. K. K. Hirschberg, R. F. M. Lange, J. K. L. Lowe, E. W. Meijer, *Science* **1997**, *278*, 1601.
- [4] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, C. T. Seto, *Science* **1991**, *154*, 1312.
- [5] Y. Gu, T. Kar, S. Scheiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9411.
- [6] a) G. R. Desiraju, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 441; b) G. R. Desiraju, J. R. Fredericks, A. D. Hamilton, in: *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Eds. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, Vol. 6, *Solid-State Supramolecular Chemistry: Crystal Engineering*, Eds. D. D. MacNicol, F. Toda, R. Bishop, Pergamon Oxford **1996**, Chapter 1.
- [7] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50.
- [8] L. J. Prins, D. N. Reinhoudt, P. Timmermann, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2446.
- [9] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry – Concepts and perspectives*, VCH Weinheim, **1995**; b) J. R. Barjovanu, J. A. Massey, M. A. Winnik, I. Manners, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4020.
- [10] a) D. A. Belle, E. V. Anslyn, in: *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Eds. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, Vol. 2, *Hydrogen-bonding Open-chain Catalytic Systems*, Ed. F. Vögtle, Pergamon Oxford **1996**, Chapter 14.
- [11] S. J. Geib, C. Vincent, E. Fan, A. D. Hamilton, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 392.
- [12] H. Fenniri, P. Mathivanan, K. L. Vidale, D. M. Sherman, K. Hallenga, K. V. Wood, J. G. Stowell, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3854.
- [13] Y. Ducharme, J. D. Wuest, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5787.

- [14] M. Gallant, M. T. P. Viet, J. D. Wuest, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 721.
- [15] a) J. K. M. Sanders, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1378; b) A. J. Kirby, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 770
- [16] *Catalysis from A to Z – A Concise Encyclopedia*, Eds. B. Cornils, W. A. Herrmann, R. Schlögel, C.-H. Wong, Wiley-VCH, Weinheim **2000**.
- [17] Z. Clyde-Watson, A. Vidal-Ferran, L. J. Twyman, C. J. Walter, D. W. J. McCallien, S. Fanni, N. Bampos, R. S. Wylie, J. K. M. Sanders, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 493.
- [18] *Supramolekulare Chemie*, F. Vögtle, Teubner Stuttgart **1989**, Kap. 8.
- [19] a) T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8533; b) T. Kato, *Supramol. Sci.* **1996**, *3*, 53.
- [20] C. Tschierske, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2547.
- [21] C. A. Schalley, K. Beizai, F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 465.
- [22] J. C. Lockhart, in: *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Eds. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, Vol. 1, *Molecular Recognition: Receptors for Cationic Guests*, Ed. G. Gokel, Pergamon Oxford **1996**, Chapter 16.
- [23] O. Kahn, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 647.
- [24] A. E. Kaifer, S. Mendoza, in: *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Eds. J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNicol, F. Vögtle, J.-M. Lehn, Vol. 1, *Molecular Recognition: Receptors for Cationic Guests*, Ed. G. Gokel, Pergamon Oxford **1996**, Chapter 19.
- [25] G. de Santis, L. Fabrizzi, M. Licchelli, P. Pallavicini, A. Perotti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2108.
- [26] B. Odell, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1547.
- [27] J. Elguero in: *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Eds. A. R. Katritzky, C. W. Rees, Vol. 2, Pergamon Press Oxford 1995, Chapter 3.01.
- [28] M. Barz, Dissertation, TU München, **1996**.
- [29] A.-K. Pleier, E. Herdtweck, S. A. Mason, W. R. Thiel, *Chem. Eur. J.* eingereicht.
- [30] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl. Thieme Stuttgart **1991**, S. 43.

- [31] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford **1997**.
- [32] P. G. Davies, N. Veldman, D. M. Grove, A. L. Spek, B. T. Lutz, G. Van Koten, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2078.
- [33] S. G. Kazarian, P. A. Hamley, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9069.

Kapitel 7

- [1] A. B. Pangborn, M. A. Giardello, R. H. Grubbs, R. K. Rosen, F. J. Timmers, *Organometallics* **1996**, *15*, 1518.
- [2] H. E. Gottlieb, V. Kolyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512.
- [3] Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA, **1998**.
- [4] P. McArdle, *J. Appl. Cryst.* **1996**, *29*, 306.
- [5] G. M. Sheldrick, SADABS V2.01, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, Universität Göttingen, Deutschland, **2000**.
- [6] G. M. Sheldrick, SADABS V2.01, Program for Crystal Structure Analyses (Release 97-2), Universität Göttingen, Deutschland, **2000**.
- [7] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115.
- [8] L. Zsolani, G. Huttner, Universität Heidelberg, Germany, **1994**.
- [9] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Universität Utrecht, Utrecht, Niederlande **1999**.
- [10] P. van der Sluis, A. L. Spek, *Acta Cryst.* **1990**, *A46*, 194.
- [11] R. L. Frank, R. H. Varland, *Org. Syntheses*, *27*, 91.
- [12] T. Mukaiyama, K. Watanabe, I. Shiina, *Chem. Lett.* **1995**, *1*, 1.
- [13] A.-K. Pleier, H. Glas, M. Grosche, P. Sirsch, Werner R. Thiel, *Synthesis* **2001**, 55.
- [14] W. R. Thiel, J. Eppinger, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 696.
- [15] C. Bolm, K. Weickhardt, M. Zehnder, T. Ranff, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 1173.
- [16] B. J. Hathaway, D. G. Holah, J. D. Postlethwaite, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3215.

Danke

Dank an die Chemnitzer

Gedankt sei den Mitgliedern der AG Lang für eine tolle Arbeitsatmosphäre und stete Hilfsbereitschaft sowie für die täglichen Mittagspausen inklusive der Hänseleien über mein Essen, momentan habe ich Suppensaison. Danke für die besten Parties überhaupt. Danke an Bettina Betty Lühmann (für Dein mmitreißendes Lachen und unter Anderem für Dein hilfreiches Auto am Ende meiner Dr.-Feier), Marion Leschi Leschke (fürs Katzenhüten, lecker Essen und für die Vanillekipferln, die ich von Jens abbekommen habe, ...), Heike Jiujiitsu Schmidt – unser Nesthäkchen (viel Erfolg bei BASF und anderen Produktionen), Thomas Cohiba Stein für den immer exakt passenden Gag am rechten Ort zur rechten Zeit, Thomas Weth Weiß, Amaya del Villar, Gerd – die Pfälzer Kartoffel – Rheinwald, Harald Hareike Hahn (für die Besprechung diverser Probleme – NMR, Männer etc.), Nora Wetzold (fürs Teekochen und einfach so), Stefan Käskoop Köcher (schade, dass aus unserem gemeinsamen Pyrazolylpyridin nichts geworden ist, ansonsten Danke für die vielen wertvollen Tipps), Robert Blaudeck (für diverse Werkzeuge), Roy Loy Buschbeck (für Deine gemütliche Art), Frau Sachse aus Sachsen – immer für einen Scherz zu haben (für zahlreiche anregende Gespräche, und für die Geräteausgabe, hoffentlich habe ich alles zurück gebracht?!), Frau Stöß (für die nette Nachbarschaft, vor allem beim Kuchenessen, und fürs Tür öffnen in der 007), Frau Ruder (dafür, dass man Sie immer alles fragen kann und Sie einem immer weiter helfen können). Danke natürlich auch an die Jordanier Sami Klaib, Mohammed Al Anber, Deeb Al Ansawi für unbeschreiblich leckere Keksschlemmereien und aromatisierten arabischen Kaffee.

Großen Dank für die tatkräftige Unterstützung schulde ich unseren HIWIS Kerstin Weigl (alles Gute für die Arbeit bei Merck, Annett (Kather-)Schubert und Annekatrin Seiffert.

Vielen Dank an Frau Rehnert und Herrn Diener für die Vervollständigung unseres Labors durch Gewindedrehen, Stativstangen schneiden und anbringen und vieles mehr.

Für die unkomplizierte Art Bücher auszuleihen danke ich Frau Belz.

Für die Durchführung der Elementaranalyse meiner zahlreichen Proben und für die gemeinsamen Feiern danke ich Jana Buschmann. Für das organische Know-How dankt die glorreiche Organische Chemie 3 Herrn Manfred Hagedorn.

Herrn Grobe sei für seine stete Hilfsbereitschaft und die „Sonderangebote“ gedankt. Danke an Herrn Thurm und Frau Zimmermann, dass Sie nicht nur mich, sondern auch den großen Knall überstanden haben.

Last but not least Danke an Herrn Schellong und Herrn Hänel für die Motivation am späten Abend oder am Wochenende.

PS Frau Regina Gutsche sei gedankt für ihre haarsträubenden Erzählungen (ist's wahr oder d...dreist?)

Dank an die Münchner

Zuerst vielen Dank an Steffi und Ulli, für Kaffee, Tee, Brezn und die unglaubliche seelische Motivation und die Vorteile als ehemalige Werkstudentin. Ohne Euch wäre mein Literaturverzeichnis nicht vollständig. Christian Spindler und Dimitri Mousku danke ich für die Durchführung der Polymerisationen etc.. Danke an Prof. K. Köhler für die „Selbstverständlichkeit“ den Vorsitz meiner Prüfung zu übernehmen. Vielen Dank an Herrn Barth und seine stets gut gelaunte Truppe für unzählige Elementaranalysen. Herrn Eberhardt Herdtweck sei für seine Röntgenaugen gedankt, sowie Manja Grosche, Michael Spiegler, Peter Sirsch für deren Röntgenaugen. Frau Mühl danke ich für ihre Tipps beim Spülen von GC-Vials. Jörg Fridgen danke ich, dass er immer sofort vorbeikam, wenn ich ein Problem mit dem GC hatte. Meinen Laborkollegen Martina (Bprrrrinz) Prinz für die unterhaltsam chaotische Zeit, Jo Haider für das Schleppen von Stickstoff-Dewars und diverse Heiterkeiten über Bio-Studentinnen. Marlon Hinner danke ich für die offene Art, die Gespräche über Musik, und die Jelly Beans, viel Erfolg bei *Deiner* Diss. Jian Gong, Jochen Zoller, Holger Glas danke ich für die angenehme Laboratmosphäre. Stefan Grasser für diverse philosophische und nicht so philosophische Gespräche. Iris Nagel, danke z.B. dafür dass Du mich immer mal wieder auf den Boden der Tatsachen zurückgeholt hast. Petra Ankenbauer danke ich u.a. für die Fähigkeit, mich mit einfachen Mitteln zu motivieren. Meinen „Knechten“ Lars Friebe, Mario Vierle, Brati, Alexander Wörndle danke ich für ihre nicht ganz vergebene „Liebesmüh“. Falls ich jemanden vergessen haben sollte: Danke an die Mitglieder des Arbeitskreises Herrmann, aber vor allem Danke an den Arbeitskreis Nuyken für die Aufnahme in den Arbeitskreis und die zahlreichen Hilfestellungen insbesondere durch Frau Samarian, danke für die Kühlvorrichtung bei meinem Sektumtrunk.

Danke an alle meine Freunde, die mich in diesen dreieinhalb Jahren ertragen haben bzw. wenig von mir gehört haben und an meine Familie, die es immer noch schwer mit mir hat. Der größte Dank gebührt Jens, weil er immer für mich da war und immer noch ist.

LEBENS LAUF

Persönliche Angaben

- 1 Familienstand: ledig
- 2 Staatsangehörigkeit: deutsch
- 3 Geburtstag: 27.02.1972
- 4 Geburtsort: Heidelberg

Ausbildung

1982 – 1989	St. Raphael-Gymnasium	Heidelberg
1989 – 1991	Kurfürst-Friedrich-Gymnasium	Heidelberg
	<i>Abschluss:</i>	<i>Allgemeine Hochschulreife</i>
1991 – 1995	Universität Heidelberg	Chemie-Diplom
	<i>Prüfung:</i>	<i>Vordiplom</i>
1995 – 1998	Technische Universität München	Chemie-Diplom
	<i>Prüfung:</i>	<i>Diplom</i>
05.11.1998	<i>Diplomarbeit:</i>	Homogenkatalysierte Hydroaminierung von Alkinen
1998 – 1999	FernUniversität Hagen	Wirtschaftswissenschaftlicher Aufbaustudiengang
seit 1999	Universität Augsburg	Rechtswissenschaften-Staatsexamen
6.02.2002	<i>Prüfung:</i>	<i>Zwischenprüfung</i>

Sprachkenntnisse

- Englisch: sehr gut
- Russisch: ausbaufähige Kenntnisse
- Französisch: sehr gut
- Spanisch: ausbaufähige Kenntnisse

Tätigkeiten neben dem Studium

Satz- und Grafikerstellung für Stark-Verlag GmbH (seit 1996)
Werkstudententätigkeit in der Teilbibliothek Chemie der TU München (1996 – 1998)
Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe der TU München (Oktober/November 1996)

Ehrenamtliche Tätigkeiten

1993 – 1995 Fachschaftsarbeit, u.a. Betreuung von Erstsemestern

Veröffentlichungen und Vorträge

Publikationen:

- Intramolecular hydroamination of alkynes catalysed by late transition metals, T. E. Müller, A.-K. Pleier, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1999, 583 – 587.
- Developing Transition-Metal Catalysts for the Intramolecular Hydroamination of Alkynes, T. E. Müller, M. Grosche, E. Herdtweck, A.-K. Pleier, E. Walter, Y.-K. Yan, *Organometallics* 2000, 19, 170 – 183.
- Microwave assisted synthesis of 1-Aryl-3-dimethylaminoprop-2-enones: A simple and rapid access to 3(5)-Arylpyrazoles, A.-K. Pleier, H. Glas, M. Grosche, P. Sirsch, W. R. Thiel, *Synthesis* 2001, 1, 55 – 62.
- A simple access to palladium complexes of functionalized heterocyclic carbenes, H. Glas, E. Herdtweck, M. Spiegler, A.-K. Pleier, W. R. Thiel, *J. Organomet. Chem.* 2001, 100 – 105.
- Olefin Epoxidation Catalyzed by Molybdenum Peroxo Complexes: A Mechanistic Study, W. R. Thiel, M. Barz, H. Glas, A.-K. Pleier, Chapter 7 in: *Peroxide Chemistry – Mechanistic and Preparative Aspects of Oxygen Transfer – Research Report Deutsche Forschungsgemeinschaft*, Ed. W. Adam, Wiley-VCH, Weinheim 2000.
- 3-Dimethylaminopropenone: A new and strong proton acceptor for hydrogen bonds, A.-K. Pleier, E. Herdtweck, G. Rheinwald, W. R. Thiel, eingereicht.

Vorträge:

- Neue Katalysatoren für die kontrollierte radikalische Polymerisation, A.-K. Pleier, W. R. Thiel, C. Spindler, O. Nuyken, GDCh Jungchemikerforum Hamburg 21. September 2000.
- Neue Katalysatoren für die kontrollierte radikalische Polymerisation, A.-K. Pleier, W. R. Thiel, C. Spindler, O. Nuyken, 1. Doktorandenseminar des Instituts für Chemie, Technische Universität Chemnitz 9. Oktober 2000.
- Supramolekulare Chemie mit Aminopropenonen – Prinzipien und Strukturen, A.-K. Pleier, W. R. Thiel, G. Rheinwald, E. Herdtweck, 2. Doktorandenseminar des Instituts für Chemie, Technische Universität Chemnitz 15. Oktober 2001.

Poster:

- Metal initiated hydroamination of aminoalkynes, A.-K. Pleier, T. E. Müller International Conference on Organometallic Chemistry, München August 1998.
- Hydroamination initiated by late transition metals A.-K. Pleier, T. E. Müller, J. A. Lercher, 5th International Conference on Inorganic Chemistry, Brighton Juli 1999.
- Chiral Ligands with cycloalkane backbones: Synthesis and applications in enantioselective catalysis, A.-K. Pleier, H. Glas, M. Barz, E. Herdtweck, W. R. Thiel, 5th International Conference on Inorganic Chemistry, Brighton Juli 1999
- Chiral Ligands with cycloalkane backbones: Synthesis and applications in enantioselective catalysis, A.-K. Pleier, H. Glas, M. Barz, E. Herdtweck, W. R. Thiel, 13th FECCHEM Conference on Organometallic Chemistry, Lissabon August/September 1999
- From styrene polymerisation to oxygen activation: Copper pyrazolopyridine complexes, A.-K. Pleier, W. R. Thiel, G. Rheinwald, H. Lang, 22nd Colloquium on Organometallic Chemistry, Bad Frankenhausen, September 2000
- From styrene polymerisation to oxygen activation: Copper pyrazolopyridine complexes, A.-K. Pleier, W. R. Thiel, G. Rheinwald, H. Lang, 5th International Symposium of the Volkswagen-Stiftung on Intra- and Intermolecular Electron Transfer, Technische Universität Chemnitz, Mai 2001.