

INHALTSVERZEICHNIS

- Allgemeiner Teil -

1	Einleitung	1
1.1	Hochaktive Polymerisationskatalysatoren mit Stickstoffliganden	1
1.2	Axialchirale Liganden	4
1.3	Aufgabenstellung	5
2	Ligandsynthesen	6
3	Halogenoeisenkomplexe	13
3.1	Dichloro[<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-pyridylmethan)diimin]- eisen(II) (14)	13
3.1.1	Vorüberlegungen zur Geometrie von 14	13
3.1.2	Darstellung von 14 * H ₂ O	15
3.1.3	Kristallstrukturanalyse von 14	15
3.1.4	NMR-Spektroskopie am paramagnetischen Eisen(II)komplex 14	19
3.1.5	Messung des magnetischen Momentes von 14	25
3.1.6	Zuordnung der Metall-Ligand-Schwingungen im IR-Spektrum von 14	28
3.1.7	Für Polymerisationsversuche synthetisierte Derivate von 14	32
3.2	Dichloro{ <i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(6-methyl-2-pyridyl)- methan]diimin}eisen(II) (20)	35
3.3	Eisen(II)komplexe mit Bis(2-thienylmethan)diiminliganden	41
3.3.1	Thiophen als Ligand in Übergangsmetallkomplexen	41
3.3.2	Dichloro{ <i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(5-R-2-thienyl)methan]- diimin}eisen(II) (21 - 23)	43
3.3.3	Spektroskopische Eigenschaften der Thienylkomplexe 21 - 23	46
3.3.4	Umsetzung des (5-Nitro-2-thienyl)diiminliganden 7 mit Eisen(II)chlorid	52
3.4	Dichloro-bis(2-furylmethan)diimineisen(II)komplexe	53
3.5	Bidentate Biphenyl-2,2'-diyldiamine als Liganden am Eisen(II)	56

4	Eisen(II)derivate	58
4.1	Isocyanokomplexe.....	58
4.1.1	Der Diisocyanodipyridyldiiminokomplex 31	58
4.1.2	Tetra(<i>tert</i> -butylisocyano)[<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)diamin]- eisen(II)-tetrachloroferrat (32).....	62
4.2	Methylierungs- und Kationisierungsversuche an 14	64
4.2.1	Der Dimethyleisen(II)komplex 33	64
4.2.2	Versuche zur Synthese eines aktivierten Eisen(II)komplexes.....	65
5	Cobaltkomplexe mit Biphenyl-2,2'-diyldiiminliganden ... 70	
5.1	Dichloro[<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-pyridylmethan)diimin- cobalt(II) (36)].....	71
5.2	Dichloro{ <i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(6-methyl-2-pyridyl)- methan]diimin}cobalt(II) (37).....	75
5.3	Die Dithienyl- und Difuryldiimincobalt(II)komplexe 38 und 39	77
6	Chromkomplexe mit tetradentaten Stickstoffliganden 81	
6.1	Chromverbindungen in der Ethenpolymerisation.....	81
6.2	Dichloro[<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-pyridylmethan)diimin- chrom(II) (40)].....	82
6.3	<i>N,N'</i> -(6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-pyridylmethan)diimin (2) am Chrom(III).....	84
7	Polymerisationsversuche	89
7.1	Allgemeine Arbeitsmethoden.....	89
7.2	Ethenpolymerisationen.....	90
7.2.1	Polymerisationen mit dem Dichloroeisen(II)komplex 14	90
7.2.2	Versuche mit weiteren Eisenkomplexen.....	97
7.2.3	Polymerisationen mit Cobalt- und Chromverbindungen.....	99
7.3	Polymerisationsversuche mit Propen.....	100
8	Zusammenfassung	102

- Experimenteller Teil -

1	Allgemeines	105
1.1	Allgemeine Arbeitsmethoden	105
1.2	Verwendete Geräte.....	105
1.3	Ausgangsverbindungen.....	107
2	Ligandsynthesen	107
2.1	Synthese der Biphenyl-2,2'-diyldiamine 1 und 15	107
2.1.1	2-Iod-3-nitrotoluol ^[39,59,60,140]	107
2.1.2	6,6'-Dimethyl-2,2'-dinitrobiphenyl ^[39,59,60,61]	108
2.1.3	Allgemeine Versuchsvorschrift zur Reduktion von 2,2'-Dinitrobiphenylverbindungen.....	109
2.1.4	<i>N,N'</i> -(6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)diamin ^[38,39,59,61,62] (1).....	109
2.1.5	<i>N,N'</i> -(Biphenyl-2,2'-diyl)diamin ^[141] (15).....	109
2.2	Darstellung der tetradentaten Liganden.....	110
2.2.1	Allgemeine Versuchsvorschrift	110
2.2.2	<i>N,N'</i> -(6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-pyridylmethan)diimin (2)	110
2.2.3	Versuche zur Kondensation von 1 und 2-Acetylpyridin	111
2.2.3.1	Reaktionsversuch in Analogie zur Kondensation von 1 mit Aldehyden.....	111
2.2.3.2	Reaktionsversuch in Ethanol mit Essigsäure als Katalysator.....	111
2.2.3.3	Reaktionsversuch in Ethanol mit Salzsäure als Katalysator	112
2.2.3.4	Reaktionsversuch in Methanol mit Essigsäure als Katalysator	112
2.2.3.5	Reaktionsversuch in Methanol mit Ameisensäure als Katalysator.....	112
2.2.3.6	Reaktionsversuch in Dichlormethan mit Ameisensäure als Katalysator.....	112
2.2.3.7	Reaktionsversuch in Benzol mit Molekularsieb.....	113
2.2.3.8	Reaktionsversuch in Diethylether / Pentan mit Titan-tetrachlorid	113
2.2.3.9	Umsetzung in Toluol mit <i>para</i> -Toluolsulfonsäure am Wasserabscheider.....	113
2.2.4	<i>N,N'</i> -(6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(6-methyl-2-pyridyl)methan]-diimin (3).....	114
2.2.5	<i>N,N'</i> -(6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-thienylmethan)diimin (4)	115
2.2.6	<i>N,N'</i> -(6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(5-methyl-2-thienyl)methan]-diimin (5).....	115

2.2.7	<i>N,N'</i> -(6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(5-brom-2-thienyl)methan]- diimin (6).....	116
2.2.8	<i>N,N'</i> -(6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(5-nitro-2-thienyl)methan]- diimin (7).....	117
2.2.9	<i>N,N'</i> -(6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-furylmethan)diimin (8)	118
2.2.10	<i>N,N'</i> -(6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(5-methyl-2-furyl)methan]- diimin (9).....	119
2.2.11	<i>N,N'</i> -(6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(5-brom-2-furyl)methan]- diimin (10).....	120
2.2.12	<i>N,N'</i> -(6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(5-nitro-2-furyl)methan]- diimin (11).....	120
2.3	Synthese <i>N</i> -substituierter zweizähliger Biphenyldiyldiaminliganden	122
2.3.1	<i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)diamin ^[38] (12)	122
2.3.2	<i>N,N'</i> -(6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)- <i>N,N'</i> -diphenyldiamin (29).....	122
3	Halogenoeisenkomplexe	124
3.1	Komplexe mit potenziell vierzähligen Liganden.....	124
3.1.1	Allgemeine Versuchsvorschrift	124
3.1.2	(<i>OC</i> -6-22)-Dichloro[<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-pyridyl- methan)diimin]eisen(II) * H ₂ O (14 * H ₂ O).....	124
3.1.3	(<i>OC</i> -6-22)-Dichloro[<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-pyridyl- methan)diimin]eisen(II) (14)	125
3.1.4	(<i>OC</i> -6-22)-Dichloro[<i>N,N'</i> -(biphenyl-2,2'-diyl)bis(2-pyridylmethan)diimin]- eisen(II) * 0.5 CH ₂ Cl ₂ (16 * 0.5 CH ₂ Cl ₂)	126
3.1.5	(<i>OC</i> -6-22)-Dibromo[<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-pyridyl- methan)diimin]eisen(II) (17)	128
3.1.6	(<i>OC</i> -6-22)-Dichloro { <i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[1-(2-pyridyl- ethan)diimin]eisen(II) (18).....	129
3.1.7	Dichloro[<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-pyridylmethan)diimin]- eisen(III) * CH ₂ Cl ₂ (19 * CH ₂ Cl ₂).....	130
3.1.8	Dichloro { <i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(6-methyl-2-pyridyl)- methan]diimin}eisen(II) * THF (20 * THF)	131
3.1.9	Dichloro { <i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(6-methyl-2-pyridyl)- methan]diimin}eisen(II) (20).....	132
3.1.10	(<i>T</i> -4)-Dichloro[<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-thienylmethan)- diimin- <i>N,N'</i>]eisen(II) (21)	133

3.1.11	Umsetzung von 2.1 Äquivalenten 4 mit FeCl ₂	134
3.1.12	(<i>T</i> -4)-Dichloro { <i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(5-methyl-2-thienyl)methan]diimin- <i>N,N'</i> }eisen(II) (22)	135
3.1.13	(<i>T</i> -4)-Dichloro { <i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(5-brom-2-thienyl)-methan]diimin- <i>N,N'</i> }eisen(II) (23)	136
3.1.14	(<i>T</i> -4)-Dichloro { <i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(5-nitro-2-thienyl)-methan]diimin- <i>N,N'</i> }eisen(II) (24)	137
3.1.15	Umsetzung von 7 mit äquimolarer Menge FeCl ₂ bei 5 d Reaktionszeit	138
3.1.16	(<i>T</i> -4)-Dichloro [<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-furylmethan)-diimin- <i>N,N'</i>]eisen(II) (25)	138
3.1.17	(<i>T</i> -4)-Dichloro { <i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(5-methyl-2-furyl)-methan]diimin- <i>N,N'</i> }eisen(II) (26)	139
3.1.18	(<i>T</i> -4)-Dichloro { <i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(5-brom-2-furyl)-methan]diimin- <i>N,N'</i> }eisen(II) (27)	140
3.1.19	(<i>T</i> -4)-Dichloro { <i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(5-nitro-2-furyl)-methan]diimin- <i>N,N'</i> }eisen(II) (28)	141
3.2	Reaktion von Eisen(II)chlorid mit zweizähligen Liganden	142
3.2.1	(<i>T</i> -4)-Dichloro [<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)diamin]eisen(II) (30)	142
3.2.2	Umsetzung mit <i>N,N'</i> -Dimethyl- <i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)-diamin (12)	143
3.2.3	Umsetzung mit <i>N,N'</i> -(6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)- <i>N,N'</i> -diphenyl-diamin (29)	143
4	Eisen(II)derivate	144
4.1	Isocyanokomplexe	144
4.1.1	Umsetzung von 14 mit <i>tert</i> -Butylisocyanid	144
4.1.2	(<i>OC</i> -6-32)-Di(<i>tert</i> -butylisocyno)[<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)-bis(2-pyridylmethan)diimin]eisen(II)-bis(trifluormethansulfonat) (31)	144
4.1.3	Umsetzung des Diaminkomplexes 30 mit <i>tert</i> -Butylisocyanid	146
4.2	Methylierungs- und Kationierungsversuche an 14	147
4.2.1	(<i>OC</i> -6-32)-Dimethyl[<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-pyridyl)-methan]diimin]eisen(II) (33)	147
4.2.2	Umsetzung von 14 mit Tetramethylzinn	148
4.2.3	Umsetzung von 14 mit Dimethylzink	149
4.2.4	Umsetzung von 14 mit Trimethylaluminium	149

4.2.5	Umsetzung von 14 mit einem Äquivalent Methylmagnesiumchlorid.....	149
4.2.6	(<i>TBPY-5</i>)-Chloro[<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-pyridylmethan)diimin]eisen(II)-hexafluoroantimonat (34)	150
4.2.7	Umsetzung von 34 mit Tetramethylzinn	151
4.2.8	Umsetzung von 34 mit Trimethylaluminium	151
4.2.9	Umsetzung von 34 mit Methylmagnesiumchlorid	151
4.2.10	(<i>OC-6-22</i>)-Bis(trifluormethansulfonato)[<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-pyridylmethan)diimin]eisen(II) (35)	152
4.2.11	Umsetzung von 35 mit Tetramethylzinn	153
4.2.12	Umsetzung von 35 mit einem Äquivalent Methylmagnesiumchlorid.....	153
5	Biphenyldiiminkomplexe weiterer Metalle	154
5.1	Cobalt(II)verbindungen	154
5.1.1	(<i>OC-6-22</i>)-Dichloro[<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-pyridylmethan)diimin]cobalt(II) (36)	154
5.1.2	Dichloro{ <i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis[(6-methyl-2-pyridyl)methan]diimin}cobalt(II) (37)	155
5.1.3	(<i>T-4</i>)-Dichloro[<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-thienylmethan)diimin- <i>N,N'</i>]cobalt(II) (38).....	156
5.1.4	(<i>T-4</i>)-Dichloro[<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-furylmethan)diimin- <i>N,N'</i>]cobalt(II) (39).....	157
5.2	Chrom(II)- und Chrom(III)komplexe.....	158
5.2.1	Dichloro[<i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-pyridylmethan)diimin]-chrom(II) * 0.5 CH ₂ Cl ₂ (40 * 0.5 CH ₂ Cl ₂)	158
5.2.2	Dichloro(2,2,6,6-tetramethylhepta-3,5-dionato- <i>O,O'</i>)di(tetrahydrofuran)-chrom(III) (41).....	159
5.2.3	Umsetzung von 41 mit dem Dipyridyldiiminliganden 2 und AgOTf	160
5.2.4	Gezielte Darstellung von Bis-(<i>T-4</i>)-{[μ - <i>N,N'</i> -(6,6'-dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-pyridylmethan)diimin-1 κ <i>N,N''</i> :2 κ <i>N',N'''</i>]}silber(I)-trifluormethansulfonat} (42)	160
5.2.5	[<i>N,N'</i> -(6,6'-Dimethylbiphenyl-2,2'-diyl)bis(2-pyridylmethan)diimin]- (2,2,6,6-tetramethylhepta-3,5-dionato- <i>O,O'</i>)chrom(III)-bis(trifluormethansulfonat) (43).....	162

	Anhang	164
A.1	Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse von 7	164
A.2	Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse von 12	166
A.3	Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse von 14	167
A.4	Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse von 21 * 0.5 Toluol.....	169
A.5	Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse von 22 * Toluol	171
A.6	Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse von 23 * 0.5 CH ₂ Cl ₂	174
A.7	Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse von 31 * Toluol	176
A.8	Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse von 32 * 2 CH ₂ Cl ₂	180
A.9	Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse von 35	183
A.10	Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse von 36	185
A.11	Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse von 38 * 0.5 Toluol.....	187
A.12	Struktur- und Ortsparameter der Röntgenbeugungsanalyse von 42 * Toluol	189
	Literaturverzeichnis und Anmerkungen	193