

# Synthese und Reaktivität mehrkerniger Metall-Amidinatkomplexe

Gegenstand dieser Arbeit war die Darstellung und Untersuchung der Reaktivität mehrkerniger Metall-Amidinatkomplexe. Als Ausgangspunkt dieser Forschung wurden tetranukleare Methylzink-Methantetraamidinate der Form  $\{C[C(NR)_2ZnMe]_4\}$  ( $R = i\text{-Pr}$  **1a**,  $\text{Ph}$  **1b**) als Modellsysteme verwendet. Zunächst wurden Reaktionen zur Derivatisierung dieser Systeme mit reaktiveren funktionellen Gruppen untersucht. Hierbei erwiesen sich die durch Me/Halogenid-Austauschreaktionen mit  $AlX_3$  erhaltenen Komplexe  $\{C[C(Ni\text{-}Pr)_2ZnX]_4\}$  ( $X = \text{Cl}$  **2a**,  $\text{Br}$  **2b**,  $\text{I}$  **2c**) als geeigneter Zugang zu einer vielseitigen Substitutionschemie unter Erhalt des Tetraamidinat-Ligandsystems. Ausgehend von **2a** konnten sowohl alkylsubstituierte Komplexe  $\{C[C(Ni\text{-}Pr)_2ZnR]_4\}$  ( $R = \text{Me}$  **1a**;  $n\text{-Bu}$  **3a**;  $\text{Et}$  **3b**;  $\text{C}\equiv\text{CPh}$  **3c**;  $\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_4\text{N}_3$  **3d**) als auch das tetranukleare Zink-Hydrid-Amidinat  $\{C[C(Ni\text{-}Pr)_2ZnH]_4\}$  **5** dargestellt und strukturell charakterisiert werden. Letzteres wurde mit CH-aciden Verbindungen in Wasserstoffeliminierungsreaktionen umgesetzt, wodurch acetylidsubstituierte Komplexe  $\{C[C(Ni\text{-}Pr)_2Zn\text{-}C\equiv\text{CR}]_4\}$  ( $R = \text{Ph}$  **3c**,  $\text{H}$  **6a**,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}$  **6b**,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{I}$  **6c**,  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Cl}$  **6d**) unter relativ milden Reaktionsbedingungen präparativ zugänglich sind. Neben der Substitutionschemie wurden ausgehend von **2a** mit Gruppe III-Halogeniden die Lewis Säure-Base-Addukte  $\{C[C(Ni\text{-}Pr)_2ZnCl]_4[MCl_3]_2\}$  ( $M = \text{Al}$  **4a**,  $\text{Ga}$  **4b**) dargestellt und strukturell charakterisiert. Durch Hydrolyse von **1a** und **1b** konnten erstmalig die Methantrisamidine  $\text{CH}[C(NR)NHR]_3$  ( $R = i\text{-Pr}$  **8a**,  $\text{Ph}$  **8c**) bzw. das Ethylendiamindiamidin  $\text{C}[C(NPh)NPhH]_2[\text{C}(\text{HNPh})_2]$  **8b** über den in der Amidinchemie bislang unbekanntem Reaktionsweg der Carbodiimideliminierung dargestellt werden. Die Kristallstrukturen von **8b** und **8c** repräsentieren den ersten strukturellen Nachweis für prototrope N,C-Tautomerie bei einem azyklischen Amidin. Zudem wurden theoretische Rechnungen zu den relativen Stabilitäten beider tautomeren Formen durchgeführt. Die vielfältige Reaktivität dieser Systeme als Protonenakzeptor (**9a** und **9b**), Lewis-basischer Neutralligand (**10**) und als mehrfach anionischer Ligand wurde durch verschiedene Beispielreaktionen belegt. So konnten durch Deprotonierung der aciden NH-Funktionen von **8a-c** mit Metallalkyl-, -hydrido- oder -amidokomplexen sowohl dreifach metallierte Amidinatkomplexe wie  $\{\text{HC}[C(Ni\text{-}Pr)_2\text{AlR}_2]_3\}$  ( $R = \text{Me}$  **11a**,  $i\text{-Bu}$  **11b**) und  $\{\text{CH}(\text{CNi-}Pr)\text{Ni-}Pr\}_3\text{Ti}(\mu\text{-O})\text{Ti}(\text{NMe}_2)_3\}$  **12** als auch vierfach metallierte Komplexe der Form  $\{C[C(NPh)_2MMe_n]_2[C(N(Ph)MMe_n)_2]\}$

( $MMe_n = AlMe_2$  **13a**,  $GaMe_2$  **13b**,  $ZnMe$  **13c**) erhalten werden. Neben der Synthese homometallischer vierkerniger Systeme bietet das Ethylendiamindiamidin **8b** die Möglichkeit der sukzessiven Metallierung. Die unterschiedlichen NH-Gruppen in **8b** lassen sich unter kinetischer Kontrolle separat in Alkaneliminierungsreaktion adressieren. So wurden auf diesem Weg zunächst die zweifach metallierten Amidinatkomplexe  $\{C[C(NPh)NPh]_2[C(N(Ph)MMe_n)_2]\}$  ( $MMe_n = AlMe_2$  **15a**,  $ZnMe$  **15b**) dargestellt. In einem nachfolgenden Metallierungsschritt wurde ausgehend von **15a** mit  $ZnMe_2$  bei höheren Temperaturen der heterobimetallische Komplex  $\{C[C(N(\eta^3-Ph))N(Ph)ZnMe]_2[C(N(Ph)AlMe_2)_2]\}$  **16** erhalten und vollständig strukturell charakterisiert. Die sukzessive Metallierung von **8b** stellt somit ein vielversprechendes Synthesekonzept zur Darstellung heterobimetallischer Amidinatkomplexe dar.