

Koordinationschemie
gemischter *N*-heterocyclischer Carben-
Phosphanliganden

Vom Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern
zur Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte Dissertation
(D 386)

vorgelegt von
Dipl.-Chem. Jens Trampert

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. W. R. Thiel

Kaiserslautern 2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2012 bis Mai 2016 im Arbeitskreis von Professor Dr. W. R. Thiel im Fachbereich Anorganische Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 07.12.2017

Dekan: Prof. Dr. W. R. Thiel

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr.-Ing. S. Ernst

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. R. Thiel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Sitzmann

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel: „Koordinationschemie gemischter *N*-heterocyclischer Carben-Phosphanliganden“ gemäß der Promotionsordnung des Fachbereichs Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern selbstständig und nur unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe. Kooperationsprojekte sind ausdrücklich als solche gekennzeichnet und die Mitarbeiter genannt. Ich erkläre außerdem, dass diese Arbeit weder in gleicher noch in ähnlicher Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Kaiserslautern, den 21.11.2017

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Katalyse	1
1.1.1	Entwicklungen im Bereich der Katalyse	1
1.1.2	Homogene Katalyse	1
1.2	Liganden	2
1.2.1	Phosphane	2
1.2.2	Entwicklung <i>N</i> -heterocyclischer Carbene	2
1.2.3	Elektronische Eigenschaften <i>N</i> -heterocyclischer Carbene	5
1.2.4	Sterische Eigenschaften <i>N</i> -heterocyclischer Carbene	9
1.2.5	Synthese von Übergangsmetall-NHC-Komplexen	10
1.3	Gemischte NHC-Phosphanliganden	12
1.3.1	Strukturmotive gemischter NHC-Phosphanliganden	12
1.3.2	NHC-Phospheniumsalze	14
1.3.3	<i>N</i> -phosphorylierte Imidazoliumsalze	16
1.3.4	4-Phosphino- und 4,5-Diphosphino-Imidazoliumsalze	18
1.3.5	<i>N</i> -substituierte Phosphinoimidazoliumsalze	20
1.4	Multimetallische Katalyse	25
1.4.1	Kooperativität	25
1.4.2	Anwendung Bimetallischer Komplexe in der Katalyse	26
2	Aufgabenstellung	28
3	Ergebnisse und Diskussion	30
3.1	Synthese der Liganden	30
3.1.1	<i>PCP</i> -Liganden	30
3.1.2	Darstellung der Phosphanvorstufe	33
3.1.3	Darstellung der <i>PCP</i> -Liganden	35
3.1.4	Darstellung der <i>PC</i> -Liganden	42
3.1.5	Anionenaustausch bei <i>PC</i> -Verbindungen	47
3.1.6	Modifikation der Triphenylphosphaneinheit	51
3.1.7	Resümee	56
3.2	Versuche zur Darstellung multimetallischer Komplexe	58
3.2.1	Phosphankomplexe der Gruppen IX – XI	58
3.2.2	Rh(I)-Phosphan-Komplexe	59
3.2.3	Pd(II)-Phosphan-Komplexe	61
3.2.4	Au(I)-Phosphan-Komplexe	66
3.2.5	Umsetzung der Pd(II)- und Rh(I)-Phosphankomplexe mit Ag ₂ O	70

3.2.6	Versuche zur Darstellung eines mehrkernigen PdCu-Komplexes	80
3.2.7	Cu(I)-Carben-Komplexe	84
3.2.8	Ni(II)-Carben-Komplexe	96
3.2.9	Resümee	101
3.3	Synthese neuartiger Liganden mit zusätzlicher Bindungstasche	104
3.3.1	<i>N</i> -(Pyridin-2-yl)amidsubstitution	104
3.3.2	(1,10-Phenanthrolin-2-yl)methaniminsubstitution	114
3.3.3	Ethylamin- <i>N,N</i> -diacetatsubstitution	125
3.3.4	Resümee	131
3.4	Synthese von Ruthenium- und Eisenkomplexen	134
3.4.1	Anwendung von Ru(II)-Komplexen in der Transferhydrierung	134
3.4.2	Untersuchung der Reaktivität gemischter NHC-Phosphanliganden gegenüber Ru ₃ (CO) ₁₂ und Fe ₃ (CO) ₁₂	141
3.4.3	Resümee	154
4	Experimenteller Teil	157
4.1	Materialien und Arbeitstechniken	157
4.1.1	Säulenchromatographie	157
4.1.2	Literaturbekannte Verbindungen	157
4.2	Instrumentelle Analytik	158
4.2.1	Kernspinresonanz-Spektroskopie	158
4.2.2	Infrarot-Spektroskopie	158
4.2.3	Elementaranalyse	158
4.2.4	Gaschromatographie	158
4.2.5	Röntgenstrukturanalyse	158
4.2.6	ESI-Massenspektrometrie	158
4.3	Synthese der Ligandvorstufen	159
4.3.1	Synthese von 1-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)ethanon	159
4.3.2	Synthese von 4-(Chloromethyl)phenyl)diphenylphosphan (<i>P-pCl</i>)	160
4.3.3	Synthese von <i>tert</i> -Butyl-(2-(1 <i>H</i> -imidazol-1-yl)ethyl)carbammat	160
4.3.4	Synthese von Di- <i>tert</i> -butyl-2,2'-((2-(1 <i>H</i> -imidazol-1-yl)ethyl)azanediyl)diacetat (ImN ^t Bu ₂)	161
4.4	Synthese der Imidazoliumsalze	163
4.4.1	Allgemeine Synthese der Imidazoliumsalze	163
4.4.2	Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (MeP)	163
4.4.3	Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumboranchlorid (MeP·BH ₃)	164

4.4.4	Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphorothioyl)benzyl)-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (MePS)	165
4.4.5	Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumtetrafluoroborat (MePBF ₄)	166
4.4.6	Synthese von 1-(4-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (<i>p</i> -MeP)	167
4.4.7	Synthese von 3-(<i>tert</i> -Butyl)-1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (^t BuP)	168
4.4.8	Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-mesityl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (MesP)	169
4.4.9	Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-(pyridin-2-yl)-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (PyrP)	170
4.4.10	Synthese von 1,3-Di(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1 <i>H</i> -benzimidazol-3-iumchlorid (BzP ₂)	171
4.4.11	Synthese von 1,3-Bis(2-(diphenylphosphino)benzyl)-4,5-diphenyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (Ph ₂ P ₂)	172
4.4.12	Synthese von 1,3-Di(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (ImP ₂)	173
4.4.13	Synthese von 1-(2-((<i>tert</i> -Butoxycarbonyl)amino)ethyl)-3-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (BocImP)	174
4.4.14	Synthese von 3-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-1-(3-oxo-3-(pyridin-2-ylamino)propyl)-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (AmP)	175
4.4.15	Synthese von 1-(2-(Di(2-(<i>tert</i> -butoxy)-2-oxoethyl)amino)ethyl)-3-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (Im ^t Bu ₂ P)	176
4.4.16	Synthese von 3-(2-Aminoethyl)-1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumhexafluorophosphat (NH ₂ PPF ₆)	177
4.4.17	Synthese von 3-(2-Aminoethyl)-1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumchlorid (NH ₂ P)	178
4.4.18	Synthese von 1-(2-((1-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)ethyliden)amino)ethyl)-1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumhexafluorophosphat (PhenPPF ₆)	179
4.5	Synthese der Komplexe	181
4.5.1	Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium(chloro)gold(I)]chlorid (AuMeP)	181
4.5.2	Synthese von [1,3-Di(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1 <i>H</i> -benzimidazol-3-iumdi(chloro)gold(I)]chlorid (Au ₂ BzP ₂)	182
4.5.3	Synthese von Di[1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium(carbonyl)(chloro)rhodium(I)]dichlorid (RhMeP ₂)	183
4.5.4	Synthese von Di[3-(<i>tert</i> -butyl)-1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium(chloro)carbonylrhodium(I)]dichlorid (Rh ^t Bu ₂)	184

4.5.5	Synthese von Di[1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-2 <i>H</i> -imidazol-2-ylidenrhodium(I)]chlorid (Rh(CP) ₂ Cl)	185
4.5.6	Synthese von 1,3-Di(2-(diphenylphosphino)benzyl)-2 <i>H</i> -benzimidazol-2-yliden(chloro)carbonylrhodium(I) (RhBzP ₂)	186
4.5.7	Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumdi(chloro)palladium(II)]chlorid (PdMeP)	187
4.5.8	Synthese von Di[(1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-ium)di(chloro)palladium(II)]ditetrafluoroborat (PdMeP ₂ BF ₄)	188
4.5.9	Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-2 <i>H</i> -imidazol-2-ylidendi(chloro)palladium(II) (PdCPCl ₂)	189
4.5.10	Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-(pyridin-2-yl)-2 <i>H</i> -imidazol-2-yliden(chloro)palladium(II)]chlorid (PdPyr)	190
4.5.11	Synthese von 3-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-1-(3-oxo-3-(pyridin-2-ylamino)propyl)-2 <i>H</i> -imidazol-2-ylidendi(chloro)palladium(II) (PdAm)	191
4.5.12	Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphorothioyl)benzyl)-3-methyl-2 <i>H</i> -imidazol-2-ylidendi(chloro)(pyridin)palladium(II) (PdMePS)	192
4.5.13	Synthese von 3-(2-Aminoethyl)-1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-2 <i>H</i> -imidazol-2-ylidendi(chloro)palladium(II) (PdNH ₂)	193
4.5.14	Allgemeine Synthese der Kupfer(I)-NHC-Komplexe	194
4.5.15	Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-2 <i>H</i> -imidazol-2-ylidenkupfer(I)]chlorid (CuMeP)	194
4.5.16	Synthese von [3-(<i>tert</i> -Butyl)-1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-2 <i>H</i> -imidazol-2-ylidenkupfer(I)]chlorid (Cu ^t Bu)	195
4.5.17	Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-mesityl-2 <i>H</i> -imidazol-2-ylidenkupfer(I)]chlorid (CuMes)	195
4.5.18	Allgemeine Synthese der Nickel(II)-NHC-Komplexe	197
4.5.19	Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-2 <i>H</i> -imidazol-2-yliden(cyclopentadienyl)nickel(II)]hexafluorophosphat (NiMeP)	197
4.5.20	Synthese von [3-(<i>tert</i> -Butyl)-1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-2 <i>H</i> -imidazol-2-yliden(cyclopentadienyl)nickel(II)]hexafluorophosphat (Ni ^t Bu)	198
4.5.21	Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-mesityl-2 <i>H</i> -imidazol-2-yliden(cyclopentadienyl)nickel(II)]hexafluorophosphat (NiMes)	199
4.5.22	Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-2 <i>H</i> -imidazol-2-ylidentri(carbonyl)eisen(0) (FeMeP)	200
4.5.23	Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-1 <i>H</i> -imidazol-3-iumtetra(carbonyl)eisen(0)]tetrafluoroborat (FeMePBF ₄)	201
4.5.24	Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-2 <i>H</i> -imidazol-2-ylidentri(carbonyl)ruthenium(0) (RuMeP)	202
4.5.25	Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-mesityl-2 <i>H</i> -imidazol-2-ylidendi(carbonyl)(chloro)(hydrido)ruthenium(II) (RuHMes)	203

4.5.26	Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-2 <i>H</i> -imidazol-2-ylidenchloro(η^6 - <i>p</i> -cymol)ruthenium(II)]hexafluorophosphat (RuMePCym)	204
4.5.27	Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-mesityl-2 <i>H</i> -imidazol-2-ylidenchloro(η^6 - <i>p</i> -cymol)ruthenium(II)]hexafluorophosphat (RuMesPCym)	205
4.6	Durchführung der Transferhydrierung	207
5	Anhang	208

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	Palladiumkatalysierter Teilschritt der Darstellung von Ibuprofen.	2
Abb. 1.2:	Umwandlung von Tschugajews rotem (A) zum gelbem (B) Salz.	2
Abb. 1.3:	Erste NHC-Komplexe von Öfele (oben), Wanzlick (Mitte) und Lappert (unten).	3
Abb. 1.4:	Darstellung des freien, stabilen Carbens durch die Arbeitsgruppe von Arduengo.	3
Abb. 1.5:	Umsetzung von CAAC mit Allylpalladium(II)chlorid.	4
Abb. 1.6:	Durch <i>CH</i> -Aktivierung abnormal gebundenes, mesoionisches <i>N</i> -heterocyclisches Carben, L: PPh ₃ .	4
Abb. 1.7:	Evolution von Olefinmetathese-Katalysatoren: A: Grubbs-I, B: Spiegler <i>et al.</i> , R: Cy, ⁱ Pr, C: Grubbs-II, D: Grubbs-Hoveyda-II.	5
Abb. 1.8:	Orbitalwechselwirkungen von Schrock- bzw. Fischer-Carbenen mit Übergangsmetallen.	6
Abb. 1.9:	Mögliche elektronische Konfigurationen von <i>N</i> -heterocyclischen Carbenen.	6
Abb. 1.10:	Schematische Darstellung unterschiedlicher Bindungsmodi <i>N</i> -heterocyclischer Carbene.	7
Abb. 1.11:	Auftragung von TEP-Werten ausgewählter NHC- und Phosphan-Verbindungen.	9
Abb. 1.12:	Darstellung der Sphäre zur Bestimmung des „buried volume“ %V _{bur} .	9
Abb. 1.13:	%V _{bur} -Werte ausgewählter <i>N</i> -heterocyclischer Carbene und Phosphane des Systems Au(I)Cl(L), L: NHC, PR ₃ , * Ag(I)Cl(NHC), ** Ag(I)Br(NHC).	10
Abb. 1.14:	Übersicht unterschiedlicher Syntheserouten zur Darstellung von Übergangsmetall-NHC-Komplexen.	11
Abb. 1.15:	Beispiele tridentater Liganden: A: PCP, Moulton und Shaw, B: CCC, Bremer <i>et al.</i> , C: CNC, Peris <i>et al.</i>	13
Abb. 1.16:	Darstellung der Kationen verschiedener gemischter NHC-Phosphanliganden: A: NHC-Phosphenium-, B: <i>N</i> -phosphorylierte Imidazolium-, C: 4-Phosphino- bzw. 4,5-Diphosphino-Imidazolium- und D: <i>N</i> -substituierte Phosphinoimidazoliumsalze.	13
Abb. 1.17:	Synthesestrategien für NHC-Phospheniumsalzen: Tkatchenko <i>et al.</i> (oben), Henne <i>et al.</i> (unten).	14
Abb. 1.18:	Bis-NHC-Phosphenium-Pd(II)-Komplexe, P-Pd-P-Winkel: A: 93.22(3)°, B: 97.17(4)°, C: 165.72(3)°.	15
Abb. 1.19:	Synthese eines PCC-Ni(II)-Komplexes durch P-C-Bindungsspaltung mit Cl ⁻ .	15
Abb. 1.20:	Katalytische Anwendungen von NHC-Phosphenium-Komplexe: Sonogashira-Kupplung (oben), Alken-Isomerisierung unter Verwendung des Grotjahn-Katalysators (unten).	16
Abb. 1.21:	Synthese unterschiedlicher, homonuklearer Cu(I)-Komplexe unter Verwendung <i>N</i> -phos-phorylierter Imidazoliumderivate.	17
Abb. 1.22:	Von Bertrand vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Synthese eines freien 4-Phosphino-Imidazols.	18
Abb. 1.23:	Synthese von homo- und heterobimetallischen 4-Phosphino- und 4,5-Diphosphinoimidazolkomplexen durch Bertrand <i>et al.</i> bzw. Ruiz und Mesa.	19
Abb. 1.24:	Darstellung eines <i>N</i> -substituierten Phosphinoimidazoliumsalzes durch Nolan <i>et al.</i>	20

Abb. 1.25: Unterschiedliche chirale <i>N</i> -substituierten Phosphinoimidazoliumsalze: A: Bappert und Helmchen, B: Hodgson und Douthwaite, C: Bolm <i>et al.</i> , D: Poli <i>et al.</i>	21
Abb. 1.26: Synthese eines <i>N</i> -substituierten Phosphinoimidazoliganden durch intramolekulare Hydroaminierung.	22
Abb. 1.27: Synthese eines heterobimetallischen Ru(II)/Au(I)-Komplexes durch Funktionalisierung eines abnormal koordinierten NHC's.	22
Abb. 1.28: Synthese eines dinuklearen Cu(I)-Komplexes durch Gischig und Togni.	23
Abb. 1.29: Synthese verschiedener elektronenreicher <i>PCP</i> -Rh-Komplexe und Untersuchung ihrer Reaktivität.	24
Abb. 1.30: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Bildung eines <i>NH,NR</i> -Rhodium(I)-NHC-Komplexes.	24
Abb. 1.31: Verschiedener Typen bimetallischer Katalysatoren.	25
Abb. 1.32: Verschiedene homo- und heterobimetallische Katalysatoren: A: Dias und Grubbs, B: Chen <i>et al.</i> , C: Takahashi <i>et al.</i>	26
Abb. 1.33: Decarboxylierende Kreuzkupplung unter Verwendung eines heterobimetallischen Pd(II)/Cu(I)-Systems.	26
Abb. 2.1: Synthesestrategie für neue <i>PC</i> - bzw. <i>PCP</i> -Liganden ausgehend von <i>N</i> -substituierten Imidazolen und Triphenylphosphanderivaten.	28
Abb. 3.1: Darstellung unterschiedlicher mono- bzw. multimetallischer Komplexe auf der Grundlage eines <i>PCP</i> -Liganden.	30
Abb. 3.2: Mono- und multimetallische Komplexe auf der Grundlage eines dreizähligen gemischten Phosphan-NHC-Liganden: A : Lee <i>et al.</i> , B : Gischig und Togni, C : Roesky <i>et al.</i>	31
Abb. 3.3: Versuchte Synthese eines gemischten NHC-Phosphanliganden von Zhou <i>et al.</i>	31
Abb. 3.4: Allgemeine Synthesestrategie für die Darstellung von <i>PC</i> - bzw. <i>PCP</i> -Liganden.	32
Abb. 3.5: Synthese von <i>PC</i> -Liganden nach Lee <i>et al.</i> ^[155]	32
Abb. 3.6: Synthese von P-<i>o</i>Cl aus Dimethylbenzylamin nach Roundhill <i>et al.</i> sowie Salzmann <i>et al.</i> , Gesamtausbeute: 55 %.	33
Abb. 3.7: Synthese von P-<i>p</i>Cl aus 1-(4-Bromophenyl)- <i>N,N</i> -dimethylmethanamin nach Togo <i>et al.</i> sowie Salzmann <i>et al.</i>	34
Abb. 3.8: Ausschnitt aus ³¹ P-NMR-Spektren (Messung in CDCl ₃) von P-<i>o</i>Cl (A) und P-<i>p</i>Cl (B).	35
Abb. 3.9: Versuch der Synthese von ImP₂ nach dem Syntheseprotokoll von Zhou <i>et al.</i>	35
Abb. 3.10: Ausschnitt aus ³¹ P-NMR-Spektren (Messung in CDCl ₃) von ImP₂ : A: EtOH, 48 h, 80 °C, K ₂ CO ₃ , B: EtOH, 48 h, 80 °C, Cs ₂ CO ₃ , C: DMF, 18 h, 80 °C, K ₂ CO ₃ , D: Umkristallisation von C aus Aceton.	37
Abb. 3.11: Synthese von ImP₂ und BzP₂ aus Imidazol bzw. Benzimidazol nach einem optimierten Reaktionsprotokoll.	37
Abb. 3.12: Ausschnitt der ¹ H- (A) und ³¹ P-NMR-Spektren (B) von BzP₂ (in CDCl ₃).	38
Abb. 3.13: Festkörperstruktur von BzP₂BF₄ (links); Blick von der durch b und c aufgespannten Ebene auf die Elementarzelle von BzP₂BF₄ (rechts).	39
Abb. 3.14: Synthese von Ph₂P₂ ausgehend von 4,5-Diphenyl-1 <i>H</i> -imidazol.	40

Abb. 3.15:	Synthese von ImP₂ ausgehend von <i>N</i> -Trimethylsilylimidazol.	41
Abb. 3.16:	Ausschnitt aus den ¹ H- (links) und ³¹ P-NMR-Spektren (rechts) der einfach substituierten Imidazolspezies ImP sowie des Imidazoliums Salzes ImP₂ (jeweils in CDCl ₃).	41
Abb. 3.17:	Darstellung unterschiedlicher <i>PC</i> -Systeme auf Grundlage von <i>N</i> -substituierten Imidazolen und P-oCl .	42
Abb. 3.18:	Synthese von 1-(<i>tert</i> -Butyl)-1 <i>H</i> -imidazol nach einem Syntheseprotokoll von Gridnev und Mihaltseva.	43
Abb. 3.19:	Synthese von alkylsubstituierten, gemischten NHC-Phosphanliganden.	44
Abb. 3.20:	Ausschnitt aus den ¹ H- (links) und ³¹ P-NMR-Spektren (rechts) der beiden gemischten NHC-Phosphanliganden MeP und ^tBuP (jeweils in CDCl ₃).	44
Abb. 3.21:	Synthese von p-MeP ausgehend von 1-Methylimidazol und P-pCl .	45
Abb. 3.22:	Synthese von 2-(1 <i>H</i> -imidazol-1-yl)pyridin nach einem Syntheseprotokoll von You <i>et al.</i>	45
Abb. 3.23:	Synthese von arylsubstituierten, gemischten NHC-Phosphanliganden.	46
Abb. 3.24:	Ausschnitt aus den ¹ H- (links) und ³¹ P-NMR-Spektren (rechts) der beiden gemischten NHC-Phosphanliganden MesP und PyrP (jeweils in CDCl ₃).	46
Abb. 3.25:	Versuch der Synthese eines elektronenarmen NHC-Phosphanliganden.	47
Abb. 3.26:	Synthese des anionenausgetauschten MePBF₄ -Derivats.	48
Abb. 3.27:	Ausschnitt des Aromaten-Bereichs der ¹ H-NMR-Spektren (in CDCl ₃) von MeP (oben) und MePBF₄ (unten) und Zuordnung relevanter Protonen.	49
Abb. 3.28:	Festkörperstruktur von MePPF₆ (links) und PyrPPF₆ (rechts), im Fall des Pyridinylderivats sind kurze Kontakte von Wasserstoffatomen zu den benachbarten PF ₆ -Anionen mit der jeweiligen Länge in Å dargestellt.	50
Abb. 3.29:	Synthese des BH ₃ -geschützten MeP -Derivats.	52
Abb. 3.30:	Ausschnitt der ¹ H- (A), ³¹ P- (B) und ¹¹ B-NMR-Spektren (C) von MeP·BH₃ (in CDCl ₃).	52
Abb. 3.31:	Versuch der Synthese von MePS ausgehend von der sulfidierten P-oCl -Einheit.	53
Abb. 3.32:	Intramolekulare Zyklisierung der sulfidierten P-oCl -Spezies zum entsprechenden Phosphoniumsalz CyPS .	54
Abb. 3.33:	Festkörperstruktur von CyPS .	54
Abb. 3.34:	Synthese von MePS ausgehend von MeP unter Verwendung von Schwefel als Oxidationsmittel.	55
Abb. 3.35:	Ausschnitt des ¹ H- (A) und ³¹ P-NMR-Spektrums (B) von MePS (in CDCl ₃).	56
Abb. 3.36:	Übersicht des Kapitels 3.1.	57
Abb. 3.37:	Synthese der Rhodium(I)bisphosphino-Komplexe ausgehend von den Liganden MeP sowie ^tBuP .	59
Abb. 3.38:	Ausschnitt aus den ³¹ P-NMR-Spektren (Messung in CDCl ₃) von RhMeP₂ (A) und Rh^tBu₂ (B).	60
Abb. 3.39:	Festkörperstruktur von RhMeP₂ , Blick von der durch b und c (links) bzw. a und c aufgespannten Ebene (rechts) auf die Verbindung, jeweils zwei Äquivalente von kokristallisiertem Methanol und Wasser werden nicht dargestellt.	61

Abb. 3.40: Geplante Synthese von PdMeP₂Cl .	62
Abb. 3.41: Ausschnitt des ¹ H- (A) und ³¹ P-NMR-Spektrums (B) von PdMeP (in CD ₃ OD).	62
Abb. 3.42: Festkörperstruktur von PdMeP , ein Äquivalent kokristallisiertes Wasser wird nicht dargestellt.	64
Abb. 3.43: Synthese von PdMeP , ausgehend von MeP und Bisbenzotritylpalladium(II)chlorid.	64
Abb. 3.44: Synthese des Bisphosphinokomplexes PdMeP₂BF₄ mit MePBF₄ als Edukt.	65
Abb. 3.45: Festkörperstruktur von PdMeP₂BF₄ .	66
Abb. 3.46: Synthese von AuMeP unter Verwendung von MeP als Edukt.	67
Abb. 3.47: Festkörperstruktur von AuMeP (links), Blick von der durch a und b aufgespannten Ebene auf den Komplex (rechts), ein Äquivalent kokristallisiertes Wassers wird nicht dargestellt.	67
Abb. 3.48: Synthese des bimetallichen, homonuklearen Komplexes Au₂BzP₂ .	68
Abb. 3.49: Ausschnitt aus den ³¹ P-NMR-Spektren (Messung in CDCl ₃) von Au₂BzP₂ (A) und AuMeP (B).	69
Abb. 3.50: Versuchte Synthese eines trinuklearen PdAg ₂ -Komplexes.	70
Abb. 3.51: Festkörperstruktur von PdCPCl₂ , ein Äquivalent kokristallisiertes Wassers wird nicht dargestellt.	71
Abb. 3.52: Synthese von PdCPCl₂ in zwei Schritten ausgehend von MeP und Ag ₂ O.	72
Abb. 3.53: Ausschnitt des ¹ H- (A) und ³¹ P-NMR-Spektrums (B) von PdCPCl₂ (Messung in CDCl ₃).	72
Abb. 3.54: Synthese von PdPyr ausgehend von PyrP durch Transmetallierung auf ein Pd(II)-Zentrum.	73
Abb. 3.55: Ausschnitt des ¹ H- (A) und ³¹ P-NMR-Spektrums (B) von PdPyr und des ³¹ P-NMR-Spektrums (C) des anionenausgetauschten Counterparts PdPyrPF₆ (Messung in CDCl ₃).	74
Abb. 3.56: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum von PdPyr (links), das zugehörige, berechnete Spektrum ist rechts dargestellt.	74
Abb. 3.57: Synthese des Poly(3-alkylthiophen)-Derivats <i>rr</i> -P3HT in einer Kumada-Kupplung unter Nutzung von PdCPCl₂ als Katalysator.	75
Abb. 3.58: Molmasse und Polydispersität von <i>rr</i> -P3HT bei der Polymerisation von 2-Bromo-3-hexyl-5-chloromagnesiothiophen bei unterschiedlich hohen Katalysatorbeladungen von PdCPCl₂ .	76
Abb. 3.59: Versuchte Synthese eines trinuklearen RhAg ₂ -Komplexes ausgehend von RhMeP₂ sowie die tatsächlich ablaufende Reaktion zu Rh(CP)₂Cl .	76
Abb. 3.60: Festkörperstruktur von Rh(CP)₂Cl , Blick von der durch a und c aufgespannten Ebene (links), Ansicht der Elementarzelle des Komplexes (rechts).	77
Abb. 3.61: Synthese von RhBzP₂ in einer Eintopfreaktion unter Verwendung von Silber(I)oxid und dem Rhodium(I)dicarbonylchloriddimer.	78
Abb. 3.62: Ausschnitt aus den ¹ H- (links) und ³¹ P-NMR-Spektren von RhBzP₂ (oben) und BzP₂ (unten), die jeweils in CDCl ₃ gemessen wurden.	79
Abb. 3.63: Geplante Synthese eines PdCu-Systems ausgehend von MePS .	81

Abb. 3.64: Synthese des PEPPSI-Komplexes PdMePS ausgehend von MePS und PdCl ₂ .	81
Abb. 3.65: Ausschnitt des ¹ H- (A) und ³¹ P-NMR-Spektrums (B) von PdMePS (Messung in CD ₂ Cl ₂).	82
Abb. 3.66: Festkörperstruktur von PdMePS (links), Darstellung der π-π-Wechselwirkung von zwei benachbarten Molekülen (rechts).	82
Abb. 3.67: Ausschnitt des Fingerprint-Bereichs der IR-Spektren von MePS (A) und dem Reaktionsprodukt mit CuCl (B).	84
Abb. 3.68: Synthese von CuMeP unter Nutzung der externen Base KHMDS sowie Kupfer(I)chlorid.	85
Abb. 3.69: Synthese von verschiedenen Kupfer(I)-NHC-Verbindungen durch Reaktion von MeP , ^tBuP bzw. MesP mit Mesitylkupfer.	86
Abb. 3.70: Ausschnitt des ¹ H- (A) und ³¹ P-NMR-Spektrums (B) von Cu^tBu (Messung in CD ₂ Cl ₂).	87
Abb. 3.71: Ausschnitt aus den temperaturabhängig gemessenen ¹ H- (A) und ³¹ P-NMR-Spektren (B) von Cu^tBu .	88
Abb. 3.72: Ausschnitt aus den temperaturabhängig gemessenen ¹ H- (A) und ³¹ P-NMR-Spektren (B) von CuMes , das Signal bei δ = 5.30 ppm (s. A) entspricht DCM.	89
Abb. 3.73: Chemisches Gleichgewicht zwischen dem mono- und dem bimetalischen Kupfer(I)-Komplex in Lösung.	89
Abb. 3.74: Festkörperstruktur von Cu^tBu .	90
Abb. 3.75: Kleinstansätze (22 μmol CuMeP) zur Darstellung mutlimetallischer NHC-Phosphan-Komplexe für die ESI-Untersuchung.	91
Abb. 3.76: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum des Eduktes CuMeP (A) sowie des Produktes bei der Reaktion mit [AuCl(tht)] (B), die zugehörigen, berechneten Spektren sind jeweils darunter dargestellt.	92
Abb. 3.77: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum des Produktes der Reaktion von CuMeP mit [RuCl ₂ Cym] ₂ (A) sowie [RhCl(CO) ₂] ₂ (B), die zugehörigen, berechneten Spektren sind jeweils darunter dargestellt.	93
Abb. 3.78: Schematische Darstellung von vier Nebenprodukten der Reaktion des Rh(I)-Precursors mit CuMeP , welche über die Auswertung des ESI-Massenspektrum der Reaktionsmischung charakterisiert werden konnten.	94
Abb. 3.79: Versuchte Synthese eines trinuklearen RhCu ₂ -Komplexes ausgehend von Rh^tBu₂ und Mesitylkupfer.	94
Abb. 3.80: Festkörperstruktur von Rh^tBu .	95
Abb. 3.81: Geplante Synthese von bimetalischen Komplexen ausgehend von unterschiedlichen, gemischten NHC-Phosphanliganden und Nickelocen.	96
Abb. 3.82: Synthese von verschiedenen Nickel(II)-NHC-Verbindungen durch Reaktion von MeP , ^tBuP bzw. MesP mit Nickelocen sowie anschließende Salzmetathese mit KPF ₆ .	97
Abb. 3.83: Ausschnitt des ¹ H- (A), ³¹ P- (B) und ¹⁹ F-NMR-Spektrums(C) von Ni^tBu (Messung in CD ₂ Cl ₂).	98

Abb. 3.84: Festkörperstrukturen der Kationen von NiMeP (oben links), Ni^tBu (oben rechts) sowie NiMes (unten), die Benennung spezifischer Atome bei der Struktur von NiMes wurde auch für die Derivate NiMeP und Ni^tBu übernommen.	99
Abb. 3.85: Dekomplexierung der Phosphanfunktion von NiMePCI durch Reaktion mit CN ⁻ als Nucleophil.	101
Abb. 3.86: Synthese der Chelatkomplexe von Pd(II) und Rh(I) ausgehend von den Phosphanverbindungen und Ag ₂ O.	102
Abb. 3.87: Beispiel für die Transmetallierung des Liganden MeP von CuMeP auf ein Ru(II)-Fragment.	102
Abb. 3.88: Synthese eines Ni(II)-Halbsandwich-Komplexes und anschließende Verdrängung der Phosphanfunktion vom Zentralmetall durch das Nucleophil CN ⁻ .	103
Abb. 3.89: <i>N</i> -(Pyridin-2-yl)amid-Komplexe: A: Yamasaki <i>et al.</i> , B: Osman <i>et al.</i> , C: Masuda <i>et al.</i> , D: Jin <i>et al.</i> , L: DMSO.	104
Abb. 3.90: Retrosynthese des amidfunktionalisierten, gemischten NHC-Phosphanliganden.	105
Abb. 3.91: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Darstellung von β -Imidazolylpropionamiden nach Tolmachev <i>et al.</i>	105
Abb. 3.92: Synthese der substituierten Imidazolderivate Pyr sowie Phen ausgehend von Acrylsäure, CDI und den jeweiligen Aminen.	106
Abb. 3.93: Festkörperstruktur von Pyr .	106
Abb. 3.94: Synthese der pyridinylsubstituierten Amido-Imidazoliumverbindung AmP .	107
Abb. 3.95: Ausschnitt des ¹ H- (A) und ³¹ P-NMR-Spektrums (B) von AmP (Messung in CDCl ₃).	108
Abb. 3.96: Festkörperstruktur von AmP .	108
Abb. 3.97: Ausschnitt aus den ³¹ P-NMR-Spektren unterschiedlicher Phen -Ansätze (Messung in CDCl ₃): A: 80 °C, 18 h, B: Additiv ZnCl ₂ , C: Zn(OTf) ₂ , D: 60 °C, 18 h, E: 60 °C, 48 h, säulenchromatographisch aufgereinigt.	110
Abb. 3.98: Mechanismus der decarboxylierenden Kreuzkupplung nach Gooßen <i>et al.</i>	111
Abb. 3.99: Synthese von PdAm ausgehend von AmP nach dem Ag ₂ O-Verfahren.	112
Abb. 3.100: Decarboxylierende Kreuzkupplung von Kalium-2-nitrobenzoat und 4-Chlorphenyltrifluormethansulfonat unter Verwendung von PdAm und Cu ₂ O, Add.: 10 mol% 1,10-Phenanthrolin.	112
Abb. 3.101: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum von PdAm (links), das zugehörige, berechnete Spektrum ist rechts dargestellt.	113
Abb. 3.102: Versuchte Darstellung des deprotonierten PdAm -Derivats unter Verwendung der Basen Natriumamid bzw. Kaliumtertbutanolat.	113
Abb. 3.103: Retrosynthese des phenanthrolinfunktionalisierten, gemischten NHC-Phosphanliganden.	114
Abb. 3.104: Auswahl verschiedener <i>NNN</i> -Chelatkomplexe unter Einbindung der Phenanthrolinfunktion: A: McMillin <i>et al.</i> , B: Fröhlich <i>et al.</i> , C: Sun <i>et al.</i>	114
Abb. 3.105: Synthese von 1-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)ethanon ausgehend von 1,10-Phenanthrolin-2-carbonitril.	115
Abb. 3.106: Synthese der Imidazolvorstufe <i>tert</i> -Butyl-(2-(1 <i>H</i> -imidazol-1-yl)ethyl)carbamat.	115

Abb. 3.107: Synthese von BocImP ausgehend von <i>tert</i> -Butyl-(2-(1 <i>H</i> -imidazol-1-yl)ethyl)carbamat und P-oCl .	116
Abb. 3.108: Ausschnitt des ¹ H- (A) und ³¹ P-NMR-Spektrums (B) von BocImP (Messung in CDCl ₃).	116
Abb. 3.109: Synthese von NH₂PPF₆ durch Entschützung der Aminfunktion ausgehend von BocImP mit TFA sowie Anionenaustausch.	117
Abb. 3.110: Ausschnitt aus den ¹ H- (A), ³¹ P- und ¹⁹ F-NMR-Spektren (B) von NH₂PPF₆ sowie der ³¹ P- und ¹⁹ F-NMR-Spektrum (C) der dazu gehörenden Chlorid-Zwischenstufe vor der Salzmetathese mit KPF ₆ (Messung in CDCl ₃).	118
Abb. 3.111: Synthese von NH₂P ausgehend von BocImP durch Umsetzung mit HCl unter wasserfreien Bedingungen.	119
Abb. 3.112: Ausschnitt des ¹ H- (A) und ³¹ P-NMR-Spektrums (B) von NH₂P (Messung in DMSO-d ₆).	120
Abb. 3.113: Synthese von PhenPPF₆ ausgehend von NH₂PPF₆ und 1-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)ethanon.	121
Abb. 3.114: Ausschnitt des ¹ H- (A), ³¹ P- (B) und ¹⁹ F-NMR-Spektrums (C) von PhenPPF₆ (Messung in CD ₃ CN).	121
Abb. 3.115: Ausschnitt des H,H-COSY-Spektrums von PhenPPF₆ sowie Zuordnung der aromatischen Protonen.	122
Abb. 3.116: Synthese von PdNH₂ ausgehend von NH₂P nach dem Ag ₂ O-Verfahren.	123
Abb. 3.117: Versuchte Darstellung eines Pd(II)-Komplexes von PhenP .	124
Abb. 3.118: Gegenüberstellung der ¹ H-NMR-Spektren (Messung jeweils in CDCl ₃) des Rohproduktes der Umsetzung von PdNH₂ mit 1-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)ethanon (A) und des Phenanthrolinstartmaterials (B).	125
Abb. 3.119: Retrosynthese der gemischten NHC-Phosphan-Verbindung mit integrierter, alkoholgeschützter Amino-Diacetat-Funktion.	126
Abb. 3.120: Darstellung eines carbonsäureesterfunktionalisierten Imidazoliumsalzes von Singer <i>et al.</i> , EDA: Ethylendiamin.	127
Abb. 3.121: Erster Schritt der Synthese eines Aminodiacetatderivats von 2-Methyl-5-nitroimidazol nach Venkatesh <i>et al.</i>	127
Abb. 3.122: Synthese des Ammoniumsalzes NH₃PS ausgehend von BocImP .	128
Abb. 3.123: Vergleich der ¹ H- (links) und ³¹ P-NMR-Spektren (rechts) unterschiedlicher Ansätze zur Synthese des bisestersubstituierten Imidazoliumsalzes.	128
Abb. 3.124: Alkylierung der Aminofunktion von NH₃PS unter Bildung des Bisessigsäureethylesterderivats.	129
Abb. 3.125: Synthese der bisestersubstituierten Imidazolverbindung ImN^tBu₂ .	130
Abb. 3.126: Synthese von Im^tBu₂P durch Umsetzung der Imidazolvorstufe ImN^tBu₂ mit P-oCl .	130
Abb. 3.127: Ausschnitt aus dem ¹ H- (A) und ³¹ P-NMR-Spektrum von Im^tBu₂P (Messung in CDCl ₃).	131

Abb. 3.128: Übersicht der verschiedenen Syntheserouten für die drei neuen Liganden AmP , Im^tBu₂P und PhenPPF₆ zuzüglich der Gesamtausbeute der jeweiligen Reaktionspfade.	132
Abb. 3.129: Ru(II)-Komplexe, unter anderem auch eine cyclometallierte Rutheniumverbindung (B), die von Domski <i>et al.</i> für die Transferhydrierung genutzt wurden.	134
Abb. 3.130: Synthese des Ru(II)-Komplexes ausgehend von MeP per Transmetallierung.	135
Abb. 3.131: Festkörperstruktur von RuMePCym .	136
Abb. 3.132: Versuchte Darstellung des <i>PC</i> -Chelatkomplexes ausgehend von MesP durch Transmetallierung auf Ru(II).	137
Abb. 3.133: Festkörperstruktur von RuCymPMes (links), ein Äquivalent kokristallisiertes DCM wird nicht dargestellt.	138
Abb. 3.134: Synthese des Ru(II)-Komplexes RuMesPCym .	138
Abb. 3.135: Ausschnitt aus dem ¹ H- (A), ³¹ P- (B) und ¹⁹ F-NMR-Spektrum (C) von RuMesPCym (Messung in CDCl ₃).	139
Abb. 3.136: Transferhydrierung von Acetophenon zu <i>rac</i> -1-Phenylethanol unter Verwendung von RuMePCym und RuMesPCym , Ansatzgröße: 1.0 mmol Acetophenon in 5.0 mL Isopropanol.	140
Abb. 3.137: Eisen-NHC-Komplexe ausgehend von Fe ₃ (CO) ₁₂ , A, B: Royo <i>et al.</i> , C: Shi und Shi.	142
Abb. 3.138: Darstellung des monomeren und trimeren Ru(0)-Derivats nach Pérez-Carreño <i>et al.</i>	143
Abb. 3.139: Synthese des Eisencarbonylkomplexes FeMeP ausgehend von MeP .	143
Abb. 3.140: Festkörperstruktur von FeMeP .	144
Abb. 3.141: Versuchte alternative Synthese des <i>PC</i> -Chelatkomplexes FeMeP ausgehend von MePBF₄ sowie die tatsächlich ablaufende Reaktion zu FeMePBF₄ .	145
Abb. 3.142: Festkörperstruktur von FeMePBF₄ .	146
Abb. 3.143: Synthese des Ru(II)-Hydridkomplexes RuHMes durch oxidative Addition von MesP an das Ru(0)-Zentrum.	147
Abb. 3.144: Ausschnitt aus dem ¹ H- (A) und gekoppelten ³¹ P-NMR-Spektrum (B) von RuHMes (Messung in CD ₂ Cl ₂).	148
Abb. 3.145: Festkörperstruktur der Rutheniumhydridspezies RuHMes .	149
Abb. 3.146: Festkörperstruktur von RuCl₂Mes , ein Äquivalent kokristallisiertes CDCl ₃ wird nicht dargestellt.	150
Abb. 3.147: Zweistufige Synthese von RuMeP durch Umsetzung des in situ deprotonierten <i>N</i> -heterocyclischen Carbens mit Ru(0).	151
Abb. 3.148 Festkörperstruktur von RuMeP .	152
Abb. 3.149: Geplante Synthese von RuMeImeP durch oxidative Addition von Methyljodid.	153
Abb. 3.150: Festkörperstruktur von RuMeImeP , darunter sind beiden Einzelkomponenten, also der acetyl- (A) und der methylsubstituierte Ru(II)-Komplex (B), der fehlgeordneten Struktur dargestellt.	153
Abb. 3.151: Darstellung von methyl- und mesitylfunktionalisierten Ru(II)- <i>p</i> -Cymol-Komplexen für die Transferhydrierung.	155

Abb. 3.152: Übersicht der Experimente zur Umsetzung von $M_3(CO)_{12}$ ($M = Fe, Ru$) mit **MeP** und **MesP**.

155

Tabellenverzeichnis

Tab. 1:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von BzP₂BF₄ .	39
Tab. 2:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von MePPF₆ und PyrPPF₆ .	50
Tab. 3:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von CyPS .	55
Tab. 4:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von RhMeP₂ .	61
Tab. 5:	Daten der <i>CHN</i> -Untersuchung des Palladium(II)-Komplexes.	63
Tab. 6:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von PdMeP .	64
Tab. 7:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von PdMeP₂BF₄ .	66
Tab. 8:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von AuMeP	68
Tab. 9:	Daten der <i>CHN</i> -Untersuchung von Au₂BzP₂ .	69
Tab. 10:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von PdCPCl₂ .	71
Tab. 11:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Rh(CP)₂Cl .	77
Tab. 12:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von PdMePS .	83
Tab. 13:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Cu^tBu .	90
Tab. 14:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Rh^tBu .	95
Tab. 15:	Übersicht ausgewählter Daten der Ni(II)-Komplexe.	100
Tab. 16:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Pyr .	106
Tab. 17:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von AmP .	109
Tab. 18:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von RuMePCym .	136
Tab. 19:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von RuCymPMes .	138
Tab. 20:	Auswertung der GC-Untersuchungen des Reaktionsfortschrittes der Transferhydrierung von Acetophenon.	140
Tab. 21:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von FeMeP .	144
Tab. 22:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von FeMePBF₄ .	146
Tab. 23:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von RuHMes .	149
Tab. 24:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von RuCl₂Mes .	150
Tab. 25:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von RuMeP .	152
Tab. 26:	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von RuMeImeP .	154

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ad	Adamantyl
aq.	wässrige Lösung
boc	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
CHN	Elementaranalyse
Cp	Cyclopentadienid
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienid
Cy	Cyclohexyl
DCM	Dichlormethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
eq.	Äquivalente
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
EtOH	Ethanol
GC	Gaschromatograph
ⁱ Pr	Isopropyl
ⁱ PrOH	Isopropanol
IDM	1,3-Dimethylimidazol-2-yliden
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)imidazol-2-yliden
IPr	1,3-Bis(isopropyl)imidazol-2-yliden
IR	Infrarotspektroskopie
ATR	attenuated total reflection
m	mittel
s	stark
vs	sehr stark
w	schwach
Kat.	Katalysator
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
KZ	Koordinationszahl
L	Ligand
LDA	Lithiumdiisoproylamid
M	Metall
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl
MS	Massenspektrometrie
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon

NMR	Kernspinresonanz-Spektroskopie
br	breit
d	Dublett
dd	Doppeldublett
ddd	dubliertes Doppeldublett
δ	chemische Verschiebung
Hept.	Heptett
Hz	Hertz
<i>J</i>	Kopplungskonstante
m	Mutliplett
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
t	Triplett
<i>p</i> -cym	4-Isopropyltoluol
Ph	Phenyl
Phen	1,10-Phenanthrolin
RT	Raumtemperatur
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
Tf	Trifluormethansulfonyl
TFA	Trifluoracetat
THF	Tetrahydrofuran
THT	Tetrahydrothiophen
Tol	Toluol

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst ein modulares, breit anwendbares Syntheseprotokoll zur Darstellung gemischter NHC-Phosphanliganden etabliert, das Zugang für zahlreiche *PC*- und *PCP*-Imidazoliumsalze gewährte. Modifikationen der Ligandstruktur, beispielsweise durch Salzmetathese oder Oxidation der Phosphanfunktion, konnten erfolgreich umgesetzt werden.

In der Folge wurde der Versuch unternommen, mehrere Metalle der Gruppen IX – XI an die entsprechenden *PC*- und *PCP*-Systeme unter Bildung multimetallischer Komplexe zu koordinieren. Dafür kamen verschiedene Methoden zur Generierung von NHC-Komplexen zum Einsatz: Neben der eingängig bekannten Reaktion von mit externer Base deprotonierten Carbenen mit den jeweiligen Metallvorstufen auch Umsetzungen von Ag(I)- und Cu(I)-NHC-Komplexen als Transmetallierungsagentien oder Nickelocen als Precursor mit Cp⁻ als interner Base. Hierbei wurden zahlreiche monometallische Verbindungen erhalten, bei denen der NHC-Phosphanligand chelatisierend an das jeweilige Zentralmetall bindet.

Die Resultate dieser Experimente führten zu der Idee, neben der *P,C*-Bindungseinheit des Liganden eine weitere Donorstelle in die Struktur der Imidazoliumsalze zu integrieren. Diese sollte insbesondere härtere, polarisierte Übergangsmetallionen koordinieren können. Zur Umsetzung dieses Vorhabens wurden ausgehend von einem Pyridinyl-, Phenanthrolin- und Amino-*N,N*-diacetat-Substitutionsmuster drei neuartige gemischte NHC-Phosphanliganden entwickelt.

Abschließend wurde die Reaktion von alkyl- und arylfunktionalisierten *PC*-Imidazoliumsalzen mit dem trimeren Metallcarbonylen der Elemente Eisen und Ruthenium untersucht. Während bei der Eisen(0)-Verbindung die Bildung eines Chelatkomplexes mit dem Eisenzentrum in der Oxidationsstufe 0 beobachtbar war, konnte bei dem korrespondierenden Ru(0)-Precursor ausschließlich oxidative Addition des Liganden an das Ruthenium festgestellt werden. In Gegenwart einer Base ist es möglich, auch im Fall von Ru₃(CO)₁₂ einen Ru(0)-Komplex darzustellen, der nachfolgend durch Umsetzung mit Methyljodid zu einer Ruthenium(II)-Verbindung oxidiert werden konnte.

Abstract

Within the course of this work, a modular and broadly applicable protocol for the synthesis of mixed NHC-phosphane ligands was developed, which provides access to a series of different *PC*- and *PCP*-imidazolium salts. Modifications of the ligand structure, e. g. by salt metathesis or oxidation of the phosphane function could also be achieved.

With these ligand precursors in hand, several metals of groups IX - XI could be coordinated. However, the initial goal to open up a new route to multimetallic complexes was not successful. To form the according transition metal NHC-complexes, different methods were applied: In addition to the well-established conversion of free carbenes, that were in situ deprotonated with an external base, reactions of Ag(I)- and Cu(I)-NHC-complexes as transmetallation agents or nickelocene which is a metal precursor providing an internal base (Cp^-) were investigated. Following these protocols, numerous monometallic compounds could be obtained with the ligand binding in a chelating manner to the metal site.

The results of the experiments led to the idea to integrate in addition to the *P,C*-binding pocket of the ligand a further coordination site into the imidazolium salts. This donor site should especially be able to coordinate to harder transition metal ions. To achieve this, three novel mixed NHC-phosphane ligands were developed on the basis of a pyridinyl, phenanthroline and amino-*N,N*-diacetate substitution pattern.

Finally, the reaction of alkyl and aryl-functionalized *P,C*-imidazolium salts with the trimeric metal carbonyls of iron ruthenium was investigated. While the formation of a zerovalent complex was observed for the iron case, only oxidative addition of the ligand could be observed for ruthenium(0). The use of a base allowed the synthesis of the corresponding Ru(0) complex starting from $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, which could subsequently be oxidized by conversion with methyl iodide.

1 Einleitung

1.1 Katalyse

1.1.1 Entwicklungen im Bereich der Katalyse

Die kosteneffiziente, ressourcen- und energieschonende Herstellung von chemischen Produkten hat die Katalyse in den Mittelpunkt des Forschungsinteresses gerückt.

Im Jahr 1895 definierte Wilhelm Ostwald den Katalysator als einen Stoff, der die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erhöht, ohne selbst dabei verbraucht zu werden und ohne die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts der Reaktion zu verändern. Für seine Arbeiten auf dem Gebiet der Katalyse wurde er 1909 mit dem Chemie-Nobelpreis ausgezeichnet.^[1] Dies sollte jedoch nur den Beginn der rasanten Entwicklung auf dem Gebiet der Katalyse markieren. Weitere Meilensteine, wie z. B. die Entwicklung des *Haber-Bosch*-Verfahrens,^[2] aber auch Entdeckungen auf dem Gebiet übergangsmetallkatalysierter Reaktionen, wie der Polymerisation von Ethylen nach dem *Ziegler-Natta*-Verfahren,^[3] der Hydrierung mit enantioselektiven Katalysatoren (Knowles, Noyori, Sharpless),^[4] der Metathese-Reaktion (Chauvin, Grubbs, Schrock)^[5] und palladium-katalysierter Kreuzkupplungsreaktionen (Heck, Negishi, Suzuki)^[6] wurden mit der Verleihung des Nobelpreises der Chemie gewürdigt und legten die Basis für eine Veränderung des Verständnisses der Mechanismen und Möglichkeiten von katalytischen Umsetzungen.

1.1.2 Homogene Katalyse

Die Produktion von Grundchemikalien aus fossilen Rohstoffen erfolgt aufgrund der besseren Abtrennbarkeit des Katalysators und einer kontinuierlichen Reaktionsführung überwiegend heterogen katalysiert.

Es wurden jedoch auch homogen katalysierte Verfahren zur Synthese von Bulkchemikalien entwickelt, beispielsweise für die Darstellung von Essigsäure (*Monsanto*-Verfahren bzw. *Cativa*-Prozess), α -Olefinen durch Ethen-Oligomerisierung (*Shell Higher Olefin*-Prozess), Adipodinitril (*DuPont*) oder *n*-Butanal (*Rhône-Poulenc*-Verfahren). Der Schwerpunkt der homogenen Katalyse liegt aber weiterhin auf der Darstellung von Feinchemikalien, wie z. B. dem Herbizid (*S*)-Metolachlor (asymmetrische Hydrierung, Ir/Xyliphos), dem Antirheumatikum Ibuprofen (Carbonylierung, PdCl₂/PPh₃, Abb. 1.1), dem Antimykotikum Terbinafin (Sonogashira-Reaktion, PdCl₂(PPh₃)₂/CuI) oder Citronellal bzw. Menthol (asymmetrische Isomerisierung, Rh/BINAP).^[7]

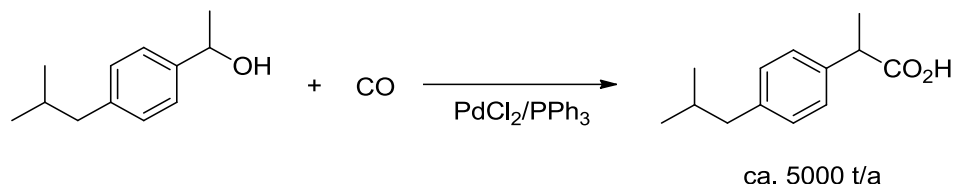


Abb. 1.1: Palladiumkatalysierter Teilschritt der Darstellung von Ibuprofen.^[7]

1.2 Liganden

1.2.1 Phosphane

Liganden sind in der homogenen Katalyse das zentrale Steuerelement für die Reaktivität, Selektivität und Stabilität von katalytisch aktiven Komplexen. Phosphan- oder Phosphitliganden haben sich aufgrund ihrer Donoreigenschaften und Möglichkeiten der Modifikation sowohl unter sterischen wie auch elektronischen Gesichtspunkten etabliert. Chelatisierende Phosphan- bzw. Phosphitliganden spielen bei der Kontrolle der Stereo- bzw. Regioselektivität z. B. bei Hydrierungsreaktionen eine wichtige Rolle.

1.2.2 Entwicklung *N*-heterocyclischer Carbene

Neben den Phosphanliganden kommen heutzutage verstärkt *N*-heterocyclische Carbene bei Übergangsmetallkomplexen, in der Hauptgruppenchemie oder als Organokatalysatoren zum Einsatz. *N*-heterocyclische Carbene übertreffen hierbei Phosphane bezüglich ihrer strukturellen bzw. elektronischen Modifizierbarkeit und haben sich somit zu einer vollwertigen, mit großem wissenschaftlichem Interesse erforschten Verbindungsklasse entwickelt.

Bereits 1915 wurde der erste Übergangsmetallkomplex, der mit einem heteroatomstabilisierten Carben als Ligand vorlag, von Tschugajew beschrieben.^[8] Hierbei wurde Kaliumtetrachloroplatinat mit Methylisocyanid umgesetzt. Bei der Addition von Hydrazinhydrat färbte sich die Lösung tiefrot.

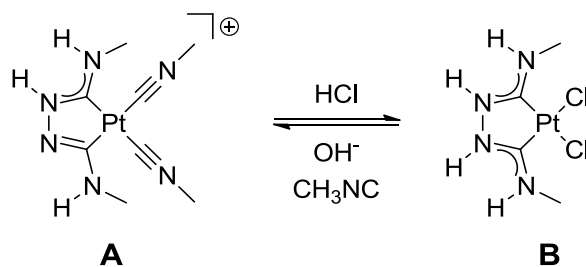


Abb. 1.2: Umwandlung von Tschugajews rotem (A) zum gelbem (B) Salz.

Das dabei entstehende „rote Salz“ konnte reversibel durch Umsetzung mit HCl in das „gelbe Salz“ umgewandelt werden (Abb. 1.2). Die tatsächliche Struktur der Verbindungen blieb jedoch zu diesem Zeitpunkt noch unerkannt und konnte erst 1970 endgültig aufgeklärt und die Existenz der Carbenkomplexe bestätigt werden.^[9–11] Nach den Berichten zu Übergangsmetall-NHC-Komplexen durch voneinander unabhängige Studien von Öfele^[12] und Wanzlick^[13] im Jahr 1968 sowie weiterführenden Untersuchungen von Lappert bezüglich der Koordination von NHC-Verbindungen an späte Übergangsmetalle in den Jahren 1973–84^[14–16] (Abb. 1.3) ließ das Interesse an dieser Verbindungsklasse allerdings vorübergehend nach.

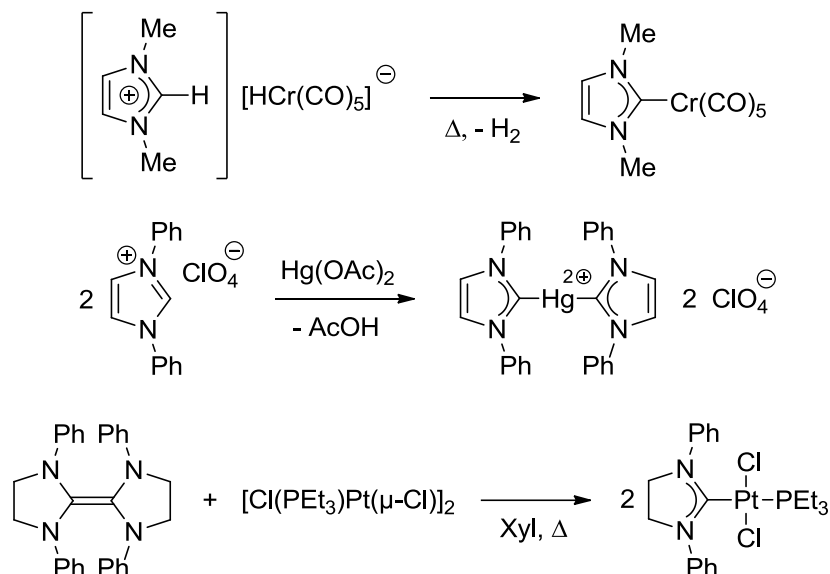


Abb. 1.3: Erste NHC-Komplexe von Öfele (oben), Wanzlick (Mitte) und Lappert (unten).^[12–14]

Erst die Isolierung eines freien, durch Adamantylgruppen sterisch vor dem Prozess der Dimerisierung geschützten, freien Carbens im Jahr 1991 durch die Arbeitsgruppe von Arduengo^[17] (Abb. 1.4), welches auch durch kristallografische Analyse nachgewiesen werden konnte, führte dazu, dass *N*-heterocyclische Carbene wieder in den Fokus der akademischen Forschung rückten. Dies ist auch anhand der explosionsartigen Zunahme von Veröffentlichungen zu diesem Themenkomplex zu erkennen (Suche nach dem Begriff: „n-heterocyclic carbene“ in der Datenbank SciFinder®: 2000: 16, 2005: 243, 2010: 565, 2015: 926).

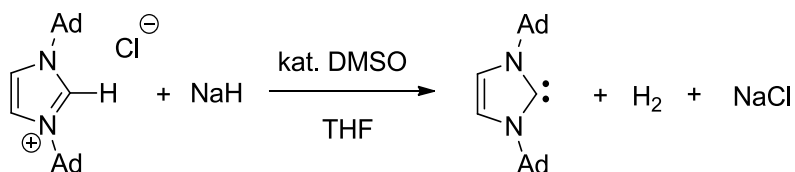


Abb. 1.4: Darstellung des freien, stabilen Carbens durch die Arbeitsgruppe von Arduengo.^[17]

Die Synthese und Charakterisierung des freien Carbens einer Imidazolin-Verbindung durch Röntgenstruktur- und NMR-Analyse gelang der Arbeitsgruppe von Arduengo im Jahr 1995, wodurch die bis dahin vorherrschende Annahme widerlegt werden konnte, dass die C₄=C₅-Doppelbindung im Rückgrat des Imidazolsystems und damit die Delokalisierung der Elektronen in einem aromatischen System zur Stabilisierung des freien Carbens notwendig sind.^[18] Bertrand *et al.* stellten 2005 ein System vor, das lediglich über ein Stickstoffatom im Heterocyclus verfügt (Abb. 1.5).^[19]

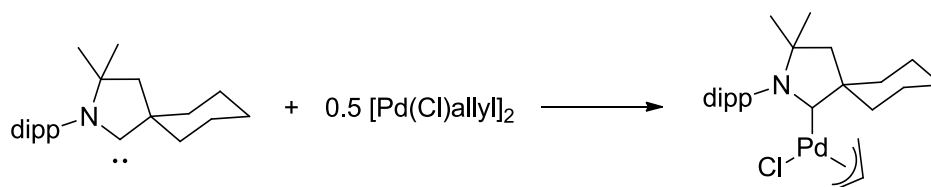


Abb. 1.5: Umsetzung von CAAC mit Allylpalladium(II)chlorid.^[19]

Eine Koordinationsumgebung, bei der die C2-Position des Carbens nicht metalliert wurde, beschrieben 2002 Crabtree *et al.* durch die Umsetzung einer Iridium(V)hydrid-Vorstufe mit pyridinylsubstituierten Imidazoliumsalzen unter CH-Aktivierung als „abnormal ligand binding“ (Abb. 1.6).^[20]

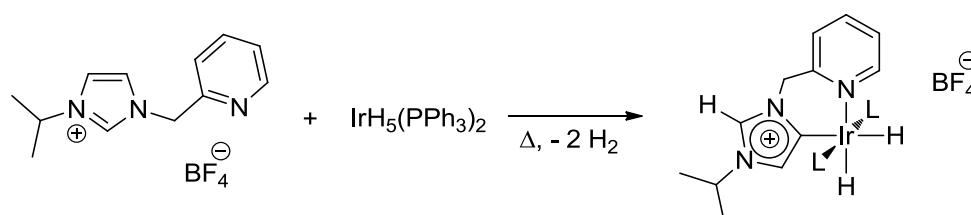


Abb. 1.6: Durch CH-Aktivierung abnormal gebundenes, mesoionisches N-heterocyclisches Carben, L: PPh₃.^[20]

Ein weiterer Meilenstein war die Präsentation der ersten katalytischen Anwendung von NHC-Verbindungen bei einer Heck-Reaktion im Jahr 1995 durch Herrmann.^[21] Im Gegensatz zu den bis dato verwendeten Pd-Phosphan-Katalysatoren zeigten die Pd-Carben-Komplexe unter den gewählten Reaktionsbedingungen keinerlei Zersetzung und lieferten selbst bei äußerst niedriger Katalysatorbeladung bemerkenswert hohe Umsätze. Die Weiterentwicklung der Katalysatoren für die Olefinmetathese, darunter auch der Ruthenium-NHC-Komplexe (Abb. 1.7) wurde 2005 mit der Verleihung des Chemie-Nobelpreises an Chauvin, Grubbs und Schrock gewürdigt.^[5]

Zahlreiche Übersichtsartikel befassen sich mittlerweile mit katalytischen Anwendungen von NHC-Komplexe,^[22–28] so z. B. bei Kreuzkupplungsreaktionen^[29–32] oder der Olefinmetathese.^[33–35]

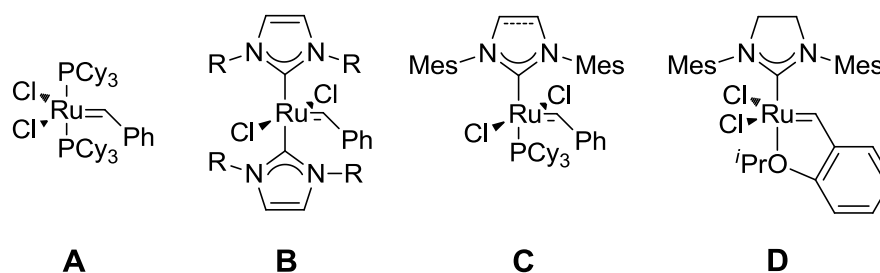


Abb. 1.7: Evolution von Olefinmetathese-Katalysatoren: A: Grubbs-I, B: Spiegler *et al.*, R: Cy, *i*Pr, C: Grubbs-II, D: Grubbs-Hoveyda-II.^[36–40]

1.2.3 Elektronische Eigenschaften N-heterocyclischer Carbene

Unter dem Sammelbegriff Carben wird eine neutrale Verbindung mit einem zweiwertigen Kohlenstoffatom verstanden. Der Großteil der Carbene liegt hierbei mit einer sp^2 -Hybridisierung am Carben-C-Atom vor. Die energetische Lage des verbleibenden p-Orbitals verändert sich nicht – es wird üblicherweise als p_π , das freie sp^2 -Hybridorbital als σ bezeichnet. Das Substitutionsmuster am Carben bestimmt die elektronische Struktur und damit auch die Eigenschaften und Reaktivität desselben. Nach Berechnungen von Van Dine *et al.* liegt der Singulettzustand bei einem energetischen Abstand des p_π und des σ -Orbitals ab ungefähr 2 eV vor, fällt der Energieunterschied unter 1.5 eV wird der Triplettzustand des Carbens bevorzugt.^[41]

Alkyl- bzw. arylsubstituierte Carbene weisen als Triplettcarbene einen diradikalischen Charakter auf und sind nur mit großem Aufwand zu isolieren – durch Substitution mit ausgedehnten Arylgruppen und elektronenschiebenden sowie -ziehenden Funktionen können Halbwertszeiten des freien Carbens von bis zu 9 min bei 20 °C erreicht werden.^[42] Auch die 1974 von Schrock beschriebenen Carbene, die durch α -Eliminierung aus Pentaalkyl-Tantal(V)-Komplexen erzeugt wurden, liegen im Triplettzustand vor.^[43] Allgemein werden unter Schrock-Carbene Komplexe von Alkylidenliganden mit frühen, hoch geladenen Übergangsmetallen verstanden. Die p_π und σ -Grenzorbitale liegen durch die Alkylsubstitution dicht beieinander, die σ -Hinbindung und die π -Rückbindung werden jeweils von einem Elektron des Metalls und des Liganden aufgebaut; Schrock-Carbene besitzen einen nucleophilen Charakter (Abb. 1.8).

Wird das Carben mit einer elektronenziehenden Gruppe versehen, vergrößert sich der energetische Abstand der p_π und σ -Grenzorbitale, wodurch der Singulettzustand stabilisiert vorliegt. Bei der Umsetzung mit späten, elektronenreichen Übergangsmetallen bilden sich Carbenkomplexe, die über einen elektrophilen Charakter am C-Atom verfügen (Abb. 1.8). Diese zweite Klasse der Carbene wird zu Ehren ihres Entdeckers, der sie 1964 bei der

Umsetzung von Chromhexacarbonyl mit Methylithium erstmals darstellte,^[44] als Fischer-Carbene bezeichnet.

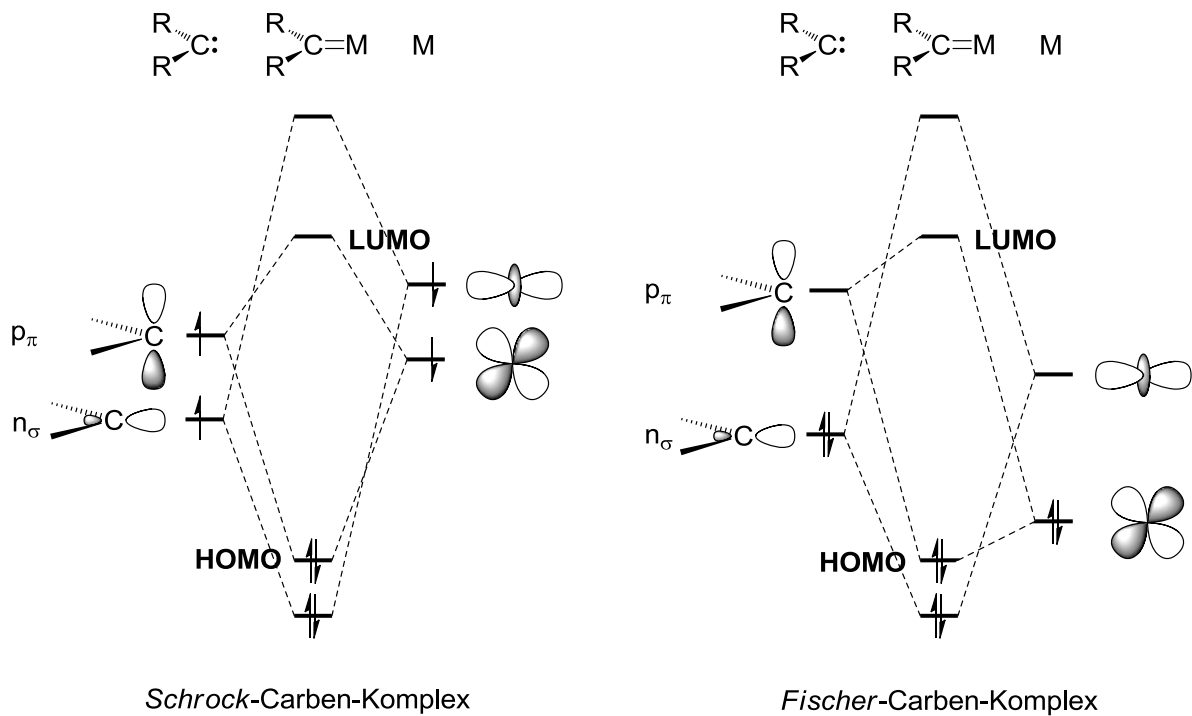


Abb. 1.8: Orbitalwechselwirkungen von Schrock- bzw. Fischer-Carbenen mit Übergangsmetallen.

Im Fall der *N*-heterocyclischen Carbene wird das Kohlenstoffatom üblicherweise mit einem weiteren π -Donor substituiert, was aufgrund der Anhebung des p_π -Orbitals durch Wechselwirkung mit den π -Elektronenpaaren der Substituenten – die energetische Lage des σ -Orbitals bleibt hingegen nahezu unverändert – zu einer weiteren Stabilisierung des Singulettzustandes führt. *N*-heterocyclische Carbene liegen also im Singulett- 1A_1 -Grundzustand mit einer σ^2 -Konfiguration vor. Die hohe Energie dieses Zustandes wird durch eine p_π^2 -Konfiguration ausgeglichen. Die einzigen konkurrierenden elektronischen Konfigurationen sind ein Triplett- 3B_1 - oder ein Singulett- 1B_1 -Zustand, welche jeweils einem einfach besetzten σ - und p_π -Orbital entsprechen (Abb. 1.9).

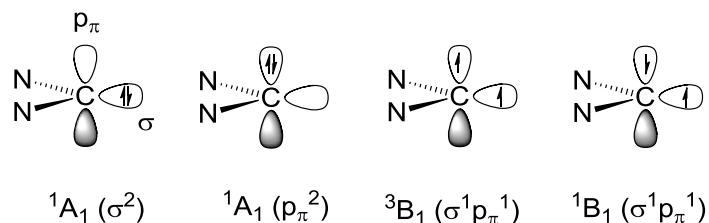


Abb. 1.9: Mögliche elektronische Konfigurationen von *N*-heterocyclischen Carbenen.

Ab-initio-Berechnungen von Heinemann und Thiel aus dem Jahr 1994 legen nahe, dass bei Imidazol-, Imidazolin- sowie Benzimidazol-Verbindungen der energetische Singulett-Triplett-

Abstand (E_{S-T}) in der Größenordnung von 65 – 85 kcal·mol⁻¹ liegt und der Singulett-Grundzustand, der bei einem E_{S-T} -Wert von mehr als 40 kcal·mol⁻¹ als stabil gilt, somit bevorzugt wird.^[45] Als einer der Hauptgründe für die Stabilität des Singulett-Zustandes wird der $-I$ -Effekt der Aminosubstituenten angeführt, welche das σ -Orbital des Carbenkohlenstoffatoms stabilisieren. Eine weitere Stabilisierung erfolgt durch den Transfer von Elektronendichte des p_{π} -Orbitals vom Stickstoffatom zum leeren p_{π} -Orbital des Carbens.

Bei der Koordination an Übergangsmetallen zeichnen sich N -heterocyclische Carbene als hervorragende σ -Donoren aus, welche eine starke Metall-Kohlenstoff-Bindung ausbilden. Das energetisch tiefliegende π^* -Orbital kann als Akzeptor Elektronendichte von gefüllten d -Orbitalen des Metalls aufnehmen (π -Acidität) und somit an einer klassischen $d \rightarrow \pi^*$ -Rückbindung partizipieren (Abb. 1.10).

Nolan *et al.* konnten 2005 anhand von 14-Elektronen Metallkomplexen zeigen, dass N -heterocyclische Carbene mit elektronenarmen Metallen auch $\pi \rightarrow d$ -Bindungen eingehen können, wobei Elektronendichte aus einer geeigneten Kombination gefüllter und leerer π -Orbitale des N -heterocyclischen Carbens in leere d -Orbitale des Metalls transferiert wird.^[46] Sie verfügen also gegenüber elektronendefizitären Übergangsmetallen über eine π -Basizität. Die neuen Erkenntnisse bezüglich der Bindungseigenschaften von NHC-Verbindungen wurden auch durch Untersuchungen von Cavallo *et al.* sowie Frenking *et al.* bestätigt.^[47,48] Die elektronischen Eigenschaften N -heterocyclischer Carbene sind in ihrer breiten Anwendbarkeit einer der Gründe dafür, dass sie fast ohne Ausnahme mit jedem Metall, egal ob d -Block- oder Hauptgruppenmetall, eine Bindung eingehen können.

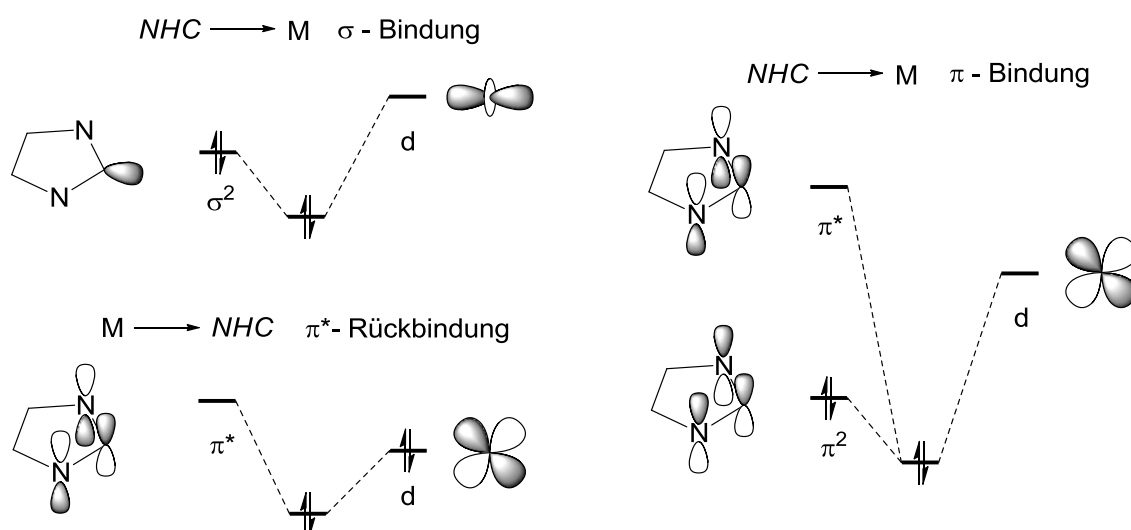


Abb. 1.10: Schematische Darstellung unterschiedlicher Bindungsmodi N -heterocyclischer Carbene.

Für die Quantifizierung der Donorstärke von NHC-Verbindungen wurden verschiedene Verfahren entwickelt, so z. B. die Analyse der chemischen Verschiebung des Carben-

kohlenstoffatoms per ^{13}C -NMR-Spektroskopie bei Palladium(II)benzimidazolylden-komplexen. Jothibasu *et al.* haben mit dieser Methode unterschiedliche Heterobiscarben-Pd(II)-Komplexe unter Verwendung von zehn verschiedenen *N*-heterocyclischen Carbenen dargestellt und untersucht.^[49] 1990 hat Lever ein Verfahren vorgestellt, bei dem die elektrochemische Messung des E_0 -Wertes und seiner Veränderung bei einer Serie von Ru(II)/Ru(III)-Redoxpaaren mit unterschiedlichen Liganden gemessen und für ebendiese Systeme sogenannte „Lever electronic parameters“ (LEP) bestimmt werden.^[50] Die Arbeitsgruppe von Plenio hat diese Methode für die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften ihrer *N*-heterocyclischen Carbene, die beispielsweise in der Olefinmetathese zum Einsatz kommen, genutzt.^[51–53]

Als nahezu universell einsetzbar für die Einordnung der Donorstärke unterschiedlicher NHC-Verbindungen hat sich jedoch die Nutzung der von Tolman eingeführten elektronischen Parameter (TEP) erwiesen.^[54] Hierbei wird die Donorfähigkeit von Liganden über die Schwächung der C=O-Doppelbindung in einem Modellsystem – Tolman nutze dafür Ni(0)(CO)₃L-Komplexe – durch IR-Analysen der C=O-Streckschwingung bestimmt. Je stärker die σ -Donorfähigkeit des Liganden ausgeprägt ist, desto kleiner wird die Wellenzahl der C=O-Streckschwingung. Die Synthese und Analyse von *cis*-[RhCl(CO)₂(NHC)]- bzw. *cis*-[IrCl(CO)₂(NHC)]-Verbindungen ist hierbei gängige Praxis.^[55–63] Untersuchungen von Nolan *et al.* haben gezeigt, dass eine lineare Korrelation zwischen den $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Ir}}$ -Werten der Iridium(I)-Komplexe und TEP vorliegt, welche der Gleichung folgt:^[60]

$$\text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 0.847 \cdot \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Ir}} [\text{cm}^{-1}] + 336 [\text{cm}^{-1}]$$

$$R^2 = 0.971$$

Die Arbeitsgruppe von Plenio hat weiterhin durch Auftragung von $\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av}}$ -Werten verschiedener Rhodium(I)- bzw. Iridium(I)-Komplexe einen linearen Zusammenhang der TEP-Werte beider Systeme herausgearbeitet:^[63]

$$\tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Ir}} [\text{cm}^{-1}] = 0.8695 \cdot \tilde{\nu}_{\text{CO}}^{\text{av/Rh}} [\text{cm}^{-1}] + 250.7 [\text{cm}^{-1}]$$

$$R^2 = 0.97$$

Eine Vielzahl *N*-heterocyclischer Carbene konnte so untersucht und eingeordnet werden (Abb. 1.11), wobei sich gezeigt hat, dass der Großteil der NHC-Verbindungen wesentlich elektronenreicher ist als Trialkyl- oder Triarylphosphane ($\text{TEP}(\text{PPh}_3) = 2068.9 \text{ cm}^{-1}$, gemessen in CHCl_3). Weiterhin ist auffällig, dass die Substitution in C4, 5-Position einen großen Einfluss auf die elektronische Struktur *N*-heterocyclischer Carbene hat, wohingegen die Veränderung der Aminosubstituenten, z. B. von Alkyl- zu Arylfunktionen nicht vergleichbar stark ins Gewicht fällt.

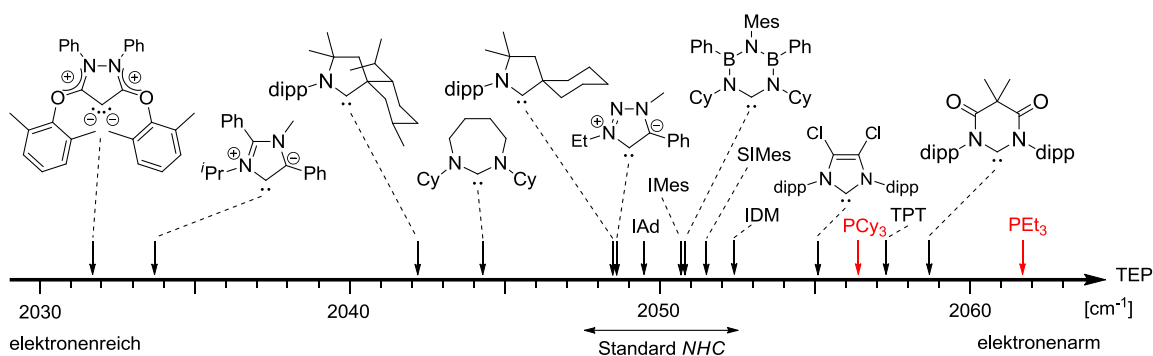


Abb. 1.11: Auftragung von TEP-Werten ausgewählter NHC- und Phosphan-Verbindungen.^[55–63]

Die Veränderung der Ringgröße oder Substitution von einem Stickstoffatom mit Sauerstoff oder Schwefel zu den entsprechenden Oxazolyridenen bzw. Thiazolyridenen führt ebenfalls zu einer starken Veränderung der Donorfähigkeit der Liganden. Mittlerweile können die TEP-Werte durch Anwendung quantenchemischer Verfahren mit hoher Genauigkeit berechnet werden.^[64–67]

1.2.4 Sterische Eigenschaften *N*-heterocyclischer Carbene

Vergleichbar mit der Bestimmung des sterischen Anspruchs von dreiwertigen Aryl- und Alkylphosphanen durch Tolman'sche Kegelwinkel^[54] wurde von Nolan^[68] und Cavallo^[69] ein Modell vorgestellt, um den Raumbedarf *N*-heterocyclischer Carbene zu quantifizieren: Das „buried volume“. $\%V_{\text{bur}}$ wird hierbei anhand kristallographischer bzw. quantenchemisch berechneter struktureller Daten als prozentualer Anteil des vom Liganden bedeckten Volumens in der ersten Koordinationssphäre um das Metall ermittelt. Hierbei wird üblicherweise ein Kugelradius von 3.5 Å und ein Metall-Ligand-Abstand von 2.0 Å gewählt (Abb. 1.12). Vorteilhaft ist die Anwendbarkeit auf unterschiedliche Ligandensysteme, sodass ein Vergleich von z. B. NHC- und Phosphanliganden möglich ist.

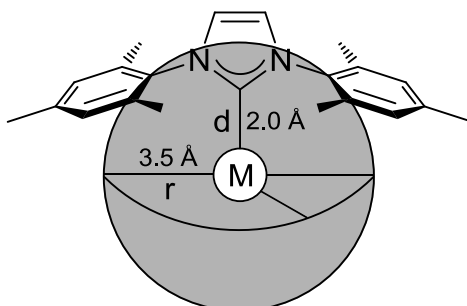


Abb. 1.12: Darstellung der Sphäre zur Bestimmung des „buried volume“ $\%V_{\text{bur}}$.

Untersuchungen mit $[\text{RuClCp}^*(\text{NHC})]$ - und $[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{NHC})]$ -Komplexen haben gezeigt, dass ein linearer Zusammenhang zwischen $\%V_{\text{bur}}$ und der Bindungsdissoziationsenthalpie (BDE)

besteht, das verdeckte Volumen also zusätzlich zu den elektronischen Eigenschaften von *N*-heterocyclischen Carbenen einen starken Einfluss auf die Charakteristika der NHC-Metall-Bindung hat.^[68,70] Unter Nutzung der von Cavallo *et al.* entwickelten Software SambVca^[69] haben Clavier und Nolan für zahlreiche Phosphane und *N*-heterocyclische Carbene aus Röntgenstrukturdatensätzen von Münzmetallkomplexen, die aufgrund ihrer linearen Koordinationsumgebung für diese Analyse gut geeignet sind, da ein störender Einfluss durch andere Liganden ausgeschlossen werden kann, % V_{bur} -Daten berechnet (Abb. 1.13).^[71] Die % V_{bur} -Werte der Standard-NHC-Verbindungen liegen bei den Gold(I)chlorid-Komplexen im Bereich von 36.5 – 47 %. Gesättigte *N*-heterocyclische Carbene weisen durch den größeren N-C-N-Bindungswinkel, der zu einer Verkürzung der Kohlenstoff-Metall-Bindung führt, einen größeren % V_{bur} -Wert als ungesättigte NHC-Liganden auf. Sterisch anspruchsvolle Aminosubstituenten wie z. B. Adamantyl- oder Mesitylfunktionen erhöhen den Raumbedarf im Vergleich zu Methylgruppen massiv.

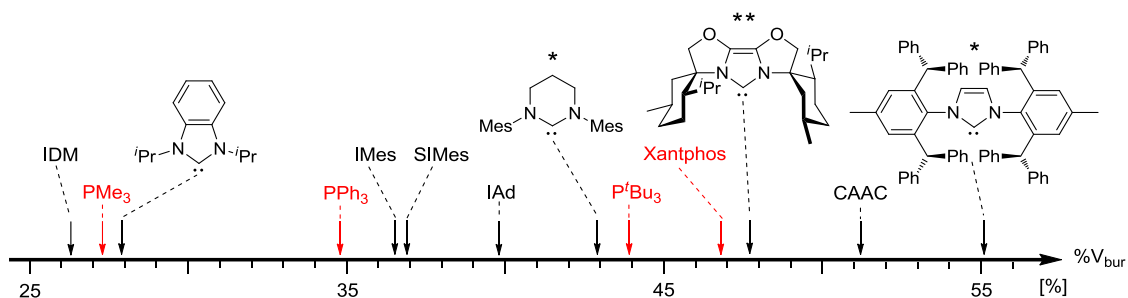


Abb. 1.13: % V_{bur} -Werte ausgewählter *N*-heterocyclischer Carbene und Phosphane des Systems $Au(I)Cl(L)$, L: NHC, PR_3 , * $Ag(I)Cl(NHC)$, ** $Ag(I)Br(NHC)$.^[71–75]

Eine weitere Verbesserung des Modells wurde durch die Berücksichtigung der Diederwinkel ϕ_1 und ϕ_2 erreicht. Sie berücksichtigen die Rotation der Aminosubstituenten, durch die sich NHC-Liganden dynamisch auf den sterischen Anspruch von Coliganden am Metall anpassen können. Hierzu haben Cazin *et al.* eine Reihe von $[PdCl_2(NHC)(P(OR)_3)]$ -Komplexen untersucht und den Effekt auf die katalytischen Eigenschaften bestimmt.^[76]

1.2.5 Synthese von Übergangsmetall-NHC-Komplexen

Zahlreiche Methoden zur Darstellung von NHC-Übergangsmetallkomplexen wurden in den vergangenen Jahren entwickelt. An dieser Stelle soll lediglich eine kurze Übersicht der wichtigsten und meistgenutzten Verfahren gegeben werden (Abb. 1.14). In der Praxis wird die freie Carbenspezies selten isoliert, da sie überaus empfindlich gegenüber Sauerstoff oder Feuchtigkeit ist. Durchschnittlich weisen freie *N*-heterocyclische Carbene pK_s -Werte im Bereich von 16 – 23 (Messung in DMSO)^[77,78] auf und können somit als starke Neutralbasen klassifiziert werden. Es wurden jedoch unterschiedliche Synthesestrategien zur Erzeugung

des freien Carbens entwickelt: Am häufigsten kommt hierbei die Deprotonierung der Azoliumverbindungen mit externen Basen zum Einsatz. Das Spektrum der dabei verwendeten Basen reicht von anorganischen Metallhydriden bis zu starken metallorganischen Basen wie beispielsweise *n*-Butyllithium, KHMDS oder LDA. Letztere ermöglichen aufgrund ihres sterischen Anspruchs die zuverlässige Deprotonierung der aziden C2-Position ohne Nebenreaktionen zu verursachen. Bei einem hohen pK_s -Wert der eingesetzten *N*-heterocyclischen Carbene kann es beispielsweise zu einem nucleophilen Angriff des Carbens auf die Base kommen (Abb. 1.14, **A**). Die Arbeitsgruppe von Herrmann hat 1996 eine Methode vorgestellt, mit der eine Reihe von funktionalisierten NHC-Verbindungen in einem Lösungsmittelgemisch bestehend aus flüssigem Ammoniak und THF bzw. Acetonitril mit NaH oder Kaliumamid bei einer Temperatur $-30\text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb weniger Minuten sauber deprotoniert werden konnten.^[79]

Eine andere Option das freie Carben zu erzeugen ist die Nutzung von „geschützten freien Carbenen“ (Abb. 1.14, **B**). Dabei handelt es sich um Alkoxy-, Pentafluorobenzol- oder Chlorofomaddukte, welche mit geeigneten Metallvorstufen in der Siedehitze umgesetzt werden. Grubbs *et al.* beschreiben die Synthese von rutheniumbasierten Olefinmetathesekatalysatoren aus Kaliumtertbutanoladdukten durch Austausch eines Phosphanliganden.^[80] Auch die Umsetzung von zwitterionischen CO_2 -Addukten zur Darstellung verschiedener Edel-

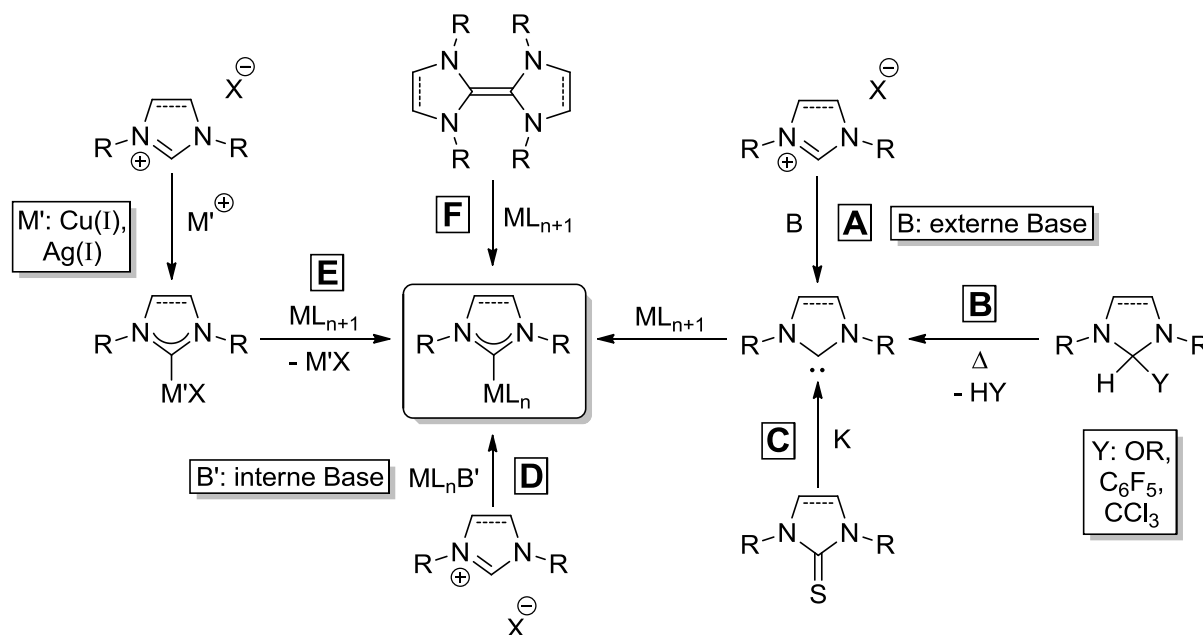


Abb. 1.14: Übersicht unterschiedlicher Syntheserouten zur Darstellung von Übergangsmetall-NHC-Komplexen.

metall-NHC-Komplexe^[81] oder die Nutzung von Triethylboran-NHC-Addukten durch Ito *et al.*^[82] fällt in diese Kategorie.

1993 hat Kuhn eine einfache Methode vorgestellt, mit geringem Aufwand freie *N*-heterocyclische Carbene darzustellen (Abb. 1.14, **C**).^[83] Hierfür wurden Imidazol-2-thione, synthetisiert durch Kondensation von Thioharnstoffen mit 3-Hydroxy-2-butanon, in siedendem THF mit Kalium reduziert. Die Isolation der freien Carbene erfolgte durch Filtration des in THF unlöslichen Kaliumsulfids und Entfernen des Lösungsmittels.

Wie bereits erwähnt, wird in der Praxis jedoch meist davon abgesehen, die freie Carbenspezies zu isolieren. Stattdessen kommen häufig in situ-Verfahren wie beispielsweise die Verwendung von Metallvorstufen mit basischen Liganden wie Acetat,^[84–87] Alkoxid,^[69,88,89] Acetylacetonat,^[90] Hexamethyldisilazid,^[91–93] Cyclopentadienid^[94–96] oder Hydrid^[20,97] zum Einsatz (Abb. 1.14, **D**). Diese Vorgehensweise zeichnet sich durch ihre breite Anwendbarkeit bei vergleichsweise geringem Aufwand aus, da viele dieser Metallsalze kommerziell erhältlich oder einfach darstellbar sind. So ist es auch nicht überraschend, dass die ersten Carbenkomplexe in den 1960er Jahren von Öfele und Wanzlick auf ebendiese Art hergestellt wurden (Abb. 1.3).^[12,13]

1998 präsentierten Wang und Lin ein neues Verfahren zur Synthese von NHC-Komplexen, das auf der Verwendung der milden Base Ag_2O als Carbentransferagenz basiert (Abb. 1.14, **E**).^[98] Dabei wird die ausgeprägte Labilität der Silber-Kohlenstoff-Bindung sowie die schlechte Löslichkeit der entstehenden Silber(I)halogenid-Salze als Triebkraft genutzt, um in einem zweiten Reaktionsschritt das *N*-heterocyclische Carben auf ein anderes Metallzentrum zu übertragen. Aufgrund der Tatsache, dass diese Methode einen einfachen Zugang zu NHC-Komplexen ermöglicht – eine Inertatmosphäre oder getrocknete, entgaste Lösungsmittel sind meist nicht erforderlich – insbesondere mit Übergangsmetallen der 8. – 11. Gruppe, gibt es mittlerweile zahlreiche Veröffentlichungen zu diesem Thema.^[99,100] Auch Kupfer(I)-NHC-Komplexe können als Carbentransferagenzien genutzt werden.^[101–103]

Die Insertion von Metallen in elektronenreiche Entetramin C=C-Bindungen wurde erstmals von Lappert beschrieben^[14] (Abb. 1.14, **F**) und ist mittlerweile auch für andere NHC-Komplexe mit Übergangsmetallen wie z. B. Mangan, Eisen, Cobalt, Iridium, Nickel, Ruthenium oder Rhodium etabliert.^[104–106]

1.3 Gemischte NHC-Phosphanliganden

1.3.1 Strukturmotive gemischter NHC-Phosphanliganden

Mit der Veröffentlichung zur Synthese von *PCP*-Pincer-Liganden und deren Platinmetall-Komplexen von Moulton und Shaw im Jahr 1976 wurden multidentate Chelatliganden mit wachsendem Interesse erforscht.^[107] Die hohe thermische Stabilität, welche diese den Komplexen verleihen, sowie die große Anpassungsfähigkeit an die Reaktivität des jeweils

genutzten Übergangsmetalls z. B. bei der Aktivierung inerte Verbindungen wie CO_2 oder N_2 , Polymerisation von Alkenen oder Alkinen und der Transferhydrierung sind von entscheidendem Vorteil für den Einsatz von Chelatliganden. In Anbetracht der Tatsache, dass die Struktur und Elektronik *N*-heterocyclischer Carbene nahezu beliebig variiert werden kann, ist es nicht weiter überraschend, dass mittlerweile auch zahlreiche CCC -^[108–110] oder CNC -Pincer-Liganden^[111,112] entwickelt wurden (Abb. 1.15). Chaplin *et al.* haben den aktuellen Stand der Forschung auf diesem Gebiet 2016 in einem Übersichtsartikel zusammengefasst.^[113]

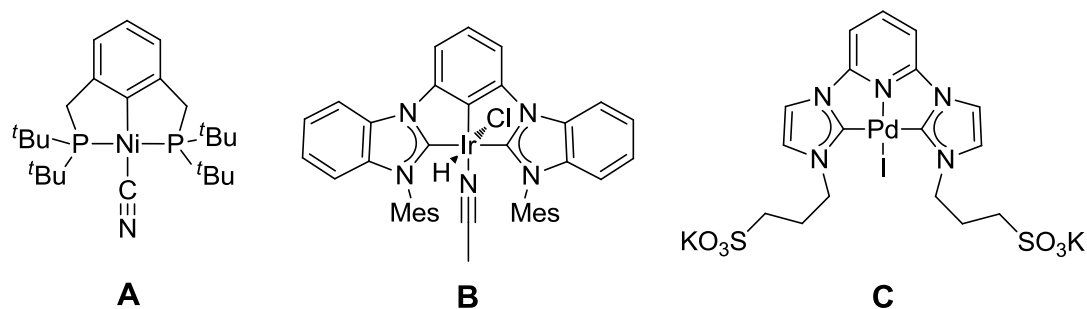


Abb. 1.15: Beispiele tridentater Liganden: A: *PCP*, Moulton und Shaw, B: *CCC*, Bremer *et al.*, C: *CNC*, Peris *et al.*^[107,108,112]

Die Zusammenführung des NHC-Motivs mit Phosphanverbindungen verspricht im Lichte dieser Entwicklungen eine erfolgreiche Strategie zur Neuinterpretation der bereits vorhandenen Chelatliganden bzw. zur Verwirklichung alternativer Bindungseigenschaften dieser Systeme.

In der folgenden Übersicht der Arbeiten, die bislang auf diesem Gebiet erfolgt sind, sollen vier unterschiedliche Möglichkeiten der Positionierung des Phosphans am *N*-heterocyclischen Carben^[114] sowie die Eigenschaften und Anwendungen der entsprechenden Liganden vorgestellt werden (Abb. 1.16): NHC-Phosphenium-, *N*-phosphorylierte Imidazolium-, 4-Phosphino- bzw. 4,5-Diphosphino-Imidazolium- und *N*-substituierte Phosphinoimidazoliumsalze.

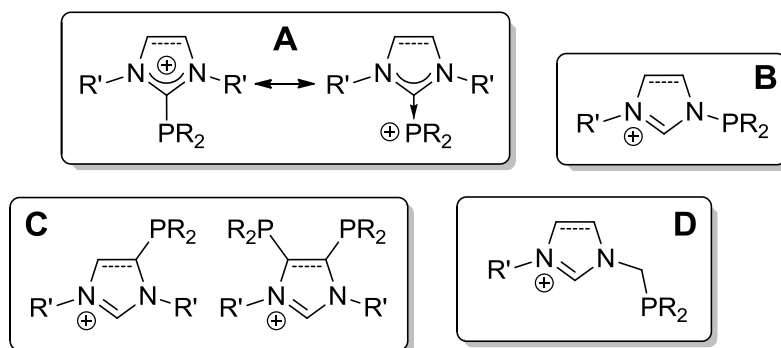


Abb. 1.16: Darstellung der Kationen verschiedener gemischter NHC-Phosphanliganden: A: NHC-Phosphenium-, B: *N*-phosphorylierte Imidazolium-, C: 4-Phosphino- bzw. 4,5-Diphosphino-Imidazolium- und D: *N*-substituierte Phosphinoimidazoliumsalze.

1.3.2 NHC-Phospheniumsalze

Die Synthese des Adduktes eines *N*-heterocyclischen Carbens an ein Phosphenium-Kation wurde erstmals 1988 von Zoller beschrieben.^[115] Hierbei wurde ein in situ generiertes Carben mit Chlorodiphenylphosphan umgesetzt und somit – aufgrund der Lokalisierung der positiven Ladung am Phosphoratom – ein elektronenarmer Ligand erhalten. Dies bedeutet de facto eine Umkehrung der elektronischen Situation im Vergleich zu *N*-heterocyclischen Carbenen, was auch anhand theoretischer Berechnungen nachvollzogen werden konnte.^[116] Mittlerweile sind auch andere Methoden etabliert (Abb. 1.17), beispielsweise die Reaktion des zwitterionischen

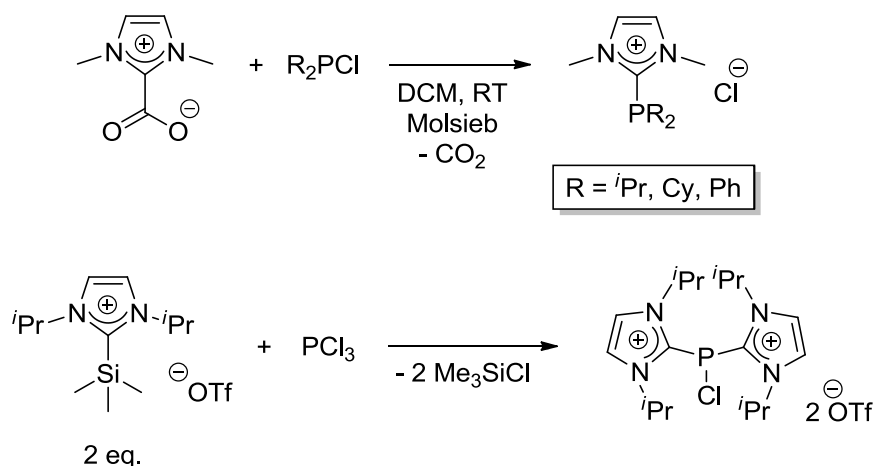


Abb. 1.17: Synthesestrategien für NHC-Phospheniumsalzen: Tkatchenko *et al.* (oben), Henne *et al.* (unten).^[117,118]

Imidazolium-2-carboxylat mit Chlorodiphenylphosphan,^[117] der Umsatz von in 2-Position silylierten Imidazoliumsalzen mit Phosphortrichlorid^[118] oder eine mehrstufige Synthese, ausgehend von der Funktionalisierung *N*-substituierter Imidazolderivate durch Addition von Chlorophosphinen und anschließender *N*-Alkylierung.^[119]

Erste Übergangsmetallkomplexe mit diesem Ligandtyp wurden bereits Mitte bzw. Ende der 1990er Jahren von Chernega *et al.*^[120] und Göhner *et al.*^[121] beschrieben. Neuere Untersuchungen zu den Eigenschaften der Bis-NHC-Phospheniumliganden von Chauvin *et al.* bestätigen die Annahme, dass es sich bei dieser Ligandenklasse um ein elektronenarmes, Lewis-azides System handelt (Abb. 1.18).^[122] Die Alkylierung der Stickstoffatome führt bei den so dargestellten Palladiumkomplexen zu einem Wechsel der *cis*- (elektronenreich) zur *trans*-Koordination (elektronenarm), was durch elektrostatische Abstoßung der Imidazoliumsalze erklärt wird. Untersuchungen von rhodium-basierten Komplexen hatten bereits vergleichbare Ergebnisse geliefert.^[123]

Erdogan und Grotjahn stellten 2014 einen auf Polystyrol immobilisierten Imidazolylphosphino-Ruthenium(II)-Katalysator vor, der für Alken-Isomerisierungen genutzt wurde und dabei eine erstaunlich hohe *E*-Selektivität der Produkte (>99%) ermöglichte (Abb. 1.20).^[127]

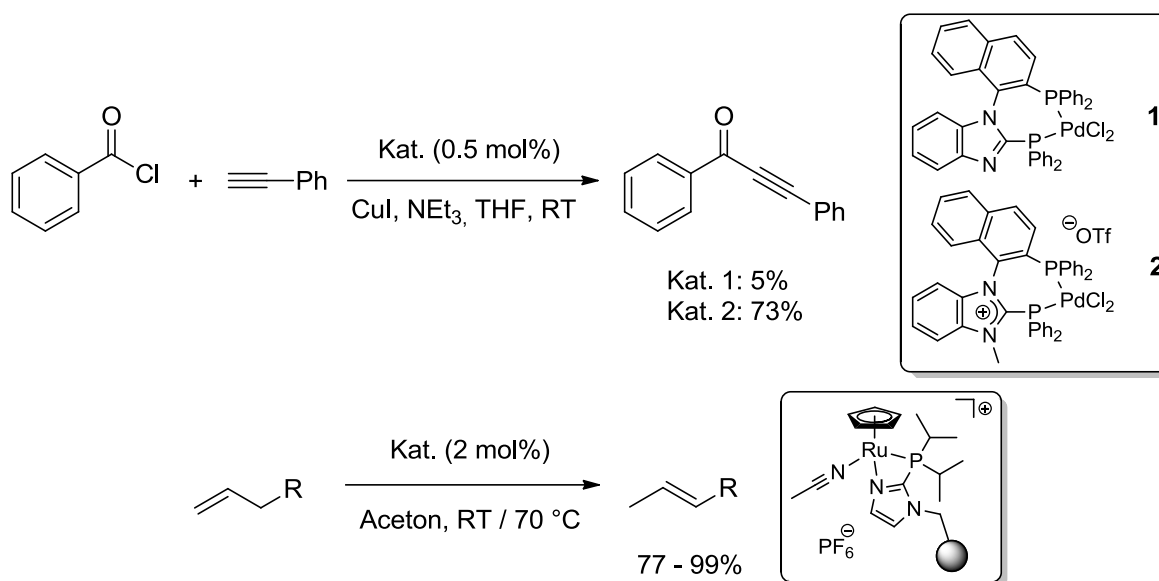


Abb. 1.20: Katalytische Anwendungen von NHC-Phosphonium-Komplexe: Sonogashira-Kupplung (oben), Alken-Isomerisierung unter Verwendung des Grotjahn-Katalysators (unten).^[126,127]

1.3.3 *N*-phosphorylierte Imidazoliumsalze

Die Darstellung von *N*-phosphorylierten Imidazoliumsalzen und ihrer Übergangsmetallkomplexe ist mit einigen Herausforderungen verbunden. Im Wesentlichen wurden zwei unterschiedliche Ansätze zur Darstellung dieser Verbindungsklasse vorgestellt: Die Alkylierung von *N*-phosphorylierten Imidazolderivaten mit Alkyl- oder Aryltriflaten und die Addition von Chlorophosphinen an *N*-alkylierte Imidazole mit anschließender Salzmetathese.^[119,128,129] Das Anion des Imidazoliumsalzes ist hierbei für dessen Stabilität von entscheidender Bedeutung – Triflat-Gegenionen scheinen für diese Ligandenklasse die beste Wahl zu sein. Die Deprotonierung der Imidazoliumsalze erfolgt üblicherweise mit starken Basen, beispielsweise LDA, Natriumdimethylamid oder NaHMDS. – Kostyuk *et al.* haben festgestellt, dass die Umsetzung mit Natriumhydroxid zur Öffnung des Imidazolzyklus unter Entstehung eines Diamids sowie mit Natriummethanolat zur Bildung der entsprechenden 2-Methoxy-2*H*-benzimidazolinverbindung führt.^[130] Werden die freien *N*-phosphorylierten Carbene erhitzt, kann es zur Umlagerung der Phosphanfunktion auf die C2-Position oder zur Öffnung des Imidazolrings kommen.^[129–131]

Erste Komplexe unter Verwendung von *N*-phosphorylierten Imidazoliumsalzen wurden von Hofmann *et al.* 2012 beschrieben (Abb. 1.21).^[132] Die Arbeitsgruppe beobachtete die Bildung

eines dikationischen Kupfer(I)-Komplexes bei der Umsetzung des freien Carbens mit Tetraacetonitrilkupfer(I)hexafluorophosphat, wobei hier eine Cu-Cu-Interaktion (Abstand der Metalle für R = Me: 2.6131(5) Å, Mes: 2.575 Å) vorliegt.

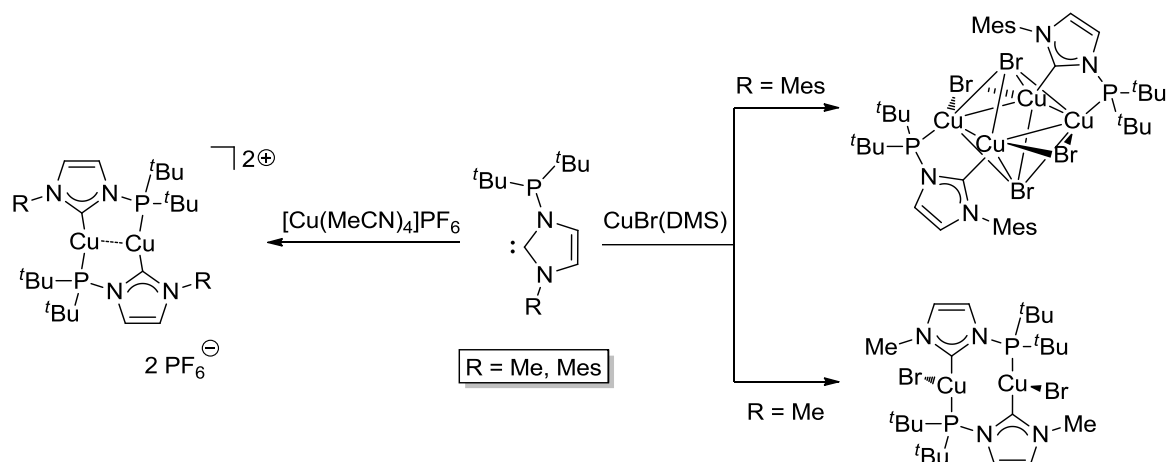


Abb. 1.21: Synthese unterschiedlicher, homonuklearer Cu(I)-Komplexe unter Verwendung *N*-phosphorylierter Imidazoliumderivate.^[132]

Ein ähnlich aufgebauter Komplex wurde unter Verwendung von Kupfer(I)bromid für den methylsubstituierten Liganden erhalten, wohingegen die Vergrößerung des sterischen Anspruchs der NHC-Verbindung durch Einführung einer Mesitylfunktion zur Bildung eines tetranuklearen Kupfer(I)-Komplexes unter Bindung von zwei Liganden führte. Eine weitere Erhöhung des sterischen Anspruchs mit Hilfe einer *tert*-Butylgruppe als Aminosubstituent resultierte in einem mononuklearen Bis-NHC-Cu(I)-Komplex, bei dem beide Phosphanfunktionen unkoordiniert vorliegen.

Aufgrund der besonderen Geometrie des Ligandengerüsts wurden bislang überwiegend Komplexe der Münzmetalle präsentiert, die in d^{10} -Konfiguration eine lineare Koordinationsumgebung bevorzugen.^[131,133,134] Mittlerweile wurden auch Komplexe mit anderen Übergangsmetallen dargestellt, beispielsweise mit Rhodium, Eisen,^[135] Chrom^[136] oder Palladium.^[137,137]

Durch die Lokalisation der Phosphaneinheit am Stickstoffatom des *N*-heterocyclischen Carbens verfügen die *CP*-Liganden über einen vergleichsweise kleinen Bisswinkel, was am Beispiel von Cr(II)- (C-Cr-P : $60.64(3)^\circ$)^[136] bzw. Pd(II)-Komplexen (C-Pd-P : $68.55(9)^\circ$)^[137] demonstriert wurde. Für die katalytische Anwendung des oben genannten Pd(II)-Komplexes führt der kleine Bisswinkel zu einer geringeren Aktivität der Verbindung beim Einsatz in der Buchwald-Hartwig- und der Sonogashira-Kupplung, da bei beiden Reaktionen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der reduktiven Eliminierung hierdurch schwerer realisierbar ist.^[137]

1.3.4 4-Phosphino- und 4,5-Diphosphino-Imidazoliumsalze

Drei unterschiedliche Herangehensweisen für die Synthese dieser Ligandenklasse wurden in den vergangenen Jahren vorgestellt. Erstmals berichteten Gates *et al.* 2009 über die Darstellung eines 4-Phosphino-Imidazoliumsalzes. Hierbei beobachteten sie die Insertion eines Phosphaalkenderivates in die C-H-Bindung in 4-Position des freien IMes-Carbens.^[138] 2010 präsentierte die Arbeitsgruppe von Bertrand eine alternative Syntheseroute. Ausgehend von einem freien, ungesättigten, dipp-substituierten Carben konnten sie verschiedene funktionelle Gruppen in das Rückgrat der NHC-Verbindung einbringen und so beispielsweise 4-Phosphino- und 4,5-Diphosphino-Imidazoliumsalze herstellen.^[139] Hierbei wurde in einem ersten Schritt das freie Carben mit Chlorodiphenylphosphan zum entsprechenden NHC-Phospheniumsalz umgesetzt. Die Deprotonierung dieser Vorstufe führte im nächsten Schritt zur Umlagerung der Phosphaneinheit in die 4-Position. Die Autoren schlugen hierfür einen Reaktionsmechanismus vor, bei dem die Deprotonierung mit KHMDS in der Bildung eines abnormalen freien Carbens resultiert, das nucleophil ein weiteres Äquivalent Chlorodiphenylphosphan angreift (Abb. 1.22). Im letzten Reaktionsschritt kommt die Schwäche der C2-P-Bindung des Bisphosphanadduktes zum Tragen und ein weiteres freies Carben reagiert mit dem in C2-Position gebundenen Diphenylphosphan zum NHC-Phospheniumsalz und setzt dabei die 4-Phosphinoimidazolspezies frei.

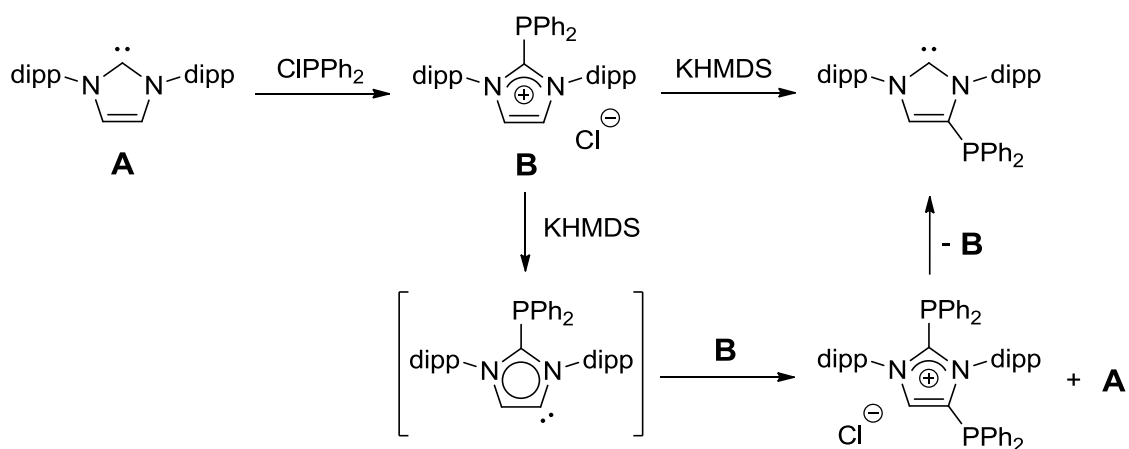


Abb. 1.22: Von Bertrand vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Synthese eines freien 4-Phosphino-Imidazols.^[139]

2012 stellte die Arbeitsgruppe von Streubel eine dritte Syntheseroute vor, das Rückgrat von ungesättigten Imidazolderivaten mit Phosphanfunktionen zu versehen. Hierbei werden Imidazol-2-thione mit BuLi im Rückgrat deprotoniert und anschließend mit Diphenylchlorophosphan umgesetzt. In einem zweiten Reaktionsschritt wird die NHC-Verbindung mit Wasserstoffperoxid versetzt, was zu einer Desulfurisierung der C2-Position unter Bildung des Hydrogensulfat-Imidazoliumsalzes sowie einer Oxidation der Phosphane führt.^[140] Die so synthetisierten 4,5-Diphosphino-NHC-Liganden sind deutlich elektronenärmere Donoren als

die entsprechenden unsubstituierten Pendants – dies wurde mit nullwertigen Metallcarbonylen der sechsten Nebengruppe bzw. Rhodium(I)- und Iridium(I)carbonylkomplexen sowohl anhand der deutlichen Tieffeldverschiebung des C₂-Signals im ¹³C-NMR-Spektrum als auch durch die Vergrößerung der Carbonylstreckschwingung und damit des TEP-Wertes im IR-Spektrum nachgewiesen.^[141,142] Weigand *et al.* konnten durch Oxidation der Phosphanfunktion mittels Methyltriflat zum entsprechenden Phosphoniumsalz ebenfalls einen elektronenarmen Liganden realisieren und dessen Donorfähigkeit anhand von Rhodium(I)-komplexen untersuchen.^[143] Die nicht oxidierten 4-Phosphino-Imidazoliumsalze verfügen laut Untersuchungen von Bates und Gates hingegen ungefähr über dieselbe Donorstärke wie vergleichbare, im Rückgrat unsubstituierte NHC-Verbindungen.^[144]

Unter Nutzung der speziellen Struktur des Ligandensystems wurden einige homo- und heterobimetallische Komplexe dargestellt, beispielsweise von der Arbeitsgruppe von Bertrand sowie von Ruiz und Mesa (Abb. 1.23).^[145,146]

Anwendungen dieser Systeme wurden jedoch bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht präsentiert, obwohl der vergleichsweise einfache Zugang zu bimetallicen Komplexen interessante Optionen für schaltbare Reaktivitäten dieser Verbindungen in der Katalyse ermöglichen sollte.

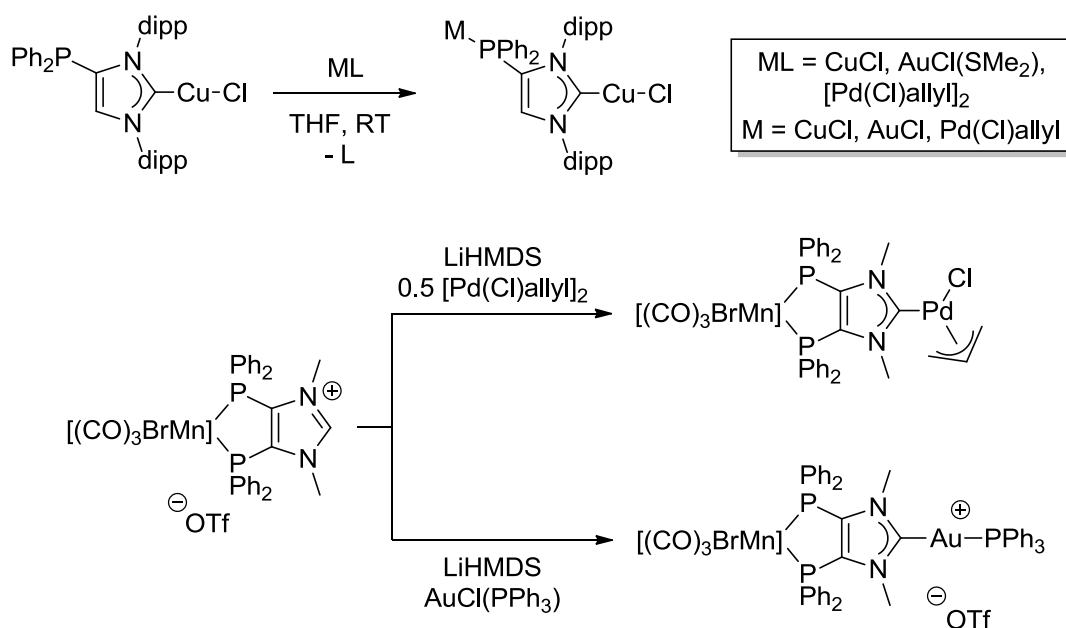


Abb. 1.23: Synthese von homo- und heterobimetallischen 4-Phosphino- und 4,5-Diphosphinoimidazolkomplexen durch Bertrand *et al.* bzw. Ruiz und Mesa.^[145,146]

1.3.5 *N*-substituierte Phosphinoimidazoliumsalze

Der Löwenanteil der bislang beschriebenen gemischten NHC-Phosphanliganden entfällt auf die vierte Kategorie (Abb. 1.16, **D**), welche über einen Platzhalter, meist eine Alkyl- oder Arylfunktion zwischen Phosphan und dem Imidazolzyklus verfügen. Dies ist wohl auch auf einen vergleichsweise einfachen synthetischen Zugang zu den entsprechenden Imidazoliumsalzen und damit einer größeren Variationsmöglichkeit der Struktur sowie einer besseren Stabilität der resultierenden Verbindungen zurückzuführen. Die Funktionalisierung der C2-Position von Imidazoliumsalzen mit PR₃-Gruppen wird meist unter dem Gesichtspunkt des Katalysatorrecyclings der resultierenden Phosphanliganden, beispielsweise bei Anwendung in ionischen Flüssigkeiten wie [BMI][PF₆], vorgenommen.^[147–149]

Seit dem ersten Bericht über die Synthese eines *N*-substituierten Phosphinoimidazoliumsalzes im Jahr 1996 durch Artus *et al.*^[79] wurden unterschiedliche Synthesestrategien vorgestellt, die sich im Wesentlichen in fünf Kategorien unterteilen lassen.

Ein Ansatz ist beispielsweise die *N*-Alkylierung von Alkaliimidazoliden mit 2-Phosphorylhalogeniden unter anschließender Quaternisierung des bis dahin unsubstituierten Stickstoffatoms durch ein Alkylhalogenid. Die darauffolgende Reduktion setzt den korrespondierenden gemischten NHC-Phosphanliganden frei.^[150,151]

Alternativ können auch *N*-alkylierte Imidazoliumderivate mit geeigneten Abgangsgruppen – z. B. Halogenide oder Mesylate – Lithiumphosphide bzw. sekundäre Phosphine in Gegenwart einer Base nucleophil unter Ausbildung des *N*-substituierten Phosphinoimidazoliumsalzes angreifen (Abb. 1.24).^[152–155]

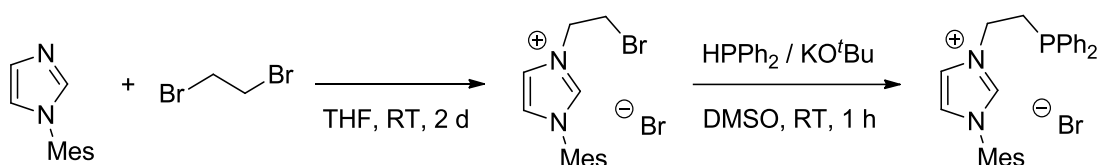


Abb. 1.24: Darstellung eines *N*-substituierten Phosphinoimidazoliumsalzes durch Nolan *et al.*^[152]

Durch diese Reaktionsführung wird die Reduktion der Phosphanfunktion, welche bei der Umsetzung mit Alkylhalogeniden oxidiert werden muss, umgangen.

Beide oben genannten Methoden kommen häufig bei der Nutzung von Alkylgruppen als Platzhalter zwischen Imidazolzyklus und Phosphan zum Einsatz. Zhou *et al.* stellten 2005 ein simples Verfahren zur Einführung eines Arylspacers vor, bei dem verschiedene ungesättigte arylsubstituierte Imidazole quaternisiert werden können.^[156] Dieses Verfahren wurde später auch durch die Arbeitsgruppe von Andersson bei der Darstellung mehrere Ir(I)-Komplexe genutzt.^[157,158]

Die Zyklisierung phosphansubstituierter Diamine mit Triethylorthoformiat bietet einen vergleichsweise einfachen Zugang zu chiralen, gesättigten Imidazoliumsalzen, der von Bappert und Helmchen sowie Nanchen und Pfaltz beschrieben wurde.^[159,160] Überhaupt ist die Anzahl an chiralen *N*-substituierten Phosphinoimidazoliumsalzen, die in den vergangenen Jahren entwickelt wurden, um sie als *PC*- bzw. *PCP*-Liganden bei enantioselektiven Katalysen wie beispielsweise der Hydroaminierung von Cyanoolefinen^[161] oder der asymmetrischen Suzuki-Kupplung^[162] einzusetzen, stark gestiegen. Weitere chirale Systeme wurden von Hodgson und Douthwaite für die asymmetrische Transferhydrierung vorgestellt,^[163] auch Liganden mit planarer Chiralität wurden z. B. von Bolm *et al.*^[164] sowie Poli *et al.*^[165] synthetisiert (Abb. 1.25).

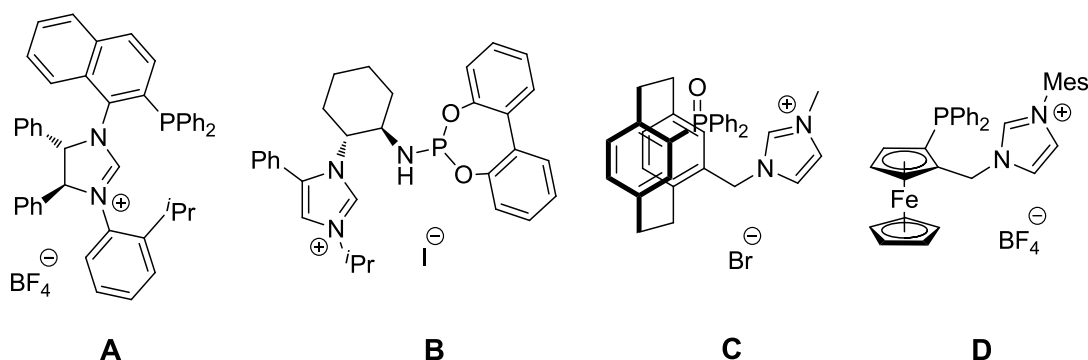


Abb. 1.25: Unterschiedliche chirale *N*-substituierten Phosphinoimidazoliumsalze: A: Bappert und Helmchen, B: Hodgson und Douthwaite, C: Bolm *et al.*, D: Poli *et al.*^[159,163–165]

Bei der fünften Option zur Darstellung dieser Unterart gemischter NHC-Phosphanliganden kann man grundsätzlich von einer Templat-Synthese sprechen; sie markiert eine Verschmelzung von Ligand- und Komplexsynthese. Die Arbeitsgruppe von Hahn hat unter Nutzung dieses Konzeptes diverse *N*-substituierten Phosphinoimidazoliganden an Übergangsmetallen wie z. B. Mangan,^[166] Eisen,^[167] Ruthenium^[168] oder auch Rhenium^[169] mittels Makrozyklisierung von koordinierten Imidazolylenen und fluorierten Aryldiphosphinen aufgebaut. In einer anderen Publikation beschrieb Hahn *et al.* die Darstellung eines porphyrinartigen Liganden, der im Rahmen einer intramolekularen Hydroaminierung von Phenyldivinylphosphinen mit zwei koordinierten Imidazolylenen an einem Pt(0)-Komplex ebenfalls durch eine Makrozyklisierung erhalten wurden (Abb. 1.26).^[170]

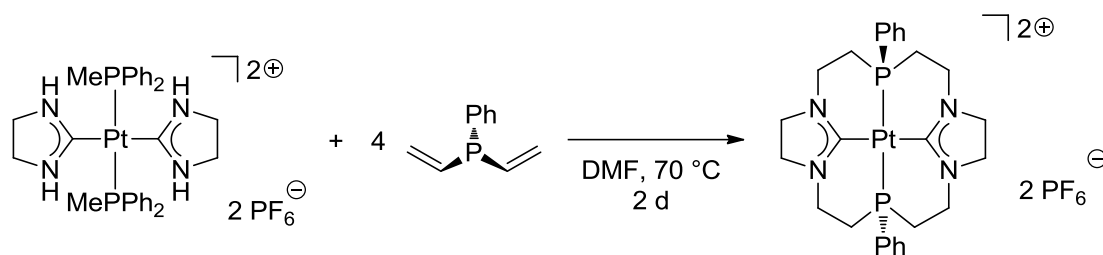


Abb. 1.26: Synthese eines *N*-substituierten Phosphinoimidazoliumliganden durch intramolekulare Hydroaminierung.^[170]

Ansonsten werden für die Komplexsynthese unter Verwendung dieser gemischten NHC-Phosphanliganden die weiter oben beschriebenen Standardverfahren, wie etwa die Deprotonierung des Imidazoliumfragments mit externen Basen – z. B. Kaliumtertbutanolat,^[171–173] KHMDS^[174,175] oder NaH^[176] – aber auch die Umsetzung mit Ag₂O unter anschließender Transmetallierung auf ein geeignetes Übergangsmetall, genutzt.^[177–179]

Die Phosphanfunktion ermöglicht im ersten Schritt die Koordination an ein Metallzentrum bei anschließender Deprotonierung des Carbens; diesen Weg schlugen Poli *et al.* für die Synthese von Ni(II)-Komplexen ein, welche für eine Kumada-Kupplung eingesetzt wurden.^[180] Lavigne und Mitarbeiter berichteten 2009, dass es bei der Reaktion von Roper's Komplex mit einem *N*-substituierten Phosphinoimidazolium-Ligand chelatunterstützt zur Insertion von Ru(0) in die C-H-Bindung in 4-Position unter Bildung eines abnormalen NHC-Komplexes kommt.^[181] Die Arbeitsgruppe von Baratta stellte 2015 einen Ru(II)-Komplex vor, der sowohl über einen klassisch gebundenen als auch einen abnormal koordinierten, gemischten NHC-Phosphanliganden verfügte, welcher in einem zweiten Schritt unter Verwendung von Ag₂O als Base zusätzlich mit Gold(I)chlorid unter Darstellung eines heterobimetallischen Komplexes versehen wurde (Abb. 1.27).^[182] Bei der Umsetzung von 4-Bromacetophenon mit diversen Boronsäuren in einer gekoppelten Suzuki-Miyaura-/Transferhydrierungsreaktion erzielte ein vergleichbares, dreikerniges Ru(II)-/Pd(II)-System die entsprechenden Biphenylalkohole mit hoher Ausbeute und Selektivität.^[183]

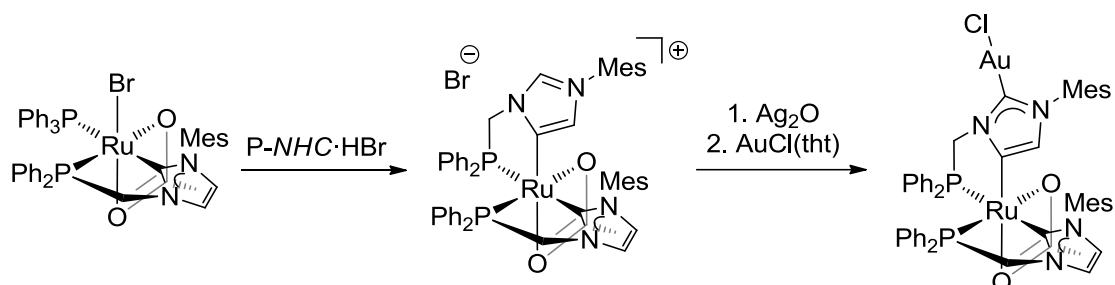


Abb. 1.27: Synthese eines heterobimetallischen Ru(II)/Au(I)-Komplexes durch Funktionalisierung eines abnormal koordinierten NHC's.^[177,182]

Ebenso wie *N*-phosphorylierte Imidazoliumsalze wurden *N*-substituierte Phosphinoimidazoliumliganden zur Darstellung multimetallischer Münzmetall-Komplexe genutzt.^[132,184] Die Metallzentren dieser Komplexe verfügen jeweils d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen. Ein einzigartiger Koordinationsmodus wurde bei einem dinuklearen Cu(I)-Komplex 2005 von Gischig und Togni entdeckt. Hierbei überbrückt die Carben-Einheit die beiden Kupferzentren, welche auch über eine Cu-Cu-Bindung mit vergleichsweise geringem Abstand ($d_{\text{Cu-Cu}} = 2.3561(13)$ Å) verfügen (Abb. 1.28).^[185] Die Autoren beschreiben diese unkonventionelle elektronische Situation als mögliche 2-Elektronen-3-Zentren-Bindung, die in dieser Form vorher lediglich bei wenigen Silber-NHC-Komplexen beobachtet wurde.^[186,187]

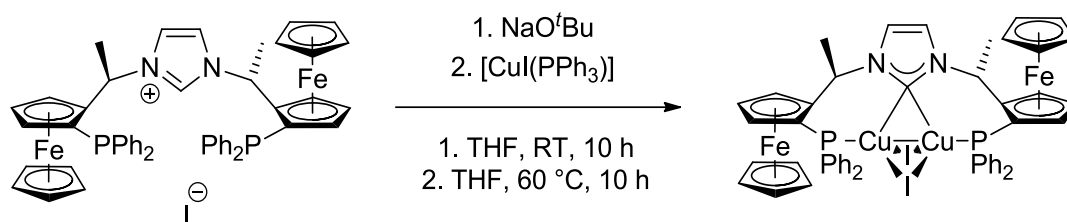


Abb. 1.28: Synthese eines dinuklearen Cu(I)-Komplexes durch Gischig und Togni.^[185]

Neben den bisher beschriebenen Möglichkeiten der Komplexsynthese unter Verwendung dieser Gruppe von Liganden existiert auch die Möglichkeit der oxidativen Addition elektronenreicher Übergangsmetalle an *N*-substituierte Phosphinoimidazoliumsalze. Eben-dieser Reaktionsverlauf wurde 2009 von Fryzuk *et al.* bei der Umsetzung mit nullwertigen Metallvorstufen der Nickelgruppe unter Entstehung der korrespondierenden, quadratisch-planaren Metallhydride beobachtet.^[188]

Ausgehend vom dreikernigen Silber(I)-Komplex^[177] hat die Arbeitsgruppe von Lee elektronenreiche Rh(I)-Derivate synthetisiert und ihre Eigenschaften untersucht. Hierbei stellten sie fest, dass diese Komplexe nur unter Verwendung eines Carbonylliganden in der Oxidationsstufe + I – aufgrund der Übertragung von Elektronendichte über π -Rückbindung – stabilisiert werden können und ansonsten in DCM eine oxidative Addition des Lösungsmittels bzw. in DMF eine oxidative Zersetzung in Gegenwart der Chloridanionen des eliminierten Silberchlorids unter Bildung des jeweiligen Rh(III)-Komplexes eingehen (Abb. 1.29).^[189] Die hierbei erhaltenen Rhodiumkomplexe weisen eine außergewöhnlich hohe Aktivität bei der Hydrosilylierung von Alkinen auf.

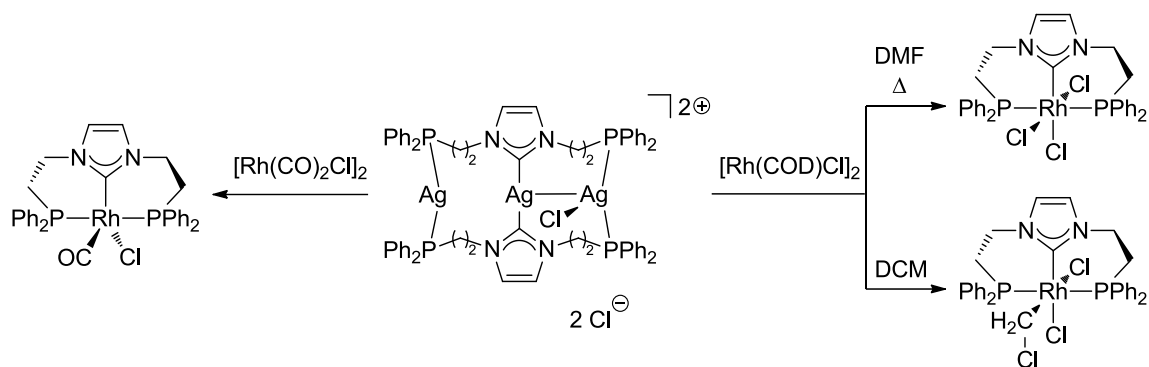


Abb. 1.29: Synthese verschiedener elektronreicher *PCP*-Rh-Komplexe und Untersuchung ihrer Reaktivität.^[189]

Die Arbeitsgruppe von Hahn stellte 2010 Ruthenium(II)-Komplexe unter Anwendung eines gemischten *NH,NR*-NHC-Phosphansystems vor.^[190] Weitere Arbeiten mit vergleichbaren Rhodium(I)-Komplexen lassen nach Meinung der Autoren den Schluss zu, dass die Übergangsmetalle im ersten Reaktionsschritt den Liganden unter Insertion in die C-H-Bindung oxidativ addieren um anschließend die Aminofunktion unter Freisetzung der klassisch gebundenen NHC-Struktur zu protonieren (Abb. 1.30).^[191] Die Anwesenheit der Phosphanfunktion verhindert außerdem die *N*-Koordination des Zentralmetalls. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch von Rheingold und Mitarbeitern präsentiert.^[192,193]

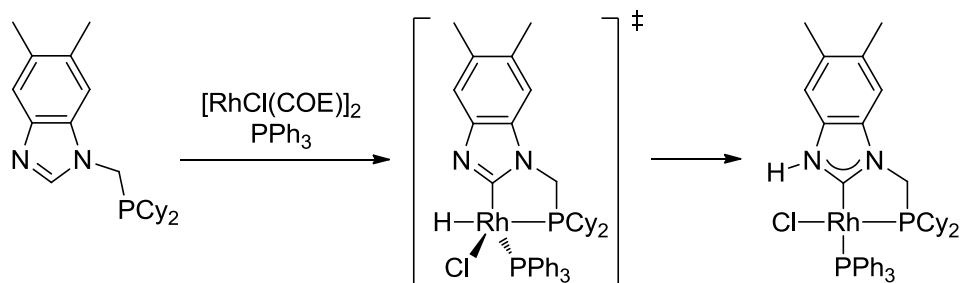


Abb. 1.30: Postulierter Reaktionsmechanismus für die Bildung eines *NH,NR*-Rhodium(I)-NHC-Komplexes.^[191]

Zahlreiche katalytische Anwendungen wie beispielsweise Suzuki-Kupplungen,^[153,194–196] Heck-Reaktionen,^[152,156,179] die Buchwald-Hartwig-Aminierung^[197] oder Hydroarylierungen^[198] unter Nutzung von *N*-substituierten Phosphinoimidazoliumsalzen mit teilweise überragend hohen Reaktivitäten und Selektivitäten wurden bereits publiziert, was deutlich macht, dass es sich dabei um eine vielseitig anwendbare Ligandenklasse handelt.

1.4 Multimetallische Katalyse

1.4.1 Kooperativität

Der Einsatz multimetallischer Komplexe in der Katalyse hat im Verlauf der letzten Jahre im Hinblick auf die Vergrößerung der Aktivität bzw. Selektivität der katalytisch aktiven Systeme, die Erschließung neuer Reaktionspfade sowie einer besseren Atomökonomie der Umsetzungen großes Interesse erfahren. Die Erhöhung der Aktivität von multimetallischen Komplexen gegenüber ihren monometallischen Analoga wird mit dem Konzept der Kooperativität erklärt. Hierbei wird zwischen drei unterschiedlichen Arten der Kooperativität unterschieden.^[199,200] Unter funktionaler Kooperativität versteht man die Generierung einer neuen Funktionalität durch die Kombination zweier oder mehrerer Metalle. Reduzieren zwei oder mehrere Metalle die Aktivierungsenergie einer katalytischen Umsetzung stärker als die gleiche Menge monometallischer Komplexe spricht man von enthalpischer Kooperativität. Entropische Kooperativität liegt dann vor, wenn die Koordination des Substrats an ein Metall die Reaktion mit einem weiteren Metall durch räumliche Nähe erleichtert.

Die klare Unterscheidung von kooperativer bzw. synergetischer Katalyse, bei welcher beide Katalysatoren – im Fall eines bimetallicen Komplexes – entweder direkt in denselben katalytischen Zyklus involviert sind oder bei der Aktivierung verschiedener Substrate verwendet werden, aus denen im Anschluss das Produkt hervorgeht, von sequentieller oder bifunktionaler Katalyse ist durchaus nicht trivial. Bimetallische Komplexe lassen sich dabei in vier Kategorien unterteilen (Abb. 1.31).^[201]

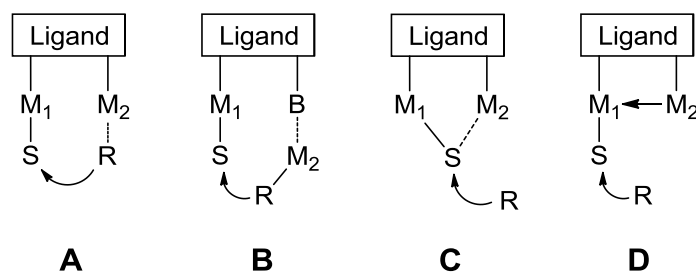


Abb. 1.31: Verschiedener Typen bimetallicer Katalysatoren.^[201]

Weist der Komplex zwei Metallzentren auf, die beide direkt oder durch Interaktion mit einer basischen Funktion an das Ligandengerüst gebunden sind und zwei unterschiedliche Reaktanden aktivieren, so gehören sie zu Typ **A** bzw. **B**. Bei Typ **C** Komplexen aktivieren beide Metallzentren simultan einen Reaktanden. Bei der letzten Kategorie (Typ **D**) aktiviert ein Metall das Substrat, während es vom zweiten Metall durch Redoxkooperation stabilisiert wird. Für eine effiziente Kooperation wird eine M-M-Abstand der Metallzentren von 3.5 – 6.0 Å diskutiert.

1.4.2 Anwendung Bimetallischer Komplexe in der Katalyse

Kooperative Prozesse in der Biokatalyse, an denen mehrere Metallzentren beteiligt sind, werden häufig bei Enzymen wie der Superoxiddismutase, der Methan-Monooxygenase oder der Urease festgestellt.^[202] Auch für homogen katalysierte Reaktionen wurden über die letzten Jahre zahlreiche homo-^[203–205] und heterobimetallische^[206,207] Komplexe präsentiert, welche eine höhere Reaktivität und Stereoselektivität als die vergleichbaren monometallischen Spezies aufweisen (Abb. 1.32).

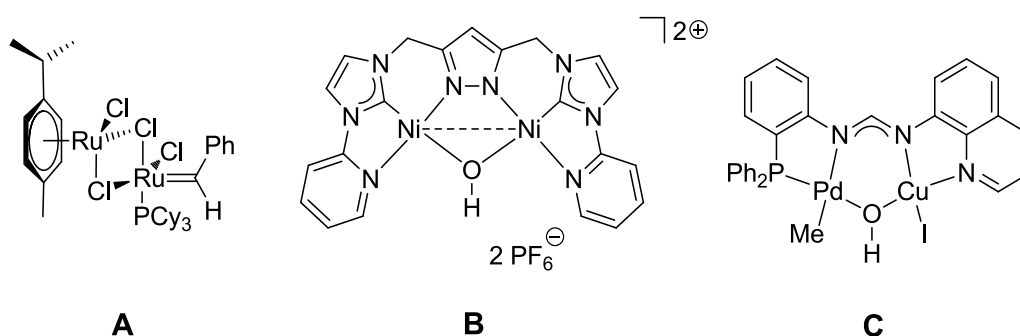


Abb. 1.32: Verschiedene homo- und heterobimetallische Katalysatoren: A: Dias und Grubbs, B: Chen *et al.*, C: Takahashi *et al.*^[203,204,206]

Einige Leitstrukturen sind dabei häufiger anzutreffen, wie z. B. Binolderivate in Kombination mit Seltenerdmetallen (nucleophile Aktivierung, Brønsted-Base) und Alkalikationen (elektrophile Aktivierung, Lewis-Säure), sogenannte REMB-Komplexe. Diese wurden von der Arbeitsgruppe von Shibasaki äußerst erfolgreich für eine Reihe von stereoselektiven Umsetzungen, beispielsweise Micheal-Additionen, Aldol- oder auch Nitro-Mannich-Reaktionen, eingesetzt.^[208,209] Auch Schiff-Basen werden in der Form von Metallosalenkomplexen oft genutzt.^[210] Unsere Arbeitsgruppe hat sich auf die Synthese von *PNP*- bzw. *PN*-Liganden spezialisiert.^[211,212] So wurde in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Gooßen eine *PN*-Verbindung für die decarboxylierenden Kreuzkupplung entwickelt, die gegenüber klassischen monometallischen Katalysatoren eine Verringerung der Reaktionstemperatur unter gleichzeitigem Erhalt der Reaktivität des Systems ermöglicht (Abb. 1.33).^[213]

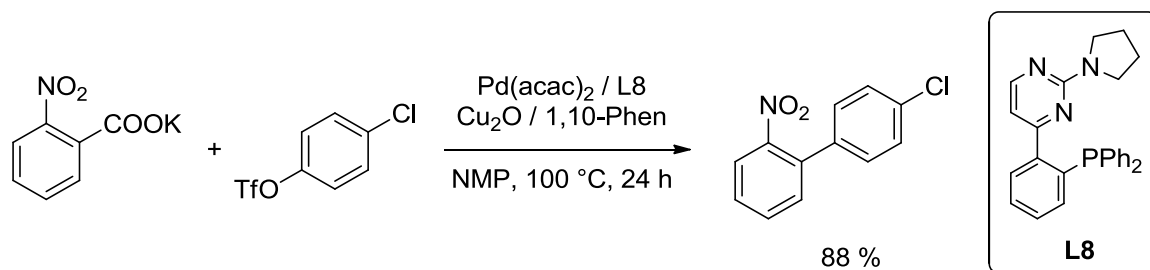


Abb. 1.33: Decarboxylierende Kreuzkupplung unter Verwendung eines heterobimetallischen Pd(II)/Cu(I)-Systems.^[213]

Die Existenz des bimetallichen Komplexes im Katalysezyklus konnte auch mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

2 Aufgabenstellung

Die Ziele dieser Arbeit liegen in der Darstellung neuer *N*-substituierter Phosphinoimidazoliumsalze und ihrer Übergangsmetallkomplexe sowie deren Anwendung in der Katalyse.

Hierzu soll ein simples, effizientes und breit anwendbares Synthesekonzept entwickelt und optimiert werden, um ungesättigte Imidazolderivate, die vergleichsweise leicht zugänglich sind – laut der Datenbank SciFinder® sind über 5000 unterschiedliche Verbindungen dieser Art kommerziell erhältlich (März 2017) – mit Triphenylphosphan in *PC*- bzw. *PCP*-Ligandensystemen unter der Voraussetzung zu vereinen, dass im Produkt die entsprechenden Donoren in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander angeordnet sind (Abb. 2.1).

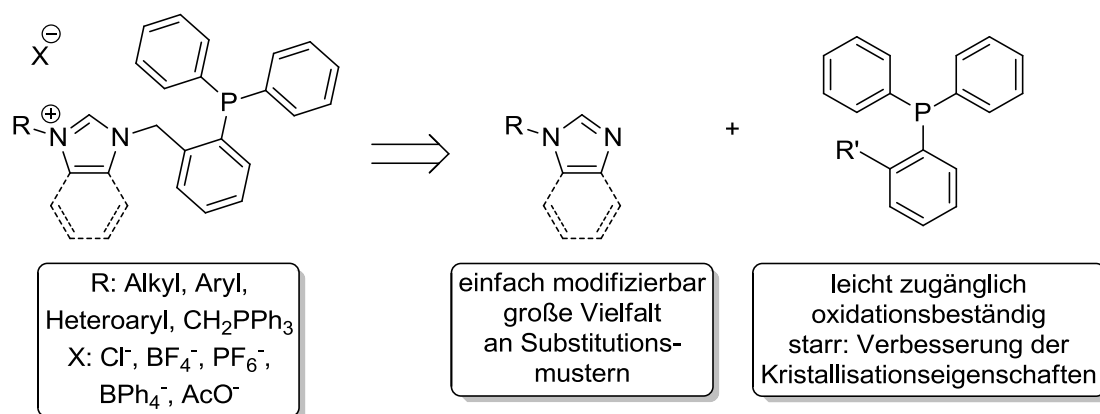


Abb. 2.1: Synthesestrategie für neue *PC*- bzw. *PCP*-Liganden ausgehend von *N*-substituierten Imidazolen und Triphenylphosphanderivaten.

Die nach dieser Methode synthetisierten gemischten NHC-Phosphanliganden sollen danach an verschiedene Übergangsmetalle der Gruppen VIII – XI koordiniert werden, wobei das Hauptaugenmerk auf der Darstellung bimetallischer Komplexe liegt. Verschiedene Arbeitsgruppen konnten bereits zeigen, dass die Struktur dieser Liganden grundsätzlich die Herstellung multinuklearer Komplexe ermöglicht. Jedoch wurde dies bisher ausschließlich durch die Nutzung von Münzmetallen sowie von Alkylspacern zwischen der Imidazolium- und der Phosphanfunktion erreicht.^[132,177,184] Eine Erweiterung des Spektrums auf andere Übergangsmetalle ist in Anbetracht der bisher auf diesem Gebiet erzielten Ergebnisse und im Hinblick auf eine breitere Anwendbarkeit der Systeme erstrebenswert. Hierzu soll also eine Synthesestrategie ausgearbeitet werden, beide Donoren gezielt mit Metallen, die auch nichtlineare Koordinationsumgebungen einnehmen, zu versehen.

Insbesondere der zu erwartende geringe M-M-Abstand der mehrkernigen Komplexe scheint gut für eine Wechselwirkung der Metalle geeignet zu sein, welche unter die Kategorie der entropischen Kooperativität fällt. Folgerichtig sollen die mehrkernigen NHC-Phosphan-Komplexe bei katalytischen Anwendungen zum Einsatz kommen, um zu untersuchen, ob es zu einer effektiven Kooperativität zwischen den katalytisch aktiven Zentren kommt, was beispielsweise die Absenkung der benötigten Reaktionstemperatur oder -dauer zur Konsequenz haben könnte.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese der Liganden

3.1.1 PCP-Liganden

Im ersten Kapitel der Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der Weiterentwicklung der Ligandsynthese von *PCP*- bzw. *PC*-Verbindungen. Insbesondere die dreizähligen gemischten Phosphan-NHC-Liganden bieten aufgrund ihrer Struktur vielfältige und interessante Möglichkeiten sowohl mono- als auch multimetallische Komplexe darzustellen (Abb. 3.1).

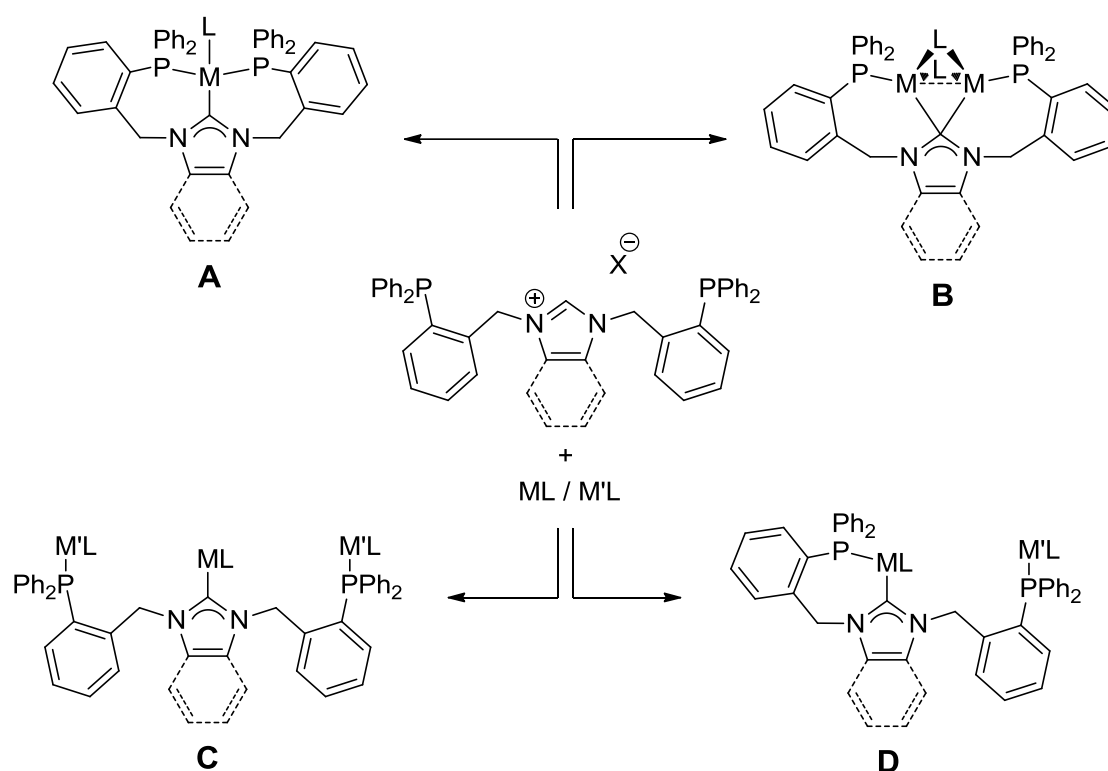


Abb. 3.1: Darstellung unterschiedlicher mono- bzw. multimetallischer Komplexe auf der Grundlage eines *PCP*-Liganden.

Einige dieser Komplexe wurden bereits mit vergleichbaren *PCP*-Liganden synthetisiert, bei denen die Phosphanfunktion durch einen Alkylspacer mit dem Imidazolring verknüpft ist (Abb. 3.2). Die Arbeitsgruppe von Lee beschrieb beispielsweise im Jahr 2005 die Synthese eines dreikernigen Ag(I) -Komplexes unter Nutzung dieses Ligandmotivs (Typ **C**), den sie im darauffolgenden Reaktionsschritt für eine Transmetallierung auf einen Ru(II) -^[177] bzw. Rh(I) -Precursor (Typ **A**) nutzten.^[189] Roesky *et al.* präsentierten 2015 auf der Grundlage desselben Liganden diverse dreikernige Au(I) -Komplexe.^[184] Einen eher exotischen dinuklearen Cu(I) -Komplex entdeckten Gischig und Togni im Jahr 2005 (Typ **B**).^[185]

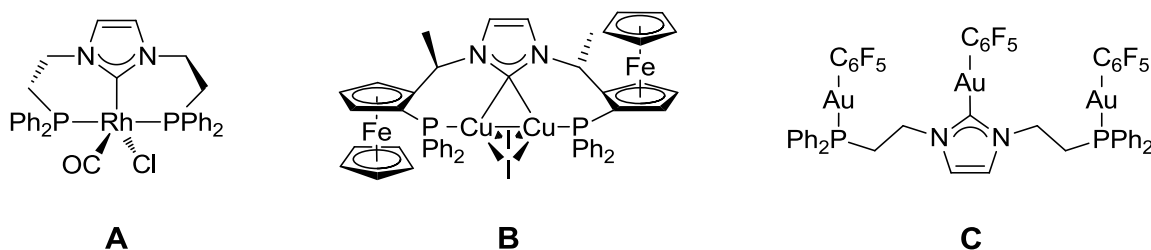


Abb. 3.2: Mono- und multimetallische Komplexe auf der Grundlage eines dreizähligen gemischten Phosphan-NHC-Liganden: **A**: Lee *et al.*, **B**: Gischig und Togni, **C**: Roesky *et al.*^[184,185,189]

Für die multimetallischen Komplexe wurden jedoch bisher aufgrund der Bevorzugung der linearen Koordinationsumgebung lediglich Metalle der 11. Gruppe genutzt, was die Anwendungen dieser Übergangsmetallkomplexe limitiert.

Im Jahr 2005 beschrieben Zhou *et al.* erstmals die Synthese von *PC*- bzw. *PCP*-Liganden, welche sie für eine palladiumkatalysierte Heck-Reaktion verschiedener Arylbromide mit *n*-Butylacrylat einsetzten, unter Verwendung eines Arylspacers zwischen der Diphenylphosphanfunktion und dem Imidazolzyklus.^[156] In einem ersten Experiment versuchten sie hierbei in Anlehnung an ein Syntheseprotokoll, welches bereits 1996 von Herrmann *et al.* für eine Ligandstruktur mit Alkylspacer entwickelt worden war,^[79] die gemischte NHC-Phosphan-Verbindung darzustellen, scheiterten jedoch beim letzten Reaktionsschritt, der Reduktion der oxidierten Phosphanspezies mit Trichlorsilan – andere Reduktionsmittel führten nach Angaben der Autoren ebenfalls nicht zum gewünschten Ergebnis (Abb. 3.3).

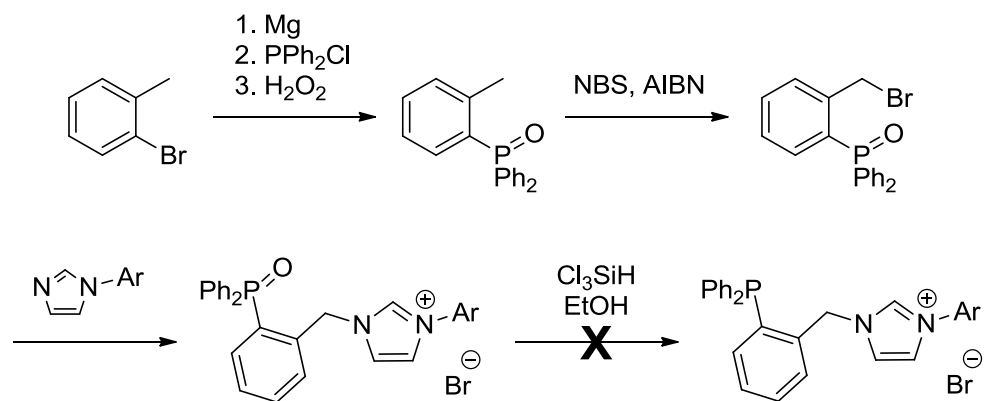


Abb. 3.3: Versuchte Synthese eines gemischten NHC-Phosphanliganden von Zhou *et al.*^[156]

In der Folge wurde eine neue Strategie zur Synthese der funktionalisierten Triphenylphosphanvorstufe (**P-oCl**) von der Arbeitsgruppe genutzt, bei der ausgehend von Benzaldehyd, das mit Dimethylamin kondensiert und mit Natriumborhydrid zu Dimethylbenzylamin reduziert, welches im Folgeschritt mit *n*-Butyllithium *ortho*-metalliert und mit Chlordiphenylphosphan zum entsprechenden Triphenylphosphanderivat (**PMMe₂**) umgesetzt wurde. Diese Zwischenstufe konnte anschließend mit Chlorameisensäureethyl-

ester unter Abspaltung von Ethyl-*N,N*-dimethylcarbammat in die an der Alkylgruppe chlorierte Phosphanverbindung umgewandelt werden (Abb. 3.4).

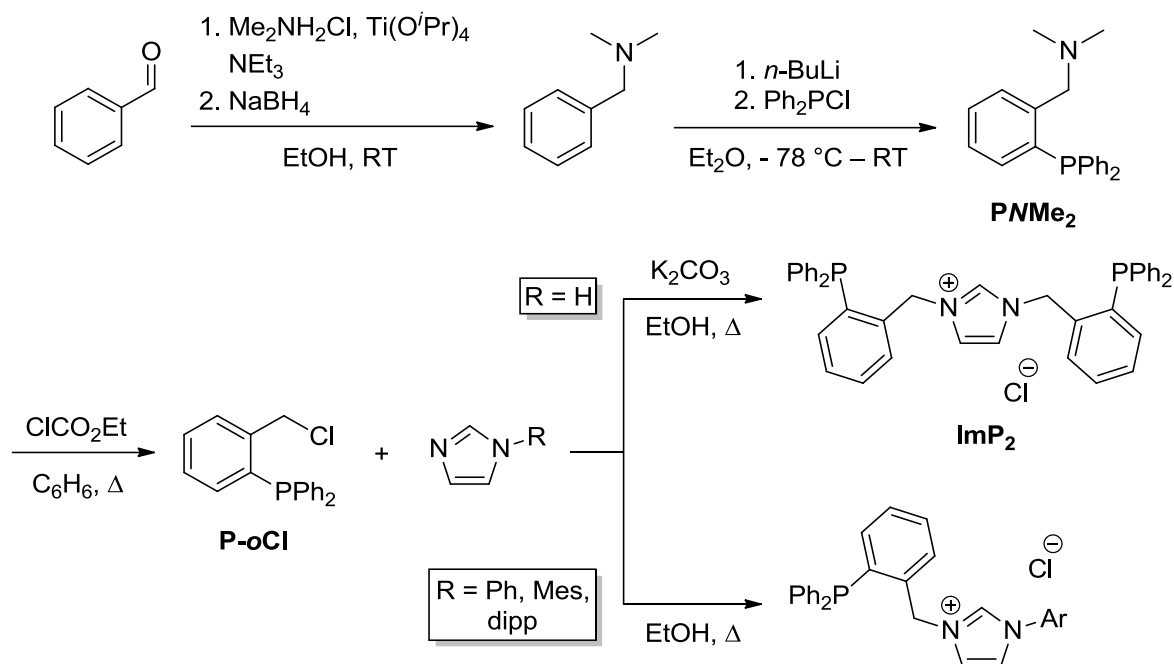


Abb. 3.4: Allgemeine Synthesestrategie für die Darstellung von *PC*- bzw. *PCP*-Liganden.^[156]

Auch andere Arbeitsgruppen griffen für die Darstellung von *PC*-Liganden auf die von Zhou *et al.* entwickelte Synthesevorschrift zurück.^[158,214–216] Kaufmann *et al.* konnten im Jahr 2008 mit dieser Methode ebenso Triphenylarsinderivate mit *N*-substituierten Imidazolen umsetzen.^[217] 1996 demonstrierten Salzmann *et al.*, dass durch die Umsetzung von Chlor(dicyclohexyl)-phosphan mit dem lithiierten Aromaten das Substitutionsmuster am Phosphoratom und damit auch die sterischen und elektronischen Eigenschaften des Liganden verändert werden können.^[218]

Lee *et al.* erzielten hingegen mit einer anderen Synthesestrategie, bei der die Reaktivität des Phosphorzentrums umgepolt wurde, gute Ergebnisse; nämlich durch Reaktion von Alkaliphosphiden mit fluorierten Aromaten, die gleichzeitig mit einem Imidazolrest funktionalisiert sind (Abb. 3.5).^[155,219]

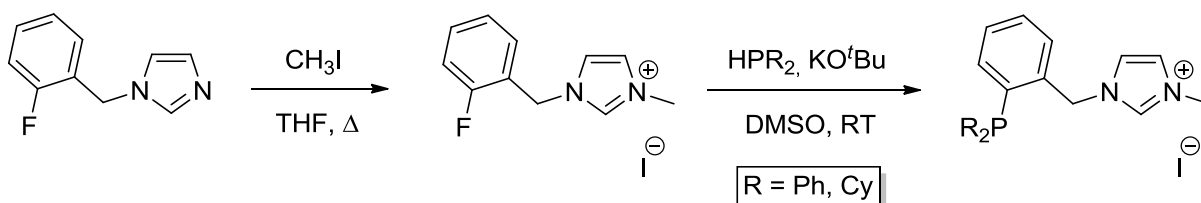


Abb. 3.5: Synthese von *PC*-Liganden nach Lee *et al.*^[155]

3.1.2 Darstellung der Phosphanvorstufe

Ausgehend von Dimethylbenzylamin wurde nach der Vorschrift von Roundhill *et al.* aus dem Jahr 1975,^[220] mit Hilfe derer die ersten beiden Reaktionsschritte, welche nach der Methode von Zhou *et al.* nötig sind,^[156] umgangen werden konnten, das entsprechende Triphenylphosphanderivat **PNMe₂** mit einer Ausbeute von 79 % als hochviskoses, hell-gelbes Öl erhalten, was durch den Einsatz einer sauren wässrigen Extraktion des Amins aus der organischen Phase bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung nahezu eine Verdopplung der Ausbeute im Vergleich zur Literatur bedeutet. Auf den Austausch der unsubstituierten Phenylfunktionen am Phosphoratom durch beispielsweise Cyclohexyl- oder *tert*-Butylgruppen unter Verwendung der entsprechenden Chlordialkylphosphane wurde im Rahmen dieser Arbeit verzichtet.

Die Substitution der Dimethylamino- durch eine Chlorofunktion erfolgte im Anschluss daran durch die Umsetzung von **PNMe₂** mit Chlorameisensäureethylester in siedendem Benzol.^[218,221] Nach Beendigung der Reaktion konnte **P-oCl** als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 70 % isoliert werden (Abb. 3.6). Hilfreich für die Qualität des Materials war hierbei die Fällung des vergleichsweise unpolaren Phosphans im Rahmen der Aufarbeitung mit Methanol, wodurch Verunreinigungen, die im Verlauf der Reaktion entstanden waren, entfernt werden konnten.

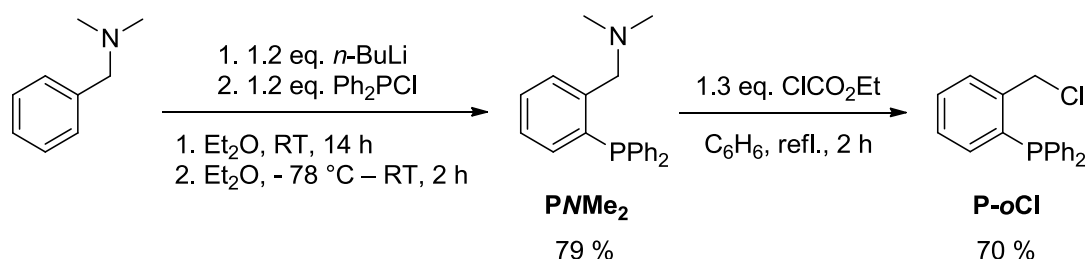


Abb. 3.6: Synthese von **P-oCl** aus Dimethylbenzylamin nach Roundhill *et al.* sowie Salzmann *et al.*, Gesamtausbeute: 55 %.^[220,221]

Grundsätzlich kann das Lösungsmittel Benzol, das aufgrund seiner Kanzerogenität ungern genutzt wird, auch durch Toluol ersetzt werden. Die Verwendung von Cyclohexan führte hingegen zu einem signifikanten Einbruch der Ausbeute um bis zu 35 % im Vergleich zur Reaktion in Benzol, vermutlich bedingt durch die geringere Polarität des Alkans.

Die Synthese des Grundbausteins **P-oCl** konnte problemlos auf bis zu 0.10 mol, d. h. mehr als 30 g Produkt pro Ansatz, hochskaliert werden, was für die nachfolgenden Synthesen der Imidazoliumsalze von großem Vorteil war.

Der Einsatz von *n*-Butyllithium im ersten Reaktionsschritt ermöglicht eine reibungslos ablaufende Deprotonierung des Protons in *ortho*-Position zum Phosphoratom – dies wird

durch das Konzept der *ortho*-Metallierung erklärt. Im Rahmen der systematischen Veränderung des M-M-Abstandes ist aber ebenso eine Verschiebung der Alkylfunktion in die *meta*- bzw. *para*-Position wünschenswert. Zum Erreichen dieses Ziels wurde in Anlehnung an ein Syntheseprotokoll von Togo *et al.* aus dem Jahr 2010 für die erste Stufe 1-(4-Bromphenyl)-*N,N*-dimethylmethanamin, welches durch die Reaktion von 1-Brom-4-(brommethyl)benzol mit Dimethylamin in quantitativer Ausbeute erhalten werden konnte, in das entsprechende Grignard-Derivat überführt und mit Chlordiphenylphosphan zur Reaktion gebracht.^[222] Die funktionalisierte Triphenylphosphanverbindung wurde in einem zweiten Schritt unter den gleichen Reaktionsbedingungen, die schon bei **PMMe₂** zum Einsatz gekommen waren, erfolgreich chloriert (Abb. 3.7).

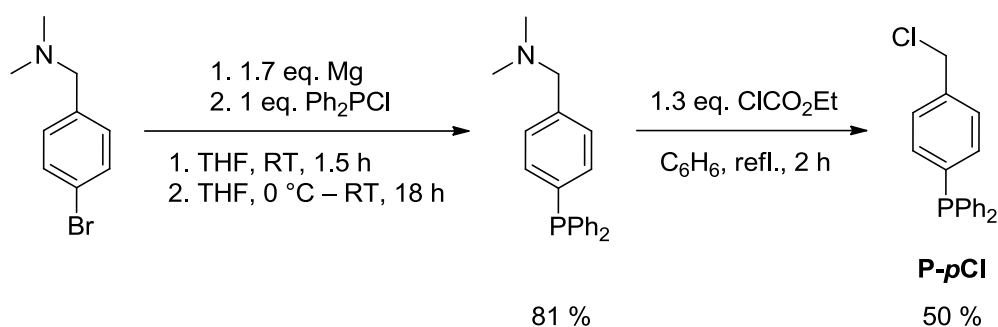


Abb. 3.7: Synthese von **P-pCl** aus 1-(4-Bromphenyl)-*N,N*-dimethylmethanamin nach Togo *et al.* sowie Salzmann *et al.*^[218,222]

Das in *para*-Position alkylierte Triphenylphosphan **P-pCl** konnte mit einer Ausbeute von 50 % als farbloser Feststoff isoliert werden. Nach ebendieser Vorgehensweise sollte die Alkylgruppe auch in *meta*-Position gesetzt werden können.

Der Einsatz von *tert*-Butyllithium im ersten Reaktionsschritt zur Erzeugung des Kohlenstoffnucleophils wurde aufgrund der Bildung von Nebenprodukten, die vermutlich nur durch Anwendung säulenchromatographischer Aufarbeitung vollständig hätten entfernt werden können, zugunsten der bereits beschriebenen Methode verworfen.

Ein Vergleich der ³¹P-NMR-Spektren von **P-oCl** und **P-pCl** verdeutlicht den Einfluss der Positionierung der Chlorfunktion auf die elektronische Umgebung des Phosphorkerns (Abb. 3.8). Während die chemische Verschiebung von **P-pCl** vergleichbar mit der von Triphenylphosphan ist, verursacht die räumliche Nähe der Chlorfunktion zum Phosphorkern bei **P-oCl** eine Hochfeldverschiebung um 11.15 ppm.

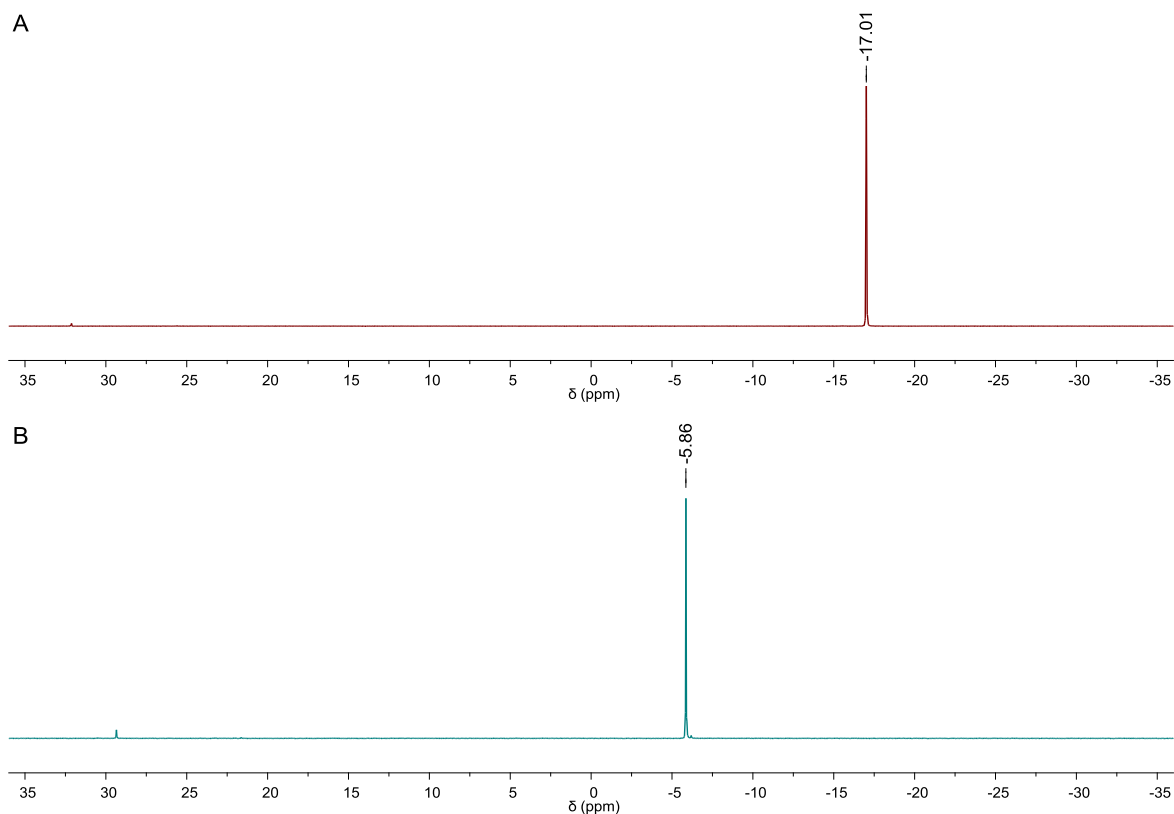


Abb. 3.8: Ausschnitt aus ^{31}P -NMR-Spektren (Messung in CDCl_3) von **P-oCl** (A) und **P-pCl** (B).

3.1.3 Darstellung der PCP-Liganden

Nachdem die Synthese der Phosphanvorstufe problemlos etabliert werden konnte, wurde im nächsten Schritt die Darstellung von dreizähligen PCP-Systemen nach der Synthesevorschrift von Zhou *et al.* ins Auge gefasst.^[156] Dabei wurde ein Äquivalent Imidazol mit zwei Äquivalenten **P-oCl** in Gegenwart von trockenem Kaliumcarbonat als Base in wasserfreiem, entgastem Ethanol über den Zeitraum von 48 h unter Rückfluss erhitzt (Abb. 3.9). Bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurden die bei der Umsetzung anfallenden anorganischen Rückstände abgetrennt und das Lösungsmittel entfernt. Dabei blieb ein hochviskoses, gelbes Öl zurück, das langsam erstarrte.

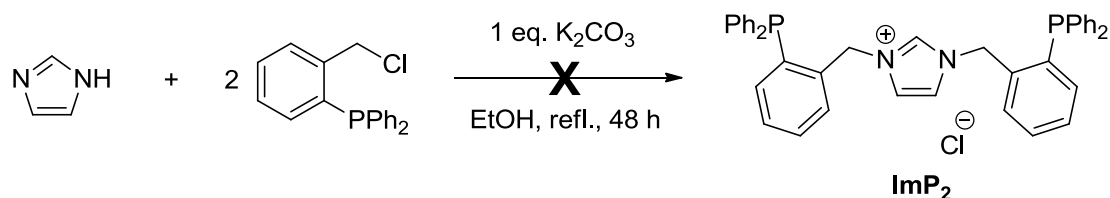


Abb. 3.9: Versuch der Synthese von **ImP₂** nach dem Syntheseprotokoll von Zhou *et al.*^[156]

Ein Blick auf das ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte jedoch, dass bei der Reaktion eine Vielzahl unterschiedlicher Verbindungen gebildet wurden, u. a. auch ImP_2 ($\delta = -16.60$ ppm). Die Phosphanvorstufe P-OCl ($\delta = -17.03$ ppm) ist nahezu vollständig abreagiert, sodass die Reaktionszeit nicht verlängert werden musste. Auffällig ist die Bildung verschiedener oxidiertes Phosphanspezies ($\delta = 30 - 33$ ppm). Allgemein kann davon ausgegangen werden, dass Ethanol als protisches Lösungsmittel zu Problemen bei der Umsetzung von Triarylphosphanen dieses Typs führt. Das Lösungsmittel kann unter basischen Bedingungen beispielsweise zu Imidazol als Nucleophil gegenüber P-OCl in Konkurrenz treten. Die Eliminierung von Wasser ausgehend von Ethanol stellt für die Reaktion ebenfalls ein Problem dar. Weiterhin stand Kaliumcarbonat als Base aufgrund der schlechten Löslichkeit in Ethanol, welche die Reaktion auf andere Pfade leiten und die Bildung von Nebenprodukten begünstigen könnte, auf dem Prüfstand. Daraufhin wurde Cäsiumcarbonat, das wegen seiner guten Löslichkeit häufig bei organischen Reaktionen zum Einsatz kommt, als Alternative in Betracht gezogen; die verbleibenden Reaktionsbedingungen, also das Lösungsmittel (weiterhin Ethanol), die Reaktionsdauer und -temperatur, wurden jedoch bei diesem Experiment aus Gründen der Vergleichbarkeit nicht verändert.

Die Analyse des ^{31}P -NMR-Spektrums (Abb. 3.10, B) ergab jedoch entgegen der Erwartungen keine Verbesserung der Produktverteilung zugunsten des Imidazoliumsalzes ImP_2 , auch bestand weiterhin das Problem der Bildung verschiedener oxidiertes Phosphanspezies. Offensichtlich hat also das protische Lösungsmittel einen negativen Effekt auf die polare Reaktion. Im Jahr 2013 berichteten Domski *et al.* bereits über ähnliche Probleme bei der Synthese von vergleichbar aufgebauten *PC*-Liganden unter Nutzung dieses Reaktionsprotokolls, welche sie in der Folge durch den Einsatz von DMF als Lösungsmittel und eine Erhöhung der Reaktionstemperatur auf $90\text{ }^\circ\text{C}$ umgehen konnten.^[223]

Beim nächsten Versuch wurde deswegen DMF als Lösungsmittel für die Synthese genutzt und die Reaktionsdauer auf 18 h gesenkt, die Reaktionstemperatur jedoch bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ belassen, und tatsächlich konnte auf diesem Weg eine deutliche Verbesserung der Produktqualität erreicht werden, was sich beispielsweise in einem nahezu vollständigen Verschwinden der Oxidproblematik, aber auch durch die verringerte Bildung von anderen Nebenprodukten bemerkbar machte (Abb. 3.10, C). Durch die Umkristallisation des Rohproduktes aus Aceton konnte ImP_2 in ausreichender Reinheit (Abb. 3.10, D), jedoch mit einer eher unbefriedigenden Ausbeute von lediglich 19 % erhalten werden.

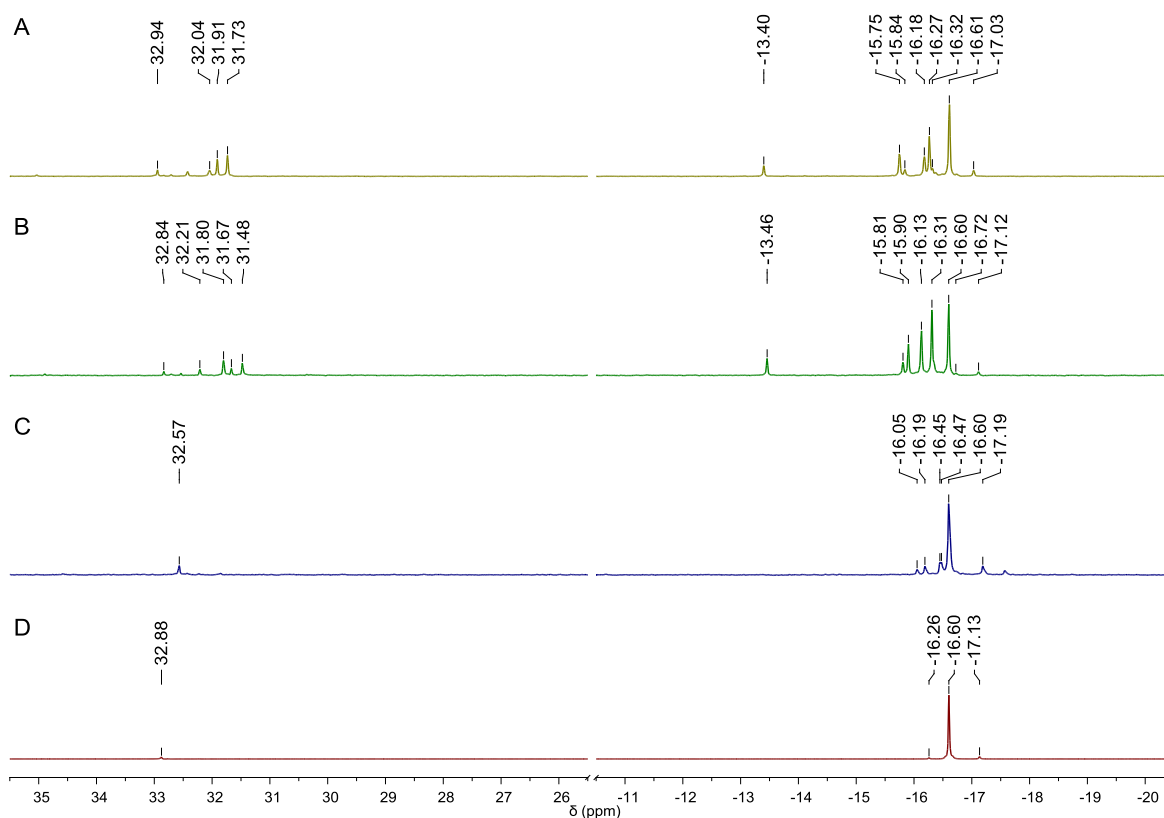


Abb. 3.10: Ausschnitt aus ^{31}P -NMR-Spektren (Messung in CDCl_3) von **ImP₂**: A: EtOH, 48 h, 80 °C, K_2CO_3 , B: EtOH, 48 h, 80 °C, Cs_2CO_3 , C: DMF, 18 h, 80 °C, K_2CO_3 , D: Umkristallisation von C aus Aceton.

Das kann einerseits durch die Art der Reaktion, bei welcher zwei Einzelschritte – also die Deprotonierung des Imidazols zum entsprechenden Kaliumimidazolid, welches darauffolgend das erste Äquivalent von **P-oCl** nucleophil angreift, sowie die Quaternisierung des nun einfach substituierten Imidazolderivats unter Ausbildung des Imidazoliumsalzes durch nucleophilen Angriff auf ein weiteres Äquivalent von **P-oCl** – nacheinander ablaufen, andererseits auch durch eine partielle Löslichkeit von **ImP₂** in Aceton erklärt werden (Abb. 3.11).

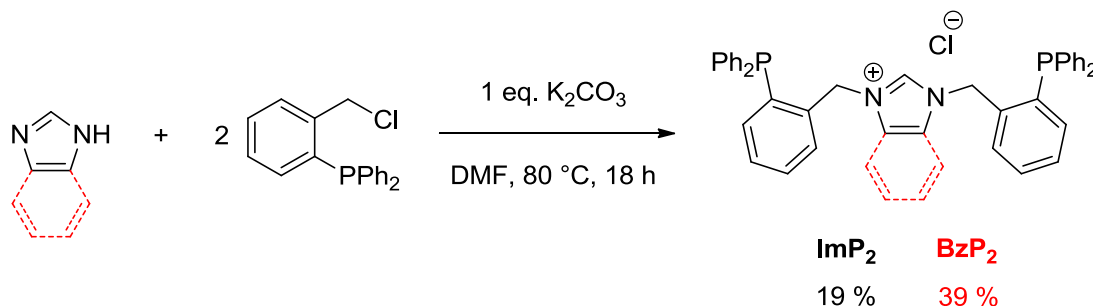


Abb. 3.11: Synthese von **ImP₂** und **BzP₂** aus Imidazol bzw. Benzimidazol nach einem optimierten Reaktionsprotokoll.

Beim Einsatz von Benzimidazol konnte nach dieser Methode die Ausbeute der vergleichbar aufgebauten NHC-Verbindung **BzP₂** auf 39 % verbessert werden. Das entspricht gegenüber der Syntheseroute mit Imidazol als Startmaterial immerhin einer Verdoppelung. Die erfolgreiche Darstellung von **BzP₂** konnte auch mittels NMR-Spektroskopie verifiziert werden (Abb. 3.12) – charakteristisch für Imidazoliumderivate ist eine große Tieffeldverschiebung des Protons am C2-Kohlenstoffatom des Imidazolzyklus ($\delta = 10.97$ ppm). Die Methylenprotonen können bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.79$ ppm detektiert werden und spalten durch die Kopplung mit dem ³¹P-Kern zu einem Dublett ($^4J_{HP} = 1.6$ Hz) auf. Die chemische Verschiebung des Phosphoratoms im ³¹P-NMR-Spektrum ist vergleichbar mit der von **ImP₂**.

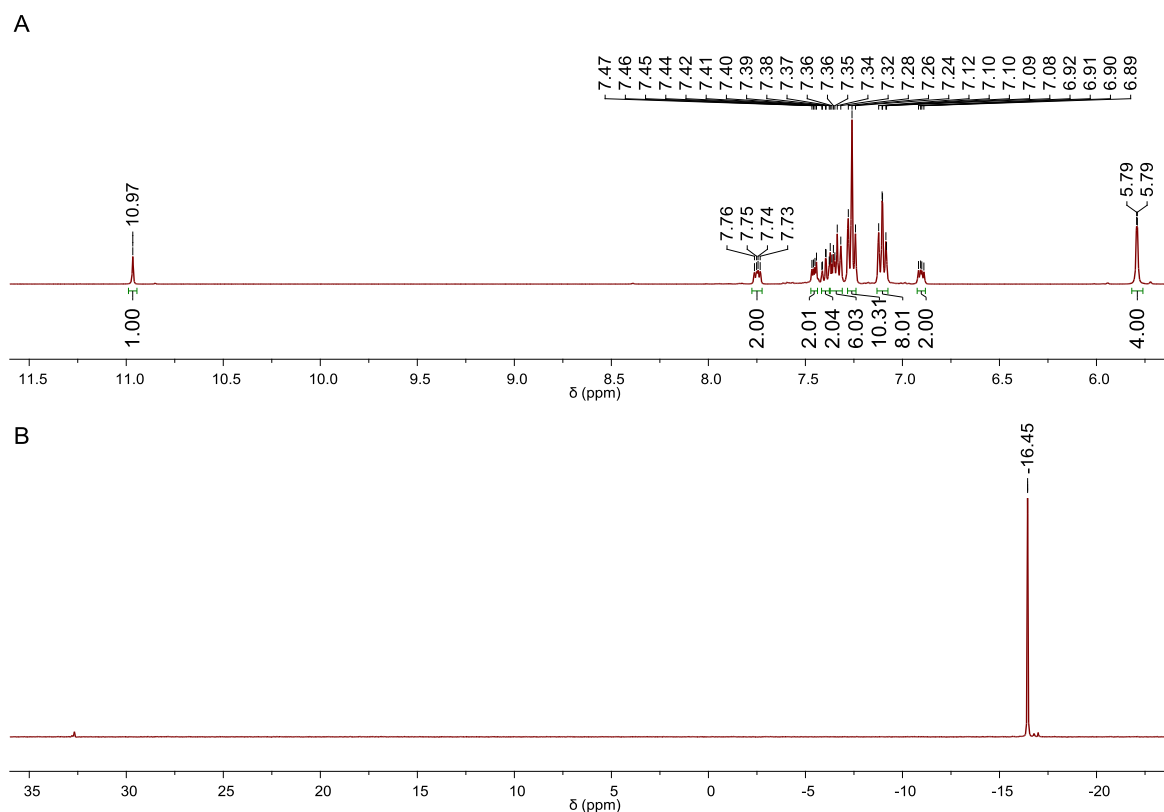


Abb. 3.12: Ausschnitt der ¹H- (A) und ³¹P-NMR-Spektren (B) von **BzP₂** (in CDCl₃).

Durch Diffusion von Diethylether in eine DCM-Lösung des BF₄-Salzes von **BzP₂** konnten farblose Blöcke der Verbindung als Einkristalle erhalten und per Röntgenstrukturanalyse untersucht werden. **BzP₂BF₄** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit Z = 4 aus, wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Zwei Besonderheiten der Struktur dieser Verbindung (Abb. 3.13) fallen hierbei ins Auge: Zum einen liegt eine π - π -Wechselwirkung zwischen Benzimidazol als Akzeptor und jeweils einer Phenylgruppe der beiden Triphenylphosphaneinheiten als Donor in parallel versetzter Anordnung vor. Der Abstand der Zentroide beträgt 3.588 Å bzw. 3.639 Å und liegt damit innerhalb des von Janiak definierten Bereichs von 3.3 – 3.8 Å.^[224] Die beiden Phenylgruppen stehen jedoch nicht

vollkommen parallel zu der vom Heterozyklus aufgespannten Ebene. Zum anderen – und das ist wohl für eine ionische aufgebaute Verbindung nicht weiter überraschend – weist **BzP₂BF₄** im Festkörper eine verzweigte Wasserstoffbrücke zwischen dem Carbenproton H1 sowie den Fluoratomen F2 und F3 des Tetrafluoroboratanions mit Längen von 2.300 Å sowie 2.449 Å auf. Ähnlich aufgebaute Imidazoliumsalze mit BF₄-Anion verfügen laut CSD-Datenbank (Version 5.38, Mai 2017) über Wasserstoffbrückenbindungen mit einer Länge, die im Bereich von 2.145 bis 2.668 Å liegen.

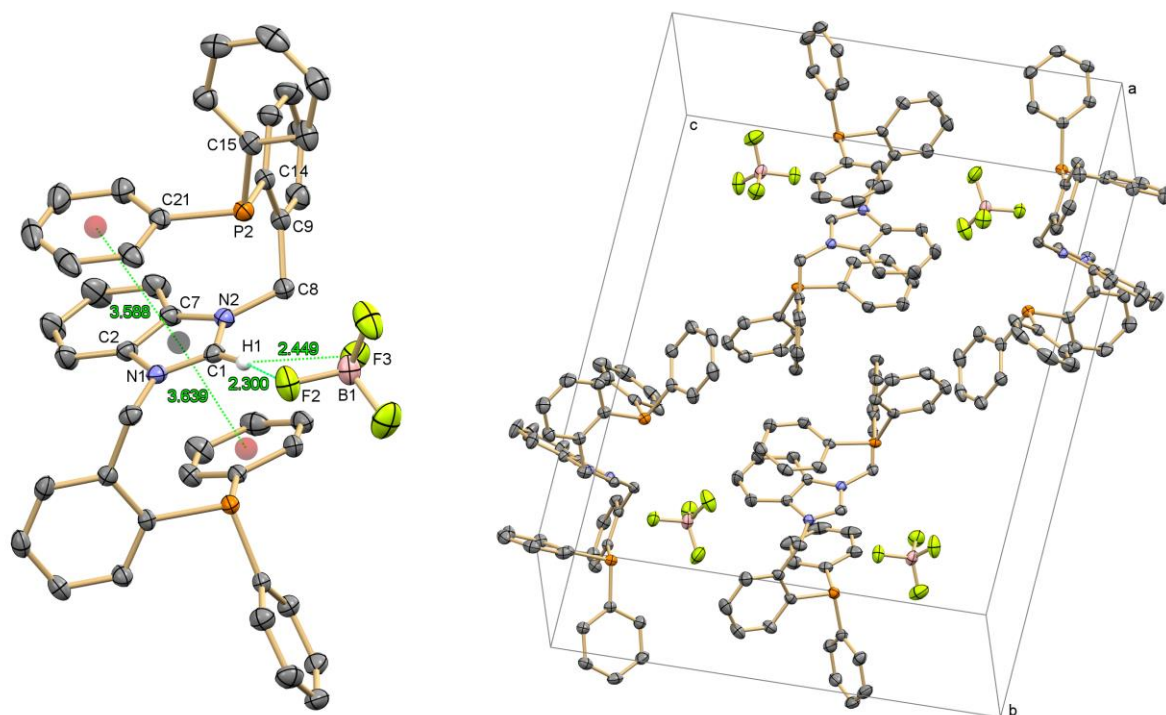


Abb. 3.13: Festkörperstruktur von **BzP₂BF₄** (links); Blick von der durch b und c aufgespannten Ebene auf die Elementarzelle von **BzP₂BF₄** (rechts).

Tab. 1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **BzP₂BF₄**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
C1–N1	1.3222(19)	N1–C1–N2	110.65(13)
C1–N2	1.329(2)	N2–C8–C9	114.45(13)
C2–C7	1.392(2)	C1–N1–C2	108.38(12)
C14–P2	1.8429(15)	C14–P2–C15	101.55(7)
C15–P2	1.8249(17)	C15–P2–C21	101.42(7)

Die für Benzimidazol beschriebene Prozedur ließ sich ebenfalls auf ein Imidazolderivat mit funktionalisiertem Rückgrat anwenden. Hierzu wurde Benzoin für die Zyklisierung in Formamidin aufgeköcht.^[225] Nach hydrolytischer Aufarbeitung konnte 4,5-Diphenyl-1*H*-

imidazol als hellgrauer Feststoff erhalten und im darauffolgenden Schritt mit zwei Äquivalenten **P-oCl** unter Nutzung von Kaliumcarbonat mit mäßiger Ausbeute zu dem entsprechenden *PCP*-System **Ph₂P₂** umgesetzt werden (Abb. 3.14). Die Aufarbeitung erfolgte im Gegensatz zu **BzP₂** hierbei über Säulenchromatographie.

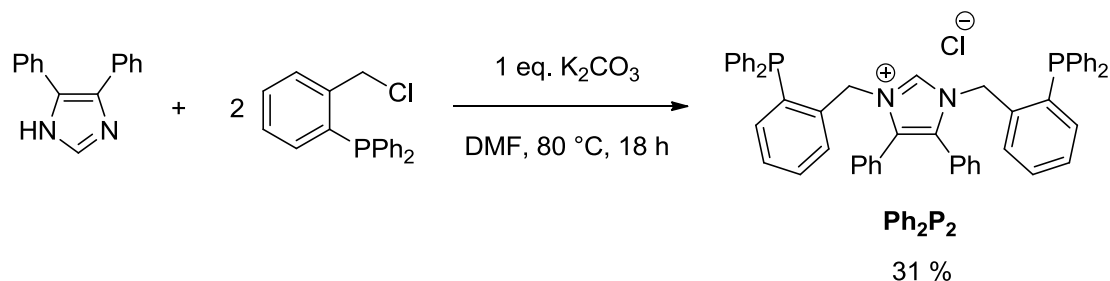


Abb. 3.14: Synthese von **Ph₂P₂** ausgehend von 4,5-Diphenyl-1*H*-imidazol.

Durch die Nutzung von Benzimidazol konnte der Ertrag des Liganden bei der Reaktion im Vergleich zu Imidazol als Startmaterial bereits deutlich verbessert werden. Nichtsdestotrotz bleibt er auch weiterhin in Anbetracht der Tatsache, dass für die Synthese der Phosphanvorstufe, welche nicht kommerziell erhältlich ist, kostspielige Startmaterialien zum Einsatz kommen, noch deutlich hinter den Erwartungen zurück.

Ein wichtiger Ansatzpunkt zur Verbesserung der Reaktionsführung war also die Suche nach einer Alternative zur Nutzung von Kaliumcarbonat als Base, das aufgrund seines schlechten Löslichkeitshaltens als anorganisches Agens die Reaktion vermutlich wesentlich verlangsamt. Hierfür wurden vorab aktivierte, also bereits deprotonierte Imidazolderivate, wie beispielsweise Alkaliimidazolide, in Betracht gezogen. Lithiumimidzolid, das durch die Umsetzung von Imidazol mit Organolithiumbasen darstellbar ist, kommt dabei insbesondere im Hinblick auf die Löslichkeit in polaren organischen Solventien in Frage.

Die Wahl fiel in der Folge jedoch auf ein anderes Imidazolderivat, nämlich *N*-Trimethylsilylimidazol. Im Vergleich zu den bereits erwähnten Alkaliimidazoliden ist es selbst in unpolaren organischen Medien gut löslich, kann problemlos aufgereinigt werden und ist als Flüssigkeit deutlich besser unter Schlenk-Arbeitstechniken handhabbar. Die Darstellung der silylierten Imidazolspezies gestaltete sich denkbar einfach: Nach der Synthesevorschrift von Thomas *et al.* wurde Imidazol mit Hexamethyldisilazan in siedendem Toluol zur Reaktion gebracht, die Aufreinigung des Produktes erfolgte per Vakuumdestillation.^[226] Im darauffolgenden Reaktionsschritt wurde dann *N*-Trimethylsilylimidazol mit zwei Äquivalenten **P-oCl** in siedendem Toluol umgesetzt, was den bestechenden Vorteil hat, dass die Zielverbindung **ImP₂** in diesem Solvens schlecht löslich und somit vergleichsweise gut von Nebenprodukten abtrennbar ist (Abb. 3.15).

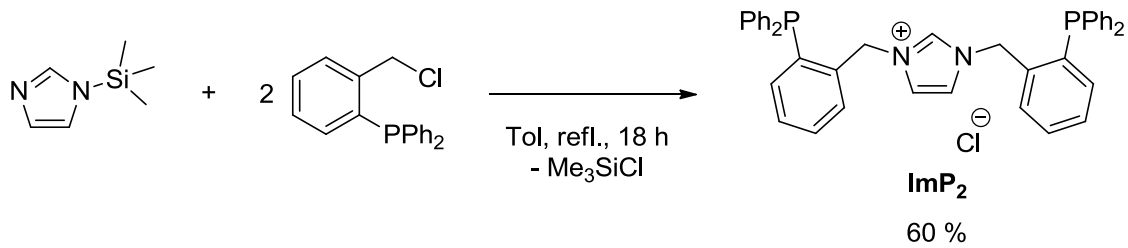


Abb. 3.15: Synthese von **ImP₂** ausgehend von *N*-Trimethylsilylimidazol.

Tatsächlich gestaltete sich die Aufarbeitung einfach: Nach Beendigung der Umsetzung wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei ein farbloser Feststoff auszufallen begann. Nach weiteren 48 h Lagerung bei -35 °C wurde der Niederschlag per Filtration abgetrennt und mit Toluol gewaschen.

Die Untersuchung der einzelnen Produktfraktionen mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ergab, dass wie vermutet **ImP₂** ausgefallen war, wohingegen das Filtrat überwiegend die einfach substituierte Imidazolspezies **ImP** und unumgesetztes **P-oCl** enthielt (Abb. 3.16).

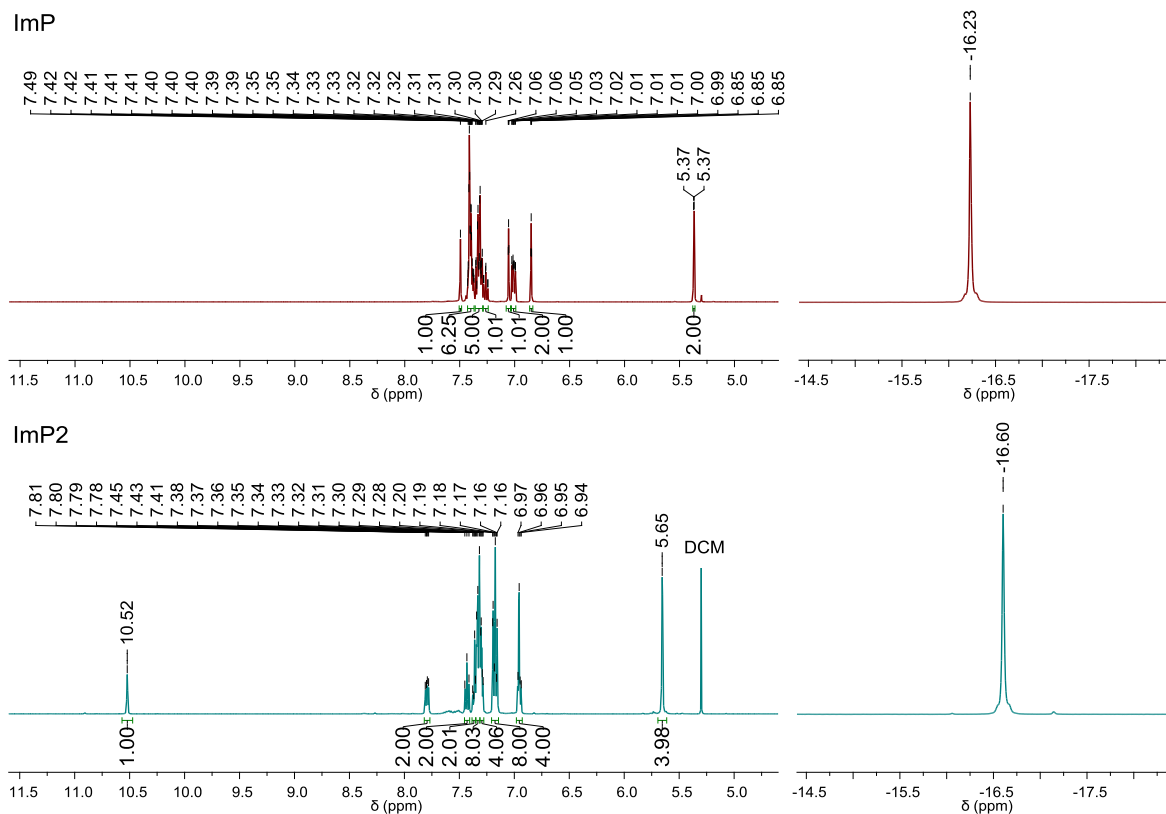


Abb. 3.16: Ausschnitt aus den ¹H- (links) und ³¹P-NMR-Spektren (rechts) der einfach substituierten Imidazolspezies **ImP** sowie des Imidazoliumsalses **ImP₂** (jeweils in CDCl₃).

Deutlich zu erkennen ist der Effekt der Funktionalisierung des zweiten Stickstoffatoms des Imidazolzyklus von **ImP₂**; dabei tritt eine starke Tieffeldverschiebung des Protons in C2-Position von $\delta = 7.49$ ppm bei **ImP** nach $\delta = 10.52$ ppm bei **ImP₂** auf. Nicht weiter

überraschend ist die Tatsache, dass die chemische Verschiebung des Phosphorkerns im ^{31}P -NMR-Spektrum durch die Quaternisierung nahezu unverändert bleibt ($\Delta\delta = 0.37$ ppm).

Der Einsatz von THF als Lösungsmittel führt – vermutlich aufgrund der geringeren Siedetemperatur – zu einer Verschiebung der Produktverteilung zugunsten des einfach substituierten Imidazols und wurde in der Folge nicht weiter in Betracht gezogen. Sollte es jedoch erforderlich sein, die einfach substituierte Imidazolspezies im Rahmen der Synthese eines Liganden gezielt darzustellen, wäre die Umsetzung von *N*-Trimethylsilylimidazol mit einem Äquivalent **P-oCl** bei Raumtemperatur in THF sicherlich von Interesse.

Im Vergleich zu dem bereits verbesserten Syntheseprotokoll unter Nutzung von Kaliumcarbonat als Base konnte die Ausbeute dieser Reaktion mit nun 60 % erneut deutlich gesteigert werden; auch die Aufarbeitung des Rohproduktes, das nun nicht mehr säulenchromatographisch gereinigt werden muss, gestaltet sich unkomplizierter.

3.1.4 Darstellung der PC-Liganden

Im nächsten Schritt sollte ein modulares Syntheseprotokoll zur Darstellung zweizähliger, gemischter NHC-Phosphanliganden etabliert werden. Im Gegensatz zu den PCP-Verbindungen entfallen hierbei die Deprotonierung des Imidazols und alle damit verbundenen Probleme.

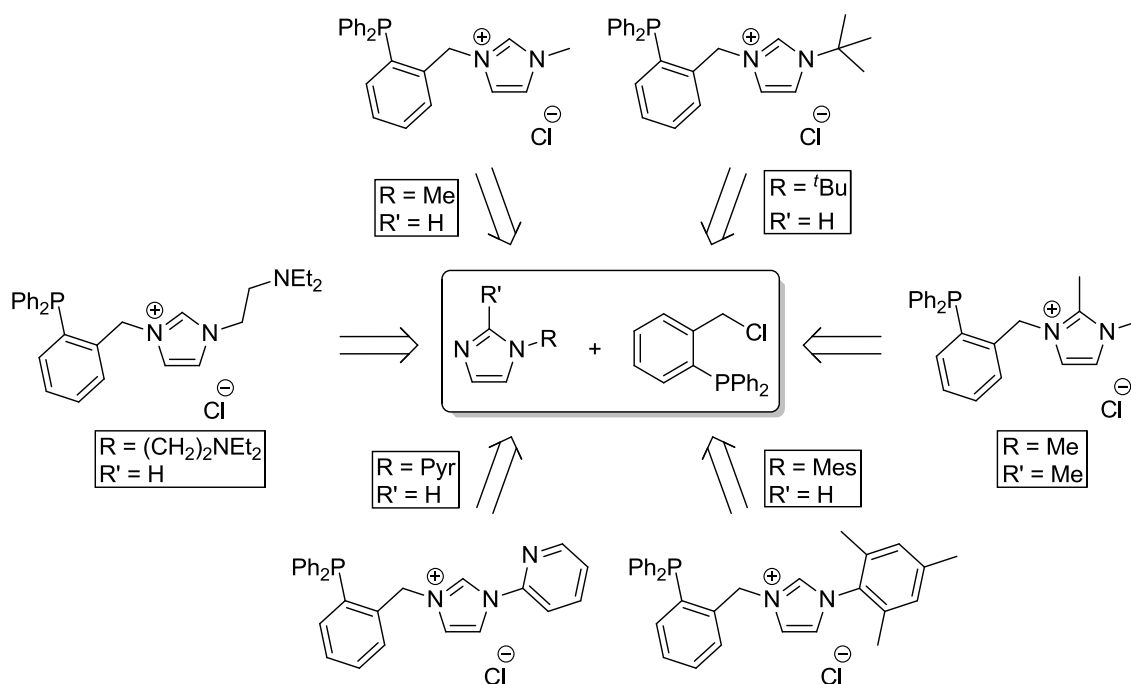


Abb. 3.17: Darstellung unterschiedlicher PC-Systeme auf Grundlage von *N*-substituierten Imidazolen und **P-oCl**.

Wie bereits erwähnt, führt der Einsatz *N*-substituierter Imidazolderivate in Kombination mit **P-oCl** oder auch **P-pCl** zu einer hohen Modifizierbarkeit hinsichtlich der sterischen und elektronischen Eigenschaften der NHC-Liganden. Die Einarbeitung zusätzlicher Koordinationsstellen am zweiten Stickstoffatom des Imidazolzyklus ist ebenso machbar (Abb. 3.17).

Grundsätzlich ist es auch möglich, das *N*-heterocyclische Carben durch Methylierung der C2-Position für die Koordination an ein Übergangsmetall zu blockieren, und den Phosphanliganden mit der Imidazoliumfunktion als Ankergruppe in ionischen Flüssigkeiten einzusetzen. Für diese Anwendung sollte jedoch das Gegenion der NHC-Verbindung gegen beispielsweise Bis(trifluormethansulfonyl)imid (NTf₂⁻) ausgetauscht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alkyl- und arylsubstituierte Imidazoliumderivate untersucht. Die Umsetzung von **P-oCl** mit den *N*-substituierten Imidazolen wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt, die auch schon bei der Synthese von **BzP₂** zum Erfolg geführt hatten, d. h. DMF als polares Lösungsmittel, Reaktionstemperatur: 80 °C, Reaktionsdauer: 18 h.

Zunächst wurden die alkylsubstituierten Imidazoliumverbindungen synthetisiert. Dazu war es erforderlich, 1-(*tert*-Butyl)-1*H*-imidazol, das wegen seiner hohen sterischen Anforderungen ausgewählt wurde, darzustellen. Hierbei kam eine Vorschrift von Gridnev und Mihaltseva zum Einsatz, bei der in einer Eintopfreaktion der Heterozyklus aus Glyoxal, Ammoniak, *tert*-Butylamin sowie Formaldehyd aufgebaut wird (Abb. 3.18).^[227]

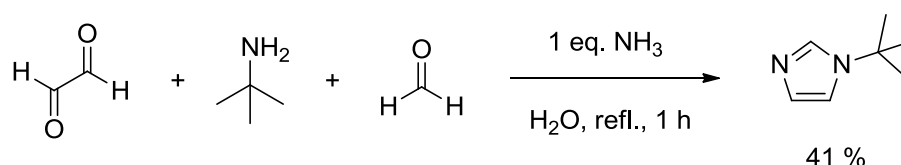


Abb. 3.18: Synthese von 1-(*tert*-Butyl)-1*H*-imidazol nach einem Syntheseprotokoll von Gridnev und Mihaltseva.^[227]

Im Anschluss daran wurden die beiden alkylsubstituierten Imidazolderivate jeweils mit einem Äquivalent **P-oCl** zur Reaktion gebracht. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Solvens entfernt und der verbleibende hellgelbe Feststoff mittels Säulenchromatographie aufgereinigt; die Imidazoliumsalze konnten auf diese Weise in guter Qualität und Ausbeute (**MeP**: 87 %, **BuP**: 76 %) isoliert werden (Abb. 3.19). Die Behandlung der Rohprodukte mit Diethylether im Ultraschallbad erbrachte hingegen keine zufriedenstellenden Resultate – so bereitete beispielsweise die Entfernung von Oxidspuren oder Lösungsmittelresten auf diesem Weg größere Schwierigkeiten – und wurde zugunsten der oben beschriebenen Methode fallen gelassen.

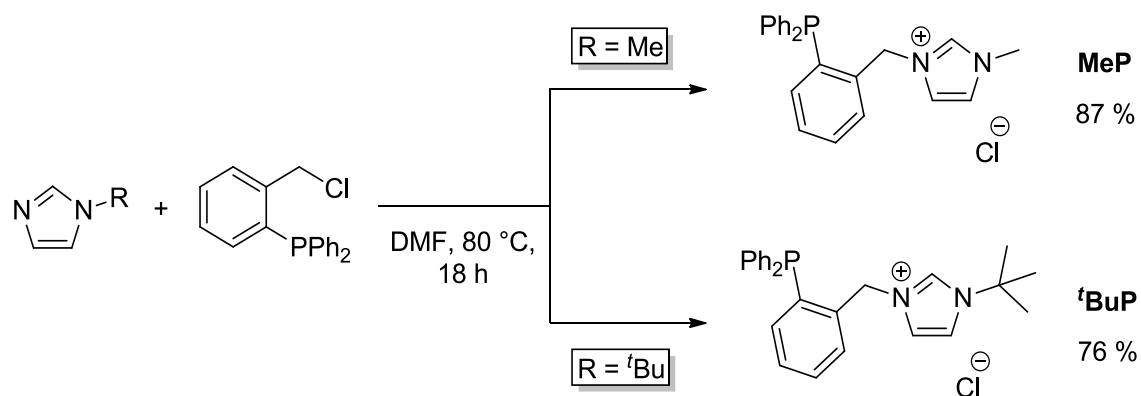


Abb. 3.19: Synthese von alkylsubstituierten, gemischten NHC-Phosphanliganden.

Die erfolgreiche Synthese der NHC-Liganden ließ sich auch per NMR-Spektroskopie beobachten (Abb. 3.20). Das Proton in C2-Position liegt hierbei jeweils weit tieffeldverschoben bei $\delta = 10.38$ ppm (**MeP**) bzw. $\delta = 10.93$ ppm (**^tBuP**) vor. Weiterhin charakteristisch sind die Protonen der Methyleneinheit bei $\delta = 5.76$ ppm (**MeP**) und $\delta = 5.90$ ppm (**^tBuP**) und die Signale der Alkylgruppen im Aliphatenbereich bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.93$ ppm (**MeP**) sowie $\delta = 1.62$ ppm (**^tBuP**).

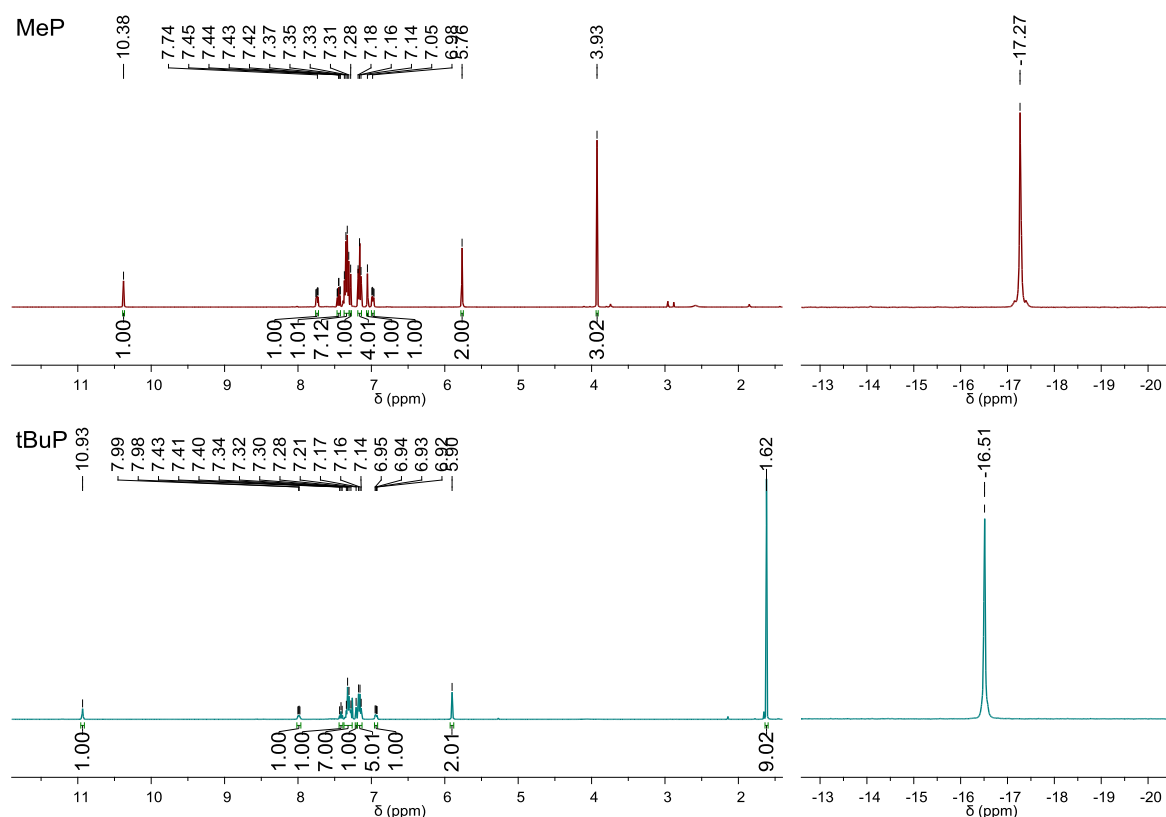


Abb. 3.20: Ausschnitt aus den ^1H - (links) und ^{31}P -NMR-Spektren (rechts) der beiden gemischten NHC-Phosphanliganden **MeP** und **^tBuP** (jeweils in CDCl_3).

Im ^1H -breitbandenkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum erscheint das Signal des Phosphorkerns als Singulett bei $\delta = -17.27$ ppm (**MeP**) bzw. $\delta = -16.51$ ppm (**BuP**). Die chemische Verschiebung der Triphenylphosphanfunktion für alle in dieser Arbeit besprochenen gemischten NHC-Phosphanliganden liegt etwa in diesem Bereich.

Unter Nutzung von **P-pCl** und 1-Methylimidazol als Startmaterial konnte das entsprechende *para*-substituierte Imidazoliumsalz **p-MeP** mit einer Ausbeute von 54 % als farbloser Feststoff erhalten und somit nachgewiesen werden, dass das bereits etablierte Verfahren auch auf andere Phosphanderivate übertragbar ist (Abb. 3.21). Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist ein Signal bei $\delta = -5.91$ ppm auf, der Hochfeld-Shift im Vergleich zu **MeP** ($\Delta\delta = 10.60$ ppm) liegt dabei in der gleichen Größenordnung wie bei den Phosphanvorstufen **P-oCl** und **P-pCl** (vgl. Abb. 3.8).

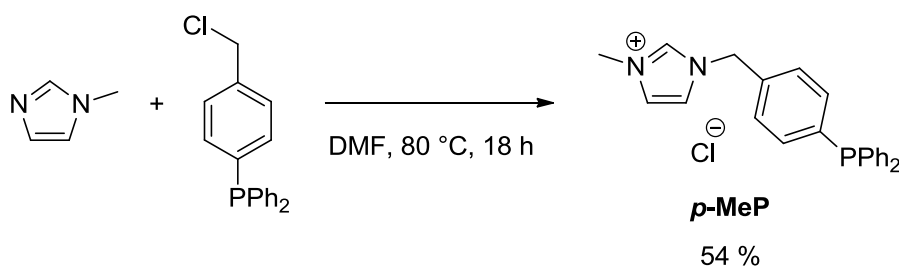


Abb. 3.21: Synthese von **p-MeP** ausgehend von 1-Methylimidazol und **P-pCl**.

Neben den alkylsubstituierten NHC-Verbindungen sollten auch arylsubstituierte *PC*-Systeme untersucht werden. Zwei Imidazolderivate wurden hierfür ausgewählt: 1-Mesityl-1*H*-imidazol und 2-(1*H*-imidazol-1-yl)pyridin als heteroaromatisch funktionalisiertes Imidazol, welches möglicherweise interessante Synergien in Kombination mit dem Carbendonor als *CN*-Chelatligand aufweisen könnte.

Die Darstellung von 1-Mesityl-1*H*-imidazol wurde nach einem Protokoll von Zhang *et al.* durchgeführt und ist von der Vorgehensweise im Wesentlichen vergleichbar mit der Prozedur, die schon bei 1-(*tert*-Butyl)-1*H*-imidazol zum Einsatz kam. Für die Synthese von 2-(1*H*-imidazol-1-yl)pyridin wurde bei der C-N-Bindungsknüpfung eine ligandfreie Ullmann-Kuppung der Arbeitsgruppe von You genutzt, welche sich dadurch auszeichnet, dass die Zielverbindung mit guter Qualität und Ausbeute erhalten werden kann (Abb. 3.22).^[228]

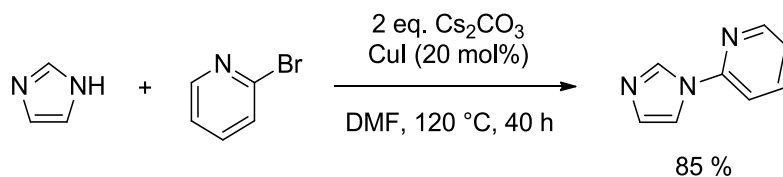


Abb. 3.22: Synthese von 2-(1*H*-imidazol-1-yl)pyridin nach einem Syntheseprotokoll von You *et al.*^[228]

Im nächsten Schritt wurden die beiden arylsubstituierten Imidazolderivate mit einem Äquivalent **P-oCl** umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde jeweils das Lösungsmittel entfernt und der verbleibende hellgelbe Feststoff mittels Säulenchromatographie gereinigt. Die Imidazoliumsalze konnten hierbei mit zufriedenstellender Reinheit und guter Ausbeute (**MesP**: 81 %, **PyrP**: 75 %) isoliert werden (Abb. 3.23).

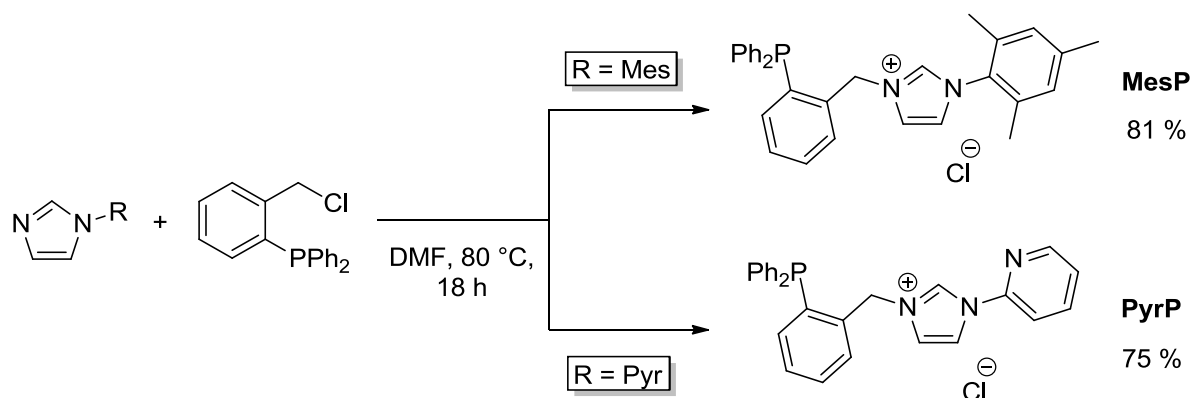


Abb. 3.23: Synthese von arylsubstituierten, gemischten NHC-Phosphanliganden.

Die geglückte Darstellung der Imidazoliumsalze ließ sich mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nachvollziehen (Abb. 3.24). Das Proton in C2-Position liegt jeweils weit tieffeldverschoben bei

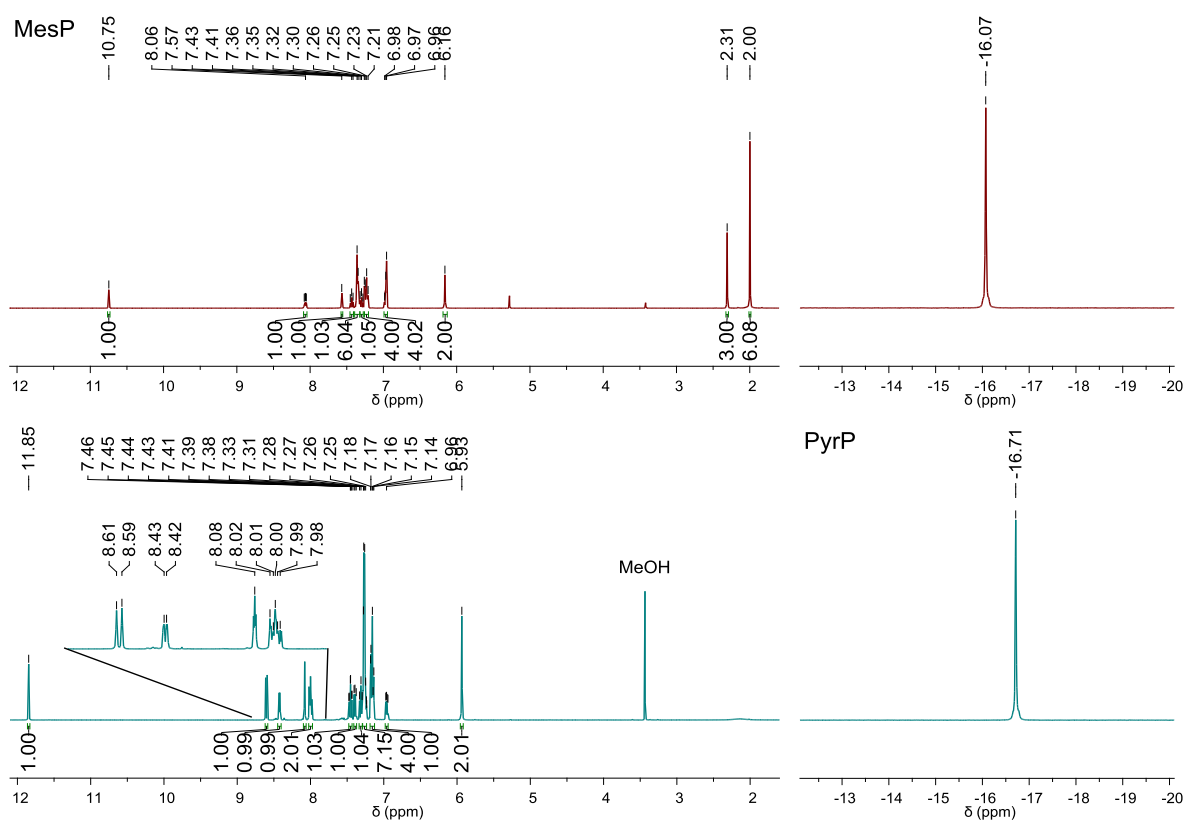


Abb. 3.24: Ausschnitt aus den ^1H - (links) und ^{31}P -NMR-Spektren (rechts) der beiden gemischten NHC-Phosphanliganden **MesP** und **PyrP** (jeweils in CDCl_3).

$\delta = 10.75$ ppm (**MesP**) bzw. $\delta = 11.85$ ppm (**PyrP**) vor. Die Protonen der Methylengruppe tauchen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.16$ ppm (**MesP**) und $\delta = 5.93$ ppm (**PyrP**) auf. Die aromatische Funktionalisierung des Imidazolzyklus führt zu einem charakteristischen Aufspaltungsmuster; so zeichnet sich das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **MesP** durch drei Singulets – $\delta = 6.16$ ppm für die beiden aromatischen Protonen sowie $\delta = 2.31$ bzw. 2.00 ppm für die Methylgruppen der Mesitylfunktion – aus, wohingegen die Wasserstoffatome des Pyridinrings aufgrund des *-I*-Effekts des Stickstoffs deutlich weiter tieffeldverschoben bei $\delta = 8.60$, 8.43 und 8.00 ppm vorliegen. Im ^1H -breitbandentkoppelten $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum erscheint das Signal des Phosphorkerns als Singulett bei $\delta = -16.07$ ppm (**MesP**) bzw. $\delta = -16.71$ ppm (**PyrP**).

Eine weitere Idee war die Funktionalisierung des Rückgrats des Imidazolzyklus mit elektronenziehenden Gruppen, beispielsweise Chloratomen. Dieser Eingriff verringert die σ -Donorfähigkeit des Carbens (vgl. Abb. 1.11) und diversifiziert die elektronische Struktur des *PC*-Systems im Verbund mit den bisher vorgestellten Derivaten weiter. Hierfür wurde kommerziell erhältliches 4,5-Dichlorimidazol unter Basenzusatz mit Methyljodid umgesetzt.^[229] Die anschließende Reaktion mit **P-oCl** nach dem etablierten Syntheseprotokoll scheiterte jedoch, die korrespondierende gemischte NHC-Phosphan-Spezies konnte nicht isoliert werden (Abb. 3.25). Selbst ein geringer Umsatz ließ sich mit Hilfe der NMR-Spektroskopie nicht nachweisen, woraufhin dieser Versuch aufgegeben wurde. Es ist davon auszugehen, dass die Nucleophilie des Stickstoffatoms von 4,5-Dichlor-1-methyl-1*H*-imidazol nicht ausreicht, um eine Reaktion mit **P-oCl** zu ermöglichen.

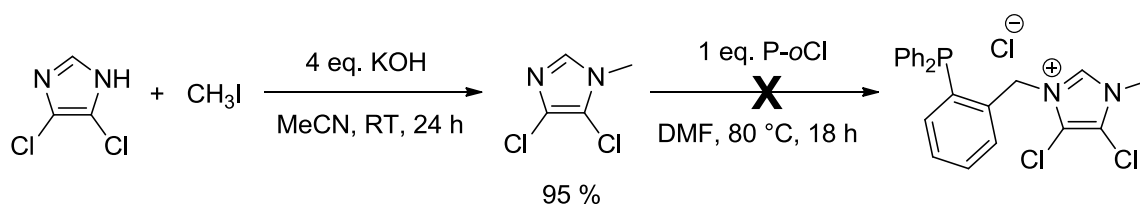


Abb. 3.25: Versuch der Synthese eines elektronenarmen NHC-Phosphanliganden.

3.1.5 Anionenaustausch bei *PC*-Verbindungen

Der Austausch des obligatorisch vorliegenden Chloridanions der bisher präparierten Imidazoliumsalze ist aus Gründen der Beeinflussung der Reaktivität der NHC-Verbindungen gegenüber Metallvorstufen sowie für die Verbesserung der Kristallisationseigenschaften der Liganden und daraus resultierender Übergangsmetallkomplexe von Interesse. Für diese Transformation existieren im Wesentlichen zwei Methoden: Zum einen besteht die Möglichkeit das vorliegende Imidazoliumsalz in einem ersten Schritt zu deprotonieren, um das freie

Carben im Anschluss daran mit der zum Anion korrespondierenden Säure umzusetzen. Für die Güte des anionenausgetauschten Materials ist die vollständige, also saubere Deprotonierung der NHC-Verbindung von großer Bedeutung, was möglicherweise die entscheidende Schwäche dieses Verfahrens ist.

Oftmals wird deshalb die Salzmetathese als Austauschreaktion genutzt. Hierbei existiert auch ein bunter Strauß an Optionen, beispielsweise die Behandlung der Imidazoliumverbindungen mit basischen Ionenaustauscher-Harzen^[230], der Umsatz mit Silbersalzen – unter Nutzung des niedrigen Löslichkeitsproduktes der hierbei gebildeten Silberhalogenide – oder mit den Alkalisalzen schwach koordinierender Anionen wie z. B. NaBF₄ oder KPF₆.

Im Rahmen dieser Arbeit kam die Methode der Salzmetathese für den Anionenaustausch zur Anwendung. Die Existenz der Triphenylphosphanfunktion schränkte die Auswahl für das Syntheseprotokoll weiter ein, da wegen der Oxidationsneigung des dreiwertigen Phosphoratoms in polar protischen Solventien nicht an den Einsatz von Ionenaustauscher-Harzen zu denken war. Auch Silbersalze, die ansonsten bevorzugt genutzt werden, stellen in Gegenwart des Phosphans aufgrund der Bildung von Silber(I)chlorid-Phosphankomplexen ein Problem dar.

In der Folge wurde also ein Syntheseprotokoll für die Einführung schwach koordinierender Anionen entwickelt, das auf den korrespondierenden Alkalisalze NaBF₄ bzw. KPF₆ aufbaut. Hierfür wurden die entsprechenden Chloride in DCM aufgenommen und mit einem kleinen Überschuss von Natriumtetrafluoroborat oder Kaliumhexafluorophosphat bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 18 h zur Reaktion gebracht – ein Beispiel stellvertretend für diese Reaktion ist in Abbildung 3.26 illustriert.

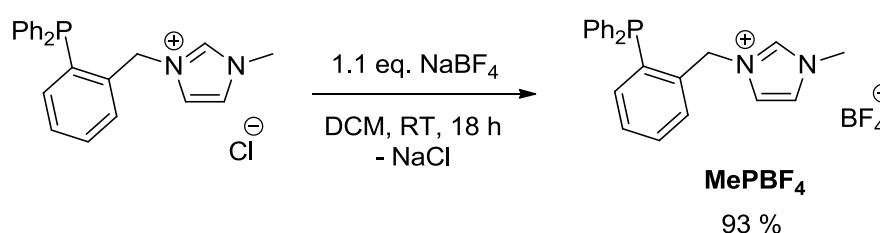


Abb. 3.26 Synthese des anionenausgetauschten **MePBF₄**-Derivats.

Dabei konnte das entsprechende Tetrafluoroborat-Salz mit nahezu quantitativer Ausbeute als farbloser Feststoff isoliert werden. Positiv anzumerken ist, dass diese Salze im Vergleich zu den Chloriden bei Weitem nicht so hygroskopisch sind – auf eine Lagerung unter Schutzgasatmosphäre kann also grundsätzlich verzichtet werden.

Für die Reaktionskontrolle sind die fluorierten Anionen ein echter Gewinn, da mit Hilfe der ¹⁹F-NMR-Spektroskopie der Austausch des Gegenions verfolgt werden kann (für **MePBF₄**: zwei

Singulett bei $\delta = 151.7$ bzw. 151.6 ppm). Daneben hilfreich ist aber auch die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie: Hier kann ein deutlicher Hochfeld-Shift des Carbenprotons H1 um $\Delta\delta = 2.02$ ppm beobachtet werden, ein Effekt, der durch die schwächere Ausprägung der Wasserstoffbrückenbindung von H1 zum Anion erklärbar ist. Hierdurch erfährt das Carbenproton eine geringere Polarisierung, wodurch sich das Signal zu höherem Feld verschiebt (Abb. 3.27).

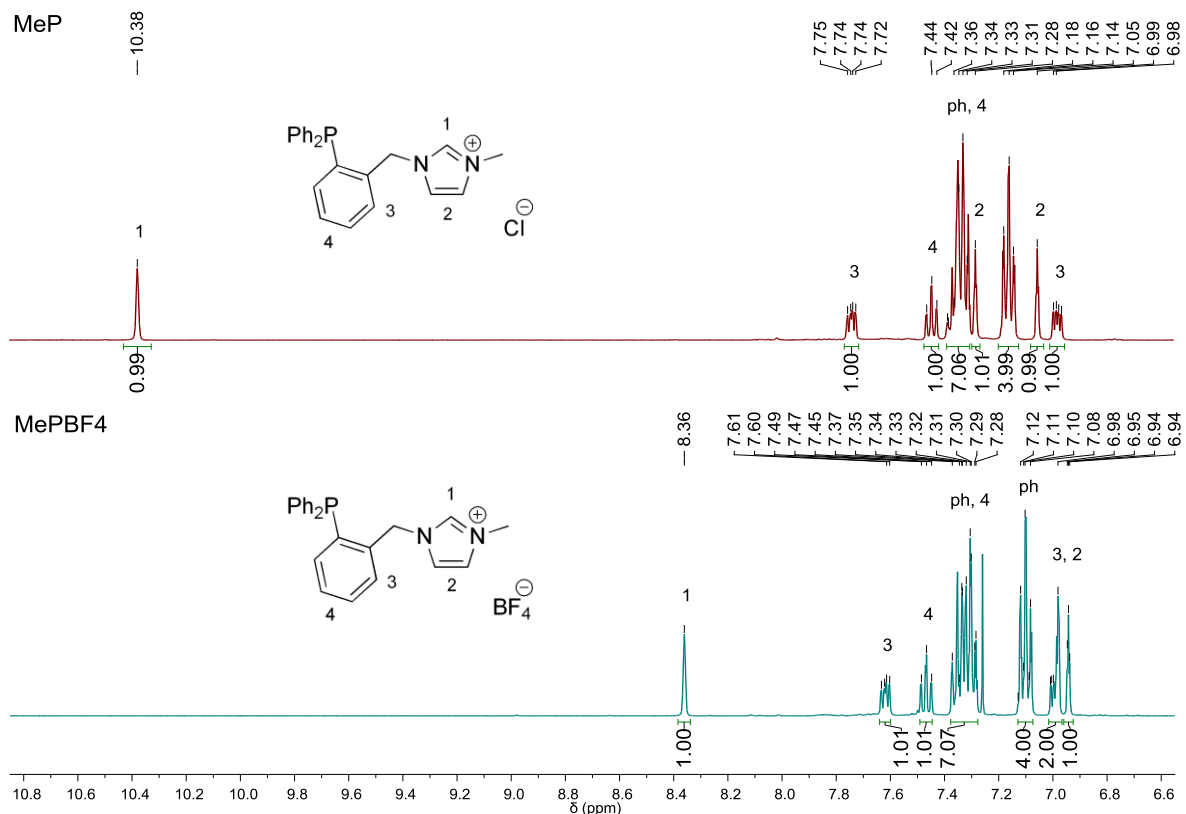


Abb. 3.27: Ausschnitt des Aromaten-Bereichs der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (in CDCl_3) von **MeP** (oben) und **MePBF₄** (unten) und Zuordnung relevanter Protonen.

Zwei der anionenausgetauschten, gemischten NHC-Phosphanliganden – **MeP** und **PyrP** – konnten als Hexafluorophosphat-Salz durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte DCM-Lösung der Verbindungen kristallisiert und per Röntgenstrukturanalyse untersucht werden (Abb. 3.28), wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 2 zusammengefasst. **MePPF₆** kristallisiert in Form farbloser Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$. Der N-C-N-Bindungswinkel liegt mit $109.10(18)^\circ$ im Bereich für ungesättigte Imidazoliumderivate, der sich laut der CSD-Datenbank (Version 5.38, Mai 2017) für vergleichbare Verbindungen von 99.3° bis 111.0° erstreckt; auch der C-C-Abstand des Imidazol-Rückgrats, welcher mit $1.342(3)$ Å in der Größenordnung von ungesättigten C=C-Bindungen einzuordnen ist, untermauert diese Annahme.

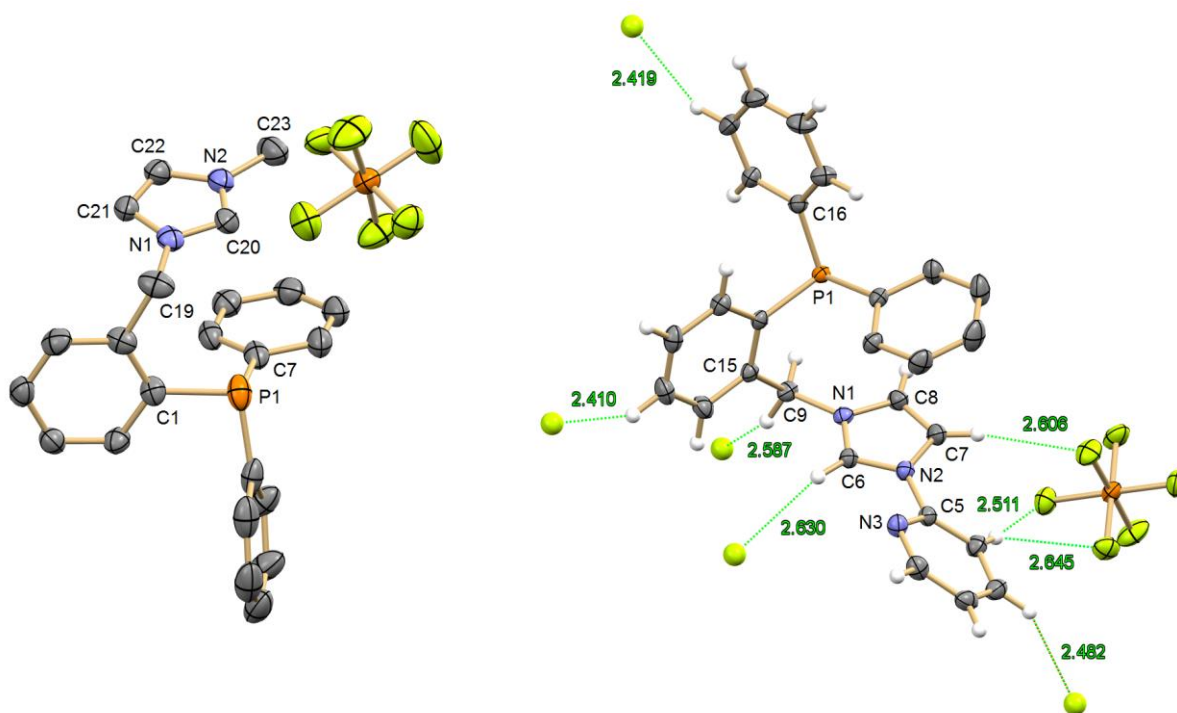


Abb. 3.28: Festkörperstruktur von **MePPF₆** (links) und **PyrPPF₆** (rechts), im Fall des Pyridinylderivats sind kurze Kontakte von Wasserstoffatomen zu den benachbarten PF₆-Anionen mit der jeweiligen Länge in Å dargestellt.

Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **MePPF₆** und **PyrPPF₆**.

MePPF₆		PyrPPF₆	
Bindung	Länge / Å	Bindung	Länge / Å
C20-N1	1.327(3)	C6-N1	1.3269(16)
C21-C22	1.342(3)	C7-C8	1.350(2)
C1-P1	1.844(2)	C15-P1	1.8344(12)
C7-P1	1.832(3)	C16-P1	1.8266(13)
N2-C23	1.464(3)	N2-C5	1.4378(17)
Winkel	Größe / °	Winkel	Größe / °
N1-C20-N2	109.10(18)	N1-C6-N2	108.19(11)
C19-N1-C20	126.32(19)	C6-N1-C9	125.04(11)
C1-P1-C7	99.89(10)	C15-P1-C16	100.73(6)
C22-N2-C23	126.2(2)	N3-C5-N2-C6	32.82

PyrPPF₆ kristallisiert hingegen in Form farbloser Prismen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Der Torsionswinkel zwischen dem Pyridinring und der Imidazolfunktion beträgt 32.82° . In der Festkörperstruktur des Liganden können zahlreiche kurze Kontakte zwischen den PF₆-Anionen und Protonen beispielsweise des Imidazolzyklus und der Pyridinylfunktion beobachtet werden, welche in einem Bereich von 2.410 – 2.645 Å liegen.

3.1.6 Modifikation der Triphenylphosphaneinheit

Die Schützung des dreiwertigen Phosphans, beispielsweise für später erfolgende Veränderungen des Ligandengerüst oder die zeitweilige Blockierung als Donor für Übergangsmetalle, war aus präparativer Perspektive von Interesse. Zwei Methoden wurden im Hinblick auf eine möglichst simple Einführung der Schutzgruppe und deren spätere Entfernenbarkeit in Augenschein genommen.

Bereits 1980 beschrieb Schmidbaur die besonderen Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten von Phosphor-Boran-Addukten, die sich aufgrund der Tatsache, dass sie sowohl chemisch als auch konfigurationell stabil sind, auszeichnen, für die Synthesechemie auf dem Gebiet der Phosphanmodifikation.^[231] 1985 entwickelte Sato *et al.* ein Syntheseprotokoll, mit Hilfe dessen eine oxidierte Phosphanspezies unter Nutzung von Natriumborhydrid, Lithiumaluminiumhydrid und Cer(III)chlorid in das korrespondierende Phosphan-Boran-Addukt umgewandelt und in der Folge zahlreichen Sekundärreaktionen unterworfen werden kann. Auch die Entfernung der BH₃-Funktion durch die Reaktion mit einem sekundären Amin wurde demonstriert.^[232] Seitdem hat sich diese Strategie zur Schützung von Phosphanen aufgrund ihrer breiten Anwendbarkeit und leichten Durchführung zur Methode der Wahl entwickelt.^[233,234]

Die Entschützung des Phosphoratoms erfolgt bei arylhaltigen Phosphanen durch die Umsetzung mit Aminen, beispielsweise DABCO. Elektronenreiche Phosphanderivate, z. B. Trialkylphosphane werden hingegen mit starken Säuren – hier kommt meist HBF₄·OEt₂ zum Einsatz – freigesetzt, auch die Alkoholyse der P-B-Bindung ist eine Option.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zur generellen Überprüfung dieses Konzepts **MeP** mit BH₃·THF zur Reaktion gebracht. Das entsprechende Phosphor-Boran-Addukt konnte mit nahezu quantitativer Ausbeute nach Entfernung des Lösungsmittels als farbloser Feststoff erhalten werden (Abb. 3.29).

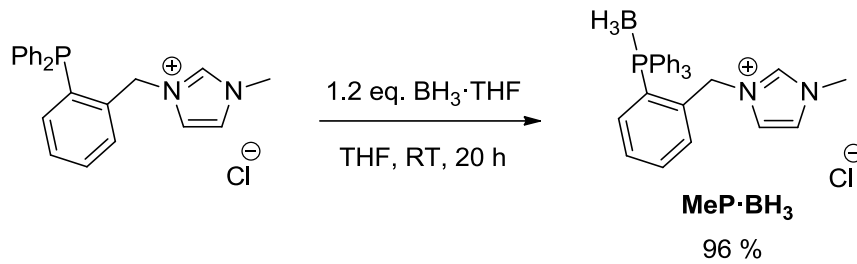


Abb. 3.29: Synthese des BH₃-geschützten **MeP**-Derivats.

Die NMR-Spektren von **MeP·BH₃** weisen die Besonderheit auf, dass durch den Kernspin des ¹¹B-Atoms (natürliche Häufigkeit: 80.1 %, ¹⁰B, 19.9 %, $I = 3$) von $I = 3/2$ – dies führt zu einer Verkürzung der Relaxationszeit – die Signale der Atome, welche direkt mit dem Bor-Kern verbunden sind oder damit interagieren, stark verbreitert werden (Abb. 3.30). Im ¹H-NMR-Spektrum sind die Protonen der BH₃-Funktion als verbreitertes Signal bei $\delta = 1.37$ ppm zu verorten. Die Lage der verbleibenden Peaks verändert sich gegenüber **MeP** nicht stark (vgl. Abb. 3.20). Anders verhält es sich hingegen mit der Position des Signals im ³¹P-NMR-Spektrum. Bedingt durch den Abzug an Elektronendichte aufgrund der Koordination der Elektronenmangelverbindung BH₃ kommt es zu einem Tieffeld-Shift des Signals um $\Delta\delta = 35.96$ ppm.

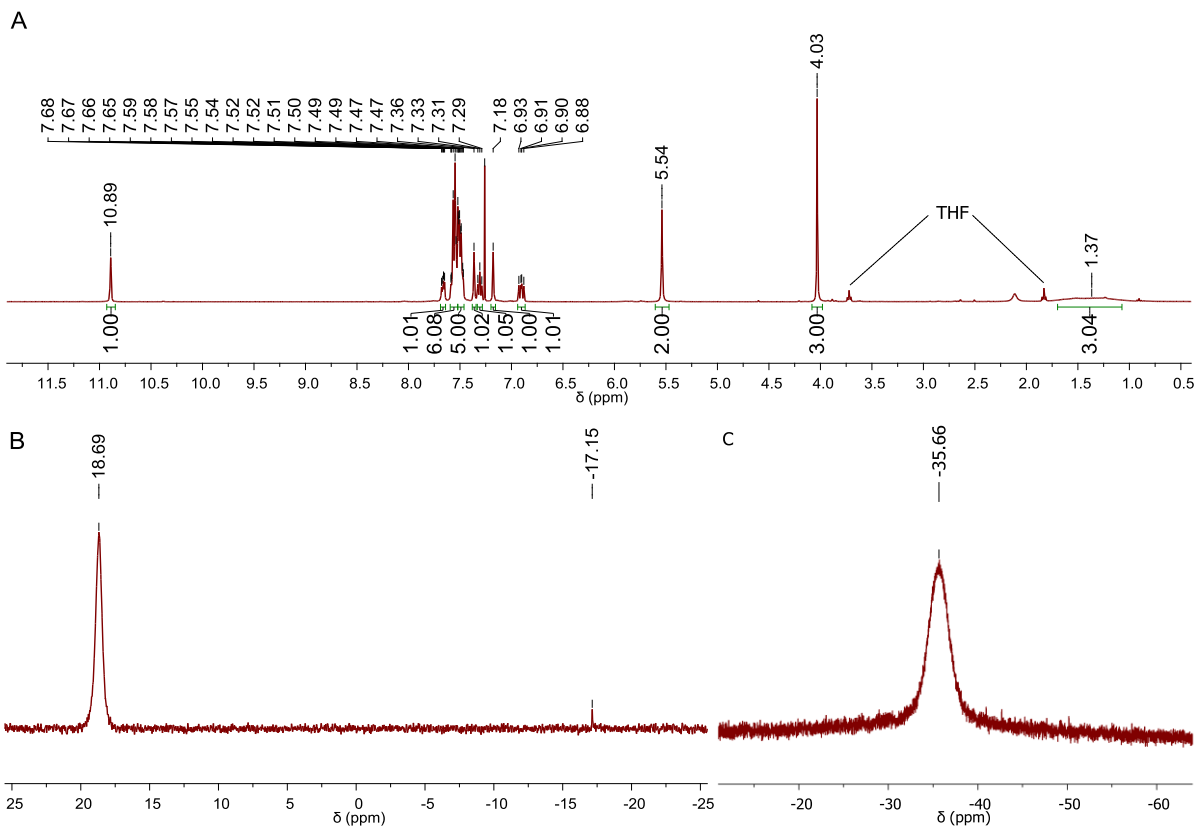


Abb. 3.30: Ausschnitt der ¹H- (A), ³¹P- (B) und ¹¹B-NMR-Spektren (C) von **MeP·BH₃** (in CDCl₃).

Außerdem ist anzumerken, dass der Peak wegen der Kopplung zum Bor-Kern stark verbreitert vorliegt. Hier lässt sich auch ein nahezu vollständiger Umsatz zum Zielprodukt attestieren, die Intensität des Signals von **MeP** ($\delta = -17.15$ ppm) ist vernachlässigbar. Für das ^{11}B -NMR-Spektrum ist in Abbildung 3.30 ein Ausschnitt aus dem Differenzspektrum dargestellt, aus welchem das breite Hintergrundsignal, das aufgrund des Borosilikatglases des NMR-Röhrchens entsteht, entfernt wurde. Das Signal der Zielverbindung erscheint bei $\delta = -35.66$ ppm und weist eine Halbwertsbreite von 366 Hz auf. Das erwartete Aufspaltungsmuster des Signals in ein dubliertes Quartett durch die Kopplung zum ^1H - und ^{31}P -Kern war jedoch nicht beobachtbar. Grundsätzlich sind die NMR-Daten vergleichbar mit denen des Boran-Addukts von Triphenylphosphan.^[235]

Die B-H-Streckschwingung ist im Infrarotspektrum bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 2382$ cm^{-1} als verbreitertes, intensives Signal zu beobachten.

Die zweite Möglichkeit der Schützung von dreiwertigen Phosphanverbindungen ist die gezielte Oxidation mit Chalkogeniden, insbesondere Sauerstoff und Schwefel. Diese können durch Umsetzung mit verschiedenen reduzierenden Agenzien wie beispielsweise Silanen, Lithiumaluminiumhydrid oder auch PMe_3 wieder entfernt werden.^[236] Hierbei ist anzumerken, dass sich durch die Nutzung von Schwefel als Oxidationsmittel die Reaktionsführung einfacher gestalten lässt, da dieses Element als Feststoff kontrollierter zugegeben werden kann. Im Gegensatz dazu wird die Oxidation mit Sauerstoff üblicherweise mit Wasserstoffperoxid als günstigstem Edukt durchgeführt, was zur Einschleppung von Wasser in das Reaktionsmedium führt. Im Fall der hier vorliegenden Imidazoliumsalze ist davon aus offensichtlichen Gründen abzuraten. Außerdem kann Schwefel oftmals mit Hilfe milderer Reduktionsmittel, welche die Toleranz für funktionelle Gruppen erhöhen, wieder entfernt werden, beispielsweise mit Raney-Nickel, wobei unlösliches Nickelsulfid anfällt, das per Filtration leicht abzutrennen ist.^[237]

Zu Beginn wurde also der Grundbaustein der Ligandsynthese **P-oCl** in siedendem DCM – neben Toluol ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Reaktionen unter Nutzung von Schwefel – mit S_8 umgesetzt. Die sulfidierte Phosphanspezies konnte als farbloser Feststoff in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Die nachfolgende Darstellung des korrespondierenden Imidazoliumsalzes **MePS** in siedendem Acetonitril führte jedoch entgegen meiner Erwartungen nicht zum Erfolg (Abb. 3.31).

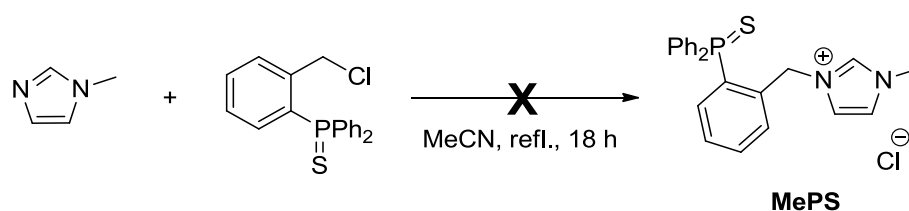


Abb. 3.31: Versuch der Synthese von **MePS** ausgehend von der sulfidierten **P-oCl**-Einheit.

Es kam die Vermutung auf, dass unter den gegebenen Bedingungen die intramolekulare Zyklisierung der bevorzugt ablaufende Reaktionspfad für diese Umsetzung ist. Dabei kommt es zum nucleophilen Angriff des Sulfids an der benachbarten Methylen- und Methyleneinheit, wobei das Chloridanion als Abgangsgruppe fungiert. Tatsächlich konnte diese Vermutung durch Erhitzen des Ausgangsmaterials in Acetonitril nachvollzogen werden (Abb. 3.32). Das Chloridanion wurde dabei mit AgBF_4 abgefangen.

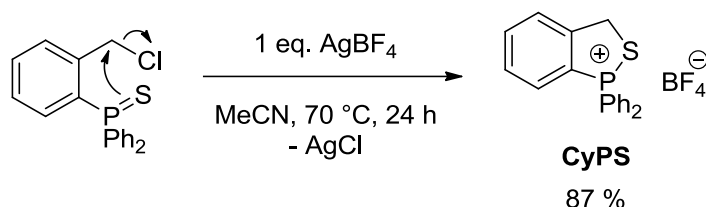


Abb. 3.32: Intramolekulare Zyklisierung der sulfidierten **P-oCl**-Spezies zum entsprechenden Phosphoniumsalz **CyPS**.

Außerdem gelang es durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte DCM-Lösung des Phosphoniumsalzes **CyPS** als Einkristalle zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert in Form gelber Blöcke in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit $Z = 4$ (Abb. 3.33), wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Der Abstand des Phosphor- zum Schwefelatom, als Elemente der dritten Periode, ist im Vergleich zu den P-C- und in stärkerem Maße gegenüber den C-C-Abständen mit $2.0539(9)$ Å deutlich länger, was zu einer Verkleinerung des P-S-C-Winkels auf $95.58(11)^\circ$ führt – in einem regelmäßigen Fünfeck beträgt der Innenwinkel bekanntlich 108° . Wie auch schon bei den bisher besprochenen Imidazoliumsalzen wirkt das BF_4^- -Anion als „Vernetzer“, es bildet hierbei zahlreiche Kurzkontakte zu verschiedenen Protonen des Kations aus.

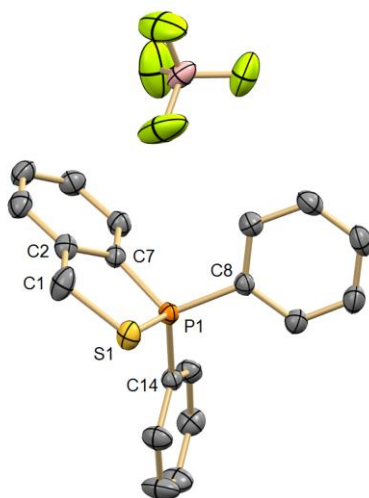


Abb. 3.33: Festkörperstruktur von **CyPS**.

Tab. 3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **CyPS**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
P1-S1	2.0539(9)	P1-S1-C1	95.58(11)
S1-C1	1.823(3)	C7-P1-C8	112.81(12)
P1-C7	1.778(3)	C8-P1-C14	109.10(13)
P1-C8	1.774(3)	Torsionswinkel	Größe / °
P1-C14	1.787(3)	C1-S1-P1-C8	121.17
C1-C2	1.509(4)	C1-S1-P1-C14	117.14

Da die Sulfidierung der Phosphanfunktion von **MeP** auf diesem Weg nicht zu verwirklichen war, wurde die Abfolge der Reaktionen dahingehend verändert, dass zunächst das Imidazoliumsalz dargestellt wurde, um es im nächsten Schritt mit Schwefel umzusetzen. Im Hinblick auf den Arbeitsaufwand für die Synthese dieser sulfidierten Derivate wäre selbstverständlich die Erzeugung des oxidierten **P-oCl**-Bausteins von Vorteil gewesen, da so lediglich eine Verbindung aufgereinigt werden müsste – eine säulenchromatographische Reinigung der sulfidierten Produkte zur Entfernung eventuell überstehender Schwefelreste ist aufgrund der nachfolgenden Umsetzung der Liganden mit den Übergangsmetallvorstufen natürlich unerlässlich. Die Reaktion von **MeP** mit einem Überschuss an S_8 wurde in siedendem DCM vorgenommen, das Zielprodukt **MePS** konnte mit guter Ausbeute als farbloser Feststoff erhalten werden (Abb. 3.34).

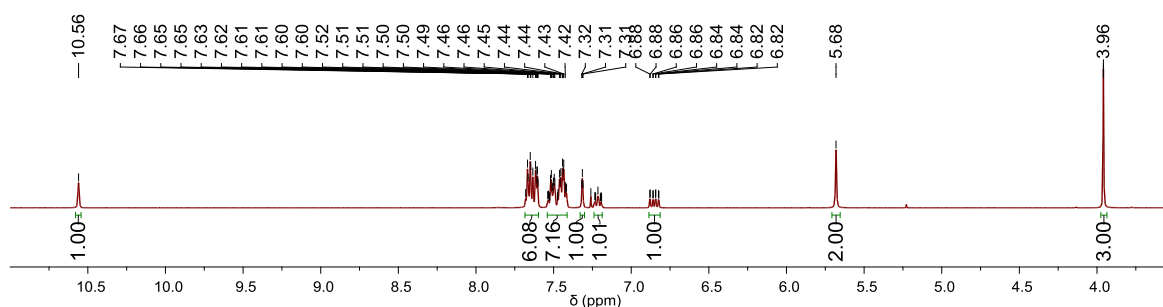


Abb. 3.34: Synthese von **MePS** ausgehend von **MeP** unter Verwendung von Schwefel als Oxidationsmittel.

Die erfolgreich durchgeführte Synthese von **MePS** konnte anhand der ^{31}P -NMR-Spektroskopie eindeutig nachvollzogen werden (Abb. 3.35). Durch die Erhöhung der Oxidationsstufe am Phosphoratom und die damit verbundene Verringerung der Elektronendichte kommt es zu einer starken Tieffeldverschiebung des Signals der Verbindung um $\Delta\delta = 58.86$ ppm im Vergleich zum Edukt (vgl. Abb. 3.20). Im ^1H -NMR-Spektrum fällt diese grundlegende Veränderung der elektronischen Situation der Phosphanfunktion hingegen nicht stark ins

Gewicht, hier sind lediglich leichte Umorganisationen der Peaks im Aromatenbereich zu beobachten. Ansonsten weist das Spektrum die üblichen Charakteristika der Imidazoliumsalze, die bereits bei den bisher dargestellten Derivaten nachzuweisen waren, auf: Das Carbenproton ist bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 10.56$ ppm anzutreffen, die Protonen der Methyleneinheit erscheinen bei $\delta = 5.68$ ppm, die der Methylgruppe des Imidazolzyklus bei $\delta = 3.96$ ppm.

A



B

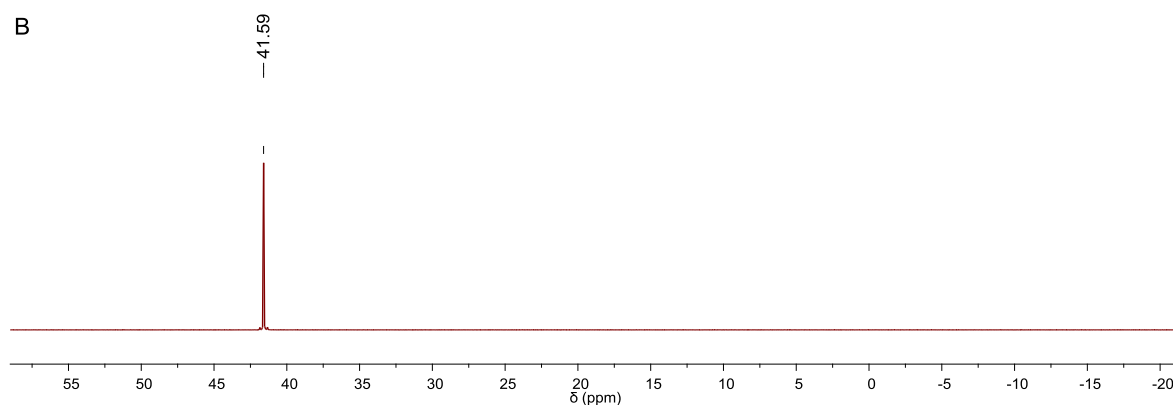


Abb. 3.35: Ausschnitt des ^1H - (A) und ^{31}P -NMR-Spektrums (B) von **MePS** (in CDCl_3).

3.1.7 Resümee

Im Verlauf der Arbeiten an der Ligandsynthese konnte das Reaktionsprotokoll zur Darstellung der *PCP*-Systeme im Vergleich zur literaturbekannten Methode durch die Optimierung diverser Parameter wie beispielsweise des Solvens – hier zeigte sich, dass Ethanol als protisches Lösungsmittel unter den gegebenen Bedingungen zur partiellen Oxidation der Phosphane führt – oder der Reaktionsdauer im Hinblick auf die Qualität und die Ausbeute der Verbindungen erheblich verbessert werden. Unterschiedliche Imidazolderivate kamen hierbei zum Einsatz, neben Imidazol wurden auch Benzimidazol sowie das im Rückgrat funktionalisierte 4,5-Diphenyl-1*H*-imidazol verwendet. Ferner wurde auch eine Methode, bei der auf den Einsatz anorganischer Base verzichtet werden konnte, eingeführt und die Effizienz

der Reaktion so weiter deutlich gesteigert. Weiterhin wurden mit einer modular aufgebauten Praxis alkyl- und arylsubstituierte *PC*-Liganden unter Nutzung der so etablierten Vorschriften dargestellt. Hierbei konnte auch demonstriert werden, dass die Positionierung der Phosphanfunktion, die wegen des **P-oCl**-Bausteins bis dato in *ortho*-Position fixiert war, auch in die *para*-Position verschoben werden konnte.

Weitere Modifikationen in der Peripherie der Imidazoliumsalze konnten durch den Austausch des Anions über eine Salzmetathese sowie die Schützung der Phosphanfunktion per Oxidation durch Schwefel bzw. per Phosphor-Boran-Adduktbildung durchgeführt werden.

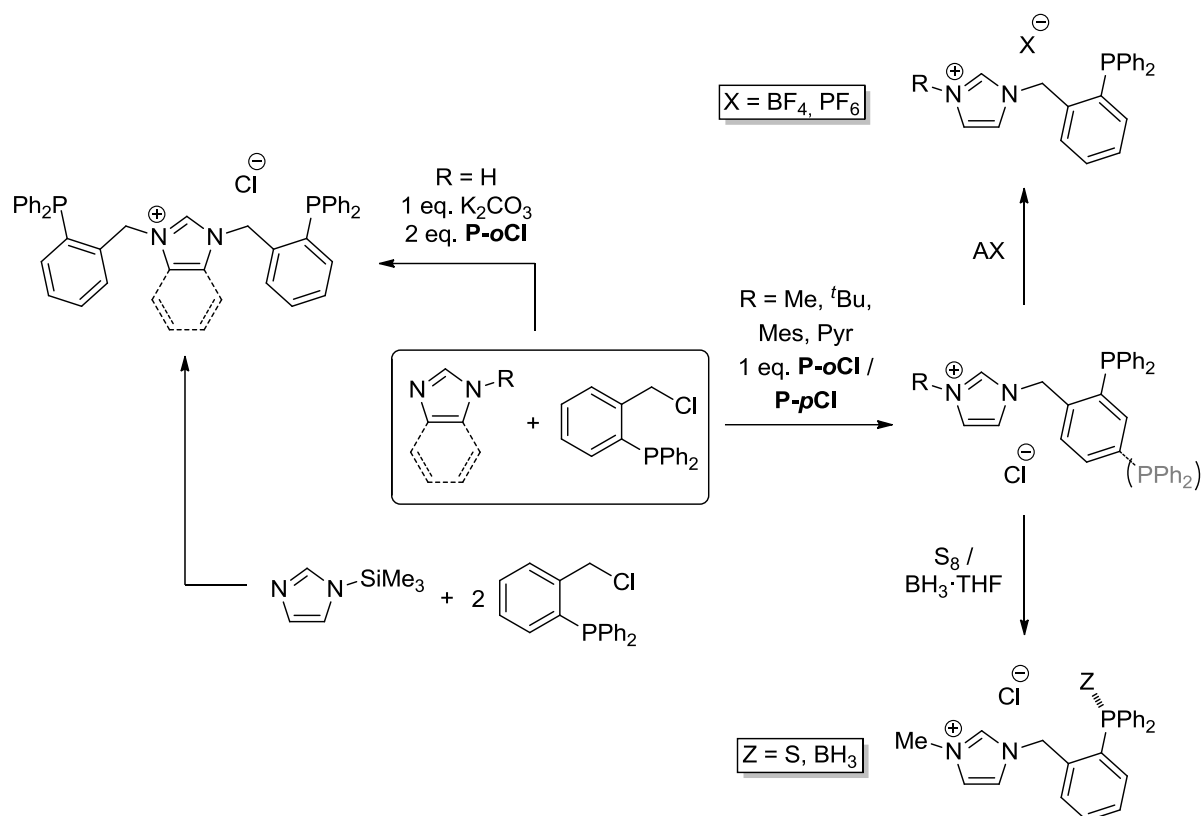


Abb. 3.36: Übersicht des Kapitels 3.1.

3.2 Versuche zur Darstellung multimetallischer Komplexe

3.2.1 Phosphankomplexe der Gruppen IX – XI

Nachdem die Herstellung unterschiedlich substituierter gemischter NHC-Phosphanliganden problemlos und reproduzierbar durchgeführt werden konnte, soll der Fokus im kommenden Kapitel dieser Arbeit auf der Koordination verschiedener später Übergangsmetalle an ebenjenes Ligandgerüst liegen.

Die Natur der Liganden diktiert hierbei gewissermaßen zwei Stoßrichtungen zum Erreichen dieses Ziels, die jedoch bei genauerer Betrachtung – auf dem Papier jedenfalls – unterschiedlich große Aussichten auf Erfolg haben sollten.

Um als Donor für ein Übergangsmetall aufzutreten, müssen *N*-heterocyclische Carbene in einem vorgelagerten Schritt zunächst durch Deprotonierung freigesetzt und somit aktiviert werden. Da dieser Prozess nicht trivial ist, sind seit der rasanten Entwicklung der NHC-Chemie in den 90er Jahren des vergangenen Jahrhunderts zahlreiche Methoden entstanden, welche den jeweiligen Gegebenheiten der Umgebungsparameter angepasst werden können (vgl. auch Kapitel 1.2.5). Im Gegensatz dazu stehen natürlich Phosphane, die zudem auch gegenüber den Carbenen als potente σ -Donoren in Konkurrenz treten können. Die Koordination mehrerer Metalle an die oben beschriebenen *PC*- bzw. *PCP*-Systeme muss also, soll sie gezielt erfolgen, gut durchdacht vonstattengehen, insbesondere dann, wenn die entsprechenden Übergangsmetalle keine lineare Umgebung, wie sie die d^{10} -Metallfragmente Ag(I) und Au(I) bevorzugt besetzen, einnehmen.

Die Deprotonierung des NHC-Fragments im ersten Schritt wirft also die Frage auf, ob es möglich ist, durch Zugabe einer Metallvorstufe ausschließlich den Carbenkoordinierten Komplex zu erhalten, oder ob nicht ein Gemisch, das zusätzlich auch den korrespondierenden Phosphankomplex aufweist, anfällt. Durch eine Veränderung der Reaktionsreihenfolge, also der Koordination des ersten Metalls an die Phosphanfunktion gefolgt von einer Deprotonierung der Imidazoliumeinheit mit externer Base oder mit einem basischen Liganden des zweiten Metallprecursors, wie beispielsweise Hydrid, Cyclopentadienid oder Hexamethyldisilazid, sollte eine kontrollierbare Darstellung multimetallischer Komplexe zu verwirklichen sein. Die Synthese der Phosphankomplexe später Übergangsmetalle (hier: Rhodium, Palladium und Gold) wurde deshalb als Einstieg in die Chemie der in dieser Arbeit prominent beschriebenen gemischten NHC-Phosphanliganden gewählt.

3.2.2 Rh(I)-Phosphan-Komplexe

Um einen Zugang in das Gebiet der Komplexchemie der hier präsentierten Liganden zu erhalten, wurden die alkylsubstituierten Derivate **MeP** und **^tBuP** zunächst mit einem Rhodium(I)-Precursor umgesetzt. Aus der Fülle der Metallvorstufen wurde das Dimer von Rhodium(I)dicarbonylchlorid als Startmaterial ausgewählt, da es aufgrund seiner Carbonylliganden, welche über die Eigenschaft verfügen, mittels π -Rückbindung Elektronendichte vom Metallzentrum abzuziehen, die Koordination der elektronenreichen Phosphansysteme erleichtern sollte. Außerdem können bei der Komplexbildung unter Nutzung dieser Metallverbindung auch thermodynamische Vorteile, die durch Freisetzung von einem Äquivalent Kohlenmonoxid pro Rhodiumatom zustande kommen, ins Kalkül mit einbezogen werden.

Die Reaktion der Liganden mit dem Rhodiumprecursor wurde in DCM – ein Solvens, in dem beide Komponenten gut löslich sind – bei Raumtemperatur durchgeführt (Abb. 3.37). Bereits wenige Minuten nach der Zugabe der Metallvorstufe zum Liganden begann jeweils ein hellgelber Niederschlag auszufallen. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit Diethylether gewaschen. Die entsprechenden Rhodium(I)-Komplexe unter Verwendung der Imidazoliumsalze **MeP** und **^tBuP** konnten dabei mit einer Ausbeute von 89 % (**RhMeP₂**) respektive 92 % (**Rh^tBu₂**) jeweils als hellgelbe Feststoffe erhalten werden, die vergleichsweise schlecht in polar aprotischen Solventien löslich sind, was wegen der zweifach kationischen Struktur der Verbindung zu erwarten war.

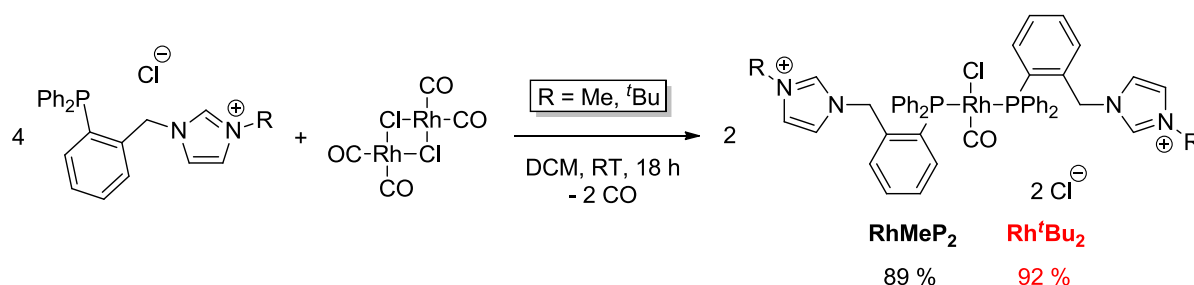


Abb. 3.37: Synthese der Rhodium(I)bisphosphino-Komplexe ausgehend von den Liganden **MeP** sowie **^tBuP**.

Die erfolgreiche Koordination der Liganden an Rhodium(I) war eindeutig im ³¹P-NMR-Spektrum der Komplexe nachvollziehbar (Abb. 3.38). Hierbei kommt es durch die ¹J-Kopplung des ¹⁰³Rh-Kerns ($I = 1/2$) zum Phosphoratom zur Bildung eines Dubletts. Die elektronische Situation der Imidazoliumfunktionen hat erwartungsgemäß auf die chemische Verschiebung der Phosphorkerne der hier betrachteten Bisphosphinverbindungen keinen bedeutenden Einfluss. Die chemische Verschiebung sowie die direkte Rhodium-Phosphan-Kopplung von **RhMeP₂** liegen bei $\delta = 25.64$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 122.3$ Hz) bzw. bei $\delta = 26.51$ ppm ($^1J_{\text{Rh-P}} = 123.0$ Hz) für **Rh^tBu₂** – zum Vergleich: die strukturell ähnlich aufgebaute Verbindung Chlorocarbonyl-

bis(triphenylphosphan)rhodium(I) weist eine chemische Verschiebung von $\delta = 30.0$ ppm ($^1J_{\text{RhP}} = 127$ Hz) auf.^[238]

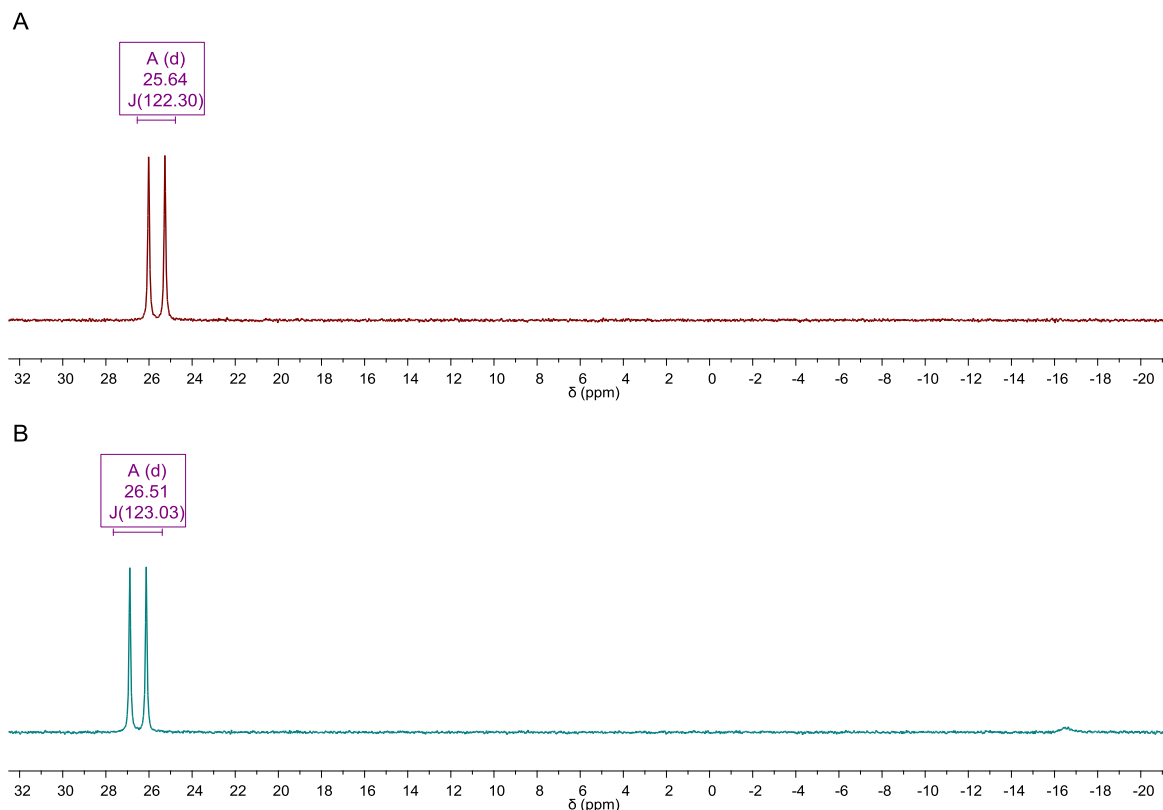


Abb. 3.38: Ausschnitt aus den ^{31}P -NMR-Spektren (Messung in CDCl_3) von **RhMeP₂** (A) und **Rh^tBu₂** (B).

Die C-O-Streckschwingung ist im Infrarotspektrum bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 1973$ cm^{-1} (**RhMeP₂**) bzw. $\tilde{\nu} = 1958$ cm^{-1} (**Rh^tBu₂**) als charakteristisch markantes, intensives Signal zu beobachten.

Zudem gelang die strukturelle Aufklärung von **RhMeP₂** durch Kristallisation über eine langsame Diffusion von Diethylether in eine Methanollösung der Verbindung. Der Komplex kristallisiert in Form gelber Prismen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 1$ (Abb. 3.39), wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Aufgrund seiner elektronischen Situation (d^8) nimmt der kationische Rhodium(I)-komplex eine quadratisch-planare Geometrie ein. Eine Besonderheit der Kristallstruktur von **RhMeP₂** besteht darin, dass Rh1 gleichzeitig als Inversionszentrum in der Elementarzelle vorliegt. Dies führt zu einer Fehlordnung des Chlorid- und Carbonylliganden am Metallzentrum. Durch die Nutzung von nicht getrocknetem Lösungsmittel kristallisierten neben zwei Äquivalenten Methanol ebenso viele Moleküle Wasser, welche über drei Positionen fehlgeordnet vorlagen. Die Lokalisierung der dazugehörigen Sets an Wasserstoffatomen gelang nicht, woraufhin sie in der final verfeinerten Struktur ausgeschlossen wurden.

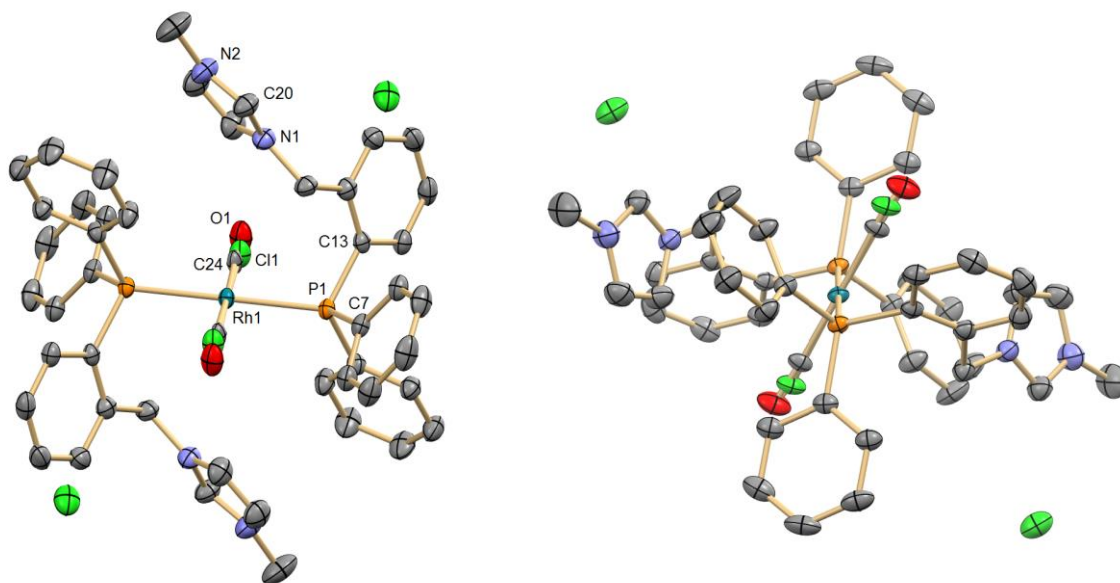


Abb. 3.39: Festkörperstruktur von **RhMeP₂**, Blick von der durch b und c (links) bzw. a und c aufgespannten Ebene (rechts) auf die Verbindung, jeweils zwei Äquivalente von kokristallisiertem Methanol und Wasser werden nicht dargestellt.

Tab. 4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **RhMeP₂**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
Rh1-P1	2.3379(7)	P1-Rh1-P	180.0
Rh1-Cl1	2.373(3)	P1-Rh1-Cl1	86.52(8)
Rh1-C24	1.791(11)	N1-C20-N2	108.3(3)
P1-C7	1.825(3)	C7-P1-C13	103.61(13)
P1-C13	1.831(3)	Torsionswinkel	Größe / °
N1-C20	1.328(4)	Cl1-Rh1-P1-C13	134.85

3.2.3 Pd(II)-Phosphan-Komplexe

Strukturell vergleichbar aufgebaute, quadratisch-planare Komplexe sind durch die Nutzung von isoelektronischen Palladium(II)-Derivaten zugänglich. Zahlreiche Pd(II)-Vorstufen kommen als Edukt hierfür in Frage. Da lediglich der Phosphankomplex erzeugt werden sollte, entfällt das basische Palladiumacetat als mögliches Edukt. Die gewünschte Koordination von zwei Phosphanseinheiten am Metallzentrum verhindert die Nutzung des Allylpalladium(II)-chloriddimers. Palladium(II)chlorid hingegen ist in halogenierten Solventien schlecht löslich, weshalb es oftmals in der Form labiler Acetonitril- oder Benzotrionitriladdukte appliziert wird.

Für die Darstellung des Bisphosphinokomplexes von Palladium(II) wurden nach der Methode, die bereits bei der vorangegangenen Synthese von **RhMeP₂** zum Einsatz gekommen war, ein Äquivalent Bisbenzonnitrilpalladium(II)chlorid mit der doppelten Menge **MeP** umgesetzt (Abb. 3.40). Wie auch schon bei der oben beschriebenen Reaktion begann kurze Zeit nach der Zugabe des Metallprecursors ein gelber Feststoff auszufallen, der nach 18 h per Filtration abgetrennt wurde.

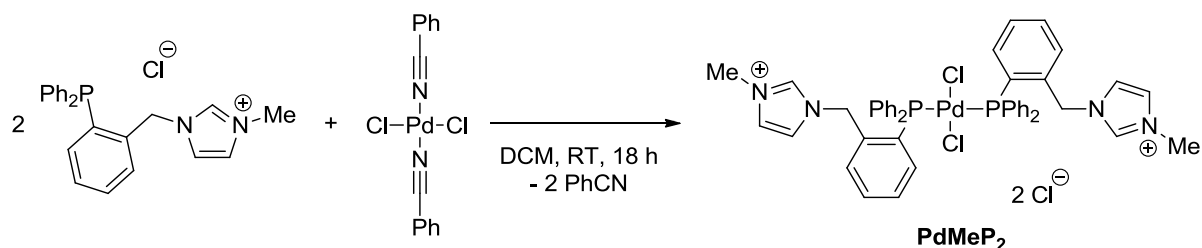


Abb. 3.40: Geplante Synthese von **PdMeP₂Cl**.

Die ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren des gelben Feststoffs (Abb. 3.41) ließen den Schluss zu, dass **MeP** vollständig an das Metallzentrum koordiniert wurde: Das Carbenproton erschien bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 8.57$ ppm, durch die Komplexierung des Lewis-aziden

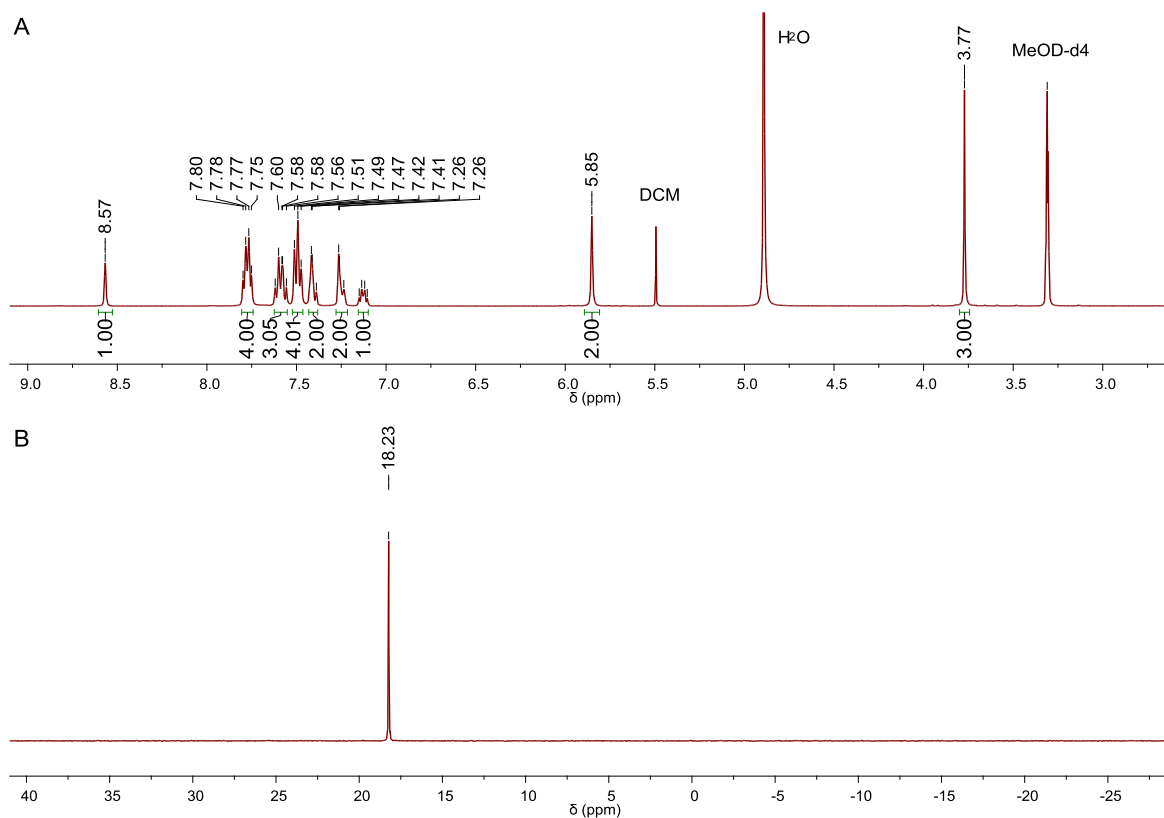


Abb. 3.41: Ausschnitt des ¹H- (A) und ³¹P-NMR-Spektrums (B) von **PdMeP** (in CD₃OD).

Palladium(II)atoms kam es zu einem Tieffeld-Shift des Signals der Phosphanfunktion von $\delta = -17.32$ ppm (Messung in CDCl_3) beim freien Liganden auf $\delta = 18.23$ ppm beim Komplex.

Die *CHN*-Untersuchung der Substanz warf jedoch die Frage auf, ob tatsächlich der Bisphosphinokomplex entstanden war – offensichtlich lag der anorganische Anteil in der Probe hierfür deutlich zu hoch zumal bei der Umsetzung keine Salze wie beispielsweise Kaliumchlorid entstehen und der Metallprecursor vollständig abreagiert war (Tab. 5).

Tab. 5: Daten der *CHN*-Untersuchung des Palladium(II)-Komplexes.

	C / %	N / %	H / %
Berechnet	57.37	5.82	4.61
Gefunden	47.99	4.80	4.03
PdMeP ·0.3H ₂ O	48.00	4.87	3.96

Mit 41 % fiel auch die Ausbeute dieser an sich einfachen Reaktion unerwartet niedrig aus. Da das Filtrat leicht gelb gefärbt war, konnte von der Annahme ausgegangen werden, dass die Verbindung eine gewisse Löslichkeit in DCM aufwies. Deswegen wurde die Mutterlauge für eine NMR-Analyse eingeeengt. Hierbei zeigte sich aber, dass im zurückbleibenden Feststoff überwiegend freier Ligand vorlag, obwohl kein Überschuss an **MeP** eingebracht worden war.

Durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Methanollösung des Komplexes gelang es Einkristalle, die mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten, zu erhalten. Der Palladium(II)-Komplex kristallisiert hierbei in Form gelber Nadeln in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 8$ (Abb. 3.42), wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Die Struktur von **PdMeP** untermauert die Annahme, dass bei der Reaktion ein Palladat entstanden ist. Anscheinend führt die höhere Ladung am Zentralmetall im Vergleich zu **Rh^IMeP₂** und die damit verbundene Zunahme der Lewis-Azidität oder möglicherweise auch die Chlorophilie des Platinmetalls dazu, dass Palladium(II) nucleophil vom Chloridanion des Imidazoliumsalzes angegriffen wurde. Der kationische Komplex liegt in einer für seine Elektronenkonfiguration (d^8) typischen, quadratisch-planaren Geometrie vor. Obendrein kristallisiert pro Einheit der Palladiumverbindung ein Äquivalent Wasser mit aus, was vermutlich auch eine Erklärung für den leicht erhöhten Wasserstoffwert der *CHN*-Untersuchung ist.

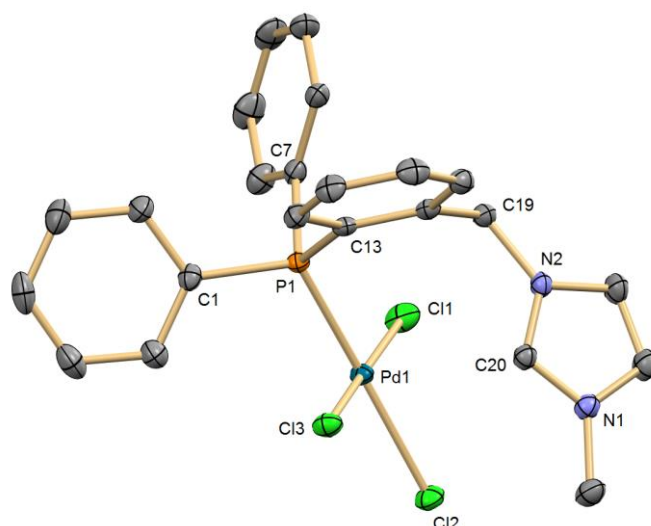


Abb. 3.42: Festkörperstruktur von **PdMeP**, ein Äquivalent kokristallisiertes Wasser wird nicht dargestellt.

Tab. 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **PdMeP**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
Pd1-P1	2.2325(6)	P1-Pd1-Cl2	174.17(2)
Pd1-Cl1	2.2985(6)	Cl1-Pd1-Cl2	91.09(2)
Pd1-Cl2	2.3677(6)	C1-P1-C7	100.78(11)
Pd1-Cl3	2.3075(6)	C7-P1-C13	104.07(11)
P1-C7	1.820(2)	N1-C20-N2	109.0(2)
P1-C13	1.829(2)	C19-N2-C20	126.3(2)

Durch diese Erkenntnisse wurde bei später durchgeführten Synthesen dieser Verbindung die Menge an eingesetztem Liganden halbiert. So konnte die Ausbeute in Bezug auf das Startmaterial **MeP** auf einen Wert von 85 % verbessert werden (Abb. 3.43).

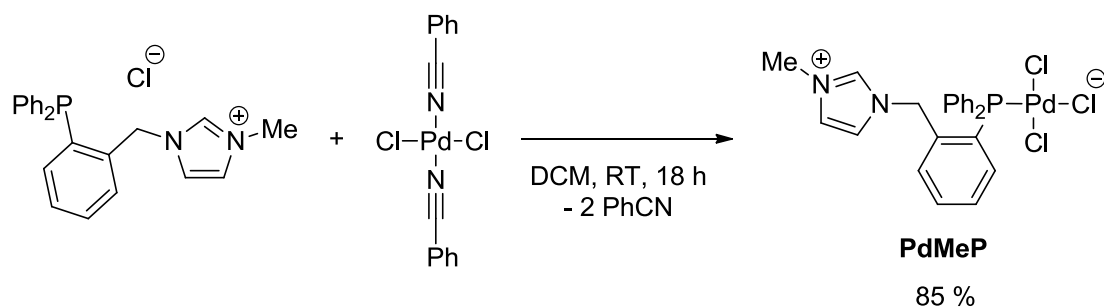


Abb. 3.43: Synthese von **PdMeP**, ausgehend von **MeP** und Bisbenzonitrilpalladium(II)chlorid.

Durch die Verwendung von **MePBF₄** als Edukt, bei dem das Chloridanion durch ein schwach koordinierendes Tetrafluorborat ersetzt wurde, sollte die Komplexbildung von zwei Phosphanliganden an das Übergangsmetall jedoch zu verwirklichen sein. Tatsächlich lieferte die Umsetzung der beiden Komponenten nach der bereits beschriebenen Methode mit einer Ausbeute von 86 % einen hellgelben Feststoff, der ebenso wie die bereits dargestellten Rhodium(I)- und Palladium(II)-Komplexe in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie DCM oder Acetonitril schlecht löslich ist (Abb. 3.44). Die Bildung des Komplexes konnte auch über ³¹P-NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Die chemische Verschiebung der Verbindung liegt in einem ähnlichen Bereich wie im Fall von **PdMeP**, nämlich bei $\delta = 19.27$ ppm (Messung in DMSO-d₆).

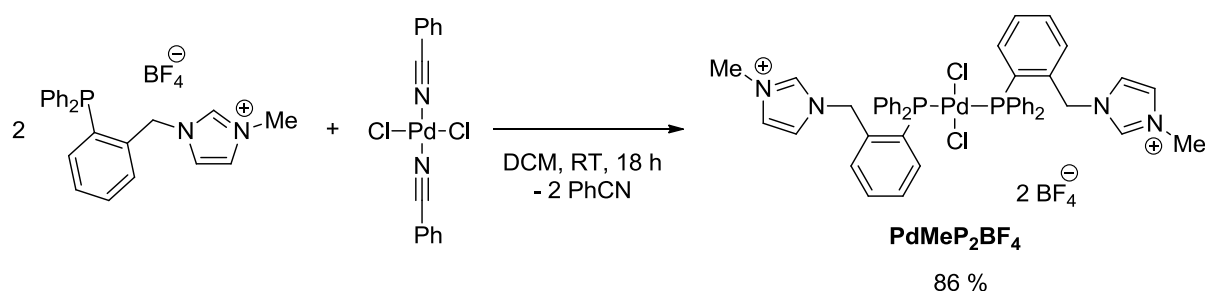
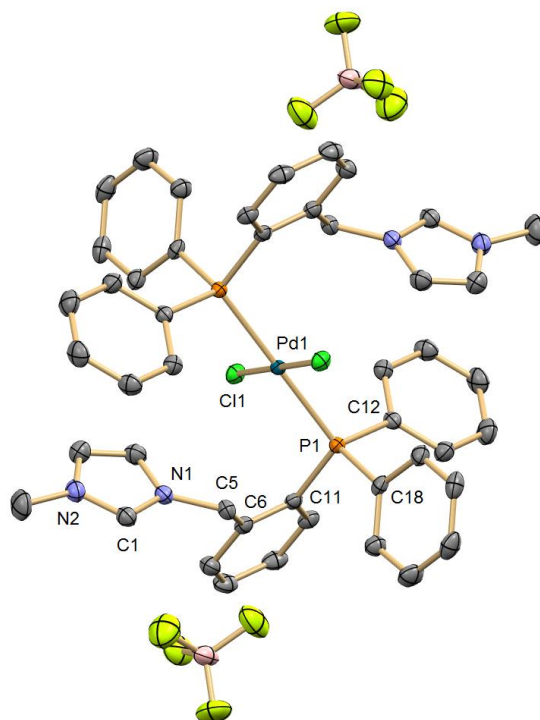


Abb. 3.44: Synthese des Bisphosphinokomplexes **PdMeP₂BF₄** mit **MePBF₄** als Edukt.

Auch dieser Komplex konnte durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Methanollösung kristallisiert und somit der Nachweis der postulierten Struktur im Festkörper erbracht werden. **PdMeP₂BF₄** kristallisiert hierbei in Form gelber Nadeln in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 1$ (Abb. 3.45), wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Wie auch schon beim isoelektronischen **RhMeP₂**-Komplex zu beobachten war, weist die Palladiumverbindung eine Inversionssymmetrie (C_i) mit Pd1 als Inversionszentrum auf. Da die verwendeten Coliganden im Gegensatz zum Rhodium(I)-Komplex identisch sind, liegt jedoch keine Fehlordnung der *trans*-ständigen Gruppen vor. Die Verbindung nimmt eine quadratisch-planare Geometrie ein. Der Pd1-Cl1-Abstand (2.2951(5) Å) fällt im Vergleich zur Pd1-P1-Bindungslänge (2.3366(5) Å) etwas geringer aus.

Der Einsatz von Liganden mit stärker ausgeprägten *trans*-Effekt bei der Metallvorstufe – hier wäre beispielsweise ein Austausch des Chlorid- gegen einen Cyanidliganden denkbar – könnte möglicherweise den Zugang für einen *cis*-koordinierten Bisphosphinokomplex mit diesem Typ der Imidazoliumverbindungen darstellen. Aus koordinationschemischer Sicht ist diese Herangehensweise für zukünftige Vorhaben auf dem Gebiet von Interesse.

Abb. 3.45: Festkörperstruktur von **PdMeP₂BF₄**.Tab. 7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **PdMeP₂BF₄**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
Pd1-P1	2.2951(5)	P1-Pd1-Cl1	94.024(19)
Pd1-Cl1	2.3366(5)	C11-P1-C18	104.02(10)
P1-C11	1.829(2)	C12-P1-C18	103.13(10)
P1-C12	1.827(2)	N1-C5-C6	111.52(18)
N1-C1	1.331(3)	N1-C1-N2	108.4(2)

3.2.4 Au(I)-Phosphan-Komplexe

Die Darstellung der Gold(I)-Komplexe bildete in der hier vorgestellten Reihe der Phosphanverbindungen den Schlussakkord. Sie zeichnen sich durch eine stabile Metall-Phosphor-Bindung aus und verfügen über eine lineare Koordinationsumgebung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene NHC-Phosphanliganden für die Komplexierung von Au(I) ausgewählt (**MeP** und **BzP₂**), sodass in der Folge jeweils eine mono- und ein dinukleare Verbindung hervorgehen sollte. Als Metallvorstufe wurde das im AK Thiel bewährte Tetrahydrothiophengold(I)chlorid eingesetzt. Es weist trotz eines schwach gebundenen

Liganden eine hinreichend große Stabilität auf und kann ausgehend von Kaliumtetrachloroaurat in einem Schritt unter Einwirkung von THT in guter Ausbeute erhalten werden.

Die Reaktion mit **MeP** wurde wie üblich in DCM bei Raumtemperatur durchgeführt (Abb. 3.46). Im Verlauf bzw. nach Beendigung der Umsetzung entstand jedoch im Gegensatz zu den bisher betrachteten Metall-Phosphan-Komplexen kein schwer löslicher Niederschlag. Stattdessen wurde im Rahmen der Aufarbeitung das Lösungsmittel entfernt und der verbleibende farblose Feststoff zur Entfernung des Tetrahydrothiophens mit Diethylether gewaschen. Grundsätzlich kann auch eine Fällung des Gold(I)-Komplexes aus einer konzentrierten DCM-Lösung mit Diethylether durchgeführt werden.

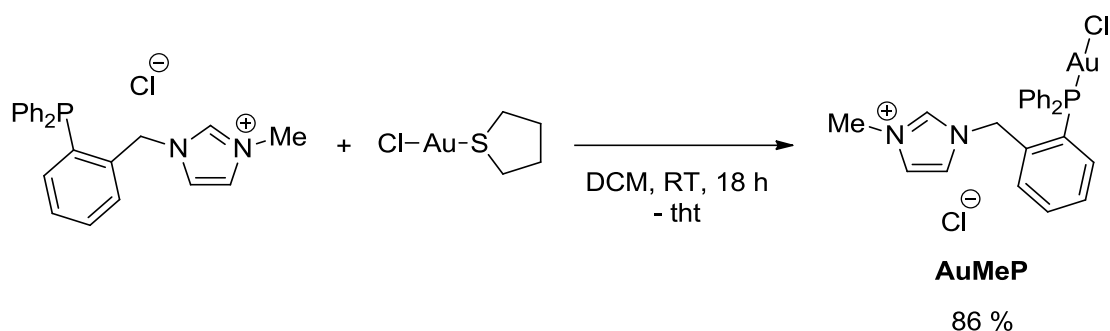


Abb. 3.46: Synthese von **AuMeP** unter Verwendung von **MeP** als Edukt.

Die Vermessung der Einkristalle des Gold(I)-Phosphankomplexes erbrachte den Nachweis für die vorgeschlagene Struktur des Komplexes (Abb. 3.47). Diese wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte DCM-Lösung von **AuMeP** als farblose Plättchen erhalten. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$, wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

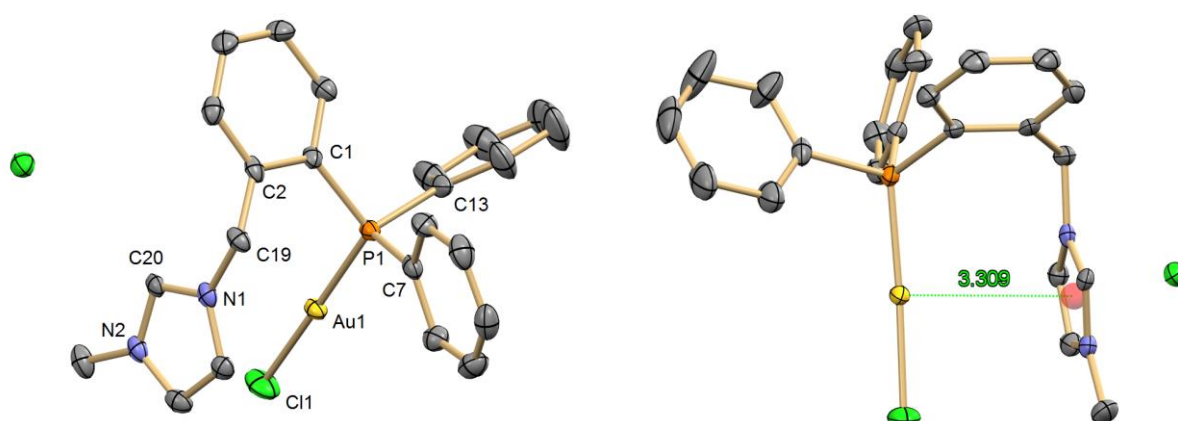


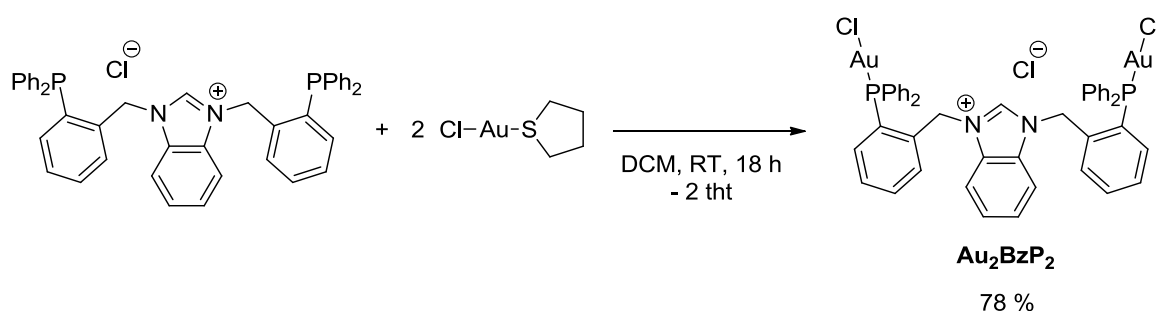
Abb. 3.47: Festkörperstruktur von **AuMeP** (links), Blick von der durch a und b aufgespannten Ebene auf den Komplex (rechts), ein Äquivalent kokristallisiertes Wassers wird nicht dargestellt.

Tab. 8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **AuMeP**

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
Au1-Cl1	2.2796(15)	P1-Au1-Cl1	175.84(4)
Au1-P1	2.2283(13)	N1-C20-N2	108.1(4)
P1-C1	1.830(4)	C1-P1-C13	105.8(2)
P1-C7	1.823(4)	C7-P1-C13	105.8(2)
N1-C20	1.325(6)	C2-C19-N1	113.9(3)

Ein besonderes Merkmal der Festkörperstruktur sticht dabei ins Auge: Das Goldatom liegt nahezu mittig über der Imidazoliumfunktion des Liganden mit einem Abstand von 3.309 Å zum Zentroiden des Zyklus. Diese Wechselwirkungen, die aus einer Übertragung von Elektronendichte des elektronenreichen Goldatoms zum eher elektronendefizitären Imidazoliumsystem, das hierbei als Akzeptor fungiert, resultiert, ist von ihrer Konzeption her vergleichbar mit dem bereits bei **BzP₂BF₄** beobachteten π - π -Stacking (s. Abb. 3.13). Auch in der Literatur wird das Phänomen der Au- π -Wechselwirkung beschrieben, die Kontaktlängen bewegen sich dabei in einem Bereich von 3.3 – 3.9 Å.^[239–241] Au-Au-Interaktionen werden hingegen in der Festkörperstruktur von **AuMeP** nicht beobachtet. Die Au1-Cl1- bzw. Au1-P1-Bindungsabstände sind nahezu gleich lang und stimmen mit denen von Chloro(triphenylphosphan)gold(I) überein.^[242]

Die Reaktion unter Verwendung von **BzP₂** als Ligand wurde unter denselben Bedingungen durchgeführt – selbstverständlich mit einer Verdopplung der eingesetzten Menge der Gold(I)-Vorstufe (Abb. 3.48). Der bimetallische Komplex konnte mit einer Ausbeute von 78 % als farbloser Feststoff erhalten werden.

Abb. 3.48: Synthese des bimetallischen, homonuklearen Komplexes **Au₂BzP₂**.

Die Bildung des homobimetallischen Komplexes konnte mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie zweifelsfrei nachvollzogen werden. Ähnlich wie schon bei **AuMeP** verschiebt sich das Signal der chemischen Verschiebung auf einen Wert von $\delta = 24.30$ ppm (Abb. 3.49). Da es im ¹H-

breitbandentkoppelten ^{31}P -Spektrum der einzig beobachtbare Peak ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Komplexierung der Phosphanfunktionen komplett vollzogen wurde.

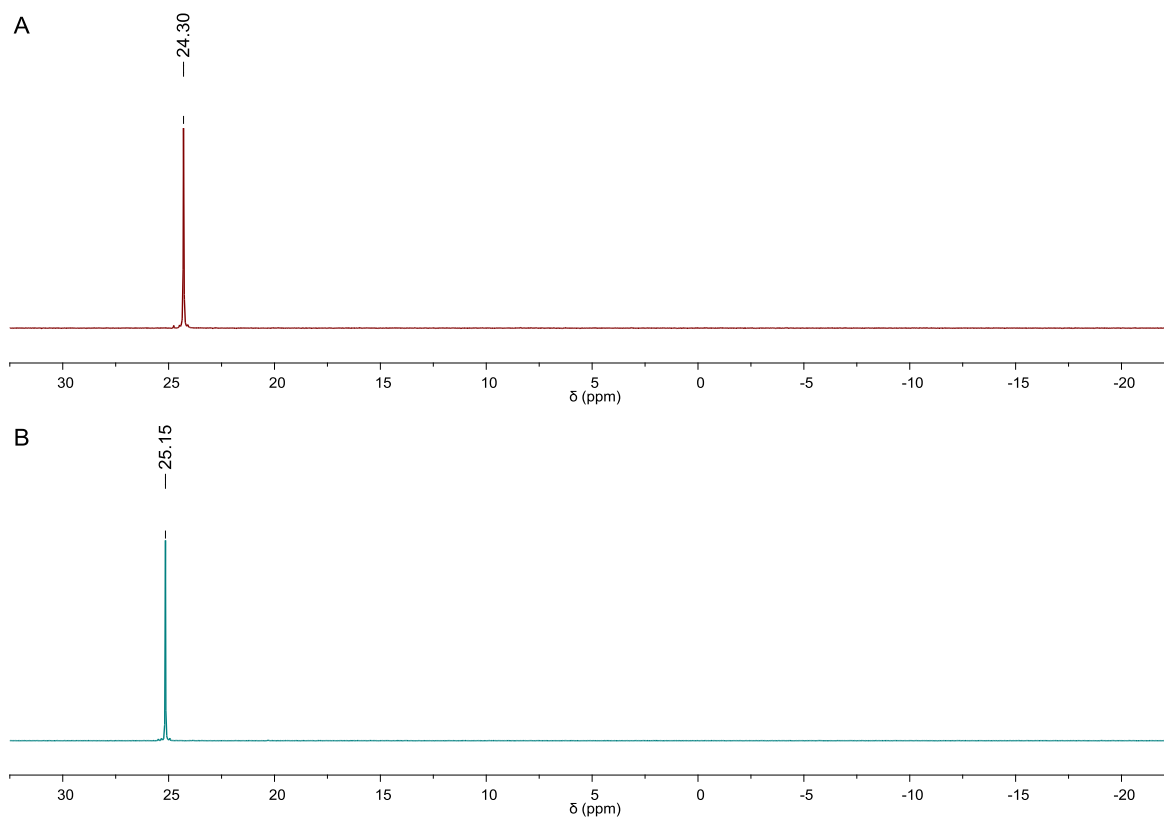


Abb. 3.49: Ausschnitt aus den ^{31}P -NMR-Spektren (Messung in CDCl_3) von Au_2BzP_2 (A) und AuMeP (B).

Auch die *CHN*-Analytik lässt diesen Schluss zu (Tab. 9). Somit ist der erste bimetallische Komplex auf der Grundlage dieses Ligandgerüsts erfolgreich dargestellt worden. Ob dieses System jedoch für die Koordination eines Übergangsmetalls, das nicht über eine d^{10} -Elektronenkonfiguration verfügt und dadurch eine lineare Geometrie bevorzugt, geeignet ist, muss an dieser Stelle bezweifelt werden.

Tab. 9: Daten der *CHN*-Untersuchung von Au_2BzP_2 .

	C / %	N / %	H / %
berechnet	46.27	2.40	3.27
gefunden	46.13	2.45	3.27

3.2.5 Umsetzung der Pd(II)- und Rh(I)-Phosphankomplexe mit Ag₂O

Zur Darstellung 3MET-relevanter, trinuklearer Übergangsmetallkomplexe wurden nun folgerichtig die bislang synthetisierten Pd(II)- sowie Rh(I)-Phosphankomplexe eingesetzt. Zu Beginn dieses Prozesses wurde **PdMeP** mit einer Silber(I)-Vorstufe umgesetzt. Silber(I)oxid, welches aufgrund seiner basischen Eigenschaften in der Chemie der *N*-heterocyclischen Carbene als Standardagens für die Herstellung von Silbercarbenkomplexen herangezogen wird, sollte dabei eine hervorragende Option für den Zugang zu dieser Art multimetallischer Verbindungen sein. Folgerichtig wurde im ersten Schritt der Experimente **PdMeP** bei Raumtemperatur und unter Lichtausschluss mit Ag₂O zur Reaktion gebracht (Abb. 3.50). Vorgesehen war dabei die Deprotonierung der Imidazoliumfunktion unter Ausbildung des korrespondierenden Silber(I)carben-Komplexes.

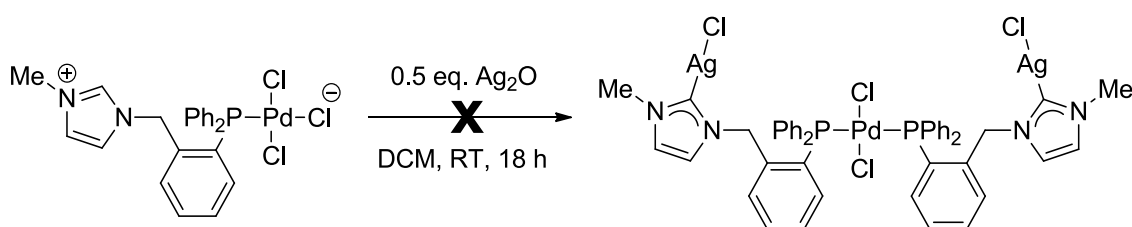


Abb. 3.50: Versuchte Synthese eines trinuklearen PdAg₂-Komplexes.

Die Aufarbeitung der grau-gelben Suspension machte eine Filtration über Kieselgur erforderlich. Das gelbe Filtrat wurde auf ein kleines Volumen eingeeengt und im Anschluss daran zwecks Kristallisation einer Etherdiffusion unterworfen. Hierbei entstanden Kristalle in Form gelber Blöcke (Abb. 3.51). Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n mit Z = 4, wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die Kristallstruktur des synthetisierten Komplexes zeigt völlig unzweifelhaft, dass die geplante Verbindung auf dem so beschriebenen Weg nicht zu erhalten ist. Offensichtlich ist der Silbercarbenkomplex tatsächlich entstanden. Allerdings führte wohl die inhärente Labilität der Ag-C-Bindung zur Übertragung des Carbenfragments auf das benachbarte Pd(II)-Zentrum unter Abspaltung von unlöslichem Silber(I)chlorid und das, obwohl hierdurch eine thermodynamisch vergleichsweise ungünstige Ringkonformation – genauer gesagt ein Siebenring – zwischen den beiden σ -Donoren und dem Übergangsmetall eingenommen werden muss. Die Methyleinheit zwischen dem Imidazolzyklus und der Phosphanfunktion gewährt dem System jedoch eine gewisse Flexibilität, sodass lediglich eine leichte Verzerrung der quadratisch-planaren Geometrie des Komplexes mit P1-Pd1-C1 = 83.74(8)° und P1-Pd1-Cl2 = 172.50(3)° zu beobachten ist. Die Bindungslänge des Carbendonors fällt mit Pd1-C1 = 1.978(3) Å gegenüber denen der anderen Liganden deutlich kürzer aus, was jedoch zu erwarten war. Bedingt durch den Chelatliganden stehend die beiden Chlorfunktionen *cis*-

ständig zueinander. Des Weiteren kristallisiert pro Einheit des Palladiumkomplexes ein Molekül Wasser mit aus, welches über drei Positionen fehlgeordnet vorliegt.

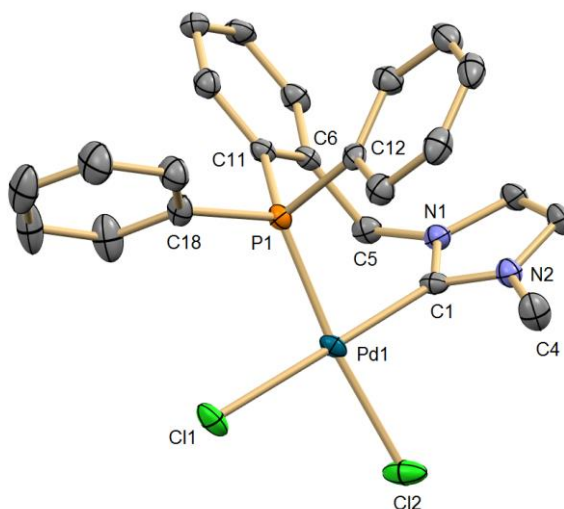


Abb. 3.51: Festkörperstruktur von **PdCPCI₂**, ein Äquivalent kokristallisiertes Wassers wird nicht dargestellt.

Tab. 10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **PdCPCI₂**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
Pd1-Cl1	2.3379(8)	Cl1-Pd1-Cl2	91.73(3)
Pd1-Cl2	2.3620(8)	P1-Pd1-C1	83.74(8)
Pd1-P1	2.2479(8)	P1-Pd1-Cl2	172.50(3)
Pd1-C1	1.978(3)	C11-P1-C18	102.88(13)
P1-C11	1.832(3)	C11-P1-C12	103.46(13)
P1-C18	1.820(3)	N1-C1-N2	105.9(2)
N1-C1	1.341(4)	Torsionswinkel	Größe / °
N2-C4	1.461(4)	N1-C1-Pd1-Cl2	109.76
C2-C3	1.346(5)	C1-N1-C5-C6	89.31

Die Darstellung von **PdCPCI₂** kann diesen Ergebnissen zufolge also auch nach der „klassischen“ Methodik durchgeführt werden, d. h. durch Addition des präformierten Silbercarbenkomplexes ausgehend von **MeP** und Ag_2O zu einer Pd(II)-Vorstufe, beispielsweise dem bereits früher erfolgreich eingesetzten Bisbenzonitrilpalladium(II)-chlorid. Diese Vorgehens-

weise sollte sich wegen der besseren Löslichkeit der verschiedenen Komponenten in DCM auch positiv auf die Gesamtausbeute der Reaktion auswirken. Tatsächlich stellte sich diese Prozedur, bei der in situ der Silberkomplex unter Nutzung von **MeP** synthetisiert und in einem zweiten Schritt ohne weitere Aufarbeitung mit dem Palladiumprecursor umgesetzt wurde, als zielführend heraus (Abb. 3.52), **PdCPCI₂** konnte mit einer Ausbeute von 48 % als gelber Feststoff isoliert werden.

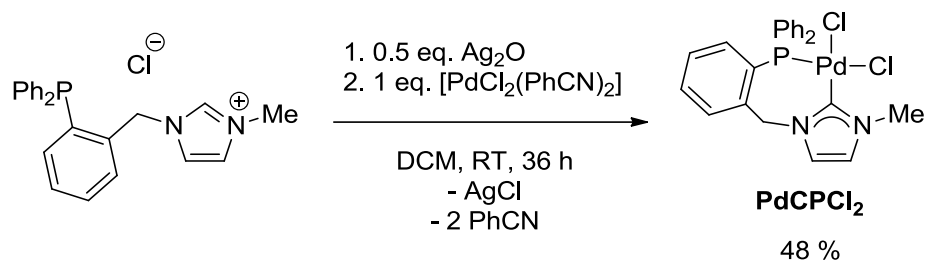


Abb. 3.52: Synthese von **PdCPCI₂** in zwei Schritten ausgehend von **MeP** und Ag₂O.

Die Bildung des Palladiumkomplexes konnte mittels NMR-Spektroskopie verfolgt werden (Abb. 3.53). Im ¹H-NMR-Spektrum verschwindet das Signal für das Proton in C2-Position, wo nun Pd(II) gebunden vorliegt.

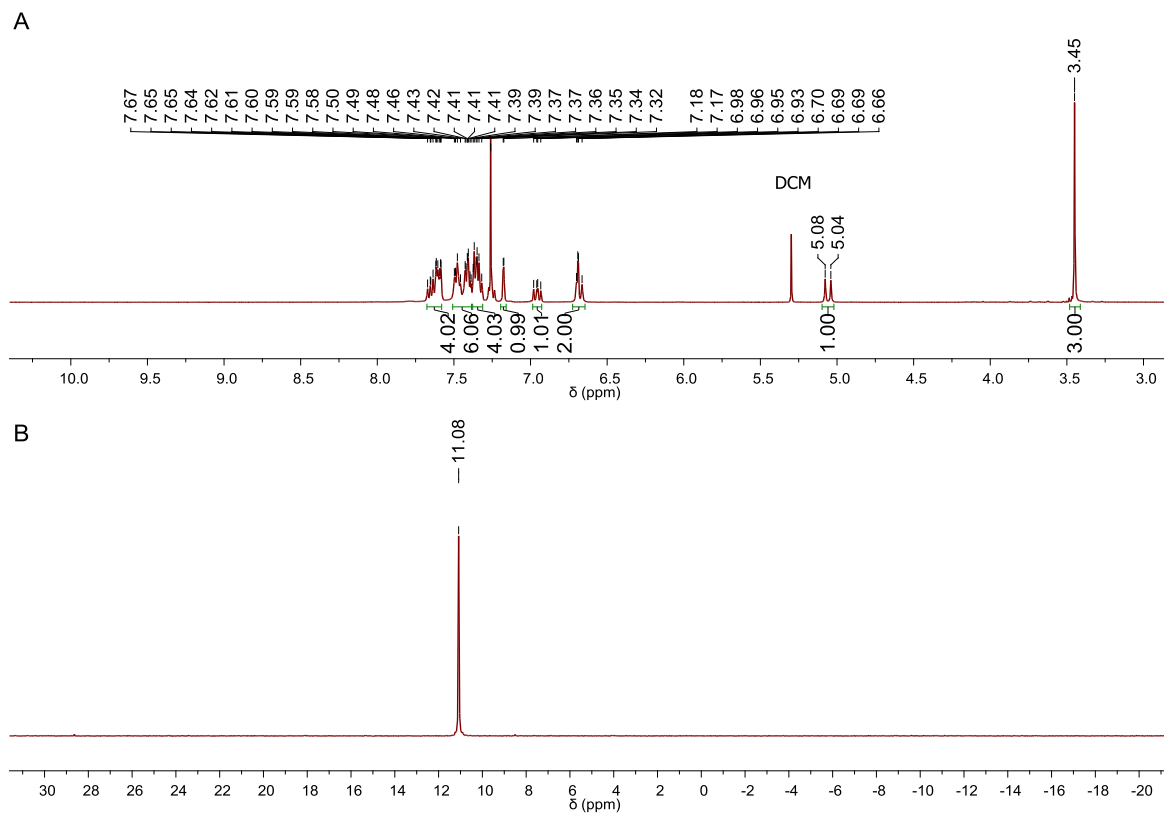


Abb. 3.53: Ausschnitt des ¹H- (A) und ³¹P-NMR-Spektrums (B) von **PdCPCI₂** (Messung in CDCl₃).

Durch die Bildung des Siebenrings bei der Komplexbildung des Platinmetalls kommt es durch die „Wellung“ des Ligandgerüsts zu einer diastereotopen Aufspaltung der beiden Methylenprotonen und dadurch jeweils zu einem Dublett bei $\delta = 5.06$ ppm sowie $\delta = 6.68$ ppm mit einer geminalen Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HH}} = 14.7$ Hz. Hierbei führt die Lage des metallzugewandten Protons in direkter Nachbarschaft zum Palladiumatom zur Aufhebung der chemischen Äquivalenz der Wasserstoffkerne. Jene Besonderheit im Protonen-Spektrum ist ebenfalls bei zahlreichen anderen, ähnlich aufgebauten Koordinationsverbindungen, welche im Rahmen dieser Arbeit vorgestellt werden, zu erkennen. Auch im ^{31}P -NMR-Spektrum kann ein vollständiger Umsatz durch eine Verschiebung des Signals von $\delta = -16.51$ ppm (**MeP**) nach $\delta = 11.08$ ppm (Pd(II)-Komplex) konstatiert werden.

Die für **PdCPCl₂** beschriebene Methode konnte ebenfalls unter Verwendung von **PyrP** auf aromatisch substituierte gemischte NHC-Phosphanliganden übertragen werden, mit dem Unterschied, dass sich die Silbercarbenspezies deutlich schneller ausbildete – bereits nach nur sechs Stunden hatte sich der Ag₂O-Niederschlag nahezu vollständig aufgelöst. Die Zugabe von Bisbenzonnitrilpalladium(II)chlorid zum Filtrat der Reaktionsmischung verursachte die Bildung eines weiß-grauen Präzipitats, welches nach den vorangegangenen Experimenten zweifelsfrei als AgCl identifiziert werden konnte. Die Abtrennung desselben im Rahmen der Aufarbeitung sowie die Entfernung des Lösungsmittels ergab mit einer Ausbeute von 65 % den korrespondierenden Pd(II)-Komplex als gelb-braunen Feststoff (Abb. 3.54).

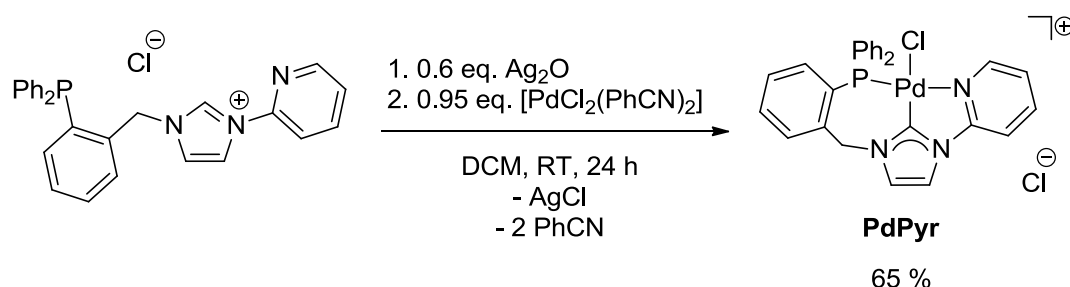


Abb. 3.54: Synthese von **PdPyr** ausgehend von **PyrP** durch Transmetallierung auf ein Pd(II)-Zentrum.

Die Analyse der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der erhaltenen Verbindung untermauern die Annahme, dass der postulierte kationische Komplex **PdPyr** in guter Qualität erhalten wurde (Abb. 3.55). Im ^1H -NMR-Spektrum ist das Verschwinden des Signals, das dem Proton in C2-Position (**PyrP**: $\delta = 11.90$ ppm) zugeordnet werden kann, zu beobachten. Außerdem spalten die Methylenprotonen durch die direkte Nachbarschaft zum Zentralmetall diastereotop in zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.41$ ppm sowie $\delta = 4.84$ ppm ($^2J_{\text{HH}} = 14.4$ Hz) auf. Im ^{31}P -NMR-Spektrum verschiebt sich Peak für die Triphenylphosphan-einheit auf $\delta = 20.62$ ppm gegenüber dem freien Liganden um $\Delta\delta = 32.52$ ppm zu tieferem Feld.

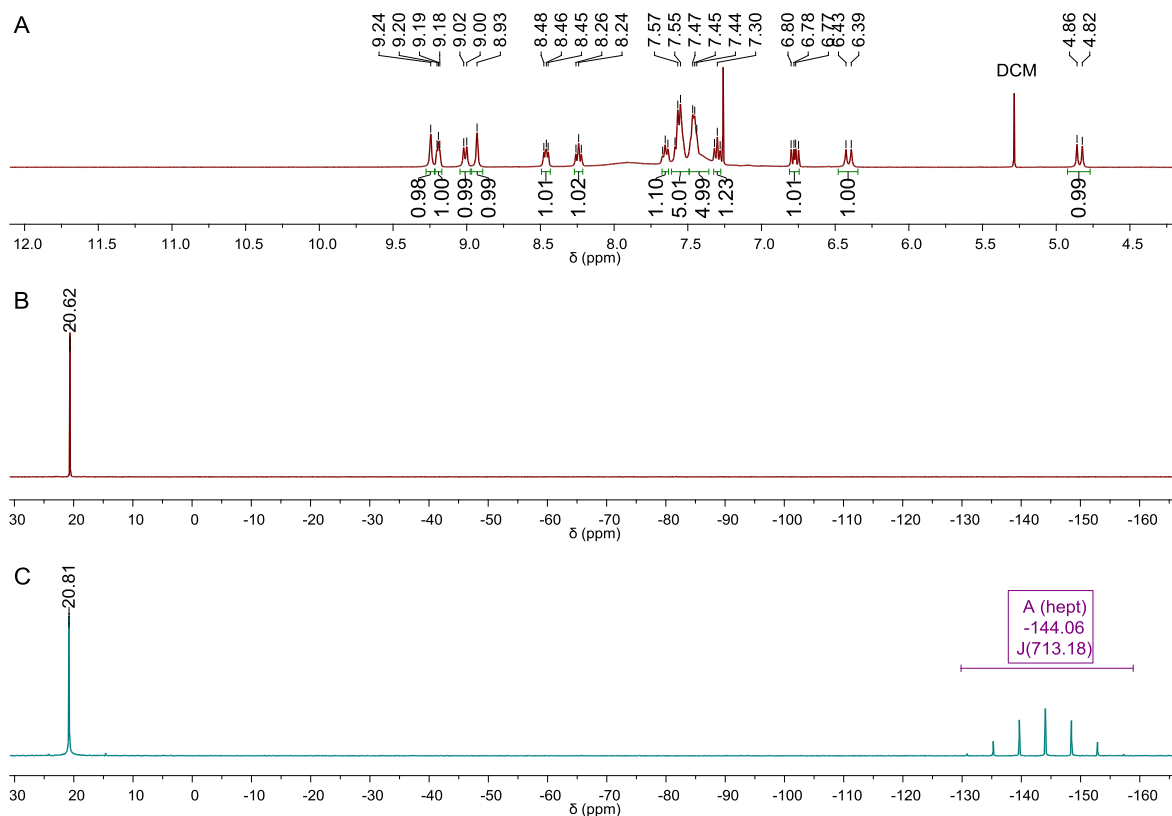


Abb. 3.55: Ausschnitt des ^1H - (A) und ^{31}P -NMR-Spektrums (B) von **PdPyr** und des ^{31}P -NMR-Spektrums (C) des anionenausgetauschten Counterparts **PdPyrPF₆** (Messung in CDCl_3).

Ein Experiment, bei dem mittels Salzmetathese das Chlorid- durch ein Hexafluorophosphatanion ersetzt wurde (^{31}P -NMR: Heptett, $\delta = -144.06$ ppm, $^1J_{\text{PF}} = 713.2$ Hz), ist meiner Auffassung nach ein valider Nachweis für die kationische Struktur von **PdPyr**, obwohl die chemische Verschiebung des Signals im ^{31}P -NMR-Spektrum von der Lage vergleichbar mit dem *trans*-Bisphosphankomplex **PdMe₂BF₄** ist.

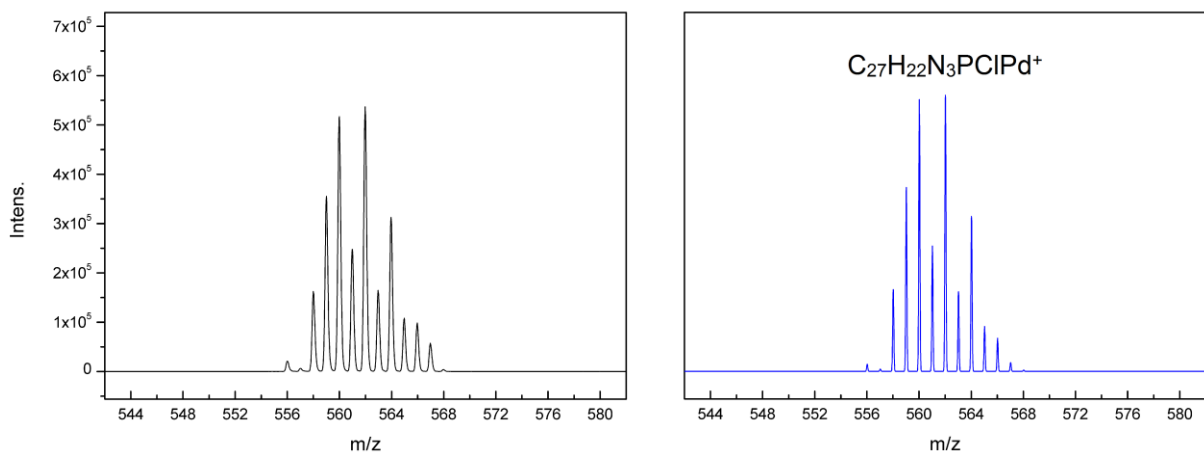


Abb. 3.56: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum von **PdPyr** (links), das zugehörige, berechnete Spektrum ist rechts dargestellt.

Die leichte Hochfeldverschiebung des Peaks ist wahrscheinlich durch die Koordination des heteroaromatischen Pyridinfragments zu erklären. Diese These konnte auch durch eine ESI-Untersuchung der Palladiumverbindung – die dazugehörige einfach geladene Pd(II)-Spezies ($m/z = 562$) war als einziger Komplex nachweisbar – bestätigt werden (Abb. 3.56).

In Kooperation mit Dr. Frank Pammer von der Universität Ulm wurde **PdCPCI₂** als Katalysator für die Darstellung von konjugierten, polymeren Halbleitern aus Poly(3-alkylthiophenen) (*rr*-P3ATs) für eine sogenannte Catalyst Transfer Polycondensation (CTP)^[243,244] genutzt. Der Palladiumkomplex produzierte nach einem Kumada-Kupplungs-Protokoll zuverlässig aus 2-Bromo-3-hexyl-5-chloromagnesiothiophen, das in situ aus 2,5-Dibromo-3-hexylthiophen durch einen Halogen-Metallaustausch mit Isopropylmagnesiumchlorid erzeugt wurde, das Polymer *rr*-P3HT (Abb. 3.57). Die Reaktionsbedingungen wurden dabei nach dem Vorbild bereits früher publizierter Ergebnisse der Arbeitsgruppe gestaltet.^[245]

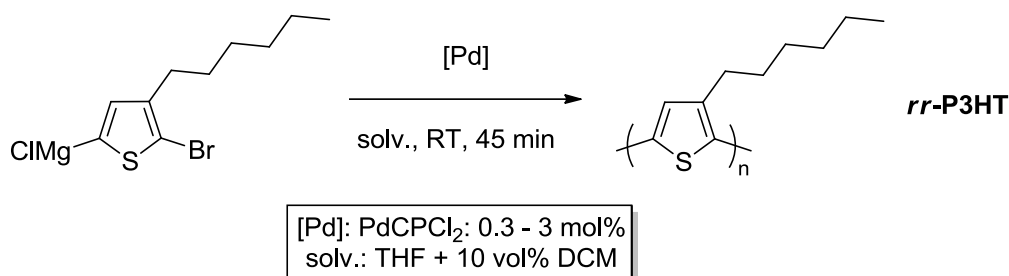


Abb. 3.57: Synthese des Poly(3-alkylthiophen)-Derivats *rr*-P3HT in einer Kumada-Kupplung unter Nutzung von **PdCPCI₂** als Katalysator.

Da der Palladiumkomplex jedoch schlecht in THF löslich ist, mussten 10 vol% DCM zugegeben werden. In einem Parallel-Batch-Polymerization-Experiment wurde die Leistungsfähigkeit der Pd(II)-Verbindung hinsichtlich der Molmassenverteilung und Polydispersität des dargestellten Polymers überprüft (Abb. 3.58). Hierbei konnte jedoch keine Korrelation zwischen der Katalysatorbeladung und der Molmasse beobachtet werden. Zufriedenstellende Ausbeuten und Molekulargewichte des Polymers wurden erst bei höherer Katalysatormenge (1.5 % und 3.0 %) erhalten. Die Polydispersität blieb unterhalb der Marke von 2.0, auch bei höheren Molmassen. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass ein Kettenwachstum stattfindet, das Problem jedoch entweder bei der Initiierung der Polymerisation oder aber der während der Reaktion vorliegenden Menge an katalytisch aktiver Pd-Spezies liegt. Die Verwendung von DCM hat die Polymerisation offensichtlich nicht beeinträchtigt, dennoch könnten nachteilige Effekte für die Reaktion auftreten.

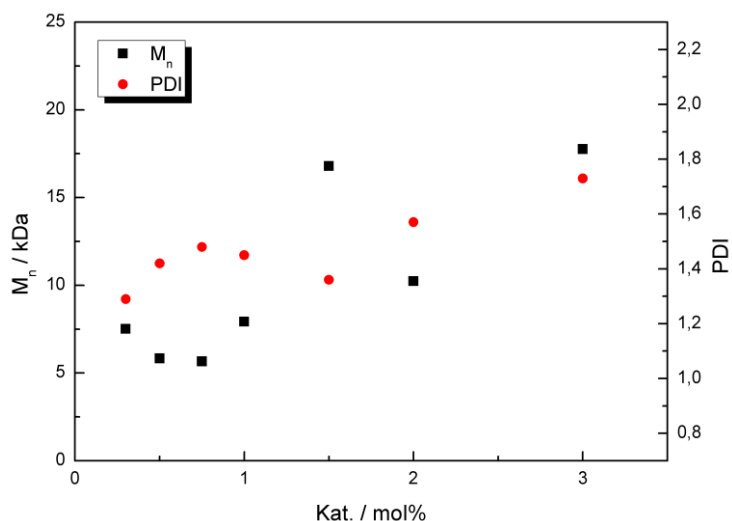


Abb. 3.58: Molmasse und Polydispersität von *rr*-P3HT bei der Polymerisation von 2-Bromo-3-hexyl-5-chloromagnesiothiophen bei unterschiedlich hohen Katalysatorbeladungen von **PdCPCl₂**.

Nach dem vorangegangenen Resultat der Reaktion von Ag₂O mit **PdMeP** war zu befürchten, dass sich diese Strategie für die Synthese von trinuklearen Komplexen als ungeeignet herausstellt. Nichtsdestotrotz wurde das bereits vorliegende, isoelektronische **RhMeP₂**-Derivat ebenfalls mit Silber(I)oxid umgesetzt, unter der Annahme, der Raumbedarf von zwei koordinierten **MeP**-Liganden sei zu groß, um einen Bichelatkomplex auszubilden. Hierfür wurde also der Rh(I)-Phosphan-Komplex in DCM aufgenommen und unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur mit Ag₂O zur Reaktion gebracht. Erste Zweifel am prognostizierten Ausgang der Umsetzung kamen schon bei der Aufarbeitung der Reaktionsmischung auf, die als grau-gelbe Suspension vorlag. Anscheinend war erneut der entsprechende Silbercarbenkomplex entstanden und durch den Transfer des Carbenfragments auf Rhodium(I) unter Präzipitation von AgCl zerfallen (Abb. 3.59).

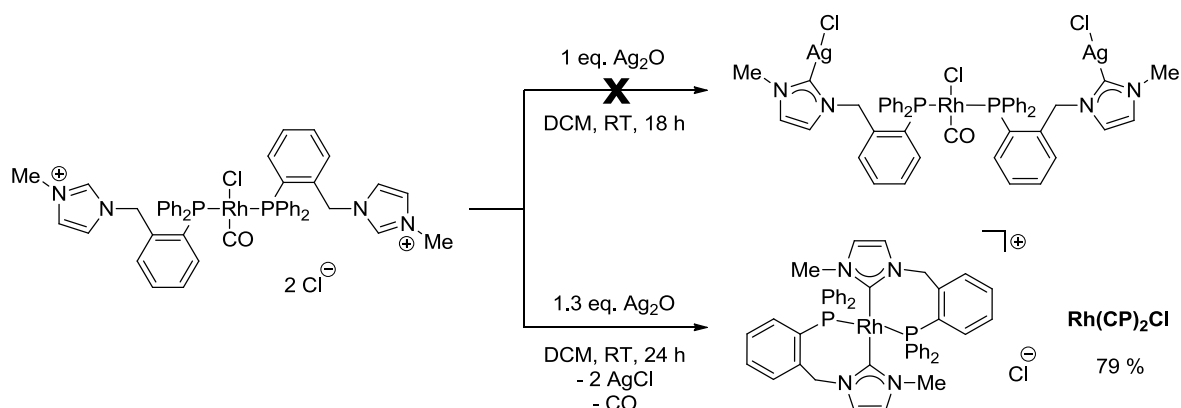


Abb. 3.59: Versuchte Synthese eines trinuklearen RhAg₂-Komplexes ausgehend von **RhMeP₂** sowie die tatsächlich ablaufende Reaktion zu **Rh(CP)₂Cl**.

Die Kristallisation der Rhodiumverbindung erbrachte tatsächlich den Nachweis für diese Vermutung. Einkristalle des kationischen Komplexes wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte DCM-Lösung von **Rh(CP)₂Cl** in Form gelber Prismen erhalten (Abb. 3.60). Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$, wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Das Rh(I)-Zentrum liegt in einer leicht verzerrt quadratisch-planaren Geometrie vor. Die Bildung des Bischelatkomplexes führt hierbei zur Verdrängung des Chloro- sowie des Carbonylliganden und als Resultat davon zur Ladungstrennung unter Entstehung einer kationischen Metallspezies mit jeweils einem Chloridatom als Gegenion.

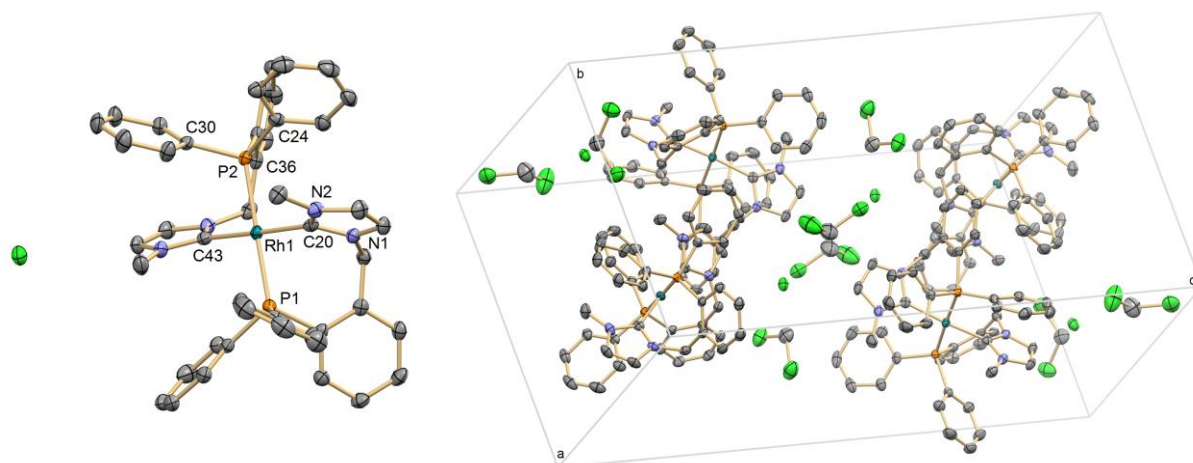


Abb. 3.60: Festkörperstruktur von **Rh(CP)₂Cl**, Blick von der durch a und c aufgespannten Ebene (links), Ansicht der Elementarzelle des Komplexes (rechts).

Tab. 11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **Rh(CP)₂Cl**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
Rh1-C20	2.026(3)	C20-Rh1-P1	82.48(8)
Rh1-C43	2.046(3)	C43-Rh1-P2	82.68(8)
Rh1-P1	2.2675(8)	C20-Rh1-C43	176.24(11)
Rh1-P2	2.2793(8)	N1-C20-N2	103.7(2)
P2-C24	1.839(3)	C24-P2-C30	104.60(12)
N1-C20	1.357(3)	C30-P2-C36	102.49(12)

Die Bindungslängen der Carbendonoren fallen im Vergleich zu den P-Rh-Abständen um etwa 10 % geringer aus. Pro Äquivalent des Rhodium(I)-Komplexes liegen zwei Moleküle kokristallisiertes DCM vor. In der Festkörperstruktur bildet das Solvens dabei eine Schicht zwischen den einzelnen Lagen der Komplexmoleküle.

Die Koordination der beiden Carbene unter Dekomplexierung des Chlorid- bzw. Carbonylliganden führt im ^{31}P -NMR-Spektrum lediglich zu einer geringen Hochfeldverschiebung des Signals von $\delta = 25.64$ ppm (**RhMeP₂**) nach $\delta = 21.56$ ppm (**Rh(CP)₂Cl**). Die Kopplungskonstante hingegen erhöht sich deutlich von $^1J_{\text{RhP}} = 122$ Hz bei dem entsprechenden Bisphosphinokomplex **RhMeP₂** auf $^1J_{\text{RhP}} = 143$ Hz für **Rh(CP)₂Cl**.

Zahlreiche Versuche, einen sauber definierten Rhodiumkomplex mit **BzP₂** als Ligand unter Koordination des Metalls zwischen den beiden Phosphanfunktionen zu erhalten, sind bereits gescheitert. Die Bildung von unterschiedlichen, oligomeren Strukturen konnte auch durch eine langsame Zugabe der Metallvorstufe in hoher Verdünnung nicht unterbunden werden, weshalb von diesem Vorhaben Abstand genommen wurde.

Überraschend war hingegen das Ergebnis bei ebenjener Umsetzung unter Zugabe von Silber(I)oxid. Als „koordinative Schutzgruppe“ führte es in einer Eintopfreaktion unter Formation des entsprechenden Silbercarbenkomplexes mit anschließender Transmetallierung auf den Rhodiumprecursor zur Synthese der *PCP*-Rh(I)-Verbindung, die mit 53 % Ausbeute als gelber Feststoff erhalten werden konnte (Abb. 3.61).

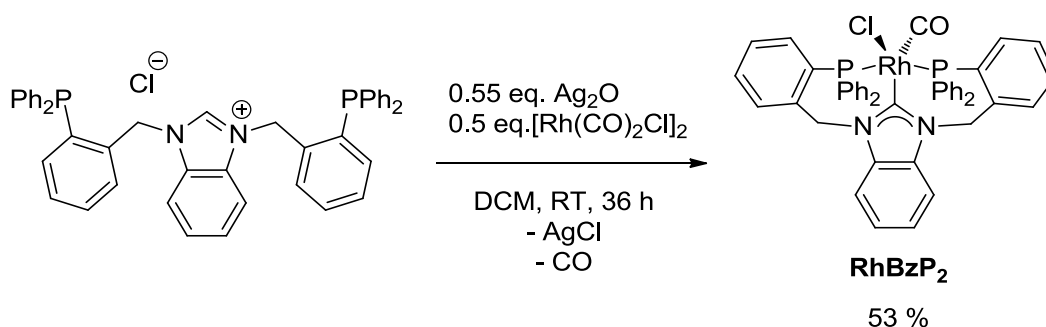


Abb. 3.61: Synthese von **RhBzP₂** in einer Eintopfreaktion unter Verwendung von Silber(I)oxid und dem Rhodium(I)dicarbonylchloriddimer.

Eine Gegenüberstellung der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von **BzP₂** und **RhBzP₂** erbrachte den Nachweis für die geglückte Darstellung des Rh(I)-Komplexes (Abb. 3.62). Besonders deutlich wird das dabei im Phosphor-NMR-Spektrum. Hier verschiebt sich das Signal um $\Delta\delta = 32.40$ ppm zu tieferem Feld und spaltet wegen der Kopplung mit dem ^{103}Rh -Kern zu einem Dublett ($^1J_{\text{RhP}} = 128$ Hz) auf. Charakteristische Veränderungen lassen sich ebenfalls im ^1H -NMR-Spektrum erkennen: Der Peak für das Carbenproton in C2-Position verschwindet, dafür spaltet das Signal der Methylenprotonen aufgrund der engen räumlichen Nachbarschaft zum Zentralmetall und der damit verbundenen Aufhebung der chemischen Äquivalenz der Wasserstoffatome jeweils in zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.08$ ppm und $\delta = 6.15$ ppm auf.

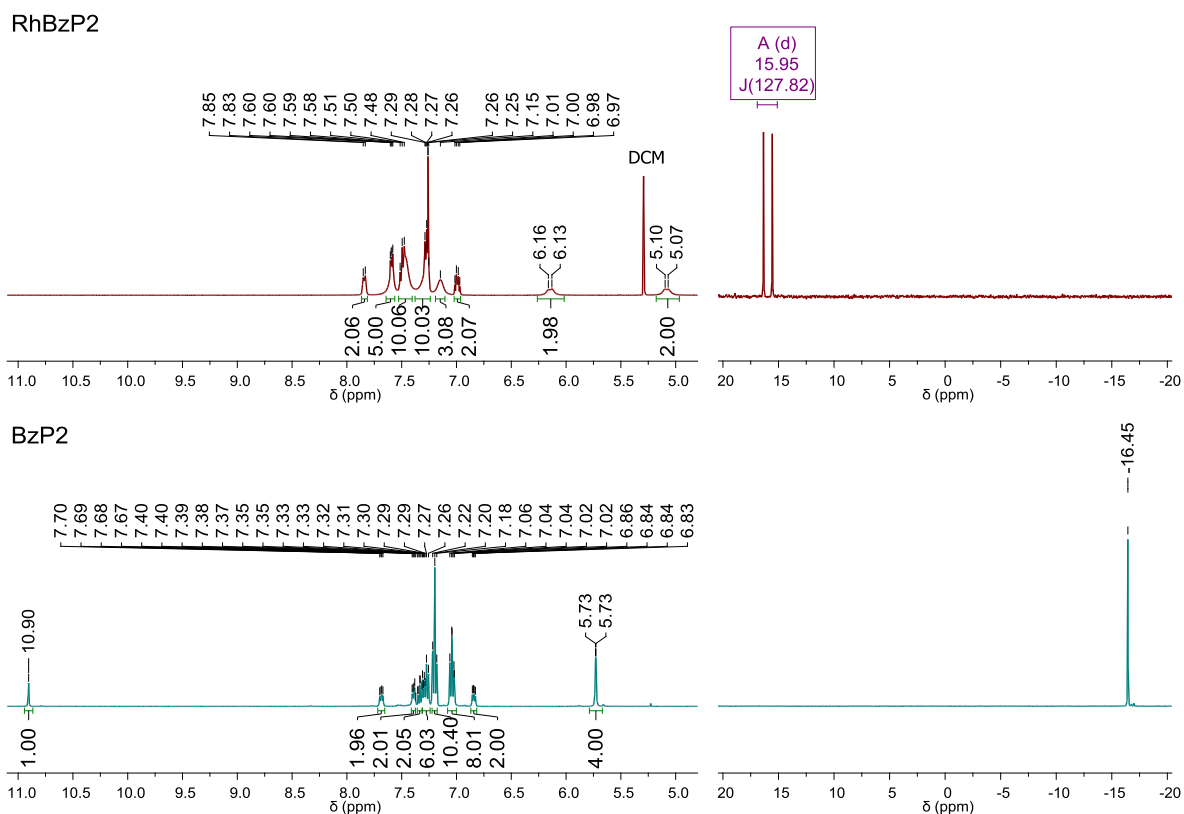


Abb. 3.62: Ausschnitt aus den ^1H - (links) und ^{31}P -NMR-Spektren von **RhBzP₂** (oben) und **BzP₂** (unten), die jeweils in CDCl_3 gemessen wurden.

Die C-O-Streckschwingung des Carbonylliganden ist im Infrarotspektrum bei einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 2005 \text{ cm}^{-1}$ als intensives Signal zu beobachten.

Ein Rhodium(I)-Komplex mit KZ = 5 ist bei einer d^8 -Elektronenkonfiguration eher ungewöhnlich. Lee *et al.* präsentierten 2005 jedoch ein ähnlich aufgebautes System.^[189] Grundsätzlich ist natürlich auch ein quadratisch-planar aufgebaute, kationischer Komplex mit einem Chloridgegenion denkbar. Sämtliche Versuche **RhBzP₂** in kristalliner Form zwecks Strukturaufklärung zu erhalten, scheiterten jedoch.

Die zentrale Erkenntnis der Umsetzung von diversen Phosphankomplexe mit Silber(I)oxid ist, dass dieses Agens hervorragend für die Synthese von einkernigen, gemischten NHC-Phosphan-Komplexen geeignet ist, jedoch aufgrund der Labilität der Ag-C-Bindung sowie der direkten Nachbarschaft der beiden Donorzentren im Ligandgerüst zueinander nicht für die Darstellung trinuklearer, 3MET-relevanter Verbindungen in Betracht gezogen werden kann. In der Folge wurden nun also Alternativen zum Erreichen dieses Ziels gesucht und evaluiert.

3.2.6 Versuche zur Darstellung eines mehrkernigen PdCu-Komplexes

In einem kleinen Exkurs wurde die Synthese eines PdCu-Komplexes unter Verwendung des Ligandensystems **MePS** in den Mittelpunkt des Interesses gerückt. Wie bereits im vorangegangenen Kapitel nachvollziehbar war, stellt die enge Nachbarschaft der Donorzentren, welche grundsätzlich erwünscht ist, um die nachfolgend koordinierten Übergangsmetalle in die Lage zu versetzen, eine kooperative Wechselwirkung miteinander einzugehen, dahingehend ein Problem dar, dass die gemischten NHC-Phosphanliganden unter diesen Umständen zur Chelatbildung tendieren. Durch die Oxidation der Phosphanfunktion mit Schwefel sollte die Komplexbildung des Platinmetalls durch die Phosphanfunktion effektiv unterbunden werden. Stattdessen war geplant, den Palladiumprecursor PdCl₂ mit lediglich einem Äquivalent des Liganden in einen PEPPSI-Komplex (Pyridine Enhanced Precatalyst Preparation Stabilization and Initiation) zu überführen. Das Syntheseprotokoll für diesen Typ von Übergangsmetallverbindungen wurde erstmals im Jahr 2006 von Organ *et al.* präsentiert.^[246] Die Kombination sterisch anspruchsvoller NHC-Liganden und dazu *trans*-ständiger Pyridinfragmente am Pd(II)-Zentrum zeichnet sich durch eine unkomplizierte Synthese sowie eine außergewöhnlich hohe Aktivität bei diversen Kreuzkupplungsreaktionen aus, was in einer raschen Verbreitung ebenjener Komplexe auf dem Gebiet der homogenen Katalyse resultierte.^[247–249]

Das auf diesem Wege bislang ungenutzte, sulfidierte Phosphan sollte in einen Übergangsmetallkomplex mit Cu(I) eingebracht werden. Allgemein betrachtet lässt sich feststellen, dass die Koordinationschemie der Phosphanchalkogenide, die sich im Windschatten der Phosphanderivate in den 50er bis 70er Jahren des vergangenen Jahrhunderts äußerst dynamisch entwickelte, Grundlage für die Synthese zahlreicher Übergangsmetallkomplexe bildet.^[250–252] In neuerer Zeit sind auch sekundäre Phosphanoxide bezüglich ihrer Anwendungen in der Katalyse intensiver begutachtet worden.^[253,254] Für die Umsetzung von einwertigen Kupfersalzen mit sulfidiertem Triphenylphosphan werden in der Literatur abhängig von den jeweils gewählten Reaktionsbedingungen mit einem 1 : 1-^[255,256] bzw. einem 1 : 3-Addukt^[257–259] zwei unterschiedlich aufgebaute Strukturen beschrieben.

Durch die Zusammenführung der beiden Ligandmotive bei **MePS** war auf dieser Basis die Darstellung eines heteronuklearen PdCu-Systems vorgesehen, wobei der PEPPSI-Komplex, welcher aus dem ersten Reaktionsschritt hervorgeht, in der Folge mit einem Cu(I)-Salz, beispielsweise CuCl oder [Cu(MeCN)₄]PF₆, zur Reaktion gebracht werden sollte (Abb. 3.63).

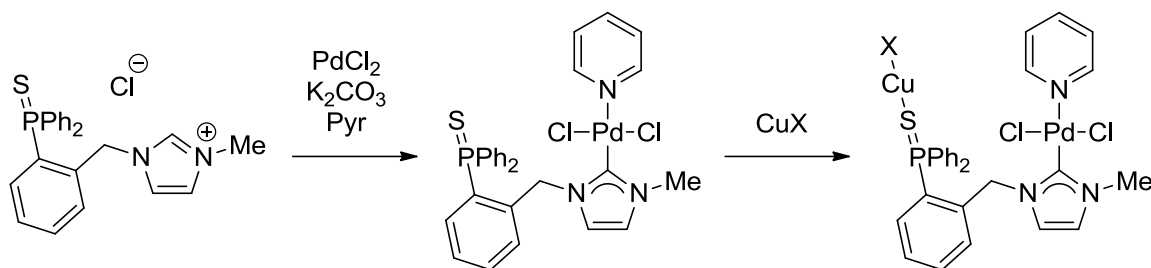


Abb. 3.63: Geplante Synthese eines PdCu-Systems ausgehend von **MePS**.

Für die Herstellung des Pd(II)-Komplexes wurde **MePS** mit einer äquimolaren Menge PdCl_2 und einem 7.5 fachen Überschuss der Base Kaliumcarbonat in Pyridin für 18 h bei 85°C erhitzt. Die Nutzung dieser Reaktionsbedingungen sowie eine Zugabe von 4 \AA Molsieb zum Reaktionsgemisch zur Entfernung des bei der Umsetzung freiwerdenden Wassers führten hierbei zu einem optimalen Ergebnis. Nach Beendigung der Reaktion und der Aufarbeitung des Rohproduktes konnte die Zielverbindung **PdMePS** mit einer Ausbeute von immerhin 77 % als gelber Feststoff erhalten werden (Abb. 3.64).

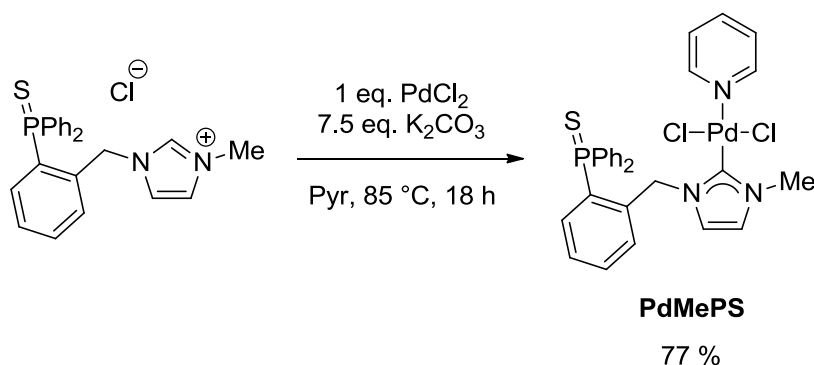


Abb. 3.64: Synthese des PEPPSI-Komplexes **PdMePS** ausgehend von **MePS** und PdCl_2 .

Die erfolgreiche Darstellung des Pd(II)-Derivats konnte auch im ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung nachverfolgt werden (Abb. 3.65). So verschwand beispielsweise das Signal des Protons am Carbenkohlenstoffatom. Außerdem tauchten wie erwartet drei Signalsätze des koordinierten Pyridins jeweils als Multipllett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 8.92$, 7.85 und 7.38 ppm mit einer Intensität von $2 : 1 : 2$ auf. Eine diastereotopie Aufspaltung der Methylenprotonen war hingegen nicht zu beobachten, was kombiniert mit dem Peak im Phosphor-NMR-Spektrum, welcher wie schon beim freien Liganden **MePS** unverändert bei $\delta = 41.72$ ppm lag, zur Schlussfolgerung führte, dass die sulfidierte Phosphanfunktion das Zentralmetall nicht komplexiert und somit als Donor für Cu(I) zur Verfügung steht. In den NMR-Spektren des Produktes sind auch noch Spuren der oxidierten Phosphanspezies zu finden (^{31}P -NMR: $\delta = 31.95$ ppm), die sich nicht vollständig abtrennen ließen.

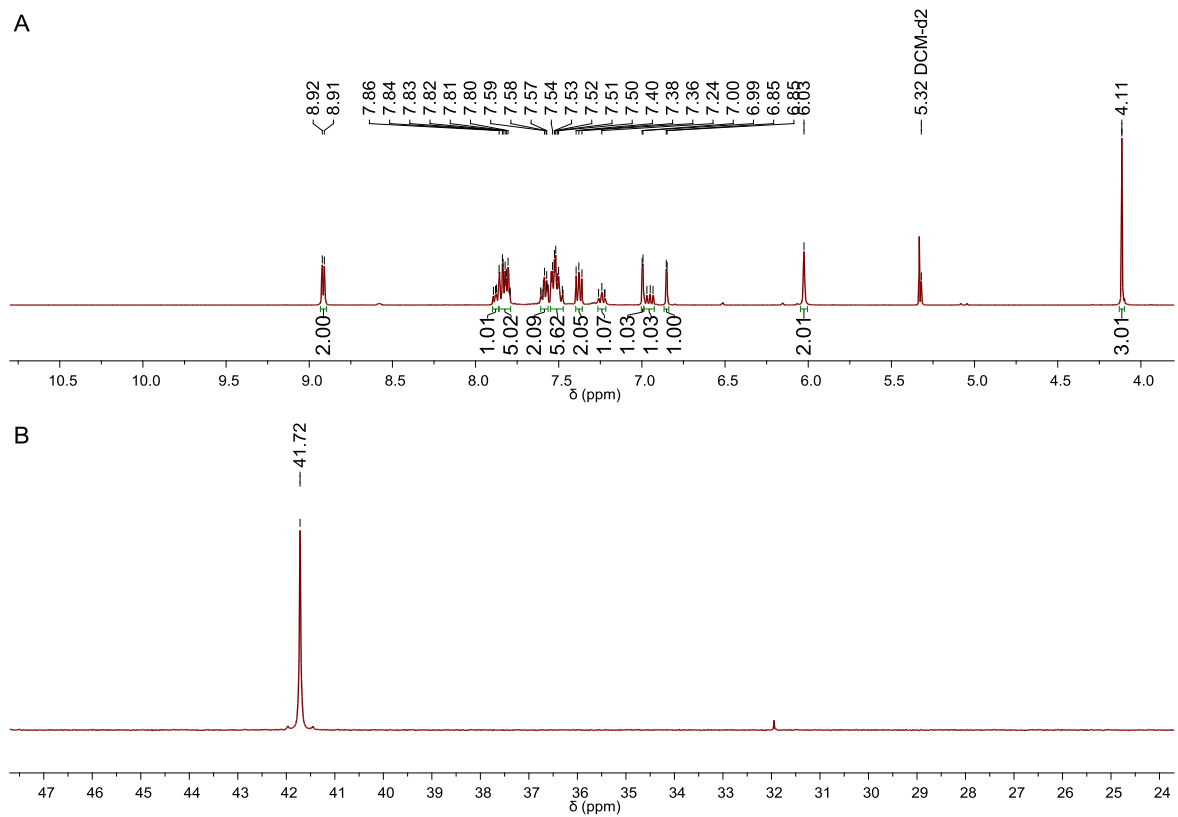


Abb. 3.65: Ausschnitt des ^1H - (A) und ^{31}P -NMR-Spektrums (B) von **PdMePS** (Messung in CD_2Cl_2).

Ferner gelang es, Einkristalle des Palladiumkomplexes in Form gelber Platten durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte DCM-Lösung der Verbindung zu erhalten (Abb. 3.66). **PdMePS** kristallisiert hierbei in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ mit $Z = 4$, wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 12 zusammengefasst. Das Pd(II)-Zentrum der Verbindung liegt in quadratisch-planarer Geometrie vor.

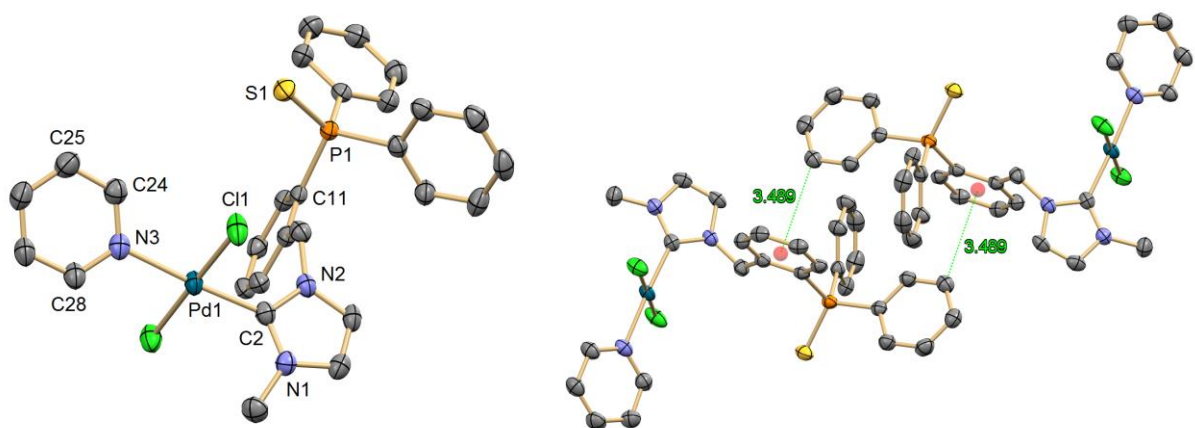


Abb. 3.66: Festkörperstruktur von **PdMePS** (links), Darstellung der π - π -Wechselwirkung von zwei benachbarten Molekülen (rechts).

Tab. 12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **PdMePS**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
Pd1-Cl1	2.3046(6)	N3-Pd1-C2	176.82(8)
Pd1-C2	1.967(2)	Cl1-Pd1-C2	88.23(6)
Pd1-N3	2.0924(18)	N1-C2-N2	105.25(18)
N1-C2	1.342(3)	C24-N3-C28	118.3(2)
C24-C25	1.384(4)	C11-P1-C12	107.21(9)
N3-C24	1.344(3)	Torsionswinkel	Größe / °
P1-S1	1.9525(7)	C24-N3-Pd1-Cl1	49.64
P1-C11	1.828(2)	N2-C2-Pd1-Cl1	67.62

Wegen ihrer unterschiedlich starken Donorfähigkeit ist der Pd1-C2-Abstand der Imidazolfunktion mit 1.867(2) Å im Vergleich zur Pd1-N3-Bindungslänge (2.0924(18) Å) der dazu *trans*-ständigen Pyridineinheit um 11 % verkürzt. Gegenüber der Ebene, die durch das Platinmetall und die vier Donoratome aufgespannt wird, ist der Imidazolzyklus um 67.62° und der Pyridinring um 49.64° verdrillt. Wie bereits bei der Analyse des ³¹P-NMR-Spektrums zu vermuten war, geht das sulfidierte Phosphan auch in der Festkörperstruktur keinerlei Wechselwirkungen mit dem Palladiumatom ein. Bei der Strukturanalyse von **PdMePS** fällt eine T-förmige Edge-To-Face- π -Wechselwirkung mit einem Abstand von jeweils 3.489 Å zwischen den Phenylringen der Triphenylphosphangruppen zweier benachbarter Moleküle ins Auge. Im Vergleich zur π - π -Wechselwirkung bei der Struktur des Liganden **BzP₂BF₄** (vgl. Abb. 3.13) fällt diese damit etwas kürzer aus.

In einem zweiten Schritt wurde die Reaktivität des Liganden **MePS** gegenüber CuCl begutachtet. Unter der Annahme, dass der Unterschied zwischen der NHC-Verbindung und Triphenylphosphansulfid vernachlässigbar sei, wurden drei Äquivalente **MePS** mit Kupfer(I)-chlorid in THF bei 50 °C für 18 h zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsmischung wurde anschließend eingeeengt und der verbleibende farblose Feststoff mit Hilfe der NMR-Analytik und IR-Spektroskopie eingehend untersucht. Im ³¹P-NMR-Spektrum (Messung in CDCl₃) war keinerlei Verschiebung des Signals der Phosphanfunktion zu verzeichnen. Dies steht im Widerspruch zu der Annahme, dass Kupfer komplexiert vorliegt. Unter Verwendung von Ph₃PS als Ligand für Cu(I) in einem ähnlich strukturierten Komplex beschrieben Black und Levason eine Hochfeldverschiebung des Signals von $\Delta\delta = 2.9$ ppm.^[257] Auch im IR-Spektrum des Produktes der Reaktion konnte keine signifikante Veränderung der Lage der Signale

festgestellt werden (Abb. 3.67). Am Beispiel von Ph_3PS , das in einer trimeren Struktur $\text{Cu}(\text{I})$ koordiniert, sollte nach Angaben von Meek *et al.* eine Verschiebung der P-S-Streckschwingung von 639 cm^{-1} beim freien Liganden nach 602 cm^{-1} beim korrespondierenden Kupferkomplex zu beobachten sein.^[259] Diese Angaben konnten in dieser Form hier jedoch nicht reproduziert werden.

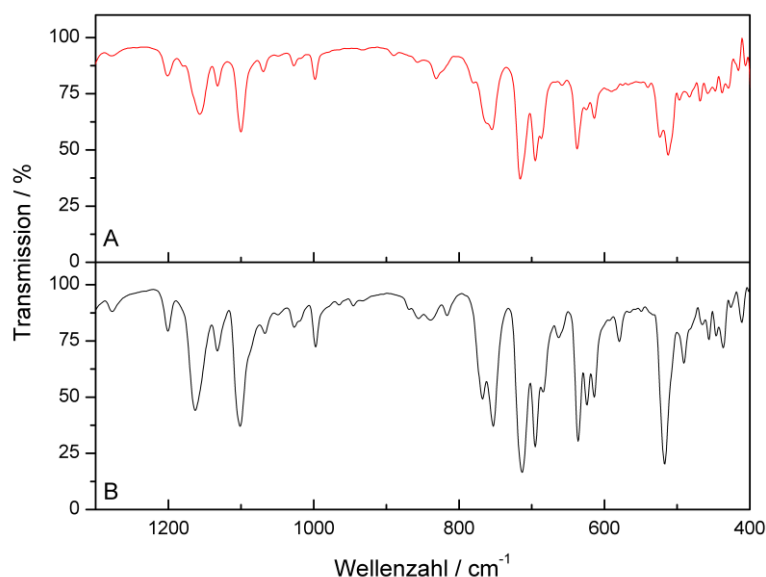


Abb. 3.67: Ausschnitt des Fingerprint-Bereichs der IR-Spektren von **MePS** (A) und dem Reaktionsprodukt mit CuCl (B).

Auf die Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]\text{BF}_4$ wurde im Rahmen dieser Experimente verzichtet, da zu befürchten war, dass es hierbei lediglich zu einem Austausch der jeweiligen Anionen unter Bildung von CuCl und dem Tetrafluoroboratsalz von **MePS** kommt. Die Umsetzung von **PdMePS** mit CuCl wurde in Anbetracht der erfolglosen Synthese der Kupfer-Phosphanchalcogenidkomplexe ebenfalls nicht durchgeführt.

3.2.7 Cu(I)-Carben-Komplexe

Wie in Kapitel 3.2.5 gezeigt werden konnte, ist Ag_2O wegen seiner labilen Bindung zu den hier genutzten Carbenen für die Darstellung stabiler, heterometallischer, trinuklearer Komplexe nicht geeignet. DFT-Untersuchungen der Arbeitsgruppe von Frenking, welche die elektronischen Eigenschaften der Münzmetalle mit NHC-Liganden beleuchtet haben, zeigen, dass die Bindungsstärke der M-C-Bindung in der Reihenfolge $\text{Au} > \text{Cu} > \text{Ag}$ abnimmt.^[48,260,261] ESI-Experimente von Batista und Chen aus dem Jahr 2014 stützen diese theoretischen Berechnungen.^[262] Es schien also angebracht, die Verwendung von $\text{Cu}(\text{I})$ als d^{10} -Metall ins Auge zu fassen. Der direkte Zugang zu den Kupfer-NHC-Komplexen führt üblicherweise über

den Einsatz von Kupfer(I)oxid, welches – vergleichbar mit Ag_2O – direkt als milde Base mit dem jeweiligen Imidazoliumsalz zur Reaktion gebracht wird.^[263–266]

In einem ersten Schritt wurde also **MeP** mit Cu_2O in siedendem Acetonitril umgesetzt. Nach 24 h war jedoch keine Abnahme der Menge an suspendiertem Kupferoxid zu erkennen, woraufhin die Reaktionsdauer verdoppelt wurde. Das führte jedoch nicht zum gewünschten Ergebnis, weshalb diese Methode verworfen wurde. Die Alternative bestand in einer in situ-Deprotonierung des Carbens – in diesem Fall mit der externen Base KHMDS – und der anschließenden Zugabe von CuCl (Abb. 3.68). Mit diesem Syntheseprotokoll konnte das entsprechende Kupfercarben mit einer moderaten Ausbeute von 57 % erhalten werden. Ein weiterer Vorteil besteht in der Austauschbarkeit der Halogenidliganden am Zentralmetall, was durch die Verwendung von CuI als Metallvorstufe nachgewiesen werden konnte. Die Ausbeute des Iodid-Derivats fällt aufgrund der schlechten Löslichkeit von Kupfer(I)iodid jedoch mit 16 % eher gering aus.

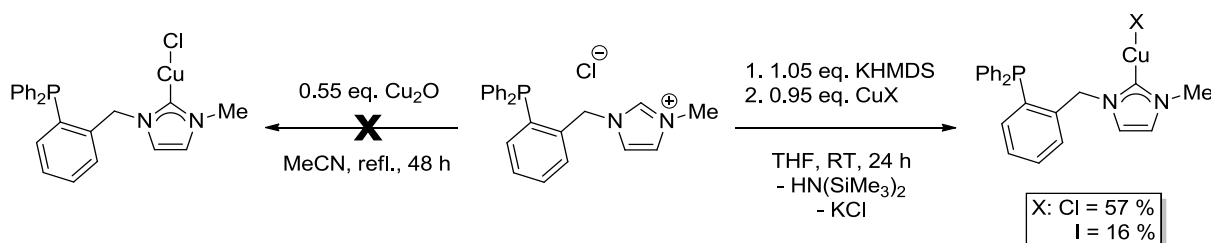


Abb. 3.68: Synthese von **CuMeP** unter Nutzung der externen Base KHMDS sowie Kupfer(I)chlorid.

Eine zweistufige Synthese der Kupfer-NHC-Verbindungen kann auch durch eine Transmetallierung des Liganden ausgehend von Silbercarbenkomplexen auf die jeweiligen Kupferprecursoren realisiert werden. Einige Beispiele hierfür wurden bereits in der Literatur beschrieben und untermauern die prognostizierte Abfolge bei der M-C-Bindungsstärke.^[267–270] Im Verlauf der Experimente im Rahmen dieser Arbeit konnte jedoch eine fehlende Konstanz bei der Reproduzierbarkeit der Darstellung der entsprechenden *tert*-butyl- bzw. mesityl-substituierten NHC-Silber(I)chloridkomplexe beobachtet werden. Hier kam es auch nach längerer Reaktionsdauer oftmals nicht zur Bildung der Zielverbindungen. Gründe für diesen Umstand konnten trotz zahlreicher Variationen der Versuchsbedingungen, wie beispielsweise unterschiedliche Ag_2O - oder Ligandchargen, dem Wechsel des Lösungsmittels von DCM zu Acetonitril bzw. Methanol oder einer Veränderung der Reaktionstemperatur, nicht gefunden werden. Allgemein scheint folgende Korrelation zu gelten: Je polarer die entsprechende gemischte NHC-Phosphan-Verbindung ist, desto schneller kommt es zu einem kompletten Umsatz des Silber(I)oxids. Eine andere mögliche Erklärung für die Reaktionsträgheit bestimmter Imidazoliumsalze könnte die Vergrößerung des sterischen Anspruchs der

entsprechenden Liganden sein – eine Beobachtung, die auch schon von Eastham *et al.* beschrieben wurde.^[271]

Die Verwendung von basischen Kupfer(I)-Vorstufen scheint im Hinblick auf die Reduzierung des Aufwandes bei der Synthese der Kupferkomplexe zielführend, da hierdurch die intermediäre Erzeugung eines freien Carbens nicht mehr erforderlich ist. Das Edukt der Wahl war dabei Mesitylkupfer, welches ausgehend von einer Grignard-Reaktion aus CuCl und Mesitylmagnesiumbromid erhalten werden kann. Dabei wurden unterschiedliche Imidazolium-derivate in THF bei Raumtemperatur mit $[\text{Cu}_5(\text{Mes})_5]$ zur Reaktion gebracht (Abb. 3.69). Die jeweiligen Cu(I)-NHC-Komplexe konnten auf diese Art in guter Ausbeute als hellgelbe Feststoffe erhalten werden. Von Vorteil war auch die schlechte Löslichkeit der Verbindungen in THF, die eine Abtrennung durch Filtration zuließ.

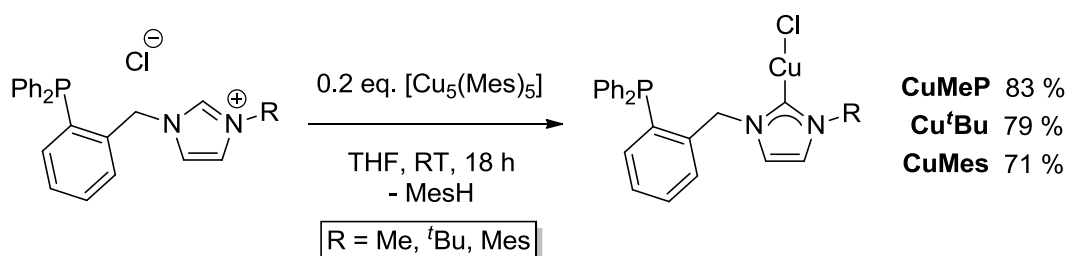


Abb. 3.69: Synthese von verschiedenen Kupfer(I)-NHC-Verbindungen durch Reaktion von **MeP**, **^tBuP** bzw. **MesP** mit Mesitylkupfer.

Die erfolgreiche Darstellung der diamagnetischen Cu(I)-NHC-Spezies konnte mittels ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden (Abb. 3.70). Stellvertretend für die verschiedenen Kupferderivate, welche über ähnlich aufgebaute Spektren verfügen, werden hier die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen von **Cu^tBu** besprochen. Im ^1H -NMR-Spektrum verschwindet erwartungsgemäß der Peak für das Proton in C2-Position. Überraschend war jedoch die fehlende diastereotope Aufspaltung der Methylenprotonen. Stattdessen kann bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.30$ ppm ein Singulett mit der Intensität von zwei Protonen beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass der Ligand in Lösung nicht chelatisierend über das Carben und die Phosphanfunktion an das Metall koordiniert. Im Fall einer chelatisierenden Komplexierung von **^tBuP** wäre natürlich auch eine spezielle Symmetrie des Moleküls denkbar, bei der eine Spiegelebene, die durch den Imidazolzyklus sowie die daran gebundenen Funktionen – also die CuCl- sowie die Methyleneinheit – verläuft, vorliegt. denkbar. Eine weitere Möglichkeit für die Existenz einer Bindung zwischen den beiden Donorzentren und Cu(I) wäre ein schnelles „Umklappen“ der Methyleneinheit, sodass innerhalb der Zeitskala des NMR-Experiments im Mittel beide Protonen dieselbe chemische Umgebung aufweisen.

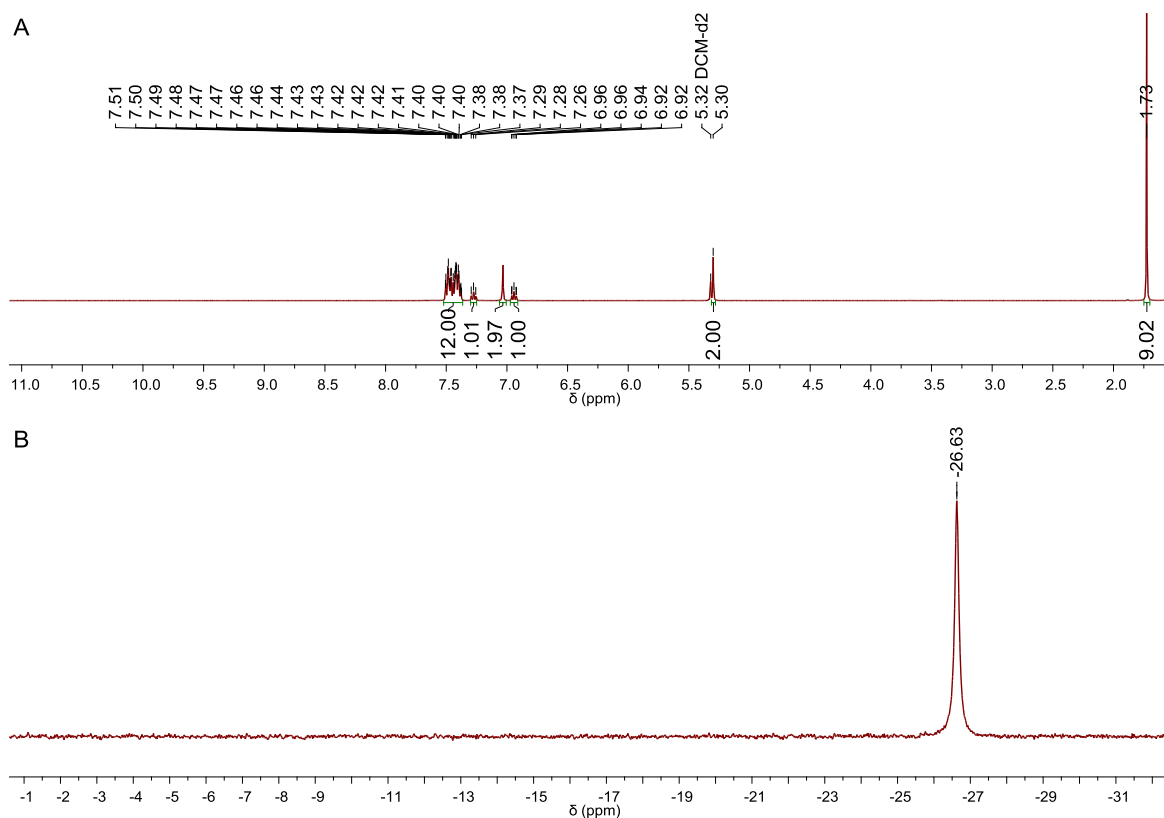


Abb. 3.70: Ausschnitt des ^1H - (A) und ^{31}P -NMR-Spektrums (B) von **Cu'Bu** (Messung in CD_2Cl_2).

Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Verbindung zeichnet sich durch ein breites Signal bei $\delta = -26.63$ ppm aus. Der Peak ist um $\Delta\delta = 10.12$ ppm gegenüber dem freien Liganden (Messung in CDCl_3) hochfeldverschoben. Die Verbreiterung des Signals kann vermutlich auf die Kopplung des ^{31}P -Kerns mit dem Kupferatom, das zwei natürliche Isotope (^{63}Cu : 69.17 %; ^{65}Cu : 30.83 %) mit einem Kernspin von $I = 3/2$ aufweist, zurückgeführt werden. Ein dynamisches Verhalten des Signals, möglicherweise verursacht durch eine labile Cu-P-Bindung, ist ebenso in Betracht zu ziehen. Zur Aufklärung der Bindungssituation am Zentralmetall wurden temperaturabhängige ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren von **Cu'Bu** im Bereich von -55 °C – 55 °C in CDCl_3 aufgenommen (Abb. 3.71). Dabei bestätigte sich die Vermutung, dass der Ligand in Lösung nicht chelatisierend an Cu(I) gebunden ist. Bei einer Absenkung der Temperatur konnte keine Aufspaltung des Signals der Methylenprotonen im ^1H -NMR-Spektrum in zwei separate Dubletts beobachtet werden. Zudem scheint – jedenfalls in diesem Temperaturfenster – der bereits charakterisierte Kupfer-NHC-Komplex die einzig existierende Struktur zu sein. Das ist die Schlussfolgerung, die aus der Analyse der Daten des Phosphor-Spektrums gezogen werden kann. Dabei liegt das Signal bei 288 K am stärksten verbreitert vor.

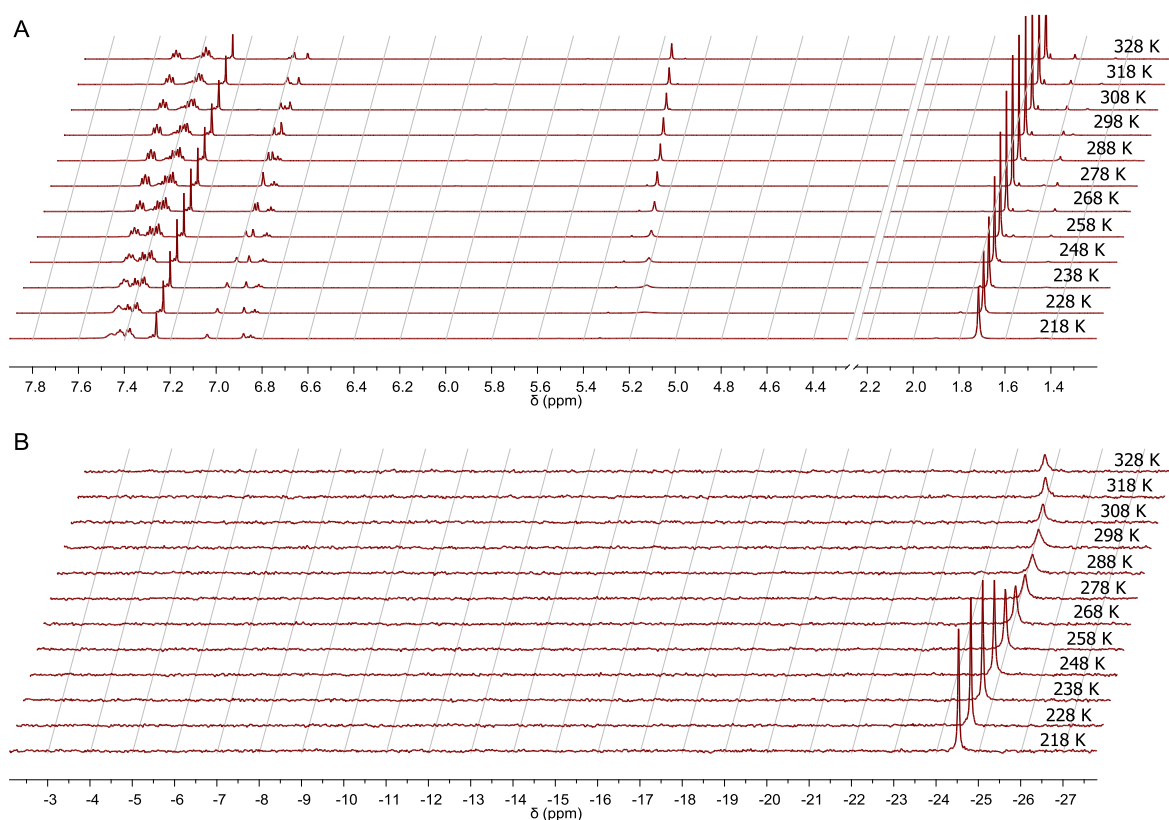


Abb. 3.71: Ausschnitt aus den temperaturabhängig gemessenen ^1H - (A) und ^{31}P -NMR-Spektren (B) von **Cu'Bu**.

Im Gegensatz dazu können im temperaturabhängig gemessenen ^{31}P -NMR-Spektrum von **CuMes** jedoch eindeutig zwei unterschiedliche Cu(I)-Verbindungen festgestellt werden, wobei die eine Spezies bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -4.81$ ppm (218 K) bei der Erwärmung der Probe komplett verschwindet – bei Raumtemperatur ist sie kaum noch zu detektieren – und die zweite, welche bei 218 K ebenfalls als klar definierter, scharfer Peak zu erkennen ist, bei der Erhöhung der Messtemperatur ein dynamisches Verhalten aufweist – die Koaleszenztemperatur liegt ungefähr bei 298 K (Abb. 3.72). Außerdem verschiebt sich das Signal im Verlauf der Temperaturerhöhung um $\Delta\delta = 2.29$ ppm in Richtung tieferen Feldes. Die bereits bei **Cu'Bu** erwartete diastereotope Aufspaltung der Methylenprotonen wird im Fall von **CuMes** bei niedrigen Temperaturen im ^1H -NMR-Spektrum beobachtet ($\delta = 4.30$ ppm und $\delta = 6.03$ ppm). Die Intensität dieses Signalsatzes verringert sich jedoch simultan zu der des Signals im ^{31}P -NMR-Spektrum bei einer Erhöhung der Messtemperatur.

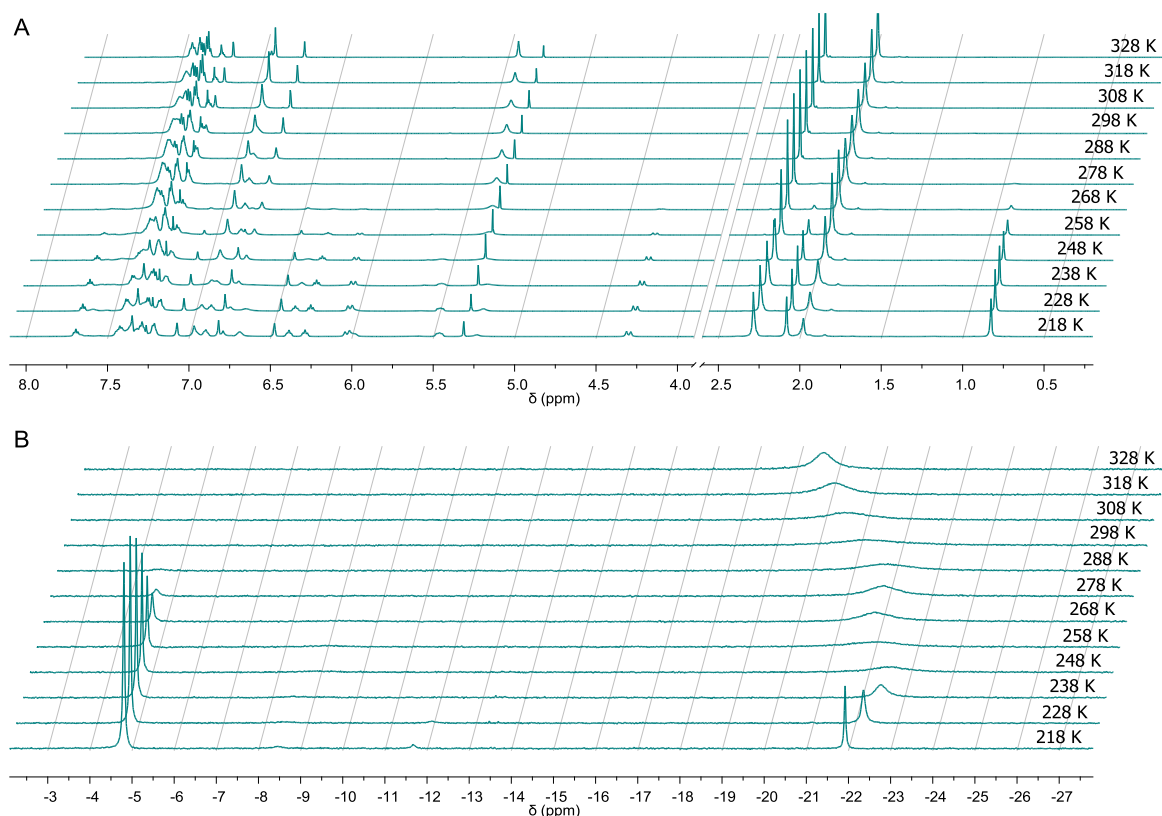


Abb. 3.72: Ausschnitt aus den temperaturabhängig gemessenen ^1H - (A) und ^{31}P -NMR-Spektren (B) von **CuMes**, das Signal bei $\delta = 5.30$ ppm (s. A) entspricht DCM.

Meiner Auffassung nach kann davon ausgegangen werden, dass in Lösung ein Gleichgewicht zwischen dem monomeren Cu(I)-NHC-Komplex sowie einer dimeren Verbindung, bei welcher die Kupferatome jeweils zwischen den drei unterschiedlichen Donoren komplexiert sind, existiert, das bei niedriger Temperatur auf der Seite des labilen Dimers liegt (Abb. 3.73).

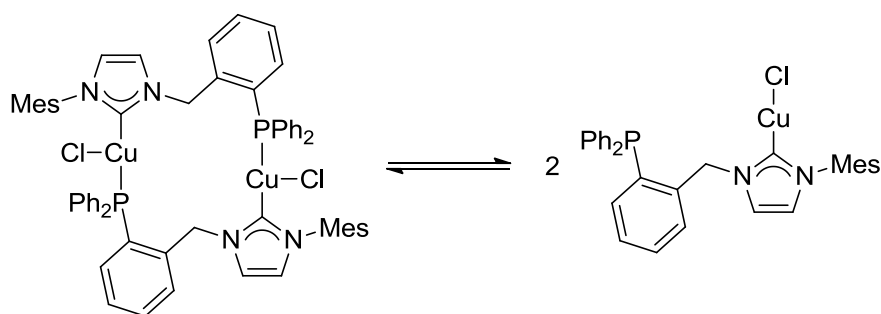


Abb. 3.73: Chemisches Gleichgewicht zwischen dem mono- und dem bimetallichen Kupfer(I)-Komplex in Lösung.

Grundsätzlich ist auch eine Verbrückung der beiden Kupferzentren durch die Chloridliganden, die zu einer Vierfachkoordination der Übergangsmetalle führt, denkbar. Danopoulos *et al.* berichteten kürzlich über die Synthese ähnlich aufgebauter, dimerer Strukturen.^[272] Diese

Dimerisierung ist bei **Cu^IBu** vermutlich aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der *tert*-Butylfunktion nicht realisierbar.

In der Folge gelang es **Cu^IBu** durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte DCM-Lösung der Verbindung als Einkristalle, die mit Hilfe von Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten, zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert hierbei in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ in Form farbloser Prismen (Abb. 3.74), wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 13 zusammengefasst.

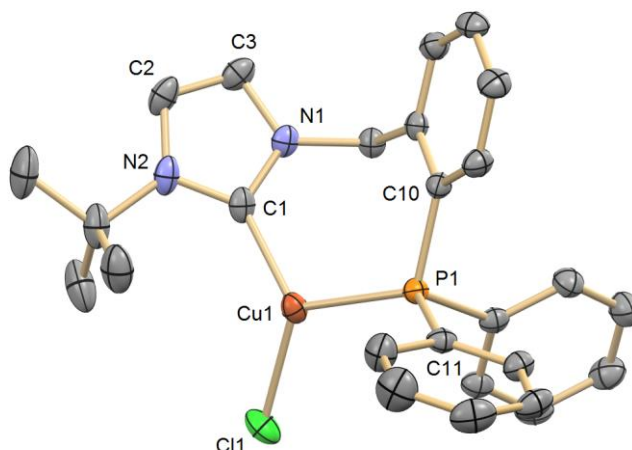


Abb. 3.74: Festkörperstruktur von **Cu^IBu**.

Tab. 13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **Cu^IBu**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
Cu1-C1	1.9541(17)	P1-Cu1-C1	110.95(5)
Cu1-P1	2.2526(4)	P1-Cu1-Cl1	119.079(19)
Cu1-Cl1	2.2361(5)	C1-Cu1-Cl1	127.96(5)
N1-C1	1.358(2)	N1-C1-N2	103.54(14)
C2-C3	1.341(3)	Torsionswinkel	Größe / °
P1-C10	1.8402(15)	Cl1-Cu1-C1-N1	124.88
P1-C11	1.8248(16)	P1-Cu1-C1-N2	141.24

Im Festkörper bildet das Kupferatom jeweils eine Bindung zu den drei verfügbaren Donoren aus und nimmt den Mittelpunkt einer leicht verzerrten, trigonal-planaren Koordinationsumgebung ein. Die Cu-P-Bindungslänge – vergleicht man sie mit ähnlich aufgebauten Cu(I)CIPPh₃-Komplexen (297 an der Zahl) – befindet sich laut CSD-Datenbank (Version 5.38,

Juni 2017) mit $\text{Cu1-P1} = 2.2526(4) \text{ \AA}$ in dem Bereich von $2.145 \text{ \AA} - 2.348 \text{ \AA}$, der für diese Verbindungen üblich ist. Gleiches gilt im Übrigen auch für den Cu1-C1 -Abstand mit $1.9541(17) \text{ \AA}$ ($\text{ClCu-C}^{\text{NHC}}$: $1.862 \text{ \AA} - 2.114 \text{ \AA}$, 57 Verbindungen). Ein Blick auf die Struktur des Komplexes im Festkörper verdeutlicht, dass die voluminösen Funktionen des **BuP**-Liganden eine Dimerbildung, beispielsweise über μ -verbrückende Chloridliganden zu einem weiteren Kupferzentrum, vollständig unterbinden.

Die Reaktivität der oben beschriebenen Cu(I) -NHC-Komplexe wurde am Beispiel von **CuMeP** in einem Parallelexperiment bei der Umsetzung mit drei unterschiedlichen Metallvorstufen überprüft (Abb. 3.75). Ziel der Synthesen war die Koordination der jeweiligen Metalle an die Phosphanfunktion des Liganden unter Bildung eines bimetallichen (Au(I) , Ru(II)) bzw. trimetallichen Komplexes (Rh(I)).

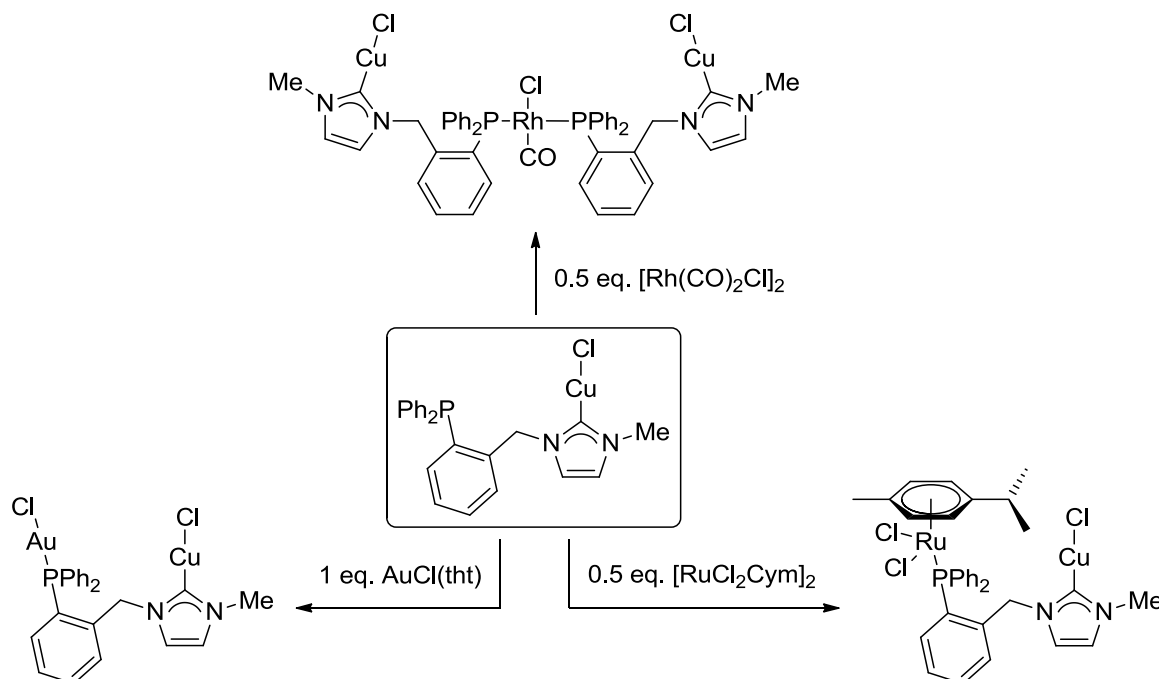


Abb. 3.75: Kleinstansätze ($22 \mu\text{mol}$ **CuMeP**) zur Darstellung multimetallischer NHC-Phosphan-Komplexe für die ESI-Untersuchung.

Hierfür wurden **CuMeP** und eine äquimolare Menge des jeweiligen Metallprecursors in DCM vorgelegt und für 18 h bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Die dabei hervorgehenden Komplexe sollten unmittelbar nach der Aufarbeitung, die in diesem Fall lediglich aus der Entfernung des Lösungsmittels bestand, mittels ESI-Massenspektrometrie untersucht werden. Hierbei wurde jeweils eine hochverdünnte Probe (10^{-4} M) in Acetonitril appliziert.

In Abbildung 3.76 sowie 3.77 sind die dabei erhaltenen Spektren der Komplexe und eine Gegenüberstellung mit dem theoretisch erwarteten Isotopenmuster für die zugrundeliegenden Verbindungen dargestellt. Dabei werden lediglich die intensivsten Signale abgebildet, Peaks

mit einer Intensität von unter 1 % des Hauptsignals werden für die Diskussion an dieser Stelle nicht weiter betrachtet.

Das Edukt **CuMeP** zeichnet sich im ESI-Massenspektrum durch zwei einfach geladene Spezies, welche in etwa gleich prominent auftreten, aus. Diese können dem einfach geladenen Kupfer(I)-Komplex ($m/z = 419$) sowie einer Verbindung, bei der das Kupferkation an zwei Äquivalente des Liganden über das Carbenkohlenstoffatom koordiniert vorliegt ($m/z = 775$), zugeordnet werden. Zweikernige Cu(I)-Komplexe werden nicht beobachtet.

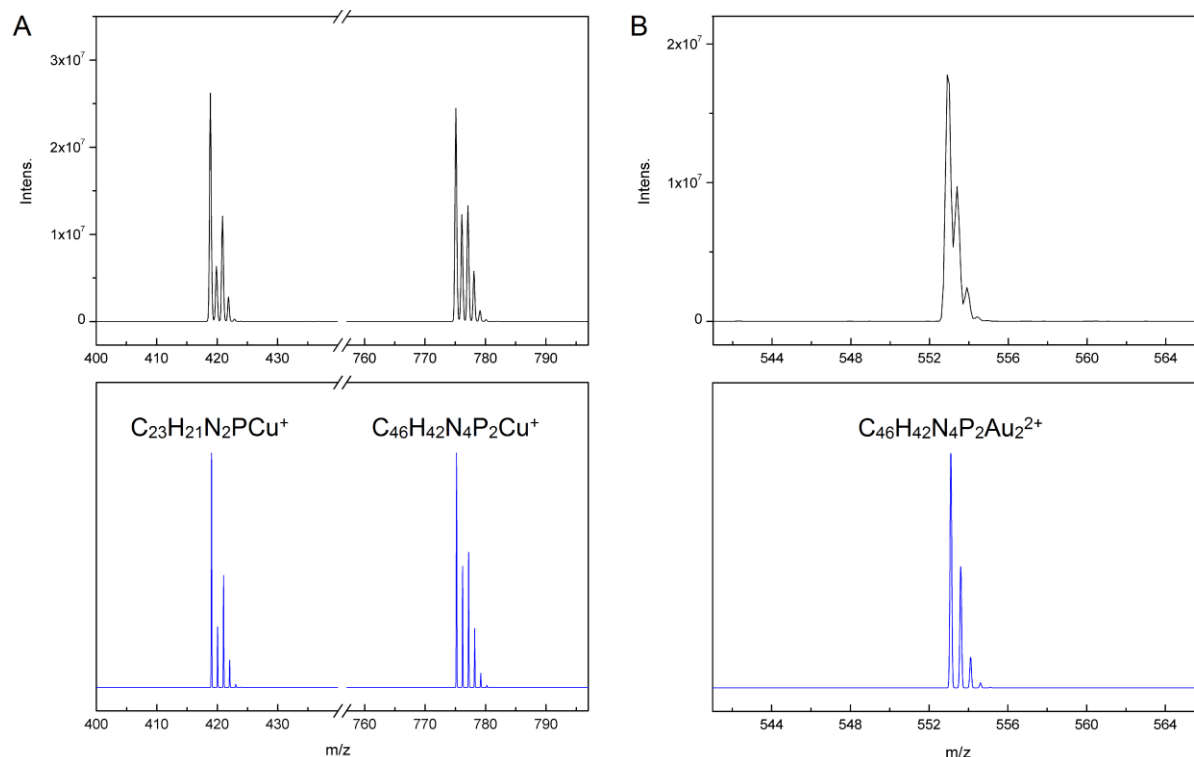


Abb. 3.76: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum des Eduktes **CuMeP** (A) sowie des Produktes bei der Reaktion mit $[AuCl(tht)]$ (B), die zugehörigen, berechneten Spektren sind jeweils darunter dargestellt.

Bei der Reaktion der Kupfervorstufe mit Au(I) entsteht den Daten der ESI-Massenspektrometrie zufolge nur ein Produkt, das auf eine Transmetallierungsreaktion zurückgeht, bei der – vergleichbar mit den bereits besprochenen Ag(I)-Carben-komplexen – der Ligand auf das Goldzentrum übertragen wurde. Unter den Umgebungsbedingungen, welche bei der ESI-Methode vorherrschen, bildet sich hieraus eine zweifach geladene, binäre Gold(I)-Verbindung, welche sich dadurch auszeichnet, dass die beiden Metallzentren jeweils durch zwei Liganden mit dem Carben- sowie dem Phosphandonor über das einfach geladene Goldkation verbrückt sind. Die Analyse der Isotopenmuster der Produkte aus den verbleibenden Reaktionen offenbarten dasselbe Verhalten des Kupferagens gegenüber der Ruthenium(II)- bzw. Rhodium(I)-Vorstufe. Die hohe Anzahl der natürlich vorkommenden

Ruthenium- und Chlor-Isotope (sieben bzw. zwei) führt für die entsprechende Ru(II)-Verbindung zu einem relativ komplexen Isotopenmuster, das dennoch zweifelsfrei dem Reaktionsprodukt ($m/z = 627$) der Transmetallierung zuzuordnen ist (Abb. 3.77, A). Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren des bei dieser Umsetzung entstandenen Rutheniumkomplexes, welche zur Absicherung der Ergebnisse der ESI-Massenspektrometrie mit denen derselben Ru(II)-Verbindung, die aus der Reaktion des Silbercarbenkomplexes von **MeP** mit $[\text{RuCl}_2(\textit{p}\text{-cym})]_2$ entstanden waren, gemessen wurden, untermauern diese Erkenntnisse unmissverständlich, da sie übereinstimmen.

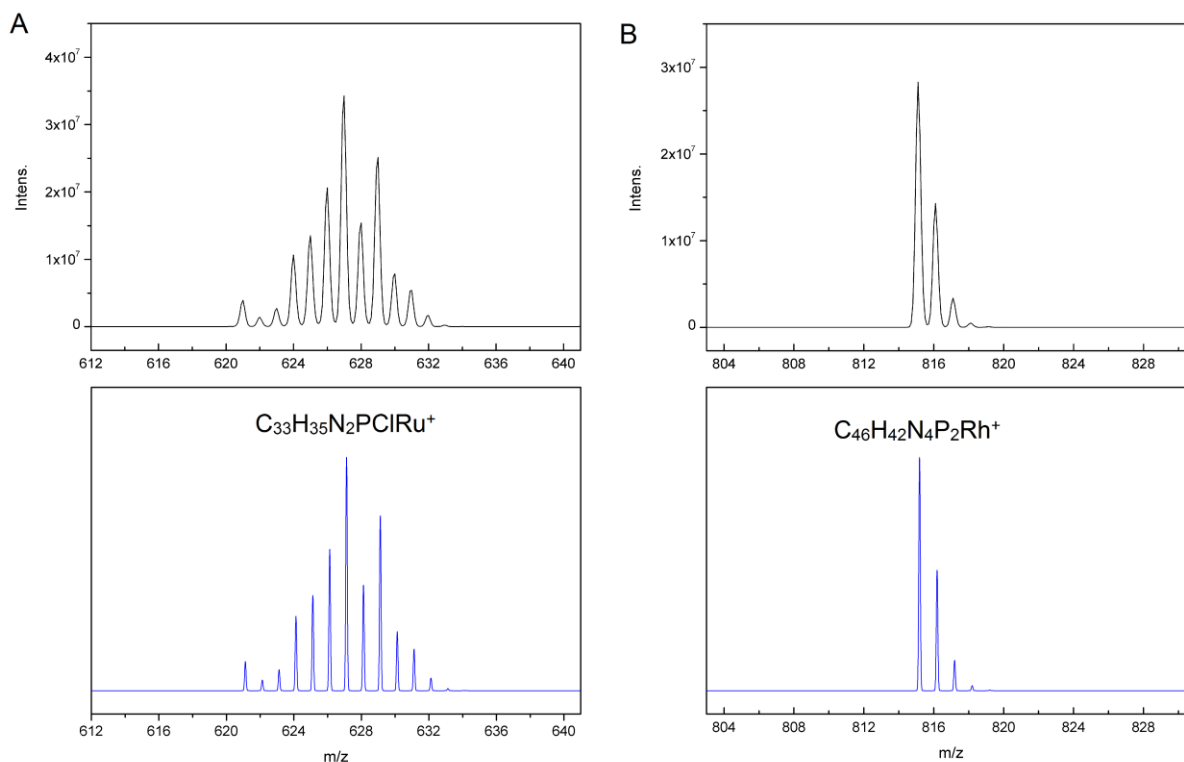


Abb. 3.77: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum des Produktes der Reaktion von **CuMeP** mit $[\text{RuCl}_2\text{Cym}]_2$ (A) sowie $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2$ (B), die zugehörigen, berechneten Spektren sind jeweils darunter dargestellt.

Im Vergleich zu den drei anderen ESI-Massenspektren liegen bei der Umsetzung von **CuMeP** mit Rh(I) noch vier andere Spezies vor (Abb. 3.78), allerdings mit einer Intensität von deutlich unter 10 % des Hauptsignals, welches auch in diesem Fall dem Produkt der Transmetallierung ($m/z = 815$) entspricht.

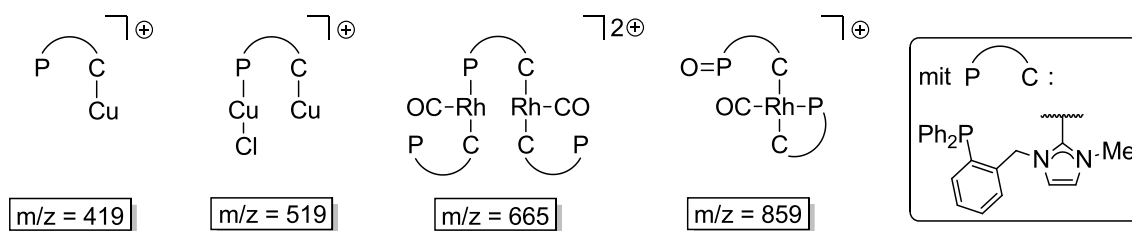


Abb. 3.78: Schematische Darstellung von vier Nebenprodukten der Reaktion des Rh(I)-Precursors mit **CuMeP**, welche über die Auswertung des ESI-Massenspektrum der Reaktionsmischung charakterisiert werden konnten.

Bereits bei der Untersuchung der temperaturabhängigen ^{31}P -NMR-Spektren von **Cu^tBu** und **CuMes** hatte sich gezeigt, dass der sterische Anspruch des Substitutionsmusters am Imidazolzyklus durchaus einen entscheidenden Einfluss auf die Koordination mehrerer Metalle ausüben kann (vgl. Abbildung 3.71, 3.72). Bei der Nutzung von **^tBuP** als Ligand für Rhodium(I) sollte es im Hinblick auf diese Erkenntnisse also nicht zur Bildung eines Bischelatkomplexes wie **Rh(CP)₂Cl** kommen, wodurch möglicherweise die Darstellung einer RhCu₂-Verbindung gelingen könnte. Diese Annahme wurde durch die Umsetzung von **Rh^tBu₂** mit $[\text{Cu}_5(\text{Mes})_5]$ überprüft (Abb. 3.79). Dafür wurde ein Äquivalent des Rhodiumkomplexes in THF suspendiert und über den Zeitraum einer Stunde bei Raumtemperatur die doppelte Menge Mesitylkupfer zugegeben. Bereits nach kurzer Zeit begann die anfangs gelbe Suspension aufzuklären und ging schließlich in eine gelbe Lösung über.

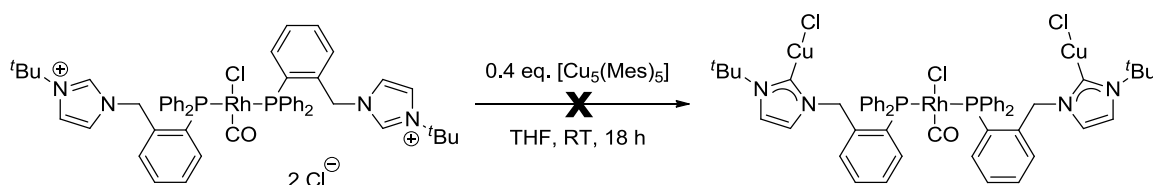
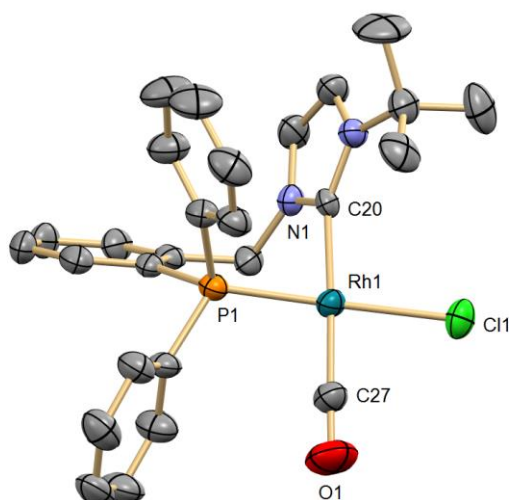


Abb. 3.79: Versuchte Synthese eines trinuklearen RhCu₂-Komplexes ausgehend von **Rh^tBu₂** und Mesitylkupfer.

Nach 18 h Reaktionsdauer wurde das Lösungsmittel entfernt, der verbleibende gelbe Feststoff mit wenig DCM aufgenommen und für eine Etherdiffusion präpariert. Bei dieser Kristallisation entstanden neben farblosen Kristallen auch gelbe Blöcke, die per Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten. Diese lagen in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ vor (Abb. 3.80), wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 14 zusammengefasst. Die Analyse der Kristallstruktur zeigte, dass auch bei der Nutzung von **^tBuP** das entsprechende Transmetallierungsprodukt gebildet wird, jedoch lediglich mit einem chelatisierend gebundenen Liganden. Offensichtlich führt die Vergrößerung des sterischen Aufwandes des PC-Systems im Vergleich zu **MeP** dazu, dass ein Ligand dekomplexiert und in Gegenwart von Cu(I) als **Cu^tBu** abgespalten wird.

Abb. 3.80: Festkörperstruktur von **Rh'Bu**.Tab. 14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **Rh'Bu**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
Rh1-Cl1	2.4229(11)	Cl1-Rh1-P1	177.03(4)
Rh1-P1	2.2220(11)	Cl1-Rh1-C20	93.39(11)
Rh1-C20	2.091(4)	P1-Rh1-C27	93.10(17)
Rh1-C27	1.830(5)	N1-C20-N2	103.5(4)
C20-N1	1.353(6)	Torsionswinkel	Größe / °
C27-O1	1.156(7)	P1-Rh1-C20-N1	71.26

Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Daten der bei der Kristallisation des Reaktionsgemisches parallel entstandenen farblosen Kristalle untermauern diese Vermutung. Wie auch schon bei den bereits untersuchten Rhodiumkomplexen wird bei **Rh'Bu**, welches eine d^8 -Elektronenkonfiguration aufweist, eine verzerrt quadratisch-planare Geometrie beobachtet. Die Aufweitung des Rh1-C20-Bindungsabstandes um 2.7 % – verglichen mit den entsprechenden Abständen des strukturell ähnlich aufgebauten **RhMeP₂**-Derivats – deutet darauf hin, dass die CO-Funktion einen stärkeren *trans*-Einfluss als die hier betrachtete NHC-Einheit besitzt. Auch ist die Länge des Rh1-C27-Abstandes mit 1.830(5) Å um mehr als 12 % geringer als die der Rh-Carben-Bindung.

Entgegen der Startannahme, die darauf beruhte, mit Hilfe der stärker ausgeprägten, stabileren Cu-C-Bindung die Transmetallierung der Liganden auf die jeweilig genutzten Metallvorstufen zu verhindern, kann nach den vorhergehend beschriebenen Experimenten konstatiert werden,

dass bei dieser Art von Reaktion genau das Gegenteil eintritt. Die Reaktionsführung scheint dabei jedenfalls keinen Einfluss auf das Ergebnis zu haben. Einige Berichte in den letzten Jahren beschreiben den von mir beobachteten Effekt besonders bei der Umsetzung mit späten Übergangsmetallen wie Rh(I),^[273] Ir(I),^[274] Ni(II),^[275] Pd(II)^[276] oder Au(I).^[277] NHC-Komplexe mit dem 3d-Metall Cr(III) sind nach dieser Methode ebenfalls zugänglich.^[278]

Ein Gutes hat die Entdeckung der Reaktivität der Kupfer(I)-NHC-Verbindungen natürlich auch: Vormals unter Verwendung von **^tBuP** oder **MesP**, welche als Ligandsystem nur schlecht mit Ag₂O reagieren, schlecht darstellbare Komplexe können mit diesem Reaktionsprotokoll deutlich einfacher und vor allem reproduzierbar auf beliebige Metallprecursoren übertragen werden.

3.2.8 Ni(II)-Carben-Komplexe

Die Vorgehensweise zur Darstellung multinuklearer Komplexe bestand bis dato in einer sukzessiven Koordination später Übergangsmetalle an die unterschiedlichen Donorfunktionalitäten des Ligandgerüsts. Hierbei konnte jedoch festgestellt werden, dass ebendiese Strategie durch die Tendenz der gemischten NHC-Phosphan-Verbindungen, chelatisierend an die entsprechenden Metallzentren zu binden, unterlaufen wird. Mit Hilfe der Verwendung von Nickelocen zur Synthese von Ni(II)-NHC-Phosphan-Komplexen sollte dieses Hindernis überwunden werden. Dabei wurde mit einkalkuliert, dass im ersten Schritt der Reaktion die Chelatbildung erneut stattfindet. Dafür sollte in einem darauffolgenden Reaktionsschritt die schwächer gebundene Phosphanfunktion durch ein basischeres Nucleophil freigesetzt werden, um dann in einem finalen Schritt ein weiteres Übergangsmetall zu koordinieren (Abb. 3.81). Veiros *et al.* konnten bereits demonstrieren, dass sich ein Halogenid-Ligand am Nickelzentrum durch ein internes Nucleophil verdrängen lässt.^[279,280] Grundsätzlich sollte das Phosphan auch durch Addition einer starken Neutralbase verdrängt werden können. Erst kürzlich wurde von Ritleng *et al.* ein derartig aufgebauter Ni(II)-Komplex unter Verwendung dieser Methode präpariert.^[281]

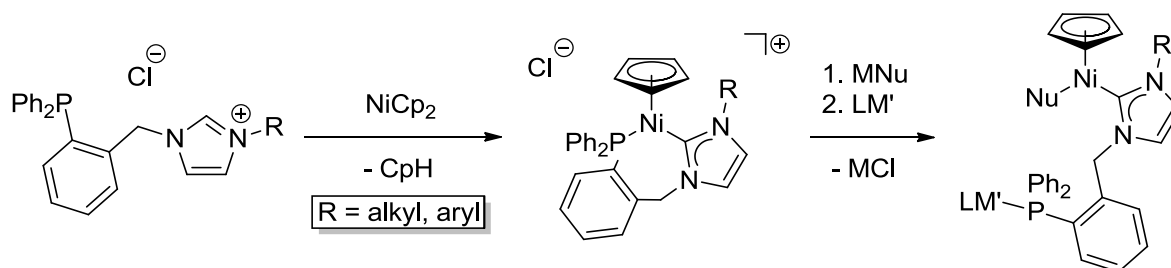


Abb. 3.81: Geplante Synthese von bimetallicen Komplexen ausgehend von unterschiedlichen, gemischten NHC-Phosphanliganden und Nickelocen.

Nickelocen besitzt als Komplex 20 Valenzelektronen. Wegen seiner chemischen Eigenschaften unterscheidet es sich dabei deutlich von Cobaltocen, das mit 19 Valenzelektronen standardmäßig als Ein-Elektronen-Reduktionsmittel zum Einsatz kommt. Stattdessen kann hier einer der Cyclopentadienid-Ringe unter Bildung eines Ni(II)-Halbsandwichkomplexes als Base abgespalten werden. Im Jahr 2000 wurde NiCp₂ erstmals als Metallvorstufe mit interner Base durch die Arbeitsgruppe von Jones zur Darstellung eines Ni(II)-NHC-Komplexes herangezogen.^[282] Seitdem wurden in einigen Publikationen die chemischen^[283,284] und katalytischen Eigenschaften^[285–288] dieser Verbindungen weitergehend untersucht.

Zur Darstellung der kationischen Nickel-Halbsandwichkomplexe wurden drei verschiedene Liganden mit unterschiedlich hohem sterischem Anspruch – genauer gesagt **MeP**, **^tBuP** und **MesP** – eingesetzt. Die PC-Systeme wurden in siedendem THF über einen Zeitraum von 48 h mit Nickelocen umgesetzt (Abb. 3.82). Hierbei bildete sich der korrespondierende Komplex jeweils als grüner Feststoff, der aus dem Reaktionsmedium ausfiel und somit nach Beendigung der Reaktion per Filtration abgetrennt und durch Waschen mit Diethylether in guter Qualität und mit zufriedenstellender Ausbeute erhalten werden konnte. Die Kristallisation der Chlorid-Salze führte zu feinen, verwachsenen Nadeln, die aufgrund ihrer makroskopischen Struktur aber mittels Röntgenstrukturanalyse nicht vermessen werden konnten. Deswegen wurde das Anion in einem zweiten Reaktionsschritt durch eine Salzmetathese gegen Hexafluorophosphat ausgetauscht. Die Umsetzung von **MePBF₄** mit NiCp₂, welche den Austausch des Anions überflüssig machen würde, lieferte unter den gewählten Reaktionsbedingungen das korrespondierende Tetrafluoroborat-Salz jedoch nicht. Anscheinend spielt das nucleophilere Chlorid-Gegenion eine wichtige Rolle bei der Abspaltung des Cp-Liganden, indem es die intermediäre Nickel-Spezies (d¹⁴) stabilisiert.

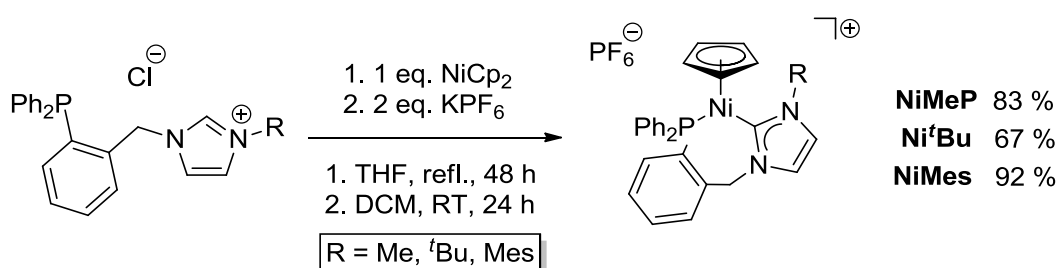


Abb. 3.82: Synthese von verschiedenen Nickel(II)-NHC-Verbindungen durch Reaktion von **MeP**, **^tBuP** bzw. **MesP** mit Nickelocen sowie anschließende Salzmetathese mit KPF₆.

Die Bildung der Ni(II)-Komplexe konnte jeweils über NMR-Analytik nachverfolgt werden. Hier wird stellvertretend für die drei Nickelverbindungen das ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrum von **Ni^tBuP** betrachtet (Abb. 3.83). Die Koordination der Phosphanfunktion führt zu einer Tieffeldverschiebung des Signals um $\Delta\delta = 35.63$ ppm. Zudem ist aufgrund des Hexafluorophosphatanions ein Septett bei der chemischen Verschiebung von $\delta = -144.43$ ppm mit

$^1J_{PF} = 710.5$ Hz zu beobachten. Ebendiese P-F-Kopplung taucht auch im ^{19}F -NMR-Spektrum des Derivats wieder auf. Die Signale der anderen Ni(II)-Komplexe im ^{31}P -NMR-Spektrum sind mit $\delta = 23.34$ ppm (**NiMes**) sowie $\delta = 25.86$ ppm (**NiMeP**) leicht zu tieferem Feld verschoben, was Rückschlüsse auf die elektronische Situation des direkt benachbarten Imidazolium-systems zulässt. Offensichtlich ist der Ligand **BuP** bedingt durch den stärkeren $+I$ -Effekt der *tert*-Butylgruppe elektronenreicher als die strukturell vergleichbar aufgebauten Counterparts **MeP** und **MesP**, wodurch es auch zu einer Rückkopplung im Phosphor-NMR-Spektrum kommt. Auch bei diesen Komplexen wird das charakteristische Septett des PF_6^- -Anions aufgefunden (**NiMeP**: $\delta = -144.25$ ppm, $^1J_{PF} = 712.5$ Hz, **NiMes**: $\delta = -144.17$ ppm, $^1J_{PF} = 712.8$ Hz). Das Verschwinden des Peaks, welcher im 1H -NMR-Spektrum vormals dem Carben-Proton zugeordnet werden konnte, offenbart die Komplexierung der NHC-Funktion an das Übergangsmetall. Ein weiteres Indiz ist die diastereotope Aufspaltung der Methylenprotonen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.16$ ppm und $\delta = 7.68$ ppm ($^2J_{HH} = 14.8$ Hz) – das zweite Dublett wird dabei durch das Signal des Protons an C4 überlagert. Dieses Aufspaltungsmuster ist Resultat der Chelatbildung des Liganden – ähnliche Beobachtungen konnten ja bereits bei den Rh(I)- sowie Pd(II)-Komplexen gemacht werden. Zudem wird bei $\delta = 5.37$ ppm ein Singulett für das verbleibende Cp-Fragment registriert.

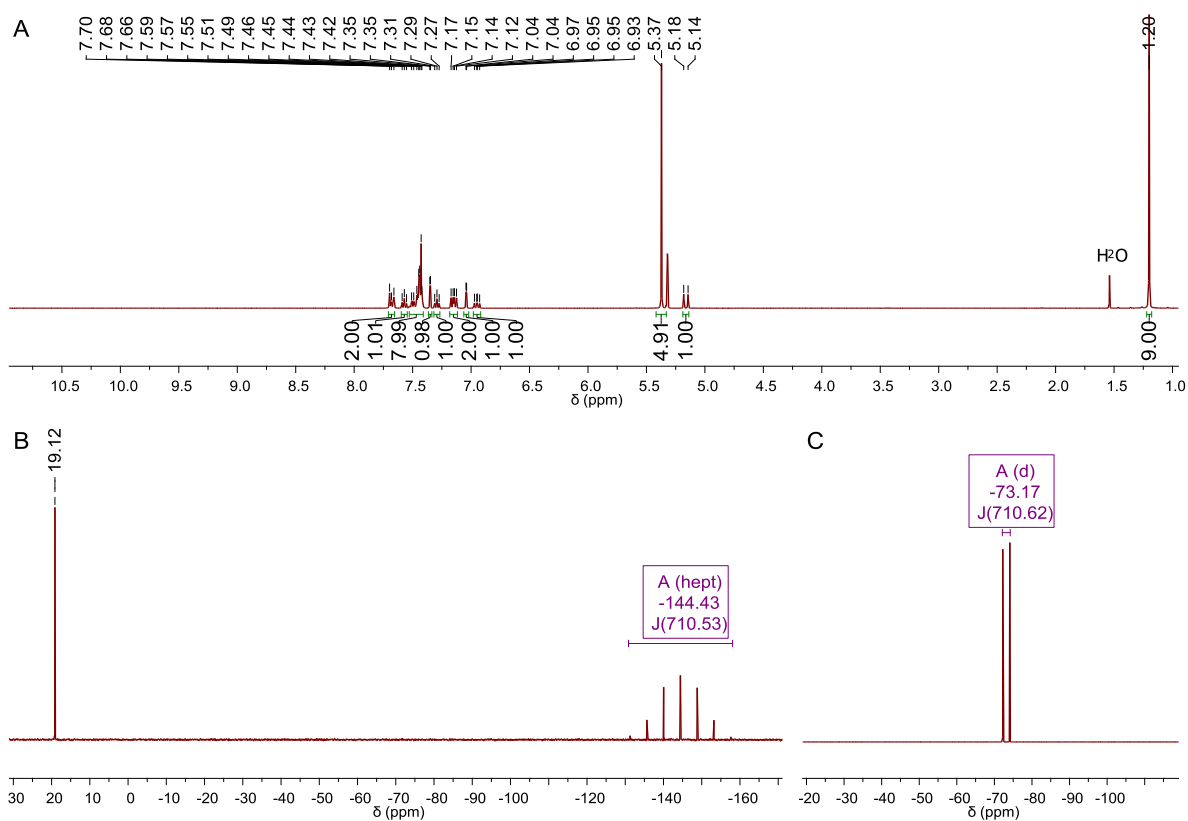


Abb. 3.83: Ausschnitt des 1H - (A), ^{31}P - (B) und ^{19}F -NMR-Spektrums(C) von **Ni^{II}Bu** (Messung in CD_2Cl_2).

Das Proton-Spektrum von **NiMes** weist bei der Messung in deuteriertem DCM verbreiterte Signale auf, was darauf hindeutet, dass bei Raumtemperatur ein dynamisches Verhalten der Verbindung vorliegt. Die Signale für die Protonen der Methylgruppen der Mesitylfunktion sind klar in drei Singulets separiert. Dies lässt den Schluss zu, dass die Rotation des Aromaten unter Standardbedingungen gehindert ist.

Der Austausch des Chloridions durch das bedeutend größere PF_6^- -Anion trug bei der Kristallisation sämtlicher Ni(II)-Derivate Früchte. Die jeweiligen Komplexe konnten durch langsame Diffusion von Diethylether in gesättigte DCM-Lösungen der drei Verbindungen erhalten werden. In Abbildung 3.84 sind jeweils die Kationen der Salze dargestellt, eine Übersicht relevanter Bindungslängen und -winkel sowie der Eigenschaften des Kristallsystems der Elementarzellen findet sich in Tabelle 15. **Ni'Bu** kristallisierte in Gestalt grüner Blöcke, **NiMes** als grüne Nadeln. Lediglich **NiMeP** fiel, was die makroskopische Gestalt der Einkristalle anging, etwas aus der Reihe, indem es in Form violetter Prismen vorlag. Teilweise besetzte oder fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle wurden durch den SQUEEZE-Prozess^[289] in Platon für die finale Verfeinerung der Struktur von **NiMes** entfernt. Eine partielle Fehlordnung des PF_6^- -Gegenions konnte bei **Ni'Bu** beobachtet werden.

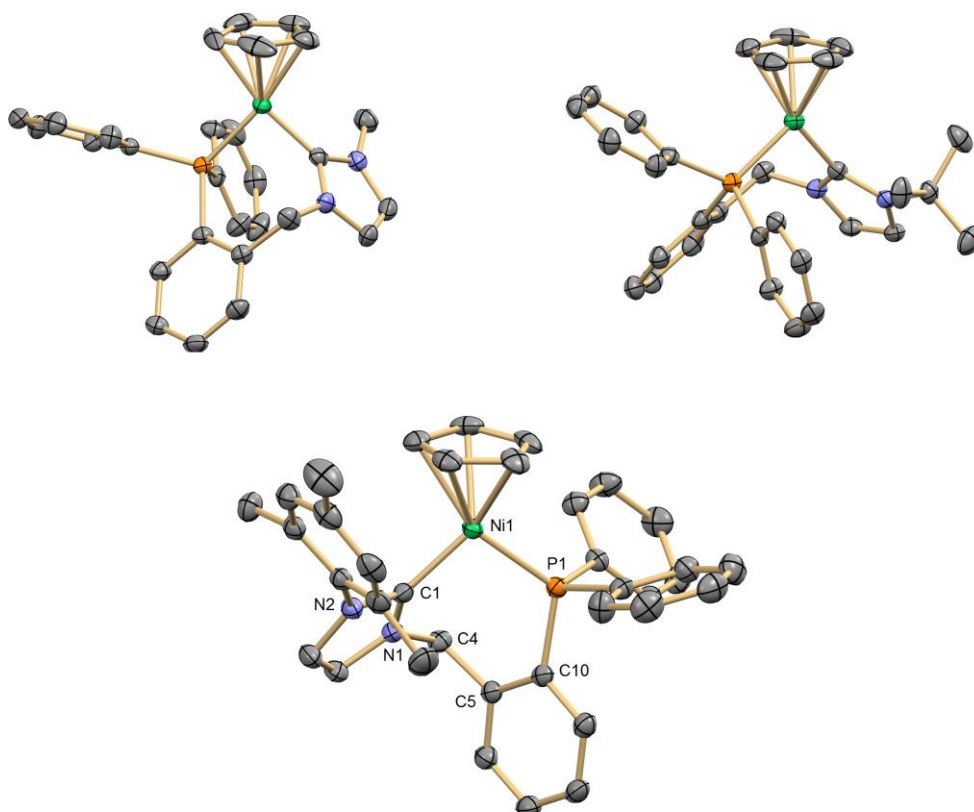


Abb. 3.84: Festkörperstrukturen der Kationen von **NiMeP** (oben links), **Ni'Bu** (oben rechts) sowie **NiMes** (unten), die Benennung spezifischer Atome bei der Struktur von **NiMes** wurde auch für die Derivate **NiMeP** und **Ni'Bu** übernommen.

Tab. 15: Übersicht ausgewählter Daten der Ni(II)-Komplexe.

	NiMeP	Ni^tBu	NiMes
Kristallsystem	Monoklin, P2 ₁ /n Z = 4	Monoklin, P2 ₁ /c Z = 4	Monoklin, C2/c Z = 8
Bindung	Länge / Å		
Ni1-C1	1.876(2)	1.910(2)	1.903(2)
Ni1-P1	2.1386(6)	2.1557(6)	2.1606(6)
N1-C1	1.352(3)	1.363(3)	1.355(3)
P1-C10	1.837(2)	1.836(2)	1.837(2)
Ni1-Cp ^{Zentr.}	1.743	1.757	1.759
Winkel	Größe / °		
C1-Ni1-P1	89.12(6)	92.18(6)	99.60(6)
N1-C1-N2	104.43(17)	103.84(17)	104.07(18)
N1-C4-C5	111.41(17)	111.38(17)	108.61(17)

Die Bindungslängen vom Zentralmetall zum Carben bewegen sich in einem Bereich von 1.876(2) – 1.910(2) Å, die zum Phosphan liegen zwischen 2.1386(6) – 2.1606(6) Å. Die Auswertung der Trends bezüglich der Ni1-C1- bzw. Ni1-P1-Bindungslängen sowie verschiedener Bindungswinkel bei den entsprechenden Komplexen führt zu der Schlussfolgerung, dass ebendiese vorrangig durch sterische Effekte dominiert werden. Die Vergrößerung des sterischen Aufwandes der korrespondierenden Liganden von **MeP** < **tBuP** < **MesP** führt zu einer Vergrößerung der Bindungslängen der Donoren zum Ni(II)-Atom, die mehr oder weniger allgemein für alle betrachteten Abstände und Bindungswinkel der Komplexe gilt. Offensichtlich übt also der mesitylsubstituierte Imidazoliumligand in Wechselwirkung mit dem Cp-Fragment den höchsten sterischen Druck auf die Struktur der Nickelverbindung aus. So kann auch eine Erhöhung des Zentroidabstandes Ni1-Cp^{Zentr.} im Rahmen dieser Reihung konstatiert werden. Tatsächlich wird beim Blick auf die Kristallstruktur von **NiMes** deutlich, warum die Rotation der aromatischen Funktion gehindert ist: Der Cp-Ligand unterbindet die vollständige Umdrehung dieser Gruppe schlechthin, was dann auch bei Raumtemperatur zu drei klar separierten Signalen für die entsprechenden Methylfunktionen im ¹H-NMR-Spektrum sorgt. Der bereits beschriebene Einfluss des sterischen Anspruchs der Liganden wird eindrucksvoll am C1-Ni1-P1-Bindungswinkel deutlich. Dieser spreizt sich von

89.12(6)° bei **NiMeP** bis zu 99.60(6)° bei **NiMes** auf, was einer Zunahme von ca. 12 % entspricht.

Im Rahmen einer sich diesem Themengebiet anschließenden Diplomarbeit von Marcel Nagel im AK Thiel konnte der nächste Reaktionsschritt, also die Umsetzung des Chlorid-Salzes von **NiMeP** mit einem Nucleophil – bei dieser Synthese war die Wahl auf das in organischen Solventien gut lösliche Tetrabutylammoniumcyanid gefallen – erfolgreich durchgeführt und die Phosphanfunktion des Liganden somit wie geplant freigesetzt werden (Abb. 3.85). Interessanterweise wandelt sich auch die Farbe der dabei entstehenden Ni(II)-Verbindung aufgrund der veränderten elektronischen Umgebung am Zentralmetall signifikant von grün (Startmaterial) nach rot um.

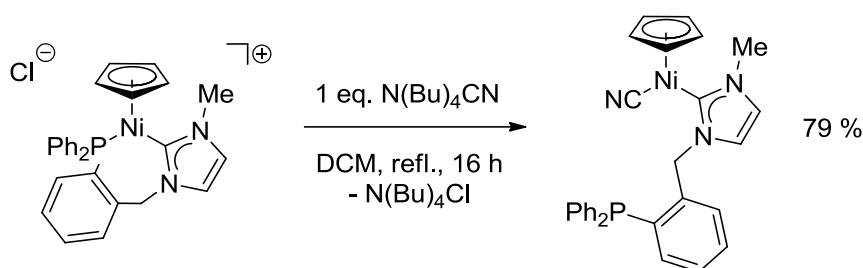


Abb. 3.85: Dekomplexierung der Phosphanfunktion von **NiMeP** durch Reaktion mit CN^- als Nucleophil.

Zudem gelang es neben einer vollständigen Charakterisierung der Verbindung diese auch in kristalliner Form für die Strukturaufklärung zu erhalten. Perspektivisch betrachtet sollte also der Umsetzung mit verschiedenen Metallvorstufen wie beispielsweise Gold(I)chlorid zur Koordination an das Phosphan und der Erzeugung der hieraus resultierenden bimetalischen Spezies nichts mehr im Wege stehen.

3.2.9 Resümee

Im Verlauf der Arbeiten zur Synthese multimetallischer Übergangsmetallkomplexe konnten in einem ersten Schritt diverse Phosphan Komplexe mit den Metallvorstufen von Pd(II), Rh(I) und Au(I) dargestellt werden. Die Umsetzung der Palladium- und Rhodium-Verbindungen mit Ag_2O führte jedoch wider Erwarten nicht zur Formation der entsprechenden heterotrimetallischen Spezies.

Stattdessen bildeten sich in einem Transmetallierungsschritt unter Abspaltung von Silber(I)chlorid die jeweiligen Chelatkomplexe (Abb. 3.86). Auch andere Komplexe von Rh(I) oder Pd(II) sind nach der Ag_2O -Methode mit diesem Ligandtyp darstellbar, was beispielhaft an

der Umsetzung von **BzP₂** mit dem Rhodium(I)dicarbonylchloriddimer unter Zuhilfenahme von Silber(I)oxid demonstriert werden konnte.

Ausgehend von der Annahme, die Cu-C-Bindung sei stärker ausgeprägt als die korrespondierende Ag-C-Bindung, wurde ein Syntheseprotokoll für Kupfer(I)-Komplexe unter Verwendung alkyl- bzw. aryl-substituierter gemischter NHC-Phosphanliganden entwickelt und in der Folge auf ihre Reaktivität gegenüber Au(I), Rh(I) sowie Ru(II) untersucht (Abb. 3.87).

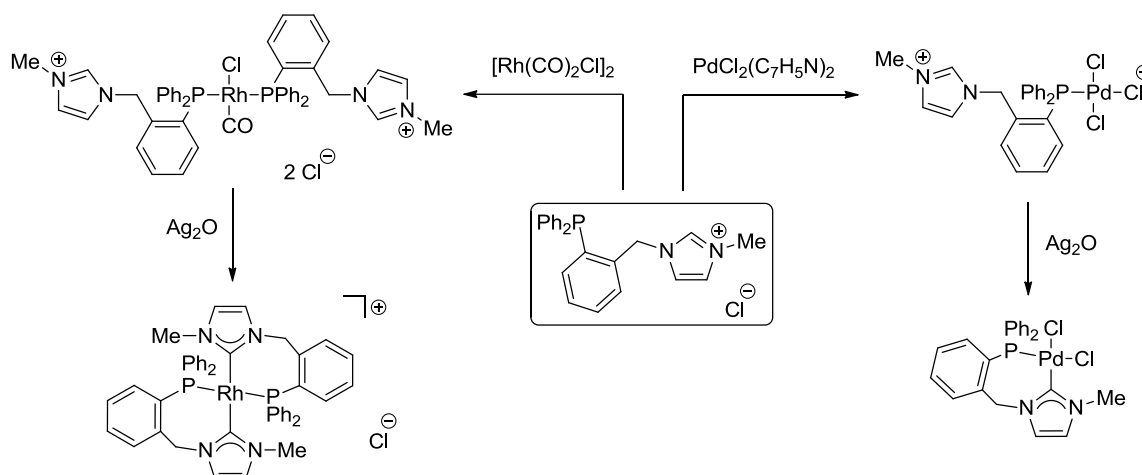


Abb. 3.86: Synthese der Chelatkomplexe von Pd(II) und Rh(I) ausgehend von den Phosphanverbindungen und Ag₂O.

Aber auch hier kam es zu einer Übertragung des *N*-heterocyclischen Carbens vom Kupferzentrum auf die Edelmetalle. In der Nachschau stellte sich sogar heraus, dass dieses Verfahren der Nutzung vergleichbarer Silbercarbenkomplexe sogar deutlich überlegen ist, da hier keine Einschränkungen bezüglich des Substitutionsmusters der Liganden zu verzeichnen waren. In Kapitel 3.4 wird dieses Verfahren bei der Synthese eines Rutheniumkomplexes noch eine relevante Rolle spielen.

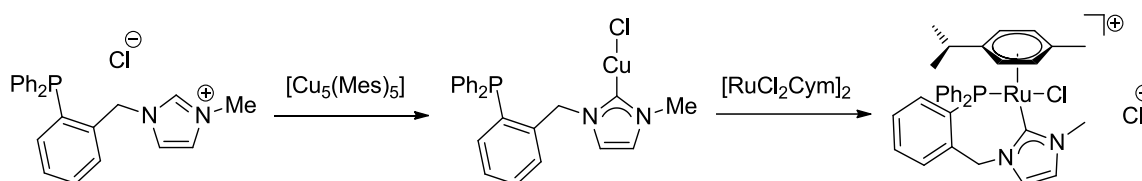


Abb. 3.87: Beispiel für die Transmetallierung des Liganden **MeP** von **CuMeP** auf ein Ru(II)-Fragment.

Einen Ausweg aus dem Dilemma der engen Nachbarschaft der Donorzentren, welche, obschon sie für die kooperative Wechselwirkung der Metallzentren untereinander benötigt wird, letztendlich zu einer Verbrückung des Ligandensystems an den jeweiligen Übergangsmetallen führt, stellte der Einsatz von Nickelocen als Precursor dar. Auch hier wurde zunächst der Chelatkomplex erhalten. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die Phosphanfunktion durch den Einsatz starker Nucleophile – hier kam Cyanid zum Einsatz – von Ni(II) verdrängt

und somit für die Koordination eines zweiten Metalls freigesetzt werden kann (Abb. 3.88). Für die Zukunft stellt diese Methode also eine valide Option zur Synthese heterobimetallischer Komplexe dar.

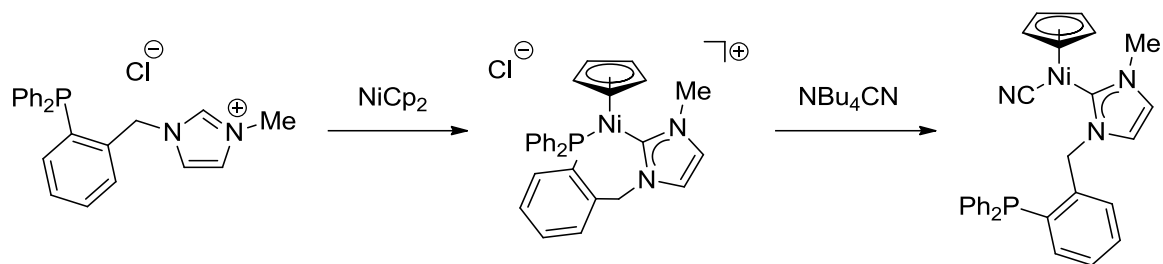


Abb. 3.88: Synthese eines Ni(II)-Halbsandwich-Komplexes und anschließende Verdrängung der Phosphanfunktion vom Zentralmetall durch das Nucleophil CN^- .

3.3 Synthese neuartiger Liganden mit zusätzlicher Bindungstasche

3.3.1 *N*-(Pyridin-2-yl)amidsubstitution

Die Herausforderung bei dem eben besprochenen Typus gemischter NHC-Phosphanliganden ist die unmittelbare Nachbarschaft der Donorzentren, die, obwohl im damit einhergehenden Siebenring eine thermodynamisch eher ungünstige Konformation bei der Koordination an Übergangsmetalle eingenommen wird, generell zu einer Verbrückung führt. Dieses Hindernis konnte nur durch ein elaboriertes Verfahren umgangen werden (vgl. Kapitel 3.2.8). Grundsätzlich wurde aber gezeigt, dass durch geeignete Wahl der Metallvorstufe und nachfolgend der Auxiliarliganden, welche zur Verdrängung der Phosphanfunktion am Metallzentrum eingesetzt werden, das Ligandsystem durchaus nicht auf die Komplexbildung von mehreren Münzmetallen wie beispielsweise Cu(I) oder Au(I) beschränkt ist. Dennoch limitiert das Syntheseprotokoll mit NiCp₂ die Anwendungsbreite der *N*-heterocyclischen Carbene deutlich.

Aufgrund dieser Erkenntnisse entstand die Idee, eine zusätzliche Bindungsstelle in das System zu integrieren. Dabei sollte das bis dato mit Alkyl- bzw. Arylgruppen substituierte Stickstoffatom des Imidazolzyklus mit erweiterten Funktionen versehen werden. Die Wahl fiel dabei auf einen pyridinylsubstituierten Amid-Rest, der schon bei diversen 3d- und 4d-Metallkomplexen Verwendung gefunden hat.^[290–296] Tatsächlich erweist sich dieses System im Hinblick auf die Optionen der Koordinationsgeometrie als überaus flexibel (Abb. 3.89).

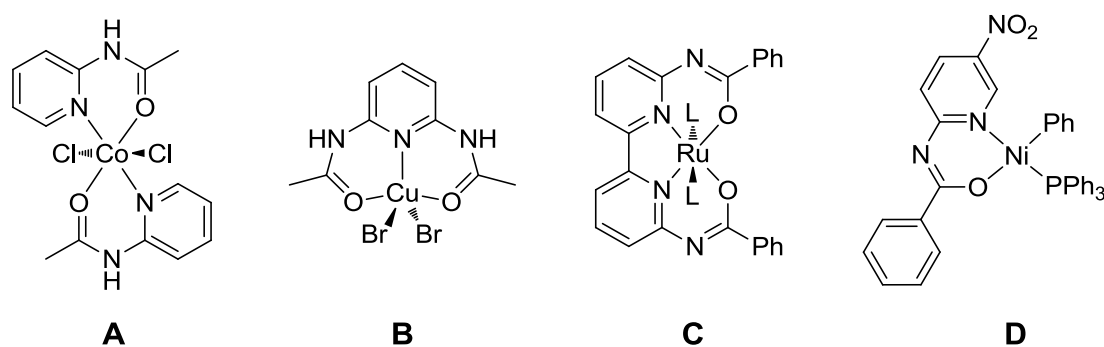


Abb. 3.89: *N*-(Pyridin-2-yl)amid-Komplexe: A: Yamasaki *et al.*, B: Osman *et al.*, C: Masuda *et al.*, D: Jin *et al.*, L: DMSO.^[293–296]

Wie schon im Verlauf von Kapitel 3.1 gezeigt werden konnte, scheint die Darstellung des entsprechenden substituierten Imidazolfragments bei anschließender Umsetzung mit **P-oCl** eine vielversprechende Methode zu sein, um Zugang zu diesem Liganden zu erhalten (Abb. 3.90). Das Amid soll dabei durch eine Ethylenbrücke mit dem Imidazolzyklus verknüpft werden.

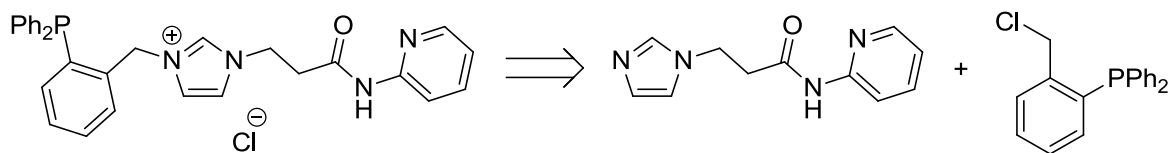


Abb. 3.90: Retrosynthese des amidfunktionalisierten, gemischten NHC-Phosphanliganden.

Die Herstellung des Imidazolbausteins gestaltete sich wider Erwarten erstaunlich einfach. Dafür fand eine Methode der Arbeitsgruppe von Tolmachev aus dem Jahr 2008 Anwendung.^[297] Hierbei wird in einer Eintopfsynthese das Phosgen-Analogon Carbonyldiimidazol (CDI) mit Acrylsäure zur Reaktion gebracht. Nach der Addition eines primären oder sekundärenamins zum Reaktionsgemisch können die entsprechenden β -Imidazolypropionamide in guter Ausbeute erhalten werden. Die Autoren schlagen hierfür einen Reaktionsmechanismus vor, bei dem im ersten Schritt die Carbonsäure durch Bildung eines gemischten Anhydrids aktiviert wird und durch Eliminierung von CO_2 in das korrespondierende Acylimidazol übergeht. Danach erfolgt in einer Hydroaminierung die Addition des freigesetzten Imidazols an die acrylische Doppelbindung. Die auf diese Weise aktivierte Carbonsäure kann abschließend unter Freisetzung von Imidazol durch den nucleophilen Angriff eines Amins in die Amidverbindung überführt werden (Abb. 3.91).

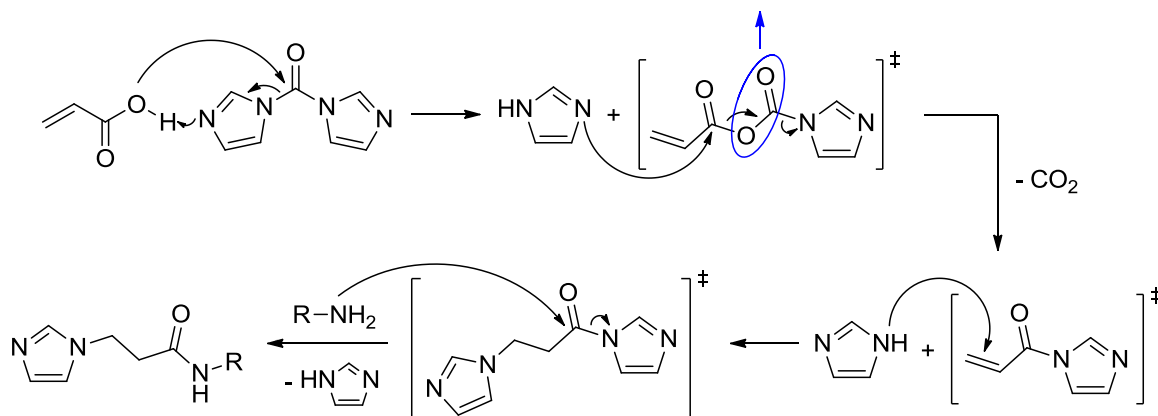


Abb. 3.91: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus zur Darstellung von β -Imidazolypropionamiden nach Tolmachev *et al.*^[297]

Unter Verwendung dieses Syntheseprotokolls war es möglich, sowohl ein pyridinyl- (**Pyr**) als auch ein phenanthrolinsubstituiertes (**Phen**) Amidderivat mit zufriedenstellender Ausbeute von 70 % bzw. 73 % als gelben respektive beigen Feststoff zu erhalten (Abb. 3.92). Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung unterschied sich hierbei deutlich. Während **Pyr** mit Hilfe einer wässrigen Extraktion gewonnen werden konnte, bildete sich bei der Umsetzung zu **Phen** das Produkt als Niederschlag, welcher nach Beendigung der Umsetzung aus der abgekühlten organischen Phase per Filtration abgetrennt und mit THF gewaschen wurde. Es steht zu vermuten, dass die starre aromatische Struktur des Phenanthrolinderivats stark ausgeprägte

π - π -Wechselwirkungen ermöglicht, welche die Löslichkeit der Verbindung in polaren Solventien deutlich verringern.

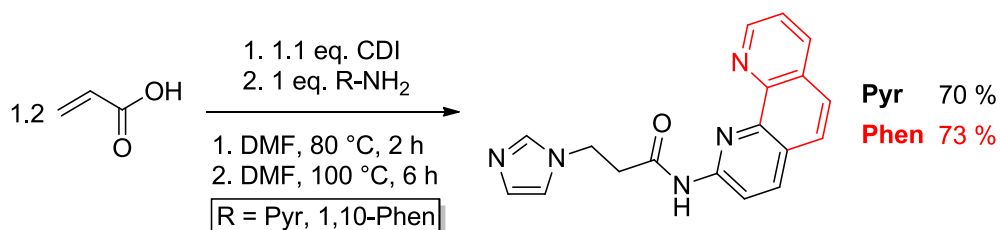


Abb. 3.92: Synthese der substituierten Imidazolderivate **Pyr** sowie **Phen** ausgehend von Acrylsäure, CDI und den jeweiligen Aminen.

Durch Abdampfen einer DCM-Lösung von **Pyr** konnten Einkristalle des substituierten Imidazols erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert hierbei in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n mit Z = 4 in Form farbloser Blöcke (Abb. 3.93), wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

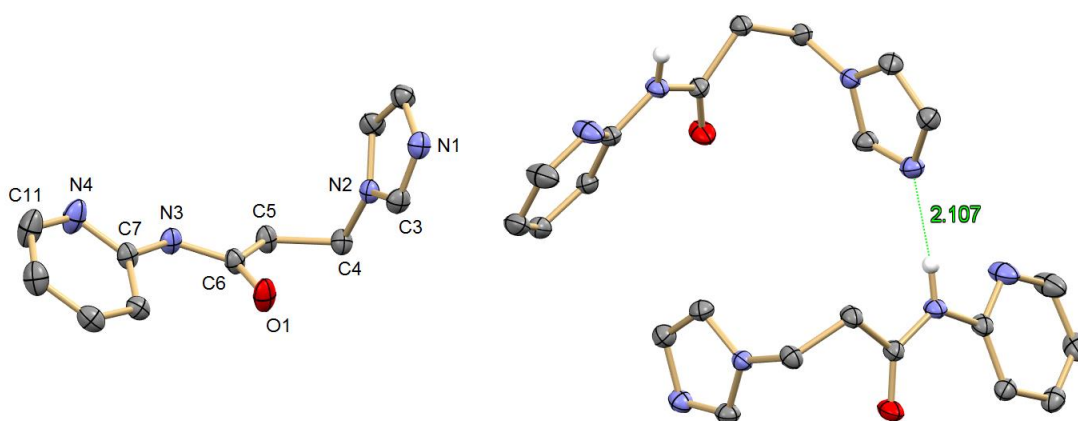


Abb. 3.93: Festkörperstruktur von **Pyr**.

Tab. 16: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **Pyr**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
C6-O1	1.2246(13)	N1-C3-N2	112.69(10)
C6-N3	1.3620(13)	N2-C4-C5	112.05(9)
N3-C7	1.4037(13)	O1-C6-N3	124.33(10)
N1-C3	1.3155(15)	O1-C6-C5	122.12(9)
N4-C7	1.3353(14)	C7-N4-C11	117.12(11)

Erwartungsgemäß ist in der Festkörperstruktur der Verbindung eine vergleichsweise kurze und damit starke Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Proton der Amidgruppe und dem Stickstoffatom N1 des benachbarten Imidazolzyklus mit einer Länge von 2.107 Å zu beobachten. Eine Besonderheit der Amidfunktion fällt beim Vergleich der N3-C6- (1.3620(13) Å) zur N3-C7-Bindungslänge (1.4037(13) Å) auf. Durch die partiell zwitterionische Struktur weist die N3-C6-Bindung teilweise Doppelbindungscharakter auf, was zu einer Verkürzung des Abstandes im Vergleich zur N3-C7-Bindung führt.

Für die Quaternisierung von **Pyr** kam die Methodik, welche bereits in Kapitel 3.1.4 eingehend vorgestellt worden ist, zum Einsatz. Das Imidazolderivat wurde hierbei in DMF vorgelegt und mit **P-oCl** bei 80 °C für 18 h zur Reaktion gebracht (Abb. 3.94). Für die Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel entfernt und der dabei zurückbleibende gelbe Feststoff mit Hilfe von Säulenchromatographie aufgereinigt. Besonders anspruchsvoll gestaltete sich dabei die Trennung von nicht umgesetztem **Pyr** vom Imidazoliumsalz, bedingt durch die ähnliche Polarität der Substanzen im Eluent DCM/Methanol, der für diese Aufarbeitung jedoch alternativlos war. Nichtsdestotrotz konnte **AmP** als stark hygroskopischer, farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 54 % erhalten werden.

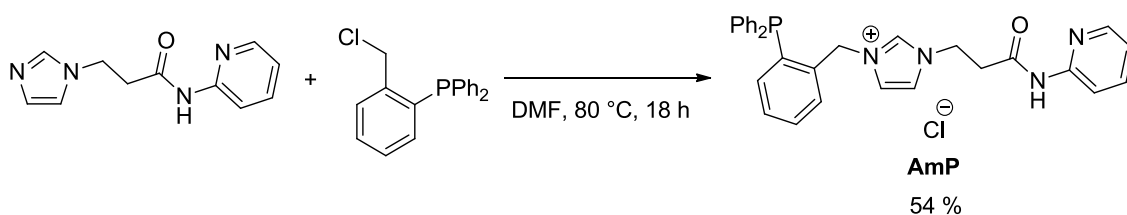


Abb. 3.94: Synthese der pyridinylsubstituierten Amido-Imidazoliumverbindung **AmP**.

Die erfolgreich durchgeführte Synthese konnte auch anhand der der ^1H - sowie ^{31}P -NMR-Spektren von **AmP** nachgewiesen werden (Abb. 3.95). Das Carbenproton ist bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 9.90$ ppm als Singulett zu beobachten. Noch weiter tieffeldverschoben bei $\delta = 10.53$ ppm liegt in CDCl_3 lediglich noch das Amidproton vor. Eine präzise Zuordnung der Signale konnte mittels 2D-NMR-Spektroskopie – genauer gesagt durch ein H,H-COSY-Experiment – erreicht werden. Das Carbenproton verursachte bedingt durch die $^4J_{\text{HH}}$ -Kopplung in das aromatische Rückgrat des Imidazolzyklus hinein zwei schwach ausgeprägte Crosspeaks, welche ebendiesen Protonen in C3-, C4-Position ($\delta = 6.94$, 7.43 ppm) zugeordnet werden konnten. Das Verfahren war auch für die Bestimmung der Signalposition der vier Pyridinprotonen hilfreich. Diese sind bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 6.89$, 7.53, 7.88 und 8.16 ppm zu verorten. Die Protonen der Methyleninheit erscheinen als Singulett bei $\delta = 5.65$ ppm, die des Ethylenspacers als Triplets bei $\delta = 3.32$ und 4.45 ppm, mit einer vicinalen Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz. Im

protonbreitbandentkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum der Substanz taucht ein Signal bei $\delta = -17.45$ ppm als Singulett auf.

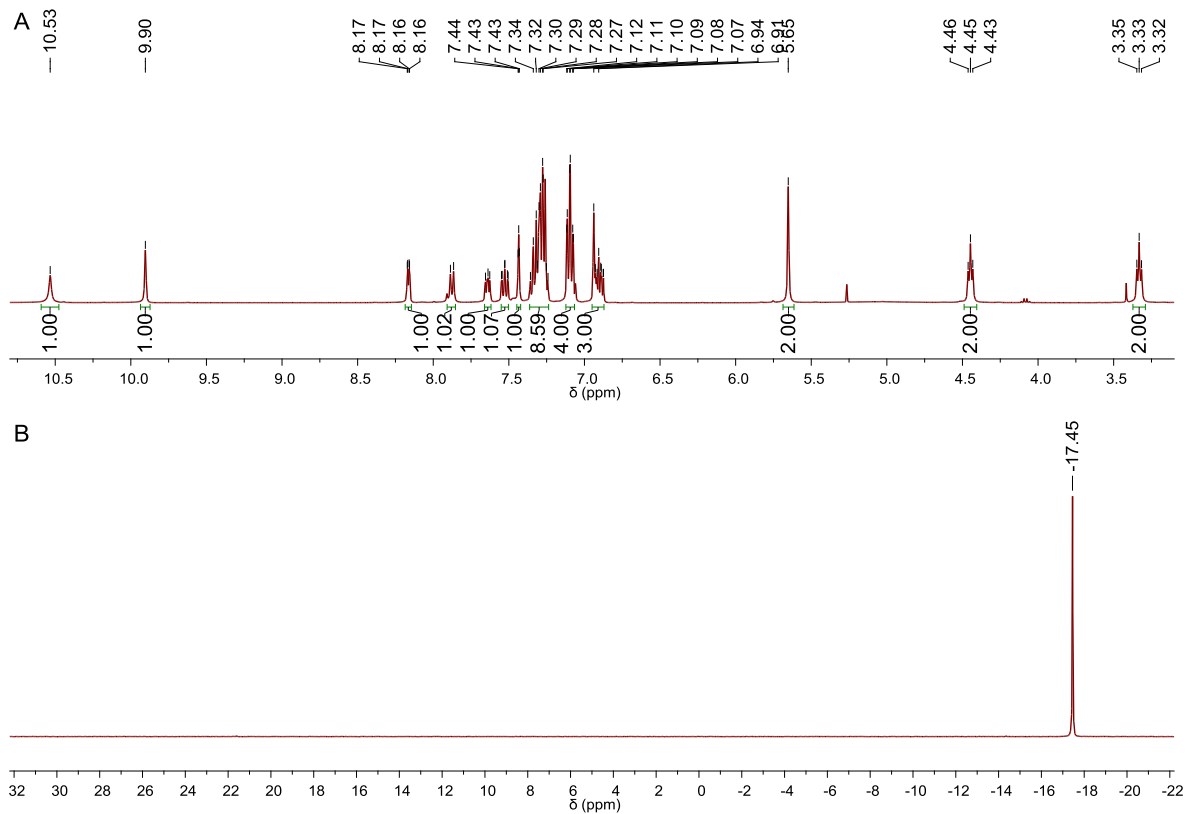


Abb. 3.95: Ausschnitt des ^1H - (A) und ^{31}P -NMR-Spektrums (B) von **AmP** (Messung in CDCl_3).

AmP konnte zur Strukturanalyse per Diffusion von Diethylether in eine gesättigte DCM-Lösung der Verbindung in kristalliner Form erhalten werden. Das Imidazoliumsalz kristallisiert dabei in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ in Form hellgelber Platten (Abb. 3.96), wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 17 zusammengefasst.

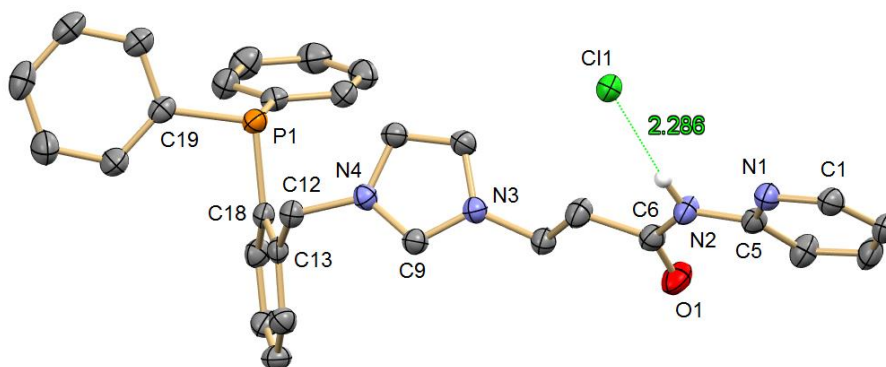


Abb. 3.96: Festkörperstruktur von **AmP**.

Tab. 17: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **AmP**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
N4-C9	1.333(2)	N3-C9-N4	108.74(15)
P1-C18	1.8477(18)	C18-P1-C19	102.65(8)
C6-O1	1.217(2)	N4-C12-C13	110.04(13)
C6-N2	1.361(2)	O1-C6-N2	124.85(17)
C5-N1	1.331(2)	N1-C5-N2	113.18(16)

Wie auch schon bei **Pyr** liegt in der Festkörperstruktur eine starke Wasserstoffbrückenbindung des Amidprotons mit einer Länge von 2.286 Å vor. Der Donor ist in diesem Fall jedoch das Chloridanion. Auch das Carbenproton des benachbarten Moleküls tritt in Wechselwirkung mit dem Chloridgegenion. Diese ist mit einer Länge von 2.655 Å jedoch bedeutend länger und schwächer ausgeprägt, was durch eine geringere Polarisierung der C-H-Bindung erklärbar ist. Durch die Delokalisierung der positiven Ladung im Imidazoliumzyklus über das N-C-N-Gerüst vergrößert sich der N4-C9-Bindungsabstand im Vergleich zu dem des Imidazolderivates **Pyr** leicht von 1.3155(15) Å (**Pyr**) auf 1.333(2) Å. Der N-C-N-Bindungswinkel verringert sich von 112.69(10)° (**Pyr**) auf 108.74° mit etwa 4 % schon etwas deutlicher.

Neben **Pyr** wurde auch das zweite, phenanthrolinsubstituierte Imidazol **Phen** mit **P-oCl** unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen umgesetzt. Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung konnte die korrespondierende NHC-Verbindung jedoch nicht sauber isoliert werden. Versuche der Aufarbeitung scheiterten ebenso. Ein Problem der Reaktion ist wohl die Konkurrenz der nucleophilen Zentren in der Molekülstruktur, die zu einem breiten Produktspektrum an vergleichbar polaren Substanzen führt. Deswegen kam die Idee auf, das Phenanthrolin-Fragment durch Addition eines eher harten Metalls abzusättigen und damit zu für die Umsetzung desaktivieren. Dafür wurden Zn(II)-Verbindungen getestet. Ein Vergleich der ³¹P-Spektren der jeweiligen Produkte zeigte aber, dass diese Strategie vollkommen unwirksam, man könnte sogar sagen kontraproduktiv ist. Tatsächlich nahm sowohl die Zahl der Nebenprodukte als auch die Oxidation der Phosphanfunktion durch den Einsatz von ZnCl₂ bzw. Zn(OTf)₂ stark zu (Abb. 3.97). Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde die Zugabe von derart beschaffenen Agenzien nicht mehr in Betracht gezogen und stattdessen die Reaktionsbedingungen zugunsten einer niedrigeren Temperatur – hier fand eine Absenkung um 20 °C statt – und einer Erhöhung der Reaktionsdauer auf 48 h verändert. Tatsächlich zeitigten diese Maßnahmen einen gewissen Erfolg. Dennoch entsprach die Qualität des Produktes nach wie vor nicht den für die Darstellung von Übergangsmetallkomplexen erforderlichen Ansprüchen.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsgemischs mit Hilfe von Säulenchromatographie waren die Verluste bei der Ausbeute des Zielproduktes (^{31}P -NMR: $\delta = -17.22$ ppm) zu hoch, als dass die Synthese von größeren Mengen dieses Liganden verantwortbar gewesen wäre.

Von weiteren Optimierungen der Synthese wurde hier Abstand genommen. Im Verlaufe des Kapitels 3.3.2 wird stattdessen die Darstellung eines alternativen phenanthrolinsubstituierten Derivats vorgestellt und genauer beleuchtet.

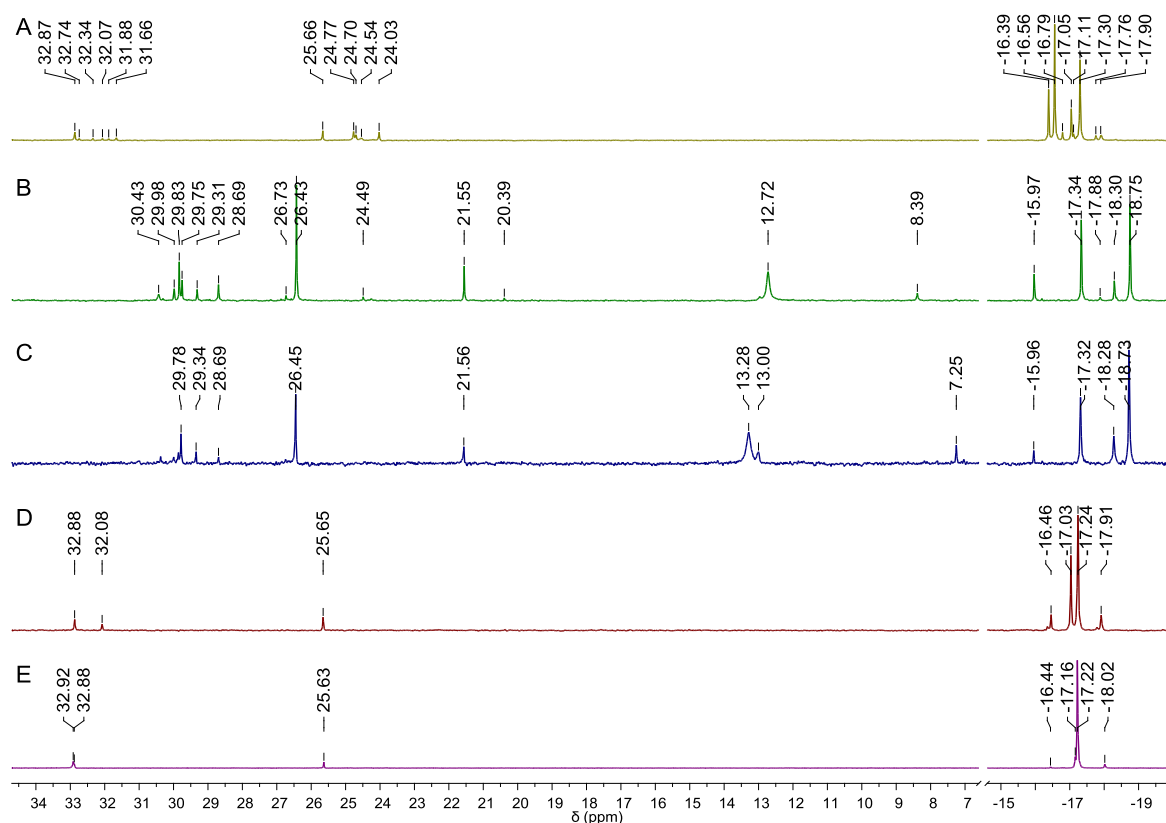


Abb. 3.97: Ausschnitt aus den ^{31}P -NMR-Spektren unterschiedlicher **Phen**-Ansätze (Messung in CDCl_3): A: 80 °C, 18 h, B: Additiv ZnCl_2 , C: $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, D: 60 °C, 18 h, E: 60 °C, 48 h, säulenchromatographisch aufgereinigt.

In Kooperation mit Dagmar Hackenberger aus der Arbeitsgruppe Gooßen im Fachbereich Organische Chemie der TU Kaiserslautern wurde der neu entwickelte Ligand **AmP** für die decarboxylierende Kreuzkupplung^[298,299] getestet. Bei diesem speziellen Typ der C-C-Kupplungsreaktion werden aromatische Carbonsäuren mit Hilfe eines $\text{Cu}(\text{I})$ -Katalysators decarboxyliert um hiernach auf eine $\text{Pd}(\text{II})$ -Zwischenstufe, welche bereits eine oxidative Addition des zweiten Kupplungspartners unterlaufen hat, übertragen zu werden. Nach der reduktiven Eliminierung des Biaryls ist der katalytische Zyklus dann geschlossen (Abb. 3.98).

Bimetallische Pd/Cu -Systeme weisen nach Angaben der Autoren bei dieser Art der Umsetzung eine weite Substratbreite sowie eine hohe Toleranz unterschiedlicher funktioneller

Gruppen der Reaktanden auf.^[300,301] Für eine Weile wurde angenommen, dass die Extrusion von CO₂ der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion sei. Tatsächlich konnte durch den Einsatz von Pd/Ag-Systemen die Reaktionstemperatur um 20 °C auf schlussendlich 130 °C gesenkt werden.^[302]

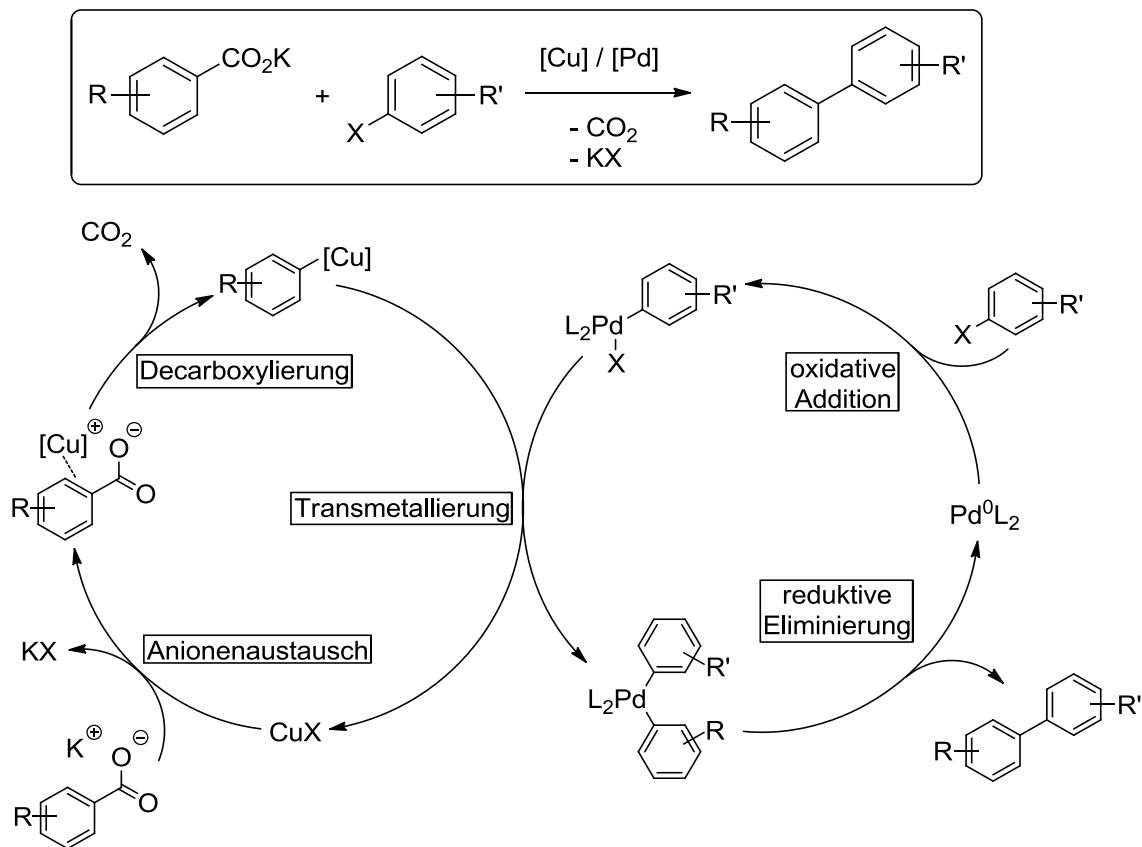


Abb. 3.98: Mechanismus der decarboxylierenden Kreuzkupplung nach Gooßen *et al.*^[213]

Die Adduktbildung während der Transmetallierung vom Kupfer- auf den Palladiumkomplex stellt jedoch ebenfalls eine größere Herausforderung dar, die durch den Einsatz von multidentaten Liganden erfolgreich begegnet werden kann, wie Arbeiten im Rahmen des 3MET-Projekts ergaben.^[213] Die **AmP**-Verbindung sollte also für eine weitere Optimierung der decarboxylierenden Kreuzkupplung unter Nutzung des Konzeptes der entropischen Kooperativität gut geeignet sein.

Um Problemen bei der Bildung des Pd(II)-Komplexes während der katalytischen Umsetzung frühzeitig zu begegnen, wurde die Entscheidung getroffen, den Palladiumkatalysator präformiert zur Reaktionsmischung hinzuzugeben. Dafür fand die bereits in Kapitel 3.2.5 beschriebene Ag₂O-Methodik Verwendung. **PdAm** ließ sich mit Hilfe dieses Verfahrens in zufriedenstellender Qualität mit einer Ausbeute von 87 % als gelber Feststoff erhalten (Abb. 3.99).

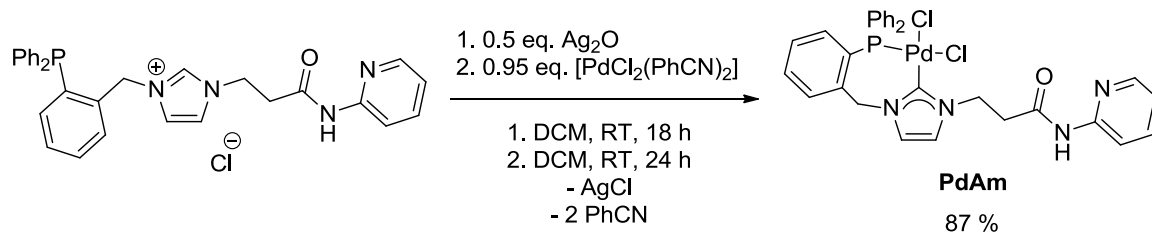


Abb. 3.99: Synthese von **PdAm** ausgehend von **AmP** nach dem Ag₂O-Verfahren.

In einem orientierenden Experiment wurden **PdAm** und Cu₂O unter standardisierten Reaktionsbedingungen als Katalysator für die Umsetzung der bereits vorab aktivierten Edukte Kalium-2-nitrobenzoat und 4-Chlorphenyltrifluormethansulfonat eingesetzt (Abb. 3.100). Diese Reaktion dient dabei als Modell, um die Eignung und Aktivität des eingesetzten Pd(II)-Komplexes unter vergleichsweise vorteilhaften Bedingungen einschätzen zu können. Zwei unterschiedliche Reaktionsprodukte wurden nach Beendigung der Umsetzung per GC-Analyse quantifiziert: das Biaryl als Zielverbindung sowie Nitrobenzol, welches durch den Prozess der Hydrodecarboxylierung entsteht und als Gradmesser für die Durchführbarkeit des Transmetallierungsschrittes über die beiden Katalysezyklen hinweg dient.

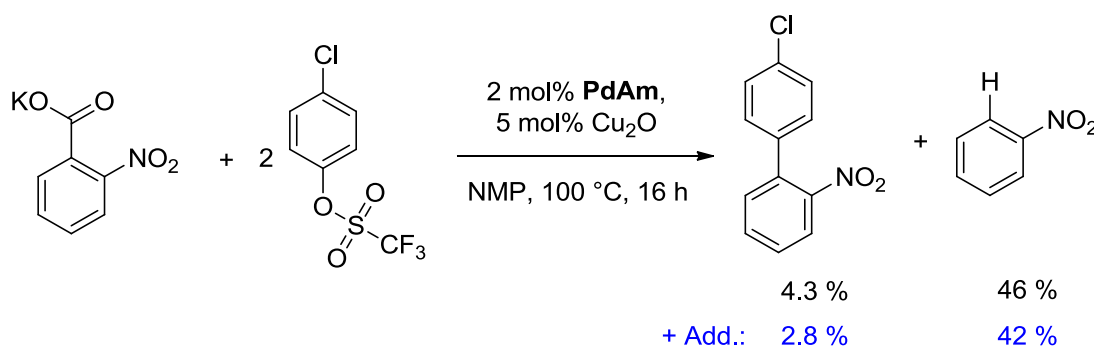


Abb. 3.100: Decarboxylierende Kreuzkupplung von Kalium-2-nitrobenzoat und 4-Chlorphenyltrifluormethansulfonat unter Verwendung von **PdAm** und Cu₂O, Add.: 10 mol% 1,10-Phenanthrolin.

Das Homokupplungsprodukt aus 4-Chlorphenyltrifluormethansulfonat, 4,4'-Dichlorbiphenyl, wurde nicht in nennenswerter Menge beobachtet und ist deshalb in Abbildung 3.100 auch nicht explizit aufgeführt. Tatsächlich ergab die Auswertung der GC-Daten bezüglich der Ausbeute des Zielproduktes ein ziemlich unbefriedigendes Ergebnis. Offensichtlich weist der Pd(II)-Komplex unter den gewählten Reaktionsbedingungen nahezu keine Aktivität bei der Kupplung der Reaktionspartner auf. Stattdessen kann eine beträchtliche Menge des Hydrodecarboxylierungsproduktes Nitrobenzol nachgewiesen werden, was möglicherweise darauf hindeutet, dass beträchtliche Probleme beim zentralen Reaktionsschritt – der Transmetallierung des mit der Nitrogruppe funktionalisierten Aromaten auf den „Palladium“-Zyklus – besteht. Das Additiv 1,10-Phenanthrolin hat hierauf wohl keinen entscheidenden Einfluss. Die Ausbeuteverteilung der beiden betrachteten Produkte verschiebt sich lediglich marginal und kann angesichts der

inhärenten Ungenauigkeit der Messmethode vernachlässigt werden. Das Ausbleiben des Homokupplungsproduktes ist vielleicht auch ein Anzeichen für ein anderes Problem, welches schon bei der ESI-Untersuchung von **PdAm** ins Auge gefallen war: Es konnte – jedenfalls unter ESI-Messbedingungen – eine vollständige Deprotonierung der Amidfunktion unter formaler Abspaltung von HCl beobachtet werden (Abb. 3.101). Im stark basischen Milieu der oben betrachteten Umsetzung ist eine Deprotonierung an der Amidfunktion durchaus nachvollziehbar.

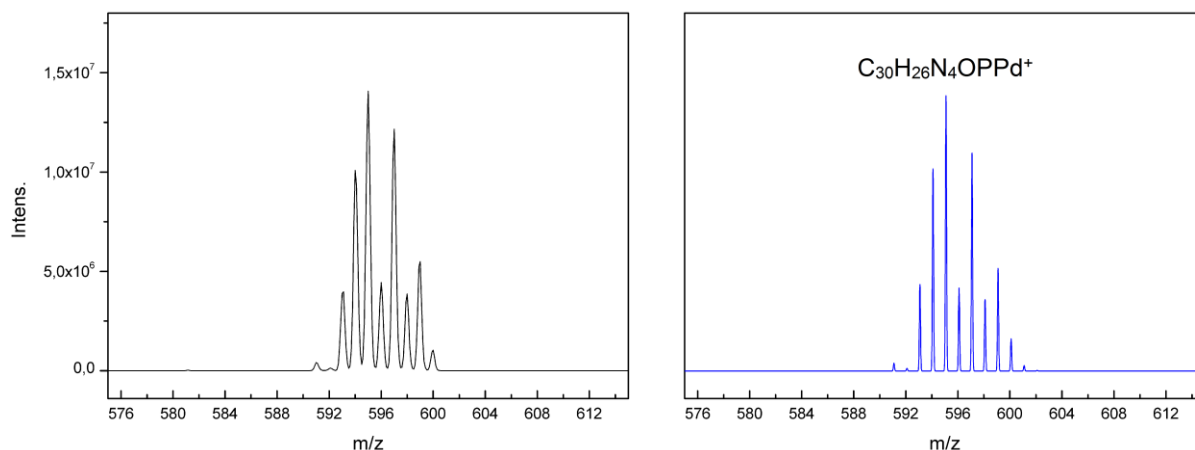


Abb. 3.101: Ausschnitt aus dem ESI-Massenspektrum von **PdAm** (links), das zugehörige, berechnete Spektrum ist rechts dargestellt.

Um diese Deprotonierung von **PdAm** präparativ nachvollziehen zu können, wurde der Palladiumkomplex in Acetonitril mit Natriumamid bzw. in einem zweiten Experiment unter denselben Reaktionsbedingungen mit Kaliumtertbutanolat umgesetzt (Abb. 3.102). In beiden Fällen konnte jedoch lediglich eine Zersetzung der Pd(II)-Verbindung unter Bildung von Palladiumnanopartikeln konstatiert werden. Die Isolation der deprotonierten Spezies gelang nicht.

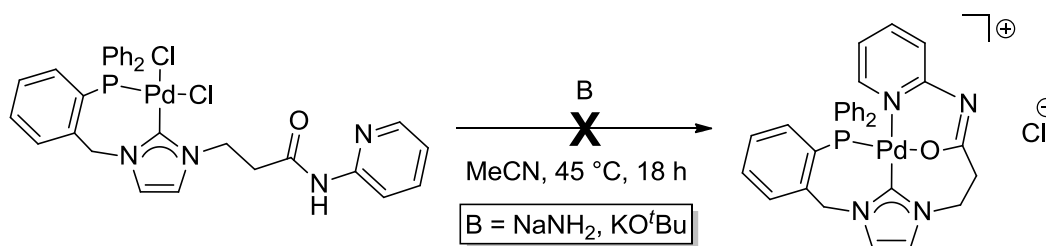


Abb. 3.102: Versuchte Darstellung des deprotonierten **PdAm**-Derivats unter Verwendung der Basen Natriumamid bzw. Kaliumtertbutanolat.

Dennoch ist die Bildung eines derartig beschaffenen, stabilen Pd(II)-Chelatkomplexes eine valide Erklärung für die fehlende Aktivität des Palladiumkatalysators bei der decarboxylierenden Kreuzkupplung. Wie bereits weiter oben erwähnt, existieren ebenfalls

Beschreibungen dieser Reaktivität des Amids, beispielsweise von Osman *et al.* und Masuda *et al.*^[294,295]

3.3.2 (1,10-Phenanthrolin-2-yl)methaniminsubstitution

Nachdem die Darstellung des phenanthrolinsubstituierten Imidazolderivates, welches über eine Amidfunktion mit dem gemischten NHC-Phosphan-Fragment verknüpft ist, nur mit großen Problemen durchführbar war (vgl. Kapitel 3.3.1), wurde eine neue, ausgereifere Synthesemethode entwickelt, die gleichzeitig eine Verbesserung der Donorfähigkeit des Liganden im Vergleich zu der *NNN*-Verbindung ermöglichte. Hierbei sollte mit Hilfe eines aminfunktionalisierten Imidazoliumsalzes, das ausgehend von dem entsprechenden aminsubstituierten Imidazolbaustein und **P-oCl** darzustellen ist, durch eine Iminkondensation die Phenanthrolingruppe in Gestalt einer Schiff'schen Base in das Ligandsystem eingeführt werden (Abb. 3.103).

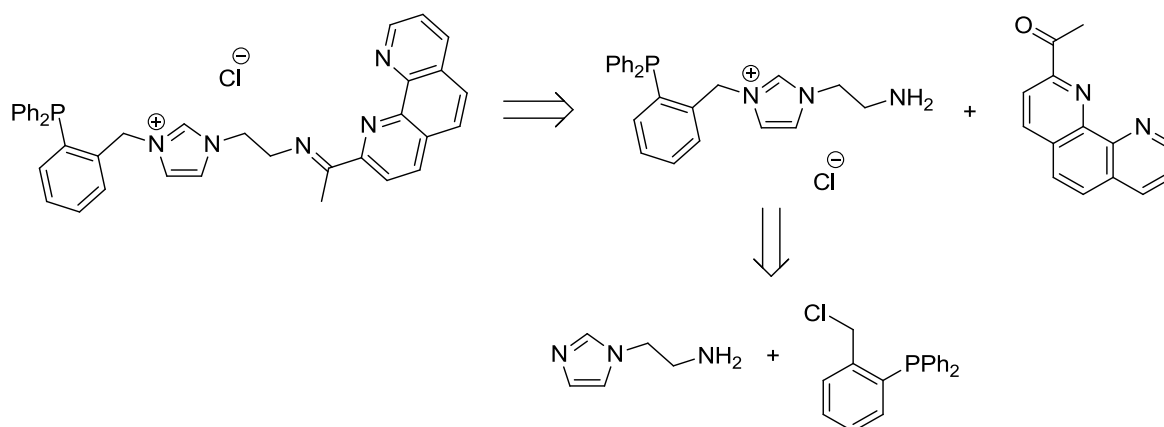


Abb. 3.103: Retrosynthese des phenanthrolinfunktionalisierten, gemischten NHC-Phosphanliganden.

Das daraus hervorgehende *NNN*-Motiv ist in dieser oder vergleichbarer Form – beispielsweise durch Substitution der Imin- durch eine Pyridinyleinheit – auch schon in diversen Publikationen präsentiert worden (Abb. 3.104).^[303–308]

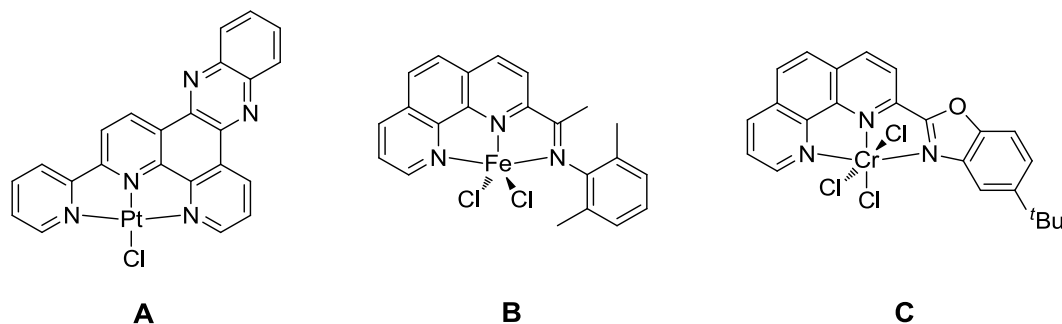


Abb. 3.104: Auswahl verschiedener *NNN*-Chelatkomplexe unter Einbindung der Phenanthrolinfunktion:
A: McMillin *et al.*, B: Fröhlich *et al.*, C: Sun *et al.*^[305,307,309]

So stellte die Arbeitsgruppe von Fröhlich *et al.* im Jahr 2005 basierend auf der 2-Imino-1,10-phenanthrolinylstruktur Eisen(II)-Komplexe vor, welche über eine hohe katalytische Aktivität bei der Ethylenoligomerisierung sowie damit verbunden eine gute Selektivität für die Bildung von α -Olefinen verfügen.^[309]

Das Keton 1-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)ethanon konnte nach einem modifizierten Syntheseprotokoll der Arbeitsgruppe von Fröhlich ausgehend von 1,10-Phenanthrolin-2-carbonitril durch Umsetzung mit Trimethylaluminium und anschließender hydrolytischer Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 67 % als hellgelber Feststoff erhalten werden (Abb. 3.105).^[309]



Abb. 3.105: Synthese von 1-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)ethanon ausgehend von 1,10-Phenanthrolin-2-carbonitril.

Die Darstellung des aminsubstituierten Imidazoliumsalzes erforderte hingegen deutlich größere Anstrengungen. Grundsätzlich ist das imidazolfunktionalisierte primäre Amin vergleichsweise einfach durch eine basenvermittelte Reaktion von 2-Chlorethanaminhydrochlorid mit Imidazol zugänglich. Jedoch muss davon ausgegangen werden, dass die Aminogruppe gegenüber der Imidazoleinheit bei der Umsetzung mit **P-oCl** als Nucleophil in Konkurrenz tritt. Dieses Hindernis kann durch eine simple und gut etablierte Schützung der Aminfunktion mit Di-*tert*-butyldicarbonat unterbunden werden, da hierbei das Stickstoffnucleophil deaktiviert wird. Die *tert*-Butyloxycarbonylfunktion (boc-Gruppe) kann außerdem nachfolgend durch Reaktion mit Säuren wie beispielsweise Trifluoressigsäure oder auch HCl leicht wieder abgespalten werden. Die Herstellung des Imidazolderivats erfolgte durch Umsetzung von *tert*-Butyl-(2-bromoethyl)carbammat mit einem zweifachen Überschuss an Natriumimidazolid. Nach Entfernung des überstehenden Imidazols durch Sublimation im Hochvakuum konnte die Zielverbindung mit 77 % als hellgelbes Öl erhalten werden (Abb. 3.106).

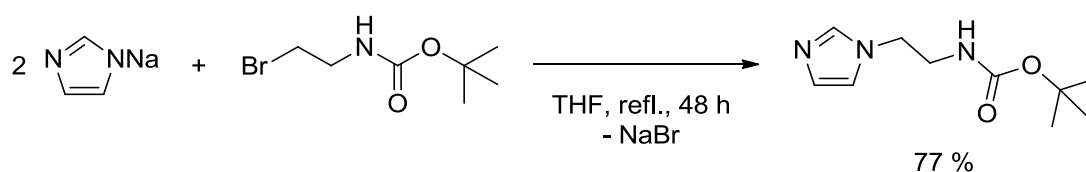


Abb. 3.106: Synthese der Imidazolvorstufe *tert*-Butyl-(2-(1*H*-imidazol-1-yl)ethyl)carbammat.

Die boc-geschützte Aminverbindung wurde konsekutiv in Acetonitril nach dem bereits bekannten Protokoll mit **P-oCl** zur Reaktion gebracht (Abb. 3.107). Das Imidazoliumsalz **BocImP** konnte dabei nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 87 % als farbloser Feststoff erhalten werden. Wie schon bei **AmP** war hierbei die Abtrennung des Imidazolderivats aufgrund seiner vergleichbaren Polarität zum Produkt problematisch. Eine äußerst behutsame Erhöhung der Methanolkonzentration als polarer Komponente im Eluent sowie die Verwendung unbenutzter Säulen, bei denen die Trennwirkung noch nicht durch wiederholten Einsatz nachgelassen hatte, erwies sich für die Separation der unterschiedlichen Komponenten im Rohprodukt als unumgänglich.

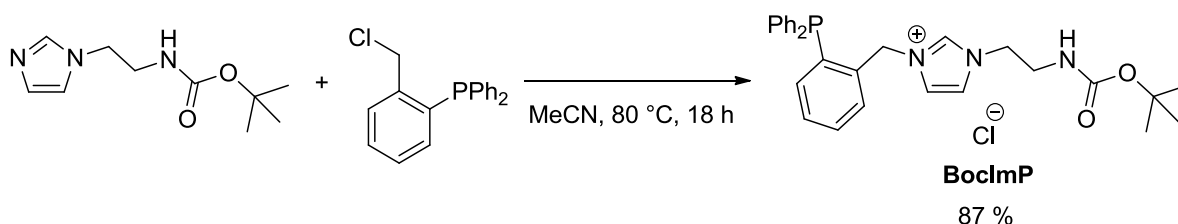


Abb. 3.107: Synthese von **BocImP** ausgehend von *tert*-Butyl-(2-(1*H*-imidazol-1-yl)ethyl)carbamate und **P-oCl**.

Die erfolgreiche Darstellung von **BocImP** konnte auch anhand der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren nachvollzogen werden (Abb. 3.108). Dabei war der Peak für das Proton in C2-Position bei

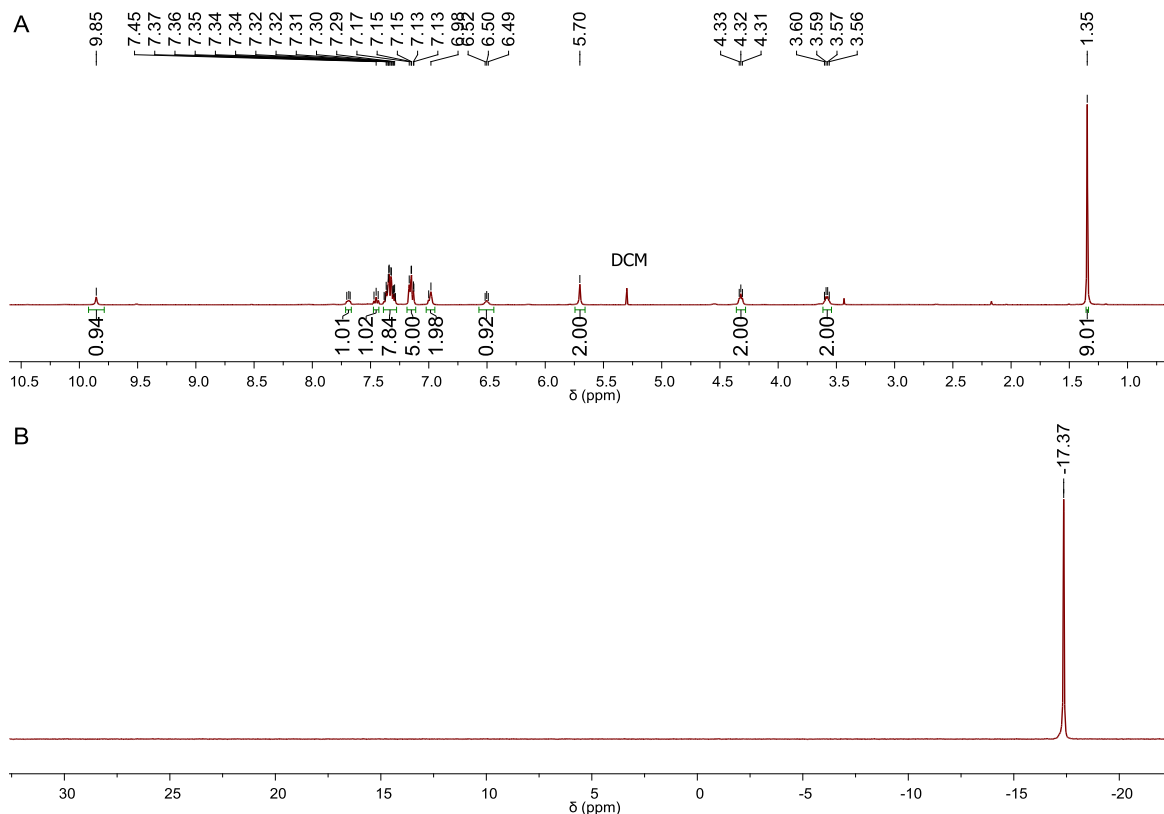


Abb. 3.108: Ausschnitt des ^1H - (A) und ^{31}P -NMR-Spektrums (B) von **BocImP** (Messung in CDCl_3).

einer chemischen Verschiebung von $\delta = 9.85$ ppm wie üblich als am weitesten tieffeldverschoben aufzufinden. Charakteristisch für die boc-Schutzgruppe ist natürlich auch das Singulett im Aliphatenbereich bei $\delta = 1.35$ ppm mit einer Signalintensität von neun Protonen für die *tert*-Butylfunktion. Das Signal für das entsprechende *NH*-Proton erscheint bei $\delta = 6.50$ ppm als Triplett. Durch ein H,H-COSY-Experiment konnten in der Folge auch die Signalsätze der Ethylenbrücke – also das Triplett bei $\delta = 4.32$ ppm der Imidazolbenachbarten CH_2 - und das DoppelDublett der dem Carbamat nahestehenden CH_2 -Gruppe bei $\delta = 3.58$ ppm – eindeutig zugeordnet werden. Im protonbreitbandenkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrum wird ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -17.37$ ppm beobachtet. Dies steht im Einklang mit den bisherigen Resultaten bei vergleichbaren gemischten NHC-Phosphanliganden.

Für die geplante Iminkondensation war es in einem nächsten Schritt nun erforderlich die Schutzgruppe sauber und mit möglichst geringen Ausbeuteeinbußen zu entfernen. Das Standardprozedere bei der boc-Funktion beinhaltet die Umsetzung des Carbamats mit einer Säure. Dafür kommt üblicherweise Trifluoressigsäure in einer DCM-Lösung des geschützten Amins zum Einsatz, wobei das korrespondierende Ammoniumsalz als Trifluoracetat, CO_2 und Isobuten bzw. Isobutenoligomere freigesetzt werden. **BocImP** wurde daher in DCM gelöst und mit gut zehn Äquivalenten TFA über einen Zeitraum von 18 h bei Raumtemperatur umgesetzt (Abb. 3.109). Nach Beendigung der Reaktion wurden das Lösungsmittel und der Überschuss an Säure im Hochvakuum entfernt und der verbleibende gelbe Feststoff mit Chloroform aufgenommen und zur Deprotonierung des Ammoniumsalzes mit einer gesättigten Kaliumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Dabei erschwerte die ionische Struktur des Imidazoliumsalzes die Phasentrennung erheblich.

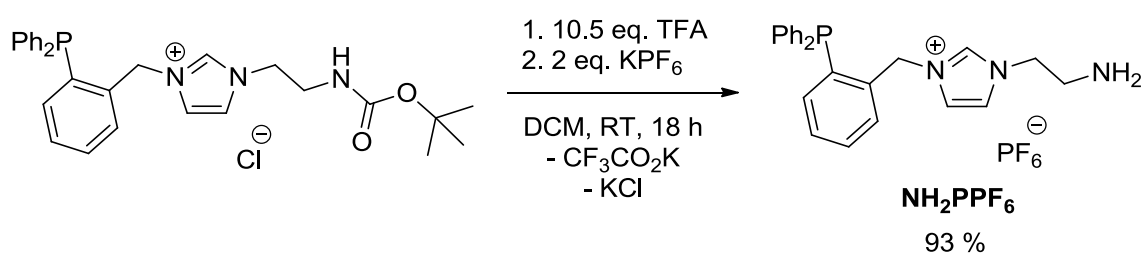


Abb. 3.109: Synthese von **NH₂PPF₆** durch Entschützung der Aminfunktion ausgehend von **BocImP** mit TFA sowie Anionenaustausch.

Außerdem war bei diesem Prozess ein partieller Tausch des Chloridanions durch ein Trifluoracetatanion zu verzeichnen, was unter anderem auch anhand des ^{19}F -NMR-Spektrums des Produktes nachvollzogen werden konnte (Singulett bei $\delta = -75.19$ ppm). Da jedoch eine einheitliche Produktfraktion im Hinblick auf die nachfolgende Synthese des phenanthrolin-funktionalisierten Derivats erwünscht war, wurde die Verbindung erneut mit Chloroform, das

aufgrund seiner hohen Dichte und damit verbunden der besseren Trennbarkeit der Phasen für den nachfolgenden Extraktionsprozess gut geeignet ist, aufgenommen und einer Salzmetathese durch Ausschütteln mit einer wässrigen Kaliumhexafluorophosphatlösung unterzogen. Der Austausch der Gegenionen der NHC-Verbindung war unter diesen Bedingungen vollständig zu realisieren (^{19}F -NMR: Dublett bei $\delta = -72.27$ ppm, ^{31}P -NMR: Heptett bei $\delta = -144.38$ ppm, $^1J_{\text{PF}} = 712.9$ Hz). Den eindeutigen Nachweis für die komplette Entfernung der *tert*-Butyloxycarbonylfunktion konnte auch anhand des ^1H -NMR-Spektrums von NH_2PPF_6 erbracht werden (Abb. 3.110). Hierin war das Verschwinden des Singuletts der *tert*-Butylgruppe bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.35$ ppm sowie des Triplets des Amidprotons bei $\delta = 6.50$ ppm zu beobachten. Eine weitere signifikante Änderung war der deutliche Hochfeld-Shift des Carbenprotons um $\Delta\delta = 2.10$ ppm auf $\delta = 8.32$ ppm im Vergleich zur Cl-Zwischenstufe. Dieser Effekt beruht auf dem Austausch des Chloridanions gegen Hexafluorophosphat und wurde in vergleichbarer Größenordnung auch schon früher (vgl. Kapitel 3.1.5) registriert. Das Signal bei $\delta = 1.40$ ppm für die Aminprotonen wird bei der Messung in CDCl_3 partiell von einem Wassersignal überlagert. Eine exakte Bestimmung der Anzahl der Protonen am Stickstoffzentrum war deswegen schlecht realisierbar.

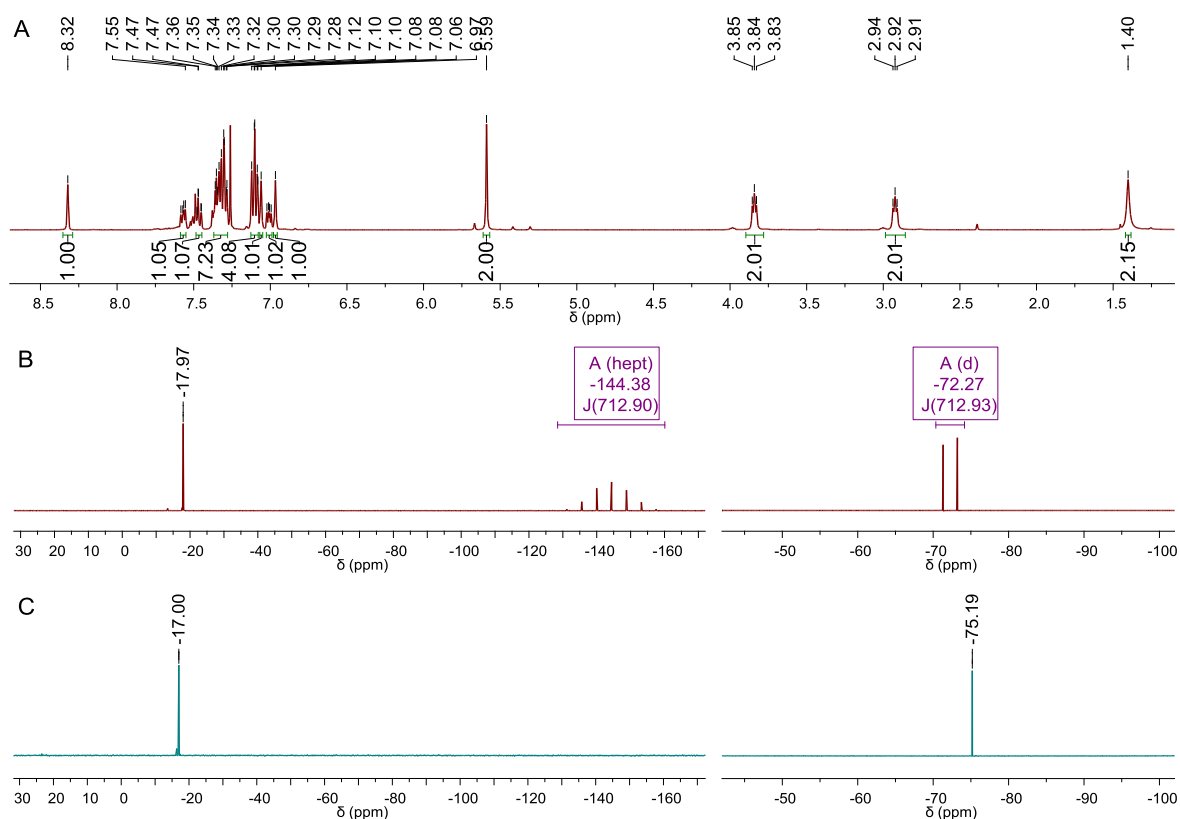


Abb. 3.110: Ausschnitt aus den ^1H - (A), ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektren (B) von NH_2PPF_6 sowie der ^{31}P - und ^{19}F -NMR-Spektrum (C) der dazu gehörenden Chlorid-Zwischenstufe vor der Salzmetathese mit KPF_6 (Messung in CDCl_3).

Die Entschützung der Aminfunktion mit Salzsäure wäre angesichts der Problematik, die mit dem Austausch des Gegenions der Imidazoliumverbindung einhergeht, natürlich eine valide Option, um die korrespondierenden Chloridsalze in guter Qualität darzustellen. Ein orientierendes Experiment zur Durchführbarkeit der Entfernung der boc-Gruppe offenbarte jedoch große Schwierigkeiten bei der Aufarbeitung der resultierenden Ammoniumverbindung, welche bei der Extraktion in die wässrige Phase übergang und sich aus dieser heraus auch nicht mehr sauber isolieren ließ. Aufgrund der PTC-Eigenschaften (Phase-Transfer Catalyst) dieses NHC-Derivats wurde in nachfolgenden Versuchen von der Nutzung einer wässrigen HCl-Lösung Abstand genommen. Stattdessen wurde die Synthese unter wasserfreien Reaktionsbedingungen in getrocknetem Methanol mit HCl-Gas durchgeführt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels wurde der zurückbleibende farblose Feststoff erneut mit Methanol aufgenommen und zur Deprotonierung der Ammoniumfunktion mit einem Äquivalent in situ erzeugten Natriummethanols umgesetzt. Das resultierende Amin **NH₂P** konnte nach der Abtrennung anorganischer Salze mit einer Ausbeute von 87 % als farbloser Feststoff erhalten werden (Abb. 3.111).

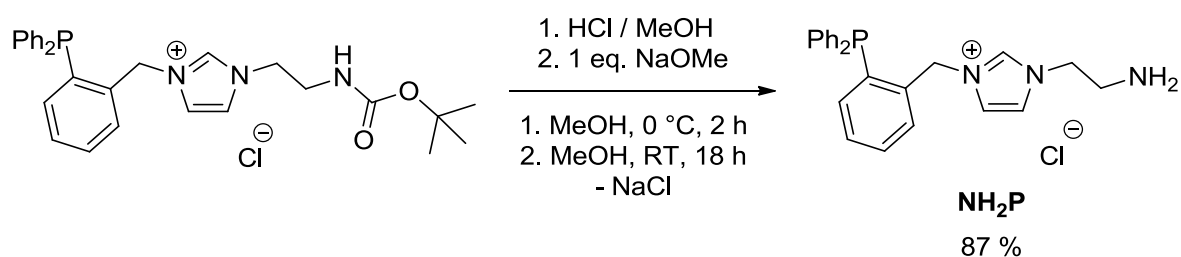


Abb. 3.111: Synthese von **NH₂P** ausgehend von **BocImP** durch Umsetzung mit HCl unter wasserfreien Bedingungen.

Die Auswertung der ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren des Imidazoliumsalzes zeigte einen durchschlagenden Erfolg dieser vergleichsweise aufwändigen Methode (Abb. 3.112). Wie schon bei **NH₂PPF₆** zu beobachten war, verschwindet das charakteristische Signal der *tert*-Butylfunktion der boc-Schutzgruppe. Der Peak für das Proton in C2-Position ist bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 9.12$ ppm aufzufinden. Das Signal für die Methylenfunktion ist bei $\delta = 5.64$ ppm zu verorten, die Ethenprotonen erscheinen jeweils als Triplet bei $\delta = 3.98$ ppm sowie $\delta = 2.85$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz. Die Aminfunktion bildet bei der Analyse der Messung ein stark verbreitertes Signal bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.95$ ppm. Im ¹H-breitbandenkoppelten ³¹P-NMR-Spektrum erscheint das Signal des Phosphorkerns als Singulett bei $\delta = -18.85$ ppm.

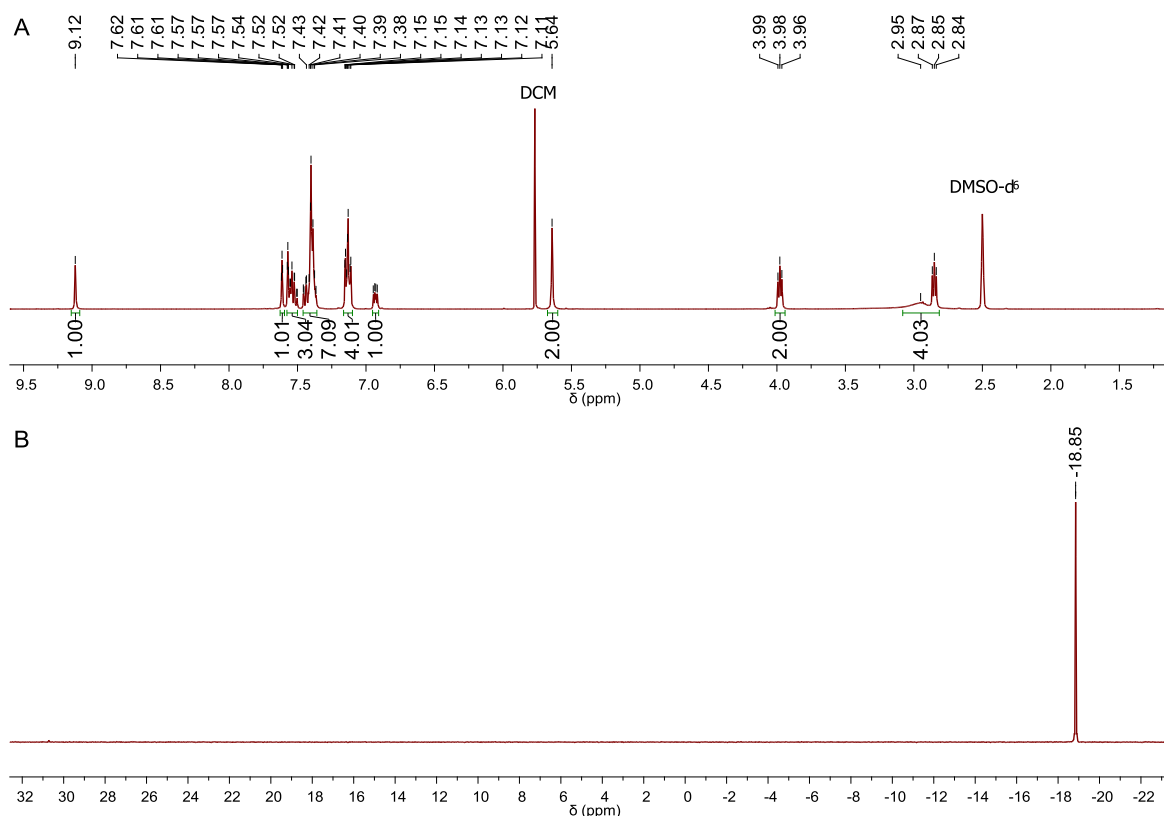


Abb. 3.112: Ausschnitt des ^1H - (A) und ^{31}P -NMR-Spektrums (B) von NH_2P (Messung in DMSO-d_6).

Zunächst sollte die prinzipielle Machbarkeit der Iminkondensation anhand der Umsetzung der Imidazoliumverbindung NH_2PPF_6 mit dem ketosubstituierten Phenanthrolinderivat überprüft werden. Zur Aktivierung des Ketons für den nucleophilen Angriff des Amins auf die Carbonylfunktion wird die Reaktion standardmäßig säurekatalysiert in polaren Solventien wie beispielsweise Methanol durchgeführt. In diesem Fall wurde 3 Å Molsieb als saurer Katalysator genutzt, welches gleichzeitig das bei der Kondensation freiwerdende Wasser einlagert, somit die Rückreaktion unterbindet und das chemische Gleichgewicht dieser Umsetzung zugunsten des Zielproduktes verschiebt. Für die Synthese der Schiff'schen Base wurden je ein Äquivalent des Imidazoliumsalzes, ein Äquivalent der Phenanthrolinverbindung sowie 3 Å Molsieb in Methanol vorgelegt und für einen Zeitraum von 72 h bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht (Abb. 3.113). Hierbei war bereits nach einem Tag die Präzipitation eines hellbraunen Niederschlags zu beobachten, der in Teilen sicherlich auch auf vom Rührfisch zerriebenes Molsieb-Granulat zurückzuführen war. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Feststoff per Filtration abgetrennt und mit DCM extrahiert. Das hellgelbe Filtrat wurde hiernach im Hochvakuum eingeeengt. Dabei blieb mit einer Ausbeute von 95 % ein farbloser Feststoff zurück.

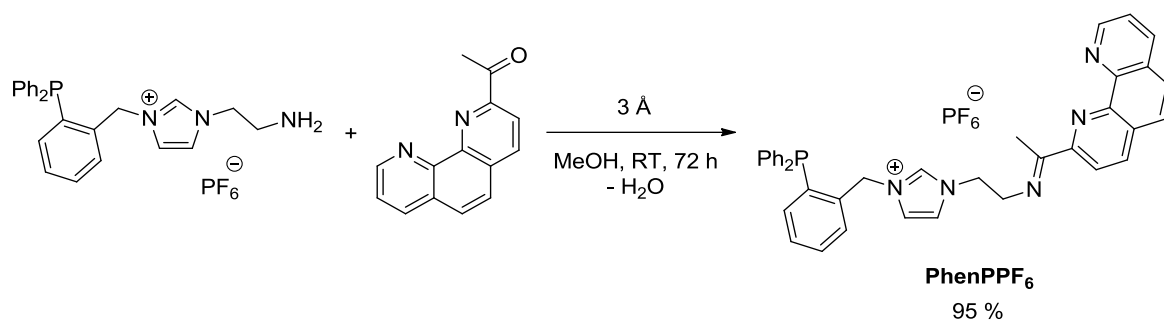


Abb. 3.113: Synthese von **PhenPPF₆** ausgehend von **NH₂PPF₆** und 1-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)-ethanon.

Die Bildung des phenanthrolinsubstituierten Liganden **PhenPPF₆** konnte mit Hilfe von ¹H-, ³¹P- und ¹⁹F-NMR-Spektren verifiziert werden (Abb. 3.114). So sind im Proton-NMR-Spektrum der NHC-Verbindung bestimmte charakteristische Signale für funktionelle Gruppen des Systems, wie beispielsweise die Methylgruppe der Iminfunktion als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 2.56$ ppm, zu beobachten, wie auch die Peaks für den Ethylen- (jeweils ein Triplet bei $\delta = 4.32$ ppm und $\delta = 3.78$ ppm mit einer Kopplungskonstante von $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz) und dem Methylenspacer (Singulett bei $\delta = 5.57$ ppm).

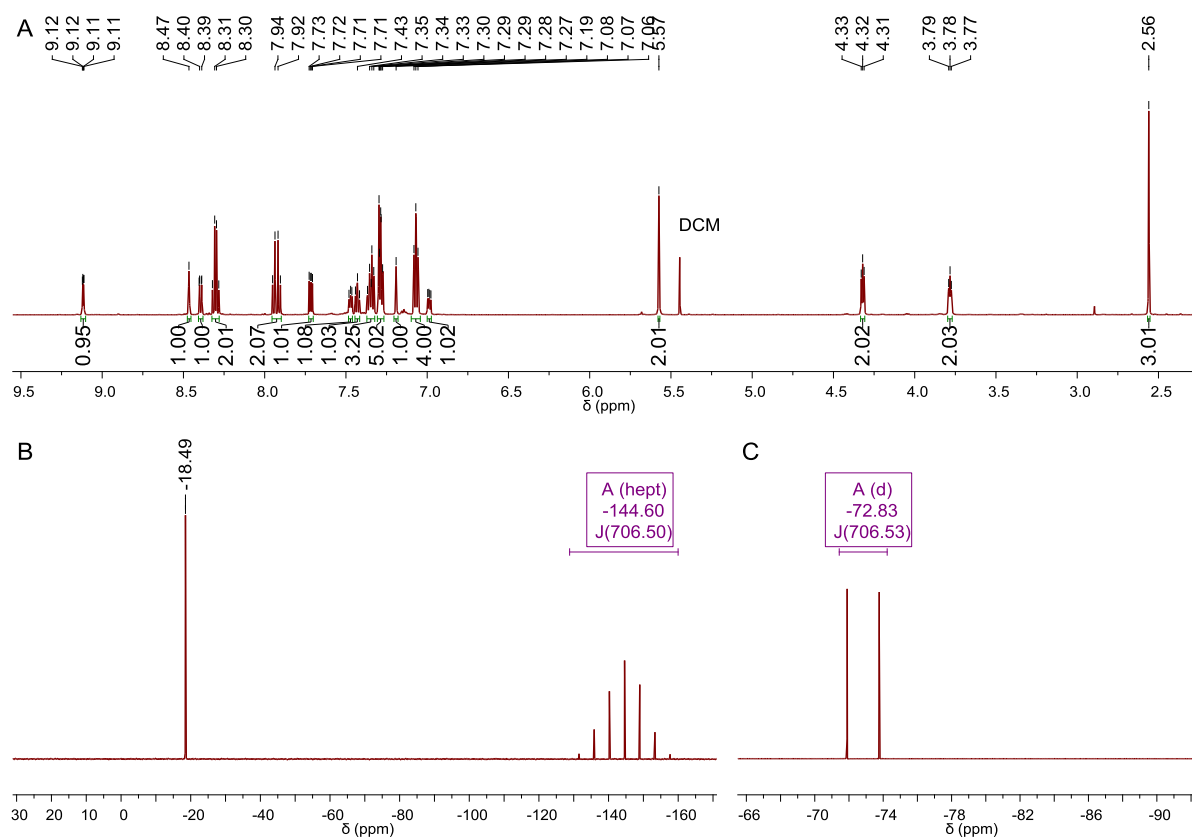


Abb. 3.114: Ausschnitt des ¹H- (A), ³¹P- (B) und ¹⁹F-NMR-Spektrums (C) von **PhenPPF₆** (Messung in CD₃CN).

Die präzise Zuordnung der Signale im Aromatenbereich des ^1H -NMR-Spektrums ist wegen der komplexen Signalstruktur der zahlreichen aromatischen Funktionen durchaus mit größeren Herausforderungen verbunden. Abhilfe schaffte hierbei die Erhöhung der Auflösung der NMR-Spektren sowie verschiedene 2D-NMR-Experimente, von denen an dieser Stelle der Übersicht halber lediglich die Resultate des H,H-COSY-Verfahrens betrachtet werden sollen (Abb. 3.115). Das Imidazoliumsalz weist im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Signal für die Triphenylphosphanfunktion bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -18.49$ ppm auf sowie ein Heptett des Hexafluorophosphatanions bei $\delta = -144.60$ ppm ($^1J_{\text{PF}} = 706.5$ Hz). Parallel dazu ist im ^{19}F -NMR-Spektrum der Verbindung ein Dublett bei $\delta = -72.83$ ppm mit einer P-F-Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PF}} = 706.5$ Hz zu verzeichnen.

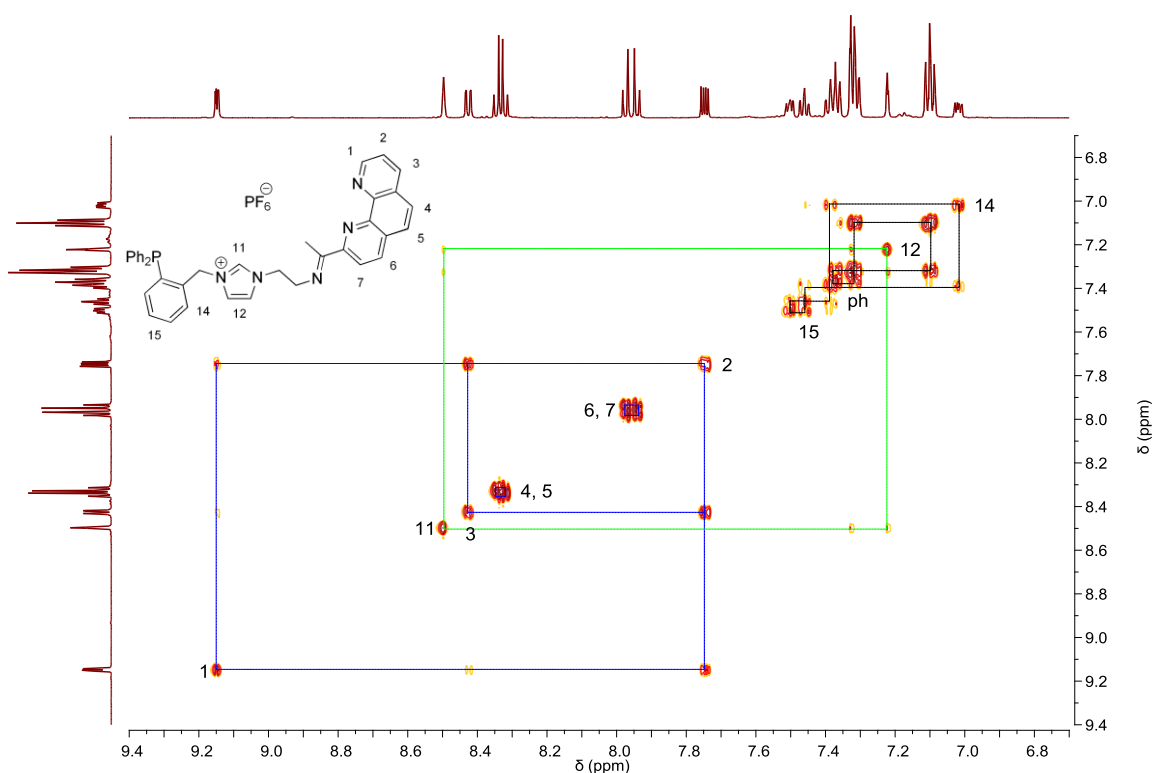


Abb. 3.115: Ausschnitt des H,H-COSY-Spektrums von **PhenPPF₆** sowie Zuordnung der aromatischen Protonen. Farbcode für die unterschiedlichen Ligandfragmente: blau: Phenanthrolin, grün: Imidazol, schwarz: Phenylgruppen. Die Protonen der unsubstituierten Phenylfunktionen der Triphenylphosphanfunktion werden nicht explizit zugewiesen (Messung in CD_3CN).

Der durchaus unerwartete, durchschlagende Erfolg dieser nicht allzu trivialen Kondensationsreaktion, die als Gleichgewichtsreaktion oftmals größere Probleme bei der Umsetzung verschiedener Komponenten aufwirft, welche wiederum mit ausgeklügelten Strategien – wie beispielsweise Templat-Syntheseprotokollen – zugunsten der Zielprodukte verschoben werden muss, beruhte hierbei wohl auf der Nutzung des PF_6^- -Salzes der Imidazolium-

verbindung, welches in Kombination mit dem hochpolaren, protischen Solvens Methanol dazu führt, dass das resultierende Iminderivat, welches vergleichsweise unpolar ist, auspulvert, dem Gleichgewicht entzogen wird und damit auch keine Rückreaktion eingehen kann.

Tatsächlich lieferte die Umsetzung des Chloridsalzes **NH₂P** mit dem Phenanthrolinbaustein nicht ansatzweise vergleichbar gute Resultate. Hierbei stellte sich nämlich heraus, dass die resultierende Chloridverbindung im Gegensatz zu **PhenPPF₆** in Methanol partiell löslich ist. Somit konnte das phenanthrolinsubstituierte Derivat nur in geringem Umfang per Filtration abgetrennt werden. Es war – verglichen mit dem PF₆-Salz des Liganden – eine eher unbefriedigende Ausbeute von 11 % zu verzeichnen. Die NMR-Analytik des Filtrats wies neben dem Zielprodukt auch noch größere Mengen unumgesetzter Edukte auf. Eine säulenchromatographische Aufreinigung der Reaktionsmischung über Kieselgel kam aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit des Imins nicht in Frage. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurden auch im Hinblick auf den zu erwartenden Aufwand keine weiteren Versuche mehr unternommen, die Synthese des Chloridsalzes dieses Ligandmotivs zu optimieren.

Zwischenzeitlich entstand die Idee, **NH₂P** mit einem Übergangsmetall, das in die Bindungstasche des gemischten NHC-Phosphan-Systems eingelagert wird, zu komplexieren und den hieraus resultierenden Komplex als Baustein für die Kondensationsreaktion einzusetzen. Diese Vorgehensweise – sollte sie denn realisierbar sein – hätte den wesentlichen Vorteil, klar definierte Palladiumverbindungen hervorzubringen, die in der Folge beispielsweise mit verschiedenen 3d-Metallen zur Darstellung heterobimetallischer Komplexe versetzt werden könnten. Dafür wurde **NH₂P** nach der bereits erprobten Ag₂O-Methode mit einem Pd(II)-Precursor umgesetzt (Abb. 3.116).

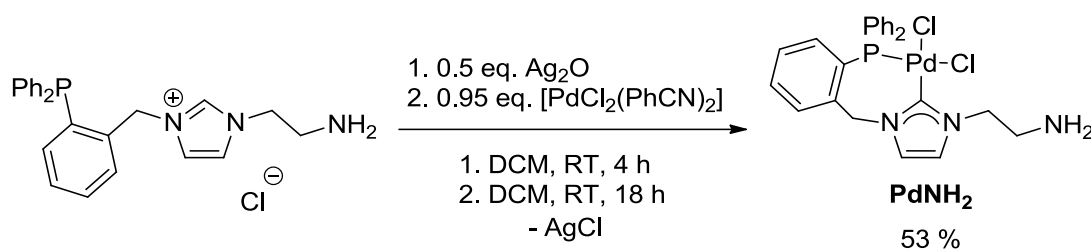


Abb. 3.116: Synthese von **PdNH₂** ausgehend von **NH₂P** nach dem Ag₂O-Verfahren.

Durchaus überraschend war an dieser Stelle die hohe Geschwindigkeit der Reaktion des gemischten NHC-Phosphanliganden mit Silber(I)oxid. Bereits nach vier Stunden war ein komplettes Verschwinden des schwarzen Feststoffes in der Reaktionsmischung zu verzeichnen, was auf einen vollständigen Umsatz der Silbervorstufe hindeutet. Diese Beobachtung scheint die Annahme zu bestätigen, dass polare Imidazoliumsalze bei der heterogenen Reaktion deutlich leichter in die entsprechenden Silbercarbenkomplexe überführbar sind als beispielsweise mit Mesityl- oder *tert*-Butylgruppen funktionalisierte

N-heterocyclische Carben-Vorläufer. Der Transfer des Liganden auf das Pd(II)-Zentrum erfolgte im Anschluss daran durch Umsetzung des in situ erzeugten Silbercarbenkomplexes mit Bisbenzonitrilpalladium(II)chlorid. Dabei war festzustellen, dass bei dieser Reaktion neben Silber(I)chlorid auch das Palladiumderivat aus der Reaktionslösung ausfiel, was die Aufarbeitung des Übergangsmetallkomplexes deutlich vereinfachte. **PdNH₂** konnte mit einer Ausbeute von 53 % als hellgelber Feststoff erhalten werden.

Mit der Komplexierung des Platinmetalls einhergehend konnten einige markante Unterschiede in den NMR-Spektren der Pd(II)-Verbindung registriert werden. So verschwindet zum Beispiel im ¹H-NMR-Spektrum der Peak für das Proton in C2-Position. Die Koordination des Lewisaziden Metallzentrums durch die Phosphanfunktion verursacht parallel dazu im ³¹P-NMR-Spektrum eine deutliche Tieffeldverschiebung um $\Delta\delta = 32.88$ ppm im Vergleich zum freien Liganden auf $\delta = 14.08$ ppm.

In einem orientierenden Experiment wurde **PdNH₂** mit 1-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)-ethanon unter Verwendung der bereits bei **PhenPPF₆** zum Einsatz gekommenen Reaktionsbedingungen umgesetzt (Abb. 3.117).

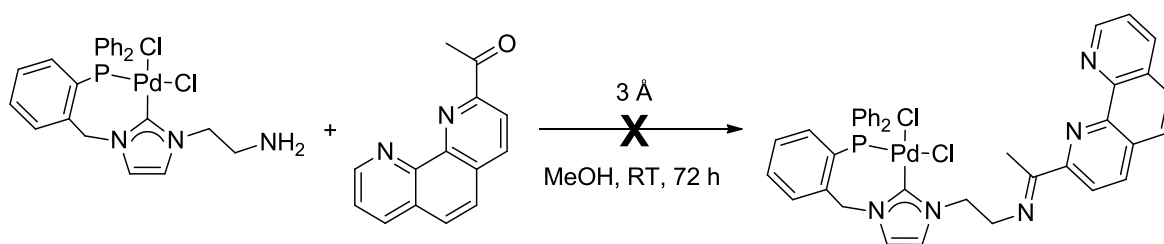


Abb. 3.117: Versuchte Darstellung eines Pd(II)-Komplexes von **PhenP**.

Die Analyse der NMR-Daten des Rohproduktes führte jedoch zu dem Schluss, dass auf diesem Weg keine Reaktion stattgefunden hatte, was unter anderem an der fehlenden Hochfeldverschiebung der Methylgruppe in Nachbarschaft zum Imin, die mit der Substitution des Sauerstoffatoms durch ein elektropositiveres Stickstoffzentrum einhergeht, oder auch an dem weiterhin existenten Signal für die Aminfunktion nachweisbar war (Abb. 3.118). Möglicherweise ist das primäre Amin, welches bei der Kondensationsreaktion die Funktion des nucleophilen Agens einnimmt, durch eine Koordination an das Übergangsmetall partiell deaktiviert. In dem Fall würde auch die Nutzung einer anderen, stärkeren Säure als Katalysator für die Umsetzung wahrscheinlich nicht zum Erfolg führen. Mit anderen Worten: Ein modularer Aufbau von heterobimetallischen Komplexen ist auf der Basis von bereits komplexiertem **NH₂P** mit dieser Strategie nicht umsetzbar.

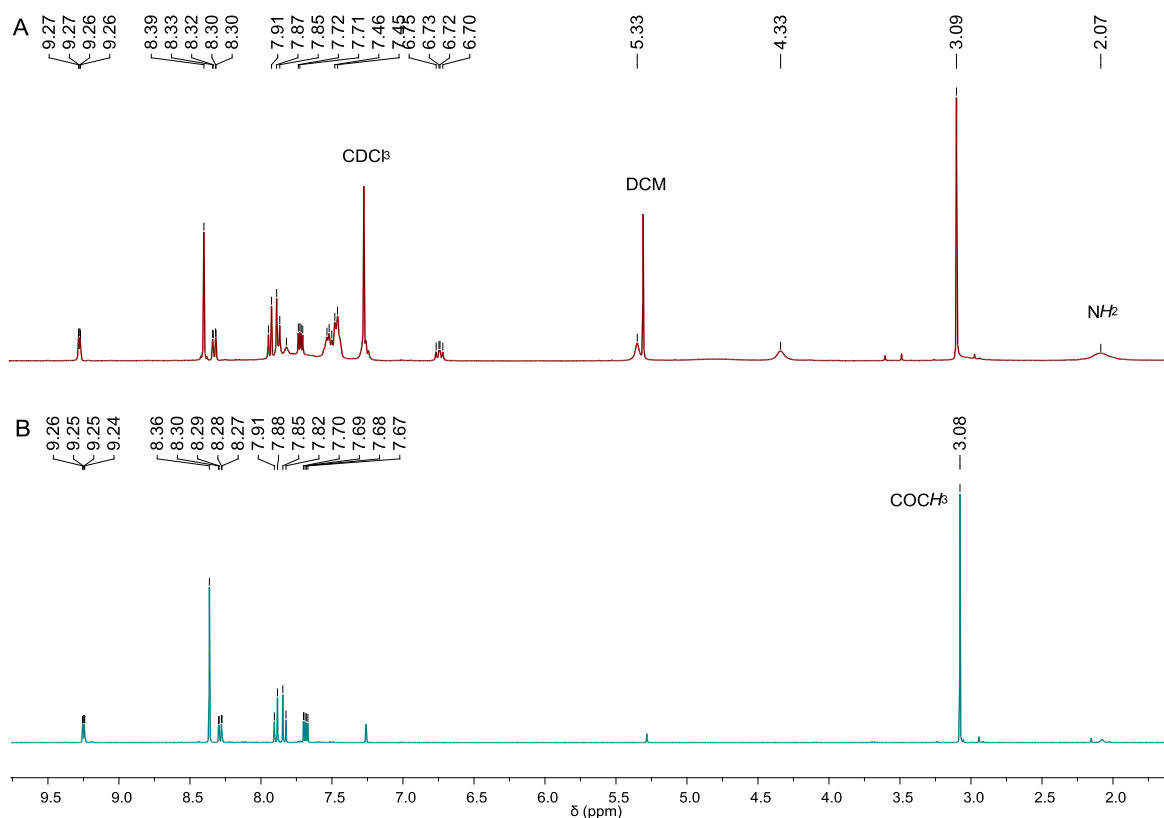


Abb. 3.118: Gegenüberstellung der ^1H -NMR-Spektren (Messung jeweils in CDCl_3) des Rohproduktes der Umsetzung von PdNH_2 mit 1-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)ethanon (A) und des Phenanthrolinstartmaterials (B).

3.3.3 Ethylamin-*N,N*-diacetatsubstitution

In den beiden bisher vorgestellten, neuen Ligandsystemen wurde eine zusätzliche Bindungstasche für ein weiteres Metallzentrum unter Verwendung von mehrdentaten Stickstoffheterocyclen – also Pyridin- und Phenanthrolinderivaten – eingeführt. In einem dritten und letzten Beispiel soll dieses nun schon bekannte Substitutionsmuster durch ein dreizähniges Amincarboxylatmotiv abgelöst werden, das sich auch im Hinblick auf die praktische Anwendung des HSAB-Konzeptes von Pearson ideal für die Komplexbildung von „harten“, hochgeladenen Metallionen in Abgrenzung zur eher „weichen“ Koordinationsstelle des gemischten NHC-Phosphan-Fragments nutzen lässt. Die von mir vorgeschlagene Struktur des Liganden ist durch Einbindung der Carboxylateinheiten auch für die Koordination von Alkali- bzw. Erdalkalimetallen geeignet und eröffnet somit Zugang zu schaltbaren Reaktivitäten der daraus resultierenden multimetallischen Komplexe. So bemerkten Hartmann und Chen, dass die Addition von Alkalimetallalkoxiden zu einer signifikanten Steigerung der Aktivität des Noyori-Katalysators bei der asymmetrischen Hydrierung einfacher Ketone führt, was nach Ansicht der Autoren vermutlich auf eine Beschleunigung der Hydridabspaltung durch eine

Anbindung ebendieser Lewis-aziden Metalle in Nachbarschaft zum katalytisch aktiven Ru(II)-Zentrum zurückzuführen ist.^[310] Ein vergleichbarer Effekt der Erhöhung der katalytischen Aktivität wurde auch von Bernskoetter *et al.* bei der Hydrierung von CO₂ mit PNP-Fe(II)-Hydridkomplexen beobachtet.^[311] Zu guter Letzt sei darauf verwiesen, dass die Integration von Alkalkationen in die sogenannten REMB-Komplexe, welche erstmals von der Arbeitsgruppe um Shibasaki beschrieben wurden, die Grundlage für hoch aktive Systeme bei einer Reihe von stereoselektiven Umsetzungen bildet.^[208,209]

In der Folge werden hier zwei unterschiedliche Syntheserouten im Hinblick auf ihre Eignung, die Zielverbindung mit hoher Ausbeute und zufriedenstellender Qualität hervorzubringen, genauer examiniert (Abb. 3.119).

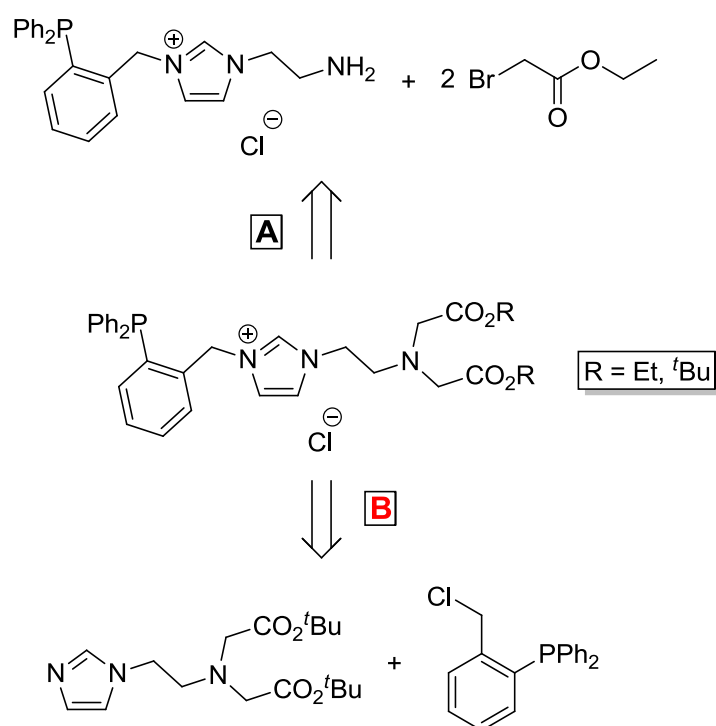


Abb. 3.119: Retrosynthese der gemischten NHC-Phosphan-Verbindung mit integrierter, alkoholgeschützter Amino-Diacetat-Funktion.

Der Fokus der Ligandsynthese liegt dabei zunächst auf der Darstellung der veresterten Carbonsäurederivate. Insbesondere die deutlich bessere Löslichkeit, welche mittels Einführung der *tert*-Butyl- bzw. Ethylgruppen in das System erreicht wird, ist auch im Rahmen der experimentellen Handhabung dieser Imidazoliumsalze bei weiteren Umsetzungen ein wichtiger Beweggrund. Die Verseifung der Alkoholschutzgruppe durch Reaktion mit einer Säure wie beispielsweise TFA stellt für zukünftige Komplexierungen in diesem Zusammenhang natürlich eine valide und gut erprobte Option dar.

Der Vorteil von Route A besteht darin, dass die bereits vorhandene, primäre Amin-Verbindung **NH₂P** in einem Reaktionsschritt basenunterstützt mit zwei Äquivalenten Bromessigsäureethyl-

ester in die Zielverbindung überführt werden kann. Eine entsprechende Prozedur wurde im Jahr 2006 von Singer *et al.* vorgestellt (Abb. 3.120).^[312] Nach Entfernung der Phthalimid-schutzgruppe mit Ethylendiamin wurde das primäre Amin unter Verwendung der Hünig-Base mit einem bromierten Carbonsäureester umgesetzt.

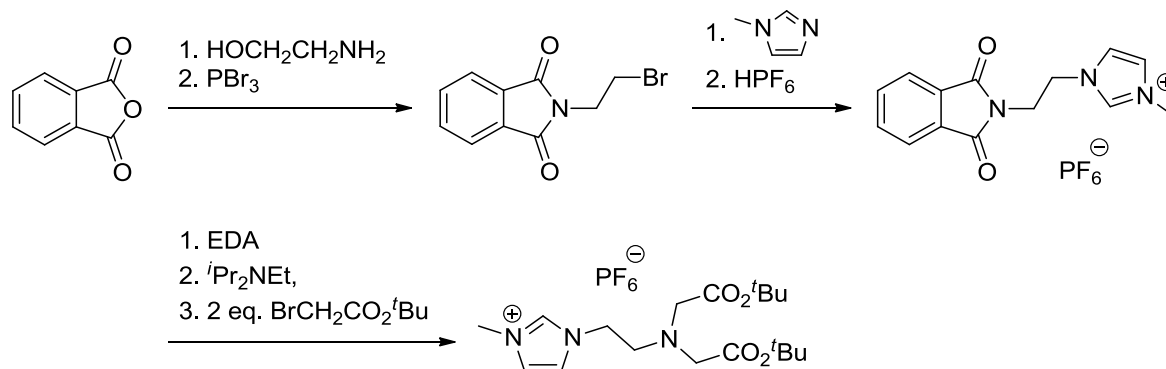


Abb. 3.120: Darstellung eines carbonsäureesterfunktionalisierten Imidazoliumsalzes von Singer *et al.*, EDA: Ethylendiamin.^[312]

Route B wurde von ihrem Aufbau her schon bei den beiden neu vorgestellten Imidazoliumsalze **AmP** und **PhenPPF₆** erfolgreich eingesetzt. So präsentierten Venkatesh *et al.* die Synthese eines analogen Imidazolderivats, welches in vergleichbarer Gestalt auf diesem Weg als Startmaterial für die Herstellung der NHC-Verbindung dienen soll (Abb. 3.121).^[313]

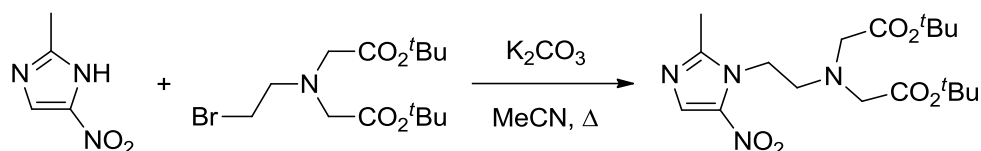


Abb. 3.121: Erster Schritt der Synthese eines Aminodiacetatderivats von 2-Methyl-5-nitroimidazol nach Venkatesh *et al.*^[313]

Ausgehend von **BocImP** wurde zuerst die Triphenylphosphanfunktion des Imidazoliumsalzes unter Nutzung der in Kapitel 3.1.6 beschriebenen Methode gezielt mit Schwefel oxidiert, da zu befürchten stand, dass bei Unterlassung dieser Vorsichtsmaßnahme die Reaktion mit Bromessigsäureethylester zur Alkylierung des Phosphoratoms unter Bildung des korrespondierenden Phosphoniumsalzes führen würde. Die sulfidierte Phosphanverbindung konnte nach säulenchromatographischer Abtrennung des überschüssigen Schwefels mit einer zufriedenstellenden Ausbeute von 80 % als farbloser Feststoff erhalten werden.

Die boc-Schutzgruppe der Aminofunktion wurde im darauffolgenden Schritt unter Verwendung von TFA entfernt (Abb. 3.122). Das nach der Entfernung von Trifluoressigsäure verbleibende gelbe Öl wurde mit wenig DCM aufgenommen und mit Diethylether ausgefällt. Die Entschützung lieferte mit quantitativer Ausbeute einen farblosen Feststoff, welcher nach

Analyse der zugehörigen NMR-Spektren der Ammoniumverbindung **NH₃PS** zugeordnet werden konnte.



Abb. 3.122: Synthese des Ammoniumsalzes **NH₃PS** ausgehend von **BocImpP**.

Die Alkylierung des primärenamins mit Bromessigsäureethylester wurde in einem ersten Versuch unter Nutzung der anorganischen Base Kaliumcarbonat in siedendem Acetonitril durchgeführt.

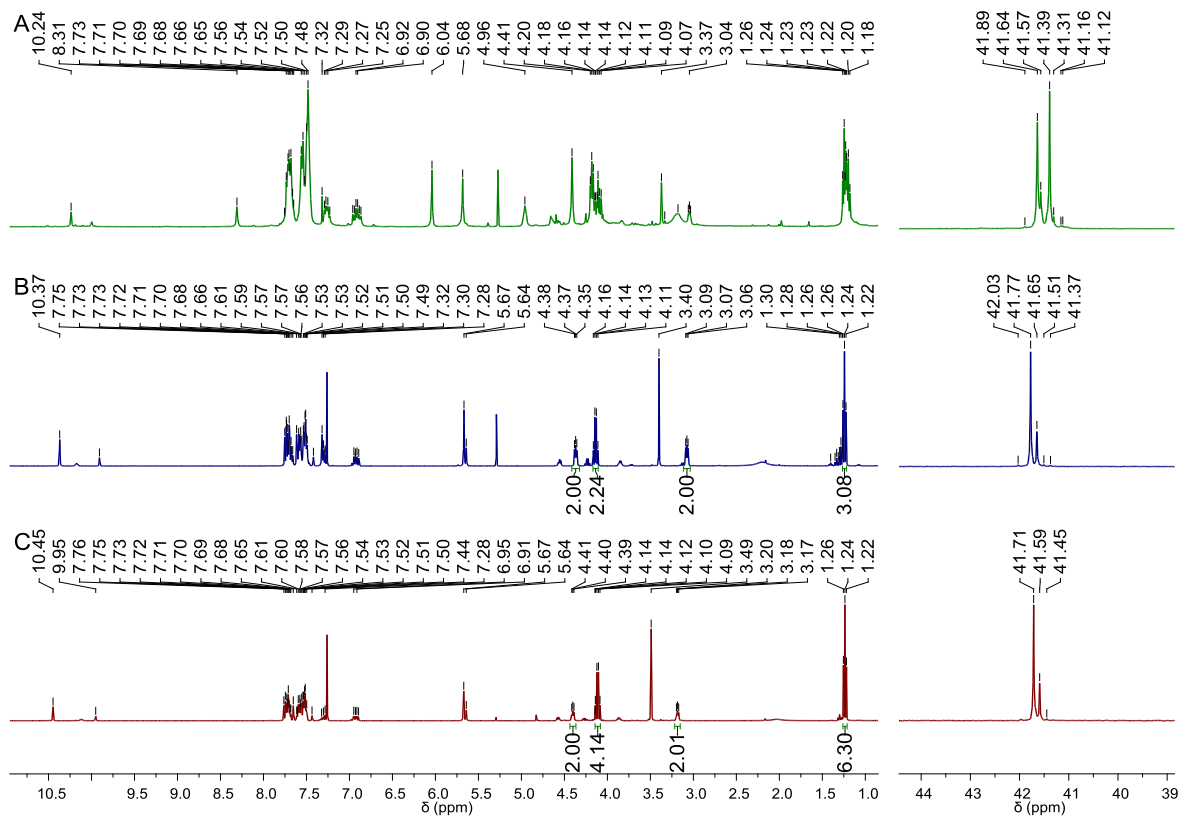


Abb. 3.123: Vergleich der ¹H- (links) und ³¹P-NMR-Spektren (rechts) unterschiedlicher Ansätze zur Synthese des bisestersubstituierten Imidazoliumsalzes. Reaktionsbedingungen: A: 10 eq. K₂CO₃, 2 eq. BrCH₂CO₂Et, MeCN, refl. 14 h, B: 6 eq. NEt₃, 2.5 eq. BrCH₂CO₂Et, MeCN, 75 °C. 48 h, C: 3 eq. NⁱPr₂Et, 2 eq. BrCH₂CO₂Et, MeCN, refl. 15 h. Zur Bestimmung des Alkylierungsgrades der Aminofunktion sind die Integrale der Signale für den Ethylenspacer sowie die Ethylfunktion des Esters ausgewiesen (Messung jeweils in CDCl₃, DCM: δ = 5.30 ppm).

Hierbei entstanden jedoch zahlreiche Nebenprodukte, eine Isolation der Zielverbindung war nicht möglich. Der Austausch der Base durch Triethylamin führte zu einer deutlichen Verbesserung der Produktqualität. Allerdings konnte die Aminofunktion lediglich einfach deprotoniert und mit der Esterfunktion versehen werden, wie ein Vergleich von Signalintensitäten der entsprechend zugehörigen Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum offenbarte (Abb. 3.123).

Die Optimierung der Reaktionsbedingungen – es stellte sich als vorteilhaft heraus, die Ammoniumverbindung zunächst für eine Stunde mit der organischen Base zur Reaktion zu bringen, bevor zwei Äquivalente des Esters zu diesem Gemisch hinzugegeben wurden – verbunden mit einem Austausch der Base NEt_3 gegen N,N -Diisopropylethylamin führte schlussendlich zum Erfolg (Abb. 3.124).

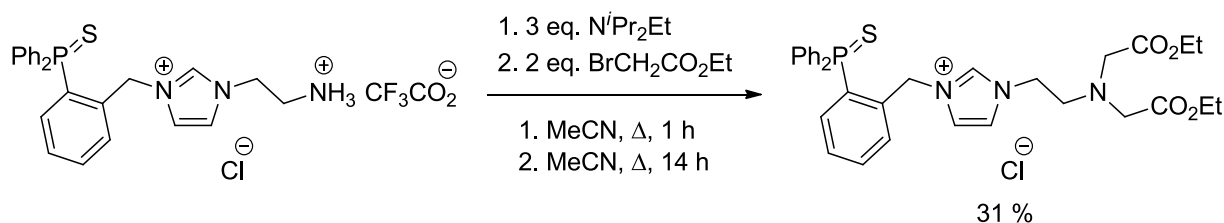


Abb. 3.124: Alkylierung der Aminofunktion von **NH₃PS** unter Bildung des Bisessigsäureethylesterderivats.

Die Tatsache, dass die resultierende Imidazoliumverbindung nach wässriger Aufarbeitung nur mit 31 % Rohausbeute erhalten werden konnte und dabei noch eine säulenchromatographische Aufreinigung erforderlich gewesen wäre, um Verunreinigungen, wie beispielsweise eine nicht vernachlässigbare Menge unumgesetztes Startmaterial ($^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 41.59$ ppm) – ein Überschuss an eingesetztem Ester auf 2.5 Äquivalente führte nicht zur Verringerung des im Produkt noch vorliegenden Anteils an **NH₃PS** – vollständig abzutrennen, sowie die an diesem Punkt noch ausstehende Entschützung des Phosphans bestärkten mich in dem Entschluss, primär Route B auf ihre Machbarkeit hin zu überprüfen.

Ein zentraler Bestandteil des zweiten Wegs war die Darstellung des Imidazolbausteins, der in Anlehnung an das Protokoll von Venkatesh *et al.* (vgl. Abb. 3.121) synthetisiert werden sollte. Die hierfür benötigte Esterverbindung wurde in einem zweistufigen Verfahren von de la Mata *et al.* ausgehend von 2-Aminoethanol, das mit Bromessigsäuretertbutylester umgesetzt und im Anschluss daran in einer Appel-artigen Reaktion durch N -Bromsuccinimid und Triphenylphosphan bromiert wurde, mit 70 % Ausbeute hergestellt.^[314] Hiernach erfolgte die Umsetzung mit Imidazol, das in situ unter Verwendung der Base Kaliumcarbonat deprotoniert und somit für die nucleophile Substitution des Bromids aktiviert wurde, in siedendem Acetonitril

(Abb. 3.125). Das Imidazolderivat konnte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung mit einer Ausbeute von 74 % in guter Qualität als tiefrotes Öl erhalten werden.

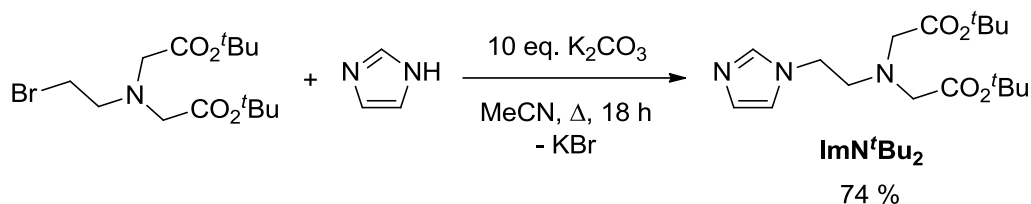


Abb. 3.125: Synthese der bisestersubstituierten Imidazolverbindung **ImN^tBu₂**.

Im Folgeschritt wurde nun **ImN^tBu₂** nach bewährter Methode mit **P-oCl** in DMF bei einer Temperatur von 80 °C für 18 h zur Reaktion gebracht (Abb. 3.126). Nach Beendigung der Umsetzung und Entfernung des Lösungsmittels wurde das verbleibende gelbe, hoch-viskose Öl per Säulenchromatographie aufgereinigt. Die Zielverbindung **Im^tBu₂P** konnte mit einer Ausbeute von 67 % als farbloser Feststoff erhalten werden.

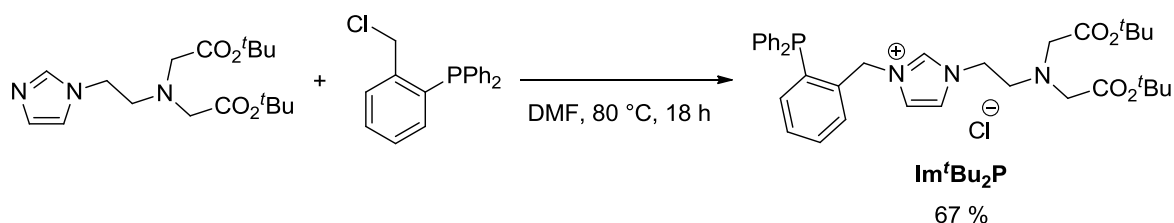


Abb. 3.126: Synthese von **Im^tBu₂P** durch Umsetzung der Imidazolvorstufe **ImN^tBu₂** mit **P-oCl**.

Die Analyse der ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren der NHC-Verbindung lieferte tatsächlich den Nachweis für die erfolgreich durchgeführte Alkylierung des Imidazolstickstoffatoms (Abb. 3.127). Offensichtlich führt der erhöhte sterische Aufwand der Aminofunktion durch die raumfüllenden Alkylgruppen dazu, dass der nucleophile Angriff des tertiären Amins auf das positiv polarisierte Methylenfragment des Phosphanprecursors kinetisch gehemmt ist. Im Proton-NMR-Spektrum stechen einige charakteristische Signale besonders ins Auge, so zum Beispiel der Peak für die *tert*-Butylfunktion bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 1.39$ ppm. Die Signale der Methyleninheit zwischen der Amino- und der Carboxylgruppe sind bei $\delta = 3.29$ ppm als Singulett zu beobachten. Die dem Heterozyklus benachbarten Alkylspacer sind hingegen mit einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.07$ ppm respektive $\delta = 4.30$ ppm – die beiden Multipletts eines AA'XX'-Spinsystems können der Ethyleneinheit zugeordnet werden – bzw. $\delta = 5.65$ ppm deutlich stärker entschirmt. Das Proton in C2-Position erscheint wie üblich als Singulett am weitesten tieffeldverschoben bei $\delta = 10.38$ ppm. Im protonbreitbandentkoppelten ³¹P-NMR-Spektrum liegt ein Signal als Singulett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = -16.84$ ppm vor.

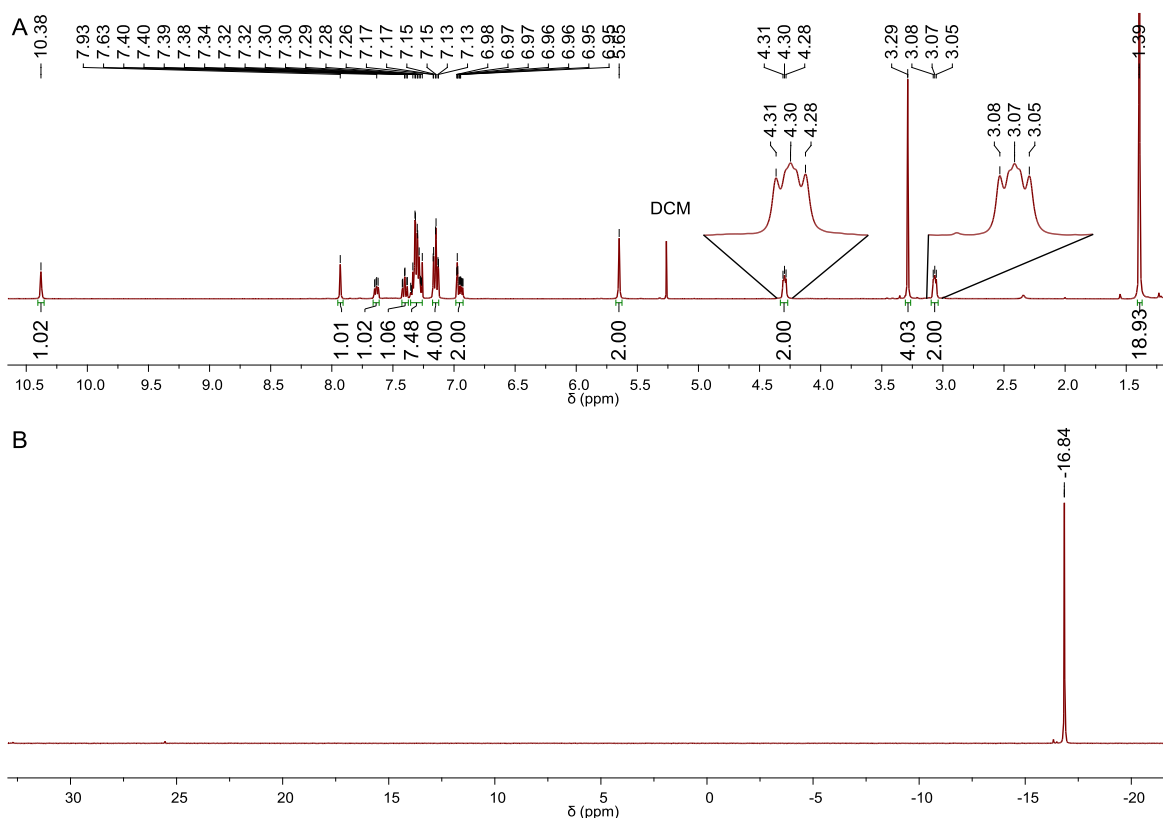


Abb. 3.127: Ausschnitt aus dem ^1H - (A) und ^{31}P -NMR-Spektrum von **Im'Bu₂P** (Messung in CDCl_3).

In der Rückschau kann konstatiert werden, dass die Syntheseroute B mit einer Gesamtausbeute von 35 % in hoher Qualität das entsprechende Bisesterderivat zugänglich macht, wohingegen die Verwendung der mit Ethylgruppen veresterten Spezies noch mit starken Vorbehalten zu bewerten ist, zumal die Entschützung der sulfidierten Phosphanfunktion noch aussteht. Verbunden damit fällt natürlich auch die Anzahl der Reaktionsschritte auf dem Weg zum Imidazoliumsalz stark ins Gewicht: Für die Methode A werden mit sieben aufeinanderfolgenden Reaktionen bis zum Zielprodukt drei Schritte mehr benötigt als für den alternativen Pfad. Somit fiel der Entschluss, **Im'Bu₂P** zukünftig mit Hilfe der in allen Belangen überlegenen Route B darzustellen, doch relativ leicht. Perspektivisch betrachtet fehlt an dieser Stelle zur Freisetzung des Diacetats nun lediglich noch die Verseifung der Esterfunktionen. Wie weiter oben schon angemerkt sind für diese Transformation allerdings zahllose Synthesevorschriften bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die entsprechende Umsetzung nicht mehr vorgenommen.

3.3.4 Resümee

Im Verlauf der Arbeiten zur Darstellung neuer Ligandkonzepte, die auf dem bislang vorgestellten Grundgerüst der gemischten NHC-Phosphan-Verbindungen aufgebaut sind, war es anhand dreier Beispielsysteme möglich zu demonstrieren, dass zusätzliche Bindungs-

taschen für die Koordination weiterer Metallzentren durch die Verwendung von zwei unterschiedlichen Synthesemethoden eingebunden werden können. Der Fokus dieses perspektivisch ausgelegten Kapitels lag dabei auf der Darstellung von Imidazoliumderivaten, die in ihrer Struktur über zwei klar voneinander abgrenzbare Donorzentren verfügen, wobei eines davon durch das chelatisierende NHC-Triphenyl-phosphanfragment für die Komplexierung „weicher“, später Übergangsmetalle wie beispielsweise Rhodium(I) und Palladium(II) vorgesehen war, das zweite hingegen der Koordination von 3d- oder auch Alkali- und Erdalkalimetallen dienen sollte. Dafür kamen hauptsächlich Stickstoff-basierte Donoren – also Pyridinyl- und Phenanthrolin-funktionen – sowie zudem eine veresterte Diacetat-Verbindung zum Einsatz (Abb. 3.128).

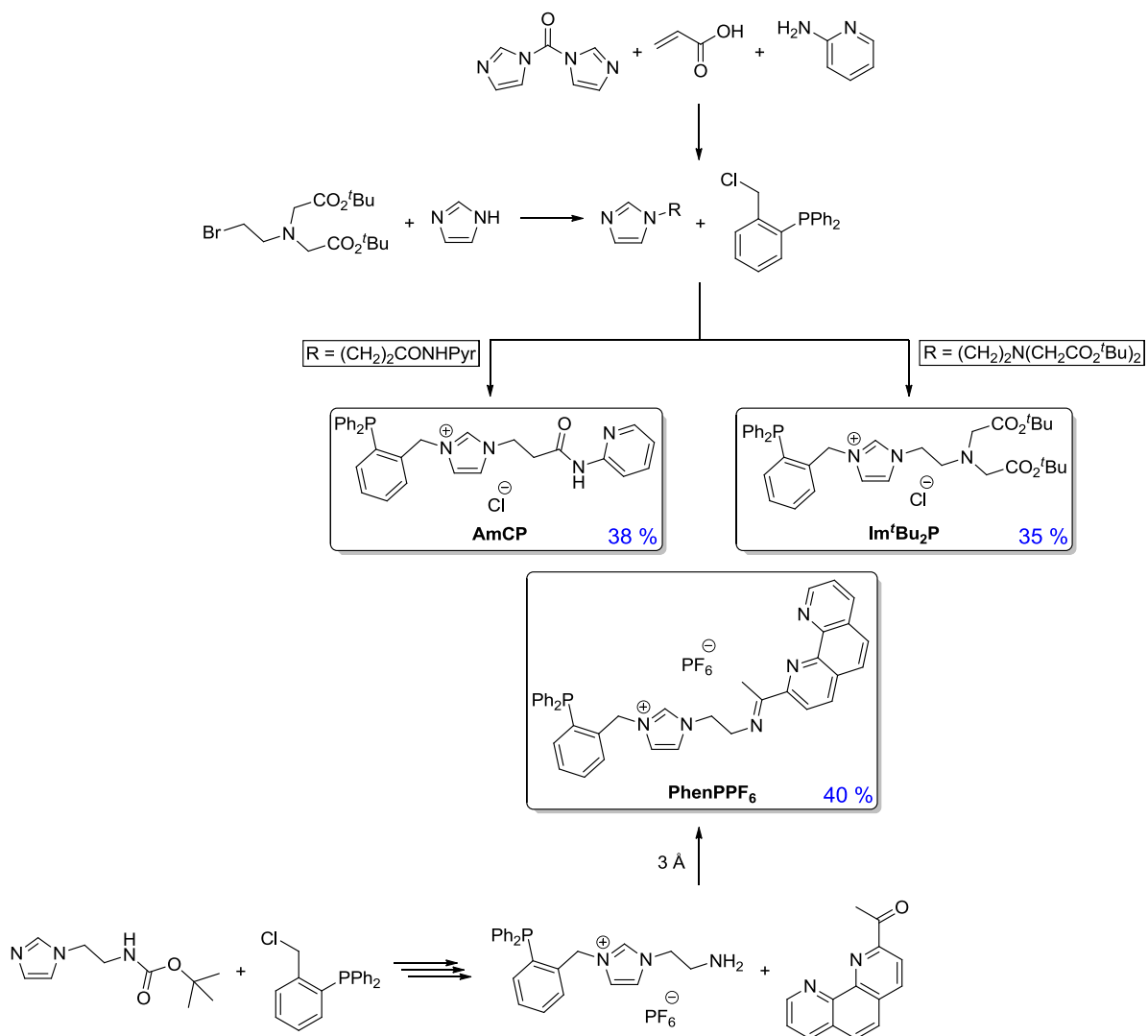


Abb. 3.128: Übersicht der verschiedenen Syntheserouten für die drei neuen Liganden **AmP**, **Im'Bu₂P** und **PhenPPF₆** zuzüglich der Gesamtausbeute der jeweiligen Reaktionspfade.

Während die Imidazoliumsalze **AmP** und **Im'Bu₂P** auf dem „klassischen“ Weg, welcher bereits in Kapitel 3.1 eingehend beschrieben wurde und die Alkylierung von vorab synthetisierten

Imidazolbausteinen beinhaltet, darstellbar waren, musste für die Herstellung der phenanthrolinsubstituierten NHC-Verbindung **PhenPPF₆** eine andere Prozedur entwickelt werden, die darauf beruht, zunächst das Imidazoliumsalz **NH₂PPF₆** aufzubauen, welches in einem nachfolgenden Schritt – einer Iminkondensation mit einem ketofunktionalisierten Phenanthrolin – dann in die Zielverbindung überführt werden kann.

Unter Verwendung von **NH₂P** wurde der dazugehörige Pd(II)-Komplex durch Transmetallierung der Silbercarbenverbindung dargestellt. Dieser sollte unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen, die für **PhenPPF₆** entwickelt wurden, einer Iminkondensation unterworfen werden. Es stellte sich dabei aber heraus, dass diese für die modulare Synthese von bimetallic Pd-M-Verbindungen nicht geeignet sind. Möglicherweise bietet sich hier dennoch ein Ansatzpunkt, diese vielversprechende Idee mit Hilfe eines geeigneten Sets an Konditionen, beispielsweise durch die Nutzung eines alternativen Solvens oder einer höheren Reaktionstemperatur, zu verwirklichen.

Im Rahmen eines 3MET-Kooperationsprojekts wurde der Palladium(II)-Komplex der NHC-Verbindung **AmP** zusammen mit Cu₂O in der decarboxylierenden Kreuzkupplung von Kalium-2-nitrobenzoat mit 4-Chlorphenyltrifluormethansulfonat getestet. Bei dieser katalytischen Umsetzung war jedoch keine Aktivität von **PdAm** zu verzeichnen, was nach genauerer Betrachtung durch ESI-Experimente vermutlich mit einer Desaktivierung der Palladiumverbindung im basischen Milieu durch die Komplexbildung des deprotonierten Pyridinylamidsystems erklärbar ist.

Zukünftige Arbeiten mit diesen neu gestalteten Liganden werden zeigen, ob die grundsätzliche Strategie der Zusammenführung unterschiedlich polarisierter Bindungstaschen in einer Verbindung für die Komplexbildung verschiedener Metalle beim Einsatz in der multi-metallischen, kooperativen Katalyse Früchte tragen wird.

3.4 Synthese von Ruthenium- und Eisenkomplexen

3.4.1 Anwendung von Ru(II)-Komplexen in der Transferhydrierung

Die Darstellung monometallischer Ruthenium(II)-Verbindungen und die eingehende Untersuchung der Aktivität als Katalysator bei der Transferhydrierung von Ketonen – eine Transformation, welche im AK Thiel seit längerem untersucht wird^[315–318] – soll im nachfolgenden Abschnitt genauer beleuchtet werden. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass *N*-substituierte Phosphinoimidazoliumsalze schon in einigen Arbeitsgruppen als Ligand in Kombination mit Ruthenium bei der Transferhydrierung Verwendung gefunden haben,^[177,319] auch die Umkehrung dieser Reaktion, also die Dehydrierung von 1-Phenylethanol, ist mit einem protischen NHC-Komplex realisierbar.^[320] Im Jahr 2013 präsentierten Domski *et al.* Ru(II)-Systeme, die den in der Folge zu betrachtenden gemischten NHC-Phosphan-Komplexen sehr ähnlich sind, jedoch von einer anderen Rutheniumvorstufe, nämlich $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$, ausgehen (Abb. 3.129).^[223]

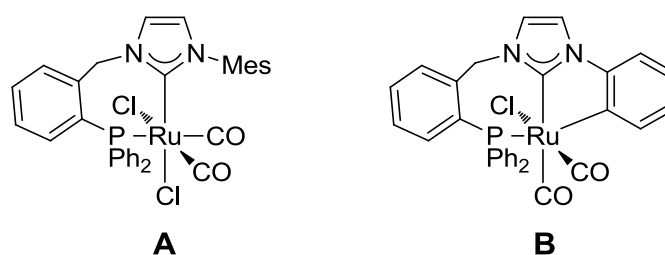


Abb. 3.129: Ru(II)-Komplexe, unter anderem auch eine cyclometallierte Rutheniumverbindung (B), die von Domski *et al.* für die Transferhydrierung genutzt wurden.^[223]

Hierbei wird von Interesse sein, wie sich die Rutheniumverbindungen hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit in Bezug auf die Katalyse verhalten und wo mögliche Gründe für Unterschiede – sollten sie denn vorhanden sein – liegen.

Für die Synthese der Komplexverbindungen stehen im Wesentlichen zwei Methoden zur Verfügung, einmal die sogenannte Ag_2O -Route sowie eng damit verknüpft der Carbentransfer ausgehend von Cu(I)-NHC-Komplexen, der sich insbesondere bei vergleichsweise unpolaren Imidazoliumsalzen als wertvolle Ergänzung zum Standardverfahren erwiesen hat (vgl. Kapitel 3.2.5 und 3.2.7). In der Folge soll der Fokus dabei auf den Ligandsystemen **MeP** sowie **MesP** liegen, welche im Hinblick auf den sterischen Aufwand der Imidazoleinheit deutlich voneinander abgrenzbar sind. Dies könnte möglicherweise auch Auswirkungen auf die katalytische Aktivität haben.

Zunächst wurde also **MeP** mit Silber(I)oxid zur Reaktion gebracht. Nach etwa einem Tag konnte ein vollständiger Umsatz durch das Verschwinden des schwarzen Niederschlags

beobachtet werden. Daraufhin wurde Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II)-Dimer, das sich bereits in Vorarbeiten des Arbeitskreises für diverse Liganden als geeignete Ru(II)-Vorstufe erwiesen hatte, hinzugegeben. Die resultierende Suspension wurde mittels Filtration vom farblosen Präzipitat AgCl befreit und das verbleibende gelbe Filtrat zwecks Salzmetathese mit KPF₆ umgesetzt, um die Kristallisationseigenschaften des kationischen Komplexes zu verbessern (Abb. 3.130). Nach Abtrennung der anorganischen Salze und Entfernung des Lösungsmittels im Hochvakuum konnte **RuMePCym** als gelber Feststoff mit einer zufriedenstellenden Gesamtausbeute von 72 % isoliert werden.

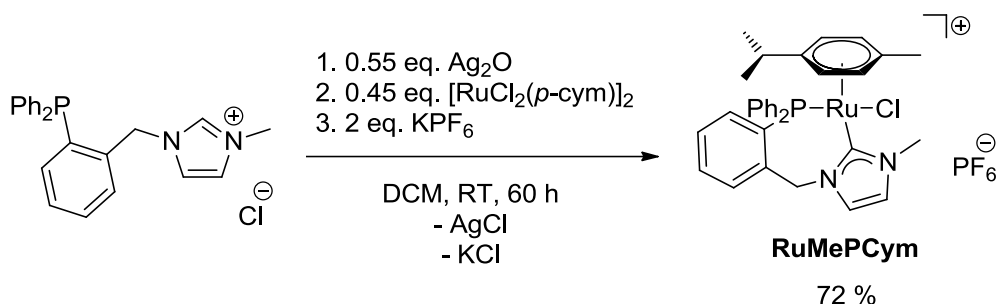
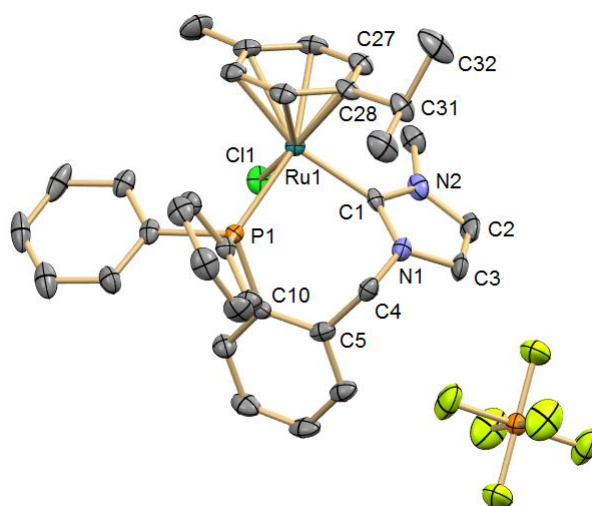


Abb. 3.130: Synthese des Ru(II)-Komplexes ausgehend von **MeP** per Transmetallierung.

Die NMR-Analyse der resultierenden Verbindung erbrachte den eindeutigen Nachweis der geglückten Synthese des Rutheniumkomplexes. Charakteristisch für die Koordination des Liganden an das Übergangsmetall waren hierbei im ¹H-NMR-Spektrum das Verschwinden des Protons in C2-Position sowie die Aufspaltung der Protonen der Methylenfunktion in zwei Dubletts bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.06$ ppm sowie $\delta = 5.66$ ppm mit einer geminalen Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HH}} = 14.8$ Hz. Ferner konnten im Proton-NMR-Spektrum des Rutheniumderivats Peaks für das *p*-Cymolfragment beobachtet werden, so z. B. bei $\delta = 2.17$ ppm und $\delta = 1.00$ ppm bzw. $\delta = 0.90$ ppm (jeweils als Dublett, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz) für den Methyl- und Isopropylsubstituenten. Im ³¹P-NMR-Spektrum war eine signifikante Tieffeldverschiebung der Phosphorresonanz von $\Delta\delta = 41.92$ ppm auf $\delta = 24.60$ ppm zu verzeichnen.

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte DCM-Lösung der Ru(II)-Verbindung gelang es Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu züchten. Der Komplex kristallisiert in Form gelber Platten in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit Z = 8 (Abb. 3.131), wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Der Metall-Kohlenstoff-Abstand dieses Rutheniumkomplexes beträgt 2.077(4) Å, was in der Reihung der 4d-Metallkomplexe mit dem Liganden **MeP** der größten Bindungslänge entspricht (**Rh(CP)₂Cl**: 2.026(3) Å, **PdCPCl₂**: 1.978(3) Å, s. Tab. 10 und Tab. 11). Zurückzuführen ist dieser Effekt zum einen auf die Vergrößerung der Koordinationszahl des Zentralmetalls und zum anderen auf die Erhöhung der Kernladung und die damit verbundene Intensivierung der M-C-Wechselwirkung.

Abb. 3.131: Festkörperstruktur von **RuMePCym**.Tab. 18: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **RuMePCym**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
Ru1-C1	2.077(4)	C1-Ru1-P1	94.83(11)
Ru1-P1	2.3545(9)	P1-Ru1-Cl1	82.80(3)
Ru1-Cl1	2.3943(9)	Cl1-Ru1-C1	84.66(10)
Ru1- <i>p</i> -cym ^{Zentr.}	1.746	N1-C1-N2	103.9(3)
C1-N1	1.353(5)	N1-C4-C5	108.3(3)
C2-C3	1.330(7)	Torsionswinkel	Größe / °
P1-C10	1.820(4)	C32-C31-C28-C27	68.91

Das Zentralmetall befindet sich im Mittelpunkt eines verzerrten Tetraeders. Der erhöhte sterische Aufwand des Siebenrings des koordinierten *PC*-Chelats resultiert in einer deutlichen Aufweitung des C1-Ru-P1-Bindungswinkels auf 94.83(11)° gegenüber dem P1-Ru1-Cl1- (82.80(3)°) sowie dem Cl1-Ru1-C1-Bindungswinkel (84.66(10)°). Der Zentroidabstand des η^6 -koordinierten *p*-Cymolframents zu Ru(II) liegt mit 1.746 Å etwas höher als bei den in der AG Thiel bisher erzeugten Rutheniumkomplexen von Christian Kerner (*CN*-Donor, Ru-*p*-cym^{Zentr.}: 1.689 – 1.694 Å)^[321] und Agnes Fizia (*CC*-Donor, Ru-*p*-cym^{Zentr.}: 1.718 – 1.724 Å),^[322] bei denen das gleiche Strukturelement eingesetzt wurde. Aufgrund von Packungseffekten im Kristall ist die Isopropylgruppe des Arylliganden um etwa 50° aus der Ebene in Richtung der Phosphanfunktion verdreht.

Analog dazu wurde unter den oben beschriebenen Reaktionsbedingungen das Imidazoliumsalz **MesP** umgesetzt. Jedoch fiel bereits bei der zwischenzeitlichen Aufarbeitung der Silber(I)carbenzwischenstufe auf, dass eine größere Menge Ag_2O unumgesetzt vorlag. Die Verlängerung der Reaktionsdauer erbrachte hierbei keine nennenswerte Verbesserung der Situation. Nichtsdestotrotz wurden unter der Annahme, das Edukt **MesP** sei im Verlaufe der Aufarbeitung des resultierenden Produktgemisches von der Zielverbindung abtrennbar, der Ru(II)-Precursor und konsekutiv KPF_6 zwecks Anionenaustausch zum Filtrat hinzugegeben (Abb. 3.132). Schon bei der Aufarbeitung der letzten Stufe der Umsetzungen fiel auf, dass der verbleibende Feststoff intensiv rot gefärbt war. Die Analyse der NMR-Spektren des Produktes (Messung in CDCl_3) ergab wie schon erwartet, dass die Umsetzung der NHC-Verbindung mit Silber(I)oxid nicht vollständig abgelaufen war. Im ^{31}P -NMR-Spektrum waren zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 29.57$ ppm und $\delta = 22.43$ ppm zu beobachten. Die Auswertung der Integrale der Isopropylgruppe des *p*-Cymolfragments im ^1H -NMR-Spektrum ergab ein Verhältnis des Phosphan- (ein Dublett, $\delta = 1.24$ ppm) zum *PC*-Chelatkomplex (zwei Dubletts, $\delta = 0.96$ ppm, $\delta = 0.52$ ppm) von 1.8 : 1.

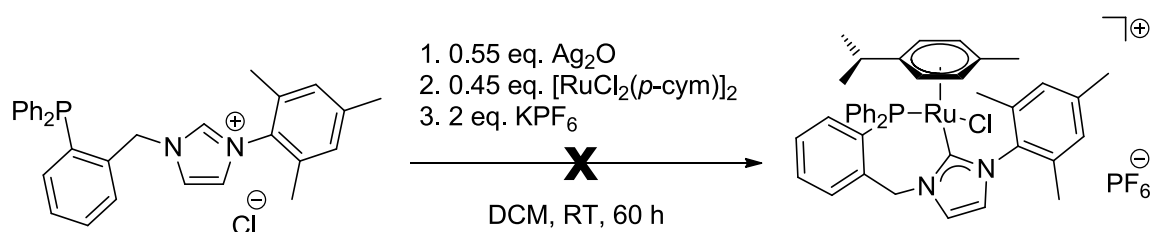


Abb. 3.132: Versuchte Darstellung des *PC*-Chelatkomplexes ausgehend von **MesP** durch Transmetallierung auf Ru(II).

Das vorliegende Gemisch der beiden Rutheniumkomplexe wurde mit DCM aufgenommen und einer Etherdiffusion unterzogen. Tatsächlich konnten Einkristalle in Gestalt orangefarbene Nadeln erhalten werden, die in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/n$ mit $Z = 4$ vorliegen (Abb. 3.133), wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Die Auswertung der Strukturdaten des vermessenen Einkristalls offenbarte, dass es auf diese Art gelungen war, den Phosphancomplex zu isolieren, welcher wegen seines ionischen Aufbaus, bei dem der entsprechende Imidazoliumpart nicht komplexiert verbleibt, die polarste Komponente dieses Zweistoffgemisches ist. Sowohl der Ru1-P1- ($2.3764(7)$ Å) als auch der Zentroidabstand des *p*-Cymolliganden zum Rutheniumatom (1.716 Å) unterscheiden sich hierbei nur geringfügig von denen der oben diskutierten *PC*-Chelatverbindung **RuMePCym**. Ins Auge sprang jedoch der große Torsionswinkel von 88.51° der Mesitylgruppe gegenüber der Imidazoleinheit. Grund hierfür sind Kontakte zur benachbarten Mesitylfunktion, die mit einer Länge von 3.609 Å vergleichsweise kurz ausfallen.

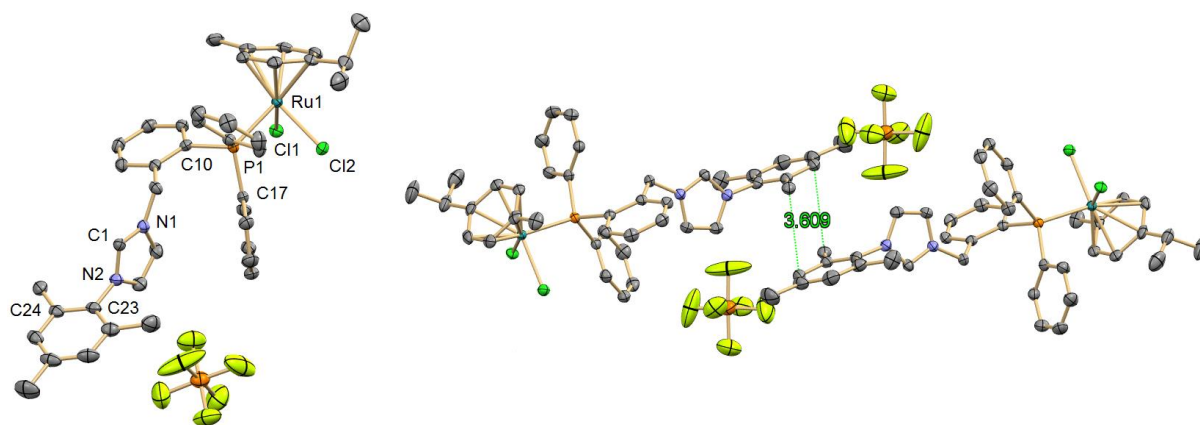


Abb. 3.133: Festkörperstruktur von **RuCymPMes** (links), ein Äquivalent kokristallisiertes DCM wird nicht dargestellt.

Tab. 19: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **RuCymPMes**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
Ru1-P1	2.3764(7)	P1-Ru1-Cl1	89.91(2)
Ru1-Cl1	2.4063(7)	Cl1-Ru1-Cl2	87.64(2)
Ru1-Cl2	2.4166(7)	N1-C1-N2	108.6(3)
Ru1- <i>p</i> -cym ^{Zentr.}	1.716	C10-P1-C17	98.55(13)
P1-C17	1.844(3)	Torsionswinkel	Größe / °
C1-N1	1.325(4)	C1-N2-C23-C24	88.51

Wegen der mit Schwierigkeiten behafteten Umsetzung von **MesP** mit Ag_2O kam eine neu entwickelte Methode, nämlich der Carbentransfer von einem Kupfer(I)-NHC-Komplex auf die Rutheniumvorstufe, die sich schon früher als valide Alternative erwiesen hatte (vgl. auch Kapitel 3.2.7), zum Einsatz. Dafür wurden zwei Äquivalente **CuMes** mit einer halb äquimolaren Menge des Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II)-Dimers in DCM bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von 20 h zur Reaktion gebracht (Abb. 3.134).

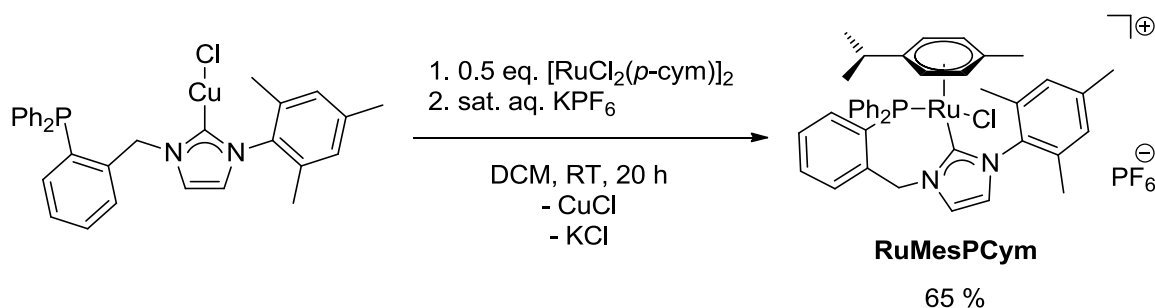


Abb. 3.134: Synthese des Ru(II)-Komplexes **RuMesPCym**.

Im Rahmen der Aufarbeitung wurde zwecks vollständiger Abtrennung des bei der Transmetallierung freiwerdenden CuCl die Reaktionsmischung stark eingengt und bei $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ gelagert. Das gelb gefärbte Filtrat wurde im Anschluss daran mit einer gesättigten Kaliumhexafluorophosphatlösung ausgeschüttelt. Diese Maßnahme diente dem Zweck der Vergleichbarkeit der vorliegenden Rutheniumkomplexe bei der Durchführung der Transferhydrierung. Nach der Entfernung des Lösungsmittels konnte mit einer Ausbeute von 65 % ein gelb-brauner Feststoff isoliert werden.

Die Auswertung der ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindung ergab, dass die Umstellung der Reaktionsführung verbunden mit einem Wechsel zu **CuMes** als Transmetallierungsagens ein voller Erfolg war (Abb. 3.135). Die Komplexierung von **MesP** konnte beispielsweise im ^1H -NMR-Spektrum durch das Verschwinden des Peaks des Protons in C2-Position nachvollzogen werden. Auch war die diastereotopie Aufspaltung des Signalsatzes der Methylenprotonen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.94\text{ ppm}$ sowie $\delta = 5.41\text{ ppm}$ mit einer geminalen Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HH}} = 15.5\text{ Hz}$ zu beobachten.

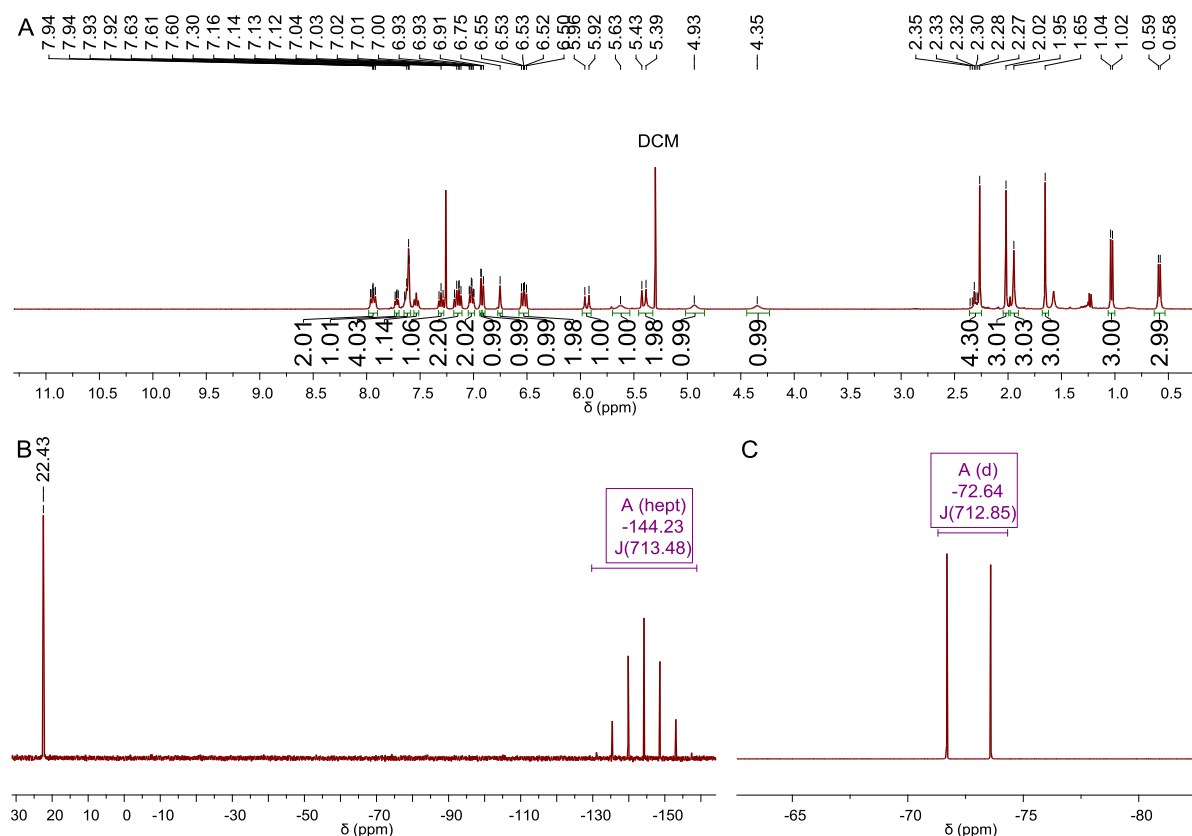


Abb. 3.135: Ausschnitt aus dem ^1H - (A), ^{31}P - (B) und ^{19}F -NMR-Spektrum (C) von **RuMesPCym** (Messung in CDCl_3).

Aufgrund des hohen sterischen Anspruchs der Mesitylfunktion und des Cymolliganden ist die Rotation der am Imidazolfragment lokalisierten Arylgruppe bei Raumtemperatur einge-

schränkt, was die Folge hat, dass die chemische Äquivalenz der beiden orthoständigen Methylgruppen aufgehoben wird und jeweils zwei Singulets bei $\delta = 2.27$ ppm und $\delta = 2.02$ ppm auftauchen. Die Koordination des Phosphoratoms an das Ru(II)-Zentrum führt zu einer Tieffeldverschiebung des zugehörigen Signals im ^{31}P -NMR-Spektrum von $\Delta\delta = 38.48$ ppm auf $\delta = 22.43$ ppm. Dies liegt somit vergleichsweise dicht bei der chemischen Verschiebung des Signals von **RuMePCym** ($\delta = 24.60$ ppm). Des Weiteren ist bei $\delta = -144.23$ ppm das für das PF_6^- -Anion charakteristische Heptett mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{PF}} = 713.5$ Hz erkennbar. Komplementär hierzu lässt sich im ^{19}F -NMR-Spektrum ein Dublett bei $\delta = -72.64$ ppm ausmachen.

In der Folge sollten die Ru(II)-Komplexe **RuMePCym** und **RuMesPCym** auf ihre katalytische Aktivität bei der basenunterstützten Transferhydrierung des Standardedukts Acetophenons untersucht werden. Dabei wurde mit einer Katalysatorbeladung von 0.5 mol% und der fünffachen Menge an Kaliumhydroxid in Isopropanol als Lösungsmittel bei einer Reaktionstemperatur von 82 °C gearbeitet (Abb. 3.136).

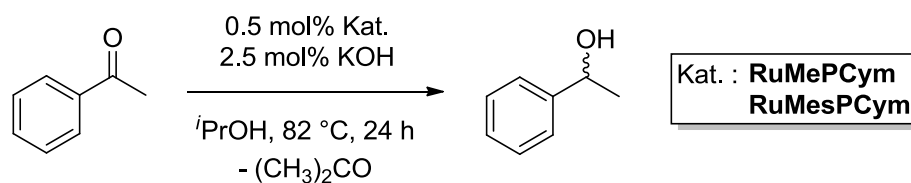


Abb. 3.136: Transferhydrierung von Acetophenon zu *rac*-1-Phenylethanol unter Verwendung von **RuMePCym** und **RuMesPCym**, Ansatzgröße: 1.0 mmol Acetophenon in 5.0 mL Isopropanol.

Tab. 20: Auswertung der GC-Untersuchungen des Reaktionsfortschrittes der Transferhydrierung von Acetophenon.

Reaktionsdauer / h	Ausbeute: <i>rac</i> -1-Phenylethanol / %	
	RuMePCym	RuMesPCym
1	87	0
2	96	10
3	100	18
4	100	29
8	100	52
24	100	90

Aufgrund der geringen Ansatzgröße und Hygroskopizität von KOH wurde die Base in Form einer Stammlösung appliziert. Der Fortschritt der Umsetzung wurde durch stündliche Probenentnahme und GC-Analyse des Reaktionsgemisches überprüft. Die entsprechenden mit Response-Faktoren korrigierten Ausbeuten an *rac*-1-Phenylethanol des alkyl- bzw. arylsubstituierten Katalysatorsystems nach den jeweiligen Zeitintervallen sind in Tabelle 20 aufgelistet.

Die Auswertung der GC-Ergebnisse zeigte eindeutig auf, dass die alkylsubstituierte NHC-Spezies in Kombination mit dem Ru(II)-Fragment im Rahmen der Transferhydrierung von Acetophenon wesentlich aktiver ist als **RuMesPCym**. Schon nach zwei Stunden Reaktionsdauer kann ein nahezu vollständiger Umsatz des Startmaterials beobachtet werden, während unter Nutzung von **MesP** als Ligand selbst nach 24 h lediglich eine Ausbeute des Alkohols von 90 % zu konstatieren ist. Auffällig ist zudem die vergleichsweise lange Induktionsperiode bei dem entsprechenden Aryl-derivat innerhalb der ersten zwei Stunden der Reaktion. Ausgehend von einem sogenannten „inner-sphere“-Mechanismus, der wegen fehlender Koordinationsmöglichkeiten für das Keton innerhalb der Struktur des Imidazoliumsalzes plausibel erscheint, kann der hohe sterische Anspruch des mesitylsubstituierten NHC-Phosphanliganden in Kombination mit der Cymoleinheit dazu führen, dass die Komplexierung des zu hydrierenden Startmaterials stark behindert wird, mit anderen Worten: die Aktivität des Rutheniumkomplexes ist gegenüber **RuMePCym** deutlich verringert. Noch frappierender ist der Unterschied von **RuMesPCym** zu dem von Domski *et al.* vorgestellten Ru(II)-Derivat, welches ebenfalls **MesP** als Ligand aufweist (vgl. Abb. 3.129, A). Unter ähnlichen Bedingungen, also einer Katalysatorbeladung von 0.47 mol%, 2.91 mol% Kaliumtertbutanolat als Base und 82 °C Reaktionstemperatur, erreicht das System der Autoren nach Ablauf einer Stunde eine Ausbeute von 94 % 1-Phenylethanol.^[223] Dies spricht meiner Auffassung nach für die Annahme, dass der sterische Anspruch am Zentralmetall von entscheidender Bedeutung für Aktivität des Katalysators bei ebenjener Umsetzung ist. Für zukünftige Arbeiten auf dem Gebiet der Transferhydrierung unter Einsatz gemischter NHC-Phosphan-Verbindungen wäre es also von Interesse, eine andere Rutheniumvorstufe, welche weniger raumfüllende Auxiliärliganden aufweist, zu verwenden. Ein Wechsel der Base, deren Einfluss auf die Umsetzung an dieser Stelle nicht untersucht wurde, könnte ebenfalls ins Auge gefasst werden.

3.4.2 Untersuchung der Reaktivität gemischter NHC-Phosphanliganden gegenüber $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Die trimeren 3d- sowie 4d-Metallcarbonyle der Gruppe VIII $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ sollen nachfolgend als leicht verfügbare Precursoren für nullwertige Komplexverbindungen unter Nutzung gemischter NHC-Phosphanliganden untersucht werden. Nach Literaturrecherche fiel

auf, dass insbesondere bei dem Eisenderivat die Quellenlage doch recht übersichtlich ist (Abb. 3.137). Im Wesentlichen werden dabei zwei unterschiedliche Umsetzungen diskutiert: Die Reaktion von Trieisendodecacarbonyl mit ungesättigten Standard-NHC-Systemen wie beispielsweise IMes, IPr oder IDM in siedendem Toluol führt bei einem 1 : 1-Verhältnis zur Bildung der korrespondierenden nullwertigen Eisen-NHC-Komplexe.^[323] Werden hingegen cyclopentadienylsubstituierte Imidazoliumsalze als Startmaterial unter ebendiesen Reaktionsbedingungen als Ligand verwendet, lässt sich die Entstehung zweiwertiger Eisenhalbsandwichkomplexe beobachten.^[324,325] Der zweite Typ der Transformationen beinhaltet die Koordination von freien *N*-heterocyclischen Carbenen an mit Auxiliärliganden stabilisierte Fe(0)-Dimere unter Decarbonylierung.^[326–328] Shi und Shi präsentierten im Jahr 2015 ebenfalls eine dimere Eisen(0)spezies durch Addition einer zwitterionischen CS₂-geschützten NHC-Verbindung an Fe₃(CO)₁₂.^[329]

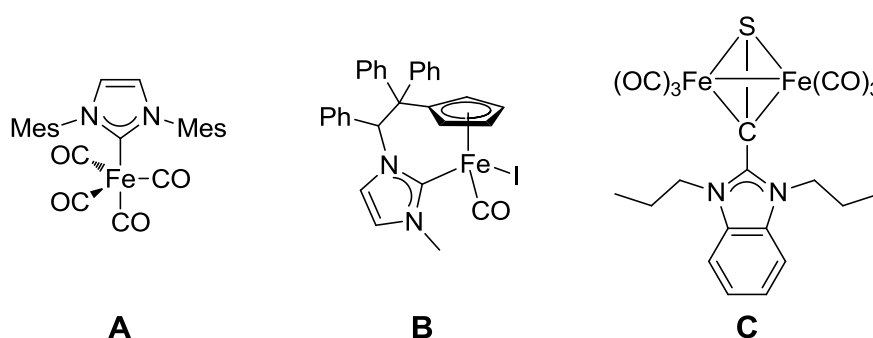


Abb. 3.137: Eisen-NHC-Komplexe ausgehend von Fe₃(CO)₁₂, A, B: Royo *et al.*, C: Shi und Shi.^[323,325,329]

Die Chemie des schwereren Homologs Ru₃(CO)₁₂ gestaltet sich im Vergleich zum entsprechenden Eisenderivat vielfältiger. Neben der Publikation einer Reihe von eher exotischen RuPt-Clustern, welche unter anderem aus der Reaktion von Trirutheniumdodecacarbonyl mit Pt(IMes)₂ hervorgehen,^[330] gelang es den Arbeitsgruppen von Peris und von Wang unabhängig voneinander Rutheniumhalbsandwichkomplexe, die strukturell mit den bereits oben beschriebenen Fe(II)-Komplexen (vgl. Abb. 3.137, B) vergleichbar sind, darzustellen.^[331,332] Auch existieren Berichte zur Synthese monomerer, nullwertiger Rutheniumderivate durch Umsetzung von freien Carbenen mit einem Drittel Äquivalent des Trimers.^[333,334] Häufig sind dennoch intakte, trinukleare Ruthenium-NHC-Komplexe anzutreffen, die unter Wärmezufuhr zur oxidativen Addition von Teilen der koordinierten Liganden unter Bildung der korrespondierenden Hydridspezies neigen.^[335–338] Offensichtlich kann über die Steuerung des Verhältnisses von deprotoniertem Imidazoliumsalz zum Ru(0)-Precursor die Gestalt der entstehenden Übergangsmetallverbindung hervorragend zwischen monomerer und trimerer Form manipuliert werden. Dies konnte anhand gemischter NHC-Phosphanliganden demonstriert werden (Abb. 3.138), durch Erhitzen des trimeren Komplexes

in THF wurde die Methylfunktion des Imidazolframents unter oxidativer Addition von zwei C-H-Bindungen „face-capped“ über zwei Rutheniumzentren verbrückt.^[339]

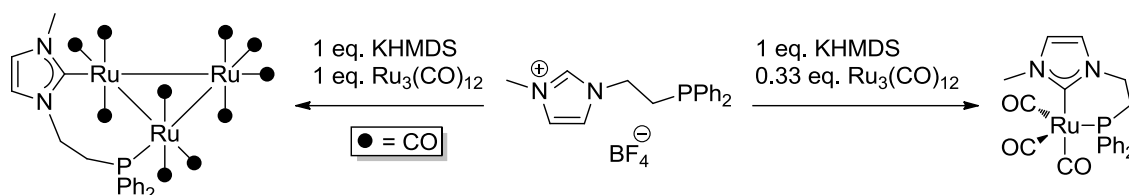


Abb. 3.138: Darstellung des monomeren und trimeren Ru(0)-Derivats nach Pérez-Carreño *et al.*^[339]

In einem ersten Schritt sollte die Reaktivität von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ bei der Umsetzung mit **MeP** begutachtet werden. Hierfür wurde das Syntheseprotokoll von Royo *et al.* angewandt (Abb. 3.139). Auffällig war der Farbumschlag der tiefgrünen Lösung des Eisencarbonyls nach Zugabe der Imidazoliumverbindung innerhalb eines Zeitraums von etwa fünf Minuten nach orange. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die klare rote Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Dabei begann ein brauner Feststoff auszufallen. Dieser wurde per Filtration abgetrennt und das Filtrat im Hochvakuum eingeengt. Die NMR-Analyse des roten Feststoffs zeichnete sich durch stark verbreiterte Signale aus, die vermutlich aufgrund paramagnetischer Rückstände im Rohprodukt entstanden – der Fe(0)-Komplex sollte diamagnetische Charakteristika besitzen. In der Folge erwies es sich als vorteilhaft für die Verbesserung der Qualität der Verbindung, nach Abschluss der Umsetzung die Reaktionsmischung einen längeren Zeitraum bei Raumtemperatur zu rühren und somit sämtliche unerwünschten Rückstände, welche als Verunreinigung im Zielprodukt vorliegen, abzutrennen.

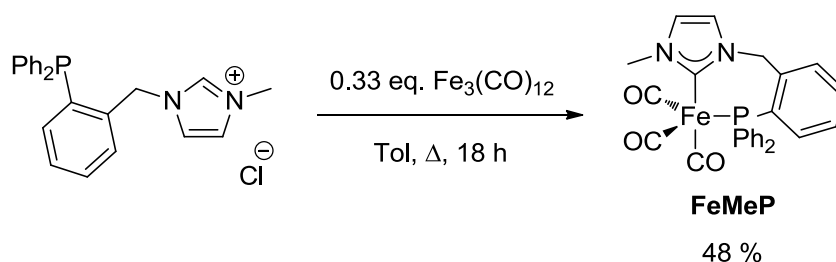


Abb. 3.139: Synthese des Eisencarbonylkomplexes **FeMeP** ausgehend von **MeP**.

Die erfolgreiche Darstellung von **FeMeP** konnte auch zweifelsfrei durch Analyse des ^{31}P -NMR-Spektrums bestätigt werden. Hier war ein starker Tieffeld-Shift des Signals gegenüber dem Startmaterial auf eine chemische Verschiebung von $\delta = 67.60$ ppm zu verzeichnen, der mit einer Koordination des Triphenylphosphanfragments an das Übergangsmetall einhergeht. Im ^1H -NMR-Spektrum war zudem das Verschwinden des Carbenprotons zu verzeichnen.

Durch langsame Diffusion von Pentan in eine gesättigte Toluollösung des Eisenkomplexes konnten Einkristalle in Gestalt gelber Blöcke erhalten werden, die in der monoklinen

Raumgruppe $P2_1/c$ mit $Z = 4$ vorliegen (Abb. 3.140), wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 21 zusammengefasst. In der Festkörperstruktur nimmt die Fe(0)-Verbindung eine verzerrt trigonal-bipyramidale Form an. Die axialen Liganden – also die Carbonyl- (C3) und die Phosphanfunktion – stehen dabei in einem Bindungswinkel P1-Fe1-C3 von $168.79(4)^\circ$ zueinander. Bekanntermaßen sind Carbonylliganden durch die Bestimmung ihrer M-C-Bindungslängen hervorragend dazu geeignet, die elektronische Situation des komplexierten Metalls zu analysieren.

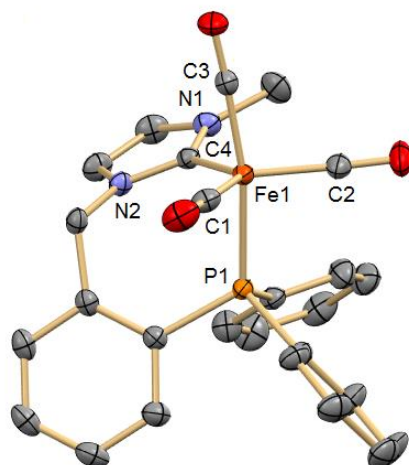


Abb. 3.140: Festkörperstruktur von **FeMeP**.

Tab. 21: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **FeMeP**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
Fe1-C1	1.7556(14)	C1-Fe1-C2	120.16(7)
Fe1-C2	1.7675(14)	C2-Fe1-C4	113.82(6)
Fe1-C3	1.7652(13)	C4-Fe1-C1	125.89(6)
Fe1-C4	1.9795(12)	P1-Fe1-C3	168.79(4)
Fe1-P1	2.2196(3)	P1-Fe1-C4	82.16(3)
N1-C4	1.3585(16)	N1-C4-N2	103.38(10)

Ein Vergleich der strukturellen Parameter mit der literaturbekannten Festkörperstruktur von $\text{Fe}(\text{CO})_5$,^[340] welches in einer vergleichbaren geometrischen Gestalt vorliegt, lässt die Vermutung zu, dass die Koordination von **MeP** mit zwei potenten σ -Donoren in einer Erhöhung der Elektronendichte am Zentralmetall resultiert. Bei Eisenpentacarbonyl liegen die Fe-C-Bindungslängen zwischen $1.8089(3) - 1.8187(3)$ Å, was gegenüber dem durchschnittlichen Fe-C-Abstand von **FeMeP** einer Erhöhung von 2.9 % entspricht. Mit anderen Worten: Die

Bindungsordnung im Eisen-NHC-Komplex ist etwas höher, damit verbunden sinkt sie zwischen den Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen der Carbonylliganden – hier ist eine Vergrößerung der C-O-Bindungslänge von 1.3 % bei Gegenüberstellung mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ zu beobachten.

Die Umsetzung von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ mit dem anionenausgetauschten Imidazoliumsalz **MePBF₄** unter gleichen Reaktionsbedingungen wurde unter der Maßgabe untersucht, die Ausbeute der Reaktion zu steigern, führte jedoch wider Erwarten zu einem deutlich anderen Ergebnis (Abb. 3.141). Im Kontrast zu **FeMeP** bildete sich eine orangefarbene Suspension. Nach bisheriger Kenntnislage ist dies ein starkes Indiz für die Bildung eines ionisch aufgebauten Komplexes, was in dieser Konstellation nur durch eine gescheiterte Komplexierung des Imidazoliumfragments unter Bildung des Phosphankomplexes erklärbar wäre.

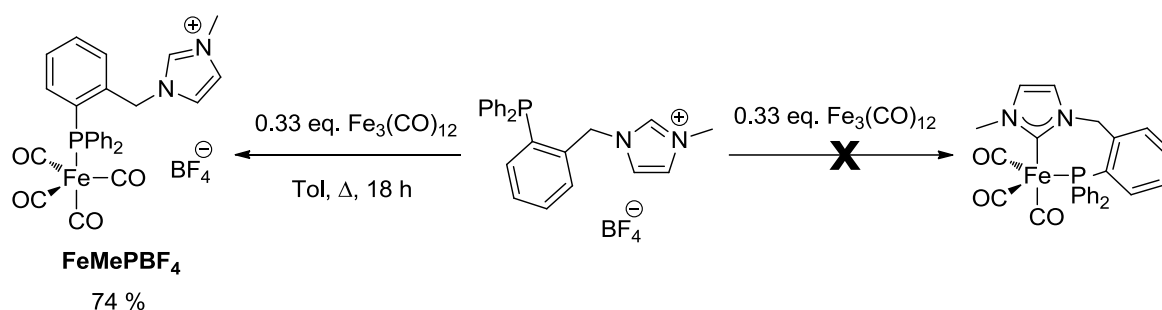


Abb. 3.141: Versuchte alternative Synthese des PC-Chelatkomplexes **FeMeP** ausgehend von **MePBF₄** sowie die tatsächlich ablaufende Reaktion zu **FeMePBF₄**.

Tatsächlich erhärtete die Auswertung des ¹H-NMR-Spektrums eben diesen Verdacht. Dort lag ein Signal für das Proton in C2-Position bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 8.10$ ppm vor. Die Messung wurde dabei in deuteriertem Acetonitril durchgeführt, da in deuteriertem Chloroform eine langsame Zersetzung des Komplexes zu beobachten war. Die stark ausgeprägte Tieffeldverschiebung des Peaks im ³¹P-NMR-Spektrum auf $\delta = 66.49$ ppm zeigte jedoch unmissverständlich, dass die Phosphanfunktion an das Übergangsmetall koordiniert. Die Position des Signals der Tri-phenylphosphaneinheit liegt dabei im Bereich, welcher auch von Jaffrès *et al.* für $[\text{Fe}(\text{CO})_4\text{PPh}_3]$ ermittelt wurde ($\delta = 71.7$ ppm, Messung in CD_2Cl_2).^[341] Eine Dekomplexierung des Liganden durch Substitution mit CD_3CN konnte nicht festgestellt werden.

Endgültige Gewissheit ob der Struktur des Eisen(0)-Komplexes konnte nach Analyse der Kristallstruktur der Verbindung erreicht werden. Durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte DCM-Lösung des Derivats wurden Einkristalle von **FeMePBF₄** in Form gelber Blöcke erhalten. Der Komplex kristallisiert hierbei im monoklinen Kristallsystem $\text{P}2_1/\text{n}$ mit $Z = 4$ (Abb. 3.142), wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 22 zusammengefasst. Wie schon **FeMeP** liegt der Phosphankomplex in leicht verzerrter D_{3h} -Symmetrie vor. Der

Bindungswinkel C1-Fe1-P1 der axialen Liganden beträgt $174.41(7)^\circ$. Zur Maximierung des räumlichen Abstandes nehmen die Carbonylliganden die Leerstellen zwischen den Phenylringen der Triphenylphosphangruppe ein. Es ist festzustellen, dass der fehlende chelatisierende Koordinationsmodus des Ligandsystems zu einer fast $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -analogen Gestalt der Verbindung bezüglich der strukturellen Eigenschaften des Moleküls im Festkörper führt.

Die Resultate der Umsetzungen des Chlorid- und des Tetrafluoroboratsalzes von **MeP** legen die Vermutung nahe, dass durch die fehlende Nucleophilie des BF_4^- -Anions die C-H-Bindung in Carbenposition nicht ausreichend stark polarisiert ist, was Schwierigkeiten beim Bruch der Bindung nach sich ziehen würde. Anscheinend reicht in der Folge die Basizität von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ nicht aus, die Abstraktion ebendieses Protons zu realisieren.

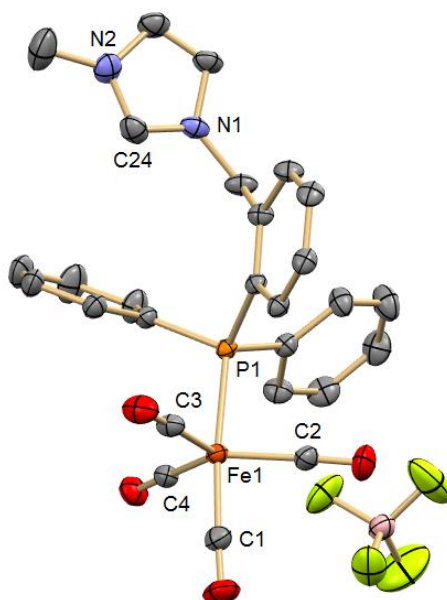


Abb. 3.142: Festkörperstruktur von **FeMePBF₄**.

Tab. 22: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **FeMePBF₄**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
Fe1-P1	2.2568(5)	C1-Fe1-P1	174.41(7)
Fe1-C1	1.793(2)	C2-Fe1-C3	125.28(10)
Fe1-C2	1.782(2)	C2-Fe1-C4	120.31(10)
Fe1-C3	1.794(2)	C3-Fe1-C4	114.37(10)
Fe1-C4	1.792(2)	N1-C24-N2	108.9(2)

Für zukünftige Arbeiten bezüglich des Mechanismus der Aktivierung der Imidazoliumsalze wäre es von Vorteil, per in situ-IR-Spektroskopie den Reaktionsverlauf zu untersuchen. Insbesondere das CO-System bietet als Sonde für die elektronische Situation am Zentralmetall eine hervorragende Grundlage, beispielsweise für die Bestimmung der Oxidationsstufe des Übergangsmetalls oder auch der Reaktionskinetik.

Als Nächstes sollte die Reaktivität von Trirutheniumdodecacarbonyl gegenüber dem Imidazoliumsalz **MesP** begutachtet werden. Hierfür wurde ein dreifacher Überschuss der gemischten NHC-Phosphan-Verbindung mit einem Äquivalent $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in siedendem THF zur Reaktion gebracht. Nach 18 h hatte sich ein farbloser Niederschlag gebildet, der per Filtration abgetrennt werden konnte. Die überstehende hell-gelbe Lösung wurde verworfen (Abb. 3.143).

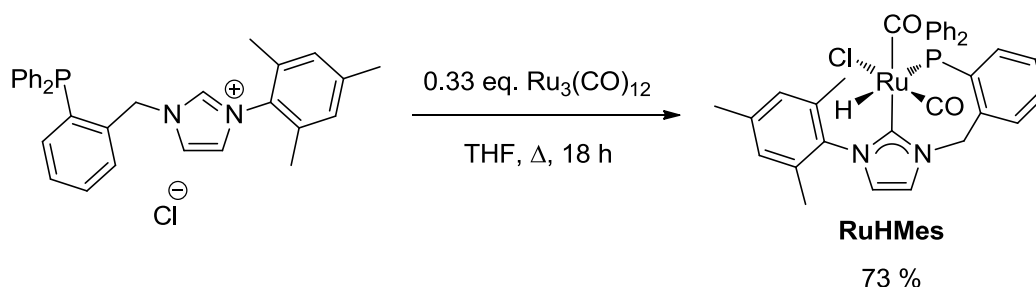


Abb. 3.143: Synthese des Ru(II)-Hydridokomplexes **RuHMes** durch oxidative Addition von **MesP** an das Ru(0)-Zentrum.

Die NMR-Analyse des Präzipitats führte zu der Erkenntnis, dass der Ligand bei dieser Umsetzung oxidativ unter Formation einer Ru(II)-Hydridspezies an das Übergangsmetall addiert (Abb. 3.144). Charakteristisch hierfür ist das Dublett, welches im ^1H -NMR-Spektrum bei einer negativen chemischen Verschiebung von $\delta = -6.63 \text{ ppm}$ beobachtet werden kann. Anhand der Größe der $^2J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstante ist es möglich die relative Position des Hydrid- zum Phosphanliganden zu bestimmen. Steht H^- in einem oktaedrischen Ru(II)-Komplex *cis* zur monodentaten Phosphaneinheit, so liegt der Wert für $^2J_{\text{HP}}$ üblicherweise in einem Bereich um 20 Hz, bei den entsprechenden *trans*-Stereoisomeren werden hingegen etwas mehr als 100 Hz verzeichnet.^[342] Die Kopplungskonstante des Dubletts beträgt bei **RuHMes** $^2J_{\text{HP}} = 129.8 \text{ Hz}$. Dies deutet auf eine *trans*-ständige Koordination des Hydrids zum Phosphan hin. Zudem liegt nach Auswertung der Signalintensitäten das korrespondierende *cis*-Isomer, welches unter den vorliegenden Messbedingungen einen deutlich stärker ausgeprägten Hochfeld-Shift erfährt ($\delta = -13.52 \text{ ppm}$, $^2J_{\text{HP}} = 23.2 \text{ Hz}$), im Rohprodukt mit einem Anteil knapp 5 % vor. Ähnlich wie bei **RuMesPCym** (vgl. Abb. 3.135) ist die Rotation der Mesitylfunktion um die N-C-Bindung eingeschränkt.

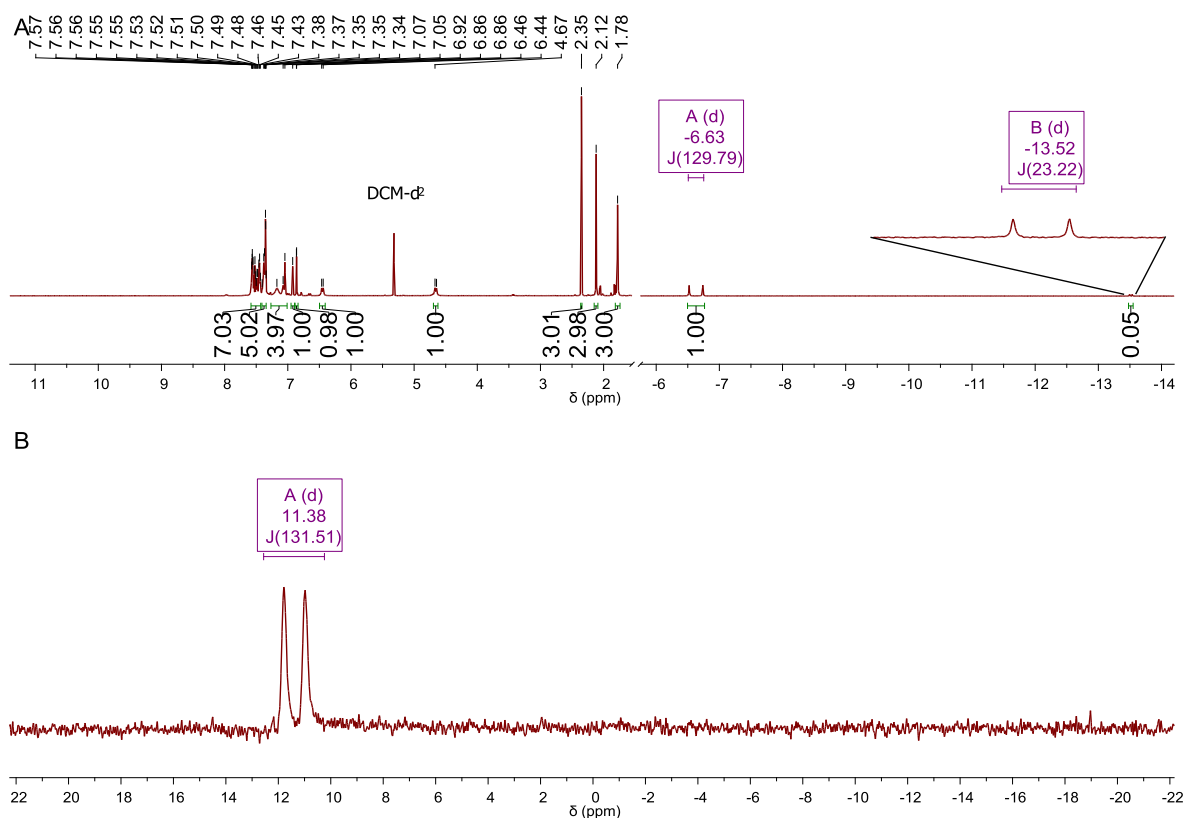


Abb. 3.144: Ausschnitt aus dem ¹H- (A) und gekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum (B) von **RuHMes** (Messung in CD₂Cl₂).

Die Aufhebung der chemischen Äquivalenz der Methylgruppen resultiert in einem Satz von drei Peaks bei $\delta = 2.35, 2.12$ und 1.78 ppm. Im gekoppelten ³¹P-NMR-Spektrum taucht das Signal des Rutheniumderivats als verbreitertes Dublett bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 11.38$ ppm ($^2J_{\text{HP}} = 131.5$ Hz) auf.

Im Infrarotspektrum des Rutheniumkomplexes sind zwei intensive Signale mit einer Wellenzahl von $\tilde{\nu} = 2031$ cm⁻¹ und 1946 cm⁻¹ für die C-O-Streckschwingung der Carbonylliganden zu beobachten. Zwischen diesen beiden Signalen ist die Absorptionsbande der Ru-H-Streckschwingung bei $\tilde{\nu} = 1980$ cm⁻¹ mit schwacher Intensität lokalisiert. Diese liegt in einem Bereich, der im Übersichtsartikel von Kaesz und Saillant für Übergangsmetallhydridverbindungen angegeben wird.^[343]

Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte DCM-Lösung von **RuHMes** war es möglich Einkristalle zu erhalten, die per Röntgenstrukturanalyse untersucht werden konnten. Dabei kristallisiert die Verbindung in Form farbloser Platten in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ (Abb. 3.145), wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 23 zusammengefasst. Der Ru(II)-Komplex nimmt im Festkörper eine verzerrt oktaedrische Struktur an. Die Existenz des Siebenrings, der durch die Koordination des zweizähligen Chelatliganden zustande kommt, fordert hierbei ihren Tribut. Der P1-Ru1-C3-Winkel ist mit

95.61(8)° leicht aufgespreizt. Sehr gut zu beobachten ist auch die Auswirkung des *trans*-Einflusses des *N*-heterocyclischen Carbenliganden. Durch die höhere σ -Donorfähigkeit des Carbens im Vergleich zu Cl⁻ kommt es zu einer Schwächung der Ru1-C2-Bindung, die in der Folge 5.3 % länger ist als die entsprechende Ru1-C1-Bindung. Ferner war es möglich, die Schlussfolgerung auf Basis der ¹H-NMR-Spektroskopie, dass der Hydridoligand in *trans*-Position zur Phosphaneinheit steht, zu verifizieren. Der Bindungsabstand des Hydrids zum Zentralmetall beträgt 1.70(3) Å und befindet sich damit nach einem Abgleich mit ähnlich aufgebauten Ru(II)(H)Cl-NHC-Komplexen (40 Verbindungen), die in der CSD-Datenbank (Version 5.38, August 2017) gelistet sind, innerhalb des Bereiches von 1.340 – 2.225 Å, welcher für diese Derivate publiziert wurde.

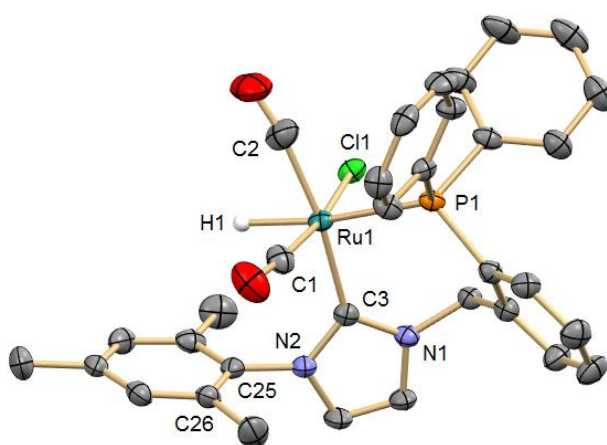


Abb. 3.145: Festkörperstruktur der Rutheniumhydridspezies **RuHMe**.

Tab. 23: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **RuHMe**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
Ru1-H1	1.70(3)	H1-Ru1-P1	171.6(11)
Ru1-P1	2.4761(8)	Cl1-Ru1-C1	168.28(10)
Ru1-C1	1.835(3)	C2-Ru1-C3	167.24(15)
Ru1-C2	1.933(4)	C3-Ru1-P1	95.61(8)
Ru1-C3	2.107(3)	N1-C3-N2	103.3(3)
Ru1-Cl1	2.4522(7)	Torsionswinkel	Größe / °
N1-C3	1.358(4)	C4-N2-C25-C26	89.62

Parallel dazu wurde ein zweiter Kristallisationsansatz mit einer CDCl₃-Lösung des Ru(II)-Komplexes und Diethylether als Antisolvens angesetzt. Auch in diesem Fall gelang es

Einkristalle zu erhalten. Die Verbindung kristallisiert erneut in Form farbloser Blöcke in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$ (Abb. 3.146), wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

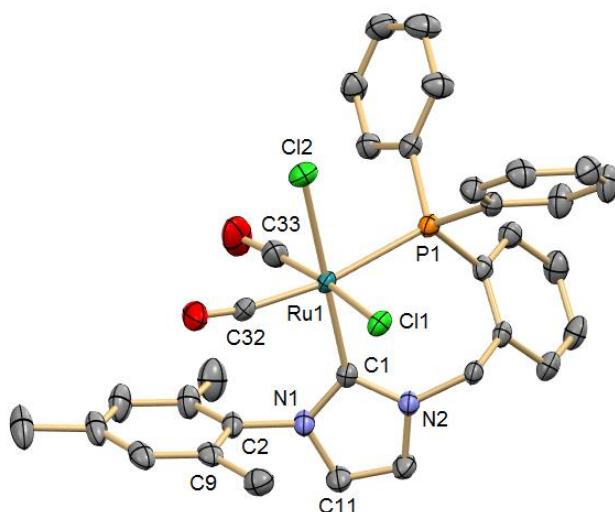


Abb. 3.146: Festkörperstruktur von **RuCl₂Mes**, ein Äquivalent kokristallisiertes CDCl₃ wird nicht dargestellt.

Tab. 24: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **RuCl₂Mes**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
Ru1-C1	2.071(3)	C32-Ru1-P1	168.61(9)
Ru1-P1	2.4802(7)	Cl1-Ru1-C33	171.81(10)
Ru1-Cl1	2.4326(7)	C1-Ru1-Cl2	176.45(8)
Ru1-Cl2	2.4631(7)	C1-Ru1-P1	95.99(8)
Ru1-C32	1.926(3)	N1-C1-N2	103.6(2)
Ru1-C33	1.842(3)	Torsionswinkel	Größe / °
N1-C1	1.362(4)	C11-N1-C2-C9	79.48

Die Auswertung der Strukturdaten war im ersten Moment jedoch überraschend. Entgegen der Annahme, ein zweites Mal die entsprechende Rutheniumhydridspezies in Händen zu halten, wurde ein RuCl₂-Derivat gefunden. Es ist offensichtlich davon auszugehen, dass die Basizität von **RuHMes** ausreichend hoch ist, um das leicht azide Proton des Lösungsmittels Chloroform ($pK_s = 13.6$, Messung in DMSO)^[344] unter Ausbildung des korrespondierenden Dichlorids zu abstrahieren. In einem Langzeit-NMR-Experiment konnte jedoch keine nennenswerte Ab-

nahme des Hydridpeaks beobachtet werden, was darauf hindeuten könnte, dass dieser Prozess möglicherweise nur photoinduziert stattfindet.

Aufgrund der höheren Elektronendichte von Ruthenium im Vergleich zu seinem Vorgänger in der Eisengruppe scheint die oxidative Addition der Imidazoliumsalze – diese Schlussfolgerung legen jedenfalls die bisher erzielten Resultate nahe – der bevorzugte Reaktionspfad zu sein. Soll nun also ein **FeMeP**-analoges Rutheniumsystem dargestellt werden, ist es erforderlich die Synthesestrategie hierbei zu modifizieren. Der naheliegende Ansatz ist wohl die Umsetzung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ mit einem freien, ergo deprotonierten Carben. Am Beispiel des Liganden **MeP** sollte diese Methode unter Verwendung einer externen Base getestet werden. Dafür wurde die gemischte NHC-Phosphan-Ligand zunächst in THF vorgelegt und mit der starken, nicht nucleophilen Base KHMDS bei Raumtemperatur deprotoniert. Dabei verfärbte sich die Reaktionsmischung intensiv orange, auch die Gestalt des Feststoffes in der Suspension veränderte sich von einer flockigen zu einer feingekörnten Form, was der Bildung von KCl im Verlauf der Umsetzung zugeordnet werden kann. Nach 90 Minuten wurde dann die Lösung eines drittel Äquivalentes der Ru(0)-Vorstufe zugegeben (Abb. 3.147).

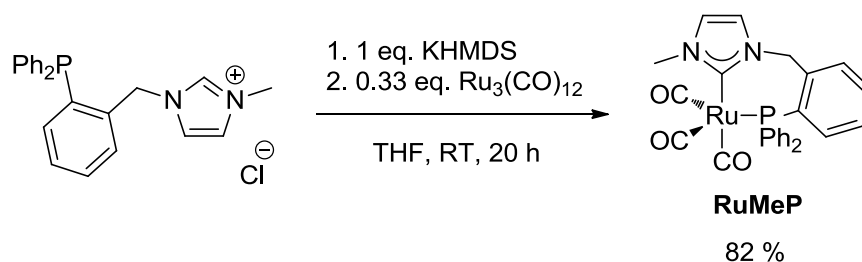


Abb. 3.147: Zweistufige Synthese von **RuMeP** durch Umsetzung des in situ deprotonierten *N*-heterocyclischen Carbens mit Ru(0).

Nach der Aufarbeitung konnte ein orangefarbener Feststoff mit zufriedenstellender Ausbeute von 82 % erhalten werden. Die erfolgreich durchgeführte Darstellung des Ru(0)-Komplexes konnte nicht nur per NMR-Spektroskopie – charakteristisch für die Koordination von **MeP** war neben dem Verschwinden des Signals für das Proton in C2-Position sowie der diastereotopen Aufspaltung der Methylenprotonen bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 5.70$ und 3.48 ppm mit einer geminalen Kopplungskonstante von $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz auch die Tieffeldverschiebung der Phosphorresonanz im ^{31}P -NMR-Spektrum auf $\delta = 39.15$ ppm (Messung in C_6D_6) – sondern auch anhand der Festkörperstruktur der Verbindung nachgewiesen werden. **RuMeP** kristallisiert in Gestalt gelber Prismen in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ mit $Z = 4$ (Abb. 3.148), wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Auf molekularer Ebene liegt das Ru(0)-Derivat, wie auch das korrespondierende Eisenhomolog **FeMeP** (vgl. Abb. 3.140), als trigonale Bipyramide vor. Im Vergleich zur bereits besprochenen Eisenverbindung ist jedoch eine signifikante Aufweitung aller Bindungslängen der Donoren

zum Zentralmetall zu verzeichnen. So nehmen der M-Carben- und der M-P-Abstand um 7.2 % und die durchschnittliche M-Carbonyl-Distanz um 7.6 % zu. Ursache hierfür ist der größere Atomradius von Ruthenium gegenüber Eisen. Im Gegensatz zum Fe(0)-Komplex besetzt im Fall von **RuMeP** die Triphenylphosphaneinheit des Chelatsystems nicht die axiale, sondern die äquatoriale Position.

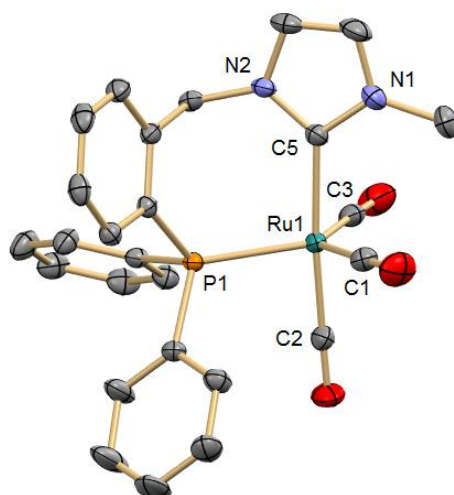


Abb. 3.148 Festkörperstruktur von **RuMeP**.

Tab. 25: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **RuMeP**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
Ru1-C1	1.906(2)	C1-Ru1-C3	129.13(8)
Ru1-C2	1.900(2)	C3-Ru1-P1	121.21(6)
Ru1-C3	1.8866(19)	P1-Ru1-C1	109.66(6)
Ru1-C5	2.1221(18)	C2-Ru1-C5	175.03(7)
Ru1-P1	2.3827(4)	P1-Ru1-C5	97.43(5)
N1-C5	1.366(2)	N1-C5-N2	103.08(15)

In einem orientierenden Experiment wurde ein Äquivalent des Ru(0)-Derivats bei Raumtemperatur mit dem zehnfachen Überschuss an Methylodid zur Reaktion gebracht. Als Reaktionsmedium diente hierfür Benzol. Bereits 30 Minuten nach Addition des Alkylierungsagens begann ein farbloser Feststoff auszufallen, was meiner Erwartung der Bildung eines polareren Ru(II)-Komplexes nach oxidativer Addition der C-I-Bindung an das Zentralmetall entsprach (Abb. 3.149). Dieser wurde nach Beendigung der Reaktion per Filtration abgetrennt

und mittels NMR-Analytik untersucht. Dabei traten im ^{31}P -NMR-Spektrum des Rohprodukts zwei Signale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 14.85$ und 7.23 ppm in Erscheinung.

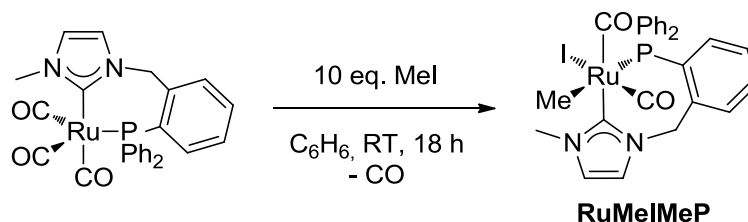


Abb. 3.149: Geplante Synthese von **RuMeImeP** durch oxidative Addition von Methyljodid.

Die Auswertung der Kristallstrukturdaten der Verbindung – für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle gingen aus der Diffusion von Diethylether in eine gesättigte DCM-Lösung des Rutheniumkomplexes hervor – erbrachte Antworten auf die Frage, wie die zweite Spezies, welche in den NMR-Spektren beobachtet wurde, aufgebaut ist. **RuMeImeP** kristallisiert in Form hellgelber Blöcke in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit $Z = 4$ (Abb. 3.150), wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tabelle 26 zusammengefasst.

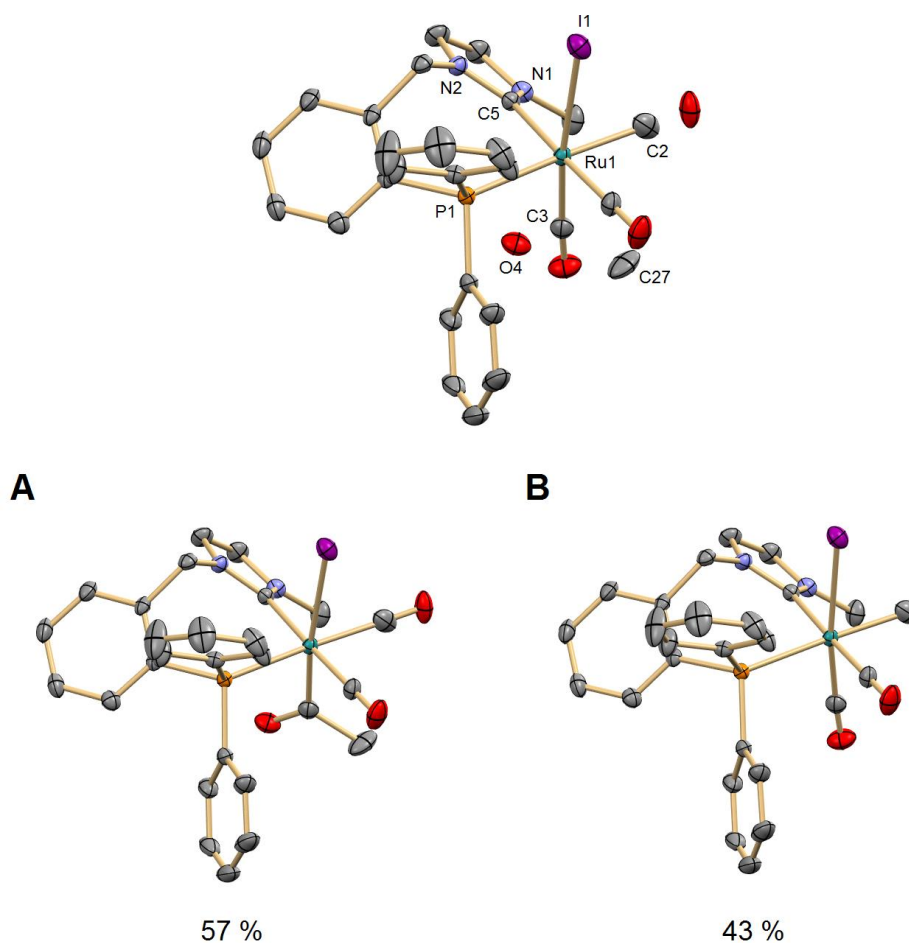


Abb. 3.150: Festkörperstruktur von **RuMeImeP**, darunter sind beiden Einzelkomponenten, also der acetyl- (A) und der methylsubstituierte Ru(II)-Komplex (B), der fehlgeordneten Struktur dargestellt.

Tab. 26: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **RuMeImeP**.

Bindung	Länge / Å	Winkel	Größe / °
Ru1-C2	2.032(5)	P1-Ru1-C5	94.12(9)
Ru1-C3	1.959(4)	P1-Ru1-C2	175.18(11)
Ru1-C5	2.133(3)	I1-Ru1-C3	171.39(10)
Ru1-P1	2.4508(8)	Ru1-C3-C27	120.5(4)
C3-O4	1.234(7)	N1-C5-N2	103.4(3)

Wie schon vermutet, erhöht sich bei der oben betrachteten Reaktion die Oxidationsstufe von Ruthenium um zwei, bedingt durch die oxidative Addition des Alkylhalogenids unter Formation eines oktaedrischen Ru(II)-Komplexes. Nachgeordnet findet dann teilweise eine Insertion von Kohlenmonoxid in die neu geknüpfte Metall-Kohlenstoffbindung unter Umwandlung des Methyl- in einen Acetyl-liganden statt. Die dabei entstehende unterkoordinierte 16-Valenz-elektronen-Ru(II)-Spezies kann in der Folge CO, welches im Reaktionsmedium gelöst ist, erneut koordinieren und somit die Acetylverbindung stabilisieren. Beide Rutheniumderivate kristallisieren in derselben Elementarzelle. Dadurch kommt es zu einer Fehlordnung der Methyl- bzw. der Carbonylfunktionen. Mittels Bestimmung der Besetzungszahlen der jeweiligen Atome und einem gewichteten Vergleich zu den feststehenden Komponenten der Komplexverbindung war es in der Folge möglich, die Anteile der beiden separaten Strukturen im Kristall zu bestimmen. Die Acetylverbindung (Abb. 3.150, A) besitzt demnach einen Anteil von 57 % im Festkörper.

3.4.3 Resümee

Im Verlauf der Arbeiten zur Darstellung von Komplexen mit Übergangsmetallen der Gruppen IX – XI sind bislang verschiedene Methoden zur Komplexierung der *PC*-Chelatliganden zum Einsatz gekommen. Dieser reich bestückte Werkzeugkasten sollte sich bei der Synthese von Ru(II)-Verbindungen als nützlich erweisen. Während das alkylsubstituierte Imidazoliumsalz **MeP** per Standardverfahren über Deprotonierung durch Ag₂O auf die Rutheniumvorstufe übertragen werden konnte, war für **MesP** eine Modifikation der Syntheseroute erforderlich. Hierbei wurde mittels Carben-transfer von der Kupfer-NHC-Verbindung (vgl. Kap. 3.2.7) auf Ruthenium das mesitylfunktionalisierte Derivat erhalten (Abb. 3.151). Die Gegenüberstellung der beiden kationischen Rutheniumkomplexe als Katalysator bei der basenunterstützten Transferhydrierung von Acetophenon zeigte, dass die sterisch anspruchsvoller substituierte Spezies **RuMesPCym** katalytisch weniger aktiv ist.

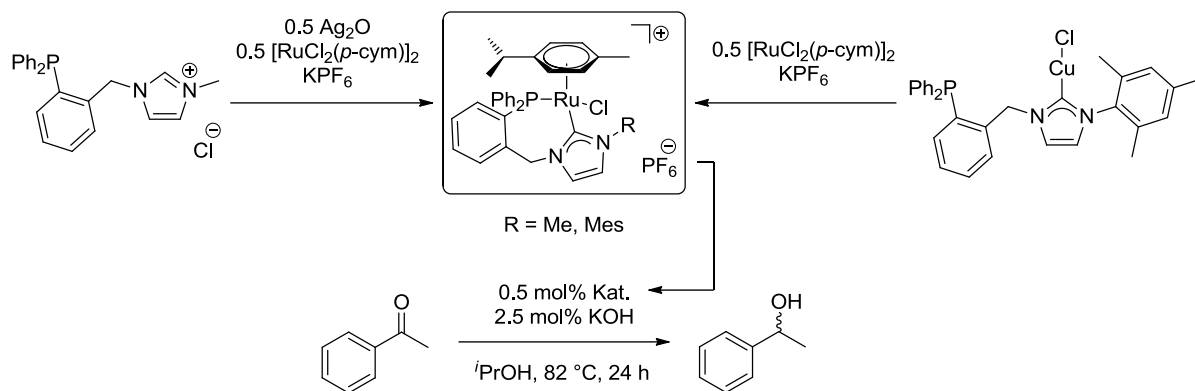


Abb. 3.151: Darstellung von methyl- und mesitylfunktionalisierten Ru(II)-*p*-Cymol-Komplexen für die Transferhydrierung.

In einem weiteren Projekt wurde die Reaktivität von elektronenreichen nullvalenten Metallcarbonylen gegenüber den gemischten NHC-Phosphanliganden eingehend untersucht (Abb. 3.152). Dabei wurden deutliche Unterschiede zwischen Fe₃(CO)₁₂ und dem schwereren Rutheniumhomologen Ru₃(CO)₁₂ entdeckt. Während bei der Eisenvorstufe der korrespondierende Fe(0)-Komplex erhalten werden konnte, bildete sich bei der Nutzung des Rutheniumprecursors unter oxidativer Addition des Liganden eine Ru(II)-Hydridspezies, die wiederum mit Chloroform unter Deprotonierung eine Folgereaktion einging.

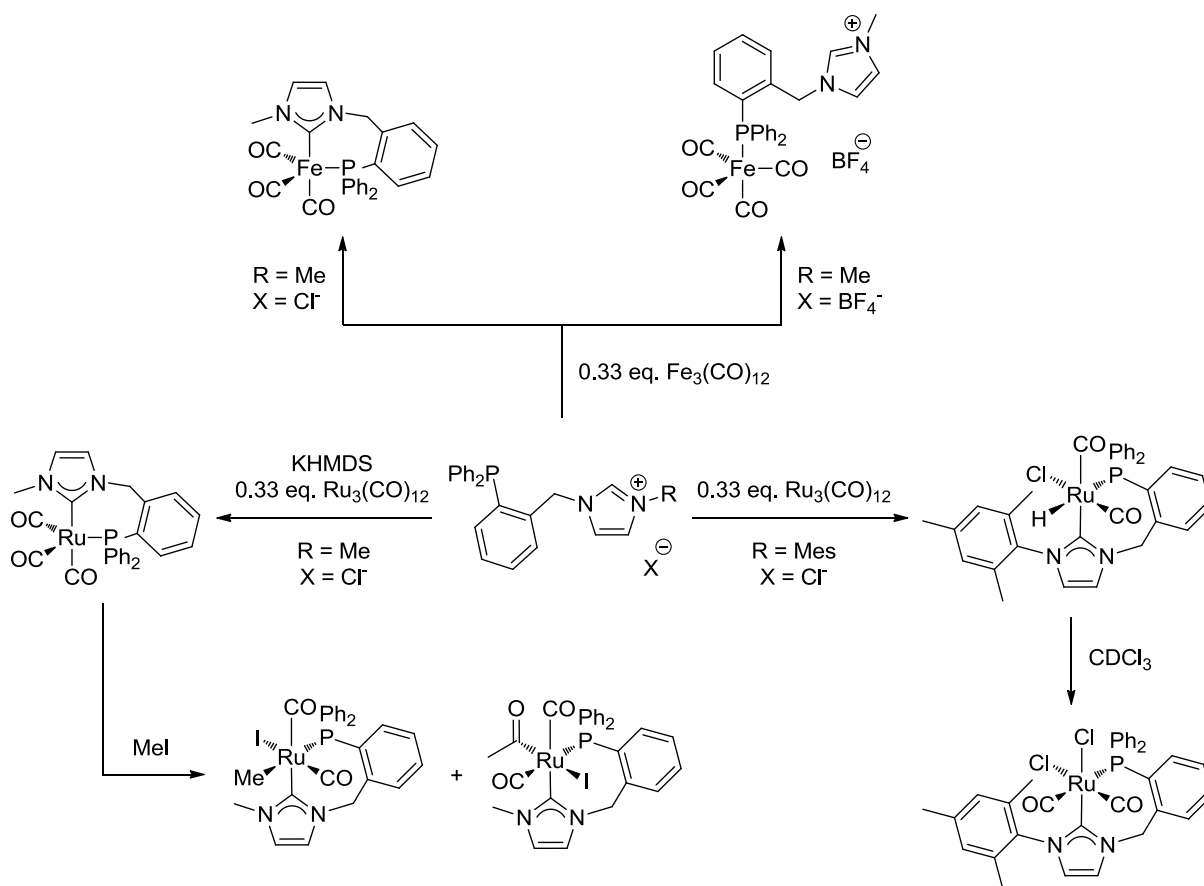


Abb. 3.152: Übersicht der Experimente zur Umsetzung von M₃(CO)₁₂ (M = Fe, Ru) mit **MeP** und **MesP**.

Durch Verwendung des mit einer externen Base deprotonierten Imidazoliumsalzes war es schlussendlich jedoch auch möglich den Ru(0)-Komplex darzustellen. Dieser konnte durch oxidative Addition von Methylodid in eine Ru(II)-Verbindung überführt werden, welche in einer Folgereaktion partiell CO in die neu gebildete Ru-C-Bindung migratorisch inserierte.

4 Experimenteller Teil

4.1 Materialien und Arbeitstechniken

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Kaliumcarbonat, Kaliumhexafluorophosphat und Natriumtetrafluoroborat wurden vor dem Einsatz in der Synthese 8 h im Ölpumpenvakuum bei 80 °C getrocknet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden – im Fall von Diethylether, DCM und Toluol – mit der Lösungsmitteltrocknungsanlage MB SPS von Braun getrocknet. DMF und Benzol wurden trocken von Sigma Aldrich erworben. Acetonitril, Methanol und THF wurden nach gängiger Literaturpraxis getrocknet. Die für die Synthese genutzten Lösungsmittel wurden nach dem Trocknungsvorgang mit Stickstoff entgast. Sämtliche Synthesen wurden unter Einsatz der Schlenk-Technik durchgeführt. Bei Synthesen unter Schutzgas wurden die verwendeten Glasgeräte zur Entfernung von Feuchtigkeitsspuren auf der Glasoberfläche im Ölpumpenvakuum mit einem Heißluftföhn mehrmals ausgeheizt und im Anschluss daran mit Stickstoff beschickt. Katalyseexperimente wurden ebenfalls unter Luftausschluss durchgeführt. Die dargestellten Imidazoliumsalze konnten, sofern nicht anders beschrieben, säulenchromatografisch gereinigt werden.

4.1.1 Säulenchromatographie

Die Reinigung von Verbindungen wurde mit Hilfe einer MPLC Combi Flash RF200 der Firma Teledyne Isco vorgenommen. Hierbei kamen vorgepackte Silica-Säulen von RediSep® zum Einsatz. Die zu reinigenden Verbindungen wurden mit DCM aufgenommen und auf wenig Kieselgel Geduran Si 60 (Korngröße 40 - 63 µm) adsorbiert und anschließend auf die Vorsäule aufgebracht. Der Lösungsmittelgradient während der Trennung wurde durch die dem Gerät beiliegende Software angepasst.

4.1.2 Literaturbekannte Verbindungen

Folgende Verbindungen wurden ohne weitere Modifikationen nach literaturbekannten Protokollen dargestellt:

N-Trimethylsilylimidazol,^[226] 1-Mesityl-1*H*-imidazol,^[345] 1-(*tert*-Butyl)-1*H*-imidazol,^[227] 2-(1*H*-Imidazol-1-yl)pyridin,^[228] 4,5-Diphenyl-1*H*-imidazol,^[225] 1,10-Phenanthrolin-2-carbonitril,^[309] Di-*tert*-butyl-2,2'-((2-bromoethyl)azanediyl)diacetat,^[314] *tert*-Butyl(2-bromoethyl)carbammat,^[346] (2-(Chloromethyl)phenyl)diphenylphosphan,^[347] 1-(4-(Diphenylphosphino)phenyl)-*N,N*-dimethylmethanamin,^[222] 3-(1*H*-Imidazol-1-yl)-*N*-(pyridin-2-yl)propanamid,^[297] Tetrahydrothiophen-gold(I)chlorid,^[348] Mesitylkupfer.^[349]

4.2 Instrumentelle Analytik

4.2.1 Kernspinresonanz-Spektroskopie

Die Messungen der NMR-Spektren wurden an den Geräten Bruker DPX 400 sowie Bruker AVANCE 600 durchgeführt. Als interner Standard dienten die Restprotonen der jeweiligen deuterierten Lösungsmittel. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur aufgenommen. Alle ^{13}C -, ^{31}P - bzw. ^{19}F -NMR-Spektren wurden Protonenentkoppelt gemessen. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt nach der δ -Skala in ppm. Zur Auswertung der Spektren wurde MestReNova 6.0.2 genutzt.

4.2.2 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarotspektren wurden an einem Perkin Elmer FT IR Spectrum 100 mit einem diamantbeschichtetem ZnSe-Fenster aufgenommen.

4.2.3 Elementaranalyse

Die Bestimmung der gewichtsprozentualen Anteile an Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff sowie Schwefel der dargestellten Verbindungen wurden im analytischen Labor des Fachbereichs Chemie mit einem Vario Micro cube der Firma Elementar Analysetechnik/Hanau durchgeführt.

4.2.4 Gaschromatographie

GC-Messungen wurden an einem Clarus 580 Gaschromatograph der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Zur Trennung von Acetophenon und Phenylethanol bei der Transferhydrierung wurde ein Temperaturprogramm mit einer Heizrate von 80 °C bis 250 °C innerhalb von 30 min gewählt.

4.2.5 Röntgenstrukturanalyse

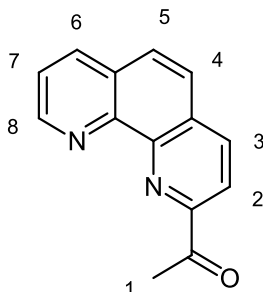
Die Einkristallstrukturanalyse von geeigneten Kristallen wurde von Dr. Yu Sun und Dr. Benjamin Oelkers an einem Röntgen Diffraktometer Gemini S Ultra der Firma Oxford Diffraction vorgenommen. Für die Lösung und Verfeinerung der Strukturen wurden die Programme SHELXS-97 und SHELXL-97 genutzt.

4.2.6 ESI-Massenspektrometrie

Die ESI-MS-Spektren wurden mit einem Bruker Esquire 3000plus aufgenommen. Die Proben wurden mit Acetonitril oder Methanol aufgenommen und eine 10^{-3} – 10^{-4} molare Lösung hergestellt.

4.3 Synthese der Ligandvorstufen

4.3.1 Synthese von 1-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)ethanon



1,10-Phenanthrolin-2-carbonitril (5.16 g, 23.2 mmol) wurde in 100 mL Toluol suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde auf $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt. Über einen Zeitraum von 20 min wurde Trimethylaluminium (25.0 mL, 50 mmol, 2 M in Toluol) zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Kältebad entfernt und die Reaktionsmischung für 18 h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und langsam mit Wasser gequenchet. Anschließend wurde dreimal mit jeweils 200 mL mit 1 M Salzsäure extrahiert. Die wässrige Phase wurde mit Kaliumhydroxid auf pH 12 eingestellt. Dabei fiel ein gelber Feststoff aus der per Filtration abgetrennt und im Anschluss mit DCM aufgenommen und mit gesättigter Natriumchlorid Lösung ausgeschüttelt wurde. Nach Entfernung des Lösungsmittels verblieb ein orangener Feststoff der säulenchromatographisch mit Ethylacetat und *n*-Hexan aufgearbeitet wurde. Die Produktfraktion konnte bei 73 % Ethylacetat erhalten werden.

Ausbeute: 3.45 g (15.5 mmol, 67 %), Aussehen: hellgelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.25$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, H8), 8.36 (s, 2H, H4, 5), 8.29 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H, H6), 7.89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 1H, H2), 7.83 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.8$ Hz, 1H, H3), 7.69 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^4J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 1H, H7), 3.08 (s, 3H, H1).

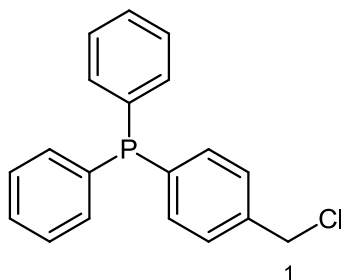
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 201.0$, 153.3, 151.0, 146.4, 145.4, 137.3, 136.5, 130.8, 129.2, 129.0, 126.4, 123.5, 120.54, 26.2.

IR (ATR, cm^{-1}): 3008 w, 1687 s, 1616 m, 1600 m, 1585 m, 1557 m, 1490 m, 1394 m, 1353 s, 1314 m, 1272 s, 1114 m, 1084 m, 955 m, 856 s, 780 m, 742 s, 715 m.

Elementaranalyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_1$ (222.24 g/mol)

Berechnet:	C: 75.66	H: 4.54	N: 12.60
Gefunden:	C: 75.51	H: 4.68	N: 12.61

4.3.2 Synthese von (4-(Chloromethyl)phenyl)diphenylphosphan (P-pCl)



1-(4-(Diphenylphosphino)phenyl)-*N,N*-dimethylmethanamin (1.20 g, 3.76 mmol) wurde in 30 mL Benzol gelöst. Anschließend wurde Chlorameisensäureethylester (0.50 mL, 5.25 mmol) zugegeben und das Reaktionsgemisch für 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Hierbei blieb ein viskoses gelbes Öl zurück. Nach Zugabe von 5 mL Methanol fiel ein farbloser Feststoff aus, der per Filtration abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 0.58 g (1.87 mmol, 50 %), Aussehen: farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.37 - 7.28 (m, 14H, H_{ph}), 4.58 (s, 2H, H1).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 138.0, 138.0 (d, J_{PC} = 11.9 Hz), 136.9 (d, J_{PC} = 10.7 Hz), 134.1 (d, J_{PC} = 19.5 Hz), 133.9 (d, J_{PC} = 19.6 Hz), 129.0, 128.8 (d, J_{PC} = 6.8 Hz), 128.7 (d, J_{PC} = 7.0 Hz), 46.0.

³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = -5.86 (s).

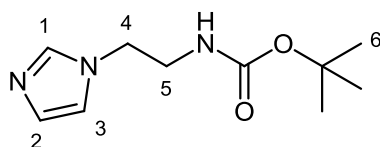
IR (ATR, cm⁻¹): 3053 w, 1973 w, 1583 w, 1476 m, 1468 m, 1432 s, 1304 w, 1267 m, 1204 m, 1179 w, 1155 w, 1088 m, 1026 m, 995 m, 822 m, 774 m, 744 s, 963 s, 670 s.

Elementaranalyse: C₁₉H₁₆PCl·0.1 H₂O (310.76 g/mol)

Berechnet: C: 73.01 H: 5.22

Gefunden: C: 72.81 H: 5.38

4.3.3 Synthese von *tert*-Butyl-(2-(1*H*-imidazol-1-yl)ethyl)carbammat



tert-Butyl-(2-bromoethyl)carbammat (6.00 g, 26.8 mmol) wurde in 150 mL THF aufgenommen. Zu dieser Lösung wurde Natriumimidazolid (4.82 g, 53.5 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der

überstehende farblose Feststoff per Filtration abgetrennt und die hellgelbe Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Das gelbe Öl wurde im Ölpumpenvakuum für 3 h bei 40 °C erhitzt. Hierbei sublimierte das im Reaktionsgemisch vorliegende überschüssige Imidazol und konnte so entfernt werden.

Ausbeute: 4.38 g (20.7 mmol, 77 %), Aussehen: hellgelbes Öl

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.41 (s, 1H, H1), 7.03 (s, 1H, H2), 6.89 (s, 1H, H3), 4.05 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.8 Hz, 2H, H4), 3.39 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 5.8 Hz, 2H, H5), 1.41 (s, 9H, H6).

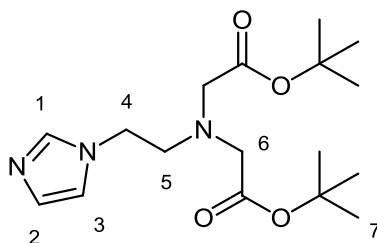
$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 155.9, 136.9, 128.9, 118.8, 79.1, 46.2, 41.1, 28.1.

IR (ATR, cm^{-1}): 3236 w, 2976 w, 1691 s, 1510 w, 1450 m, 1393 m, 1366 m, 1251 s, 1165 s, 1080 m, 1034 m, 988 m, 916 m, 821 m, 739 m, 662 s.

Elementaranalyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2 \cdot 0.3 \text{H}_2\text{O}$ (211.26 g/mol)

Berechnet:	C: 55.43	H: 8.19	N: 19.39
Gefunden:	C: 55.35	H: 8.13	N: 19.59

4.3.4 Synthese von Di-*tert*-butyl-2,2'-((2-(1*H*-imidazol-1-yl)ethyl)azanediyl)diacetat (ImN^tBu₂)



Di-*tert*-butyl-2,2'-((2-bromoethyl)azandiyl)diacetat (4.00 g, 11.4 mmol), Kaliumcarbonat (16.4 g, 119 mmol) und Imidazol (0.82 g, 12.0 mmol) wurden in 150 mL Acetonitril aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde der überstehende farblose Feststoff per Filtration entfernt und das rot gefärbte Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Das rote Öl wurde mit DCM aufgenommen und mit Wasser sowie anschließend mit gesättigter Natriumchlorid Lösung ausgeschüttelt. Nachdem die organische Phase mit Magnesiumsulfat getrocknet und erneut am Rotationsverdampfer eingengt wurde, erfolgte eine säulenchromatographische Aufarbeitung mit DCM und Methanol. Die Produktfraktion konnte bei 4.5 % Methanol erhalten werden.

Ausbeute: 2.85 g (8.40 mmol, 74 %) Aussehen: rotes Öl

Experimenteller Teil

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.56$ (s, 1H, H1), 7.02 (s, 2H, H2, 3), 4.02 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 2H, H4), 3.33 (s, 4H, H6), 3.04 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 2H, H5), 1.43 (s, 18H, H7).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.6, 137.5, 129.2, 119.4, 81.5, 56.9, 55.87, 46.7, 28.2$.

IR (ATR, cm^{-1}): 2979 m, 2932 w, 1729 s, 1506 m, 1455 m, 1393 m, 1367 s, 1222 s, 1139 s, 1077 m, 976 m, 906 m, 847 m, 740 m, 664 m.

Elementaranalyse: $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_4 \cdot 0.9 \text{H}_2\text{O}$ (339.43 g/mol)

Berechnet: C: 59.52 H: 8.64 N: 12.25

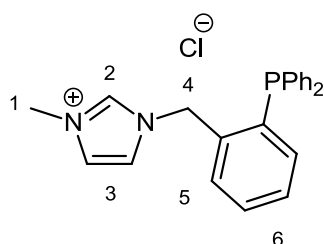
Gefunden: C: 59.24 H: 8.41 N: 12.54

4.4 Synthese der Imidazoliumsalze

4.4.1 Allgemeine Synthese der Imidazoliumsalze

Ein Äquivalent (2-(Chloromethyl)phenyl)diphenylphosphan und ein Äquivalent der entsprechenden Imidazolvorstufe wurden in DMF bzw. Acetonitril gelöst und für 18 h auf 80 °C erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende Feststoff mit Diethylether gewaschen. Die Imidazoliumsalze wurden säulenchromatographisch mit DCM und Methanol gereinigt. Da die Imidazoliumsalze, insbesondere die Chloride, stark hygroskopisch sind, wurden sie bis zur weiteren Verwendung unter Schutzgasatmosphäre gelagert.

4.4.2 Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (MeP)



S. allgemeine Synthese (4.4.1): Es wurde **P-oCl** (4.00 g, 12.9 mmol) mit 1-Methylimidazol (1.10 g, 12.2 mmol) in 25 mL Acetonitril umgesetzt. Das Produkt lag in ausreichender Qualität vor und musste nicht weiter aufgearbeitet werden.

Ausbeute: 4.19 g (10.7 mmol, 87 %), Aussehen: farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 10.40 (s, 1H, H2), 7.75 (dd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, J_{HP} = 4.5 Hz, 1H, H5), 7.46 (td, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, H6), 7.40 - 7.30 (m, 8H, H3, 6, *ph*), 7.20 - 7.15 (m, 4H, *Hph*), 7.07 (t, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, H3), 6.99 (ddd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, J_{HP} = 4.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, H5), 5.78 (s, 2H, H4), 3.94 (s, 2H, H1).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 138.0, 137.1 (d, J_{PC} = 25.8 Hz), 136.9 (d, J_{PC} = 15.3 Hz), 134.7, 134.7 (d, J_{PC} = 7.9 Hz), 133.8 (d, J_{PC} = 19.7 Hz), 131.5 (d, J_{PC} = 4.6 Hz), 130.5, 130.1, 128.9 (d, J_{PC} = 7.2 Hz), 123.3, 121.4 (d, J_{PC} = 4.3 Hz), 51.6 (d, J_{PC} = 22.6 Hz), 36.5.

³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = -17.32 (s).

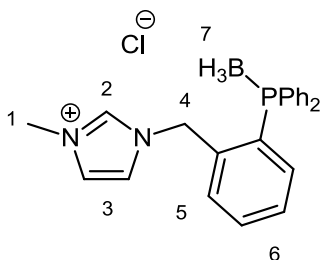
IR (ATR, cm⁻¹): 3053 w, 2938 w, 1571 w, 1476 w, 1434 m, 1320 w, 1196 w, 1160 m, 1112 w, 1025 w, 830 w, 744 s, 696 s, 675 m, 658 m.

Elementaranalyse: $C_{23}H_{22}N_2PCl \cdot 0.9 H_2O$ (392.86 g/mol)

Berechnet: C: 67.53 H: 5.86 N: 6.85

Gefunden: C: 67.62 H: 5.94 N: 6.85

4.4.3 Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-iumboranchlorid (MeP·BH₃)



MeP (0.50 g, 1.27 mmol) wurde in 25 mL THF suspendiert. Zu dieser Suspension wurde eine Lösung des BH₃·THF-Komplexes (1.75 mL, 1.58 mmol, 0.9 M in THF) hinzugegeben und die resultierende Reaktionsmischung für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der verbleibende farblose Feststoff mehrmals mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 0.50 g (1.22 mmol, 96 %), Aussehen: farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 10.89 (s, 1H, H2), 7.66 (dd, ³J_{HH} = 7.4 Hz, J_{HP} = 4.3 Hz, 1H, H5), 7.57 - 7.47 (m, 11H, H6, *ph*), 7.36 (s, 1H, H3), 7.31 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 1H, H6), 7.18 (s, 1H, H2), 6.90 (dd, ³J_{HH} = 11.1 Hz, J_{HP} = 8.2 Hz, 1H, H5), 5.54 (s, 2H, H4), 4.03 (s, 3H, H1), 1.36 (br, 3H, H7).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 139.1, 136.9 (d, J_{PC} = 10.6 Hz), 134.3 (d, J_{PC} = 5.7 Hz), 133.3 (d, J_{PC} = 9.8 Hz), 132.9 (d, J_{PC} = 1.5 Hz), 132.4 (d, J_{PC} = 8.8 Hz), 132.3, 129.6 (d, J_{PC} = 10.2 Hz), 129.4, 128.9, 128.1, 127.5, 122.6 (d, J_{PC} = 18.8 Hz), 50.6 (d, J_{PC} = 6.6 Hz), 36.7.

³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = 18.70 (br).

¹¹B-NMR (128.4 MHz, CDCl₃): δ = -35.66 (br).

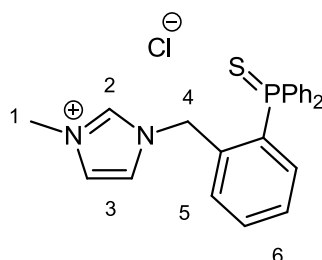
IR (ATR, cm⁻¹): 3021 w, 2382 s, 1597 m, 1479 m, 1436 s, 1282 m, 1200 m, 1160 w, 1134 m, 1103 s, 1062 s, 1028 m, 998 m, 877 w, 833 m, 779 m, 738 s, 694 s.

Elementaranalyse: $C_{23}H_{25}BN_2PCl \cdot 0.5 CH_2Cl_2$ (406.70 g/mol)

Berechnet: C: 62.84 H: 5.83 N: 6.24

Gefunden: C: 62.57 H: 5.83 N: 6.32

4.4.4 Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphorothioyl)benzyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (MePS)



MeP (5.00 g, 12.7 mmol) und Schwefel (1.63 g, 50.8 mmol) wurden mit 50 mL DCM aufgenommen und für 4 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Für die Abtrennung von überschüssigem Schwefel wurde das Rohprodukt säulenchromatographisch mit DCM und Methanol aufgearbeitet. Die Produktfraktion konnte bei 12.3 % Methanol erhalten werden.

Ausbeute: 4.59 g (10.8 mmol, 85 %), Aussehen: farbloser Feststoff

1H -NMR (400.1 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.56 (s, 1H, H2), 7.68 - 7.60 (m, 6H, H3, *ph*), 7.54 - 7.42 (m, 7H, H5, 6, *ph*), 7.31 (t, $^3J_{HH}$ = 1.6 Hz, 1H, H3), 7.21 (t, $^3J_{HH}$ = 7.7 Hz, 1H, H6), 6.85 (ddd, $^3J_{HH}$ = 7.8 Hz, J_{HP} = 14.5 Hz, $^4J_{HH}$ = 1.0 Hz, 1H, H5), 5.68 (s, 2H, H4), 3.96 (s, 3H, H1).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 138.1, 136.7 (d, J_{PC} = 8.0 Hz), 133.0 (d, J_{PC} = 23.4 Hz), 133.0 (d, J_{PC} = 23.8 Hz), 132.9, 132.4 (d, J_{PC} = 2.9 Hz), 132.1, 132.1 (d, J_{PC} = 10.8 Hz), 131.7, 130.8, 129.0 (d, J_{PC} = 12.7 Hz), 128.9, 122.8 (d, J_{PC} = 37.2 Hz), 49.5 (d, J_{PC} = 6.7 Hz), 36.5.

^{31}P -NMR (MHz, $CDCl_3$): δ = 41.59 (s).

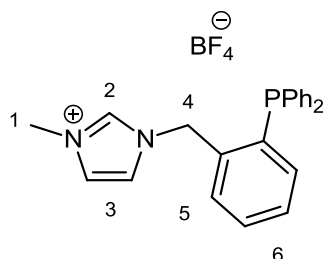
IR (ATR, cm^{-1}): 3368 w, 3036 w, 1572 m, 1478 w, 1435 s, 1309 w, 1199w, 1159 s, 1098 s, 997 w, 833 w, 752 s, 710 s, 692 s.

Elementaranalyse: $C_{23}H_{22}N_2PSCI \cdot 0.7H_2O$ (424.93 g/mol)

Berechnet: C: 63.14 H: 5.39 N: 6.40 S: 7.33

Gefunden: C: 63.05 H: 5.40 N: 6.39 S: 7.54

4.4.5 Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-iumtetrafluoroborat (MePBF₄)



MeP (2.00 g, 5.09 mmol) und Natriumtetrafluoroborat (0.62 g, 5.60 mmol) wurden in 25 mL DCM aufgenommen. Die Suspension wurde für 18 h bei RT gerührt. Im Anschluss daran wurde der überstehende farblose Feststoff per Filtration abgetrennt und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingeeengt.

Ausbeute: 2.11 g (5.09 mmol, 93 %), Aussehen: farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 8.36 (s, 1H, H2), 7.62 (ddd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, J_{HP} = 4.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 1H, H5), 7.47 (td, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, H6), 7.37 - 7.28 (m, 7H, H6, *ph*), 7.12 - 7.08 (m, 4H, *Hph*), 7.01 - 6.98 (m, 2H, H5, 3), 6.94 (t, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, H3), 5.59 (s, 2H, H4), 3.61 (s, 3H, H1).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 137.3 (d, J_{PC} = 15.6 Hz), 136.7 (d, J_{PC} = 26.1 Hz), 136.7, 135.1, 134.7 (d, J_{PC} = 7.9 Hz), 133.8 (d, J_{PC} = 19.7 Hz), 131.9 (d, J_{PC} = 4.7 Hz), 130.6, 130.4, 129.5, 128.9 (d, J_{PC} = 7.3 Hz), 123.4, 121.7 (d, J_{PC} = 2.3 Hz), 52.3 (d, J_{PC} = 21.7 Hz), 36.2.

³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = -17.86 (s).

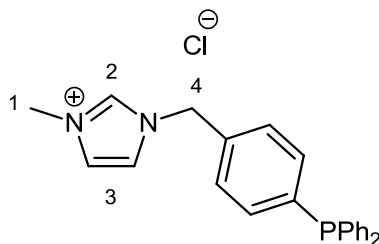
¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CDCl₃): δ = 151.7 (s), 151.6 (s).

IR (ATR, cm⁻¹): 3154 w, 1568 w, 1478 w, 1435 m, 1330 w, 1206 w, 1155 m, 1110 m 1059 s, 1013 s, 852 m, 783 m, 752 s, 698 s.

Elementaranalyse: C₂₃H₂₂N₂PBF₄ (444.21 g/mol)

Berechnet:	C: 62.19	H: 4.99	N: 6.31
Gefunden:	C: 62.12	H: 5.14	N: 6.24

4.4.6 Synthese von 1-(4-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (*p*-MeP)



S. allgemeine Synthese (4.4.1): Es wurde **P-*p*Cl** (0.82 g, 2.64 mmol) mit 1-Methylimidazol (0.22 g, 2.63 mmol) in 15 mL DMF umgesetzt. Die Produktfraktion konnte bei 11.9 % Methanol erhalten werden.

Ausbeute: 0.56 g (1.43 mmol, 54 %), Aussehen: farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 10.86 (s, 1H, H₂), 7.45 (t, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, H₃), 7.44 - 7.42 (m, 2H, H_{ph}), 7.37 (t, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, H₃), 7.34 - 7.25 (m, 12H, H_{ph}), 5.59 (s, 2H, H₄), 4.04 (s, 3H, H₁).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 139.6 (d, J_{PC} = 13.2 Hz), 138.3, 136.4 (d, J_{PC} = 10.5 Hz), 134.5 (d, J_{PC} = 19.2 Hz), 133.9 (d, J_{PC} = 19.8 Hz), 133.6, 129.2, 128.9 (d, J_{PC} = 6.6 Hz), 128.7 (d, J_{PC} = 7.1 Hz), 123.6, 121.9, 53.0, 36.7.

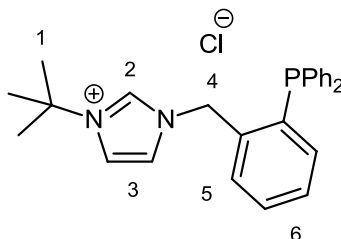
³¹P-NMR (MHz, CDCl₃): δ = -5.91 (s).

IR (ATR, cm⁻¹): 3365 w, 3035 m, 2050 w, 1564 m, 1477 m, 1433 s, 1403 m, 1306 w, 1159 s, 1118 m, 1090 m, 1020 m, 851 m, 813 m, 743 s, 668 s.

Elementaranalyse: C₂₃H₂₂N₂PClC·1.8 H₂O (392.86 g/mol)

Berechnet:	C: 64.96	H: 6.07	N: 6.59
Gefunden:	C: 64.91	H: 5.87	N: 6.57

4.4.7 Synthese von 3-(*tert*-Butyl)-1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1*H*-imidazol-3-iumchlorid ('BuP)



S. allgemeine Synthese (4.4.1): Es wurde **P-oCl** (3.00 g, 9.65 mmol) mit 1-(*tert*-Butyl)-1*H*-imidazol (1.20 g, 9.68 mmol) in 15 mL DMF umgesetzt. Die Produktfraktion konnte bei 8.1 % Methanol erhalten werden.

Ausbeute: 3.19 g (7.33 mmol, 76 %), Aussehen: farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.93(\text{s}, 1\text{H}, \text{H}2)$, $7.99(\text{dd}, {}^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}, J_{\text{HP}} = 4.4 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{H}5)$, $7.42(\text{td}, {}^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}, {}^4J_{\text{HH}} = 1.3 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{H}6)$, $7.36 - 7.28(\text{m}, 7\text{H}, \text{H}6, \textit{ph})$, $7.21(\text{s}, 1\text{H}, \text{H}3)$, $7.18 - 7.14(\text{m}, 5\text{H}, \text{H}3, \textit{ph})$, $6.94(\text{dd}, {}^3J_{\text{HH}} = 6.8 \text{ Hz}, J_{\text{HP}} = 4.1 \text{ Hz}, 1\text{H}, \text{H}5)$, $5.90(\text{s}, 2\text{H}, \text{H}4)$, $1.62(\text{s}, 9\text{H}, \text{H}1)$.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.0(\text{d}, J_{\text{PC}} = 25.9 \text{ Hz})$, 136.7 , $136.5(\text{d}, J_{\text{PC}} = 14.4 \text{ Hz})$, $135.1(\text{d}, J_{\text{PC}} = 7.8 \text{ Hz})$, 134.5 , $133.8(\text{d}, J_{\text{PC}} = 19.5 \text{ Hz})$, $132.2(\text{d}, J_{\text{PC}} = 4.4 \text{ Hz})$, 130.7 , 129.9 , 129.4 , $129.0(\text{d}, J_{\text{PC}} = 7.1 \text{ Hz})$, $121.9(\text{d}, J_{\text{PC}} = 7.2 \text{ Hz})$, 118.7 , 60.4 , $51.1(\text{d}, J_{\text{PC}} = 21.9 \text{ Hz})$, 30.1 .

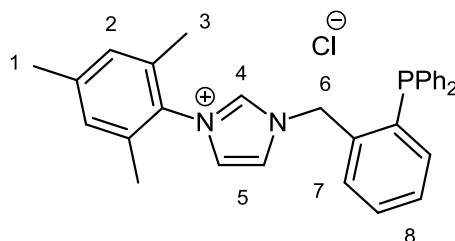
$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): $\delta = -16.51(\text{s})$.

IR (ATR, cm^{-1}): 3058 m, 1964 w, 1552 m, 1478 m, 1443 m, 1431 m, 1376 m, 1307 m, 1209 s, 1136 s, 1119 m, 996 m, 817 m, 740 s, 961 s, 650 s.

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{P}\text{Cl}$ (434.94 g/mol)

Berechnet:	C: 71.80	H: 6.49	N: 6.44
Gefunden:	C: 71.52	H: 6.46	N: 6.29

4.4.8 Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-mesityl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (MesP)



S. allgemeine Synthese (4.4.1): Es wurde **P-oCl** (2.50 g, 8.04 mmol) mit 1-Mesityl-1*H*-imidazol (1.50 g, 8.05 mmol) in 20 mL Acetonitril umgesetzt. Die Produktfraktion konnte bei 7.3 % Methanol erhalten werden.

Ausbeute: 3.24 g (6.51 mmol, 81 %), Aussehen: farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 11.09 (s, 1H, H4), 8.38 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $J_{\text{HP}} = 4.5$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.9$ Hz, 1H, H7), 7.88 - 7.87 (m, 1H, H5), 7.73 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, H8), 7.67 - 7.63 (m, 6H, Hph), 7.60 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, H8), 7.56 - 7.52 (m, 4H, Hph), 7.29 - 7.27 (m, 2H, H7, 5), 6.47 (s, 2H, H2), 5.58 (s, 2H, H6), 2.61 (s, 3H, H1), 2.30 (s, 6H, H3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 141.3, 138.9, 138.2 (d, $J_{\text{PC}} = 25.6$ Hz), 136.5 (d, $J_{\text{PC}} = 14.1$ Hz), 135.0 (d, $J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz), 134.4, 134.3, 133.9 (d, $J_{\text{PC}} = 19.5$ Hz), 132.0 (d, $J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz), 130.9, 130.8, 130.0, 129.9, 129.5, 129.1 (d, $J_{\text{PC}} = 7.2$ Hz), 122.6, 122.5 (d, $J_{\text{PC}} = 7.9$ Hz), 51.1 (d, $J_{\text{PC}} = 21.8$ Hz), 21.2, 17.7.

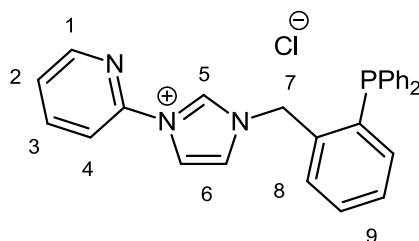
$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): δ = -16.05 (s).

IR (ATR, cm^{-1}): 2959 w, 1561 w, 1542 m, 1478 m, 1449 m, 1436 m, 1368 w, 1280 m, 1201 m, 1194 m, 1153 m, 1072 m, 1015 m, 883 m, 849 m, 782 m, 748 s, 742 s, 727 s, 693 s, 669 m.

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{P}\text{Cl}\cdot 0.4 \text{H}_2\text{O}$ (497.01 g/mol)

Berechnet:	C: 73.84	H: 6.16	N: 5.56
Gefunden:	C: 74.07	H: 6.12	N: 5.22

4.4.9 Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-(pyridin-2-yl)-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (PyrP)



S. allgemeine Synthese (4.4.1): Es wurde **P-oCl** (4.28 g, 13.8 mmol) mit 2-(1*H*-Imidazol-1-yl)pyridin (2.00 g, 13.8 mmol) in 25 mL DMF umgesetzt. Die Produktfraktion konnte bei 17.8 % Methanol erhalten werden.

Ausbeute: 4.72 g (10.3 mmol, 75 %), Aussehen: farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 11.90 (s, 1H, H5), 8.66 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1H, H1), 8.48 (ddd, ³J_{HH} = 4.8 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, ⁵J_{HH} = 0.7 Hz, 1H, H4), 8.13 (t, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, H6), 8.08 - 8.03 (m, 2H, H8, 2), 7.51 (td, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, H9), 7.45 (ddd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 4.9 Hz, ⁴J_{HH} = 0.6 Hz, 1H, H3), 7.37 (td, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz 1H, H9), 7.35 - 7.29 (m, 7H, H3, *ph*), 7.23 - 7.19 (m, 4H, *Hph*), 7.01 (ddd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, *J*_{HP} = 4.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, H8), 5.99 (s, 2H, H7).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 148.7, 146.0, 140.7, 137.1 (d, *J*_{PC} = 26.0 Hz), 137.0 (d, *J*_{PC} = 15.0 Hz), 136.4, 134.7 (d, *J*_{PC} = 7.8 Hz), 134.7, 133.8 (d, *J*_{PC} = 19.6 Hz), 132.3 (d, *J*_{PC} = 4.5 Hz), 130.7, 130.3, 129.5, 129.0 (d, *J*_{PC} = 7.3 Hz), 125.0, 121.9 (d, *J*_{PC} = 6.3 Hz), 118.5, 115.3, 52.0 (d, *J*_{PC} = 21.9 Hz).

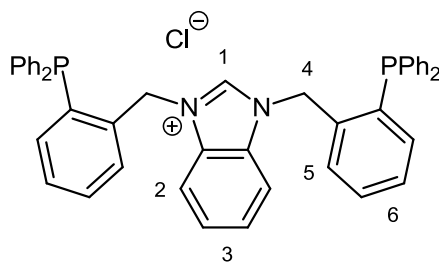
³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = -16.71 (s).

IR (ATR, cm⁻¹): 3049 m, 1663 m, 1598 m, 1531 m, 1478 s, 1435 s, 1376 m, 1257 m, 1207 m, 1195 m 1107 m, 1072 m, 992 m, 900 m, 837 m, 793 s, 749 s, 716 m, 694 s.

Elementaranalyse: C₂₇H₂₃N₃PCl·0.8 H₂O (455.92 g/mol)

Berechnet:	C: 68.95	H: 5.27	N: 8.93
Gefunden:	C: 68.87	H: 5.26	N: 8.85

4.4.10 Synthese von 1,3-Di(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1*H*-benzimidazol-3-iumchlorid (BzP₂)



Es wurden **P-oCl** (3.00 g, 8.80 mmol), Benzimidazol (0.53 g, 4.40 mmol) und Kaliumcarbonat (0.61 g, 4.43 mmol) mit 20 mL DMF aufgenommen und für 18 h bei 80 °C erhitzt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels verblieb ein gelber Feststoff, der mit DCM versetzt wurde. Die Suspension wurde zur Abtrennung der anorganischen Salze zentrifugiert. Die überstehende gelbe Lösung wurde eingeeengt und der Feststoff mit 5 mL Aceton aufgenommen. Hierbei fiel ein farbloser Feststoff auf, der über Filtration abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 1.19 g (1.69 mmol, 39 %), Aussehen: farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 11.04 (s, 1H, H1), 7.75 (dd, ³J_{HH} = 7.0 Hz, J_{HP} = 4.5 Hz, 2H, H5), 7.47 - 7.45 (m, 2H, H2), 7.40 - 7.32 (m, 8H, H6, 3, *ph*), 7.28 - 7.24 (m, 10H, H6, *ph*), 7.13 - 7.08 (m, 8H, *Hph*), 6.91 (ddd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, J_{HP} = 4.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, H5), 5.80 (s, 4H, H4).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 144.4, 136.5 (d, J_{PC} = 24.4 Hz), 136.0 (d, J_{PC} = 15.0 Hz), 134.6 (d, J_{PC} = 7.9 Hz), 134.1, 133.7 (d, J_{PC} = 19.7 Hz), 131.0, 130.6 (d, J_{PC} = 4.4 Hz), 130.3, 129.5, 129.3, 128.8 (d, J_{PC} = 7.3 Hz), 126.5, 113.9 (d, J_{PC} = 6.3 Hz), 49.5 (d, J_{PC} = 25.7 Hz).

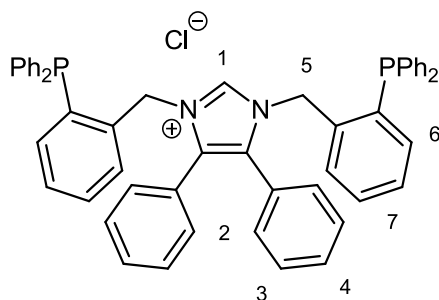
³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = -16.41 (s).

IR (ATR, cm⁻¹): 3045 w, 2970 w, 1981 w, 1585 w, 1552 m, 1479 m, 1432 s, 1375 m, 1332 w, 1265 w, 1222 w, 1187 m, 1129 w, 1090 w, 1026 m, 996 w, 829 w, 742 s, 695 s.

Elementaranalyse: C₄₅H₃₇N₂P₂Cl·2.1 H₂O (703.19 g/mol)

Berechnet:	C: 72.94	H: 5.60	N: 3.78
Gefunden:	C: 72.76	H: 5.34	N: 3.56

4.4.11 Synthese von 1,3-Bis(2-(diphenylphosphino)benzyl)-4,5-diphenyl-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (Ph₂P₂)



Es wurden **P-oCl** (4.23 g, 13.6 mmol), 4,5-Diphenyl-1*H*-imidazol (1.50 g, 6.81 mmol) und Kaliumcarbonat (0.94 g, 6.81 mmol) mit 30 mL DMF aufgenommen und für 18 h bei 80 °C erhitzt. Nach der Entfernung des Lösungsmittels verblieb ein weiß-gelber, Feststoff, der mit DCM versetzt wurde. Die Suspension wurde zur Abtrennung der anorganischen Salze zentrifugiert. Die überstehende gelbe Lösung wurde eingeeengt und der verbleibende Feststoff säulenchromatographisch mit DCM und Methanol gereinigt. Die Produktfraktion konnte bei 1.8 % Methanol erhalten werden.

Ausbeute: 1.72 g (2.13 mmol, 31 %), Aussehen: farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 8.91 (s, 1H, H1), 7.66 (dd, ³J_{HH} = 7.1 Hz, ⁴J_{HP} = 4.7 Hz, 2H, H6), 7.40 - 7.22 (m, 20H, H7, 4, 3, *ph*), 7.20 (td, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, 2H, H7), 7.14 - 7.12 (m, 4H, H3), 7.08 - 7.04 (m, 8H, *Hph*), 6.79 (ddd, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HP} = 4.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 2H, H6), 5.40 (d, ²J_{HH} = 1.3 Hz, 4H, H5).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 137.4, 137.0, 136.8, 135.6 (d, *J*_{PC} = 15.5 Hz), 135.1 (d, *J*_{PC} = 9.0 Hz), 134.0, 133.8, 133.6, 132.0, 130.9, 130.8, 130.1 (d, *J*_{PC} = 18.5 Hz), 129.3, 128.9, 128.8, 124.9, 50.4 (d, *J*_{PC} = 25.0 Hz).

³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = -17.04 (s).

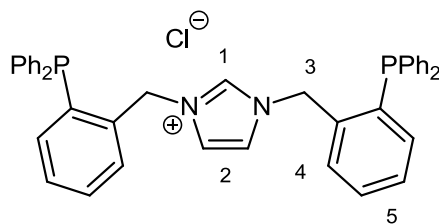
IR (ATR, cm⁻¹): 3051 w, 1959 w, 1627 w, 1548 m, 1476 m, 1433 s, 1330 w, 1273 w, 1178 m, 1130 w, 1091 m, 1071 m, 1022 m, 997 m, 922 w, 853 m, 742 s, 693 s.

Elementaranalyse: C₅₃H₄₃N₂PCl·1.3 H₂O (805.32 g/mol)

Berechnet: C: 76.81 H: 5.33 N: 3.38

Gefunden: C: 76.72 H: 5.33 N: 3.53

4.4.12 Synthese von 1,3-Di(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (ImP₂)



Es wurden **P-oCl** (1.27 g, 4.07 mmol) und *N*-Trimethylsilylimidazol (0.28 g, 1.99 mmol) in 25 mL Toluol gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die hellgelbe Lösung zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt und im Anschluss daran für 48 h bei -35 °C gelagert. Der dabei ausfallende Feststoff wurde per Filtration abgetrennt und sukzessive mit wenig Toluol und Pentan gewaschen und hiernach im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 0.78 g (1.20 mmol, 60 %), Aussehen: farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 10.30 (s, 1H, H1), 7.74 (ddd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HP} = 4.5 Hz, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, 2H, H4), 7.41 (td, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 2H, H5), 7.35 - 7.26 (m, 14H, H5, *ph*), 7.17 - 7.12 (m, 8H, *Hph*), 6.92 (ddd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HP} = 4.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 2H, H4), 6.87 (d, ³J_{HH} = 1.5 Hz, 2H, H2), 5.61 (s, 4H, H3).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 137.7, 137.2 (d, *J*_{PC} = 25.5 Hz), 136.7 (d, *J*_{PC} = 14.9 Hz), 134.8 (d, *J*_{PC} = 7.9 Hz), 134.4, 133.9 (d, *J*_{PC} = 19.7 Hz), 131.6 (d, *J*_{PC} = 4.6 Hz), 130.6, 130.0, 129.5, 129.0 (d, *J*_{PC} = 7.3 Hz), 121.4 (d, *J*_{PC} = 5.0 Hz), 51.3 (d, *J*_{PC} = 22.7 Hz).

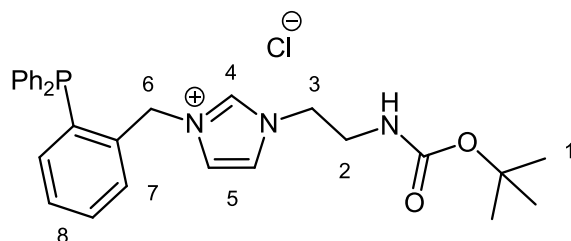
³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = -16.57 (s).

IR (ATR, cm⁻¹): 3050 w, 1584 w, 1555 w, 1476 m, 1433 s, 1309 m, 1198 m, 1146 m, 1091 m, 1067 m, 1026 m, 997 m, 920 w, 879 w, 826 w, 741 s, 694 s.

Elementaranalyse: C₄₁H₃₅N₂PCl·1.0 H₂O (653.13 g/mol)

Berechnet:	C: 73.37	H: 5.56	N: 4.17
Gefunden:	C: 73.19	H: 5.52	N: 4.32

4.4.13 Synthese von 1-(2-((*tert*-Butoxycarbonyl)amino)ethyl)-3-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (BocImP)



S. allgemeine Synthese (4.4.1): Es wurde **P-oCl** (7.53 g, 24.2 mmol) mit *tert*-Butyl-(2-(1*H*-imidazol-1-yl)ethyl)carbammat (5.12 g, 24.2 mmol) in 50 mL Acetonitril umgesetzt. Die Produktfraktion konnte bei 4.3 % Methanol erhalten werden.

Ausbeute: 11.0 g (21.1 mmol, 87 %), Aussehen: farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 9.80 (s, 1H, H4), 7.67 (dd 1H, ³J_{HH} = 6.8 Hz, J_{HP} = 4.9 Hz, H7), 7.43 (td, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 0.7 Hz, 1H, H8), 7.34 - 7.27 (m, 7H, H8, *ph*), 7.14 - 7.10 (m, 5H, H5, *ph*), 6.97 - 6.94 (m, 2H, H7, 5), 6.48 (t, ⁴J_{HH} = 5.6 Hz, 1H, NH), 5.68 (s, 2H, H6), 4.28 (t, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 2H, H3), 3.55 (d, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 2H, H2), 1.32 (s, 9H, H1).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 156.6, 137.3 (d, J_{PC} = 25.4 Hz), 136.9 (d, J_{PC} = 25.8 Hz), 134.8, 134.7 (d, J_{PC} = 8.0 Hz), 133.8 (d, J_{PC} = 19.7 Hz), 131.5 (d, J_{PC} = 4.5 Hz), 130.5, 130.1, 129.5, 128.9 (d, J_{PC} = 7.3 Hz), 122.6, 121.2, 79.5, 51.9 (d, J_{PC} = 22.6 Hz), 49.3, 40.1, 28.4.

³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = -17.40 (s).

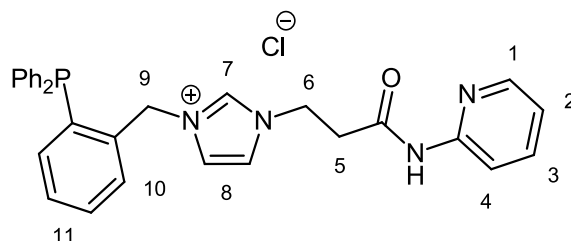
IR (ATR, cm⁻¹): 3053 w, 1698 s, 1558 m, 1513 m, 1477 m, 1434 m, 1364 m, 1333 w, 1268 m, 1250 m, 1157 s, 1092 m, 1026 m, 991 n 856 m, 744 s, 695 s.

Elementaranalyse: C₂₉H₃₃N₃O₂PCl·1.3H₂O (537.05 g/mol)

Berechnet: C: 63.86 H: 6.58 N: 7.70

Gefunden: C: 63.79 H: 6.43 N: 7.74

4.4.14 Synthese von 3-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-1-(3-oxo-3-(pyridin-2-ylamino)propyl)-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (AmP)



S. allgemeine Synthese (4.4.1): Es wurde **P-oCl** (0.72 g, 2.32 mmol) mit 3-(1*H*-Imidazol-1-yl)-*N*-(pyridin-2-yl)propanamid (0.50 g, 2.31 mmol) in 15 mL DMF umgesetzt. Die Produktfraktion konnte bei 12.7 % Methanol erhalten werden.

Ausbeute: 0.66 g (1.25 mmol, 54 %), Aussehen: farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 10.57 (s, 1H, NH), 9.94 (s, 1H, H7), 8.20 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, H1), 7.91 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1H, H4), 7.68 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, $J_{\text{HP}} = 4.6$ Hz, 1H, H10), 7.58 - 7.54 (m, 1H, H3), 7.47 (t, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, H8), 7.40 - 7.28 (m, 8H, H11, ph), 7.15 - 7.11 (m, 4H, Hph), 6.97 - 6.91 (m, 3H, H10, 8, 2), 5.69 (s, 2H, H9), 4.48 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 2H, H6), 3.37 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.2$ Hz, 2H, H5).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 168.8, 151.5, 148.1, 137.9, 137.4, 137.0 (d, $J_{\text{PC}} = 15.4$ Hz), 136.9 (d, $J_{\text{PC}} = 25.8$ Hz), 134.7, 134.7, 133.8 (d, $J_{\text{PC}} = 19.7$ Hz), 131.5 (d, $J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz), 130.4, 130.1, 129.4, 128.9 (d, $J_{\text{PC}} = 7.3$ Hz), 123.1, 121.2 (d, $J_{\text{PC}} = 3.4$ Hz), 119.7, 114.6, 51.8 (d, $J_{\text{PC}} = 22.7$ Hz), 46.0, 37.1.

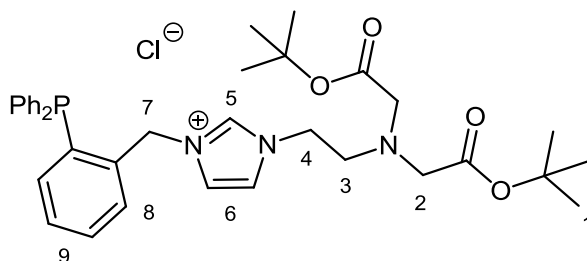
$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): δ = -17.45 (s).

IR (ATR, cm^{-1}): 3148 w, 2961 m, 1682 m, 1575 s, 1528 s, 1461 m, 1431 s, 1296 m, 1149 m, 1092 m, 1025 m, 997 m, 778 m, 741 s, 696 s, 663 m.

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{N}_4\text{OPCl} \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$ (527.00 g/mol)

Berechnet:	C: 65.46	H: 5.60	N: 10.18
Gefunden:	C: 65.12	H: 5.65	N: 10.53

4.4.15 Synthese von 1-(2-(Di(2-(*tert*-butoxy)-2-oxoethyl)amino)ethyl)-3-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (Im⁺Bu₂P)



S. allgemeine Synthese (4.4.1): Es wurde **P-oCl** (2.58 g, 8.30 mmol) mit **ImN⁺Bu₂** (2.82 g, 8.32 mmol) in 30 mL DMF umgesetzt. Die Produktfraktion konnte bei 5.1 % Methanol erhalten werden.

Ausbeute: 3.62 g (5.57 mmol, 67 %), Aussehen: farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 10.38 (s, 1H, H5), 7.93 (s, 1H, H6), 7.64 (dd, ³J_{HH} = 6.8 Hz, J_{HP} = 4.6 Hz, 1H, H8), 7.40 (td, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 1H, H9), 7.35 - 7.27 (m, 7H, H9, *ph*), 7.17 - 7.13 (m, 4H, *Hph*), 6.97 (t, ³J_{HH} = 1.5 Hz, 1H, H6), 6.94 (ddd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, J_{HP} = 4.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, H8), 5.65 (s, 2H, H7), 4.30 (s, 2H, H4), 3.29 (s, 4H, H2), 3.07 (s, 2H, H3), 1.39 (s, 18H, H1).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 170.5, 137.9, 137.2 (d, J_{PC} = 34.1 Hz), 137.0 (d, J_{PC} = 24.0 Hz), 134.9, 134.7 (d, J_{PC} = 26.0 Hz), 133.8 (d, J_{PC} = 19.7 Hz), 131.2 (d, J_{PC} = 4.5 Hz), 130.2 (d, J_{PC} = 46.9 Hz), 129.4, 128.9 (d, J_{PC} = 7.3 Hz), 123.9, 120.4 (d, J_{PC} = 4.1 Hz), 81.7, 56.9, 55.2, 51.4 (d, J_{PC} = 23.6 Hz), 48.0, 28.2.

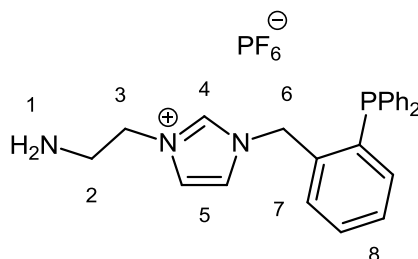
³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = -16.84 (s).

IR (ATR, cm⁻¹): 2977 m, 1727 m, 1559 m, 1478 m, 1435 m, 1393 m, 1367 m, 1253 m, 1221 m, 1142 s, 1067 m, 997 m, 848 m, 820 m, 744 s, 696 s.

Elementaranalyse: C₃₆H₄₅N₃O₄PCl·0.9 H₂O (650.19 g/mol)

Berechnet:	C: 64.88	H: 7.08	N: 6.31
Gefunden:	C: 64.94	H: 7.04	N: 6.29

4.4.16 Synthese von 3-(2-Aminoethyl)-1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1*H*-imidazol-3-iumhexafluorophosphat (NH₂PPF₆)



BocImP (3.25 g, 6.22 mmol) wurde in 50 mL DCM gelöst. Zur diese Lösung wurde Trifluoressigsäure (5.00 mL, 65.3 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Hiernach wurden das Lösungsmittel sowie überschüssige Trifluoressigsäure im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende farblose Feststoff wurde mit Chloroform aufgenommen und mit einer gesättigten Kaliumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Die organische Phase verfärbte sich dabei gelb. Die organische Phase wurde im Anschluss daran mit 50 mL einer Kaliumhexafluorophosphatlösung (2.38 g, 12.9 mmol) ausgeschüttelt und danach im Ölpumpenvakuum eingengt.

Ausbeute: 3.07 g (5.78 mmol, 93 %), Aussehen: farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 8.32 (s, 1H, H₄), 7.57 (dd, ³J_{HH} = 7.0 Hz, J_{HP} = 4.7 Hz, 1H, H₇), 7.49 - 7.45 (m, 1H, H), 7.38 - 7.26 (m, 7H, H₈, *ph*), 7.12 - 7.08 (m, 4H, H_{ph}), 7.06 (s, 1H, H₅), 7.01 (dd, ³J_{HH} = 6.9 Hz, J_{HP} = 4.3 Hz, 1H, H₇), 6.97 (s, 1H, H₅), 5.59 (s, 2H, H₆), 3.84 (t, ³J_{HH} = 5.5 Hz, 2H, H₂), 2.92 (t, ³J_{HH} = 5.4 Hz, 2H, H₃), 1.40 (br, 2H, NH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 137.4 (d, J_{PC} = 15.7 Hz), 136.5 (d, J_{PC} = 26.1 Hz), 135.8, 135.2, 133.8 (d, J_{PC} = 19.7 Hz), 131.9, 131.8 (d, J_{PC} = 4.8 Hz), 130.5 (d, J_{PC} = 20.0 Hz), 129.5, 129.0 (d, J_{PC} = 7.3 Hz), 122.7, 121.6, 52.4 (d, J_{PC} = 21.4 Hz), 41.2, 31.1.

³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = -17.97 (s), -144.38 (hept, ¹J_{PF} = 712.9 Hz).

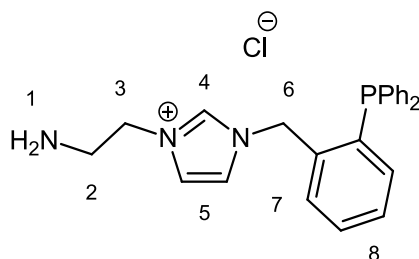
¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CDCl₃): δ = -72.28 (d, ¹J_{PF} = 713.0 Hz).

IR (ATR, cm⁻¹): 3158 w, 3057 w, 1586 w, 1527 m, 1478 w, 1435 m, 1329 w, 1262 w, 1202 w, 1154 m, 1093 m, 1027 w, 823 s, 742 s, 695 s, 658 m.

Elementaranalyse: C₂₄H₂₅N₃P₂F₆·1.3 H₂O (531.41 g/mol)

Berechnet:	C: 51.95	H: 5.01	N: 7.57
Gefunden:	C: 52.30	H: 4.81	N: 7.22

4.4.17 Synthese von 3-(2-Aminoethyl)-1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1*H*-imidazol-3-iumchlorid (NH₂P)



BocImP (5.00 g, 9.31 mmol) gelöst in 20 mL Methanol wurde über einen Zeitraum von 15 min zu 80 mL auf 0 °C gekühltem mit HCl-Gas gesättigten Methanol getropft. Über einen Zeitraum von 2 h wurde HCl-Gas durch die Reaktionsmischung geleitet. Anschließend wurde die Lösung im Ölpumpenvakuum eingengt. Parallel dazu wurde Natrium (0.22 g, 9.57 mmol) in 60 mL Methanol zur Reaktion gebracht. Zu dieser Lösung wurde das Hydrochlorid als Feststoff gegeben und die Reaktionsmischung für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit 50 mL DCM aufgenommen und der überstehende Feststoff per Filtration entfernt. Im Anschluss daran wurde das Filtrat eingengt. Ausbeute: 3.43 g (8.13 mmol, 87 %), Aussehen: farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.04 (s, 1H, H₄), 7.57 (t, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, H₅), 7.56 (t, ³J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, H₅), 7.53 (m, 2H, H₈, 7), 7.46 - 7.38 (m, 7H, H₈, *ph*), 7.15 - 7.12 (m, 4H, *Hph*), 6.94 (dd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, J_{HP} = 4.3 Hz, 1H, H₇), 5.63 (s, 2H, H₆), 3.92 (t, ³J_{HH} = 5.8 Hz, 2H, H₂), 2.82 (t, ³J_{HH} = 5.9 Hz, 2H, H₃), 2.21 (br, 2H, *NH*).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 138.0 (d, J_{PC} = 25.8 Hz), 136.8, 136.2 (d, J_{PC} = 15.9 Hz), 134.8 (d, J_{PC} = 9.0 Hz), 134.1, 133.3 (d, J_{PC} = 19.7 Hz), 130.6 (d, J_{PC} = 5.0 Hz), 130.59, 130.1, 129.6, 129.3, 128.9 (d, J_{PC} = 7.1 Hz), 122.8, 122.1, 55.0, 50.9 (d, J_{PC} = 25.5 Hz), 40.8.

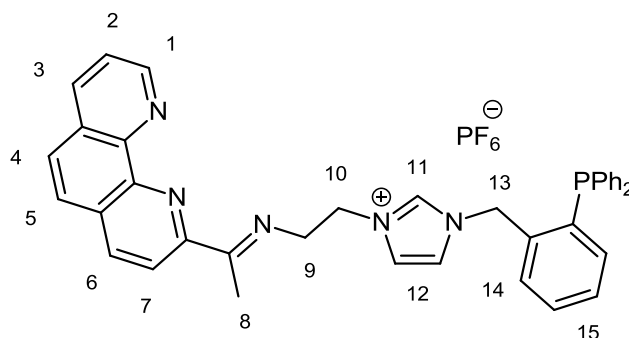
³¹P-NMR (162.0 MHz, DMSO-d₆): δ = -18.80 (s).

IR (ATR, cm⁻¹): 3047 w, 1560 m, 1477 m, 1434 m, 1308 w, 1153 m, 1091 m, 996 w, 832 w, 743 s, 695 s.

Elementaranalyse: C₂₄H₂₅N₃PCl·0.5 CH₂Cl₂ (421.91 g/mol)

Berechnet:	C: 63.37	H: 5.64	N: 9.05
Gefunden:	C: 63.19	H: 5.71	N: 9.23

4.4.18 Synthese von 1-(2-((1-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)ethyliden)amino)ethyl)-1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1*H*-imidazol-3-iumhexafluorophosphat (PhenPPF₆)



NH₂PPF₆ (3.07 g, 5.78 mmol) und Molsieb (3Å, 4.00 g) wurde in 40 mL Methanol aufgenommen. Zu der Reaktionsmischung wurde 1-(1,10-Phenanthrolin-2-yl)ethanon (1.28 g, 5.78 mmol) gelöst in 10 mL Methanol zugegeben und für 72 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde der entstandene Feststoff per Filtration abgetrennt und zweimal mit jeweils 5 mL Methanol gewaschen. Zur Abtrennung des Molsiebs wurde der Feststoff mit 50 mL DCM aufgenommen und das Filtrat im Ölpumpenvakuum eingengt.

Ausbeute: 4.02 g (5.46 mmol, 95 %), Aussehen: farbloser Feststoff

¹H-NMR (600.1 MHz, CDCl₃): δ = 9.12 (dd, ³J_{HH} = 4.3 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, H1), 8.47 (s, 1H, H11), 8.40 (dd, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 1H, H3), 8.30 (q, ³J_{HH} = 8.4 Hz, 2H, H4, 5), 7.94 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 1H, H7), 7.91 (d, ³J_{HH} = 8.8 Hz, 1H, H6), 7.72 (dd, ³J_{HH} = 8.1 Hz, ³J_{HH} = 4.3 Hz, 1H, H2), 7.48 - 7.46 (m, 1H, H14), 7.43 (td, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, H15), 7.37 - 7.27 (m, 8H, H15, 12, *ph*), 7.19 (t, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, H12), 7.08 - 7.05 (m, 4H, *Hph*), 6.99 (ddd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, *J*_{HP} = 4.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.0 Hz, 1H, H14), 5.57 (s, 2H, H13), 4.32 (t, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 2H, H10), 3.78 (t, ³J_{HH} = 4.9 Hz, 2H, H9), 2.56 (s, 3H, H8).

¹³C-NMR (150.9 MHz, CDCl₃): δ = 170.9, 156.9, 151.1, 147.1, 145.8, 138.3 (d, *J*_{PC} = 40.5 Hz), 138.0, 137.4 (d, *J*_{PC} = 44.5 Hz), 137.0, 136.0 (d, *J*_{PC} = 8.3 Hz), 135.8, 134.4 (d, *J*_{PC} = 19.8 Hz), 132.1 (d, *J*_{PC} = 4.9 Hz), 131.1 (d, *J*_{PC} = 26.2 Hz), 130.3, 130.2 (d, *J*_{PC} = 35.9 Hz), 129.8 (d, *J*_{PC} = 7.3 Hz), 128.7, 127.4, 124.1 (d, *J*_{PC} = 44.9 Hz), 123.0, 121.0, 53.0 (d, *J*_{PC} = 22.2 Hz), 51.9 (d, *J*_{PC} = 22.0 Hz), 15.0.

³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = -18.49 (hept, ¹*J*_{PF} = 706.5 Hz)

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CD₃CN): δ = -72.83 (d, ¹*J*_{FP} = 706.2 Hz).

IR (ATR, cm⁻¹): 3163 w, 1638 m, 1590 w, 1564 m, 1553 m, 1477 m, 1433 m, 1344 m, 1243 w, 1202 w, 1149 m, 1116 w, 1027 w, 996 w, 878 m, 831 s, 813 w, 782 s, 739 s, 698 s, 661 m.

Experimenteller Teil

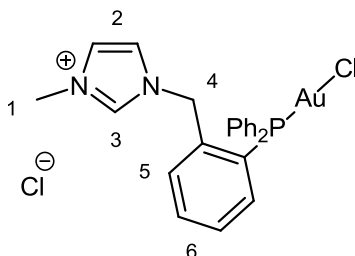
Elementaranalyse: $C_{38}H_{33}N_5P_2F_6 \cdot 1.3 H_2O$ (735.64 g/mol)

Berechnet: C: 60.13 H: 4.73 N: 9.23

Gefunden: C: 60.14 H: 4.71 N: 9.28

4.5 Synthese der Komplexe

4.5.1 Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium(chloro)gold(I)]chlorid (AuMeP)



MeP (196 mg, 0.49 mmol) und Tetrahydrothiophengold(I)chlorid (160 mg, 0.49 mmol) wurden in 15 mL DCM gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der verbleibende farblose Feststoff mehrmals mit Diethylether gewaschen und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt.

Ausbeute: 269 mg (0.43 mmol, 86 %), Aussehen: farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 10.44 (s, 1H, H3), 7.78 - 7.75 (m, 1H, H5), 7.65 - 7.47 (m, 11H, H6, *ph*), 7.39 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, H6), 7.30 (s, 1H, H2), 7.28 (s, 1H, H2), 6.84 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 12.8$ Hz, $J_{\text{HP}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 0.8$ Hz, 1H, H5), 5.74 (s, 2H, H4), 4.01 (s, 3H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 138.5, 135.5 (d, $J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz), 134.6 (d, $J_{\text{PC}} = 14.1$ Hz), 134.0 (d, $J_{\text{PC}} = 7.4$ Hz), 133.5 (d, $J_{\text{PC}} = 2.2$ Hz), 133.2 (d, $J_{\text{PC}} = 8.0$ Hz), 133.1 (d, $J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz), 130.3 (d, $J_{\text{PC}} = 9.5$ Hz), 130.1 (d, $J_{\text{PC}} = 12.3$ Hz), 127.8 (d, $J_{\text{PC}} = 57.9$ Hz), 126.7 (d, $J_{\text{PC}} = 64.2$ Hz), 123.6, 121.8, 50.3 (d, $J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz), 37.0.

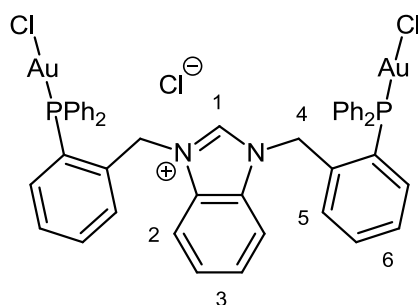
$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): δ = 25.15 (s).

IR (ATR, cm^{-1}): 3046 w, 2021 w, 1571 m, 1479 m, 1435 s, 1384 m, 1277 m, 1158 m, 1099 s, 1026 m, 997 m, 830 w, 747 s, 691 s.

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{AuCl}_2\text{N}_2\text{P} \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ (625.28 g/mol)

Berechnet:	C: 42.35	H: 3.86	N: 4.29
Gefunden:	C: 42.10	H: 3.63	N: 4.34

4.5.2 Synthese von [1,3-Di(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1*H*-benzimidazol-3-iumdi(chloro)gold(I)]chlorid (Au₂BzP₂)



Es wurden **BzP₂** (125 mg, 0.18 mmol) und Tetrahydrothiophengold(I)chlorid (58.0 mg, 0.18 mmol) in 10 mL DCM gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf ca. 2 mL eingeeengt und 15 mL Diethylether hinzugegeben. Der dabei ausfallende farblose Feststoff wurde über Filtration abgetrennt und mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 164 mg (0.14 mmol, 78 %), Aussehen: farbloser Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 10.69 (s, 1H, H1), 7.79 (dd, ³J_{HH} = 6.3 Hz, J_{HP} = 3.1 Hz, 2H, H5), 7.62 - 7.37 (m, 28H, H6, 3, 2, *ph*), 6.89 (dd, ³J_{HH} = 13.1 Hz, J_{HP} = 7.6 Hz, 2H, H5), 6.00 (s, 4H, H4).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 144.2, 135.0 (d, J_{PC} = 10.6 Hz), 134.6 (d, J_{PC} = 14.2 Hz), 134.1 (d, J_{PC} = 7.2 Hz), 133.5 (d, J_{PC} = 2.0 Hz), 133.1 (d, J_{PC} = 2.4 Hz), 131.9 (d, J_{PC} = 7.9 Hz), 130.4, 130.1 (d, J_{PC} = 12.3 Hz), 129.9, 128.1, 126.8 (d, J_{PC} = 57.3 Hz), 126.5 (d, J_{PC} = 64.3 Hz), 114.4, 49.4 (d, J_{PC} = 13.3 Hz).

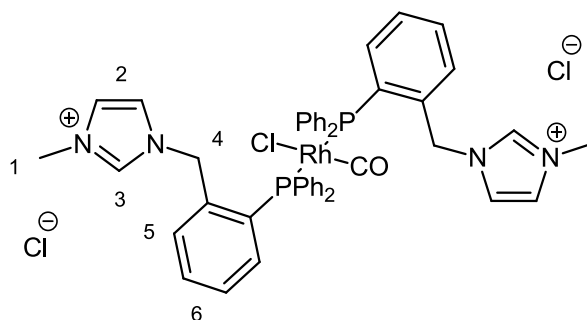
³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = 24.30 (s).

IR (ATR, cm⁻¹): 2852 w, 1611 w, 1585 w, 1557 m, 1479 m, 1435 s, 1310 w, 1213 w, 1191 m, 1157 m, 1128 m, 1099 s, 1069 m, 1029 m, 881 m, 817 w, 746 s, 713 m, 692 s.

Elementaranalyse: C₄₅H₃₇Au₂Cl₃N₂P₂ (1168.03 g/mol)

Berechnet:	C: 46.27	H: 3.27	N: 2.40
Gefunden:	C: 46.13	H: 3.27	N: 2.45

4.5.3 Synthese von Di[1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium(carbonyl)(chloro)rhodium(I)]dichlorid (RhMeP₂)



Es wurden **MeP** (250 mg, 0.64 mmol) und Rhodium(I)dicarbonylchloriddimer (63.8 mg, 0.16 mmol) in 10 mL DCM vorgelegt. Nachdem sich die Edukte zu Beginn der Reaktion vollständig lösten, begann nach etwa 1 h ein gelber Niederschlag auszufallen. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 17 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Reaktionsvolumen auf etwa die Hälfte eingeeengt und der Feststoff per Filtration abgetrennt und mit Diethylether gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 271 mg (0.28 mmol, 89 %), Aussehen: gelber Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 10.33 (s, 2H, H3), 7.68 (br, 8H, H5, *ph*), 7.53 - 7.40 (m, 14H, H6, *ph*), 7.35 (s, 2H, H2), 7.28 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, H6), 7.14 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H*ph*), 7.02 (br, 2H, H5), 6.86 (s, 2H, H2), 6.11 (s, 4H, H4), 4.03 (s, 6H, H1).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 138.4, 136.7 (br), 135.1 (br), 133.2, 131.5, 131.4 (br), 129.5, 129.2 (br), 128.9, 124.1, 121.4, 51.3 (br), 36.9.

³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = 25.64 (d, ¹J_{RhP} = 122 Hz).

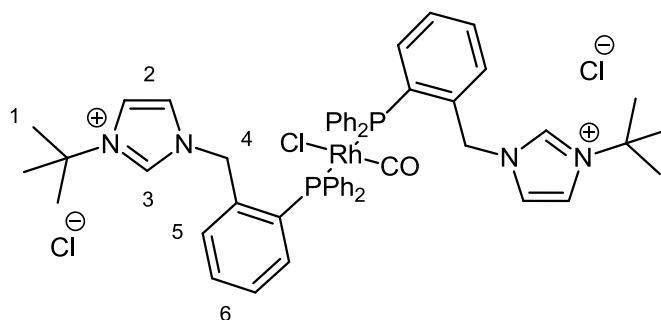
IR (ATR, cm⁻¹): 3016 w, 1973 s, 1662 w, 1573 m, 1479 m, 1435 m, 1312 w, 1171 m, 1097 m, 998 w, 887 w, 750 s, 692 s.

Elementaranalyse: C₄₇H₄₄N₄OP₂RhCl₃·2.0 H₂O (952.09 g/mol)

Berechnet: C: 57.13 H: 4.90 N: 5.67

Gefunden: C: 56.94 H: 4.95 N: 5.67

4.5.4 Synthese von Di[3-(*tert*-butyl)-1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-1*H*-imidazol-3-ium(chloro)carbonylrhodium(I)]dichlorid (Rh^tBu_2)



Es wurden $t\text{BuP}$ (100 mg, 0.23 mmol) und Rhodium(I)dicarbonylchloriddimer (22.0 mg, 0.06 mmol) in 15 mL DCM vorgelegt. Nachdem sich die Komponenten zu Beginn der Reaktion vollständig lösten, begann nach etwa 30 min ein hellgelber Niederschlag auszufallen. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der Feststoff per Filtration abgetrennt und mit 5 mL DCM gewaschen und anschließend im Ölpumpenvakuum getrocknet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von Rh^tBu_2 war die Aufnahme eines aussagekräftigen ^{13}C -NMR-Spektrums nicht möglich. Ausbeute: 110 mg (0.11 mmol, 92 %), Aussehen: hellgelber Feststoff

^1H -NMR (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 10.75 (s, 2H, H3), 7.67 (br, 8H, H6, *ph*), 7.51 - 7.40 (m, 16H, H2, 5, *ph*), 7.27 - 7.22 (m, 4H, H6, *ph*), 7.04 (br, 2H, H5), 6.85 (s, 2H, H2), 6.15 (s, 4H, H4), 1.64 (s, 18H, H1).

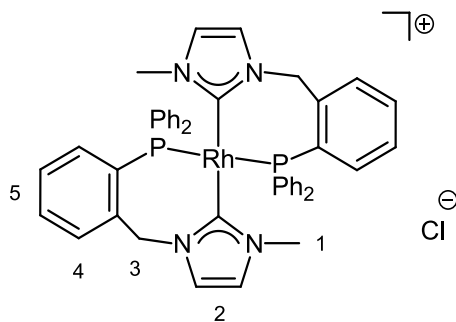
^{31}P -NMR (162.0 MHz, CDCl_3): δ = 26.51 (d, $^1J_{\text{RhP}} = 123$ Hz).

IR (ATR, cm^{-1}): 3078 w, 1958 s, 1561 w, 1540 w, 1480 m, 1433 m, 1375 m, 1190 m, 1124 m, 1093 m, 999 w, 840 m, 750 m, 697 s.

Elementaranalyse: $\text{C}_{53}\text{H}_{57}\text{N}_4\text{OP}_2\text{RhCl}_3 \cdot 2.6 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (1037.26 g/mol)

Berechnet:	C: 53.08	H: 4.98	N: 4.45
Gefunden:	C: 53.23	H: 4.81	N: 4.56

4.5.5 Synthese von Di[1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-2*H*-imidazol-2-ylidenerhodium(I)]chlorid (Rh(CP)₂Cl)



Es wurden **RhMeP₂** (198 mg, 0.21 mmol) und Ag₂O (63.2 mg, 0.27 mmol) in 15 mL DCM suspendiert und für 24 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der grau-weiße Niederschlag per Filtration abgetrennt und das gelbe Filtrat im Ölpumpenvakuum eingeeengt. Der zurückbleibende gelbe Feststoff wurde mit 10 mL Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 141 mg (0.17 mmol, 79 %), Aussehen: gelber Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 - 7.64 (m, 4H, H₃, 4), 7.48 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 2H, H₅), 7.34 - 7.19 (m, 10H, H₅, *ph*), 7.08 - 7.03 (m, 8H, H*ph*), 7.01 (d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 2H, H₂), 6.83 - 6.77 (m, 6H, H₄, *ph*), 6.17 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 2H, H₂), 5.08 (d, ²J_{HH} = 14.2 Hz, 2H, H₃), 2.56 (s, 6H, H₁).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 185.7 (d, J_{RhC} = 41.1 Hz), 142.0 (d, J_{PC} = 6.8 Hz), 136.9, 132.5 (d, J_{PC} = 13.0 Hz), 132.1 (d, J_{PC} = 79.9 Hz), 131.7 (d, J_{PC} = 12.9 Hz), 131.1, 130.9, 129.5 (d, J_{PC} = 34.8 Hz), 128.9, 128.3 (d, J_{PC} = 2.7 Hz), 122.6, 120.2, 55.7 (br), 35.8.

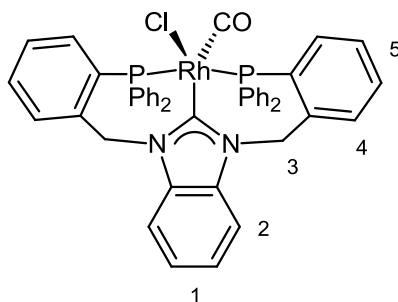
³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = 21.56 (d, ¹J_{RhP} = 143 Hz).

IR (ATR, cm⁻¹): 2934 w, 1586 w, 1478 w, 1456 m, 1433 m, 1397 m, 1333 w, 1232 m, 1181m, 1093 m, 998 m, 827 w, 744 s, 963 s.

Elementaranalyse: C₄₆H₄₂N₄P₂RhCl·2.0 CH₂Cl₂ (851.17 g/mol)

Berechnet:	C: 56.46	H: 4.54	N: 5.49
Gefunden:	C: 55.53	H: 4.42	N: 5.72

4.5.6 Synthese von 1,3-Di(2-(diphenylphosphino)benzyl)-2H-benzimidazol-2-yliden(chloro)carbonylrhodium(I) (RhBzP₂)



BzP₂ (72.0 mg, 0.10 mmol), Ag₂O (12.0mg, 0.05 mmol) und Rhodium(I)dicarbonylchloriddimer (20.0 mg, 0.05 mmol) wurden in 10 mL DCM gelöst. Die Reaktionsmischung wurde für 36 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der grau-weiße Niederschlag per Filtration abgetrennt und das gelbe Filtrat im Ölpumpenvakuum eingeeengt. Der zurückbleibende gelbe Feststoff wurde mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 44.3 mg (0.05 mmol, 53 %), Aussehen: gelber Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.85 - 7.83 (m, 2H, H₂), 7.60 - 7.58 (m, 6H, H₄, *ph*), 7.51 - 7.48 (m, 10H, H₅, *ph*), 7.29 - 7.25 (m, 8H, H_{ph}), 7.15 (br, 4H, H₁, 5), 7.01 - 6.97 (m, 2H, H₄), 6.15 (d, ²J_{HH} = 12.8 Hz, 2H, H₃), 5.08 (d, ²J_{HH} = 14.3 Hz, 2H, H₃).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 140.10, 140.0 (d, J_{PC} = 12.8 Hz), 136.3, 133.4, 133.1 (d, J_{PC} = 9.6 Hz), 132.6 (d, J_{PC} = 7.0 Hz), 131.6, 131.2 (d, J_{PC} = 7.1 Hz), 130.3, 129.7, 129.1 (br), 124.5, 110.8, 50.6 (br).

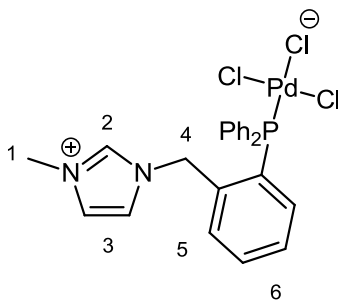
³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = 15.96 (d, ¹J_{RhP} = 128 Hz).

IR (ATR, cm⁻¹): 3052 w, 2340 w, 2005 s, 1587 w, 1477 m, 1434 m, 1407 m, 1338 m, 1184 m, 1093 m, 997 w, 826 w, 742 s, 691 s.

Elementaranalyse: C₄₆H₃₇N₂OP₂RhCl·1.7 CH₂Cl₂ (834.10 g/mol)

Berechnet:	C: 58.55	H: 4.16	N: 2.86
Gefunden:	C: 58.45	H: 4.22	N: 2.86

4.5.7 Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-iumdi(chloro)palladium(II)]chlorid (PdMeP)



MeP (100 mg, 0.25 mmol) und Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (98.0 mg, 0.26 mmol) wurden in 10 mL DCM gelöst und über 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach einer Stunde begann ein gelber Feststoff auszufallen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Suspension filtriert und der Feststoff mit weiteren 5 mL DCM gewaschen.

Ausbeute: 121 mg (0.21 mmol, 85 %), Aussehen: gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_3OD): δ = 8.57 (s, 1H, H2), 7.80 - 7.75 (m, 4H, H $_{ph}$), 7.62 - 7.47 (m, 7H, H5, ph), 7.42 - 7.39 (m, 2H, H6, 3), 7.26 - 7.24 (m, 2H, H6, 3), 7.13 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 12.3 Hz, J_{HP} = 5.6 Hz, 2H, H5), 5.85 (s, 2H, H4), 3.77 (s, 3H, H1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_3OD): δ = 138.4, 138.1, 136.7, 136.6, 134.7, 133.1, 132.9, 131.0, 130.9, 130.2, 130.2, 130.1, 130.0, 128.9, 128.7, 128.4, 125.1, 123.7, 52.9, 36.6.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_3OD): δ = 18.23 (s).

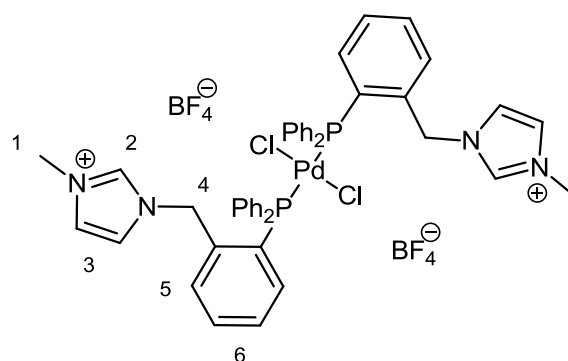
IR (ATR, cm^{-1}): 3096 m, 3055 m, 1572 m, 1552 m, 1480 m, 1435 s, 1328 m, 1280 w, 1159 s, 1131 m, 1094 s, 997 m, 846 m, 782 m, 747 s, 691 s.

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{PdN}_2\text{P}\text{Cl}_3 \cdot 0.3 \text{H}_2\text{O}$ (570.19 g/mol)

Berechnet: C: 48.00 H: 3.96 N: 4.87

Gefunden: C: 47.99 H: 4.03 N: 4.80

4.5.8 Synthese von Di[(1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium)di(chloro)palladium(II)]ditetrafluoroborat (PdMeP₂BF₄)



MePBF₄ (500 mg 1.13 mmol) und Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (228 mg, 0.59 mmol) und Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (228 mg, 0.59 mmol) wurden in 15 mL DCM gelöst und über 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Bereits nach einer halben Stunde begann ein hellgelber Feststoff auszufallen. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Suspension filtriert und der Feststoff mit weiteren 10 mL DCM gewaschen.

Ausbeute: 542 mg (0.51 mmol, 86 %), Aussehen: hellgelber Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-d₆): δ = 8.82 (s, 2H, H2), 7.69 - 7.50 (m, 24H, H5, 3, *ph*), 7.43 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz, 2H, H6), 7.22 - 7.20 (m, 2H, H6, 3), 6.96 (dd, ³J_{HH} = 12.4 Hz, J_{HP} = 5.7 Hz, 2H, H5) 5.79 (s, 4H, H4), 3.77 (s, 6H, H1).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 137.3, 137.0, 135.2, 135.2, 135.1, 132.7, 131.7, 129.3, 129.0, 128.9, 127.1, 126.9, 126.6, 124.0, 121.9, 50.9, 35.9.

³¹P-NMR (162.0 MHz, DMSO-d₆): δ = 19.27 (s).

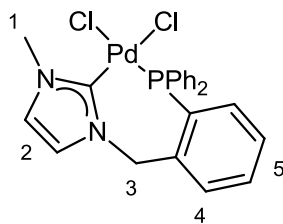
¹⁹F-NMR (376.5 MHz, DMSO-d₆): δ = 148.19 (s), 148.24 (s).

IR (ATR, cm⁻¹): 3097 m, 1603 m, 1579 m, 1562 m, 1481 m, 1435 m, 1316 w, 1204 m, 1170 m, 1092 s, 1055 s, 997 s, 965 m, 880 m, 842 m, 777 m, 758 s, 749 s, 739 s, 695 s, 681 s.

Elementaranalyse: C₄₆H₄₄N₄Pd₂B₂F₈Cl₂·1.3 H₂O (1065.75g/mol)

Berechnet:	C: 50.73	H: 4.31	N: 5.14
Gefunden:	C: 50.57	H: 4.12	N: 5.13

4.5.9 Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-2*H*-imidazol-2-ylidendi(chloro)palladium(II) (PdCPCl₂)



MeP (400 mg, 1.02 mmol) und Ag₂O (143 mg, 0.61 mmol) wurden mit 25 mL DCM aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Der Überschuss Silber(I)oxid wurde per Filtration entfernt. Das gelb gefärbte Filtrat wurde mit Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (391 mg, 1.02 mmol) gelöst in 10 mL DCM versetzt und für weitere 18 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Im Anschluss daran wurde der farblose Niederschlag per Filtration entfernt und das gelbe Filtrat im Ölpumpenvakuum eingeeengt. Der hierbei zurückbleibende Feststoff wurde mit 5 mL DCM gelöst und in 50 mL Diethylether ausgefällt. Der Niederschlag wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 260 mg (0.49 mmol, 48 %), Aussehen: gelber Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.72 - 7.69 (m, 1H, H₄), 7.60 - 7.53 (m, 7H, H₂, *ph*), 7.46 - 7.33 (m, 4H, H₅, *ph*), 7.29 - 7.23 (m, 3H, H₂, *ph*), 6.92 (ddd, ³J_{HH} = 10.9 Hz, J_{HP} = 7.9 Hz, ⁴J_{HH} = 0.8 Hz, 1H, H₄), 6.48 (d, ²J_{HH} = 14.5 Hz, 1H, H₃), 5.31 (d, ²J_{HH} = 14.6 Hz, 1H, H₃), 3.30 (s, 3H, H₁).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 141.7 (d, J_{PC} = 11.2 Hz), 136.2 (d, J_{PC} = 2.1 Hz), 133.8 (d, J_{PC} = 10.8 Hz), 132.2 (d, J_{PC} = 11.2 Hz), 131.1 (d, J_{PC} = 2.4 Hz), 130.8 (d, J_{PC} = 18.6 Hz), 130.7 (d, J_{PC} = 19.7 Hz), 129.3 (d, J_{PC} = 55.6 Hz), 129.1 (d, J_{PC} = 10.7 Hz), 128.0 (d, J_{PC} = 11.4 Hz), 125.9, 121.3, 52.1 (d, J_{PC} = 9.5 Hz), 48.6.

³¹P-NMR (162.0 MHz, DMSO-d₆): δ = 11.08 (s).

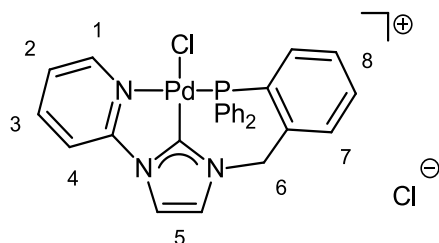
IR (ATR, cm⁻¹): 3053 w, 1586 w, 1567 w, 1471 m, 1434 m, 1404 w, 1235 m, 1184 m, 1095 m, 998 m, 827 w, 745 s, 726s, 684 s.

Elementaranalyse: C₂₃H₂₁N₂PPdCl₂·0.4 CH₂Cl₂ (533.71 g/mol)

Berechnet: C: 49.51 H: 3.87 N: 4.93

Gefunden: C: 49.60 H: 4.00 N: 5.01

4.5.10 Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-(pyridin-2-yl)-2H-imidazol-2-yliden(chloro)palladium(II)]chlorid (PdPyr)



PyrP (200 mg, 4.39 mmol) wurde mit 25 mL DCM gelöst. Zu dieser Lösung wurde Ag_2O (63.0 mg, 2.72 mmol) hinzugegeben und die resultierende Reaktionsmischung unter Lichtausschluss für 6 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde das überstehende Silber(I)oxid per Filtration abgetrennt und zu dem gelben Filtrat 10 mL einer DCM-Lösung von Bis(benzonitril)palladium(II)chlorid (165 mg, 4.30 mmol) zugetropft und für weitere 18 h unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Die dunkel-gelbe Suspension wurde über Kieselgur filtriert und das Filtrat auf etwa 5 mL eingeeengt. Hierzu wurde 100 mL Diethylether gegeben und der dabei entstehende gelb-braune Feststoff über Filtration abgetrennt und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 170 mg (2.85 mmol, 65 %), Aussehen: gelb-brauner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 9.25 (s, 1H, H5), 9.19 (m, 1H, H1), 9.01 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 8.1 Hz, 1H, H4), 8.93 (s, 1H, H5), 8.46 (m, 1H, H7), 8.24 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 1H, H3), 8.22, 7.65 (m, 1H, H8), 7.59 - 7.44 (m, 11H, H2, *ph*), 7.30 (t, J_{HP} = 7.7 Hz, 1H, H8), 6.77 (dd, $^3J_{\text{HH}}$ = 12.4 Hz, J_{HP} = 7.9 Hz, 1H, H7), 6.41 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 14.5 Hz, 1H, H6), 4.84 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 14.4 Hz, 1H, H6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 159.4 (J_{PC} = 4.2 Hz), 151.1 (J_{PC} = 2.8 Hz), 148.5, 144.0, 138.5 (J_{PC} = 10.2 Hz), 134.8 (J_{PC} = 6.2 Hz), 134.2 (J_{PC} = 8.4 Hz), 133.4 (J_{PC} = 18.9 Hz), 131.9, 130.0 (J_{PC} = 11.8 Hz), 129.8 (J_{PC} = 9.5 Hz), 129.3, 129.0, 128.8, 128.6 (J_{PC} = 12.1 Hz), 128.4, 125.5 (J_{PC} = 54.3 Hz), 125.4, 123.4, 119.1, 114.3, 51.0 (J_{PC} = 9.0 Hz).

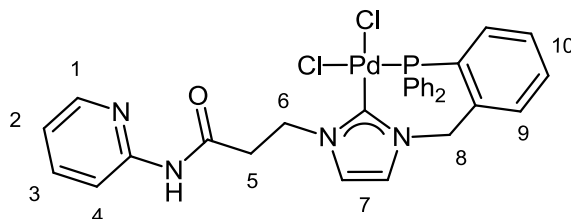
$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): δ = 20.62 (s).

IR (ATR, cm^{-1}): 3053 w, 1980 w, 1665 w, 1613 m, 1576 m, 1484 s, 1435 s, 1368 m, 1329 s, 1261 m, 1161 m, 1141 m, 1095 s, 1022 m, 998 m, 834 w, 777 m, 747 s, 725 s, 690 s.

Elementaranalyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{PPd} \cdot 2.1 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (596.78 g/mol)

Berechnet:	C: 45.09	H: 3.41	N: 5.42
Gefunden:	C: 44.83	H: 3.41	N: 5.21

4.5.11 Synthese von 3-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-1-(3-oxo-3-(pyridin-2-ylamino)propyl)-2H-imidazol-2-ylidendi(chloro)palladium(II) (PdAm)



AmP (250 mg, 0.47 mmol) und Ag_2O (55.0 mg, 0.24 mmol) wurden mit 20 mL DCM aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde 72 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Die Reaktionsmischung wurde mit Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid (173 mg, 0.45 mmol) gelöst in 5 mL DCM versetzt und für weitere 18 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Im Anschluss daran wurde der farblose Niederschlag per Filtration entfernt und das gelbe Filtrat im Ölpumpenvakuum eingeeengt. Der hierbei zurückbleibende gelbe Feststoff wurde zweimal mit jeweils 20 mL Diethylether gewaschen und im Anschluss daran im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 275 mg (0.41 mmol, 87 %), Aussehen: gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 8.74 (s, 1H, NH), 8.22 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.1$ Hz, 1H, H1), 8.00 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 1H, H4), 7.63 - 7.60 (m, 2H, H9, 3), 7.47 - 7.32 (m, 11H, H10, ph), 7.23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H, H10), 7.14 (s, 1H, H7), 7.01 - 6.94 (m, 3H, H9, 7, 2), 6.78 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.7$ Hz, 1H, H8), 5.13 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.8$ Hz, 1H, H8), 4.36 (m, 1H, H6), 3.88 (m, 1H, H5), 3.10 (m, 1H, H5), 2.69 (m, 1H, H6).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 169.2, 151.1, 148.3, 141.1 ($J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz), 138.3, 137.1, 134.1 ($J_{\text{PC}} = 10.6$ Hz), 132.7 ($J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz), 132.5, 131.3 ($J_{\text{PC}} = 23.9$ Hz), 131.0 ($J_{\text{PC}} = 7.6$ Hz), 130.1, 129.5 ($J_{\text{PC}} = 8.3$ Hz), 129.4, 129.2 ($J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz), 128.2 ($J_{\text{PC}} = 12.0$ Hz), 124.8, 121.3, 120.0, 114.2, 53.7 ($J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz), 45.7, 38.2.

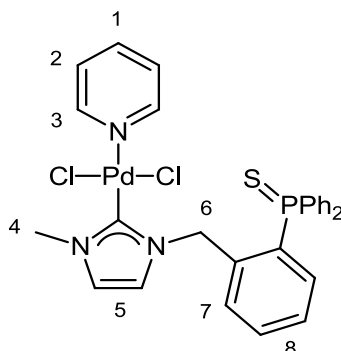
$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): δ = 11.15 (s).

IR (ATR, cm^{-1}): 2978 w, 1727 s, 1589 w, 1570 w, 1481 m, 1468 m, 1436 m, 1367 m, 1225 m, 1145 s, 1097 s, 1069 m, 996 m, 971 w, 936 w, 846 m, 747 s, 689 s.

Elementaranalyse: $\text{C}_{30}\text{H}_{27}\text{N}_4\text{OPPdCl}_2$ (667.86 g/mol)

Berechnet:	C: 53.95	H: 4.07	N: 8.39
Gefunden:	C: 54.03	H: 4.34	N: 8.29

4.5.12 Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphorothioyl)benzyl)-3-methyl-2*H*-imidazol-2-ylidendi(chloro)palladium(II) (PdMePS)



MePS (150 mg, 0.35 mmol), Palladium(II)chlorid (62.6 mg, 0.35 mmol), Kaliumcarbonat (366 mg, 2.65 mmol) und Molsieb (4 Å, 250 mg) wurden mit 80 mL Pyridin aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde für 16 h bei 85 °C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Suspension über Kieselgur filtriert und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende gelbe Feststoff wurde mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 175 mg (0.27 mmol, 77 %), Aussehen: gelber Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 8.93 - 8.91 (m, 2H, H3), 7.89 - 7.79 (m, 6H, H7, 1, *ph*), 7.61 - 7.48 (m, 7H, H8, *ph*), 7.47, 7.40 - 7.38 (m, 2H, H2), 7.26 - 7.22 (m, 1H, H8), 7.00 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, H5), 6.96 (ddd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, J_{HP} = 14.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.3 Hz, 1H, H7), 6.85 (d, ³J_{HH} = 2.0 Hz, 1H, H5), 6.03 (s, 2H, H6), 4.11 (s, 3H, H4).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 151.7, 150.5, 140.9 (d, J_{PC} = 8.2 Hz), 138.7, 133.0 (d, J_{PC} = 6.4 Hz), 132.9, 132.8 (d, J_{PC} = 10.7 Hz), 132.8, 132.5 (d, J_{PC} = 2.9 Hz), 132.3 (d, J_{PC} = 9.4 Hz), 132.1, 132.0, 129.4 (d, J_{PC} = 12.6 Hz), 128.2 (d, J_{PC} = 12.1 Hz), 124.9, 123.9, 122.9, 51.6 (d, J_{PC} = 6.6 Hz), 38.4.

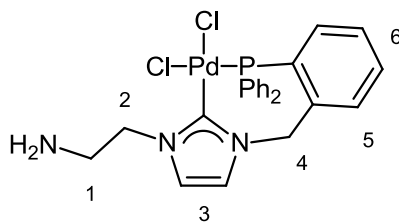
³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = 41.72 (s).

IR (ATR, cm⁻¹): 3053 w, 1666 w, 1613 m, 1575 m, 1484 s, 1435 s, 1398 m, 1368 m, 1329 m, 1262 m, 1210 m, 1185 m, 1142 m, 1095 s, 1023 m, 997 m, 833 w, 747 s, 690 s.

Elementaranalyse: C₂₈H₂₆N₃PSPdCl₂·0.5 CH₂Cl₂ (644.87 g/mol)

Berechnet:	C: 49.80	H: 3.96	N: 6.11	S: 4.66
Gefunden:	C: 49.95	H: 4.00	N: 6.31	S: 4.60

4.5.13 Synthese von 3-(2-Aminoethyl)-1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-2H-imidazol-2-ylidendi(chloro)palladium(II) (PdNH₂)



NH₂P (150 mg, 0.36 mmol) wurde in 15 mL DCM gelöst. Zu dieser Lösung wurde Ag₂O (41.0 mg, 0.18 mmol) hinzugegeben und die Reaktionsmischung für 4 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Danach wurde Bis(benzonitril)palladium(II)-chlorid (130 mg, 0.34 mmol) hinzugegeben und die Reaktion für weitere 18 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der entstandene gelb-graue Niederschlag mittels Zentrifugation abgetrennt und mit 20 mL Methanol versetzt und für 5 min im Ultraschallbad behandelt. Der hierbei verbleibende graue Feststoff wurde per Zentrifuge abgetrennt und die überstehende, gelbe Lösung im Ölpumpenvakuum eingeeengt. Ausbeute: 108 mg (0.19 mmol, 53 %), Aussehen: hellgelber Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, DMSO-d₆): δ = 7.83 - 7.79 (m, 2H, H₅, 3), 7.63 - 7.55 (m, 12H, H₆, 3, *ph*), 7.42 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H₆), 6.70 (ddd, ³J_{HH} = 7.8 Hz, J_{HP} = 10.8 Hz, ⁴J_{HH} = 0.9 Hz, 1H, H₅), 5.22 (br, 4H, H₄, 2), 4.23 (br, 2H, H₁), 2.26 (br, 2H, NH).

¹³C-NMR (100.6 MHz, DMSO-d₆): δ = 181.2, 151.9 (d, J_{PC} = 6.3 Hz), 140.1 (d, J_{PC} = 10.6 Hz), 133.6, 132.6 (d, J_{PC} = 2.3 Hz), 130.9 (d, J_{PC} = 7.7 Hz), 130.1, 129.7, 129.6, 129.5 (d, J_{PC} = 7.8 Hz), 129.0, 129.0 (d, J_{PC} = 8.1 Hz), 124.0, 121.7, 51.5, 50.8 (d, J_{PC} = 11.4 Hz), 40.2.

³¹P-NMR (162.0 MHz, DMSO-d₆): δ = 14.08 (s).

IR (ATR, cm⁻¹): 3035 m, 1576 w, 1469 m, 1433 s, 1331 m, 1232 m, 1184 m, 1150 s, 1095 s, 1067 m, 1021 m, 997 m, 933 m, 883 w, 826 w, 747 s, 720 m, 688 s.

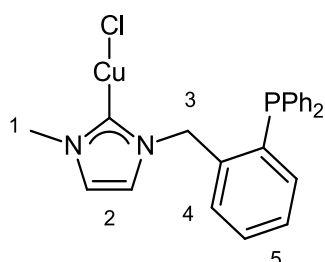
Elementaranalyse: C₂₄H₂₄N₃PPdCl₂·1.0 NaCl·1.0 H₂O (562.77 g/mol)

Berechnet:	C: 47.96	H: 4.19	N: 6.99
Gefunden:	C: 44.76	H: 4.38	N: 7.01

4.5.14 Allgemeine Synthese der Kupfer(I)-NHC-Komplexe

Ein Äquivalent des entsprechenden Imidazoliumsalzes wurde in THF suspendiert. Im Anschluss daran wurde ein Äquivalent Mesitylkupfer gelöst in THF über einen Zeitraum von 5 min zugegeben. Hierbei klarte die Reaktionslösung auf. Bereits kurze Zeit später begann ein hellgelber Feststoff auszufallen. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wurde der entstandene Feststoff per Filtration abgetrennt, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

4.5.15 Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-2H-imidazol-2-ylidenkupfer(I)]chlorid (CuMeP)



S. allgemeine Synthese (4.5.14): Es wurde **MeP** (0.50 g, 1.27 mmol) in 30 mL THF vorgelegt und Mesitylkupfer (0.23 g, 1.27 mmol) gelöst in 10 mL THF zugegeben.

Ausbeute: 0.48 g (1.05 mmol, 83 %), Aussehen: hellgelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.61 - 7.57 (m, 4H, *H_{ph}*), 7.46 - 7.33 (m, 8H, *H₄*, *5*, *ph*), 7.25 - 7.21 (m, 1H, *H₄*), 6.98 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, *H₂*), 6.84 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, *H₅*), 6.78 (s, 1H, *H₂*), 5.03 (s, 2H, *H₃*), 3.91 (s, 3H, *H₁*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 139.9 (d, $J_{\text{PC}} = 16.4$ Hz), 134.7 (d, $J_{\text{PC}} = 16.5$ Hz), 133.8 (d, $J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz), 133.7, 131.9, 131.6, 131.2 (d, $J_{\text{PC}} = 6.8$ Hz), 130.5, 130.2, 129.1 (d, $J_{\text{PC}} = 9.5$ Hz), 129.0 (d, $J_{\text{PC}} = 12.2$ Hz), 120.7, 112.0, 53.3 (d, $J_{\text{PC}} = 8.1$ Hz), 37.8.

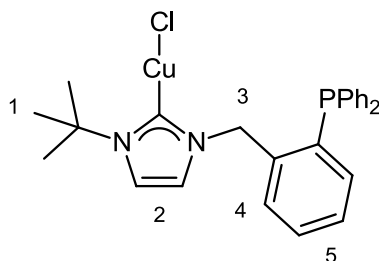
$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): δ = -16.46 (br).

IR (ATR, cm^{-1}): 3053 w, 1565 w, 1479 m, 1434 m, 1402 m, 1349 m, 1227 m, 1159 m, 1027 m, 824 w, 743 s, 727 s, 694 s, 674 s.

Elementaranalyse: $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{PCuCl}\cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (455.40 g/mol)

Berechnet:	C: 59.48	H: 4.77	N: 6.03
Gefunden:	C: 59.43	H: 4.61	N: 6.06

4.5.16 Synthese von [3-(*tert*-Butyl)-1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-2*H*-imidazol-2-ylidenkupfer(I)]chlorid (Cu^tBu)



S. allgemeine Synthese (4.5.14): Es wurde **tBuP** (0.25 g, 0.57 mmol) in 15 mL Tetrahydrofuran vorgelegt und Mesitylkupfer (0.11 g, 0.57 mmol) gelöst in 5 mL THF zugegeben.

Ausbeute: 0.23 g (0.45 mmol, 79 %), Aussehen: hellgelber Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₂Cl₂): δ = 7.51 - 7.37 (m, 12H, H₄, 2, *ph*), 7.28 (t, *J*_{HP} = 7.5 Hz 1H, H₅), 7.03 (br, 2H, H₂, 4), 6.94 (t, *J*_{HP} = 7.9 Hz 1H, H₅), 5.30 (s, 2H, H₃), 1.73 (s, 9H, H₁).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₂Cl₂): δ = 141.4, 141.2, 135.3, 134.7 (d, *J*_{PC} = 16.2 Hz), 134.3 (d, *J*_{PC} = 19.8 Hz), 132.7 (d, *J*_{PC} = 21.0 Hz), 131.6 (d, *J*_{PC} = 6.9 Hz), 130.9, 130.6, 129.6 (d, *J*_{PC} = 3.5 Hz), 129.4 (d, *J*_{PC} = 8.9 Hz), 118.3, 118.0, 58.4, 54.4 (d, *J*_{PC} = 12.0 Hz), 31.6.

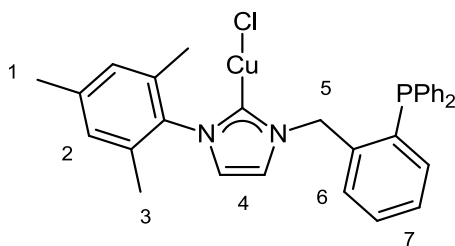
³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₂Cl₂): δ = -26.23 (br).

IR (ATR, cm⁻¹): 3054 w, 2964 w, 2349 w, 1558 w, 1480 m, 1455 m, 1433 m, 1391 m, 1367 m, 1223 m, 1150 m, 1095 m, 1028 w, 997 m, 880 w, 828 m, 743 s, 709 s, 694 s, 674 s.

Elementaranalyse: C₂₆H₂₇N₂PCuCl (497.48 g/mol)

Berechnet:	C: 62.77	H: 5.47	N: 5.63
Gefunden:	C: 62.39	H: 5.41	N: 5.70

4.5.17 Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-mesityl-2*H*-imidazol-2-ylidenkupfer(I)]chlorid (CuMes)



S. allgemeine Synthese (4.5.14): Es wurde **MesP** (0.25 g, 0.50 mmol) in 15 mL THF vorgelegt und Mesitylkupfer (92.0 mg, 0.50 mmol) gelöst in 5 mL THF zugegeben. Da der Kupfer(I)-

Komplex im Unterschied zur Umsetzung der Alkylimidazoliumderivate nach Beendigung der Reaktion vollständig in THF gelöst vorlag, wurde die Reaktionslösung auf die Hälfte des Volumens eingeeengt und der Komplex durch Zugabe von 25 mL Pentan ausgefällt. Der Feststoff wurde per Filtration abgetrennt, mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.20 g (0.36 mmol, 71 %), Aussehen: gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.45 - 7.23 (m, 14H, H7, 6, *ph*), 6.93 - 6.87 (m, 3H, H4, 2), 6.76 (s, 1H, H4), 5.37 (br, 2H, H5), 2.29 (s, 3H, H1), 1.97 (s, 6H, H3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 138.7, 135.7, 134.9, 134.5, 134.3, 132.1, 132.0, 130.3, 130.2, 129.3, 129.1, 129.0, 121.7, 120.1, 53.3 (d, $J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz), 21.3, 18.1.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): δ = -21.51 (br).

IR (ATR, cm^{-1}): 3052 w, 2918 w, 1587 w, 1479 m, 1405 m, 1351 m, 1230 m, 1184 m, 1159 m, 1095 m, 1027 m, 934 m, 851 m, 744 s, 693 s, 662 m.

Elementaranalyse: $\text{C}_{31}\text{H}_{29}\text{N}_2\text{PCuCl}\cdot 0.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (559.55 g/mol)

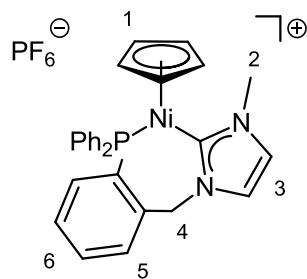
Berechnet: C: 62.85 H: 5.02 N: 4.65

Gefunden: C: 62.85 H: 5.18 N: 4.80

4.5.18 Allgemeine Synthese der Nickel(II)-NHC-Komplexe

Ein Äquivalent des entsprechenden Imidazoliumsalzes und ein Äquivalent Nickelocen wurden mit THF aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Hierbei fiel ein grüner Feststoff aus. Nach Beendigung der Reaktion wurde dieser per Filtration abgetrennt, mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der Feststoff wurde in DCM gelöst und für 24 h bei Raumtemperatur mit zwei Äquivalenten Kaliumhexafluorophosphat umgesetzt. Hiernach wurde die Suspension zur Abtrennung des entstandenen Kaliumchlorids über Kieselgur filtriert und das Filtrat im Ölpumpenvakuum eingengt.

4.5.19 Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-2H-imidazol-2-yliden(cyclopentadienyl)nickel(II)]hexafluorophosphat (NiMeP)



S. allgemeine Synthese (4.5.18): Es wurde **MeP** (208 mg, 0.53 mmol) und Nickelocen (100 mg, 0.53 mmol) in 30 mL THF vorgelegt. Der entstandene Nickel(II)-NHC-Komplex wurde in 10 mL DCM gelöst und mit Kaliumhexafluorophosphat (195 mg, 1.06 mmol) umgesetzt.

Ausbeute: 277 mg (0.44 mmol, 83 %), Aussehen: grüner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CDCl_3): δ = 7.73 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.4 Hz, 1H, H6), 7.56 (t, J_{HP} = 7.6 Hz, 1H, H6), 7.48 - 7.28 (m, 10H, H ph), 7.14 - 7.09 (m, 2H, H5, 3), 6.93 - 6.84 (m, 2H, H5, 4), 6.67 (s, 1H, H3), 5.39 (s, 5H, H1), 5.23 (d, $^2J_{\text{HH}}$ = 15.1 Hz, 1H, H4), 3.14 (s, 3H, H2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 141.3 (d, J_{PC} = 11.8 Hz), 136.6, 132.9 (d, J_{PC} = 1.8 Hz), 132.2 (d, J_{PC} = 11.5 Hz), 131.6 (d, J_{PC} = 11.4 Hz), 131.4 (d, J_{PC} = 9.0 Hz), 131.3 (d, J_{PC} = 2.6 Hz), 131.0 (d, J_{PC} = 2.3 Hz), 129.3 (d, J_{PC} = 10.5 Hz), 129.1 (d, J_{PC} = 10.7 Hz), 93.3, 54.3 (d, J_{PC} = 5.4 Hz), 37.6.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CDCl_3): δ = 25.86 (s), -144.25 (hept, $^1J_{\text{PF}}$ = 712.6 Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, CDCl_3): δ = -73.06 (d, $^1J_{\text{FP}}$ = 712.5 Hz).

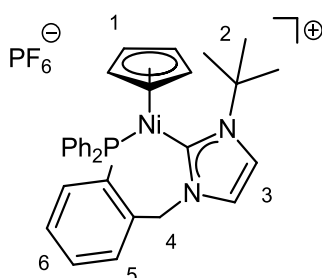
IR (ATR, cm^{-1}): 3143 w, 2353 w, 1568 w, 1482 m, 1461 m, 1436 m, 1404 m, 1356 m, 1289 w, 1233 m, 1182 m, 1098 m, 1054 w, 923 w, 878 m, 825 s, 747 s, 724 s, 711 m, 695 s, 685 s.

Elementaranalyse: $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{P}_2\text{NiF}_6$ (624.14 g/mol)

Berechnet: C: 53.88 H: 4.04 N: 4.49

Gefunden: C: 53.80 H: 4.34 N: 4.51

4.5.20 Synthese von [3-(*tert*-Butyl)-1-(2-(diphenylphosphino)benzyl)-2*H*-imidazol-2-yliden(cyclopentadienyl)nickel(II)]hexafluorophosphat (Ni^tBu)



S. allgemeine Synthese (4.5.18): Es wurde **tBuP** (200 mg, 0.46 mmol) und Nickelocen (87.0 mg, 0.46 mmol) in 25 mL THF vorgelegt. Der entstandene Nickel(II)-NHC-Komplex wurde in 10 mL DCM gelöst und mit Kaliumhexafluorophosphat (169 mg, 0.92 mmol) umgesetzt.

Ausbeute: 205 mg (0.31 mmol, 67 %), Aussehen: grüner Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.70 - 7.66 (m, 2H, *H_{ph}*), 7.59 - 7.42 (m, 9H, *H₆*, *ph*), 7.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1H, *H₃*), 7.29 (t, $J_{\text{HP}} = 7.7$ Hz, 1H, *H₆*), 7.17 - 7.12 (m, 2H, *H₅*, *4*), 7.04, 7.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 2.1$ Hz, 1H, *H₃*), 6.95 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 10.9$ Hz, $J_{\text{HP}} = 7.9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 1H, *H₅*), 5.37 (s, 5H, *H₁*), 5.16 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.9$ Hz, 1H, *H₄*), 1.20 (s, 9H, *H₂*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): δ = 142.1 (d, $J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz), 137.6, 136.2 (d, $J_{\text{PC}} = 46.7$ Hz), 133.1 (d, $J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz), 133.0 (d, $J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz), 131.8 (d, $J_{\text{PC}} = 11.0$ Hz), 131.6 (d, $J_{\text{PC}} = 2.6$ Hz), 131.2 (d, $J_{\text{PC}} = 9.1$ Hz), 129.9, 129.7 (d, $J_{\text{PC}} = 18.2$ Hz), 129.6 (d, $J_{\text{PC}} = 18.2$ Hz), 127.3 (d, $J_{\text{PC}} = 46.7$ Hz), 124.3, 123.3, 95.9 (d, $J_{\text{PC}} = 1.7$ Hz), 59.2, 55.6 (d, $J_{\text{PC}} = 7.2$ Hz), 31.2.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): δ = -19.12 (s), -144.43 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 710.6$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, CD_2Cl_2): δ = -73.17 (d, $^1J_{\text{FP}} = 710.7$ Hz).

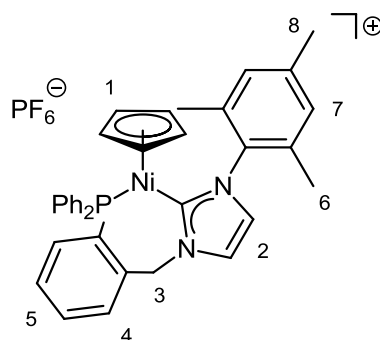
IR (ATR, cm^{-1}): 2983 w, 1923 w, 1549 m, 1479 m, 1447 m, 1435 m, 1379 m, 1310 m, 1237 m, 1191 m, 1118 m, 1094 m, 876 m, 828 s, 744 s, 694 s, 655 m.

Elementaranalyse: C₃₁H₃₁N₂P₂NiF₆ (666.22 g/mol)

Berechnet: C: 55.89 H: 4.69 N: 4.20

Gefunden: C: 55.71 H: 4.97 N: 4.23

4.5.21 Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-mesityl-2H-imidazol-2-yliden(cyclopentadienyl)nickel(II)]hexafluorophosphat (NiMes)



S. allgemeine Synthese (4.5.18): Es wurde **MesP** (200 mg, 0.40 mmol) und Nickelocen (76.0 mg, 0.40 mmol) in 25 mL THF vorgelegt. Der entstandene Nickel(II)-NHC-Komplex wurde in 10 mL DCM gelöst und mit Kaliumhexafluorophosphat (148 mg, 0.80 mmol) umgesetzt.

Ausbeute: 269 mg (0.37 mmol, 92 %), Aussehen: grüner Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.73 - 7.71 (m, 2H, H₄, 2), 7.63 - 7.36 (br, 11H, H₅, *ph*), 7.31 - 7.18 (m, 2H, H₅, 4), 7.00 (br, 2H, H₇), 6.79 (d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, H₂), 6.33 (br, 1H, H₃), 5.24 (br, 1H, H₃), 4.74 (s, 5H, H₁), 2.36 (s, 3H, H₈), 1.93 (br, 3H, H₆), 1.64 (br, 3H, H₆).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 161.0, 160.8, 141.2 (d, J_{PC} = 12.6 Hz), 140.2, 136.2, 133.3, 133.0, 132.9, 132.6 (d, J_{PC} = 2.0 Hz), 131.4, 131.3 (d, J_{PC} = 8.0 Hz), 129.5 (d, J_{PC} = 7.2 Hz), 128.3, 127.9, 126.2, 124.8, 94.5, 54.1 (d, J_{PC} = 10.7 Hz), 21.2, 17.9.

³¹P-NMR (162.0 MHz, CDCl₃): δ = -23.33 (s), -144.17 (hept, ¹J_{PF} = 712.8 Hz).

¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CDCl₃): δ = -72.90 (hept, ¹J_{PF} = 712.7 Hz).

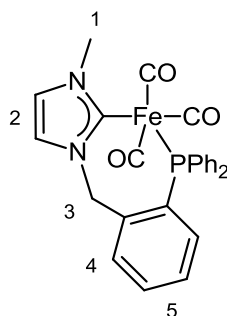
IR (ATR, cm⁻¹): 3148 w, 2968 w, 1612 w, 1569 w, 1480 m, 1437 m, 1410 m, 1281 m, 1238 m, 1114 w, 1089 m, 1021 w, 935 w, 877 m, 829 s, 792 s, 747 s, 692 s.

Elementaranalyse: C₃₆H₃₃N₂P₂NiF₆·1.0 CH₂Cl₂ (728.29 g/mol)

Berechnet: C: 54.65 H: 4.34 N: 3.44

Gefunden: C: 54.41 H: 4.44 N: 3.54

4.5.22 Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-2*H*-imidazol-2-ylidetri(carbonyl)eisen(0) (FeMeP)



MeP (250 mg, 0.64 mmol) und Trieisendodecarbonyl (110 mg, 0.22 mmol) wurden in 25 mL Toluol vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss daran für weitere 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Hierbei fiel ein brauner Feststoff aus. Dieser wurde per Filtration entfernt und das rote Filtrat im Ölpumpenvakuum eingeeengt.

Ausbeute: 155 mg (0.31 mmol, 48 %), Aussehen: roter Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, C_6D_6): δ = 7.66 (br, 4H, *H_{ph}*), 7.11 - 6.96 (m, 7H, *H₄*, *ph*), 6.91 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 1H, *H₅*), 6.78 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, 1H, *H₅*), 6.72 - 6.68 (m, 1H, *H₄*), 6.09 (s, 1H, *H₂*), 5.77 (s, 1H, *H₂*), 3.29 (s, 3H, *H₁*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, C_6D_6): δ = 189.2, 189.0, 140.5 (d, J_{PC} = 13.8 Hz), 135.4 (d, J_{PC} = 24.5 Hz), 129.9, 129.7 (d, J_{PC} = 6.8 Hz), 129.6 (d, J_{PC} = 1.5 Hz), 129.5, 129.0, 128.9, 128.6, 127.9, 125.7, 122.9, 120.9, 53.9 (d, J_{PC} = 11.0 Hz), 38.6.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, C_6D_6): δ = 67.60 (s).

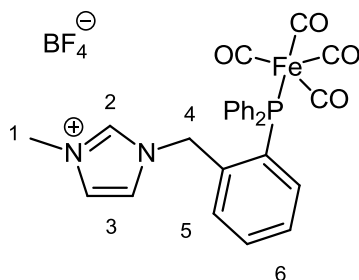
IR (ATR, cm^{-1}): 2920 w, 1955 s, 1881 s, 1832 s, 1569 m, 1481 m, 1431 m, 1365 m, 1234 s, 1186 m, 1131 m, 1090 s, 1027 m, 878 w, 793 w, 747 s, 722 m, 688 s, 667 s.

Elementaranalyse: $\text{C}_{26}\text{H}_{21}\text{FeN}_2\text{O}_3\text{P}$ (496.29 g/mol)

Berechnet: C: 62.92 H: 4.27 N: 5.64

Gefunden: C: 62.96 H: 4.50 N: 5.53

4.5.23 Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-1*H*-imidazol-3-ium]tetra(carbonyl)eisen(0)]tetrafluorborat (FeMePBF₄)



MePBF₄ (397 mg, 0.90 mmol) und Trieisendodecarbonyl (151 mg, 0.30 mmol) wurden in 50 mL Toluol vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h unter Rückfluss erhitzt und im Anschluss daran auf Raumtemperatur abgekühlt. Der orange-braune Feststoff wurde per Filtration abgetrennt und mit 20 mL DCM extrahiert. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt.

Ausbeute: 331 mg (0.67 mmol, 74 %), Aussehen: orangener Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CD₃CN): δ = 8.10 (s, 1H, H2), 7.68 - 7.35 (m, 14H, H6, 5, *ph*), 7.28 (s, 1H, H3), 6.96 (s, 1H, H3), 5.21 (s, 2H, H4), 3.77 (s, 3H, H1).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CD₃CN): δ = 214.2 (d, *J*_{PC} = 18.0 Hz), 137.4, 136.5, 136.4 (d, *J*_{PC} = 4.2 Hz), 133.9 (d, *J*_{PC} = 10.7 Hz), 133.8, 133.5 (d, *J*_{PC} = 3.7 Hz), 133.4 (d, *J*_{PC} = 12.3 Hz), 132.7 (d, *J*_{PC} = 2.5 Hz), 132.1 (d, *J*_{PC} = 7.0 Hz), 130.5, 130.3 (d, *J*_{PC} = 10.6 Hz), 125.1, 123.2, 52.1 (d, *J*_{PC} = 6.0 Hz), 37.0.

³¹P-NMR (162.0 MHz, CD₃CN): δ = 66.49 (s).

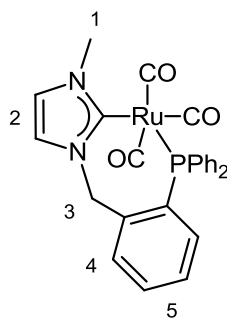
¹⁹F-NMR (376.5 MHz, CD₃CN): δ = -151.46 (s).

IR (ATR, cm⁻¹): 3159 w, 2049 s, 1979 s, 1921 s, 1575 w, 1561 w, 1435 m, 1314 w, 1199 w, 1158 m, 1051 s, 1035 s, 834 m, 821 m, 783 m, 750 s, 695 s.

Elementaranalyse: C₂₇H₂₂FeN₂PO₄BF₄ (612.11 g/mol)

Berechnet:	C: 52.98	H: 3.62	N: 4.58
Gefunden:	C: 52.62	H: 3.88	N: 4.59

4.5.24 Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-2*H*-imidazol-2-ylidetri(carbonyl)ruthenium(0) (RuMeP)



MeP (282 mg, 0.72 mmol) wurde in 20 mL THF suspendiert. Über einen Zeitraum von 15 min wurde 10 mL einer THF-Lösung von Kaliumhexamethyldisilazid (144 mg, 0.72 mmol) zugetropft. Hierbei verfärbte sich die Reaktionsmischung langsam orange. Im Anschluss daran wurde die Reaktionsmischung für weitere 1.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde Trirutheniumdodecacarbonyl (152 mg, 0.24 mmol) gelöst in 15 mL THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Im Anschluss daran wurde der farblose Niederschlag per Filtration abgetrennt und das Filtrat im Ölpumpenvakuum eingengt. Der zurückbleibende orangene Feststoff wurde mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 320 mg (0.59 mmol, 82 %), Aussehen: orangener Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, C₆D₆): δ = 7.96 (br, 2H, H_{ph}), 7.61 (br, 2H, H_{ph}), 7.09 - 6.99 (m, 7H, H₄, H_{ph}), 6.89 (t, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H, H₅), 6.78 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, H₅), 6.67 (ddd, ³J_{HH} = 7.4 Hz, J_{HP} = 4.4 Hz, ⁴J_{HH} = 1.1 Hz, 1H, H₄), 6.05 (d, ³J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, H₂), 5.83 (d, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 1H, H₂), 5.70 (d, ²J_{HH} = 14.2 Hz, 1H, H₃), 3.51 - 3.46 (m, 4H, H₃, 1).

¹³C-NMR (100.6 MHz, C₆D₆): δ = 214.2 (d, J_{PC} = 8.3 Hz), 179.2 (d, J_{PC} = 12.1 Hz), 139.7 (d, J_{PC} = 15.4 Hz), 138.4 (d, J_{PC} = 21.2 Hz), 134.8 (d, J_{PC} = 17.0 Hz), 133.6 (d, J_{PC} = 12.2 Hz), 132.1, 129.9 (d, J_{PC} = 6.1 Hz), 129.6, 129.3, 129.2 (d, J_{PC} = 4.4 Hz), 128.7 (d, J_{PC} = 16.6 Hz), 127.9, 122.6, 120.4, 53.5 (d, J_{PC} = 18.2 Hz), 39.8.

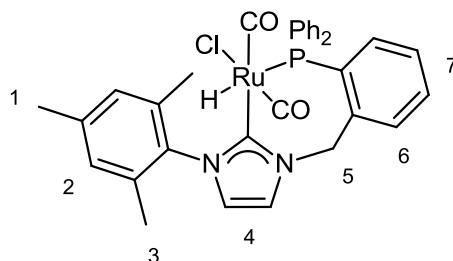
³¹P-NMR (162.0 MHz, C₆D₆): δ = 39.15 (s).

IR (ATR, cm⁻¹): 3060 w, 1998 s, 1900 s, 1853 s, 1661 m, 1586 m, 1571 m, 1456 m, 1434 s, 1389 m, 1352 m, 1228 m, 1163 m, 1131 m, 1088 m, 1072 m, 1000 w, 918 w, 746 s, 724 s, 687 s.

Elementaranalyse: C₂₆H₂₁RuN₂O₃P (541.50 g/mol)

Berechnet:	C: 57.67	H: 3.91	N: 5.17
Gefunden:	C: 57.62	H: 4.05	N: 5.09

4.5.25 Synthese von 1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-mesityl-2*H*-imidazol-2-ylidendi(carbonyl)(chloro)(hydrido)ruthenium(II) (RuHMes)



MesP (233 mg, 0.47 mmol) wurde in 20 mL THF suspendiert. Zu dieser Suspension wurde eine Lösung von Trirutheniumdodecacarbonyl (100 mg, 0.16 mmol) in 10 mL THF gegeben. Die Reaktionsmischung wurde für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemischs fiel ein farbloser Feststoff aus. Die Hälfte des Lösungsmittels wurde im Ölpumpenvakuum entfernt und die überstehende Suspension filtriert. Der farblose Feststoff wurde mit Diethylether gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 224 mg (0.34 mmol, 73 %), Aussehen: farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (600.1 MHz, CD_2Cl_2): δ = 7.57 - 7.43 (m, 7H, H7, *ph*), 7.41 - 7.34 (m, 5H, H2, *ph*), 7.17 - 7.05 (m, 4H, H7, 6, 4), 6.92 (s, 1H, H4), 6.86 (d, $^4J_{\text{HH}} = 1.6$ Hz, 1H, H2), 6.45 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.6$ Hz, 1H, H5), 4.66 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.5$ Hz, 1H, H5), 2.35 (s, 3H, H3), 2.12 (s, 3H, H3), 1.78 (s, 3H, H1), -6.63 (d, $J_{\text{HPrans}} = 129.8$ Hz, 1H, Ru-*H*).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150.9 MHz, CD_2Cl_2): δ = 199.4 (d, $J_{\text{PC}} = 7.9$ Hz), 198.9, 139.6, 137.5, 135.6 (d, $J_{\text{PC}} = 11.1$ Hz), 135.5, 134.2, 133.1 (d, $J_{\text{PC}} = 11.6$ Hz), 131.6, 131.2 (d, $J_{\text{PC}} = 7.1$ Hz), 130.9, 130.1, 129.6, 129.5 (d, $J_{\text{PC}} = 4.6$ Hz), 129.0 (d, $J_{\text{PC}} = 20.0$ Hz), 128.9 (d, $J_{\text{PC}} = 20.5$ Hz), 123.1, 122.4, 21.5, 19.3, 18.1.

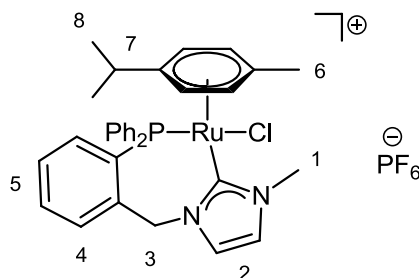
$^{31}\text{P-NMR}$ (242.9 MHz, CD_2Cl_2): δ = 11.41 (s).

IR (ATR, cm^{-1}): 3130 w, 3102 w, 2031 s, 1980 w, 1946 s, 1588 w, 1572 w, 1481 m, 1464 m, 1434 m, 1389 m, 1282 m, 1236 m, 1186 m, 1130 m, 1087 m, 1037 w, 872 w, 806 m, 791 m, 758 m, 746 s, 695 s.

Elementaranalyse: $\text{C}_{33}\text{H}_{30}\text{RuN}_2\text{O}_2\text{PCl}$ (654.10 g/mol)

Berechnet:	C: 60.60	H: 4.62	N: 4.28
Gefunden:	C: 60.40	H: 4.81	N: 4.29

4.5.26 Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-methyl-2H-imidazol-2-ylidenchloro(η^6 -*p*-cymol)ruthenium(II)]hexafluorophosphat (RuMePCym)



MeP (210 mg, 0.53 mmol) und Ag_2O (69.0 mg, 0.30 mmol) wurden mit 20 mL DCM aufgenommen. Die Reaktionsmischung wurde 18 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Die Reaktionsmischung wurde filtriert. Zum gelben Filtrat wurden 10 mL einer DCM-Lösung des Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II)-Dimers (150 mg, 0.24 mmol) hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde für weitere 18 h bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss gerührt. Danach wurde der bei der Reaktion entstandene weiß-graue Niederschlag per Filtration abgetrennt und Kaliumhexafluorophosphat (200 mg, 1.09 mmol) zum Filtrat hinzugegeben und für weitere 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer erneuten Filtration wurde das Filtrat im Ölpumpenvakuum eingeengt.

Ausbeute: 295 mg (0.38 mmol, 72 %), Aussehen: gelber Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (400.1 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 7.62 - 7.55$ (m, 6H, *Hph*), 7.48 (tt, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 1H, H5), 7.41 - 7.36 (m, 2H, H2, 4), 7.30 - 7.23 (m, 3H, H5, *ph*), 7.16 - 7.10 (m, 3H, H2, *ph*), 7.03 - 6.98 (m, 1H, H4), 5.71 (dd, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 1H, *Hcym*), 5.66 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.1$ Hz, 1H, H3), 5.60 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, 1H, *Hcym*), 5.40 - 5.38 (m, 2H, *Hcym*), 5.06 (d, $^2J_{\text{HH}} = 14.8$ Hz, 1H, H3), 3.96 (s, 3H, H1), 2.32 (hept, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1H, H7), 2.17 (s, 3H, H6), 1.00 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 3H, H8), 0.90 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 3H, H8).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 167.7$ (d, $J_{\text{PC}} = 22.5$ Hz), 140.5 (d, $J_{\text{PC}} = 11.8$ Hz), 137.8 (d, $J_{\text{PC}} = 44.7$ Hz), 135.9, 135.3 (d, $J_{\text{PC}} = 9.8$ Hz), 134.0, 133.4, 133.0 (d, $J_{\text{PC}} = 8.8$ Hz), 132.6 (d, $J_{\text{PC}} = 2.2$ Hz), 131.5, 131.0, 130.6 (d, $J_{\text{PC}} = 8.1$ Hz), 129.9 (d, $J_{\text{PC}} = 7.4$ Hz), 129.6 (d, $J_{\text{PC}} = 9.5$ Hz), 128.8, 128.5 (d, $J_{\text{PC}} = 10.6$ Hz), 128.3, 126.7, 123.0, 111.6, 106.2, 97.2, 94.5, 91.4, 89.9, 54.6 (d, $J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz), 39.8, 31.1, 23.2, 21.3, 18.3.

$^{31}\text{P-NMR}$ (162.0 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = 24.60$ (s), -144.39 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 710.9$ Hz).

$^{19}\text{F-NMR}$ (376.5 MHz, CD_2Cl_2): $\delta = -72.83$ (hept, $^1J_{\text{PF}} = 711.1$ Hz).

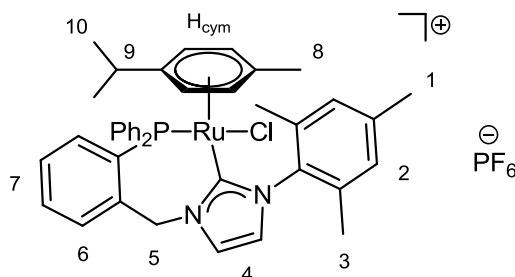
IR (ATR, cm^{-1}): 2977 w, 1577 w, 1475 w, 1436 m, 1393 m, 1324 w, 1238 m, 1175 w, 1088 m, 1031 w, 829 s, 755 s, 729 s, 696 s.

Elementaranalyse: C₃₃H₃₅N₂P₂ClRuF₆ (772.11 g/mol)

Berechnet: C: 51.33 H: 4.57 N: 3.63

Gefunden: C: 51.24 H: 4.69 N: 3.61

4.5.27 Synthese von [1-(2-(Diphenylphosphino)benzyl)-3-mesityl-2H-imidazol-2-ylidenchloro(η⁶-*p*-cymol)ruthenium(II)]hexafluorophosphat (RuMesPCym)



CuMes (150 mg, 0.27 mmol) und Dichloro(*p*-cymol)ruthenium(II)-Dimer (82.1 mg, 0.14 mmol) wurden in 15 mL DCM aufgenommen. Die Lösung wurde über einen Zeitraum von 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf die Hälfte eingengt und für 12 h bei -35 °C gelagert. Der hierbei ausfallende farblose Niederschlag wurde über einen Spritzenfilter entfernt und das Filtrat zweimal mit 5 mL einer gesättigten, wässrigen Kaliumhexafluorophosphat-Lösung ausgeschüttelt. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Ölpumpenvakuum entfernt.

Ausbeute: 154 mg (0.18 mmol, 65 %), Aussehen: gelb-brauner Feststoff

¹H-NMR (400.1 MHz, CDCl₃): δ = 7.96 - 7.92 (m, 2H, H_{ph}), 7.72 (dd, ³J_{HH} = 6.9 Hz, J_{HP} = 4.9 Hz, 1H, H₆), 7.64 - 7.60 (m, 4H, H₄, ph), 7.54 (t, ³J_{HH} = 7.5 Hz, 1H, H₇), 7.30 (t, ³J_{HH} = 7.6 Hz 1H, H₇), 7.18 - 7.12 (m, 2H, H₆, ph), 7.02 (td, ³J_{HH} = 7.8 Hz, ⁴J_{HH} = 2.5 Hz, 2H, H_{ph}), 6.93 (d, ⁴J_{HH} = 1.8 Hz, 1H, H₄), 6.91 (s, 1H, H₂), 6.75 (s, 1H, H₂), 6.55 - 6.50 (m, 2H, H_{ph}), 5.94 (d, ²J_{HH} = 15.6 Hz, 1H, H₅), 5.63 (br, 1H, H_{cym}), 5.41 (d, ²J_{HH} = 15.5 Hz, 2H, H₅, cym), 4.93 (br, 1H, H_{cym}), 4.35 (br, 1H, H_{cym}), 2.35 - 2.27 (m, 4H, H₉, 3), 2.02 (s, 3H, H₃), 1.95 (s, 3H, H₈), 1.65 (s, 3H, H₁), 1.03 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 3H, H₁₀), 0.58 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 3H, H₁₀).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 140.3 (d, J_{PC} = 12.7 Hz), 139.1, 137.9, 137.7, 136.6, 135.8, 135.3, 134.8, 132.9 (d, J_{PC} = 8.7 Hz), 132.3 (d, J_{PC} = 1.9 Hz), 131.9 (d, J_{PC} = 8.6 Hz), 131.3 (d, J_{PC} = 8.8 Hz), 131.1 (d, J_{PC} = 2.4 Hz), 129.2 (d, J_{PC} = 6.5 Hz), 129.1 (d, J_{PC} = 2.3 Hz), 128.9, 128.8, 128.5, 128.0 (d, J_{PC} = 10.7 Hz), 127.7, 124.1, 54.9 (d, J_{PC} = 7.1 Hz), 31.1, 23.8, 21.0, 20.0, 19.6, 19.6, 18.2.

Experimenteller Teil

^{31}P -NMR (162.0 MHz, CDCl_3): $\delta = 22.43$ (s), -144.23 (hept, $^1J_{\text{PF}} = 712.8$ Hz).

^{19}F -NMR (376.5 MHz, CDCl_3): $\delta = -72.64$ (d, $^1J_{\text{FP}} = 712.9$ Hz).

IR (ATR, cm^{-1}): 2925 w, 1573 w, 1482 m, 1435 m, 1385 m, 1269m, 1234 m, 1163 w, 1090 m, 1028 w, 929 w, 829 s, 744 s, 692 s.

Elementaranalyse: $\text{C}_{41}\text{H}_{43}\text{N}_2\text{P}_2\text{ClRuF}_6 \cdot 0.8 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (840.81 g/mol)

Berechnet: C: 55.25 H: 4.95 N: 3.08

Gefunden: C: 55.38 H: 5.09 N: 3.17

4.6 Durchführung der Transferhydrierung

Als Reaktionsgefäß für die katalytischen Umsetzungen dienten Rollrandgläschen, die mit teflonüberzogenen Magnetrührstäbchen versehen wurden. Nachdem die Behältnisse mit der vorgegebenen Menge an Katalysator befüllt worden waren, wurden sie mittels teflonbeschichteter Septenkappen verschlossen. Im Anschluss daran wurde die Atmosphäre durch Evakuierung bei RT und Rückbefüllung mit N₂ getauscht und eine Isopropanolstammlösung von KOH sowie nachfolgend Acetophenon per Spritze unter Druckausgleich hinzugegeben. Die Reaktionsgefäße wurden hiernach in einen vorgeheizten Aluminiumblock verbracht. Im Rahmen der Screeningexperimente zur Bestimmung der katalytischen Aktivität der Rutheniumkomplexe wurde jeweils nach 1, 2, 3, 4, 8 und 24 h eine 0.1 mL Probe der Reaktionslösung entnommen und über einer Schüttung aus Silicagel und Magnesiumsulfat filtriert. Das Filtermaterial wurde mit Ethylacetat nachgespült. Als interner Standard wurde 50 µL Tetradecan zugegeben. Die Ausbeutebestimmung erfolgte per GC-Analytik (vgl. Tab. 20).

5 Anhang

- [1] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1909/.
- [2] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1918/.
- [3] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1963/.
- [4] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2001/.
- [5] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/.
- [6] http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2010/.
- [7] M. Röper, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, *40*, 126–135.
- [8] L. Tschugajeff, M. Skanawy-Grigorjewa, A. Posnjak, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1925**, *148*, 37–42.
- [9] A. Burke, A. L. Balch, J. H. Enemark, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2555–2557.
- [10] G. Rouschias, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, *3*, 183.
- [11] W. M. Butler, J. H. Enemark, J. Parks, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 451–457.
- [12] K. Öfele, *J. Organomet. Chem.* **1968**, *12*, 42–43.
- [13] H.-W. Wanzlick, H.-J. Schönherr, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 154.
- [14] B. Cetinkaya, P. Dixneuf, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, *6*, 206.
- [15] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, P. Terreros, K. P. Wainwright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, *24*, 1180–1181.
- [16] M. J. Doyle, M. F. Lappert, P. L. Pye, P. Terreros, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, *11*, 2355–2364.
- [17] A. J. Arduengo, III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.
- [18] A. J. Arduengo, III, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11027–11028.
- [19] V. Lavallo, Y. Canac, C. Prasang, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5705–5709.
- [20] S. Gründemann, A. Kovacevic, M. Albrecht, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 10473–10481.
- [21] W. A. Herrmann, M. Elison, J. Fischer, C. Kocher, G. R. J. Artus, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2371–2374.
- [22] W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1290–1309.
- [23] W. J. Sommer, M. Weck, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 860–873.
- [24] F. Glorius (Ed.) *Top. Organomet. Chem.*, Vol. 21, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**, Vol. 21.
- [25] F. Meyer, C. Limberg (Eds.) *Top. Organomet. Chem.*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [26] T. Strassner in *Top. Organomet. Chem.* (Eds.: F. Meyer, C. Limberg), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2007**.
- [27] M. Poyatos, J. A. Mata, E. Peris, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3677–3707.
- [28] S. Díez-Gonzalez, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–3676.
- [29] Mihai S. Viciu, Steven P. Nolan, *Top. Organomet. Chem.* **2005**, *14*, 241–278.
- [30] E. A. B. Kantchev, C. J. O'Brien, M. G. Organ, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2768–2813.
- [31] S. Díez-González, S. P. Nolan in *Top. Organomet. Chem.* (Ed.: F. Glorius), Springer Berlin Heidelberg, **2007**.
- [32] N. Marion, S. P. Nolan, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1440–1449.
- [33] H. Clavier, K. Grela, A. Kirschning, M. Mauduit, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6786–6801.
- [34] C. Samojłowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3708–3742.
- [35] R. Credendino, A. Poater, F. Ragone, L. Cavallo, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1*, 1287–1297.
- [36] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039–2041.
- [37] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490–2493.
- [38] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247–2250.
- [39] S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973–9976.
- [40] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168–8179.
- [41] R. Hoffmann, G. D. Zeiss, G. W. Van Dine, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1485–1499.
- [42] W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2165–2167.
- [43] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796–6797.

- [44] A. Maasböl, E. O. Fischer, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645.
- [45] C. Heinemann, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 11–16.
- [46] N. M. Scott, R. Dorta, E. D. Stevens, A. Correa, L. Cavallo, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 3516–3526.
- [47] H. Jacobsen, A. Correa, C. Costabile, L. Cavallo, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4350–4358.
- [48] R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1555–1567.
- [49] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibas, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395–5404.
- [50] A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1271–1285.
- [51] M. Sussner, H. Plenio, *Chem. Commun.* **2005**, *43*, 5417–5419.
- [52] S. Leuthauser, V. Schmidts, C. M. Thiele, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 5465–5481.
- [53] V. Sashuk, L. H. Peeck, H. Plenio, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3983–3993.
- [54] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [55] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663–1667.
- [56] A. R. Chianese, A. Kovacevic, B. M. Zeglis, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2004**, *23*, 2461–2468.
- [57] C. Präsang, B. Donnadiu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10182–10183.
- [58] V. Lavallo, Y. Canac, A. DeHope, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7402–7405.
- [59] P. Mathew, A. Neels, M. Albrecht, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13534–13535.
- [60] R. A. Kelly III, H. Clavier, S. Giudice, N. M. Scott, E. D. Stevens, J. Bordner, I. Samardjiev, C. D. Hoff, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2008**, *27*, 202–210.
- [61] V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadiu, G. Bertrand, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5411–5414.
- [62] T. W. Hudnall, C. W. Bielawski, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16039–16041.
- [63] S. Wolf, H. Plenio, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 1487–1492.
- [64] N. Fey, M. F. Haddow, J. N. Harvey, C. L. McMullin, A. G. Orpen, *Dalton Trans.* **2009**, 8183–8196.
- [65] R. Tonner, G. Frenking, *Organometallics* **2009**, *28*, 3901–3905.
- [66] D. G. Gusev, *Organometallics* **2009**, *28*, 6458–6461.
- [67] D. G. Gusev, E. Peris, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7359–7364.
- [68] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, *22*, 4322–4326.
- [69] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *13*, 1759–1766.
- [70] R. Dorta, E. D. Stevens, N. M. Scott, C. Costabile, L. Cavallo, C. D. Hoff, S. P. Nolan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2485–2495.
- [71] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841–861.
- [72] W. A. Herrmann, S. K. Schneider, K. Öfele, M. Sakamoto, E. Herdtweck, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2441–2449.
- [73] R. Jothibas, H. V. Huynh, L. L. Koh, *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 374–380.
- [74] G. Berthon-Gelloz, M. A. Siegler, A. L. Spek, B. Tinant, J. N. H. Reek, I. E. Marko, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1444–1446.
- [75] S. Wurtz, C. Lohre, R. Frohlich, K. Bergander, F. Glorius, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8344–8345.
- [76] O. Diebolt, V. Jurčik, R. Correa da Costa, P. Braunstein, L. Cavallo, S. P. Nolan, A. M. Z. Slawin, C. S. J. Cazin, *Organometallics* **2010**, *29*, 1443–1450.
- [77] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717–8724.
- [78] Y. Chu, H. Deng, J.-P. Cheng, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7790–7793.
- [79] W. A. Herrmann, C. Köcher, L. J. Gooßen, G. R. J. Artus, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1627–1636.
- [80] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953–956.
- [81] A. M. Voutchkova, L. N. Appelhans, A. R. Chianese, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17624–17625.
- [82] Y. Yamaguchi, T. Kashiwabara, K. Ogata, Y. Miura, Y. Nakamura, K. Kobayashi, T. Ito, *Chem. Commun.* **2004**, 2160–2161.
- [83] T. K. N. Kuhn, *Synthesis* **1993**, 561–562.
- [84] W. A. Herrmann, C.-P. Reisinger, M. Spiegler, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *557*, 93–96.
- [85] G. Bertrand, E. Díez-Barra, J. Fernández-Baeza, H. Gornitzka, A. Moreno, A. Otero, R. I. Rodríguez-Curiel, J. Tejada, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1999, 1965–1971.
- [86] M. Albrecht, R. H. Crabtree, J. Mata, E. Peris, *Chem. Commun.* **2002**, 32–33.

- [87] D. S. McGuinness, W. Mueller, P. Wasserscheid, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, U. Englert, *Organometallics* **2002**, *21*, 175–181.
- [88] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, T. Priermeier, P. Kiprof, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *498*, 1–14.
- [89] W. Baratta, W. A. Herrmann, P. Rigo, J. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593-594*, 489–493.
- [90] K. Matsubara, S. Miyazaki, Y. Koga, Y. Nibu, T. Hashimura, T. Matsumoto, *Organometallics* **2008**, *27*, 6020–6024.
- [91] A. A. Danopoulos, J. A. Wright, W. B. Motherwell, S. Ellwood, *Organometallics* **2004**, *23*, 4807–4810.
- [92] A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, J. A. Wright, M. E. Light, *Organometallics* **2004**, *23*, 166–168.
- [93] L. C. H. Maddock, T. Cadenbach, A. R. Kennedy, I. Borilovic, G. Aromi, E. Hevia, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9201–9210.
- [94] M. H. Voges, C. Rømming, M. Tilset, *Organometallics* **1999**, *18*, 529–533.
- [95] R. A. Kelly, N. M. Scott, S. Díez-González, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 3442–3447.
- [96] F. E. Hahn, C. Radloff, T. Pape, A. Hepp, *Organometallics* **2008**, *27*, 6408–6410.
- [97] K. Öfele, C. G. Kreiter, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 529–540.
- [98] H. M. J. Wang, I. J. B. Lin, *Organometallics* **1998**, *17*, 972–975.
- [99] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *Comments Inorg. Chem.* **2004**, *25*, 75–129.
- [100] J. C. Garrison, W. J. Youngs, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3978–4008.
- [101] G. Venkatachalam, M. Heckenroth, A. Neels, M. Albrecht, *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92*, 1034–1045.
- [102] M. R. L. Furst, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 6924–6925.
- [103] F. Nahra, A. Gomez-Herrera, C. S. J. Cazin, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 628–631.
- [104] M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *358*, 185–214.
- [105] B. Çetinkaya, I. Özdemir, P. H. Dixneuf, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *534*, 153–158.
- [106] B. Cetinkaya, S. Demir, I. Ozdemir, L. Toupet, D. Semeril, C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2323–2330.
- [107] C. J. Moulton, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1020–1024.
- [108] A. R. Chianese, A. Mo, N. L. Lampland, R. L. Swartz, P. T. Bremer, *Organometallics* **2010**, *29*, 3019–3026.
- [109] Y.-M. Zhang, J.-Y. Shao, C.-J. Yao, Y.-W. Zhong, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 9280–9282.
- [110] S. B. 3. Munoz, W.-T. Lee, D. A. Dickie, J. J. Scepaniak, D. Subedi, M. Pink, M. D. Johnson, J. M. Smith, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10600–10603.
- [111] K. Inamoto, J.-i. Kuroda, E. Kwon, K. Hiroya, T. Doi, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 389–396.
- [112] F. Godoy, C. Segarra, M. Poyatos, E. Peris, *Organometallics* **2011**, *30*, 684–688.
- [113] R. E. Andrew, L. Gonzalez-Sebastian, A. B. Chaplin, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 1299–1305.
- [114] S. Gaillard, J.-L. Renaud, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 7255–7270.
- [115] U. Zoller, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 7413–7426.
- [116] B. D. Ellis, P. J. Ragnogna, C. L. B. Macdonald, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7857–7867.
- [117] M. Azouri, J. Andrieu, M. Picquet, P. Richard, B. Hanquet, I. Tkatchenko, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 4877–4883.
- [118] J. J. Weigand, K.-O. Feldmann, F. D. Henne, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 16321–16323.
- [119] A. A. Tolmachev, A. A. Yurchenko, A. S. Merkulov, M. G. Semenova, E. V. Zarudnitskii, V. V. Ivanov, A. M. Pinchuk, *Heteroatom Chem.* **1999**, *10*, 585–597.
- [120] I. V. Komarov, M. Y. Kornilov, A. A. Tomachev, A. A. Yurchenko, E. B. Rusanov, A. N. Chernega, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 11271–11280.
- [121] N. Kuhn, G. Henkel, M. Göhner, *Z. anorg. allg. Chem.* **1999**, *625*, 1415–1416.
- [122] Y. Canac, N. Debono, C. Lepetit, C. Duhayon, R. Chauvin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 10810–10819.
- [123] Y. Canac, N. Debono, L. Vendier, R. Chauvin, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 5562–5568.
- [124] B. Vabre, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, D. Zargarian, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10446–10448.
- [125] D. J. Brauer, K. W. Kottsieper, C. Liek, O. Stelzer, H. Waffenschmidt, P. Wasserscheid, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *630*, 177–184.
- [126] N. Debono, Y. Canac, C. Duhayon, R. Chauvin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 2991–2999.
- [127] G. Erdogan, D. B. Grotjahn, *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2818–2821.
- [128] A. P. Marchenko, H. N. Koidan, I. I. Pervak, A. N. Huryeva, E. V. Zarudnitskii, A. A. Tolmachev, A. N. Kostyuk, *Tetrahedron Lett.* **2012**, *53*, 494–496.

- [129] A. P. Marchenko, H. N. Koidan, A. N. Huryeva, E. V. Zarudnitskii, A. A. Yurchenko, A. N. Kostyuk, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7141–7145.
- [130] A. P. Marchenko, H. N. Koidan, A. N. Hurieva, I. I. Pervak, S. V. Shishkina, O. V. Shishkin, A. N. Kostyuk, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *2012*, 4018–4033.
- [131] A. Marchenko, H. Koidan, A. Hurieva, O. Kurpiieva, Y. Vlasenko, A. Kostyuk, C. Tubaro, A. Lenarda, A. Biffis, C. Graiff, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *771*, 14–23.
- [132] E. Kühnel, I. V. Shishkov, F. Rominger, T. Oeser, P. Hofmann, *Organometallics* **2012**, *31*, 8000–8011.
- [133] P. Ai, A. A. Danopoulos, P. Braunstein, K. Y. Monakhov, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 103–105.
- [134] P. Ai, M. Mauro, C. Gourlaouen, S. Carrara, L. de Cola, Y. Tobon, U. Giovanella, C. Botta, A. A. Danopoulos, P. Braunstein, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 8527–8542.
- [135] P. Ai, A. A. Danopoulos, P. Braunstein, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 4771–4779.
- [136] P. Ai, A. A. Danopoulos, P. Braunstein, *Organometallics* **2015**, *34*, 4109–4116.
- [137] A. Marchenko, G. Koidan, A. N. Hurieva, Y. Vlasenko, A. Kostyuk, A. Biffis, *Organometallics* **2016**, *35*, 762–770.
- [138] J. I. Bates, P. Kennepohl, D. P. Gates, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9844–9847.
- [139] D. Mendoza-Espinosa, B. Donnadieu, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7264–7265.
- [140] S. Sauerbrey, P. K. Majhi, G. Schnakenburg, A. J. 3. Arduengo, R. Streubel, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 5368–5376.
- [141] P. K. Majhi, S. Sauerbrey, G. Schnakenburg, A. J. 3. Arduengo, R. Streubel, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 10408–10416.
- [142] P. K. Majhi, S. C. Serin, G. Schnakenburg, D. P. Gates, R. Streubel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 4975–4983.
- [143] K. Schwedtmann, R. Schoemaker, F. Hennersdorf, A. Bauza, A. Frontera, R. Weiss, J. J. Weigand, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 11384–11396.
- [144] J. I. Bates, D. P. Gates, *Organometallics* **2012**, *31*, 4529–4536.
- [145] D. Mendoza-Espinosa, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 1099–1103.
- [146] J. Ruiz, A. F. Mesa, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4485–4488.
- [147] R. P. J. Bronger, S. M. Silva, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Dalton Trans.* **2004**, 1590–1596.
- [148] C. S. Consorti, G. L. P. Aydos, G. Ebeling, J. Dupont, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 237–240.
- [149] A. Dumrath, X.-F. Wu, H. Neumann, A. Spannenberg, R. Jackstell, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8988–8992.
- [150] N. Tsoureas, A. A. Danopoulos, A. A. D. Tulloch, M. E. Light, *Organometallics* **2003**, *22*, 4750–4758.
- [151] J. Wolf, A. Labande, J.-C. Daran, R. Poli, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 433–443.
- [152] C. Yang, H. M. Lee, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 1511–1514.
- [153] H. M. Lee, P. L. Chiu, J. Y. Zeng, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4313–4321.
- [154] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, T. Pape, *Organometallics* **2006**, *25*, 5927–5936.
- [155] C.-C. Ho, S. Chatterjee, T.-L. Wu, K.-T. Chan, Y.-W. Chang, T.-H. Hsiao, H. M. Lee, *Organometallics* **2009**, *28*, 2837–2847.
- [156] A.-E. Wang, J.-H. Xie, L.-X. Wang, Q.-L. Zhou, *Tetrahedron* **2005**, *61*, 259–266.
- [157] X. Quan, S. Kerdphon, P. G. Andersson, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3576–3579.
- [158] S. Kerdphon, X. Quan, V. S. Parihar, P. G. Andersson, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 11529–11537.
- [159] E. Bappert, G. Helmchen, *Synlett* **2004**, 1789–1793.
- [160] S. Nanchen, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *37*, 1559–1573.
- [161] S. Gischig, A. Togni, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 4745–4754.
- [162] N. Debono, A. Labande, E. Manoury, J.-C. Daran, R. Poli, *Organometallics* **2010**, *29*, 1879–1882.
- [163] R. Hodgson, R. E. Douthwaite, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5822–5831.
- [164] T. Focken, J. Rudolph, C. Bolm, *Synthesis* **2005**, *2005*, 429–436.
- [165] A. Labande, J.-C. Daran, E. Manoury, R. Poli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 1205–1209.
- [166] O. Kaufhold, A. Stasch, T. Pape, A. Hepp, P. G. Edwards, P. D. Newman, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 306–317.
- [167] A. Flores-Figueroa, T. Pape, J. J. Weigand, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 2907–2910.
- [168] A. Flores-Figueroa, O. Kaufhold, A. Hepp, R. Fröhlich, F. E. Hahn, *Organometallics* **2009**, *28*, 6362–6369.
- [169] O. Kaufhold, A. Stasch, P. G. Edwards, F. E. Hahn, *Chem. Commun.* **2007**, 1822–1824.
- [170] A. Flores-Figueroa, T. Pape, K.-O. Feldmann, F. E. Hahn, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 324–326.

- [171] H. Salem, M. Schmitt, U. Herrlich, E. Kühnel, M. Brill, P. Nägele, A. L. Bogado, F. Rominger, P. Hofmann, *Organometallics* **2013**, *32*, 29–46.
- [172] P. Sanchez, M. Hernandez-Juarez, E. Alvarez, M. Paneque, N. Rendon, A. Suarez, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 16997–17009.
- [173] D. Morvan, J.-F. Capon, F. Gloaguen, F. Y. Pétilon, P. Schollhammer, J. Talarmin, J.-J. Yaouanc, F. Michaud, N. Kervarec, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2801–2807.
- [174] A. A. Danopoulos, N. Tsoureas, S. A. Macgregor, C. Smith, *Organometallics* **2007**, *26*, 253–263.
- [175] A. A. Danopoulos, S. Winston, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, R. P. Tooze, *Chem. Commun.* **2002**, 482–483.
- [176] H. Willms, W. Frank, C. Ganter, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 2719–2729.
- [177] P. L. Chiu, H. M. Lee, *Organometallics* **2005**, *24*, 1692–1702.
- [178] M. Brill, E. Kuhnel, C. Scriban, F. Rominger, P. Hofmann, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 12861–12864.
- [179] H. M. Lee, J. Y. Zeng, C.-H. Hu, M.-T. Lee, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6822–6829.
- [180] J. Wolf, A. Labande, M. Natella, J.-C. Daran, R. Poli, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *259*, 205–212.
- [181] L. Benhamou, J. Wolf, V. César, A. Labande, R. Poli, N. Lugan, G. Lavigne, *Organometallics* **2009**, *28*, 6981–6993.
- [182] M. J. Bitzer, A. Pothig, C. Jandl, F. E. Kühn, W. Baratta, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 11686–11689.
- [183] M. J. Bitzer, F. E. Kühn, W. Baratta, *J. Catal.* **2016**, *338*, 222–226.
- [184] S. Bestgen, M. T. Gamer, S. Lebedkin, M. M. Kappes, P. W. Roesky, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 601–614.
- [185] S. Gischig, A. Togni, *Organometallics* **2005**, *24*, 203–205.
- [186] J. C. Garrison, R. S. Simons, C. A. Tessier, W. J. Youngs, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *673*, 1–4.
- [187] V. J. Catalano, M. A. Malwitz, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 5483–5485.
- [188] T. Steinke, B. K. Shaw, H. Jong, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Organometallics* **2009**, *28*, 2830–2836.
- [189] J. Y. Zeng, M.-H. Hsieh, H. M. Lee, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5662–5671.
- [190] F. E. Hahn, A. R. Naziruddin, A. Hepp, T. Pape, *Organometallics* **2010**, *29*, 5283–5288.
- [191] A. R. Naziruddin, A. Hepp, T. Pape, F. E. Hahn, *Organometallics* **2011**, *30*, 5859–5866.
- [192] V. Miranda-Soto, D. B. Grotjahn, A. G. DiPasquale, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13200–13201.
- [193] V. Miranda-Soto, D. B. Grotjahn, A. L. Cooksy, J. A. Golen, C. E. Moore, A. L. Rheingold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 631–635.
- [194] C.-C. Lee, W.-C. Ke, K.-T. Chan, C.-L. Lai, C.-H. Hu, H. M. Lee, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 582–591.
- [195] C. A. Wheaton, J.-P. J. Bow, M. Stradiotto, *Organometallics* **2013**, *32*, 6148–6161.
- [196] J.-c. Shi, P.-Y. Yang, Q. Tong, Y. Wu, Y. Peng, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *259*, 7–10.
- [197] J.-c. Shi, P. Yang, Q. Tong, L. Jia, *Dalton Trans.* **2008**, 938–945.
- [198] J. Zhong, J.-H. Xie, A.-E. Wang, W. Zhang, Q.-L. Zhou, *Synlett* **2006**, *2006*, 1193–1196.
- [199] A. Whitty, *Nat. Chem. Biol.* **2008**, *4*, 435–439.
- [200] C. A. Hunter, H. L. Anderson, *Angew. Chem.* **2009**, *48*, 7488–7499.
- [201] J. Park, S. Hong, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6931–6943.
- [202] E. K. van den Beuken, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12985–13011.
- [203] Z. Xi, Y. Zhou, W. Chen, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8497–8501.
- [204] E. L. Dias, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1998**, *17*, 2758–2767.
- [205] M. Kitamura, S. Suga, K. Kawai, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6071–6072.
- [206] N. Tsukada, N. Ohnishi, S. Aono, F. Takahashi, *Organometallics* **2012**, *31*, 7336–7338.
- [207] S. Jautze, R. Peters, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9424–9429.
- [208] M. Shibasaki, H. Sasai, T. Arai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1236–1256.
- [209] M. Shibasaki, M. Kanai, S. Matsunaga, N. Kumagai, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1117–1127.
- [210] R. M. Haak, S. J. Wezenberg, A. W. Kleij, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2713–2723.
- [211] A. D. Schmidt, Y. Sun, W. R. Thiel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 2093–2101.
- [212] J. Lang, M. Cayir, S. P. Walg, P. Di Martino-Fumo, W. R. Thiel, G. Niedner-Schatteburg, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 2345–2355.
- [213] D. Hackenberger, B. Song, M. F. Grünberg, S. Farsadpour, F. Menges, H. Kelm, C. Groß, T. Wolff, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, L. J. Gooßen, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3579–3588.
- [214] G. Song, X. Li, Z. Song, J. Zhao, H. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5535–5544.

- [215] J. A. Cabeza, M. Damonte, P. García-Álvarez, M. G. Hernández-Cruz, A. R. Kennedy, *Organometallics* **2012**, *31*, 327–334.
- [216] J.-Q. Li, P. G. Andersson, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 6131–6133.
- [217] F. Stiemke, M. Gjikaj, D. E. Kaufmann, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 5–13.
- [218] P. Barbaro, A. Currao, J. Herrmann, R. Nesper, P. S. Pregosin, R. Salzmänn, *Organometallics* **1996**, *15*, 1879–1888.
- [219] J.-Y. Lee, J.-S. Shen, R.-J. Tzeng, I.-C. Lu, J.-H. Lii, C.-H. Hu, H. M. Lee, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 10375–10388.
- [220] T. B. Rauchfuss, F. T. Patino, D. M. Roundhill, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 652–656.
- [221] J. Herrmann, P. S. Pregosin, R. Salzmänn, *Organometallics* **1995**, *14*, 3311–3318.
- [222] Y. Imura, N. Shimohuh, Y. Kawano, H. Togo, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 3421–3426.
- [223] M. E. Humphries, W. H. Pecak, S. A. Hohenboken, S. R. Alvarado, D. C. Swenson, G. J. Domski, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *37*, 138–143.
- [224] C. Janiak, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3885–3896.
- [225] W. Liu, K. Bendorf, M. Proetto, U. Abram, A. Hagenbach, R. Gust, *J. Med. Chem.* **2011**, *54*, 8605–8615.
- [226] E. Marsault, G. Fraser, K. Benakli, C. St-Louis, A. Rouillard, H. Thomas, WO 2008033328, **2007**.
- [227] A. A. Gridnev, I. M. Mihaltseva, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 1547–1555.
- [228] L. Zhu, P. Guo, G. Li, J. Lan, R. Xie, J. You, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 8535–8538.
- [229] S. Patil, A. Deally, B. Gleeson, F. Hackenberg, H. Müller-Bunz, F. Paradisi, M. Tacke, *Z. anorg. allg. Chem.* **2011**, *637*, 386–396.
- [230] I. Dinarès, C. Garcia de Miguel, A. Ibáñez, N. Mesquida, E. Alcalde, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1507–1510.
- [231] H. Schmidbaur, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *200*, 287–306.
- [232] T. Imamoto, T. Kusumoto, N. Suzuki, K. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 5301–5303.
- [233] M. Ohff, J. Holz, M. Quirnbach, A. Börner, *Synthesis* **1998**, *1998*, 1391–1415.
- [234] C. Alayrac, S. Lakhdar, I. Abdellah, A.-C. Gaumont, *Top. Curr. Chem.* **2015**, *361*, 1–82.
- [235] S. R. Ghanta, M. H. Rao, K. Muralidharan, *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 8420–8425.
- [236] D. Herault, D. H. Nguyen, D. Nuel, G. Buono, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 2508–2528.
- [237] O. M. Demchuk, W. Swierczynska, K. Dziuba, S. Frynas, A. Flis, K. M. Pietrusiewicz, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2017**, *192*, 64–68.
- [238] D. S. Tsang, S. Yang, F.-A. Alphonse, A. K. Yudin, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 886–894.
- [239] D. V. Partyka, J. B. Updegraff, M. Zeller, A. D. Hunter, T. G. Gray, *Organometallics* **2009**, *28*, 1666–1674.
- [240] E. R. T. Tiekink, J. Zukerman-Schpector, *CrystEngComm* **2009**, *11*, 1176–1186.
- [241] Y.-W. Sun, Q. Xu, M. Shi, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 2224–2232.
- [242] A. O. Borissova, A. A. Korlyukov, M. Y. Antipin, K. A. Lyssenko, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11519–11522.
- [243] Z. J. Bryan, A. J. McNeil, *Macromolecules* **2013**, *46*, 8395–8405.
- [244] A. Kiri, V. Senkovskyy, M. Sommer, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1503–1517.
- [245] F. Pammer, J. Jäger, B. Rudolf, Y. Sun, *Macromolecules* **2014**, *47*, 5904–5912.
- [246] C. J. O'Brien, E. A. B. Kantchev, C. Valente, N. Hadei, G. A. Chass, A. Lough, A. C. Hopkinson, M. G. Organ, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4743–4748.
- [247] M. G. Organ, G. A. Chass, D.-C. Fang, A. C. Hopkinson, C. Valentea, *Synthesis* **2008**, *17*, 2776–2797.
- [248] C. Valente, S. Çalimsiz, K. H. Hoi, D. Mallik, M. Sayah, M. G. Organ, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 3370–3388.
- [249] C. Valente, M. Pompeo, M. Sayah, M. G. Organ, *Org. Process Res. Dev.* **2014**, *18*, 180–190.
- [250] F. R. Hartley (Ed.) *The chemistry of functional groups*, Wiley, Chichester England, New York, **1992**.
- [251] N. M. Karayannis, C. M. Mikulski, L. L. Pytlewski, *Inorg. Chim. Acta, Rev.* **1971**, 69–105.
- [252] V. V. Grushin, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1629–1662.
- [253] L. Ackermann, *Synthesis* **2006**, *37*, 1557–1571.
- [254] T. Achard, *Chimia* **2016**, *70*, 8–19.
- [255] T. S. Lobana, R. Mahajan, A. Castineiras, *Transition Met. Chem.* **2001**, *26*, 440–444.
- [256] J. A. W. Dalziel, A. F. le C. Holding, B. E. Watts, *J. Chem. Soc. A* **1967**, *0*, 358–361.
- [257] J. R. Black, W. Levason, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, *22*, 3225–3230.
- [258] J.A. Tiethof, A.T. Hetey, P.E. Nicpon, D.W. Meek, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1972**, *8*, 841–844.
- [259] J. A. Tiethof, A. T. Hetey, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1974**, *13*, 2505–2509.
- [260] C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, *17*, 5801–5809.

- [261] D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640–3646.
- [262] L. Batiste, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9296–9307.
- [263] A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Kleinhenz, M. E. Light, M. B. Hursthouse, G. Eastham, *Organometallics* **2001**, *20*, 2027–2031.
- [264] A. P. McLean, E. A. Neuhardt, J. P. St. John, M. Findlater, C. D. Abernethy, *Transition Met. Chem.* **2010**, *35*, 415–418.
- [265] C. A. Citadelle, E. Le Nouy, F. Bisaro, A. M. Z. Slawin, C. S. J. Cazin, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 4489–4491.
- [266] J. Chun, H. S. Lee, I. G. Jung, S. W. Lee, H. J. Kim, S. U. Son, *Organometallics* **2010**, *29*, 1518–1521.
- [267] S. Díez-González, E. C. Escudero-Adán, J. Benet-Buchholz, E. D. Stevens, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 7595–7606.
- [268] H.-J. Huang, W.-C. Lee, G. P.A. Yap, T.-G. Ong, *J. Organomet. Chem.* **2014**, *761*, 64–73.
- [269] M. C. Gimeno, A. Laguna, R. Visbal, *Organometallics* **2012**, *31*, 7146–7157.
- [270] X. Hu, I. Castro-Rodriguez, K. Olsen, K. Meyer, *Organometallics* **2004**, *23*, 755–764.
- [271] A. A. D. Tulloch, A. A. Danopoulos, S. Winston, S. Kleinhenz, G. Eastham, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 4499–4506.
- [272] T. Simler, P. Braunstein, A. A. Danopoulos, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 5122–5139.
- [273] J. Mormul, M. Steimann, U. Nagel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 1389–1393.
- [274] Y. D. Bidal, O. Santoro, M. Melaimi, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, G. Bertrand, C. S. J. Cazin, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 9404–9409.
- [275] A. C. Badaj, G. G. Lavoie, *Organometallics* **2012**, *31*, 1103–1111.
- [276] E. K. Bullough, M. A. Little, C. E. Willans, *Organometallics* **2013**, *32*, 570–577.
- [277] H. Ibrahim, C. Gibard, C. Hesling, R. Guillot, L. Morel, A. Gautier, F. Cisnetti, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 6981–6989.
- [278] J. Al Thagfi, G. G. Lavoie, *Organometallics* **2012**, *31*, 2463–2469.
- [279] A. M. Oertel, V. Ritleng, M. J. Chetcuti, L. F. Veiros, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13588–13589.
- [280] A. M. Oertel, J. Freudenreich, J. Gein, V. Ritleng, L. F. Veiros, M. J. Chetcuti, *Organometallics* **2011**, *30*, 3400–3411.
- [281] M. Henrion, B. de P. Cardoso, V. César, M. J. Chetcuti, V. Ritleng, *Organometallics* **2017**, *36*, 1113–1121.
- [282] C. D. Abernethy, A. H. Cowley, R. A. Jones, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 3–5.
- [283] O. R. Luca, B. A. Thompson, M. K. Takase, R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2013**, *730*, 79–83.
- [284] S. Pelties, D. Herrmann, B. de Bruin, F. Hartl, R. Wolf, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 7014–7016.
- [285] W. Buchowicz, W. Wojtczak, A. Pietrzykowski, A. Lupa, L. B. Jerzykiewicz, A. Makal, K. Woźniak, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 648–656.
- [286] A. M. Oertel, V. Ritleng, M. J. Chetcuti, *Organometallics* **2012**, *31*, 2829–2840.
- [287] A. R. Martin, Y. Makida, S. Meiries, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2013**, *32*, 6265–6270.
- [288] W. Buchowicz, A. Koziół, L. B. Jerzykiewicz, T. Lis, S. Pasynkiewicz, A. Pęcherzewska, A. Pietrzykowski, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *257*, 118–123.
- [289] A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.* **2015**, *71*, 9–18.
- [290] J. Bould, B. J. Brisdon, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, *19*, 159–163.
- [291] R. Cini, G. Giorgi, A. Cinquantini, C. Rossi, M. Sabat, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 5197–5200.
- [292] M. Yamada, K. Araki, S. Shiraishi, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1990**, *0*, 2687–2690.
- [293] M. Nonoyama, S. Tomita, K. Yamasaki, *Inorg. Chim. Acta* **1975**, *12*, 33–37.
- [294] M. F. El-Shazly, A. El-Dissowky, T. Salem, M. Osman, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *40*, 1–6.
- [295] K. Jitsukawa, H. Shiozaki, H. Masuda, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 1491–1494.
- [296] W.-H. Sun, W. Zhang, T. Gao, X. Tang, L. Chen, Y. Li, X. Jin, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 917–929.
- [297] S. V. Ryabukhin, D. S. Granat, P. V. Khodakovskiy, A. N. Shivanyuk, A. A. Tolmachev, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3997–4002.
- [298] L. J. Gooßen, N. Rodríguez, K. Goossen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3100–3120.
- [299] R. Shang, L. Liu, *Sci. China Chem.* **2011**, *54*, 1670–1687.
- [300] L. J. Gooßen, N. Rodríguez, P. P. Lange, C. Linder, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 1129–1132.
- [301] B. Song, T. Knauber, L. J. Gooßen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 2954–2958.
- [302] L. J. Gooßen, P. P. Lange, N. Rodríguez, C. Linder, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3906–3909.
- [303] G. Zhang, R. Zong, H.-W. Tseng, R. P. Thummel, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 990–998.
- [304] S. Zhang, S. Jie, Q. Shi, W.-H. Sun, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *276*, 174–183.

- [305] R. McGuire, M. H. Wilson, J. J. Nash, P. E. Fanwick, D. R. McMillin, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2946–2948.
- [306] A. N. Carolan, A. E. Mroz, M. El Ojaimi, D. G. VanDerveer, R. P. Thummel, R. D. Hancock, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 3007–3015.
- [307] M. Zhang, K. Wang, W.-H. Sun, *Dalton Trans.* **2009**, 6354–6363.
- [308] A. N. Carolan, G. M. Cockrell, N. J. Williams, G. Zhang, D. G. VanDerveer, H.-S. Lee, R. P. Thummel, R. D. Hancock, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 15–27.
- [309] W.-H. Sun, S. Jie, S. Zhang, W. Zhang, Y. Song, H. Ma, J. Chen, K. Wedeking, R. Fröhlich, *Organometallics* **2006**, *25*, 666–677.
- [310] R. Hartmann, P. Chen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3581–3585.
- [311] Y. Zhang, A. D. MacIntosh, J. L. Wong, E. A. Bielinski, P. G. Williard, B. Q. Mercado, N. Hazari, W. H. Bernskoetter, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 4291–4299.
- [312] J. R. Harjani, T. Friscić, L. R. MacGillivray, R. D. Singer, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10025–10027.
- [313] M. B. Mallia, S. Subramanian, S. Banerjee, H. D. Sarma, M. Venkatesh, *Bioorg. Med. Chem.* **2006**, *14*, 7666–7670.
- [314] J. Sanchez-Nieves, P. Fransen, D. Pulido, R. Lorente, M. A. Munoz-Fernandez, F. Albericio, M. Royo, R. Gomez, F. J. de La Mata, *Eur. J. Med. Chem.* **2014**, *76*, 43–52.
- [315] L. T. Ghoochany, S. Farsadpour, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 3431–3437.
- [316] L. Taghizadeh Ghoochany, C. Kerner, S. Farsadpour, F. Menges, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 4305–4317.
- [317] C. Kerner, S.-D. Straub, Y. Sun, W. R. Thiel, *Eur. J. Org. Chem.* **2016**, *2016*, 3060–3064.
- [318] F. S. Menges, J. Lang, Y. Nosenko, C. Kerner, M. Gaffga, L. T. Ghoochany, W. R. Thiel, C. Riehn, G. Niedner-Schatteburg, *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 4422–4434.
- [319] J. Witt, A. Pöthig, F. E. Kühn, W. Baratta, *Organometallics* **2013**, *32*, 4042–4045.
- [320] W. Chang, X. Gong, S. Wang, L.-P. Xiao, G. Song, *Org. Biomol. Chem.* **2017**, *15*, 3466–3471.
- [321] "Reversible rollover-Cyclometallierung in der homogenen Katalyse", C. Kerner, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2016**.
- [322] "Aminopyrimidinylsubstituierte N-heterocyclische Carbene und ihre Anwendung in katalytischen Reaktionen", A. Fizia, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern **2015**.
- [323] S. Warratz, L. Postigo, B. Royo, *Organometallics* **2013**, *32*, 893–897.
- [324] J. M. S. Cardoso, B. Royo, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4944–4946.
- [325] J. M. S. Cardoso, R. Lopes, B. Royo, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *775*, 173–177.
- [326] L.-C. Song, B. Gai, Z.-H. Feng, Z.-Q. Du, Z.-J. Xie, X.-J. Sun, H.-B. Song, *Organometallics* **2013**, *32*, 3673–3684.
- [327] L.-C. Song, B. Gai, H.-T. Wang, Q.-M. Hu, *J. Inorg. Biochem.* **2009**, *103*, 805–812.
- [328] M. L. Singleton, R. M. Jenkins, C. L. Klemashevich, M. Y. Darensbourg, *C. R. Chimie* **2008**, *11*, 861–874.
- [329] Y.-C. Shi, Y. Shi, *Inorg. Chim. Acta* **2015**, *434*, 92–96.
- [330] S. Saha, B. Captain, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1210–1216.
- [331] A. P. da Costa, J. A. Mata, B. Royo, E. Peris, *Organometallics* **2010**, *29*, 1832–1838.
- [332] C. Zhang, F. Luo, B. Cheng, B. Li, H. Song, S. Xua, B. Wang, *Dalton Trans.* **2009**, 7230–7235.
- [333] J. A. Cabeza, M. Damonte, P. García-Álvarez, E. Pérez-Carreño, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 2813–2815.
- [334] C. Zhang, B. Li, H. Song, S. Xu, B. Wang, *Organometallics* **2011**, *30*, 3029–3036.
- [335] J. A. Cabeza, I. del Río, D. Miguel, M. G. Sánchez-Vega, *Chem. Commun.* **2005**, 3956–3958.
- [336] J. A. Cabeza, M. Damonte, E. Pérez-Carreño, *Organometallics* **2012**, *31*, 8355–8359.
- [337] J. A. Cabeza, M. Damonte, E. Pérez-Carreño, *Organometallics* **2012**, *31*, 8114–8120.
- [338] J. A. Cabeza, M. Damonte, P. García-Álvarez, *Organometallics* **2011**, *30*, 2371–2376.
- [339] J. A. Cabeza, M. Damonte, P. García-Álvarez, A. R. Kennedy, E. Pérez-Carreño, *Organometallics* **2011**, *30*, 826–833.
- [340] L. J. Farrugia, C. Evans, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8834–8848.
- [341] J. Y. Salaün, R. Rumin, F. Setifi, S. Triki, P. A. Jaffrès, *Organometallics* **2009**, *28*, 216–224.
- [342] P. S. Pregosin, *NMR in Organometallic Chemistry*, Wiley, Hoboken, **2013**.
- [343] H. D. Kaesz, R. B. Saillant, *Chem. Rev.* **1972**, *72*, 231–281.
- [344] P. Scharlin, *Acta Chem. Scand., Ser. A* **1986**, *40*, 207–209.
- [345] J. Liu, J. Chen, J. Zhao, Y. Zhao, L. Li, H. Zhang, *Synthesis* **2003**, 2661–2666.
- [346] G. Clave, G. Chatelain, A. Filoramo, D. Gasparutto, C. Saint-Pierre, E. Le Cam, O. Pietrement, V. Guerineau, S. Campidelli, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 2778–2783.
- [347] A.-E. Wang, J. Zhong, J.-H. Xie, K. Li, Q.-L. Zhou, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 595–598.

- [348] A. S. K. Hashmi, T. Hengst, C. Lothschütz, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1315–1337.
- [349] T. Tsuda, T. Yazawa, K. Watanabe, T. Fujii, T. Saegusa, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 192–194.

BzP₂BF₄

Identification code	14127o
Empirical formula	C ₄₅ H ₃₇ BF ₄ N ₂ P ₂
Formula weight	754.52
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 8.7692(2) Å α = 90° b = 23.6973(6) Å β = 92.451(2)° c = 18.0674(4) Å γ = 90°
Volume	3751.09(15) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.336 Mg/ m ⁻³
Absorption coefficient	0.172 mm ⁻¹
F(000)	1568
Crystal colour and habit	Colorless block
Crystal size	0.30 x 0.28 x 0.13 mm ³
Theta range for data collection	2.81 to 32.47°
Index ranges	-13<=h<=12, -31<=k<=34, -16<=l<=27
Reflections collected	24163
Independent reflections	12243 [R(int) = 0.0360]
Completeness to theta = 25.25°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.94644
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	12243 / 0 / 487
Goodness-of-fit on F ²	1.061
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0562, wR2 = 0.1142
R indices (all data)	R1 = 0.0804, wR2 = 0.1252
Largest diff. peak and hole	0.507 and -0.332 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 14127o

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

MePPF₆

Identification code	13200o
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₂ F ₆ N ₂ P ₂
Formula weight	502.37
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 7.4335(2) Å α = 90° b = 10.9520(3) Å β = 95.579(2)° c = 28.1889(7) Å γ = 90°
Volume	2284.04(10) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.461 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.308 mm ⁻¹
F(000)	1032
Crystal colour and habit	Colorless needle
Crystal size	0.37 x 0.14 x 0.10 mm ³
Theta range for data collection	3.15 to 62.78°
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 8, -11 ≤ k ≤ 12, -31 ≤ l ≤ 32
Reflections collected	14918
Independent reflections	3670 [R(int) = 0.0311]
Completeness to theta = 62.78°	99.4 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.87003
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3670 / 0 / 300
Goodness-of-fit on F ²	1.050
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0955
R indices (all data)	R1 = 0.0431, wR2 = 0.0998
Extinction coefficient	0.00123(12)
Largest diff. peak and hole	0.574 and -0.303 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 13200o

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

PyrPF₆

Identification code	14275o
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₃ F ₆ N ₃ P ₂
Formula weight	565.42
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P $\bar{1}$
Unit cell dimensions	a = 9.7141(5) Å α = 82.811(4)° b = 10.0439(5) Å β = 73.770(4)° c = 14.0012(6) Å γ = 88.184(4)°
Volume	1301.30(11) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.443 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.232 mm ⁻¹
F(000)	580
Crystal colour and habit	Colorless prism
Crystal size	0.340 x 0.180 x 0.160 mm ³
Theta range for data collection	2.950 to 32.327°.
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 14, -14 ≤ k ≤ 14, -21 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	15201
Independent reflections	8416 [R(int) = 0.0250]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.97254
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8416 / 0 / 343
Goodness-of-fit on F ²	1.048
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0425, wR2 = 0.0928
R indices (all data)	R1 = 0.0568, wR2 = 0.0993
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.581 and -0.385 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 14275o

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

CyPS

Identification code	14303o
Empirical formula	C ₁₉ H ₁₆ BF ₄ PS
Formula weight	394.16
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁
Unit cell dimensions	a = 8.7727(2) Å α = 90° b = 18.6969(4) Å β = 91.970(2)° c = 11.1791(2) Å γ = 90°
Volume	1832.54(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.429 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.302 mm ⁻¹
F(000)	808
Crystal colour and habit	Yellow block
Crystal size	0.593 x 0.452 x 0.213 mm ³
Theta range for data collection	2.841 to 32.359°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -27 ≤ k ≤ 24, -16 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	21242
Independent reflections	9536 [R(int) = 0.0279]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.93601
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9536 / 1 / 469
Goodness-of-fit on F ²	1.054
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0469, wR2 = 0.1039
R indices (all data)	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1083
Absolute structure parameter	-0.03(3)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.634 and -0.406 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 14303o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

RhMeP₂

Identification code	13161o
Empirical formula	C ₄₉ H ₅₂ Cl ₃ N ₄ O ₅ P ₂ Rh
Formula weight	1048.15
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P $\bar{1}$
Unit cell dimensions	a = 9.8879(5) Å α = 96.307(4)°. b = 11.4387(5) Å β = 111.271(5)°. c = 13.0526(6) Å γ = 101.213(4)°.
Volume	1322.93(11) Å ³
Z	1
Density (calculated)	1.316 Mg/m ³
Absorption coefficient	4.946 mm ⁻¹
F(000)	540
Crystal colour and habit	Yellow prism
Crystal size	0.28 x 0.15 x 0.14 mm ³
Theta range for data collection	3.71 to 62.75°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 8, -15 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	8207
Independent reflections	4206 [R(int) = 0.0204]
Completeness to theta = 62.75°	99.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.66460
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4206 / 1 / 328
Goodness-of-fit on F ²	1.192
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0319, wR2 = 0.1018
R indices (all data)	R1 = 0.0322, wR2 = 0.1020
Largest diff. peak and hole	0.780 and -0.504 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 13161o

One target molecule (the cationic main structure with 2 chlorides as counter-anions) was crystallized in P $\bar{1}$ space group together with 2 equivalents of MeOH and 2 parts of H₂O. The Rh(1) serves as the inversion centre, which means that the cationic main structure lies on a special position of higher symmetry than it possesses. The structure was then treated as a special disorder about this inversion centre.

The co-crystallized H₂O was also disordered, in 3 positions, and was then treated accordingly with the help of a SUMP instruction. The location of the corresponding 3 sets of hydrogen atoms in the difference Fourier synthesis was not successful, so the hydrogen atoms in this H₂O molecule were excluded from the final refined structure. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

PdMeP

Identification code	13213o
Empirical formula	C ₄₆ H ₄₆ Cl ₆ N ₄ OP ₂ Pd ₂
Formula weight	1158.31
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 26.0710(5) Å α = 90° b = 14.1785(3) Å β = 99.749(2)° c = 26.5160(5) Å γ = 90°
Volume	9660.0(3) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.593 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.182 mm ⁻¹
F(000)	4656
Crystal colour and habit	Yellow needle
Crystal size	0.40 x 0.08 x 0.07 mm ³
Theta range for data collection	2.74 to 32.40°
Index ranges	-37 ≤ h ≤ 36, -20 ≤ k ≤ 20, -39 ≤ l ≤ 39
Reflections collected	55874
Independent reflections	16114 [R(int) = 0.0420]
Completeness to theta = 25.25°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.87615
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	16114 / 6 / 574
Goodness-of-fit on F ²	1.086
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0412, wR2 = 0.0821
R indices (all data)	R1 = 0.0583, wR2 = 0.0872
Largest diff. peak and hole	0.830 and -0.902 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 13213o

The hydrogen atoms which are bound to the oxygen atoms O1 and O1A, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their *U*-values to 1.2 times the *U*(*eq*) values of corresponding oxygen atoms. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

PdMeP₂BF₄

Identification code	1444o
Empirical formula	C ₄₆ H ₄₄ B ₂ Cl ₂ F ₈ N ₄ P ₂ Pd
Formula weight	1065.71
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P $\bar{1}$
Unit cell dimensions	a = 7.7622(4) Å α = 64.077(6)° b = 12.9386(7) Å β = 77.467(5)° c = 12.9537(9) Å γ = 85.989(4)°
Volume	1141.72(12) Å ³
Z	1
Density (calculated)	1.550 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.637 mm ⁻¹
F(000)	540
Crystal colour and habit	Yellow needle
Crystal size	0.22 x 0.08 x 0.06 mm ³
Theta range for data collection	3.80 to 62.74°
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 8, -14 ≤ k ≤ 14, -14 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	6704
Independent reflections	3611 [R(int) = 0.0149]
Completeness to theta = 62.74°	99.0 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.53619
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3611 / 0 / 296
Goodness-of-fit on F ²	1.076
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0249, wR2 = 0.0651
R indices (all data)	R1 = 0.0250, wR2 = 0.0653
Largest diff. peak and hole	1.112 and -0.499 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 1444o

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

AuMeP

Identification code	13183o
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₄ AuCl ₂ N ₂ OP
Formula weight	643.28
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 17.9455(3) Å α = 90° b = 9.4655(2) Å β = 102.787(2) c = 15.3611(2) Å γ = 90°.
Volume	2544.57(8) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.679 Mg/m ³
Absorption coefficient	13.518 mm ⁻¹
F(000)	1248
Crystal colour and habit	Colorless plate
Crystal size	0.48 x 0.23 x 0.11 mm ³
Theta range for data collection	5.05 to 62.69°
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 20, -10 ≤ k ≤ 10, -16 ≤ l ≤ 17
Reflections collected	16059
Independent reflections	4061 [R(int) = 0.0547]
Completeness to theta = 62.69°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.22947
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4061 / 2 / 279
Goodness-of-fit on F ²	1.099
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0379, wR2 = 0.0947
R indices (all data)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0955
Extinction coefficient	0.00065(5)
Largest diff. peak and hole	1.463 and -2.005 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 13183o

The main molecule was co-crystallized with one part of H₂O and some other severely disordered solvent(s), whose nature could not be identified and could be C₄H₈S/Et₂O/H₂O. Thus SQUEEZE process integrated in PLATON was used. And the detailed information has been posted in the final CIF file.

The hydrogen atom H1A and H1B, which are bound to O1, were located in the difference Fourier synthesis, and were refined semi-freely with the help of a distance restraint, while constraining their U -values to 1.2 times the $U(eq)$ values of O1. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

PdCPCI₂

Identification code	13257o
Empirical formula	C ₂₃ H ₂₁ Cl ₂ N ₂ OPPd
Formula weight	549.69
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 10.5854(2) Å α = 90° b = 16.3291(2) Å β = 108.689(2)° c = 14.0850(2) Å γ = 90°
Volume	2306.22(6) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.583 Mg/m ³
Absorption coefficient	9.417 mm ⁻¹
F(000)	1104
Crystal colour and habit	Yellow block
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.19 mm ³
Theta range for data collection	4.28 to 62.73°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -15 ≤ k ≤ 18, -16 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	14487
Independent reflections	3689 [R(int) = 0.0198]
Completeness to theta = 62.73°	99.8 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.56310
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3689 / 1 / 293
Goodness-of-fit on F ²	1.151
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0270, wR2 = 0.0718
R indices (all data)	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0719
Largest diff. peak and hole	0.518 and -0.729 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 13257o

One target molecule was co-crystallized with one molecule of H₂O. The H₂O molecule was disordered in three positions, and its attached hydrogen atoms could not be located. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Rh(CP)₂Cl

Identification code	13245o
Empirical formula	C ₄₈ H ₄₆ Cl ₅ N ₄ P ₂ Rh
Formula weight	1020.99
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 11.6788(23) Å α = 90° b = 14.2760(29) Å β = 91.230(30)° c = 28.1337(56) Å γ = 90°
Volume	4689.6(16) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.446 Mg/m ³
Absorption coefficient	6.508 mm ⁻¹
F(000)	2088
Crystal colour and habit	Yellow prism
Crystal size	0.17 x 0.17 x 0.08 mm ³
Theta range for data collection	3.47 to 62.75°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 12, -32 ≤ l ≤ 32
Reflections collected	36307
Independent reflections	7525 [R(int) = 0.0226]
Completeness to theta = 62.75°	99.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.66089
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7525 / 0 / 543
Goodness-of-fit on F ²	1.103
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0312, wR2 = 0.0803
R indices (all data)	R1 = 0.0316, wR2 = 0.0806
Largest diff. peak and hole	1.145 and -0.932 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 13245o

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

PdMePS

Identification code	1547o
Empirical formula	C ₂₈ H ₂₆ Cl ₂ N ₃ PPdS
Formula weight	644.85
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 18.4631(3) Å α = 90° b = 8.7988(1) Å β = 102.978(2)° c = 17.1275(2) Å γ = 90°
Volume	2711.34(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.580 Mg/m ³
Absorption coefficient	8.790 mm ⁻¹
F(000)	1304
Crystal colour and habit	Yellow plate
Crystal size	0.476 x 0.140 x 0.086 mm ³
Theta range for data collection	4.916 to 62.691°
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 21, -10 ≤ k ≤ 6, -19 ≤ l ≤ 19
Reflections collected	19006
Independent reflections	4342 [R(int) = 0.0259]
Completeness to theta = 62.691°	99.7 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.627 and 0.222
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4342 / 0 / 326
Goodness-of-fit on F ²	1.050
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0669
R indices (all data)	R1 = 0.0257, wR2 = 0.0679
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.499 and -0.367 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 1547o

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Cu⁴Bu

Identification code	16222o
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₇ ClCuN ₂ P
Formula weight	497.45
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 11.7337(2) Å α = 90° b = 17.5452(2) Å β = 108.845(2)° c = 12.3341(2) Å γ = 90°
Volume	2403.11(7) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.375 Mg/m ³
Absorption coefficient	3.045 mm ⁻¹
F(000)	1032
Crystal colour and habit	Colorless prism
Crystal size	0.494 x 0.271 x 0.197 mm ³
Theta range for data collection	4.523 to 62.695°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 13, -20 ≤ k ≤ 20, -14 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	16932
Independent reflections	3853 [R(int) = 0.0248]
Completeness to theta = 62.695°	99.7 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.626 and 0.383
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3853 / 0 / 283
Goodness-of-fit on F ²	1.049
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0252, wR2 = 0.0637
R indices (all data)	R1 = 0.0268, wR2 = 0.0650
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.293 and -0.383 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 16222o

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Rh⁴Bu

Identification code	1637o
Empirical formula	C ₃₁ H ₃₇ ClN ₂ O ₂ PRh
Formula weight	638.95
Temperature	293(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P $\bar{1}$
Unit cell dimensions	a = 11.1098(6) Å α = 110.547(6)° b = 12.1495(8) Å β = 110.177(6)° c = 13.7222(8) Å γ = 98.503(5)°
Volume	1549.9(2) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.369 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.960 mm ⁻¹
F(000)	660
Crystal colour and habit	Yellow block
Crystal size	0.510 x 0.490 x 0.460 mm ³
Theta range for data collection	3.807 to 62.767°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -15 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	10178
Independent reflections	4902 [R(int) = 0.0624]
Completeness to theta = 62.767°	98.6 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.56073
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4902 / 0 / 348
Goodness-of-fit on F ²	1.050
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0567, wR2 = 0.1461
R indices (all data)	R1 = 0.0628, wR2 = 0.1577
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.772 and -1.501 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 1637o

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

NiMeP

Identification code	16104o
Empirical formula	C ₂₈ H ₂₆ F ₆ N ₂ NiP ₂
Formula weight	625.16
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 8.9868(1) Å α = 90° b = 21.9337(3) Å β = 93.170(1)° c = 13.5453(1) Å γ = 90°
Volume	2665.88(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.558 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.759 mm ⁻¹
F(000)	1280
Crystal colour and habit	Violet prism
Crystal size	0.392 x 0.302 x 0.246 mm ³
Theta range for data collection	3.840 to 62.695°
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -25 ≤ k ≤ 25, -15 ≤ l ≤ 12
Reflections collected	19391
Independent reflections	4270 [R(int) = 0.0251]
Completeness to theta = 62.695°	99.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.62266
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4270 / 0 / 353
Goodness-of-fit on F ²	1.053
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0329, wR2 = 0.0837
R indices (all data)	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0852
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.709 and -0.380 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 16104o

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Ni²⁺Bu

Identification code	16225o
Empirical formula	C ₃₁ H ₃₂ F ₆ N ₂ NiP ₂
Formula weight	667.23
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 20.1470(3) Å α = 90°. b = 8.9594(1) Å β = 111.885(2)°. c = 17.7413(3) Å γ = 90°.
Volume	2971.61(8) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.491 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.512 mm ⁻¹
F(000)	1376
Crystal colour and habit	Green block
Crystal size	0.436 x 0.300 x 0.279 mm ³
Theta range for data collection	4.731 to 62.705°
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -10 ≤ k ≤ 9, -20 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	21059
Independent reflections	4733 [R(int) = 0.0317]
Completeness to theta = 62.705°	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.62228
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4733 / 99 / 413
Goodness-of-fit on F ²	1.078
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0366, wR2 = 0.0946
R indices (all data)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0966
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.882 and -0.320 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 16225o

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

NiMes

Identification code	16263o
Empirical formula	C ₃₆ H ₃₄ F ₆ N ₂ NiP ₂
Formula weight	729.30
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 26.4688(3) Å α = 90° b = 9.0123(1) Å β = 100.698(1)° c = 30.1964(4) Å γ = 90°
Volume	7078.00(15) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.369 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.160 mm ⁻¹
F(000)	3008
Crystal colour and habit	Green needle
Crystal size	0.609 x 0.243 x 0.226 mm ³
Theta range for data collection	4.083 to 62.706°
Index ranges	-29 ≤ h ≤ 30, -6 ≤ k ≤ 10, -30 ≤ l ≤ 34
Reflections collected	13496
Independent reflections	5649 [R(int) = 0.0182]
Completeness to theta = 62.706°	99.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.58276
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5649 / 0 / 427
Goodness-of-fit on F ²	1.058
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0368, wR2 = 0.0939
R indices (all data)	R1 = 0.0387, wR2 = 0.0970
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.600 and -0.469 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 16263o

In the structure partially occupied/severely disordered H₂O/Et₂O/CH₂Cl₂ molecules were found. To get a better understanding of the main structure, SQUEEZE process integrated in PLATON was used. And

the detailed information has been posted in the final CIF file. All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

Pyr

Identification code	15034o
Empirical formula	C ₁₁ H ₁₂ N ₄ O
Formula weight	216.25
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 10.2843(2) Å α = 90° b = 9.7081(2) Å β = 94.473(2)° c = 10.6527(3) Å γ = 90°
Volume	1060.34(4) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.355 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.092 mm ⁻¹
F(000)	456
Crystal size	0.4 x 0.35 x 0.25 mm ³
Theta range for data collection	2.843 to 32.387°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -14 ≤ k ≤ 14, -15 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	7252
Independent reflections	3465 [R(int) = 0.0170]
Completeness to theta = 25.000°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1 and 0.992
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3465 / 0 / 149
Goodness-of-fit on F ²	1.066
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0459, wR2 = 0.1116
R indices (all data)	R1 = 0.0557, wR2 = 0.1178
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.327 and -0.234 e.Å ⁻³

AmP

Identification code	15048o
Empirical formula	C ₃₀ H ₂₈ ClN ₄ OP
Formula weight	526.98
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P $\bar{1}$
Unit cell dimensions	a = 8.4990(5) Å α = 83.124(4)° b = 9.3654(6) Å β = 86.557(4)° c = 18.5104(6) Å γ = 66.105(5)°
Volume	1337.28(13) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.309 Mg/m ³
Absorption coefficient	2.069 mm ⁻¹
F(000)	552
Crystal size	0.35 x 0.3 x 0.05 mm ³
Theta range for data collection	4.813 to 62.552°
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 9, -10 ≤ k ≤ 10, -12 ≤ l ≤ 21
Reflections collected	9039
Independent reflections	4256 [R(int) = 0.0284]
Completeness to theta = 67.684°	88.2 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1 and 0.538
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	4256 / 0 / 338
Goodness-of-fit on F ²	1.059
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.1007
R indices (all data)	R1 = 0.0405, wR2 = 0.1031
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.582 and -0.258 e.Å ⁻³

RuMePCym

Identification code	1661o
Empirical formula	C ₃₃ H ₃₅ ClF ₆ N ₂ P ₂ Ru
Formula weight	772.09
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	C2/c
Unit cell dimensions	a = 12.9158(1) Å α = 90° b = 14.7534(2) Å β = 95.034(1)° c = 35.0814(3) Å γ = 90°
Volume	6659.04(12) Å ³
Z	8
Density (calculated)	1.540 Mg/m ³
Absorption coefficient	5.986 mm ⁻¹
F(000)	3136
Crystal colour and habit	Yellow plate
Crystal size	0.390 x 0.350 x 0.180 mm ³
Theta range for data collection	4.560 to 62.726°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 14, -16 ≤ k ≤ 16, -40 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	19197
Independent reflections	5291 [R(int) = 0.0316]
Completeness to theta = 62.726°	99.0 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.973 and 0.946
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5291 / 141 / 443
Goodness-of-fit on F ²	1.236
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0945
R indices (all data)	R1 = 0.0367, wR2 = 0.1149
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.058 and -0.879 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 1661o

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

RuCymPMes

Identification code	15200o
Empirical formula	C ₄₂ H ₄₆ Cl ₄ F ₆ N ₂ P ₂ Ru
Formula weight	997.62
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 10.4383(2) Å a = 90° b = 29.8147(5) Å b = 103.757(2)° c = 14.3360(2) Å g = 90°
Volume	4333.58(13) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.529 Mg/m ³
Absorption coefficient	6.402 mm ⁻¹
F(000)	2032
Crystal colour and habit	Orange needle
Crystal size	0.238 x 0.068 x 0.041 mm ³
Theta range for data collection	3.503 to 62.749°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -32 ≤ k ≤ 34, -16 ≤ l ≤ 14
Reflections collected	17245
Independent reflections	6898 [R(int) = 0.0318]
Completeness to theta = 62.749°	99.4 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.832 and 0.527
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	6898 / 0 / 520
Goodness-of-fit on F ²	1.023
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0833
R indices (all data)	R1 = 0.0396, wR2 = 0.0866
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.198 and -1.089 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 15200o

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model

FeMeP

Identification code	13221o
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₁ FeN ₂ O ₃ P
Formula weight	496.27
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 15.9395(2) Å α = 90° b = 8.8558(1) Å β = 99.011(1)° c = 16.2401(2) Å γ = 90°
Volume	2264.11(5) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.456 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.768 mm ⁻¹
F(000)	1024
Crystal colour and habit	Yellow block
Crystal size	0.37 x 0.25 x 0.25 mm ³
Theta range for data collection	2.84 to 32.46°
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 17, -12 ≤ k ≤ 11, -24 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	28787
Independent reflections	7553 [R(int) = 0.0240]
Completeness to theta = 25.25°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.90063
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7553 / 0 / 299
Goodness-of-fit on F ²	1.101
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0808
R indices (all data)	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0834
Largest diff. peak and hole	0.445 and -0.355 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 13221o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

FeMePBF₄

Identification code	1519o
Empirical formula	C ₂₇ H ₂₂ BF ₄ FeN ₂ O ₄ P
Formula weight	612.09
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
Unit cell dimensions	a = 9.5958(3) Å α = 90° b = 20.7199(5) Å β = 104.265(3)° c = 14.0479(4) Å γ = 90°
Volume	2706.94(14) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.502 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.681 mm ⁻¹
F(000)	1248
Crystal colour and habit	Yellow block
Crystal size	0.534 x 0.328 x 0.285 mm ³
Theta range for data collection	2.941 to 32.488°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 14, -30 ≤ k ≤ 27, -20 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	33327
Independent reflections	9092 [R(int) = 0.0437]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.82171
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9092 / 0 / 362
Goodness-of-fit on F ²	1.115
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0538, wR2 = 0.1241
R indices (all data)	R1 = 0.0681, wR2 = 0.1315
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.934 and -0.781 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 1519o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

RuHMes

Identification code	15142o
Empirical formula	C ₃₃ H ₃₀ ClN ₂ O ₂ PRu
Formula weight	654.08
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P $\bar{1}$
Unit cell dimensions	a = 10.7430(6) Å α = 100.044(4)° b = 12.4343(6) Å β = 112.423(5)° c = 13.8838(8) Å γ = 110.071(5)°
Volume	1507.44(19) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.441 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.694 mm ⁻¹
F(000)	668
Crystal colour and habit	Colorless plate
Crystal size	0.260 x 0.150 x 0.070 mm ³
Theta range for data collection	2.927 to 32.288°
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 15, -18 ≤ k ≤ 16, -17 ≤ l ≤ 20
Reflections collected	17532
Independent reflections	9746 [R(int) = 0.0431]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.99200
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	9746 / 0 / 367
Goodness-of-fit on F ²	1.076
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0553, wR2 = 0.1054
R indices (all data)	R1 = 0.0793, wR2 = 0.1147
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.385 and -0.855 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 15142o.

The hydrogen atom H1 which is bound to Ru1, was located in the difference Fourier synthesis, and was refined semi-freely constraining its *U*-value to 1.2 times the *U*(eq) value of Ru1. All the other hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

RuCl₂Mes

Identification code	1599o
Empirical formula	C ₃₄ H ₃₀ Cl ₅ N ₂ O ₂ PRu
Formula weight	807.89
Temperature	150(2) K
Wavelength	1.54184 Å
Crystal system	Triclinic
Space group	P $\bar{1}$
Unit cell dimensions	a = 11.0889(5) Å α = 98.093(3)° b = 12.9325(6) Å β = 99.231(3)° c = 13.8521(3) Å γ = 114.349(4)°
Volume	1738.42(13) Å ³
Z	2
Density (calculated)	1.543 Mg/m ³
Absorption coefficient	7.893 mm ⁻¹
F(000)	816
Crystal colour and habit	Colorless block
Crystal size	0.360 x 0.260 x 0.120 mm ³
Theta range for data collection	3.321 to 62.776°
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -14 ≤ k ≤ 14, -9 ≤ l ≤ 15
Reflections collected	11256
Independent reflections	5525 [R(int) = 0.0243]
Completeness to theta = 62.776°	99.1 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.605 and 0.326
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	5525 / 0 / 409
Goodness-of-fit on F ²	1.033
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0840
R indices (all data)	R1 = 0.0347, wR2 = 0.0846
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	1.071 and -0.888 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 1599o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

RuMeP

Identification code	15162o
Empirical formula	C ₂₆ H ₂₁ N ₂ O ₃ PRu
Formula weight	541.49
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /c
Unit cell dimensions	a = 9.2760(2) Å α = 90° b = 13.8768(4) Å β = 96.873(2)° c = 18.3020(4) Å γ = 90°
Volume	2338.93(10) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.538 Mg/m ³
Absorption coefficient	0.769 mm ⁻¹
F(000)	1096
Crystal colour and habit	Yellow prism
Crystal size	0.470 x 0.355 x 0.258 mm ³
Theta range for data collection	2.936 to 32.466°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 20, -21 ≤ l ≤ 26
Reflections collected	15124
Independent reflections	7664 [R(int) = 0.0212]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.98370
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	7664 / 0 / 299
Goodness-of-fit on F ²	1.079
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0314, wR2 = 0.0700
R indices (all data)	R1 = 0.0398, wR2 = 0.0736
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.441 and -0.621 e.Å ⁻³

Notes on the refinement of 15162o.

All hydrogen atoms were placed in calculated positions and refined by using a riding model.

RuMeIMeP

Identification code	15242o
Empirical formula	C _{26.50} H ₂₄ IN ₂ O _{2.50} PRu
Formula weight	669.42
Temperature	150(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Unit cell dimensions	a = 9.1943(2) Å α = 90° b = 12.4871(2) Å β = 90° c = 21.9140(4) Å γ = 90°
Volume	2515.95(8) Å ³
Z	4
Density (calculated)	1.767 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.943 mm ⁻¹
F(000)	1316
Crystal size	0.49 x 0.27 x 0.23 mm ³
Theta range for data collection	2.402 to 32.488°
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -16 ≤ k ≤ 18, -30 ≤ l ≤ 33
Reflections collected	30966
Independent reflections	8352 [R(int) = 0.0220]
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %
Absorption correction	Analytical
Max. and min. transmission	0.689 and 0.455
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	8352 / 0 / 330
Goodness-of-fit on F ²	1.157
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0257, wR2 = 0.0572
R indices (all data)	R1 = 0.0278, wR2 = 0.0580
Absolute structure parameter	0.426(18)
Extinction coefficient	n/a
Largest diff. peak and hole	0.584 and -0.895 e.Å ⁻³

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Jens Trampert
Staatsangehörigkeit	deutsch

Schulausbildung

08/1997 – 02/1998	Robert-Schumann Realschule, Trier
03/1998 – 03/2006	Allgemeine Hochschulreife, Hindenburg Gymnasium, Trier

Studium

04/2006 – 07/2012	Diplomstudiengang Chemie, Technische Universität Kaiserslautern, Vertiefungsrichtung: Homogene Katalyse, Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. R. Thiel (Anorganische Chemie): „ <i>Funktionalisierung N-heterocyclischer Carbenliganden im Rückgrat</i> “
05/2012 – 05/2016	Promotion, Technische Universität Kaiserslautern, Arbeitsgruppe Prof. Dr. W. R. Thiel (Anorganische Chemie)

Verwendete Programme

Die NMR-Spektren wurden mit MestReNova 6.0.2 © 2009 Mestrelab Research S.L. bearbeitet. Die Kristallstrukturen wurden mit Mercury 3.9 © CCDC 2001-2016 visualisiert. Die ESI-MS-Daten wurden mit mMass 5.5.0 © 2005-2013 Martin Strohmalm ausgewertet und mit Origin Pro 8 SR0 © 1991-2007 OriginLab Corporation abgebildet. Chemische Strukturen und Schemata wurden mit ChemBioDraw Ultra 12.0 © 1986-2009 CarbridgeSoft erstellt. Das Manuskript dieser Arbeit wurde mit Microsoft® Word 2016 MSO 1710 verfasst. Die Literaturdaten wurden mit Citavi 5.7.0.0 © 2001-2016 Swiss Academic Software GmbH verwaltet.

Danksagung

Eine lange und schöne Zeit geht zu Ende und ich möchte die Gelegenheit nutzen, mich bei all denen zu bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Ein besonderer Dank geht dabei an meinen Chef und Mentor, Prof. Dr. W. R. Thiel, der mir dieses interessante und herausfordernde Thema anvertraut hat, der mich manchmal auch wieder zurück auf Kurs gebracht hat, wenn ich mich in den Untiefen der Ligandsynthese zu verrennen drohte. Die Möglichkeit, sämtliche Sachverhalte direkt und offen diskutieren zu können, beflügelte mich oft dazu, alte, ausgetretene Pfade zu verlassen. Auch die Grillabende im Kreise der Arbeitsgruppe in der Hacienda Thiel werden unvergessen bleiben.

Ein besonderer Dank geht an meine Mutter: Du hast es mir ermöglicht, meinem Traum nachzugehen, du hast mich ununterbrochen dabei unterstützt und immer zu mir gehalten. Danke dafür!

Was wäre der Arbeitsalltag im Labor ohne die lieben Kollegen? Ein herzlicher Dank geht an die Mitbewohner des Disco-Labors raus: Den Kerni – du hast mich zum passionierten Passivraucher und etwas besseren Chemiker gemacht. Den manchmal leicht verstrahlten JP Neu, der meine Begeisterung für gut produzierte Serien teilt. Die Frau Chung – unsere Starfotografin und Versorgerin. Den Goldmann – Tan der Saar. Und natürlich an all die anderen Mitglieder des AK Thiels – in der angenehmen Atmosphäre hat eigentlich fast jeder Arbeitstag Spass gemacht – und der anderen Arbeitsgruppen der AC. Bedanken will ich mich natürlich auch bei meinen Forschungspraktikanten, die im Laufe der Zeit an der Umsetzung der Ziele dieser Arbeit tatkräftig mitgearbeitet haben: Mathias Marschall, Marko Leist – der Schreckhafteste meiner Minions, möge die Macht mit dir sein junger Padawan! – Alexandra Girod und Patrick Hütchen, der wie kein Zweiter für die gute Sache Blut gelassen hat.

Ich bedanke mich auch bei Christiane Müller für die Verwirklichung zahlreicher Sonderwünsche bei der NMR-Spektroskopie, Yu Sun für die Vermessung zahlloser Einkristalle und Auswertung der dabei anfallenden Daten und die lockeren Gespräche, Dr. Benjamin Oelkers ebenfalls für die Kristallstrukturen, Tipps und Tricks und der Durchsicht des Manuskripts, Johannes Lang und Annika Steiner aus dem AK Niedner-Schatteburg für die ESI-MS-Spektren, der Analytikabteilung für die CHN-Analysen, und den Drei von der Chemikalienausgabe – es hat immer Spass gemacht, bei euch vorbeizuschauen!