

**Phosphorylfunktionalisierte 1,4-Diaza-1,3-diene als
hemilabile Liganden zur Synthese von
Übergangsmetallkomplexen**

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern

zur Verleihung des akademischen Grades

„Doktor der Naturwissenschaften“

genehmigte Dissertation

D 386

vorgelegt von

Sarah Reeb, M.Sc.

Betreuer: Prof. Dr. W. R. Thiel

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 21. Oktober 2021

**Für Ute und Manfred Reeb,
denen ich alles verdanke**

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von Mai 2018 bis Juli 2021 im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. W. R. Thiel im Fachbereich Chemie (Fachrichtung Anorganische Chemie) der Technischen Universität Kaiserslautern angefertigt.

Promotionskommission

Vorsitzender: Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg

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

2. Berichterstatter: apl.-Prof. Dr. Helmut Sitzmann

Dekanin: Prof. Dr. Elke Riechling

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 21. Oktober 2021

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation mit dem Titel „Phosphorylfunktionalisierte 1,4-Diaza-1,3-diene als hemilabile Liganden zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen“ selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Kooperationsprojekte mit Mitarbeitern anderer Arbeitsgruppen und Institute werden mit den Namen der beteiligten Wissenschaftler*innen als solche genannt. Diese Dissertation wurde keiner anderen Hochschule als der TU Kaiserslautern eingereicht. Teile dieser Dissertation wurden bereits in Fachzeitschriften und auf Tagungen veröffentlicht.

Kaiserslautern,2021

Sarah Reeb, M.Sc

Danksagung

Der Ratschlag, den mir mein Vater zum Thema „Promotion“ gab, lautete: „Der wichtigste Schritt zur erfolgreichen Promotion ist die Wahl des richtigen Doktorvaters“. Nun, wenn ich an die letzten drei Jahre zurückdenke, kann ich ihm nur Recht geben. Die Begeisterung, die Ideen, die Ratschläge und die Korrekturen meines lieben Doktorvaters **Werner Thiel** haben mich in großem Maß unterstützt und mir viel beigebracht. Vielen Dank hierfür! Ich habe in den letzten drei Jahren unglaublich viel gelernt und werde diese Zeit in einer sehr schönen Erinnerung behalten, die ich nicht missen mag.

Danke an **Marc Schnierle** für seine unermüdlichen CV-SEC Messungen, egal, ob die Probe zu guten oder schlechten Ergebnissen führte. Danke außerdem für das Vorbeischicken spannender Metallvorstufen. Zwar habe sie nie erfolgreich zum Komplex umsetzen können, aber ich habe es versucht! Für die Wissenschaft! Ein weiteres riesiges Dankeschön geht an **Mark Ringenberg**, der mich mit seinem unermüdlichen Glauben an meine Chemie nicht nur motiviert, sondern auch aktiv beim Schreiben unserer Veröffentlichung unterstützt und immer schöne Formulierungen und Erklärungen hierfür gefunden hat. Das nächste Dankschön geht an **Patrick Di Martino-Fumo**, der viele quantenmechanische Rechnungen für mich und mit mir angesetzt und ausgewertet hat.

Der nächste Dank geht an **Sabine Becker**, die eine Spezialistin dafür ist, Stolpersteine schnell und effektiv aus dem Weg zu räumen und Licht ins Dunkle zu bringen! Sie hat mir sehr viel über ihre Kunst, die Kristallverfeinerung, erklärt und viel Arbeit in die Lösung einiger Kristallstrukturen dieser Arbeit gesteckt. In diesem Zusammenhang möchte ich auch an **Peter Müller** für seine kristallographische Hilfe danken!

Dem Altmeister **Jens Peter Neu**, vielen Dank. Deine Arbeiten auf diesem Thema haben mich inspiriert, mit viel beigebracht und viele Themen abgerundet. Danke an **Marko Leist** für die detaillierte Korrektur der Arbeit. Meinen Laborkollegen aus dem Labor der Labore: **Christian Malchau, Moritz Knöringer, Nelly Nunheim, Jonas Keck, Florian Nährig, Ilse Barnard** und **Marko Leist**- Danke. Mit euch kann man lachen, scherzen, wissenschaftliche Ideen ausarbeiten und auch einfach verrückt sein! Ihr seid der Grund, weswegen ich die letzten drei Jahre in unvergesslicher und schöner Erinnerung behalten werde.

In diesem Zusammenhang danke ich meinen Forschungspraktikanten und -praktikantinnen **Moritz Knöringer, Rebecca Tessmer und Sarah Klos.**

Danke an **Christiane Müller**, für unzählige NMR Messungen und Sonderwünsche, die sie für mich umgesetzt hast! Mein Dank gilt auch der Analytikabteilung namentlich: **Birgit Dusch, Jana Elmer, Ruth Bergsträßer** für ihre vielen Messungen. Zudem Danke ich den ESI-MS Messmeisterinnen und Meistern aus dem AK Niedner-Schatteburg: **Sophie Tommes und Max Huber.** Danke für viele Stunden eurer Zeit und die spannenden Gespräche!

Nach dem chemischen Teil, danke ich meine Eltern, Ute und Manfred Reeb, für ihre Hilfe auf allen Ebenen um mein Studium und meine Promotion herum. Ohne sie wäre ich nicht da, wo ich jetzt gelandet bin. An dieser Stelle möchte ich auch meinen Großeltern Ilse und Albert Reeb danken.

Zusammenfassung

α -Diimine haben die Fähigkeit starke σ -Donorbindungen aufzubauen und gleichzeitig als π -Akzeptoren zu fungieren. Damit können sie an eine große Anzahl an Übergangsmetallzentren koordinieren. Durch Funktionalisierung mit einer Phosphanoxid oder -sulfidgruppe können flexible hemilabile Liganden synthetisiert werden, die die Kombination harten und weichen Donorfunktionen vereint. Gepaart mit unterschiedlichen Liganden-Rückgraten, haben diese Liganden die strukturelle Eigenschaft, zwei Metalle in unmittelbarer Nähe koordinieren zu können. In dieser Arbeit werden die Bindungseigenschaften dieser Metalle an bekannten, katalytisch aktiven Übergangsmetallzentren analysiert und verglichen. Die Liganden, 1,4-Bis(2-diphenyl-(thio))phosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien (dab-O/S) und [N,N'-1,2-Acenaphthylenediyliden(2-diphenyl(thio-)phosphorylphenylamin (bian-O/S) können in einer zweistufigen Templatsynthese aus den Edukten 2-Aminophenylendiphenylphosphanoxid oder -sulfid in guten Ausbeuten synthetisiert werden. Sie koordinieren an einwertiges Kupfer in einer tetraedrischen Koordinationsumgebung deren stark verdrehte und schaukelnde Verzerrung durch die τ_4 - und $\theta_{x,y,z}$ -Winkelparameter klassifiziert wurde.^{1,2} Mit zweiwertigem Platin gelang die Synthese von monometallischen dab-O- und bian-O-Komplexen und bimetallichen Komplexen mit Zink(II) als zusätzlichen Metall. Durch ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass trotz der höheren Lewisacidität von Zink(II) die Elektronendichte am Platinzentrum erhöht wird. Mit Ruthenium(II) konnten je nach Zugabe eines schwach koordinierenden Anions monometallische Komplexe oder homobimetallische Komplexe synthetisiert werden. Weiterhin konnten Iridium(III), Rhodium(I) und Nickel(II) Komplexe mit den dab-O und bian-O und bian-S Liganden synthetisiert werden. Die Verbindungen wurden neben den gängigen Verfahren auch cyclovoltammetrisch, spektroelektrochemisch und durch DFT-Rechnungen untersucht.

Abstract

α -Diimines have the ability to form strong σ -donor bonds and to simultaneously act as π -acceptors. This allows them to coordinate many transition metal centres. Flexible hemilabile ligands can be synthesized by functionalization with a phosphane oxide or sulfide group. These ligands combine hard and soft donor functions that have been paired with different ligand backbones, giving them the structural property to coordinate two metals in a close proximity. In this work, the binding properties of these metals to known catalytically active transition metal centres are analysed and compared. The two ligands, 1,4-bis(2-diphenyl(thio-)phosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadiene (dab-O/S) and [N,N'-1, 2-acenaphthylenediylidene(2-diphenyl(thio-)phosphorylphenyl)amine (bian-O/S) can be synthesized in good yields in a two-step template synthesis from the reactants 2-aminophenylendiphenylphosphane oxide or sulfide. The four ligands dab-O, dab-S, bian-O and bian-S coordinate monovalent copper in a tetrahedral coordination environment whose highly twisted distortion was classified by the τ_4 - and $\theta_{x,y,z}$ -angle parameters.^{1,2} With divalent platinum, the synthesis of monometallic dab-O and bian-O complexes and bimetallic complexes with zinc(II) as an additional metal was successful. By ¹⁹⁵Pt NMR spectroscopy, it was shown that despite the higher Lewis acidity of zinc(II), the electron density at the platinum centre is increased. Monometallic or homobimetallic complexes could be synthesized with ruthenium(II) depending on the addition of a weakly coordinating anion. Furthermore, iridium(III), rhodium(I) and nickel(II) complexes could be synthesized with dab-O and bian-O and bian-S ligands. The compounds were investigated by cyclovoltammetry, spectroelectrochemistry, and DFT calculations in addition to standard methods.

Inhaltsverzeichnis

Eidesstattliche Erklärung	I
Danksagung	II
Zusammenfassung	IV
Abstract	V
Inhaltsverzeichnis	VI
Abbildungsverzeichnis	X
Abkürzungsverzeichnis	XIX
Bezeichnungsschlüssel	XXI
1. Einleitung und Kenntnisstand	1
1.1 Photosensibilisatoren und „Blue Copper“ Proteine	3
1.2 α -Diimine und ihre Eigenschaften als redoxaktive Liganden	6
1.3 Phosphanoxide, -sulfide und hemilabile Liganden	9
1.4 Kooperative Effekte bei multimetallischen Komplexen	13
1.5 Entstehung des Projektes	15
2. Aufgabenstellung	17
3. Ergebnisse und Diskussion	18
3.1 Synthese (thio-)phosphorylfunktionalisierter Diazadienliganden.....	18
3.2 Synthese weiterer phosphorylfunktionalisierter Diazadiene	26
3.3 Darstellung von Kupferkomplexen mit phosphorylfunktionalisierten α -Diiminliganden	34
3.3.1 Kupfer(I)-Komplexe mit den Liganden 2a-O bis 2b-S	34
3.3.2 Kupfer(II)-Komplexe mit den Liganden 2a-O bis 2b-S	41

3.3.3	Ligandenaustauschreaktionen und Experimente zur Einführung eines zweiten Metallzentrums	46
3.3.4	Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie.....	49
3.3.5	DFT-Rechnungen	54
3.3.6	ESR-Spektroskopie der Komplexe 3a-S und 3b-S	57
3.4	Darstellung von Rutheniumkomplexen mit phosphorylfunktionalisierten α -Diiminliganden	59
3.4.1	Dab-Rutheniumkomplexe	59
3.4.2	Bian-Ruthenium-Komplexe	68
3.4.3	Ligandenaustauschreaktionen mit den Komplexen 5a-O_M und 5b-O	75
3.4.4	DFT Rechnungen zu den Rutheniumverbindungen	80
3.4.5	Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie.....	84
3.5	Darstellung von Platinkomplexen mit phosphorylfunktionalisierten α -Diiminliganden	86
3.5.1	Homo- und heterobimetallische Chloridoplatinverbindungen	86
3.5.2	Synthese methylierter Platinkomplexe.....	99
3.5.3	Experimente zur Darstellung methylierter dab-Platinkomplexe.....	99
3.5.4	Synthese methylierter bian-Platinkomplexe	108
3.5.5	Oxidative Addition von Methylodid an eine Methylplatinverbindung.....	112
3.5.6	DFT Rechnungen zu den Platinverbindungen	114
3.5.7	Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie der Platinkomplexe	116
3.6	Darstellung von Nickelkomplexen mit phosphorylfunktionalisierten α -Diiminliganden	120
3.6.1	Bian-Nickelkomplexe.....	124
3.6.2	Cyclovoltammetriedaten für Nickel und Palladium.....	135
3.6.3	Versuche zur Synthese von Cyclopentadienylkomplexen des Nickels mit den Liganden 2a-O bis 2b-S	137

3.7	Darstellung von Iridiumkomplexen mit phosphorylfunktionalisierten α -Diiminliganden	138
3.7.1	Dab und bian-Iridiumkomplexe mit Pentamethylcyclopentadienylliganden.....	138
3.7.2	DFT-Rechnungen zu den Iridiumkomplexen.....	149
3.7.3	Cyclovoltammetrie der Iridiumkomplexe	151
3.8	Darstellung von Rhodiumkomplexen mit phosphorylfunktionalisierten α -Diiminliganden	154
3.8.1	Der Umsatz von Chloro(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I) Dimer mit 2a-O und 2b-O	154
3.8.2	Der Umsatz von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ mit 1a-O_{oo}	159
3.8.3	DFT-Rechnungen zu Verbindung 11a-O	163
3.8.4	Der Umsatz von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ mit 2b-O	164
3.8.5	Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie der Rhodiumkomplexe 11a-O und 11b-O	169
3.9	Darstellung von Palladiumkomplexen	171
3.9.1	Synthese und Diskussion von Dichloridopalladiumvorstufen mit Ligand 2b-S	171
3.9.2	Synthese und Diskussion der Reaktion von Dichloridopalladiumvorstufen mit Ligand 2a-O und 2b-O	178
4.	Zusammenfassung und Ausblick.....	183
5.	Experimenteller Teil	188
5.1	Allgemein Informationen und Arbeitstechniken	188
5.1.1	Chemikalien.....	188
5.1.2	Chromatographie	188
5.1.3	Kristallisation.....	189
5.2	Analytische Methoden.....	189
5.2.1	Kernresonanzspektroskopie.....	189
5.2.2	Elementaranalysen.....	189

5.2.3	Infrarotspektroskopie	189
5.2.4	Electrospray Ionization Massen Spektrometrie (ESI-MS)	190
5.2.5	Röntgendiffraktometrie	190
5.2.6	Cyclovoltammetrie	191
5.2.7	UV-Vis-NIR-Spektroelektrochemie.....	191
5.2.8	ESR-Spektroelektrochemie	191
5.2.9	DFT-Rechnungen	191
5.3	Verbindungsübersicht.....	193
5.3.1	Liganden und Templatkomplexe.....	193
(1b-O)	198
5.3.2	Metallkomplexe	207
6.	Literatur	243
7.	Anhang.....	252
8.	Curriculum Vitae	260

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1: Beispiel für die Nummerierung der Liganden und die Abkürzungen für die funktionellen Gruppen am Liganden.	XXI
Abb. 2: Oxyase und Carboxylase-Weg von Rubisco. Bei hohem O ₂ -Partialdruck findet der untere Weg statt und Ribulose-1,5-bisphosphat muss wieder zurückgewonnen werden.	2
Abb. 3: Kupfer(II)-Zentrum des Typ 1 blauen Kupferproteins Plastocyanin (<i>Populus nigra</i> , cartoon-Darstellung) mit Vergrößerung des Kupferzentrums und dessen Koordinationsumgebung. ^{12,13}	3
Abb. 4: Kupferkomplexe mit hoher Quantenausbeute. ³¹⁻³³	5
Abb. 5: Ausgewählte redoxaktive Liganden und deren katalytische Möglichkeiten.	6
Abb. 6: Allgemeine Synthesemethoden für dab- und bian-Liganden.	7
Abb. 7: Molekulare Grenzorbitale von 1,4-Diaza-1,3-butadien.	7
Abb. 8: Unterschiedliche Koordinationsmöglichkeiten von dab-Liganden.	8
Abb. 9: Reduktion von 1,4-Diaza-1,3-butadien.	8
Abb. 10: Olefinpolymerisation mit Übergangszustand an Nickel(II) und Palladium(II)komplexen. ⁵³⁻⁵⁵	9
Abb. 11: Schema einer hemilabilen Bindung an einem beliebigen Metall. ⁹	10
Abb. 12: Reaktionsgleichung zur Copolymerization von Ethylen und Methylacrylat mit einem hemilabilen Palladiumkomplex als Katalysator.	12
Abb. 13: Komplex Pd-S , der aktiv in der Suzukikupplung zwischen Arylbromiden und Phenylboronsäuren ist.	12
Abb. 14: Reversible Koordination eines hemilabilen Thioethers bei Wechsel der Kupferoxidationsstufe (Cu ^{I/II}). ^{63,64}	13
Abb. 15: Typen der multimetallischen Aktivierung eines Eduktes E.	14
Abb. 16: Homobimetallischer [Zn-Zn]-komplex als Intermediat bei der asymmetrischen 1,2- und 1,4-Addition.	15
Abb. 17: Synthese phosphanoxidfunktionalisierter dab und bian-Liganden mit Hervorhebung der relativen Polartität nach Pearson. ^{56,57}	16
Abb. 18: NMR-Daten zu den Ligandvorstufen.	19
Abb. 19: NMR-Daten zu den Ligandvorstufen NPO (oben) und NPS (unten).	20

Abb. 20: Fehlgeordnete Festkörperstrukturen von 1b-S . Rechts ist die Hauptkomponente und links die Minderkomponente zu sehen.	22
Abb. 21: Temperaturabhängige ^{31}P -NMR-Spektren des Liganden 2b-S : Links in CDCl_3 im Temperaturbereich von 223-313 K und rechts im Temperaturbereich von 303 – 363 K in Toluol- d_8	24
Abb. 22: Festkörperstruktur von 2b-S	25
Abb. 23: Reaktionsbedingungen und solventsabhängige ^1H -NMR Spektren des Reaktionsproduktes aus NPS und Phenanthrolindion.	27
Abb. 24: Zeitabhängige ^1H -NMR Spektren des Reaktionsproduktes aus NPS und Phenanthrolindion in Nitromethan- d_3	28
Abb. 25: Reaktionsgleichung für eine säurekatalysierte Schiff'sche Basenreaktion aus NPE mit Phenanthrolindion unter den Reaktionsbedingungen A-I (Tabelle 3).	29
Abb. 26: ^1H -NMR-Spektrum der Reaktion G von Phenanthrolindion und NPO	30
Abb. 27: Festkörperstruktur von (14H-Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenoxazin-13-yl)diphenylphosphanoxid.	31
Abb. 28: ^{13}C - (links) und ^{31}P -NMR (rechts) von Reaktion G nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (unten, CDCl_3) und anschließenden Kristallisationsbedingungen (oben, $\text{DMSO}-d_6$).....	32
Abb. 29: Festkörperstruktur von bian-NH	33
Abb. 30: Übersicht der ^{31}P -NMR Resonanzen der vier Liganden 2a-O , 2b-O , 2a-S , 2b-S und deren Kupferkomplexe 3a-O , 3b-O , 3a-S und 3b-S	35
Abb. 31: Temperaturabhängige ^1H -NMR Messung des Komplexes 3a-O in CDCl_3 in 10 K Schritten von 223 K bis 303 K.	36
Abb. 32: Festkörperstruktur (DCM/Diethylether) von 3a-O (oben links), 3a-S (oben rechts) und 3b-S (unten).	37
Abb. 33: Relative Orientierung von zwei Ligandebenen (xz und yz) mit den Referenzwinkeln θ_x , θ_y und θ_z . Der Vektor ξ liegt auf der yz-Ebene und der Vektor η steht senkrecht dazu. ⁸⁸⁻⁹¹	39
Abb. 34: Festkörperstruktur aus DCM/Diethylether von 4a-O . Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. ..	41
Abb. 35: Festkörperstruktur aus DCM/Diethylether von 4b-O	42

Abb. 36: ESI-MS Spektrum von $[\text{Cu}(\mathbf{2a-O})][\text{TfI}]_2$, Überblick im positiven Modus.	44
Abb. 37: Reaktionsverfolgung der Reaktion von $\mathbf{2b-S}$ mit CuCl_2 mit KPF_6 im 0.02 mmol Maßstab im NMR-Rohr.	45
Abb. 38: Festkörperstruktur von $\mathbf{3b-O}_{\text{Py}}$	46
Abb. 39: Einheitszelle der Festkörperstruktur von $\mathbf{3b-O}_{\text{Py}}$. Die Schichten aus kationischen Komplex $\mathbf{3b-O}_{\text{Py}}$ und Anion CuCl_2^- werden in rot und blau dargestellt. In der Farbe rosa wird der π -stacking-Kontakt zwischen den Schichten hervorgehoben.	47
Abb. 40: ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus dem Umsatz von Bis[(2-diphenylphosphino)-phenyl]ether)beacetonitrilkupfer(I) hexafluorophosphan mit Ligand $\mathbf{2a-O}$ in CDCl_3 bei Raumtemperatur	49
Abb. 41: Cyclovoltammogramme von $\mathbf{2a-S}$ (oben, links) $\mathbf{2b-S}$ (oben, rechts), $\mathbf{3a-S}$ (unten, links), $\mathbf{3b-S}$ (unten, rechts), gemessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s in 0.1 M M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei 298 K, Glassy Carbon-Arbeitselektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode.	50
Abb. 42: Cyclovoltammogramme von $\mathbf{3a-O}$ (oben) $\mathbf{3b-O}_{\text{red}}$ (unten, links), $\mathbf{3b-O}_{\text{ox}}$ (unten, rechts), gemessen unter den gleichen Bedingungen wie die S-Verbindungen.	51
Abb. 43: UV-vis-NIR SEC von $[\mathbf{3a-S}]^{+/2+}$ (oben), $[\mathbf{3a-S}]^{+/0}$ (unten links), $[\mathbf{3a-S}]^{0/-}$ (unten rechts) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$. Die Spektren starten in Grün und enden in Rot.	53
Abb. 44: UV-vis-NIR SEC von $[\mathbf{3b-S}]^{+/2+}$ (oben), $[\mathbf{3b-S}]^{+/0}$ (unten links), $[\mathbf{3b-S}]^{0/+}$ (unten rechts) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 / 0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$. Die Spektren starten in Grün und enden in Rot.	54
Abb. 45: Statisches UV-vis-Absorptionsspektrum von $[\mathbf{3a-S}]^+$ (oben) und $[\mathbf{3b-S}]^+$ (unten) als Vergleich der berechneten (blau) mit den experimentellen (schwarz) Spektren. Berechnungsmethode: TDDFT/B3LYP-D3/def2-TZVP, Gaussfaltung 1500 cm^{-1} FWHM, COSMO).	55
Abb. 46: Beteiligte HOMO (links) und LUMO (rechts)-Orbitale der niedrigsten MLCT-Übergänge von $\mathbf{3a-S}^+$ bei 638 nm.	56
Abb. 47: Beteiligte HOMO (links) und LUMO (rechts)-Orbitale der niedrigsten MLCT-Übergänge von $\mathbf{3b-S}^+$ bei 740 nm.	56
Abb. 48: Vergleich der statischen UV-vis-Absorptionsspektren von $\mathbf{3a-S}^0$ (oben), $\mathbf{3a-S}^+$ (mitte) und $\mathbf{3b-S}^{2+}$ (unten), berechnete Spektren (Blau, TDDFT/B3LYP-D3/def2-TZVP, Gaussfaltung 1500 cm^{-1} FWHM, COSMO) und experimentelle Spektren (Schwarz). . .	57

Abb. 49: EPR Spektrum von [3a-S]⁰ (links) und [3b-S]⁰ (rechts) in CH ₂ Cl ₂ bei Raumtemperatur (orange) mit simulierten Spektren (blau).	58
Abb. 50: Festkörperstruktur von 5a-O_M	60
Abb. 51: Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des HH-COSY-NMR-Spektrums von Verbindung 5a-O_M	61
Abb. 52: Festkörperstruktur von 5a-O_D aus DCM/Et ₂ O.	63
Abb. 53: HH-COSY-NMR-Spektrum von Verbindung der Dimerverbindung 5a-O_D	64
Abb. 54: Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren von 5a-O_D in den Lösungsmitteln CD ₂ Cl ₂ und CDCl ₃ gemessen.	65
Abb. 55: ESI-Massenfragment von 5a-O_D (C ₈₀ H ₆₆ N ₄ O ₄ P ₄ Cl ₂ Ru ₂) ⁺ m/z = 773.5875.	66
Abb. 56: HH-COSY-NMR-Spektrum der unbekanntes Rutheniumverbindung aus 2a-O und Ru(cp)(TPP) ₂ Cl.	67
Abb. 57: Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren von 5a-O_M (oben) und dem Produkt der Reaktion aus 2a-O und Ru(C ₅ H ₅)(TPP) ₂ Cl (unten).	68
Abb. 58: Festkörperstruktur von 5b-O_{Cl}	70
Abb. 59: Molekülstruktur von 5b-O_{cis} im Festkörper.	71
Abb. 60: Anordnung von 5b-O_{cis} in der Elementarzelle mit Hervorhebung der π-stacking-Einheit.	72
Abb. 61: Vergleich der Isomere von 5b-O im ¹ H-NMR-Spektrum.	73
Abb. 62: Temperaturabhängige ³¹ P-NMR Messung von Isomer 5b-O_{Cl} in CD ₂ Cl ₂	74
Abb. 63: HH-COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 5b-O_{Cl}	75
Abb. 64: ³¹ P-NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung nach 24 und 48 h der Reaktion von 5b-O_{Cl} mit DMSO in CD ₂ Cl ₂ mit der erwarteten Reaktionsgleichung.	77
Abb. 65: ¹ H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung der Reaktion von 5b-O_{Cl} mit DMSO in CD ₂ Cl ₂ nach 48 h (oben) und Vergleichsspektrum des Eduktes (unten).	78
Abb. 66: HH-COSY-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung der Reaktion von 5b-O_{Cl} mit DMSO in CD ₂ Cl ₂ nach 48 h.	79
Abb. 67: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die Geometrie 5b-O_o	80
Abb. 68: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die Geometrie 5b-O_{cis} . Für eine bessere Übersichtlichkeit der Orbitale wurden hier unterschiedliche Perspektiven gewählt.	81

Abb. 69: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die Geometrie 5b-O_{Cl}	81
Abb. 70: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale Isovalue von 0.03 für die Geometrie 5a-O_{cis}	83
Abb. 71: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die Geometrie 5a-O_o	83
Abb. 72: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale, Isovalue 0.03, für die Geometrie 5a-O_{Cl}	84
Abb. 73: Cyclovoltammogram von 5a-O (links) und 5b-O (rechts) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s in 0.1 M M n Bu ₄ NPF ₆ / CH ₂ Cl ₂ bei 298 K, Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode.	84
Abb. 74: UV-vis-NIR SEC von [5b-O] ^{2+/3+} in CH ₂ Cl ₂ / 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ . Das Spektrum startet in Grün und endet in Rot.	85
Abb. 75: Festkörperstruktur von 6a-O	88
Abb. 76: HH-COSY-NMR-Spektrum von 6a-O in CDCl ₃	89
Abb. 77: HH-COSY NMR-Spektrum von 7a-O in CDCl ₃	90
Abb. 78: Vergleich 7a-O in Chloroform-d (oben) und Nitromethan-d ₃ (unten) im Vergleich. 91	
Abb. 79: Festkörperstruktur von 7a-O	92
Abb. 80: Festkörperstruktur von 6b-O	93
Abb. 81: Lösungsmittelleffekt von 6b-O in CDCl ₃ und CD ₂ Cl ₂ im Vergleich.....	94
Abb. 82: HH COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 6b-O in CDCl ₃	95
Abb. 83: HH COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 7b-O	96
Abb. 84: Festkörperstruktur von 7b-O	97
Abb. 85: ¹⁹⁵ Pt-NMR Signale der vier Komplexe 6a-O , 6b-O , 7a-O , 7b-O	98
Abb. 86: Festkörperstruktur von Pt-Me-dab	100
Abb. 87: ¹ H- NMR-Spektren von Verbindung Pt-Me-bian (unten) im Vergleich zu 6b-O (mitte, unten). Es ist eine zeitabhängige Zersetzung zu 6b-O während der Reaktion in DCM zu sehen.	101
Abb. 88: Vergleich der NMR-Lösungsmittel (C ₆ D ₆ , CD ₂ Cl ₂ , DMSO-d ₆) beim isolierten Produkt der Reaktion F (in Toluol).....	105
Abb. 89: Vergleich der ¹ H-NMR-Spektren in CDCl ₃ der Reaktionen D , E und G	106

Abb. 90: ^1H und ^{31}P NMR Resonanzen der Kristalle aus der Reaktion in Dioxan E zur Synthese von Pt/Zn-Me-dab in Chloroform-d gemessen.....	108
Abb. 91: Festkörperstruktur von 8b-O	109
Abb. 92: HH-COSY-NMR-Spektrum von Verbindung 8b-O	110
Abb. 93: ^{195}Pt -NMR-Spektren der beiden methylierten Verbindungen 8a-O (oben) und 8b-O (unten) in CDCl_3	111
Abb. 94: ^{195}Pt -NMR der Reaktion aus 8b-O mit dem Oxidationsmittel Methyljodid.	113
Abb. 95: ^{31}P -NMR der Reaktionsmischung aus dem Umsatz von 8b-O mit Methyljodid.....	113
Abb. 96: ^1H -NMR der Reaktionsmischung aus dem Umsatz von 8b-O mit Methyljodid.....	114
Abb. 97: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die Geometrie 6a-O	115
Abb. 98: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die Geometrie 6b-O	115
Abb. 99: CV-Diagramme von 6a-O (links oben) 6b-O (rechts oben) und 7b-O (unten), gemessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s in 0.1 M M n-Bu ₄ NPF ₆ / CH_2Cl_2 bei 298 K, Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode.....	117
Abb. 100: UV-vis-NIR SEC von [6a-O] ^{2+/+} (links) und [6b-O] ^{2+/+} (rechts) in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ . Die Spektren starten in Grün und enden in Rot.....	119
Abb. 101: UV-vis-NIR SEC von [7b-O] ^{0/+} (links) und [7b-O] ^{0/-} (rechts) in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu ₄ NPF ₆ . Die Spektren starten in Grün und enden in Rot.	120
Abb. 102: Festkörperstruktur von 9a-O .).....	123
Abb. 103: Festkörperstruktur von 9b-O	125
Abb. 104: ESI-Massenfragment von 9b-O [(2b-O)NiCl ⁺] m/z = 825.1137 mit passender Simulation der einfach positiven Spezies nach Cl ⁻ Abspaltung.....	127
Abb. 105: Vergleich der gemessenen (KBr, schwarz) und der berechneten (Gasphase, rot). IR-Frequenzen für die Verbindung 9b-O . Die Werte wurden mit dem Faktor 1.0044 skaliert. ¹⁴¹	128
Abb. 106: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die Geometrie 9b-O	130
Abb. 107: Festkörperstruktur von 9b-S	131
Abb. 108: ^1H -NMR (600 MHz) Daten CD_2Cl_2 von Verbindung 9b-S bei T= 195 – 295 K.....	132

- Abb. 109:** ESI-Massenfragment von **9b-S** ($[(2b-S)NiCl^+]$) $m/z = 857.1189$ mit passender Simulation der einfach positiven Spezies nach Cl^- -Abspaltung. 133
- Abb. 110:** Vergleich der gemessenen (KBr, schwarz) und der berechneten (DFT, Gasphase, rot) IR-Frequenzen von Komplex **9b-S**. Die Werte wurden mit dem Faktor 1.0044 skaliert.¹⁴¹ 134
- Abb. 111:** Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die Geometrie **9b-S**. 135
- Abb. 112:** CV von **9b-O** (links) und **9b-S** (rechts) gemessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s in 0.1 M M n-Bu₄NPF₆ / CH₂Cl₂ bei 298 K, Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode. 136
- Abb. 113:** ESI-MS-Übersichtsspektrum von $m/z = 435 - 1175$ der Reaktion mit **2a-O** mit [CpNi(COD)]BF₄, und die Vergrößerung im relevanten Bereich. 137
- Abb. 114:** Festkörperstruktur von **10a-O**. 140
- Abb. 115:** HH-COSY-NMR-Spektrum von Verbindung **10a-O**. 141
- Abb. 116:** Festkörperstruktur von **10b-O**. 142
- Abb. 117:** HH-COSY-NMR-Spektrum von Verbindung **10b-O**. 143
- Abb. 118:** Lösungsmittelleffekt der Verbindung **10b-O** in deuterierten Chloroform und Dichlormethan im Vergleich. 144
- Abb. 119:** HH-COSY-NMR-Spektrum von Verbindung **10b-S** mit Strukturvorschlag. 145
- Abb. 120:** Festkörperstruktur vom Zersetzungsprodukt von **10b-S**. 147
- Abb. 121:** Vergleich der NMR-Spektren der Synthese E von **10b-S** (unten) und der erhaltenen Kristallstruktur (oben). 148
- Abb. 122:** ESI-Massenfragment von **10b-S** mit Simulation unter Abspaltung von H⁺ und Cl⁻ ($C_{58}H_{48}IrN_2P_2S_2$)²⁺ $m/z = 546.1214$ 149
- Abb. 123:** Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale von **10a-O** (oben) und **10b-O** (unten) dargestellt mit einem Isovalue von 0.03. 150
- Abb. 124:** Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale für die Geometrien von **10b-S** mit einem Isovalue 0.03. Als Startposition für die Optimierung wurde die Geometrie von **10b-O** genutzt. 150
- Abb. 125:** CV von **10a-O** (links) und **10b-O** (rechts), gemessen mit den Potentialen -1.1 - +0.5 V für **10a-O** und -1.3 bis +0.5 V für **10b-O** mit einer Vorschubgeschwindigkeit

- von 100 mV/s in 0.1 M n-Bu₄NPF₆ / CH₂Cl₂ bei 298 K, Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode... 151
- Abb. 126:** CV von **10b-S**, gemessen mit den Potentialen -0.8 - +0.5 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s in 0.1 M M n-Bu₄NPF₆ / CH₂Cl₂ bei 298 K, Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode..... 152
- Abb. 127:** UV-vis-NIR SEC von [**10b-S**]⁺⁰ (links) und [**10b-S**]^{0/-} (rechts) in CH₂Cl₂ / 0.1 M Bu₄NPF₆. Die Spektren starten in Grün und enden in Rot. 153
- Abb. 128:** Aromatischer Abschnitt des HH-COSY-NMR-Spektrums von Verbindung **11b-O**. 155
- Abb. 129:** Aliphatischer Abschnitt des aufgenommenen HH-COSY NMR-Spektrums der Verbindung **11b-O**. 156
- Abb. 130:** ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktion von **2a-O** mit Rh(I)Cl(COD)-Dimer..... 157
- Abb. 131:** ¹H-NMR der Reaktion von **2a-O** mit RhCl₃xH₂O in Tetrahydrofuran..... 159
- Abb. 132:** HH-COSY-NMR der Reaktion von **2a-O** mit [Rh(CO)₂Cl]₂ in CDCl₃. 161
- Abb. 133:** IR-Spektrum der Verbindung **11a-O**. Die Werte wurden mit dem Faktor 1.0044 skaliert.¹⁴¹ 162
- Abb. 134:** Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die Geometrie von **11a-O**. Für eine bessere Übersichtlichkeit der Orbitale wurden hier unterschiedliche Perspektiven gewählt..... 163
- Abb. 135:** Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale Isovalue von 0.03 für die Geometrie CO-Cl..... 163
- Abb. 136:** ESI-MS-Peak und Simulation bei m/z = 905.0500. 165
- Abb. 137:** ¹H-NMR-Spektrum von Ansatz **A**, Tabelle 22, rote Kristalle..... 165
- Abb. 138:** IR-Spektrum von Reaktion **A**. Es ist eine CO-Bande zu erkennen, weswegen von einem Rh(CO)-Komplex ausgegangen wird..... 166
- Abb. 139:** ³¹P-NMR-Spektrum der Wiederholung von Versuch **A**, Tabelle 22..... 167
- Abb. 140:** ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum von Ansatz C nach Ausfällen eines grünen Feststoffes aus DCM/Et₂O. 168
- Abb. 141:** Cyclovoltammogramme von **11a-O** (links) und **11b-O** (rechts) gemessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s in 0.1 M M n-Bu₄NPF₆ / CH₂Cl₂ bei 298 K, Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode..... 169

- Abb. 142:** UV-vis-NIR SEC von $[\mathbf{11b-O}]^{+/2+}$, $[\mathbf{11b-O}]^{+/0}$, $[\mathbf{11b-O}]^{0/-}$ in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 .
Das Spektrum startet jeweils in Grün und endet in Rot. 170
- Abb. 143:** ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung **12b-S** (links) mit den Vergleichsresonanzen
von Ligand **2b-S** (rechts). 171
- Abb. 144:** HH COSY-NMR-Spektrum von Verbindung **12b-S** mit einem Strukturvorschlag. 172
- Abb. 145:** Übersichtsmassenspektrum (ESI) von Verbindung **12b-S** im positiven Modus. .. 173
- Abb. 146:** Isolierte und simulierte Fragmente von Verbindung **12b-S** in Acetonitril. In Schwarz
sind die gemessenen Daten und in Rot die simulierten Isotopenmuster. 174
- Abb. 147:** CV-Diagramm von **12b-S** gemessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von
100 mV/s in 0.1 M $\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6$ / CH_2Cl_2 bei 298 K, Glassy Carbon-
Arbeitselektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode... 175
- Abb. 148:** Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von
0.03 für die optimierte Geometrie **12b-S**. 176
- Abb. 149:** Vergleich der gemessenen (KBr, schwarz) und der berechneten (Gasphase, rot).
IR-Frequenzen von **12b-S**. 177
- Abb. 150:** Festkörperstruktur von **12a-O**. 179
- Abb. 151:** ^{31}P -NMR-Spektrum der erhaltenen Kristalle von **12a-O** bei den Temperaturen 238 K
und 295 K in $\text{CD}_3\text{-CN}$ 180
- Abb. 152:** ESI-Massenfragment von **12a-O** mit Simulation $[\text{C}_{80}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4\text{Pd}_2]^2$ bei
 $m/z = 741.1348$ 181
- Abb. 153:** Festkörperstruktur von **12b-O**. 181
- Abb. 154:** Isolierte und simulierte Fragmente von Verbindung **12b-O** in Acetonitril. In
Schwarz sind die gemessenen Daten und in Rot die simulierten Isotopenmuster. .
..... 181

Abkürzungsverzeichnis

3MET SFB/TRR 8	Sonderforschungsbereich 3MET: „Cooperative effects in homo-heterobimetallic complexes
Äq.	Äquivalente
bian	Bis(imino)acenaphthylfragment
CASSCF	Complete Active Space Self Consistent Field
CHN, EA	Elementaranalyse
COD	Cyclooctadien
COSMO	conductor-like screening model
Cp*	1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadienid
Dab	1,4-Diazabuta-1,3-dien-Fragment
dab-O	1,4-Bis(2-diphenyl-phosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien
dab-S	1,4-Bis(2-diphenyl-thiophosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien
DABCO	1,4-Diazabicyclo[2.2.2] octan
DFT	Dichtefunktional Theorie
dppe	Bis(diphenylphosphino)ethan
dppf	Bis(diphenylphosphino)ferrocen
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	lat. et alii - bedeutet „und andere“
exp.	experimentell bestimmt
HOMO	highest occupied molecular orbital
ILCT	Inter ligand charge transfer
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
M	Metall
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
MLCT	metal to ligand charge transfer
MPLC	medium pressure liquid chromatography
OTf	Triflat-Ion
Phen	Phenanthrolindion-Fragment
RT	Raumtemperatur
RT	Raumtemperatur
RuBisCo	Ribulose-1,5-bisphosphat-Carboxylase
T	Temperatur
theor.	theoretisch
TPP	Triphenylphosphan

TPPO	Triphenylphosphanoxid
TPPS	Triphenylphosphansulfid
<i>p</i> -TS	<i>para</i> -Toluolsulfonsäure
UV	Ultraviolett
vis	sichtbarer Bereich
η	Haptizität
κ	koordinierendes Donotatom an

Lösungsmittel

DCM	Dichlormethan
Dioxan	1,4-Dioxan
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et ₂ O	Diethylether
EtOH	Ethanol
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
THF	Tetrahydrofuran

NMR-Spektroskopie

NMR	nuclear magnetic resonance
br	verbreitertes Signal
d	Duplett
dd	Duplett vom Duplett (Doppelduplett)
dt	Duplett von Triplet
H,H-COSY	hydrogen to hydrogen correlated spectroscopy
HMBC	hetero nuclear quantum single coherence
HMQC	heteronuclear multiple bond correlation
HN	Proton in <i>ortho</i> -Position zur Imingruppe
HP	Proton in <i>ortho</i> -Position zur Phosphorylgruppe
q	Quartett
t	Triplet
δ	chem. Verschiebung
J	Kopplungskonstante
Hz	Hertz

IR-Spektroskopie

IR	Infrarot-Spektroskopie
	Wellenzahl
m	mittlere Intensität
s	starke Intensität
w	schwache Intensität

Bezeichnungsschlüssel

Zur Verständlichkeit des Aufbaus der Liganden und Komplexe sind Abkürzungen sehr nützlich. Die Ligandvorstufen erhalten alle ein Buchstabenkürzel, welches jeweils bei erster Vorstellung der Verbindung zusammen mit der Lewisformel gezeigt wird. Die Bezeichnungen „dab“ und „bian“ sind Abkürzungen für „1,4-Diazabuta-1,3-dien“ und „Bis(imino)acenaphthaquinon“. Sie beziehen sich auf das eingesetzte Ligandenrückgrat. In der numerischen Bezeichnung werden dab-Komplexe mit einem „a“ und bian-Komplexe mit einem „b“ abgekürzt. Die Funktionalisierung der Phosphaneinheit wird entweder mit einem -O für „-oxid“ oder einem -S für „-sulfid“ am Ende der Bezeichnung angezeigt. Die Nummer am Anfang codiert das Metall oder bei Verwendung von mehreren Nummern pro Metall die Metallkombination (siehe Platin) oder Oxidationsstufe (siehe Kupfer). Synthesen, bei denen kein Reinstoff isoliert werden konnte, sind nicht im Nummerierungssystem eingebettet und werden im Text mit einer Abkürzung versehen.

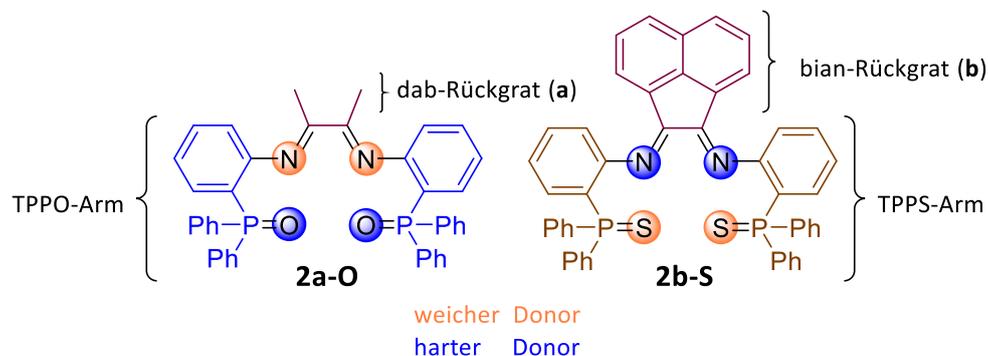


Abb. 1: Beispiel für die Nummerierung der Liganden und die Abkürzungen für die funktionellen Gruppen am Liganden.

1. Einleitung und Kenntnisstand

Ein Blick in die Natur ist die stärkste Inspiration und Motivation für synthetische Chemiker, da diese eine universelle Vorbildfunktion übernimmt. Enzyme wie die Ribulose-1,5-bisphosphat-Carboxylase („RuBisCo“), bei der ein Mg^{2+} -Metallkern das chemisch inerte Kohlenstoffdioxidmolekül für die Photosynthese fixiert, zeigen, dass Lösungen für alle chemischen Probleme möglich sind. Mehr noch, das Beispiel „RuBisCo“ zeigt, dass selbst eine der schwierigsten chemischen Fragestellungen auch mit einem häufig vorkommenden Metall als Katalysator, Magnesium möglich ist.³ Allerdings zeigt es auch, dass die gefundenen Lösungen aufwendig sind oder sein können und dass sie Arbeit, Korrekturen und Fehlschläge erfordern. Rubisco zum Beispiel ist ein sehr träges und fehleranfälliges Enzym, das nur rund drei Moleküle CO_2 pro Sekunde fixiert. Grund hierfür ist die hohe Affinität zu molekularem Sauerstoff, der mit dem Kohlenstoffdioxid in Konkurrenz steht und welche für die ca. 50% Aktivitätsverlust verantwortlich ist.^{3,4} Eine nüchterne Betrachtung der Partialdrücke (O_2 (212.25 mbar)/ CO_2 (0.39 mbar),⁵ bei Annahme eines Gesamtluftdrucks von 1013.25 mbar zeigt wie erstaunlich es ist, dass dem Enzym trotz der O_2 -Affinität die Bindung von Kohlenstoffdioxid bei atmosphärischen CO_2 -Patialdruck gelingt. Diese Schizophrenie des Enzyms zwischen Carboxygenase und Oxygenase, kann einerseits als Kompromiss zwischen dem Ziel der möglichst effektiven CO_2 -Fixierung und dem Schutz vor Photooxidation gedeutet werden. Es kann aber auch sein, dass auch die Selektion diese schwierige Aufgabe der Aktivierung des kleinen kinetisch stabilen Moleküls nicht besser gelöst hat. Der Preis, den sie für die Produktion von Glukose zahlt, ist die sogenannte Photorespiration (unterer Pfad, Abb. 2) und die energetischen Kosten der Produktion enorm großer Mengen an diesem ineffektiven Enzym als Ausgleich. Die Gesamtmenge an diesem Enzym in reiner Form wird weltweit auf vier Millionen Tonnen geschätzt.^{3,6,7}

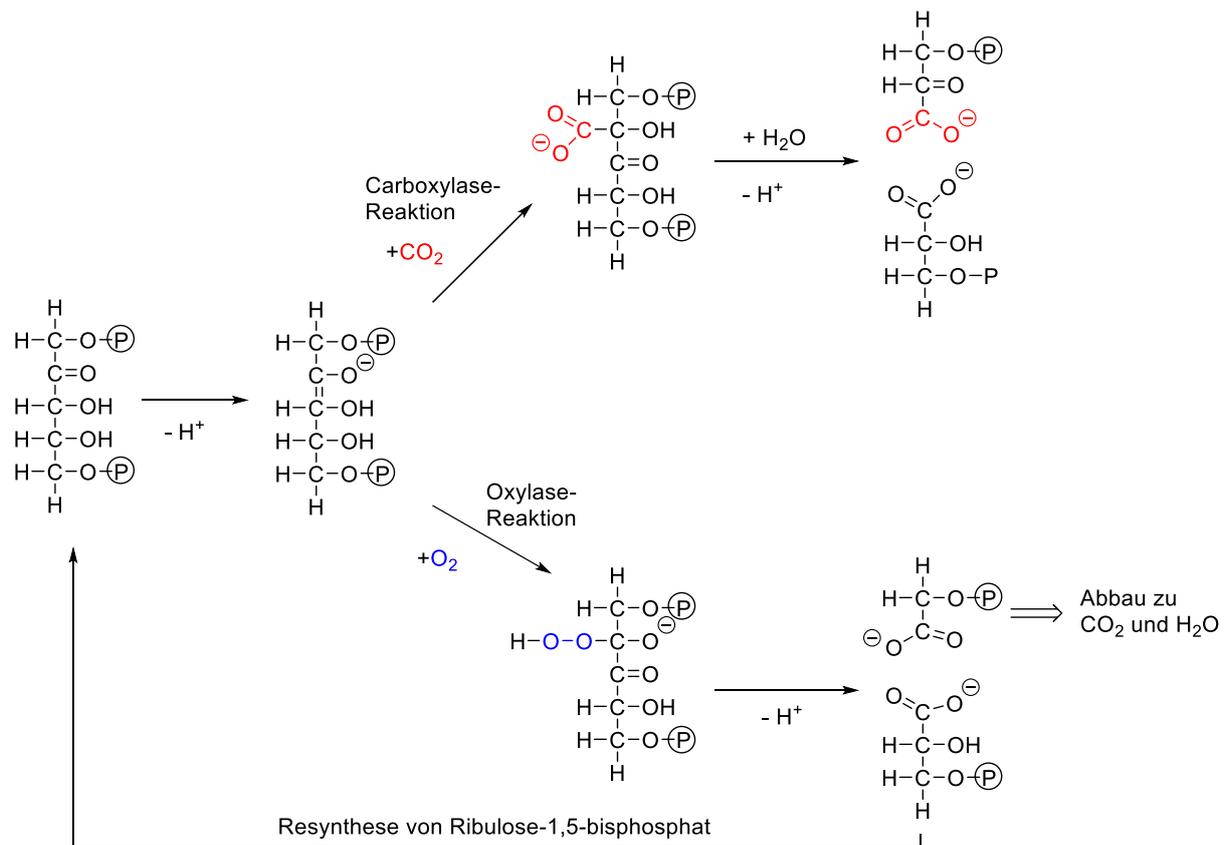


Abb. 2: Oxylase und Carboxylase-Weg von Rubisco. Bei hohem O₂-Partialdruck findet der untere Weg statt und Ribulose-1,5-bisphosphat muss wieder zurückgewonnen werden.^[3]

Das Beispiel zeigt sehr deutlich, dass selbst die Mammutaufgabe der CO₂-Fixierung bei atmosphärischen Partialdruck, die aktuell eines der größten Forschungsgebiete in der chemischen Katalyse darstellt, gelöst werden kann. Vielleicht kann sie mit den Mitteln der homogenen Katalyse und der Photochemie auch besser gelöst werden, da diese ein deutlich anderes Spektrum an Möglichkeiten zum Beispiel im Bereich der genutzten Metalle und der Ligandenvielfalt zur Verfügung haben. Eine Idee hierbei liegt darin, von der Natur zu lernen und das Gelernte neu anzuwenden. Hierfür gibt es verschiedene Ansätze. Einer von ihnen, die Biomimetik (vom altgriechischen „mímēsis“ = Nachahmung), versucht die Natur und ihre Methoden zu imitieren.⁸ Es geht dabei um die Kopplung von Systemen und den modularen Aufbau der Katalysatoren. Dieser Zweig wird zur Vollständigkeit erwähnt, aber nicht weiter vertieft, da er nicht Teil dieser Promotionsarbeit ist. Ein anderer Ansatz besteht darin, sich die katalytischen Zentren genau zu betrachten und die spektroskopischen Daten der potenziell interessanten Enzyme zu analysieren. Hieraus lassen sich Rückschlüsse ziehen, welche Eigenschaften Komplexe erfüllen müssen, um ähnliche Eigenschaften aufweisen zu können. Anhand dieser Daten können die Liganden angepasst und verändert und der Katalysator

optimiert werden. Außerdem hilft das Wissen um die Katalysezyklen an bestimmten Metallzentren des Enzyms dabei zu entscheiden, von wo Substrate angreifen und welche Liganden hemilabil sein sollten. Hemilabilität bedeutet, dass Liganden oder Ligandbestandteile Koordinationsstellen am Metall nur temporär besetzen und sie für andere Liganden, zum Beispiel die Substrate einer Katalyse, reversibel freigeben.^{9,10}

1.1 Photosensibilisatoren und „Blue Copper“ Proteine

Genau dieses Betrachten des aktiven Zentrums wird nun am Beispiel des 3d-Metalls Kupfer erläutert. Das dritthäufigste biologisch aktive Übergangsmetall Kupfer findet sich aufgrund seiner Redoxaktivität oft an Positionen, an denen ein Ein-Elektronen-Übertrag notwendig ist und kann in direkter Beteiligung des katalytischen Zyklus kleine Moleküle wie O_2 oder NO_x aktivieren. Zusätzlich können am Kupferzentrum reaktive Sauerstoffspezies produziert und abgefangen werden, weswegen es häufig eine Rolle als Oxidationskatalysator bei der Herstellung von Pigmenten, Neurotransmittern und Hormonen bekommt.¹¹ Das Enzym Plastocyanin ist für einen reversiblen Elektronentransfer während der pflanzlichen Photosynthese verantwortlich und Vertreter der sogenannten Typ-1 Kupferzentren, deren besonderes Charakteristikum ihre blaue Farbe ist. Grund hierfür sind langwellige Ligand-zu-Metall-Übergänge im Bereich um 600 nm (Abb. 3)

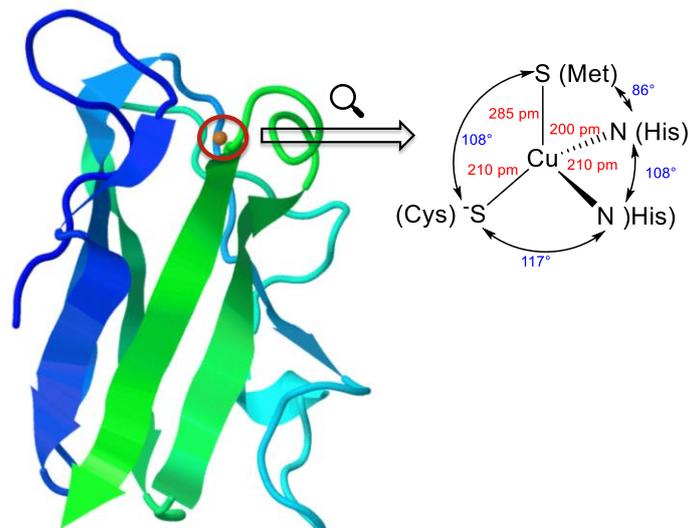
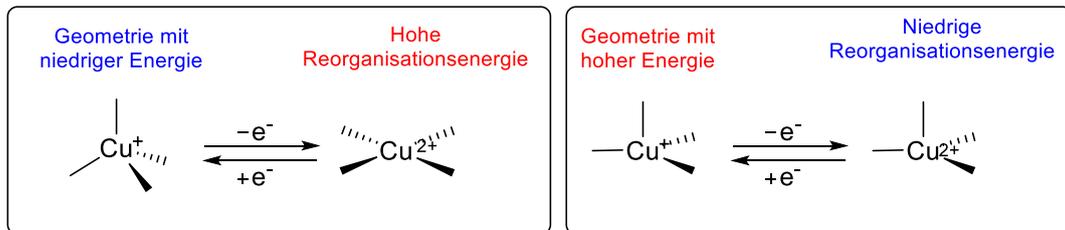


Abb. 3: Kupfer(II)-Zentrum des Typ 1 blauen Kupferproteins Plastocyanin (*Populus nigra*, cartoon-Darstellung) mit Vergrößerung des Kupferzentrums und dessen Koordinationsumgebung.^{12,13}

Sterisch ungehinderte Kupfer(I)-Zentren (d^{10}) bevorzugen durch ihren geringen Ionenradius und der daraus resultierenden Ligand-Ligand-Abstoßung in der Regel eine tetraedrische Koordinationsumgebung, während Kupfer(II)-Zentren mit ihrer d^9 -Konfiguration entweder Jahn-Teller-verzerrte oktaedrische oder quadratisch-planare Koordinationsumgebungen anstreben.¹⁴⁻¹⁸ Bei Betrachten des Reaktionszentrums von Plastocyanin (Abb. 3) zeigt sich eine Koordinationsumgebung, die zwischen einer tetraedrischen und einer quadratisch planaren liegt. Diese ist durch das Ligandengerüst fixiert und erleichtert den Elektronentransfer, da keine Energie zum „Reorganisieren“ der Liganden benötigt wird. Für diesen gespannten Zustand, der die Aktivierungsenergie herabgesetzt, hat sich der Begriff „entatisch“, das vom altgriechischen Entasis „έντασις“= „Anspannung“ kommt, durchgesetzt.¹⁸⁻²⁰ Dabei ist der Begriff, der von Vallee und Williams 1968 geprägt wurde, nicht unumstritten.²¹ Streitpunkte sind vor allem die geometrischen Restriktionen, die durch das Ligandenumfeld vorgegeben sind. Malmström's „rack-induces“-Theorie postulierte eine gewisse Ligandenflexibilität mit der die endgültige Komplexgeometrie beeinflusst werden kann. Sie schafft also einen Kompromiss zwischen der Ligandenanordnung und der niedrigsten Energiekonfiguration des Metalls. Dies passt zur Definition von Rorabacher *et al.*, die den Begriff „elektronischer entatischer Zustand“ prägten und sich nicht ausschließlich auf die Komplexgeometrie konzentrierten.¹⁹ Zudem zeigten Hodgson *et al.* mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS), dass das Ligandengerüst des Proteins keine geometrische Restriktionen auf die Kupferkoordinations ausübt.^{22,23} Theoretische Studien durchgeführt von Frank *et al.* zeigen, dass die kovalente Natur der Schwefel-Kupferbindung ebenfalls einen bedeutenden Einfluss auf die spektroskopischen Eigenschaften und die Fähigkeit des Komplexes als Elektronentransferkatalysator haben.^{15,24-27}

Die Ausweitung dieser Prinzipien auf eine halbstarre Ligandenumgebung erlaubt es, das Metall in einen entatischen Zustand zwingen und so die bevorzugte niedrigere Energiekonfiguration der jeweiligen Cu(I)- oder Cu(II)-Redoxzustände zu erreichen (Schema 1)



Schema 1: Darstellung der Reorganisationsenergie in Abhängigkeit zu den unterschiedlichen Startgeometrien. Die linke Verzerrung ist als Torsions- und die rechte als Pendelverzerrung bekannt.^{2,28,29}

Die richtige Feinsteuerung der Liganden kann der Schlüssel zum Einstellen eines für den Elektronentransfer passenden $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Redoxpotentials sein. Passt dieses, können die entsprechenden Komplexe als Katalysatoren oder je nach Potential und Stabilität als Photosensibilisatoren getestet und angewendet werden. Als letztere zeigen $\text{Ru}(\text{II})$ -Polypyridine und cyclometalierte $\text{Ir}(\text{III})$ Komplexe sehr gute Daten bezüglich der Quantenausbeute. Aufgrund des hohen Preises dieser Metalle ist ein Vergleich zu Daten mit einem günstigeren Kupferanalogon von Interesse.³⁰ Von diesen gibt es bereits eine Reihe potentieller Komplexe, die jedoch noch relativ fehleranfällig in Bezug auf Ligandendissoziation und sogenanntem ligand scrambling (=vermischen) sind. Beides führt zu einer schlechteren photophysikalischen Performance oder zur Deaktivierung des Komplexes. Eine Erklärung für dieses Phänomen liegt darin, dass die beschriebene Fähigkeit der Stabilisierung beider Oxidationsstufen des Kupfers nicht ausreichend gegeben ist. Dies zeigt sich an den Komplexen in Abb. 4 die trotz guter Quantenausbeute keine reversiblen $\text{Cu}^{\text{I/II}}$ -Übergänge bei Anwenden eines zyklischen Potentials besitzen.³⁰⁻³²

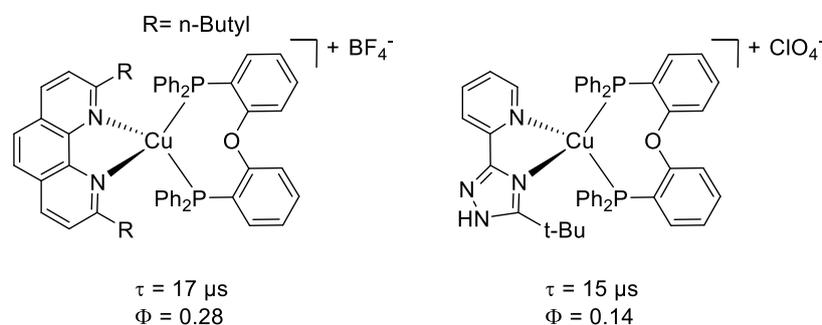


Abb. 4: Kupferkomplexe mit hoher Quantenausbeute.³¹⁻³³

1.2 α -Diimine und ihre Eigenschaften als redoxaktive Liganden

Wie sich im vorherigen Kapitel zeigte, spielt das Design des Ligandenrückgrats eine ebenso entscheidende Rolle für die späteren Eigenschaften eines Metallkomplexes wie das Zentralion selbst. Daher liegt der Fokus bei der Suche nach funktionellen Katalysatoren, Photosensibilisatoren oder molekularen Magneten stark auf der Optimierung eines adaptiven und kooperativen Ligandengerüsts.^{34,35} An dieser Stelle kommt die α -Diimineinheit ins Spiel, die aufgrund ihrer Fähigkeit, starke σ -Donorbindungen aufzubauen und gleichzeitig als π -Akzeptoren zu fungieren, an eine große Anzahl an Übergangsmetallzentren koordinieren kann.

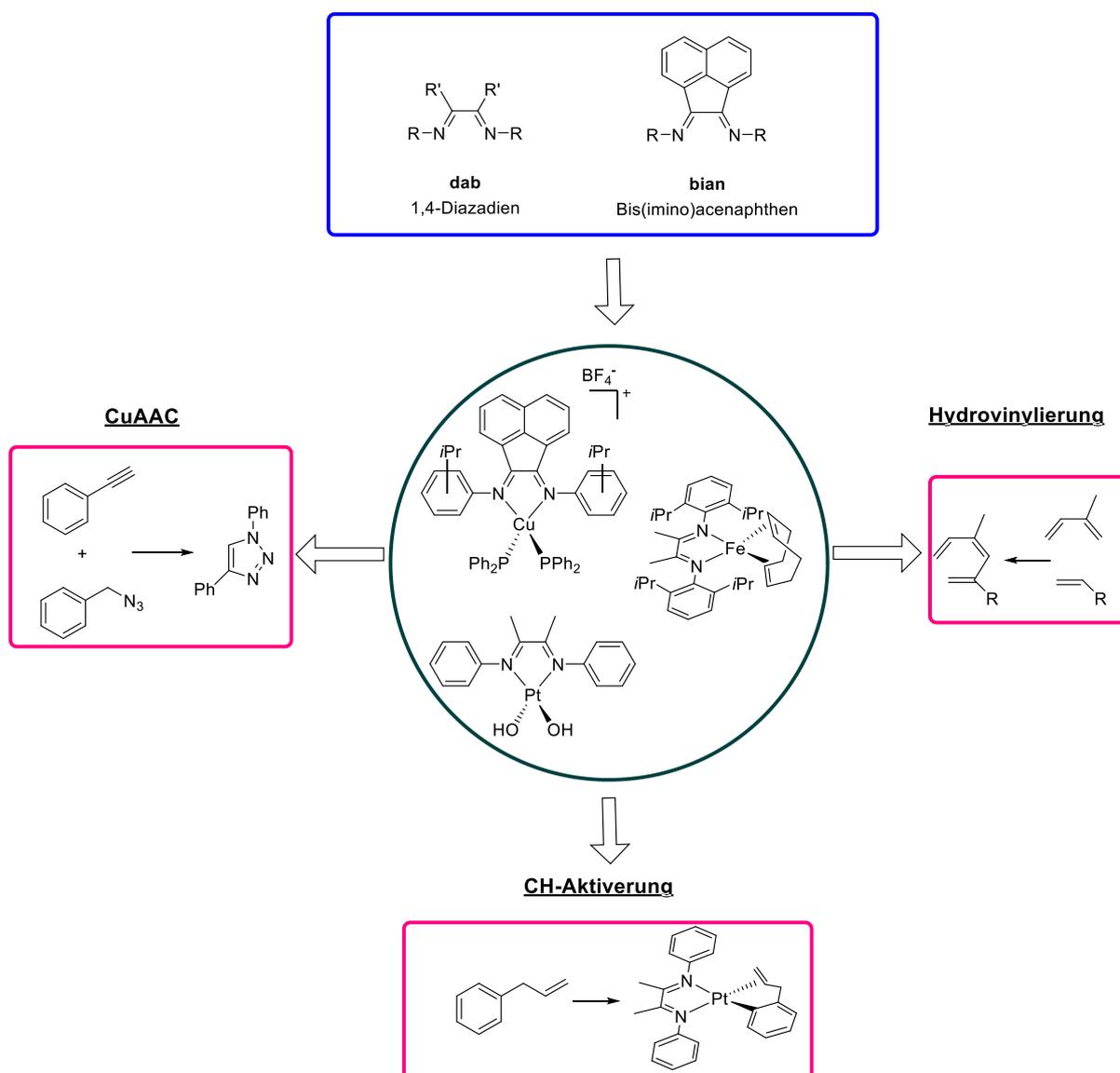
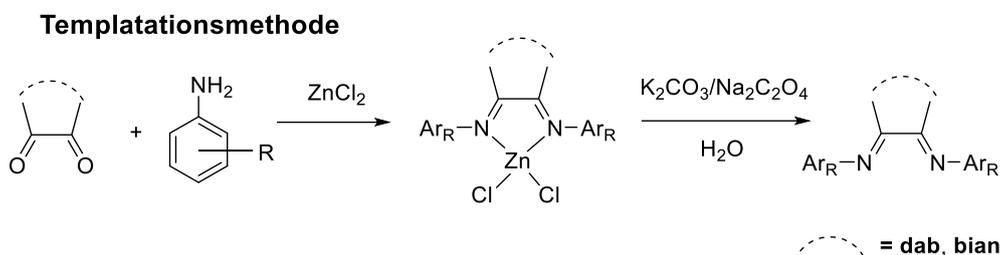


Abb. 5: Ausgewählte redoxaktive Liganden und deren katalytische Möglichkeiten.

Die Synthese dieser Einheit kann entweder als säurekatalysierte Kondensation von α,β -Diketonen mit primären Aminen ($R-NH_2$), lewissäurekatalysiert mit einem vierwertigen Titansalz oder als Templatreaktion mit $ZnCl_2$ oder $NiBr_2$ erfolgen.³⁶⁻⁴¹ Die jeweilige Funktionalisierung am Amin ist dabei entscheidend für den Erfolg der Methode, kann aber nur in den seltensten Fällen vorhergesagt werden.



(Lewis-)säurekatalysierte Methode

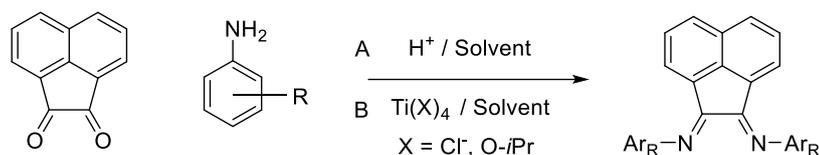


Abb. 6: Allgemeine Synthesemethoden für dab- und bian-Liganden.

Auszeichnend für alle (un-)funktionalisierten α -Diimine ist das π -System, dass sich über das NCCN-Fragment erstreckt und leicht über ein aromatisches Ligandrückgrat erweitert werden kann. Dieses Rückgrat hat Einfluss auf die energetische Lage der Grenzorbitale (Abb. 7).

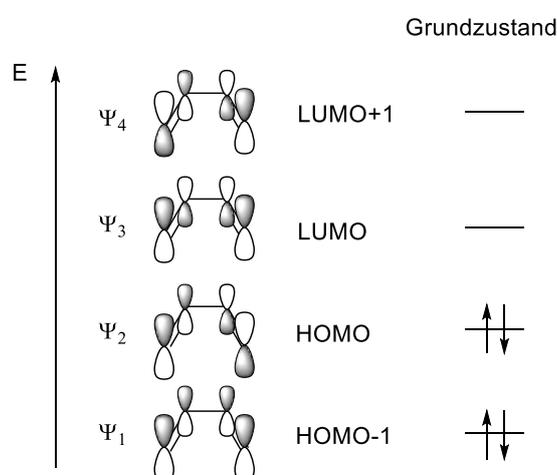


Abb. 7: Molekulare Grenzorbitale von 1,4-Diaza-1,3-butadien.

Besonders an dieser Art der Liganden ist das auf der Energieskala relativ tiefliegende antibindende Molekülorbital Ψ_3 , wodurch die π -Rückbindungsfähigkeit quantenmechanisch erklärt werden kann.⁴²

Pionierarbeit in Bezug auf die Grundlagen der Reaktivität von den strukturell flexiblen 1,4-Diazabuta(1,3)dienen (dab), leistete der Hamburger Heindirk tom Dieck mit seiner Gruppe, die verschieden funktionalisierte dab-Liganden synthetisierten und an die häufig nullwertigen Metalle Ruthenium, Rhodium, Molybdän, Kupfer, Eisen und Nickel koordinierten.⁴²⁻⁴⁹ Strukturelle Studien, zusammengefasst von van Koten und Vrieze, zeigen die verschiedenen Koordinationsmodii und die Flexibilität der dab-Liganden.⁵⁰

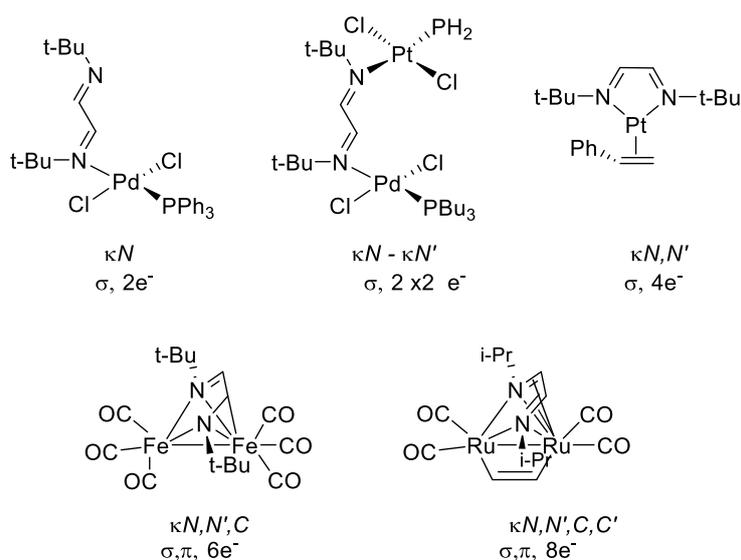


Abb. 8: Unterschiedliche Koordinationsmöglichkeiten von dab-Liganden.

Die Flexibilität wird durch die mögliche Rotation um die C-C-Einfachbindung im NCCN-Fragment ermöglicht und wird ausschließlich bei dab- und bipy beobachtet. Bian-Liganden weisen diesbezüglich ein sehr viel starreres Rückgrat auf und koordinieren ausschließlich als $4e^-$ Donoren über die Stickstoffatome. Als Ligandklasse zählen die α -Diimine zu den „redox non-innocent“-Liganden, da sie, wie in Abb. 9 gezeigt ist, mit bis zu zwei Elektronen reduziert werden können.

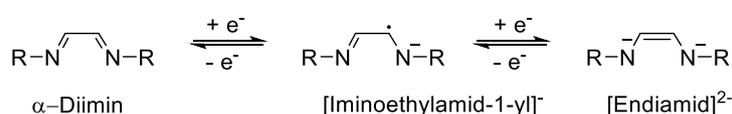


Abb. 9: Reduktion von 1,4-Diaza-1,3-butadien.

Eine Ausnahme im Bereich der maximalen Reduzierbarkeit beschreiben Fedushkin *et al.*, die an einem dipp-funktionalisierten bian-Liganden (dipp = 2,6-diisopropylphenyl) demonstrierten, dass dieser mit den Reduktionsmittel Natrium bis zu viermal reduziert werden kann. Jede der reduzierten Spezies konnte als entsprechende Natriumverbindung isoliert und mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. Zudem wurde eine hohe thermische Stabilität bis 246°C beobachtet. Die Daten ermöglichen die Bestimmung des Redoxzustandes des Liganden anhand der Bindungslängen des CNNC-Fragmentes.⁵¹

Aufgrund dieser Reduzierbarkeit wirken sie in der homogenen Katalyse häufig als steuernde Liganden, was sich am Beispiel eines an einem Eisenhalogenid koordinierten Diazadiens zeigt. Dieses reduziert das Eisen(II)-Zentrum in situ zum entsprechenden (DAD)Fe⁰-Fragment, welches die Cyclodimerisierung von 1,3-Dienen katalysieren kann.^{43,44,52} Den größten katalytischen Erfolg mit diesen Liganden erzielten Brookhart *et al.* in den 1990er Jahren, indem sie Nickel(II) und Palladium(II)-Komplexe mit sperrigen α -Diiminliganden als Katalysatoren für die Olefinpolymerisation einsetzten (Abb. 10). Durch die geringere Oxophilie der Ni(II)- und Pd(II)-Zentren konnte die Copolymerisation von Ethylen oder anderen 1-Olefinen mit Acrylaten erstmals katalytisch durchgeführt werden.^{53–55} Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde auch die Synthese verzweigter Polymere optimiert.

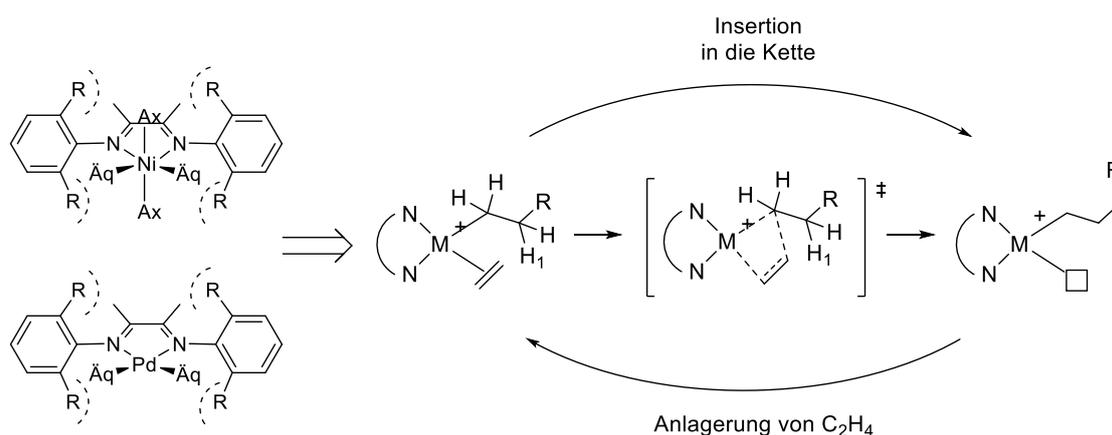


Abb. 10: Olefinpolymerisation mit Übergangszustand an Nickel und Palladiumkomplexen.^{53–55}

1.3 Phosphanoxide, -sulfide und hemilabile Liganden

In Kapitel 1.1 wurde bereits kurz auf die Fähigkeit mancher Liganden hingewiesen, während eines katalytischen Zyklus' Koordinationsstellen reversibel für ein Substrat freizugeben. Dieses adaptive Koordinationsverhalten wird Hemilabilität genannt und ist in Abb. 11 visualisiert.

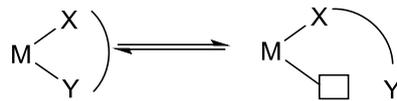


Abb. 11: Schema einer hemilabilen Bindung an einem beliebigen Metall.⁹

Beim Design solcher Liganden hilft die Anwendung des 1963 von Pearson *et al.* entworfenen „hard and soft acid and bases“-Prinzips (HSAB-Prinzip). Dieses kategorisiert verschiedene Ionen nach ihrer Polarisierbarkeit in die Klassen „hart“, also schwer zu polarisieren, und „weich“, leicht zu polarisieren. Es beschreibt die Stärke der Interaktion zwischen diesen weichen und harten Lewis-Säuren und entsprechende Basen nach dem Prinzip „gleiches mit gleichem“ wechselwirkt stark. Weiterhin lässt es die Existenz von Grenzfällen zu, die nicht genau in eine der beiden Kategorien passen (Tabelle 1).^{56,57}

Tabelle 1: Einordnung von Lewis-Säuren und -Basen nach dem HSAB-Konzept nach Pearson.^{56,57}

	hart	Grenzbereich	weich
Lewis Säuren	H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Sc ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , La ³⁺ , N ³⁺ , Cr ³⁺ , Co ³⁺ , Fe ³⁺ , As ³⁺ , Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Be(CH ₃) ₂ , BF ₃ , B(OR) ₃ , Al(CH ₃) ₃ , AlCl ₃ , AlH ₃ , SO ₃ , CO ₂ , NC ⁺	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , Bi ³⁺ , Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , B(CH ₃) ₃ , SO ₂ , NO ⁻ , Ru ²⁺ , Os ²⁺ , R ₃ C ⁺ , C ₆ H ₆ ⁺ , GaH ₃	Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Hg ⁺ , Pd ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt ²⁺ , Hg ²⁺ , Pt ⁴⁺ , Te ⁴⁺ , Tl ³⁺ , BH ₃ , Ga(CH ₃) ₃ , GaCl ₃ , RS ⁺ , I ⁺ , Br ⁺ , HO ⁺ , RO ⁺ , I ₂ , Br ₂
Lewisbasen	H ₂ O, OH ⁻ , F ⁻ , CH ₃ CO ₂ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , CO ₃ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NO ₃ ⁻ , ROH, RO ⁻ , R ₂ O, NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄	C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₃ H ₅ N, N ³⁻ , N ₂ , Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻	R ₂ S, RSH, RS ⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , R ₃ P, R ₃ As, (RO) ₃ P, CN ⁻ , RNC, CO C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ , H ⁻ , R ⁻

Wird das Prinzip auf die Koordinationschemie übertragen, können Wechselwirkungen zwischen Metallionen und Donoratomen vorhergesagt werden. Weiterhin ist es ein nützliches Werkzeug zur Synthese von hemilabilen Liganden, die aus harten und weichen Donoren aufgebaut sind, um auf diese Weise je nach Metall starke und schwache Bindungen parallel zu knüpfen.

An dieser Stelle kommt die funktionelle Gruppe der Phosphanoxide ins Spiel, die in die Kategorie „hart“ fällt. In Kombination mit einem weichen Donor konnten Liganden mit dieser Gruppe erfolgreich in Polymerisationsreaktionen eingesetzt werden. Contrella *et al.* koordinierten hemilabile Liganden mit einem starken (Phosphan) und einem schwachen σ -Donor (Phosphanoxid) an ein Palladiumfragment und konnten auf diese Weise einen aktiven Katalysator für die Copolymerization von Ethylen und Methylacrylat herstellen. Die Kombination aus den beiden Donoren zeigte sich positiv in Bezug auf die Vermeidung von polymerisationsabrechenden β -Hydrid-Eliminierungsprozessen. So konnte die Kettenwanderung und die Bildung verzweigter Polymerketten unterdrückt werden.⁵⁸

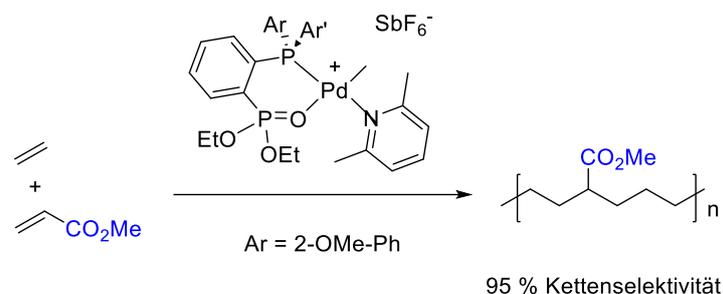


Abb. 12: Reaktionsgleichung zur Copolymerization von Ethylen und Methylacrylat mit einem hemilabilen Palladiumkomplex als Katalysator.

Hemilabile P=O-Liganden wurden auch erfolgreich für die Hydroformylierung von Epoxiden an Cobalt und Chrom eingesetzt.^{59,60} Phosphansulfide sind hingegen als weiche Donoren in dieser Funktion unbekannt. Sie wurden in der Vergangenheit am häufigsten von Aleksanyan und Odinets untersucht und an 4d- und 5d-Übergangmetalle koordiniert.^{61,62} Im Rahmen dieser Arbeiten wurden auch vergleichende Koordinationsexperimente zwischen der P=O und der P=S-Koordination an Palladium durchgeführt. Der P=S-funktionalisierte Komplex **Pd-S** zeigte bei sehr geringer Katalysatorladung (0.1 mol%)¹ Aktivität in der Suzukikupplung von Arylbromiden mit Phenylboronsäure (Abb. 13).^{61,62}

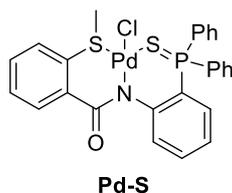


Abb. 13: Komplex **Pd-S**, der aktiv in der Suzukikupplung zwischen Arylbromiden und Phenylboronsäuren ist.

Kaim *et al.* konnten mit Thioethern hemilabile Kupfer-Schwefelbindungen aufbauen, deren Koordination am Zentralion abhängig vom entsprechenden Oxidationszustand des Metallions war. Der Ligandenaufbau ermöglichte die konkurrierende Koordination von zwei Thioethergruppen, von denen keine an Kupfer(I) und eine Kupfer(II) koordinierte (Abb. 14).^{63,64}

¹ Reaktionsbedingungen: DMF, 5 h, 120°C, 86 %

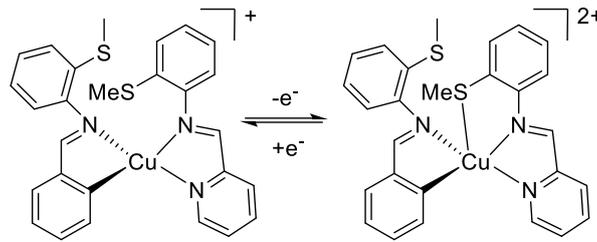


Abb. 14: Reversible Koordination eines hemilabilen Thioethers bei Wechsel der Kupferoxidationsstufe ($\text{Cu}^{\text{I/II}}$).^{63,64}

1.4 Kooperative Effekte bei multimetallischen Komplexen

Bisher haben wir über die „Ideenkiste Natur“ am Beispiel der blauen Kupferproteine gesprochen und wie sie die homogene Katalyse und die Forschung an innovativen Liganden mit verschiedensten Koordinationsmodii inspiriert. Hierbei gibt es noch einige schwarze Flecken im Bereich der Kooperativität zwischen Metallen. Was passiert, wenn zwei verschiedene oder auch gleiche Metallionen in räumliche Nähe zueinander gebracht werden. Die Fragen, wie sie ihr Verhalten beeinflussen und wie sie miteinander wechselwirken stehen dabei im Vordergrund. Die Beantwortung dieser Fragen ist Forschungsgebiet des Sonderforschungsbereichs (SFB) 3MET/TRR 88. In dem Gemeinschaftsprojekt zwischen der TUK und dem KIT sollen Erkenntnisse zu drei verschiedenen Arten der Kooperativität erhalten werden. Diese werden folgendermaßen definiert:

Funktionelle Kooperativität

- Der multimetallische Komplex weist neue Eigenschaften auf, die keine der einzelnen Metalle besitzen

Enthalpische Kooperativität

- Durch die Wechselwirkung der Metalle sinkt die Aktivierungsenergie eines Substrats im Vergleich zur Summe der Energiebeiträge der Metalle

Entropische Kooperativität

- Die Vorkoordinierung an Metall eins des Komplexes eines Substrates aktiviert das katalytische Zentrum (Metall 2).

Einige dieser Funktionalitäten sind aus der Welt der Enzyme bereits bekannt, aber das mechanistische Verständnis über die Beeinflussung der Metallzentren untereinander reicht nicht aus, um die Prinzipien zuverlässig auf die homogene Katalyse übertragen zu können. Um

Effekte zwischen Metallzentren finden zu können, ist die Synthese potenzieller Komplexe, sogenannter „3MET-Komplexe“ notwendig. Diese werden folgendermaßen eingegrenzt: Wenn A, B und C drei unterschiedliche Metalle sind, dann fallen die Verbindungen A_2 , AB, A_3 , AB_2 , und ABC unter die Definition. Die Synthese von Komplexen dieser Art ist neben der Spektroskopie und dem Magnetismus ein Teilgebiet des SFBs. Im Arbeitskreis Thiel gelang bisher die Synthese Verbindungen des Typs A_2 , AB und AB_2 .⁶⁵⁻⁶⁷ Bei der Durchführung multimetallischer Katalyse sind prinzipiell verschiedene Varianten möglich (**Abb. 15**).

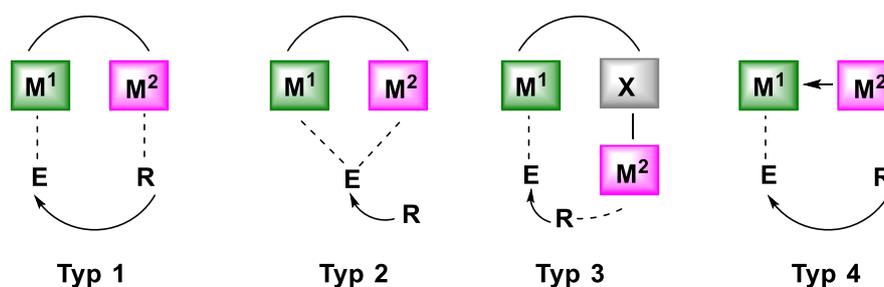


Abb. 15: Typen der multimetallischen Aktivierung eines Eduktes E.

Beim ersten Typ wird das Edukt (E) von Metall 1 (M^1) koordiniert, während das Reagenz (R) an Metall 2 (M^2) anlagert. In räumliche Nähe gebracht und durch die Koordination zum Metall sinkt die Aktivierungsbarriere, was die Reaktion von E und R zum Produkt erleichtert. Hierbei können M^1 und M^2 auch simultan zur Aktivierung vom Edukt beitragen, beispielsweise, wenn dieses mehrere funktionelle Gruppen aufweist (Typ 2). Sind beide Metallzentren (M^1 , M^2) über eine Lewis-Base X miteinander verbunden, wird von einer Aktivierung nach Typ 3 gesprochen. Typ 4 beschreibt den für den SFB/TRR88 3MET interessantesten Fall, nämlich den, bei dem M^1 erst durch die Kooperativität zu M^2 das Edukt koordinieren und die Reaktion katalysieren kann. Dieser Fall liegt bei der enantioselektiven 1,2- und 1,4-Addition von kurzkettigen Zinkalkylen an Zimtaldehyd und N-Formylbenzylimin mit Paracyclophanliganden vor (Abb. 16).

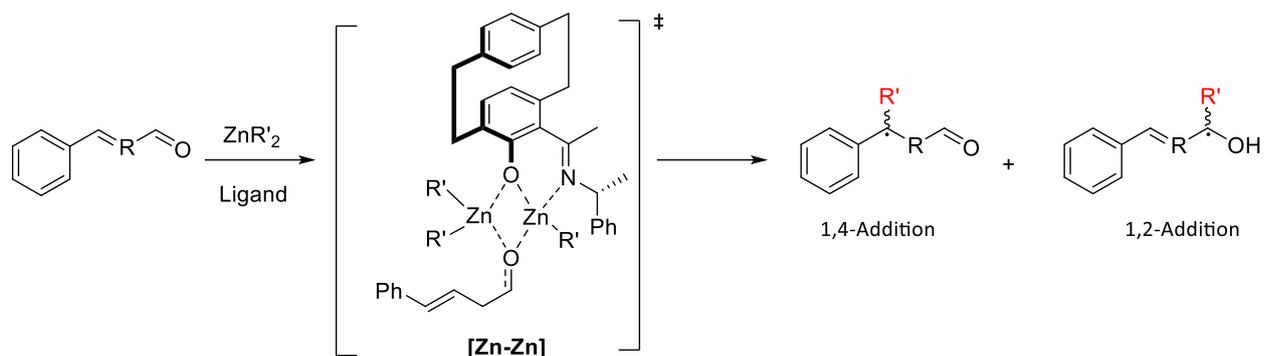
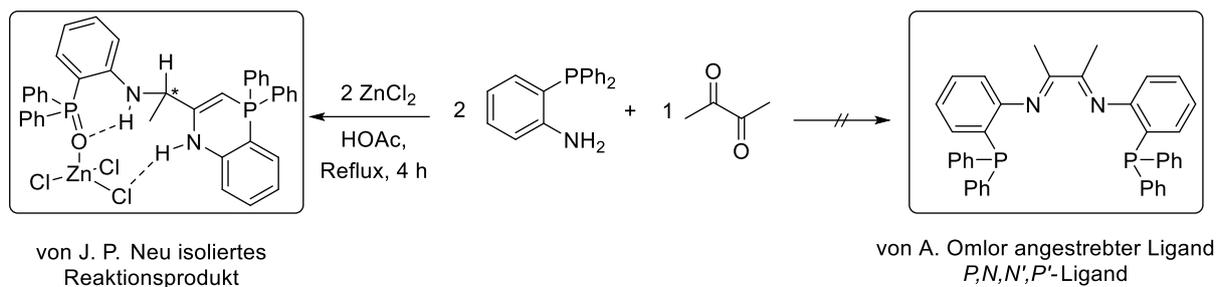


Abb. 16: Homobimetallischer [Zn-Zn]-Komplex als Intermediat bei der asymmetrischen 1,2- und 1,4-Addition.

Bei dieser Reaktion konnte das Produkt nur in hohen Ausbeuten erhalten werden, wenn zwei Äquivalente Zink(II)alkanyl eingesetzt wurde. Durch quantenmechanische Rechnungen im Arbeitskreis von Kathrin Fink konnte gezeigt werden, dass die Aktivierung der Carbonylgruppe durch den homobimetallischen Komplex **[Zn-Zn]** erfolgt.⁶⁸

1.5 Entstehung des Projektes

Aufgrund der vorteilhaften Eigenschaften der in Kapitel 1.2 beschriebenen α -Diimine beschäftigte sich Andreas Omlor 2014 im Rahmen seiner Diplomarbeit mit der Funktionalisierung von dab-Liganden mit einer Triphenylphosphaneinheit.⁶⁹ Die erstrebten P,N,N',P' -Liganden sind bis heute literaturunbekannt und dies hat einen Grund. Nach diversen Fehlschlägen der Reaktion bei Anwendung der säurekatalysierten Kondensationsmethode in verschiedenen Lösungsmitteln und Temperaturen, wurde die Templatvariante mit Zink(II), siehe Kapitel 1.2, Abb. 6 von J. P. Neu im Rahmen seiner Promotion angewandt. Bei dieser konnte ein Feststoff isoliert und kristallographisch charakterisiert werden. Anhand der Strukturdaten war zu erkennen, dass es zu einer Aktivierung der Methylgruppe des Ligandrückgrats mit anschließender Cyclisierung durch einen nucleophilen Angriff des Phosphans gekommen ist (Schema 2).



Schema 2: Reaktionsbedingungen zur Synthese des angestrebten P,N,N',P' -Liganden und das erhaltene Reaktionsprodukt.⁶⁹

Aufgrund dieser Reaktivität wurden weitere Versuche zur Synthese des P,N,N',P' -Liganden eingestellt. Stattdessen wurde das Phosphan durch Oxidation geschützt, was die Synthese folgender Liganden ermöglichte.⁶⁷

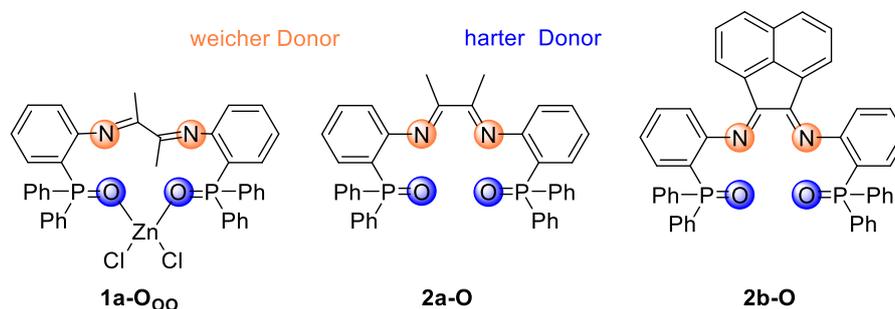
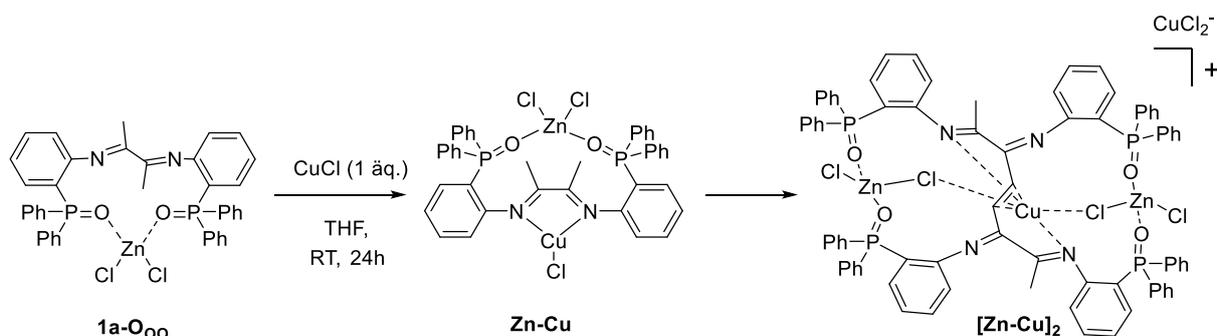


Abb. 17: Synthese phosphanoxidfunktionalisierter dab und bian-Liganden mit Hervorhebung der relativen Polartität nach Pearson.^{56,57}

Neben mono- und heterobimetallischen Palladium(II) und Zink(II) Komplexen gelang mit den Liganden **1a-oo** und **2a-O** auch die Synthese chemisch bemerkenswerter Verbindungen. Hierzu gehört der röntgenkristallographische Nachweis eines Molybdän-Komplexes mit dem Liganden **2a-O**, in welcher das Metallion in der seltenen Oxidationsstufe II vorliegt. Zudem konnte eine kupferkatalysierte kreuzdehydrogenierende Kupplung unter Aktivierung des Ligandrückgrates am dab-Liganden beobachtet werden (Schema 3).



Schema 3: Kupferkatalysierte kreuzdehydrogenierende Kupplung unter Aktivierung des Ligandrückgrates am dab-Liganden.

Hierbei spielte das Enamin-Imin-Gleichgewicht des Ligandenrückgrats eine Rolle, welches in der Enaminform vom Kupfer aktiviert wird.^[29]

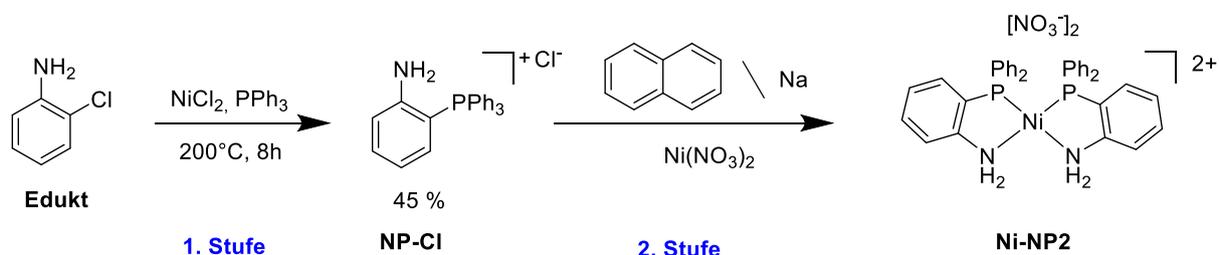
2. Aufgabenstellung

Bei dieser Promotionsarbeit steht die Synthese und Charakterisierung bi- und trimetallischer Komplexe im Fokus der Aufgabenstellung. Die vom Sonderforschungsbereich 3MET geförderte und dort im Teilbereich B „Synthese“ angesiedelte Arbeit hat das Ziel „3MET-Komplexe“ zu finden und zu synthetisieren. Hierbei sollen die in Kapitel 1.2 und 1.3 beschriebenen Vorteile von hemilabilen α -Diiminliganden genutzt und die erhaltenen Komplexe auf potenzielle kooperative Effekte untersucht werden. Bevorzugte Metallzentren sind Kupfer, Ruthenium, Iridium und Platin. Außerdem zeigte sich in der Arbeit von A. Omlor und J. P. Neu in Kapitel 1.5. dass sich das Komplexierungs- und Ligandverhalten des Triphenylphosphanoxid-funktionalisierten Dizabutadienliganden nicht sicher vorhersehen lässt, weswegen das Wissen in diesem Bereich erweitert werden soll.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese (thio-)phosphorylfunktionalisierter Diazadienliganden

Die Synthese der phosphanoxid- und -sulfidfunktionalisierten Liganden erfolgte über die Vorstufe 2-Aminophenylendiphenylphosphan, welche nach einer Vorschrift von Cooper, Downs und Duckworth aus dem Jahr 1989 durchgeführt wurde.⁷⁰ Der Vorteil dieses Reaktionsweges ist, dass die kostengünstigen Ausgangsverbindungen 2-Chloranilin und Triphenylphosphan eingesetzt werden können. Dabei werden tertiäre Phosphane häufiger als Additionsreaktion zwischen Alkalimetallphosphiden und Orangohalogeniden beziehungsweise zwischen Chlorphosphanen mit Organolithium oder als Grignardreagenz hergestellt. Der Nachteil dieser Reaktionsführungen ist, dass diese für 2-substituierte Phenylphosphane aufgrund deren sterischer Ansprüche oft unpassend sind. Ein weiterer Grund, weswegen die hier genutzte Syntheseroute von Vorteil ist.



Schema 4: Synthese zur Herstellung der Vorstufe Bis[2-Aminophenylendiphenylphosphan]nickel(II) nitrat (**Ni-NP2**).

Die 1.Stufe wird als Schmelzreaktion durchgeführt, bei der das Chlorid nickelstabilisiert abgespalten und (2-Aminophenyl)triphenylphosphoniumnickelat als Zwischenprodukt gebildet wird. Nach wässriger Aufarbeitung wird die Substanz als Chloridsalz **NP-Cl** isoliert. Dieses wird von Natriumnaphthalid in der 2.Stufe zum Zielprodukt **Ni-NP2** reduziert und ein Phenylring abgespalten. Die Zugabe von Nickelnitrat erlaubt eine schnelle Isolierung, da der gebildete Komplex **Ni-NP2** als goldfarbene Kristalle aus Ethanol ausfällt. Durch Refluxieren in einer Mischung aus Toluol und angesäuertem Wasser (HCl) kann das Nickel(II)salz über die wässrige Phase entfernt und die Verbindung 2-Aminophenylendiphenylphosphan (**NP**) isoliert werden. Die Reaktionen wurden NMR-spektroskopisch verfolgt (Abb. 18)

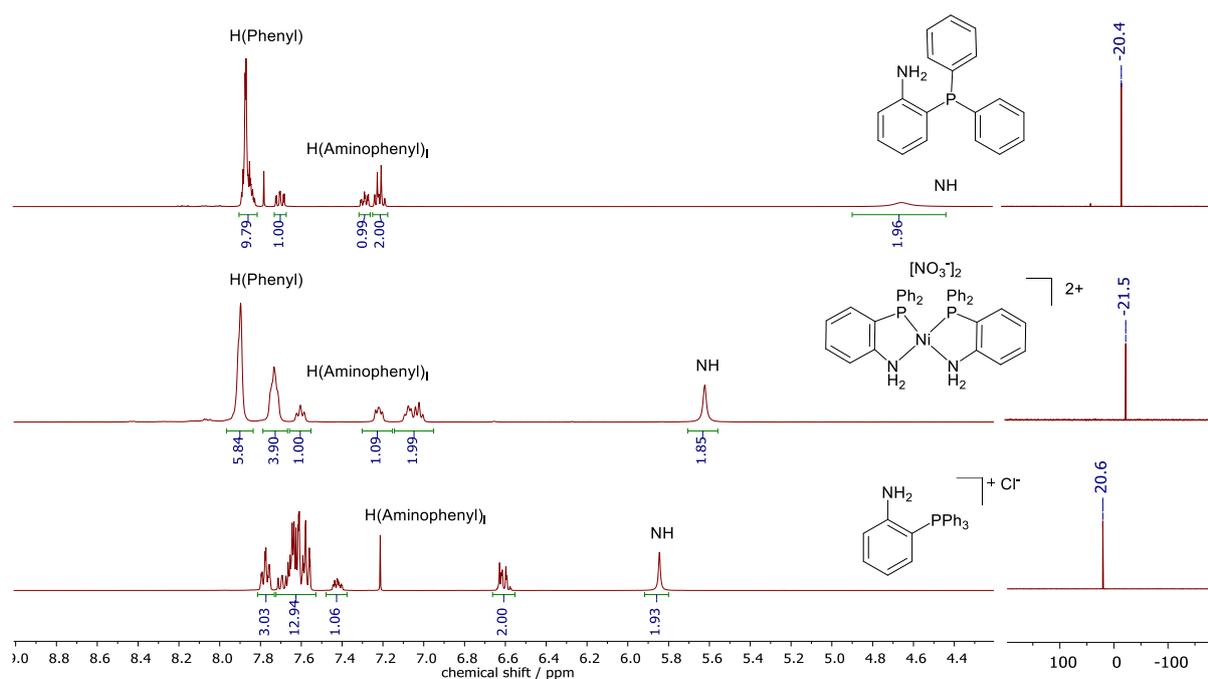
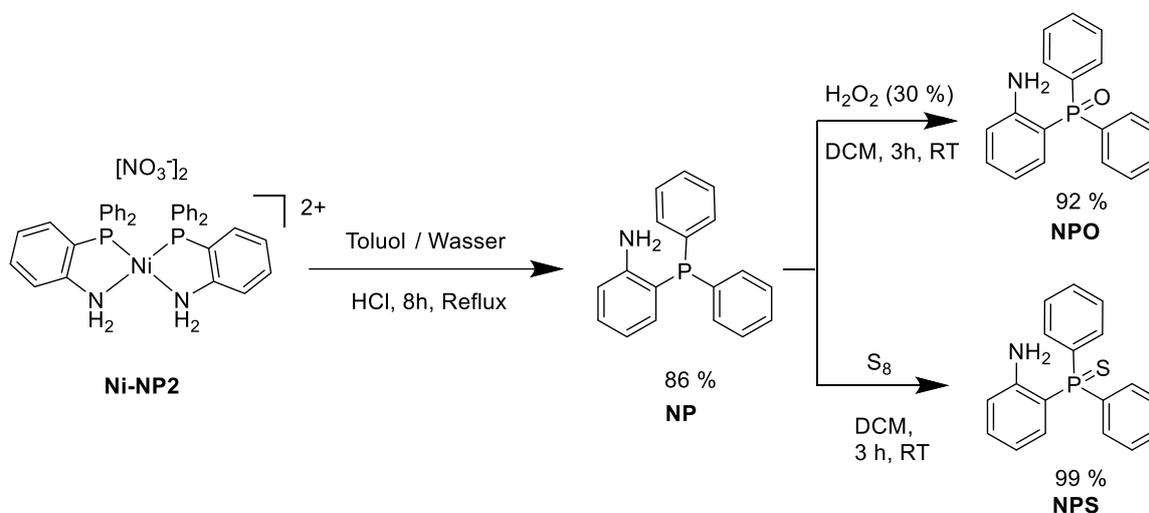


Abb. 18: NMR-Daten zu den Ligandvorstufen.

Durch Umsetzen der Verbindung **NP** in Toluol mit stöchiometrischen Mengen Schwefel kann die thiophosphorylierte Verbindung 2-Aminophenylendiphenylphosphansulfid (**NPS**) synthetisiert werden. Die Reaktion in Dichlormethan mit einem Überschuss Wasserstoffperoxid liefert (2-Aminophenyl)diphenyl-phosphanoxid (**NPO**) (Schema 5)



Schema 5: Synthese der Vorstufen 2-Aminophenylendiphenylphosphanoxid und -sulfid (**NPO** und **NPS**).

Die Reaktionen wurden NMR-spektroskopisch verfolgt und die erhaltenen ^1H und ^{31}P -NMR-Daten sind in Abb. 19 dargestellt.

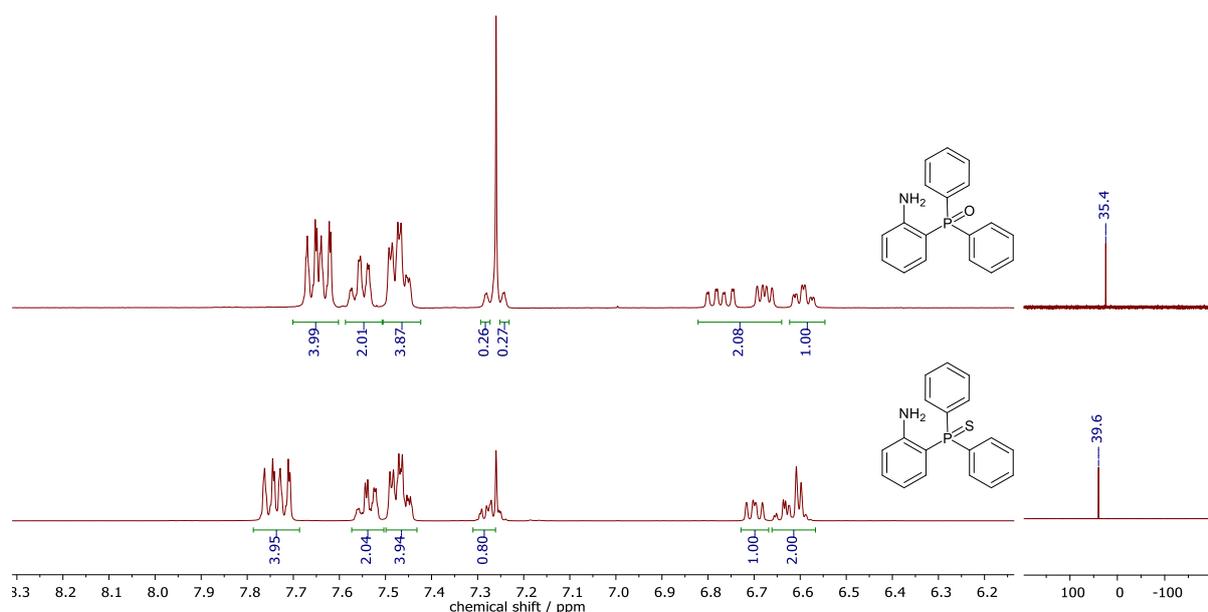
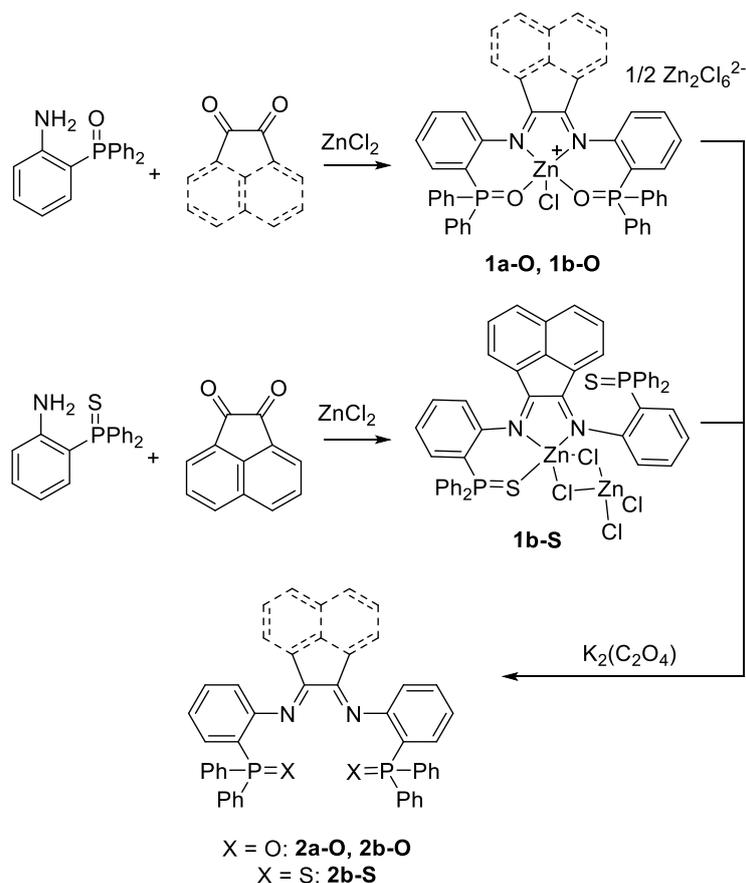


Abb. 19: NMR-Daten zu den Ligandvorstufen **NPO** (oben) und **NPS** (unten).

Die finale Ligandsynthese erfolgte ausgehend von **NPO** oder **NPS**, dem entsprechenden 1,2-Dion und Zink(II)chlorid als Templat (Schema 6).^{67,71} Die **a**-Reihe beschreibt die Synthese mit 2,3-Dimethyl-1,4-diazabutadien und die **b**-Reihe die Reaktion mit einem Bis(imino)acenaphtaquinon. Zunächst werden die Verbindungen **1a-O**, **1b-O** und **1b-S** synthetisiert und isoliert bevor nach einer literaturbekannten Methode das Zn(II)-Ion durch eine wässrige Oxalatlösung entfernt wird.^{36-38,67} Auf diese Weise können die Liganden **2a-O**, **2b-O** und **2b-S** erhalten werden. Die Synthese von **2a-S** war auf diese Weise nicht möglich und benötigte eine eigenes Reaktionsschema (Schema 7, S.25).



Schema 6: Synthese der Liganden **2a-O**, **2b-O**, **2b-S** durch Zinktemplation. Die **a**-Reihe beschreibt die Synthese mit 2,3-Dimethyl-1,4-diazabutadien und die **b**-Reihe die mit Bis(imino)acenaphthoquinon.

Die Darstellung der Verbindung **1a-O** und **1b-O** wurde im AK Thiel von J. P. Neu beschrieben und ist in Schema 6 (oben) zusammengefasst.⁶⁷ Die Synthese vom sulfidierten Liganden **2b-S** wurde erstmals von J. P. Neu durchgeführt und erfolgte analog zu der von **2b-O** über die Bildung des Templatkompleses **1b-S** mit anschließender Entfernung des Metallions durch eine wässrige Oxalatlösung und Extraktion aus Dichlormethan (DCM). Die Verbindung **1b-S** kristallisiert jeweils aus Lösungsmittelgemischen DCM/Et₂O und MeCN/Et₂O in orangefarbenen Plättchen. Die Struktur liegt in der triklinen Raumgruppe P-1 vor. Es gibt für diese Verbindung zwei röntgenkristallographische Messungen, eine mit stark reflektierenden Kristallen ($\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$) und eine mit schwach reflektieren Kristallen ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und deren jeweilige Verfeinerungsmodelle. Die mit $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ gemessenen Kristalle wurden von J.P. Neu erhalten. Die konventionellen R-Werte gelten als „Zuverlässigkeitsfaktoren“ und werden über die Formel (Gl. 1) berechnet. Die gewichteten Variante der R-Werte (wR_2) aus Formel (Gl. 2) beinhaltet die bei der Verfeinerung minimalisierten Fehlerquadratsummen und unterscheidet nicht zwischen einer Verfeinerung nach F_0 oder F_0^2 .

$$R_1 = \frac{\sum_{hkl} \Delta_1}{\sum_{hkl} |F_o|} = \frac{\sum_{hkl} ||F_o| - |F_c||}{\sum_{hkl} |F_o|} \quad (\text{Gl. 1}) \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \Delta_2^2}{\sum_{hkl} w (F_c^2)^2}} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum_{hkl} w (F_o^2)^2}} \quad (\text{Gl. 2})$$

Berechnet wurden die Werte $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0747$ und $wR_2 = 0.1886$ für das Modell, deren Werte mit $\lambda = 1.54184 \text{ \AA}$ gemessen wurden und $R_1(I > 2\sigma(I)) = 0.0646$, $wR_2 = 0.1867$ für die Messung mit $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$. Im Allgemeinen haben Modelle, die zu den Messdaten passen einen R_1 -Wert unter 5 % und einen wR_2 -Wert unter 15 %. Der Gütefaktor, der bei einem guten Modell größer und möglichst nahe der Zahl 1 liegt, ist bei der Cu-Messung bei 1.063 und bei der Mo-Messung bei 1.049 Ursache für diese außerhalb der Fehlertoleranz liegenden Faktoren ist eine Fehlordnung, die das gesamte Molekül betrifft und durch ein Verfeinerungsmodell von S. Becker gelöst werden konnte (Mo-Messung). Es werden zwei Strukturen erhalten, die als Haupt- und Nebenbestandteile in Abb.20 dargestellt sind.

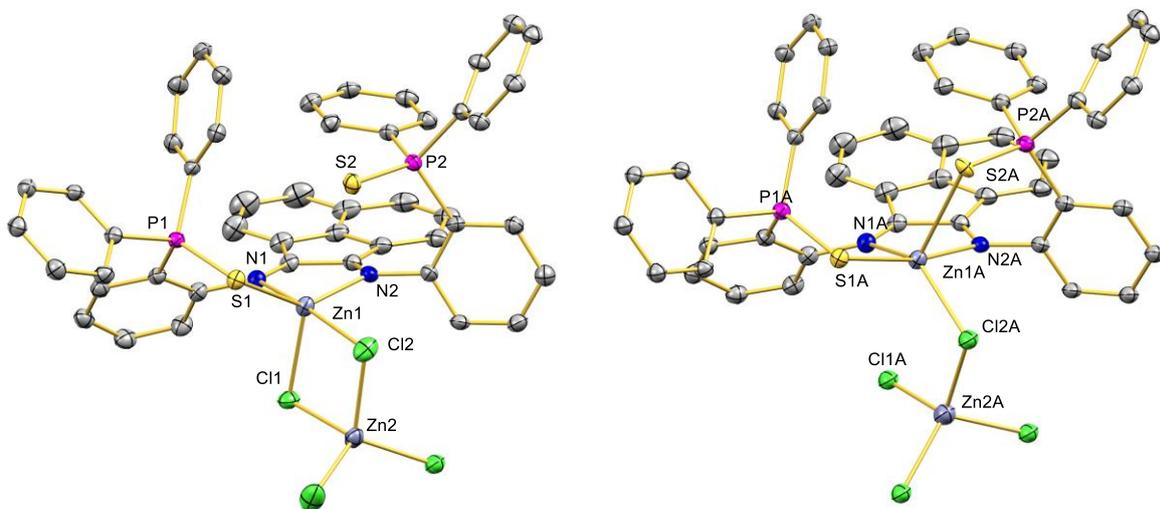


Abb. 20: Fehlgeordnete Festkörperstrukturen von **1b-S**. Rechts ist die Hauptkomponente und links die Minderkomponente zu sehen. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Die charakteristische Bindungslängen und -winkel der beiden Komponenten sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2: Charakteristische Bindungslängen der Haupt- und Minderkomponente der Kristallstruktur von **1b-S**.

Hauptkomponente (Å)		Minderkomponente (Å)	
S1-Zn1	2.348(3)	S1A-Zn1A	2.39(2)
S2-Zn1 ^a	3.317	S2A-Zn1A ^a	2.882
N2-Zn1	2.110(6)	N2A-Zn1A	2.112(17)
N1-Zn1	2.193(5)	N1A-Zn1A	2.196(16)
Cl1-Zn1	2.365(11)	Cl1A-Zn1A	2.44(6)
Cl2-Zn1	2.449(2)	Keine Bindung	
S1-P1	1.994(7)	S1A-P1A	2.05(4)
S2-P2	1.963(3)	S2A-P2A	1.965(16)
Zn2-Cl4	2.193(6)	Zn2A-Cl4A	2.26(4)
Zn2-Cl3	2.230(9)	Zn2A-Cl3A	2.25(6)
Zn2-Cl2	2.340(4)	Zn2A-Cl2A	2.17(2)
Zn2-Cl1	2.350(12)	Zn2A-Cl1A	2.38(7)

^aBindungslänge mit Mercury[®] bestimmt

Es sind gewisse Trends zu erkennen, die nachfolgend beschrieben werden. Bei Betrachten der Hauptstruktur fällt zunächst auf, dass der Ligand **2b-S** über die Stickstoffatome N1 und N2 und über das Schwefelatom S1 an ein Zn²⁺-Kation (Zn1) gebunden ist. Dies steht im Gegensatz zum Komplex **1b-O** (Schema 6, S.21), bei dem beide Sauerstoffatome an das Zn²⁺-Kation gebunden sind und kann durch die weichere Natur der P=S-Donoren im Vergleich zum P=O-Donor erklärt werden.⁶⁷ Allgemein bevorzugt Zink(II) nach dem HSAB-Prinzip härtere Donoratome.⁵⁷ Im Komplex **1b-S** zeigt sich dies darin, dass ein ZnCl₄²⁻ Anion die Koordinationsumgebung von Zn1 durch zwei verbrückende Chlorido-Liganden vervollständigt. Der P2-S2-Abstand (1.963(3) Å) der freien P=S-Bindung ist etwas kürzer als der P1-S1-Abstand (1.994(7) Å) der Zink(II)-koordinierten P=S-Bindung. Dies zeigt, dass offensichtlich Elektronendichte von Zink(II)-Ion über eine π-Rückbindung auf die antibindende P-S-Bindung übertragen wird. Der Zn1-S1-Abstand (2.348(3) Å) liegt innerhalb des erwarteten Bindungsbereichs,⁷²⁻⁷⁴ während das freie Schwefelatom S2 3.317 Å von Zn1 entfernt ist. Anders ist die Datenlage bei der Minderkomponente. Deren Struktur ähnelt mehr der **1b-O**-Koordinationsumgebung um das Zn1A-Ion, da hier der Zn1A-S2A- Abstand verkleinert und der Zn1A-Cl2A-Abstand vergrößert ist. Dass die beiden Strukturen in Lösung ineinander überführbar sind, zeigen die NMR-spektroskopischen Daten. Das ³¹P{¹H} NMR-Spektrum von **1b-S** (Abb. 21, S.24) zeigt in Lösung bei Raumtemperatur nur ein Signal bei 38.5 ppm, was mit dem schnellen Austausch zwischen der koordinierten und der freien P=S-Stelle vereinbar ist. Nach Dekomplexierung von **1b-S** mit wässriger Oxalatlösung erhält man den Liganden **2b-S**. Dessen ³¹P{¹H} NMR-Spektrum zeigt drei breite Peaks bei 43.1, 42.3 und 39.7 ppm in CDCl₃ bei Raumtemperatur. Bei Erwärmen

der Lösung auf 313 K fallen die Peaks zu einem einzelnen Signal bei 41.2 ppm zusammen, was für eine gewisse Rotationshinderung der Triphenylphosphansulfid (TPPS)-Arme spricht.

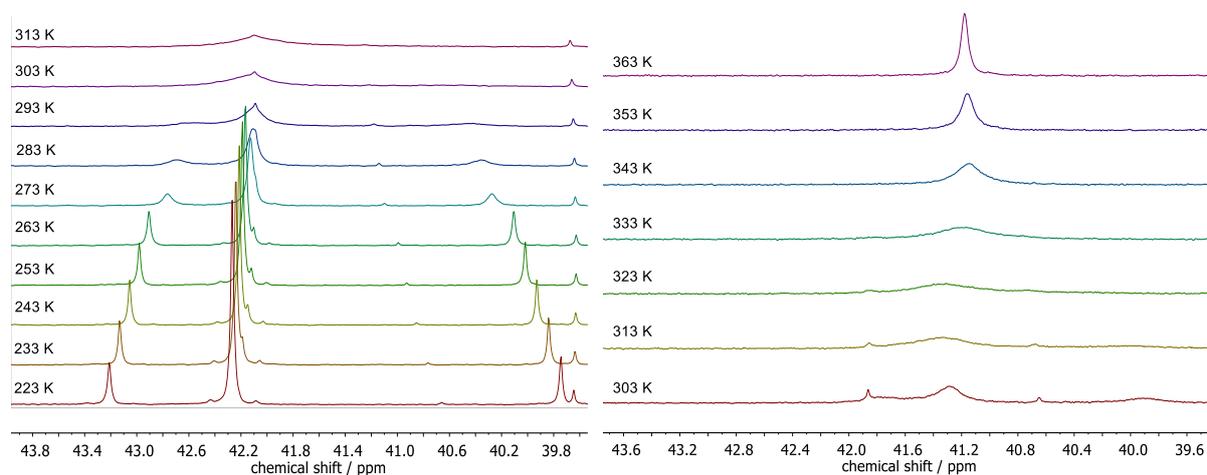


Abb. 21: Temperaturabhängige ^{31}P -NMR-Spektren des Liganden **2b-S**: Links in CDCl_3 im Temperaturbereich von 223–313 K und rechts im Temperaturbereich von 303 – 363 K in Toluol-d_8 .

Außer der Temperaturabhängigkeit fällt die starke Tieffeldverschiebung der Resonanzen im Vergleich zum phosphorylierten Liganden **2b-O** (27.4, 26.6 und 25.3 ppm in CDCl_3) auf. Ein Blick auf die Bindungsverhältnisse der P=S-Bindung im Vergleich zur P=O-Bindung liefert eine Erklärung. Der weniger kovalente und stärker ionischer Charakter der π -Bindung zwischen P-S führt im Vergleich zur P=O-Bindung zu einer polareren Bindung und damit zu einem stärker entschirmten Phosphoratom.⁶¹ Sowohl das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum als auch das ^1H -NMR-Spektrum von **2b-S** zeigten bei Raumtemperatur breite Resonanzen, die bei Temperaturen von unter 263 K zu mehreren scharfen Signalen verschmelzen. Diese Beobachtung deutet auf das Vorhandensein verschiedener Stereoisomere hin.^{37,38} Die Festkörperstrukturanalyse zeigt ein Isomer mit zwei *E*-konfigurierten Imin-Gruppen in einer Gesamt- C_2 -Symmetrie, das wahrscheinlich das stabilste Stereoisomer ist.

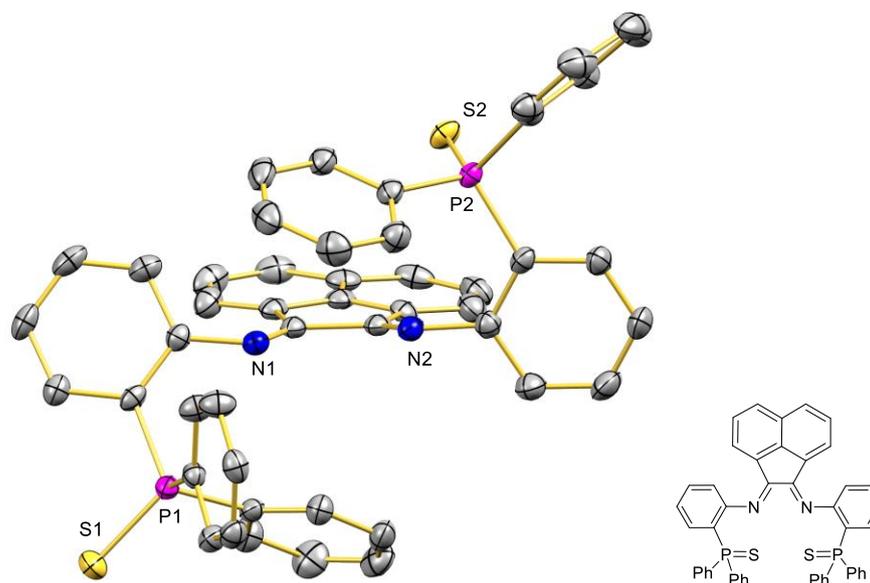
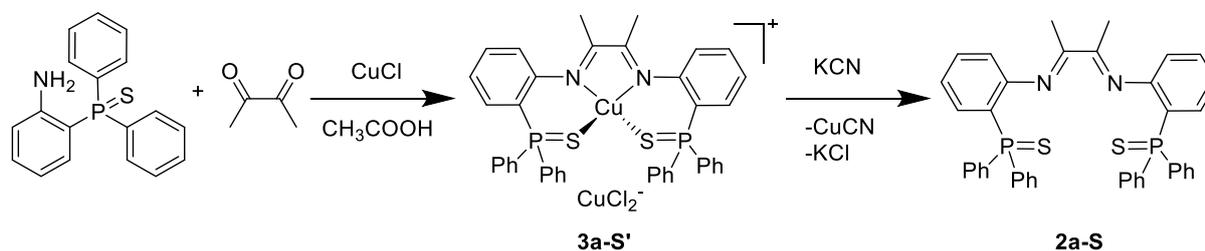


Abb. 22: Festkörperstruktur von **2b-S**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P1-S1 1.9597(17), P2-S2 1.9543(15), C1-N1 1.277(6), C10-N2 1.266(6), C1-C10 1.517(7).

Die Synthese des Liganden **2a-S** ist nicht über die Zink(II)-Templatmethode aus Schema 6 (S.21) möglich. Anstelle von Zink(II)-chlorid wurde Kupfer(I)-chlorid verwendet, um den Komplex **3a-S'** zu erzeugen, wobei Dichlorocuprat (CuCl_2^-) als Gegenanion fungierte (Schema 7).

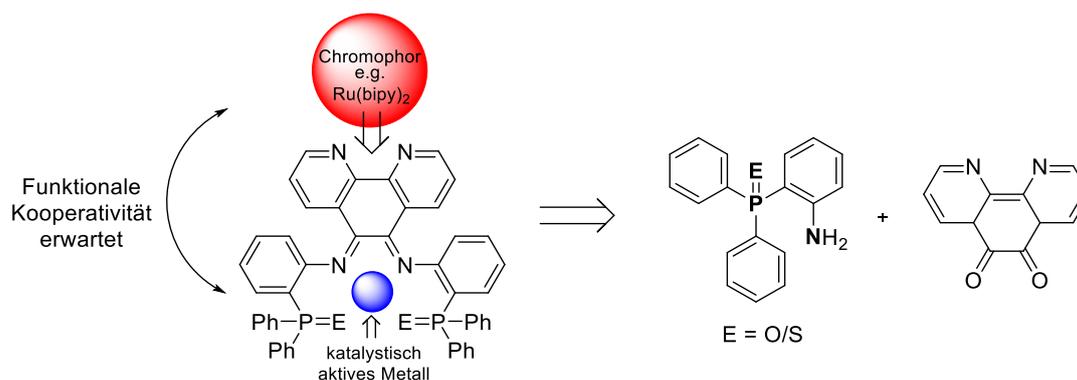


Schema 7: Synthese des Liganden **2a-S** durch Kupfertemplatation.

Das Cu^+ -Kation wurde mit wässriger Cyanidlösung entfernt, um den freien Liganden **2a-S** zu erhalten. Andere Templationen wie Nickel(II) oder Eisen(II), die leichter zu entfernen sind als Kupfer(I), wurden in der Literatur beschrieben, funktionierten aber im Fall der Ligandsynthese von **2a-S** nicht.^{36,75}

3.2 Synthese weiterer phosphorylfunktionalisierter Diazadiene

Eine weitere Funktionalisierung des Rückgrats sollte über Phenantrolindion erfolgen, mit dem Gedanken einerseits die vorteilhaften Eigenschaften von Bipyridinen und Diazadienen zu kombinieren und auf der anderen Seite durch die TPPS- und TPPO-Arme eine zusätzliche Stabilisierung des System zu erhalten. Weiterhin sind die kooperativen Eigenschaften dieses Systems von Interesse, bei dem durch das aromatische Rückgrat ein potenzieller elektronischer Austausch der beiden Metallzentren erfolgen kann.^{76,77}



Schema 8: Retrosyntheschema und Erwartungshaltung an das kombinierte System aus Phenantrolindion und NPE.

Zunächst wurden die gleichen Reaktionsbedingungen wie bei den Liganden **2a-O**, **2b-O** und **2b-S** (HOAc, ZnCl₂, 110°C, 1-3 h, Schema 6, S 21) angewendet, jeweils unter Tausch von Acenaphthaquinon bzw. Butadion in Phenantrolindion. Bei Einsatz von **NPO** wurde eine grüne und bei Einsatz von **NPS** eine gelb-braune Reaktionslösung beobachtet. Im Gegensatz zur **1b-O**-Synthese, fiel kein Feststoff gegen Ende der Reaktionszeit aus. Daraufhin wurde das Lösungsmittel entfernt, der Rückstand mit Diethylether (Et₂O) und Dichlormethan extrahiert, mit Wasser gewaschen und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Mit dieser so isolierten Substanz wurden ¹H- und ³¹P-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Die ³¹P-Resonanz bei 44.6 ppm zeigt eine P=O-Koordination am Zink(II)-Kern an. Die Bildung eines ZnCl₂(NPO)₂-Komplexes, der bei 41.5 ppm zu erwarten wäre, kann damit ausgeschlossen werden. Eine anschließende Kristallisation (DCM/Et₂O), schlug fehl und es konnte keine NMR-spektroskopische Untersuchung durchgeführt werden. Die Verwendung von Acetonitril, statt Dichlormethan bot sich aufgrund seines guten Löseverhaltens an, ist aber nachteilig, da die NMR Spektren in diesem Fall aufgrund von Überlagerungen nicht

ausgewertet werden können. Ähnliche Beobachtungen wurden gemacht, nachdem **NPO** gegen **NPS** getauscht wurde, nur dass hier die NMR-Spektren und Beobachtungen aussagekräftiger waren. Während der Kristallisation konnten sowohl rote als auch grüne kugelförmige Kristalle erkannt werden, von denen ein Teil separiert und analysiert werden konnte. Die Daten erweckten allgemein den Eindruck einer gelungenen Synthese, bei der die Aufarbeitung noch optimierbar ist. Die NMR-Daten vor der durchgeführten Kristallisation (DCM/Et₂O) waren aussagefähiger als die danach. Daher wurde als nächstes Experiment nach Ende der Reaktionszeit Diethylether zur Reaktionsmischung hinzugegeben, um durch die Erniedrigung der Polarität das Ausfallen des Reaktionsproduktes zu erzwingen. Dies schien auf den ersten Blick auch erfolgreich (Abb. 23, S.27, oberes Spektrum). Der zweite Blick offenbarte, dass die Daten weder solvens- noch zeitabhängig zu reproduzieren sind.

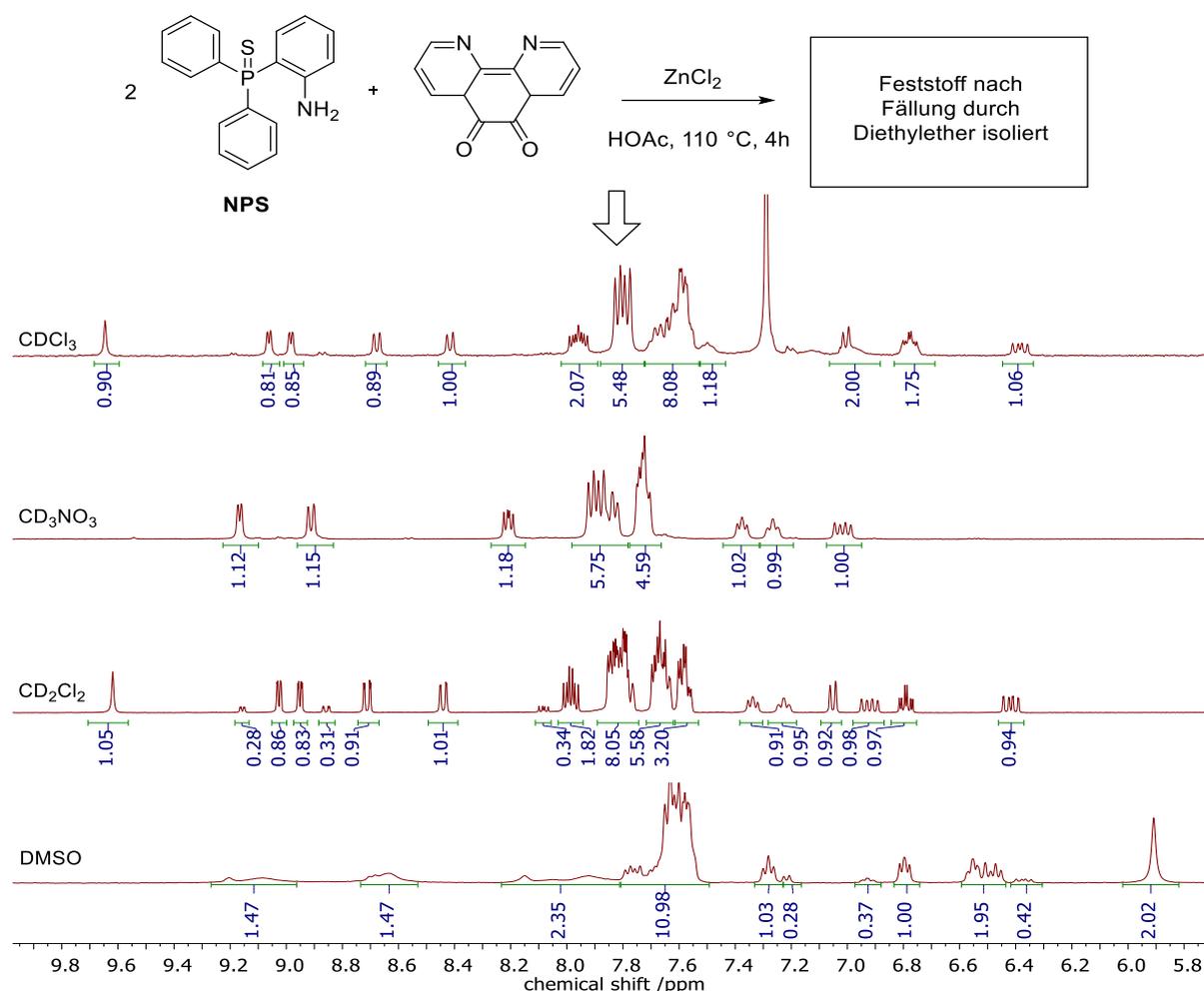


Abb. 23: Reaktionsbedingungen und solventsabhängige ¹H-NMR Spektren des Reaktionsproduktes aus **NPS** und Phenanthroline.

Die Spektren zeigen auch ohne detaillierte Zuordnung aller Signale, dass es sich um eine Mischung an Produkten handelt, von denen je nach NMR-Lösungsmittel unterschiedliche Bestandteile gelöst und damit gemessen werden. Weiterhin zeigt sich, dass die Integrale der Produktpeaks im Lösungsmittel Nitromethan-d₃ nicht zeitlich konstant sind, was normalerweise ein Zeichen von Zersetzung ist.

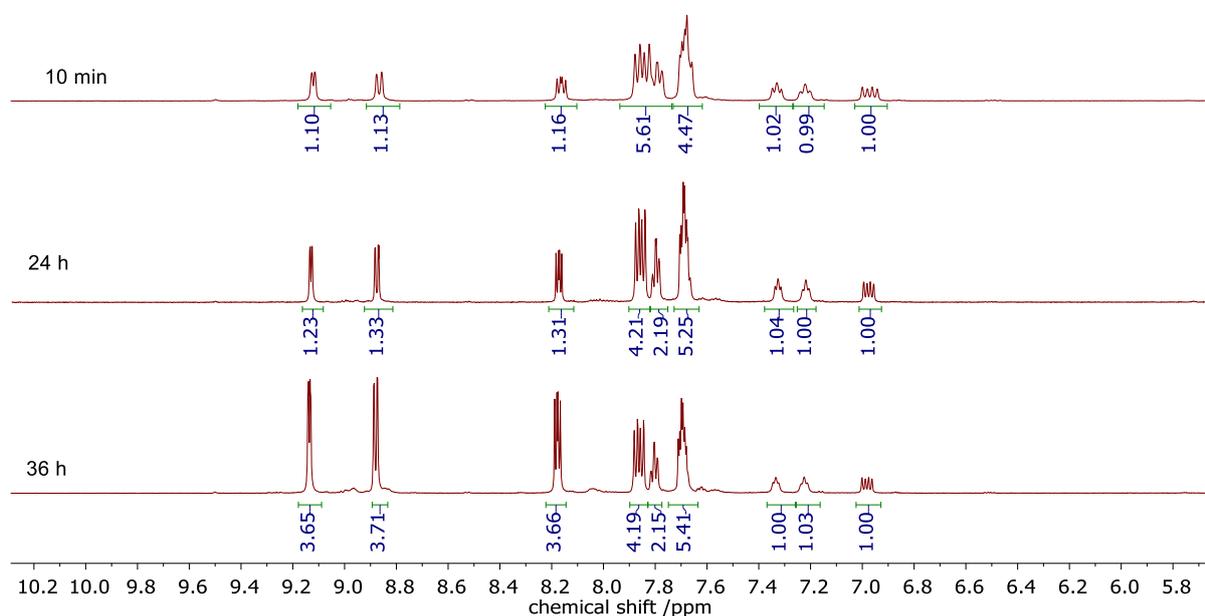


Abb. 24: Zeitabhängige ¹H-NMR Spektren des Reaktionsproduktes aus **NPS** und Phenanthrolindion in Nitromethan-d₃.

Zu Vollständigkeit der Versuchsreihe wurde beim **NPS**-Ansatz das Templation von Zink(II) zu Kupfer(I) gewechselt, da dies bei der Kombination **NPS**/Butadion erfolgreich war. Für diese Eduktkombination konnten keine nachvollziehbaren Daten ermittelt werden. Nachfolgend wurde die Templatvariante dieser Reaktion fallen gelassen und der Fokus auf säurekatalysierte Verfahren gelegt. Literaturbekannt und etabliert sind hier die Solvens und Säurekombinationen Toluol / *para*-Toluolsulfonsäure (p-TS) und Methanol / Ameisensäure. Zudem wurden Titansalze in Kombination mit einem sterisch gehinderten Amin erfolgreich zur Schiff'schen Basenreaktion eingesetzt.^{37,40,78–81}

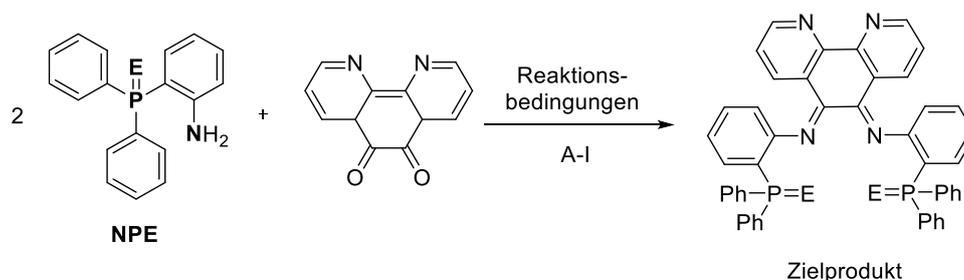


Abb. 25: Reaktionsgleichung für eine säurekatalysierte Schiff'sche Basenreaktion aus **NPE** mit Phenanthrolindion unter den Reaktionsbedingungen A-I (Tabelle 3).

Die eingesetzten Reaktionsbedingungen sind jeweils an Literaturbedingungen angelehnt und in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3: Reaktionsbedingungen der Schiffschenbasenreaktion von Phenanthrolindion mit 2 Aminophenylendiphenylphosphan, -oxid, -sulfid.

Eintrag	E2	Kat.	Lösungsmittel	Temperatur	Dauer
A	NPO	HCOOH	MeOH	RT	16
B	NPO	HOAc	EtOH	Reflux	24
C	NPO	K ₂ CO ₃	MeOH	Reflux	24
D	NPO	TiCl ₄ /DABCO			
E	NP	p-TS	Toluol	110	12
F	NP	HCOOH	MeOH	Reflux	12
G	NPO	p-TS	Toluol	110	12
H	NPS	p-TS	Toluol	120	4
I	NPS	p-TS	Toluol	110	12

Die Reaktionen in Toluol/*para*-Toluolsulfonsäure (E,G,H,I) wurden in einer Dean-Stark-Apparatur durchgeführt, um entstehendes Wasser aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen und eine Rückreaktion zu verhindern. Die anderen Reaktionen wurden als Batchversuche mit Rückflusskühler durchgeführt. Die Reaktionsverläufe wurden per Dünnschichtchromatographie verfolgt. Nach Ende der angegebenen Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch untersucht. Hierbei zeigte sich, dass in Alkoholen keines der Edukte Reaktivität zeigte. In Toluol wurden andere Resultate erzielt. Hier konnte bei Versuch **G** nach Entfernen des Solvens Toluol und Durchführung einer chromatographischen Aufreinigung mittels MPLC (*middle pressure liquid chromatography*) aus Dichlormethan mit maximal 5% Methanol ein grüner Feststoff isoliert werden, der das in Abb. 26, S.30, oben gezeigte ¹H-NMR-Spektrum in Deuteriochloroform aufweist. Hier sind zwei wichtige Beobachtungen zu machen: Zum Ersten das Auftreten des Singulets bei 9.86 ppm

und zum Zweitens das Fehlen von Aminophenylprotonen und Phenylprotonen. Die Daten zeigen eindeutig, dass maximal eine Amin- und Ketogruppe reagiert haben.

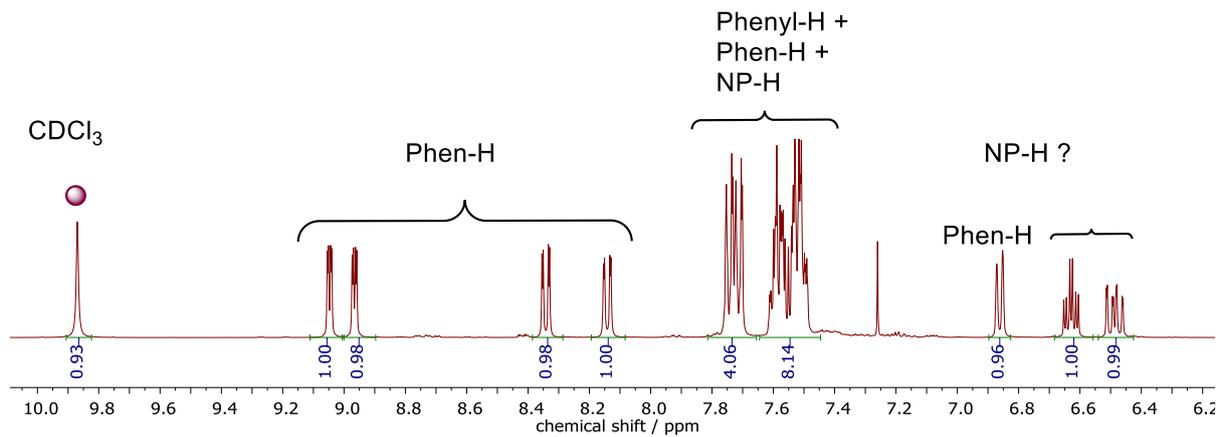


Abb. 26: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktion G von Phenanthrolindion und **NPO**.

Nach Kristallisation ($\text{DCM}/\text{Et}_2\text{O}$) des Ansatzes **G** konnten röntgenkristallographisch messbare Kristalle erhalten werden (Abb.27).

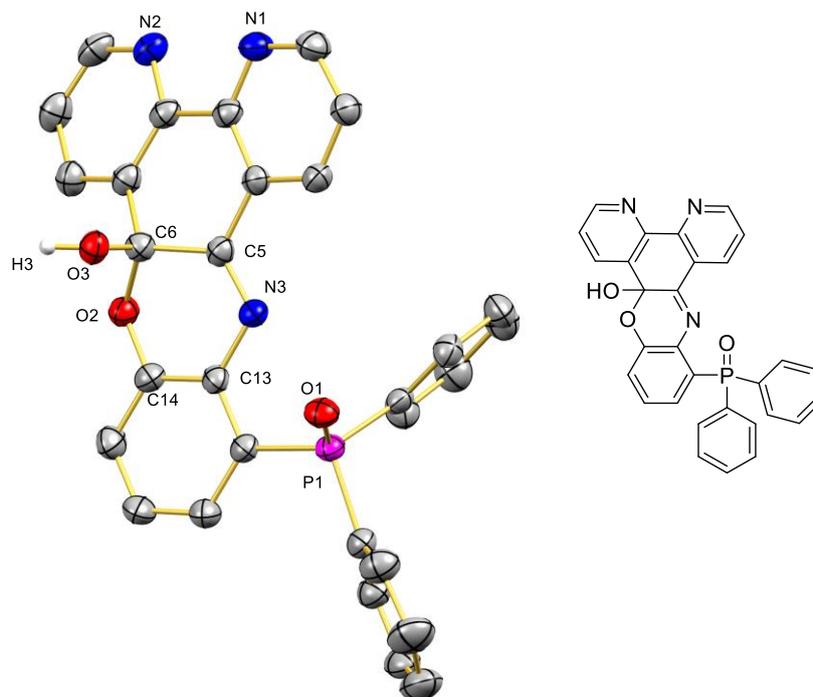


Abb. 27: Festkörperstruktur von (14H-Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenoxazin-13-yl)diphenylphosphanoxid. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): P(1)-O1 1.491(2), O(3)-H(3O) 0.847(19), C(6)-O(3) 1.396(4), C(6)-O2 1.440(4), C(5)-N(3) 1.278(4), C(13)-N(3) 1.401(4), O(3)-C(6)-O2 109.3(3), O(3)-C(6)-C(7) 112.1(3), O2-C(6)-C(7) 106.8(3), O(3)-C(6)-C(5) 105.6(3), O2-C(6)-C(5) 110.0(3).

Hier zeigt sich, dass tatsächlich nur eine Iminkondensation stattgefunden hat. Die andere Ketogruppe des Phenanthrolins hat die CH-Gruppe des Aminophenylenrings in der 3-Position nach einem unbekanntem Mechanismus aktiviert, was zu einer Ringbildung führte. Die Oxidation von C6 geschieht wahrscheinlich während dem Kristallisationsvorgang, auch wenn dieser unter N₂-Atmosphäre mit trockenen Lösungsmitteln durchgeführt wurde. Dies lässt sich an den unterschiedlichen NMR-Daten vor und nach der Kristallisation belegen. Erst bei dem Datensatz nach der Kristallisation erscheint ein ¹³C-NMR-Signal bei 86.2 ppm, das einem C-Atom mit anhängender OH-Gruppe zugeordnet werden kann. Die NMR-Daten zu diesen Kristallen und dem „Edukt“ der Kristallisation, die Bezeichnung wird hier so gewählt, weil die Synthese problemlos wiederholt werden konnte, sind in Abb. 28 dargestellt.

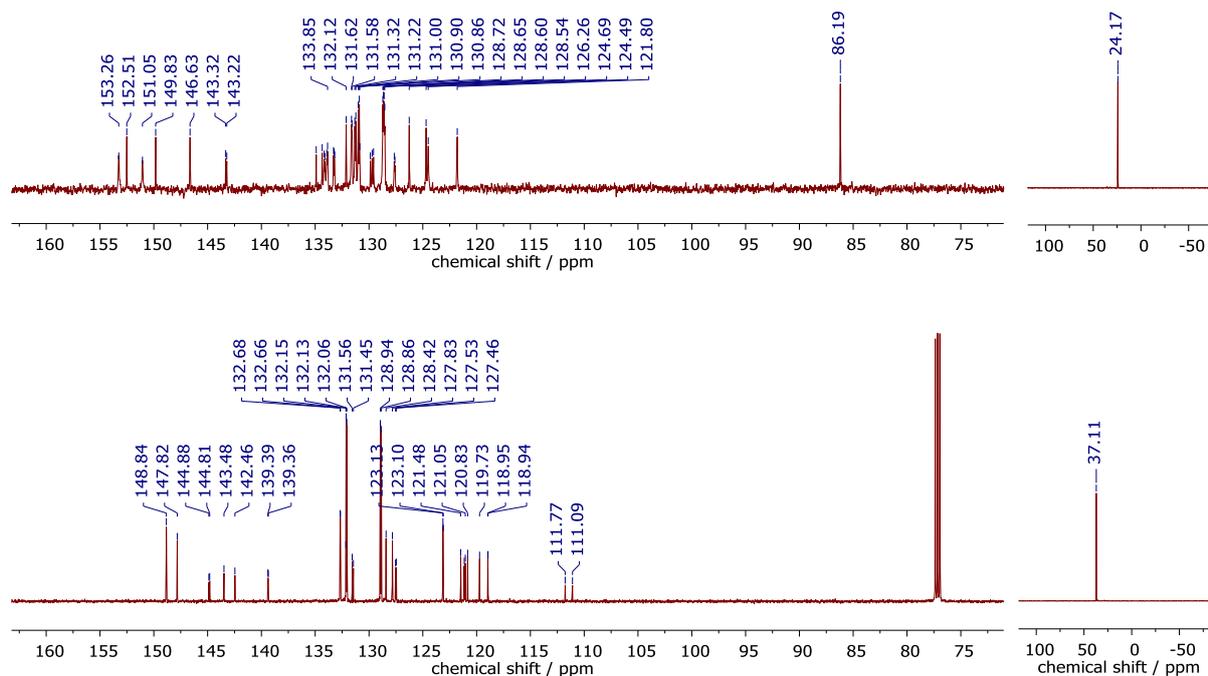
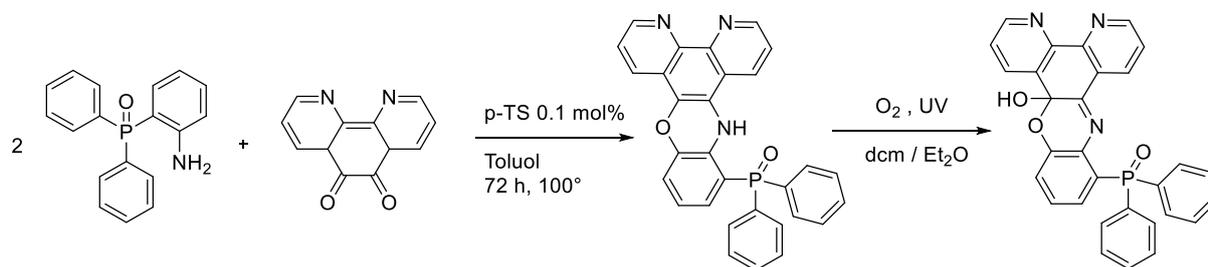


Abb. 28: ^{13}C - (links) und ^{31}P -NMR (rechts) von Reaktion **G** nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (unten, CDCl_3) und anschließenden Kristallisationsbedingungen (oben, DMSO-d_6).

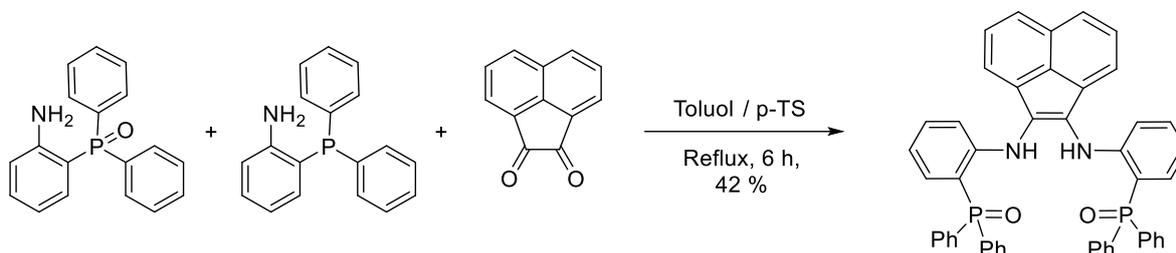
Die starken Unterschiede im aromatischen Bereich können teilweise auch solvensbedingt sein, da keine vergleichende Messung im selben Lösungsmittel möglich war. Nach Auswertung der Daten wird folgendes Reaktionsschema für die Reaktion vorgeschlagen, mit dem auch das auftretende Singulett bei 9.86 ppm, Abb. 26, S.30, erklärt werden.



Schema 9: Reaktionsschema der Reaktion von **NPO** mit Phenanthrolindion.

Zusammenfassend handelt es sich hier um eine sehr interessante Reaktion, da CH-Aktivierungen (H-Phenyl) mit einer Reaktionsbarriere $112.9 \pm 5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ gehindert sind und damit als schwierige chemische Aufgabe gelten.⁸² In der Literatur beschrieben und etwas näher analysiert wurde eine ähnliche Reaktion zwischen Phenanthrolindion und 4-Nitro-L-phenylalaninethylester Hydrochlorid im Jahr 2019 von Ahmed *et al.*⁸³

Die Reaktionsbedingungen Toluol/p-TS ergaben auch bei Einsatz der Edukte **NPO** und Acenaphthaquinon interessante Produkte. So konnte unter Einsatz von jeweils einem Äquivalent **NP**, **NPO** und des Dions auch die reduzierte Variante von Ligand **2b-O** erhalten werden.



Schema 10: Reaktionsschema der Reaktion eines 1:1 Verhältnisses (NPO und NP) mit Acenaphthaquinon (Produkt: **bian-NH**).

Die Reaktion wurde erstmals von J. P. Neu durchgeführt und im Rahmen dieser Arbeit reproduziert. Die Verbindung kristallisierte reproduzierbar als rotes Prisma in der orthorhombischen Raumgruppe Pna_2_1 (Abb. 29). Die gemessenen Strukturdaten stammen von J. P. Neu.

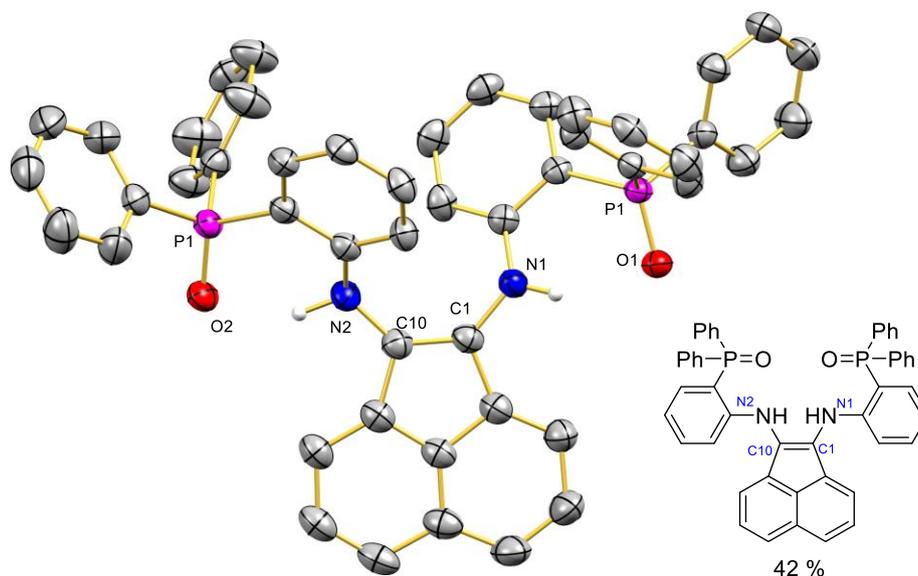


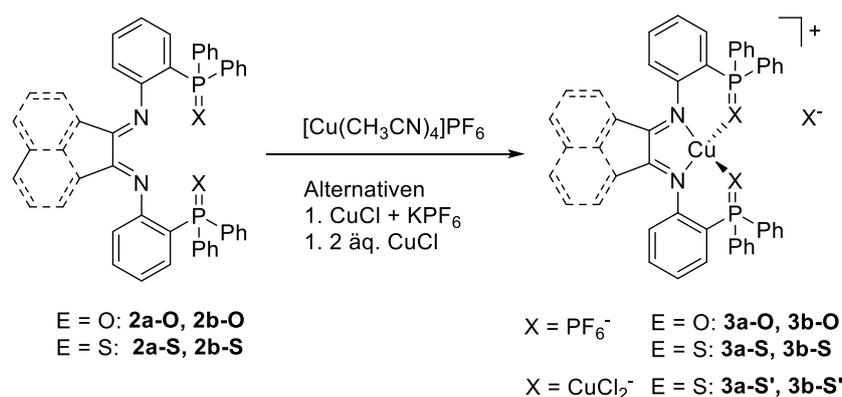
Abb. 29: Festkörperstruktur von **bian-NH**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1-C10 1.382(5), C1-N1 1.396(4), C10-N2 1.390(4), C13-N1 1.394(4), C13-N1-C1 126.3(3), C10-N2-C3 1126.8(3).

Die Bindungslänge von 1.382(5) Å zwischen C1 und C10 belegt den Doppelbindungscharakter ebenso wie die Bindungslängen zwischen C1- und N1 1.396(4) den Einfachbindungscharakter (zum Vergleich: C=N 1.26-1.29 Å). Mit dem Liganden konnten keine Komplexe mit den Metallen Kupfer, Palladium und Nickel (jeweils als Acetat) synthetisiert werden, auch nicht mit vorheriger Deprotonierung mit Butyllithium (Tetrahydrofuran, -78°C). Dies ist wahrscheinlich mit der sterischen Hinderung des Amins und der fehlenden Stabilisierung des Anions durch das elektronenreiche Acenaphthen zu begründen. Wird bei der Synthese nur **NP** eingesetzt und kein **NPO**, so kann das Produktsignal im ³¹P-NMR-Spektrum ebenfalls beobachtet werden. Fernerhin kann eine Resonanz bei 35.8 ppm detektiert werden, die ebenfalls einem oxidierten Phosphan zugeordnet werden kann. Die Struktur konnte jedoch nicht näher aufgeklärt werden. Beim Einsatz von **NPO** kann kein Produkt isoliert werden. Interessant wäre die Verbindung als Vorstufe zur Synthese von *N*-heterocyclischen Carbenen (NHC), wie sie beispielsweise von Steinke *et al.* mit ähnlichen Verbindungen durchgeführt wurde.⁸⁴

3.3 Darstellung von Kupferkomplexen mit phosphorylfunktionalisierten α-Diiminliganden

3.3.1 Kupfer(I)-Komplexe mit den Liganden 2a-O bis 2b-S

Die Umsetzung der vier Liganden (**2a-O**, **2b-O**, **2a-S**, **2b-S**) mit [Cu(MeCN)₄]PF₆ oder mit Kupfer(I)chlorid und KPF₆ ergab die Kupfer(I)-Komplexe **3a-O**, **3b-O**, **3a-S** und **3b-S** (Schema 11).



Schema 11: Synthese des Kupfer(I)-Komplexe **3a-O**, **3b-O**, **3a-S** und **3b-S**.

Alternativ wurden die Thiophosphorylkomplexe **3a-S'** und **3b-S'**, deren Ladung durch ein Dichloridokuprat(I)-Anion ausgeglichen wird, durch Reaktion von zwei Äquivalenten Kupfer(I)-chlorid mit den Liganden **2a-S** oder **2b-S** erhalten. Die Komplexe mit CuCl_2^- als Anion kristallisierten etwas besser als die Komplexe mit PF_6^- -Anionen. Für alle elektrochemischen Untersuchungen wurde das Dichloridokuprat(I)-Anion gegen PF_6^- ausgetauscht

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aller Kupfer(I)-Komplexe zeigten eine einzelne Resonanz für die Phosphanoxid- bzw. die Phosphansulfid-Einheiten, die auf äquivalente Phosphoratome hinweist, sowie das typische Septett für das PF_6^- -Anion, das hier zur besseren Übersicht nicht abgebildet wird (Abb.30).

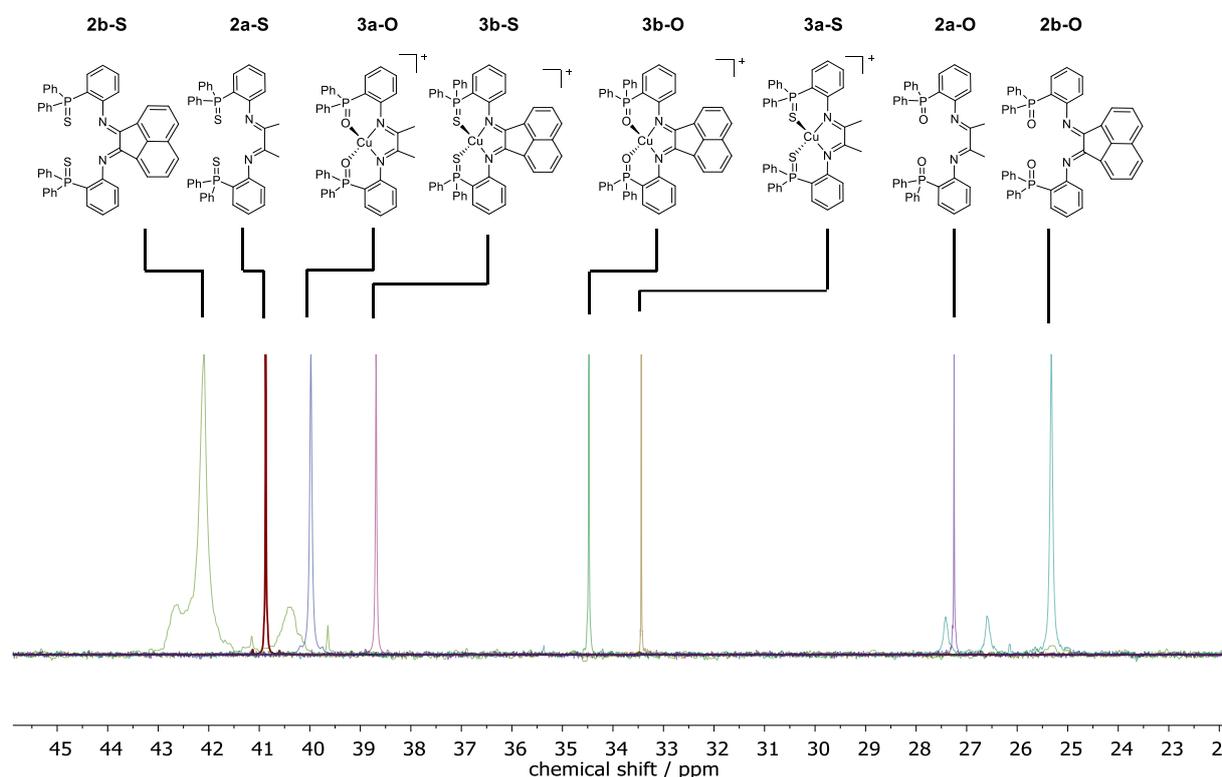


Abb. 30: Übersicht der ^{31}P -NMR Resonanzen der vier Liganden **2a-O**, **2b-O**, **2a-S**, **2b-S** und deren Kupferkomplexe **3a-O**, **3b-O**, **3a-S** und **3b-S**.

Die Resonanzen der P=S-Gruppen, die an Kupfer(I) koordinieren, sind im Vergleich zu den Signalen der freien Liganden (ca. 40 - 43 ppm) zu höherem Feld (ca. 34 ppm) verschoben. Dies steht im Gegensatz zu den Daten der O-Reihe, bei denen die ^{31}P -NMR-Resonanzen der Kupfer(I)-Komplexe (ca. 39.5 ppm) im Vergleich zur chemischen Verschiebung der freien Liganden (26-27 ppm) bei tieferem Feld zu finden sind. Die ^1H -NMR-Spektren der P=O-

koordinierten Komplexe **3a-O** und **3b-O** zeigen breite Resonanzen aufgrund interner molekularer Dynamik, wie durch ^1H -NMR-Messungen bei variabler Temperatur bestätigt wurde.

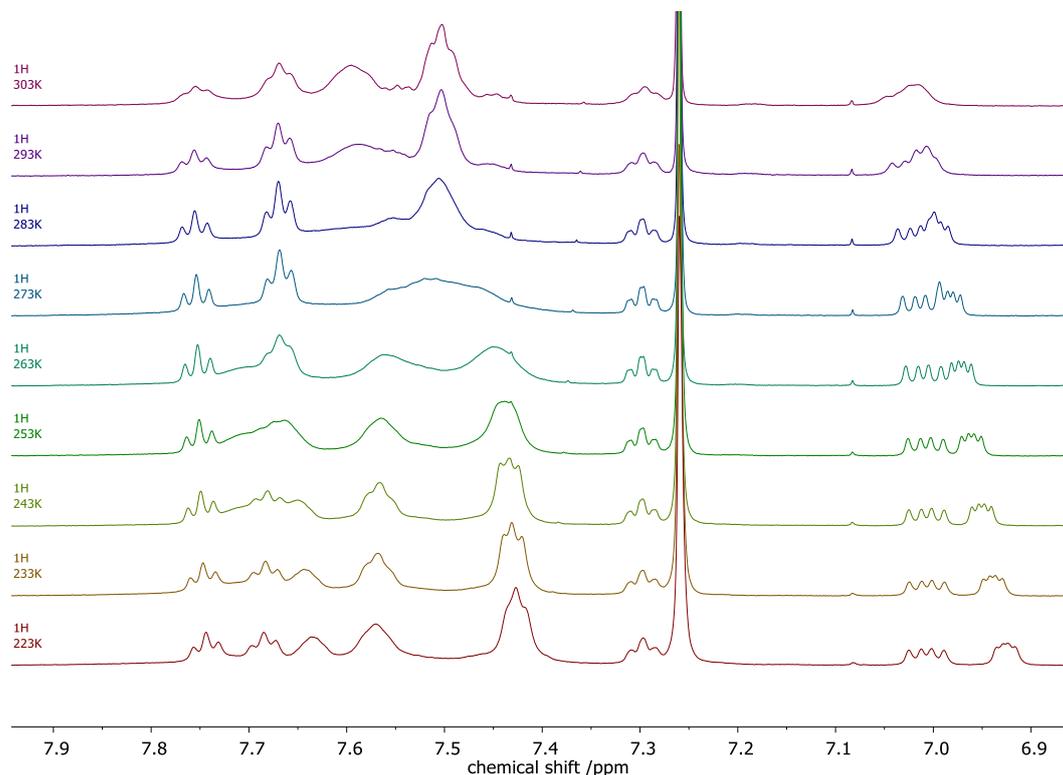


Abb. 31: Temperaturabhängige ^1H -NMR Messung des Komplexes **3a-O** in CDCl_3 in 10 K Schritten von 223 K bis 303 K.

Die Beobachtung einer Koaleszenztemperatur für die Phenylringe bei etwa 273 K und einer zweiten Koaleszenztemperatur für die 2-Aminophenylringe bei etwa 303 K deutet auf die Existenz zweier dynamischer Prozesse hin, die auf S. 39 (Abb. 33) genauer vorgestellt werden. In den NMR-Spektren der P=S-koordinierten Komplexe **3a-S** und **3b-S** konnte im Rahmen der NMR-Zeitskala keine Dynamik beobachtet werden. Hieraus lässt sich eine bessere Wechselwirkung zwischen den weichen P=S-Donorstellen und dem Kupfer(I)-Zentrum im Vergleich zur P=O-Koordination interpretieren.

Für die Komplexe **3a-O**, **3a-S'**, **3b-S'** und **3b-S** konnten geeignete Kristalle für Röntgenstrukturanalysen erhalten werden, für **3b-O** nicht. Die kristallographischen Daten

aller Messungen sind in Tabelle 4 im Anhang zusammengefasst. Die entsprechenden Festkörperstrukturen von **3a-O**, **3a-S** und **3b-S** sind in den Abbildungen 32 dargestellt.

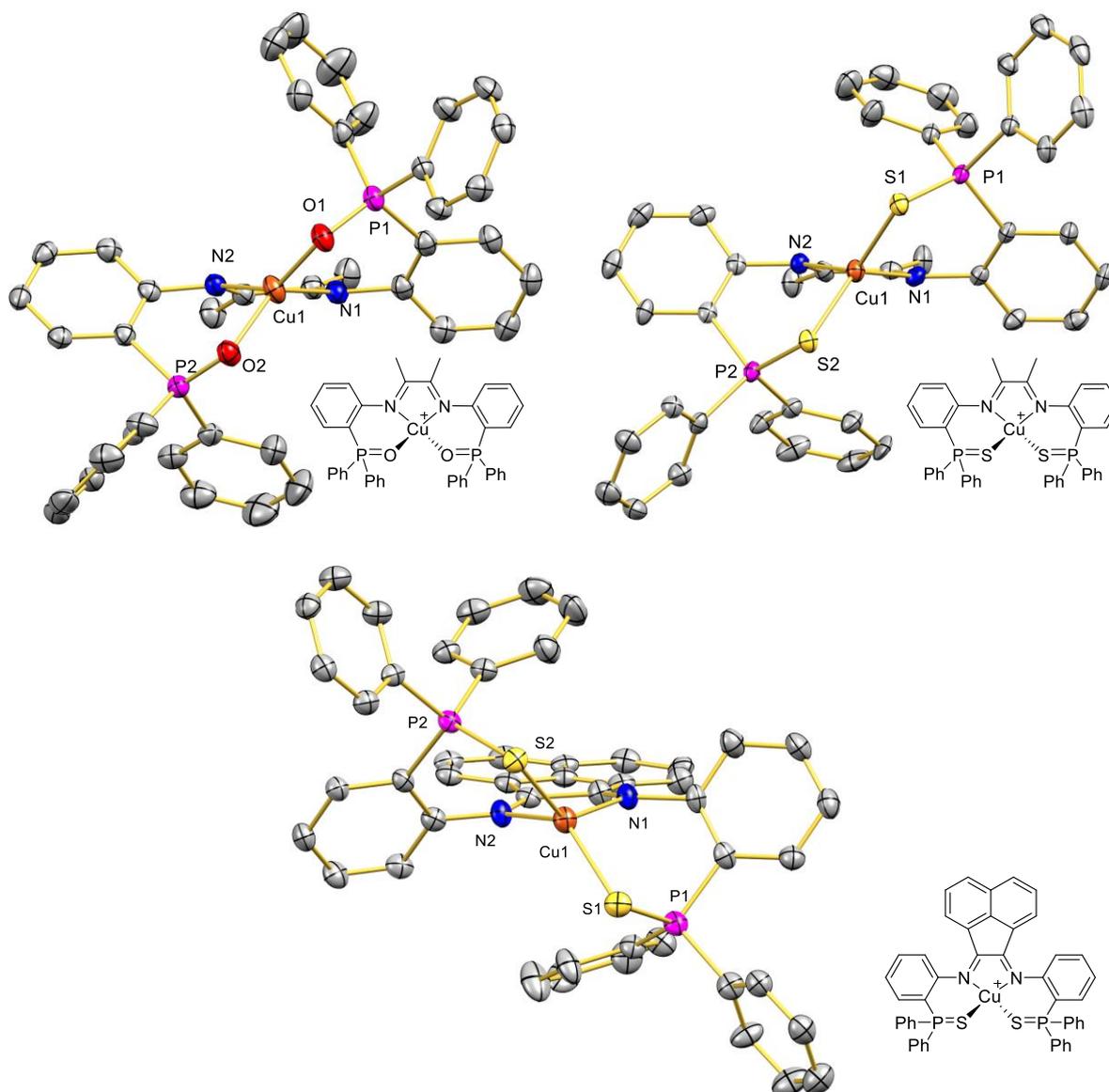


Abb. 32: Festkörperstruktur (DCM/Diethylether) von **3a-O** (oben links), **3a-S** (oben rechts) und **3b-S** (unten). Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt.

Die charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°) sind in Tabelle 4 vergleichend dargestellt.

Tabelle 4: Die charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Verbindung **3a-O** und **3a-S**.

3a-O		3a-S		3b-S	
Charakteristische Bindungslängen (Å)					
Cu1-O1	1,995(2)	S1-Cu1	2,2796(15)	Cu1-N1	2,080(3)
Cu1-O2	1,990(2)	S2-Cu1	2,2516(15)	Cu1-N2	2,093(3)
Cu1-N1	2,008(3)	N1-Cu1	2,043(4)	Cu1-S2	2,2695(11)
Cu1-N2	2,025(2)	N2-Cu1	2,095(4)	Cu1-S1	2,2720(12)
Charakteristische Bindungswinkel (°)					
N1-Cu1-N2	80,05(10)	N1-Cu1-N2	77,85(18)	N1-Cu1-N2	79,07(13)
O1-Cu1-N1	99,04(9)	N1-Cu1-S1	102,41(13)	N1-Cu1-S1	99,71(10)
O2-Cu1-N1	134,75(10)	N1-Cu1-S2	133,72(13)	N1-Cu1-S2	132,53(10)
O1-Cu1-N2	143,45(10)	N2-Cu1-S2	103,35(13)	N2-Cu1-S1	131,33(10)
O2-Cu1-N2	98,87(9)	N2-Cu1-S1	132,88(12)	N2-Cu1-S2	102,26(9)
O2-Cu1-O1	106,59(9)	S2-Cu1-S1	108,53(5)	S2-Cu1-S1	112,33(4)

Die Kupfer(I)-Zentren in allen drei Komplexen sind in einer verzerrten tetraedrischen Geometrie koordiniert, die durch den τ_4 -Index nach der von Houser *et al.* definierten Methode klassifiziert wurde. Diese erlaubt eine Quantifizierung der geometrischen Verzerrung von Komplexen mit einer Koordinationszahl von 4 (Gl. 3).¹

$$\tau_4 = \frac{360^\circ - (\alpha + \beta)}{141} \quad (\text{Gl.3})$$

Die Winkel α und β sind die beiden größten gemessenen X-M-Y-Winkel. Im Fall $\tau_4 = 0$ ist die Koordination quadratisch-planar, im Fall $\tau_4 = 1$ ist sie tetraedrisch. Die τ_4 -Werte betragen für die drei Komplexe 0.58 (**3a-O**), 0.66 (**3a-S**) und 0.72 (**3b-S**). Die P=S koordinierten Komplexe sind einer tetraedrischen Koordinationsumgebung näher als die P=O koordinierten Komplexe, was durch die längeren P=S- und S-Cu-Bindungen erklärt werden kann. Dies stimmt mit der höheren Stabilität der P=S-Komplexe überein, die in den ¹H- und ³¹P-NMR-Spektren keine dynamischen Prozesse zeigen. Das bian-Rückgrat begünstigt zusätzlich eine nahezu tetraedrische Koordinationsgeometrie ($\tau_4 = 0.72$). Für die Komplexe $[\text{Cu}(\text{dab}-(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SMe})_2)]^+$ und $[\text{Cu}(\text{dab}-(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{SeMe})_2)]^+$ wurden τ_4 -Werte von 0.79 und 0.71 berichtet.^{85,86} Das Rückgrat der bian-Struktur in Komplex **3b-S** ermöglicht eine π -stacking-Wechselwirkung zwischen zwei Phenylringen und dem Naphthalin-Rückgrat (3.76 Å). Diese Wechselwirkung ist eher schwach, da der Verschiebungswinkel etwa 20.7 ° beträgt. Dies entspricht einem Winkel, der unter Janiaks Definition von π - π -stacking fällt.⁸⁷ Es wird angenommen, dass diese Wechselwirkung

auch eine zusätzliche Stabilisierung der nahezu tetraedrischen Koordinationsgeometrie bewirkt.

Eine Abweichung von 90° für θ_x und θ_y repräsentiert die sogenannte Pendel- beziehungsweise Kippverzerrung und eine Abweichung von θ_z von 90° stellt eine Torsionsverzerrung dar. Offensichtlich liegen alle Werte für θ_x und θ_y nahe bei 90° , was auf die direkte Bindung der Phosphanoxid- oder -sulfidendonoren an dem Diazadien-Rückgrat zurückzuführen ist, die eine "freie Bewegung" dieser Donoren in der Koordinationssphäre verhindert. Weitere Parameter zur Beschreibung der Verzerrung von Kupferkomplexen sind die Winkel θ_x , θ_y und θ_z nach Dobson *et al.*, die in Abb.33 visualisiert und deren berechnete Werte in Tabelle 5, S. 39 angegeben sind. ²

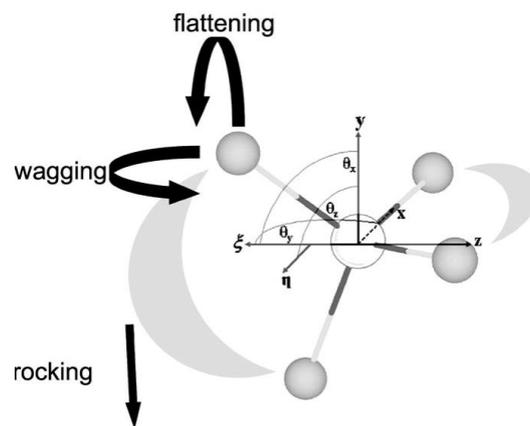


Abb. 33: Relative Orientierung von zwei Ligandenebenen (xz und yz) mit den Referenzwinkeln θ_x , θ_y und θ_z . Der Vektor ξ liegt auf der yz-Ebene und der Vektor η steht senkrecht dazu. ⁸⁸⁻⁹¹

Tabelle 5: Vergleich der geometrischen Parameter, die die Abweichung der Kupferkoordination von tetraedrisch und quadratisch-planar beschreiben.

	τ_4	θ_x^a	θ_y^a	θ_z^a
[3a-O] ⁺	0.58/0.63	95.5/90.0	86.4/90.0	55.0/58.7
[3b-O] ⁺	-/0.62	-/90	-/90	-/58
[3a-S] ⁺	0.66/0.69	89.4/90.1	89.8/90.0	63.0/64.3
[3b-S] ⁺	0.72/0.72	89.4/90.0	87.6/90.0	63.1/65.6
1e ⁻ reduzierte Spezies				
[3a-S] ⁰	0.66	90.0	90.0	65.6
[3b-S] ⁰	0.68	90.0	90.0	65.6
1e ⁻ oxidierte Spezies				
[3a-S] ²⁺	0.59	90.0	90.0	51.3
[3b-S] ²⁺	0.50	90.0	90.0	50.5

a aus den röntgenkristallographischen Daten/ aus den DFT Berechnungen

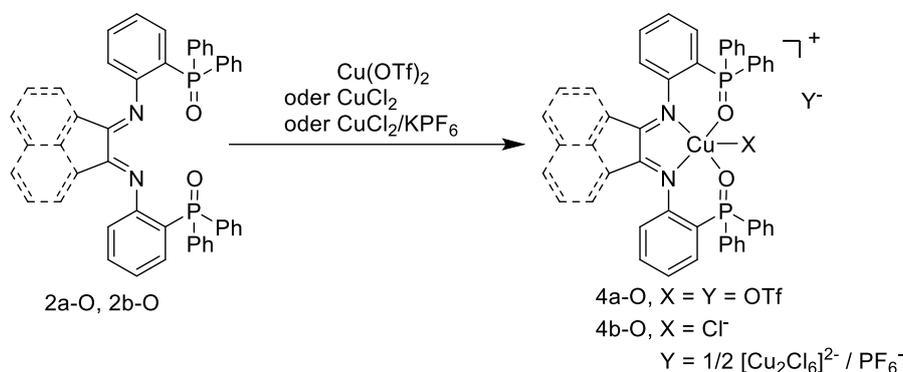
Der Winkel θ_z , der die Verdrehung zwischen der N1-Cu-N1- und der X1-Cu-X2-Ebene (X = O, S) beschreibt, nimmt um etwa 7-10° zu, wenn die kleineren Sauerstoff-Donoren gegen die größeren Schwefel-Donoren ausgetauscht werden. Zusätzlich gibt es einen geringen Einfluss des Ligandenrückgrats. Dieser Trend wurde auch in den berechneten Daten wiedergegeben. Im Allgemeinen stimmen alle aus DFT-Rechnungen erhaltenen Daten sehr gut mit denen der Röntgenstrukturanalyse überein (siehe Anhang). Das Auftreten langwelliger Banden, das für die Cu-S-Komplexe beobachtet wurde, konnte von Karpishin *et al.* in einen Zusammenhang mit der Abweichung der θ -Winkel gebracht werden.^{28,89,92,93} Coppens *et al.* konnten die Strukturänderung am Kupferzentrum des Komplexes [Cu(I)(dmp)(dppe)][PF₆] mit dmp = Dimethylphenantrolin und dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethan durch zeitaufgelöste Röntgenstrukturanalyse bei Anregung verfolgen und Änderungen der θ -Winkel von bis zu 4.9° (θ_x) beobachten.⁹¹ Eine Zusammenfassung der drei Winkel θ_x , θ_y und θ_z zu einem einzelnen Parameter wird von Armaroli *et al.* in Gleichung 4 vorgeschlagen.⁹⁰

$$\xi_{CD} = \frac{(90^\circ + \theta_x)(90^\circ + \theta_y)(\theta_z)}{180^3} \quad (\text{Gl. 4})$$

Die entsprechenden Daten wurden für die Komplexe für **3a-O** (0.81), **3a-S** (0.85) und **3b-S** (1.13) berechnet.

3.3.2 Kupfer(II)-Komplexe mit den Liganden 2a-O bis 2b-S

Die Liganden **2a-O** und **2b-O** konnten zusätzlich auch mit Kupfer(II)triflat, Kupfer(II)chlorid und Kupfer(II)chlorid mit Kaliumhexafluorophosphat als schwach koordinierendem Anion umgesetzt werden (Schema 12).



Schema 12: Synthese der Kupfer(II)-Verbindung **4a-O** und **4b-O**.

Alle Verbindungen kristallisierten aus dem Lösungsmittelgemisch DCM/Et₂O. Die gemessenen Strukturen (Abb. 34) zeigen die pentakoordinierten Komplexe **4a-O**, **4b-O** und **4b-O'**.

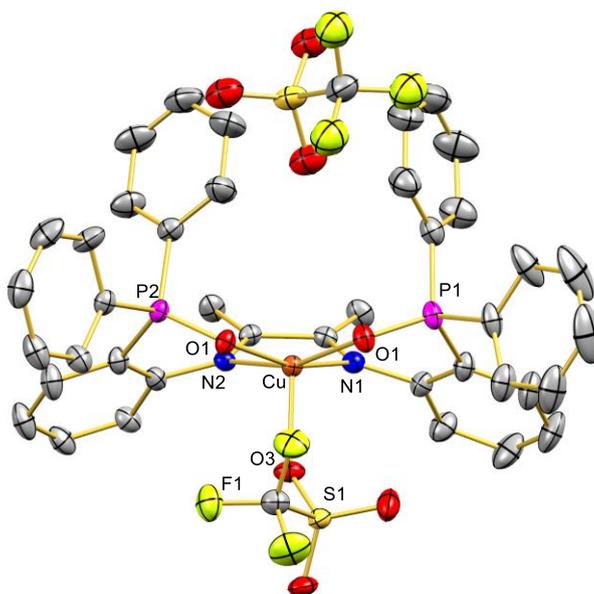


Abb. 34: Festkörperstruktur aus DCM/Diethylether von **4a-O**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N(2)-Cu 2.0284(19) N(1)-Cu 2.0062(19) O(1)-Cu 1.9600(17) O(2)-Cu 1.9527(16) Cu-O(11) 2.1401(18) Å, O(2)-Cu-O(1) 89.97(7) O(1)-Cu-N(1) 92.19(7) N(2)-Cu-O(11) 98.15(7).

Die Koordinationsumgebung von **4a-O** kann als verzerrt quadratisch-pyramidal beschrieben werden, während **4b-O** eine verzerrte trigonale bipyramidale Geometrie einnimmt. Der Wechsel der Oxidationsstufe von Cu(I) zu Cu(II) führt zu einer abgeflachten Verzerrung und einer höheren Elektrophilie des Metallzentrums und macht es anfällig für den nucleophilen Angriff eines Anions wie Chlorid oder Triflat.^{90,94,95} Die Struktur **4a-O** wurde in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ gelöst.

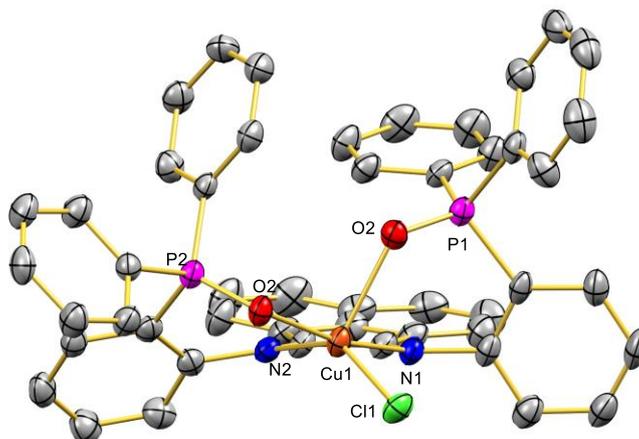


Abb. 35: Festkörperstruktur aus DCM/Diethylether von **4b-O**. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und das Gegenion PF_6^- werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Cu1-O1 1.942(2), Cu1-N2 1.998(3), Cu1-N1 2.094(3), Cu1-O2 2.244(2), Cu1-Cl1 2.2611(9), O1-Cu1-N2 164.92(11), O1-Cu1-N1 91.43(10), N2-Cu1-N1 80.55(11), O1-Cu1-O2 89.78(9), N2-Cu1-O2 82.49(10), N1-Cu1-O2 116.25(9), O1-Cu1-Cl1 95.61(7), N2-Cu1-Cl1 98.48(8), N1-Cu1-Cl1 142.86(8), O2-Cu1-Cl1 100.23(6).

4b-O und **4b-O'** kristallisierten beide in der in der triklinen Raumgruppe $P-1$ und unterscheiden sich lediglich aufgrund ihres Gegenions, weswegen auf die Darstellung von **4b-O'** verzichtet wird. Hier bildeten sich während der Kristallisation zwei verschiedene Anionen $\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}$ und CuCl_4^{2-} . Diese sind auf dem Inversionszentrum der kristallographischen Einheitszelle lokalisiert, wodurch nur $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}]_{1/2}$ in der asymmetrischen Einheit zu erkennen ist. Durch Anwenden von kristallographischen Symmetrieoperationen bei gleichzeitigem Unterdrücken des CuCl_4^{2-} -Anions durch den PART2-Befehl in SHELXL kann das vollständige Moleküle visuell erzeugt werden.⁹⁶ Die beiden Spezies wurden als Zweikomponentenfehlordnung mit $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6^{2-}]$ als Hauptspezies mit einer Belegung von 71 % von S. Becker verfeinert.

Der Umsatz von Cu(II)-Triflat mit dem bian-Liganden **2b-O** in Dichlormethan lieferte nach Kristallisation aus DCM/ Et_2O einen roten Feststoff, der nicht röntgenkristallographisch

untersucht werden konnte. Dieser wies in zwei Experimenten die folgende Elementaranalysen auf:

$[\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{Cu}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{S}_2]^{2+}[\text{CF}_3\text{SO}_3^-]_2$	C	H	N	S
ber.	54.87	3.13	2.56	5.86
exp.1	56.64	3.58	2.63	4.90
exp.2	56.26	3.49	2.71	5.18

Die Messwerte beider Experimente zeigen einen zu niedrigen Schwefelgehalt und einen zu hohen Organikanteil, der auf einen Einschluss von Diethylether, aus dem die Verbindung gefällt wurde, zurückzuführen ist. Der zu geringe Schwefelgehalt deutet an, dass zusätzlich zu Triflat noch ein weiteres Anion gebildet wurde. Im ESI-MS-Experiment konnte bei einer Dichlormethan-Lösung der Verbindung eine Spezies bei $m/z^+ = 832.2$ detektiert werden, deren Aufspaltungsmuster zu der Simulation von $[\text{Cu}(\mathbf{2b-O})\text{Cl}]^+$ passt. Parallel dazu wurde der Ligand **2a-O** auch mit CuCl_2 in Gegenwart von Kaliumhexafluorophosphat umgesetzt und es wurden Kristalle aus DCM/Pentan erhalten. Allerdings war auch hier aufgrund einer schlechten Kristallmorphologie keine Strukturanalyse möglich. Die Elementaranalyse bestätigt die erwartete Summenformel, wenn geringe Mengen Pentan mit in die Summenformel gerechnet werden.

$\{\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{CuN}_2\text{O}_2\text{P}_2\}^+ [\text{PF}_6]^- (0.3 \text{ C}_5\text{H}_{10})$	C	H	N
ber.	49.26	3.69	2.77
exp.	49.55	3.35	2.91

Durch ESI-MS⁺-Spektrometrie konnten mehrere Peaks detektiert werden, deren Isotopenmuster jeweils durch Simulation dargestellt werden konnte.

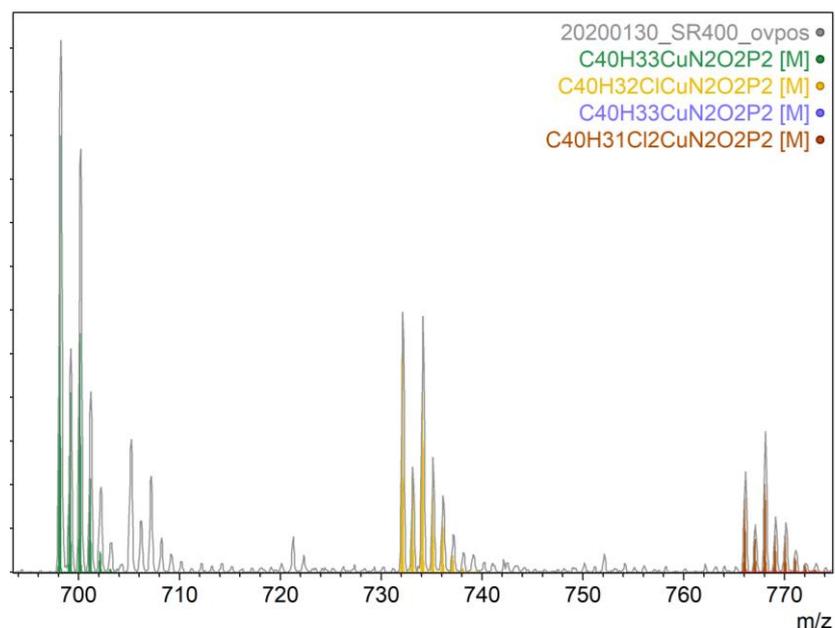
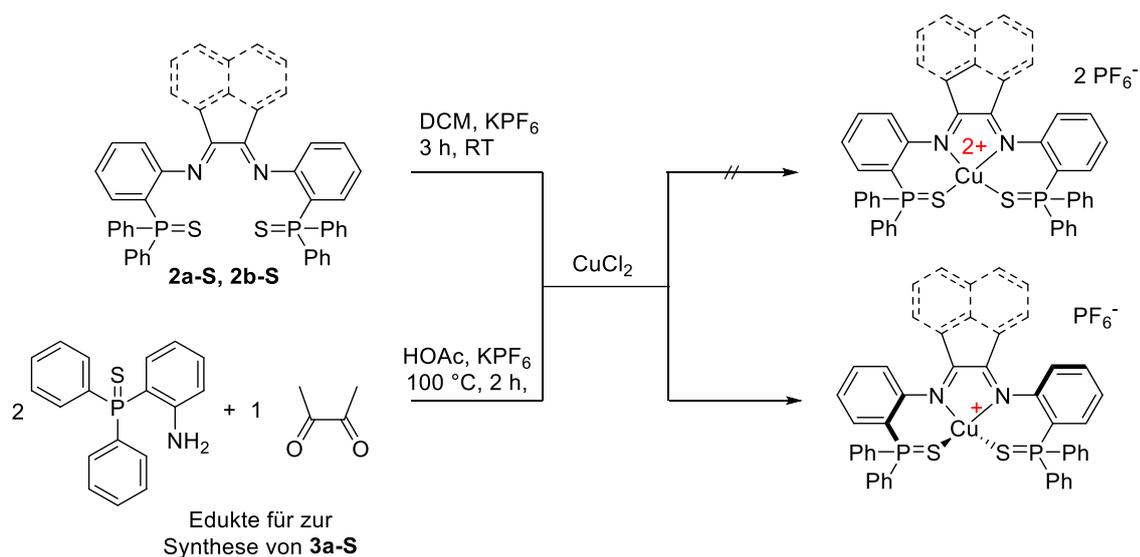


Abb. 36: ESI-MS Spektrum von $[\text{Cu}(\mathbf{2a-O})][\text{Tf}]_2$, Überblick im positiven Modus.

Auffällig ist, dass die Peaks jeweils $m/z^+ = 33.9$ auseinander liegen. Bei der Simulation (grün) wurde der Komplex $\text{Cu}(\mathbf{2a-O})\text{Tf}_2$ mit einem abgespaltenen Proton simuliert, bei der gelben Simulation wurde ein Chloridion angehängt und ein Wasserstoffatom abgespalten und bei der braunen zwei Chloridionen angehängt während ein Wasserstoffatom und ein H^- Ion abgespalten wurden. Diese Daten zeigen, dass der entstandene Komplex reaktiv zu sein scheint.

2a-S und **2b-S** koordinieren nicht an Kupfer(II). Stattdessen dissoziieren beide Liganden und setzen zwei Elektronen frei, die die Cu^{2+} -Ionen in situ (Schema 13, oberer Reaktionspfad) reduzieren. Reduziert wird das Cu^{2+} auch, wenn es anstelle von Cu^+ bei der Reaktion mit Butandion eingesetzt wird (unterer Reaktionspfad).



Schema 13: Fehlgeschlagene Synthese der Reaktion von **2b-S** mit CuCl_2 und von **NPS** mit Butandion in Essigsäure.

Zur genaueren Verfolgung wurde eine Reaktion im NMR-Rohr durchgeführt. Es ist ersichtlich, dass das Spektrum nach 30 min sehr ähnlich zum dynamischen Ligandspektrum ist. Im Laufe der Reaktionszeit klären sich die Peaks Stück für Stück und nach zwei Stunden kann ein relativ gut aufgelöstes Spektrum erhalten werden, das keinen Paramagnetismus zeigt. Wird in die Reaktionsmischung langsam Diethylether digeriert, so kann das obere Spektrum in Abb. 37 erhalten werden.

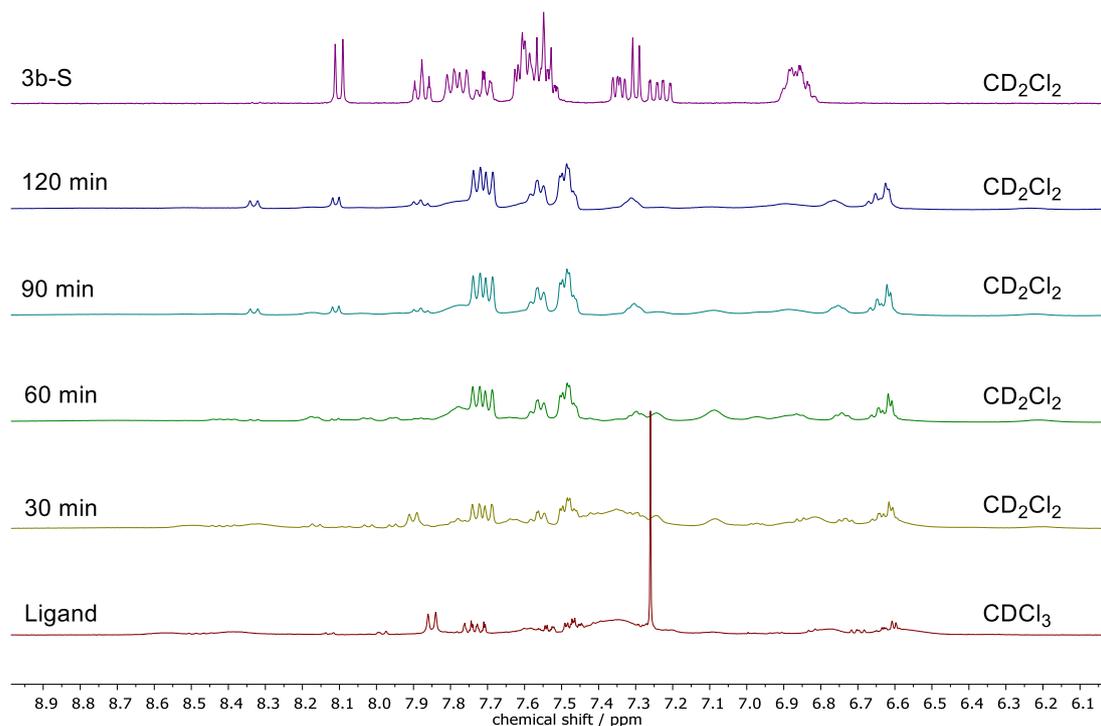


Abb. 37: Reaktionsverfolgung der Reaktion von **2b-S** mit CuCl_2 mit KPF_6 im 0.02 mmol Maßstab im NMR-Rohr.

3.3.3 Ligandenaustauschreaktionen und Experimente zur Einführung eines zweiten Metallzentrums

Die Hemilabilität der Phosphoryleinheit (P=O) am Kupfer wurde mit den Komplexen **3a-O** und **3b-O** getestet. Zunächst wurde zur Reaktion von **3b-O** ein Überschuss Pyridin dazugegeben, mit dem Ziel die P=O-Cu-Bindung zu brechen. Nach Diffusion von Diethylether in die Reaktionslösung konnten einmalig monokline Kristalle der Raumgruppe C2/c mit folgender Struktur erhalten werden, welche in Folge mit **3b-O_{Py}** benannt wird (Abb. 38).

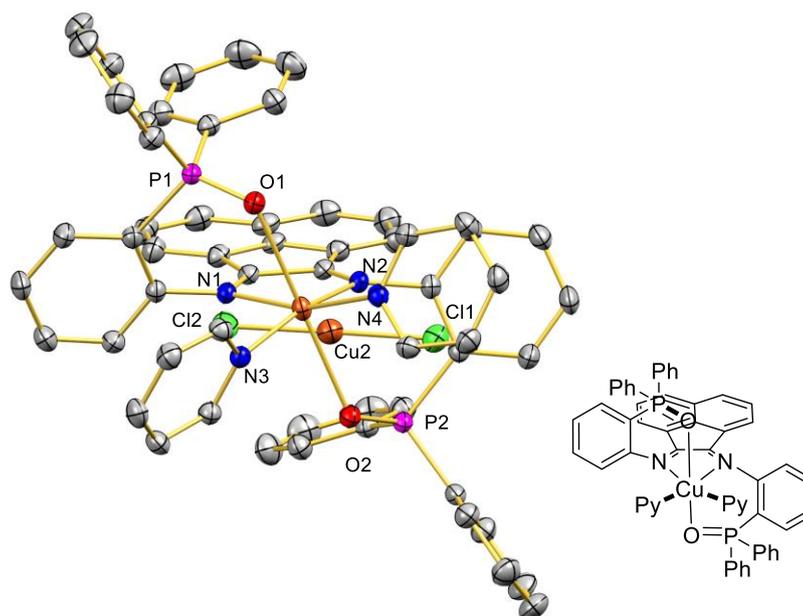


Abb. 38: Festkörperstruktur von **3b-O_{Py}**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1-Cu1 2.0648(17), N2-Cu1 1.9943(18), C30-N2 1.342(3), C6-N1 1.285(3), Cu1-O1 2.4424(18).

Die Struktur zeigt π -stacking zwischen beiden Phenylgruppen der TPPO-Arme mit dem bian-Rückgrat sowie eine schwache Koordination der Phosphoryleinheit mit einem Cu-O-Abstand von 2.4424(18) Å. Auffällig ist, dass pro Elementarzelle 1.5 Moleküle des Gegenions CuCl_2^- jeweils schichtweise eingebaut sind. In einer Schicht sind folglich zwei kationische Cu-Komplexe und zwei Anionen und in der nächsten Schicht sind zwei kationische Cu-Komplexe und vier Anionen. In welcher Oxidationsstufe das Kupfer dabei vorliegt kann nicht festgelegt werden (Abb. 39).

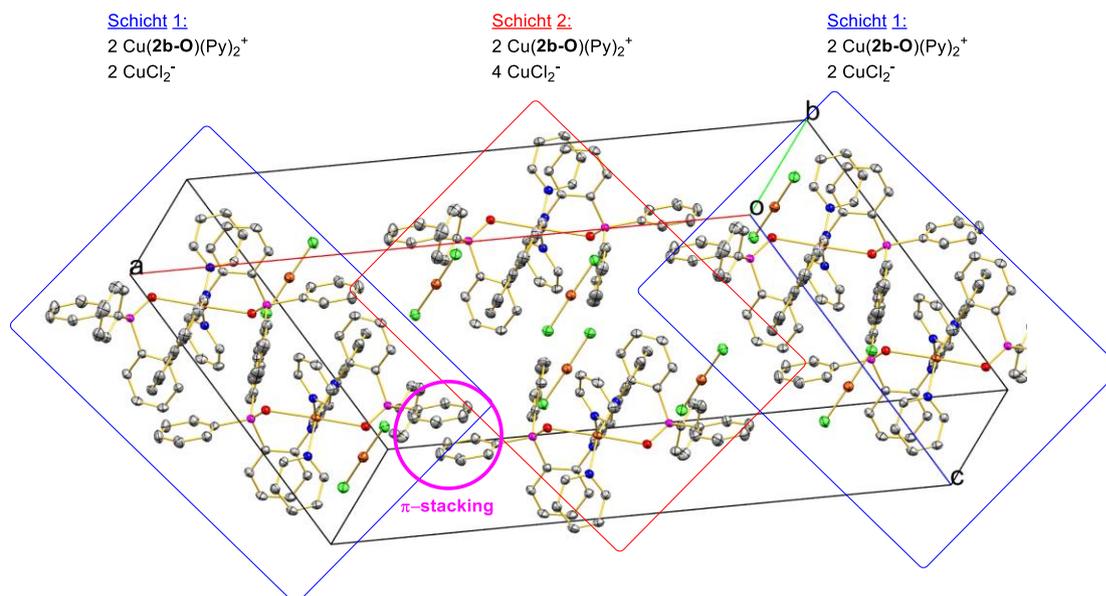


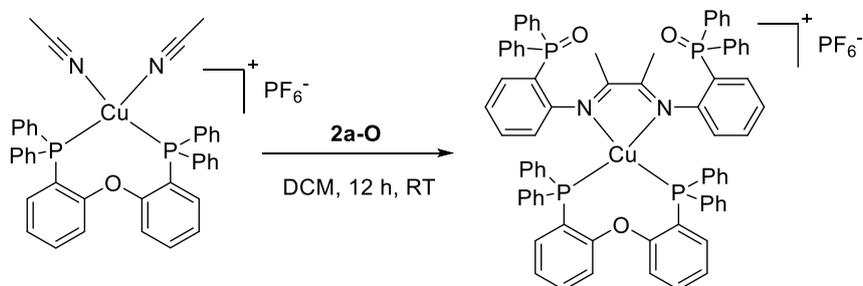
Abb. 39: Einheitszelle der Festkörperstruktur von **3b-O_{Py}**. Die Schichten aus kationischem Komplex **3b-O_{Py}** und Anion CuCl₂⁻ werden in rot und blau dargestellt. In der Farbe rosa wird der π-stacking-Kontakt zwischen den Schichten hervorgehoben.

Im ESI-Massenspektrum können Signale für die Fragmente [C₄₈H₃₄N₂O₂P₂Cu]⁺ und [C₄₈H₃₄N₂O₂P₂CuCl]⁺ detektiert werden. Die Synthese war nicht reproduzierbar, weswegen keine Elementaranalyse erhalten werden konnte.

3a-O reagiert auf Zugabe von Pyridin nicht unter Bildung von Kristallen, weswegen lediglich NMR-Daten ausgewertet werden können. Diese zeigen, dass bei der Zugabe von Pyridin die ³¹P-Resonanz verschwindet und stattdessen ein breites Signal bei 26-29 ppm auftaucht. Dieses kann einer sehr schwach koordinierten, dynamischen Phosphorylgruppe zugeordnet werden. Auch die ¹H-NMR Resonanzen sind verbreitert und aber gut genug aufgelöst, um anhand der Integrationen zu erkennen, dass maximal ein Pyridinmolekül am Kupferzentrum koordiniert sein kann. Bei der Zugabe von Trimethylphosphan konnte eine vollständige Dissoziation des vierzähligen Chelatliganden zu Gunsten der Bildung eines Tetra(trimethylphosphino)kupfer(I)-Komplexes beobachtet werden. Letzterer ist an seinem charakteristischen Doppelduplett bei -39.9 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum zu erkennen, welchem eine Kopplung der NMR-aktiven ⁶³Cu- und ³¹P-Kerne zugrunde liegt. Auch bei Zugabe der Phosphanliganden 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) und 1,2-Bis(diphenylphosphino)ferrocen (dppf) reagierte der Komplex **3a-O** mit der Abspaltung

des Liganden **2a-O**. Nach Zugabe von dppf konnte der literaturbekannte Komplex $\text{Cu}_2\text{Cl}_2(\text{dppf})$ durch Kristallisation isoliert werden.^{97,98}

Der Umsatz von $[\text{Cu}(\text{DPEPhos})(\text{MeCN})_2]^+[\text{PF}_6]^-$ (DPEphos; Bis[(2-diphenylphosphino)-phenyl]ether) mit Ligand **2a-O** nach Schema 14 lieferte nach Entfernung des Lösungsmittels einen hellgelben Feststoff.



Schema 14: Umsatz von Ligand **2a-O** mit der Vorstufe $[\text{Cu}(\text{DPEPhos})(\text{MeCN})_2]^+[\text{PF}_6]^-$

Dieser wies die folgende elementaranalytische Zusammensetzung aus, welche zur abgebildeten Lewisformel passt.:

	C	H	N
$[\text{C}_{76}\text{H}_{62}\text{CuN}_2\text{O}_3\text{P}_4]^+ [\text{PF}_6]^-$	65.97	4.52	2.02
gemessen	65.82	4.62	2.00

NMR-Spektroskopisch kann die Verbindung allerdings nicht eindeutig nachgewiesen werden, da die Anzahl der detektierten Peaks die der erwarteten übersteigt (Abb. 40):

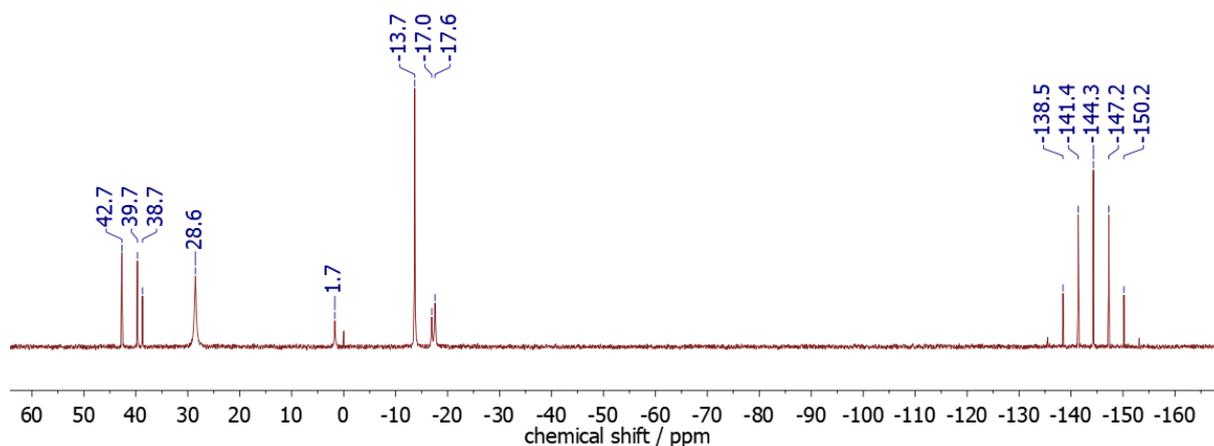


Abb. 40: ^{31}P -NMR-Spektrum des Reaktionsproduktes aus dem Umsatz von Bis[(2-diphenylphosphino)phenyl]ether)beacetonitrilkupfer(I)hexafluorophosphan mit Ligand **2a-O** in CDCl_3 bei Raumtemperatur

Auch kann massenspektrometrisch (ESI-MS) der Komplex $[\text{Cu}(\text{DPEPhos})(\mathbf{2a-O})]^+[\text{PF}_6]^-$ nicht nachgewiesen werden.

3.3.4 Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie

Die Cyclovoltammogramme (CV) der vier Kupfer(I)-Komplexe (**3a-O**, **3b-O**, **3a-S**, **3b-S**) und der beiden S-Liganden (**2a-S**, **2b-S**) wurden von M. Schnierle aus der Gruppe von M. Ringenberg (Universität Stuttgart) gemessen. Die Daten wurden in 0.1 M n $\text{Bu}_4\text{NPF}_6 / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ aufgenommen. Die entsprechenden CVs wurden gegen das Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc^+) Redoxpaar standardisiert.

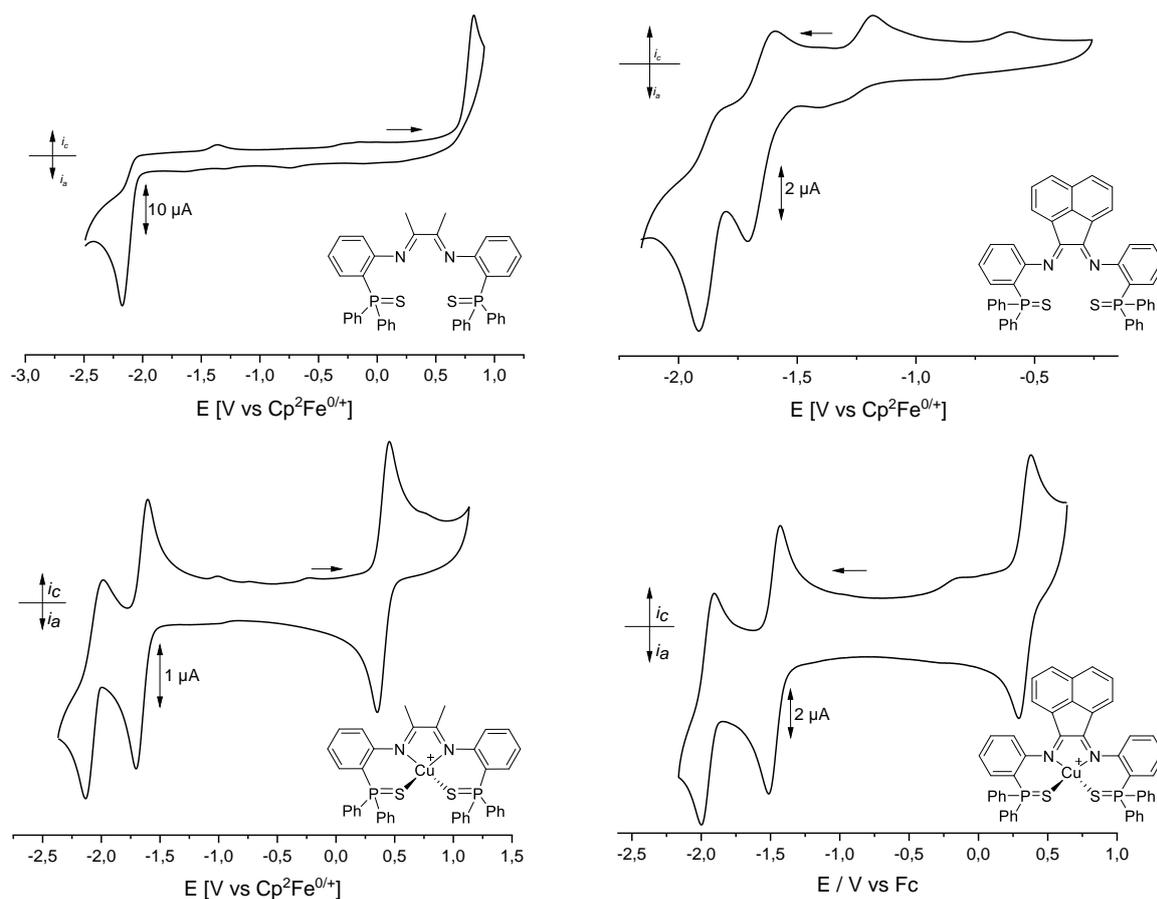


Abb. 41: Cyclovoltammogramme von **2a-S** (oben, links) **2b-S** (oben, rechts), **3a-S** (unten, links), **3b-S** (unten, rechts), gemessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s in 0.1 M M n-Bu₄NPF₆ / CH₂Cl₂ bei 298 K, Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode.

Obwohl α -Diimin-Liganden bekanntermaßen nicht „redoxunschuldig“ sind und bis zu zwei Elektronen aufnehmen können, weisen die beiden S-Liganden **2a-S** und **2b-S** im nicht koordinierten Zustand irreversibles Redoxverhalten auf. Durch die Kupfer(I)-Koordination entstehen jedoch redoxstabile Komplexe (**3a-S**, **3b-S**), die bei Anwendung eines cyclovoltammetrischen Potentials einmal reversibel oxidiert und zweimal reversibel reduziert werden können (Abb. 42).

Im Gegensatz zu den P=S koordinierten Komplexen zeigen die P=O koordinierten Analoga **3a-O** und **3b-O** jeweils nur eine reversible Oxidation und eine reversible Reduktion in ihren CVs. Bei **3b-O** ist die Oxidation auch nur dann reversibel, wenn sie getrennt von der Reduktion angefahren wird.

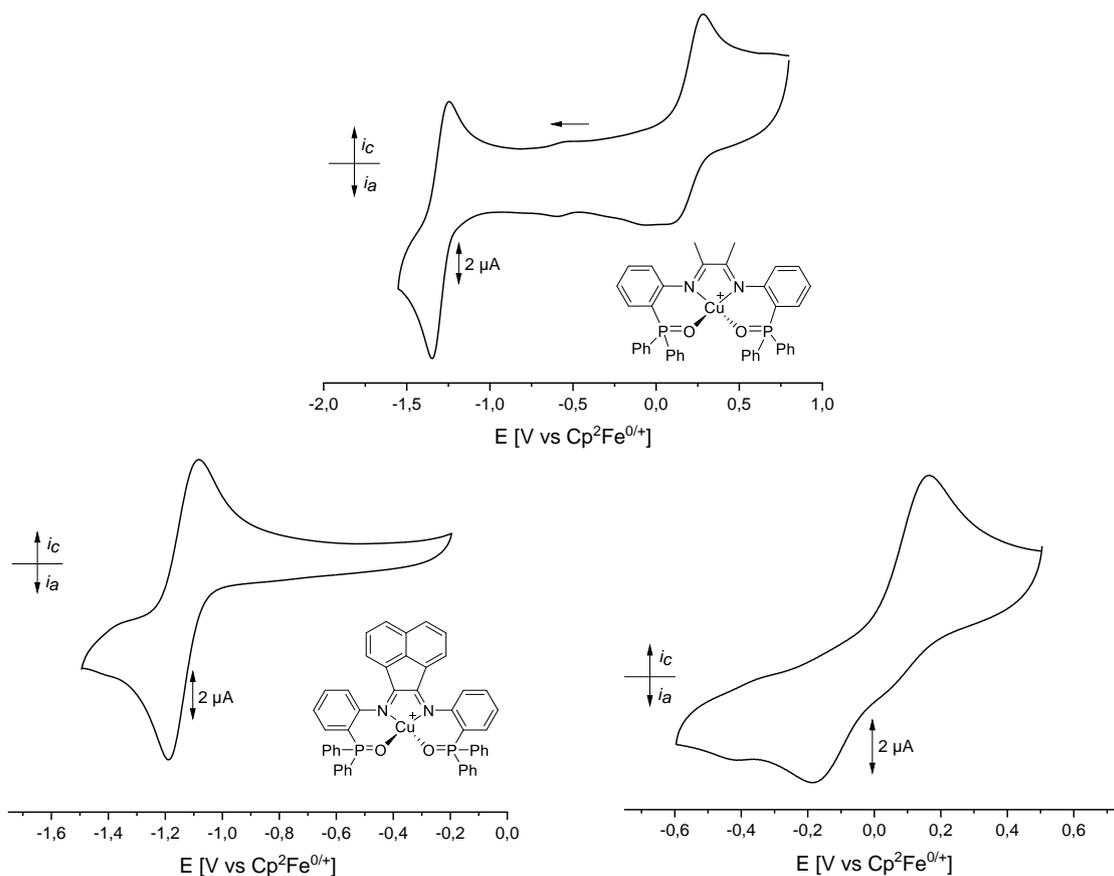


Abb. 42: Cyclovoltammogramme von **3a-O** (oben) **3b-O_{red}** (unten, links), **3b-O_{ox}** (unten, rechts), gemessen unter den gleichen Bedingungen wie die S-Verbindungen.

Zusätzlich zeigen **3a-O** und **3b-O** eine zweite irreversible Reduktion, die hier nicht dargestellt wird und auf die Zersetzung des Komplexes zurückzuführen ist. Diese wird durch das Fehlen jeglicher Rücklaufwellen in den CVs angezeigt. Tabelle 6 fasst die elektrochemischen Parameter aller vier Komplexe zusammen.

Tabelle 6: Halbwertspotentiale $E_{1/2}$ der Cu(I)-Komplexe.

	Ox $^{+2+}$	Red1 $^{+/0}$	Red2 $^{0/-1}$
	$E_{1/2}^a / V$	$E_{1/2}^a / V$	$E_{1/2}^a / V$
3a-S	0.402	-1.653	-2.061
3b-S	0.334	-1.473	-1.958
3a-O	0.191	-1.297	-
3b-O	-0.0114	-1.045	-

^a $E_{1/2}$ für reversible Prozesse.

Die S- und O-funktionalisierten Liganden ermöglichen eine Komplexumgebung um das Cu(I)-Zentrum, die weder tetraedrisch noch quadratisch planar ist. Mit dieser Umgebung ähneln sie blauen Kupferproteinen und zeigen dementsprechend reversible Oxidationsprozesse, die auf niedrige Reorganisationsenergien zurückzuführen sind. Dies steht im Gegensatz zu Kupferkomplexen, die nur ein rein tetraedrische oder quadratisch-planare Geometrien annehmen können.⁹⁹ Das relativ zu ihren S-Verwandten (**3a-S**, **3b-S**) kathodisch verschobene Oxidationspotential der O-Komplexe **3a-O** und **3b-O**, zeigt, dass die O-Donorliganden wahrscheinlich eine quadratisch-planare Geometrie annehmen können. Mithilfe der UV-vis-NIR-Spektroelektrochemie wurden die CV-Kurven der bei **3a-S** und **3b-S** beobachteten Redoxprozesse zugeordnet. Die Spektren wurden in der gleichen Lösungsmittelkombination wie die CV-Spektren aufgenommen. Das UV-vis-SEC Spektrum für den Prozess [**3a-S**] $^{+/2+}$ zeigt eine Abnahme der Intensität der Banden bei $\lambda_{\max} = 295$ und 348 nm bei gleichzeitiger Zunahme der Banden bei $\lambda_{\max} = 308$ und 361 nm. Es wurden zwei isosbestische Punkte bei $\lambda = 243$ und 332 nm gefunden (Abb. 43, S. 53, oben).

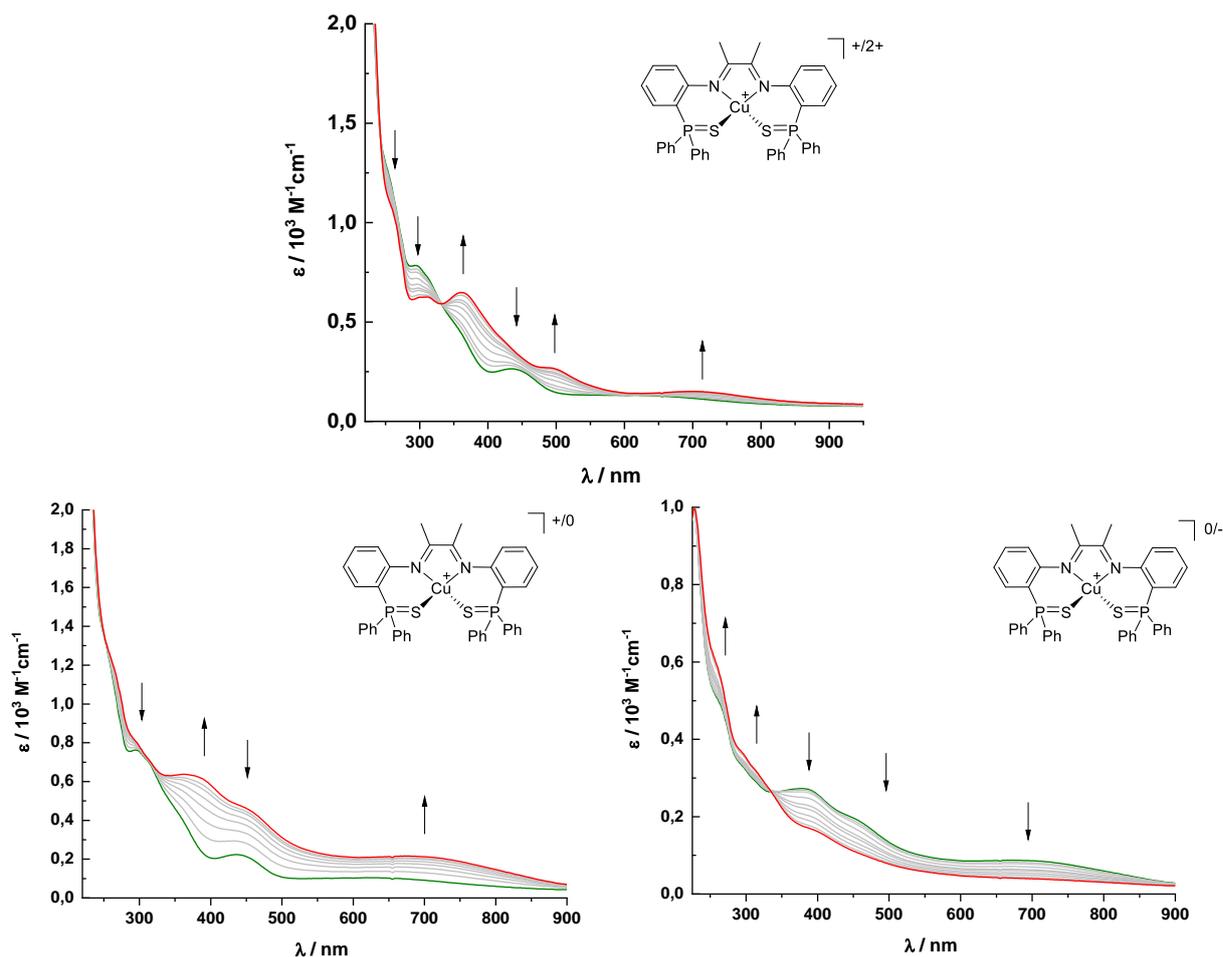


Abb. 43: UV-vis-NIR SEC von $[3a-S]^{+/2+}$ (oben), $[3a-S]^{+/0}$ (unten links), $[3a-S]^{0/-}$ (unten rechts) in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 . Die Spektren starten in Grün und enden in Rot.

Durch Anlegen einer zunehmenden negativen Spannung steigen die Banden bei $\lambda_{\text{max}} = 375$, 453 und 689 nm an ($[3a-S]^{+/0}$) und fallen dann ab (zweite Reduktion, $[3a-S]^{0/-}$), das Spektrum zeigt auch einen isosbestischen Punkt bei $\lambda = 336$ nm. Für die Oxidation von **3b-S** war die auffälligste Reaktion das Zunehmen der Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 405$ nm, beim Anlegen einer positiven Spannung (Abb. 44, S.54). Die anderen Banden ändern sich zwar nur wenig, aber das Existieren isosbestischer Punkte bei $\lambda = 478$, 501, 631 und 894 nm zeigt, dass diese Banden wahrscheinlich zur gleichen Spezies gehören.

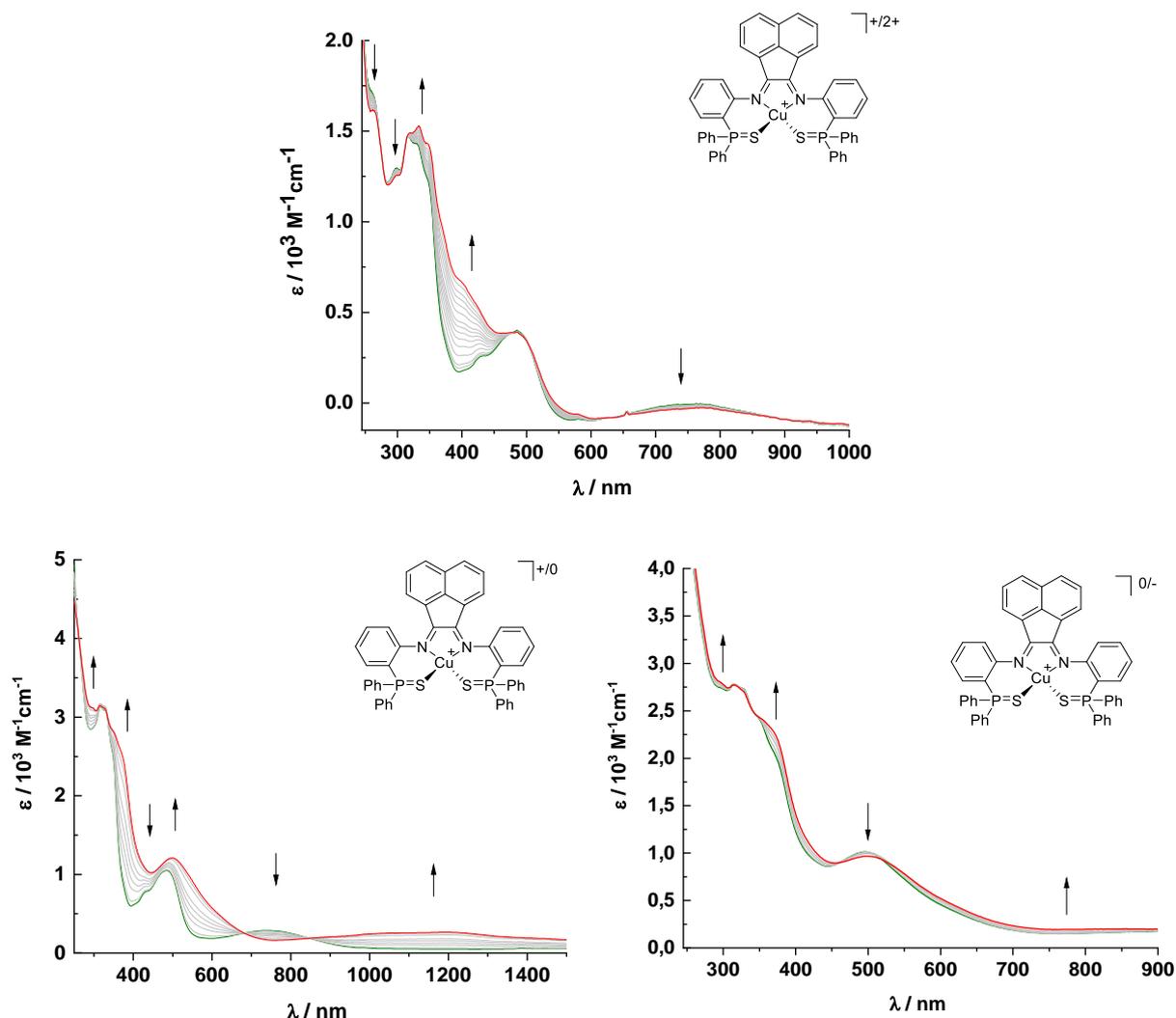


Abb. 44: UV-vis-NIR SEC von $[3b-S]^{+2+}$ (oben), $[3b-S]^{+0}$ (unten links), $[3b-S]^{0/-}$ (unten rechts) in $CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6$. Die Spektren starten in Grün und enden in Rot.

Die UV-vis-NIR-SEC-Antwort bei von $[3b-S]^{+0}$ ergibt u. a. eine neue lange Absorptionsbande bei $\lambda_{max} = 1192 \text{ nm}$, während die Absorptionsbande bei $\lambda_{max} = 745 \text{ nm}$ zwei isosbestische Punkte bei $\lambda = 464$ und 846 nm zeigt (Abb. 44, unten links). Für die UV-vis-NIR-SEC-Antwort von $[3b-S]^{0/-}$ zeigt keine weitere weiteren Übergänge.

3.3.5 DFT-Rechnungen

Um die UV/Vis-Spektren genauer zu interpretieren, wurden quantenchemische Geometrieoptimierungen in der Gasphase auf Basis der Kristallstrukturen auf DFT-Level (B3LYP-D3/def2-TZVP) von Patrick Di Martino-Fumo im Rahmen der Kooperation innerhalb des Sonderforschungsbereiches 3MET durchgeführt. Der Lösungsmittelleffekt von CH_2Cl_2

wurde durch weitere Optimierung mit der COSMO-Methode mit in die Modellierung einbezogen. Die nachfolgende Berechnungen der Frequenzen und der vertikalen elektronischen Übergängen (TD-DFT) ermöglichen es, die erhaltenen Spektren zu interpretieren und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung.^{100,101} Die Übergänge bei 638 und 440 nm für **[3a-S]⁺** bzw. bei 740 und 484 nm für **[3b-S]⁺** (Abb. 45) können den MLCT-Übergängen vom Kupferzentrum und den Schwefeldonoren der TPPS-Arme zugeordnet werden.

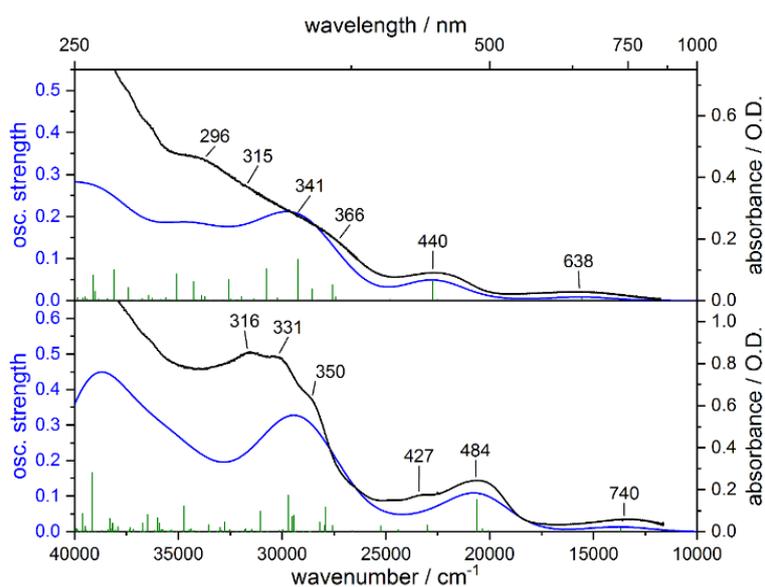


Abb. 45: Statisches UV-vis-Absorptionsspektrum von **[3a-S]⁺** (oben) und **[3b-S]⁺** (unten) als Vergleich der berechneten (blau) mit den experimentellen (schwarz) Spektren. Berechnungsmethode: TDDFT/B3LYP-D3/def2-TZVP, Gaussfaltung 1500 cm⁻¹ FWHM, COSMO).

Aufgrund des größeren konjugierten π -Systems von **[3b-S]⁺** ist das LUMO im Vergleich zu **[3a-S]⁺** energetisch niedriger, was zu etwas rotverschobenen Übergängen unter Beteiligung von diesem Orbital führt. Blauverschobene Übergänge, die kurzwelliger als 366 bzw. 350 nm liegen, können π - π^* -Übergängen oder MLCT-Übergängen der Phenylgruppen zugeordnet werden (Abbildungen 9 und 10). Weiteren Molekülorbitalabbildungen sind im Anhang gezeigt. Auffallend für alle vier Kupferkomplexe ist die langwellige Absorptionsbande zwischen $\lambda_{\max} = 640$ nm (**3a-S**) und $\lambda_{\max} = 920$ nm (**3b-O**).

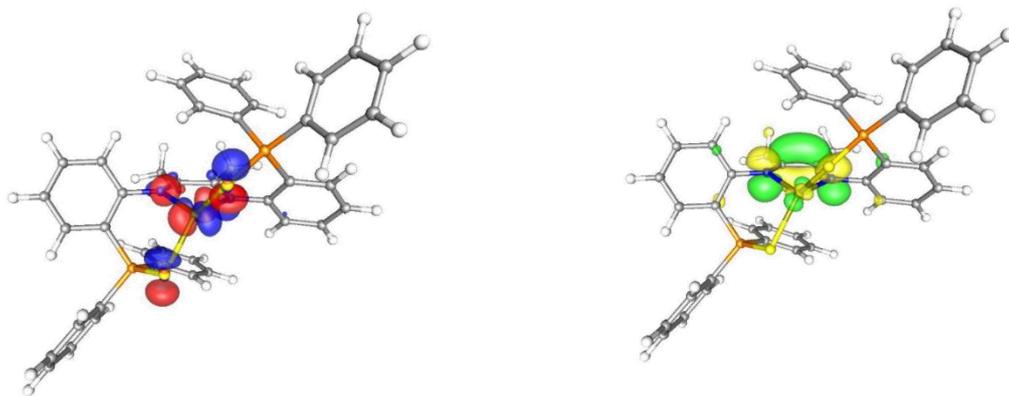


Abb. 46: Beteiligte HOMO (links) und LUMO (rechts)-Orbitale der niedrigsten MLCT-Übergänge von **3a-S⁺** bei 638 nm.

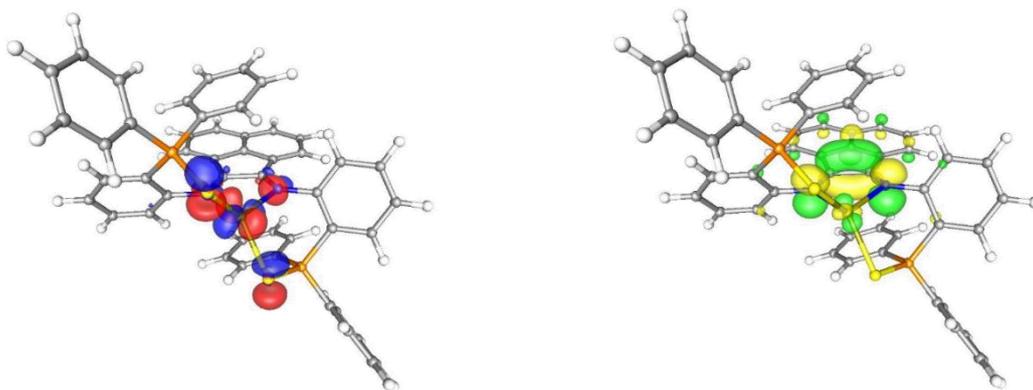


Abb. 47: Beteiligte HOMO (links) und LUMO (rechts)-Orbitale der niedrigsten MLCT-Übergänge von **3b-S⁺** bei 740 nm.

Diese langwelligen Übergänge sind im Vergleich zu anderen Kupfer(I)-dab-Komplexen rotverschoben und regen weitere Untersuchungen der verschiedenen Oxidationszuständen an. Abb. 48 zeigt eine gute Übereinstimmung der UV-vis-NIR-Daten mit den Ergebnissen der TD-DFT-Rechnung. Der Oxidationszustand, der die Verschiebung der Absorptionsbanden bestimmt, kann gut reproduziert werden und belegt damit, dass auch die anderen Systeme und elektronischen Zustände gut beschrieben werden.

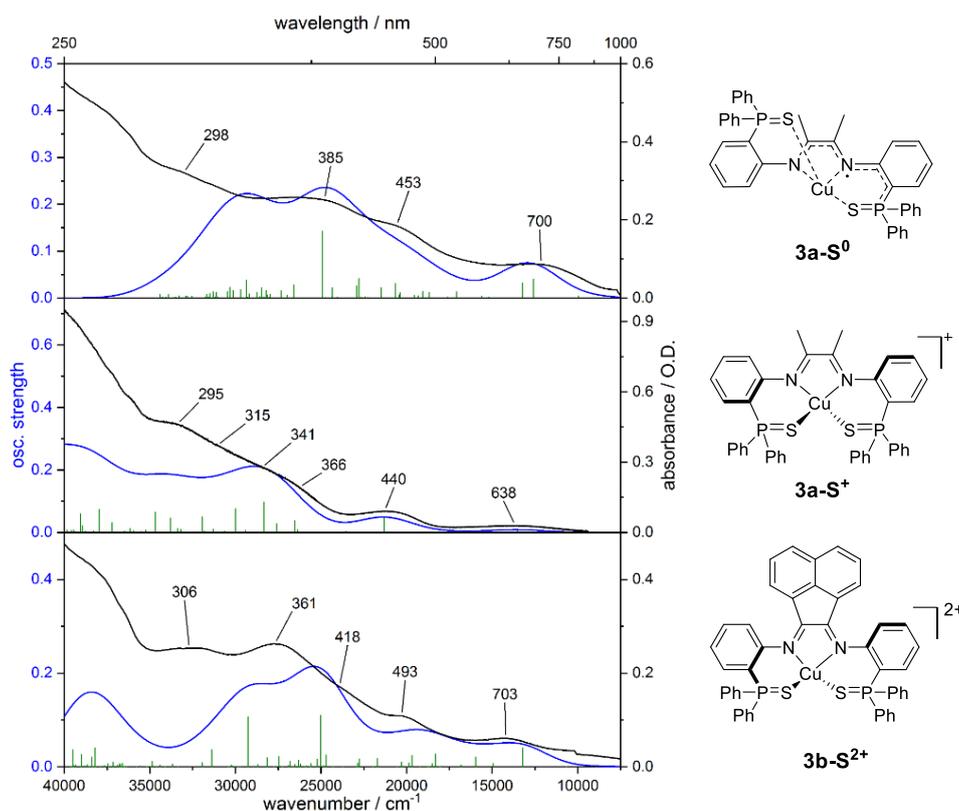


Abb. 48: Vergleich der statischen UV-vis-Absorptionsspektren von **3a-S⁰** (oben), **3a-S⁺** (mitte) und **3b-S²⁺** (unten), berechnete Spektren (Blau, TDDFT/B3LYP-D3/def2-TZVP, Gaussfaltung 1500 cm⁻¹ FWHM, COSMO) und experimentelle Spektren (Schwarz).

Ähnlich langwellige Übergänge sind auch für blaue T1-Kupferproteine bekannt. Es zeigt sich, dass die hier beobachteten langwelligen Übergänge (**3a-S⁺** und **3b-S⁺**) den HOMO-LUMO MLCP Übergängen zugeordnet werden können, während die Übergänge in T1-blauen Kupferproteinen LMCT-Banden entsprechen.^{102,103} Ein komplementärer Zusammenhang zwischen den LMCT-Zuständen von Kupfer(II)-Komplexen und den MLCT-Zuständen von Kupfer(I)-Komplexen wurde von der Herres-Pawlis Gruppe erkannt und sollte in diesem Fall erwähnt werden. Das Zentrum blauer Kupferproteine kann in beiden Oxidationsstufen vorliegen.^{16,21,104–106}

3.3.6 ESR-Spektroskopie der Komplexe **3a-S** und **3b-S**

Als letzter Schritt der Charakterisierung des vielversprechenden Komplexdoppels **3a-S⁺** und **3b-S⁺** wurde die Elektronendichte im reduzierten Zustand durch EPR-Spektroskopie lokalisiert (Abb. 49). Die Messungen und Simulationen wurden von M. Ringenberg und M. Schnierle (Universität Stuttgart) durchgeführt.

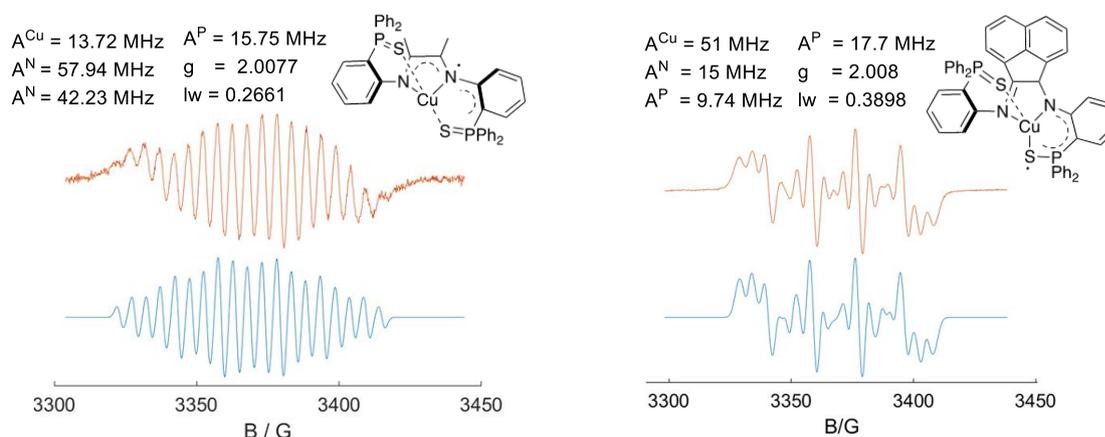


Abb. 49: EPR Spektrum von $[\mathbf{3a-S}]^0$ (links) und $[\mathbf{3b-S}]^0$ (rechts) in CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur (orange) mit simulierten Spektren (blau).

Das EPR-Spektrum von $[\mathbf{3a-S}]^0$ deutet darauf hin, dass das Radikal hauptsächlich an einem der Stickstoffatome des α -Diimins lokalisiert ist. Eine übereinstimmende Simulation der Spektren war nur mit ungleicher ^{14}N -Hyperfeinkopplung möglich (Abb. 49). Ebenfalls kann eine schwache Kopplung zu einem der Phosphoratome beobachtet und durch die Delokalisierung des Elektrons um das N-C-C-P-S-Rückgrat erklärt werden. Die schwache Hyperfeinkopplung mit dem Kupferzentrum mit $A^{\text{Cu}} = 13.72 \text{ MHz}$, die Kopplung mit nur einem der beiden Phosphoratome mit $A^{31\text{P}} = 15.75 \text{ MHz}$, die vergleichsweise hohen Werte von $A^{14\text{N}} = 42.23$ und 57.94 MHz und der g -Wert ($g = 2.0077$) deuten darauf hin, dass das Radikal tatsächlich stickstoffbasiert ist und nur eine kleine Spindichte am Phosphoratom aufweist. Interessanterweise ist das EPR-Spektrum von $[\mathbf{3b-S}]^0$ auffällig anders: Es konnten ein deutlich höherer Wert für $A^{63/65\text{Cu}} = 51 \text{ MHz}$ und viel niedrigere Werte für $A^{14\text{N}} = 15.0 \text{ MHz}$ und $A^{31\text{P}} = 9.74/17.7 \text{ MHz}$ modelliert werden. Diese Daten deuten darauf hin, dass das Radikal am besten als schwefelbasiert über den N=C-C=N-Teil beschrieben wird und dass wahrscheinlich nur einer der TPPS-Arme in der Ebene des Liganden liegt, um die Delokalisierung des Elektrons zu ermöglichen. Ein Modell mit einer symmetrischen Ligandenanordnung, das der Hyperfeinkopplung entspricht, konnte nicht gefunden werden, was im Widerspruch zu den DFT-Modellen steht. Allerdings überschätzt die Dichtefunktionaltheorie oft die Symmetrie solcher ungepaarten Systeme, weswegen sich diese Arten von Liganden/Komplexen oft als schwierig zu modellieren erweisen.¹⁰⁷ Die Größe des Systems schloss die Durchführung von elektronischen Strukturberechnungen oberhalb der DFT-Ebene aus, z. B. eine Multireferenzberechnung, z. B. CASSCF. Final zeigt sich, dass Design eines Liganden, der das

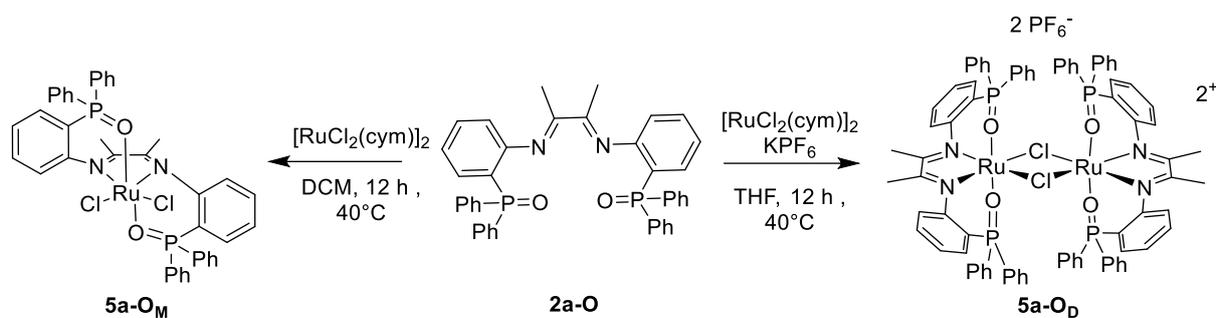
aktive Zentrum von blauen Kupferproteinen (Kapitel 1.1) nachbildet, ist eine schwierige Aufgabe, deren Lösung die Liganden **2a-S** und **2b-S** am nächsten gekommen sind.

3.4 Darstellung von Rutheniumkomplexen mit phosphorylfunktionalisierten α -Diiminliganden

Rutheniumkomplexe mit dab-Liganden gelten als kinetisch inert und sind häufig publizierte und genau untersuchte Verbindungen.^{108,109} Anwendung findet die dab-Ruthenium-Einheit sowohl in der homogenen Katalyse, in der Sensorik, als auch in der biomedizinischen Forschung, der supramolekulare Chemie sowie der molekularen Elektronik.^{30,81,109–111} Der Hauptfokus der Forschung in diesem Bereich lag hierbei auf Komplexen der Strukturen $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{dppz})]^{2+}$ und verwandten Spezies. Ein weiteres sehr großes Anwendungsfeld ist die Anwendung als Photosensibilisator.^{30,52,110,112–114} Ein Beispiel für Ru-dab-Komplexe als homogene Katalysatoren lieferte die Gruppe von Dieck *et al.*, die $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{I}_2$ -dab-Komplexe synthetisierte. Diese zeigen Aktivität als Präkatalysatoren für Reaktionen mit Synthesegas. Außerdem können durch elektrochemische und photochemische Experimente verschiedene Substrate an das Ru^0 -dab-Zentrum koordinieren und deren Effekte untersucht werden.¹⁰⁸ Ru(II)-Halogenide mit hemilabilen dab-Chelatliganden sind tendenziell schwierig zu finden. Die Darstellung der Komplexe erfolgte ausgehend von Dichloro(p-cymen)ruthenium(II) Dimer, das in Dichlormethan mit den entsprechenden Liganden **2a-O** und **2b-O** umgesetzt wurde. Der Ligandenaustausch und die Koordination erfolgten langsam und unspezifisch, weswegen die Komplexe erst nach Kristallisation in einem Lösungsmittelgemisch aus Dichlormethan und Diethylether erhalten werden konnten.

3.4.1 Dab-Rutheniumkomplexe

Zusätzlich konnte eine dimere Rutheniumverbindung mit dem Liganden **2a-O** durch Zugabe des schwach koordinierenden Anions PF_6^- in Form des Kaliumsalzes synthetisiert werden. (Schema 15).



Scheme 15: Synthese des monomeren und dimeren **5a-O_M** und **5a-O_D**-Komplexen.

Die Kristallstruktur zeigt die Koordination beider Phophanoxideinheiten in axialer Position. Die Chloridoliganden liegen jeweils in *trans*-Position zum α -Diimin. Zudem ist eine starke Verzerrung der Oktaedergeometrie zu beobachten, die mit dem sterischen Druck durch den Chelatliganden erklärt werden kann.

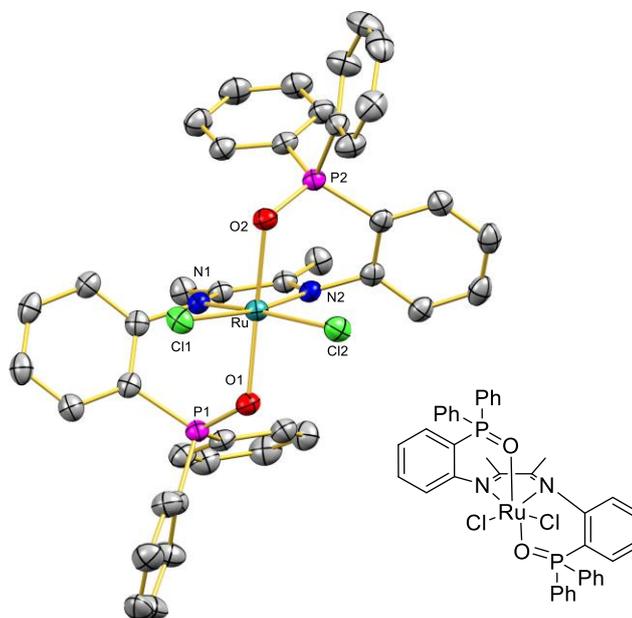


Abb. 50: Festkörperstruktur von **5a-O_M**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1-Ru 1.990(2), O1-P1 1.512(2), O1-Ru 2.095(2), Cl1-Ru1 2.4258(7), N1'-Ru1-N1 76.26(14), N1'-Ru1-O1' 86.28(8), N1-Ru1-O1' 99.77(9), N1'-Ru1-O1 99.77(9), N1-Ru1-O1 86.28(8), O1'-Ru1-O1 172.37(11), N1'-Ru1-Cl1' 170.25(7), N1-Ru1-Cl1' 96.58(7), O1'-Ru1-Cl1' 88.47(6), O1-Ru1-Cl1' 86.19(6), N1'-Ru1-Cl1 96.58(7), N1-Ru1-Cl1 170.25(7), O1'-Ru1-Cl1 86.19(6), O1-Ru1-Cl1 88.48(6), Cl1'-Ru1-Cl1 91.26(4).

Die Auswertung der HH-COSY-NMR Daten erlaubt die Zuordnung der ^1H -NMR-Resonanzen. Abb. 51 zeigt, dass das Triplett *B* mit den Signalen *C* und *E* stark und schwach mit dem Signal *G* koppelt. *C* hat nur mit *E* eine Kopplung und *E* hat eine starke Kopplung mit *G*. Daraus folgt,

dass *C* und *G* den beiden "äußeren" Protonen der Aminophenylengruppe (H^N , H^P) und *B* und *E* die beiden internen (H^{IN} , H^{IP}) mit jeweils zwei Nachbarn zugeordnet werden können. Aufgrund der Aufspaltung von *G* als Doppelduplett mit Kopplungskonstanten von 12.77 und 7.54 Hz kann dieses Signal H^P zugeordnet werden.

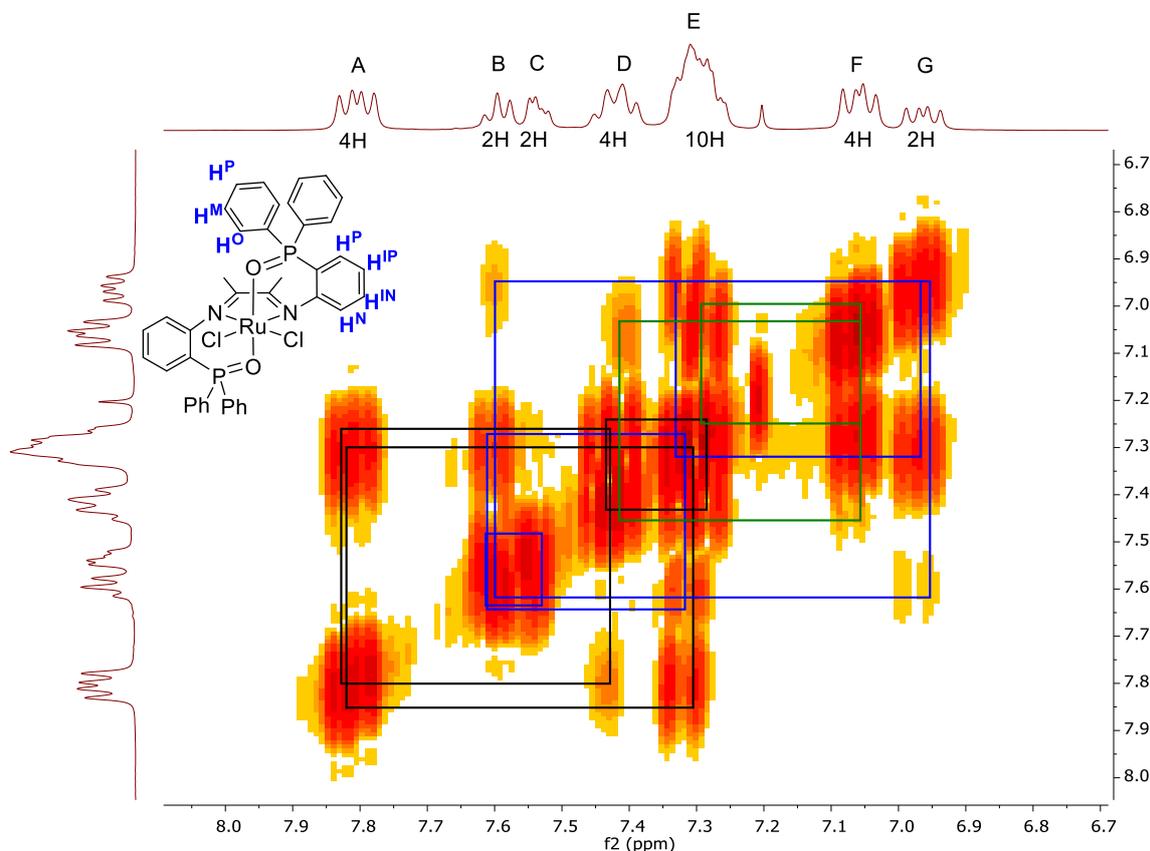


Abb. 51: Ausschnitt aus dem aromatischen Bereich des HH-COSY-NMR-Spektrums von Verbindung **5a-OM**.

Die Phenylringe am Phosphanoxid integrieren zu den erwarteten fünf Protonen. Das heißt, den Signalen *A*, *D* und *F* können die *ortho* und oder *meta*-ständigen Protonen (H^O , H^M) zugeordnet werden. Das Signal *E* hat durch seine Integration von 10 Protonen und seine Kopplung mit einem "großen Duplett" einen *meta*-H-Satz der Phenylringe, alle vier Protonen in *para*-Position (H^P) und zwei Protonen der Aminophenylengruppe. Da *A* schwach und *E* stark an das Signal *D* koppelt liegt die Vermutung nahe, dass es sich hier um ein *ortho*-H-Proton am Phenylring handelt. Hieraus folgend müssten in *E* die *meta*-H stehen und *D* das in *para*-Position. Die Integration von vier Protonen von Multipllett *D* passt nicht in dieses Modell, da in *para*-Position nur zwei erwartet werden. Die einzige Lösung des Problems ist es, anzunehmen, das *D* zwei Signale überlagert. Dies zeigt sich auch in den Daten, da die Breite der Querkopplungen unterschiedlich ist. Hieraus folgt das nächste Kopplungssystem (*D,F,E*)

bei dem *D* mit *F* und *F* mit *E* koppelt da *F* auf vier Protonen integriert, handelt es sich um die *meta*-H und bei *E* um die *ortho* und bei *D* wieder um die *para*-Protonen. Anhand der Daten ist nicht erkennbar, welche zwei Phenylringe äquivalent sind, daher erfolgt die Zuordnung willkürlich, um eine verwirrende Beschriftung zu vermeiden. Das Kopplungssystem (*B,C,H,G*) kann einem Aminophenylring zugeordnet werden. Dieser hat vier Protonen bei denen zwischen Stickstoffseite (H^N) und Phosphanseite (H^P) aufgrund der verschiedenen Kopplungskonstanten unterschieden werden kann. Durch die Nähe am ^{31}P -Kern spaltet das hier genannte H^P , Signal *G* als Doppelduplett mit Kopplungskonstanten von $^3J_{\text{PH}} = 12.77$ und $^3J_{\text{HH}} = 7.54$ Hz auf.

Die Zugabe von Kaliumhexafluorophosphat begünstigt bei Umsatz der gleichen Vorstufen in Tetrahydrofuran die Bildung eines dimeren Komplexes, der aus (THF/ Et_2O) als braunes Plättchen kristallisierte. Die Struktur konnte mittels Röntgendiffraktometrie bestimmt werden und zeigt, dass die Verbindung in der triklinen Raumgruppe P-1 kristallisiert. Die Bindungslängen und Winkel um das Rutheniumzentrum herum sind in der Abbildungsbeschriftung (Abb. 52) gezeigt.

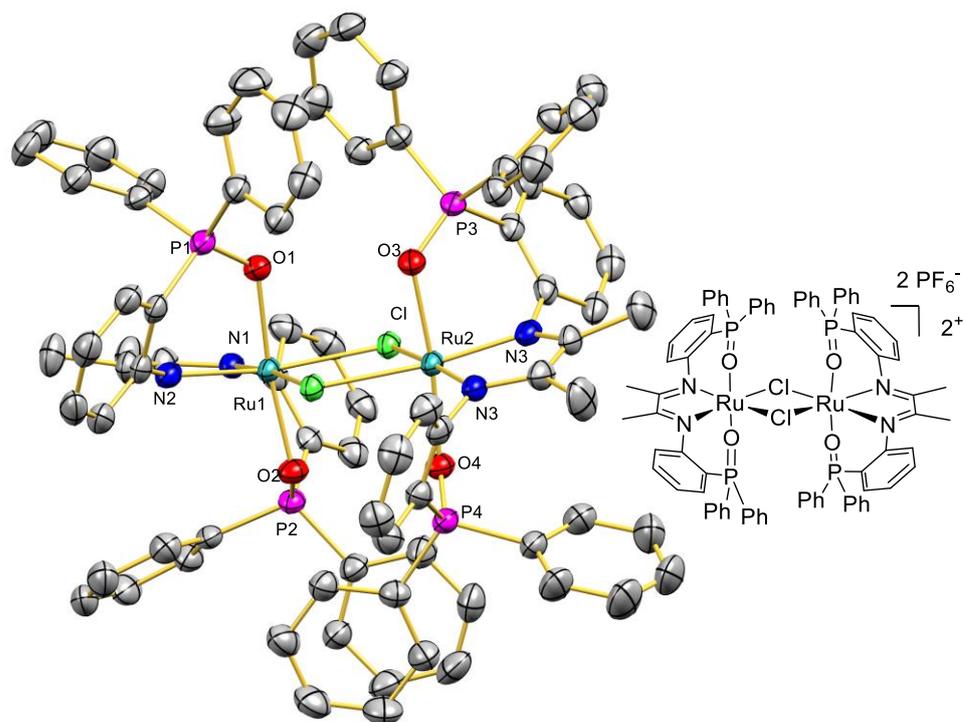


Abb. 52: Festkörperstruktur von **5a-O_D** aus DCM/Et₂O. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C2-N1 1.328(6), C3-N2 1.336(6), C2-C3 1.414(8), N1-Ru1 1.986(4), N2-Ru1 1.977(4), N3-Ru2 1.983(4), N4-Ru2 1.986(4), O1-Ru1 2.078(3), O2-Ru1 2.086(3), O3-Ru2 2.074(3), O4-Ru2 2.081(3), Cl1-Ru2 2.4403(10), Cl1-Ru1 2.4409(10), Cl2-Ru2 2.4386(10), Cl2-Ru1 2.4444(11), O2-Ru1-Cl1 87.12(9), N2-Ru1-Cl2 100.59(12), N1-Ru1-Cl2 172.24(11), O1-Ru1-Cl2 87.82(9), O2-Ru1-Cl2 85.71(9), Cl1-Ru1-Cl2 82.76(4), N3-Ru2-N4 77.10(16), N3-Ru2-O3 88.67(14), N4-Ru2-O3 101.52(15), N3-Ru2-O4 98.16(14), N4-Ru2-O4 84.55(14), O3-Ru2-O4 171.78(12), N3-Ru2-Cl2 174.11(11), N4-Ru2-Cl2 101.50(12), O3-Ru2-Cl2 86.01(9), O4-Ru2-Cl2 87.35(9), N3-Ru2-Cl1 99.33(12), N4-Ru2-Cl1 170.78(11), O3-Ru2-Cl1 86.79(10), O4-Ru2-Cl1 87.59(9), Cl2-Ru2-Cl1 82.90(4).

Ein Vergleich mit dem monomeren Komplex zeigt, dass die Bindungslängen der Ru-N und die der Ru-O-Bindungen in der gleichen Größenordnung bleiben. Die höhere Lewisacidität des Rutheniumzentrums wird vor allem durch die Chloridoliganden ausgeglichen, die verbrückend zwischen den beiden Ru(II)-Zentren liegen und Ru-Cl-Bindungslängen von 2.441(1) bzw. 2.4387(1) Å aufweisen. Dies ist geringfügig länger als die vergleichbare Bindung der monomeren Verbindung, was eine Folge der drei Zentren vier Elektronenbindung ist. Der Ru-Ru-Abstand ist mit 3.6612(5) Å vergleichbar mit anderen Rutheniumdimeren.^{115,116} Die NMR-Daten zeigen auch in Lösung ein symmetrisches Aufspaltungsmuster, das aufgrund der

Kristallstruktur auch erwartet wurde und deren Signale durch ein HH-COSY-NMR-Spektrum zugeordnet werden können (Abb. 53).

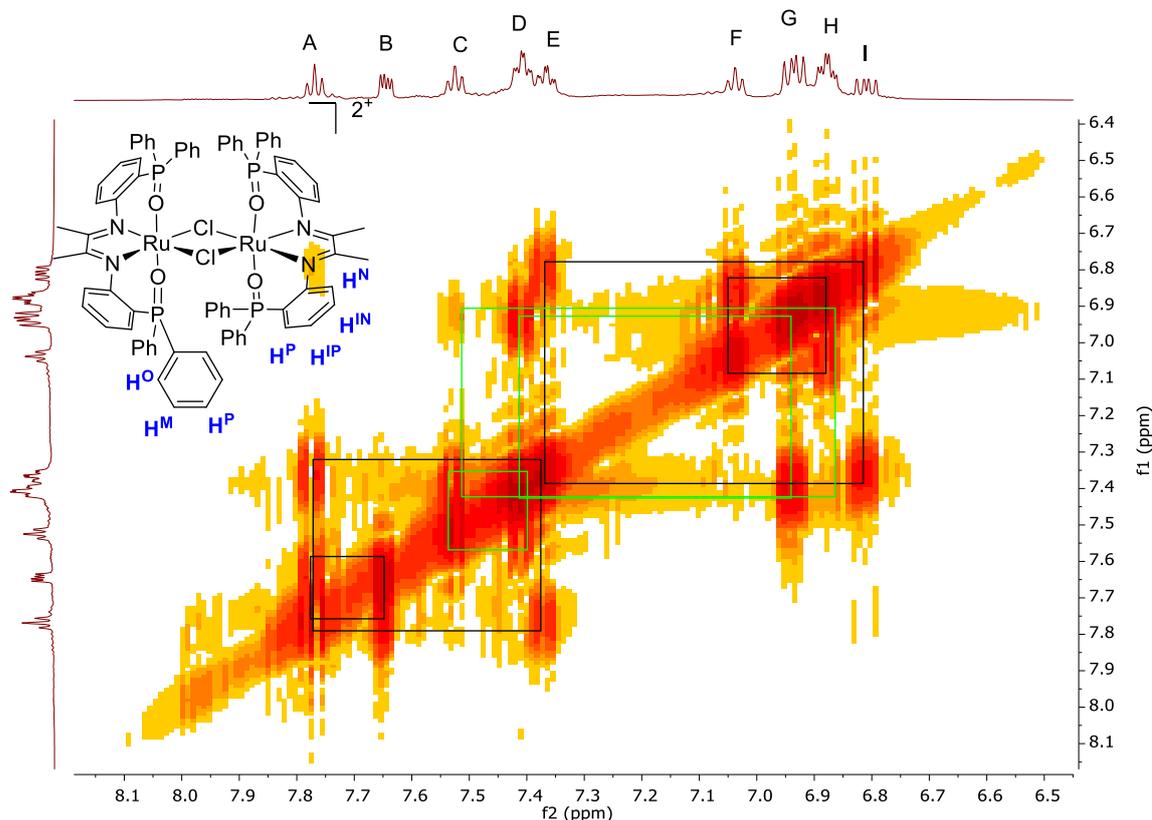


Abb. 53: HH-COSY-NMR-Spektrum von Verbindung der Dimerverbindung **5a-O_D** in CD₂Cl₂.

A, B, E und I bilden ein Kopplungssystem, bei dem A und E den inneren Protonen (H^{IN} und H^{IP}) und B und I den äußeren Protonen (H^P und H^N) am Aminophenylring zugeordnet werden. Die Aufspaltung von I erlaubt die Zuordnung zu H^P, wodurch die anderen drei Signale ebenfalls eindeutig zugeordnet werden können. Die Signale C, D und G können durch die Querkopplungen zweifelsfrei einem Phenylring zugeordnet werden. Schwierig ist jedoch die Zuordnung des zweiten Phenylrings, da nur noch zwei koppelnde Signale zwischen den *meta*- und *para*-ständigen Protonen (F und H) fehlen. Die Integrationen können als Anhaltspunkt nicht genutzt werden, da im Spektrum weitere Resonanzen zu sehen sind, die eindeutig nicht denen der Verbindung entsprechen. Dies ist auch im ³¹P-NMR-Spektrum erkenntlich, bei dem neben dem Hauptsignal 52.8 ppm noch sechs weitere Signale detektiert werden. Hierdurch wird die Vermutung gestärkt, dass eine Isomerenmischung in Lösung vorliegt, die durch den Lösungsmittelvergleich in CDCl₃ und CD₂Cl₂ bestätigt wird.

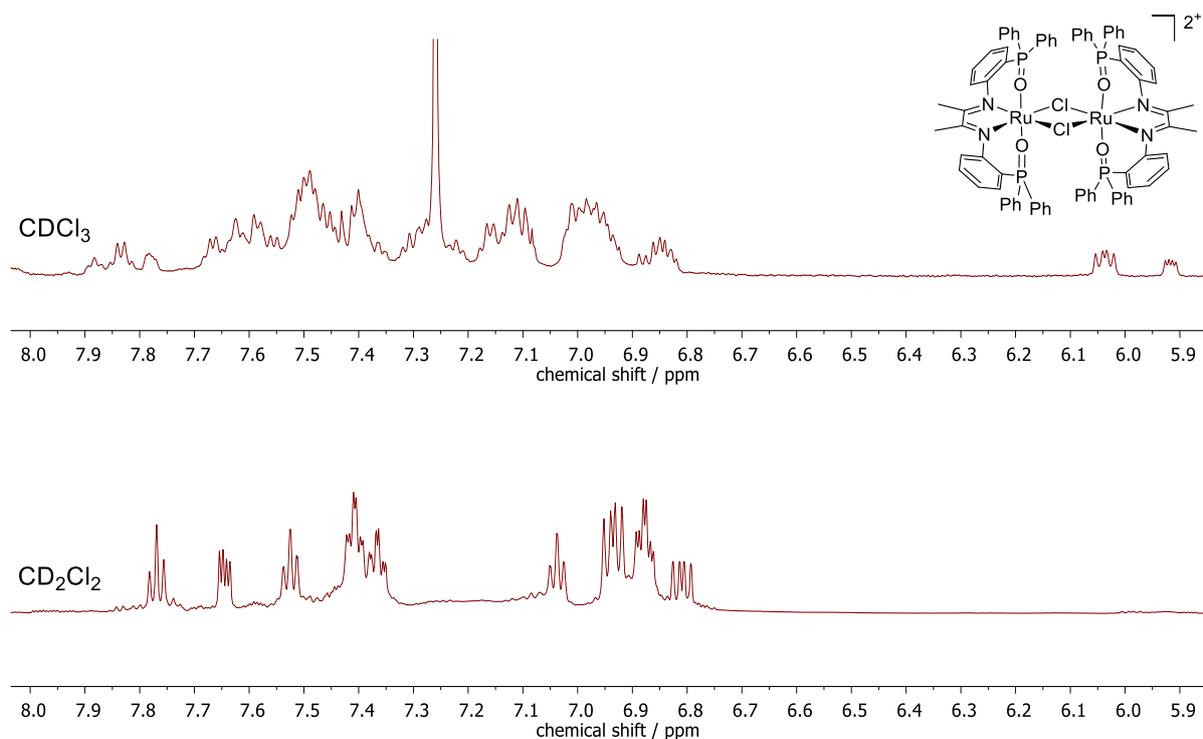


Abb. 54: Vergleich der ¹H-NMR-Spektren von **5a-O** in den Lösungsmitteln CD₂Cl₂ und CDCl₃ gemessen.

Die beiden Spektren sind auch nicht vergleichbar und im Unteren sind Umlagerungen zu erkennen. Vorhandenes Rauschen wurde hier durch Anwenden der Apodization-Funktion in Mnova[®] (exponentiell, 1 Hz) stark minimiert. Auch im oberen Spektrum ist keine glatte Baseline zu erkennen, wodurch die Umlagerungen angedeutet werden. Die massenspektrometrische Untersuchung der Kristalle zeigte ein einzelnes Fragment bei $m/z = 773.5875$, dessen Isotopenmuster durch Simulation der Summenformel $[(\mathbf{2a-O})\text{RuCl}]_2$ mit guter Übereinstimmung abgebildet werden kann.

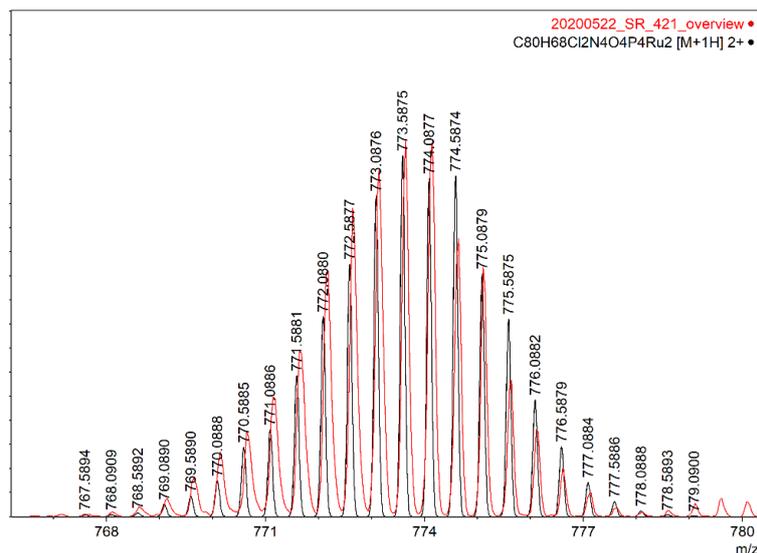


Abb. 55: ESI-Massenfragment von **5a-O_D** ($C_{80}H_{66}N_4O_4P_4Cl_2Ru_2$)⁺ $m/z = 773.5875$.

Der Komplex zeigt sich stabil, da beim Prozess der Fragmentierung nur eine einfach geladene Spezies bei $m/z = 737.1766$ mit geringer Intensität abgespalten wird. Eine Zuordnung dieses Fragmentes ist nicht möglich. Die Elementaranalyse bestätigt die Summenformel und damit die Reinheit des Komplexes. Außerdem bestätigt sie die Hypothese der vorhandenen Isomerie.

	C	H	N
$[C_{40}H_{34}N_2O_2P_2RuCl]^+ PF_6^-$	52.33	3.73	3.05
exp.	52.30	3.83	3.00

Ein Vergleich den 1H und ^{31}P -NMR Daten von J. Keller (Bachelorarbeit) und J. P. Neu mit denen dieser Dissertation ergeben keine Übereinstimmungen in den NMR-Resonanzen, obwohl bei beiden Experimente die gleiche Dimerstruktur von **5a-O_D** röntgenkristallographisch bestätigt werden konnte. J. Keller und J. P. Neu hatten zum Erhalt des Dimers **5a-O_D** Dichloro(benzol)ruthenium(II) Dimer als Metallvorstufe eingesetzt, mit dem Ziel, einen η^6 -Benzolrutheniumkomplex mit einer α -Diiminkoordination zu erhalten.¹¹⁷ Der Nachweis des Dimers war bei dieser Reaktion unerwartet, da mit dem Chloro(benzol)(**2a-O**)ruthenium(II) Komplex gerechnet wurde. J. Kellers Daten sind ebenfalls nicht kongruent mit den Ergebnissen zwei weiterer Experimente, bei denen die PF_6^- Quelle (entsprechendes Silbersalz) und das Lösungsmittel (DCM, THF) variiert wurden.

Andere Rutheniumvorstufen wie Dichloridobis(triphenylphosphan)ruthenium(II) $[\text{RuCl}_2(\text{TPP})_2]$ oder Dichloridotetra(dimethylsulfoxid)ruthenium(II) $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ zeigten keine Reaktivität mit den eingesetzten Liganden **2a-O** und **2b-O**.

Mit der Vorstufe Chloro(cyclopentadienyl)bis(triphenylphosphan)ruthenium(II) $[\text{Ru}(\text{Cp})(\text{TPP})_2\text{Cl}]$ konnte zwar ein Produkt isoliert werden. Dieses Experiment konnte nicht reproduziert werden und die Struktur des Produktes dadurch nicht abschließend geklärt werden. Das HH-COSY-Spektrum von besagtem Produkt zeigt ein stark tieffeld verschobenes Signal der Aminophenylengruppe (Multipllett A) und eine sehr symmetrische Aufspaltung der Phenylgruppen. Von diesen sind die Doppeldupletts B und C gut separiert und durch das Aufspaltungsmuster und ihrer zweifachen Integration von A den *ortho*-Protonen der Phenylringe zuzuordnen. Die restlichen Signale fallen in zwei große Multipletts zusammen.

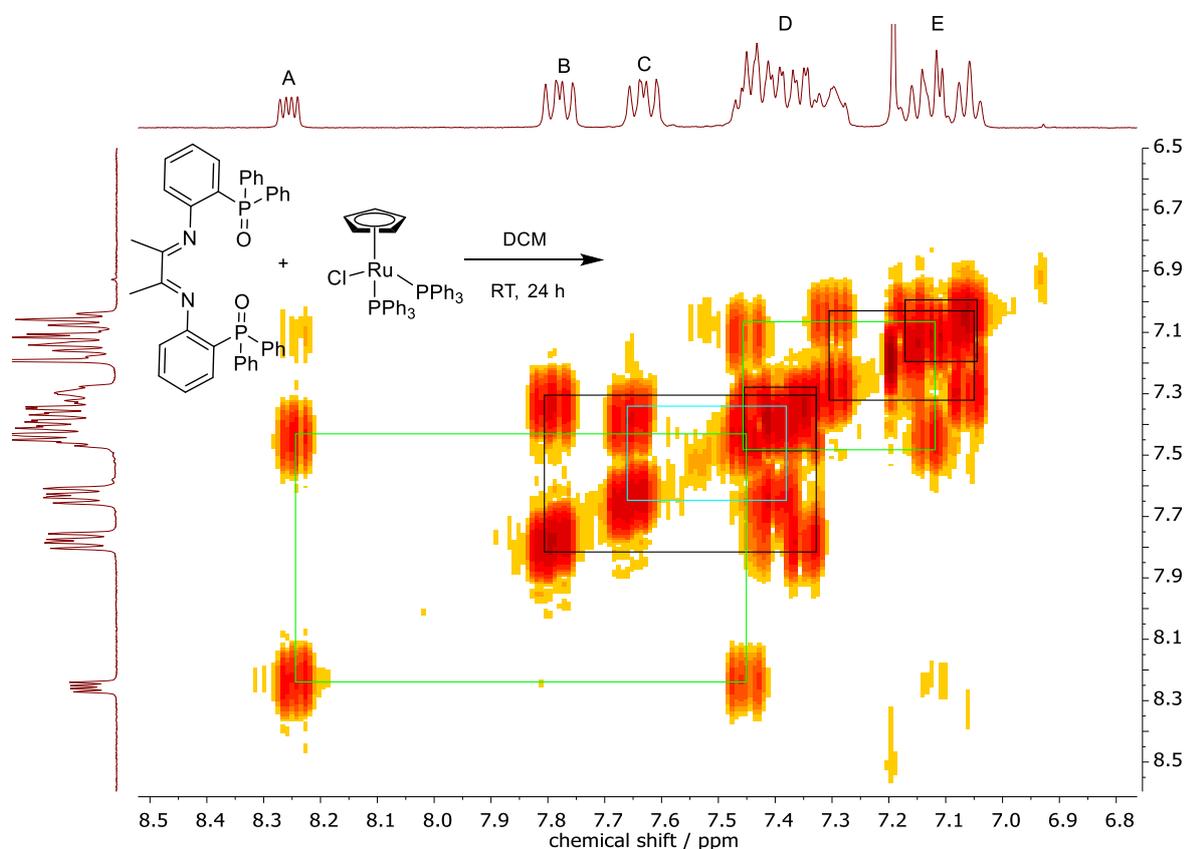


Abb. 56: HH-COSY-NMR-Spektrum der unbekanntes Rutheniumverbindung aus **2a-O** und $\text{Ru}(\text{Cp})(\text{TPP})_2\text{Cl}$.

Auffällig bei dem Spektrum ist, dass kein Singulett mit einer Integration von fünf Protonen im Bereich von freiem oder olefinischem Cyclopentadien zu erkennen ist. Lediglich ein Singulett bei 4.1 ppm mit einer Integration von 0.8 H ist erkennbar, welches koordiniertem

Cyclopentadien zugeordnet werden kann. Aus diesem Peak folgt auch die Erkenntnis, dass der Cyclopentadienyl-Ligand zugunsten der Koordination der Phosphanoxideneinheit dissoziiert ist. Anhand der Peaks im ^{31}P -NMR-Spektrum bei 38,8, 25,34 und 25,30 ppm wird deutlich, dass zusätzlich zum Liganden **2a-O** auch noch Triphenylphosphan (TPP) am Komplex gebunden sein muss. Außerdem zeigen die zwei Resonanzen für die beiden Methylgruppen am dab-Rückgrat von **2a-O**, dass der Ligand **2a-O** unsymmetrisch gebunden sein muss. Damit kann das Signal bei 38,8 ppm der koordinierten und ein Signal bei 25,3 ppm der freien Triphenylphosphanoxidgruppe zugeordnet werden.

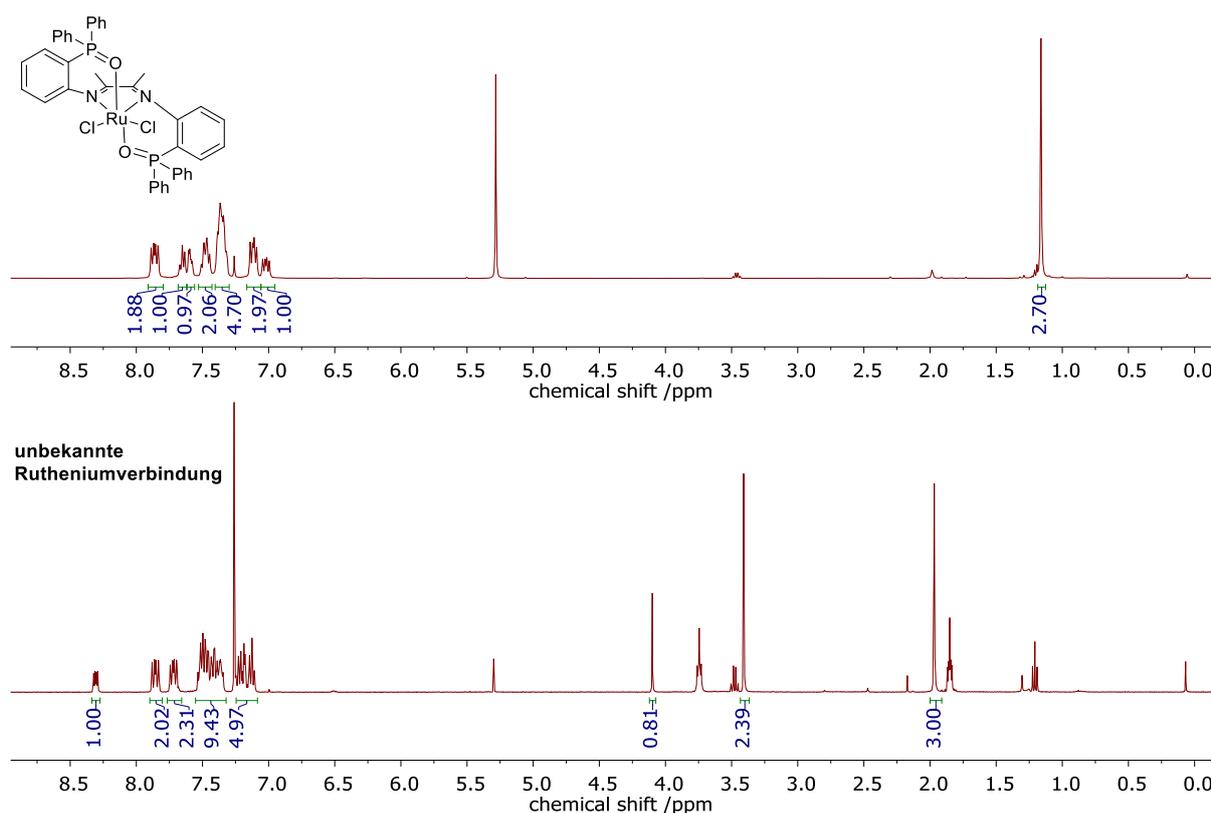
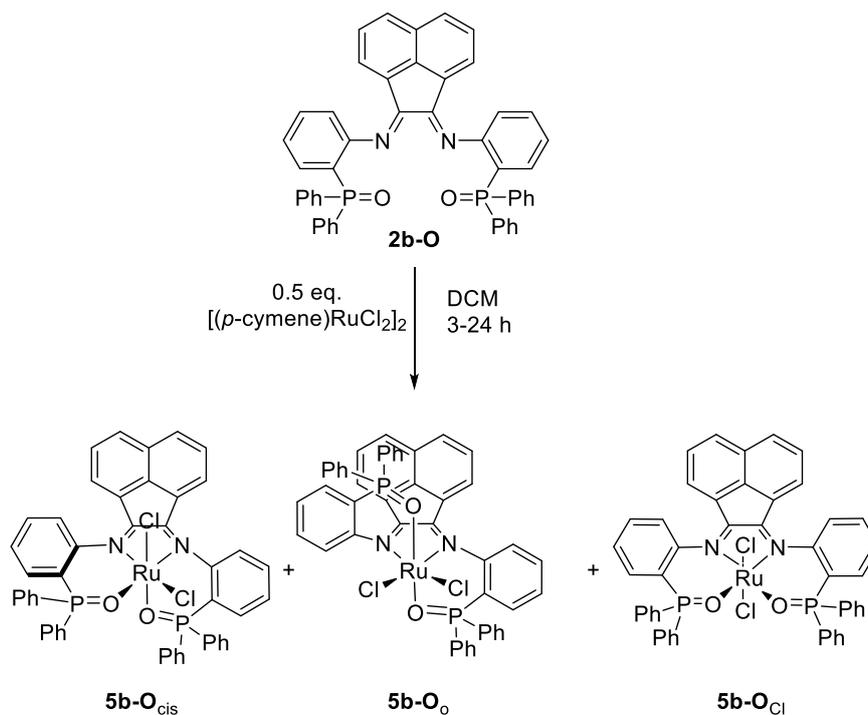


Abb. 57: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von **5a-OM** (oben) und dem Produkt der Reaktion aus **2a-O** und $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{TPP})_2\text{Cl}$ (unten).

3.4.2 Bian-Ruthenium-Komplexe

Die Reaktion von **2b-O** mit Dichloro(p-cymen)ruthenium(II) Dimer ergibt bei den gleichen Reaktionsbedingungen wie die **a**-Reihe je nach Reaktionsdauer unterschiedliche Isomere des Dichloridokomplexes, welche in Schema 16 gezeigt sind.



Schema 16: Reaktionsschema zur Synthese der drei unterschiedlichen Isomere von **5b-O**. Diese werden mit den tiefgestellten „cis“, „O“ und „Cl“ gekennzeichnet, die sich bei den beiden letzteren auf die Elemente in *trans*-Position beziehen.

Auffällig ist auch hier, dass ein stark violett gefärbter Feststoff entsteht, der außer den drei gezeigten Isomeren weitere Resonanzen im ^{31}P -NMR-Spektrum aufweist und nur zu geringen Teilen in den gängigen NMR-Lösungsmitteln löslich ist. Aus diesem Grund war die Messung von ^{13}C -Signalen nicht möglich. Außerdem waren die Ausbeuten gering (< 30 %). Zwei der drei möglichen Isomere konnten durch Diffusion von Diethylether in die filtrierte Reaktionslösung kristallisiert werden. Nach sehr kurzer Kristallisationszeit wurde die in Abb. 58 gezeigte Struktur erhalten.

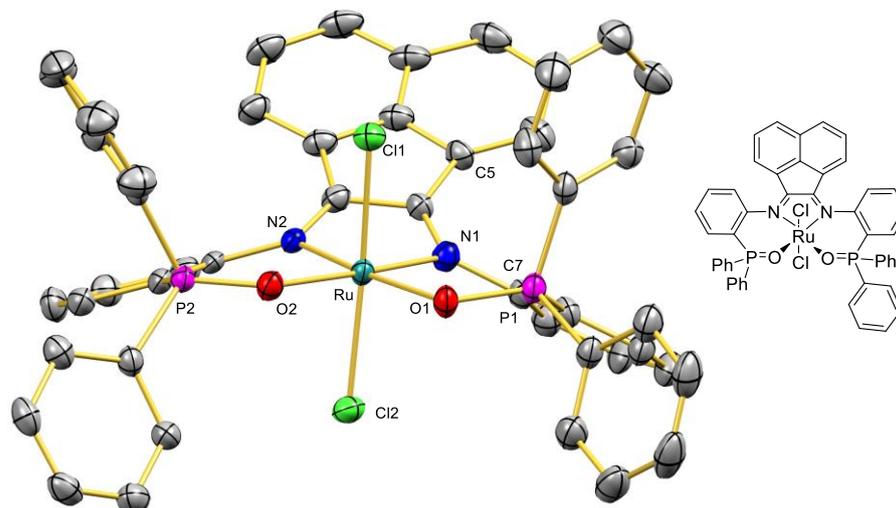


Abb. 58: Festkörperstruktur von **5b-O_{Cl}**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1-Ru 1.988(3), N2-Ru 1.958(3), O1-Ru 2.113(3), O2-Ru 2.147(3), Cl1-Ru 2.3752(9), Cl2-Ru 2.3643(10), N2-Ru1-N1 81.59(14), N2-Ru1-O1 177.83(12), N1-Ru1-O1 96.74(13), N2-Ru1-O2 93.74(13), N1-Ru1-O2 174.98(13), O1-Ru1-O2 87.88(11), N2-Ru1-Cl2 90.03(10), N1-Ru1-Cl2 87.65(9), O1-Ru1-Cl2 88.51(8), O2-Ru1-Cl2 90.51(8), N2-Ru1-Cl1 93.93(10), N1-Ru1-Cl1 93.08(9), O1-Ru1-Cl1 87.53(8), O2-Ru1-Cl1 89.08(8), Cl2-Ru1-Cl1 176.03(4).

Die Struktur zeigt unerwartete Bindungspositionen des vierzähligen Chelatliganden. Dieser besetzt alle äquatorialen Koordinationsstellen am Ru(II)-Zentrum, während die beiden Chloridoliganden in axialer Position gebunden sind. Die starke Abwinkelung zwischen der α -Diimineinheit und dem β -Rückgrat zeigt, dass eine starke sterische Spannung auf der Ligandenseite vorliegt, da die α -Diimineinheit Teil des aromatischen Ligandrückgrats ist und die Abwinkelung diese Stabilisierung mindestens teilweise aufhebt. Der Torsionswinkel C5-C6-N1-Ru wurde mit dem Programm Mercury[®] bestimmt und beträgt 162°. Zum Vergleich, bei der Pyridinstruktur von **4b-O** (Kapitel 3.3.3, S.46) beträgt der gleiche Winkel 178°, was annähernd planar ist. Die beiden TPPO-Arme können mit Flügeln verglichen werden, die ebenfalls eine starke Abwinkelung aufweisen und die eine Erniedrigung der Konjugation der α -Diimineinheit zeigt. Anstelle der planaren Einheit, die beim Ligand **2b-O** einen Torsionswinkel der Atome C5, C6, N1, C7 von 1.5-1.9° aufweist, ist hier eine Torsion der von 22.5-27.1° zu erkennen. Die Struktur zeigt kein π -stacking bei der Packung in der Einheitszelle.

Werden die Kristalle nicht direkt röntgenkristallographisch vermessen, kann ein weiteres Isomer als Kristall erhalten werden (Abb. 59).

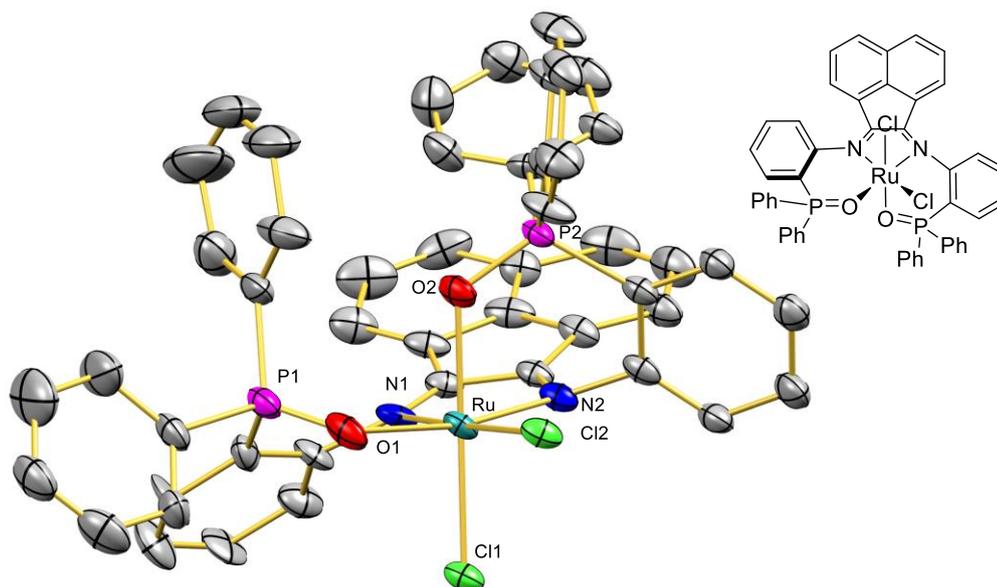


Abb. 59: Molekülstruktur von **5b-O_{cis}** im Festkörper. Charakteristische Bindungslängen [Å], Winkel [°] und Torsionswinkel [°]: N1-Ru 1.990(6), N2-Ru 1.975(5), O1-Ru 2.151(4), O2-Ru 2.105(5), Cl1-Ru 2.3521(17), N2-Ru-N1 80.0(2), N2-Ru-O2 84.8(2), N1-Ru-O2 95.1(2), N2-Ru-O1 170.2(2), N1-Ru-O1 96.3(2), O2-Ru-O1 86.55(17), N2-Ru-Cl1 95.60(16), N1-Ru-Cl1 87.23(16), O2-Ru-Cl1 177.65(14), O1-Ru-Cl1 93.25(14), N2-Ru-Cl2 97.99(17), N1-Ru-Cl2 177.57(19), O2-Ru-Cl2 86.09(14), O1-Ru-Cl2 85.83(14), Cl1-Ru-Cl2 91.57(6).

Aufgrund einer qualitativ ungenügend Kristallmorphologie lieferte die Kristallstrukturmessung nur eine niedrige Auflösung, weswegen die Daten lediglich als Strukturbeweis dienen. Die Auflösung ist aber nicht ausreichend, um Bindungslängen und -winkel zu vergleichen. Der konventionelle R-Wert beträgt 0.1038. Er läge bei einem guten Kristall mit dazugehörigen Modell bei unter 0.05. Der gewichtete R-Wert (wR_2) liegt bei 0.3781 und sollte unter 0.15 liegen. Der Gütefaktor (Goof), der die Differenz zwischen gemessenen und den berechneten Werte angibt und idealerweise über und nahe bei dem Wert 1 liegen sollte, beträgt 1.157. In der Elementarzelle sind drei Moleküle zu sehen, wobei zwei bin-Ringe durch π -stacking verbunden sind, was zu einer Stabilisierung der Struktur in kristalliner Form führt. Der Abstand zwischen den beiden bin-Ringen beträgt 3.863 Å (Abb. 60).

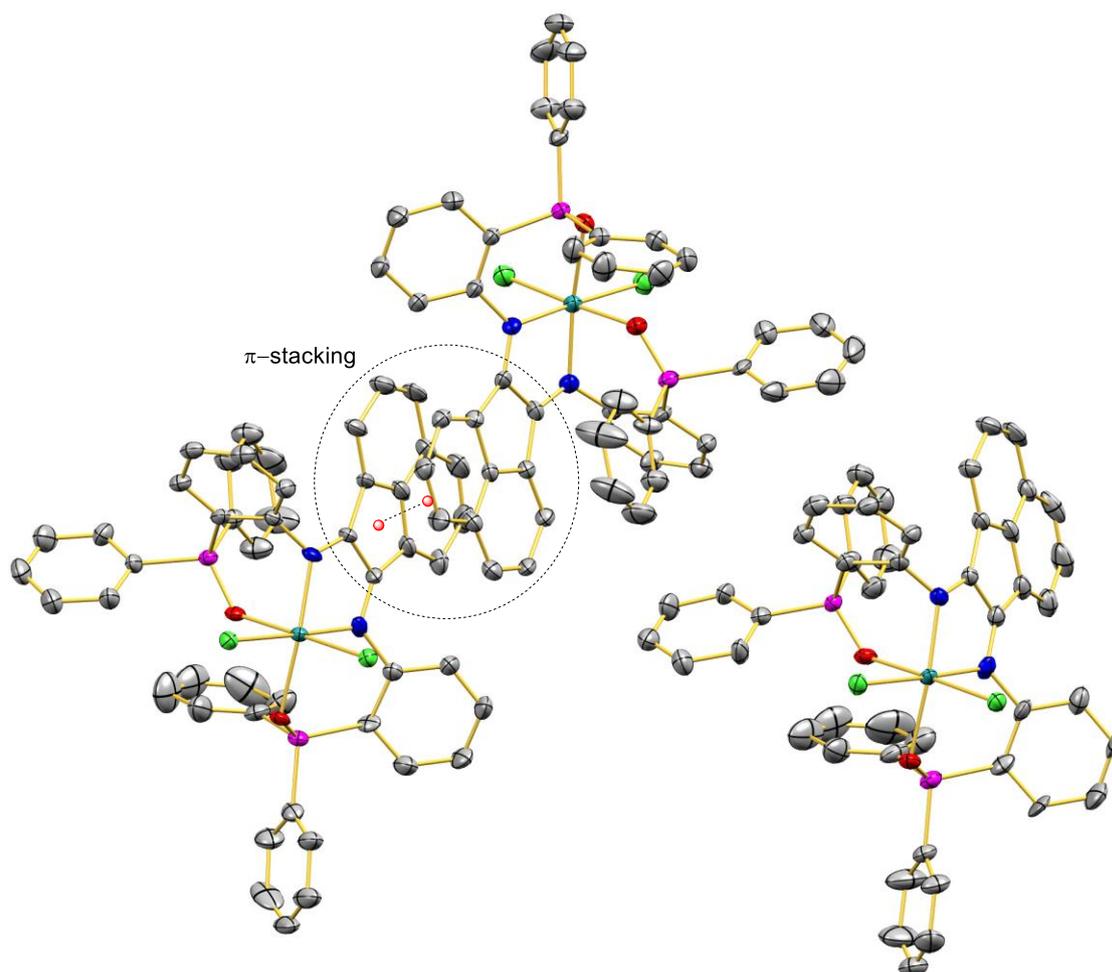


Abb. 60: Anordnung von **5b-O_{cis}** in der Elementarzelle mit Hervorhebung der π -stacking-Einheit.

Die verschiedenen Isomere können zusätzlich NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden (Abb. 61, S.732), wobei nur das *Cl-trans* Isomer aufgrund der Kristallstruktur mit hoher Sicherheit einem Spektrum zugeordnet werden kann. Die Struktur des *cis*-Isomers wurde aus einem Kristall in der Isomerenmischung (unteres Spektrum) gemessen, deren Summenformel elementaranalytisch bestätigt wurde.

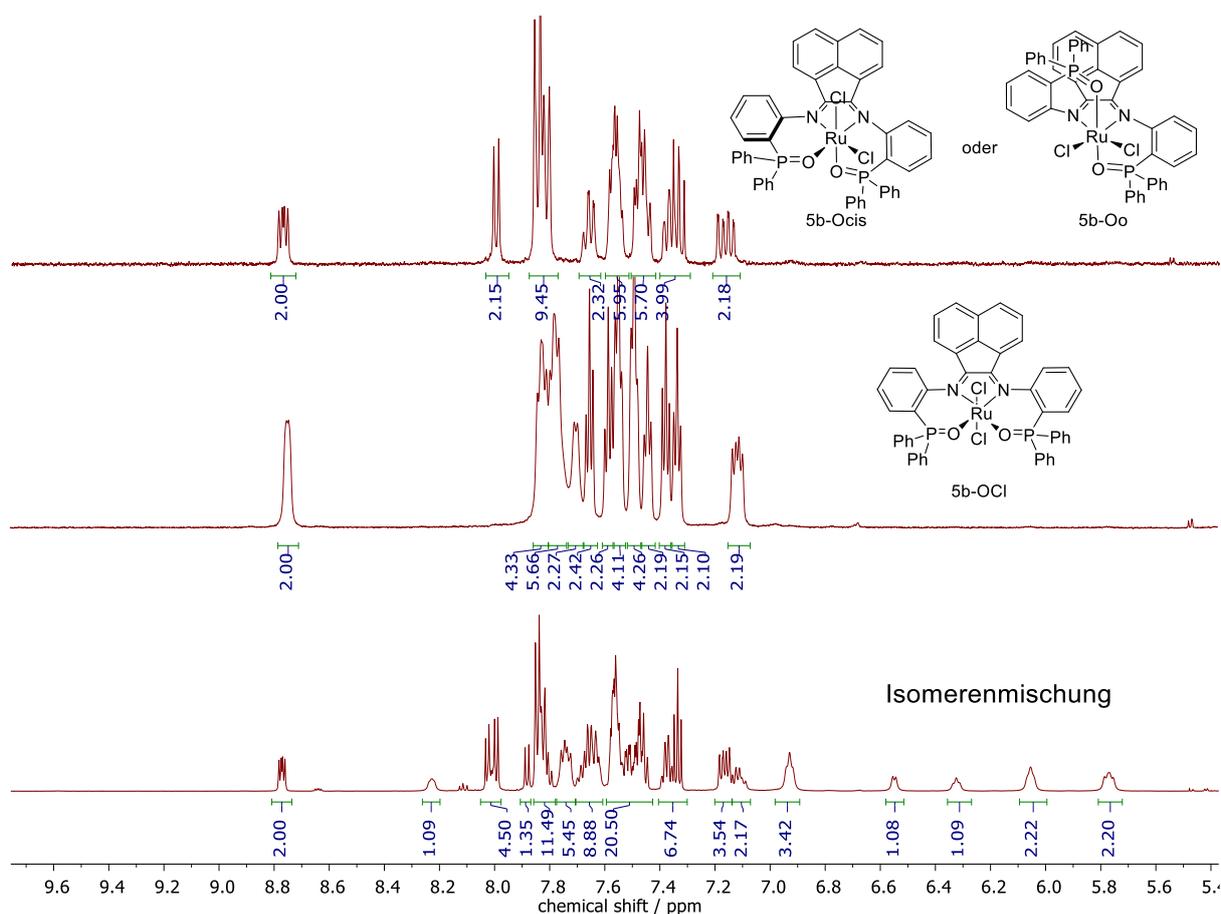


Abb. 61: Vergleich der Isomere von **5b-O** im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CD_2Cl_2 .

Ein Vergleich des obersten Spektrums, mit dem der Mischung zeigt, dass diese Spezies Bestandteil der Mischung ist, während die Peaks des mittleren Spektrums (**5b-O_{Cl}**) nicht wiedergefunden werden. Stattdessen sind verbreiterte und weiter Hochfeld verschobene Signale erkennbar, die Kopplungen im HH-COSY-NMR zeigen und daher zur gleichen Verbindung gehören. Folglich besteht die Mischung aus dem **5b-O_{cis}** und dem **5b-O_o** Isomer, während das **5b-O_{Cl}** rein erhalten wurde. Bei dessen Betrachtung fallen die verbreiterten Peaks auf. Es wurde eine Temperaturmessung der ^1H - und der ^{31}P -Kerne im NMR durchgeführt, von der allerdings nur die $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren (Abb. 62) ausgewertet werden konnten, da bei den ^1H -Spektren eine Verbreiterung aller Resonanzen beobachtet wurde.

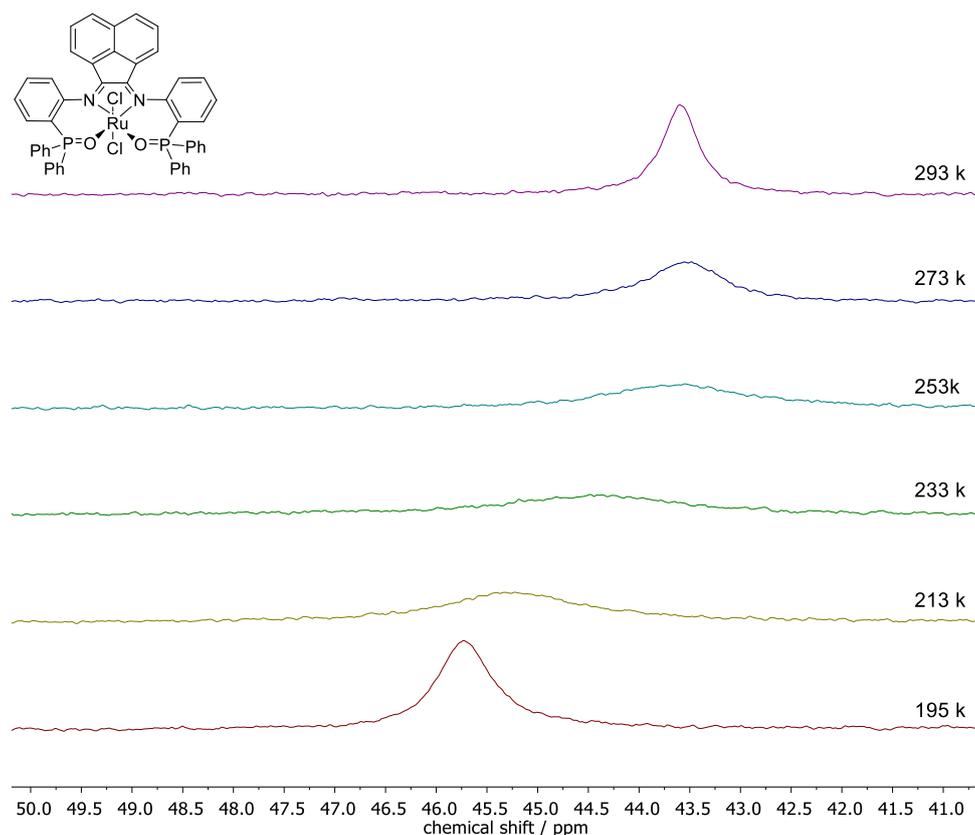


Abb. 62: Temperaturabhängige ^{31}P -NMR Messung von Isomer **5b-OC₁** in CD_2Cl_2 .

Es können annähernd scharfe Signale bei den Temperaturen 195 K und 295 K detektiert werden, während bei 233 K das Signal stark verbreitert vorliegt. Die Differenz der beiden Peaks beträgt $\Delta\delta = 45.72 - 43.59 = 2.13$ ppm. Da keine Zwischenpeaks um den Koalezenzbereich beobachtet werden, liegt hier wahrscheinlich keine Isomerenumlagerung vor, sondern eher ein „nach oben klappen“ des bian-Rückgrates, dessen Abwinkelung bereits beschrieben wurde.

Die Zuordnung der ^1H -NMR Peaks wurde mit **5b-OC₁** durchgeführt, da nur hier ein sicherer Zusammenhang zwischen den NMR-Daten und dem Strukturvorschlag bestand.

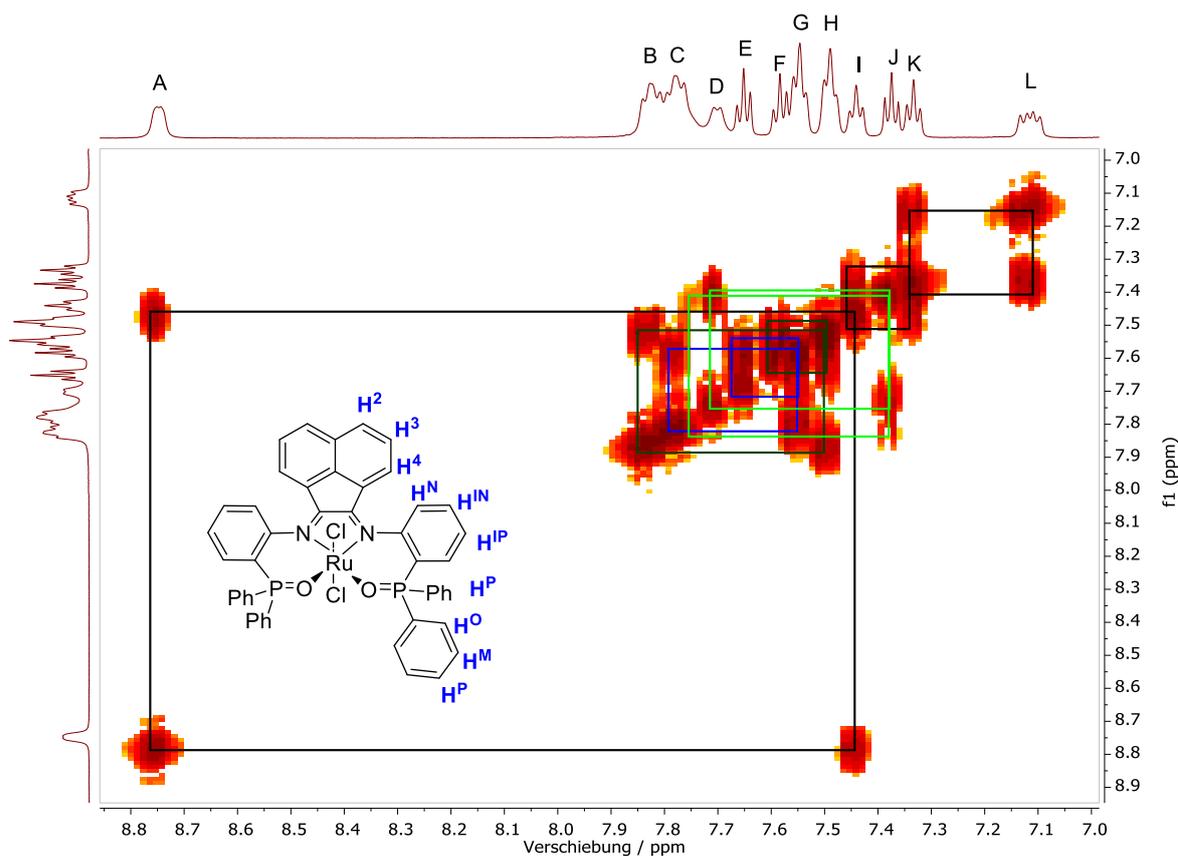


Abb. 63: HH-COSY-NMR-Spektrum von Verbindung **5b-OCl**.

Auffällig ist die starke Tieffeldverschiebung von Signal A. Es koppelt mit I, das wiederum eine Kopplung mit K und K mit L hat. Hieraus folgt, auch mit Betrachtung der Integrationen der Verbindungen, dass es sich um die Aminophenylenringe handelt. Die Aufspaltung von L als Doppelduplett mit Kopplungskonstanten von 14.3 und 7.6 Hz zeigt, dass hier zusätzlich zur $^3J_{HH}$ (7.6 Hz) eine $^3J_{PH}$ Kopplung vorliegt. Dementsprechend kann dieses Signal H^P zugeordnet werden und die anderen demensprechend H^N , H^{IN} , H^{IP} . Das stark tieffeldverschobene Signal A ist entsprechend H^N , dessen Verschiebung durch die Struktur Betrachtung nicht ganz erklärt werden kann, da die Distanz zwischen dem Proton und den aromatischen Ringstrom des bian-Rückgrats in der Kristallstruktur 3.3 Å beträgt und damit zu weit für π -H Wechselwirkungen ist.

3.4.3 Ligandenaustauschreaktionen mit den Komplexen **5a-O_M** und **5b-O**

Die Durchführung von Ligandenaustauschreaktionen mit der Verbindung **5a-O_M** ergaben keine eindeutigen Ergebnisse, da keines der entstandenen Produkte isoliert und vollständig charakterisiert werden konnte. Die Aufnahme eines ^{31}P -NMR-Spektrums in CD_3CN anstelle

von deuterierten Chloroform liefert einen doppelten Datensatz (^{31}P -NMR: 54.0 und 50.2 ppm). Diese Verschiebungen zeigen weiterhin eine koordinierte P=O-Gruppe an, allerdings auch ein elektrophileres Ru(II)-Zentrum. Weitere Ligandenaustauschexperimente sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Ligandenaustauschexperimente des Komplexes **5a-O_M** und die gemessenen ^{31}P -NMR-Resonanzen.

Zugegebener Ligand	Chem. Verschiebung [^{31}P] / ppm
Trimethylphosphan	57.7, 52.2, 36.5, 35.4
dppe	55.7, 45.0, 44.2, 36.4, 35.4, 32.9, 32.6, 27.3, -12.1, -12.6, -13.6
dppf	54.5, 53.3, 43.7, 35.4, 28.8, 28.5, 27.4, -17.3, -17.6

Andere Ergebnisse konnten mit dem Komplex **5b-O** (Cl-Isomer) erzielt werden. Dieser reagiert auf Zugabe koordinierender Lösungsmittel wie Acetonitril (MeCN) oder Dimethylsulfoxid (DMSO) indem die TPPO-Arme dissoziieren und das Lösungsmittel stattdessen koordiniert. Die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch untersucht (Abb. 64 und 65). Hierfür wurde das Cl-Isomer der Verbindung **5b-O** in Deuterodichlormethan gelöst, 50 μL DMSO zugegeben mit 5 min Ultraschallbad vermischt.

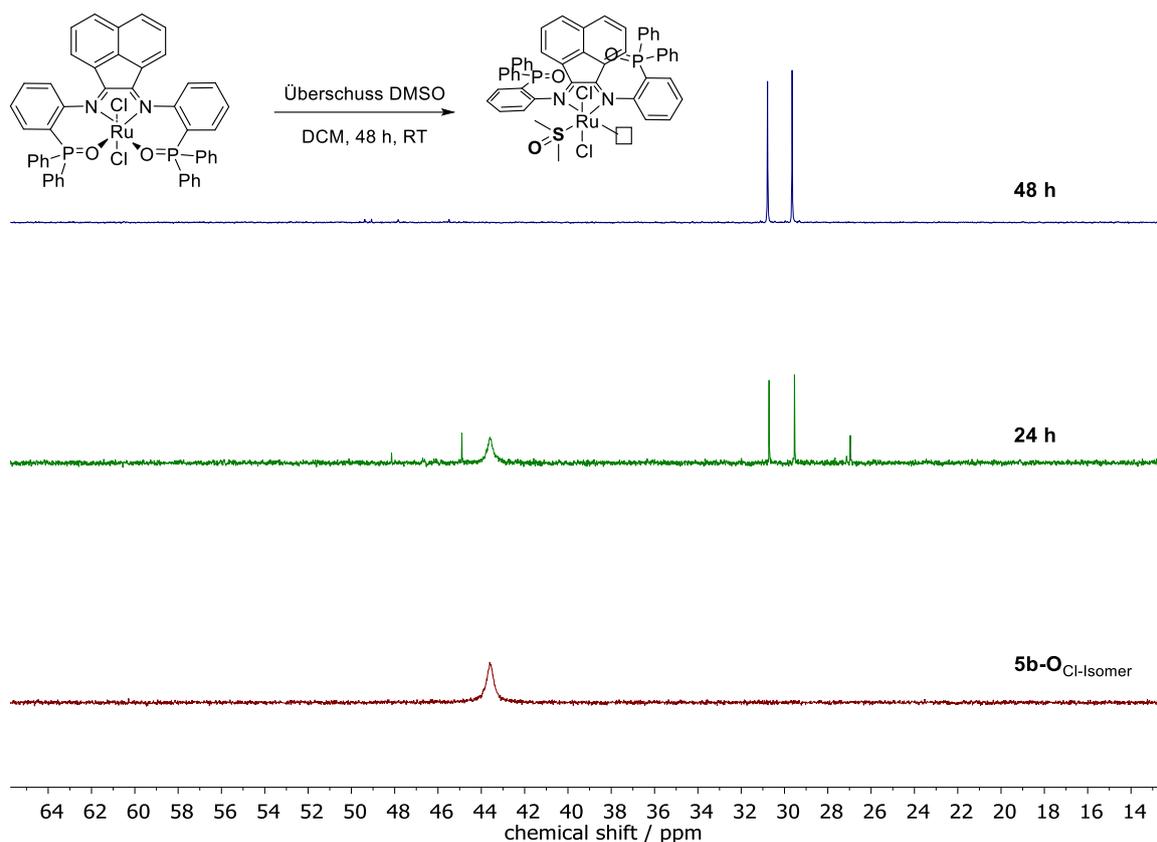


Abb. 64: ^{31}P -NMR-spektroskopische Reaktionsverfolgung nach 24 und 48 h der Reaktion von **5b-O_{Cl}** mit DMSO in CD_2Cl_2 mit der erwarteten Reaktionsgleichung.

Das ^{31}P -NMR zeigt die Dissoziation der TPPO-Arme des bian-Liganden (**2b-O**) durch Verschwinden der Resonanz bei 43.61 ppm und durch Entstehung zweier Peaks bei 29.65 und 30.78 ppm an und belegt damit die Theorie einer hemilabilen Phosphanoxidkoordination.

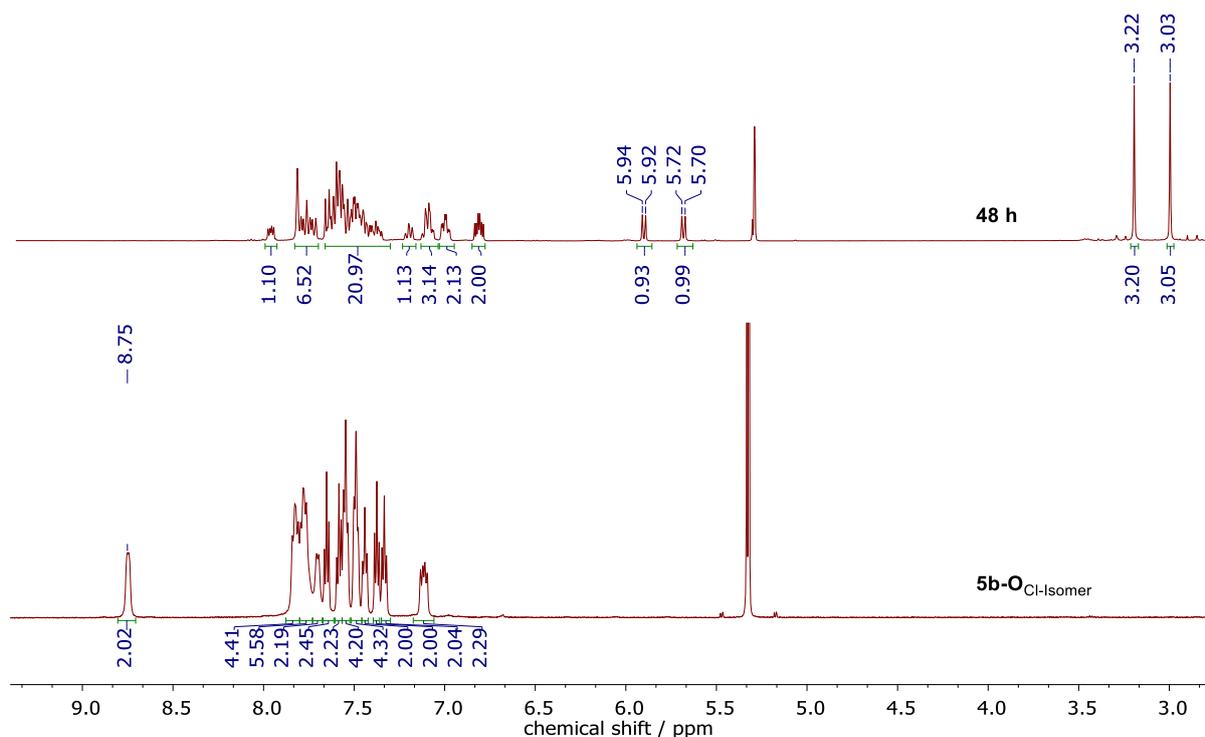


Abb. 65: ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung der Reaktion von **5b-O_{Cl}** mit DMSO in CD₂Cl₂ nach 48 h (oben) und Vergleichsspektrum des Eduktes (unten).

Bei einer Koordination von zwei DMSO-Molekülen werden im ¹H-NMR-Spektrum bei magnetischer Äquivalenz zwei Signale für die Methylgruppen am DMSO-Molekül erwartet, die jeweils auf sechs Protonen integrieren. In dem in Abb. 65 dargestellten ¹H-NMR-Spektrum sind die erwartete Resonanzen eines koordinierten DMSO-Moleküls bei der chemischen Verschiebung von 3.22 und 3.03 ppm zu erkennen.² Deren Integration ist im Vergleich zu den aromatischen Signalen mit jeweils drei Protonen, was nur einem anstelle der zwei erwarteten DMSO-Moleküle entspricht. Fernerhin fällt auf, dass das stark tieffeld-verschobene Signal bei 8.75 ppm verschwindet und zwei Dupletts bei einer chemischen Verschiebung von 5.93 und 5.71 ppm zusätzlich zu den aromatischen Ligandsignalen auftauchen. Werden alle Signale aufaddiert, so wird eine Gesamtprotonenzahl von 37 aromatischen Protonen gezählt, welche um drei Protonen von der erwarteten abweicht. Durch 2D-NMR-Spektroskopie (HH-COSY)

² Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit wurde das ¹H-NMR-Spektrum bei einer Verschiebung von 2.9 ppm zusammen mit einem sehr intensiven DMSO-Signal und einem breiten H₂O-Peak abgeschnitten.

wird ersichtlich, dass diese Signale Kopplungen zu den weiteren Ligandresonanzen aufweisen und folglich diesem zugeordnet werden können (Abb.66).

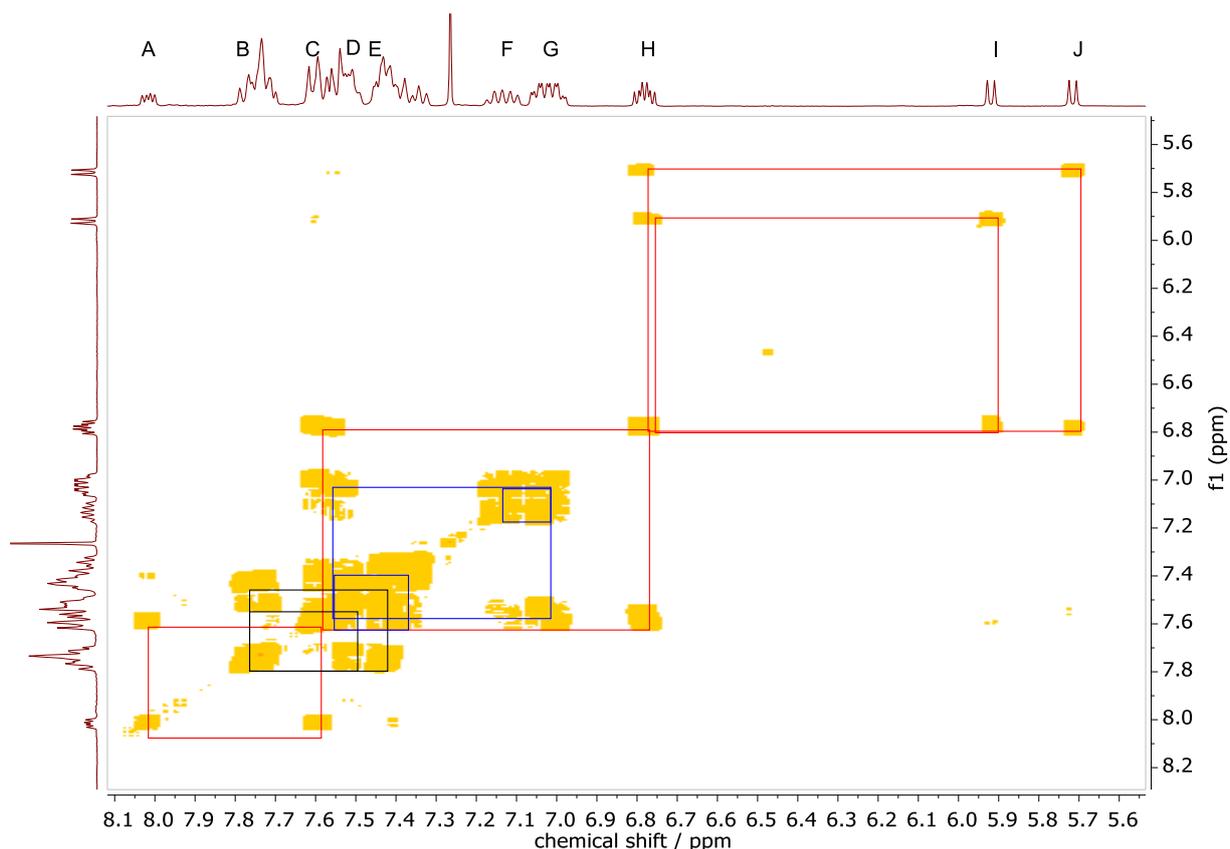


Abb. 66: HH-COSY-NMR-Spektrum der Reaktionsmischung der Reaktion von **5b-O_{Cl}** mit DMSO in CD₂Cl₂ nach 48 h

Weiterhin fällt auf, dass keine gegenseitige Kopplung vorliegt, aber beide mit dem Signal H verknüpft sind. Die Betrachtung von Signal H legt nahe, dass hier zwei Resonanzen überlagern, nämlich ein Duplett und ein Doppelduplett, von denen das Duplett mit J und das Doppelduplett mit I koppelt. Hierdurch besteht die Vermutung, dass das Kopplungssystem (A,C,H,I,J), das in rot dargestellt ist, in zwei Systeme unterschieden werden kann. Die Zuordnung ist am ehesten den Protonen des bian-Rückgrats zuzuordnen. Gewissheit, ob diese Vermutung zutrifft, kann erst über Kristallstrukturanalysedaten erlangt werden. Ebenfalls kann die Besetzung der zweiten frei gewordenen Koordinationsstelle ohne diese Daten nicht geklärt werden. Eventuell liegt auch fünffach-kordiniertes Ruthenium(II) vor.

Mit Triethylamin konnte kein Ligandenaustausch durchgeführt werden, was belegt, dass der sterische Anspruch der TPPO-Arme nur die Anlagerung kleiner Moleküle erlaubt. Mit

Acetonitril konnte die Reaktion ebenfalls durchgeführt werden, allerdings mit geringerer Selektivität.

3.4.4 DFT Rechnungen zu den Rutheniumverbindungen

Zur besseren energetischen Einordnung der Strukturen wurden DFT-Rechnungen zu den drei *bian*-Strukturen ausgehend von den Geometrien der beiden Kristallstrukturen (**5b-O_{Cl}** und **5b-O_{cis}**) und einer mit dem Programm Avogadro unter Anwendung eines UFF Kraftfeldes mit vier Stufen pro Aktualisierung erstellten Struktur für **5b-O_o** durchgeführt.¹¹⁸ Die Rechnungen wurden mit dem B3LYP-Funktional unter Einsatz eines gespaltenen Basissatzes (GEN-Schlüsselwort) mit dem Programm Gaussian 09 unter Anwendung des Berny Algorithmuses (Optimierung) durchgeführt.¹⁰⁷ Die organischen Bestandteile der Komplexe wurden mit dem Pope Basissatz 6-311+g(d) berechnet und der Rutheniumkern mit dem effektiven Basissatz def2-ecpECP.^{119–121} Die Rechnungen wurden in der Gasphase durchgeführt ohne Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten. Die Kohn-Sham Grenzorbitale sind in Abb. 67-69 dargestellt.

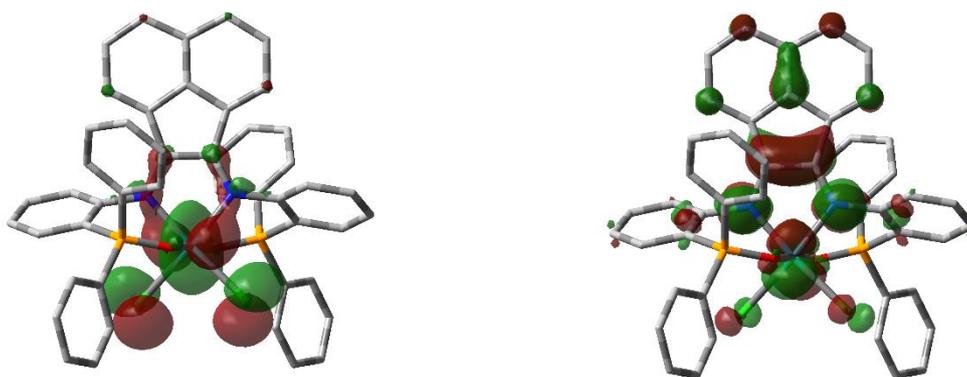


Abb. 67: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die Geometrie **5b-O_o**.

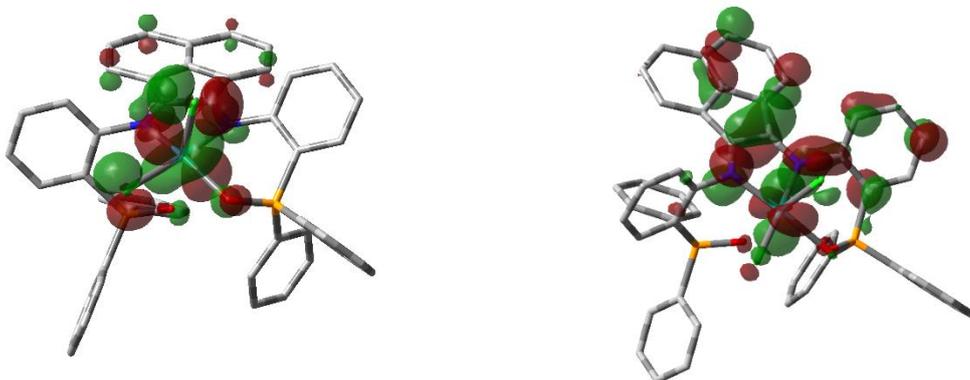


Abb. 68: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die Geometrie **5b-O_{cis}**. Für eine bessere Übersichtlichkeit der Orbitale wurden hier unterschiedliche Perspektiven gewählt.

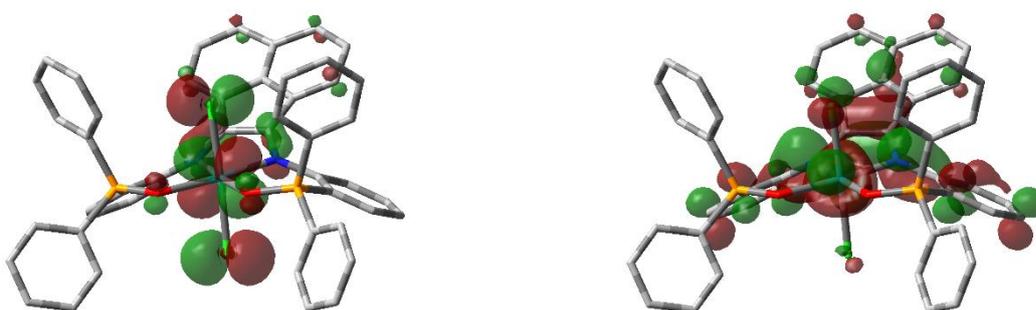


Abb. 69: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die Geometrie **5b-O_{cl}**.

Die höchsten besetzten Orbitale (highest occupied molecular orbital, HOMO) befinden sich auf der linken und die niedrigen unbesetzten Orbitale (LUMO) auf der rechten Seite. In allen Geometrien ist sichtbar, dass bei den HOMO-Orbitalen die Chloride einen stark antibindenden Beitrag und die Phosphorydonoren einen schwach bindenden Beitrag zum d_z -Orbital (**5b-O_{cis}** und **5b-O_{cl}**) und einen schwach antibindenden Beitrag zum d_{xy} -Orbital leisten. Die Elektronendichte bei den HOMO-Orbitalen stark metallzentriert und bei den LUMO-Orbitalen stark ligandzentriert.

Tabelle 8: DFT-Molekülenergien für die drei möglichen Isomere von Komplex **5b-O**.

	Hartrees	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
5b-O_{cis}	-3807.762836	-9997282.1
5b-O_o	-3807.763790	-9997284.6
5b-O_{cl}	-3807.774100	-9997311.7

Die berechneten Energien zeigen, dass **5b-O_{cis}** und **5b-O_o** energetisch nur $2.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ auseinanderliegen, während das **5b-O_{cl}**-Isomer ausgehend von der niedrigsten Energie (**5b-O_{cis}**) energetisch $29.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher liegt.

In Anbetracht der niedrigen Ausbeuten und nicht zugeordneten ^{31}P -NMR-Resonanzen bei der **a**-Reihe wurden DFT-Rechnungen (Optimierung und Frequenzrechnung) auch zu unterschiedlichen Geometrien mit diesem Liganden durchgeführt. Als Ausgangskordinaten wurden entweder die Daten aus den optimierten Strukturen der **b**-Reihe mit dem Programm Avogadro modifiziert (**5a-O_{cl}** und **5a-O_{cis}**) oder die Koordinaten aus der Kristallstrukturanalyse extrahiert (**5a-O_o**). Die Strukturen wurde mit dem Triple-zeta - Basissatz def2-TZVP gerechnet und die Energien der erhaltenen Geometrieoptimierung genutzt.

Die Betrachtung der Energien zeigt, dass die Differenzen zwischen den einzelnen möglichen Isomeren etwas höher liegen als bei der **b**-Reihe. So liegt die Geometrie für **5a-O_{cl}** mit $22.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ über der berechneten Energie für die **5a-O_{cis}**. Diese wiederum liegt $8.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ über dem berechneten Wert der **5a-O_o** (Tabelle 9).

	Hartrees	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
5a-O_{cl}	-3503,721650	-9199021,9
5a-O_{cis}	-3503,713058	-9198999,3
5a-O_o	-3503,709830	-9198990,9

Tabelle 9: DFT-Molekülenergien für die drei möglichen Isomere von Komplex **5b-O**.

Diese Ergebnisse zeigen, dass auch der Komplex **5a-O** leicht in die anderen Isomere überführt werden kann. Durch sein flexibleres Rückgrat wurde dieses Ergebnis erwartet. Zur besseren Veranschaulichung der elektronischen Situation des Ru-Zentrums sind die extrahierten Kohn-Sham Grenzorbitale in Abb. 70-72 dargestellt.

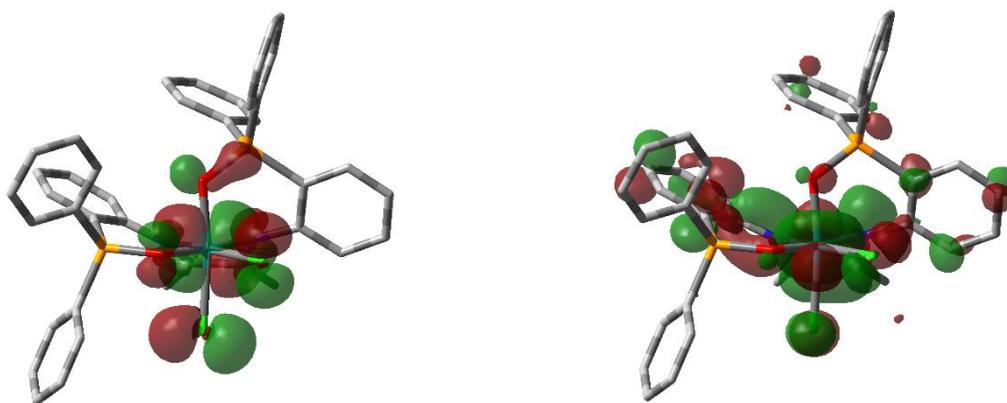


Abb. 70: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale Isovalue von 0.03 für die Geometrie **5a-O_{cis}**.

Das HOMO wird gebildet aus der antibindenden Überlappung des d_{xz} -Orbitals des Ruthenium(II)kerns und den p-Orbitalen der Cl⁻ und einem PO-Donor. Im dab-Rückgrat ist eine Knotenebene zwischen den beiden Imin-C-Atomen zu erkennen. Das LUMO wird über das d_{z^2} -Orbital am Ruthenium gebildet und weist mehr potenzielle Elektronendichte an einem TPPO-Arm auf.

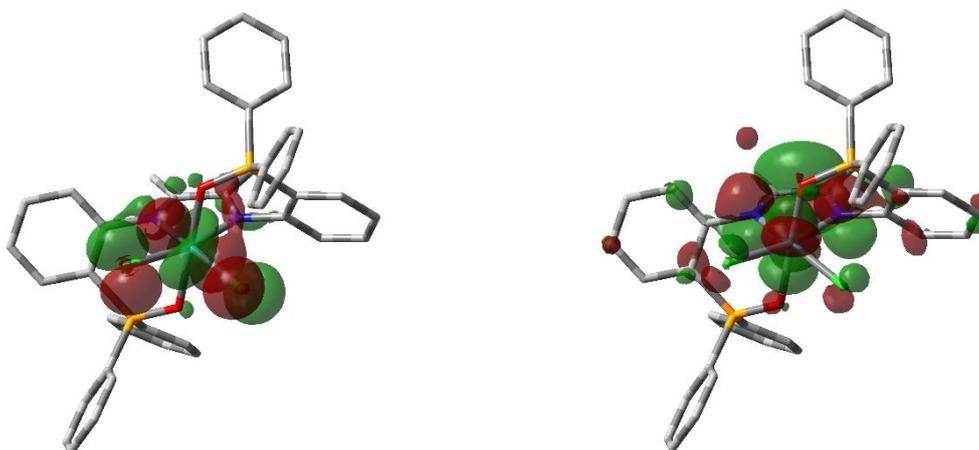


Abb. 71: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die Geometrie **5a-O_o**.

Bei **5a-O_o** ist das d_{z^2} -Orbital am HOMO beteiligt und überlappt mit den p-Orbitalen der beiden Imin-Stickstoffatome. Die beiden PO-Donoren und die Cl⁻-Donoren überlappen im HOMO antibindend an das Ruthenium(II)-Zentrum. Die Elektronendichte ist metallzentriert. Das LUMO ist stark ligandzentriert mit Fokus auf das dab-Rückgrat.

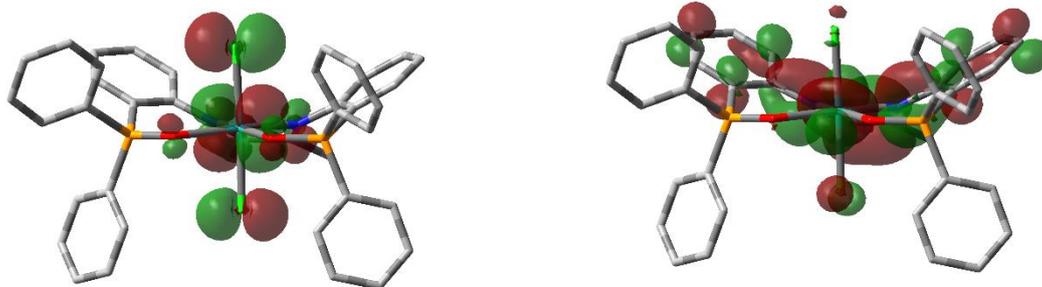


Abb. 72: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale, Isovalue 0.03, für die Geometrie **5a-O_{Cl}**.

Das HOMO ist auch hier metallzentriert mit antibindenden Überlappungen zwischen den TPPO-Armen und den Cl-Donoren. Im dab-Rückgrat gibt es eine Knotenebene zwischen den beiden Imin-C-Atomen.

3.4.5 Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie

Da die Grenzorbitalanalyse Anhaltspunkte für eine ligandzentrierte Reduktion ergaben, wurden cyclovoltammetrische Messungen mit den Komplexen **5a-O** und **5b-O** (Isomerenmischung) in einer 0.1 M n-Bu₄NPF₆ / DCM-Lösung durchgeführt. Die entsprechenden Cyclovoltammogramme wurden gegen das Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺) standardisiert und sind in Abb. 72 gezeigt.

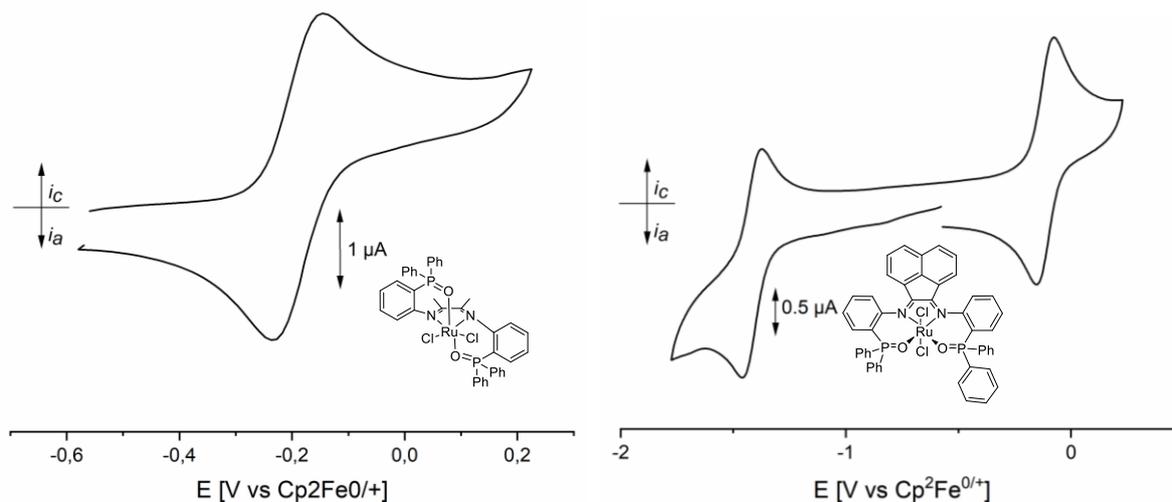


Abb. 73: Cyclovoltammogramm von **5a-O** (links) und **5b-O** (rechts) bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s in 0.1 M M n Bu₄NPF₆ / CH₂Cl₂ bei 298 K, Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, einer Pt-Gegelelektrode und einer Ag-Referenzelektrode.

5b-O zeigt zwei reversible Reduktionen während bei **5a-O** nur eine beobachtet werden kann. Die entsprechenden Halbwertspotentiale sind in Tabelle 10 gelistet.

Tabelle 10: Elektrochemische Daten von den Komplexen **5a-O** und **5b-O**.

	^a Ox [n] ^{2+/3+}	^a Red1 ^{2+/+}	^a Red2 ^{+/0}
5a-O	/	-0.19143	-
5b-O	/	-0.11582	-1.41747

^a E_{1/2} / V

Es ist ein Unterschied zwischen den E_{1/2}-Potentialen der **a**- und der **b**-Reihe zu erkennen, wobei die Reduktion von **5a-O** um 0.07561 V kathodisch verschoben ist. Weiter zeigt sich, dass der O-Donor **2b-O** an Ruthenium gebunden, genug stabilisiert wurde, um zweifach reversibel reduziert werden zu können. Diese Eigenschaft konnte beim vergleichbaren Kupferkomplex nicht beobachtet werden, der auf die Erhöhung der Spannung mit Zersetzung reagierte. Durch die Grenzorbitalanalyse konnten entsprechenden Diimin-zentrierte Orbitale identifiziert und die Reduktionen somit dem Ligandenrückgrat zugeordnet werden. Die elektrochemische Reversibilität der beiden Reduktionen von **5b-O** erlaubt zusätzliche UV-vis-NIR spektroelektrochemische Messungen (SEC, Abb. 73).

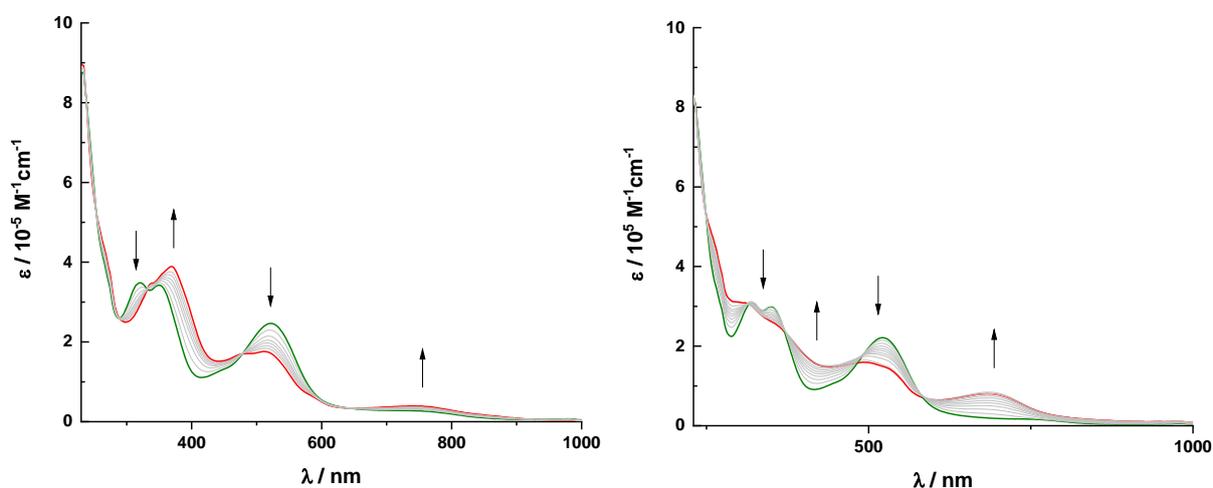


Abb. 74: UV-vis-NIR SEC von $[5b-O]^{2+/3+}$ in $CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6$. Das Spektrum startet in Grün und endet in Rot.

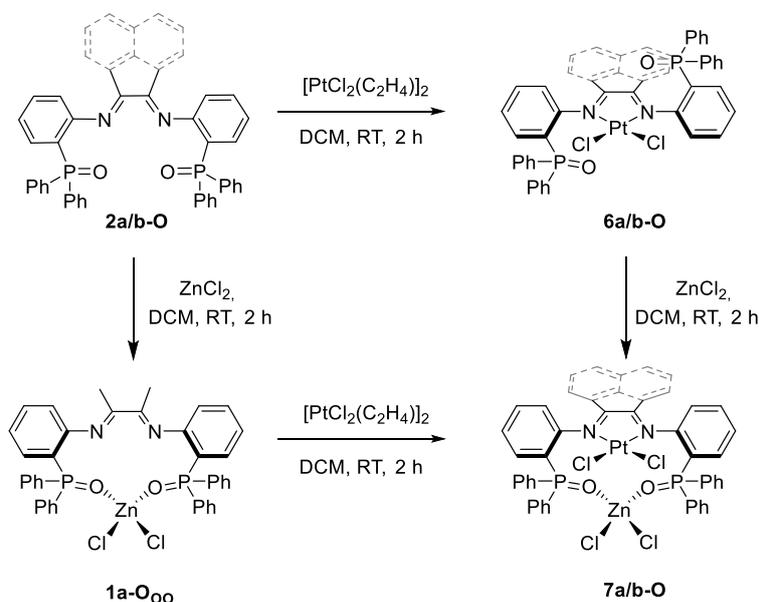
Während der ersten Reduktion schwächt sich die Intensität der Peaks bei $\lambda = 320 \text{ nm}$ und 350 nm an ab, während ein schwächerer Peak bei 336 nm und ein auffallend intensiver Peak bei 350 nm entstehen. Es handelt sich um zwei Übergänge, weil sie jeweils von isosbestischen Punkten begrenzt werden. Die Punkte bei $\lambda = 290 \text{ nm}$ und 332 nm begrenzen den ersten

Übergang und der zweite wird bis $\lambda = 478$ nm begrenzt. Im vis-Bereich ist ein Übergang bei 746 nm ersichtlich. Bei der zweiten Reduktion zeigt sich ein weniger auffälliges Bild. Es entsteht allgemein der Eindruck, dass sich das gesamte Spektrum nivelliert. An den Tiefpunkten im grünen Graphen (288 nm, 416 nm) steigt die Extinktion während der Reduktion während die charakteristischen Peaks bei 320 nm, 350 nm und 522 nm an Intensität verlieren. Bemerkenswert ist das Auftreten eines Peaks bei 686 nm, der wahrscheinlich dem MLCT-Übergang von HOMO-zum LUMO zugeordnet werden kann.

3.5 Darstellung von Platinkomplexen mit phosphorylfunktionalisierten α -Diiminliganden

3.5.1 Homo- und heterobimetallische Chloridoplatinverbindungen

Die Synthese der Chloridoplatinverbindungen erfolgte durch Einsatz von Zeises-Dimer als Platinvorstufe und dem jeweiligen Oxidoliganden **2a-O** und **2b-O**. Andere Platinvorstufen wie das Kaliumtrichlor(ethylen)platinat(II) (Zeises Salz), Bisacetonitrilplatin(II)chlorid oder Cyclooctadienplatin(II)chlorid bildeten die gewünschten Komplexe nicht oder nur unselektiv. Daher wurde auf ihren Einsatz später verzichtet. Die Nebenprodukte wurden nicht identifiziert. Das Schema zur Synthese von ein- und zweikernigen Metall(II)/Zn(II)-Verbindungen ist von Palladium auf das schwerere Homolog Platin übertragbar und in Schema 17 gezeigt.



Schema 17: Synthese der heterodinuklearen Komplexe **6a-O**, **6b-O**, **7a-O**, **7b-O**. Die **a**-Komplexe haben ein dab- und die **b**-Komplexe ein bian- Rückgrat.

Die monometallischen dab und bian- Komplexe (**6a-O**, **6b-O**) wurden in Dichlormethan bei Raumtemperatur hergestellt. Direkt nach Lösen der Edukte entstand eine leuchtend rote Lösung, aus der nach Filtration über einen Spritzenfilter und anschließender Diffusion von Diethylether für den dab-Komplex rote (**6a-O**) und für den bian-Komplex (**6b-O**) braune Kristalle entstanden. Die Synthese **6a-O** wurde erstmals von J. P. Neu durchgeführt, die durch per Röntgenstrukturanalyse untersuchten Kristalle stammen aus dieser Arbeit. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit ähnlichen Verbindungen und zur vorständigen Charakterisierung – es lagen eine Kristallstruktur und ^1H und ^{31}P -NMR-Daten vor- wurde sie mit in diese Arbeit aufgenommen.

Der zweikernige dab-Komplex **7a-O** konnte sowohl durch Umsetzen des P=O-unkoordinierten Pt-Komplexes **6a-O** mit Zink(II)chlorid als auch durch Reaktion von Zeises-Dimer mit **1a-O_{oo}** in Dichlormethan hergestellt werden. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Nitromethanolösung konnten für eine röntgendiffraktometrische Messung geeignete Kristalle erhalten werden. Die quantitative Synthese des entsprechenden bian-Komplexes (**7b-O**) erfolgte über den Komplex **6b-O** als Zwischenprodukt, da der Zink(II)-Komplex **1b-O** nicht von der (*N,N*)- in die (*O,O*)-Koordination umlagert und somit eine Transmetallierung aus der (*N,N*)-Bindungstasche erfordert. Diese ist aufgrund der stärkeren N-Pt-Bindung ohne Schwierigkeiten möglich und wurde durch Reaktion im NMR-Röhrchen überprüft. Durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Dichlormethan-Lösung konnten Kristalle der Verbindung **7b-O** erhalten werden. Die erhaltenen Strukturen für die vier Komplexe sind in Abb. 75, S.88 (**6a-O**), Abb. 79, S.92 (**7a-O**), Abb. 80, S.93 (**6b-O**), Abb. 84, S.97 (**7b-O**) dargestellt und werden der Reihe nach vorgestellt.

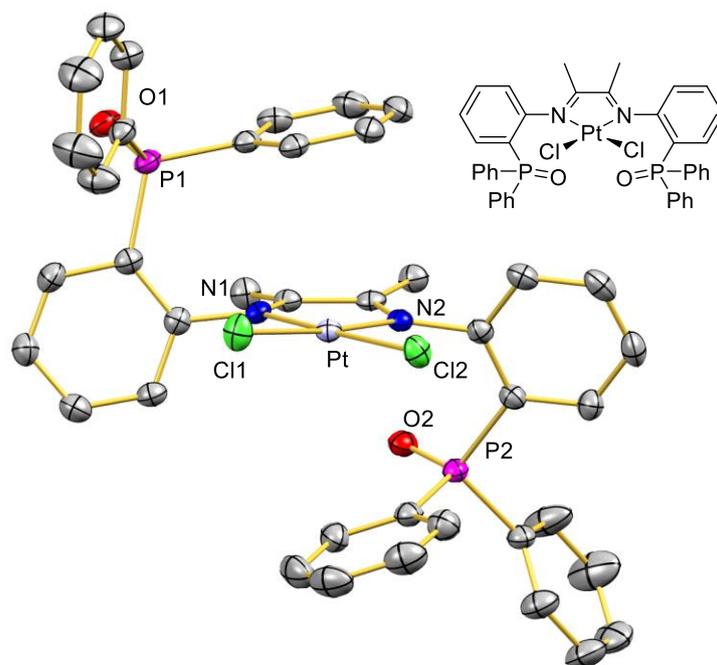


Abb. 75: Festkörperstruktur von **6a-O**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1-Pt 2.002(2), N2-Pt 2.017(2), O1-P1 1.487(2), O2-P2 1.487(2), Cl1-Pt 2.2920(7), Cl2-Pt 2.2842(7), C2-N1 1.298(4), C22-N2 1.289(4), N1-Pt-N2 78.24(10), N1-Pt-Cl2 175.18(7), N2-Pt-Cl2 96.96(7), N1-Pt-Cl1 95.72(7), N2-Pt-Cl1 172.92(7), Cl2-Pt-Cl1 89.09(3).

Die Verbindung **6a-O** kristallisiert in braunen Prismen der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Eine Übersicht der wichtigsten Bindungsparameter ist in der Abbildungsbeschreibung gegeben. Ebenso wie bei den vergleichbaren Palladiumkomplexen befindet sich das Platin(II)-ion in (*N,N*)-Koordination mit *trans*-ständigen Chloridoliganden.⁶⁷ Die beiden Phosphanoxidgruppen bleiben unkoordiniert und zeigen in entgegengesetzte Richtungen. Die Pt-N-Bindungen sind mit 2.002(2) und 2.017(2) Å minimal kürzer als beim analogen Palladiumkomplex mit Pd-N 2.022(2) und 2.036(2) Å, während die Pt-Cl-Bindungslänge mit diesem vergleichbar ist. Die M-Cl-Länge ist in etwa gleich lang.

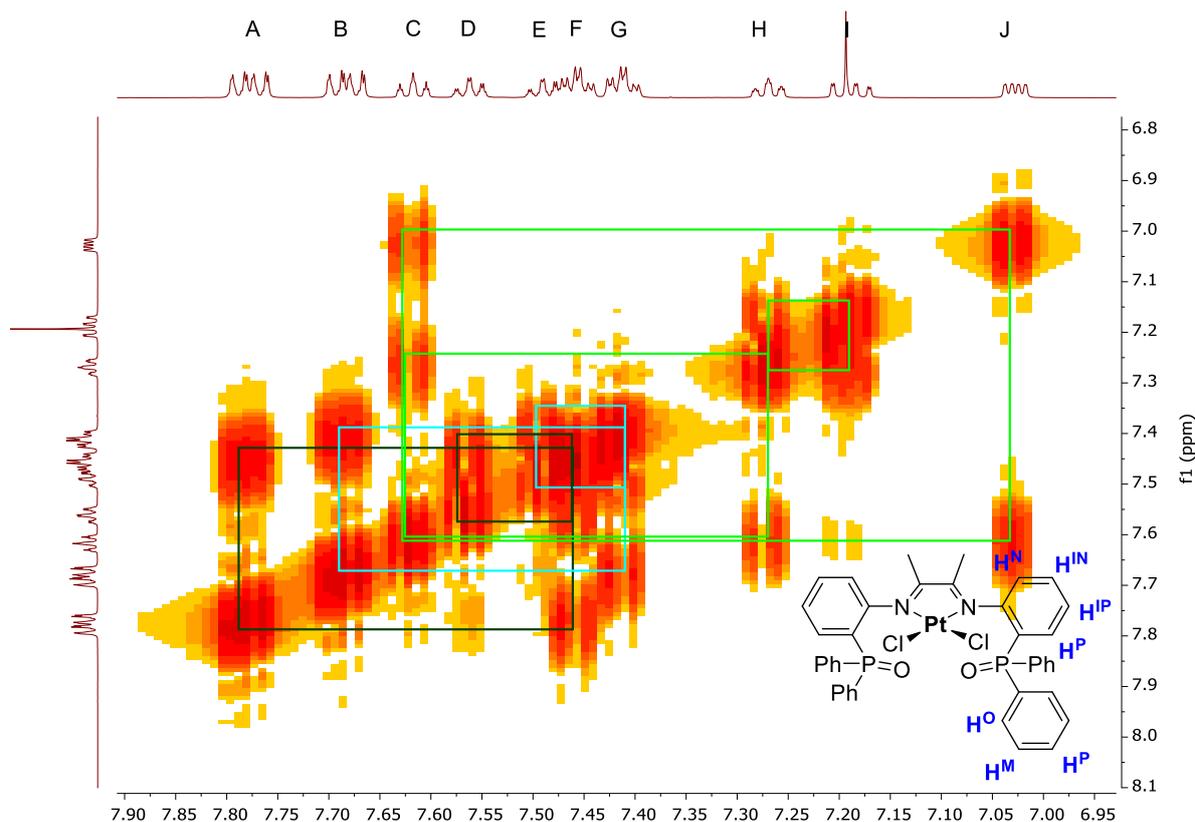


Abb. 76: HH-COSY-NMR-Spektrum von **6a-O** in CDCl_3 .

Das HH-COSY-NMR-Spektrum zeigt exemplarisch die Aufspaltungen der Phenylringe (A,D,F) und (B,E,G) und die der Aminophenylengruppe (C,H,I,J) und kann als „Paradespektrum“ herangezogen werden, wenn es darum geht, aus überlagernden Peaks Kopplungssysteme zu erkennen. Die Phenylgruppen spalten in zwei Signalsätze auf, was auf die C_2 -Symmetrie des Komplexes zurückzuführen ist. Die metaständigen Phenylprotonen (H^M) spalten zu Dupletts von Triplets mit vicinalen und long-range Kopplungskonstanten von 7.72 und 3.12 Hz auf. Die Protonen der Aminophenylengruppe sind ebenfalls gut separiert und die $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplung beträgt 1.42 Hz. Im ^{31}P -NMR-Spektrum ist ein Signal bei 27.23 ppm zu erkennen, was dem Bereich von unkoordinierten Phosphanoxid am dab Liganden entspricht und die C_2 -Symmetrie des Komplexes in Lösung bestätigt.

Nach Einführen des zweiten Metallzentrums (Zn(II)) verändert sich das Aufspaltungsmuster und mehrere Signale fallen zusammen oder überlagern. Ursache ist die verlangsamte Rotation um die P-C-Bindung der Phenylringe. Abb. 76, S. 90 zeigt das HH-COSY Spektrum, in welchen die unterschiedlichen Kopplungssysteme erkennbar sind.

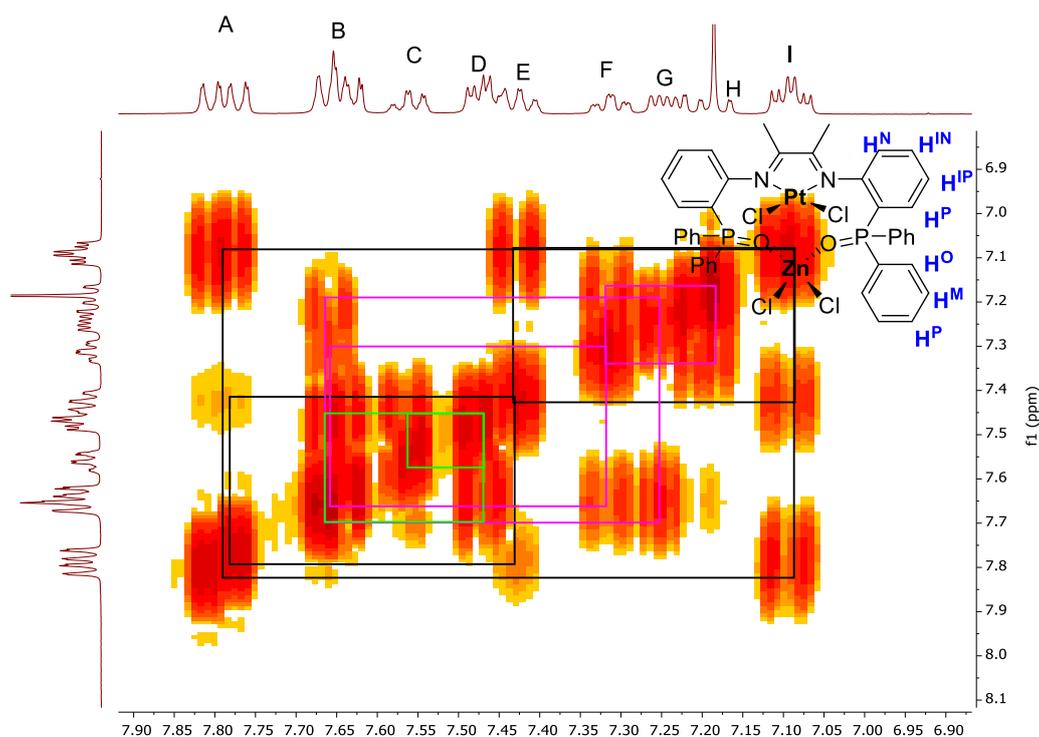


Abb. 77: HH-COSY NMR-Spektrum von **7a-O** in CDCl_3 .

Die Systeme (A,E,I) und (B,C,D) können den Phenylgruppen zugeordnet werden, wobei sich in Multipllett *B* noch ein Signal der Aminophenylengruppe mit dem Kopplungssystem (B,F,G,H) verbirgt und für ein anderes Aufspaltungsmuster, als bei *A* beobachtet verantwortlich ist. Es zeigt sich zudem, dass sich diejenigen Signale verändern, welche in räumlicher Nähe zum zweiten Metallzentrum sind, wie zum Beispiel die Tieffeldverschiebung von H^{P} von 7.09 ppm auf 7.32 ppm, während sich H^{A} nur um 0.02 ppm zu tiefem Feld verschiebt. Auch steigt der energetische Unterschied zwischen den beiden Phenylgruppen pro TPPO-Arm. Während ein Signalsatz relativ gleich bleibt, verschieben sich H^{M} und H^{P} am anderen „Arm“ Richtung hohes Feld. Das bedeutet, dass diese Protonen durch die zusätzliche Elektronendichte im System etwas besser abgeschirmt werden.

Auffällig an dem NMR-Spektrum ist der starke Lösungsmiteinfluss. Die oben beobachtete Aufspaltung ist nur in CDCl_3 zu beobachten. In Nitromethan- d_3 wurde ebenfalls ein Spektrum aufgenommen, das nur acht Multipletts zeigt und allgemein, aber besonders im aromatischen Bereich tieffeldverschoben ist, wie in Abb. 77 zu erkennen ist. Offensichtlich interagiert Nitromethan stärker mit dem Komplex als Chloroform und schirmt den aromatischen Bereich im NMR zusätzlich etwas ab.

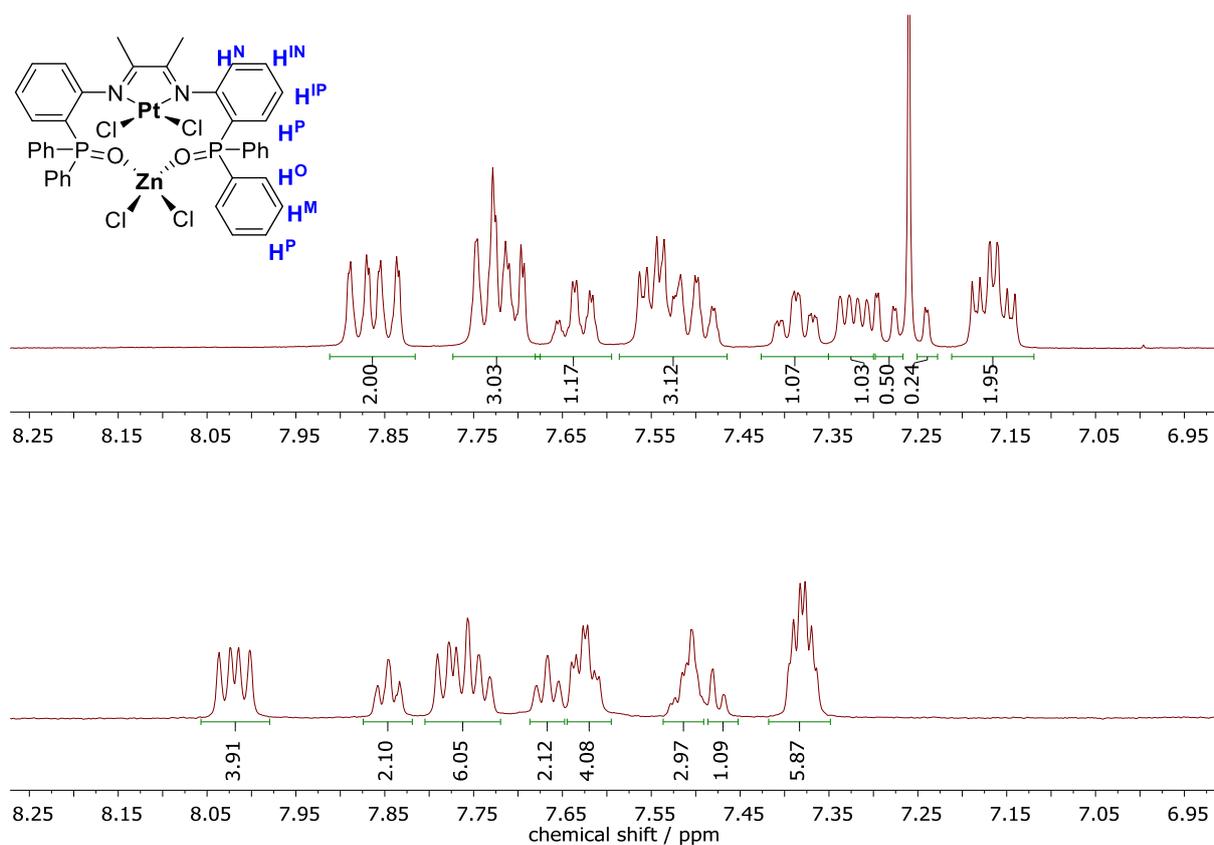


Abb. 78: Vergleich **7a-O** in Chloroform-d (oben) und Nitromethan-d₃ (unten) im Vergleich.

Die Messung in unterschiedlichen Solvenzien war aufgrund der geringen und zum Teil nicht vorhersehbaren Löslichkeit nötig, um ein aussagekräftiges ¹⁹⁵Pt- und ¹³C-Spektrum zu erhalten. Diese soll nun etwas konkretisiert werden. So konnte die Synthese sowohl in Dichlormethan als auch in Tetrahydrofuran oder Toluol durchgeführt und der entstandene Feststoff durch Filtration isoliert werden. Unter Hitze und Ultraschalleinwirkung konnte dieser so isolierte Feststoff in geringem Maß in Dichlormethan und Chloroform gelöst werden. Wird jedoch als Aufreinigungsschritt Diethylether in die entsprechende Lösung (DCM, THF) diffundiert, fällt wieder ein ockerfarbener Feststoff aus, der sich optisch nicht von dem bei der Synthese ausgefallenen Feststoff unterscheidet. Dieser ist unlöslich in polaren und unpolaren Laborlösungsmitteln. Die Verbindung kristallisierte aus Nitromethan in roten Prismen in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n. Die Pt-N-Bindungen verkürzen sich nach Einführen eines zweiten Metalls geringfügig (4-6 mÅ) während sich Bindung zum Cl-Ligand um 5-9 mÅ verlängert. Auch sind die Bindungen länger als beim vergleichbaren Palladiumkomplex.⁶⁷ Vergleicht man den Pt-Zn- mit dem Pd-Zn-Abstand, so ist eine Verlängerung von 4.950 Å vom Pd(II) auf 4.962 Å zum Pt(II), also um 12 mÅ, zu beobachten. Dies ist mit dem größeren Ionenradius von Platin(II) im Vergleich zu Palladium(II) zu erklären.^{122,123}

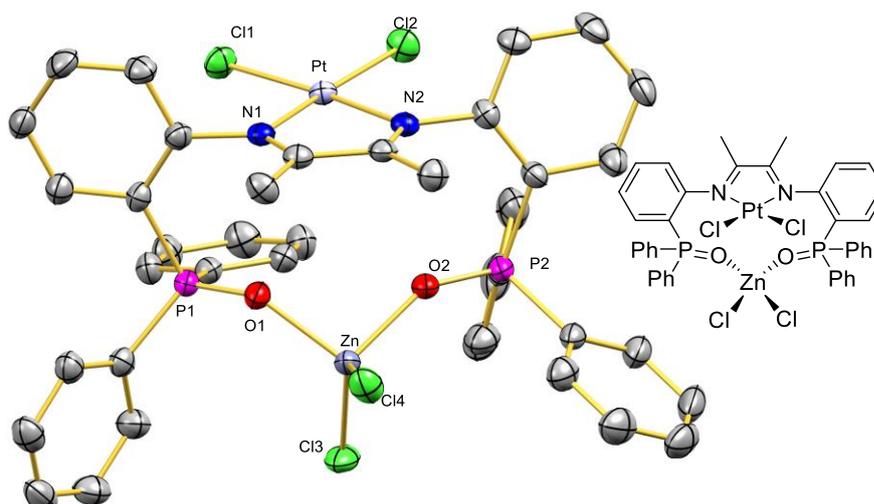


Abb. 79: Festkörperstruktur von **7a-O**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1-Pt1 2.011(3), N2-Pt1 1.998(3), O1-ZN1 1.988(3), O2-ZN1 1.976(2), Cl1-Pt1 2.2788(10), Cl2-Pt1 2.2827(9), Cl3-ZN1 2.2080(12), Cl4-ZN1 2.2357(11), O2-ZN1-O1 96.33(11), O2-ZN1-Cl3 111.39(8), O1-ZN1-Cl3 111.64(9), O2-ZN1-Cl4 108.49(9), O1-ZN1-Cl4 106.74(9), Cl3-ZN1-Cl4 119.66(5), N2-Pt1-N1 78.21(13), N2-Pt1-Cl1 174.63(9), N1-Pt1-Cl1 96.63(10), N2-Pt1-Cl2 95.42(9), N1-Pt1-Cl2 173.62(10), Cl1-Pt1-Cl2 89.74(4).

Auch bei einem Wechsel vom Butadienrückgrat zum Bis(imino)acenaphthylrückgrat scheint es, als läge eine strukturelle Kopie des leichteren Homologs Palladium vor. Auch dieser Komplex zeigt π -stacking, das mit 3.571 Å im Vergleich zu 3.583 Å bei entsprechendem Pd(II)-Komplex.

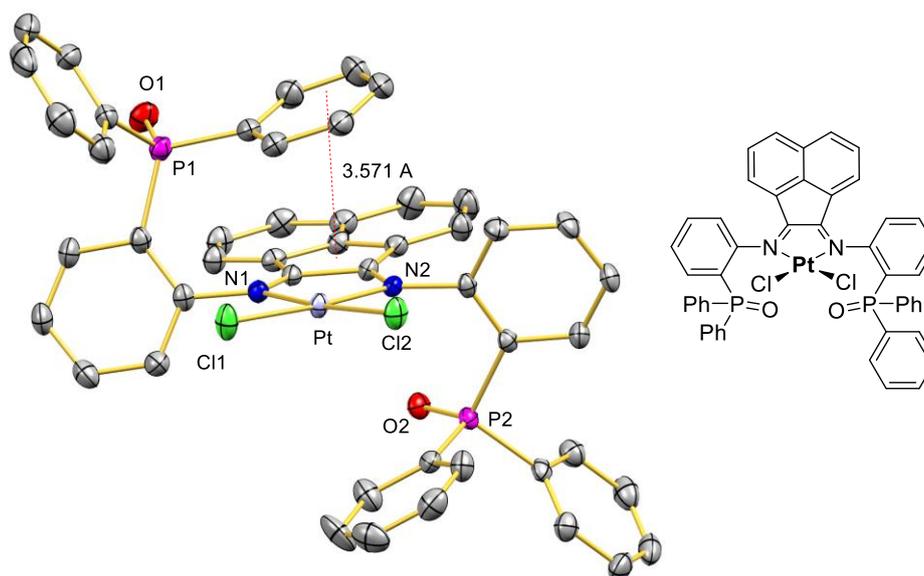


Abb. 80: Festkörperstruktur von **6b-O**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1-N1 1.284(4), C11-N2 1.287(4), C1-C11 1.482(4), N1-Pt1 2.023(3), N2-Pt1 2.025(3), O1-P1 1.484(3), O2-P2 1.488(2), Cl1-Pt1 2.2856(8), Cl2-Pt1 2.2825(7), N1-Pt1-N2 80.22(10), N1-Pt1-Cl2 173.89(8), N2-Pt1-Cl2 94.56(7), N1-Pt1-Cl1 93.41(7), N2-Pt1-Cl1 173.33(7), Cl2-Pt1-Cl1 91.68(3).

Die Verbindung kristallisiert als roter Block in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Der Gütefaktor beträgt 1.106, der R-Wert 0.0263 und der gewichtete R-Wert $wR_2 = 0.0599$, was von einer hohen Übereinstimmung der Messwerte zum Modell spricht.

NMR-spektroskopische Messungen des Komplexes zeigen auch hier einen starken Lösungsmittelleffekt. Der Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CDCl_3 und CD_2Cl_2 ist in Abb. 81, S. 94 gezeigt:

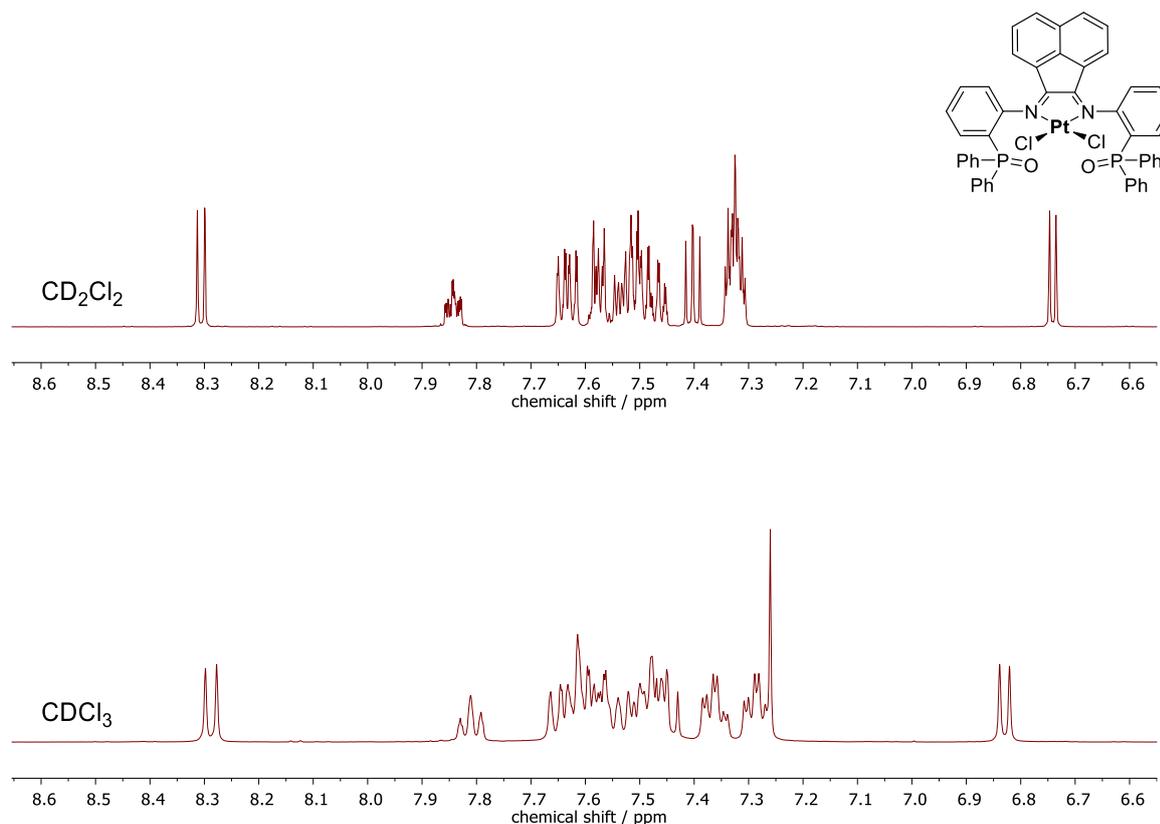


Abb. 81: Lösungsmittelleffekt von **6b-O** in CDCl₃ und CD₂Cl₂ im Vergleich.

Es ist erkennbar, dass das bian-Rückgrat ebenso wie die Aminophenyleneinheit von der unterschiedlichen Solvatationsumgebung fast nicht beeinflusst wird, während die beweglichen Triphenylphosphanoxid-Arme eine starke Lösungsmittelabhängigkeit aufweisen.

Im HH-COSY-NMR-Spektrum ist im Gegensatz zur **dab**-Verbindung eine Überlagerung der meta-ständigen Phenylprotonen mit den Protonen der Aminophenylengruppe zu erkennen. Diese Überlagerung erschwert die Zuordnung, kann aber durch Betrachtung der Kristallstruktur erklärt werden (siehe Abb. 80, S. 93). Durch Interaktion mit dem bian-Rückgrat werden die Phenylprotonen etwas abgeschirmt.

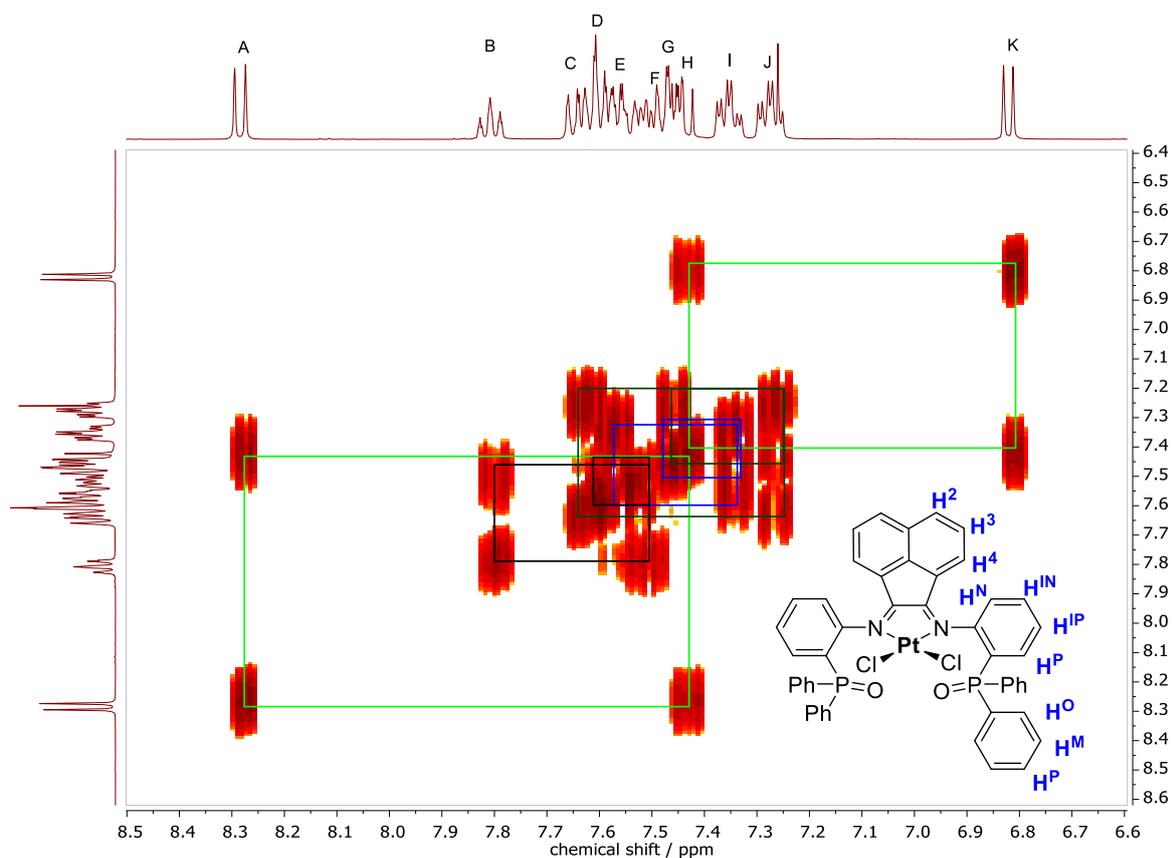


Abb. 82: HH COSY-NMR-Spektrum von Verbindung **6b-O** in CDCl_3 .

Gut erkennbar sind zwei der drei Protonen des bian-Gerüsts H^2 und H^4 (Multipllett A und K) und die *meta*-ständigen Protonen der Phenylringe (I und J). C ist durch Vergleich des Aufspaltungsmusters erkennbar ein *ortho*-Phenylproton, das eine Kopplung mit G im HH-COSY NMR aufweist (C, J, G). Die andere Phenylgruppe kann über das Duplett vom Triplett I mit E, wobei die Kopplung zum *para*-ständigen Proton nur schwierig H zugeordnet werden kann. Ebenso unklar ist das Kopplungssystem der Aminophenyleneinheit, das unter Nutzung des Ausschlussverfahrens und der Integrationen dem Kopplungssystem (B,D,F) teilweise zugeordnet wird. Ein Grund für die schlechtere Aufspaltung im Vergleich zu **6a-O** liegt in der möglichen Interaktion der Phenylgruppen mit dem Ligandrückgrat. Durch Drehung der beweglichen Phosphanoxidarme ist eine Näherung der Phenylgruppe über dem Bis(imino)acenaphthylgerüst bis 3.44 \AA möglich (π -Stacking).

Das Einführen des zweiten Metallzentrums Zink(II) verändert das Aufspaltungsmuster im ^1H - und HH-COSY-NMR-Spektrum stark (Abb. 83).

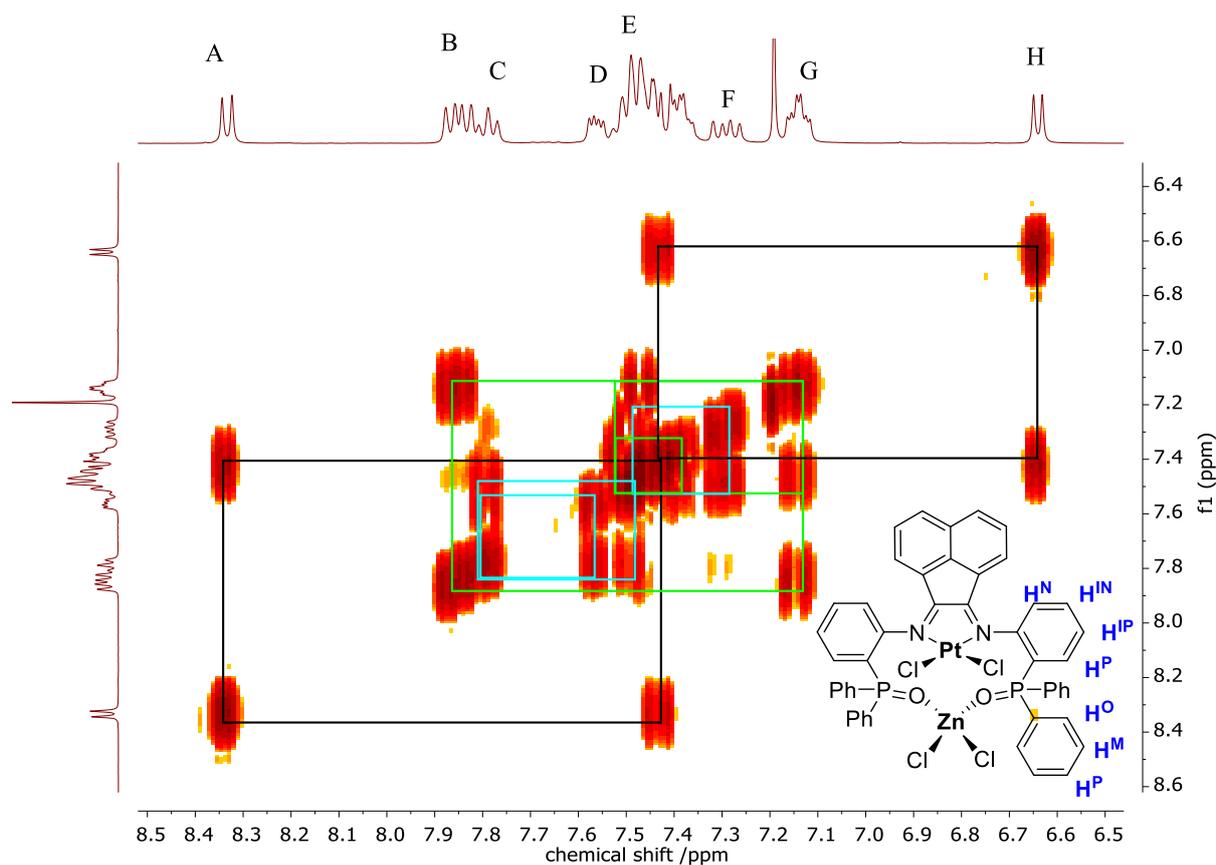


Abb. 83: HH COSY-NMR-Spektrum von Verbindung **7b-O**.

Das Kopplungssystem (*A,E,H*) kann dem Ligandrückgrat Bian-Zugeordnet werden. (*B,E,G*) kann beiden Phenylgruppen von einem Arm zugeordnet werden, wobei einige Überlagerungen vorliegen und durch Analyse der Aufspaltungen erkennbar ist, dass beim C_2 -symmetrischen Komplex die Phenylarme jeweils ihren eigenen Datensatz bilden. Das Kopplungssystem der Aminophenylengruppe ist unter den Signalen (*C,D,E,F*) erkennbar. Auffällig ist auch wieder das Doppelduplett *F*, das H^P zugeordnet werden kann und das ein Erkennungsmerkmal für diese Gruppe ist. Auch bei dieser Verbindung kann ein Lösungsmittelleffekt beim Wechsel von $CDCl_3$ zu CD_2Cl_2 beobachtet werden, der sich auf die Phenylgruppen auswirkt. Die Verbindung kristallisiert aus Dichlormethan nach Diffusion von Diethylether in einem monoklinen Kristallsystem der Raumgruppe $P2_{1/n}$ ebenso wie der vergleichbare Komplex **6a-O** und der Komplex **7a-O**.

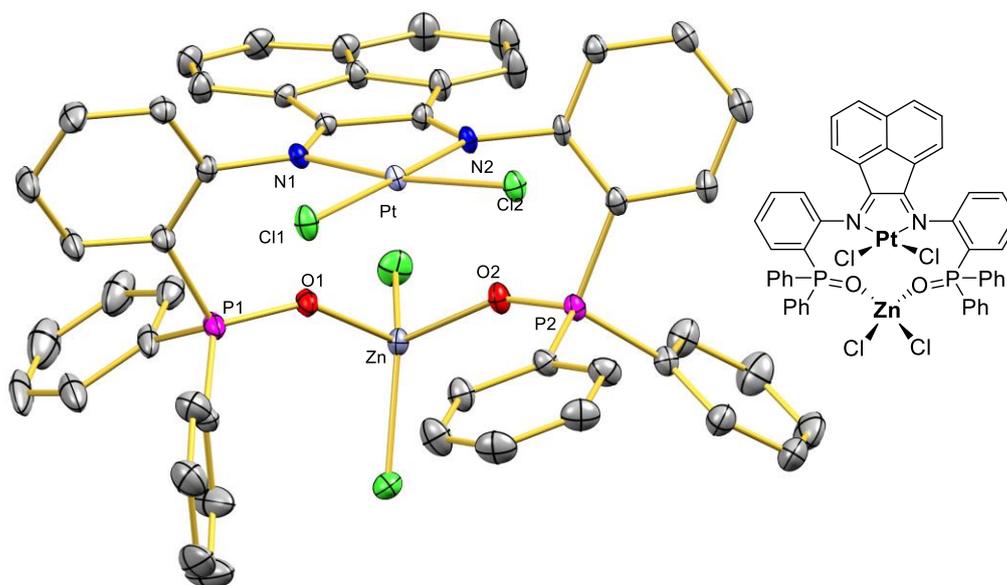


Abb. 84: Festkörperstruktur von **7b-O**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Zwei DCM und ein Diethylethermolekül wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Pt1-N2 2.017(2), Pt1-N1 2.023(2), Pt1-Cl4 2.2790(7), Pt1-Cl3 2.2792(6), ZN1-O2 1.9800(19), N1-O1 1.9937(19), ZN1-Cl1 2.2022(8), ZN1-Cl2 2.2215(8), N1-C6 1.293(3), N2-C30 1.289(3), N2-Pt1-N1 80.44(9), N2-Pt1-Cl4 176.00(7), N1-Pt1-Cl4 95.73(7), N2-Pt1-Cl3 93.12(6), N1-Pt1-Cl3 171.91(7), Cl4-Pt1-Cl3 90.79(2), O2-ZN1-O1 96.09(8), O2-ZN1-Cl1 106.73(6), O1-ZN1-Cl1 112.31(6), O2-ZN1-Cl2 114.47(6), O1-ZN1-Cl2 105.76(6), Cl1-ZN1-Cl2 119.15(3).

Die Verbindung zeigt die erwartete quadratisch planare Umgebung um das Pt(II)-Zentrum und eine verzerrt tetraedrische Umgebung um das Zn(II). Die Bindungslängen um die beiden Metallkerne sind vergleichbar mit den anderen drei Platinchloridkomplexen (**6a/b-O**, **7a-O**, siehe Schema 17, S. 86). Es wird kein π -stacking zwischen den Schichten in der Elementarzelle beobachtet.

Die Winkel um das Platinzentrum werden nun von allen vier Platin(II)chloridverbindungen betrachtet. Die N-Pt-N-Winkel sind bei den bian-Komplexen etwas größer (2°) als bei den dab-Komplexen, was an der etwas kürzeren C(sp²)-C(sp²)-Bindung zwischen den beiden Imineinheiten liegen sollte. Auch die Cl-Pt-Cl Winkel sind um 2° größer. Dementsprechend sind die N-Pt-Cl-Winkel etwas kleiner als bei den dab-Komplexen **6a-O** und **7a-O**. Beim Wechsel

des betrachteten Metalls zu Zn(II) fällt auf, dass die O-Zn-O- und Cl-Zn-Cl-Winkel gleich sind. Die O-Zn-Cl-Winkel gleichen sich dabei nicht so stark und differieren um bis zu 5°.

Von den vier Verbindungen wurden ^{195}Pt -NMR-Spektren aufgenommen, die die elektronische Situation am Pt-Kern widerspiegeln.

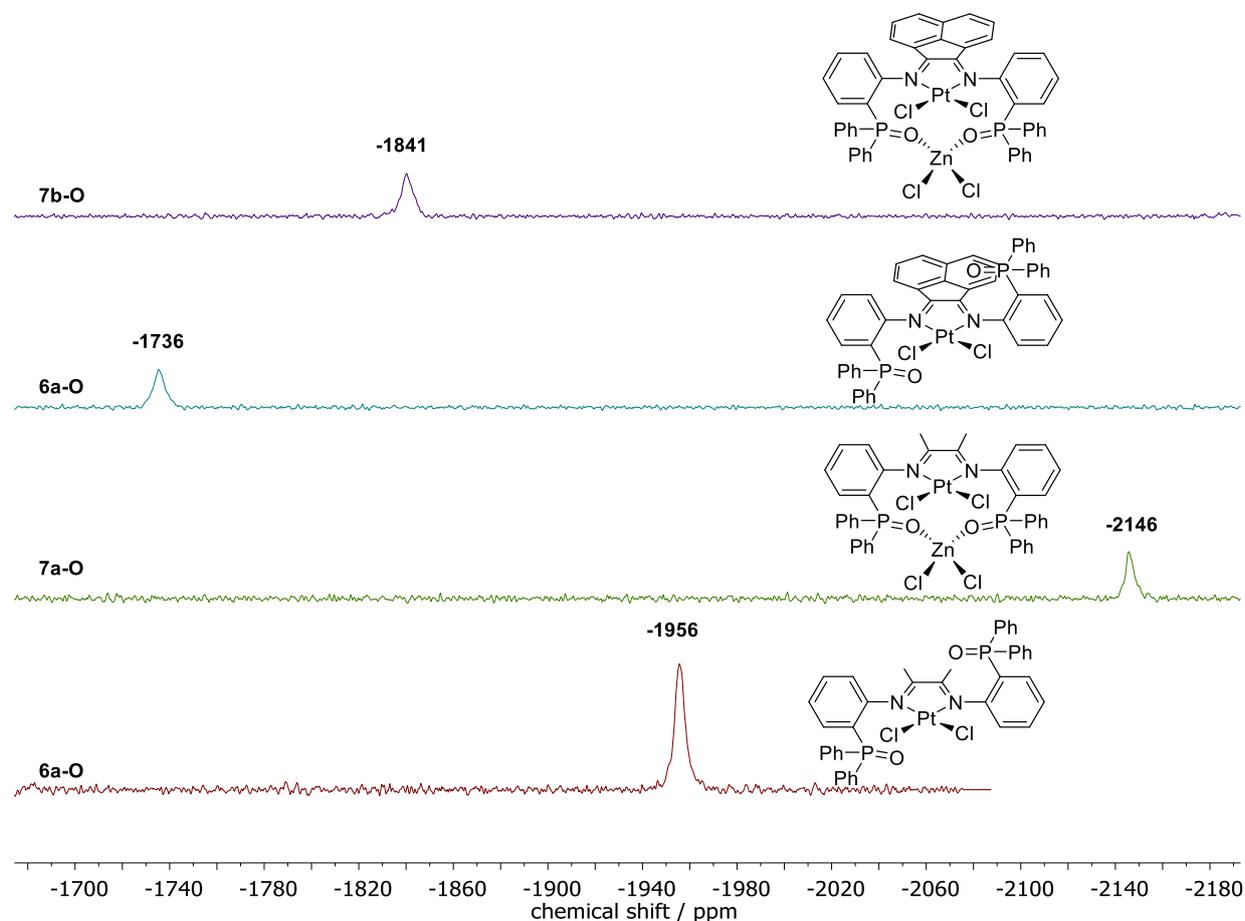


Abb. 85: ^{195}Pt -NMR Signale der vier Komplexe **6a-O**, **6b-O**, **7a-O**, **7b-O**.

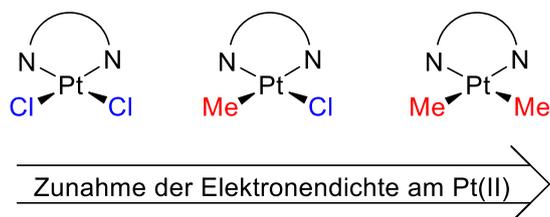
Die ^{195}Pt -NMR-Signale für die bian-Komplexe liegen im Bereich von -1735 und -1841 ppm.^{124,125} Von vergleichbaren Komplexen liegen keine ^{195}Pt -NMR-Daten vor, weswegen diese Daten in keinen Bezug gesetzt werden können. Im Vergleich mit den dab-Komplexen **6a-O** und **7a-O** ist eine Tieffeldverschiebung um ca. 200 ppm zu erkennen, die mit dem elektronenziehenden Effekt des aromatischen π -Systems im Vergleich zum positiven induktiven Effekt durch die zwei Methylgruppen erklärt werden kann. Diese können mit verschiedenen Literaturdaten verglichen und in Kontext gebracht werden. Sundermeyer *et al.* beobachteten, dass das Iminrückgrat einen größeren Einfluss auf die elektronische Situation des Platins hat als die Variation der Phenylgruppe am Imin.¹²⁶ Sie variierten die Gruppen am

Imin vom Proton zu $-\text{CH}_3$, $-\text{CF}_3$, $-\text{COOCD}_3$ und stellten fest, dass zwischen der stark elektronenziehenden CF_3 -Gruppe und der elektronenschiebenden CH_3 Gruppe 1000 ppm Verschiebung liegen.¹²⁶ Durch die Einführung des Zink(II)-Metallions wird eine Verschiebung des ^{195}Pt Richtung hohem Feld von 115 ppm bei den bian-Komplexen und 190 ppm bei den dab-Komplexen beobachtet. Das bedeutet, dass die Elektronendichte am Platin(II)-Zentrum durch der Einführung eines Lewis-saureren Metallzentrums einer räumlichen Distanz steigt. Bei dem dab-Komplexpaar, bei dem die Distanz zwischen Platin(II) und Zink(II) mit 4.962 Å etwas geringer ist als beim bian-Komplexpaar (5.001 Å) ist der Effekt auch stärker ausgeprägt.

3.5.2 Synthese methylierter Platinkomplexe

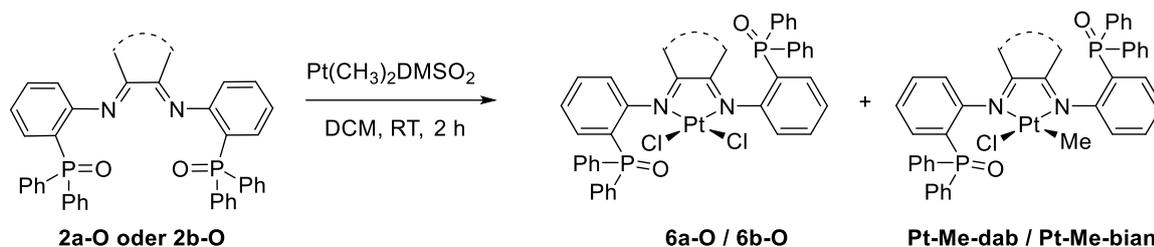
3.5.3 Experimente zur Darstellung methylierter dab-Platinkomplexe

Zur näheren Betrachtung der elektronischen Situation am Platin wurde eine Reihe von Experimenten durchgeführt, um die Chloridoliganden durch Methylgruppen zu ersetzen. Es wurde mit eines Chloridoliganden begonnen.



Schema 18: Austausch der Chloridoliganden gegen Methylgruppen.

Der Tausch eines Chloridoliganden durch eine Methylgruppe gestaltet sich als nicht trivial. Zunächst wurde die Reaktion mit dem Liganden und durch Einsatz des methylierten Präkursors Bis(dimethylsulfoxid)chloridomethylplatin in Dichlormethan durchgeführt, da das Solvens beide Präkursoren, Ligand und die Zielverbindungen sehr gut löst. Allerdings konnte ein Austausch des CH_3^- -Liganden zu einem Cl^- -Liganden bei beiden Liganden (**2a-O** und **2b-O**) während der Reaktion beobachtet werden (Schema 19).



Schema 19: Die Synthese der monomethylierten Platinkomplexe verläuft mit beiden Liganden (**2a-O** und **2b-O**) nicht selektiv. Zusammen mit der monomethylierten Spezies werden die Komplexe **6a-O** bzw. **6b-O** gebildet.

Die Verbindungen kristallisieren sowohl mit dem dab- als auch mit dem bian-Rückgrat reproduzierbar als 1:1 Mischung aus einer Dichlormethan-Lösung nach Diffusion von Diethylether in Form roter Nadeln. Die Kristalle der dab-Reaktion wurden röntgenkristallographisch analysiert und konnten als Fehlordnung verfeinert werden. Die Methylkomponente der Struktur ist in Abb. 86 gezeigt:

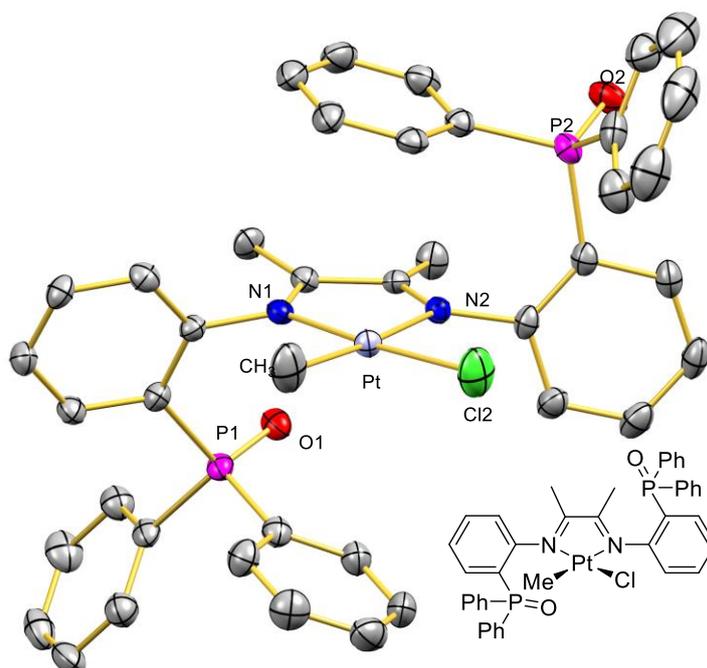


Abb. 86: Festkörperstruktur von **Pt-Me-dab**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C1-N1 1.288(7), C1-C21 1.478(7), C21-N2 1.292(7), N1-Pt1 2.014(4), N2-Pt1 2.069(4), Cl1-Pt1 2.2787(13), Cl2-Pt1 2.243(5), C41-Pt1 2.05(3), N1-Pt1-C41 97.2(10), N1-Pt1-N2 77.17(16), C41-Pt1-N2 173.8(10), N1-Pt1-Cl2 97.8(2), N2-Pt1-Cl1 173.4(2), N1-Pt1-Cl1 174.66(12), C41-Pt1-Cl1 87.8(10), N2-Pt1-Cl1 97.75(12), Cl2-Pt1-Cl1 87.2(2).

Während die meisten Bindungslängen ähnlich zu der Dichloridoverbindung **6a-O** sind, fällt die verlängerte Bindung von N2-Pt mit 2.069(4) Å im Vergleich zu N1-Pt 2.014(4) auf. An ihr ist ein Transeinfluss erkennbar, der durch die stärkere σ -Donorbindung der CH₃-Gruppe zu Platin im Vergleich zum Chloridoliganden erklärt werden kann.¹²⁷

Der Austausch des CH₃⁻ gegen Cl⁻ - Liganden konnte auch bei Einsatz vom bian-Liganden **2b-O** beobachtet werden. Auch hier konnten Kristalle aus des Lösungsmittelgemisch (DCM/Et₂O) erhalten werden, die jedoch keine rote Farbe, sondern eine eher grau-violett aufwiesen.

Die Struktur wurde nicht gemessen. Einerseits können sehr feine nadelförmige Kristalle schwieriger gemessen werden und andererseits ist das akademische Interesse an einer Mischstruktur nur gering. Abbildung 86 zeigt den Zeitrahmen, indem der Austausch stattfindet.

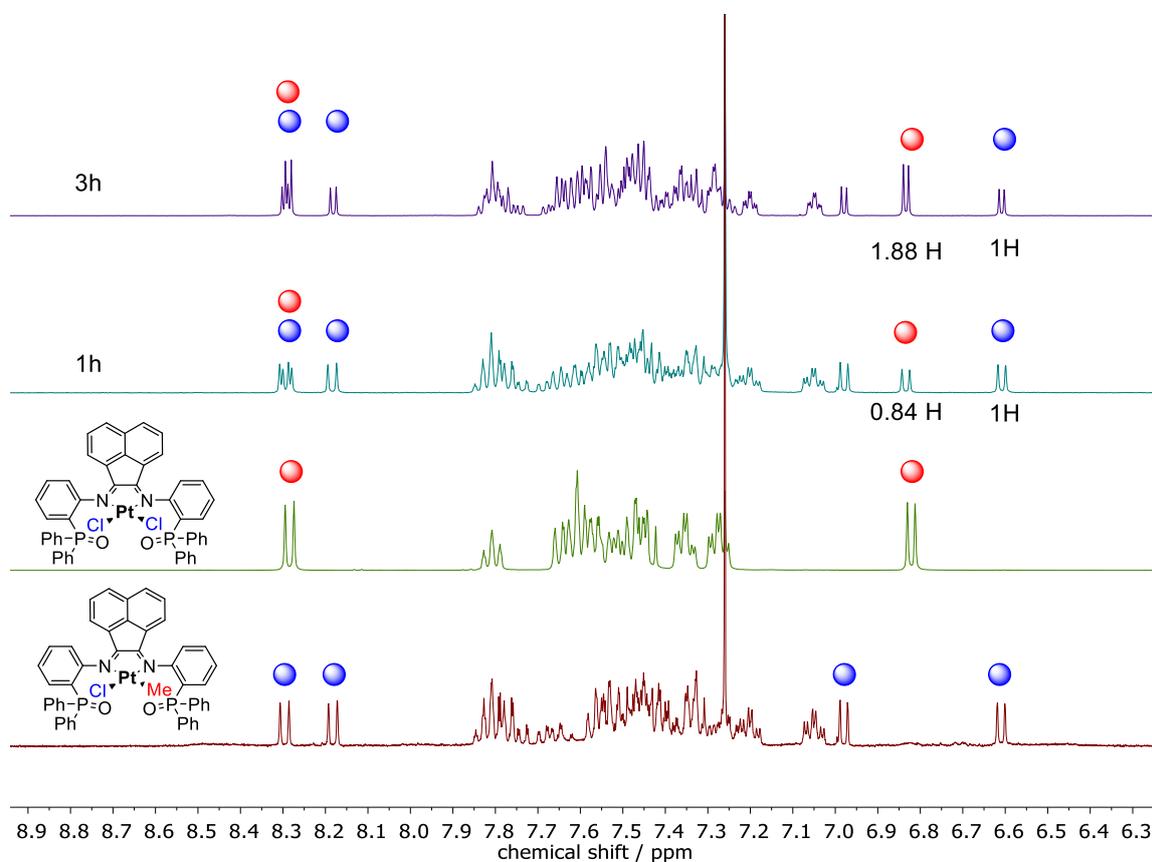


Abb. 87: ¹H-NMR-Spektren von Verbindung **Pt-Me-bian** (unten) im Vergleich zu **6b-O** (mitte, unten). Es ist eine zeitabhängige Zersetzung zu **6b-O** während der Reaktion in DCM zu sehen.

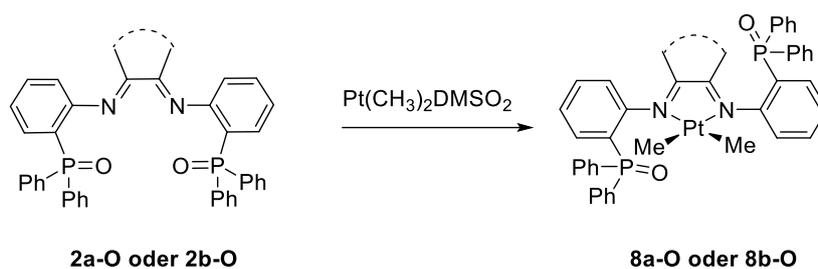
Es sind die NMR-Spektren nach 1 h und nach 3 h Reaktionszeit im Vergleich mit dem Chloridoplatinkomplex **6b-O** Komplex gezeigt. Es ist zeigt sich, dass für den **6b-O** Komplex

charakteristische Signale auch in den Spektren auftreten, in denen keine Chloridoplatin-Vorstufe eingesetzt wurde. Je länger die Reaktion in dem chlorierten Lösungsmittel durchgeführt wird, desto höher ist der Anteil in der Mischung (46 % nach 1 h und 65 % nach 3 h).

Da Methylplatinkomplexe für ihren Einsatz als Oxidationskatalysatoren bekannt sind, liegt die Vermutung nahe, dass es zu einer oxidativen Addition des Lösungsmittels Dichlormethan kommt.^{127,128} Im Anschluss darauf müsste Chlorethan reaktiv eliminiert werden. Dieses ist leicht flüchtig und wird durch den N₂-Gegenstrom oder nach dem Trocknen der Kristalle aus dem System entfernt. Beobachtet wurde dieser Fall der Oxidation des Lösungsmittels an α -Diimin-Platinkomplexen mit anschließender Reduktion in den vorliegenden Veröffentlichungen nicht. Es gibt aber auch nicht viele Artikel zu dem Thema. Die meisten Veröffentlichungen stammen von den Gruppen Tilset (Oslo, Norwegen), Bercaw (Pasadena, CA, USA) und Sharp (Columbia, MO, USA). Die einzige Gruppe, die die Synthese der Methylchlorido-Verbindung beschreibt, ist Tilset *et al.* Sie arbeiten mit dem thermisch instabilen (Me₂S)₂PtClMe in Dichlormethan bei Raumtemperatur und erhielten Ausbeuten von 70-95 %.^{127,129} Aus diesen Ergebnissen lässt sich schließen, dass die TPPO-Einheit auch eine Rolle bei der vorliegenden Oxidation spielen muss. Das in Abb. 87 unten gezeigte NMR-Spektrum der monomethylierten Spezies konnte erhalten werden, nachdem die Reaktion im Lösungsmittel Dioxan durchgeführt wurde.

Ein verstärkter Fokus lag auf der Synthese von dimethylierten α -Diimin-Platinkomplexen, die zunächst ausgehend von der Vorstufe [Me₂Pt(SMe₂)]₂ in Toluol oder Dichlormethan durchgeführt wurden. Da die Löslichkeit der Liganden **2a-O** und **2b-O** in Toluol gering ist, wurde als erstes Experiment in der Reihe der Präkursor in Toluol gelöst und dann das in Dichlormethan gelöste **2a-O** zugetropft. Die Idee hinter dieser Vorgehensweise ist die, dass der Ligand, der in Toluol nur schlecht löslich ist, einen Überschuss an Metallvorstufe „sieht“ und möglichst schnell koordiniert. Bei Versuchen mit langen Reaktionszeiten und trägen Metallvorstufen wurde oft eine Hydrolyse der Iminbindung beobachtet. Nach vollständiger Zugabe des Liganden wurde die Reaktionsmischung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich ein gräulicher Feststoff absetzte. Kurzeitiges Erhitzen resultierte in einer violetten Lösung, die sich bei Abkühlen wieder in die graue Suspension zurückbildete. Nach Entfernen

des Lösungsmittels konnten NMR-spektroskopisch ausschließlich für den Ligand **2a-O** charakteristische Resonanzen erkannt werden.



Schema 20: Reaktionsschema zur Synthese der zweifach methylierten Platinkomplexe **8a-O** und **8b-O** mit den Liganden **2a-O** und **2b-O**.

Nachfolgende Versuche wurden mit der stabileren Vorstufe Bis(dimethylsulfoxid)-dimethylplatin durchgeführt, da diese besser verfügbar war. Auch hier konnte die Bildung einer grauen Suspension in Toluol beobachtet werden. Auf die Zugabe von Dichlormethan wurde verzichtet, um mögliche Verunreinigungen durch teilweise chlorierte Platinverbindungen zu vermeiden. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **2a-O** in Toluol wurden auch Dioxan und Difluorbenzol getestet. Difluorbenzol ist aufgrund seiner zum Dichlormethan ähnlichen Polarität ein gutes Austauschsolvents. Die Resultate sehen bei allen Lösungsmitteln ähnlich und sind in Tabelle 11 abgebildet.

Tabelle 11: Ausgewählte Reaktionsbedingungen für die Synthese von **8a-O** mit den wichtigsten Beobachtungen.

Eintrag	Sovent	T /°C	T /h	Ergebnis
A	Toluol	RT	48	Leicht violette Reaktionsmischung aber kein isolierbares Produkt erhalten
B	DCM	RT	1	Unselektive Reaktion (³¹ P-NMR Signale: δ/ppm = 36.1, 34.1, 25.8, 25.5, 21.1)
C	Dioxan + MeCN	RT	12	Keine Löslichkeit der Edukte in beiden Lösungsmitteln und der Mischung.
D	DCM	RT	2	Weinrote Lösung, Lichtausschluss, Ligand kristallisiert.
E	Dioxan	50	12	Suspensionsbildung, graue, schwach streuende Kristalle,
F	Toluol	70	12	Violett-graue Suspension CHN passt zur Summenformel C ₄₂ H ₄₀ N ₂ O ₂ P ₂ Pt
G	Difluorbenzol	50	3	Violett grau, CHN (C ₄₂ H ₄₀ N ₂ O ₂ P ₂ Pt)
H	Toluol/DCM	RT	12	Vorstufe SMe ₂ – kein vollständiger Umsatz

Insgesamt kann festgestellt werden, dass eine Variation der Lösungsmittel und NMR-Lösungsmittel ein uneinheitliches Bild ergibt und keines der Lösungsmittel alle Reaktionsbestandteile oder -produkte löst. Außerdem wird ebenso wie bei Tilset *et al.* eine langsame Reaktion beobachtet.¹²⁷ Ein wertvolles Werkzeug zur Detektion und zur Reaktionsverfolgung der Platinbildung sind die ¹⁹⁵Pt-Sateliten der Methylgruppe, die beim Edukt jeweils 39 Hz verschoben zu sehen sind. Irritierend ist das Verhalten der Reaktionsmischung in Dioxan, Toluol oder Difluorbenzol, das bei Raumtemperatur zur grauen Suspension und bei Erhitzen zu einer klaren schwach violett gefärbten Lösung wird. Nur bei der Reaktion in Dichlormethan konnte eine rote Reaktionsfärbung beobachtet werden. Aufgrund der Beobachtung mit der monomethylierten Spezies wäre die Erklärung naheliegend, dass die Rotfärbung durch den dichlorierten Komplex entsteht. Allerdings konnte diese Verbindung NMR-spektroskopisch nicht identifiziert werden. Daher liegt eine unvollständige Reaktion in Dichlormethan mit einem solvensabhängigen Ligandenfeld nahe. Die NMR-Spektren in Toluol durchgeführten Reaktion F wurden in CD₂Cl₂, DMSO-d₆ und in Benzol gemessen (Abb. 87)

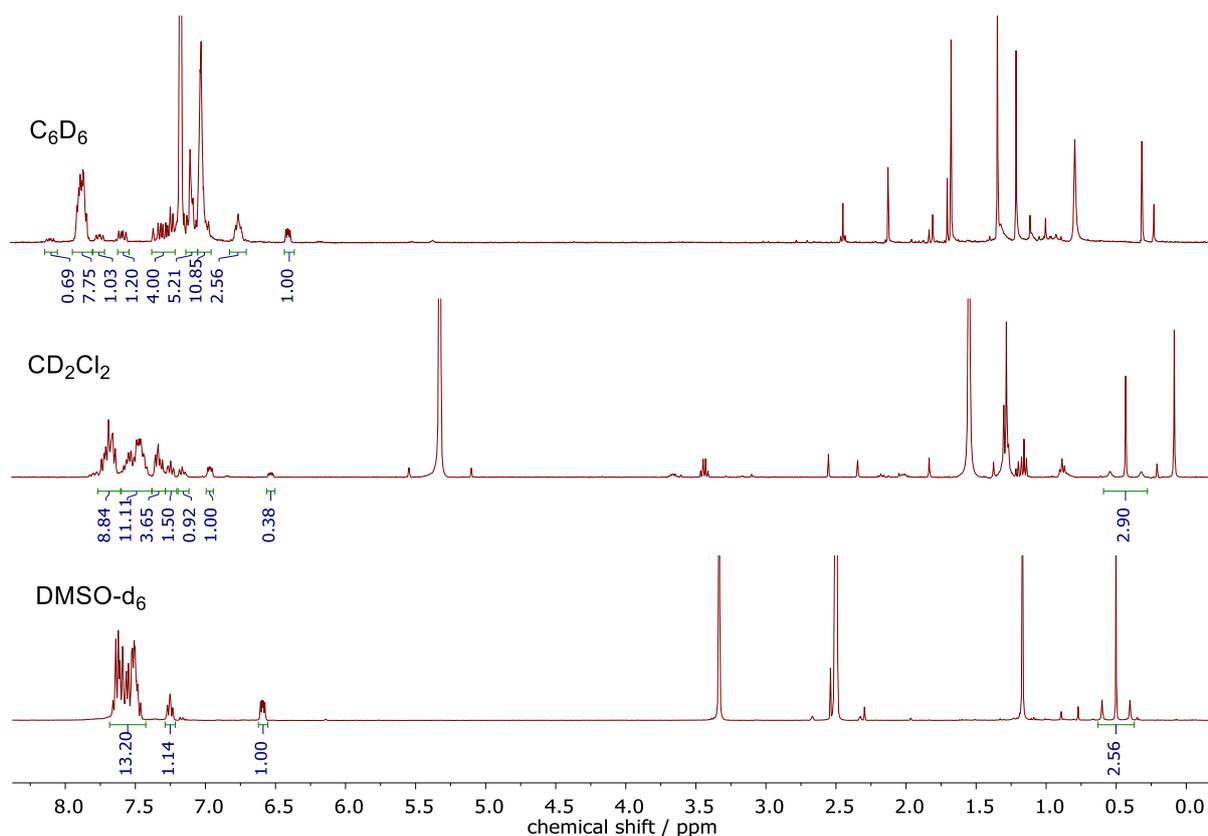


Abb. 88: Vergleich der NMR-Lösungsmittel (C_6D_6 , CD_2Cl_2 , $DMSO-d_6$) beim isolierten Produkt der Reaktion **F** (in Toluol).

Das Lösungsmittel CD_2Cl_2 wurde deshalb eingesetzt, um ein möglichst wenig chloriertes NMR-Solvent mit erwartet bestem Lösungsverhalten zu verwenden. Auffällig ist, dass der charakteristische Peak der Methylgruppe am Platin nur in den beiden unteren Spektren erkennbar ist. Daraus folgt die Erkenntnis, dass Benzol keine methylierte Platinspezies löst. Beim Aufnehmen des $DMSO-d_6$ -Spektrums fiel zunächst auf, dass sich die Farbe der Verbindung beim Lösen unter Wärme in $DMSO-d_6$ von violett zu farblos/gelb ändert. Das Spektrum ähnelt extrem dem des freien Liganden **2a-O**, nur mit der Ausnahme, dass ein charakteristische Singulett einer an Platin koordinierten Methylgruppe bei 0.5 Hz erkennbar ist. Nicht zu sehen ist ein Peak bei 3.08 ppm, der im Lösungsmittel $CDCl_3$ an Platin koordiniertem DMSO zugeordnet werden kann. Es ist möglich, dass bei der Messung im gleichen Solvens, der entsprechende Peak mit dem Lösungsmittelsignal zusammenfällt oder die entsprechenden Protonen schnell ausgetauscht werden. Gegen diese Möglichkeit spricht, dass unter dem Quintett ein Singulettsignal bei einer Verschiebung von 2.50 ppm liegt, dieses aber keine Platinsatelliten mit einem Frequenzunterschied von 6.45 Hz aufweist. Widersprüchlich ist außerdem, dass die Integration des Singulettsignals bei 0.5 ppm nicht den

erwarteten sechs Protonen entspricht, sondern nur fünf. Löst man den Feststoff in Dichlormethan- d_2 sind es die erwarteten sechs Protonen. In diesem Lösungsmittel (DCM- d_2) sind zusätzlich auch Signale vom freien Liganden **2a-O** zu erkennen. Im ^{31}P -NMR, das nicht gezeigt wird, sind vier Signale sichtbar, von denen eines wahrscheinlich dem Liganden **2a-O** zugeordnet werden kann. Die ^{31}P -NMR Signale sind bei dieser Zielverbindung nicht ausreichend aussagekräftig, da die Spektren für gewöhnlich ohne Standard aufgenommen werden und durch die fehlende Koordination der Phosphoxideinheit am Platin(II) sich deren Verschiebung bei Koordination nicht nennenswert ändert. Auffällig sind vor allem die hohe Anzahl der Resonanzen (vier), denn bei einer Reinverbindung werden bei dieser Chemie nur ein (C_2 -Symmetrie) oder zwei (C_s -Symmetrie) erwartet. Abb. 89 zeigt die jeweils durch Filtration isolierten Feststoffe und in Chloroform- d gemessenen ^1H -NMR-Spektren der Versuche **D**, **E** und **G**.

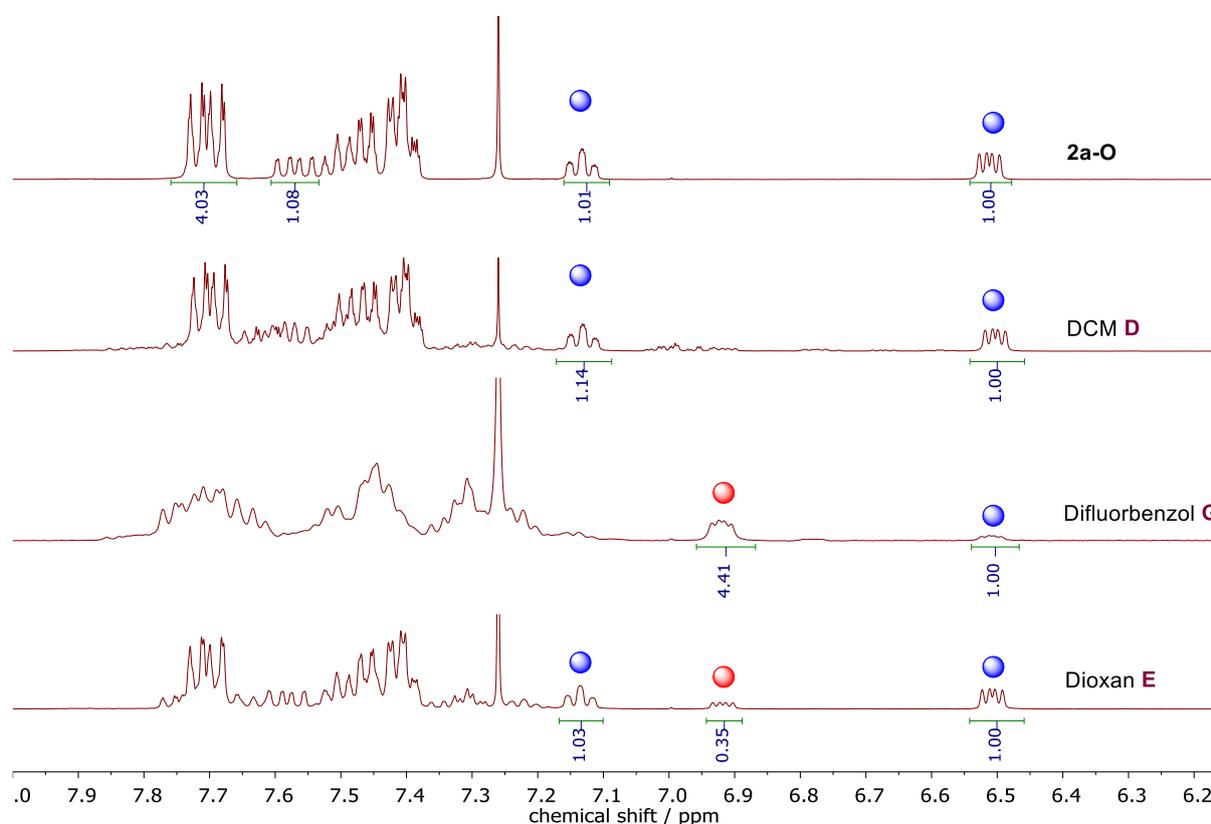


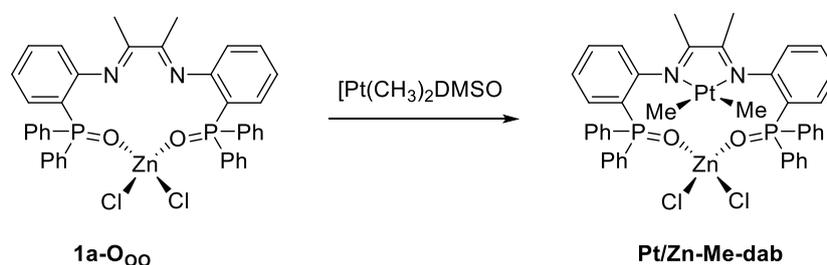
Abb. 89: Vergleich der ^1H -NMR-Spektren in CDCl_3 der Reaktionen **D**, **E** und **G**.

Bei der Reaktion in Difluorbenzol und Dioxan (**G** und **E**) sind zusätzlich rot gekennzeichnete Peaks zu sehen, die nicht denen des Eduktes **2a-O** entsprechen. Die Ergebnisse der

Elementaranalysen für die Reaktionen in Toluol und Difluorbenzol entsprechen einer reinen Zielverbindung, was widersprüchlich zu den NMR-Daten ist

CHN	C	H	N
$C_{40}H_{34}N_2O_2P_2Pt(CH_3)_2$	58.53	4.68	3.25
Messwerte (F)	58.87	4.75	3.16
Messwerte (G)	58.75	4.85	3.10

Trotz der widersprüchlichen Ergebnisse für **Pt-Me-dab** wurden Versuche zur Synthese der bimetallichen PtZn-Me₂-dab-O Verbindung durchgeführt. Hierfür wurde der Zn-dab-O(*N,N*)-Komplex zusammen mit Bis(dimethylsulfoxid)dimethylplatin in Tetrahydrofuran, Difluorbenzol oder Dioxan umgesetzt. Dauer und Temperatur lagen zwischen Raumtemperatur und 50 °C (Difluorbenzol) und die Mischung wurde jeweils 12-14 h gerührt.



Schema 21: Reaktionsschema zur Synthese des zweifach methylierter bimetallichen Platin(II)-Zink(II)-Komplexes (**Pt/Zn-Me-dab**).

Dier Reaktion in Tetrahydrofuran verlief unvollständig und das Zink(II)-Edukt konnte durch Filtration entfernt werden. In das Filtrat wurde langsam Diethylether diffundiert, was zur Bildung eines braunen Feststoffes führte. Das ³¹P NMR-Spektrum zeigt verbreiterte Signale bei 37.5, 39.2 (t), 41.4 und 41.6 ppm. Die Reaktion in Dioxan führte zu den gleichen Ergebnissen aber durch die Trennung des Eduktes durch die Methode der Filterkanülierung anstelle durch die Fällung aus der Lösung, konnten scharfe Signale im ³¹P-NMR-Spektrum erhalten werden. Es werden Signale bei 41.8, 39.7, 37.6 und 37.4 ppm detektiert. Da im ¹H NMR-Spektrum sowohl das Singulett der Methylgruppe am Platin(II)-Zentrum, als auch das an Platin(II) koordinierte DMSO-Signal zu sehen sind, ist eine nicht näher detektierte Reaktion am Ligandenrückgrat naheliegend. In Difluorbenzol konnte nach einer Reaktionszeit von 12 h bei 50 °C mit anschließender Filterkanülierung ein ockerfarbener Feststoff erhalten werden. Im

^{31}P -NMR-Spektrum konnten zwei Signale bei 32.9 ppm und 24.8 ppm beobachtet werden. In das Filtrat wurde Diethylether diffundiert, wodurch kleine rote Kristalle erhalten wurden. Diese waren für röntgendiffraktometrische Untersuchungen zu klein, für NMR-Untersuchungen zu gering löslich und anschließend nicht reproduzierbar. Aufgrund mangelnder Erkenntnisse zur möglichen Synthese des Zielproduktes **Pt/Zn-Me-dab** wurden keine weiteren Experimente zu dieser Verbindung durchgeführt.

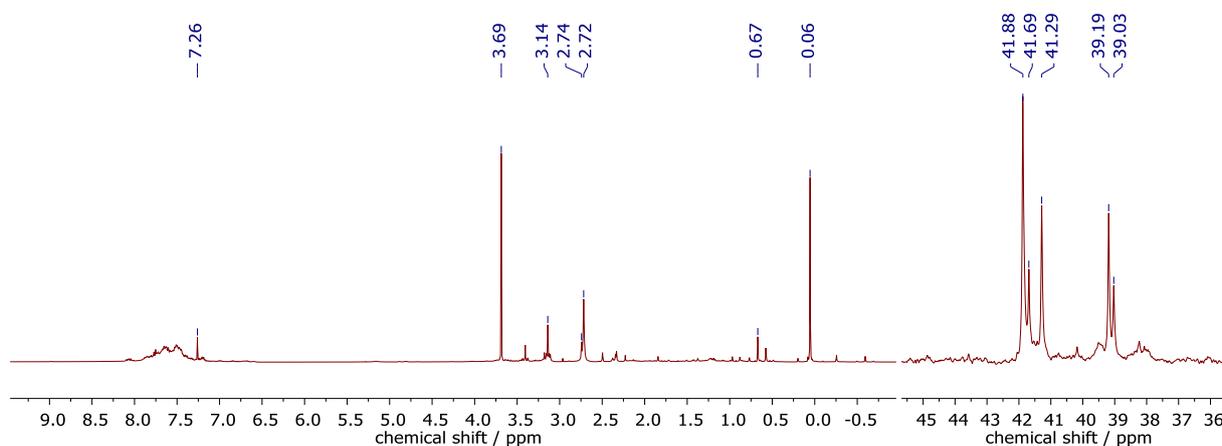


Abb. 90: ^1H und ^{31}P NMR Resonanzen der Kristalle aus der Reaktion in Dioxan **E** zur Synthese von Pt/Zn-Me-dab in Chloroform-d gemessen.

3.5.4 Synthese methylierter bian-Platinkomplexe

Der Austausch des Liganden **2a-O** gegen den entsprechenden Liganden der b-Reihe lieferte sowohl in Dioxan, Toluol und Difluorbenzol die gewünschte dimethylierte Spezies. Der Grund ist die bessere Löslichkeit des Liganden und Zielkomplexes in den Lösungsmitteln. Durch langsame Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Dioxanlösung konnten grüne, plättchenförmige Kristalle erhalten werden, mit denen eine Strukturbestimmung durch die Röntgendiffraktometrie durchgeführt werden konnte (Abb.91).

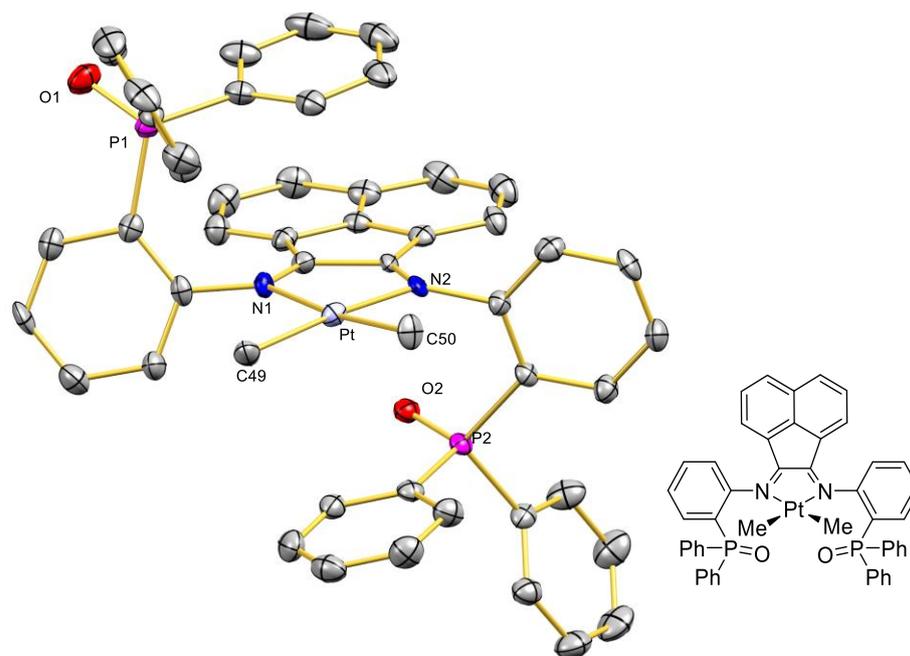


Abb. 91: Festkörperstruktur von **8b-O**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): C49-Pt1 2.066(5), C50-Pt1 2.066(6), N1-Pt1 2.123(4), N2-Pt1 2.120(5), C49-Pt1-C50 87.4(2), C49-Pt1-N2 96.8(2), C50-Pt1-N2 172.5(2), C49-Pt1-N1 172.8(2), C50-Pt1-N1 98.7(2), N2-Pt1-N1 77.62(17).

Der Komplex liegt in der erwarteten quadratisch planaren Geometrie vor. Im Gegensatz zu den vier monoklinen Chloridoplatinverbindungen (**6a-O**, **6b-O**, **7a-O**, **7b-O**) kristallisiert er in einem triklinen Kristallsystem in der Raumgruppe P-1. Auffällig sind hier, wie bei dem Methylchlorido-dab-platinkomplex, die Platin-Stickstoffbindungen, die mit 2.123(4) und 2.120(5) Å im Vergleich zu 2.023(3) und 2.025(3) Å bei der vergleichbaren Chloridoplatinverbindung **6b-O** verlängert sind. Die Bindungslängen liegen im Rahmen mit denen der Platinmethylkomplexe von Tilset *et al.*¹²⁷

Das HH-COSY-NMR-Spektrum zeigt gut separierte und aufgespaltene Signale, die eine explizite Zuordnung ermöglichen.

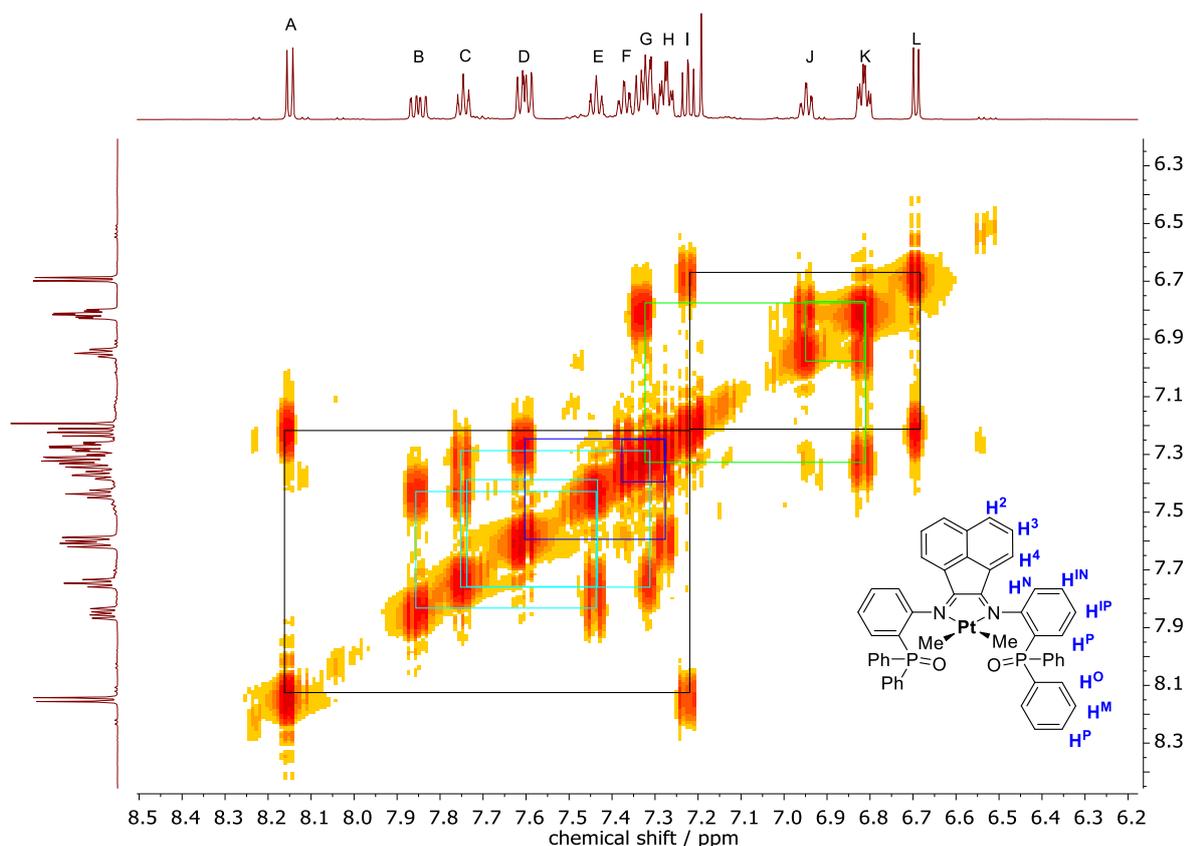


Abb. 92: HH-COSY-NMR-Spektrum von Verbindung **8b-O**.

Dem ersten Kopplungssystem (*A,I,L*) können die *trans*-Protonen des Ligandrückgrates zugeordnet werden, wobei das Signal *A* vermutlich dem Proton H^4 und *L* dem Proton H^2 zugeordnet werden kann. Das nächste identifizierte Kopplungssystem ist (*B,C,E,G*), das aufgrund des charakteristischen Signals von *B* den Aminophenylgruppen zugeordnet werden kann. *B* wird dabei mit seiner Aufspaltung als Dreifachduplett dem Proton H^P der Gruppe zugeordnet, wobei *C* und *E* als die beiden inneren Protonen und H^N als von den Phenylgruppen überlagertes Signal interpretiert werden. Die beiden magnetisch nicht äquivalenten Phenylgruppen sind in den Kopplungssystemen (*K,G,J*) und (*H,D,F*) zu erkennen und zeigen die gleichen Aufspaltungsmuster wie die anderen Platinverbindungen. Die Methylgruppe am Platin hat eine chemische Verschiebung von 1.20 ppm und verbreiterte ^{195}Pt -Satelliten mit einem Abstand von 39.65 Hz. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erscheint ihr Signal im negativen Bereich bei einer chemischen Verschiebung von -15.3 ppm. Das ^{31}P -NMR Signal in CDCl_3 ist einer chemischen Verschiebung von 25.4 ppm zu erkennen. Da bei der Verbindung unterschiedliche Lösungsmittel verschiedene Ergebnisse lieferten, wurde auch

hier bei der Wahl des NMR-Solvens variiert (Tabelle 12). Ziel war es, die Gewissheit zu erlangen, dass kein Methyl- zu Chloridaustausch während der NMR-Messung stattfindet.

Tabelle 12: Vergleich der ^{31}P -NMR Signale von Verbindung **8b-O** in verschiedenen NMR-Lösungsmitteln.

Lösungsmittel	Verschiebung / ppm	Löslichkeit
Benzol- d_6	36.8	schlecht
Aceton- d_6	22.9	akzeptabel
Nitromethan- d_3	24.5 (verbreitert)	gut
DMSO- d_6	53.4, 24.9, 24.0, 23.2	gut/ grün
Chloroform-d	25.4	gut

Es zeigt sich, dass die Verbindung **8b-O** in den Lösungsmitteln Aceton- d_6 , Nitromethan- d_3 und Chloroform-d stabil gelöst werden kann. Die Verbindungen **8a-O** und **8b-O** wurde beide auch mittels der ^{195}Pt -NMR-Spektroskopie untersucht, durch die Rückschlüsse über die elektronische Situation erhalten werden können (Abb. 92).

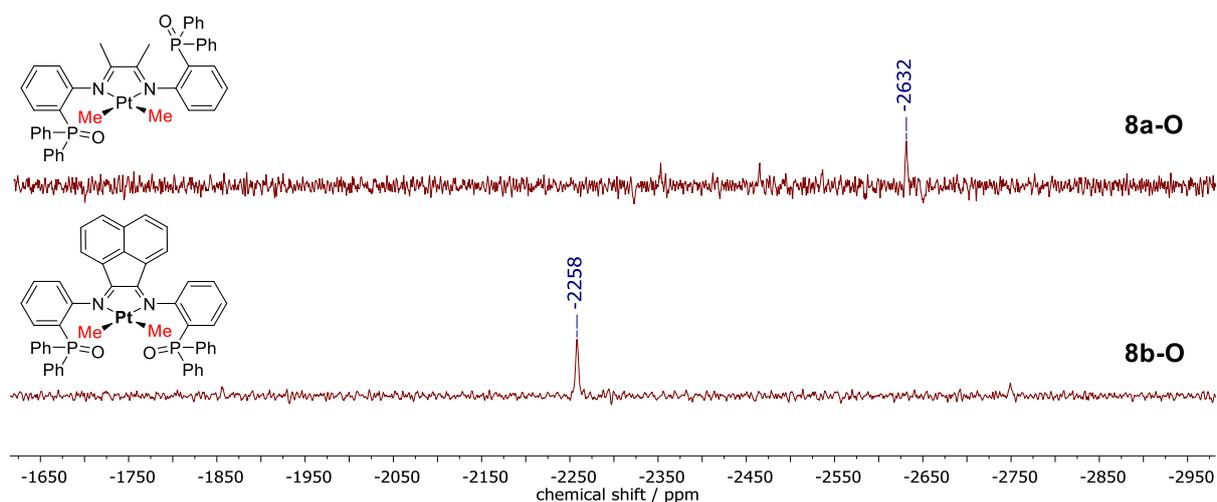
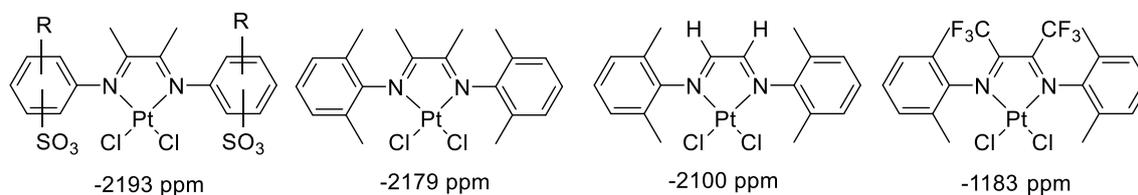


Abb. 93: ^{195}Pt -NMR-Spektren der beiden methylierten Verbindungen **8a-O** (oben) und **8b-O** (unten) in CDCl_3 .

Es ist eine Hochfeldverschiebung von 676 ppm für die a-Reihe und 522 ppm für die b-Reihe im Vergleich zu den chlorierten Verbindungen zu erkennen, die hoch erscheint, aber bei einem Vergleich mit den Daten von Oelkers und Sundermeyer, die den Einfluss von elektronenziehenden und -schiebenden Substituenten untersuchten; relativiert werden kann.¹²⁶ Sie koordinierten verschieden substituierte dab-Liganden an ein Platinchloridofragment und veröffentlichten die gemessenen ^{195}Pt -NMR Daten (Schema 22):

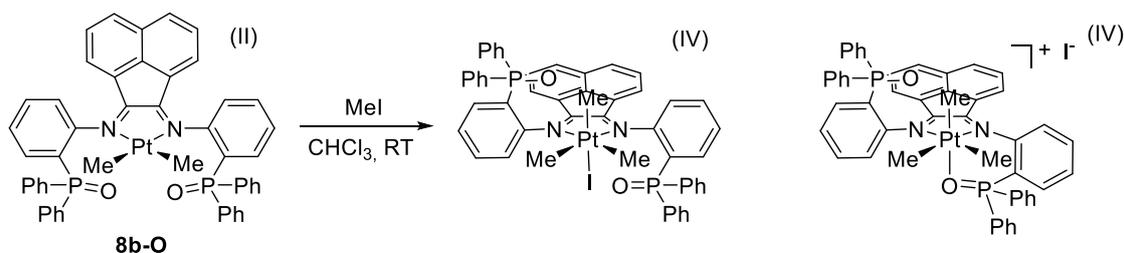


Schema 22: ¹⁹⁵Pt-NMR Daten der PtCl₂-dab-Komplexe von Oelkers und Sundermeyer.¹²⁶

Die ¹⁹⁵Pt-NMR Verschiebung verändert sich hier bei Variation des Ligandenrückgrats von elektronenschiebend (-CH₃) über neutral (-H) zu elektronenziehend (-CF₃) um fast 1000 ppm. Die Daten zeigen, dass das dab-Rückgrat einen größeren Einfluss auf die elektronische Situation am Platin haben kann als der direkte Austausch eines Liganden (Cl⁻ zu CH₃⁻).¹²⁶

3.5.5 Oxidative Addition von Methyljodid an eine Methylplatinverbindung

Die erhöhte Elektronendichte am Platinzentrum sollte eine oxidative Addition begünstigen, weswegen der Komplex **8b-O** mit Methyljodid als Oxidationsmittel umgesetzt wurde (Schema 23).



Schema 23: Strukturvorschläge zur Reaktion von Komplex **8b-O** mit dem Oxidationsmittel Methyljodid.

Die Reaktion wurde in Deuteriochloroform durchgeführt, da dieses Solvens durch vorherige Experimente (siehe Abschnitt 3.5.2.2, Tabelle 12, S.111) als geeignet eingestuft wurde. Auf diese Weise war eine Durchführung der Reaktion im NMR-Rohr mit ¹H-, ¹⁹⁵Pt- und ³¹P-NMR-Aufnahmen zur Reaktionsverfolgung möglich. Direkt nach Zugabe von Methyljodid entfärbte sich die Reaktionslösung von tiefgrün zu leicht braun, weswegen von einer schnellen Reaktion ausgegangen wurde. Es wurden zwei Spektren im Zeitrahmen von 30 min aufgenommen, die sich nicht stark veränderten. Abgebildet sind die Daten, die unmittelbar nach Zusammengabe der Edukte aufgenommen wurden (Abb.94).

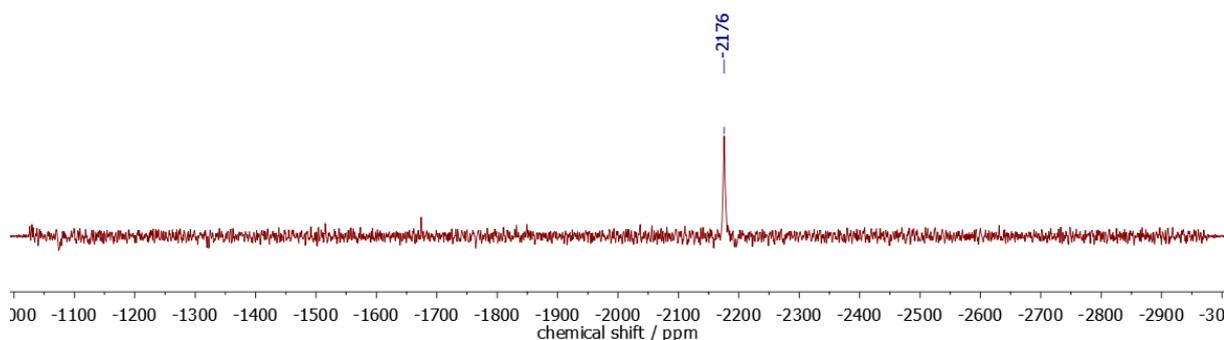


Abb. 94: ^{195}Pt -NMR der Reaktion aus **8b-O** mit dem Oxidationsmittel Methyljodid.

Es zeigt sich die Bildung eines einzigen Signals an dem zu erkennen ist, dass nur eine neue Platinspezies gebildet wurde. Das Signal ist im Vergleich zu **8b-O** um 82.3 ppm tieffeld verschoben; einem Betrag, der im Vergleich zu der Differenz zwischen Dichloridoplatin-dab und Dimethylplatin-dab (ca. 600 ppm) als gering erscheint.

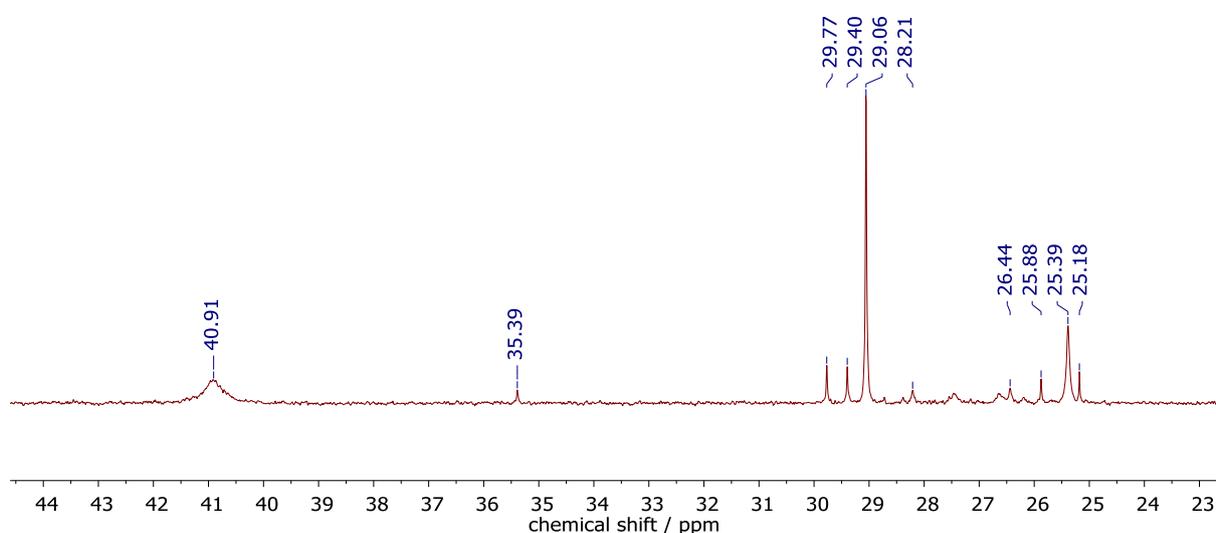


Abb. 95: ^{31}P -NMR der Reaktionsmischung aus dem Umsatz von **8b-O** mit Methyljodid.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum wiederum zeigt mehrere Signale, davon ein intensives und gut aufgelöstes bei 29.06 ppm. Außerdem ist neben anderen, zeitlich nicht konstanten auch ein breites Signal bei 40.91 ppm zu beobachten, dessen Verschiebungsbereich in dem koordinierter Phosphanoxide liegt. Da Pt(IV) eine höhere Lewisacidität als Pt(II) aufweist, ist die Koordination eines oder beider TPPO-Arme prinzipiell möglich. Insgesamt spricht die Datenlage nicht unbedingt für ein einzelnes Zielprodukt, sondern für eine Produktmischung.

Im $^1\text{H-NMR}$ werden drei koordinierte Methylgruppen im aliphatischen Bereich erwartet, die aufgrund der Platinsatelliten erkennbar sein sollten. In der Tat können Signale erkannt werden, die der Erwartung grob entsprechen, deren Integration aber nicht eindeutig ist (Abb. 96).

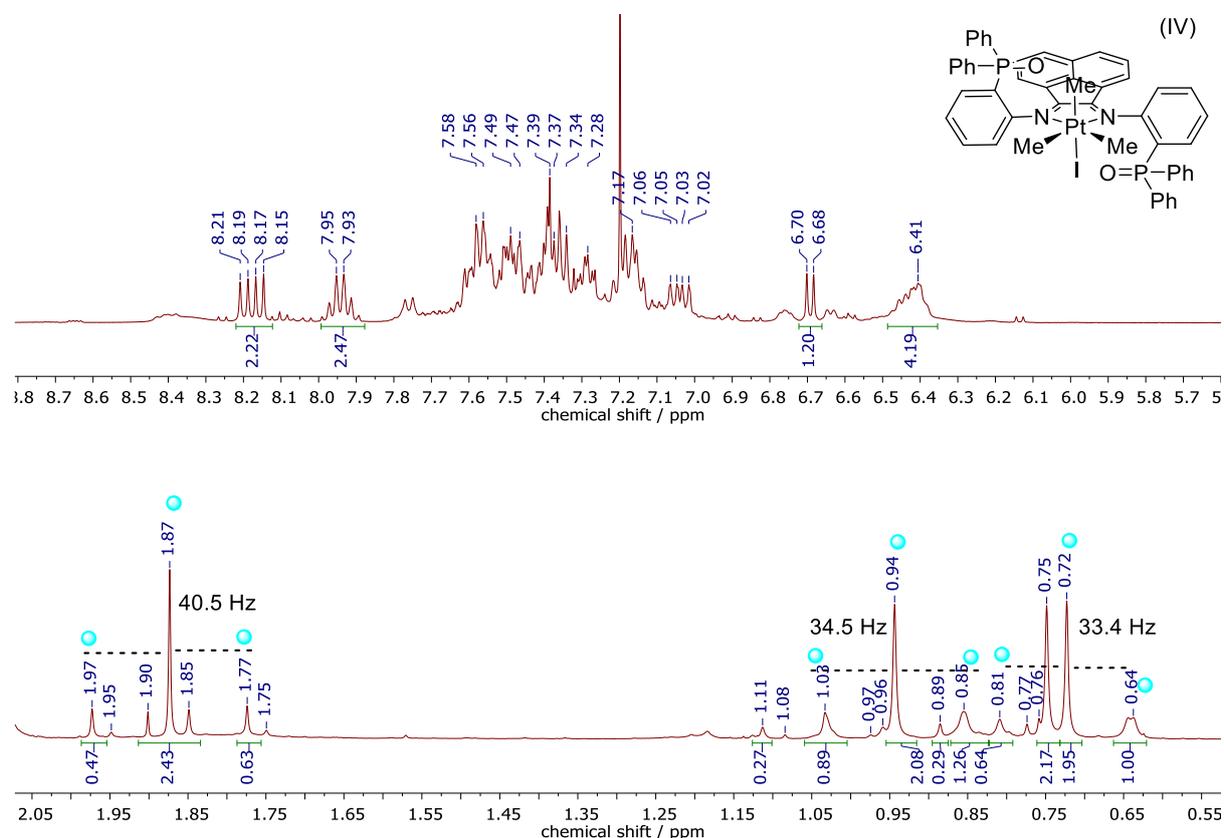


Abb. 96: $^1\text{H-NMR}$ der Reaktionsmischung aus dem Umsatz von **8b-O** mit Methyljodid.

Das Spektrum zeigt vier potenzielle Methylsignale, von denen drei Nebensignale aufweisen, die als ^{195}Pt -Satelliten gedeutet werden können. Aufgrund der Verunreinigungen und Nebenprodukte (potenzielle Umlagerung, Isomerenmischung), die eine eindeutige Zuordnung als vollständiger Beweis für eine geglückte Oxidation nicht möglich.

3.5.6 DFT Rechnungen zu den Platinverbindungen

Ausgehend von den Kristallstrukturdaten wurden von den Komplexen **6a-O**, **6b-O**, **7a-O** und **7b-O** Geometrieoptimierungs- und Frequenzrechnungen mit dem Programm Gaussian 09 mit dem DFT-Funktional B3LYP und dem Triple-zeta - Basissatz def2-TZVP durchgeführt.^{107,130,131}

Die Kohn-Sham Grenzorbitale sind in Abb. 97 und 98 dargestellt.

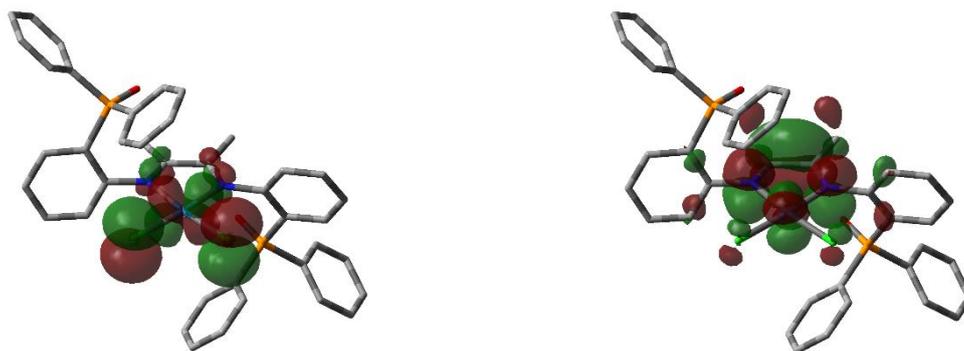


Abb. 97: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die Geometrie **6a-O**.

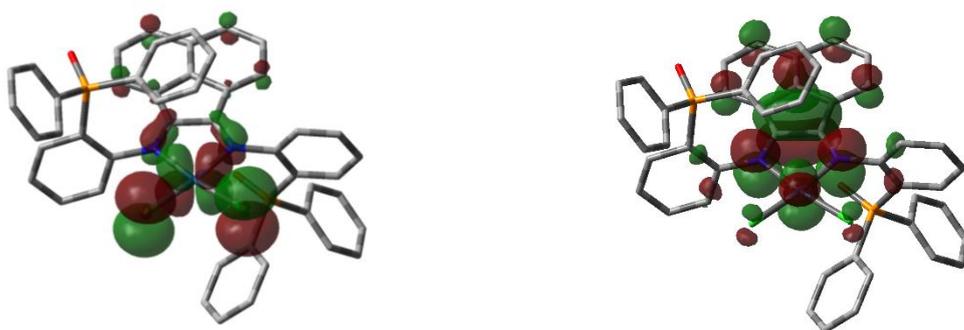


Abb. 98: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die Geometrie **6b-O**.

Das HOMO-Orbital ist bei beiden Komplexen als d_{xz} -Orbital am Pt(II)-lokalisiert und antibindend zu den p-Orbitalen des Chloridoliganden und dem ψ_2 -Orbital der α -Diimindonoren. Im LUMO ist die potenzielle Elektronendichte fast vollständig auf dem α -Diiminrückgrat lokalisiert mit geringen Anteilen auf den beiden Methylgruppen beim a-Komplex und auf dem Acenaphthylrückgrat beim b-Komplex. Die berechneten Energien aus der Frequenzrechnung für die beiden Komplexe sind Tabelle 13 gelistet:

Tabelle 13: Berechnete Energien der Komplexe **6a-O**, **6b-O**, **7a-O** und **7b-O**.

	Energie / Hartree		Energie / Hartree
6a-O	-3528.154300	7a-O	-6228.223900
6b-O	-3833.108100	7b-O	-6533.179339

Die Molekülenergien steigen beim Einführen des zweiten Metallzentrums, unterscheiden sich aber nur wenig zwischen α -Rückgrat (b-Reihe) zum β -Rückgrat (a-Reihe).

$$E_{\text{diff}} = (E_{7\mathbf{a-O}} - E_{6\mathbf{a-O}}) - (E_{7\mathbf{b-O}} - E_{6\mathbf{b-O}}) \quad (\text{Gl. 5})$$

Die Differenz E_{Diff} nach Gl. 5 zwischen den beiden Liganden beträgt nur 4.303 kJ/mol, was bedeutet, dass beide Liganden gleichermaßen für die Stabilisierung des zweiten Metallions Zn(II) geeignet sind.

3.5.7 Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie der Platinkomplexe

Das elektrochemische Verhalten der Komplexe **6a-O**, **6b-O** und **7b-O** wurde mittels Cyclovoltammetrie in einer 0.1 molaren Bu_4NPF_6 – Lösung in Dichlormethan untersucht. Die Elektrodenkombination war identisch zu der der Rutheniumkomplexe (Glassy Carbon-Arbeitselektrode, Pt-Gegenelektrode und Ag-Referenzelektrode). **7a-O** konnte aufgrund der schlechten Löslichkeit der kristallinen Verbindung nicht untersucht werden. Die entsprechenden Cyclovoltammogramme sind in Abb. 98 gezeigt.

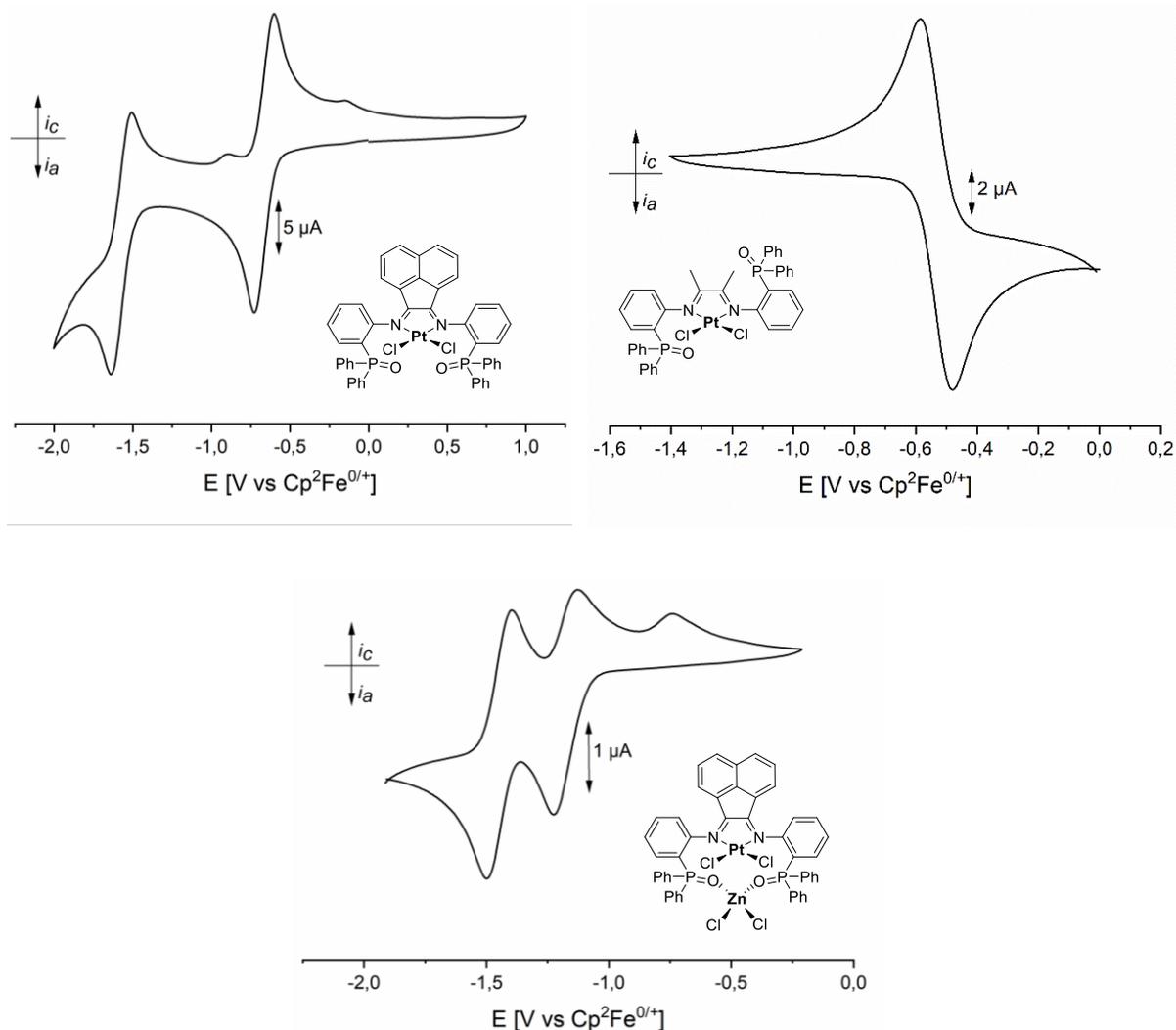


Abb. 99: CV-Diagramme von **6a-O** (links oben) **6b-O** (rechts oben) und **7b-O** (unten), gemessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s in 0.1 M M n-Bu₄NPF₆ / CH₂Cl₂ bei 298 K, Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode.

Die drei gemessenen Verbindungen (**6a-O**, **6b-O** und **7b-O**) zeigen alle eine reversible erste Reduktion und die Komplexe der b-Reihe zeigen jeweils zusätzlich eine zweite reversible Reduktionen, was vergleichbar mit den Ergebnissen der Rutheniumkomplexe ist. Die Zusammenfassung der Halbwertspotentiale ist in Tabelle 14 gezeigt.

Tabelle 14: Elektrochemische Daten von den Komplexen **6a-O**, **6b-O** und **7b-O**.

	^a Ox [n] ^{2+/3+}	^a Red1 ^{2+/+}	^a Red2 ^{+/0}
6a-O	/	-0.53376	
6b-O	/	-0.66719	-1.5736
7b-O		-1.1783	-1.4477

^a E_{1/2} / V

Im Vergleich mit den Halbwertspotentialen der Rutheniumverbindungen ist eine kathodische Verschiebung der Pt-Komplexe zu erkennen, was mit deren höheren Redoxpotentialpotential zusammenhängt. Interessant ist, dass die unkoordinierten TPPO-Arme die Reduktion nicht beeinflussen beziehungsweise, dass die Phosphoryleinheit nicht mitreduziert wird. Der Vergleich zwischen **6a-O** und **6b-O** zeigt, dass der Komplex mit dem bian-Rückgrat ein kathodisch verschobenes erstes Reduktionspotential aufweist. Das kann mit der stärkeren π -Akzeptoreigenschaft vom aromatischen bian-Rückgrat im Vergleich zu dab erklärt werden.^{132,133}

Hervorzuheben ist auch der Unterschied zwischen den Komplexen **6b-O** und **7b-O**, da letzterer mit der P=O-Zink(II)-Koordination ein weiteres Metall trägt und damit elektrochemische Wechselwirkungen zwischen den beiden Kernen möglich sein könnten. Tatsächlich zeigt **7b-O** einen zusätzlichen irreversiblen Reduktionspeak bei einem Potential von -0.7402 V, der bei den Scangeschwindigkeiten 10, 100, 500, 1000 mV/s beobachtet wurde. Weiterhin liegt das erste Reduktionspotential der bimetallischen Verbindung weit niedriger liegt als das der vergleichbaren monometallischen und das zweite Reduktionspotential höher. Diese Beobachtung lässt sich im 3MET Sinn interpretieren, da durch das Einführen des zweiten Metallions Zink(II) die Elektronendichte am Platin(II) steigt, was aus den ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektren abgeleitet ist. Durch die gesteigerte Elektronendichte am Platin ist auch eine höhere Spannung nötig, um es zu reduzieren.

Durch spektroelektrochemische Methoden wurden folgende UV-vis-NIR Spektren von den Verbindungen **6a-O**, **6b-O** und **7b-O** aufgenommen:

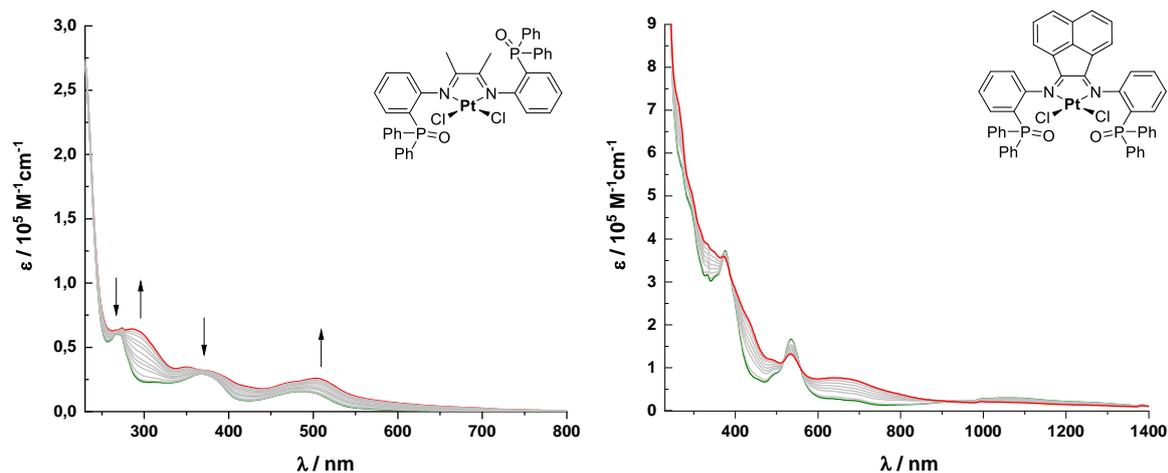


Abb. 100: UV-vis-NIR SEC von $[6a-O]^{2+/+}$ (links) und $[6b-O]^{2+/+}$ (rechts) in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 . Die Spektren starten in Grün und enden in Rot.

Der Komplex **6a-O** reagiert auf eine erhöhte negative Spannung mit der Bildung eines Peaks bei $\lambda = 266$ nm, der aber keinem Prozess zugeordnet werden kann. Tendenziell steigt bei Reduktion die gesamte Extinktion der Verbindung. Tendenziell ähnlich, sieht es bei dem Komplex der **b**-Reihe aus, der trotzdem einige klare Prozesse zeigt. Der Peak bei $\lambda_{max} = 376$ nm verliert bei fortlaufender Reduktion an relativer Intensität und wird von den isosbestischen Punkten bei $\lambda = 368$ und 388 nm eingebettet. Gleiches wiederholt sich um den auffälligsten Peak des Spektrums $\lambda_{max} = 536$ nm mit den isosbestischen Punkten bei $\lambda = 516$ und 558 nm. Die reduzierte Spezies absorbiert stärker als die neutrale und zeigt Maxima bei $\lambda = 334$, 490 und 656 nm. Zuletzt sollte ein langwelliger Übergang der neutralen Spezies bei 1064 nm erwähnt werden, der wahrscheinlich als MLCT-Übergang eingestuft werden kann. Das Einführen des Zink(II)-Ions hat starke Auswirkungen auf das die Spektren (Abb. 101).

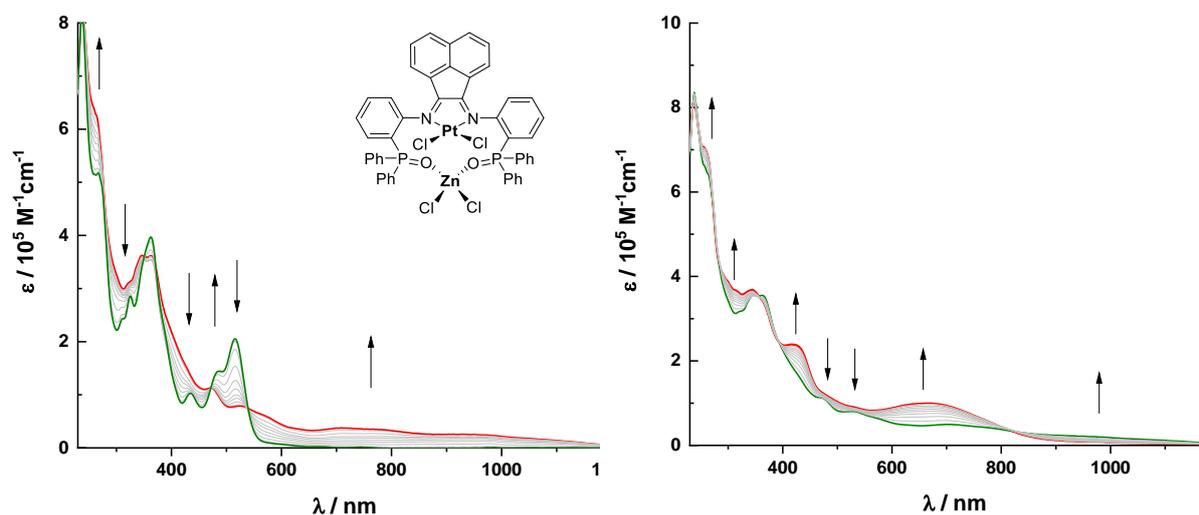


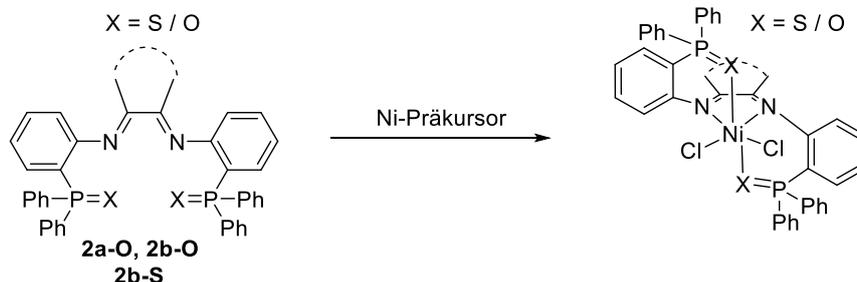
Abb. 101: UV-vis-NIR SEC von $[7b-O]^{0/+}$ (links) und $[7b-O]^{0/-}$ (rechts) in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 . Die Spektren starten in Grün und enden in Rot.

Vor der Reduktion liegen Maxima bei $\lambda_{max} = 268, 310, 326, 362, 434, 486$ und 516 nm vor. Der erste zu beschreibende Prozess liegt im UV-Bereich, indem sich ein Peak bei $\lambda = 264$ nm bildet. Die Peaks bei $\lambda = 310$ und 326 nm fallen beide unter eine allgemein gestiegene Extinktion, deren Maximum ein Doppelpeak mit den Wellenlängen $\lambda = 346$ und 365 nm zeigt. Die isosbestischen Punkte bei $\lambda = 350$ und 372 nm zeigen aber eindeutig, dass es sich hier um zwei getrennte Prozesse handelt. Der Peak bei $\lambda = 436$ nm scheint sich in den längerwelligen Bereich zu verschieben und fällt am Ende der ersten Reduktion mit einem isosbestischen Punkt zusammen ($\lambda = 472$ nm), der zusammen mit dem Punkt $\lambda = 539$ nm das Abflachen der Peaks bei $\lambda = 486$ und 516 nm anzeigt. Im langwelligen Bereich bildet sich bei der Reduktion ein sehr breiter Peak bei $\lambda = 718$ nm, welcher während der 2. Reduktion wieder verschwindet. Beim Erhöhen der Spannung treten zwei auffällige Maxima bei $\lambda = 420$ und 662 nm auf. Die zwischen den isosbestischen Punkten 820 und 392 nm liegen. Im Sattelpunkt zwischen den beiden Maxima des „Doppelpeaks“ bei $\lambda = 355$ nm liegt der nächste isosbestische Punkt, der das Verschwinden des Peaks bei 364 eingrenzt. Ein weiterer Übergang ist bei $\lambda = 312$ nm zu erkennen. c

3.6 Darstellung von Nickelkomplexen mit phosphorylfunktionalisierten α -Diiminliganden

Zur Vervollständigung der Reihe an Komplexen der 9. Gruppe und aufgrund der hohen Bedeutung von Ni(II)-dab-Komplexen in der Katalyse wurde das Koordinationsverhalten der

Liganden **2a-O**, **2b-O**, **2a-S**, **2b-S** an einem Nickel(II)-Zentrum untersucht.^{48,134} Hierbei wird der hohe Stellenwert der Nickel(II)-dab-Komplexe in der Ethylen- und α -Olefin-Polymerisation betont.^{135–137}



Schema 24: Reaktionsschema zur Synthese der Nickelkomplexe **9a-O**, **9b-O** und **9b-S**.

Da bei den beiden schwereren Homologen Palladium und Platin die Chloridverbindungen gut zugänglich waren, standen diese auch für das Ni(II)-Zentrum an erster Priorität. Als Nickel-Präkursoren standen wasserfreies NiCl₂ und dessen lösliches Hexahydrat zur Verfügung. Aufgrund der hydrolyseempfindlichen Iminbindung der Liganden wurde das wasserfreie Salz zunächst bevorzugt. Das eingesetzte NiCl₂ wurde aus dem Hexahydrat gewonnen, indem dieses unter Ölpumpenvakuum bei 200 °C erhitzt wurde, bis kein Wasser in der angebauten Kühlfalle mehr beobachtet wurde.¹³⁸

Zunächst wurden das Ligandenpaar **2a-O** und **2b-O** und die Bedingungen ähnlich der bisherigen gewählt. Schwierigkeiten bereitete dabei vor allem die Löslichkeit, da Nickelchlorid je wasserärmer desto unlöslicher ist. Da Wasser jedoch die Hydrolyse der eingesetzten Liganden verursacht und zu Adukten der Vorstufe **NPO** führt, gilt es dieses eher zu vermeiden. Zunächst wurden zwei vergleichende Experimente durchgeführt, deren Bedingungen unter A und B in Tabelle 15 gezeigt sind.

Tabelle 15: Reaktionsbedingungen zur Synthese von Verbindung **9a-O**.

Eintrag	Vorstufe	Lsgm.	Temp.	Dauer	Bemerkung
A	NiCl ₂ ·6H ₂ O	DCM	RT	12	Hellblauer Feststoff fällt aus
B	NiCl ₂ ·1H ₂ O	MeCN	RT	12	Erst grüne Suspension, dann grasgrüne Lösung
C	NiCl ₂ ·1H ₂ O	MeCN	RT	12	+ 1 äq. KPF ₆ graue Suspension
D	NiCl ₂ ·1H ₂ O	MeCN	“	“	+ 1 äq. AgPF ₆ weiße Suspension

Reaktion A fiel direkt positiv auf, da beide Edukte direkt zu einer grünen Lösung solvatisierten. Aus dieser grünen Lösung fiel nach Rühren über Nacht (12 h Reaktionszeit) ein hellblauer Feststoff mit der folgenden elementaranalytischen Zusammensetzung aus:

	C	H	N
C ₄₀ H ₃₄ N ₂ O ₂ P ₂ NiCl ₂	57.81	4.12	3.37
exp. Reaktion A	55.89	4.21	3.70

Es zeigt sich, dass sich das Produkt wahrscheinlich zusammen mit anorganischem Material (NiCl₂) agglomeriert hat, da der Kohlenstoffwert zu niedrig ist und durch Einrechnen von Lösungsmittelmolekülen (CH₂Cl₂) nur eine maximale Differenz von 0.52 an die detektierten Werte erreichbar ist. Das CHN-Verhältnis, hier 17.6/15.8/1, hilft nur bei organischen Verunreinigungen weiter. Andere Ergebnisse und Beobachtungen konnten bei der Reaktion B, die unter Einsatz der wasserärmeren Nickelvorstufe im polarerer Solvens Acetonitril durchgeführt wurde, erhalten werden. Hier bildete sich zuerst eine grünliche Suspension, die sich bei Rühren über Nacht zu einer grasgrünen Lösung umwandelte. Die Lösung wurde

filtriert und die entstandene Verbindung konnte durch langsame Diffusion von Diethylether in die Reaktionslösung kristallisiert werden (Abb. 102).

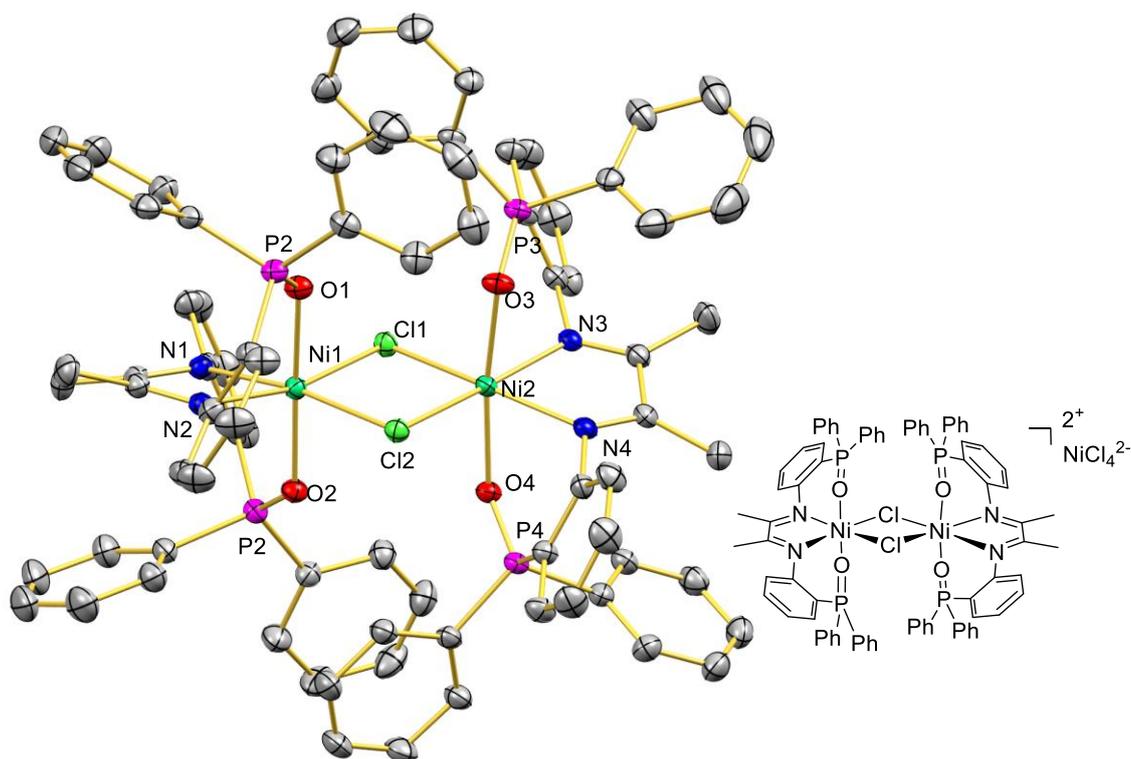


Abb. 102: Festkörperstruktur von **9a-O**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°). 6 MeCN und NiCl_4^{2-} Anion wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt: Cl1-Ni2 2.3808(4), Cl2-Ni2 2.4077(4), Ni2-O3 2.0587(13), Ni2-O4 2.0680(13), Ni2-N3 2.1119(14), Ni2-N4 2.1258(14), O2-Ni1-N2 80.92(5), O2-Ni1-N1 92.78(5), N2-Ni1-N1 76.89(6), O2-Ni1-O1 172.79(5), N2-Ni1-O1 95.82(5), N1-Ni1-O1 80.18(5), O2-Ni1-Cl1 93.51(4), N2-Ni1-Cl1 94.97(4), N1-Ni1-Cl1 168.80(4), O1-Ni1-Cl1 93.18(3), O2-Ni1-Cl2 93.03(4), N2-Ni1-Cl2 172.68(4), N1-Ni1-Cl2 99.42(4), O1-Ni1-Cl2 89.71(3), Cl1-Ni1-Cl2 89.493(15).

Die Messung ($K_\lambda(\text{Mo}) = 0.71073 \text{ \AA}$) und Strukturverfeinerung wurde von H. Kelm durchgeführt. Die Kristalle liegen in der triklinen Raumgruppe P-1 vor und das Modell passt mit einem Gütefaktor von 1.023 und den R und wR_2 -Werten 0.0556 und 0.1028 gut auf die detektierten Reflexe. Die Struktur zeigt, dass nicht der erwartete monomere Komplex gebildet wurde, sondern ein chloridoverbrücktes Dimer mit zweifach positiver Ladung. Als Anion liegt NiCl_4^{2-} vor. Zusätzlich wurden sechs Moleküle des Lösungsmittels Acetonitril in die Elementarzelle eingebaut. Die Bindungslängen und -winkel sind im Abbildungstext gezeigt und werden gemeinsam mit den weiteren Nickelverbindungen diskutiert. Eben wie bei der vergleichbaren Rutheniumverbindung kann auch hier ein stabilisierendes π -stacking zwischen zwei

Phenylringen jeweils unterschiedlicher Liganden auf Höhe der μ -Cl-Bindungen beobachtet werden. Der Abstand zwischen beiden Nickelzentren beträgt 3.401 Å und ist 0.34 Å länger als der des analogen Rutheniumkomplexes (Kapitel 3.4.1, S. 63). Da die Bildung eines Dimers gegenüber eines Monomeres bevorzugt scheint, wurden weitere Experimente durchgeführt, anstelle des NiCl_4^{2-} -Anions PF_6^- einzubauen, damit der Komplex auf seine elektrochemischen und optischen Eigenschaften getestet werden kann. Hierfür wurden die Reaktionsbedingungen konstant gehalten, zusätzlich aber eine Quelle des schwach koordinierenden Anions hinzugefügt (Versuche C und D). Bei beiden Versuchen konnte eine Zersetzung des Liganden beobachtet werden. Dies konnte auch bei Versuchen von Nickelbromid(dimethoxyethan) in Dichlormethan bei Raumtemperatur mit dem Liganden beobachtet werden. Hier wurde ein $\text{NiBr}_2(\text{NPO})$ -Komplex isoliert, der nicht weiter charakterisiert und die Reaktion mit der Vorstufe nicht weiterverfolgt wurde.

3.6.1 Bian-Nickelkomplexe

Da die **b**-Liganden (**2b-O**, **2b-S**) eine höhere Stabilität als die **a**-Vertreter (**2a-O**, **2a-S**) zeigen wurde dieser bei nachfolgenden Versuchen eingesetzt. Als Reaktionsbedingungen wurden wieder zwischen dem Mono- und dem Hexahydrat in Kombination mit den Lösungsmitteln Dichlormethan und Acetonitril kombiniert (Tabelle 16)

Tabelle 16: Reaktionsbedingungen zur Synthese von Verbindung **9b-O**.

Eintrag	Vorstufe	Lsgm.	Temp./°C	Dauer
A	$\text{NiCl}_2 \times 1\text{H}_2\text{O}$	MeCN	RT - 60	6
B	$\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	DCM	40	18
C	$\text{NiCl}_2 \times 1\text{H}_2\text{O}$	DCM/MeCN	40	18

Auch hier zeigt sich, dass mit dem Hexahydrat des Nickelsalzes in Dichlormethan die besten Ergebnisse erzeugt werden konnten. Die Reaktion in Acetonitril wurde zweimal durchgeführt. Das erste Experiment wurde identisch zu dem Versuch mit dem dab-Liganden **2a-O** aufgebaut, beim zweiten wurde in Anlehnung an eine Vorschrift von R. J. Kern auf eine Vorkoordination von Acetonitril an das Nickelzentrum gezielt, bevor der Ligand **2b-O** hinzugefügt wurde.¹³⁹

Hierfür wurde das $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ erst 3 h in Acetonitril refluxiert, bevor der Ligand zur abgekühlten Reaktionsmischung zugegeben wurde.¹³⁹ Es fiel ein gelber Feststoff aus, der stark ungelöstem NiCl_2 -ähnelt während in den gelösten Bestandteilen das orange des Liganden erkannt wurde. Die Reaktion in Dichlormethan mit der Hexahydratvorstufe war erfolgreicher. Nach 18 h Reaktionszeit mit anschließender Filtration und Diffusion von Diethylether in die Reaktionslösung konnten ein brauner Feststoff isoliert werden, der bei genauer Betrachtung mit einem Mikroskop aus grünen Kristallen bestand. Diese konnten röntgenkristallographisch gemessen werden und die erhaltene Struktur ist in Abb. 103 abgebildet. Hierbei fällt eine ausgeprägte Verzerrung des Oktaeders auf.

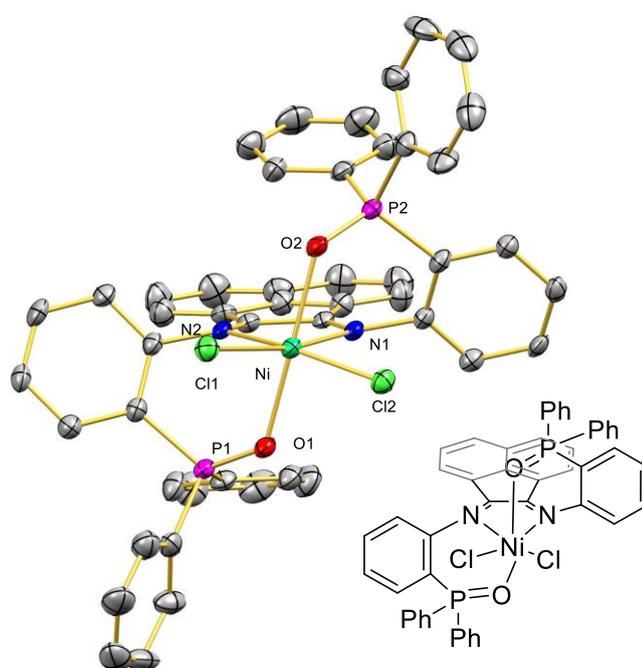


Abb. 103: Festkörperstruktur von **9b-O**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Ni1 O1 2.1303(17), Ni1 O2 2.1410(17), Ni1 N2 2.176(2), Ni1 N1 2.180(2), Ni1 Cl2 2.3408(7), Ni1 Cl1 2.3482(7), O1 Ni1 O2 175.78(7), O1 Ni1 N2 96.35(7), O2 Ni1 N2 80.45(7), O1 Ni1 N1 79.82(7), O2 Ni1 N1 96.64(7), N2 Ni1 N1 75.29(8), O1 Ni1 Cl2 92.65(5), O2 Ni1 Cl2 90.21(5), N2 Ni1 Cl2 91.61(6), N1 Ni1 Cl2 163.91(6), O1 Ni1 Cl1 88.52(5), O2 Ni1 Cl1 94.00(5), N2 Ni1 Cl1 166.32(6), N1 Ni1 Cl1 93.10(6), Cl2 Ni1 Cl1 100.95(3).

Die Daten wurde in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ verfeinert und dienen in erster Linie dem Strukturbeweis, da bei der Überprüfung der Daten mittels der checkcif-Software B-Alerts herauskamen, die auf Strukturfehler hindeuten können.¹⁴⁰

- PLAT110_ALERT_2_B ADDSYM Detects Potential Lattice Translation ... ? Check

- PLAT112_ALERT_2_B ADDSYM Detects New (Pseudo) Symm. Elem I 100 %Fit
- PLAT113_ALERT_2_B ADDSYM Suggests Possible Pseudo/New Space Group I2/a Check
- PLAT934_ALERT_3_B Number of (lobs-Icalc)/Sigma(W) > 10 Outliers .. 4 Check

Checkcif ist ein kostenfreier Service der International Union of Crystallography und dient dazu die .cif-Dateien der Röntgenkristallstrukturen auf Fehler zu überprüfen. A und B-alerts gelten dabei als schwerwiegende Probleme und müssen vor Veröffentlichung entweder durch Verfeinerungsschritte korrigiert oder erklärt werden. B-Alerts werden so definiert, dass sie „ein schwerwiegendes Problem andeuten könnten“. Die Zahl hinter dem Alert, die zusammen mit dem Alert in blau dargestellt ist, zeigt den Typ des Alerts an. „2“ ist ein Indikator, dass das Strukturmodell falsch oder fehlerhaft sein könnte. Eine „3“ zeigt an, dass die Qualität der Daten zu gering ist. Dieser Alert kann mit dem Aufbau des Diffraktometers erklärt werden, das aufgrund seiner Kombination aus Röntgenröhren zur Erzeugung von Kupfer und Molybdänstrahlung nur bis zu einer Auflösung von 0.87 Å misst. Die Alerts (Platon110 und 112) warnen vor einer fehlenden oder möglichen höheren (Pseudo-)Symmetrie im Strukturmodell. Trotz der potentiellen Fehler können im Vergleich zu der dimeren Struktur **9a-O** einige Trends erkannt werden. So ist die Bindungslängen Ni-N und Ni-O länger als beim Dimer: $d_{\text{Ni-N}} = 2.180(2)$ und $2.0926(15)$ Å und $d_{\text{Ni-N}} = 2.1410(17)$ und $2.0965(12)$ Å für die Sauerstoffbindung. Die Cl-Ni-Bindung ist erwartungsgemäß kürzer bei der dimerischen Struktur ($2.4022(4)$ und $2.3482(7)$), da hier eine zwei-Zentren-drei-Elektronenbindung mit einer zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindung verglichen wird. Die kürzen Bindungen von Ni-N und Ni-O können durch die kationische Struktur erklärt werden, da die positive Ladung des Nickelzentrums weniger stabilisiert wird und es daher lewisacider ist.

Der Komplex wurde zusätzlich massenspektrometrisch und IR-spektroskopisch nachgewiesen und analysiert. Der mittels ESI-MS gefundene Peak mit einem passenden m/z-Verhältnis und

Isotopenmuster ist in Abb. 104 gezeigt. Das Signal und ein Lösungsmitteladdukt von diesem Signal sind Hauptvertreter in gemessenen Massenspektrum.

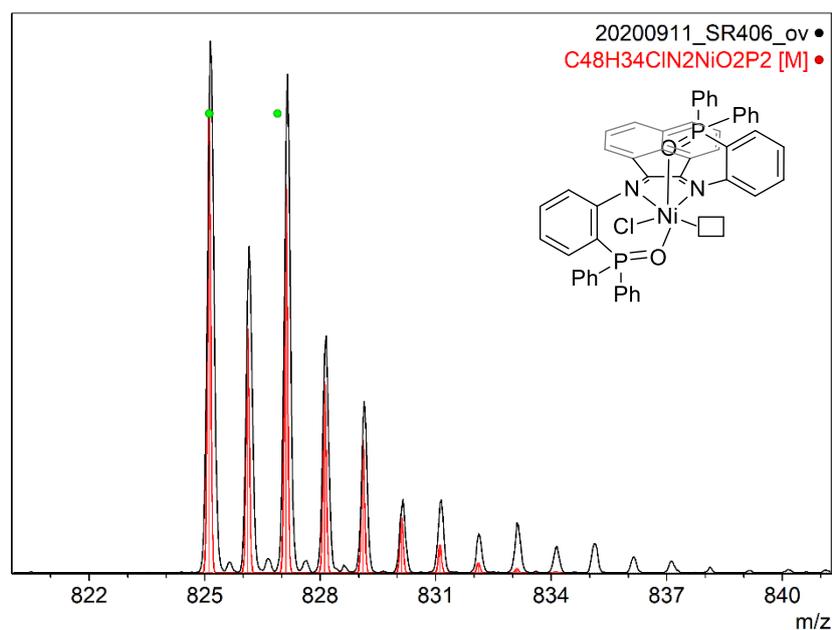


Abb. 104: ESI-Massenfragment von **9b-O** [(**2b-O**)NiCl⁺] m/z = 825.1137 mit passender Simulation der einfach positiven Spezies nach Cl⁻Abspaltung.

Ausgehend von den Daten der Kristallstrukturanalyse wurden Optimierungs- und Frequenzrechnungen zu dem Komplex durchgeführt. Basissatz und Methode wurden gleich zu denen aus dem Platinkapitel 4.4.8 gewählt. Die berechneten und die gemessenen Frequenzen sind in Abb. 105. und Tabelle 17.

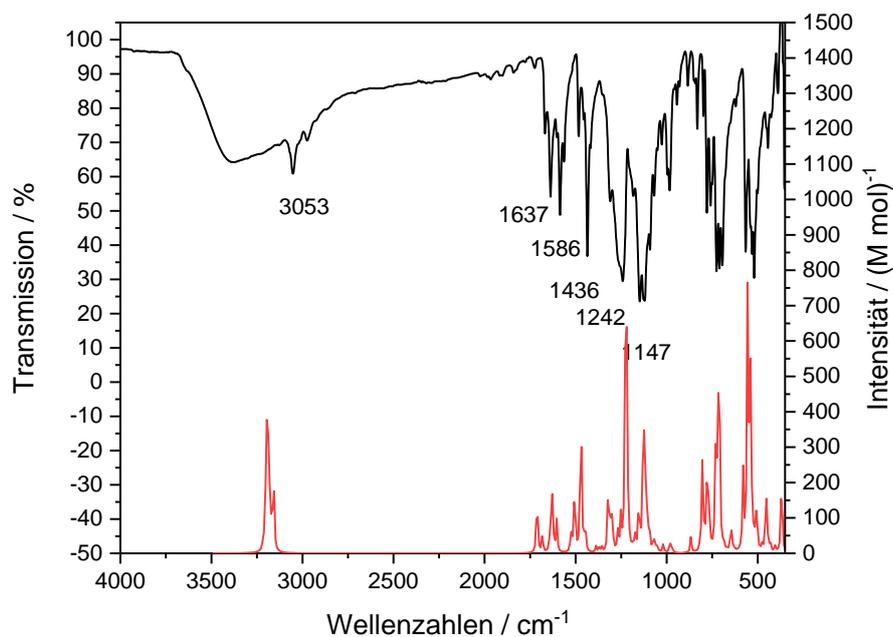


Abb. 105: Vergleich der gemessenen (KBr, schwarz) und der berechneten (Gasphase, rot). IR-Frequenzen für die Verbindung **9b-O**. Die Werte wurden mit dem Faktor 1.0044 skaliert.¹⁴¹

Die berechneten Frequenzen bilden die gemessenen gut ab. Eine detaillierte Zuordnung der Schwingungen ist in Tabelle 17 gezeigt.

Tabelle 17: Unskalierte Übersicht und Zuordnung der berechneten IR-Schwingungen von **9b-O**.

Wellenzahlen / cm^{-1}	Schwingungen
364, 372	Ni-Cl-Streckschwingung, asym, sym.
1071	C-H Scherschwingung,
1114	C-H Scherschwingung Phenyl, P-O und C-P Streckung,
1127	P-O und C-P Streckschwingung Phenyl, C-H Scherschwingung Bian
1153	P-O und C-P Streckschwingung Aminophenyl
1219	CH-Pendelschwingung Phenyl
1227	C-N-Streckschwingung, C-H-Spreizschwingung bian; C=C-Streck- schwingung, asym., bian
1298	C-N-Streckschwingung, CH-Pendelschwingung Aminophenyl
1309	C=C-Streckschwingung, asym., Phenyl
1321	C=C-Streckschwingung, sym., bian-Rückgrat
1467	C-H Pendelschwingung, Aminophenyl
1505	C=C-Streckschwingung, a sym., Aminophenyl
1604	C=C-Streckschwingung, sym., Aminophenyl
1626	C=C-Streckschwingung, sym., Phenyl, bian
3159	C-H-Streckschwingung, Phenyl

Obwohl die berechneten Schwingungen eine gute Übereinstimmung mit den Messwerten zeigen, weicht die optimierte Struktur etwas von den Daten der Kristallstruktur ab. Bei der Rechnung liegt die Aminophenylengruppe 88.45° relativ zur N-Ni-N-Ebene gedreht vor, während der entsprechende Torsionswinkel bei den Messdaten 80.73° beträgt. Aufgrund dieser zu starken Drehung steigt der Ni-O-Abstand in den gerechneten Daten in einen Bereich außerhalb einer Koordination. Er beträgt 3.49261 \AA verglichen zu den gemessenen Werten $2.1410(17) \text{ \AA}$. Dass kein Effekt in der P=O-Schwingung zu erkennen ist, liegt wahrscheinlich daran, dass die Überlappung der Phosphoryleinheit mit den Ni-Orbitalen auch im Komplex eher gering ist.

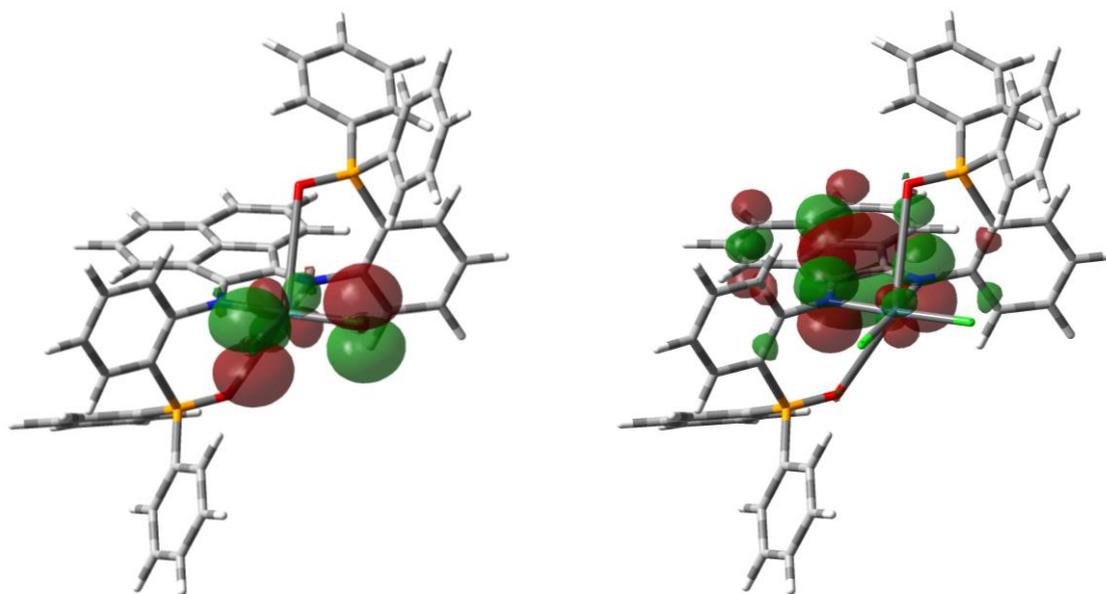


Abb. 106: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die Geometrie **9b-O**.

Das HOMO (Abb. 106, links) zeigt keine lokalisierte Elektronendichte an den TPPO-Armen. Weiterhin überschätzt die Rechnung die Planarität der N-Ni-Cl-Ebene, deren Winkel auf 175.21° und damit annähernd auf 180° gesetzt werden, in Wirklichkeit aber nur bei 164° liegen.

Als dritter Nickelversuch wurde der Ligand **2b-S** mit den vorgestellten Nickelsalzen umgesetzt. Dieser zeigte entgegen der Erwartung in der Lösungsmittelmischung Acetonitril/DCM mit dem Monohydrat die bessere Reaktivität. In reinem Dichlormethan hingegen konnte mit **2b-S** kein isolier- und charakterisierbares Produkt erhalten werden.

Tabelle 18: Reaktionsbedingungen zur Synthese von Verbindung **9b-S**.

Eintrag	Vorstufe	Lsgm.	Temp.	Dauer	Bemerkung
A	$\text{NiCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	DCM	40	18	ockerfarbene Lösung, kein identifizierbares Produkt
B	$\text{NiCl}_2 \times 1\text{H}_2\text{O}$	DCM/MeCN	40	8	Kristallstrukturmessung erfolgreich

Der Umsatz von **2b-S** und NiCl_2 -Monohydrat ergab in der Solventmischung Dichlormethan/Acetonitril eine braune Lösung, aus der nach Diffusion von Diethylether reflektierende Kristalle erhalten und röntgendiffraktometrisch untersucht werden konnten (Abb. 106).

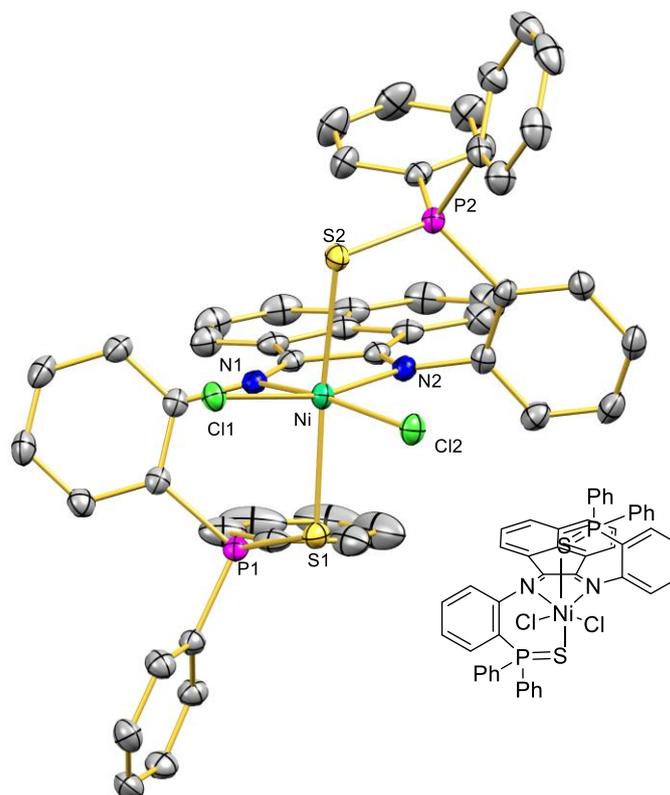


Abb. 107: Festkörperstruktur von **9b-S**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1-Ni1 2.1426(14), N2-Ni1 2.1245(14), P1-S(1) 1.9771(6), P2-S(2) 1.9805(6), S(1)-Ni1 2.4951(5), S(2)-Ni1 2.5341(5), Cl1-Ni1 2.3342(5), Cl2-Ni1 2.3603(5), N2-Ni1-N 176.51(5), N2-Ni1-Cl 1163.55(4), N1-Ni1-Cl 191.98(4), N2-Ni1-Cl2 95.81(4), N1-Ni1-Cl2 167.64(4), Cl1-Ni1-Cl2 97.387(17), N2-Ni1-S(1) 96.89(4), N1-Ni1-S(1) 86.20(4), Cl1-Ni1-S(1) 93.982(17), Cl2-Ni1-S(1) 85.129(16), N2-Ni1-S(2) 83.81(4), N1-Ni1-S(2) 98.90(4), Cl1-Ni1-S(2) 86.463(16), Cl2-Ni1-S(2) 89.742(17), S(1)-Ni1-S(2) 174.867(18).

Die Verbindung kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ als grünes Prisma. Der Gütefaktor (1.033) und die beiden R-Werte ($R = 0.0296$ und $wR2 = 0.0710$) zeigen eine gute Übereinstimmung des Strukturmodells mit den Messdaten. Bei Betrachtung der Struktur fällt zuerst auf, dass die Verzerrung des Oktaeders viel schwächer ausgebildet ist als bei dem vergleichbaren O-Komplex. Beide Strukturen, O- und S- zeigen π -stacking zwischen dem bian-Rückgrat und einer Phenylgruppe von jeweils einem TPPO respektive TPPS-Arm. Der Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel am TPP-Arm hat Auswirkungen auf die Bindungslängen Ni-N und Ni-Cl. Da die Überlappung vom S-Donor auf das verhältnismäßig harte Nickel(II) schlechter ist, als des O-Donors, ist diese Bindung verlängert. Die anderen

Liganden „sehen“ somit ein lewisacidisches Nickel(II)-Zentrum und werden als Folge kürzer gebunden.

Die Verbindung **9b-S** wurde NMR-spektroskopisch auf potenziell vorhandenen Paramagnetismus untersucht. Hierfür wurden temperaturabhängige NMR-Spektren von der Verbindung aufgenommen, das in Abb. 107 gezeigt ist.

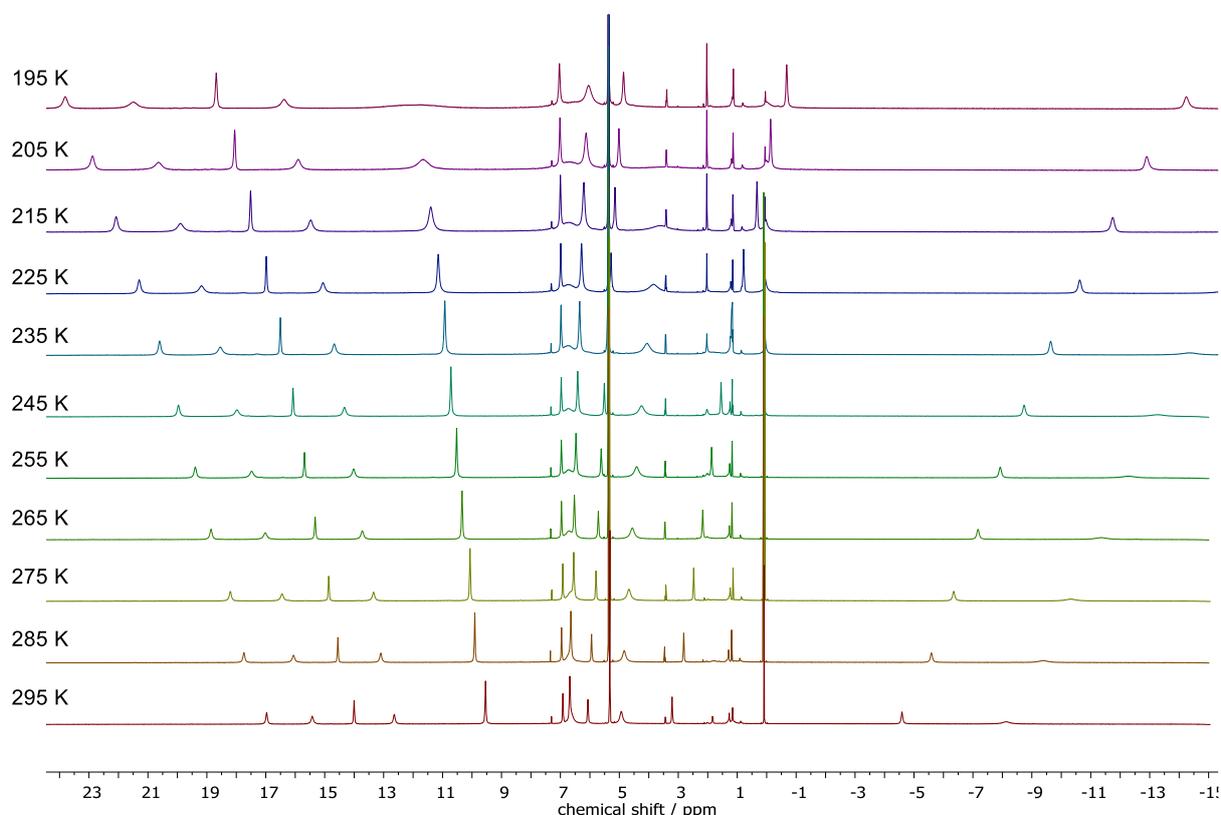


Abb. 108: ^1H -NMR (600 MHz) Daten CD_2Cl_2 von Verbindung **9b-S** bei $T = 195 - 295$ K.

9b-S zeigt paramagnetische, aber dennoch gut aufgelöste Signale, von denen einzelne stark temperaturabhängig sind und andere weniger. Eine Zuordnung ist nicht möglich. Interessanterweise können in Deuterodichlormethan keine Signale für die ^{31}P -Kerne detektiert werden, in Deuteroacetonitril hingegen schon. In diesem Lösungsmittel kann ein Signal bei 41.25 ppm gemessen werden, das andeutet, dass die Ni-S-Koordination in Acetonitril gebrochen und die Koordinationsstelle durch ein Solvensmolekül besetzt wird. Der ^{31}P -Kern am freien TPPS-Arm ist nun räumlich weit genug vom paramagnetischen Zentrum entfernt und „spürt“ die ungepaarten Elektronen nicht im gleichen Maß wie bei einer Koordination.

Massenspektrometrisch kann ein Signal des Komplexes **9b-S** als einfach positiv geladene Spezies nach Abspaltung von Chlorid bei Elektrosprayionisation detektiert werden (Abb. 109):

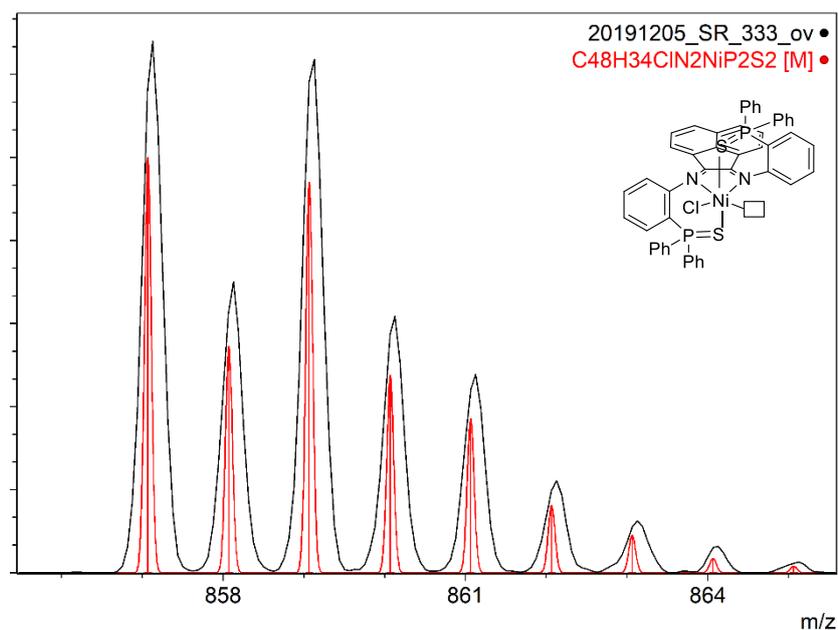


Abb. 109: ESI-Massenfragment von **9b-S** ($[(\mathbf{2b-S})\text{NiCl}^+]$) $m/z = 857.1189$ mit passender Simulation der einfach positiven Spezies nach Cl^- -Abspaltung.

Auch hier wurden auf Basis der Kristallstrukturanalyse Optimierungs- und Frequenzrechnungen durchgeführt. Basissatz und Methode wurden gleich zu denen aus dem Platinkapitel 4.5.8 gewählt. Die berechneten und die gemessenen Frequenzen sind in Abb. 110. und Tabelle 19 gelistet. Die Daten zeigen im Fingerprintbereich eine gute Übereinstimmung.

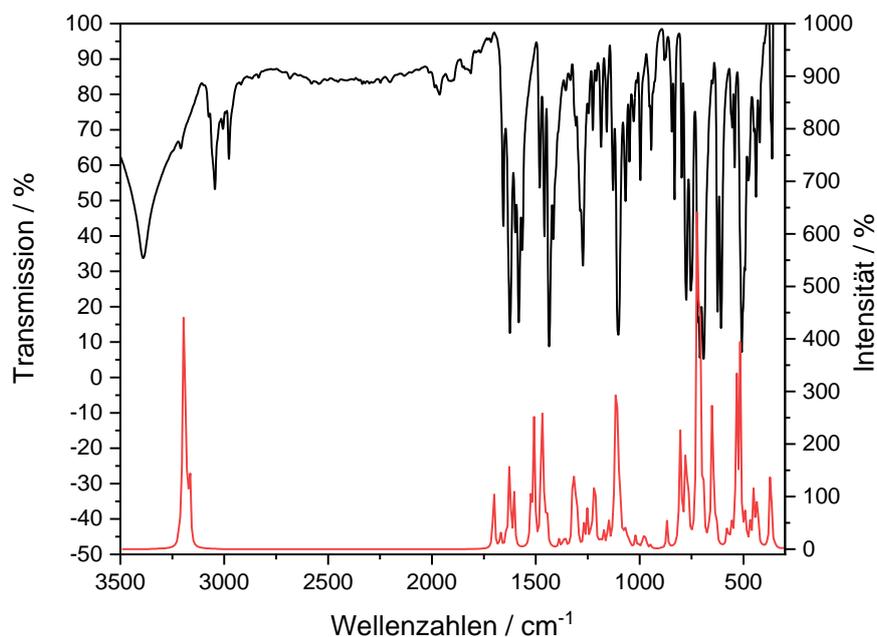


Abb. 110: Vergleich der gemessenen (KBr, schwarz) und der berechneten (DFT, Gasphase, rot) IR-Frequenzen von Komplex **9b-S**. Die Werte wurden mit dem Faktor 1.0044 skaliert.¹⁴¹

Die detaillierte Zuordnung der Schwingungen zeigt, dass einige Schwingungen energetische höher liegen als die entsprechende Schwingung im O-Komplex.

Tabelle 19: Unskalierte Übersicht und Zuordnung der berechneten IR-Schwingungen von 9b-S.

Wellenzahlen / cm^{-1}	Schwingungen
367, 371	Ni-Cl-Streckschwingung, asym, sym.
1090; 1104	C-H Spreizschwingung Aminophenyl; Phenyl
1115	C-P Streckung,
1127	P-S und C-P Streckschwingung Phenyl, C-H Scherschwingung Bian
1150	C-H-Pendelschwingung Aminophenyl
1251	C-H-Spreizschwingung bian; C=C-Streckschwingung, asym., bian
1320	C=C-Streckschwingung, asym., Phenyl
1321	C=C-Streckschwingung, sym., bian-Rückgrat
1465	C-H Pendelschwingung, Aminophenyl
1507	C=C-Streckschwingung, a sym., Aminophenyl
1604	C=C-Streckschwingung, sym., Aminophenyl
1628	C=C-Streckschwingung, sym., Phenyl, bian
1703	C=N-asym.
3169	C-H-Streck Phenyl
3191	C-H-Streck bian

Die Darstellung der Kohn-Sham-Grenzorbitale zeigt, dass die Schwefeldonoren symmetrisch am HOMO beteiligt sind, während sich das LUMO auf die dab-Einheit und das bian-Rückgrat fokussiert.

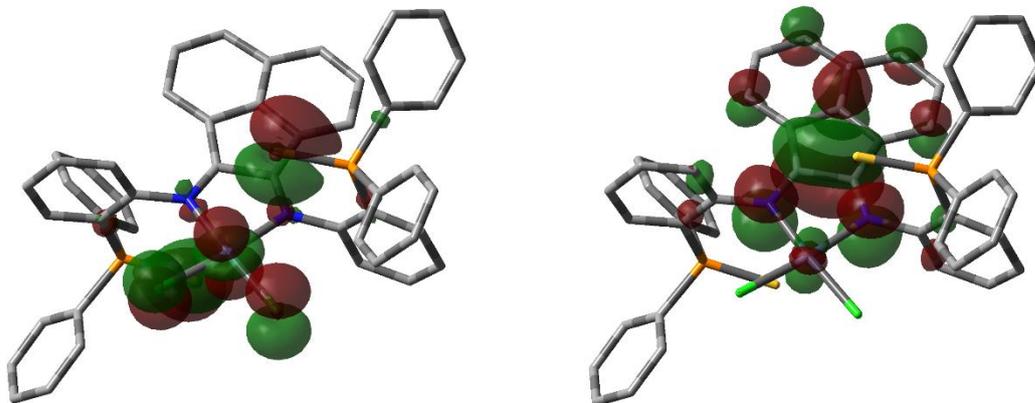


Abb. 111: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die Geometrie **9b-S**.

Die gleichen „Fehler“ wie bei der Rechnung zum O-Komplex liegen auch bei dem S-Komplex vor. Besagter Torsionswinkel (S. 130) beträgt hier 89.55° und ist damit nochmal näher an 90° als der des O-Komplexes. Folglich gibt es keine Ni-S-Koordination, weswegen die Bindungslängen Ni-Cl und Ni-N mit 2.176 und 1.987 Å etwas zu geschätzt werden.

3.6.2 Cyclovoltammetriedaten für Nickel und Palladium

Nickel ist für ligandabhängiges reversibles Oxidations- und Reduktionsverhalten bekannt.^{132,133} Aus diesem Grund wurden auch die beiden bian-Komplexe cyclovoltammetrisch untersucht. Es konnte jeweils eine reversible Reduktion beobachtet werden. Beim O-Komplex **9b-O** zeigten sich beim Herabsenken des Potentials zwei Reduktionen bei $E = -0.80$ und -1.29 V wobei die erste Reduktion reversibel ist mit einem Halbwertpotential von $E_{1/2} = -0.75$ V. Der vergleichbare S-Komplex **9b-S** zeigt beim sukzessiven Senken des angelegten Potentials erst eine schwache Reduktion bei $E = -0.79$ V, die sehr ähnlich der ersten Reduktion des O-Komplexes ist. Im Gegensatz zu diesem ist diese erste Reduktion irreversibel, die zweite bei $E_{1/2} = -1.26$ V jedoch reversibel.

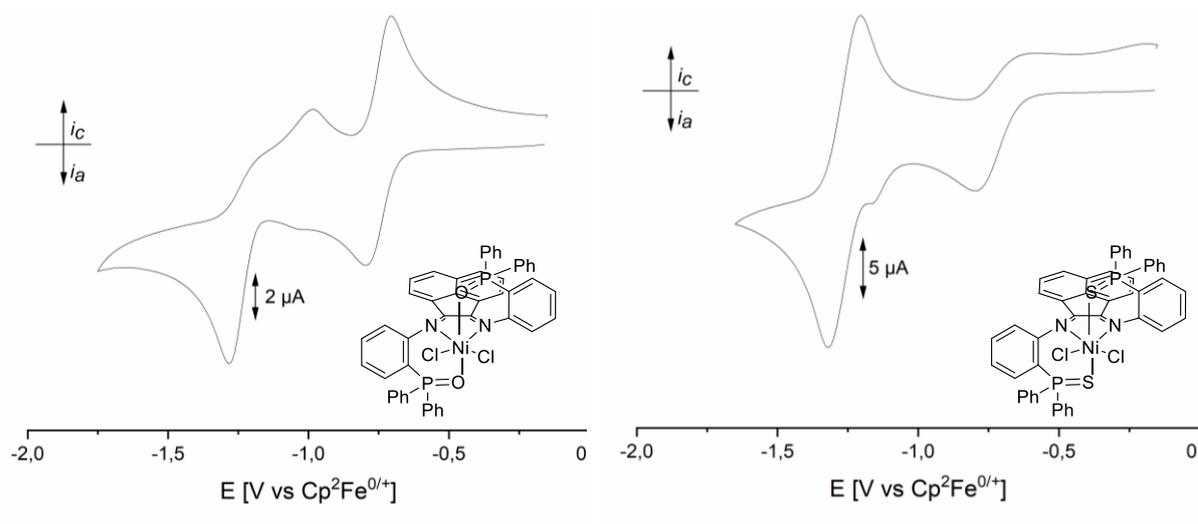


Abb. 112: CV von **9b-O** (links) und **9b-S** (rechts) gemessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s in 0.1 M M n-Bu₄NPF₆ / CH₂Cl₂ bei 298 K, Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode.

Die einzige Erklärung, die auf diese Beobachtung passt, ist, dass bei einem Komplex der reduzierte Zustand des Liganden stabil ist und bei dem anderen Komplex das zu Ni(I)-reduzierte Nickelzentrum. Diese Überlegung wird schon von Sondermann *et al* beschrieben, die ebenfalls Cyclovoltammetrie mit Nickel-dab-Komplexen durchführten.^{132,133,142} Bei ihren Arbeiten trat die die erste Reduktion von Nickel-bian-Komplexen zwischen $E_{1/2} = -0.67$ V und -0.83 V auf, ein Bereich, in den auch die hier vorgestellten Reduktionen passen. Die zweite Reduktion lag im Bereich zwischen -1.67 und -1.91 V und damit deutlich kathodisch verschoben zu dem reversiblen Peak von **9b-S**. Eine dritte Reduktion wurde nicht beobachtet. Um die Frage nach der metall- oder ligandzentrierten Reduktion zu beantworten, hat die Gruppe CV-ESR-Daten aufgenommen, die bei den bian-Komplexen bei der ersten Reduktion eine erhöhte Spindichte am Metall zeigten. Die zweite Reduktion wurde als ligandenzentriert beschrieben, da Spindichte an einem Stickstoffatom lokalisiert wurde.¹⁴² Diese Ergebnisse erhöhen das Verständnis des Redoxverhaltens der beiden hier beschriebenen Nickelkomplexe, auch wenn keine spektroelektrochemischen Daten aufgenommen wurden. Die erste reversible Reduktion von **9b-O** ($E_{1/2} = -0.75$ V) kann daher der Ni^{2+/+} Reduktion zugeordnet und die reversible Reduktion von **9b-S** ($E_{1/2} = -1.26$ V) der Ligandreduktion L^{0/-} zugeordnet werden.

3.6.3 Versuche zur Synthese von Cyclopentadienylkomplexen des Nickels mit den Liganden 2a-O bis 2b-S

Da die CV-Diagramme der Nickel-b-Verbindungen **9b-O** und **9b-S** teilweise reversibel waren, entstand die Idee, auf Chlorid als Liganden zu verzichten und stattdessen Cyclopentadienylkomplexe zu nutzen. Da diese Art der Chemie in der Gruppe von Marc Ringenberg (Universität Stuttgart) etabliert ist, wurde von dort die Vorstufe $[\text{CpNi}(\text{COD})]\text{BF}_4$, die als kurzzeitig luftstabiler Präkursor für Cyclopentadienylnickelverbindungen gilt, gestiftet. Bei Zugabe der Metallvorstufe mit den entsprechenden Liganden (**2a-O**, **2b-O** und **2b-S**) in Dichlormethan konnte direkt eine Verfärbung der Reaktionslösung zu grün (**2a-O**) und braun (**2b-O/S**) beobachtet werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels nach 12-18 h konnte ein Feststoff isoliert werden, der nicht aus (DCM/ Et_2O) kristallisiert werden konnte und der folgende elementaranalytische Zusammensetzung aufwies:

		C	H	N
ber.	$[\text{C}_{45}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ni}]^+ \text{BF}_4^-$ (2a-O)	63.79	4.64	3.31
exp.		63.71	3.59	3.07
ber.	$[\text{C}_{53}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ni}]^+ \text{BF}_4^-$ (2b-O)	67.12	4.68	2.95
exp.		65.74	4.21	3.52
ber.	$[\text{C}_{53}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{Ni}]^+ \text{BF}_4^-$ (2b-S)	64.92	4.52	2.86
exp.		61.61	4.72	3.38

Nachdem die Werte keine gelungene Synthese anzeigen, wurde ein ESI-Massenspektrum von dem Versuch mit Ligand **2a-O** aufgenommen, um mögliche Ursachen zu finden.

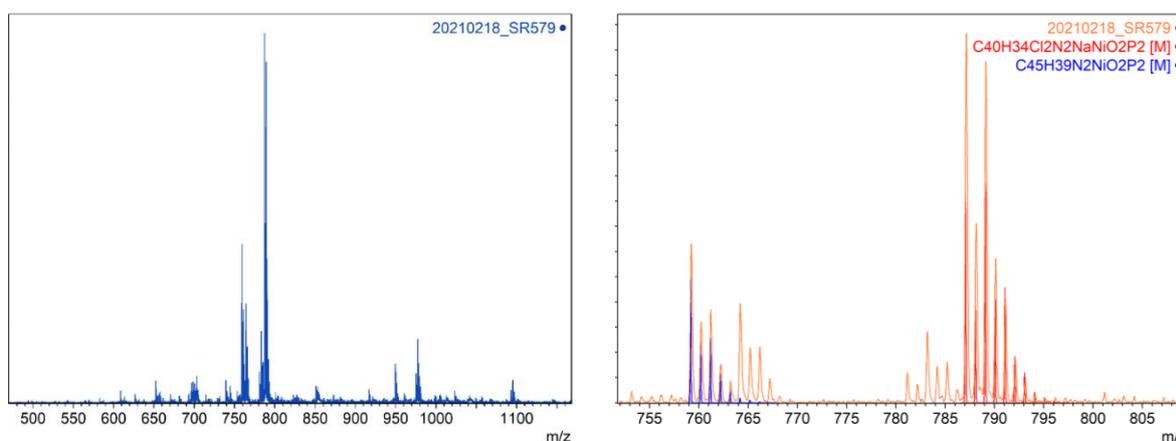
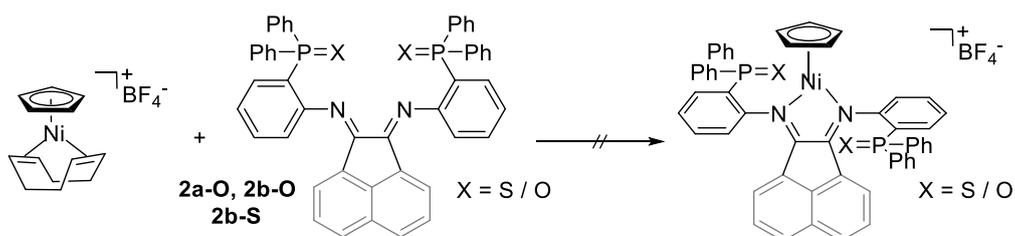


Abb. 113: ESI-MS-Übersichtsspektrum von $m/z = 435 - 1175$ der Reaktion mit **2a-O** mit $[\text{CpNi}(\text{COD})]\text{BF}_4$, und die Vergrößerung im relevanten Bereich.

Für zwei der vergrößerten Peaks konnten Summenformeln mit passendem Isotopenmuster gefunden werden. Der intensivere der beiden zeigt dabei, dass der Cp-Ring abgespalten und wahrscheinlich durch eine Phosphorylkoordination ersetzt wurde. Zusätzlich kann eine Anlagerung von Cl^- und NaCl beobachtet werden, die durch messbedingte ESI-verunreinigungen erklärbar sind. Die Daten, bei den beiden Verbindungen der b-Reihe (**9b-O**, **9b-S**) wurden gleiche Beobachtungen gemacht, zeigen, dass offensichtlich eine Konkurrenz zwischen den TPPO/TPPS Armen und dem Cp-Ring vorliegt. Auf weitere Versuche hierzu wurde daher verzichtet.



Schema 25: Fehlgeschlagene Synthese von Ni(cp)-Komplexen mit den Liganden **2a-O**, **2b-O** und **2b-S**.

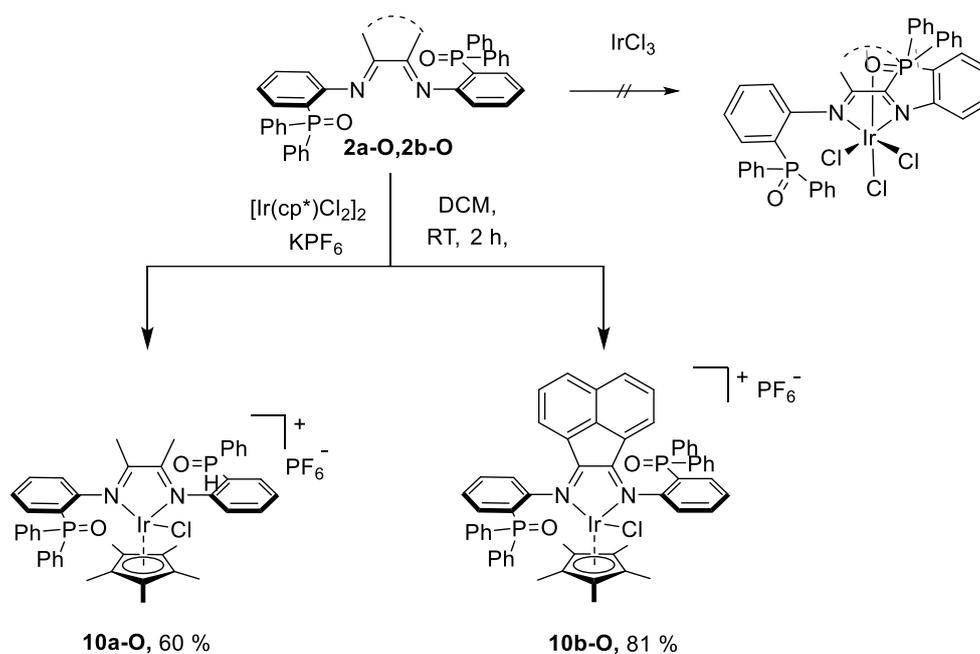
3.7 Darstellung von Iridiumkomplexen mit phosphorylfunktionalisierten α -Diiminliganden

Als Vertreter der Gruppe VIII wurde zuerst das Komplexierungsverhalten der Liganden **2a-O**, **2b-O** und **2b-S** mit Iridium getestet.

3.7.1 Dab und bian-Iridiumkomplexe mit Pentamethylcyclopentadienylliganden

Zur Synthese von Ir(III)-Komplexen mit dem Liganden **2a-O** wurden mehrere Experimente durchgeführt. Zunächst wurde als Vorstufe $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ gewählt, um das Koordinationsverhalten der dab-Liganden an lewissaure 5d-Zentren zu testen und um gegebenenfalls bimetallische Edelmetallkomplexe bilden zu können. Ein Hindernis hierbei ist das stark unterschiedliche Löslichkeitsverhalten der Liganden und der Metallvorstufe. Es wurden die Lösungsmittel Dichlormethan, Acetonitril, Tetrahydrofuran und MeOH für **2a-O** getestet, aber bei keinem konnte eine Reaktion beobachtet werden. Es erschien eher, dass $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ die Dissoziation des Liganden katalysiert und anschließend die Ligandvorstufe **NPO** isoliert wurde. Diese ist an einem charakteristischen Peak bei 35 ppm im ^{31}P -NMR zu erkennen. Aus diesen Erkenntnissen

gewinnend, die auch Lösungsmitteladdukte (THT und MeCN) von IrCl_3 betreffen, wurde zur Vorstufe (Pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)chlorid-Dimer gewechselt (Schema 26).



Schema 26: Synthese der Iridium(III)-Komplexe **10a-O** und **10b-O**.

Durch die gute Löslichkeit von (Pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)chlorid-Dimer konnte direkt nach Zusammengeben der Edukte und eines schwach koordinierenden Gegenions eine Komplexbildung beobachtet werden. Diese machte sich im Farbwechsel von orange zu braun (bian) und gelb zu rot (dab) bemerkbar. Die beiden Phosphanoxidliganden **2a-O** und **2b-O** lieferten reproduzierbar Kristalle bei Anwendung der Diffusionsmethode DCM/ Et_2O . Die jeweiligen Strukturen sind in Abb. 114 und 116 (S.142) abgebildet.

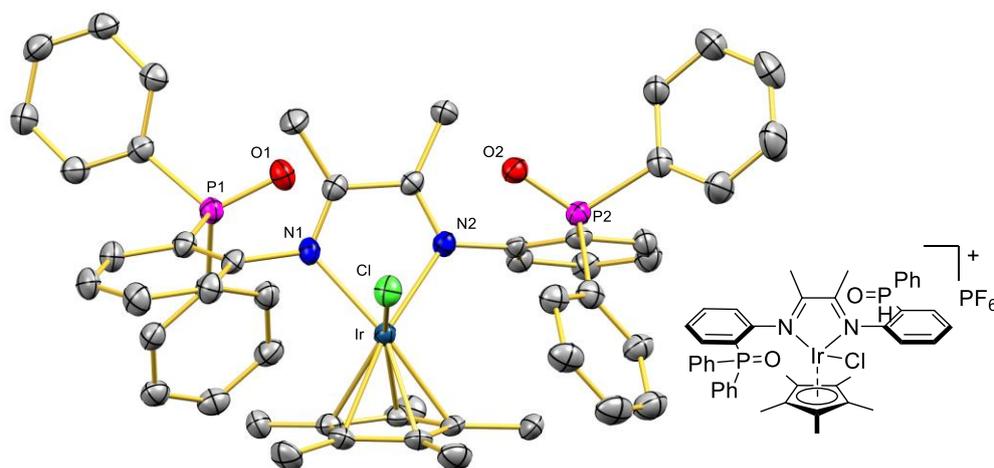


Abb. 114: Festkörperstruktur von **10a-O**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1-Ir1 2.101(3), N2-Ir1 2.108(3), Cl1-Ir1 2.3770(8), Ir-Zentroid 1.817, N1-Ir1-N2 74.53(11), N1-Ir-centroid (C41-C45) 135.71, N1-Ir-centroid 136-24, Cl1-Ir-centroid 121.24, N1-Ir1-Cl1 88.60(8), N2-Ir1-Cl1 81.92(8).

Die erstmalige Synthese der Verbindung **10a-O** wurde im Rahmen der Bachelorarbeit von J. Keller, die von J. P. Neu betreut wurde, durchgeführt und veröffentlicht.¹¹⁷ Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und zeigt die Koordination der beiden Imindonoren, eines Chloridions und des Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden (Cp*). Es ist erkennbar, dass die beiden TPPO-Arme auf unterschiedlichen Seiten der Ir-N1-N2-Ebene liegen. Diese Beobachtung erklärt die zwei Signale für die TPPO-Gruppen im ³¹P-NMR-Spektrum, in dem eines bei 27.4 und eines bei 25.4 ppm zu sehen ist. Die Verschiebung einer P=O-Gruppe wird als von der räumlichen Nähe des Chloridions leicht Richtung Tieffeld beeinflusst.

Das ¹H-NMR-Spektrum von **10a-O** zeigt sowohl in CDCl₃ als auch in CD₂Cl₂ überlagernde Signale, die nicht eindeutig zugeordnet werden können.

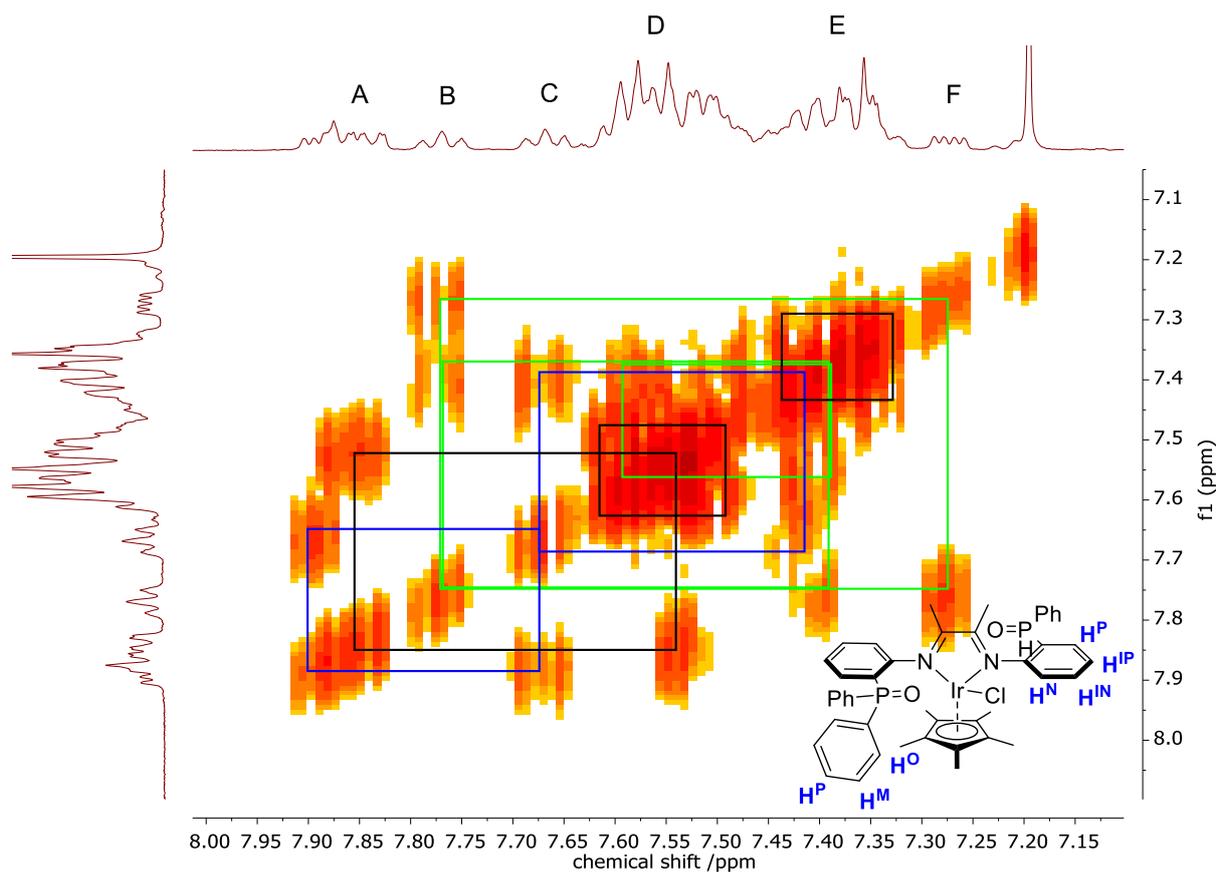


Abb. 115: HH-COSY-NMR-Spektrum von Verbindung **10a-O**.

Klar erkennbar ist das Doppelduplett F, das aufgrund des Aufspaltungsmusters und den Vergleichen mit den anderen Spektren dieses Liganden dieses Liganden H^P zugeordnet wird. Dazu koppelt das Triplet B, das damit H^P zugeordnet werden kann. H^N und H^{IN} liegen im Multiplet E. Die Kopplung (A,C,E) kann einer Phenylgruppe zugeordnet werden. Weitere Zuordnungen sind in diesem Spektrum nicht möglich.

Die **10b-O** Struktur in Abb. 116, S.141 zeigt eine starke räumliche Ähnlichkeit zu ihrem α -Äquivalent (Abb. 114, S.140). Auch hier liegen die TPPO-Arme jeweils aus beiden Seiten der Diimin-Ir^{III}-Ebene. Auffällig ist, dass die Ir-N-Bindungen und die Ir-Cl-Bindung leicht verlängert sind. Dafür ist der Abstand des Centroids des Pentamethylcyclopentadienylrings um 0.04 Å verkürzt, was für eine stärkere Bindung des Cp*-Rings am Ir^{III}-Zentrum spricht.

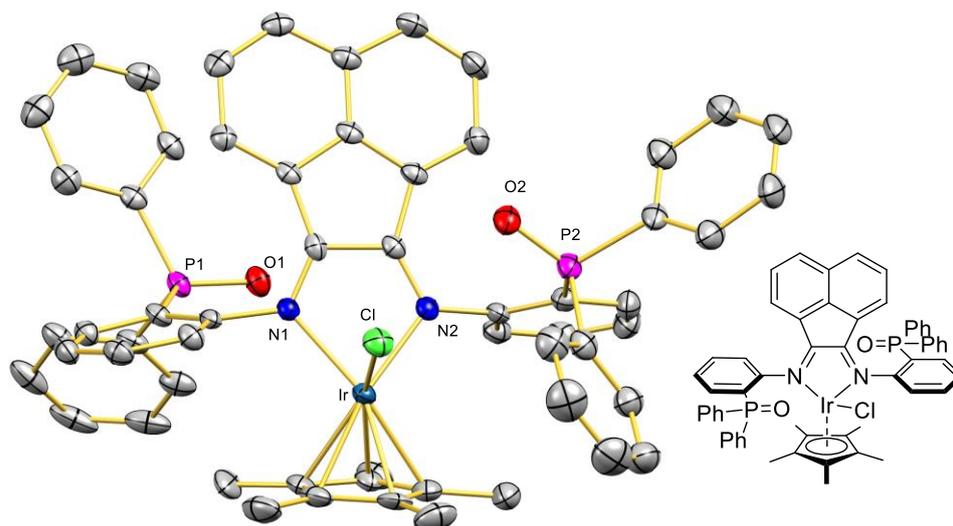


Abb. 116: Festkörperstruktur von **10b-O**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Weitere Bindungslängen (Å) und -winkel (°): N1-Ir1 2.119(2), N2-Ir1 2.111(3), O1-P1 1.478(2), O2-P2 1.481(2), Cl1-Ir1 2.3837(7), C1-N1 1.290(4), C1-C11 1.471(4), C11-N2 1.282(4), N2-Ir1-N1 76.07(9), N2-Ir1-Cl1 83.38(7), N1-Ir1-Cl1 89.35(7).

Die vergleichenden Winkel und Bindungslängen sind in Tabelle 20 gezeigt:

Tabelle 20: Vergleich der Bindungslängen von **10a-O** und **10b-O**.

	10a-O	10b-O
N1-Ir1	2.101(3)	2.111(3)
N2-Ir1	2.108(3)	2.119(2),
Cl1-Ir1	2.3770(8)	2.3837(7),
Cp*(centroid)-Ir1	1.647	1.607

Die NMR-spektroskopische Untersuchung des b-Komplexes **10b-O** zeigt, dass die Aufspaltungen der Peaks in CD_2Cl_2 besser zu erkennen als in CDCl_3 . Es können zunächst die Kopplungssysteme des bian-Rückgrats (*B, I, P*) und (*E, N, R*) aufgrund der charakteristischen Aufspaltung zu Dupletts (H^2 und H^4) und der eindeutigen Querkopplungen zugeordnet werden. Die Zuordnung der Kopplungssysteme ist aufgrund der Überlagerungen von Aminophenyl- und Phenylgruppe komplex. Charakteristische Signale für die Phenylringe sind *M* und *Q*. Sie weisen durch ihre Integration von nur zwei anstelle von vier zwei Protonen darauf hin, dass die Phenylgruppen einzeln aufspalten. Hierbei unterscheiden sich die NMR-Daten von denen der Ruthenium- und Platinkomplexe **5a-O**, **5b-O**, **6a-O** und **6b-O**. Bei diesen

spalten die Phenylgruppen in jeweils zwei chemisch äquivalente Gruppen auf. Bei den Iridiumverbindungen ist eine Asymmetrie zu beobachten. Es zeigt sich, dass der erste TPPO-Arm äquivalente Phenylringe hat und der andere sterisch gehindert ist. Dessen beiden Phenylringe spalten separat auf. Folglich beobachtet man am Ende drei Signalsätze (*L, M, K*), (*Q, O, N*) und (*D, I, K*). Bei der Auftrennung der Aminophenylgruppen hilft es, das erkennbare Signal von H^P zu betrachten. Dieses ist in den Signalen *A* und *F* zu erkennen. Durch Betrachten der Querkopplungen in Zusammenhang mit den Integrationen können die Kopplungssysteme (*A, C, G, I*) und (*C, F, H, I*) den Aminophenylgruppen zugeordnet werden.

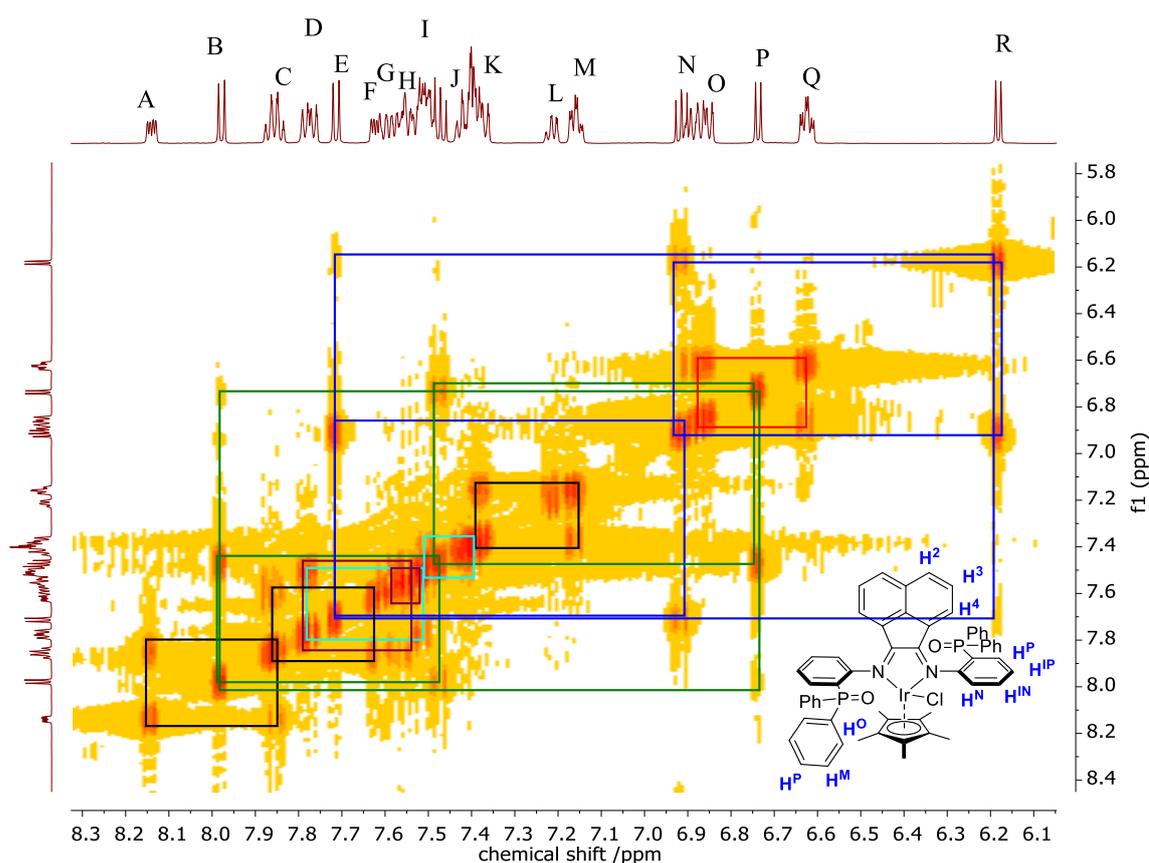


Abb. 117: HH-COSY-NMR-Spektrum von Verbindung **10b-O**.

Ebenso wie die Pt-Verbindungen **6a-O** und **6b-O** zeigen auch die Iridiumkomplexe **10a-O** und **10b-O** einen starken Lösungsmittelleffekt, der bei der Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ Signale berücksichtigt werden sollte.

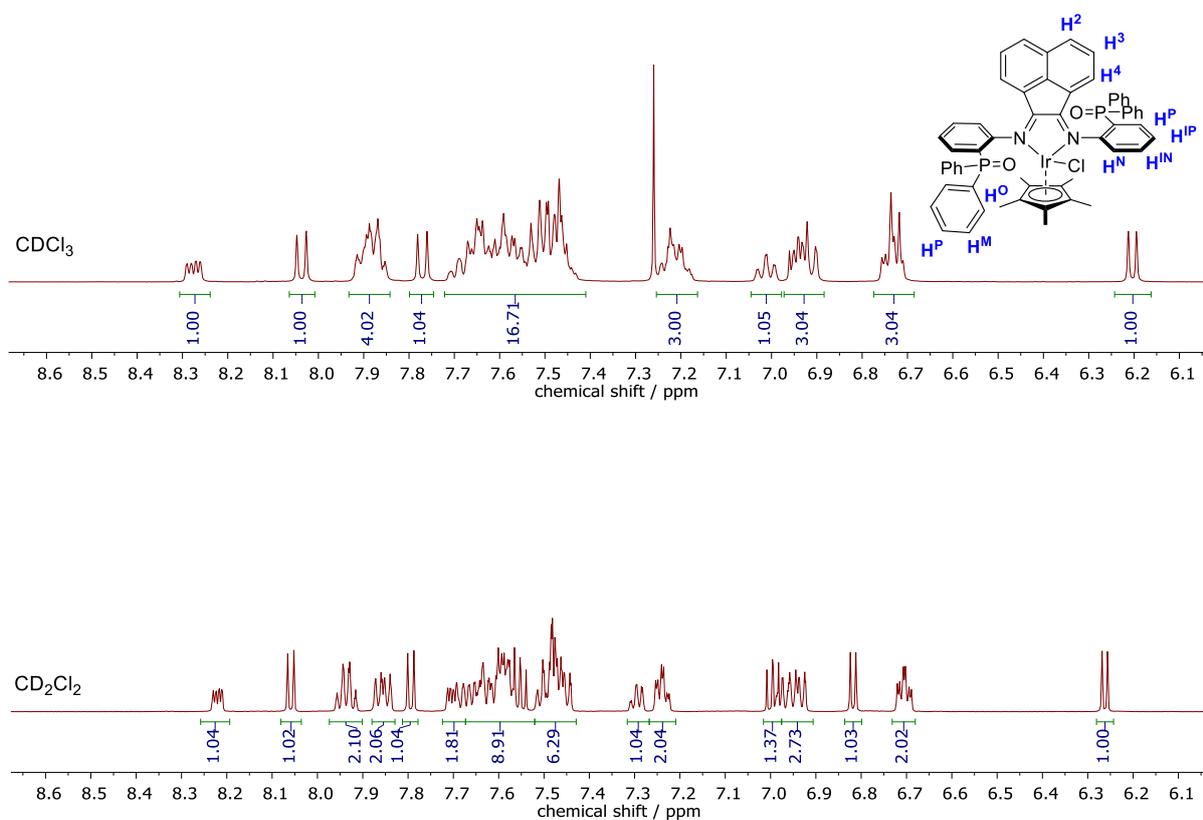
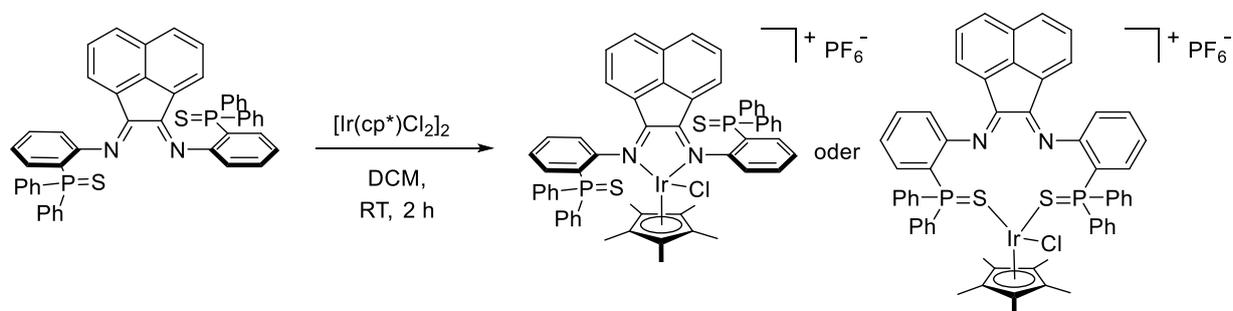


Abb. 118: Lösungsmittelleffekt der Verbindung **10b-O** in deuterierten Chloroform und Dichlormethan im Vergleich.

Das Komplexierungsverhalten der O-Liganden entspricht den Erwartungen, die durch die Kenntnis des HSAB-Prinzips dominiert sind.^{56,57} Nun stellt sich die Frage, inwieweit sich die Koordinationsumgebung um das Iridiumzentrum ändert, wenn anstatt der harten P=O-Donoren, weiche Schwefelliganden eingesetzt werden. In Schema 27 sind potenzielle Koordinationsgeometrien dargestellt.



Schema 27: Strukturvorschläge zur Synthese des Ir(III)cp*-Komplexes **10b-S** mit dem sulfurierten Ligand **2b-S**.

Hierfür wurde die gleiche Iridiumvorstufe mit dem Liganden **2b-S** in Gegenwart von Kaliumhexafluorophosphat in Dichlormethan umgesetzt. Durch Anwenden der Diffusionsmethode ($\text{DCM}/\text{Et}_2\text{O}$) konnte ein rotes Pulver isoliert, aber keine Kristalle erhalten

werden. Der Feststoff zeigt eine gute Löslichkeit in chlorierten Lösungsmitteln. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt zwei Peaks bei 37.8 und 34.6 ppm, die ähnlich der Verschiebung der Kupferkomplexe **3a-S** (33 ppm) und **3b-S** (38 ppm) sind. Die Verschiebung des freien Liganden liegt bei 41 ppm. Dies lässt darauf schließen, dass die P=S-Einheit an das Iridiumzentrum koordiniert vorliegt und Elektronendichte vom Iridium auf den Schwefel übertragen wird. Betrachtet man die ^1H -NMR und HH-COSY-NMR-Spektren (Abb. 118), welches zusätzlich die Kopplungen der einzelnen Peaks miteinander anzeigt, so fallen die gut aufgelösten und separierten Signale auf.

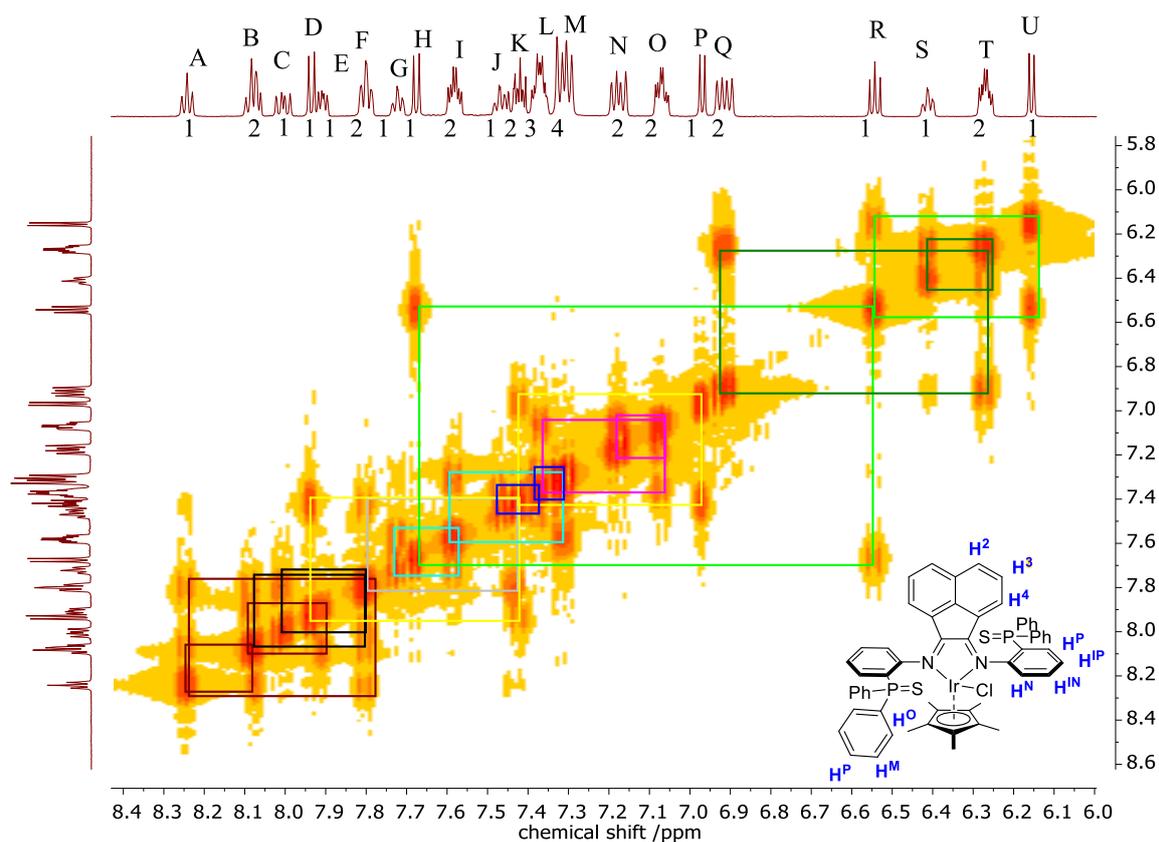


Abb. 119: HH-COSY-NMR-Spektrum von Verbindung **10b-S** mit Strukturvorschlag.

Aufgrund der Integrale, der Kopplungen und der Aufspaltung können folgende Kopplungssysteme für die Phenylgruppen (G,I,M), (Q,T,S), (O,N,L) und (M,L,J) und für das bian-Rückgrat (H,R,U) und (D,P,K) zugeordnet werden. Einzige Schwierigkeiten bereiten die Aminophenylgruppen, da hier sehr symmetrische Überlagerungen zu beobachten sind. Das HH-COSY-Spektrum zeigt Kopplungen zwischen den Peaks A , B , C , E , F und K . Die Integrale addieren sich zu acht Protonen, von denen vier einzeln und zwei doppelt integrieren. Diese können aufgrund der Aufspaltung in folgende Paare geteilt werden (C,E), (B,F), (A,K) und die

Signale *C* und *E* aufgrund ihrer Aufspaltung den H^P -Protonen am Aminophenylring zugeordnet werden. Hierdurch ist eine eindeutige Zuordnung möglich der anderen Paar möglich. Weiterhin findet sich im 1H -NMR-Spektrum ein Signal bei 1.51 ppm, das mit einem Integral von 15 Protonen einem koordinierten Cp*-Ring zugeordnet werden kann. Da Ir(III) sechs Elektronen hat, werden zur Bildung eines 18 VE Komplexes, wie er auch mit den O-Liganden gebildet wurde, noch 12 weitere benötigt. Da die Schwefelliganden nachweislich (siehe ^{31}P -NMR-Daten) koordinieren und auch der Cp*-Ring mit passender Integration zu sehen sind, liegt die Vermutung nahe, dass die Iminodonoren nicht koordinieren.

Der elementaranalytische Nachweis passt nur unter Einberechnung von zwei Äquivalenten Dichlormethan zu der vorgestellten Theorie. Diese Anzahl an Dichlormethanmolekülen kann im NMR-Spektrum nicht abgebildet werden. Stattdessen können dort nur jeweils 0.5 Äquivalente der jeweiligen Lösungsmittel gefunden werden.

CHN	C	H	N	S
$[C_{48}H_{34}S_2N_2P_2IrCl(C_{10}H_{15})]^+[PF_6]^-$	52.74	3.88	2.20	5.04
$[C_{48}H_{34}S_2N_2P_2IrCl(C_{10}H_{15})]^+[PF_6]^-$ 2.0 CH_2Cl_2	49.96	3.70	1.94	4.44
Messwerte 1	49.54	3.82	1.88	4.40
Messwerte 2	48.24	4.05	1.66	3.98

Mithilfe der Elementaranalyse lässt sich die minimale Summenformel berechnen. Zunächst werden die prozentualen Anteile durch die entsprechende molare Masse und die erhaltenen Werte danach durch den kleinsten erhaltenen Wert geteilt. Die Summenformel, die sich aus diesen Daten ergibt, lautet: $C_{30.7}H_{28.2}NS$. Die Nachkommastellen wurden als Interpretationshilfe eingefügt. Da das 1H -NMR-Spektrum keinen Hinweis auf eine organische Verunreinigung liefert, liegt die Vermutung nahe, dass eine anorganische Verunreinigung vorliegt.

Bei einem Wiederholungsversuch, dessen ^{31}P -NMR-Spektrum noch einen weiteren Peak bei 31.35 ppm zeigte, konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung Kristalle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ erhalten werden (Abb. 120)

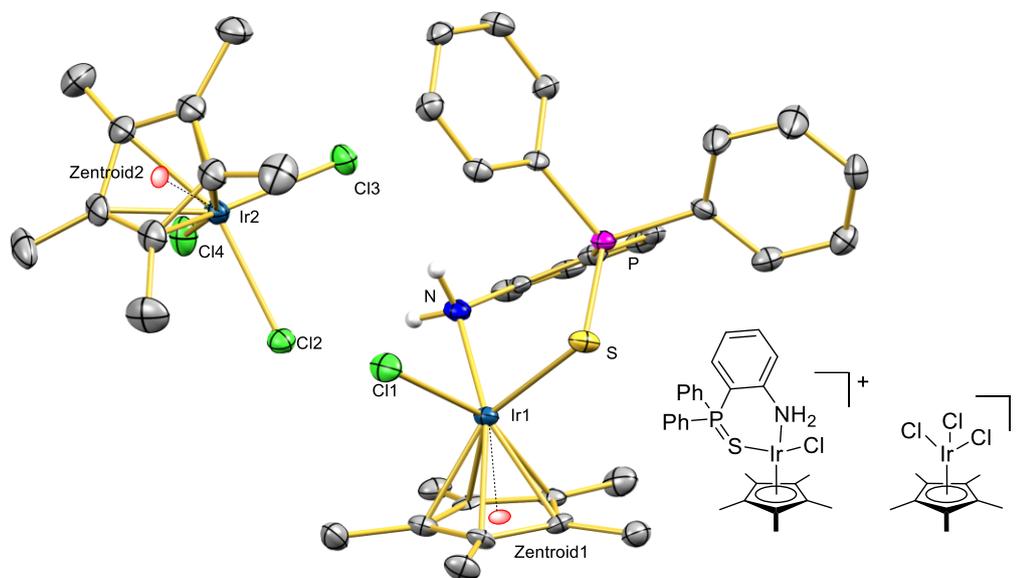


Abb. 120: Festkörperstruktur vom Zersetzungsprodukt von **10b.S**. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Ir1-N1 2.180(5), Ir1-S1 2.3972(14), Ir1-Cl1 2.4055(14), S1-P1 2.0060(19), Ir1-centroid 1.749, Ir2-Cl2 2.4214(14), Ir2-Cl4 2.4058(15), Ir2-Cl3 2.4214(14), Ir2-cpS 1.788.

Die Struktur zeigt die Koordination der Ligandvorstufe **NPS**, mit einem Cp^* -Anion und einem Chloridion an das Iridium(III)-Zentrum. Der Ladungsausgleich erfolgt durch ein Pentamethylcyclopentadienyltrichloridoiridat. Es zeigt sich, dass entweder während der Kristallisation oder der Reaktion der Ligand hydrolysiert wurde und das Hydrolyseprodukt **NPS** in Konkurrenz zum Liganden **2b-S** steht. Aufgrund des geringeren sterischen Anspruchs erscheint die Koordination der Amin- und der Thiophosphorylgruppe leichter als die Koordination der Thiophosphorylgruppe des **2b-S** Liganden, die zusätzlich in intramolekularer Konkurrenz mit der α -Diimino-Gruppe steht. Anhand der ^1H , ^{13}C und ^{31}P -NMR Daten (Abb. 120) ist jedoch eine klare Unterscheidung zwischen der dem isolierten roten Feststoff und der kristallisierten Struktur möglich. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der Kristalle zeigt einen Peak bei 31.4 ppm.

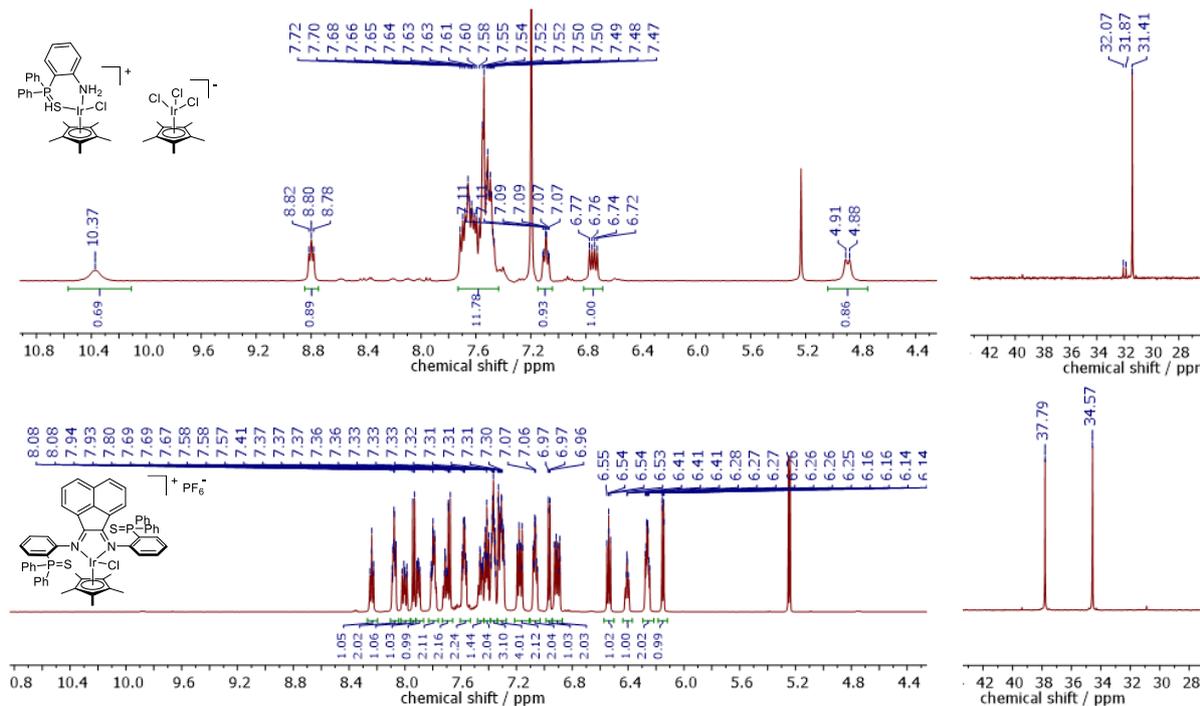


Abb. 121: Vergleich der NMR-Spektren der Synthese E von **10b-S** (unten) und der erhaltenen Kristallstruktur (oben).

Die Tatsache, dass im NMR-Spektrum zwei unterschiedliche Signalsätze für die bian-Protonen zu sehen sind, spricht dafür, dass der Zerfall des Rückgrats erst während der Kristallisation passiert ist. Außerdem ist nur ein Signal für die Pentamethylcyclopentadienylprotonen zu sehen, von denen es bei dieser Struktur zwei Signale geben sollte.

Durch ESI-Massenspektrometrie konnte ein zweifach positiv geladenes Fragment bei $m/z = 546.1214$ detektiert werden, welches durch die Summenformel von **10b-S** $[(C_{48}H_{33}N_2S_2P_2)Ir]^{2+}$ unter Abspaltung von H^+ und Cl^- simuliert werden konnte.

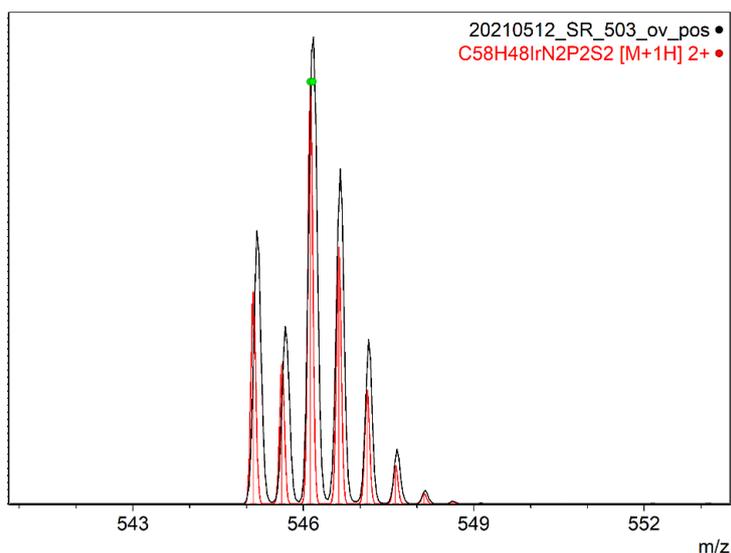


Abb. 122: ESI-Massenfragment von **10b-S** mit Simulation unter Abspaltung von H^+ und Cl^- ($\text{C}_{58}\text{H}_{48}\text{IrN}_2\text{P}_2\text{S}_2$)²⁺
 $m/z = 546.1214$.

3.7.2 DFT-Rechnungen zu den Iridiumkomplexen

Ebenfalls unter den gleichen Bedingungen wie in Kapitel 3.5.6 (S.115) wurden für die Komplexe **10a-O** und **10b-O** Geometrieoptimierungs- und Frequenzrechnungen durchgeführt. Die erhaltenen Grenzorbitale sind in Abb. 122 dargestellt und zeigen, dass die HOMO-Orbitale bindend zum Cp*-Liganden sind und die LUMO Orbitale zwischen Metall und dab-Rückgrat lokalisiert sind. Die berechneten Energien aus der Frequenzrechnung für die beiden Komplexe betragen -3442.9575 Hartree (-9039485.60484 kJ/mol) für **10a-O** und -3747.917345 Hartree (9840157.73888 kJ/mol) für **10b-O**.

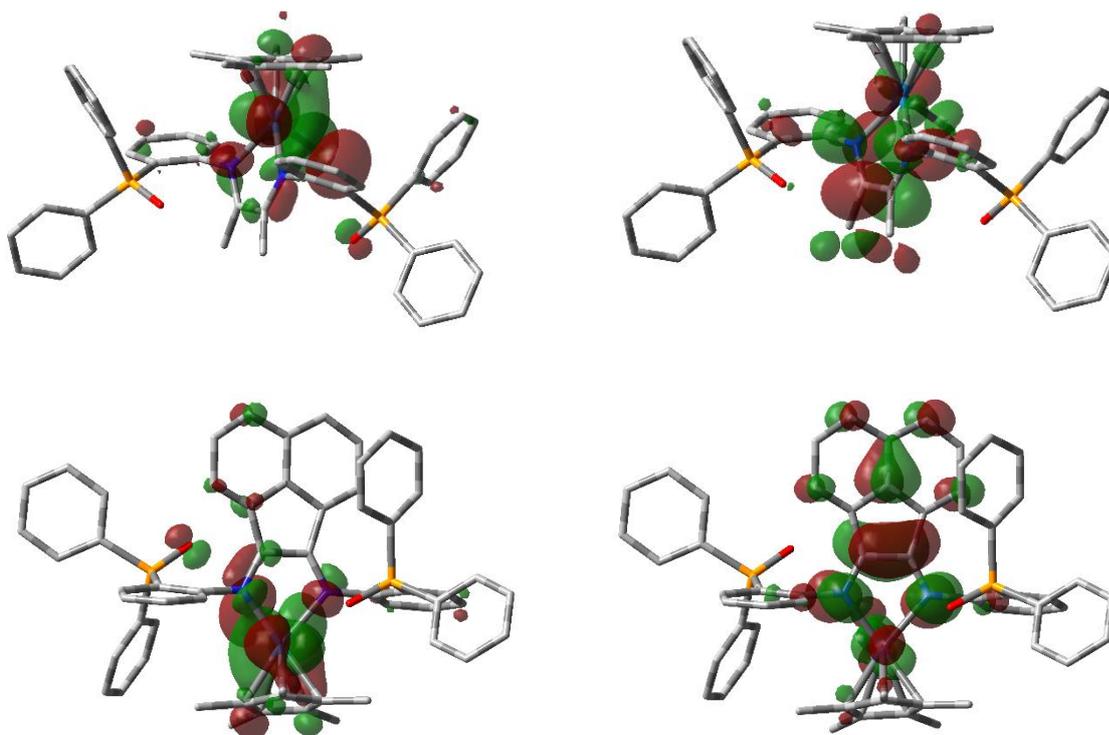


Abb. 123: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale von **10a-O** (oben) und **10b-O** (unten) dargestellt mit einem Isovalue von 0.03.

Ausgehend von der Geometrie für die Komplex **10b-O** wurden auch für den Komplex **10b-S** Koordinaten mit dem Programm Avogadro generiert. Anschließend wurden (TD)DFT-Rechnungen mit dem Funktional B3LYP, dem Basissatz def2-TZVP und dem Programm Gaussian 09 durchgeführt.



Abb. 124: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale für die Geometrien von **10b-S** mit einem Isovalue 0.03. Als Startposition für die Optimierung wurde die Geometrie von **10b-O** genutzt.

Die Grenzorbitale unterscheiden sich stark von denen des vergleichbaren O-Komplexes, vor allem, was das HOMO-Orbital betrifft. Es zeigt eine Elektronendichte auf einem der beiden TPPS-Arme obwohl keine Koordination stattfindet. Auf diese Weise kann die Hochfeldverschiebung des am Schwefel gebundenen Phosphors erklärt werden, die während

der NMR-Spektroskopie beobachtet wurde. Die berechnete Energie des Komplexes beträgt -4393.809 Hartree (-11 726 318.4 kJ/mol).

3.7.3 Cyclovoltammetrie der Iridiumkomplexe

Ebenfalls unter den gleichen Bedingungen wie schon bei den Platinverbindungen (Kapitel 3.5.5) wurden auch von den Iridiumkomplexen **10a-O**, **10b-O** und **10b-S** Cyclovoltammogramme aufgenommen (Abb. 124)

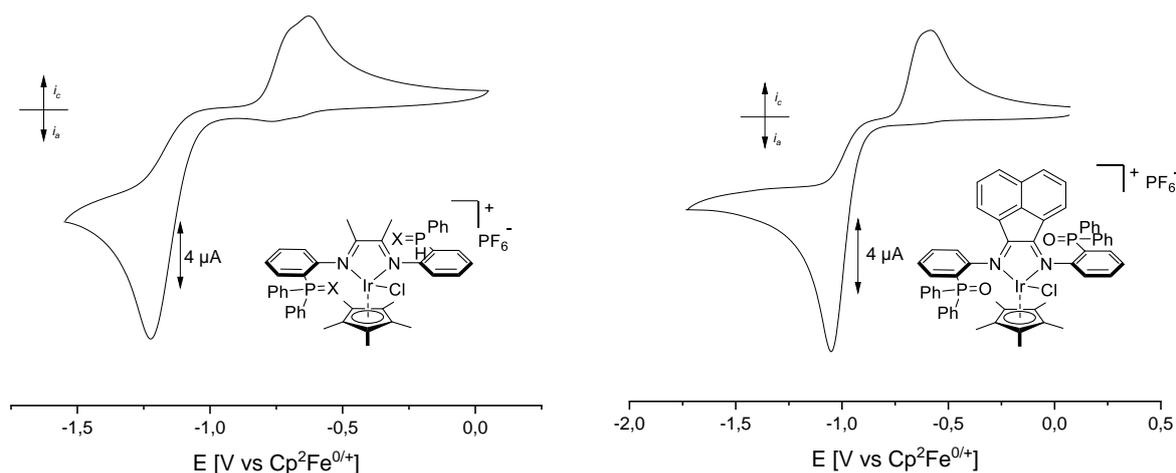


Abb. 125: CV von **10a-O** (links) und **10b-O** (rechts), gemessen mit den Potentialen -1.1 - +0.5 V für **10a-O** und -1.3 bis +0.5 V für **10b-O** mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s in 0.1 M n-Bu₄NPF₆ / CH₂Cl₂ bei 298 K, Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode.

Die Diagramme wurden jeweils in kathodischer Richtung startend bei einem neutralen Potential aufgenommen und zeigen jeweils eine irreversible Reduktion bei -1.23 und -1.05 V (a, b). Beim Zurückfahren der Spannung zu positiven Potentialen findet eine Oxidation bei den -0.62 und -0.58 V statt. Aufgrund der fehlenden Reversibilität wurden von diesem Komplexpaar keine spektroelektrochemischen Messungen durchgeführt. Anders sieht es bei der Verbindung **10b-S** aus. Trotz der ungeklärten Struktur wurde von dieser Verbindung ein CV-Diagramm aufgenommen, das jeweils zwei reversible Reduktionen mit dem Halbwertspotentialen $E_{1/2} = -0,72$ und $-0,97$ V.

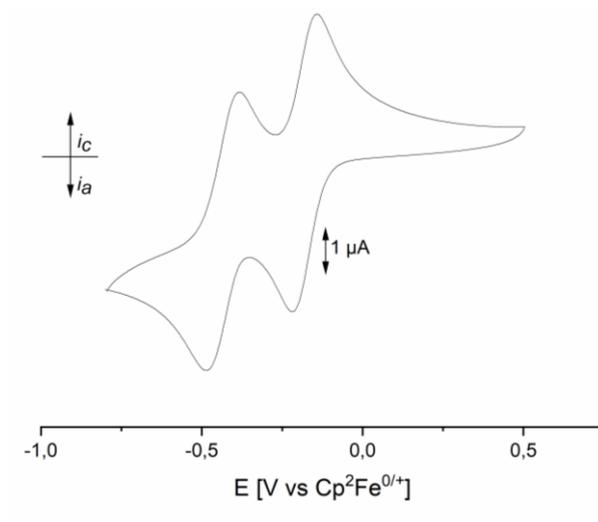


Abb. 126: CV von **10b-S**, gemessen mit den Potentialen -0.8 - +0.5 V mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s in 0.1 M M n-Bu₄NPF₆ / CH₂Cl₂ bei 298 K, Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode.

Die beiden Reduktionen liegen erstaunlich nah aneinander und sind verhältnismäßig weit anodisch gelegen. Dies spricht für eine leichte Reduktion, die entweder metall- oder ligandbasiert stattfinden kann. Beide Reduktionen wurden auch spektroelektrochemisch verfolgt und die in Abb. 126 gezeigten Spektren erhalten. Die Auswertung ist aufgrund der fehlenden Kristallstrukturdaten erschwert. Auffällig sind die zwei sehr intensiven Banden bei $\lambda = 492$ und 552 nm, die während der zweiten Reduktion entstehen. Dies ist schon deswegen bemerkenswert, weil bei anderen Metallen mit diesem Ligand oder dem O-Äquivalent die Banden bei der zweiten Reduktion an Intensität verlieren und keine Übergänge mehr zu erkennen sind (siehe Kupfer und Platin).

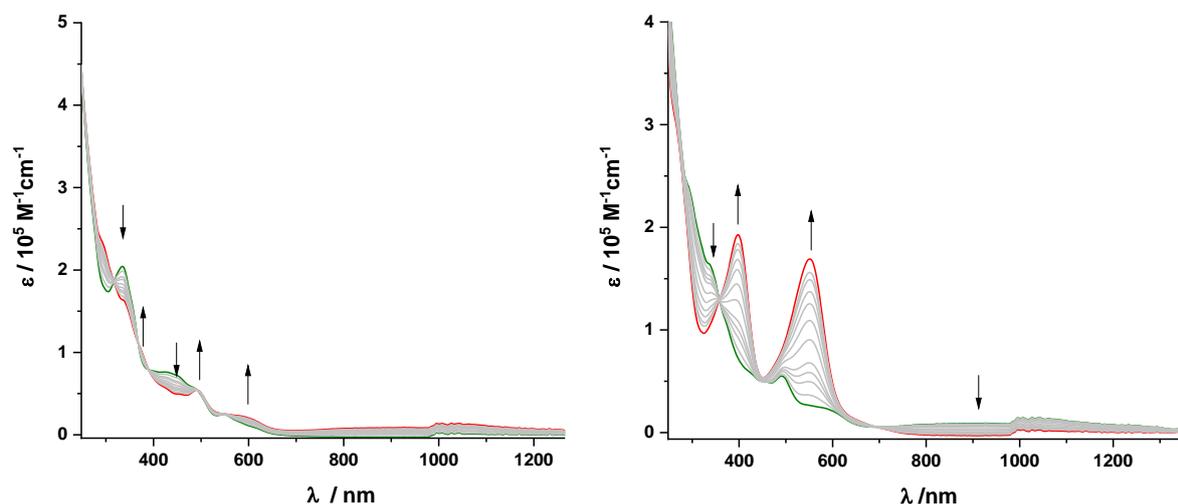


Abb. 127: UV-vis-NIR SEC von $[10b-S]^{+/0}$ (links) und $[10b-S]^{0/-}$ (rechts) in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 . Die Spektren starten in Grün und enden in Rot.

Durch TDDFT Rechnungen konnten, unter Berücksichtigung des Lösungsmiteleinflusses von Dichlormethan, die in Tabelle 21 gezeigten Übergänge ermittelt werden.

Tabelle 21: Mittels TDDFT (B3LYP/def2TZVP/cpcm) berechnete Übergänge mit Oszillatorstärken größer als 0.005 für die optimierte Struktur von **10b-S**. Die

Übergang	$\tilde{\nu} / cm^{-1}$	λ / nm	Oszillatorstärke	%	Donor Orbital	Akzeptororbital
1	13988	715	0,0038	98	HOMO	LUMO
				94	HOMO-1	LUMO+1
5	19904	502	0,0080	4	HOMO-4	LUMO
				90	HOMO-4	LUMO
				5	HOMO-5	LUMO
				3	HOMO	LUMO+1
6	20426	490	0,0300	89	HOMO-5	LUMO
				3	HOMO-8	LUMO
7	21616	463	0,0610	3	HOMO-8	LUMO
10	23736	421	0,0158	69	HOMO-8	LUMO
				10	HOMO	LUMO+2
14	25316	395	0,0096	84	HOMO-2	LUMO+2
				16	26627	376
45	HOMO-4	LUMO+1				
11	HOMO-3	LUMO+1				
18	27047	370	0,0204	26	HOMO-1	LUMO+2
				10	HOMO-1	LUMO+2

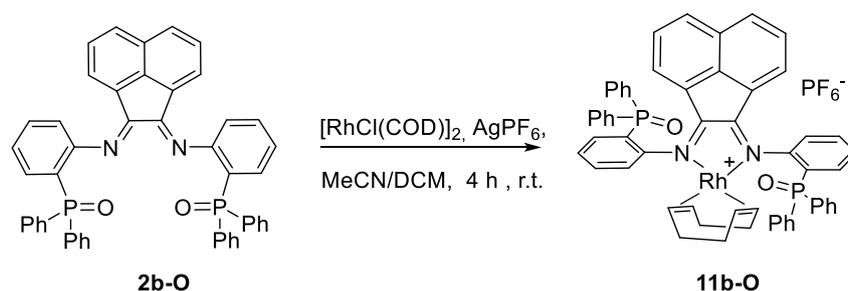
Die an Intensität verlierende Bande bei $\lambda = 430$ nm kann einem ligandzentrierten HOMO-8 – LUMO Übergang zugeordnet werden und die bei $\lambda = 334$ nm kann durch die Rechnung nicht zugeordnet werden.

3.8 Darstellung von Rhodiumkomplexen mit phosphorylfunktionalisierten α -Diiminliganden

In Anlehnung an Vorarbeiten von J. P. Neu wurde auch das Koordinationsverhalten der vierfachen Chelatliganden an 4d-Metalle der Gruppe IX untersucht. Dieses hat aufgrund der Lanthanoidenkontraktion einen vergleichbaren Ionenradius wie Iridium (Rh^{3+} 0.805 Å, Ir^{3+} 0.820 Å), weswegen ein ähnliches Komplexierungsverhalten erwartet wurde.^{122,123} Es wurden die Rh(I)-Dimere Di- μ -chlorotetracarbonyldirhodium(I) und Chlorido(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I) Dimer (RhCOD) sowie RhCl_3 mit den Liganden **2a-O** und **2b-O** eingesetzt.

3.8.1 Der Umsatz von Chloro(1,5-cyclooctadien)-rhodium(I) Dimer mit 2a-O und 2b-O

Beim Umsatz des Liganden **2b-O** mit RhCOD in Dichlormethan für 2-4 Stunden bei Raumtemperatur und bei Erwärmen bis zum Siedepunkt kann keine quantitative Komplexbildung beobachtet werden. Nach Kristallisation wurde jeweils ein orangefarbener Feststoff isoliert, dessen NMR-Spektrum mit dem des eingesetzten Liganden übereinstimmt. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass die eingesetzte Vorstufe zu stabil ist, um bei Raumtemperatur mit dem Liganden zu reagieren. Daher wird Toluol eingesetzt, das Ligand und Vorstufe zwar schlechter löst, dafür aber einen höheren Siedepunkt aufweist. Die Reaktionsmischung wurde erst 4 h bei 110°C und anschließend 48 h bei Raumtemperatur gerührt. In dieser Zeit fiel ein gelber Feststoff aus, dessen NMR-spektroskopische Analyse eine Mischung aus der Ligandvorstufe **NPO** und einem neuen Signal bei 26.2 ppm ergab. Im Filtrat konnte ebenfalls **NPO** als Minderkomponente detektiert werden. Dessen Hauptbestandteil war freier Ligand **2b-O** und eine kleine Menge von der Verbindung mit der Verschiebung bei 26.2 ppm. Diese konnte durch Kristallisation aus Dichlormethan/Diethylether im Feststoff beziehungsweise Toluol/ Diethylether nicht kristallisiert und damit isoliert werden.



Schema 28: Synthese der Rhodium(I)-Verbindung **11b-O**.

Anschließend wurde in Präsenz von Silberhexafluorophosphat in den Lösungsmitteln Dichlormethan und Acetonitril bei Raumtemperatur gearbeitet, um zu sehen, ob die Bildung eines kationischen Komplexes thermodynamisch gegebenenfalls günstiger ist. In Anlehnung an eine Vorschrift von B. Oelkers wurde die Rhodiumvorstufe erst mit Silberhexafluorophosphat in Acetonitril für 1 h gerührt und dann in eine Ligandlösung in Dichlormethan filtriert.¹²⁶ Das Reaktionsgemisch färbte sich nach kurzer Zeit grün und wurde noch 4 h bei Raumtemperatur gerührt. Kristalle konnten durch Diffusion von Diethylether in eine Dichlormethan-Lösung nicht erhalten werden, jedoch war der ausgefallene Feststoff spektroskopisch rein. Abb. 128 zeigt das aufgenommene HH-COSY-NMR-Spektrum.

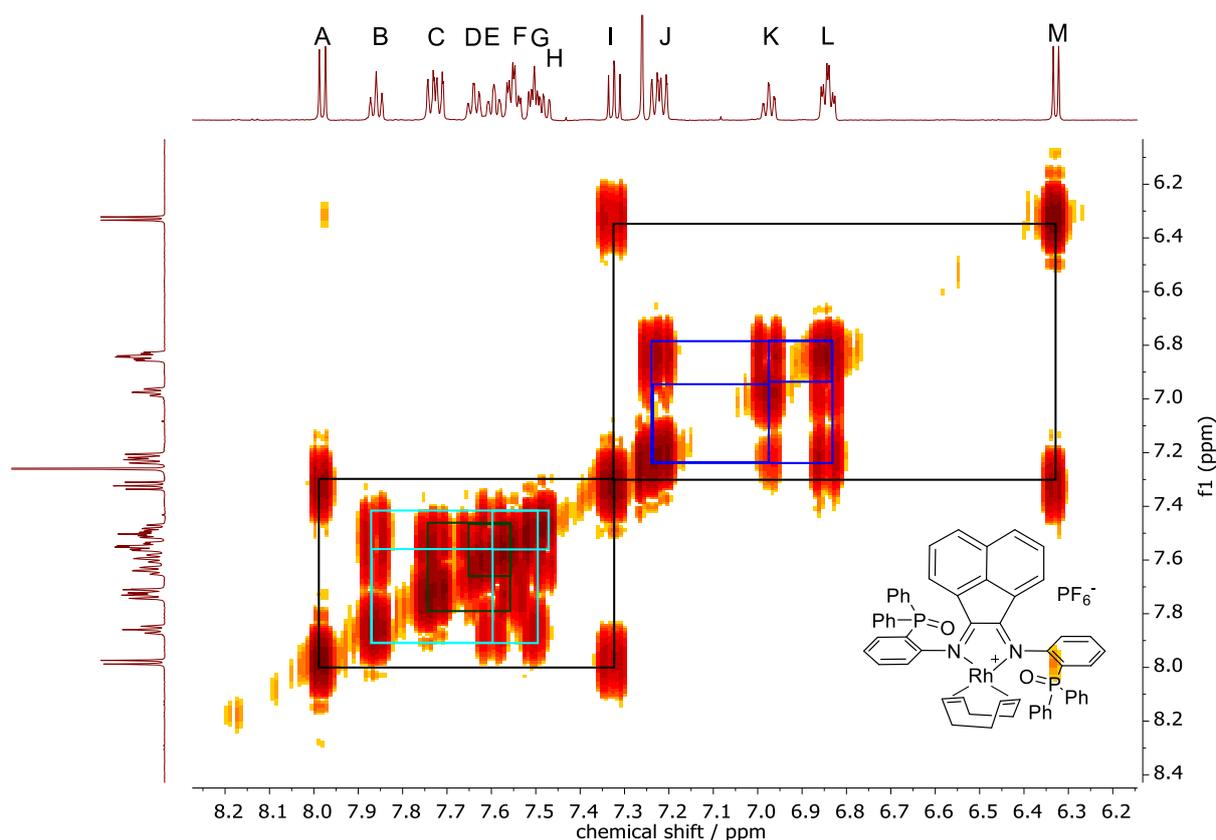


Abb. 128: Aromatischer Abschnitt des HH-COSY-NMR-Spektrums von Verbindung **11b-O**.

Für die Zuordnung der Peaks wird sich zuerst auf hervortretende Kopplungssysteme konzentriert. Hier sind es einmal die Bian-Protonen mit dem Kopplungssystem (*A,I,M*) und die eine Seite von Phenylgruppen, die dem Kopplungssystem (*J,K,L*). Die Aminophenylengruppen und die andere Phenylgruppe überlagern ihre Signale bei der Messung bei 400 MHz und spalten bei höherem Feld (600 MHz) in die Signale *D* bis *H* auf. *D* zeigt das gleiche

Aufspaltungsmuster wie bei *J*, wodurch das Kopplungssystem (*C,F,I*) den anderen zwei Phenylgruppen zugeordnet werden kann. In *H* kann das für die Aminophenylengruppe (*H12*) charakteristische Doppelduplett erkannt und das entsprechende Kopplungssystem (*B,E,G,H*) den vier Protonen zugeordnet werden.

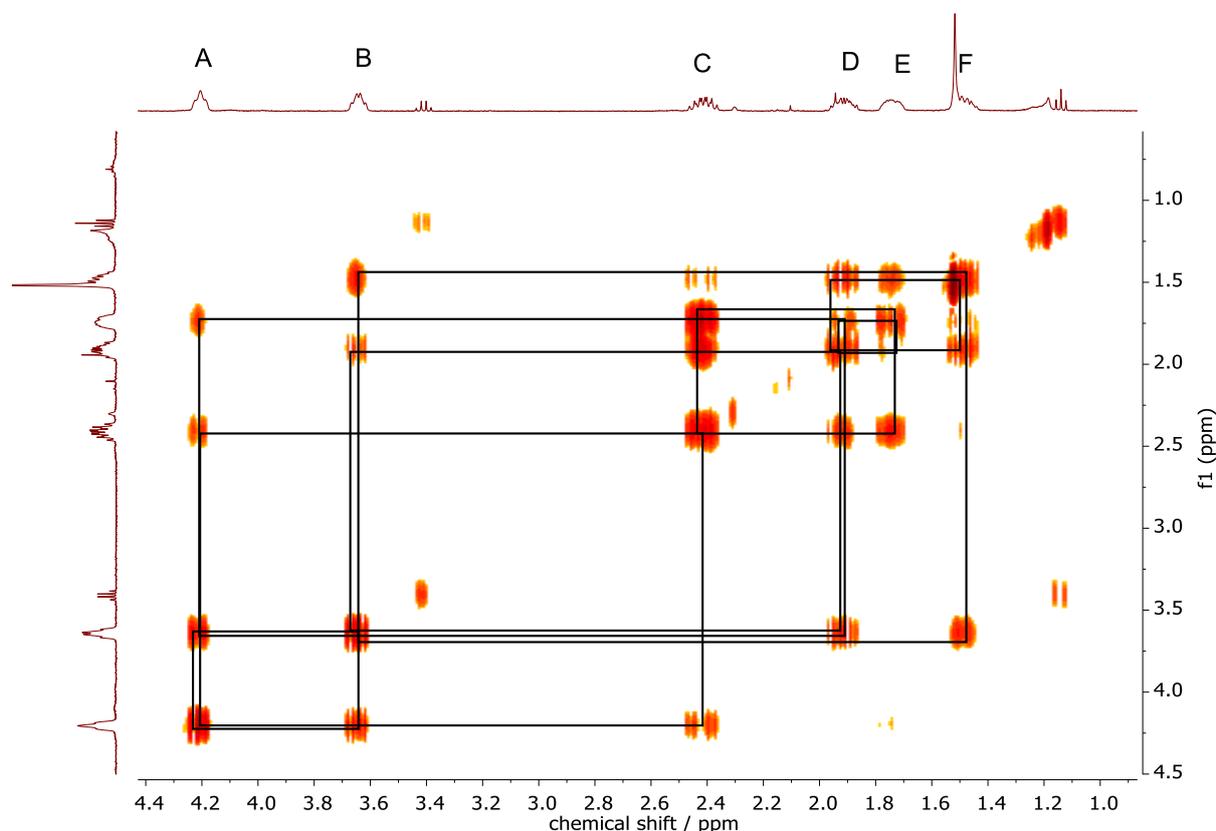


Abb. 129: Aliphatischer Abschnitt des aufgenommenen HH-COSY NMR-Spektrums der Verbindung **11b-O**.

Weiter im hochfeldverschobenen Teil des Spektrums sind die zwölf Protonen des Cyclooctadienliganden zu erkennen. Freies Cyclooctadien zeigt symmetriebedingt zwei Signale, eins mit einer Integration von vier für die olefinischen Protonen und eins mit acht für die aliphatischen Protonen. Durch die Koordination wird die Symmetrie erniedrigt. Dies führt bei den olefinischen Protonen zu einer Aufspaltung in zwei Signale (*A* und *B*) und bei den aliphatischen Protonen zu einer Aufspaltung in vier Signale *C-F*. Durch die Kopplung von *A* mit *C* und von *B* mit *D* und *F* kann davon ausgegangen werden, dass (*C,E*) und (*D,F*) am gleichen Kohlenstoff gebunden sind. Die Elementaranalyse zeigt einen erhöhten Anteil an anorganischem Material, der durch Einrechnen von 0.5 Anteilen Dichlormethan pro Molekül **11b-O** ausgeglichen werden kann. Durch längeres Trocknen der Probe (48 h $8 \cdot 10^{-3}$ mmbar) konnte der Dichlormethan Anteil nicht herabgesetzt werden.

CHN	C	H	N
C ₄₈ H ₃₄ N ₂ O ₂ P ₂ Rh(C ₈ H ₁₂)PF ₆	61.78	4.26	2.57
+0.5 DCM	59.99	4.19	2.48
Experimentell	59.76	4.31	2.50
Exp. nach 48 h trocknen	60.07	4.33	2.51

Die Zuordnung der ¹³C-Signale ist auch mithilfe von der HMQC und HMBC Kopplungen nicht immer eindeutig. Im ³¹P NMR-Spektrum ist eine Resonanz bei 28.9 ppm für die Phosphanoxeinheit und ein Multiplett bei -142.2 ppm für das PF₆⁻-Anion zu sehen.

Der Tausch des Liganden von **2b-O** zu **2a-O** (bian zu dab) lieferte bei gleicher Reaktionsführung keine vergleichbaren Ergebnisse. Zunächst einmal konnte kein Feststoff mit Diethylether gefällt werden, sondern es wurde ein Öl erhalten, das erst nach Trocknen im Ölpumpenvakuum fest wurde. Im ³¹P-NMR-Spektrum sind Signale von 37.4 ppm bis 57.7 ppm sichtbar, wobei nur das Signal bei 37.4 scharf aufgelöst war, welches einer Ligandverunreinigung zugeordnet werden konnte.

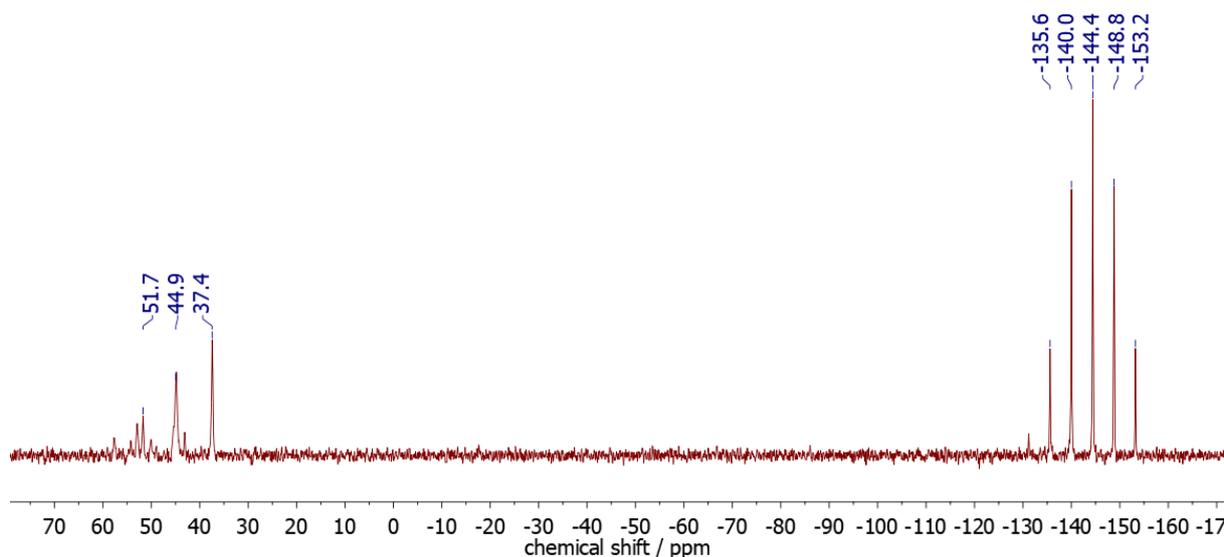
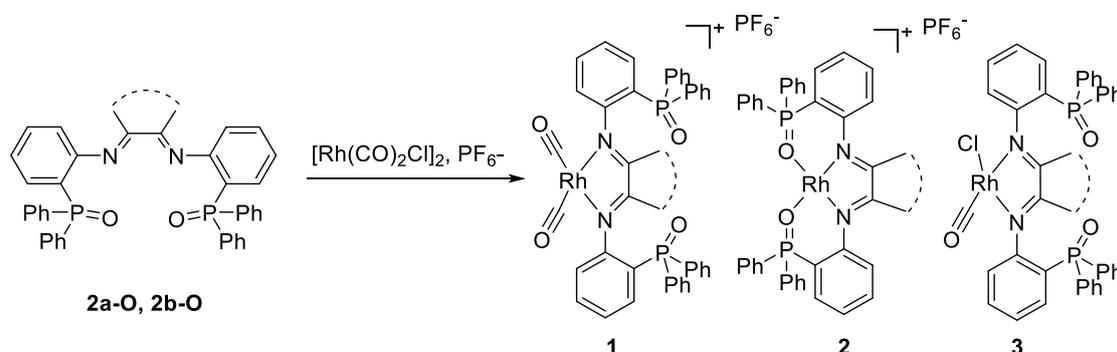


Abb. 130: ³¹P-NMR-Spektrum der Reaktion von **2a-O** mit Rh(I)Cl(COD)-Dimer.

Weiterhin wird aus den Signalen sichtbar, dass der Ligand COD wahrscheinlich vollständig dissoziiert wurde und stattdessen die Phosphanoxeinheit schwach an das Rh(I)-Zentrum koordiniert, das unter diesen Umständen wahrscheinlich relativ Lewis-sauer wird. Eine andere Erklärung für die starke Tieffeldverschiebung der Phosphane kann unter dem Wissenstand

nicht gefunden werden. Im ESI-MS-Massenspektrum kann ein Peak bei $m/z = 515.6221$ und einem Rh-Aufspaltungsmuster beobachtet, aber nicht zugeordnet werden.

Bei einem Wechsel der Rhodiumvorstufe zu Rhodium(I)dicarbonylchlorid Dimer werden abhängig von der Zugabe eines schwach koordinierenden Gegenions verschiedene Komplexe möglich:



Schema 29: Mögliche Komplexgeometrien bei der Umsetzung von Rh(I)dicarbonylchlorid mit **2a-O** oder **2b-O**.

Als schwach koordinierendes Anion wurde Hexafluorophosphat gewählt. Nun stellte sich die Frage, ob das Silber- oder das Kaliumsalz eingesetzt werden sollte. Für das Kaliumsalz spricht, dass sein Einsatz mit weniger Nebenreaktionen einhergeht. Dagegen spricht, dass die Triebkraft, Chloridionen abzuspalten, aufgrund der besseren Löslichkeit von Kaliumchlorid deutlich geringer ist. Da die Erfahrung mit dem Silbersalz in der COD-Synthese für diesen Liganden nicht erfolgreich war, wurde für die Synthese von **2a-O** mit Rh(I)dicarbonylchlorid KPF_6 gewählt. Aber auch hier konnten nur mehrere verbreiterte Signale im ^{31}P -NMR-Spektrum (54.6, 51.8, 49.7, 47.4 ppm) erhalten werden, die für eine Koordination der P=O-Einheit am Rhodium und verschiedene Produkte sprechen. Allerdings sollte beachtet werden, dass bei einer Koordination von Phosphanoxid an einen ^{103}Rh iumkern mit $I=1/2$ auch eine Aufspaltung im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachtet werden kann. Da das 1H -NMR-Spektrum keine vielversprechenden Ergebnisse zeigte, wurde auf weitere Experimente in dieser Richtung verzichtet. Der Ligand **2a-O** wurde im nächsten Experiment mit $RhCl_3 \cdot xH_2O$ umgesetzt, da Rh(III)-dab-Komplexe in der Literatur wenig vertreten sind. Die Reaktion wurde in MeOH bei Siedetemperatur durchgeführt. Hierbei fiel ein farbloser Feststoff aus, der als **NPO**, also Ligandvorstufe, identifiziert wird. Vom Überstand wurde das Lösungsmittel entfernt und der orangefarbene Feststoff aus Tetrahydrofuran/Diethylether kristallisiert. Die entstandenen Kristalle hatten eine einzelne ^{31}P -NMR-Resonanz bei 48.5 ppm, konnten aber aufgrund der

schlechten Kristallmorphologie röntgenkristallographisch nicht untersucht werden. Nach wiederholter Kristallisation aus Dichlormethan/Diethylether konnten ebenfalls keine reflektierenden Kristalle erhalten werden, allerdings entpuppte sich die Verbindung als instabil und ein weiteren Peak bei 50.3 ppm konnte detektiert werden.

Das $^1\text{H-NMR}$ (Abb. 131) nach der Kristallisation aus Tetrahydrofuran zeigt keine zusammenhängenden Signale, deren Integrationen und Verschiebung zu den Erwartungen für den Komplex passt. Erwartet werden vier (acht) Protonen der Aminophenylengruppe und die drei (sechs) Protonen der Methylgruppe.

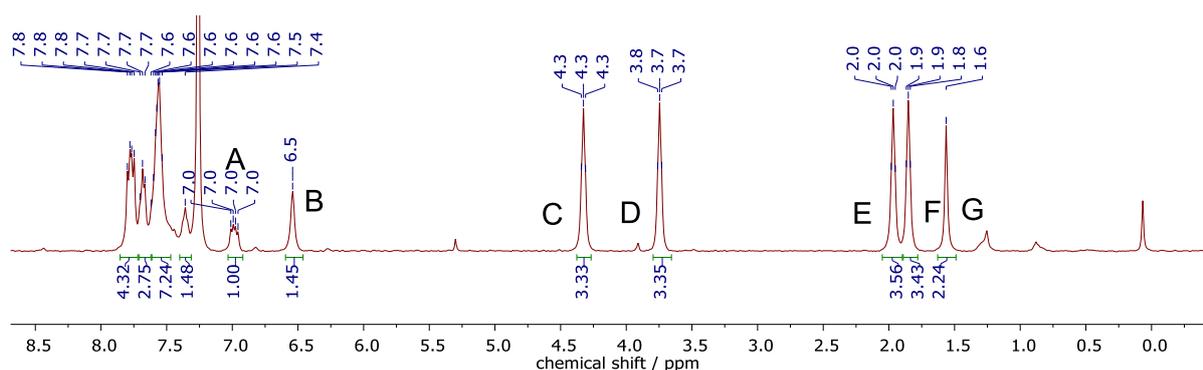


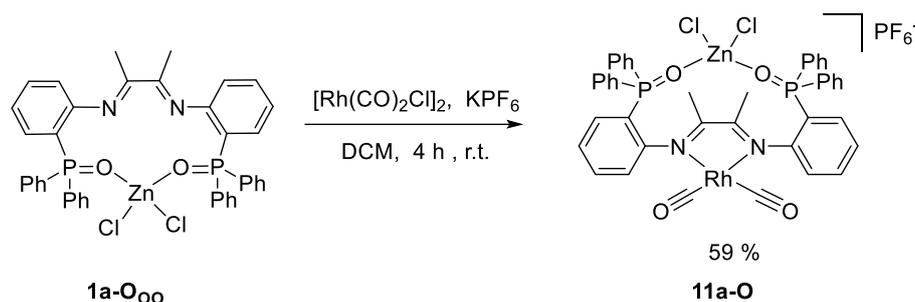
Abb. 131: $^1\text{H-NMR}$ der Reaktion von **2a-O** mit $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in Tetrahydrofuran.

Dafür kann ein verbreitertes Singulett (B) bei 6.50 ppm beobachtet werden, das auf eine koordinierte Aminogruppe hindeutet. Außerdem ist nicht klar, ob das Signal G bei 1.56 einer dab-Methylgruppe zugeordnet werden kann oder ob es sich hierbei um einen Wasserpeak handelt. Auffällig ist außerdem der doppelte Signalsatz für die Tetrahydrofuran-Protonen (C, D, E, F), der aufgrund seiner Integration dafür spricht, dass das Lösungsmittel nicht nur anteilig mit kristallisiert ist, sondern wahrscheinlich auch am Rh(III)-Zentrum koordiniert. Zusammenfassend kann die Synthese als gescheitert eingestuft werden, da es wahrscheinlich zu einer Dissoziation des Liganden gekommen ist und ein Rh(III)-NPO-Addukt gebildet wurde.

3.8.2 Der Umsatz von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ mit **1a-O₀₀**

Um eine P=O-Koordination zu vermeiden wurde im darauffolgenden Versuch die **1a-O₀₀** Vorstufe eingesetzt, bei der die Phosphanoxidgruppe schon koordiniert vorliegt. Die Reaktion wurde ebenfalls in Dichlormethan und in Gegenwart von Kaliumhexafluorophosphat

durchgeführt. Nach vier Stunden Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung filtriert, eingengt und durch Diffusion von Diethylether kristallisiert.



Schema 30: Reaktionsschema der Synthese des Komplexes **11a-O**.

Die entstandenen Kristalle waren röntgenkristallographisch nicht messbar. Die in Schema 30 vorgeschlagene Struktur konnte jedoch durch Aufnahme von NMR-Spektren und durch Messen der prozentualen Anteile von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff bestätigt werden:

	C	H	N
$\text{C}_{42}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4\text{P}_3\text{F}_6\text{Cl}_2\text{RhZn}$	46.85	3.18	2.60
gemessen	46.57	3.31	2.56

Die Zuordnung der ^1H -NMR Resonanzen ist nicht trivial. Als erstes Kopplungssystem werden die beiden Aminophenyleneinheiten zugeordnet, da deren Signale aufgrund der Aufspaltung als Doppel- beziehungsweise Dreifachduplett erkannt werden können. Das entsprechende Kopplungssystem (A - B , B - G , G - F) mit A und G als erkennbare Signale ist in blau gezeigt. Die weiteren Kopplungen bestehen zwischen den Signalen B , D und G sowie zwischen C , D und nochmal G und können den vier Phenylgruppen zugeordnet werden. Die Verbindung ist nicht isomeren rein, was der Vergleich mit den NMR-Spektren in Deuterodichlormethan zeigt. Hier sieht man deutlich die Überlagerung mit einem weiteren Signalsatz. Die Umlagerung scheint auch im Lösungsmittel CDCl_3 stattzufinden, aber deutlich langsamer, weswegen die Signale in diesem Solvens besser zugeordnet werden können. Allerdings erkennt man auch hier an den Integrationen, dass noch ein weiterer Signalsatz vorliegt. Vergleiche mit den Aufspaltungen und Integrationen mit denen der dab-Platinkomplexe **6a-O** und **7a-O** ermöglichen die genaue Zuordnung.

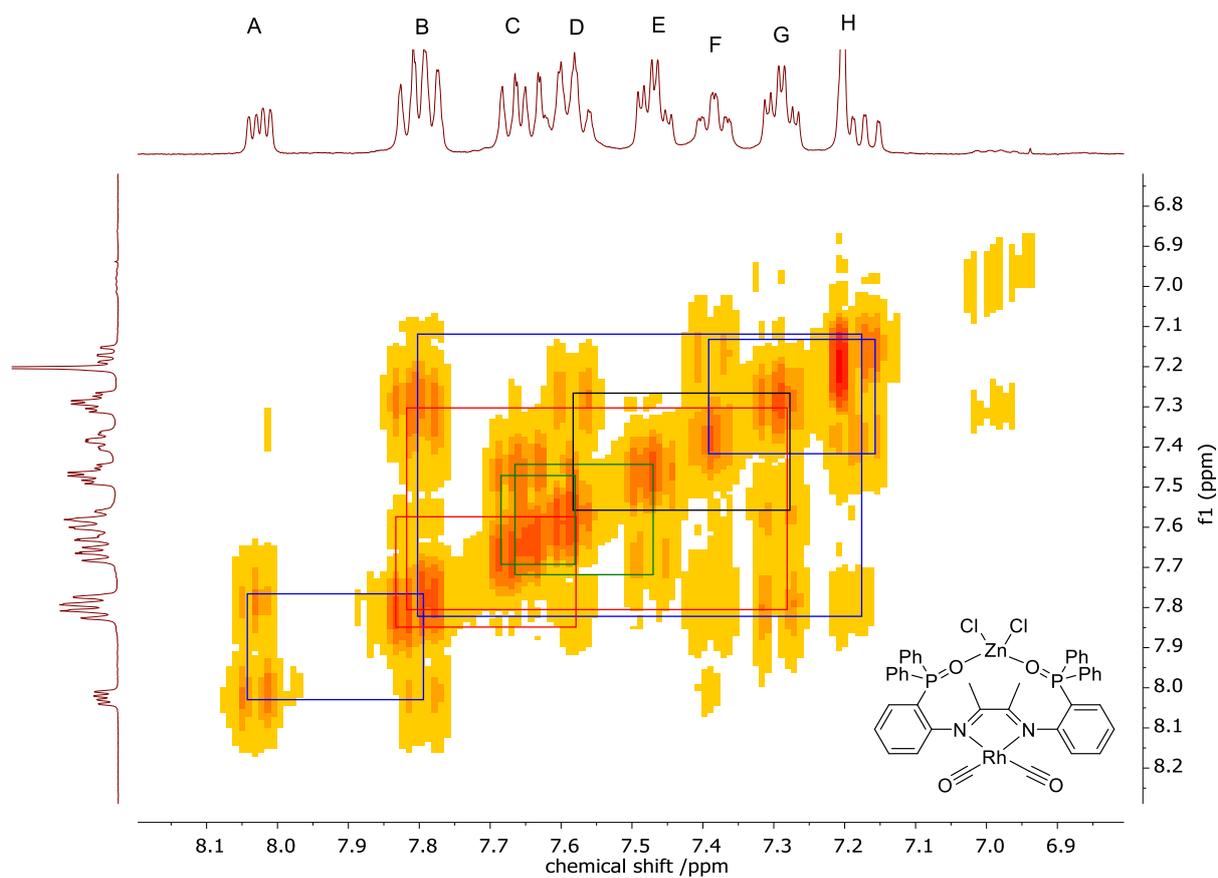


Abb. 132: HH-COSY-NMR der Reaktion von **2a-O** mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ in CDCl_3 .

Das ^{31}P -NMR-Spektrum in CDCl_3 zeigt ein scharfes Hauptsignal bei 39.9 ppm und ein Nebensignal bei 41.4 ppm. Während der Messung in CD_2Cl_2 bilden sich weitere Dupletts bei 41.8 und 38.5 ppm.

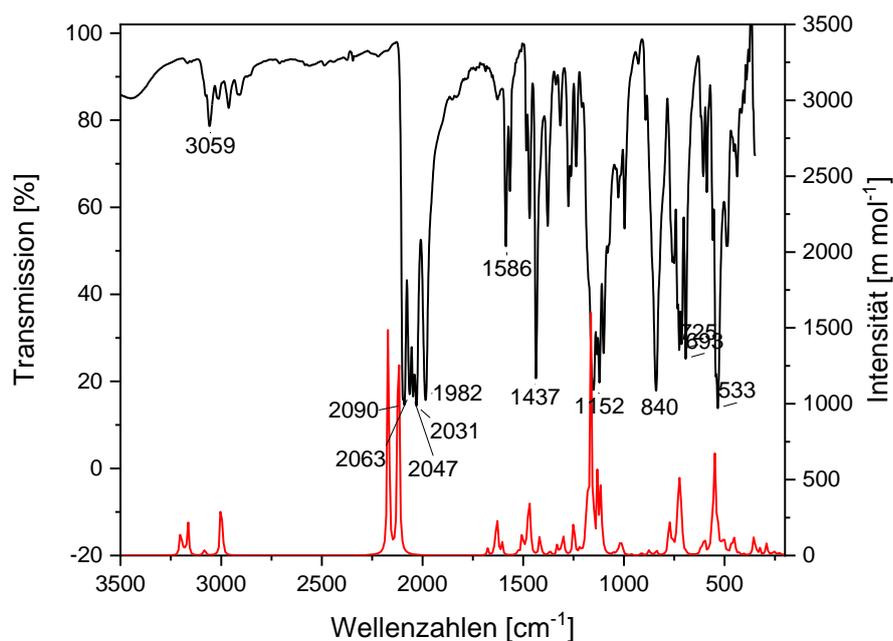


Abb. 133: IR-Spektrum der Verbindung **11a-O**. Die Werte wurden mit dem Faktor 1.0044 skaliert.¹⁴¹

Das IR-Spektrum zeigt bei den meisten Peaks eine gute Übereinstimmung mit den simulierten Frequenzen für die optimierte Geometrie aus Schema 30. Die Rechnungen hierzu wurden synchron zu Kapitel 3.5.4 durchgeführt, mit der mit dem Programm Avogadro angepassten Geometrie von Komplex **7a-O**. Einzige Ausnahme sind die auffälligsten Banden, nämlich die der Carbonylschwingungen. Hier wurden eine sehr breite Bande mit den Peaks $\tilde{\nu} = 2090, 2063, 2047, 2031, 1982 \text{ cm}^{-1}$ gemessen, wohingegen die Rechnung nur zwei Schwingungen (C_{2v} -Symmetrie) vorhersagt. Zusätzlich liegen diese bei den Wellenzahlen 2172 und 2116 cm^{-1} und damit zu höheren Wellenzahlen verschoben. Hierfür gibt es zwei Erklärungen: Entweder, die Elementaranalyse stimmt nur zufällig oder es gibt verschiedene Isomere mit unterschiedlicher CO-Bindungskonfiguration, die die unterschiedlichen Banden erklären. Vergleichbare monomere Rh-Komplexe (Dab)RhCl(CO), wie sie von M. Brockmann, und H. tom Dieck *et al.* 1986 veröffentlicht wurden, zeigten jeweils nur eine einzige Schwingung. Die Gruppe untersuchte jedoch auch die entsprechenden Dimere [(Dab)RhCl(μ -CO)]₂, die jeweils verbrückte CO-Liganden trugen und deren IR-Spektren bis zu sechs energetisch unterschiedliche Carbonylschwingungen zeigten.¹⁴⁴

3.8.3 DFT-Rechnungen zu Verbindung 11a-O

Die berechneten Frequenzen wurden für einen monomeren RhZn-Komplex erstellt, für deren Ausgangskordinaten die Atompositionen der Kristallstruktur von **7a-O** genutzt und mit dem Programm Avogadro modifiziert wurden. Berechnet wurde mit Gaussian 09, dem DFT-Funktional B3LYP und dem Basissatz def2-TZVP. Die optimierte Struktur zusammen mit den HOMO und LUMO-Orbitalen wird in Abb. 134 gezeigt:

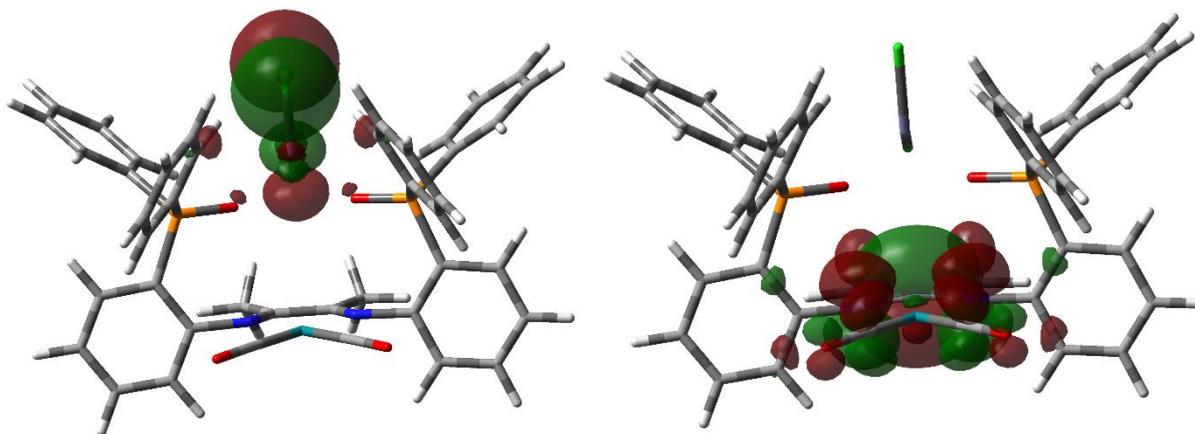


Abb. 134: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die Geometrie von **11a-O**. Für eine bessere Übersichtlichkeit der Orbitale wurden hier unterschiedliche Perspektiven gewählt.

Die Rechnung zeigt, dass nun das HOMO vollständig am Zink(II) lokalisiert ist, während das LUMO auf dem dab-Liganden und den CO-Donoren liegt. Anders sieht es aus, wenn der CO-Ligand gegen einen Cl⁻-Liganden getauscht wird.

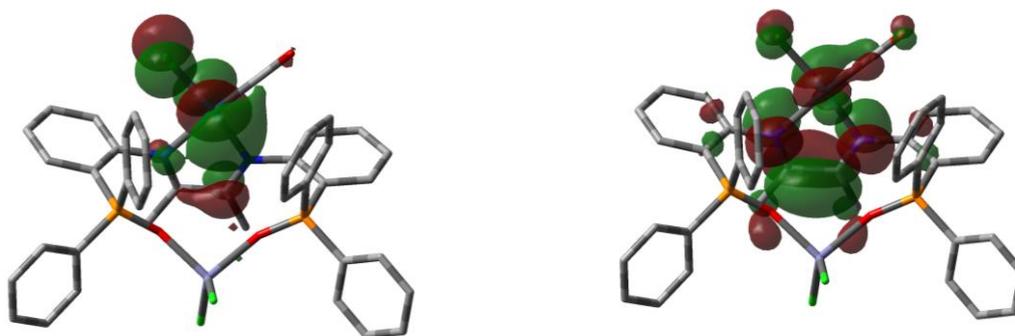


Abb. 135: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale Isovalue von 0.03 für die Geometrie CO-Cl.

Hier sind HOMO und LUMO vollständig am Rh-Zentrum lokalisiert sind und das Zink(II)-Zentrum spielt bei der Grenzorbitalanalyse keine Rolle. Das LUMO ist dabei auf dem dab-Liganden und den CO-Donoren lokalisiert.

3.8.4 Der Umsatz von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ mit **2b-O**

Der Ligand **2b-O** wurde ebenfalls mit der Vorstufe Rhodium(I)dicarbonylchlorid umgesetzt. Auch hier ergeben sich die nach Schema 29, S. 158 möglichen Strukturen. Die verschiedenen Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 22 aufgelistet:

Tabelle 22: Reaktionsbedingungen zur Synthese von Rh(CO)-Komplexen mit dem Ligand **2b-O**.

Eintrag	Vorstufe	Anion	Lösungsmittel	Temperatur	Dauer	Beobachtung
A	"	-	DCM	RT-40	22	
B	$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$	AgPF_6	MeCN/DCM	RT	24	nicht erfolgreich
C	$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$	KPF_6				^{31}P -NMR-Resonanzen bei - 4 und 45-54 ppm

Zunächst wurde war Verbindung 3 (siehe Schema 29, S. 158) angestrebtes Produkt der Synthese. Als synthetische Vorgehensweise wurde zunächst der Eintrag A durchgeführt, bei dem Ligand **2b-O** zusammen mit der Vorstufe $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_2$ ohne Zugabe eines Gegenions in Dichlormethan gelöst wurde. Die grüne Lösung wird bis zum vollständigen Umsatz 24 h bei 40 °C Ölbadtemperatur gerührt. Nach Filtration der Lösung wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht. Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt ein Duplett bei 25.9 ppm sowie das Signal für den unkoordinierten Liganden **2b-O**. Über ESI-Massenspektrometrie konnte ein Peak mit der charakteristischen Isotopenaufspaltung von Rhodium detektiert werden, dessen Masse und Aufspaltungsmuster mit der Summenformel $\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{RhCl}_2$ simuliert werden konnten

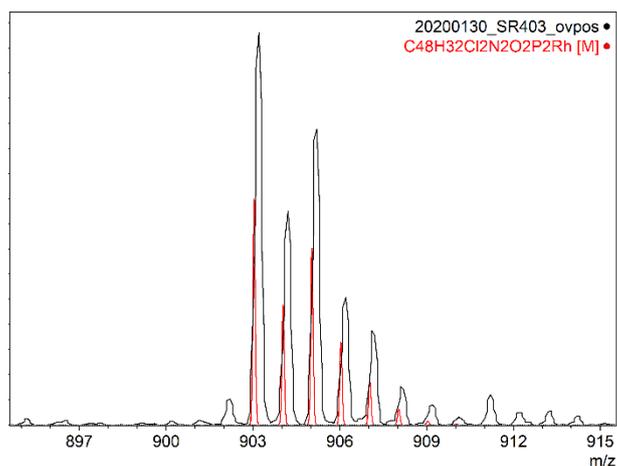


Abb. 136: ESI-MS-Peak und Simulation bei $m/z = 905.0500$.

Während der Kristallisation (DCM/Et₂O) bildeten sich sowohl rote als auch grüne Kristalle, die die Vermutung nahelegen lassen, dass zwei Produkte entstanden sind. Eine Isolierung der roten Kristalle war möglich und die Verbindung zeigte im ³¹P-NMR-Spektrum einen einzelnen Peak bei 37.0 ppm.

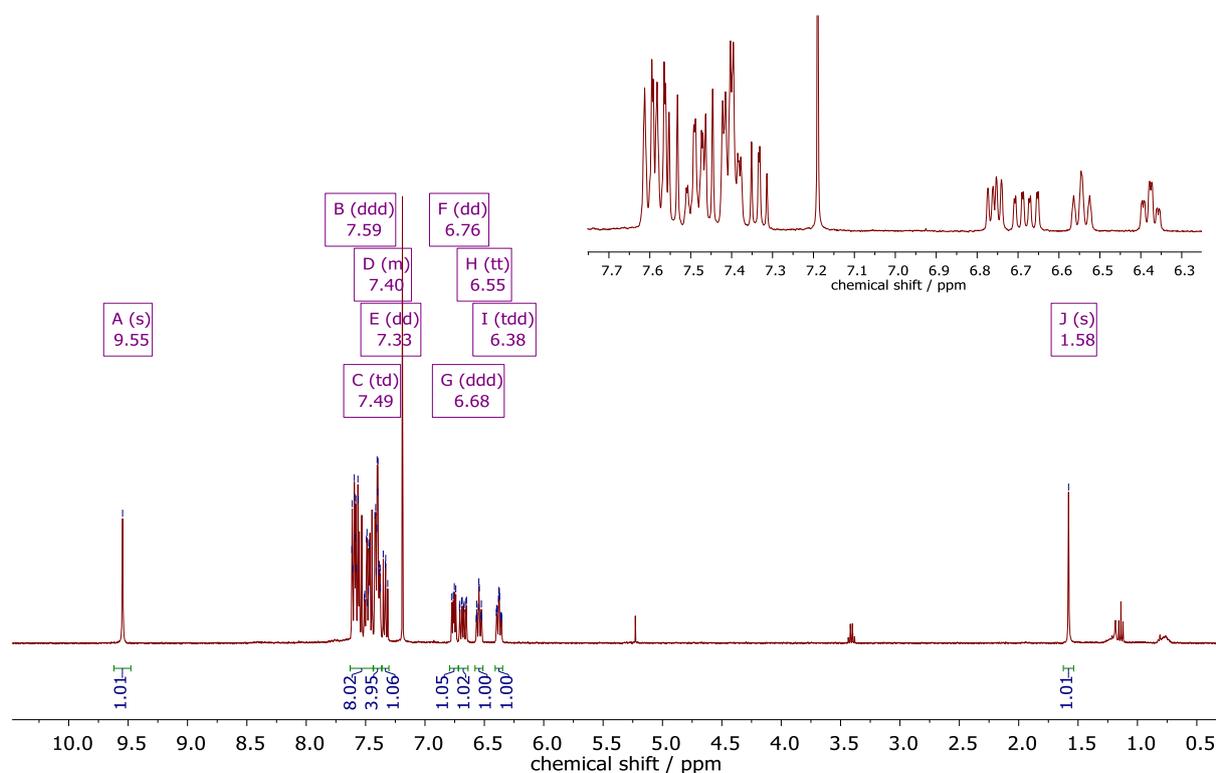


Abb. 137: ¹H-NMR-Spektrum von Ansatz **A**, Tabelle 22, rote Kristalle.

Im ¹H-NMR-Spektrum können die für das Bian-Rückgrat charakteristischen drei Signale nicht detektiert werden. Auffällig ist auch das stark entschirmte Singulett bei 9.55 ppm, das in einem Bereich erscheint, in dem die Protonen von Aldehyden und Carbonsäuren erwartet

werden. An deren Aufspaltungsmuster erkennbar sind die vier Protonen der Aminophenyleneinheit und die drei Signale der Phenylgruppe am Phosphanoxid. Die Integrationen zeugen von zwei zusätzlichen Protonen, deren Peaks, mit denen der Phenylgruppe überlagern. Die Elementaranalyse zeigt einen hohen Anteil an organischen Kohlenstoff, weswegen von einer Reaktion am Liganden ausgegangen wird.

CHN	C	H	N
$C_{48}H_{34}N_2O_2P_2RhCl_2$	63.59	3.78	3.09
Exp.	77.14	4.53	3.69

Das erhaltenen IR-Spektrum (KBr, cm^{-1}) ist in Abb. 138 gezeigt.

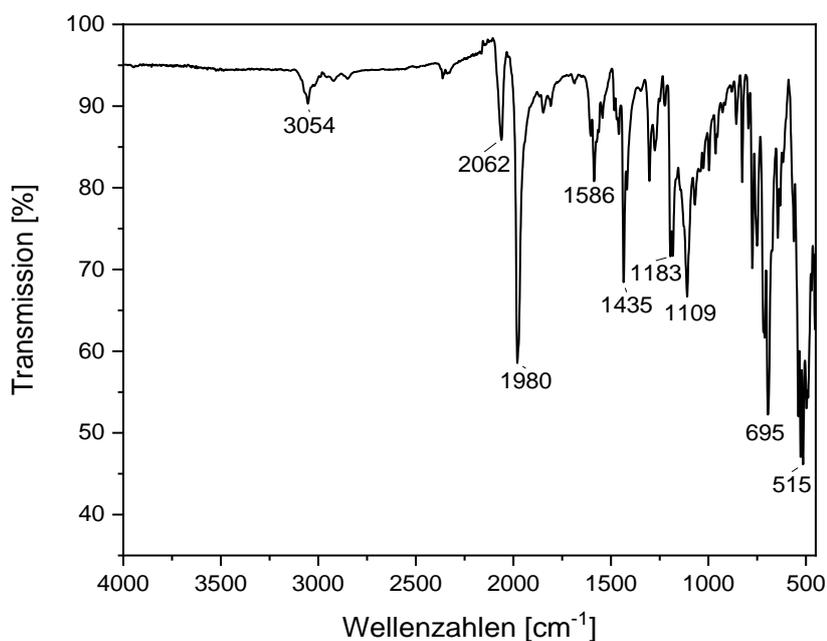


Abb. 138: IR-Spektrum von Reaktion A. Es ist eine CO-Bande zu erkennen, weswegen von einem Rh(CO)-Komplex ausgegangen wird.

Die Wiederholung des Versuchs bei mildereren Reaktionsbedingungen zeigte nach 24 h Reaktionszeit und anschließender Diethyletherdiffusion folgendes ^{31}P -NMR-Spektrum:

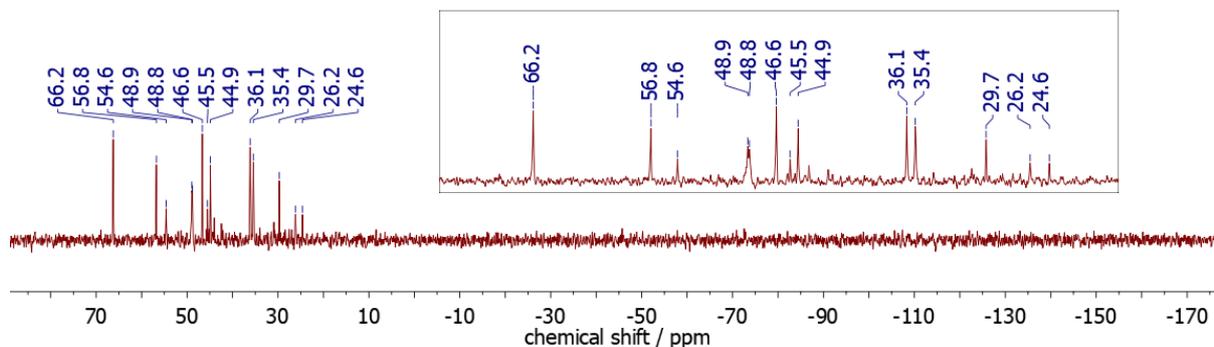


Abb. 139: ^{31}P -NMR-Spektrum der Wiederholung von Versuch A, Tabelle 22.

Es fällt auf, dass ein Signal weit Richtung tiefem Feld verschoben ist (66.2 ppm) und zwei weitere überdurchschnittlich (56.8 und 54.1 ppm). Diese starke Verschiebung der ^{31}P -Kerne kann nur durch einen starken Entzug an Elektronen erklärt werden, weswegen hier von einem stark lewisuren Rh(III)-Zentrum für diese entstandene Spezies ausgegangen wird. Die Verschiebungen bei 49.0 – 44.9 ppm gehören wahrscheinlich zu axial koordinierten P=O-Gruppen des bian-Liganden. Die Signale bei 36.1 und 35.4 werden hydrolysiertem Ligand zugeordnet und die Signale bei 29.7 – 24.6 ppm können (*N,N*)-koordiniertem P=O-gruppen zugeordnet werden.

Da die Abspaltung des CO-Liganden für dieses Ligandsystem günstig zu sein scheint, wurde im darauffolgenden Experiment ein schwach koordinierendes Anion (PF_6^-) zugegeben, um die Bildung eines positiv geladenen Komplexes zu erleichtern. Zunächst wurde Kaliumhexafluorophosphat gewählt, danach wurde auch das Silbersalz zum Vergleich getestet (B und C). Die anderen Reaktionsparameter blieben gleich. Auch hier wurde erst eine grüne Reaktionsfärbung beobachtet, die sich schnell (1 h) in Rot umwandelt. Ein Test-NMR zeigt ein ^{31}P -NMR-Signal bei 41.7 ppm. Nach erfolgloser Kristallisation aus Dichlormethan/Diethylether bei beiden Salzen konnte jedoch rot-brauner Feststoff isoliert werden, der die in Abb. 140 gezeigten ^{31}P -NMR-Peaks zeigt. Es ist ersichtlich, dass mit dieser Reaktionsführung keiner der drei Zielkomplexe aus Schema 28 in reiner Form synthetisiert wurde.

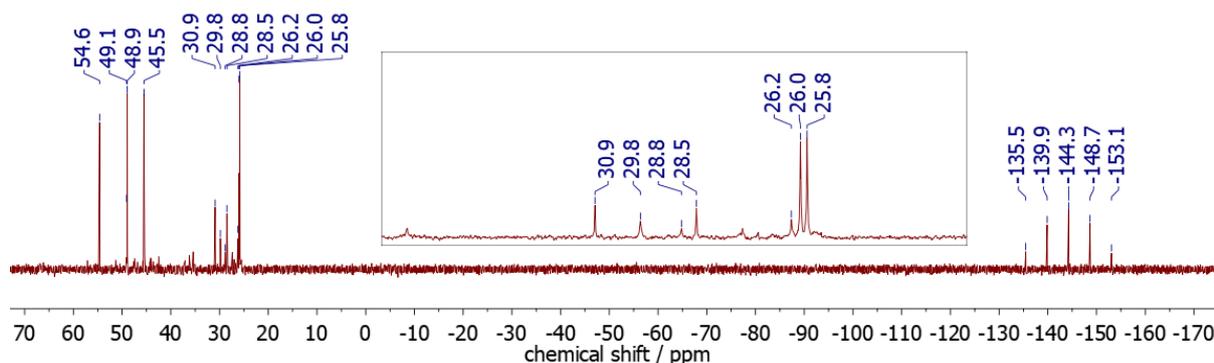


Abb. 140: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von Ansatz C nach Ausfällen eines grünen Feststoffes aus DCM/ Et_2O .

Die Signale bei 45.5 bis 54.6 ppm deuten auf eine am Rhodiumzentrum koordinierten Phosphanoxidgruppe, während die Signale bei 25.8 und 26.0 eine nicht koordinierte Gruppe anzeigen. Die Signale bei 28.5 und 30.1 ppm sind mit hoher Wahrscheinlichkeit der nicht koordinierten Phosphanoxidgruppe des Hydrolyseproduktes **NPO** oder einen halb hydrolysierten Liganden **bian-NPO** zuzuordnen. Es lässt sich zusammenfassen, dass einzig die Vorstufe **1a-O_{oo}** mit $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ zu einer Reinverbindung reagierte.

3.8.5 Cyclovoltammetrie und Spektroelektrochemie der Rhodiumkomplexe **11a-O** und **11b-O**

Die Verbindung **11a-O** und **11b-O** wurden zuerst cyclovoltammetrisch untersucht und die in Abb. 141 gezeigten Spektren erhalten.

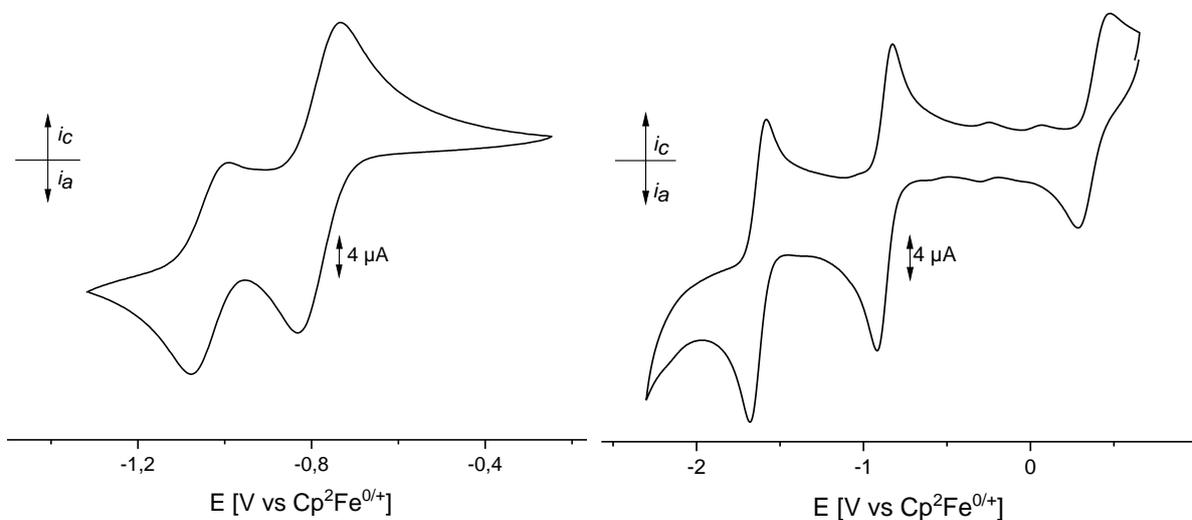


Abb. 141: Cyclovoltammogramme von **11a-O** (links) und **11b-O** (rechts) gemessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s in 0.1 M M n-Bu₄NPF₆ / CH₂Cl₂ bei 298 K, Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode.

Beide Komplexe zeigen zwei reversible Reduktionen mit den in Tabelle 23 gelisteten Potentialen. Der RhCOD-Komplex **11b-O** zeigt zusätzlich eine reversible Oxidation. Aufgrund der unterschiedlichen Liganden und der Tatsache, dass an **11a-O** noch ein Zn(II)-Ion koordiniert ist, sind die beiden Verbindungen nicht wirklich vergleichbar. Es zeigt sich aber, dass die Potentiale von **11b-O** kathodisch verschoben sind. Dies bestätigt die schon bei den Pt-Komplexen (**6a-O** und **6b-O**) gemachte Beobachtung der stärkeren π -Akzeptorwirkung des bian-Rückgrats im Vergleich zum dab-Rückgrat.

Tabelle 23: Elektrochemische Daten von den Komplexen **11a-O** und **11b-O**.

	Ox [n] ^{+/2+}	Red1 ^{+/0}	Red2 ^{0/-1}
	E _{1/2} ^a / V	E _{1/2} ^a / V	E _{1/2} ^a / V
11a-O		-0.7805	-1.0373
11b-O	0.37928	-0.8736	-1.6340

Aufgrund der Reversibilität von **11b-O** wurden spektroelektrochemische Messungen mit diesem Komplex durchgeführt.

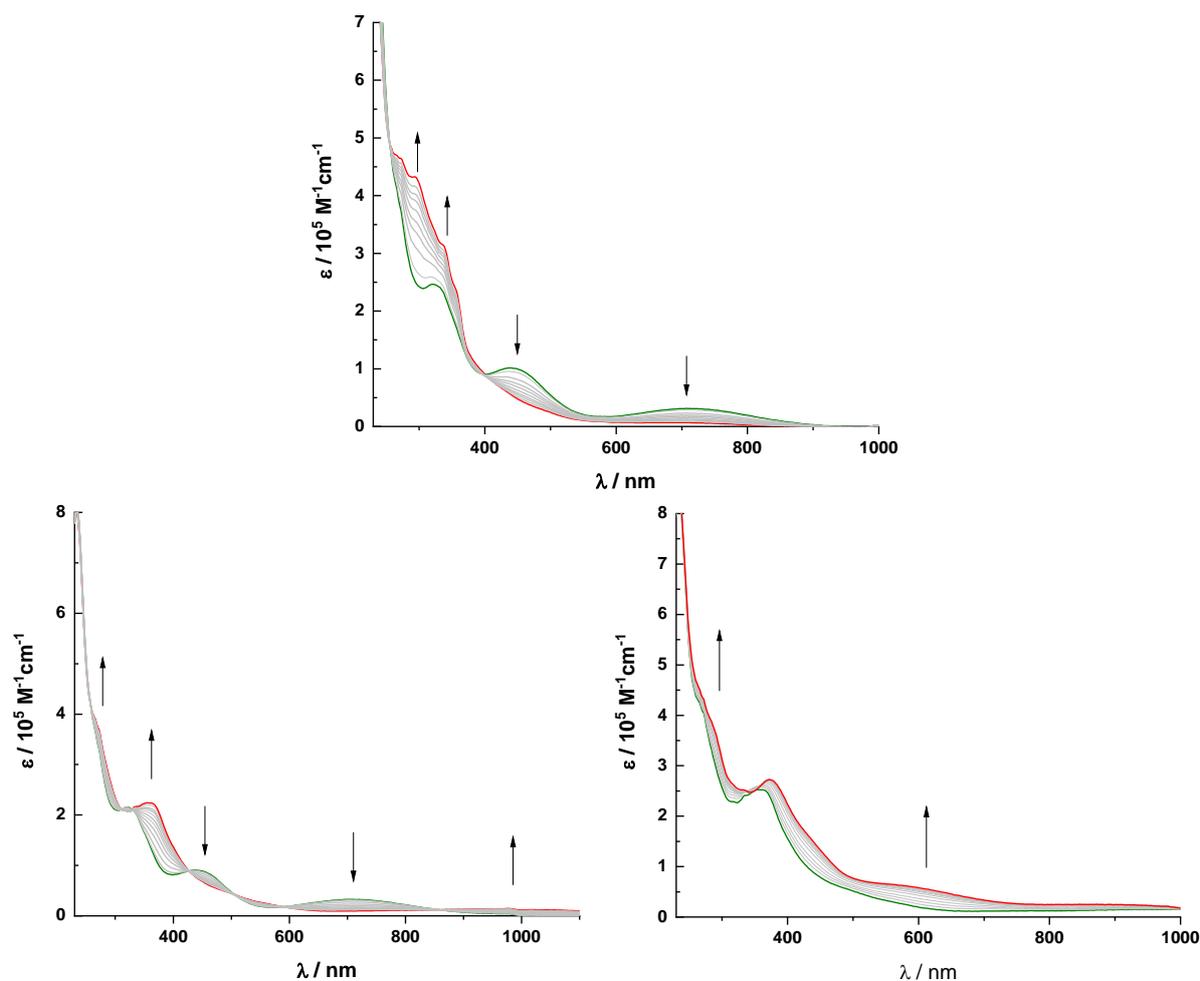


Abb. 142: UV-vis-NIR SEC von $[\mathbf{11b-O}]^{+2+}$, $[\mathbf{11b-O}]^{+0}$, $[\mathbf{11b-O}]^{0/-}$ in CH_2Cl_2 / 0.1 M Bu_4NPF_6 . Das Spektrum startet jeweils in Grün und endet in Rot.

Im Verlaufe der Oxidation steigt die Extinktion aller Banden im UV-Bereich 258-385 nm mit der Ausbildung von Maxima bei 272, 294 und 338 nm. Der Peak bei 322 nm verliert an relativer Intensität. Auch verlieren die beiden längerwelligen Banden bei 436 und 706 nm an Intensität und es bilden sich keine neuen Banden. Offensichtlich liegt nach der Oxidation eine elektronenarmes⁷⁻ Rh^{II} -Spezies vor, die keine Elektronendichte mehr auf den bian-Liganden überträgt. Die erste Reduktion verläuft wahrscheinlich ligandzentriert. Der Übergang bei 320 nm verschiebt sich auf eine Wellenlänge von 362 nm. Für weitere Zuordnungen sind zusätzliche TD-DFT Rechnungen nötig. Bei der zweiten Reduktion zeigt sich ein Maximum bei 372 nm, danach eine allgemein höhere Intensität ohne keine weiteren Prozesse.

3.9 Darstellung von Palladiumkomplexen

3.9.1 Synthese und Diskussion von Dichloridopalladiumvorstufen mit Ligand 2b-S

Neben den von J. P. Neu vorgestellten Dichloridopalladiumkomplexen mit den Liganden **2a-O**, **1a-O_{oo}** und **2b-O** wurde auch der zuletzt synthetisierte Ligand **2b-S** mit der Vorstufe Pd(MeCN)₂Cl₂ oder dem entsprechenden Benzotrifluorid umgesetzt.⁶⁷ Aus den Lösungsmitteln Acetonitril und Dichlormethan konnte jeweils orangefarbene Feststoffe isoliert werden, die beide im ³¹P-NMR-Spektrum zwei Peaks unterschiedlicher Intensität bei 40.7 und 40.1 ppm zeigen. Die charakteristische Aufspaltung, die der nicht koordinierte Ligand in Lösung zeigt, ist nicht mehr zu beobachten. Die Verschiebung ist ähnlich zu den Ligandsignalen (42.7, 42.1, 40.4 ppm) und weiter Richtung tiefes Feld verschoben als bei vergleichbaren Kupferverbindungen, die nur ein einziges Signal bei 34.5 ppm zeigen. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass Aleksanyan *et al.* ebenfalls Liganden entwickelten, bei denen sie mit der Hemilabilität von Phosphanoxid, -sulfid zusammen mit einer koordinierenden Amingruppe spielen konnten.¹⁴⁵ Die Palladiumverbindungen dieser Thiophosphorylliganden veränderten ihr ³¹P-NMR-Signal bei einer Koordination ebenfalls nur gering (0.1 - 1.0 ppm), womit die hier gemachten Beobachtungen mit einer (P=S)-Palladiumkoordination vereinbart werden können.

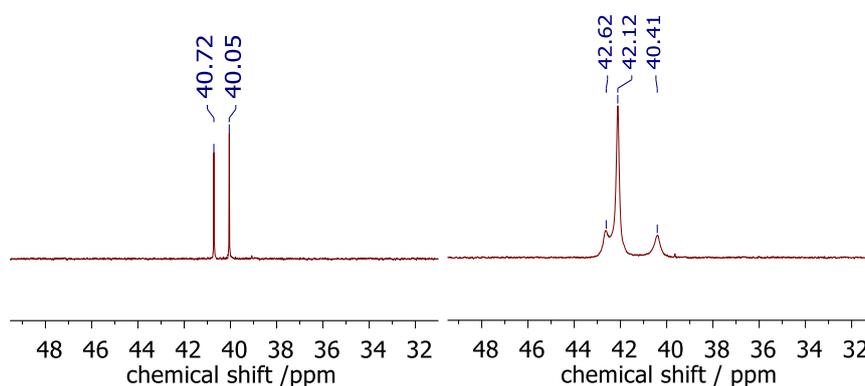


Abb. 143: ³¹P-NMR-Spektrum von Verbindung **12b-S** (links) mit den Vergleichsresonanzen von Ligand **2b-S** (rechts).

Die Analyse des HH-COSY-NMR-Spektrums ermöglicht die Zuordnung der einzelnen ¹H-NMR Peaks (Abb. 144). Die Signale sind hoch aufgelöst und die Peaks sind voneinander separiert.

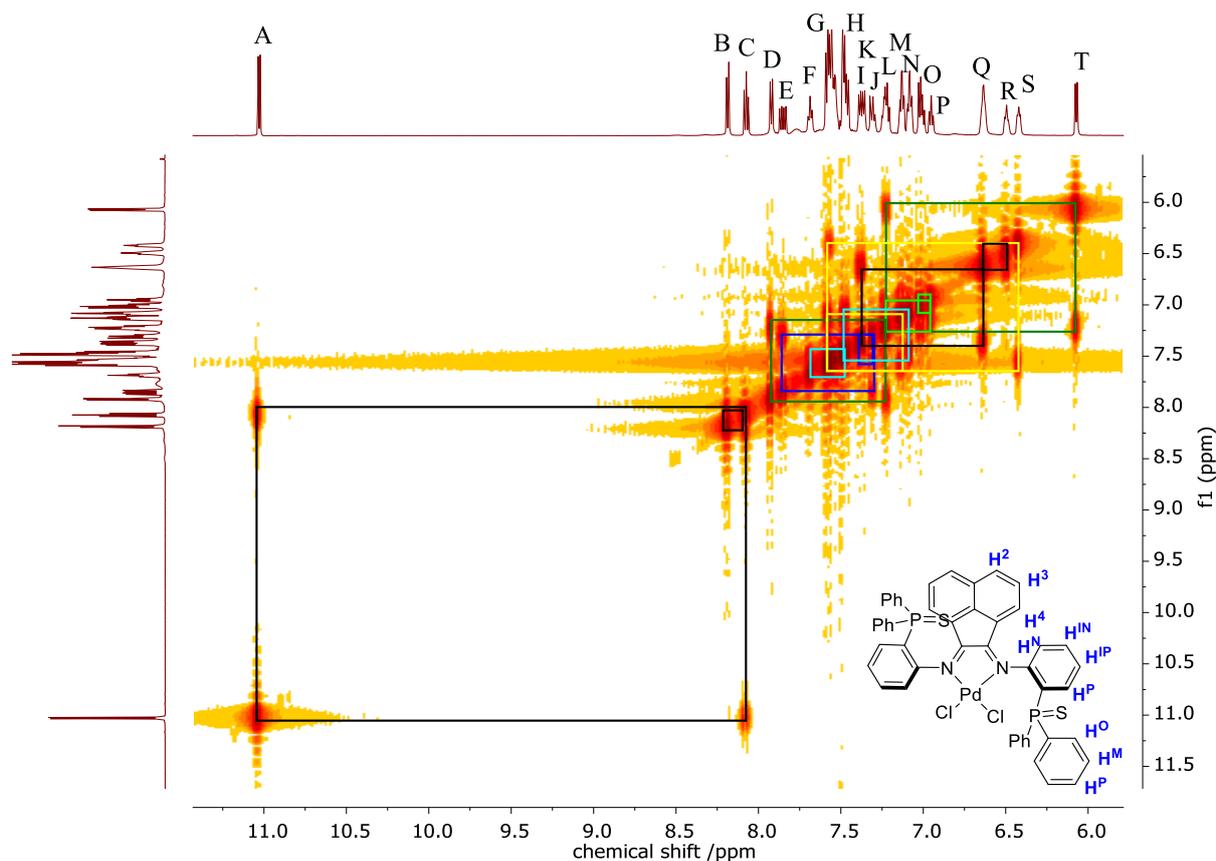


Abb. 144: HH COSY-NMR-Spektrum von Verbindung **12b-S** mit einem Strukturvorschlag.

Die Zuordnung erfolgte über die Verteilung von Kopplungssystemen. Als erstes wurden die Bian-Protonen anhand ihrer leicht erkennbaren Aufspaltung zu schmalen Dupletts (H^2 und H^4) den Kopplungssystemen (A,B,C) und (D,L,T) zugeordnet. Die zwei Signalsätze zeigen eine erniedrigte Symmetrie an, die schon durch die zwei ^{31}P -NMR Signale angezeigt wurde. Außerdem fällt auf, dass das Signal A sehr weit tieffeld (11.08 ppm) verschoben ist. In diesem Bereich werden Heteroalkyl-OH oder Carbonsäuren erwartet. Die Aufnahme eines NOESY-Spektrums mit acht Scans bei 600 MHz bestätigt das Kopplungssystem (A,B,C) indem es die long range-Kopplung zwischen A und C anzeigt und räumt den Verdacht aus, es könnte zu einer Reduktion der Imingruppe gekommen sein (SI). Das nächste identifizierte Kopplungssystem ist (E,G,J,L), das aufgrund seiner Integrationen von insgesamt 4H und der Aufspaltung von E als Dreifachduplett einer Aminophenylengruppe zugeordnet wird. Die andere Aminophenylengruppe kann dem Kopplungssystem (L,P,O) zugeordnet werden. Im Multipllett G sind Signale von zwei Kopplungssystemen überlagert. Zugeordnet werden die Kopplungssysteme (G,M,S) und (G,J,I), die zur den Phenylringen eines TPPS-Arms und die

Kopplungssysteme (*I,Q,R*) und (*F,H,N*), die zu den Protonen der Phenylrings des anderen TPPS-Arms zugeordnet werden.

Bei der Durchführung von ESI-MS-Experimenten zeigen sich im positiven Modus Massenfragmente bei einem Masse-zu-Ladungsverhältnis von 435.0378, 870.0350, 904.9839 und 947.9904.

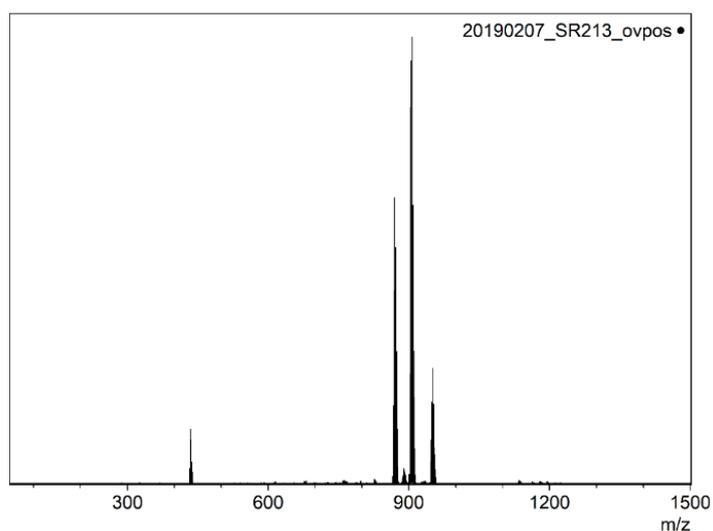


Abb. 145: Übersichtsmassenspektrum (ESI) von Verbindung **12b-S** im positiven Modus.

Die Isotopenmuster dieser Fragmente passen genau auf die simulierten Peaks für die Summenformeln: $[\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{PdCl}]^+$, $[\text{C}_{48}\text{H}_{33}\text{N}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{Pd}]^+$, $[\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{Pd}]^{2+}$ $[\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{S}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2\text{LiH}_2]^+$ (Abb. 146, $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{S}_2\text{P}_2$ = Ligand **2b-S**) (Abb. 146).

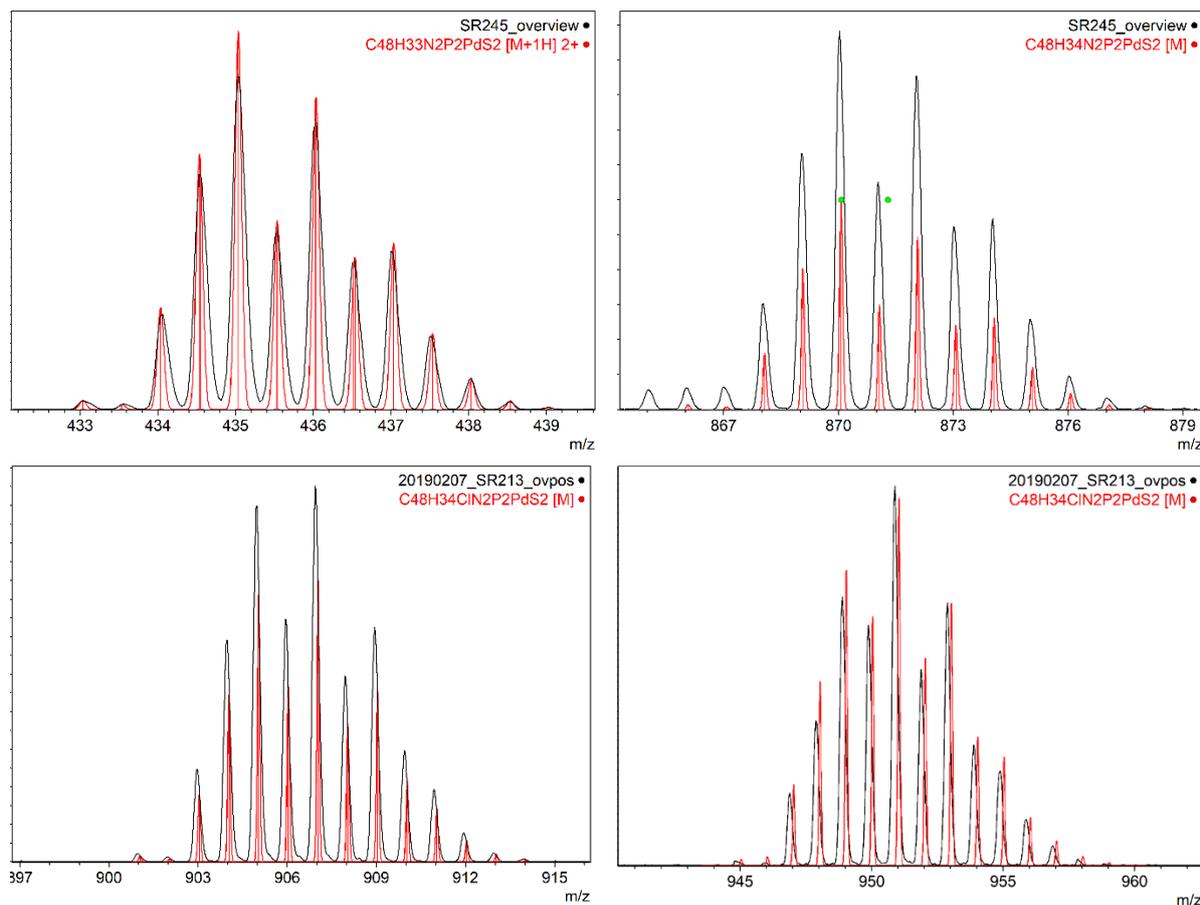


Abb. 146: Isolierte und simulierte Fragmente von Verbindung **12b-S** in Acetonitril. In Schwarz sind die gemessenen Daten und in Rot die simulierten Isotopenmuster.

Diese Daten helfen nicht, die elementaranalytische Zusammensetzung zu erklären, die unabhängig von Ligand und Pd-Vorstufencharge einen erhöhten anorganischen Anteil in der Probe anzeigen.

CHN	C	H	N	S
ber. $[\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2]\text{PdCl}_2$	61.13	3.64	2.97	6.81
ber. $[\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{PdN}_2\text{P}_2\text{S}_2\text{PdCl}]^+ \cdot [\text{PdCl}_4]^{2-}_{1/2}$	55.93	3.32	2.72	6.22
ber. $[\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{P}_2\text{S}_2]\text{PdCl}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$	57.30	3.53	2.73	6.24
Messwerte A	58.95	3.78	2.72	6.51
Messwerte B-1	59.45	3.76	3.69	6.74
Messwerte B-2	57.66	3.40	2.80	6.24
Messwerte B-3	57.97	3.76	2.67	6.43
Messwerte C	59.20	3.69	3.12	6.47

Die Messwerte **A-C** entsprechen drei verschiedenen Experimenten, die allesamt das in Abb.144, S. 172 gezeigte NMR-Aufspaltungsmuster aufwiesen. Die gleiche Schwierigkeit trat

auch bei Komplex **10b-S** auf und konnte nicht geklärt werden. Beide Verbindungen lieferten keine röntgendiffraktometrisch messbaren Kristalle, wobei die Verbindung **12b-S** wiederholt als orangefarbener Kristall aus der Lösungsmittelkombination DCM/Et₂O isoliert werden konnte. Da nach Kristallisation und Trocknen der Kristalle unter Vakuum ($5 \cdot 10^{-3}$ mbar) bei Raumtemperatur für ca. 10 h noch 0.4-0.5 äq. Dichlormethan im NMR-Spektrum gefunden wurden, liegt die Vermutung nahe, dass das Lösungsmittel auch einen Teil der Verunreinigung stellt. Eine andere Idee ist, dass ein Teil der Komplexe Cl⁻ abspaltet und als Anion PdCl₄²⁻ anlagert. Tatsächlich können die Messwerte A, B-1 und C durch Einrechnen von 0.2-0.25 Äquivalenten [C₄₈H₃₄PdN₂P₂S₂PdCl]⁺·[PdCl₄]²⁻_{1/2} mit einer maximalen Differenz der CHN-Werte von unter 0.40 % erklärt werden.

Die elektrochemische Untersuchung ergab bei stetig abnehmenden Potential drei Reduktionspeaks (- 0.23, -0,78 und -1.95 V) von denen der dritte als reversibel mit $E_{1/2} = 2.01$ V angesehen werden kann. Danach entstand bei langsamen Erhöhen des Potentials ein weiteres intensives Signal bei -1,25V. Die Signale können keinen Prozessen zugeordnet werden.

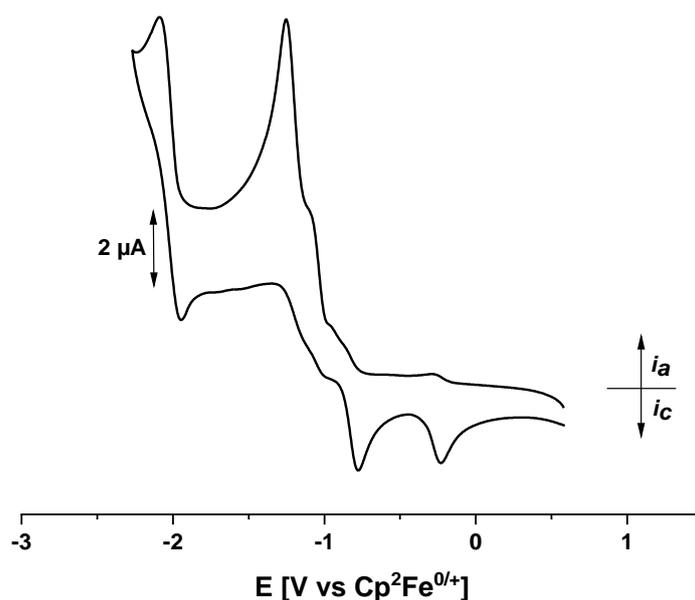


Abb. 147: CV-Diagramm von **12b-S** gemessen mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s in 0.1 M M n-Bu₄NPF₆ / CH₂Cl₂ bei 298 K, Glassy Carbon-Arbeits Elektrode, einer Pt-Gegenelektrode und einer Ag-Referenzelektrode.

Ausgehend von der Geometrie der vergleichbaren Phosphorylverbindung wurde mit dem Programm Avogadro eine Eingangsstruktur erstellt und mit den DFT-Funktional B3LYP und dem Basissatz def2-TZVP Strukturoptimierungs und Frequenzrechnungen mit dem Programm

Gaussian 09 durchgeführt. Die optimierte Struktur ist in Abb. 148 zusammen mit den HOMO und LUMO Orbitalen dargestellt.

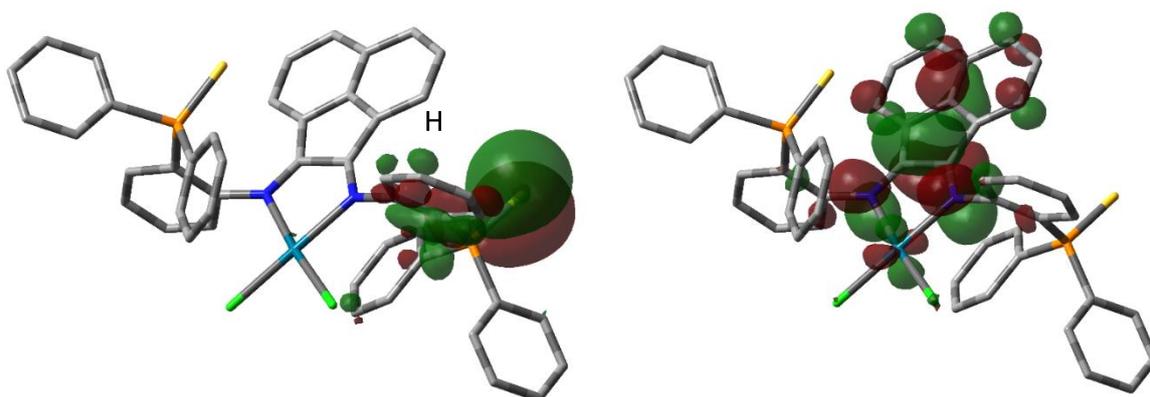


Abb. 148: Darstellung der HOMO (links) und LUMO (rechts) Orbitale mit einem Isovalue von 0.03 für die optimierte Geometrie **12b-S**.

Es zeigt sich, dass sich am HOMO die Elektronendichte stark an einem der beiden TPPS-Arme zentriert. Es ist davon auszugehen, dass auch bei dieser Struktur die Symmetrie überschätzt wird und dass die verbrückenden Phenylgruppen tatsächlich in keinem annähernd 90° Winkel zur N-Pd-N-Ebene stehen. Stattdessen kann davon ausgegangen werden, dass das H3-ambian-Rückgrat die erhöhte Elektronendichte am Schwefel zu spüren bekommen und deswegen so stark acid wird.

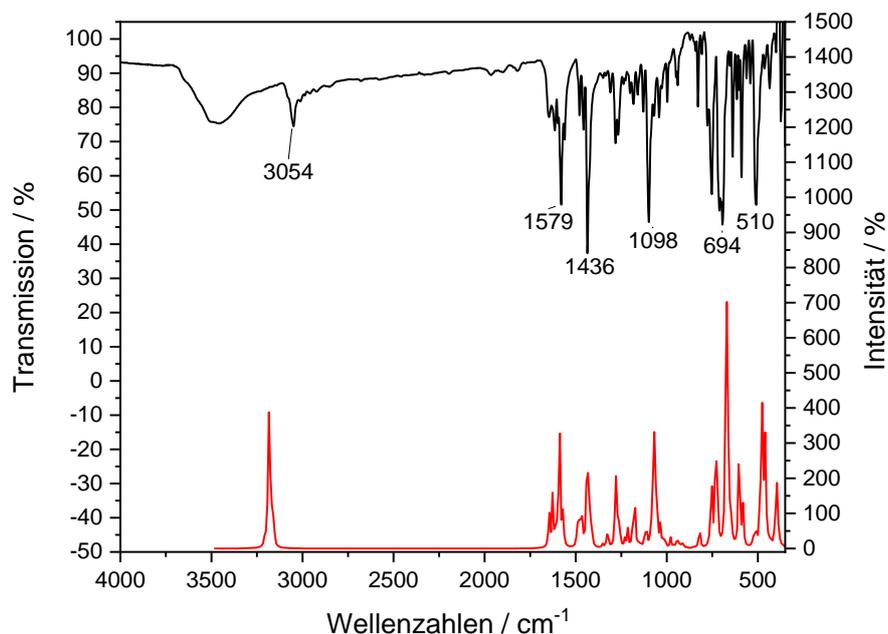


Abb. 149: Vergleich der gemessenen (KBr, schwarz) und der berechneten (Gasphase, rot). IR-Frequenzen von **12b-S**.

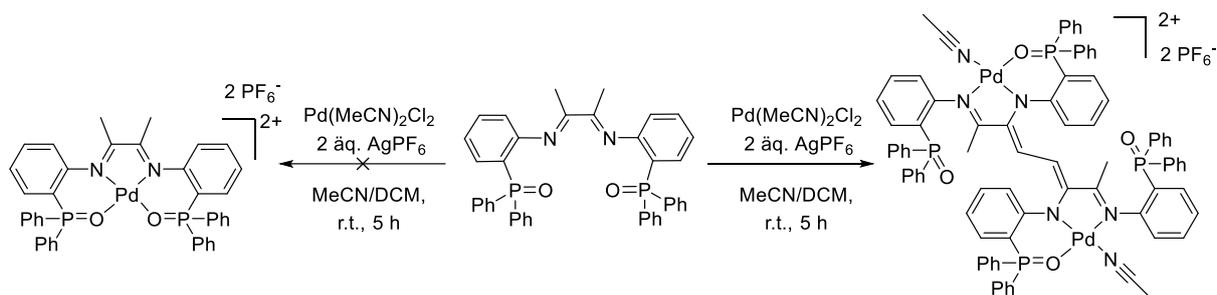
Die Spektren zeigen eine gute Übereinstimmung und die Frequenzen werden in Tabelle 24 zugeordnet.

Tabelle 24: Unskalierte Übersicht und Zuordnung der berechneten IR-Schwingungen von **12b-S**.

Rechnung DFT	Schwingung
525	P-C-Spreiz
628	P=S-Streck
717	P-C-Streck
1074, 1108	P-C-Streck-, C-H-Spreiz
1318	C-C-Streck (Phenyl + bian)
1467, 1474	C-H Pendel (Aminophenyl, Phenyl)
1511	C-H Pendel Phenyl
1620	C=C (Phenyl)
1640	C=C-Streck (bian)
1659, 1678	C=N Streck (sym. + asym.)
3173	C-H-Streck

3.9.2 Synthese und Diskussion der Reaktion von Dichloridopalladiumvorstufen mit Ligand 2a-O und 2b-O

Die Kupfer- und die Rutheniumchemie der O-Liganden zeigte, dass sowohl der dab-, als auch der bian-Ligand flexibel genug für eine quadratisch planare Koordination der vier Donoren sind. Da die Erhöhung der Lewis-Säurestärke am Palladiumzentrum die katalytische Aktivität steigert, besteht Interesse an der Synthese und Charakterisierung von solchen positiv geladenen Palladiumkomplexen.¹⁴⁶ Schema 34 zeigt, die Umsetzung von Ligand **2a-O** mit der Palladium(II)-Vorstufe PdCl₂(MeCN)₂ in Anwesenheit von dem Silberhexafluorophosphat mit links dem Angestrebten Produkt und rechts dem isolierten.



Schema 31: Reaktionsgleichung zur Synthese und Aktivierung des dab-Rückgrats durch das Lewis-saure Palladium(II)-Zentrum.

Anstelle des quadratisch planaren dikationischen Palladiumkomplexes [Pd(**2a-O**)]²⁺[PF₆]₂, der links abgebildet ist, entsteht eine homobimetallische Verbindung unter Aktivierung der Methylgruppe des dab-Ligandenrückgrats. Röntgenkristallographisch messbare Kristalle konnten erhalten werden, indem eine gesättigte Acetonitrillösung der Verbindung bei -20°C für zwei Wochen gelagert wurde. Die Messung wurde von J. Becker in Gießen durchgeführt und von S. Becker in Kaiserslautern verfeinert.

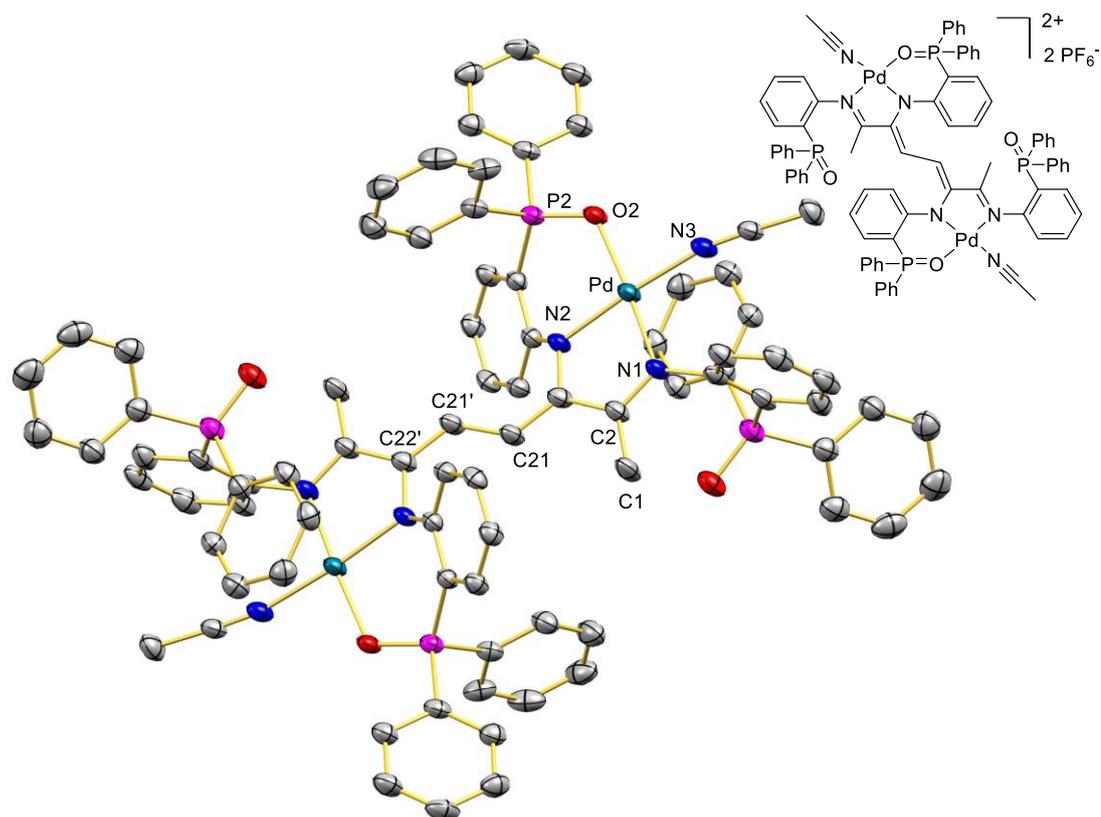


Abb. 150: Festkörperstruktur von **12a-O**. Wasserstoffatome, Lösungsmittelmoleküle und das Anion PF_6^- werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Struktur besitzt ein Inversionszentrum, weswegen sich nur Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Pd1-N1 1.975(3), Pd1-N2 1.989(3), Pd1-O2 2.027(3), Pd1-N3 2.030(4), N1-Pd1-N2 81.73(14), N1-Pd1-O2 176.47(14), N2-Pd1-O2 95.67(13), N1-Pd1-N3 93.69(14), N2-Pd1-N3 175.33(14), O2-Pd1-N3 88.95(13).

Die Verbindung **12a-O** kristallisiert in blauen triklinen Kristallen der Raumgruppe P-1. Der finale R-Wert beträgt 0.0596 und der gewichtete R-Wert (wR2) beträgt 0.1465, womit beide Parameter anzeigen, dass das verfeinerte Modell gut zu den erhaltenen Messdaten passt. Die Struktur zeigt, dass ein TPPO-Arm an das Pd(II)-Zentrum koordiniert, während die zweite freie Koordinationsstelle vom Lösungsmittel Acetonitril besetzt wird. Die Bindungslänge zwischen C21 und C22 beträgt 1.370(6) Å und die zwischen C21 und C21' 1.411(9) Å. Im Vergleich zu C1-C2 mit 1.499(6) ist klar erkennbar, dass hier eine Konjugation vorliegt, womit ein Austausch der elektronischen Eigenschaften zwischen den beiden Palladiumzentren möglich wird. Die Pd-N_{imin}-Bindungen sind bei dieser Verbindung deutlich kürzer als bei der vergleichbaren monomeren Pd-dab-Verbindung von J. P. Neu. Diese wies Bindungslängen von 2.021(2) und 2.036(2) Å auf, während hier Bindungslängen von 1.975(3) und 1.989(3) Å gemessen wurden.⁶⁷

NMR-Spektroskopisch lässt sich die Verbindung nur schwer nachweisen, da viel Spielraum für Molekülbewegungen gegeben ist, welche in der Zeitskala der Messmethode liegen. Die erhaltenen ^{31}P -NMR-Spektren bei den Temperaturen 238 und 295 K sind in Abb. 150 gezeigt.

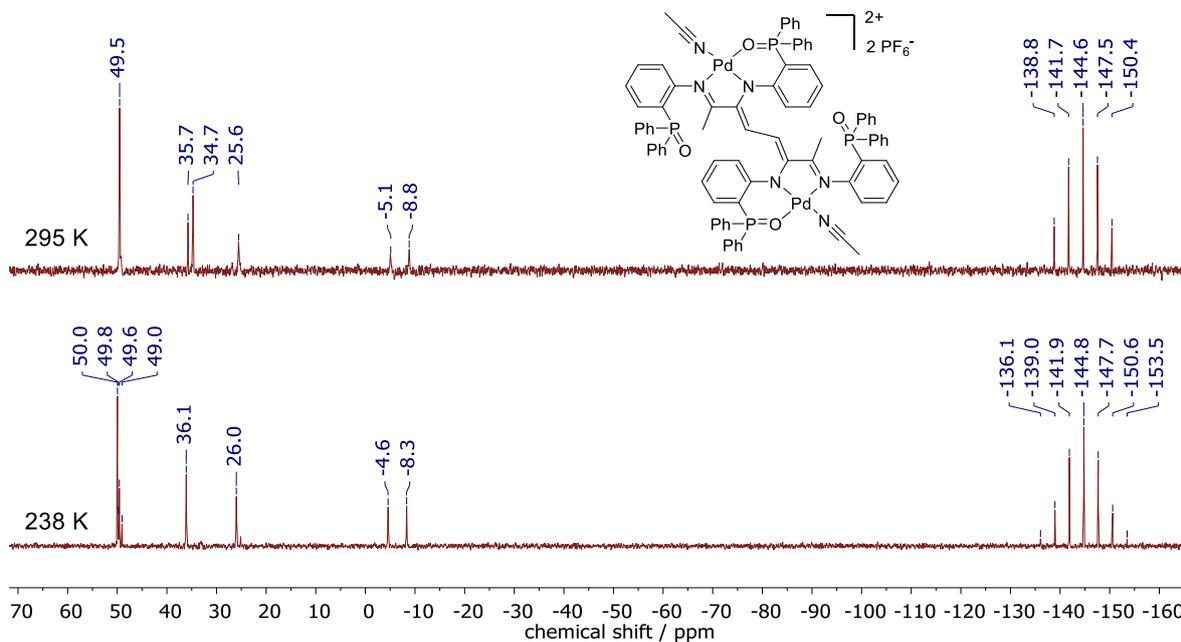


Abb. 151: ^{31}P -NMR-Spektrum der erhaltenen Kristalle von **12a-O** bei den Temperaturen 238 K und 295 K in $\text{CD}_3\text{-CN}$

Durch ESI-Massenspektrometrie konnte im positiven Modus ein einzelnes Palladiumfragment bei $m/z = 741.1348$ detektiert werden, welches mittels der Summenformel $[\text{C}_{80}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4\text{Pd}_2]^{2+}$ simuliert werden konnte.

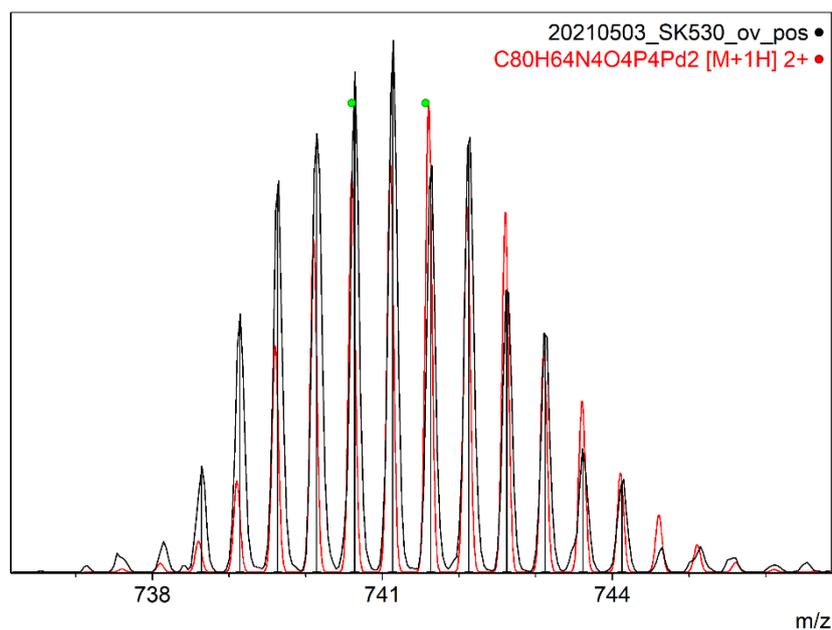


Abb. 152: ESI-Massenfragment von **12a-O** mit Simulation $[\text{C}_{80}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4\text{Pd}_2]^2$ bei $m/z = 741.1348$.

Elementaranalytisch konnte die Summenformel nicht bestätigt werden, da sowohl der Stickstoff als auch der Kohlenstoffanteil in der gemessenen Probe deutlich niedriger als erwartet waren. Der Wasserstoffgehalt ist erhöht.

CHN	C	H	N
$[\text{C}_{80}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_4\text{Pd}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}2[\text{PF}_6]^-$	54.41	3.81	4.53
Exp.	41.38	4.24	2.90

Bei Einsatz von Ligand **2b-O** konnten unter den gleichen Reaktions- und Kristallisationsbedingungen rote, röntgenkristallographisch messbare Kristalle erhalten werden. Diese kristallisierten in der triklinen Raumgruppe P-1 und die verfeinerte Struktur ist in Abb. 153 abgebildet.

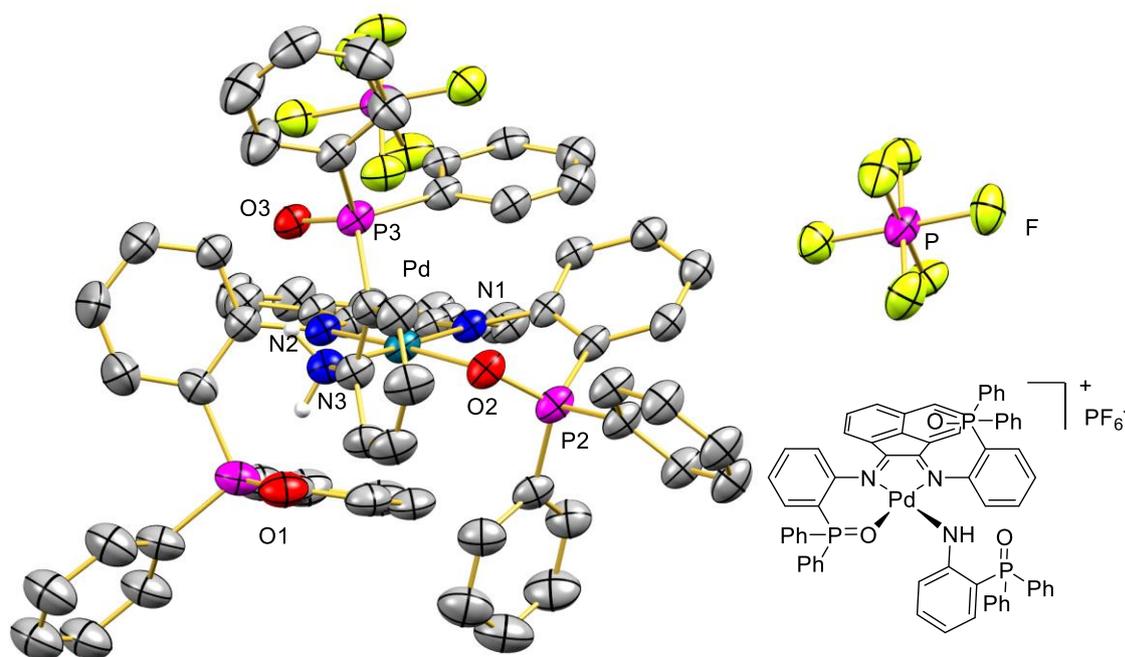


Abb. 153: Festkörperstruktur von **12b-O**. Wasserstoffatome und eingelagerte Lösungsmittelmoleküle werden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Die Struktur besitzt ein Inversionszentrum, weswegen sich nur Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% dargestellt. Charakteristische Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Pd1-N2 2.003(4), Pd1-O2 2.030(4), Pd1-N1 2.050(4), Pd1-N3 2.056(4), N2-Pd1-O2 175.42(15), N2-Pd1-N1 81.68(17), O2-Pd1-N1 95.75(15), N2-Pd1-N3 92.92(17), O2-Pd1-N3 89.58(16), N1-Pd1-N3 174.53(17).

Die Struktur **12b-O** belegt, dass hier ebenso wie bei der Verbindung **12a-O** drei vier Koordinationsstellen am Palladium(II)zentrum von der α -Diimineinheit und einem TPPO-Arm besetzt sind. Anders als bei **12a-O** ist die Dimerisierung des Ligandrückgrats aufgrund der ersetzten Methylgruppen nicht möglich. Anstelle jedoch die vierte Koordinationsstelle mit dem zweiten TPPO-Arm zu besetzen, wird überschüssiger Ligand dissoziiert und die vierte Koordinationsstelle von der Aminogruppe der Ligandvorstufe **NPO** besetzt. Die Qualität des Datensatzes ist gering, weswegen ein geeignetes Verfeinerungsmodell nur unter einer kombinierten Anwendung der Squeeze-Methode mit Fehlordnungsmodellen erstellt werden konnte. Dieses konnte durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie und ESI-Massenspektrometrie bestätigt werden (Abb. 154).

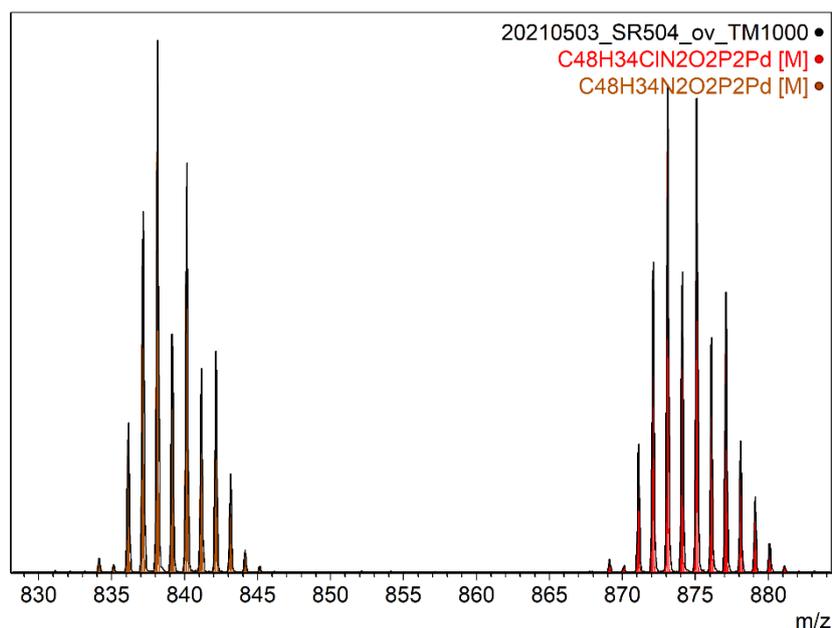
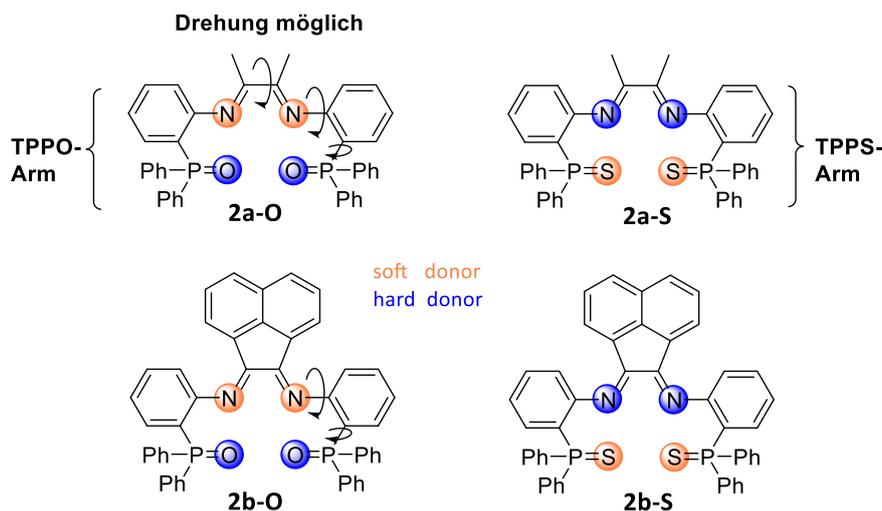


Abb. 154: Isolierte und simulierte Fragmente von Verbindung **12b-O** in Acetonitril. In Schwarz sind die gemessenen Daten und in Rot die simulierten Isotopenmuster.

Das Massenspektrum zeigt zwei Fragmente bei $m/z = 838.1388$ und 873.1009 mit einem Palladiumisotopenmuster, die jeweils dem Ligand **2b-O** an Palladium- und an Palladiumchloridfragmente koordiniert sind. Der einzähnige Ligand NPO dissoziiert während der Ionisation und wird durch ein Chlorid-Anion ersetzt. Im ^{31}P -NMR-Spektrum können die Resonanzen bei 51.1, 33.8 und 26.2 ppm detektiert werden, die P2, P3 und P1 zugeordnet werden. Weiterhin ist das für Hexafluorophosphat typische Septett sichtbar. Die erhaltenen Bindungslängen und Winkel sind mit denen des homobimetallischen Komplexes **12a-O** vergleichbar.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier funktionalisierte α -Diiminliganden synthetisiert und an die Metalle Kupfer, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Platin, Iridium und Nickel koordiniert. Eine Übersicht über alle in dieser Arbeit eingesetzten Liganden und ihre Benennung bietet Schema 32.

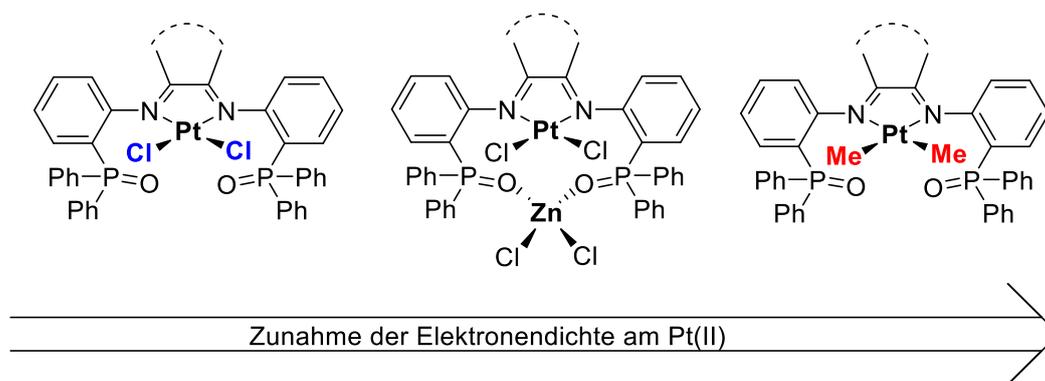


Schema 32: Übersicht über die eingesetzten Liganden mit ihrem hart/weich Gefälle nach Pearsons Skala.^{56,57}

Die Liganden vereint die Kombination harten und weichen Donorfunktionen, die mit unterschiedlichen Liganden-Rückgraten (dab und bian) gepaart sind. Durch die C-N-Einfachbindung, durch die die TPPO beziehungsweise TPPS-Einheit am α -Diimin-gebunden ist, sind die vierzähligen Chelatliganden flexibel und können sich an sehr unterschiedliche Komplexgeometrien anpassen. Das einzige Metall, welches alle vier Liganden koordinierte, war **Kupfer(I)**. Die Komplexe des einwertigen Kupferkations (**3a-O**, **3a-S**, **3b-O**, **3b-S**) zeigten eine verzerrt tetraedrische Koordinationsumgebung deren stark verdrehte Verzerrung durch die τ_4 - und $\theta_{x,y,z}$ -Winkelparameter klassifiziert wurden.^{1,2} Sowohl diese Verzerrung als auch die langwelligen Absorptionen in den gemessenen UV-vis-NIR-Spektren sind typisch für entatische Zustände. Dies wurde durch spektroelektrochemische Messungen weiter analysiert und durch Vergleiche mit TD-DTF-Berechnungen, die eine sehr gute Übereinstimmung mit den Messwerten aufweisen, unterstützt. Die Sulfidokomplexe **3a-S** und **3b-S** zeigen weiterhin eine reversible Oxidation und zwei reversible Reduktionen unter zyklischen Voltammetriebedingungen. Die Analyse der elektronischen Eigenheiten mittels EPR-Spektroskopie ergab eine unsymmetrische Lage des Elektronenspins in der ersten Reduktion, die vom Ligandenrückgrat abhängig ist. Ligandenaustauschreaktionen sind mit den Kupferkomplexen aufgrund der starken Wechselwirkungen zwischen Ligand und Kupfer(I)-Ion nicht möglich. Aus diesem Grund kann mit diesem Metall auch kein zweites Metallzentrum eingeführt werden. Kupfer(II)-Komplexe sind ausschließlich mit den Phosphanoxydliganden **2a-O** und **2b-O** zugänglich und besitzen eine zum Teil stark verzerrt trigonal pyramidale Koordinationsumgebung.

Die Phosphanoxidliganden **2a-O** und **2b-O** konnten außerdem mit **Platin(II)** und **Ruthenium(II)** erfolgreich umgesetzt werden. **Ruthenium(II)**, als Grenzfall zwischen harter und weicher Lewis-Säure koordiniert sowohl die Imin, als auch die Phosphanoxid-Donorgruppe der Liganden **2a-O** und **2b-O**. Mit dem bian-Liganden **2b-O** wurden verschiedene Isomere röntgenkristallographisch und NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Hierbei zeigte sich die hohe Flexibilität des bian-Liganden, der auch die vier äquatorialen Koordinationsstellen gleichzeitig belegen kann. Durch DFT-Rechnungen konnte belegt werden, dass diese Komplexgeometrie, die im Vergleich mit den anderen Isomeren, bei denen entweder beide oder ein TPPO-Arm in axialer Position sitzt, die energetisch höchste ist. Ausgehend von allen Geometrien konnte die Hemilabilität der TPPO-Arme durch Ligandenaustauschreaktionen nachgewiesen werden. Am geeignetsten ist hierfür das koordinierende Lösungsmittel Dimethylsulfoxid, das eine der beiden freigewordenen Koordinationsstellen der TPPO-Arme besetzt. Mit dem Liganden **2a-O** war die Geometrie mit beiden TPPO-Armen in axialer Position die energetisch niedrigste.

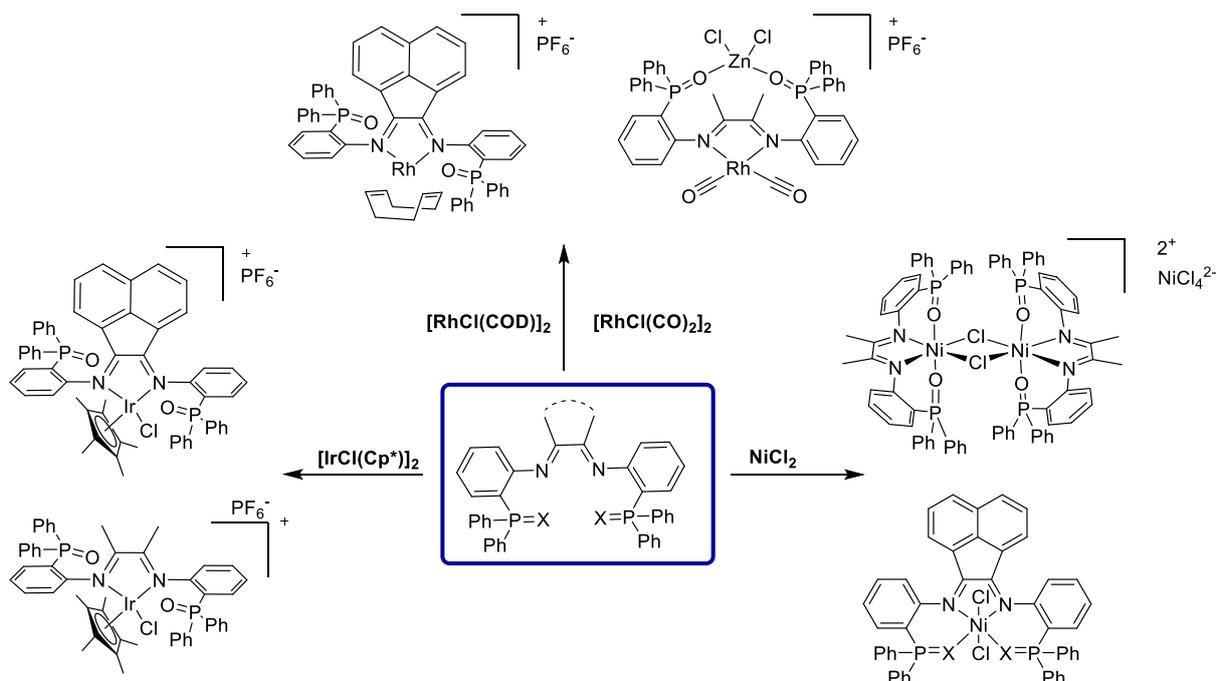
Die weiche Lewis-Säure **Platin(II)** hingegen koordiniert ausschließlich in der (*N,N*)-Bindungstasche und hält damit die beiden TPPO-Arme für eine Koordination mit einer härteren Lewis-Säure frei. Diese Eigenschaft konnte schon für das 4d-Metall Palladium beschrieben werden. Ebenfalls waren beim 5d-Metall Platin bimetallische Komplexe mit Zink(II) in (*O,O*)-Koordination zugänglich. Die elektronische Auswirkungen auf das Platinzentrum konnten mittels ^{195}Pt -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Es wurde gezeigt, dass entgegen der Erwartungen das elektronegativere Zink(II) in räumlicher Nähe zum Platin dessen Elektronendichte erhöht. Der Ligand **2b-O** ermöglichte ebenfalls die Synthese von methylierten Platin(II)-Komplexen und damit die Analyse der Elektronendichte am Platinzentrum durch ^{195}Pt -NMR-Spektroskopie unter den verschiedenen Koordinationsbedingungen.



Schema 33: Möglichkeiten die Elektronendichte am Pt(II)-Zentrum einzustellen.

Ebenfalls wurden cyclovoltammetrische Messungen mit den Platin und Rutheniumverbindungen durchgeführt, die eine einfache reversible Reduktion der dab-Komplexe und zwei reversible Reduktionen der bian-Komplexe belegten.

Mit den Metallen Rhodium, Iridium und Nickel wurden folgende Komplexe synthetisiert und charakterisiert.

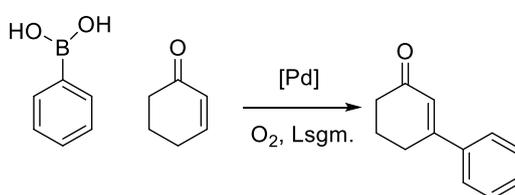


Schema 34: Zugängliche Komplexe mit den Metallen **Rhodium**, **Iridium** und **Nickel** und den Liganden 2a-O und **2b-X** mit X= S/O.

Für die Zukunft gibt es viele interessante Fragestellungen in diesem Themenbereich. Zu diesen gehört die Synthese weiterer dikationischer Palladiumkomplexe, von denen bereits erste Ergebnisse in Kapitel 3.9.2 erhalten wurden. Die nähere Untersuchung dieser

Reaktionsprodukte, als auch das Aufstellen und Verifizieren eines Mechanismus durch DFT-Rechnungen, ist weiter von Interesse. Zudem wurden erste Experimente zur Synthese von $\text{PdCl}_2(\mathbf{2a-S})$ -Komplexen durchgeführt, die zu Ergebnissen aber zu keiner reproduzierbaren Syntheseführten. Weiterhin zeigen die NMR-Daten der Verbindung $\text{PdCl}_2(\mathbf{2b-S})$ deutlich das Vorhandensein eines aciden Protons, welches für katalytische Anwendungen von Interesse sein könnte. Ebenfalls steht die Untersuchung der Ruthenium- und Platinchemie mit den beiden Phosphansulfidliganden $\mathbf{2a-S}$ und $\mathbf{2b-S}$ noch aus. Von dieser werden elektrochemisch und UV-vis-spektroskopisch interessante Ergebnisse erwartet. Diese Erwartung beruht auf den vielversprechenden Ergebnissen der Komplexe $\mathbf{3a-S}$, $\mathbf{3b-S}$ und $\mathbf{10b-S}$, bei denen die S-Liganden bessere (spektr-)elektrochemische Ergebnisse lieferten als die O-Liganden.

Diese Promotionsarbeit behandelt ausschließlich die Synthese und Charakterisierung von Koordinationsverbindungen der vier Liganden $\mathbf{2a/b-X}$ mit katalytisch aktiven Metallzentren. Das katalytische Konzept der Hemilabilität dieser Liganden wurde nachgewiesen und dessen Grenzen gezeigt. Nun kann aufbauend auf diesen „Bauplänen“ und den gewonnenen Erkenntnissen der Fokus auf die katalytischen Eigenschaften der Komplexe gelegt werden. In diesem Zusammenhang wurden erste Experimente zum Test der katalytischen Aktivität für eine oxidative Heck-Kopplung der Dichloridopalladiumkomplexe der Liganden $\mathbf{2a-O}$, $\mathbf{2b-O}$ und $\mathbf{2b-S}$ durchgeführt, die vielversprechende Ergebnisse lieferten. Eine Optimierung der Reaktionsbedingungen steht noch aus.¹⁴⁷



Schema 35: Reaktionsgleichung der palladiumkatalysierten oxidativen Heckreaktion.¹⁴⁷

Aufgrund des hohen Bekanntheitsgrades der Aktivität von α -Diiminokomplexen mit den Metallen Palladium und Nickel sind auch katalytische Experimente zur Polymerisation von Ethen oder zur Copolymerisation von Ethen und Methylacrylat oder 4-*tert*-Butylstyrol und CO von Interesse.^{53,54,58,146}

5. Experimenteller Teil

5.1 Allgemein Informationen und Arbeitstechniken

5.1.1 Chemikalien

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden bei den Firmen *abcr GmbH, Acros Organics, Alfa Aesar, Fisher Scientific, Merck / Sigma Aldrich, Strem Chemicals, TCI Chemicals* und *VWR* erworben und 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, Dioxan und Benzol wurden trocken von Sigma Aldrich erworben. Acetonitril, Methanol und THF wurden nach gängiger Literaturpraxis getrocknet.¹⁴⁸ Die für die Synthese genutzten Lösungsmittel wurden nach dem Trocknungsvorgang mit Stickstoff entgast. 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. Der Hinweis, dass bei einer Synthese trockene und entgaste Glasgeräte zum Einsatz kamen, beinhaltet die Information, dass unter Einsatz der Schlenktechnik gearbeitet wurde. Katalyseexperimente wurden, sofern nicht anders beschrieben, ebenfalls unter Luftausschluss durchgeführt.

5.1.2 Chromatographie

Zur säulenchromatographischen Aufreinigung wurde eine MPLC Combi Flash RF200 der Firma *Teledyne Isco* und vorgepackte Silica-Säulen von *RediSep*© genutzt. Für die Vorsäule wurden die zu reinigenden Substanzen gelöst und auf *Celite*®545 adsorbiert. Der entsprechende Lösungsmittelgradient wurde abhängig von den R_f -Werten vorheriger Dünnschichtchromatographie-Experimente gewählt und durch die Software auf dem Gerät eingestellt.

5.1.3 Kristallisation

Die Kristallisation der Metallkomplexe erfolgte durch Filtration der Reaktionslösung über einen Chromafil Xtra Einmalfilter PTFE-20/13 mit einem Porendurchmesser von 0.2µm und einem Membrandurchmesser von 13 mm in einen Reagenzglaseinsatz in einem ausgeheizten Schlenkrohr. Anschließend wurde trockener Diethylether in das Schlenkrohr gefüllt, ein Unterdruck erzeugt und das Schlenkrohr bei Raumtemperatur 48-96 h ruhig gehalten.

5.2 Analytische Methoden

5.2.1 Kernresonanzspektroskopie

Die Aufnahme der Spektren erfolgte an den folgenden FT-NMR-Spektrometern: Avance 400" und "Avance 600" der Firma Bruker (Billerica / USA). Die Messungen auf dem Gerät "Avance 600" wurden von Christiane Müller durchgeführt. Die ^{13}C -, ^{31}P - bzw. ^{19}F -NMR-Spektren wurden protonenentkoppelt gemessen. ^1H -NMR- und ^{31}C -Spektren wurden auf das Restprotonensignal des deuterierten Lösungsmittels normiert. Bei ^{31}P -NMR-Spektren wurde kein Standard hinzugefügt. Die chemische Verschiebung wird δ / ppm angegeben und zur Auswertung der Daten die Software MestReNova 12.0.1-20560 © *Mestrelab Research S.L* Corporation verwendet. Die Spektren wurden, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur aufgenommen.

5.2.2 Elementaranalysen

Die prozentualen Massenanteile der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel in den dargestellten Verbindungen wurden von Birgit Dusch und Jana Ellmer an einem Elementaranalysator „vario Micro cube“ der Firma *Elementar Analysensysteme GmbH* (Langenselbold / Deutschland) gemessen.

5.2.3 Infrarotspektroskopie

Infrarotspektren wurden, falls nicht anders erwähnt, in Form eines KBr-Presslings mit einem IR-Spektrometer FT/IR-6100 der Firma *Jasco* aufgenommen. Die Auftragungen und Auswertungen wurden mit dem Programm Origin 2020 der Firma *OriginLab* erstellt.

5.2.4 Electrospray Ionization Massen Spektrometrie (ESI-MS)

ESI-MS-Spektren wurden an einem „amaZon ETD“ Quadrupol-Ionenfalleninstrument der Firma Bruker (Billerica / USA) in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg durch Sophie Tommes und Maximilian Huber aufgenommen. Die Proben wurden als 10^{-4} mol·L⁻¹ M Dichlormethan oder Acetonitrillösung mit einer Durchflussgeschwindigkeit von 2 μ L·min⁻¹ in die ESI-Kammer eingespritzt und sowohl im positiven als auch im negativen Ionisationsmodus vermessen. Zur Steuerung des Instruments wurde die Software trapControl 7.2 © Bruker Corporation und zur Datenauswertung das Programm Data Analysis 4.0 © Bruker Corporation verwendet.

5.2.5 Röntgendiffraktometrie

Falls nicht anders erwähnt wurden die Einkristallstrukturanalysen von Dr. Yu Sun an einem Röntgendiffraktometer *Diffraction Gemini S Ultra* der Firma Oxford vermessen und die anschließende Strukturaufklärung und -verfeinerung mit den Softwarepaketen SHELXS97 bzw. SHELXL-97 durchgeführt. Die Daten wurden hier bei tiefen Temperaturen (150 K) mittels ω -scans an einem XtaLAB Synergy System mit dualen mikrofokussiert versiegelten Röntgenquellen. Cu-K α -strahlung der Wellenlänge 1.54184 Å wurde eingesetzt.

Falls erwähnt wurden die Messungen aber auch von Dr. J. Becker an einem D8 Venture der Firma Bruker an der JLU Giessen durchgeführt. Der Einkristall wurde hierfür auf einen MiTeGen Dual Thickness MicroMount™ mit Fomblin Y Öl fixiert und in einen kalten N₂-Strom (100 K) mithilfe eines OXFORD CRYOSYSTEMS 700 Tieftemperatursystems überführt. Die Daten wurden bei 100 K gesammelt unter Einsatz eines ϕ - und ω -Scanners an einem Bruker D8 Venture Systems gemessen, welches mit einer dualen μ S Mikrofokus-Quelle und einem PHOTON100 Detektor ausgestattet ist. Mo-K α Strahlung mit der Wellenlänge 0.71073 Å und einem Kollimationsspiegel *Quazar multilayer mirror* wurden eingesetzt. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden mit dem Programm SABAS-2016/2 berechnet.¹⁴⁹ Die Raumgruppen wurden mit dem Programm XPREP durch Analyse der Laue-Symmetrie und Symmetrieabwesenheit bestimmt.¹⁵⁰ Die Verfeinerung wurde von Jun.-Prof. Dr. Sabine Becker unter Verwendung von *SHELXT* durchgeführt.⁹⁶ In ORTEP-Darstellungen sind die Schwingungsellipsoide der Atome mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen

dargestellt. Wasserstoffatome und Solventmoleküle wurden zur Übersichtlichkeit weggelassen.

5.2.6 Cyclovoltammetrie

Cyclovoltammogramme wurden mithilfe von einem Autolab-Potentiostat der Firma *Metrohm* aufgenommen. Als Messprogramm kam das Programm DropView 200 zum Einsatz. Es wurde eine Dreielektrodenanordnung aus Arbeitselektrode (Glaskohlenstoff), Gegenelektrode (Platin) und Referenzelektrode (Silberdraht) verwendet. Die Messungen wurden in einer 0.1 M Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat Dichlormethan- bzw. Acetonitril-Lösung unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Als interner Standard wurde Ferrocen/Ferrocenium (Fc/Fc⁺) verwendet. Die Potentiale sind gegen Fc/Fc⁺ angegeben.

5.2.7 UV-Vis-NIR-Spektroelektrochemie

SEC-UV-Vis-NIR -Spektren wurden an einem TIDAS Diodenarray der Firma J&M Analytik AG (UV/VIS/NIR) in einer OTTLE-Zelle (optically transparent thin-layer electrochemical cell) gemessen. Das Potential an den Elektroden wurde während der Messung mit einem Autolab PGSTAT101 der Firma Methrom Autolab B.V. gesteuert.

5.2.8 ESR-Spektroelektrochemie

ESR-Spektren wurden bei einer Temperatur von 273 K mit einem Bruker EMX aufgenommen. Die Messungen wurden bei einer X-Band-Mikrowellenfrequenz von 9.5 GHz und einer Feldstärke von 350 mT mit einer Mikrowellenleistung von 2 mW und 100 kHz Feldmodulation aufgenommen und von Mark R. Ringenberg, PhD durchgeführt. Die elektrochemische Erzeugung paramagnetischer Spezies erfolgte in situ in einer Zweielektroden-Kapillare in 0.1 M Bu₄NPF₆ -Lösung. Simulationen der experimentellen Spektren wurden mit dem Programm Easyspin vorgenommen.

5.2.9 DFT-Rechnungen

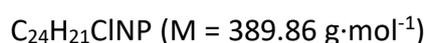
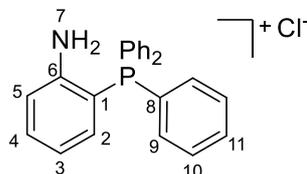
DFT-Rechnungen wurden mit dem Hybridfunktional B3LYP und wenn nicht anders erwähnt mit dem Split Valance Basissatz Basissatz def2-TZVP mit dem Programm Gaussian09 auf dem Cluster ELWE durchgeführt.^{151–154} Es wurden Optimierungs- und Frequenzrechnungen

durchgeführt. Elektronische Übergänge der, mit dem in Gaussian integrierten CPCM-Modell optimierten Struktur, wurden mittels TDDFT bestimmt.¹⁵⁵⁻¹⁵⁸ Teile der Rechnungen (Kapitel Kupfer) wurden von Dipl.-Chem Patrick Di Martino-Fumo im Rahmen einer 3MET Kooperation am Cluster des FB Chemie unter Verwendung der Dispersionskorrektur D3 von Stefan Grimme und unter Einbindung des Lösungsmittels CD_2Cl_2 durch die Methode COSMO unter Verwendung der Programme Gaussian09 und Turbomole durchgeführt.¹⁰¹

5.3 Verbindungsübersicht

5.3.1 Liganden und Templatkomplexe

(2-Aminophenyl)triphenylphosphoniumchlorid



Die Vorschrift beruht auf einer Synthese von Cooper *et al.*^{69,70}

In einem 500 mL Kolben mit Destille zur Wasserabscheidung werden 2-Chloroanilin (25.5 g, 10.8 mL, 200 mmol) und Triphenylphosphan (52.4 g, 200 mmol) vorgelegt. Danach wird wasserfreies Nickelchlorid (13.0 g, 100 mmol) zugegeben, die Reaktionsmischung unter Rühren auf 200°C aufgeheizt und die Temperatur für 4 h gehalten. Es ist darauf zu achten, dass keine Klumpen entstehen. Danach werden 300 mL Wasser mit ein paar Tropfen konzentrierter HCl angesäuert und auf 60°C erwärmt. Die blaue Schmelze wird auf 160-180°C abgekühlt und langsam auf 150 mL des angesäuerten Wassers gegeben. Mit dem restlichen Wasser wird der Reaktionskolben gespült, bis die gesamte blaue Farbe deaktiviert ist.

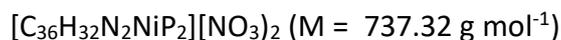
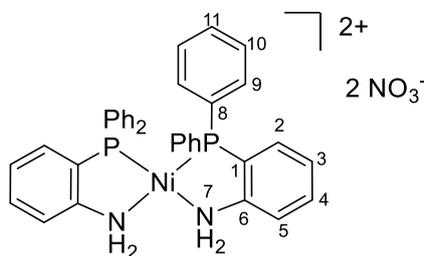
Nach Abkühlen wird die wässrige Phase mit Diethylether gewaschen (3 x 150 mL) und mit Dichlormethan (3 x 150 mL) extrahiert. Die zusammengeführten Dichlormethanphasen werden mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird fast vollständig entfernt. Es ist darauf zu achten, dass das Öl nicht gänzlich vom Lösungsmittel befreit wird und auch nicht abkühlt, da es sonst zu viskos für den nächsten Schritt wird. Zu dem verbleibenden orangefarbenen Öl wird unter Rühren THF (250 mL) gegeben. Die Mischung wird über Nacht im Kühlschrank gelagert. Der weiße Feststoff wird filtriert und mit kaltem Tetrahydrofuran und Diethylether gewaschen. Das Produkt wird unter Ölpumpenvakuum bei 80°C eine Stunde getrocknet.

Ausbeute: 19 g (50 mmol, 50 %) eines farblosen Feststoffes

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.85 – 7.79 (m, 3H), 7.75 – 7.59 (m, 13H), 7.50 – 7.44 (m, 1H), 6.69 – 6.62 (m, 2H).

$^{31}\text{P-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 20.6 ppm

Bis[2-aminophenyldiphenylphosphan]nickel(II)nitrat



Die Vorschrift beruht auf einer Synthese von Cooper *et al.*^{69,70}

Unter einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre wurde trockenes THF (250 mL) vorgelegt. Es wurden Natrium (ca. 4 g, 0.174 mol) und Naphthalin (26.09 g, 0.204 mol) hinzugegeben. Das Gemisch wurde für ca. 1.5 h gerührt und im Anschluss auf ca. - 86 °C gekühlt, bis die Lösung annähernd fest wurde. Nach der Zugabe von 2-Aminophenyltriphenylphosphoniumchlorid (12.97 g, 33.3 mmol) wurde die Lösung langsam über den Zeitraum von einer Stunde auf 25°C erwärmt. Es wurden Eisessig (5 mL) und ges. Ammoniumchlorid-Lösung (50 mL) hinzugegeben, um mögliche Reste Natrium zu eliminieren. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Et_2O (50 mL) gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt, über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der überstehende Rückstand wurde in EtOH (200 mL) aufgenommen. Eine Lösung von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$ (6.44 g, 22.1 mmol) in EtOH (50 mL) wurde hinzugegeben. Nach Zugabe von Trifluoressigsäure (1 mL) wurde die Lösung über Nacht bei ca. 5 °C gelagert.

Ausbeute: 11.7 g (15.9 mmol, 95 %), goldgelbe Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO, 400 MHz): δ [ppm] = 7.38 (m, 6H, H^8 H^{11}), 7.22 (m, 4H, H^9), 7.09 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2 \text{ Hz}$, 1H, H^3), 6.70 (m, 1H, H^2), 6.49 – 6.58 (m, 2H, H^4 , H^5), 5.11 (s, 2H, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ [ppm] 135.65 (d, $^2J_{\text{PC}} = 8.6$ Hz, C⁸), 133.79 (s, C¹¹), 133.54 (s, C⁴), 133.17 (d, $^2J_{\text{PC}} = 19.0$ Hz, C¹⁰), 130.26, 128.70 (m, C), 116.74, 114.78. nicht zu finden: C⁶

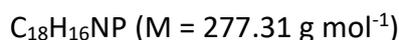
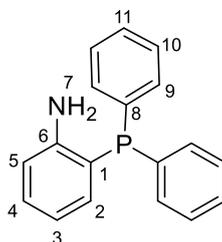
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO, 162 MHz) δ [ppm] = - 21.5 (s) ppm.

IR (KBr, cm^{-1}): 3437 (m, $\nu_{\text{N-H}}$), 3052 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 1617 (w), 1583 (m), 1560 (m), 1478 (m), 1438 (m), 1383 (s), 1134 (w), 1099 (m), 1069 (w), 998 (w), 825 (m), 762 (m), 743 (m), 711 (m), 690 (m), 581 (w), 546 (w), 509 (m), 496 (m), 460 (m), 419 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse (C₃₆H₃₂P₂N₄O₆Ni):

theor.:	C 57.25	H 4.54	N 7.42
exp.:	C 57.55	H 4.80	N 7.30

2-Aminophenyldiphenylphosphan



Die Vorschrift beruht auf einer Synthese von Cooper *et al.*^{69,70}

In einem Gemisch aus Wasser (70 mL) und Toluol (100 mL) wurde $[\text{Ni}(\text{PPh}_2\text{PhAm})(\text{NO}_3)_2]$ (11.7 g, 15.9 mmol) suspensiert. Unter starkem Rühren wurde HCl (12 Tropfen) hinzugegeben und das Gemisch für 5 h unter Rückfluss gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase mit Toluol gewaschen (80 mL). Nach Vereinigung der organischen Phasen wurden diese mit einer ges. NaCl-Lösung gewaschen und über NaSO_4 getrocknet. Die Lösung wurde über SiO_2 filtriert und unter vermindertem Druck auf ein Volumen von 100 mL reduziert. Nach Lagerung der Lösung über Nacht bei 5 °C wurden farblose Kristalle erhalten. Die Kristalle wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 6.61 g (23.8 mmol, 75 %), farblose Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.31 – 7.37 (m, 10 H, H^{Ph}), 7.16 – 7.20 (m, 1 H, H^8), 6.75 – 6.79 (m, 1 H, H^6), 6.67 – 6.72 (m, 2 H, H^7 , H^9), 4.14 (s, 2 H, NH)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] = 149.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 19.8$ Hz), 135.6 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.8$ Hz), 134.4 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.6$ Hz), 133.8 (d, $J_{\text{C-P}} = 19.2$ Hz), 130.5, 129.0, 128.7 (d, $J_{\text{C-P}} = 7.0$ Hz), 119.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 8.5$ Hz), 118.9 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.1$ Hz), 115.5 (d, $J_{\text{C-P}} = 2.13$ Hz)

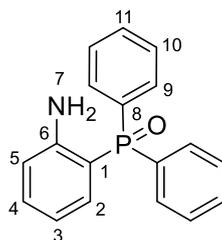
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = - 20.4 (s, P^1)

IR (KBr, cm^{-1}) 3444 (m, $\nu_{\text{N-H}}$), 3357 (m, $\nu_{\text{N-H}}$), 3060 (m, $\nu_{\text{C-H}}$), 3007 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 1612 (s, $\delta_{\text{N-H}}$, $\text{C}=\text{C}$), 1584 (m), 1563 (w), 1474 (s, $\delta_{\text{C}=\text{C}}$), 1432 (s, $\delta_{\text{C}=\text{C}}$), 1300 (m), 1253 (w), 1158 (w), 1089 (w), 1067 (w), 1025 (m), 747 (s, $\delta_{\text{C-H}}$), 697 (s, $\delta_{\text{C-H}}$), 618 (w), 504 (m), 493 (m), 467 (m), 455 (w), 424 (w), 410 (w) cm^{-1} .

Elementaranalyse ($\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{PN}$):

theor.:	C 77.96	H 5.82	N 5.05
exp.:	C 78.08	H 5.92	N 5.10

2-Aminophenyldiphenylphosphanoxid



$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NPO}$ ($M = 293.31 \text{ g mol}^{-1}$)

2-Aminophenyldiphenylphosphan (1.95 g, 7.02 mmol) wurde in DCM (120 mL) gelöst und Wasserstoffperoxid (80 % in H_2O , 30 mL) wurde vorsichtig hinzugegeben. Das zweiphasige Gemisch wurde für 3 h stark gerührt. Die Phasen wurden getrennt und die organische Phase mit Wasser gewaschen (2 x 50 mL). Im Anschluss wurde die Lösung über NaSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene farblose Rückstand wurde im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.77 g (6.04 mmol, 86 %), farbloser Feststoff.

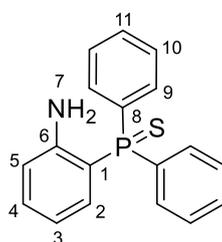
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.62 – 7.67 (m, 4 H, H^{Ph}), 7.56 (td, $^3J_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz, $^5J_{\text{H-P}} = 1.3$ Hz, 2 H, H^{Ph}), 7.47 (td, $^3J_{\text{H-H}} = 7.3$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 2.8$ Hz, 4 H, H^{Ph}), 7.28 – 7.24 (m, 1 H, H^4), 6.77 (ddd, $^3J_{\text{H-H}} = 14.1$ Hz, $^4J_{\text{H-H}} = 7.7$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 1.4$ Hz, 1 H, H^6), 6.68 (dd, $^3J_{\text{H-H}} = 8.1$ Hz, $^3J_{\text{H-P}} = 4.8$ Hz, 1 H, H^7), 6.59 (td, $^3J_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, $^4J_{\text{H-P}} = 1.8$ Hz, 1 H, H^5), 5.30 (s, 1 H, NH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten wurden nicht aufgenommen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 35.4 (s, P^1)

IR (KBr, cm^{-1}): 3587 (w), 3565 (w), 3408 (m, $\nu_{\text{N-H}}$), 3315 (m, $\nu_{\text{N-H}}$), 3210 (m, $\nu_{\text{N-H}}$), 3061 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 1637 (m), 1596 (m), 1561 (w), 1481 (m), 1448 (m), 1437 (m), 1318 (w), 1172 (s), 1155 (m), 1119 (m), 1093 (w), 1027 (w), 749 (m), 720 (m), 709 (s), 695 (s), 566 (m), 552 (s), 542 (s), 521 (s) cm^{-1} .

2-Aminophenyldiphenylphosphansulfid



$[\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{NPS}]$ ($M = 309.37$ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

2-Aminophenyldiphenylphosphan (887 mg, 3.20 mmol) und Schwefel (103 mg, 0.40 mmol) wurden in Toluol (25 mL) gelöst und 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Der weiße Feststoff wurde durch Filtration getrennt und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 492 mg (1.59 mmol, 99 %), farbloser Feststoff.

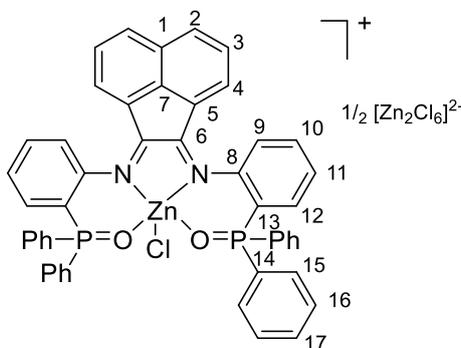
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 7.74 (ddd, $^3J_{\text{PH}} = 13.5$, $^3J_{\text{HH}} = 8.4$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 4H, H^{10}), 7.59 – 7.49 (m, 2 H, H^{11}), 7.47 (ddd, $^2J_{\text{PH}} = 8.5$, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$, $^4J_{\text{HH}} = 3.0$ Hz, 4H, H^9), 7.32 – 7.23 (m, 1H, H^4), 6.75 – 6.66 (m, 1H, H^7), 6.68 – 6.55 (m, 2H, H^5 , H^6), 5.15 (br, 2H, NH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (162 MHz, CDCl_3) δ [ppm] = 39.6.

IR (ATR, cm^{-1}): 3085 (m), 1703 (m), 1572 (m), 1429 (m), 1292 (m), 1101 (m), 821 (m), 717 (s), 685 (s), 583 (s).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Daten wurden nicht aufgenommen.

(1b-O) (*N,N'*-1,2-Acenaphthylendiyliden(bis(2-diphenylthiophosphorylphenyl)amin- κ 2N, κ 1S))(μ -2-tetrachloridozinkato)zink



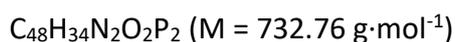
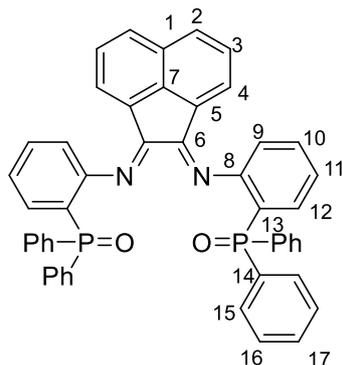
Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von J. P. Neu.⁶⁷ In einem ausgeheizten und bestickten Schlenkkolben wurden 2-Aminophenyldiphenylphosphanoxid (2.93 g, 10.00 mmol), Acenaphthaquinon (911 mg, 5.00 mmol) und Zinkchlorid (1.39 g, 10.00 mmol) vorgelegt. Anschließend wurde Essigsäure (60 mL) zugegeben und die Suspension 2 h bei 110°C gerührt. Nach Beendigung der Reaktionszeit wurde der orangefarbene Feststoff durch Filtration abgetrennt und mit Essigsäure (2x30 mL) und Diethylether (3x30 mL) gewaschen.

Ausbeute: 4.69 g (4.65 mmol, 93 %)

^1H -NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] = 7.82 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.8$ Hz, 2 H, H^6), 7.73 (t, $^3J_{\text{H-H}} = 7.1$ Hz, 4 H, H^{Ph}), 7.41 – 7.56 (m, 18 H, H^{Ph} , H^5), 7.12 – 7.25 (m, 4H, H^4 , H^7), 2.04 (s, 6 H, H^8)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 41.7 (s, P)

Aufgrund der schlechten Löslichkeit und der Übereinstimmung mit den Daten von J. P. Neu wurde auf die Aufnahme eines ^{13}C -NMR-Spektrums verzichtet.⁶⁷

(1b-O) [*N,N'*-1,2-Acenaphthylidyliden(2-diphenylphosphorylphenylamin

Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von J. P. Neu.⁶⁷ **1b-O** (4.69 g, 4.65 mmol) wurde in Dichlormethan (100 mL) gelöst und schnell mit wässriger Oxalatlösung (100 mL, 0.18 M) extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und bei Raumtemperatur das Solvens entfernt. Es verbleibt ein orangefarbener Feststoff.

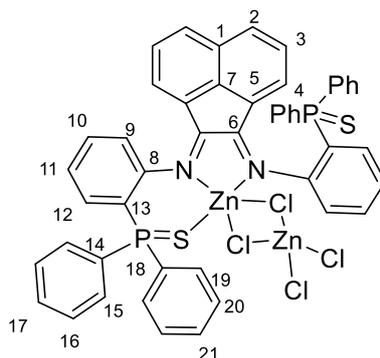
Ausbeute: 3.27 g (89.1 mmol, 89 %)

Die ^1H -NMR-Spektren zeigten verbreiterte Signale. Im ^{13}C -NMR waren ebenfalls keine auswertbaren Signale zu erkennen.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 27.4, 26.6, 25.3.

IR (ATR, cm^{-1}): 3053 (w, $\nu_{\text{C-H}}$, sp^2), 1668 (m, $\nu_{\text{C=N}}$), 1643 (m), 1581 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 1460 (m), 1433 (s, $\nu_{\text{C-H}}$), 1263 (m), 1183 (m), 1113 (s), 1067 (m), 928 (m), 693 (s) cm^{-1} .

(1b-S) Bis[(N,N'-1,2-acenaphthylendiyliden(2-diphenylphosphorylphenyl)amin-κ2N,κ2O)-chloridozink]



Die Synthese erfolgte analog zu der von **1b-O**. Die Einwaagen betragen: Aminophenyl-diphenylphosphansulfid (662 mg, 2.14 mmol), Acenaphthaquinon (165 mg, 1.07 mmol) und Zinkchlorid (2.92 g, 2.14 mmol).

Ausbeute: 903 m g (0.84 mmol, 82 %)

¹H NMR (600 MHz, CD₃CN): δ [ppm] 8.21 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 2H, H²), 7.84 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, H¹⁰), 7.79 (dd, ³J_{HH} = 10.0, ⁴J_{HH} = 4.6 Hz, 2H, H¹⁷), 7.72–7.65 (m, 10H, H⁹, H¹⁵, H¹⁶), 7.65–7.61 (m, 2H, H¹¹), 7.56 (t, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H³), 7.43 (dd, ³J_{HH} = 14.5, ⁴J_{HH} = 7.6 Hz, 4H, H¹⁹), 7.25–7.19 (m, 4H, H¹², H⁴), 7.11 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, H²¹), 7.00 (td, ³J_{HH} = 7.7, ⁴J_{HH} = 3.5 Hz, 4H, H²⁰).

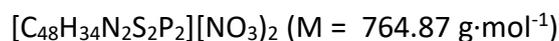
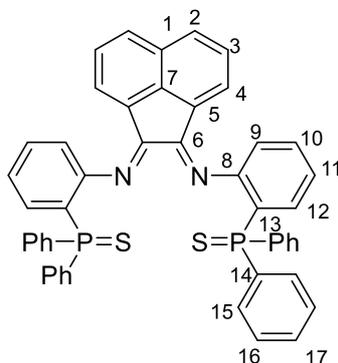
¹³C{¹H} NMR (151 MHz, CD₃CN): δ [ppm] 164.8 (s, C⁶), 148.8 (d, ³J_{PC} = 0.40 Hz C⁸), 145.4 (s, C⁷), 136.2 (s, C¹⁰), 135.0 (s, C¹⁷), 134.4 (d, ²J_{PC} = 8.4 Hz, C¹⁵), 134.2 (s, C²), 134.1 (s, C²¹), 133.9 (d, ²J_{PC} = 10.2 Hz, C¹²), 133.4 (d, ²J_{PC} = 10.7 Hz, C¹⁹), 133.0 (d, ³J_{PC} = 10.9 Hz, C⁹), 131.5 (s, C¹), 130.8 (d, ³J_{PC} = 12.6 Hz, C¹⁶), 130.3 (d, ³J_{PC} = 12.7 Hz, C¹¹), 130.1 (d, ³J_{PC} = 11.7 Hz, C²⁰), 129.6 (s, C³), 127.5 (d, ¹J_{PC} = 31.0 Hz, C¹⁸), 127.2 (s, C⁴), 126.89 (d, ¹J_{PC} = 33.4 Hz, C¹⁴), 125.1 (d, C⁵), 122.8 (d, ¹J_{PC} = 84.1 Hz, C¹³).

³¹P{¹H} NMR (243 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 38.7.

IR (ATR, cm⁻¹) 3057 (w, ν_{CH}) 2324 (w), 1561 (m, ν_{C=N}), 1437 (s, ν_{C=C}), 1277w, 1101s, 750m, 688s, 621s, 506m. ESI-MS: m/z: 864.93.

Elementaranalyse ($C_{48}H_{34}N_2P_2S_2Zn_2Cl_4$):

theor.:	C 55.75	H 3.30	N 2.70	S 6.18
exp.:	C 55.29	H 3.17	N 2.70	S 6.24

(2b-S) [N,N'-1,2-Acenaphthylenediyliden(2-diphenylthiophosphorylphenylamin)]

Die Synthese erfolgte analog zu der von **2b-O**. Einwaagen: 1b-S 3.11 g (4.02 mmol) Das orangefarbene Produkt wurde unter Abkühlen des Kolbens in N_2 (fl) zerkleinert.

Ausbeute: 2.7076 g (3.54 mmol, 88 %)

Die 1H -NMR-Spektren zeigten verbreiterte Signale. Im ^{13}C -NMR waren ebenfalls keine auswertbaren Signale zu erkennen.

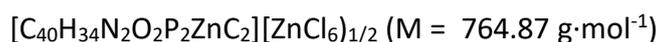
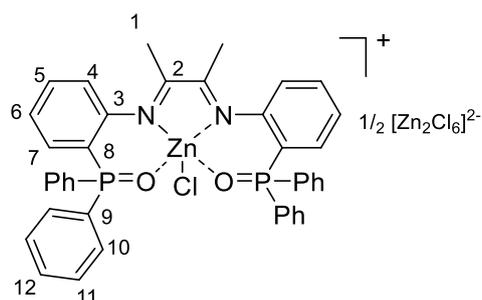
$^{31}P\{^1H\}$ NMR (243 MHz, $CDCl_3$): δ 43.2, 42.3 39.7 ppm.

IR (ATR, cm^{-1}): 3047 (w, ν_{CH}), 2366(w), 1640 (m, $\nu_{C=N}$), 1579 (m), 1433 (s), 1263 (w), 1102 (s), 1065, 766 (m), 685 (s, $\nu_{P=S}$), 631 (m, $\nu_{P=S}$), 496 (m).

Elementaranalyse ($C_{48}H_{34}N_2P_2S_2Zn_2Cl_4$) ($M = 764.87 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

theor.:	C 75.30	H 4.85	N 3.66	S 8.38
exp.:	C 74.86	H 4.56	N 3.58	S 8.19

(1a-O_{NN}) Bis[(1,4-bis(2-diphenylphosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien-κ₂N,κ₂O)chloridozink]hexachloridodizinkat



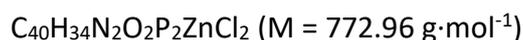
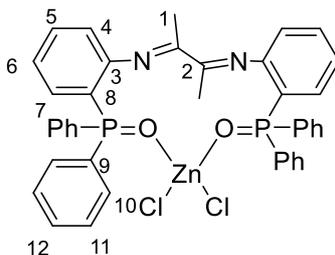
Die Synthese erfolgte analog zu der von **1b-O**. Die Einwaagen betragen: 2- Aminophenyldiphenylphosphanoxid (2.93 g, 10.00 mmol), Zinkchlorid (1.39 g, 10.00 mmol), Butadion (0.19 mL, 6.00 mmol), (60 mL).

Ausbeute: 3.6 g (3.81 mmol, 76 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.78 – 7.62 (m, 10H, H^{10,12}), 7.64 – 7.50 (m, 8H, H¹¹), 7.46 (s, br., 2Hf), 7.18 (m, 2H, H⁶), 7.08 (m, 2H, H⁴), 6.91 (dd, ³J_{PH} = 14.3, 7.4 Hz, 2H, H⁷), 2.34 (s, 6H, H¹)

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ [ppm] = 41.7 (s)

(1a-O_{oo}) Bis[(1,4-bis(2-diphenylphosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien-κ₂N,κ₂O)dichloridozink]



Der entstandene gelbe Feststoff 1a-O_{NN} wurde in Aceton suspendiert, 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Der hellgelbe Rückstand wurde mit Diethylether gewaschen und getrocknet.

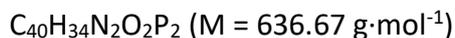
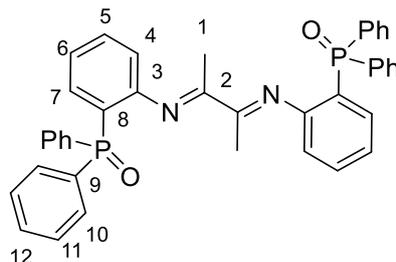
Ausbeute: 2.70 g (3.45 mmol, 92 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.90 (dd, ³J_{HH} = 7.4 Hz, ³J_{HP} = 12.92 Hz, 8 H, H¹), 7.41 – 7.61 (m, 14 H, H², H³, H⁶), 7.06 (td, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, ³J_{HH} = 7.6 Hz, ⁴J_{HP} = 2.9 Hz, 2 H, H⁵), 6.86 (dd, ³J_{HH} = 7.3 Hz, ³J_{HP} = 14.2 Hz, 2 H, H⁴), 6.78 (dd, ³J_{HH} = 7.7 Hz, ⁴J_{HP} = 4.1 Hz, 2 H, H⁷), 1.58 (s, 6 H, H⁸).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ [ppm] = 40.4 (s, P¹)

³¹C-NMR Daten wurden aufgrund der schlechten Löslichkeit und der guten Übereinstimmung der ¹H und ³¹P-NMR Daten mit den publizierten nicht aufgenommen.⁶⁷

(2a-O) 1,4-Bis(2-diphenylphosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien



Die Synthese erfolgte analog zu **1b-O** unter Verwendung von 2.16 g (3.39 mmol) von **1a-O_{oo}**.

Ausbeute: 1.91 g (2.98 mmol, 88 %)

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 7.67 – 7.74 (m, 8 H, H¹⁰), 7.58 (dd, ³J_{H-H} = 7.7 Hz, ³J_{H-P} = 13.3 Hz, 2 H, H⁷), 7.37 – 7.53 (m, 14 H, H¹¹, H¹², H⁵), 7.13 (t, ³J_{H-H} = 7.6 Hz, 2 H, H⁶), 6.51 (dd, ³J_{H-H} = 7.4 Hz, ⁴J_{H-P} = 4.6 Hz, 2 H, H⁴), 1.30 (s, 1 H, H¹)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ [ppm] = 168.51 (s, C²), 153.1 (d, J_{C-P} = 5.3 Hz, C³), 134.0 (d, J_{C-P} = 9.2 Hz, C⁷), 133.1 (s, C⁵), 133.0 (d, J_{C-P} = 106 Hz, C⁹), 131.7 (d, J_{C-P} = 10.0 Hz, C¹⁰), 131.5 (d, J_{C-P} = 2.7 Hz, C¹²), 128.3 (d, J_{C-P} = 12.3 Hz, C¹¹), 123.6 (d, J_{C-P} = 11.9 Hz, C⁶), 122.1 (d, J_{C-P} = 104 Hz, C⁸), 118.6 (d, J_{C-P} = 8.0 Hz, C⁴), 15.6 (s, C¹)

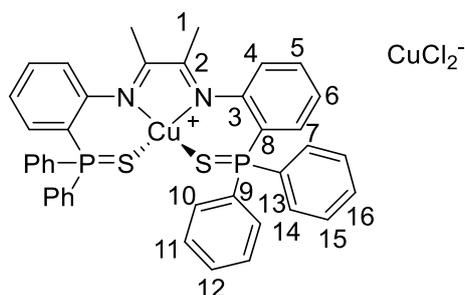
³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ [ppm] = 27.2 (s, P¹)

IR (KBr, cm⁻¹): 3649 (w), 3421 (m), 3059 (m, ν_{C-H}), 1637 (m, ν_{C=N}), 1582 (m), 1560 (m), 1461 (m), 1438 (s), 1360 (m), 1265 (m), 1212 (w), 1196 (m), 1183 (m, ν_{P=O}), 1132 (m), 1118 (m), 1105 (m), 812 (m), 776 (m), 763 (m), 747 (m), 735 (m), 719 (s), 709 (s), 701 (s), 569 (m), 553 (s), 538 (s), 510 (m), 451 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse (C₄₀H₃₄P₂N₂O₂ 1 CCl₂H₂, 721.6 g·mol⁻¹):

theor.	C 68.24	H 5.03	N 3.88
exp.:	C 67.99	H 5.32	N 3.92

(3a-S') 1,4-Bis(2-diphenylthiophosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien- κ^2N, κ^2S -kupfer(I)]dichloridocuprat(I)



(2-Aminophenyl)diphenylphosphansulfid (343 mg, 1.11 mmol) wurde zusammen mit wasserfreiem CuCl (110 mg, 1.11 mmol) in einem Schlenkrohr eingewogen und die Atmosphäre zu N₂ getauscht. Entgaste Essigsäure (10 mL) und Butadion (57.9 mg, 0.66 mmol, 58.8 μ L) wurden zugegeben und die Reaktionsmischung 2 h bei 120°C gerührt. Es wurde erst eine leichte Braunfärbung beobachtet, welche nach 30min zu grün wechselte. Nach Ende der Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Hierbei fiel ein grüner kristalliner Feststoff aus, der durch Filtration isoliert und mit Essigsäure und Diethylether gewaschen wurde.

Ausbeute: 301 mg (0.48 mmol, 88 %)

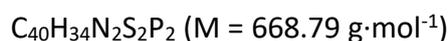
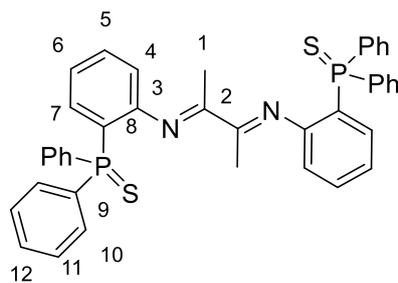
Die ¹H-NMR und ¹³C{¹H}-NMR-Spektren sind identisch mit den Daten von **3a-S**.

³¹P{¹H} NMR (243 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 33.5.

Elementaranalyse (C₄₀H₃₄P₂N₂S₂Cu₂Cl₂ 0.5 CCl₂H₂, 866.79 g·mol⁻¹):

theor.:	C 53.50	H 3.88	N 3.08	S 7.05
exp.:	C 53.48	H 3.89	N 3.92	S 7.34

(2a-S) 1,4-Bis(2-diphenylthiophosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien



Das Produkt **3a-S'** (2.17 g, 2.97 mmol) wurde in Dichlormethan (30 mL) gelöst und schnell mit wässriger KCN-Lösung (30 mL, 0.18 M) extrahiert. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 getrocknet und bei Raumtemperatur das Solvens entfernt. Es verbleibt ein gelber Feststoff.

Ausbeute: 1.91 g (2.98 mmol, 88 %)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 7.87–7.78 (m, 8H, H10), 7.49–7.38 (m, 14H, H5, H11, H12), 7.31 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 15.0$, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, H7), 7.09–7.03 (m, 2H, H6), 6.53 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $^4J_{\text{HH}} = 4.9$ Hz, 2H, H4), 1.32 (s, 6H, H1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 168.9 (s, C2), 152.9 (d, $J = 5.1$ Hz, C^{Ph}), 133.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.6$ Hz, C7), 133.0 (s, C^{Ph}), 132.7 (d, $J = 2.8$ Hz, C^{Ph}), 132.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz, H12, H15), 132.2 (s, C^{Ph}), 131.3 (s, C^{Ph}), 128.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, H10, H14), 123.8 (s, C^{Ph}), 123.7 (s, C5), 123.1 (s, C6), 122.2 (s, C^{Ph}), 119.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 7.7$ Hz, C4), 53.6 (s, C^{Ph}), 16.2 (s, C1).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (243 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 40.9.

IR (ATR, cm^{-1}): 3053 (w, ν_{CH}), 2923 (w), 1638 (s, $\nu_{\text{C=N}}$) 1561 (m), 1437 (s), 1265 (m, $\nu_{\text{C-N}}$), 1096 (s), 755 (s, $\nu_{\text{P-C}}$), 637 (s), 519 (s).

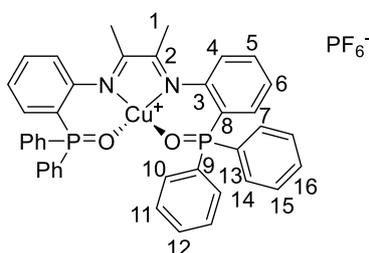
HR-MS: $m/z = 335.0898$ ($\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NPS}$).

Elementaranalyse ($\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{P}_2\text{N}_2\text{S}_2$ 0.25 CCl_2H_2 , 668.79 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

theor.:	C 70.06	H 5.04	N 4.06	S 9.29
exp.:	C 69.76	H 5.08	N 4.06	S 9.62

5.3.2 Metallkomplexe

(3a-O) [1,4-Bis(2-diphenylphosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien- κ 2N, κ 2O-kupfer(I)] hexafluorophosphat



361 mg (0.50 mmol) von Ligand **2a-O** und 186 mg (0.5 mmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorophosphat wurden in 10 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Die Mischung wurde 2 h lang gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen und erneut in Dichlormethan gelöst. Grüne Kristalle wurden nach langsamer Diffusion von Diethylether in diese Lösung erhalten.

Ausbeute: 91 % (384.55 mg, 0.46 mmol)

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , 218 K): δ [ppm] 7.76 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, H^5), 7.69 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 3H, H^{Ph}), 7.64 (s, br, 3H, H^{Ph}), 7.57 (s, br, 5H, H^{Ph}), 7.42 (m, 8H, H^{Ph}), 7.30 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2H, H^6), 7.01 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 13.9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, H^7), 6.93 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$, $^4J_{\text{PH}} = 4.4$ Hz, 2H, H^4), 1.44 (s, 6H, H^1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CD_2Cl_2 , 203K): δ [ppm] 161.8 (s, C^2), 149.0 (s, C^3), 134.7 (s, C^5), 134.0 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.5$ Hz, C^7), 133.5 (s, C^{12}), 133.2 (s, C^{16}), 132.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz, C^{10}), 130.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz, C^{14}), 129.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.1$ Hz, C^{11}), 128.4 (d, $^1J_{\text{PC}} = 105.9$ Hz, C^{13}), 128.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.3$ Hz, C^{15}), 126.2 (d, $^1J_{\text{PC}} = 110.7$ Hz, C^9), 125.0 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.0$ Hz, C^6), 121.7 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.2$ Hz, C^4), 120.7 (d, $^1J_{\text{PC}} = 104.4$ Hz, C^8), 17.2 (s, C^1).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (243 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 38.8, -143.3 (hept).

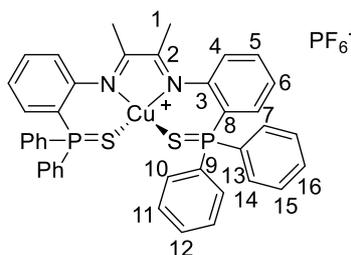
IR (ATR, cm^{-1}): 3059 (m, ν_{CH}), 1584 (w, $\nu_{\text{C=N}}$), 1438 (w, $\nu_{\text{C=C}}$), 1131 (m, $\nu_{\text{P=O}}$), 841 (s, $\nu_{\text{Cu-N}}$), 728 (w), 546 (w, $\nu_{\text{Cu-O}}$). ESI-MS⁺: $m/z = 700.17$

ESI-MS: $m/z = 698.1858$ (97.39 %), 699.1735 (49.0 %), 700.1663 (100.0 %), 701.1511 (42.5 %), 702.1572 (36.2 %), 703.1477 (8.4 %).

Elementaranalyse ($[\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{CuN}_2\text{O}_2\text{P}_2]^+[\text{PF}_6]^-$, $845.17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

theor.:	C 56.84	H 4.05	N 3.31
exp.:	C 56.65	H 4.16	N 3.38

(3a-S) [1,4-Bis(2-diphenylthiophosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien- $\kappa^2\text{N},\kappa^2\text{S}$ -kupfer(I)] hexafluorophosphate



$\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{CuN}_2\text{S}_2\text{P}_2]^+[\text{PF}_6]^-$ ($877.3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

343 mg (1.11 mmol) 2-(Diphenylthiophosphoryl)anilin, 0.06 mL (0.67 mmol). Diacetyl, 55 mg (0.67 mmol) Kupfer(I)chlorid und 368.12 mg (2.00 mmol) Kaliumhexafluorophosphat wurden in 15 mL Eisessig gelöst und unter Rückfluss erhitzt. Nach 1 h fiel ein dunkelgrüner Feststoff aus. Die Mischung wurde 1 h lang ohne Rühren auf Raumtemperatur abgekühlt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und zweimal mit 10 mL Eisessig und fünfmal mit 10 mL Diethylether gewaschen. Nach Trocknung im Vakuum wurden dunkelgrüne Kristalle erhalten. Das Produkt wurde durch langsame Diffusion von Diethylether in eine Lösung von Dichlormethan umkristallisiert, wobei sich grüne Nadeln bildeten.

Ausbeute: 430 mg (0.52 mmol, 74 %)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] 7.83 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7 \text{ Hz}$, 2H, H^5), 7.77 (m, 4H, H^{Ph}), 7.72–7.67 (m, 4H, H^{Ph}), 7.62–7.52 (m, 12H, H^{Ph}), 7.41 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7 \text{ Hz}$, 2H, H^6), 7.13 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 14.4$, $^3J_{\text{HH}} = 7.8 \text{ Hz}$, 2H, H^7), 7.03–6.91 (m, 2H, H^4), 1.37 (s, 6H, H^1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2): δ [ppm] r164.4 (s, C^2), 134.8 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.6$ Hz, C^5), 134.0 (s, C^{Ph}), 133.9 (d, $J = 2.9$ Hz, C^{Ph}), 133.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.0$ Hz, H^7), 133.2 (d, $J = 10.8$ Hz, C^{Ph}), 132.6 (d, $J = 11.1$ Hz, C^{Ph}), 129.9 (d, $J = 12.7$ Hz, C^{Ph}), 129.5 (d, $J = 13.0$ Hz, C^{Ph}), 126.8 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, C^6), 122.3–122.0 (m, C^4), 19.1 (s, C^1).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (243 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 33.4, -143.4 (hept).

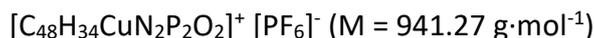
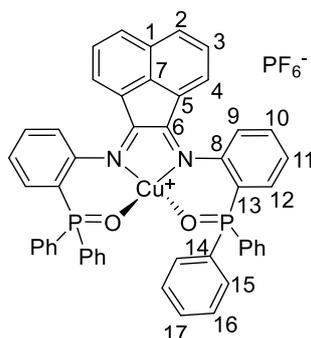
ESI-MS: $m/z = 731.1544$ (100.0 %), 732.1431 (51.6 %), 733.1453 (63.9 %), 734.1416 (28.5 %), 735.1384 (14.4 %).

IR (ATR, cm^{-1}): 3048 (w, ν_{CH}), 2250 (w), 2141 (w), 1641 (m, $\nu_{\text{C=N}}$), 1578 (w, $\nu_{\text{C=C}}$), 1434 (m), 1362 (m), 1254 (m, $\nu_{\text{C-N}}$), 1096 (s), 990 (m), 884 (m), 754 (s), 612 (s), 686 (s, $\nu_{\text{P=S}}$).

Elementaranalyse ($[\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{CuN}_2\text{S}_2\text{P}_2]^+[\text{PF}_6]^-$ 877.3 g/mol^{-1}):

theor.:	C 54.87	H 3.91	N 3.91	S 7.31
exp.:	C 54.62	H 3.86	N 3.16	S 7.51

(3b-O) (*N,N'*-1,2-Acenaphthylidyliden(bis(2-diphenylphosphorylphenyl)amin- $\kappa^2\text{N},\kappa^2\text{O}$)kupfer(I)) hexafluorophosphat



73.3 mg (0.10 mmol) von Ligand **2a-O** und 37.3 mg (0.10 mmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)hexafluorophosphat wurden in 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Die Mischung wurde 2 h lang gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Es war keine weitere Aufreinigung notwendig (Ausbeute: 93 %).

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 8.11 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$, $^4J_{\text{HH}} = 1.7$ Hz, 1H), 7.82 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 1H), 7.66 (s, 5H), 7.63–7.56 (m, 2H), 7.47 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$, 2.5 Hz, 1H), 7.43 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.9$, $^3J_{\text{HH}} = 4.2$ Hz, 1H), 7.15 (dd, $^3J_{\text{PH}} = 13.7$, $^3J_{\text{CH}} = 7.7$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 157.7 (s, C^6), 149.1 (s, C^8), 139.0 (s, C^7), 135.1 (s, C^{10}), 134.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, C^{12}), 133.6 (s, C^{17}), 133.0 (s, C^{21}), 132.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.3$ Hz, C^{15}), 131.0 (s, C^5), 131.7 (s, C^2), 130.5 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.2$ Hz, C^{16}), 129.8 (d, $^1J_{\text{PC}} = 87.5$ Hz, C^{13}), 129.2 (m, C^3 , C^{19}), 128.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 16.6$ Hz, C^{20}), 126.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, C^{11}), 125.9 (d, $J = 75.7$ Hz, C^{18}), 125.7 (s, C^{21}), 123.57 (s, C^1), 120.76 (d, $^1J_{\text{PC}} = 104.2$ Hz, C^{14}), 120.2–120.1 (m, C^9).

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3 , 223K): δ [ppm] 40.0 (s), -143.1 (hept).

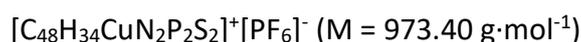
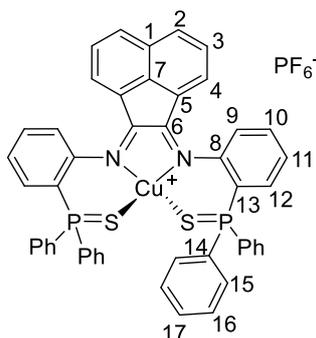
IR (ATR, cm^{-1}): 3055 (w, ν_{CH}), 2366, 1655 (w, $\nu_{\text{C=N}}$, asym), 1585m, 1436 (s, $\nu_{\text{C=C}}$), 1278 (w, $\nu_{\text{C=N}}$), 1127 (m, $\nu_{\text{P=O}}$), 724 (m, $\nu_{\text{P-C}}$), 531 (m, $\nu_{\text{Cu-O}}$). ESI-MS: $m/z = 827.15$.

ESI-MS: $m/z = 830.3151$ (81.7 %), 831.2449 (55.5 %), 832.1790 (100.0 %), 833.1512 (55.5 %), 834.1585 (32.8 %), 835.1580 (12.8 %).

Elementaranalyse ($[\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{CuN}_2\text{P}_2\text{O}_2]^+ [\text{PF}_6]^-$) (941.27 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

theor.:	C 61.25	H 3.92	N 2.98
exp.:	C 60.99	H 3.92	N 3.13

(3b-S) (*N,N'*-1,2-Acenaphthylendiyliden(bis(2-diphenylthiophosphorylphenyl)amin- κ^2N,κ^2S)kupfer(I))hexafluorosphat



153.0 mg (0.20 mmol) 2b-S und 74.5 mg (0.20 mmol) Tetrakis(acetonitril)kupfer(I)-hexafluorosphat wurden in 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Das Gemisch wurde 2 h lang gerührt und über einen Whatman®-Filter filtriert. Das Produkt wurde durch langsame Diffusion von Diethylether in diese Lösung umkristallisiert, wobei grüne Nadeln erhalten wurden.

Ausbeute: 79% (153.8 mg 0.16 mmol)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 8.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 2H, H^2), 7.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2H, H^{10}), 7.79 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 13.6$, 7.6 Hz, 4H, H^{15}), 7.69–7.65 (m, 2H, H^{17}), 7.63–7.54 (m, 10H, H^3 , H^{16} , H^{19}), 7.51 (dt, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$, 2H, H^9), 7.36 (m, 4H, H^4 , H^{11}), 7.19 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 13.9$, 7.7 Hz, 2H, H^{12}), 6.88 (s, 6H, H^{20} , H^{21}).

$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 159.8 (s, C^6), 148.1 (s, C^8), 141.5 (s, C^7), 134.5 (s, C^{10}), 133.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.3$ Hz, C^{12}), 133.3 (s, C^{17}), 132.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz, C^{15}), 132.4 (s, C^{21}), 131.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.2$ Hz, C^{16}), 131.7 (s, C^2), 130.4 (s, C^5), 129.4 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz, C^{19}), 128.9 (s, C^3), 128.4 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.2$ Hz, C^{20}), 127.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 87.5$ Hz, C^{13}), 127.1 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, C^{11}), 126.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 85.3$ Hz, C^{18}), 125.1 (s, C^{21}), 124.73 (s, C^1), 122.6 (d, $^1J_{\text{PC}} = 88.1$ Hz, C^{14}), 120.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.6$ Hz, C^9).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (243 MHz, CDCl_3): δ [ppm] 34.5, -144.4 (hept).

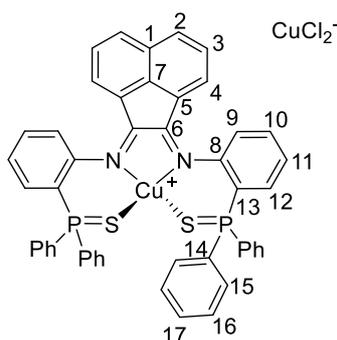
IR (KBr, cm^{-1}): 3438w, 3278s, 3121 (s, ν_{CH}), 3061m, 1602 (m, $\nu_{\text{C=N}}$), 1571m, 1479 s, 1436m, 1105s, 1070 (s), 759 (s), 722 (m), 711 (s), 685 (s, $\nu_{\text{P=S}}$), 622 (m, $\nu_{\text{P=S}}$), 602 (s), 525 (m).

ESI-MS: $m/z = 827.1614$ (100.0 %), 828.1605 (55.9 %), 829.1635 (73.4 %), 830.1506 (35.5 %), 831.1462 (15.0 %), 832.1550 (3.5 %).

Elementaranalyse ($[\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{CuN}_2\text{P}_2\text{S}_2]^+[\text{PF}_6]^-$) ($973.40 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

theor.:	C 59.23	H 3.38	N 4.14	S 6.50
exp.:	C 58.73	H 3.57	N 3.57	S 6.26

(3b-S') (*N,N'*-1,2-Acenaphthylidyliden(bis(2-diphenylthiophosphorylphenyl)amin- $\kappa^2\text{N},\kappa^2\text{S}$)kupfer(I))dichloridocuprat(I)



$[\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{CuN}_2\text{P}_2\text{S}_2]^+[\text{CuCl}_2]^-$ ($962.88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

77.7 mg (0.10 mmol) **2b-S** und 20.4 mg (0.20 mmol) Kupfer(I)chlorid wurden in 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Die Mischung wurde 2 h lang gerührt und über einen Whatman®-Filter filtriert. Das Produkt wurde durch langsame Diffusion von Diethylether in diese Lösung umkristallisiert, wobei grüne Nadeln erhalten wurden

Ausbeute: 76 % (73.2 mg, 0.76 mmol)

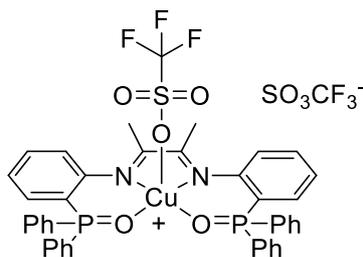
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 34.5.

Die ^1H und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR-Spektren sind identisch zu **3b-S**.

Elementaranalyse ($[\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{CuN}_2\text{P}_2\text{S}_2]^+[\text{CuCl}_2]^-$) ($962.88 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

theor.:	C 59.88	H 3.56	N 2.91	S 6.66
exp.:	C 59.35	H 3.31	N 2.88	S 6.73

(4a-O) [1,4-Bis(2-diphenylphosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien- κ^2N,κ^2O (triflato- κ^1O)kupfer(II)]triflat



$[C_{40}H_{34}CuN_2O_2P_2SO_3CF_3]^+ [SO_3CF_3]^-$ ($M = 998.34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

166 mg (0.23 mmol) von **2a-O** und 83.2 mg (0.23 mmol) Kupfer(II)triflat wurden in 10 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Die Mischung wurde 2 h lang gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Grüne Kristalle wurden durch langsame Diffusion von Diethylether in eine konzentrierte Lösung von **4a-O** in Dichlormethan erhalten.

Ausbeute: 82 % (189.3 mg, 0.19 mmol)

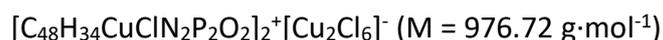
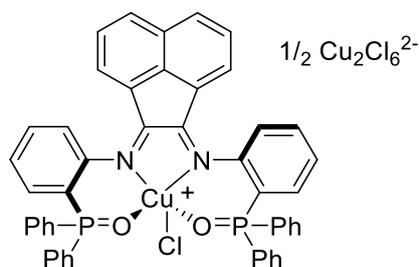
IR (ATR, cm^{-1}): 3063(w, ν_{C-H}), 2925 (w), 2360, 2336, 1589 (w, $\nu_{C=C}$), 1437 (w), 1301.

ESI-MS⁺: $m/z = 698.0527$ (100.0 %), 699.0380 (50.7 %), 700.0171 (57.4 %), 701.0195 (23.9 %).

Elementaranalyse: $[C_{40}H_{34}CuN_2S_2P_2SO_3CF_3]^+ [SO_3CF_3]^-$ (CH_2Cl_2) ($998.34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

theor.:	C 47.68	H 3.35	N 2.59	S 5.29
exp.:	C 47.70	H 3.26	N 2.60	S 6.12

(4b-O') [N,N'-1,2-Acenaphthylendiyliden(bis(2-diphenylphosphorylphenyl)amin- κ_2N,κ_2O)(chlorid)kupfer(II)]hexachloridodicuprat(II)



73.3 mg (0.10 mmol) **2b-O** und 26.8 mg (0.20 mmol) Kupfer(II)chlorid wurden in 5 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Die Mischung wurde 3 h lang gerührt und über einen Whatman®-Filter filtriert. Das Produkt wurde durch langsame Diffusion von Diethylether in diese Lösung umkristallisiert, wobei rote Würfel erhalten wurden.

Ausbeute: 82 % (82 mg, 0.82 mmol)

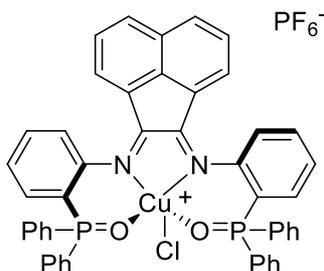
IR (KBr, cm^{-1}): 3055 (m, ν_{CH}), 2366 (w), 1585 (m, $\nu_{\text{C=N}}$), 1436 (m, $\nu_{\text{C=C}}$), 1278 (w), 1127 (s), 1087 (w), 724 (s), 691 (s) 730 (s) 531 (s, $\nu_{\text{Cu-O}}$).

ESI-MS⁺: $m/z = 830.3151$ (81.6 %), 831.2449 (55.4 %), 832.1790 (100.0 %), 833.1512 (55.3 %), 834.1585 (32.8 %), 835.1580 (12.8 %).

Elementaranalyse $[\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{CuClN}_2\text{P}_2\text{O}_2]_2^+[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^-$ ($1001.66 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

theor.:	C 54.87	H 3.13	N 2.56
exp.:	C 54.64	H 2.96	N 2.37

(4b-O) [*N,N'*-1,2-Acenaphthylendiyliden(bis(2-diphenylphosphorylphenyl)amin- κ_2N,κ_2O)(chlorid)kupfer(II)]hexafluorophosphat



$[C_{48}H_{34}CuClN_2P_2O_2]^+PF_6^-$ (976.72):

Die Synthese erfolgte analog zu 4b-O' bei einer Einwaage von 13.4 mg (0.10 mmol) Kupfer(II)chlorid und zusätzlicher Einwaage von 36.8 mg Kaliumhexafluorophosphat (0.2 mmol).

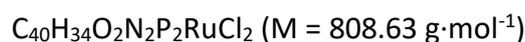
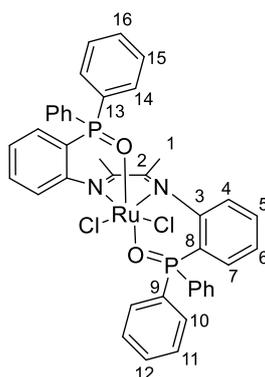
Ausbeute: unbestimmt

IR (KBr, cm^{-1}): 3113 (w, ν_{CH}), 1635 (w), 1488 (s, $\nu_{C=N}$), 1328 (s, $\nu_{C=C}$), 1177 (s), 1136 (s) 889 (s), 780 (s), 608 (s).

Elementaranalyse $[C_{48}H_{34}CuClN_2P_2O_2]^+PF_6^-$ (976.72):

theor.:	C 59.03	H 3.51	N 2.87
exp.:	C 58.65	H 3.28	N 2.84

(5a-O_M) 1,4-Bis(2-diphenylphosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien-κ₂N,κ₂O-dichloridoruthenium(II)



In einem ausgeheizten und bestickten Schlenkrohr wurden $[\text{Ru}_2(\text{cymen})_2\text{Cl}_4]$ (61.2 mg, 0.1 mmol) und Ligand **2a-O** (144 mg, 0.2 mmol) vorgelegt und in DCM (10 mL) gelöst. Das Gemisch wurde für 24 h bei 40°C gerührt, unter vermindertem Druck auf ca. 5 mL eingengt, über einen Spritzenfilter filtriert und durch Diffusion von Diethylether kristallisiert.

Ausbeute: 42.12 mg (0.05 mmol, 26 %), dunkelroter Feststoff

¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ [ppm] 7.86 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, $J_{\text{HP}} = 13.0 \text{ Hz}$, 4H, H¹⁰), 7.65 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.5 \text{ Hz}$, 2H, H⁵), 7.55 – 7.6 (m, 2H, H⁴), 7.48 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HP}} = 16.8 \text{ Hz}$, 4H, H¹², H¹⁶), 7.41 – 7.29 (m, 10H, H⁶, H¹¹, H¹⁴), 7.11 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{HP}} = 11.9 \text{ Hz}$, 4H, H¹⁵), 7.02 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HP}} = 12.6 \text{ Hz}$, 2H, H⁷), 1.16 (s, 6H, H¹)

¹³C{¹H} NMR (CDCl_3 , 101 MHz): δ [ppm] 168.3 (s, C²), 155.3 (s, C³), 134.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.3 \text{ Hz}$, C¹⁰), 132.9 (s, C⁵), 132.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13.5 \text{ Hz}$, C¹¹), 131.9 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.1 \text{ Hz}$, C¹⁵), 131.6 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.3 \text{ Hz}$, C⁷), (d, $^1J_{\text{CP}} = 105.2 \text{ Hz}$, C⁸), 128.9 (s, C¹⁶), 128.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 13.5 \text{ Hz}$, C¹¹), 127.8 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.4 \text{ Hz}$, C¹⁵), 127.01 (d, $^1J_{\text{CP}} = 98.4 \text{ Hz}$, C¹³), 126.5 (s, C¹²), 126.4 (s, C⁶), 123.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 102.7 \text{ Hz}$, C⁹), 122.3 (d, $J_{\text{C-P}} = 6.7 \text{ Hz}$, C⁴), 18.0 (s, C¹).

³¹P{¹H}-NMR (CDCl_3 , 162 MHz): δ [ppm] = 53.3 (s, P¹)

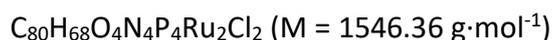
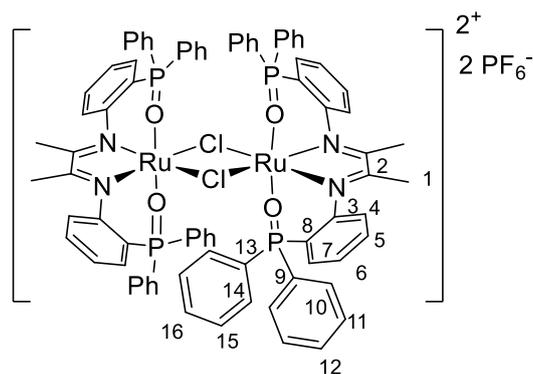
ESI-MS⁺: $m/z = 805.0940$ (39.3 %), 806.1206 (46.5 %), 807.1282 (43.2 %), 808.1089 (94.7 %), 809.0969 (61.4 %), 810.0990 (100.0 %), 811.0842 (37.1 %), 812.1038 (31.9 %), 731.1093 (13.6 %), 732.1127 (6.015 %), 733.1091 (5.9 %), 734.1081 (33.7 %), 735.1077 (45.5 %), 736.1084 (59.1 %), 737.1072 (100.0 %), 738.1098 (39.3 %), 739.1083 (54.4 %), 740.1105 (21.7 %), 741.1138 (4.8 %).

IR (KBr, cm⁻¹): 3430 (s), 3056 (w, ν_{C-H}), 2200 (w), 1626 (m, $\nu_{C=N}$), 1586 (m), 1483 (w), 1439 (m), 1389 (w), 1277 (w), 1121 (s, $\nu_{P=O}$), 1081 (m), 1051 (m), 1023 (w), 997 (w), 919 (w), 829 (w), 752 (m), 729 (m), 714 (m), 714 (m), 695 (m), 640 (w), 608 (w), 558 (s), 534 (m), 519 (m), 458 (m) cm⁻¹.

Elementaranalyse (C₄₀H₃₄N₂O₂P₂RuCl₂ CH₂Cl₂, 808.65 g mol⁻¹):

theor.:	C 55.11	H 4.06	N 3.13
exp.:	55.33	H 4.27	N 3.18

(5a-O_D) Bis[1,4-Bis(2-diphenylphosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien- κ_2N, κ_2O]- μ -dichloridodiruthenium(II)



In einem ausgeheizten und bestickten Schlenkrohr wurden [Ru₂(cy_{men})₂Cl₄] (61.2 mg, 0.1 mmol), **2a-O** (72 mg, 0.1 mmol) vorgelegt und KPF₆ (36.8 mg, 0.2 mmol) in THF (10 mL) gelöst. Das Gemisch wurde für 12 h bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wurde in DCM (5 mL) aufgenommen, filtriert und das Produkt durch langsame Diffusion von Et₂O kristallisiert.

Ausbeute: 35.72 mg (0.02 mmol, 19 %), dunkelroter Feststoff

^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] 7.77 (tt, $J = 7.8, 1.2$ Hz, 2H), 7.64 (dd, $J = 7.8, 3.9$ Hz, 2H), 7.52 (tq, $J = 7.4, 1.4$ Hz, 3H), 7.41 (td, $J = 7.5, 3.0$ Hz, 6H), 7.37 (td, $J = 7.6, 2.5$ Hz, 4H), 7.04 (td, $J = 7.5, 1.4$ Hz, 3H), 6.94 (dd, $J = 12.3, 7.2$ Hz, 6H), 6.88 (td, $J = 7.9, 3.4$ Hz, 6H), 6.81 (ddd, $J = 12.4, 7.6, 1.3$ Hz, 2H), 1.14 (s, 6H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] 171.65, 153.99 (d, $J = 2.7$ Hz), 134.41, 133.82, 133.50 (d, $J = 2.6$ Hz), 133.17 (d, $J = 11.0$ Hz), 131.88 (d, $J = 10.2$ Hz), 128.85 (d, $J = 12.6$ Hz), 128.35 (d, $J = 13.7$ Hz), 128.20, 127.77 (d, $J = 12.5$ Hz), 125.52 – 122.90 (m), 122.27 (d, $J = 6.0$ Hz).

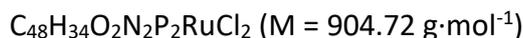
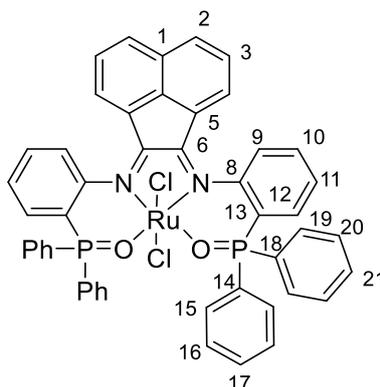
^{31}P NMR (243 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 54.2, 54.1, 46.1, -119.1 - -161.7 (m).

ESI-MS: $m/z = 771.0886$ (24%), 771.5880 (39 %, M^+), 772.0879 (55 %, M^+), 772.5877 (70%, M^+), 773.0876 (88 %, M^+), 773.5875 (100 %, M^+), 774.0876 (93 %, M^+), 774.5873 (94 %, M^+), 775.0879 (67 %, M^+), 775.5874 (54 %, M^+), 776.0881 (32 %, M^+),

Elementaranalyse ($\text{C}_{80}\text{H}_{68}\text{Cl}_2\text{F}_{12}\text{N}_4\text{O}_4\text{P}_6\text{Ru}$, $1546.36 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

theor.:	C 52.33	H 3.73	N 3.05
exp.:	C 52.30	H 3.83	N 3.00

(5b-O-Cl) *N,N'*-1,2-Acenaphthylenediyliden(2-diphenylphosphorylphenyl)amin- κ_2N, κ_2O -dichloridoruthenium(II)



2b-O (147 mg, 0,2 mmol) wurde zusammen mit (Cymen)rutheniumdichlorid-Dimer (62 mg, 0.1 mmol) in DCM 8 h bei 40°C gerührt. Nach Ende der Reaktionszeit wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen. Das Produkt wurde durch Diffusion von Pentan in DCM kristallisiert.

Ausbeute: nicht bestimmt, violette Kristalle

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] 8.75 (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.4$ Hz, 2H, H^9), 7.82 (m, 4H, H^{15}), 7.80 – 7.73 (m, 6H, H^3 , H^{19}), 7.70 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 2H, H^2), 7.65 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, H^{21}), 7.58 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, H^{17}), 7.55 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4H, H^{20}), 7.49 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 4H, H^{16}), 7.44 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2H, H^{10}), 7.37 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 2H, H^4), 7.33 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2H, H^{11}), 7.11 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 14.3, 7.6$ Hz, 2H, H^{12}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] 137.66 (s, H^{12}), 137.58 (s, H^4), 134.41 (s, H^{10}), 134.25 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, H^{16}), 134.14 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.6$ Hz, H^{20}), 133.37, 133.22, 132.46 (s, H^2), 131.68, 129.59 (s, H^{22} , H^{17}), 129.35 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.3$ Hz, H^{15}), 128.75 (d, $^2J_{\text{CP}} = 12.4$ Hz, H^{19}), 126.95 (s, H^3), 124.75 (d, $^3J_{\text{CP}} = 10.6$ Hz, C^{11}), 123.52 (d, $^1J_{\text{CP}} = 99.8$ Hz, C^{14}), 122.54 (s, H^9). Nicht beobachtet oder zugeordnet: C^1 , C^{18}

$^{31}\text{P NMR}$ (243 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] 43.6.

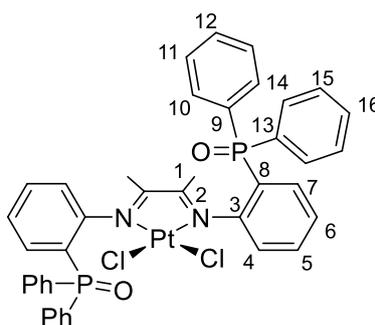
IR (ATR, cm^{-1}) 3054 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2361 (s), 1627 (m, $\nu_{\text{C=N}}$), 1585 (w, $\nu_{\text{C=C}}$), 1435 (m), 1119 (m), 1070 (w), 722 (w), 690 (m), 540 (m).

ESI-MS: $m/z = 903.0379$ (64 %, M^+), 904.0330 (100 %, M^+), 905.0232 (78 %, M^+), 906.0126 (95 %, M^+), 906.9663 (45 %, M^+)

Elementaranalyse ($C_{48}H_{34}N_2O_2P_2RuCl_2$, 904.72 g/mol):

theor.:	C 63.72	H 3.79	N 3.1
exp.:	C 63.71	H 3.59	N 3.07

(6a-O)1,4-Bis(2-diphenylphosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien- κ_2N, κ_2O }-dichloridoplatin(II)



$C_{40}H_{34}O_2N_2P_2PtCl_2$ ($M = 902.65 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

In einem ausgeheizten und bestickten Schlenkrohr wurde Di- μ -chloridodichlorido-bis(ethylen)diplatin(II) (29.4 mg, 0.05 mmol) und **2a-O** (72 mg, 0.1 mmol) vorgelegt und in DCM (5 mL) gelöst. Das Gemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt im Anschluss über einen Spritzenfilter filtriert und durch Diffusion von Et_2O kristallisiert.

Ausbeute: 62.1 mg (0.07 mmol, 68 %), rote Kristalle

1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$) δ [ppm] 7.89 – 7.82 (m, 4H, H^{14}), 7.79 – 7.72 (m, 4H, H^{10}), 7.68 (t, $^3J_{HH} = 7.7$ Hz, 2H, H^5), 7.65 – 7.60 (m, 2H, H^{16}), 7.56 (td, $^3J_{HH} = 7.4$, $^4J_{HH} = 1.3$ Hz, 2H, H^{12}), 7.52 (td, $^3J_{HH} = 7.7$, $^4J_{HH} = 3.1$ Hz, 4H, H^{15}), 7.48 (td, $^3J_{HH} = 7.6$, $^4J_{HH} = 3.0$ Hz, 4H, H^{11}), 7.34 (t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 2H, H^6), 7.29 – 7.22 (m, 2H, H^7), 7.09 (ddd, $^3J_{HH} = 8.0$, $^4J_{HH} = 4.2$, $^4J_{PH} = 1.1$ Hz, 2H, H^4), 1.82 (s, 6H, H^1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 180.36 (s, C2), 148.29 (d, $^2J_{\text{PC}} = 3.5$ Hz, C³), 134.16 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.9$ Hz, C⁷), 132.91 (d, $^3J_{\text{PC}} = 10.1$ Hz, C¹⁴), 132.62 (d, $^4J_{\text{PC}} = 2.7$ Hz, C¹⁶), 132.49 (s, C¹²), 132.34 (s, C⁵), 132.32 (s, C⁹), 132.14 (d, $^3J_{\text{PC}} = 9.7$ Hz, C¹⁰), 129.91 (d, $^2J_{\text{PC}} = 106.0$ Hz, C¹³), 129.42 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.6$ Hz, C¹⁵), 128.81 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, C¹¹), 128.05 (d, $^4J_{\text{PC}} = 11.5$ Hz, C⁶), 125.75 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, C⁴), 125.17 (d, $^2J_{\text{PC}} = 98.0$ Hz, C⁸), 22.33 (s, C¹),

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (243 MHz) δ [ppm] 27.3.

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR (129 MHz, CDCl_3) δ [ppm] -1956.

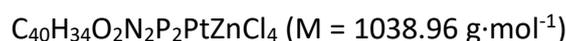
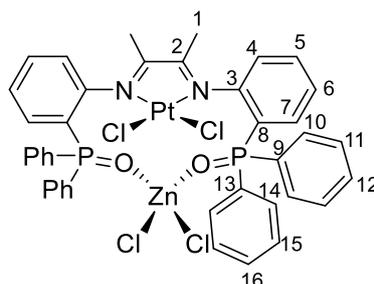
IR (KBr, cm^{-1}): 3065 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 1588 (w), 1423 (s, $\nu_{\text{C=N}}$), 1191 (s), 1117 (s, $\nu_{\text{P=O}}$), 998 (m), 692 (s).

ESI-MS: $m/z = 831.1502$ (92.7 %), 832.1559 (52.6 %), 833.1413 (100.0 %), 834.1388 (56.5 %), 835.1343 (68.8 %), 836.1350 (35.1 %), 837.1280 (21.9 %), 838.1365 (8.9 %).

Elementaranalyse $\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{PtCl}_2$ ($M = 902.65 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

theor.:	C 53.23	H 3.80	N 3.10
exp.:	C 53.15	H 3.88	N 3.08

(7a-O) 1,4-Bis(2-diphenylphosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien- κ_2 N, κ_2 O}-
dichloridoplatin(II)- κ_2 O-dichloridozink(II)



Die Herstellung ist auf zwei Arten möglich. Bei der ersten Methode wurde **1a-O_{oo}** (77.3 mg, 0.1 mmol) zusammen mit Di- μ -chloridodichloridobis(ethylen)diplatin(II) (29.4 mg, 0.05 mmol) in Dichlormethan für 16 h gerührt. Dabei fiel ein ockerfarbener Feststoff aus, der durch Filtration isoliert und mit Diethylether gewaschen wurde. Durch Diffusion von Diethylether in eine gesättigte Nitromethanlösung konnten Kristalle erhalten werden. Bei der zweiten Methode wurde der Komplex **6a-O** (45.1 mg, 0.05 mmol) mit ZnCl_2 (6.8 mg, 0.05 mmol) in Dichlormethan für 2 h gerührt.

Ausbeute: 77.8 mg, (0.75 mmol 75 %) ockerfarbener Feststoff

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 7.86 (ddd, $^3J_{\text{PH}} = 13.6$, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$, $^4J_{\text{PH}} = 1.3$ Hz, 4H, H^{14}), 7.72 (m, 6H, H^5 , H^{10}), 7.64 (td, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$, $^4J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz, 2H, H^{16}), 7.57 – 7.53 (m, 4H, H^{15}), 7.52 (m, 2H, H^{12}), 7.39 (tdd, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$, $^4J_{\text{PH}} = 2.6$, $^4J_{\text{HH}} = 1.1$ Hz, 2H, H^6), 7.33 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 7.72$, $^4J_{\text{PH}} = 4.1$ Hz, 2H, H^4), 7.26 (m, 2H, H^7), 7.17 (tdd, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$, $^4J_{\text{PH}} = 4.4$, $^4J_{\text{HH}} = 2.5$ Hz, 4H, H^{11}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 180.80 (s, C^2), 149.99 (s, C^3), 134.09 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.0$ Hz, C^{10}), 134.00 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, C^7), 133.73 (d, $^4J_{\text{PC}} = 3.0$ Hz, C^5), 133.49 (C^{16}), 133.46 (C^{12}), 132.77 (d, $J = 11.0$ Hz, H^{14}), 129.94 (d, $^2J_{\text{PC}} = 107.8$ Hz, C^{13}), 129.41 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.9$ Hz, C^{15}), 128.80 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.7$ Hz, C^{11}), 128.09 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.2$ Hz, C^6), 126.42 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.8$ Hz, C^4), 126.01 (d, $^1J_{\text{PC}} = 110.0$ Hz, C^9), 120.59 (d, $^1J_{\text{PC}} = 108.5$ Hz, C^8)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 41.4.

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR (129 MHz, CDCl_3) δ [ppm] -2146.

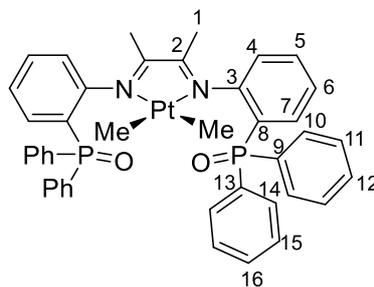
IR (KBr, cm^{-1}): 3517 (br), 3053 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 1589 (w, $\nu_{\text{C=N}}$), 1438 (s), 1146 (s), 998 (w), 720 (s), 535 (s).

ESI-MS: $m/z = 944.3570$ (44.6 %), 945.2466 (77.8 %), 946.1781 (100.0%), 947.1597 (49.8 %), 948.1478 (44.1 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{40}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{PtZnCl}_4$, $1038.96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

theor.:	C 46.24	H 3.30	N 2.70
exp.:	C 43.05	H 2.99	N 2.56

(8a-O) [1,4-Bis(2-diphenylphosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien- $\kappa_2\text{N},\kappa_2\text{O}$]-dimethylplatin(II)



$\text{C}_{42}\text{H}_{40}\text{O}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}$ ($M = 861.81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

In einem ausgeheizten und bestickten Schlenkrohr wurden $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMSO})_2$ (38.1 mg, 0.1 mmol) und **2a-O** (72 mg, 0.1 mmol) vorgelegt und in Difluorbenzol (5 mL) gelöst. Das Gemisch wurde für 24 h bei Raumtemperatur gerührt und das Lösungsmittel entfernt.

Ausbeute: 43mg (0.05 mmol, 50 %), violett-grauer Feststoff

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ [ppm] 7.77 – 7.40 (m, 26H), 7.25 (tt, $J = 7.5, 1.8 \text{ Hz}$, 2H), 6.59 (dd, $J = 7.9, 4.5 \text{ Hz}$, 2H), 1.17 (s, 6H), 0.50 (s, 4H).

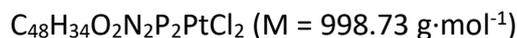
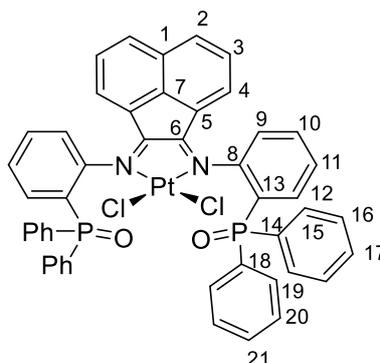
^{31}P NMR (162 MHz, $\text{DMSO-}d_6$) δ [ppm] 24.6.

$^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ NMR (129 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 2632.

IR (KBr, cm^{-1}): 3054 (w), 2958 (m), 2906 (m), 2851 (m), 1586 (m), 1436 (m), 1193 (m), 772 (m), 694 (m), 531 (m).

Elementaranalyse ($C_{40}H_{34}N_2O_2P_2Pt(CH_3)_2$, $861.81 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

theor.:	C 58.53	H 4.68	N 3.25
exp.:	C 58.75	H 4.85	N 3.10
exp.:	C 58.87	H 4.75	N 3.16

(6b-O) N,N'-1,2-Acenaphthylendiyliden(2-diphenylphosphorylphenyl)amin- κ_2 N-dichloridoplatin(II)

In einem ausgeheizten und bestickten Schlenkrohr wurde Di- μ -chlorido-dichloridobis(ethylen)diplatin(II) (29.4 mg, 0.05 mmol) und **2b-O** (73.3 mg, 0.1 mmol) vorgelegt und in DCM (5 mL) gelöst. Das Gemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt im Anschluss über einen Spritzenfilter filtriert und durch Diffusion von Et₂O kristallisiert.

Ausbeute: 63.8 mg (0.06 mmol, 58 %), roter Feststoff

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 8.28 (d, $J = 8.2 \text{ Hz}$, 2H, H⁴), 7.86 – 7.78 (m, 2H, H¹⁰), 7.68 – 7.43 (m, 20H, H³, H⁹, H¹¹, H¹², H¹⁵, H¹⁷, H¹⁹, H²¹), 7.35 (td, $J = 7.6, 3.1 \text{ Hz}$, 4H, H²⁰), 7.27 (dt, $J = 7.7, 3.3 \text{ Hz}$, 4H, H¹⁶), 6.82 (d, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H, H²).

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 177.28, (s, C⁶), 147.76 (d, $J = 3.8 \text{ Hz}$, C⁸), 147.25 (s, C⁷), 134.76 (d, $^2J_{PC} = 9.3 \text{ Hz}$, C¹²), 133.28, 133.14 (d, $^2J_{PC} = 10.1 \text{ Hz}$, C¹⁵), 132.89, 132.18 (m, 5H, C¹⁰, C¹⁹), 131.01 (s, H²), 131.53, 130.48, 129.55, 128.92 (d, $^3J_{PC} = 12.7 \text{ Hz}$, C²⁰), 128.54 (d, $^3J_{PC} = 12.1 \text{ Hz}$, C¹⁶), 127.10, 125.97 (d, $^1J_{PC} = 97.2 \text{ Hz}$, C¹³), 125.82 (d, $J = 6.8 \text{ Hz}$, C⁹), 124.63 (s, H⁴). Nicht zugeordnet: H¹, H³, H⁵, H¹¹, H¹⁴, H¹⁷, H¹⁸, H²¹

³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 26.3.

^{195}Pt NMR (129 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] -1736.

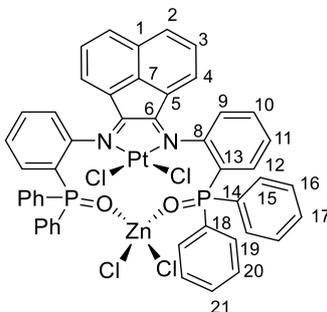
IR (KBr, cm^{-1}): 3058 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2234 (w), 1589 (w, $\nu_{\text{C=N}}$), 1437 (s), 1308 (s), 1159 (s), 1120 (s), 913 (w), 723 (s), 531 (s).

ESI-MS: m/z = 961.0947 (51.9 %), 962.0897 (90.0 %), 963.0777 (100.0 %), 964.0619 (64.3 %), 965.0594 (43.3 %), 966.0683 (15.8 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{PtCl}_2^-$, $998.73 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

theor.:	C 57.73	H 3.43	N 2.80
exp.:	C 57.49	H 3.24	N 2.83

(7b-O) [N,N'-1,2-Acenaphthylidyliden(2-diphenylphosphorylphenyl)-amin- $\kappa_2\text{N}$ - di-chloridoplatin- $\kappa_2\text{O}$ -dichloridozink(II)]



$\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{PtZnCl}_4$ ($M = 1135.05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

In einem ausgeheizten und bestickten Schlenkrohr wurde Verbindung **6b-O** (99.8 mg, 0.1 mmol) und ZnCl_2 (14.0 mg, 0.1 mmol) vorgelegt und in DCM (5 mL) gelöst. Das Gemisch wurde für 2 h bei Raumtemperatur gerührt im Anschluss über einen Spritzenfilter filtriert und durch Diffusion von Et_2O kristallisiert.

Ausbeute: 84.0 mg (0.74 mmol, 74 %), roter Feststoff

^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] 8.45 (d, $^3J_{\text{PH}} = 8.3 \text{ Hz}$, 2H, H^4), 8.00 – 7.84 (m, 6H, H^{19} , H^{10}), 7.70 – 7.56 (m, 8H, H^3 , H^9 , H^{11} , H^{21}), 7.58 – 7.43 (m, 10H, H^{15} , H^{16} , H^{17}), 7.40 (ddd, $^2J_{\text{PH}} = 14.5$, $^3J_{\text{PH}} = 7.9$, $^3J_{\text{HH}} = 1.4 \text{ Hz}$, 2H, H^{12}), 7.27 (td, $^3J_{\text{PH}} = 7.9$, 3.4 Hz , 4H, H^{20}), 6.75 (d, $^3J_{\text{PH}} = 7.4 \text{ Hz}$, 2H, H^2).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 8.40 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, H^4), 7.97 – 7.88 (m, 4H, H^{19}), 7.89 – 7.82 (m, 2H, H^{10}), 7.63 (dd, $J = 7.9, 4.1$ Hz, 2H, H^9), 7.61 – 7.43 (m, 16H, $\text{H}^3, 11, 21, 15, 16, 12$), 7.36 (dd, $J = 14.3, 7.8$ Hz, 2H, H^{12}), 7.21 (td, $J = 7.8, 3.3$ Hz, 4H, H^{20}), 6.71 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, H^2).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] 179.23 (s, C^6), 150.38, 149.91, 134.91 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.5$ Hz, C^{12}), 134.58 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.7$ Hz, C^{19}), 134.50 (d, $^5J_{\text{PC}} = 2.3$ Hz, C^{10}), 134.01 (d, $^3J_{\text{PC}} = 2.9$ Hz, C^9), 133.91, 133.81 (d, $^2J_{\text{PC}} = 2.8$ Hz, C^{11}), 133.19 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.7$ Hz, C^{15}), 132.39 (s, C^4), 130.55, 129.95 (s, C^3), 129.52 (d, $^3J_{\text{PC}} = 13.1$ Hz, C^{16}), 129.11 (d, $J = 13.9$ Hz, C^{20}), 128.34 (d, $J = 190.1$ Hz), 127.05, 127.04 (d, $J = 7.6$ Hz, C^{21}), 124.26 (s, C^2), 122.13 (d, $J = 108.1$ Hz, C^{18}). Nicht zugeordnet: $\text{C}^{1,7,8,14,17}$

^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 40.7.

^{195}Pt NMR (129 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] -1841.

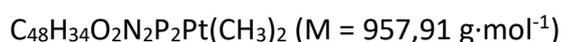
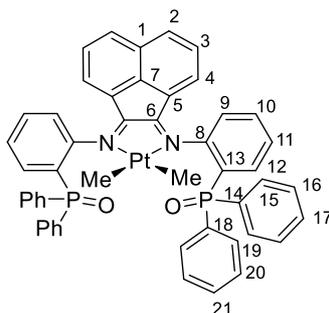
IR (KBr, cm^{-1}): 3470 (br), 3058 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2234 (w), 1589 (w, $\nu_{\text{C=N}}$), 1437 (s), 1308 (s), 1159 (s), 913 (s), 723 (s), 531 (s).

ESI-MS: $m/z = 961.2368$ 52.2 %), 962.2306 83.8 %), 963.2191 100.0 %), 964.2192 61.5 %), 965.2109 50.6 %), 966.2112 20.5 %), 978.2448 45.5 %), 979.2409 71.5 %), 980.2301 77.3 %), 981.2218 51.6 %), 982.2200 40.5 %), 983.2280 15.6 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{PtZnCl}_4$, $1135.05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

theor.:	C 50.79	H 3.02	N 2.47
exp.:	C 50.51	H 2.84	N 2.51

(8b-O) [N,N'-1,2-Acenaphthylenediyliden(2-diphenylphosphorylphenyl)amin-κ₂N-dimethylplatin(II)dichloridozink(I)]



In einem ausgeheizten und bestickten Schlenkrohr wurde $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{DMSO})_2$ (29.4 mg, 0.1 mmol) und **2b-O** (73.5 mg, 0.1 mmol) vorgelegt und in Dioxan (5 mL) gelöst. Das Gemisch wurde für 12 h bei 50°C gerührt. Der entstandene Feststoff wurde durch Filterkanülierung getrennt und getrocknet. Die Synthese ist auch in Toluol oder 1,2-Difluorbenzol möglich.

Ausbeute: 53 mg (0.06 mmol, 55 %), grüner Feststoff

¹H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 8.22 (dd, $J = 8.4, 0.6$ Hz, 2H, H⁴), 7.92 (ddd, $J = 13.1, 8.0, 1.4$ Hz, 2H, H¹²), 7.81 (tt, $J = 7.5, 1.4$ Hz, 2H, H¹⁰), 7.67 (ddd, $J = 12.2, 8.3, 1.3$ Hz, 4H, H¹⁹), 7.50 (tt, $J = 7.6, 1.4$ Hz, 2H, H¹¹), 7.44 (td, $J = 7.4, 1.4$ Hz, 2H, H¹⁷), 7.42 – 7.36 (m, 6H, H^{9, 15}), 7.34 (td, $J = 7.8, 3.0$ Hz, 4H, H²⁰), 7.29 (dd, $J = 8.3, 7.2$ Hz, 2H, C³), 7.02 (td, $J = 7.4, 1.4$ Hz, 2H, H¹⁷), 6.88 (td, $J = 7.8, 3.1$ Hz, 4H, H¹⁶), 6.76 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H, H²), 1.20 (s, 3H, H²²).

¹³C{¹H} NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 171.20 (s, C⁶), 150.24 (d, $J = 4.8$ Hz), 143.75, 135.08 (d, $J = 8.7$ Hz, C¹²), 133.67 (d, $J = 106.7$ Hz, C⁸), 132.98, 132.79, 132.64 (d, $J = 10.0$ Hz, C¹⁵), 132.18 (d, $J = 9.9$ Hz, C¹⁹), 131.81, 131.80, 131.11 (s, C¹⁷), 130.99, 129.55 (s, C³), 128.40 (d, $J = 12.1$ Hz, C²⁰), 128.24, 127.68 (d, $J = 12.5$ Hz, C¹⁶), 126.68 (d, $J = 11.1$ Hz, C¹¹), 124.40 (d, $J = 104.4$ Hz), 124.10, 121.95 (s, C⁴), -15.25 (s, C²²). Nicht zugeordnet: C¹, C⁵, C⁷, C⁹, C¹⁰, C¹³, C¹⁴, C¹⁸

³¹P{¹H} NMR (243 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 25.4.

¹⁹⁵Pt{¹H} NMR (129 MHz, CDCl_3) δ [ppm] -2258.

IR (KBr, cm^{-1}): 3045 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 2958 (w), 2906 (w), 2851 (w), 1586 (w, $\nu_{\text{C=N}}$), 1463 (m), 1193 (w), 772 (w), 694 (w), 531 (w).

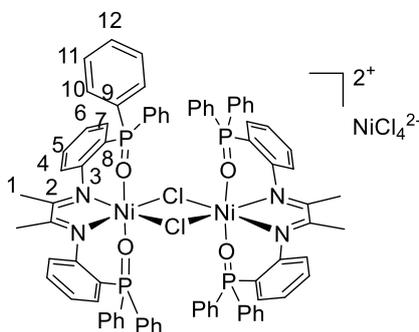
ESI-MS⁺: $m/z = 945.1848$ (22.9 %), 944.1805 (37.5 %), 943.1827 (95.7 %), 942.1852 (100.0 %), 941.1892 (63.8 %).

Elementaranalyse ($\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Pt}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}(\text{CH}_3)_2$, $957,91 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

theor.: C 60.28 H 4.48 N 2.70

exp.: C 59.92 H 4.71 N 2.44

(9a-O) Bis[1,4-bis(2-diphenylphosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien- $\kappa_2\text{N},\kappa_2\text{O}$]dichloridonickel(II)tetrachloridonickelat(II)



$[\text{C}_{80}\text{H}_{68}\text{O}_4\text{N}_4\text{P}_4\text{NiCl}_2]^{2+}[\text{NiCl}_4]^{2-}$ ($M = \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

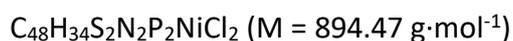
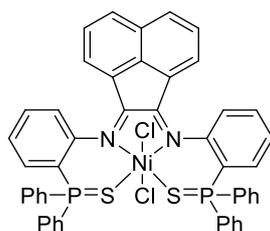
In einem Vial wurde wasserfreies NiCl_2 (13 mg, 0.1 mmol) vorgelegt und das Vial ausgeheizt. Danach wurde in 5 mL MeCN gelöster Ligand **2a-O** (72.2 mg, 0.1 mmol) zugegeben und die grünliche Suspension 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über einen Spritzenfilter wurde die Lösung durch Diffusion von Diethylether kristallisiert.

Ausbeute: 32 mg (39 %, 19 μmol)

IR (KBr, cm^{-1}): 3251 (m), 3168 (m), 3070 (m), 3001 (m), 1552 (m), 1518 (m), 1435 (m), 1387 (m), 1098 (s), 1040 (s), 1009 (m), 662 (m), 490 (m).

ESI-MS⁺: $m/z = 730.2071$ (16.9 %), 729.1997 (43.1 %), 728.21173 (44.3 %), 727.2107 (100.0 %),

(9b-S) [*N,N'*-1,2-Acenaphthylendiyliden(2-diphenylthiophosphorylphenyl)amin- κ_2N κ_2S -dichloridonickel(II)]



In einem ausgeheiztem und bestickten Schlenkrohr wurden Ligand **2b-O** (153 mg, 0.2 mmol) und NiCl_2 (25.9 mg, 0.2 mmol) in 10 mL Acetonitril/DCM (1:1) gelöst. Die orange bis braune Reaktionsmischung wurde 12 h bei 40°C gerührt und im Anschluss über einen Spritzenfilter filtriert. Aus der filtrierten Lösung entstanden durch Diffusion von Diethylether braune Kristalle.

Ausbeute: 135 mg (0.15 mmol, 76 %)

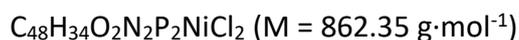
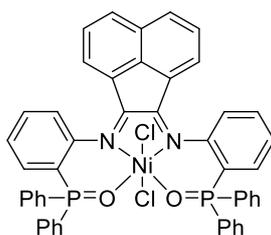
IR (KBr, cm^{-1}): 3635 (m), 3045 (m), 2978 (m), 1963 (w), 1625 (s), 1581 (s), 1436 (s), 1273 (m), 1103 (s), 775 (m), 692 (s), 608 (s), 508 (s).

ESI-MS⁺: $m/z = 857.1189$ (100.0 %), 858.1145 (54.2 %), 859.1046 (96.1 %), 860.1102 (47.8 %), 861.1076 (36.8 %), 862.1163 (17.2 %).

Elementaranalyse $\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{S}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{NiCl}_2 \cdot 1 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$ (894.49 g·mol):

theor.:	C 60.09	H 3.70	N 2.86	S 6.55
exp.:	C 59.69	H 3.84	N 3.07	S 6.73

(9b-O) N,N'-1,2-Acenaphthylendiyliden(2-diphenylphosphorylphenyl)amin- κ_2N κ_2O dichloridonickel(II)



In einem ausgeheiztem und bestickten Schlenkrohr wurden Ligand **2b-O** (73.3 mg, 0.1 mmol) und ein Überschuss an Nickelchlorid (25.9 mg, 0.2 mmol) in DCM gelöst und teilweise suspendiert. Die Reaktionsmischung wurde 18-24 h bei 40°C gerührt und im Anschluss über einen Spritzenfilter filtriert und vorsichtig unter vermindertem Druck eingengt. Aus der gesättigten orangefarbenen Lösung entstanden durch Diffusion von Diethylether grüne Kristalle.

Ausbeute: 45.2 mg (0.05 mmol, 52 %)

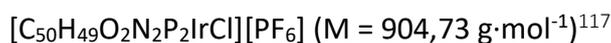
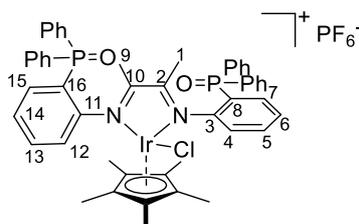
IR (KBr, cm^{-1}): 3394 (br), 3054 (m), 2976 (w), 1669 (w), 1639 (m), 1587 (m), 1437 (s), 1243 (s), 1149 (s), 984 (m), 832 (s), 780 (m), 727 (s), 521 (s).

ESI-MS⁺: m/z = 825.1137 (100.0 %), 826.1171 (53.1 %), 827.1117 (84.6 %), 828.1137 (41.7 %), 829.1101 (28.9 %), 830.1112 (11.9 %), 831.1091 (6.15 %), 832.1101 (2.2 %), 833.1085 (0.95 %), 834.1088 (0.3 %).

Elementaranalyse ($C_{48}H_{34}O_2N_2P_2NiCl_2 \cdot CH_2Cl_2$, 862.35 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)

theor.:	C 58.18	H 3.71	N 2.71
exp.:	C 58.41	H 3.83	N 2.72

(10a-O) [1,4-Bis(2-diphenylphosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien- κ_2 N-pentamethylcyclopentadienyliridium]hexafluorophosphat



127 mg (0.2 mmol) von Ligand **2a-O** und 79.7 mg (0.1 mmol) (Pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)chlorid Dimer wurden zusammen mit 36.8 mg (0.2 mmol) Kaliumhexafluorophosphat in 10 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Die Mischung wurde 18 h lang gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan gewaschen und erneut in Dichlormethan gelöst. Grüne Kristalle wurden nach langsamer Diffusion von Diethylether in diese Lösung erhalten.

Ausbeute: 118 mg (52 %, 0.10 mmol)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 7.99 – 7.88 (m, 2H, H^{12} , H^{Ph}), 7.83 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H, H^5), 7.73 (t, $J = 7.6$ Hz, 1H, H^{13}), 7.68 – 7.53 (m, 13 H, H^7 H^{Ph}), 7.53 – 7.37 (m, 10 H, H^6 , H^{14} , H^{15}), 7.34 (dd, $J = 7.7$, 3.7 Hz, 1H, H^4).

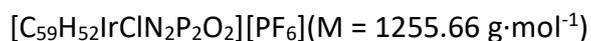
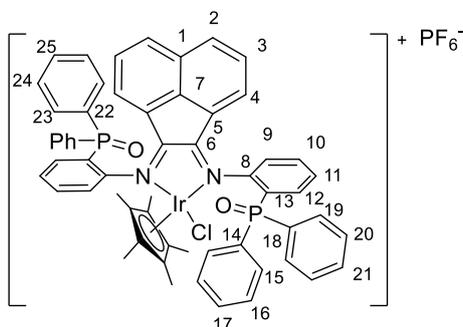
$^{13}\text{C NMR}$ (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 182.05, 179.87, 152.50, 151.03, 136.18 (d, $J = 10.3$ Hz), 136.05, 135.34, 134.27 (d, $J = 10.4$ Hz), 133.93, 133.87, 133.55 (d, $J = 2.7$ Hz), 133.32, 133.22 (d, $J = 9.6$ Hz), 133.09, 132.66, 132.60, 132.42 (d, $J = 9.7$ Hz), 132.17, 132.10, 132.04, 131.82 (d, $J = 31.1$ Hz), 129.90 (d, $J = 12.1$ Hz), 129.73 (d, $J = 12.0$ Hz), 129.27, 129.22, 129.19, 129.14, 129.04 (d, $J = 11.3$ Hz), 128.59 (d, $J = 11.4$ Hz), 126.39, 125.92, 125.87, 125.75, 125.40, 124.77, 123.57 (d, $J = 6.5$ Hz), 93.43, 22.79, 22.39.

$^{31}\text{P NMR}$ (243 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] 25.3, 24.0, -127.3 – -166.3 (m).

IR (KBr, cm^{-1}): 3160 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3075 (w), 3022 (w), 1688 (w, $\nu_{\text{C=N}}$), 1537 (w), 1297 (w), 1213 (w), 939 (w), 809 (s), 636 (w).

ESI-MS⁺: $m/z = 997.4146$ (33.9 %), 998.38252 (26.8 %), 999.2585 (100.0 %), 1000.2004 (59.8 %), 1001.1793 (43.3 %), 1002.1825 (21.0 %).

(10b-O) N,N'-1,2-Acenaphthylendiyliden(2-diphenylphosphorylphenyl)amin- κ_2N - pentamethylcyclopentadienyliridium]hexafluorosphat



2b-O (73.3 mg, 0.1 mmol) wurde zusammen mit (Pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)chlorid Dimer (39.8 mg, 0.05 mmol) 1 h in 5 mL DCM gerührt, bevor Kaliumhexafluorosphat (18.4 mg, 0.1 mmol) hinzugegeben wurde und die Reaktionsmischung 18h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration über einen Spritzenfilter konnten rote Kristalle durch langsame Diffusion von Diethylether erhalten werden.

Ausbeute: 86.3 mg (0.07 mmol, 70 %)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 8.28 (ddd, $^3J_{\text{PH}} = 8.0$, $^3J_{\text{HH}} = 4.0$, $^4J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, H¹²), 8.04 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.2$ Hz, 1H, H²), 7.95 – 7.84 (m, 4H, H¹¹, H³⁸, H⁴⁰, H⁴⁶), 7.77 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1H, H²⁶), 7.72 – 7.68 (m, 1H, H¹⁰), 7.68 – 7.45 (m, 15H, H¹⁶, H²¹, H²², H³², H³⁹, H⁴⁴, H⁴⁵), 7.45 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, H⁹), 7.24 – 7.18 (m, 2H, H¹⁵, H²¹), 7.02 (td, $J = 7.5$, 1.5 Hz, 1H, H³⁴), 6.98 – 6.87 (m, 3H, H⁹, H⁹, H⁹), 6.81 – 6.64 (m, 3H), 6.21 (d, $J = 7.1$ Hz, 1H), 1.18 (s, 15H, H^{CP}).

¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] 8.22 (ddd, $J = 7.9$, 4.0, 1.2 Hz, 1H, H¹²), 8.06 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H, H²), 7.94 (dtt, $J = 9.2$, 7.8, 1.4 Hz, 2H, H¹¹, H³⁰), 7.86 (ddt, $J = 12.0$, 6.9, 1.3 Hz, 2H, H³⁶), 7.81 – 7.76 (m, 1H, H²²), 7.72 – 7.69 (m, 1H, H³¹), 7.69 – 7.65 (m, 1H, H¹⁰), 7.65 – 7.55 (m, 8H, H²⁸, H²⁹, H³⁵, H³⁹), 7.52 – 7.43 (m, 6H, H¹⁵, H³⁴), 7.32 – 7.27 (m, 1H, H¹⁷), 7.24 (dddd, $J = 8.2$, 6.5, 3.0, 1.4 Hz, 2H, H¹⁶), 7.01 – 6.98 (m, 1H, H²³), 6.98 – 6.91 (m, 3H, H²⁰, H²¹), 6.82 (dd, $J = 7.3$, 0.7 Hz, 1H, H⁴), 6.73 – 6.69 (m, 2H, H¹⁹), 6.26 (dd, $J = 7.3$, 0.7 Hz, 1H, H²⁴), 1.16 (s, 15H, H³⁷).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 178.13, 177.00, 150.92 (d, $J = 3.0$ Hz), 150.14 (d, $J = 2.4$ Hz), 135.22 (d, $J = 9.8$ Hz), 134.32 (d, $J = 10.4$ Hz), 133.79, 133.58, 132.67 (d, $J = 3.0$ Hz), 132.49, 132.39, 131.95, 131.86, 131.75 (d, $J = 2.9$ Hz), 131.50 (d, $J = 15.1$ Hz), 130.37 (d, $J = 9.4$ Hz), 129.11 (d, $J = 12.3$ Hz), 129.00, 128.95, 128.89, 128.84, 128.75 (d, $J = 12.2$ Hz), 128.47 (d, $J = 3.4$ Hz), 128.36 (d, $J = 5.1$ Hz), 128.08 (d, $J = 12.3$ Hz), 125.94 (d, $J = 7.4$ Hz), 125.60 (d, $J = 34.4$ Hz), 123.13, 92.29, 8.24. Eine Zuordnung der Signale ist nicht möglich.

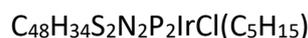
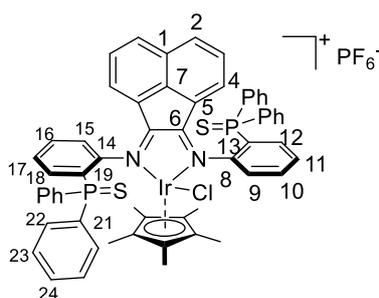
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 26.5, 23.6, -111.6 – -166.2 (m).

IR (KBr, cm^{-1}): 3651 (w), 3054 (w), 3011 (w), 2915 (w), 1585 (w), 1468 (w), 1435 (m), 1306 (w), 1204 (m), 1109 (w), 1026 (w), 835 (s), 773 (w), 694, 532

Elementaranalyse ($[\text{C}_{59}\text{H}_{52}\text{IrClN}_2\text{P}_2\text{O}_2]^+[\text{PF}_6]^-$, 1255.66 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$):

theor.:	56.44	4.17	2.23
exp.:	56.17	4.11	2.20

(10b-S) *N,N'*-1,2-Acenaphthylidyliden(2-diphenylthiophosphorylphenyl)amin- κ_2N -pentamethylcyclopentadienyliridium]hexafluorophosphat



2b-S (76.5 mg, 0.1 mmol) wurde zusammen mit Kaliumhexafluorophosphat (18.4 mg, 1 mmol) und 40.2 mg (0.05 mmol) (Pentamethylcyclopentadienyl)iridium(III)chlorid-Dimer in 5 mL DCM für 4 h gerührt. Das Produkt wurde durch Fällen mit Diethylether erhalten.

Ausbeute: 62.0 mg (0.05 mmol, 48 %) CD_2Cl_2

^1H NMR (600 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] 8.32 (tt, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$, $^4J_{\text{HH}} = 1.3$ Hz, 1H, H^{10}), 8.19 – 8.12 (m, 2H, H^9 , H^{30}), 8.08 (ddd, $^3J_{\text{PH}} = 12.6$, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$, $^4J_{\text{HH}} = 1.4$ Hz, 1H, H^{12}), 8.01 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, 1H, H^2), 7.99 (ddd, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$, $^4J_{\text{PH}} = 4.9$, $^3J_{\text{HH}} = 1.2$ Hz, 1H, H^{31}), 7.91 – 7.85 (m, 2H, H^{11} , H^{29}), 7.82 – 7.78

(m, 1H, H¹²), 7.75 (d, ³J_{HH} = 8.3 Hz, 1H, H²²), 7.66 (td, ³J_{HH} = 8.0, ⁴J_{PH} = 3.9 Hz, 2H, H¹⁶), 7.58 – 7.53 (m, 1H, H⁴⁰), 7.53 – 7.48 (m, 2H, H³, H²⁸), 7.48 – 7.42 (m, 3H, H³⁶, H³⁹), 7.39 (dd, ³J_{PH} = 14.0, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 4H, H¹⁵, H³⁸), 7.29 – 7.22 (m, 2H, H³⁴), 7.15 (td, ³J_{HH} = 7.8, 3.4 Hz, 2H, H³⁵), 7.05 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H, H⁴), 6.99 (dd, ³J_{PH} = 14.4, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 2H, H¹⁸), 6.65 – 6.60 (m, 1H, H²³), 6.54 – 6.46 (m, 1H, H²⁰), 6.35 (td, ³J_{HH} = 7.9, 4.0 Hz, 2H, H¹⁹), 6.23 (d, ³J_{HH} = 7.3 Hz, 1H, H²⁴), 1.51 (s, 13H, H⁴¹).

¹³C{¹H} NMR (151 MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] 178.66, 174.35, 150.16 (d, J = 4.6 Hz), 148.01 (d, J = 4.2 Hz), 146.34, 137.02 (d, J = 7.1 Hz), 136.67, 135.87, 135.82 (d, J = 2.6 Hz), 135.76 (d, J = 2.8 Hz), 135.23, 134.43, 133.98, 133.91, 132.98, 132.72, 132.44 (d, J = 11.1 Hz), 132.25 (d, J = 10.3 Hz), 131.99 (d, J = 10.6 Hz), 131.46 (d, J = 12.3 Hz), 131.00, 130.98, 130.91, 130.33 (d, J = 10.3 Hz), 129.71 (d, J = 13.1 Hz), 129.52, 129.44, 128.52, 128.40 (d, J = 13.5 Hz), 127.57 (d, J = 84.2 Hz), 126.61, 126.34 (d, J = 6.4 Hz), 125.90, 124.45 (d, J = 5.6 Hz), 123.57 (d, J = 6.2 Hz), 122.81 (d, J = 88.7 Hz), 122.23, 122.09, 121.63 (d, J = 12.3 Hz), 120.58 (d, J = 81.1 Hz). Eine Zuordnung der Signale ist nicht möglich.

³¹P{¹H} NMR (162 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 37.8, 34.4.

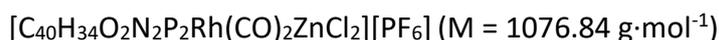
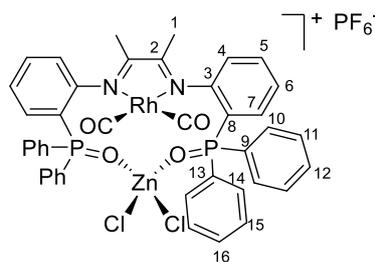
IR (KBr, cm⁻¹): 3058 (m), 2360 (m), 1624 (m), 1586 (m), 1437 (s), 1154 (s), 841 (s), 710 (m), (m), 557 (s).

ESI-MS⁺: m/z = 545.1203 (50.4 %), 545.6218 (33.1 %), 546.1213 (100.0 %), 546.6230 (60.8 %), 547.1231 (27.0 %),

Elementaranalyse [C₄₈H₃₄S₂N₂P₂IrCl(C₅H₁₅)]⁺[PF₆]⁻ · 2 CH₂Cl₂ 1272.75 g/mol):

theor.:	C 49.96	H 3.70	N 1.94	S 4.44
exp.:	C 49.54	H 3.82	N 1.88	S 4.40

(11a-O) [1,4-Bis(2-diphenylphosphorylphenyl)-1,4-diaza-2,3-dimethyl-1,3-butadien- κ_2N -dicarbonylrhodium(I)- κ_2O -dichloridozink(II)]



In einem ausgeheizten und besticktem Schlenkrohr wurden **1a-O₀₀** (446 mg, 0.14 mmol), Tetracarbonyldi- μ -chlorodirhodium(I) (28.1 mg, 0.07 mol) und Kaliumhexafluorophosphat (25.8 mg, 0.14 mmol) vorgelegt und in 5 mL DCM gelöst. Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei Raumtemperatur gerührt, über einen Spritzenfilter filtriert und anschließend durch Diffusion von Diethylether gefällt.

Ausbeute: 105 mg (70 %, 0.14 mmol) violetter Feststoff

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 8.08 (dd, $J = 7.8, 4.3$ Hz, 2H, H^4), 7.90 – 7.81 (m, 6H, $\text{H}^5, \text{H}^{10}$), 7.76 – 7.68 (m, 8H, $\text{H}^{12}, \text{H}^{14}, \text{H}^{16}$), 7.53 (td, $J = 7.7, 3.4$ Hz, 4H, H^{15}), 7.44 (tdd, $J = 7.6, 2.7, 1.2$ Hz, 2H, H^6), 7.35 (td, $J = 8.0, 3.4$ Hz, H^{11}), 7.26 – 7.20 (m, 2H, H^7), 2.45 (s, 6H, H^1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] 184.27 (s, C^2), 153.26 (s, C^3), 136.35 (s, C^5), 134.84 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.4$ Hz, C^7), 134.57 (s, C^{16}), 134.47 (s, C^{12}), 133.61 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.3$ Hz, C^{14}), 133.04 (d, $^2J_{\text{PC}} = 11.4$ Hz, C^{10}), 129.95 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz, C^{11}), 129.82 (d, $^3J_{\text{PC}} = 6.3$ Hz, C^{15}), 128.79 (d, $^3J_{\text{PC}} = 12.8$ Hz, C^6), 128.65 (s, C^8), 127.66 (d, $^1J_{\text{PC}} = 108.5$ Hz, C^9), 124.26 (d, $^3J_{\text{PC}} = 7.5$ Hz, C^4), 118.99 (d, $^1J_{\text{PC}} = 107.7$ Hz, C^{13}), 22.69 (s, C^1).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CD_2Cl_2) δ [ppm] 40.2, -144.5 (sept).

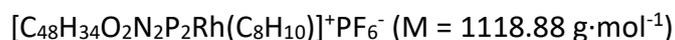
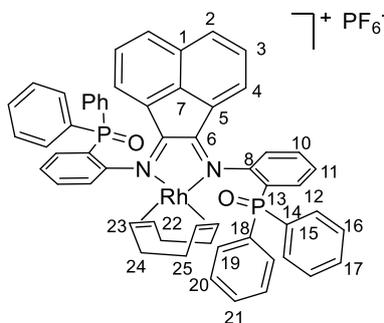
ESI-MS⁺: $m/z = 947.0237$ (100.0 %), 948.0219 (46.0 %), 948.9993 (63.5 %), 950.0076 (28.3 %), 950.9883 (27.0 %), 951.9828 (14.0 %).

IR (KBr, cm^{-1}): 3058 (w, $\nu_{\text{C-H}}$), 3014 (w), 2090 (s), 2963 (w), 2090 (s), 2064 (s), 2031 (s), 1985 (s), 1586 (m, $\nu_{\text{C=N}}$), 1437 (s), 1276 (m), 1151 (s), 997 (m), 840 (s), 693 (s), 553 (s).

Elementaranalyse [C₄₂H₃₄N₂O₄P₃F₆Cl₂RhZn] (931.90 g·mol⁻¹)

theor.:	C 46.85	H 3.18	N 2.60
exp.:	C 46.57	H 3.31	N 2.56

(11b-O) N,N'-1,2-Acenaphthylidyliden(2-diphenylphosphoryl-phenyl)amin-k₂N-cyclooctadienrhodium(I)hexafluorophosphat



In einem trockenen und bestickten Schlenkrohr wurde Silberhexafluorophosphat (25.3 mg, 0.1 mmol) und Chlorido(1,5-cyclooctadien)rhodium(I)-Dimer in Acetonitril für 1 h unter Lichtausschluss gerührt. Anschließend wurde die Mischung über einen Spritzenfilter in eine Lösung aus **2b-O** (73.3 mg, 0.1 mol) in DCM filtriert. Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei RT gerührt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und getrocknet. Die Rückstände wurden in DCM gelöst und durch Zugabe von Diethylether wurde ein grüner Feststoff gefällt.

Ausbeute: 85 mg (0.08 mmol, 80 %)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ [ppm] 7.98 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, H²), 7.86 (tt, *J* = 7.7, 1.3 Hz, 1H, H¹⁰), 7.73 (ddd, *J* = 12.3, 8.3, 1.3 Hz, 2H, H¹⁹), 7.67 – 7.61 (m, 1H, H²¹), 7.59 (tdd, *J* = 7.7, 2.3, 1.1 Hz, 1H, H¹¹), 7.55 (td, *J* = 7.7, 3.0 Hz, 2H, H²⁰), 7.53 – 7.46 (m, 2H, H⁹, H¹²), 7.35 – 7.30 (m, 1H, H³), 7.22 (ddd, *J* = 12.2, 8.2, 1.3 Hz, 2H, H¹⁵), 7.01 – 6.94 (m, 1H, H¹⁷), 6.84 (td, *J* = 7.8, 3.1 Hz, 2H, H¹⁶), 6.33 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H, H⁴), 4.27 (dt, *J* = 7.6, 3.7 Hz, 1H, H²²), 3.71 (q, *J* = 7.7 Hz, 1H, H²³), 2.48 (ddt, *J* = 14.5, 10.0, 7.3 Hz, 1H, H²⁴⁻¹), 2.02 – 1.93 (m, 1H, H²⁵⁻¹), 1.85 – 1.76 (m, 1H, H²⁴⁻²), 1.55 (h, *J* = 7.6 Hz, 3H, H²⁵⁻²).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 173.94, 148.81, 145.33, 135.21 (d, $J = 10.2$ Hz), 134.23, 133.00, 132.17 (d, $J = 2.8$ Hz), 132.12, 132.04 (d, $J = 9.8$ Hz), 131.70, 131.31 (d, $J = 9.9$ Hz), 131.09, 130.99, 130.39, 129.26 (d, $J = 12.4$ Hz), 128.82, 128.36, 128.28, 128.20, 125.79, 125.19, 123.96 (d, $J = 97.4$ Hz), 122.53 (d, $J = 6.9$ Hz), 84.22 (dd, $J = 204.5, 13.0$ Hz), 31.63, 29.25.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 28.8 (d, $J = 17.1$ Hz), -116.7 – -180.4 (m).

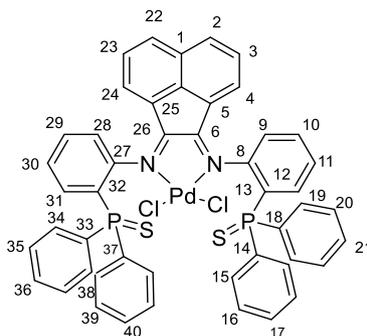
IR (KBr, cm^{-1}): 3643 (w), 3435 (w, br), 3057 (w), 2880, 1628, 1585, 1437, 1300 (s), 1192, 1117, 841 (s), 695, 557 (s), 372.

ESI-MS⁺: $m/z = 943.2089$ (100.0 %), 943.2089 (100.0 %), 944.2122 (61.8 %), 945.2155 (19.2 %), 946.2187 (4.0 %).

Elementaranalyse [$\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{Rh}(\text{C}_8\text{H}_{10})$]⁺PF₆⁻·0.5 CH₂Cl₂, 1118.88 g·mol⁻¹)

theor.:	C 59.99	H 4.19	N 2.48
exp.:	C 60.07	H 4.33	N 2.51

(12b-S) [*N,N'*-1,2-Acenaphthylidyliden(2-diphenylthiophosphorylphenyl)amin- $\kappa_2\text{N}$ $\kappa_2\text{S}$ -dichloridopalladium(II)]



$\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{S}_2\text{N}_2\text{P}_2\text{PdCl}_2$ ($M = 904.73$ g·mol⁻¹)

Ligand **2b-S** (76.5 mg, 0.1 mmol) wurde zusammen mit PdCl₂(MeCN)₂ in 5 mL Acetonitril 4 h gerührt, wobei ein orangefarbener Feststoff ausfiel. Dieser wurde durch Filtration isoliert, mit Diethylether gewaschen und aus DCM/Et₂O umkristallisiert.

Ausbeute: 62.5 mg (59 %, 0.06 mmol)

¹H NMR (600 MHz, CD₂Cl₂) δ [ppm] 11.03 (d, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, H⁴), 8.19 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H, H³), 8.07 (t, ³J_{HH} = 7.7 Hz, 1H, H²), 7.92 (d, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 1H, H²²), 7.85 (dd, ³J_{HH} = 15.2, 7.9 Hz, 1H, H¹²), 7.69 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 1H, H⁴⁰), 7.60 – 7.52 (m, 7H, H⁹, H¹⁶, H³⁹), 7.51 – 7.44 (m, 4H, H¹⁹, H³⁸), 7.37 (dd, ³J_{HH} = 14.3, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2H, H³⁴), 7.30 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 1H, H¹¹), 7.23 (dt, ³J_{HH} = 11.7, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 2H, H²³), 7.13 (td, ³J_{HH} = 7.8, ²J_{HH} = 3.0 Hz, 2H, H¹⁷), 7.08 (td, ³J_{HH} = 7.6, ³J_{HH} = 3.0 Hz, 2H, H²⁰), 7.01 (dd, ³J_{PH} = 13.6, ³J_{HH} = 7.8 Hz, 2H, H¹⁷), 6.95 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1H, H²¹), p6.64 (d, ³J_{HH} = 2.9 Hz, 2H, H³⁵), 6.49 (t, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 1H, H³⁶), 6.45 – 6.40 (m, 1H), 6.07 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 1H, H²⁴).

Nicht zugeordnet wurde H^{28, 29, 30, 31},

¹³C{¹H} NMR (151 MHz, CH₂Cl₂) δ [ppm] 173.12, 159.52, 151.96 (d, J = 4.7 Hz), 148.16 (d, J = 3.7 Hz), 141.73, 135.73 (d, J = 10.3 Hz), 134.76, 134.06 (d, J = 10.8 Hz), 133.95, 133.32, 132.83, 132.72, 132.09 (d, J = 8.3 Hz), 131.99 (d, J = 11.3 Hz), 131.59, 131.44, 131.42, 131.41, 131.12, 131.10, 131.02, 130.30, 130.11 (d, J = 4.9 Hz), 130.01, 129.55, 129.32, 129.24, 129.11, 129.07, 129.04, 128.99, 128.95, 128.29, 127.84, 127.02, 126.91 (d, J = 12.4 Hz), 125.49 (d, J = 12.0 Hz), 124.53, 123.92 (d, J = 19.0 Hz).

Es wurden keine ¹³C-Resonanzen zugeordnet.

³¹P{¹H} NMR (243 MHz, CDCl₃): δ [ppm] 40.8, 40.1

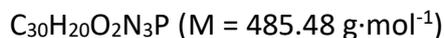
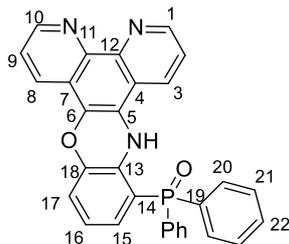
IR (KBr, cm⁻¹): 3049 (w, ν_{C-H}), 1615 (w, ν_{C=N}), 1580 (w, ν_{C=C}), 1434 (w), 1281 (w), 1098 (w, ν_{C-H}, deform, bian), 829 (w, ν_{C=C}, deform, bian), 753 (w, ν_{C-H}, deform), 694 (w, ν_{C=C}, deform), 638 (w), 589 (w), 509 (w, , ν_{C=C}, deform).

ESI-MS⁺: m/z = 902.9684 (24.7 %), 903.9697 (59.4 %), 904.9617 (95.3 %), 905.9520 (64.5 %), 906.9491 (100.0 %), 907.9506 (49.4 %), 908.94259 (2.5 %), 909.9414 (29.8 %),

Elementaranalyse C₄₈H₃₄S₂N₂P₂PdCl₂·0.9 CH₂Cl₂ (M = 904,73 g·mol⁻¹)

theor.:	C 57.66	H 3.54	N 2.75	S 6.29
exp.:	C 57.66	C 3.40	C 2.80	C 6.24

(8b-hydroxy-8bH-dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenoxazin-13-yl)diphenylphosphanoxid (15)



In einem geschlossenen Reaktionsgefäß wird 2-Aminophenyldiphenylphosphanoxid (117 mg, 0.4 mmol) mit Phenanthrolinichinon (42 mg, 0.2 mmol) und katalytischen Mengen para-Toluolsulfonsäure (3.8 mg, 0.02 mmol) in Toluol bei 110°C für 20 h gerührt. Der sich niederschlagende grüne Feststoff wird in Dichlormethan gelöst und säulenchromatographisch (Dichlormethan mit max 5 % Methanol) an einer MPLC gereinigt.

Ausbeute: 35 % (0.07 mmol, 34 mg)

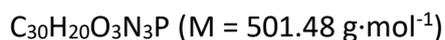
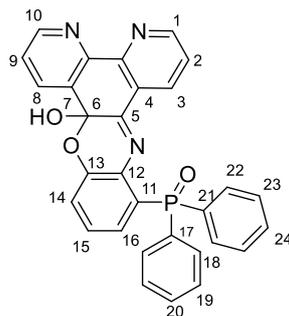
^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 9.87 (s, 1H), 9.05 (dd, $J = 4.2, 1.5$ Hz, 1H, H^1), 8.97 (dd, $J = 4.3, 1.7$ Hz, 1H, H^{10}), 8.34 (dd, $J = 8.3, 1.7$ Hz, 1H, H^8), 8.14 (dd, $J = 8.4, 1.6$ Hz, 1H, H^3), 7.73 (ddd, $J = 12.4, 8.3, 1.4$ Hz, 4H, H^{20}), 7.62 – 7.56 (m, 2H, H^{22}), 7.55 (dd, $J = 8.3, 4.3$ Hz, 1H, H^9), 7.54 – 7.48 (m, 4H, H^{21}), 6.86 (dd, $J = 7.8, 1.3$ Hz, 1H, H^{17}), 6.63 (td, $J = 7.8, 3.3$ Hz, 1H, H^{16}), 6.49 (ddd, $J = 12.6, 7.8, 1.3$ Hz, 1H, H^{15}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (151 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 148.76 (s, C^1), 147.75 (s, C^{10}), 144.77 (d, $J = 11.2$ Hz), 143.40, 142.39, 139.31 (s, C^9), 139.28, 132.59 (d, $J = 2.3$ Hz), 132.02 (d, $J = 9.8$ Hz, C^{20}), 131.49, 131.37, 128.83 (d, $J = 12.5$ Hz, C^{21}), 128.34 (s, C^3), 127.75 (s, C^8), 127.42 (d, $J = 9.9$ Hz), 123.05, 123.03, 121.40, 120.98 (s, C^{16}), 121.07, 120.98 (s, C^{17}), 119.65, 118.87, 111.35 (d, $J = 102.6$ Hz).

Nicht zugeordnet wurden die quartären ^{13}C -Kerne.

$^1\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (243 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 37.1.

(14H-Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenoxazin-13-yl)diphenylphosphanoxid



Das Produkt wurde durch Kristallisation von **15** in DCM/Et₂O nach 7 Tagen bei Raumtemperatur erhalten.

¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] 8.80 (dd, *J* = 4.6, 1.8 Hz, 2H, H^{Phen}), 8.44 (dd, *J* = 7.9, 1.7 Hz, 1H, H^{Phen}), 8.09 (s, 1H, OH), 7.85 – 7.75 (m, 2H, H²⁰), 7.70 – 7.64 (m, 1H, H²⁴), 7.62 (dd, *J* = 8.0, 4.6 Hz, 1H, H^{Phen}), 7.58 – 7.41 (m, 10H, H^{14,15,16,18,20,22,24}), 7.39 – 7.26 (m, 2H, H^{Phen})

¹³C{¹H} NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] 153.25 (d, *J* = 4.1 Hz), 152.52, 151.05 (d, *J* = 4.1 Hz), 149.83, 146.63, 143.27 (d, *J* = 10.3 Hz), 134.91, 134.35, 134.14 (d, *J* = 6.6 Hz), 133.85, 133.30, 133.21 (d, *J* = 5.5 Hz), 132.12, 131.71 – 131.47 (m), 131.27 (d, *J* = 9.8 Hz), 130.95 (d, *J* = 10.3 Hz), 130.86, 129.88, 129.71, 129.58, 128.69 (d, *J* = 6.3 Hz), 128.57 (d, *J* = 6.2 Hz), 127.65, 126.26, 124.69, 124.50, 121.80, 86.19.

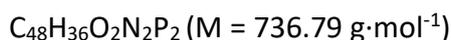
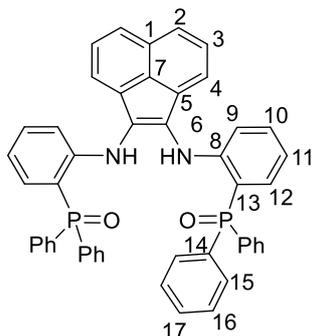
¹³C-NMR-Signale können nicht zugeordnet werden.

³¹P{¹H} NMR (162 MHz, DMSO-*d*₆) δ [ppm] 24.2.

Elementaranalyse (C₃₀H₂₀O₃N₃P (M = 501.48 g·mol⁻¹))

theor.:	C 62.79	H 3.76	N 7.06
exp.:	C 62.80	H 3.81	N 7.39

Bian-NH ((Acenaphthylene-1,2-diylbis(azanediy))bis(2,1-phenylen))-bis(diphenylphosphanoxid)



NP (293 mg, 1.0 mmol) und **NPO** (277 mg, 1.0 mmol) wurde mit Acenaphthachinon (182 mg, 1.0 mmol) und katalytischen Mengen *para*-Toluolsulfonsäure (17.2 mg, 0.1 mmol) in 20 mL Toluol bei 110°C für 6 h gerührt. Der sich niederschlagende violette Feststoff wird durch Filtration isoliert und mit Diethylether gewaschen.

Ausbeute: 42 % (310 mg, 4.42 mmol)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 9.63 (s, 2H, NH), 7.70 – 7.38 (m, 26H, H^{1-3} H^{14-18} H^{20-24}), 6.82 (dd, $J = 8.1, 5.0$ Hz, 2H, H^9), 6.75 (ddd, $J = 14.5, 7.6, 1.5$ Hz, 2H, H^{12}), 6.61 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, H^{10}), 6.44 (ddd, $J = 7.3, 2.5, 1.6$ Hz, 2H, H^{11}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ NMR (101 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 149.25 (d, $J = 4.0$ Hz), 137.30, 133.26, 133.18, 132.99 (d, $J = 9.7$ Hz), 132.36 (d, $J = 10.1$ Hz, C^{16}), 132.14, 132.09, 128.67 (d, $J = 12.2$ Hz, C^{15}), 127.71, 127.50, 125.95, 124.82, 124.68, 119.89, 117.11 (f, 117.02 (C^{11}), 116.76 (d, $J = 7.6$ Hz, C^9), 112.18 (d, $J = 104.4$ Hz).

Es können nur die Signale C^{15} ; C^{16} anhand ihrer C-P-Kopplung und die Signale C^9 , C^{11} anhand ihrer HMQC-Kopplungen zugeordnet werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR (162 MHz, CDCl_3) δ [ppm] 37.1.

IR (KBr, cm^{-1}): 3249 (w), 3056 (w), 1573 (s), 1538 (m), 1445 (m), 1345 (m), 1152 (m), 1119 (m), 824 (w), 722 (m), 535 (m).

ESI-MS⁺: m/z = 731.1544 100.0 %), 732.1431 51.6 %), 733.1453 63.9 %), 734.1417 28.5 %), 735.1384 14.3 %).

Elementaranalyse (C₄₈H₃₆N₂P₂O₂, 736.79 g·mol⁻¹)

theor.:	C 78.46	H 4.94	N 3.81
exp.:	C 77.58	H 4.94	N 3.72

6. Literatur

- [1] L. Yang, D. R. Powell, R. P. Houser, *Dalton Trans.*, 2007, **0**, 955–964.
- [2] J. F. Dobson, B. E. Green, P. C. Healy, C. H. L. Kennard, C. Pakawatchai, A. H. White, *Aust. J. Chem.*, 1984, **37**, 649–659.
- [3] J. M. Berg, J. L. Tymoczko, G. J. Gatto jr., L. Stryer, in *Stryer Biochemie*, eds. J. M. Berg, J. L. Tymoczko, G. J. Gatto jr., L. Stryer, Springer, Berlin, Heidelberg, 2018, pp. 661–688.
- [4] K. H. Suss, I. Prokhorenko, K. Adler, *Plant. Phys.*, 1995, **107**, 1387–1397.
- [5] G. Wedler, H.J. *Lehr- und Arbeitsbuch Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, **2004**-
- [6] C. B. Osmond, C. H. Foyer, G. Bock, A. Wingler, P. J. Lea, W. P. Quick, R. C. Leegood, *Phil. Trans. Royal Soc. Lond. Series B: Biol. Sc.*, 2000, **355**, 1517–1529.
- [7] I. Andersson, T. C. Taylor, *Arch. Biochem. Biophys.*, 2003, **414**, 130–140.
- [8] M. C. de la Torre, M. A. Sierra, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2004, **43**, 160–181.
- [9] J. J. Schneider, *NadC.*, 2000, **48**, 614–620.
- [10] P. Braunstein, F. Naud, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 680–699.
- [11] R. L. Peterson, S. Kim, K. D. Karlin, *Comprehensive Inorganic Chemistry II* (Second Edition), eds. J. Reedijk, K. Poeppelmeier, Elsevier, Amsterdam, **2013**, pp. 149–177.
- [12] J. M. Guss, H. D. Bartunik, H. C. Freeman, *Acta Cryst B*, 1992, **48**, 790–811.
- [13] P. M. Colman, H. C. Freeman, J. M. Guss, M. Murata, V. A. Norris, J. a. M. Ramshaw, M. P. Venkatappa, *Nature*, 1978, **272**, 319–324.
- [14] K. Pierloot, J. O. A. De Kerpel, U. Ryde, M. H. M. Olsson, B. O. Roos, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 13156–13166.
- [15] M. H. M. Olsson, U. Ryde, B. O. Roos, K. Pierloot, *JBIC*, 1998, **3**, 109–125.
- [16] A. Hoffmann, S. Binder, A. Jesser, R. Haase, U. Flörke, M. Gnida, M. Salomone Stagni, W. Meyer-Klaucke, B. Lebsanft, L. E. Grünig, S. Schneider, M. Hashemi, A. Goos, A. Wetzel, M. Rübhausen, S. Herres-Pawlis, *Angew. Chem.*, 2014, **126**, 305–310.
- [17] B. Weber, *Koordinationschemie: Grundlagen und aktuelle Trends*, Springer-Verlag, **2014**.
- [18] L. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH, **1998**.

- [19] G. Chaka, J. L. Sonnenberg, H. B. Schlegel, M. J. Heeg, G. Jaeger, T. J. Nelson, L. A. Ochrymowycz, D. B. Rorabacher, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 5217–5227.
- [20] P. Comba, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, 200–202, 217–245.
- [21] B. L. Vallee, R. J. Williams, *Proc Natl Acad Sci USA*, 1968, **59**, 498–505.
- [22] P. Frank, M. Benfatto, B. Hedman, K. O. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 2086–2096.
- [23] P. Frank, M. Benfatto, R. K. Szilagy, P. D'Angelo, S. Della Longa, K. O. Hodgson, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 1922–1933.
- [24] E. I. Solomon, M. D. Lowery, *Science*, 1993, **259**, 1575–1581.
- [25] E. I. Solomon, R. K. Szilagy, S. DeBeer George, L. Basumallick, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 419–458.
- [26] D. W. Randall, S. D. George, B. Hedman, K. O. Hodgson, K. Fujisawa, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 11620–11631.
- [27] V. S. Bryantsev, M. S. Diallo, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 9559–9567.
- [28] (a) M. T. Miller, P. K. Gantzel, T. B. Karpishin, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 2285–2290. (b) M. T. Miller, P. K. Gantzel, T. B. Karpishin, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 3414–3422.
- [29] G. S. Kumar, J. W. Boyle, C. Tejo, P. W. H. Chan, *Chem. Asian J.*, 2016, **11**, 385–389.
- [30] J. Fees, W. Kaim, M. Moscherosch, W. Matheis, J. Klima, M. Krejčík, S. Zalis, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 166–174.
- [31] C. Bizzarri, A. P. Arndt, S. Kohaut, K. Fink, M. Nieger, *J. Organomet. Chem.*, 2018, **871**, 140–149.
- [32] J. Busch, D. M. Knoll, C. Zippel, S. Bräse, C. Bizzarri, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 15338–15357.
- [33] A. Barbieri, G. Accorsi, N. Armaroli, *Chem. Commun.*, 2008, 2185–2193.
- [34] K. Hindson, B. de Bruin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2012, **2012**, 340–342.
- [35] H. Grützmacher, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 1814–1818.
- [36] R. van Asselt, C. J. Elsevier, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, R. Benedix, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 2010, **113**, 88–98.
- [37] M. Gasperini, F. Ragaini, S. Cenini, *Organometallics*, 2002, **21**, 2950–2957.

- [38] M. Gasperini, F. Ragaini, E. Gazzola, A. Caselli, P. Macchi, *Dalton Trans.*, 2004, **0**, 3376–3382.
- [39] A. Paulovicova, U. El-Ayaan, K. Shibayama, T. Morita, Y. Fukuda, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001, **2001**, 2641–2646.
- [40] J. W. Kee, Y. Y. Ng, S. A. Kulkarni, S. K. Muduli, K. Xu, R. Ganguly, Y. Lu, H. Hirao, H. S. Soo, *Inorg. Chem. Front.*, 2016, **3**, 651–662.
- [41] L. Li, M. Jeon, S. Y. Kim, *J. Mol. Cat.*, 2009, **303**, 110–116.
- [42] H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.*, 1971, **104**, 92–109.
- [43] H. T. Dieck, J. Dietrich, *Chem. Ber.*, 1984, **117**, 694–701.
- [44] H. T. Dieck, R. Diercks, L. Stamp, H. Bruder, T. Schuld, *Chem. Ber.*, 1987, **120**, 1943–1950.
- [45] H. tom Dieck, I. Kleinwächter, E. T. K. Haupt, D. Bolze-Kuhr, *J. Organomet. Chem.*, 1989, **365**, 351–361.
- [46] Heindirk. Tom Dieck, Wolfgang. Kollvitz, Ingo. Kleinwaechter, *Organometallics*, 1986, **5**, 1449–1457.
- [47] H. tom Dieck, I. Kleinwächter, E. T. K. Haupt, *J. Organomet. Chem.*, 1987, **321**, 237–248.
- [48] L. Deng, T. K. Woo, L. Cavallo, P. M. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 6177–6186.
- [49] H. tom Dieck, I. W. Renk, *Chem. Ber.*, 1971, **104**, 110–130.
- [50] G. V. Koten, K. Vrieze, *Adv. Organomet. Chem.*, 1982, **21**, 151–239.
- [51] I. L. Fedushkin, A. A. Skatova, V. A. Chudakova, G. K. Fukin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2003, **42**, 3294–3298.
- [52] C. Moucheron, A. Kirsch-De Mesmaeker, S. Choua, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 584–592.
- [53] A. Berkefeld, S. Mecking, *Angew. Chem.*, 2008, **120**, 2572–2576.
- [54] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 267–268.
- [55] S. Mecking, L. K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 888–899.
- [56] R. G. Pearson, 1963, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 7.

- [57] R. G. Pearson, *Coord. Chem. Rev.*, 1990, **100**, 403–425.
- [58] N. D. Contrella, J. R. Sampson, R. F. Jordan, *Organometallics*, 2014, **33**, 3546–3555.
- [59] R. Weber, U. Englert, B. Ganter, W. Keim, M. Möthraht, *Chem. Commun.*, 2000, **15**, 1419–1420.
- [60] N. J. Kerrigan, I. J. Langan, C. T. Dalton, A. M. Daly, C. Bousquet, D. G. Gilheany, *Tetrahedron Letters*, 2002, **43**, 2107–2110.
- [61] V. Yu. Aleksenko, E. V. Sharova, O. I. Artyushin, D. V. Aleksanyan, Z. S. Klemenkova, Yu. V. Nelyubina, P. V. Petrovskii, V. A. Kozlov, I. L. Odinets, *Polyhedron*, 2013, **51**, 168–179.
- [62] S. G. Churusova, D. V. Aleksanyan, A. A. Vasil'ev, Y. V. Nelyubina, V. V. Novikov, A. A. Pavlov, G. L. Denisov, Z. S. Klemenkova, V. A. Kozlov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2018, **2016**, 5271–5280.
- [63] W. Kaim, K. Beyer, V. Filippou, S. Záliš, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **355**, 173–179.
- [64] J. Schnödt, J. Manzur, A.-M. García, I. Hartenbach, C.-Y. Su, J. Fiedler, W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2011, **2011**, 1436–1441.
- [65] F. Schön, M. Leist, A. Neuba, J. Lang, C. Braun, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, S. Bräse, W. R. Thiel, *Chem. Comm.*, 2017, **53**, 12016–12019.
- [66] C. Groß, Y. Sun, T. Jost, T. Grimm, M. P. Klein, G. Niedner-Schatteburg, S. Becker, W. R. Thiel, *Chem. Comm.*, 2020, **56**, 368–371.
- [67] J. P. Neu, P. Di Martino-Fumo, B. Oelkers, Y. Sun, A. Neuba, M. Gerhards, W. R. Thiel, *Dalton Trans.*, 2018, **47**, 9643–9656.
- [68] A. Kubas, S. Bräse, K. Fink, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 8377–8385.
- [69] Andreas Omlor, Diplomarbeit, TU Kaiserslautern, **2015**.
- [70] (a) M. K. Cooper, J. M. Downes, P. A. Duckworth, M. C. Kerby, R. J. Powell, M. D. Soucek, in *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Ltd, 2007, **25**, pp. 129–133. (b) M. K. Cooper, P. A. Duckworth, T. W. Hambley, G. J. Organ, K. Henrick, M. McPartlin, A. Parekh, J. Chem. Soc., *Dalton Trans.*, 1989, **6**, 1067–1073.
- [71] D. V. Aleksanyan, O. I. Artyushin, G. K. Genkina, A. A. Vasilev, Y. V. Nelyubina, N. E. Shepel, Z. S. Klemenkova, L. V. Gumileva, V. A. Kozlov, *Russ. Chem. Bull.* **2014**, **63** (10), 2309–2316.

- [72] J. Pastor-Medrano, V. Jancik, E. Bernabé-Pablo, D. Martínez-Otero, M. Reyes-Lezama, T. J. Morales-Juárez, *Inorg. Chim. Acta*, 2014, **412**, 52–59.
- [73] M. A. del Águila-Sánchez, N. M. Santos-Bastos, M. C. Ramalho-Freitas, J. G. López, M. C. de Souza, J. A. L. Camargos-Resende, M. Casimiro, G. Alves-Romeiro, M. José Iglesias, F. L. Ortiz, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 14079–14091.
- [74] B. Delavaux-Nicot, B. Douziech, R. Mathieu, G. Lavigne, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 4256–4261.
- [75] M. Viganò, F. Ferretti, F. Ragaini, P. Macchi, *Inorg. Chim. Acta*, 2018, **483**, 305–309.
- [76] D. Sorsche, C. Pehlken, C. Baur, S. Rommel, K. Kastner, C. Streb, S. Rau, *Dalton Trans.*, 2015, **44**, 15404–15407.
- [77] M. Rentschler, M.-A. Schmid, W. Frey, S. Tschierlei, M. Karnahl, *Inorg. Chem.*, 2020, **59**, 14762–14771.
- [78] A. Paulovicova, U. El-Ayaan, K. Umezawa, C. Vithana, Y. Ohashi, Y. Fukuda, *Inorg. Chim. Acta*, 2002, **339**, 209–214.
- [79] L. A. Rishina, Y. V. Kissin, S. S. Lalayan, S. C. Gagieva, D. A. Kurmaev, V. A. Tuskaev, B. M. Bulychev, *J. Mol. Cat.*, 2016, **423**, 495–502.
- [80] V. A. Tuskaev, S. C. Gagieva, D. A. Kurmaev, T. M. Zvukova, I. V. Fedyanin, B. M. Bulychev, *Inorg. Chim. Acta*, 2016, **442**, 167–171.
- [81] M.-J. Kim, R. Konduri, H. Ye, F. M. MacDonnell, F. Puntoriero, S. Serroni, S. Campagna, T. Holder, G. Kinsel, K. Rajeshwar, *Inorg. Chem.*, 2002, **41**, 2471–2476.
- [82] X.-S. Xue, P. Ji, B. Zhou, J.-P. Cheng, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 8622–8648.
- [83] M. Ahmed, D. Rooney, M. McCann, J. Casey, K. O’Shea, B. Twamley, *Dalton Trans.*, 2019, **48**, 15283–15289.
- [84] T. Steinke, B. K. Shaw, H. Jong, B. O. Patrick, M. D. Fryzuk, *Organometallics*, 2009, **28**, 2830–2836.
- [85] M. Bubrin, H. Kvapilová, J. Fiedler, F. Ehret, S. Zálíš, W. Kaim, *Z. anorg. allg. Chem.*, 2018, **644**, 661–670.
- [86] C. Alonso, E. Martín-Encinas, G. Rubiales, F. Palacios, *Eur. J. Org. Chem.*, 2018, **2017**, 2916–2924.
- [87] C. Janiak, *Dalton Trans.*, 2000, **0**, 3885–3896.

- [88] A. Yu. Kovalevsky, M. Gembicky, I. V. Novozhilova, P. Coppens, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 8794–8802.
- [89] A. Yu. Kovalevsky, M. Gembicky, P. Coppens, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 8282–8289.
- [90] N. Armaroli, G. Accorsi, F. Cardinali, A. Listorti, Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I, eds. V. Balzani, S. Campagna, *Springer*, Berlin, Heidelberg, 2007, 69–115.
- [91] P. Coppens, I. I. Vorontsov, T. Graber, A. Yu. Kovalevsky, Y.-S. Chen, G. Wu, M. Gembicky, I. V. Novozhilova, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 5980–5981.
- [92] M. T. Miller, T. B. Karpishin, *Inorg. Chem.*, 1999, **38**, 5246–5249.
- [93] L. Gimeno, E. Blart, J.-N. Rebilly, M. Coupeau, M. Allain, T. Roisnel, A. Q. de Verneuil, C. Gourlaouen, C. Daniel, Y. Pellegrin, *Chem. Eur. J.*, 2020, **26**, 11887–11899.
- [94] Y. Zhang, M. Schulz, M. Wächtler, M. Karnahl, B. Dietzek, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **356**, 127–146.
- [95] R. M. Everly, D. R. McMillin, *Photochem. Photobiol.*, 1989, **50**, 711–716.
- [96] (a) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 2008, **A64**, 112–122. (b) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 2015, **C71**, 3–8. (c) G. M. Sheldrick, *Acta Cryst.*, 2015, **A71**, 3–8.
- [97] J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, A. Aguirre, S. García-Granda, J. Holubova, L. R. Falvello, *Organometallics*, 1999, **18**, 662–669.
- [98] J. Díez, M. P. Gamasa, J. Gimeno, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.*, 2001, **18**, 4 637–682.
- [99] I. Löw, M. Bubrin, A. Paretzki, J. Fiedler, S. Záliš, W. Kaim, *Inorg. Chim. Acta*, 2017, **455**, 540–548.
- [100] A. Klamt, V. Jonas, T. Bürger, J. C. W. Lohrenz, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 5074–5085.
- [101] A. Schäfer, A. Klamt, D. Sattel, J. C. W. Lohrenz, F. Eckert, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 2187–2193.
- [102] A. Messerschmidt, L. Prade, S. J. Kroes, J. Sanders–Loehr, R. Huber, G. W. Canters, *PNAS*, 1998, **95**, 3443–3448.
- [103] A. Messerschmidt, *Comprehensive Natural Products II*, Elsevier, 2010, pp. 489–545.
- [104] J. Stanek, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Coord. Chem. Rev.*, 2018, **365**, 103–121.

- [105] J. Stanek, N. Sackers, F. Fink, M. Paul, L. Peters, R. Grunzke, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Chem. Eur. J.*, 2017, **23**, 15738–15745.
- [106] B. G. Malmström, *Eur. J. Biochem.*, 1994, **223**, 711–718.
- [107] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, D. J. Fox, Gaussian 16 Rev. C.01, Wallingford, CT, 2016.
- [108] H. tom Dieck, W. Kollvitz, I. Kleinwächter, W. Rohde, L. Stamp, *Transition Met Chem*, 1986, **11**, 361–366.
- [109] H. tom Dieck, W. Rohde, U. Behrens, *Z. Naturforsch. B*, 2014, **44**, 158–168.
- [110] A. Grupp, M. Bubrin, F. Ehret, Q. Zeng, F. Hartl, H. Kvapilová, S. Záliš, W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, **2014**, 110–119.
- [111] A. Tenaglia, S. Marc, *J. Org. Chem.*, 2008, **73**, 1397–1402.
- [112] A. E. Friedman, J. C. Chambron, J. P. Sauvage, N. J. Turro, J. K. Barton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1990, **112**, 4960–4962.
- [113] P. D. Frischmann, K. Mahata, F. Würthner, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 1847–1870.
- [114] N. A. F. Al-Rawashdeh, S. C., J. A. Krause, W. B. Connick*† *Inorg. Chem.* 2014, **53**, 1, 294–307
- [115] U. Koelle, H. Lueken, K. Handrick, H. Schilder, J. K. Burdett, S. Balleza, *Inorg. Chem.*, 1995, **34**, 6273–6278.
- [116] J. G. Bazemore, C. W. Padgett, B. Quillian, *J. Coord. Chem.*, 2021, **74**, 306–314.
- [117] J. Keller, *Bachelorarbeit*, TU Kaiserslautern, **2017**.
- [118] A. K. Rappe, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, W. M. Skiff, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 10024–10035.

- [119] P. J. Hay, *J. Chem. Phys.*, 1977, **66**, 4377–4384.
- [120] A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.*, 1970, **52**, 1033–1036.
- [121] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**, 5639–5648.
- [122] C. Janiak, H.-J. Meyer, D. Gudat, P. Kurz, Riedel *Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter, **2018**.
- [123] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, De Gruyter, **2008**.
- [124] R. Plessius, N. Orth, I. Ivanović-Burmazović, M. A. Siegler, J. N. H. Reek, J. I. van der Vlugt, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 12619–12622.
- [125] G. A. Baker, A. A. Rachford, F. N. Castellano, S. N. Baker, *ChemPhysChem*, 2013, **14**, 1025–1030.
- [126] B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 12727–12741.
- [127] L. Johansson, O. B. Ryan, C. Rømming, M. Tilset, *Organometallics*, 1998, **17**, 3957–3966.
- [128] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science*, 1998, **280**, 560–564.
- [129] L. Johansson, O. B. Ryan, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**, 1974–1975.
- [130] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 1992, **97**, 2571–2577.
- [131] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- [132] C. Sondermann, M. Pižl, A. Paretzki, C. Feil, M. R. Ringenberg, S. Záliš, W. Kaim, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020, **2020**, 3010–3015.
- [133] C. Sondermann, M. R. Ringenberg, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 5143–5146.
- [134] D. P. Gates, S. A. Svejda, E. Oñate, C. M. Killian, L. K. Johnson, P. S. White, M. Brookhart, *Macromolecules*, 2000, **33**, 2320–2334.
- [135] F. Wang, C. Chen, *Polym. Chem.*, 2019, **10**, 2354–2369.
- [136] S. A. Svejda, M. Brookhart, *Organometallics*, 1999, **18**, 65–74.
- [137] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 6414–6415.
- [138] S. K. Mishra, S. B. Kanungo, *J. Therm. Anal.*, 1992, **38**, 2417–2436.
- [139] R. J. Kern, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1963, **25**, 5–9.

- [140] (IUCr) IUCr Journals - <https://journals.iucr.org/services/cif/checking/checkfaq.html#dvwhat>, (accessed May 24, 2021).
- [141] M. K. Kesharwani, B. Brauer, J. M. L. Martin, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 1701–1714.
- [142] Christina Sondermann, *Dissertation*, Universität Stuttgart, **2019**.
- [143] C. Kerner, J. P. Neu, M. Gaffga, J. Lang, B. Oelkers, Y. Sun, G. Niedner-Schatteburg, W. R. Thiel, *N. J. Chem.*, 2017, **41**, 6995–7006.
- [144] M. Brockmann, H. tom Dieck, J. Klaus, *J. Organomet. Chem.*, 1986, **301**, 209–226.
- [145] D. V. Aleksanyan, V. Yu. Aleksenko, Y. V. Nelyubina, A. A. Vasil'ev, R. R. Aysin, Z. S. Klemenkova, V. A. Kozlov, P. V. Petrovskii, I. L. Odinetz, *Inorg. Chim. Acta*, 2013, **404**, 167–174.
- [146] J. Flapper, J. N. H. Reek, *Angew. Chem.*, 2007, **119**, 8744–8746.
- [147] A. L. Gottumukkala, J. F. Teichert, D. Heijnen, N. Eisink, S. van Dijk, C. Ferrer, A. van den Hoogenband, A. J. Minnaard, *J. Org. Chem.*, 2011, **76**, 3498–3501.
- [148] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of laboratory chemicals*, Elsevier/Butterworth-Heinemann, Amsterdam; Boston, 6, 2009.
- [149] L. Krause, R. Herbst-Irmer, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J Appl Crystallogr* **2015**, *48*, 3–10.
- [150] XPREP, Bruker AXS, Inc., Madison, WI, USA, APEX2, Bruker AXS, Inc., Madison, WI, USA
- [151] P. A. M. Dirac, R. H. Fowler, *Proc. Royal Soc. Lond. Series A*, 1929, **123**, 714–733.
- [152] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, 1951, **81**, 385–390.
- [153] (a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1993, 1372-77. (b) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 1993, 5648-5652.
- [154] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785–789.
- [155] S. Miertuš, E. Scrocco, J. Tomasi, *Chem. Phys.*, 1981, **55**, 117–129.
- [156] S. Miertuš, J. Tomasi, *Chem. Phys.*, 1982, **65**, 239–245.
- [157] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.*, 1996, **255**, 327–335.
- [158] J. L. Pascual-ahuir, E. Silla, I. Tuñón, *J. Comp. Chem.*, 1994, **15**, 1127–1138.

7. Anhang

Complex	1b-S	2b-S	3a-O	3a-S	3b-S'
Empirical formula	C ₄₈ H ₃₄ Cl ₄ N ₂ P ₂ S ₂ Zn ₂	C ₄₈ H ₃₄ N ₂ P ₂ S ₂	C ₄₀ H ₃₄ CuF ₆ N ₂ O ₂ P ₃	C ₄₀ H ₃₄ Cl ₂ Cu ₂ N ₂ P ₂ S ₂	C ₄₈ H ₃₄ Cl ₂ Cu ₂ N ₂ P ₂ S ₂
Formula weight	1037.37	764.83	845.14	866.73	962.81
T [K]	100(2) K	150(2)	150(2)	150(2)	150(2)
λ [Å]	0.71073 Å	154.184	154.184	154.184	154.184
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P-1	P-1	P2 ₁ /c	C2/c	Cc
<i>a</i> [Å]	10.8904(14)	12.4576(4)	9.8258(2)	39.4056(12)	13.1646(3)
<i>b</i> [Å]	11.1420(15)	17.2285(6)	18.3042(3)	9.2799(3)	11.5432(3)
<i>c</i> [Å]	18.987(3)	18.5246(7)	21.0536(3)	27.8002(7)	27.9953(6)
α [°]	72.958(5)	102.551(3)	90	90	90
β [°]	89.314(7)	99.027(3)	91.925(2)	132.616(3)	92.269(2)
γ [°]	81.093(5)	90.053(3)	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	2174.8(5)	3830.2(2)	3784.43(11)	7481.2(5)	4250.88(17)
<i>Z</i>	2	4	4	8	4
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.584	1.326	1.483	1.539	1.504
μ [mm ⁻¹]	1.557	2.338	2.608	4.821	4.310
<i>F</i> (000)	1052	1592	1728	3536	1960
Crystal size [mm]	0.259 x 0.097 x 0.065	0.281 x 0.100 x 0.072	0.204 x 0.182 x 0.145	0.239 x 0.063 x 0.033	0.266 x 0.136 x 0.103
θ -range [°]	1.894 to 27.484°	3.191 to 62.846	3.200 to 62.697	4.322 to 62.667	3.160 to 62.737
Refi. coll.	70594	22742	29759	15794	7567
Indep. refl.	9961 [R(int) = 0.0953]	22742 [R(int) = 0.0727]	6035 [R(int) = 0.0253]	5944 [R(int) = 0.0703]	4498 [R(int) = 0.0214]
Completeness to theta (°)	99.8 % (25.242°)	99.3 % (62.846°)	99.6 % (62.697°)	99.0 % (62.667°)	99.4 % (62.737°)
Absorption correction	Semi-empirical f, equ.	Semi-empirical f, equ.	Analytical	Analytical	Analytical
Refinement method			Full-matrix least-squares on F ₂		
Data/restr./param.	9961 / 3732 / 1037	22742 / 0 / 974	6035 / 0 / 489	5944 / 386 / 447	4498 / 3683 / 1020
Goodness	1.063	1.130	1.111	1.093	1.088
Final R indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)] <i>a</i>	R1 = 0.0646, wR2 = 0.186	0.0537, 0.1599	R1 = 0.0472, wR2 = 0.119	R1 = 0.0656, wR2 = 0.1710	R1 = 0.0312, wR2 = 0.0878
R indices (all data)	R1 = 0.0888, wR2 = 0.203	0.0657, 0.1655	R1 = 0.0494, wR2 = 0.120	R1 = 0.0865, wR2 = 0.1829	R1 = 0.0334, wR2 = 0.0904
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [e-Å ⁻³]	1.435 and -0.703	0.449 / -0.392	1.081 and -0.434	0.804 and -0.701	0.337 and -0.288

Complex	3b-S	4a-O	4b-O'	4b-O	4b-O-Pyridin
Empirical formula	C ₄₈ H ₃₄ CuF ₆ N ₂ P ₃ S ₂	C ₄₂ H ₃₄ CuF ₆ N ₂ O ₈ P ₂ S ₂	C ₅₁ H ₄₀ N ₂ O ₂ P ₂ Cl _{9,71} Cu _{1,86}	C _{25,5} H ₂₀ Cu _{0,5} F ₃ NP _{1,5} Cl _{3,5}	C ₆₀ H ₄₈ Cl ₈ Cu ₃ N ₄ O ₃ P ₂
Formula weight	973.34	998.31	1237.11	615.72	1393.18
T [K]	100(2)	150(2)	150(2) K	150(2)	150(2) K
λ [Å]	0.71073	0.71073	1.54184 Å	154.184	1.54184 Å
Crystal system	Orthorhombic	Monoclinic	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	Pbca	P2 ₁ /c	P-1	P-1	C2/c
a [Å]	a = 21.8128(16)	15.4681(4)	12.3675(5)	12.5729(4)	a = 30.6911(9) Å
b [Å]	b = 16.9178(12)	17.8368(4)	14.6441(5)	15.8935(9)	b = 13.2257(4) Å
c [Å]	c = 26.1920(19)	16.5637(3)	15.8092(6)	16.0818(9)	c = 16.3521(4) Å
α [°]	a=90	90	104.150(3)	113.555(5)	a=90°
β [°]	b=90	90.899(2)	104.788(4)	104.004(4)	b=116.713(2)°
γ [°]	g=90	90	98.550(3)	104.731(4)	g=90°
V [Å ³]	9665.5(12)	4569.39(18)	2615.47(18)	2626.3(3)	5929.1(3) Å ³
Z	8	4	2	4	4
ρ _{calc.} [g cm ⁻³]	1.338	1.451	1.571	1.557	1.561 Mg/m ³
μ [mm ⁻¹]	0.695	0.716	1.5858	5.281	5.452 mm ⁻¹
F(000)	3968	2036	1250	1246	2820
Crystal size [mm]	0.460 x 0.103 x 0.025	0.305 x 0.151 x 0.104	0.270 x 0.102 x 0.033	0.356 x 0.125 x 0.058	0.202 x 0.148 x 0.090
θ-range [°]	1.555 to 25.682°	2.772 to 32.441°	3.194 to 62.849	3.252 to 62.745	3.224 to 62.727°
Ref. coll.	127853	53762	18397	17308	11716
Indep. refl.	9189 [R(int) = 0.1551]	15201 [R(int) = 0.0470]	8319 [R(int) = 0.0344]	8299 [R(int) = 0.0351]	4744 [R(int) = 0.0213]
Completeness to theta (°)	100.0 % (25.242°)	99.8 % (25.242°)	98.7 % (62.849°)	98.3 % (62.745°)	99.6 % (62.727°)
Absorption correction	Semi-empirical from equiv	Semi-empirical f. equ.	Analytical	Analytical	Analytical
Refinement method			Full-matrix least-squares on F ₂		
Data/restr./param.	9189 / 0 / 560	15201 / 331 / 643	8319 / 964 / 741	8299 / 1532 / 920	4744 / 0 / 358
Goodness	1.019	0.988	1.026	1.122	1.018
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0536, wR2 = 0.1264	R1 = 0.0505, wR2 = 0.1	0.0551, 0.1467	R1 = 0.0410, wR2 = 0.1030	R1 = 0.0315, wR2 = 0.0807
R indices (all data)	R1 = 0.0932, wR2 = 0.1517	R1 = 0.0679, wR2 = 0.1	0.0642, 0.1536	R1 = 0.0546, wR2 = 0.1313	R1 = 0.0343, wR2 = 0.0829
Δρmax/min [e-Å ⁻³]	0.651 and -0.594	0.441 and -0.749	1.794 / -0.654	0.686 and -0.500	1.080 and -0.738

Complex	5b-O (Cl)	5b-O (cis)	5a-O	5a-O (Dimer)
Empirical formula	C ₅₀ H ₃₈ Cl ₆ N ₂ O ₂ P ₂ Ru	C ₄₈ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ P ₂ Ru	C ₄₃ H ₄₀ Cl ₈ N ₂ O ₂ P ₂ Ru	C ₈₂ H ₇₂ Cl ₆ F ₁₂ N ₄ O ₄ P ₆ Ru ₂
Formula weight	1074.53	904.68	1063.38	2006.09
T [K]	150(2)	150(2)	150(2)	150(2) K
λ [Å]	154.184	0.71073	154.184	1.54184 Å
Crystal system	Monoclinic	Triclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	P2 ₁ /c	P-1	C2/c	P-1
<i>a</i> [Å]	a = 19.5518(4)	a = 12.7003(2)	a = 21.3473(4)	a = 15.2251(5)
<i>b</i> [Å]	b = 13.5291(2)	b = 21.9727(4)	b = 15.6145(3)	b = 16.0782(6)
<i>c</i> [Å]	c = 18.7608(4)	c = 28.4896(3)	c = 16.5431(3)	c = 20.3189(6)
α [°]	a = 90	a = 84.640(1)	a = 90	a = 103.121(3)
β [°]	b = 113.856(2)	b = 87.263(1)	b = 123.961(2)	b = 96.667(2)
γ [°]	g = 90	g = 77.046(2)	g = 90	g = 117.488(3)
<i>V</i> [Å ³]	4538.59(16)	7711.1(2)	4573.63(17)	4154.4(3)
Z	4	6	4	2
$\rho_{\text{calcd.}}$ [mg cm ⁻³]	1.573	1.169	1.544	1.604
μ [mm ⁻¹]	7.066	0.505	8.048	6.500
F(000)	2176	2760	2152	2024
Crystal size [mm]	0.274 x 0.236 x 0.083	0.370 x 0.220 x 0.150	0.236 x 0.059 x 0.051	0.330 x 0.120 x 0.056
θ -range [°]	4.098 to 62.741	2.748 to 32.684	3.774 to 62.691	3.269 to 62.719
Refl. coll.	17884	82424	8321	32365
Indep. refl.	7246 [R(int) = 0.0472]	48037 [R(int) = 0.1649]	3637 [R(int) = 0.0266]	13230 [R(int) = 0.0339]
Completeness to theta [%]	99.4 % (62.741°)	98.0 % (25.242°)	99.3 % (62.691°)	99.1 % (62.719°)
Absorption correction	Analytical	Analytical	Analytical	Analytical
Max. and min. transmission	0.710 and 0.399	0.918 and 0.823	0.846 and 0.597	0.954 and 0.797
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ₂			
Data/restr./param.	7246 / 0 / 568	48037 / 0 / 1540	3637 / 33 / 274	13230 / 291 / 1096
Goofb	1.031	1.157	1.042	1.040
Final R indices [I > 2 σ (I)]a	R1 = 0.0553, wR2 = 0.1408	R1 = 0.1038, wR2 = 0.284; R1 = 0.0339, wR2 = 0.090	R1 = 0.0339, wR2 = 0.090	R1 = 0.0517, wR2 = 0.1417
R indices (all data)	R1 = 0.0663, wR2 = 0.1499	R1 = 0.1733, wR2 = 0.378; R1 = 0.0368, wR2 = 0.091	R1 = 0.091	R1 = 0.0591, wR2 = 0.1494
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [e.Å ⁻³]	2.377 and -1.494	3.563 and -3.682	1.416 and -0.599	1.810 and -1.527
Crystal colour and habit	Green plate	Orange block	Orange needle	Brown plate

Complex	6a-O	7a-O	6b-O	7b-O	8b-O	8a-O
Empirical formula	C ₄₀ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ P ₂ Pt	C ₄₁ H ₃₇ Cl ₄ N ₃ O ₄ P ₂ PtZn	C ₄₈ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ O ₂ P ₂ Pt	C _{50.97} H _{40.60} Cl _{7.35} N ₂ O _{2.32} P ₂ PtZn	C ₅₄ H ₄₈ N ₂ O ₄ P ₂ Pt	C _{40.51} H _{35.52} Cl _{1.49} N ₂ O ₂ P ₂ Pt
Formula weight	902.62	1099.93	998.70	1301.32	1045.97	892.26
T [K]	150(2)	150(2)	150(2)	100(2)	150(2)	150(2)
λ [Å]	154.184	154.184	154.184	0.71073	154.184	154.184
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic	Orthorhombic
Space group	P2 ₁ /n	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n	P-1	P2 ₁ -2 ₁ -1
a [Å]	8.8352(1)	13.1980(2)	8.6147(1)	11.9189(6)	8.4565(4)	8.3932(1)
b [Å]	14.3857(1)	12.2373(1)	22.7050(2)	30.7268(17)	11.4513(6)	17.0481(2)
c [Å]	28.7137(3)	26.1233(3)	22.7615(2)	13.9752(7)	24.3790(11)	25.1458(3)
α [°]	90	90	90	90°	77.998(4)	90
β [°]	91.891(1)	100.978(1)	95.334(1)	90.279(2)	86.355(4)	90
γ [°]	90	90	90	90	76.074(4)	90
V [Å ³]	3647.54(6)	4141.91(9)	4432.80(8)	5118.1(5)	2241.10(19)	3598.07(7)
Z	4	4	4	4	2	4
P _{calc} - [g cm ⁻³]	1.644	1.764	1.496	1.689	1.550	1.647
μ [mm ⁻¹]	9.674	10.416	8.025	3.688	6.926	9.460
F(000)	1784	2168	1976	2568	1052	1768
Crystal size [mm]	0.462 x 0.157 x 0.078	0.300 x 0.190 x 0.06	0.290 x 0.222 x 0.174	0.539 x 0.238 x 0.088	0.344 x 0.050 x 0.020	0.407 x 0.126 x 0.049
θ-range [°]	3.080 to 62.738	3.447 to 62.720	3.894 to 62.757	1.970 to 30.508	3.708 to 62.750	3.132 to 62.759
Refi. coll.	27514	16799	32200	106485	14850	28136
Indep. refi.	5833 [R(int) = 0.0302]	6596 [R(int) = 0.0425]	7074 [R(int) = 0.0285]	15603 [R(int) = 0.0637]	7088 [R(int) = 0.0536]	5763 [R(int) = 0.0370]
Completeness to theta (%)	99.5 (62.738°)	99.4 (62.720°)	99.7° (62.757°)	100.0 (25.242°)	98.4 (62.750°)	100.0 % (62.759°)
Absorption correction		Analytical		Semi-empirical from equivalents		Analytical
Max. and min. transmission	0.988 and 0.950	0.563 and 0.140	0.394 and 0.187		0.879 and 0.362	0.877 and 0.572
Refinement method			Full-matrix least-squares on F ₂			
Data/restr./param.	5833 / 0 / 444	6596 / 0 / 508	7074 / 0 / 514	15603 / 142 / 643	7088 / 0 / 570	5763 / 0 / 450
Goofb	1.158	1.070	1.106	1.046	1.117	1.095
Final R indices [I > 2σ(I)]a	R1 = 0.0221, wR2 = 0.0532	R1 = 0.0346, wR2 = 0.0824	R1 = 0.0252, wR2 = 0.0593	R1 = 0.0320, wR2 = 0.0652	R1 = 0.0365, wR2 = 0.0925	R1 = 0.0200, wR2 = 0.0487
R indices (all data)	R1 = 0.0228, wR2 = 0.0536	R1 = 0.0371, wR2 = 0.0843	R1 = 0.0263, wR2 = 0.0599	R1 = 0.0498, wR2 = 0.0715	R1 = 0.0469, wR2 = 0.0988	R1 = 0.0208, wR2 = 0.0492
Δρmax/min [e-Å ⁻³]	1.145 and -0.641	1.677 and -1.252	0.691 and -0.770	2.177 and -1.429	0.957 and -1.353	0.682 and -0.675 e-Å ⁻³
Crystal colour and habit	Brown prism	Red prism	Red block		Green plate	Red plate

Complex	9b-S	9b-O	9a-O
Empirical formula	C ₅₁ H ₃₉ Cl ₄ N ₃ NiP ₂ S ₂	C ₄₈ H ₃₄ Cl ₂ N ₂ NiO ₂ P ₂	C ₉₂ H ₈₆ Cl ₆ Ni ₁₀ Ni ₃ O ₄ P ₄ [+ solvent]
Formula weight	1020.42	862.32	1908.41
T [K]	150(2)	150(2)	150(2)
λ [Å]	154.184	154.184	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	C2/c	P2 ₁ /c	P -1
<i>a</i> [Å]	36.7011(5)	16.8296(3)	15.2776(4)
<i>b</i> [Å]	11.6104(1)	15.3420(2)	18.5634(4)
<i>c</i> [Å]	22.1737(3)	9.2274(4)	18.8002(5)
α [°]	90	90	76.943(2)
β [°]	91.868(1)	112.269(2)	68.440(3)
γ [°]	90	90	72.708(2)
<i>V</i> [Å ³]	9443.5(2)	4594.23(15)	4693.6(2)
<i>Z</i>	8	4	2
ρ_{calcd} [g cm ⁻³]	1.435	1.247	1.350
μ [mm ⁻¹]	4.452	2.637	0.889
<i>F</i> (000)	4192	1776	1972
Crystal size [mm]	0.261 x 0.163 x 0.066	0.263 x 0.052 x 0.045	0.270 x 0.260 x 0.250
θ -range [°]	3.989 to 62.782	3.804 to 63.195	2.802 to 30.000
Refi. coll.	36042	16592	51225
Indep. refl.	7574 [R(int) = 0.0261]	7268 [R(int) = 0.0371]	27365 [R(int) = 0.0330]
Completeness to theta [%]	99.6 % (62.782°)	97.3 % (63.195°)	99.8 % (25.242°)
Absorption correction	Analytical	Analytical	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.826 and 0.559	0.895 and 0.689	1.00000 and 0.88276
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ₂	
Data/restr./param.	7574 / 57 / 588	7268 / 0 / 515	27365 / 0 / 1083
Goodness	1.033	1.041	1.023
Final R indices [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R1 = 0.0274, wR2 = 0.0695	R1 = 0.0579, wR2 = 0.158	R1 = 0.0372, wR2 = 0.0906
R indices (all data)	R1 = 0.0296, wR2 = 0.0710	R1 = 0.0767, wR2 = 0.177	R1 = 0.0556, wR2 = 0.1028
$\Delta\rho_{\text{max/min}}$ [e·Å ⁻³]	0.770 and -0.682	0.624 and -0.562 e·Å ⁻³	1.176 and -0.744

Complex	10a-O	10b-O	10b-S-Dissoziationsprodukt
Empirical formula	C ₅₀ H ₄₉ ClF ₆ IrN ₂ O ₂ P ₃	C ₃₈ H ₄₉ ClF ₆ IrN ₂ O ₂ P ₃	C ₃₈ H ₄₆ Cl ₄ Ir ₂ NPS
Formula weight	1144.47	1240.55	1105.99
T [K]	150(2)	150(2)	100(2)
λ [Å]	154.184	154.184	0.71073
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic
Space group	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c	P2 ₁ /n
a [Å]	15.5491(3)	a = 21.1258(3)	a = 9.2105(4)
b [Å]	9.7708(2)	b = 17.6016(2)	b = 29.5731(12)
c [Å]	31.0966(5)	c = 16.2963(2)	c = 13.8941(6)
α [°]	90	a = 90	a = 90
β [°]	92.740(2)	b = 94.864(1)	b = 90.520(2)
γ [°]	90	g = 90	g = 90
V [Å ³]	4719.02(15)	6037.92(13)	3784.4(3)
Z	4	4	4
ρ _{calcd.} [mg cm ⁻³]	1.611	1.365	1.941
μ [mm ⁻¹]	7.523	5.927	7.435
F(000)	2288	2480	2136
Crystal size [mm]	0.486 x 0.059 x 0.050	0.376 x 0.212 x 0.038	0.595 x 0.101 x 0.084
θ-range [°]	3.242 to 62.703	3.273 to 62.771	1.377 to 27.484
Refi. coll.	18886	45734	64032
Indep. refl.	7537 [R(int) = 0.0382]	9680 [R(int) = 0.0466]	8659 [R(int) = 0.0662]
Completeness to theta [%]	99.5 (62.737°)	99.6 % (62.771°)	100.0 % (25.242°)
Absorption correction	Analytical	Analytical	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.991 and 0.935	0.798 and 0.288	
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ₂	
Data/restr./param.	7537 / 0 / 593	9680 / 0 / 663	8659 / 598 / 536
Goodness	1.037	1.036	1.049
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0311, wR2 = 0.0654	R1 = 0.0306, wR2 = 0.0755	R1 = 0.0356, wR2 = 0.0727
R indices (all data)	R1 = 0.0376, wR2 = 0.0690	R1 = 0.0357, wR2 = 0.0786	R1 = 0.0487, wR2 = 0.0780
Δρmax/min [e·Å ⁻³]	1.797 and -0.934	1.107 and -0.859	5.060 and -2.957
Crystal colour and habit	Red needle	Brown plate	red plate

Complex	(14H-Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]-phenoxazin-13-yl)diphenylphosphanoxid	12a-O	12b-O	Bian-NH
Empirical formula	C ₃₁ H ₂₂ Cl ₂ N ₃ O ₃ P	C ₉₂ H ₈₂ F ₁₂ N ₁₀ O ₄ P ₈ Pd ₂	C ₆₆ H ₅₀ F ₁₂ N ₃ O ₃ Pd ₂	C ₄₈ H ₃₈ N ₂ O ₂ P ₂
Formula weight	586.38	2018.29	1422.34	734.73
T [K]	150(2)	100(2) K	100(2) K	150(2) K
λ [Å]	154.184	0.71073 Å	0.71073 Å	154.184
Crystal system	Orthorhombic	Triclinic	Triclinic	Orthorhombic
Space group	Pbca	P-1	P-1	Pna2 ₁
a [Å]	9.7841(2)	13.4079(10)	17.1599(6)	18.7398(5)
b [Å]	22.3619(4)	14.1768(11)	19.7063(7)	15.4095(4)
c [Å]	24.6751(5)	15.2814(12)	29.0331(10)	13.0568(3)
α [°]	90	94.197(2)	107.918(2)	90
β [°]	90	114.178(2)	95.680(2)	90
γ [°]	90	117.310(2)	107.377(2)	90
V [Å ³]	5398.69(18)	2229.0(3)	8716.1(5)	3770.42(16)
Z	8	1	4	4
ρ _{calcd.} [g cm ⁻³]	1.443	1.504 Mg/m ³	1.084	1.294
μ [mm ⁻¹]	3.051	0.594 mm ⁻¹	0.366	1.385
F(000)	2416	1026	2880	1536
Crystal size [mm]	0.288 x 0.164 x 0.086	0.261 x 0.143 x 0.136 mm	0.388 x 0.130 x 0.036	0.291 x 0.149 x 0.100
θ-range [°]	3.582 to 62.762	2.055 to 27.485°	1.335 to 26.022	3.714 to 62.656°
Refi. coll.	11501	69568	291058	8202
Indep. refl.	4283 [R(int) = 0.0342]	10208 [R(int) = 0.0677]	34348 [R(int) = 0.1182]	4281 [R(int) = 0.0305]
Completeness to theta = 62.737°	98.7	99.9 % (25.242°)	100.0 % (25.242°)	99.5 %
Absorption correction		Semi-empirical from equivalents		Analytical
Refinement method		Full-matrix least-squares on F ₂		
Data/restr./param.	4283 / 28 / 374	10208 / 0 / 573	34348 / 7988 / 2589	4281 / 1 / 495
Goofb	1.082	1.031	1.027	1.049
Final R indices [I > 2σ(I)]a	R1 = 0.0621, wR2 = 0.1608	R1 = 0.0596, wR2 = 0.1461	R1 = 0.0761, wR2 = 0.2211	R1 = 0.0322, wR2 = 0.0700
R indices (all data)	R1 = 0.0673, wR2 = 0.1657	R1 = 0.0814, wR2 = 0.1611	R1 = 0.1076, wR2 = 0.2511	R1 = 0.0367, wR2 = 0.0711
Δρmax/min [e-Å ⁻³]	1.194 and -0.687	1.779 and -1.936	3.805 and -1.146	0.908 and 0.789

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder stehen kurz davor:

Vortrag

S. Reeb, "Transition metal chemistry with orthogonal phosphoryl functionalized 1,4-diazadiene ligands", Vortrag, 16. Koordinationschemie-Treffen, Freiburg 2020.

Poster

S. Reeb, J. P. Neu, Y. Sun, A. Neuba, W. R. Thiel, „Cu(I) und Ru(II) Komplexe mit funktionalisierten Diiminliganden“, 15. Koordinationschemie-Treffen, München, 2019.

S. Reeb, J. P. Neu, Y. Sun, W. R. Thiel, "Synthesis of mono- and heterobinuclear complexes with orthogonal phosphine functionalized 1,4-diaza-1,3-diene ligands", Conference of Bimetallic Complexes, Karlsruhe, 2018.

Publikationen

S. Reeb, P. M. Di Martino-Fumo, M. Schnierle, T. Wall, J. P. Neu, L. Schulz, Y. Sun, S. Becker, M. Gerhards, M. R. Ringenberg, W. R. Thiel, A Misaligned Coordination of Tetradentate Thiophosphoryl- α -Diimines Enables Reversible Copper(I/II) Oxidation, *Inorg. Chem.*, Manuscript submitted

8. Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name Sarah Reeb
Nationalität Deutsch



Ausbildung

seit 05/2018 **Dissertation**, *Technische Universität Kaiserslautern*
Titel: (Thio-) Phosphorylfunktionalisierte 1,4-Diaza-1,3-diene und deren Übergangsmetallkomplexe.

10/2012-03/2018 **Studium der Chemie**, *Technische Universität Kaiserslautern*
Gesamtnote: 1.3 (Masterarbeit: 1.3)
Titel der Masterarbeit: „Chlorsulfonierung von Bispyrazolylpyridinen und deren Rutheniumkomplexe“

04/2016 – 07/2016 **Forschungsaufenthalt**, *Université de Bourgogne, Dijon, Frankreich*
Forschungsgruppe: „*Organometallics and Catalysis for Bioactive and Clean Chemistry*“

08/2003– 03/2012 **Abitur**, *Hohenstaufengymnasium Kaiserslautern*, Abiturnote: 1.6
Leistungsfächer: Französisch, Mathematik, Sozialkunde

Veröffentlichungen

10/2017 C. D. Mboyi, C. Testa, S. Reeb, S. Genc, H. Cattey, P. Fleurat-Lessard, J. Roger, J.-C. Hierso, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 8493–8501.