
Darstellung und Untersuchungen neuer Übergangsmetallkomplexe von Borylphosphanen

Von der Fakultät 3 Chemie der Universität Stuttgart zur Erlangung der Würde eines Doktors
der Naturwissenschaft (Dr. rer. nat.) genehmigte Abhandlung

Vorgelegt von

Florian Goerigk

aus Waiblingen

Hauptberichter: Professor Dr. Dietrich Gudat

Mitberichter: Professor Dr. Biprajit Sarkar

Prüfungsvorsitzender: Professor Dr. René Peters

Tag der mündlichen Prüfung: 18.09.2023

Institut für Anorganische Chemie Universität Stuttgart

2023

Erklärung über die Eigenständigkeit der Dissertation

Ich versichere, dass die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Darstellung und Untersuchungen neuer Übergangsmetallkomplexe von Borylphosphanen“ selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet wurden. Aus fremden Quellen entnommene Passagen und Gedanken wurden als solche kenntlich gemacht.

Declaration of Authorship

I certify that the following dissertation entitled „Darstellung und Untersuchungen neuer Übergangsmetallkomplexe von Borylphosphanen“ is entirely based on my own effort except otherwise declared. Ideas and passages from other sources were clearly labeled.

Florian Goerigk

„No nix narreds!“

Matthias Goerigk

„Der Mensch erschafft nicht; er entdeckt.“

Antoni Gaudí

„Das Leben ist zu kurz, um schlechten Wein zu trinken.“

Johann Wolfgang von Goethe

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Professor Dr. Dr. hc. Dietrich Gudat für die Aufnahme als Doktorand in seinen Arbeitskreis und die damit verbundene Möglichkeit zur Durchführung dieser Forschungsarbeit. Ich bedanke mich besonders für die stetige, sehr gute Betreuung der praktischen und schriftlichen Arbeiten während der vergangenen Jahre, für die unzähligen Ratschläge, sowie für die unschätzbare gute Atmosphäre während der Forschungsarbeit in und abseits des Labors.

Des Weiteren danke ich Professor Dr. Biprajit Sarkar für die Übernahme des Koreferates.

Weiterhin danke ich Professor Dr. René Peters für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Einen großen Dank möchte ich an Dr. Wolfgang Frey entrichten, für das Messen vieler Kristallstrukturen sowie für das Finden der einkristallinen Materialien in nicht ganz so idealen Proben. Ohne dessen Motivation und Geduld wären manche der hier vorgestellten Strukturen nicht vorhanden.

Dr. Christoph Feil sowie insbesondere Nicholas Birchall danke ich für das Lösen und Verfeinern der Kristallstrukturen.

Ich danke Benjamin Rau und Barbara Förtsch für die Messung von NMR-Spektren, des Weiteren danke ich Barbara Förtsch für die Durchführung der Elementaranalysen.

Der analytischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie danke ich für das Aufnehmen der Massenspektren.

Marius Papendick danke ich für die Zusammenarbeit mit der CO-Begasungsanlage sowie Nicholas Birchall für die H₂-Begasungsexperimente.

Ich danke Lucca Pfitzer für die gute Zusammenarbeit während seiner Bachelorarbeit.

Ein weiterer Dank gilt allen Beschäftigten des Instituts für Anorganische Chemie für die angenehme Zeit. Besonders den Doktoranden der anderen Arbeitskreise Schleid, Niewa und Sarkar.

Außerdem danke ich dem Institut für die Möglichkeit der Teilnahme an spannenden und unvergesslichen Tagungen in Tübingen, Bristol, Aachen, Rennes und Prag.

Der Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh) danke ich für mehrere Reisestipendien.

Ein Dank gilt allen Mitgliedern des AK Gudat für die gute Zusammenarbeit und die außergewöhnlich gute Atmosphäre. Ganz besonders möchte ich mich in diesem Zusammenhang bei Markus Blum, Christoph Feil, Marius Papendick, Nicholas Birchall, Thomas Hettich, Carlo Sibold und Ferdinand Richter bedanken.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Christoph Feil, Dr. Felix Goerigk und Claudia Franke für das Korrekturlesen dieser Arbeit, und für zahlreiche Ratschläge und Hilfestellungen.

Beginnend mit meiner Chemielehrerin Stefanie Weber-Förster, ohne die ich mich vermutlich nicht für ein Studium der Chemie entschieden hätte, möchte ich mich bei allen Menschen bedanken, die mich auf dem Weg hin zur Erlangung der Doktorwürde begleitet haben.

Besonders erwähnen möchte ich diejenigen, welche mir während meiner Forschungs- und Abschlussarbeiten helfend zur Seite standen: Dr. Jan Nicolaus für die Hilfestellungen und Anleitungen während meiner Bachelorarbeit, Dr. Christoph Feil und Dr. Kevin Bareiß jeweils für die Betreuung während meiner Forschungspraktika und Professor Dr. Dietrich Gudat für die Betreuung und die zahlreichen Hilfestellungen während meiner Masterarbeit.

Ein weiterer Dank gilt meiner Familie, insbesondere meinen Eltern Barbara Goerigk und Matthias Goerigk, ohne deren Dazutun das Studium sicher nicht möglich gewesen wäre. Auch meinen Geschwistern Felix Goerigk und Fijuna Goerigk möchte ich für den Rückhalt während dieser Zeit danken.

Meinem Bruder Felix danke ich außerdem für die unvergessliche gemeinsame Zeit im Institut, während der „die Goerigks“ viel gemeinsam zu feiern hatten.

Meiner Pèsolineta Claudia Franke danke ich für die Unterstützung und den starken Rückhalt, auf den ich mich immer verlassen konnte.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	1
1.1	Chemie und Eigenschaften von Phosphanen	1
1.2	Phosphan- und Carbonylkomplexe mit Übergangsmetallen	9
2	Zielsetzung.....	14
3	Ergebnisse und Diskussion	15
3.1	Synthese neuer N-heterozyklischer Borylphosphane	15
3.2	Borylphosphan-Carbonylkomplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs	28
3.3	Borylphosphancarbonylkomplexe des Cobalts	45
3.4	Borylphosphan-Carbonylkomplexe des Nickels	52
3.5	Borylphosphankomplexe des Platins und Palladiums	59
3.6	Studien zum Einsatz von Borylphosphankomplexen in der homogenen Katalyse ...	70
4	Zusammenfassung.....	78
5	Summary	82
6	Experimentalteil	86
6.1	Allgemeine Arbeitstechniken	86
6.2	Analytische Methoden.....	87
6.3	Synthesen	89
6.4	Katalytische Studien	132
7	Literaturverzeichnis.....	137
8	Anhang.....	149
8.1	Kristallographische Daten.....	149
8.2	NMR-Spektren	172
8.3	IR-Spektren	257
8.4	Massenspektren	285

Abkürzungsverzeichnis

Abb	Abbildung
Bu	Butyl
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
COD	Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichtefunktionaltheorie
Dipp	2,6-Diisopropylphenyl
DME	1,2-Dimethoxyethan
Et	Ethyl
ESI	Electrospray Ionisation
<i>i</i> -	iso
IR	Infrarot
L	Ligand
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
M	molar
m	Multipllett
<i>m</i> -	meta
Me	Methyl
Mes	1,3,5-Trimethylphenyl
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i> -	normal
NaHMDS	Natriumhexamethyldisilazid
NHB	N-heterozyklisches Boryl
NMR	nuclear magnetic resonance
<i>o</i> -	ortho

<i>p</i> -	para
Ph	Phenyl
pip	Piperidin
Pr	Propyl
ppm	parts per million
q	Quartett
s	Singulett
sept	Septett
t	Triplett
<i>t</i> -	tertiär
Tab	Tabelle
TEP	Tolmans elektronischer Parameter
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
TOF	turnover frequency
Tol	Tolyl
TON	turnover number
UV	Ultraviolet
XRD	X-Ray Diffraction

1 Einleitung

1.1 Chemie und Eigenschaften von Phosphanen

Im Laufe der letzten 70 Jahre hat das rasant wachsende Wissen über Phosphane PR_3 ($R = H$, Alkyl, Aryl, Halogenide, Substituenten mit Heteroatomen) und ihre Anwendung in der homogenen Katalyse zu einem gewaltigen Fortschritt sowohl auf akademischer als auch auf industrieller Ebene geführt.^[1,2] Diese große und noch weiter anwachsende Bedeutung lässt sich unter anderem daran erkennen, dass Arbeiten zur homogenen Katalyse unter Einsatz unter anderem von Phosphanliganden in den letzten Jahren mit dem Chemienobelpreis ausgezeichnet wurden: 2001 an W. Knowles, R. Noyori und B. Sharpless für ihre Arbeiten über enantioselektive katalytische Hydrierungen unter Verwendung von BINAP-Komplexen, 2005 an Y. Chauvin, R. Grubbs und R. Schrock für die Entwicklung der Olefinmetathese mittels Carben-Phosphan-Komplexen und deren Anwendungen in der organischen Synthese, sowie 2010 an R. Heck, E. Negishi und A. Suzuki für Palladium-katalysierte Kreuzkupplungen in der organischen Synthese unter Einsatz von Triphenylphosphan als Ligand.^[3–10] Aufgrund dieser Entwicklungen sind Phosphane ein unverzichtbares Werkzeug in der Synthese organischer Moleküle sowohl im Labormaßstab als auch in der chemischen Industrie (Abb. 1.1). In Europa werden jährlich alleine 5.000 Tonnen Triphenylphosphan für industrielle Zwecke genutzt.^[11] Besonders hervorzuheben ist unter anderem der Einsatz dieses Phosphans als stöchiometrisches Reagenz in Prozessen wie der Wittig-^[12,13] und Mitsunobu-Reaktion^[14]. Des Weiteren spielen Phosphane als Katalysatoren in der metallfreien Organokatalyse eine Schlüsselrolle^[15,16] sowie in aktuellen Arbeiten zur Aktivierung von kleinen Molekülen wie Wasserstoff als Teil frustrierte Lewispaare (FLP).^[17–20]

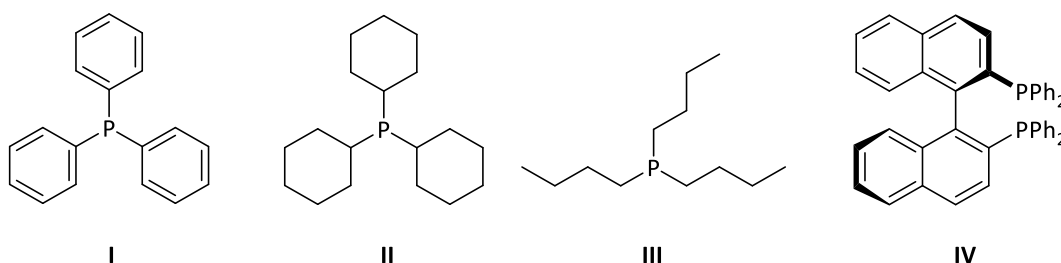


Abbildung 1.1: Vier industriell wichtige Phosphane: Triphenylphosphan I, Tricyclohexylphosphan II, Tributylphosphan III und (*R*)-BINAP IV (das (*S*)-Enantiomer ist nicht abgebildet).

Von zentraler Bedeutung für den Einsatz von Phosphanen in der Katalyse ist das freie Elektronenpaar am Phosphor und die damit einhergehende Möglichkeit, dative Phosphor-Element Bindungen zu knüpfen. Wie ihre isoelektronischen Amine sind Phosphane pyramidal. Die pyramidale Inversion, welche bei Aminen schnell bei Raumtemperatur stattfinden kann, ist allerdings extrem langsam, sodass Phosphane bei Raumtemperatur konfigurationsstabil sind und bei Vorliegen einer chiralen Molekülstruktur in enantiomerenreiner Form isoliert werden können.

Im Zuge der Forschungen zum Einsatz von Phosphanen als Donoren ergab sich die Notwendigkeit, wichtige Eigenschaften dieser Verbindungen wie ihre elektronischen Eigenschaften oder ihre sterischen Parameter zu quantifizieren. Im Folgenden soll auf diese Aspekte im Detail eingegangen werden.

1.1.1 Elektronische Eigenschaften

Um die elektronischen Eigenschaften von Phosphanen zu quantifizieren, wurden in der Vergangenheit zahlreiche Konzepte entwickelt. Tolman definierte einen „elektronischen Parameter“ χ , basierend auf dem Vergleich der Wellenzahlen der A_1 -Bande in IR-Spektren von $Ni(CO)_3(PR_3)$ -Komplexen. Gründe für diese Wahl sind, dass die Komplexe, selbst mit sterisch sehr anspruchsvollen Liganden, präparativ leicht herzustellen sind und die entsprechende Bande in den Schwingungsspektren sehr scharf und mit hoher Genauigkeit ($\pm 0.3 \text{ cm}^{-1}$)^[21] zu messen ist.

Tolman verwendete Tri(tert-butyl)phosphan, zu dieser Zeit das basischste bekannte Phosphan, als Referenz für diese Skala und definierte den Parameter χ für einen beliebigen Liganden L (zunächst nur für Phosphane, jedoch ist die Definition auch auf andere Liganden anwendbar) als die Differenz der Wellenzahl der $A_1(\nu_{CO})$ -Schwingung der Komplexe $Ni(CO)_3(PR_3)$ und $Ni(CO)_3P(t-Bu)_3$. Da Tolman zeigen konnte, dass in Phosphanen die elektronischen Effekte einzelner Substituenten auf die Ligandenstärke additiv sind,^[21] ist die Berechnung des TEP für einen beliebigen Phosphanliganden $PX_1X_2X_3$ nach folgender Formel möglich:^[22]

$$TEP [cm^{-1}] = 2056 + \sum_{i=1}^3 \chi_i \quad (1)$$

Der Wert von Tolmans elektronischem Parameter (Tolman Electronic Parameter, TEP) wird heute vielfach zur Angabe der „Ligandenstärke“ genutzt, die ein Maß für die Summe der durch dative Ligand \rightarrow Metall- σ - und Metall \rightarrow Ligand- π -Bindungsbeiträge vom Liganden auf das Metall übertragenen Elektronendichte darstellt. Dieser Parameter entspricht dem Wert der A_1 -Schwingung des entsprechenden $Ni(CO)_3(PR_3)$ -Komplexes in cm^{-1} . Um den Einsatz des toxisch bedenklichen $Ni(CO)_4$ umgehen zu können, wurden in den letzten Jahrzehnten Methoden entwickelt, um den TEP aus den IR-Daten anderer Übergangsmetallkomplexe zu bestimmen. Hierzu wurden neben einigen weiteren Spezies vor allem Komplexe der Zusammensetzung $M(CO)_5(PR_3)$ ($M = Cr, Mo, W$), $Fe(CO)_4(PR_3)$, $RhCl(PR_3)(CO)_2$ verwendet.^[23-36]

Die Parameter χ_i repräsentieren Inkremente, die einen direkten Vergleich des Einflusses verschiedener Substituenten erlauben (Tab. 1.1).

Tabelle 1.1: Inkremente χ_i ausgewählter Substituenten^[21] zur Bestimmung des TEP von Phosphanliganden

Substituent	χ_i
<i>t</i> -Bu	0.0
Cy	0.1
<i>i</i> -Pr	1.0
<i>n</i> -Bu	1.4
Et	1.8
NMe ₂	1.9
Me	2.6
Ph	4.3
H	8.3
Cl	14.8
F	18.2
CF ₃	19.6

Wichtig zu erwähnen ist, dass der TEP die Netto-Donorstärke eines Liganden quantifiziert, die Überlagerung von σ -Donor- und π -Akzeptor-Vermögen entspricht (Abb. 1.2). Die σ -Donor-Stärke ist dabei der effektive dative Elektronenübertrag des freien Elektronenpaares am Phosphor in ein freies Orbital des Metalls. Die π -Akzeptor-Stärke bezieht sich auf den Übertrag von Elektronendichte des Metalls in ein leeres π -Orbital am Phosphor („Rückbindung“).^[37–40]



Abbildung 1.2: Orbitalwechselwirkungen zur Visualisierung von σ -Donor- (links) und π -Akzeptor-Beiträgen (rechts) zur Bindung zwischen Metallatom und Phosphan- bzw. Carbonylliganden in Übergangsmetallkomplexen.^[2]

1.1.2 Sterische Parameter

Als historisch erstes und bis heute viel verwendetes Modell zur Beschreibung des sterischen Anspruchs monodentater Phosphanliganden führte C. A. Tolman den nach ihm benannten Kegelwinkeln (Tolman cone angle) ein (Abb. 1.3).^[21] In diesem Modell wird ein Kegel definiert, dessen Spitze sich im Metallzentrum eines Ni(CO)₃(PR₃) Komplexes befindet. Dieser Kegel schließt alle Atome des Phosphanliganden ein, dessen Phosphoratom sich in einer Entfernung von 2.28 Å vom Metallzentrum befindet. Dieser Abstand entspricht einer typischen Ni-P Bindungslänge. Der Öffnungswinkel Θ dieses Kegels wird als Tolman'scher Kegelwinkel bezeichnet und ist ein direktes Maß für den sterischen Anspruch eines Liganden. Dieses

Modell stößt jedoch bisweilen an seine Grenzen. Dies gilt insbesondere für Phosphane, die keine perfekte zylindrische Gestalt besitzen und nicht durch einen einzigen Kegelwinkel zu beschreiben sind (Abb. 1.3). Bei Vorliegen mehrerer Phosphanliganden, deren Substituenten ineinandergreifen, ist zudem die sterische Abschirmung um das Metallzentrum geringer, als auf Basis der Kegelwinkel angenommen. Eine unbefriedigende Beschreibung ergibt sich insbesondere für quadratisch-planare Komplexe in denen die Summe der Kegelwinkel der einzelnen Liganden zum Teil die verfügbaren 360 ° überschreitet.^[2,21]

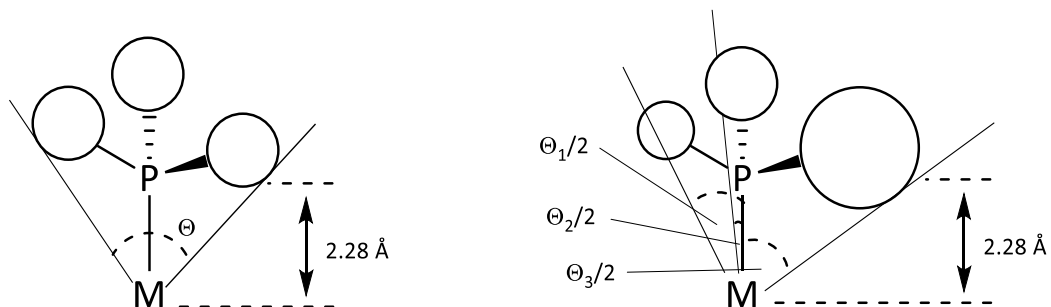


Abbildung 1.3: Tolman-Kegelwinkel für symmetrische (links) und unsymmetrische (rechts) Liganden.

Aus diesen Gründen wurden neben dem Tolman-Kegelwinkel über die Jahre weitere Modelle zur Beschreibung des sterischen Anspruchs von Liganden diskutiert. Beispiel hierfür ist der Raumwinkel, welcher von White et al. Definiert wurde.^[41–47] Der Raumwinkel eines Liganden um einen Punkt lässt sich am besten veranschaulichen, indem man sich eine Punktlichtquelle im Zentrum des Metallatoms vorstellt. Die kegelförmigen Schatten, welche die Liganden erzeugen, können dann durch den Raumwinkel beschrieben werden. Ein weiterer Ansatz zur Charakterisierung des sterischen Anspruchs ist die geometrische Deformation von Phosphanliganden.^[48,49] Zudem wurden weitere Modelle wie der „pocket angle“ von Barron et al.,^[50] repulsive Energien^[51–53] sowie die Analyse der molekularen elektrostatischen Potentiale in der Region des nichtbindenden Elektronenpaares eines PR_3 -Liganden^[54] zur Untersuchung des sterischen Anspruchs von Phosphanliganden entwickelt. Ein Konzept, welches die leichte Modifizierbarkeit insbesondere von Phosphan- und NHC-Liganden berücksichtigt und damit eine interessante Ergänzung zum Tolman Kegelwinkel darstellt, ist die Berechnung des als „buried volume“ ($\%V_{\text{Bur}}$), bezeichneten Volumens, welches durch einen Liganden in der Koordinationssphäre des Metalls ausgefüllt wird (Abb. 1.4).^[55]

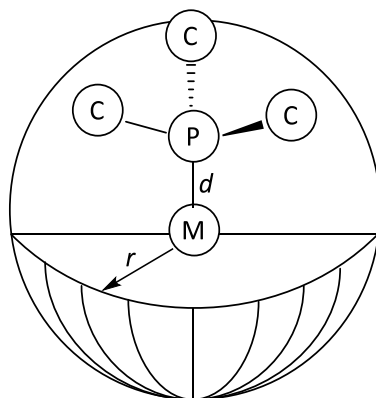


Abbildung 1.4: Graphische Darstellung des buried volume $\%V_{\text{Bur}}$ am Beispiel von Trimethylphosphan als Ligand, Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Zur Bestimmung des ausgefüllten Volumens wird eine Koordinationssphäre mit Radius 3.5 Å, um das Metallzentrum gebildet, dieser Radius spiegelt eine gute Näherung der ersten Koordinationssphäre eines Metalls wieder, weshalb dieser Wert üblicherweise für die Berechnung des belegten Volumens verwendet wird. Der Abstand des Phosphanliganden zum Metall kann aus experimentellen Kristallstrukturdaten des betrachteten Komplexes entnommen werden. Anschließend kann durch Analyse der kristallographischen Daten das belegte Volumen berechnet werden. Es ist ebenfalls möglich, quantenmechanisch berechnete Molekülstrukturen zu analysieren, oder die Werte des buried Volume aus den kristallographischen Daten von freien Liganden abzuleiten. Hierfür muss jedoch für den Abstand des Phosphanliganden zum Metallzentrum eine Annahme getroffen werden, welche auf Grundlage von vergleichbaren bekannten Molekülstrukturen erfolgen sollte.^[56]

Clavier und Nolan untersuchten 2010 die Korrelation zwischen Tolman-Kegelwinkel und buried volume (Tab. 1.2). Dazu berechneten sie das von Phosphanen belegte Volumen anhand der Kristallstrukturen unkoordinierter Phosphane und setzten den für das Modell notwendigen Metall-Phosphor Bindungsabstand auf 2.28 Å fest. Das Ergebnis ergab eine hohe Korrelation beider Werte, was als deutlicher Hinweis auf eine Beziehung der beiden Größen interpretiert wurde.^[56]

Tabelle 1-2: Tolman Kegelwinkel und % V_{bur} ausgewählter Phosphane.

Phosphan	Θ [°]	% V_{Bur}
PMe_3 ^[57]	118	22.2
$P(OPh)_3$ ^[58]	128	30.7
PEt_3 ^[57]	132	27.8
$P(n-Pr)_3$ ^[59]	132	26.0
$P(n-Bu)_3$ ^[60]	132	25.9
PPh_3 ^[61]	145	29.6
$P(p-Tol)_3$ ^[62]	145	28.2
$P(i-Pr)_3$ ^[59]	160	32.3
PCy_3 ^[63]	170	31.8
$P(t-Bu)_3$ ^[60]	182	26.7
$P(C_6F_5)_3$ ^[64]	184	37.3
$P(o-Tol)_3$ ^[65]	194	41.4
$PMes_3$ ^[66]	212	47.6

1.1.3 Borylphosphane

Phosphane besitzen das Potential, vielseitig substituiert zu sein. Eine interessante Gruppe von Derivaten sind boryl-substituierte Phosphane. Ihre Chemie ist eng verwandt mit der der isoelektronischen Aminborane.^[67] Die Entwicklung der Koordinationschemie von Borylphosphanen wurde lange Zeit dadurch behindert, dass diese Spezies eine hohe Tendenz zur Bildung sowohl intermolekularer als auch intramolekularer Lewis-Säure-Base-Addukte

haben (Abb. 1.5).^[68,69] Monomere Borylphosphane waren lange nicht bekannt, da die Entstehung zyklischer **Va** oder polymerer **Vb** Addukte durch Ausbildung dativer Bor-Phosphor-Bindungen energetisch stark begünstigt ist. Diese intermolekularen Lewispaare sind üblicherweise sehr stabile Spezies mit niedrigen Reaktivitäten,^[70-73] die keine Neigung zur Bildung von Koordinationsverbindungen mehr zeigen.

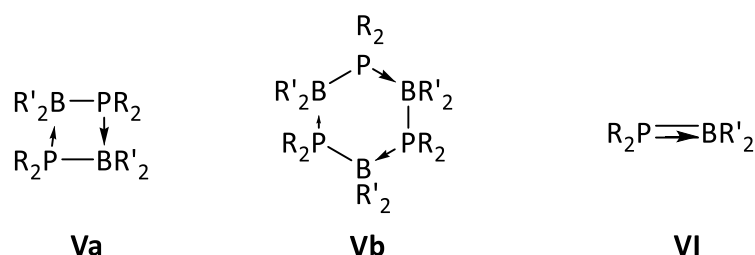


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der Stabilisierung von Borylphosphanen durch Donor-Akzeptor-Bindungen als zyklische (**Va**) und polymere (**Vb**) intermolekulare sowie als intramolekulare (**VI**) Addukte.

Gründe für die Adduktbildung ist die Möglichkeit, den Elektronenmangel am Boratom durch Elektronenübertrag aus dem freien Elektronenpaar am Phosphoratom in das freie p_z -Orbital am Boratom zu verringern.^[74] Eine dative Stabilisierung kann prinzipiell auch intramolekular erfolgen. Der Beitrag einer solche Stabilisierung durch π -Orbital-Überlappung wurde in der Vergangenheit ausführlich diskutiert.^[75-80]

Theoretische Studien zeigten, dass der Beitrag der $P=B$ - π -Wechselwirkung in Borylphosphanen mit planarer Geometrie am Phosphoratom vergleichbar ist mit dem der $N=B$ -Bindungen innerhalb der isoelektronischen Aminborane. Da Phosphane eine hohe Präferenz besitzen, eine pyramidale Umgebung am Phosphoratom einzunehmen, wurde zunächst angenommen, dass planare Strukturen keine große Relevanz haben. Grund hierfür ist die hohe Inversionsbarriere am Phosphoratom in tertiären Phosphanen. Allen et al. zeigten anhand von Untersuchungen zur elektronischen Struktur des einfachsten Monomers H_2BPH_2 , dass für die Stammverbindung H_2PBH_2 eine C_s -symmetrische Struktur **VII** mit pyramidaler Geometrie am Phosphor zwar stabiler ist als eine planare C_{2v} -Struktur **VIII** (Abb. 1.6), welche ein Übergangszustand ist, allerdings ist der energetische Unterschied nur sehr gering (circa 6 kcal/mol). Demgegenüber besitzt PH_3 eine Inversionsbarriere von 34 kcal/mol, wodurch der signifikante Einfluss des Borylsubstituenten in H_2BPH_2 verdeutlicht wird.^[68,77]

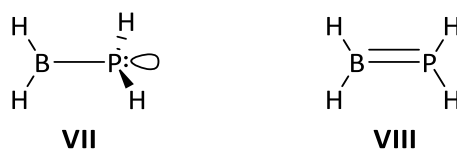


Abbildung 1.6: Auf ab-initio-Niveau berechnete Struktur eines Borylphosphans (H_2PBH_2) mit Einfach- (links) oder Doppelbindung (rechts).

Auswertung der strukturellen Parameter diverser bekannter Borylphosphane ergab, dass die Phosphor-Bor- π -Bindung bei planarer Geometrie am Phosphor maximiert wird. Damit nimmt die Phosphor-Bor-Bindungsordnung mit steigender Summe der Bindungswinkel am Phosphoratom, bis hin zu 360° , zu.^[68,74]

Die Chemie der Borylphosphane war in der Folge geprägt von Versuchen zur Stabilisierung der monomeren Spezies. Der Weg zum Ziel ist das Einführen von sterisch anspruchsvollen Substituenten.^[70] Den Gruppen von Power^[81] und Stephan^[82] gelang es durch Verwendung sterisch anspruchsvoller Mesityl- oder *t*-Butyl-Substituenten Borylphosphane mit planarer Geometrie am Phosphor- und Boratom zu isolieren. Power et al. führten die Einebnung am Phosphoratom auf den erhöhten sterischen Anspruch der Substituenten am Phosphoratom zurück. Sie bewiesen, dass ein größerer Raumbedarf zu längeren Phosphor-Bor-Bindungen und einer Planarität am Phosphoratom führt. Stephan et al. zeigten, dass die monomeren Borylphosphane eine hohe Reaktivität besitzen und beispielsweise in der Lage sind, H₂ heterolytisch zu spalten.^[82]

Die Unterdrückung der Bildung von Oligomeren ist allerdings nicht nur durch sterische Effekte möglich, sondern kann auch durch Manipulation der Donor- und Akzeptoreigenschaften der Boryl- bzw. Phosphanylfragmente erfolgen, da die Stärke der Phosphor-Bor- π -Wechselwirkung in R₂PBR'₂ als Funktion der Lewisbasizität des Phosphoratoms und der Lewisazidität des Boratoms beschrieben werden kann, welche maßgeblich durch die Substituenten R und R' beeinflusst werden. Als besonders effektiver Weg zur Stabilisierung monomerer Borylphosphane erwies sich dabei die Einführung von Aminogruppen am Boratom.^[83–88] Der Elektronenmangel am Boratom wird in diesem Fall durch N-B- π -Elektronenübertrag befriedigt, wodurch das Borzentrum seinen Lewis-aziden Charakter verliert und die P-B- π -Wechselwirkung zurückgedrängt wird. Das Resultat sind Moleküle mit pyramidaler Koordination am Phosphor und mit vergleichsweise langen P-B-Abständen (1.95 Å^[83] – 1.98 Å^[88]). Die Schwächung des elektrophilen Charakters des Bors rückt letztendlich den Phosphancharakter dieser Verbindungen stärker in den Vordergrund. Aminosubstituierte Borylphosphane (NR₂)₂B-PR₂ können somit als 2-Elektronen-Donor-Liganden betrachtet werden.^[74]

1.1.4 N-heterozyklische Borylphosphane

Angeht die besonderen elektronischen Situation in Phosphanen mit Diaminoborylsubstituenten ist der Einbau von N-heterocyclischen-Boryl (NHB) Fragmenten von besonderem Interesse. In diesen befindet sich das Boratom in einem starren und sehr elektronenreichen Heterozyklus^[89–92] (**IX** Abb. 1.7). Die starke N-B- π -Konjugation löscht jeglichen elektrophilen Charakter des Borzentrums aus, wodurch das NHB-Fragment als starker σ -Donor-Substituent in einem N-heterozyklischen Borylphosphan gesehen werden kann.^[93]

NHB-substituierte Phosphane (**XI** Abb. 1.7) wurden erstmals 2014 von Gudat et al. isoliert.^[93] Hierfür wurden in einer Salzmetathese Diaminochlorphosphane mit N-heterozyklischen Lithioboranen umgesetzt. Diese Reagenzien (**X** Abb. 1.7) wurden von Nozaki et al. entwickelt und stellten sich als ein vielseitiges Werkzeug zur Synthese neuer Bor-Element-Verbindungen heraus.^[94,95]

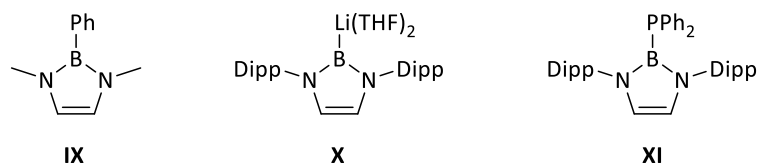


Abbildung 1.7: Erstes beschriebenes NHB^[92] IX, Nozaki's lithiiertes NHB^[94] X und NHB-Borylphosphan^[93] XI.

Das Phosphoratom N-heterozyklischer Borylphosphane ist pyramidal umgeben, und die B-P-Bindungslängen sind vergleichsweise lang. Diese Befunde stützen die Annahme, dass die Bindungssituation der B-P-Bindung als reine σ -Bindung ohne P-B- π -Wechselwirkung beschrieben werden kann. DFT-Studien zeigten das Potential dieser Phosphane, als Liganden durch σ -Donor- π -Akzeptor-Wechselwirkung mit Übergangsmetallen zu agieren.^[93]

Über Synthesen von Komplexen mit N-heterozyklische Borylphosphane als Liganden für Übergangsmetalle wurde erstmals 2019 berichtet. Gudat et al. isolierten Eisentetracarbonyl-Borylphosphankomplexe durch Ligandenaustauschreaktion. Außerdem konnten erste Rhodiumkomplexe spektroskopisch charakterisiert werden.^[96] Diese Ergebnisse belegen die grundsätzliche Eignung von N-heterozyklischen Borylphosphanen als Liganden und eröffnen ein interessantes Feld innerhalb der Koordinationschemie von Übergangsmetallen.

1.2 Phosphan- und Carbonylkomplexe mit Übergangsmetallen

1.2.1 Übergangsmetall-Phosphankomplexe

Phosphane sind in der Lage, als Beobachterliganden eine Vielzahl von Metall-Ligand-Fragmenten $\{ML_n\}$ in Form der entsprechenden $\{(R_3P)_mML_n\}$ -Komplexe zu stabilisieren. Durch Nutzung maßgeschneiderter Phosphanliganden können Molekülgeometrien und damit elektronische und sterische Eigenschaften der Komplexe systematisch variiert werden. Dies ist von enormer Bedeutung in der homogenen Katalyse. Einzig Cyclopentadienyl und N-heterozyklischen Carben (NHC) Liganden kann eine gleiche Bedeutung zugemessen werden.^[97]

Im Laufe der Zeit wurde eine große Anzahl heteroleptischer Phosphankomplexe synthetisiert. Viele davon erlangten Berühmtheit für ihre guten katalytischen Eigenschaften, wie etwa Bis(triphenylphosphan)palladium(II)chlorid^[98,99] **XII**, Wilkinsons Katalysator^[100,101] **XIII**, Grubbs' Katalysator^[102] **XIV**, Hermanns Katalysator^[103] **XV** oder Crabtrees Katalysator^[104] **XVI** (Abb. 1.8).

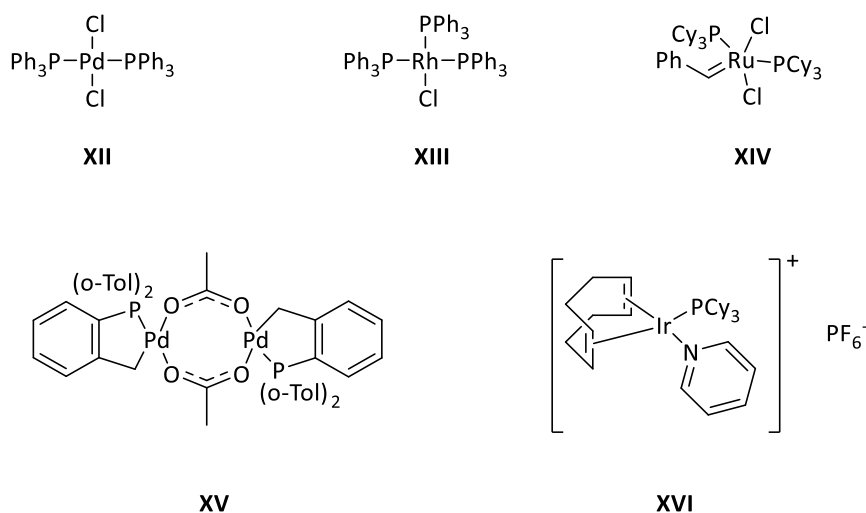


Abbildung 1.8: Ausgewählte phosphanbasierte Katalysatoren.

Die Synthese solcher Komplexe kann grundsätzlich über zwei Wege erfolgen. Eine Möglichkeit ist die Reduktion von Übergangsmetallsalzen in Gegenwart eines Überschusses an Phosphan, welches als Ligand und vermutlich auch als Reduktionsmittel wirkt.^[105] Ein Beispiel für dieses Verfahren wäre etwa die Darstellung von Wilkinsons Katalysator **XIII**. Eine zweite Möglichkeit ist der Ligandenaustausch von labilen Liganden wie beispielsweise Olefinen gegen Phosphane (Abb. 1.9).^[106–108]

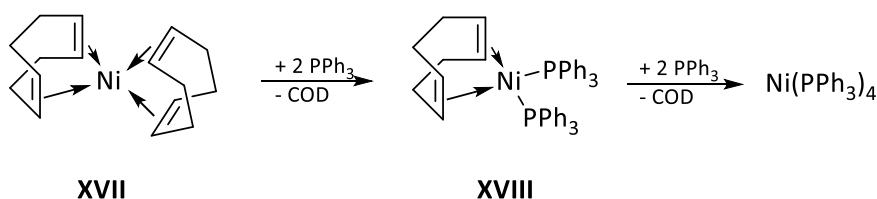


Abbildung 1.9: Schrittweiser Ligandenaustausch von Cyclooctadien in Ni(COD)₂ gegen Triphenylphosphan.^[108]

1.2.2 Übergangsmetall-Carbonylkomplexe

Neben Phosphanen ist CO ein sehr wichtiger 2-Elektronen-Donor-Ligand, der in der Koordinationschemie und homogenen Katalyse häufig eingesetzt wird.^[109,110] Im Gegensatz zu Phosphanen ist CO ein schwacher σ -Donor- und starker π -Akzeptor-Ligand. Die Ausbildung von σ -Hin- und π -Rückbindung zwischen Metall und Ligand wird üblicherweise mit Hilfe, der in Abb. 1.10 dargestellten mesomeren Grenzformeln veranschaulicht. Die Beteiligung von Grenzstrukturen mit CO-Doppel- und Einfachbindung verdeutlicht, dass die Bindung im Liganden infolge der Koordination geschwächt wird. Darüber hinaus führt die durch die Wechselwirkung zwischen Metall und CO induzierte Verschiebung von Elektronendichte letztendlich zu einer stärkeren Polarisierung der im freien Liganden nahezu unpolaren (Dipolmoment 0.11 D) CO-Bindung. Beide Effekte sind in den IR-Spektren von Carbonylkomplexen anhand einer Rotverschiebung und einer deutlichen Intensitätserhöhung der den CO-Valenzschwingungen zuzuordnenden Banden im Vergleich zu freiem CO ablesbar.^[97,111,112]

Die IR-Spektren von Carbonylkomplexen erlauben auch Rückschlüsse auf die Beeinflussung der Metall-CO-Wechselwirkung durch andere Liganden. Starke σ -Donor-Liganden steigern den Beitrag der π -Rückbindung des Metalls in ein π^* -Orbital des Carbonylliganden und induzieren so eine weitere Abnahme der CO-Bindungsordnung, die an einer zusätzlichen Rotverschiebung der Banden von CO-Valenzschwingungen ablesbar ist.^[97] Schwache σ -Donor- und starke π -Akzeptor-Koliganden hingegen erniedrigen den Betrag der diskutierten π -Rückbindung des Metalls in ein π^* -Orbital des Carbonylliganden. Auch dieser Effekt ist durch Auswertung entsprechender IR-Spektren quantifizierbar. Diese Zusammenhänge bilden die Grundlage für die Analyse der elektronischen Eigenschaften von Liganden mit Hilfe des TEP (siehe Kapitel 1.1.1).^[113–116]

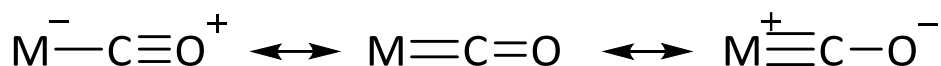


Abbildung 1.10: Drei mesomere Grenzstrukturen für die Darstellung der Metall-Ligand-Bindung in einer M-CO-Einheit mit formaler CO-Dreifach- (links), Doppel- (mittig) und Einfachbindung (rechts).

Übergangsmetallcarbonylkomplexe mit Phosphanliganden können durch eine CO-Substitutionsreaktion erhalten werden.^[108] Grundsätzlich sind hierfür zwei verschiedene Mechanismen denkbar. Der direkte Austausch ist bevorzugt für reaktive Carbonylkomplexe wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ und $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$. Sie reagieren, teilweise auch unter mehrfacher Substitution, bereits bei 0 °C schnell unter Ligandenaustausch mit Phosphanen. Die Synthese der ersten Übergangsmetall-N-heterozyklischem Borylphosphankomplexe gelang Gudat et al. über diese Syntheseroute. Sie konnten 2019 die ersten entsprechenden Eisenkomplexe **XIX** isolieren und die entsprechenden Rhodiumkomplexe **XX** spektroskopisch beobachten (Abb. 1.11).^[96]



Abbildung 1.11: Isolierter N-heterozyklischer Borylphosphan- (links) und spektroskopisch beobachteter Komplex (rechts).

Versuche zur direkten Synthese von heteroleptischen Phosphan-Metallcarbonylen $M(\text{CO})_5\text{PR}_3$ ($R = \text{alkyl, aryl, etc.}$) mit Metallen der 6. Gruppe ($M = \text{Cr, Mo, W}$) sind problematischer, da die eingesetzten Hexacarbonyle reaktionsträger sind. Reaktionen unter thermischer Aktivierung erfolgen üblicherweise in Donor-Lösungsmitteln und verlaufen über die Bildung intermediärer labiler Solvenskomplexe $[\text{M}(\text{solv})_n(\text{CO})_{6-n}]$, die anschließend mit den Phosphanen reagieren. Die Reaktionen sind häufig unselektiv und liefern Gemische von Produkten mit unterschiedlicher Zahl an Phosphanliganden.^[117–119]

Erwähnenswert ist, dass selbst sehr basische, kleine Phosphane nicht alle Carbonyle, beispielsweise in $\text{Mo}(\text{CO})_6$, substituieren können. Üblicherweise entstehen in Abhängigkeit von eingesetzten Phosphan und den Reaktionsbedingungen nur die partiell substituierten Komplexe $[\text{Mo}(\text{PR}_3)_n(\text{CO})_{6-n}]$ ($n = 1-3$). Grund ist, dass sich die π -Rückbindungsanteile auf die verbleibenden CO-Liganden konzentrieren und diese damit stärker ans Metallzentrum gebunden werden. Aufgrund des höheren trans-Effektes von CO gegenüber Phosphanen ist in $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{L}_3$ eine faciale Geometrie bevorzugt, obwohl mit sterisch anspruchsvollen Phosphanen auch eine meridionale Anordnung beobachtet werden kann.^[117,120,121]

Zur Einführung von Phosphanen durch Substitution anderer Liganden als CO werden heteroleptische Komplexe $[\text{M}(\text{L})_n(\text{CO})_m]$ mit kinetisch labilen Koliganden ($\text{L} = \text{THF, Acetonitril, Butadien, COD}$) eingesetzt. Ein Sonderfall solcher Reaktionen ist die photochemisch induzierte Substitution an Hexacarbonylen von Metallen der 6. Gruppe. Photolyse in einem Donor-Lösungsmittel wie THF liefert dabei zunächst solvens-stabilisierte Intermediate der Zusammensetzung $[\text{M}(\text{solv})_n(\text{CO})_{6-n}]$, die anschließend leicht durch Ligandenaustausch mit Phosphanen in die Zielverbindung überführt werden. Vorteil eines solchen Syntheseprotokolls gegenüber der thermischen Aktivierung ist, dass dadurch eine selektive Reaktion erreicht werden kann. Unter geeigneten Bedingungen ist ein sehr hoher Anteil an monosubstituierten Produkten erzielbar. Des Weiteren kann die Einführung des Phosphans unter schonenden Bedingungen in einer Dunkelreaktion erfolgen, wodurch die Zersetzung labiler Phosphane vermieden wird.^[111]

Diese Reaktionen können sowohl über dissoziative als auch assoziative Mechanismen verlaufen. Der dissoziative Mechanismus, bei dem der Eintritt des Phosphanliganden verzögert gegenüber der Abspaltung des CO-Liganden erfolgt, ist häufig bei Substitutionen an 18-Elektronen-Komplexen bevorzugt. Assoziative Mechanismen, bei dem umgekehrt die CO-Abspaltung gegenüber der Bildung einer neuen Metall-Phosphor-Bindung verzögert ist, können bei Reaktionen von 16-Elektronen-Komplexen bevorzugt sein. Dissoziativer und assoziativer Mechanismus charakterisieren somit Übergänge zwischen den $\text{S}_{\text{N}}1$ - und $\text{S}_{\text{N}}2$ - beziehungsweise zwischen $\text{S}_{\text{N}}2$ - und Additions-Eliminierungs-Mechanismen organischer Reaktionen.^[115]

1.2.3 Homogene Katalyse mit Pd- und Pt-Komplexen: Buchwald-Hartwig-Aminierungen und Hydrosilylierungen

Der Einsatz von Phosphankomplexen in der homogenen Katalyse soll im Folgenden anhand von Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplungen und Hydrosilylierungen illustriert werden. Als Buchwald-Hartwig-Kreuzkupplung werden Reaktionen bezeichnet, in der Amine und Arylhalogenide in Gegenwart eines Palladium-Phosphankomplexes als Katalysator unter Knüpfung einer C-N-Bindung reagieren (Abb. 1.12).^[122–125]

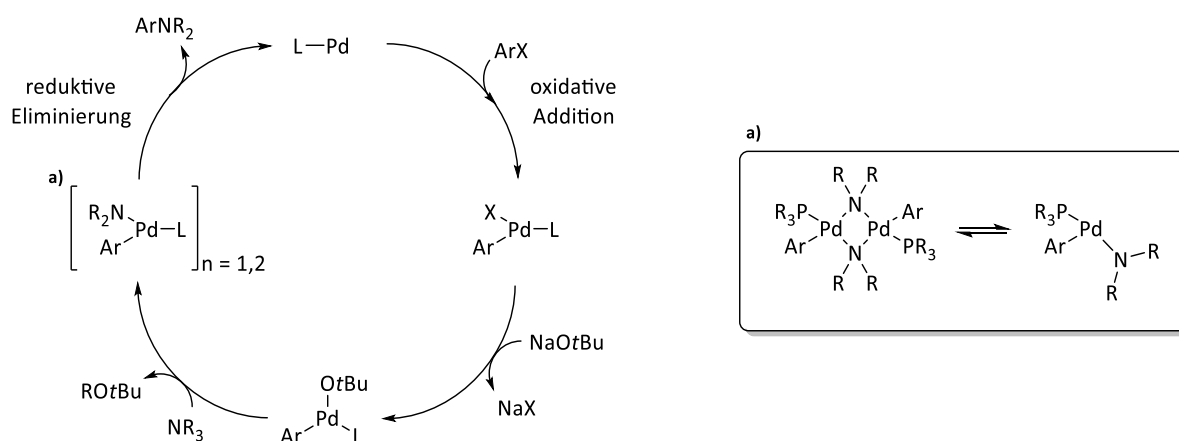


Abbildung 1.12: Mechanismus der Buchwald-Hartwig Kreuzkupplung^[109,122] (links) sowie Gleichgewicht des Palladiumdimers welches vor der reduktiven Eliminierung dissoziiert.

Es zeigte sich, dass eine besonders hohe Aktivität des Katalysators erreicht wird, wenn als Liganden sterisch anspruchsvolle Phosphane mit hohem σ -Donorvermögen eingesetzt werden. Die hohe Lewis-Basizität der Liganden fördert die oxidative Addition des Arylhalogenids an das Palladiumzentrum. Hoher sterischer Anspruch der Liganden begünstigt die Dissoziation eines dimeren Aryl-Amido-Komplexes zu einem Monomer, aus dem die reduktive Eliminierung des arylierten Amins erfolgt (Abb. 1.12).^[109] Für eine effiziente Katalyse sind damit die optimale Justierung sowohl elektronischer als auch sterischer Eigenschaften des Phosphanliganden von hoher Bedeutung.

Eine weitere homogen katalysierte Reaktion von Relevanz ist die katalytische Hydrosilylierung. Die Reaktion entspricht formal der Addition von Halogenwasserstoffen an ungesättigte organische Verbindungen (Abb. 1.13).^[126,127] Mechanistische Studien zeigten, dass molekulare Platin(0)-Verbindungen effektive Katalysatoren für diese Reaktion sind.^[128] Bildung von Platinanopartikeln wurde dabei zwar beobachtet, jedoch konnte ausgeschlossen werden, dass diese katalytisch aktiv sind. Ihre Bildung durch Zersetzung molekularer Komplexe im Verlauf der Hydrosilylierungen scheint die Aktivität des Katalysators sogar zu senken. Angesichts dieses Befunds widmeten sich verschiedene Gruppen verstärkt der Aufgabe, die molekularen Platin(0)-Spezies zu stabilisieren, um höhere katalytische Aktivitäten zu erzielen.^[129,130]

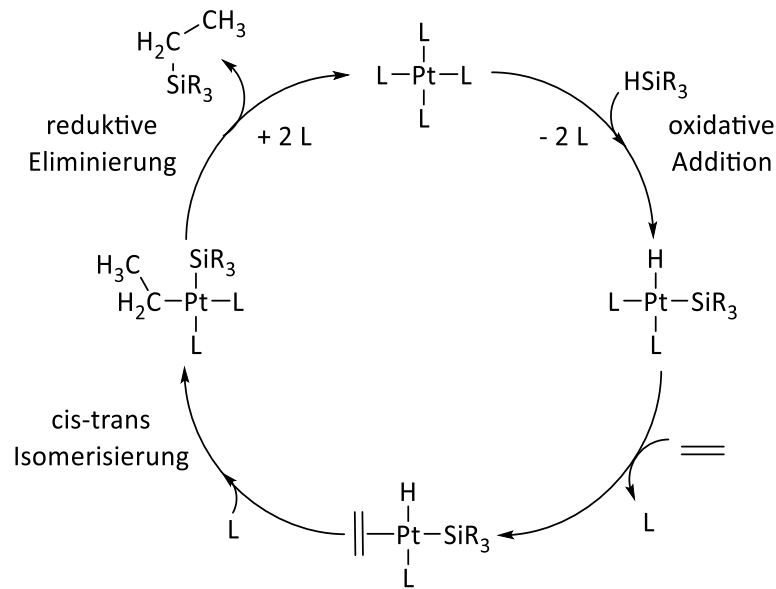


Abbildung 1.13: Chalk-Harrod-Mechanismus für Platin katalysierte Hydrosilylierungen.^[128,131–133]

Ein in der Praxis häufig eingesetzter Präkatalysator ist Karstedts Katalysator (Abb. 1.14), aus dem in einer Induktionsphase durch Dissoziation der katalytisch aktive einkernige Platinkomplex gebildet wird.^[128] (Abb. 1.14).

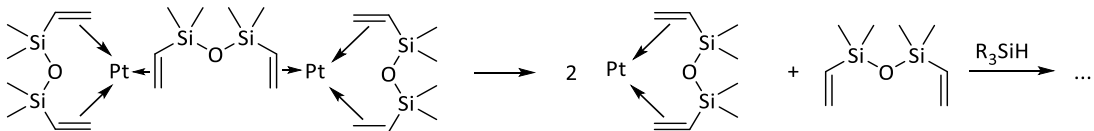


Abbildung 1.14: Induktionsphase der Hydrosilylierung mit Karstedts Katalysator.

Es wäre denkbar, dass monomere Platin-Divinylsiloxan-Borylphosphankomplexe eine höhere katalytische Selektivität aufweisen als Karstedts Katalysator, da Phosphane möglicherweise in der Lage sind, die aktive Platin(0)-Spezies zu stabilisieren, wodurch eine kontrollierte Steuerung der Reaktion ermöglicht werden könnte. Weiterhin könnten Phosphane auch den Ablauf des katalytischen Zyklus beschleunigen, da im Falle von Platin-Divinylsiloxan-Borylphosphankomplexe die Induktionsphase übersprungen werden würde sowie eine oxidative Addition durch σ -Elektronenübertrag begünstigt werden würde.

Sowohl für die Buchwald-Hartwig-Aminierung als auch für die Hydrosilylierung wären sterisch anspruchsvolle, Lewis-basische Phosphane vermutlich potente und nützliche Liganden. Elektronenreiche, sterisch anspruchsvolle N-heterozyklische Borylphosphane würden die genannten Anforderungen erfüllen und sind damit äußerst interessante Kandidaten für die Optimierung der Katalysatorsysteme dieser Reaktionen.

2 Zielsetzung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung von N-heterozyklischen Borylphosphanen in Bezug auf ihre sterischen, elektronischen und strukturellen Eigenschaften, ihre Eignung als Komplexliganden, sowie ihre katalytische Leistungsfähigkeit. Hierfür sollen sowohl neue Borylphosphane synthetisiert als auch bereits literaturbekannte Moleküle betrachtet werden.

Der erste Teil dieser Arbeit soll sich der Synthese neuer maßgeschneiderter Borylphosphane widmen. Die bereits literaturbekannte, modulare Syntheseroute ermöglicht es, das Substitutionsmuster sowohl an den Stickstoffatomen des NHB-Fragments als auch am Phosphoratom selbst zu variieren. Durch diese Variationen sollen Liganden mit maßgeschneiderten sterischen und elektronischen Eigenschaften zugänglich gemacht werden.

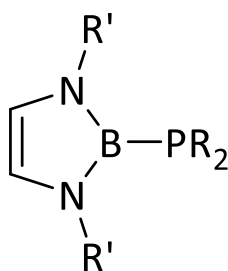


Abbildung 2.1: In dieser Arbeit synthetisierte Borylphosphane (R = Ph, H, Ph/H; R' = Dipp, Mes, ^tBu)

Die auf diese Weise hergestellten Borylphosphane sollen im nächsten Teil der Arbeit als Liganden in Übergangsmetallkomplexen eingesetzt werden. Der Fokus dieser Arbeit soll dabei einerseits auf Übergangsmetallen liegen, deren Komplexe bereits für ihre gute katalytische Aktivität in Hydroformylierungen (Cobalt) oder Kreuzkupplungen (Nickel, Palladium, Platin) bekannt sind. Daneben sollen auch Komplexe mit Übergangsmetallen der 6. Gruppe (Chrom, Molybdän und Wolfram) einbezogen werden. Diese Metalle gewähren Zugang zu Carbonylkomplexen mit vielfältigen chemischen Reaktivitäten.

Die Charakterisierung der synthetisierten Borylphosphane und ihrer Komplexe soll mittels NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementaranalyse und Röntgenstrukturanalyse erfolgen. Aus den erhaltenen Strukturdaten sollen Deskriptoren wie der Tolman Electronic Parameter, der Tolman Kegelwinkel und das buried volume abgeleitet und deren Trends diskutiert werden

In einem dritten Teil soll die katalytische Leistungsfähigkeit ausgewählter Komplexe in der Buchwald-Hartwig-Aminierung sowie in katalytischen Hydrosilylierungen und Hydrierungen untersucht werden. Das Ziel ist, eine grundsätzliche Aussage über die Eignung der eingesetzten Liganden und Komplexe in der homogenen Katalyse zu tätigen. Darüber hinaus soll die Hypothese überprüft werden, ob ein Zusammenhang von elektronischen und sterischen Parametern wie TEP und buried volume mit der katalytischen Aktivität besteht. Aus dem Verständnis solcher Zusammenhänge könnte der Einfluss von Liganden auf die katalytische Leistungsfähigkeit von Metallkomplexen gezielt ausgewertet und vorhergesagt werden. Somit wäre eine gerichtete Optimierung katalytischer Prozesse grundsätzlich möglich.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese neuer N-heterozyklischer Borylphosphane

Die Möglichkeit, Phosphane über leicht modifizierbare, modulare Syntheserouten herzustellen, bietet einen entscheidenden Vorteil für die Synthese maßgeschneiderter Liganden zur Optimierung homogener katalytischer Prozesse. In dieser Arbeit wurden bekannte Syntheserouten zu Phosphanen mit NHB-Substituenten^[93] (NHB-Phosphane) ausgebaut, um maßgeschneiderte Liganden mit unterschiedlichen Substituenten an den Stickstoffatomen des NHB-Fragments und am zentralen Phosphoratom zu erschließen (Abb. 3.1).

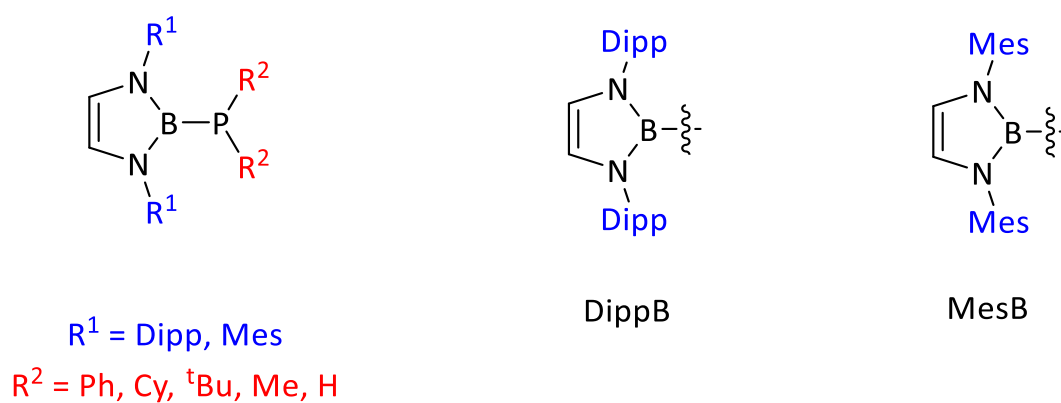


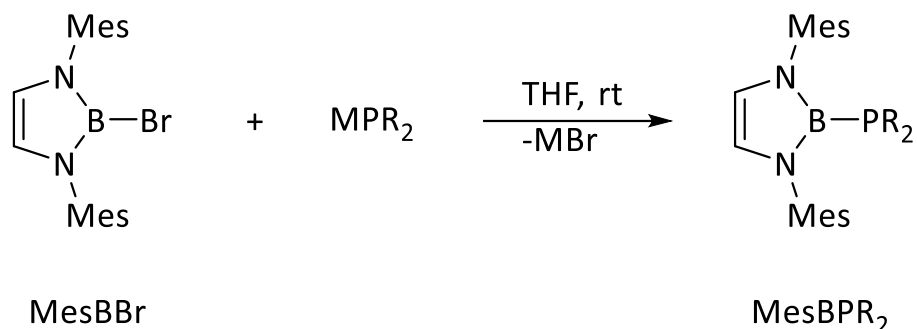
Abbildung 3.1: Molekülstrukturen in dieser Arbeit hergestellter NHB-Phosphane und Kurzbezeichnung der NHB-Substituenten.

Da ausschließlich N-heterozyklische Borylphosphane untersucht und diskutiert werden, werden diese im Folgenden gekürzt als NHB-Phosphane bezeichnet. Der Einfachheit halber werden für die 2,6-Diisopropylphenyl- beziehungsweise 1,3,5-Trimethylphenyl-substituierten NHB-Fragmente die Kurzbezeichnungen DippB beziehungsweise MesB verwendet (Abb 3.1).

3.1.1 MesB-substituierte Borylphosphane

Da alle bisher bekannten NHB-Phosphane ausschließlich DippB-Substituenten tragen^[93] und zu erwarten ist, dass der Substituent am Stickstoffatom des Heterozyklus einen großen Einfluss auf die sterischen und elektronischen Eigenschaften haben kann, erschien es interessant, die Untersuchungen auf Derivate mit weiteren NHB-Substituenten auszudehnen. Als attraktive Zielverbindungen wurden Spezies mit MesB-Substituenten gewählt: Zum einen sind die Mesitylfragmente sehr elektronenreich, was die Elektronen-Donor-Eigenschaften der resultierenden NHB-Phosphane begünstigt. Zum anderen besitzen die MesB-Fragmente infolge der kleineren N-ständigen Arylsubstituenten einen geringeren sterischen Anspruch als die DippB-Gruppen. Wichtig ist außerdem eine gute Zugänglichkeit der als Edukte eingesetzten N-heterozyklische Halogenborane.

Die Synthese der MesB-substituierten NHB-Phosphane aus dem Bromodiazaborolen MesBBr und entsprechenden Metallphosphaniden erfolgt analog zu der Darstellung literaturbekannter DippB-substituierter Derivate unter Salzeliminierung (Abb. 3.2).^[93]



R	NHB-Phosphan	Ausbeute [%]
Ph	MesBPPH ₂	91
Ph/H	MesBPPhH	90
Me	MesBPMe ₂	92
H	MesBPH ₂	93

Abbildung 3.2: Allgemeine Syntheseroute für MesB-substituierte NHB-Phosphane (R = Ph, Ph/H, Me, H; M = Li, K), sowie tabellarische Auflistung der entsprechenden Ausbeuten.

Die dazu benötigten Lithium- und Kaliumphosphanide können leicht aus den entsprechenden Phosphanen durch Metallierung mittels *n*-BuLi beziehungsweise KHMDS hergestellt werden.^[134]

Erwähnenswert ist, dass die Synthese von MesBPPH₂, MesBPPhH und MesBPMe₂ selektiv verläuft, während die Umsetzung des Bromodiazaborolens mit KPH₂ ein komplexeres Produktgemisch liefert. Die Auswertung der ³¹P- und ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren von Reaktionslösungen zeigt, dass sich neben dem gewünschten MesBPH₂ sowohl PH₃ als auch MesBPHK bildet (Abb. 3.3). Obwohl Monophosphan prinzipiell durch Eindringen von Feuchtigkeit in das Reaktionsgemisch gebildet werden könnte, spricht die gleichzeitige Bildung von MesBPHK vielmehr für eine nachgelagerte Reaktion des gewünschten Produkts mit einem weiteren Äquivalent KPH₂.

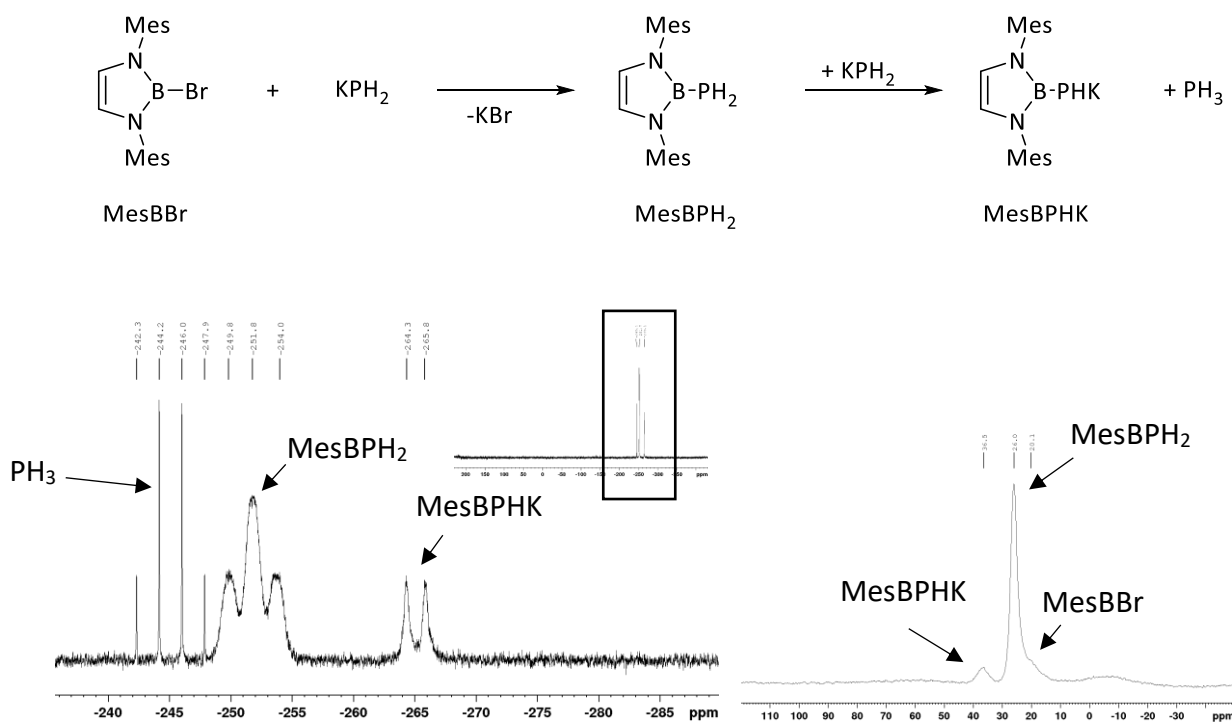


Abbildung 3.3: Verlauf der Reaktion MesBBr mit KPH₂ (oben) sowie ³¹P- und ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren von entsprechenden Reaktionslösungen in THF (unten).

Nach dieser Hypothese wäre es zur Steigerung der Selektivität wichtig, einen Überschuss von KPH₂ zu vermeiden, um die nachgelagerte Reaktion zu verhindern. Dies gelingt einfacherweise durch die Verwendung von nur einem Äquivalent KPH₂ sowie THF als Solvens. Da sich KPH₂ relativ schlecht in THF löst, können Nebenreaktionen unterdrückt und Ausbeuten von über 90 % erreicht werden.

Die Beobachtung, dass das primäre NHB-Phosphan MesBPH₂ leicht metalliert werden kann, eröffnet eine interessante Möglichkeit für Funktionalisierungen, die im nächsten Kapitel (3.1.2) besprochen werden.

Die dargestellten MesB-Borylphosphane konnten alle in hoher Reinheit als farblose, kristalline Feststoffe isoliert werden. Die Reinheit der Produkte wurde mittels NMR-Spektroskopie und Elementaranalyse bestätigt. Eine vollständige Charakterisierung erfolgte durch ¹H-, ¹¹B{¹H}-, ¹³C{¹H}- und ³¹P-NMR Spektroskopie, FTIR-Spektroskopie, Schmelzpunktbestimmung, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse.

Die chemischen Verschiebungen und die Kopplungsmuster der ¹H-NMR-Signale entsprechen den Erwartungen und zeigen keine Auffälligkeiten. Erwähnenswert ist, dass die Signale für die NHB-Ringprotonen (δ ¹H = 6.06-6.12 ppm in C₆D₆) gegenüber den entsprechenden Protonen von MesBBr (δ ¹H = 5.98 ppm in C₆D₆)^[95] schwach zu tiefem Feld verschoben sind. Eine systematische Tieffeldverschiebung im Vergleich zu MesBBr (δ ¹¹B = 19.0 ppm)^[95] ist auch in den ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren der NHB-Phosphane (δ ¹¹B = 25.0-27.2 ppm) zu erkennen. Typisch für Bor-Phosphor-Verbindungen ist das Auftreten breiter Signale mit komplexer Linienform in den ³¹P{¹H}-NMR-Spektren (Abb. 3.4).^[81] Ursache für dieses Phänomen ist, dass infolge der Kopplungen der ³¹P- zu den quadrupolaren ¹⁰B- und ¹¹B-Kernen zu erwartende Multipletts durch Relaxationseffekte verzerrt werden. Aufgrund dieser Signalform konnten keine ¹J_{PB}-Kopplungskonstanten bestimmt werden.

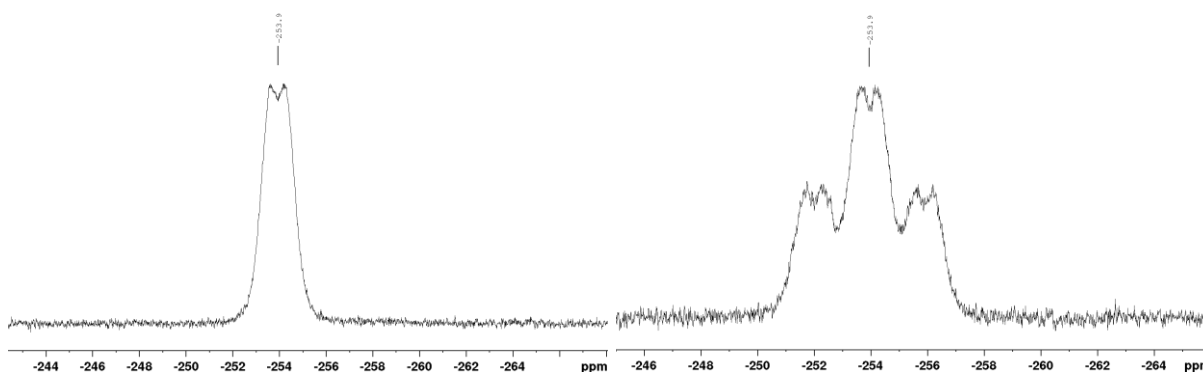


Abbildung 3.4: Ausschnitt des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (links) und ^{31}P -NMR-Spektrums (rechts) von MesBPH_2 , mit deutlich sichtbarer Linienverbreiterung.

Die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplung in primären und sekundären NHB-Phosphanen ist in den ^{31}P -NMR-Spektren gut erkennbar, wurde jedoch vorzugsweise aus den entsprechenden ^1H -NMR-Spektren bestimmt, da sie in diesen deutlich besser aufgelöst ist. Die $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten liegen in einem Bereich von 200-220 Hz und passen damit gut zu bekannten $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstanten von NHB-Phosphanen.^[81] Die ^{31}P -NMR chemischen Verschiebungen der NHB-Phosphate MesBPR_2 sind sehr ähnlich zu denen der analogen DippB-substituierten Derivate. Sie folgen demselben Trend wie in den Phenylphosphanen $\text{PPh}_{3-n}\text{H}_n$ ($n = 0-3$)^[48,135-137] und verschieben sich mit steigender Protonenzahl zunehmend zu höherem Feld. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren weisen die zu erwartenden Signale mit ähnlichen chemischen Verschiebungen wie im Fall der entsprechenden DippB-substituierten Derivate^[93] auf und zeigen darüber hinaus keine Besonderheiten. Die Bor- sowie Phosphoratome scheinen in den MesB-substituierten NHB-Phosphanen etwas stärker abgeschirmt zu sein als in den DippB-Derivaten (Tab. 3.1).

Tabelle 3.1: Ausgewählte NMR-Daten von MesB- und DippB-substituierten NHB-Phosphanen.

Diese Arbeit	$\delta^{1\text{H}}$ [ppm] (=CH)	$\delta^{11\text{B}}$ [ppm]	$\delta^{31\text{P}}$ [ppm]	$^1J_{\text{PH}}$ [Hz]
$\text{MesBPPH}_2^{\text{a}}$	6.11	25.0	-58.1	-
$\text{MesBPPH}^{\text{a}}$	6.06	25.5	-135.5	217
$\text{MesBPH}_2^{\text{a}}$	6.12	26.4	-254.3	197
$\text{MesBPMe}_2^{\text{a}}$	6.06	27.2	-121.4	-
Literatur				
$\text{DippBPPH}_2^{\text{[93] b}}$	6.34	26.0	-60.7	-
$\text{DippBPPH}^{\text{[93] b}}$	6.31	26.3	-130.4	225
$\text{DippBPH}_2^{\text{[93] a}}$	6.24	27.5	-250.3	200
$\text{DippBPMe}_2^{\text{[96] a}}$	6.04	28.0	-120.9	-

^a in C_6D_6 , ^b in CDCl_3

Geeignete Kristalle der NHB-Phosphane MesBPPH₂, MesBPPH, MesBPH₂ und MesBPMe₂ wurden durch Einkristall-Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht (Tab. 3.2). Die erhaltenen Datensätze sind grundsätzlich von guter Qualität, einzig die Daten von MesBPH₂ enthielten eine Fehlordnung der -PH₂ Einheit, welche jedoch aufgelöst werden konnte. Ursache der Fehlordnung könnte die Existenz zweier Moleküle mit unterschiedlicher Orientierung der PH₂-Gruppe sein. Im Folgenden sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel zusammengefasst (Tab. 3.2). Weitere Details zu den kristallographischen Daten sind dem Anhang (Kapitel 8.1) zu entnehmen.

Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) der hergestellten MesB-substituierten Phosphane.

	MesBPPH ₂	MesBPPH	MesBPH ₂	MesBPMe ₂
P-B	1.927(3)	1.923(6)	1.9307(13)	1.9172(18)
B-N1	1.432(3)	1.443(7)	1.4268(15)	1.432(2)
C1-C2	1.341(4)	1.352(8)	1.3399(16)	1.340(2)
P-C3	1.833(3)	1.846(6)	-	1.8398(17)
P-H1	-	0.98(8)	1.156(14)	-
B-P-C3	101.11(11)	100.9(3)	-	100.64(8)
B-P-H1	-	148(4)	100.0(10)	-
C3-P-C4	105.01(12)	-	-	100.78(9)
C3-P-H1	-	87(4)	-	-
H1-P-H2	-	-	88.4(10)	-
∑ ∠ P ^a	311.7(4)	336(11)	310(3)	307.3(3)

^a Summe der Bindungswinkel am Phosphoratom

Die vier Borylphosphane weisen monomere Strukturen mit stark ausgeprägter pyramidaler Konformation am Phosphoratom auf (Abb. 3.5). Die Summen der Bindungswinkel um das Phosphoratom liegen dabei im unteren Bereich der für Borylphosphane typischen Werte.^[81,93] Die P-B-Abstände in allen Verbindungen sind untereinander relativ ähnlich, wobei die P-B-Bindung in MesBPMe₂ mit 1.9172(18) Å die kürzeste ist (Tab. 3.2). Die P-B-Bindungen in MesBPPH₂ und MesBPPH sind etwas kürzer als in den entsprechenden DippB-substituierten NHB-Phosphanen (DippBPPH₂: 1.947(7) Å, DippBPPH: 1.931(3) Å),^[93,138,139] was möglicherweise aus dem insgesamt geringeren sterischen Anspruch des MesB- im Vergleich zum DippB-Substituenten resultiert. Auffällig ist der sowohl im Vergleich zu DippBPH₂^[93] (P-B: 1.923(2) Å) als auch den anderen MesB-substituierten NHB-Phosphanen große P-B-Abstand in MesBPH₂ (P-B: 1.9307(13) Å), der allerdings angesichts der Fehlordnung des Phosphoratoms nicht weiter interpretiert werden sollte. Insgesamt sind die P-B-Abstände, ähnlich wie bei den verwandten DippB-substituierten Derivaten, relativ hoch für Borylphosphane. Im Vergleich liegen die P-B-Bindungslängen von azyklischen monomeren Borylphosphanen in einem Bereich von 1.786 bis 1.986 Å mit einer durchschnittlichen Bindungslänge von 1.897 Å.^[93]

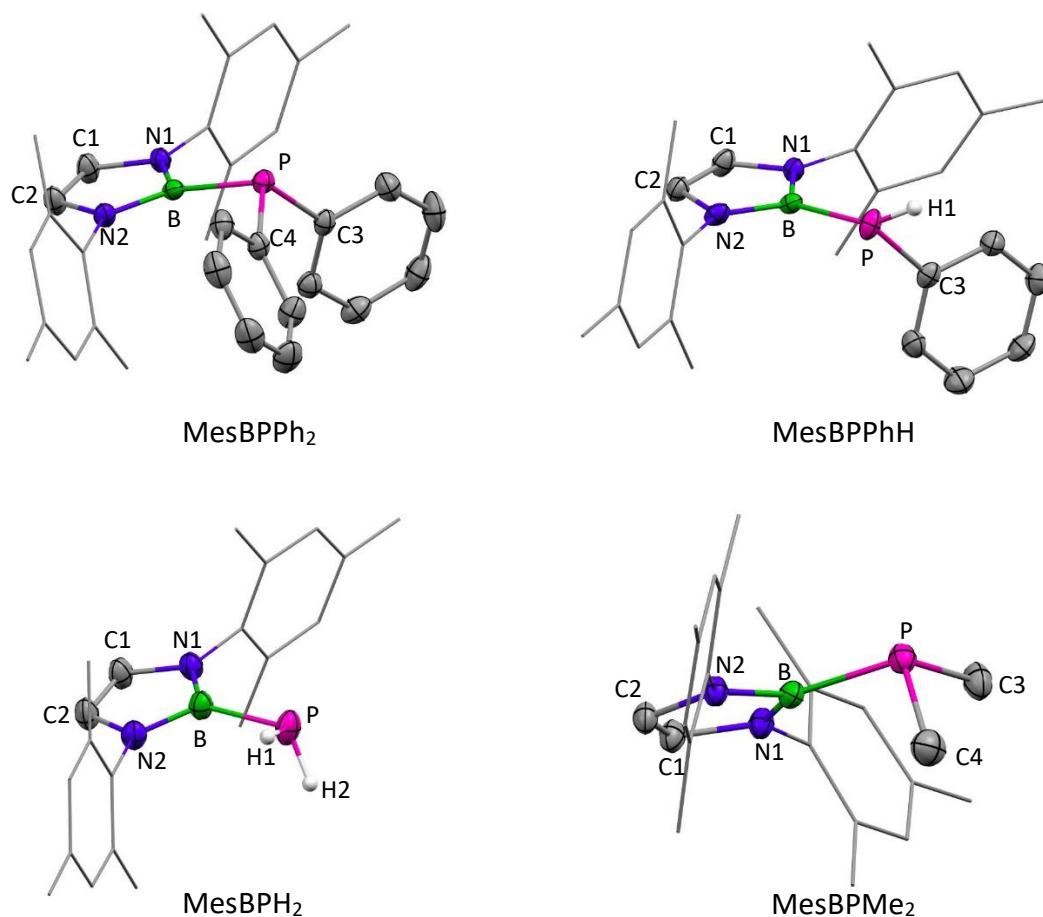


Abbildung 3.5: Molekülstrukturen von MesBPPPh₂ (oben links), MesBPPhH (oben rechts), MesBPH₂ (unten links) und MesBPMe₂ (unten rechts) im Einkristall. Der Übersichtlichkeit halber wurden die Wasserstoffatome bis auf jene am Phosphoratome in MesBPPhH bzw. MesBPH₂ weggelassen und die NMe₃-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Das PH₂-Fragment in MesBPH₂ weist eine Positionsfehlordnung der Phosphor- und Wasserstoffatome über 2 Positionen auf, von denen nur jeweils eine Lage dargestellt ist. Die abgebildeten Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte strukturelle Daten sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Die elongierten P-B-Abstände sowie die deutliche Pyramidalisierung des Phosphoratoms sprechen klar für einen kleinen Anteil an P-B- π -Rückbindung (siehe Kapitel 1.1.3) und stützen damit wie im Fall der DippB-substituierten Derivate^[93] eine Beschreibung dieser Verbindungen als Phosphane mit einer reinen P-B-Einfachbindung.

Aus den kristallographischen Daten der Borylphosphane ist es möglich, das buried volume (siehe Kapitel 1.1.2) zu berechnen und so den sterischen Anspruch dieser Verbindungen zu diskutieren. Dafür wurde der Ansatz von Clavier und Nolan^[56] gewählt und die Software SambVca 2.1^[55] verwendet. Für die Berechnung wurde der Abstand des Phosphoratoms zum Zentrum der Koordinationssphäre, wie von Clavier und Nolan empfohlen, auf 2.28 Å festgelegt. Das diphenylsubstituierte Derivat MesBPPPh₂ besitzt mit 42.4 % V_{Bur} erwartungsgemäß den höchsten sterischen Anspruch unter den hier untersuchten NHB-Phosphanen (Tab. 3.3). Die anderen Borylphosphane besitzen einen geringeren sterischen Anspruch, der demselben Trend wie in den entsprechenden borylfreien Phosphanen folgt^[56] und den abnehmenden Raumbedarf der P-ständigen Substituenten widerspiegelt.

Das für MesBPH₂ ermittelte abgedeckte Volumen ist deutlich höher als etwa das von PPh₃^[61] (29.6 %V_{Bur}) und ähnlich groß wie das von P(*o*-Tol)₃^[65] (41.4 %V_{Bur}), was deutlich den Einfluss des Borylsubstituenten erkennen lässt. Grundsätzlich interessant wäre auch ein Vergleich von MesB- und DippB-substituierten NHB-Phosphanen. Die buried volume wurden von Kaaz et al. publiziert^[96] (Tab 3.3), jedoch über ein anderes Verfahren bestimmt. Deshalb wurden in dieser Arbeit die Werte des abgedeckten Volumens für DippBPPH₂, DippBPPH_H und DipPBPH₂ mit derselben Methode von Calvier und Nolan auf Grundlage bekannter Röntgenstrukturdaten^[93,138] neu berechnet, wodurch diese Werte mit denen der MesB-substituierten NHB-Phosphane vergleichbar sind. Die DippB-substituierten NHB-Phosphane belegen ein etwas größeres Volumen der Koordinationssphäre als die analogen MesB-substituierten Derivate. Die kleinen Unterschiede können möglicherweise durch eine andere räumliche Anordnung des Dipp-Substituenten im Vergleich zum Mes-Substituenten erklärt werden. Sowohl MesB- als auch DippB-NHB-Phosphane belegen ein signifikant höheres Volumen als vergleichbare Phosphane ohne NHB-Substituenten.

Tabelle 3.3: Werte für %V_{Bur} von NHB-Phosphanen, literaturbekannten NHB-Phosphanen und ausgewählten Vergleichsverbindungen.

	%V _{Bur}		%V _{Bur}		%V _{Bur}
MesBPPH ₂	42.4	DippBPPH ₂ ^a	46.6	PPh ₃ ^c	29.6
MesBPPH _H	29.1	DippBPPH _H ^b	32.5	PPhHMe ^c	21.8
MesBPH ₂	17.7	DippBPH ₂ ^b	17.9	PMe ₂ Ph ^c	26.2
MesBPMe ₂	31.4			PMe ₃ ^c	22.2

^aStrukturdaten aus^[138] ^bStrukturdaten aus^[93], ^c%V_{Bur} aus^[140]

Der hohe sterische Anspruch dieser NHB-Phosphane macht sie zu potenziell interessanten Liganden in der homogenen Katalyse. Der Einsatz der hier synthetisierten NHB-Phosphane als Liganden in Buchwald-Hartwig-Aminierungen soll in einem späteren Kapitel diskutiert werden (Kapitel 3.6).

3.1.2 NHB-Phosphane mit P-^tBu- und P-Cy-Substituenten

Der sterische Anspruch aller bisher untersuchten NHB-Phosphane wirkt wenig ausbalanciert, da das Phosphoratom neben der relativ voluminösen NHB-Einheit nur von kleinen bis mittelgroßen Substituenten (R = H, Me, Ph) umgeben ist. Interessant wäre es, den sterischen Anspruch der NHB-Phosphane durch Einführung zusätzlicher raumgreifender Substituenten direkt am Phosphoratom weiter zu steigern. Im Hinblick auf Anwendungen in der homogenen Katalyse wären hier raumerfüllende und angesichts ihrer kleinen elektronischen Parameter χ_i (^tBu: 0.0; Cy: 0.1, siehe Tab 1.1) als elektronenreich einzuschätzende Alkylgruppen wie *tert*-Butyl- und Cyclohexylsubstituenten in beiderlei Hinsicht ideale Kandidaten.

Zunächst wurde versucht, ein NHB-Phosphan mit zwei *tert*-Butyl-Substituenten am Phosphoratom zu synthetisieren. Analog zu den zuvor beschriebenen Synthesen von MesB-substituierten NHB-Phosphanen wurde dazu das Bromoborolen DippBBr in THF mit einem Äquivalent des Kaliumditertbutylphosphanids KP^tBu₂ umgesetzt. Nach mehrstündigem Refluxieren wurden neben großen Mengen an Edukt als einzige identifizierbare Produkte das

sekundäre Ditertbutylphosphan HP^tBu_2 sowie Bis(ditertbutyl)diphosphan $(\text{P}^t\text{Bu}_2)_2$ nachgewiesen. Da weder Versuche zur Optimierung der Reaktion durch Variation von Lösungsmittel (THF, Diethylether, Toluol, DME, Hexan), Reaktionstemperatur (Raumtemperatur, Rückfluss in den jeweiligen Lösungsmitteln, Reaktion in überhitzten Solventien im Mikrowellenreaktor) und Reaktionszeit (bis zu 168 Stunden) noch der Einsatz alternativer Borquellen (DippB- und MesB-substituierte Brom-, Chlor- und Fluorborane) und verschiedener Metallphosphanide MP^tBu_2 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) erfolgreicher verliefen, wurde diese Syntheseroute als nicht zielführend eingestuft und nicht weiter verfolgt.

Die beobachtete Metallierung eines NHB-Phosphans (siehe Kapitel 3.1.1) legt nahe, dass sich Metallborylphosphanide als nützliche Vorstufen zur Synthese weiterer NHB-Phosphane erweisen könnten und eine alternative Syntheseroute zu erfolglosen Versuchen zur Synthese sterisch anspruchsvoller dialkylierter NHB-Phosphane bieten.

Dieser Annahme folgend wurde das NHB-Phosphan DippBPPhH mit $n\text{-BuLi}$ lithiiert und anschließend mit $t\text{-BuCl}$ umgesetzt (Abb. 3.6). Wie durch Reaktionskontrolle mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie beobachtet wurde, läuft die Lithiierung rasch bei Raumtemperatur ab, während die anschließende Salzmetathese zum NHB-Phosphan DippBPPh ^tBu in DME selbst bei 85 °C relativ langsam verläuft. An dieser Stelle ist anzumerken, dass ein akzeptabler Umsatz erst nach wiederholter Zugabe von $n\text{-BuLi}$ und anschließend $t\text{-BuCl}$ erreicht wurde und eine quantitative Alkylierung des Edukts selbst durch mehrfache Zugabe der beiden Reagenzien nicht erzwungen werden konnte.

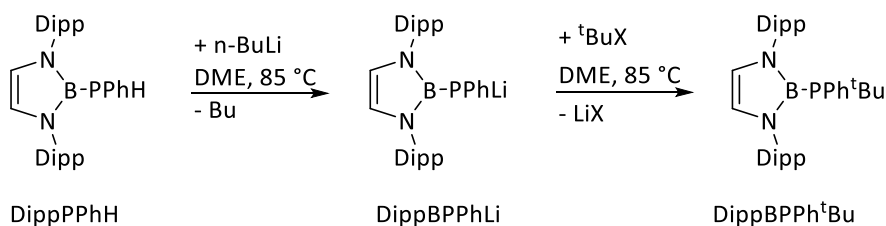


Abbildung 3.6: Umsetzung von DippBPPhH mit $n\text{-BuLi}$ und anschließend ^tBuX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

Ausgehend von der Annahme, dass die beabsichtigte Substitution durch eine hohe sterische Hinderung im Produkt beeinträchtigt wird, wurde die Reaktionssequenz mit dem primären NHB-Phosphan DippBPH $_2$ wiederholt. Davon wurde erhofft, dass die Abwesenheit eines Phenylsubstituenten die Zugänglichkeit des Phosphoratoms erhöhen und zumindest einen ersten Alkylierungsschritt erleichtern sollte. Überraschenderweise erwies sich das nach einfacher Lithiierung mit $n\text{-BuLi}$ erhaltene Phosphanid DippBPHLi als inert gegenüber $t\text{-BuCl}$. Variation von Lösungsmittel (DME, Diethylether, THF, Toluol) und Metallierungsreagenz ($n\text{-BuLi}$, KHMDS, NaHMDS) sowie der Versuch, die Synthese im Mikrowellenreaktor durchzuführen, zeigten keinerlei Erfolg. Es wird davon ausgegangen, dass der sterische Anspruch der Methylgruppen am quartären C-Atom des eingesetzten $t\text{-BuCl}$ zu hoch ist, um eine einfache Derivatisierung der C-Cl-Bindung zuzulassen.

Da die Versuche zur Synthese eines ^tBu-substituierten NHB-Phosphans nicht erfolgreich waren, wurden alternativ Untersuchungen zur Darstellung eines Cyclohexyl-substituierten Derivats unternommen. Da Tricyclohexylphosphan ähnliche Lewis-Basizität wie Tertiärbutylphosphan ($\text{TEP}(\text{PCy}_3) = 2056.3 \text{ cm}^{-1}$; $\text{TEP}(\text{P}(t\text{-Bu})_3) = 2056.0 \text{ cm}^{-1}$; Tab 1.1) und sogar ein größeres buried volume besitzt ($\%V_{\text{Bur}}(\text{PCy}_3) = 31.8$; $\%V_{\text{Bur}}(\text{P}(t\text{-Bu})_3) = 26.7$; Tab 1.2), erschien der Cyclohexylsubstituent als äußerst interessante Alternative zum *tert*-Butyl-Substituenten.

Zur Synthese eines Monocyclohexyl-NHB-Phosphans wurde zunächst das für DippBPPh^tBu erfolgreiche Syntheseprotokoll angewendet (Abb. 3.6). In refluxierendem DME läuft die Substitution schneller ab als die mit ^tBuCl, weiterhin müssen in diesem Fall anstelle von 14 nur zwei Äquivalente an Reagenz eingesetzt werden. Außerdem war es möglich, das Zielprodukt DippBPPhCy als kristallines Material zu isolieren (Abb. 3.7).

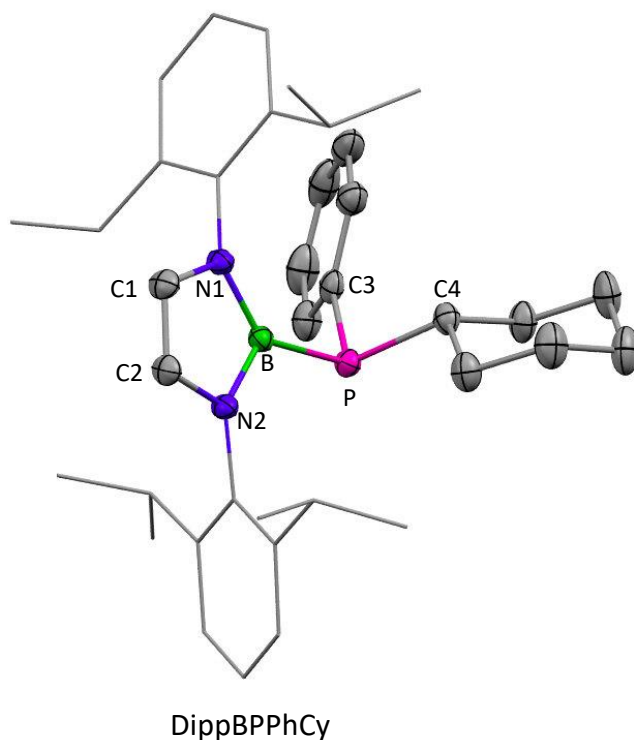


Abbildung 3.7: Molekülstruktur von DippBPPhCy im Einkristall. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die NDipp-Substituenten mit Hilfe eines Drahtgitter-Modells dargestellt. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 3.4 aufgelistet.

Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungslängen (in Å), Bindungswinkel (in °) sowie das buried volume von DippBPPhCy und DippBPPh₂ im Vergleich.

	DippBPPhCy	DippBPPh ₂ ^[139]
P-B	1.9333(15)	1.947(7)
B-N1	1.4336(17)	1.421(8)
C1-C2	1.3407(18)	1.349(8)
P-C3	1.8387(14)	1.847(6)
P-C4	1.8621(14)	1.855(6)
B-P-C3	107.50(6)	106.7(3)
B-P-C4	101.36(6)	103.0(3)
C3-P-C4	101.71(6)	101.0(3)
$\sum \sphericalangle P^a$	310.57(18)	310.7(9)
%V _{Bur}	48.7	37 ^[96]

^a Summe der Bindungswinkel um P

Im Kristall liegt das Cyclohexyl-substituierte Borylphosphan DippBPPhCy, so wie alle bekannten N-heterozyklischen Borylphosphane, in Form monomerer Moleküle vor (Abb. 3.7). Ebenfalls ist die typische Pyramidalisierung des Phosphoratoms zu erkennen. Die Summe der Bindungswinkel um das Phosphoratom ähnelt der von DippBPPh₂ und den MesB-Borylphosphanen (Tab. 3.4). Auch in diesem Fall ist der P-B-Abstand von 1.9333(15) Å gegenüber dem Standardwert von 1.897 Å für Borylphosphanen^[93] elongiert, was in gutem Einklang mit den bereits zuvor beschriebenen Eigenschaften von NHB-Phosphanen steht. Der hohe sterische Anspruch des Cyclohexylsubstituenten ist an einem sehr hohen buried volume von %V_{Bur} = 48.7 zu erkennen. Dieser Wert ist deutlich höher als der von DippBPPh₂. Damit ist DippBPPhCy das sterisch anspruchsvollste bisher bekannte N-heterozyklische Borylphosphan.

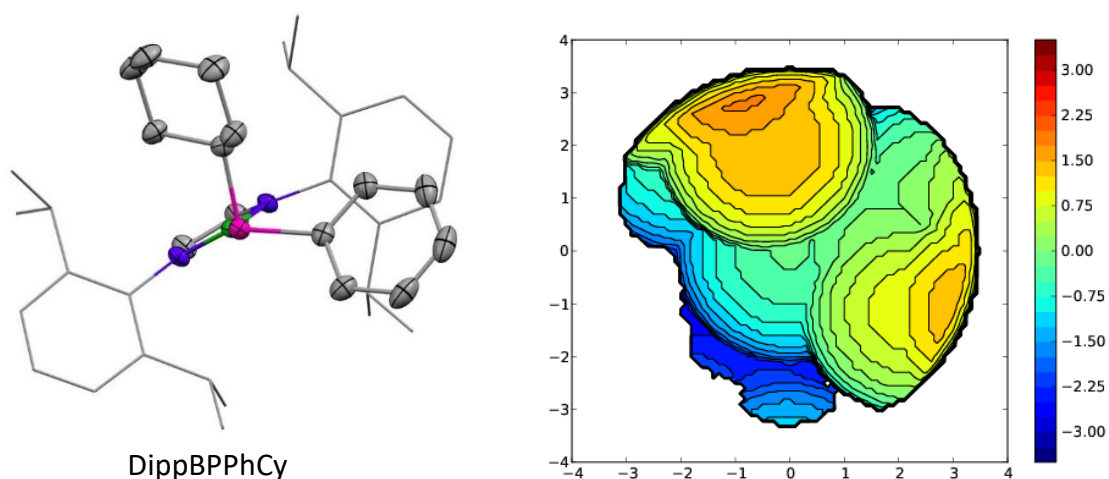


Abbildung 3.8: Darstellung einer mit SambVca 2.1^[55] erstellten Karte der sterischen Abschirmung (rechts) für DippBPPhCy. Zur besseren Übersicht ist die entsprechende Orientierung des Moleküls mit abgebildet (links).

Der Beitrag des Cyclohexylsubstituenten zur sterischen Abschirmung in DippBPPHCy ist sehr gut an der Karte der sterischen Abschirmung zu erkennen (Abb. 3.8). Die mit SambVca 2.1^[55] auf Grundlage der kristallographischen Daten ermittelte topographische Karte repräsentiert die sterische Abschirmung der Substituenten um das Phosphoratom. Rote Zonen zeigen eine sehr hohe sterische Abschirmung an, während die blauen Gebiete freie Bereiche symbolisieren.^[141] Die Bestimmung des buried volume für einzelne Quadranten der Koordinationssphäre (Tab. 3.5) lässt deutlich erkennen, dass das Phosphoratom in drei Quadranten (Nord-West, Nord-Ost und Süd-Ost) stark abgeschirmt ist. Dass die Quadranten, in denen sich der Cyclohexylsubstituent befindet, besonders stark ausgefüllt sind, zeigt dessen besonders starken Beitrag zur gesamten sterischen Abschirmung. Dass demgegenüber der Süd-West-Quadrant kaum abgeschirmt ist, zeigt die gute Zugänglichkeit des freien Elektronenpaares des pyramidalisierten Phosphoratoms.

Tabelle 3.5: Mit SambVca 2.1 berechnetes abgedecktes Volumen $\%V_{Bur}$ für einzelne Quadranten von DippBPPHCy.

Quadrant	$\%V_{Bur}$
Nord-Ost	59.9
Süd-Ost	54.2
Süd-West	19.0
Nord-West	61.8
Gesamt	48.7

Eine Verfolgung der Bildungsreaktion von DippBPPHCy durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie zeigt, dass diverse Nebenprodukte gebildet werden. Durch ergänzende massenspektrometrische Studien konnte die Bildung eines Bis-NHBphosphans $(\text{DippB})_2\text{PPh}$ (MS(ESI): $m/z = 883.6167$ $[\text{M}+\text{H}]^+$) und eines asymmetrischen Diphosphans $\text{DippBPhP}(\text{DippB})_2$ (MS(ESI): $m/z = 1300.88$ $[\text{M}]^+$) nachgewiesen werden. Während dem Bis-NHB-Phosphan ein Singulett mit $\delta^{31}\text{P}(\text{DME}) = -97.8$ ppm im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zugewiesen werden kann, gibt es für das Diphosphan keine Hinweise in den NMR-Spektren der Reaktionslösung. Es ist deshalb nicht auszuschließen, dass dieses Nebenprodukt erst durch die Behandlung der Probe im Massenspektrometer entstanden ist. Symmetrische Diphosphane der Konstitution $(\text{PhPR})_2$ ($\text{R} = \text{H}, ^t\text{Bu}, \text{DippB}$) konnten weder in den NMR-Spektren noch in den Massenspektren nachgewiesen werden.

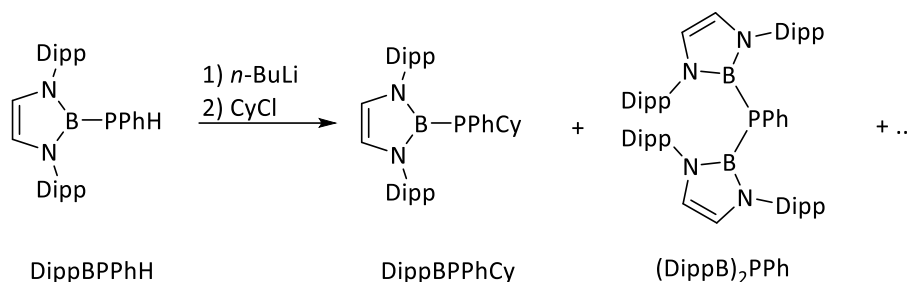


Abbildung 3.9: Reaktion von DippBPPhH mit $n\text{-BuLi}$ und anschließend CyCl in DME. DippBPPhCy entsteht dabei als Hauptprodukt. Von den diversen Nebenprodukten konnte unter anderem $(\text{DippB})_2\text{PPh}$ identifiziert werden.

Zur Synthese eines zweifach Cyclohexyl-substituierten NHB-Phosphans DippBPCy₂ wurde vom primären NHB-Phosphan DippBPH₂ ausgegangen. Es zeigte sich, dass die Erstsabstitution unter Bildung des sekundären Borylphosphans DippBPCyH rasch und unter Einsatz der stöchiometrischen Menge von Metallierungs- und Alkylierungsmittel abläuft (Abb. 3.9). Bei der zweiten Substitution wurde ähnliches Reaktionsverhalten wie zuvor bei den sekundären Borylphosphanen beobachtet. Ein nennenswerter Umsatz konnte auch hier erst nach mehrmaligem Hinzufügen von *n*-BuLi und CyCl erreicht werden, und auch in diesem Fall ist die Reaktion nicht selektiv und liefert verschiedene Nebenprodukte (Abb. 3.10).

Durch ESI-Massenspektrometrie konnte als Nebenprodukt das symmetrische Diphosphan (DippBPH)₂ (MS(ESI): *m/z* = 839.5653 [M+H]⁺) identifiziert werden. In einigen ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von Reaktionslösungen wurde weiter ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von $\delta^{31}\text{P}(\text{DME}) = -90.7$ ppm beobachtet, das einem zu (DippB)₂PPh analogen Bis-NHB-Phosphan (DippB)₂PCy zugeordnet werden könnte. Für diese Interpretation spricht, eine höhere chemische Verschiebung von (DippB)₂PCy gegenüber (DippB)₂PPh, was demselben Trend folgen würde wie im Falle der entsprechenden tertiären Phosphane (PCy₃ und PPh₃).

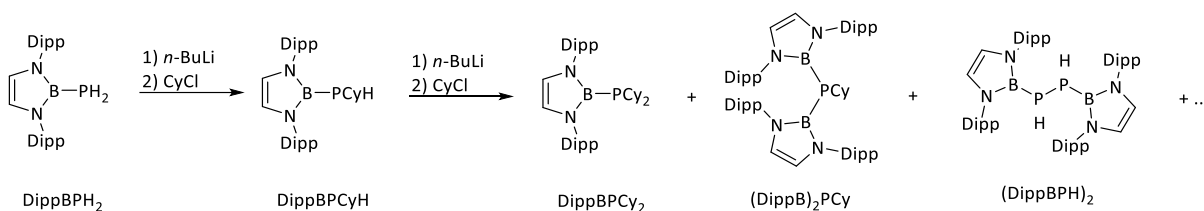


Abbildung 3.10: Syntheseroute zur Darstellung von DippBPCy₂. DippBPCy₂ entsteht dabei als Hauptprodukt. Von den diversen Nebenprodukten konnte unter anderem (DippB)₂PCy sowie (DippBPH)₂ nachgewiesen werden.

Mit KHMDS als Metallierungsreagenz entstanden interessanterweise bei der Reaktion von DippBPH₂ und CyCl mehrere neue Nebenprodukte, die im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum Signale im Bereich von $\delta^{31}\text{P}(\text{DME}) = 18\text{-}23$ ppm liefern. Mittels massenspektrometrischen Studien konnte das Auftreten eines Borylaminophosphans DippBPH-HMDS (MS(ESI): *m/z* = 602.45 [M]⁺) und eines asymmetrischen Diphosphans DippBPH-PCyDipp (MS(ESI): *m/z* = 943.56 [M]⁺) nachgewiesen werden. Für das Vorhandensein des Boryl-Aminophosphans spricht, dass eines der Nebenprodukte ein breites ³¹P-NMR-Signal mit einer für ein Borylphosphan typischen Linienform liefert. Insgesamt führt die Verwendung von KHMDS anstelle von *n*-BuLi als Metallierungsreagenz zu einer noch geringeren Selektivität in diesen Reaktionen, weshalb Reaktionen mit dieser Metallbase nicht weiter verfolgt wurden.

Auch wenn keine selektive Syntheseroute entwickelt werden konnte, war es möglich, das zweifach Cyclohexyl-substituierte Borylphosphan DippBPCy₂ über die beschriebene Syntheseroute herzustellen (Abb. 3.10) und durch Aufreinigung zu isolieren.

Die chemischen Verschiebungen der Protonen und die Kopplungsmuster in den ¹H-NMR-Spektren entsprechen den Erwartungen. Die Signale der NHB-Ringprotonen ($\delta^1\text{H} = 6.31$ ppm in C₆D₆) sind im Vergleich zu DippBPPH₂ ($\delta^1\text{H} = 6.34$ ppm in C₆D₆^[93]) kaum zu höherem Feld verschoben. Die Signale im ¹¹B{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum ($\delta^{11}\text{B} = 27.9$ ppm; $\delta^{31}\text{P} = -47.0$ ppm) sind je leicht zu tieferem Feld im Vergleich zu den entsprechenden NMR-Signalen von DippBPPH₂ ($\delta^{11}\text{B} = 26.0$ ppm; $\delta^{31}\text{P} = -60.7$ ppm) verschoben.

Auch wenn eine Charakterisierung durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse noch aussteht und deshalb für eine Berechnung des abgedeckten Volumens notwendige Strukturdaten fehlen, ist angesichts des Vorhandenseins von zwei sperrigen Cyclohexylsubstituenten davon auszugehen, dass der sterische Anspruch von DippBPCy₂ größer oder zumindest vergleichbar dem von DippBPPPhCy ist. Damit dürfte dieses Phosphan einen interessanten Liganden für Buchwald-Hartwig-Aminierungen darstellen. Über diese Untersuchungen wird in Kapitel 3.6 berichtet.

Die durchgeführten Studien von Substitutionsreaktionen zeigen, dass NHB-Phosphane mit zwei sperrigen Organosubstituenten wie beispielsweise Cyclohexyl im Gegensatz zu den PMe₂- oder PPh₂-Derivaten leichter durch nachträgliche Modifizierung von PH-Funktionen in einem NHB-Phosphan als durch direkte Einführung der NHB-Gruppe in einem Diorganophosphan gewonnen werden können. Dieser Syntheseansatz war bisher jedoch nicht für ^tBu-substituierte Derivate erfolgreich. Vermutlich ist dies auf eine zu hohe sterische Belastung des tertiären Kohlenstoffatoms in den verwendeten Alkylierungsmitteln zurückzuführen. Die Bildung von Diphosphanen, sowie einem Aminophosphan, legen nahe, dass die eingesetzten Phosphanide neben den erwarteten Substitutionen auch bisher nicht völlig verstandene Redoxreaktionen eingehen. Gleichmaßen konnten die Entstehung der hier postulierten bisborylierten-Phosphane nicht vollständig aufgeklärt werden.

3.2 Borylphosphan-Carbonylkomplexe des Chroms, Molybdäns und Wolframs

Das Koordinationsverhalten der zuvor beschriebenen Borylphosphane, wurde exemplarisch anhand ihrer Reaktivität gegenüber ausgewählten Übergangsmetallcarbonylkomplexen der 6. Gruppe untersucht. Dabei wurde die Synthese von Zielverbindungen mit einem bis drei Phosphanliganden angestrebt, für die in der Literatur viele Präzedenzfälle existieren (Abb. 3.11).^[142–145]

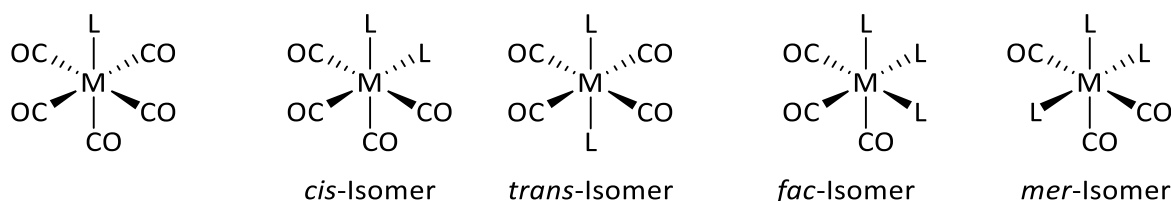


Abbildung 3.11: Denkbare Molekülstrukturen für Borylphosphan-Carbonylkomplexe mit Metallen der 6. Gruppe und bis zu drei Phosphanliganden (M = Cr, Mo, W; L = DippBPPH₂, MesBPPH₂, DippBPPH, MesBPPH, DippBPH₂, MesBPH₂).

Zur Synthese von Komplexen mit einem Borylphosphanliganden erwiesen sich zwei Ansätze als zielführend (Abb. 3.12). Zum einen ist es möglich, zuerst in Abwesenheit des Phosphans den entsprechenden M(CO)₅(THF) (M = Cr, Mo, W) Komplex zu synthetisieren und diesen mit einem Äquivalent Borylphosphan umzusetzen. Die Reaktion läuft je nach verwendetem Borylphosphan innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur ab. Diese Syntheseroute ist jedoch auf Borylphosphane mit geringem oder mäßigem sterisch Anspruch wie DippBPPH, MesBPPH, DippBPH₂ und MesBPH₂ begrenzt. Die sterisch anspruchsvollen Borylphosphane DippBPPH₂ und MesBPPH₂ reagierten unter diesen Bedingungen nicht unter Komplexbildung. Zum anderen ist es möglich, eine Lösung von M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W) und Borylphosphan in THF direkt mit UV-Licht zu bestrahlen. In diesem Fall können alle getesteten Borylphosphane zur Reaktion gebracht werden. Die Reaktionszeit steigt dabei von wenigen Minuten für die sterisch wenig anspruchsvollen Derivate (DippBPH₂, MesBPH₂) auf circa 30 Minuten für mittelgroße (DippBPPH, MesBPPH) und auf etwa vier Stunden für die sterisch anspruchsvollsten Borylphosphane.

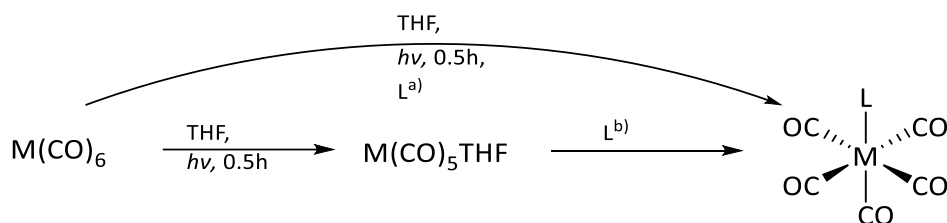


Abbildung 3.12: Zwei mögliche Syntheserouten für monosubstituierte Komplexe M(CO)₅L (M = Cr, Mo, W; a): L = DippBPPH₂, MesBPPH₂, DippBPPH, MesBPPH, DippBPH₂, MesBPH₂; b): L = DippBPPH, MesBPPH, DippBPH₂, MesBPH₂)

Auffällig ist, dass die am langsamsten beziehungsweise am schnellsten reagierenden Borylphosphane diejenigen sind, für die die jeweils höchste beziehungsweise geringste Lewis-Basizität zu erwarten ist. Dies legt nahe, dass der Trend der Reaktionsgeschwindigkeiten nicht auf die unterschiedliche Donorstärke der Liganden zurückzuführen ist, sondern dass ein

anderer Faktor, wie beispielsweise eine zunehmende sterische Hinderung im Substitutionsschritt mit steigender Sperrigkeit des eintretenden Liganden, entscheidend sein muss.

Während die Kombination aus $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und DippBPPH_2 unter keinen Umständen zur Reaktion gebracht werden konnte und die Darstellung von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}_2$ somit nicht gelang, wurden alle übrigen 17 Monophosphankomplexe als kristalline Materialien isoliert. Die Identität und Reinheit der isolierten Metallpentacarbonylborylphosphankomplexe wurde mittels NMR-Spektroskopie (^1H , $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ und ^{31}P), FTIR-Spektroskopie, Elementaranalyse und Massenspektrometrie überprüft. Die Elementaranalyse liefert nicht in allen Fällen zufriedenstellende Ergebnisse. Für einige Verbindungen wich der in der Elementaranalyse gefundene Kohlenstoffgehalt um circa 1-2 % vom berechneten Wert ab, während der gefundene Wasserstoff- und Stickstoffgehalt mit den berechneten Werten sehr gut übereinstimmte. Eine Erklärung für die Abweichung könnte die Bildung von Metallcarbiden bei der Verbrennung sein.^[146] Versuche, deren Entstehung durch Zusatz von Verbrennungszuschlägen zu verhindern waren allerdings nur in einigen Fällen erfolgreich.

In den ESI-Massenspektren der meisten Metallkomplexe waren neben Ionen intakter Moleküle $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$, auch solche von Decarbonylierungsprodukten ($\text{M}(\text{CO})_4\text{L}$, $\text{M}(\text{CO})_3\text{L}$, $\text{M}(\text{CO})_2\text{L}$) und teilweise sogar $\text{M}(\text{CO})\text{L}$ -Fragmenten ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{DippBPPH}_2, \text{MesBPPH}_2, \text{DippBPPH}, \text{MesBPPH}, \text{DippBPH}_2, \text{MesBPH}_2$) nachweisbar. Im Fall der Molybdänkomplexe $\text{Mo}(\text{CO})_5(\text{MesBPPH}(\text{R}))$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{H}$) konnten nur Ionen von Fragmentierungsprodukten beobachtet werden. Diese Befunde erhärten das Vorliegen der erwarteten Komplexe und legen nahe, dass diese auch unter den relativ milden Ionisierungsbedingungen der ESI-Methode^[147] leicht CO-Liganden abspalten, was für Metallcarbonyle aber nicht ganz unerwartet ist.

Die ^1H -, $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^{31}P -NMR-Spektren zeigen die zu erwartenden Signale (Tab. 3.6). Charakteristisch ist eine Hochfeldverschiebung der Signale der Protonen am NHB-Heterocyclus des koordinierten Borylphosphans von etwa 0.3 ppm im Vergleich zum entsprechenden freien Borylphosphan und eine Erhöhung der $^4J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante auf etwa 2 Hz. Dadurch spaltet dieses Signal im Gegensatz zu den unkoordinierten Borylphosphanen in ein Dublett auf. In den $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren treten wie in den Spektren der unkoordinierten Borylphosphane stark verbreiterte Signale ohne aufgelöste $^1J_{\text{PB}}$ -Kopplungen auf, die im Vergleich zu den Signalen der freien Liganden charakteristische Hochfeldverschiebungen des Signals von 4 ppm erkennen lassen. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Komplexe sind die Signale der äquatorialen CO-Liganden gut als Dublett sichtbar. Die $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante nimmt von den Chrom- ($^1J_{\text{PC}} = 12$ Hz) über die Molybdän- ($^1J_{\text{PC}} = 8$ Hz) zu den Wolframkomplexen ($^1J_{\text{PC}} = 6$ Hz) ab und die chemische Verschiebung ist um etwa 5 ppm geringer als in den entsprechenden Hexacarbonylkomplexen.^[148] In einigen Fällen konnte auch das Signal des axialen CO beobachtet werden. Es besitzt eine um circa 6 ppm höhere chemische Verschiebung als die Signale äquatorialer CO-Liganden und tritt ebenfalls als Dublett mit einer $^1J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstante von etwa 8 Hz ($\text{M} = \text{Cr}$) beziehungsweise 20 Hz ($\text{M} = \text{Mo}$) auf. Sowohl die chemischen Verschiebungen der Carbonyl-Signale als auch die $^2J_{\text{PC}}$ -Kopplungskonstanten liegen im typischen Bereich für $\text{M}(\text{CO})_5$ Phosphan-Komplexe.^[148] Im Falle des Komplexes $\text{W}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}_2$ konnten sogar die ^{183}W -Sateliten des Signals der

äquatorialen CO-Liganden beobachtet werden ($^1J_{CW} = 120$ Hz). Die ^{31}P -NMR-Signale der Komplexe sind je nach Metall gegenüber den Resonanzen der freien Liganden unterschiedlich stark zu tiefem Feld verschoben ($\Delta\delta^{31}\text{P} = 50\text{-}100$ ppm für $M = \text{Cr}$, $30\text{-}70$ ppm für $M = \text{Mo}$ und $10\text{-}30$ ppm für $M = \text{W}$). Diese Befunde ordnen sich gut in die für Phosphan-Carbonylkomplexe von Metallen der 6. Gruppe bekannte Trends ein.^[149–151] Aufgrund der Signalverbreiterung von bis zu 400 Hz Halbwertsbreite ist es auch kaum möglich, die Wolfram-Satelliten der $\text{W}(\text{CO})_5\text{Borylphosphan}$ -Komplexe zuzuordnen. Lediglich im Falle des Komplexes $\text{W}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}_2$ konnten ^{183}W -Satelliten mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{PW} = 440$ Hz beobachtet werden, deren Größe für Komplexe dieses Typs charakteristisch ist.^[148,152]

Tabelle 3.6: Ausgewählte NMR-Daten von $\text{M}(\text{CO})_5\text{Borylphosphan}$ -Komplexen. Alle NMR-Spektren wurden in C_6D_6 aufgenommen.

	$\delta^{1}\text{H}$ [ppm] (=CH ^a)	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] (CO)	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$^1J_{\text{PH}}$ [Hz]
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}_2$	6.09	23.4	222.1 _(ax) , 216.5 _(eq)	-13.2	-
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}_2$	5.83	23.6	222.2 _(ax) , 216.9 _(eq)	-12.7	-
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}$	6.19	23.5	221.6 _(ax) , 216.7 _(eq)	-63.5	321
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}$	5.90	23.0	216.8 _(eq) ^b	-68.4	320
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPH}_2$	6.21	23.8	216.1 _(eq) ^b	-160.4	311
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesBPH}_2$	5.96	22.9	221.1 _(ax) , 216.2 _(eq)	-162.8	314
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}_2$	5.84	21.5	205.9 _(eq) ^b	-31.8	-
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}$	6.18	23.6	205.6 _(eq) ^b	-90.3	315
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}$	5.90	22.8	210.1 _(ax) , 205.6 _(eq)	-94.7	316
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{DippBPH}_2$	6.20	23.8	209.0 _(ax) , 204.8 _(eq)	-193.2	306
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{MesBPH}_2$	5.96	23.4	209.3 _(ax) , 204.9 _(eq)	-195.7	311
$\text{W}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}_2$	6.08	23.0	197.9 _(eq) ^b	-49.1	-
$\text{W}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}_2$	5.82	22.6	198.2 _(eq) ^b	-45.7	-
$\text{W}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}$	6.17	23.1	197.0 _(eq) ^b	-109.1	326
$\text{W}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}$	5.89	22.6	197.2 _(eq) ^b	-113.1	326
$\text{W}(\text{CO})_5\text{DippBPH}_2$	6.19	23.0	195.6 _(eq) ^b	-211.7	319
$\text{W}(\text{CO})_5\text{MesBPH}_2$	5.94	22.2	195.7 _(eq) ^b	-214.4	323

^a Protonen des NHB-Heterozyklus, ^b Signal für $\text{CO}_{(ax)}$ nicht beobachtet

Von fundamentaler Bedeutung für die Identifizierung der dargestellten Komplexe sind ihre IR-Spektren (Tab. 3.7), da sich aus diesen sowohl Aussagen über die Koordinationsgeometrie am Metallatom als auch über elektronische Ligandenparameter ableiten lassen.

Tabelle 3.7: Ausgewählte IR-Daten der isolierten $M(\text{CO})_5$ Borylphosphan-Komplexe (Intensität: s = stark, m = mittel, w = schwach).

	$\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ (Lösung in C_6D_6) [cm^{-1}]
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}_2$	2059 (s), 1980 (s), 1941 (s), 1932 (s)
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}_2$	2059 (s), 1965 (s), 1959 (m), 1937 (s), 1890 (s)
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}$	2061 (s), 1980 (m), 1939 (s)
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}$	2062 (s), 1981 (m), 1940 (s)
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPH}_2$	2065 (s), 1982 (w), 1940 (s)
$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesBPH}_2$	2065 (s), 1982 (w), 1941 (s)
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}_2$	2068 (s), 1981 (m), 1943 (s), 1919 (s)
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}$	2071 (s), 1982 (s), 1945 (s)
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}$	2071 (s), 1982 (m), 1945 (s)
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{DippBPH}_2$	2074 (s), 1983 (w), 1945 (s)
$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{MesBPH}_2$	2074 (s), 1982 (m), 1947 (s)
$\text{W}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}_2$	2068 (s), 1977 (m), 1939 (s), 1930 (s)
$\text{W}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}_2$	2067 (s), 1976 (s), 1934 (s)
$\text{W}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}$	2069 (s), 1977 (w), 1936 (s)
$\text{W}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}$	2070 (s), 1976 (w), 1937 (s)
$\text{W}(\text{CO})_5\text{DippBPH}_2$	2073 (s), 1975 (m), 1939 (s)
$\text{W}(\text{CO})_5\text{MesBPH}_2$	2073 (s), 1976 (m), 1939 (s)

Mit Hilfe der von Kühl zusammengestellten Formeln (2)-(4), die für Liganden mit schwachem π -Akzeptorcharakter wie den hier untersuchten Borylphosphanen eine Umrechnung der IR-Daten von $M(\text{CO})_5$ -Komplexen in die TEP-Skala erlauben (Tab. 3.8), sollten Informationen über die Donoreigenschaften der untersuchten Borylphosphane prinzipiell aus den vorliegenden Daten und damit ohne Rückgriff auf $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Komplexe zugänglich sein.^[153]

$$\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}: \text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 1.075 \nu_{\text{CO}}(\text{A}_1) - 150; R = 0.889 \quad (2)$$

$$\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}: \text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 1.116 \nu_{\text{CO}}(\text{A}_1) - 243; R = 0.858 \quad (3)$$

$$\text{W}(\text{CO})_5\text{L}: \text{TEP} [\text{cm}^{-1}] = 1.334 \nu_{\text{CO}}(\text{A}_1) - 696; R = 0.947 \quad (4)$$

Tabelle 3.8: Aus den IR-Daten der $M(\text{CO})_5$ Borylphosphan-Komplexe berechnete Werte für den TEP (in cm^{-1} , nach Kühl^[153]).

Borylphosphan	TEP ($\text{Cr}(\text{CO})_5\text{L}$)	TEP ($\text{Mo}(\text{CO})_5\text{L}$)	TEP ($\text{W}(\text{CO})_5\text{L}$)
DippBPPH ₂	2061	-	2061
MesBPPH ₂	2060	2064	2060
DippBPPH	2063	2067	2064
MesBPPH	2065	2067	2064
DippBPH ₂	2070	2071	2067
MesBPH ₂	2070	2069	2067

In jeder Reihe von Metallkomplexen ist ein klarer Trend der errechneten TEP-Werte zu erkennen: Tertiäre Diphenyl-Borylphosphane sind deutlich stärker basische Liganden als sekundäre Monophenylderivate und primäre Borylphosphane sind die schwächsten Lewis-Basen. Unterschiede zwischen Liganden mit Mes- und Dipp-substituierten NHB-Ringen sind anscheinend vernachlässigbar. Es ist auch zu erkennen, dass die aus unterschiedlichen Komplexen ermittelten TEP-Werte eines Borylphosphans voneinander abweichen. Ob diese Unterschiede einen realen Hintergrund haben oder lediglich auf Abweichungen zwischen den verschiedenen Skalen zurückgehen, wird im Zusammenhang mit einer Diskussion der spektroskopischen Daten der entsprechenden $\text{Ni}(\text{CO})_3$ -Komplexe und einer abschließenden Evaluation der Donoreigenschaften in Kapitel 3.4 diskutiert.

Neben elektronischen Eigenschaften erlauben die IR-Daten auch Rückschlüsse auf die Molekülsymmetrie und deren Verzerrung durch sterische Einflüsse. Die IR-Spektren von Komplexen der Konfiguration $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) lassen sich normalerweise unter der Annahme lokaler C_{4v} -Symmetrie beschreiben und enthalten somit drei Banden, die den Valenzschwingungen der Carbonylliganden zugeordnet werden können ($2 \times \text{A}_1 + \text{E}$).

Für die Interpretation der IR-Spektren wird sich auf jene beschränkt, welche von Lösungen der diskutierten Komplexe aufgenommen wurden. Nur in Lösung herrschen Bedingungen, in denen intermolekulare Wechselwirkungen, welche zu Verbreiterungen und zusätzlichen Aufspaltungen führen können, vernachlässigbar klein sind. Es ist zu erkennen, dass in den allermeisten Fällen die erwarteten drei Banden beobachtet werden. Ausnahmen sind Spektren von $\text{DippBPPH}_2\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{W}$) und $\text{MesBPPH}_2\text{M}(\text{CO})_5$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) für die vier beziehungsweise fünf Banden beobachtet werden können. Das Auftreten der idealerweise nur ramanaktiven Banden (Symmetrierasse B_1 bei lokaler C_{4v} -Symmetrie) und die Aufspaltung der E-Bande sind darauf zurückzuführen, dass deutliche Abweichungen von der lokalen C_{4v} -Symmetrie, mit Symmetrierniedrigung zu C_{2v} oder C_s oder gar C_1 , auftreten müssen. Dass diese nur bei den Liganden mit höchstem sterischem Anspruch beobachtet werden, könnte bedeuten, dass die Ursache in einer sterischen induzierten Verzerrung der Metall-Koordinationssphäre liegt. Hinweise auf die Art der Deformation können aus den kristallographischen Daten erhalten werden und werden in dem Zusammenhang diskutiert (siehe unten).

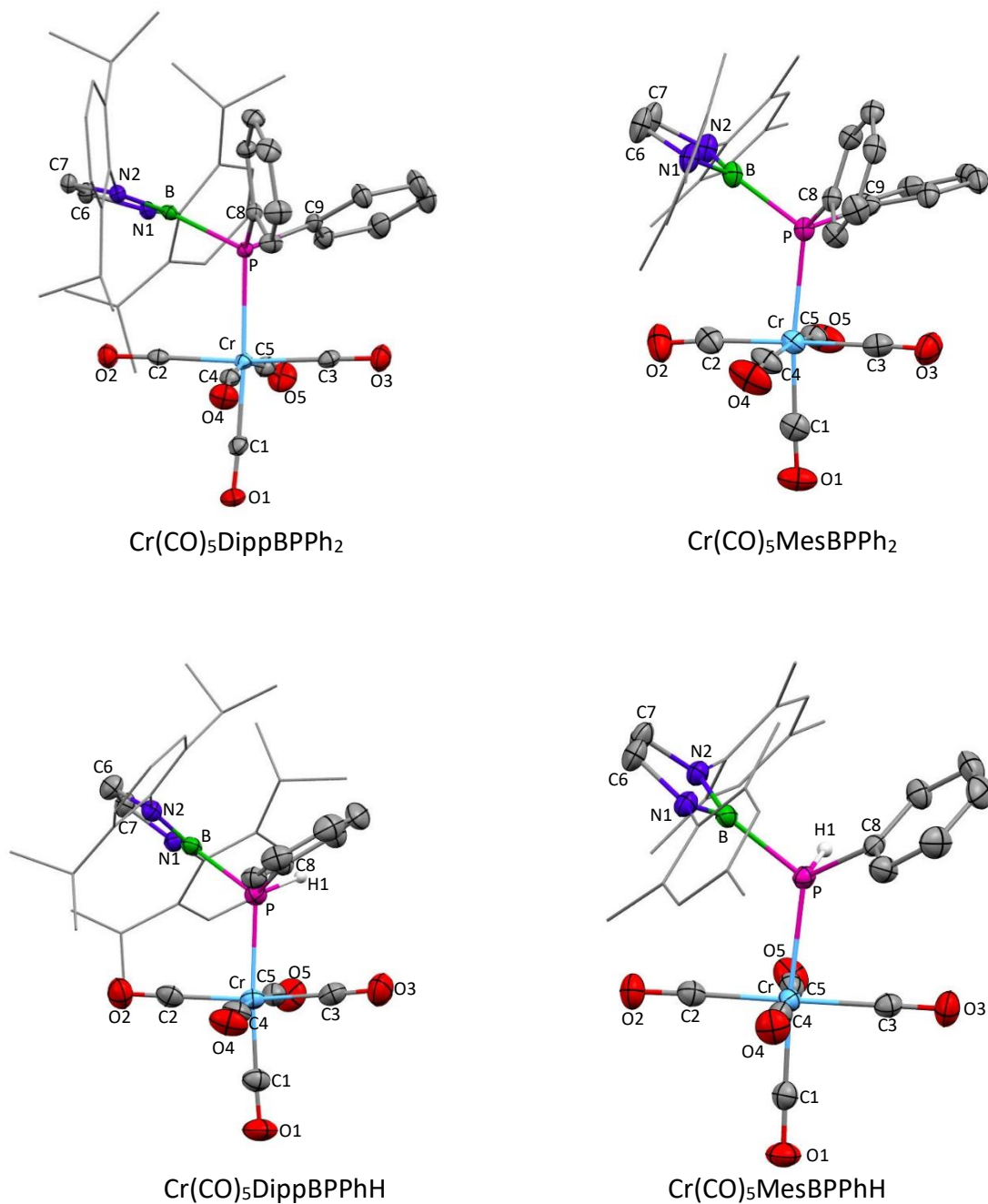


Abbildung 3.13: Molekülstrukturen von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}_2$ (oben links), $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}_2$ (oben rechts), $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}$ (unten links) und $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}$ (unten rechts) im Einkristall. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Wasserstoffatome bis auf jene am Phosphoratom weggelassen und die NDipp- beziehungsweise NMes-Substituenten mit einem Drahtgittermodell dargestellt. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte strukturelle Daten sind in Tabelle 3.9 aufgelistet.

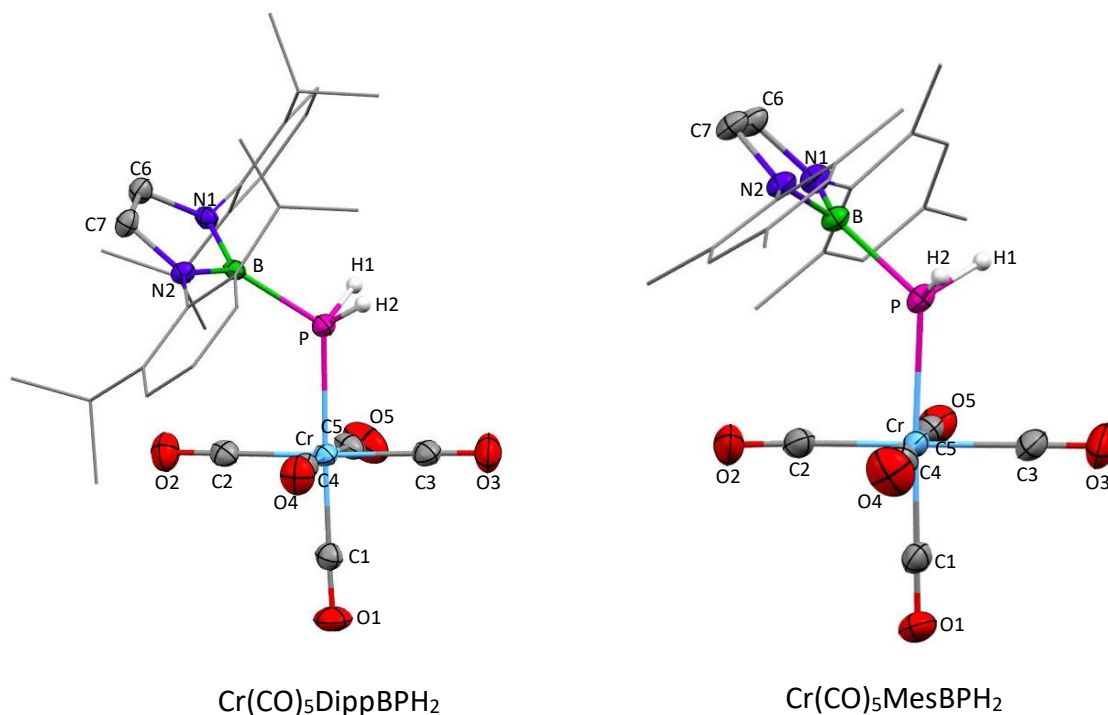


Abbildung 3.14: Molekülstrukturen von $\text{Cr(CO)}_5\text{DippBPH}_2$ (links) und $\text{Cr(CO)}_5\text{MesBPH}_2$ (rechts) im Einkristall. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Wasserstoffatome bis auf jene am Phosphoratom weggelassen und die NDipp- beziehungsweise NMes-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Im Falle von $\text{Cr(CO)}_5\text{DippBPH}_2$ wurde ein Molekül n-Hexan aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die abgebildeten Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte strukturelle Daten sind in Tabelle 3.9 aufgelistet.

Von 12 der 17 isolierten $\text{M(CO)}_5\text{Borylphosphan}$ -Komplexe konnten Einkristalle erhalten werden und durch XRD charakterisiert werden. Graphische Darstellungen der dabei ermittelten Molekülstrukturen und ausgewählte metrische Daten sind in Abbildung 3.13 – 3.16 und Tabelle 3.9 dargestellt.

In den Molekülstrukturen ist deutlich die erwartete oktaedrische Koordination des Metallzentrums durch sechs monodentate Liganden zu erkennen. Es ist keinerlei η^2 -Koordination der P-B-Bindung mit dem Metall erkennbar, wie sie für Borylphosphane mit sehr elektrophilen Borylsubstituenten und P-B-Doppelbindungscharakter beobachtet wurde.^[154] Auffällig ist die Abweichung von der ideal planaren Anordnung der vier äquatorialen CO-Liganden. Für die untersuchten Metallpentacarbonylkomplexe lassen sich zwei Fälle unterscheiden. Zum einen gibt es solche Komplexe, in denen sowohl der C2-M-C3 als auch der C4-M-C5 Winkel von 180° abweicht, beide Winkel jedoch relativ ähnlich sind. Ein Beispiel dafür wäre $\text{Cr(CO)}_5\text{DippBPPH}$ (C2-M-C3 = $172.1(2)^\circ$, C4-M-C5 = $173.4(2)^\circ$). In diesem Falle wird der ideale Koordinationsoktaeder zwar verzerrt jedoch bleibt die lokale C_{4v} -Symmetrie erhalten. Zum anderen gibt es solche Komplexe, in denen ein oder beide angesprochene Winkel von 180° abweichen und sich deutlich voneinander unterscheiden. Dies ist beispielsweise für $\text{W(CO)}_5\text{DippBPPH}_2$ (C2-M-C3 = $164.0(1)^\circ$, C4-M-C5 = $175.4(1)^\circ$) der Fall, wodurch die lokale Symmetrie von C_{4v} nach C_{2v} erniedrigt wird. In IR-Spektren solcher Komplexe wird eine Bandenaufspaltung erwartet, was auch in einigen Fällen ($\text{Cr(CO)}_5\text{DippBPPH}_2$, $\text{Cr(CO)}_5\text{MesBPPH}_2$, $\text{Mo(CO)}_5\text{MesBPPH}_2$, $\text{W(CO)}_5\text{DippBPPH}_2$) zu beobachten ist. Des Weiteren sollte die A_1 -Schwingungsbande, welche bei niedrigeren Wellenzahlen

auftritt (circa 1980 cm^{-1}), mit zunehmender Abweichung der Winkel von 180° an Intensität zunehmen. Dieses Phänomen ist anhand der gemessenen IR-Spektren ersichtlich (Tab. 3.7), wodurch sich Komplexe identifizieren lassen, in denen die vierzählige Symmetrie noch annähernd erhalten bleibt, allerdings schon eine merkliche Auslenkung der äquatorialen Liganden aus der idealen Ebene auftritt.

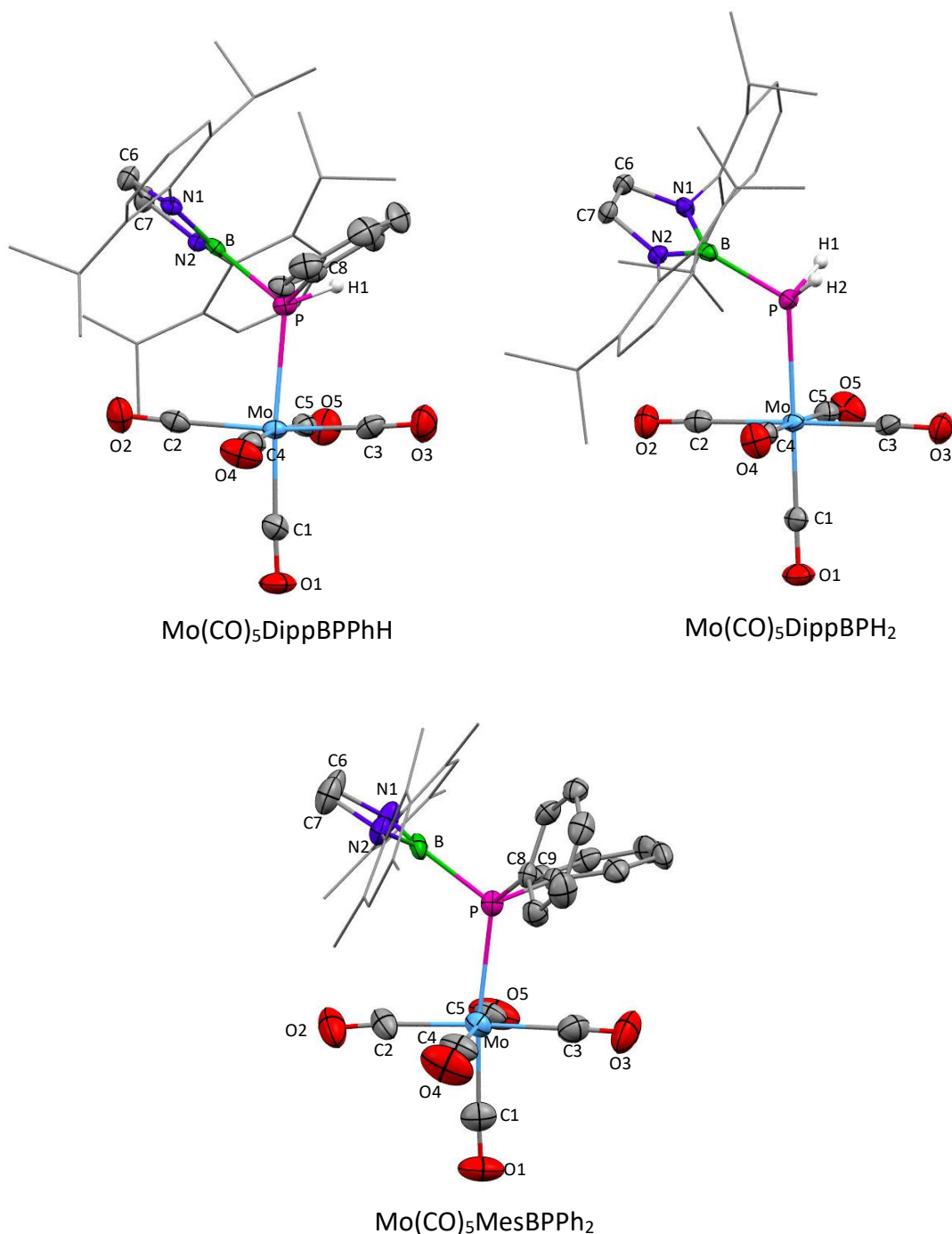


Abbildung 3.15: Molekülstrukturen von Mo(CO)₅DippBPPH (oben links), Mo(CO)₅DippBPH₂ (oben rechts) und Mo(CO)₅MesBPPH₂ im Einkristall. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Wasserstoffatome bis auf jene am Phosphoratom weggelassen und die NDipp- und NMes-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Im Falle von Mo(CO)₅DippBPH₂ wurde ein Molekül n-Hexan aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte strukturelle Daten sind in Tabelle 3.9 aufgelistet.

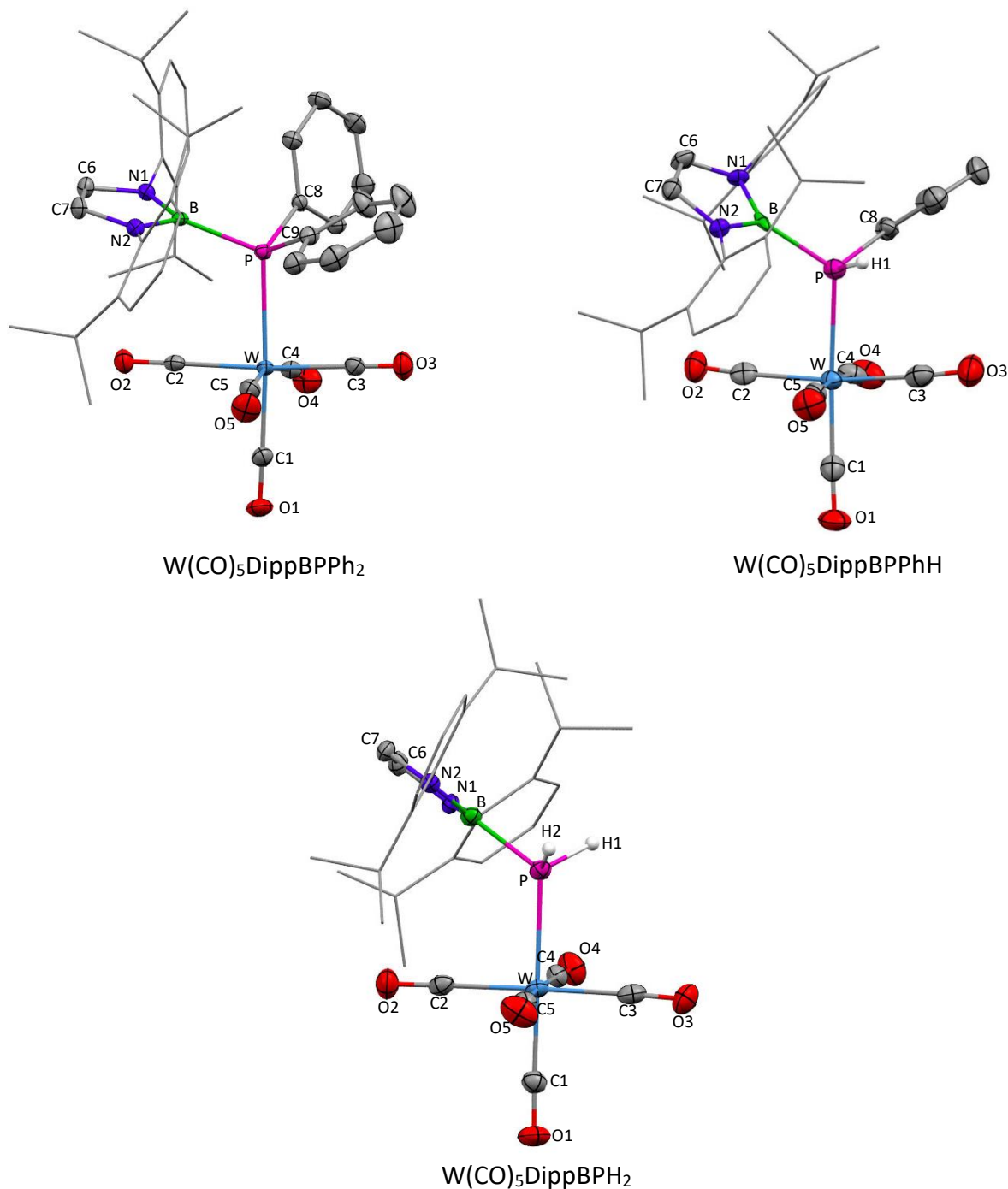


Abbildung 3.16: Molekülstrukturen von $W(CO)_5DippBPPH_2$ (oben links), $W(CO)_5DippBPPH$ (oben rechts) und $W(CO)_5DippBPH_2$ (unten mitte) im Einkristall. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Wasserstoffatome bis auf jene am Phosphoratom weggelassen und die NDipp-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Im Falle von $W(CO)_5DippBPH_2$ wurde ein Molekül n-Hexan aus Gründen der Übersichtlichkeit ausgeblendet. Die abgebildeten Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte strukturelle Daten sind in Tabelle 3.9 aufgelistet.

Tabelle 3.9: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) der Übergangsmetall-Carbonyl-Borylphosphankomplexe.

	P-B	P-C8	P-H1	$\sum \alpha P^a$	M-P	M-C1	$\varnothing M-C_{\text{äq}}^b$	C2-M-C3	C4-M-C5
Cr(CO)₅DippBPPH₂	1.9651(16)	1.8449(15)	-	316.28(21)	2.4515(5)	1.8568(16)	1.899(2)	164.3(1)	177.2(1)
Cr(CO)₅MesBPPH₂	1.967(2)	1.842(2)	-	310.34(28)	2.4682(6)	1.859(2)	1.897(3)	170.6(1)	178.6(1)
Cr(CO)₅DippBPPH	1.940(4)	1.833(3)	1.37(3)	308.9(3)	2.3902(10)	1.862(4)	1.907(4)	172.1(2)	173.4(2)
Cr(CO)₅MesBPPH	1.925(2)	1.8240(19)	1.296(18)	300.43(8)	2.3842(5)	1.855(2)	1.895(2)	176.0(1)	178.1(1)
Cr(CO)₅DippBPH₂	1.921(2)	-	1.33(2)	301.5(3)	2.3757(6)	1.855(2)	1.897(2)	175.6(1)	177.0(1)
Cr(CO)₅MesBPH₂	1.9226(16)	-	1.359(18)	295.3(8)	2.3855(5)	1.8635(17)	1.898(2)	177.0(1)	178.8(1)
Mo(CO)₅MesBPPH₂	1.972(7)	1.844(6)	-	311.0(9)	2.6082(19)	1.991(8)	2.030(8)	171.5(3)	177.3(3)
Mo(CO)₅DippBPPH	1.938(4)	1.818(3)	1.37(3)	308.7(4)	2.5282(9)	1.989(4)	2.042(4)	171.9(1)	173.5(1)
Mo(CO)₅DippBPH₂	1.918(3)	-	1.31(2)	297.1(34)	2.5398(7)	1.996(3)	2.050(3)	175.8(1)	178.1(1)
W(CO)₅DippBPPH₂	1.967(2)	1.845(2)	-	317.4(29)	2.5751(5)	1.991(2)	2.040(3)	164.0(1)	175.4(1)
W(CO)₅DippBPPH	1.934(8)	1.819(7)	1.38(5)	311.8(3)	2.5229(18)	1.973(8)	2.025(8)	172.1(3)	174.3(3)
W(CO)₅DippBPH₂	1.919(5)	-	1.39(4)	303.7(2)	2.5219(13)	1.992(5)	2.039(5)	175.6(2)	178.2(2)

^a Summe der Bindungswinkel um P, ^b Mittelwert der M-C2, M-C3, M-C4 und M-C5 Bindungslängen

Vergleich der in Tabelle 3.9 dargestellten Strukturen legt nahe, dass die Verzerrung des Koordinationsoktaeders mit steigendem Raumbedarf des Borylphosphanliganden zunimmt. Ein Indiz hierfür ist beispielsweise die Annäherung an die idealen 180 ° der C2-M-C3 und C4-M-C5 Winkel in Metallpentacarbonylkomplexen mit kleinen Borylphosphanen. Der unterschiedliche sterische Anspruch der DippB-substituierten Borylphosphane gegenüber den MesB-substituierten ist ebenfalls anhand dieser Parameter zu erkennen. Die Äquatorebene des Koordinationsoktaeders ist in den MesB-substituierten Borylphosphankomplexen deutlich weniger verzerrt.

Für eine umfassendere Überprüfung dieser Hypothese wurde zunächst das buried volume der koordinierten Komplexe berechnet (Tab. 3.10). Vergleich des aus den Strukturen von Metallpentacarbonylkomplexen beziehungsweise freien Liganden (Tab. 3.3) bestimmte abgedeckte Volumen der Borylphosphane offenbart signifikante Unterschiede. Deutlich erkennbar ist, dass alle Borylphosphane in den Komplexen ein kleineres buried volume besitzen. Am stärksten ausgeprägt ist dieser Effekt bei den borylsubstituierten Diphenylphosphanen, im Falle von MesBPPH₂ sinkt das buried volume durch Koordination an ein Cr(CO)₅-Fragment von 42.4 auf 27.6.

Offensichtlicher besteht ein Zusammenhang des buried volume der unkoordinierten Borylphosphane mit der Verzerrung der Geometrie der entsprechenden M(CO)₅L-Komplexe und den daraus resultierenden IR-Spektren, wie gut anhand Abbildung 3.17 zu erkennen ist. Unterschiede in der Geometrie in Abhängigkeit des Metallzentrums sind nicht zu erkennen. Auch diese Tatsache wurde als Folge der Interpretation der IR-Spektren erwartet.

Tabelle 3.10: Buried volumes der Borylphosphane in Metallpentacarbonylkomplexen für experimentell bestimmte M-P-Abstände sowie für einen M-P-Abstand von 2.28 Å, sowie die von Kaaz et al. berichteten Werte der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Borylphosphan-Komplexe^[96].

	%V _{bur} (Borylphosphan) für	
	M-P = exp. bestimmt	M-P = 2.28 Å
Cr(CO)₅DippBPPH₂	30.0	33.3
Cr(CO)₅MesBPPH₂	27.6	31.1
Cr(CO)₅DippBPPH	24.5	26.2
Cr(CO)₅MesBPPH	23.9	25.7
Cr(CO)₅DippBPH₂	21.6	22.9
Cr(CO)₅MesBPH₂	20.4	21.8
Mo(CO)₅MesBPPH₂	25.7	31.8
Mo(CO)₅DippBPPH	22.8	26.8
Mo(CO)₅DippBPH₂	20.1	23.7
W(CO)₅DippBPPH₂	28.0	33.7
W(CO)₅DippBPPH	22.8	26.7
W(CO)₅DippBPH₂	20.4	23.7
	M-P = exp. bestimmt	M-P = aus DFT Analyse
Fe(CO)₄DippBPPH₂	-	32
Fe(CO)₄DippBPH	27	30

Erklärt werden kann dieser Effekt dadurch, dass durch Einführung eines zusätzlichen $\text{M}(\text{CO})_5$ -Fragments der verfügbare Raum für die übrigen Phosphorsubstituenten eingeschränkt wird, wodurch diese sich in einer günstigeren sterischen Ausrichtung anordnen müssen. Diese Wechselwirkung zwischen Substituenten am Phosphor und Metallfragment wird in der Berechnung des buried volume für die unkoordinierten Phosphane vernachlässigt.

Des Weiteren wird für die Berechnung des buried volumes von unkoordinierten Phosphanen der Abstand des Phosphanliganden zum Metallzentrum auf 2.28 Å festgelegt. Dies entspricht der typischen Ni-P-Bindungslänge (siehe Kapitel 1.1.2). Im Falle der untersuchten Komplexe kann das buried Volume auf zwei unterschiedliche Arten berechnet werden. Zum einen kann der M-P-Abstand ebenfalls als 2.28 Å angenommen werden zum anderen kann jedoch auch der tatsächliche M-P-Abstand verwendet werden. Dieser ist deutlich höher, wodurch auch das Volumen der Koordinationssphäre größer ist. Als Folge resultieren zwei unterschiedliche Werte für das belegte Volumen des Phosphanliganden (Tab. 3.10). Es ist erkennbar, dass die berechneten Werte des buried volumes eines Liganden zwischen denselben Metall-Ligand-Komplexen oder zwischen den unkoordinierten Liganden direkt vergleichbar sind. Auch ergibt sich eine gute Vergleichbarkeit für berechnete abgedeckte Volumen der Borylphosphanliganden zwischen verschiedenen Übergangsmetallkomplexen, wenn für die Berechnung ein M-P-Abstand von 2.28 Å angenommen wird. Durch diese Tatsache lässt sich der Einfluss der M-P-Bindungslänge auf das buried volume erkennen und erklärt, warum die aus den Komplexstrukturen erhaltenen Werte kleiner sind als die aus den freien Ligandenstrukturen erhaltenen. Ein weiter Einfluss auf die Differenz der Werte kann die

räumliche Anordnung der Liganden sein. Im Falle der MesB-substituierten Borylphosphane ändert sich die räumliche Ausrichtung des Borylsubstituenten durch Koordination mit dem Metall nicht. In den Molekülstrukturen der DippB-substituierten Borylphosphankomplexe ist eine Drehung des Borylsubstituenten an der P-B-Bindung gegenüber den unkoordinierten Borylphosphanen erkennbar. Diese rührt von dem erhöhten sterischen Anspruch der NDipp-Substituenten gegenüber der NMes-Substituenten her, welcher durch diese Drehung kompensiert wird. Im Vergleich mit den aus den $\text{Fe}(\text{CO})_4$ Borylphosphankomplexen bestimmten Werte der Liganden DippBPPH₂ und DippBPPH liegen diese zwischen denen der freien Liganden und denen der hier diskutierten $\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexe. Zu beachten ist, dass wie bereits zuvor diskutiert (siehe Kapitel 3.1.1), die Werte der $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Komplexe mittels eines anderen Verfahrens bestimmt wurden.

Erwähnenswert ist, dass die Metall-Kohlenstoff-Bindungslänge für den zum Borylphosphan *trans*-ständigem CO-Liganden kürzer als die Abstände zu den *cis*-ständigen Carbonylen ist und zudem mit steigender Lewis-Basizität des Borylphosphans sinkt (Tab. 3.9). Daran ist gut die erhöhte π -Rückbindung des Metalls zum Kohlenstoffatom zu erkennen, durch das hohe σ -Donor- und schwach ausgeprägte π -Akzeptorvermögen des Borylphosphanliganden. Dass nur das *trans*-ständige Kohlenstoffatom von diesem Effekt profitiert, ist an den etwas höheren Abständen von Metall und Kohlenstoffatom der *cis*-Kohlenstoffatome zu erkennen (Tab. 3.9). Diese Beobachtungen stehen in guter Übereinstimmung mit bereits bekannten Übergangsmetallcarbonylphosphankomplexen.^[155] Auffällig ist, dass die beobachteten M-P-Abstände in den DippBPPH₂- und MesBPPH₂-Komplexen deutlich länger sind als in den DippBPPH, MesBPPH, DippBPH₂ und MesBPH₂-Komplexen. Hierbei besteht zunächst ein Widerspruch zu dem Befund, dass die DippBPPH₂- und MesBPPH₂-Liganden die stärksten σ -Donoren sind, weshalb auch die kürzeste M-P-Bindung zu erwarten war. Eine mögliche Erklärung ist, dass die Annäherung des Metalls an das Phosphoratom durch den hohen Raumbedarf der Liganden zurückgedrängt wird. Diese Beobachtung gibt einen Hinweis darauf, dass das elektronische Potential des NHB-Liganden durch eine zu starke sterische Abschirmung nicht vollständig zum Tragen kommen kann, wie dies unter idealen Umständen erwartbar wäre.

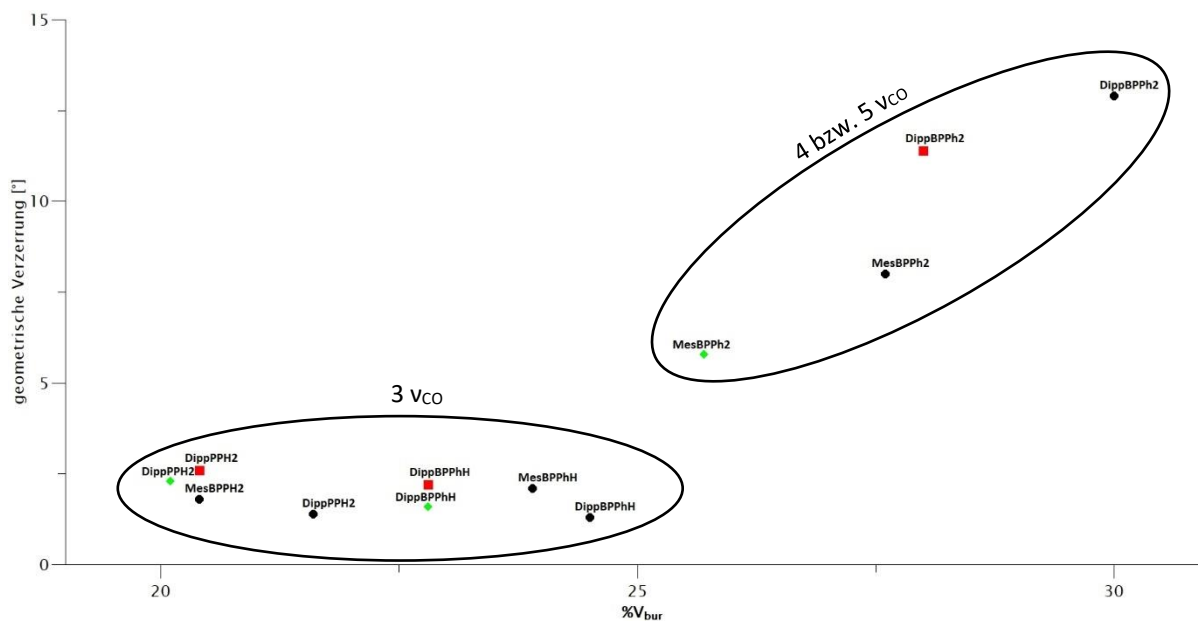


Abbildung 3.17: Auftragung des buried volume $\%V_{bur}$ gegen die geometrische Verzerrung der äquatorialen Metall-Koordinationsebene welche als Differenz des C2-M-C3 und C4-M-C5 Winkels berechnet wurde. Die schwarzen Punkte, grünen Rauten und roten Quadrate repräsentieren die Cr-, Mo-, und W-Komplexe.

Die P-B-Bindungsängen in den koordinierten Borylphosphanen sind geringfügig höher als in den unkoordinierten Liganden (Tab. 3.2). Dies kann durch eine Abschwächung der $P \rightarrow B-\pi$ -Wechselwirkung als Folge der Koordination des freien Elektronenpaars am Phosphor an das Metall erklärt werden. Die P-C- und P-H-Abstände zwischen Phosphoratom und Kohlenstoffatom der Phenylsubstituenten beziehungsweise Wasserstoffatom am Phosphor zeigen keine signifikanten Unterschiede. Insgesamt ist das Phosphoratom tetraedrisch umgeben, wobei die M-P-C8- beziehungsweise M-P-B-Bindungswinkel stark vom idealen Tetraederwinkel abweichen. Die Pyramidalisierung des Phosphoratoms ist in den $M(CO)_5$ Borylphosphan-Komplexen durch Koordination des freien Elektronenpaars zum Metallzentrum deutlich stärker ausgeprägt als in den unkoordinierten Liganden. Diese Beobachtung kann eine weitere Erklärung der abweichenden Werte für das buried volume von freien und koordinierten Borylphosphanen sein. Im Vergleich zu dem von Kaaz et al. publizierten $Fe(CO)_4$ -Komplex liegen die für die Pentacarbonylkomplexe ermittelten strukturellen Parameter des Liganden DippBPPH in einem ähnlichen Bereich.^[96] Die Pyramidalisierung des Phosphoratoms ist im Eisenkomplex sogar noch etwas stärker ausgeprägt ($\sum \alpha P = 304.3(3)^\circ$) als in den hier beschriebenen $M(CO)_5$ Borylphosphan-Komplexen. Dies könnte möglicherweise an einem deutlich kürzeren Metall-Phosphor-Abstand liegen.

Im Falle der MesB-substituierten Borylphosphane ändert sich die räumliche Ausrichtung des Borylsubstituenten durch Koordination mit dem Metall nicht. In den Molekülstrukturen der DippB-substituierten Borylphosphankomplexe ist eine Drehung des Borylsubstituenten an der P-B-Bindung gegenüber den unkoordinierten Borylphosphanen erkennbar. Dies rührt von einem erhöhten sterischen Anspruch der NDipp-Substituenten gegenüber der NMes-Substituenten her, welcher durch diese Drehung kompensiert wird.

Mit dem Ziel, zweifach Borylphosphan-substituierte Übergangsmetallcarbonylkomplexe $M(\text{CO})_4(\text{Borylphosphan})_2$ darzustellen, wurden verschiedene Metall-tri- und -tetracarbonylkomplexe mit labilen Koliganden wie beispielsweise $M(\text{CO})_4(\text{pip})_2$, $M(\text{CO})_4(\text{C}_7\text{H}_9)$, $M(\text{CO})_3(\text{pyr})_3$, $M(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ und $M(\text{CO})_3\text{Tol}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) als Edukte eingesetzt. Es wurde erhofft, dass durch einen Überschuss an Borylphosphan die labilen Liganden unter Bildung von Bisphosphankomplexen substituiert werden können. Dies war jedoch nicht der Fall. Bei Durchführung der Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln mit variablem Donorvermögen (Hexan, DCM, Toluol, THF) und bei verschiedenen Temperaturen (Raumtemperatur, Rückflussbedingungen oder Reaktionen oberhalb der Siedetemperatur im Mikrowellenreaktor) sowie unter Einsatz unterschiedlicher Mengen an Borylphosphan ($M(\text{CO})_n\text{L}_{6-n} : \text{Borylphosphan} = 1:1, 2:3, 1:10$) wurde in allen Fällen lediglich die Bildung von Monoborylphosphan- $M(\text{CO})_5$ -Komplexen beobachtet (Abb. 3.18). In den Reaktionslösungen konnte die Bildung eines schwarzen Feststoffes beobachtet werden, was auf die Entstehung von elementarem Metall in der Reaktion hinweist. Es ist davon auszugehen, dass sich die Ausgangsverbindungen oder im Laufe der Reaktion gebildeten koordinativ ungesättigten Intermediate partiell zersetzen und elementares Metall sowie freies CO bilden. Das unkoordinierte CO könnte anschließend als Quelle für die Bildung der $M(\text{CO})_5$ -Komplexe dienen.

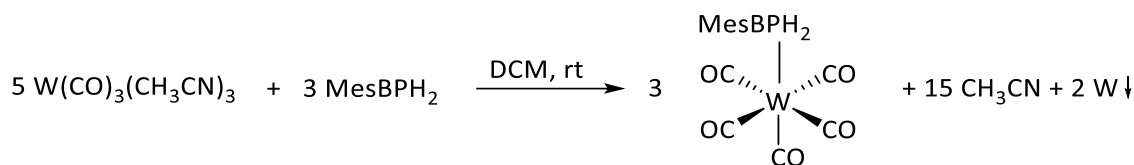


Abbildung 3.18: Idealierte Gleichung zur Beschreibung der Reaktion eines labilen Metalltricarbonylkomplexes mit einem Borylphosphan.

Die untersuchten Reaktionen wurden in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt (THF, DCM, Toluol, Hexan), um den Einfluss des Lösungsmittels, welches teilweise selbst als Ligand fungieren kann, auszuschließen. Das Verändern der stöchiometrischen Verhältnisse von $M(\text{CO})_3\text{L}_3$ zu Borylphosphan (1:10, 2:3, 1:1) brachte keine Erfolge. Des Weiteren wurden harschere Reaktionsbedingungen wie Rühren der Reaktion unter Reflux sowie Reaktionen im Mikrowellenreaktor getestet, jedoch ohne neue Befunde zu erhalten.

Da sowohl die sehr anspruchsvollen Borylphosphane wie DippBPPH₂ aber auch weniger raumerfüllende Borylphosphane wie MesBPH₂ in gleicher Weise reagieren, ist davon auszugehen, dass selbst die kleinsten Borylphosphane sterisch so überladen sind, dass sie die Koordination eines zweiten Phosphanliganden an einem intermediär gebildeten Monophosphankomplex unterbinden und die Stabilisierung solcher Intermediate durch Koordination begünstigen.

Abweichende Befunde wurden jedoch erhalten, wenn $M(\text{CO})_6$ oder isolierte $M(\text{CO})_5\text{Borylphosphan}$ -Komplexe ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit zwei beziehungsweise einem Äquivalent des freien Borylphosphans unter photochemischer Aktivierung umgesetzt wurden. Nach Bestrahlung der Reaktionslösungen in THF mit UV-Licht konnte in den ³¹P-NMR-Spektren einiger Reaktionslösungen das Auftreten zweier neuer Signale mit der für Borylphosphane typischen Signalform beobachtet werden. Beide Signale erscheinen bei größeren chemischen Verschiebungen als das des entsprechenden $M(\text{CO})_5$ -Komplexes und sind sehr wahrscheinlich

isomeren $M(\text{CO})_4(\text{Borylphosphan})_2$ -Komplexen zuzuordnen. Auch in den ^1H - sowie $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren gibt es Hinweise auf die Bildung solcher Komplexe. Erhärtet wird diese Annahme durch die Befunde der Massenspektrometrie, in denen einige Molekülsignale der $M(\text{CO})_4(\text{Borylphosphan})_2$ -Komplexe nachgewiesen werden konnten: $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{MesBPPPhH})_2$ MS(ESI): $m/z = 1034.34$ $[\text{M}]^+$, $\text{W}(\text{CO})_4(\text{DippBPPPhH})_2$ MS(ESI): $m/z = 1289.5768$ $[\text{M}+\text{H}]^+$, $\text{W}(\text{CO})_4(\text{MesBPPPhH})_2$ MS(ESI): $m/z = 1120.3803$ $[\text{M}]^+$, $\text{W}(\text{CO})_4(\text{DippBPH}_2)_2$ MS(ESI): $m/z = 1137.5115$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Bemerkenswert ist, dass die postulierte Bildung von $M(\text{CO})_4(\text{Borylphosphan})_2$ -Komplexen nur im Falle der weniger sterisch abgeschirmten Borylphosphane DippBPPPh, MesBPPPh, DippBPH₂ und MesBPH₂ beobachtet wurde und dass in den Umsetzungen der Chromcarbonylkomplexe keine Hinweise auf die Bildung von $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{Borylphosphan})_2$ gefunden werden. Diese Befunde legen nahe, dass die Bildung von Bisphosphankomplexen stark von sterischen Gegebenheiten abhängt und durch großen Raumbedarf der Liganden und kleinen Radius des Metallzentrums beeinträchtigt wird.

Da die besten Resultate mit kleinen Borylphosphanen mit nicht zu schwacher Lewis-Basizität sowie Molybdän als Metallzentrum erzielt wurden, wurde versucht, durch Optimierung der Reaktionsbedingungen den Komplex $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{MesBPPPhH})_2$ gezielt zu synthetisieren. Es stellte sich heraus, dass mit zunehmender Bestrahlungsdauer zunächst eine Anreicherung von $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{MesBPPPhH})_2$ (^{31}P -NMR δ [ppm] = -87.3, -90.7) gegenüber $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{MesBPPPhH}$ (^{31}P -NMR δ [ppm] = -95.9) erfolgt, nach mehreren Stunden aber auch die Bildung von unkoordiniertem MesBPPPh (^{31}P -NMR δ [ppm] = -134.6) zu erkennen ist (Abb. 3.19). Das Auftreten zweier neuer Signale für $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{MesBPPPhH})_2$ kann wie erwähnt mit dem Vorliegen beider möglicher Isomere (*trans* und *cis*) (Abb. 3.11) erklärt werden.

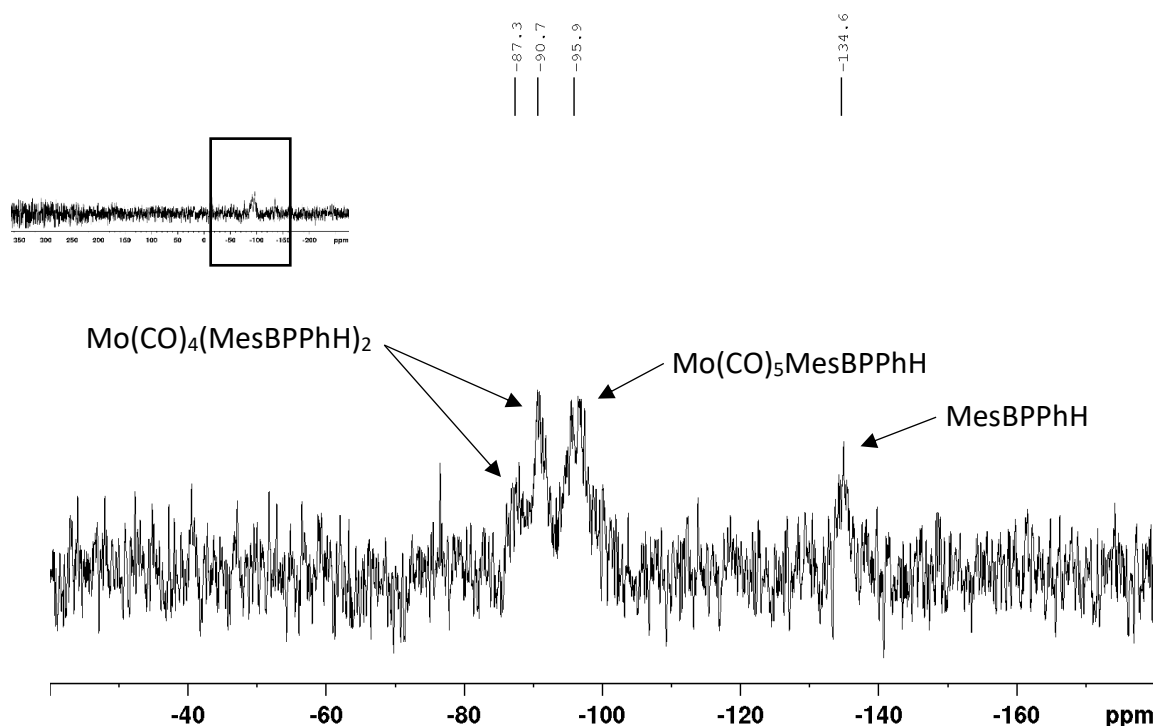


Abbildung 3.19: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum einer Lösung äquimolarer Mengen von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{MesBPPPhH}$ und MesBPPPhH nach 14 Stunden Bestrahlung mit UV-Licht.

In der Reaktionslösung konnte ebenfalls die Bildung eines Metallniederschlags beobachtet werden, was auf eine Nebenreaktion unter Zersetzung der Molybdänkomplexe unter Bildung von elementarem Metall und unkoordiniertem Borylphosphan hindeutet. Diese Nebenreaktion tritt schon auf, bevor sämtliches $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{MesBPPPh}$ abreagiert ist. Versuche, aus den beschriebenen Reaktionsgemischen $\text{Mo}(\text{CO})_4(\text{MesBPPPh})_2$ zu isolieren, waren nicht erfolgreich.

Abschließend lässt sich sagen, dass es wahrscheinlich möglich ist, Übergangsmetallkomplexe der 6. Gruppe mit zwei Borylphosphanliganden in Lösung zu erzeugen. Vermutlich sind die erforderlichen Reaktionsbedingungen jedoch so harsch, dass ihre Bildung durch Zersetzung von Edukten oder der Entstehung von Intermediaten begleitet ist. Eine Isolierung der Zielverbindungen scheiterte letztlich daran, dass eine Auftrennung dieser Gemische nicht gelang. Die bisher erhaltenen Befunde können dahingehend interpretiert werden, dass die Reaktivität entscheidend durch sterische Gegebenheiten beeinflusst wird und der hohe sterische Anspruch der Liganden zu einer zusätzlichen Hemmung der Reaktion führt.

Anwendungen für Phosphanpentacarbonylkomplexe mit Metallen der 6. Gruppe in der Katalyse sind rar. Heinekey et al. konnten aber zeigen, dass es möglich ist, Metallpentacarbonylkomplexe $\text{M}(\text{CO})_5\text{L}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{THF}, \text{PMe}_3$) als Präkatalysatoren in der Methanolyse von Triethylsilan HSiEt_3 einzusetzen. Der Präkatalysator wird dabei in einer photochemischen Reaktion mit Triethylsilan umgesetzt, wobei es zur Koordination des Silans über die σ_{HSi} -Bindung kommt. Der dabei entstehende Komplex kann dann in einer katalytischen Reaktion mit Methanol zu Triethylmethoxysilan und Wasserstoff reagieren.^[156] Um eine analoge katalytische Aktivität der Übergangsmetallpentacarbonyl-borylphosphankomplexe zu testen, wurde der Komplex $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPPPh}_2$ mit einem Überschuss an HSiEt_3 in C_6D_6 mehrere Stunden bestrahlt. Nach 3 Stunden konnte im ^{31}P -NMR-Spektrum neben dem Edukt die Bildung zweier neuer Signale bei $\delta = -63.5$ ppm und $\delta = -60.8$ ppm beobachtet werden. Diese Signale sind dem Komplex $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPPPhH}$ und dem unkoordinierten Borylphosphan DippBPPPh_2 zuzuordnen. Im ^1H -NMR-Spektrum ist neben den Signalen der NHB-Ring-Protonen aller drei Spezies auch das Signal des unkoordinierten Borylphosphans DippBPPPhH nachweisbar. Es kann also davon ausgegangen werden, dass der Komplex $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPPPh}_2$ mit HSiEt_3 nicht zum gewünschten $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{DippBPPPh}_2)(\text{HSiEt}_3)$ Komplex reagiert, sondern dass es zu einem Austausch der Phenylsubstituenten am Phosphor kommt (Abb. 3.20).

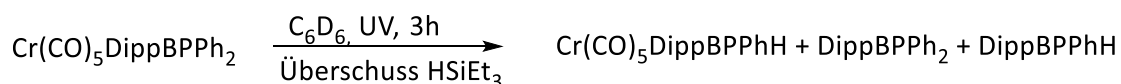


Abbildung 3.20: Reaktion von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPPPh}_2$ mit HSiEt_3 unter UV-Bestrahlung.

Um zu überprüfen, ob eine Koordination des Borylphosphans an ein Metallzentrum für den Ablauf der beobachteten Reaktion relevant ist, wurde eine Lösung von unkoordiniertem Borylphosphan DippBPPPh_2 und überschüssigem HSiEt_3 mit UV-Licht bestrahlt. Auch nach mehreren Stunden gab es in den NMR-Spektren keine Hinweise auf die Bildung neuer Produkte. Offensichtlich ist die Koordination des Borylphosphans für das Ablaufen der zuvor beschriebenen Reaktion also entscheidend.

Durch Synthese und ausführliche Charakterisierung der hier vorgestellten Gruppe-6-Übergangsmetallcarbonylborylphosphankomplexe war es möglich, tiefere Einblicke in die elektronischen und sterischen Eigenschaften der in dieser Arbeit vorgestellten Borylphosphane zu bekommen. Durch ausführliche Analyse verschiedener analytischer Methoden wie NMR-, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse konnten fundierte quantitative und qualitative Aussagen über die beschriebene Parameter der diskutierten Liganden getätigt werden. Auch wenn die beschriebenen Chrom-, Molybdän- und Wolframkomplexe in einer ersten getesteten Anwendung keinen Erfolg zeigten, kann das hier gewonnenen Wissen über sterische und elektronische Parameter sowie über das Reaktionsverhalten der Borylphosphane auf die Synthese und Untersuchungen weiterer Übergangsmetallborylphosphankomplexe mit für homogene Katalyse typischerweise besser geeigneten Übergangsmetallen wie beispielsweise Cobalt, Nickel, Palladium oder Platin übertragen werden.

3.3 Borylphosphancarbonylkomplexe des Cobalts

In der homogenen Katalyse findet eine große Anzahl verschiedener Cobaltcarbonyl-Phosphankomplexe Anwendung.^[157–159] Vor diesem Hintergrund waren die Synthese von Cobaltkomplexen der in dieser Arbeit behandelten Borylphosphane und erste Studien zu ihrer katalytischen Leistungsfähigkeit von Interesse.

Für die Synthese solcher Komplexe wurde Dicobaltoctacarbonyl verwendet. Die CO-Liganden können hier leicht substituiert werden, wodurch dieser Komplex ein ideales Ausgangsmaterial für die angestrebte Verwendung darstellt. Reaktionen von Dicobaltoctacarbonyl mit Phosphanen sind bekannt und ausführlich beschrieben. Sie verlaufen üblicherweise unter Substitution eines oder zweier CO-Liganden und können sowohl einkernige als auch zweikernige Komplexe als Reaktionsprodukte liefern (Abb. 3.21).^[160–167] In einigen Fällen wurde für diese Prozesse ein komplexer radikalischer Mechanismus postuliert.^[168]

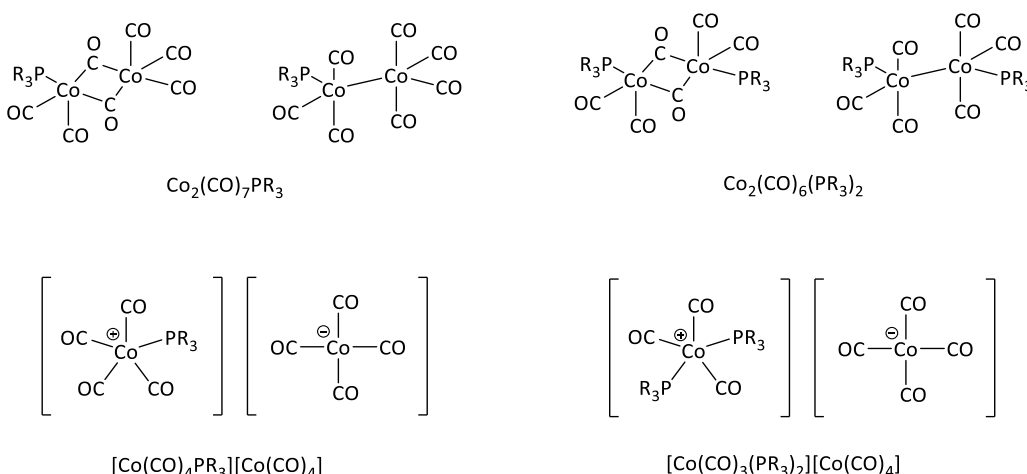
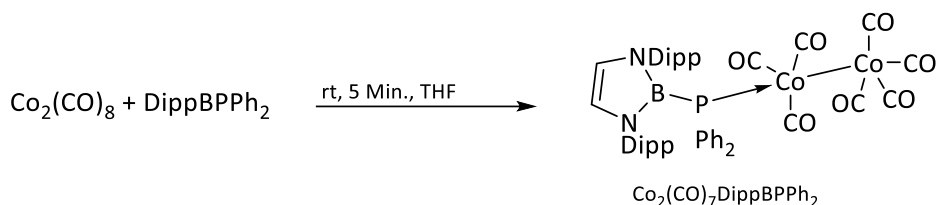


Abbildung 3.21: Strukturtypen aus Umsetzungen von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit PR_3 zugänglicher Cobaltkomplexe.

Zweikernige Komplexe können, wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ selbst, einerseits als Isomer mit zwei verbrückenden CO-Liganden und drei terminalen Liganden je Cobaltatom und andererseits als Isomere ohne Brückenliganden und mit Co-Co-Bindung vorliegen. Der erste Strukturtyp ähnelt $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, besitzt aber einen verbrückenden CO-Liganden weniger. Mononukleare Komplexe können im Reaktionsverlauf durch formale, unter Disproportionierung zu Cobalt(+I)/Cobalt(-I) verlaufende, Dissoziation zu dinuklearer Co(0)-Komplexe reagieren.^[168]

Zur Synthese von Borylphosphankomplexen mit Cobalt wurde zunächst exemplarisch die Reaktion von DippBPPH₂, welches den Liganden mit der höchsten Lewis-Basizität repräsentiert, mit Dicobaltoctacarbonyl untersucht. Es zeigte sich, dass die Reaktion äquimolarer Mengen beider Edukte bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten abläuft und selektiv ein einziges Produkt liefert. Dieses konnte als rotes, kristallines Material isoliert und durch NMR-, FTIR-, Elementaranalyse- und XRD-Studien als $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ charakterisiert werden (Abb. 3.22).

Abbildung 3.22: Synthese von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$.

Die ^1H -NMR-Spektren des kristallinen Materials zeigen verbreiterte Signale, die möglicherweise durch die Anwesenheit paramagnetischer Verunreinigungen oder Zersetzungsprodukte verursacht werden. Ansonsten sind wie bei den Gruppe-6-Komplexen eine leicht Hochfeldverschiebung des ^1H -NMR-Signals der Protonen am NHB-Ring, sowie des $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals und eine deutliche Entschirmung des im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals gegenüber den entsprechenden Signalen des freien Liganden zu beobachten. Die Koordinationsverschiebung des ^{31}P -NMR-Signals von circa 60 ppm ist höher als in allen anderen in dieser Arbeit synthetisierten Borylphosphankomplexen, und ihr hoher Wert ist typisch für solche Cobaltkomplexe.^[169,170] Die für Borylphosphane und deren Komplexe typische Linienverbreiterung der $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale tritt auch bei diesem Komplex auf. Die Carbonylliganden liefern im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ein einziges Signal mit einer chemischen Verschiebung von 200.7 ppm und liegen damit im charakteristischen Bereich von Dicobaltheptacarbonylphosphankomplexen.^[169]

Von dem kristallinen Material gemessene ESI-Massenspektren enthalten keine Signale, die intakte Molekül enthalten, jedoch wurde ein Fragmentation $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}_2]^+$ nachgewiesen ($m/z = 715.2660$). Dies gibt Hinweise auf eine hohe Tendenz zum Eingehen von Redoxreaktionen, die auch im Zuge des von Brown et al. formulierten Bildungsmechanismus^[168] eine wesentliche Rolle spielt. Gegenüber Feuchtigkeit scheint $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ hingegen sehr robust zu sein. Weiterhin wurde beobachtet, dass sich Lösungen des reinen Komplexes bei Raumtemperatur unter Schutzgasatmosphäre innerhalb von Stunden von intensiv rot nach dunkel lila verfärben. Es ist wahrscheinlich, dass $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ und andere dinukleare Cobaltkomplexe^[167,171] relativ lichtempfindlich ist. Eine solche Photolabilität könnte auch eine Erklärung für das Auftreten von Zersetzungsprozessen im Verlauf analytischer Messungen liefern.

IR-Spektren monosubstituierter Derivate von Dicobaltoktacobonyl mit Co-Co-Bindung und ohne verbrückende CO-Liganden weisen üblicherweise vier Banden für die Schwingungen der CO-Liganden auf. Bei Annahme lokaler C_{3v} -Symmetrie für beide Fragmente sind von den beobachteten vier Banden drei den IR-aktiven Normalschwingungen des $\text{Co}(\text{CO})_4$ -Fragments ($2 A_1 + E$) und die vierte der IR-aktiven E-Mode des $\text{Co}(\text{CO})_3$ -Fragments zuzuordnen. In guter Übereinstimmung mit dieser Theorie zeigen IR-Spektren von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{PR}_3$ ($R = \text{Ph}, n\text{-Bu}, \text{Cy}$) vier CO-Banden.^[167,169] Die gemessenen IR-Spektren von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ liefern allerdings in Lösung fünf und in Substanz sieben ν_{CO} -Banden, es sind keine Schwingungsbanden im Bereich von verbrückenden CO sichtbar.^[172] Offensichtlich besitzen die Cobaltfragmente in diesem Komplex also nicht die zunächst vermutete hohe lokale Symmetrie, wodurch mehr CO-Schwingungen IR-aktiv werden. Derselbe Effekt wurde bereits für die $\text{M}(\text{CO})_5\text{Borylphosphan}$ -Komplexe ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) diskutiert. Auch hier liefert ein Blick auf die Molekülstruktur von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ im Einkristall die notwendigen Indizien.

Der Komplex $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ liegt als Isomer mit Co-Co-Bindung und ohne verbrückende CO-Liganden vor. Beide Cobaltatome besitzen eine verzerrte trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie, in der die äquatorialen Liganden eine schwach trigonal-pyramidale anstelle der ideal trigonal-planaren Anordnung ausbilden. Wie in den $\text{M}(\text{CO})_5\text{Borylphosphan}$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) koordiniert das Borylphosphan nur über das freie Elektronenpaar am Phosphoratom. Die strukturellen Parameter wie Bindungslängen und Bindungswinkel zeigen neben der angesprochenen Deformation der CO-Ebenen keine Auffälligkeiten (Tab.3.11).

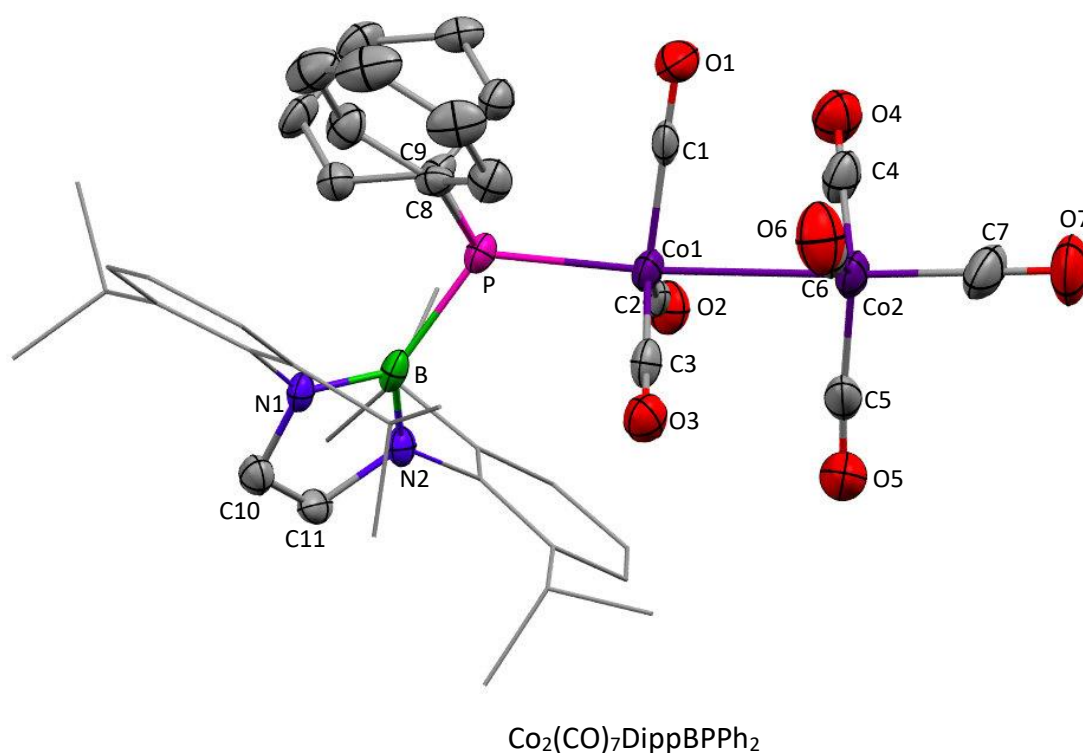


Abbildung 3.23: Molekülstruktur von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ im Einkristall. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Wasserstoffatome und ein Molekül *n*-Hexan weggelassen und die NDipp-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte strukturelle Daten sind in Tabelle 3.11 aufgelistet.

Tabelle 3.11: Ausgewählte Bindungslängen in (Å) und Bindungswinkel (in °) für $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$.

$\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$	
P-B	1.942(7)
P-C8	1.837(5)
P-Co1	2.2323(13)
Co1-Co2	2.7130(10)
Co1-C1	1.781(6)
Co2-C4	1.794(6)
Co2-C7	1.768(5)
$\sum \angle \text{P}^a$	310.3(6)
C1-Co1-Co2	83.9(2)
C3-Co1-Co2	90.6(2)
C5-Co2-Co1	79.4(2)
C6-Co2-Co1	87.6(2)
C7-Co2-Co1	172.3(2)
$\sum \text{C}_{\text{äq}}\text{-Co1-C}_{\text{äq}}^b$	358.8(6)
$\sum \text{C}_{\text{äq}}\text{-Co2-C}_{\text{äq}}^b$	356.6(6)

^a Summe der Bindungswinkel am Phosphoratom, ^b Summe der drei äquatorialen C-Co-C-Bindungswinkel

Die selektive Bildung von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ steht in einem gewissen Gegensatz zu den Arbeiten von Brown et al., in denen die Bildung der Mono- und Disubstitutionsprodukte von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mehr oder weniger simultan beobachtet wurde.^[168] Um die Synthese eines disubstituierten Komplexes $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{DippBPPH}_2)_2$ anzugehen, wurden zunächst zwei Äquivalente DippBPPH_2 mit $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bei Raumtemperatur umgesetzt. NMR-Studien zeigten jedoch, dass sich nur der bekannte $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ -Komplex bildet und ein Äquivalent DippBPPH_2 zurückbleibt. Auch bei Verwendung noch größerer Überschüsse an Borylphosphan konnte keine Bildung des disubstituierten Komplexes beobachtet werden. Versuche, die gewünschte Reaktion durch Erhitzen oder Bestrahlung mit UV-Licht zu initiieren, waren jedoch ebenfalls nicht erfolgreich, sondern führten nur zur Zersetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ unter Bildung DippBPPH_2 als einzigem NMR-spektroskopisch nachweisbaren phosphorhaltigen Produkt. Um zu testen, ob sterisch weniger anspruchsvolle Borylphosphane möglicherweise den gewünschten Komplex bilden können, wurden Experimente mit MesBPPH_2 , MesBPPH und MesBPH_2 durchgeführt. In allen Fällen bildete sich jeweils ein einziges Produkt, das aufgrund von NMR-Untersuchungen an den Reaktionslösungen den Monophosphankomplexen $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{L})$ (L = MesBPPH_2 , MesBPPH , MesBPH_2) zugeordnet wurde. Da zweifach phosphansubstituierte Dicobaltcarbonylkomplexe wie $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PEt}_3)_2$ oder $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ bekannt sind,^[173–175] und da Triphenylphosphan und Triethylphosphan deutlich schwächere Lewis-Basen als die eingesetzten Borylphosphane sind (siehe Kapitel 3.1), ist davon auszugehen, dass das Ausbleiben einer Zweitsubstitution nicht auf unzureichende Lewis-Basizität der Borylphosphane zurückzuführen ist, sondern vermutlich ebenfalls durch sterische Effekte bedingt ist.

Um die Reaktivität von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ gegenüber einer weiteren Substitution mit einem sterisch weniger anspruchsvollen Phosphan zu untersuchen, wurde die Reaktion mit einer äquimolaren Menge Triphenylphosphan untersucht. Überraschenderweise waren im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der Reaktionslösung vier Signale zu beobachten, die den bekannten Verbindungen $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{PPh}_3$ ($\delta = 67.1$ ppm),^[169] $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ ($\delta = 65.5$ ppm),^[176] $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ ^[176] ($\delta = 55.1$ ppm) und DippBPPH_2 ($\delta = -60.9$ ppm) zuzuordnen sind. Offensichtlich bildet sich nicht der erwartete Komplex $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{DippBPPH}_2)(\text{PPh}_3)$, sondern es kommt zu partieller Zersetzung des dinuklearen Cobalkomplexes unter vollständiger Dissoziation des Borylphosphanliganden.

Es ist bekannt, dass die Substitution eines CO- gegen einen Phosphanliganden in Dicobaltcarbonylkomplexen nicht über eine einfache Ligandenaustauschreaktion wie beispielsweise in $\text{M}(\text{CO})_6$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) stattfindet, sondern als Radikalkettenreaktion abläuft.^[168] Dieser Mechanismus (Abb. 3.24) lässt sich möglicherweise auf die hier beobachteten Phänomene übertragen.

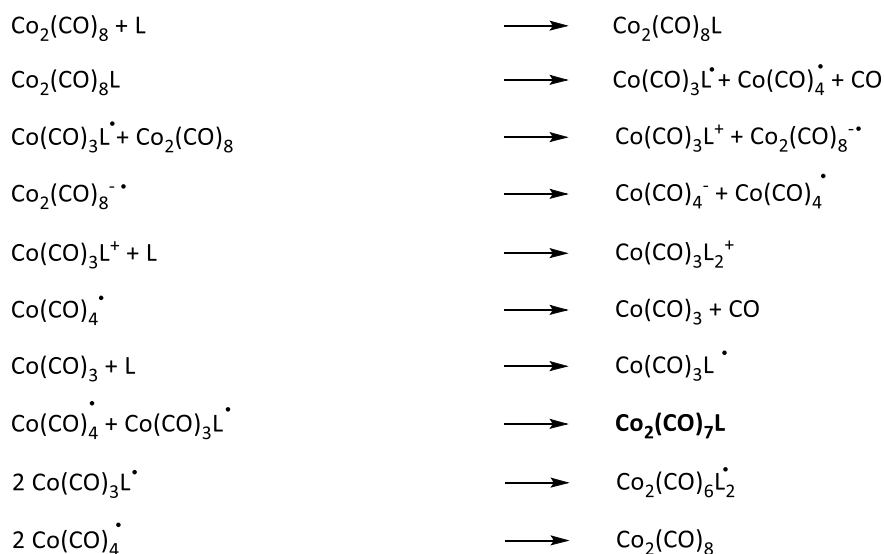


Abbildung 3.24: Mögliche Teilschritte einer Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit einem Ligand ($\text{L} = \text{PPh}_3, \text{DippBPPH}_2$) auf Grundlage des von Brown et al. publizierten Mechanismus.^[168]

In Anbetracht des vorgeschlagenen Mechanismus liegt die Vermutung nahe, dass ein möglicherweise initial gebildetes Produkt $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{DippBPPH}_2)(\text{PPh}_3)$ bevorzugt unter Abspaltung des Borylphosphanliganden zu $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)$ reagiert. Durch Folgereaktionen mit PPh_3 könnten dann alle weiteren spektroskopisch beobachteten Cobaltkomplexe entstanden sein. Sollten im Verlaufe der Reaktion $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{DippBPPH}_2)$ -Fragmente entstehen, so dimerisieren diese weder noch reagieren sie mit einem $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)$ -Fragment zu einem stabilen Dicobalthexacarbonylkomplex. Da DippBPPH_2 basischer ist als PPh_3 , wäre zu erwarten, dass $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{DippBPPH}_2)^+$ ebenfalls eine stabile Spezies darstellt. Eine ausbleibende Bildung kann dadurch erklärt werden, dass das zuvor notwendigerweise gebildete Radikal $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{DippBPPH}_2)^\bullet$ nicht entsteht.

Grundsätzlich legen die erhaltenen Befunde nahe, dass die untersuchten $\text{Co}_2(\text{CO})_7$ Borylphosphan-Komplexe nicht in der Lage sind, ein weiteres CO gegen ein Borylphosphan auszutauschen und dass die Reaktion von DippBPPH₂ mit Triphenylphosphan bevorzugt unter Abspaltung des koordinierten Borylphosphans verläuft. Dies geschieht, obwohl das eingesetzte Borylphosphan DippBPPH₂ Lewis-basischer ist als Triphenylphosphan. Offensichtlich spielt auch hier wieder die Lewis-Basizität eine untergeordnete Rolle, und die beschriebene Reaktivität ist in erster Linie durch sterische Effekte zu erklären.

Cobaltcarbonylkomplexe werden in der chemischen Industrie in Hydroformylierungsreaktionen eingesetzt.^[158] Ein 16-Elektronen-Cobaltcarbonylhydridkomplex mit einer freien Koordinationsstelle ist die reaktive Spezies bei der katalytischen Hydroformylierung nach dem sogenannten Heck-Breslow-Mechanismus^[157] (Abb. 3.25). Die aktive Spezies entsteht durch Dissoziation eines CO-Liganden aus Cobaltcarbonylhydridkomplexen $\text{HCo}(\text{CO})_{4-n}\text{L}_n$, welche wiederum unter Spaltung der Co-Co-Bindung aus Dicobaltcarbonylkomplexen gebildet werden können.

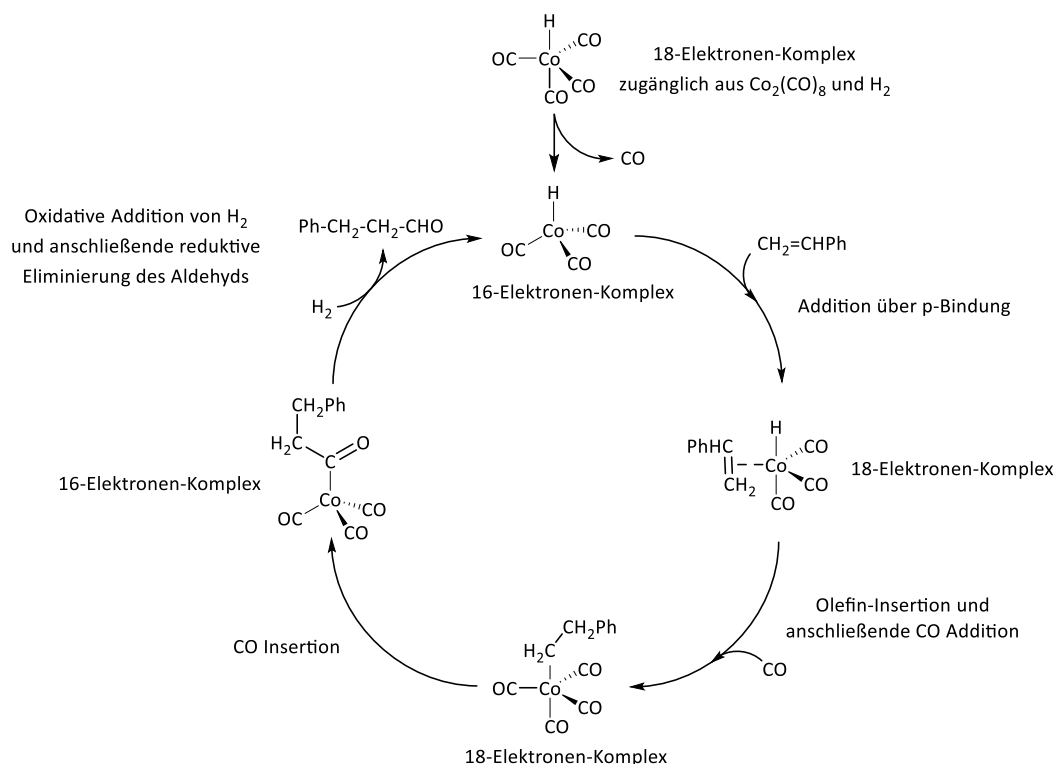


Abbildung 3.25: Katalytische Hydroformylierung von Styrol mit $\text{HCo}(\text{CO})_4$ als Katalysator. Der katalytische Kreislauf ist als Heck-Breslow-Mechanismus bekannt.^[157]

Um zu verifizieren, ob der in dieser Arbeit hergestellte Komplex $\text{Co}_2(\text{CO})_7$ DippBPPH₂ ebenfalls katalytische Aktivität in Hydroformylierungsreaktionen zeigt, wurden Styrol und eine katalytische Menge (6 mol%) des Komplexes in C_6D_6 gelöst und diese Lösung zunächst mit 2 bar CO und anschließend mit 2 bar H_2 begast. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur belassen und die Reaktion durch regelmäßige Messung von ^1H - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren verfolgt. In den ^1H -NMR-Spektren konnte auch nach 240 Minuten keine Bildung von Phenylpropanal beobachtet werden. Wie in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektren zu sehen

ist, beginnt der Cobaltkomplex, sich langsam zu zersetzen und unkoordiniertes Borylphosphan DippBPPH_2 zu bilden. In einem zweiten Experiment wurde ein auf dieselbe Weise hergestelltes Reaktionsgemisch eine Stunde mit einer UV-Lampe bestrahlt. In den ^1H -NMR-Spektren war in diesem Fall ein vollständiger Umsatz von Styrol zu einem Gemisch von 3-Phenylpropanal^[177] und 2-Phenylpropanal^[178] im Verhältnis 1:2 zu erkennen. Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren zeigten jedoch, dass eine vollständige Zersetzung des Komplexes stattgefunden hatte und unkoordiniertes Borylphosphan DippBPPH_2 als einzige phosphorhaltige Spezies nachweisbar war.

Die geschilderten Befunde legen nahe, dass ein Hydridkomplex $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{DippBPPH}_2)$ in keiner der beiden Reaktionen entstanden ist und die Bildung von Phenylpropanal darauf zurückzuführen ist, dass im Zuge der photolytischen Zersetzung des eingesetzten Komplexes eine Borylphosphan-freie, katalytisch aktive Spezies wie $\text{HCo}(\text{CO})_4$ entstanden ist. Um diese Hypothese zu erhärten, wurde auch die Reaktion von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ mit H_2 in Abwesenheit von Styrol untersucht. Dazu wurde eine Lösung des Komplexes in C_6D_6 mit 4.5 bar H_2 begast. Da bei Raumtemperatur auch nach mehreren Stunden keine Reaktion nachweisbar war, wurde das Reaktionsgemisch anschließend 5 Minuten auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmt. In den ^1H -NMR-Spektren konnte ein sehr stark hochfeldverschobenes breites Singulett beobachtet werden, welches $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ^[179] zuzuordnen ist. Da im Bereich der olefinischen Protonen nur die Signale der NHB-Protonen des Eduktes $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ und des unkoordinierten Borylphosphans DippBPPH_2 zu beobachten waren, ist davon auszugehen, dass sich kein Hydridkomplex $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}_2$ gebildet hat. Dies wird durch die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren bestätigt, in denen ebenfalls nur die Signale von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ und DippBPPH_2 auftraten.

Wie vermutet kann die katalytische Aktivität von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ damit erklärt werden, dass, unter thermischer oder photochemischer Aktivierung mit H_2 , $\text{HCo}(\text{CO})_4$ und DippBPPH_2 entstehen und das gebildete Cobalthydrid nach dem bekannten Heck-Breslow-Mechanismus die Hydroformylierung von Styrol zu 3-Phenylpropanal und 2-Phenylpropanal vermittelt. Das Borylphosphan spielt somit vermutlich für die katalytischen Vorgänge nur eine untergeordnete Rolle. Die bei den Untersuchungen zur Reaktivität von $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{DippBPPH}_2)$ erhaltenen Befunde legen nahe, dass die geringe thermische und photochemische Stabilität des Borylphosphankomplexes für die Anwendung in der homogenen Katalyse eine entscheidende Beeinträchtigung darstellt. Wie bereits im Falle der im letzten Kapitel behandelten Komplexe mit Gruppe-6-Metallen trägt der große sterische Anspruch der Borylphosphane anscheinend entscheidend zu einer Einschränkung ihrer Einsatzmöglichkeiten als Ligand bei.

3.4 Borylphosphan-Carbonylkomplexe des Nickels

Die Synthese von Ni(CO)₃-Komplexen von Borylphosphanen wurde vor allem mit der Intention vorgenommen, aus den spektroskopischen Daten Tolmans elektronischen Parameter der Liganden zu ermitteln und aus diesem eine gesicherte Einschätzung ihrer Donoreigenschaften abzuleiten.

Grundsätzlich erwiesen sich zwei Syntheserouten als zielführend (Abb. 3.26). Zum einen konnten Ni(CO)₃-Komplexe durch direkte Reaktion von überschüssigem Ni(CO)₄ (etwa 10 Äquivalente) mit dem Borylphosphan dargestellt werden. Die Reaktion läuft schnell und selektiv bei niedriger Temperatur (0 °C) in THF ab.

Als Alternative wurde eine zweite Syntheseroute unter Verwendung von Ni(COD)₂ ausgearbeitet.^[180] Eine Lösung des Olefinkomplexes in THF wird etwa 30 Minuten bei 0 °C mit CO begast. Das dabei in situ entstandene Ni(CO)₄ wird direkt mit einer Lösung des Borylphosphanes in THF umgesetzt.

Ein offensichtlicher Schwachpunkt der ersten Syntheseroute ist die Bildung erheblicher Mengen von Ni(CO)₄ als Abfallprodukt. Wegen der extremen Toxizität dieses Komplexes,^[181] welcher umgangssprachlich auch liquid death genannt wird, sollte aus Sicherheitsgründen vermieden werden, größere Mengen dieser Substanz als Abfall zu generieren. Reduzierung des Überschusses an Ni(CO)₄ führte allerdings nur dazu, dass das Borylphosphan nicht mehr vollständig umgesetzt wurde und sich dadurch die Isolierung der Komplexe deutlich erschwert. Aus diesem Grund war ein solches Vorgehen nicht praktikabel. Die zweite Variante hat den Vorteil, dass das direkte Arbeiten mit Ni(CO)₄ vermieden wird. Auch hier ist aber Einsatz eines hohen Nickelkomplex-Überschusses notwendig, um eine vollständige Umsetzung des Liganden zu gewährleisten. Die Vermeidung größerer Abfallmengen toxischer Substanzen konnte letztendlich nur dadurch erreicht werden, dass insgesamt mit kleinen Substanzmengen gearbeitet wurde.

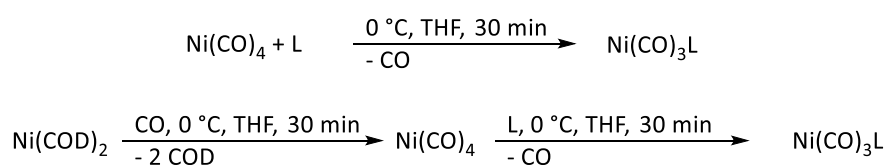


Abbildung 3.26: Darstellung von Ni(CO)₃Borylphosphan-Komplexen durch direkter Umsetzung mit Ni(CO)₄ (oben) und mittels in-situ-Erzeugung von Ni(CO)₄ (unten) (L = DippBPPH₂, MesBPPH₂, DippBPPH, MesBPPH, DippBPH₂, MesBPH₂, DippBPM₂, MesBPM₂, DippBPPHCy, DippBPCy₂).

Die dargestellten Komplexe konnten als farblose, kristalline Materialien erhalten werden. Die Identität der isolierten Verbindungen wurde mittels NMR- und IR-Spektroskopie bestätigt; Elementaranalysen und massenspektroskopische Untersuchungen lieferten aufgrund der hohen Labilität der Komplexe keine aussagekräftigen Ergebnisse. In zwei Fällen war es möglich, in (ESI)-Massenspektren metallhaltige Fragmentionen nachzuweisen (Ni(CO)₃DippBPPH, m/z = 554.2530 [M-3CO]⁺ und Ni(CO)₃DippBPH₂, m/z = 506.18 [M-2CO]⁺). In den anderen Fällen konnten keine metallhaltigen Ionen detektiert werden, was auf vollständige Zersetzung des Komplexes hinweist.

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung wurde durch die hohe Zersetzlichkeit der Komplexe erschwert. Dies äußerte sich darin, dass sich ursprünglich farblose Lösungen selbst unter Schutzgasatmosphäre im Verlaufe der Messungen rosa verfärbten. Als Folge wurden vor allem in ^1H -NMR-Spektren deutliche Linienverbreitungen beobachtet. Um die Ursache dieser Phänomene zu finden, wurde eine durch Auflösen von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPPh}_2$ in C_6D_6 hergestellte Probe in einem NMR-Rohr unter Argonatmosphäre eine Woche im Dunkeln bei $8\text{ }^\circ\text{C}$ gelagert. Die ursprünglich farblose Lösung, welche scharfe Signale im ^1H -NMR-Spektrum lieferte, hatte sich tief violett verfärbt und lieferte ein ^1H -NMR-Spektrum mit deutlich verbreiterten Linien. Offensichtlich sind die gebildeten Komplexe in Lösung thermisch nicht über lange Zeit stabil. Cavalieri et al. untersuchten 1976 die Bildung verschiedener Nickelcarbonyl-Cluster ausgehend von $\text{Ni}(\text{CO})_4$.^[182] Sie beobachteten dabei, das Auftreten einer unbekanntem violetten, anionischen, paramagnetischen Nickelcarbonyl-Spezies. Eine derartige Spezies konnte 2000 von Albano et al. als $[\text{Ni}_6\text{E}(\text{CO})_x]^{2-}$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) identifiziert werden.^[183] Die violette Verfärbung der Lösung und die starke Linienverbreiterung der ^1H -NMR-Signale legen nahe, dass in Lösungen von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{Borylphosphan}$ -Komplexen möglicherweise ähnliche paramagnetische Verbindungen entstehen. Dass das bereits bei $8\text{ }^\circ\text{C}$ geschieht, deutet auf eine erhöhte Thermolabilität der Verbindungen hin.

Die NMR-Daten der $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{Borylphosphan}$ -Komplexe (Tab. 3.12) zeigen ähnliche Charakteristika wie die der zuvor behandelten Komplexe (Kap. 3.2 und 3.3). In den ^1H -NMR-Spektren ist eine charakteristische Hochfeldverschiebung der Protonen am NHB-Ring zu sehen, welche jedoch schwächer ausgeprägt ist als im Falle der Komplexe mit Gruppe-6-Metallen (Kap. 3.2) und Cobaltkomplexe (Kap. 3.3). Die charakteristische Linienverbreiterung der Signale in $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - und $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ist ebenfalls vorhanden. Die Koordinationsverschiebung der ^{31}P -NMR-Signale beträgt etwa 35-50 ppm. Die chemische Verschiebungen im ^{11}B -NMR-Spektrum liegen wie in den bisher behandelten Komplexen in einem Bereich von etwa 22-24 ppm.

Tabelle 3.12: Ausgewählte NMR-Daten von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{Borylphosphan}$ -Komplexe (in C_6D_6).

	$\delta^{11}\text{B}$ [ppm]	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$^1J_{\text{PH}}$ [Hz]
DippBPPPh ₂	22.9	-32.7	-
MesBPPPh ₂	22.3	-34.4	-
DippBPPPhH	22.9	-96.6	313
MesBPPPhH	22.6	-97.9	302
DippBPH ₂	24.0	-197.6	300
MesBPH ₂	22.8	-199.6	324
DippBPMe ₂	23.9	-87.8	-
MesBPMe ₂	23.0	-88.5	-
DippBPPPhCy	24.4	-23.8	-
DippBPCy ₂	22.9	-20.6	-

Von drei der isolierten Nickelkomplexe ($\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}_2$, $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{MesBPPH}_2$, $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}$) konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete einkristalline Proben erhalten werden. Alle drei Komplexe zeigen die erwartete tetraedrische Geometrie am Nickel wie auch am Phosphoratom (Abb.3. 27). Wie bei den zuvor untersuchten Komplexen findet die Koordination des Phosphans ausschließlich über das freie Elektronenpaar statt; Eine η^2 -Koordination der P-B-Bindung kann hier ebenfalls ausgeschlossen werden.

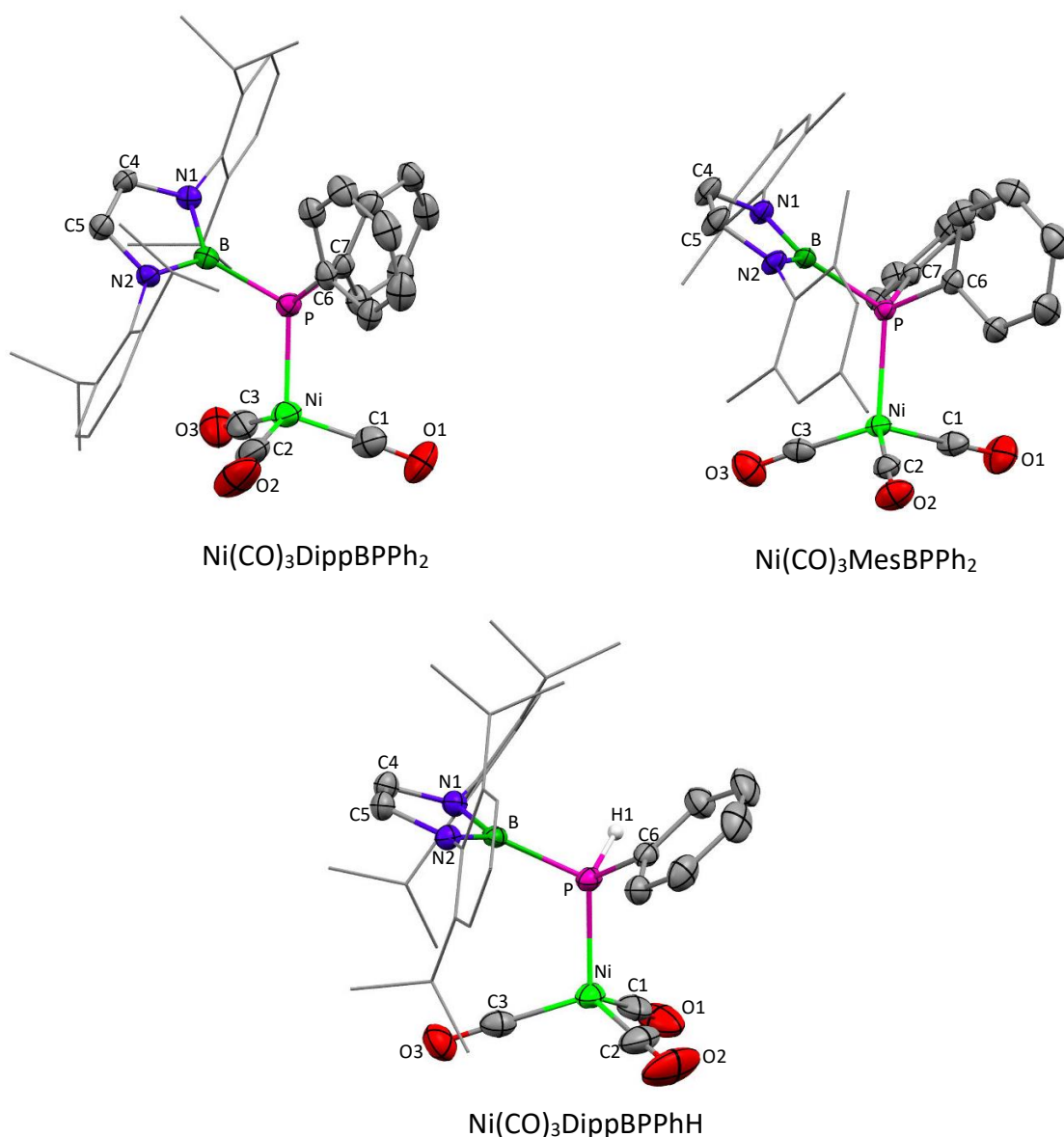


Abbildung 3.27: Molekülstrukturen von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}_2$, $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{MesBPPH}_2$ und $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}$ im Einkristall. Der Übersichtlichkeit wegen wurden Wasserstoffatome mit Ausnahme von H1 in $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}$ weggelassen und N-Arylsubstituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Im Falle von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}_2$ ist nur eines von zwei kristallographisch inäquivalenten Moleküle abgebildet. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte strukturelle Daten sind in Tabelle 3.13 aufgelistet.

Tabelle 3.13: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) von Ni(CO)₃L-Komplexen (L = DippBPPH₂, MesBPPH₂, DippBPPH).

	P-B	P-C6	P-H1	$\sum \angle P^a$	Ni-P	C1-Ni-C2	S4 ^b
Ni(CO)₃DippBPPH₂	1.938(4)	1.850(4)	-	310.14(18)	2.2435(12)	117.2(2)	24.8(2)
Ni(CO)₃MesBPPH₂	1.945(2)	1.8402(17)	-	104.6(8)	2.2658(5)	113.54(9)	27.8(8)
Ni(CO)₃DippBPPH	1.930(2)	1.833(2)	1.36(2)	102.0(9)	2.2431(6)	114.87(12)	50.9(8)

^a Summe der ligandeninternen Bindungswinkel am Phosphoratom, ^b $\sum(\text{Ni-P-A}) - \sum(\text{A-P-A}') (A, A' \in B, C6, C7, H1 \text{ mit } A \neq A')$

Charakteristisch für die vorliegenden Verbindungen sind die elongierte Bor-Phosphor-Bindung wie sie bereits bei den unkoordinierten Liganden beschrieben wurden (Kapitel 3.1.1) und die Pyramidalisierung am Phosphoratom (Tab. 3.13). Analoge Befunde wurden bereits zuvor für die M(CO)₅Borylphosphan-Komplexe ausführlich diskutiert (Kapitel 3.2). Die Phosphor-Nickel-Bindungslängen liegen im typischen Bereich für Nickeltricarbonyl-Phosphan-Komplexe und unterstreichen die gute Konzeption von Tolmans Modell^[22] in der die Phosphor-Bindungslänge auf 2.28 Å festgelegt wird.

Anhand der Kristallstrukturen der Ni(CO)₃L-Komplexe (L = DippBPPH₂, MesBPPH₂ und DippBPPH) lässt sich das abgedeckte Volumen %V_{bur} der Liganden in den Nickelkomplexen berechnen (Tab. 3.14). Im Vergleich mit den buried volumes für einen Metall-Phosphor-Abstand von 2.28 Å nehmen die Liganden in den ausgewerteten Kristallstrukturen ein etwas größeres abgedecktes Volumen ein. Grund hierfür ist, dass der Metall-Phosphor-Abstand der betrachteten Komplexe etwas kleiner ist als 2.28 Å, wodurch sich der Ligand insgesamt mehr in der Koordinationsumgebung des Nickelzentrums befindet.

Tabelle 3.14: Buried volumes der Borylphosphane in Nickeltricarbonylkomplexen für experimentell bestimmte M-P-Abstände sowie für einen M-P-Abstand von 2.28 Å.

	%V _{bur} (Borylphosphan) für	
	M-P = exp. bestimmt	M-P = 2.28 Å
Ni(CO)₃DippBPPH₂	37.4	37.3
Ni(CO)₃MesBPPH₂	36.1	35.8
Ni(CO)₃DippBPPH	31.2	30.5

Vergleicht man die buried volumes der Liganden aus den Nickeltricarbonylkomplexen mit denen der Metallpentacarbonylkomplex und der unkoordinierten Liganden so sind dieselben Trends der Substitutionsmuster erkennbar. Die bedeckten Volumen, welche aus den Ni(CO)₃-Komplexen bestimmt wurden, liegen deutlich über denen der aus den M(CO)₅-Komplexen (M = Cr, Mo, W) (Tab. 3.10) bestimmten Werte und relativ nahe an den der unkoordinierten Liganden (Tab. 3.3). Eine Erklärung dafür konnte sein, dass ein Ni(CO)₃-Fragment, welches dem Phosphoratom nahe kommt, einen geringeren Raumbedarf hat als ein M(CO)₅-Fragment (M = Cr, Mo, W), wodurch sich die Substituenten des Phosphoratoms weiter ausbreiten können.

Eine Verzerrung der idealen tetraedrischen Geometrie am Metallzentrum tritt in den $\text{Ni}(\text{CO})_3$ Borylphosphan-Komplexen ebenso auf wie in den zuvor beschriebenen Gruppe-6- und Cobaltcarbonylkomplexen. Das Ausmaß der Verzerrung ist offensichtlich erneut vom sterischen Anspruch des Borylphosphans abhängig, jedoch ist der Einfluss der Substituenten im Borylphosphan in den tetraedrischen Nickelkomplexen schwächer ausgeprägt als in den oktaedrischen Komplexen mit Gruppe-6-Metallen. Von Orpen et al. wurde der Parameter $S4'$ eingeführt, um die durch sterischen Anspruch eines Phosphans bedingte Verzerrung zu quantifizieren.^[48,180] Dieser berechnet sich als $S4 = \Sigma(\text{Ni-P-A}) - \Sigma(\text{A-P-A}')$ ($A, A' \in B, C6, C7, H1$ mit $A \neq A'$), wobei A und A' die kovalent gebundenen Substituenten am Phosphoratom sind (siehe Tab. 3.13). Je kleiner die Differenz ist, desto größer ist der sterische Anspruch des Phosphanliganden. DippBPPH₂ und MesBPPH₂ deformieren die Geometrie stärker als beispielsweise PPh₃ ($S4' = 37.5$ für $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ ^[180]), jedoch weniger stark als P^tBu₃ ($S4' = 12.9$ für $\text{Ni}(\text{CO})_3^t\text{Bu}_3$ ^[184]). In $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}$ ist die Deformation der Geometrie bereits deutlich abgeschwächt, bedingt durch den signifikant kleineren Substituenten am Phosphoratom.

Von fundamentalem Interesse in der Charakterisierung von $\text{Ni}(\text{CO})_3$ Phosphan-Komplexen ist die Bestimmung von elektronischen Parametern wie dem TEP (Kapitel 1.1.1). Wie zuvor beschrieben ist der TEP als Wellenzahl der A₁-Schwingung der CO-Liganden in einem $\text{Ni}(\text{CO})_3$ Phosphan-Komplex in DCM definiert. Es stellte sich heraus, dass die $\text{Ni}(\text{CO})_3$ Borylphosphan-Komplexe nur eine sehr geringe Stabilität in DCM aufweisen und nur in Gegenwart von überschüssigem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ stabil sind. Um die Zuordnung abzusichern, wurde ein alternatives Lösungsmittel gesucht, in dem die Nickelkomplexe stabil sind und eindeutig und gut interpretierbare IR-Spektren liefern. Benzol-d₆ stellte sich als gute Alternative heraus, da sich die Nickelkomplexe in diesem Lösungsmittel nicht zersetzen. Aufgrund der Tatsache, dass die Wellenzahl der A₁-Bande in DCM und in C₆D₆ für die untersuchten Komplexe identisch ist, konnten die exakten Werte des TEP in allen Fällen ohne Probleme bestimmt werden (Tab. 3.15).

Tabelle 3.15: In dieser Arbeit über $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ -Komplexe (oben) sowie die von Kaaz et al.^[96] über $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{LCl}$ -Komplexe ermittelten Werte (unten) von Tolmans elektronischem Parameter (TEP) für Borylphosphane und ausgewählte tertiäre Phosphane.

L	TEP($\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$) [cm^{-1}]	L	TEP($\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$) [cm^{-1}]
DippBPPH ₂	2061	PPh ₃	2069 ^[21]
MesBPPH ₂	2062		
DippBPPH	2067	PPh ₂ H	2073.3 ^[21]
MesBPPH	2067		
DippBPH ₂	2072	PPhH ₂	2077.0 ^[21]
MesBPH ₂	2071		
DippBPMe ₂	2059	PPhMe ₂	2065.3 ^[21]
MesBPMe ₂	2060		
DippBPPHCy	2060	PPh ₂ Cy	2066 ^{a[185]}
DippBPCy ₂	2055	PPhCy ₂	2063 ^{a[185]}
		P ^t Bu ₃	2056 ^[21]
		PMe ₃	2064 ^[21]

^a vorhergesagter TEP

L	TEP(Rh(CO) ₂ LCl) [cm ⁻¹]
DippBPPH ₂	2056 ^[96]
DippBPPH	2058 ^[96]
DippBPMe ₂	2053 ^[96]
PMe ₃	2054 ^[186]
PPh ₃	2056 ^[186]

Ein Vergleich der über die Nickelkomplexe bestimmten TEP-Werte zeigt, dass der starke elektronische Einfluss des Borylsubstituenten gut erkennbar ist. So besitzt beispielsweise DippBPPH₂ einen deutlich niedrigeren TEP als PPh₃. Weiterhin war es möglich, mit dem Borylphosphan DippBPCy₂ einen stärkeren Donorliganden als P^tBu₃ zu synthetisieren. Mittels Tolmans Formel (1) (Kapitel 1.1.1) zur Berechnung des elektronischen Parameters χ_i kann dieser für die beiden untersuchten Borylsubstituenten berechnet werden. Es ergibt sich für DippB ein elektronischer Parameter von $\chi_i = -1.7$ und für MesB ein elektronischer Parameter von $\chi_i = -1.6$. Beide Borylsubstituenten sind damit deutlich elektronendonierender als beispielsweise ^tBu ($\chi_i = 0.0$, Tab. 1.1), ein in der homogenen Katalyse häufig verwendeter Substituent für Phosphane.

Interessant ist ein Vergleich der über unterschiedliche Metallkomplexe bestimmten TEP-Werte. Die nach der Definition von Tolman aus den Ni(CO)₃L-Komplexen erhaltenen Werte (Tab. 3.15) stimmen mit geringen Abweichungen von weniger als 2 cm⁻¹ mit den nach der Näherung von Kühl aus den M(CO)₅L-Komplexen (M = Cr, Mo, W) bestimmten Daten überein (Abb. 3.28).

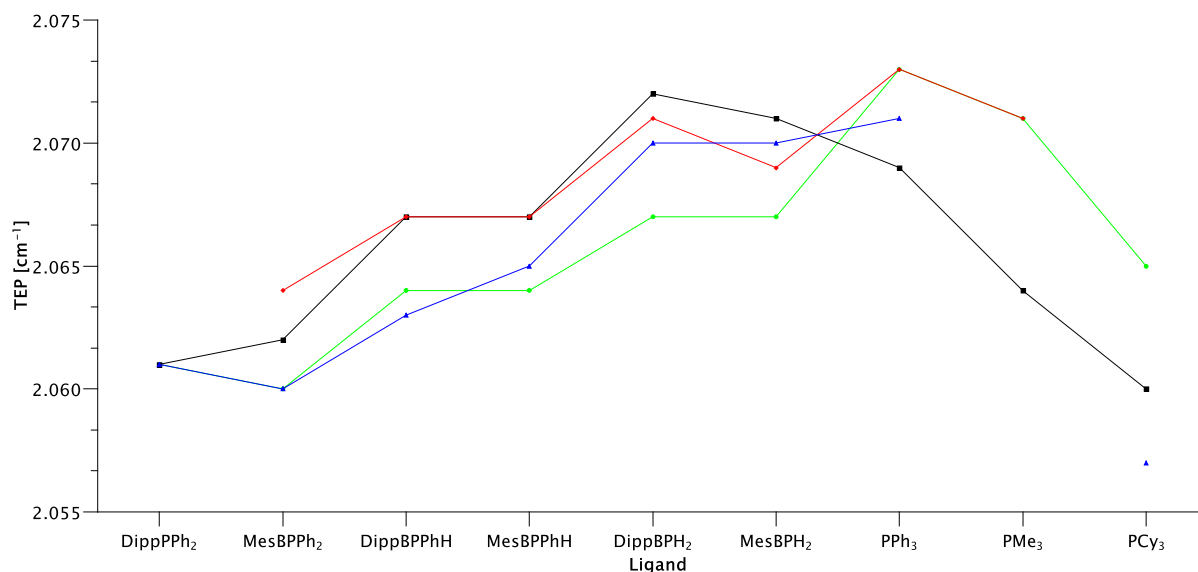


Abbildung 3.28: TEP der Liganden bestimmt aus Ni(CO)₃L-, Cr(CO)₅L-, Mo(CO)₅- und W(CO)₅L-Komplexen dargestellt als schwarze Vierecke, blaue Dreiecke, rote Rauten und grüne Kreise.

Ebenfalls zu erkennen ist der signifikante Unterschied der nach Tolmans Definition bestimmten TEP und den aus Rh(CO)₂LCl-Komplexen bestimmten Werten.^[96] Kaaz et al. verwendeten für die Bestimmung der TEP den Ansatz von Dröge et al.:^[36] Hierfür wird nicht

die A_1 -Schwingungsbande der Carbonylliganden ausgewertet, sondern der durchschnittliche Werte aller CO-Schwingungsbanden der entsprechenden $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{LCl}$ -Komplexe betrachtet und mittels einer empirischen Formel umgerechnet. Trotz unterschiedlicher absoluter Werte des TEP sind dennoch dieselben zuvor diskutierten Trends erkennbar. Wichtig zu erwähnen ist, dass Dröge et al. diesen Ansatz ausschließlich für die Berechnung des TEP von NHC-Liganden vorschlugen und untersuchten. Eine Übertragbarkeit dieses Ansatzes zur Bestimmung der TEP von Phosphanen wurde von ihnen nicht angedacht oder untersucht. Die schlechte Anwendbarkeit des Ansatzes von Dröge et al. für die Bestimmung des TEP von Phosphanen zeigt sich schnell am Vergleich des auf diese Weise berechneten TEP von beispielsweise PMe_3 und PPh_3 mit den Werten, welche durch Anwendung des von Tolman definierten Ansatzes erhalten werden. Die TEP, welche durch Betrachtung der $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{LCl}$ -Komplexe erhalten werden, weichen, wie zuvor festgestellt, signifikant, in diesen Fällen um $10\text{-}13\text{ cm}^{-1}$, ab und sind damit deutlich kleiner als jene, welche durch Betrachtung der $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ -Komplexe erhalten werden. Ein Grund für diese Abweichung könnte sein, dass die von Dröge et al. entwickelte Skala nur einen kleinen TEP Bereich abdeckt, wodurch sie unempfindlicher und in der Praxis fehleranfälliger sein könnte.

Es kann also gesagt werden, dass der Ansatz von Dröge et al. für Phosphane nur schlecht anwendbar ist und lediglich, wie von den Autoren diskutiert, für NHC-Komplexe präzise verwendbar ist. Die von Kaaz et al. über die Rhodiumkomplexe ermittelten TEP-Werte der Borylphosphane wurden demnach mittels eines wenig geeigneten Verfahrens bestimmt und sind daher sehr ungenau.

Auch wenn die elektronischen Parameter der hier diskutierten Borylphosphane neu evaluiert werden mussten, so kann dennoch weiterhin gesagt werden, dass Phosphane mit N-heterozyklischem Borylsubstituenten sehr starke Lewis-Basen sind. In dieser Arbeit wurden ausschließlich Phosphane mit einem NHB-Substituenten untersucht, da Phosphane mit mehreren NHB-Substituenten nicht synthetisiert werden konnten. Die elektronischen Eigenschaften wie der TEP von Phosphanen mit zwei oder drei NHB-Substituenten kann dennoch abgeschätzt werden. Tolman zeigte für die von ihm untersuchten Phosphane, dass der elektronische Beitrag der Substituenten additiv ist, unabhängig vom restlichen Substitutionsmuster des Phosphans (siehe Kapitel 1.1.1). Dielmann et al. konnten diese Additivität auf sehr basische Substituenten erweitern.^[187–189]

Die zuvor bereits diskutierte Hypothese, dass die dargestellten Borylphosphane aus elektronischer Sicht sehr potente Liganden für Anwendungen in der homogenen Katalyse darstellen, konnte durch Studien an den entsprechenden Nickeltricarbonylkomplexen erhärtet werden. Hinsichtlich der Eignung der sterischen Eigenschaften kann keine eindeutige Vorhersage getätigt werden. Einerseits könnte der hohe sterische Bedarf sich förderlich auf gewisse homogen katalysierte Reaktionen wie beispielsweise die Buchwald-Hartwig-Aminierung auswirken,^[109] andererseits zeigten schon zuvor die Untersuchungen der Cobaltkomplexe, dass der hohe sterische Anspruch auch hinderlich sein kann (siehe Kapitel 3.3).

3.5 Borylphosphankomplexe des Platins und Palladiums

Platin(0)- und Palladium(0)-Phosphankomplexen werden vielfältig als Präkatalysatoren in der homogenen Katalyse eingesetzt.^[99,190–196] Vor diesem Hintergrund erschien es naheliegend, die Herstellung von Komplexen der zuvor synthetisierten Borylphosphane mit Platin und Palladium und deren Einsatzmöglichkeiten in katalytischen Prozessen zu untersuchen.

Als passendes Anwendungsgebiet für die geplanten Studien wurden durch Pt(0)-Komplexe katalysierte Hydrosilylierungen ausgewählt.^[107,128,197,198] Als (Prä)katalysator für diese Reaktionen wird vielfach Karstedts Katalysator,^[128] ein Pt(0)-Komplex mit bidentanten Divinylsiloxanliganden, eingesetzt. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass die Modifikation dieses Komplexes durch Phosphanliganden eingesetzt wird, um die Selektivität der katalysierten Reaktion und die Stabilität des verwendeten Katalysators zu erhöhen. Da die in der Hydrosilylierung aktiven monomeren Pt(0)-Komplexe aus einem dimeren Pt(0)-Vorläufer gebildet werden (Kapitel 1.2.3), sollte die gezielte Synthese monomerer Borylphosphan-Pt(0)-Divinylsiloxankomplexe einen Einstieg in diese Chemie ermöglichen.

Für die ersten Syntheseveruche eines Platin(0)-Borylphosphan-Komplexes wurde versucht, auf gängige Syntheseverfahren zurückzugreifen. Eine gut untersuchte und zum Beispiel für die Herstellung von $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$,^[199] $\text{Pt}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ ^[200] oder PtPPh_3 -Divinylsiloxan^[197] eingesetzte Syntheseroute basiert auf der Verwendung von K_2PtCl_4 als Ausgangsmaterial. Dieses kann in Anwesenheit eines Überschusses an Phosphan zu einem Platin(0)-Phosphankomplex reduziert werden, welcher anschließend möglicherweise durch Reaktion mit einem Divinylsiloxan das gewünschte Produkt bilden könnte. Alle Versuche, einen Platin(0)-Borylphosphankomplex über diese Syntheseroute zu erhalten, scheiterten. Möglicherweise ist die als Initialschritt anzunehmende Bildung^[201] eines $\text{PtCl}_2(\text{Borylphosphan})_2$ -Komplexes aus sterischen Gründen stark gehindert.

Um die Notwendigkeit der Bildung eines Pt(II)-Borylphosphankomplexes zu umgehen, wurde als nächstes versucht, Borylphosphanliganden direkt in einen Pt(0)-Komplex einzuführen. Als Ausgangsverbindung für diese Studien erschienen die Komplexe $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ und $\text{Pt}(\text{P}^t\text{Bu}_3)_2$ geeignet, da deren Liganden durch den stärkeren Lewis-Donor substituierbar sein sollten. Auch diese beiden Komplexe konnten unter verschiedenen Reaktionsbedingungen nicht zur Reaktion mit DippBPP₂ gebracht werden. Wie im Fall der Umsetzungen mit K_2PtCl_4 wird davon ausgegangen, dass eine Koordination des Borylphosphans aus sterischen Gründen nicht möglich ist, da das Platinzentrum bereits zu gut abgeschirmt ist.

Eine mögliche Alternative bietet sich im Einsatz von $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ als Reaktand, dessen extrem schwach gebundener Ethenligand substituiert werden kann. Dass ein solcher Substitutionsschritt auch kinetisch möglich ist, wird durch den erfolgreichen Einsatz des Komplexes zur Synthese von PtPPh_3 -Divinylsiloxan belegt.^[197] Im vorliegenden Fall zeigte sich auch $\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ als ungeeignet. Bei Umsetzung mit DippBPP₂ war lediglich eine langsame Zersetzung des Platin-Ethenkomplexes zu beobachten.

Angesichts des wenig erfolgreichen Ausgangs der bisher beschriebenen Experimente wurde versucht, einen heteroleptischen Borylphosphan-Divinylsiloxan-Platinkomplex auf einem alternativen Weg zu erzeugen, indem der Borylphosphanligand nicht vor, sondern nach dem

Divinylsiloxanliganden eingeführt wird. Bekanntermaßen reagiert Karstedts Katalysator mit sterisch wenig oder mäßig anspruchsvollen Phosphanen wie zum Beispiel Triphenylphosphan unter der Bildung von Divinylsiloxan-freien Platin-Phosphankomplexen wie $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$, während mit sterisch anspruchsvollen Phosphanen wie wie P^tBu_3 oder PCy_3 nur partielle Substitution der koordinierten Alkene zu heteroleptischen Komplexen mit der gewünschten Konstitution PtPR_3 -Divinylsiloxan ($\text{R} = ^t\text{Bu}, \text{Cy}$) erfolgt.^[202] Erfreulicherweise verlief die Reaktion von DippBPPh_2 mit Karstedts Katalysator auf dieselbe Weise und lieferte als einziges Produkt den monomeren PtDippBPPh_2 -Divinylsiloxan-Komplex (Abb. 3.29). Auch in diesem Fall erweist sich also der hohe sterische Anspruch des Borylphosphans als entscheidender Faktor für den Ausgang der Reaktion.

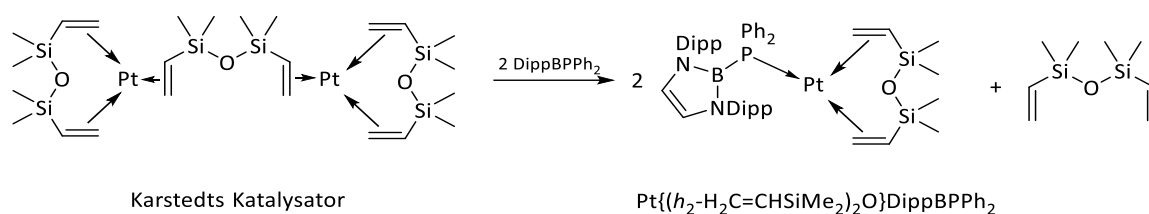


Abbildung 3.29: Darstellung von $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPh}_2$ ausgehend von Karstedts Katalysator

Der Platin(0)-Borylphosphan-Divinylsiloxankomplex $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPh}_2$ konnte in hoher Reinheit als kristallines Material isoliert und durch NMR-Spektroskopie (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) sowie Massenspektrometrie charakterisiert werden. Die monomere Natur des Komplexes kann auch durch eine Kristallstrukturanalyse bestätigt werden (Abb. 3.30).

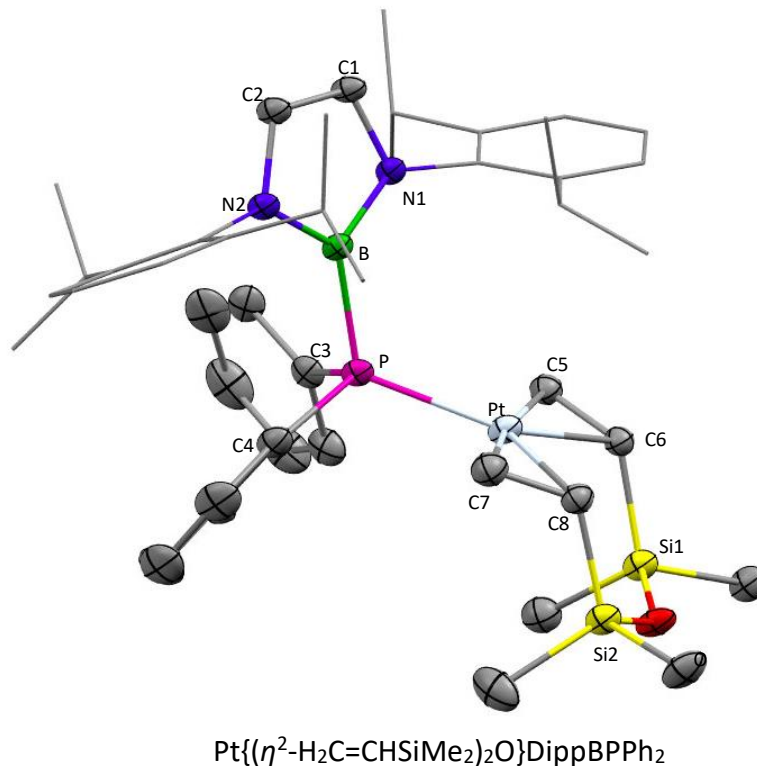


Abbildung 3.30: Molekülstruktur von $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPh}_2$ im Einkristall. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die NDipp-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Ein Molekül THF wurde aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Die abgebildeten Thermalellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte strukturelle Daten sind in Tabelle 3.15 aufgelistet.

Anhand der Kristallstruktur ist die pseudo-trigonal-planare Geometrie des Platinzentrums gut zu erkennen. Der durch den zweizähligen Divinylsiloxanliganden und das Metall gebildete Chelating nimmt eine typische^[202,203] Sesselkonformation ein. Die Bildung dieses Chelatinges führt nicht zu einer signifikanten Verzerrung der Koordinationsgeometrie am Metall.^[204,205] Die Platin-Kohlenstoff-Bindungslängen sowie die Bindungswinkel um das Platinatom entsprechen für solche Komplexen typischen^[202,203] Werten (Tab. 3.6). Wie in den anderen bisher behandelten Komplexen koordiniert das Borylphosphan ausschließlich über das freie Elektronenpaar am Phosphoratom. Die P-B-Bindung von 1.938(6) Å ist im Vergleich zum Standardwert für unkoordinierte Borylphosphane (1.897 Å^[93]) elongiert. Die Platin-Phosphor-Bindungslänge beträgt 2.3001(15) Å und liegt damit im Bereich der für vergleichbare Platin-PR₃-Vinyl-Komplexe (R = Ph, Cy, ^tBu) gefundenen Abstände.^[202,204,205]

Tabelle 3.16: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) für Pt{(η²-H₂C=CHSiMe₂)₂O}DippBPPH₂.

Pt{(η ² -H ₂ C=CHSiMe ₂) ₂ O}DippBPPH ₂	
P-B	1.938(6)
P-C3	1.837(6)
P-Pt	2.300(2)
Pt-C5	2.146(6)
Pt-C6	2.157(6)
C5-C6	1.435(8)
P-Pt-C5	96.16(17)
P-Pt-C7	93.15(18)
C5-Pt-C7	169.9(2)
∑ ∠ P ^a	310.5(9)

^a Summe der ligandinternen Bindungswinkel am Phosphoratom

Der Komplex Pt{(η²-H₂C=CHSiMe₂)₂O}DippBPPH₂ wurde des Weiteren mittels NMR-Spektroskopie charakterisiert. Im ¹H-NMR-Spektrum sind die charakteristischen Signale des Vinyliganden als Multipletts bei 1.5-2.6 ppm zu beobachten (Abb. 3.31). Die ²J_{PtH}-Kopplungskonstanten betragen 50 Hz (für =CH₂) beziehungsweise 70 Hz (für =CH) und entsprechen damit typischen Werten.^[204] Die ¹¹B{¹H}- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren zeigen ein charakteristisches, sehr breites Singulett. Die chemische Verschiebung des ¹¹B-NMR-Signals entspricht den für die in Kapitel 3.2, 3.3 und 3.4 beschriebenen Komplexe gefundenen Werten. Die Koordinationsverschiebung Δδ³¹P (Δδ³¹P = δ³¹P(Komplex) - δ³¹P(Ligand)) und die ¹J_{PtP}-Kopplungskonstante entsprechen mit Δδ³¹P = 30 ppm beziehungsweise ¹J_{PtP} = 3135 Hz für Platin(0)-Phosphan-Divinyl-Komplexe typischen Werten.^[204] Die chemische Verschiebung der ²⁹Si-Kerne von 2.23 ppm liegen zwischen denen der Siliziumkerne von Chelatliganden (δ²⁹Si = 3.45, 2.63) und Brückenliganden (δ²⁹Si = 0.18, 0.17) im Karstedt Katalysator.^[203] Das ¹⁹⁵Pt{¹H}-NMR-Signal ist im Vergleich zu dem von Karstedts Katalysator um etwa 500 ppm stärker ins Tieffeld verschoben (δ¹⁹⁵Pt = -5521 ppm).^[203] Dies entspricht charakteristischen chemischen Verschiebungen solcher Platin-Phosphan-Divinyl-Komplexe.^[202]

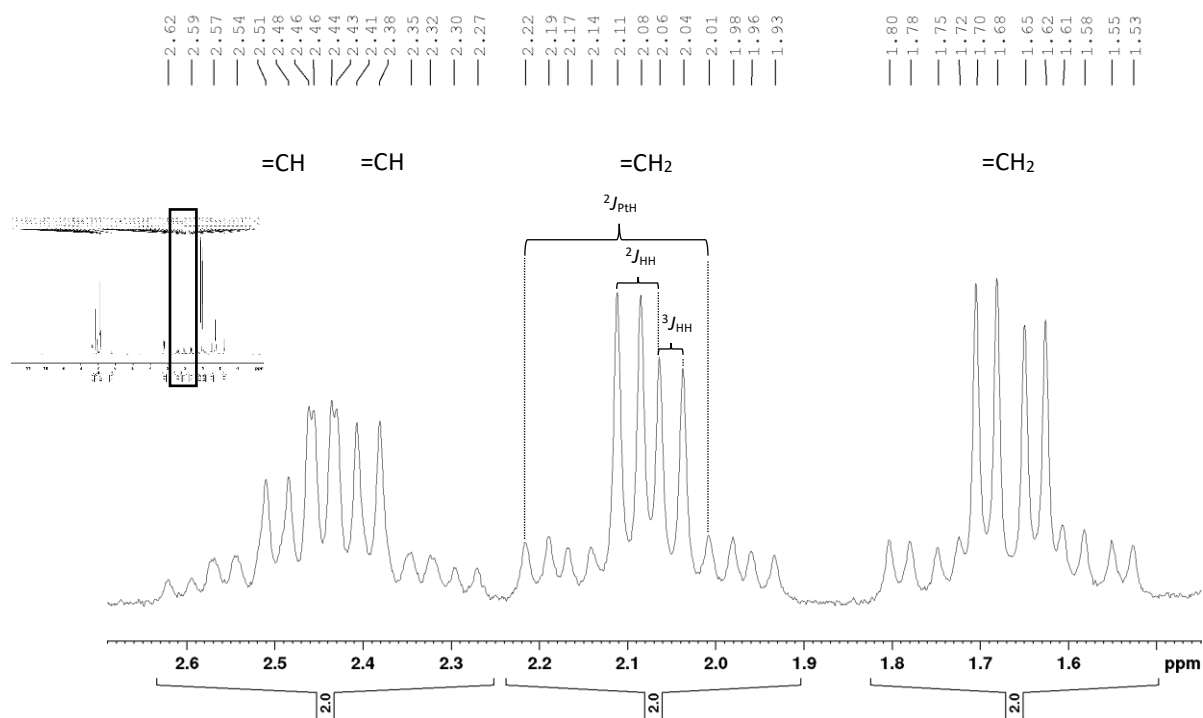


Abbildung 3.31: Ausschnitt des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPH}_2$ in C_6D_6 . Kopplungen wurden in einem Multiplett markiert.

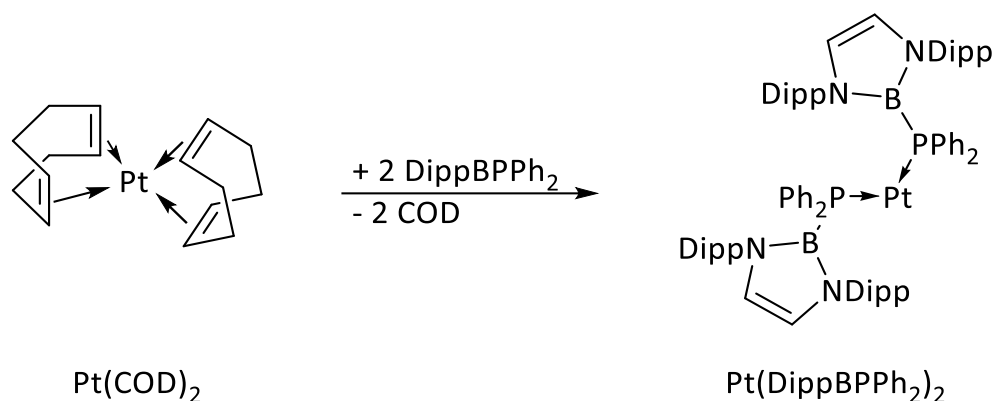
Da Reaktionen von Karstedts Katalysator mit sterisch wenig anspruchsvollen Phosphanen unter vollständiger Substitution der Vinyligenen verlaufen, erschienen entsprechende Versuche mit den sterisch wenig anspruchsvollen Borylphosphanen DippBPH_2 und MesBPH_2 von Interesse. Bei der Durchführung stellte sich jedoch heraus, dass hier ebenfalls nur die entsprechenden $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}$ Borylphosphan-Komplexe entstehen. Eine vollständige Substitution, wie mit PPh_3 möglich, scheint ausgeschlossen zu sein. Gründe hierfür könnten neben dem erhöhten sterischen Anspruch der Borylphosphane gegenüber PPh_3 sein, dass die primären Borylphosphane auf der TEP-Skala schwächere Donoren als PPh_3 sind. Darüber hinaus könnte der Chelateffekt der zweizähligen Diolefine eine vollständige Substitution erschweren. Möglicherweise sorgt auch eine Kombination dieser Faktoren letztendlich für eine nicht mögliche vollständige Substitution.

Platincarbonylkomplexe sind bekannt, aber äußerst labil, und tendieren zur Clusterbildung.^[206] Da die Koordination eines stark donierenden Borylphosphans ein Platincarbonylfragment stabilisieren könnte, wurde untersucht, ob Reaktionen von $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPH}_2$ mit CO Zugang zu heteroleptischen Phosphan-Platincarbonylen ermöglichen. Eine Lösung von $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPH}_2$ in THF wurde bei $-22\text{ }^\circ\text{C}$ mit CO begast. Die farblose Lösung verfärbte sich innerhalb weniger Sekunden dunkelgrün. NMR spektroskopische Untersuchungen der Lösung zeigten, dass eine vollständige Bildung von unkoordiniertem Borylphosphan und unkoordiniertem Divinylsiloxan nachweisbar war. Die grüne Farbe ist charakteristisch für Platincarbonyl-Cluster $[\text{Pt}(\text{CO})_6]_n^{2-}$, welche auch als Chini-Cluster bezeichnet werden.^[206] Die Befunde legen möglicherweise auch in diesem Fall die Bildung solcher Cluster durch Disproportionierung nahe. Die genaue Natur der platinhaltigen Produkte wurde nicht weiter untersucht.

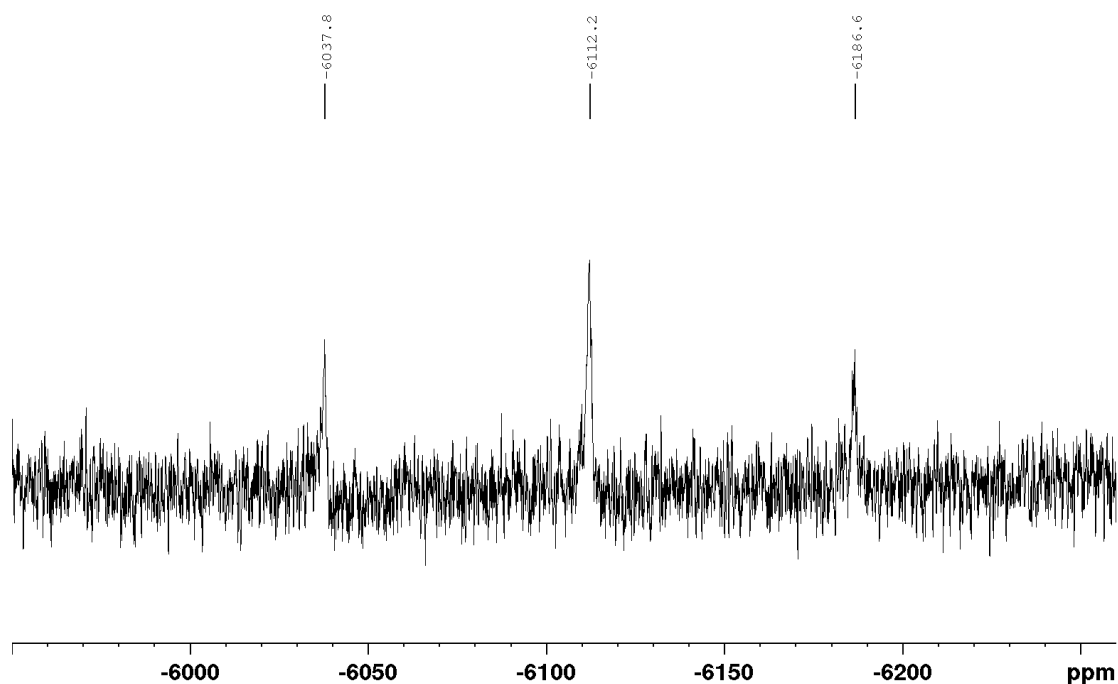
Da Platin(0)-Komplexe bekannt dafür sind, Wasserstoff reversibel binden zu können und diese Platin-Hydrid-Komplexe oft wichtige Intermediate in katalytischen Zyklen wie beispielsweise katalytischen Hydrierungen oder auch katalytischen Hydrosilylierungen darstellen,^[207–209] wurde auch die Reaktivität des Komplexes $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPH}_2$ gegenüber molekularem Wasserstoff untersucht. Hierfür wurde eine Lösung des Komplexes in THF- d_8 in ein NMR-Druckgasröhrchen gefüllt und mit 8 bar H_2 begast. Das Reaktionsgemisch wurde nach 10 Minuten bei Raumtemperatur mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum war die Bildung mehrerer neuer phosphorhaltiger Produkte zu erkennen. Zum einen bildet sich hauptsächlich unkoordiniertes Borylphosphan DippBPPH_2 . Daneben treten zwei neue, wenig intensive Signale bei 13.2 ppm und 15.1 ppm und der für Borylphosphane typische breite Signalform auf. Des Weiteren sind mehrere scharfe Signale sehr geringer Intensität im Bereich von 30–114 ppm sowie nicht zuletzt das Signal von nicht umgesetztem $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPH}_2$ zu beobachten. Im $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum tritt neben den bekannten Signalen des Eduktes und des unkoordinierten Borylphosphans ein weiteres breites Signal mit einer chemischen Verschiebung von 21.8 ppm auf, das vermutlich ebenfalls einem koordinierten Borylphosphan zuzuordnen ist. Im ^1H -NMR-Spektrum sind im Bereich negativer chemischer Verschiebungen sechs breite Signale (δ [ppm] = -1.30, -1.48, -3.18, -3.43, -5.17, -7.04) zu erkennen, die am Platin gebundenen Hydridliganden zuzuordnen sind. Die im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum auftretenden scharfen Signale bei 114.0 ppm und 109.8 ppm zeigen im ^1H - ^{31}P -HMQC-NMR Spektrum eine Korrelation zu Protonen metallkoordinierter Divinylsiloxanliganden. Das Auftreten scharfer Linien und die Abwesenheit von Korrelationen mit Protonen am NHB-Ring legen nahe, dass diese Spezies keinen Borylsubstituenten mehr enthalten und sich der eingesetzte Ligand damit partiell zersetzt hat. Die breiten ^{31}P -NMR-Signale bei 13.2 ppm und 15.1 ppm zeigen dagegen Korrelationen zu Wasserstoffatomen von Phenyl- und NHB-Substituenten, aber keine Korrelationen zu Vinylsiloxaneinheiten. Auch wenn keine HMQC-Korrelationen zwischen ^{31}P -NMR-Signalen und Hydridprotonen sichtbar sind, legen die erhaltenen Befunde nahe, dass möglicherweise unter Substitution der Vinylsiloxanliganden geringe Anteile von reinen Platin-Borylphosphan-Hydridkomplexen entstanden sind.

Insgesamt bilden sich in der Reaktion von mit Wasserstoff geringe Mengen mehrerer Platin-Hydrid-Komplexe. Dass es sich bei einem Produkt um einen Platin-Hydrid-Borylphosphan-Komplexe handelt, kann vermutet, aber nicht bewiesen werden. Aufgrund der geringen Selektivität und dem unvollständigem Umsatz wurde die Reaktion mit H_2 nicht weiter verfolgt.

Die unter Verwendung von Karstedts Katalysator gelungene Synthese eines ersten Platin(0)-Borylphosphankomplexes stimulierte Untersuchungen von Reaktionen mit weiteren Platin-Olefinkomplexen. Dabei rückte der Platin(0)-Komplex $\text{Pt}(\text{COD})_2$ in den Fokus, dessen zwei sehr labile Cyclooctadienliganden ebenfalls leicht substituierbar sein sollten. Umsetzungen $\text{Pt}(\text{COD})_2$ mit zwei Äquivalenten DippBPPH_2 führten in der Tat zur Bildung eines Platin(0)-Bisborylphosphan-Komplexes $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_2$ (Abb. 3.32).

Abbildung 3.32: Synthese von $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_2$ ausgehend von $\text{Pt}(\text{COD})_2$

Das Produkt konnte mittels NMR-Spektroskopie (^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{31}P , ^{195}Pt) sowie Massenspektrometrie charakterisiert werden. Die Protonen am NHB-Ring liefern ein Signal mit einer für dieses Strukturelement typischen chemischen Verschiebung von 6.15 ppm. $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ - sowie $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren enthalten die stark verbreiterten Signale, die für Borylphosphane typisch sind. Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal ist dabei gegenüber dem von DippBPPH_2 stark tieffeldverschoben ($\delta = -6.6$ ppm, $\Delta\delta^{31}\text{P} = 54$ ppm) und zeigt gut sichtbare ^{195}Pt -Satelliten. Die $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstante beträgt 4011.3 Hz und liegt damit im oberen Bereich literaturbekannter $^1J_{\text{PtP}}$ -Kopplungskonstanten von $\text{Pt}(0)$ -Phosphankomplexen.^[202,210,211] Die chemische Verschiebung des Platinatoms liegt mit $\delta = -6113.2$ ppm ebenfalls im typischen Bereich solcher Komplexe.^[202] Die Triplett-Multiplizität des ^{195}Pt -NMR-Signals (Abb. 3.33) liefert einen eindeutigen Beleg für die Koordination zweier Borylphosphanliganden und schließt das Vorliegen höherer koordinierter Komplexe $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_3$ oder $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_4$ aus.

Abbildung 3.33: ^{195}Pt -NMR Spektrum von $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_2$ in C_6D_6 .

Aufgrund der Beobachtungen des ^{195}Pt -NMR-Spektrums kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei dem gebildeten Komplex um den entsprechen Platin(0)-Bisborylphosphan-Komplex $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_2$ handelt und nicht um den ebenfalls denkbaren Platin(0)-Tetrakisborylphosphan-Komplex $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_4$, da das erwartete ^{195}Pt -Signal dieses Komplexes ein Quintett wäre. Des Weiteren konnte die Bildung des Komplexes $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_2$ durch hochaufgelöste Massenspektrometrie nachgewiesen werden.

Die Möglichkeit der Bildung höher koordinierter Komplexe $\text{Pt}(\text{Borylphosphan})_n$ ($n = 3,4$) wurde anhand der Umsetzung von $\text{Pt}(\text{COD})_2$ mit sterisch weniger anspruchsvollen Borylphosphanen untersucht, jedoch konnte selbst mit MesBPH_2 nur die Bildung des entsprechenden $\text{Pt}(\text{MesBPH}_2)_2$ -Komplexes nachgewiesen werden. Offensichtlich ist der sterische Anspruch des Borylsubstituenten zu hoch, um das Platinzentrum mit vier Borylphosphanen zu umgeben.

Die bevorzugte Bildung von Bisphosphankomplexen in den beschriebenen Reaktionen unterstreicht den hohen sterischen Anspruch der verwendeten Borylphosphane. Der Befund, dass die Einführung eines Borylphosphanliganden zwar durch Verdrängung eines schwach koordinierenden Diolefins wie COD, nicht aber durch Substitution von Phosphanliganden, zugänglich ist, legt nahe, dass die effektive Lewis-Basizität offensichtlich geringer ist als dies durch die TEP-Werte nahegelegt wird. Möglicherweise liegt das an einer zu starken sterischen Abschirmung durch die Borylphosphanliganden. Auffällig ist, dass zwar COD, nicht aber ein chelatisierendes Divinylsiloxan durch ein Borylphosphan substituierbar ist. Bekanntermaßen nehmen in $\text{M}(\text{L})_3$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) die Liganden bevorzugt eine trigonal-planare Konfiguration ein.^[181,212] Solche Komplexe sind thermodynamisch sogar bevorzugt gegenüber den tetraedrischen $\text{M}(\text{L})_4$ -Komplexen.^[181,212] In $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C}=\text{CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPH}_2$ nehmen die Liganden am Platinzentrum ebenfalls diese begünstigte trigonal-planare Konfiguration ein. In den $\text{M}(\text{COD})_2$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) ist dies nicht der Fall. Hier liegt eine tetraedrische Konfiguration der Liganden vor, welche zu einer erhöhte sterische Spannung gegenüber den azyklischen Divinylsiloxankomplexen führt.^[181,212-214] Dies könnte möglicherweise ein Grund dafür sein, weshalb eine Substitutionsreaktion an Cyclooctadienkomplexen leichter abläuft als an Divinylsiloxankomplexen.

Beim Versuch der Kristallisation des Komplexes wurden überraschenderweise Kristalle von dessen Reaktionsprodukt mit Sauerstoff erhalten. Da wenige Minuten vor der Röntgenstrukturanalyse durchgeführte NMR-Untersuchungen des kristallinen Materials ergeben hatten, dass ausschließlich $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_2$ nachweisbar war, dürfte die Oxidation offensichtlich während der Kristallmontage auf dem Goniometer stattgefunden haben. Diese Kristalle konnten mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht und als $\text{Pt}(\text{O}_2)(\text{DippBPPH}_2)_2$ charakterisiert werden (Abb. 3.34). Dass $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_2$ im Unterschied zu den vorher beschriebenen Komplexen mit Gruppe-6-Metallen und Cobalt sehr oxidationsempfindlich ist, kommt auch dadurch zum Ausdruck, dass sich die farblose Lösung von reinem $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_2$ in einem NMR-Rohr durch Luftkontakt nach Öffnen des NMR-Rohres innerhalb von etwa 20 Sekunden dunkelorange verfärbt. NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen die vollständige Umwandlung von $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_2$ in eine neue phosphorhaltige Spezies.

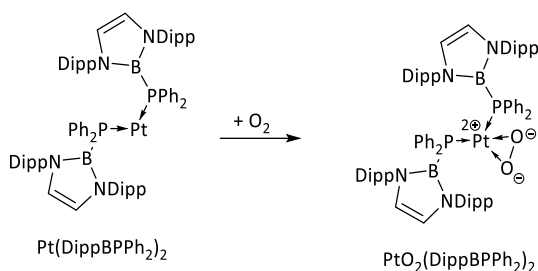


Abbildung 3.34: Oxidation von $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_2$ unter Bildung von $\text{PtO}_2(\text{DippBPPH}_2)_2$.

Das $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt ein gegenüber dem Edukt nur schwach hochfeldverschobenes breites Signal bei $\delta = 21.0$ ppm. Die chemische Verschiebung des ^{31}P -NMR-Signals weicht deutlicher von der des Eduktes ab und ist relativ stark hochfeldverschoben ($\delta = -43.3$ ppm). Die $^1J_{\text{Pt}}$ -Kopplungskonstante ist etwas kleiner als im Edukt und beträgt $^1J_{\text{Pt}} = 3815$ Hz. Da der Komplex $\text{PtO}_2(\text{DippBPPH}_2)_2$ nur eine sehr geringe Stabilität in Lösung aufwies und relativ schnell unter Bildung von unkoordiniertem Borylphosphan zerfiel, war es nicht möglich, zeitaufwändige analytische Untersuchungen wie ^{195}Pt -NMR-Messungen durchzuführen.

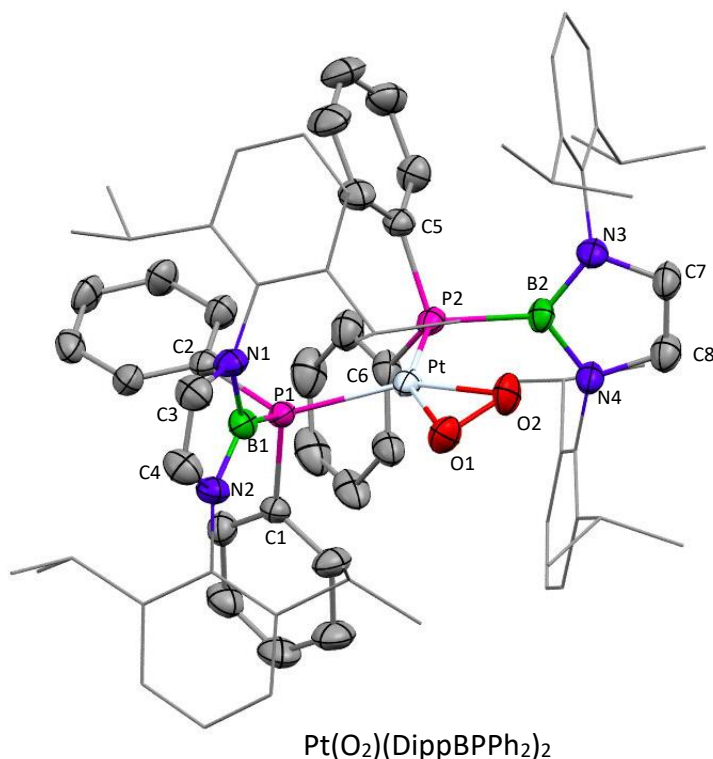


Abbildung 3.35: Molekülstruktur von $\text{PtO}_2(\text{DippBPPH}_2)_2$ im Einkristall. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die Wasserstoffatome weggelassen und die NDipp-Substituenten mit einem Drahtgitter-Modell dargestellt. Zwei Moleküle *n*-Hexan wurde aus Übersichtlichkeitsgründen weggelassen. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Ausgewählte strukturelle Daten sind in Tabelle 3.17 aufgelistet.

Die beiden Borylphosphanliganden koordinieren an das Platinatom wie in den anderen bisher beschriebenen komplexen ausschließlich über ihre freien Elektronenpaare. Auch in diesem

Komplex ist die Pyramidalisierung des Phosphors sowie die gegenüber dem Standardwert für Borylphosphanen (1.897 Å^[93]) elongierte P-B-Bindung gut erkennbar. Die Phosphor-Platin-Bindung liegt im typischen Bereich für Platin(II)-Phosphankomplexe.^[215–217] Der O₂-Ligand koordiniert über die freien Elektronenpaare der beiden Sauerstoffatome. Die O1-O2-Bindungslänge beträgt 1.477(6) Å und entspricht damit einer Einfachbindung. Das Molekül kann deshalb am besten als Komplex mit einem quadratisch-planar koordiniertem Pt(II)-Zentrum und einem η²-Peroxidoliganden beschrieben werden. Die strukturellen Daten ähneln denen der von Kakudo, Hagihara et al. zuvor beschriebenen Platin-Peroxo-Phosphankomplexe wie beispielsweise Pt(O₂)(PPh₃)₂,^[217] aber auch denen von Vaska et al. beschriebenen strukturverwandten Iridiumkomplexen.^[218] Ein Komplex mit side-on koordinierten Superoxidliganden, wie er beispielsweise in Tp'Co(O₂)^[219] vorliegt, kann aufgrund der strukturellen Parameter ausgeschlossen werden. Der P1-Pt-P2-Bindungswinkel ist deutlich größer als in Pt(O₂)(PPh₃)₂, was vom deutlich größeren sterischen Anspruch von DippBPh₂ gegenüber PPh₃ herrührt.

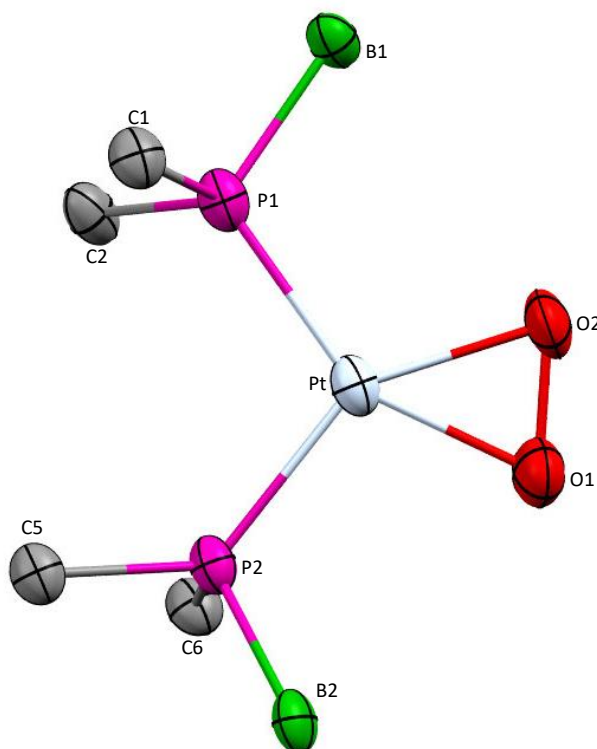


Abbildung 3.36: Ausschnitt der Molekülstruktur von PtO₂(DippBPh₂)₂ im Einkristall mit Darstellung der Koordinationssphäre der zentralen PtP₂-Einheit. Die vollständige Struktur ist in Abb. 3.36 dargestellt. Die abgebildeten Thermal ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %.

Tabelle 3.17: Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und Bindungswinkel (in °) für Pt(O₂)(DippBPPH₂)₂ und Pt(O₂)(PPh₃)₂.^[217]

	PtO ₂ DippBPPH ₂	Pt(O ₂)(PPh ₃) ₂
P1-B1	1.959(7)	-
P1-Pt	2.2649(15)	2.282(11)
P2-Pt	2.2529(16)	2.253(12)
Pt-O1	2.008(4)	2.01(3)
Pt-O2	2.004(4)	2.01(2)
O1-O2	1.477(6)	1.45(4)
P1-Pt-P2	106.24(5)	101.2(4)
O1-Pt-O2	43.19(18)	43(1)
O1-Pt-P1	107.57(14)	108.5(9)
O2-Pt-P2	102.72(14)	107.8(7)

Komplexe wie (PPh₃)₂Pt(O₂) sind durchaus dafür bekannt, Sauerstoff reversibel zu binden und beispielsweise bei höheren Temperaturen wieder freisetzen zu können.^[218,219] Um zu überprüfen, ob die Labilität von (DippBPPH₂)Pt(O₂) durch Dekomplexierung des Sauerstoffs zu erklären ist, wurde der isolierte Komplex Pt(O₂)DippBPPH₂ in C₆D₆ gelöst und die Lösung für 5 Minuten auf 40 °C erwärmt. NMR spektroskopische Untersuchungen zeigten die selektive Bildung von unkoordiniertem Borylphosphan DippBPPH₂. Die Bildung von Pt(DippBPPH₂)₂ konnte nicht beobachtet werden. Ähnliches Verhalten konnte auch bei Raumtemperatur beobachtet werden, jedoch läuft die Zersetzung etwas langsamer, innerhalb von circa 30-60 Minuten, ab. Offensichtlich ist Pt(O₂)DippBPPH₂ nur begrenzt thermisch stabil und neigt schnell zu vollständiger Zersetzung.

Mit dem Ziel die Syntheseroute zu Pt(DippBPPH₂)₂ auch auf Palladium zu übertragen, wurde die Reaktion von Pd(COD)₂ mit zwei Äquivalenten DippBPPH₂ untersucht. In den ³¹P{¹H}- und ¹¹B{¹H}-NMR-Spektren der Reaktionslösung trat jeweils ein einziges neues Signal auf, dessen jeweilige chemische Verschiebung ($\delta^{31}\text{P} = -35.5 \text{ ppm}$, $\delta^{11}\text{B} = 23.6 \text{ ppm}$) mit Bildung eines Palladiumkomplexes vereinbar wäre. Massenspektrometrische Untersuchungen legen die erfolgreiche Bildung von Pd(DippBPPH₂)₂ nahe. Es zeigte sich jedoch, dass es nicht ohne Weiteres möglich ist, den gebildeten Komplex zu isolieren, da dieser sich selbst unter Schutzgasatmosphäre schnell zersetzt. Weshalb dieser nur spektroskopisch charakterisiert werden konnte. Die erhöhte Labilität von Palladium(0)-Komplexen gegenüber Platin(0)-Komplexen ist gut bekannt und beschrieben.^[220]

Auch im Falle des Pd(DippBPPH₂)₂-Komplexes konnte eine Oxidation mit Luftsauerstoff beobachtet werden. Das Auftreten eines neuen Signals bei -47.8 ppm im ³¹P{¹H}-NMR-Spektrum legt die Vermutung nahe, dass dabei Pd(O₂)(DippBPPH₂)₂ gebildet wird. Dieser Palladiumkomplex zersetzt sich jedoch noch schneller als der analoge Platinkomplex, so dass bereits nach wenigen Minuten nur noch unkoordiniertes Borylphosphan als einziges phosphorhaltiges Produkt nachweisbar ist.

Da sich der Cyclooctadienligand im Falle von Pt(0)- und Pd(0)-Komplexen als geeigneter labiler Ligand für eine Substitution durch DippBPPH₂ erwiesen hatte, wurde versucht, durch Umsetzung von DippBPPH₂ mit Pt(COD)Cl₂ beziehungsweise Pd(COD)Cl₂ auch Pt(II)- und Pd(II)-

Borylphosphankomplexe zu synthetisieren. Grundsätzlich können Produkte dieser Reaktionen unter Substitution der COD-Liganden sowohl ein- wie zweikernige Komplexe entstehen.^[221] Zweikernige Komplexe können als halogenverbrückte Pd(II)-Komplexe oder als Pd(I)-Komplexe mit Pd-Pd-Bindung vorliegen.^[222]

In Umsetzungen von $M(\text{COD})\text{Cl}_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}$) mit äquimolaren Mengen DippBPPPh_2 konnte in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - und $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren das Auftreten neuer Signale beobachtet werden, die auf die Bildung eines Komplexes hinweisen ($M = \text{Pt}$: $\delta^{31}\text{P} = -11.5$ ppm; $\delta^{11}\text{B} = 22.6$ ppm; $M = \text{Pd}$: $\delta^{31}\text{P} = -10.9$ ppm; $\delta^{11}\text{B} = 22.7$ ppm). Da bei einer Umsetzung von $M(\text{COD})\text{Cl}_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}$) mit zwei Äquivalenten DippBPPPh_2 die Bildung derselben Produkte neben nicht umgesetztem DippBPPPh_2 beobachtet wurden, ist davon auszugehen, dass es sich bei den Produkten um ein- oder zweikernige 1:1-Komplexe handelt. Die für andere Phosphane bekannte Bildung von 2:1-Komplexen $M(\text{DippBPPPh}_2)_2\text{Cl}_2$ ($M = \text{Pt}, \text{Pd}$)^[223,224] kann damit ausgeschlossen werden. Im ESI-Massenspektrum des Rohprodukts der Umsetzung von $\text{Pd}(\text{COD})\text{Cl}_2$ mit DippBPPPh_2 konnte ein Ion der Zusammensetzung $\text{Pd}_2(\text{DippBPPPh}_2)_2\text{Cl}_3$ (MS(ESI): $m/z = 1463.3268$, berechnet für $\text{C}_{76}\text{H}_{92}\text{B}_2\text{Cl}_3\text{N}_4\text{P}_2\text{Pd}_2$: $m/z = 1463.3575$) nachgewiesen werden. Dieses Ion entstand vermutlich in der Ionenquelle durch Chloridabspaltung aus einem Cl-verbrückten Dimer $[\text{Pd}_2(\text{DippBPPPh}_2)_2\text{Cl}_4]$. Kationische Komplexe der Zusammensetzung $\text{Pd}_2(\text{L})_2\text{Cl}_3$ sind demgegenüber selten, aus Arbeiten von Zheng et al.^[225] aber ebenfalls bekannt. Versuche, die Verbindungen zu isolieren und durch Röntgenstrukturanalyse zu charakterisieren, scheiterten am Auftreten rascher Folgereaktionen unter Bildung des Chlorodiazaborolens DippBCl .

Da die Bildung von DippBCl aus DippBPPPh_2 bereits zuvor in Umsetzungen von DippBPPPh_2 mit MCl_2 ($M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) oder PPh_3MCl ($M = \text{Ag}, \text{Au}$) beobachtet worden war, sind halogenidhaltige Übergangsmetallkomplexe offensichtlich keine geeigneten Ausgangsmaterialien für die Synthese stabiler Übergangsmetall-Borylphosphankomplexe. Die bisherigen Befunde legen nahe, dass für eine erfolgreiche Synthese zwei Kriterien für die Wahl der geeigneten Metallkomplexvorstufe ausschlaggebend sind. Zum einen muss diese leicht substituierbare Liganden wie CO oder COD als mögliche Abgangsgruppen enthalten, und zum anderen darf sie nicht durch reaktive anionische Liganden X ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) substituiert sein, die eine Fragmentierung des Liganden unter Ausbildung einer stabilen B-X-Bindung zulassen. Daraus resultiert, dass hauptsächlich $M(0)$ -Komplexe als geeignete Ausgangsmaterialien in Frage kommen. Die Arbeiten von Kaaz et al.^[96] sowie die zuvor diskutierten Ergebnisse zur Pt(II)- und Pd(II)-Chemie zeigen allerdings, dass die Anwesenheit von M-X-Bindungen nicht zwangsläufig zu einem Abbau der P-B-Bindung der Borylphosphane führen muss, sondern dass Pt(II)- und Pd(II)-Komplexe und Borylphosphane unter bestimmten Bedingungen kurzzeitig kompatibel sein können. Damit könnte der Einsatz von Borylphosphanen in der homogenen Katalyse grundsätzlich möglich sein, wenn ein als Intermediat gebildeter Komplex $\text{XM}(\text{Borylphosphan})(\text{L})_n$ ($X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \dots$; $M = \text{Pt}, \text{Pd}$) so reaktiv ist, dass er bevorzugt auf einem anderen Weg als B-X-Eliminierung weiterreagiert.

3.6 Studien zum Einsatz von Borylphosphankomplexen in der homogenen Katalyse

Borylphosphane sind prinzipiell als Steuerliganden für katalytische Anwendungen geeignet, wie bereits durch erste Studien von Kaaz et al.^[96] zum Einsatz von DippBPPPh₂ in der Buchwald-Hartwig-Aminierung demonstriert wurde. Im Laufe des katalytischen Zyklus von Buchwald-Hartwig-Aminierungen entstehen (L)MX-Fragmente. Zuvor in dieser Arbeit beschriebene Studien zeigten, dass solche Komplexe mit Borylphosphanliganden kurzzeitig existent sein können, weshalb Borylphosphane grundsätzlich geeignete Liganden für solche katalytischen Reaktionen sein können. Optimal für die Buchwald-Hartwig-Aminierung sind elektronenreiche und gleichzeitig sterisch anspruchsvolle Phosphane.^[226,227] Da in dieser Arbeit Borylphosphanliganden mit höherem sterischen Anspruch und höherem Elektronenreichtum als DippBPPPh₂ synthetisiert wurden, wäre von diesen eine weitere Steigerung der katalytischen Aktivität in einer Buchwald-Hartwig-Kupplung zu erwarten.

Darüber hinaus erschien es als attraktiv, nach weiteren möglichen katalytischen Anwendungen für Borylphosphane zu suchen. Dabei wären besonders solche von Interesse, in denen Redoxzyklen zwischen M(0) und M(II) vermieden werden oder zumindest keine M(II)-Komplexe mit M-X-Bindung entstehen. Eine mögliche Reaktion dieses Types wäre die katalytische Hydrosilylierung mit Pt(0)-Komplexen als Katalysator. Hierfür wäre es von Interesse die zuvor beschriebene Modifikation von Karstedts Katalysator durch Borylphosphane hinsichtlich ihrer katalytischen Aktivität zu untersuchen.

3.6.1 Katalytische Hydrosilylierung

Als Modellreaktion für die katalytische Hydrosilylierung wurde die Umsetzung von Triphenylsilan mit Phenylacetylen zu den entsprechenden isomeren Vinylsilanen untersucht (Abb. 3.37). Diese Reaktion wurde in der Vergangenheit bereits von einigen Gruppen sowohl mit Platinkatalysatoren^[228–230] als auch mit anderen Übergangsmetallbasierten Komplexen^[231–233] studiert.

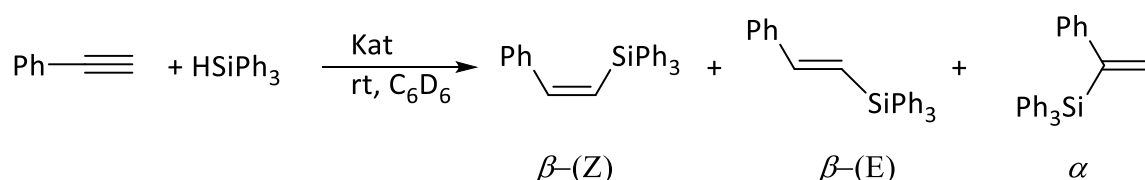


Abbildung 3.37: Als Modellreaktion untersuchte platinkatalysierte Hydrosilylierung von Phenylacetylen mit Triphenylsilan unter Verwendung verschiedener Katalysatorsysteme.

Kritische Aspekte dieser Reaktion wie auch von platinkatalysierten Hydrosilylierungen im Allgemeinen sind die Selektivität und Stabilität der eingesetzten Katalysatoren. Da bekanntermaßen Karstedts Katalysator^[126] und Speiers Katalysator^[234,235] dazu neigen, kolloidale Platinpartikel zu bilden, welche die Aktivität senken und die Bildung von Nebenprodukten fördern, ist die Stabilisierung der aktiven molekularen Platinspezies in

Lösung von fundamentalem Interesse.^[130,198] Weiterhin stehen Liganden im Fokus der Forschung, welche in der Lage sind die Selektivität der katalytischen Hydrosilylierung zu erhöhen.^[236]

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen der ausgewählten Modellreaktion mit drei verschiedenen Katalysatoren durchgeführt:

Katalysator 1: DippBPPH₂/Karstedt Katalysator (1:1, 1.7 mol-%) in vinylterminiertem Polydisiloxan.

Katalysator 2: Karstedt Katalysator (1.7 mol-%) in vinylterminiertem Polydisiloxan.

Katalysator 3: Pt{(η²-H₂C=CHSiMe₂)₂O}DippBPPH₂ (1.7 mol-%).

Als Kontrollexperimente wurden Umsetzungen von Triphenylsilan direkt mit Phenylacetylen in Abwesenheit von Borylphosphan und Platinkomplex sowie in Gegenwart von Borylphosphan und in Abwesenheit von Platinkomplex durchgeführt. Die wesentlichen Ergebnisse der katalytischen Studien sind in Tabelle 3.18 aufgeführt, weitere Details und die vollständigen Daten sind im Experimentalteil dieser Arbeit (Kapitel 6.4.2) aufgelistet.

Tabelle 3.18: Zusammenfassung der bei Durchführung der in Abb. 3.37 dargestellten Modellreaktion mit verschiedenen Katalysatoren erhaltene Resultate.

Katalysator	Kat. [mol%]	Zeit [min]	Umsatz ^a	Selektivität ^a β-(E) : β-(Z) : α
1	1.7	1	99 %	100 : 0 : 0
2	1.7	1	17 %	88 : 6 : 6
2	1.7	60	40 %	89 : 5 : 6
2	1.7	240	66 %	90 : 4 : 6
2	1.7	780	91 %	90 : 4 : 6
3	1.7	1	1 %	100 : 0 : 0
3	1.7	60	3 %	100 : 0 : 0
3	1.7	240	20 %	100 : 0 : 0
3	1.7	720	63 %	100 : 0 : 0

^a Durch Integration von Signalen aus ¹H-NMR-Spektren ermittelt.

Im Unterschied zu den Kontrollexperimenten ohne Katalysator, in denen selbst nach 24-stündigem Erhitzen auf 50 °C keinerlei Umsatz zu beobachten war, lief die katalytische Hydrosilylierung in allen Fällen bei Raumtemperatur ab. Dabei waren signifikante Unterschiede in der Aktivität der drei untersuchten Katalysatoren zu beobachten (Abb. 3.38). Offensichtlich läuft die Reaktion mit Abstand am schnellsten ab, wenn das Borylphosphan DippBPPH₂ vorgelegt wird und eine Lösung des Karstedt Katalysators in Vinyl-terminiertem Polydisiloxan zur Reaktionslösung hinzugegeben wird (Katalysator 1). Unter diesen Bedingungen war bereits nach einer Minute vollständiger Umsatz zu beobachten. Der unmodifizierte Karsted Katalysator (Katalysator 2) ist deutlich weniger aktiv und liefert in vergleichbarer Zeit nur einen Umsatz von 17 %. Erst nach 12 Stunden wurde ein Umsatz von 91 % erreicht. Eine noch langsamere Umsetzung erfolgt, wenn zuvor isoliertes Pt{(η²-H₂C=CHSiMe₂)₂O}DippBPPH₂ verwendet wird. Selbst nach 12 Stunden wird in diesem Fall nur ein Umsatz von 63 % erreicht. Offensichtlich aktiviert nicht nur die Anwesenheit von

DippBPPH₂ den Katalysator, sondern der Zusatz des vinylterminierten Polydisiloxans, hat ebenfalls einen großen Effekt.

Eine zweite Auffälligkeit ist der Einfluss des Borylphosphans auf die Selektivität der Reaktion. Sowohl Katalysator 1 (DippBPPH₂ + Karstedt Katalysator) als auch Katalysator 3 (Pt{(η²-H₂C=CHSiMe₂)₂O}DippBPPH₂) bilden mit 100 %-iger Selektivität nur das β-(E)-Isomer, während sich mit Katalysator 2 (Karstedt Katalysator) auch geringe Mengen des β-(Z)- sowie des α-Isomers bilden. Bekanntermaßen erhöhen sterisch anspruchsvolle Liganden wie raumerfüllende Phosphane^[237] oder NHC^[228] die Selektivität im Vergleich zu homogenen Hydrosilylierungen mit unmodifiziertem Karstedts Katalysator.^[236] Markó et al. untersuchten die Einflüsse der sterischen Abschirmung genauer und fanden heraus, dass es eine direkte Abhängigkeit zwischen Selektivität und sterischem Einfluss der Liganden gibt. Während kleine Liganden wie N-Methyl-substituierte NHC zu geringen Selektivitäten in Hydrosilylierungen führen, erhöhen sterisch anspruchsvollen Liganden wie N-Dipp-substituierte NHC deutlich die Selektivität und liefern hauptsächlich das β-(E)-Isomer. Diese Beobachtung wurde auch in den hier beschriebenen Studien gemacht. Die durch den Zusatz von DippBPPH₂ induzierte Erhöhung der Selektivität ist damit offensichtlich dem hohen sterischen Anspruch dieses Liganden zuzuschreiben. Erwähnenswert ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit Katalysator 3 nicht zu Beginn der Reaktion am höchsten ist, sondern nach einer Anfangsphase mit niedrigerer Reaktionsgeschwindigkeit im Gegensatz zur katalysierten Reaktion mit Katalysator 2. Dies deutet darauf hin, dass am Anfang der Reaktion mit Katalysator 3 eine Induktionsperiode sichtbar ist, in der der eingesetzte Komplex sich in eine aktivere Spezies umwandelt, wohingegen eine solche Induktionsperiode für Katalysator 2 nicht beobachtet werden konnte.

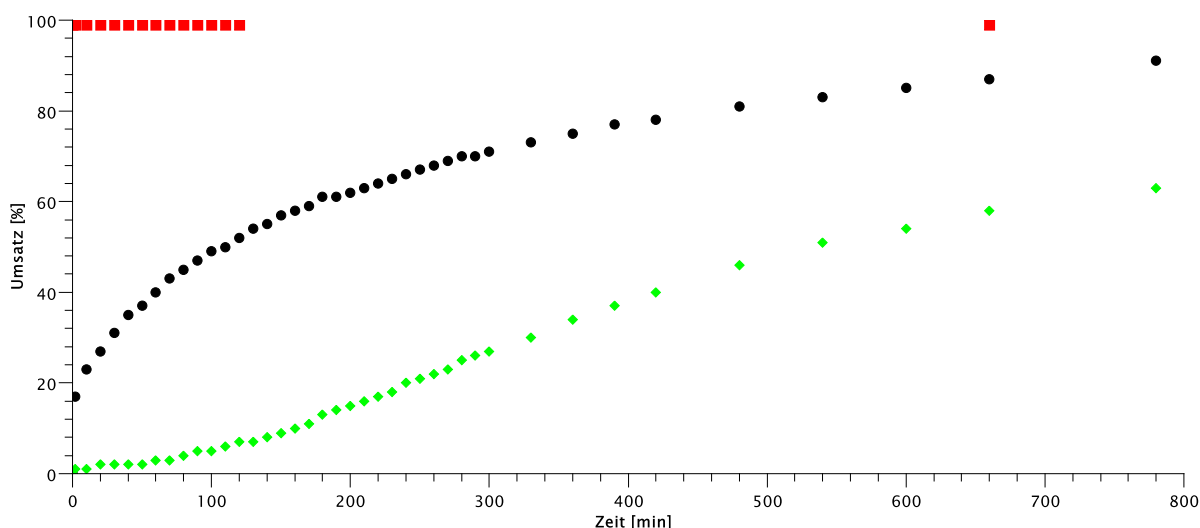


Abbildung 3.38: Prozentualer Umsatz der untersuchten katalytischen Hydrosilylierungen zu den angegebenen Zeitpunkten. Rote Vierecke symbolisieren die Katalyse mittels Katalysator 1, schwarze Kreise die Katalyse mittels Katalysator 2, grüne Rauten die Katalyse mittels Katalysator 3.

Ebenfalls erwähnenswert ist, dass in Reaktionen mit Katalysator 1 und Katalysator 3 auch nach 12 Stunden in den ¹H- und ³¹P{¹H}-NMR-Spektren nur die Signale von Platin-kordinierten DippBPPH₂-Liganden zu beobachten waren. Unkoordiniertes Borylphosphan DippBPPH₂, welches durch Zersetzung des Katalysators entstehen würde, war nicht zu beobachten.

Offensichtlich ist der Komplex $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPH}_2$ deutlich stabiler als Karstedts Katalysator, welcher sich bekanntermaßen während der Katalyse abbaut.

Eine Erkenntnis der durchgeführten Studien zur katalytischen Hydrosilylierung ist, dass das vinylterminierte Polysiloxan offenbar für eine schnelle Reaktion ein essenzielles Additiv ist. Dies ist deutlich anhand der erhaltenen Ergebnisse (Abb. 3.38) ersichtlich. Außerdem scheint sich die aktive Komponente von Katalysator 1 und Katalysator 3 zu unterscheiden. Da sich die ^{31}P -NMR-Spektren der Reaktionslösungen von Katalysator 1 und Katalysator 3 nicht signifikant voneinander und von denen des reinen Komplexes $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPH}_2$ unterscheiden, sollte in beiden Fällen ein Platinkomplex mit einem Borylphosphan und zwei Olefinliganden vorliegen. Diese bilden offensichtlich die Ruheform des Katalysators. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen zu Katalysator 3 legen nahe, dass der eingesetzte Chelatkomplex zwar katalytisch aktiv ist, aber weniger effizient als Katalysator 1 und auch als der unmodifizierte Karstedt Katalysator. Eine mögliche Ursache dafür könnte sein, dass in Katalysator 1 möglicherweise Komplexe vorliegen, in denen beide Olefinliganden zu verschiedenen Ligandmolekülen gehören oder in denen die beiden koordinierten Olefinliganden über eine längere Polysiloxankette verbunden sind. Beides führt dazu, dass nicht wie in Katalysator 3 ein signifikanter Chelateffekt auftritt. Dieser hat offenbar einen inhibierenden Effekt. Dies legt die Schlussfolgerung nahe, dass für eine optimale Katalyse die Substitution eines der beiden Olefine möglich sein muss.

Der Befund, dass DippBPPH_2 chemo- und regiospezifische und Hydrosilylierungen mit hoher Aktivität ermöglicht, bestätigt die Hypothese, dass sterisch anspruchsvolle, sehr Lewis-basische Phosphane potente Liganden in der homogenen Hydrosilylierung darstellen.

3.6.2 Katalytische Buchwald-Hartwig Aminierung

Als Modellreaktion für Studien zur Buchwald-Hartwig-Aminierung wurde die Umsetzung von 2,6-Diisopropylanilin mit Brombenzol in Toluol gewählt (Abb. 3.39), die von Kaaz et al. bereits unter Verwendung von DippBPPH_2 sowie PPh_3 als Phosphanliganden untersucht wurde.^[96] Durch Einhaltung identischer Reaktionsbedingungen ist es möglich, die Ergebnisse dieser Arbeit direkt mit den Ergebnissen von Kaaz et al. zu vergleichen.

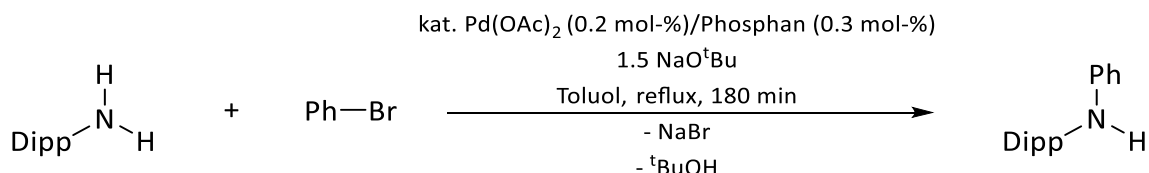


Abbildung 3.39: Palladiumkatalysierte Aminierung von Brombenzol mit 2,6-Diisopropylphenylanilin unter Bildung von 2,6-Diisopropylphenyl-phenylamin.

Die wesentlichen Resultate der unter Verwendung der Borylphosphane MesBPPH_2 , DippBPPH_2 , MesBPPH_2 , DippBPPH_2 , MesBPPH_2 und DippBPCy_2 durchgeführten Reaktionen sind zusammen mit den früheren Ergebnissen von Kaaz et al.^[96] in Tabelle 3.19 aufgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Reaktionsbedingungen sowie die vollständigen Ergebnisse sind dem Experimentalteil dieser Arbeit zu entnehmen (Kapitel 6.4.1).

Tabelle 3.19: Ergebnisse der katalytischen Studie der in dieser Arbeit untersuchten Borylphosphane im Vergleich mit denen von Kaaz et al. zuvor untersuchten Liganden. Die Umsätze wurden spektroskopisch mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestimmt. Es wurden keine Produkte isoliert.

Phosphan	TEP [cm^{-1}]	$\%V_{\text{Bur}}$	Umsatz ^b [%]	TOF ^c [TON/h]
MesBPH ₂	2071	17.7	47	151
DippBPH ₂	2072	21.6	46	142
MesBPPhH	2067	29.1	96	515
DippBPPhH	2067	32 ^[96]	100	524
MesBPPH ₂	2062	42.4	100	710
DippBPCy ₂	2055	- ^d	100	1403
DippBPPH ₂ ^[96]	2061	37 ^[96]	100	704 ^a
PPh ₃ ^[96]	2069 ^[21]	29.6 ^[56]	100	283 ^a

^a Die von Kaaz et al. angegebenen Werte^[96] sind offensichtlich mit einem Rechenfehler behaftet und wurden aus den angegebenen TON/Umsatz-Kurven neu berechnet, ^b ermittelt aus $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionslösungen,

^c mittlere Umsatzfrequenz (Turnover frequency) bestimmt als Anfangssteigung der Umsatz/Zeit-Kurve Abb. 3.40,

^d Aufgrund fehlender Einkristallstrukturdaten konnte das abgedeckte Volumen $\%V_{\text{Bur}}$ nicht berechnet werden

Um die katalytische Leistungsfähigkeit der untersuchten Borylphosphane zu evaluieren, wurden einige ausgewählte Liganden, welche bereits in der Buchwald-Hartwig-Aminierung eingesetzt wurden, mit den hier vorgestellten Liganden verglichen. Aufgrund der hohen Anzahl von weit mehr als 1000 Studien zur Buchwald-Hartwig-Aminierung in den letzten Jahren,^[124] beschränkt sich dieser Vergleich nur auf eine kleine Auswahl dieser Publikationen. Da viele Studien zur katalytischen Aktivität von Liganden in der Buchwald-Hartwig-Aminierung nicht immer identische Reaktionsbedingungen anwenden, kann nur ein qualitativer Vergleich getätigt werden. Quantitative Aussagen sind nicht möglich.

Hartwig et al. evaluierten 2000 die katalytische Aktivität von Dihydroimidazoliumsalzen als Liganden in der Buchwald-Hartwig-Aminierung.^[238] Bei einer fünfmal höheren Katalysatorladung als in den hier vorgestellten Studien wurde für eine vergleichbare Substratkombination (2-Chlortoluol und Dimethylphenylamin) nach 4 h ein Umsatz von ca. 88 % erreicht. Damit liegt die katalytische Aktivität dieser Systeme unter der der tertiären und sekundären Borylphosphane. Zu beachten ist, dass die von Hartwig vorgestellten Studien bei Raumtemperatur durchgeführt wurden. 2001 stellten Buchwald et al. polymerunterstützte Dialkylphosphinobiphenylliganden in der katalytischen Aminierung vor.^[239] Es stellte sich heraus, dass diese Liganden zu sehr hohen Umsätzen, vergleichbar mit den hier vorgestellten Liganden, führen. Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen war dies jedoch nur unter Einsatz einer höheren Katalysatorladung von 1-2 mol% und Reaktionszeiten von 15-20 h möglich. Damit ist davon auszugehen, dass die katalytische Aktivität dieser Liganden niedriger ist als die der Borylphosphane. Verkade et al. zeigten, dass sehr hohe Umsätze auch mit niedrigeren Katalysatorladungen von 0.5 mol% möglich sind.^[240] Hierfür kamen Proazaphosphatranliganden zum Einsatz. Ein Nachteil dieser katalytischen Systeme ist eine hohe Reaktionszeit von 20-24 h bei ähnlichen Reaktionsbedingungen zu den hier vorgestellten Arbeiten. Da im Falle der tertiären und sekundären Borylphosphane meist vollständiger Umsatz nach etwa 40 Minuten, längstens jedoch nach 180 Minuten, vorliegt wird geschlussfolgert, dass die von Verkade et al. untersuchten Liganden eine geringere katalytische Aktivität aufweisen als tertiäre und sekundäre Borylphosphane. Der Einsatz von

anionischen Phosphanen in der palladiumkatalysierte Aminierung wurde von Liu et al. untersucht.^[241] Die dabei studierten 2-Phenylindenphosphoniumsalze setzten bei sehr ähnlichen Reaktionsbedingungen wie die hier untersuchten Systeme ähnliche Substrate bei einer höheren Katalysatorladung von 1 mol% in einer längeren Reaktionszeit von 12 h um, weshalb die untersuchten Borylphosphane als katalytisch aktiver eingestuft werden.

Es sind auch einige Liganden bekannt, welche eine deutlich höhere katalytische Aktivität als Borylphosphane besitzen. Einige Beispiele dafür sind die Dialkylbiarylphosphane BrettPhos,^[242] RuPhos,^[242] und BippyPhos.^[243] Mit einer Katalysatorladung von 0.05 mol% und BrettPhos als Ligand werden Umsätze von bis zu 97 % innerhalb einer Stunde erreicht.^[244] Damit katalysiert dieser Ligand unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen, jedoch mit einem Viertel der Katalysatorkonzentration die Reaktion ähnlich wie die untersuchten Borylphosphane. Darauß lässt sich schließen, dass BrettPhos eine höhere katalytischer Aktivität als DippBPCy₂ besitzt. Weiterhin sind NHC-Allyl-Palladiumkomplexe bekannt, welche eine sehr hohe TOF in der Buchwald-Hartwig-Aminierung bei Raumtemperatur besitzen.^[245] Bei einer Katalysatorladung von 0.1 mol% wurde eine TOF von 27900 cm⁻¹ erreicht. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass mit sehr niedrigen Katalysatorladungen von nur 10 ppm, wenn auch bei längeren Reaktionszeiten von 50 h, vollständiger Umsatz bei Raumtemperatur erreicht wird. Diese Katalysatorsysteme sind als deutlich aktiver einzuschätzen als die hier untersuchten Borylphosphane.

Abschließend lässt sich nach einer qualitativer Analyse ausgewählter Buchwald-Hartwig-Aminierungsliganden zusammenfassen, dass einige Borylphosphane eine höhere katalytische Aktivität als beispielsweise Dihydroimidazoliumsalze, anionische Phosphane, Dialkylphosphinobiphenyl- und Proazaphosphatranliganden. Die katalytische Aktivität der Borylphosphane liegt jedoch hinter der von Dialkylbiarylphosphanen wie BrettPhos, RuPhos oder BippyPhos. Auch NHC-Allyl-Palladiumkomplexe zeigten sich als potentere katalytische Systeme.

Die Auftragung der Umsatzzahl (Turnover Number, TON) gegen die Zeit ergibt in der Anfangsphase der Katalyse einen annähernd linearen Verlauf. Die Steigung der durch lineare Regression ermittelten Ausgleichsgeraden entspricht der mittleren Umsatzfrequenz (Turnover Frequency, TOF), die ein Maß für die Aktivität des eingesetzten Katalysators darstellt. Anhand der ermittelten Werte (Abb. 3.40) ist deutlich zu erkennen, dass vergleichsweise wenig basische und sterisch wenig anspruchsvolle Liganden wie primäre Borylphosphane die geringste Reaktionsgeschwindigkeit zeigen und innerhalb von 3 h nur unvollständigen Umsatz ermöglichen. Die höchste Aktivität besitzt das am stärksten basische Phosphan, DippBPCy₂. Nach Reevaluierung der von Kaaz et al. publizierten Ergebnisse ordnen sie sich sehr gut in die in dieser Arbeit erhaltenen Daten ein. Beispielsweise sind die TOF von DippBPPH₂ und MesBPPH₂ sehr ähnlich. Da der TEP und das %V_{Bur} beider Borylphosphane ähnlich sind, überrascht dies kaum und unterstreicht nochmals die hohe Abhängigkeit der TOF von elektronischen und sterischen Parametern wie TEP oder %V_{Bur} (Abb. 3.40).

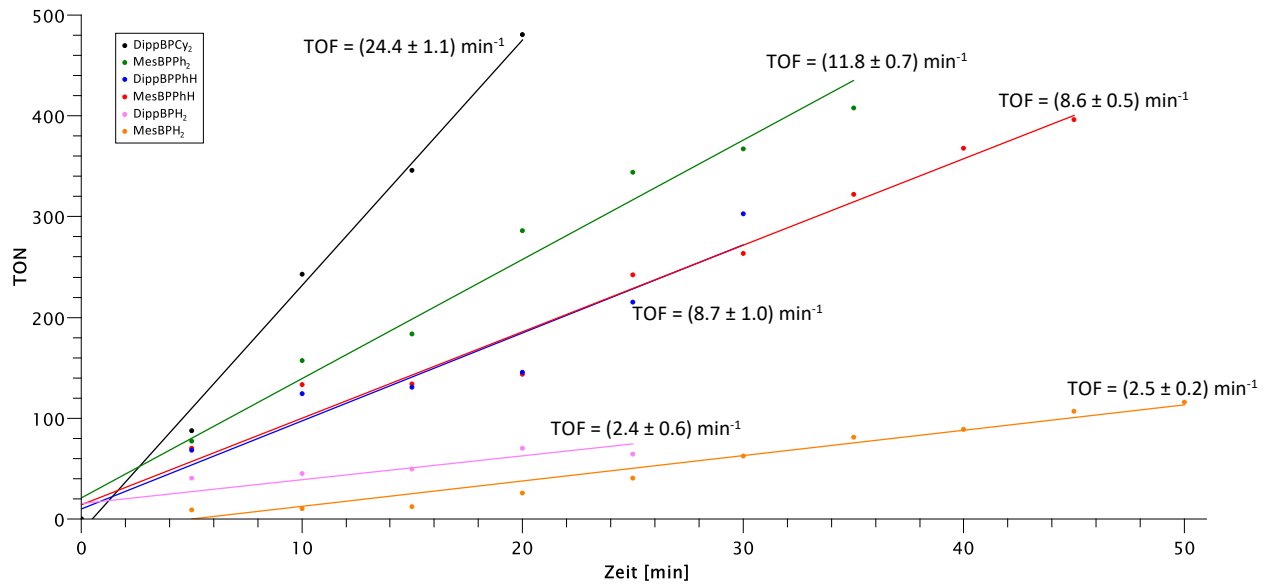


Abbildung 3.40: Auftragung der Turnover Number (TON) gegen die Reaktionszeit während der Anfangsphase der Katalyse. Die Steigung der eingezeichneten linearen Ausgleichsgeraden entspricht der Turnover Frequency (TOF) pro Minute. Die unterschiedlichen verwendeten Borylphosphane sind durch unterschiedliche Farben dargestellt: DippBPCy₂ – schwarz, MesBPPH₂ – grün, DippBPPH – blau, MesBPPH – rot, DippBPH₂ – rosa, MesBPH₂ – orange.

Analyses des Einflusses einzelner Faktoren ergibt, dass TOF eine annähernd lineare Korrelation mit TEP zeigt (Abb. 3.41). Diese Beziehung bestätigt, dass die Basizität der Phosphane die Katalyse fördert. Untersuchung einer Relation von %*V_{Bur}* mit TOF gibt eine relativ gute lineare Korrelation für die untersuchten Borylphosphane (Abb. 3.42). Triphenylphosphan fällt aus dieser Korrelation allerdings heraus und ist deutlich weniger aktiv.

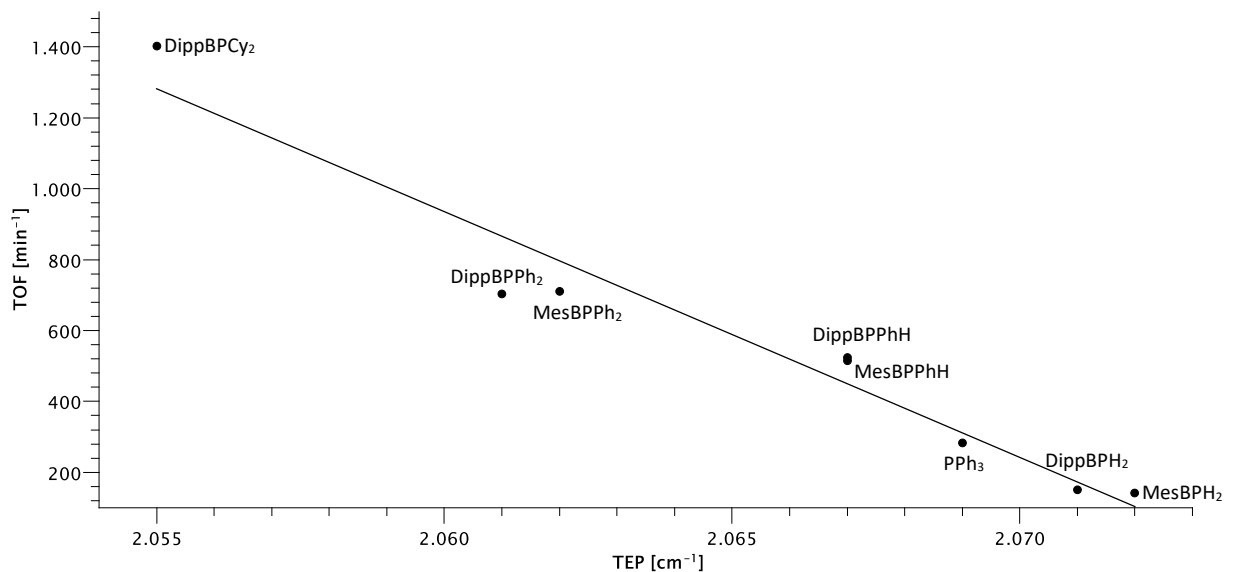


Abbildung 3.41: Korrelation der bei der Buchwald-Hartwig-Aminierung (Abb. 3.39) erreichten TOF mit dem TEP der eingesetzten Phosphane (Datenpunkte) und Ergebnisse einer linearen Regression (schwarze Linie; Regressionsgleichung $TOF = -69.3 \cdot TEP + 143.7$; $R^2 = 0.948$).

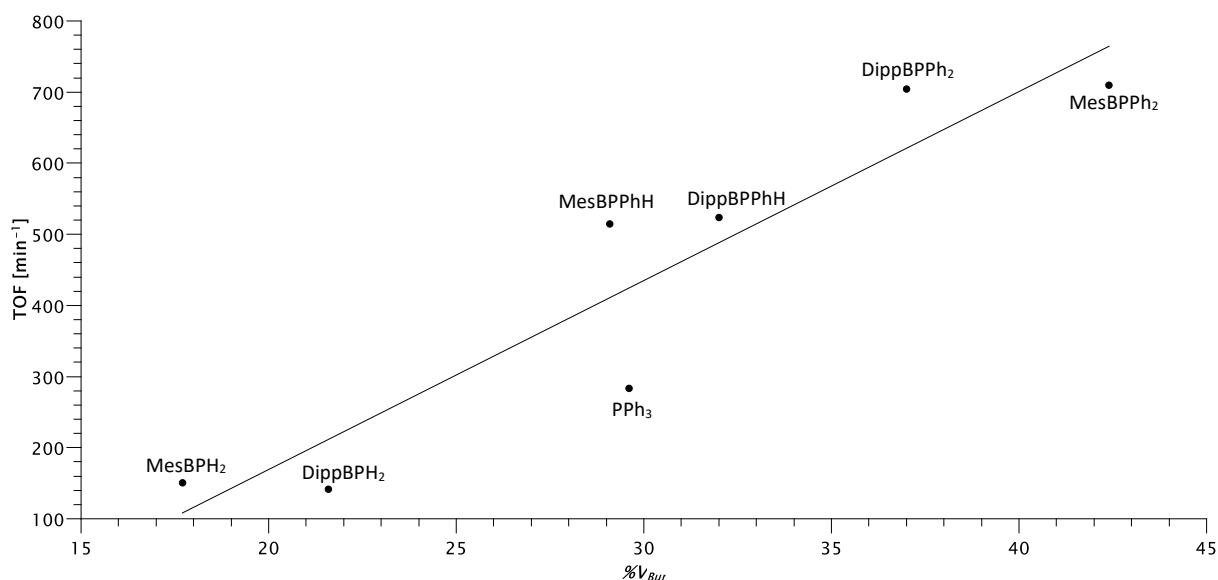


Abbildung 3.42: Korrelation der bei der B-H-Aminierung (Abb. 3.38) erreichten TOF mit dem abgedeckten Volumen $\%V_{Bur}$ der eingesetzten Phosphane (Datenpunkte) und Ergebnisse einer linearen Regression (schwarze Linie; Regressionsgleichung $TOF = 26.6 \cdot \%V_{Bur} - 362.1$; $R^2 = 0.862$).

Die genannten Zusammenhänge legen nahe, dass katalytische Aktivität durch beide Faktoren TEP und $\%V_{bur}$ bestimmt wird. Dies kann leicht durch Betrachtung des katalytischen Zyklus der Buchwald-Hartwig-Aminierung erklärt werden. Wie zuvor diskutiert (Kapitel 1.2.3), ist ein Schlüsselschritt im Katalysezyklus die Dissoziation eines Palladiumdimers vor der reduktiven Eliminierung des Amins. Durch sterisch anspruchsvolle Liganden am Palladiumzentrum wird diese Dissoziation begünstigt, wodurch der gesamte Katalysekreislauf beschleunigt wird.^[109]

Eine definitive und möglicherweise quantifizierbare Bestätigung dieser Hypothese ist aufgrund der diskutierten Daten schwierig, da auch $\%V_{Bur}$ und TEP der Borylphosphane deutlich korrelieren (lineare Regression liefert $R^2 = 0.865$) und für eine quantitative Analyse des simultanen Einflusses beider Parameter zu wenig Daten vorliegen. Qualitativ kann die im Vergleich zum sterischen Anspruch von PPh_3 zu geringe Aktivität aber gut als Folge der geringeren Basizität dieses Liganden im Vergleich mit einem ähnlich voluminösen Borylphosphan interpretiert und damit als Beleg für die diskutierte Hypothese werden. Für eine umfassende quantitative Analyse sollten in der Zukunft noch mehr Liganden einbezogen werden, vor allem solche, die die Korrelation zwischen steigendem sterischen Anspruch und steigender Basizität zerstören.

Die Hypothese, dass sterisch anspruchsvolle, Lewis-basische Phosphane potente Liganden in der Buchwald-Hartwig-Aminierung sind, konnte mit den hier vorgestellten Studien eindrucksvoll bewiesen werden. Die in dieser Arbeit ausgewählten, maßgeschneiderten Liganden wiesen nicht nur eine gute katalytische Aktivität auf, sondern zeigten auch die Bedeutung sowohl von elektronischen als auch sterischen Eigenschaften. Ein direkter Zusammenhang der katalytischen Aktivität und der Lewis-Basizität konnte durch Korrelation der TOF und des TEP gezeigt werden. Ebenfalls konnte die Abhängigkeit der katalytischen Aktivität vom sterischen Anspruch repräsentiert durch das buried volume nachgewiesen werden. Die Optimierung beider Parameter ist notwendig, um möglichst effiziente Liganden zu erhalten. Dieses Verständnis ist fundamental für die Synthese maßgeschneiderter Liganden und deren Einsatz in homogenen Katalysen.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zunächst neue maßgeschneiderte Borylphosphane synthetisiert (Abb. 4.1). Dabei lag der Fokus primär auf der Synthese für homogene Katalysen geeigneter Borylphosphane. Die dazu notwendige Maximierung von Lewis-Basizität und sterischem Anspruch wurde durch Einführung verschiedener Substituenten, sowohl am N-Heterozyklus des Borylfragments als auch am Phosphoratom, erreicht. Die Synthese eines sterisch sehr anspruchsvollen und sehr Lewis-basischen Borylphosphans konnte durch Herstellung eines Derivates mit Cyclohexylsubstituenten am Phosphor realisiert werden.

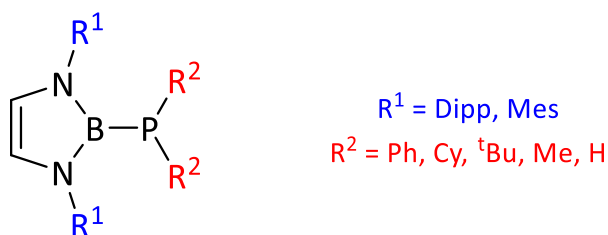


Abbildung 4.1: Im Rahmen dieser Arbeit dargestellte, maßgeschneiderte Borylphosphane.

In Untersuchungen zum Koordinationsverhalten der Borylphosphane stellte sich heraus, dass Reaktionen mit Übergangsmetallhalogeniden nicht zu stabilen und isolierbaren Komplexen führen, sondern vorzugsweise unter Spaltung der Bor-Phosphor-Bindung Borhalogenide liefern. Demgegenüber sind die Borylphosphanliganden zur Bildung verschiedener Komplexe mit nullwertigen Metallfragmenten in der Lage

Reaktionen mit reaktiven Derivaten von Gruppe-6-Carbonylen wie $M(\text{CO})_4(\text{pip})_2$, $M(\text{CO})_4(\text{C}_7\text{H}_9)$, $M(\text{CO})_3(\text{pyr})_3$, $M(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ und $M(\text{CO})_3(\text{Tol})$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$) führen bevorzugt zu $M(\text{CO})_5$ Borylphosphan-Komplexen ($M = \text{Cr, Mo, W}$), welche über die photochemisch generierten $M(\text{CO})_5(\text{THF})$ -Vorstufen ($M = \text{Cr, Mo, W}$) auch selektiv dargestellt und isoliert werden konnten. Die Zielverbindungen (Abb. 4.2) wurden als kristalline Materialien erhalten und durch NMR-, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Röntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse charakterisiert.

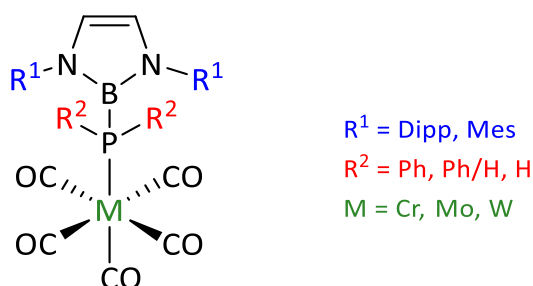
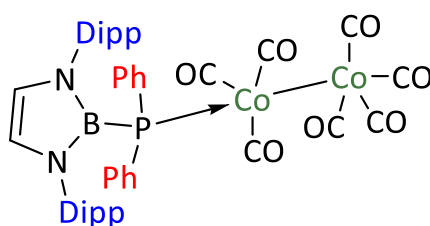


Abbildung 4.2: In dieser Arbeit isolierte und untersuchte $M(\text{CO})_5$ Borylphosphan-Komplexe.

Die Bestimmung von verdecktem Volumen $\%V_{bur}$ und Tolman Elektronischem Parameter der Borylphosphane aus den Kristallstrukturdaten beziehungsweise IR-Daten der $M(\text{CO})_5$ -Komplexe ermöglichte eine Abschätzung von sterischem Raumbedarf und Lewis-Basizität der Liganden. Es stellte sich heraus, dass die Bildung von Komplexen mit sterisch weniger

anspruchsvollen Borylphosphanen leichter erfolgt als mit sterisch anspruchsvollen Vertretern, obwohl erstere schwächere Lewis-Basen darstellen. Anhand dieser Beobachtungen ist der deutlich größere Einfluss von sterischen gegenüber elektronischen Parametern auf die Reaktivität von Borylphosphanen zu erkennen.

Im Unterschied zu den Hexacarbonylen der Metalle der 6. Gruppe reagiert $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ bereits bei Raumtemperatur unter Substitution eines CO-Liganden durch ein Borylphosphan. Das Produkt $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ (Abb. 4.3) wurde isoliert und mittels NMR-, IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Röntgenstrukturanalyse und Elementaranalyse charakterisiert. Untersuchungen zu Folgereaktionen zeigten, dass eine Zweitsubstitution durch einen weiteren Borylphosphanliganden unterbleibt, was vermutlich sterische Gründe hat.

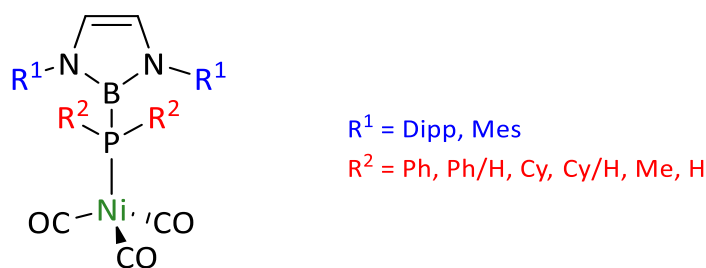


$\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$

Abbildung 4.3: In dieser Dissertation isolierter $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ -Komplex.

Wie $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ reagiert auch $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit Borylphosphanen unter Bildung von Monophosphankomplexen $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$, die in einigen Fällen ($\text{L} = \text{DippBPPH}_2, \text{MesBPPH}_2, \text{DippBPPH}$) isoliert werden konnten. Aufgrund der Labilität dieser Komplexe war es allerdings in anderen Fällen ($\text{L} = \text{MesBPPH}, \text{DippBPH}_2, \text{MesBPH}_2, \text{DippBPMe}_2, \text{MesBPMe}_2, \text{DippBPPHCy}, \text{DippBPCy}_2$) nicht möglich, die dargestellten Nickelkomplexe zu isolieren, weshalb diese nur spektroskopisch charakterisiert werden konnten. Die für die Komplexe bestimmten Deskriptoren der sterischen ($\%V_{bur}$) und elektronischen (TEP) Eigenschaften korrelieren mit den aus den Daten der $\text{M}(\text{CO})_5$ -Komplexe ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) beziehungsweise freien Liganden bestimmten Werten.

Durch Synthese der $\text{Ni}(\text{CO})_3$ Borylphosphan-Komplexe (Abb. 4.4) konnten die TEP der entsprechenden Borylphosphan exakt determiniert werden. Wie vermutet stellten sich die Borylphosphate als sehr Lewis-basische Liganden heraus. Der elektronische Parameter χ_i konnte für beide NHB Substituenten bestimmt werden ($\chi_i(\text{DippB}) = -1.7$; $\chi_i(\text{MesB}) = -1.6$) und ist niedriger als beispielsweise für ^tBu - oder Cy -Substituenten ($\chi_i(^t\text{Bu}) = 0.0$; $\chi_i(\text{Cy}) = 0.1$), woran der hohe Elektronenreichtum der NHB-Liganden ersichtlich ist. Folglich sind DippB- bzw. MesB-substituierte Phosphate deutlich Lewis-basischer als analoge NHB-freie Derivate. Des Weiteren wurde die gute Eignung der Interpretation von IR-Spektren der $\text{M}(\text{CO})_5$ Borylphosphankomplexe ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) zur Bestimmung von elektronischen Parametern durch eine enge Korrelation bestätigt. Es zeigte sich, dass es nur geringe Unterschiede des ermittelten TEP aus den $\text{M}(\text{CO})_5$ Borylphosphan- im Vergleich zu den ermittelten TEP aus den $\text{Ni}(\text{CO})_3$ Borylphosphankomplexen gibt. Unabhängig von geringen absoluten Unterschieden sind die Trends für die verschiedenen Metallkomplexe sehr ähnlich.

Abbildung 4.4: Dargestellte und für TEP-Analyse untersuchte $\text{Ni}(\text{CO})_3$ Borylphosphan-Komplexe.

Versuche zur Darstellung von Platin- und Palladiumkomplexen waren bei Umsetzungen von $\text{Pt}(0)$ - und $\text{Pd}(0)$ -Komplexen mit Borylphosphan erfolgreich (Abb. 4.5). Es stellte sich dabei heraus, dass die Synthese solcher Verbindungen nur mit sterisch wenig abgeschirmten Übergangsmetallvorstufen mit labilen Liganden wie beispielsweise Cyclooctadien oder Divinylsiloxan möglich ist. Interessanterweise war es jedoch nicht möglich, die Divinylsiloxanliganden vollständig zu substituieren. Dies liegt wahrscheinlich am Chelateffekt dieses Liganden, welcher eine Substitution erschwert. Im Falle von Cyclooctadien begünstigt vermutlich die erhöhte sterische Spannung des Liganden eine Substitution, weshalb in diesem Fall eine vollständige Substitution möglich war. Das Produkt dieser Umsetzung, $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_2$, konnte spektroskopisch charakterisiert werden und stellt den ersten Übergangsmetallkomplex mit zwei Borylphosphanliganden dar. Dieser Komplex stellte sich als sehr oxidationsempfindlich heraus, welcher in Anwesenheit von Luftsauerstoff schnell zum entsprechenden $\text{Pt}(\text{O}_2)(\text{DippBPPH}_2)_2$ -Komplex reagiert. Dieser konnte ebenfalls isoliert und mittels NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden.

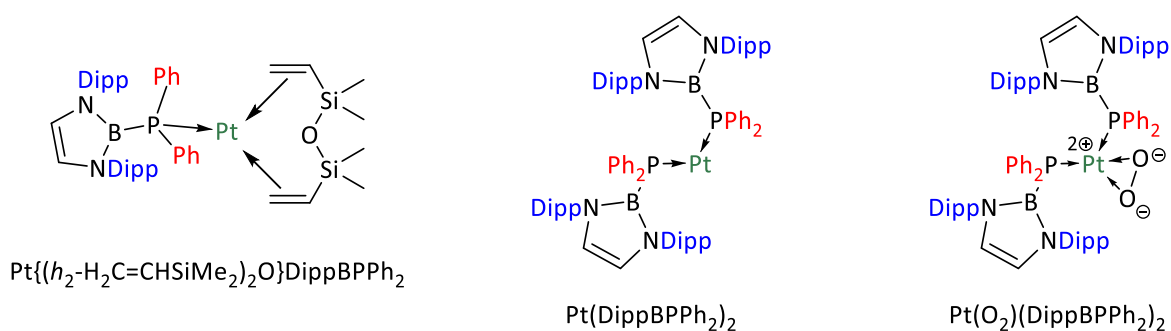


Abbildung 4.5: In dieser Arbeit isolierte Platin-Borylphosphan-Komplexe.

Im abschließenden Kapitel dieser Arbeit wurde der Einsatz der Borylphosphane in der homogenen Katalyse anhand ausgewählter Modellreaktionen untersucht. Es stellte sich heraus, dass die Modifikation des Karstedt-Katalysators durch Borylphosphane zu Erhöhungen von Selektivität und Aktivität in der platinkatalysierten Hydrosilylierung führen, ein deutlicher Vorteil gegenüber Karstedts Katalysator. Des Weiteren zeigten die Borylphosphane als Liganden in der palladiumkatalysierten Buchwald-Hartwig-Aminierung sehr hohe katalytische Aktivität. Durch kinetische Studien konnte ein Zusammenhang von sterischen und elektronischen Parametern mit der katalytischen Leistungsfähigkeit erhärtet werden. Eine quantitative Aussage kann aufgrund der erhobenen Daten nur teilweise getätigt werden. Das

belegte Volumen $\%V_{Bur}$ sowie der TEP der Borylphosphane korrelieren zwar jeweils mit dem TOF, jedoch gibt es auch zwischen $\%V_{Bur}$ und TEP eine eindeutige Korrelation der eingesetzten Liganden, womit beide Größen keine unabhängigen Variablen darstellen (Abb. 4.6). Zu erwähnen ist, dass die hohe Korrelation zwischen $\%V_{Bur}$ und TOF nur für die untersuchten Borylphosphane gegeben ist, nicht jedoch für Triphenylphosphan. Die hohe Abhängigkeit der TOF vom TEP der Liganden hingegen ist auch auf Triphenylphosphan übertragbar. Qualitativ kann aber besonders im Vergleich von Triphenylphosphan mit ähnlich voluminösen Borylphosphanen die hohe katalytische Aktivität dieser auf ihre starke Basizität zurückgeführt werden.

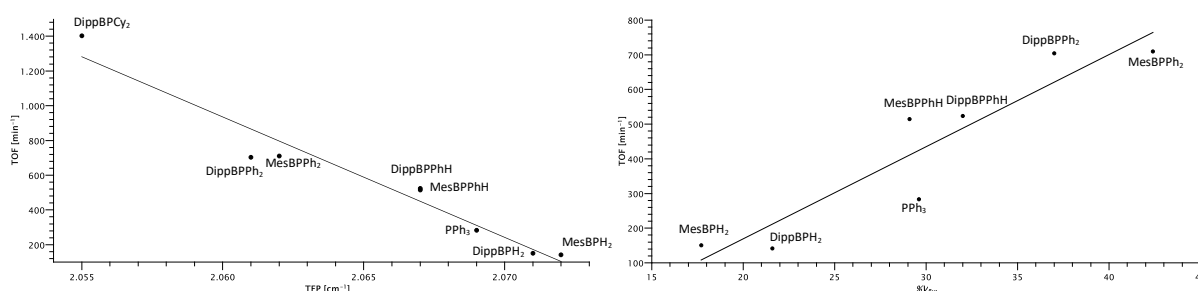


Abbildung 4.6: Korrelation von katalytischer Aktivität in Form der TOF und elektronischen Parametern wie dem TEP (links) beziehungsweise sterischen Parametern wie dem $\%V_{Bur}$ (rechts) der in dieser Arbeit untersuchten Borylphosphane.

Zusammengefasst liegt der Nutzen dieser Arbeit darin, dass auf der Grundlage erfolgreicher Synthesen von maßgeschneiderten Liganden und Komplexen Struktur-Eigenschafts-Reaktivitätsbeziehungen für eine neue Klasse von Phosphanliganden herausgearbeitet wurden (Abb. 4.7). Die Kenntnis dieser Zusammenhänge könnte den Einsatz der Liganden für weitere Anwendungsbereiche erleichtern.

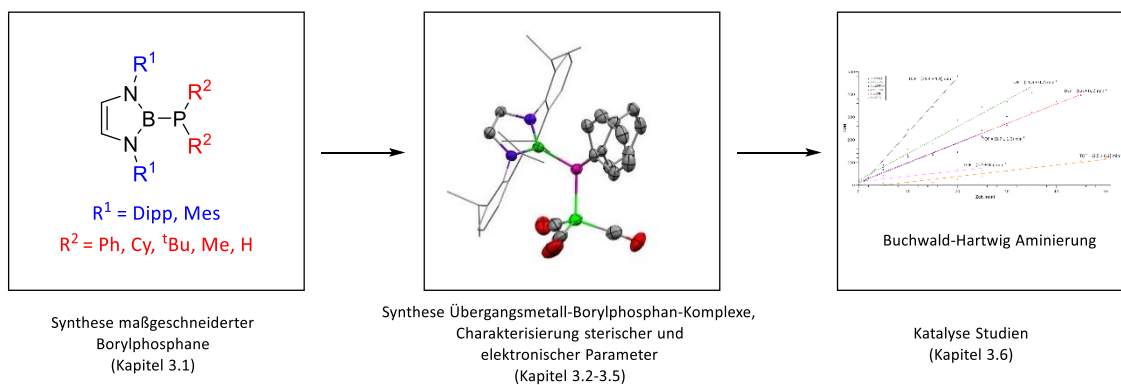


Abbildung 4.7: Übersicht und Zusammenfassung der inhaltlichen Kapitel dieser Arbeit.

5 Summary

Within the scope of this work, new tailored borylphosphanes were synthesized (Fig. 5.1). The focus was primarily on the synthesis of borylphosphanes suitable for homogeneous catalysis. The necessary maximization of the Lewis basicity and the steric demand was achieved by introducing different substituents, both at the N-heterocycle of the boryl fragment and at the phosphorus atom. The synthesis of a sterically very demanding and very Lewis basic borylphosphane could be realized by preparing a derivative with cyclohexyl substituents at the phosphorus.

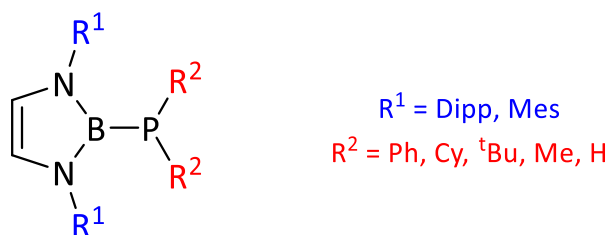


Figure 5.1: Tailored borylphosphines synthesized during this dissertation.

In studies on the coordination behavior of the borylphosphanes, it was found that reactions with transition metal halides do not lead to stable and isolable complexes, but preferentially yield boronhalides with cleavage of the boron-phosphorus bond. In contrast, the borylphosphane ligands are capable of forming various complexes with zero-valent metal fragments.

Reactions with reactive derivatives of group-6 carbonyls such as $M(\text{CO})_4(\text{pip})_2$, $M(\text{CO})_4(\text{C}_7\text{H}_9)$, $M(\text{CO})_3(\text{pyr})_3$, $M(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$ and $M(\text{CO})_3(\text{Tol})$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$) preferably lead to $M(\text{CO})_5$ borylphosphane complexes ($M = \text{Cr, Mo, W}$), which could also be selectively synthesized and isolated via the photochemically generated $M(\text{CO})_5(\text{THF})$ precursors ($M = \text{Cr, Mo, W}$). The target compounds (Fig. 5.2) were obtained as crystalline materials and characterized by NMR-, IR-spectroscopy, mass spectrometry, X-ray diffraction analysis and elemental analysis.

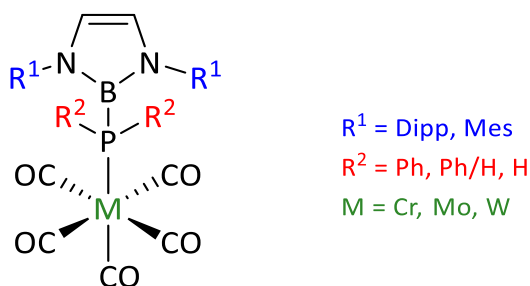


Figure 5.2: $M(\text{CO})_5$ borylphosphine complexes isolated and studied in this work.

The determination of the buried volume $\%V_{bur}$ and the Tolman electronic parameter of the borylphosphanes from the crystal structure data and IR-data of the $M(\text{CO})_5$ complexes,

respectively, allowed an estimation of steric space requirement and Lewis basicity of the ligands. It was found that the formation of complexes with sterically less demanding borylphosphanes is easier than with sterically demanding representatives, although the former present weaker Lewis bases. On the basis of these observations, the clearly greater influence of steric versus electronic parameters on the reactivity of borylphosphanes can be seen.

In contrast to the hexacarbonyls of the group-6 metals, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ already reacts at room temperature with substitution of a CO ligand by a borylphosphane. The product $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ (Fig. 5.3) was isolated and characterized by NMR-, IR-spectroscopy, mass spectrometry, X-ray diffraction analysis, and elemental analysis. Investigations of subsequent reactions showed that a second substitution by a further borylphosphane ligand was suppressed, which presumably has steric reasons.

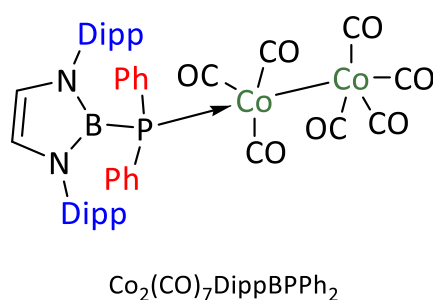


Figure 5.3: $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ complex isolated during this dissertation.

Synthesis of the $\text{Ni}(\text{CO})_3$ borylphosphane complexes (Fig. 5.4) allowed the TEPs of the corresponding borylphosphanes to be accurately determined. As suspected, the borylphosphanes turned out to be very Lewis-basic ligands. The electronic parameter χ_i could be determined for both NHB substituents ($\chi_i(\text{DippB}) = -1.7$; $\chi_i(\text{MesB}) = -1.6$) and is lower than, for example, for ^tBu or Cy substituents ($\chi_i(^t\text{Bu}) = 0.0$; $\chi_i(\text{Cy}) = 0.1$), indicating the high electron abundance of the NHB ligands. Consequently, DippB- or MesB-substituted phosphanes are significantly more Lewis-basic than analogous NHB-free derivatives. Furthermore, the good suitability of the interpretation of IR spectra of the $\text{M}(\text{CO})_5$ borylphosphane complexes ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) for the determination of electronic parameters was confirmed by a close correlation. It was found that there are only small differences of the determined TEP from the $\text{M}(\text{CO})_5$ borylphosphane compared to the determined TEP from the $\text{Ni}(\text{CO})_3$ borylphosphane complexes. Regardless of small absolute differences, the trends for the various metal complexes are very similar.

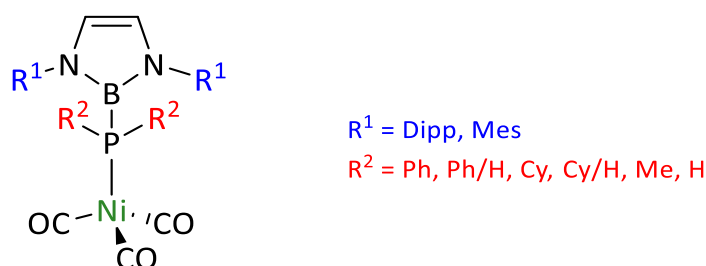


Figure 5.4: $\text{Ni}(\text{CO})_3$ borylphosphane-complexes synthesized and applied for the TEP-analysis.

Attempts to prepare platinum and palladium complexes were successful in reactions of Pt(0) and Pd(0) complexes with borylphosphane (Fig. 5.5). It turned out that the synthesis of such compounds is possible only with sterically less shielded transition metal precursors with labile ligands, such as cyclooctadiene or divinylsiloxane. Interestingly, however, it was not possible to fully substitute the divinylsiloxane ligands. This is probably due to the chelating effect of this ligand which makes substitution difficult. In the case of cyclooctadiene, the increased steric tension of the ligand probably favors substitution, which is why complete substitution was possible in this case. The product of this reaction, Pt(DippBPPH₂)₂, could be characterized spectroscopically and represents the first transition metal complex with two borylphosphane ligands. This complex was found to be very sensitive to oxidation, reacting rapidly in the presence of atmospheric oxygen to give the corresponding Pt(O₂)(DippBPPH₂)₂ complex. This compound could also be isolated and characterized by NMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis.

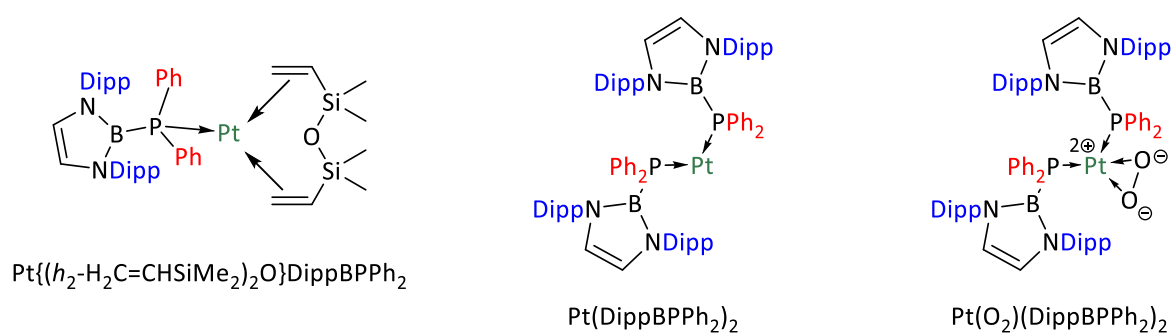


Figure 5.5: platinum-borylphosphine complexes isolated during this work.

In the final chapter of this thesis, the use of borylphosphanes in catalysis was investigated using selected model reactions. It was found that modification of Karstedt catalyst by borylphosphanes led to increases in selectivity and activity in platinum-catalyzed hydrosilylation, a clear advantage over the Karstedt catalyst. Furthermore, the borylphosphanes showed very high catalytic activity as ligands in the palladium-catalyzed Buchwald-Hartwig amination. Kinetic studies corroborated a correlation of steric and electronic parameters with catalytic performance. A quantitative statement can only be made on the basis of the collected data. The occupied volume %*V_{Bur}* as well as the TEP of the borylphosphanes correlate with the TOF, but there is also a clear correlation between %*V_{Bur}* and TEP of the ligands used, which means that both quantities are not independent variables (Fig. 5.6). It should be mentioned that the high correlation between %*V_{Bur}* and TOF is only given for the borylphosphanes studied but not for triphenylphosphane. The high dependence of TOF on the TEP of the ligands, on the other hand, is also transferable to triphenylphosphane. Qualitatively, however, especially in the comparison of triphenylphosphane with similarly voluminous borylphosphanes, the high catalytic activity of the latter can be attributed to their strong basicity.

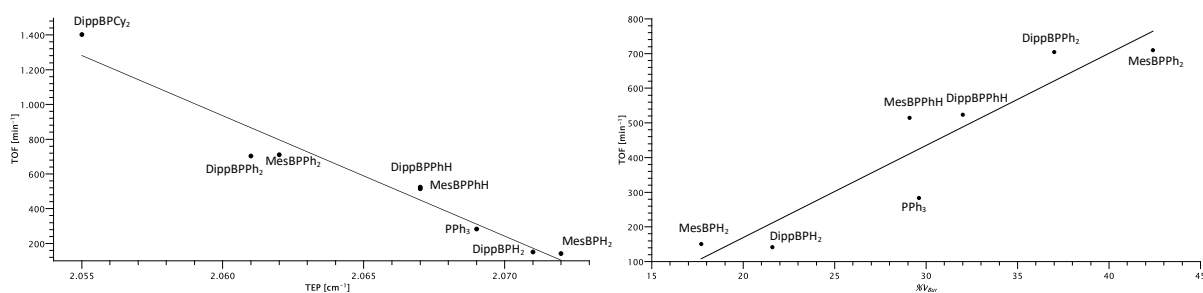


Figure 5.6: Correlation of the catalytic activity represented by the TOF and electronic parameters like the TEP (left) or steric parameters like the %V_{bur} (right) of the borylphosphines investigated during this work.

In summary, the benefit of this work is that structure-property-reactivity relationships for a new class of phosphane ligands have been worked out based on successful syntheses of tailored ligands and complexes (Fig. 5.7). Knowledge of these relationships could facilitate the use of the ligands for other applications.

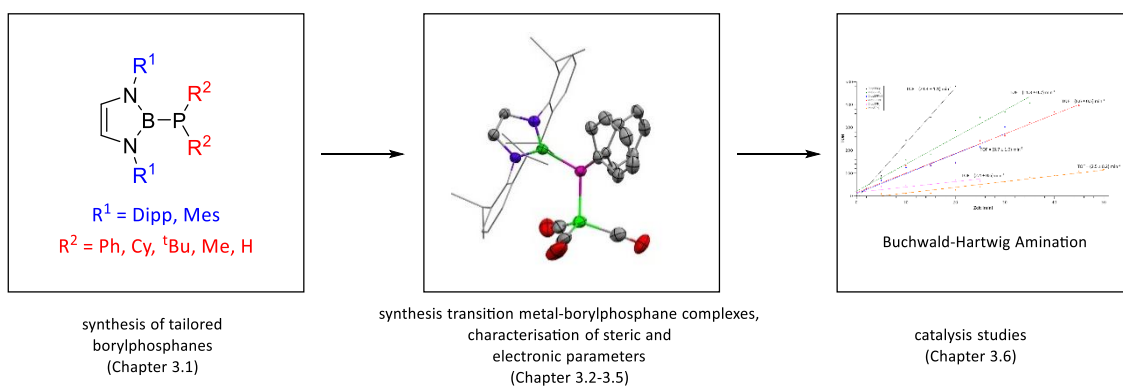


Figure 5.7: Overview and summary of the chapters of this work.

6 Experimentalteil

6.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Aufgrund der Empfindlichkeit der meisten verwendeten und hergestellten Substanzen gegenüber Wasser und/oder Sauerstoff wurden alle Synthesen, sofern nicht anders angegeben, in getrockneten, ausgeheizten Glasgeräten unter Argonatmosphäre durchgeführt. Hierfür wurden übliche Schlenk- und Gloveboxtechniken angewendet. Alle verwendeten Lösungsmittel und Chemikalien wurden nach gängigen Verfahren getrocknet und gereinigt.^[246]

6.1.1 Synthese literaturbekannter Verbindungen

Folgende Verbindungen wurden nach literaturbekannten Synthesevorschriften hergestellt:

N,N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,4-diazabutadien^[247]

N,N'-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,4-diazabutadien^[248]

N,N'-Bis(tert-Butyl)-1,4-diazabutadien^[249]

2-Bromo-1,3-bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaborolen^[250]

2-Bromo-1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,4-diazaborolen^[95]

2-Bromo-1,3-bis(tert-Butyl)-1,4-diazaborolen^[251]

Triphenylphosphan-Tribromboran^[252]

Triethylamino-trifluoridboran^[253]

Diphenylphosphan^[254]

Phenylphosphan^[255]

Di-tertbutyl-chlorphosphan^[256]

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaboryl-diphenylphosphan^[93]

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaboryl-phenylphosphan^[93]

1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-1,3,2-diazaboryl-phosphan^[93]

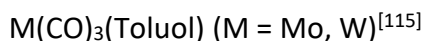
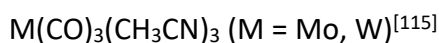
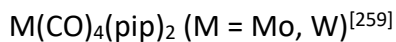
M(COD)₂^[257] (M = Pd, Pt)

Pt(PPh₃)₄^[199]

Pt(P^tBu₃)₂^[200]

Pt(PPh₃)₂(C₂H₄)^[201]

M(CO)₅(THF) (M = Cr, Mo, W)^[258]



6.1.2 Photochemische Reaktionen

Die Experimente unter UV-Bestrahlung wurden entweder mit einer wassergekühlten Heraeus TQ 150 Z1 Quecksilbermitteldruckdampfampe oder einer luftgekühlten LOT Quantum Design LSB523 150 Xe OF Xenon-Lichtbogenlampe durchgeführt.

6.1.3 Reaktionen mit gasförmigem CO

Die Experimente unter CO-Begasung wurden mittels eines fest installierten Gaseinleitungssystems in Zusammenarbeit mit Marius Papendick durchgeführt. Das hierfür verwendete CO-Gas (CO 3.7, Reinheit Vol.-% = 99.97%) wurde durch Einleiten in Schwefelsäure und anschließendes Überleiten über Phosphorpentoxid getrocknet und ohne weitere Aufreinigung sofort eingesetzt.

6.1.4 Reaktionen mit H₂

Die Experimente mit H₂ wurden in Zusammenarbeit mit Nicholas Birchall an einer fest installierten Edelstahlapparatur durchgeführt. Das hierfür genutzte H₂-Gas (H₂ 5.0, Reinheit Vol.-% = 99.999%) wurde mittels eines MC50-904F Gasreinigungssystems des Herstellers SAES Pure Gas gereinigt.

6.2 Analytische Methoden

6.2.1 NMR-Spektroskopie

NMR-Spektren wurden auf Bruker Avance AV 250 oder AV 400 Spektrometern aufgenommen. Die Messungen wurden teilweise von Prof. Dr. Gudat, Benjamin Rau oder Barbara Förtsch durchgeführt. Sofern nicht anders angegeben erfolgten die Messungen bei 293 K (AV 250) oder 303 K (AV 400). Alle chemischen Verschiebungen sind in ppm und Kopplungskonstanten als Absolutwerte in Hz angegeben. ¹H Chemische Verschiebungen wurden auf TMS unter Verwendung der Restsignale deuterierter Lösungsmittel ($\delta^1\text{H} = 7.24$ (CDCl₃), 7.15 (C₆D₆) und 1.73 (THF-d₈)) als sekundärem Standard referenziert. Heterokern-NMR-Spektren wurden mit Hilfe der Ξ -Skala^[260] unter Verwendung der im Folgenden angegebenen sekundären Standards kalibriert. Die Prozessierung und Auswertung der NMR-Spektren erfolgte mittels TopSpin 4.0.6.

¹H-NMR: 400.1/250.0 MHz, ext. Standard: TMS, $\delta = 0.0$ ppm ($\Xi = 100.000000$ MHz)

¹¹B-NMR: 128.4/80.3 MHz, ext. Standard: BF₃·OEt₃, $\delta = 0.0$ ppm ($\Xi = 32.083974$ MHz)

^{13}C -NMR: 100.5/62.9 MHz, ext. Standard: TMS, $\delta = 0.0$ ppm ($\Xi = 25.145020$ MHz)

^{29}Si -NMR: 49.7/79.5 MHz, ext. Standard: TMS, $\delta = 0.0$ ppm ($\Xi = 19.867187$ MHz)

^{31}P -NMR: 161.9/101.2 MHz, ext. Standard: 85 % H_3PO_4 , $\delta = 0.0$ ppm ($\Xi = 40.480742$ MHz)

^{195}Pt -NMR: 86.7 MHz, ext. Standard: 2 M Na_2PtCl_6 in D_2O , $\delta = 0.0$ ppm ($\Xi = 21.496784$ MHz)

6.2.2 IR-Spektroskopie

Infrarot-Spektren wurden mit einem Thermo Scientific Nicolet iS5-Spektrometer mit MCTA Detektor gemessen. Für die Messungen an Feststoffen wurde eine Smart-Orbit-ATR-Einheit mit Diamantkristall verwendet, für die Messungen an Lösungen wurde eine iD1 Transmissions-Einheit verwendet. Die Spektren wurden mittels der Software Origin ausgewertet.

6.2.3 Massenspektrometrie

Massenspektren wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart von Herrn Joachim Trinkner, Frau Claudia Guttroff oder Frau Katrin Wohlbold an einem Bruker Daltonics Mikrotof-Q-Massenspektrometer mittels Elektronenspray-Ionisation (ESI) Methode aufgenommen.

6.2.4 Elementaranalyse

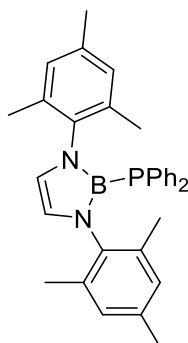
Elementaranalysen wurden von Frau Barbara Förtsch mit einem Elementar VarioMICRO cube elemental analyzer aufgenommen.

6.2.5 Einkristall-Röntgenstrukturanalysen

Röntgenbeugungsexperimente an Einkristallen wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart von Dr. Wolfgang Frey durchgeführt. Bei dem verwendeten Diffraktometer handelt es sich um ein Bruker AXS Nanostar C Diffraktometer mit einem Kappa Apex II Duo CCD-Detektor und KRYO-FLEX-Kühlung, welches bei 100(2) K oder 130(2) K betrieben wurde. Die genutzten Strahlenquellen waren entweder Mo- K_α ($\lambda = 0.71703$ Å) oder Cu- K_α ($\lambda = 1.54178$ Å). Die Einkristalle wurden in perfluoriertes Öl gegeben und von Dr. Wolfgang Frey selektiert und zur Messung vorbereitet. Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgte mittels SHELXS, SHELXL und SHELXTL-Plus und wurde von Dr. Christoph Feil oder Nicholas Birchall durchgeführt. Detaillierte Aufstellungen von Kristalldaten und Details zu Strukturlösung sind im Anhang dieser Arbeit enthalten.

6.3 Synthesen

6.3.1 Synthese von MesBPPH₂



MesBPPH₂

Diphenylphosphan (5.23 mmol, 0.91 ml) wird in THF (50 ml) gelöst und ^tBuLi Lösung (1.6 M in Pentan, 5.23 mmol, 3.27 ml) bei – 89 °C hinzugegeben. Nach Zugabe von ^tBuLi verfärbt sich die farblose Lösung schnell rot. Nach 30-minütigen Rühren wird eine Lösung von MesBBr (5.23 mmol, 2.00 g) in 50 ml THF bei Raumtemperatur hinzugegeben. Anschließend färbt sich die Lösung gelb und es entsteht ein gelber Niederschlag. Diese Suspension wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Vakuum entfernt, der Feststoff in n-Hexan (100 ml) aufgenommen und über Celite filtriert. Es wird noch 3x mit n-Hexan (je 25 ml) gewaschen. Nach der Extraktion wird die n-Hexan-Lösung auf etwa 50 ml eingengt. Nach 24 h bei –28 °C werden farblose Kristalle aus der gelben Lösung erhalten. Diese werden filtriert und getrocknet.

Ausbeute: 91 % (4.76 mmol, 2.32 g)

Schmelzpunkt: 162 °C

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 7.40-7.32 (m, 4H, *o*-Ph), 6.89-6.79 (m, 6H, *m/p*-Ph), 6.58 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 6.11 (d, ⁴J_{PH} = 1.34, 2H, =CH), 2.18 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.07 (s, 6H, *p*-CH₃)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 25.0 (bs)

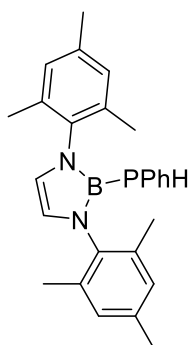
¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 138.8 (s, *ipso*-C₆H₂), 135.4 (s, *ipso*-Ph), 135.3 (d, ⁴J_{PC} = 6.5 Hz, *o*-C₆H₂), 134.7 (d, ²J_{PC} = 19.4 Hz, *o*-Ph), 134.6 (s, *p*-C₆H₂), 128.6 (s, *m*-C₆H₂), 126.8 (s, *m/p*-Ph), 120.0 (d, ³J_{PC} = 2.7 Hz, =CH), 20.5 (s, *p*-CH₃), 18.3 (d, ⁵J_{PC} = 3.5 Hz, *o*-CH₃)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: –58.1 (bs)

Elementaranalyse: berechnet für C₃₂H₃₄BN₂P (488.42 g/mol): C 78.69, H 7.02, N 5.74; gefunden: C 78.63, H 7.02, N 5.59

MS(ESI): m/z = 489.2633 [M+H]⁺

6.3.2 Synthese von MesBPPhH



MesBPPhH

Phenylphosphan (5.23 mmol, 0.11 ml) wird in THF (50 ml) gelöst und ^tBuLi Lösung (1.6 M in Pentan, 5.23 mmol, 3.27 ml) bei – 89 °C hinzugegeben. Nach Zugabe von ^tBuLi verfärbt sich die farblose Lösung schnell rot. Nach 30-minütigen Rühren wird eine Lösung von MesBBr (5.23 mmol, 2.00 g) in 50 ml THF bei Raumtemperatur hinzugegeben. Anschließend färbt sich die Lösung gelb und es entsteht ein gelber Niederschlag. Diese Suspension wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Vakuum entfernt, der Feststoff in *n*-Hexan (100 ml) aufgenommen und über Celite filtriert. Es wird noch 3x mit *n*-Hexan (je 25 ml) gewaschen. Nach der Extraktion wird die *n*-Hexan-Lösung auf etwa 50 ml eingengt. Nach 24 h bei –28 °C werden farblose Kristalle aus der gelben Lösung erhalten. Diese werden filtriert und getrocknet.

Ausbeute: 90 % (4.71 mmol, 1.94 g)

Schmelzpunkt: 116 °C

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 6.99-6.91 (m, 2H, *o*-Ph), 6.90-6.83 (m, 4H, *m*-C₆H₂), 6.82-6.77 (m, 1H, *p*-Ph), 6.76-6.73 (m, 2H, *m*-Ph) 6.06 (s, 2H, =CH), 3.60 (d, ¹J_{PH} = 216.9 Hz, 1H, PH), 2.24 (s, 6H, *o*-CH₃), 2.18 (s, 6H, *p*-CH₃), 1.95 (s, 6H, *o*-CH₃)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 25.5 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 138.8 (s, *ipso*-C₆H₂), 135.8 (s, *ipso*-Ph), 135.1 (d, ⁴J_{PC} = 37.3 Hz, *o*-C₆H₂), 134.4 (d, ²J_{PC} = 15.6 Hz, *o*-Ph), 131.8 (d, ⁶J_{PC} = 8.5 Hz, *p*-C₆H₂) 128.9 (d, ³J_{PC} = 5.4 Hz, *m*-Ph), 127.5 (s, *m*-C₆H₂), 126.3 (d, ⁴J_{PC} = 0.8 Hz, *p*-Ph), 119.1 (d, ³J_{PC} = 2.1 Hz, =CH), 20.7 (s, *p*-CH₃), 18.0 (d, ⁵J_{PC} = 3.2 Hz, *o*-CH₃), 17.6 (d, ⁵J_{PC} = 1.3 Hz, *o*-CH₃)

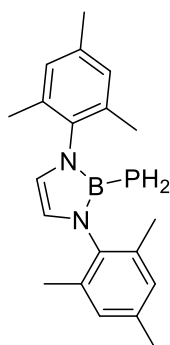
³¹P-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -135.5 (bd, ¹J_{PH} = 216.9 Hz)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2301 (m) ν PH

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2309 (w) ν PH

Elementaranalyse: berechnet für C₂₆H₃₀BN₂P (412.32 g/mol): C 75.74, H 7.33, N 6.79; gefunden: C 74.77, H 7.29, N 6.42

MS(ESI): m/z = 413.2315 [M+H]⁺

6.3.3 Synthese von MesBPH₂

 MesBPH₂

Kaliumphosphanid (5.23 mmol, 377.26 mg) wird in THF (50 ml) suspendiert. Anschließend wird eine Lösung von MesBBr (5.23 mmol, 2.00 g) in 50 ml THF bei Raumtemperatur hinzugegeben. Die Lösung färbt sich gelb und es entsteht ein gelber Niederschlag. Diese Suspension wird nun für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Vakuum entfernt, der Feststoff in *n*-Hexan (100 ml) aufgenommen und über Celite filtriert. Es wird noch 3x mit *n*-Hexan (je 25 ml) gewaschen. Nach der Extraktion wird die *n*-Hexan-Lösung auf etwa 50 ml eingeeengt. Nach 24 h bei -28 °C werden farblose Kristalle aus der gelben Lösung erhalten. Diese werden filtriert und getrocknet.

Ausbeute: 93 % (4.86 mmol, 1.64 g)

Schmelzpunkt: 124 °C

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 6.81 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 6.12 (s, 2H, =CH), 2.18 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.14 (s, 6H, *p*-CH₃), 1.61 (d, ¹J_{PH} = 197.4 Hz, 2H, PH₂)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 26.4 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 138.8 (s, *ipso*-C₆H₂), 135.9 (s, *p*-C₆H₂), 134.9 (s, *o*-C₆H₂), 128.9 (s, *m*-C₆H₂), 119.0 (d, ³J_{PC} = 1.8 Hz, =CH), 20.7 (s, *p*-CH₃), 17.8 (d, ⁵J_{PC} = 1.3 Hz, *o*-CH₃)

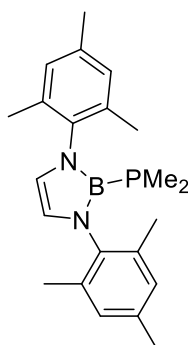
³¹P-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -254.3 (bt, ¹J_{PH} = 197.4 Hz)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2278 (m) ν PH

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2290 (m) ν PH

Elementaranalyse: berechnet für C₂₀H₂₆BN₂P (336.19 g/mol): C 71.45, H 7.79, N 8.33; gefunden: C 71.99, H 7.79, N 8.25

MS(ESI): m/z = 337.2002 [M+H]⁺

6.3.4 Synthese von MesBPMe₂

 MesBPMe₂

Dimethylphosphan (5.23 mmol, 325 mg) wird in THF (50 ml) gelöst und ^tBuLi Lösung (1.6 M in Pentan, 5.23 mmol, 3.27 ml) bei – 89 °C hinzugegeben. Nach Zugabe von ^tBuLi verfärbt sich die farblose Lösung schnell rot. Nach 30-Minütigen Rühren wird eine Lösung von MesBBr (5.23 mmol, 2.00 g) in 50 ml THF bei Raumtemperatur hinzugegeben. Anschließend färbt sich die Lösung gelb und es entsteht ein gelber Niederschlag. Diese Suspension wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Vakuum entfernt, der Feststoff in *n*-Hexan (100 ml) aufgenommen und über Celite filtriert. Es wird noch 3x mit *n*-Hexan (je 25 ml) gewaschen. Nach der Extraktion wird die *n*-Hexan-Lösung auf etwa 50 ml eingengt. Nach 24 h bei –28 °C werden farblose Kristalle aus der gelben Lösung erhalten. Diese werden filtriert und getrocknet.

Ausbeute: 92 % (4.82 mmol, 1.75 g)

Schmelzpunkt: 102 °C

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 6.80 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 6.06 (d, ⁴J_{PH} = 0.8 Hz, 2H, =CH), 2.27 (s, 12H, *o*-CH₃), 2.15 (s, 6H, *p*-CH₃), 0.75 (d, ²J_{PH} = 1.5 Hz, 6H, PMe₂)

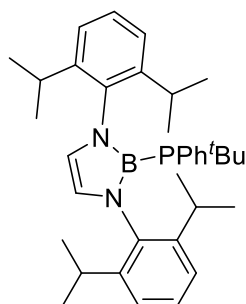
¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 27.2 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 140.4 (s, *ipso*-C₆H₂), 135.8 (s, *p*-C₆H₂), 135.2 (s, *o*-C₆H₂), 128.7 (s, *m*-C₆H₂), 119.1 (s, =CH), 20.7 (s, *p*-CH₃), 18.0 (s, *o*-CH₃), 17.9 (s, *o*-CH₃), 6.8 (d, ¹J_{PC} = 10.4 Hz, PMe₂)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: –121.4 (bs)

Elementaranalyse: berechnet für C₂₂H₃₀BN₂P (364.28 g/mol): C 72.54, H 8.30, N 7.69; gefunden: C 71.91, H 8.15, N 7.40

MS(ESI): m/z = 365.2311 [M+H]⁺

6.3.5 Syntheseversuch von DippBPPh^tBu


DippBPPH

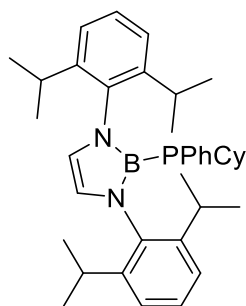
DippBPPH (1.01 mmol, 500 mg) wird in THF (30 ml) gelöst und auf circa $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch ein Isopropanol-Kältebad gekühlt. Anschließend wird eine gekühlte Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan 2.5 M (2.00 mmol, 0.8 ml) hinzugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich rasch orange. Nach etwa 10 Minuten Rühren wird *t*-BuCl (2.00 mmol, 0.20 ml) hinzugegeben und bei Raumtemperatur für weitere 30 Minuten gerührt. Um vollständigen Umsatz zu erhalten wird weitere sechs Mal *n*-BuLi in *n*-Hexan 2.5 (2.00 mmol, 0.8 ml) und *t*-BuCl (2.00 mmol, 0.2 ml) wie beschrieben zugegeben. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, das Rohprodukt in *n*-Hexan (50 ml) aufgenommen und, um das entstandene LiCl zu entfernen, filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels unter vermindertem Druck verblieb ein Öl, das nach NMR-Untersuchungen aus einem Gemisch mehrerer Komponenten besteht, von denen einzig DippBPPH identifiziert wurde.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 26.9 (bs, DippBPPH)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: -76.7 (bs, DippBPPH)

MS(ESI): $m/z = 553.3872$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ (DippBPPH, $\text{C}_{36}\text{H}_{50}\text{BN}_2\text{P}$)

6.3.6 Synthese von DippBPPHCy



DippBPPHCy

DippBPPHCy (1.01 mmol, 500 mg) wird in THF (30 ml) gelöst und auf circa $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch ein Isopropanol-Kältebad gekühlt. Anschließend wird eine gekühlte Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan 2.5 M (2.00 mmol, 0.8 ml) hinzugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich rasch orange. Nach etwa 10 Minuten Rühren wird Chlorcyclohexan (2.00 mmol, 0.23 ml) hinzugegeben und bei Raumtemperatur für weitere 30 Minuten gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, das Rohprodukt in *n*-Hexan (50 ml) aufgenommen und, um das entstandene LiCl zu entfernen, filtriert. Aus der gelben Lösung werden bei $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$ farblose Kristalle erhalten. Diese werden abfiltriert und getrocknet. Selbst von kristallinem Material war es nicht möglich zufriedenstellende Elementaranalyseergebnisse zu erhalten.

Ausbeute: 17 % (0.17 mmol, 99 mg)

Schmelzpunkt: $112\text{ }^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 7.32-7.23 (m, 2H, *o*-Ph), 7.22-7.18 (m, 2H, *p*- C_6H_3), 7.13-7.06 (m, 4H, *m*- C_6H_3), 7.00-6.90 (m, 3H, *p/m*-Ph), 6.32 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.3\text{ Hz}$, 2H, =CH), 3.30 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 4H, CHMe_2), 1.92 (bs, 1H, CH_2), 1.74 (bs, 1H, CH_2), 1.55 (bs, 1H, CH_2), 1.40 (bs, 3H, CH_2), 1.23 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 6H, CH_3), 1.09 (bs, 3H, CH_2), 0.82 (bs, 2H, CH_2)

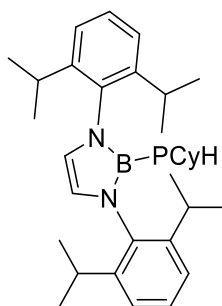
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 27.0 (bs)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 145.8 (bs, *o*- C_6H_3), 139.5 (s, *ipso*- C_6H_3), 137.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 19.1\text{ Hz}$, *ipso*-Ph), 133.7 (d, $^2J_{\text{PC}} = 12.0\text{ Hz}$, *o*-Ph), 127.6 (s, *m*- C_6H_3), 127.5 (d, $^3J_{\text{CP}} = 1.4\text{ Hz}$, *m*-Ph), 127.4 (s, *p*-Ph), 123.2 (bs, *p*- C_6H_4), 121.7 (s, $^3J_{\text{PC}} = 2.3\text{ Hz}$, =CH), 33.1 (bs, CH_2), 32.7 (bs, CH_2), 32.4 (bs, CH_2), 31.2 (d, $^3J_{\text{CP}} = 4.9\text{ Hz}$, CH_2), 28.6 (s, CHMe_2), 26.3 (s, CH_3), 26.0 (d, $^4J_{\text{CP}} = 1.3\text{ Hz}$, CH_2), 22.4 (s, CH_3)

$^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: -54.8 (bs)

MS(ESI): $m/z = 579.4045$ $[\text{M}+\text{H}]^+$

6.3.7 Synthese von DippBPCyH



DippBCyH

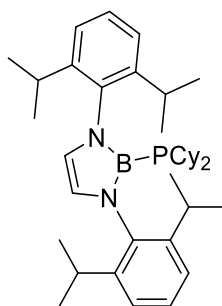
DippBPH₂ (0.24 mmol, 100 mg) wird in THF (15 ml) gelöst und auf circa -78 °C durch ein Isopropanol-Kältebad gekühlt. Anschließend wird eine gekühlte Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan 2.5 M (0.20 mmol, 0.08 ml) hinzugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich rasch orange. Nach etwa 10 Minuten Rühren wird Chlorcyclohexan (0.14 mmol, 0.01 ml) hinzugegeben und bei Raumtemperatur für weitere 30 Minuten gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, das Rohprodukt in *n*-Hexan (20 ml) aufgenommen und, um das entstandene LiCl zu entfernen, filtriert. Das gelbe Rohprodukt wird unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 7 % (0.02 mmol, 8 mg)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 27.9 (bs)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -126.4 (bs)

MS(ESI): *m/z* = 503.3721 [M+H]⁺

6.3.8 Synthese von DippBPCy₂

DippBPCy₂

DippBPH₂ (1.20 mmol, 500 mg) wird in THF (30 ml) gelöst und auf circa -78 °C durch ein Isopropanol-Kältebad gekühlt. Anschließend wird eine gekühlte Lösung von *n*-BuLi in *n*-Hexan 2.5 M (2.40 mmol, 1.0 ml) hinzugegeben. Die Reaktionslösung färbt sich rasch orange. Nach etwa 10 Minuten Rühren wird Chlorcyclohexan (2.40 mmol, 0.28 ml) hinzugegeben und bei Raumtemperatur für weitere 30 Minuten gerührt. Es werden drei weitere Male die beschriebene Menge an *n*-BuLi in *n*-Hexan sowie Chlorcyclohexan hinzugegeben und dazwischen je 30 Min gerührt um einen vollständigen Umsatz zu erreichen. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, das Rohprodukt in *n*-Hexan (50 ml) aufgenommen und, um das entstandene LiCl zu entfernen, filtriert. Aus der gelben Lösung werden bei -28 °C farblose Kristalle erhalten. Diese werden abfiltriert und getrocknet.

Ausbeute: 47 % (0.56 mmol, 330 mg)

Schmelzpunkt: 118 °C

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 7.26-7.19 (m, 6H, *p/m*-C₆H₃), 6.31 (s, 2H, =CH), 3.35 (sept., ³J_{HH} = 6.7 Hz, 4H, CHMe₂), 1.81-1.45 (bm, 12H, CH₂) 1.40 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.18 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.04-0.94 (bm, 10H, CH₂)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 27.9 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 146.2 (s, *o*-C₆H₃), 140.4 (s, *ipso*-C₆H₃), 127.9 (s, *m*-C₆H₃), 123.8 (bs, *p*-C₆H₄), 122.0 (s, ³J_{PC} = 2.4 Hz, =CH), 32.0 (s, CH), 31.2 (d, ³J_{CP} = 10.3 Hz, CH₂), 30.1 (s, CH₂), 29.0 (s, CHMe₂), 28.3 (d, ³J_{CP} = 10.5 Hz, CH₂), 26.9 (s, CH₃), 25.9 (m, CH₂), 23.1 (s, CH₃), 22.8 (d, ⁴J_{CP} = 1.4 Hz, CH₂)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -47.0 (bs)

MS(ESI): m/z = 585.4505 [M+H]⁺

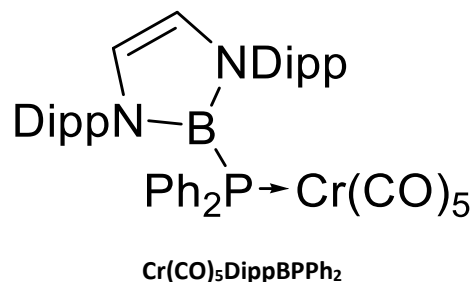
6.3.9 Allgemeine Synthesevorschrift für Komplexe $M(\text{CO})_5\text{L}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $L = \text{Borylphosphan}$)

Variante 1:

Borylphosphan (0.35 mmol, DippBPPH₂: 200 mg, MesBPPH₂: 171 mg, DippBPPH: 173 mg, MesBPPH: 144 mg, DippBPH₂: 147 mg, MesBPH₂: 117 mg) wird zusammen mit $M(\text{CO})_6$ (0.38 mmol, $M = \text{Cr}$: 85 mg, $M = \text{Mo}$: 101 mg, $M = \text{W}$: 135 mg) in einem Kolben vorgelegt und in THF (50 ml) gelöst. Die farblose Lösung wird mehrere Stunden (DippBPPH₂/MesBPPH₂: 6 h, DippBPPH/MesBPPH: 2 h, DippBPH₂/MesBPH₂: 0.5 h) mit einer UV-Lampe bestrahlt. Unter vermindertem Druck wird anschließend das Lösungsmittel entfernt. Durch Sublimation wird überschüssiges $M(\text{CO})_6$ beziehungsweise $M(\text{CO})_5(\text{THF})$ entfernt. Das Rohprodukt wird in *n*-Hexan (50 ml) aufgenommen und über Celite filtriert. Das Filtrat wird auf ca. 10 ml Volumen eingengt. Nach 24 h bei -28 °C wurden farblose Kristalle erhalten. Diese wurden filtriert und getrocknet.

Variante 2:

Es wird $M(\text{CO})_6$ (0.38 mmol, $M = \text{Cr}$: 85 mg, $M = \text{Mo}$: 101 mg, $M = \text{W}$: 135 mg) in THF (50 ml) gelöst und die Lösung 30 Minuten mit einer UV-Lampe bestrahlt. Die nunmehr gelbe Lösung wird zu einer Lösung von Borylphosphan (0.35 mmol, DippBPPH₂: 200 mg, MesBPPH₂: 171 mg, DippBPPH: 173 mg, MesBPPH: 144 mg, DippBPH₂: 147 mg, MesBPH₂: 117 mg) in THF (50 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die anschließende Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt wie zuvor beschrieben durch Entfernung des Lösungsmittels, Sublimation, Filtration und Kristallisation.

6.3.9.1 $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}_2$


Ausbeute nach Variante 1: 70 % (0.24 mmol, 187 mg)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 7.41-7.33 (m, 4H, *o*-Ph), 7.11-7.05 (m, 2H, *p*- C_6H_3), 6.98-6.92 (m, 4H, *m*- C_6H_3), 6.87-6.78 (m, 6H, *p/m*-Ph), 6.09 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz, 2H, =CH), 3.11 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 4H, CHMe₂), 1.12 (s, 6H, CH₃), 1.09 (s, 12H, CH₃), 1.06 (s, 6H, CH₃)

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 23.4 (bs)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 222.1 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.8$ Hz, CO), 216.5 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, CO), 145.7 (s, *o*- C_6H_3), 140.0 (s, *ipso*- C_6H_3), 134.7 (d, $^1J_{\text{CP}} = 32.9$ Hz, *ipso*-Ph), 134.1 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.5$ Hz, *o*-Ph), 129.0 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.3$ Hz, *m*-Ph), 128.8 (s, *m*- C_6H_3), 127.9 (s, *p*-Ph) 124.4 (s, =CH), 124.2 (s, *p*- C_6H_4), 29.1 (s, CHMe₂), 26.7 (s, CH₃), 23.0 (s, CH₃)

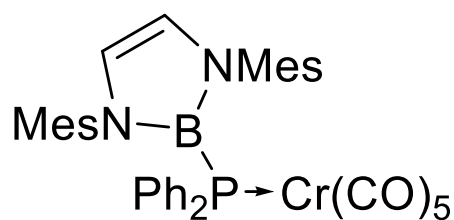
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: -13.2 (bs)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2057 (s) ν_{CO} , 1977 (s) ν_{CO} , 1946 (s) ν_{CO} , 1920 (s) ν_{CO} , 1910 (s) ν_{CO}

IR (C_6D_6): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2059 (s) ν_{CO} , 1980 (s) ν_{CO} , 1941 (s) ν_{CO} , 1932 (s) ν_{CO}

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{43}\text{H}_{46}\text{BCrN}_2\text{O}_5\text{P}$ (764.26.21 g/mol): C 67.55, H 6.06, N 3.66; gefunden: C 66.41, H 6.14, N 3.51

MS(ESI): $m/z = 787.2544$ [$\text{M}+\text{Na}$]⁺, 731.2644 [$\text{M}+\text{Na}-2\text{CO}$]⁺

6.3.9.2 $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesBPPPh}_2$

 $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesBPPPh}_2$

Ausbeute nach Variante 1: 67 % (0.23 mmol, 159 mg)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 7.38-7.27 (m, 4H, *o*-Ph), 6.90-6.75 (m, 6H, *m/p*-Ph), 6.58 (s, 4H, *m*- C_6H_2), 5.83 (s, 2H, =CH), 2.10 (s, 6H, *p*- CH_3), 2.01 (s, 12H, *o*- CH_3)

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 23.6 (bs)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 222.2 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.5$ Hz, CO), 216.9 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11.3$ Hz, CO), 138.8 (s, *ipso*- C_6H_2), 136.4 (s, *ipso*-Ph), 135.1 (s, *p*- C_6H_2), 133.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 33.6$ Hz, *o*-Ph), 133.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 10.8$ Hz, *o*- C_6H_2), 129.0 (s, *m*- C_6H_2), 127.6 (s, *m/p*-Ph), 121.5 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.0$ Hz, =CH), 20.5 (s, *p*- CH_3), 18.3 (s, *o*- CH_3)

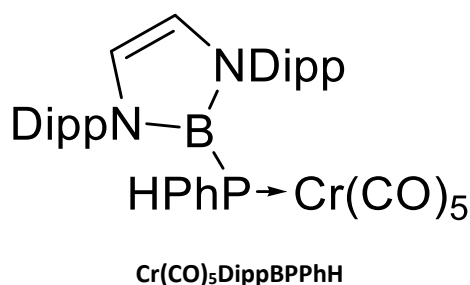
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: -12.7 (bs)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2056 (s) ν_{CO} , 1972 (s) ν_{CO} , 1936 (w) ν_{CO} , 1904 (s) ν_{CO} , 1885 (w) ν_{CO}

IR (C_6D_6): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2059 (s) ν_{CO} , 1965 (s) ν_{CO} , 1959 (m) ν_{CO} , 1937 (s) ν_{CO} , 1890 (s) ν_{CO}

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{37}\text{H}_{34}\text{BCrN}_2\text{O}_5\text{P}$ (680.47 g/mol): C 65.31, H 5.04, N 4.12; gefunden: C 64.89, H 5.25, N 3.94

MS(ESI): $m/z = 652.176$ $[\text{M}-\text{CO}]^+$, 647.1701 $[\text{M}+\text{Na}-2\text{CO}]^+$, 625.1884 $[\text{M}+\text{H}-2\text{CO}]^+$

6.3.9.3 Cr(CO)₅DippBPPPh


Ausbeute nach Variante 1: 73 % (0.25 mmol, 176 mg)

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 7.26-7.19 (m, 4H, *m*-C₆H₃), 7.05-7.00 (m, 2H, *p*-C₆H₃), 6.80-6.67 (m, 5H, Ph), 6.19 (d, ⁴J_{PH} = 1.7 Hz, 2H, =CH), 4.75 (d, ¹J_{PH} = 320.7 Hz, 1H, PH), 3.40 (sept., ³J_{HH} = 6.7 Hz, 2H, CHMe₂), 2.85 (sept., ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, CHMe₂), 1.44 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.10 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.04 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 0.86 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CH₃)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 23.5 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 221.6 (d, ²J_{CP} = 7.9 Hz, CO), 216.7 (d, ²J_{CP} = 12.2 Hz, CO), 146.2 (s, *o*-C₆H₃), 144.8 (s, *ipso*-C₆H₃), 137.8 (s, *p*-C₆H₃), 131.8 (d, ³J_{CP} = 10.0 Hz, *o*-Ph), 129.5 (d, ²J_{PC} = 38.1 Hz, *ipso*-Ph), 128.4 (2, *p*-Ph), 128.3 (d, ³J_{CP} = 9.8 Hz, *m*-Ph), 124.2 (s, *p*-C₆H₃), 123.6 (s, *m*-C₆H₃), 122.3 (d, ³J_{PC} = 5.8 Hz, =CH), 29.0 (s, CHMe₂), 28.2 (s, CHMe₂), 26.4 (s, CH₃), 25.8 (s, CH₃), 22.2 (s, CH₃), 21.8 (s, CH₃)

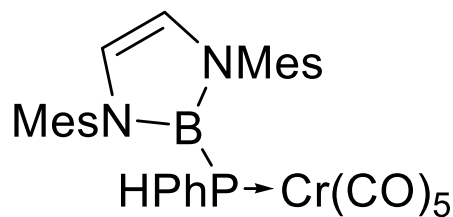
³¹P-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -63.5 (bd, ¹J_{PH} = 320.7 Hz)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2336 (m) ν_{PH}, 2059 (s) ν_{CO}, 1980 (s) ν_{CO}, 1925 (s) ν_{CO}, 1906 (s) ν_{CO}, 1873 (m) ν_{CO}

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2061 (s) ν_{CO}, 1980 (m) ν_{CO}, 1939 (s) ν_{CO}

Elementaranalyse: berechnet für C₃₇H₄₂BCrN₂O₅P (688.24 g/mol): C 64.54, H 6.15, N 4.07; gefunden: C 65.11, H 6.18, N 3.95

MS(ESI): m/z = 711.2225 [M+Na]⁺, 683.2270 [M+Na-CO]⁺, 655.2340 [M+Na-2CO]⁺

6.3.9.4 Cr(CO)₅MesBPPPh

 Cr(CO)₅MesBPPPh

Ausbeute nach Variante 1: 68 % (0.24 mmol, 143 mg)

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 6.93-6.82 (m, 4H, *m*-C₆H₂), 6.78-6.76 (m, 1H, *p*-Ph), 6.75-6.73 (m, 2H, *o*-Ph), 6.71-6.70 (m, 2H, *m*-Ph), 5.90 (d, ⁴J_{PH} = 1.7 Hz, 2H, =CH), 4.53 (d, ¹J_{PH} = 319.8 Hz, 1H, PH), 2.26 (s, 6H, *o*-CH₃), 2.16 (s, 6H, *p*-CH₃), 1.78 (s, 6H, *o*-CH₃)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 23.0 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 216.8 (d, ²J_{CP} = 12.0 Hz, CO), 137.5 (s, *ipso*-C₆H₂), 136.8 (s, *ipso*-Ph), 135.7 (s, *o*-C₆H₂), 134.7 (s, *p*-C₆H₂), 132.5 (d, ²J_{PC} = 9.8 Hz, *o*-Ph), 129.3 (d, ³J_{PC} = 2.0 Hz, *m*-Ph), 128.6 (s, *m*-C₆H₂), 127.8 (s, *p*-Ph), 120.1 (d, ³J_{PC} = 4.5 Hz, =CH), 20.6 (s, *p*-CH₃), 18.0 (s, *o*-CH₃), 17.3 (s, *o*-CH₃)

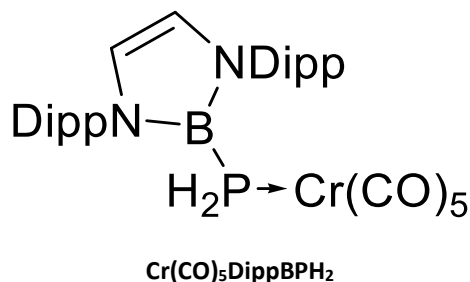
³¹P-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -68.4 (bd, ¹J_{PH} = 319.8 Hz)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2326 (w) ν PH, 2060 (s) ν CO, 1979 (s) ν CO, 1941 (m) ν CO, 1931 (s) ν CO, 1907 (s) ν CO

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2327 (w) ν PH, 2062 (s) ν CO, 1981 (m) ν CO, 1940 (s) ν CO

Elementaranalyse: berechnet für C₃₇H₄₂BCrN₂O₅P (604.14 g/mol): C 61.61, H 5.00, N 4.64; gefunden: C 61.40, H 5.17, N 4.38

MS(ESI): *m/z* = 627.1280 [M+Na]⁺, 599.1332 [M+Na-CO]⁺, 571.1393 [M+Na-2CO]⁺, 543.1240 [M+Na-3CO]⁺

6.3.9.5 Cr(CO)₅DippBPH₂


Ausbeute nach Variante 1: 65 % (0.23 mmol, 139 mg)

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 7.24-7.18 (m, 2H, *p*-C₆H₃), 7.13-7.07 (m, 4H, *m*-C₆H₃), 6.21 (s, 2H, =CH), 3.04 (sept., ³J_{HH} = 6.7 Hz, 4H, CHMe₂), 2.99 (d, ¹J_{PH} = 310.5 Hz, 1H, PH), 1.27 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6H, CH₃), 1.08 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 12H, CH₃)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 23.8 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 216.1 (d, ²J_{CP} = 12.0 Hz, CO), 145.3 (s, *o*-C₆H₃), 136.9 (s, *ipso*-C₆H₃), 128.6 (s, *p*-C₆H₃), 123.9 (s, *m*-C₆H₃), 122.0 (d, ³J_{PC} = 4.3 Hz, =CH), 28.4 (s, CHMe₂), 25.6 (s, CH₃), 23.0 (s, CH₃)

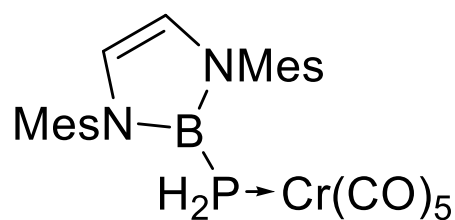
³¹P-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -160.4 (bt, ¹J_{PH} = 310.5 Hz)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2065 (s) ν CO, 1983 (w) ν CO, 1924 (s) ν CO

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2328 (w) ν PH, 2065 (s) ν CO, 1982 (m) ν CO, 1940 (s) ν CO

Elementaranalyse: berechnet für C₃₁H₃₈BCrN₂O₅P (612.21 g/mol): C 60.80, H 6.25, N 4.57; gefunden: C 59.09, H 6.37, N 4.23

MS(ESI): m/z = 635.1917 [M+Na]⁺, 607.1971 [M+Na-CO]⁺, 579.2019 [M+Na-2CO]⁺

6.3.9.6 Cr(CO)₅MesBPH₂

 Cr(CO)₅MesBPH₂

Ausbeute nach Variante 1: 54 % (0.19 mmol, 100 mg)

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 6.80 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 5.96 (d, ⁴J_{PH} = 1.3 Hz, 2H, =CH), 2.66 (d, ¹J_{PH} = 314.3 Hz, 2H, PH₂), 2.12 (s, 6H, *o*-CH₃), 2.09 (s, 12H, *p*-CH₃)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 22.9 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 221.1 (d, ²J_{CP} = 7.8 Hz, CO), 216.2 (d, ²J_{CP} = 12.5 Hz, CO), 137.0 (s, *ipso*-C₆H₂), 136.9 (s, *p*-C₆H₂), 134.4 (s, *o*-C₆H₂), 129.1 (s, *m*-C₆H₂), 120.1 (d, ³J_{PC} = 4.5 Hz, =CH), 20.6 (s, *p*-CH₃), 17.7 (s, *o*-CH₃)

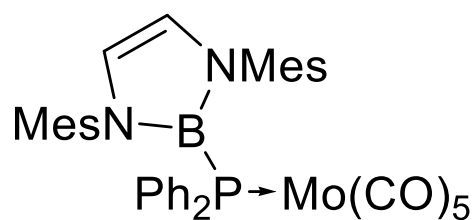
³¹P-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -162.8 (bt, ¹J_{PH} = 314.3 Hz)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2330 (w) ν PH, 2066 (m) ν CO, 1982 (w) ν CO, 1949 (s) ν CO, 1942 (s) ν CO

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2327 (w) ν PH, 2065 (s) ν CO, 1982 (m) ν CO, 1941 (s) ν CO

Elementaranalyse: berechnet für C₂₅H₂₆BCrN₂O₅P (528.27 g/mol): C 56.84, H 4.96, N 5.30; gefunden: C 56.31, H 4.87, N 5.25

MS(ESI): *m/z* = 528.1069 [M]⁺, 444.1221 [M-3CO]⁺

6.3.9.7 Mo(CO)₅MesBPh₂

 Mo(CO)₅MesBPh₂

Ausbeute nach Variante 2: 73 % (0.26 mmol, 186 mg)

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 7.38-7.28 (m, 4H, *o*-Ph), 6.85-6.77 (m, 6H, *m/p*-Ph), 6.59 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 5.84 (d, ⁴J_{PH} = 1.6 Hz, 2H, =CH), 2.10 (s, 6H, *p*-CH₃), 2.01 (s, 12H, *o*-CH₃)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 21.5 (bs)

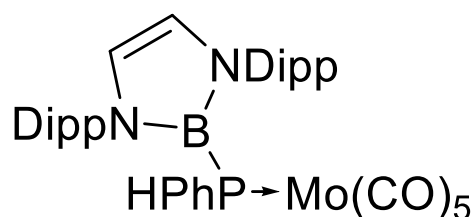
¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 205.9 (d, ²J_{CP} = 7.8 Hz, CO), 138.7 (s, *ipso*-C₆H₂), 136.3 (s, *ipso*-Ph), 134.4 (s, *p*-C₆H₂), 134.1 (d, ²J_{PC} = 32.9 Hz, *o*-Ph), 133.5 (d, ⁴J_{PC} = 12.1 Hz, *o*-C₆H₂), 129.0 (s, *m*-C₆H₂), 127.8 (s, *m/p*-Ph), 121.3 (d, ³J_{PC} = 5.0 Hz, =CH), 20.5 (s, *p*-CH₃), 18.4 (s, *o*-CH₃)

³¹P-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -31.8 (bs)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2067 (m) ν CO, 1988 (s) ν CO, 1939 (s) ν CO, 1924 (s) ν CO, 1908 (s) ν CO

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2068 (s) ν CO, 1981 (m) ν CO, 1943 (s) ν CO, 1919 (s) ν CO

MS(ESI): m/z = 698.1404 [M-CO]⁺, 693.1356 [M+Na-2CO]⁺

6.3.9.8 Mo(CO)₅DippBPhH

 Mo(CO)₅DippBPhH

Ausbeute nach Variante 2: 78 % (0.27 mmol, 200 mg)

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 7.27-7.19 (m, 4H, *m*-C₆H₃), 7.08-7.00 (m, 2H, *p*-C₆H₃), 6.80-6.66 (m, 5H, Ph), 6.18 (d, ⁴J_{PH} = 1.5 Hz, 2H, =CH), 4.81 (d, ¹J_{PH} = 315.4 Hz, 1H, PH), 3.38 (sept., ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, CHMe₂), 2.83 (sept., ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, CHMe₂), 1.44 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.12 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.05 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 0.87 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CH₃)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 23.6 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 205.6 (d, ²J_{CP} = 8.0 Hz, CO), 146.1 (s, *o*-C₆H₃), 144.8 (s, *ipso*-C₆H₃), 137.9 (s, *p*-C₆H₃), 131.9 (d, ³J_{CP} = 11.1 Hz, *o*-Ph), 130.0 (d, ²J_{PC} = 38.0 Hz, *ipso*-Ph), 128.3 (d, ³J_{CP} = 9.7 Hz, *m*-Ph), 128.3 (2, *p*-Ph), 124.1 (s, *p*-C₆H₃), 123.6 (s, *m*-C₆H₃), 122.2 (d, ³J_{PC} = 4.7 Hz, =CH), 29.0 (s, CHMe₂), 28.3 (s, CHMe₂), 26.2 (s, CH₃), 22.4 (s, CH₃), 22.2 (s, CH₃), 22.0 (s, CH₃)

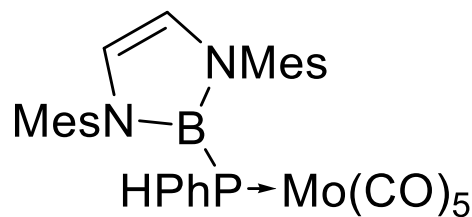
³¹P-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -90.3 (bd, ¹J_{PH} = 315.4 Hz)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2339 (w) ν PH, 2070 (s) ν CO, 1986 (s) ν CO, 1943 (s) ν CO, 1930 (s) ν CO, 1908 (s) ν CO

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2330 (w) ν PH, 2071 (s) ν CO, 1982 (m) ν CO, 1945 (s) ν CO

Elementaranalyse: berechnet für C₃₇H₄₂BMoN₂O₅P (734.20 g/mol): C 60.67, H 5.78, N 3.82; gefunden: C 59.59, H 5.50, N 3.58

MS(ESI): m/z = 734.1992 [M]⁺, 706.2033 [M-CO]⁺, 650.2130 [M-3CO]⁺, 622.47 [M-4CO]⁺

6.3.9.9 Mo(CO)₅MesBPhH

 Mo(CO)₅MesBPPH

Ausbeute nach Variante 2: 89 % (0.31 mmol, 203 mg)

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 6.96-6.82 (m, 4H, *m*-C₆H₂), 6.82-6.78 (m, 1H, *p*-Ph), 6.76-6.73 (m, 2H, *o*-Ph), 6.71-6.68 (m, 2H, *m*-Ph), 5.90 (d, ⁴J_{PH} = 1.6 Hz, 2H, =CH), 4.61 (d, ¹J_{PH} = 315.6 Hz, 1H, PH), 2.26 (s, 6H, *o*-CH₃), 2.17 (s, 6H, *p*-CH₃), 1.77 (s, 6H, *o*-CH₃)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 22.8 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 210.1 (d, ²J_{CP} = 19.2 Hz, CO), 205.6 (d, ²J_{CP} = 8.3 Hz, CO), 137.5 (s, *ipso*-C₆H₂), 136.8 (s, *ipso*-Ph), 135.6 (s, *o*-C₆H₂), 134.6 (s, *p*-C₆H₂), 132.8 (d, ²J_{PC} = 11.1 Hz, *o*-Ph), 129.0 (d, ³J_{PC} = 1.8 Hz, *m*-Ph), 128.0 (s, *m*-C₆H₂), 127.8 (s, *p*-Ph), 119.9 (d, ³J_{PC} = 4.7 Hz, =CH), 20.6 (s, *p*-CH₃), 18.1 (s, *o*-CH₃), 17.3 (s, *o*-CH₃)

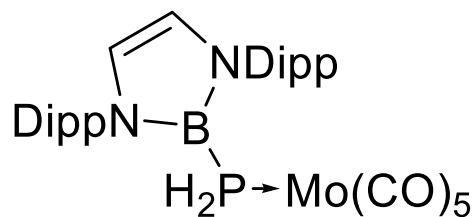
³¹P-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -94.7 (bd, ¹J_{PH} = 315.6 Hz)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2328 (w) ν PH, 2070 (s) ν CO, 1985 (s) ν CO, 1935 (s) ν CO, 1904 (s) ν CO, 1879 (m) ν CO

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2071 (s) ν CO, 1982 (m) ν CO, 1945 (s) ν CO

Elementaranalyse: berechnet für C₃₁H₃₀BMoN₂O₅P (648.32 g/mol): C 57.43, H 4.66, N 4.32; gefunden: C 57.75, H 4.76, N 4.24

MS(ESI): m/z = 617.1047 [M+Na-2CO]⁺

6.3.9.10 Mo(CO)₅DippBPH₂

 Mo(CO)₅DippBPH₂

Ausbeute nach Variante 2: 82 % (0.29 mmol, 189 mg)

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 7.24-7.17 (m, 4H, *m*-C₆H₃), 7.13-7.08 (m, 2H, *p*-C₆H₃), 6.80-6.66 (m, 5H, Ph), 6.20 (d, ⁴J_{PH} = 1.6 Hz, 2H, =CH), 3.03 (sept., ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, CHMe₂), 2.98 (d, ¹J_{PH} = 306.3 Hz, 2H, PH), 1.27 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH₃), 1.09 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH₃)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 23.8 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 209.0 (d, ²J_{CP} = 21.0 Hz, CO), 204.8 (d, ²J_{CP} = 8.3 Hz, CO), 145.3 (s, *o*-C₆H₃), 137.1 (s, *ipso*-C₆H₃), 128.5 (s, *p*-C₆H₃), 123.9 (s, *m*-C₆H₃), 121.9 (d, ³J_{PC} = 4.6 Hz, =CH), 28.4 (s, CHMe₂), 25.3 (s, CH₃), 23.1 (s, CH₃)

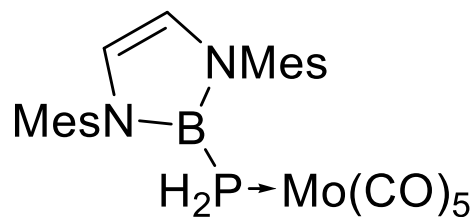
³¹P-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -193.2 (bt, ¹J_{PH} = 306.3 Hz)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2335 (w) ν_{PH}, 2074 (s) ν_{CO}, 1988 (s) ν_{CO}, 1944 (s) ν_{CO}, 1915 (s) ν_{CO}, 1881 (m) ν_{CO}

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2327 (w) ν_{PH}, 2074 (s) ν_{CO}, 1983 (m) ν_{CO}, 1945 (s) ν_{CO}

Elementaranalyse: berechnet für C₃₁H₃₈BMoN₂O₅P (656.17 g/mol): C 56.73, H 5.84, N 4.27; gefunden: C 56.93, H 5.82, N 4.12

MS(ESI): m/z = 658.1670 [M]⁺, 625.1671 [M+Na-2CO]⁺, 574.1822 [M-3CO]⁺

6.3.9.11 Mo(CO)₅MesBPH₂

 Mo(CO)₅MesBPH₂

Ausbeute nach Variante 2: 67 % (0.23 mmol, 134.6 mg)

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 6.80 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 5.96 (d, ⁴J_{PH} = 2.0 Hz, 2H, =CH), 2.63 (d, ¹J_{PH} = 310.5 Hz, 2H, PH₂), 2.12 (s, 6H, *o*-CH₃), 2.09 (s, 12H, *p*-CH₃)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 23.4 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 209.3 (d, ²J_{CP} = 21.2 Hz, CO), 204.9 (d, ²J_{CP} = 8.5 Hz, CO), 137.1 (s, *ipso*-C₆H₂), 136.8 (s, *p*-C₆H₂), 134.4 (s, *o*-C₆H₂), 129.1 (s, *m*-C₆H₂), 119.9 (d, ³J_{PC} = 4.60 Hz, =CH), 20.6 (s, *p*-CH₃), 17.7 (s, *o*-CH₃)

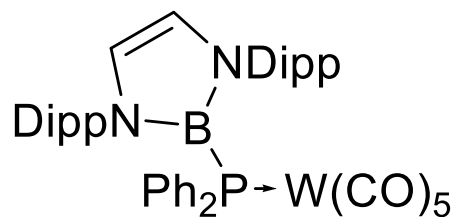
³¹P-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -195.7 (bt, ¹J_{PH} = 310.5 Hz)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2337 (w) ν PH, 2072 (s) ν CO, 1986 (s) ν CO, 1926 (s) ν CO

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2074 (s) ν CO, 1982 (s) ν CO, 1947 (s) ν CO

Elementaranalyse: berechnet für C₂₅H₂₆BMoN₂O₅P (572.23 g/mol): C 52.47, H 4.58, N 4.90; gefunden: C 51.81, H 4.70, N 4.69

MS(ESI): *m/z* = 574.0731 [M]⁺, 546.0779 [M-CO]⁺

6.3.9.12 $W(CO)_5DippBPPH_2$

 $W(CO)_5DippBPPH_2$

Ausbeute nach Variante 2: 84 % (0,29 mmol, 264 mg)

1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 7.42-7.30 (m, 4H, *o*-Ph), 7.09-7.01 (m, 2H, *p*- C_6H_3), 6.97-6.89 (m, 4H, *m*- C_6H_3), 6.87-6.78 (m, 6H, *p/m*-Ph), 6.08 (d, $^4J_{PH} = 1.7$ Hz, 2H, =CH), 3.09 (sept., $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 4H, CHMe₂), 1.10 (d, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 12H, CH₃), 1.08 (d, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 12H, CH₃)

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 23.0 (bs)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 197.9 (d, $^1J_{CW} = 120$ Hz, $^2J_{CP} = 6.3$ Hz, CO), 145.2 (s, *o*- C_6H_3), 139.3 (s, *ipso*- C_6H_3), 134.5 (d, $^1J_{CP} = 37.3$ Hz, *ipso*-Ph), 133.9 (d, $^2J_{PC} = 11.3$ Hz, *o*-Ph), 128.7 (d, $^3J_{CP} = 2.0$ Hz, *m*-Ph), 128.4 (s, *m*- C_6H_3), 127.5 (s, *p*-Ph), 123.8 (d, $^3J_{PC} = 5.3$ Hz, =CH), 123.8 (s, *p*- C_6H_4), 28.7 (s, CHMe₂), 26.1 (s, CH₃), 22.6 (s, CH₃)

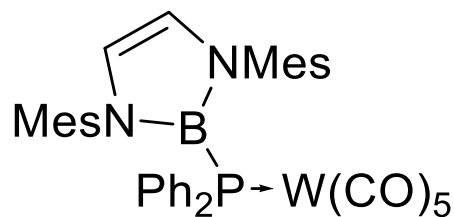
$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: -49.1 (bs)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2067 (s) ν_{CO} , 1976 (s) ν_{CO} , 1943 (s) ν_{CO} , 1919 (s) ν_{CO} , 1905 (s) ν_{CO}

IR (C_6D_6): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2068 (s) ν_{CO} , 1977 (m) ν_{CO} , 1939 (s) ν_{CO} , 1930 (s) ν_{CO}

Elementaranalyse: berechnet für $C_{43}H_{56}BN_2O_5PW$ (896.47 g/mol): C 57.61, H 5.17, N 3.12; gefunden: C 57.10, H 5.21, N 2.89

MS(ESI): $m/z = 919.2644$ [M+Na]⁺, 891.2702 [M+Na-CO]⁺

6.3.9.13 $W(CO)_5MesBPPH_2$

 $W(CO)_5MesBPPH_2$

Ausbeute nach Variante 2: 87 % (0.30 mmol, 247 mg)

1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 7.34-7.24 (m, 4H, *o*-Ph), 6.84 -6.75 (m, 6H, *m/p*-Ph), 6.58 (s, 4H, *m*- C_6H_2), 5.82 (d, $^4J_{PH} = 1.7$ Hz, 2H, =CH), 2.10 (s, 6H, *p*- CH_3), 2.03 (s, 12H, *o*- CH_3)

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 22.6 (bs)

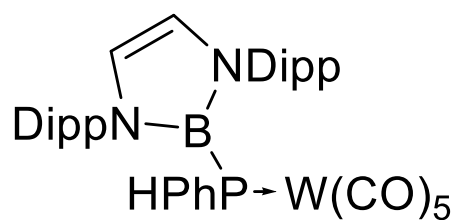
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 198.2 (d, $^2J_{CP} = 6.3$ Hz, CO), 138.7 (s, *ipso*- C_6H_2), 136.4 (s, *ipso*-Ph), 135.0 (s, *p*- C_6H_2), 133.8 (d, $^2J_{PC} = 38.1$ Hz, *o*-Ph), 133.7 (d, $^4J_{PC} = 11.5$ Hz, *o*- C_6H_2), 129.0 (s, *m*- C_6H_2), 127.8 (s, *m/p*-Ph), 121.3 (d, $^3J_{PC} = 5.4$ Hz, =CH), 20.5 (s, *p*- CH_3), 18.5 (s, *o*- CH_3)

$^{31}P\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: -45.7 (bs)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2066 (s) ν_{CO} , 1972 (s) ν_{CO} , 1918 (s) ν_{CO} , 1894 (s) ν_{CO} , 1884 (s) ν_{CO}

IR (C_6D_6): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2067 (s) ν_{CO} , 1976 (s) ν_{CO} , 1934 (s) ν_{CO}

MS(ESI): $m/z = 812.1816 [M]^+$, 784.1869 $[M-CO]^+$, 728.1964 $[M-3CO]^+$

6.3.9.14 $W(CO)_5DippBPhH$

 $W(CO)_5DippBPPH$

Ausbeute nach Variante 2: 71 % (0.25 mmol, 204 mg)

1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 7.28-7.20 (m, 4H, *m*- C_6H_3), 7.06-7.00 (m, 2H, *p*- C_6H_3), 6.77-6.65 (m, 5H, Ph), 6.17 (d, $^4J_{PH} = 1.1$ Hz, 2H, =CH), 5.13 (d, $^1J_{PH} = 326.0$ Hz, 1H, PH), 3.36 (sept., $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 2H, CHMe₂), 2.82 (sept., $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 2H, CHMe₂), 1.43 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 6H, CH₃), 1.11 (d, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 6H, CH₃), 1.04 (d, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 6H, CH₃), 0.86 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 6H, CH₃)

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 23.1 (bs)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 197.0 (d, $^2J_{CP} = 6.0$ Hz, CO), 146.1 (s, *o*- C_6H_3), 144.8 (s, *ipso*- C_6H_3), 137.8 (s, *p*- C_6H_3), 131.8 (d, $^3J_{CP} = 10.8$ Hz, *o*-Ph), 129.5 (d, $^2J_{PC} = 42.4$ Hz, *ipso*-Ph), 128.4 (d, $^3J_{CP} = 10.2$ Hz, *m*-Ph), 128.4 (2, *p*-Ph), 124.1 (s, *p*- C_6H_3), 123.7 (s, *m*- C_6H_3), 122.2 (d, $^3J_{PC} = 5.2$ Hz, =CH), 29.0 (s, CHMe₂), 28.3 (s, CHMe₂), 26.3 (s, CH₃), 25.8 (s, CH₃), 22.3 (s, CH₃), 21.9 (s, CH₃)

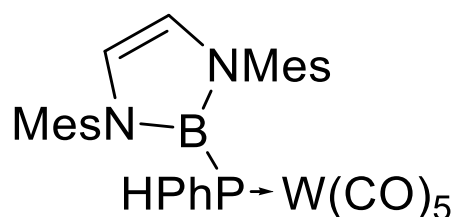
^{31}P -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: -109.1 (bd, $^1J_{PH} = 326.0$ Hz)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2069 (s) ν_{CO} , 1978 (s) ν_{CO} , 1936 (m) ν_{CO} , 1923 (s) ν_{CO} , 1904 (s) ν_{CO}

IR (C_6D_6): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2069 (s) ν_{CO} , 1977 (m) ν_{CO} , 1936 (s) ν_{CO}

Elementaranalyse: berechnet für $C_{37}H_{42}BN_2O_5PW$ (820.24 g/mol): C 54.17, H 5.16, N 3.41; gefunden: C 53.76, H 5.11, N 3.23

MS(ESI): $m/z = 843.2335 [M+Na]^+$, $787.2439 [M+Na-2CO]^+$

6.3.9.15 $W(CO)_5MesBPhH$

 $W(CO)_5MesBPPH$

Ausbeute nach Variante 2: 45 % (0.16 mmol, 116 mg)

1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 6.96-6.78 (m, 4H, *m*- C_6H_2), 6.78-6.76 (m, 1H, *p*-Ph), 6.75-6.72 (m, 2H, *o*-Ph), 6.71-6.67 (m, 2H, *m*-Ph), 5.89 (d, $^4J_{PH} = 1.7$ Hz, 2H, =CH), 4.94 (d, $^1J_{PH} = 326.4$ Hz, 1H, PH), 2.25 (s, 6H, *o*- CH_3), 2.17 (s, 6H, *p*- CH_3), 1.77 (s, 6H, *o*- CH_3)

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 22.6 (bs)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 197.2 (d, $^2J_{CP} = 6.3$ Hz, CO), 137.7 (s, *ipso*- C_6H_2), 137.2 (s, *ipso*-Ph), 136.0 (s, *o*- C_6H_2), 135.0 (s, *p*- C_6H_2), 133.2 (d, $^2J_{PC} = 11.0$ Hz, *o*-Ph), 129.4 (d, $^3J_{PC} = 2.1$ Hz, *m*-Ph), 128.1 (s, *m*- C_6H_2), 127.9 (s, *p*-Ph), 120.3 (d, $^3J_{PC} = 4.8$ Hz, =CH), 21.0 (s, *p*- CH_3), 18.5 (s, *o*- CH_3), 17.7 (s, *o*- CH_3)

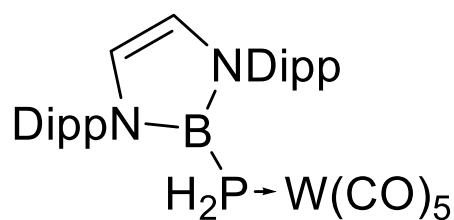
^{31}P -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: -113.1 (bd, $^1J_{PH} = 326.4$ Hz)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2360 (w) ν_{PH} , 2069 (s) ν_{CO} , 1977 (s) ν_{CO} , 1941 (m) ν_{CO} , 1929 (s) ν_{CO} , 1904 (s) ν_{CO}

IR (C_6D_6): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2070 (s) ν_{CO} , 1976 (m) ν_{CO} , 1937 (s) ν_{CO}

Elementaranalyse: berechnet für $C_{31}H_{30}BN_2O_5PW$ (736.15 g/mol): C 50.58, H 4.11, N 3.81; gefunden: C 50.51, H 4.27, N 3.61

MS(ESI): $m/z = 736.1497 [M]^+$, $708.1546 [M-CO]^+$, $652.1646 [M-3CO]^+$

6.3.9.16 $W(CO)_5DippBPH_2$

 $W(CO)_5DippBPH_2$

Ausbeute nach Variante 2: 77 % (0.27 mmol, 201 mg)

1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 7.24-7.17 (m, 2H, *p*- C_6H_3), 7.12-7.01 (m, 4H, *m*- C_6H_3), 6.19 (d, $^4J_{PH} = 1.6$ Hz, 2H, =CH), 3.34 (d, $^1J_{PH} = 318.8$ Hz, 2H, PH), 3.02 (sept., $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 4H, CHMe₂), 1.26 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 12H, CH₃), 1.08 (d, $^3J_{HH} = 6.8$ Hz, 12H, CH₃)

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 23.0 (bs)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 195.6 (d, $^2J_{CP} = 6.2$ Hz, CO), 145.2 (s, *o*- C_6H_3), 136.9 (s, *ipso*- C_6H_3), 128.6 (s, *p*- C_6H_3), 124.0 (s, *m*- C_6H_3), 121.9 (d, $^3J_{PC} = 4.8$ Hz, =CH), 28.4 (s, CHMe₂), 25.4 (s, CH₃), 23.1 (s, CH₃)

^{31}P -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: -211.7 (bt, $^1J_{PH} = 318.6$ Hz)

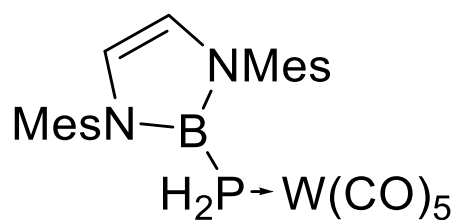
IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2360 (w) ν_{PH} , 2071 (m) ν_{CO} , 1979 (m) ν_{CO} , 1936 (s) ν_{CO} , 1909 (s) ν_{CO}

IR (C_6D_6): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2073 (s) ν_{CO} , 1975 (m) ν_{CO} , 1939 (s) ν_{CO}

Elementaranalyse: berechnet für $C_{31}H_{38}BN_2O_5PW$ (744.21 g/mol): C 50.03, H 5.15, N 3.76; gefunden: C 48.47, H 5.36, N 3.39

MS(ESI): $m/z = 767.2021 [M+Na]^+$, $711.2124 [M+Na-2CO]^+$

6.3.9.17 $W(CO)_5DippBPH_2$



$W(CO)_5MesBPH_2$

Ausbeute nach Variante 2: 35 % (0.12 mmol, 81 mg)

1H -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 6.80 (s, 4H, *m*- C_6H_2), 5.94 (d, $^4J_{PH} = 1.8$ Hz, 2H, =CH), 2.97 (d, $^1J_{PH} = 322.9$ Hz, 2H, PH_2), 2.13 (s, 6H, *o*- CH_3), 2.08 (s, 12H, *p*- CH_3)

$^{11}B\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 22.2 (bs)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 195.7 (d, $^2J_{CP} = 6.4$ Hz, CO), 137.0 (s, *ipso*- C_6H_2), 136.9 (s, *p*- C_6H_2), 134.4 (s, *o*- C_6H_2), 129.1 (s, *m*- C_6H_2), 120.0 (d, $^3J_{PC} = 5.0$ Hz, =CH), 20.6 (s, *p*- CH_3), 17.7 (s, *o*- CH_3)

^{31}P -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: -214.4 (bt, $^1J_{PH} = 322.9$ Hz)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2361 (w) ν_{PH} , 2071 (s) ν_{CO} , 1978 (s) ν_{CO} , 1912 (s) ν_{CO}

IR (C_6D_6): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2390 (w) ν_{PH} , 2073 (s) ν_{CO} , 1976 (m) ν_{CO} , 1939 (s) ν_{CO}

Elementaranalyse: berechnet für $C_{25}H_{26}BN_2O_5PW$ (660.11 g/mol): C 45.49, H 3.97, N 4.24; gefunden: C 43.63, H 3.55, N 3.46

MS(ESI): 661.1258 $[M+H]^+$, 633.1304 $[M-CO+H]^+$, 605.1356 $[M-2CO+H]^+$

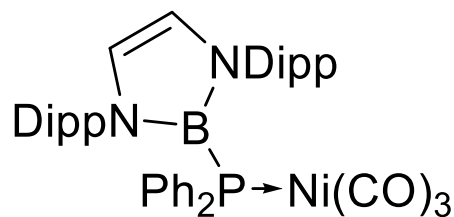
6.3.10 Allgemeine Synthesevorschrift für Borylphosphan-Ni(CO)₃-Komplexe

Variante 1 aus: Ni(CO)₄:

Borylphosphan (0.35 mmol, DippBPPH₂: 200 mg, MesBPPH₂: 171 mg, DippBPPH: 173 mg, MesBPPH: 144 mg, DippBPH₂: 147 mg, MesBPH₂: 117 mg, DippBPMe₂: 157 mg, MesBPMe₂: 128 mg, DippBPPHCy: 203 mg, DippBPCy₂: 205 mg) wird in einem Schlenk Kolben vorgelegt und in THF (20 ml) unter Rühren gelöst. Diese Lösung wird durch ein Isopropanol-Kältebad auf circa -78 °C gekühlt. Anschließend wird eine auf circa -20 °C gekühlte 0.0855 molare Ni(CO)₄ Lösung in Toluol (0.7 mmol, 8.17 ml) langsam zugetropft. Das Abfließen der Reaktion ist an sofortiger moderater Gasentwicklung zu erkennen. Das Kältebad wird entfernt und die Reaktionslösung wird für weitere 30 Minuten gerührt. Nach beendeter Reaktion erfolgt die Aufarbeitung der Reaktionsmischung wie zuvor beschrieben durch Entfernung der flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck, Filtration in *n*-Hexan und Kristallisation aus *n*-Hexan.

Variante 2: aus Ni(COD)₂:

Ni(COD)₂ (0.70 mmol, 192 mg) wird in kaltem THF gelöst. Hierfür wird ein Dreihalskolben verwendet welcher an eine fest installierte CO-Begasungsanlage im Argon-Gegenstrom angebracht wird. Anschließend wird die gelbe Lösung mit einem Isopropanol-Kältebad auf circa -78 °C gekühlt. Unter Rühren wird bei moderatem CO Druck über ein Gaseinleitungsrohr CO in die kalte Reaktionslösung eingeleitet. Nach etwa 30 Minuten hat sich die Lösung vollständig entfärbt. Die CO-Zufuhr wird beendet und eine Argon-Atmosphäre wiederhergestellt. Anschließend wird eine Lösung von Borylphosphan (0.35 mmol, DippBPPH₂: 200 mg, MesBPPH₂: 171 mg, DippBPPH: 173 mg, MesBPPH: 144 mg, DippBPH₂: 147 mg, MesBPH₂: 117 mg, DippBPMe₂: 157 mg, MesBPMe₂: 128 mg, DippBPPHCy: 203 mg, DippBPCy₂: 205 mg) in kaltem THF über ein Septum in die Reaktionslösung gegeben. Das Kältebad wird entfernt und das Reaktionsgemisch wird für 30 Minuten gerührt. Nach beendeter Reaktion werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das gelbe Rohprodukt wird in etwas *n*-Hexan (ca. 10 ml) aufgenommen und über trockenem Celite filtriert. Aus der *n*-Hexanlösung werden nach einigen Tagen bei -20 °C farblose Kristalle erhalten welche filtriert und getrocknet werden.

6.3.10.1 Ni(CO)₃DippBPPH₂

 Ni(CO)₃DippBPPH₂

Ausbeute nach Variante 2: 94 % (0.33 mmol, 235 mg)

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm]: 7.32-7.18 (m, 4H, *o*-Ph), 7.11-7.06 (m, 2H, *p*-C₆H₃), 7.06-7.01 (m, 4H, *m*-C₆H₃), 7.01-6.93 (m, 6H, *p/m*-Ph), 6.30 (d, ⁴J_{PH} = 1.7 Hz, 2H, =CH), 2.99 (sept., ³J_{HH} = 6.8 Hz, 4H, CHMe₂), 1.08 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 12H, CH₃), 1.02 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12H, CH₃)

¹¹B{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm]: 22.9 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm]: 195.7 (s, CO), 145.1 (s, *o*-C₆H₃), 138.8 (s, *ipso*-C₆H₃), 134.3 (d, ²J_{PC} = 13.2 Hz, *o*-Ph), 133.7 (d, ¹J_{CP} = 33.6 Hz, *ipso*-Ph), 128.5 (d, ³J_{CP} = 2.0 Hz, *m*-Ph), 127.7 (s, *m*-C₆H₃), 127.6 (s, *p*-Ph), 123.4 (s, *p*-C₆H₄), 122.9 (d, ³J_{PC} = 5.0 Hz, =CH), 28.8 (s, CHMe₂), 26.5 (s, CH₃), 22.3 (s, CH₃)

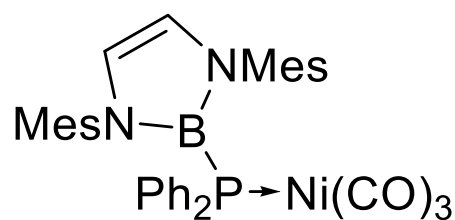
³¹P{¹H}-NMR (CDCl₃): δ [ppm]: -32.7 (bs)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2060 (s) ν CO, 1986 (s) ν CO, 1975 (s) ν CO

IR (DCM): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2061 (s) ν CO, 1992 (s) ν CO, 1979 (s) ν CO

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2061 (s) ν CO, 1986 (s) ν CO, 1975 (s) ν CO

6.3.10.2 Ni(CO)₃MesBPPH₂



Ni(CO)₃MesBPPH₂

Ausbeute nach Variante 2: 75 % (0.26 mmol, 165 mg)

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 7.52-7.40 (m, 4H, *o*-Ph), 6.86-6.79 (m, 6H, *m/p*-Ph), 6.57 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 5.98 (d, ⁴J_{PH} = 1.7 Hz, 2H, =CH), 2.07 (s, 18H, *o/p*-CH₃)

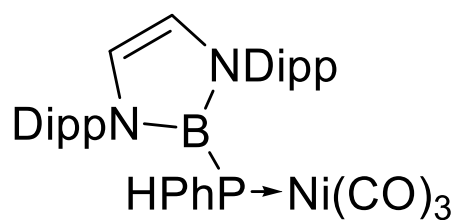
¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 22.3 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 196.3 (s, CO), 138.6 (s, *ipso*-C₆H₂), 136.1 (s, *ipso*-Ph), 134.7 (s, *p*-C₆H₂), 134.6 (d, ²J_{PC} = 34.1 Hz, *o*-Ph), 133.8 (d, ⁴J_{PC} = 13.1 Hz, *o*-C₆H₂), 129.0 (s, *m*-C₆H₂), 127.6 (s, *m/p*-Ph), 121.1 (d, ³J_{PC} = 5.0 Hz, =CH), 20.5 (s, *p*-CH₃), 18.4 (s, *o*-CH₃)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -34.4 (bs)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2062 (s) ν CO, 1986 (s) ν CO, 1975 (s) ν CO

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2062 (s) ν CO, 1991 (s) ν CO, 1979 (s) ν CO

6.3.10.3 Ni(CO)₃DippBPPhH

 Ni(CO)₃DippBPPhH

Ausbeute nach Variante 1: 47 % (0.16 mmol, 105 mg)

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 7.24-7.20 (m, 4H, *m*-C₆H₃), 7.07-7.03 (m, 2H, *p*-C₆H₃), 6.86-6.75 (m, 5H, Ph), 6.19 (d, ⁴J_{PH} = 1.1 Hz, 2H, =CH), 4.61 (d, ¹J_{PH} = 313.0 Hz, 1H, PH), 3.29 (sept., ³J_{HH} = 6.9 Hz, 2H, CHMe₂), 2.93 (sept., ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2H, CHMe₂), 1.40 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH₃), 1.17 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 1.08 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H, CH₃), 0.97 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6H, CH₃)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 22.9 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 196.1 (s, CO), 146.0 (s, *o*-C₆H₃), 145.3 (s, *ipso*-C₆H₃), 138.1 (s, *p*-C₆H₃), 131.2 (d, ³J_{CP} = 17.5 Hz, *o*-Ph), 127.5 (2, *p*-Ph), 123.6 (d, ³J_{PC} = 3.7 Hz, =CH), 28.6 (s, CHMe₂), 28.4 (s, CHMe₂), 25.8 (s, CH₃), 25.6 (s, CH₃), 22.8 (s, CH₃), 22.2 (s, CH₃)

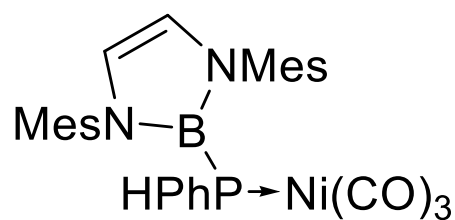
³¹P-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -96.6 (bd)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2067 (s) ν CO, 1998 (s) ν CO, 1985 (s) ν CO

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2067 (s) ν CO, 1995 (s) ν CO, 1988 (s) ν CO

MS(ESI): m/z = 554.2530 [M-3CO]⁺

6.3.10.4 Ni(CO)₃MesBPPPh



Ni(CO)₃MesBPPPh

Ausbeute nach Variante 1: 23 % (0.08 mmol, 45 mg)

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 6.93-6.47 (bm, 9H, Ph/*m*-C₆H₂), 5.96 (bd, 2H, =CH), 4.58 (bd, ¹J_{PH} = 301.7 Hz, 1H, PH), 2.18 (bs, 12H, CH₃), 1.89 (bs, 6H, CH₃)

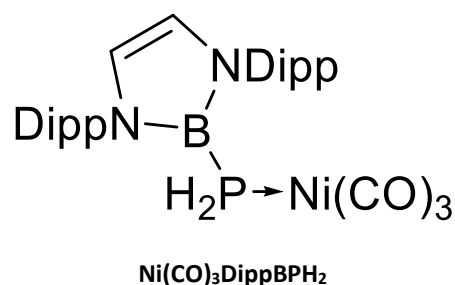
¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 22.6 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 196.1 (s, CO), 137.8 (s, *ipso*-C₆H₂), 136.5 (s, *ipso*-Ph), 135.5 (s, *o*-C₆H₂), 135.2 (s, *p*-C₆H₂), 133.2 (d, ²J_{PC} = 12.0 Hz, *o*-Ph), 128.9 (bs, *m*-Ph), 119.7 (bs, =CH), 20.6 (s, *p*-CH₃), 18.0 (s, *o*-CH₃), 17.5 (s, *o*-CH₃)

³¹P-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -97.9 (bd)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2067 (s) ν CO, 1995 (s) ν CO, 1984 (s) ν CO

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2067 (s) ν CO, 1996 (s) ν CO, 1988 (s) ν CO

6.3.10.5 Ni(CO)₃DippBPH₂


Ausbeute nach Variante 1: 19 % (0.07 mmol, 37 mg)

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 7.10 (bm, 6H, C₆H₃), 6.14 (bd, 2H, =CH), 2.99 (bs, 4H, CHMe₂), 2.78 (d, ¹J_{PH} = 299.6 Hz, 2H, PH), 1.22 (bs, 12H, CH₃), 1.08 (bs, 12H, CH₃)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 24.0 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 195.2 (s, CO), 145.4 (s, *o*-C₆H₃), 137.5 (s, *ipso*-C₆H₃), 128.3 (s, *p*-C₆H₃), 123.7 (s, *m*-C₆H₃), 121.4 (d, ³J_{PC} = 5.3 Hz, =CH), 28.3 (s, CHMe₂), 24.8 (s, CH₃), 23.3 (s, CH₃)

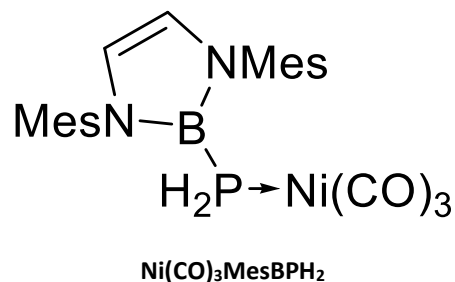
³¹P-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -197.6 (bt)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2330 (w) ν PH, 2071 (s) ν CO, 1999 (s) ν CO, 1984 (s) ν CO

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2072 (s) ν CO, 1999 (s) ν CO, 1991 (s) ν CO

MS(ESI): m/z = 506.18 [M-2CO]⁺

6.3.10.6 Ni(CO)₃MesBPH₂



Ausbeute nach Variante 1: 28 % (0.10 mmol, 47 mg)

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 6.82 (s, 4H, *m*-C₆H₂), 5.94 (s, 2H, =CH), 2.64 (d, ¹J_{PH} = 324.4 Hz, 2H, PH₂), 2.18 (s, 6H, *o*-CH₃), 2.11 (s, 12H, *p*-CH₃)

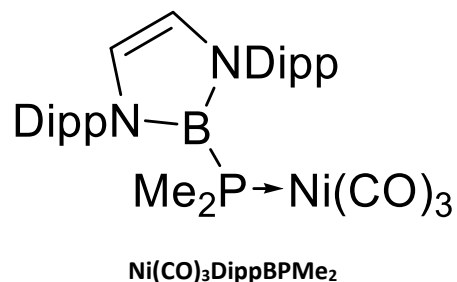
¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 22.8 (bs)

¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 137.5 (s, *ipso*-C₆H₂), 136.9 (s, *p*-C₆H₂), 134.6 (s, *o*-C₆H₂), 128.7 (s, *m*-C₆H₂), 119.7 (s, =CH), 20.4 (s, *p*-CH₃), 17.6 (s, *o*-CH₃)

³¹P-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -199.6 (bt)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2069 (s) ν CO, 1995 (s) ν CO, 1984 (s) ν CO

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2071 (s) ν CO, 1997 (s) ν CO, 1989 (s) ν CO

6.3.10.7 Ni(CO)₃DippBPMe₂


Ausbeute nach Variante 1: 75 % (0.26 mmol, 155 mg)

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 7.15 (bs, 6H, C₆H₃), 6.13 (bs, 2H =CH), 3.12 (bs, 4H, CHMe₂), 1.32 (bs, 12H, C(CH₃)₂), 1.18 (bs, 12H, C(CH₃)₂) 0.77 (bs, 6H, PMe₂)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 23.9 (bs)

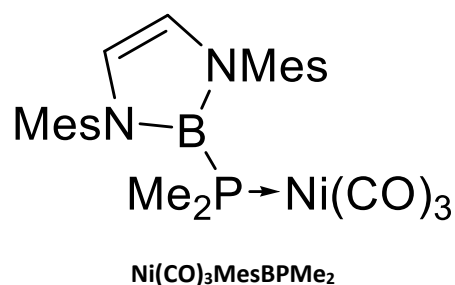
¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 197.2 (s, CO), 145.7 (s, *o*-C₆H₃), 138.7 (s, *ipso*-C₆H₃), 128.2 (s, *p*-C₆H₃), 123.4 (s, *m*-C₆H₃), 121.9 (d, ³J_{PC} = 3.6 Hz, =CH), 28.5 (s, CHMe₂), 25.8 (s, CH₃), 22.5 (s, CH₃), 13.5 (d, ¹J_{PC} = 24.8 Hz, PMe₂)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -87.8 (bs)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2055 (s) ν CO, 1970 (s) ν CO

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2059 (s) ν CO, 1981 (s) ν CO

6.3.10.8 Ni(CO)₃DippBPMe₂



Ausbeute nach Variante 1: 63 % (0.22 mmol, 112 mg)

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 6.78 (bs, 4H, *m*-C₆H₂), 5.90 (bs, 2H, =CH), 2.17 (bs, 12H, *o*-CH₃), 2.13 (bs, 6H, *p*-CH₃), 0.79 (bs, 6H, PMe₂)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 23.0 (bs)

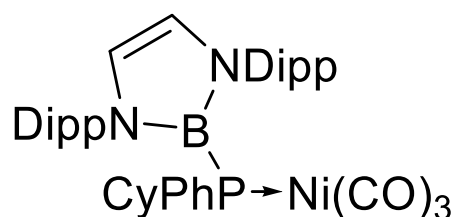
¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 197.2 (s, CO), 138.5 (s, *ipso*-C₆H₂), 136.5 (s, *p*-C₆H₂), 135.0 (s, *o*-C₆H₂), 128.8 (s, *m*-C₆H₂), 119.8 (d, ³J_{PC} = 4.6 Hz, =CH), 20.6 (s, *p*-CH₃), 17.9 (s, *o*-CH₃), 13.2 (d, ¹J_{PC} = 24.4 Hz, PMe₂)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -88.5 (bs)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2059 (s) ν CO, 1970 (s) ν CO, 1918 (s) ν CO

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2060 (s) ν CO, 1984 (s) ν CO

6.3.10.9 Ni(CO)₃DippBPPPhCy



Ni(CO)₃DippBPPPhCy

Ausbeute nach Variante 1: 27 % (0.09 mmol, 68 mg)

¹H-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 7.90-7.61 (bm, 1H, *p*-Ph), 7.11-6.76 (m, 10H, *arom*-H) 6.14 (bs, 2H, =CH), 3.51 (bs, 2H, CHMe₂), 2.89 (bs, 2H, CHMe₂), 1.62-0.20 (bs, 35H, CH₂/CH₃)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 24.4 (bs)

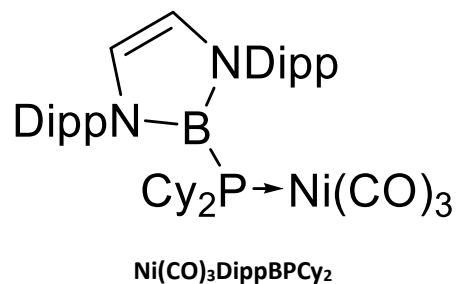
¹³C{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 197.2 (s, CO), 145.8 (s, *o*-C₆H₃), 145.6 (s, *o*-C₆H₃), 139.4 (s, *ipso*-C₆H₃), 135.6 (d, ²J_{PC} = 12.3 Hz, *o*-Ph), 133.8 (d, ¹J_{CP} = 28.3 Hz, *ipso*-Ph), 129.2 (d, ³J_{CP} = 2.2 Hz, *m*-Ph), 129.0 (s, *m*-C₆H₃), 128.2 (s, *p*-Ph), 123.8 (d, ⁵J_{PC} = 1.4 Hz, *p*-C₆H₄), 123.1 (s, ³J_{PC} = 4.6 Hz, =CH), 33.5 (d, ³J_{CP} = 13.3 Hz, CH₂), 32.9 (d, ²J_{CP} = 22.2 Hz, CH₂), 27.0 (d, ⁴J_{CP} = 11.2 Hz, CH₂), 26.7 (d, ³J_{CP} = 12.5 Hz, CH₂), 29.0 (s, CHMe₂), 28.9 (s, CHMe₂), 23.1 (s, CH₃), 26.2 (d, ²J_{CP} = 16.3 Hz, CH₂) 21.7 (s, CH₃)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -23.8 (bs)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2057 (s) ν CO, 1985 (s) ν CO, 1970 (s) ν CO

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2060 (s) ν CO, 2088 (s) ν CO, 1976 (s) ν CO

6.3.10.10 Ni(CO)₃DippBPCy₂



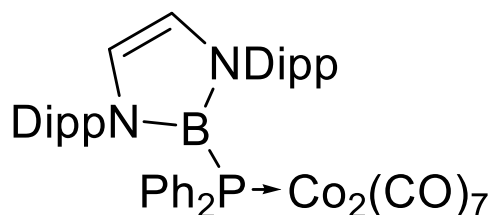
Ausbeute nach Variante 1: 5 % (0.02 mmol, 12 mg)

¹¹B{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: 22.9 (bs)

³¹P{¹H}-NMR (C₆D₆): δ [ppm]: -20.6 (bs)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2055 (s) ν CO, 2084 (s) ν CO, 1973 (s) ν CO

IR (C₆D₆): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2055 (s) ν CO, 2082 (s) ν CO, 1973 (s) ν CO

6.3.11 Synthese von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$

 $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$

Es werden DippBPPH_2 (0.87 mmol, 500 mg) in THF (20 ml) und $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (1.00 mmol, 342 mg) in THF (20 ml) gelöst und beide Lösungen auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird die Lösung des Borylphosphans bei 0 °C langsam zu der Lösung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ gegeben und für 30 Minuten gerührt. Das Einsetzen der Reaktion ist an der sofortigen Gasbildung zu erkennen. Im Anschluss daran werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und das intensiv lila Rohprodukt in *n*-Hexan (15 ml) aufgenommen und über Celite filtriert. Aus der *n*-Hexan Lösung werden bei -28 °C orangene Kristalle des Produkts erhalten. Die Kristalle werden filtriert, getrocknet und bei -22 °C unter Lichtausschluss gelagert.

Ausbeute: 89 % (0.77 mmol, 686 mg)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 7.73-7.39 (bm, 4H, *o*-Ph), 7.07-7.00 (bm, 2H, *p*- C_6H_3), 7.99-6.86 (bm, 4H, *m*- C_6H_3), 6.86-6.71 (bm, 6H, *p/m*-Ph), 6.18 (bs, =CH), 3.16 (bs, 4H, CHMe_2), 1.16 (bs, 12H, CH_3), 1.09 (bs, 12H, CH_3)

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 20.9 (bs)

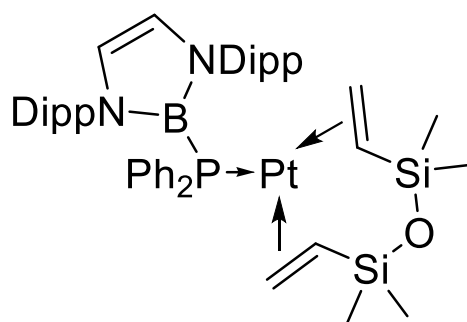
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 200.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz, CO), 144.9 (s, *o*- C_6H_3), 138.3 (s, *ipso*- C_6H_3), 133.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.7$ Hz, *o*-Ph), 131.5 (d, $^1J_{\text{CP}} = 42.7$ Hz, *ipso*-Ph), 129.9 (s, *m*-Ph), 128.4 (s, *m*- C_6H_3), 123.9 (s, *p*- C_6H_4), 123.8 (s, =CH), 29.0 (s, CHMe_2), 26.7 (s, CH_3), 22.2 (s, CH_3)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 2.6 (bs)

IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2073 (s) ν_{CO} , 2014 (s) ν_{CO} , 2002 (s) ν_{CO} , 1988 (s) ν_{CO} , 1972 (s) ν_{CO} , 1955 (s) ν_{CO} , 1940 (s) ν_{CO}

IR (C_6D_6): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2076 (s) ν_{CO} , 2021 (s) ν_{CO} , 1987 (s) ν_{CO} , 1959 (s) ν_{CO} , 1949 (s) ν_{CO}

Elementaranalyse: berechnet für $\text{C}_{45}\text{H}_{46}\text{BCo}_2\text{N}_2\text{O}_7\text{P}$ (886.18 g/mol): C 60.97, H 5.23, N 3.16; gefunden: C 60.29, H 5.24, N 3.15

6.3.12 Synthese von $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPH}_2$

 $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPH}_2$

Es werden DippBPPH_2 (0.87 mmol, 500 mg) in THF (20 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei Raumtemperatur eine 0.08 molare Lösung von $\text{Pt}_2(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{Si}_2\text{O})_3$ in vinylterminiertem Poly(dimethylsiloxan) (6.25 ml, 0.50 mmol) gegeben. Die Reaktionslösung wird für 30 Minuten gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, dabei fällt ein gelber Schlamm an. Dieser wird in *n*-Hexan (30 ml) aufgenommen und über Celite filtriert. Diese Lösung wird auf etwa 5 ml Volumen eingeeengt und bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h gelagert. Das dabei ausgefallene amorphe Rohprodukt wird von der Lösung per Filtration abgetrennt und erneut in *n*-Hexan (15 ml) aufgenommen. Aus dieser Lösung werden bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle erhalten welche filtriert und unter vermindertem Druck getrocknet werden. Selbst von kristallinem Material konnten keine zufriedenstellenden Elementaranalyseergebnisse erzielt werden, vermutlich da es nicht möglich war das Poly(dimethylsiloxan) vollständig abzutrennen.

Ausbeute: 85 % (0.74 mmol, 706 mg)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm]: 7.39-7.27 (m, $^4J_{\text{PtH}} = 9.3\text{ Hz}$, 4H, *o*-Ph), 7.08-7.00 (m, 2H, *p*- C_6H_3), 6.95-6.83 (m, 10H, *m*- C_6H_3 /*p*-Ph/*m*-Ph), 6.22 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.7\text{ Hz}$, 2H, =CH), 3.20 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 4H, CHMe_2), 2.47 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 12.2\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.4\text{ Hz}$, $^2J_{\text{PtH}} = 68.1\text{ Hz}$, 1H, CH), 2.42 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 11.9\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.5\text{ Hz}$, $^2J_{\text{PtH}} = 68.8\text{ Hz}$, 1H, CH), 2.07 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 12.0\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, $^2J_{\text{PtH}} = 52.2\text{ Hz}$, 2H, = CH_2), 1.66 (dd, $^2J_{\text{HH}} = 13.5\text{ Hz}$, $^3J_{\text{HH}} = 5.8\text{ Hz}$, $^2J_{\text{PtH}} = 49.2\text{ Hz}$, 2H, = CH_2), 1.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 12H, CH_3), 1.02 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 12H, CH_3), 0.49 (s, 6H, SiCH_3), -0.21 (s, 6H, SiCH_3)

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm]: 23.5 (bs)

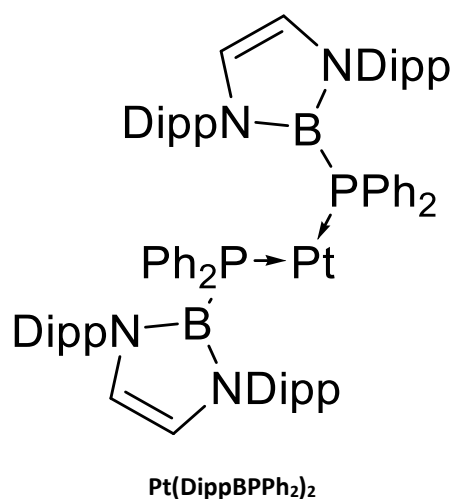
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm]: 145.2 (s, *o*- C_6H_3), 139.7 (s, *ipso*- C_6H_3), 134.0 (d, $^1J_{\text{CP}} = 43.3\text{ Hz}$, *ipso*-Ph), 133.6 (d, $^2J_{\text{PC}} = 10.6\text{ Hz}$, *o*-Ph), 128.9 (s, *m*- C_6H_3), 127.5 (s, *p*-Ph), 126.7 (d, $^3J_{\text{CP}} = 9.7\text{ Hz}$, *m*-Ph), 123.4 (s, *p*- C_6H_4), 123.3 (d, $^3J_{\text{PC}} = 5.5\text{ Hz}$, =CH), 53.8 (d, $^2J_{\text{PC}} = 4.5\text{ Hz}$, CH), 48.3 (d, $^2J_{\text{PC}} = 9.5\text{ Hz}$, CH), 28.6 (s, CHMe_2), 26.0 (s, CH_3), 22.2 (s, CH_3), 1.4 (d, $^4J_{\text{PC}} = 1.7\text{ Hz}$, SiCH_3), -1.8 (s, SiCH_3)

$^{29}\text{Si-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm]: 2.23 (d, $^2J_{\text{SiH}} = 4.6\text{ Hz}$, $^2J_{\text{SiPt}} = 47.6\text{ Hz}$)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm]: -29.3 (bs, $^1J_{\text{PtP}} = 3135.0\text{ Hz}$)

$^{195}\text{Pt-NMR}$ (CDCl_3): δ [ppm]: -5521.2 (d, $^1J_{\text{PtP}} = 3135.0\text{ Hz}$)

MS(ESI): $m/z = 953.4049\text{ [M]}^+$

6.3.13 Synthese von $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_2$


Es werden DippBPPH_2 (0.87 mmol, 500 mg) in THF (20 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung von $\text{Pt}(\text{COD})_2$ (0.44 mmol, 176 mg) in THF (5 ml) gegeben. Die Reaktionslösung wird für 10 Minuten gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das orangene Rohprodukt wird in *n*-Hexan (20 ml) aufgenommen und über Celite filtriert. Diese Lösung wird auf etwa 5 ml Volumen eingengt und bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h gelagert. Es scheiden sich farblose Kristalle ab, welche abfiltriert und getrocknet werden. Aufgrund der erhöhten Labilität der Verbindung war es nicht möglich aussagekräftige Elementaranalyseergebnisse zu erhalten.

Ausbeute: 85 % (0.37 mmol, 499 mg)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 7.57-7.42 (m, 8H, *o*-Ph), 7.08-7.02 (m, 4H, *p*- C_6H_3), 7.01-6.95 (m, 8H, *m*- C_6H_3), 6.94-6.84 (m, 12H, *p/m*-Ph), 6.15 (s, 4H, =CH), 3.17 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, 8H, CHMe_2), 1.07 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, 24H, CH_3), 1.05 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7\text{ Hz}$, 24H, CH_3)

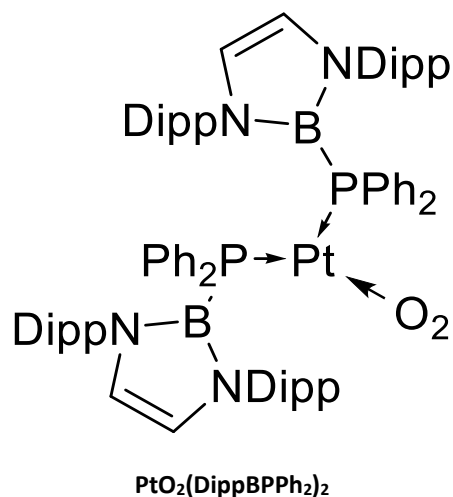
$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 21.8 (bs)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 145.3 (s, *o*- C_6H_3), 139.3 (s, *ipso*- C_6H_3), 135.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14.6\text{ Hz}$, *o*-Ph), 135.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 36.6\text{ Hz}$, *ipso*-Ph), 128.6 (s, *m*-Ph), 128.0 (s, *m*- C_6H_3), 123.5 (s, *p*- C_6H_4), 123.2 (s, =CH), 28.6 (s, CHMe_2), 26.1 (s, CH_3), 22.8 (s, CH_3)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: -6.6 (bs, $^1J_{\text{PtP}} = 4011.3\text{ Hz}$)

$^{195}\text{Pt-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: -6113.2 (t, $^1J_{\text{PtP}} = 4011.3\text{ Hz}$)

MS(ESI): $m/z = 1340.6732$ $[\text{M}+\text{H}]^+$

6.3.14 Synthese von $\text{PtO}_2(\text{DippBPPH}_2)_2$


Durch eine Lösung von $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_2$ (0.04 mmol, 50 mg) in THF (10 ml) wird durch pusten Atmosphäre geleitet. Die gelbliche Lösung verfärbt sich rasch orange. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt in *n*-Hexan (20 ml) aufgenommen. Diese Lösung wird auf etwa 5 ml Volumen eingeeengt und bei $-28\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h gelagert. Es scheiden sich farblose Kristalle ab, welche abfiltriert und getrocknet werden. Aufgrund der erhöhten Labilität der Verbindung war es nicht möglich aussagekräftige Elementaranalyseergebnisse zu erhalten.

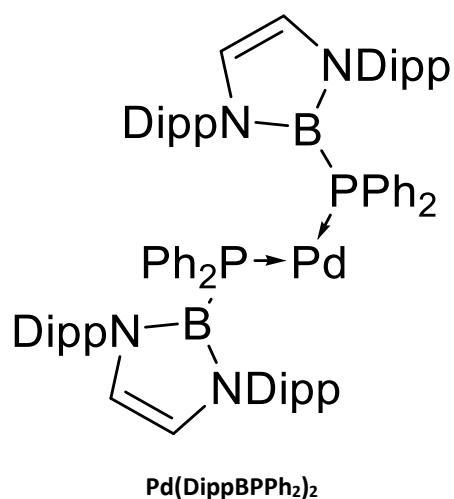
Ausbeute: 76 % (0.03 mmol, 39 mg)

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 7.09-6.45 (m, 32H, *arom.*-H), 6.14 (d, $^4J_{\text{PH}} = 1.4\text{ Hz}$, 4H, =CH), 3.26 (sept., $^3J_{\text{HH}} = 6.6\text{ Hz}$, 8H, CHMe_2), 1.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 24H, CH_3), 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.8\text{ Hz}$, 24H, CH_3)

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 21.0 (bs)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: 146.9 (s, *o*- C_6H_3), 145.8 (s, *o*- C_6H_3), 139.5 (s, *ipso*- C_6H_3), 135.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 14.6\text{ Hz}$, *o*-Ph), 135.6 (d, $^1J_{\text{CP}} = 36.6\text{ Hz}$, *ipso*-Ph), 128.7 (s, *m*-Ph), 128.0 (s, *m*- C_6H_3), 123.4 (s, =CH), 28.8 (s, CHMe_2), 28.4 (s, CHMe_2), 26.8 (s, CH_3), 24.0 (s, CH_3), 23.7 (s, CH_3)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (C_6D_6): δ [ppm]: -43.3 (bs, $^1J_{\text{PtP}} = 3815.4\text{ Hz}$)

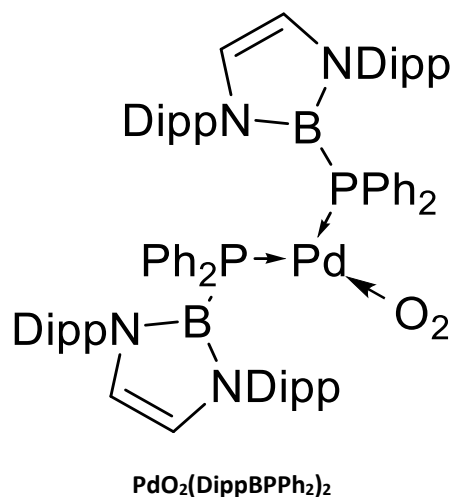
6.3.15 Versuch der Synthese von Pd(DippBPPH₂)₂


Es werden DippBPPH₂ (0.87 mmol, 500 mg) in THF (20 ml) gelöst. Zu dieser Lösung wird bei -78 °C eine Lösung von Pd(COD)₂ (0.44 mmol, 120 mg) in Eher (5 ml) gegeben. Die Reaktionslösung wird für 10 Minuten gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt. Das orangene Rohprodukt wird in *n*-Hexan (20 ml) aufgenommen und über Celite filtriert.

¹¹B{¹H}-NMR (Et₂O): δ [ppm]: 23.6 (bs)

³¹P{¹H}-NMR (Et₂O): δ [ppm]: -35.5 (bs)

MS(ESI): *m/z* = 1251.6133 [M+H]⁺

6.3.16 Versuch der Synthese von $\text{PdO}_2(\text{DippBPPH}_2)_2$


Eine Lösung von $\text{Pd}(\text{DippBPPH}_2)_2$ (0.01 mmol, 10 mg) in THF (10 ml) wird durch öffnen des Kolbens ohne Schutzgasgegenstrom in Kontakt mit der Atmosphäre gebracht. Die gelbliche Lösung verfärbt sich rasch orange. Anschließend wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und das Rohprodukt in *n*-Hexan (20 ml) aufgenommen und über Celite filtriert und anschließend unter vermindertem Druck getrocknet.

$^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: 22.7 (bs)

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6): δ [ppm]: -47.8 (bs)

6.4 Katalytische Studien

6.4.1 Buchwald-Hartwig Aminierung

Für die Untersuchungen zur katalytischen Aktivität wird die Arbeitsvorschrift von Kaaz et al.^[96] angewendet. Es werden 0.2 mol-% Pd(OAc)₂ (3.7 mg, 16 µmol), 0.3 mol-% Phosphan (24 µmol, MesBPPPh₂: 11.7 mg, DippBPPPhH: 11.9 mg, MesBPPPhH: 9.9 mg, DippBPH₂: 10.1 mg, MesBPH₂: 8.1 mg, DippBCy₂: 14.3 mg) und NaO^tBu (1.15 g, 12 mmol) zusammen in einem Schutzgaskolben vorgelegt und in Toluol (30 ml) gelöst. Die Suspension wird 10 Minuten unter Rückfluss gerührt, bis eine orangene Lösung erhalten wird. Anschließend wird Brombenzol (1.29 g, 0.86 ml, 8.22 mmol) und 2,6-Diisopropylanilin (1.77g, 1.82 ml, 10 mmol) hinzugegeben. Nach der Zugabe aller Reagenzien wird ein Aliquot (0.1 ml) der Lösung in ein NMR Rohr abgefüllt, mit CDCl₃ (0.5 ml) gequenched und durch ¹H-NMR Spektroskopie analysiert. Das Reaktionsgemisch im Schutzgaskolben wird unter Rückfluss für mehrere Stunden gerührt. Aliquote (0.1 ml) werden innerhalb der ersten 60 Minuten jeweils alle 5 Minuten entnommen und wie beschrieben zur NMR-Messung vorbereitet. Weitere Proben werden nach 90, 120 und 180 Minuten entnommen. Die Auswertung der ¹H-NMR Spektren erfolgt nach Kaaz et al. indem die Integrale der ¹H-NMR-Signale des Produkts auf den internen Standard Polysiloxan referenziert und daraus entsprechende Umsätze bestimmt wurden. Umsatzfrequenzen wurden berechnet, indem die Steigung im anfänglich linearen Bereich der Umsatz-gegen-Zeit-Auftragungen bestimmt wurde. Eine Aufarbeitung der Produkte erfolgt nicht.

Tabelle 6.1: Prozentualer Umsatz von 2,6-Diisopropylanilin zu Diisopropyl-Phenylanilin zu ausgewählten Zeitpunkten.

Zeit [min]	Umsatz [%]					
	MesBPPPh ₂	DippBPPPhH	MesBPPPhH	DippBPH ₂	MesBPH ₂	DippBCy ₂
0	0	0	0	0	0	0
5	18.3	10.9	13.6	6.5	1.7	17.1
10	37.2	19.9	25.9	7.2	1.9	38.8
15	43.6	20.9	26.0	7.9	2.4	55.3
20	67.8	23.3	28.0	11.2	5.0	76.9
25	81.5	34.4	47.1	10.3	7.9	88.0
30	87.0	48.4	51.4	12.9	12.2	97.4
35	96.6	60.0	62.7	13.3	15.8	98.5
40	97.4	61.3	71.6	14.0	17.3	99.2
45	99.3	69.0	77.2	15.3	20.8	99.8
50	99.7	71.5	78.9	17.9	22.6	99.8
55	99.7	87.7	80.8	26.3	23.4	99.8
60	99.7	85.7	86.3	31.3	30.5	99.8
90	99.7	94.6	87.3	37.6	35.9	99.8
120	99.7	95.7	92.2	37.9	43.0	99.8
180	99.7	95.7	94.8	38.1	46.6	99.8

6.4.2 Hydrosilylierung unter Verwendung von Platin(0)-Komplexen

Triphenylsilan (53.5 mg, 0.21 mmol) Phenylacetylen (0.022 ml, 0.21 mmol) und C_6D_6 (0.5 ml) werden in ein NMR-Rohr gegeben und von der Lösung ein 1H -NMR Spektrum aufgenommen. Anschließend wird der jeweils verwendete Katalysator zugegeben und der Verlauf der bei Raumtemperatur erfolgenden Umsetzung NMR-spektroskopisch verfolgt.

Katalysator 1: Zur Lösung wird zunächst 1.7 mol-% DippBPPH₂ (3.6 μ mol, 2.0 mg) und anschließend Lösung des Karstedt-Katalysators in Vinyl-terminiertem-Polydisiloxan (0.014 ml Lösung, entspricht 3.6 μ mol Pt) hinzugegeben.

Katalysator 2: Zur Lösung wird Karstedt-Katalysator in Vinyl-terminiertem-Polydisiloxan (0.014 ml Lösung, entspricht 3.6 μ mol Pt) gegeben.

Katalysator 3: Zur Lösung wird $Pt\{(\eta^2-H_2C=CHSiMe_2)_2O\}DippBPPH_2$ (3.6 μ mol, 3.3 mg) gegeben.

Tabelle 6-7: Prozentualer Umsatz und Selektivität von Triphenylsilan zu ausgewählten Zeitpunkten unter Verwendung von Katalysator 1.

Zeitpunkt [min]	Umsatz [%]	Selektivität β-(E) : β-(Z) : α
0	0	-
1	99	100 : 0 : 0
10	99	100 : 0 : 0
20	99	100 : 0 : 0
30	99	100 : 0 : 0
40	99	100 : 0 : 0
50	99	100 : 0 : 0
60	99	100 : 0 : 0
70	99	100 : 0 : 0
80	99	100 : 0 : 0
90	99	100 : 0 : 0
100	99	100 : 0 : 0
110	99	100 : 0 : 0
120	99	100 : 0 : 0
720	99	100 : 0 : 0

Tabelle 6-8: Prozentualer Umsatz und Selektivität von Triphenylsilan zu ausgewählten Zeitpunkten unter Verwendung von Katalysator 2.

Zeitpunkt [min]	Umsatz [%]	Selektivität β-(E) : β-(Z) : α
0	0	-
1	17	88 : 6 : 6
10	23	88 : 6 : 6
20	27	88 : 6 : 6
30	31	89 : 5 : 6
40	35	88 : 6 : 6
50	37	89 : 5 : 6
60	40	89 : 5 : 6
70	43	88 : 6 : 6
80	45	89 : 5 : 6
90	47	90 : 4 : 6
100	49	90 : 4 : 6
110	50	89 : 5 : 6
120	52	90 : 4 : 6
130	54	90 : 4 : 6
140	55	90 : 4 : 6
150	57	90 : 4 : 6
160	58	90 : 4 : 6
170	59	90 : 4 : 6

180	61	90 : 4 : 6
190	61	90 : 4 : 6
200	62	90 : 4 : 6
210	63	90 : 4 : 6
220	64	90 : 4 : 6
230	65	90 : 4 : 6
240	66	90 : 4 : 6
250	67	90 : 4 : 6
260	68	90 : 4 : 6
270	69	90 : 4 : 6
280	70	90 : 4 : 6
290	70	90 : 4 : 6
300	71	90 : 4 : 6
330	73	90 : 4 : 6
360	75	90 : 4 : 6
390	77	90 : 4 : 6
420	78	90 : 4 : 6
480	81	90 : 4 : 6
540	83	90 : 4 : 6
600	85	90 : 4 : 6
660	87	90 : 4 : 6
780	91	90 : 4 : 6

Tabelle 6-9: Prozentualer Umsatz und Selektivität von Triphenylsilan zu ausgewählten Zeitpunkten unter Verwendung von Katalysator 3.

Zeitpunkt [min]	Umsatz [%]	Selektivität β-(E) : β-(Z) : α
0	0	-
1	1	100 : 0 : 0
10	1	100 : 0 : 0
20	2	100 : 0 : 0
30	2	100 : 0 : 0
40	2	100 : 0 : 0
50	2	100 : 0 : 0
60	3	100 : 0 : 0
70	3	100 : 0 : 0
80	4	100 : 0 : 0
90	5	100 : 0 : 0
100	5	100 : 0 : 0
110	6	100 : 0 : 0
120	7	100 : 0 : 0
130	7	100 : 0 : 0

140	8	100 : 0 : 0
150	9	100 : 0 : 0
160	10	100 : 0 : 0
170	11	100 : 0 : 0
180	13	100 : 0 : 0
190	14	100 : 0 : 0
200	15	100 : 0 : 0
210	16	100 : 0 : 0
220	17	100 : 0 : 0
230	18	100 : 0 : 0
240	20	100 : 0 : 0
250	21	100 : 0 : 0
260	22	100 : 0 : 0
270	23	100 : 0 : 0
280	25	100 : 0 : 0
290	26	100 : 0 : 0
300	27	100 : 0 : 0
330	30	100 : 0 : 0
360	34	100 : 0 : 0
390	37	100 : 0 : 0
420	40	100 : 0 : 0
480	46	100 : 0 : 0
540	51	100 : 0 : 0
600	54	100 : 0 : 0
660	58	100 : 0 : 0
720	63	100 : 0 : 0

7 Literaturverzeichnis

- [1] V. Iaroshenko, *Organophosphorus Chemistry: From Molecules to Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2019**.*
- [2] P. Kamer, P. W. N. M. van Leeuwen, *Phosphorus(III) Ligands in Homogeneous Catalysis: Design and Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, West Sussex, United Kingdom, **2012**.*
- [3] R. Noyori, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008.
- [4] W. S. Knowles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998.
- [5] R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3760–3765.
- [6] Y. Chauvin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3740–3747.
- [7] R. R. Schrock, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3748–3759.
- [8] E. Negishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6738–6764.
- [9] A. Suzuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6722–6737.
- [10] R. F. Heck, J. P. Nolley, *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320–2322.
- [11] OSPAR, *OSPAR Background Document on Triphenylphosphine*, **2003**.
- [12] G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 1318–1330.
- [13] R. W. Hoffmann, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 1411–1416.
- [14] O. Mitsunobu, M. Yamada, *BCSJ* **1967**, *40*, 2380–2382.
- [15] C. J. O'Brien, J. L. Tellez, Z. S. Nixon, L. J. Kang, A. L. Carter, S. R. Kunkel, K. C. Przeworski, G. A. Chass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6836–6839.
- [16] A. Voituriez, N. Saleh, *Tetrahedron Letters* **2016**, *57*, 4443–4451.
- [17] T. H. Warren, G. Erker, in *Frustrated Lewis Pairs II* (Eds.: G. Erker, D.W. Stephan), Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**, 219–238.
- [18] D. W. Stephan, G. Erker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 6400–6441.
- [19] D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 10018–10032.
- [20] D. W. Stephan, *Science* **2016**, *354*, aaf7229.
- [21] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313–348.
- [22] C. A. Tolman, *Journal of the American Chemical Society* **1970**, *92*, 2953–2956.
- [23] W. D. Horrocks, R. C. Taylor, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 723–727.
- [24] W. Strohmeier, F. Müller, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2812–2821.
- [25] T. A. Magee, C. N. Matthews, T. S. Wang, J. H. Wotiz, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3200–3203.

*Angesichts ihres Umfangs ist eine umfassende Übersicht über die vorhandene Literatur nicht möglich und es werden nur ausgewählte Quellen angegeben.

- [26] A. M. Bond, S. W. Carr, R. Colton, *Organometallics* **1984**, *3*, 541–548.
- [27] S. O. Grim, D. A. Wheatland, William. McFarlane, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 5573–5577.
- [28] F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 702–711.
- [29] E. C. Alyea, G. Ferguson, K. J. Fisher, R. A. Gossage, M. C. Jennings, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2393–2397.
- [30] J. Dalton, I. Paul, J. G. Smith, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., A* **1968**, 1195.
- [31] S. S. Woodard, R. J. Angelici, B. D. Dombek, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1634–1639.
- [32] G. M. Bancroft, L. Dignard-Bailey, R. J. Puddephatt, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3675–3680.
- [33] H. Inoue, T. Nakagome, T. Kuroiwa, T. Shirai, E. Fluck, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1987**, *42*, 573–578.
- [34] R. T. Smith, M. C. Baird, *Inorganica Chimica Acta* **1982**, *62*, 135–139.
- [35] R. Robinette, R. L. Collins, *The Journal of Chemical Physics* **1972**, *57*, 4319–4320.
- [36] T. Dröge, F. Glorius, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 6940–6952.
- [37] S. Xiao, W. C. Trogler, D. E. Ellis, Z. Berkovitch-Yellin, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 7033–7037.
- [38] D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4064–4065.
- [39] J. A. Tossell, J. H. Moore, J. C. Giordan, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1100–1103.
- [40] A. G. Orpen, N. G. Connelly, *Organometallics* **1990**, *9*, 1206–1210.
- [41] D. White, B. C. Taverner, P. G. L. Leach, N. J. Coville, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1042–1049.
- [42] D. White, B. C. Taverner, N. J. Coville, P. W. Wade, *Journal of Organometallic Chemistry* **1995**, *495*, 41–51.
- [43] B. C. Taverner, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1612–1623.
- [44] B. C. Taverner, J. M. Smith, D. P. White, N. J. Coville, *S. Afr. J. Chem.* **1997**.
- [45] I. A. Guzei, M. Wendt, *Dalton Trans.* **2006**, 3991.
- [46] G. K. Fukin, I. A. Guzei, E. V. Baranov, *Journal of Coordination Chemistry* **2008**, *61*, 1678–1688.
- [47] J. Mathew, T. Thomas, C. H. Suresh, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10800–10809.
- [48] B. J. Dunne, R. B. Morris, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 653.
- [49] K. D. Cooney, T. R. Cundari, N. W. Hoffman, K. A. Pittard, M. D. Temple, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4318–4324.
- [50] Y. Koide, S. G. Bott, A. R. Barron, *Organometallics* **1996**, *15*, 2213–2226.

- [51] K. J. Lee, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 289–294.
- [52] M. L. Caffery, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3907–3914.
- [53] T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1286–1294.
- [54] C. H. Suresh, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4982–4986.
- [55] A. Poater, B. Cosenza, A. Correa, S. Giudice, F. Ragone, V. Scarano, L. Cavallo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1759–1766.
- [56] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 841.
- [57] J. Bruckmann, C. Krüger, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **1995**, *51*, 1155–1158.
- [58] P. Derollez, O. Hernandez, A. Hédoux, Y. Guinet, O. Masson, J. Lefebvre, M. Descamps, *Journal of Molecular Structure* **2004**, *694*, 131–138.
- [59] J. Bruckmann, C. Krüger, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **1996**, *52*, 1733–1736.
- [60] J. Bruckmann, C. Krüger, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **1995**, *51*, 1152–1155.
- [61] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799.
- [62] A. N. Sobolev, V. K. Bel'skii, I. P. Romm, E. N. Gur'yanova, *J Struct Chem* **1983**, *24*, 434–438.
- [63] J. A. Davies, S. Dutremez, A. A. Pinkerton, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2380–2387.
- [64] A. Karipides, C. M. Cosio, *Acta Crystallogr C Cryst Struct Commun* **1989**, *45*, 1743–1745.
- [65] T. S. Cameron, B. Dahlèn, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 1737–1751.
- [66] J. Blount, D. Camp, R. Hart, P. Healy, B. Skelton, A. White, *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 1631.
- [67] *Gmelin-Handbuch der anorganischen Chemie: System-Nummer 13. 20: Bor-Wasserstoff-Verbindungen ; 3: Bor Borverbindungen*, Verl. Chemie, Weinheim/Bergstr, **1979**.
- [68] J. A. Bailey, P. G. Pringle, *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *297–298*, 77–90.
- [69] S. J. Geier, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 336–344.
- [70] P. P. Power, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 449–460.
- [71] D. C. Pestana, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6887–6888.
- [72] H. V. Rasika Dias, D. C. Pestana, M. Petrie, P. P. Power, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **1990**, *51*, 87–91.
- [73] P. P. Power, *Journal of Organometallic Chemistry* **1990**, *400*, 49–69.

- [74] R. T. Paine, H. Nöth, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 343–379.
- [75] O. Gropen, *Journal of Molecular Structure* **1977**, *36*, 111–120.
- [76] E. Magnusson, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 5235–5240.
- [77] T. L. Allen, A. C. Scheiner, H. F. Schaefer, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1930–1936.
- [78] T. L. Allen, W. H. Fink, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1703–1705.
- [79] W. H. Fink, J. C. Richards, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3393–3398.
- [80] U. Vogel, P. Hoemensch, K.-C. Schwan, A. Y. Timoshkin, M. Scheer, *Chemistry - A European Journal* **2003**, *9*, 515–519.
- [81] D. C. Pestana, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8426–8437.
- [82] S. J. Geier, T. M. Gilbert, D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12632–12633.
- [83] A. M. Arif, A. H. Cowley, M. Pakulski, J. M. Power, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 889.
- [84] C. Couret, J. Escudie, B. Garrigues, M. Lazraq, J. Satge, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1230–1232.
- [85] P. Kölle, G. Linti, H. Nöth, G. L. Wood, C. K. Narula, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 871–879.
- [86] D. Dou, G. L. Wood, E. N. Duesler, R. T. Paine, H. Noeth, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1695–1702.
- [87] H. Nöth, S. Staude, M. Thomann, R. T. Paine, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 611–618.
- [88] M. Fan, R. T. Paine, E. N. Duesler, H. Nöth, *Z. anorg. allg. Chem.* **2006**, *632*, 2443–2446.
- [89] A. Chrostowska, A. Mazière, A. Dargelos, A. Graciaa, C. Darrigan, L. Weber, J. Halama, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 5672–5678.
- [90] L. Weber, *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *215*, 39–77.
- [91] G. Schmid, M. Polk, R. Boese, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 4421–4429.
- [92] J. S. Merriam, K. Niedenzu, *Journal of Organometallic Chemistry* **1973**, *51*, C1–C2.
- [93] M. Kaaz, J. Bender, D. Förster, W. Frey, M. Nieger, D. Gudat, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 680–689.
- [94] Y. Segawa, M. Yamashita, K. Nozaki, *Science* **2006**, *314*, 113–115.
- [95] Y. Segawa, Y. Suzuki, M. Yamashita, K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16069–16079.
- [96] M. Kaaz, R. J. C. Locke, L. Merz, M. Benedikter, S. König, J. Bender, S. H. Schlindwein, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, *2019*, 1586–1593.

- [97] R. H. Crabtree, Ed. , *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2014**, pp. 98–133.
- [98] H. Itatani, J. C. Bailar, *J Am Oil Chem Soc* **1967**, *44*, 147–151.
- [99] *Org. Synth.* **1990**, *68*, 130.
- [100] J. A. Osborn, G. Wilkinson, J. J. Mrowca, in *Inorganic Syntheses* (Ed.: E.L. Muetterties), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, **2007**, 67–71.
- [101] P. W. N. M. van Leeuwen, MyiLibrary, *Homogenous Catalysis Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2004**.
- [102] R. H. Grubbs, Ed., *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **2003**.
- [103] W. A. Herrmann, C. Brossmer, C.-P. Reisinger, T. H. Riermeier, K. Öfele, M. Beller, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1357–1364.
- [104] R. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 331–337.
- [105] J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., A* **1966**, 1711.
- [106] M. A. Bennett, C. Chiraratvatana, *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, *296*, 255–267.
- [107] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, C. MacBeath, F. P. E. Scott, N. J. W. Warhurst, *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, *528*, 185–190.
- [108] H. Maciejewski, A. Sydor, B. Marciniak, M. Kubicki, P. B. Hitchcock, *Inorganica Chimica Acta* **2006**, *359*, 2989–2997.
- [109] P. W. N. M. van Leeuwen, MyiLibrary, *Homogenous Catalysis Understanding the Art*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2004**.
- [110] H. Cheung, R. S. Tanke, G. P. Torrence, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Ed.: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2000**, a01_045.
- [111] M. Wrighton, *Chem. Rev.* **1974**, *74*, 401–430.
- [112] G. Frenking, I. Fernández, N. Holzmann, S. Pan, I. Krossing, M. Zhou, *JACS Au* **2021**, *1*, 623–645.
- [113] M. W. Whiteley, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **1990**, *87*, 341.
- [114] C. A. Tolman, *Chemical Reviews* **1977**, *77*, 313–348.
- [115] R. B. King, A. Fronzaglia, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1837–1846.
- [116] W. Hieber, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Elsevier, **1970**, pp. 1–28.
- [117] J. Chatt, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4980.
- [118] K. R. Birdwhistell, B. E. Schulz, P. M. Dizon, *Inorganic Chemistry Communications* **2012**, *26*, 69–71.

- [119] J. G. J. Raj, *Reviews in Inorganic Chemistry* **2015**, *35*, 25–56.
- [120] H. Dossmann, D. Gatineau, H. Clavier, A. Memboeuf, D. Lesage, Y. Gimbert, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 8753–8765.
- [121] H. Song, Y. Shen, H. Zhou, D. Ding, F. Yang, Y. Wang, C. Xu, X. Cai, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 5303–5314.
- [122] F. Paul, J. Patt, J. F. Hartwig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5969–5970.
- [123] S. Wagaw, R. A. Rennels, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8451–8458.
- [124] P. A. Forero-Cortés, A. M. Haydl, *Org. Process Res. Dev.* **2019**, *23*, 1478–1483.
- [125] P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564–12649.
- [126] D. Troegel, J. Stohrer, *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255*, 1440–1459.
- [127] Y. Nakajima, S. Shimada, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 20603–20616.
- [128] J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, R. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3693–3703.
- [129] J. Li, C. Niu, J. Peng, Y. Deng, G. Zhang, Y. Bai, C. Ma, W. Xiao, G. Lai, *Appl. Organometal. Chem.* **2014**, *28*, 454–460.
- [130] C. M. Downing, H. H. Kung, *Catalysis Communications* **2011**, *12*, 1166–1169.
- [131] R. Noyori, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* **1978**, *8*, 413–414.
- [132] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16–21.
- [133] S. Sakaki, N. Mizoe, M. Sugimoto, *Organometallics* **1998**, *17*, 2510–2523.
- [134] J. M. Brown, S. J. Cook, A. G. Kent, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 5097–5104.
- [135] A. I. Razumov, E. A. Krasil'nikova, T. V. Zykova, N. I. Sinitsyna, R. A. Salakhutdinov, N. N. Bankovskaya, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1972**, *42*, 1250–3.
- [136] O. G. Sinyashin, I. Yu. Gorshunov, N. V. Ivasyuk, E. S. Batyeva, A. N. Pudovik, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya* **1986**, *6*, 1394–7.
- [137] V. A. Chauzov, L. P. Kostina, *Zhurnal Obshchei Khimii* **1991**, *61*, 1266–7.
- [136] M. Kaaz, *Geplante Dissertation*
- [139] M. Kaaz, *Unveröffentlichte Resultate*, **2013**.
- [140] H. Clavier, S. P. Nolan, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 841.
- [141] A. Poater, F. Ragone, R. Mariz, R. Dorta, L. Cavallo, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14348–14353.
- [142] A. von Zelewsky, *Stereochemistry of Coordination Compounds*, Wiley, Chichester, England ; New York, **1996**.
- [143] K. Fukumoto, H. Nakazawa, *Organometallics* **2007**, *26*, 6505–6507.

- [144] N. C. Hallinan, Giancarlo. Morelli, Fred. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6585–6586.
- [145] A. M. Bond, R. Colton, S. W. Feldberg, P. J. Mahon, T. Whyte, *Organometallics* **1991**, *10*, 3320–3326.
- [146] Rabald, *Materials and Corrosion* **1962**, *13*, 731–731.
- [147] J. S. McIndoe, K. L. Vikse, *J Mass Spectrom* **2019**, *54*, 466–479.
- [148] P. S. Braterman, D. W. Milne, E. W. Randall, E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1027.
- [149] D. Gudat, A. Haghverdi, M. Nieger, *Journal of Organometallic Chemistry* **2001**, *617–618*, 383–394.
- [150] H. Nakazawa, M. Kishishita, S. Yoshinaga, Y. Yamaguchi, T. Mizuta, K. Miyoshi, *Journal of Organometallic Chemistry* **1997**, *529*, 423–433.
- [151] D. Gudat, *Coordination Chemistry Reviews* **1997**, *163*, 71–106.
- [152] E. Moser, E. O. Fischer, W. Bathelt, W. Gretner, L. Knauss, E. Louis, *Journal of Organometallic Chemistry* **1969**, *19*, 377–385.
- [153] O. Köhl, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 693–704.
- [154] A. Amgoune, S. Ladeira, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6560–6563.
- [155] H. J. Plastas, J. M. Stewart, S. O. Grim, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 265–272.
- [156] S. L. Matthews, V. Pons, D. M. Heinekey, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6453–6459.
- [157] R. F. Heck, D. S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4023–4027.
- [158] G. Dümbgen, D. Neubauer, *Chemie Ing. Techn.* **1969**, *41*, 974–980.
- [159] F. Hebrard, P. Kalck, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 4272–4282.
- [160] J. D. Donaldson, D. Beyersmann, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Ed.: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2005**, p. a07_281.pub2.
- [161] H. Schumann, *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, *290*, c34–c36.
- [162] R. Bender, P. Braunstein, B. Metz, P. Lemoine, *Organometallics* **1984**, *3*, 381–384.
- [163] L. S. Hegedus, R. J. Perry, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4955–4960.
- [164] E. Lindner, P. Neese, W. Hiller, R. Fawzi, *Organometallics* **1986**, *5*, 2030–2036.
- [165] A. C. Comely, *U.S. Patent No. 6,821,783* **2004**.
- [166] J. M. Birbeck, A. Haynes, H. Adams, L. Damoense, S. Otto, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2512–2523.

- [167] P. Szabo, L. Fekete, G. Bor, Z. Nagy-Magos, L. Marko, *Journal of Organometallic Chemistry* **1968**, *12*, 245–248.
- [168] N. P. Forbus, R. Oteiza, S. G. Smith, T. L. Brown, *Journal of Organometallic Chemistry* **1980**, *193*, C71–C74.
- [169] S. E. Gibson, C. Johnstone, A. Stevenazzi, *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4937–4942.
- [170] C. D. Wood, P. E. Garrou, *Organometallics* **1984**, *3*, 170–174.
- [171] M. F. Mirbach, M. J. Mirbach, R. W. Wegman, *Organometallics* **1984**, *3*, 900–903.
- [172] G. Bor, *Spectrochimica Acta* **1963**, *19*, 2065–2073.
- [173] C. C. Tso, A. R. Cutler, *Polyhedron* **1993**, *12*, 149–158.
- [174] H.-F. Klein, M. Helwig, M. Karnop, H. König, B. Hammerschmitt, G. Cordier, U. Flörke, H.-J. Haupt, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1993**, *48*, 785–793.
- [175] D. De Montauzon, R. Poilblanc, *Journal of Organometallic Chemistry* **1973**, *54*, 291–301.
- [176] J. L. Arias, A. Cabrera, P. Sharma, N. Rosas, R. Sampere, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2006**, *246*, 237–241.
- [177] H. Tanaka, J. Chou, M. Mine, M. Kuroboshi, *BCSJ* **2004**, *77*, 1745–1755.
- [178] E. Ertürk, M. Göllü, A. S. Demir, *Tetrahedron* **2010**, *66*, 2373–2377.
- [179] P. Hrobárik, V. Hrobáriková, F. Meier, M. Repiský, S. Komorovský, M. Kaupp, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 5654–5659.
- [180] M. Marín, J. J. Moreno, C. Navarro-Gilabert, E. Álvarez, C. Maya, R. Peloso, M. C. Nicasio, E. Carmona, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 260–272.
- [181] P. W. Jolly, G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, New York, **1974**.
- [182] G. Longoni, P. Chini, A. Cavalieri, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3025–3029.
- [183] V. G. Albano, F. Demartin, C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, M. Monari, P. Zanello, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, *593–594*, 325–334.
- [184] J. Pickardt, L. Rösch, H. Schumann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, *426*, 66–76.
- [185] H.-R. Bjørsvik, U. M. Hansen, R. Carlson, B. Åkermark, W. T. Robinson, B. R. Wood, W. T. Robinson, B. O. Roos, C. Vallance, B. R. Wood, *Acta Chem. Scand.* **1997**, *51*, 733–741.
- [186] R. Poilblanc, J. Gallay, *Journal of Organometallic Chemistry* **1971**, *27*, C53–C55.
- [187] J. A. Werra, K. Wurst, L. B. Wilm, P. Löwe, M. B. Röthel, F. Dielmann, *Organometallics* **2023**, *42*, 597–605.
- [188] J. A. Werra, K. Wurst, P. Löwe, F. Dielmann, *ChemPlusChem* **2023**, *88*, e202200458.

- [189] P. Roterling, L. F. B. Wilm, J. A. Werra, F. Dielmann, *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 406–411.
- [190] M. P. Sibi, in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis* (Ed.: John Wiley & Sons, Ltd), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2001**, p. rh038.
- [191] *Org. Synth.* **1998**, *75*, 78.
- [192] *Org. Synth.* **1996**, *73*, 94.
- [193] T. E. Jacks, D. T. Belmont, C. A. Briggs, N. M. Horne, G. D. Kanter, G. L. Karrick, J. J. Krikke, R. J. McCabe, J. G. Mustakis, T. N. Nanninga, G. S. Risedorph, R. E. Seamans, R. Skeeane, D. D. Winkle, T. M. Zennie, *Org. Process Res. Dev.* **2004**, *8*, 201–212.
- [194] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 874–922.
- [195] H. Doucet, J.-C. Hierso, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 834–871.
- [196] H. Plenio, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6954–6956.
- [197] G. Beuter, O. Heyke, I.-P. Lorenz, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1991**, *46*, 1694–1698.
- [198] L. N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, R. E. Colborn, G. Hutchins, *Platinum Metals Rev.* **1997**, *41*, 66–75.
- [199] V. D. Chinakov, G. N. Il'inich, V. N. Zudin, V. A. Likholobov, V. M. Nekipelov, *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, *366*, 421–425.
- [200] R. G. Goel, W. O. Ogini, R. C. Srivastava, *Journal of Organometallic Chemistry* **1981**, *214*, 405–417.
- [201] U. Nagel, *Chem. Ber.* **1982**, *115*, 1998–1999.
- [202] Grish. Chandra, P. Y. Lo, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Organometallics* **1987**, *6*, 191–192.
- [203] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, N. J. W. Warhurst, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 438–440.
- [204] M. J. Chetcuti, J. A. Herbert, J. A. K. Howard, M. Pfeffer, J. L. Spencer, F. G. A. Stone, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1981**, 284–291.
- [205] J. A. K. Howard, P. Mitprachachon, A. Roy, *Journal of Organometallic Chemistry* **1982**, *235*, 375–381.
- [206] G. Longoni, P. Chini, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7225–7231.
- [207] R. Hofmann, M. Vlatković, F. Wiesbrock, *Polymers* **2017**, *9*, 534.
- [208] T. K. Meister, K. Riener, P. Gigler, J. Stohrer, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 1274–1284.
- [209] R. Yu. Lukin, A. M. Kuchkaev, A. V. Sukhov, G. E. Bekmukhamedov, D. G. Yakhvarov, *Polymers* **2020**, *12*, 2174.

- [210] G. Pellizer, M. Graziani, M. Lenarda, B. T. Heaton, *Polyhedron* **1983**, *2*, 657–661.
- [211] H. Aii, M. Nanjo, K. Mochida, *Organometallics* **2008**, *27*, 4147–4151.
- [212] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [213] K. R. Pörschke, R. Mynott, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1984**, *39*, 1565–1573.
- [214] K. R. Pörschke, R. Mynott, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1987**, *42*, 421–424.
- [215] A. D. Burrows, D. M. P. Mingos, S. E. Lawrence, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1295–1300.
- [216] R. Bender, P. Braunstein, A. Tiripicchio, M. Tiripicchio-Camellini, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 42–43.
- [217] T. Kashiwagi, N. Yasuoka, N. Kasai, M. Kakudo, S. Takahashi, N. Hagihara, *J. Chem. Soc. D* **1969**, *0*, 743–743.
- [218] L. Vaska, *Science* **1963**, *140*, 809–810.
- [219] J. W. Egan, B. S. Haggerty, A. L. Rheingold, S. C. Sendlinger, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2445–2446.
- [220] M. Schwalbe, D. Walther, H. Schreer, J. Langer, H. Görls, *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 4868–4873.
- [221] T. Murahashi, H. Kurosawa, *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, *231*, 207–228.
- [222] T. Murahashi, N. Kanehisa, Y. Kai, T. Otani, H. Kurosawa, *Chem. Commun.* **1996**, 825.
- [223] J. L. Bolliger, O. Blacque, C. M. Frech, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6514–6517.
- [224] S. Vuoti, M. Haukka, J. Pursiainen, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 5044–5052.
- [225] G.-G. Luo, R.-B. Huang, L.-R. Lin, L.-S. Zheng, *Inorganic Chemistry Communications* **2008**, *11*, 818–821.
- [226] M. M. Heravi, Z. Kheilkordi, V. Zadsirjan, M. Heydari, M. Malmir, *Journal of Organometallic Chemistry* **2018**, *861*, 17–104.
- [227] R. Dorel, C. P. Grugel, A. M. Haydl, *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 17276–17287.
- [228] P. Žak, M. Bołt, M. Kubicki, C. Pietraszuk, *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 1903–1910.
- [229] H. Aneetha, W. Wu, J. G. Verkade, *Organometallics* **2005**, *24*, 2590–2596.
- [230] W. Wu, X. Y. Zhang, S. X. Kang, Y. M. Gao, *Chinese Chemical Letters* **2010**, *21*, 312–316.
- [231] X. Zhao, D. Yang, Y. Zhang, B. Wang, J. Qu, *Org. Lett.* **2018**, *20*, 5357–5361.
- [232] V. S. Sridevi, W. Y. Fan, W. K. Leong, *Organometallics* **2007**, *26*, 1157–1160.
- [233] M. Skrodzki, V. Ortega Garrido, A. G. Csáky, P. Pawluć, *Journal of Catalysis* **2022**, *411*, 116–121.

- [234] J. L. Speier, in *Advances in Organometallic Chemistry*, Elsevier, **1979**, pp. 407–447.
- [235] J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 974–979.
- [236] G. De Bo, G. Berthon-Gelloz, B. Tinant, I. E. Markó, *Organometallics* **2006**, *25*, 1881–1890.
- [237] P. J. Murphy, J. L. Spencer, G. Procter, *Tetrahedron Letters* **1990**, *31*, 1051–1054.
- [238] S. R. Stauffer, S. Lee, J. P. Stambuli, S. I. Hauck, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 1423–1426.
- [239] C. A. Parrish, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **2001**, *66*, 3820–3827.
- [240] S. Urgaonkar, J. G. Verkade, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 9135–9142.
- [241] L. Chen, G.-A. Yu, F. Li, X. Zhu, B. Zhang, R. Guo, X. Li, Q. Yang, S. Jin, C. Liu, S.-H. Liu, *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, *695*, 1768–1775.
- [242] D. Maiti, B. P. Fors, J. L. Henderson, Y. Nakamura, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 57–68.
- [243] S. M. Crawford, C. B. Lavery, M. Stradiotto, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 16760–16771.
- [244] D. S. Surry, S. L. Buchwald, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 27–50.
- [245] O. Navarro, N. Marion, J. Mei, S. P. Nolan, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5142–5148.
- [246] W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann, Amsterdam, **2017**.
- [247] H. tom Dieck, M. Svoboda, T. Greiser, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1981**, *36*, 823–832.
- [248] A. J. Arduengo, R. Krafczyk, R. Schmutzler, H. A. Craig, J. R. Goerlich, W. J. Marshall, M. Unverzagt, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 14523–14534.
- [249] J. M. Kliegman, R. K. Barnes, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 2555–2560.
- [250] D. Herrmannsdörfer, M. Kaaz, O. Puntigam, J. Bender, M. Nieger, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015*, 4819–4828.
- [251] L. Weber, E. Dobbert, H. Stammli, B. Neumann, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 705–710.
- [252] W. Gee, R. A. Shaw, B. C. Smith, *J. Chem. Soc.* **1964**, *0*, 4180–4183.
- [253] H. V. Tran, R. J. Hung, T. Chiba, S. Yamada, T. Mrozek, Y.-T. Hsieh, C. R. Chambers, B. P. Osborn, B. C. Trinqué, M. J. Pinnow, S. A. MacDonald, C. G. Willson, D. P. Sanders, E. F. Connor, R. H. Grubbs, W. Conley, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6539–6549.
- [254] A. M. Aguiar, J. Beisler, A. Mills, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1001–1005.
- [255] U. Nagel, A. Bublewitz, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1061–1072.
- [256] A. A. Naiini, Y. Han, M. Akinc, J. G. Verkade, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5394–5395.

- [257] G. E. Herberich, B. Heßner, *Zeitschrift für Naturforschung B* **1979**, *34*, 638–639.
- [258] H. Lang, G. Mohr, O. Scheidsteger, G. Huttner, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 574–596.
- [259] D. J. Darensbourg, R. L. Kump, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2680–2682.
- [260] R. K. Harris, E. D. Becker, S. M. Cabral de Menezes, R. Goodfellow, P. Granger, *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*, 1795–1818.

8 Anhang

8.1 Kristallographische Daten

Tabelle 8-1: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für MesBPPH₂.

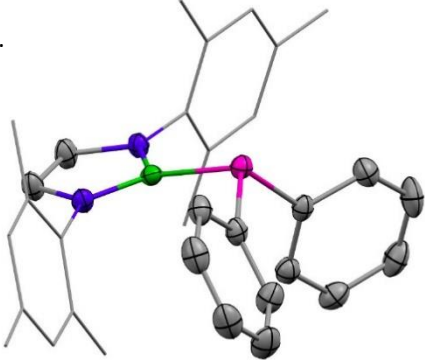
Identification code	gud620		
Empirical formula	C ₃₂ H ₃₄ BN ₂ P		
Formula weight	488.39 g/mol		
Temperature	135(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Monoclinic		
Space group	<i>P2</i> ₁		
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 12.7206(6) Å <i>b</i> = 7.8530(3) Å <i>c</i> = 13.8094(7) Å		$\alpha = 90^\circ$. $\beta = 99.587(3)^\circ$. $\gamma = 90^\circ$.
Cell Volume	1360.22(11) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.192 g/cm ³		
Absorption coefficient	0.124 mm ⁻¹		
F(000)	520		
Crystal size	0.233 x 0.228 x 0.114 mm ³		
Theta range for data collection	1.495 to 28.321°.		
Index ranges	-16 ≤ <i>h</i> ≤ 16, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18		
Reflections collected	24403		
Independent reflections	6725 [R(int) = 0.0419]		
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.7200		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	6725 / 1 / 331		
Goodness-of-fit on F ²	1.034		
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0406, wR2 = 0.0806		
R indices (all data)	R1 = 0.0584, wR2 = 0.0870		
Absolute structure parameter	0.00(4)		
Extinction coefficient	n/a		
Largest diff. peak and hole	0.212 and -0.206 e.Å ⁻³		

Tabelle 8-2: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für MesBPPPhH.

Identification code	gud725	
Empirical formula	C ₂₆ H ₃₀ BN ₂ P	
Formula weight	412.30 g/mol	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 19.520(3) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	<i>b</i> = 16.028(3) Å	$\beta = 91.300(6)^\circ$.
	<i>c</i> = 7.4439(11) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Cell Volume	2328.3(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.176 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.133 mm ⁻¹	
F(000)	880	
Crystal size	0.558 x 0.535 x 0.258 mm ³	
Theta range for data collection	1.644 to 28.232°.	
Index ranges	-25 ≤ <i>h</i> ≤ 24, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -7 ≤ <i>l</i> ≤ 9	
Reflections collected	21183	
Independent reflections	5698 [R(int) = 0.0581]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7432 and 0.6619	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5698 / 0 / 281	
Goodness-of-fit on F ²	1.047	
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.1190, wR2 = 0.3429	
R indices (all data)	R1 = 0.1470, wR2 = 0.3664	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.068 and -0.465 e.Å ⁻³	

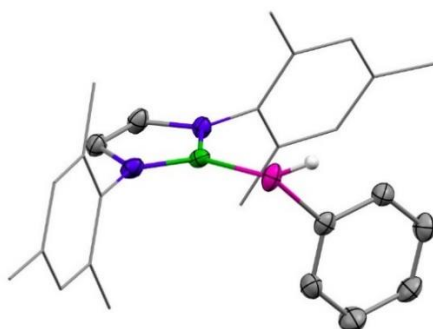


Tabelle 8-3: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für MesBPH₂.

Identification code	gud730	
Empirical formula	C ₂₀ H ₂₆ BN ₂ P	
Formula weight	336.21 g/mol	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 15.8476(11) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	<i>b</i> = 16.2784(14) Å	$\beta = 102.753(2)^\circ$.
	<i>c</i> = 7.7037(6) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Cell Volume	1938.3(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.152 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.145 mm ⁻¹	
F(000)	720	
Crystal size	0.526 x 0.392 x 0.334 mm ³	
Theta range for data collection	1.817 to 28.282°.	
Index ranges	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 21, -10 ≤ <i>l</i> ≤ 10	
Reflections collected	18306	
Independent reflections	4804 [R(int) = 0.0311]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.7118	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4804 / 7 / 240	
Goodness-of-fit on F ²	1.024	
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0479, wR2 = 0.1193	
R indices (all data)	R1 = 0.0713, wR2 = 0.1333	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.266 and -0.303 e.Å ⁻³	

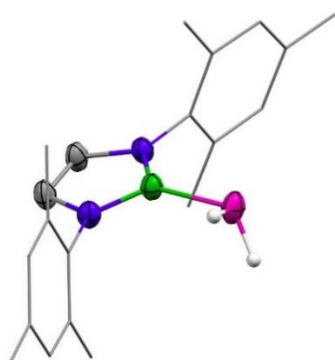


Tabelle 8-4: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für MesBPMe₂.

Identification code	gud744	
Empirical formula	C ₂₂ H ₃₀ BN ₂ P	
Formula weight	364.26 g/mol	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	<i>P</i> -1	
Unit cell dimensions	$a = 7.4336(3) \text{ \AA}$	$\alpha = 96.063(2)^\circ$
	$b = 9.0159(4) \text{ \AA}$	$\beta = 96.0970(10)^\circ$
	$c = 15.8514(7) \text{ \AA}$	$\gamma = 98.231(2)^\circ$
Cell Volume	1037.57(8) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.166 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.140 mm ⁻¹	
F(000)	392	
Crystal size	0.467 x 0.355 x 0.054 mm ³	
Theta range for data collection	2.300 to 28.339°.	
Index ranges	-8≤h≤9, -12≤k≤11, -21≤l≤21	
Reflections collected	19009	
Independent reflections	5171 [R(int) = 0.0315]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.7019	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5171 / 0 / 243	
Goodness-of-fit on F ²	1.036	
Final R indices [I>2σ(I)]	R1 = 0.0457, wR2 = 0.1219	
R indices (all data)	R1 = 0.0597, wR2 = 0.1304	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.414 and -0.402 e.Å ⁻³	

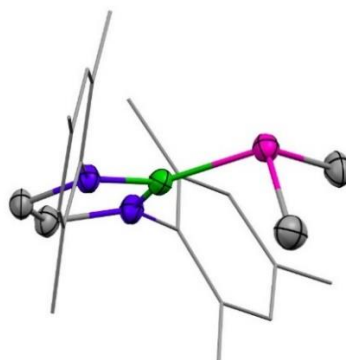


Tabelle 8-5: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für DippBPPPhCy.

Identification code	gud748	
Empirical formula	C ₃₈ H ₅₂ BN ₂ P	
Formula weight	578.59 g/mol	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	<i>P</i> -1	
Unit cell dimensions	$a = 9.4207(3)$ Å	$\alpha = 92.658(2)^\circ$.
	$b = 11.9513(5)$ Å	$\beta = 102.391(2)^\circ$.
	$c = 15.8069(5)$ Å	$\gamma = 91.9020(10)^\circ$.
Cell Volume	1734.67(11) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.108 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.107 mm ⁻¹	
F(000)	628	
Crystal size	0.620 x 0.592 x 0.134 mm ³	
Theta range for data collection	1.707 to 28.412°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 15, -21 ≤ l ≤ 21	
Reflections collected	29793	
Independent reflections	8596 [R(int) = 0.0283]	
Completeness to theta = 25.242°	99.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.7113	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8596 / 0 / 379	
Goodness-of-fit on F ²	1.013	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0424, wR2 = 0.0959	
R indices (all data)	R1 = 0.0662, wR2 = 0.1079	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.311 and -0.320 e.Å ⁻³	

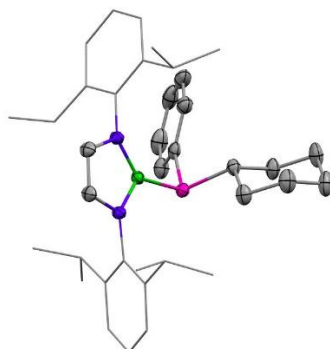


Tabelle 8-6: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für Cr(CO)₅DippBPPH₂.

Identification code	gud673a	
Empirical formula	C ₄₃ H ₄₆ BCrN ₂ O ₅ P	
Formula weight	764.60 g/mol	
Temperature	140(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 12.4462(8) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	<i>b</i> = 12.7824(8) Å	$\beta = 102.691(3)^\circ$.
	<i>c</i> = 25.4772(16) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Cell Volume	3954.2(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.284 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.376 mm ⁻¹	
F(000)	1608	
Crystal size	0.587 x 0.417 x 0.285 mm ³	
Theta range for data collection	1.639 to 30.561°.	
Index ranges	-17 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -10 ≤ <i>k</i> ≤ 18, -36 ≤ <i>l</i> ≤ 35	
Reflections collected	62337	
Independent reflections	12096 [R(int) = 0.0445]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.7065	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12096 / 0 / 478	
Goodness-of-fit on F ²	1.026	
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0399, wR2 = 0.0890	
R indices (all data)	R1 = 0.0645, wR2 = 0.0997	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.436 and -0.496 e.Å ⁻³	

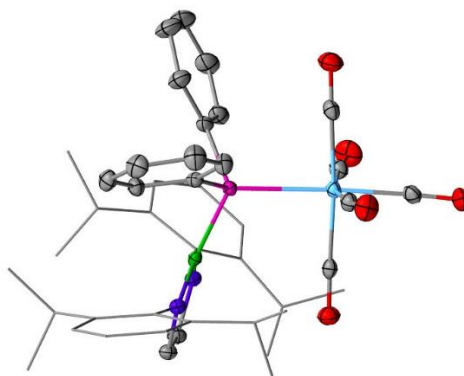


Tabelle 8-7: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für Cr(CO)₅MesBPPPh₂.

Identification code	gud699	
Empirical formula	C ₃₇ H ₃₄ BCrN ₂ O ₅ P	
Formula weight	680.44 g/mol	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	<i>P</i> -1	
Unit cell dimensions	$a = 10.4724(4)$ Å	$\alpha = 94.863(3)^\circ$.
	$b = 11.1704(3)$ Å	$\beta = 100.267(3)^\circ$.
	$c = 16.9228(8)$ Å	$\gamma = 116.526(2)^\circ$.
Cell Volume	1712.24(12) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.320 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.555 mm ⁻¹	
F(000)	708	
Crystal size	0.177 x 0.147 x 0.060 mm ³	
Theta range for data collection	2.701 to 66.606°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	20783	
Independent reflections	5796 [R(int) = 0.0417]	
Completeness to theta = 66.606°	95.8 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7528 and 0.6372	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5796 / 0 / 430	
Goodness-of-fit on F ²	1.030	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0359, wR2 = 0.0895	
R indices (all data)	R1 = 0.0438, wR2 = 0.0938	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.297 and -0.340 e.Å ⁻³	

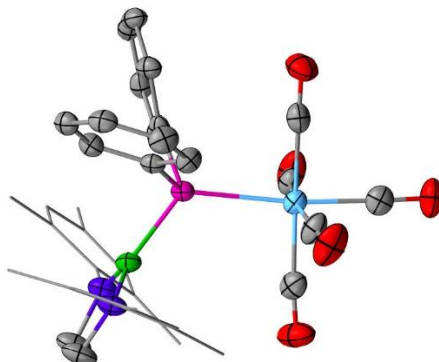


Tabelle 8-8: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für Cr(CO)₅DippBPPPhH.

Identification code	gud704	
Empirical formula	C ₃₇ H ₄₂ BCrN ₂ O ₅ P	
Formula weight	688.50 g/mol	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pbca</i>	
Unit cell dimensions	$a = 15.3526(8)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 17.9862(12)$ Å	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 26.196(2)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Cell Volume	7233.5(8) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.264 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.367 mm ⁻¹	
F(000)	2896	
Crystal size	0.164 x 0.158 x 0.034 mm ³	
Theta range for data collection	3.374 to 66.566°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 18, -21 ≤ k ≤ 20, -30 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	22903	
Independent reflections	6147 [R(int) = 0.0737]	
Completeness to theta = 66.566°	96.3 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7528 and 0.5925	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6147 / 0 / 427	
Goodness-of-fit on F ²	1.009	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0501, wR2 = 0.1103	
R indices (all data)	R1 = 0.0950, wR2 = 0.1302	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.506 and -0.331 e.Å ⁻³	

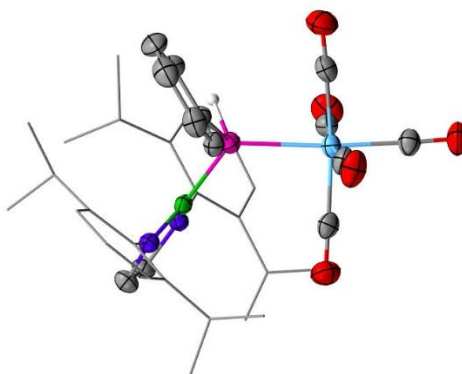


Tabelle 8-9: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für Cr(CO)₅MesBPPPhH.

Identification code	gud728	
Empirical formula	C ₃₁ H ₃₀ BCrN ₂ O ₅ P	
Formula weight	604.35 g/mol	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	<i>P</i> -1	
Unit cell dimensions	$a = 10.9612(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 89.757(2)^\circ$
	$b = 11.6233(4) \text{ \AA}$	$\beta = 69.023(2)^\circ$
	$c = 13.2455(6) \text{ \AA}$	$\gamma = 80.121(2)^\circ$
Cell Volume	1549.34(11) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.295 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.461 mm ⁻¹	
F(000)	628	
Crystal size	0.573 x 0.362 x 0.110 mm ³	
Theta range for data collection	1.650 to 28.355°.	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	27215	
Independent reflections	7732 [R(int) = 0.0343]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6911	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7732 / 0 / 377	
Goodness-of-fit on F ²	1.038	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0407, wR2 = 0.0884	
R indices (all data)	R1 = 0.0668, wR2 = 0.0989	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.359 and -0.324 e.Å ⁻³	

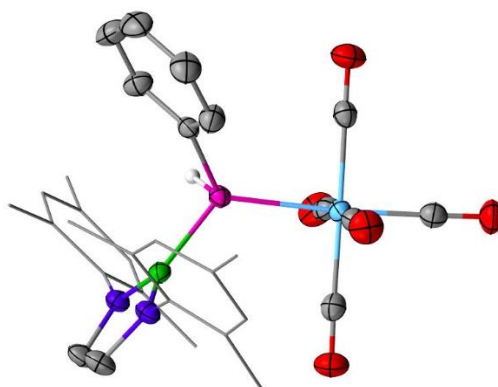


Tabelle 8-10: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für Cr(CO)₅DippBPH₂.

Identification code	gud714	
Empirical formula	C ₃₄ H ₄₅ BCrN ₂ O ₅ P	
Formula weight	655.50 g/mol	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pbca</i>	
Unit cell dimensions	$a = 14.5120(5) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 18.5032(5) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 26.3871(9) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Cell Volume	7085.4(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.229 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.408 mm ⁻¹	
F(000)	2776	
Crystal size	0.879 x 0.580 x 0.080 mm ³	
Theta range for data collection	1.543 to 28.365°.	
Index ranges	-19 ≤ h ≤ 19, -23 ≤ k ≤ 24, -35 ≤ l ≤ 35	
Reflections collected	59425	
Independent reflections	8819 [R(int) = 0.0517]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6724	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8819 / 7 / 401	
Goodness-of-fit on F ²	1.042	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0435, wR2 = 0.0976	
R indices (all data)	R1 = 0.0795, wR2 = 0.1157	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.690 and -0.329 e.Å ⁻³	

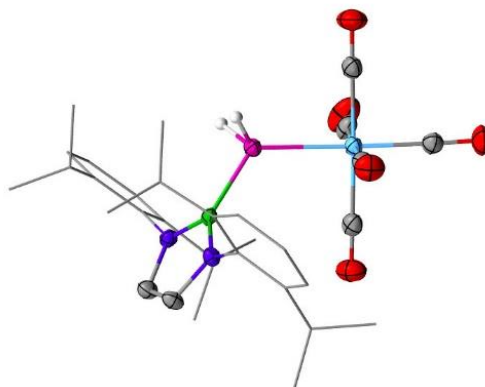


Tabelle 8-11: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für Cr(CO)₅MesBPH₂.

Identification code	gud736	
Empirical formula	C ₂₅ H ₂₆ BCrN ₂ O ₅ P	
Formula weight	528.26 g/mol	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	<i>P</i> -1	
Unit cell dimensions	$a = 8.7182(3)$ Å	$\alpha = 90.828(2)^\circ$.
	$b = 9.0425(4)$ Å	$\beta = 101.084(2)^\circ$.
	$c = 17.8749(7)$ Å	$\gamma = 105.217(2)^\circ$.
Cell Volume	1331.24(9) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.318 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.526 mm ⁻¹	
F(000)	548	
Crystal size	0.718 x 0.454 x 0.394 mm ³	
Theta range for data collection	2.328 to 30.634°.	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -21 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	28418	
Independent reflections	8200 [R(int) = 0.0239]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.6738	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8200 / 0 / 328	
Goodness-of-fit on F ²	1.079	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0395, wR2 = 0.1013	
R indices (all data)	R1 = 0.0502, wR2 = 0.1071	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.385 and -0.461 e.Å ⁻³	

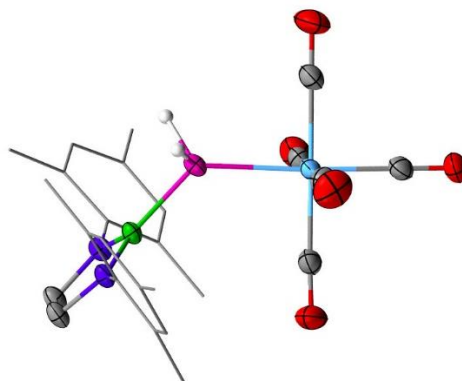


Tabelle 8-12: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für Mo(CO)₅DippBPhH.

Identification code	gud732a	
Empirical formula	C ₃₇ H ₄₂ BMoN ₂ O ₅ P	
Formula weight	732.44 g/mol	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	Pbca	
Unit cell dimensions	$a = 15.2707(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 18.2189(8)$ Å	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 26.2120(14)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Cell Volume	7292.6(6) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.334 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.446 mm ⁻¹	
F(000)	3040	
Crystal size	0.276 x 0.263 x 0.070 mm ³	
Theta range for data collection	1.554 to 26.440°.	
Index ranges	-15 ≤ h ≤ 19, -22 ≤ k ≤ 15, -31 ≤ l ≤ 32	
Reflections collected	50238	
Independent reflections	7489 [R(int) = 0.0874]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7429 and 0.6912	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7489 / 0 / 427	
Goodness-of-fit on F ²	0.995	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0414, wR2 = 0.0681	
R indices (all data)	R1 = 0.0944, wR2 = 0.0830	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.045 and -0.386 e.Å ⁻³	

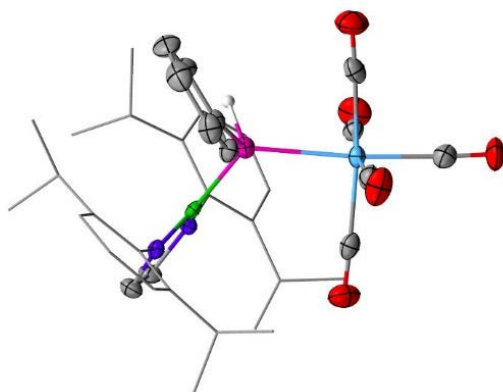


Tabelle 8-13: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für Mo(CO)₅DippBPH₂.

Identification code	gud722	
Empirical formula	C ₃₄ H ₄₅ BMoN ₂ O ₅ P	
Formula weight	699.44 g/mol	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pbca</i>	
Unit cell dimensions	$a = 13.9156(7)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 19.0887(10)$ Å	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 26.8366(15)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Cell Volume	7128.6(7) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.303 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.453 mm ⁻¹	
F(000)	2920	
Crystal size	0.478 x 0.299 x 0.090 mm ³	
Theta range for data collection	1.518 to 28.271°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 13, -25 ≤ k ≤ 20, -35 ≤ l ≤ 33	
Reflections collected	54903	
Independent reflections	8802 [R(int) = 0.0534]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6720	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8802 / 0 / 403	
Goodness-of-fit on F ²	1.036	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0400, wR2 = 0.0676	
R indices (all data)	R1 = 0.0821, wR2 = 0.0808	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.661 and -0.651 e.Å ⁻³	

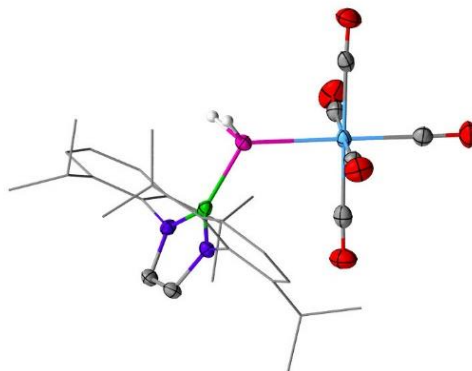


Tabelle 8-14: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für Mo(CO)₅MesBPPH₂.

Identification code	gud751_a	
Empirical formula	C ₃₇ H ₃₄ BMoN ₂ O ₅ P	
Formula weight	724.38 g/mol	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	<i>P</i> -1	
Unit cell dimensions	$a = 10.4370(16)$ Å	$\alpha = 95.493(16)^\circ$.
	$b = 11.265(2)$ Å	$\beta = 100.061(14)^\circ$.
	$c = 17.104(4)$ Å	$\gamma = 115.584(10)^\circ$.
Cell Volume	1752.5(6) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.373 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.464 mm ⁻¹	
F(000)	744	
Crystal size	0.235 x 0.144 x 0.043 mm ³	
Theta range for data collection	2.043 to 25.460°.	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	21126	
Independent reflections	6200 [R(int) = 0.1536]	
Completeness to theta = 25.242°	96.2 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7292 and 0.6100	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6200 / 0 / 430	
Goodness-of-fit on F ²	0.961	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0656, wR2 = 0.0935	
R indices (all data)	R1 = 0.1567, wR2 = 0.1185	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.512 and -0.585 e.Å ⁻³	

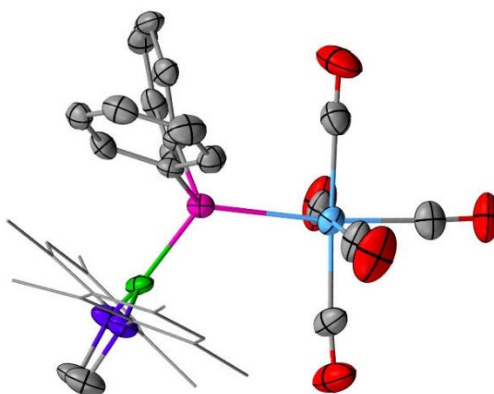


Tabelle 8-15. Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für $W(CO)_5DippBPPH_2$.

Identification code	gud723	
Empirical formula	$C_{43}H_{46}BN_2O_5PW$	
Formula weight	896.45 g/mol	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	$P2_1/c$	
Unit cell dimensions	$a = 12.4783(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 12.8296(5)$ Å	$\beta = 103.130(2)^\circ$.
	$c = 25.7257(10)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Cell Volume	4010.8(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.485 g/cm ³	
Absorption coefficient	2.966 mm ⁻¹	
F(000)	1808	
Crystal size	0.649 x 0.380 x 0.313 mm ³	
Theta range for data collection	1.626 to 30.540°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 17, -16 ≤ k ≤ 18, -28 ≤ l ≤ 36	
Reflections collected	70895	
Independent reflections	12270 [R(int) = 0.0331]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7461 and 0.5263	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12270 / 0 / 478	
Goodness-of-fit on F ²	1.123	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0237, wR2 = 0.0417	
R indices (all data)	R1 = 0.0434, wR2 = 0.0465	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.543 and -0.715 e.Å ⁻³	

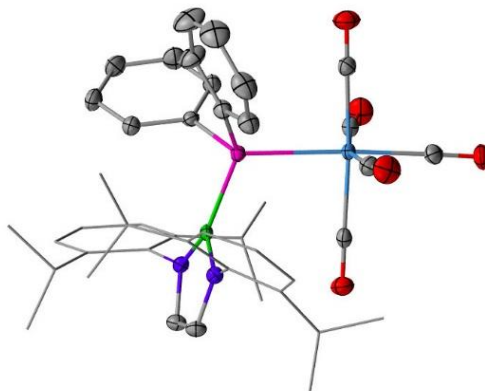


Tabelle 8-16. Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für W(CO)₅DippBPPPhH.

Identification code	gud735	
Empirical formula	C ₃₇ H ₄₂ BN ₂ O ₅ PW	
Formula weight	820.35 g/mol	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pbca</i>	
Unit cell dimensions	$a = 15.2677(10) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 18.2058(10) \text{ \AA}$	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 26.2594(18) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Cell Volume	7299.1(8) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.493 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.252 mm ⁻¹	
F(000)	3296	
Crystal size	0.185 x 0.095 x 0.041 mm ³	
Theta range for data collection	1.551 to 26.401°.	
Index ranges	-17 ≤ h ≤ 18, -22 ≤ k ≤ 21, -32 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	29866	
Independent reflections	7453 [R(int) = 0.1178]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9306 and 0.6287	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7453 / 0 / 421	
Goodness-of-fit on F ²	0.951	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0456, wR2 = 0.0623	
R indices (all data)	R1 = 0.1302, wR2 = 0.0810	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.016 and -0.892 e.Å ⁻³	

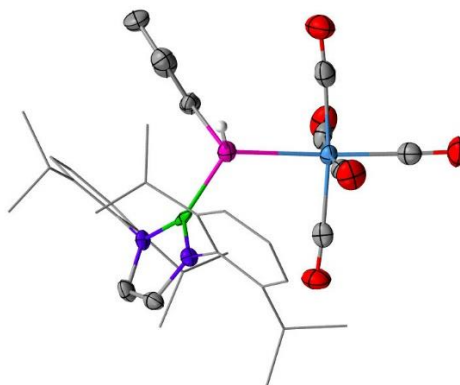


Tabelle 8-17. Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für W(CO)₅DippBPH₂.

Identification code	gud716	
Empirical formula	C ₃₄ H ₄₅ BN ₂ O ₅ PW	
Formula weight	787.35 g/mol	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pbca</i>	
Unit cell dimensions	$a = 13.8590(14)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 19.0041(19)$ Å	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 26.745(3)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Cell Volume	7044.0(13) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.485 g/cm ³	
Absorption coefficient	3.366 mm ⁻¹	
F(000)	3176	
Crystal size	0.387 x 0.192 x 0.064 mm ³	
Theta range for data collection	1.523 to 28.366°.	
Index ranges	-18 ≤ h ≤ 15, -22 ≤ k ≤ 25, -35 ≤ l ≤ 35	
Reflections collected	59492	
Independent reflections	8776 [R(int) = 0.1001]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8223 and 0.4164	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8776 / 0 / 403	
Goodness-of-fit on F ²	0.994	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0380, wR2 = 0.0597	
R indices (all data)	R1 = 0.0897, wR2 = 0.0748	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.557 and -0.944 e.Å ⁻³	

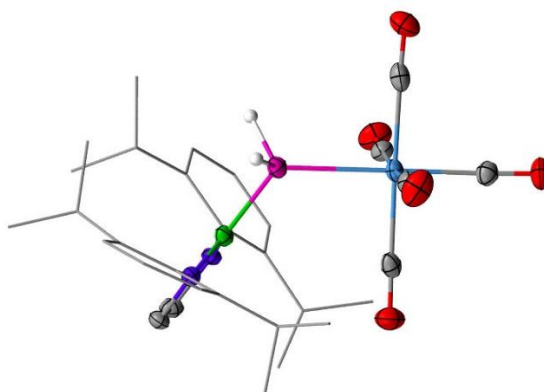


Tabelle 8-18. Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für Ni(CO)₃DippBPPH₂.

Identification code	gud689	
Empirical formula	C ₄₁ H ₄₆ BN ₂ NiO ₃ P	
Formula weight	715.29 g/mol	
Temperature	140(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	$a = 23.178(2) \text{ \AA}$	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 18.771(2) \text{ \AA}$	$\beta = 94.226(7)^\circ$.
	$c = 17.669(2) \text{ \AA}$	$\gamma = 90^\circ$.
Cell Volume	7666.3(15) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.239 g/cm ³	
Absorption coefficient	1.425 mm ⁻¹	
F(000)	3024	
Crystal size	0.185 x 0.057 x 0.051 mm ³	
Theta range for data collection	1.911 to 66.796°.	
Index ranges	-27 ≤ h ≤ 23, -21 ≤ k ≤ 22, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	48696	
Independent reflections	13163 [R(int) = 0.0980]	
Completeness to theta = 66.796°	96.7 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9812 and 0.8252	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13163 / 0 / 883	
Goodness-of-fit on F ²	1.004	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0593, wR2 = 0.1296	
R indices (all data)	R1 = 0.1200, wR2 = 0.1547	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.363 and -0.445 e.Å ⁻³	

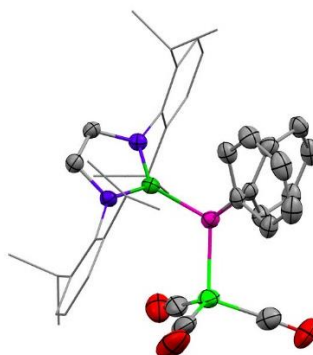


Tabelle 8-19: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für Ni(CO)₃MesBPPPh₂.

Identification code	gud741	
Empirical formula	C ₃₅ H ₃₄ BN ₂ NiO ₃ P	
Formula weight	631.13 g/mol	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 18.7378(6) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	<i>b</i> = 9.5219(3) Å	$\beta = 112.1660(10)^\circ$.
	<i>c</i> = 19.4284(6) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Cell Volume	3210.22(18) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.306 g/cm ³	
Absorption coefficient	0.691 mm ⁻¹	
F(000)	1320	
Crystal size	0.585 x 0.463 x 0.278 mm ³	
Theta range for data collection	2.121 to 28.304°.	
Index ranges	-24 ≤ <i>h</i> ≤ 25, -12 ≤ <i>k</i> ≤ 11, -16 ≤ <i>l</i> ≤ 25	
Reflections collected	28175	
Independent reflections	7957 [R(int) = 0.0271]	
Completeness to theta = 25.242°	100.0 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7457 and 0.6868	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7957 / 0 / 394	
Goodness-of-fit on F ²	1.029	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0352, wR2 = 0.0847	
R indices (all data)	R1 = 0.0576, wR2 = 0.0949	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.365 and -0.345 e.Å ⁻³	

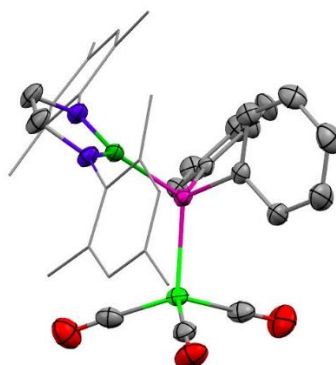


Tabelle 8-20: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für Ni(CO)₃DippBPPH.

Identification code	gud733	
Empirical formula	C ₃₅ H ₄₂ BN ₂ NiO ₃ P	
Formula weight	639.19 g/mol	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	
Unit cell dimensions	<i>a</i> = 10.8990(4) Å	$\alpha = 90^\circ$.
	<i>b</i> = 9.4846(3) Å	$\beta = 94.898(2)^\circ$.
	<i>c</i> = 33.7830(11) Å	$\gamma = 90^\circ$.
Cell Volume	3479.5(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.220 g/cm ³	
Absorption coefficient	1.508 mm ⁻¹	
F(000)	1352	
Crystal size	0.154 x 0.152 x 0.114 mm ³	
Theta range for data collection	2.625 to 66.644°.	
Index ranges	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12, -11 ≤ <i>k</i> ≤ 10, -40 ≤ <i>l</i> ≤ 38	
Reflections collected	21532	
Independent reflections	5898 [R(int) = 0.0425]	
Completeness to theta = 66.644°	96.1 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7528 and 0.6730	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5898 / 0 / 391	
Goodness-of-fit on F ²	1.013	
Final R indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	R1 = 0.0384, wR2 = 0.0943	
R indices (all data)	R1 = 0.0531, wR2 = 0.1031	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.440 and -0.352 e.Å ⁻³	

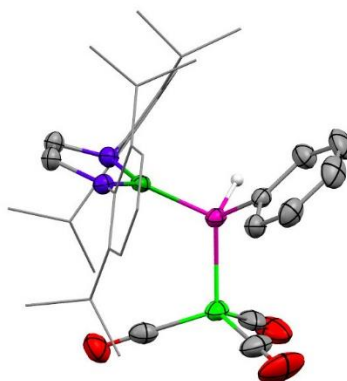


Tabelle 8-21. Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$.

Identification code	gud681a	
Empirical formula	$\text{C}_{51}\text{H}_{60}\text{BCo}_2\text{N}_2\text{O}_7\text{P}$	
Formula weight	972.65 g/mol	
Temperature	140(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Orthorhombic	
Space group	<i>Pbca</i>	
Unit cell dimensions	$a = 17.7750(13)$ Å	$\alpha = 90^\circ$.
	$b = 22.8718(15)$ Å	$\beta = 90^\circ$.
	$c = 24.4017(15)$ Å	$\gamma = 90^\circ$.
Cell Volume	9920.4(11) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.302 g/cm ³	
Absorption coefficient	5.953 mm ⁻¹	
F(000)	4080	
Crystal size	0.236 x 0.151 x 0.024 mm ³	
Theta range for data collection	3.623 to 65.598°.	
Index ranges	-20 ≤ h ≤ 17, -26 ≤ k ≤ 25, -28 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	35116	
Independent reflections	8291 [R(int) = 0.1714]	
Completeness to theta = 65.598°	96.9 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7528 and 0.5047	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	8291 / 0 / 577	
Goodness-of-fit on F ²	0.891	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0639, wR2 = 0.1083	
R indices (all data)	R1 = 0.1861, wR2 = 0.1325	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	0.685 and -0.468 e.Å ⁻³	

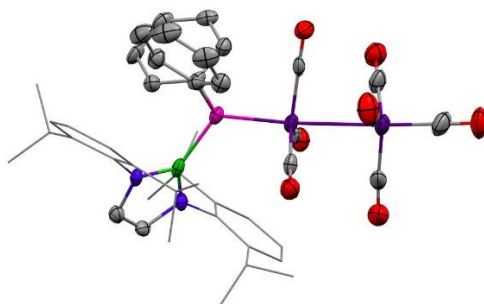


Tabelle 8-22. Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für PtO₂(DippBPPH₂)₂.

Identification code	gud708	
Empirical formula	C ₈₅ H ₁₁₀ B ₂ N ₄ O ₂ P ₂ Pt	
Formula weight	1498.41 g/mol	
Temperature	145(2) K	
Wavelength	1.54178 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	<i>P</i> -1	
Unit cell dimensions	$a = 11.1810(6)$ Å	$\alpha = 70.024(3)^\circ$
	$b = 16.3801(10)$ Å	$\beta = 87.608(4)^\circ$
	$c = 23.6608(11)$ Å	$\gamma = 77.781(4)^\circ$
Cell Volume	3978.2(4) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.251 g/cm ³	
Absorption coefficient	4.035 mm ⁻¹	
F(000)	1564	
Crystal size	0.321 x 0.068 x 0.030 mm ³	
Theta range for data collection	1.988 to 66.700°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -19 ≤ k ≤ 18, -26 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	48189	
Independent reflections	13485 [R(int) = 0.1010]	
Completeness to theta = 66.700°	95.5 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7528 and 0.5475	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13485 / 37 / 831	
Goodness-of-fit on F ²	0.911	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0515, wR2 = 0.1311	
R indices (all data)	R1 = 0.0743, wR2 = 0.1467	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	1.077 and -1.285 e.Å ⁻³	

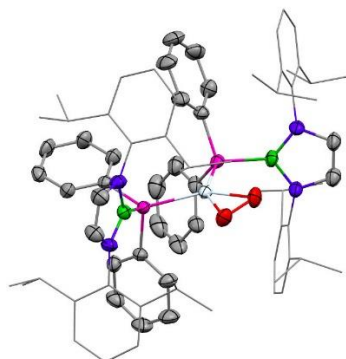
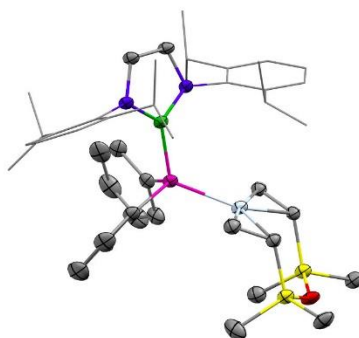
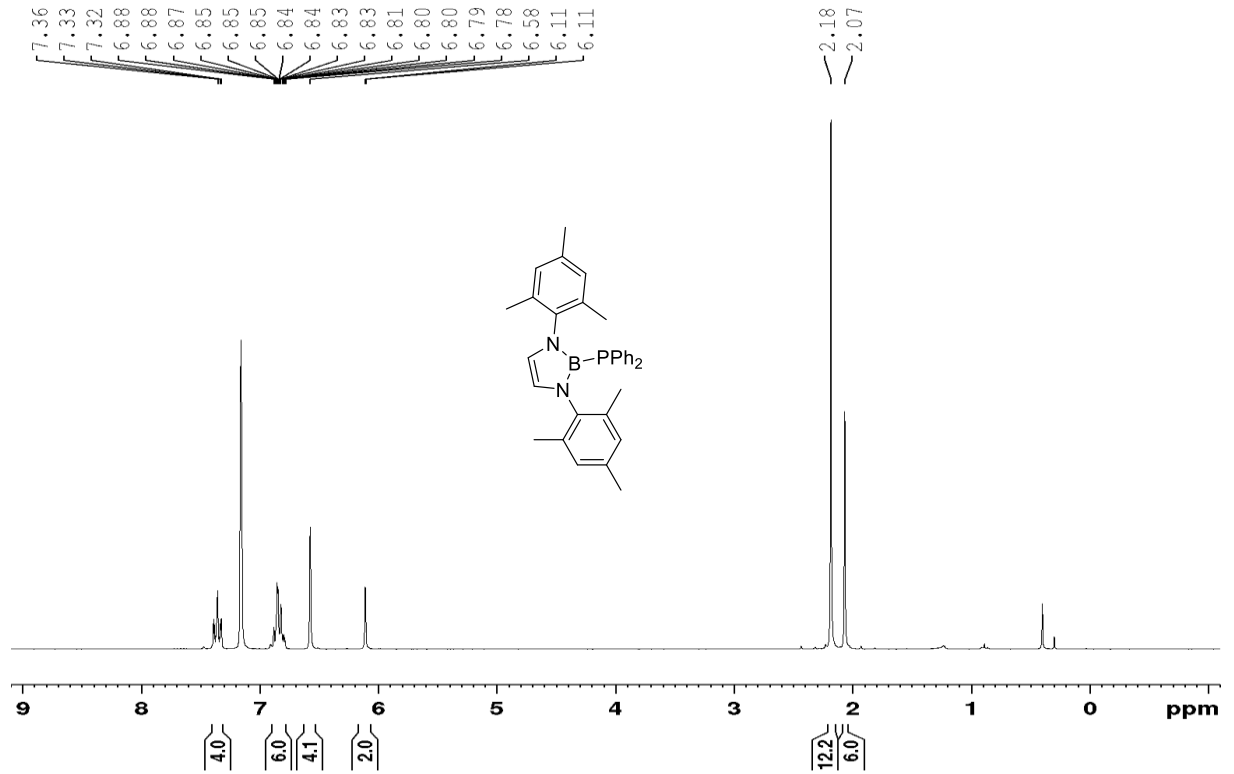
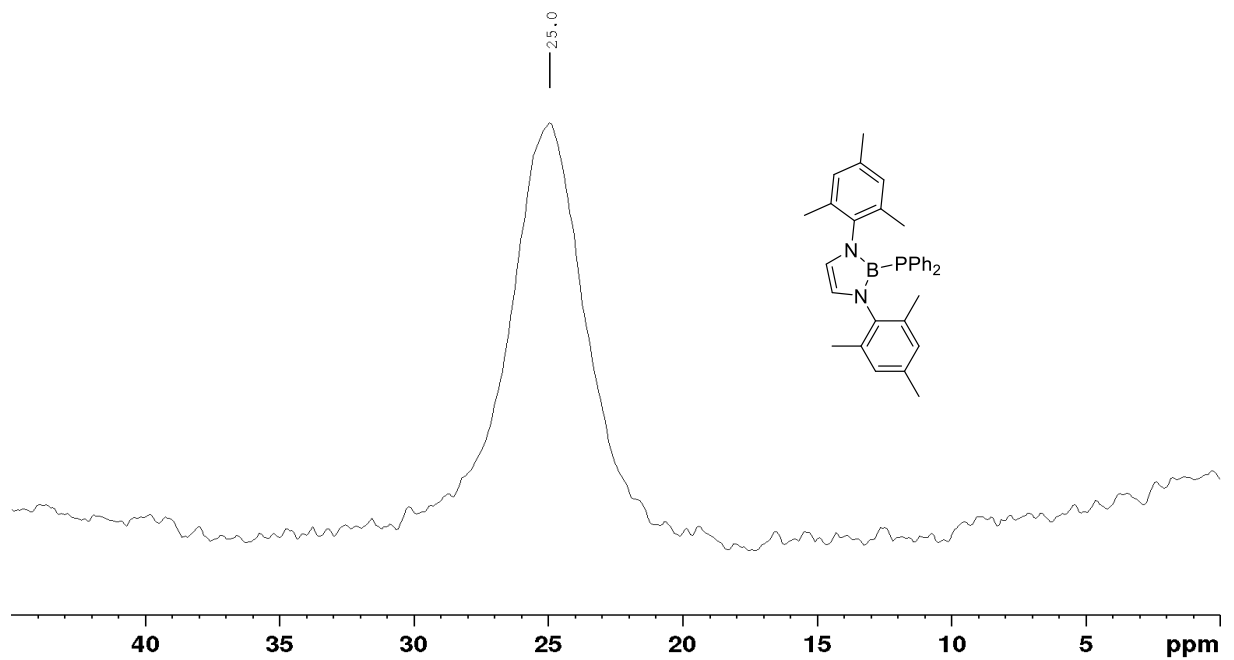


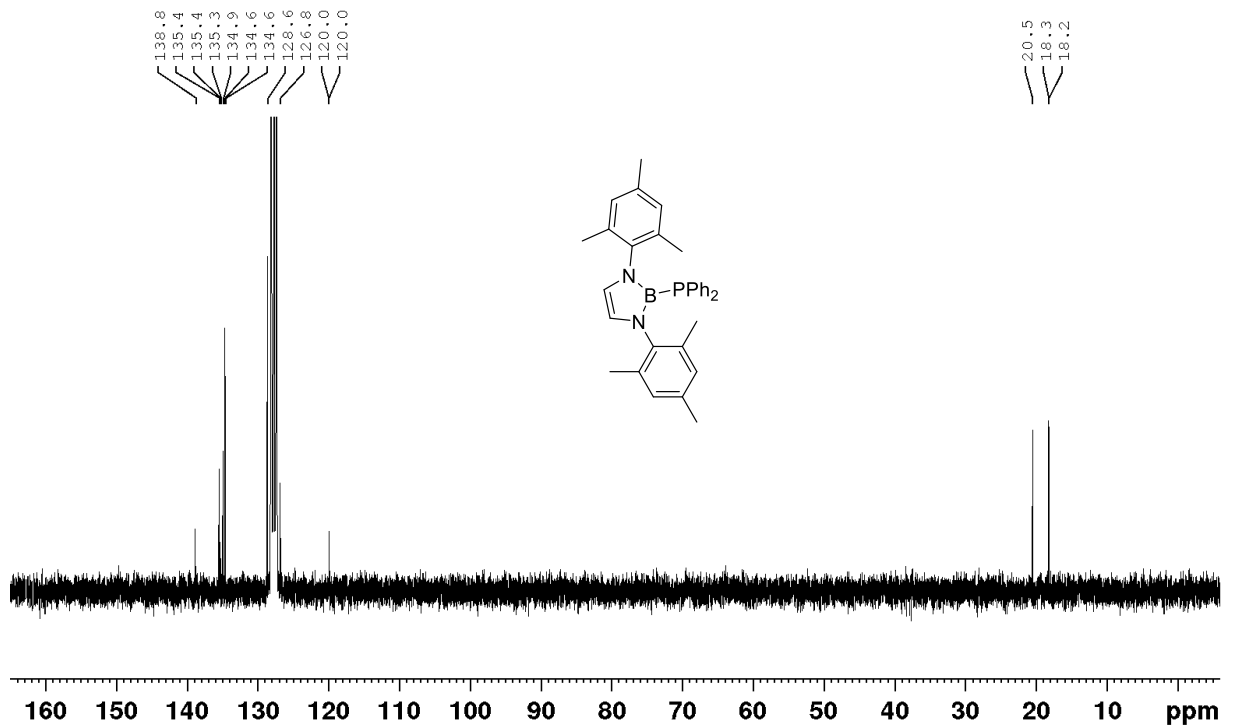
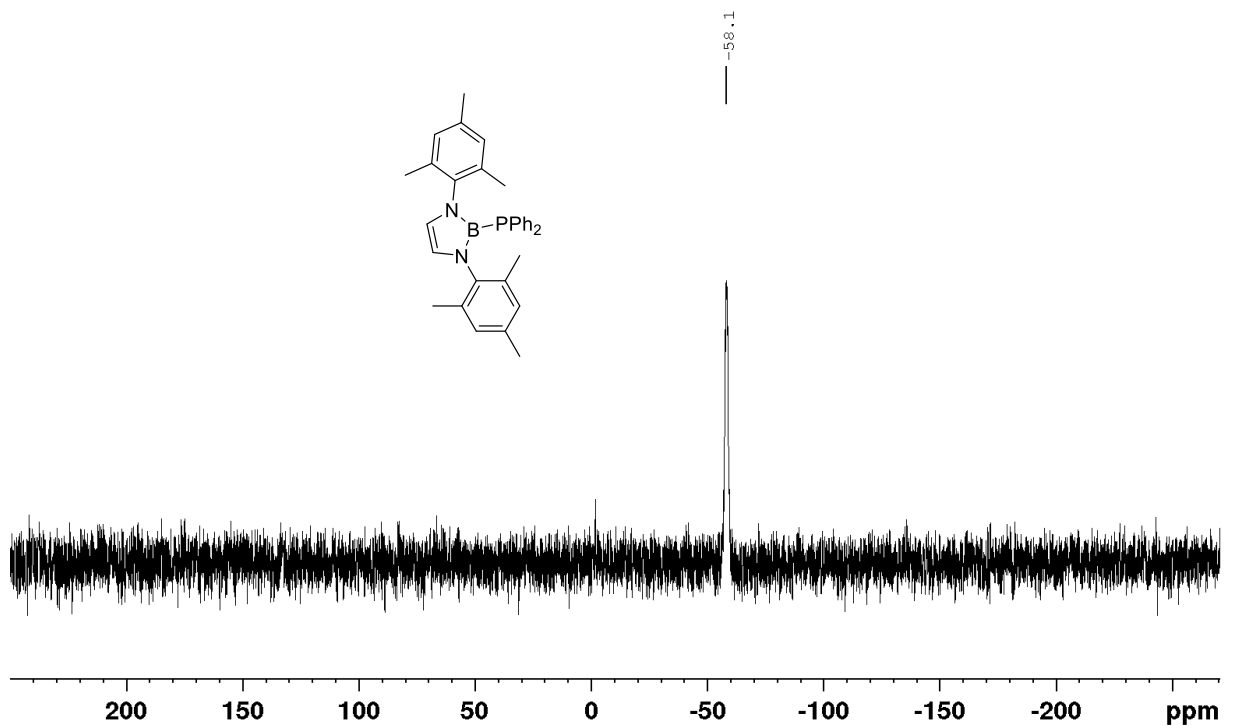
Tabelle 8-23: Kristallographische Daten und Strukturverfeinerung für Pt $\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}$ DippBPPH $_2$.

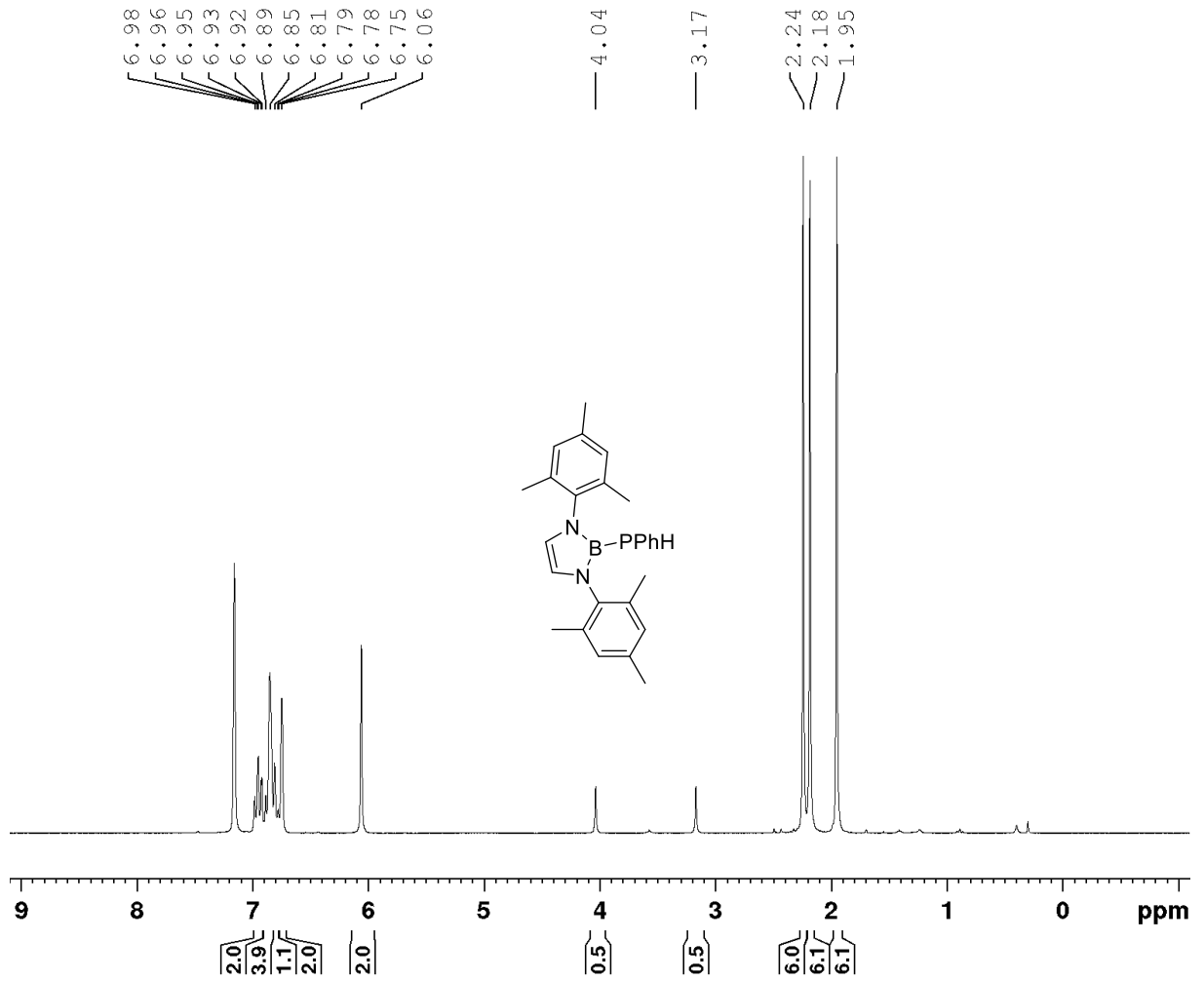
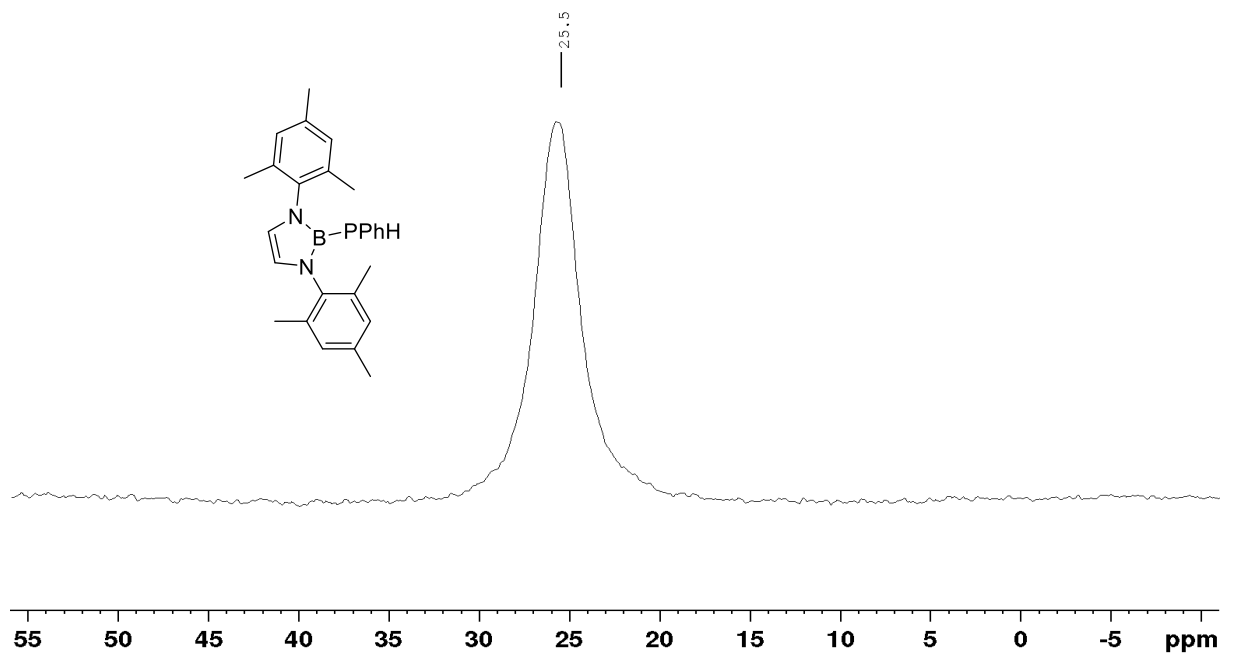
Identification code	gud606	
Empirical formula	C ₅₀ H ₇₂ BN ₂ O ₂ PPTiSi ₂	
Formula weight	1026.14 g/mol	
Temperature	135(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	<i>P</i> -1	
Unit cell dimensions	$a = 10.6550(7)$ Å	$\alpha = 90.199(4)^\circ$
	$b = 12.9388(10)$ Å	$\beta = 90.096(4)^\circ$
	$c = 19.0190(15)$ Å	$\gamma = 109.821(3)^\circ$
Cell Volume	2466.7(3) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.382 g/cm ³	
Absorption coefficient	2.964 mm ⁻¹	
F(000)	1056	
Crystal size	0.275 x 0.177 x 0.140 mm ³	
Theta range for data collection	1.673 to 28.386°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 14, -17 ≤ k ≤ 17, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	46181	
Independent reflections	12199 [R(int) = 0.0590]	
Completeness to theta = 25.242°	99.9 %	
Absorption correction	Numerical	
Max. and min. transmission	0.9011 and 0.5346	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	12199 / 57 / 538	
Goodness-of-fit on F ²	1.080	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0636, wR2 = 0.1651	
R indices (all data)	R1 = 0.0743, wR2 = 0.1753	
Extinction coefficient	n/a	
Largest diff. peak and hole	6.413 and -4.595 e.Å ⁻³	

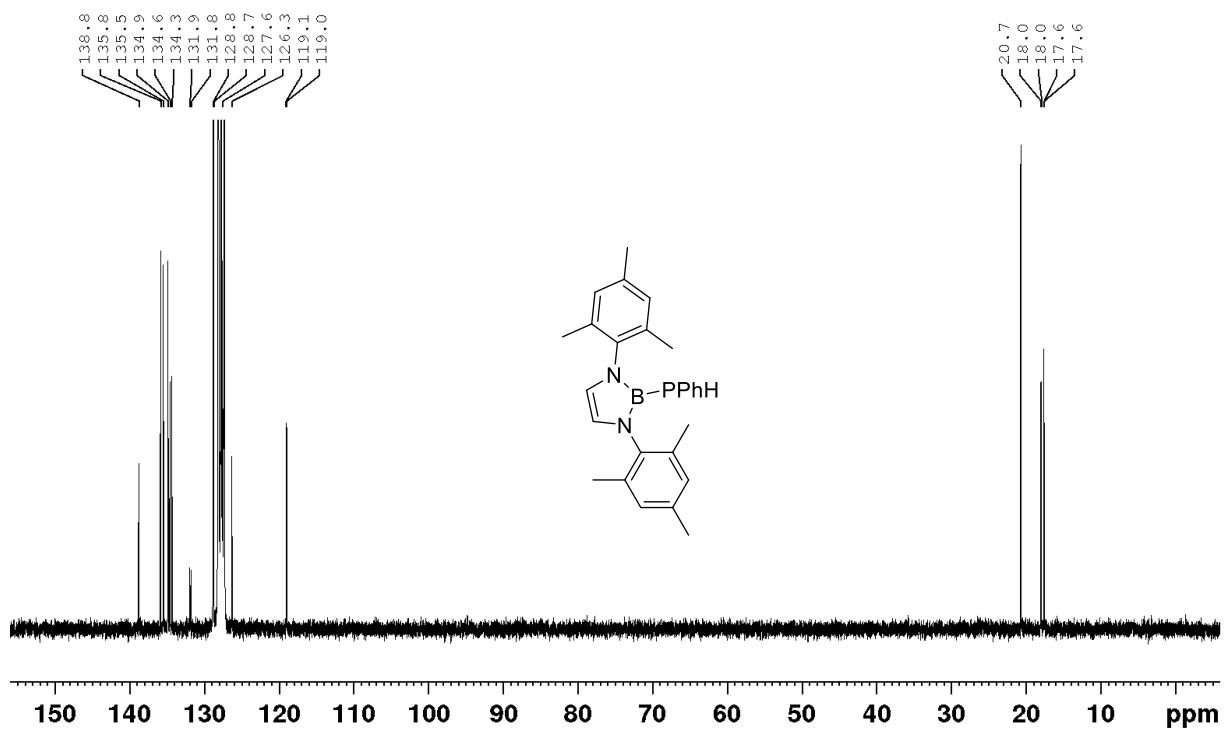
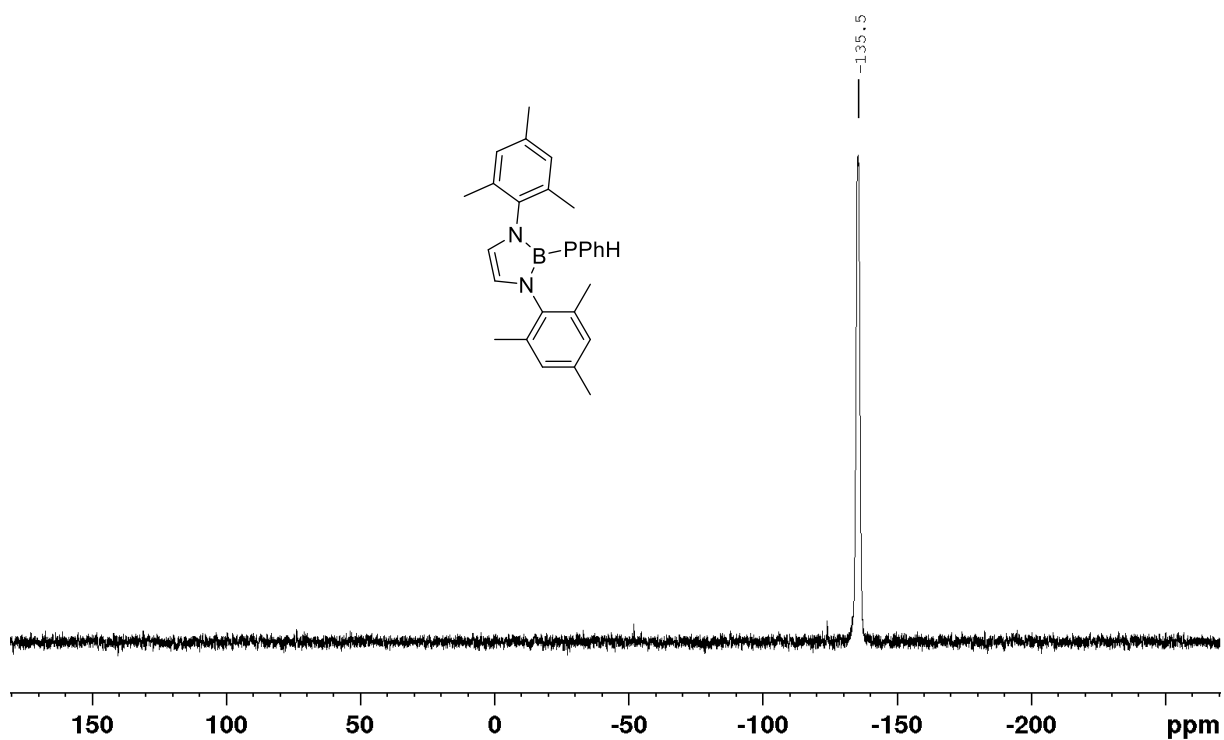


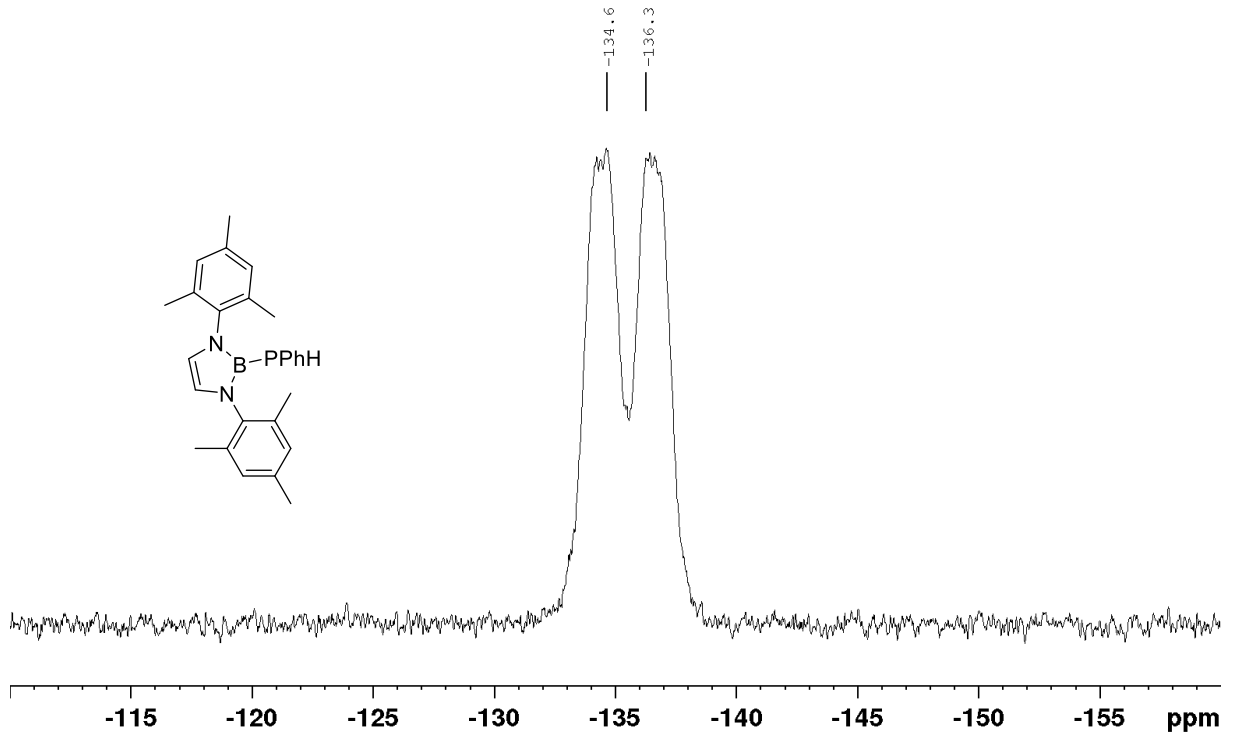
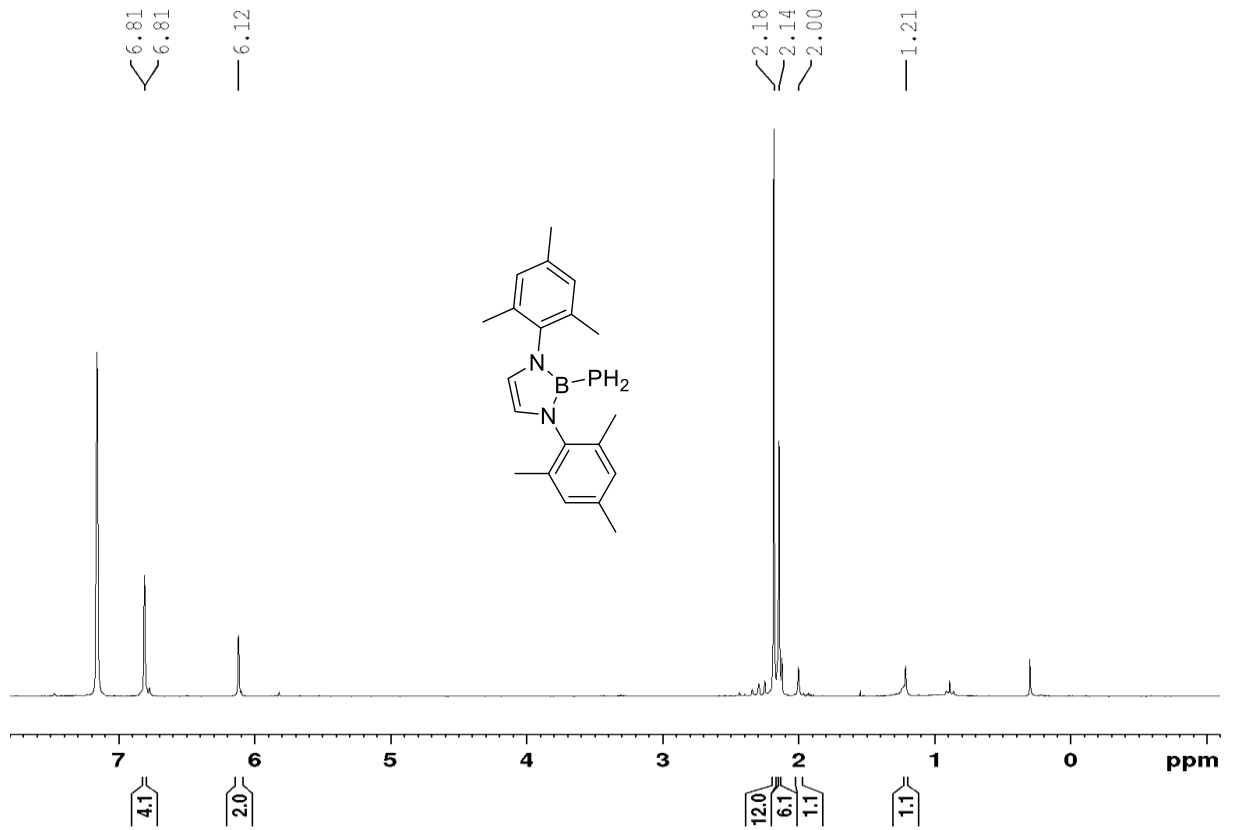
8.2 NMR-Spektren

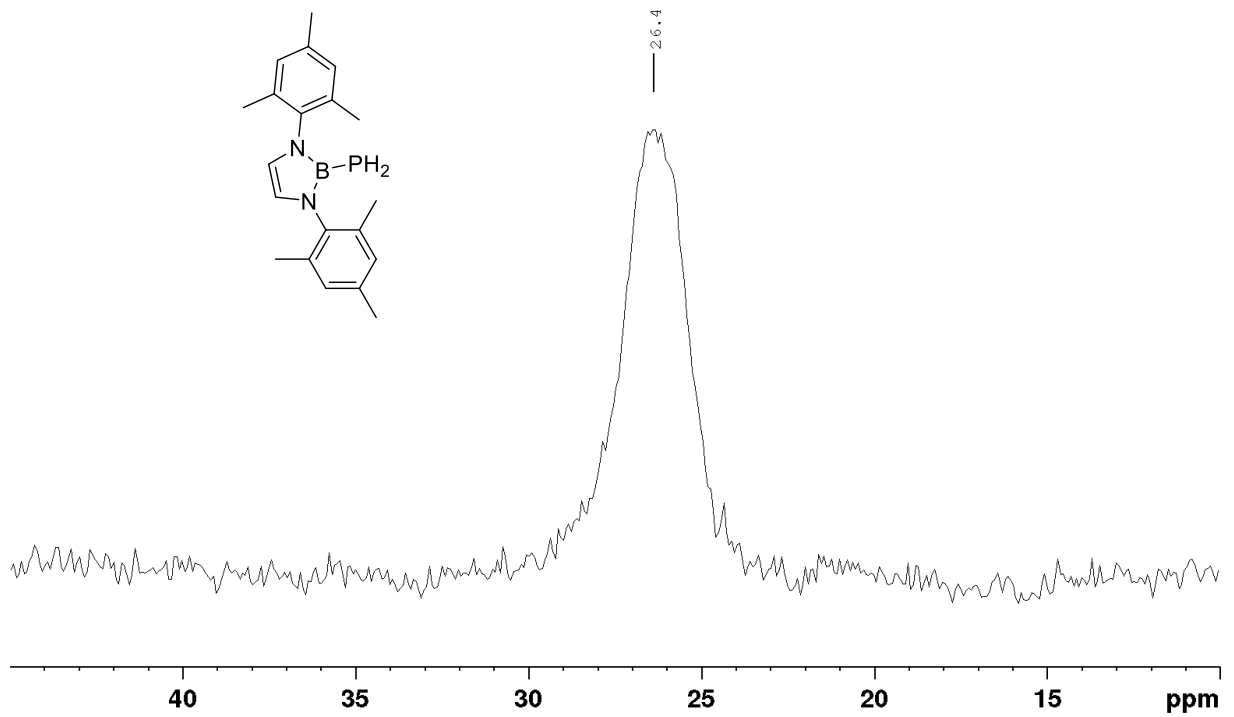
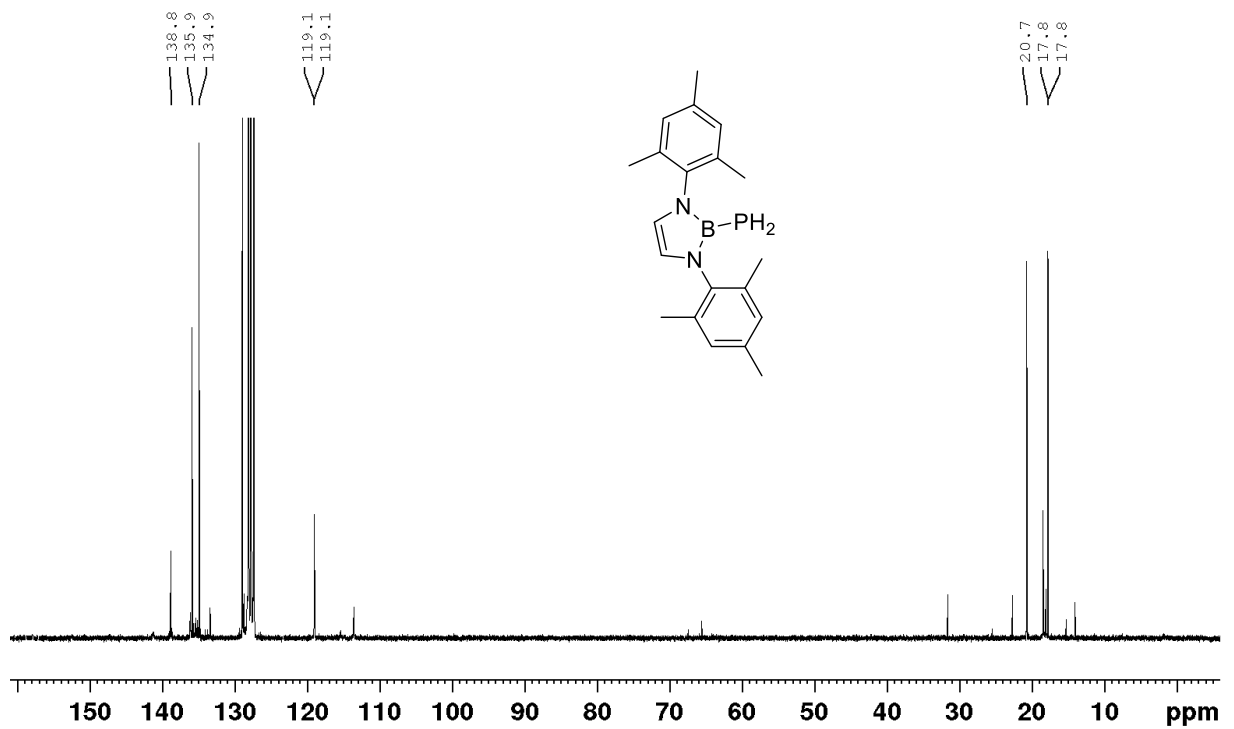
Abbildung 8.1: ¹H-NMR von MesBPPH₂ in C₆D₆.Abbildung 8.2: ¹¹B{¹H}-NMR von MesBPPH₂ in C₆D₆.

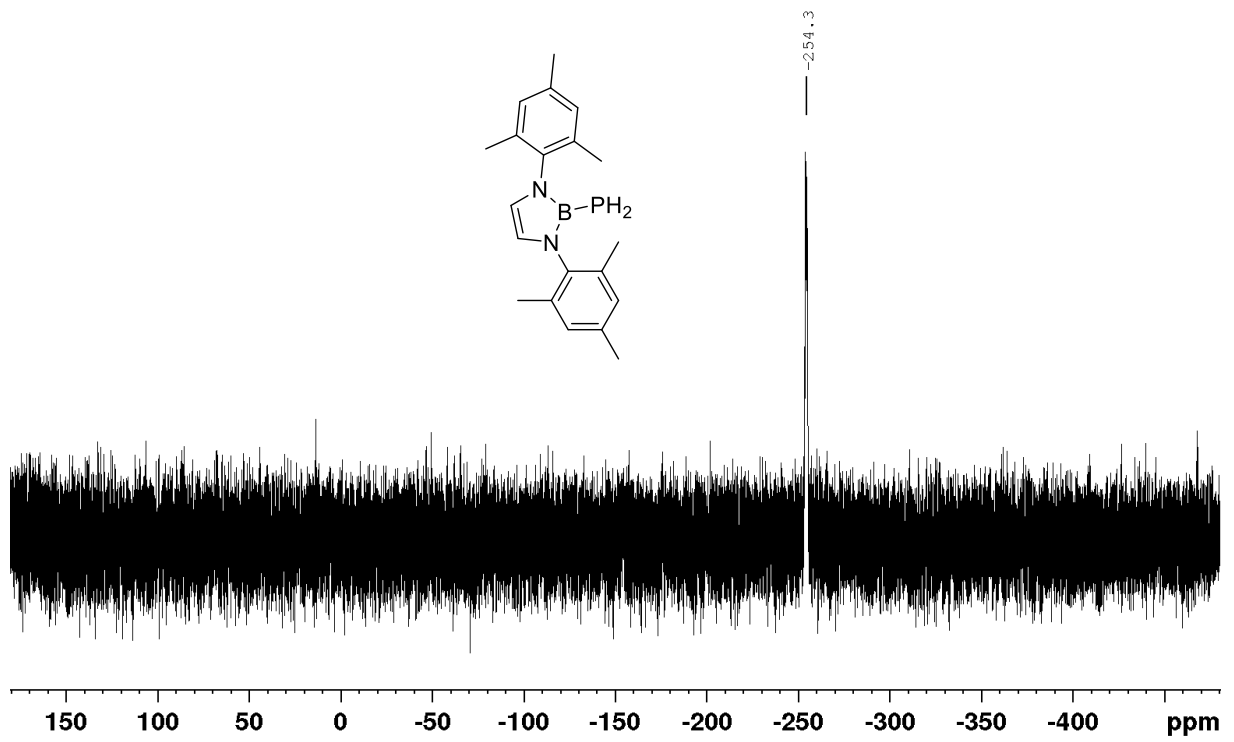
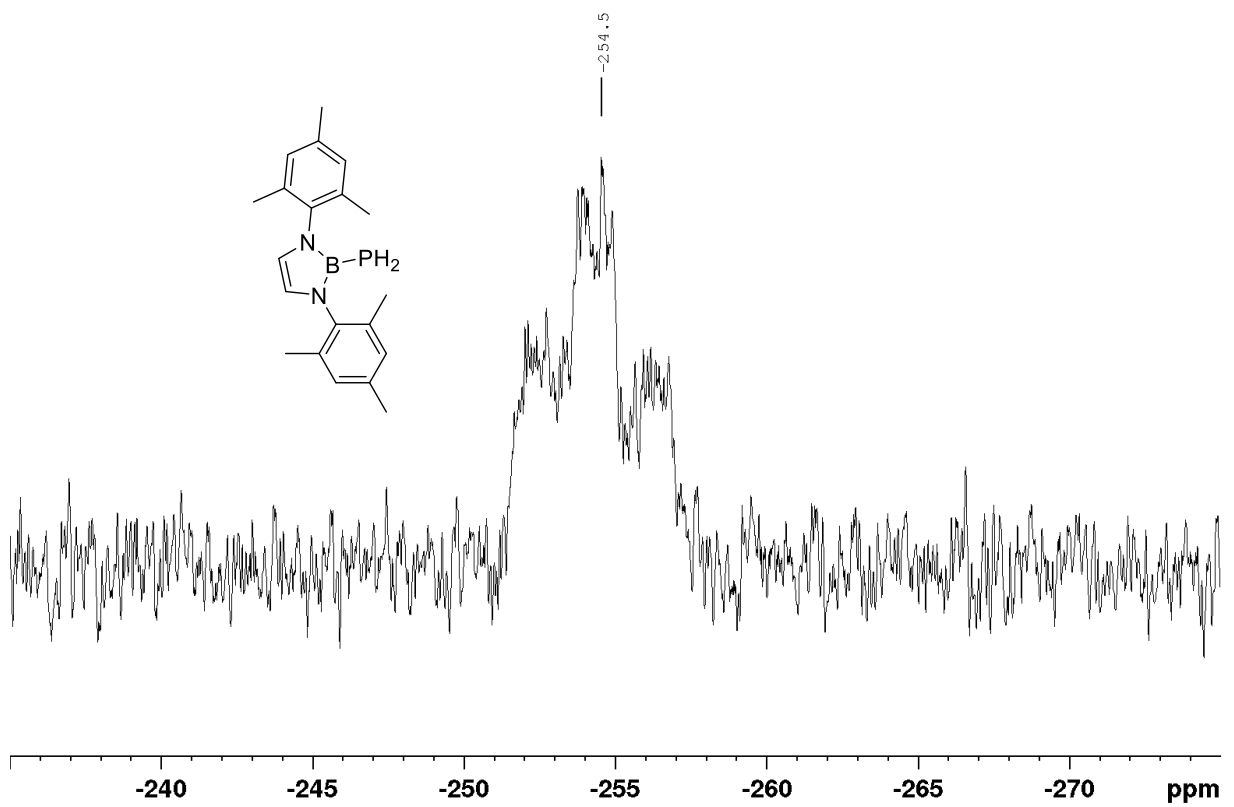
Abbildung 8.3: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von MesBPPH₂ in C₆D₆.Abbildung 8.4: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von MesBPPH₂ in C₆D₆.

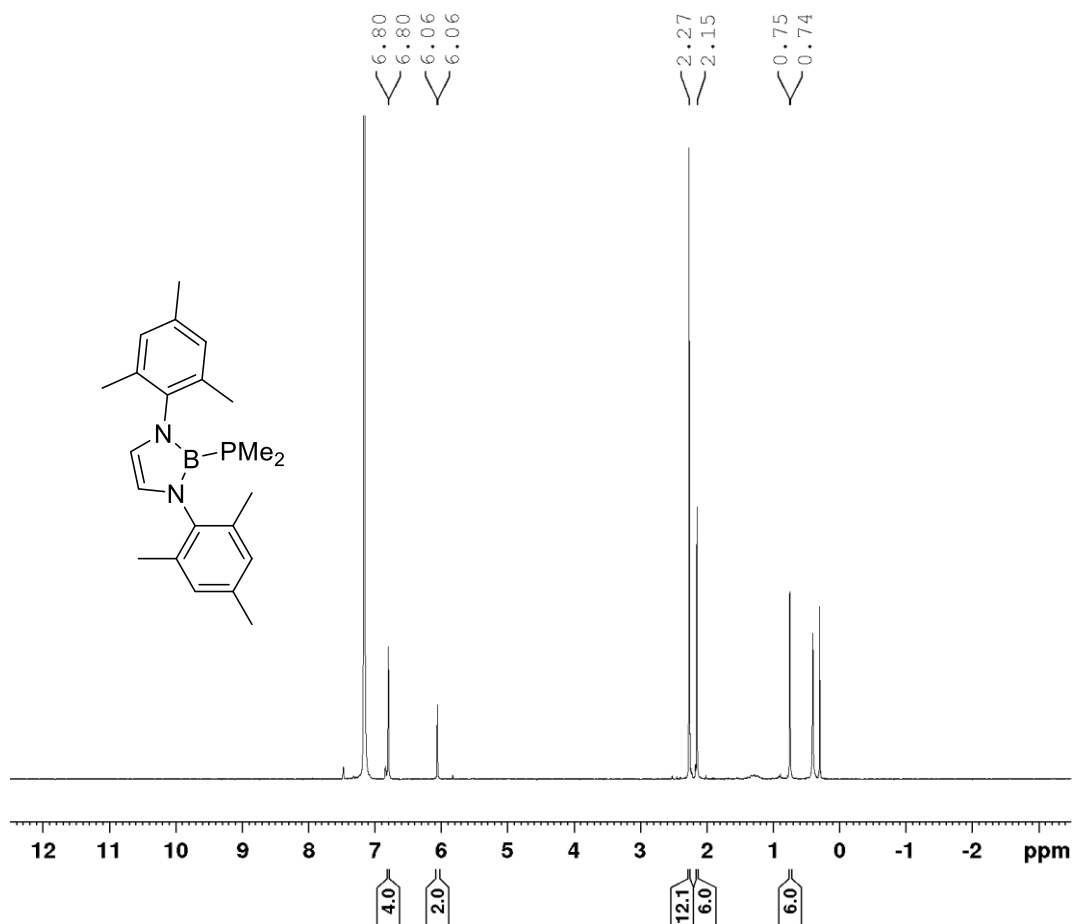
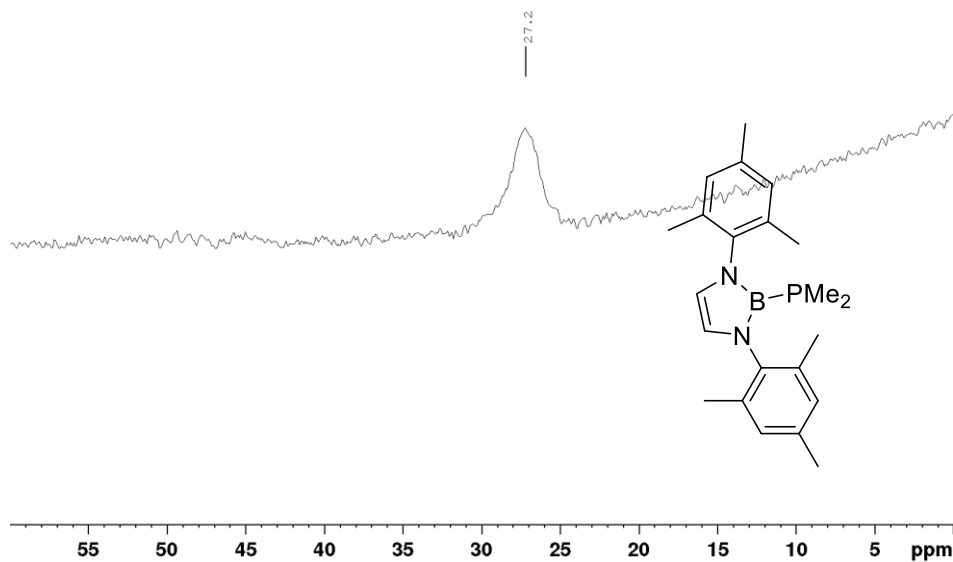
Abbildung 8.5: ^1H -NMR von MesBPPH in C_6D_6 .Abbildung 8.6: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von MesBPPH in C_6D_6 .

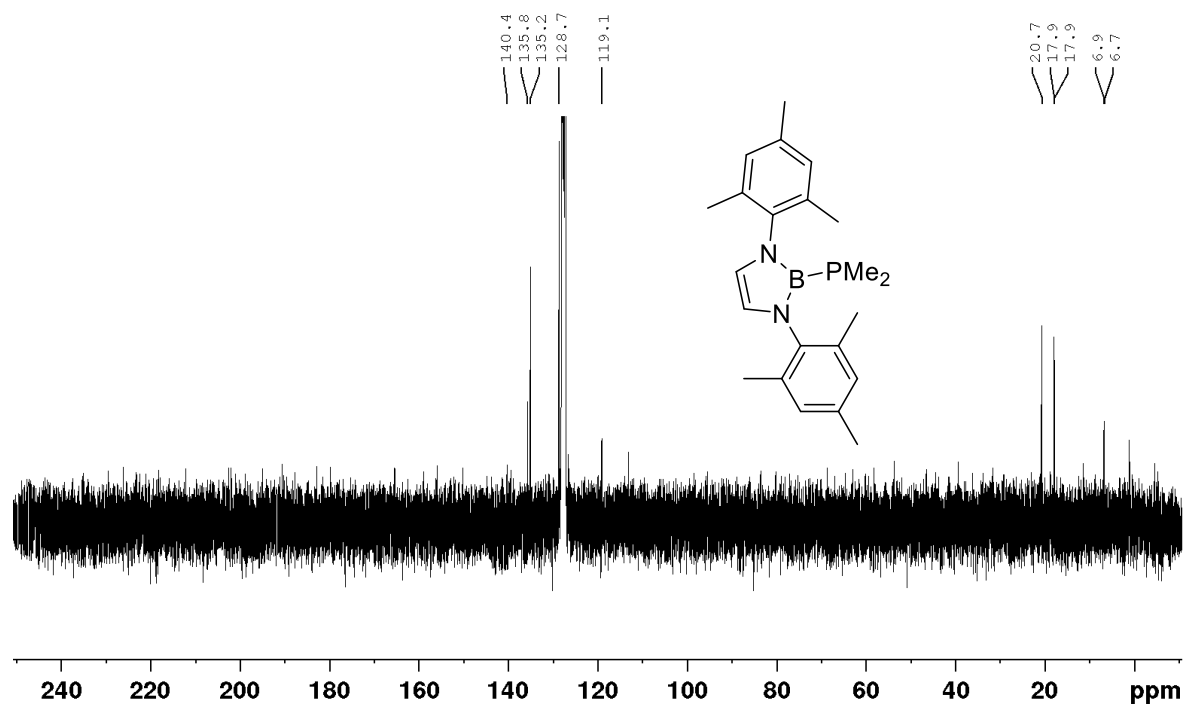
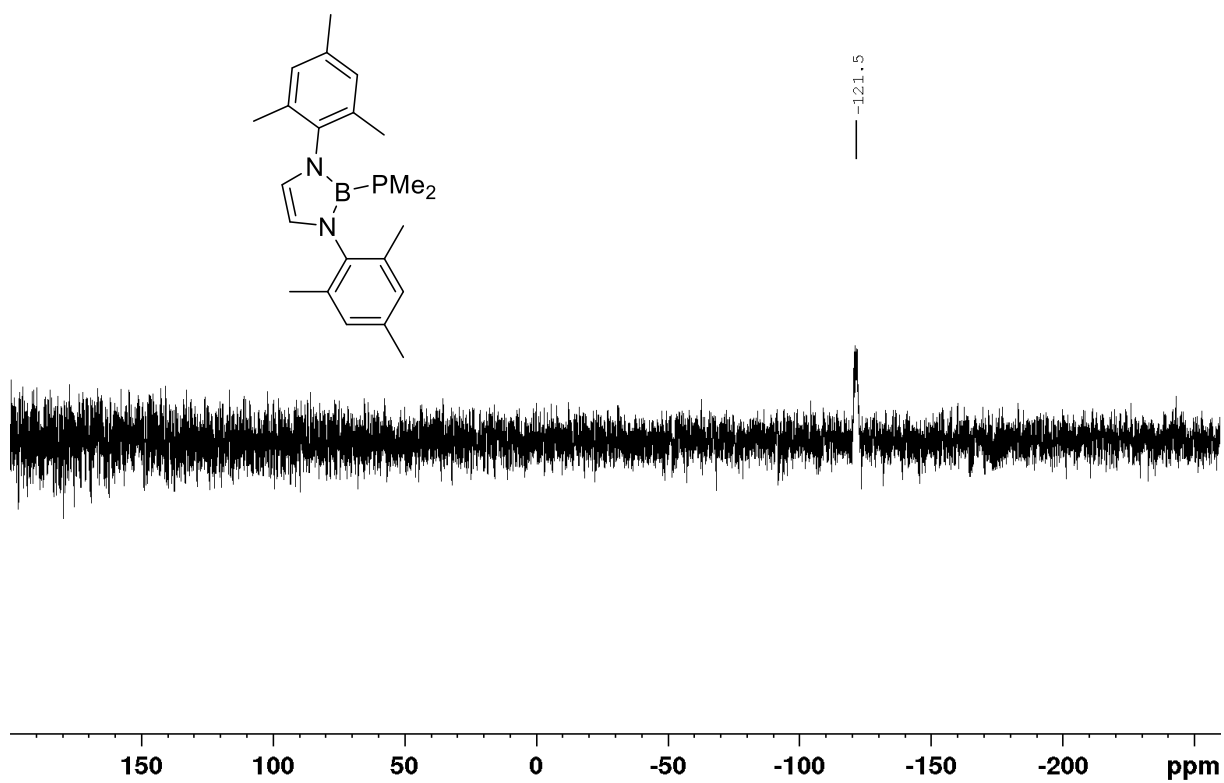
Abbildung 8.7: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von MesBPPH in C_6D_6 .Abbildung 8.8: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von MesBPPH in C_6D_6 .

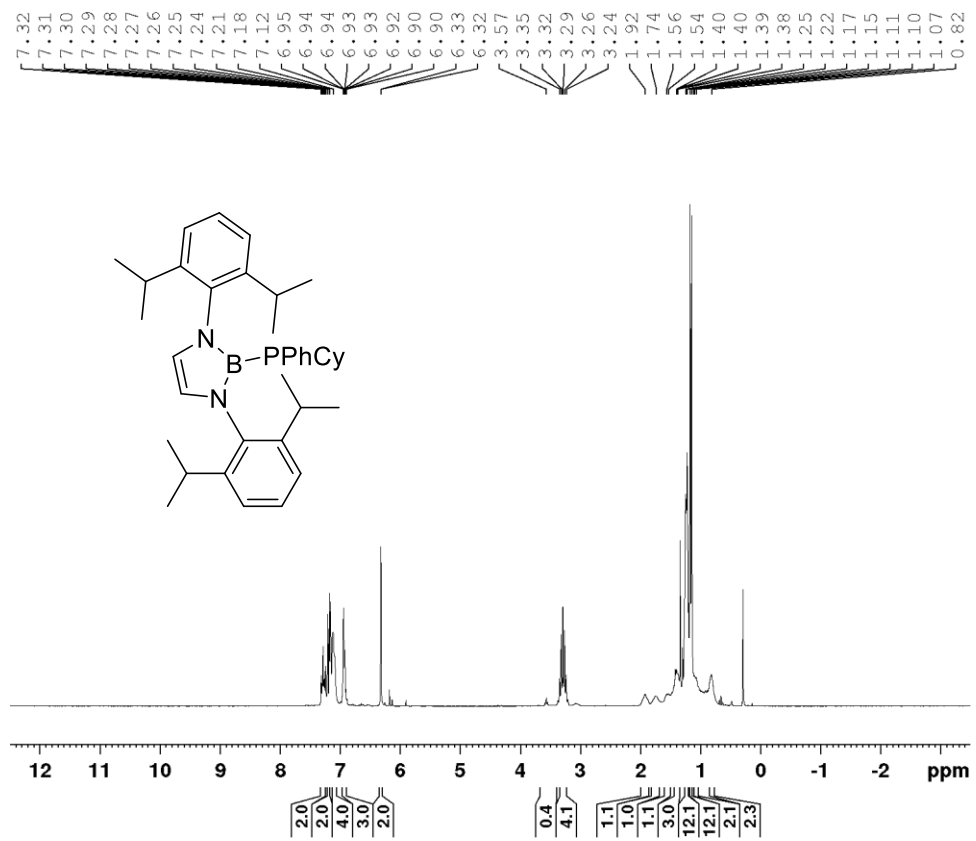
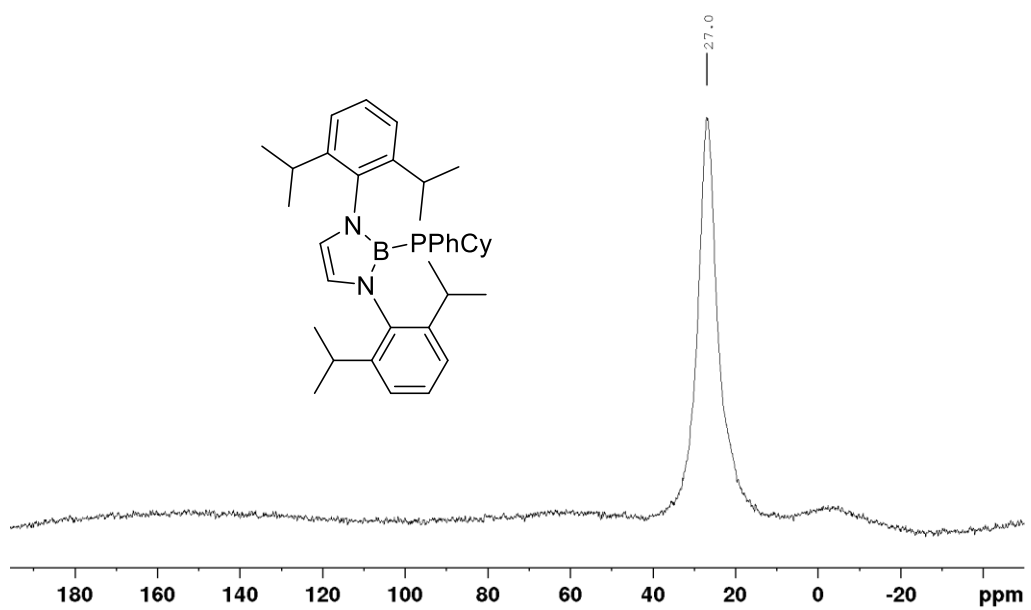
Abbildung 8.9: ^{31}P -NMR von MesBPPH in C_6D_6 .Abbildung 8.10: ^1H -NMR von MesBPH₂ in C_6D_6 .

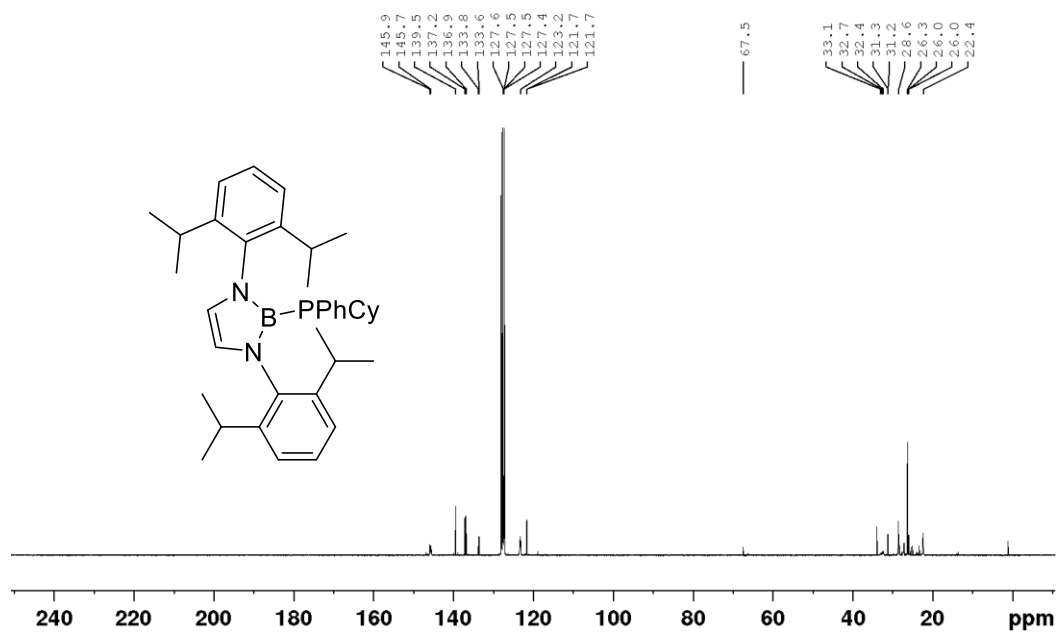
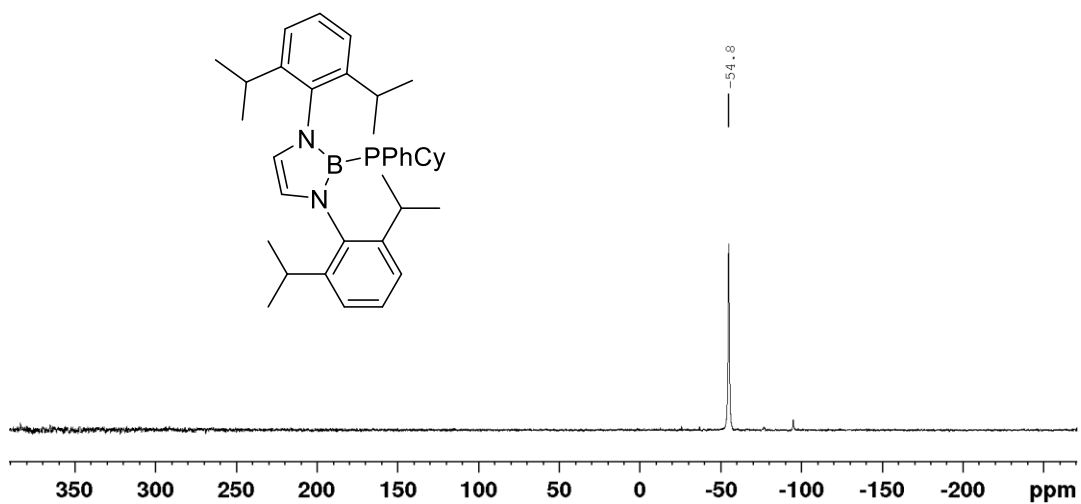
Abbildung 8.11: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von MesBPH₂ in C₆D₆.Abbildung 8.12: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von MesBPH₂ in C₆D₆.

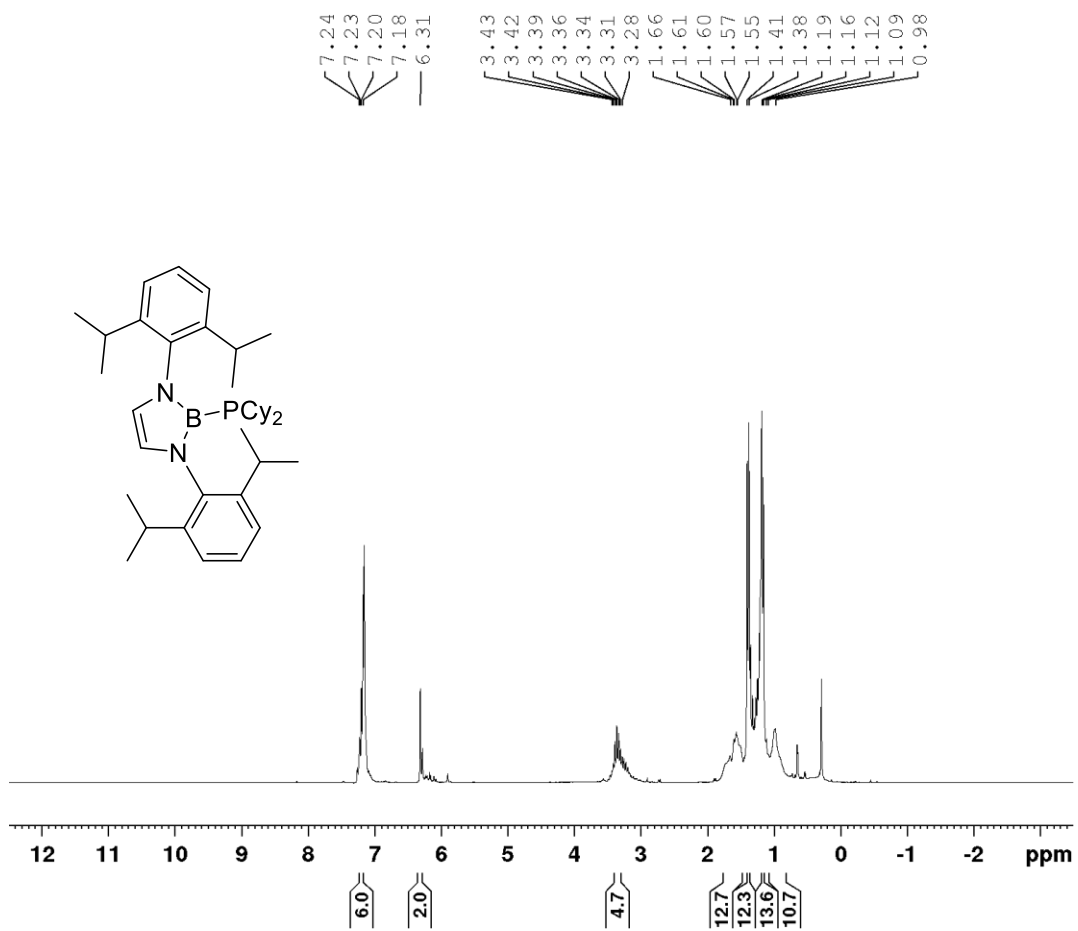
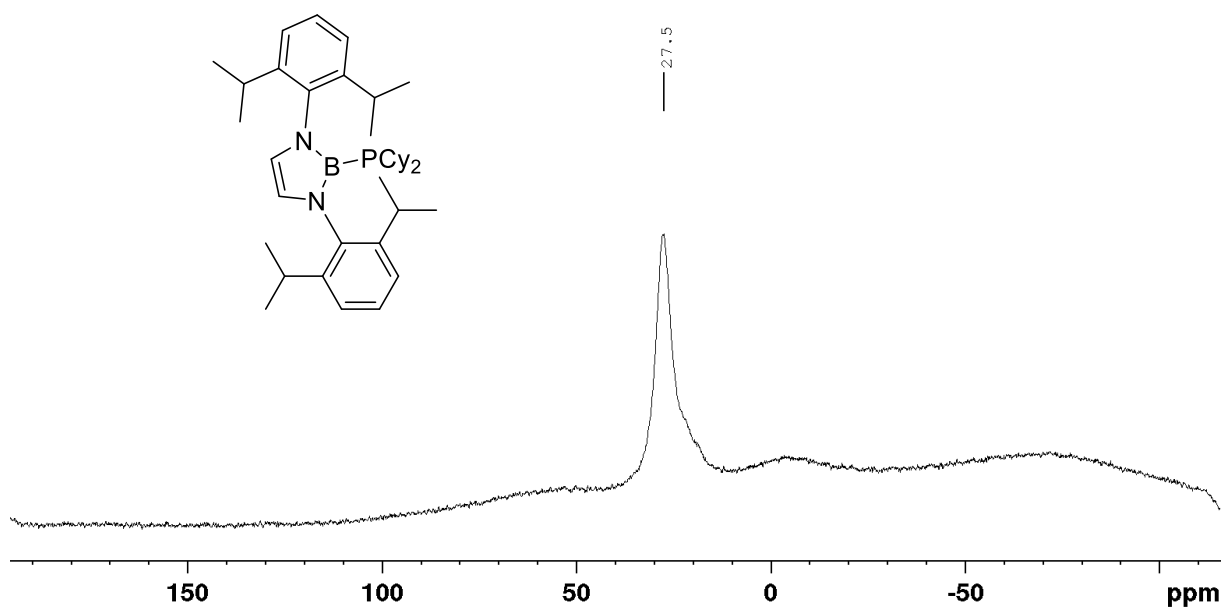
Abbildung 8.13: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von MesBPH₂ in C₆D₆.Abbildung 8.14: ^{31}P -NMR von MesBPH₂ in C₆D₆.

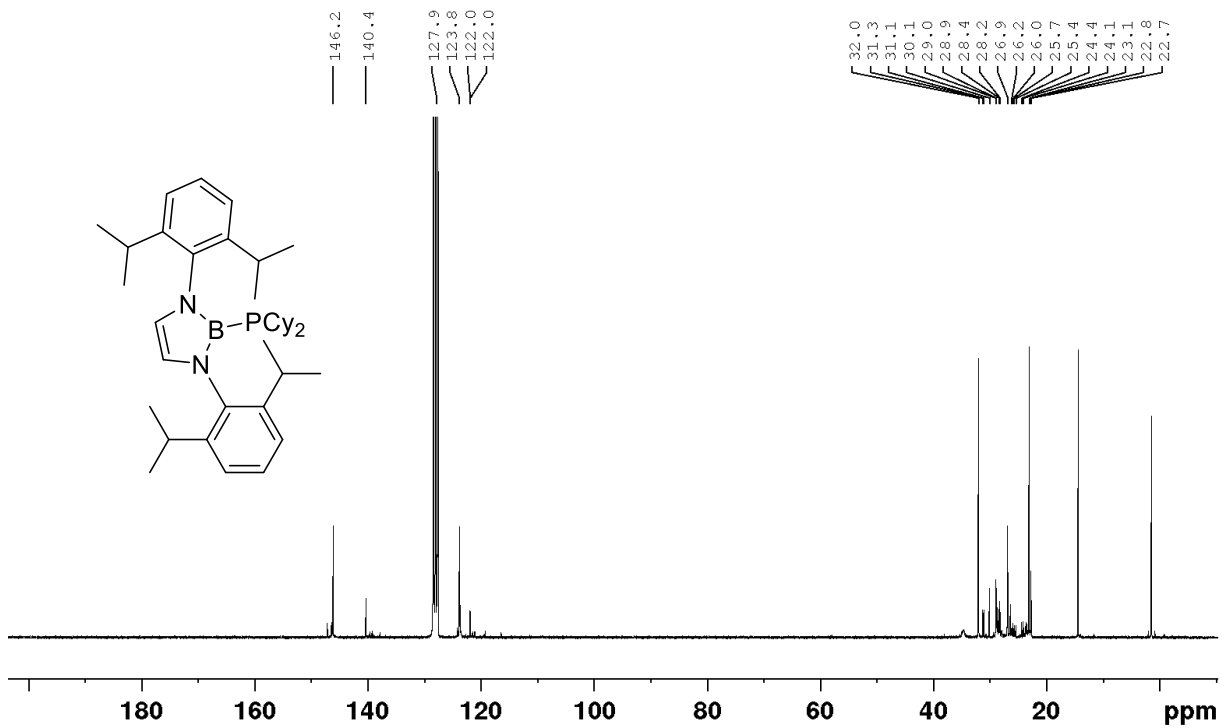
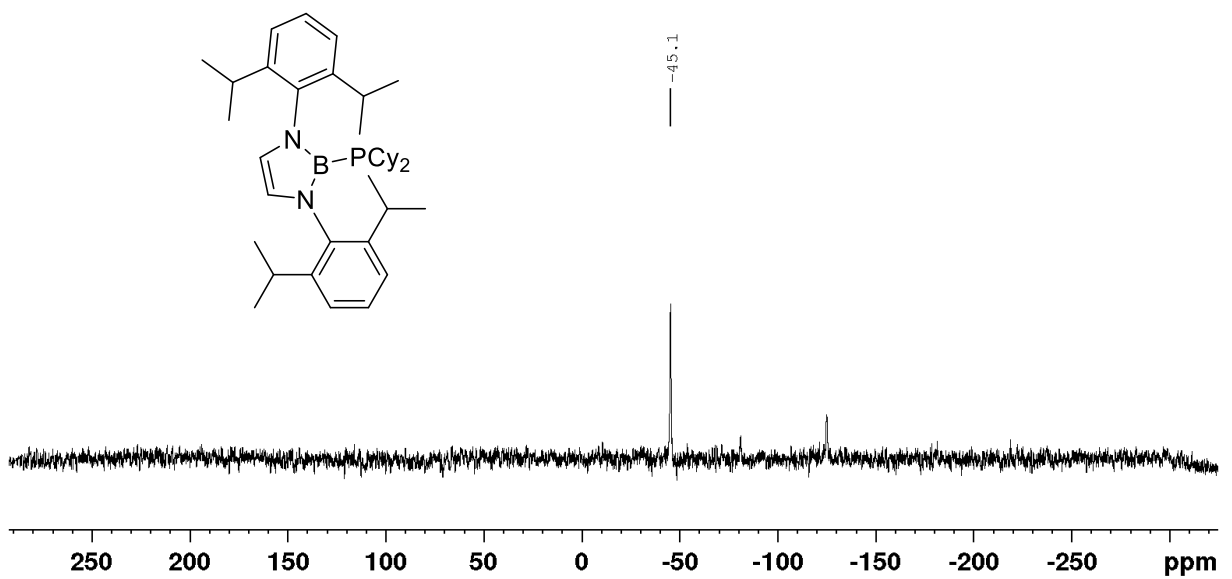
Abbildung 8.15: $^1\text{H-NMR}$ von MesBPMe₂ in C₆D₆.Abbildung 8.16: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von MesBPMe₂ in C₆D₆.

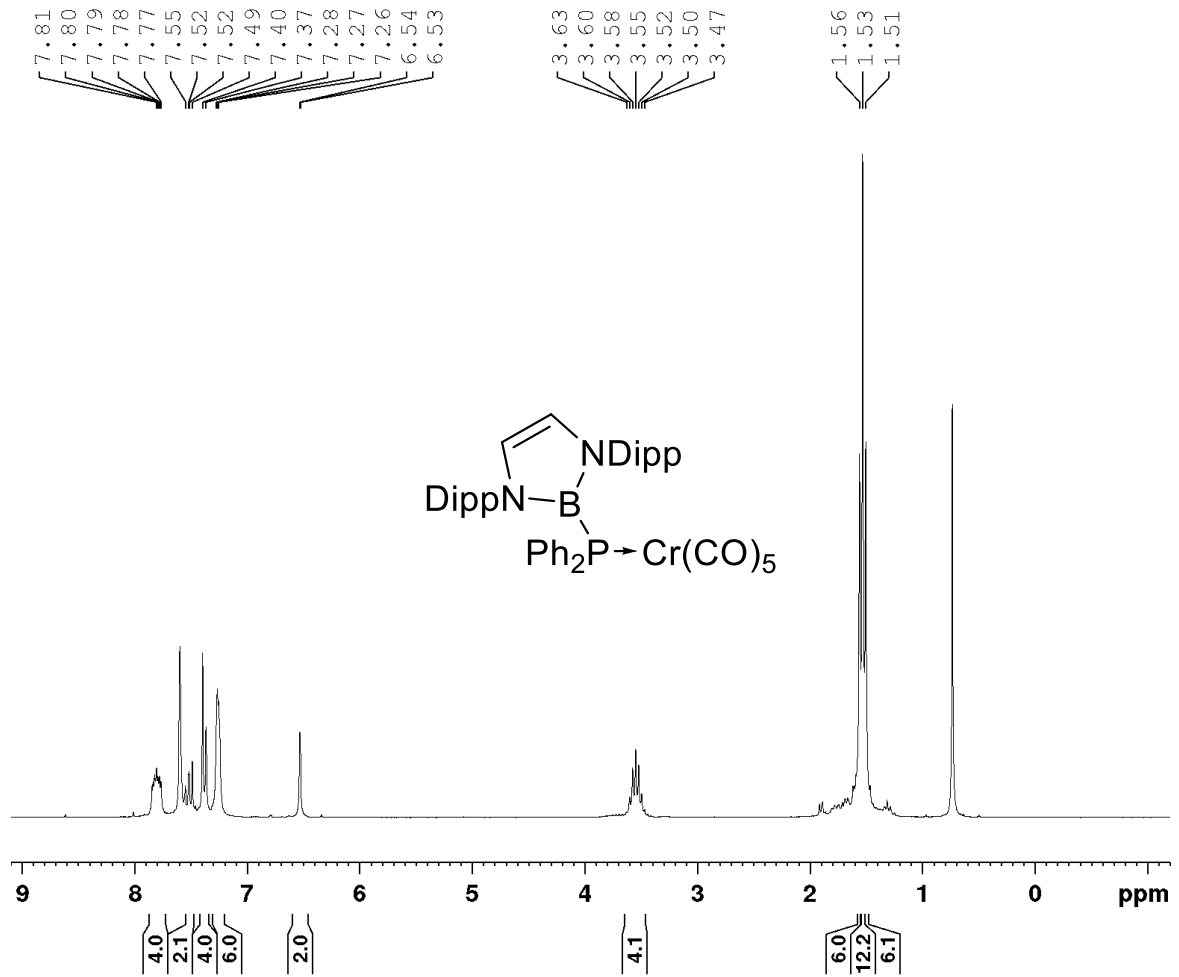
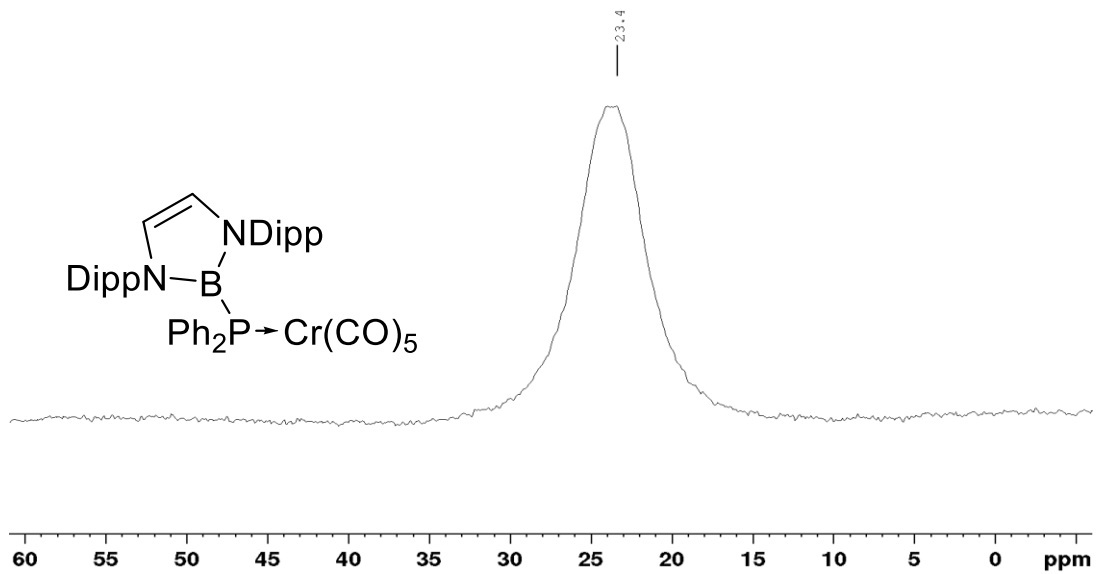
Abbildung 8.17: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von MesBPMe₂ in C₆D₆.Abbildung 8.18: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von MesBPMe₂ in C₆D₆.

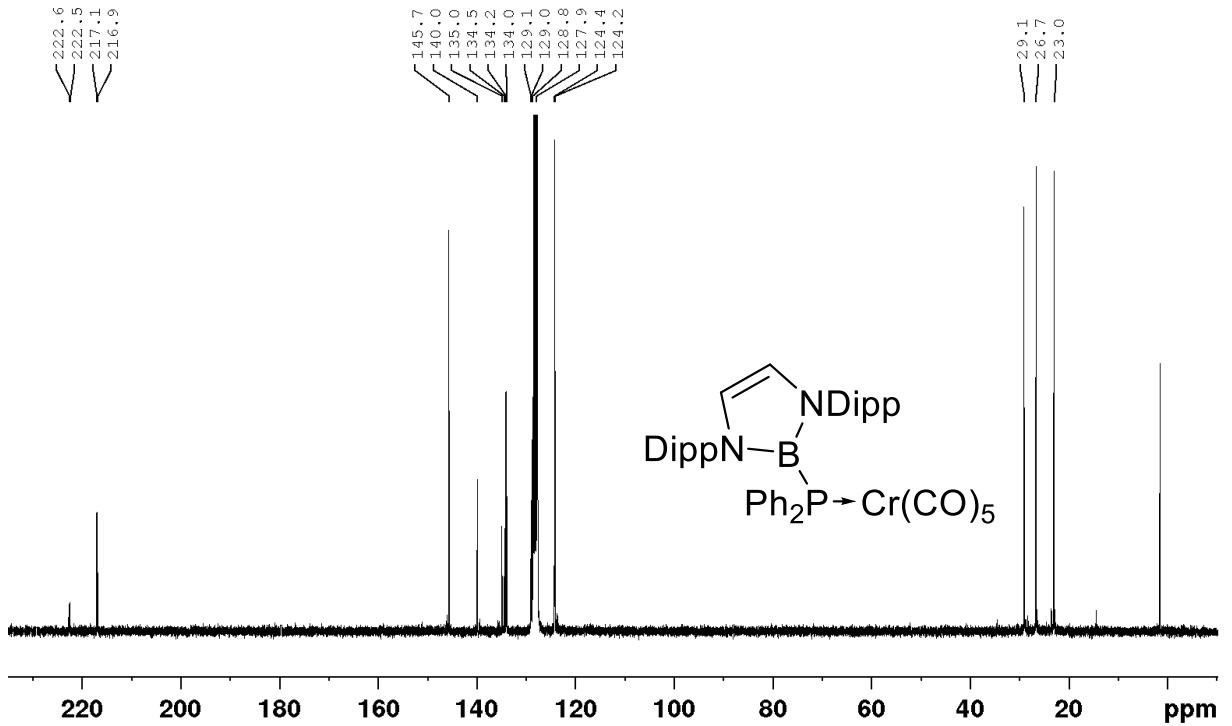
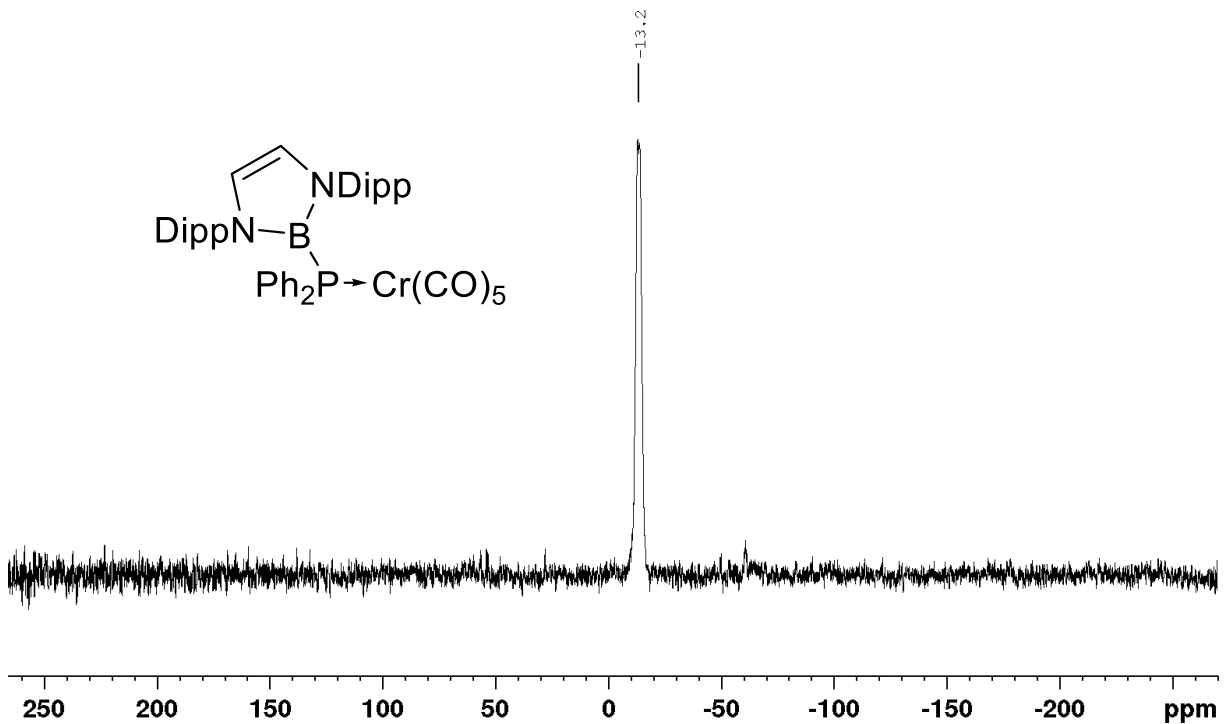
Abbildung 8.19: ¹H-NMR von DippBPPhCy in C₆D₆.Abbildung 8.20: ¹¹B{¹H}-NMR von DippBPPhCy in C₆D₆.

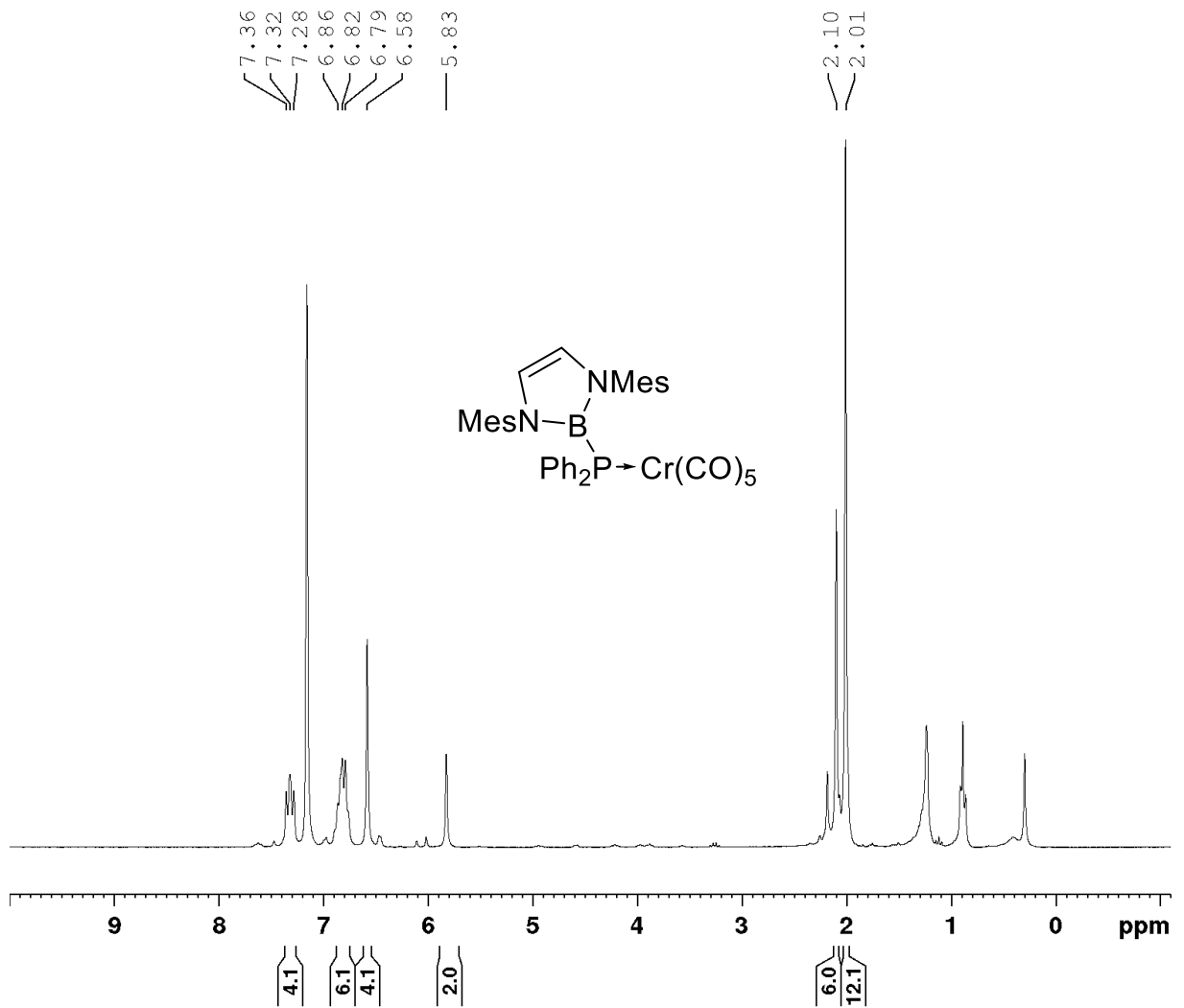
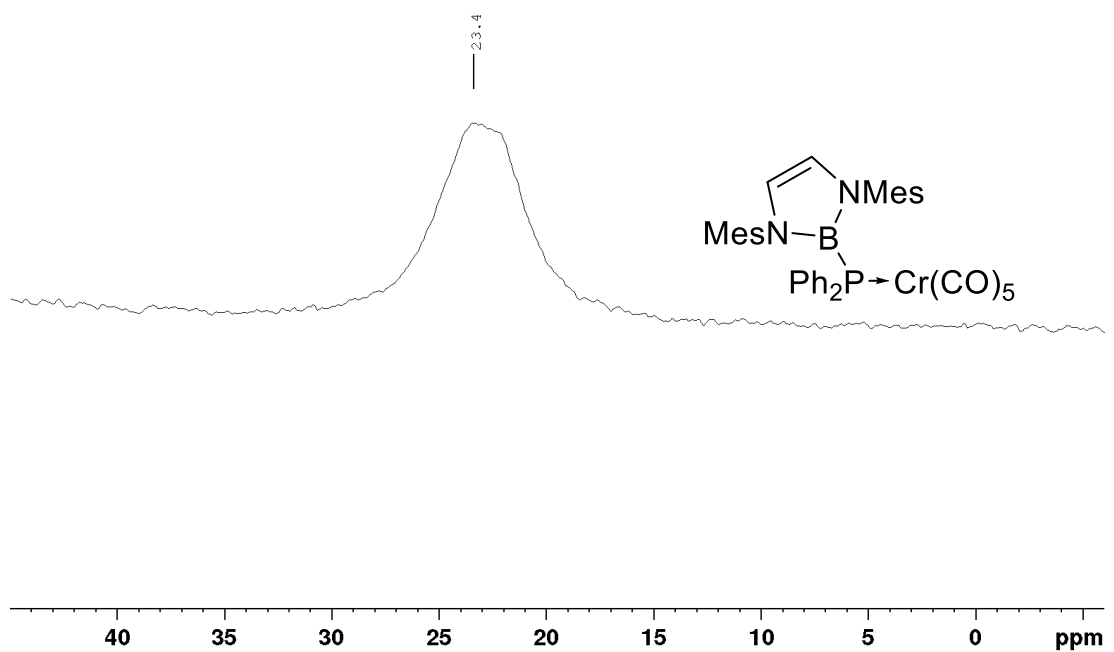
Abbildung 8.21: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von DippBPPhCy in C_6D_6 .Abbildung 8.22: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von DippBPPhCy in C_6D_6 .

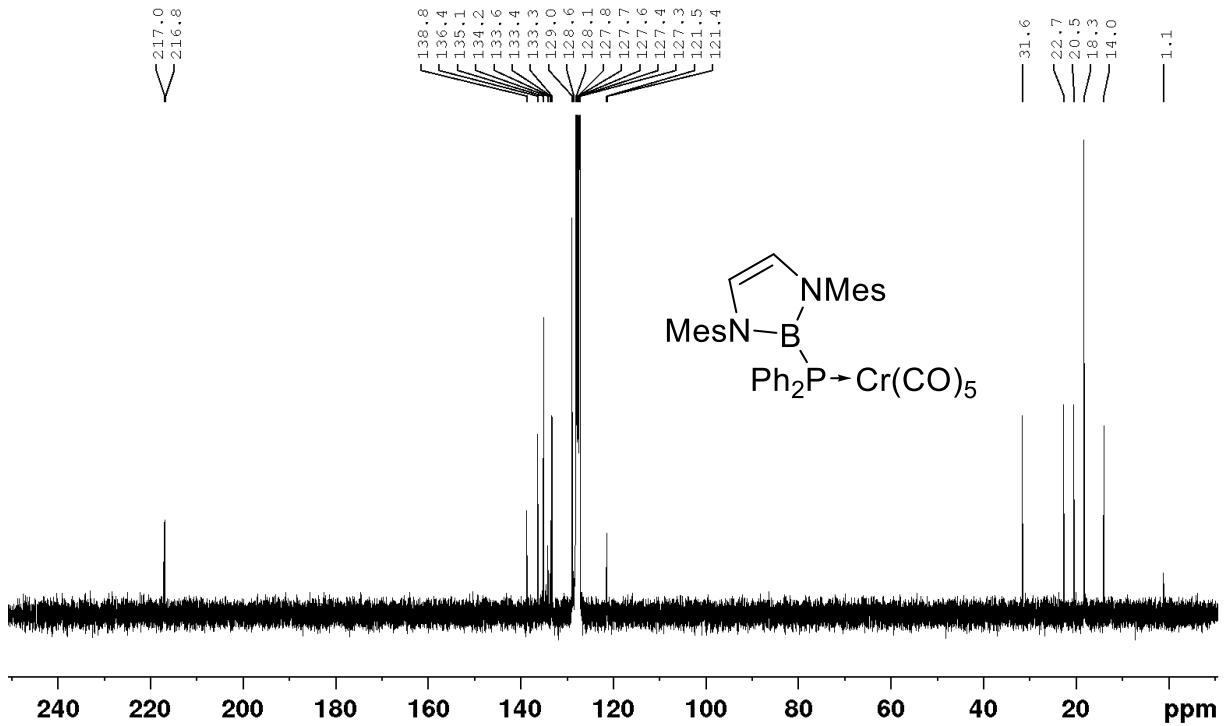
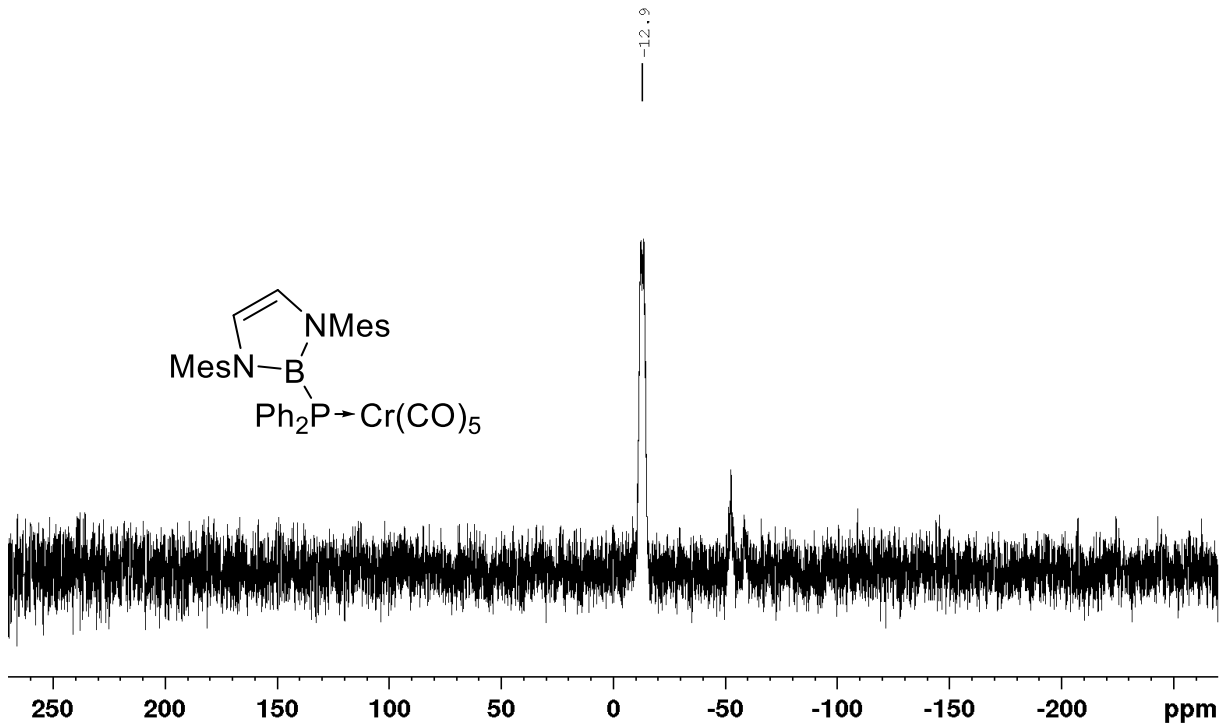
Abbildung 8.23: ¹H-NMR von DippBPCy₂ in C₆D₆.Abbildung 8.24: ¹¹B{¹H}-NMR von DippBPCy₂ in C₆D₆.

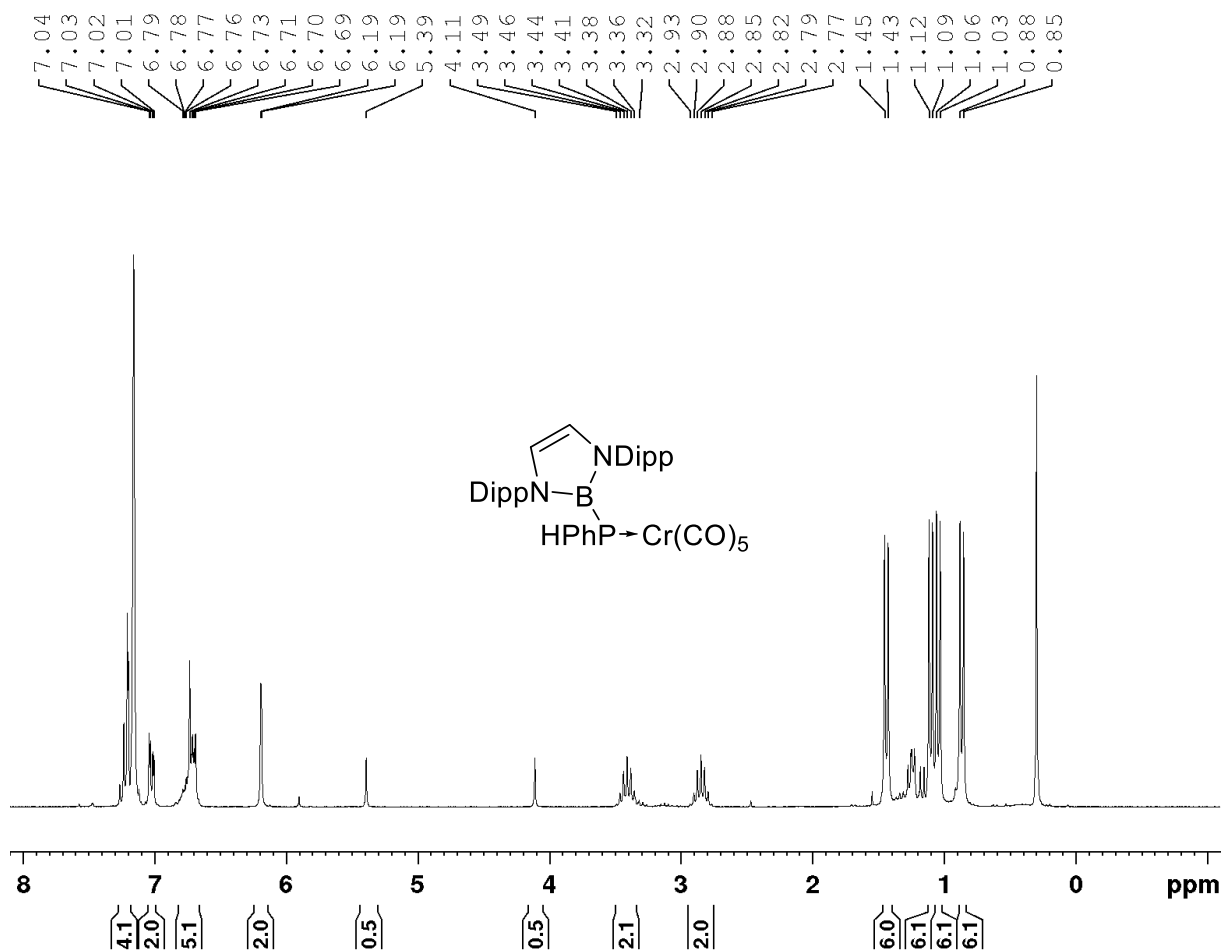
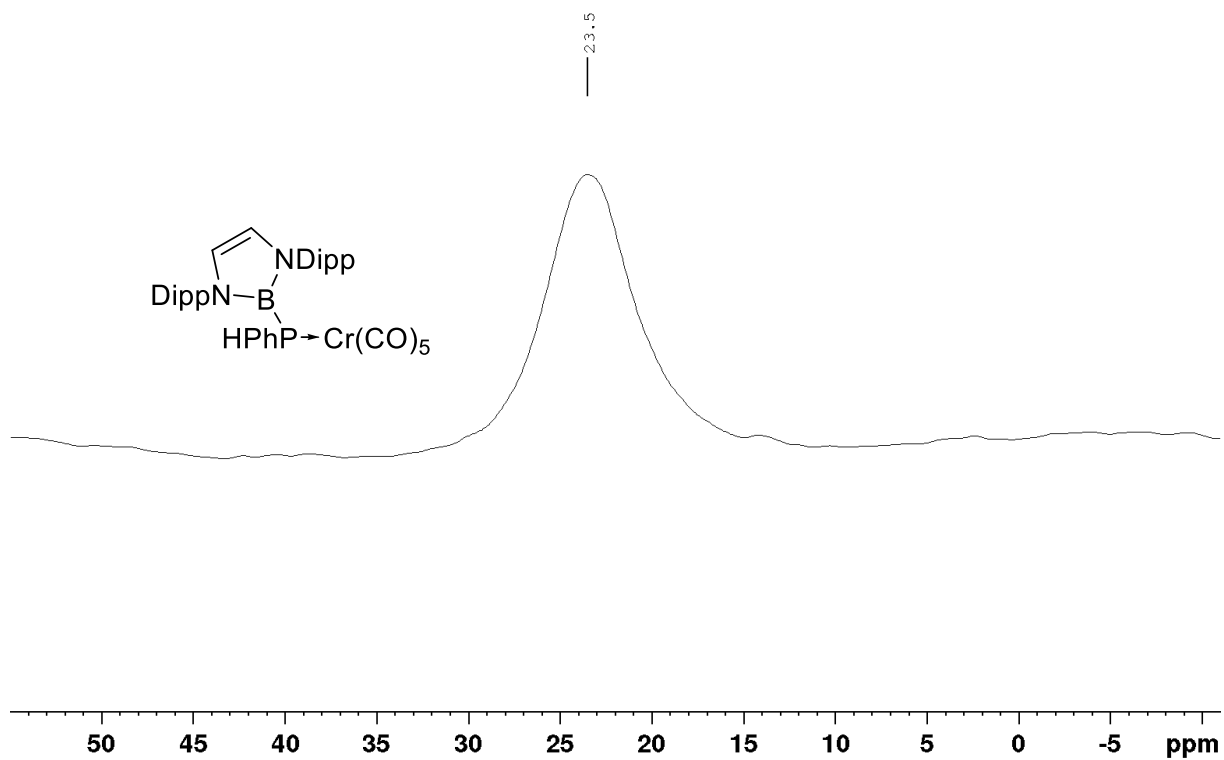
Abbildung 8.25: ¹³C{¹H}-NMR von DippBPCy₂ in C₆D₆.Abbildung 8.26: ³¹P{¹H}-NMR von DippBPCy₂ in C₆D₆.

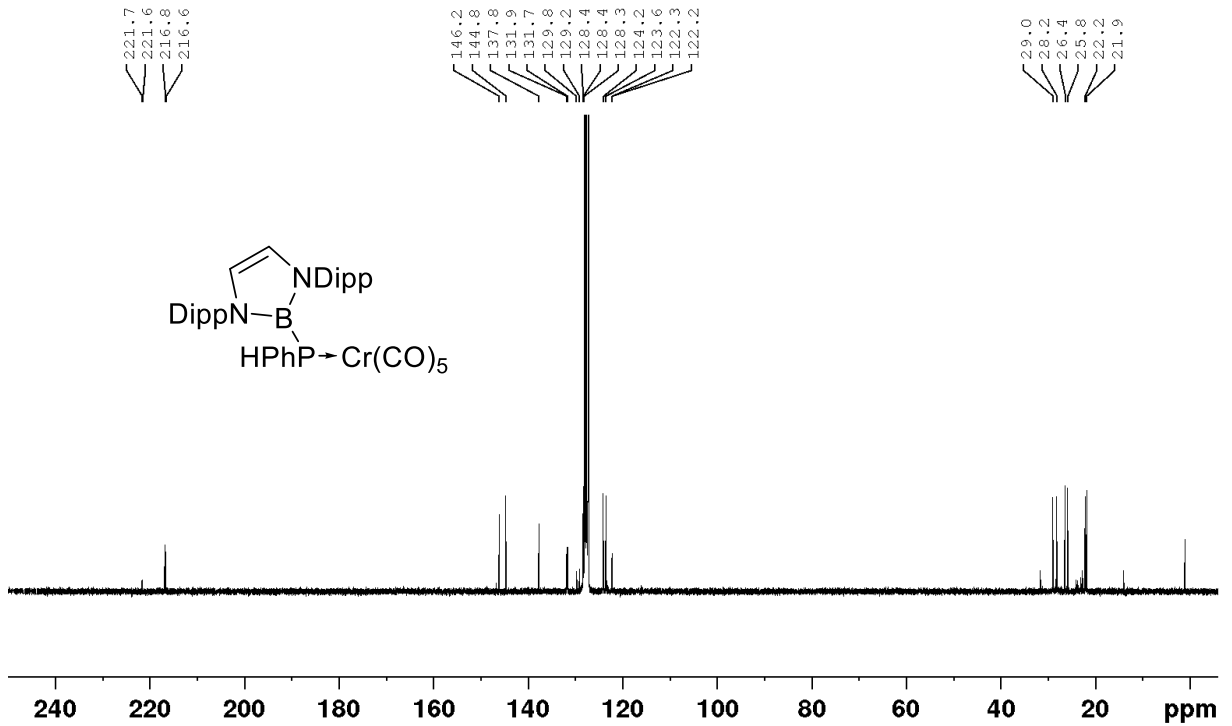
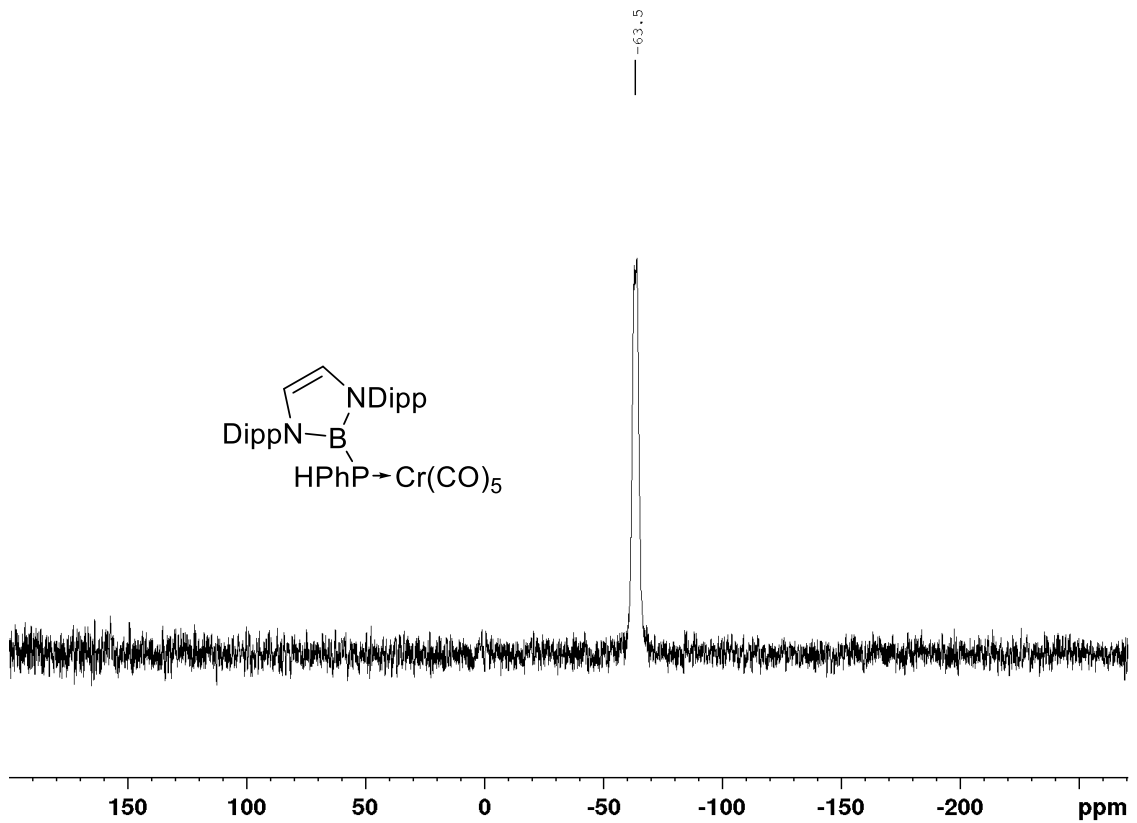
Abbildung 8.27: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.28: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}_2$ in C_6D_6 .

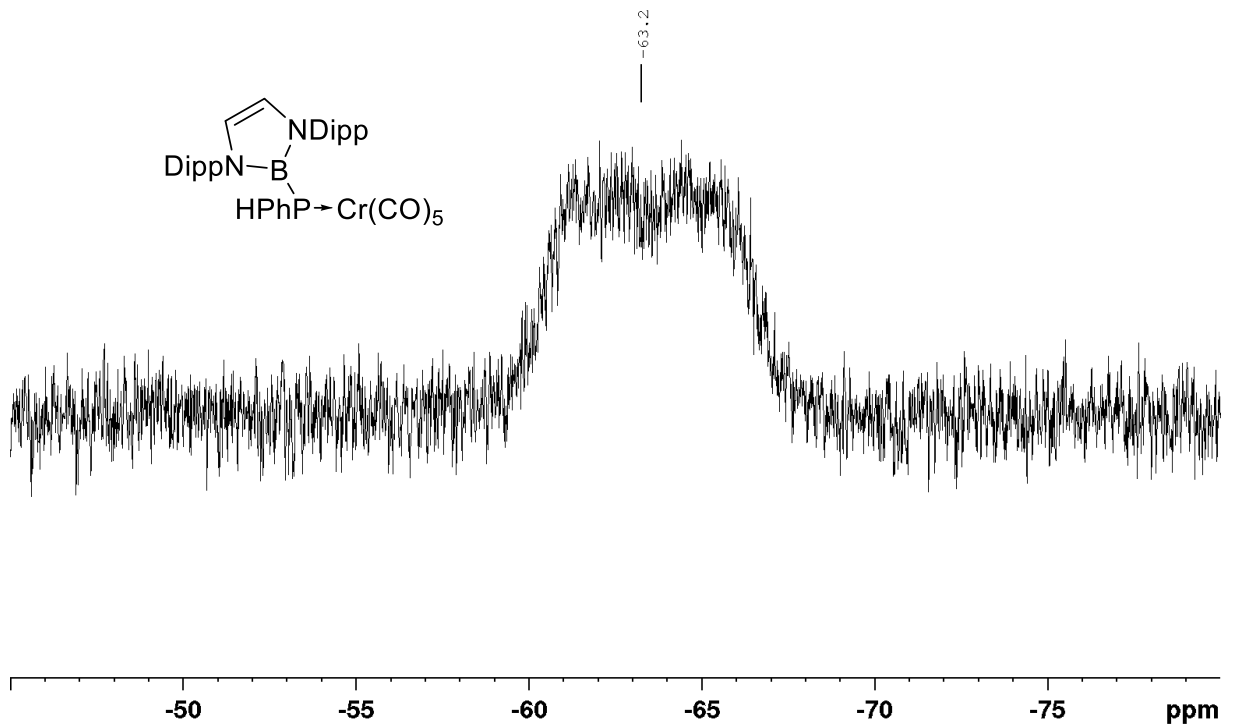
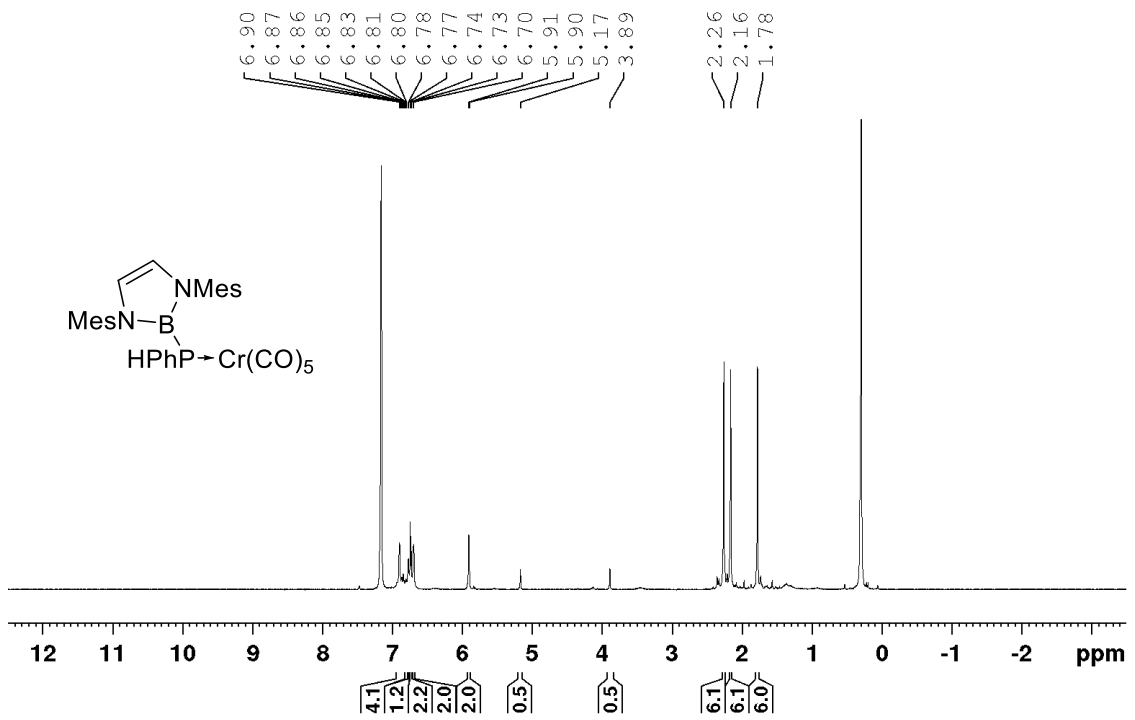
Abbildung 8.29: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.30: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}_2$ in C_6D_6 .

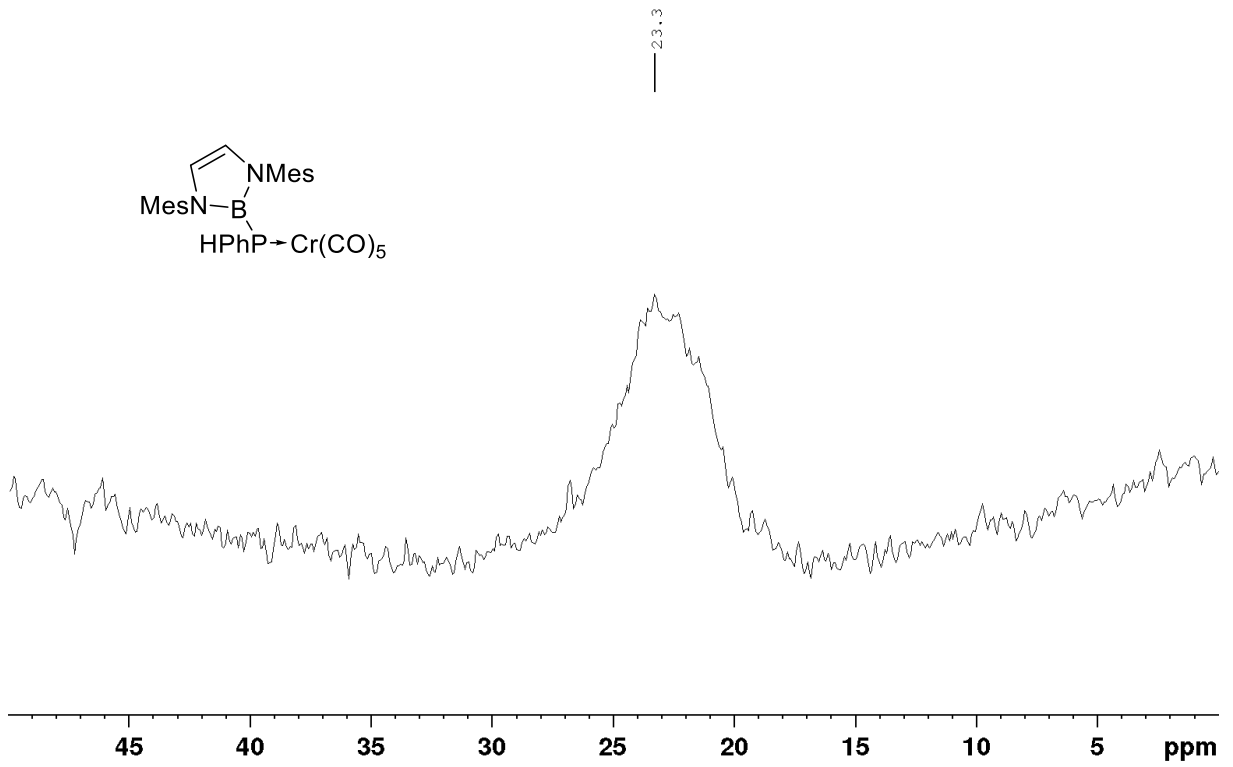
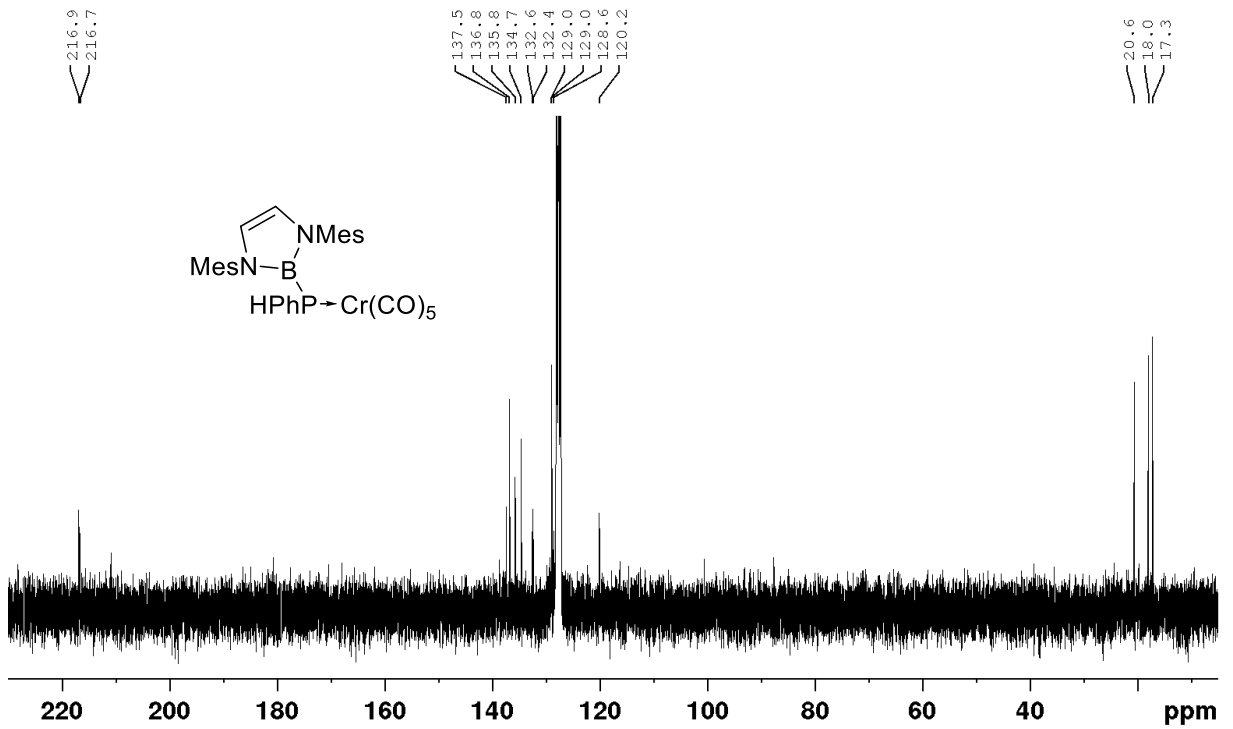
Abbildung 8.31: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.32: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}_2$ in C_6D_6 .

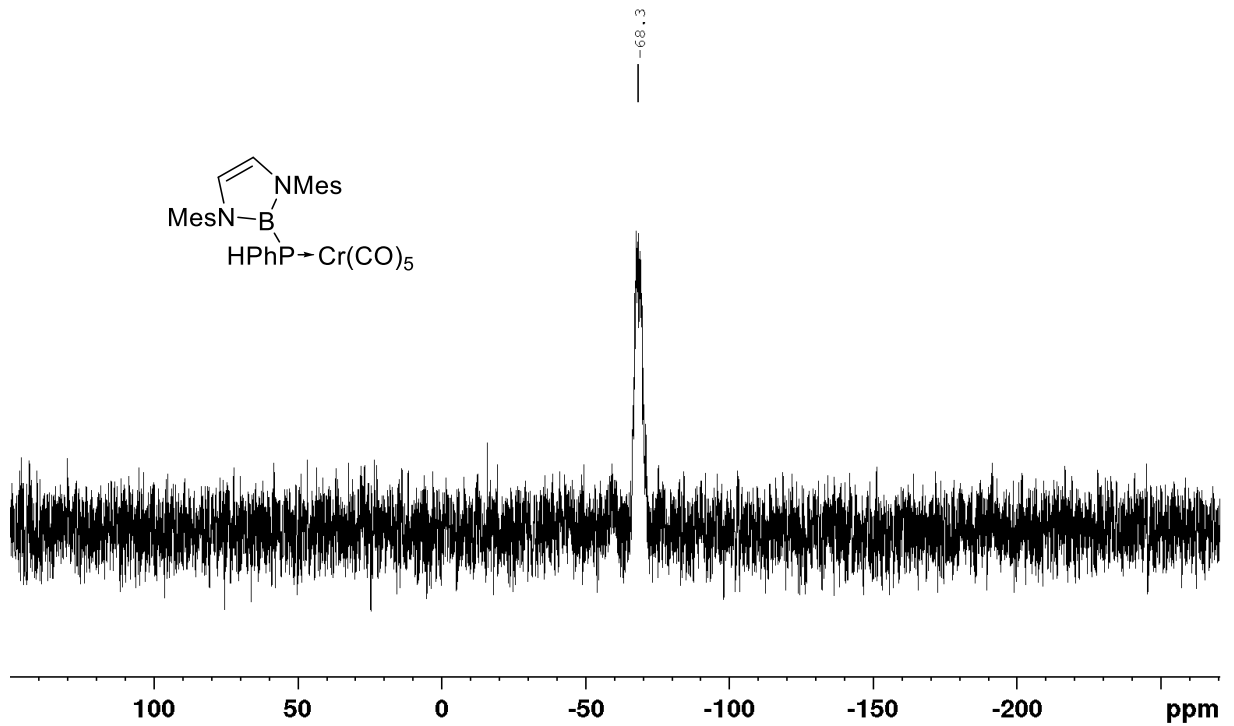
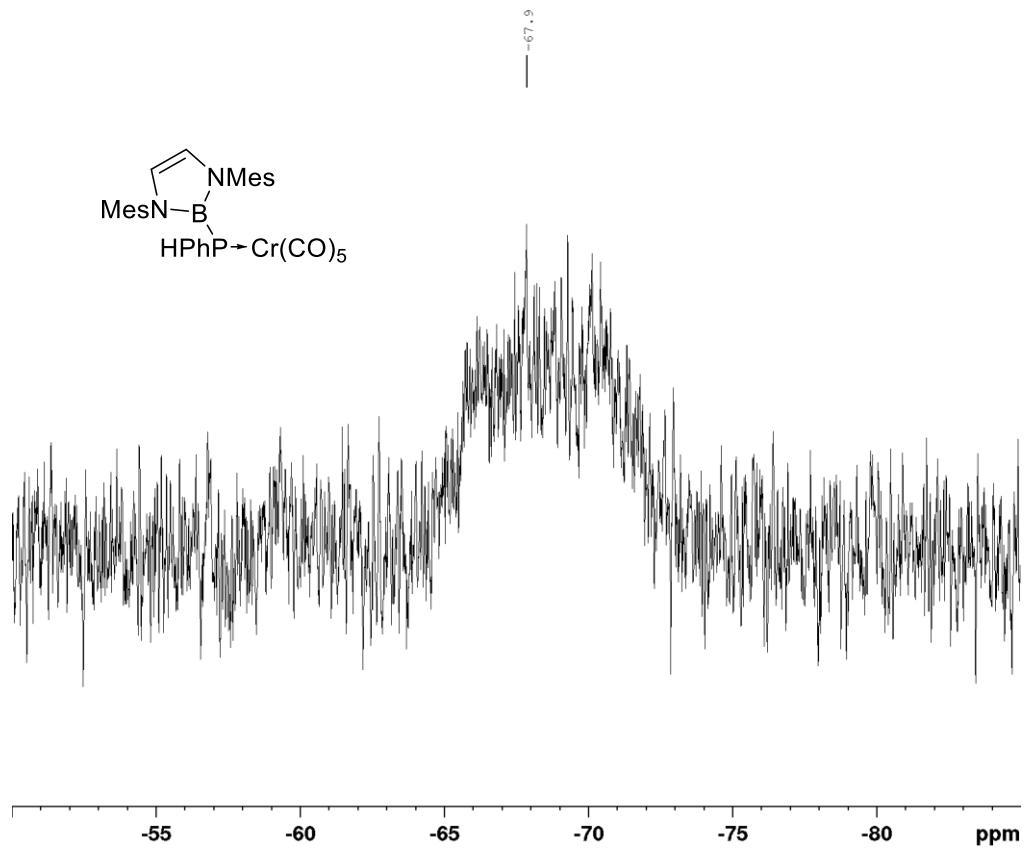
Abbildung 8.33: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.34: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}_2$ in C_6D_6 .

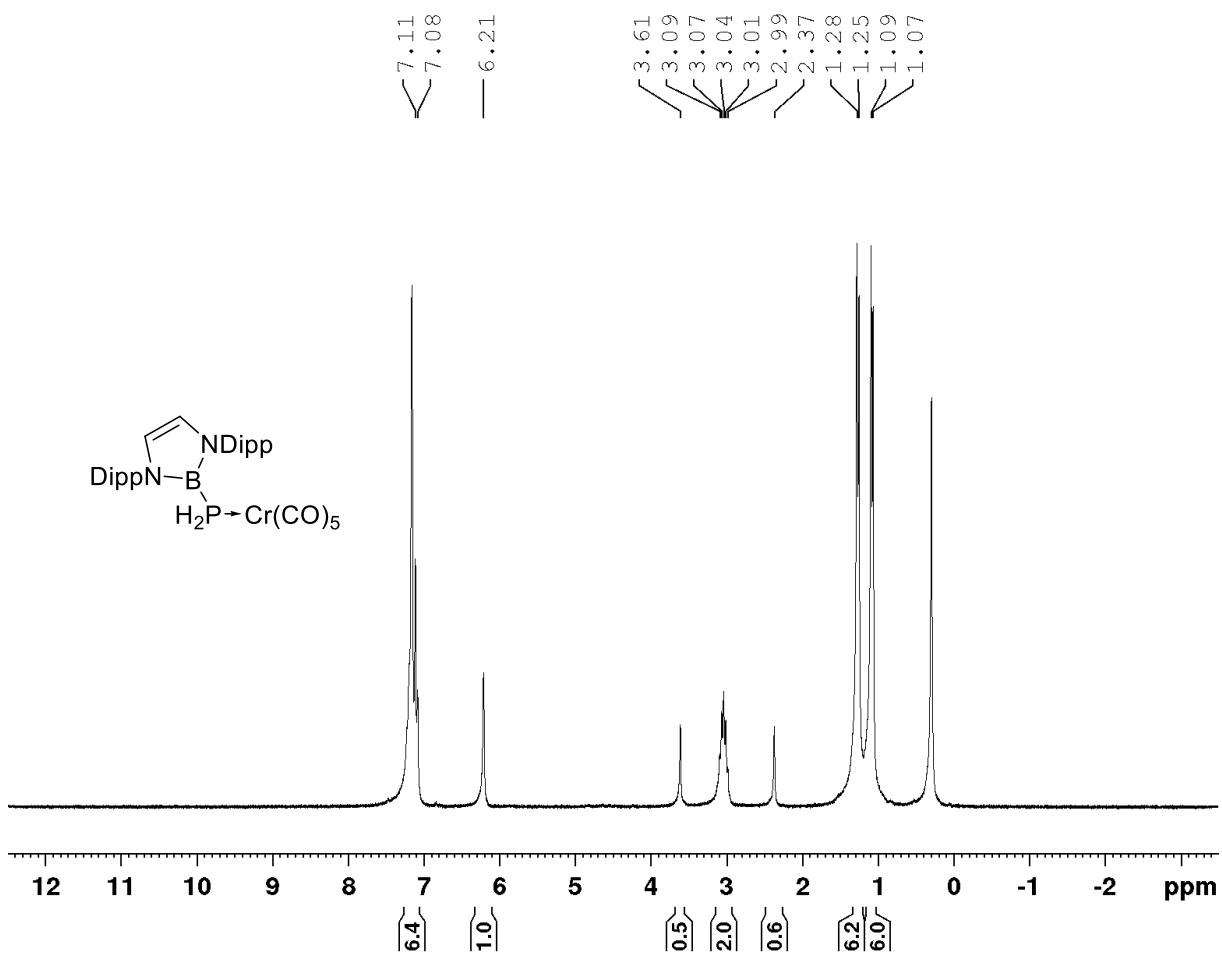
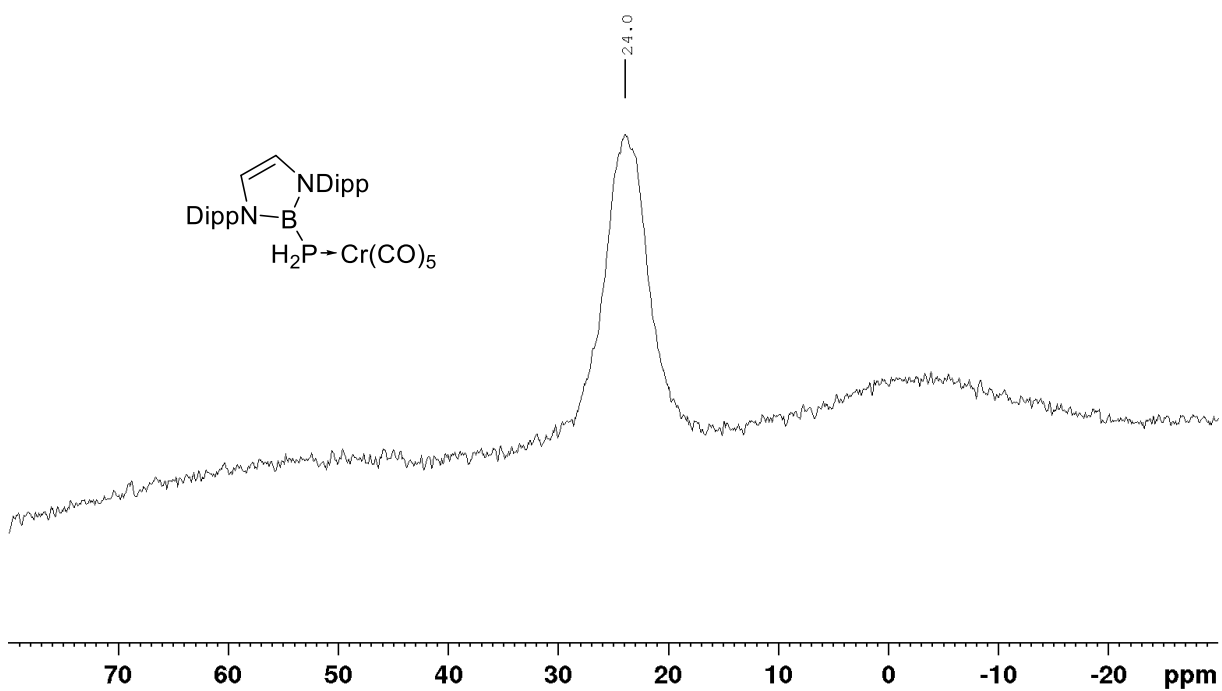
Abbildung 8.35: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{Cr(CO)}_5\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.36: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Cr(CO)}_5\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 .

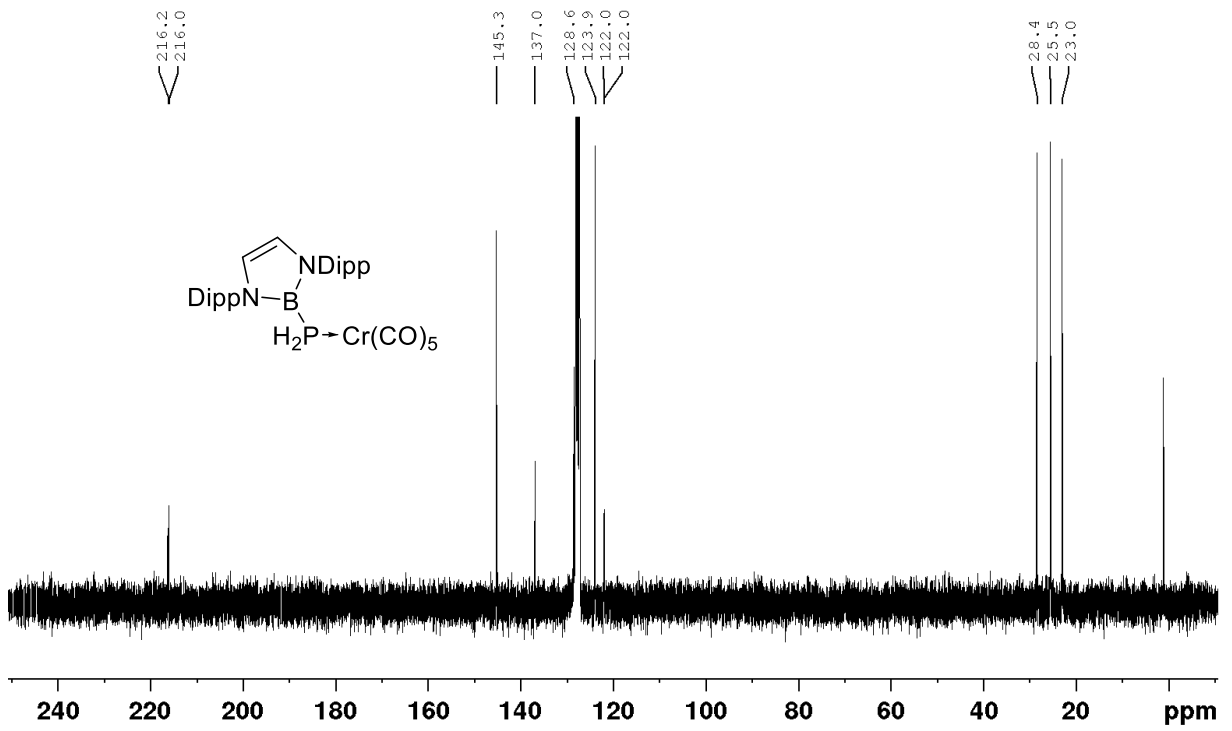
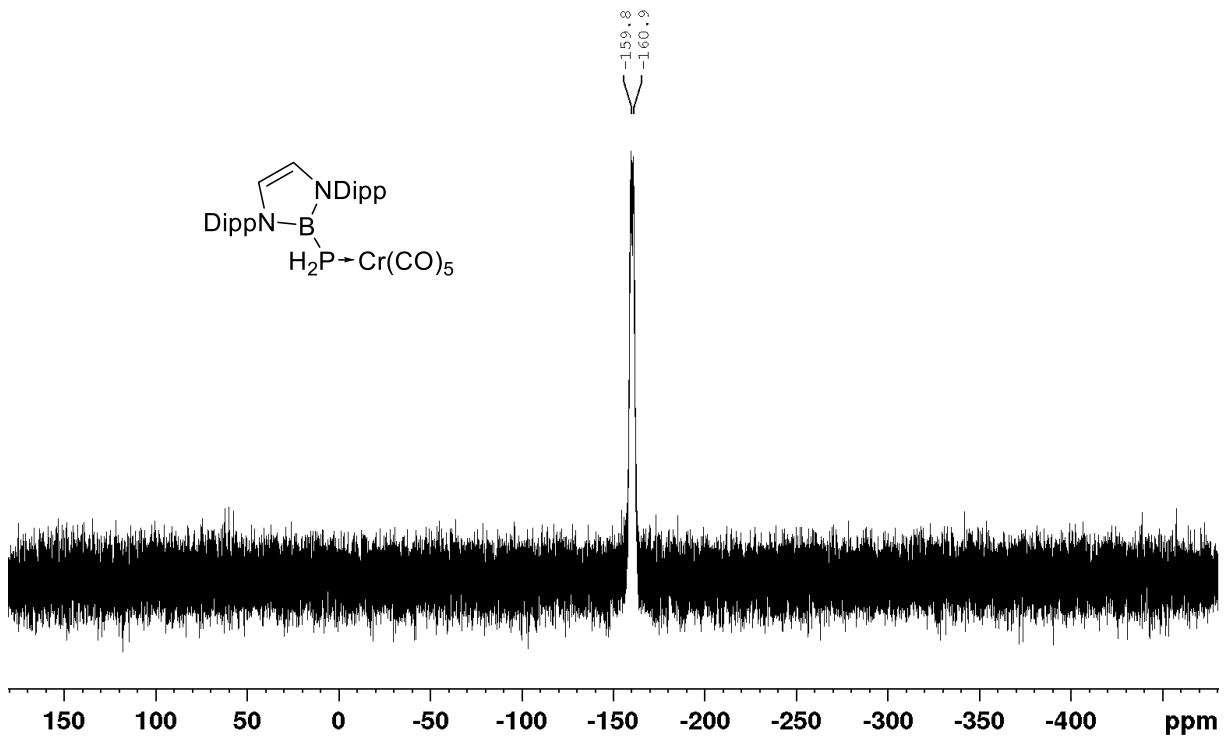
Abbildung 8.37: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippPPhH}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.38: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippPPhH}$ in C_6D_6 .

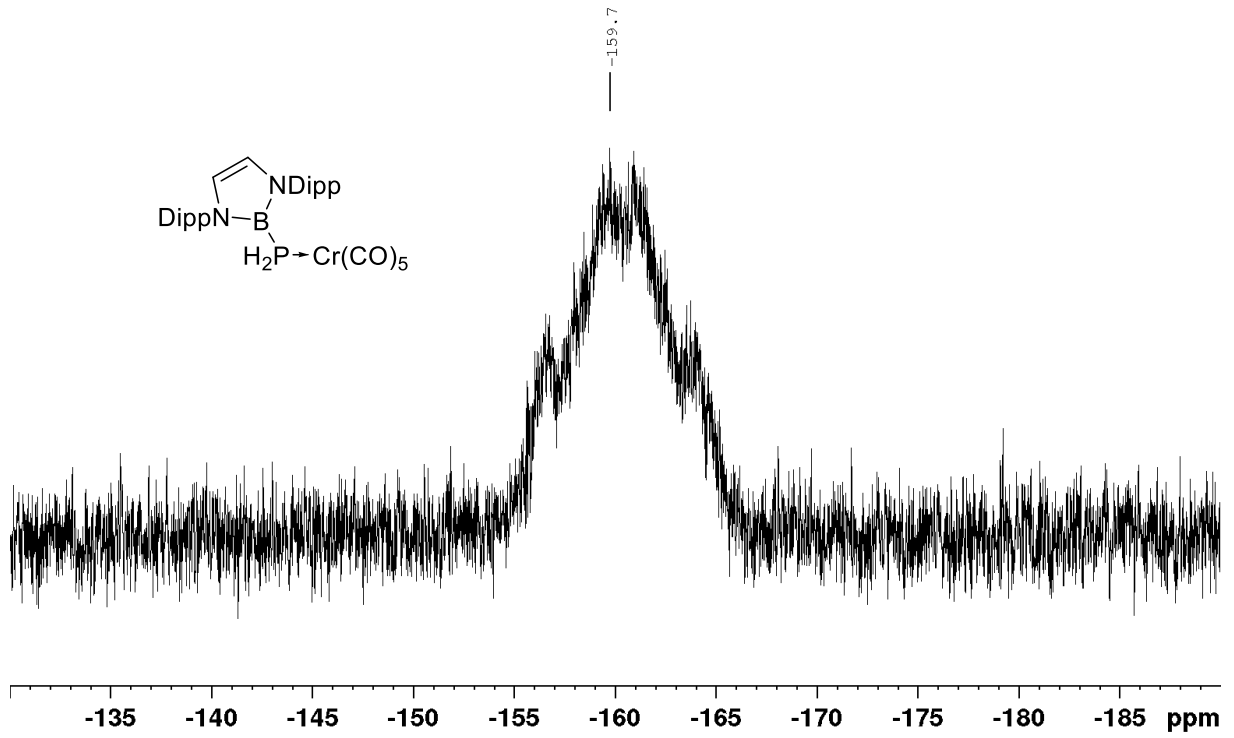
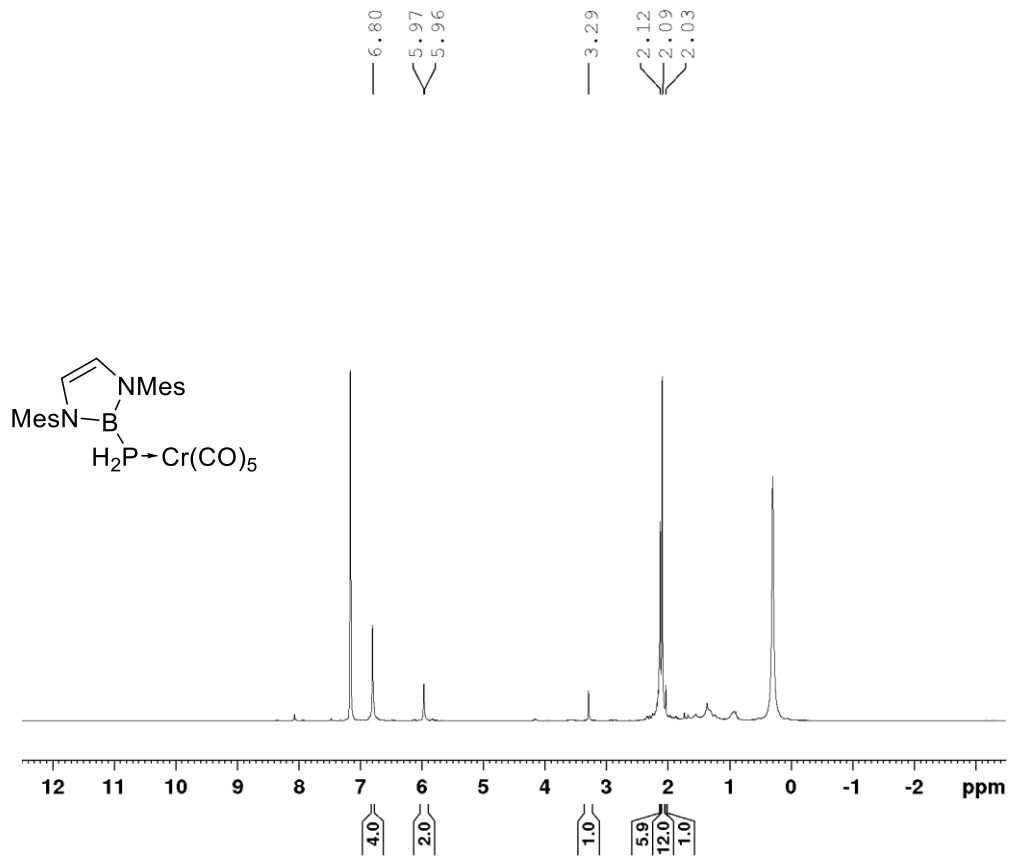
Abbildung 8.39: ^{31}P -NMR von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippPPh}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.40: ^1H -NMR von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}$ in C_6D_6 .

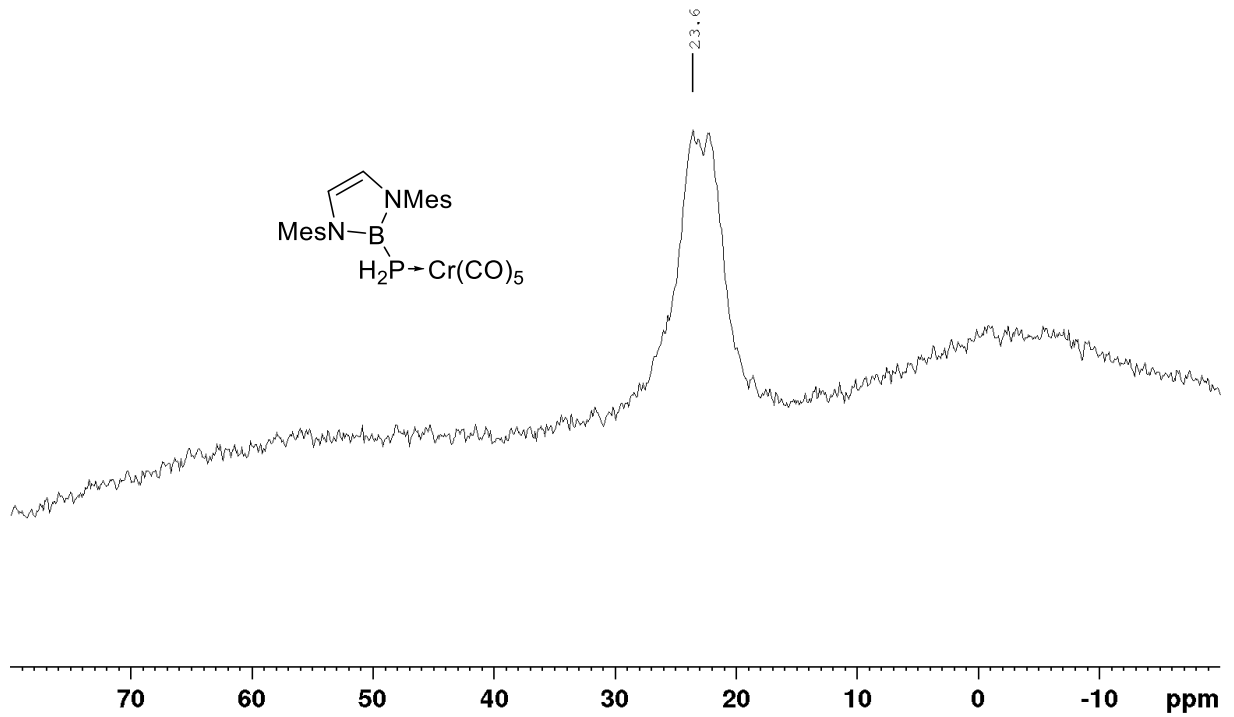
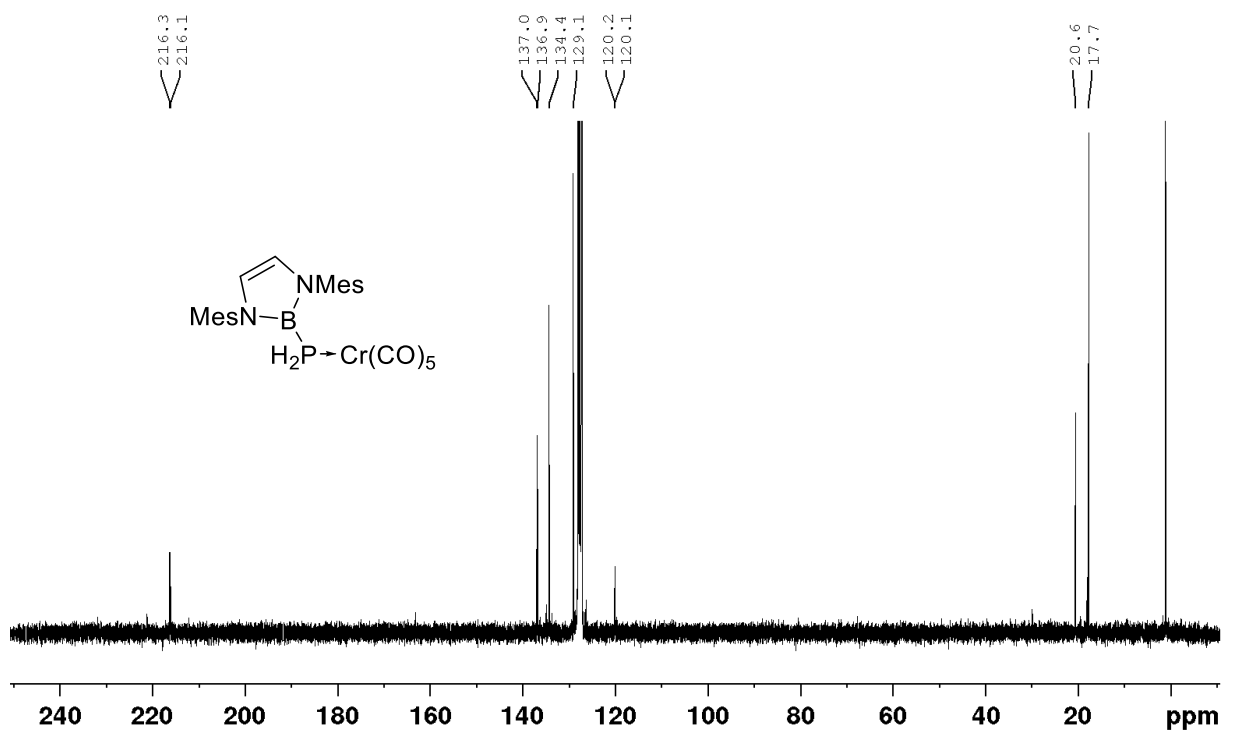
Abbildung 8.41: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesPPhH}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.42: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesPPhH}$ in C_6D_6 .

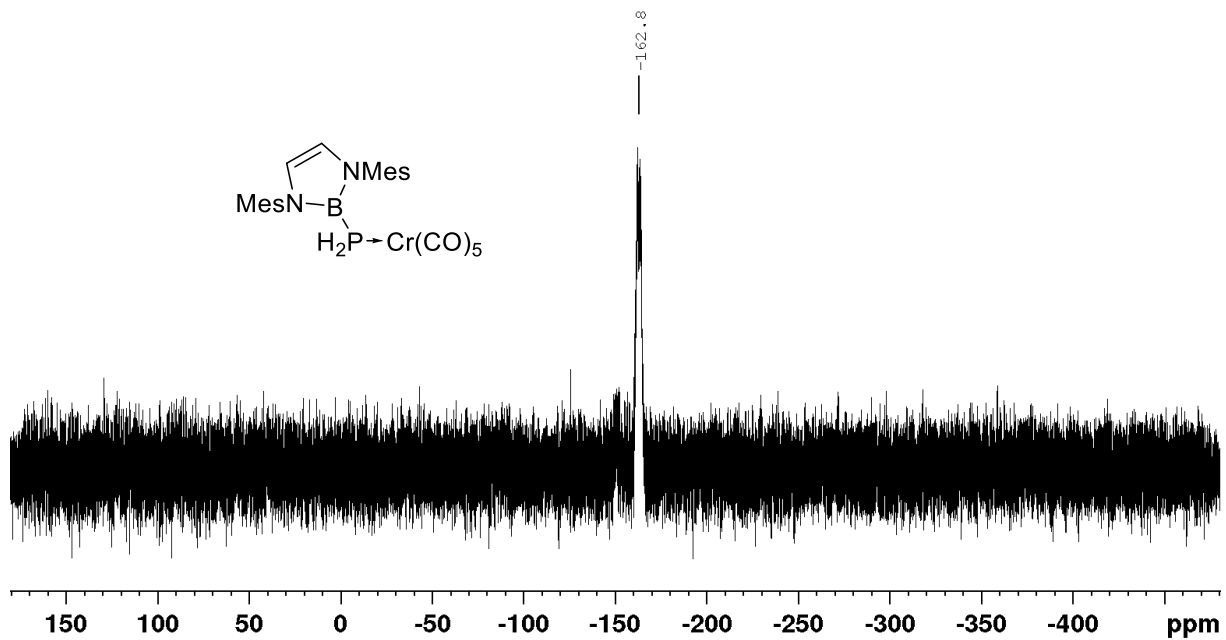
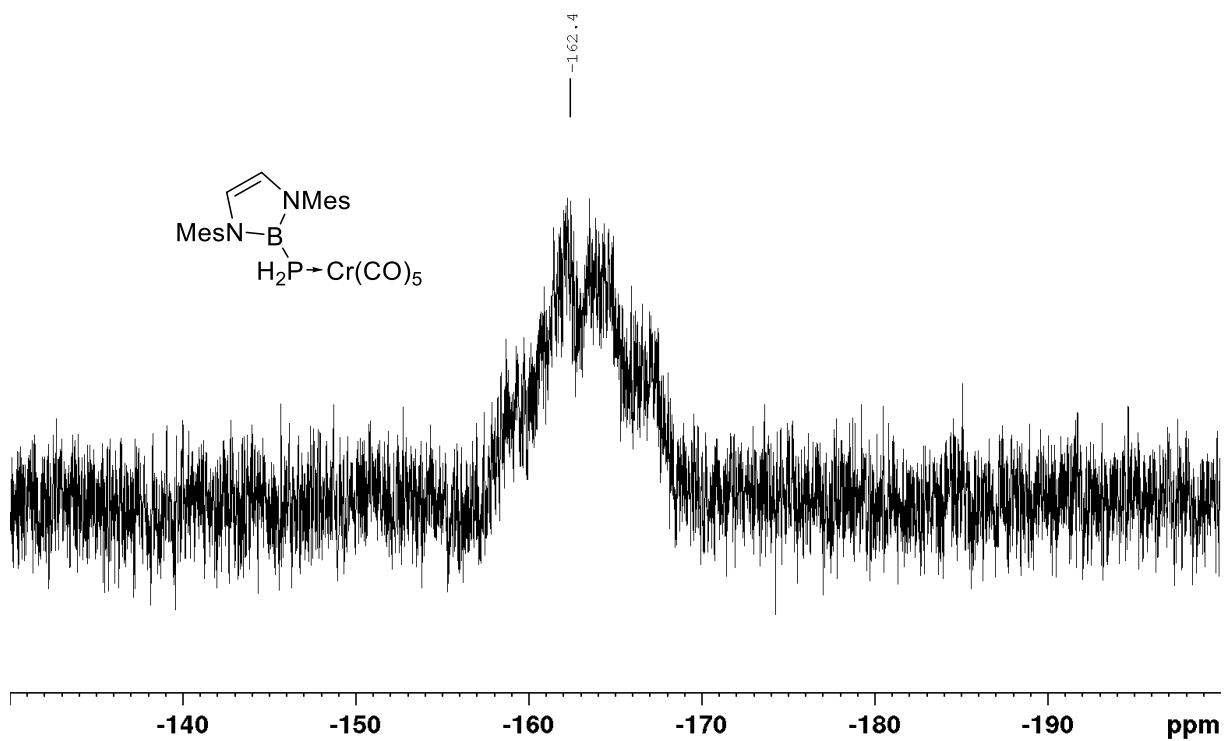
Abbildung 8.43: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesPPhH}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.44: ^{31}P -NMR von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesPPhH}$ in C_6D_6 .

Abbildung 8.45: ¹H-NMR von $\text{Cr(CO)}_5\text{DippBPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.46: ¹¹B{¹H}-NMR von $\text{Cr(CO)}_5\text{DippPH}_2$ in C_6D_6 .

Abbildung 8.47: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.48: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippPH}_2$ in C_6D_6 .

Abbildung 8.49: ^{31}P -NMR von $\text{Cr(CO)}_5\text{DippPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.50: ^1H -NMR von $\text{Cr(CO)}_5\text{MesBPH}_2$ in C_6D_6 .

Abbildung 8.51: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Cr(CO)}_5\text{MesPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.52: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Cr(CO)}_5\text{MesPH}_2$ in C_6D_6 .

Abbildung 8.53: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.54: ^{31}P -NMR von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{MesPH}_2$ in C_6D_6 .

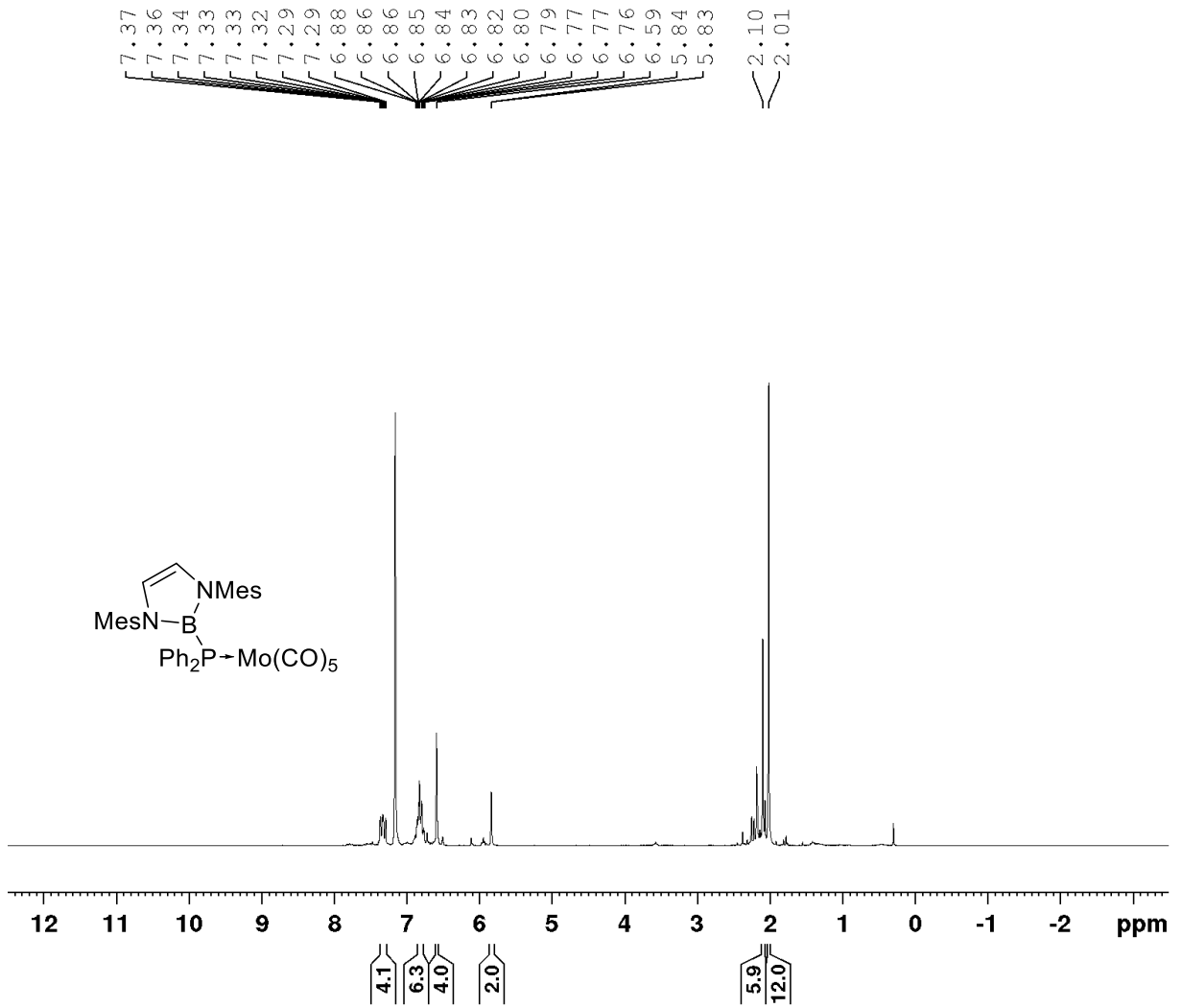


Abbildung 8.55: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{Mo(CO)}_5\text{MesBPPH}_2$ in C_6D_6 .

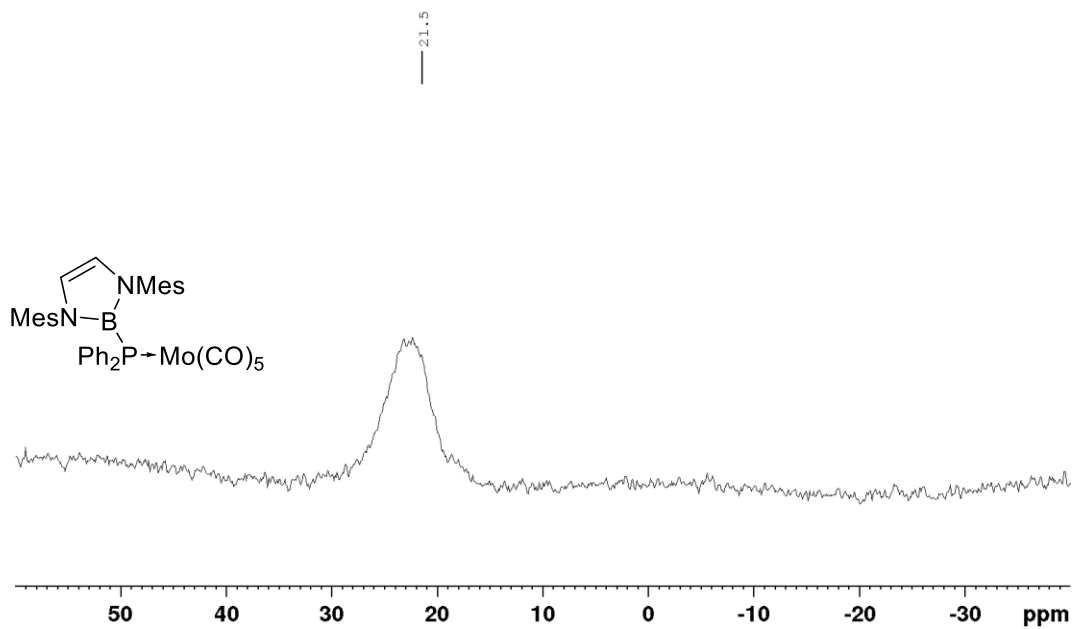
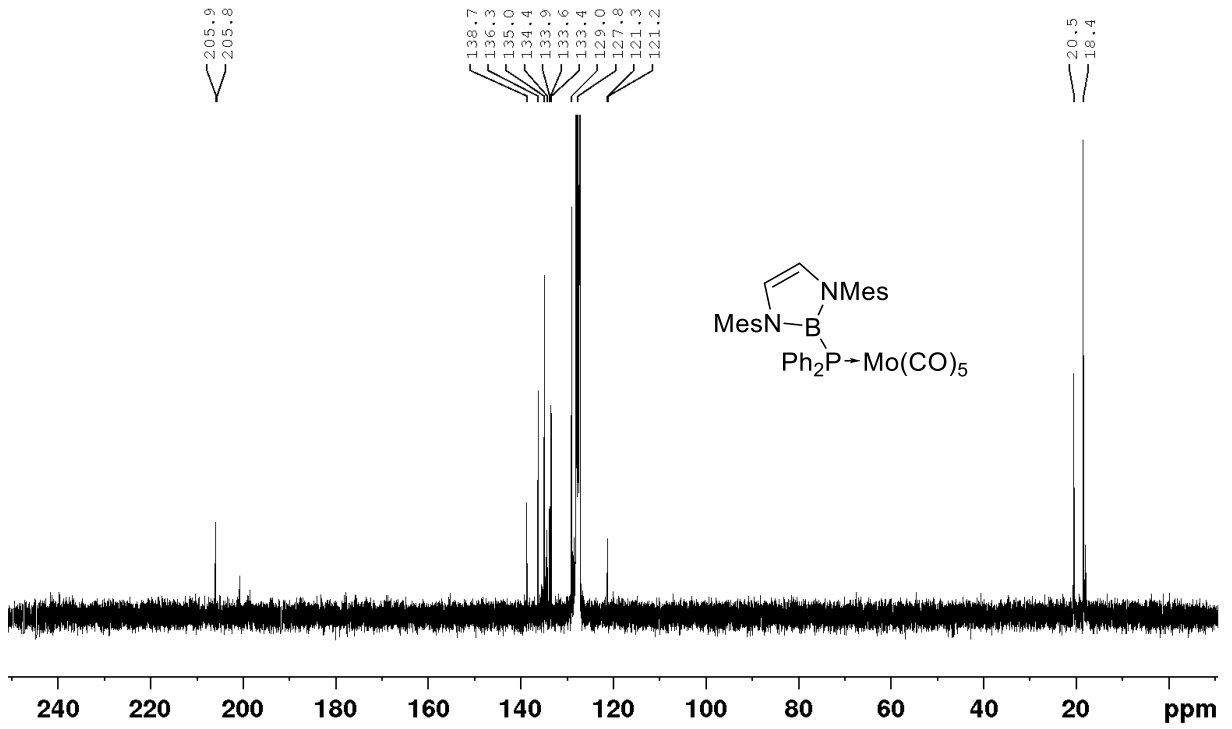
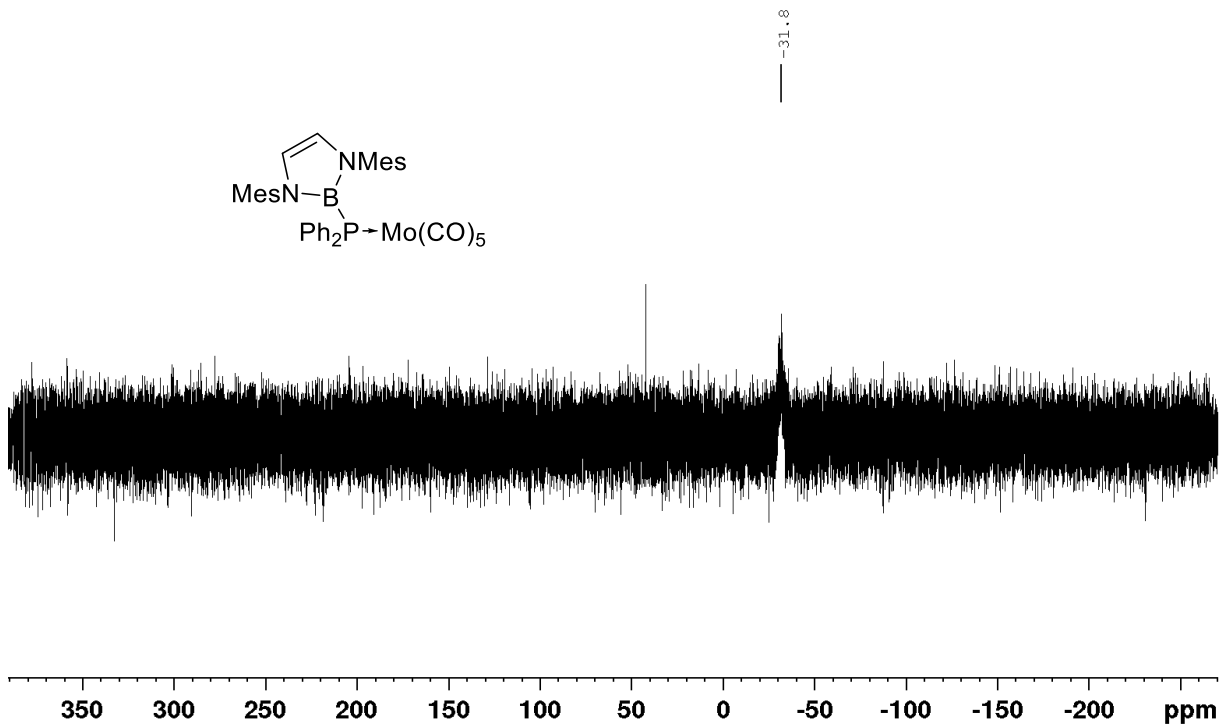
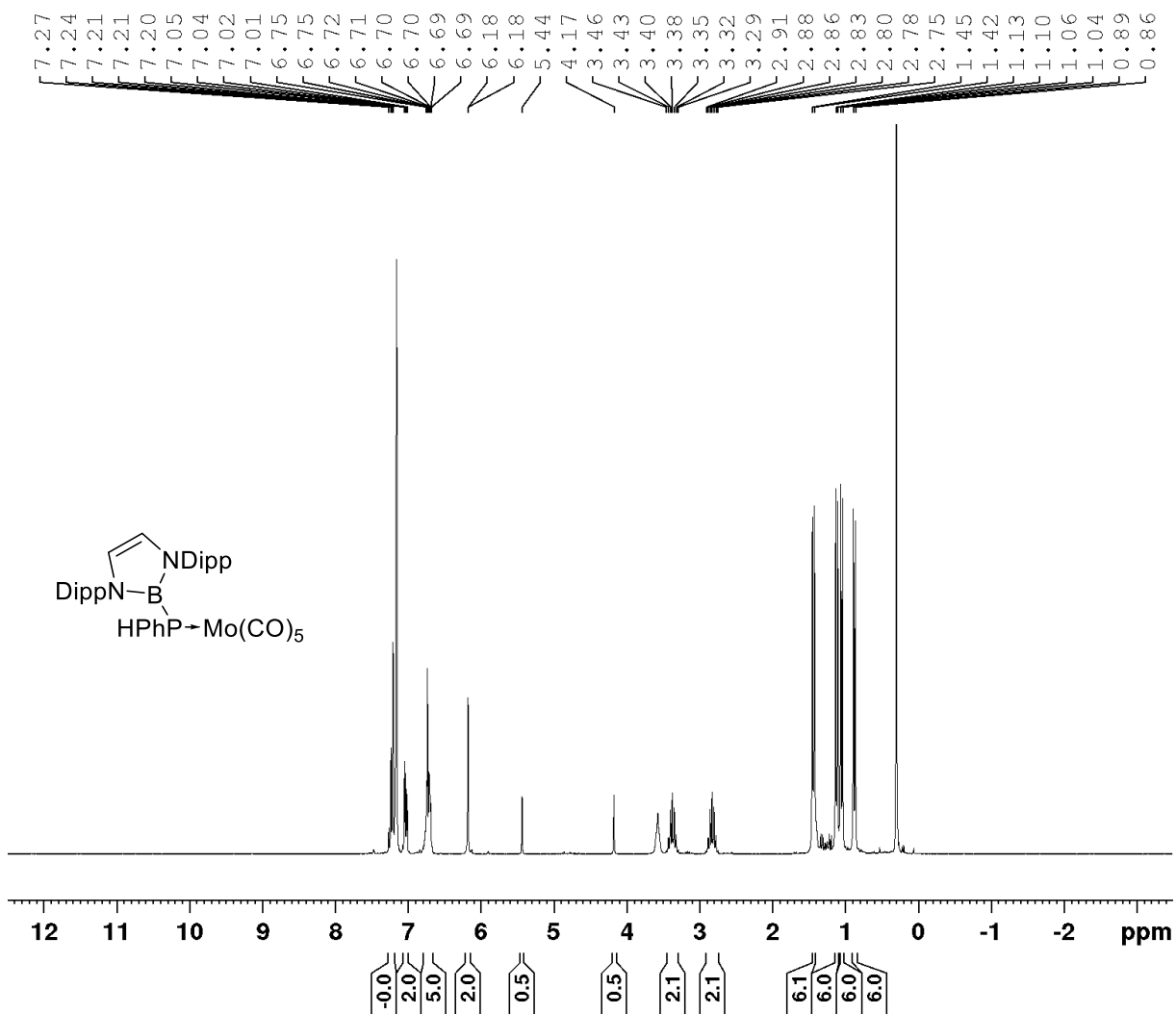
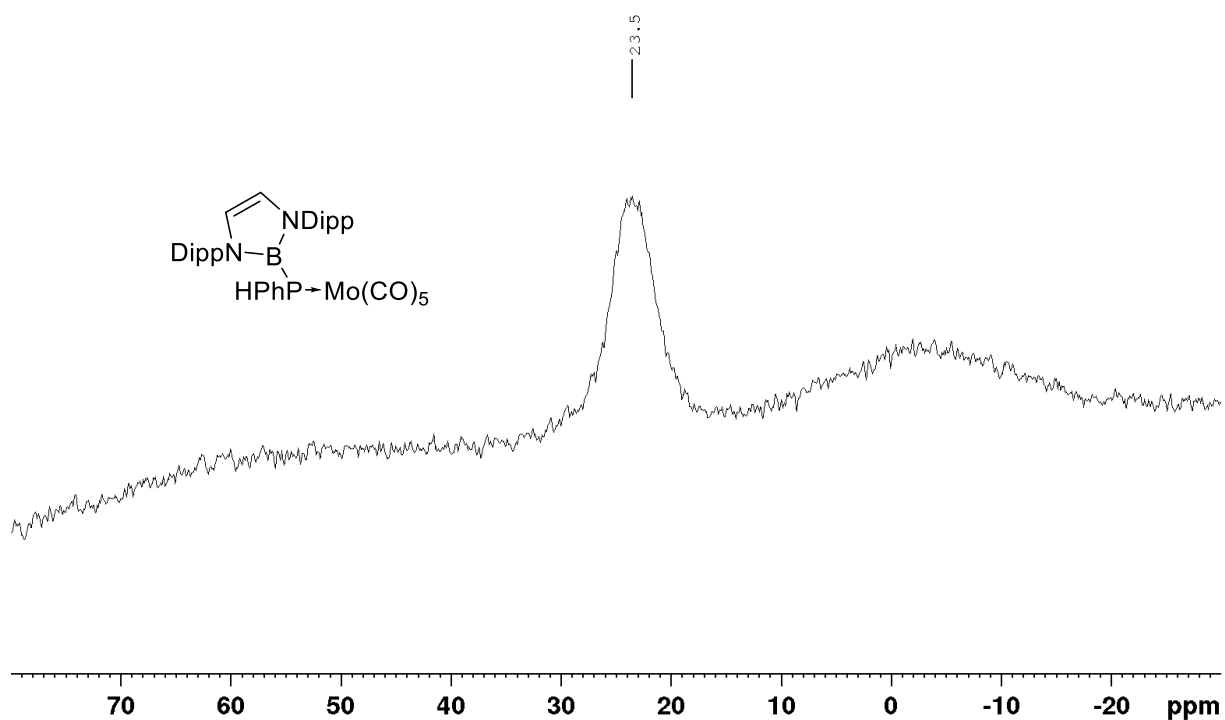
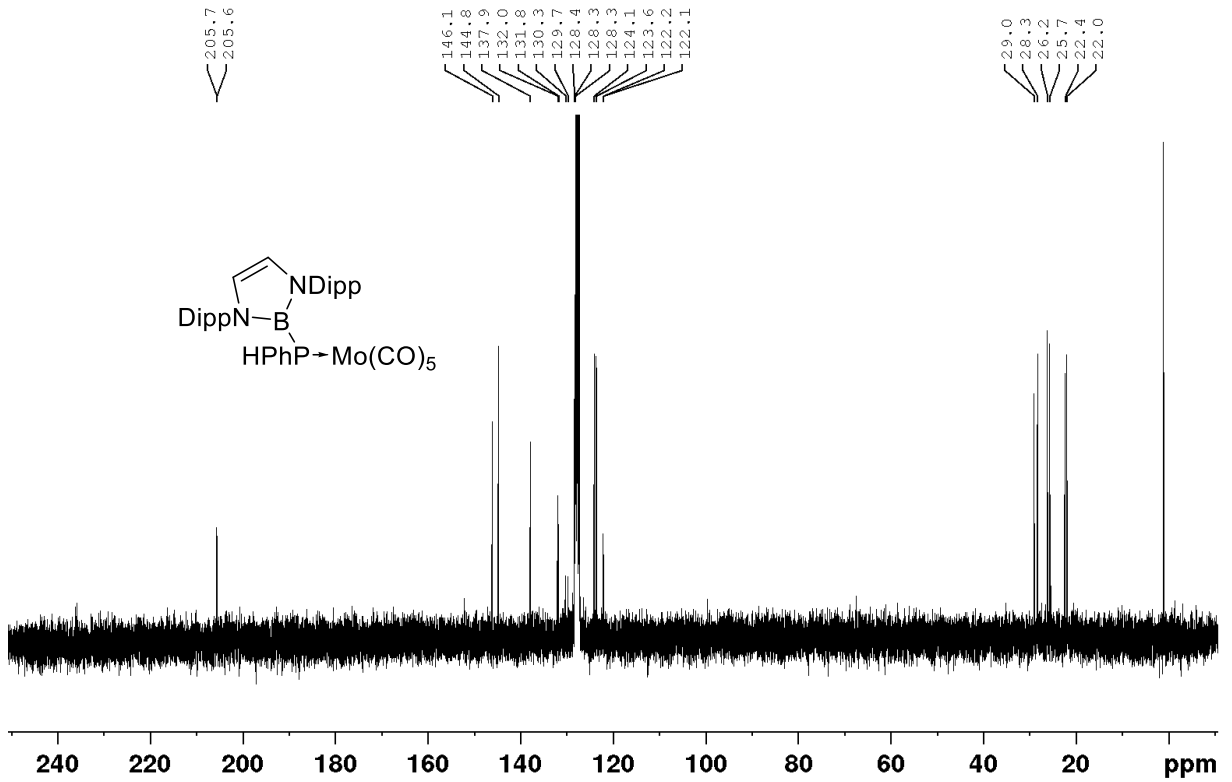
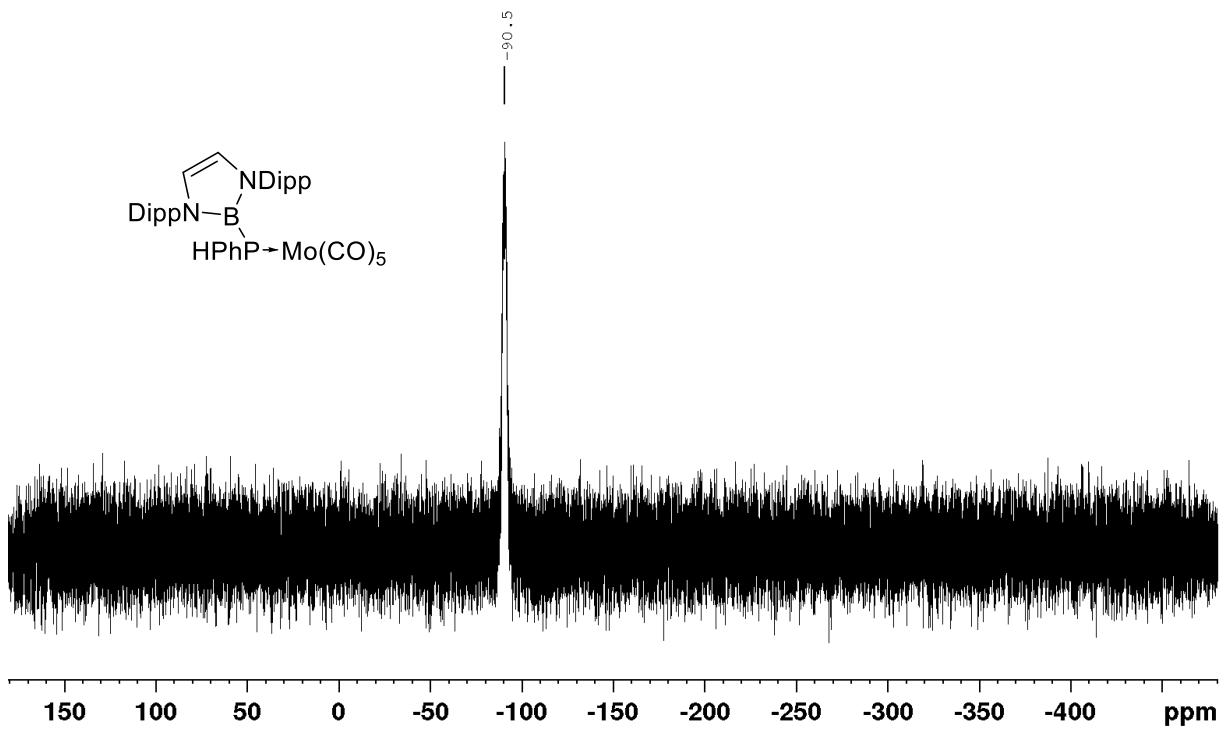
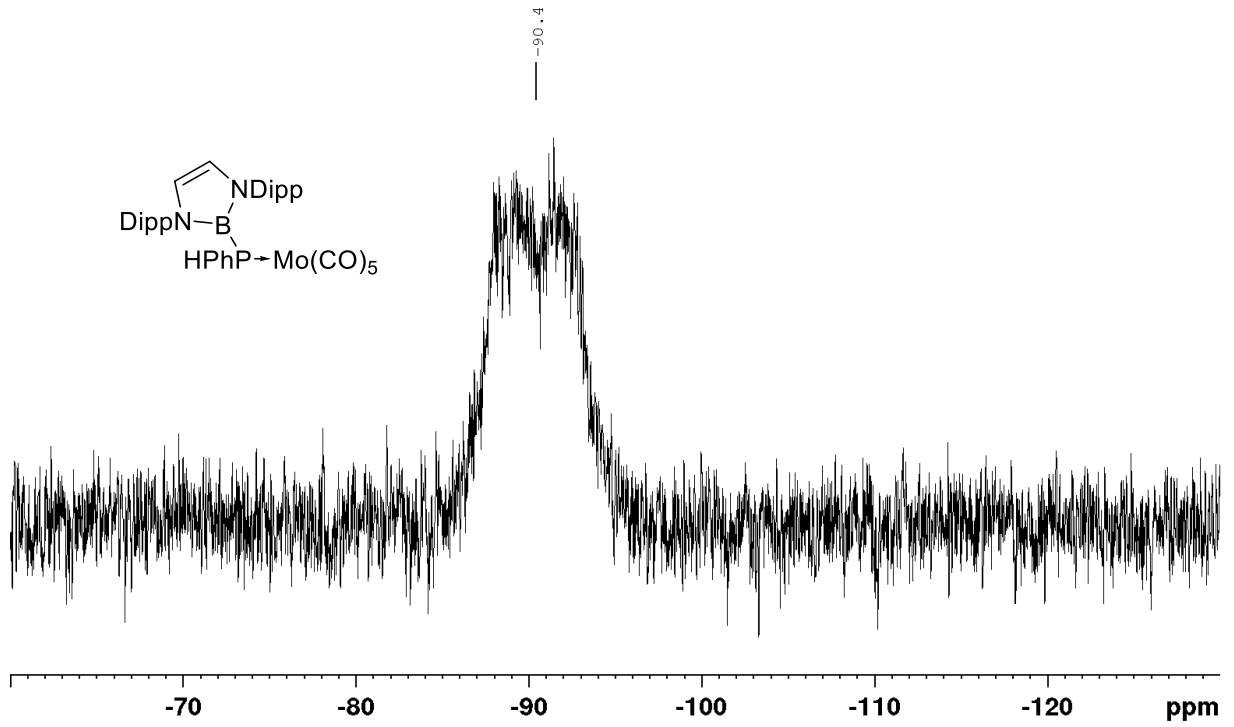
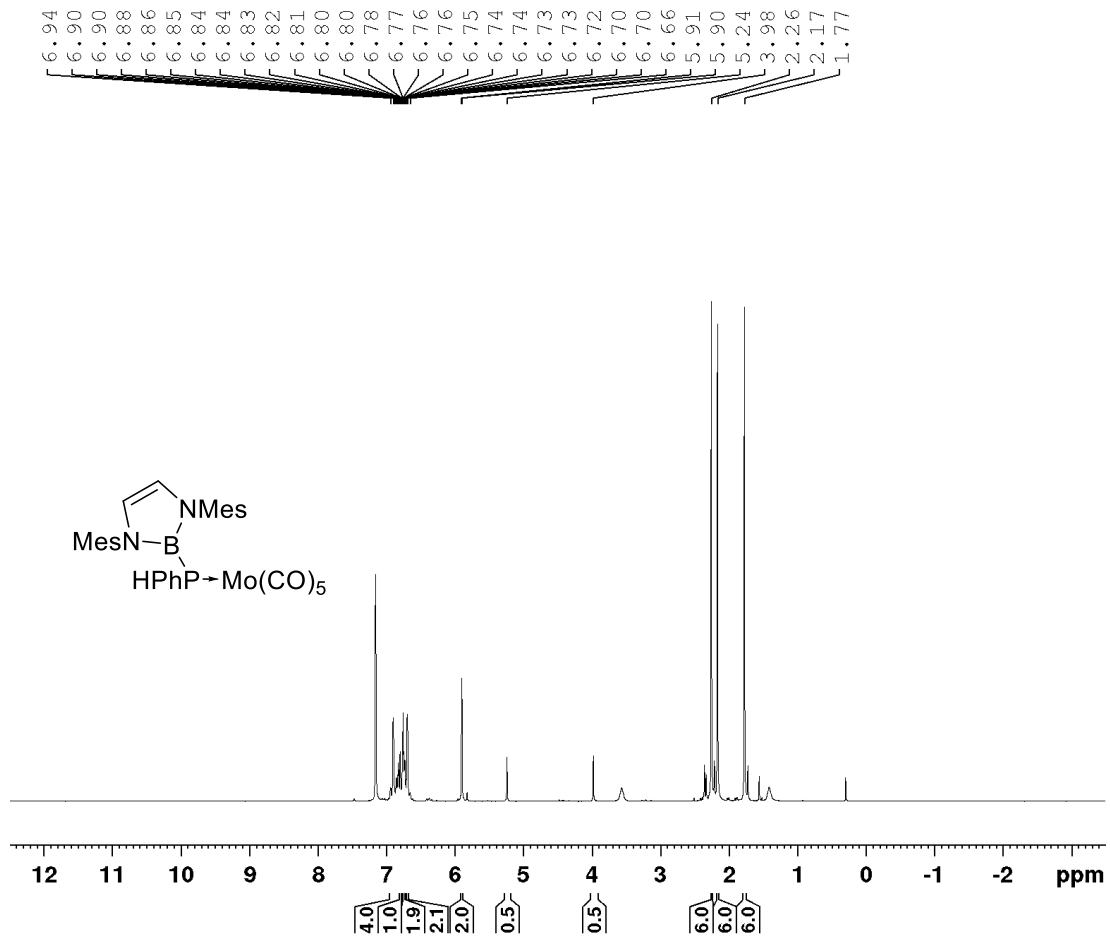


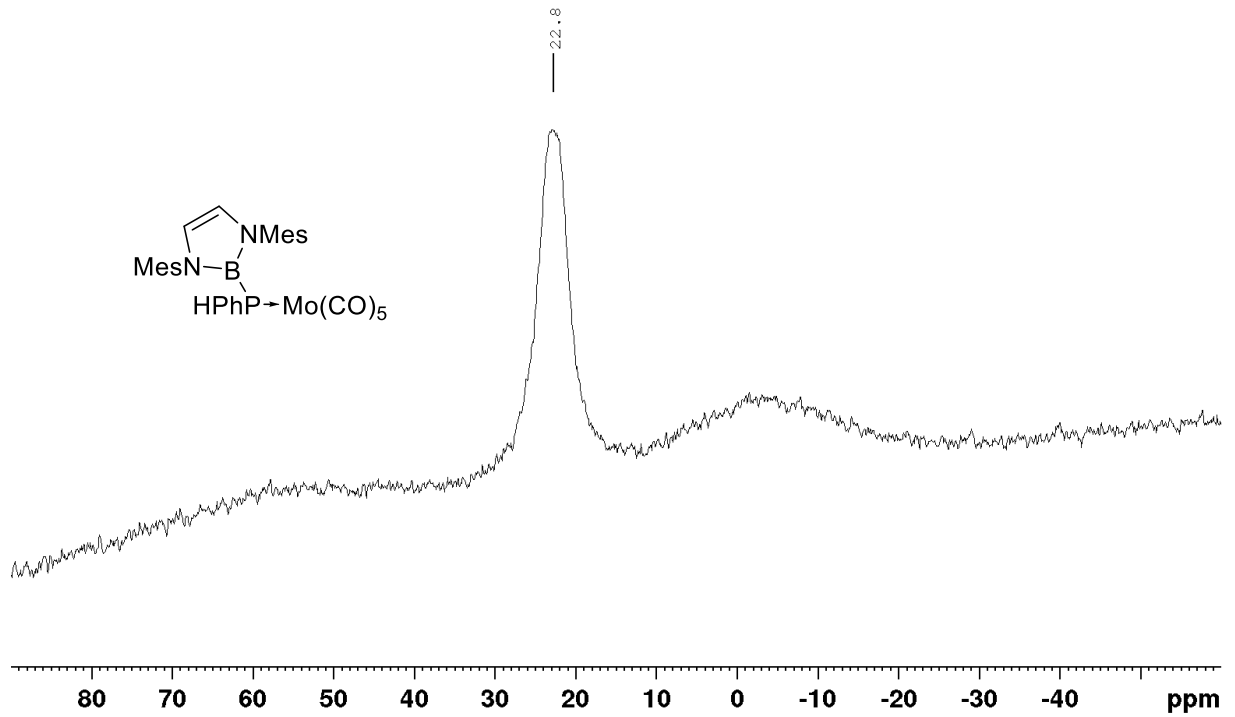
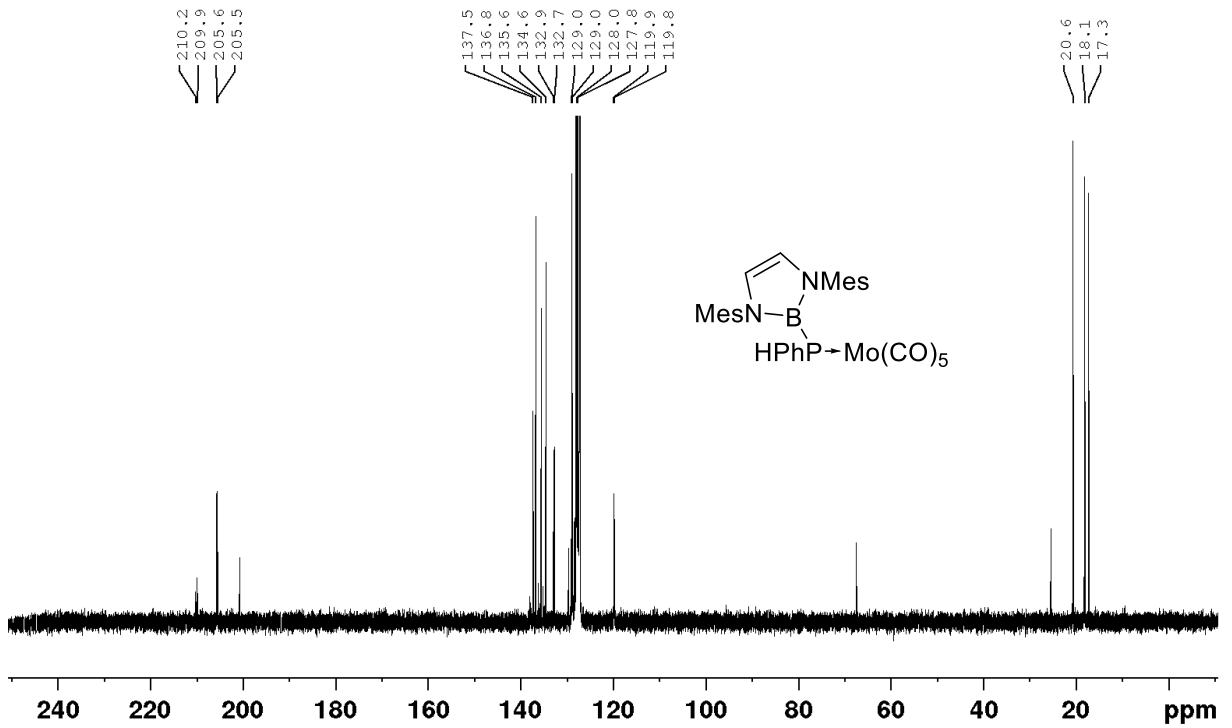
Abbildung 8.56: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Mo(CO)}_5\text{MesBPPH}_2$ in C_6D_6 .

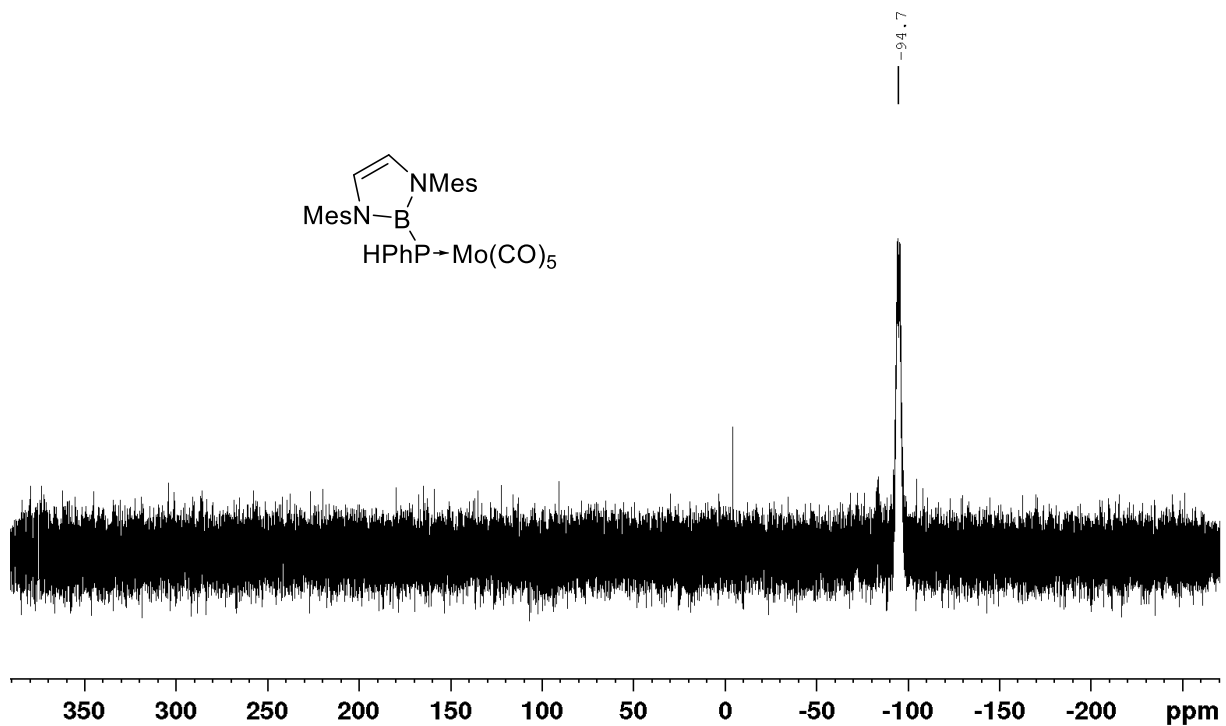
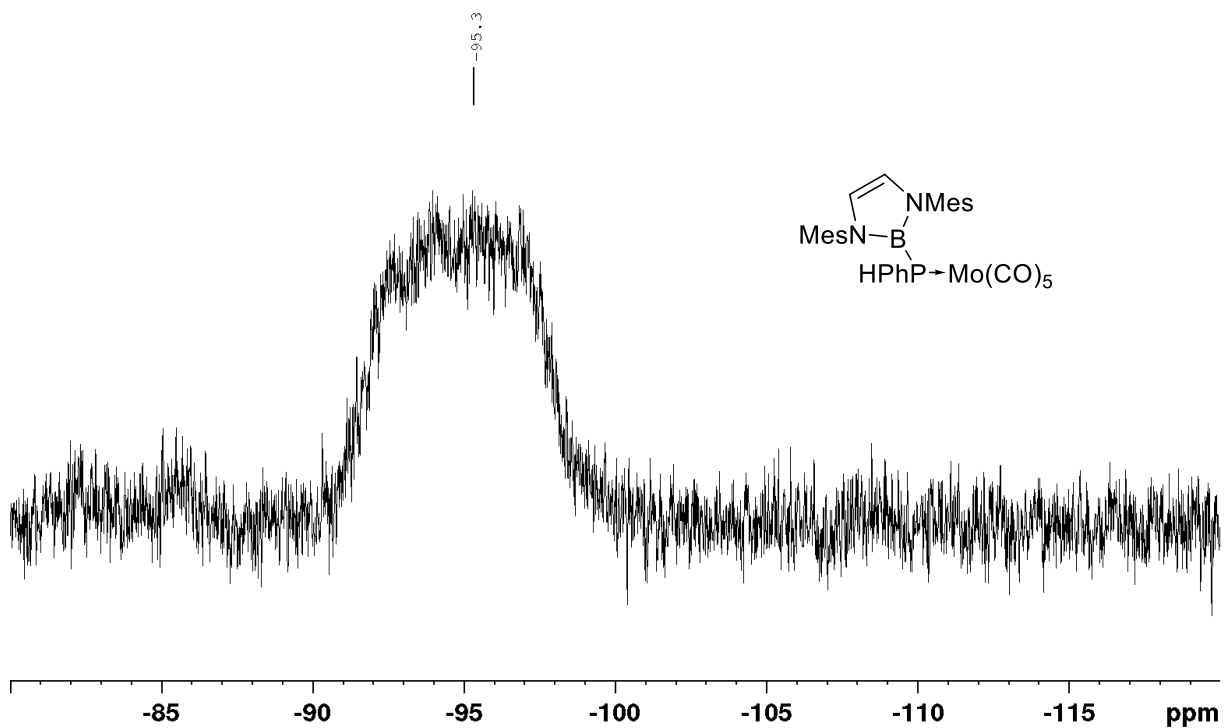
Abbildung 8.57: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{MesBPh}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.58: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{MesBPh}_2$ in C_6D_6 .

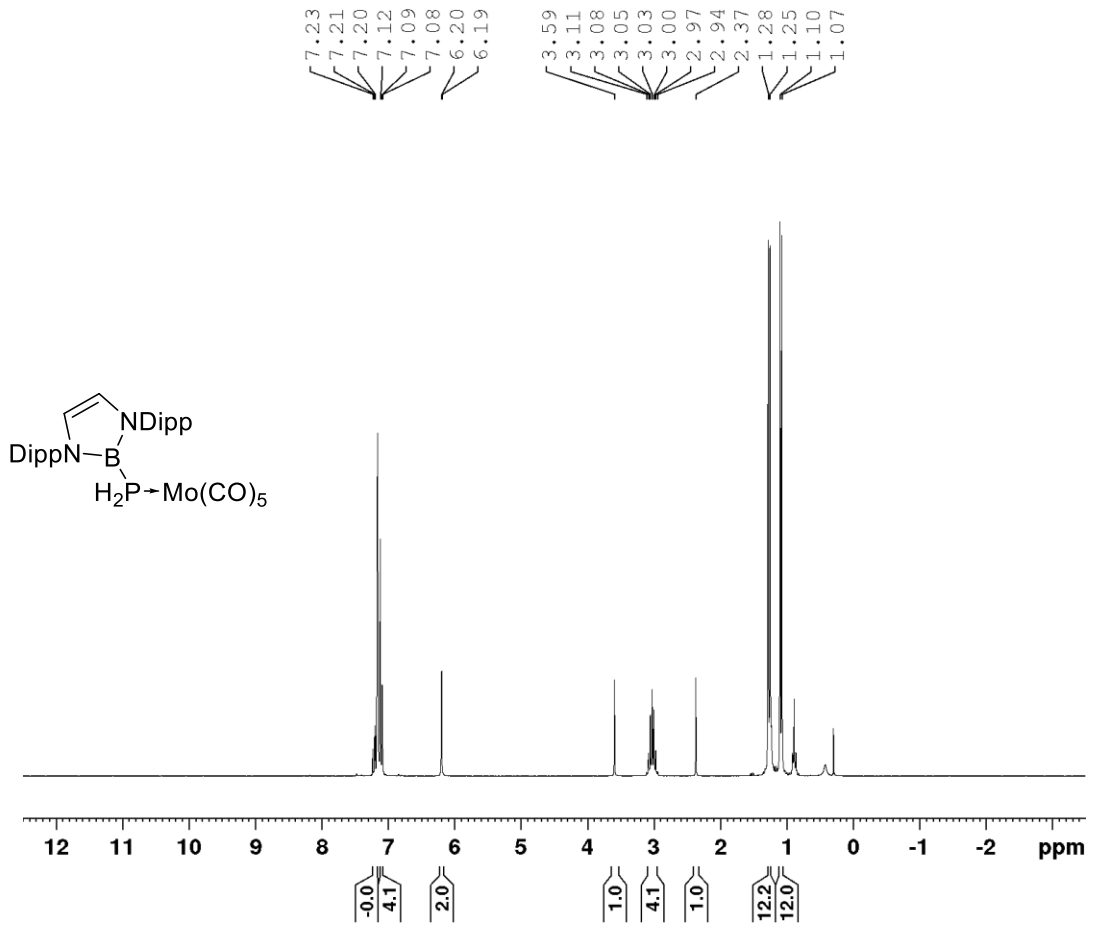
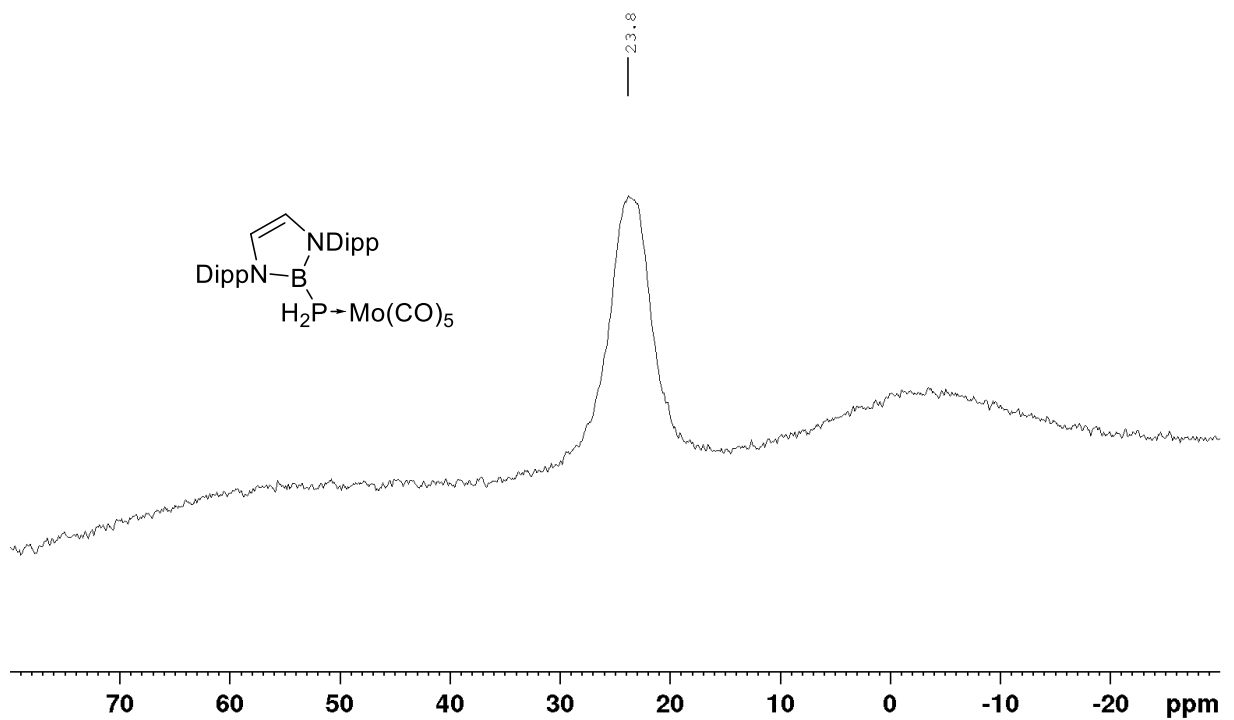
Abbildung 8.59: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{Mo(CO)}_5\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.60: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Mo(CO)}_5\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 .

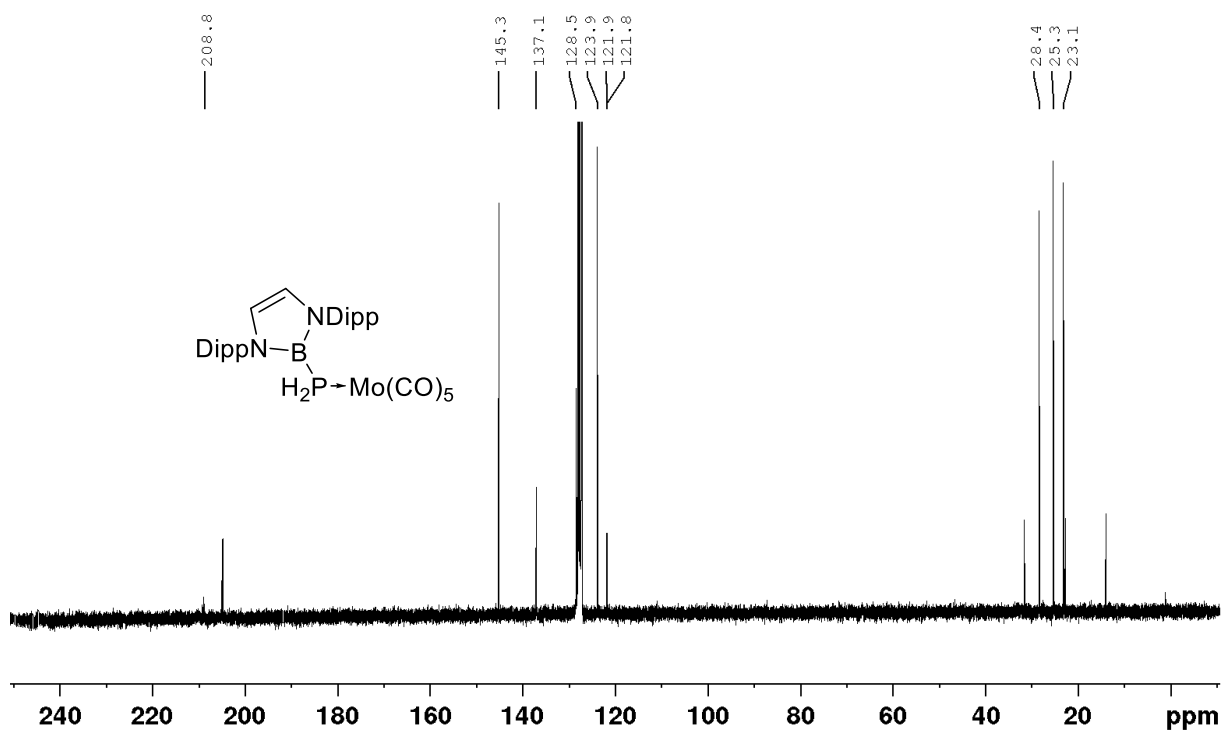
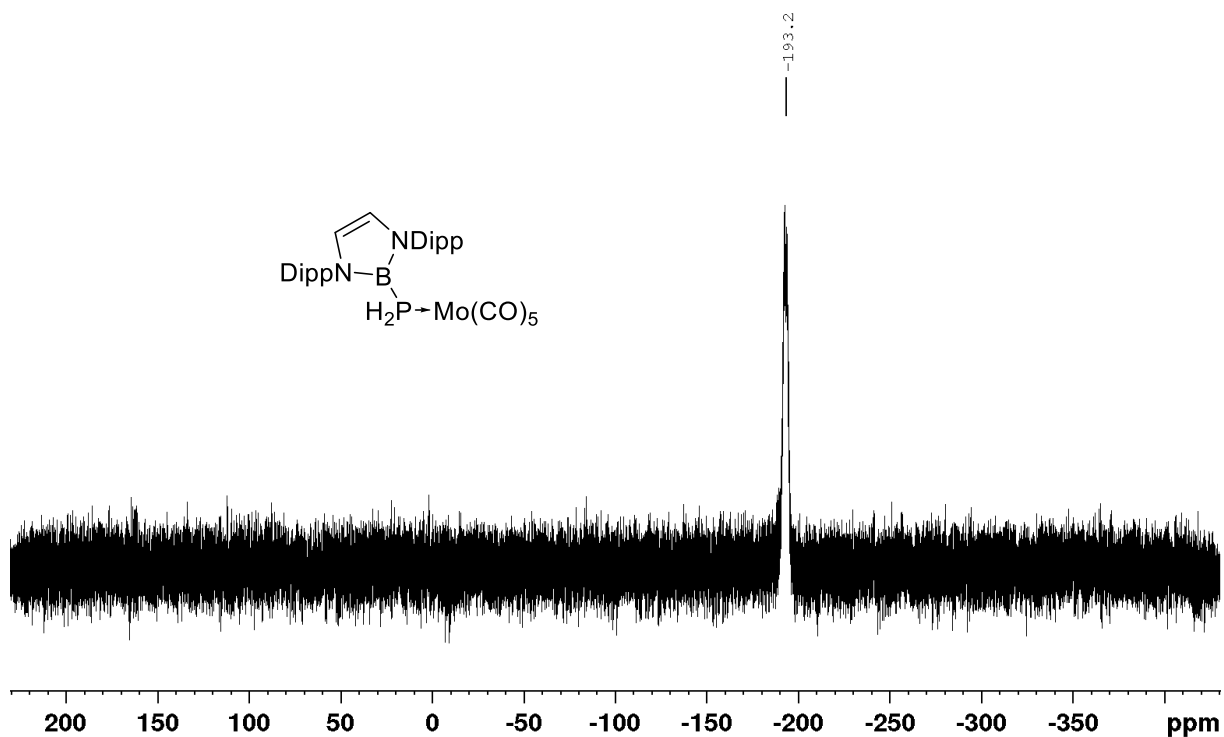
Abbildung 8.61: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.62: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 .

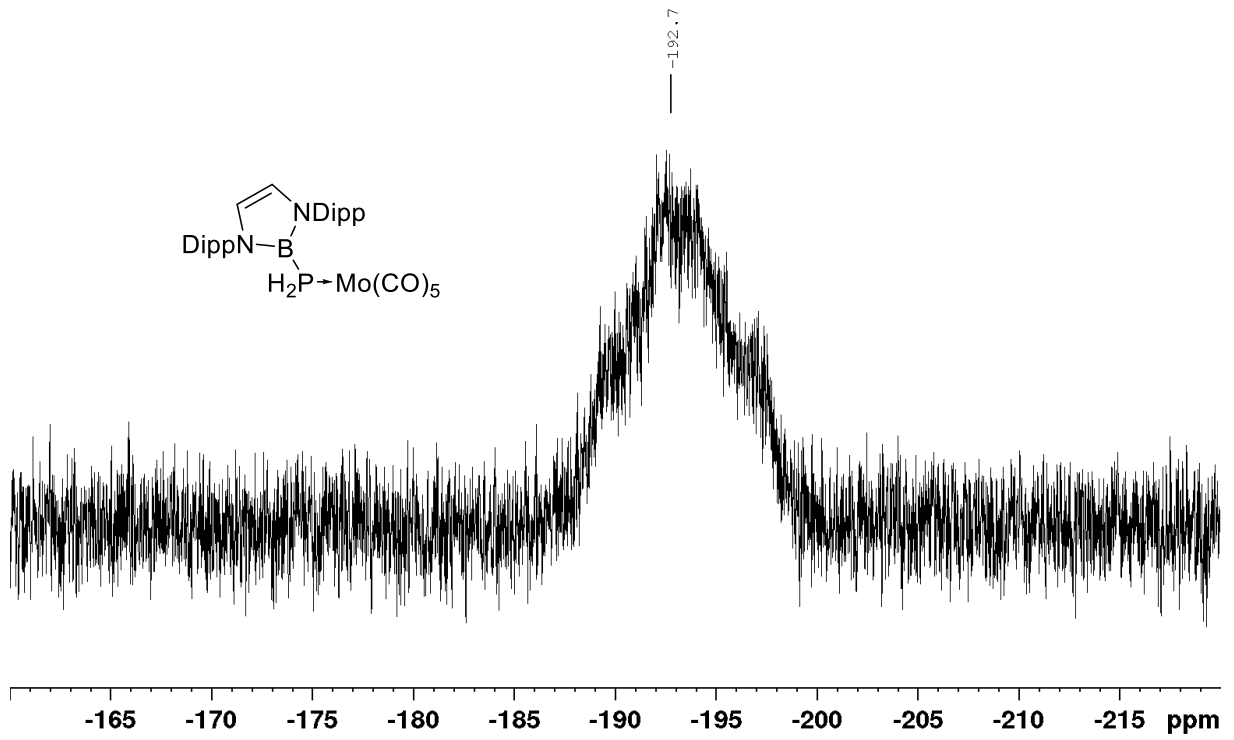
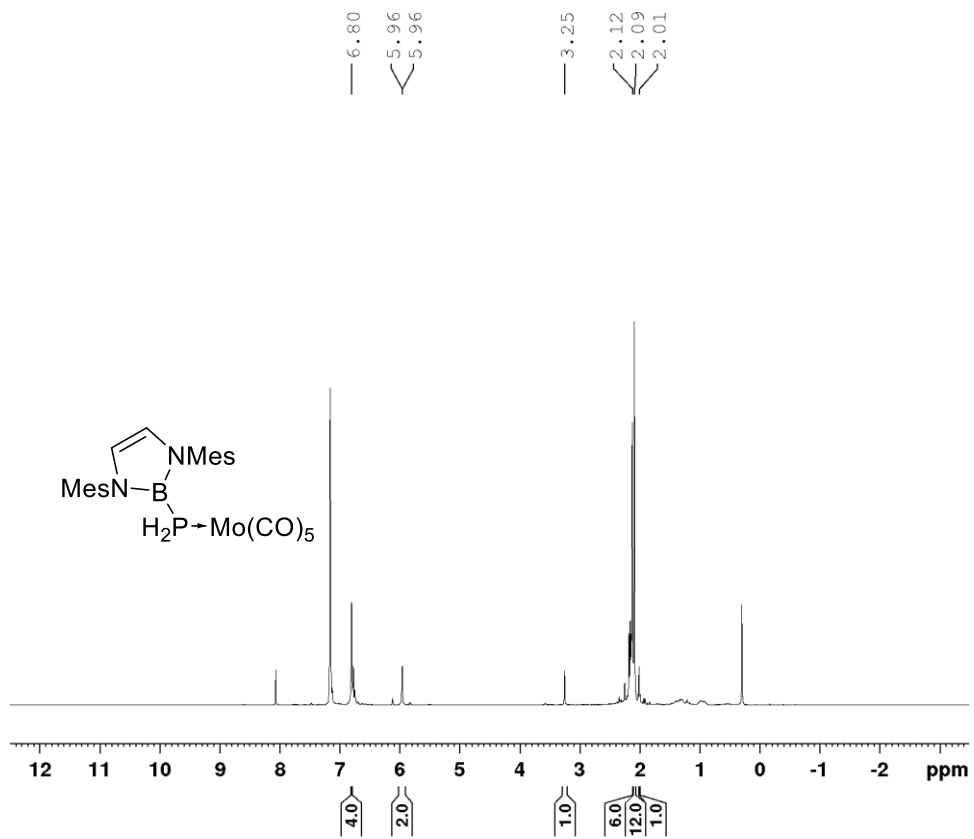
Abbildung 8.63: ^{31}P -NMR von $\text{Mo(CO)}_5\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.64: ^1H -NMR von $\text{Mo(CO)}_5\text{MesBPPH}$ in C_6D_6 .

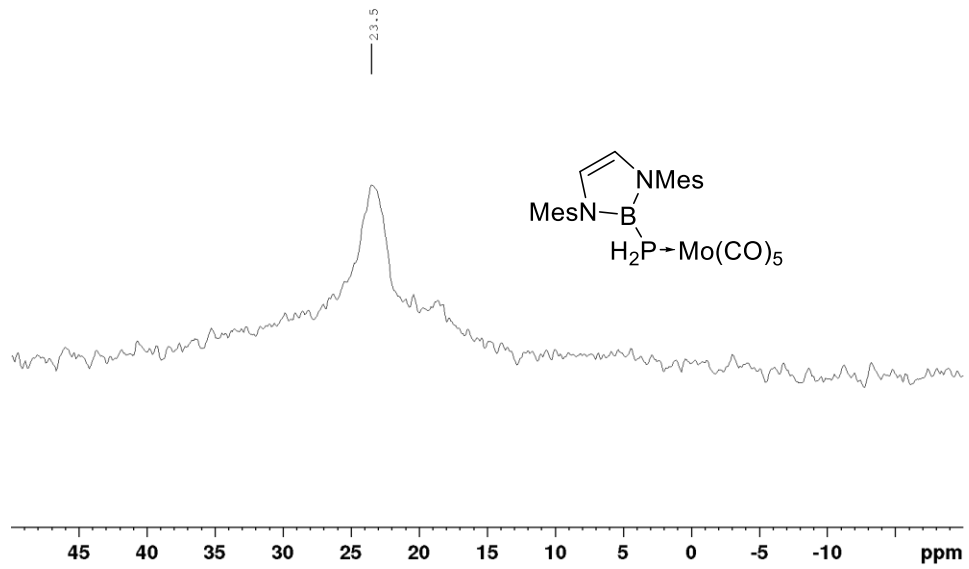
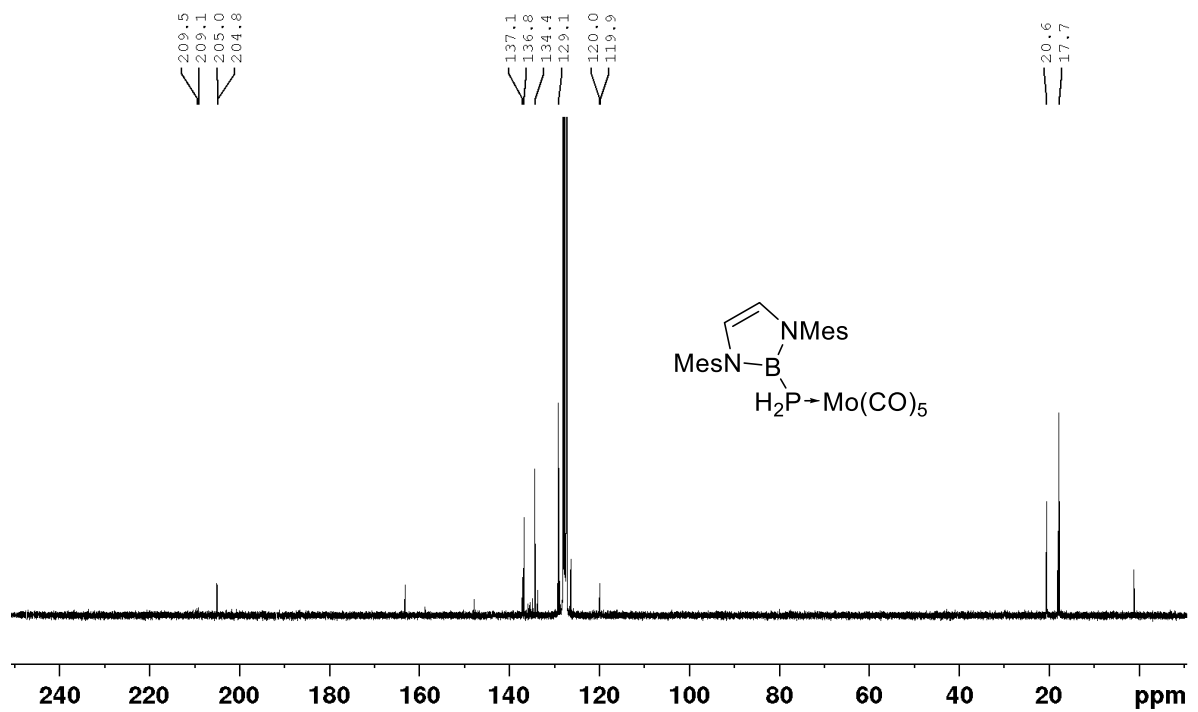
Abbildung 8.65: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Mo(CO)}_5\text{MesBPPH}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.66: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Mo(CO)}_5\text{MesBPPH}$ in C_6D_6 .

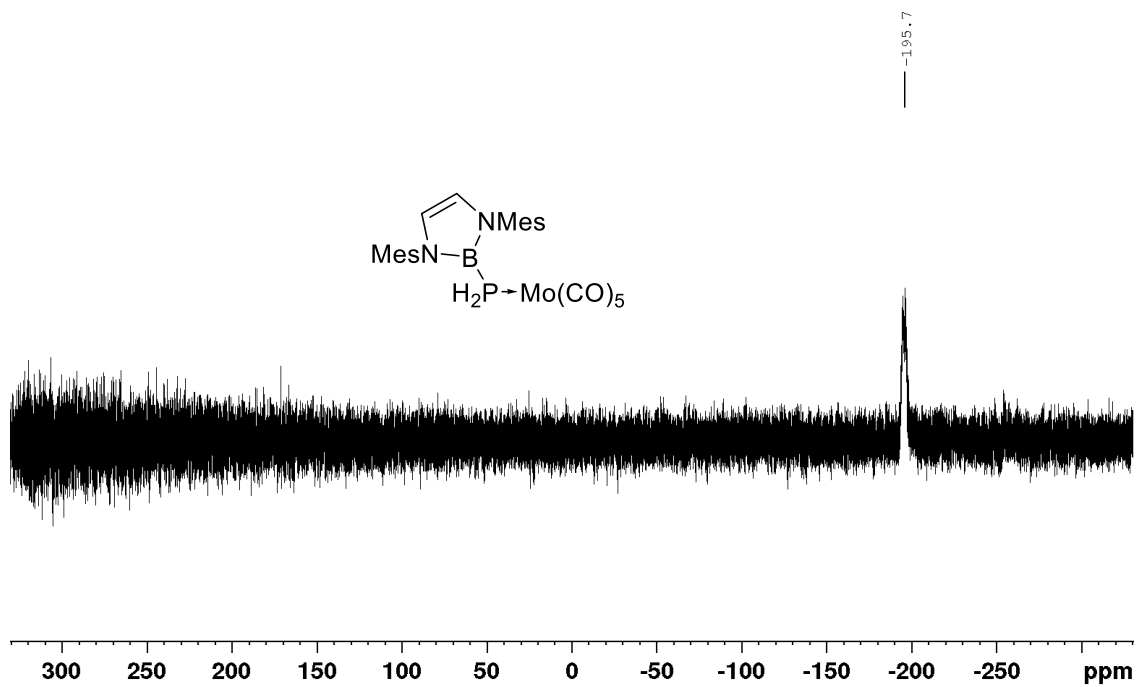
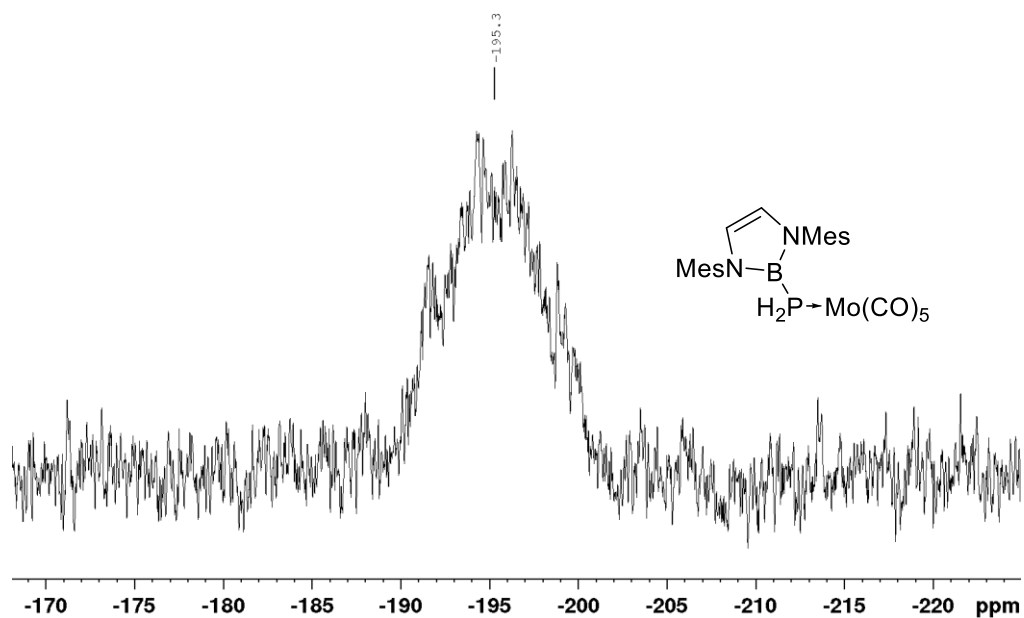
Abbildung 8.67: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Mo(CO)}_5\text{MesBPPH}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.68: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Mo(CO)}_5\text{MesBPPH}$ in C_6D_6 .

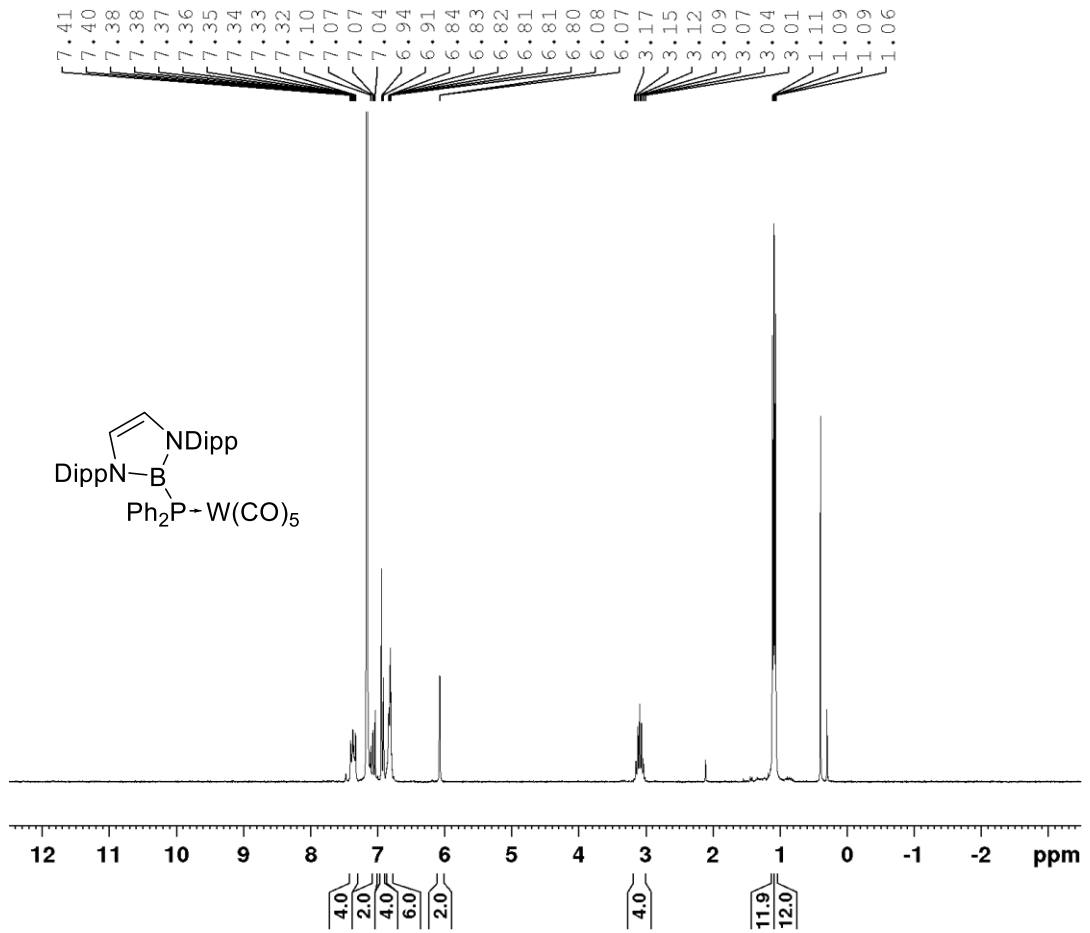
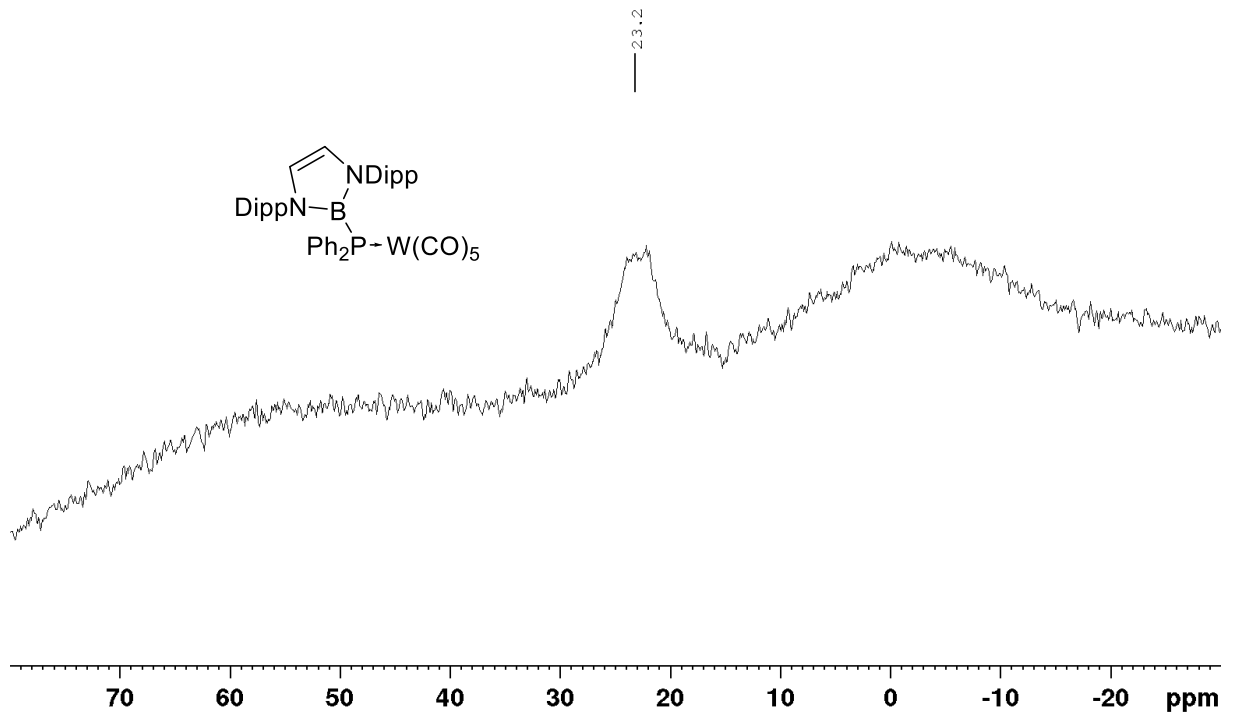
Abbildung 8.69: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{DippBPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.70: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{DippBPH}_2$ in C_6D_6 .

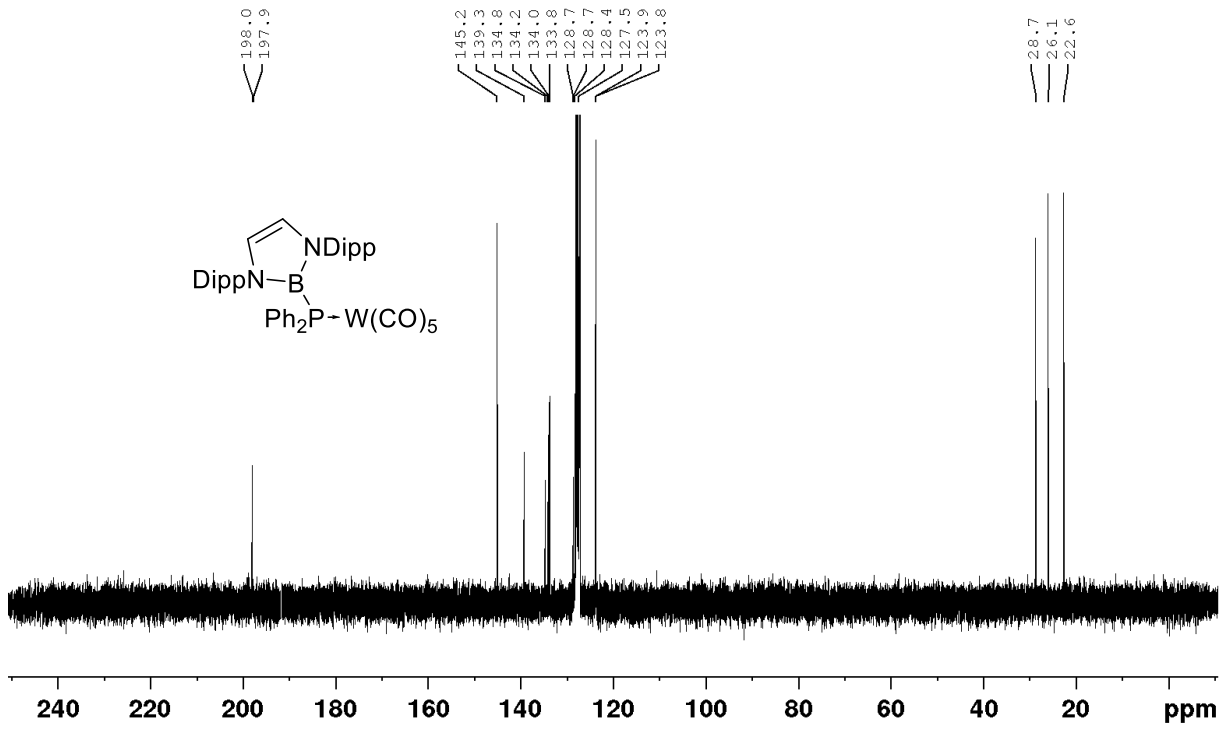
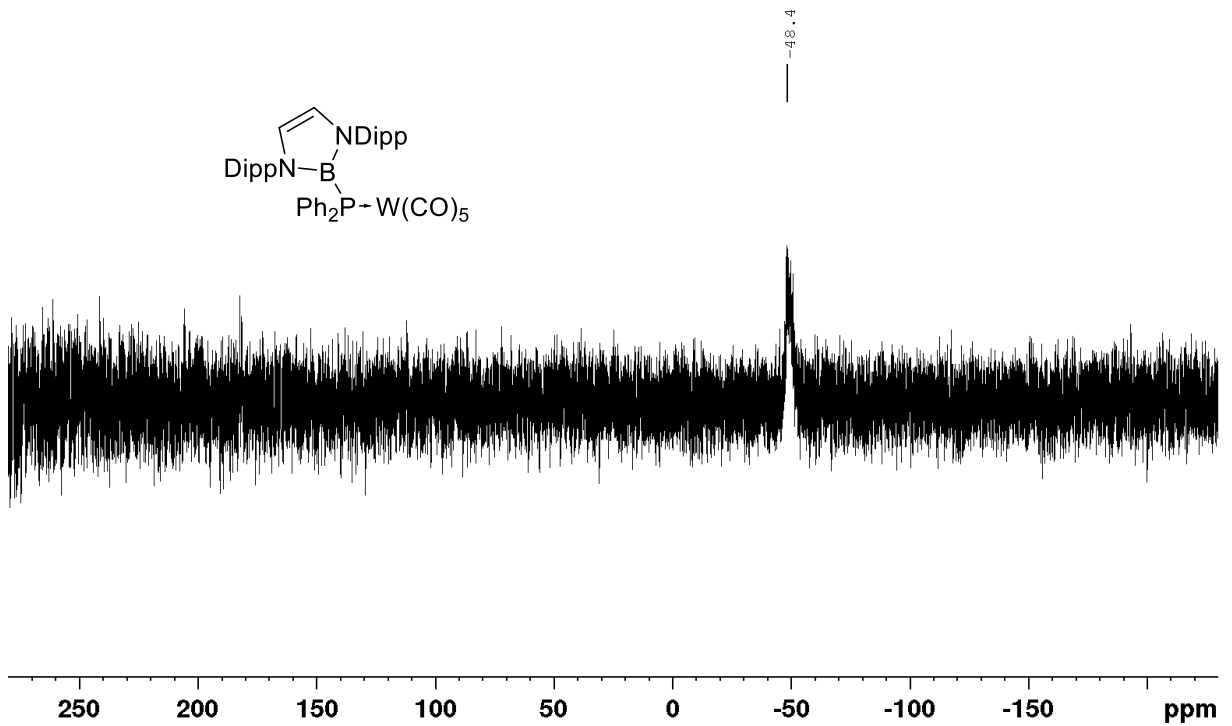
Abbildung 8.71: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Mo(CO)}_5\text{DippBPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.72: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Mo(CO)}_5\text{DippBPH}_2$ in C_6D_6 .

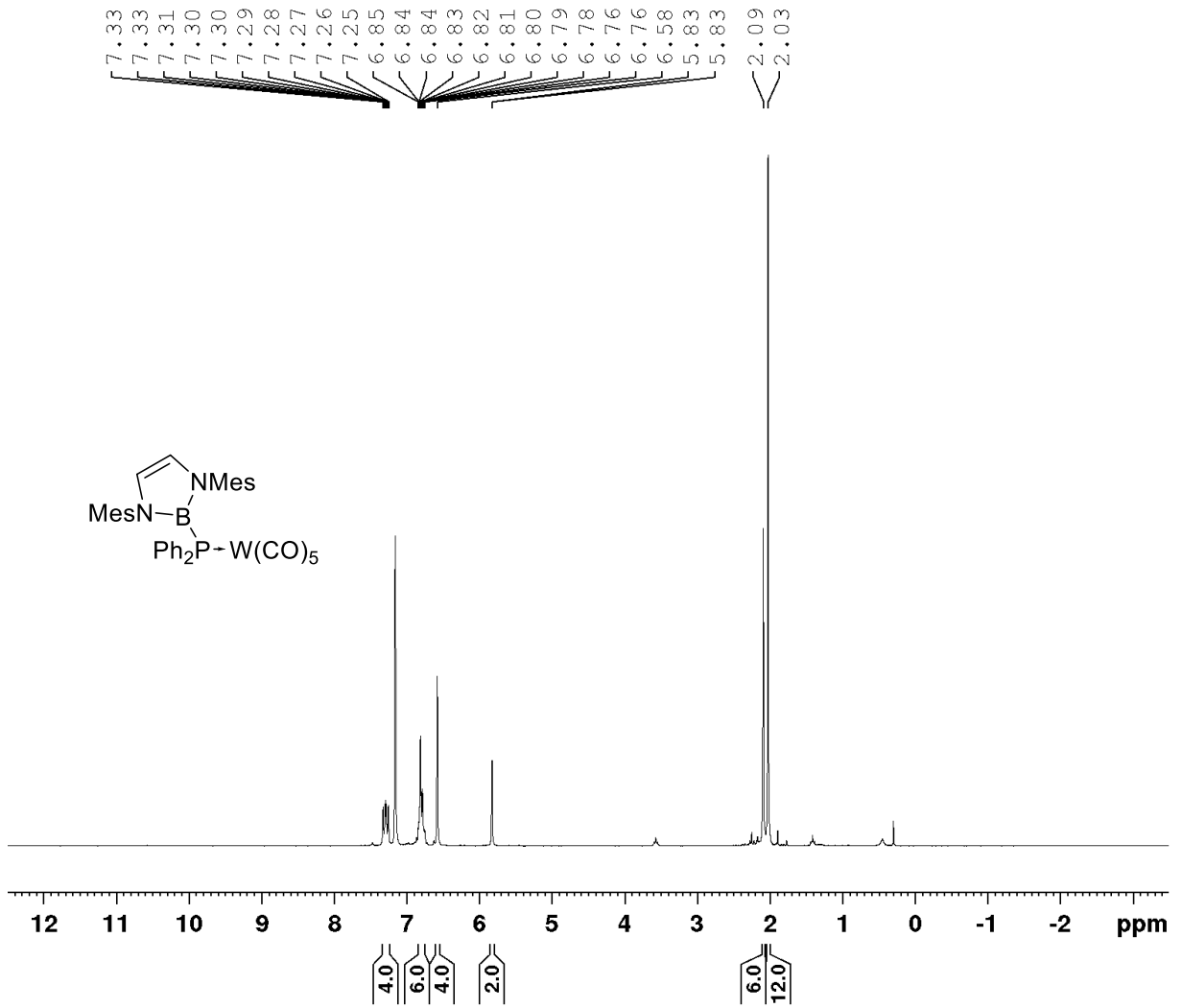
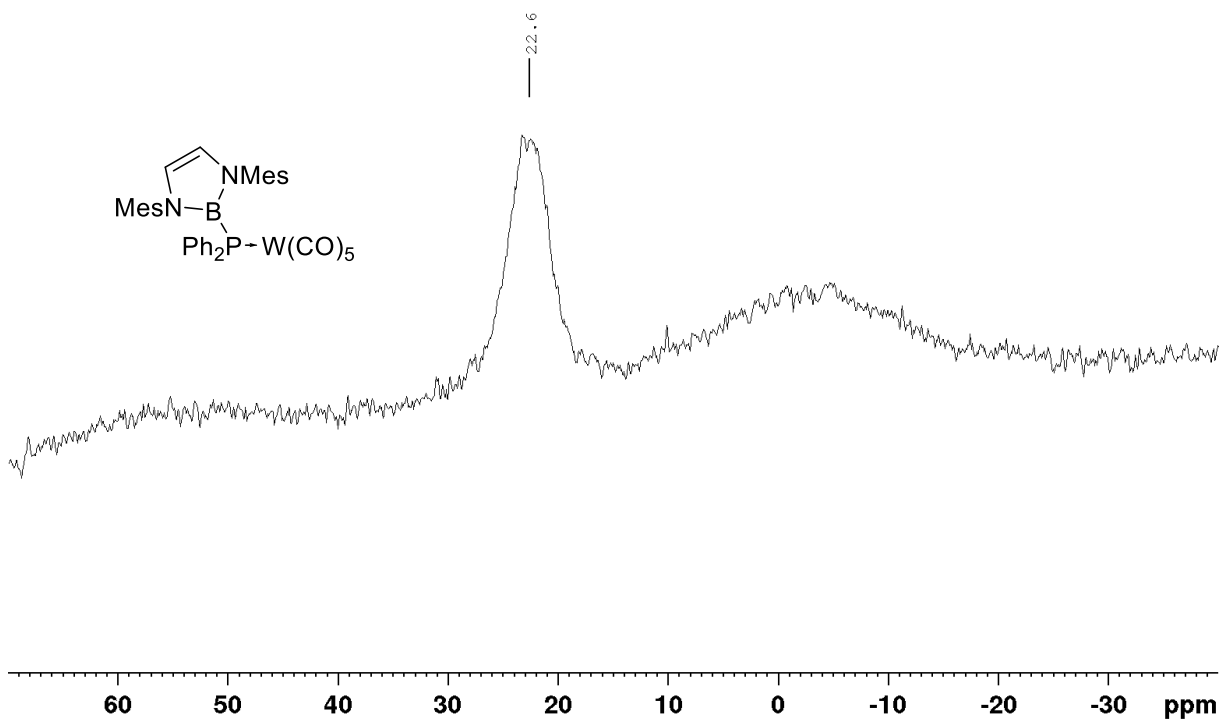
Abbildung 8.73: ^{31}P -NMR von $\text{Mo(CO)}_5\text{DippBPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.74: ^1H -NMR von $\text{Mo(CO)}_5\text{MesBPH}_2$ in C_6D_6 .

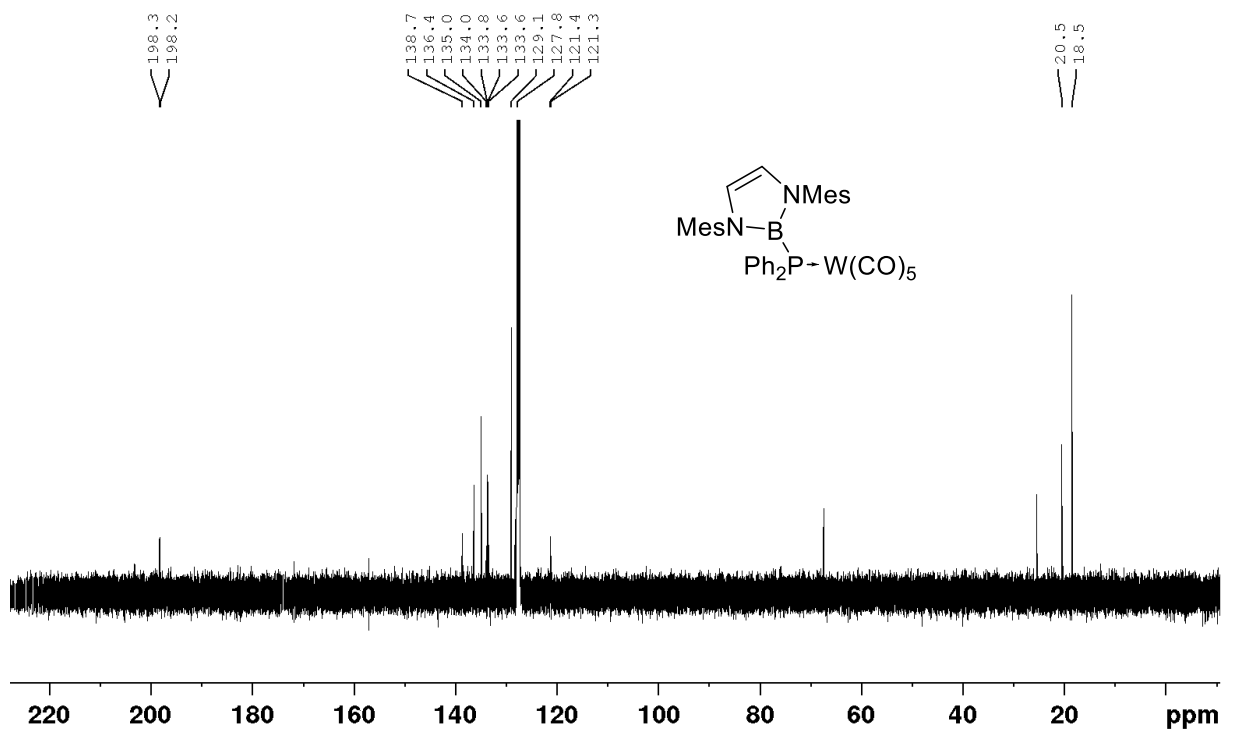
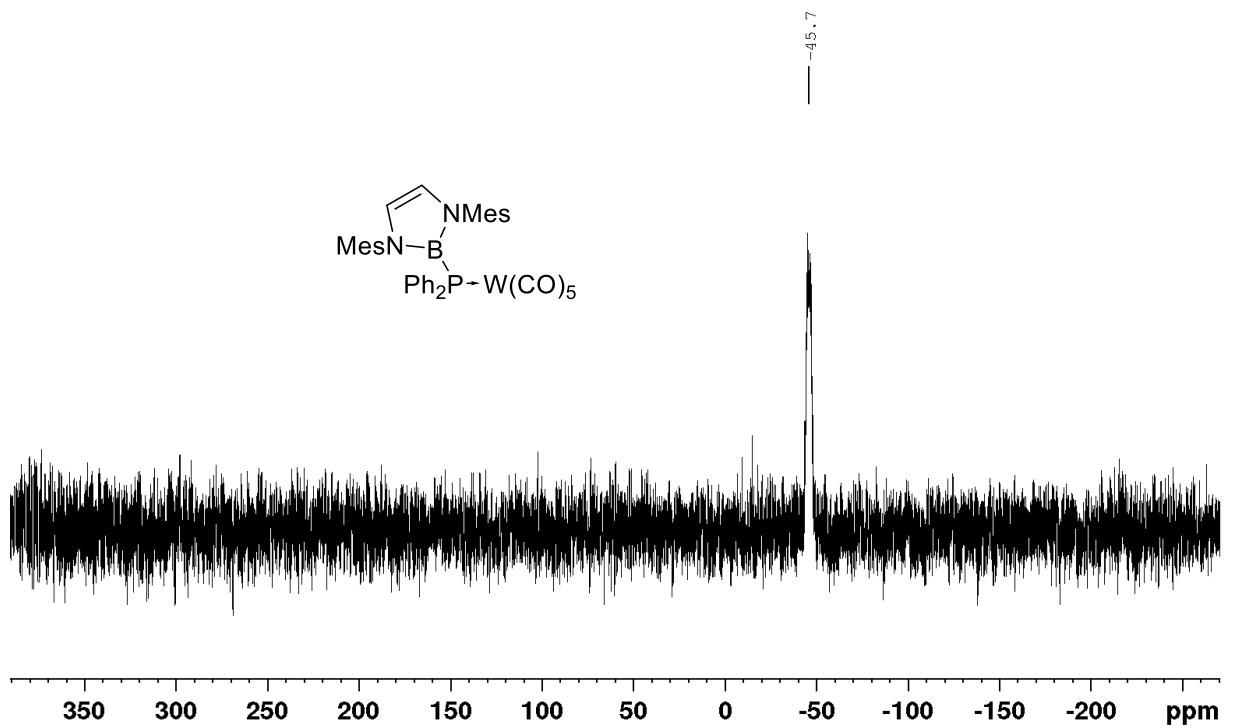
Abbildung 8.75: ¹¹B{¹H}-NMR von Mo(CO)₅MesBPH₂ in C₆D₆.Abbildung 8.76: ¹³C{¹H}-NMR von Mo(CO)₅MesBPH₂ in C₆D₆.

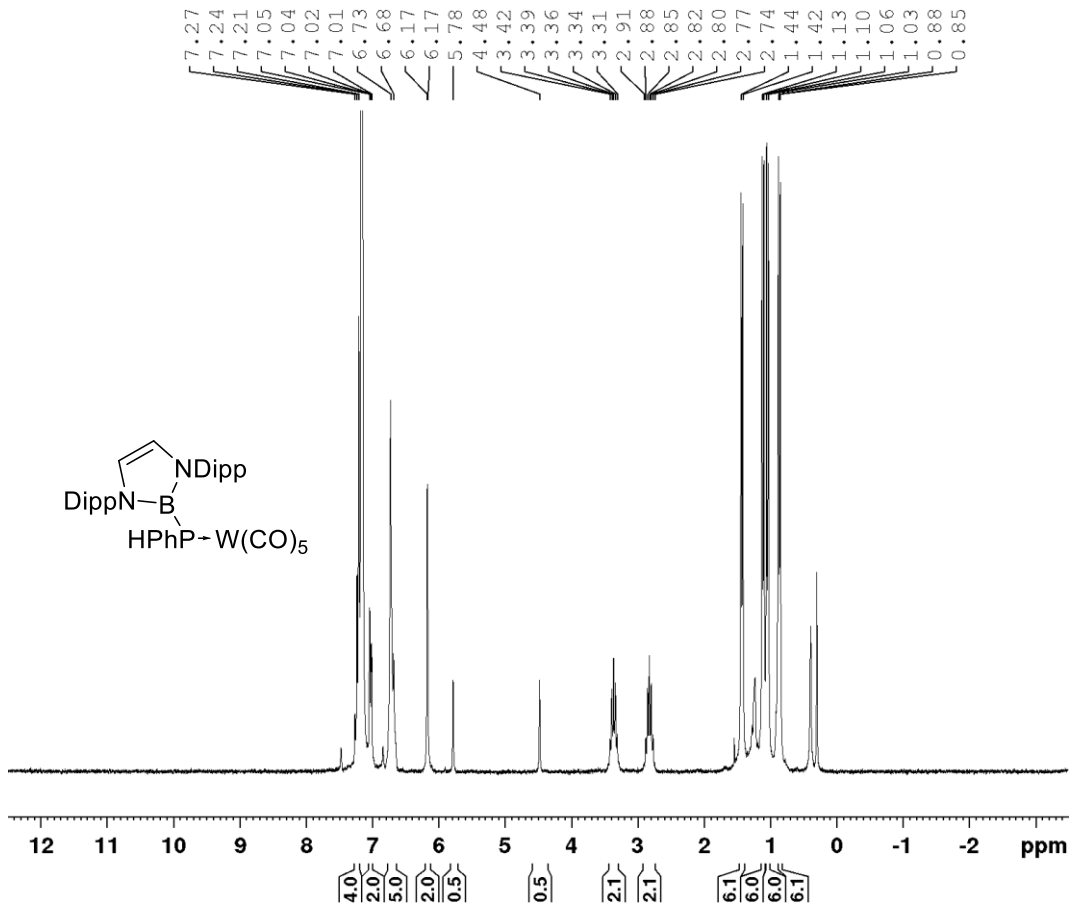
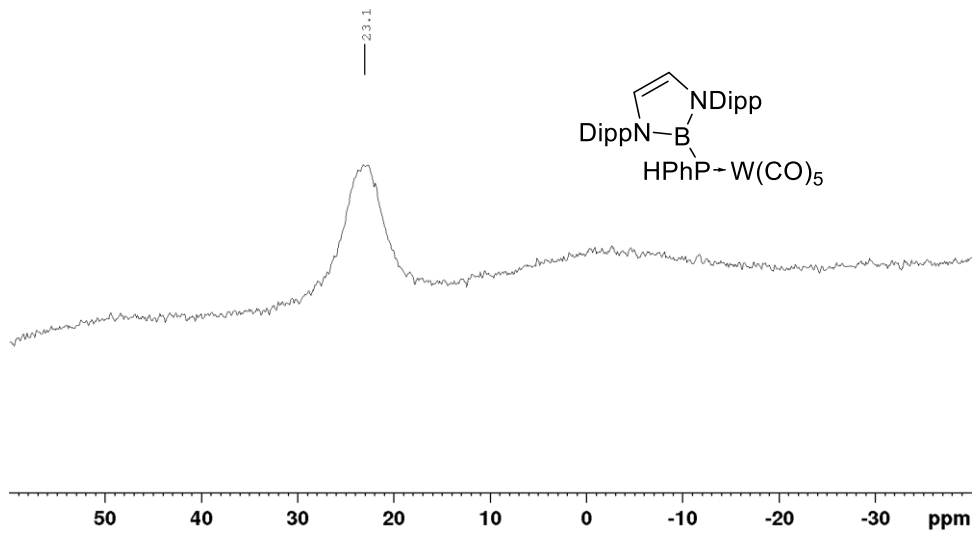
Abbildung 8.77: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{MesBPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.78 ^{31}P -NMR von $\text{Mo}(\text{CO})_5\text{MesBPH}_2$ in C_6D_6 .

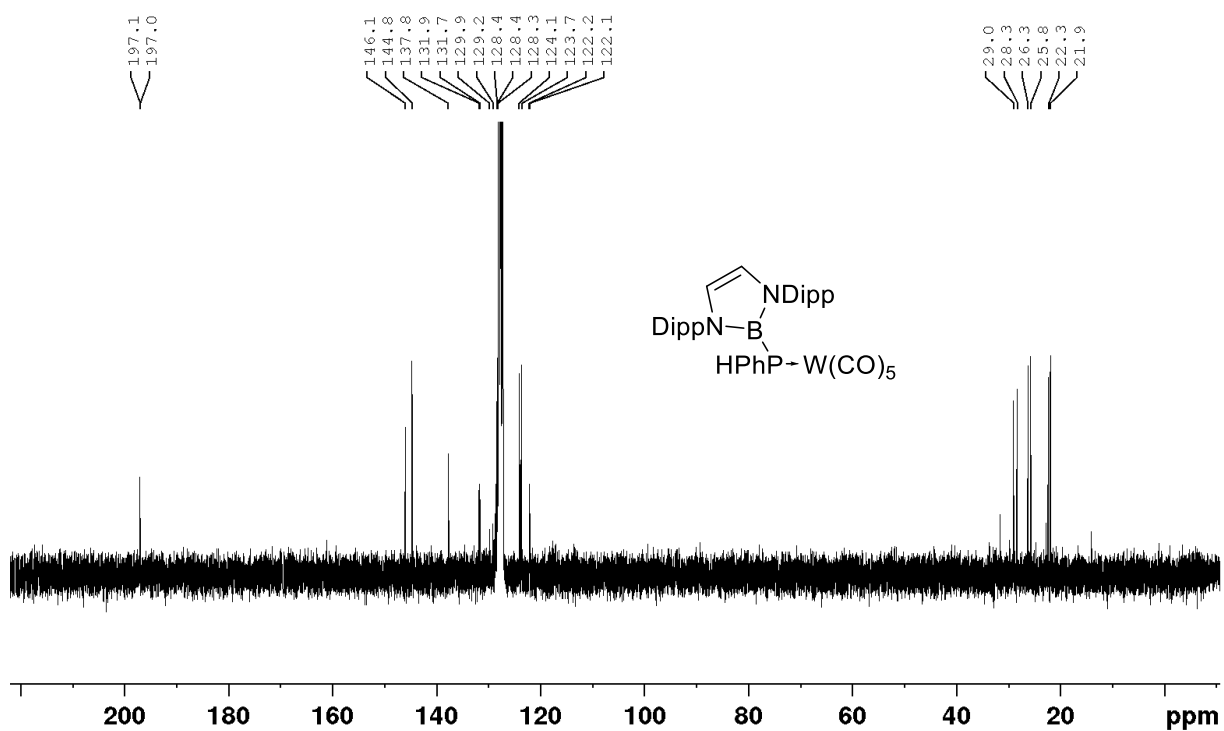
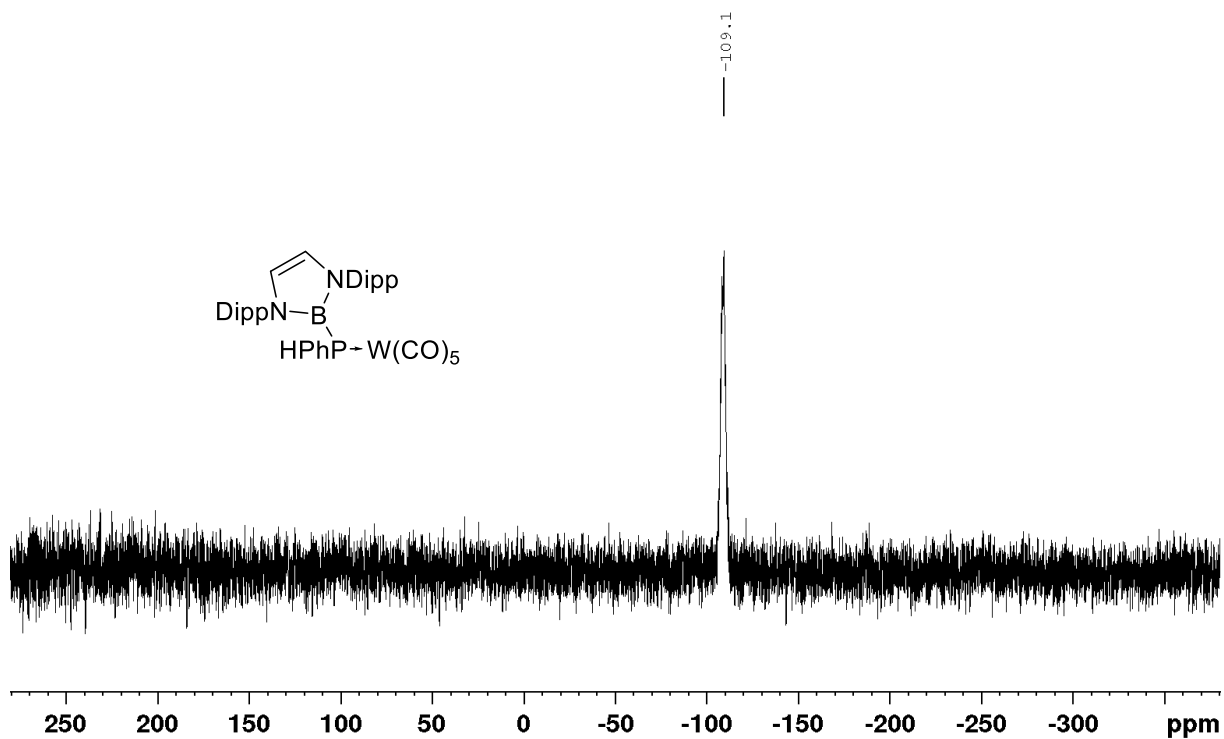
Abbildung 8.79: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{W(CO)}_5\text{DippBPPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.80: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{W(CO)}_5\text{DippBPPH}_2$ in C_6D_6 .

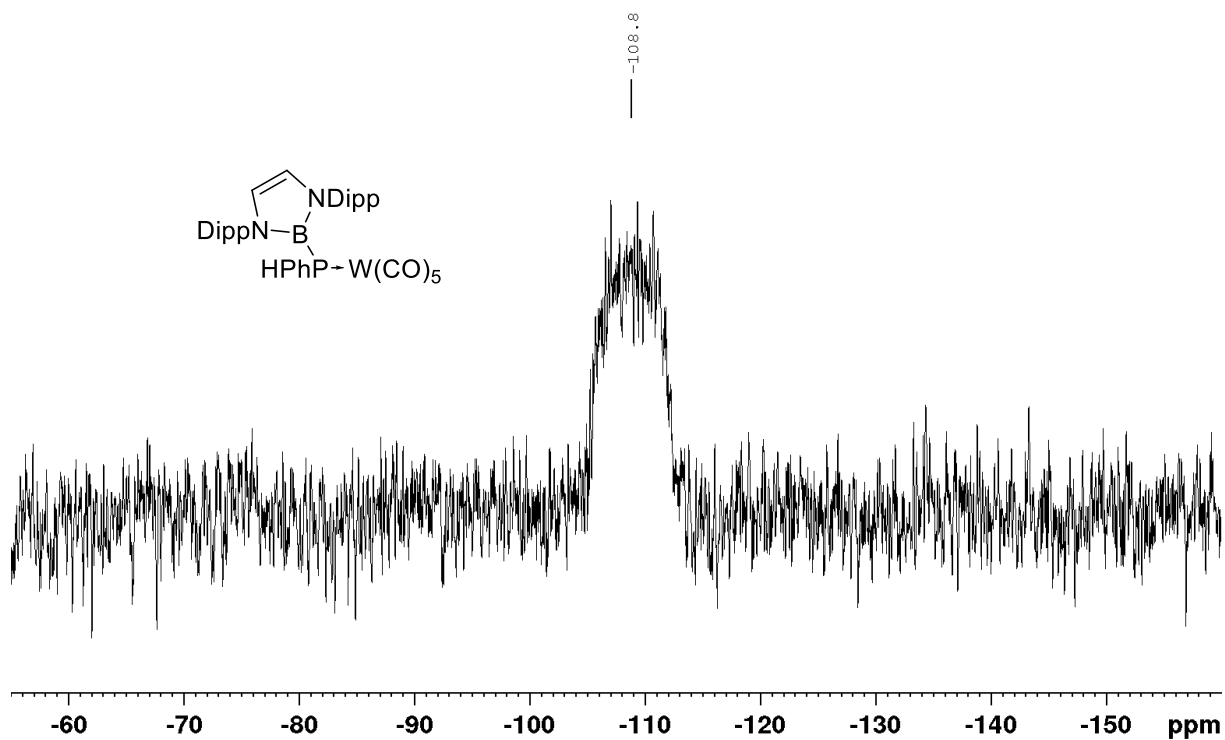
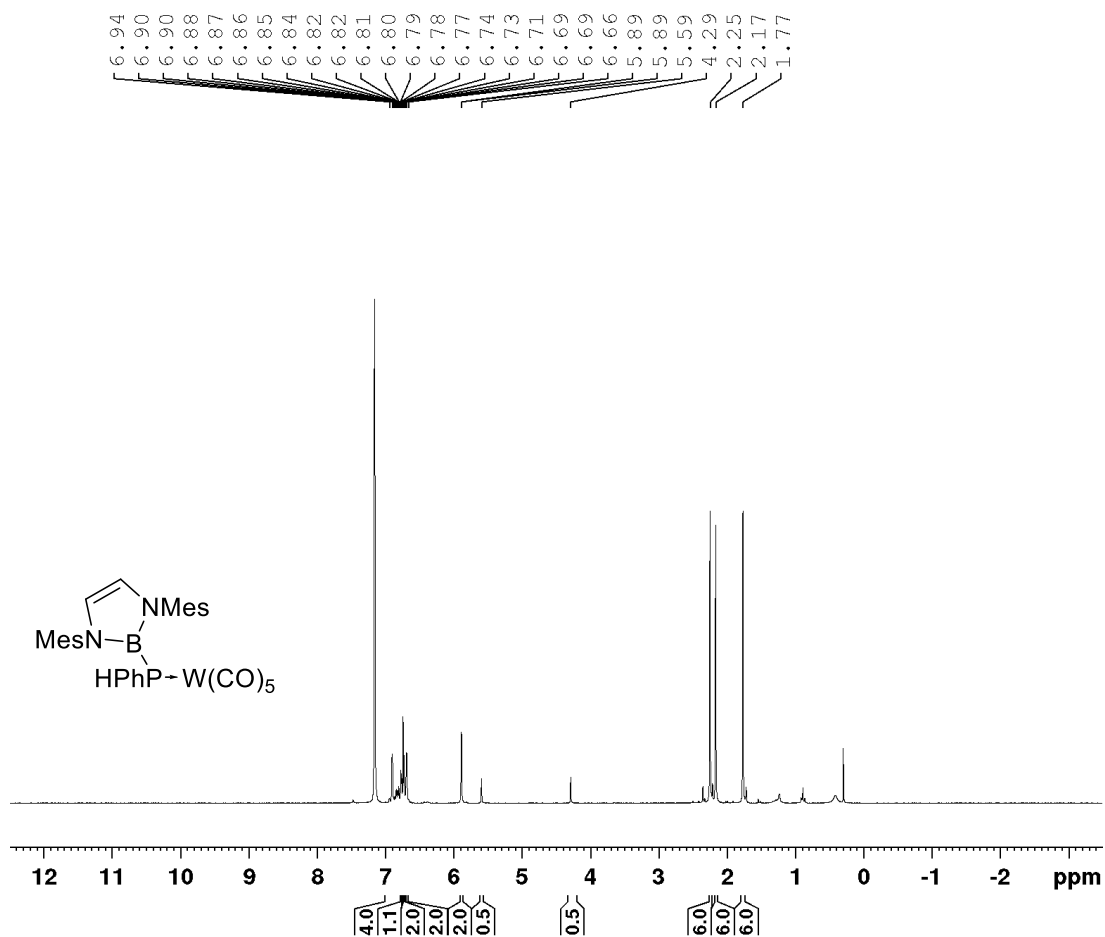
Abbildung 8.81: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR von $W(CO)_5DippBPh_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.82: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR von $W(CO)_5DippBPh_2$ in C_6D_6 .

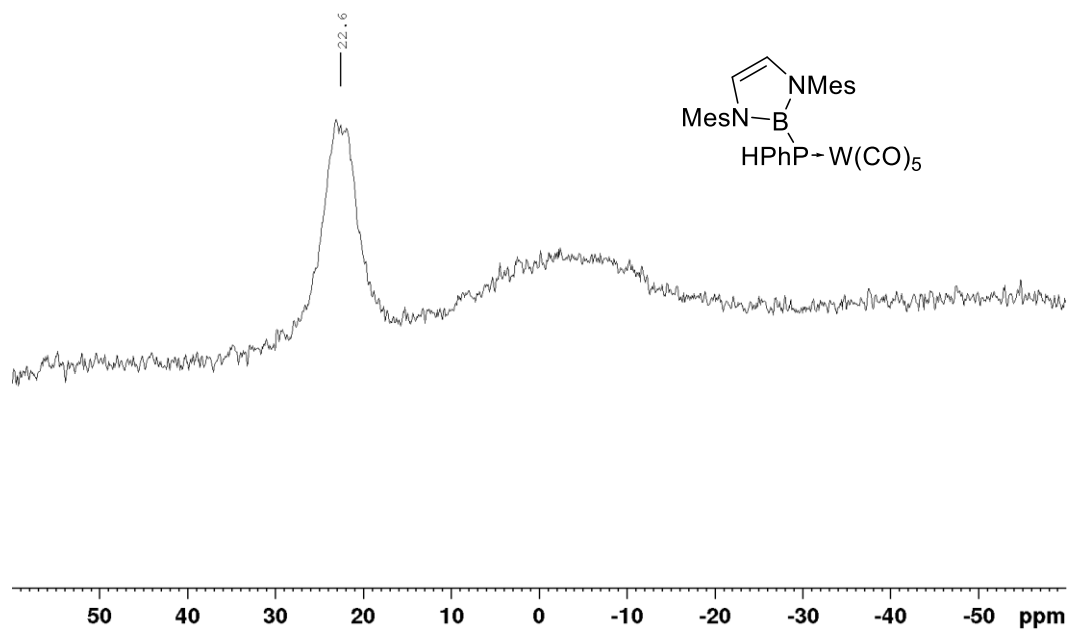
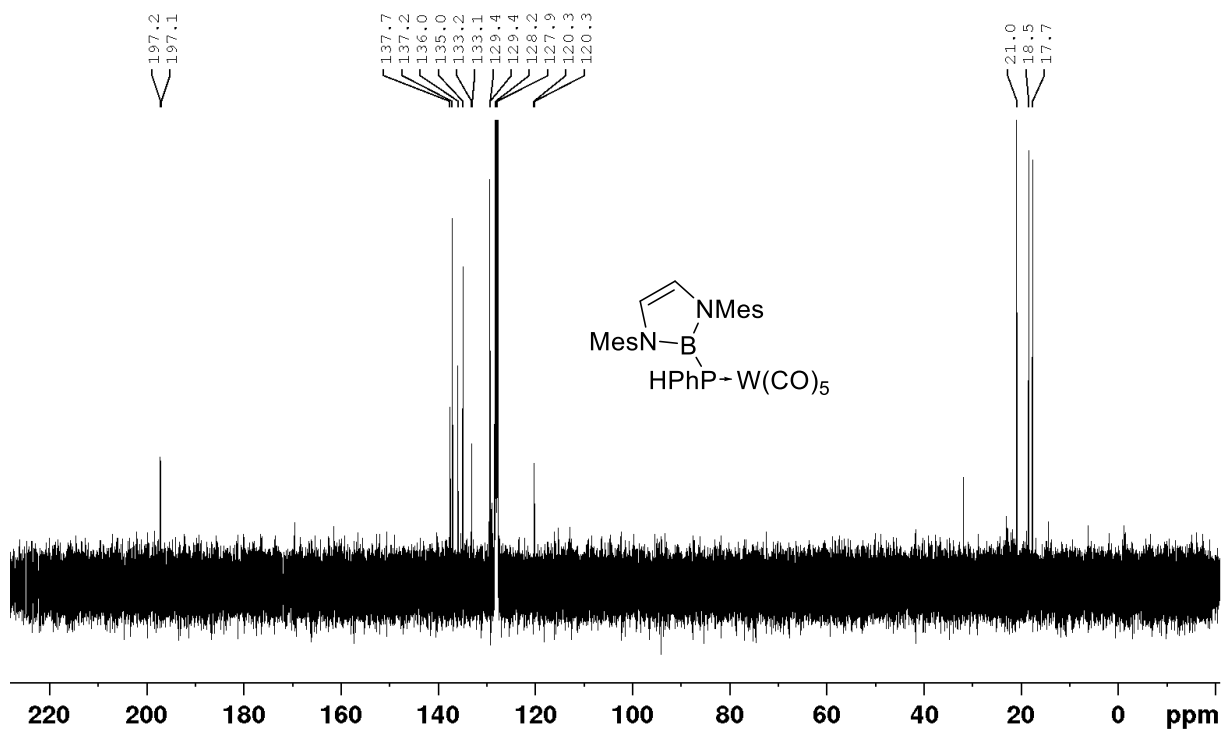
Abbildung 8.83: ^1H -NMR von $\text{W}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.84: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{W}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}_2$ in C_6D_6 .

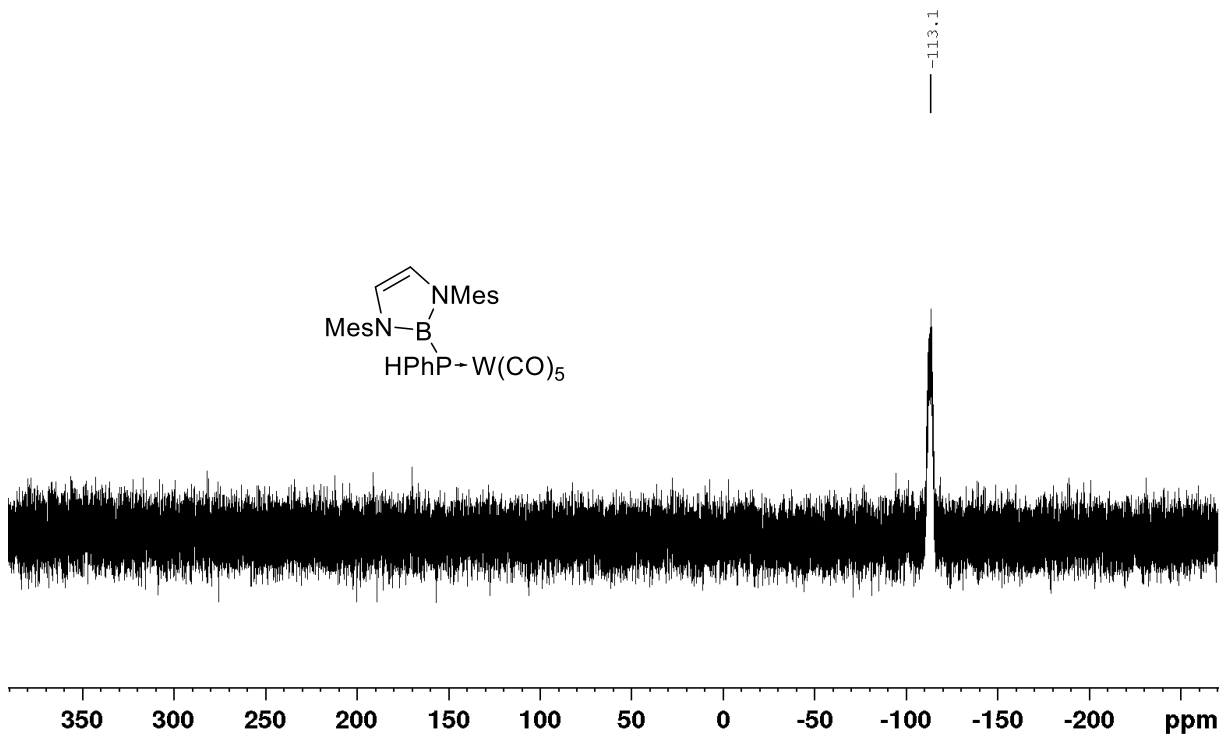
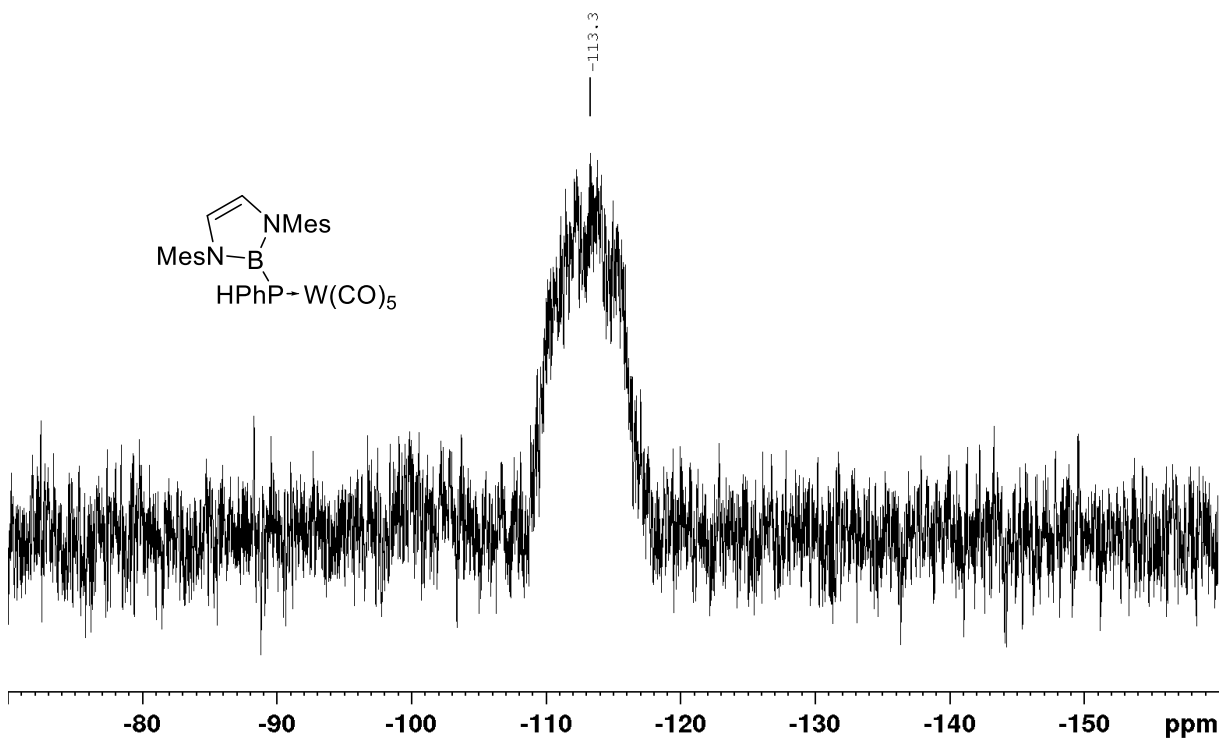
Abbildung 8.85: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{W}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.86: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{W}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}_2$ in C_6D_6 .

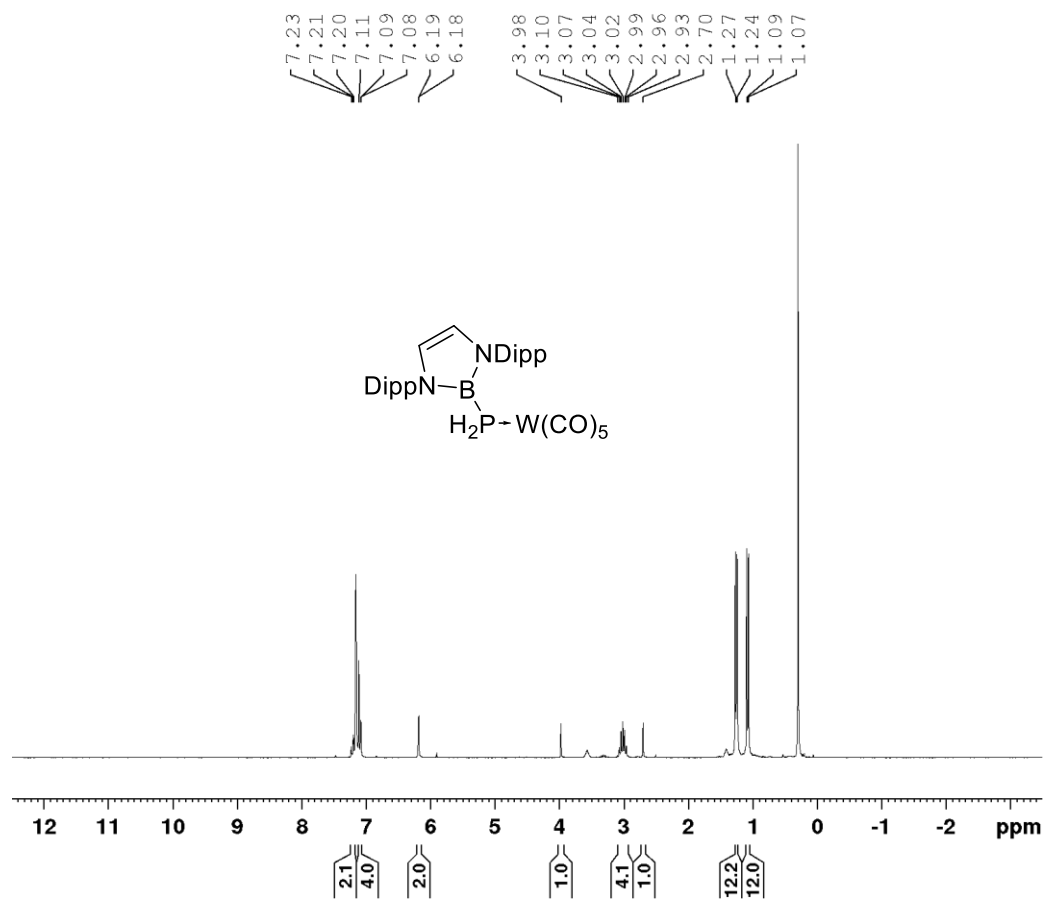
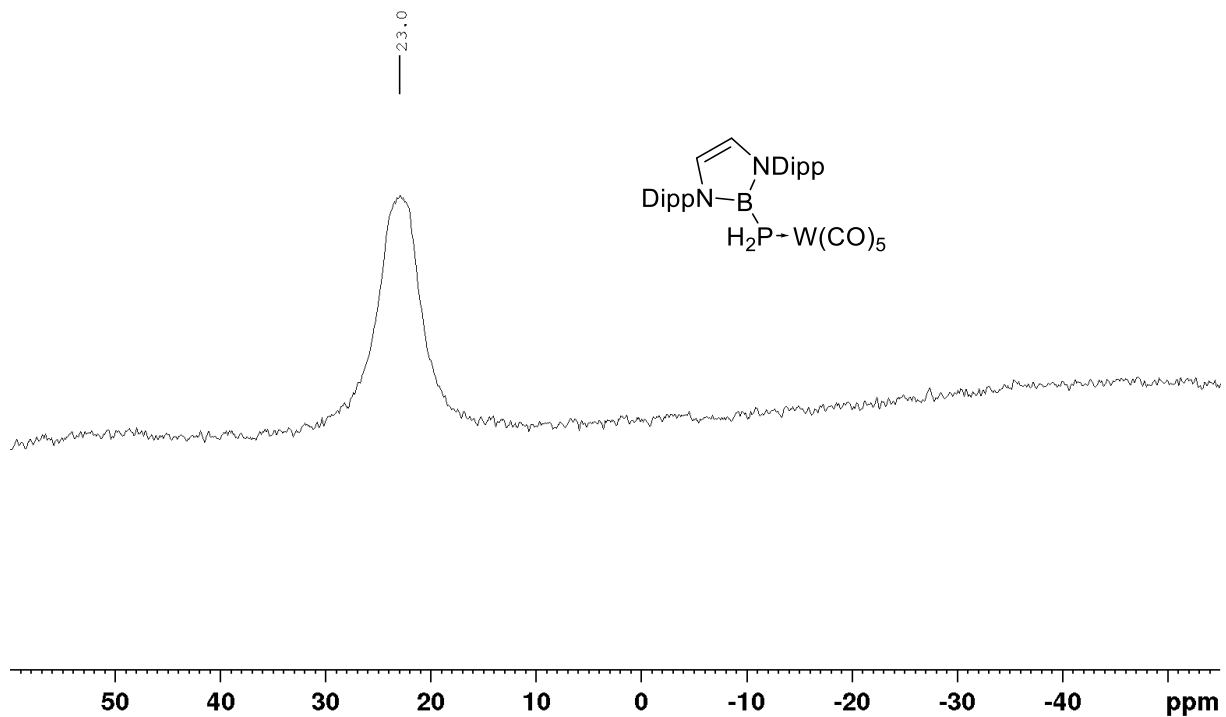
Abbildung 8.87: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{W(CO)}_5\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.88: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{W(CO)}_5\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 .

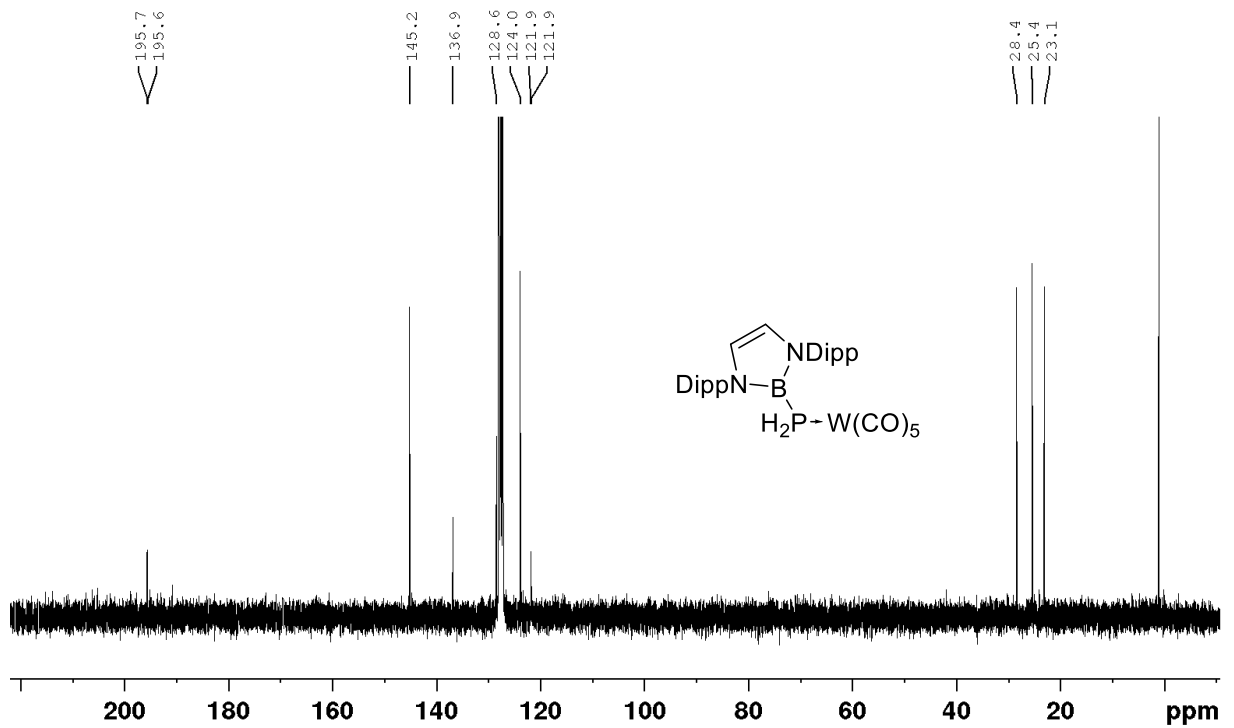
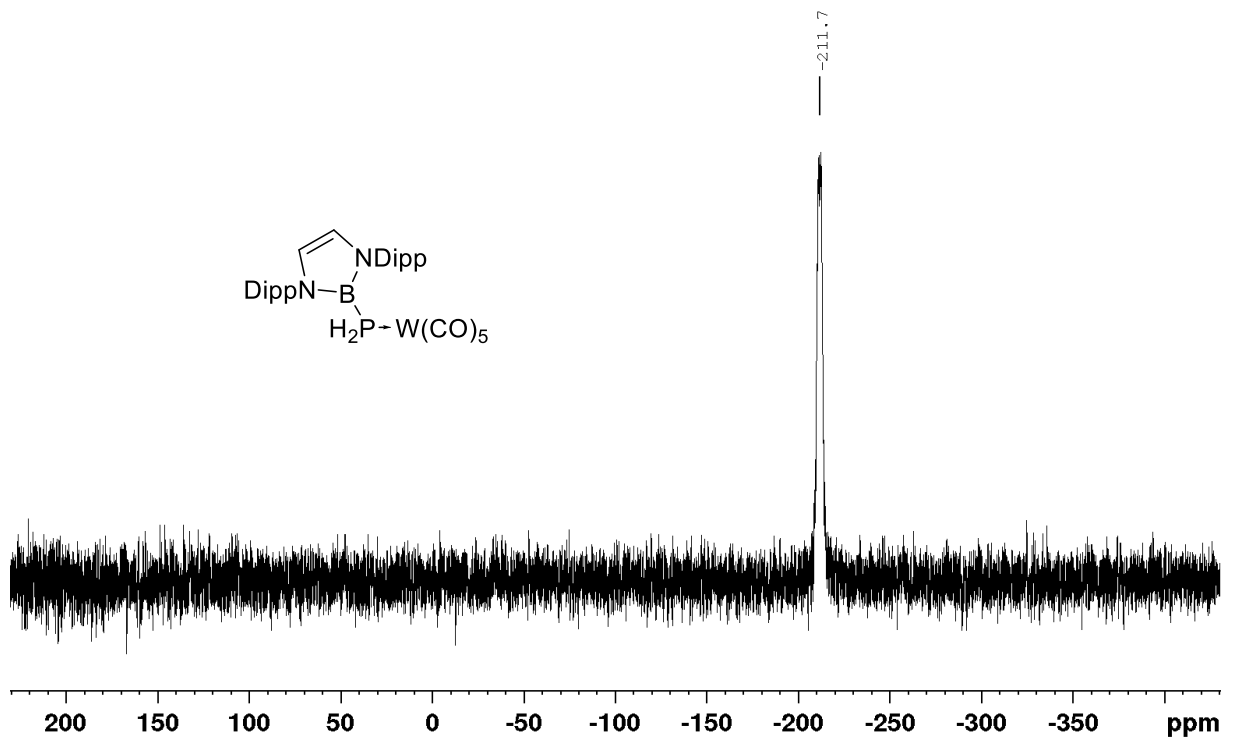
Abbildung 8.89: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{W}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.90: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{W}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 .

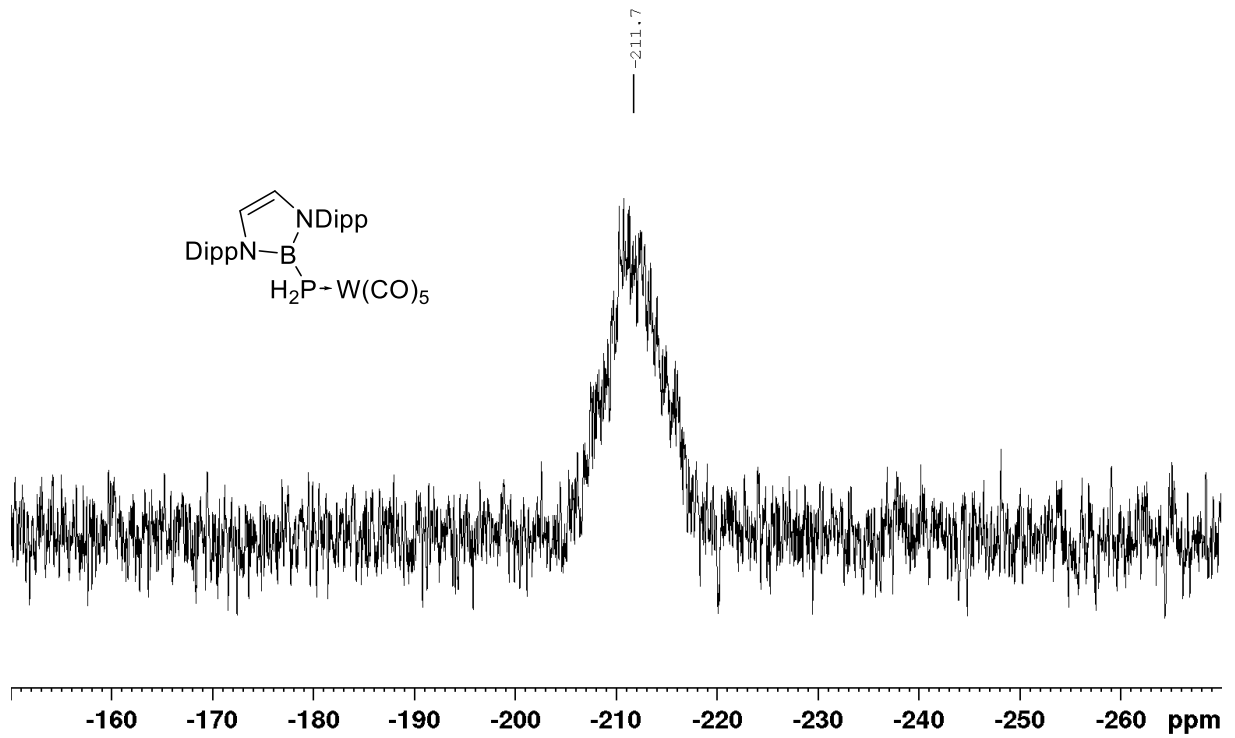
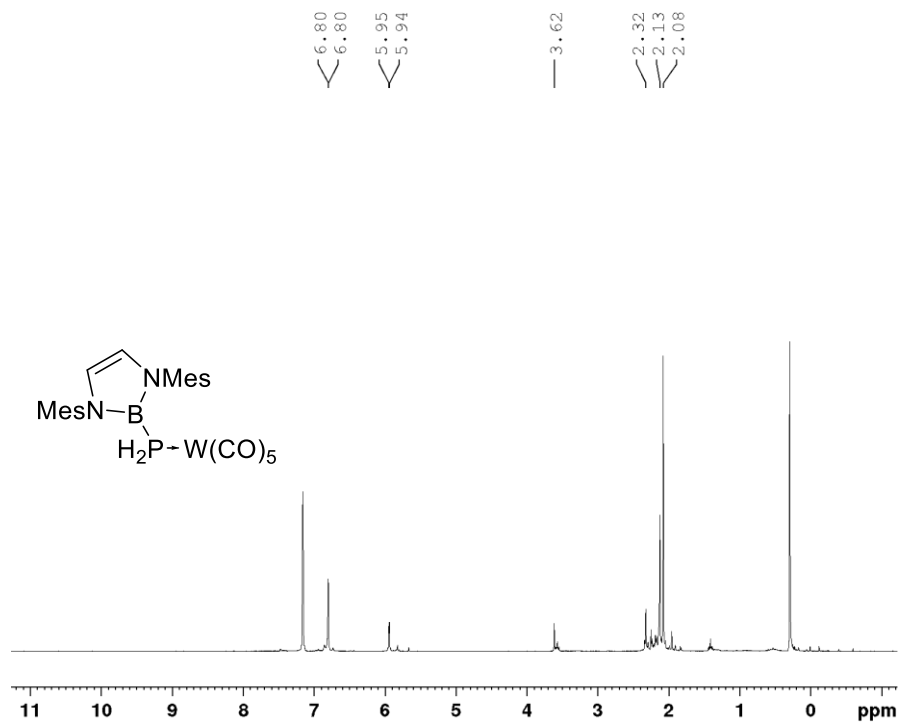
Abbildung 8.91: ^{31}P -NMR von $\text{W(CO)}_5\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.92: ^1H -NMR von $\text{W(CO)}_5\text{MesBPPH}$ in C_6D_6 .

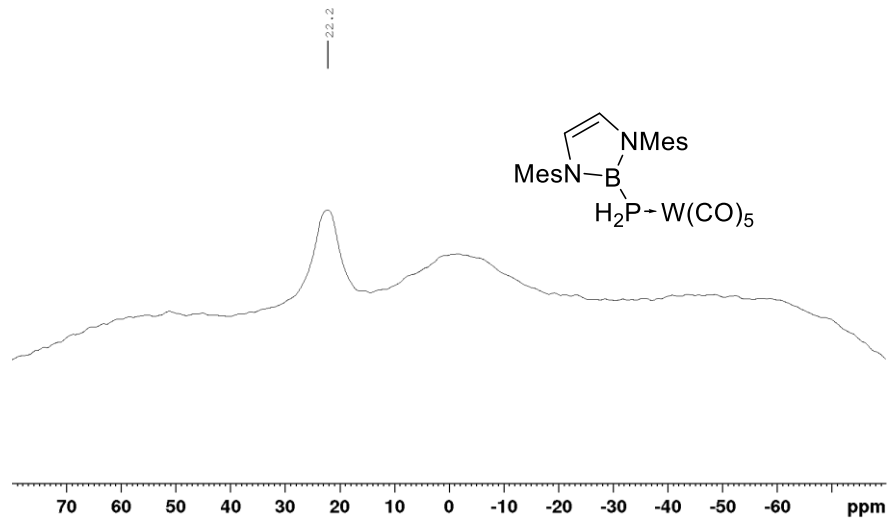
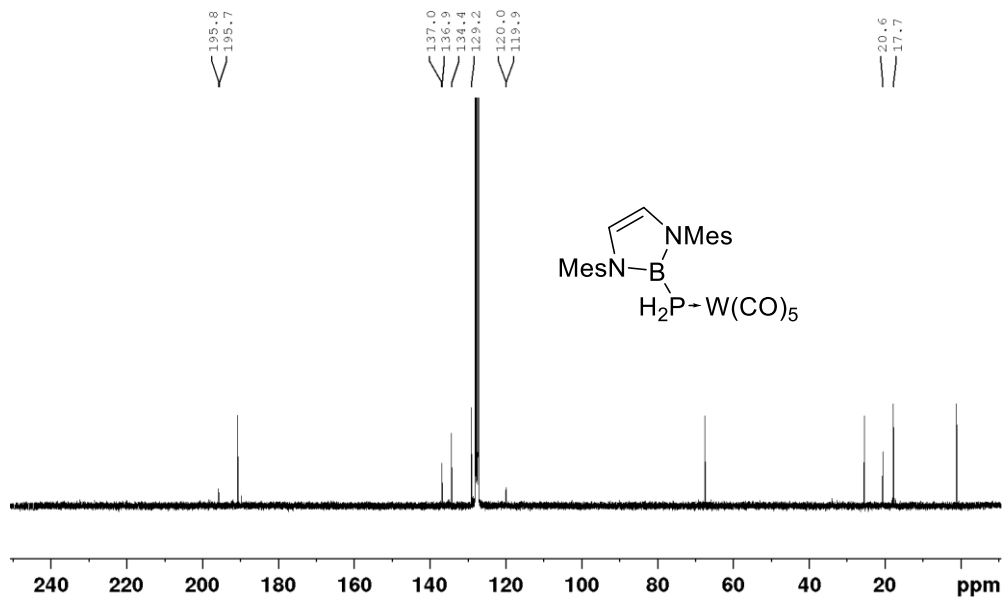
Abbildung 8.93: $^{11}B\{^1H\}$ -NMR von $W(CO)_5MesBPPH$ in C_6D_6 .Abbildung 8.94: $^{13}C\{^1H\}$ -NMR von $W(CO)_5MesBPPH$ in C_6D_6 .

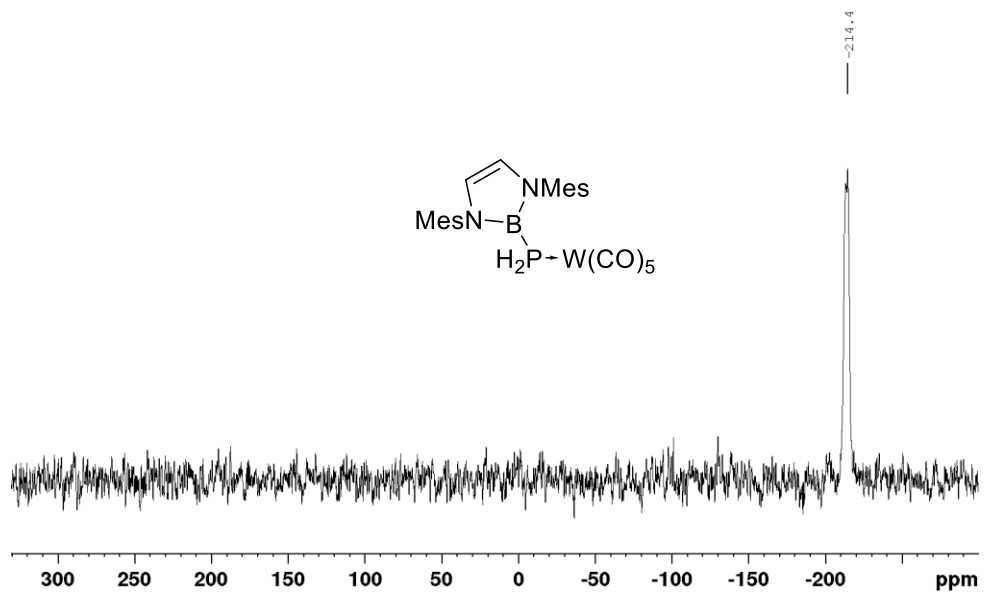
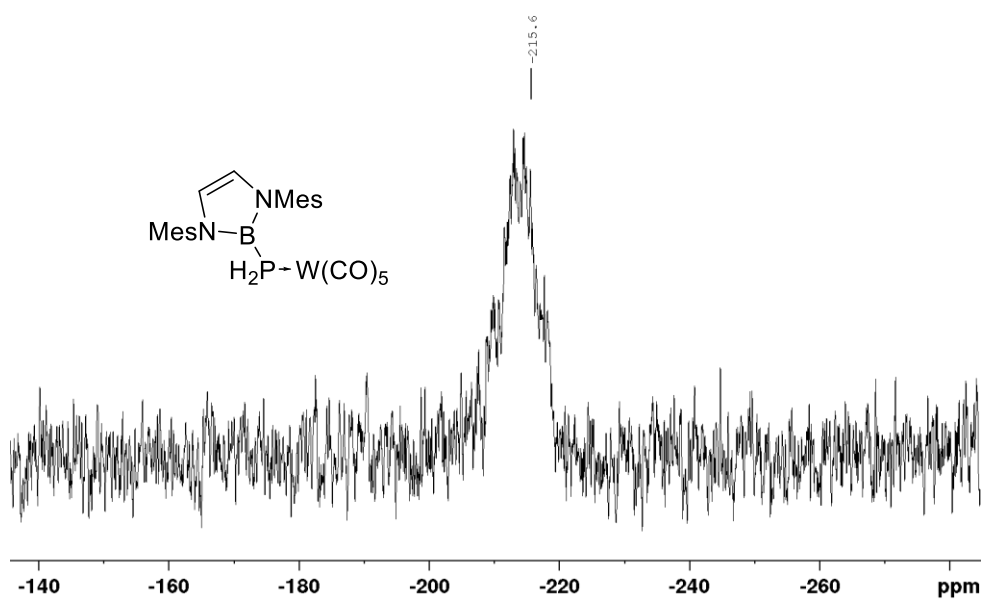
Abbildung 8.95: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{W}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.96: ^{31}P -NMR von $\text{W}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}$ in C_6D_6 .

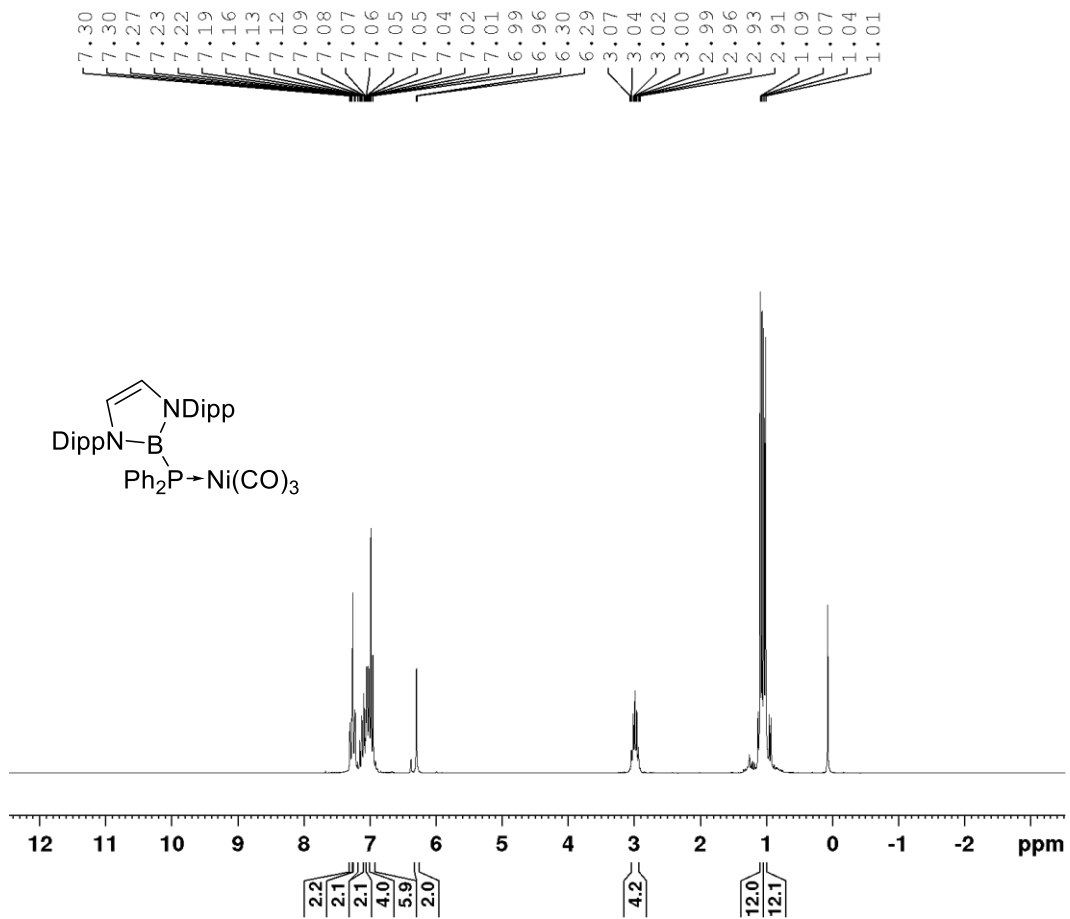
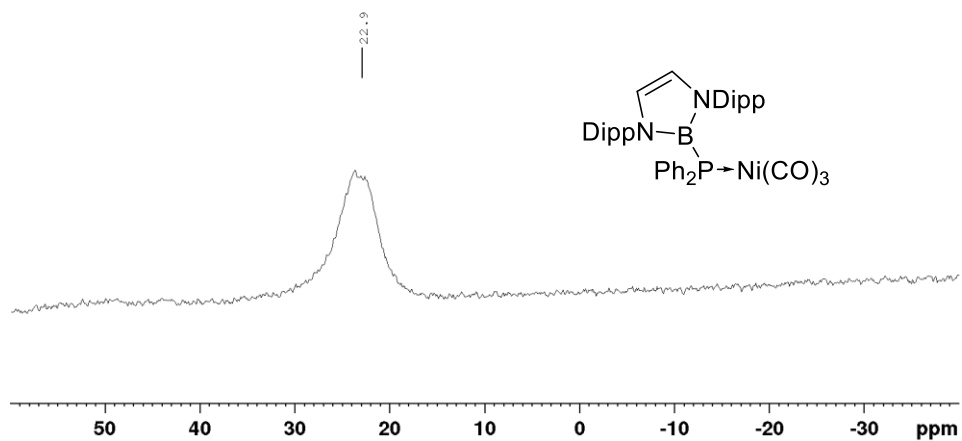
Abbildung 8.97: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{W(CO)}_5\text{DippBPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.98: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{W(CO)}_5\text{DippBPH}_2$ in C_6D_6 .

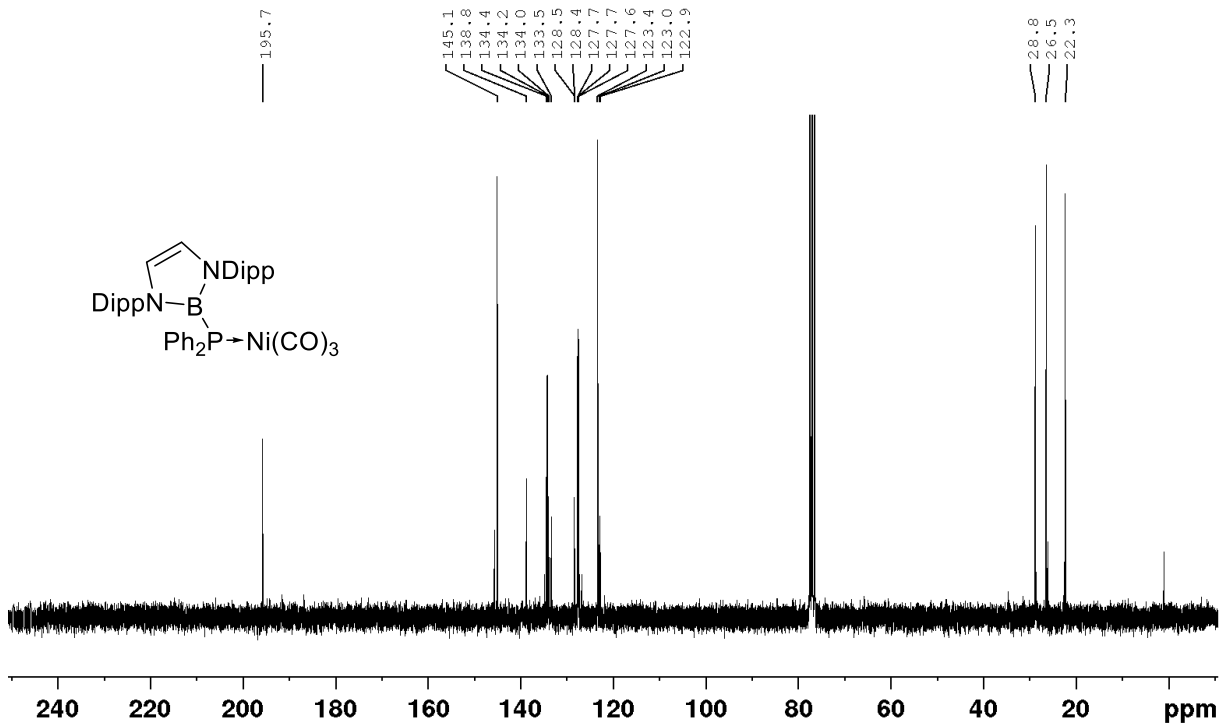
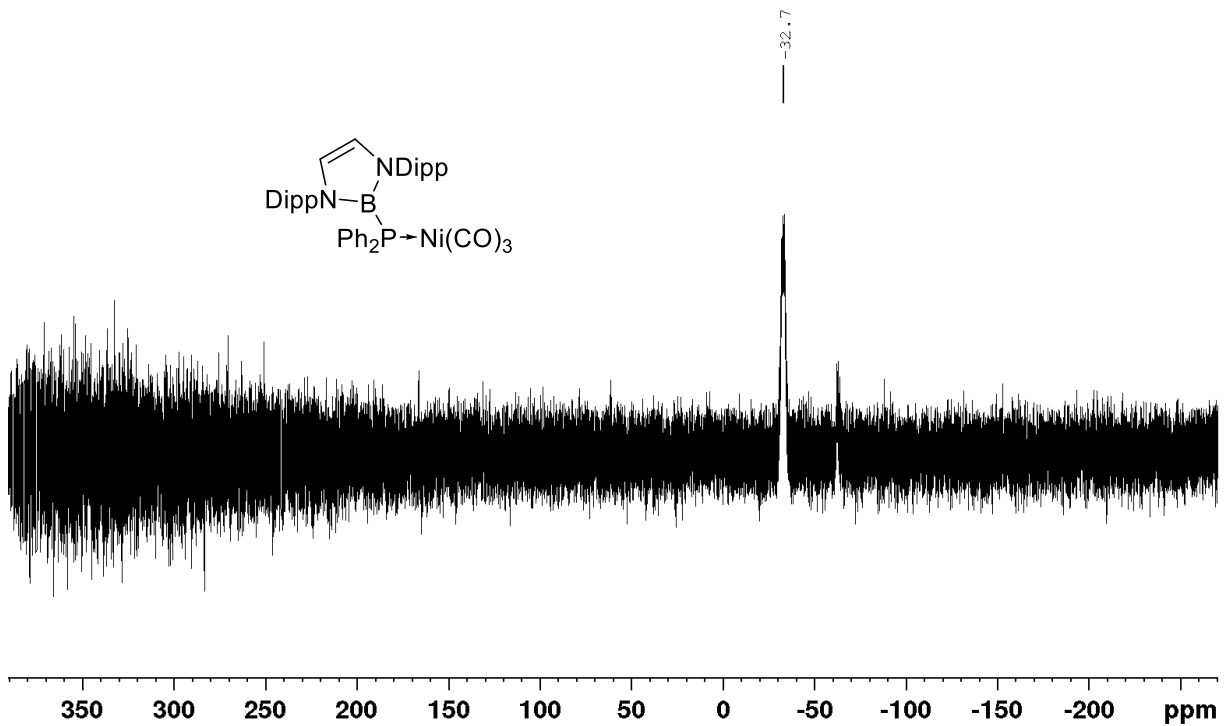
Abbildung 8.99: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{W(CO)}_5\text{DippBPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.100: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{W(CO)}_5\text{DippBPH}_2$ in C_6D_6 .

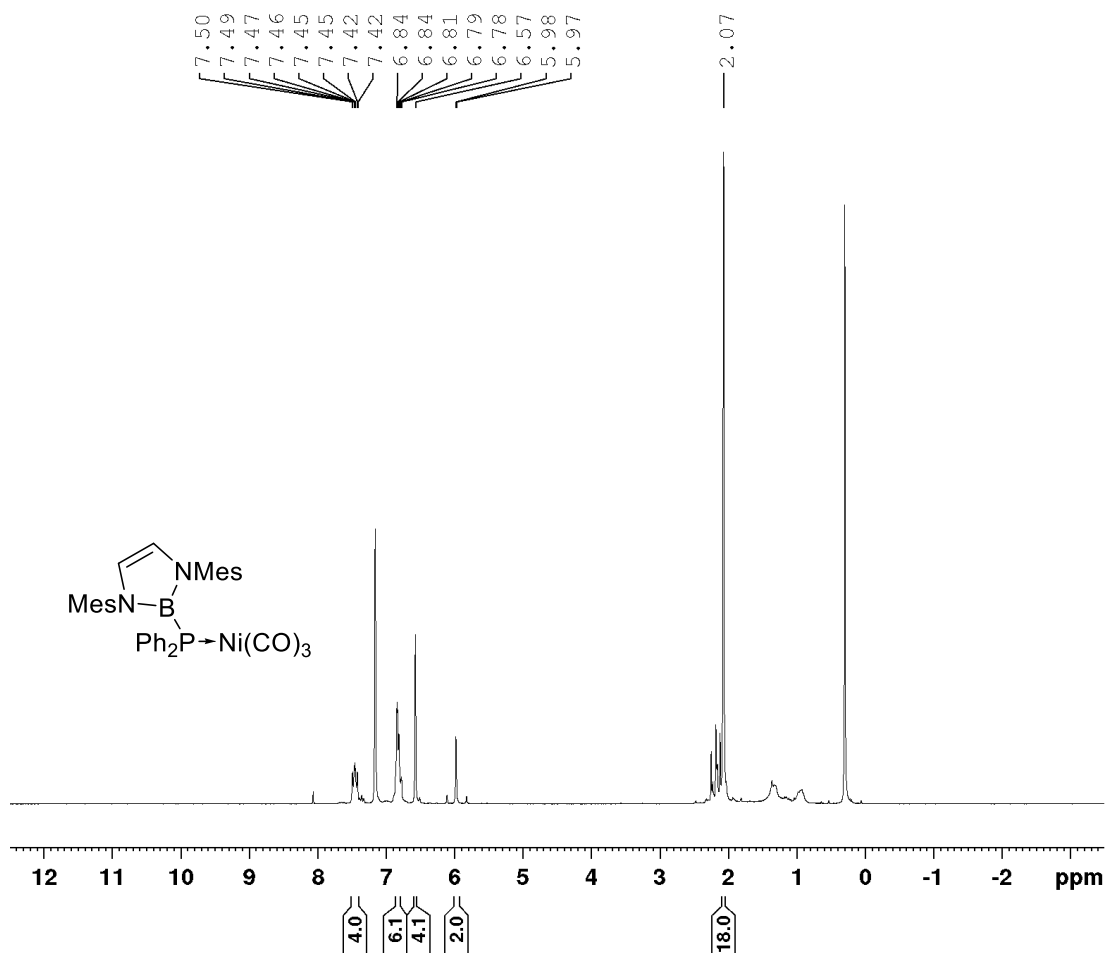
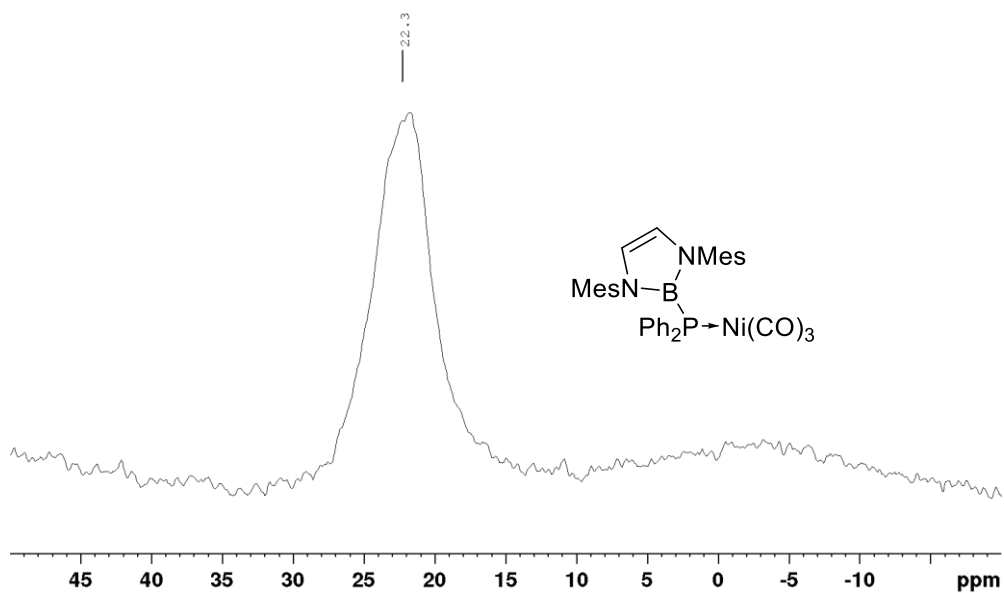
Abbildung 8.101: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR von $W(CO)_5DippBPH_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.102: 1H -NMR von $W(CO)_5MesBPH_2$ in C_6D_6 .

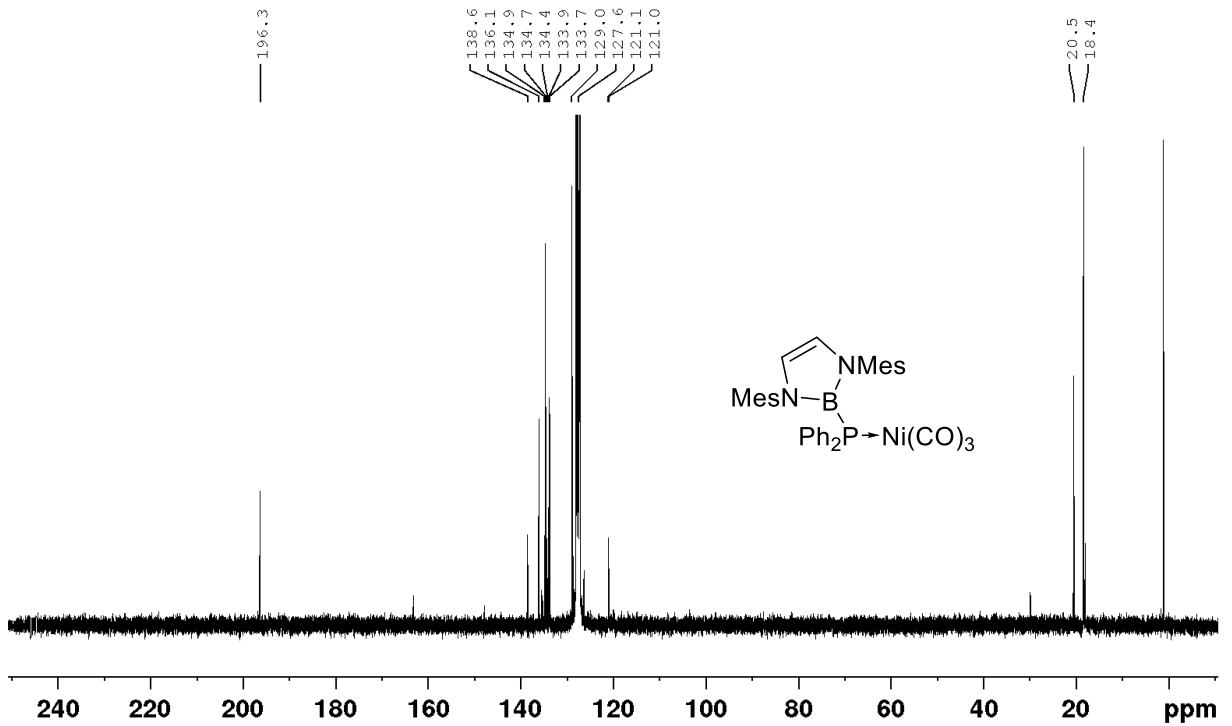
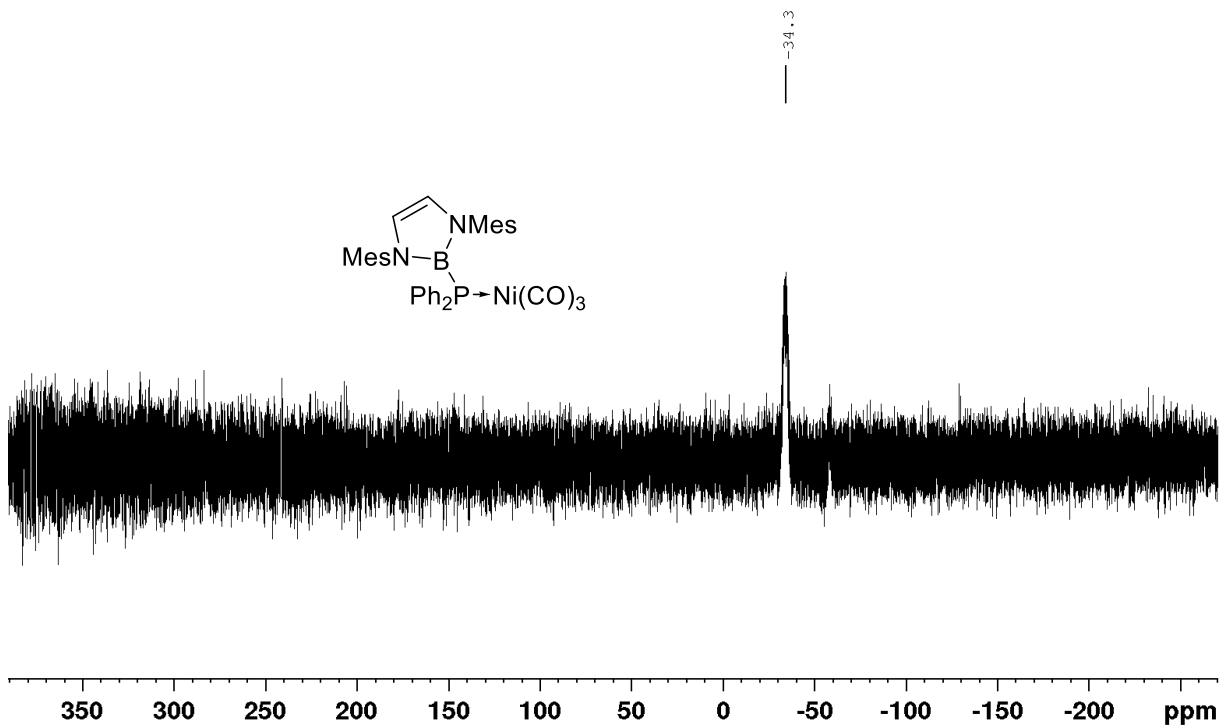
Abbildung 8.103: ¹¹B{¹H}-NMR W(CO)₅MesBPH₂ in C₆D₆.Abbildung 8.104: ¹³C{¹H}-NMR von W(CO)₅MesBPH₂ in C₆D₆.

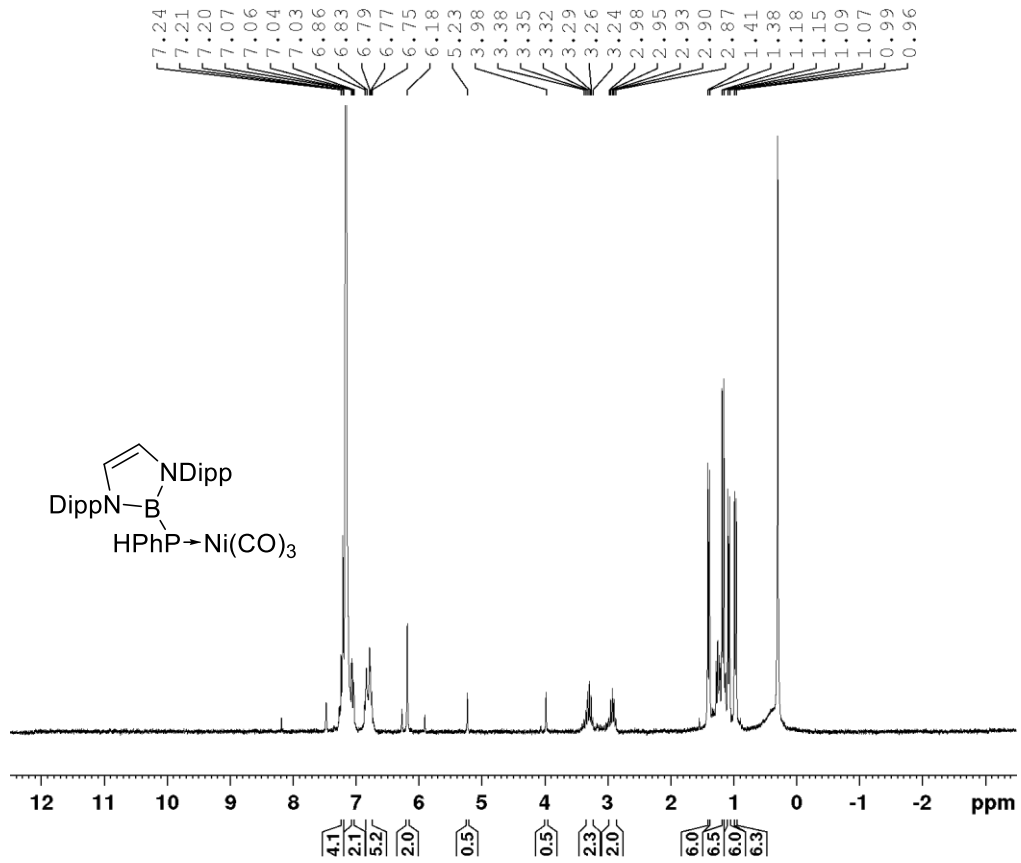
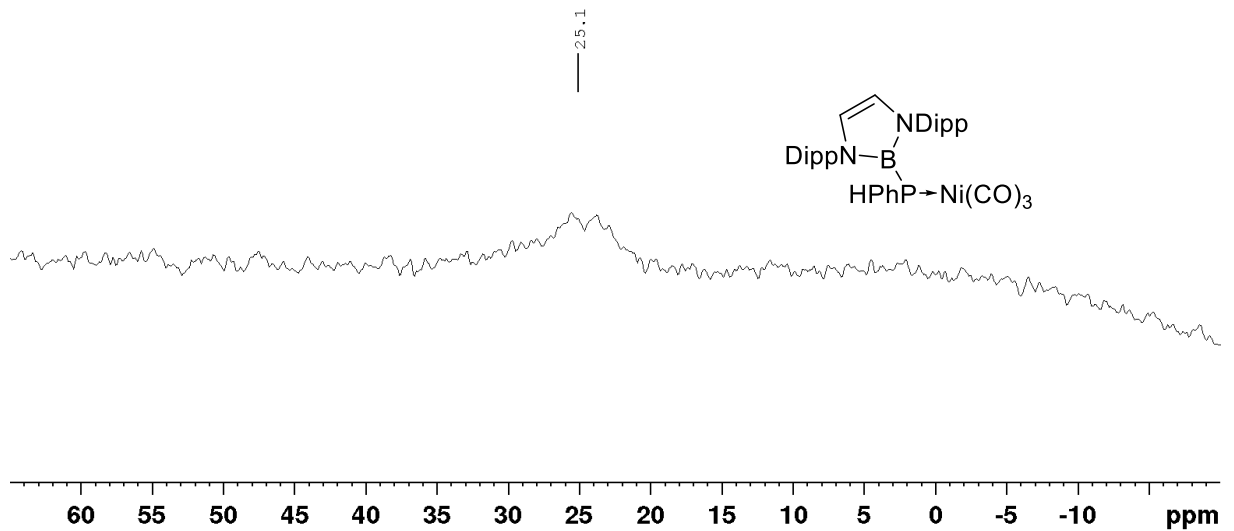
Abbildung 8.105: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{W}(\text{CO})_5\text{MesBPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.106: ^{31}P -NMR von $\text{W}(\text{CO})_5\text{MesBPH}_2$ in C_6D_6 .

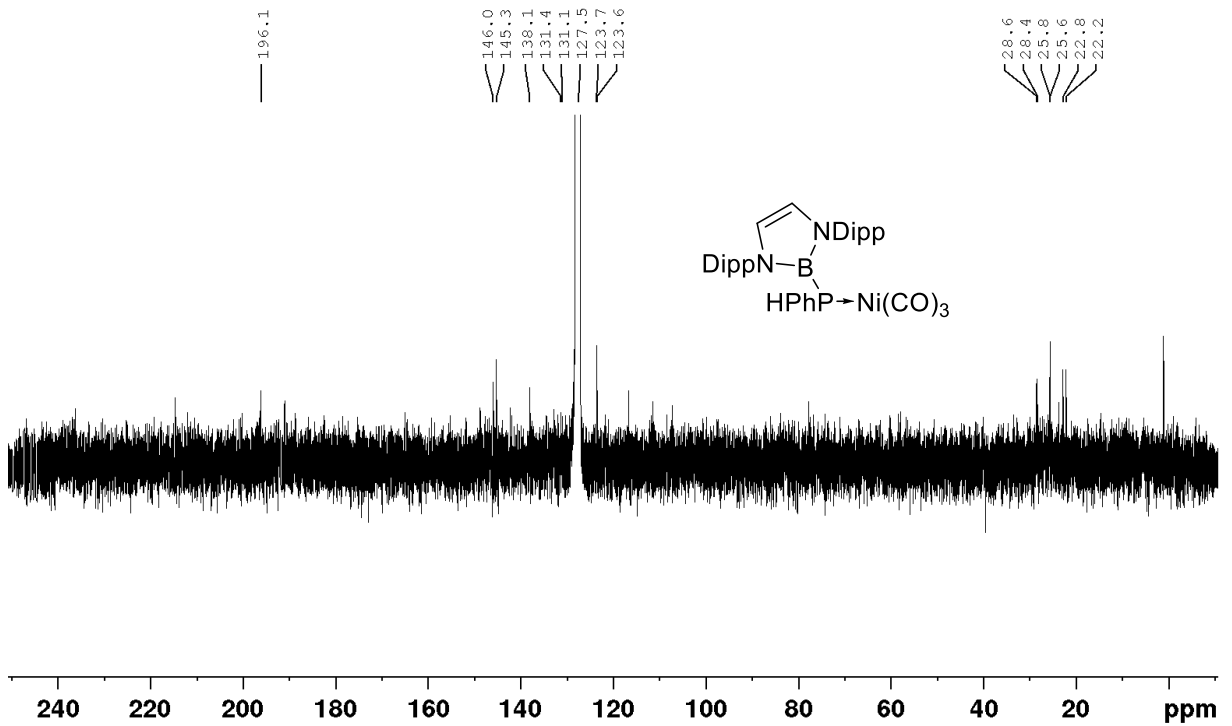
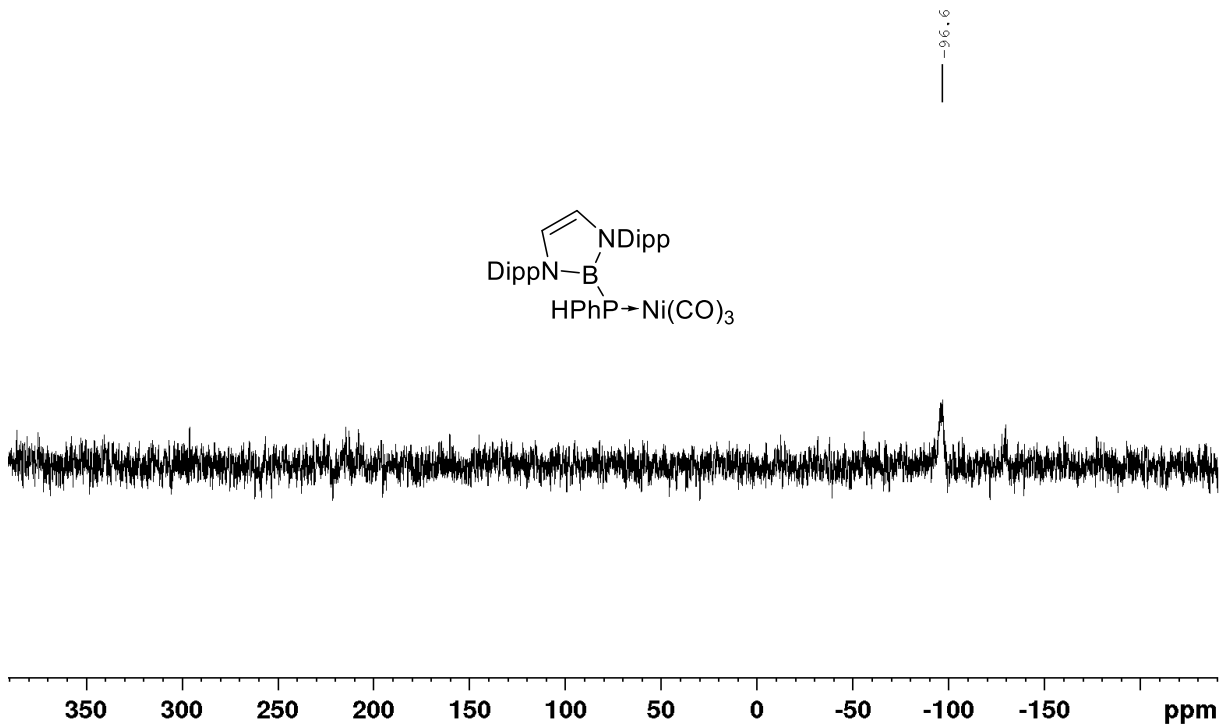
Abbildung 8.107: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}_2$ in CDCl_3 .Abbildung 8.108: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}_2$ in CDCl_3 .

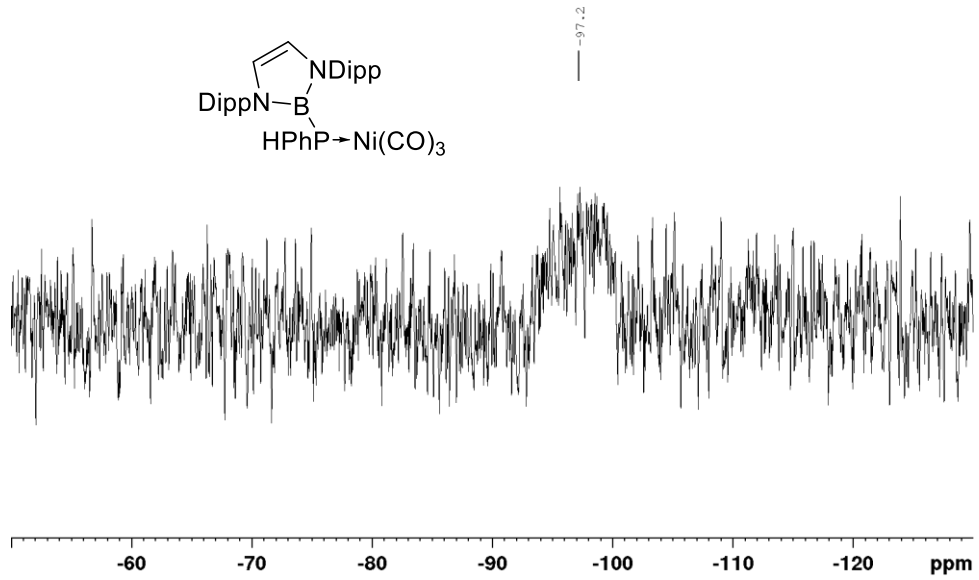
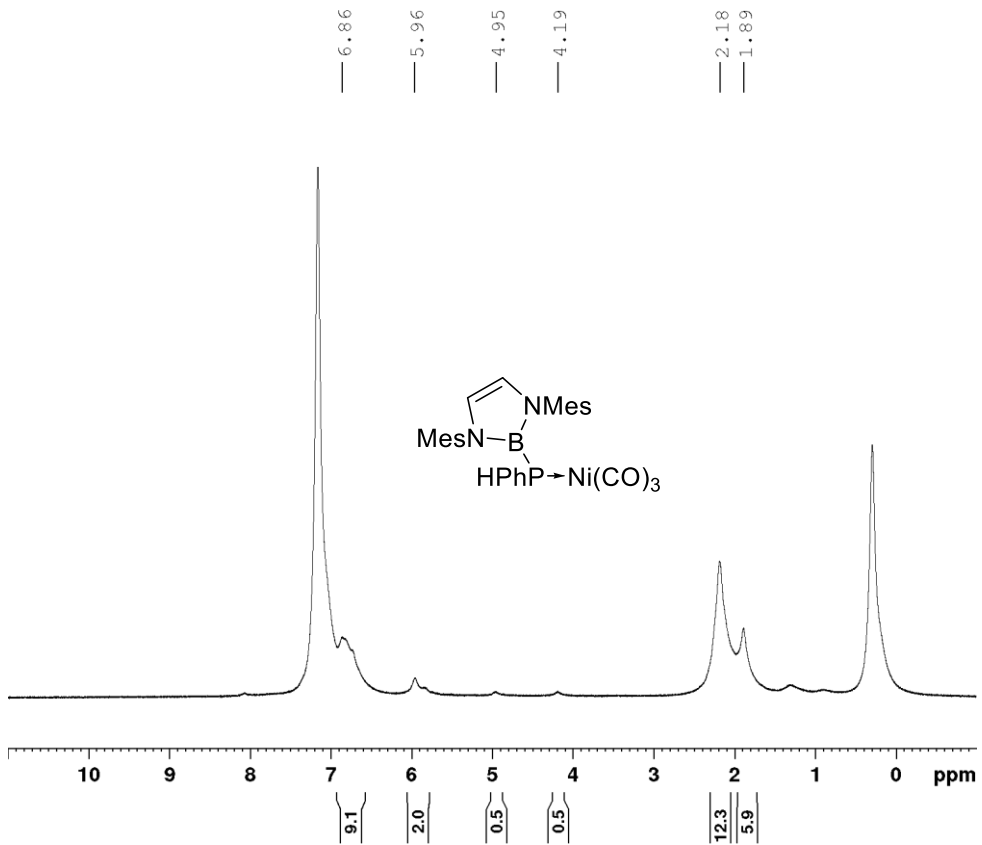
Abbildung 8.109: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}_2$ in CDCl_3 .Abbildung 8.110: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}_2$ in CDCl_3 .

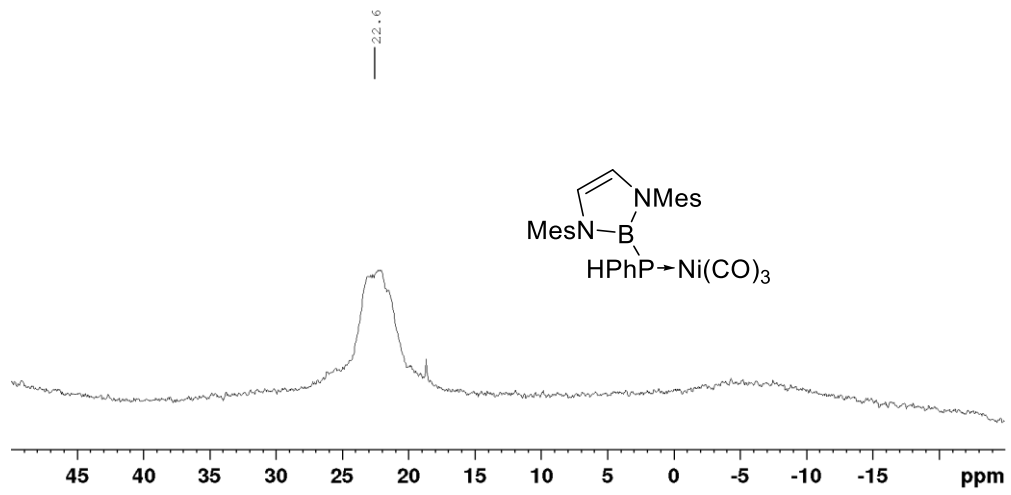
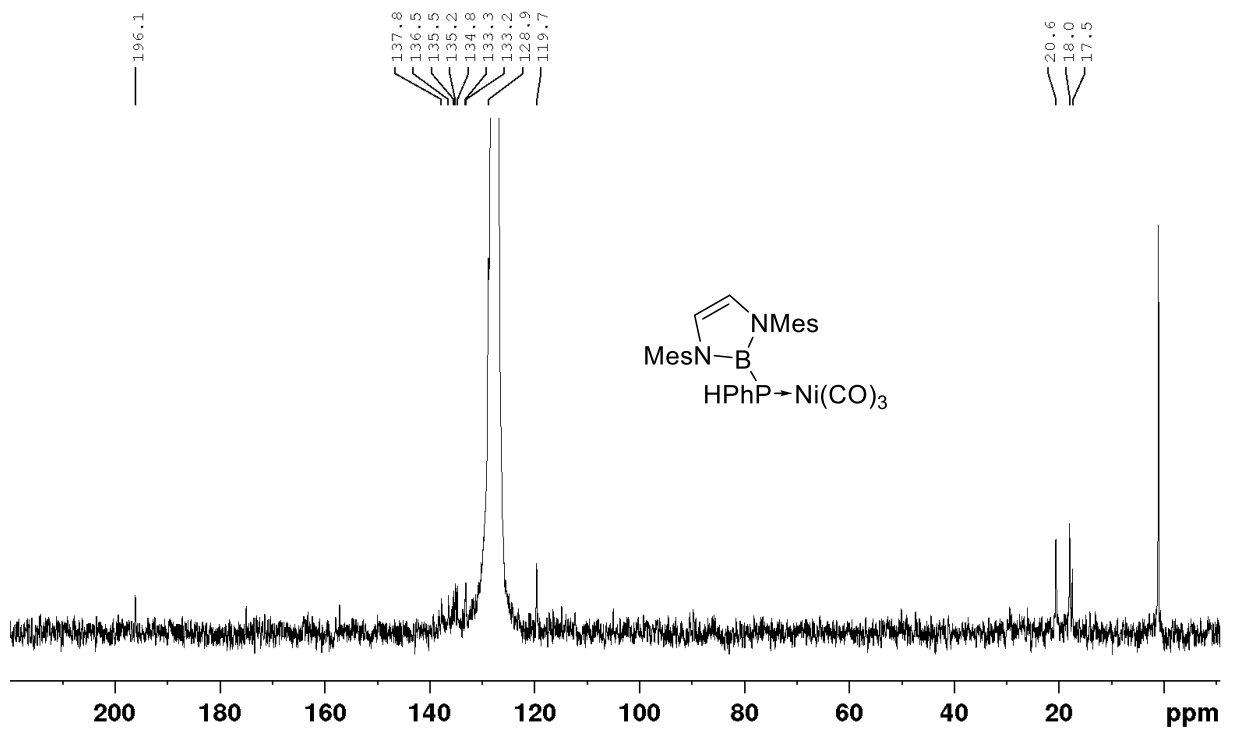
Abbildung 8.111: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{MesBPPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.112: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{MesBPPH}_2$ in C_6D_6 .

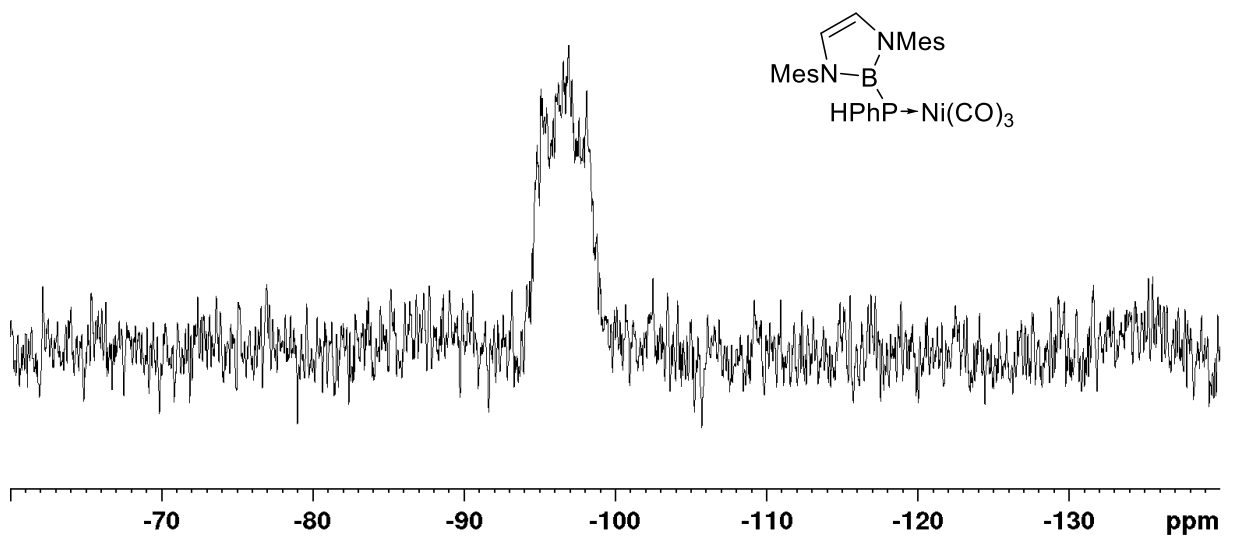
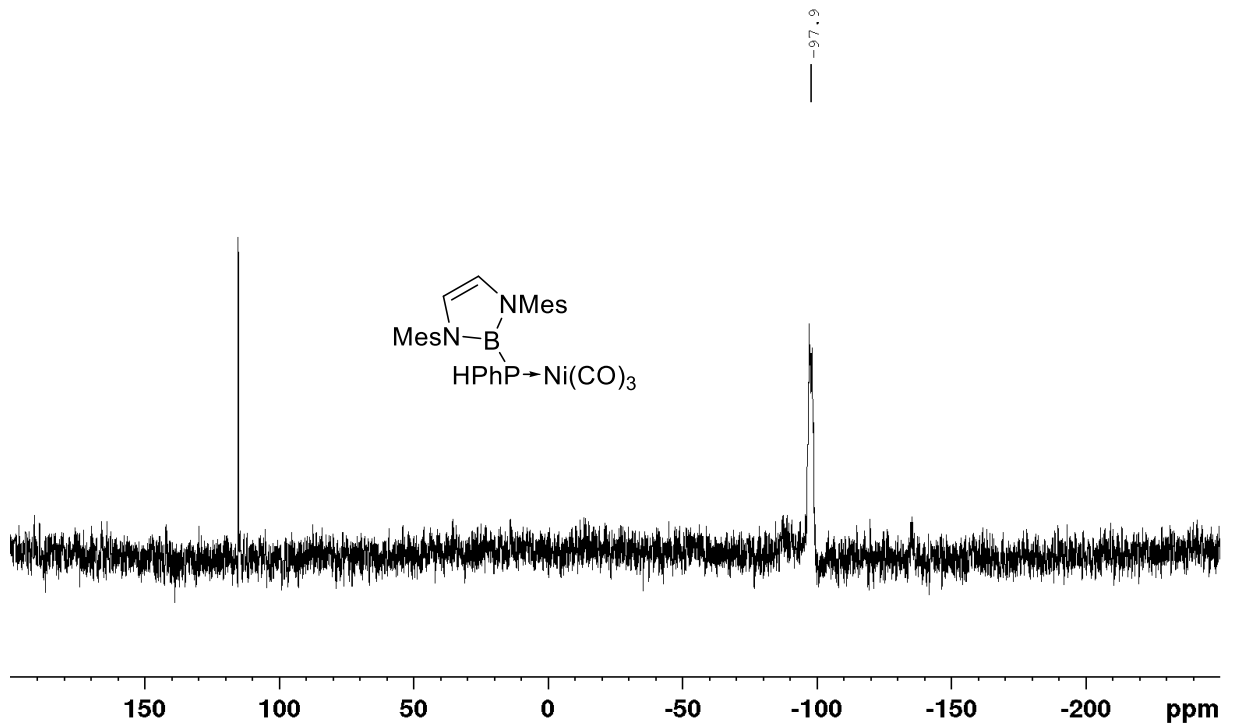
Abbildung 8.113: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{MesBPh}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.114: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{MesBPh}_2$ in C_6D_6 .

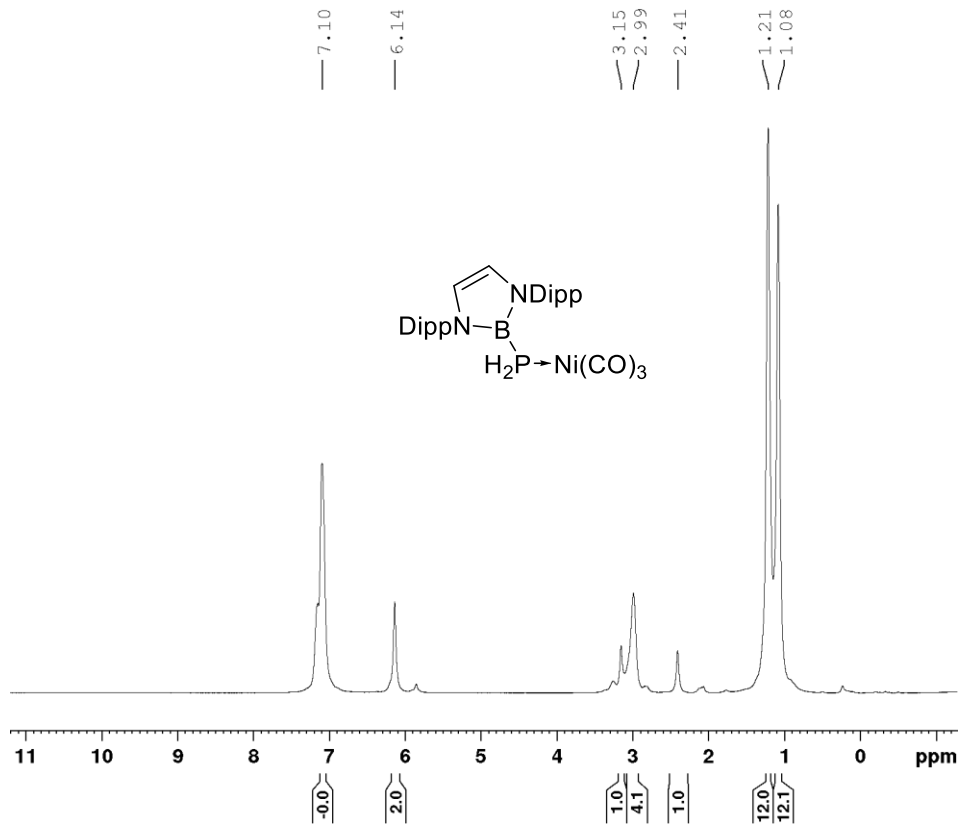
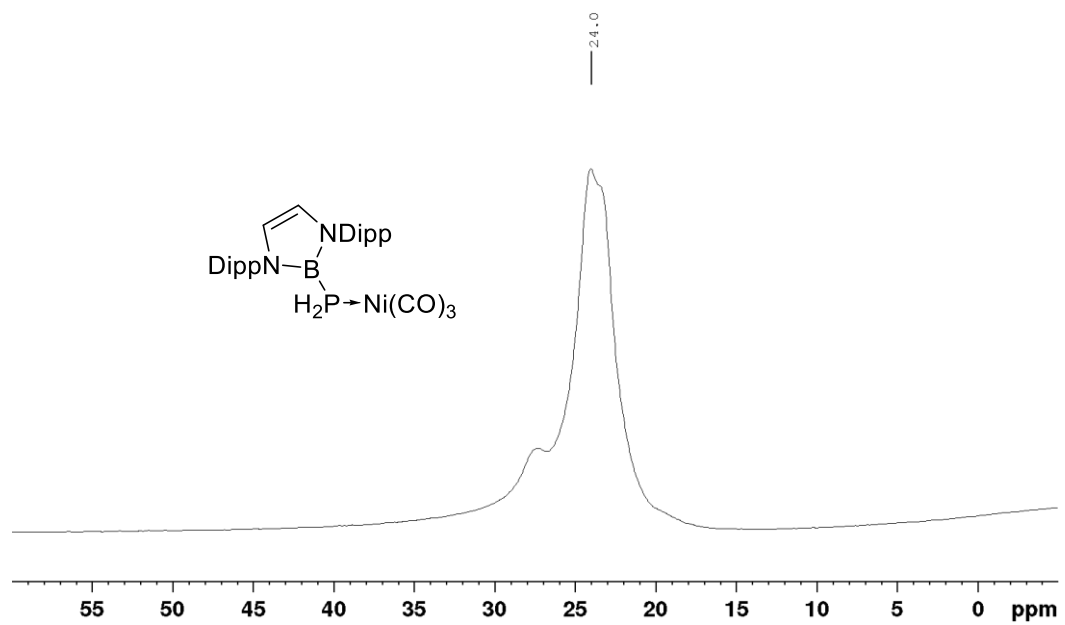
Abbildung 8.115: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.116: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 .

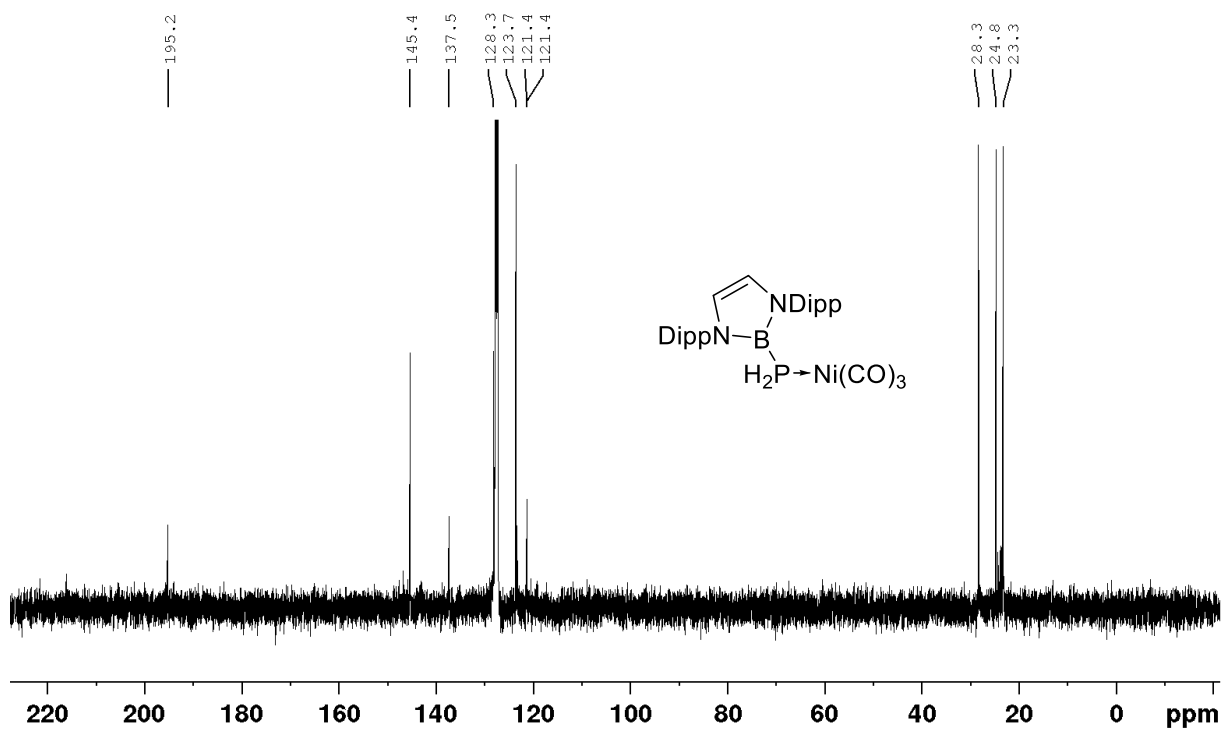
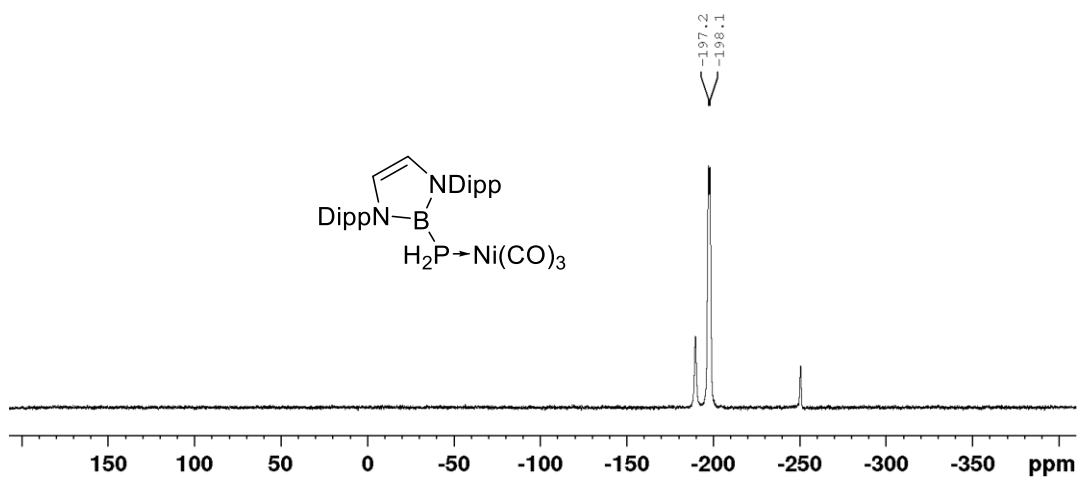
Abbildung 8.117: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.118: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 .

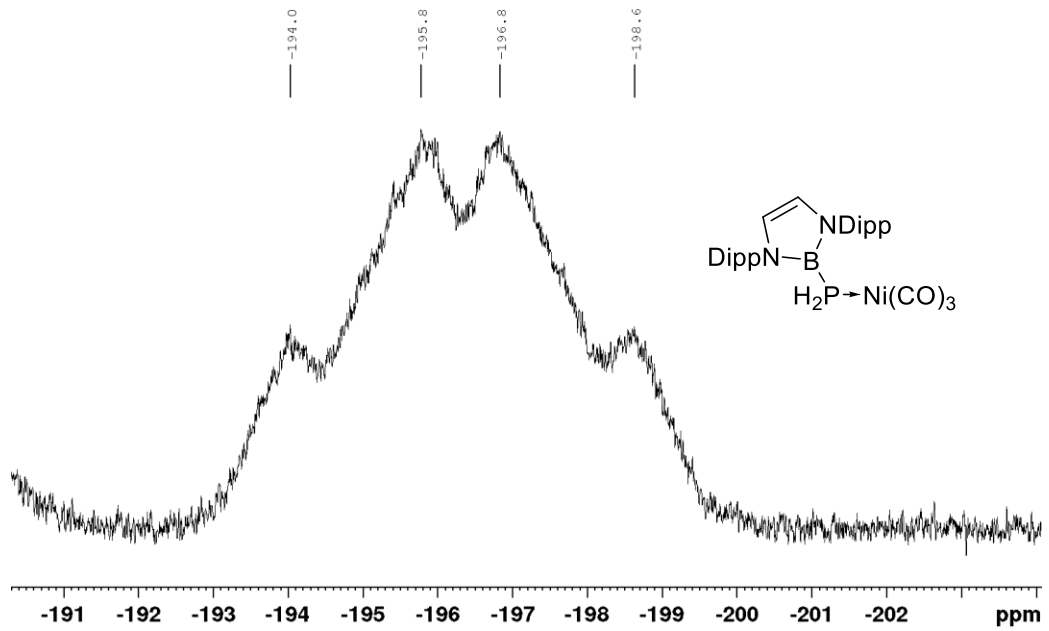
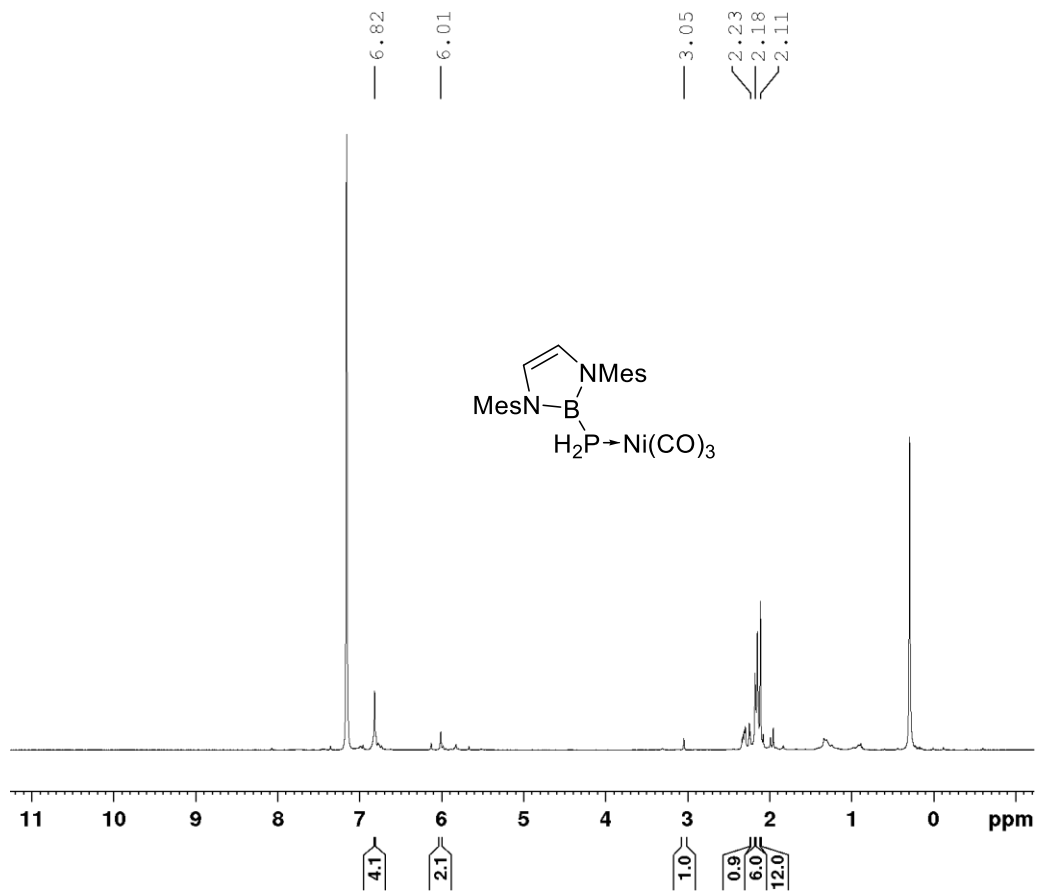
Abbildung 8.119: ^{31}P -NMR von $\text{Ni(CO)}_3\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.120: ^1H -NMR von $\text{Ni(CO)}_3\text{MesBPPH}$ in C_6D_6 .

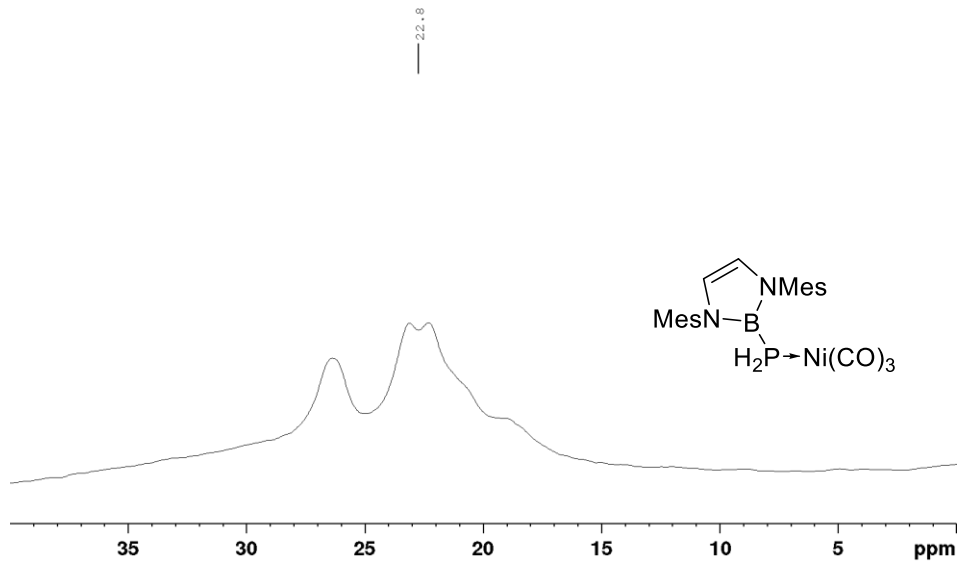
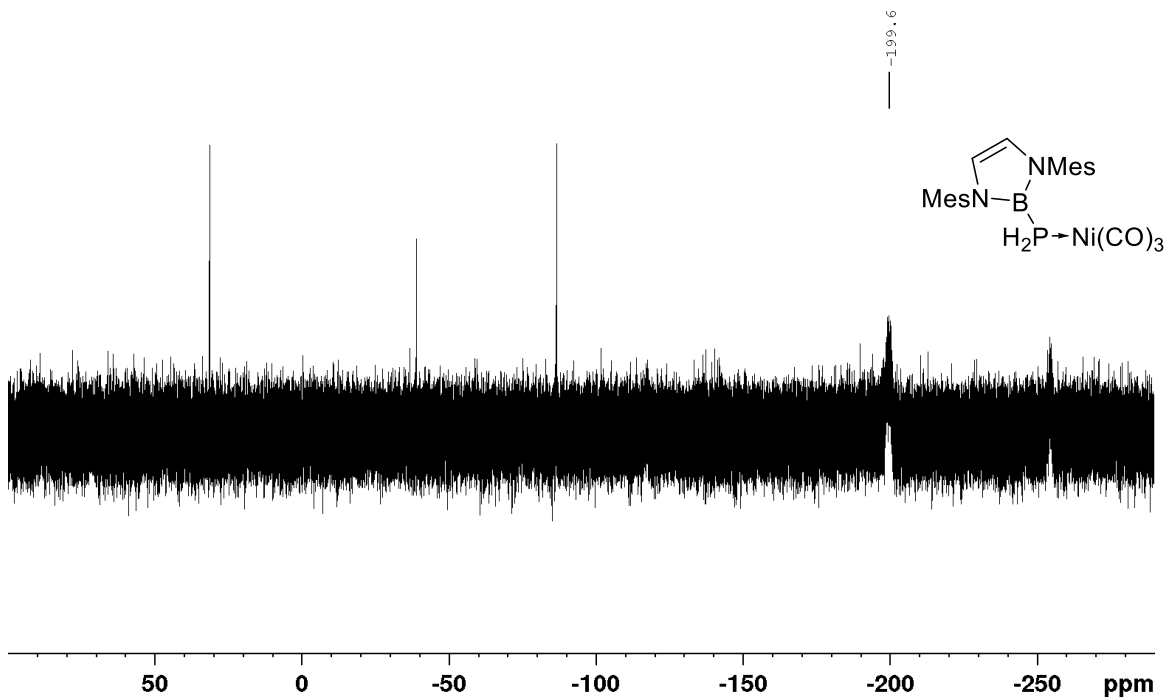
Abbildung 8.121: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{MesBPPH}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.122: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{MesBPPH}$ in C_6D_6 .

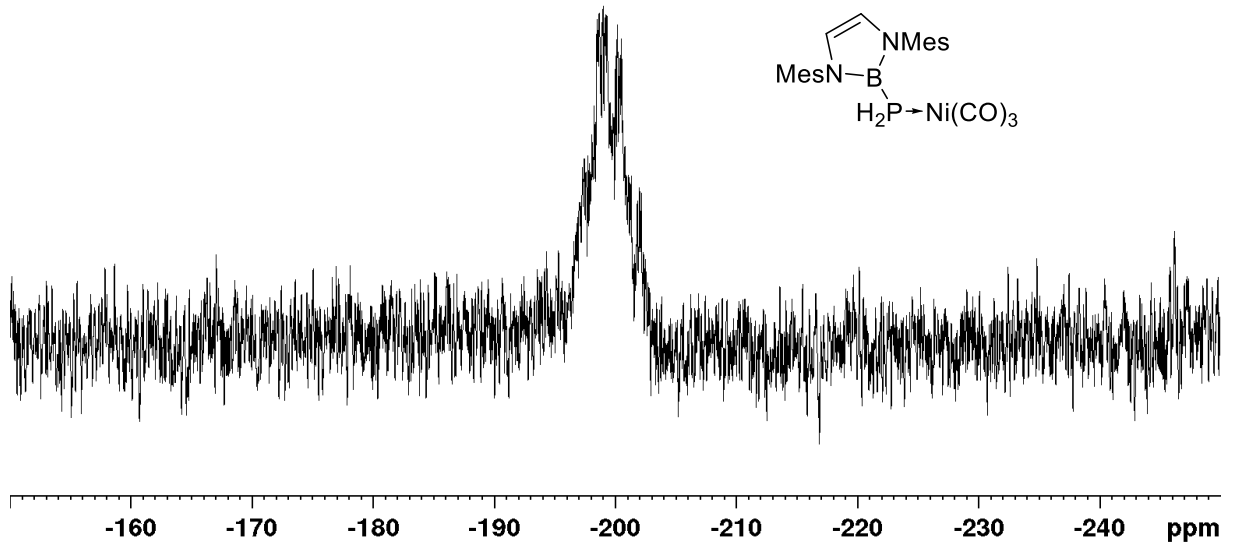
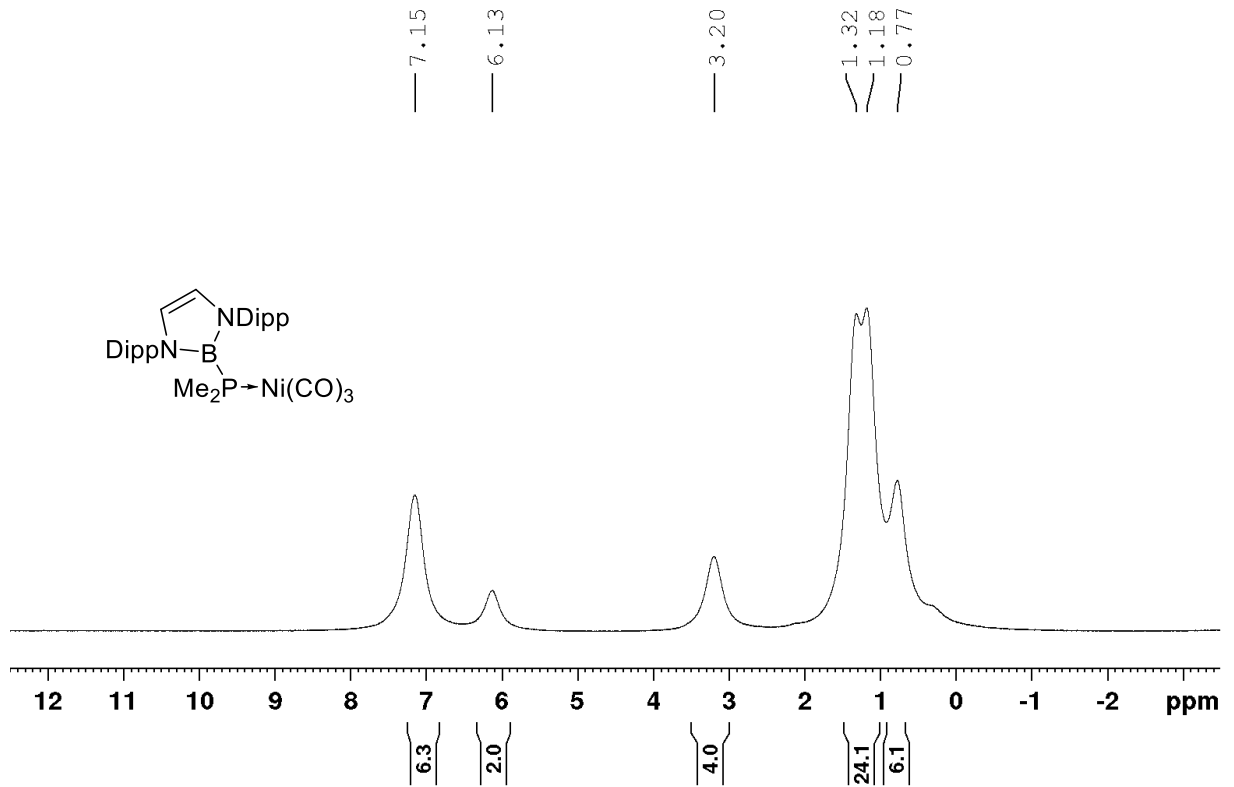


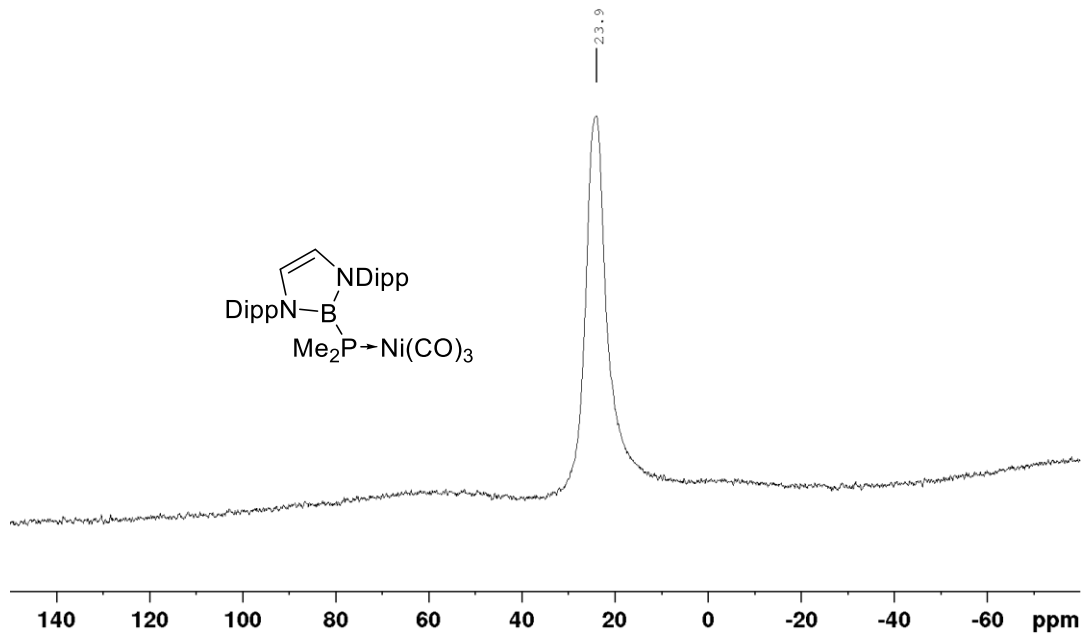
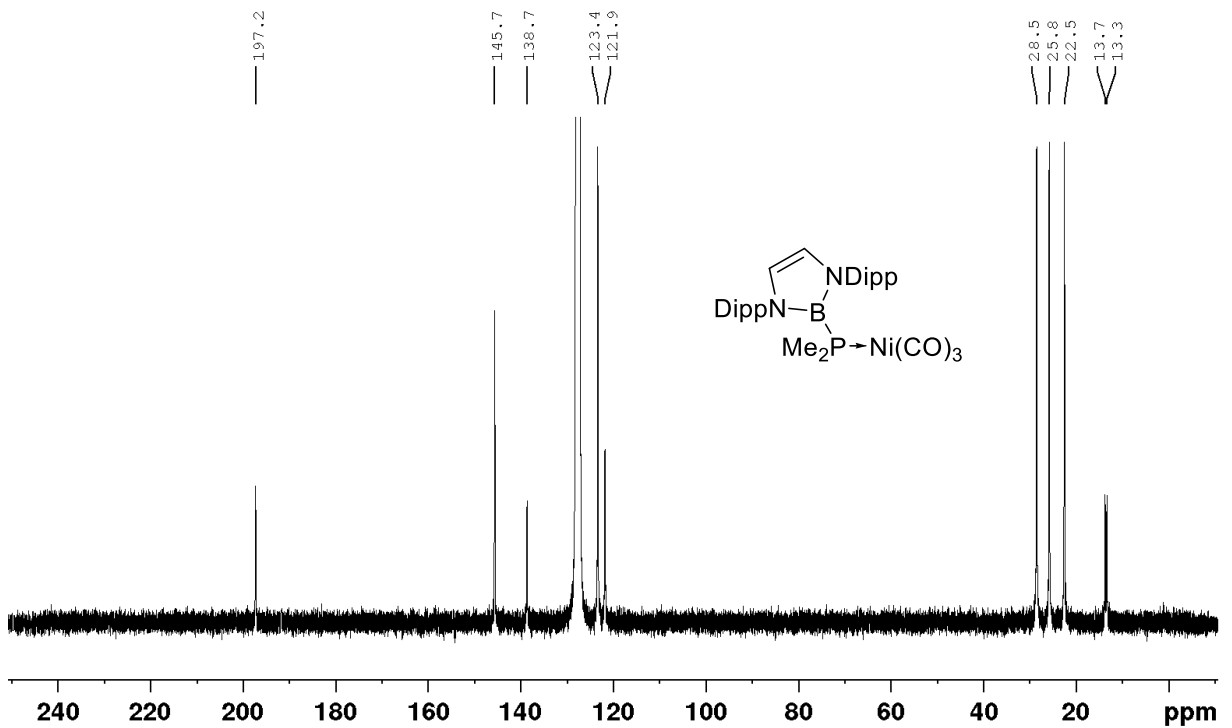
Abbildung 8.125: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.126: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPH}_2$ in C_6D_6 .

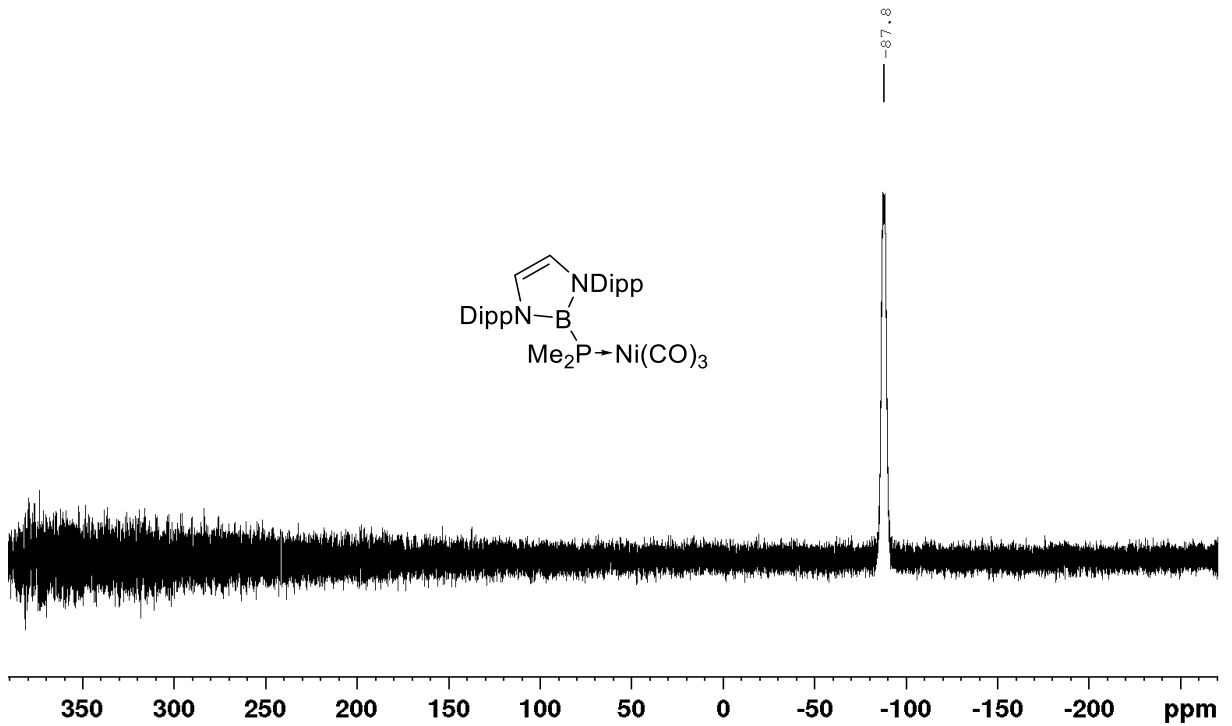
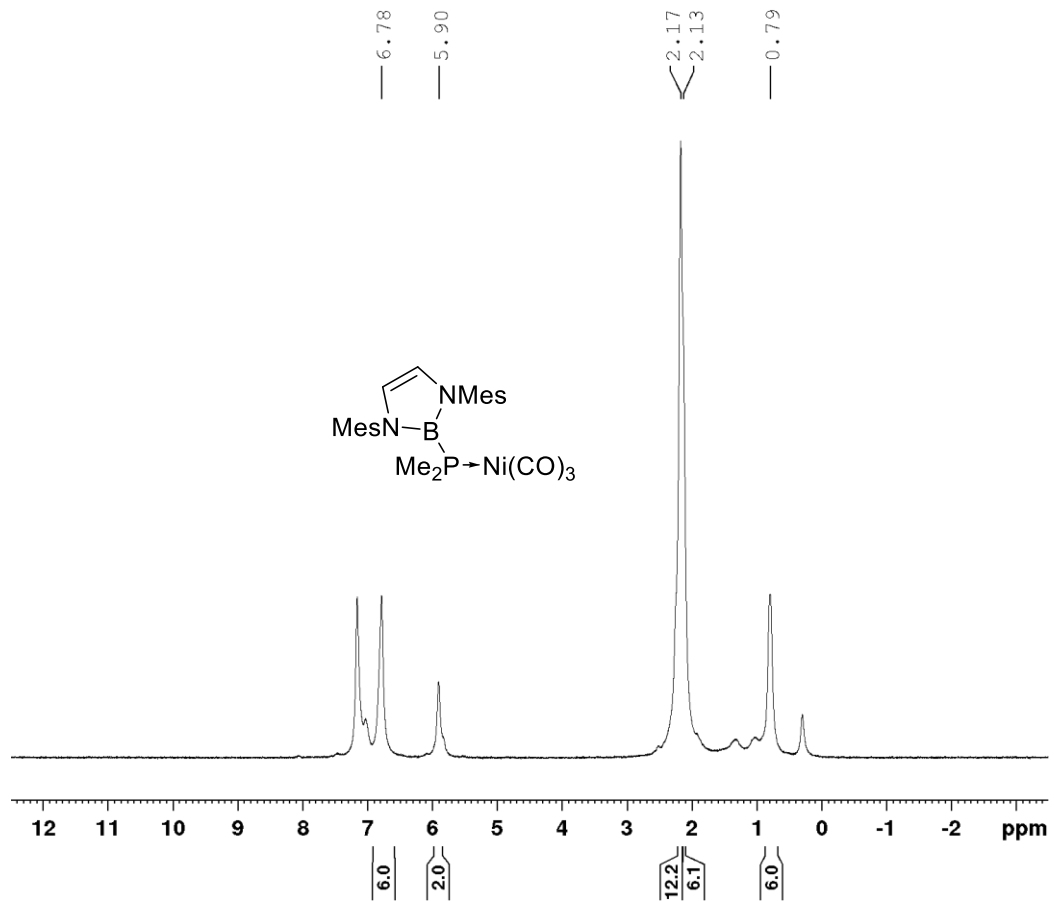
Abbildung 8.127: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.128: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPH}_2$ in C_6D_6 .

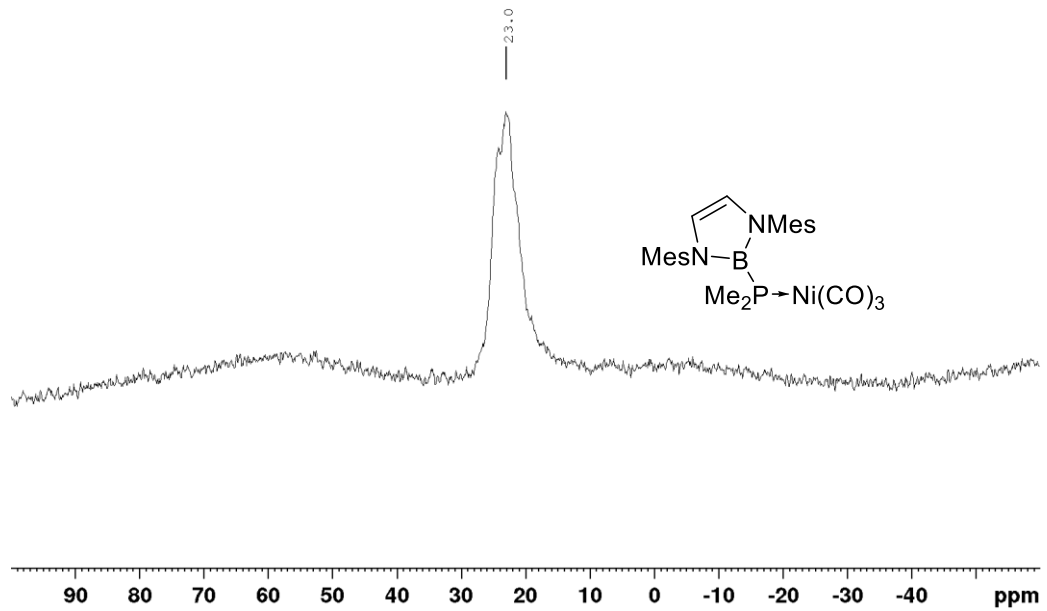
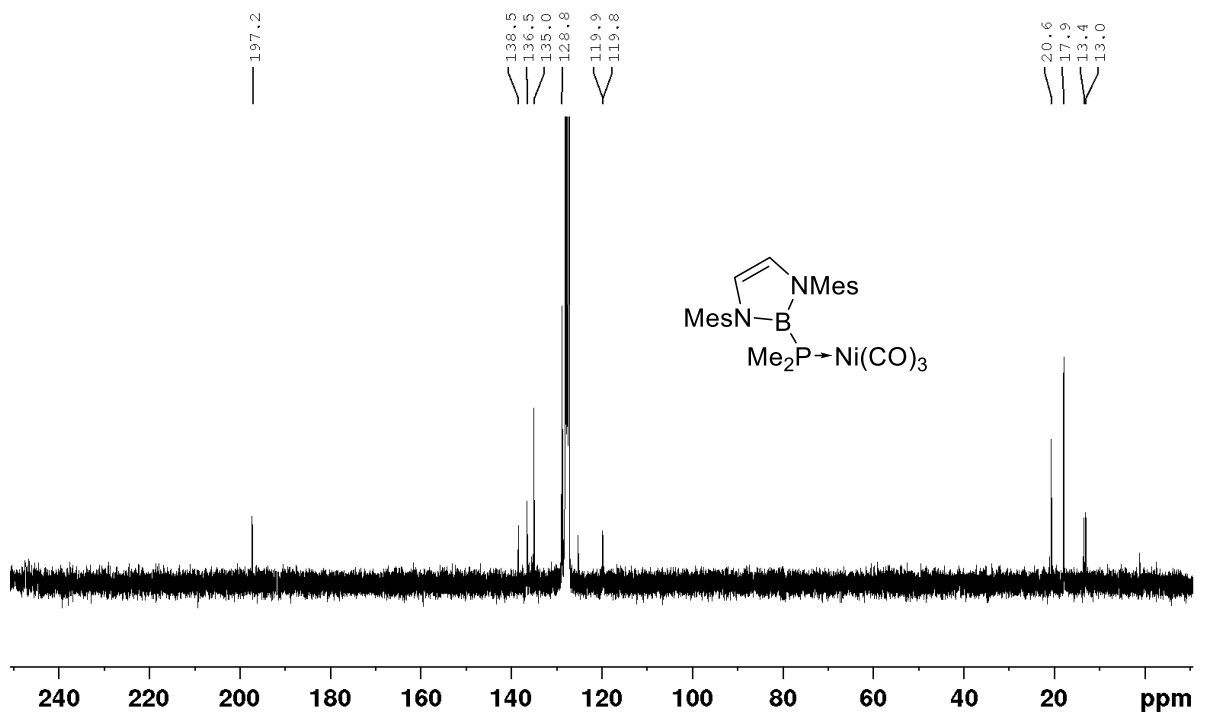
Abbildung 8.129: ^{31}P -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.130: ^1H -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{MesBPH}_2$ in C_6D_6 .

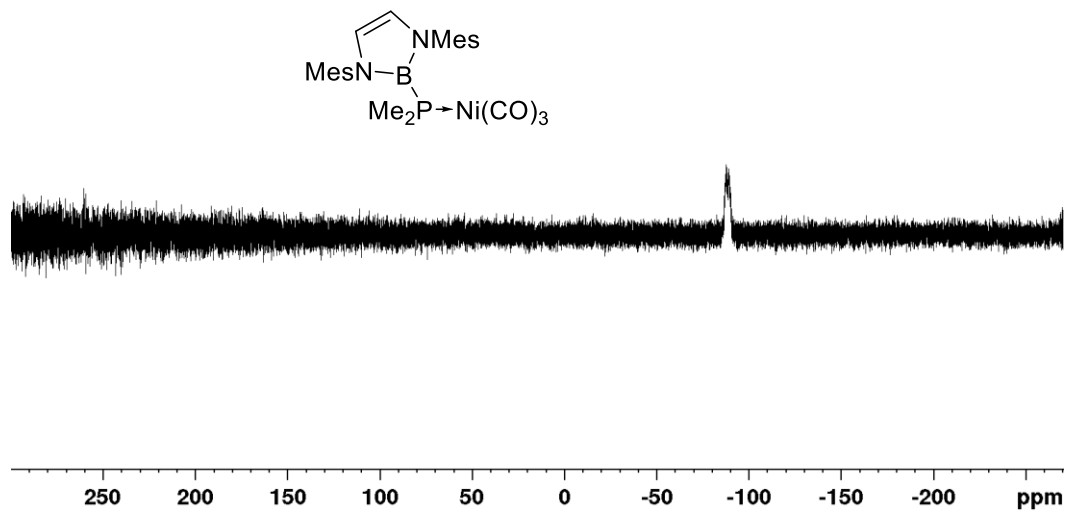
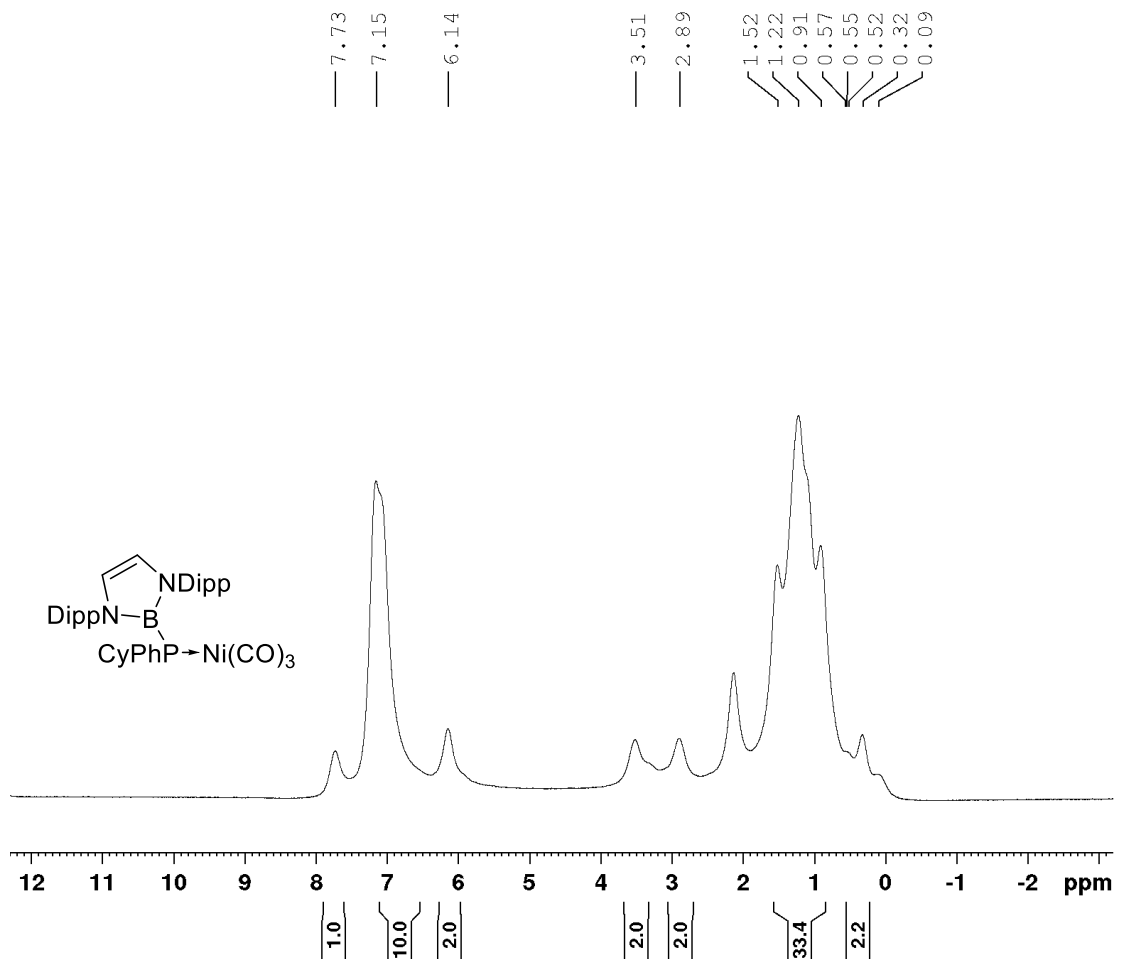
Abbildung 8.131: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{MesBPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.132: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{MesBPH}_2$ in C_6D_6 .

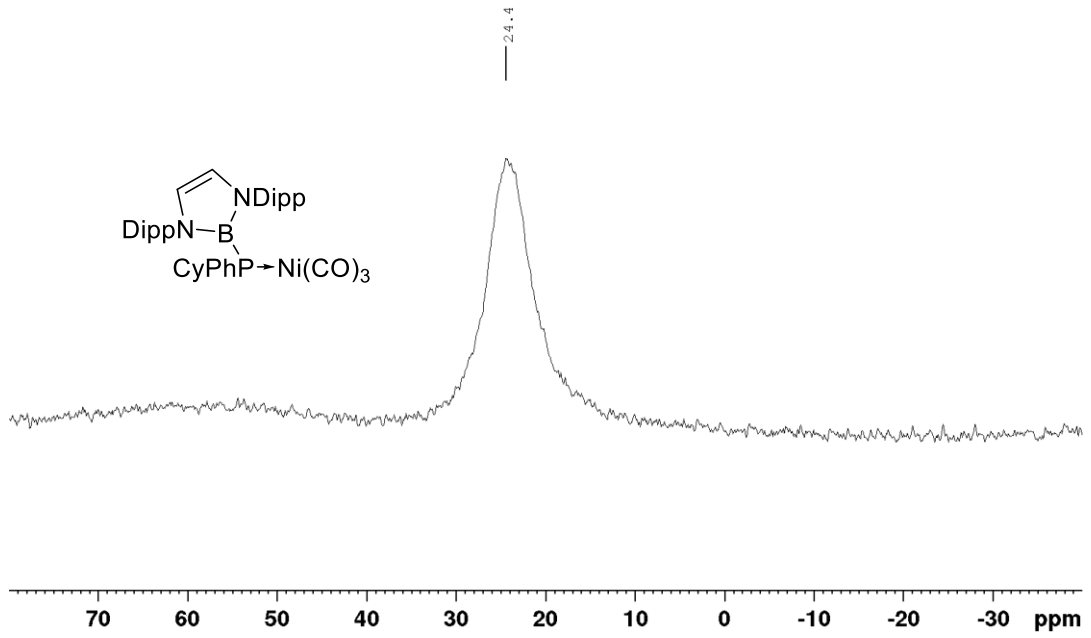
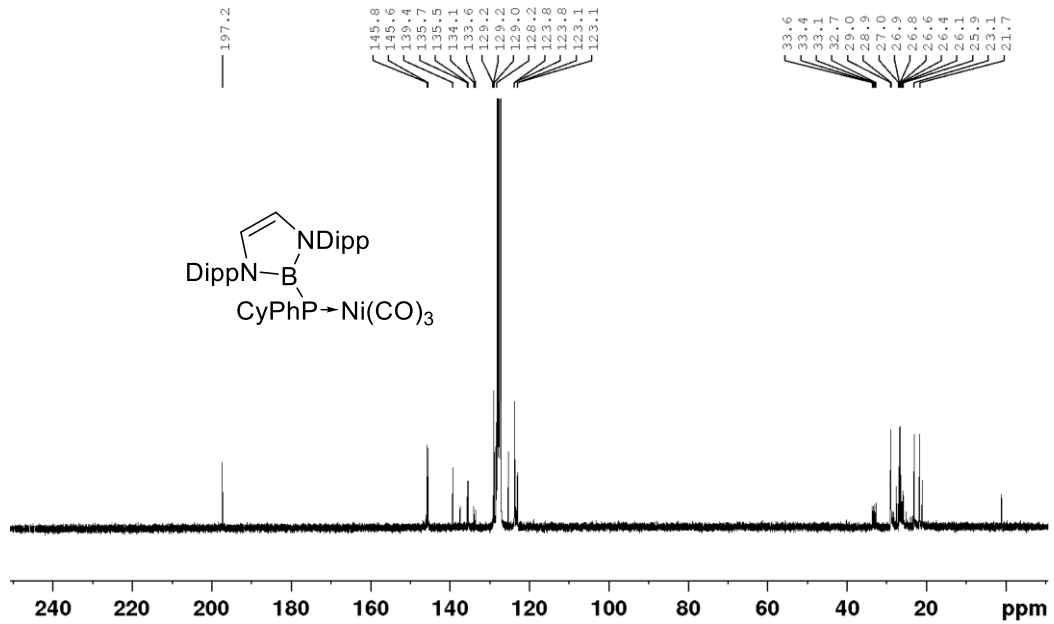
Abbildung 8.133: ^{31}P -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{MesBPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.134: ^1H -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPMe}_2$ in C_6D_6 .

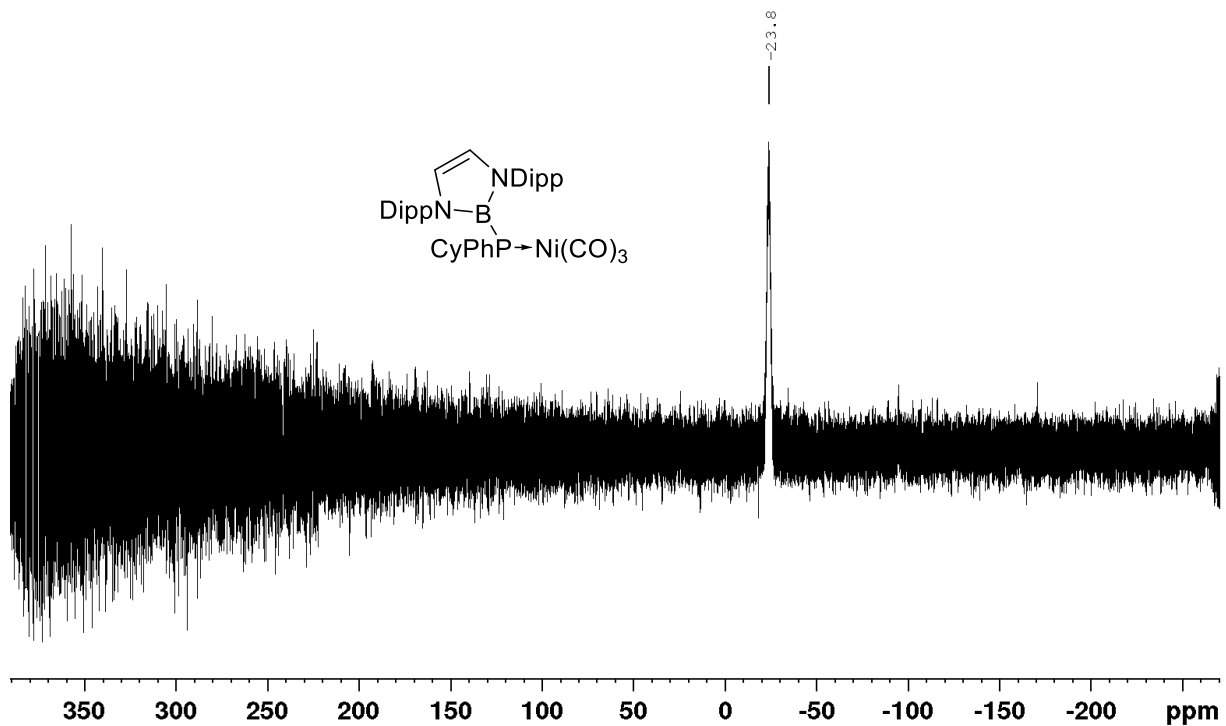
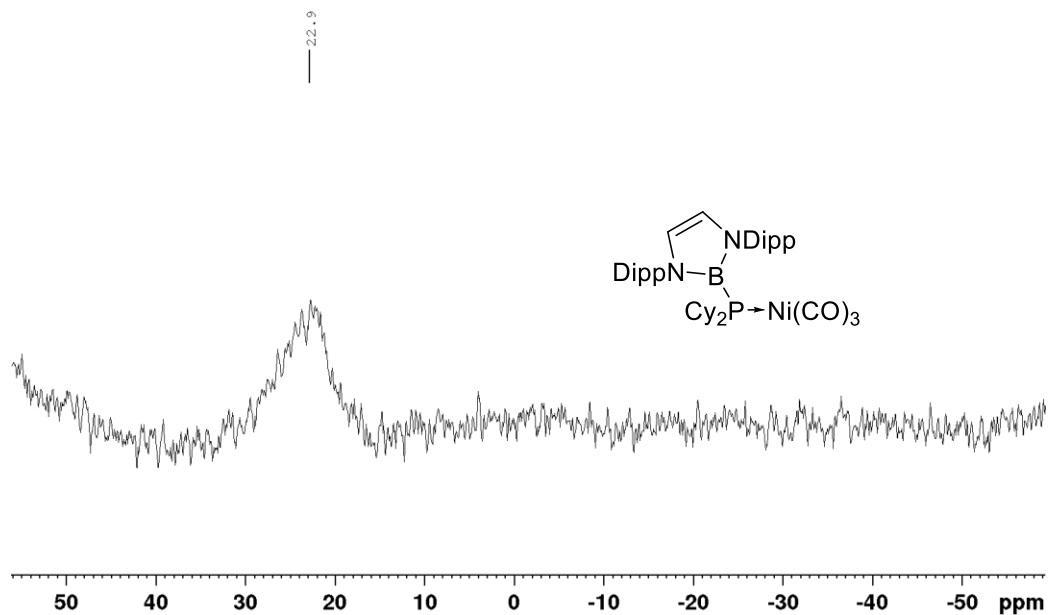
Abbildung 8.135: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPMe}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.136: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPMe}_2$ in C_6D_6 .

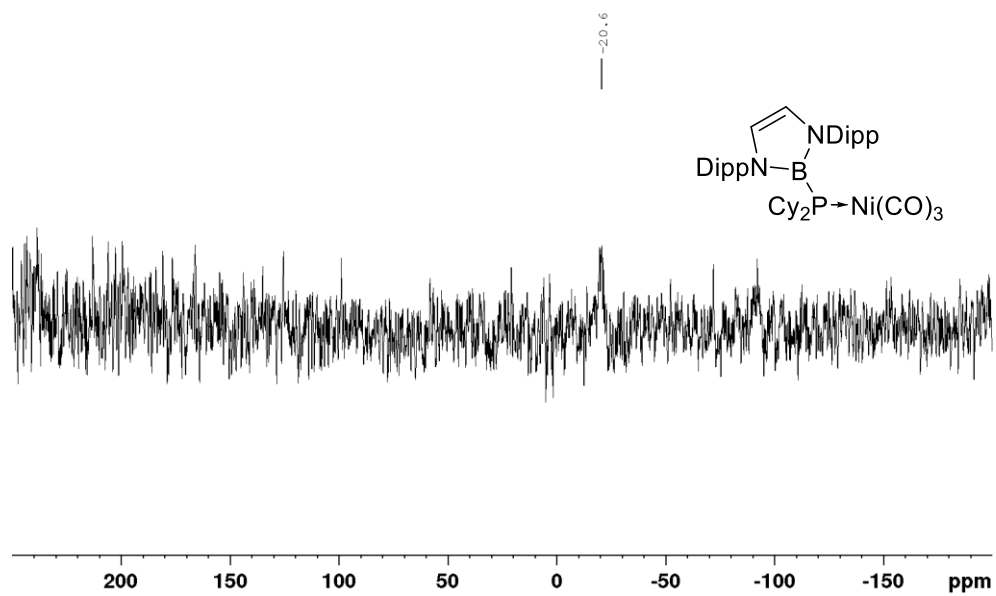
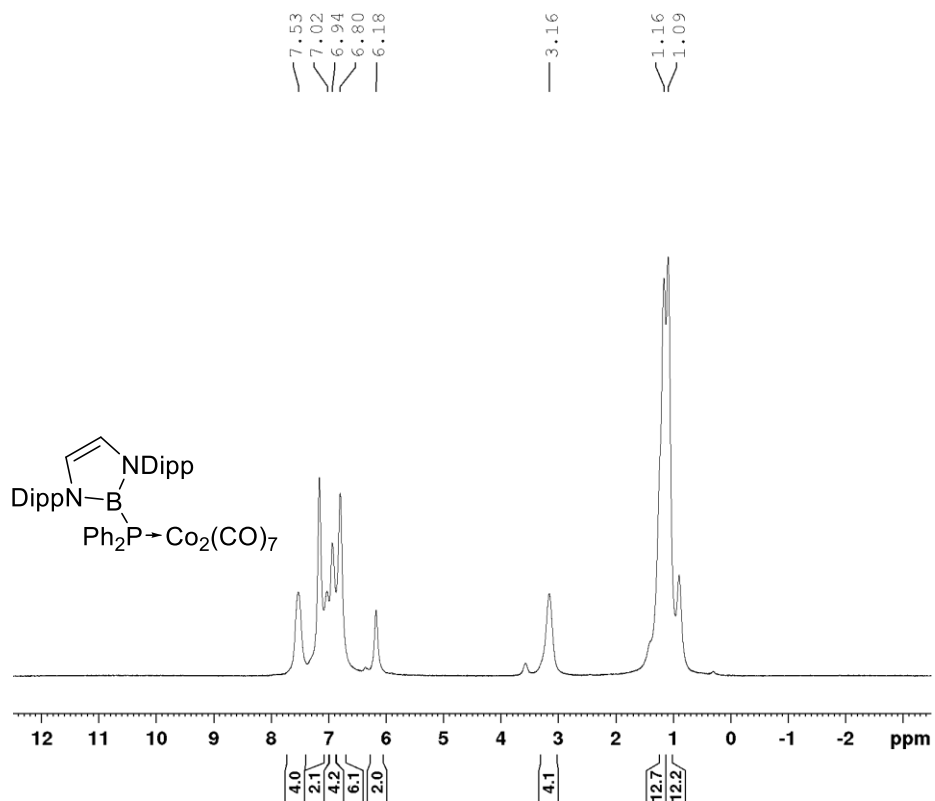
Abbildung 8.137: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPMe}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.138: ^1H -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{MesBPMe}_2$ in C_6D_6 .

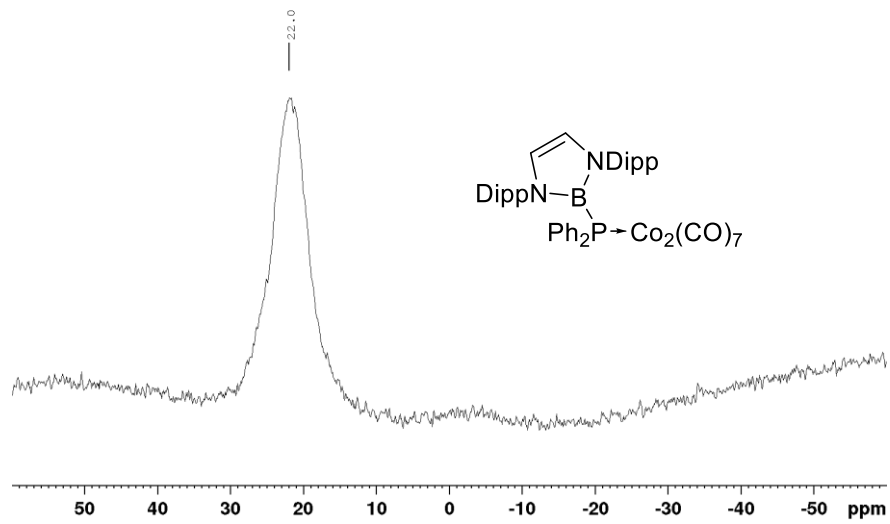
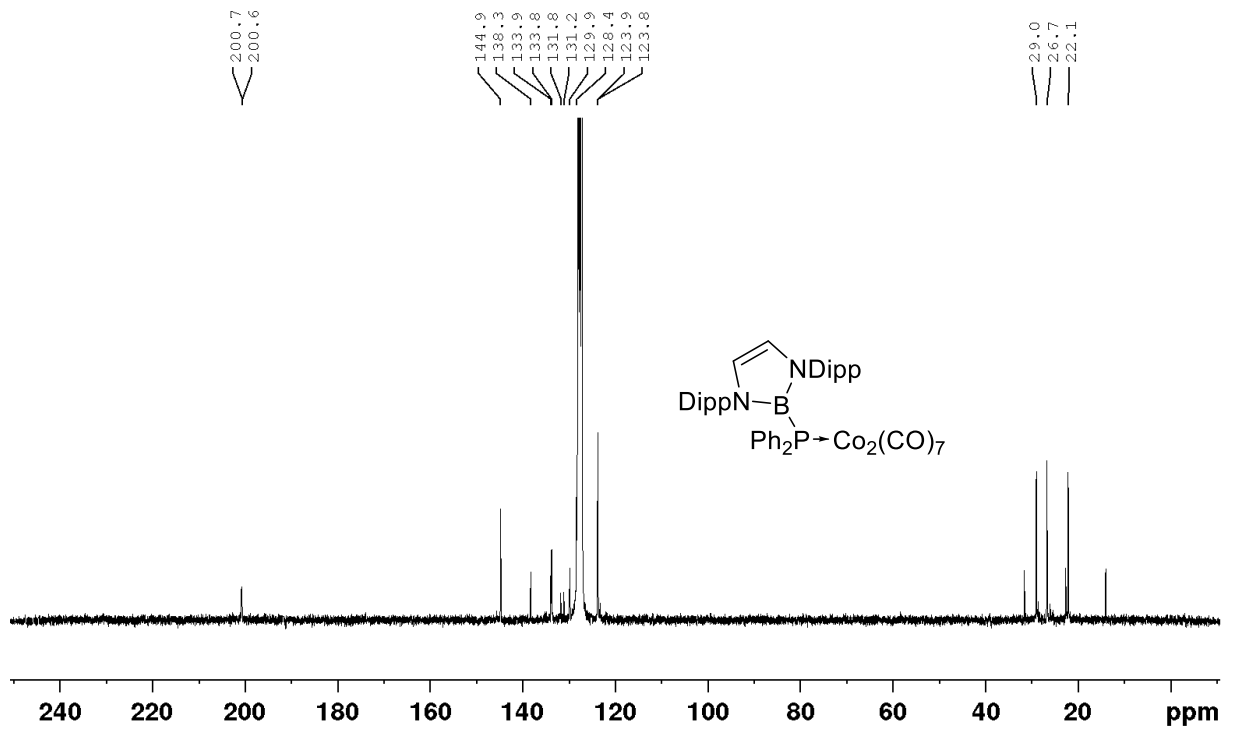
Abbildung 8.139: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{MesBPMe}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.140: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{MesBPMe}_2$ in C_6D_6 .

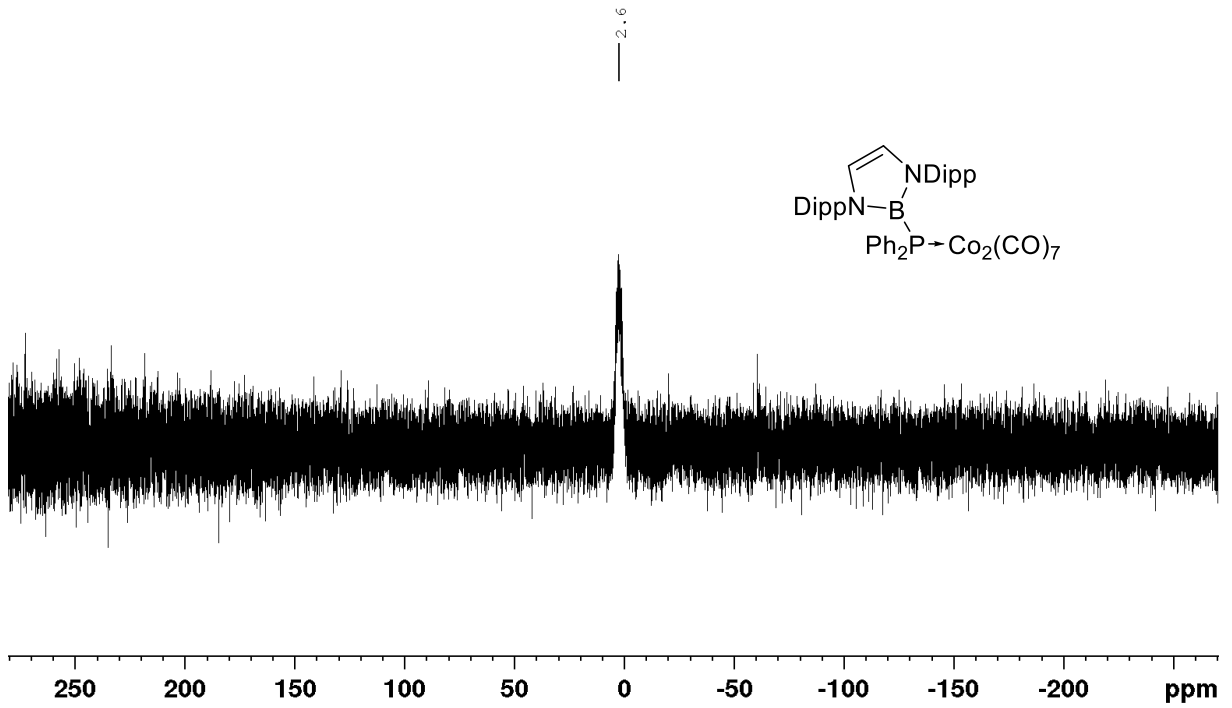
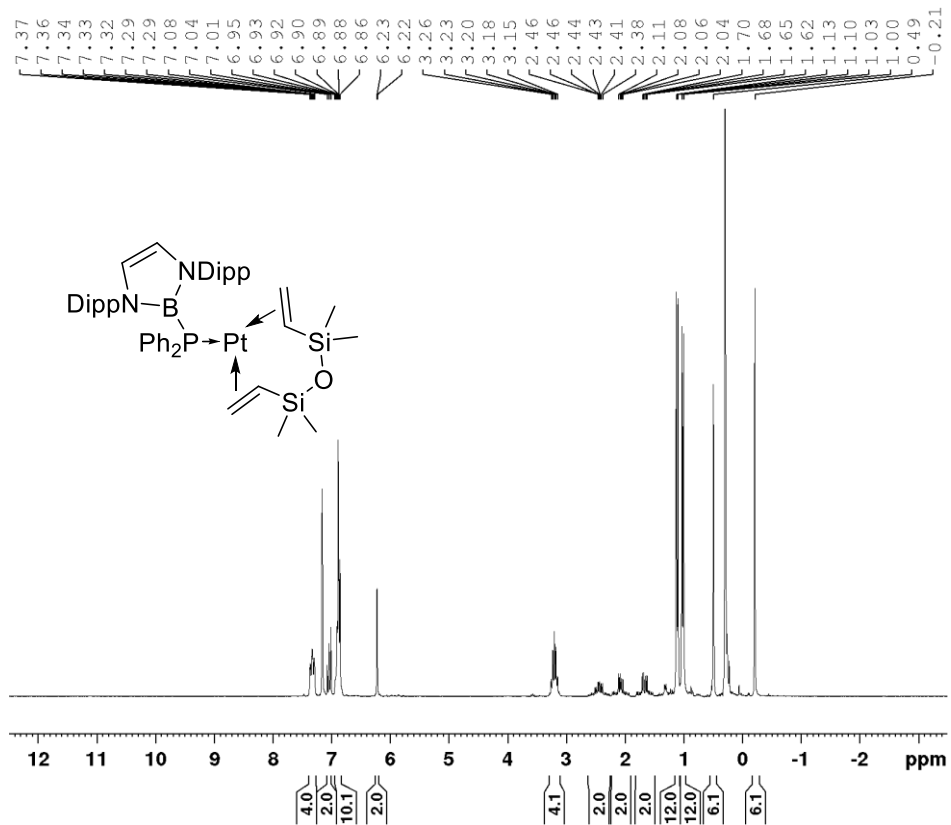
Abbildung 8.141: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{MesBPMe}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.142: ^1H -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPhCy}$ in C_6D_6 .

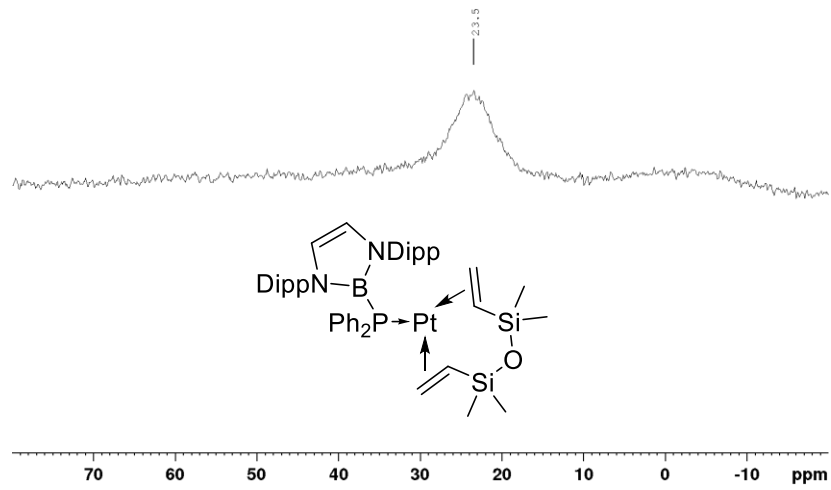
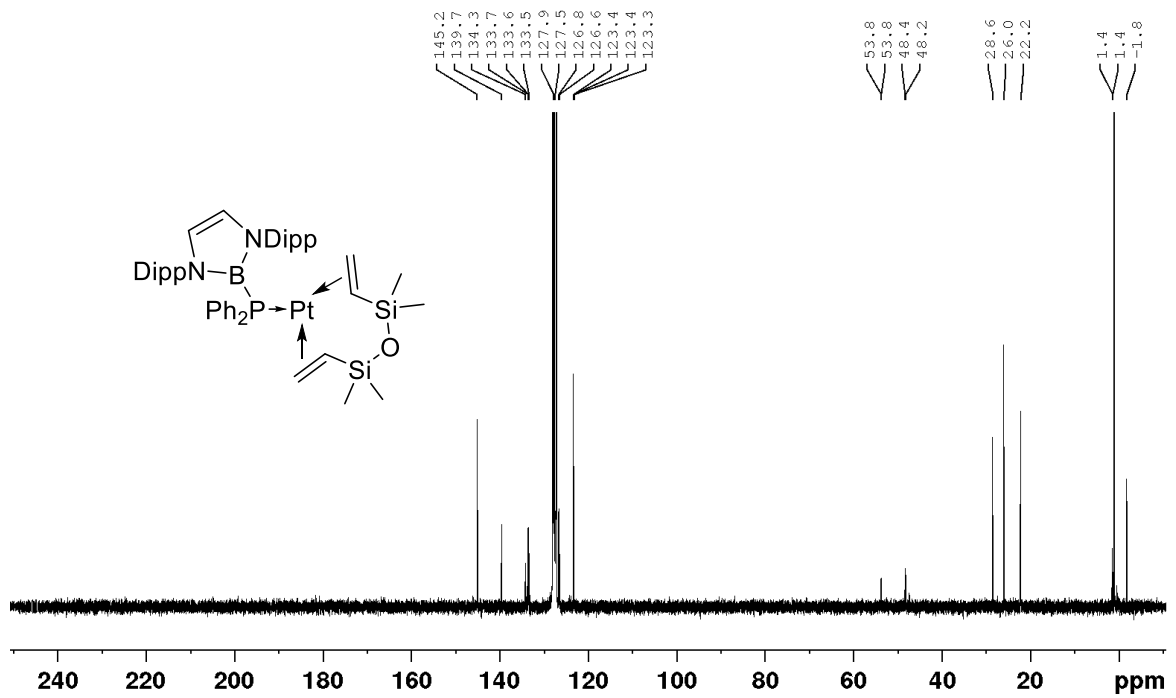
Abbildung 8.143: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPhCy}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.144: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPhCy}$ in C_6D_6 .

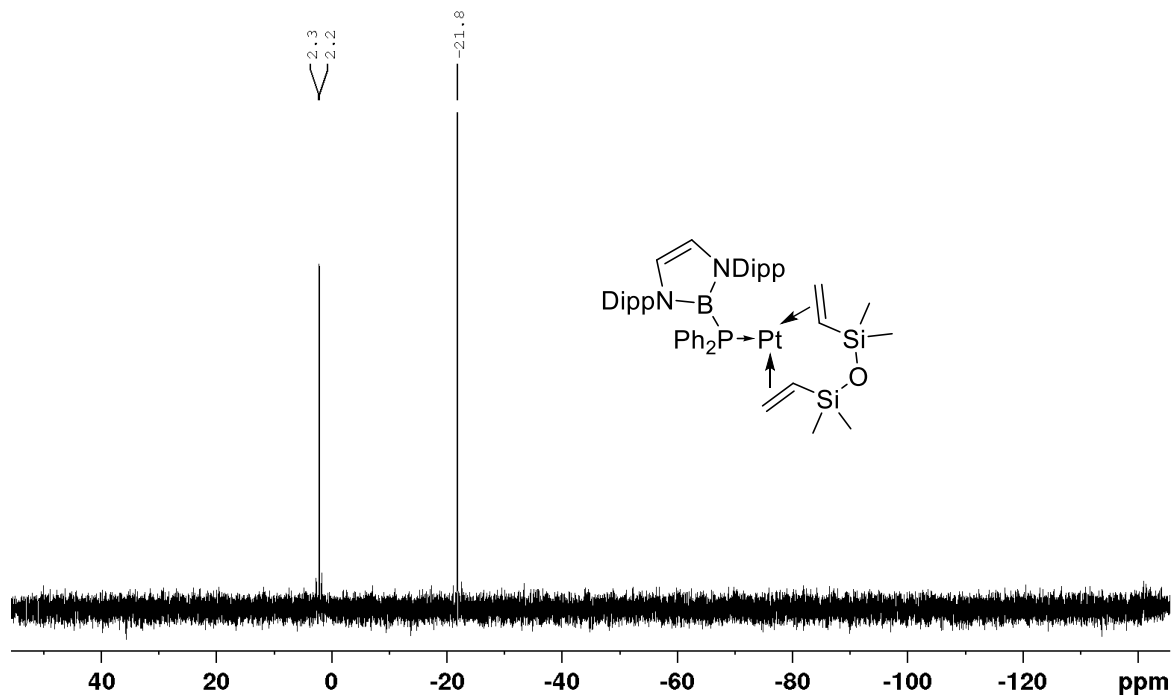
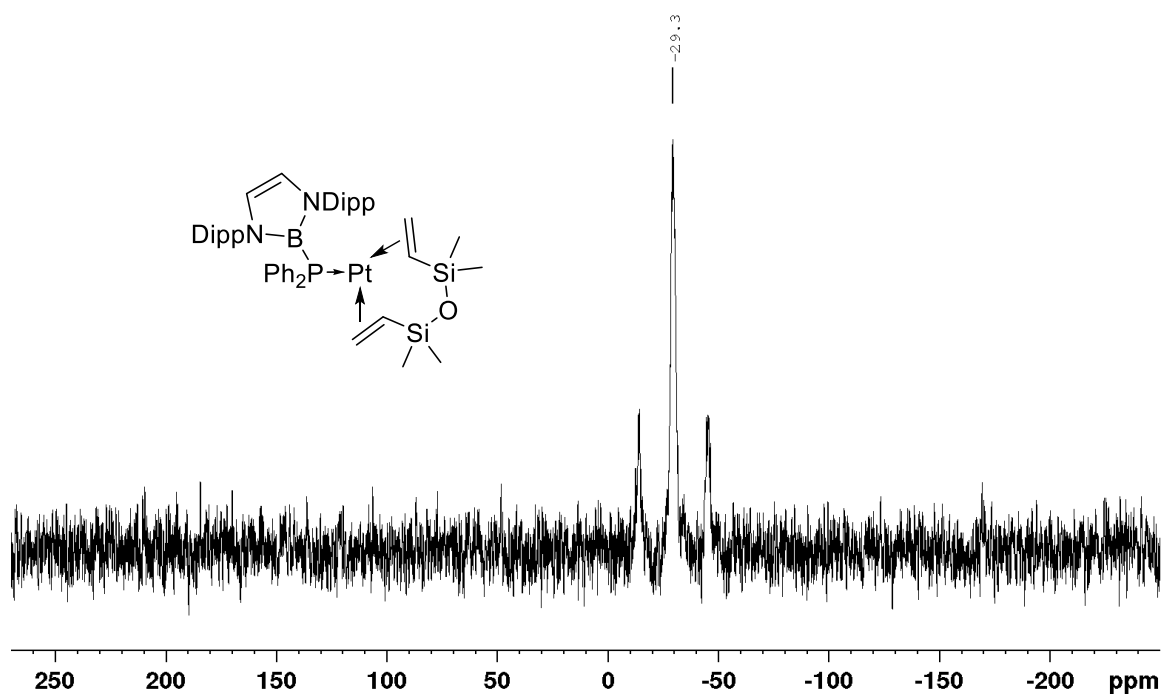
Abbildung 8.145: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPHCy}$ in C_6D_6 .Abbildung 8.146: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPCy}_2$ in C_6D_6 .

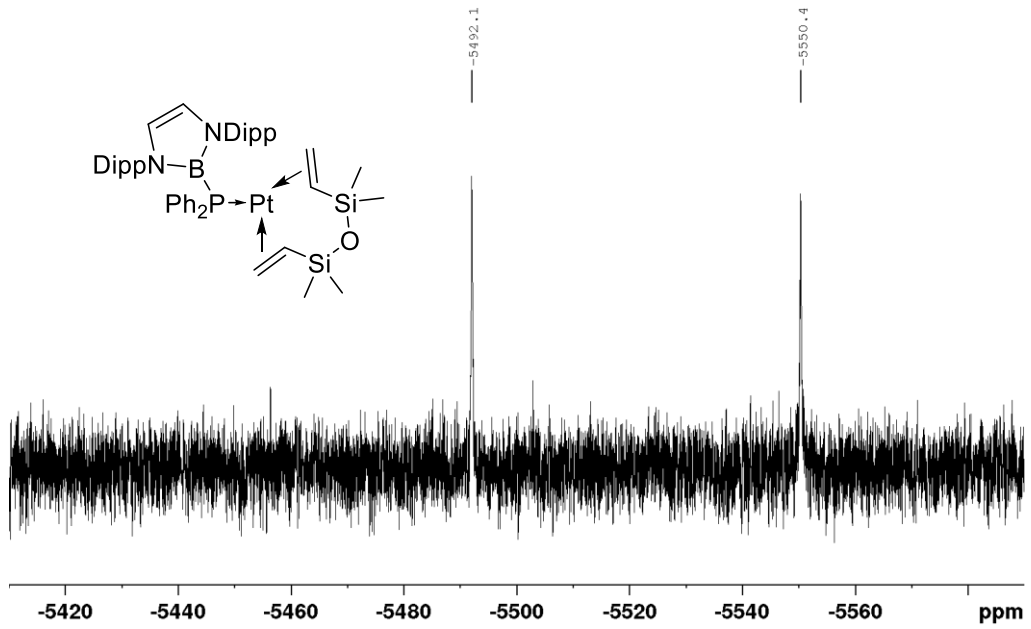
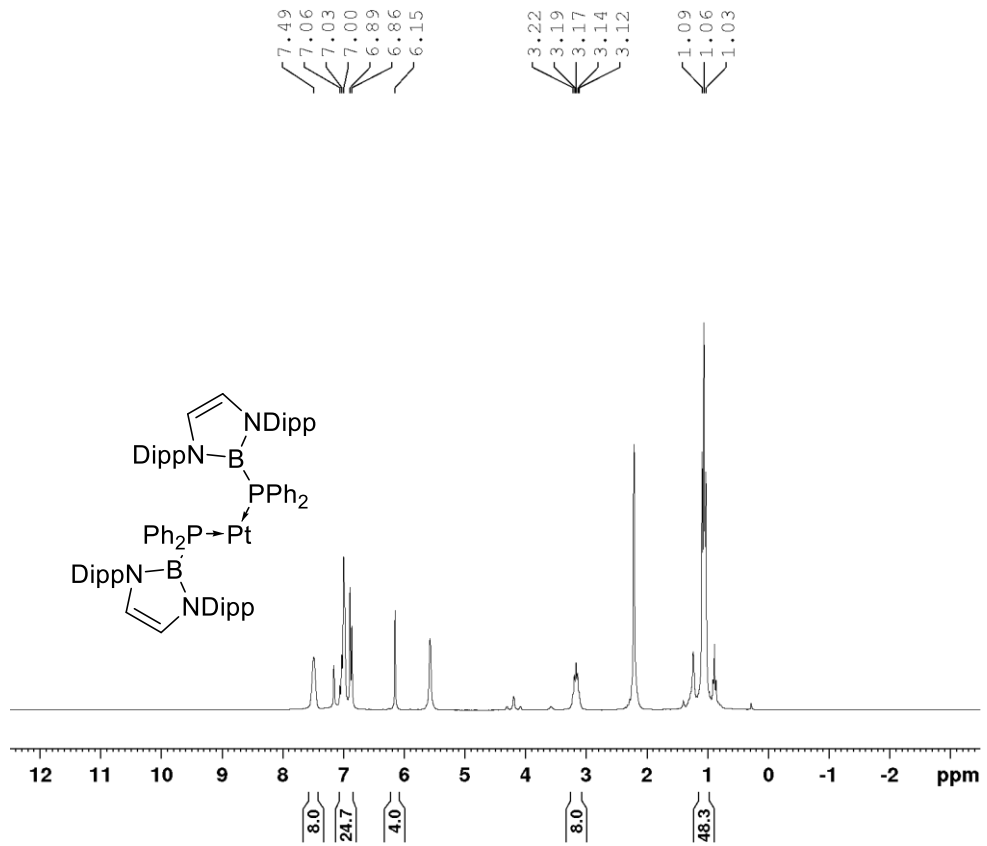
Abbildung 8.147: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPCy}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.148: ^1H -NMR von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPh}_2$ in C_6D_6 .

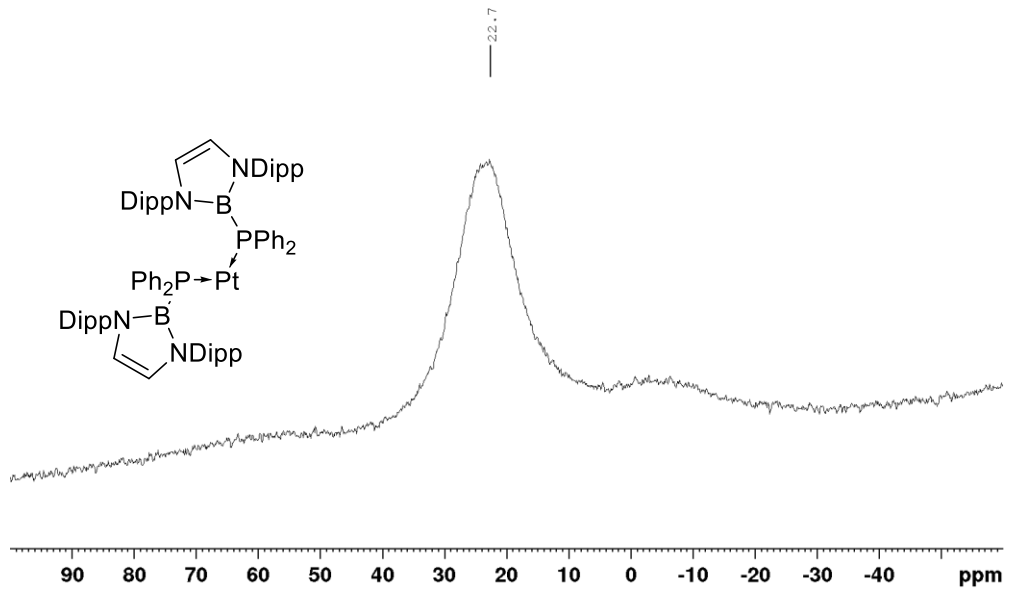
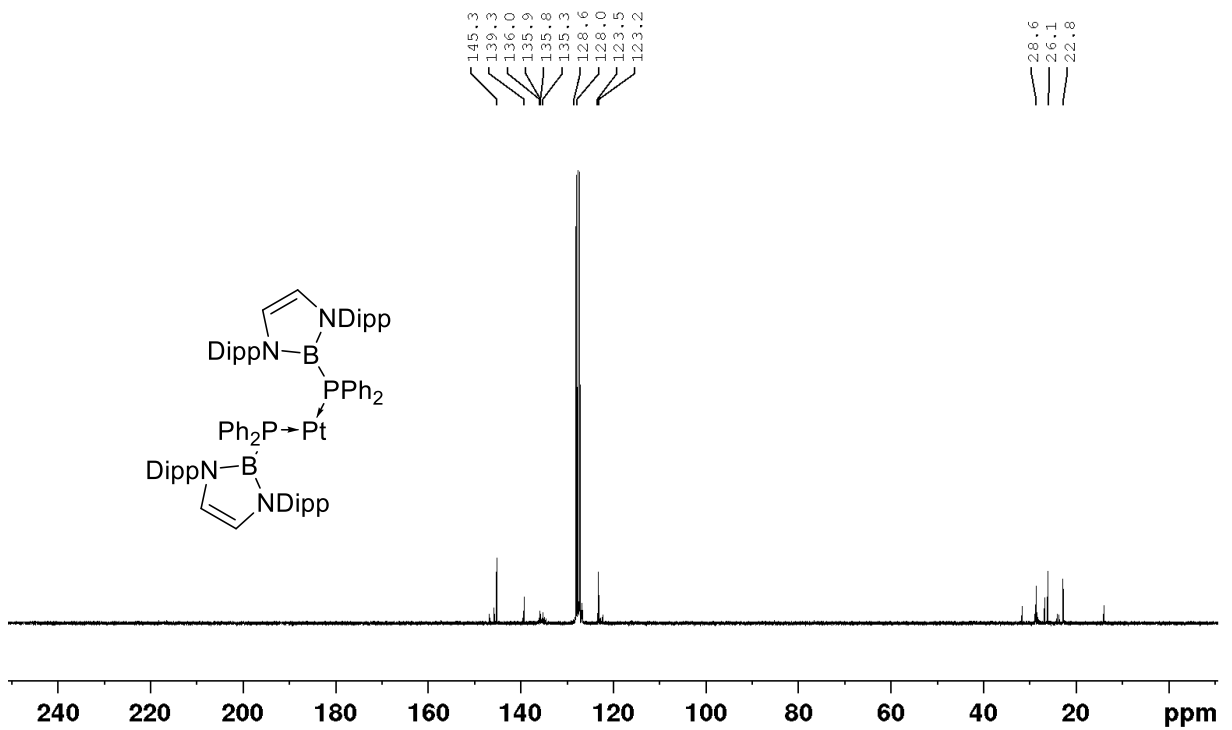
Abbildung 8.149: ¹¹B{¹H}-NMR von Co₂(CO)₇DippBPPH₂ in C₆D₆.Abbildung 8.150: ¹³C{¹H}-NMR von Co₂(CO)₇DippBPPH₂ in C₆D₆.

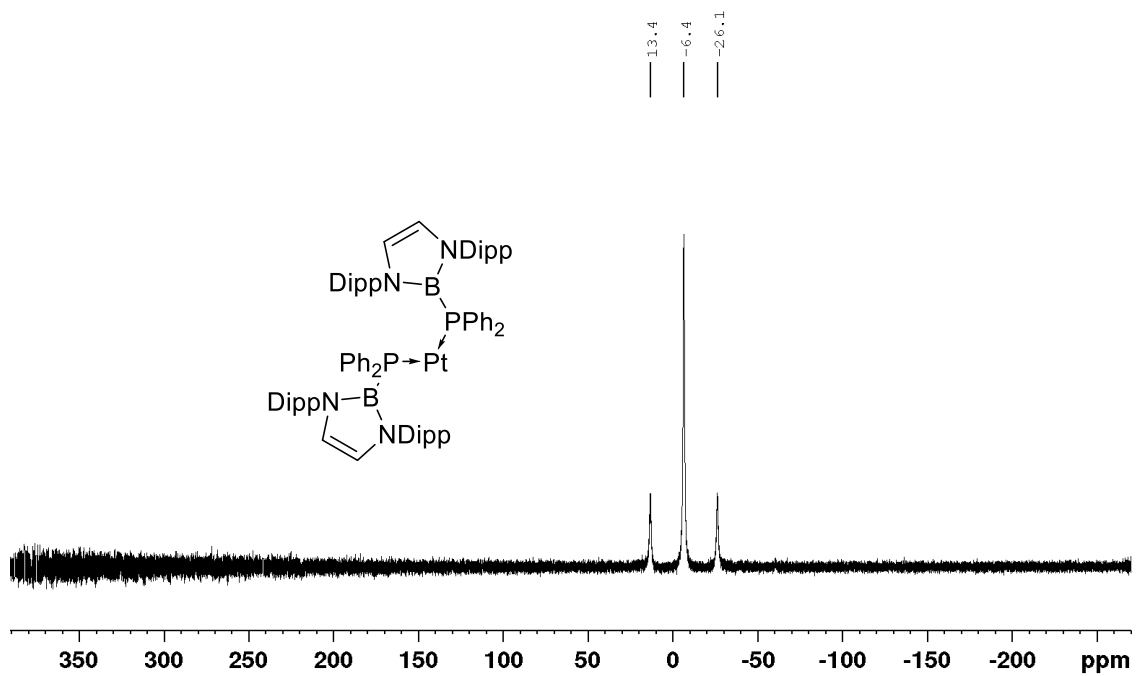
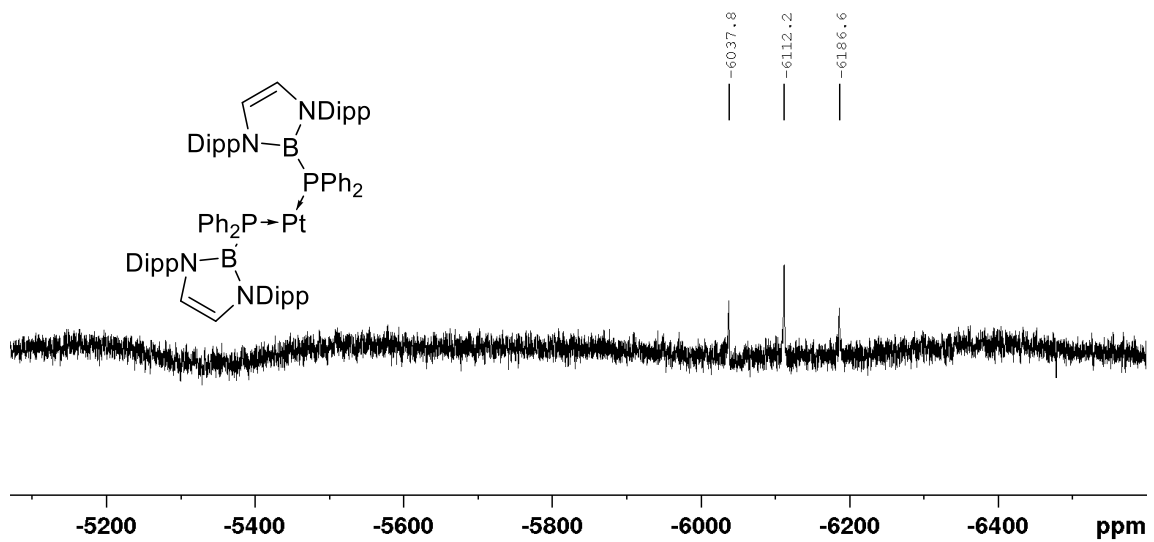
Abbildung 8.151: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.152: ^1H -NMR von $\text{Pt}(\{\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2\}_2\text{O})\text{DippBPPH}_2$ in C_6D_6 .

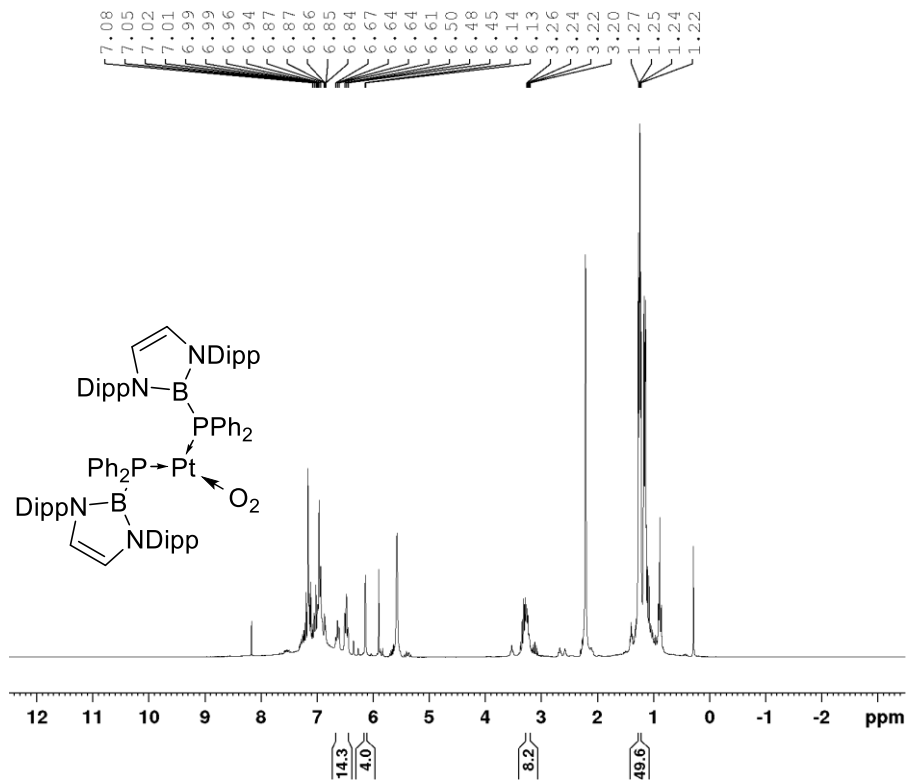
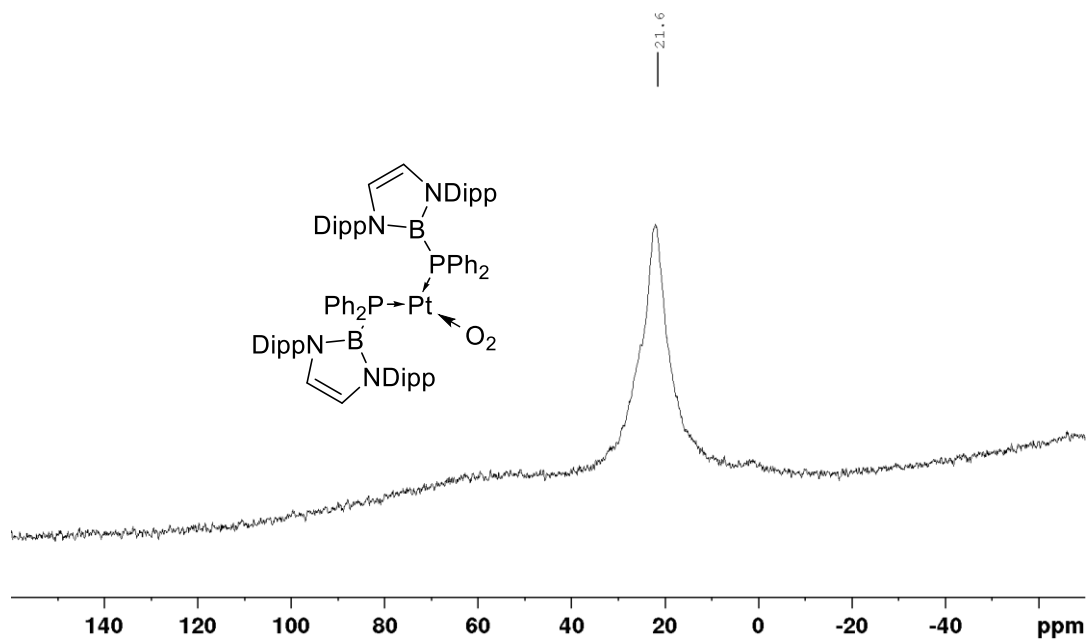
Abbildung 8.153: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.154: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPH}_2$ in C_6D_6 .

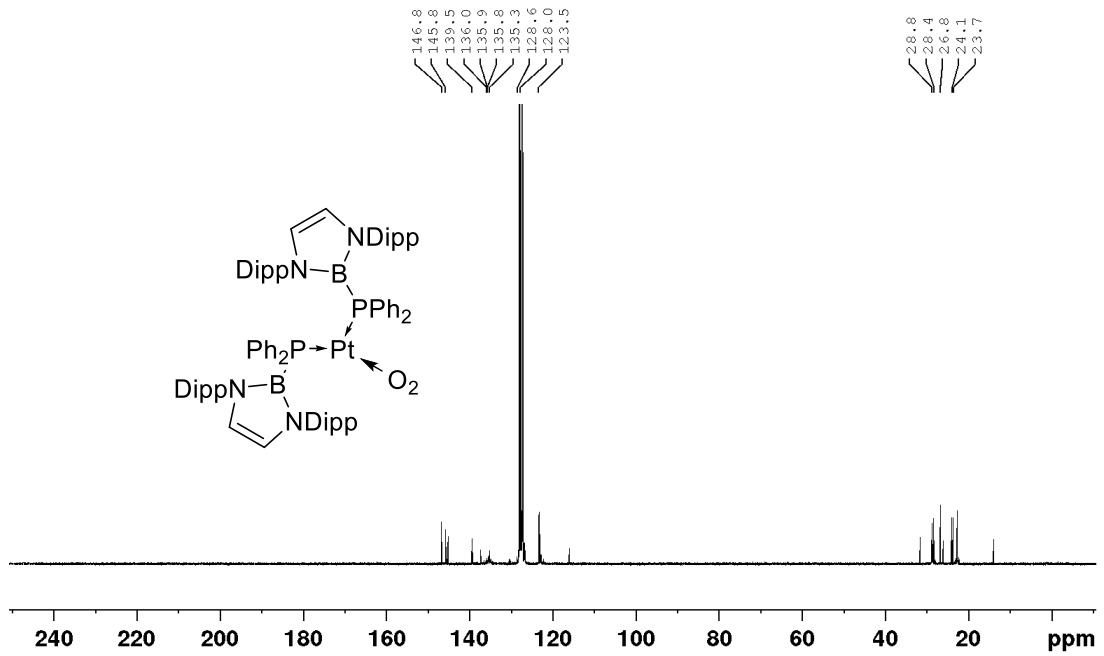
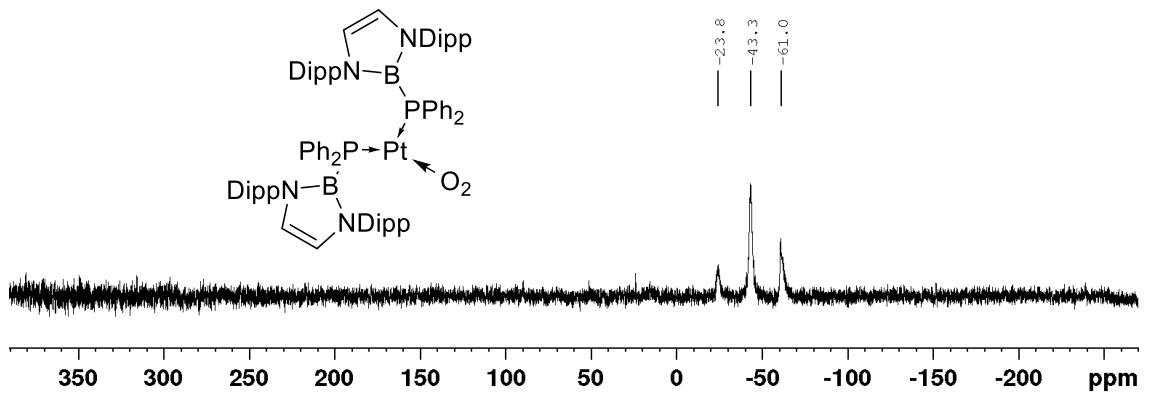
Abbildung 8.155: ^{29}Si -NMR von $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPPh}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.156: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPPh}_2$ in C_6D_6 .

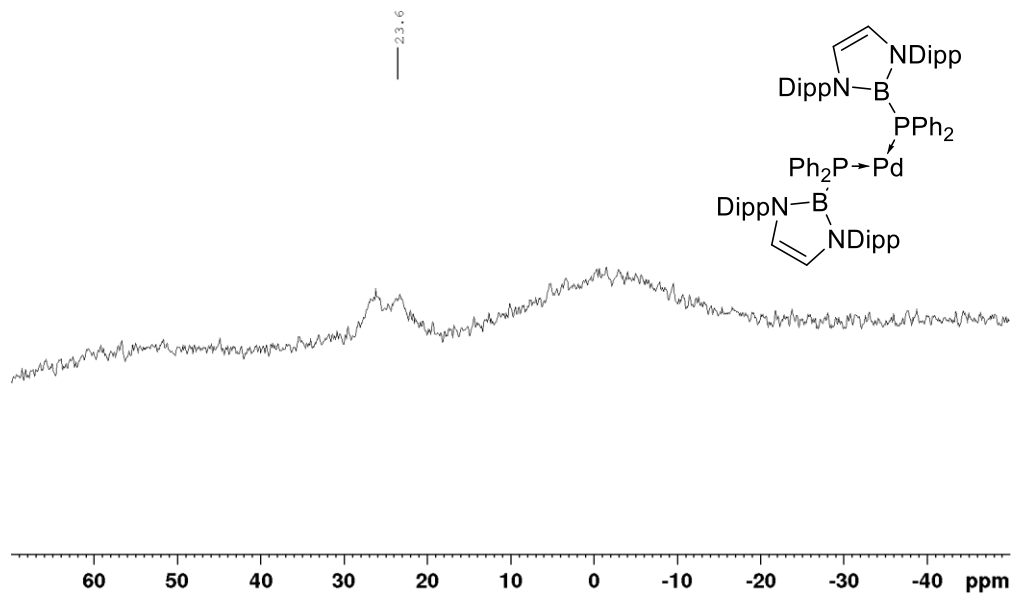
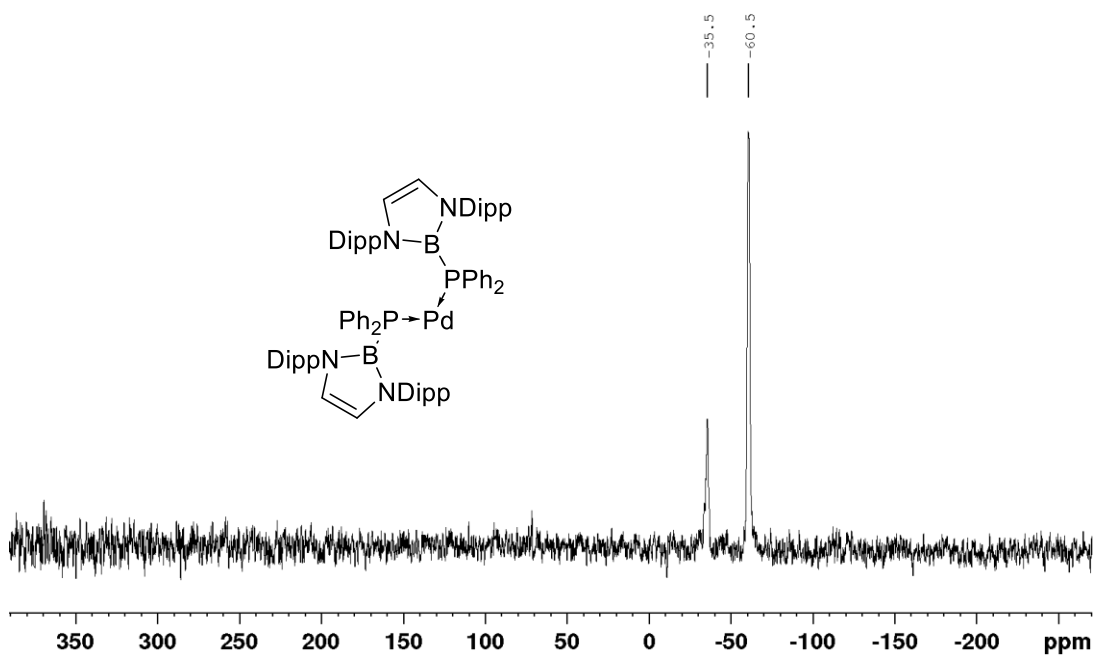
Abbildung 8.157: $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPH}_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.158: ^1H -NMR von $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_2$ in C_6D_6 .

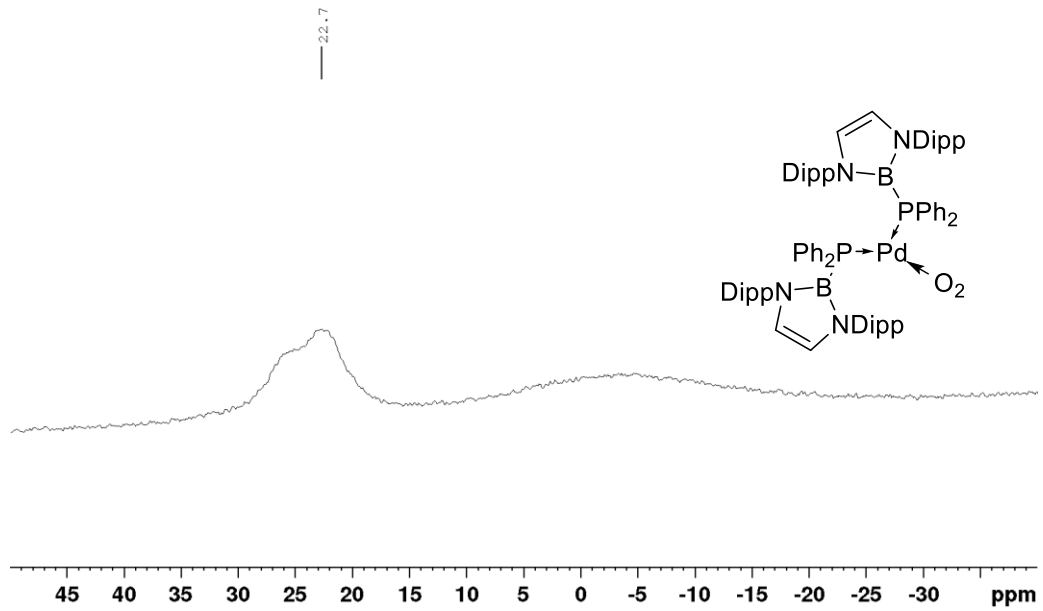
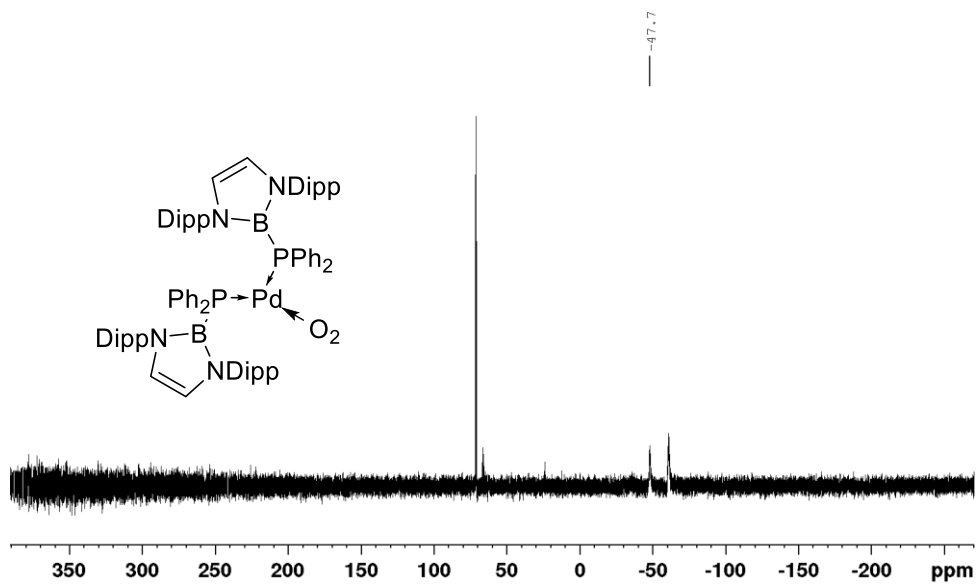
Abbildung 8.159: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.160: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_2$ in C_6D_6 .

Abbildung 8.161: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.162: $^{195}\text{Pt}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Pt}(\text{DippBPPH}_2)_2$ in C_6D_6 .

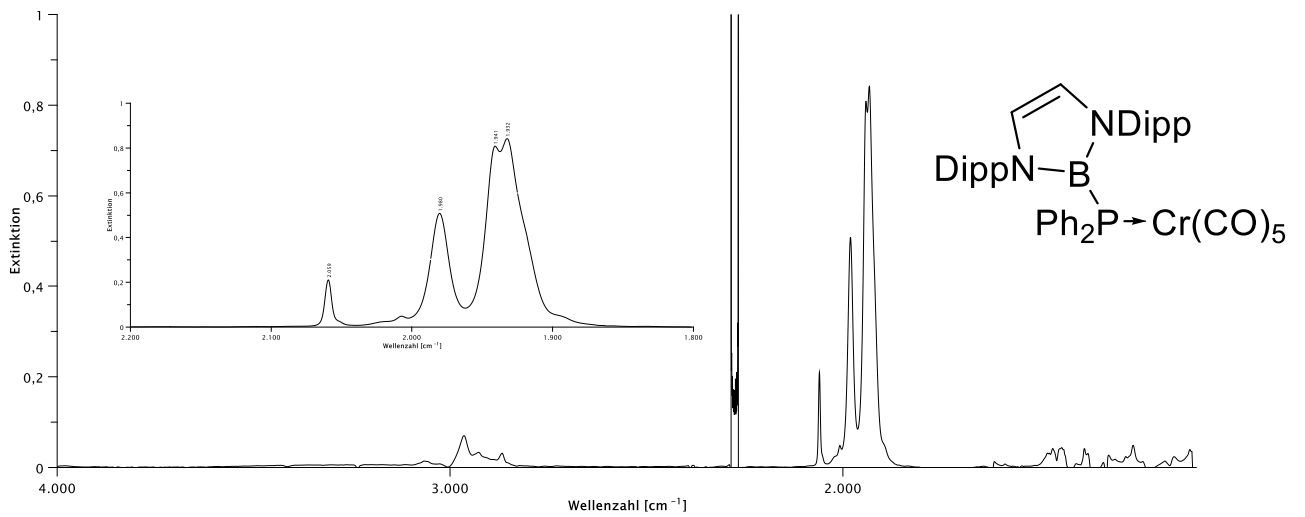
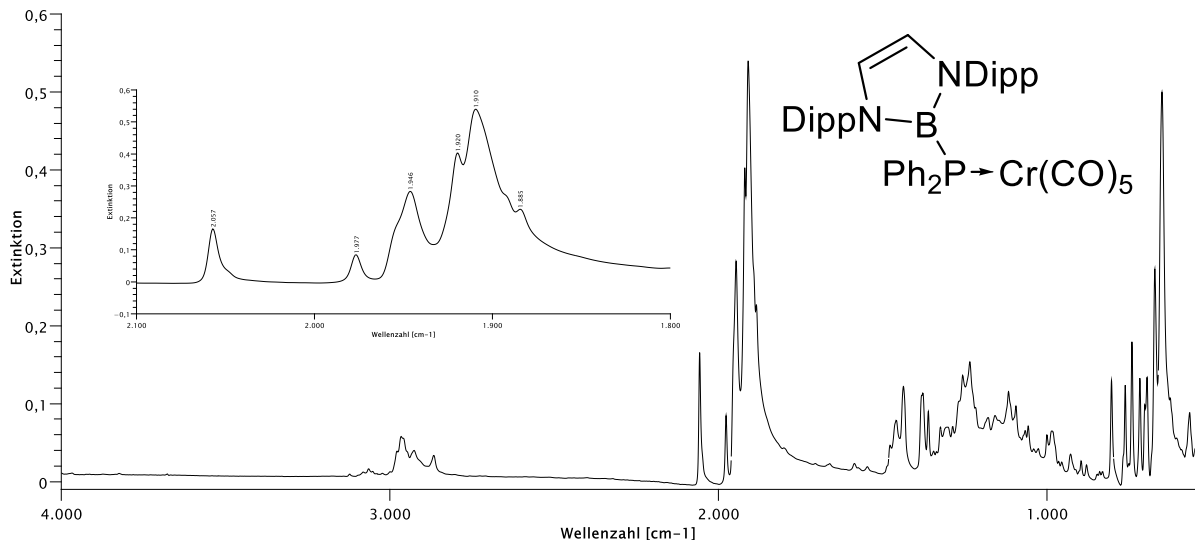
Abbildung 8.163: $^1\text{H-NMR}$ von $\text{PtO}_2(\text{DippBPPH}_2)_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.164: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{PtO}_2(\text{DippBPPH}_2)_2$ in C_6D_6 .

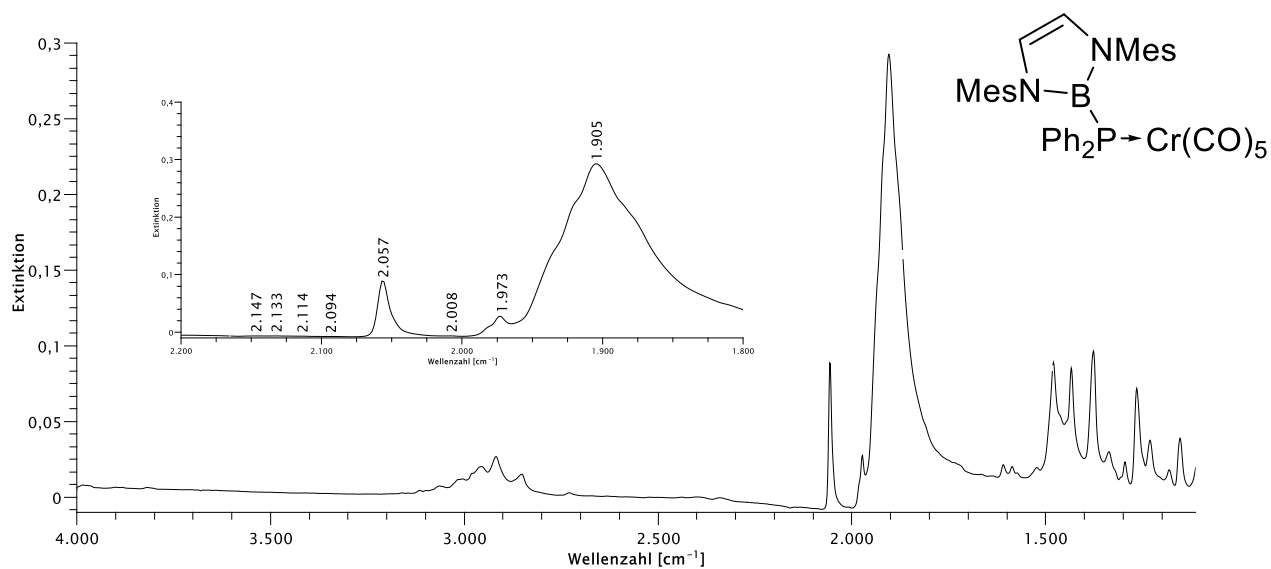
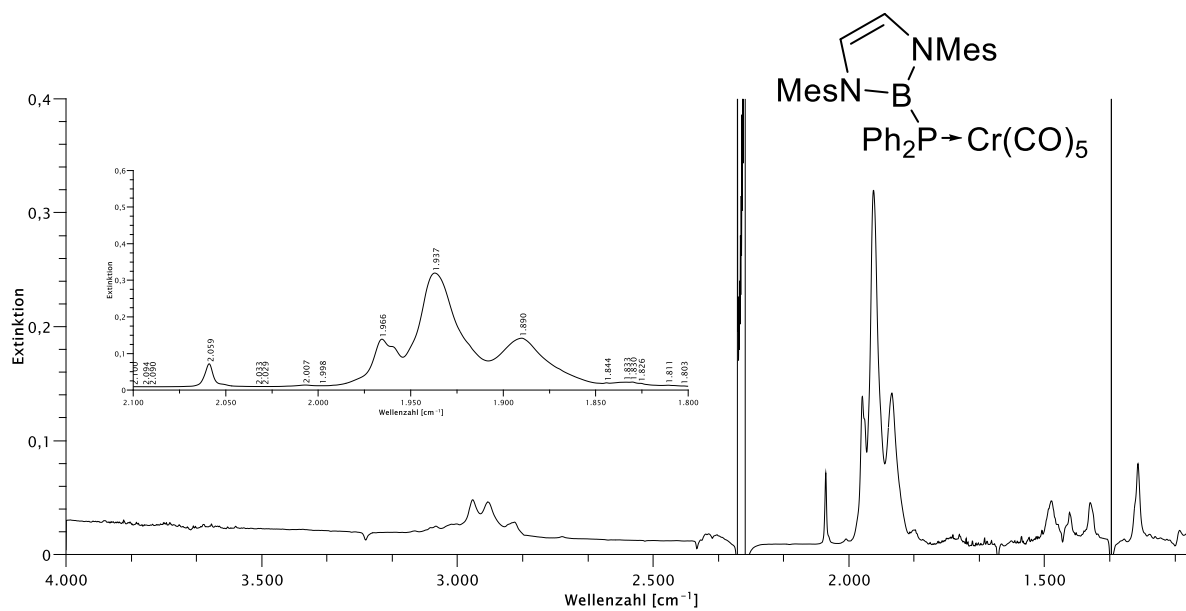
Abbildung 8.165: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{PtO}_2(\text{DippBPh}_2)_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.166: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{PtO}_2(\text{DippBPh}_2)_2$ in C_6D_6 .

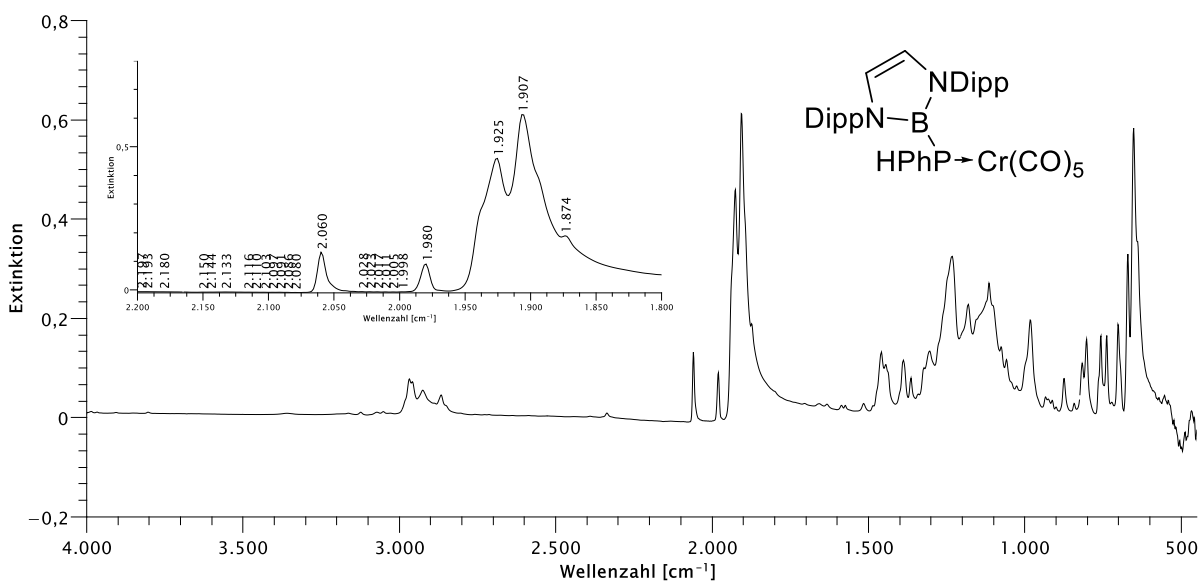
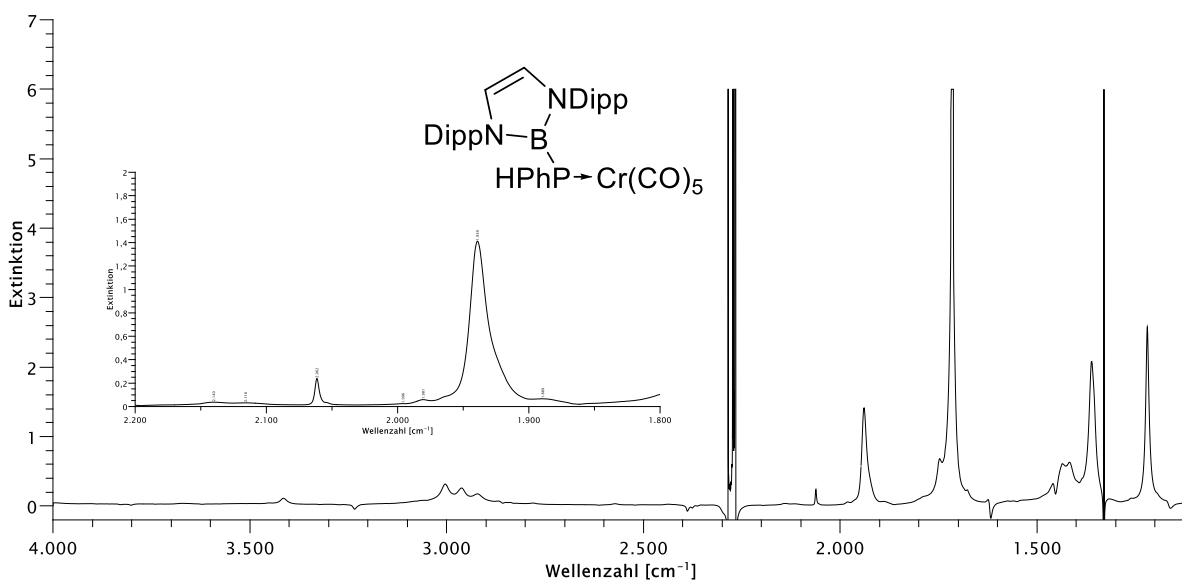
Abbildung 8.167: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Pd}(\text{DippBPPH}_2)_2$ in Et_2O .Abbildung 8.168: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{Pd}(\text{DippBPPH}_2)_2$ in Et_2O .

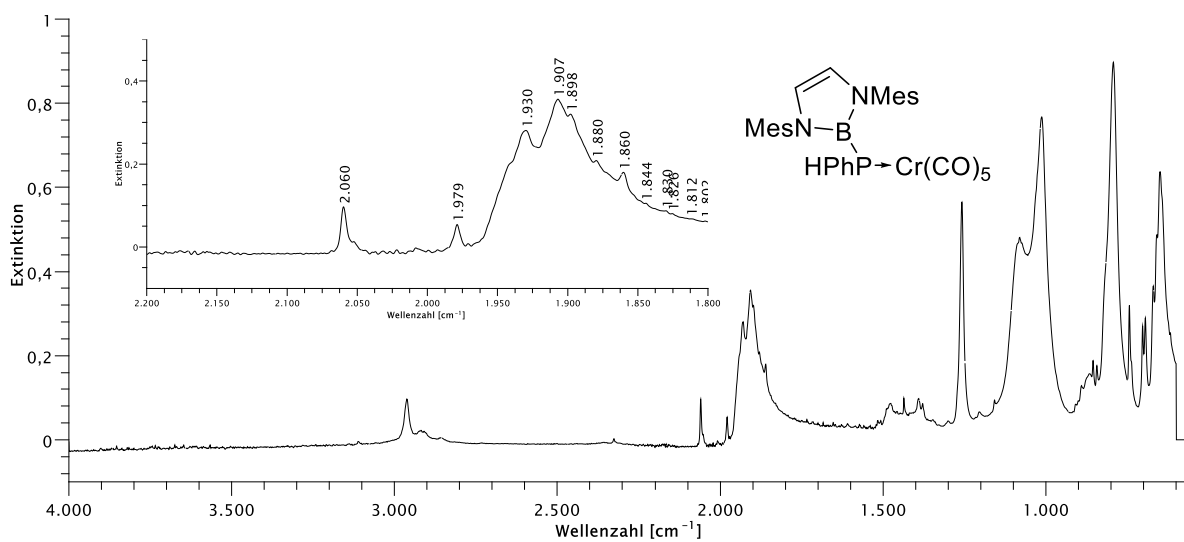
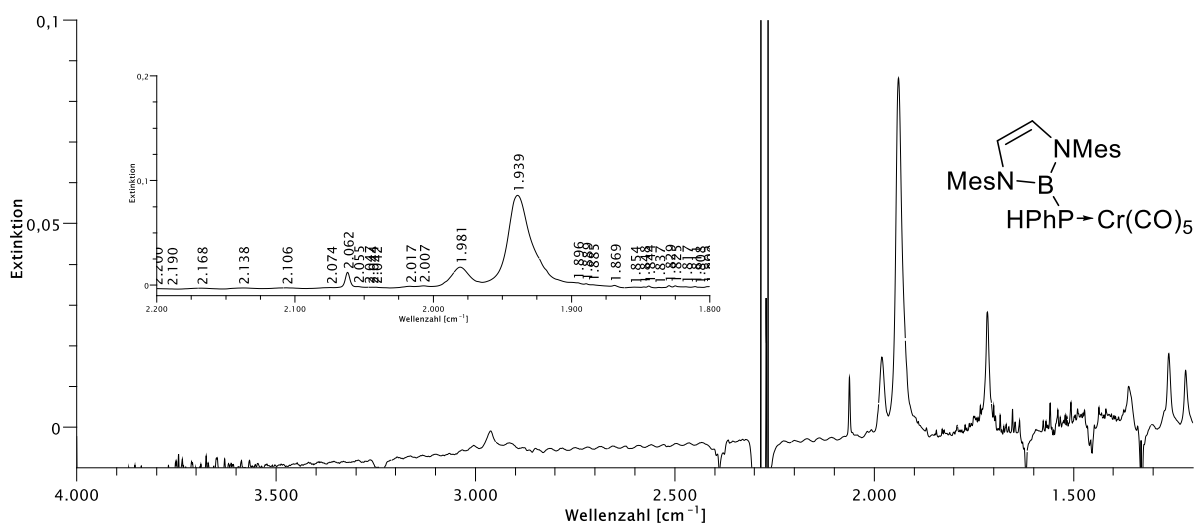
Abbildung 8.169: $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{PdO}_2(\text{DippBPPH}_2)_2$ in C_6D_6 .Abbildung 8.170: $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR von $\text{PdO}_2(\text{DippBPPH}_2)_2$ in C_6D_6 .

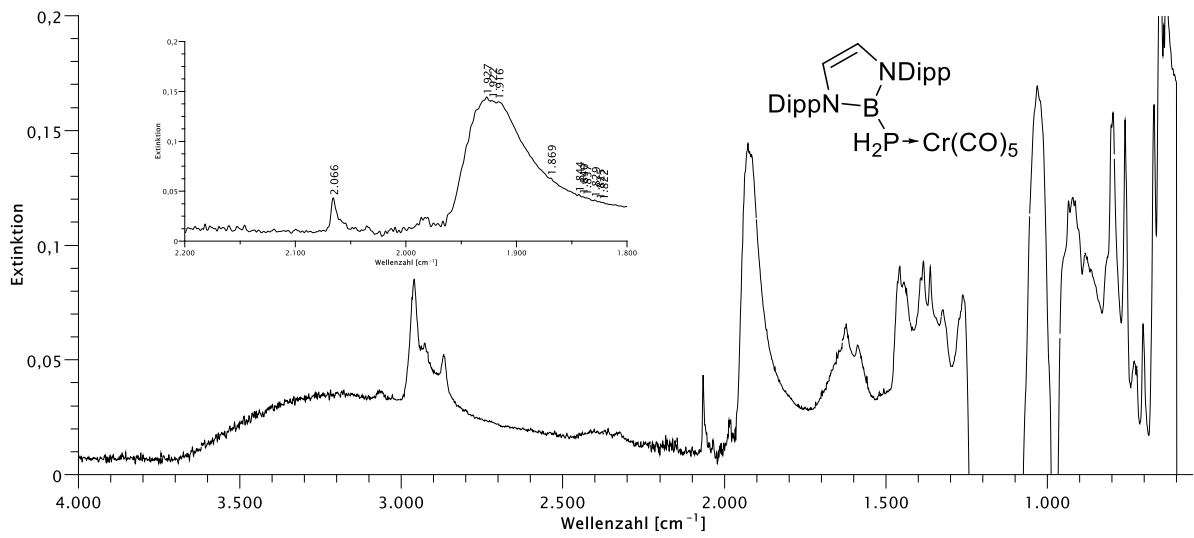
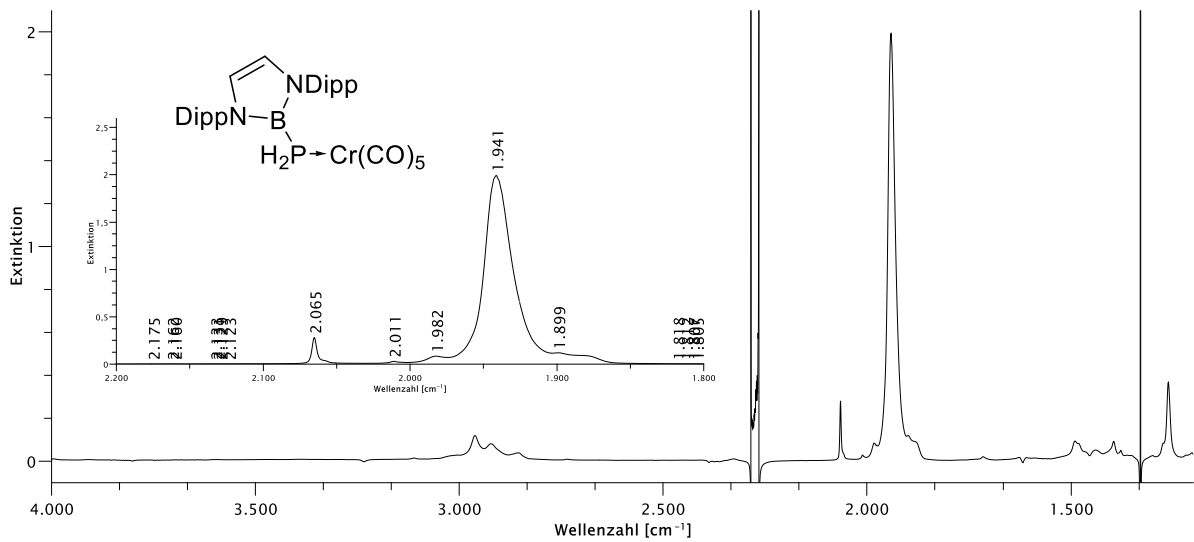
8.3 IR-Spektren

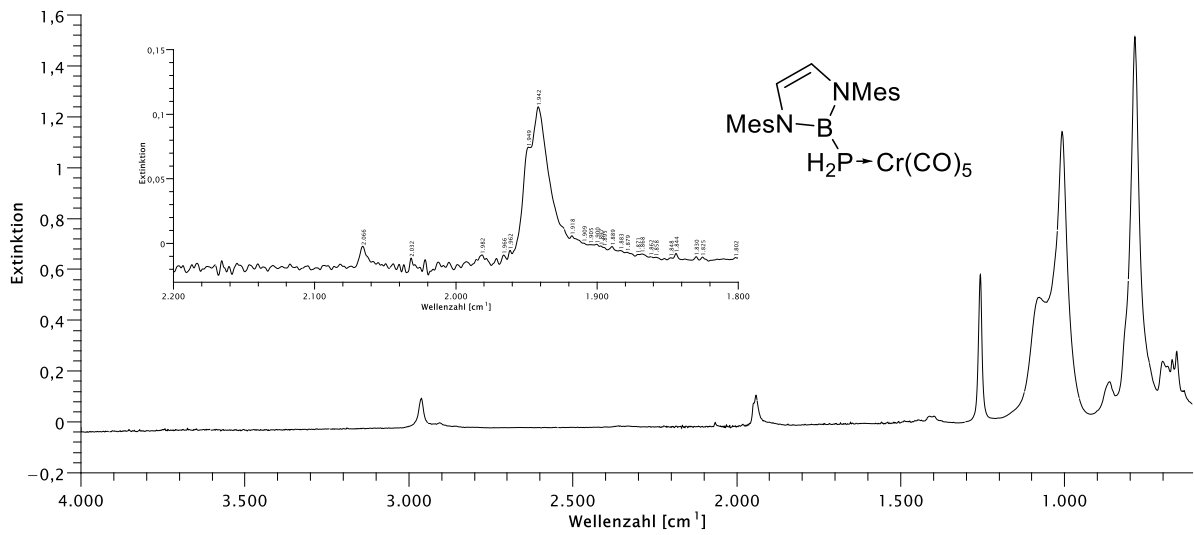
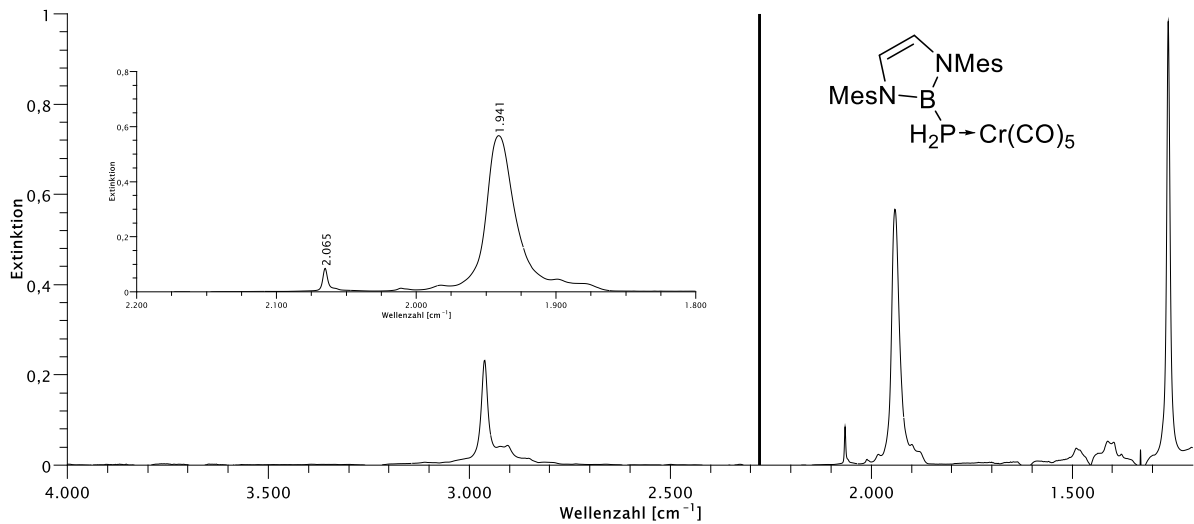


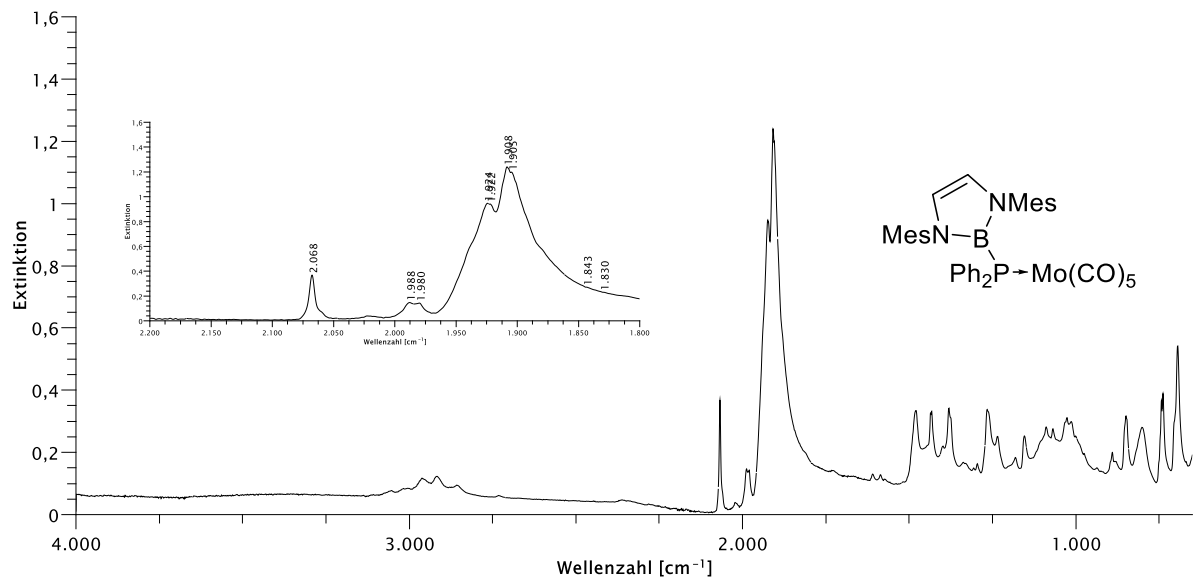
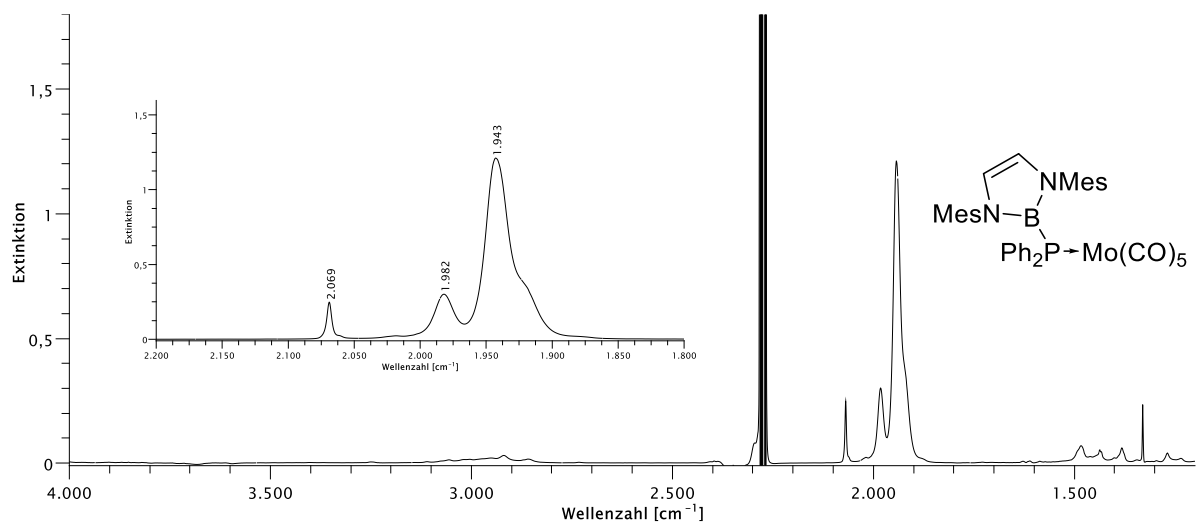
Abbildung 8.173: IR-Spektrum von Cr(CO)₅MesBPPH₂ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.174: IR-Spektrum von Cr(CO)₅MesBPPH₂ in C₆D₆ mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.

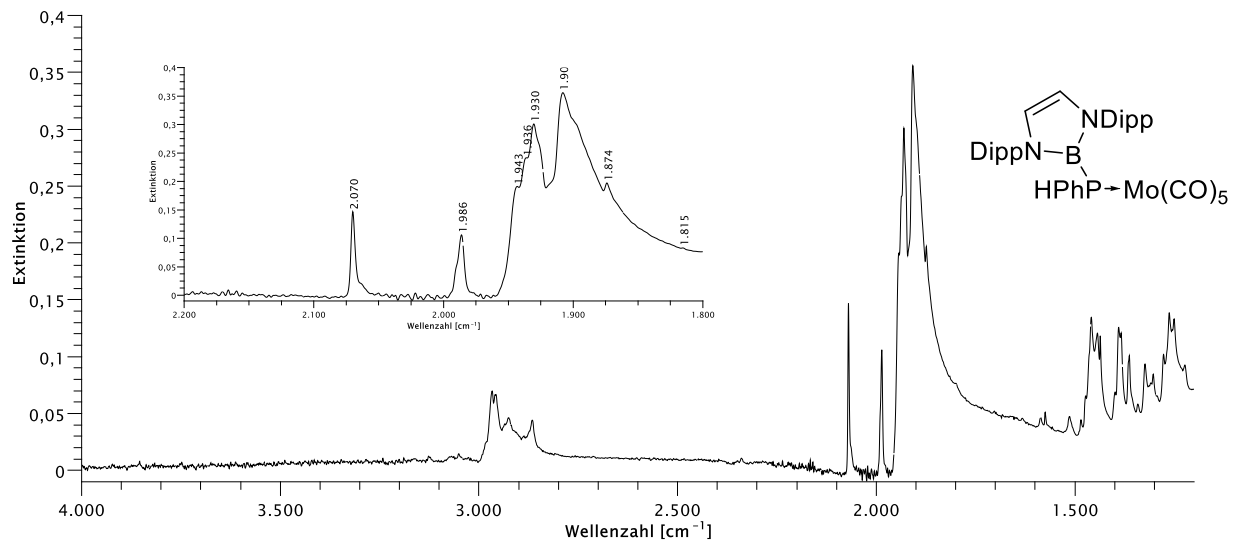
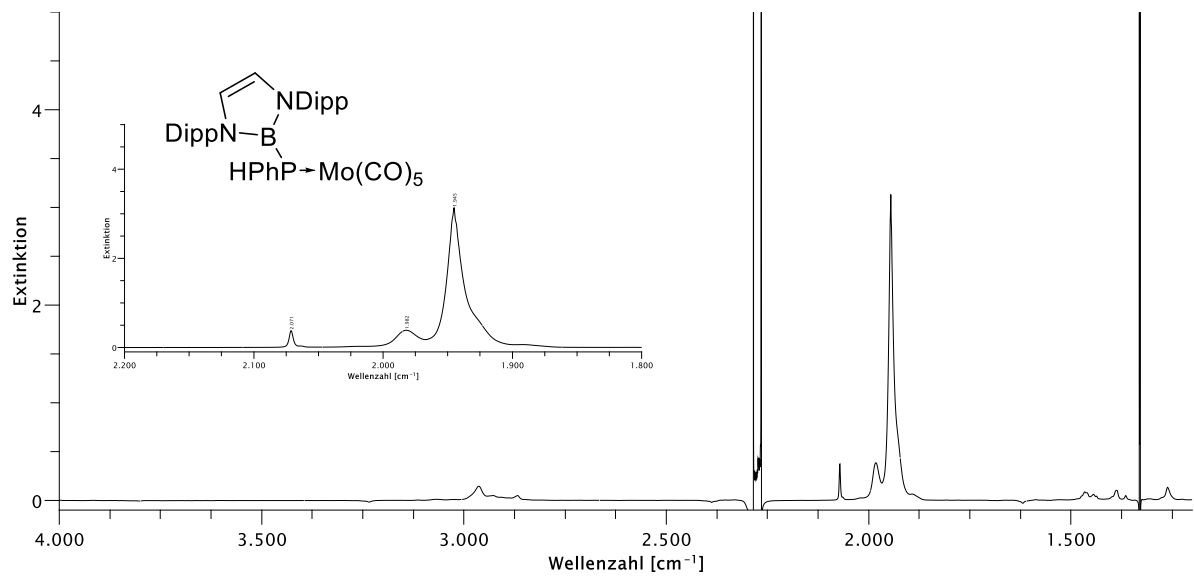
Abbildung 8.175 IR-Spektrum von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.Abbildung 8.176: IR-Spektrum von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.

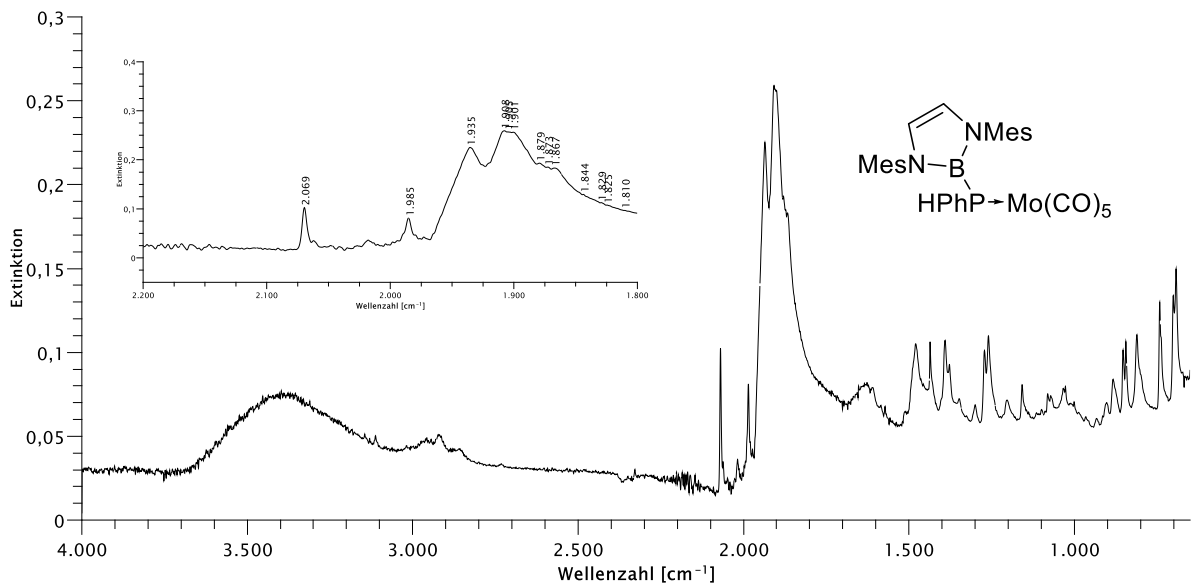
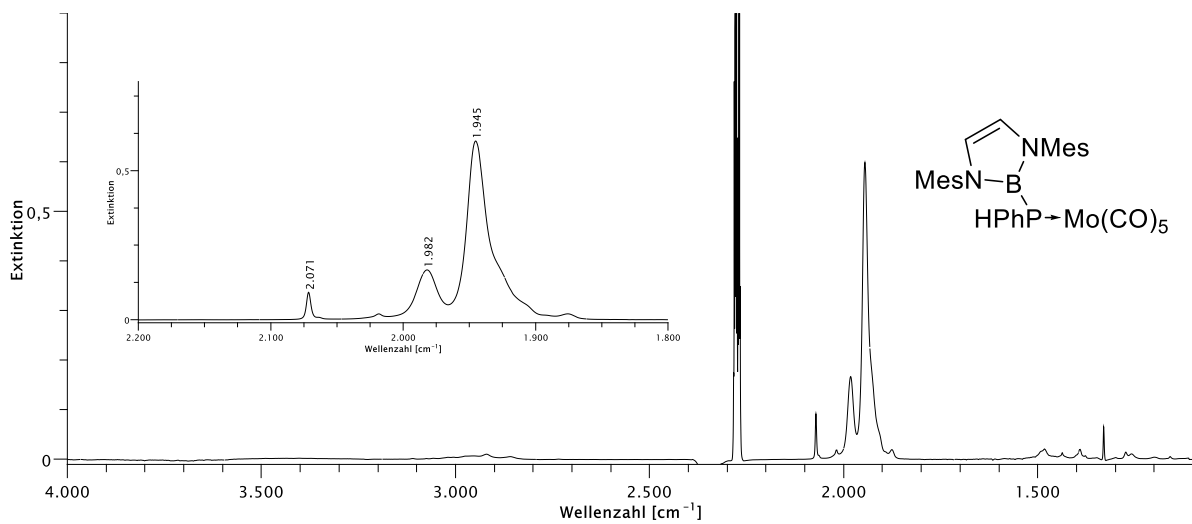
Abbildung 8.177: IR-Spektrum von $\text{Cr(CO)}_5\text{MesBPPH}$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.178: IR-Spektrum von $\text{Cr(CO)}_5\text{MesBPPH}$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.

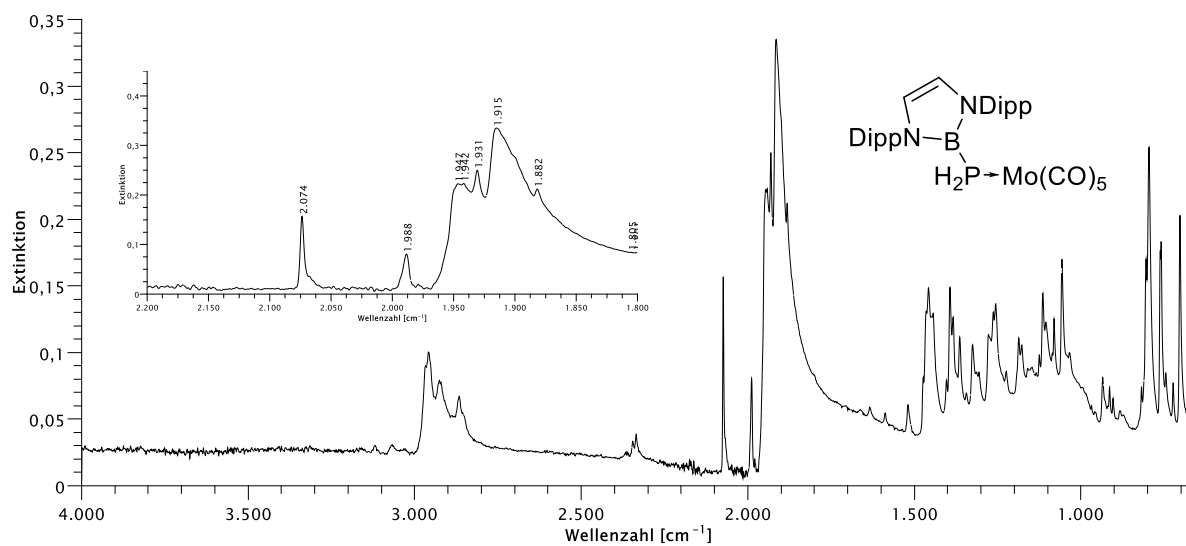
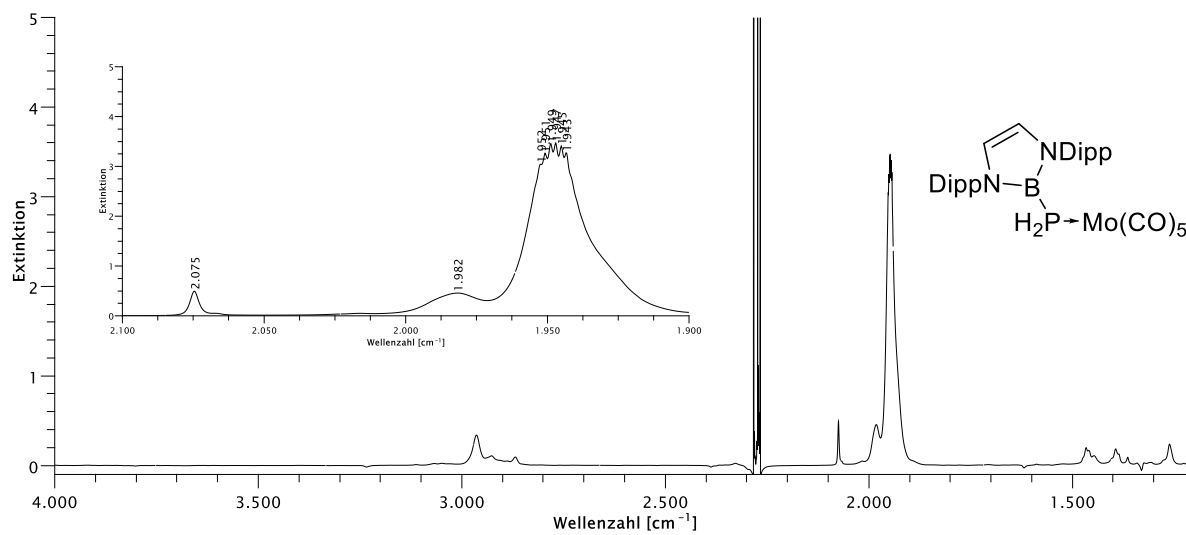
Abbildung 8.179: IR-Spektrum von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPH}_2$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.180: IR-Spektrum von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPH}_2$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.

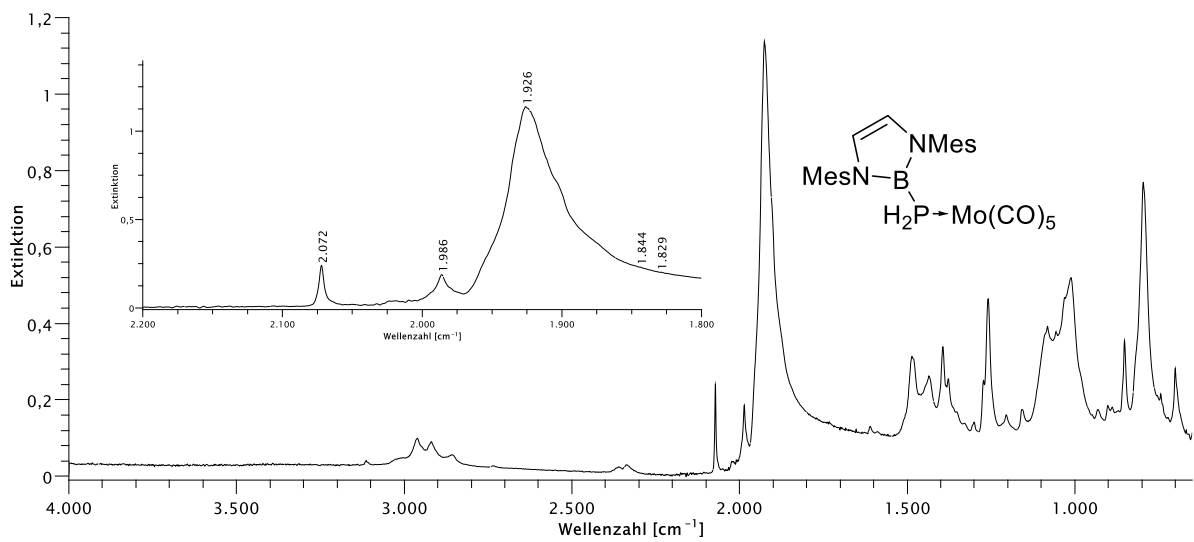
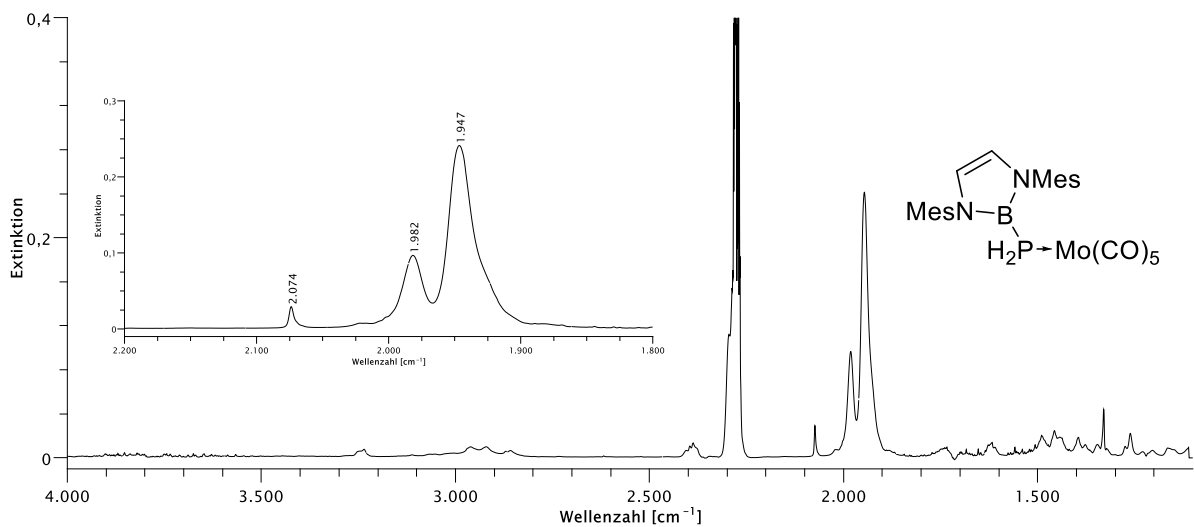
Abbildung 8.181: IR-Spektrum von $\text{Cr(CO)}_5\text{MesBPH}_2$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.182: IR-Spektrum von $\text{Cr(CO)}_5\text{MesBPH}_2$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.

Abbildung 8.183: IR-Spektrum von $\text{Mo(CO)}_5\text{MesBPPH}_2$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.184: IR-Spektrum von $\text{Mo(CO)}_5\text{MesBPPH}_2$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.

Abbildung 8.185: IR-Spektrum von $\text{Mo(CO)}_5\text{DippBPPH}$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.Abbildung 8.186: IR-Spektrum von $\text{Mo(CO)}_5\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.

Abbildung 8.187: IR-Spektrum von $\text{Mo(CO)}_5\text{MesBPPH}$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.188: : IR-Spektrum von $\text{Mo(CO)}_5\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.

Abbildung 8.189: IR-Spektrum von Mo(CO)₅DippBPH₂ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.190: IR-Spektrum von Mo(CO)₅DippBPH₂ in C₆D₆ mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.

Abbildung 8.191: IR-Spektrum von Mo(CO)₅MesBPH₂ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.192: IR-Spektrum von Mo(CO)₅MesBPH₂ in C₆D₆ mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.

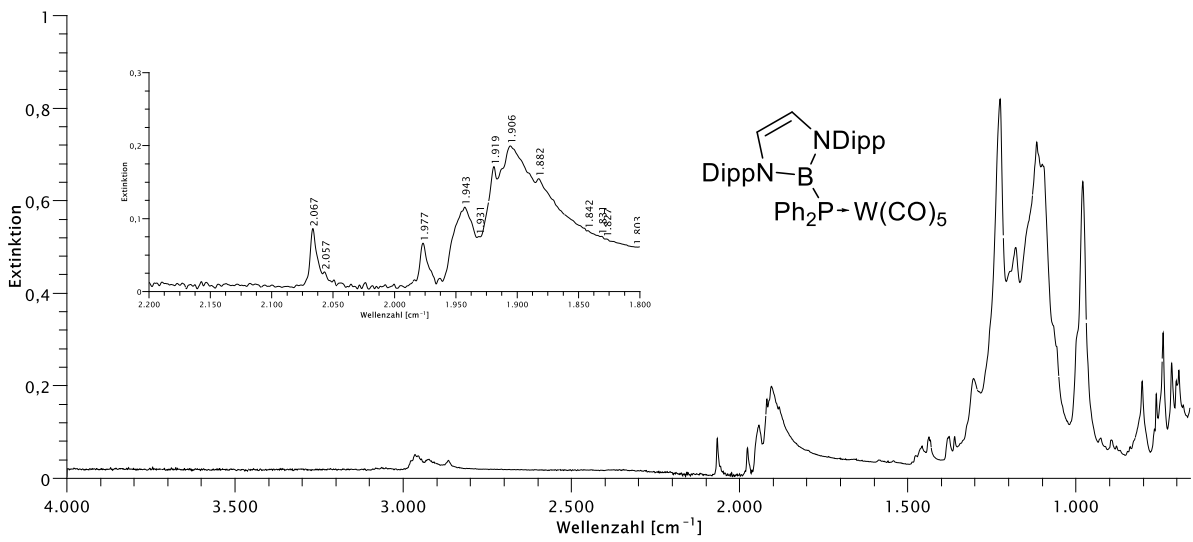


Abbildung 8.193: IR-Spektrum von $W(CO)_5DippBPPH_2$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.

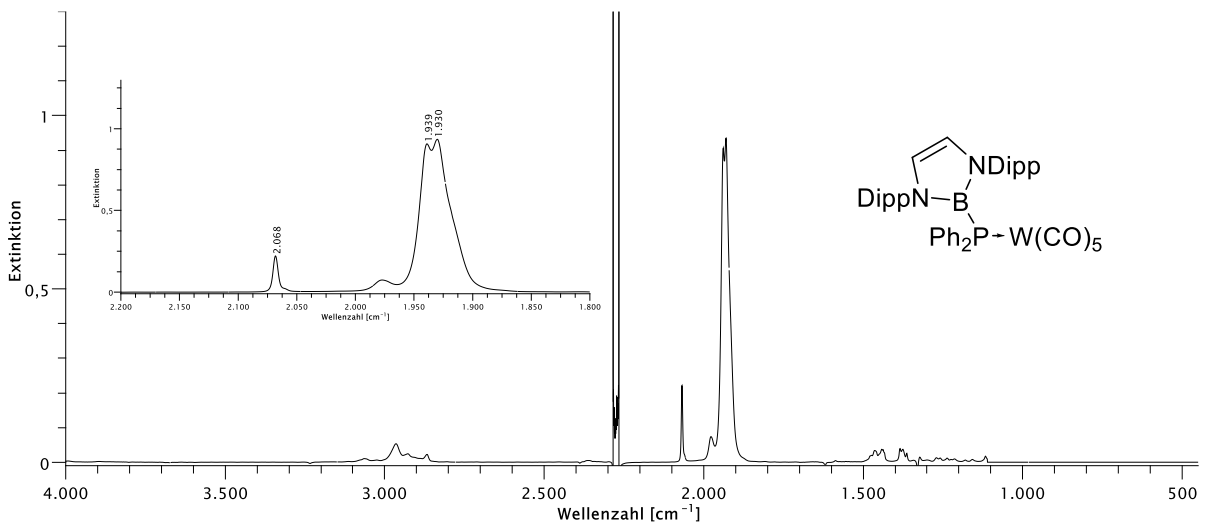
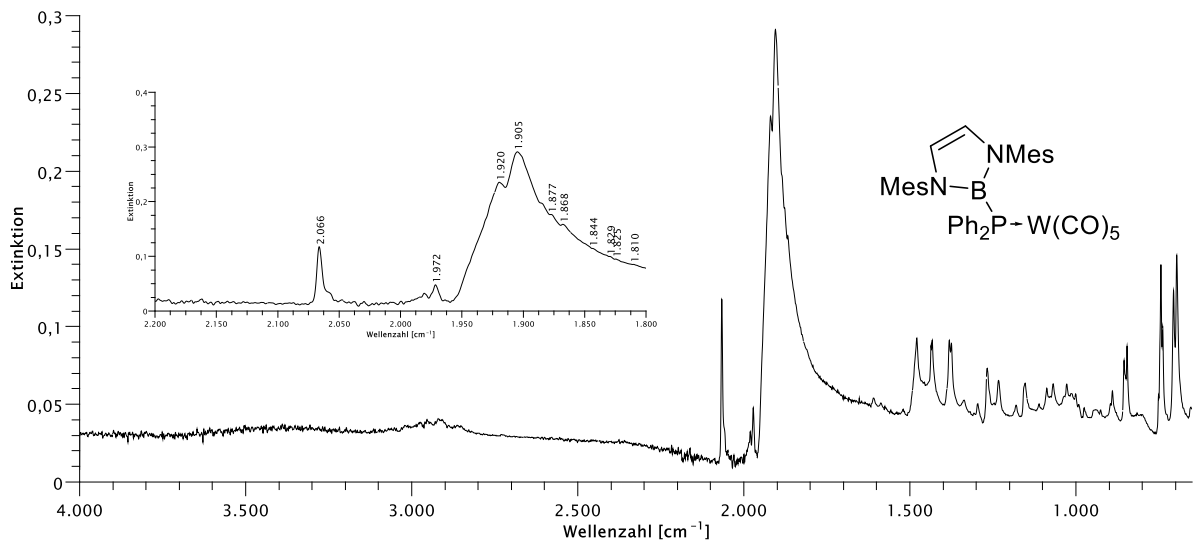
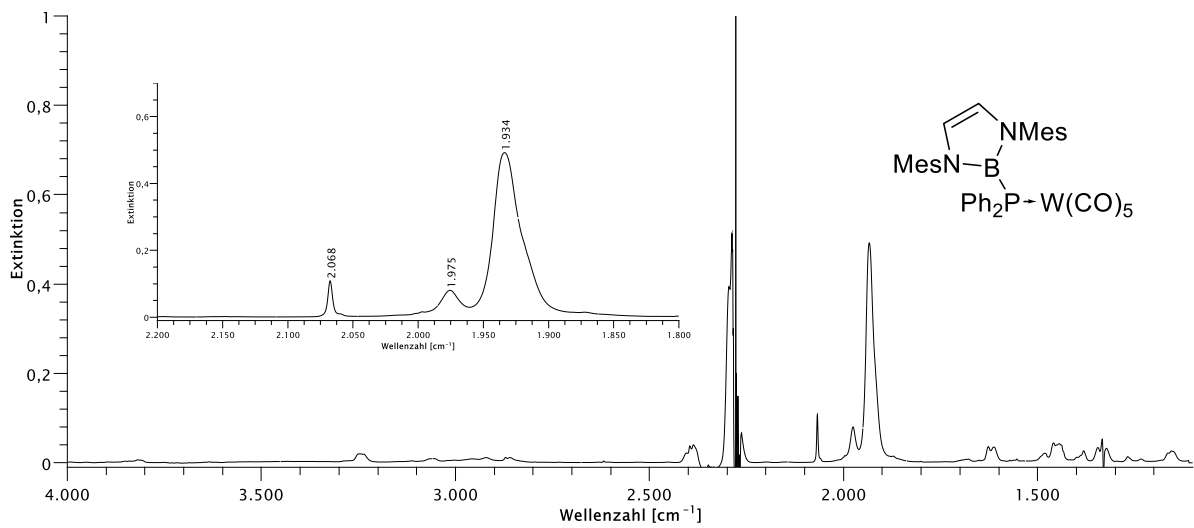
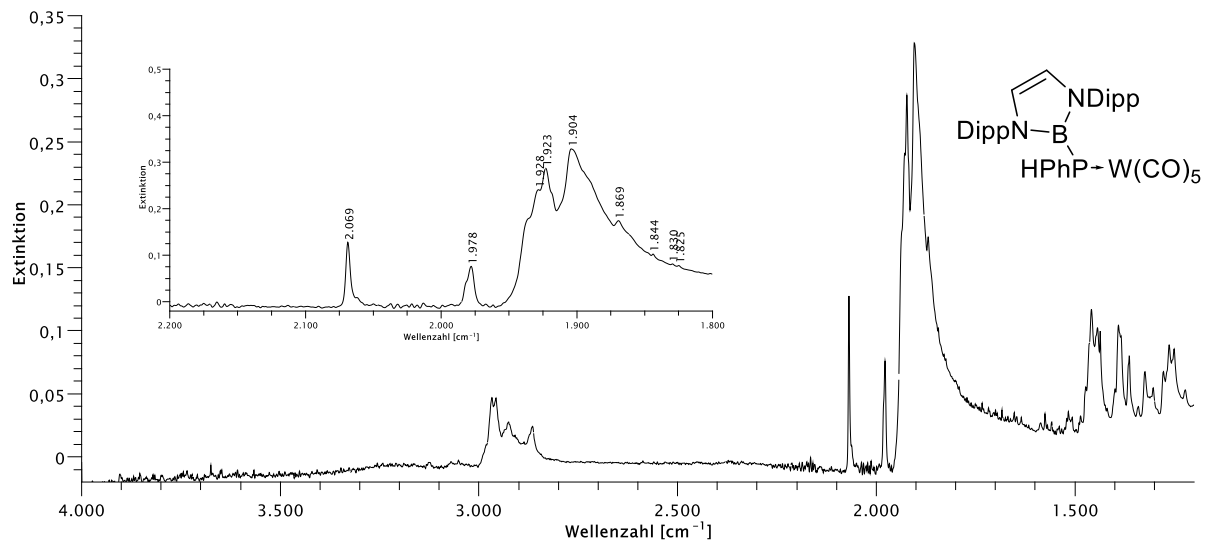
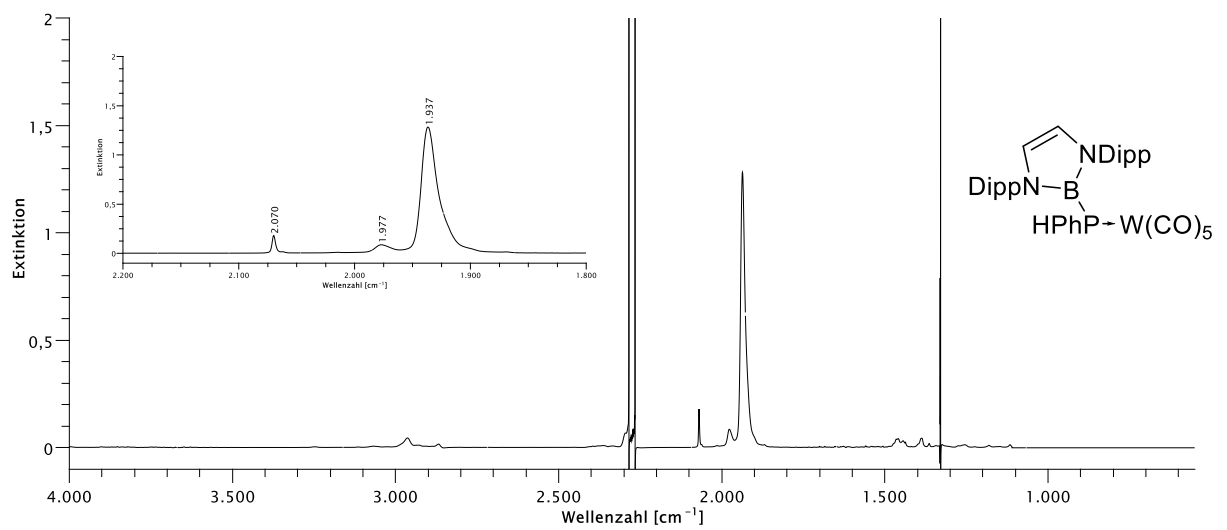
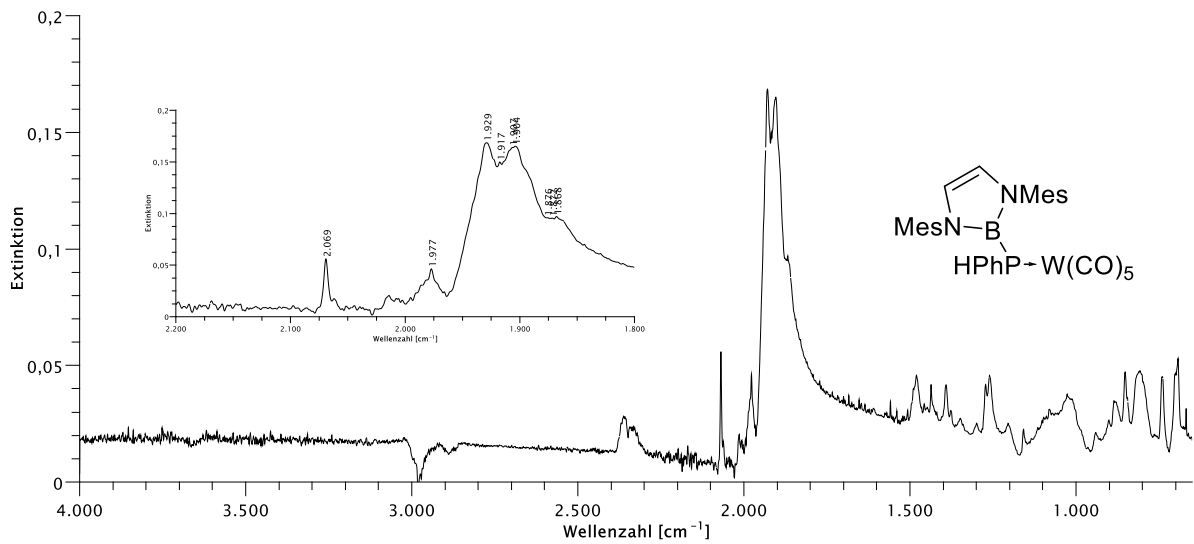
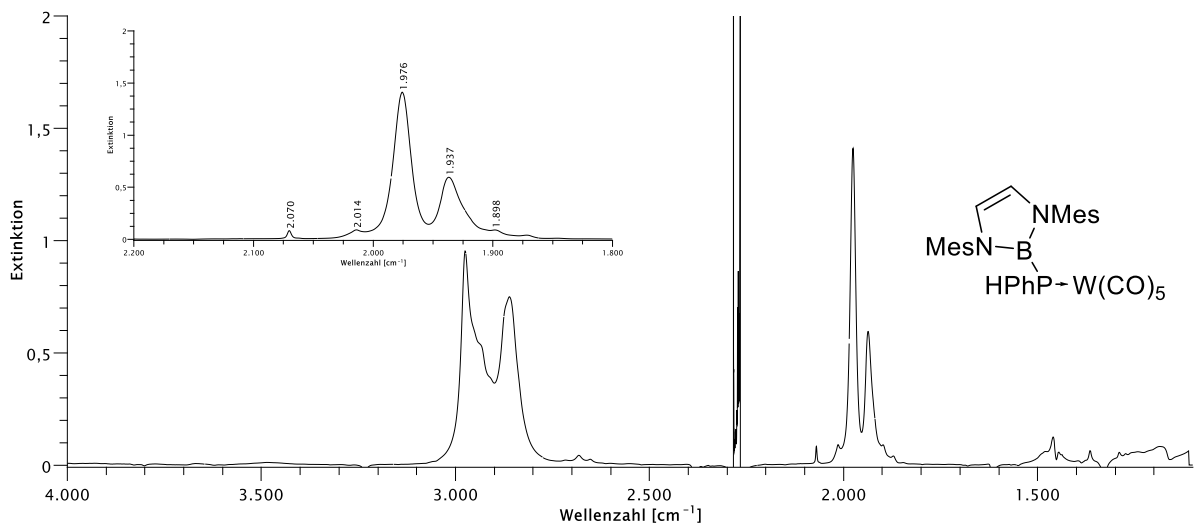
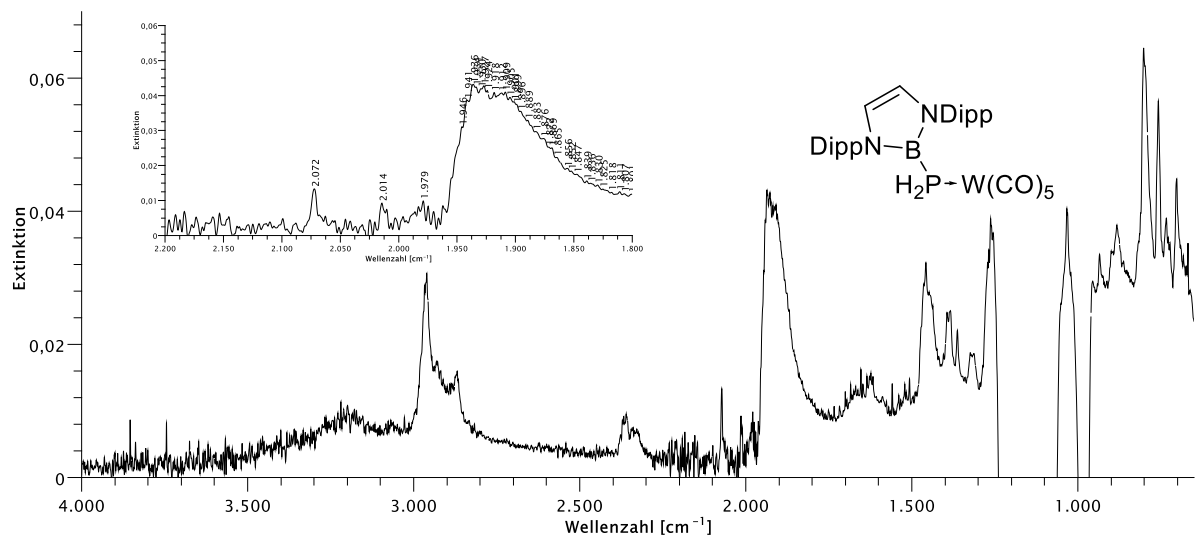
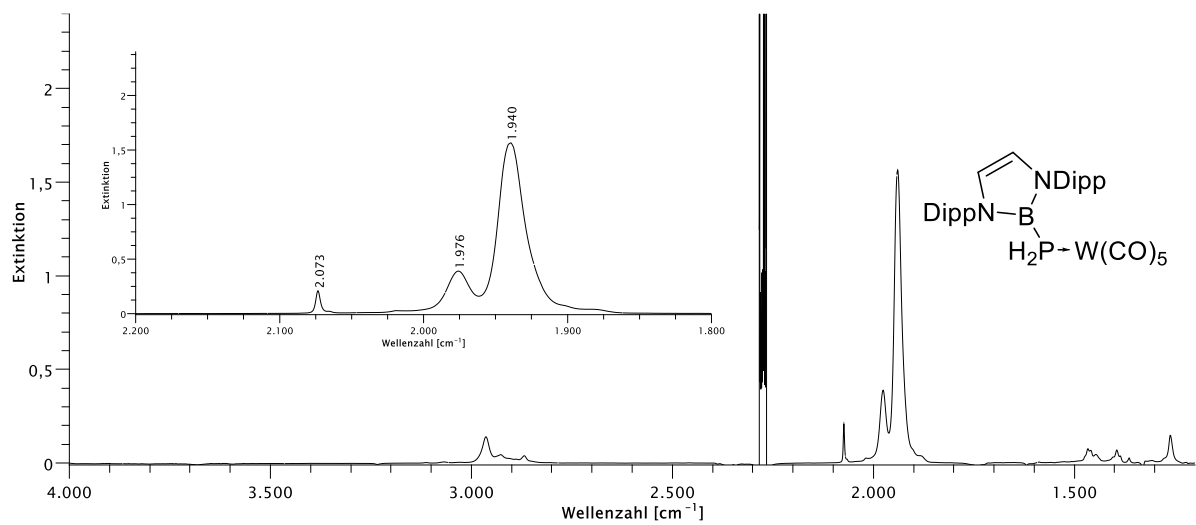


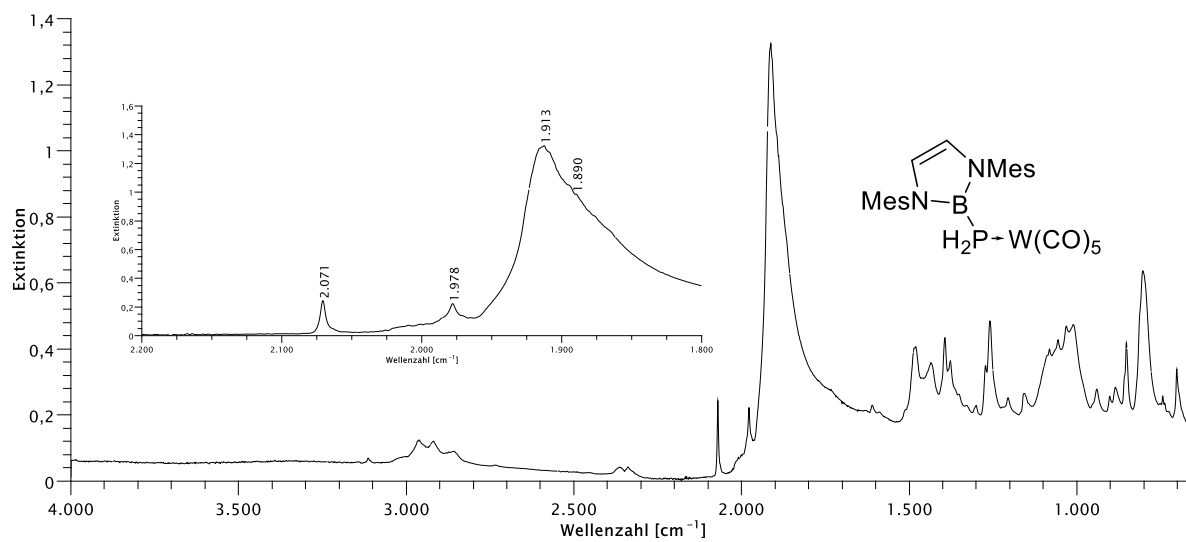
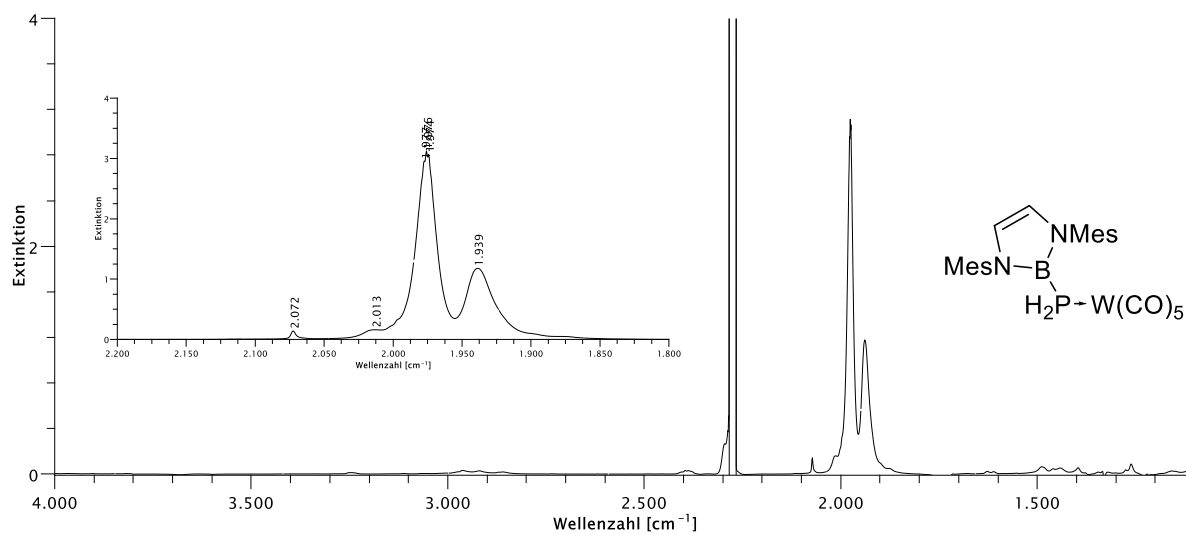
Abbildung 8.194: IR-Spektrum von $W(CO)_5DippBPPH_2$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.

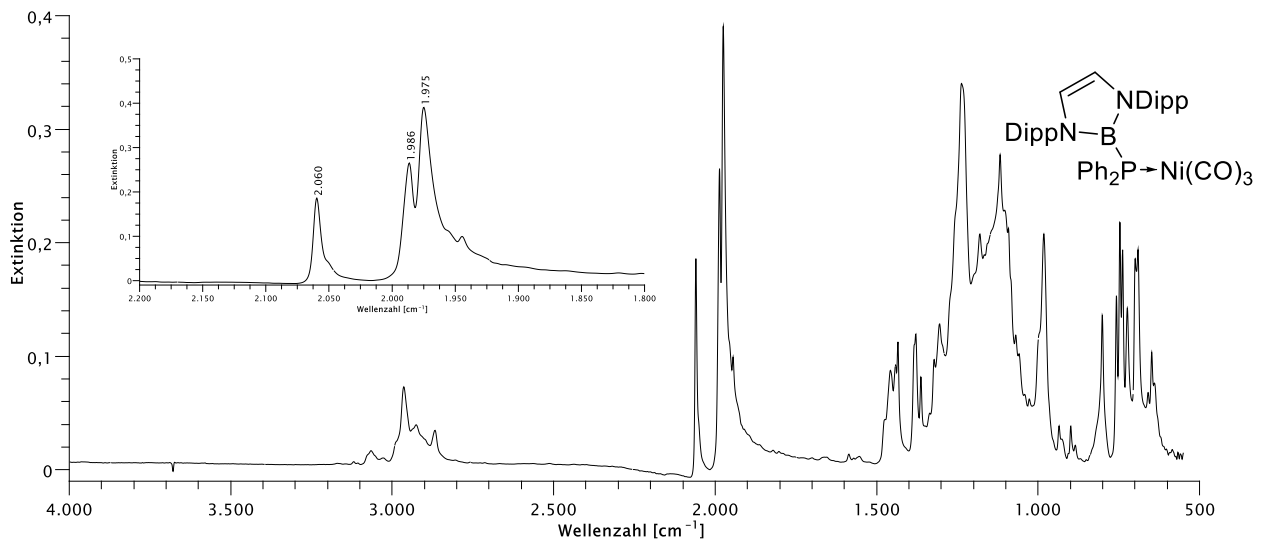
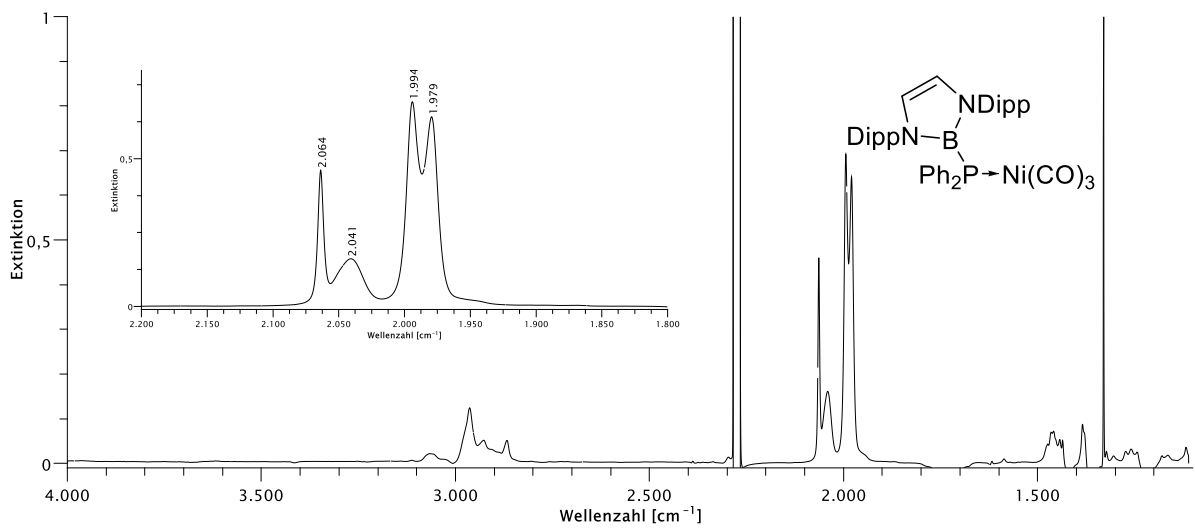
Abbildung 8.195: IR-Spektrum von $W(CO)_5MesBPPPh_2$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.196: IR-Spektrum von $W(CO)_5MesBPPPh_2$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.

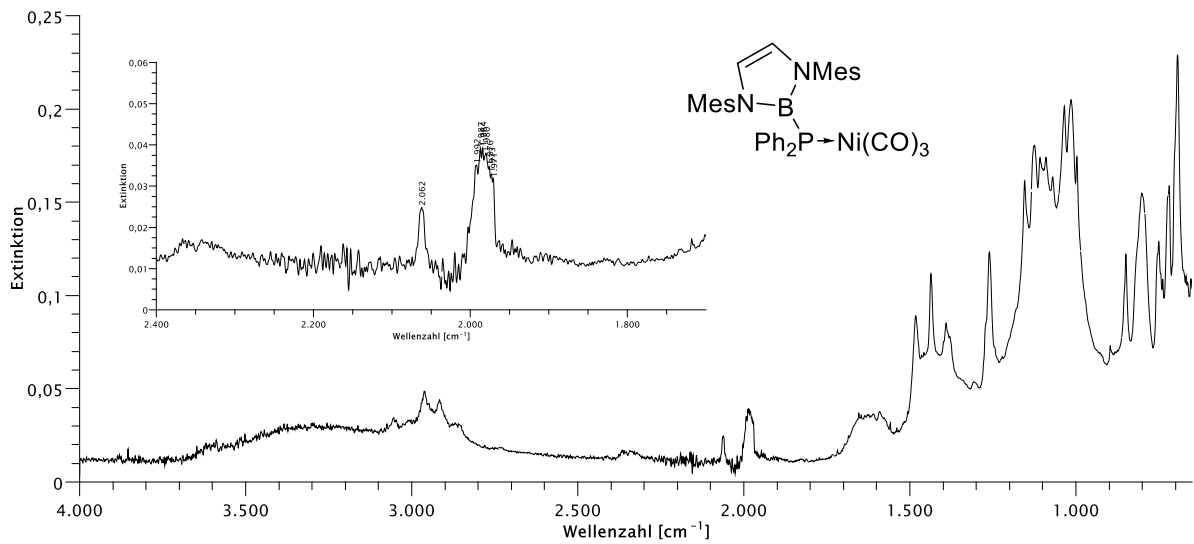
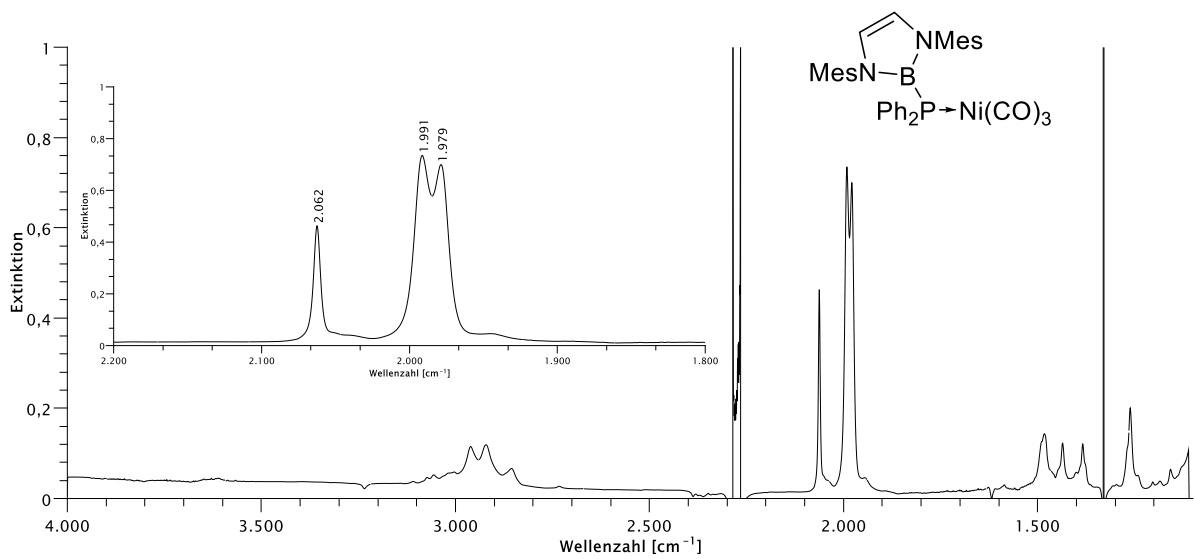
Abbildung 8.197: IR-Spektrum von $W(CO)_5DippBPPH$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.198: IR-Spektrum von $W(CO)_5DippBPH_2$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.

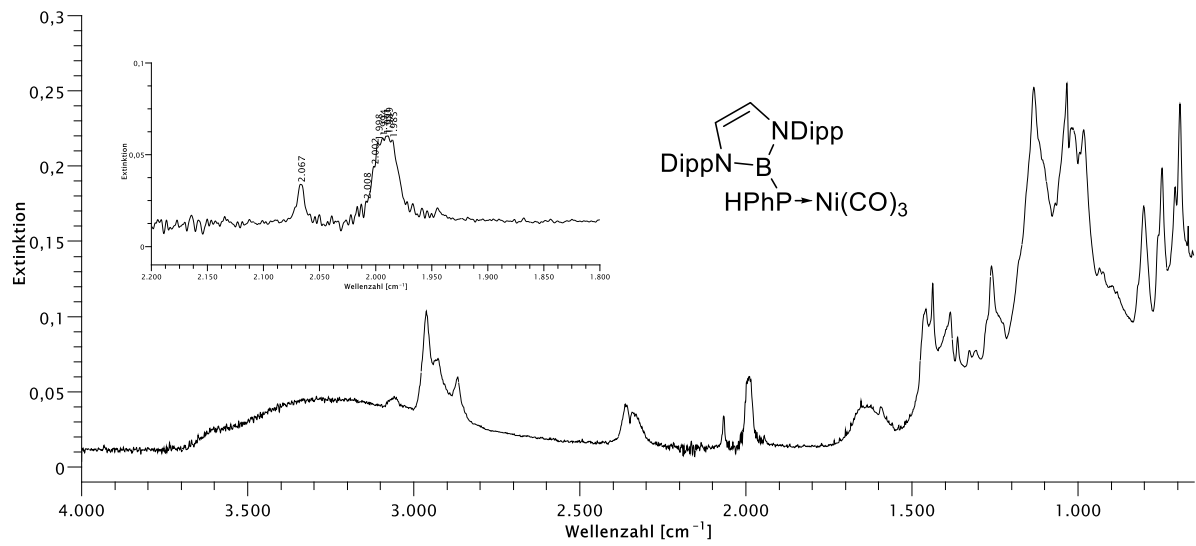
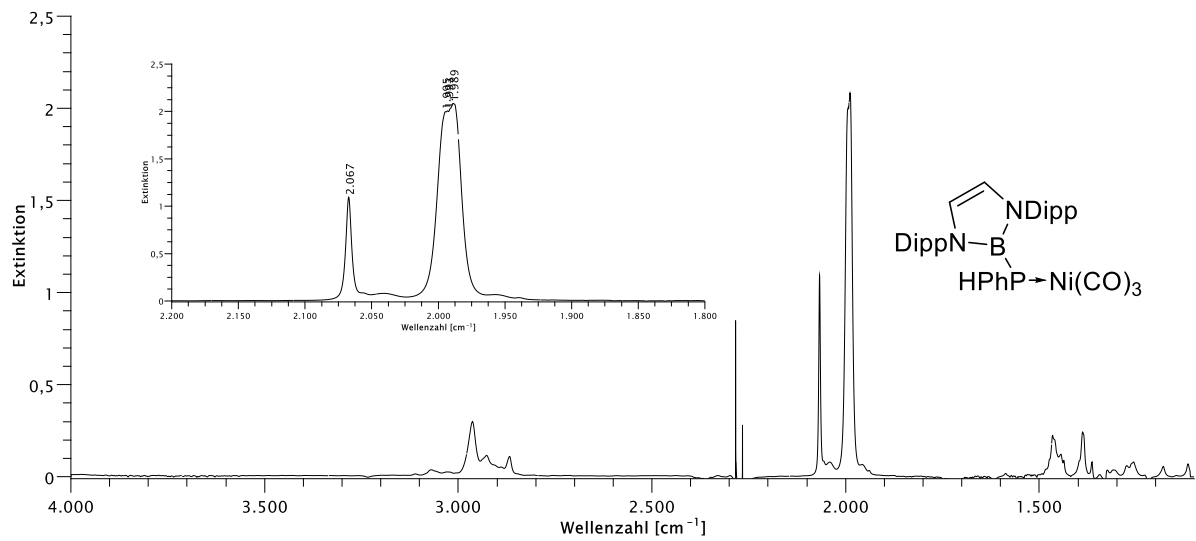
Abbildung 8.199: IR-Spektrum von $\text{W}(\text{CO})_5\text{MesBPPH}$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.200: IR-Spektrum von $\text{W}(\text{CO})_5\text{DippBPH}_2$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.

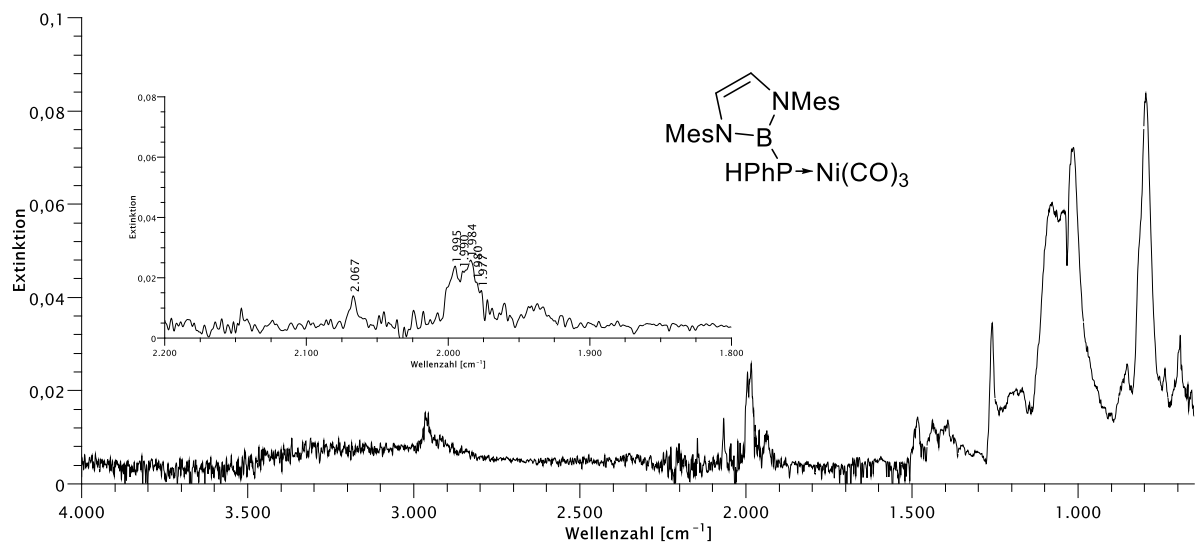
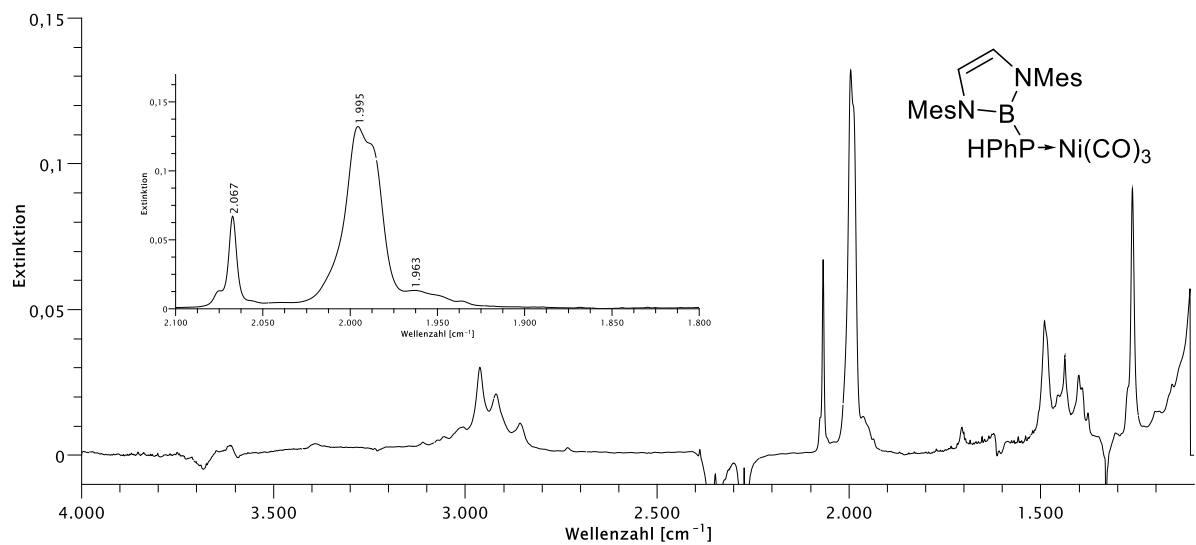
Abbildung 8.201: IR-Spektrum von $W(CO)_5DippBPH_2$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.202: IR-Spektrum von $W(CO)_5DippBPH_2$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.

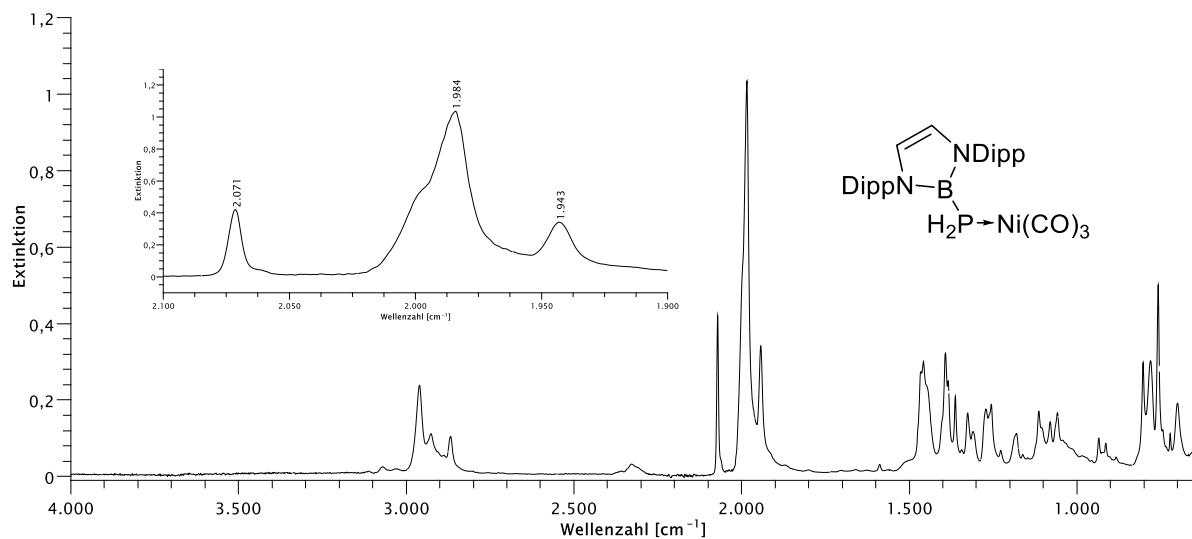
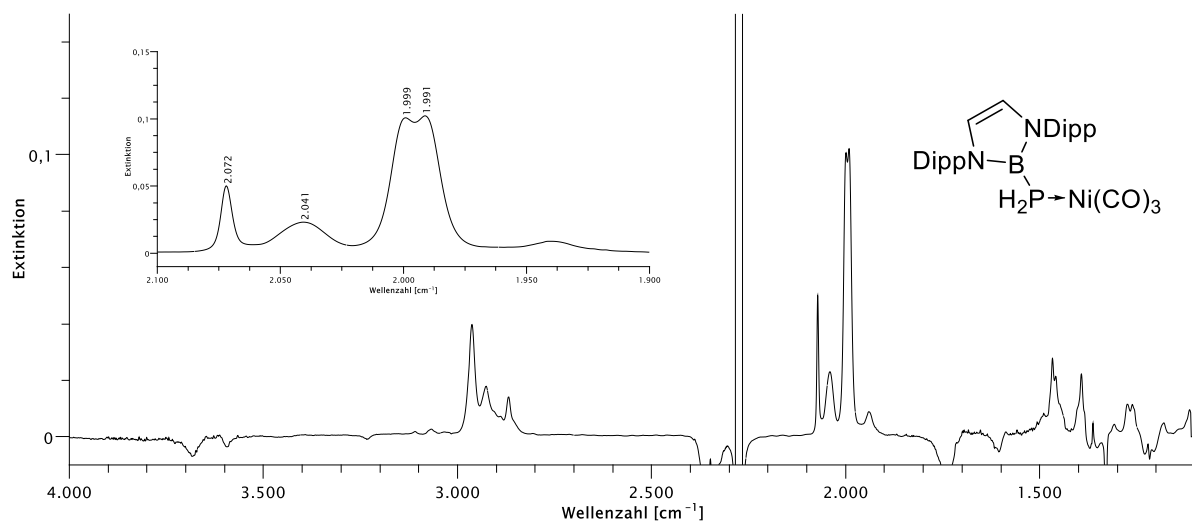
Abbildung 8.203: IR-Spektrum von $W(CO)_5MesBPH_2$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.204: IR-Spektrum von $W(CO)_5MesBPH_2$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.

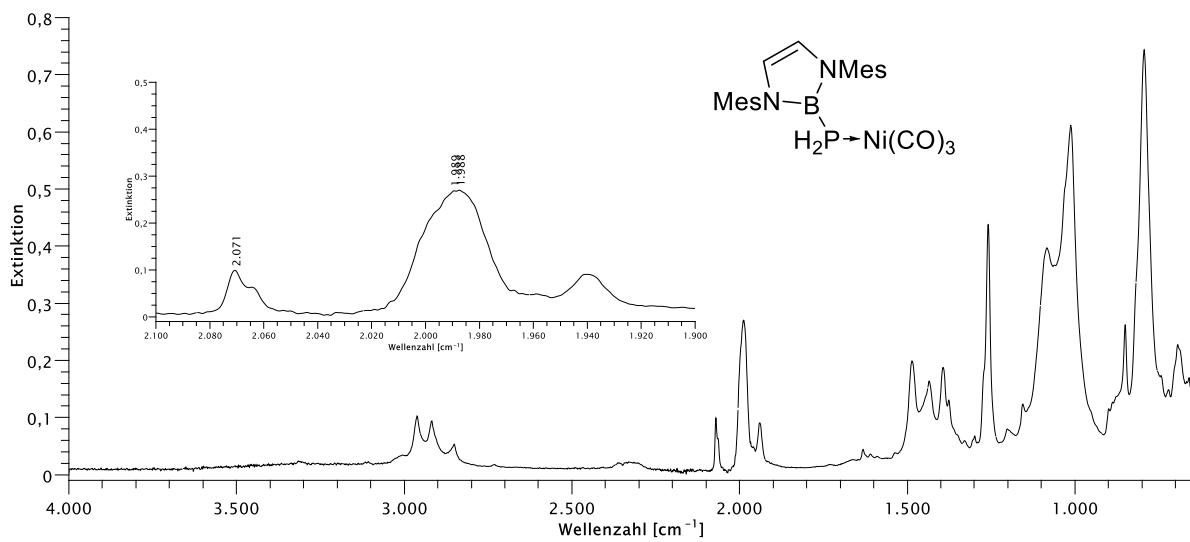
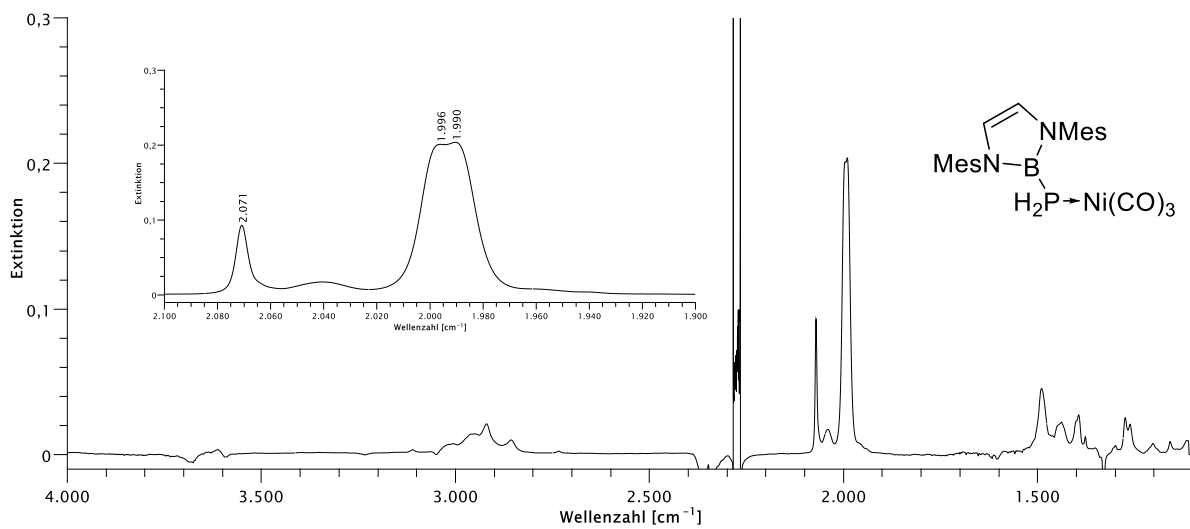
Abbildung 8.205: IR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}_2$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.206: IR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}_2$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.

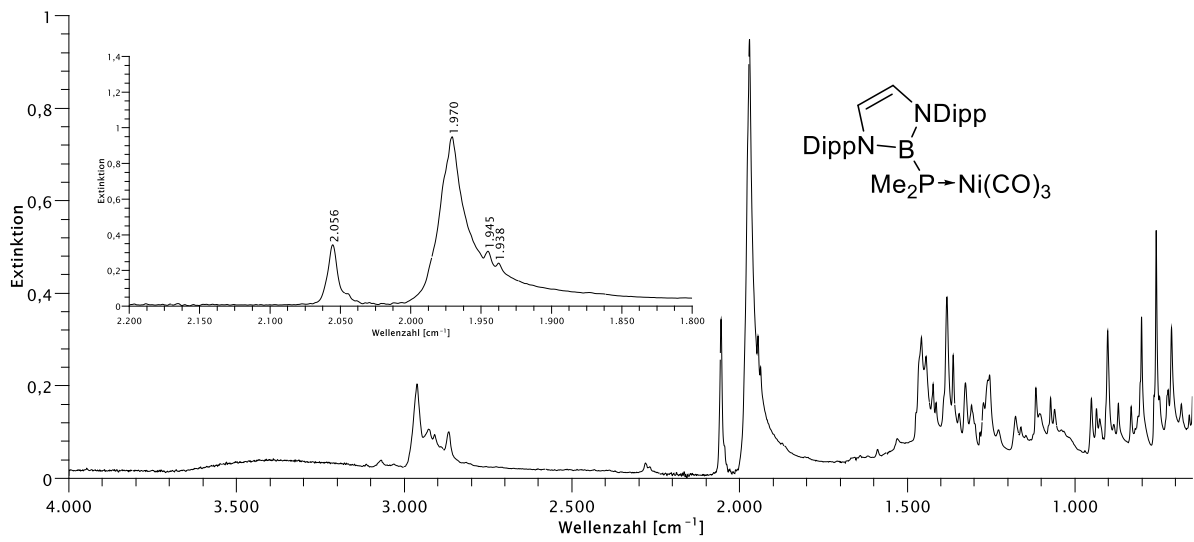
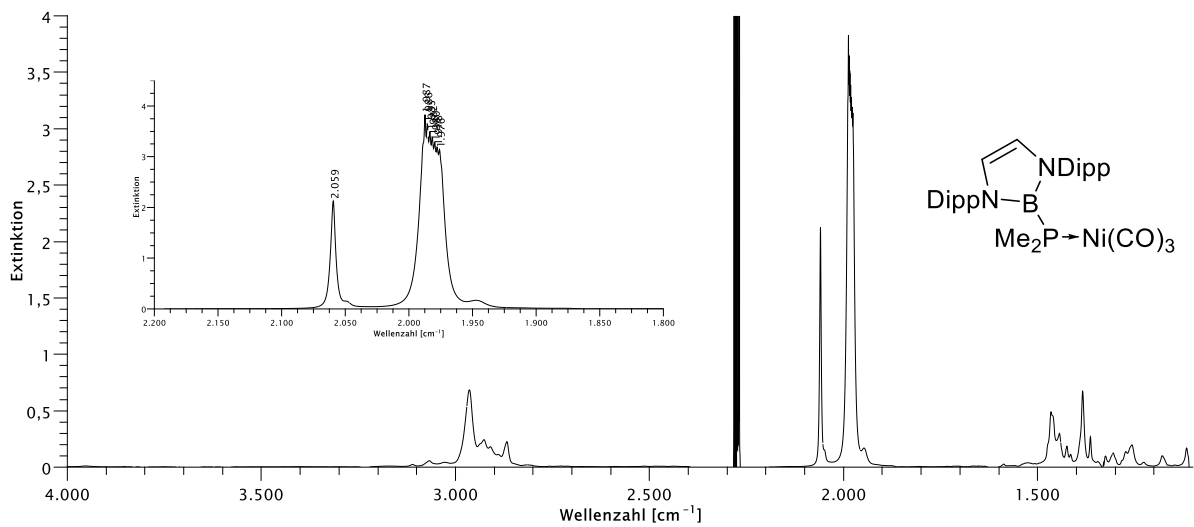
Abbildung 8.207: IR-Spektrum von Ni(CO)₃DippBPh₂ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.208: IR-Spektrum von Ni(CO)₃DippBPh₂ in C₆D₆ mit Ausschnitt der Carbonyl-Region.

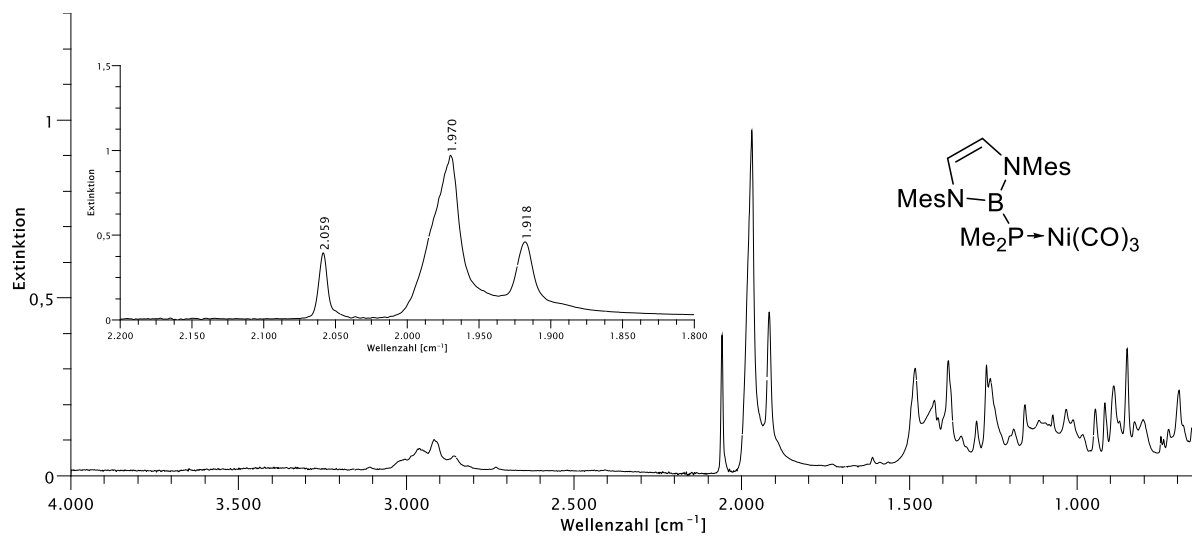
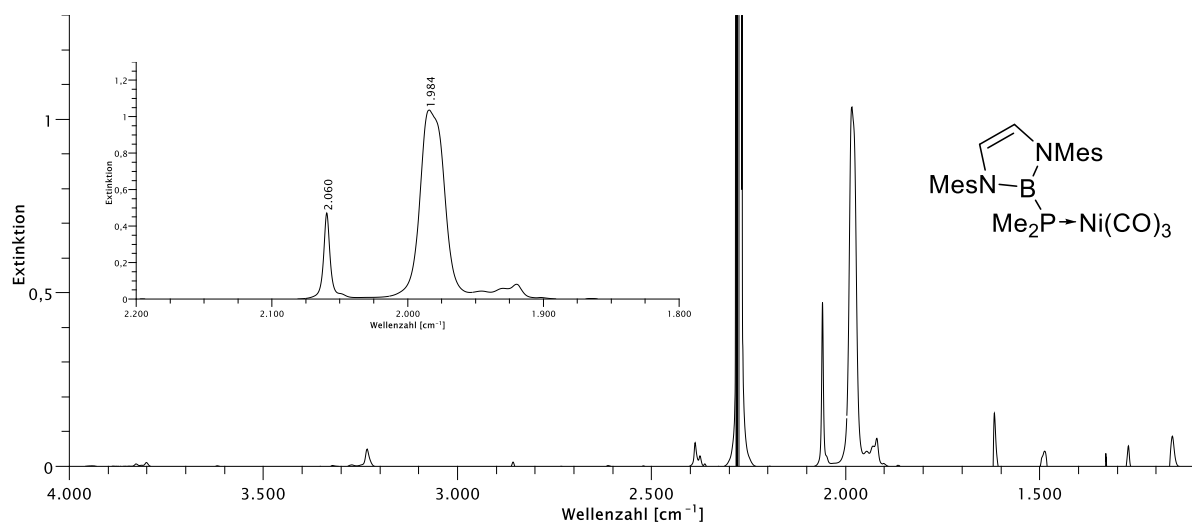
Abbildung 8.209: IR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.210: IR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPH}$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl Region.

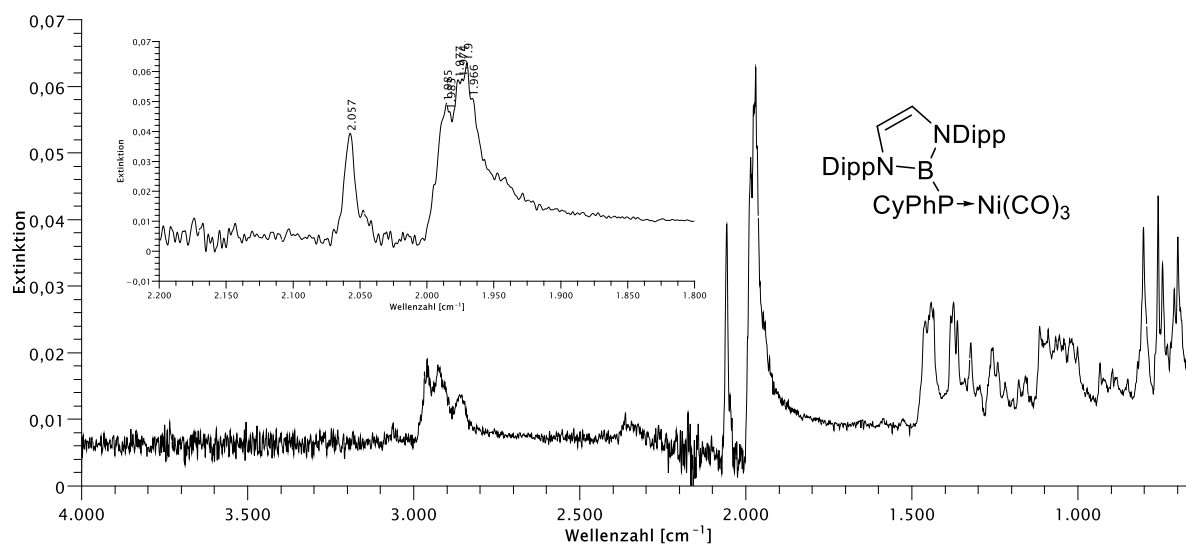
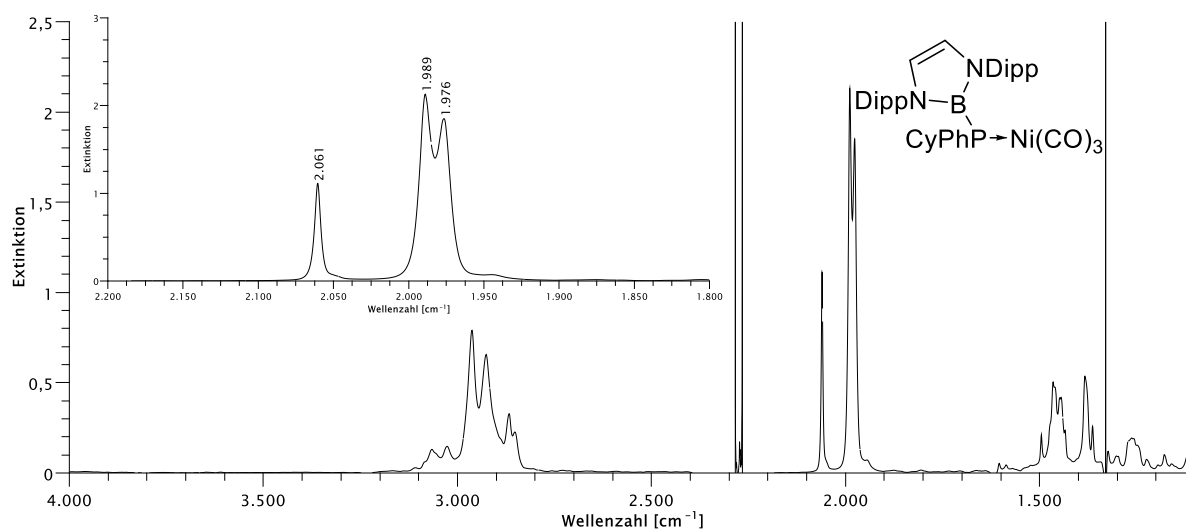
Abbildung 8.211: IR-Spektrum von $\text{Ni(CO)}_3\text{MesBPPH}$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.212: IR-Spektrum von $\text{Ni(CO)}_3\text{MesBPPH}$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl Region.

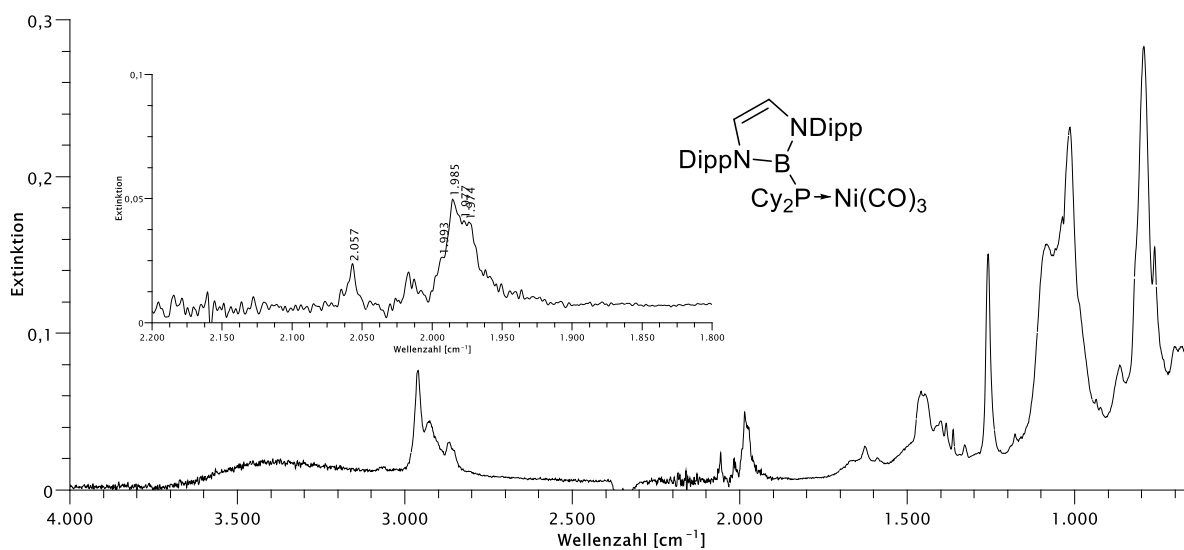
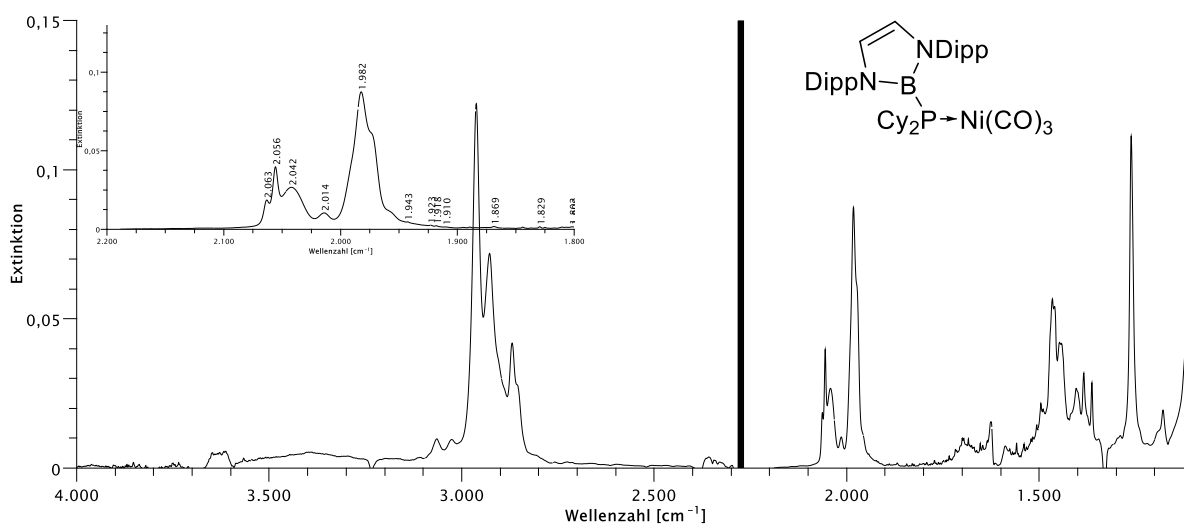
Abbildung 8.213: IR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPH}_2$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.214: IR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPH}_2$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl Region.

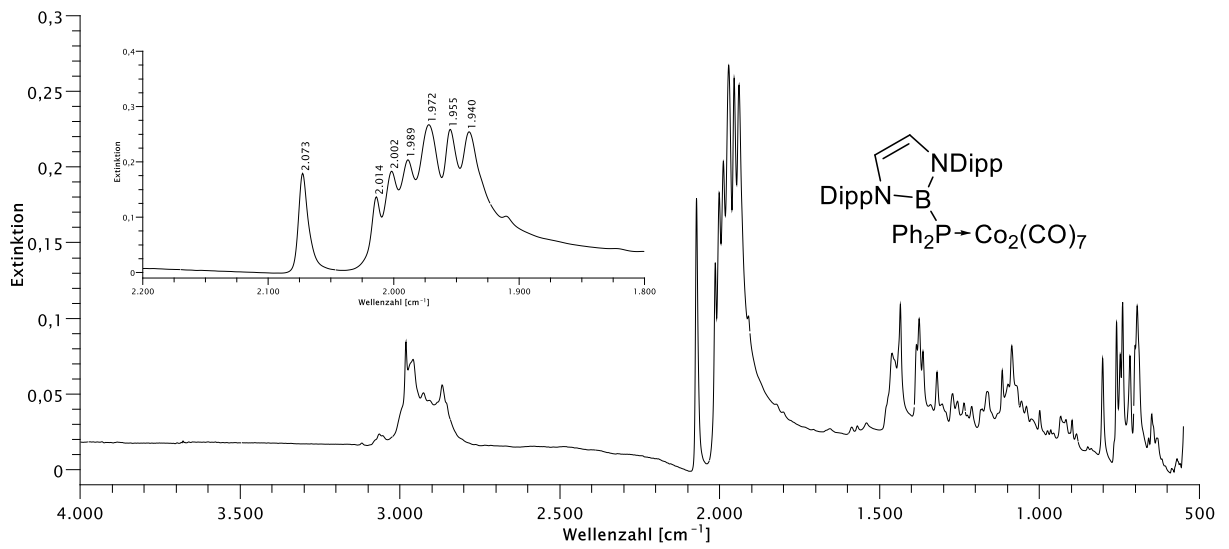
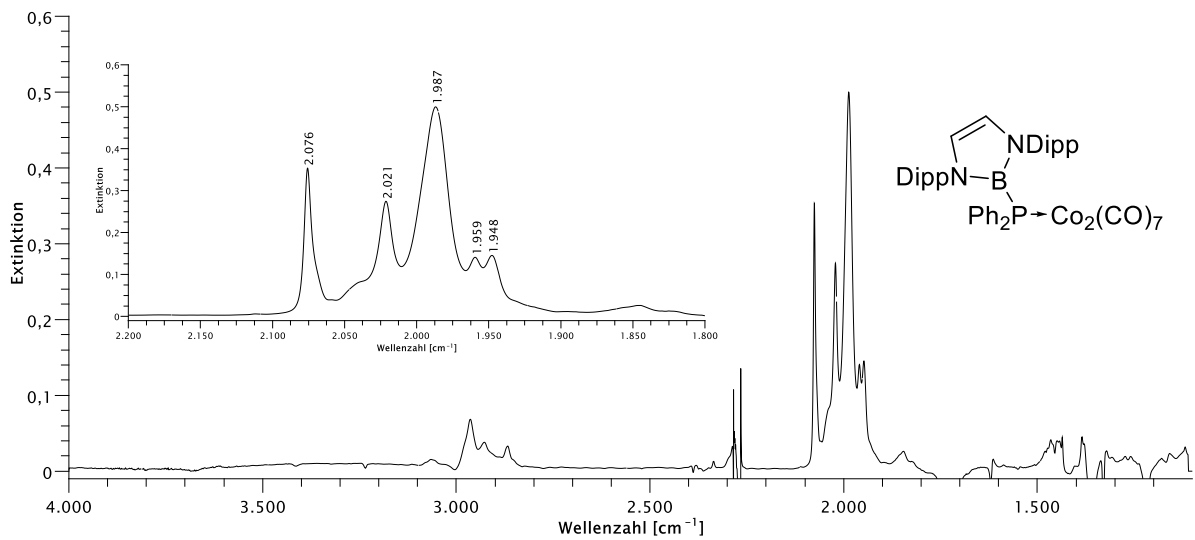
Abbildung 8.215: IR-Spektrum von $\text{Ni(CO)}_3\text{MesBPH}_2$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.216: IR-Spektrum von $\text{Ni(CO)}_3\text{MesBPH}_2$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl Region.

Abbildung 8.217: IR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPMe}_2$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.218: IR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPMe}_2$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl Region.

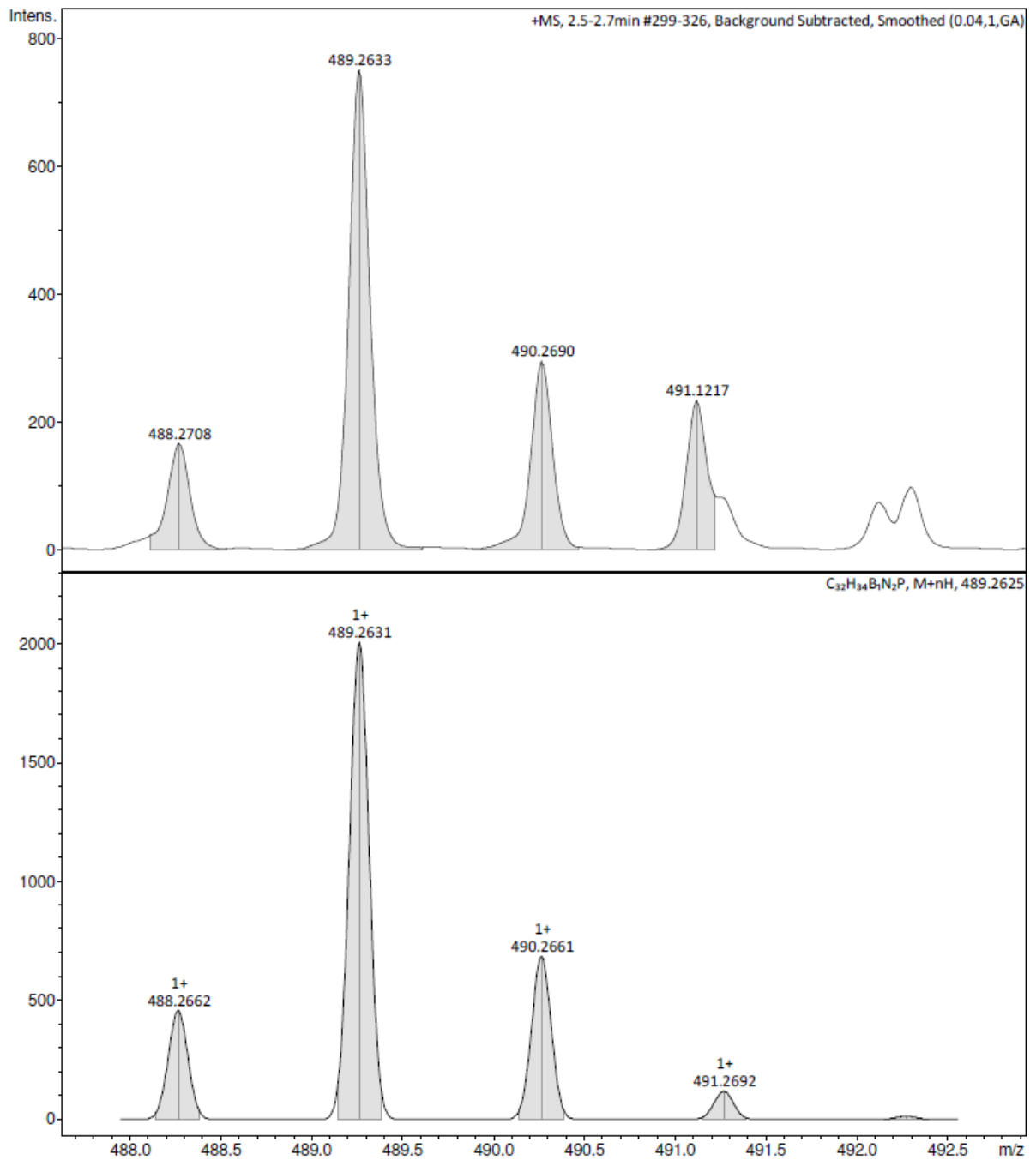
Abbildung 8.219: IR-Spektrum von $\text{Ni(CO)}_3\text{MesBPMe}_2$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.220: IR-Spektrum von $\text{Ni(CO)}_3\text{MesBPMe}_2$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl Region.

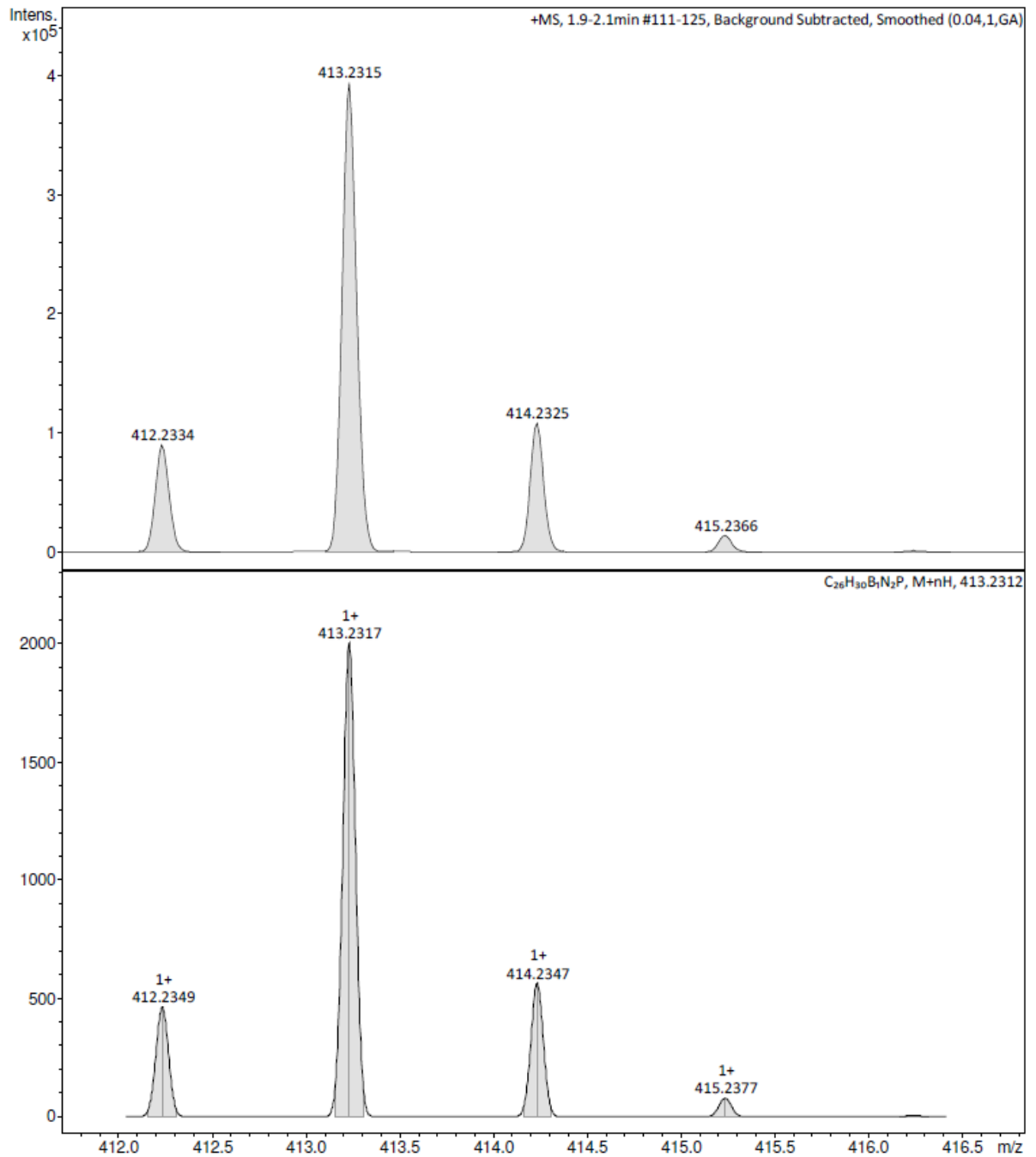
Abbildung 8.221: IR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPPhCy}$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.222: IR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPPPhCy}$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl Region.

Abbildung 8.223: IR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPCy}_2$ in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.224: IR-Spektrum von $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{DippBPCy}_2$ in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl Region.

Abbildung 8.225: IR-Spektrum von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ in in Substanz mit Ausschnitt der Carbonyl Region.Abbildung 8.226: IR-Spektrum von $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{DippBPPH}_2$ in in C_6D_6 mit Ausschnitt der Carbonyl Region.

8.4 Massenspektren

Abbildung 8.227: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von MesBPPH₂ (oben) und simuliertes Signal des [M+H]⁺-Ions (unten).

Abbildung 8.228: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von MesBPPH (oben) und simuliertes Signal des [M+H]⁺-Ions (unten).

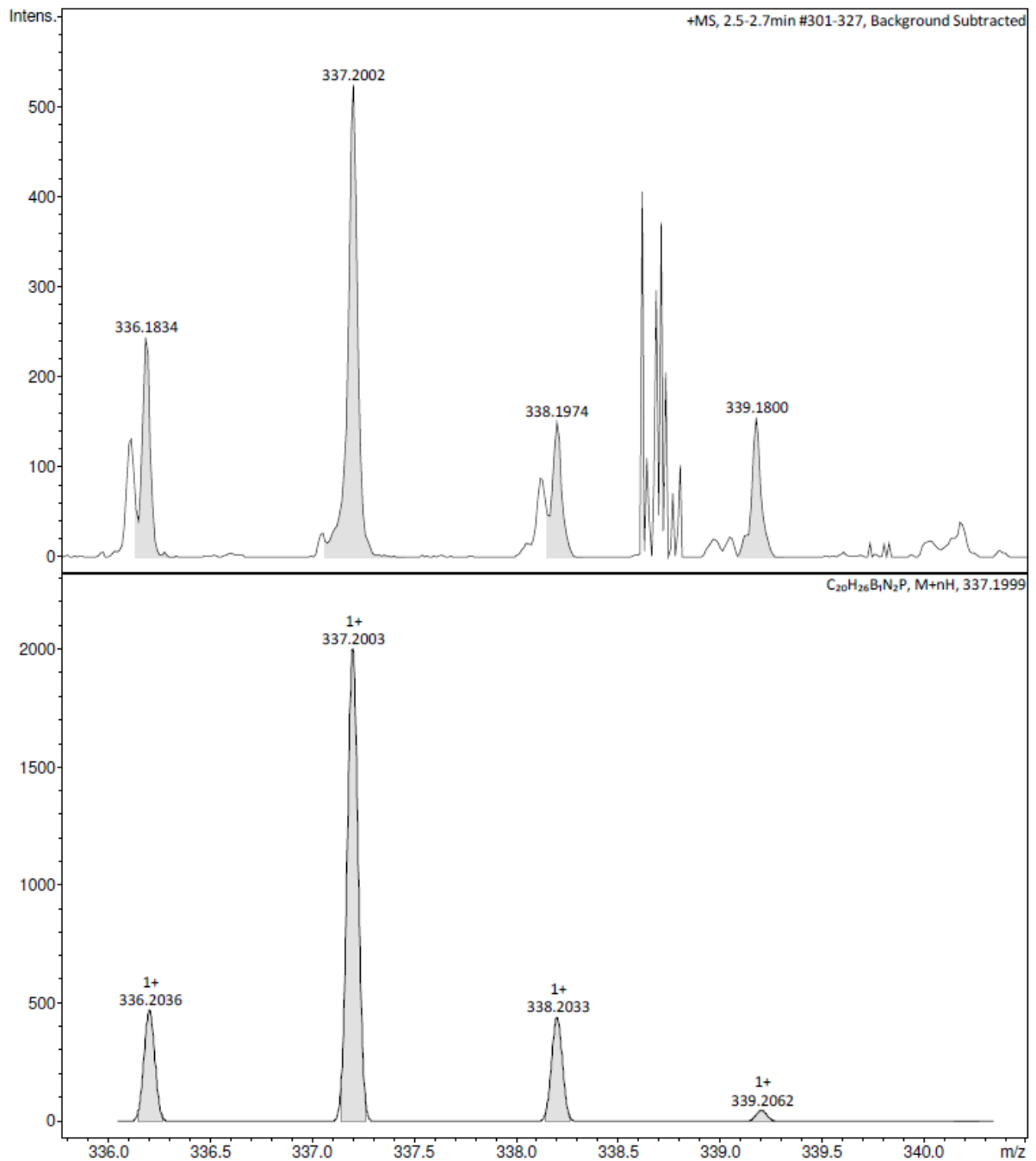
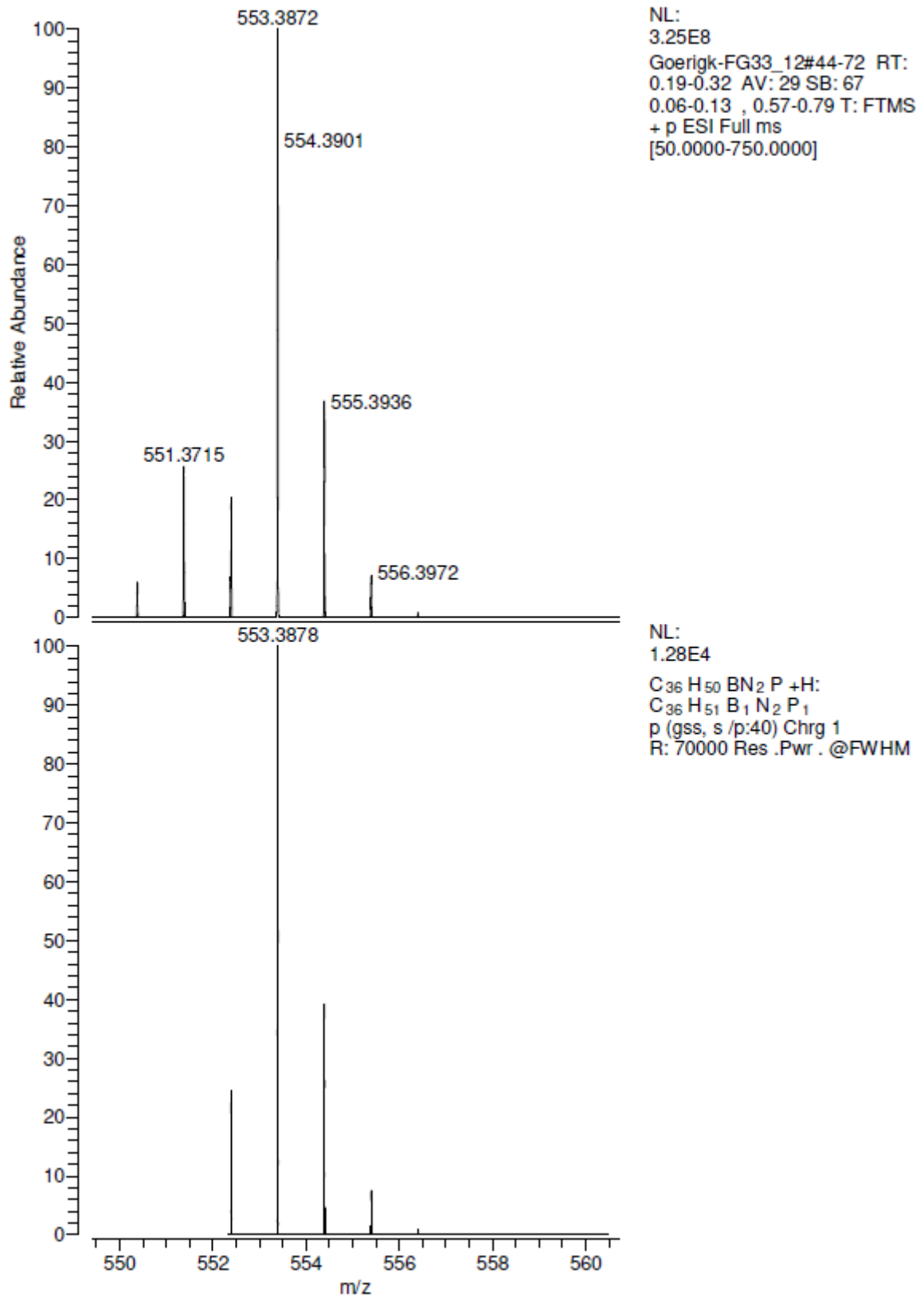


Abbildung 8.229: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von MesBPH₂ (oben) und simuliertes Signal des [M+H]⁺-Ions (unten).

Abbildung 8.230: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von DippBPPhtBu (oben) und simuliertes Signal des [M+H]⁺-Ions (unten).

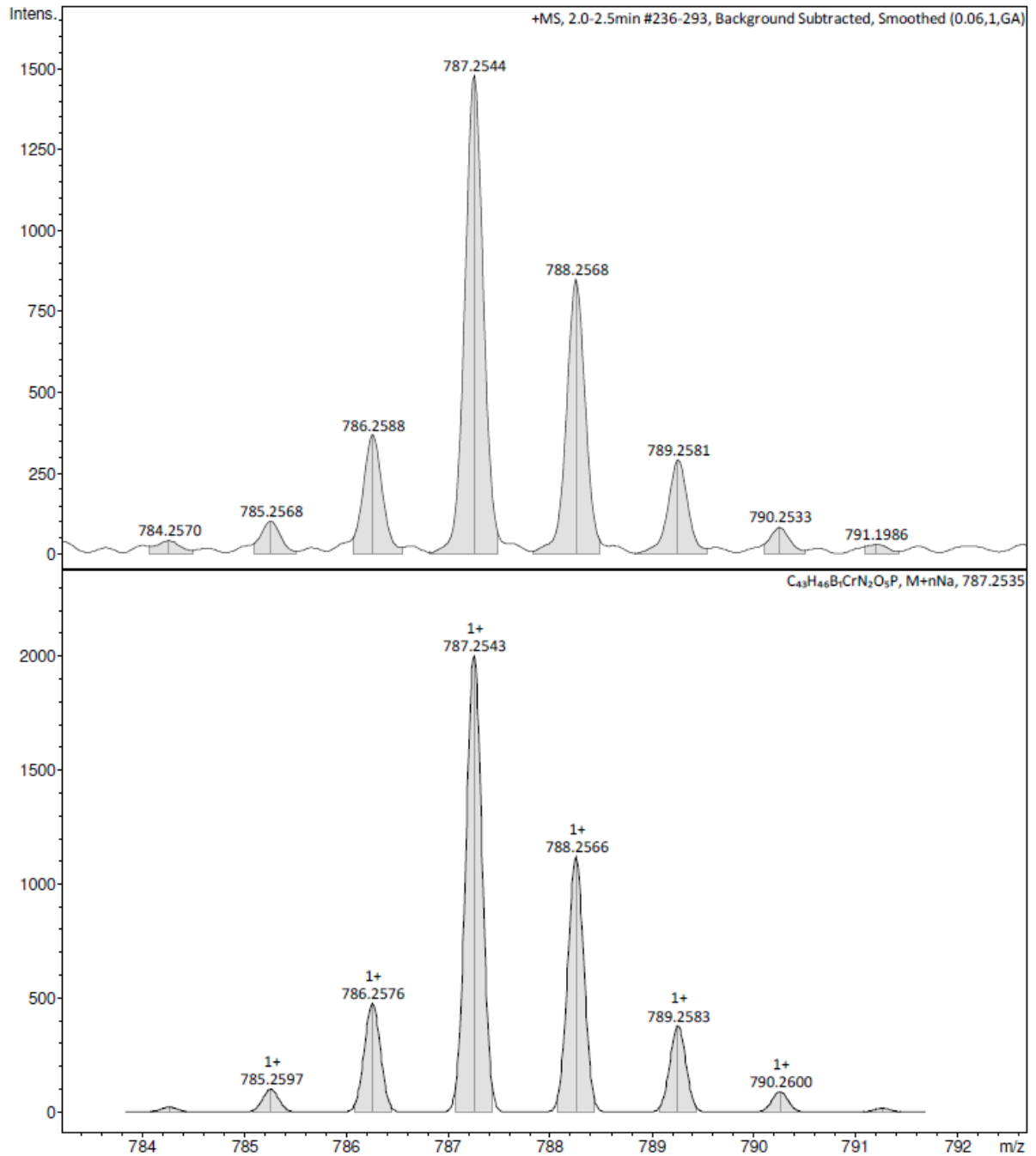


Abbildung 8.231: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPPH}_2$ (oben) und simuliertes Signal des $[\text{M}+\text{Na}]^+$ -Ions (unten).

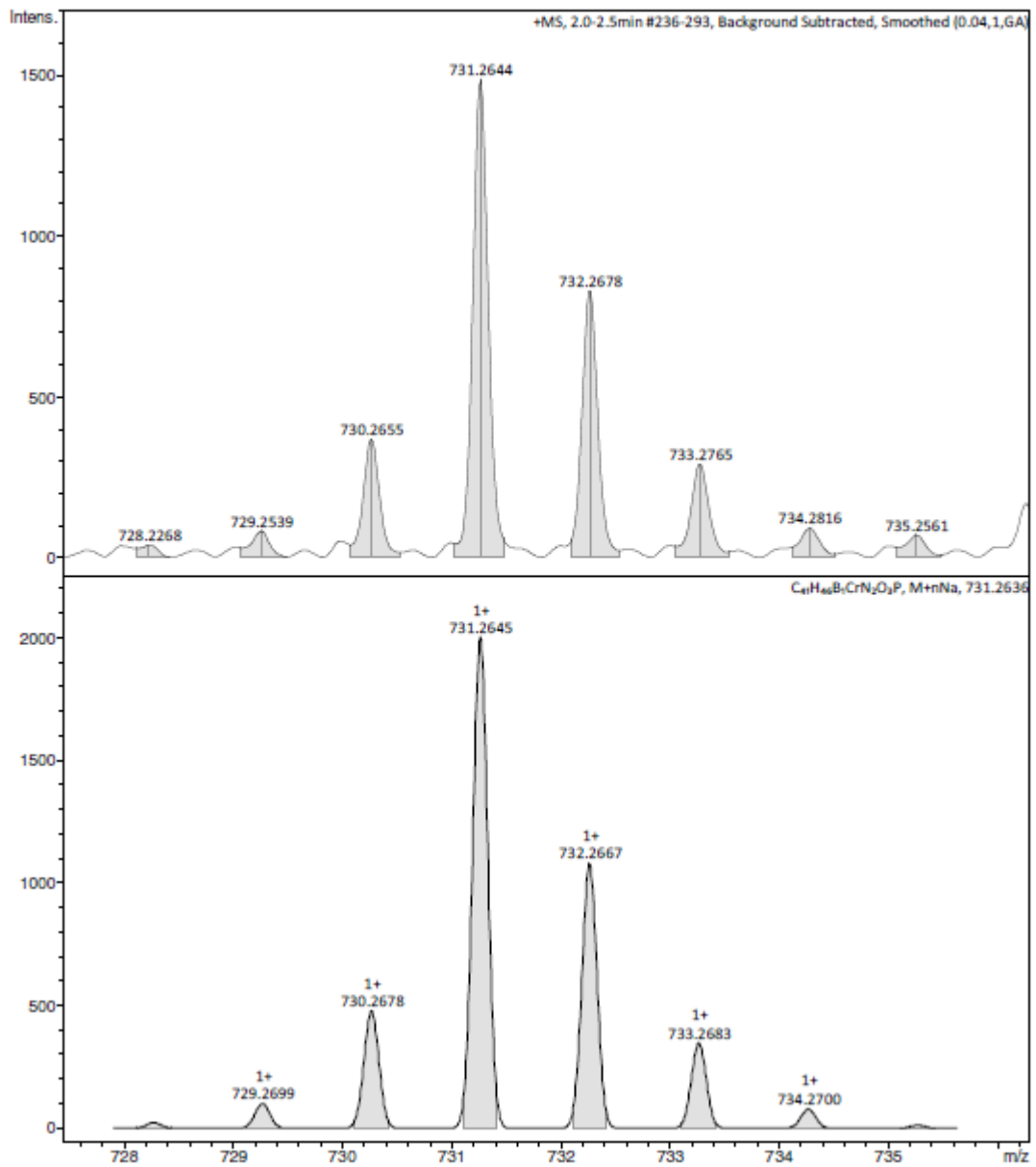
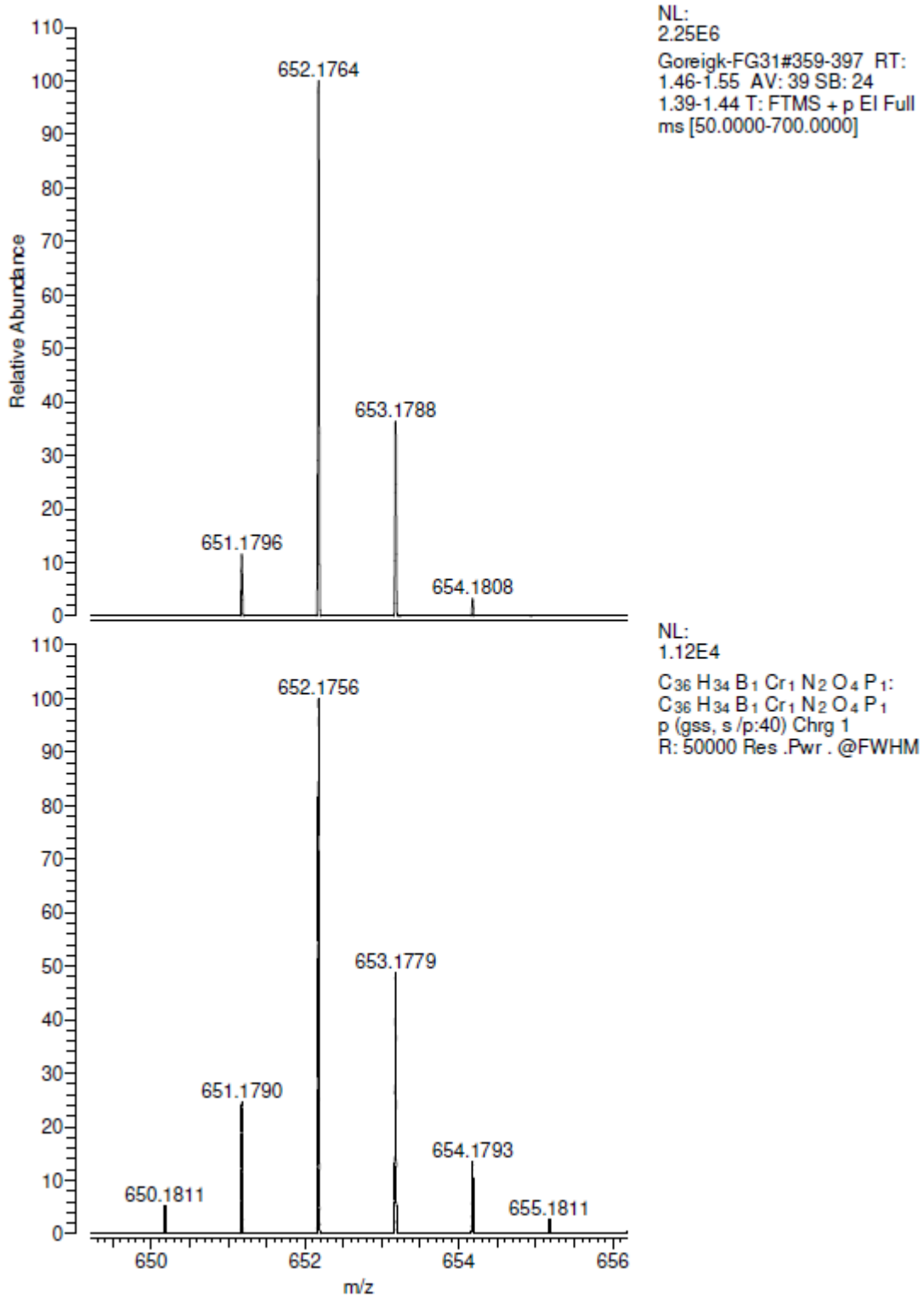


Abbildung 8.232: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von $\text{Cr(CO)}_3\text{DippBPPH}_2$ (oben) und simuliertes Signal des $[\text{M}+\text{Na}]^+$ -Ions (unten).

Abbildung 8.233: Ausschnitt des (+)-EI-HRMS von Cr(CO)₄MesBPPH₂ (oben) und simuliertes Signal des [M]⁺-Ions (unten).

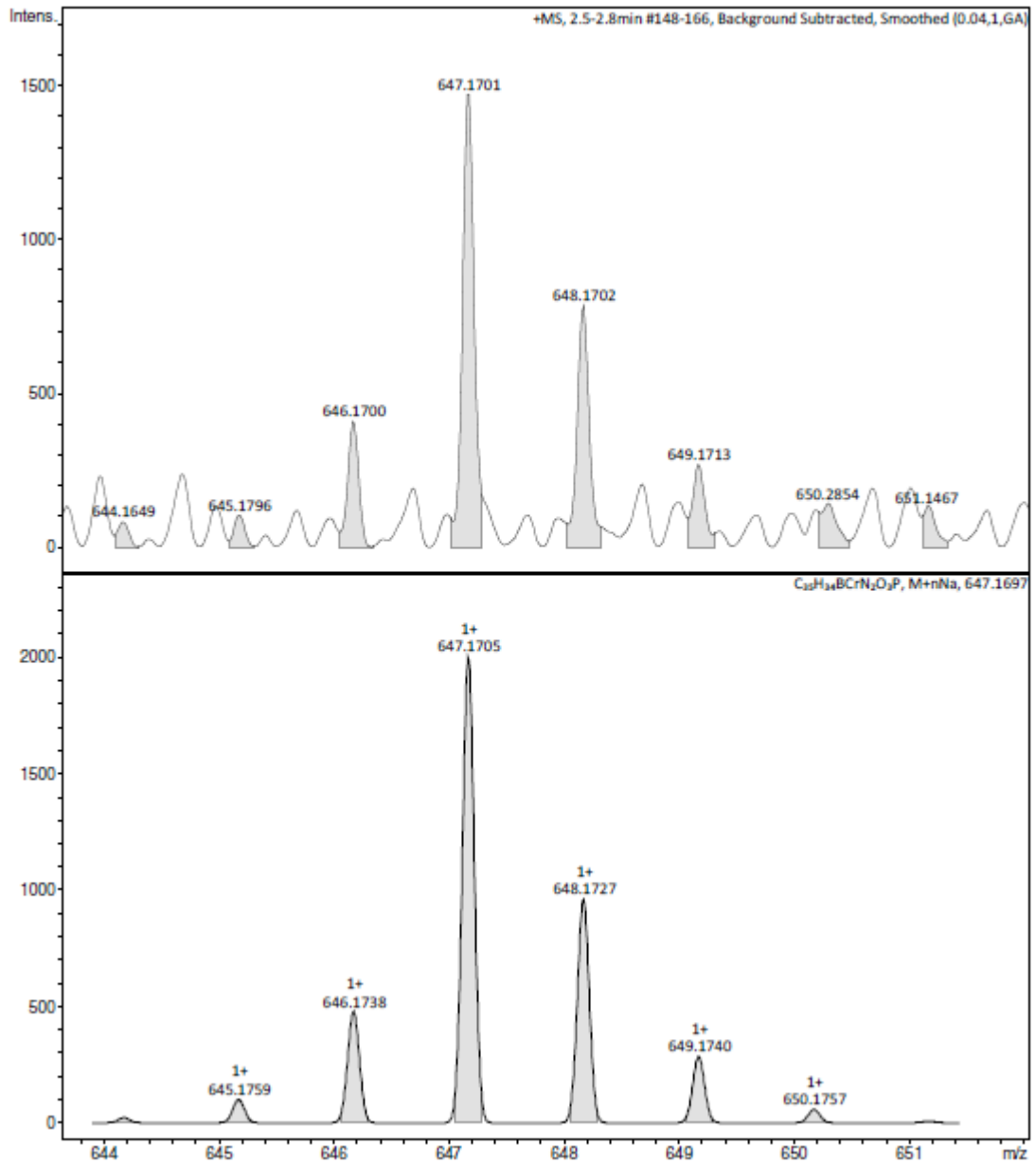


Abbildung 8.234: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von Cr(CO)₃MesBPPH₂ (oben) und simuliertes Signal des [M+Na]⁺-Ions (unten).

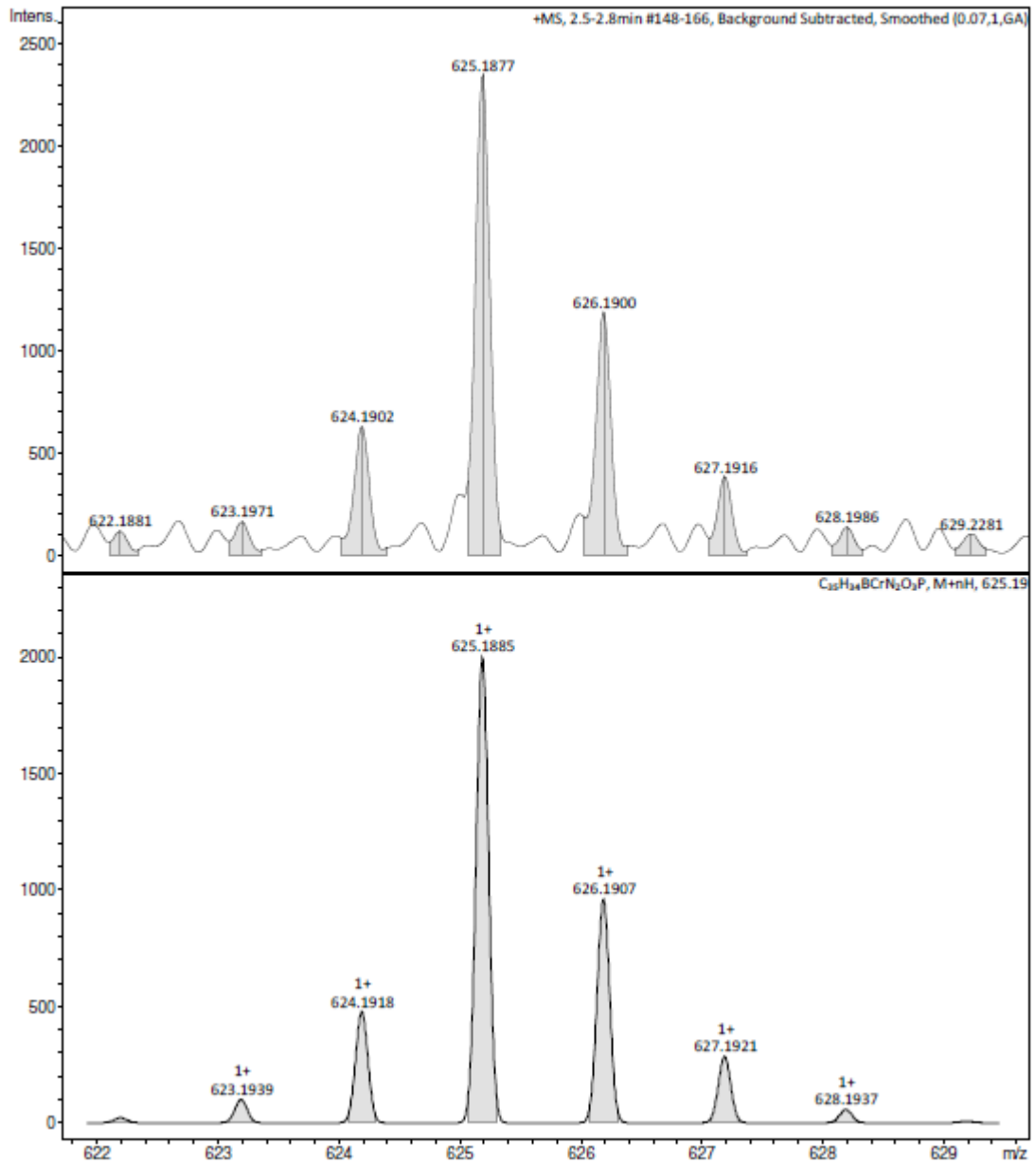


Abbildung 8.235: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{MesBPPH}_2$ (oben) und simuliertes Signal des $[\text{M}+\text{H}]^+$ -Ions (unten).

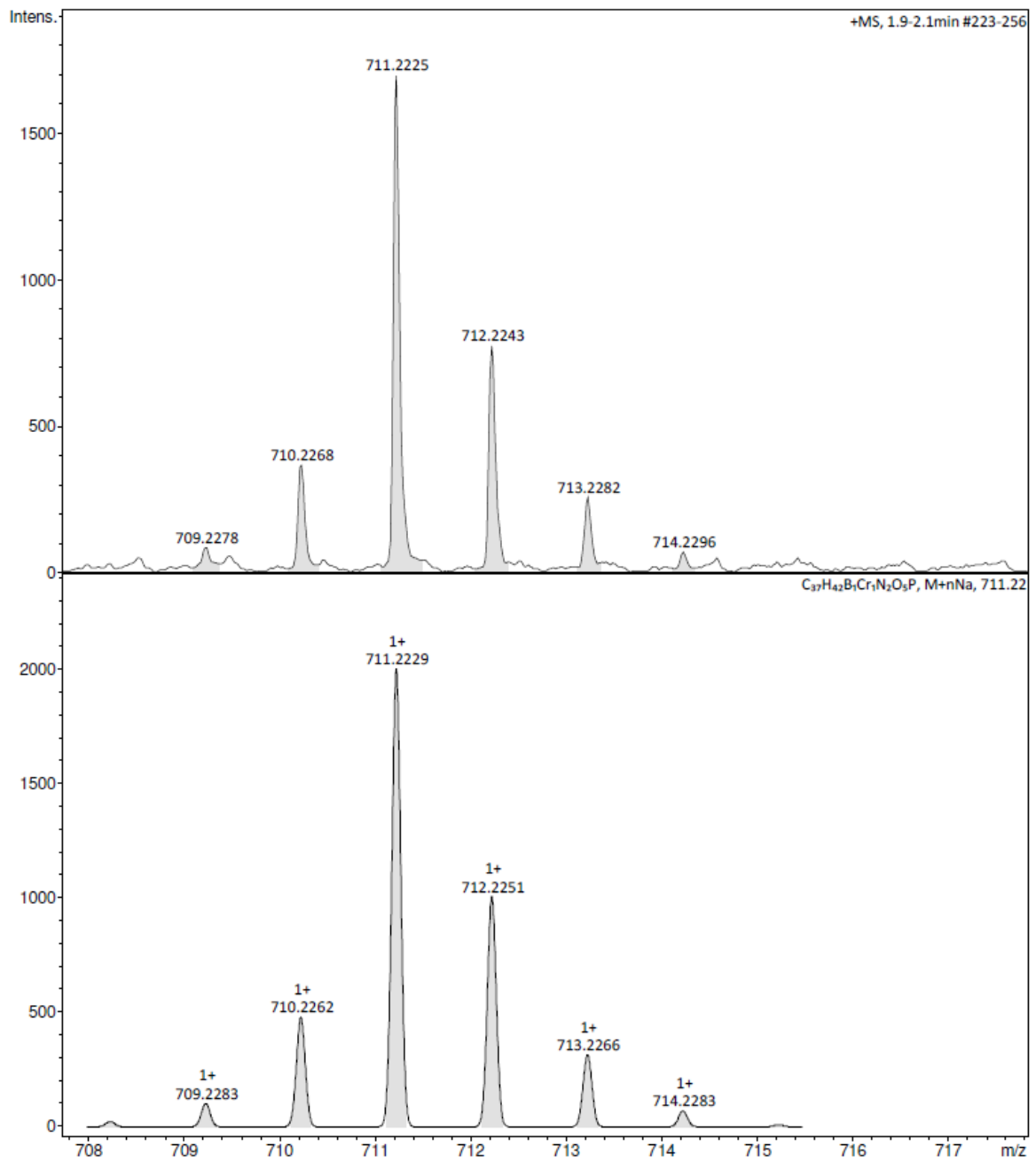


Abbildung 8.236: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von Cr(CO)₅DippBPPH (oben) und simuliertes Signal des [M+Na]⁺-Ions (unten).

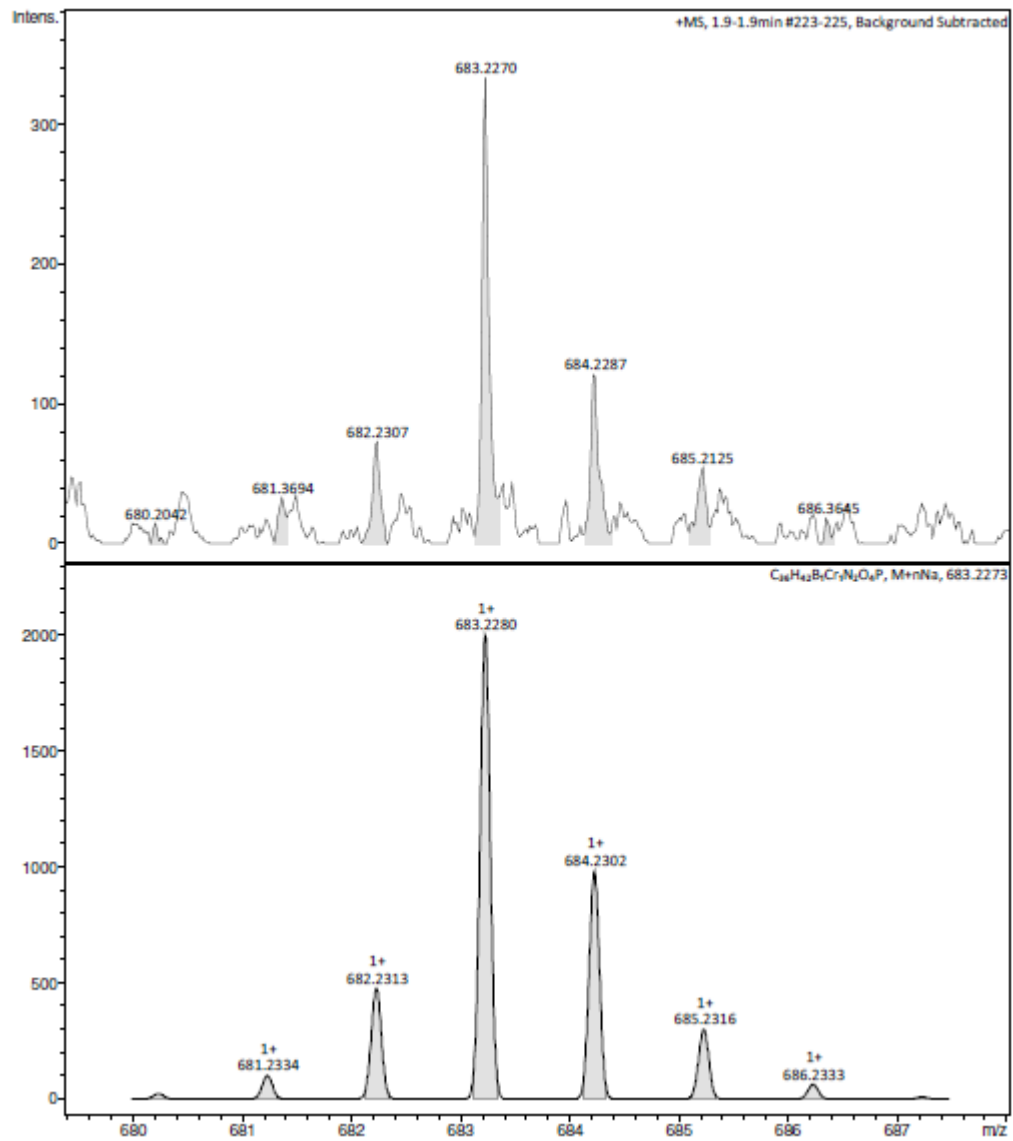


Abbildung 8.237: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von Cr(CO)₄DippBPPH (oben) und simuliertes Signal des [M+Na]⁺-Ions (unten).

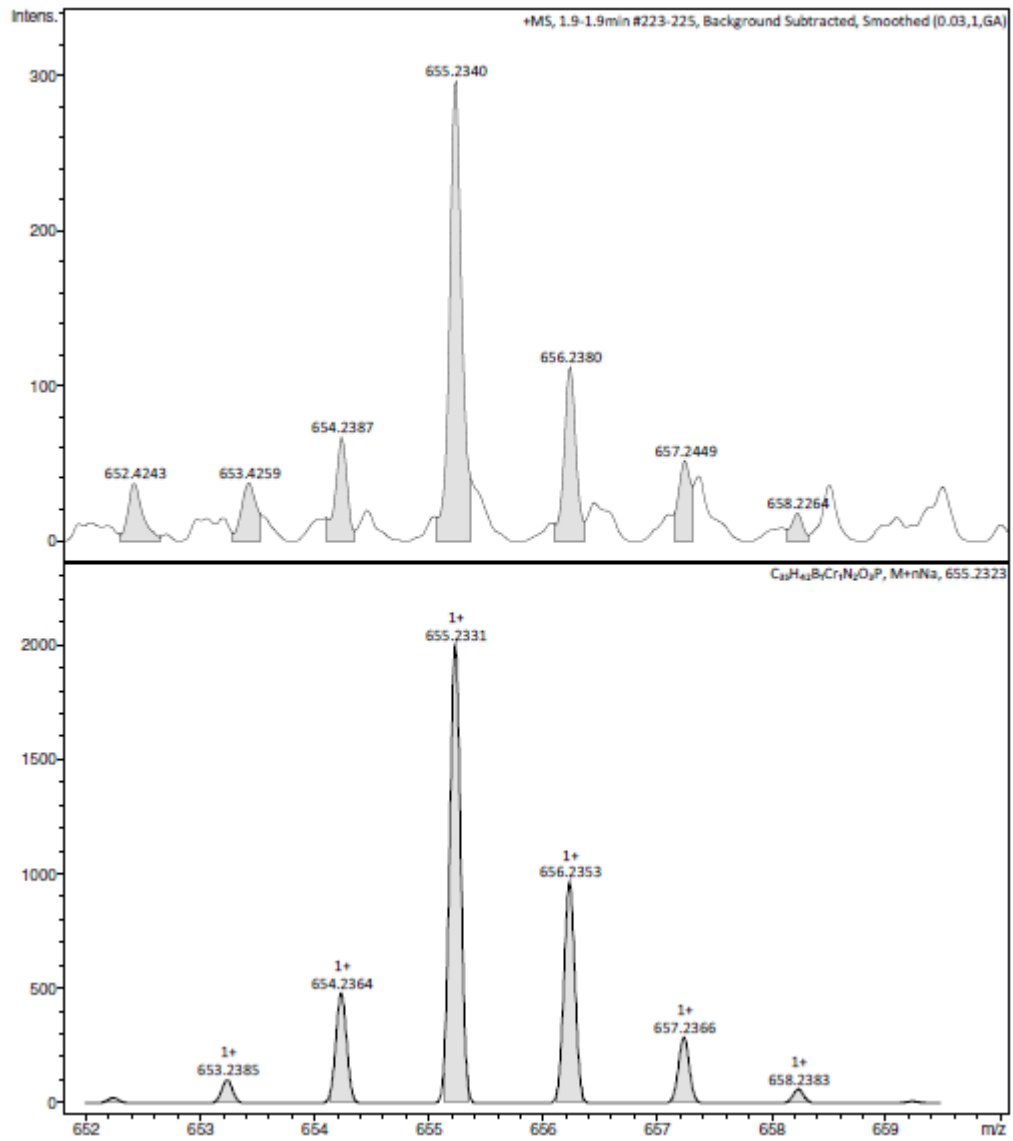


Abbildung 8.238: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von Cr(CO)₃DippBPPH (oben) und simuliertes Signal des [M+Na]⁺-Ions (unten).

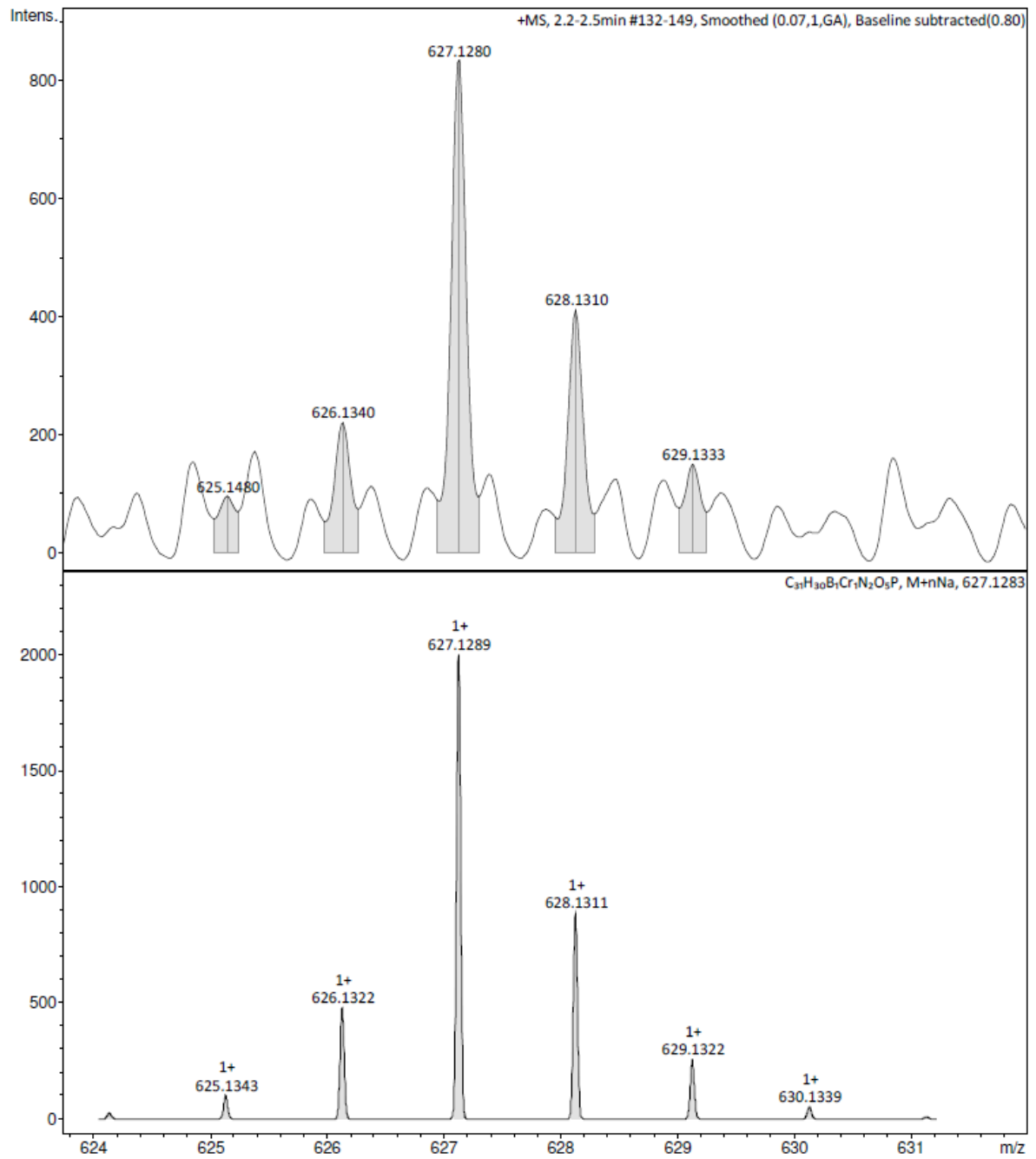


Abbildung 8.239: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von Cr(CO)₅MesBPPH (oben) und simuliertes Signal des [M+Na]⁺-Ions (unten).

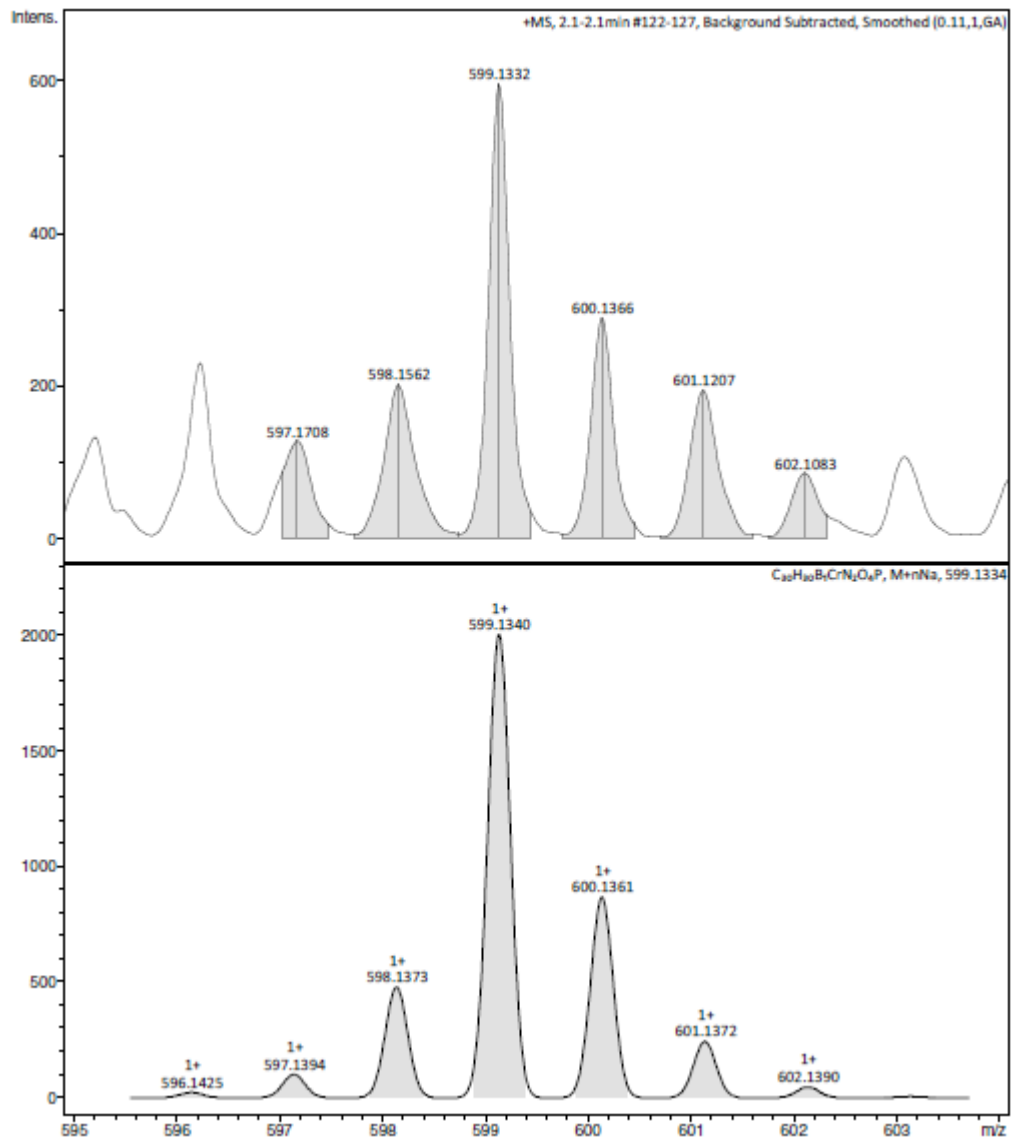


Abbildung 8.240: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von Cr(CO)₄MesBPPPh (oben) und simuliertes Signal des [M+Na]⁺-Ions (unten).

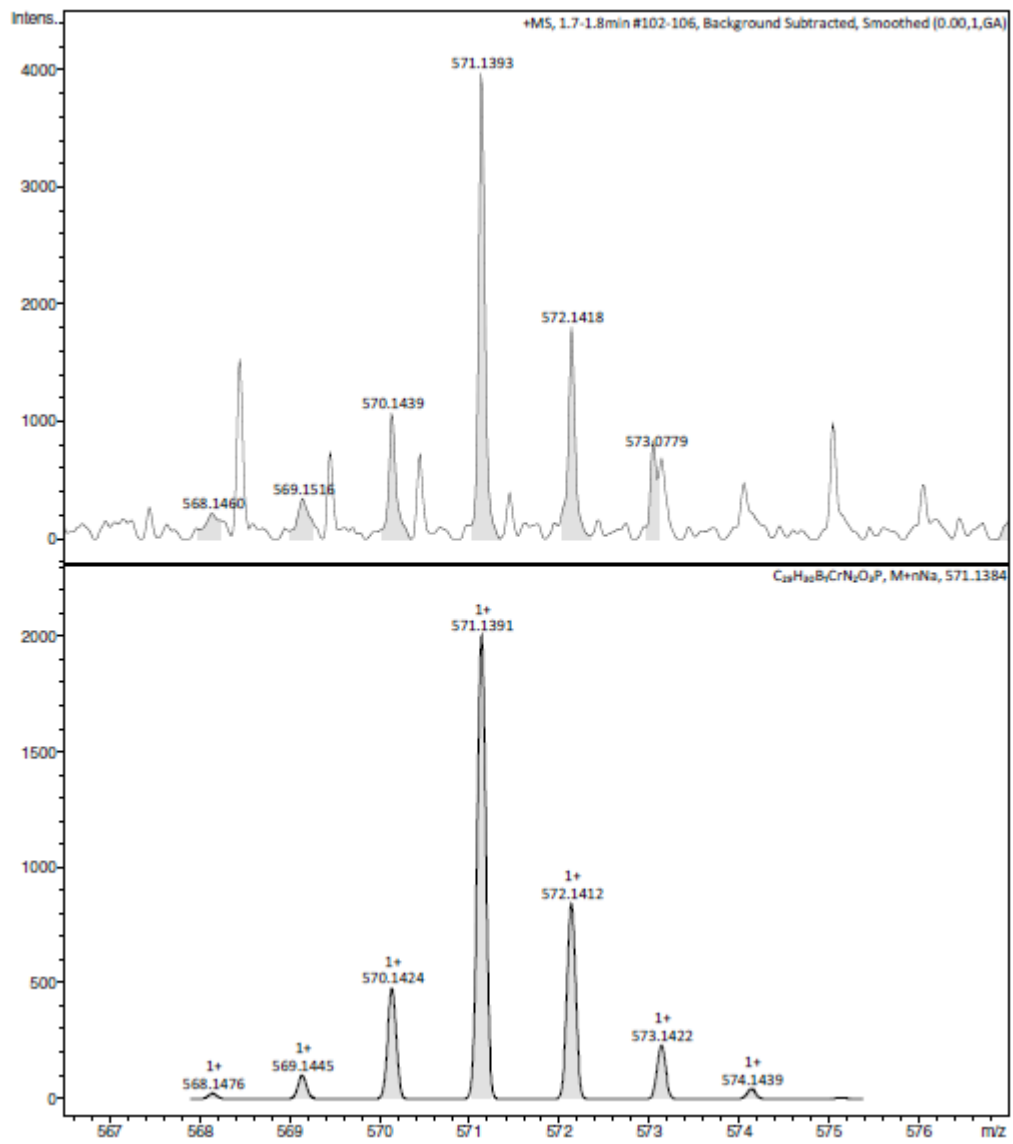


Abbildung 8.241: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von Cr(CO)₃MesBPPH (oben) und simuliertes Signal des [M+Na]⁺-Ions (unten).

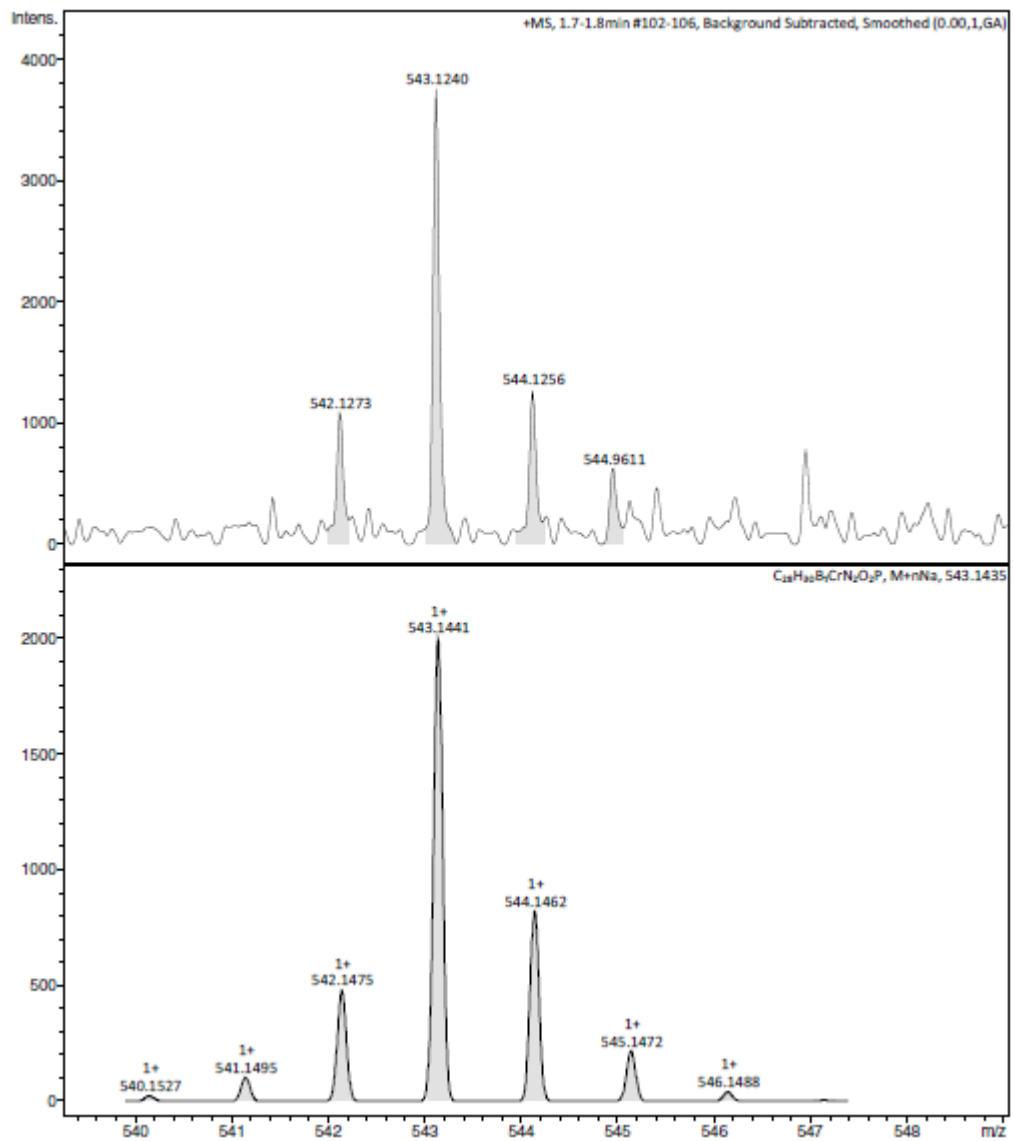
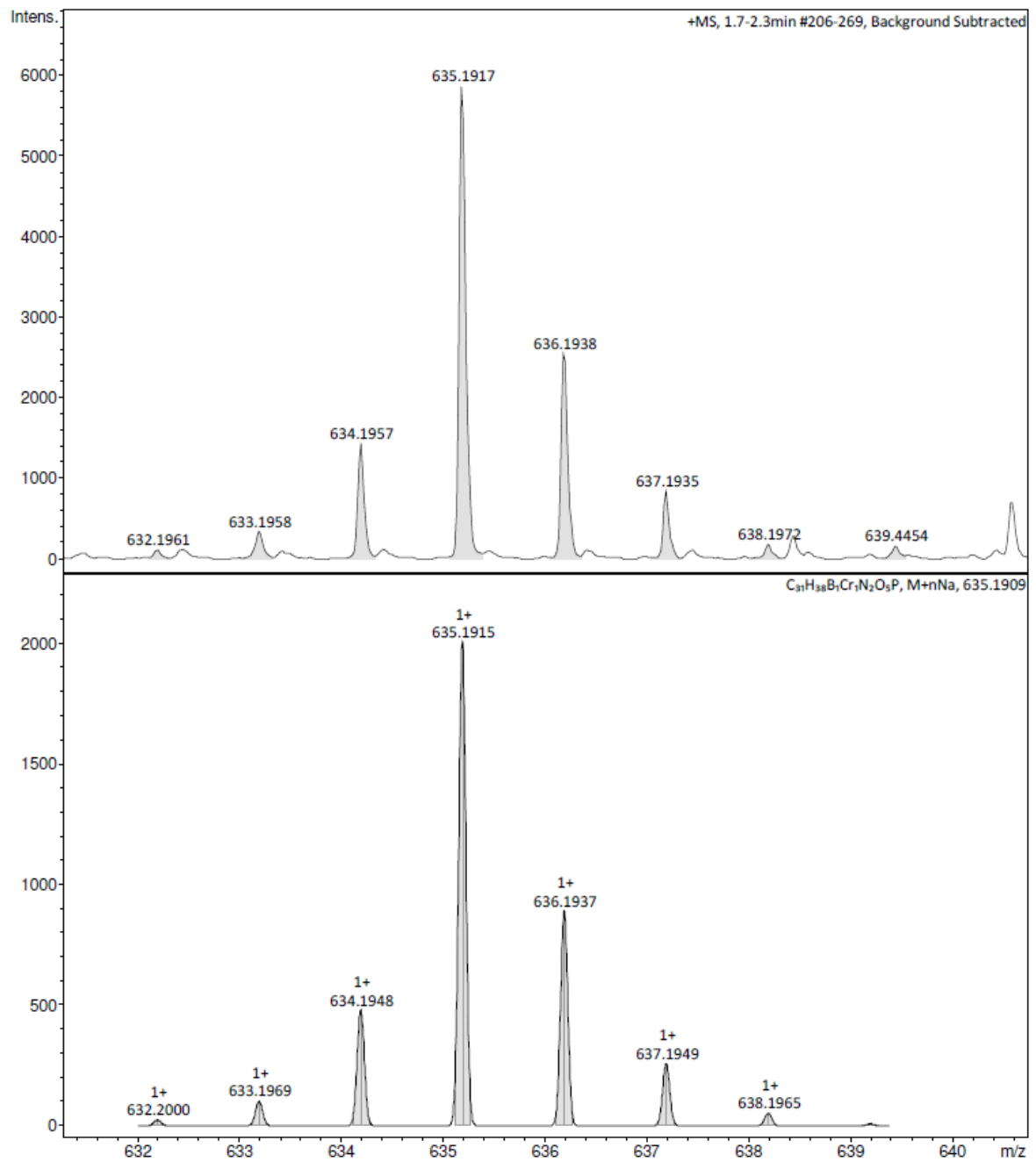


Abbildung 8.242: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{MesBPPH}$ (oben) und simuliertes Signal des $[\text{M}+\text{Na}]^+$ -Ions (unten).

Abbildung 8.243: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von $\text{Cr}(\text{CO})_5\text{DippBPH}_2$ (oben) und simuliertes Signal des $[\text{M}+\text{Na}]^+$ -Ions (unten).

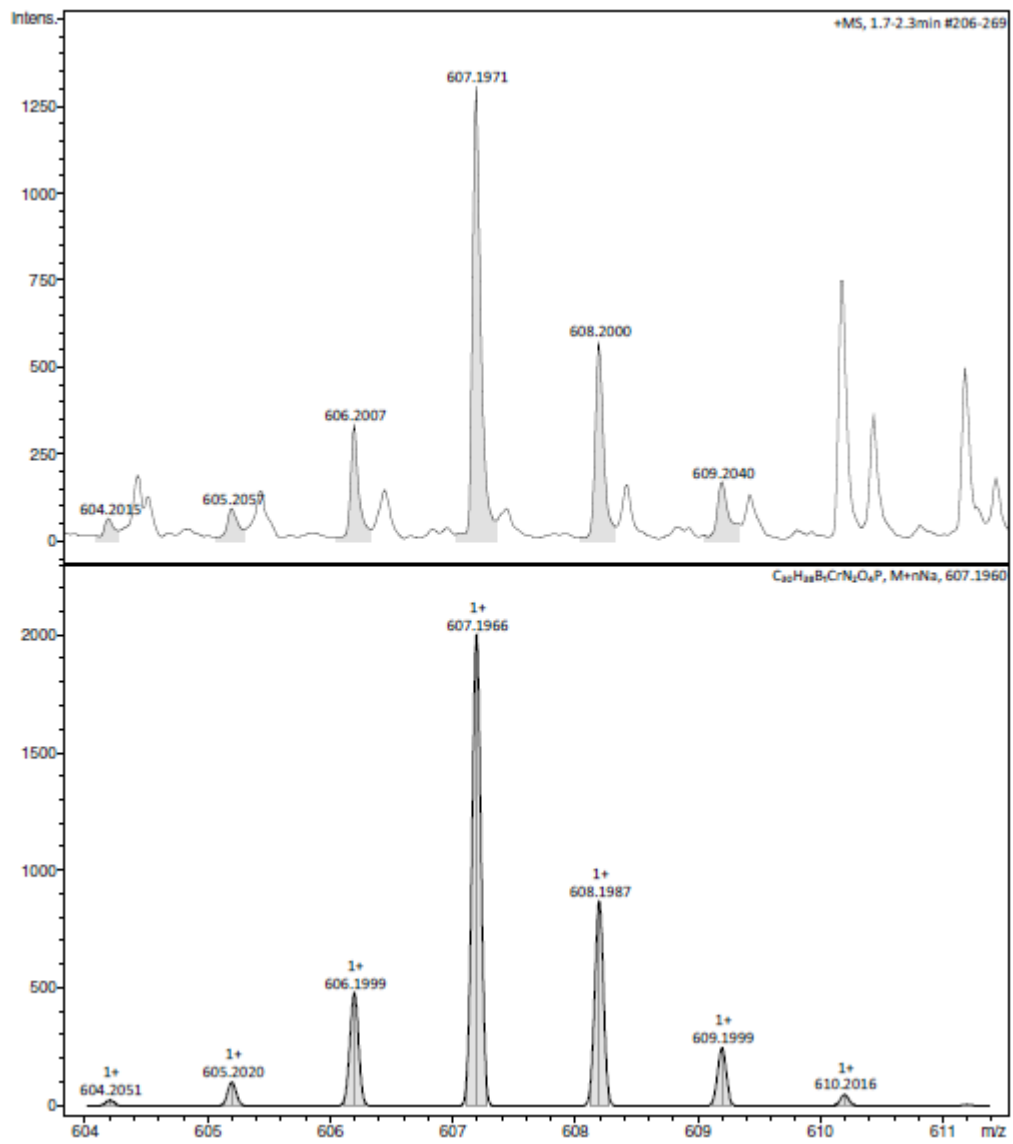


Abbildung 8.244: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von $\text{Cr(CO)}_4\text{DippBPH}_2$ (oben) und simuliertes Signal des $[\text{M}+\text{Na}]^+$ -Ions (unten).

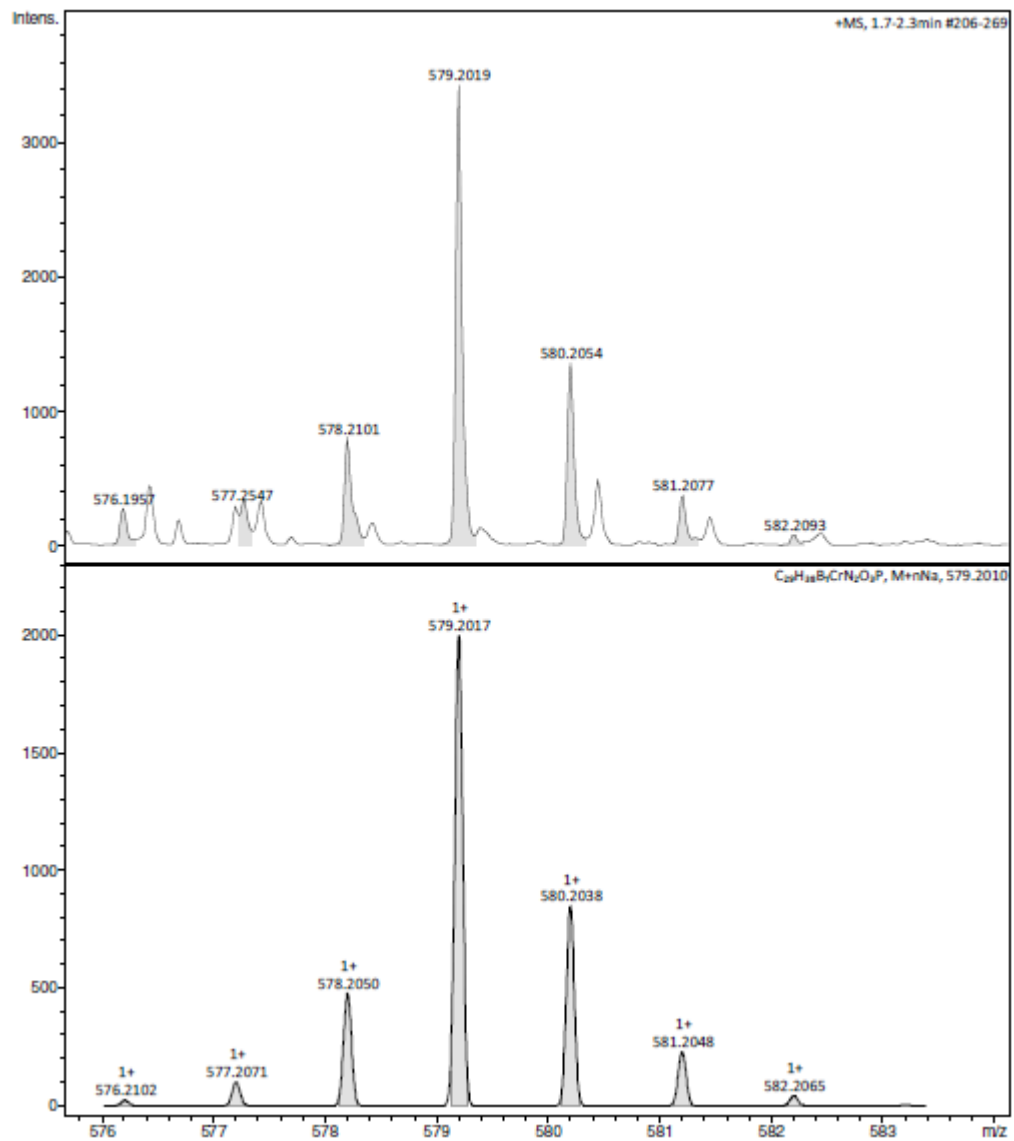
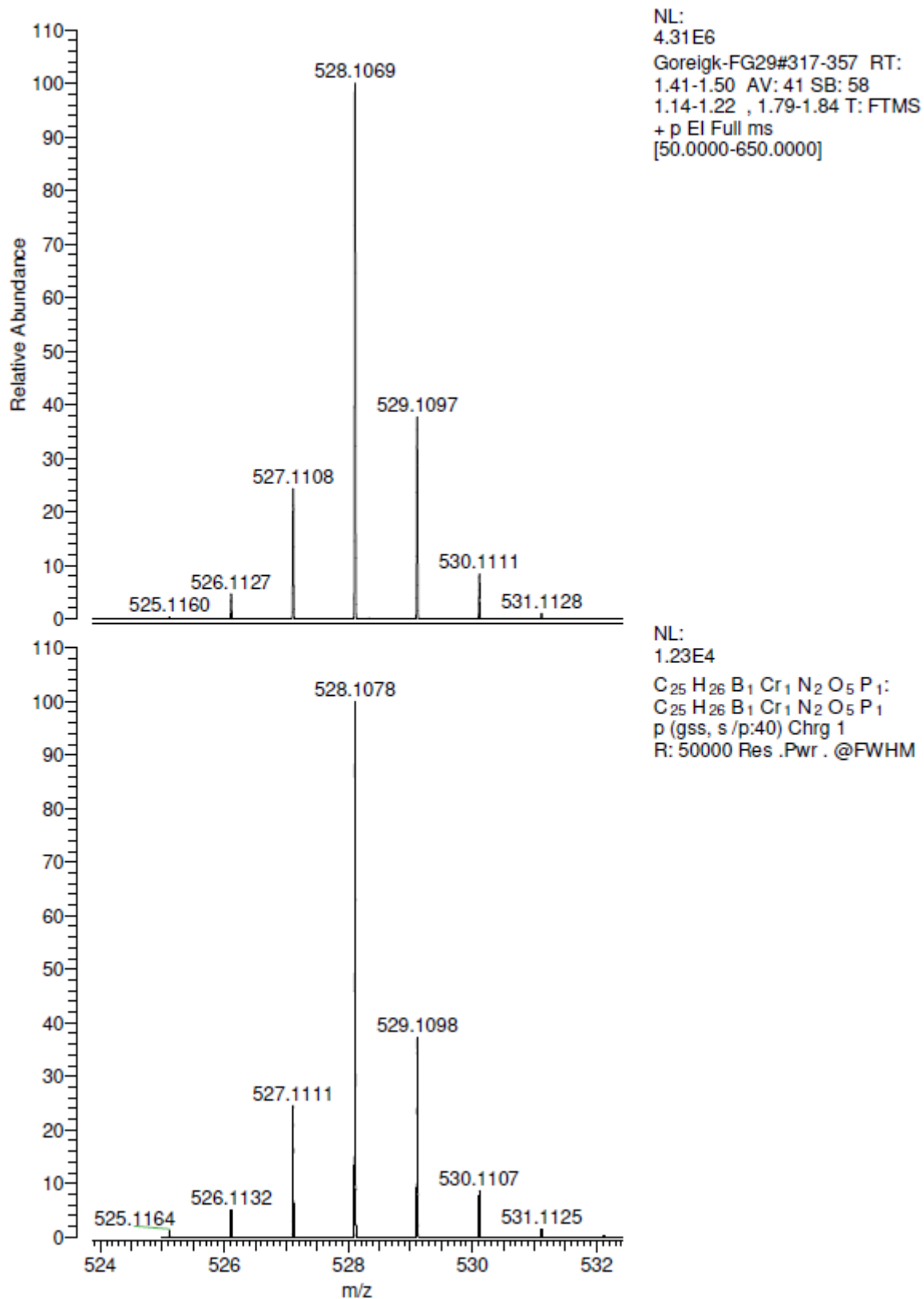
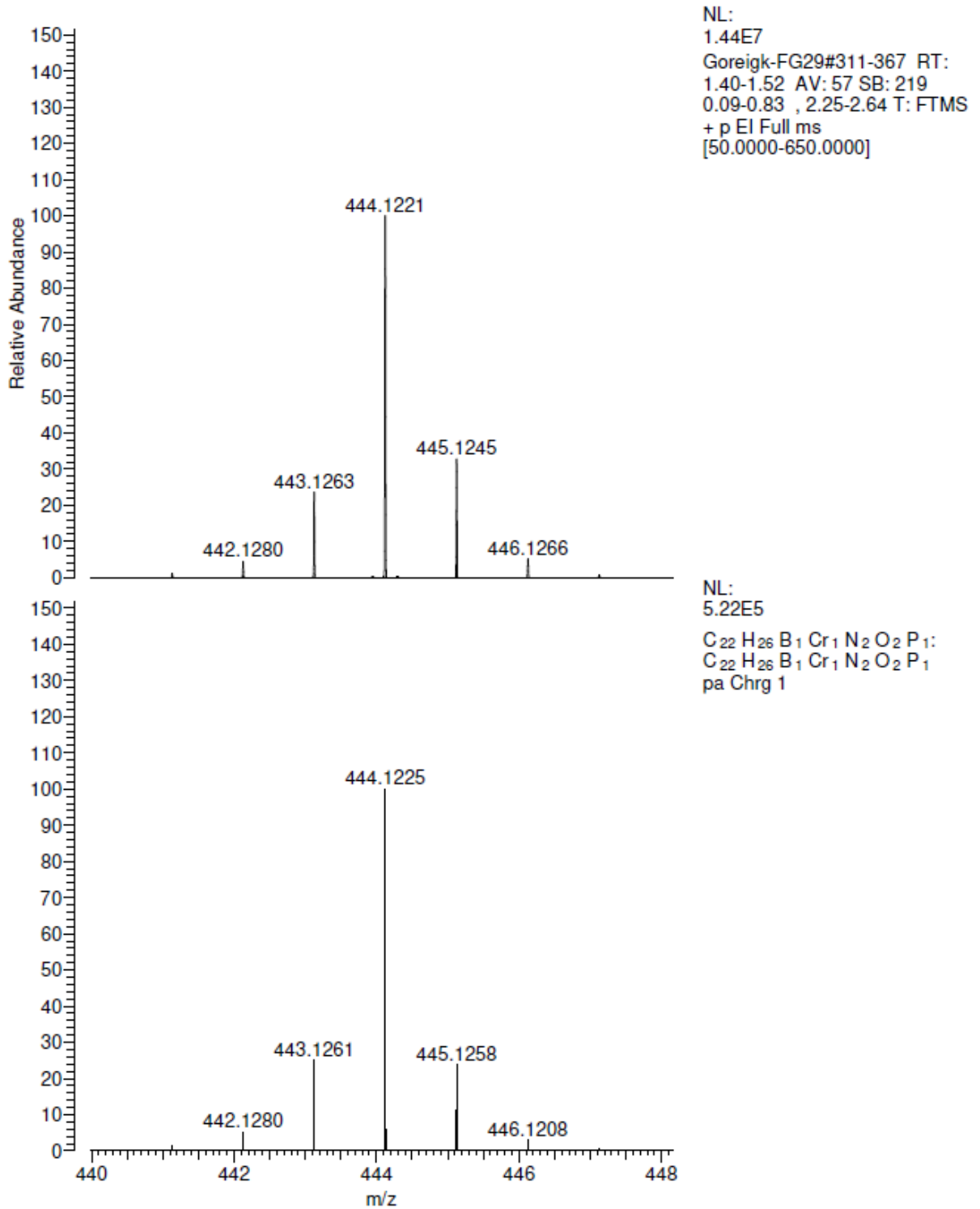


Abbildung 8.245: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von $\text{Cr}(\text{CO})_3\text{DippBPH}_2$ (oben) und simuliertes Signal des $[\text{M}+\text{Na}]^+$ -Ions (unten).

Abbildung 8.246: Ausschnitt des (+)-EI-HRMS von $Cr(CO)_5MesBPH_2$ (oben) und simuliertes Signal des $[M]^+$ -Ions (unten).

Abbildung 8.247: Ausschnitt des (+)-EI-HRMS von Cr(CO)₂MesBPH₂ (oben) und simuliertes Signal des [M]⁺-Ions (unten).

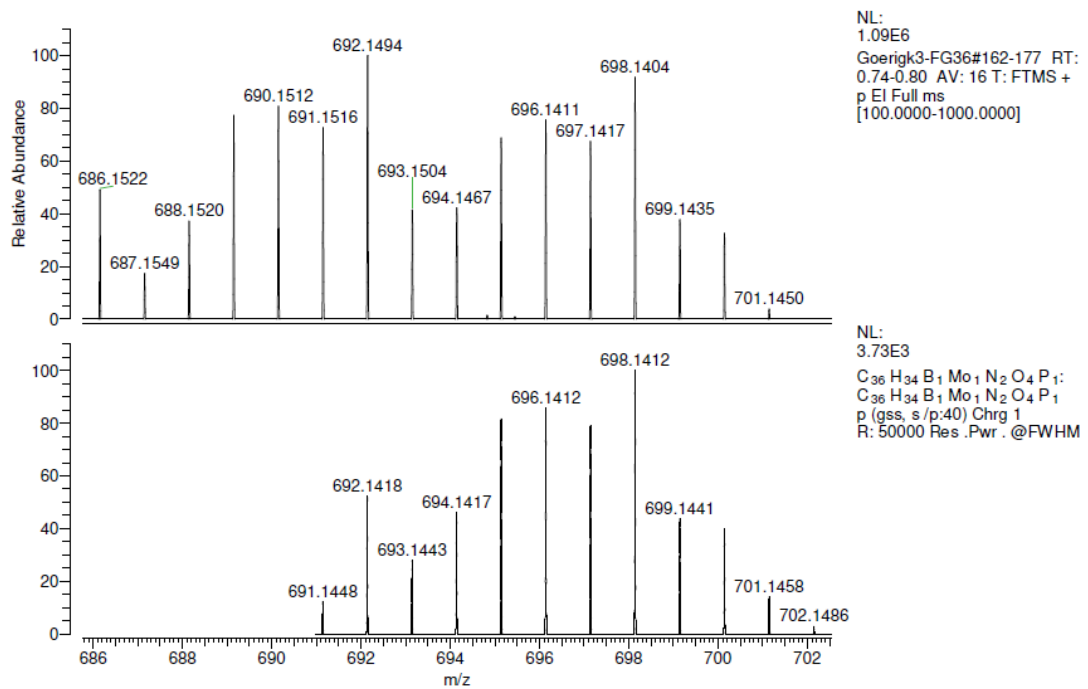


Abbildung 8.248: Ausschnitt des (+)-EI-HRMS von Mo(CO)₄MesBPh₂ (oben) und simuliertes Signal des [M]⁺-Ions (unten).

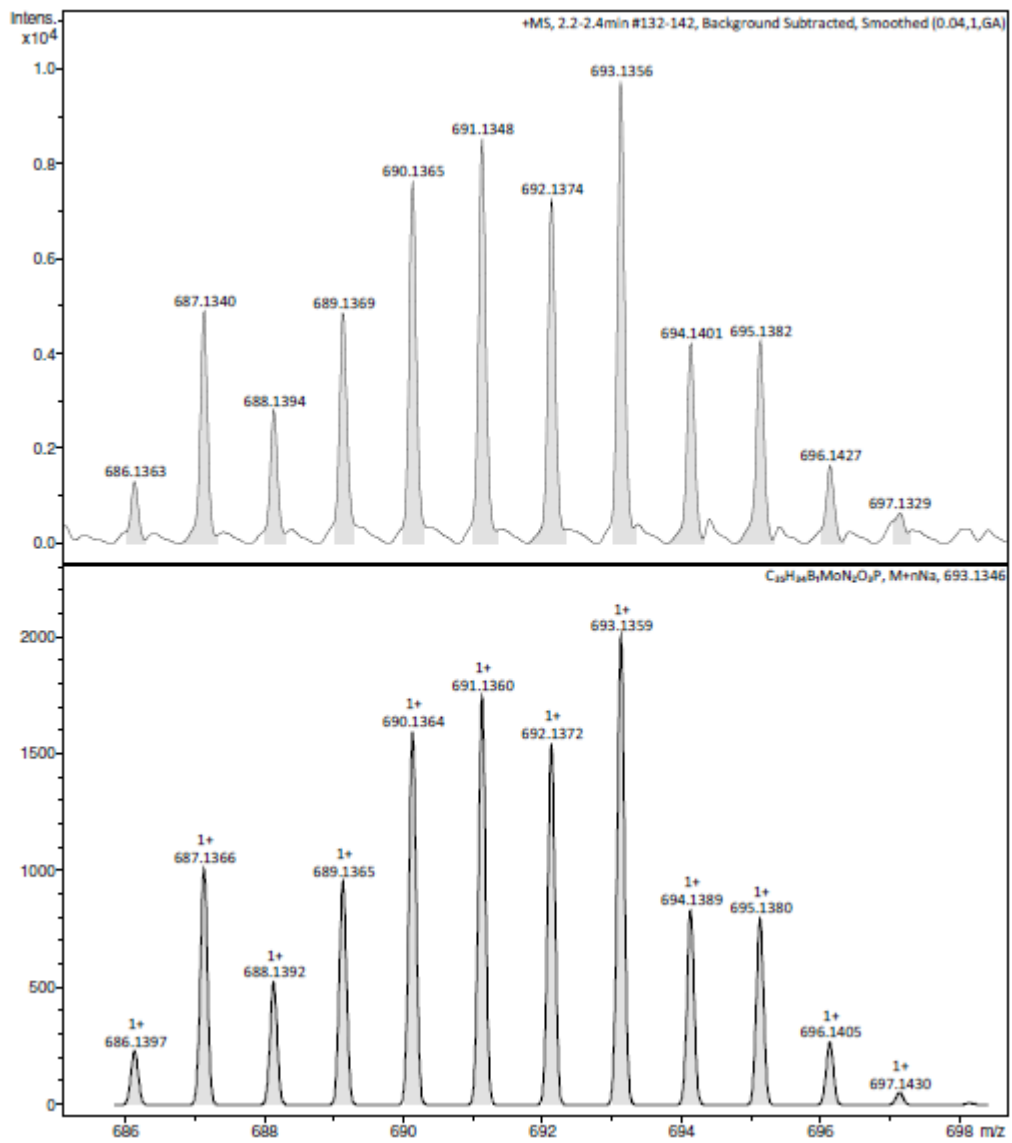
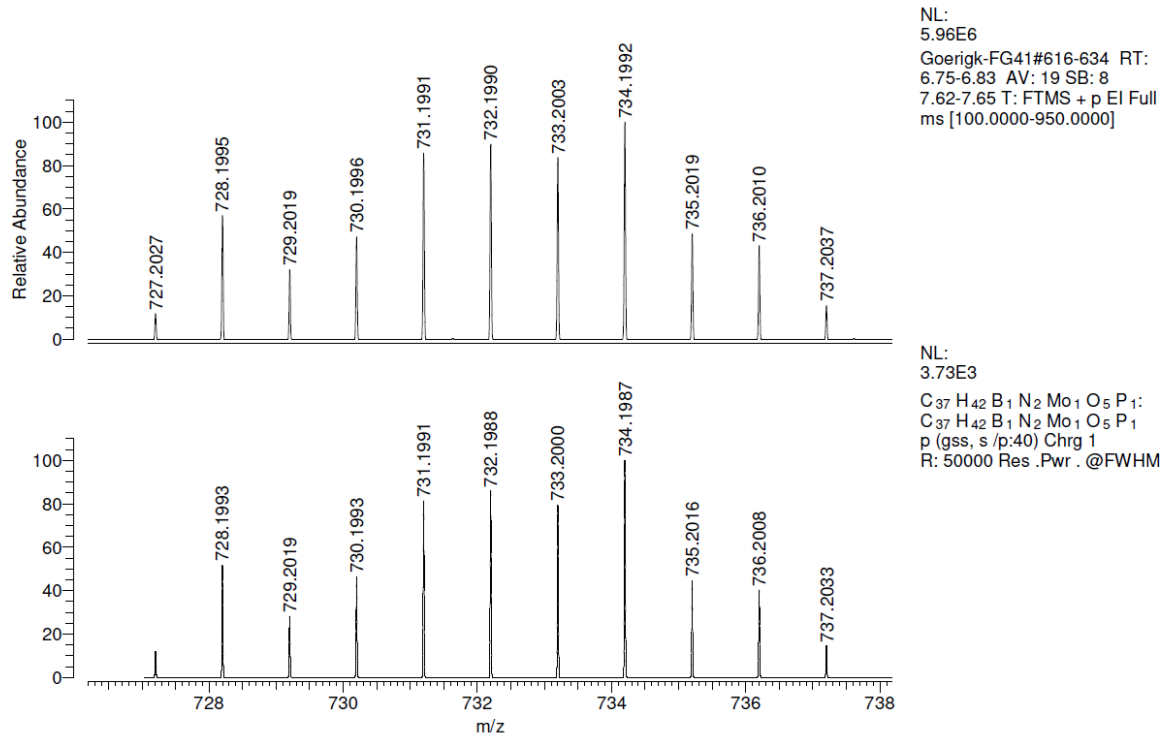
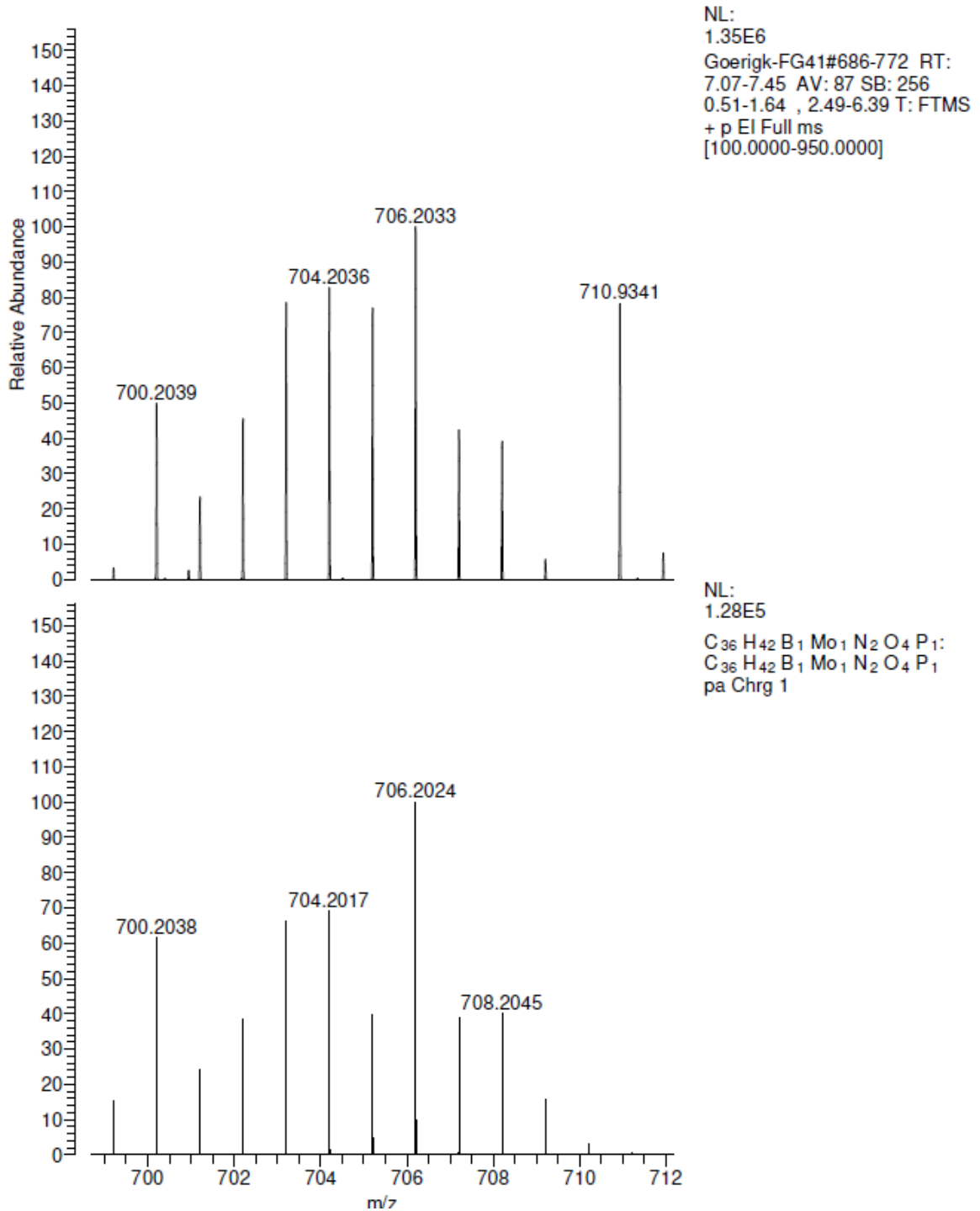


Abbildung 8.249: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von Mo(CO)₃MesBPh₂ (oben) und simuliertes Signal des [M+Na]⁺-Ions (unten).

Abbildung 8.250: Ausschnitt des (+)-EI-HRMS von Mo(CO)₅DippBPPH (oben) und simuliertes Signal des [M]⁺-Ions (unten).

Abbildung 8.251: Ausschnitt des (+)-EI-HRMS von Mo(CO)₄DippBPPH (oben) und simuliertes Signal des [M]⁺-Ions (unten).

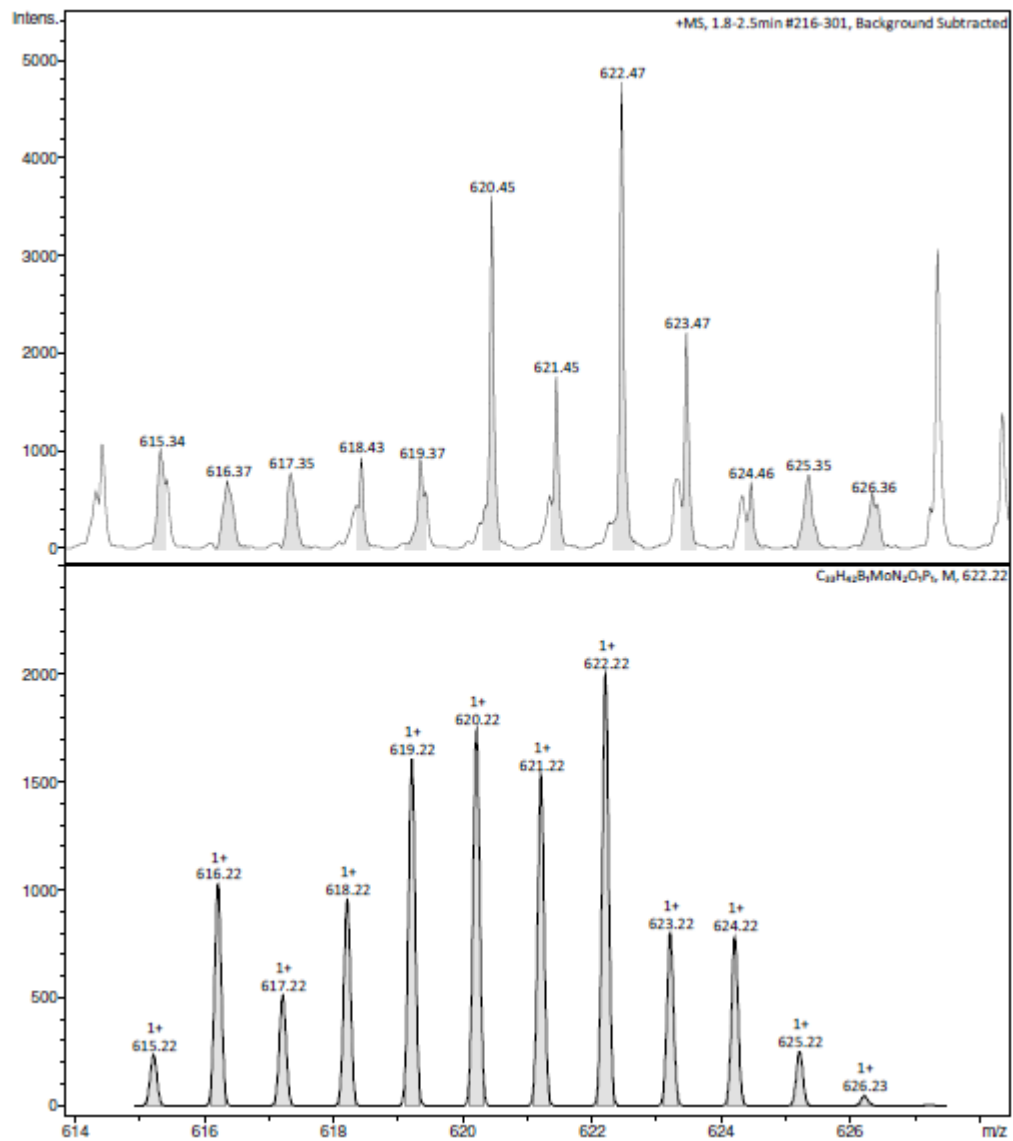


Abbildung 8.252: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von Mo(CO)₂DippBPPH (oben) und simuliertes Signal des [M]⁺-Ions (unten).

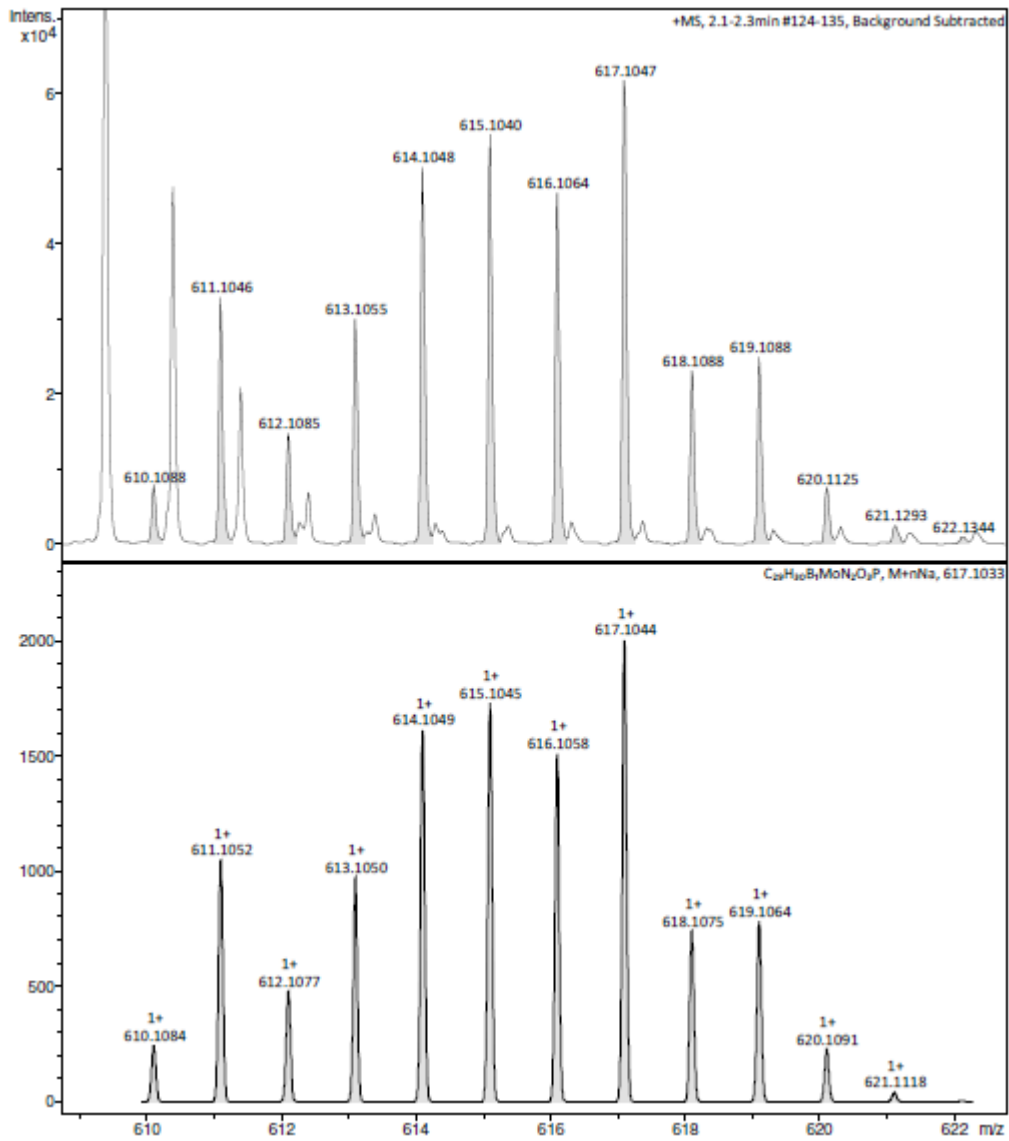


Abbildung 8.253: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von Mo(CO)₃MesBPPH (oben) und simuliertes Signal des [M+Na]⁺-Ions (unten).

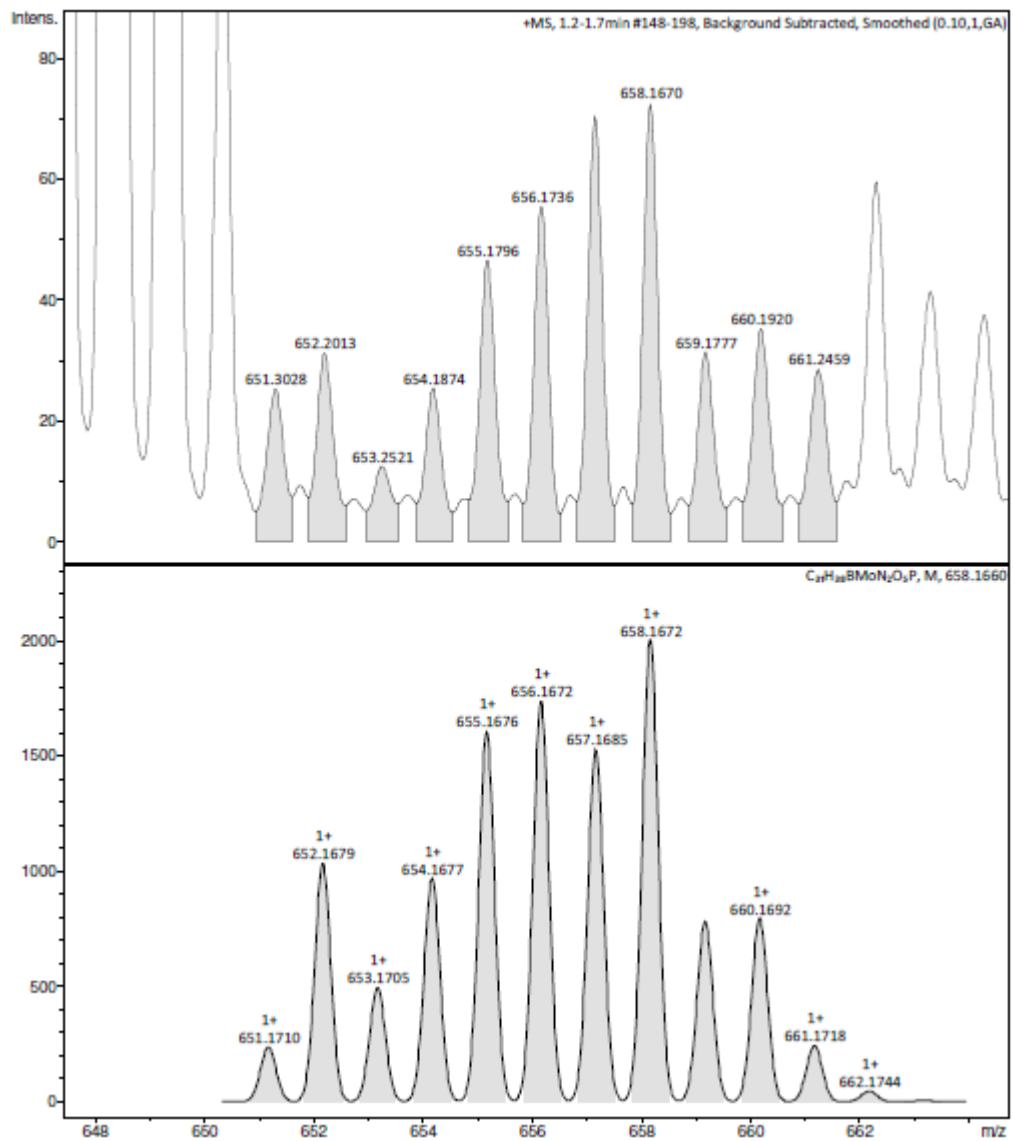


Abbildung 8.254: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von Mo(CO)₅DippBPH₂ (oben) und simuliertes Signal des [M]⁺-Ions (unten).

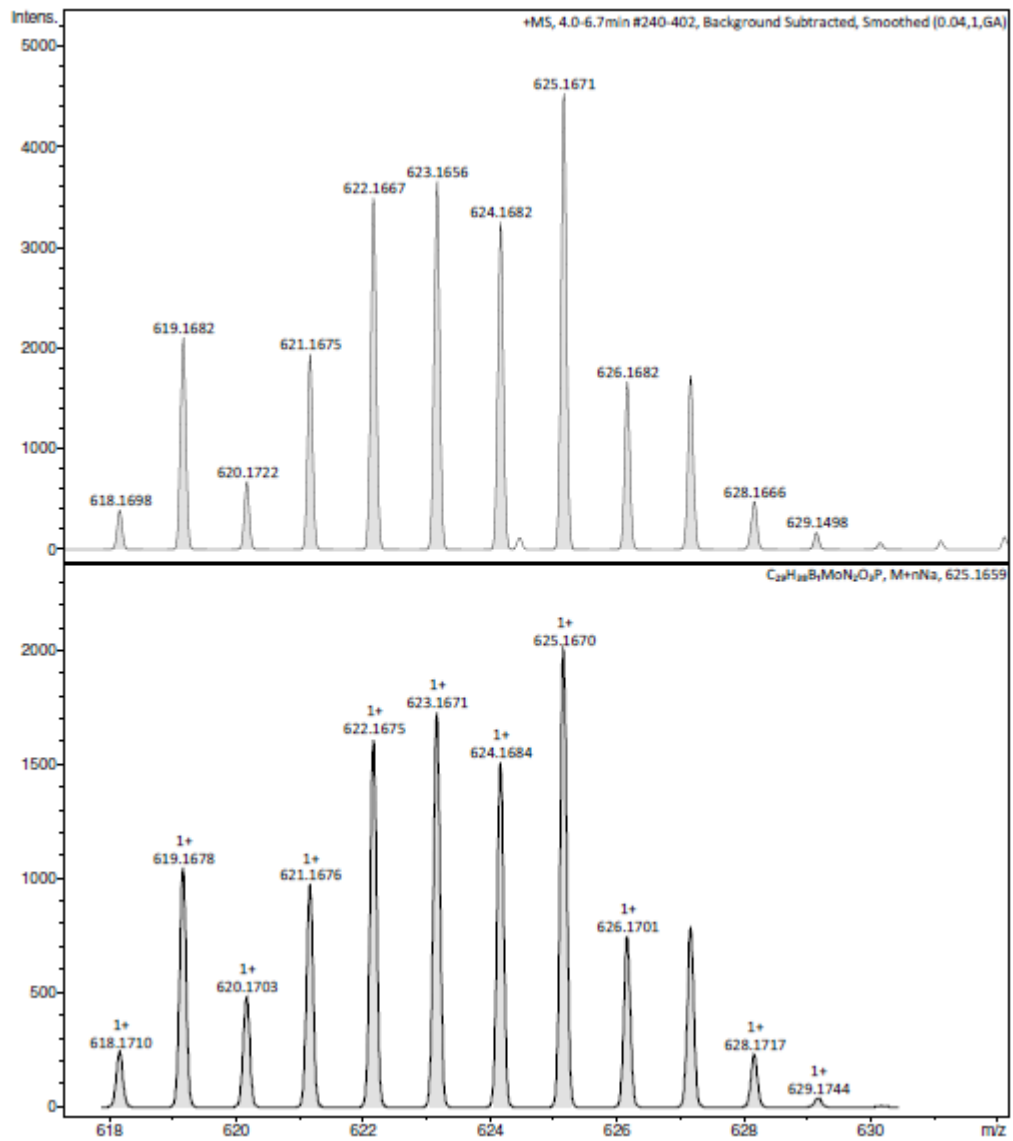


Abbildung 8.255: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von $\text{Mo}(\text{CO})_3\text{DippBPH}_2$ (oben) und simuliertes Signal des $[\text{M}+\text{Na}]^+$ -Ions (unten).

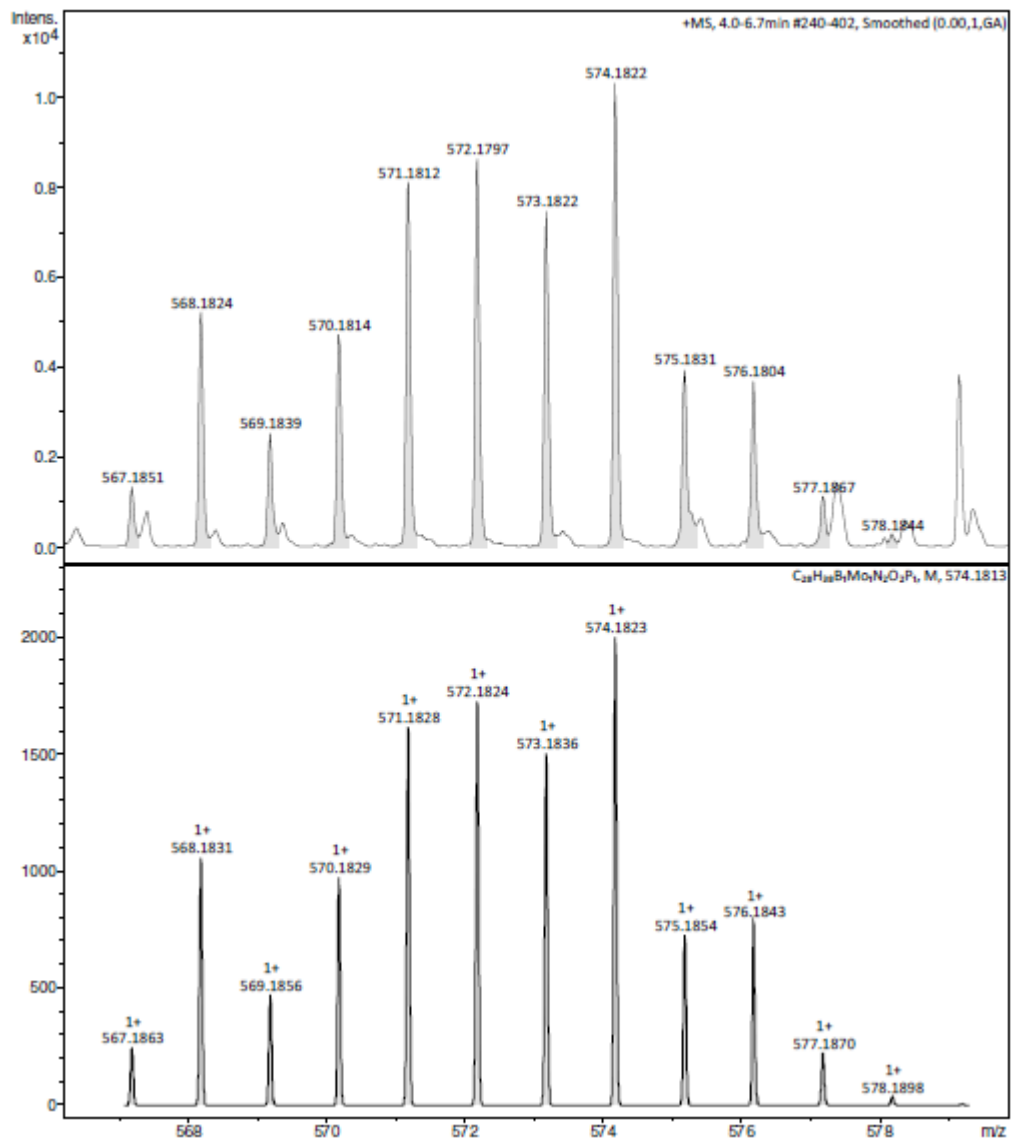
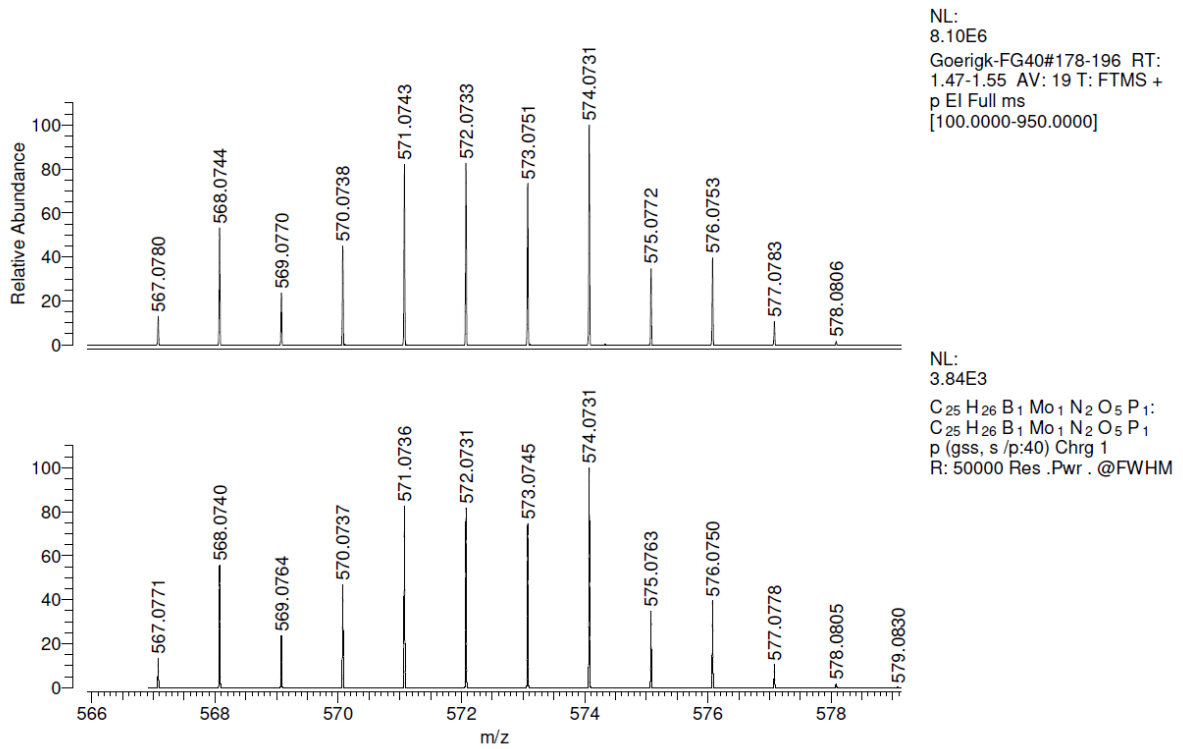


Abbildung 8.256: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von $\text{Mo}(\text{CO})_2\text{DippBPH}_2$ (oben) und simuliertes Signal des $[\text{M}]^+$ -Ions (unten).

Abbildung 8.257: Ausschnitt des (+)-EI-HRMS von Mo(CO)₅MesBPH₂ (oben) und simuliertes Signal des [M]⁺-Ions (unten).

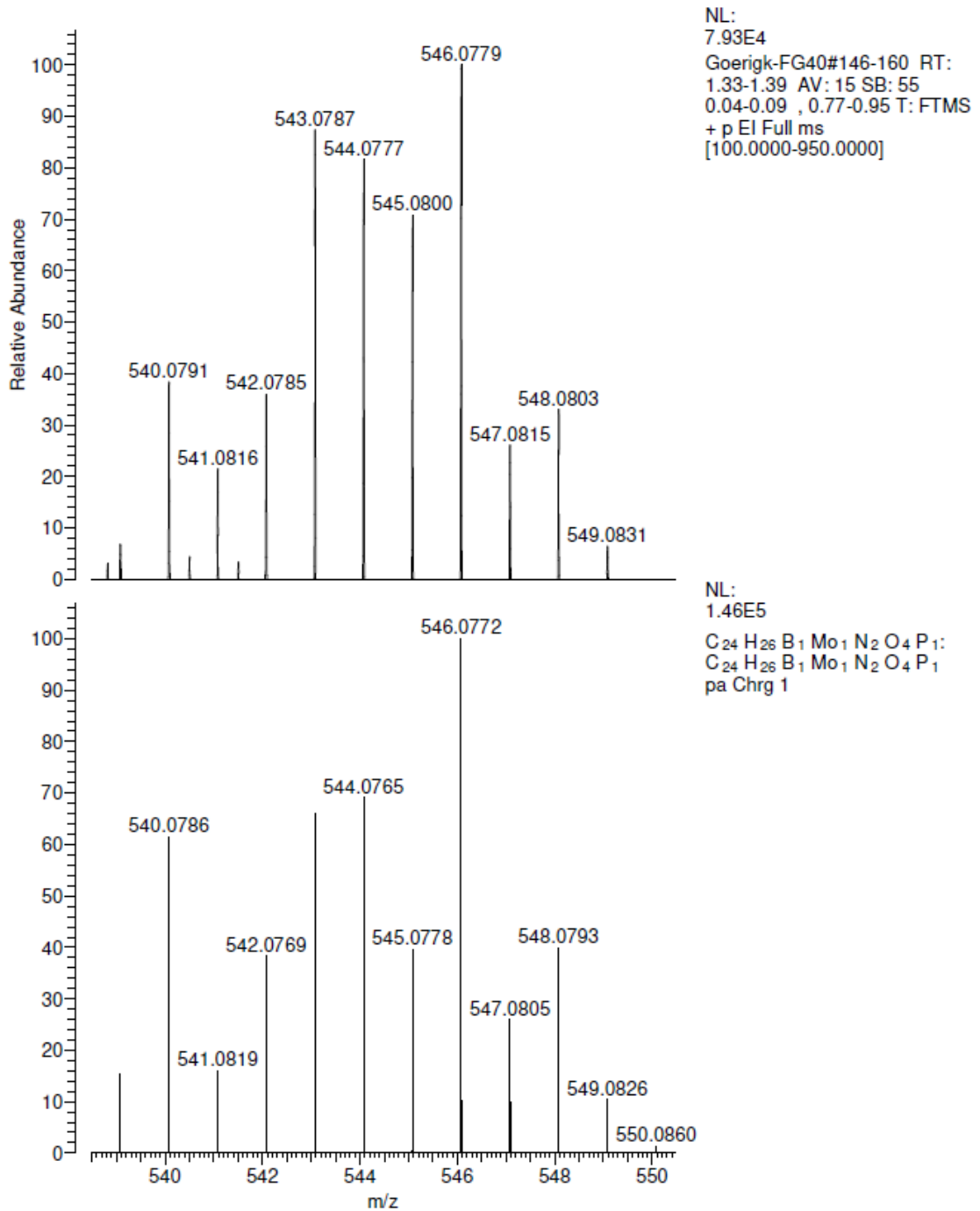


Abbildung 8.258: Ausschnitt des (+)-EI-HRMS von Mo(CO)₄MesBPH₂ (oben) und simuliertes Signal des [M]⁺-Ions (unten).

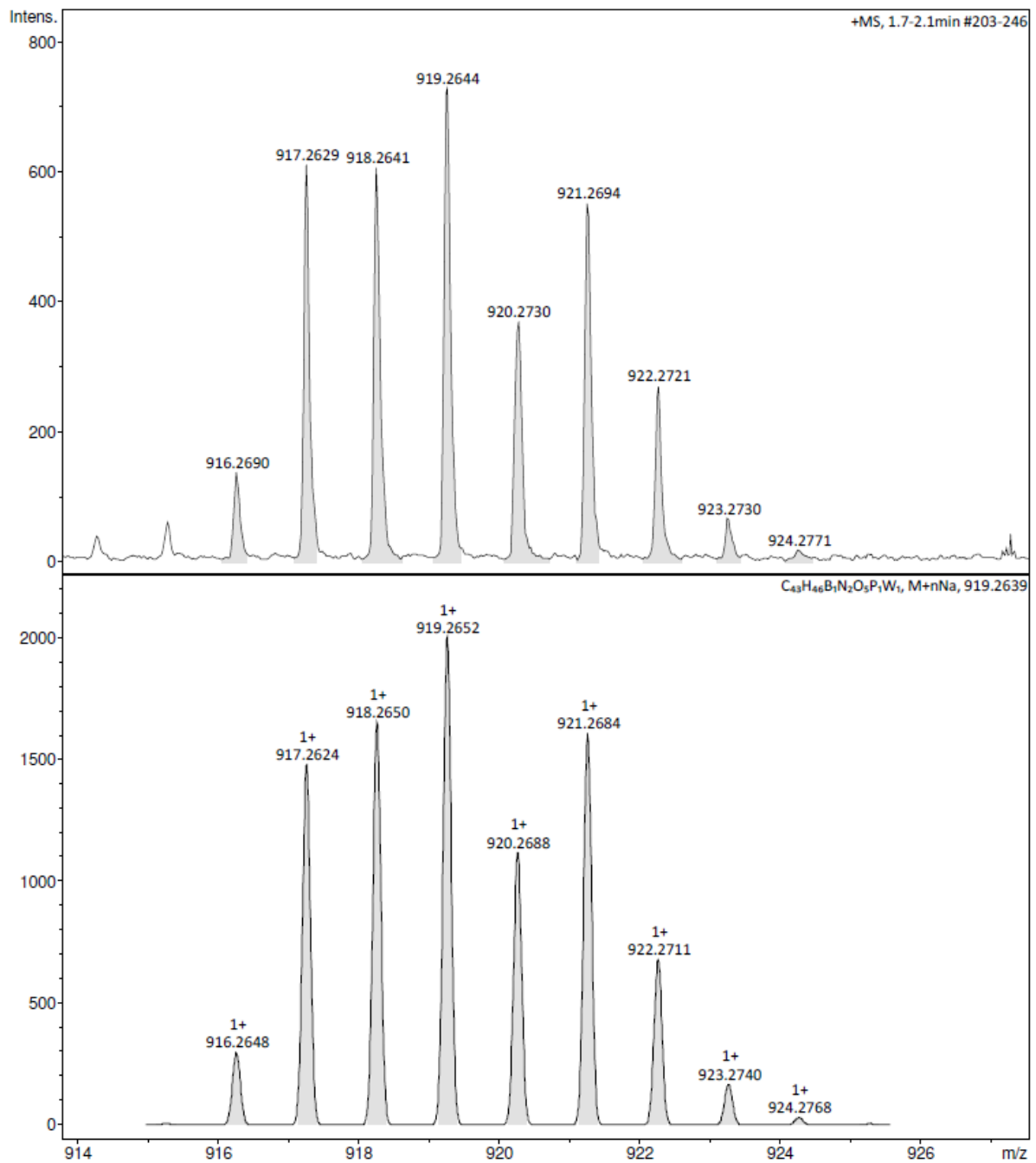


Abbildung 8.259: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von $W(CO)_5DippBPPH_2$ (oben) und simuliertes Signal des $[M+Na]^+$ -Ions (unten).

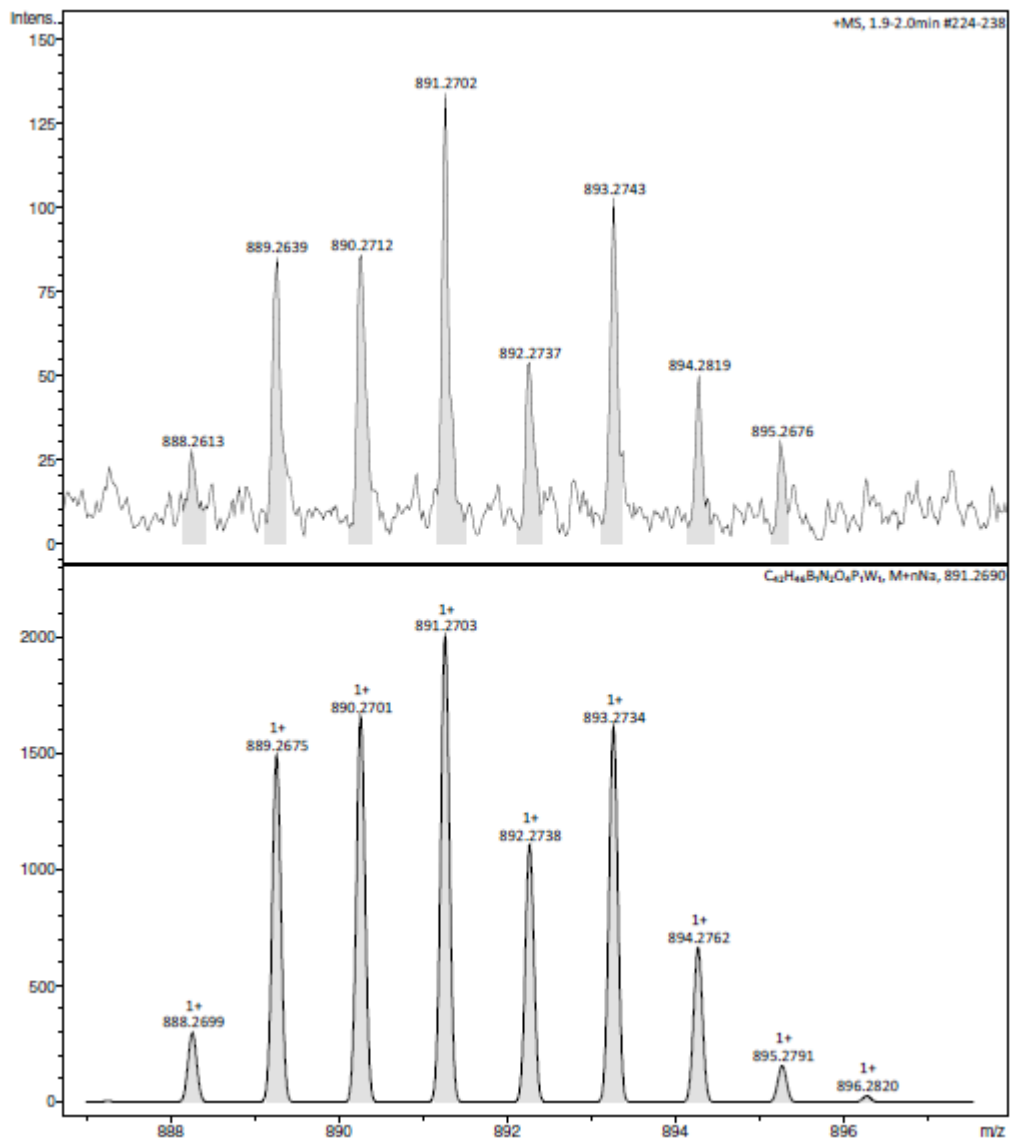
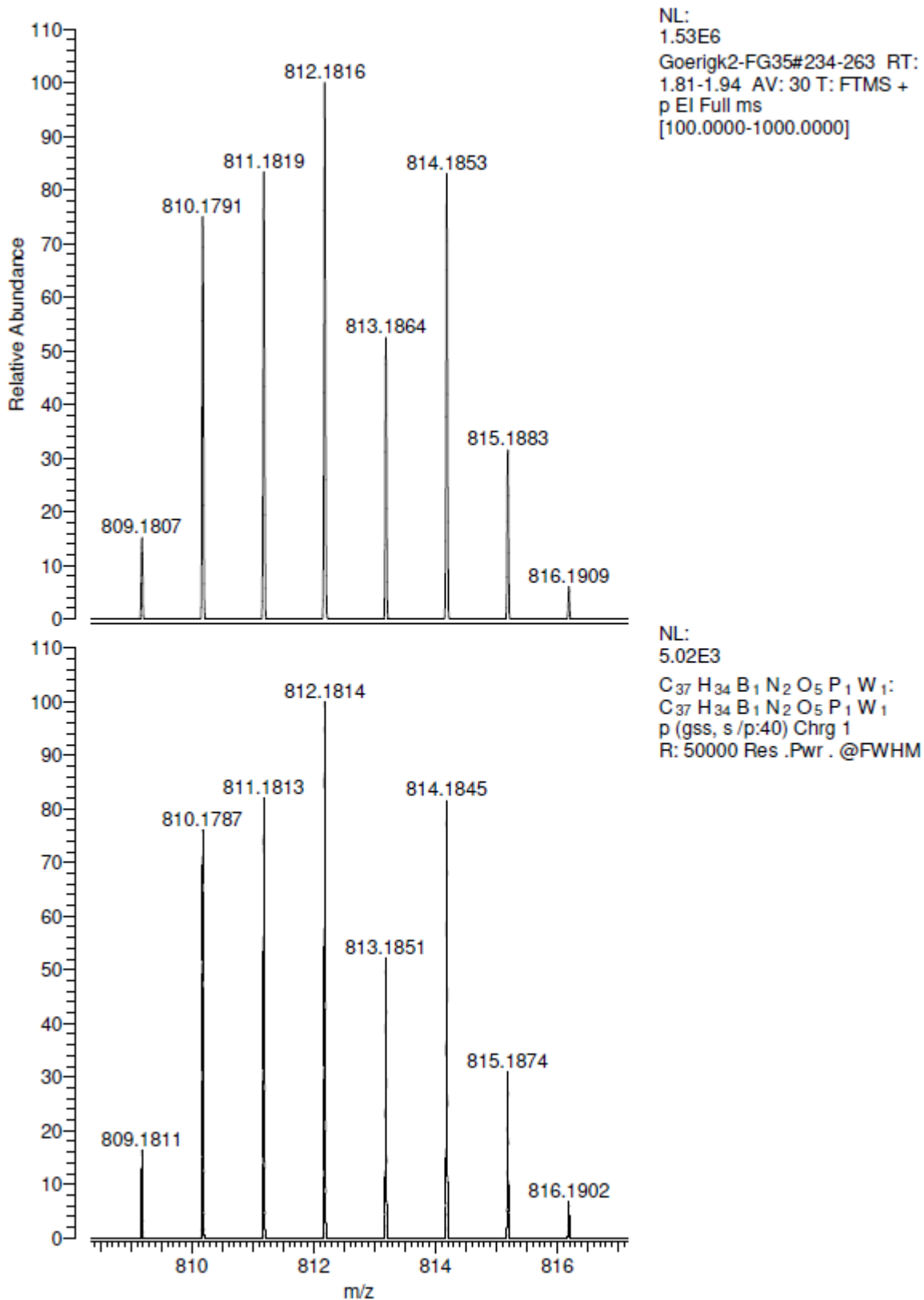
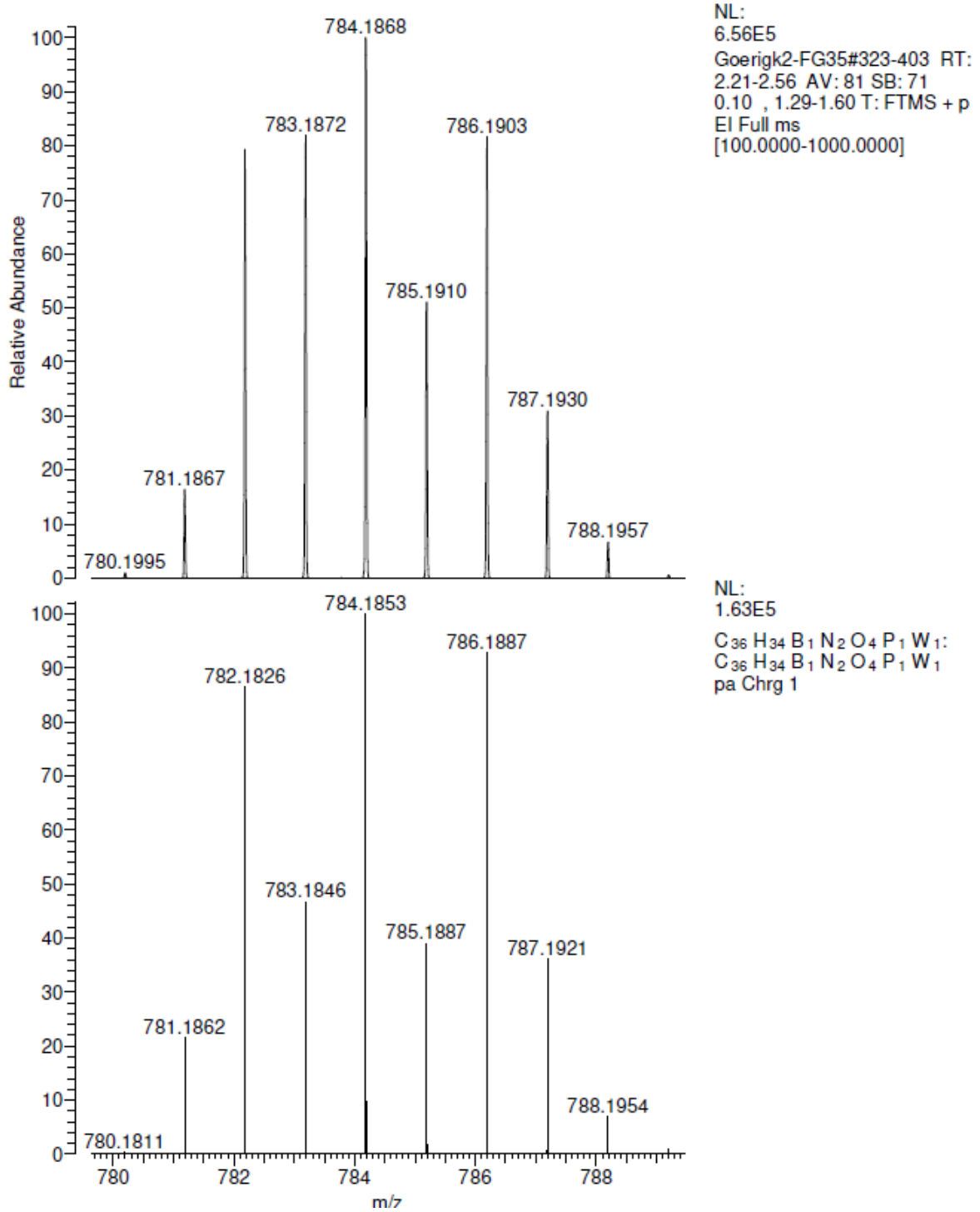


Abbildung 8.260: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von $W(CO)_4DippBPPH_2$ (oben) und simuliertes Signal des $[M+Na]^+$ -Ions (unten).

Abbildung 8.261: Ausschnitt des (+)-EI-HRMS von W(CO)₅MesBPh₂ (oben) und simuliertes Signal des [M]⁺-Ions (unten).

Abbildung 8.262: Ausschnitt des (+)-EI-HRMS von $W(CO)_4MesBPPH_2$ (oben) und simuliertes Signal des $[M]^+$ -Ions (unten).

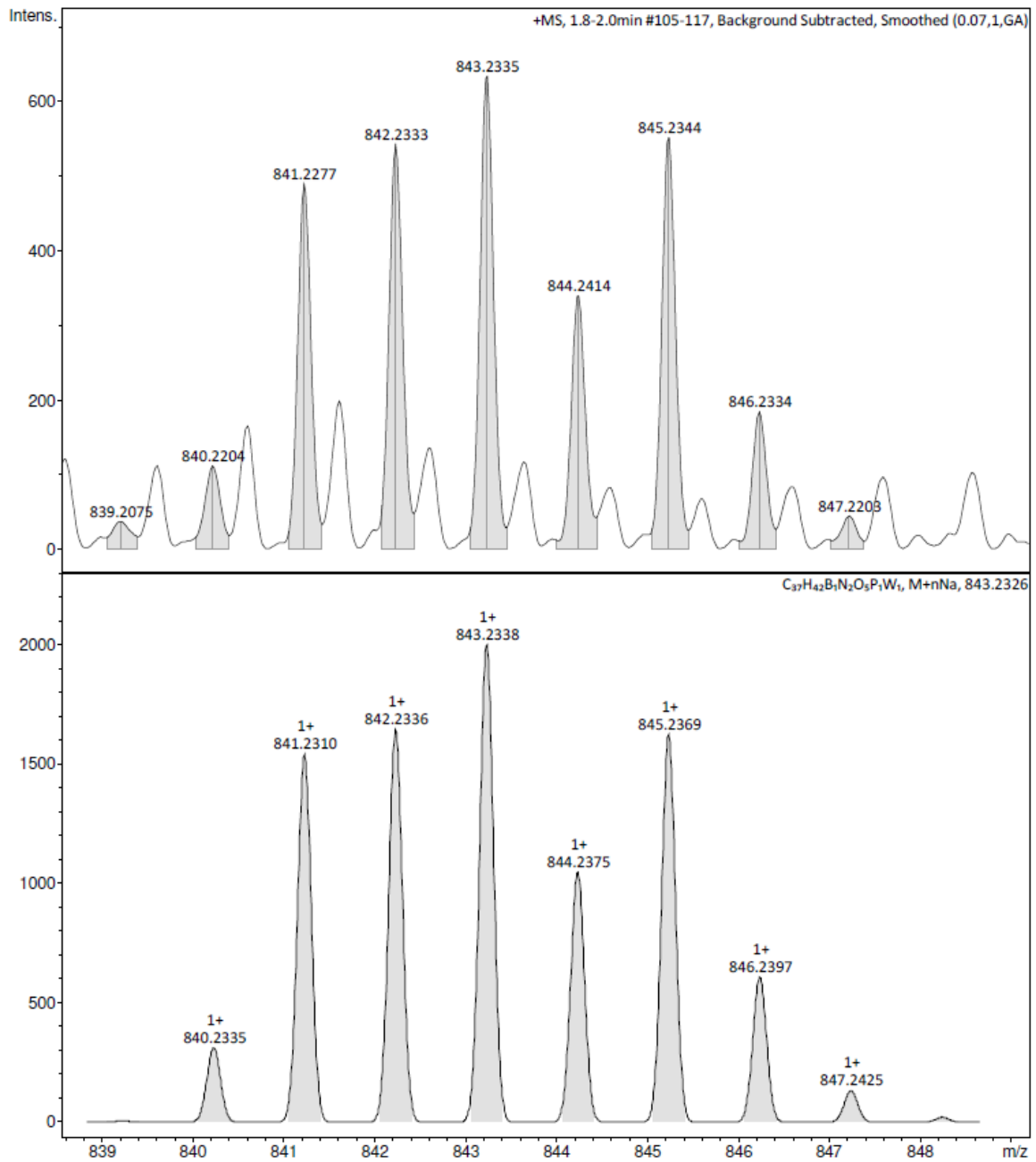


Abbildung 8.263: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von W(CO)₅DippBPPH (oben) und simuliertes Signal des [M+Na]⁺-Ions (unten).

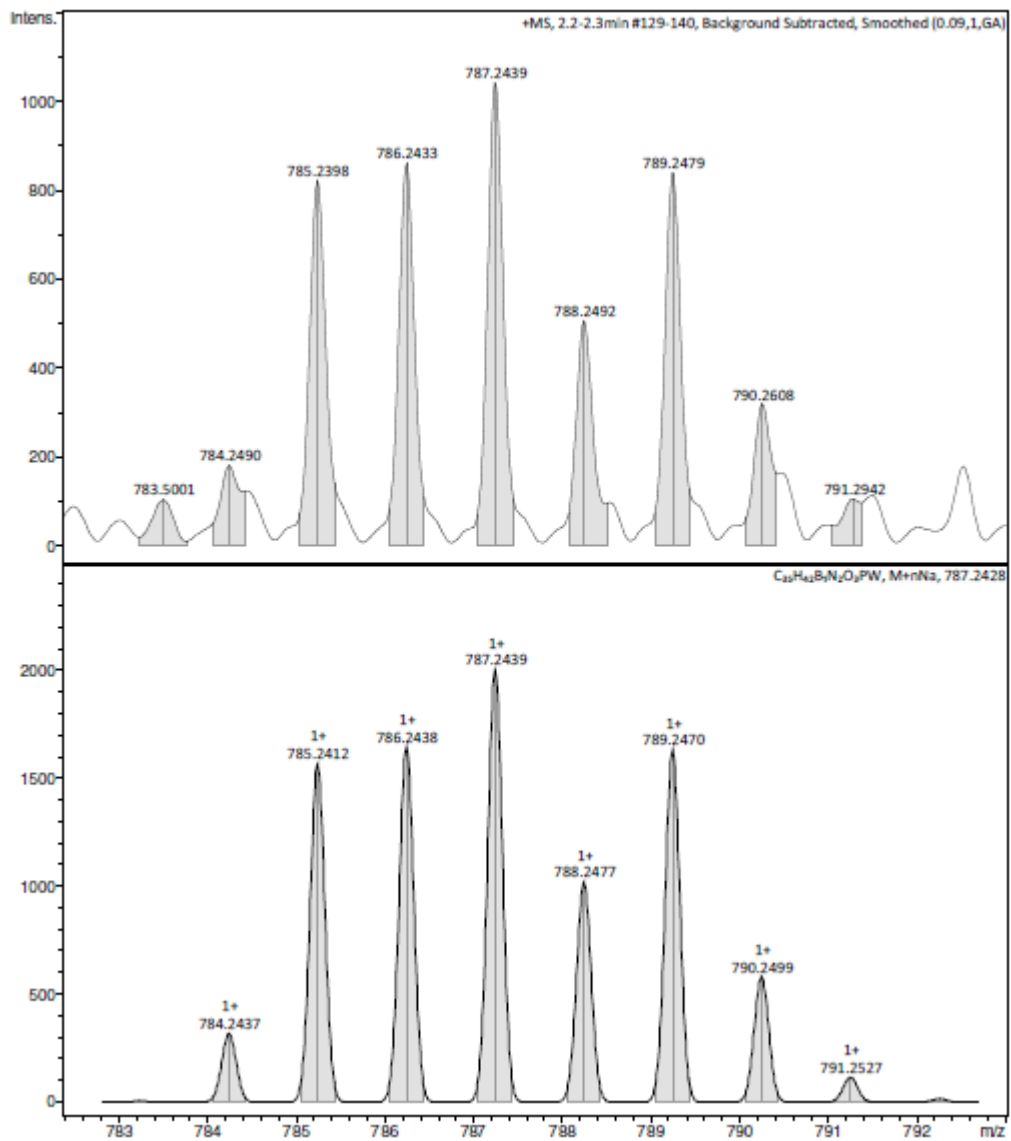
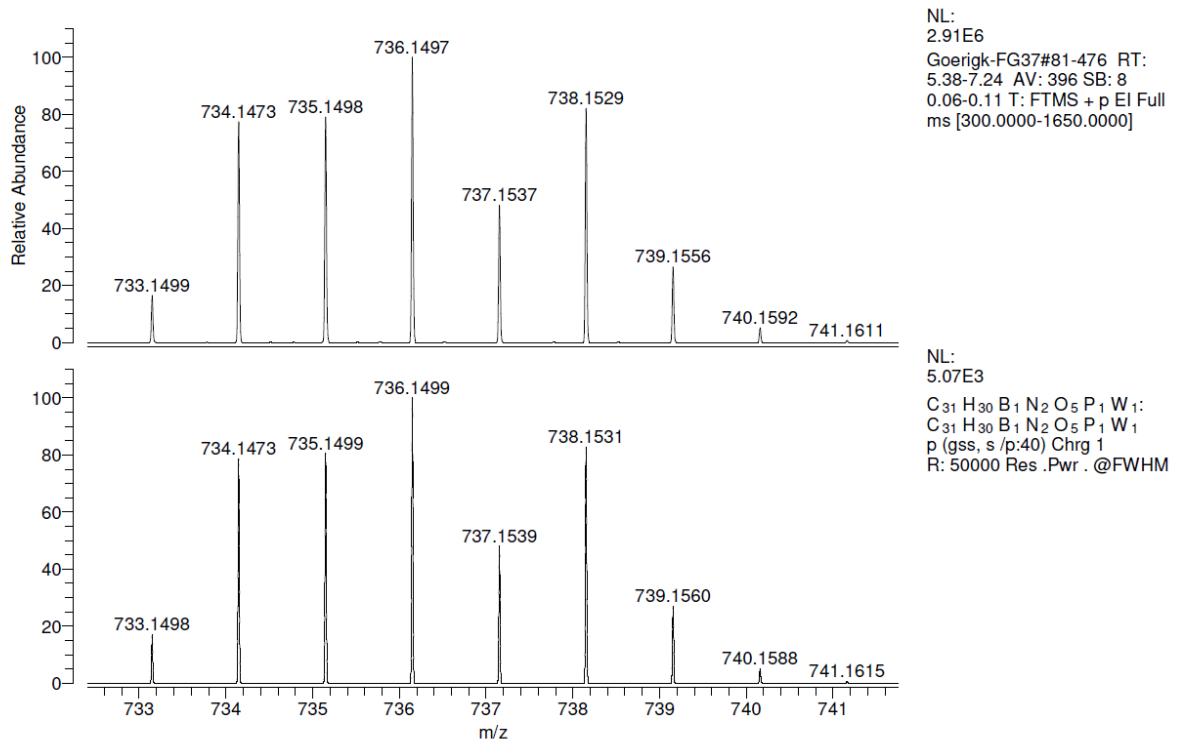
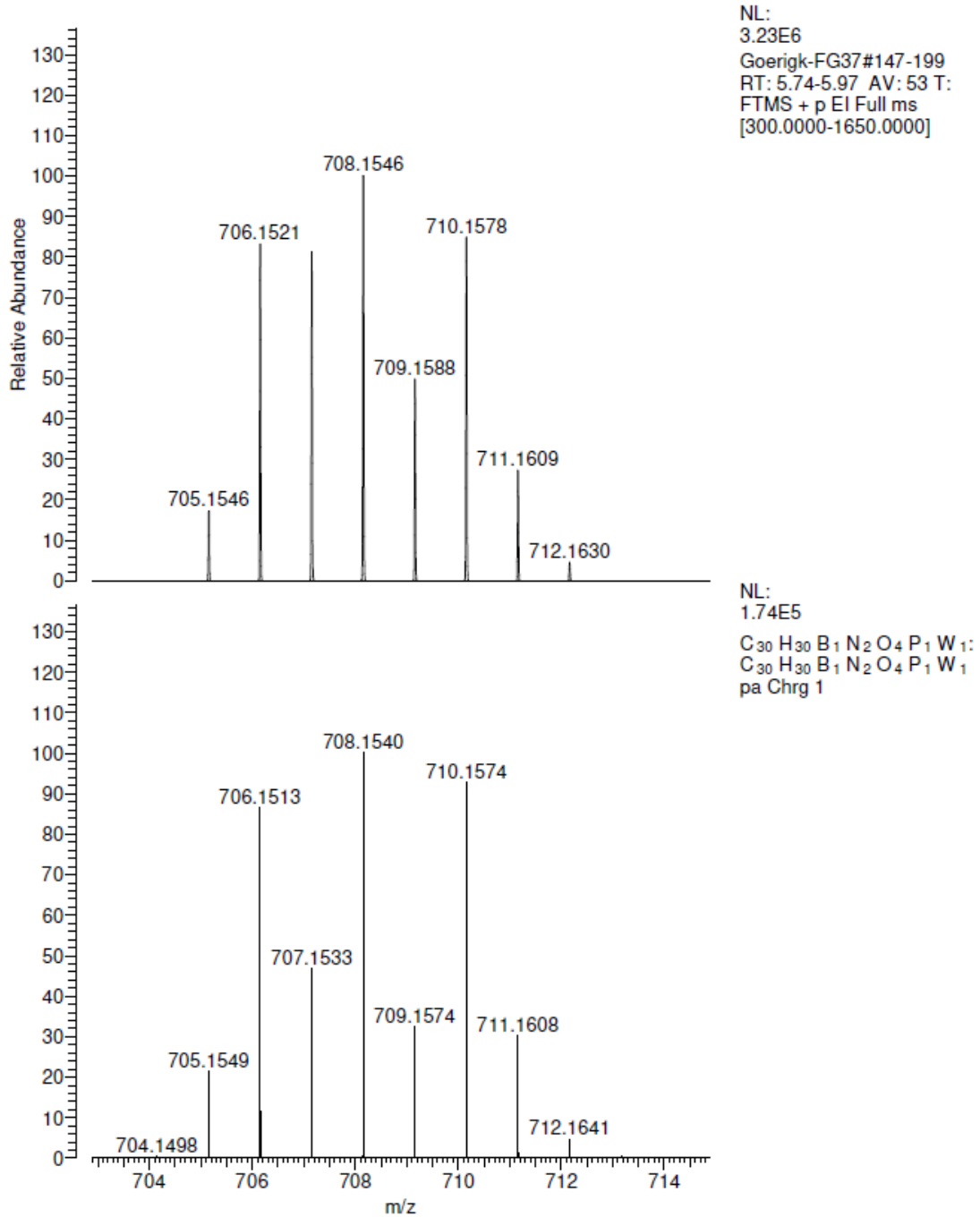


Abbildung 8.264: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von $W(CO)_3DippBPPH$ (oben) und simuliertes Signal des $[M+Na]^+$ -Ions (unten).

Abbildung 8.265: Ausschnitt des (+)-EI-HRMS von W(CO)₅MesBPPPh (oben) und simuliertes Signal des [M]⁺-Ions (unten).

Abbildung 8.266: Ausschnitt des (+)-EI-HRMS von W(CO)₄MesBPPH (oben) und simuliertes Signal des [M]⁺-Ions (unten).

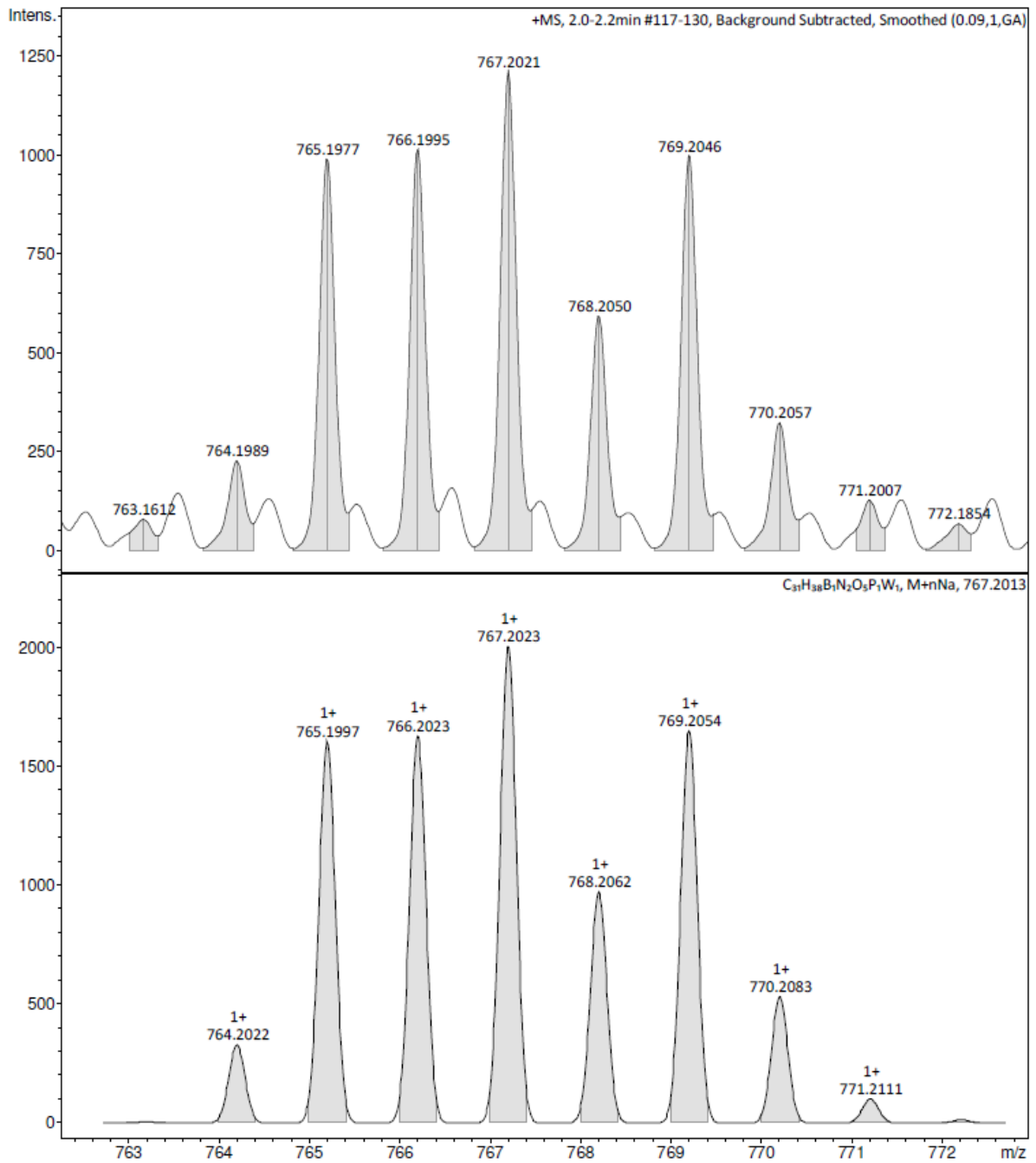


Abbildung 8.267: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von $W(CO)_5DippBPH_2$ (oben) und simuliertes Signal des $[M+Na]^+$ -Ions (unten).

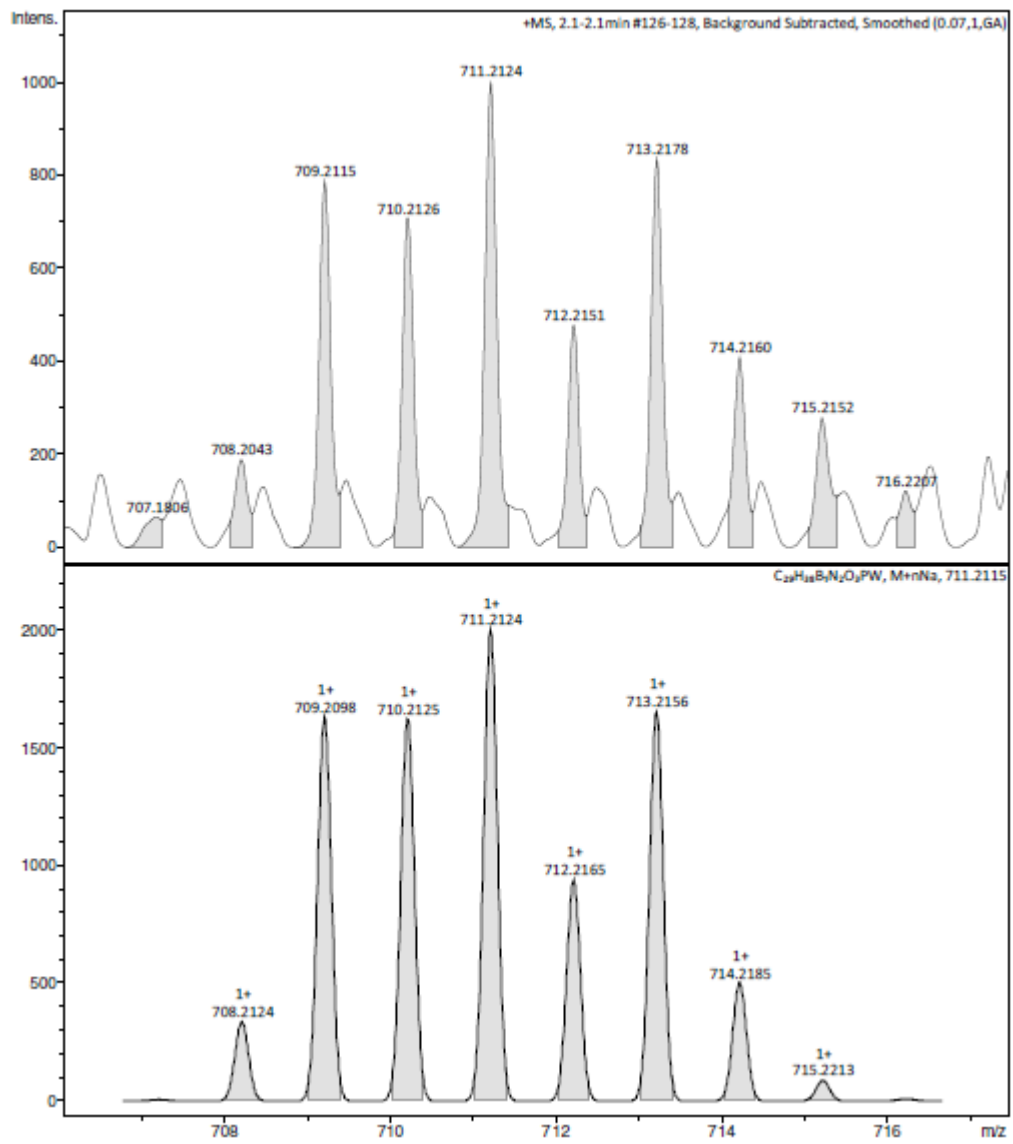
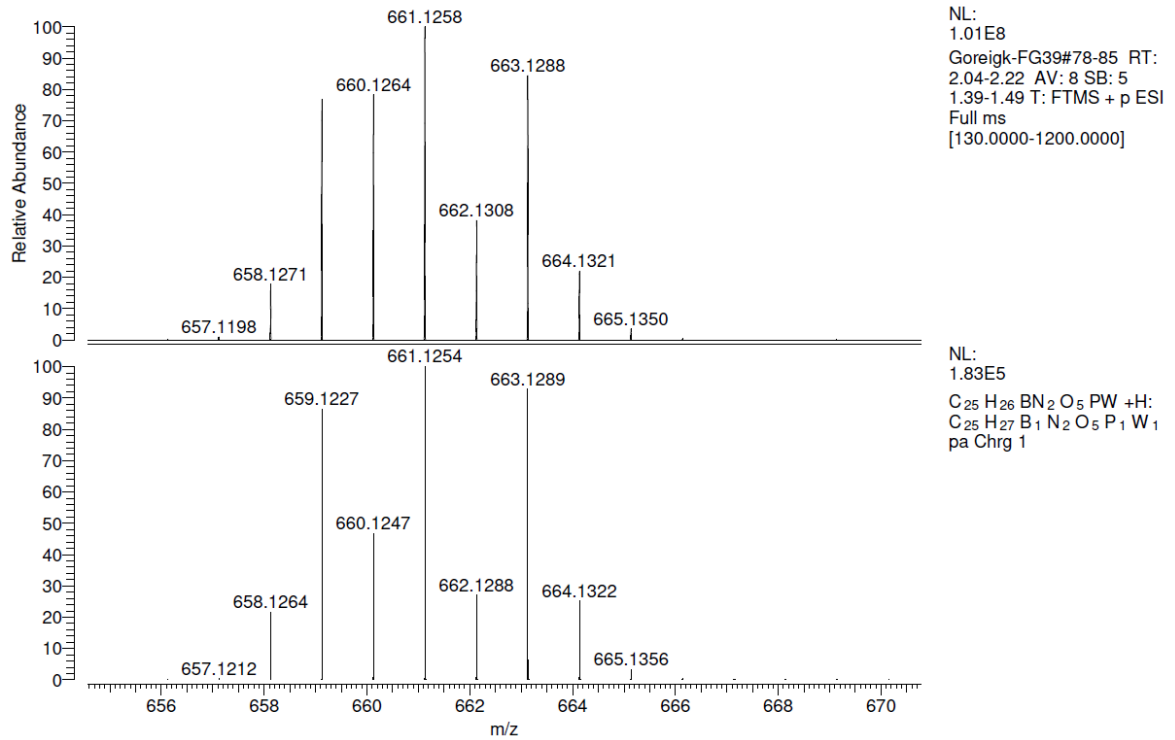
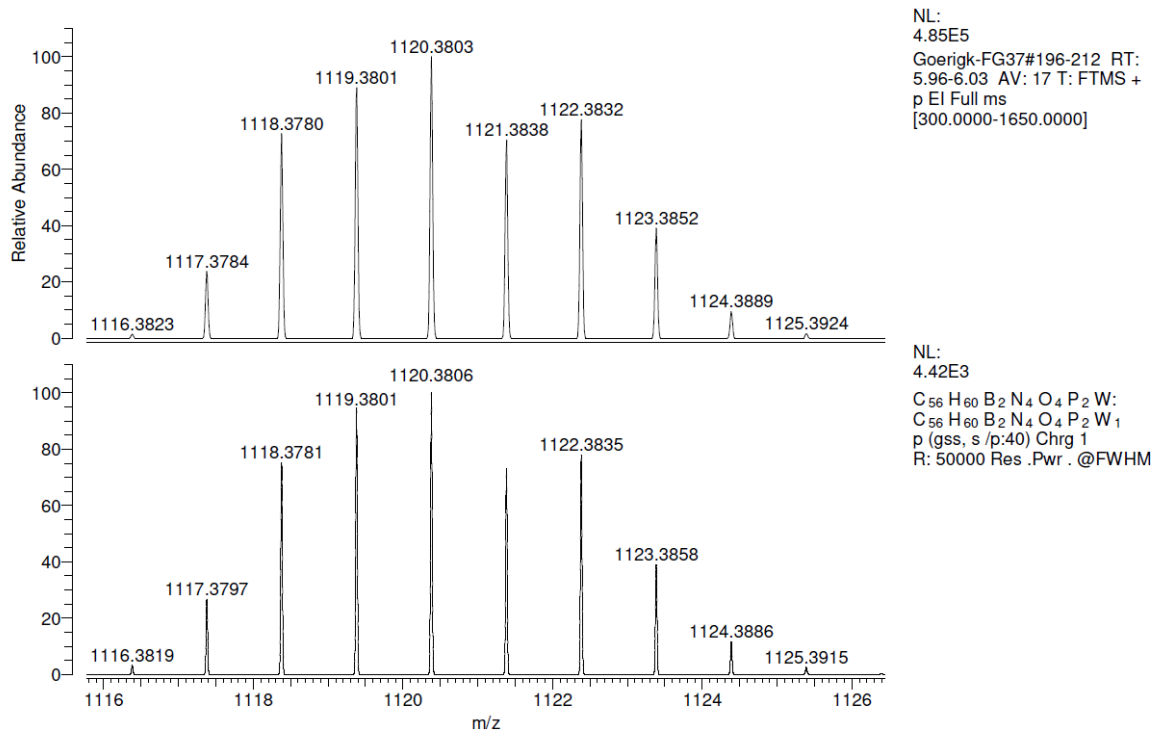
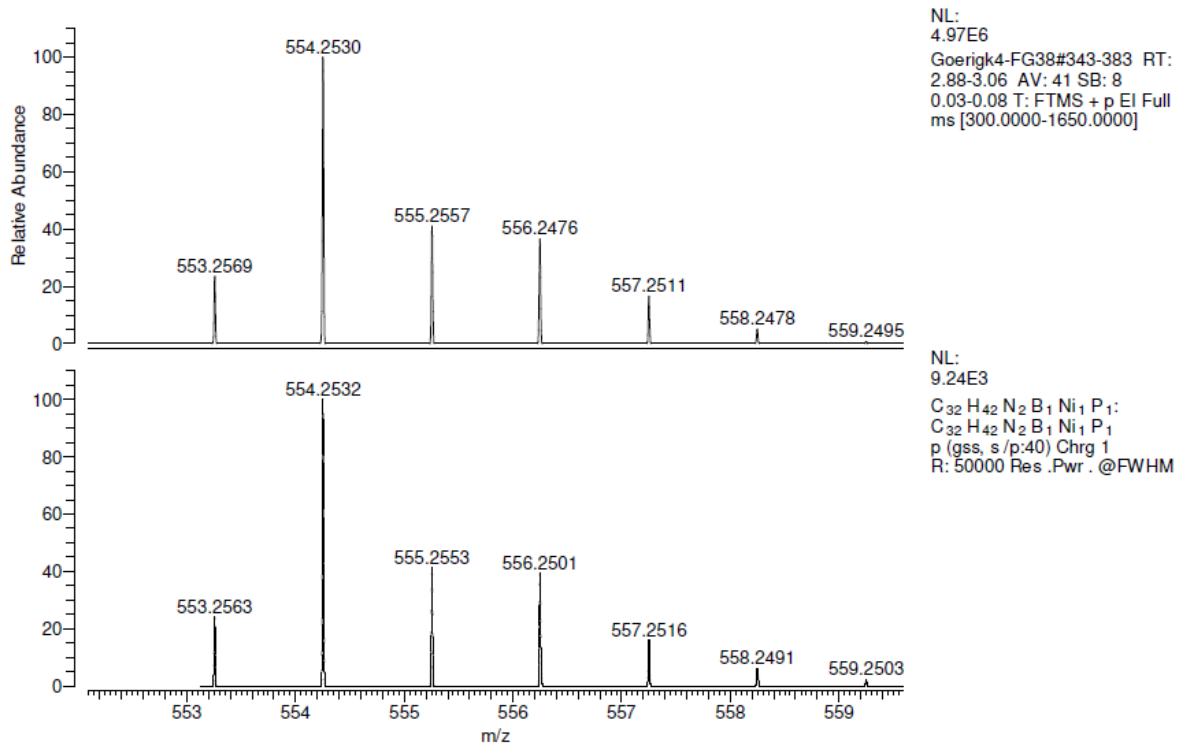


Abbildung 8.268: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von $W(CO)_4DippBPH_2$ (oben) und simuliertes Signal des $[M+Na]^+$ -Ions (unten).

Abbildung 8.269: Ausschnitt des (+)-EI-HRMS von $W(CO)_5MesBPH_2$ (oben) und simuliertes Signal des $[M+H]^+$ -Ions (unten).Abbildung 8.270: Ausschnitt des (+)-EI-HRMS von $W(CO)_4(MesBPh)_2$ (oben) und simuliertes Signal des $[M]^+$ -Ions (unten).

Abbildung 8.271: Ausschnitt des (+)-EI-HRMS von NiDippBPPH (oben) und simuliertes Signal des $[M]^+$ -Ions (unten).

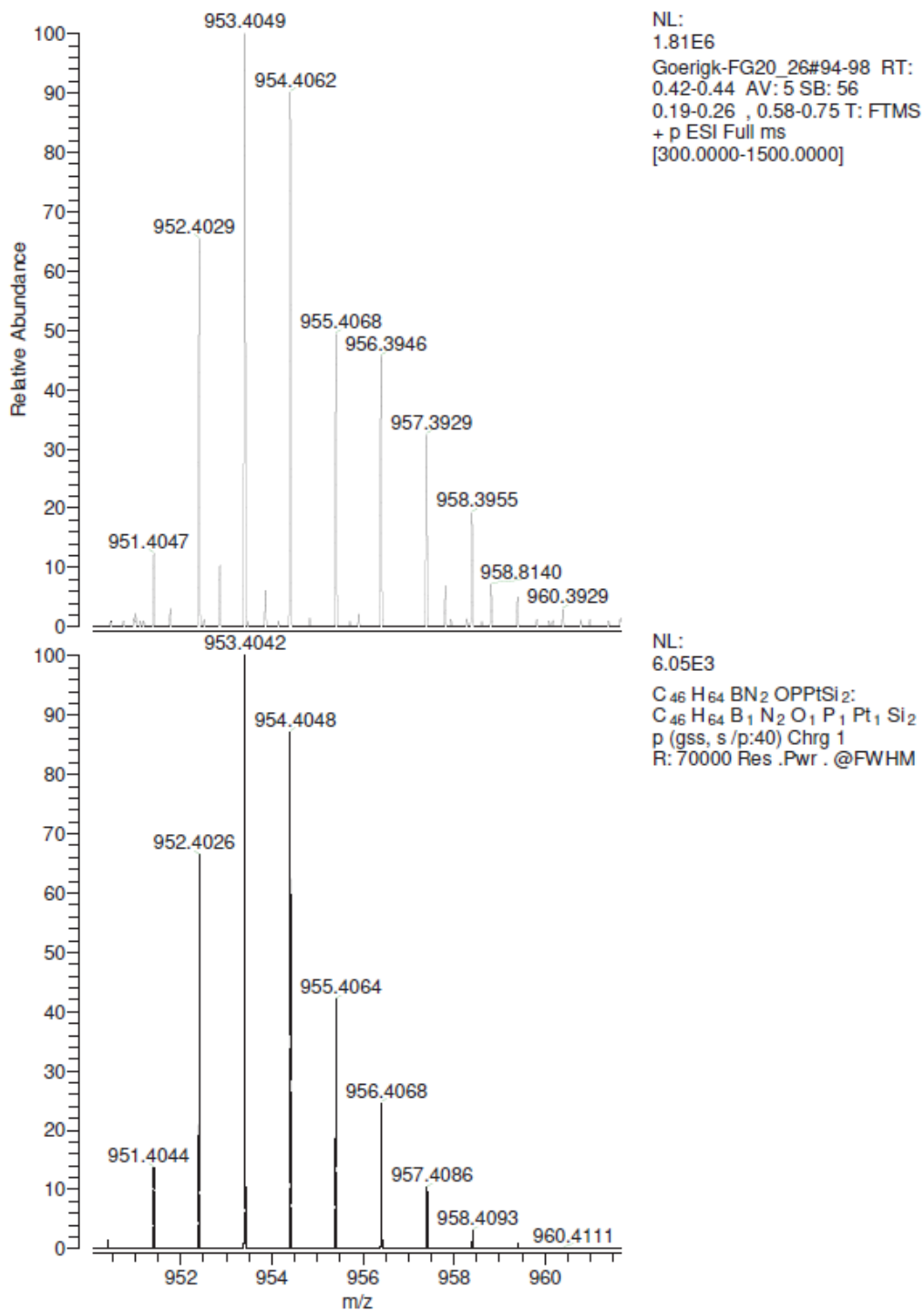


Abbildung 8.272: Ausschnitt des (+)-ESI-HRMS von $\text{Pt}\{(\eta^2\text{-H}_2\text{C=CHSiMe}_2)_2\text{O}\}\text{DippBPPH}_2$ (oben) und simuliertes Signal des $[\text{M}]^+$ -Ions (unten).