

# **Untersuchungen zu Struktur und Synthese heterobimetallischer Palladium- und Platin-Catecholphosphankomplexe**

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

vorgelegt von  
Gernot Volker Bauer  
aus Fellbach

Hauptberichter:	Prof. Dr. D. Gudat
Mitberichter:	Prof. Dr. Th. Schleid
Tag der mündlichen Prüfung:	01. März 2013

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

2013



Für meine Eltern

Rose-Marie und Theodor Bauer



*“Do or do not. There is no try.”*

- Yoda -



Erklärung:

Die praktischen Arbeiten zur vorliegenden Dissertation wurden im Zeitraum von Oktober 2007 bis November 2011 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart durchgeführt. Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Zitate habe ich als solche kenntlich gemacht.

Auszüge aus dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht unter

G. Bauer, C. Englert, M. Nieger, D. Gudat, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 374, 240–246.

Gernot Volker Bauer





## Danksagungen

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. D. Gudat möchte ich für das Ermöglichen der vorliegenden Arbeit in seinem Arbeitskreis, die vielfältige und umfassende Unterstützung, seine ständige Gesprächsbereitschaft zur Bewältigung zahlloser kleiner und größerer Hürden, und nicht zuletzt für die Aufnahme besonderer NMR-Spektren meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Ich bedanke mich bei Herrn Prof. Dr. Th. Schleid für die Übernahme des Koreferats und bei Herrn Prof. Dr. J. van Slageren für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Ein besonderer Dank geht an Herrn Dr. M. Nieger (Laboratory of Inorganic Chemistry, University of Helsinki), ohne dessen unschätzbaren Beitrag zur Strukturaufklärung diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. Herrn Dr. F. Lissner, Herrn Dr. I. Hartenbach, Herrn Dr. W. Frey, Herrn Dr. J. Nuss (MPI Stuttgart) und Frau D. Förster danke ich für die Durchführung weiterer Röntgenstrukturanalysen.

Vielen Dank auch an Frau K. Török und Frau B. Förtsch sowie Herrn Dr. W. Bermel und der Bruker Bio-Spin GmbH für die Aufnahme der NMR Spektren.

Frau B. Förtsch danke ich für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Herrn Dr. J. Opitz, Frau K. Wohlbold, und Herrn J. Trinkner (Institut für Organische Chemie) danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

Herrn Dr. K. Dirnberger und Herrn D. Freytag (Institut für Polymerchemie) danke ich für die GPC-Messungen.

Herrn Prof. Dr. B. Sarkar (FU Berlin) und Herrn D. Schweinfurth danke ich für die ESR-Messungen.

Herrn Dr. R. Hübner und Herrn T. Scherer danke ich für die IR- und CV-Messungen.

Ich bedanke mich herzlich auch bei Herrn A. Naegelein, Herrn D. Wesch and Herrn H. Lenz für ihre wertvolle Unterstützung bei der Beschaffung von Chemikalien und Arbeitsmaterial.

Allen Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt - Herrn R. Gayde, Herrn M. Kube, Herrn Zahl und Herrn Heim – sowie den Mitarbeitern der Glasbläserei – Herrn R. Achstetter, Herrn M. Jergler und Frau J. Holloway – danke ich für schnelle Hilfe und ihren praktischen Rat.

Allen Kollegen des Arbeitskreises – Dirk, Paula, Nicholas, Georgi, Samir, Samith, Imre, Anke, Basti, Biggi, Daniela, Joe, Oli – danke ich für das herzliche Klima im Arbeitskreis und für die vielen hilfreichen Anregungen und Gespräche.

Danke auch an meine ForschungspraktikantInnen Alexander, Baldur, Christian, Cornelia, Daniel, Dennis, Dominik, Frank, Matthias, Nadine, Sibylle und Yvonne für die praktische Unterstützung.

Ein weiterer besonderer Dank geht an meine Lebensgefährtin Sarah, an meine Eltern und an Dirk, Erich, Michael, Nicholas, Paula und an Ramon für die vielfache Unterstützung und Freundschaft.

# Inhalt

1	Zusammenfassung .....	19
2	Summary .....	26
3	Einleitung .....	32
4	Zielsetzung .....	42
5	Synthese difunktionaler Liganden .....	43
5.1	Verbesserte Synthese von 3-((Diphenylphosphanyl)methyl)benzol-1,2-diol	43
5.2	Synthese von 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]-(1,1'-biphenyl)-2,2'-diol .....	53
5.3	Ein Catecholphosphansulfid .....	59
5.3.1	3-[(Diphenylphosphorothioyl)methyl]benzol-1,2-diol .....	62
5.3.2	Einleitende Untersuchung zur Darstellung von Metallkomplexen des 3-[(Diphenylphosphorothioyl)methyl]benzol-1,2-diols.....	65
6	Monometallische Komplexe des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols	73
6.1	cis-Bis[3-[(Diphenylphosphanyl-κP)methyl]benzol-1,2-diolato-κO <sup>1</sup> ]- palladium(II).....	78
6.2	cis-Bis[3-[(Diphenylphosphanyl-κP)methyl]benzol-1,2-diolato-κO <sup>1</sup> ]platin(II)	82
6.3	trans-[3-[(Diphenylphosphanyl-κP)methyl]benzol-1,2-diolato-κO <sup>1</sup> ]- [3-[(Diphenylphosphanyl-κP)methyl]benzol-1,2-diol](carbonyl)rhodium(I) .....	84
6.4	Fazit.....	89
7	Heterobimetallische Palladium- und Platinkomplexe des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols .....	90
7.1	Heterobimetallkomplexe von Palladium(II) mit Elementen der Gruppe 13.	92

7.2	Heterobimetallkomplexe von Palladium(II) und Platin(II) mit Übergangsmetall- und Lanthanidionen .....	119
7.2.1	Komplexe der frühen Übergangsmetalle mit der Koordinationszahl 6 an M' .....	119
7.2.2	Übergangsmetallkomplexe mit der Koordinationszahl 5 an M' .....	136
7.3	Vergleich geometrischer Daten.....	183
8	Untersuchungen zu elektronischen Eigenschaften ausgewählter heterobimetallischer Komplexe .....	190
8.1	Spektralphotometrische Untersuchungen .....	190
8.2	Cyclovoltammetrische Untersuchungen.....	194
9	Untersuchungen zur katalytischen Aktivität ausgewählter Palladiumkomplexe des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols .....	203
9.1	Oxotransferkatalyse.....	204
9.2	Polymerisation .....	209
10	Experimenteller Teil.....	219
10.1	Allgemeine Bemerkungen .....	219
10.2	Versuchsdurchführungen.....	223
10.2.1	Allgemeine Vorschrift für die Reduktion von funktionalisierten Phosphanoxiden zu Phosphanen mit DIBAL-H.....	223
10.2.2	3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diol (1) .....	223
10.2.3	2,2'-Bis(ethoxymethoxy)biphenyl (18).....	224
10.2.4	2,2'-Bis(ethoxymethoxy)biphenyl-3-carbaldehyd (19).....	226
10.2.5	2,2'-Dihydroxybiphenyl-3-carbaldehyd (20) .....	227
10.2.6	3-[(Diphenylphosphanyl)-methyl]-biphenyl-2,2'-diol (21) .....	228
10.2.7	3-[(Diphenylphosphorothioyl)methyl]benzol-1,2-diol (23) .....	229

10.2.8	[Diphenyl-(benzo-[1,3]-4-ylmethyl)-phosphan- $\kappa^P$ ]chlorogold(I) (24)...	230
10.2.9	$\mu$ -( $\eta^2$ ; $\eta^6$ -3-[(Diphenylphosphorothioyl)-methyl]-benzol-1,2-diolato- $\kappa^O, \kappa^{O'}$ )-di-[(cycloocta-1,5-dien)rhodium(I)] (25) .....	231
10.2.10	<i>cis</i> -Bis[3-[(Diphenylphosphanyl- $\kappa^P$ )methyl]benzol-1,2-diolato- $\kappa^{O^1}$ ]palladium(II) (5).....	233
10.2.11	<i>cis</i> -Bis[3-[(Diphenylphosphanyl- $\kappa^P$ )methyl]benzol-1,2-diolato- $\kappa^{O^1}$ ]platin(II) (6) .....	234
10.2.12	<i>trans</i> -[3-[(Diphenylphosphanyl- $\kappa^P$ )methyl]benzol-1,2-diolato- $\kappa^{O^1}$ ]-[3-[(Diphenylphosphanyl- $\kappa^P$ )methyl]benzol-1,2-diol](carbonyl)rhodium(I) (26)...	235
10.2.13	Palladium(II)-bis{diphenyl-(benzo-[1,3]- $\mu$ -oxo- <i>k</i> -oxo-4-ylmethyl)-phosphan}-aluminium(III)-2,4-pentandionat (27) .....	236
10.2.14	Bis-[palladium(II)-bis{diphenyl-(benzo-[1,3]- $\mu$ -oxo- <i>k</i> -oxo-4-ylmethyl)-phosphan}]aluminium(III) (28) .....	237
10.2.15	[ <i>SP</i> -4-2]-[Bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu^{O^1}$ : $\kappa^{O^2}$ -4-ylmethyl}-phosphan- $\kappa^P$ )palladium(II)]-[ <i>SPY</i> -5-32]- $\mu^{O^1}$ : $\kappa^{O^2}$ -isobutylaluminium(III)] (31).....	239
10.2.16	Palladium(II)-bis{diphenyl-(benzo-[1,3]- $\mu$ -oxo- <i>k</i> -oxo-4-ylmethyl)-phosphan}-chloro(dimethylformamid- <i>O</i> )gallium(III) (33) .....	240
10.2.17	Dichloro-[bis{bis(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu^{O^1}$ - $\kappa^{O^2}$ -4-ylmethyl}-phosphan- $\kappa^P$ )palladium(II)}- $\mu^{O^1}$ - $\kappa^{O^2}$ - $\mu^{O^2}$ -diindium(III)] (34).....	241
10.2.18	[Bis{bis(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu^{O^1}$ - $\kappa^{O^2}$ -4-ylmethyl}-phosphan- $\kappa^P$ )palladium(II)}- $\mu^{O^2}$ -indium(III)] (35) .....	242
10.2.19	Palladium(II)-bis{diphenyl-(benzo-[1,3]- $\mu$ -oxo- <i>k</i> -oxo-4-ylmethyl)-phosphan}-dimethoxytitan(IV) (36).....	244
10.2.20	Palladium(II)-bis{diphenyl-(benzo-[1,3]- $\mu$ -oxo- <i>k</i> -oxo-4-ylmethyl)-phosphan}-diisopropoxytitan(IV) (37) .....	245

10.2.21	[ <i>SP-4-2</i> ]-[Bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa P$ )palladium(II)]-[OC-6-33]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -dioxomolybdän(VI)] (38).....	246
10.2.22	[ <i>SP-4-2</i> ]-[Bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa P$ )platin(II)]-[OC-6-33]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -dioxomolybdän(VI)] (39).....	247
10.2.23	[ <i>SP-4-2</i> ]-[Bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa P$ )platin(II)]-[OC-6-33]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -dioxowolfram(VI)] (41).....	248
10.2.24	[ <i>SP-4-2</i> ]-[Bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa P$ )palladium(II)]-[OC-6-33]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -dioxowolfram(VI)] (40).....	249
10.2.25	[ <i>SP-4-2</i> ]-[Bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa P$ )palladium(II)]-[ <i>SPY-5-32</i> ]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -oxovanadium(IV)] (42).....	250
10.2.26	[ <i>SP-4-2</i> ]-[Bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa P$ )platin(II)]-[ <i>SPY-5-32</i> ]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -oxovanadium(IV)] (43).....	251
10.2.27	[ <i>SP-4-2</i> ]-Chloro[bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa P$ )palladium(II)]-[ <i>SPY-5-13</i> ]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -eisen(III)] (44).....	252
10.2.28	Bis-[ <i>SP-4-2</i> ]-[bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa P$ )platin(II)]-[ <i>SPY-5-32</i> ]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -eisen(III)]-oxid (45).....	253
10.2.29	[ <i>SP-4-2</i> ]-[Bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa P$ )palladium(II)]-[ <i>SPY-5-32</i> ]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -oxomethyleisen(III)] (46).....	254
10.2.30	[ <i>SP-4-2</i> ]-[Bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa P$ )palladium(II)]-[ <i>SPY-5-32</i> ]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -oxomethylvanadium(III)] (47).....	255
10.2.31	Bis-[ <i>SP-4-2</i> ]-[bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa P$ ](diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa P$ -palladium(II)]-[ <i>SPY-5-13</i> ]- $\mu O^1$ : $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -chlorocobalt(II)] (48).....	256
10.2.32	Zink-Komplex von 5 (49).....	257

10.2.33	[ <i>SP-4-2</i> ]-[ $\{(diphenyl-\{benzo-[1,3]-\mu O^1:\kappa O^2-4-ylmethyl\}-phosphan-\kappa P)(diphenyl-\{benzo-[1,3]-\mu O^1-4-ylmethyl\}-phosphan-\kappa P-palladium(II))-[SAPR-8-13]-\mu O^1:\mu O^1:\kappa O^2-bis-(2,4-pentandionato)-europium(III)\}$ ] (50) .....	258
10.2.34	[ <i>SP-4-2</i> ]-[ $\{(diphenyl-\{benzo-[1,3]-\mu O^1:\kappa O^2-4-ylmethyl\}-phosphan-\kappa P)(diphenyl-\{benzo-[1,3]-\mu O^1-4-ylmethyl\}-phosphan-\kappa P-palladium(II))-[SAPR-8-13]-\mu O^1:\mu O^1:\kappa O^2-bis-(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyloctan-3,5-dionato)-europium(III)\}$ ] (51).....	259
10.2.35	Untersuchungen zur Oxotransferkatalyse .....	260
10.2.36	Polymerisation von Styrol .....	260
11	Anhang.....	262
11.1	Kristallographische Daten .....	262
11.2	UV/Vis-Spektren .....	262
11.3	Cyclovoltammogramme .....	270
11.3.1	Normierungsfunktion nach Nicholson und Shain .....	275
11.4	GPC-Daten .....	275
12	Literaturnachweis.....	278
13	Curriculum Vitae.....	289

## Abkürzungen und Symbole

Ar: Aryl-

br: breit

CN: Coordination Number, Koordinationszahl

cod: 1,5-Cyclooctadien

coe: *cis*-Cycloocten

CP/MAS: Cross Polarization/Magic Angle Spinning

conc.: konzentriert

COSY: Correlated Spectroscopy

CV: Cyclovoltammetrie

d: Dublett

$\delta$ : Chemische Verschiebung

Do: Donor

DCM: Dichlormethan

DIBAL-H: Diisobutylaluminiumhydrid

DME: 1,2-Dimethoxyethan

DMF: Dimethylformamid

DMS: Dimethylsulfan

DMSO: Dimethylsulfoxid

DMSO-*d*<sub>6</sub>: Hexadeutero-DMSO



EI-MS: Electron Ionization-Mass Spectroscopy

ESI-MS: Electrospray-Ionisation-Mass-Spectroscopy

ESR: Elektronenspinresonanz-Spektroskopie

Et: Ethyl-, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

EtOMCl: Chloromethyl-ethylether

EXSY: Exchange Spectroscopy

FG: Funktionelle Gruppe

GPC: Gelpermeationschromatographie

HSAB: Hard/ Soft/ Acid/ Base

HMQC: Heteronuclear Multiple-Quantum Coherence

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

H<sub>2</sub>L: 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diol

H<sub>2</sub>LS: 3-[(Diphenylphosphorothioyl)methyl]benzol-1,2-diol

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

M: „weiches“ Metall (nach dem HSAB-Prinzip)

M': „hartes“ Metall (nach dem HSAB-Prinzip)

m: Multiplett

m/z: Verhältnis Masse zu Ladung

MAS: Magic Angle Spinning

Me: Methyl-, CH<sub>3</sub>

MTBE: Methyl-*tert*-butylether

NMR: Nuclear Magnetic Resonance

NOESY: Nuclear Overhauser Enhancement and Exchange Spectroscopy

OTf: Trifluormethansulfonat,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$

OTs: p-Toluolsulfonat,  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3^-$  (p-TsOH: para-Toluolsulfonsäure)

Ph: Phenyl-,  $\text{C}_6\text{H}_5$

ppm: parts per million

q: Quartett

RT: Raumtemperatur, falls nicht anders angegeben: 298 K

s: Singulett

t: Triplett

*tert*: tertiär

THF: Tetrahydrofuran

TMS: Tetramethylsilan

TPP: Triphenylphosphan

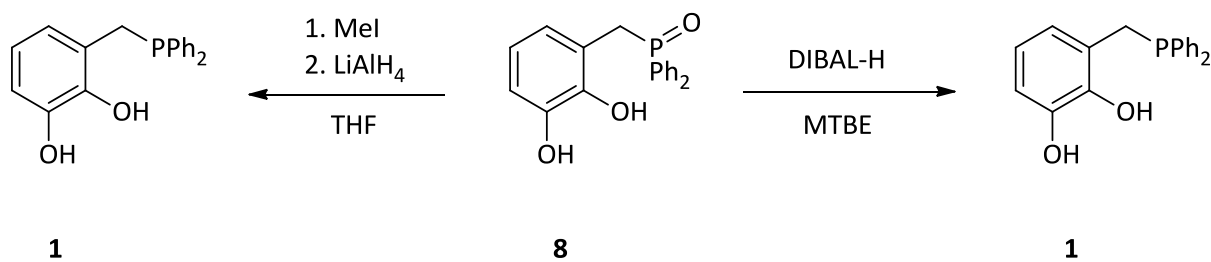
TPPO: Triphenylphosphanoxid

X: (einzähniger) Ligand

# 1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Weiterentwicklung von Aufbaustrategien für zwei- und mehrkernige Komplexe des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols, einem ditopen Catecholphosphan-Liganden mit der prinzipiellen Fähigkeit aufgrund verschiedener Lewis-Basizitäten der beiden Donorstellen verschiedene Metallionen regioselektiv koordinieren zu können. Dadurch werden heterobimetallische Komplexe zugänglich, in denen aufgrund der Verbindung der Metallionen über ein relativ starres Ligandengerüst eine gegenseitige Beeinflussung der Koordinationseigenschaften erfolgt; so wirkt sich beispielsweise die Größe des an die Catecholatgruppen gebundenen Metallions auf den P–M–P-Bisswinkel am benachbarten Zentrum aus <sup>29</sup>.

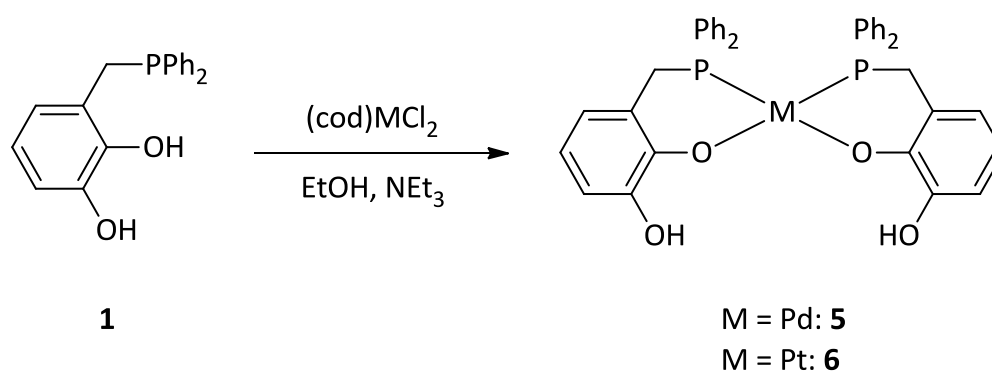
Zunächst wurde die Synthese des Catecholphosphans weiter optimiert. Ein Schwachpunkt des bisher verwendeten zweistufigen Syntheseprotokolls lag darin, dass die im letzten Schritt erfolgende Reduktion eines funktionalisierten Phosphanoxids zum Phosphan mit mäßiger und schlecht reproduzierbarer Ausbeute verlief. Durch den Wechsel des Reduktionsmittels von  $\text{LiAlH}_4$  zu DIBAL-H konnte dieser Schritt in seiner Durchführung wesentlich vereinfacht und die Ausbeute deutlich, in einigen der untersuchten Fälle bis zu nahezu vollständigem Umsatz, gesteigert werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass das Vorhandensein von OH-Funktionalitäten im Substrat nicht nur toleriert wird, sondern sich sogar als vorteilhaft erweist: die Reaktion wird offenbar dadurch unterstützt, dass Reaktionsprodukte abgefangen werden, die sich in ähnlichen Untersuchungen <sup>39</sup> als inhibierend herausgestellt haben.



**Schema 1:** Reduktion von **8** nach <sup>36</sup> (links) und nach der hier vorgestellten Methode (rechts).

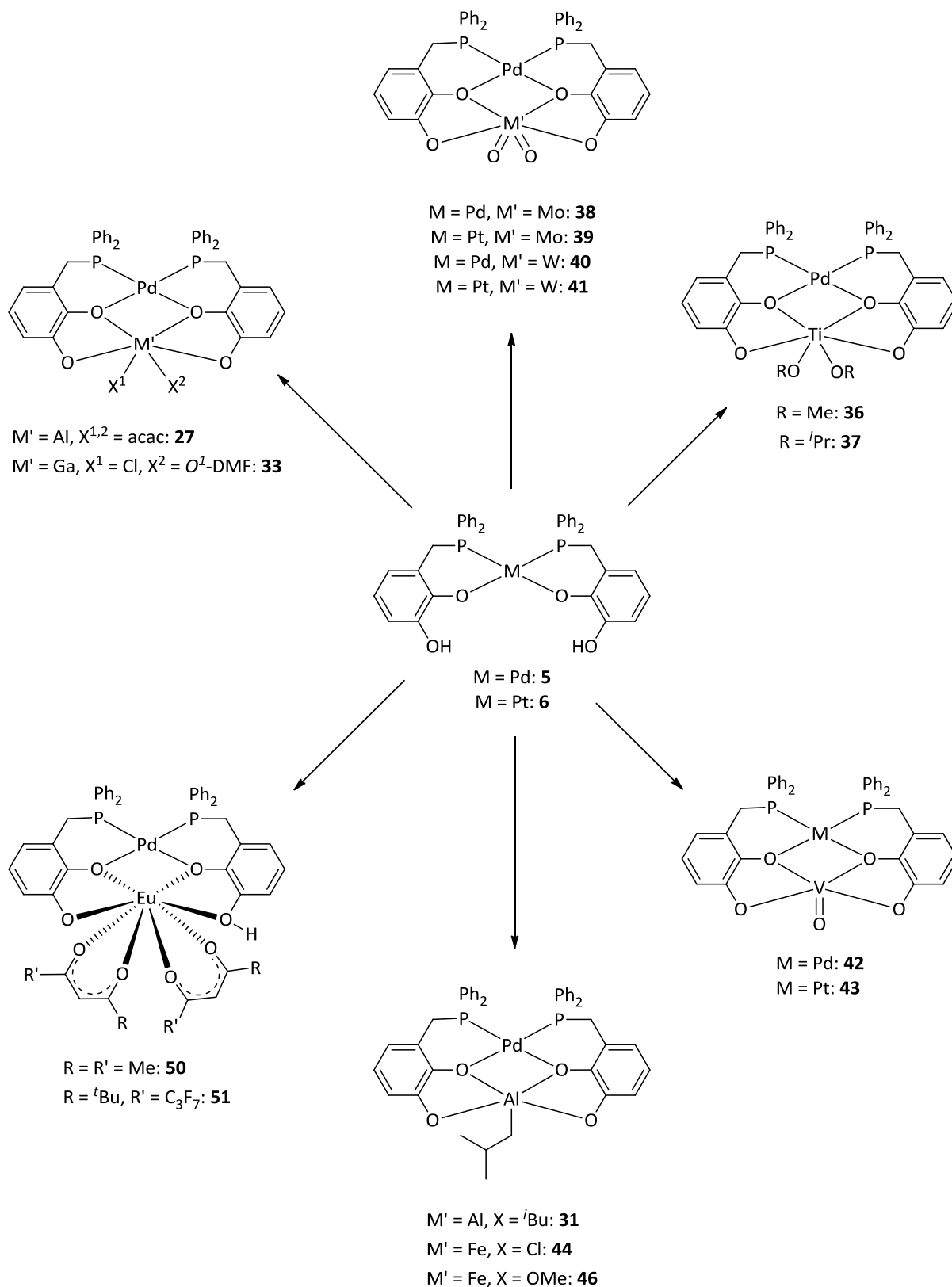
Es war ein zentrales Ziel dieser Arbeit, Synthesestrategien für heterobimetallische Komplexe des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols mit zwei Übergangsmetallionen gezielt und mit definierter, voraussagbarer Zusammensetzung zu synthetisieren. Wie in den bisherigen Untersuchungen von S. Chikkali <sup>28,29,31</sup> zur Darstellung bimetallischer Komplexe mit einem Hauptgruppen- und einem Übergangsmetall sollte die Kombination von zwei unterschiedlichen Lewisäuren, deren Eigenschaften eine bevorzugte Bindung an der Phosphanfunktion bzw. den (deprotonierten) Hydroxygruppen der Catecholeinheit erwarten lassen, beibehalten werden. Im Hinblick auf eine Koordination der P-Donorzentren wurden späte Übergangsmetalle wie Pd(II), Pt(II), Rh(I) und Au(I) eingesetzt. Um eine bevorzugte Bindung an der Catecholeinheit zu erreichen, kamen Übergangs- und Hauptgruppenmetalle wie Ti(IV), V(IV), Fe(III), Co(II), Zn(II), Mo(VI), W(VI), Al(III) und In(III) sowie das Lanthanidion Eu(III) zur Anwendung. Das vor Beginn dieser Arbeit entwickelte Konzept, als Templat wirkende harte Metallionen mit zwei Molekülen Catecholphosphan zu Biphosphanen zu kombinieren, die dann gegenüber einem zweiten, weichen Metallion als Chelatliganden mit variablen Bisswinkeln wirken, konnte allerdings nicht auf die Synthese bimetallischer Komplexe mit d-Elementen übertragen werden. Dieser Umstand machte es notwendig, die Synthese solcher Komplexe auf eine neue Basis zu stellen.

Gute Resultate wurden erreicht, indem das bisher verwendete Konzept der Templatkontrollierten Synthese umgekehrt wurde: hierzu wurden zuerst einkernige *cis*-P,O-Chelatkomplexe [M(HL)<sub>2</sub>] mit M = Pd(II), Pt(II), synthetisiert. Dabei konnte gezeigt werden, dass bei der Synthese der einkernigen Komplexe ausschließlich das für die gewünschte Folgereaktion günstigere *cis*-Isomer entsteht.



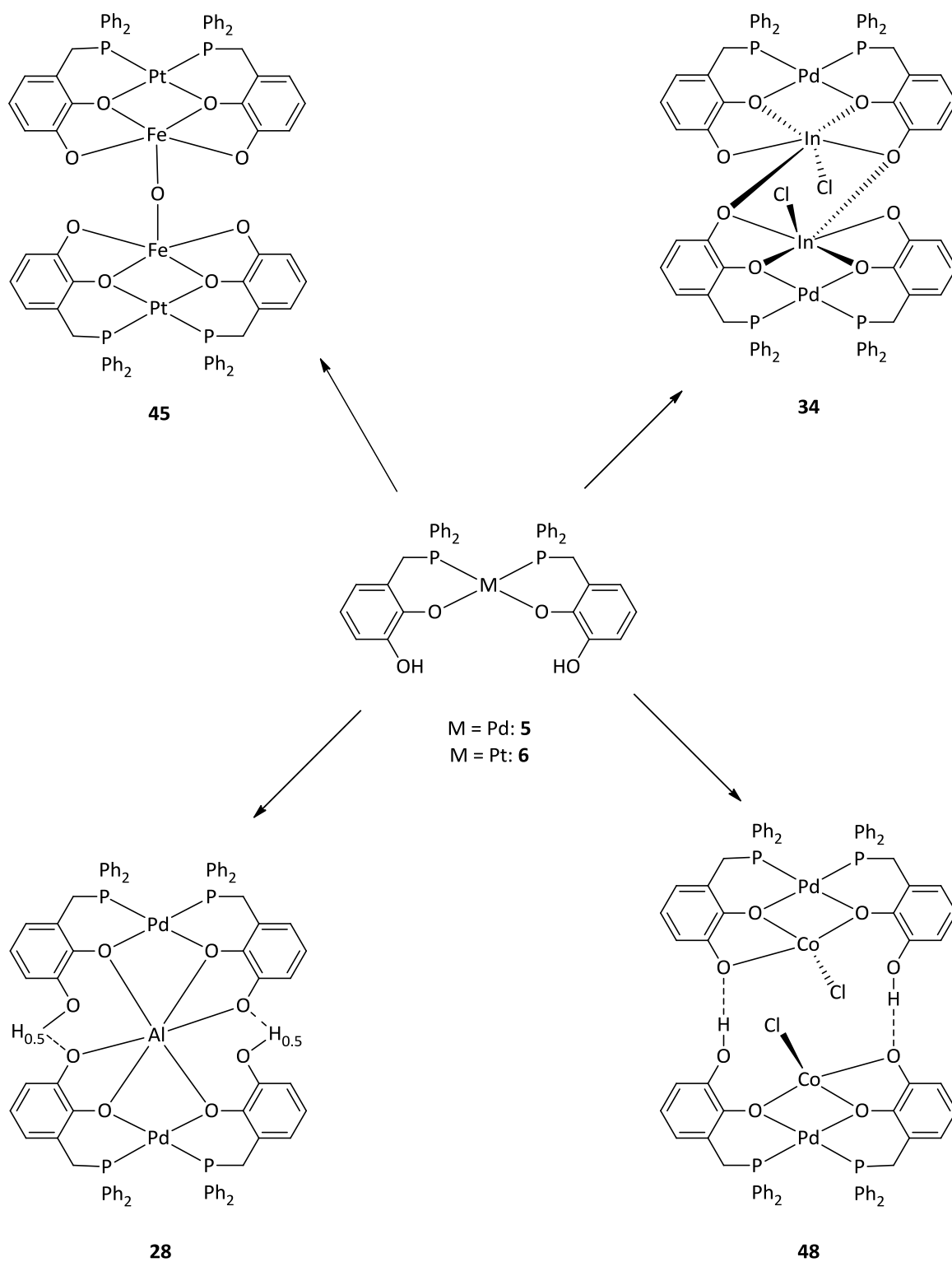
**Schema 2:** Synthese der einkernigen *cis*-P,O-Chelatkomplexe **5**, **6** von H<sub>2</sub>L.

Die einkernigen Komplexe wurden dann in einer folgenden Reaktion selektiv zum entsprechenden Zweikernkomplex umgesetzt. Das optimierte Synthesekonzept erlaubte es, als Substrate für die Bildung der Zweikernkomplexe auch Metalldiketonate und Metallalkoxide einzusetzen. Dadurch wurde die Bildung schwer abzutrennender Salze als Nebenprodukte im letzten Syntheseschritt vermieden, und es konnte auf den zusätzlichen Einsatz von Basen als Protonenfänger verzichtet werden. Auf diese Weise wurden nicht nur Komplexe mit zwei verschiedenen Übergangsmetallen, sondern auch bimetallische Komplexe von Pd(II) mit Hauptgruppenelementen, wie z. B. Al(III) und In(III) oder mit Lanthaniden wie z. B. Eu(III), synthetisiert, die mit den bisherigen Methoden nicht zugänglich waren.



**Scheme 3:** Übersicht über die in dieser Arbeit beschriebenen Zweikern-Komplexe von **1**.

Neben zweikernigen Komplexen (vgl. Schema 3) und einem komplex aufgebauten Zink(II)-salz wurden auch einige Drei- und Vierkernkomplexe von H<sub>2</sub>L erhalten:



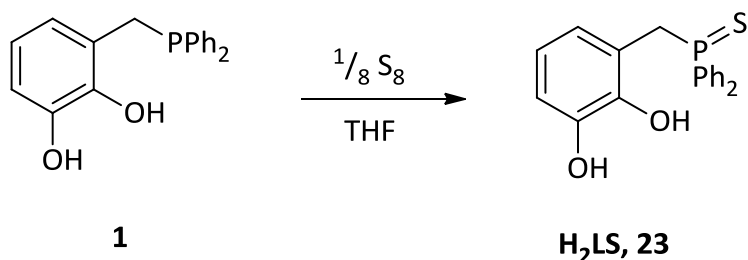
**Schema 4:** Übersicht über die in dieser Arbeit beschriebenen Mehrkern-Komplexe von **1**.

Die erhaltenen Komplexe wurden auf gemeinsame Strukturmerkmale untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass bei bimetallicen Komplexen der Form  $[M(L)_2M'(X)_2]$  mit *cis*-konfigurierten Coliganden X der Faltungswinkel des zentralen  $MO_2M'$ -Vierrings mit zunehmendem Ionenradius von  $M'$  abnimmt. In derselben Weise nimmt der Bisswinkel O- $M'$ -O im Vierring ab und der intermetallische Abstand zu. Dieser Befund lässt sich so interpretieren, dass mit zunehmendem Ionenradius von  $M'$  die beiden Catecholgruppen auseinander rücken. Da die Beweglichkeit der beiden Catecholgruppen ihrerseits aber durch Komplexbildung mit M eingeschränkt ist, entfernt sich  $M'$  entlang der  $C_2$ -Achse (vgl. Schema 14) zunehmend von M, was zu einem spitzeren O- $M'$ -O-Winkel führt. Infolge der geringeren Faltung des zentralen  $MO_2M'$ -Vierrings verändert sich die Stellung der planaren  $\pi$ -Systeme der Catecholgruppen zueinander und der Winkel  $\chi$  der Verschränkung nimmt ab.

Ausgewählte heterobimetallische Komplexe des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols wurden auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht. Die aufgrund der Ähnlichkeit zu aktiven Zentren molybdänhaltiger Oxotransferasen und Oxidoreduktasen vermutete katalytische Aktivität konnte beim Palladium-Molybdän-Komplex **38** in einer Oxotransfer-Modellreaktion in der Tat nachgewiesen werden. Allerdings sind sowohl Aktivität als auch Produktivität der Komplexe niedrig. Als Grund wird eine zunehmende Bildung einer inaktiven Spezies, die den katalytischen Prozess unterbricht, vermutet. Die Palladium-Titan- und Palladium-Cobalt-Komplexe **37** und **48** zeigten prinzipiell katalytische Eigenschaften bei der Polymerisation von Styrol, die Effizienz ist jedoch eingeschränkt, da sich die hohe Molekulare Masse der Komplexe ungünstig auf das Verhältnis von Initiator zu Monomer und damit auf die Reaktionsgeschwindigkeiten auswirkt.

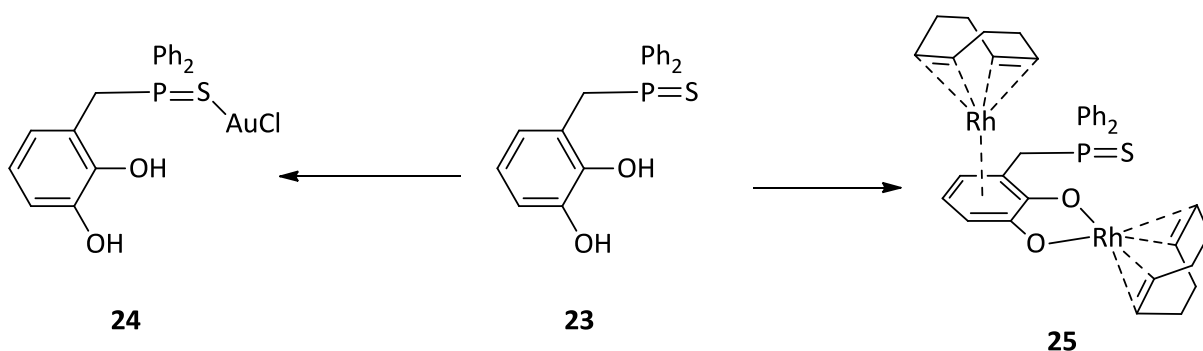


Eine weitere Fragestellung erwuchs aus der Möglichkeit zur Modifizierung des Catecholphosphans **1** durch Sulfurierung zum Catecholphosphansulfid **23**.



**Schema 5:** Darstellung von **23**.

Untersuchungen zum Koordinationsverhalten gegenüber Au(I) und Rh(I) ergaben, dass im Unterschied zum Catecholphosphan die P=S-Gruppe nur von Au(I), jedoch nicht von Rh(I) komplexiert wird. Dabei wurde eine für Rh(I) bislang noch nicht dokumentierte Form eines verbrückten zweikernigen Komplexes,  $[(\eta^4\text{-Cyclooctadien})\text{Rh}-\mu-\eta^6\text{-3-}[(\text{Diphenylphosphorothioyl})\text{methyl}]\text{benzol-}\eta^2\text{-}\kappa^1,\kappa^2\text{-diolato-Rh}(\eta^4\text{-Cyclooctadien})]$ , gefunden.

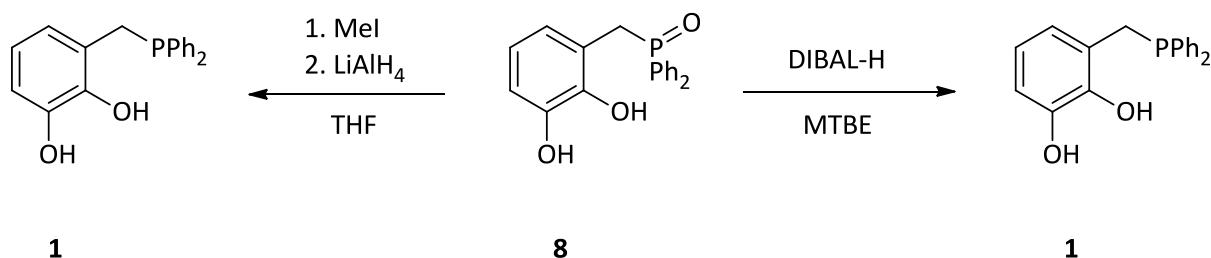


**Schema 6:** Übersicht über die in dieser Arbeit beschriebenen Metallkomplexe von **23**.

## 2 Summary

This work deals with further development of strategies to build up heterobinuclear complexes of type  $[M(L)_2M'(X)_2]$  ( $M = Pd, Pt$ ;  $H_2L = 3-[(Diphenylphosphinyl)methyl]-benzene-1,2-diole$ ), a ditopic ligand which has the ability to coordinate different metal ions in a regioselective manner, based on different preferences of its Lewis-basic donor sites. Thereby complexes become accessible, in which the metal ions have impact on the coordination characteristics of each other by interaction across the rigid framework of the ligand. An increasing ion size of the catechol bound ion, for example, results in a shift of the P–M–P-bite angle of the adjoining metal center <sup>35</sup>.

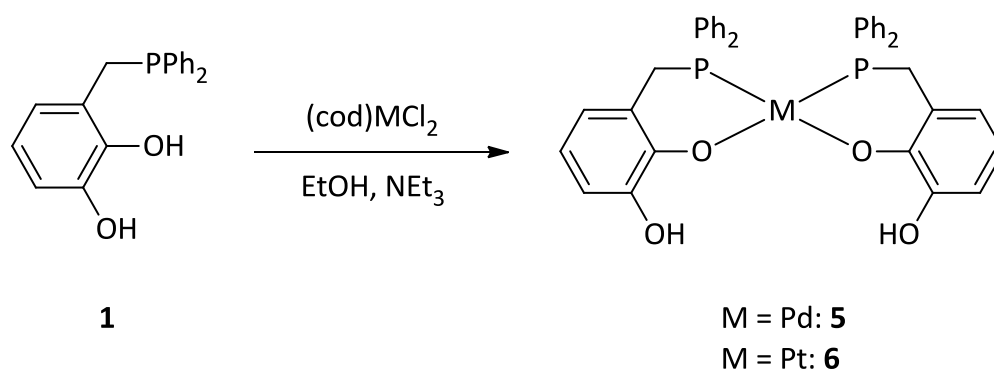
At first, synthesis of the ligand was improved by modification of the reduction protocol. Reduction of the functionalized catechol phosphine oxide has been the weakest point of the method previously used, as this step gave only moderate and varying yields. Replacement of the reducing agent  $LiAlH_4$  by DIBAL-H caused a marked increase in yield, and the presence of OH-groups was not only tolerable, but had even a supporting influence on the reaction process. It could be demonstrated that intermediates, which have been proven to inhibit the reaction progress in other cases <sup>39</sup>, are presumably trapped by these particular functionalities.



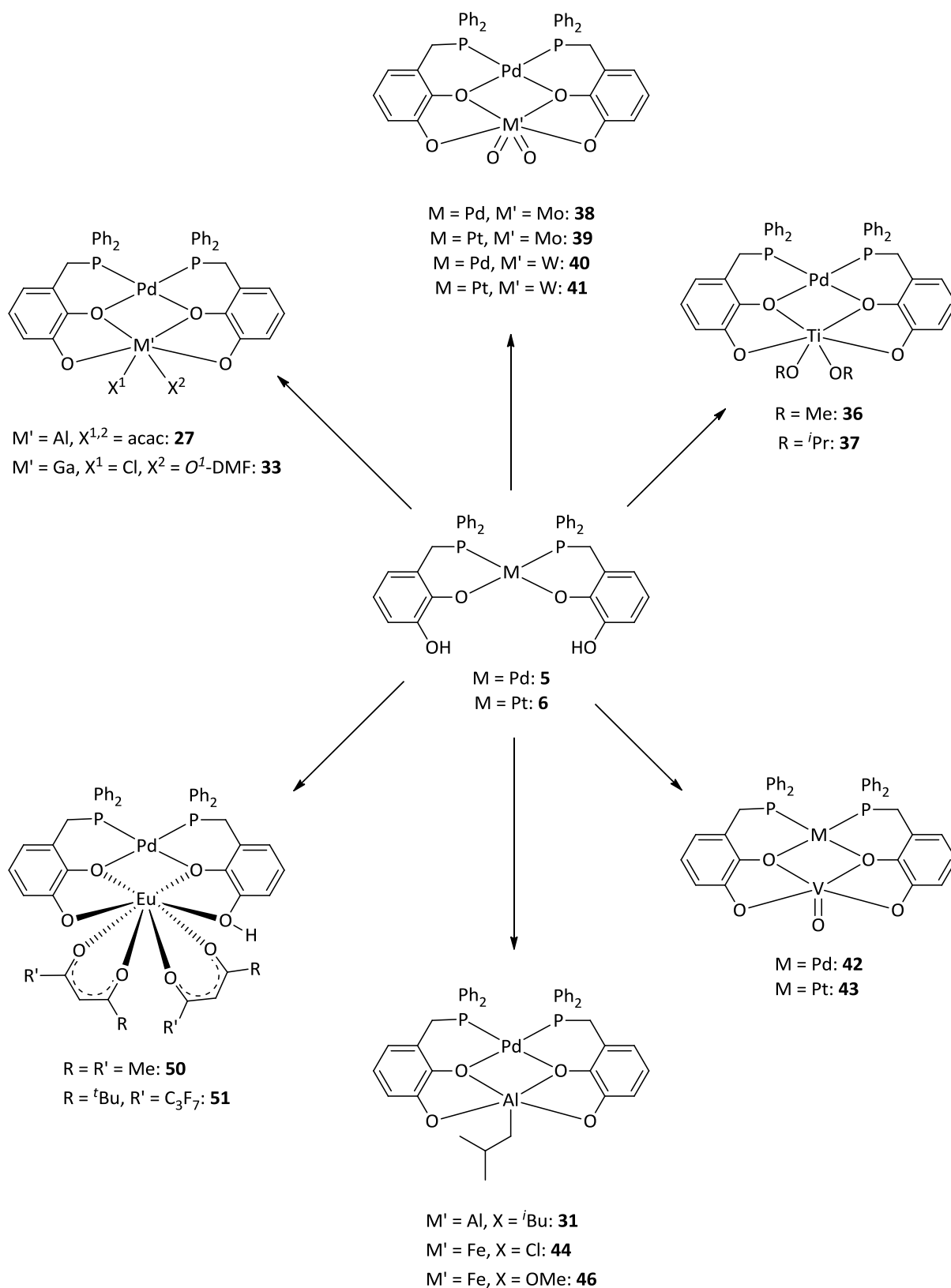
**Figure 1:** Reduction of **8**. Methods described in <sup>36</sup> (left) and in the present work (right).

A vital goal of this work was to synthesize specific complexes with a given combination of metal ions. S. Chikkali had previously studied the preparation of bimetallic complexes of 3-[(Diphenylphosphiny)methyl]-benzene-1,2-diole by use of a late transition metal and a main group metal ion. The idea of combining two ions with different Lewis-acidity should be kept, but the focus was shifted from main group metals to transition metal ions to coordinate the “hard” donor sites, although the compilation of group-13-metals should be completed in order to survey the structural properties of these complexes. Unfortunately, the previously developed concept of template controlled synthesis, utilizing a supramolecular “aufbau principle”, could not be transferred successfully to the preparation of bimetallic complexes involving only d-elements.

Eventually, good results were achieved by inverting the previously used concept. At first, mononuclear chelate complexes  $[M(HL)_2]$  ( $M = Pd, Pt$ ) were synthesized, and it could be demonstrated that the *cis*-isomer had exclusively formed.

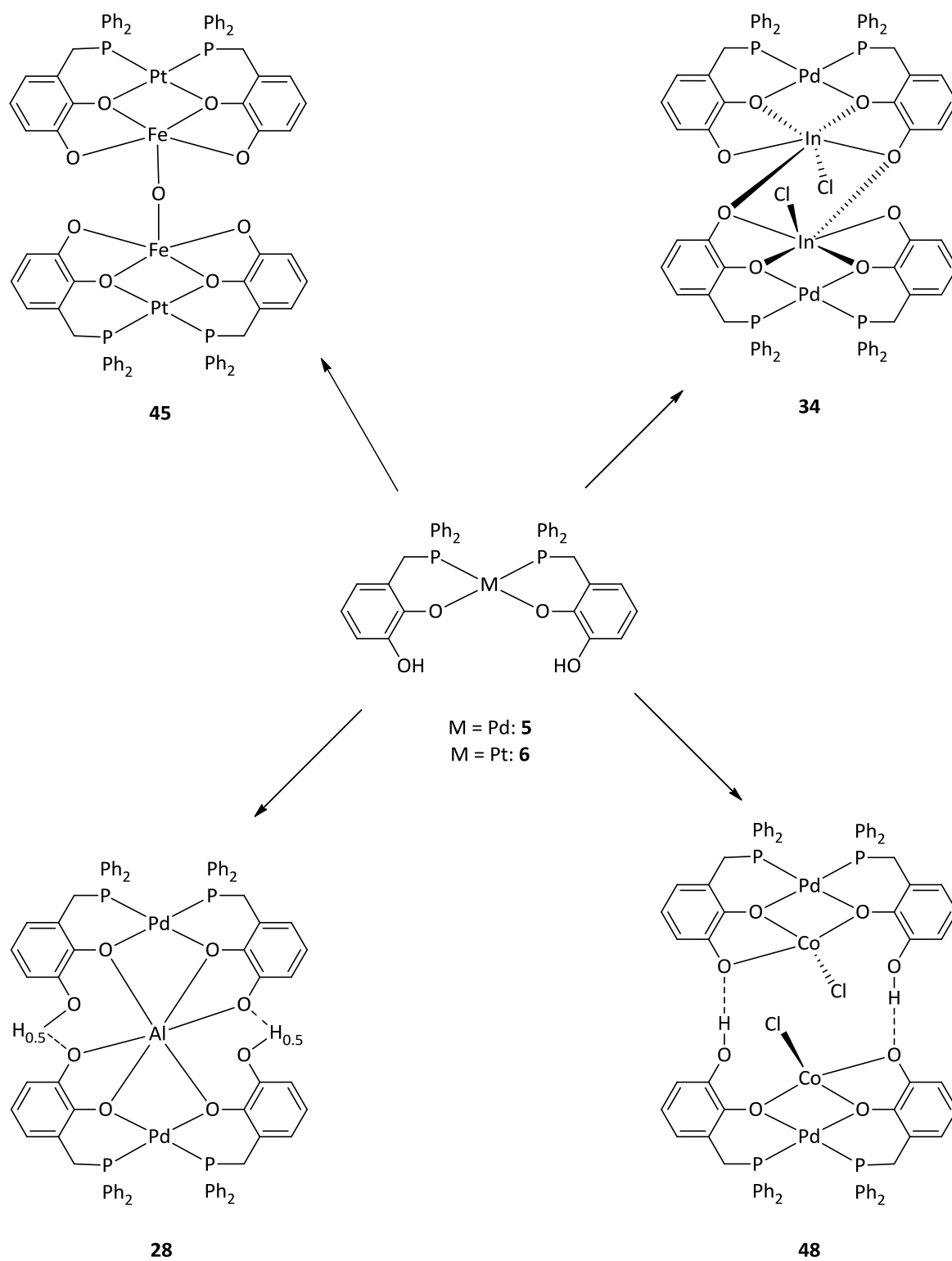


**Figure 2:** Synthesis of mononuclear complexes 5, 6.



**Figure 3:** Binuclear complexes described in the present work.

In addition to the binuclear complexes (see above) and a zinc(II) salt with complicated structure, several tri- and tetranuclear complexes of H<sub>2</sub>L were obtained:



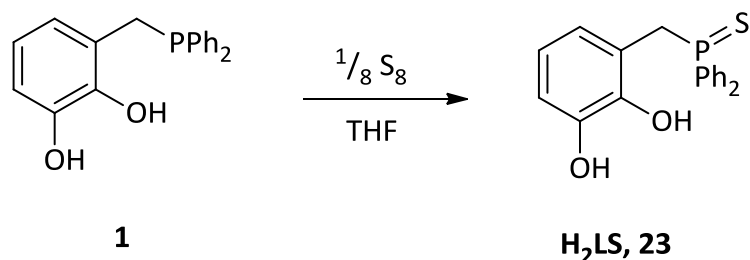
**Figure 4:** Polynuclear complexes described in the present work.

Subsequently, the mononuclear complexes have been used in a further reaction, and this approach allowed utilizing diketonates and alkoxides to prepare the desired binuclear complexes. By this procedure, the use of proton scavengers could be avoided in the last step in order to prevent formation of side products which were difficult to separate. This not only made bimetallic complexes with two different transition metal ions accessible, but also bimetallic complexes of Pd(II) with Al(III) and In(III), or with lanthanides (e. g. Eu(III)), which were not accessible up till now. The resulting bimetallic complexes were analyzed for common structural features. It could be demonstrated that in bimetallic complexes of type  $[M(L)_2M'(X)_2]$ , the folding angle of the central  $MO_2M'$  unit decreases with an increase of ionic radii of  $M'$ , as well as the bite angle  $OM'O$  in the same unit does. This finding can be interpreted as if  $M'$  becomes bigger, the catechol groups move away from each other. Because of the geometric constraints of the ligand, which is coordinated additionally to the second metal  $M$ ,  $M'$  is displaced along the  $C_2$  axis of the complex, resulting in a greater  $M-M'$  distance and in a decrease of the  $O-M'-O$  bite angle. As a consequence of the smaller folding angle, the tilt angle  $\chi$  decreases with an increase of the ionic radii.

Catalytic properties of some selected bimetallic complexes of  $H_2L$  have been studied. Because of its similarity to the active sites of enzymes of oxotranferase and oxidoreductase families, it was believed that the Molybdenum complex **38** shows up a certain catalytic activity, which was in fact demonstrated. However, activity and productivity of **38** are low. The reason may be an inhibition mechanism, caused by formation of an inactive species during reaction progress. Furthermore, it could be demonstrated that the Ti(IV) complex **37** and the Co(II) complex **48** are able to act as initiators in polymerization reactions. A disadvantage is the high molecular weight of the complexes, as it results in an unfavorable ratio of initiator to monomer.

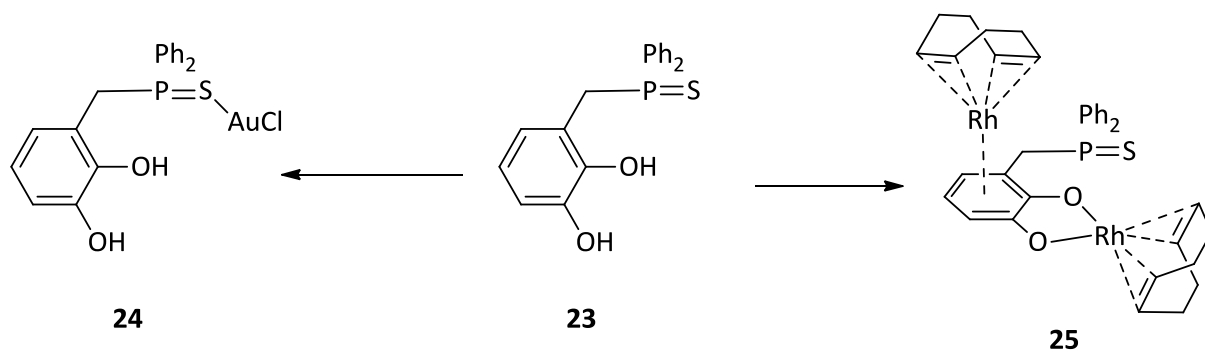
An additional question arises from the obvious choice to modify the ligand backbone of **1** by converting the phosphine into the corresponding phosphine sulfide **23** since the P=S-moiety exhibits a similar preference to coordinate to "soft" lewis acids as the

phosphine functionality of **1**, and is known to form stable complexes with late transition metals.



**Figure 5:** Synthesis of **23**.

Studies of the coordination behavior of **23** toward some Au(I) and Rh(I) compounds yielded a Au(I) complex **24** and a Rh(I) complex **25** with an asymmetrically  $\mu$ -bridging coordination mode, which is unprecedented for Rh(I) so far.



**Figure 6:** Gold(I)- and Rhodium(I)-complexes described in the present work.

### 3 Einleitung

Im Zuge zunehmenden Bedarfs einer wachsenden Weltbevölkerung ist es ein vorrangiges Ziel, die natürlichen Ressourcen verantwortungsvoll und effizient zu nutzen <sup>1</sup>. Die Chemie befasst sich mit Veränderungen von Stoffen und deren Eigenschaften, sie eignet sich daher wie kaum ein anderer Zweig der klassischen Naturwissenschaften, sich diesen Herausforderungen zu stellen. Dabei spielen Katalyseprozesse eine wichtige Rolle und rücken zunehmend in den Blickpunkt des wissenschaftlichen Interesses, nicht zuletzt da sie wichtige Bestandteile biochemischer Abläufe sind. Der Begriff *Katalyse* (griech. καταλυσις = Auflösung) wurde in der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts von J. J. Berzelius geprägt <sup>2</sup>, der die *katalytische Kraft* eines „Körpers“ als Fähigkeit *schlummernde Verwandtschaften durch bloßen Kontakt zu erwecken* beschrieb. Der Begriff wurde als Gegensatz zum Begriff der *Analyse* gewählt, die als eine durch *gewöhnliche chemische Verwandtschaft* ausgelöste *Trennung der Bestandtheile der Körper* angesehen wurde (vgl. auch <sup>3</sup>), und stammt aus einer Zeit, in der sich die Chemie am Ende ihres Loslösungsprozesses von der ganzheitlich-philosophischen Betrachtungsweise der Alchemie befand <sup>4</sup>. 1894 hat W. Ostwald die seitdem maßgebende Definition der Katalyse gegeben <sup>5</sup> und man bezeichnet den Bereich der Chemie, der eine Aussage über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen erlaubt, seit den 1880er Jahren als chemische Kinetik <sup>6</sup>. Dieses Gebiet war Anlass für die Verleihung des ersten Nobelpreises 1901 an J. H. van't Hoff und ist seit dieser Zeit in verstärktem Maße Gegenstand systematischer Untersuchungen.

---

<sup>1</sup> N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 52–66.

<sup>2</sup> J. J. Berzelius, *Jber. Berz.* **1836**, 15, 242

<sup>3</sup> D. Steinborn, *Grundlagen der Metallorganischen Komplexkatalyse*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden **2010**.

<sup>4</sup> J. Weyer, *Chemie in Unserer Zeit* **1989**, 23, 16–23.

<sup>5</sup> W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1894**, 15, 705.

<sup>6</sup> V. A. Kritsman, *Chemie in Unserer Zeit* **1997**, 291–300.



Im Hinblick auf die knapper werdenden Ressourcen fossilen Ursprungs <sup>7</sup> und eines stetig zunehmenden Bedarfs besteht die Notwendigkeit eines verantwortungsvollen und schonenden Umgangs mit den zur Verfügung stehenden Rohstoffen. In diesem Zusammenhang spielen homogen-katalytische Prozesse eine wichtige Rolle. Dabei werden häufig lösliche Metallkomplexe als Katalysatoren eingesetzt, für deren Wirksamkeit in der Regel ein balanciertes Zusammenspiel von Metall und Ligand(en) zur Kontrolle der sterischen und elektronischen Eigenschaften notwendig ist. Vor diesem Hintergrund haben in den vergangenen Jahrzehnten Phosphanliganden zunehmende Beachtung erfahren, da deren Fähigkeit zur Bildung stabiler Komplexe mit späten Übergangsmetallen in niedrigen Oxidationsstufen eine immense Vielfalt an möglichen Verbindungen erlaubt <sup>8</sup>.

Während der vergangenen Jahrzehnte galt zunehmendes Interesse den zweizähnigen Liganden <sup>9</sup>, die in der Lage sind, an einem katalytisch aktiven Metallzentrum eine definierte räumliche Umgebung zu erzeugen und zu stabilisieren <sup>10</sup>. Das erste homogen-katalytische Verfahren, das angewendet wurde, um prochirale Olefine unter Verwendung von Rhodium-Komplexen mit optisch aktiven Diphosphan-Liganden (DIOP) zu chiralen Produkten zu hydrieren, wurde 1971 von H. B. Kagan <sup>11</sup> entwickelt und lieferte Produkte mit einer optischen Reinheit um 70 %. Die Arbeiten von R. Noyori et al. <sup>12</sup> stellen einen weiteren Meilenstein in der Entwicklung enantioselektiver Katalyse mit chiralen Diphosphanliganden dar und wurden 2001

---

<sup>7</sup> *Global energy assessment (GEA) : Toward a sustainable future*, Eds.: T. B. Johansson, N. Nakicenovic, A. Patwardhan, L. Gomez-Echeverri, Cambridge [u.a.] : Cambridge Univ. Press, **2012**.

<sup>8</sup> a) N. Fey, A. C. Tsipis, S. E. Harris, J. N. Harvey, a G. Orpen, R. a Mansson, *Chem.Eur. J.* **2005**, *12*, 291–302; b) N. Fey, a. G. Orpen, J. N. Harvey, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 704–722; c) S. E. Harris, A. G. Orpen, I. J. Bruno, R. Taylor, *J. Chem. Inf. Mod.* **2005**, *45*, 1727–48.

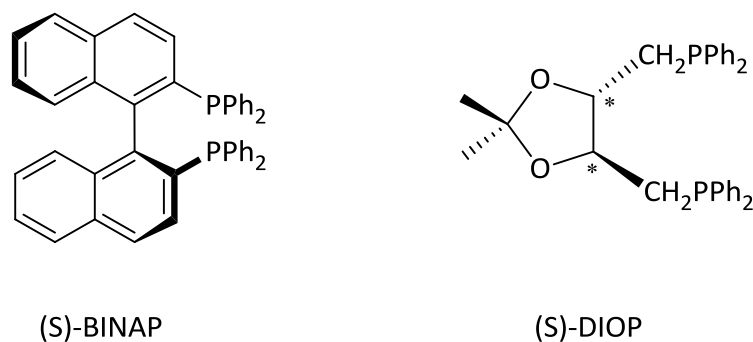
<sup>9</sup> J. M. Takacs, D. S. Reddy, S. A. Moteki, D. Wu, H. Palencia, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *6*, 4494–4495.

<sup>10</sup> A. J. Sandee, J. N. H. Reek, *Dalton Trans.* **2006**, 3385–91.

<sup>11</sup> a) T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 481; b) H. B. Kagan, T. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *672*, 6429–6433.

<sup>12</sup> R. Noyori, T. Souchi, T. Ito, K. Toriumi, A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932–7934.

mit dem Nobelpreis in Chemie (zusammen mit W. S. Knowles und B. K. Sharpless) gewürdigt <sup>13</sup>. Durch die Verwendung chiraler BINAP-Katalysatoren konnte die optische Reinheit der Produkte nun auf deutlich über 90 % gesteigert werden.



**Schema 7:** Chirale Diphosphanliganden

Die klassischen Diphosphanliganden, wie zum Beispiel DIOP oder BINAP (vgl. Schema 7), enthalten ein kovalent gebundenes, organisches Grundgerüst, das beide Phosphorfunktionen trägt <sup>14</sup>. Eine definierte Gerüststruktur ist Voraussetzung für hohe Regio- und Enantioselektivität <sup>15</sup>, die ihrerseits hilft, aufwändige und kostenintensive Aufarbeitungsprozesse in der homogenen Katalyse zu minimieren. Anwendung finden solche klassischen Diphosphanliganden beispielsweise in der Hydroformylierung von Olefinen <sup>16,17</sup>, die derzeit eines der wichtigsten homogenkatalytischen Verfahren darstellt und mit einem Produktionsumfang von mehreren Millionen Jahrestonnen an Oxoverbindungen und deren Folgeprodukten,

<sup>13</sup> R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108-2137.

<sup>14</sup> D. Rivillo, H. Gulyás, J. Benet-Buchholz, E. C. Escudero-Adán, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7247-50.

<sup>15</sup> P. W. N. M. Van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1443-1452.

<sup>16</sup> a) W. Tam, H. Bryndza, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1163-1188; b) S. H. Chikkali, R. Bellini, B. de Bruin, J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6607-16; c) W. Zhang, Y. Chi, X. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1278-1290.

<sup>17</sup> Z. Freixa, P. Vanleeuwen, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1755-1786.

wie z. B. Aminen, Carbonsäuren und Alkoholen <sup>18</sup> eine wichtige Produktparte der chemischen Industrie bedient. Die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten von Aldehyden machen diese zu wertvollen Ausgangsstoffen für die Synthese von Produkten mit hoher Wertschöpfung, wie z. B. pharmazeutischen Wirkstoffen, die jedoch hohe Anforderungen an die Enantioselektivität der Synthesemethode stellen. Weitere Einsatzgebiete für Phosphankomplexe liegen hauptsächlich in der (asymmetrischen) Hydrierung <sup>19</sup> und der Hydrocyanierung <sup>15,20</sup>.

Kostendruck und die immer spezieller werdenden Anforderungen in der industriellen chemischen Synthese schaffen zunehmend die Notwendigkeit, Katalysatorsysteme immer genauer auf individuelle Bedürfnisse abzustimmen, um Effektivität und Effizienz der Prozesse zu maximieren. Dabei spielen stereo-elektronische Eigenschaften der Liganden eine entscheidende Rolle; jedoch sind spezifische Effekte aus Mangel an genauer Kenntnis der Reaktionsmechanismen oftmals nur schwer aufzuklären. Die Suche nach einem geeigneten Liganden, insbesondere unter Berücksichtigung von Stereoinformation, wird noch sehr oft in einem langwierigen Prozess von Versuch und Irrtum bestimmt <sup>21</sup>. Immer stärker spezialisierte Anwendungen machen die Entwicklung immer neuer Katalysatorsysteme in immer kürzeren Abständen notwendig, und trotz fortgeschrittener Möglichkeiten, die Wirkung von Katalysatorsystemen „in silico“ zu testen <sup>22</sup>, bleibt am Ende nur das Experiment zur Überprüfung der theoretischen Untersuchungen. Um solche Untersuchungen durchführen zu können, ist es notwendig, in kurzer Zeit große Bibliotheken von Liganden zu synthetisieren zu

---

<sup>18</sup> H.-W. Bohnen, B. Cornils, *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 1-64.

<sup>19</sup> a) P. E. Goudriaan, P. W. N. M. Van Leeuwen, M. Birkholz, J. N. H. Reek, **2008**, 2939–2958; b) T. Jerphagnon, J.-L. Renaud, C. Bruneau, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2101–2111; c) D. W. Norman, C. a Carraz, D. J. Hyett, P. G. Pringle, J. B. Sweeney, a G. Orpen, H. Phetmung, R. L. Wingad, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6840–7,

<sup>20</sup> a) M.-N. Birkholz, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1099–118; b) C. A. Tolman, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 199–201.

<sup>21</sup> Z. Freixa, P. W. N. M. Van Leeuwen, *Dalton Trans.* **2003**, 1890–1901.

<sup>22</sup> N. Fey, A. G. Orpen, J. N. Harvey, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 704–722.

können, damit die theoretischen Resultate überprüft und die zugrunde liegenden Modelle gegebenenfalls angepasst und optimiert werden können. Konventionelle Synthesemethoden, die sich des Aufbaus eines Kohlenstoffbasierten Ligandgerüsts aus durchgehend kovalenten Bindungen bedienen, stoßen angesichts ihres hohen Bedarfs an Zeit und Ressourcen hierbei schnell an die Grenzen der Wirtschaftlichkeit.

Eine mögliche Strategie dieser Problematik zu begegnen, stellt der Aufbau von Ligandensystemen nach dem Baukastenprinzip dar. Dabei werden verschiedene Bauteile über nicht-kovalente Wechselwirkungen<sup>23</sup>, wie z. B. Wasserstoffbrücken<sup>24</sup>, Lewis-Säure-Base-Addukte oder elektrostatische Wechselwirkungen<sup>25</sup>, miteinander kombiniert, um am Ende eine supramolekulare Einheit zu schaffen, die hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Komplexierung von Metallionen dieselben Eigenschaften wie klassische difunktionelle Chelatliganden aufweist<sup>26</sup>. Ein solcher Aufbau kann nach Reek<sup>25</sup> (vgl. Schema 8) auf prinzipiell zwei Wegen erfolgen: a) unter Verwendung von Templaten, also Ionen oder kleiner Moleküle, die als „Schablone“ wirken und weitere Ligandenfragmente (= Moleküle, die die eigentlichen Donorfunktionen tragen) in vorhersagbarer Weise an sich binden, oder b) unter Verwendung komplementärer Bausteine, die sich im Verhältnis 1:1 zu einer difunktionellen Einheit zusammenfinden.

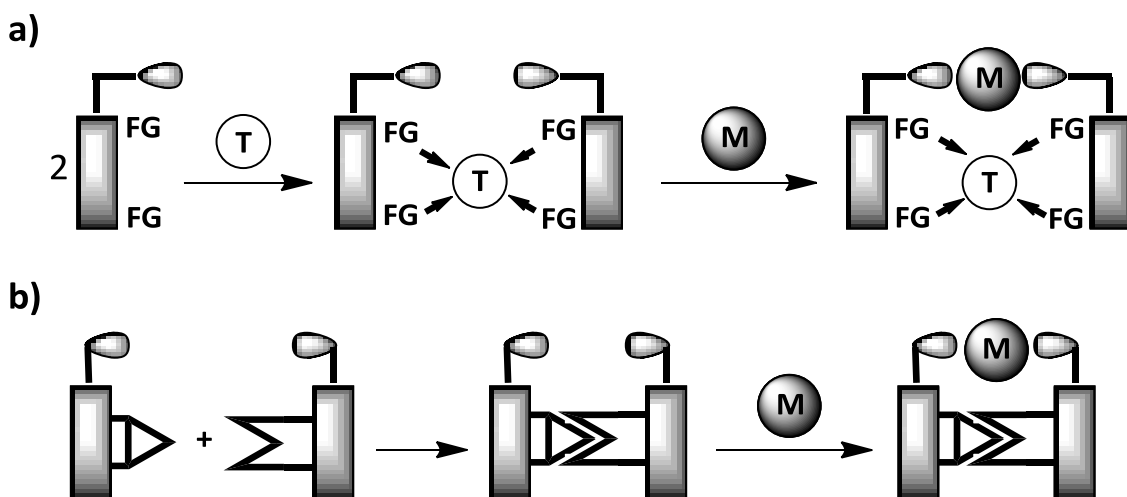
---

<sup>23</sup> H.-J. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3924–77.

<sup>24</sup> B. Breit, W. Seiche, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6608–9.

<sup>25</sup> A. J. Sandee, J. N. H. Reek, *Dalton Trans.* **2006**, *2006*, 3385–91.

<sup>26</sup> a) J. M. Takacs, D. S. Reddy, S. A. Moteki, D. Wu, H. Palencia, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *6*, 4494–4495; b) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1744–58.



**Schema 8:** Schematische Darstellung des Aufbauprinzips unter Verwendung von a) zweier identischer Ligandenfragmente und einem Templat T, und b) zwei komplementären Ligandenfragmenten.

Beide Verfahren zur Erzeugung „supramolekularer Chelatliganden“ machen es notwendig funktionalisierte Phosphane zu synthetisieren, die zusätzlich noch eine Möglichkeit zur Bindung eines komplementären Ligandenfragments bzw. eines Templats enthalten. Hierbei muss sowohl die Bindung des katalytisch aktiven Metalls als auch des Templats oder eines komplementären Ligandenfragments mit ausreichend hoher (Regio-)Selektivität und Stabilität erfolgen. Gleichzeitig hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Bindung zwischen Templat und Funktionsträger eine gewisse kinetische Labilität aufweist, so dass eine eventuelle Korrektur fehlerhafter Assoziationsvorgänge noch möglich ist <sup>27</sup>.

Ein Ligandenfragment, das die genannten Voraussetzungen erfüllt, ist das Catecholphosphan 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diol (**1**, H<sub>2</sub>L). Vorangegangene Untersuchungen haben gezeigt <sup>28</sup>, dass sich aus **1** und Metallionen M und M' unterschiedlicher Lewis-Härte in einer einstufigen Reaktion über einen selbstorganisierenden Prozess („self-assembly“) heterobimetallische, katalytisch

<sup>27</sup> G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3539.

<sup>28</sup> S. Chikkali, D. Gudat, M. Niemeyer, *Chem. Comm.* **2007**, 981–983.

aktive Komplexe der Form  $[M(L)_2M'X_n]$  <sup>29</sup> synthetisieren lassen (vgl. Schema 9). Dabei werden die unterschiedliche „Härte“ und die daraus folgenden unterschiedlichen Bindungspräferenzen der Metallionen M und M' in Schema 9 nach dem Pearson-Konzept <sup>30</sup> zur Erzeugung der Selektivität ausgenutzt.

Grundlage des Aufbauprinzips der Komplexe  $[M(L)_2M'X_n]$  aus dem Catecholphosphan **1** gemäß Schema 9 ist die Anwesenheit zweier Koordinationsstellen mit unterschiedlichen Eigenschaften der Donorzentren in einem Ligandenfragment **1**. Die „harten“ Sauerstoffatome der Catecholeinheit koordinieren vorzugsweise an harte Lewis-Säuren, die „weichen“ Phosphoratome dagegen bevorzugen weiche Lewis-Säuren wie beispielsweise späte Übergangsmetalle in niedrigen Oxidationsstufen. Beispiele für harte Lewis-Säuren, die bisher als Template zur Verknüpfung zweier Catecholphosphate **1** zu Biphosphanliganden Verwendung gefunden haben, sind Gallium(III), Zinn(IV) <sup>29</sup> und Bor(III) <sup>31</sup>, die in der Lage sind weiche Lewis-Säuren wie Palladium(II) und Platin(II) <sup>32</sup> oder Ag(I) <sup>31</sup> zu komplexieren. Von grundlegender Bedeutung ist weiterhin das Vorhandensein einer CH<sub>2</sub>-Einheit zwischen den beiden unterschiedlichen Donorgruppen eines Liganden **1**. Diese Methylengruppe ist in der Lage, eine flexible Verbindung zwischen den Koordinationsstellen zu schaffen und dadurch für eine Anpassung des Liganden („Bisswinkel“ <sup>33</sup>) an Größe und stereochemischen Bedarf der koordinierten Metallzentren zu sorgen.

---

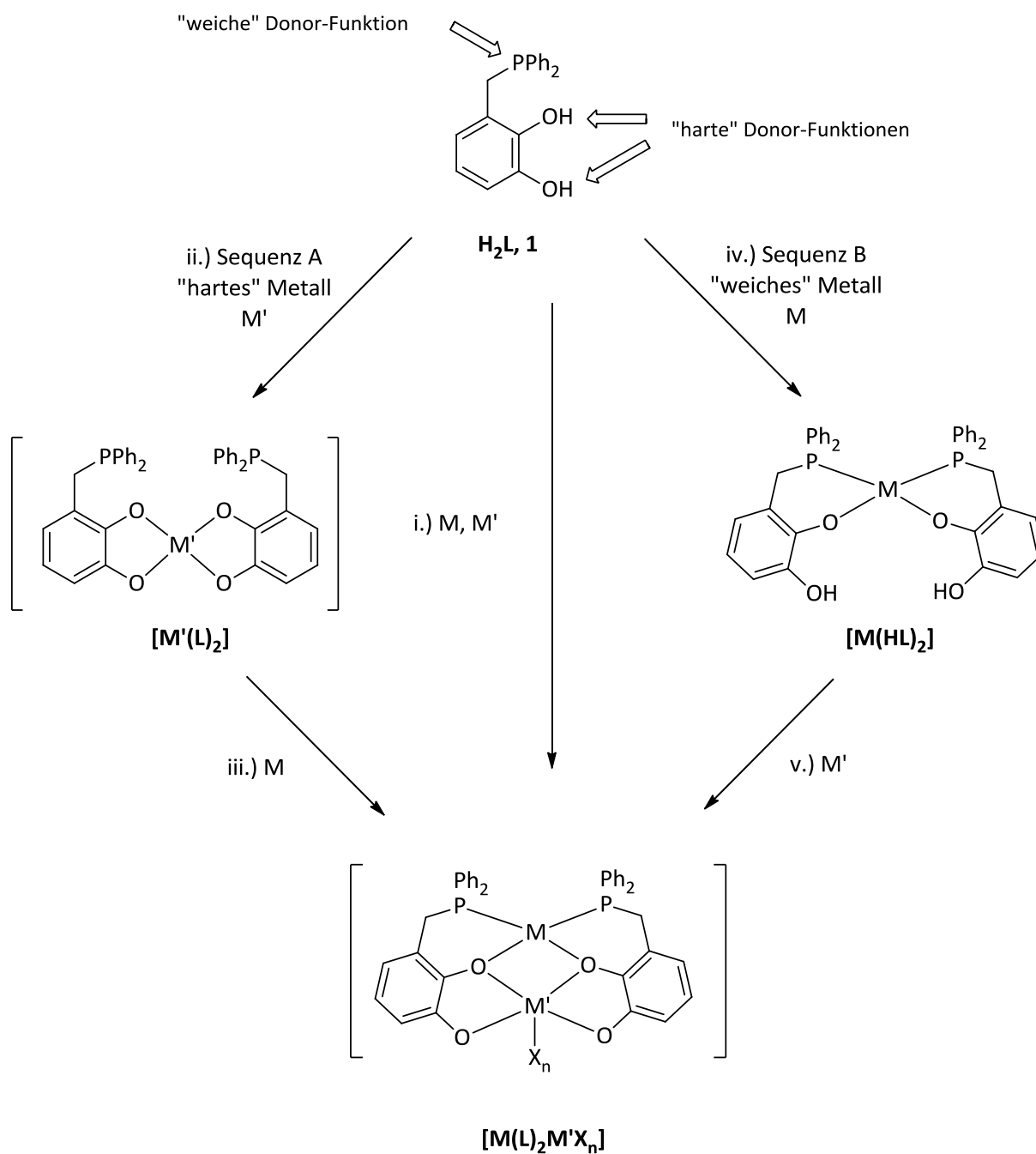
<sup>29</sup> S. H. Chikkali, D. Gudat, F. Lissner, M. Niemeyer, T. Schleid, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 482–91.

<sup>30</sup> R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1987**, *69*, 561–567

<sup>31</sup> S. H. Chikkali, D. Gudat, F. Lissner, M. Nieger, T. Schleid, *Dalton Trans.* **2007**, 3906–13.

<sup>32</sup> S. Chikkali, D. Gudat, S. K. Mallisery, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5603–8.

<sup>33</sup> P. W. van Leeuwen, P. C. Kamer, J. N. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741–70.



**Schema 9:** Catecholphosphan **1** und mögliche Aufbaustrategien für heterobimetallische Komplexe der Form **[M(L)<sub>2</sub>M'X<sub>n</sub>]**. Pfeile geben mögliche Positionen für koordinative Bindungen an. M = „weiches“ Metall; M' = „hartes“ Metall; X = einfach negativ geladener Coligand, der dem Ladungsausgleich dient. Mitte: M und M' liegen in gleicher Menge nebeneinander im Reaktionsgemisch vor, **[M(L)<sub>2</sub>M'X<sub>n</sub>]** bildet sich gemäß dem HSAB-Prinzip durch selbstorganisierende Synthese. Außen: sequentielle Synthesen, aus dem Liganden **H<sub>2</sub>L** und M' (bzw. M) wird zunächst ein monometallischer Komplex **[M'(L)<sub>2</sub>]** (**[M(HL)<sub>2</sub>]**) gebildet, dieser wird in einer Folgereaktion mit M (bzw. M') zum bimetallichen Komplex **[M(L)<sub>2</sub>M'X<sub>n</sub>]** umgesetzt.

Ein weiterer, zuerst von S. Chikkali<sup>31</sup> verfolgter Ansatz zur Darstellung zweikerniger Komplexe, die über eine selbstorganisierende Synthese nicht zugänglich sind, besteht darin die Zielverbindungen schrittweise über eine Abfolge zweier selektiver Reaktionen gemäß der Sequenz A in Schema 9 aufzubauen. Ausgehend von der Umsetzung von **1** mit einer harten Lewis-Säure wie z. B. B<sup>3+</sup> als Templat wird zunächst ein Diphosphan  $[M'(L)_2]$  erzeugt, dessen anschließende Umsetzung mit weichen Lewis-Säuren wie z. B. einfach positiv geladenen Münzmetall(I)-Kationen neutrale Komplexe liefert<sup>31,34</sup>.

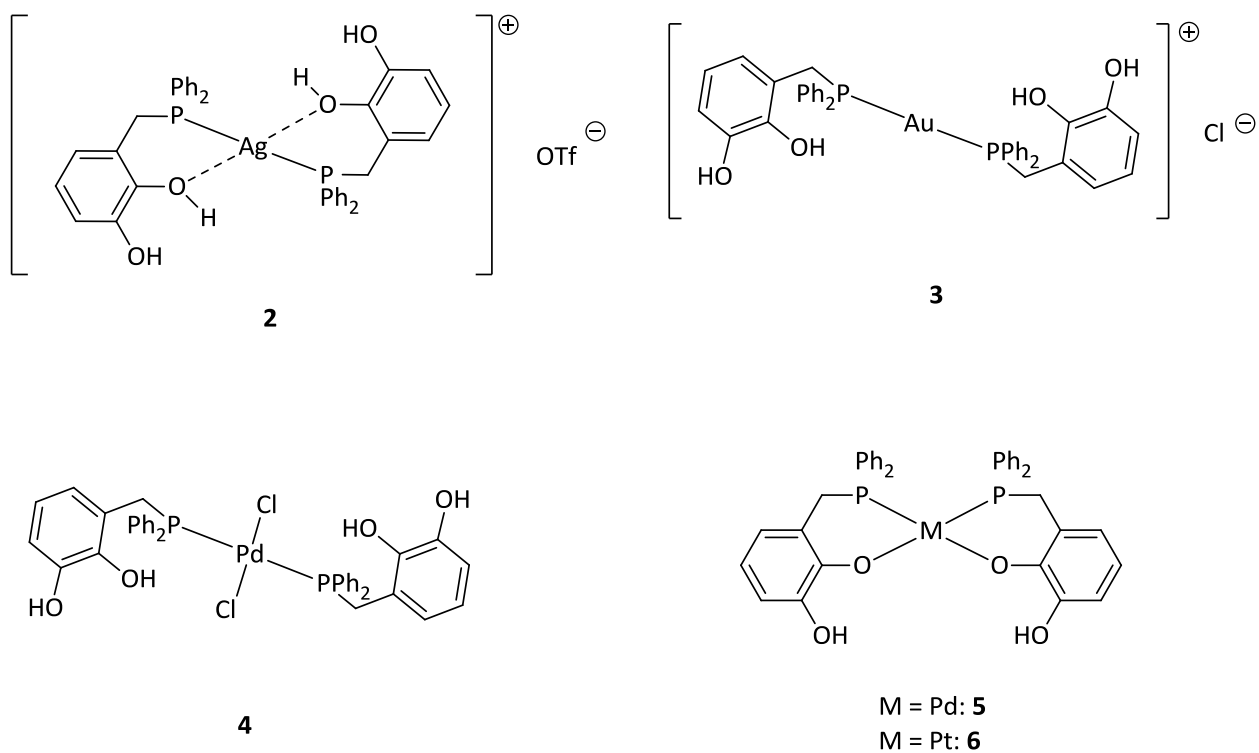
Ausgehend von dieser Konzeption einer zweistufigen, sequentiellen Synthese, sollte auch ein komplementäres Vorgehen beim Aufbau heterobimetallischer Komplexe der Form  $[M(L)_2M'X_n]$  möglich sein, indem die Abfolge der Reaktionen des Liganden mit den Metallionen M' und M gemäß Sequenz B in Schema 9 umgekehrt wird. Sequenz B beinhaltet die Bereitstellung einer weichen Lewis-Säure, wie z. B. Pd<sup>2+</sup>, um selektiv einen P,O-Chelatkomplex zu synthetisieren, der prinzipiell dazu in der Lage ist, eine harte Lewis-Säure O,O-chelatisierend zu komplexieren und somit gezielt heterobimetallische Komplexe synthetisieren zu können, die über andere Wege nicht zugänglich sind. Im Hinblick auf den bimetallichen Komplex  $[M(L)_2M'X_n]$  können beide sequentiellen Syntheserouten als templatbasierte Synthesen aufgefasst werden, da in beiden Fällen aus den Ligandmolekülen durch Einsatz eines Templats M' (bzw. M) präorganisierte Komplexe  $[M'(L)_2]$  und  $[M(HL)_2]$  gebildet werden.

Die unterschiedlichen Bindungseigenschaften der beiden Koordinationsstellen im Catecholphosphan **1** treten bei der Bildung von einkernigen Komplexen mit Ag(I)-/Au(I)-, bzw. Pd(II)-/Pt(II)-Kationen besonders deutlich hervor. Die Koordination erfolgt immer unter Bindung des weichen Lewis-aciden Metalls an das P-Donoratom, wobei entweder „P-only“-Komplexe (alle genannten Kationen<sup>31,34</sup>) oder P,O-Chelatkomplexe (Pd(II) und Pt(II)) entstehen können.

---

<sup>34</sup> G. Bauer, Z. Benkó, J. Nuss, M. Nieger, D. Gudat, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12091–5.





**Schema 10:** Bisher gefundene Einkernkomplexe des Catecholphosphans **1**. Nach **2**<sup>31</sup>, **3**<sup>34</sup>, **4**<sup>35</sup>.

<sup>35</sup> S. Chikkali, S. Magens, D. Gudat, M. Nieger, I. Hartenbach, Th. Schleid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2207–2213.

## 4 Zielsetzung

In der vorliegenden Arbeit sollen Möglichkeiten untersucht werden, heterobimetallische Komplexe des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols mit zwei verschiedenen Übergangsmetallen zu synthetisieren. Dabei soll geprüft werden, inwieweit sich Zusammensetzung und Aufbau der Komplexe im Hinblick auf die Auswahl der Metallzentren sowie weiterer stabilisierender Liganden am „harten“ Metallzentrum (im Folgenden als Coliganden bezeichnet) steuern lassen.

Nachdem bereits bimetallische Komplexe des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols mit Ga(III) und B(III) bekannt sind, erschien es als ein lohnendes Ziel, die Reihe der bimetallischen Komplexe der Form  $[(M(L)_2M'(X)_n)]$  mit  $M = Pd(II), Pt(II)$  und Elementen der Gruppe 13 für  $M'$  zu erweitern.

Ausgewählte Vertreter der so erhaltenen zweikernigen Komplexe sollen anschließend auf ihre katalytischen Eigenschaften untersucht werden.

Weiter soll geprüft werden, inwieweit eine Modifizierung des „weichen“ Donorzentrums die Fähigkeit zur Komplexbildung beeinflusst. Dazu soll das 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diol durch Reaktion mit Schwefel zum 3-[(Diphenylphosphorothioyl)methyl]benzol-1,2-diol umgesetzt und dessen Eigenschaften weiter untersucht werden.

## 5 Synthese difunktionaler Liganden

Bei den hier besprochenen difunktionalen Liganden handelt es sich um Moleküle, in denen ein „weiches“ Donorzentrum (Phosphan- oder Phosphansulfid-Einheit) mit einer chelatisierenden zweizähligen Catechol- oder Biphenol-Einheit kombiniert wird, die „harte“ Lewis-basische Eigenschaften aufweisen. Im folgenden Kapitel werden Methoden beschrieben, die Synthese von **1** zu optimieren und dieses zum entsprechenden Phosphansulfid **23** zu derivatisieren sowie Arbeiten zur Darstellung eines P-funktionalisierten Biphenols.

### 5.1 Verbesserte Synthese von

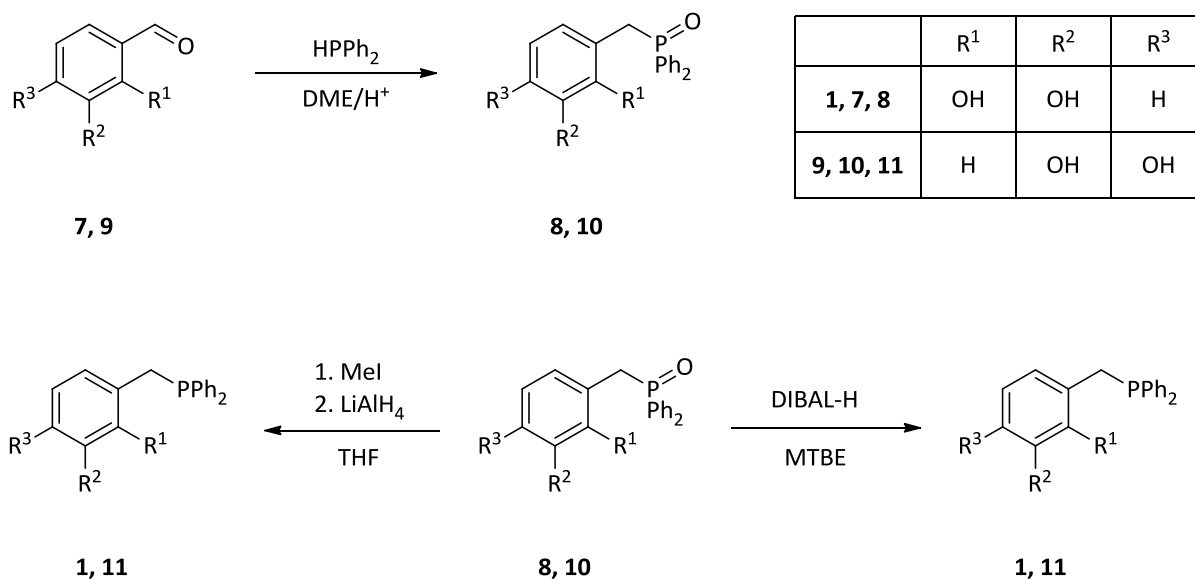
#### **3-((Diphenylphosphanyl)methyl)benzol-1,2-diol**

Die Synthese des Catecholphosphans **1** kann in zwei Stufen nach dem bereits von Chikkali beschriebenen Weg erfolgen<sup>36</sup>. Dazu wird 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **7** mit Diphenylphosphan unter Hydrophosphanierung und anschließender Umlagerung zum (2,3-Dihydroxybenzyl)diphenylphosphanoxid **8** umgesetzt. Das Phosphanoxid muss anschließend durch eine Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum entsprechenden 3-((Diphenylphosphanyl)methyl)benzol-1,2-diol deoxygeniert werden (vgl. Schema 11).

Aus dem letzten Reaktionsschritt (vgl. Schema 11) ergibt sich eine empfindliche Limitierung der in einem Ansatz zugänglichen Menge an Catecholphosphan, da erfahrungsgemäß keine beliebige Skalierung der Ansatzgröße erfolgen kann. Die Reaktion mit Lithiumaluminiumhydrid erfordert eine mehrstufige Reaktionsführung und präzise Einhaltung der Reaktionsbedingungen, um nach Chromatographie des Rohprodukts eine optimale Ausbeute von 60 % zu erreichen.

---

<sup>36</sup> S. Chikkali, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3005–9.



**Schema 11:** Synthese der Catecholphosphane: Hydrophosphanierung von 7/9 liefert das entsprechende Phosphanoxid 8/10. Die entsprechenden Catecholphosphane 1 und 11 sind durch Reduktion der Phosphanoxide zugänglich.

Mehrere Unsicherheitsfaktoren entscheiden bei dieser Reaktion über Erfolg oder Misserfolg. Der wechselnde Gehalt an wirksamen Bestandteilen im Reduktionsmittel erschwert die Einhaltung einer definierten Stöchiometrie. So lässt sich beispielsweise ein geringer Anteil an Aluminium in Lithiumaluminiumhydrid nur durch aufwändige Aufbereitungsverfahren vermeiden. Überdies werden bei der Alterung des Lithiumaluminiumhydrids Aluminiumoxide gebildet. Beide Verunreinigungen wirken sich negativ auf die Löslichkeit des Feststoffs im Lösungsmittel THF aus und führen während der Zugabe aufgrund von Verklumpung zu stark unterschiedlichen Konzentrationen. Die zu Beginn der Reaktion erfolgende Deprotonierung der Hydroxyfunktionen unter heftiger Wasserstoffentwicklung macht sich in einer starken Erwärmung bemerkbar, die sich im Laufe weiterer Zugabe von Hydrid abschwächt und die Einhaltung definierter Reaktionsbedingungen erschwert.

Catecholatokomplexe <sup>37</sup> sowie Alkyl- und Aryloxokomplexe <sup>38</sup> von Aluminium neigen auch in aprotischen Solventien zur Bildung von Oligomeren, deren vergleichsweise hohe Stabilität gegenüber Hydrolyse bzw. Solvolyse die erreichbaren Produktausbeuten verringert.

Es sollte sich ferner bei Untersuchungen zur Synthese weiterer OH-funktionalisierter Phosphane herausstellen, dass sich nicht alle eingesetzten Phosphanoxide mit Lithiumaluminiumhydrid selektiv zum entsprechenden Phosphan reduzieren lassen (vide infra). In vielen Fällen erfolgt eine Hydridübertragung unter PC-Bindungsbruch als Neben- oder sogar als Hauptreaktion und führt so zur Umkehrung der Hydrophosphanierung unter Rückbildung von Diphenylphosphan. Um diese unerwünschte Reaktion zu umgehen und im Sinne einer verbesserten Ressourcenverwertung sowohl Zeit- als auch Materialaufwand zu minimieren, sollten die bestehenden Arbeitsabläufe optimiert und ein anderes Reduktionsprotokoll gefunden werden.

C. A. Busacca et al. konnten zeigen <sup>39</sup>, dass Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAL-H) eine ausgezeichnete Alternative zum Einsatz von Lithiumaluminiumhydrid darstellt. DIBAL-H findet in der organischen Synthese seit langer Zeit Verwendung als Deoxygenierungsreagens und Hydridüberträger <sup>40</sup>. Es kommt dann zur Anwendung, wenn eine Überreduktion des Substrats vermieden werden soll, und ist daher differenzierter einsetzbar. Die Verwendung von DIBAL-H als alleiniges Reduktionsmittel ist jedoch problematisch, da die Ausbeuten stark lösungsmittelabhängig sind. Es hat sich gezeigt, dass die Umsätze ohne Hilfsreagenzien bei etwa  $\frac{2}{3}$  zum Stillstand kommen. Diese Stagnation wird von Busacca et al. mit der Bildung cyclischer Aluminiumhydrid-Phosphanoxid-

---

<sup>37</sup> A. V. Piskunov, A. V. Maleeva, G. K. Fukin, E. V. Baranov, O. V. Kusnetsova, *Russ. J. Coord. Chem.* **2010**, *36*, 161-9

<sup>38</sup> M. J. Caulfield, D. J. McAllister, T. Russo, D. H. Solomon, *Austr. J. Chem.* **2001**, *54*, 383-9

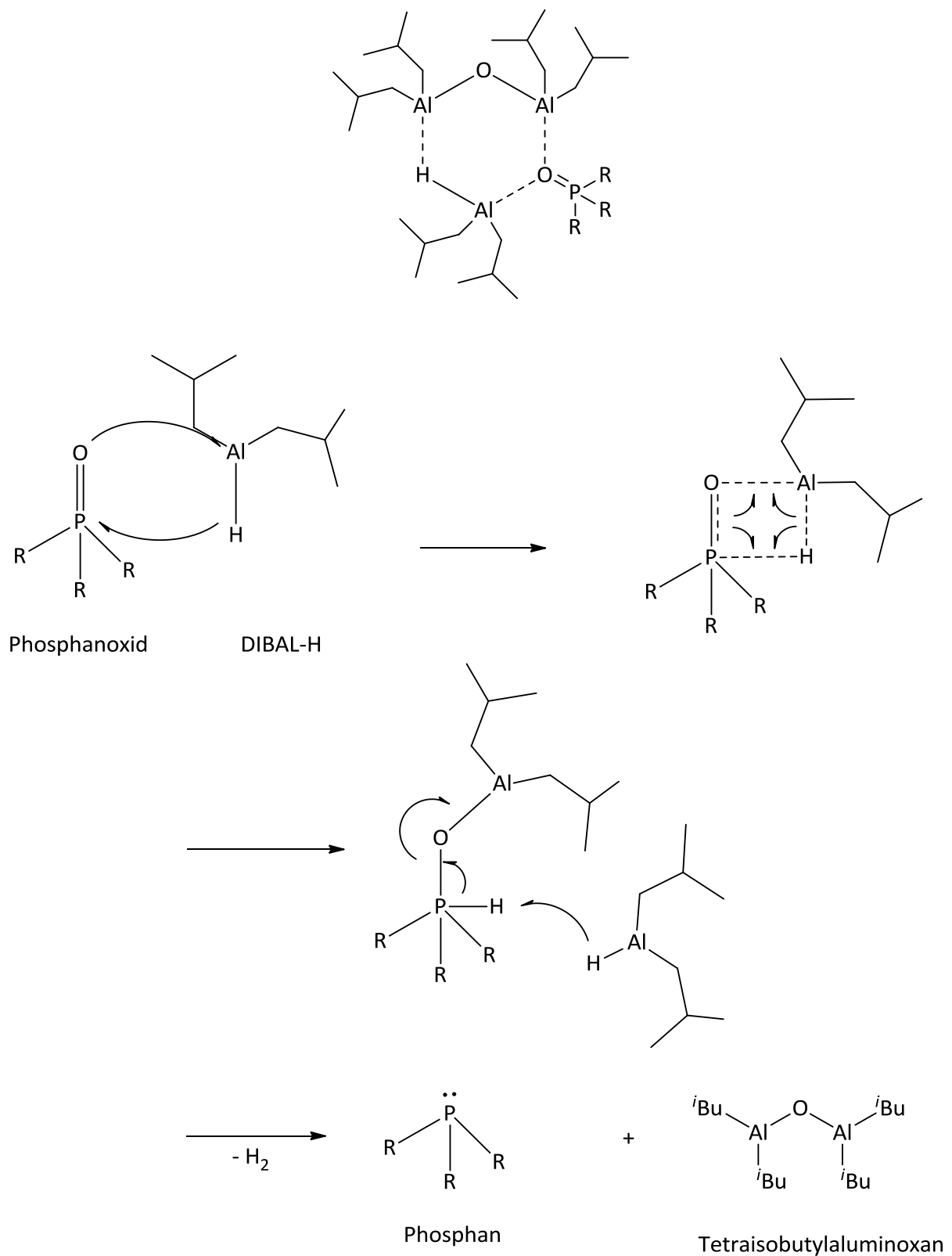
<sup>39</sup> C. A. Busacca, R. Raju, N. Grinberg, N. Haddad, P. James-jones, H. Lee, J. C. Lorenz, A. Saha, C. H. Senanayake, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1524–1531.

<sup>40</sup> E. Winterfeld, *Synthesis* **1975**, *10*, 617–30.

Komplexe erklärt (vgl. Schema 12), die eine weitere Reaktion unterbinden. Busacca et al. lösten dieses Problem durch Zugabe eines „Opferreagens“, das eine höhere Tendenz zur Komplexbildung Lewis-acider Aluminiumverbindungen besitzt als das Substrat, und somit die Umsätze anhebt.

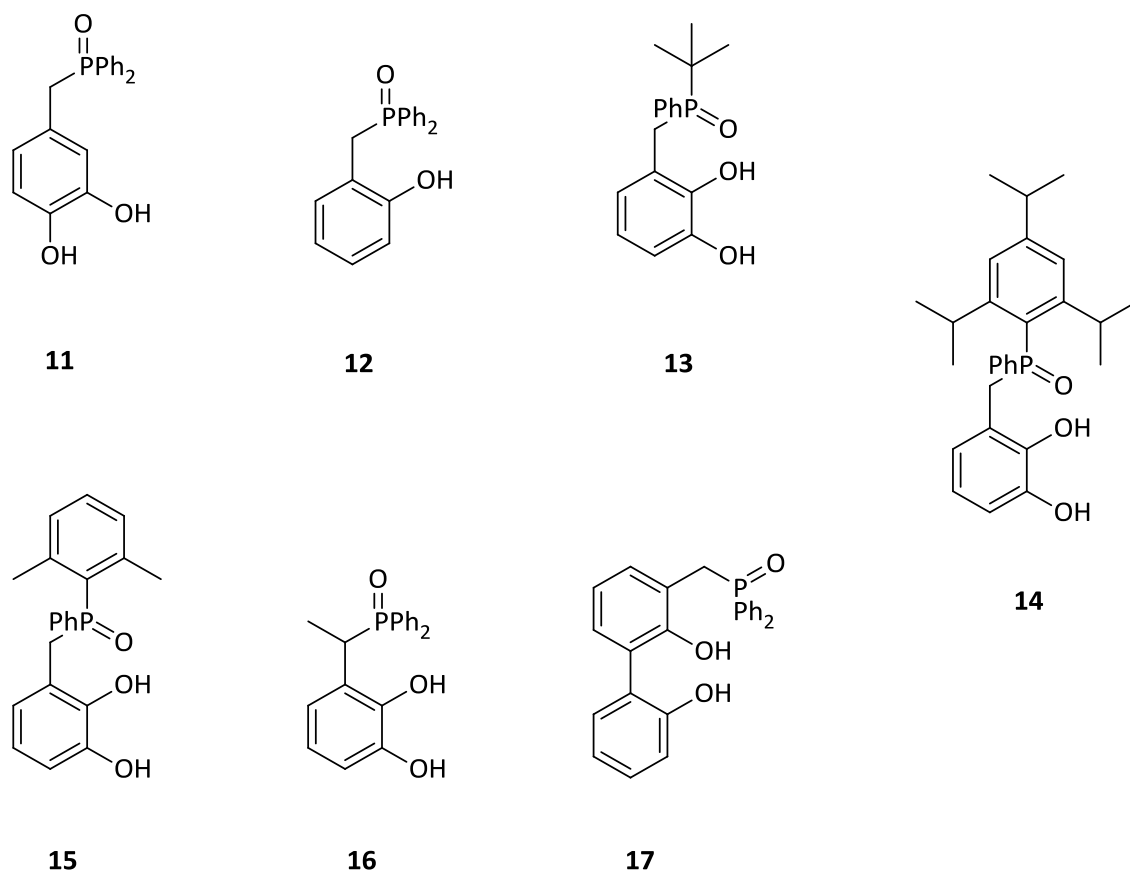
Das von Busacca et al. beschriebene Konzept<sup>39</sup> konnte nach einigen Änderungen erfolgreich auf die hier untersuchten OH-funktionalisierten Substrate übertragen werden. Zur Optimierung der Reaktion wurden verschiedene Versuchsreihen durchgeführt, in denen jeweils unterschiedliche Parameter verändert und die Auswirkungen dieser Änderungen auf Reaktionsverlauf und Ausbeute verfolgt wurden. Auf Zugabe eines Opferreagens wurde zunächst bewusst verzichtet.

Eine detaillierte Schilderung der Reduktion der entsprechenden Phosphanoxide mit DIBAL-H wird im Experimentellen Teil in Kapitel 9 gegeben. Der Lösung zu unterschiedlichen Zeitpunkten entnommene Proben wurden  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-spektroskopisch auf ihren Umsatz untersucht. Die Reaktion wurde beendet, nachdem kein weiterer Anstieg des Umsatzes mehr zu verzeichnen war. Nach Aufarbeitung wurden dem Rohprodukt erneut Proben entnommen und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-spektroskopisch untersucht.



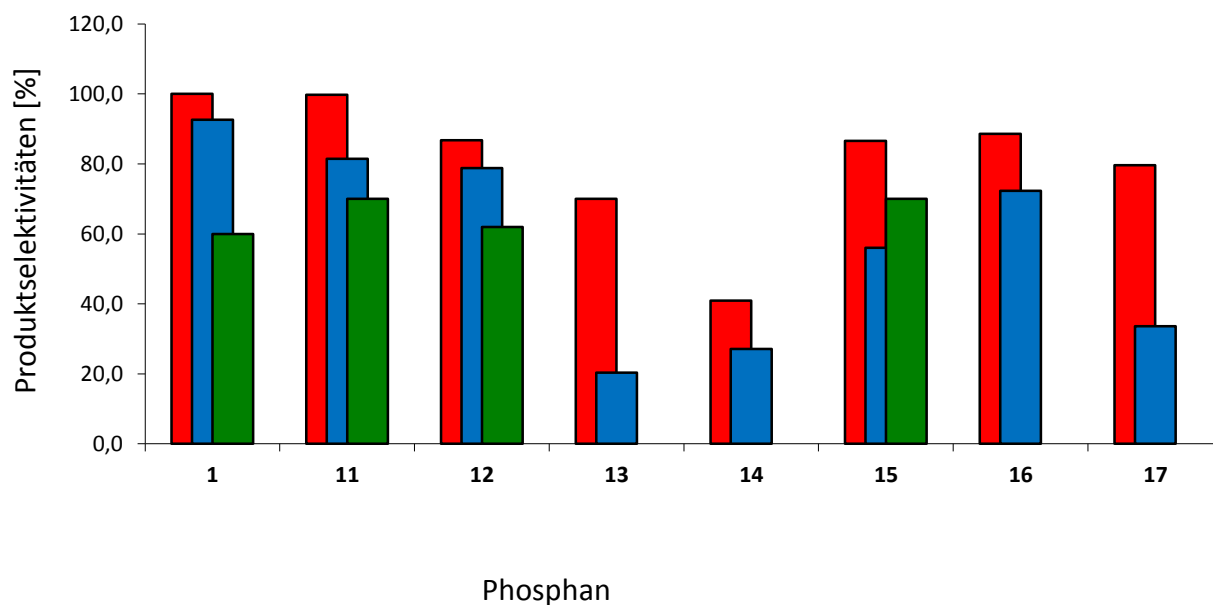
**Schema 12:** Cyclischer Aluminiumhydrid-Phosphanoxid-Komplex (oben) und Modell der Reduktion von Phosphanoxiden mit DIBAL-H. Dabei werden pro Äquivalent Phosphanoxid zwei Äquivalente DIBAL-H verbraucht und je ein Äquivalent Phosphan und Tetrakisobutylaluminoxan gebildet.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 1 und Abbildung 3 dargestellt. Schema 13 zeigt die untersuchten Substrate, Abbildung 1 die bei deren Reduktion erzielten Produktselektivitäten. Der linke rote Balken zeigt den durch Integration der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Signale bestimmten Anteil des Reduktionsprodukts im Verhältnis zur Gesamtmenge aller nachgewiesenen Phosphorverbindungen in den Reaktionslösungen vor der Aufarbeitung. Der mittlere blaue Balken zeigt den auf dieselbe Weise bestimmten relativen Anteil an Rohprodukt vor der chromatographischen Aufarbeitung.



**Schema 13:** Zur Untersuchung der Reduktion durch DIBAL-H eingesetzte Phosphanoxide.



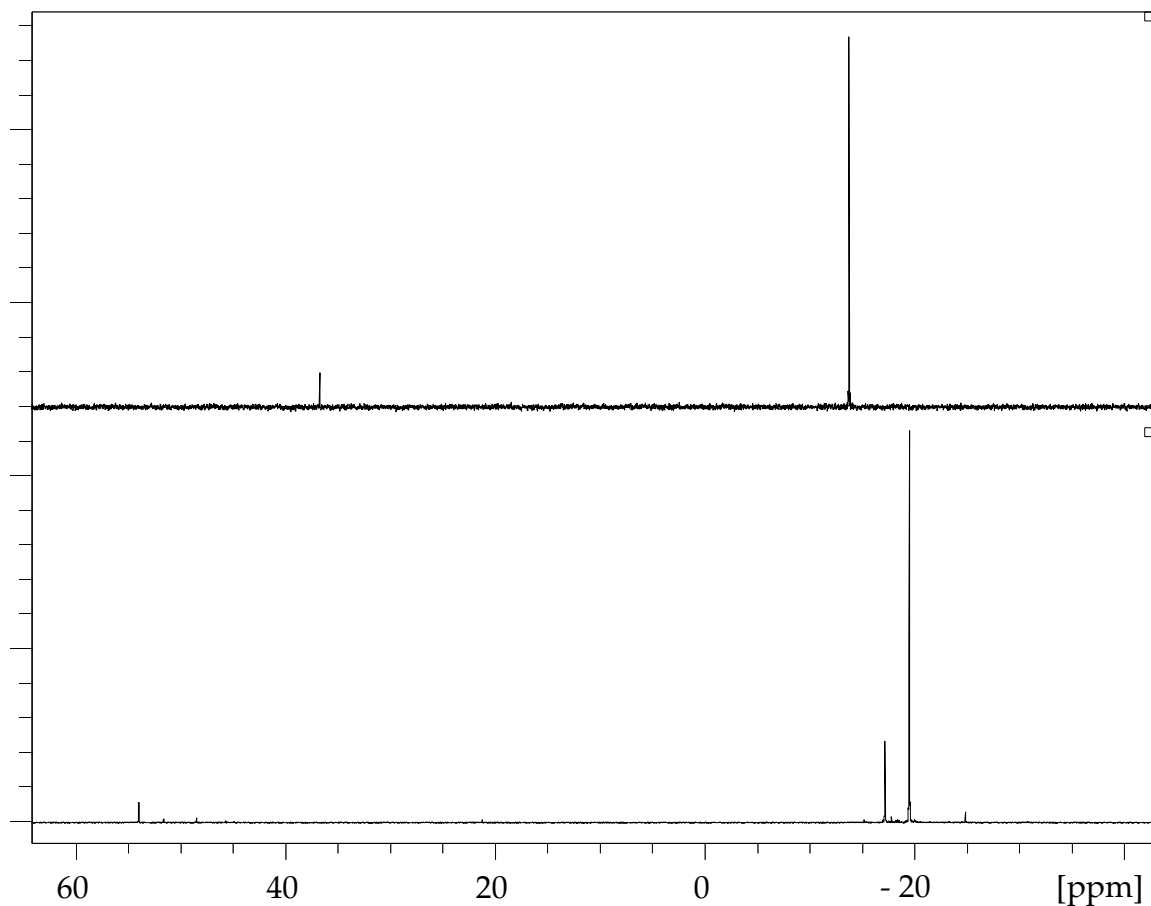


**Abbildung 1:** Durch Integration von  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektren bestimmte Produktselektivitäten der Reduktionen mit DIBAL-H für verschiedene Substrate. Die roten Balken zeigen den Umsatz zu den gewünschten Phosphanen vor und die blauen Balken nach der wässrigen Aufarbeitung. Die grünen Balken zeigen zum Vergleich Ausbeuten der Reaktionen derselben Substrate mit  $\text{LiAlH}_4$ .

Die Ausbeute an isoliertem Produkt nach Chromatographie ist stark von der Natur der Substituenten am Phosphor abhängig und erreicht beim 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diol bis zu 95 % der Menge des Rohprodukts. Der größte Verlust an Produkt ist im Laufe der Aufarbeitung und Isolierung des Rohprodukts bei Substraten zu verzeichnen, die am Phosphor einen Alkylsubstituenten oder einen elektronenreichen Aromaten tragen. Weiter fällt auf, dass die Umsätze zu den gewünschten Phosphanen bei Substraten mit hohem sterischen Anspruch am P-Atom (**13**, **14**) deutlich geringer ausfallen. Dieser Umstand wird so interpretiert, dass die Bildung des viergliedrigen Übergangszustands nach

Schema 12 bei diesen Substraten durch den sterischen Anspruch der Isopropylsubstituenten am Aluminium erschwert ist.

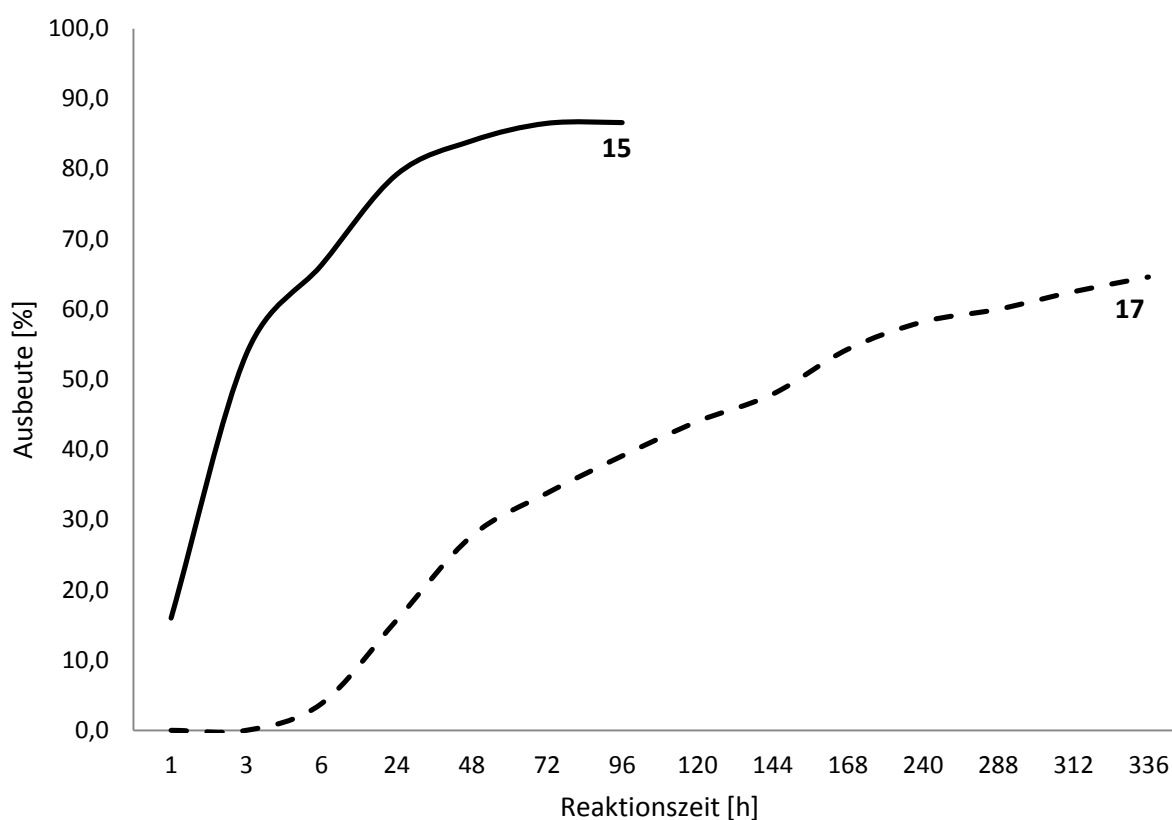
Charakteristisch für alle durchgeführten Reduktionen mit DIBAL-H ist, dass in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektren der Reaktionslösungen eine Vielzahl von Signalen mit charakteristischen chemischen Verschiebungen von Phosphanoxiden (40 – 50 ppm) und Phosphanen ( $-20 \pm 3$  ppm) auftritt. Nach der wässrigen Aufarbeitung fallen diese Signale zu jeweils einem Signal im hohen bzw. tiefen Feld zusammen. Das Gesamtverhältnis der Integrale bei hohem Feld/tiefem Feld ändert sich dabei nicht signifikant. Dieser Umstand wird so interpretiert, dass die verschiedenen Signale in den  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektren der Reaktionslösungen Aluminatkomplexen mit den phenolischen OH-Gruppen unterschiedlicher Zusammensetzung zugeordnet werden, die im Einzelnen nicht näher zu identifizieren sind, und hydrolytisch zu nicht umgesetztem Edukt (Phosphanoxid) bzw. dem gewünschten Produkt (Phosphan) gespalten werden (vgl. Abbildung 2). Ferner ist die Bildung der Aluminatkomplexe offenbar bevorzugt gegenüber der Bildung von Aggregaten mit rein dativen Al...O-Wechselwirkungen. Solche Aluminatkomplexe lassen sich nicht durch ein „Opferreagens“ spalten, was dessen Einsatz überflüssig macht.



**Abbildung 2:**  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektren einer typischen Reduktion von **8** mit DIBAL-H vor (unten) und nach der wässrigen Aufarbeitung (oben).

Abbildung 3 zeigt den Zeit-Umsatz-Verlauf für die Reduktion zweier Substrate **15** und **17**, bestimmt aus den relativen Intensitäten der  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Signale in der Reaktionslösung. Die Kurve der Reaktion von **15** mit DIBAL-H zeigt einen für die meisten Substrate typischen Verlauf. Nach 48 h waren 97 % des maximalen Umsatzes erreicht und die Reaktion hätte an diesem Punkt ohne große Ausbeuteverluste abgebrochen werden können. Eine Ausnahme stellt die Reduktion von **17** mit DIBAL-H dar: in diesem Fall verläuft die Reaktion nach einer gewissen „Anlaufphase“ mit nahezu konstanter Geschwindigkeit und die Reaktion wurde aus Verfahrensgründen nach 14 Tagen abgebrochen. Eine Erklärung für diesen speziellen Reaktionsverlauf könnte in der veränderten Stellung der OH-Gruppen zu suchen

sein, die nun nicht mehr die Bildung von stabilen 5-Ring-Aluminium-Chelatkomplexen erlauben; das würde zu einer höheren Konzentration an Tetraisobutyldialuminoxan und somit zu einer verstärkten Bildung von „Inhibitor-komplexen“ nach Schema 12 führen. Da diese „Inhibitor-komplexe“ aber im Gleichgewicht mit Aluminatkomplexen stehen, wird die Reaktion lediglich verlangsamt statt vollständig unterbunden.



**Abbildung 3:** Umsatz-Zeit-Verlauf der Reduktion von **15** (durchgezogene Linie) und **17** (gestrichelte Linie) mit DIBAL-H.

Als Fazit lässt sich festhalten, dass die Reduktion OH-funktionalisierter Phosphanoxide mit DIBAL-H eine sehr gute Alternative zum bislang verwendeten Lithiumaluminiumhydrid darstellt. Nebenreaktionen wie die Bildung von Diphenylphosphan traten in wesentlich geringerem Umfang auf, so dass in den

meisten Fällen schon die Rohprodukte eine Reinheit von >98% aufwiesen und ohne Chromatographie weiter umgesetzt werden konnten. Das Reduktionsmittel neigt nicht zur Überreduktion und ist auch als 1M-Lösung ohne Reaktivitätsverlust einsetzbar. Dadurch lassen sich die Ansatzgrößen über eine große Bandbreite variieren und sind ohne Einschränkung für Arbeiten im multi-Gramm-Bereich geeignet. Aufgrund der unkomplizierten Reaktionsführung sind die Ergebnisse einheitlicher und die Ausbeuten liegen – bis auf wenige Ausnahmen – deutlich über den Ausbeuten aus Reduktionen mit LiAlH<sub>4</sub>.

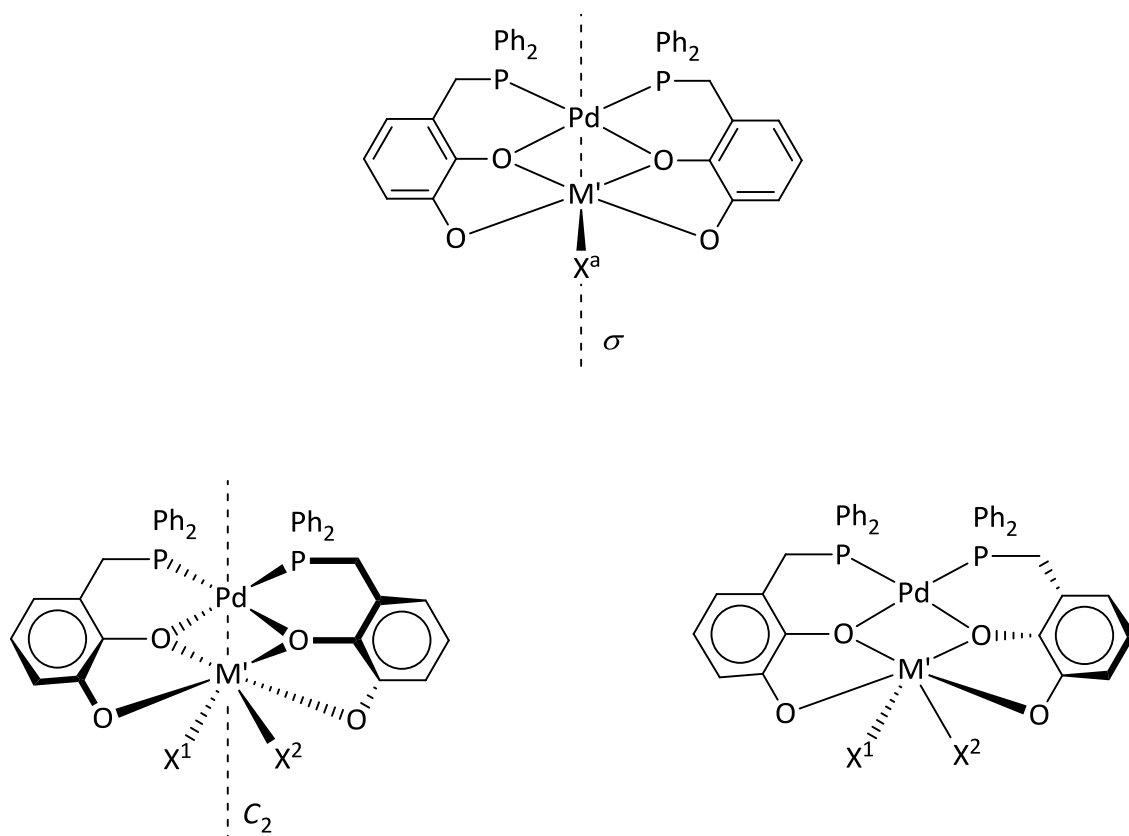
## **5.2 Synthese von 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]-(1,1'-biphenyl)-2,2'-diol**

Im Zuge der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Synthese heterobimetallischer Bisphosphankomplexe wurde zunehmend deutlich, dass die geometrischen Vorgaben des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols sich einschränkend auf die konformative Flexibilität am harten Metallzentrum auswirken. Da im Laufe eines Katalysezyklus' in der Regel mehrere Änderungen in Koordinationszahl und -geometrie durchlaufen werden, wirkt sich eine solche Fixierung der Koordinationssphäre durch den Liganden in der Regel hemmend auf die katalytische Aktivität eines Komplexes aus<sup>15,21,33</sup>. Untersuchungen an Komplexen mit difunktionellen Liganden, die in der Lage sind sich veränderten Komplexgeometrien besser anzupassen, haben in der Tat gezeigt<sup>41</sup>, dass eine gewisse Variabilität in der Koordinationssphäre die katalytische Aktivität noch zu steigern vermag.

Ein Grund für die begrenzte Flexibilität des -[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols ist unter anderem in der Steifheit der Catecholeinheit zu suchen, die aufgrund der Lokalisierung der Hydroxyfunktionen an einem starren Ring ausschließlich *cis*-Chelate bilden kann (vgl. Schema 14).

---

<sup>41</sup> a) C. P. Casey, G. T. Whiteker. *Isr. J. Chem.* **1990**, 30, 299; b) J. I. Van Der Vlugt, P. C. M. M. Magusin, A. M. Mills, A. L. Spek, D. Vogt, *Organometallics* **2004**, 23, 3177–3183.

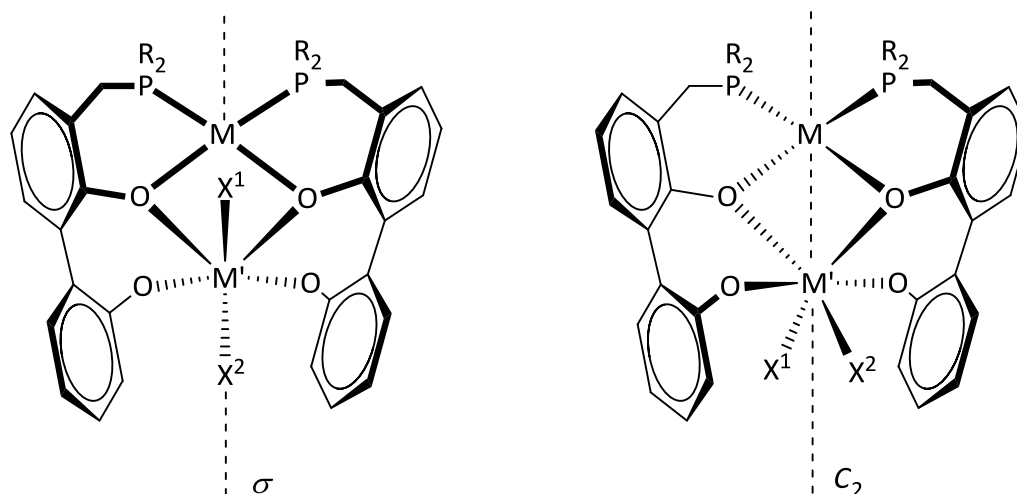


**Schema 14:** Mögliche Anordnungen für heterobimetallische Komplexe mit fünffach (oben) und sechsfach koordiniertem Metall  $M'$  (unten,  $X$  = einzähniger Coligand). Oben:  $X^a$  besetzt die Spitze einer tetragonalen Pyramide, deren Basis von den vier Sauerstoffatomen gebildet wird. Das gesamte Molekül weist eine Spiegelebene auf, die durch die beiden Metallzentren und  $X^a$  verläuft. Unten links: die Coliganden  $X$  sind zueinander *cis*-ständig und liegen in der Ebene des  $PdM'O_2$ -Metallacyclus'. Die beiden Ebenen der Chelatringe sind gegeneinander gekippt und das Koordinationspolyeder stellt ein verzerrtes Oktaeder dar; das gesamte Molekül weist eine  $C_2$ -Achse auf, die durch die beiden Metallzentren verläuft und den Winkel  $X^1M'X^2$  halbiert. Unten rechts: die Coliganden  $X$  sind zueinander *cis*-ständig, liegen in diesem Fall aber senkrecht zur Ebene des Metallacyclus'. Die beiden Chelatebenen sind gegeneinander gekippt, das Koordinationspolyeder stellt eine verzerrte tetragonale Bipyramide dar, deren äquatoriale Ebene von  $X^2$  und drei der vier Catecholsauerstoffatome aufgespannt wird. Das vierte Sauerstoffatom und  $X^1$  besetzen die beiden Spitzen, somit weist das gesamte Molekül  $C_1$ -Symmetrie auf.

Die bisher bekannten heterobimetallischen Komplexe des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols weisen bis auf wenige Ausnahmen<sup>34</sup> ein gemeinsames Strukturelement auf. Beide Metallzentren bilden dabei mit den

Catecholsauerstoffatomen in *ortho*-Position zur Methylengruppe einen rautenförmigen, viergliedrigen Ring. Das gesamte bimetallische System enthält ferner weitere sechs Ringe: jeweils zwei Fünfringe und zwei Sechsringe sind an den vier Seiten des Vierrings annelliert und jeweils ein Fünf- und Sechsring sind ihrerseits mit einem Catecholring verknüpft. Im gesamten polycyclischen System besitzen lediglich die beiden P-haltigen Chelatringe eine gewisse Beweglichkeit. Dies führt zu einer starren Konformation und hoher Ringspannung in den bimetallischen Komplexen mit fünffach koordiniertem  $M'$ . In Fällen mit sechsfach koordiniertem  $M'$  würden *trans*-ständige Coliganden  $X$  zu einem P...P-Abstand in einer Größenordnung von über 8 Å führen und somit einen bimetallischen Komplex ausschließen.

Um diese Einschränkungen zu umgehen, muss zwangsläufig das Ligandgerüst verändert werden. Das kann prinzipiell auf zwei Arten geschehen. Es kann einerseits die Ringgröße des P-haltigen Chelatrings verändert werden, was zu einem späteren Zeitpunkt in Kapitel 3 besprochen werden soll. Andererseits können Größe und Flexibilität eines der anderen Ringe verändert werden. Hier bietet sich eine Veränderung im Grundgerüst an, indem z. B. das Catechol durch 2,2'-Biphenol ersetzt wird (vgl. Schema 15). Dadurch verändern sich Ringgröße und Flexibilität im Metall-Sauerstoff-Cyclus und andere Koordinationsisomere werden zugänglich.

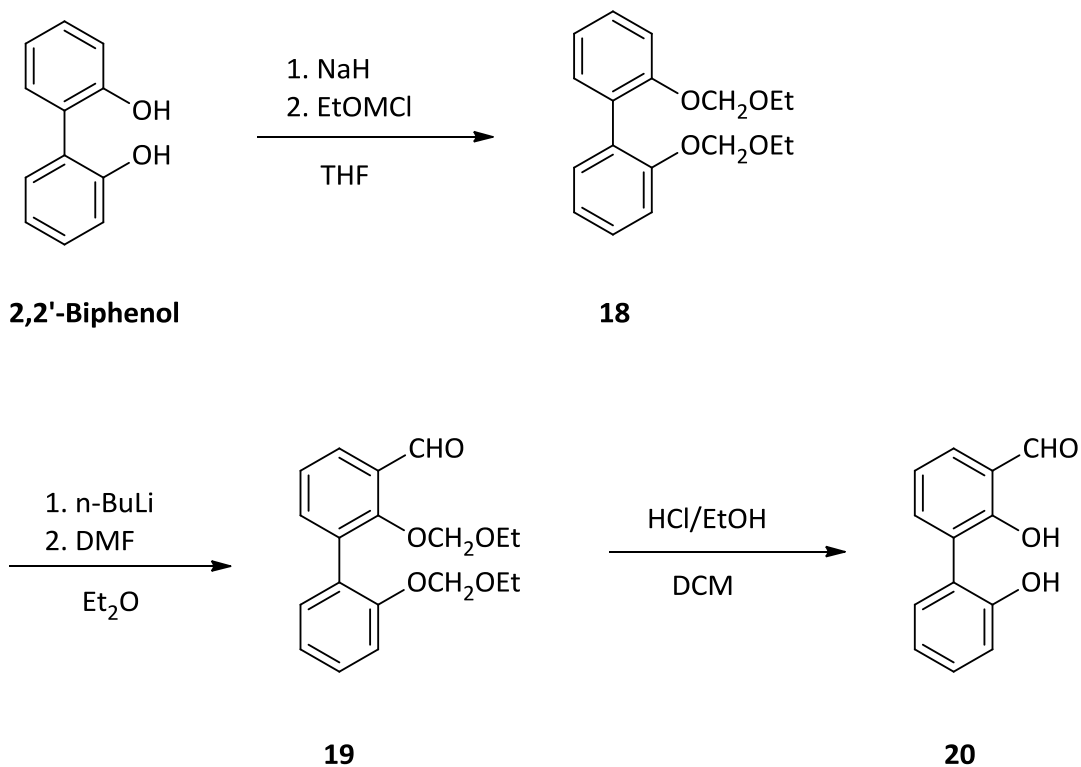


**Schema 15:** Modell von Biphenylphosphankomplexen. Dargestellt sind zwei Möglichkeiten einer sechsfachen, oktaedrischen Koordinationsgeometrie an  $M'$ : für die einzähnigen Coliganden  $X$  wird nun auch eine *trans*-ständige, axiale Anordnung in einer oktaedrischen Koordinationsgeometrie möglich (linkes Bild). Das gesamte Molekül besitzt eine Spiegelebene, die durch  $M$  und  $M'$  sowie die beiden Coliganden  $X^{1,2}$  verläuft. Für den Fall *cis*-ständiger Coliganden besitzt das Molekül eine  $C_2$ -Achse.

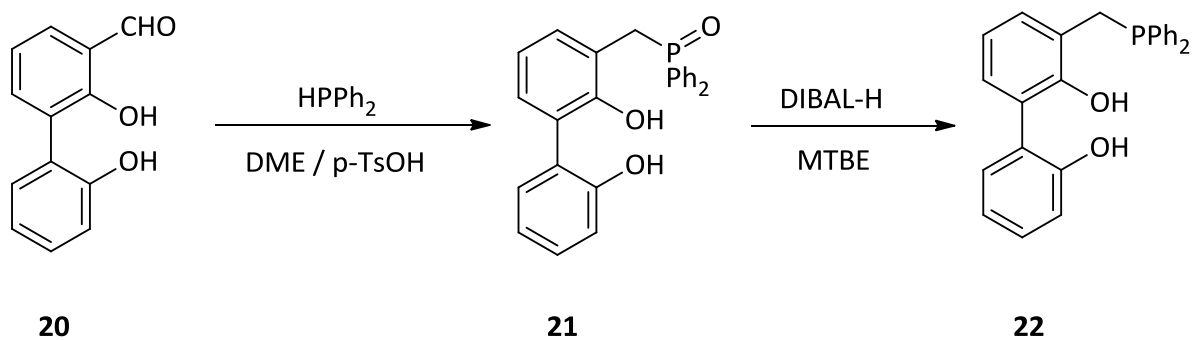
Zur Darstellung dieses Liganden musste zunächst die Synthese des entsprechenden Phosphanoxids **21** durch Hydrophosphanierung von 2,2'-Dihydroxy-[1,1'-biphenyl]-3-carbaldehyd **20** analog zum 2,3-Dihydroxybenzaldehyd **7** realisiert werden. Dazu wurde zunächst der Aldehyd **20** nach einer leicht modifizierten Literaturvorschrift synthetisiert<sup>42</sup>. Eine detaillierte Schilderung der Reaktionsbedingungen und der Charakterisierung der bislang noch nicht in der Literatur beschriebenen Zwischenprodukte **18** und **19** wird im Experimentellen Teil in Kapitel 10 gegeben (vgl. Schema 16).

<sup>42</sup> T. Hu, Y. Li, J. Liu, Y. Li, *Organometallics* **2007**, *26*, 2609–2615.





**Schema 16:** Synthese des Aldehyds **20**, ausgehend von 2,2'-Biphenol.



**Schema 17:** Synthese des Phosphans **22**, ausgehend vom Aldehyd **20**.

Die Synthese des Phosphanoxids **21** gelang unter denselben Reaktionsbedingungen wie die der Catecholphosphanoxide (vgl. Schema 17). Dazu wurden 2,2'-Dihydroxy-[1,1'-biphenyl]-3-carbaldehyd **20**, Diphenylphosphan und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat bei Raumtemperatur in DME vier Tage gerührt. Dabei fiel das Produkt

als farbloser Feststoff aus, der abfiltriert, mit wenig DME gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet wurde. Das Phosphanoxid **21** wurde schließlich mit einer Ausbeute von 36 % als farbloser, bei 125 °C schmelzender Feststoff isoliert. Eine Elementaranalyse bestätigt die vermutete Zusammensetzung C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>P.

Ein (+)-ESI-Massenspektrum zeigt zwei Pseudo-Molekülonen bei m/z = 401.13 [M+H]<sup>+</sup> und m/z = 423.11 [M+Na]<sup>+</sup>, das (-)-ESI-Massenspektrum ein Signal bei m/z = 399.11 [M-H]<sup>-</sup>. Die Identität aller Signale wird durch Simulation der entsprechenden Isotopenmuster verifiziert.

Ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum in Dichlormethan zeigt ein einzelnes Signal bei einer für Phosphanoxide typischen <sup>43</sup> chemischen Verschiebung von 39.3 ppm. Im <sup>1</sup>H NMR ist nun ein Dublett bei 3.86 ppm mit einer <sup>2</sup>J<sub>PH</sub>-Kopplung von 13.0 Hz und einem relativen Integral von zwei Protonen zu beobachten, das mittels <sup>1</sup>H,<sup>31</sup>P HMQC den benzyllischen Protonen zugeordnet werden kann. Die übrigen Signale sind in guter Übereinstimmung mit den Signalen im Edukt **20** und werden den aromatischen Positionen zugeordnet. Die Signale der OH-Gruppen konnten nicht identifiziert werden.

Die nachfolgenden Versuche, das Phosphanoxid **21** mit Lithiumaluminiumhydrid zu reduzieren, führte wiederholt zum P-C-Bindungsbruch unter Bildung von Diphenylphosphan. Reduktion mit DIBAL-H lieferte dagegen ein Rohprodukt, dessen chemische Verschiebung im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum in Deutero-Chloroform – 13.5 ppm beträgt und somit in dem für ein Phosphan erwarteten Bereich liegt <sup>43</sup>. Aufgrund der geringen Substanzmenge und der hohen Empfindlichkeit gegenüber Luft- und Feuchtigkeitseinwirkung konnte das Produkt **22** nicht in reiner Form, sondern nur als Substanzgemisch zusammen mit nicht umgesetztem Phosphanoxid **21** und Spuren von Diphenylphosphan isoliert werden.

---

<sup>43</sup> S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, G. Thieme, 1993, Band 3 <sup>31</sup>P NMR-Spektroskopie

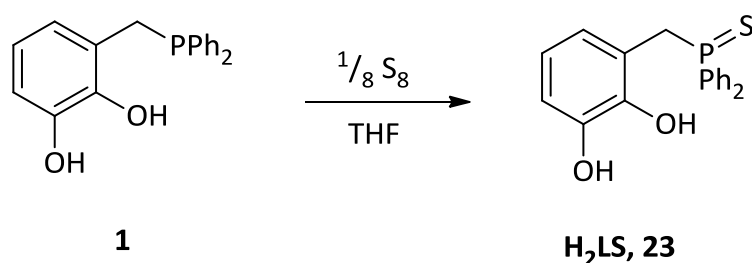
Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Übertragung des Synthesekonzepts der Hydrophosphanierung auf 2,2'-Dihydroxy-[1,1'-biphenyl]-3-carbaldehyd **20** erfolgreich war. Die anschließende Reduktion des so erhaltenen Phosphanoxids **21** zum Phosphan **22** bedarf allerdings weiterer Untersuchungen. In diesem Zusammenhang verdient auch die Syntheseroute zum Edukt der Hydrophosphanierung **20** weitere Aufmerksamkeit.

### **5.3 Ein Catecholphosphansulfid**

Das Konzept hinter den Catecholphosphanliganden beruht darauf, dass harte und weiche Metallionen selektiv nach dem HSAB-Prinzip an die unterschiedlichen Donorpositionen des Liganden koordinieren und auf diese Weise selbstorganisierend multinukleare Komplexe mit unterschiedlichen, zum Teil steuerbaren Eigenschaften aufbauen können <sup>27</sup>. Vorangegangene Untersuchungen haben gezeigt <sup>29, 34</sup>, dass die geometrischen Eigenschaften von Ligand und Metallionen entscheidend sind für Zusammensetzung, Struktur und Stabilität der gebildeten Komplexe.

Die Stärke des Catecholphosphans **1** als Ligand beruht auf seiner Anpassungsfähigkeit. Eine besondere Rolle spielt dabei die Methylengruppe, die als „Distanzhalter“ zwischen „weichem“ und „hartem“ Donoratom fungiert. Die Flexibilität die durch die freie Drehbarkeit der Bindungen am sp<sup>3</sup>-hybridisierten C-Atom entsteht, sorgt für eine gewisse Toleranzbreite an Ionenradien von M' (B<sup>3+</sup> bis Bi<sup>3+</sup> <sup>29</sup>) bei der Bildung von Zweikernkomplexen. Die Möglichkeit zur  $\mu$ -verbrückenden Koordination zweier Sauerstoffatome erleichtert zwar den Ladungsausgleich im gesamten Komplex, sorgt im Gegenzug aber für eine Einschränkung der geometrischen Freiheitsgrade. Ein vielversprechender Gedanke schien zu sein, durch Steigerung der Flexibilität des Ligandgerüsts die Anzahl an tolerierten Metall-Metall-Kombinationen zusätzlich zu erweitern. Um die Flexibilität des Liganden zu steigern, sollten zusätzliche Elemente eingebaut werden, um den

Abstand zwischen den beiden „harten“ Donoratomen (s. Kapitel 2) bzw. „weichem“ und „hartem“ Donoratom zu vergrößern und so die durch Komplexierung eines Metallions gebildeten Chelatringe flexibler und damit anpassungsfähiger zu machen. Ein einfacher Weg zur Verlängerung des Ligandenrückgrats, und damit einer stärkeren Trennung von weichem und hartem Metallion, kann auf einfache Weise durch Oxidation des Phosphans mit Schwefel zum Phosphansulfid **23** erreicht werden (vgl. Schema 18).

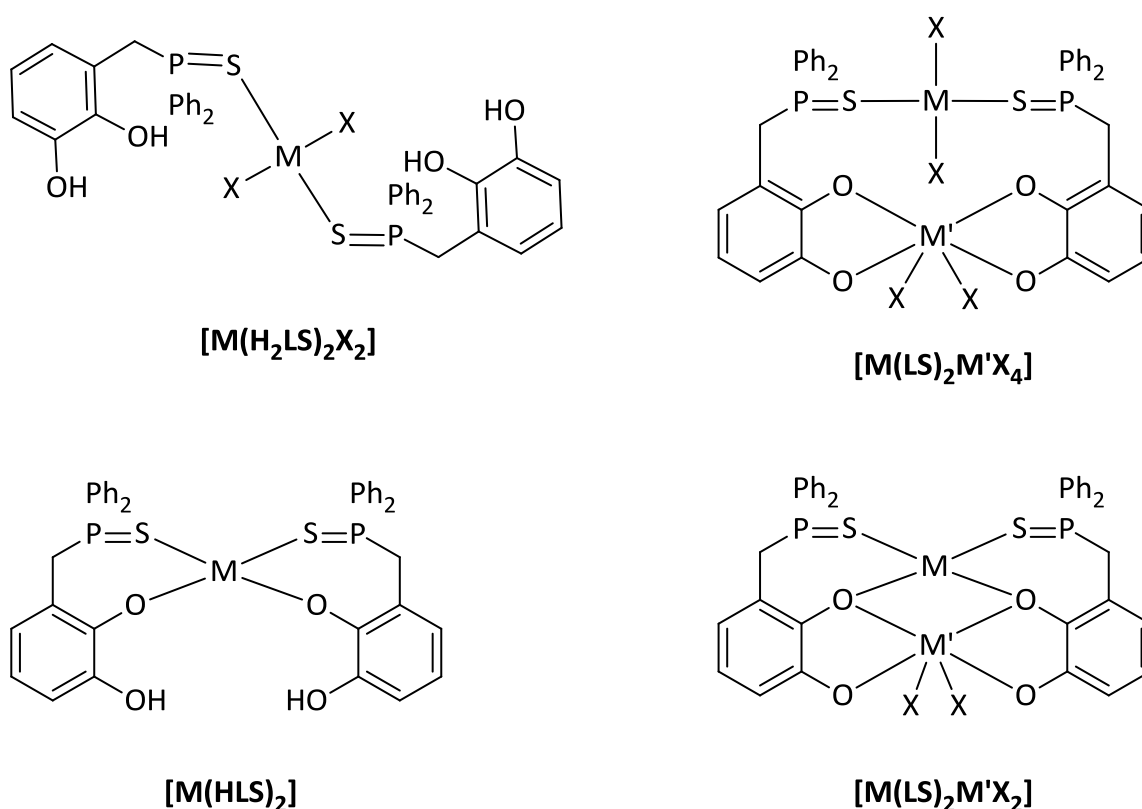


**Schema 18:** Synthese des Phosphansulfids **23** (H<sub>2</sub>LS)

Der formale Ersatz des P- gegen ein ebenfalls weiches S-Donoratom lässt die Koordinationspräferenzen nach dem HSAB-Prinzip unverändert. Phosphansulfide sind wie Phosphane dafür bekannt, mit späten Übergangsmetallen stabile Komplexe zu bilden<sup>44</sup>. Durch das Ersetzen der Phosphan- durch die Phosphansulfidfunktion wird anstelle eines aus der *P,O*-Koordination des Catecholphosphan-Liganden **1** resultierenden sechsgliedrigen Chelatrings ein siebengliedriger Chelating mit *S,O*-koordiniertem Liganden **23** gebildet, oder es könnten Komplexe entstehen, in denen zwei Metalle über einen O<sub>4</sub>- und einen S<sub>2</sub>-Satz von Donoratomen gebunden werden und keine verbrückende Koordination von O-Atomen mehr auftritt (vgl. Schema 19). Da die Stabilität von Siebenringen gegenüber Sechsringen für gewöhnlich niedriger

<sup>44</sup> a) C. Claver, A. Ruiz, A. Maria, J. Viiias, T. Saballs, F. J. Lahoz, F. J. Plou, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 373, 269–278; b) M. T. Räisänen, N. Runeberg, M. Klinga, M. Nieger, M. Bolte, P. Pyykkö, M. Leskelä, T. Repo, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9954–60.

ist, gewinnen individuelle Faktoren der einzelnen Komponenten und deren Zusammenwirken für die Komplexstabilität eine zunehmende Bedeutung. Um diesen Sachverhalt näher zu überprüfen, wurde zunächst das Catecholphosphansulfid **23** synthetisiert. Anschließend wurde **23** mit verschiedenen Metallsalzen später Übergangsmetalle wie Gold, Silber, Rhodium und Palladium umgesetzt. Über die Stabilität eventuell gebildeter siebengliedriger mono- und bimetallischer Chelatkomplexe und deren Eigenschaften kann an dieser Stelle ohne umfassende quantenchemische Berechnungen noch keine Aussage getroffen werden.

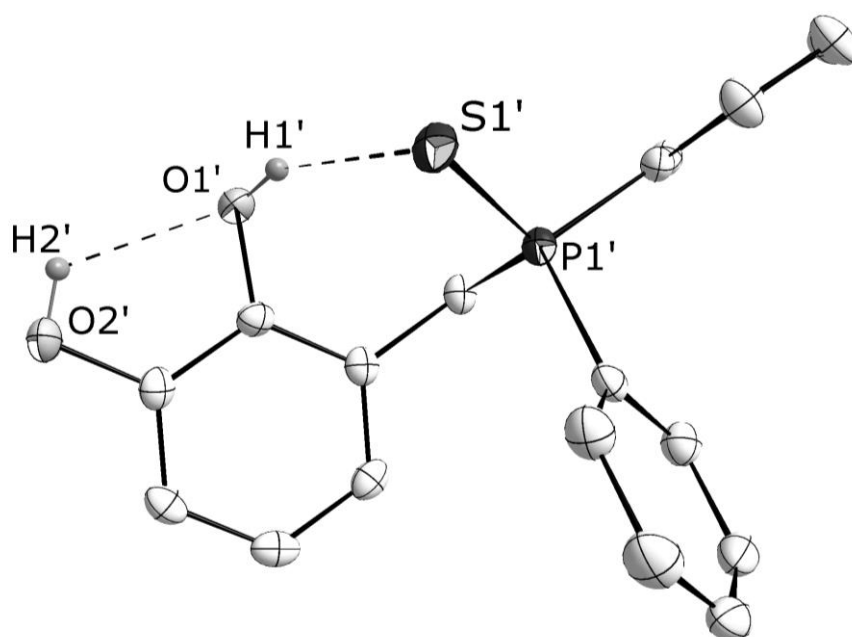


**Schema 19:** Schematische Darstellung des strukturellen Aufbaus von Modellkomplexen des 3-[(Diphenylphosphorothioyl)methyl]benzol-1,2-diols (**H<sub>2</sub>LS**). M = Pd, Pt; M' = „hartes“ Lewis-saures Metallion; X = einzähniger Coligand. **[M(H<sub>2</sub>LS)<sub>2</sub>X<sub>2</sub>]**: „S-only“-Komplex, **[M(HLS)<sub>2</sub>]**: S,O-Chelatkomplex, **[M(LS)<sub>2</sub>M'X<sub>4</sub>]** heterobimetallischer Chelatkomplex ohne verbrückende koordinierende Sauerstoffatome, **[M(LS)<sub>2</sub>M'X<sub>2</sub>]**: heterobimetallischer S,O,O-Chelatkomplex.

### 5.3.1 3-[(Diphenylphosphorothioyl)methyl]benzol-1,2-diol

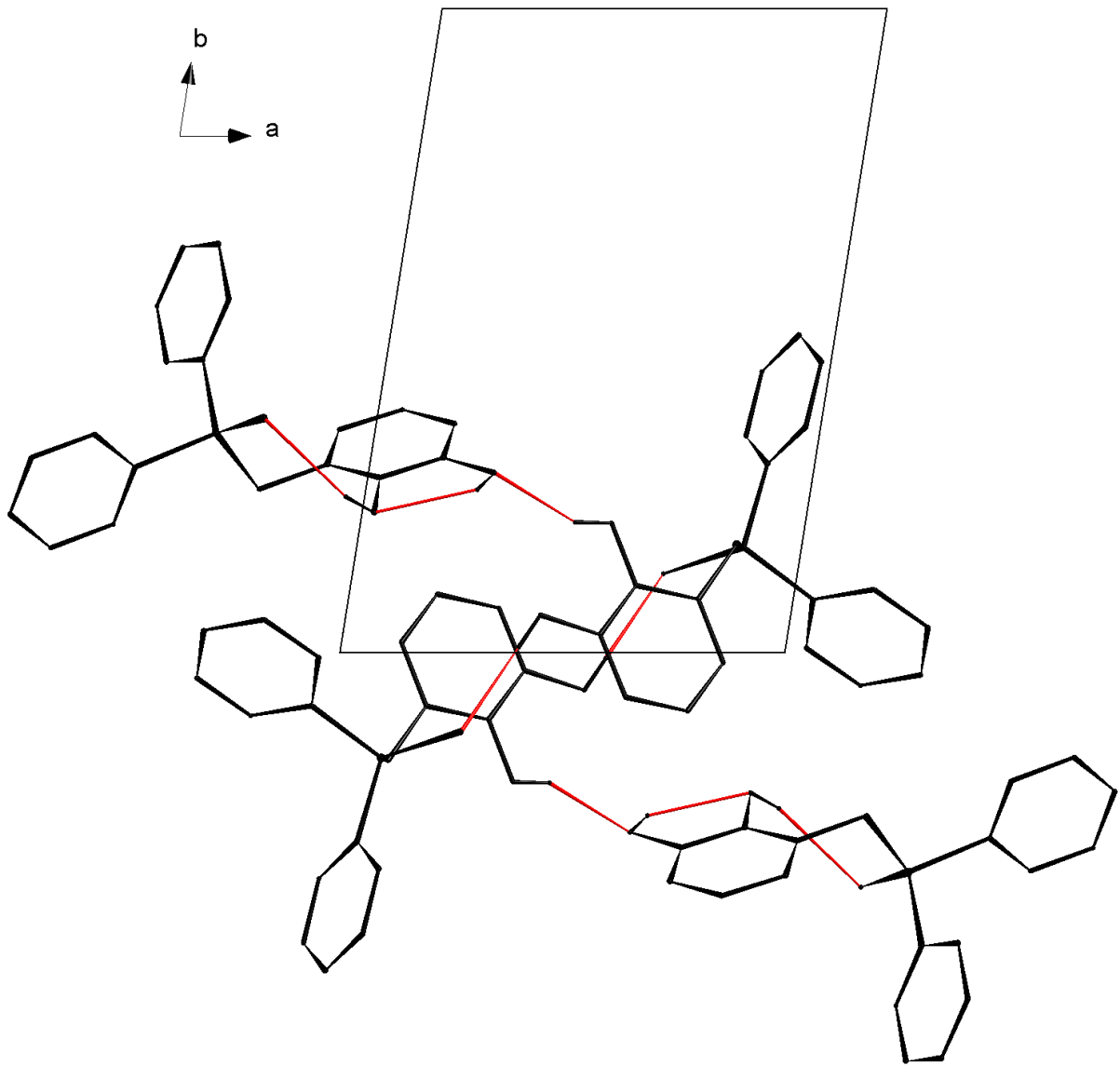
Das Phosphansulfid **23** (H<sub>2</sub>S) ließ sich wie erwartet durch Umsetzung von **1** mit Schwefel darstellen und wurde nach Umkristallisieren aus Methanol in 86 %-iger Ausbeute als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. Ein EI-Massenspektrum mit einem Signal bei  $m/z = 340$  [C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>PS]<sup>+</sup> und eine Elementaranalyse bestätigen die erwartete Zusammensetzung.

Ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum in DMSO-*d*<sub>6</sub> zeigt ein einzelnes Singulett bei 42.1 ppm und liegt damit im Bereich chemischer Verschiebungen von Phosphansulfiden. Ein <sup>1</sup>H NMR-Spektrum im selben Lösungsmittel zeigt keine signifikanten Unterschiede zum Spektrum von 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diol **1** <sup>36</sup>.



**Abbildung 4:** Struktur eines der beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle des Catecholphosphansulfids **23** im Kristall (H-Atome, außer H(1')/H(2'), wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] (Abstand in eckigen Klammern kennzeichnet Wert im zweiten Molekül der asymmetrischen Einheit): P(1')–S(1') 1.9630(11) [P(1)–S(1) 1.9602(11)].

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt die erwartete Struktur der Verbindung. **23** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit zwei Paaren A, B kristallographisch unabhängiger Moleküle pro Elementarzelle, die beide unterschiedliche Muster von Wasserstoffbrückenbindungen zeigen. Die beiden Moleküle des einen Paares (A) bilden über intermolekulare O–H...S-Wasserstoffbrücken (O(2)···S(1) 3.174(2) Å) ein zentrosymmetrisches Dimer. Die verbleibende Hydroxygruppe jedes Moleküls verbindet dieses mit jeweils einem der verbleibenden Moleküle des Paares (B) über eine weitere intermolekulare O–H...O-Wasserstoffbrücke (O(1)···O(20) 2.838(3) Å), während die zweite Hydroxygruppe der B-Moleküle eine intramolekulare O–H...S-Wasserstoffbrücke (O(10)···S(10) 3.163(3) Å) ausbildet. Das Netzwerk aus Wasserstoffbrücken wird von intramolekularen O–H...O-Wasserstoffbrücken vervollständigt, die die benachbarten Hydroxygruppen aller Catecholringe miteinander verbinden. In der Summe führen die Wasserstoffbrücken zur Bildung von zentrosymmetrischen supramolekularen Tetrameren, die je ein Paar beider kristallographisch unabhängiger Moleküle enthalten (vgl. Abbildung 5).



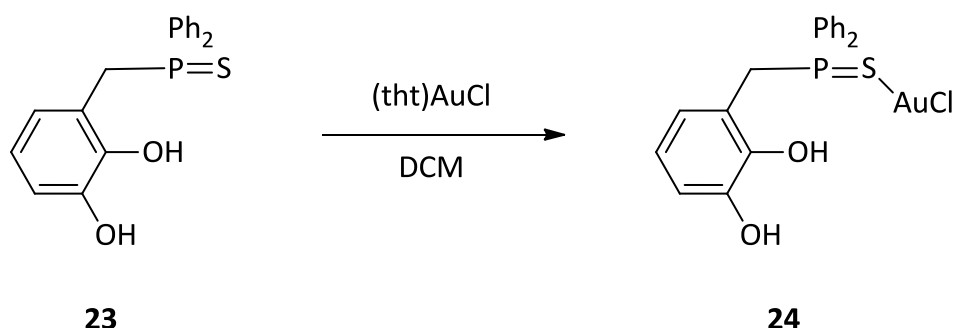
**Abbildung 5:** Lageskizze einer tetrameren Einheit von **23** in der Elementarzelle. Blick entlang  $c$ , rote Linien kennzeichnen Wasserstoffbrücken.



### 5.3.2 Einleitende Untersuchung zur Darstellung von Metallkomplexen des

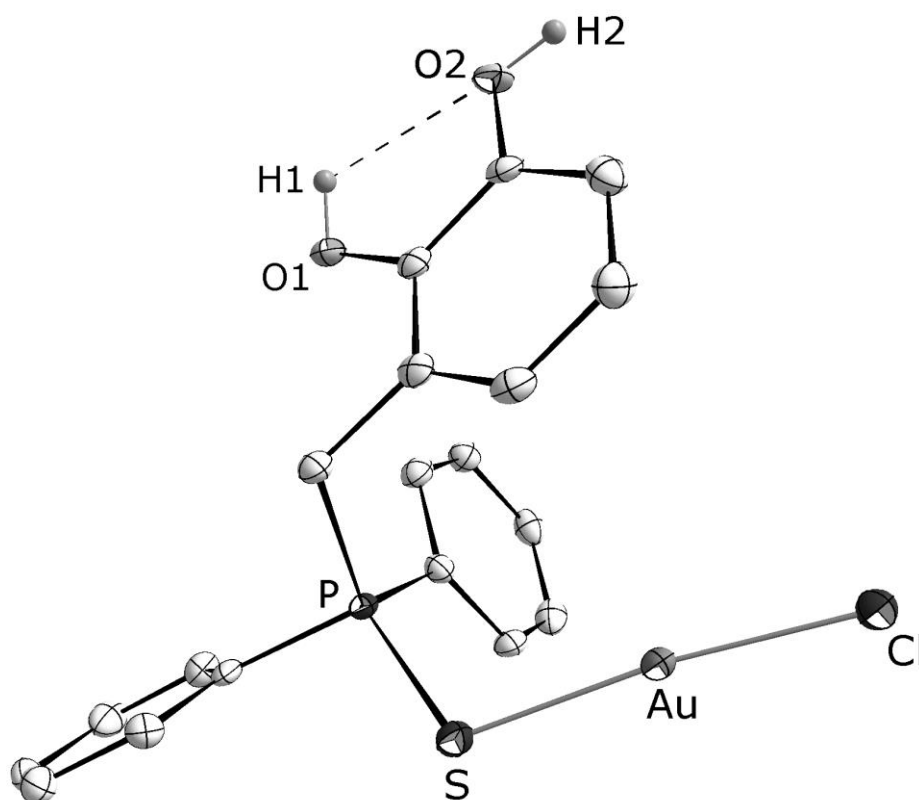
#### 3-[(Diphenylphosphorothioyl)methyl]benzol-1,2-diols

Frühere Untersuchungen an Silber(I)-<sup>31</sup> und Gold(I)-Komplexen<sup>34</sup> des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols **1** haben gezeigt, dass dieses die Fähigkeit besitzt, sowohl als *P,O*- bzw. *O,O*-chelatisierender als auch als monodentater, nur über das P-Atom koordinierender Ligand („P-only“-Ligand) aufzutreten. Hier sollte nun geklärt werden, ob 3-[(Diphenylphosphorothioyl)methyl]benzol-1,2-diol ein vergleichbares Koordinationsverhalten aufweist und in der Lage ist, *S,O*-Chelatkomplexe und „S-only“-Komplexe gemäß Schema 19 zu bilden. Wie im Fall des Catecholphosphans **1** wurde davon ausgegangen, dass weiche Lewisäuren wie Ag(I), Au(I), Rh (I) und Pd(II) eine vergleichbare Neigung zur Bildung stabiler Komplexe mit der Phosphansulfid-Donoreinheit zeigen sollten. Die Reaktionen mit Silber- und Palladiumsalzen lieferten schwarze und braune Feststoffe, die als die entsprechenden Sulfide identifiziert werden konnten. Die Reaktion mit (Tetrahydrothiophen)Gold(I)-chlorid verlief dagegen unter vergleichbaren Bedingungen wie die Umsetzung mit **1** und lieferte in guter Ausbeute einen Feststoff, der als **24** identifiziert wurde.



Schema 20: Synthese von **24**

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum in  $\text{DMSO-}d_6$  zeigt ein einzelnes Singulett bei 42.6 ppm und unterscheidet sich damit erwartungsgemäß nicht signifikant vom Signal des freien Liganden, ebenso wie die Signale im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum im selben Lösungsmittel. Das Vorliegen eines Goldkomplexes wird zweifelsfrei durch das Auftreten eines Peaks bei  $m/z = 571.00$  (Masse des häufigsten Isotopomers) im (+)-ESI-MS bestätigt, dessen Masse und simuliertes Isotopenmuster eine Zuordnung zu einem Kation der Zusammensetzung  $[(\text{H}_2\text{LS})\text{Au}]^+$  erlauben.

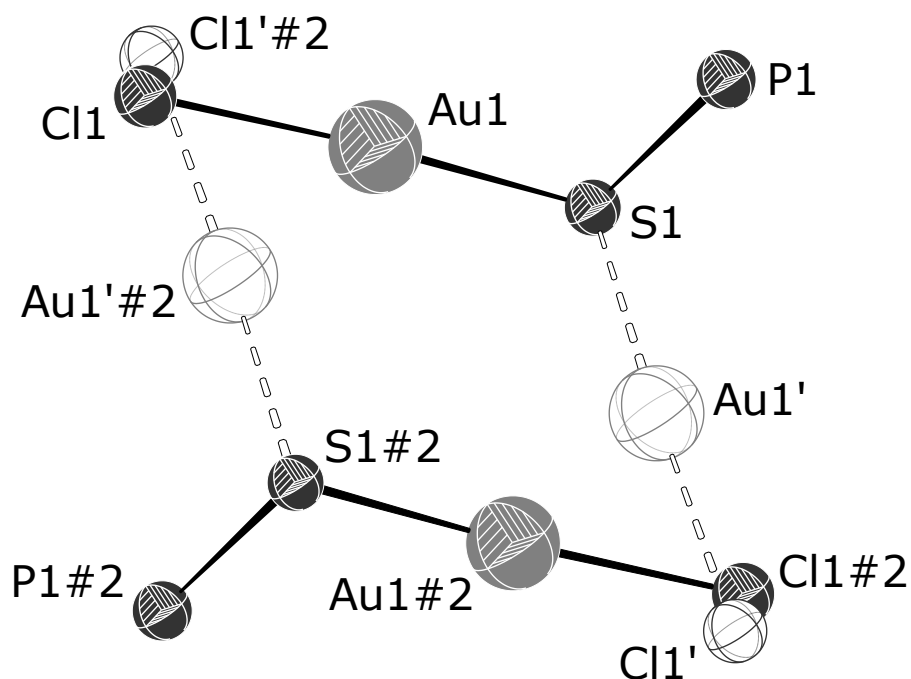


**Abbildung 6:** Struktur des Catecholphosphansulfid-Gold-Komplexes **24** im Kristall (H-Atome, außer H(1,2), wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Abstand P(1)–S(1) 2.023(2) Å.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt schließlich den Strukturvorschlag von **24** und zeigt einen klaren Unterschied zu den „P-only“- Goldkomplexen des Catecholphosphans **3**. Während dieses mit Gold(I) einen ionischen 2:1-Komplex [(H<sub>2</sub>L)Au]Cl bildet <sup>34</sup>, enthalten die Kristalle von triklinem **24** (Raumgruppe P $\bar{1}$  mit zwei Molekülen pro Elementarzelle) diskrete 1:1-Komplexe (vgl. Abbildung 6), die zu Doppelsträngen parallel zur c-Achse der Elementarzelle geschichtet sind. In jedem Doppelstrang stehen sich Paare von Komplexen mit parallel angeordneten Au–Cl-Einheiten gegenüber, und die Stränge werden zusätzlich durch schwache Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. Die quasi-linearen SAuCl-Gruppen sind mit einem Besetzungsverhältnis von 95:5 über zwei Orientierungen fehlgeordnet, wobei die Abstände und Winkel in den jeweils unterschiedlichen S–Au–Cl-Einheiten geringfügig variieren (vgl. Abbildung 7). Die Abstände Au–Cl sind mit  $2.301 \pm 0.094$  Å unauffällig, die Au–S-Abstände betragen  $2.324$  Å <sup>45</sup>. Die Au...Au-Abstände zwischen Molekülpaaren (Au(1)–Au(1) von  $2.416$  [4.36] Å) schließen aurophile Wechselwirkungen aus. Die P–S-Abstände sind mit  $2.000 \pm 0.021$  Å im Komplex um etwa 5 pm länger als im freien Liganden und sind ebenfalls unauffällig.

---

<sup>45</sup> A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *Dalton Trans.* **1989**, S1–S83.



**Abbildung 7:** Reduzierte Darstellung der AuCl-Einheiten der zentrosymmetrischen supramolekularen Paare in kristallinem **24**. (Au(1)/Au(1') bzw. Cl(1)/Cl(1') kennzeichnen fehlgeordnete Atomlagen im Besetzungsverhältnis von 0.954(1) zu 0.046(1); Atome, die mit #2 gekennzeichnet sind, gehören zum zweiten Molekül des supramolekularen Paares). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Au(1)–S(1) 2.266(1), Au(1')–S(1) 2.221(4), Au(1)–Cl(1) 2.300(1), Au(1')–Cl(1') 2.327(9), P(1)–S(1)–Au(1) 105.2(1), P(1)–S(1)–Au(1') 99.5(1), S(1)–Au(1)–Cl(1) 173.71(4), S(1)–Au(1')–Cl(1') 176.1(8).

Zur Synthese eines Rhodiumkomplexes von **23** wurde in Erwartung der Bildung eines mit **26** vergleichbaren Chelatkomplexes derselbe Syntheseweg wie für die Reaktion mit 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diol und Pentan-2,4-dionato-dicarbonylrhodium(I) gewählt. Diese Versuche blieben erfolglos, und nach Aufarbeitung der Reaktionsansätze konnten lediglich die Edukte wieder zurückgewonnen werden.

Dagegen reagiert **23** mit Cyclooctadienchlororhodium(I)-Dimer in Ethanol in Gegenwart von Triethylamin glatt zu einem Komplex, der als hellgelber, feinkristalliner Feststoff isoliert werden kann.

Ein (+)-ESI-Massenspektrum zeigt als Basispeak ein Ion, dessen Masse ( $m/z = 761.06$ ) einem Kation der Zusammensetzung  $[\text{Rh}_2(\text{LS})(\text{cod})_2] + \text{H}^+$  entspricht. Die Spezies  $[\text{Rh}_2(\text{LS})(\text{cod})_2] + \text{Na}^+$  erscheint bei  $m/z = 783.05$ . Die beiden übrigen, weniger intensiven Signale bei  $m/z = 551.0$  und  $971.0$  erscheinen äquidistant zum Basispeak, wobei die Massendifferenz von  $m/z = 210$  auf die Abspaltung oder Anlagerung eines  $[\text{Rh}(\text{cyclooctadien})]$ -Fragments hindeutet.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum in Dichlormethan zeigt ein scharfes Dublett bei 43.8 ppm mit einer  $J_{\text{RhP}}$ -Kopplungskonstanten von 3 Hz. Diese Daten liefern keinen Hinweis auf die Koordinationsverhältnisse, da die Koordinationsverschiebungen von Phosphansulfiden im  $^{31}\text{P}$  NMR nur klein sind. Zusätzliche Informationen über den strukturellen Aufbau der Verbindung lieferte das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum, in dem die benzyllischen Protonen – im Unterschied zum freien Liganden – kein einfaches Dublett, sondern den AB-Teil eines ABX-Spinsystems (mit  $\text{X} = ^{31}\text{P}$ ) bilden und damit anisochron sind. Zusätzlich sind die Signale der Catechol-Protonen merklich zu hohem Feld verschoben, was ein deutliches Charakteristikum von Protonen in einem  $\pi$ -gebundenen aromatischen Ring darstellt <sup>46</sup>. Die Signale der Cyclooctadien-Protonen bilden ein komplexes Aufspaltungsmuster, das nicht im Detail analysiert werden konnte; Anzahl und relative Integrale der Signale belegen jedoch die Anwesenheit von zwei Cyclooctadienliganden mit unterschiedlicher chemischer Umgebung. Die Vermutung, dass der Komplex zwei unterschiedlich koordinierte (Cyclooctadien)rhodium(I)-Fragmente enthält, wurde durch ein  $^1\text{H},^{103}\text{Rh}$  HMQC Spektrum untermauert. Darin sind zwei  $^{103}\text{Rh}$ -Signale zu beobachten, deren chemische Verschiebungen von 1118 und  $-422$  ppm in den charakteristischen Bereichen für (Cyclooctadien)rhodium(I)-diketonaten und (Cyclooctadien)rhodium(I)- $\pi$ -Aryle liegen <sup>47, 48, 49</sup>.

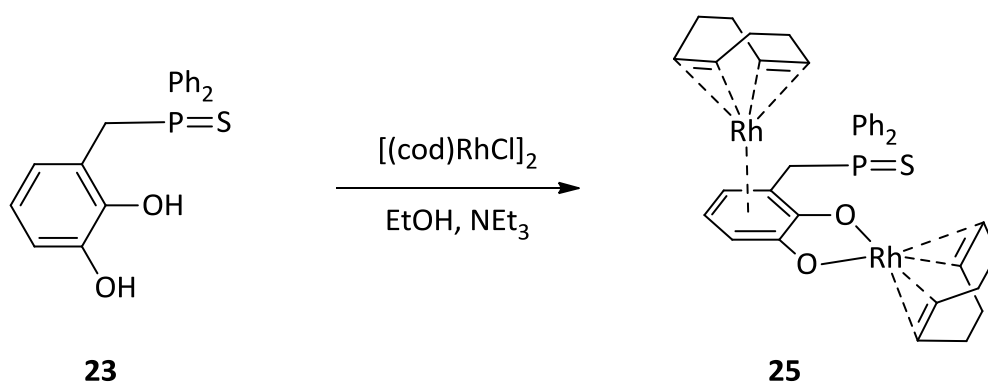
---

<sup>46</sup> S. Takemoto, S. Ogura, K. Kamikawa, H. Matsuzaka, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 912–916.

<sup>47</sup> B. Akermark, M. R. A. Blomberg, J. Glaser, L. Ohrstrom, S. Wahlberg, K. Warnmark, K. Zetterberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3405–3413.

<sup>48</sup> J. M. Ernsting, S. Gaemers, C. J. Elsevier, *Magn. Res. Chem.* **2004**, 42, 721–736.

Eine endgültige Bestätigung für die abgeleiteten Strukturelemente sowie die Bestimmung der Gesamtstruktur wurde schließlich durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus Aceton konnten zwei Sorten hellgelber Kristalle erhalten werden, von denen eine ein Solvat mit einem Molekül Aceton pro Formeleinheit und die andere einen solvensfreien Komplex darstellt. Beide Pseudo-Polymorphe kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , wobei der Einbau des Solvens keine signifikanten strukturellen Veränderungen verursacht.



**Schema 21:** Synthese von 25.

In beiden Polymorphen tritt ein zentraler, zwei (Cyclooctadien)rhodium-Fragmente koordinierender Ligand auf. Das eine Metallion bildet erwartungsgemäß über einen planaren Fünfring ein *O,O*-Chelat mit den Catechol-Sauerstoffatomen, während das andere via  $\eta^6$ -Ligand an die Catecholateinheit bindet. Eine solche, asymmetrische  $\mu$ -verbrückte Anordnung eines Catecholats ist für wenige Ruthenium(II)-Komplexe bekannt<sup>50, 51, 52</sup>, nach sorgfältiger Recherche jedoch nicht für Rhodium. Die PS-Einheit

<sup>49</sup> L. Orian, A. Bisello, S. Santi, A. Ceccon, G. Saielli, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4029–40.

<sup>50</sup> W. Paw, J. B. Keister, C. H. Lake, M. R. Churchill, *Organometallics* **1995**, *14*, 767–779.

<sup>51</sup> D. S. Bohle, J. K. T. Carron, A. N. Christensen, P. A. Goodson, A. K. Powell, *Organometallics* **1994**, *13*, 1355–1373.

<sup>52</sup> D. S. Bohle, J. A. N. Christensen, P. A. Goodson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4173–4174.

bleibt unkoordiniert, der Abstand P–S (1.953(1) [1.957(1)] Å) ist geringfügig kürzer als in **23** (1.960(1) Å). Als Folge der unterschiedlichen Koordinationsmuster ergeben sich für die Rhodium-Zentren unterschiedliche elektronische Umgebungen. Das *O,O*-chelatisierend gebundene Rhodium stellt formell das Zentralatom eines 16-Elektronen-Komplexes dar, während das  $\pi$ -Aryl-gebundene Dienfragment eine 18-Elektronen-Konfiguration aufweist. Das  $\eta^6$ -koordinierte Rhodium befindet sich zentriert über dem Catecholring, und der Vektor zwischen Rhodiumatom und dem Ringmittelpunkt weicht lediglich um 3.3 [3.0]° von der Ringnormalen des Catecholrings ab. Als Konsequenz der  $\pi$ -Koordination sind die durchschnittlichen C–C-Bindungslängen im Catecholring mit (1.423(1) [1.412(1)] Å) merklich länger als im freien Phosphansulfid **23** (1.390(1) Å). Im Gegensatz dazu sind die C–O-Bindungen, deren Länge als Indikator für den formalen Oxidationszustand von Catecholeinheiten gilt<sup>53</sup>, mit 1.308(2) [1.305(2)] Å gegenüber dem freien Liganden (1.369 und 1.375 Å) deutlich verkürzt, und entsprechen damit eher den Verhältnissen in einem Semichinon als in einem Catecholat<sup>54</sup>. Allerdings ist eine Molekülstruktur mit einem solchen Semichinon-Radikal mit der diamagnetischen Natur des Komplexes unvereinbar. Die Bindungsverkürzung wird daher vorzugsweise als Folge einer verstärkten Konjugation zwischen den freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs und dem aromatischen  $\pi$ -System erklärt, welche maßgeblich von der durch die Metallkoordination verursachten Elektronendichteverchiebung ausgelöst wird.

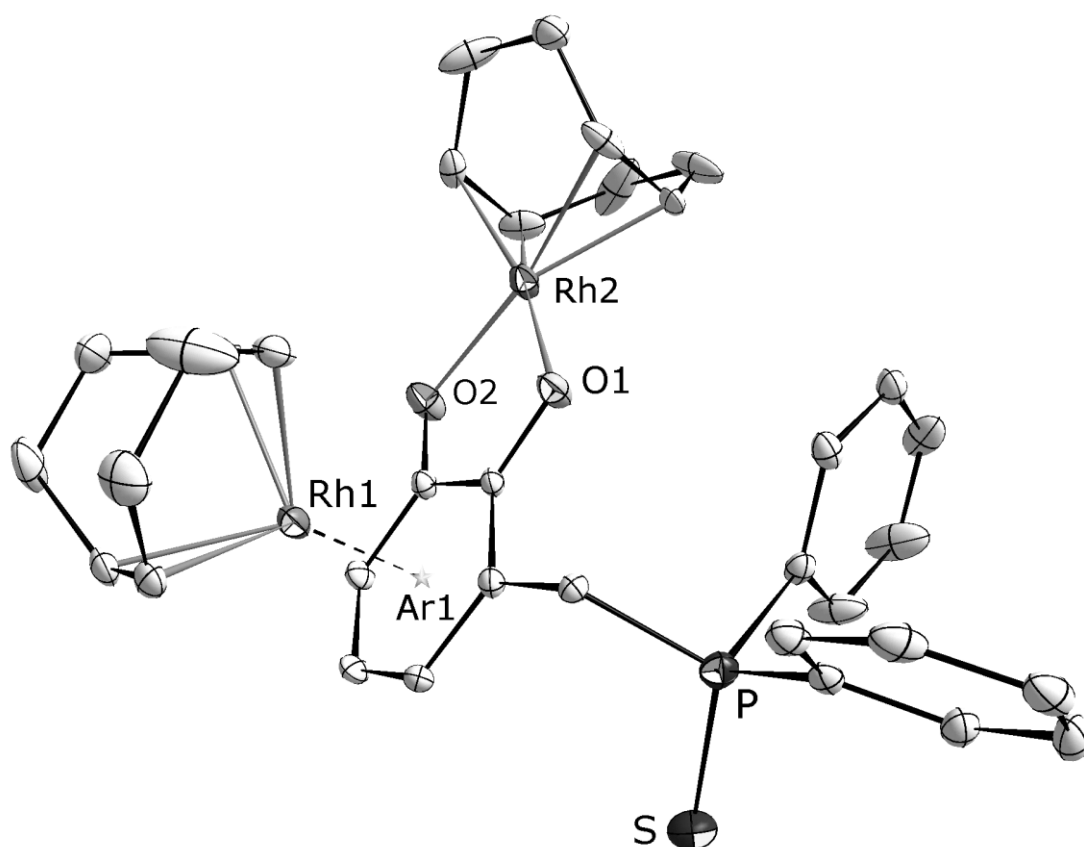
Als Fazit ist festzuhalten, dass das Phosphansulfid **23** in der Lage ist, als multifunktionaler Ligand gegenüber Au(I) und Rh(I) aufzutreten. Im Gegensatz zum Catecholphosphan **1** liefert es jedoch nicht genügend Donorstärke, um den anionischen Liganden unter Bildung eines 2:1-Komplexes verdrängen zu können. Beispiele für die Bildung von *P=S,O*-Chelatkomplexen konnten nicht erhalten

---

<sup>53</sup> G. Pierpont, M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, 38, 45–87.

<sup>54</sup> O. Carugo, C. B. Castellani, K. Djinovic, M. Rizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 837–841.

werden, somit konnten auch keine Untersuchungen zur Stabilität von Pd(II)-Chelatkomplexen durchgeführt werden. Darüber hinaus steht die Klärung der Frage nach dem Grund für das ungewöhnliche Koordinationsverhalten des Phosphansulfids gegenüber Rh(I)-Fragmenten noch aus.



**Abbildung 8:** Struktur des Catecholphosphan-Rhodium-Komplexes **25** im Kristall (H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°] (Maße in eckigen Klammern kennzeichnen Daten des Aceton-Solvats, Ar(1) kennzeichnet das Zentrum des Catecholorings): Rh(1)–Ar(1) 1.837(3) [1.836(1)], Rh(2)–O(1) 2.068(2) [2.052(1)], Rh(2)–O(2) 2.048(2) [2.047(1)], C(1)–O(1) 1.308(3) [1.303(2)], C(2)–O(2) 1.308(4) [1.308(2)], P(1)–S(1) 1.953(1) [1.957(1)], O(2)–Rh(2)–O(1) 81.6(1) [81.9(1)], O(1)–C(1)–C(2)–O(2) –0.9(4) [–0.9(2)].



## 6 Monometallische Komplexe des

### 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols

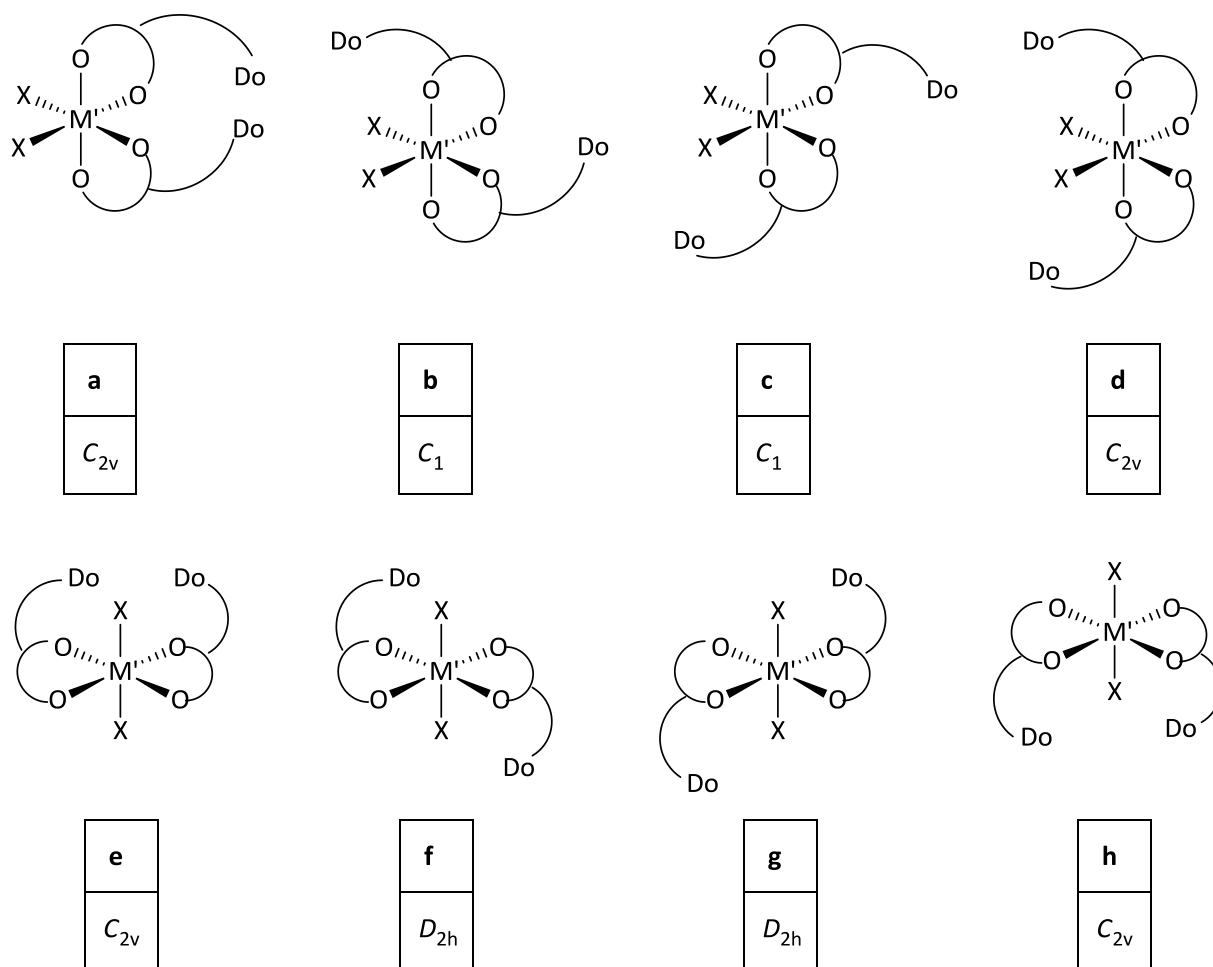
Versuche heterobimetallische Komplexe vom Typ  $[M(L)_2M'(X)_n]$  mit  $M = Pd(II)$ ,  $Pt(II)$  und  $M' = Ti(IV)$ ,  $V(IV)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Co(II)$  und  $Zn(II)$  wie von Chikkali beschrieben in einer Mehrkomponentenreaktion durch eine selbstorganisierende Synthese aufzubauen lieferten keine zufriedenstellenden Ergebnisse. ESI-MS-Untersuchungen zeigten, dass eine Vielzahl von höhermolekularen Aggregaten unbekannter Zusammensetzung entstanden war.

Die Hinweise auf die Bildung verschiedener höhermolekularer Produkte aus den ESI-Massenspektren gaben Grund zu der Annahme, dass trotz sorgfältiger Einstellung der Stöchiometrie unkontrollierte Reaktionen abliefen, die zur Bildung uneinheitlicher Produkte mit wechselndem  $M:M':L$ -Verhältnis führten. Um die Selektivität bezüglich der Bildung der gewünschten heterobimetallischen Komplexe zu erhöhen, mussten Wege gefunden werden die Bildung höhermolekularer Produkte durch eine geänderte Reaktionsführung möglichst zu unterdrücken. Dazu erschien es sinnvoll, das Prinzip des „self-assembly“ zu verlassen, und ein geeignetes Protokoll zum schrittweisen Aufbau der Zielverbindungen zu entwickeln.

Für diesen schrittweisen Aufbau existieren prinzipiell zwei Wege, die sich in der Reihenfolge des Einbaus der Metallionen unterscheiden (vgl. Schema 8). In beiden Fällen wirkt das zuerst eingebaute Metallion als Templat, das die beiden Catecholphosphan-Fragmente zusammenhält und für eine Präorganisation der für die Koordination des zweiten Metallions verfügbaren Donorzentren sorgt.

In der Vergangenheit konnte gezeigt werden, dass ein nach Reaktion ii. (Schema 8) erzeugtes anionisches Catecholborat als Templat-basiertes Bisphosphan aufgefasst

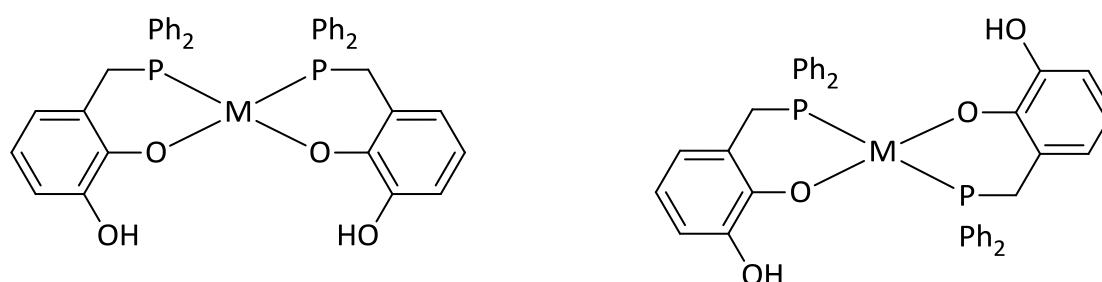
werden kann, das stabile Komplexe mit Münzmetall-Kationen bildet <sup>31, 34</sup>. Entsprechende Versuche, das Bor(III)-„Templat“ durch frühe Übergangsmetall-Kationen (Ti(IV), V(IV), Cr(III) und Mn(III)) zu ersetzen und die entsprechenden Catecholat-Komplexe als Templat basierte Bisphosphane mit Pd(II), Pt(II) oder Rh(I) zu kombinieren, schlugen fehl. Massenspektrometrische Untersuchungen zeigten, dass Produktgemische mit ähnlichen Zusammensetzungen wie im Fall der „selbstorganisierenden“ Syntheseroute entstanden waren. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte die bevorzugte oktaedrische Koordinationsgeometrie der frühen Übergangsmetall-Kationen M' sein. Für die Bildung eines heterobimetallischen Komplexes der Form  $[M(L)_2M'(X)_n]$  aus einem Catecholatkomplex  $[M'(L)_2]$  ist es notwendig, dass die beiden Phosphan-Donor-Einheiten Do räumlich so angeordnet sind, dass die Bildung eines solchen Komplexes prinzipiell möglich ist (vgl. Schema 22). Diese räumliche Anordnung kann entweder schon gegeben sein, oder sie entsteht durch Umlagerung während des Bildungsprozesses des Mehrkernkomplexes. Eine nachträgliche Korrektur, d. h. Umwandlung von Oligo- und Polymeren in zweikernige Chelatkomplexe, ist nur dann möglich, wenn die Bindung des Liganden an beide Metallfragmente M und M' hinreichend labil ist, um Austauschreaktionen zu ermöglichen.



**Schema 22:** Mögliche Konstitutionen isomerer Bis-Catecholphosphankomplexe mit oktaedrisch koordiniertem Zentralion  $M'$  und zwei gleichen einzähnigen Coliganden X. Do kennzeichnen die freien (Phosphan-) Donorfunktionen. Zur Bildung bimetallischer Komplexe ist prinzipiell nur die erste Anordnung **a** mit  $C_{2v}$ -Symmetrie und *cis*-ständigen Coliganden X geeignet; in den übrigen Isomeren sind die Abstände Do-Do zur Bildung von Chelatkomplexen zu groß.

Damit dieser Fall eintritt, müssen die koordinativen Bindungen im Catecholatkomples hinreichend labil sein, um eine Korrektur zu erlauben, eine für den Aufbau supramolekularer Strukturen wesentliche Bedingung<sup>27</sup>. Bei den in Schema 22 dargestellten möglichen Isomeren ist diese Präorganisation nur in zwei Fällen erfüllt. In den übrigen Fällen führt die Bindung eines zweiten Metallions  $M$  zu Gemischen aus den gewünschten Chelatkomplexen und Oligomeren oder Koordinationspolymeren, ähnlich den Verhältnissen in den einstufigen Synthesen.

Da dieser Ansatz nicht zum gewünschten Ergebnis geführt hatte, entstand der Gedanke, die Synthese zweikerniger Komplexe über die in Schema 8 dargestellte alternative Sequenz B anzugehen und sich der vergleichsweise rigiden, quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie von Palladium(II) und Platin(II) zu bedienen um einen Templat-basierten Liganden mit vorgeformter Geometrie zu erzeugen. Bei diesen präorganisierten Komplexen sollte eine Reaktion mit geeigneten Metallfragmenten in größerer Ausbeute zum gewünschten zweikernigen Produkt führen, da in diesem Fall – statistische Bildung der möglichen Isomere nach Schema 23 vorausgesetzt – ein im Verhältnis größerer Anteil (50 % im Gegensatz zu 12.5 % bei Sequenz A, Schema 8) an geeignetem Edukt zur Verfügung stehen sollte. Um das Konzept zu testen, muss zunächst eine Synthese für die Komplexe 5 und 6 gefunden und deren geometrische Struktur ermittelt werden.



M = Pd: 5

M = Pt: 6

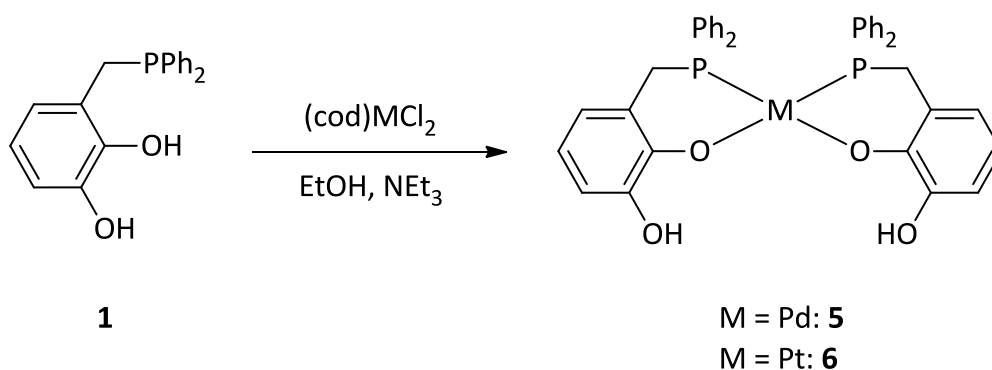
**Schema 23:** *cis*- (links) und *trans*-Isomer (rechts) der Pd- und Pt-*P,O*-Chelatkomplexe.

Bereits bekannt sind Palladium(II)-Komplexe des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols<sup>35</sup>, in welchen das Catecholphosphan ausschließlich über das P-Atom koordiniert („P-only“-Komplex). In frisch synthetisierten Lösungen dieser quadratisch-planaren Komplexe liegt ausschließlich die *trans*-Form von 4 vor. Bei längerem Stehen der Lösung stellt sich ein

Gleichgewicht ein, und die Lösungen enthalten bis zu 25% des *cis*-Isomers von **4** <sup>35</sup>. Für die Synthese der angestrebten Zweikernkomplexe wäre ein solches Isomerenverhältnis ungünstig, da die *trans*-Isomere zunächst einmal zum entsprechenden *cis*-Isomer umlagern müssten. Ein zusätzliches praktisches Problem ergibt sich daraus, dass im Zuge der Bildung eines zweikernigen Komplexes  $[M(L)_2M'(X)_n]$  die Chlorid-Liganden entfernt werden müssen. Die Erfahrungen mit der direkten Synthese solcher Komplexe via „self-assembly“-Protokoll haben gezeigt, dass die Substitution der Chlorid- durch Phenolatliganden zwar einfach durch Zugabe einer Base wie Triethylamin erreicht werden kann, die Abtrennung des als Nebenprodukt gebildeten Salzes jedoch aufwändig und mit hohen Ausbeuteverlusten behaftet ist, da sich Produkt und Nebenprodukt in ihrem Löslichkeitsverhalten kaum unterscheiden.

Aus den o. g. Gründen sind „P-only“-Komplexe als Edukte für eine direkte Synthese der zweikernigen Komplexe zwar ungeeignet, stellen jedoch eine sinnvolle Vorstufe für die *P,O*-Chelatkomplexe **5** und **6** dar und nach Schema 8 sind ebendiese *P,O*-Chelatkomplexe Schlüsselintermediate für die Sequenz B. Für die Umwandlung von „P-only“-Komplexen in *P,O*-Chelatkomplexe durch baseninduzierte HCl-Eliminierung gibt es mehrere Wege: eine homogene Reaktionsführung unter Verwendung von Triethylamin, oder eine heterogene Reaktionsführung unter Einsatz von Alkalimetallcarbonaten oder -phosphaten, z. B.  $Na_2CO_3$  oder  $K_3PO_4$ . Der Vorteil der heterogenen Reaktionsführung wäre, dass sowohl die eingesetzten Basen als auch ihre korrespondierenden Säuren (Hydrogencarbonate und -phosphate) in den verwendeten Lösungsmitteln schwerlöslich sind und sich durch Filtration leicht aus dem Reaktionsgemisch entfernen lassen. Entsprechende Untersuchungen haben gezeigt, dass die Dehydrohalogenierung des Komplexes **4** zwar stattfindet, die Reaktion aber nur sehr langsam und unvollständig abläuft. Als gut geeignete Alternative hat sich demgegenüber die Methode erwiesen, die Dehydrohalogenierung unter Zugabe von Triethylamin als Protonenfänger in

Ethanol durchzuführen, da die Chelatkomplexe **5** und **6** in Alkoholen nur eine geringe Löslichkeit aufweisen, das Catecholphosphan selbst sowie das gebildete Triethylammoniumchlorid in diesen jedoch gut bis sehr gut löslich sind.



**Schema 24:** Synthese der *P,O*-Chelatkomplexe **5** und **6** mit  $\text{M} = \text{Pd, Pt}$ .

### **6.1 *cis*-Bis[3-{(Diphenylphosphanyl- $\kappa$ P)methyl}benzol-1,2-diolato- $\kappa$ O<sup>1</sup>]-**

#### ***palladium(II)***

Dichloro(cyclooctadien)palladium(II) und 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diol wurden im Verhältnis 1:2 bei Raumtemperatur in Ethanol gelöst. Die Lösungsmittelmenge wurde so gewählt, dass die Lösung etwa 0.1 molar an Pd war. Anschließend wurden 2.5 Äquivalente Triethylamin zugegeben; dabei trat unmittelbar nach der Zugabe ein kräftig orangefarbener Niederschlag auf. Nach einer Stunde wurde der Niederschlag abfiltriert, mit Ethanol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Der Komplex **5** mit einem Schmelzpunkt von 215 °C wurde dabei in einer Ausbeute von 97 % erhalten und kann anschließend ohne weitere Reinigungsmaßnahmen als Edukt in Folgereaktionen eingesetzt werden. Zur analytischen Charakterisierung wurde eine Probe des Rohprodukts aus Chloroform umkristallisiert. Eine Elementaranalyse der orangefarbenen spindelförmigen Kristalle

bestätigt das Vorliegen eines Solvats mit der Zusammensetzung  $C_{38}H_{32}O_4P_2Pd \cdot 2 CHCl_3$ .

Ein (+)-ESI-Massenspektrum zeigt zwei Pseudo-Molekülonen, deren häufigste Isotopomere bei  $m/z = 721.09 [M+H]^+$  und bei  $m/z = 743.08 [M+Na]^+$  zu finden sind ( $M = C_{38}H_{32}O_4P_2Pd$ ). Die Zuordnung wird durch eine Simulation des Isotopenmusters bestätigt.

Das  $^{31}P\{^1H\}$  NMR-Spektrum zeigt ein einzelnes, scharfes Singulett bei 61 ppm (in  $CDCl_3$ ), bzw. bei 56 ppm (in  $DMSO-d_6$ ), das auf das Vorhandensein eines einzigen Produkts schließen lässt. Die chemische Verschiebung ist vergleichbar mit bereits bekannten Komplexen der Form  $[Pd(L)_2M'(X)_n]$ <sup>29</sup> und ist ein Hinweis darauf, dass der gebildete Komplex als *cis*-Isomer vorliegt. Die  $^1H$  NMR-Spektren in beiden Solventien zeigen das Signal der OH-Protonen als leicht verbreitertes Singulett um 7.5 ppm. Bei 3.3 ppm ist in Chloroform ein nicht aufgelöstes Multipllett zu sehen, das in DMSO als verbreitertes Dublett mit einer Kopplung von 11.8 Hz bei 3.59 ppm zu finden ist und anhand eines  $^1H,^{31}P$ -HMQC-Spektrums den benzylichen Protonen zugeordnet wird; die Kopplung von 11.8 Hz entspricht typischerweise einer  $^2J_{PH}$ -Kopplung<sup>55</sup>. Die Verbreiterung der Signale der benzylichen Protonen lässt darauf schließen, dass ein konformativ beweglicher, nicht planarer Chelatring vorliegt, in dem das axiale und das äquatoriale Methylenproton ihre Plätze tauschen können. Eine solche konformative Labilität impliziert, dass sich der Templat-Komplex den aus der Bildung eines Zweikernkomplexes resultierenden geometrischen Anforderungen mit geringerem Energieaufwand bis zu einem gewissen Grad anpassen kann. Die übrigen Signale im  $^1H$  NMR-Spektrum stimmen gut mit den Signalen des freien Liganden<sup>36</sup> und dessen bereits bekannten Komplexen<sup>29, 31, 32, 34, 35</sup> überein.

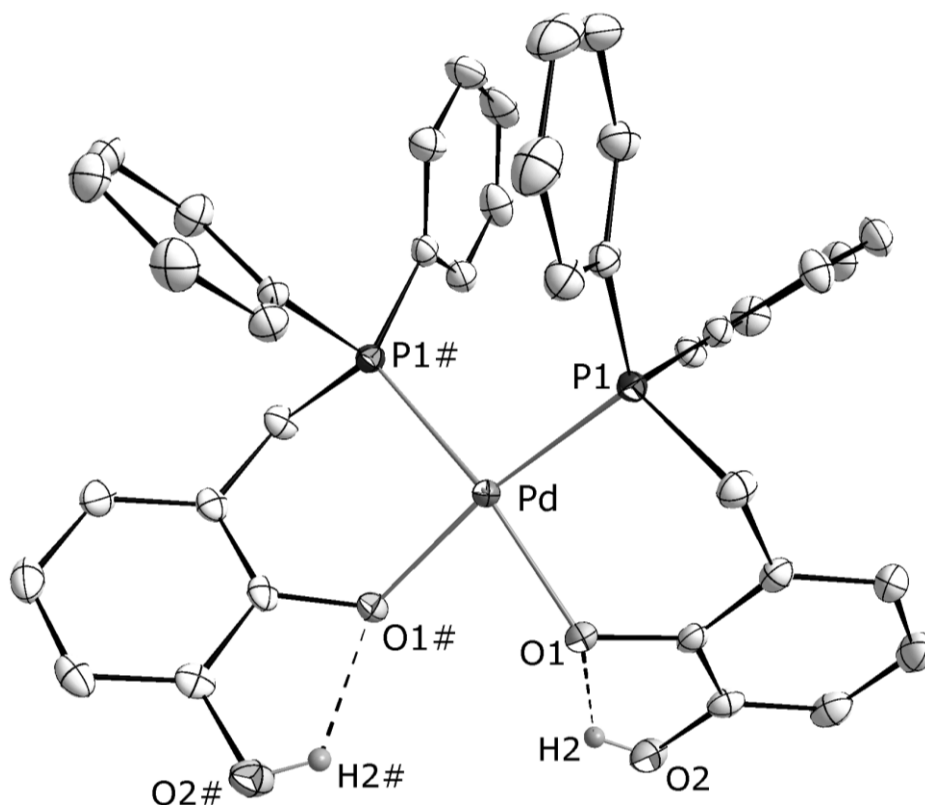
---

<sup>55</sup> O. Kühl, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*, Springer Verlag Berlin 2008

Eine endgültige Bestätigung für das Vorliegen eines *cis*-Isomeren lieferte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$  mit  $Z = 4$  zusammen mit zwei Molekülen Chloroform pro Formeleinheit. Der gesamte Komplex (Abbildung 9) besitzt kristallographische  $C_2$ -Symmetrie. Die Protonen der beiden Solvensmoleküle sind über schwache  $CH\cdots O$ -Wasserstoffbrückenbindungen mit den Sauerstoffatomen der noch intakten Catechol-OH-Gruppen verbunden, deren H-Atome ihrerseits intramolekulare Wasserstoffbrücken zu den jeweils benachbarten  $\kappa$ -Sauerstoffatomen zeigen. Der Aufbau von **5** im Kristallgitter besteht ansonsten aus einer Ansammlung isolierter Komplexmoleküle ohne signifikante intermolekulare Wechselwirkung, die Solvensmoleküle sind in den Zwischenräumen positioniert.

Das Palladiumatom ist quadratisch-planar koordiniert, die beiden verzerrt-tetraedrisch umgebenen Phosphoratome sind *cis*-ständig angeordnet und schließen mit Palladium einen Winkel von  $98.67(3)^\circ$  ein, die beiden Sauerstoffatome bilden mit Palladium einen Winkel von  $80.45(7)^\circ$ ; die P–Pd–O-Winkel betragen  $90.63(4)^\circ$ , was zu einer Verzerrung der quadratisch-planaren Umgebung des Palladiums führt. Der „Bisswinkel“ P–Pd–P ist gegenüber dem idealen Winkel von  $90^\circ$  aufgeweitet, der Winkel O–Pd–O dagegen verkleinert. Der P(1)–Pd-Abstand ist mit  $2.2441(5) \text{ \AA}$  unauffällig<sup>45</sup>, ebenso der P(1)–O(1)-Abstand von  $2.0457(13) \text{ \AA}$ . Die beiden sechsgliedrigen Chelatringe zeigen eine leicht verzerrte Boot-Konformation, die beiden Catecholringe sind um einen Winkel von  $77.1^\circ$  gegeneinander gekippt.





**Abbildung 9:** Struktur des Palladiumkomplexes **5** im Kristall (H-Atome, außer H(2,2#), wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Von **5** wurden durch Kristallisation aus Aceton bzw. wässrigem Methanol noch zwei weitere Polymorphe erhalten. Beide Polymorphe kristallisieren in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und unterscheiden sich dadurch von der gerade beschriebenen monoklinen Form. Die intramolekularen Abstände und Winkel in beiden Polymorphen unterscheiden sich jedoch nicht signifikant von der monoklinen Form. Zusammengefasst kann **5** als ein Komplex beschrieben werden, in dem die am *cis*-konfigurierten Pd(II)-Templat fixierten Catecholgruppen in einer für die Bindung eines weiteren harten Metallions geeigneten Anordnung präorganisiert sind.

## 6.2 *cis*-Bis[3-*κ*P-methyl]benzol-1,2-diolato-

### *κ*O<sup>1</sup>]platin(II)

Nach der erfolgreichen Synthese des Palladiumkomplexes **5** sollten nun die beiden anderen Metalle der Gruppe zehn auf ihre Reaktivität bezüglich 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diol untersucht werden. Zur Synthese des entsprechenden Platinkomplexes des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols konnte die für **5** ausgearbeitete Vorschrift mit nur kleinen Änderungen übernommen werden.

Wegen der schlechteren Löslichkeit von Dichloro-(cyclooctadien)platin(II) musste in stärker verdünnter Lösung gearbeitet werden und die langsamere Reaktion führte zu einer verlängerten Reaktionsdauer von 24 h. Der Pt-Chelatkomplex **6** wurde in einer Ausbeute von 94 % in analytisch reiner Form erhalten und kann anschließend ohne weitere Reinigungsmaßnahmen als Edukt in Folgereaktionen eingesetzt werden. Zur Charakterisierung wurde das Rohprodukt aus CHCl<sub>3</sub> umkristallisiert und die blassgelben, plättchenförmigen und thermostabilen Kristalle (Smp. 327 °C) spektroskopisch und röntgendiffraktometrisch untersucht.

Ein (+)-ESI-Massenspektrum der Substanz zeigt nur zwei Pseudo-Molekülonen bei  $m/z = 810.14$  [M+H]<sup>+</sup> und bei  $m/z = 832.13$  [M+Na]<sup>+</sup> (Massen der häufigsten Isotopomere; M = C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt), deren Zuordnung durch Simulation der Isotopenmuster bestätigt wurde.

Das Auftreten eines einzelnen, scharfen Singulett mit Pt-Satelliten im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum lässt auf das Vorliegen eines einzigen Produkts schließen. Die chemischen Verschiebungen und <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub>-Kopplungskonstanten (δ = 30 ppm, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3925 Hz in CDCl<sub>3</sub> bzw. 3880 Hz in DMSO-*d*<sub>6</sub>) und die höhere Koordinationsverschiebung des Pd(II)-gegenüber dem Pt(II)-Komplex folgt einem bekannten Muster bereits dokumentierter

Catecholphosphankomplexe <sup>56</sup>. Die Lage der chemischen Verschiebung ist ferner ein Hinweis darauf, dass der gebildete Komplex wie der analoge Pd(II)-Komplex **5** als *cis*-Isomeres vorliegt <sup>56</sup>. Die <sup>1</sup>H NMR-Spektren weisen ähnliche Charakteristika auf wie im Fall des Pd(II)-Komplexes und unterscheiden sich signifikant nur im Auftreten von Pt-Satelliten bei den CH<sub>2</sub>-Signalen.

Eine endgültige Bestätigung für das Vorliegen eines *cis*-Isomeren lieferte eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Der Pt(II)-Komplex kristallisiert isotyp zum Pd(II)-Komplex **5** in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit Z = 4 zusammen mit zwei Molekülen CHCl<sub>3</sub> pro Formeleinheit; die Zellvolumina der Palladium- und der Platinverbindung sind nahezu identisch und unterscheiden sich voneinander lediglich um 0.06 %. Tabelle 1 zeigt einen Vergleich der wichtigsten Abstände und Winkel der beiden Komplexe **5** und **6**:

**Tabelle 1:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Komplexe [M(HL)<sub>2</sub>] mit M = Pd, Pt

Nr.	<b>5</b>	<b>6</b>
M-P(1)/P(1#)	2.2441(5)	2.2272(7)
M-O(1)/O(1#)	2.0457(13)	2.049(2)
P(1)-M-P(1#)	98.67(3)	99.25(4)
O(1)-M-O(1#)	80.45(7)	78.76(12)
P(1)-M-O(1)	90.63(4)	91.21(6)
$\delta^a$	6.632	7.135
$\chi^b$	77.180	76.731
$\gamma^c$	77.731	77.241

<sup>a</sup> Verdrillung der quadratisch-planaren Koordinationsumgebung in Richtung Tetraeder; <sup>b</sup> Winkel zwischen den planaren  $\pi$ -Systemen der Catecholgruppen; <sup>c</sup> Bisswinkel zwischen Metall und terminalen Sauerstoffatomen.

<sup>56</sup> S. H. Chikkali, Complexes of Flexible Ditopic Catechol Phosphines: Synthesis, Metal Assisted Self-Assembly and Catalytic Application, Stuttgart, 2007.

Versuche, auch einen zu **5** und **6** analogen Nickel-Chelatkomplex herzustellen, blieben ohne Erfolg.

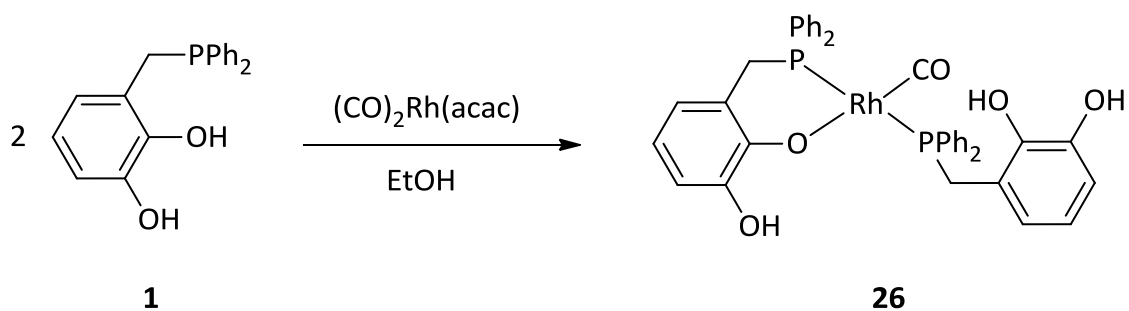
### **6.3 *trans*-[3-{{(Diphenylphosphanyl-κP)methyl}benzol-1,2-diolato-κO<sup>1</sup>}-**

#### **[3-{{(Diphenylphosphanyl-κP)methyl}benzol-1,2-diol}(carbonyl)rhodium(I)**

Aufgrund seiner großen Bedeutung in der homogenen Katalyse<sup>57</sup> und seiner Fähigkeit wie Pd(II) und Pt(II) quadratisch-planar koordinierte Komplexe zu bilden, erschien die Synthese eines Rhodium(I)-Komplexes des Catecholphosphans **1** als weiteres lohnendes Ziel. Umsetzung des Liganden mit Bis(μ-chloro)bis(cyclooctadien)dirhodium(I) nach dem für die Synthese der Pd- und Pt-Komplexe **5** und **6** etablierten Protokoll führte dabei jedoch lediglich zu einem Gemisch verschiedener, nicht eindeutig zu identifizierender Produkte. Umsetzung des Catecholphosphans **1** mit einer äquimolaren Menge Pentan-2,4-dionato(dicarbonyl)rhodium(I) verlief unter Gasentwicklung, die darauf schließen ließ, dass wenigstens einer der beiden CO-Liganden bei der Reaktion ersetzt worden war. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigte zwei breite, unstrukturierte Signale, deren Auftreten auf die Existenz zweier unterschiedlicher P-Atome im Produkt hinwies. Da keine Eduktsignale mehr vorhanden waren, wurde angenommen, dass eine Reaktion des Metallkomplexes mit zwei Äquivalenten des Catecholphosphans stattgefunden hatte.

---

<sup>57</sup> a) J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *Chem. Commun. (London)*, **1965**, 131-132; b) C. O'Connor, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2665-71; c) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134-2143; d) J. Halpern, D. P. Riley, A. S. C. Chan, J. J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8055-8057.



**Schema 25:** Synthese des Rhodiumkomplexes **26**.

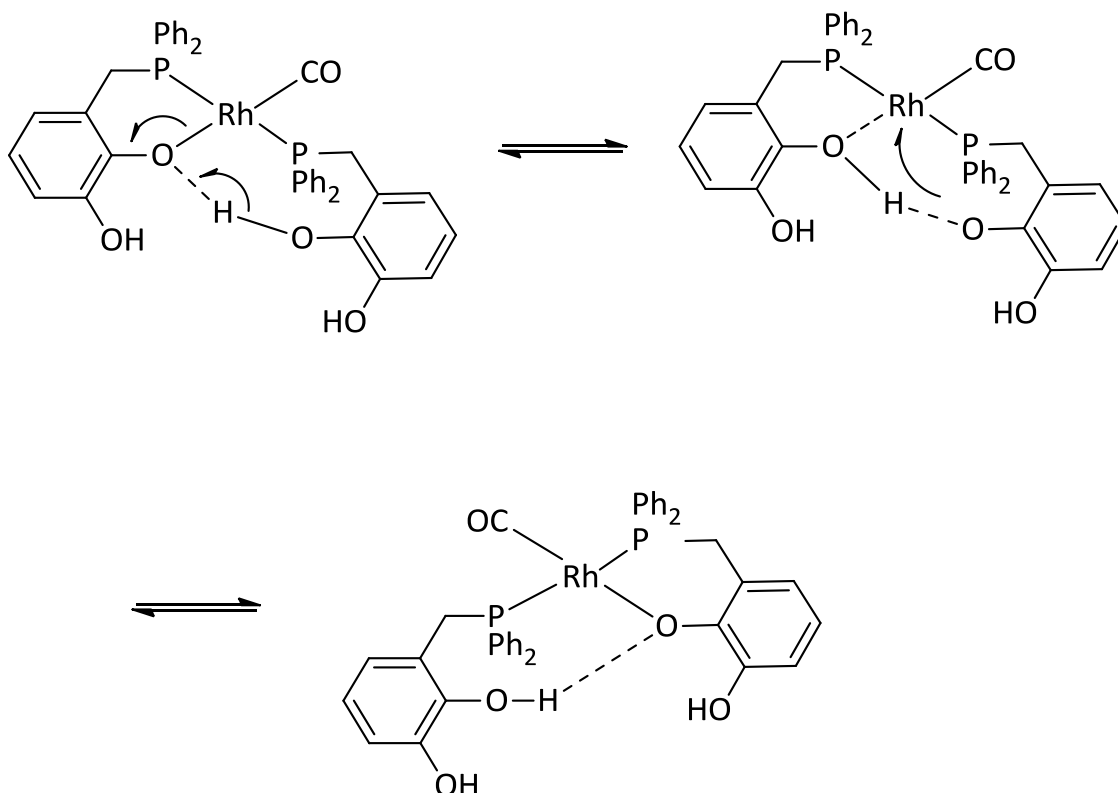
Zur Prüfung dieser Hypothese wurde die Reaktion mit zwei Äquivalenten Catecholphosphan pro Äquivalent Metallkomplex wiederholt. Hierbei schied sich innerhalb einer Stunde bei Raumtemperatur ein blassgelber Niederschlag ab, der abfiltriert, gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet wurde. Zur genaueren Charakterisierung wurde das Rohprodukt aus Aceton umkristallisiert und die gelben, quaderförmigen Kristalle analytisch, spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch untersucht.

Eine Elementaranalyse des umkristallisierten Produkts bestätigt die Zusammensetzung  $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{P}_2 \cdot 2 \text{ Aceton}$ , und ein (+)-ESI-Massenspektrum zeigt neben dem freien Liganden zuzuordnenden Signalen ein mit dieser Zusammensetzung des Komplexes vereinbares Pseudo-Molekülion bei  $m/z = 747.09$   $[\text{M}+\text{H}]^+$ , dessen Zuordnung durch Simulation des Isotopenmusters bestätigt wird.

Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum von **26** in Dichlormethan zeigt eine deutliche Temperaturabhängigkeit. Bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  treten zwei scharfe Multipletts auf, die den AB-Teil eines ABX-Spinsystems (mit  $X = {}^{103}\text{Rh}$ ) bilden und sich bei Raumtemperatur zu zwei breiten, unstrukturierten Singulets bei 48.5 und 30.5 ppm verbreitern. Diese Verbreiterung ist vollständig reversibel, was auf eine fluktuierende Struktur unter Beteiligung von dynamischen Austauschprozessen hindeutet. Der Betrag der AB-Kopplung von 315 Hz deutet auf eine *trans*-Anordnung der beiden P-Atome hin <sup>55</sup>.

Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigt bei Raumtemperatur einen Satz von Signalen für die Catecholphosphan-Einheiten beider Liganden mit den bekannten Verschiebungen <sup>36</sup>.

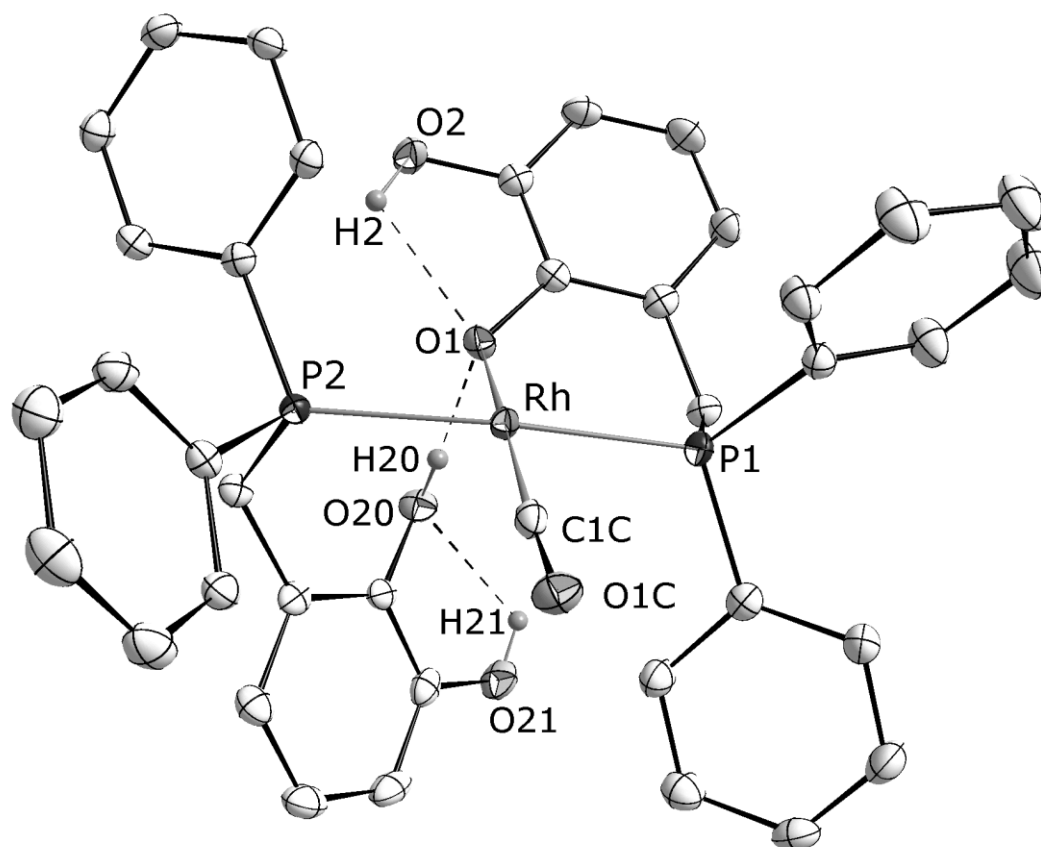
Die Bestätigung der Annahme, dass es sich bei der Verbindung um einen *trans*-konfigurierten Rhodiumkomplex handelt, kommt von einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse. Der Rhodiumkomplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle zusammen mit zwei Molekülen Aceton pro Komplex. Der Komplex enthält zwei Catecholphosphan-Liganden, von denen einer als anionischer Chelatligand zusätzlich über den *ortho*-Sauerstoff und der andere als Neutralligand ausschließlich über den Phosphor koordiniert. Die beiden Phosphoratome besetzen *trans*-Positionen ( $\text{P}(1)\text{-Rh-P}(2)$   $172.62(2)^\circ$ ), und die verbleibende Koordinationsstelle wird von einem Carbonylliganden besetzt. Eines der beiden Solvensmoleküle bildet eine  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücke zu einer Catechol-OH-Gruppe, eine intramolekulare  $\text{O-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücke besteht zwischen dem Rh-koordinierenden Sauerstoffatom  $\text{O}(1)$  und der Catechol-OH-Gruppe  $\text{O}(20)\text{-H}(20)$  des Neutralliganden ( $\text{H}(20)\cdots\text{O}(1)$   $1.783(8)$  Å,  $\text{O}(20)\text{-H}(20)\cdots\text{O}(1)$   $173(3)^\circ$ ). Diese Wasserstoffbrücke liefert eine Erklärung für den im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum beobachteten dynamischen Ligandenaustausch nach Schema 26:



**Schema 26:** Vermuteter Mechanismus für den dynamischen Ligandenaustausch in **26**.

Komplex- und die mit diesem über H-Brücken verbundenen Solvensmoleküle bilden zusammen Schichten parallel zur bc-Ebene der Elementarzelle, in deren Zwischenräumen die übrigen Solvensmoleküle liegen. Die Rhodiumatome sind quadratisch-planar koordiniert. Die beiden Phosphor-Rhodium-Bindungen sind unterschiedlich lang. Im Fall des chelatisierenden Liganden ist der Abstand Rh–P(1) mit 2.285(1) Å deutlich kürzer als im Fall des nur über den Phosphor koordinierenden Neutralliganden (Rh–P(2) 2.332(1) Å). Beide Abstände sowie der Abstand Rh–C(1C) zum Carbonyl-C-Atom (1.802(3) Å) liegen im Bereich typischer Rh–P-Bindungslängen in Rhodium-Phosphankomplexen<sup>45</sup>. Die übrigen Abstände in beiden Liganden unterscheiden sich nicht signifikant voneinander oder vom freien Liganden (*vide supra*). Versuche, den Neutralkomplex durch deprotonieren einer weiteren OH-Gruppe in einen kationischen Dichelat-Komplex mit analogem Aufbau

zu den Pd(II)- und Pt(II)-Komplexen **5**, **6** zu überführen, schlugen fehl und führten zur Zersetzung des Komplexes.



**Abbildung 10:** Molekülstruktur des Rhodiumkomplexes **26** im Kristall (H-Atome, außer H(2,20,21), wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Rh(1)–P(1) 2.285(1), Rh(1)–P(2) 2.332(1), Rh(1)–C(1C) 1.802(3), Rh(1)–O(1) 2.082(2), C(1C)–O(1C) 1.149(3), C(1)–O(1) 1.363(3), C(20)–O(20) 1.365(3), P(1)–C(7) 1.824(2), P(2)–C(26) 1.850(2), P(2)–Rh(1)–P(1) 172.62(2), C(1C)–Rh(1)–O(1) 174.61(9), Rh(1)–C(1C)–O(1C) 174.7(2).



## 6.4 Fazit

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass als Produkte der Reaktion von 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diol **1** mit Pd(II)-, Pt(II)- und Rh(I)-Vorstufen stets Bischelat-Komplexe erhalten wurden. Der Aufbau dieser Komplexe ist jedoch unterschiedlich und richtet sich in erster Linie nach der Ladung des Kations. Beide Dikationen Pd<sup>2+</sup> und Pt<sup>2+</sup> bilden homoleptische Dichelate mit *P,O*-koordinierten, einfach deprotonierten Catecholphosphanen. Das Monokation Rh<sup>+</sup> bildet einen heteroleptischen Chelatkomplex, in dem eines der beiden Catecholphosphate als Neutralligand auftritt und nur über die Phosphanfunktion koordiniert („P-only“). Die beiden unterschiedlich gebundenen Liganden im Rhodiumkomplex **26** tauschen bei Raumtemperatur in Lösung in einer auf der NMR-Zeitskala schnellen Reaktion aus. Ein signifikanter Unterschied zwischen Pd(II)- und Pt(II)-Komplexen auf der einen und Rh(I)-Komplex auf der anderen Seite besteht in der Anordnung der beiden koordinierenden P-Atome: während beim Rh-Komplex nur das *trans*-Isomer beobachtet werden konnte, gab es bei den beiden *cis*-koordinierten Pd- und Pt-Komplexen sowohl in Lösung als auch im Kristall zu keiner Zeit einen Hinweis auf die Existenz eines *trans*-koordinierten Dichelatkomplexes.

## 7 Heterobimetallische Palladium- und Platinkomplexe des

### 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit lag auf der Synthese heterobimetallischer Komplexe des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols und deren Charakterisierung mit dem Ziel, diese Komplexe hinsichtlich ihrer geometrischen Eigenschaften und einer möglichen Eignung als homogene Katalysatoren weiter zu untersuchen. Zu diesem Zweck sollte die bestehende Bibliothek an Heterobimetallkomplexen der Form  $[(M(L)_2M'(X)_n)]$  erweitert und die so erhaltenen Komplexe hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften analysiert werden; besonderes Interesse galt dabei der Kombination von Palladium oder Platin mit Übergangsmetallen der vierten Periode, daneben sollten Komplexe mit einem Lanthanid sowie weiteren, bisher nicht vertretenen Gruppe-13-Elementen untersucht werden. Die Metalle Palladium und Platin haben für sich alleine genommen in den vergangenen drei Jahrzehnten zunehmende Bedeutung in katalytischen Prozessen erfahren <sup>58</sup>. In neuerer Zeit rücken verstärkt kooperative Prozesse ins Zentrum des Interesses, an denen mehrere unterschiedliche Metalle beteiligt sind <sup>59</sup>. Homogenkatalytische kooperative Prozesse sind schon lange bekannt und zum Teil von industrieller Bedeutung. Ein prominentes Beispiel hierfür ist die Ziegler-Natta-Polymerisation von Olefinen <sup>60</sup>. Die aktive Katalysatorspezies ist hier ein

---

<sup>58</sup> M. Beller, C. Bolm (Eds.), *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 1-2, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim 2004

<sup>59</sup> a) B. Bosnich, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 2554–2562; b) J. I. van der Vlugt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 2012, 363–375; c) M. H. Pérez-Temprano, J. a Casares, P. Espinet, *Chemistry A European Journal* **2012**, 18, 1864–84.

<sup>60</sup> a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541–547; b) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 545–53; c) G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 553–66; d) A. K. Rappé, W. M. Skiff, C. J. Casewit, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1435–56; e) G. Wilke, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5150–5159; f) H. Li, T. J. Marks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, 103, 15295–302.

heterobimetallischer Komplex, der aus Aluminium und einem Übergangsmetall der vierten Periode, klassischerweise Titan, besteht. Der katalytische Prozess profitiert von einer direkten Interaktion der beteiligten Metalle, bzw. ihrer Ligandensphären. Die meisten Beispiele für aktuell untersuchte Prozesse finden sich im Bereich der Hydrierungen und Hydrogenierungen mit Metallclustern <sup>61</sup>, weniger häufig sind Olefin-Metathesen <sup>62</sup> oder Aminomethylierungen <sup>63</sup>.

Im Sinne einer verbesserten Übersichtlichkeit soll hier zunächst eine sinnvolle Kategorisierung der heterobimetallischen Komplexe gefunden werden. Dabei hat sich eine Einteilung nach der Art des „harten“ Metalls als vorteilhaft erwiesen. Es zeigt sich, dass Elektronenkonfigurationen von  $d^0$  und  $d^{10}$  am „harten“ Metall  $M'$  eines Komplexes  $[Pd(L)_2M'X_n]$  bzw.  $[Pt(L)_2M'X_n]$  überwiegend zu diamagnetischen Komplexen mit der Koordinationszahl sechs an  $M'$  führen. Komplexe, in denen  $M'$  über teilweise gefüllte  $d$ -Orbitale verfügt, zeigen quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie von  $M'$  und sind paramagnetisch. Die Komplexe mit  $M' = Mo(VI)$ -,  $W(VI)$ - und  $V(IV)$ -Oxoeinheiten zeigen sowohl die Koordinationszahl sechs an  $M'$  ( $Mo$ ,  $W$ ), als auch fünf ( $V$ ), können aber unter synthetischen Aspekten zusammengefasst werden und bilden somit die Schnittmenge der beiden o. g. Gruppen. Am Ende stehen die heterobimetallischen Komplexe mit  $M' = Eu$ .

Zunächst werden Synthese, Charakterisierung und Aufbau der dargestellten Komplexe beschrieben. Im Anschluss daran folgt eine Diskussion der strukturellen Beziehungen der Komplexe untereinander.

---

<sup>61</sup> a) H.-U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 103–51; b) E. L. Muetterties, M. J. Krause, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 135–148; c) R. D. Adams, B. Captain, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 258–263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 252 – 257; d) A. Kulkarni, R. J. Lobo-Lapidus, B. C. Gates, *Chem. Comm.* **2010**, 46, 5997; e) A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5262–84.

<sup>62</sup> a) A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 945–50; b) R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3845–3850; c) R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 3832–3844; d) J. C. Mol, *J. Mol. Catal. A* **2004**, 213, 39–45.

<sup>63</sup> D. Crozet, M. Urrutigoity, P. Kalck, *ChemCatChem* **2011**, 3, 1102–1118.

## 7.1 Heterobimetallkomplexe von Palladium(II) mit Elementen der Gruppe 13

Von bimetallichen Komplexen mit Elementen der Gruppe 13 sind bislang nur Verbindungen des Bors (mit Cu(I), Ag(I) und Au(I))<sup>31, 34</sup> und Gallium (mit Pd(II) und Pt(II)) bekannt. Hier wäre eine weitere systematische Untersuchung willkommen, gerade um den Einfluss der Größe des Gruppe-13-Metalls auf die Koordinationsgeometrie zu untersuchen.

Eine Gemeinsamkeit der bisher beschriebenen heterobimetallischen Komplexe des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols ist die konformative Spannung der Systeme, hervorgerufen einerseits von geometrischen Beschränkungen der Liganden, andererseits durch Einschränkungen, die der Tendenz des d<sup>8</sup>-Ions Pd<sup>2+</sup> zur quadratisch-planaren Koordinationsgeometrie geschuldet sind. Der Versuch, anionische bimetalliche Komplexe des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols, d. h. mit einer gesamtpositiven Ladung der beteiligten Metallkationen kleiner als vier zu synthetisieren, blieben erfolglos. Darauf beruht die Vermutung, dass ein nicht zu vernachlässigender Teil des Energiegewinns zur Bildung eines stabilen bimetallichen Komplexes dem elektrostatischen Beitrag zuzurechnen ist. Diese Überlegung spielt bei den schweren Elementen der Gruppe 13 zunehmend eine Rolle, da stabile Komplexe mit diesen Metallen demnach nur für die Oxidationsstufe +III zu erwarten sind. Aufgrund der ausgeprägten Tendenz des Thalliums zur Oxidationsstufe +I und des damit einhergehenden hohen Oxidationspotentials des Redoxpaares Tl<sup>3+</sup>/Tl<sup>+</sup> von +1.25 V wurde Thallium nicht in diese Untersuchungen mit einbezogen. Deshalb wurden systematische Untersuchungen zur Darstellung von M',Pd(II)-Komplexen mit M' = B(III), Al(III), Ga(III) und In(III) durchgeführt.

Dabei hat sich gezeigt, dass [{Pd,Pt}(L)<sub>2</sub>B]-Komplexe nicht zugänglich sind, vermutlich weil B(III) wegen seines geringen Ionenradius' Koordinationszahlen größer als vier nicht stabilisieren kann und daher ein bimetallicher Komplex [Pd(L)<sub>2</sub>B] mit tetraedrischem B(III) und quadratisch-planarem Pd(II) oder Pt(II)

aufgrund zu hoher sterischer Spannung nicht existieren kann <sup>56</sup>. Die übrigen Arbeiten werden im Folgenden beschrieben:

Trotz mehrfacher Versuche erwies sich eine gezielte Synthese von Zweikernkomplexen  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{AlX}_n]$  durch Umsetzung des mononuklearen Pd-Komplexes **5** mit  $\text{AlCl}_3$  oder  $\text{Al}(\text{acac})_3$  als nicht möglich. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, dass nur ein unvollständiger Umsatz und die unspezifische Bildung von Gemischen verschiedener, nicht näher zu identifizierender Produkte beobachtet werden konnte. Die Verwendung verschiedener aprotischer Lösungsmittel hoher (DMF, Aceton, Chloroform und Acetonitril) oder mäßiger Polarität (THF oder MTBE) hatte keinen nennenswerten Einfluss auf die Resultate.

Bei einer Analyse der möglichen Ursachen für diese unbefriedigenden Ergebnisse rückte ein Umstand in den Blickpunkt, der bislang zwar bewusst ausgenutzt, aber nicht in seiner gesamten Bedeutung erfasst worden war. Die Komplexbildung des zweiten Metalls durch die Komplexe  $[(\text{HL})_2\text{Pd}]$  (**5**) bzw.  $[(\text{HL})_2\text{Pt}]$  (**6**) beinhaltet eine Brønsted-Säure-Base-Reaktion, in der die höhere Basizität des Acetylacetonat- im Vergleich zum Catechol-Anion ausgenutzt wird. Durch den Protonentransfer vom Catechol zum  $\beta$ -Diketonat und der anschließenden Tautomerisierung des gebildeten Enols zum  $\beta$ -Diketon wird nämlich die Gleichgewichtslage der Reaktion im Sinne des gewünschten Reaktionsverlaufs verschoben, und es entsteht gleichzeitig eine protonierte Spezies, die sich nach Beendigung der Reaktion sehr leicht durch Evakuieren aus dem Reaktionsgemisch entfernen lässt. Um diesen Protonenaustausch zu unterstützen, erschien ein Wechsel der Lösungsmittel von aprotischen zu polar-protischen Solventien vielversprechend. Am besten geeignet erschienen Alkohole, da sie sowohl die Mobilität von Protonen unterstützen als auch hinreichendes Lösungsvermögen für die mäßig polaren Produkte aufweisen sollten. Befürchtungen, die protische Natur dieser Solventien könnte zu unüberschaubaren Nebenreaktionen bis hin zur vollständigen Solvolyse der eingesetzten Komplexe

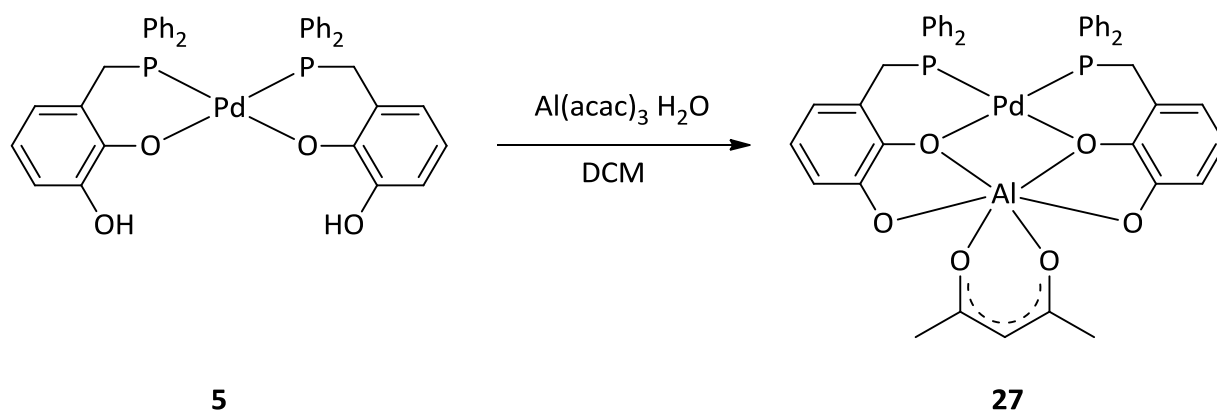
führen, erwiesen sich als unbegründet, nicht zuletzt deshalb, da der freie Ligand **1** selbst einen Protolyten darstellt.

Der geplante Wechsel des Reaktionsmediums machte aufgrund der geringen Löslichkeit des Edukts **5** in Alkoholen (vide supra) eine geänderte Reaktionsführung notwendig. Da Löslichkeitsversuche mit Methanol, Ethanol und 2-Propanol zeigten, dass die Löslichkeit von **5** in Methanol mit steigender Temperatur deutlich zunimmt, wurde dementsprechend eine heterogene Reaktionsführung bei 50°C gewählt.

Dazu wurde eine Suspension von **5** und Aluminium(III)-2,4-pentandionat in Methanol unter Rühren auf 50°C erhitzt. Dabei lösten sich im Laufe einer Stunde die festen Bestandteile vollständig auf und es bildete sich eine klare, rote Lösung. Nach Aufarbeitung schied sich ein feinkristalliner, roter Feststoff ab, der gesammelt, getrocknet und analytisch, sowie spektroskopisch untersucht wurde.

Die Charakterisierung des Produkts mittels NMR-Spektroskopie in Lösung erwies sich als sehr schwierig. Ein eindeutig interpretierbares  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum war überhaupt nicht zu erhalten, und im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum war neben einer geringen Menge des Produkts mit einer chemischen Verschiebung von 79.4 ppm eine große Menge nicht umgesetzten Einkernkomplexes **5** nachweisbar. Die aus diesen Daten abgeleitete Schlussfolgerung – dass der vorliegende Heterobimetallkomplex in Lösung zwar existiert, aber extrem labil gegenüber Fragmentierung ist – konnte durch massenspektroskopische Untersuchungen untermauert werden. Ein (+)-ESI-MS einer Lösung des Komplexes in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  zeigt ein wenig intensives Signal eines Ions bei  $m/z = 845.10$ , das nach Simulation des Isotopenmusters durch Protonierung eines Komplexes  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Al}(\text{acac})]$  gebildet wird, während der Basispeak ( $m/z = 745.05$ ) einem Ion  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Al}]^+$  zuzuordnen ist, das aus dem ursprünglichen Komplex durch Abspaltung des Acetylacetonatoliganden entstanden ist. Neben Signalen weiterer Fragmentierungsprodukte sowie dem Edukt **5** und mehrfach geladener Ionen tritt ein Signal bei  $m/z = 1467.14$  auf, das einem im Folgenden noch

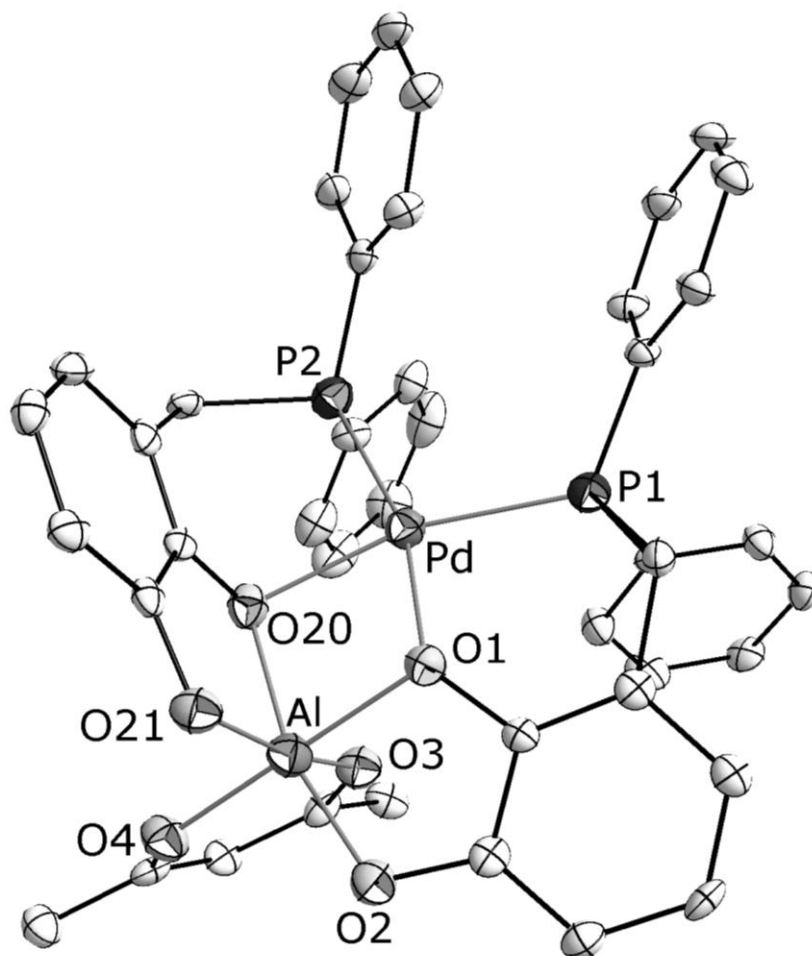
ausführlicher zu besprechenden höhermolekularen Aggregat der Zusammensetzung  $[\{Pd(L)(HL)\}_2Al]^+$  zugeordnet wird.



**Schema 27:** Synthese des zweikernigen Palladium-Aluminium-Komplexes **27** mit Acetylacetonat-Coligand.

Dass im Festkörper in der Tat der erwartete Zweikernkomplex vorliegt, konnte letztlich durch eine röntgendiffraktometrische Untersuchung am Einkristall aufgeklärt werden.

Der Komplex kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$  und zwei Molekülen Methanol pro Formeleinheit. Die einzelnen Moleküle sind in Schichten parallel zur ac-Ebene gestapelt. Die Solvensmoleküle besetzen die Räume zwischen zwei Schichten und sind mit diesen durch schwache Wasserstoffbrücken verknüpft. Ausgewählte Strukturparameter von **27** sind zusammen mit denen weiterer, im Folgenden beschriebener Komplexe in Tabelle 2 am Ende des Abschnitts aufgeführt.



**Abbildung 11:** Molekülstruktur des Pd-Al-Komplexes **27** im Kristall (H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Das Palladiumatom ist verzerrt-quadratisch planar von je zwei Phosphor- und Sauerstoffatomen umgeben, wobei das Auftreten eines Winkels von  $9^\circ$  zwischen den O-Pd-O- und P-Pd-P-Ebenen eine leichte Deformation in Richtung einer tetraedrischen Koordination andeutet. Die Pd-P-Abstände von 2.224(2) [2.230(2)] Å und die Pd-O-Abstände von 2.017(5) [2.087(5)] Å sind gegenüber dem Eduktkomplex **5** nahezu unverändert. Die beiden verzerrt-tetraedrisch umgebenen Phosphoratome weisen *cis*-Anordnung auf, der Winkel P(1)-Pd(1)-P(2) ist gegenüber dem Eduktkomplex **5** mit  $106.10(8)^\circ$  nun deutlich aufgeweitet. Der Winkel O(1)-Pd(1)-O(20) mit  $75.11(19)^\circ$  ist gegenüber **5** hingegen verkleinert. Die beiden



gegenüberliegenden Sauerstoffatome O(1) und O(20) treten als trigonal koordinierte,  $\mu_2$ -verbrückende Liganden auf. Als Folge der  $\mu_2$ -verbrückenden Anordnung der Sauerstoffatome O(1) und O(20) liegen die Abstände Al(1)-O(1)/O(20) in **27** mit 1.920(5) [1.964(5)] Å um mehr als 0.1 Å über den Abständen Al(1)-O(2)/O(21) zu den beiden nicht verbrückenden Catechol-Sauerstoffatomen.

**Tabelle 2:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] bimetallischer Komplexe von Pd, Gruppe-13-Metallen:

Nr.	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>33</b>	<b>34(1)</b>	<b>34(2)</b>
Pd-P(1)	2.224(2)	2.214(3)	2.2469(15)	2.250(2)	2.257(2)
Pd-P(2)	2.230(2)	2.220(3)	2.2482(15)	2.2540(19)	2.2630(19)
Pd-O(1)	2.017(5)	2.052(5)	2.060(3)	2.080(4)	2.078(4)
Pd-O(20)	2.087(5)	2.005(6)	2.056(3)	2.082(5)	2.082(5)
M <sup>I</sup> -O(1)	1.920(5)	2.145(8)	2.025(4)	2.271(5)	2.267(5)
M <sup>I</sup> -O(20)	1.964(5)	2.094(7)	1.998(4)	2.231(4)	2.218(4)
M <sup>I</sup> -O(2)	1.834(5)	-	1.872(4)	2.097(5)	2.098(5)
M <sup>I</sup> -O(21)	1.862(5)	2.021(7)	1.891(4)	2.191(5)	2.201(5)
M <sup>I</sup> -X(1) <sup>a</sup>	1.920(5)	-	2.1945(17)	2.4127(19)	2.4135(19)
M <sup>I</sup> -X(2) <sup>a</sup>	1.851(6)	-	2.823(4)	2.162(4)	2.153(4)
P(1)-Pd-P(2)	106.10(8)	97.24(9)	102.19(5)	99.99(7)	101.81(7)
O(1)-Pd-O(20)	75.11(19)	76.3(3)	74.76(14)	80.55(18)	81.24(18)
P(1)-Pd-O(1)	90.91(15)	94.8(3)	92.71(11)	89.38(14)	87.96(14)
P(2)-Pd-O(20)	88.59(14)	91.60(18)	90.66(10)	90.17(13)	89.34(13)
O(1)-M <sup>I</sup> -O(20)	80.2(2)	72.5(2)	76.80(14)	73.39(16)	74.28(16)
X(1)-M <sup>I</sup> -X(2)	90.1(2)	78.5(3)	176.50(10)	103.84(14)	98.02(14)
O(1)-M <sup>I</sup> -X(1)	87.7(2)	121.8(3)	75.57(13)	156.53(12)	163.77(13)
O(20)-M <sup>I</sup> -X(2)	98.9(2)	162.4(4)	77.48(13)	140.92(18)	143.00(18)
O(2)-M <sup>I</sup> -O(21)	99.7(2)	92.8(3)	100.79(16)	170.41(17)	171.50(18)

<sup>a</sup> X(1,2) bezeichnen bei **27** O(3,4) des acac-Liganden, bei **33** Cl(1) und O(1D), bei **34** Cl(1) und O(59) bzw. Cl(2) und O(21).

Beide Metallatome und die Sauerstoffatome O(1) und O(20) bilden einen rautenförmigen viergliedrigen PdO<sub>2</sub>Al-Ring, der entlang der Achse O(1)-O(20) um

19° abgewinkelt ist. Der Abstand der beiden Metallzentren beträgt 3.07 Å. Das Aluminium-Atom ist umgeben von sechs Sauerstoffatomen, wovon zwei vom Coligand Acetylacetonat stammen. Zusammen erzeugen sie eine verzerrt-oktaedrische Koordinationsgeometrie (O–Al–O-Winkel < 180°) um das Metallzentrum mit  $C_1$ -Symmetrie. Die Abstände von Aluminium zu den Sauerstoff-Liganden, sowohl aus den Catecholaten, als auch aus dem Coliganden Acetylacetonat, liegen bei  $1.89 \text{ Å} \pm 0.06 \text{ Å}$  und bestehen bei gegenüberliegenden Bindungen jeweils aus einem längeren und einem kürzeren Al–O-Abstand. Auch die Bindungen in und zur acac-Einheit weisen kürzere und längere Abstände auf, was auf eine bedingte Aufhebung der Delokalisation im Acetylacetonat-Anion hindeutet. Der gesamte Komplex besitzt aufgrund der *cis*-Anordnung des Coliganden  $C_1$ -Symmetrie. Das führt zu einer Pyramidalisierung am O(1)-Atom (Winkelsumme 347.4°), das Teil eines zum AlO<sub>2</sub>Pd-Ring annähernd koplanar ausgerichteten Chelatrings ist. Diese Pyramidalisierung ist wesentlich schwächer ausgeprägt als die am O(20)-Atom (Winkelsumme 311.8°), dessen Chelatring bezüglich des AlO<sub>2</sub>Pd-Rings nahezu orthogonal angeordnet ist.

Die Beobachtung, dass der Komplex [Pd(L)<sub>2</sub>Al(acac)] leicht acac<sup>-</sup> abspaltet, deutet darauf hin, dass dieser Ligand in alkoholischer Lösung möglicherweise durch Alkoholate ersetzt werden kann. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde eine Suspension der Edukte **5** und Aluminiumtriisopropylat auf 70 °C erwärmt, dabei lösten sich innerhalb einer halben Stunde die Edukte auf und die Farbe der Lösung wechselte nach rot. Nach Aufarbeitung wurde ein rotes kristallines Produkt isoliert, das analytisch, spektroskopisch und röntgenstrukturanalytisch als Dreikernkomplex **28** identifiziert wurde.

Ein (+)-ESI-Massenspektrum zeigt ein Pseudo-Molekülion, dessen häufigstes Isotopomer bei  $m/z = 1465.13$  auftritt und das nach Simulation des Isotopenmusters einem Kation der Zusammensetzung  $[\text{H}_2(\text{PdL}_2)_2\text{Al}]^+$  entspricht. Diese Zusammensetzung spricht für das Vorliegen eines trinuklearen Komplexes,

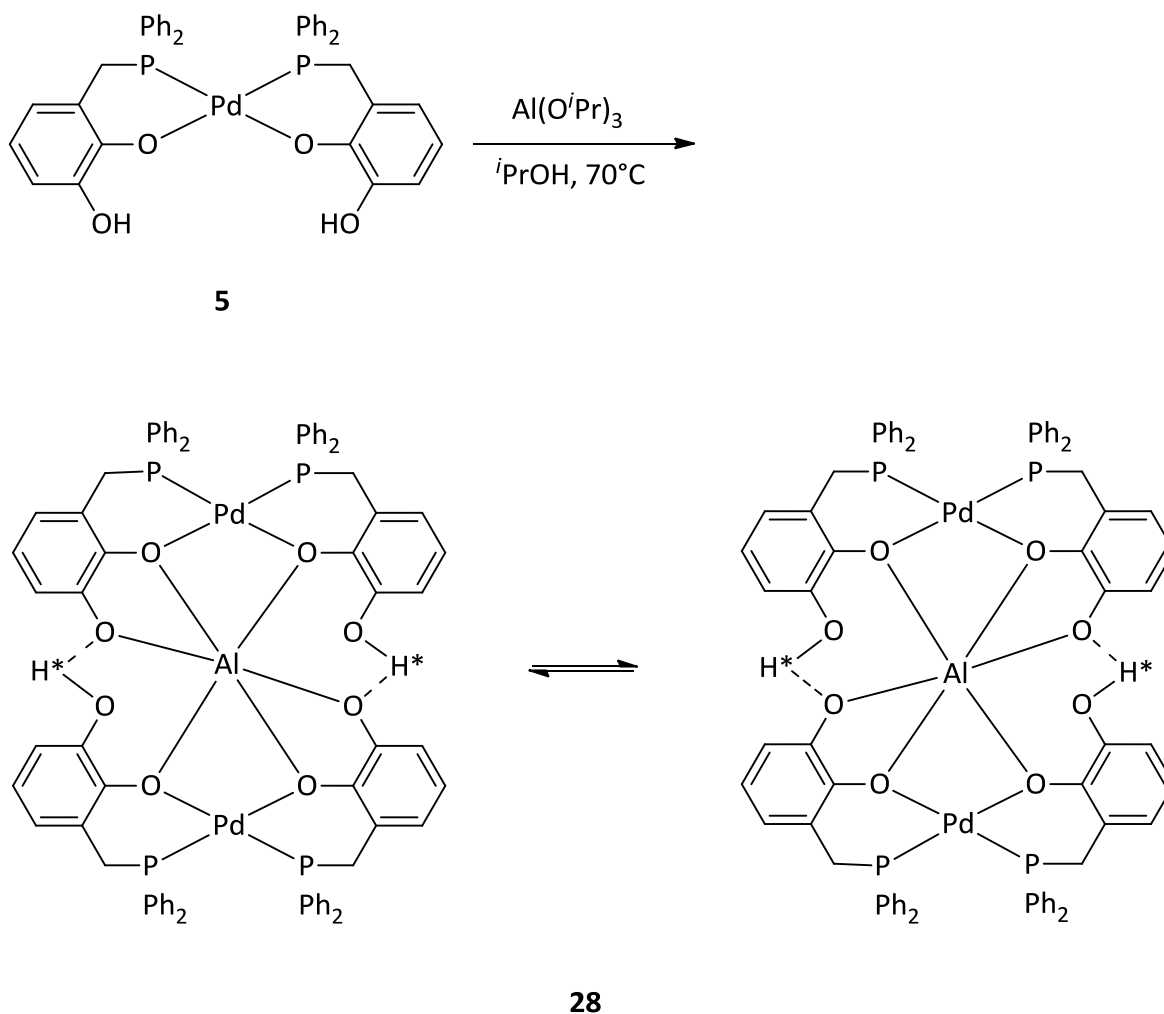
bestehend aus einem zentralen  $\text{Al}^{3+}$ -Kation, das zwei templatzentrierte  $\text{Pd}(\text{L})_2$ -Einheiten bindet. Komplexe ähnlichen Aufbaus konnten schon mit Palladium und Zirconium nachgewiesen werden <sup>29</sup>, jedoch konnte über Aufbau, Koordinationsgeometrie am Aluminium oder weitere Coliganden zu diesem Zeitpunkt lediglich spekuliert werden. Weitere Signale geringerer Masse können Komplexen zugeordnet werden, die durch Fragmentierung oder Abspaltung einzelner Liganden aus dieser Spezies entstanden sind. Ihr Auftreten weist darauf hin, dass auch dieser Al-Komplex in Lösung sehr labil ist.

Das labile Verhalten wird durch NMR-Untersuchungen bestätigt. NMR-Spektren von Lösungen in Dichlormethan gaben keinen Hinweis auf die Existenz eines bimetallischen Komplexes; vielmehr waren im Protonen- und im Phosphor-Spektrum lediglich Signale des Palladium-Komplexes **5** zu beobachten, was darauf schließen lässt, dass nicht der intakte Komplex **28** sondern dessen Abbauprodukte beobachtet wurden. In diesem Zusammenhang gibt auch ein  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum, das ein Signal bei 77 ppm im Bereich fünffach koordinierten Aluminiums zeigt <sup>64</sup>, keinen weiteren Aufschluss. Genauere Informationen über den Aufbau des Produkts wurden aus CP-MAS NMR-Spektren erhalten. Im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  CP-MAS NMR-Spektrum sind nun zwei Dubletts mit isotropen Verschiebungen von 53, bzw. 49 ppm zu beobachten. Die  $^2J_{\text{PP}}$ -Kopplung wurde aus einem 2D *J*-resolved Spektrum zu 31 Hz bestimmt und liegt im Bereich typischer Kopplungen in *cis*-koordinierten Pd-Diphosphan-Komplexen <sup>43</sup>. Das  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  CP-MAS NMR-Spektrum zeigt ein Singulett bei 5 ppm und liegt damit in einem für Komplexe mit sechsfach koordiniertem Aluminium typischen Bereich <sup>65</sup>.

---

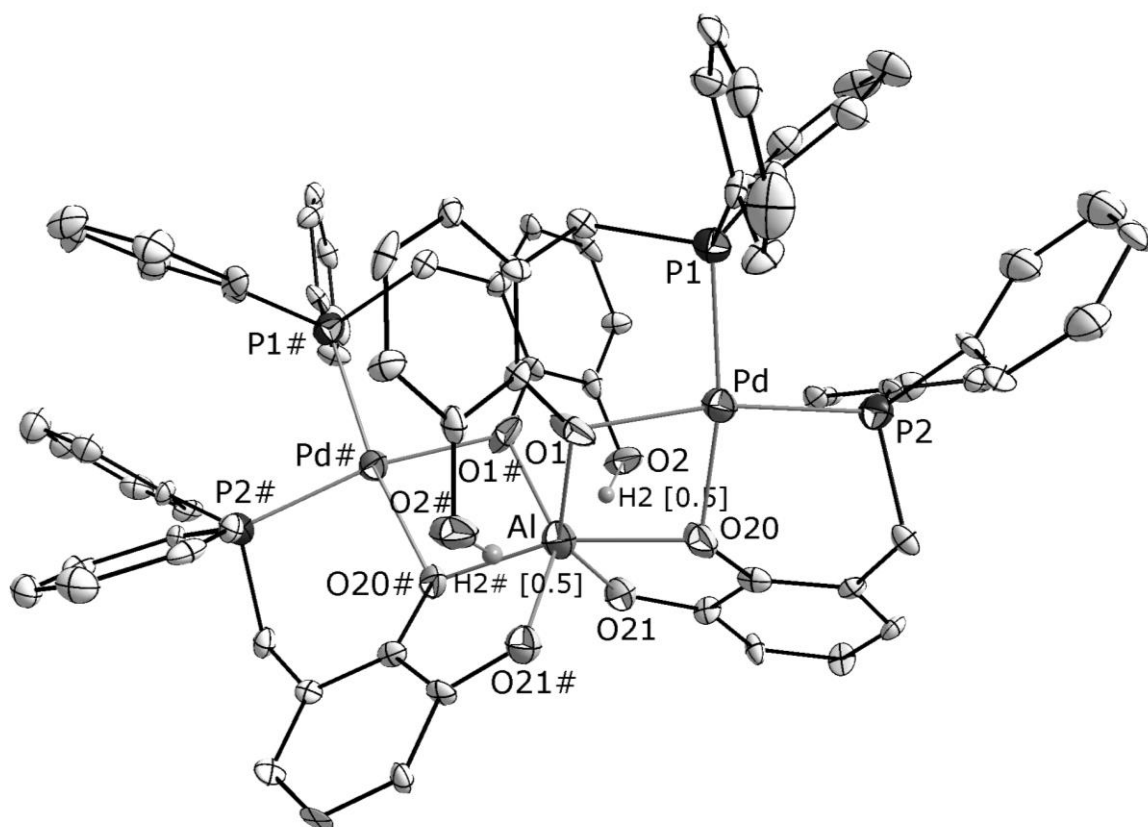
<sup>64</sup> J. D. Kubicki, D. Sykes, S. E. Apitz, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 903–915

<sup>65</sup> E. J. Bierschenk, N. R. Wilk, T. P. Hanusa, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12126–32.



**Schema 28:** Synthese des dreikernigen Aluminium(III)-Palladium-Komplexes **28**. H\* kennzeichnet Wasserstoffatome, deren Positionen nur jeweils zur Hälfte besetzt sind.

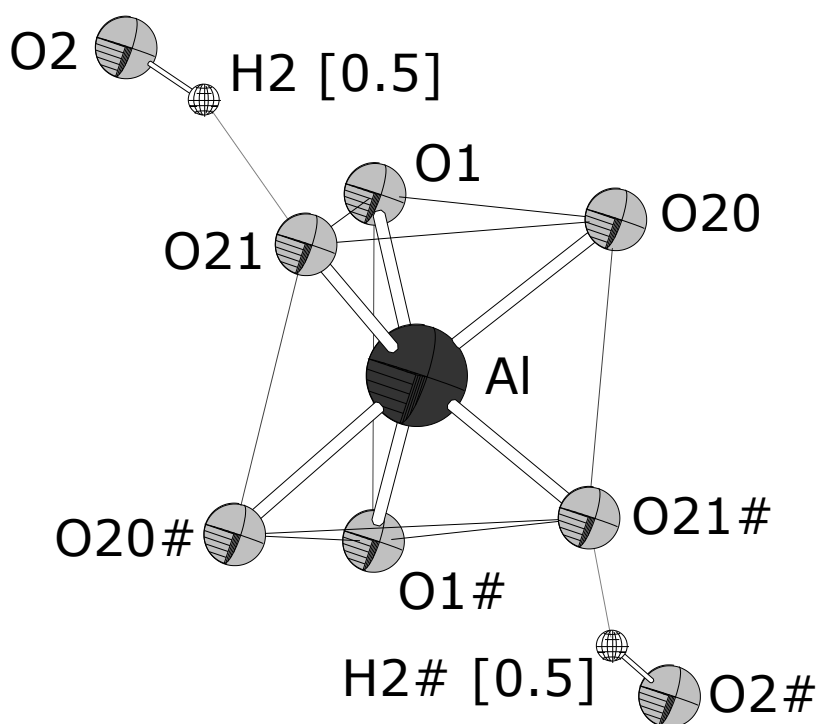
Die Bestätigung der aus den spektroskopischen Daten abgeleiteten Hypothese, dass es sich bei dem Komplex **28** um ein Molekül mit effektiver  $C_2$ -Symmetrie handeln musste, wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt. Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2$  mit  $Z = 2$  und zwei stark fehlgeordneten Molekülen Dichlormethan pro Formeleinheit. Das Kristallgitter enthält Stapel von Komplexmolekülen, die in Schichten parallel zur  $ab$ -Ebene der Elementarzelle angeordnet sind. Das kokristallisierte Solvens ist statistisch über die Zwischenräume verteilt.



**Abbildung 12:** Molekülstruktur von **28** im Kristall (die H-Atome H(2) und H(2#) wurden gesetzt und ihre Positionen sind nominell je zur Hälfte besetzt; die übrigen H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Der dreikernige Komplex enthält ein  $\text{Al}^{3+}$ -Kation sowie vier Catecholphosphane und zwei Palladium $^{2+}$ -Kationen, und besitzt kristallographische  $C_2$ -Symmetrie. Die Palladiumatome sind jeweils verzerrt quadratisch planar von je zwei Phosphor- und Sauerstoffatomen umgeben (vgl. Abbildung 12). Die beiden verzerrt-teraedrisch umgebenen Phosphoratome (Pd–P-Abstände 2.214(3) [2.220(3)] Å) besetzen *cis*-Positionen und schließen mit dem Palladiumatom einen Winkel von 97.24(9)° ein. Die beiden gegenüberliegenden Sauerstoffatome O(1) und O(20) (Pd–O-Abstände 2.052(5) [2.005(6)] Å) treten als trigonal umgebene,  $\mu_2$ -verbrückende Liganden auf (O–Pd–O 76.3(3)°) ein. Das Aluminium-Kation ist umgeben von sechs der insgesamt acht Catechol-Sauerstoffatome, die zusammen eine verzerrte trigonal-prismatische Koordinationsgeometrie um das Metallzentrum erzeugen. Die Verzerrung kann

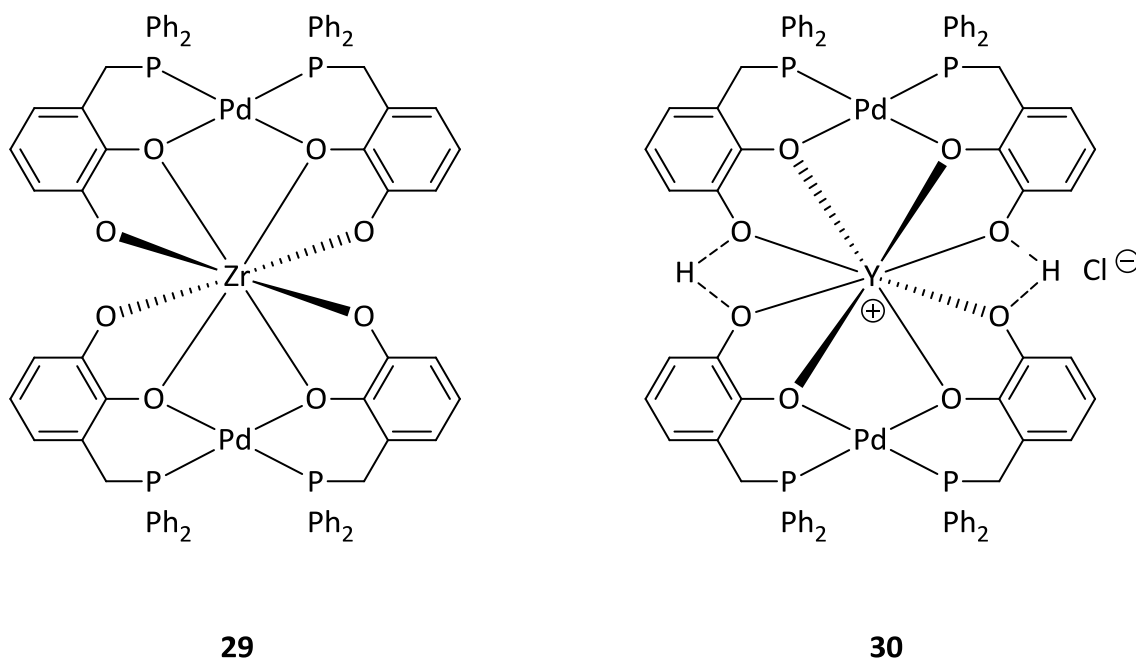
qualitativ und quantitativ mit dem „Twist-Angle“-Modell beschrieben werden <sup>66</sup>. Demnach sind die beiden Grundflächen des trigonalen Prismas um durchschnittlich 22.4° in Richtung eines trigonalen Antiprismas (Oktaeder) gegeneinander verdreht. Das bedeutet, die trigonal-prismatische Koordination ist um 37 % in Richtung einer trigonal-antiprismatischen (oder oktaedrischen) Koordination verlagert. Zusätzlich sind die beiden Basisflächen noch um 11.0° gegeneinander gekippt. Die übrigen beiden Catechol-Sauerstoffatome bleiben unkomplexiert (vgl. Abbildung 13). Damit verbleibt eine überschüssige negative Ladung im Komplex, die durch Anlagerung eines zusätzlichen Protons ausgeglichen wird. Dieses Proton befindet sich nominell je zur Hälfte an den beiden unkomplexierten Sauerstoffatomen O(2).



**Abbildung 13:** Darstellung der trigonal-prismatischen Koordinationssphäre des Aluminiums in **28**; die trigonalen Basisflächen der prismatischen Koordinationsumgebung sind mit durchgezogenen Linien dargestellt, die Kanten gestrichelt. Zur Verdeutlichung der strukturellen Beziehungen sind H(2)/(2#) und O(21)/(21#) durch gepunktete Linien verbunden; diese Linien stellen aber keine H-Brücken dar.

<sup>66</sup> E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1748–1756.

Die durch das Aluminiumatom, ein Palladiumatom und jeweils zwei  $\mu_2$ -verbrückenden Sauerstoffatomen gebildeten viergliedrigen PdO<sub>2</sub>Al-Ringe sind in ihren O...O-Achsen mit fast 30° deutlich stärker abgewinkelt als im zweikernigen Aluminium-Komplex **27** und ermöglichen so, dass der P(1)–Pd(1)–P(2)-Winkel näher am idealen Winkel von 90° bleibt. Das allgemeine Motiv dreikerniger Komplexe der Form [ $\text{Pd}(\text{L})_2\text{M}'$ ] ( $\text{M}' = \text{Zr}(\text{IV}), \text{Y}(\text{III})$ ) ist aus Arbeiten von S. Chikkali gut bekannt<sup>29</sup>. Die kleinere Koordinationszahl von sechs in **28** gegenüber acht in den Komplexen **29** und **30** (vgl. Schema 29) ist mit dem deutlich kleineren Ionenradius von Al<sup>3+</sup> (67.5 pm, CN = 6) gegenüber Y<sup>3+</sup> (115.9 pm, CN = 8) und Zr<sup>4+</sup> (98 pm, CN = 8) erklärbar<sup>67</sup>.



**Schema 29:** Dreikernige Komplexe des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols mit Palladium und Zirconium (**29**), bzw. Yttrium (**30**) nach<sup>29</sup>.

Im Zuge der unterschiedlichen Bindung der beiden Catecholat-Gruppen einer Pd(L)<sub>2</sub>-Einheit ergeben sich auch deutliche Unterschiede der Al(1)–O(1)- und Al(1)–O(20)-Abstände zu den  $\mu_2$ -verbrückten Sauerstoffatomen: der Abstand Al(1)–O(1)

<sup>67</sup> R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, 32, 751

zum Sauerstoffatom der einfach deprotonierten Catecholeinheit ist mit 2.145(8) Å um 0.05 Å länger als der Abstand Al(1)–O(20) mit 2.094(6) Å zum verbrückenden Sauerstoffatom des zweifach deprotonierten Catecholats. Die Koordinationsumgebung der  $\mu_2$ -verbrückenden Sauerstoffatome ist im Fall von O(1) trigonal planar (Winkelsumme 360°) und im Fall von O(20) trigonal pyramidal (Winkelsumme 340°). Die Abstände Al(1)–O(21) zu den beiden terminalen Catechol-Sauerstoffatomen betragen 2.021(7) Å. Sämtliche Aluminium-Sauerstoff-Abstände sind ungewöhnlich lang und liegen im oberen Bereich der für Al-1,2-Dioxochelatkomplexe publizierten Werte <sup>65, 68</sup>. Der Abstand Pd...Al beträgt 3.1937(4) Å, der Abstand der beiden Pd-Atome 5.6127(8) Å und liegt damit oberhalb der Summe der Kovalenzradien der beteiligten Metallatome <sup>69</sup>. Eine Metall-Metall-Wechselwirkung kann somit ausgeschlossen werden.

Schon zu Beginn der Untersuchungen zur Reaktivität und Komplexbildung von Catecholphosphanen kam die Frage nach der Möglichkeit zur Synthese heterobimetallischer Komplexe mit metallorganischen (Alkyl- oder Aryl-)Liganden auf. Die größte Schwierigkeit dabei war die geringe Toleranz der Metall-Kohlenstoff-Bindungen gegenüber den protischen OH-Funktionalitäten der Catechole. Bis auf Versuche mit Me<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> und Cp<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> <sup>29</sup> scheiterten bislang sämtliche Versuche, derartige Verbindungen gezielt herzustellen an der Bildung nicht zu trennender Produktgemische. Mit der Synthese heterobimetallischer (Al,Pd)-Komplexe rückte diese Fragestellung erneut ins Zentrum des Interesses, da die Umsetzung von Aluminiumtrialkylen AlR<sub>3</sub> mit Alkoholen oder Phenolen eine etablierte Alternative zur Darstellung (komplexer) Al-Alkoxide und Al-Phenolate durch Transalkoholyse darstellt und insbesondere auch die Synthese gemischtsubstituierter Derivate wie R<sub>n</sub>Al(OR')<sub>3-n</sub> (n = 1, 2) oder [R<sub>m</sub>Al(OR')<sub>4-m</sub>]- (m = 1 – 3) erlaubt. Erste Umsetzungen von **5** mit Trimethylaluminium unter verschiedenen Reaktionsbedingungen lieferten

---

<sup>68</sup> J. H. Wengrovius, M. F. Garbaskas, E. A. Williams, R. C. Going, P. E. Donahue, J. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 982–989.

<sup>69</sup> P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186-197.



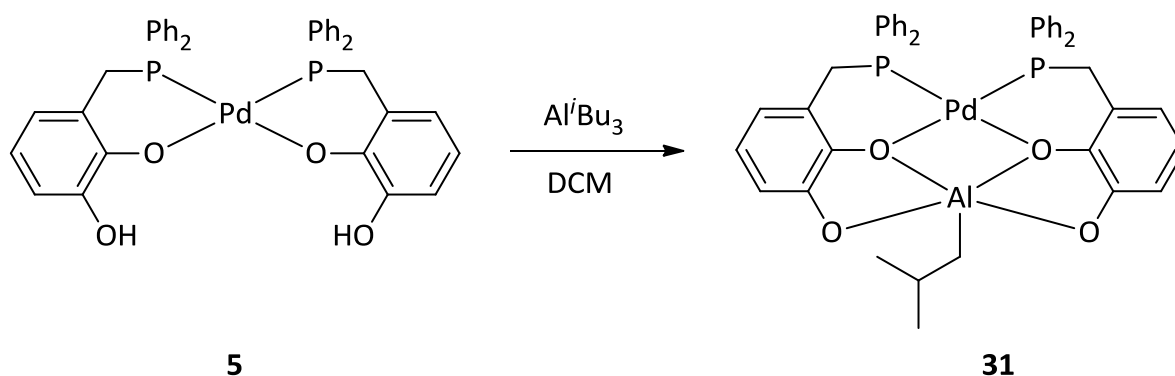
jedoch komplexe Produktgemische. Dies führte zu der Annahme, dass Trimethylaluminium noch zu reaktiv und unselektiv ist, um unter den gegebenen Bedingungen kontrolliert umgesetzt werden zu können. Daher wurde als Edukt Triisobutylaluminium gewählt, um eine besser kontrollierbare Reaktion zu erzwingen.

Umsetzung von **5** mit Triisobutylaluminium (als 1M Lösung in Toluol) bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Dichlormethan lieferte nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile im Vakuum einen roten Feststoff, der sich erst oberhalb  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  thermisch zersetzt.

Ein (+)-ESI-Massenspektrum zeigt Pseudo-Molekülonen, deren Entstehung durch Anlagerung eines Protons ( $m/z = 799.05$ ), bzw. eines  $\text{Na}^+$ -Ions ( $m/z = 825.10$ ) an einen Neutralkomplex  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Al}(\text{iBu})]$  erklärt werden; ein weiteres Ion der Masse  $m/z = 745.04$  kann einem durch Abspaltung der Isobutylgruppe entstandenen kationischen Komplex  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Al}]^+$  zugeordnet werden.

Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum in Dichlormethan zeigt ein einzelnes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von  $64.7\text{ ppm}$ . Ein  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum im selben Lösungsmittel zeigt ebenfalls ein breites Singulett mit einer chemischen Verschiebung von  $81.5\text{ ppm}$ , die im typischen Bereich für fünffach koordinierte Aluminiumkomplexe liegt <sup>64</sup>. Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zeigt neben den typischen Signalen des Catecholphosphan-Liganden drei weitere Signale, die nach ihrer chemischen Verschiebung, den Kopplungsmustern und relativen Integralen einer Isobutylgruppe entsprechen.

Da die NMR-Spektren keinerlei Hinweis auf das Vorhandensein von freiem Liganden oder weiteren Abbauprodukten geben, wird vom Vorliegen eines einheitlichen Produkts mit der Struktur eines bimetallichen Komplexes **31** gemäß Schema 30 ausgegangen. Mangels einer geeigneten Probe konnte keine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse erhalten werden, so dass eine abschließende Bestätigung des Strukturvorschlags noch aussteht.



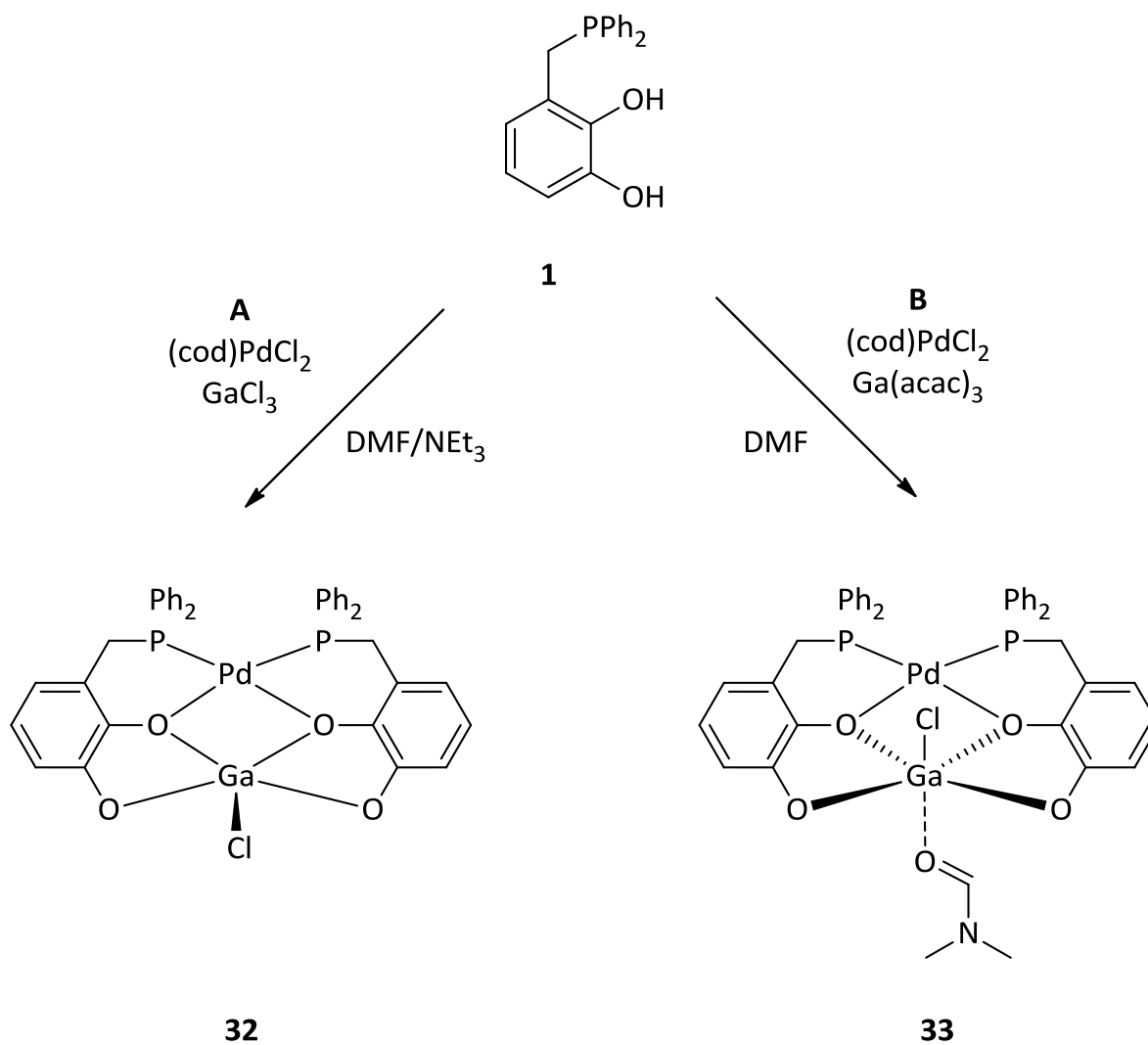
**Schema 30:** Synthese des zweikernigen Aluminium(III)-Palladium-Komplexes **31**.

Eine Sonderstellung hinsichtlich der Synthese unter den hier besprochenen Komplexen nimmt der Palladium-Gallium-Komplex **33** ein. Ein heterobimetallischer Palladium-Gallium-Komplex **32** (vgl. Schema 31), der in einer einstufigen Reaktion aus  $H_2L$ ,  $(cod)PdCl_2$ ,  $GaCl_3$  und  $NEt_3$  in DMF synthetisiert werden kann ist bereits bekannt <sup>29</sup>. In diesem Komplex besitzt das Galliumatom die seltenere fünffache tetragonal-pyramidale Koordinationsgeometrie <sup>70</sup> im Gegensatz zur wesentlich häufiger gefundenen vier- oder sechsfach-Koordination <sup>71, 72</sup>. In Anlehnung an die Darstellung der (Pd,Al)-Komplexe erschien der Versuch, ausgehend von Gallium(III)-2,4-pentandionat einen heterobimetallischen Palladium-Gallium-Komplex zu synthetisieren vielversprechend zu sein. Die Synthese erfolgte in einer einstufigen Reaktion in DMF ohne Zugabe von  $NEt_3$ . Dabei wurde überraschenderweise ein Produkt isoliert, in dem das  $Ga^{3+}$ -Kation durch Koordination eines Moleküls DMF die Koordinationszahl sechs erreicht.

<sup>70</sup> a) W. Ziemkowska, P. Stella, R. Anulewicz-Ostrowska, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 722–730.

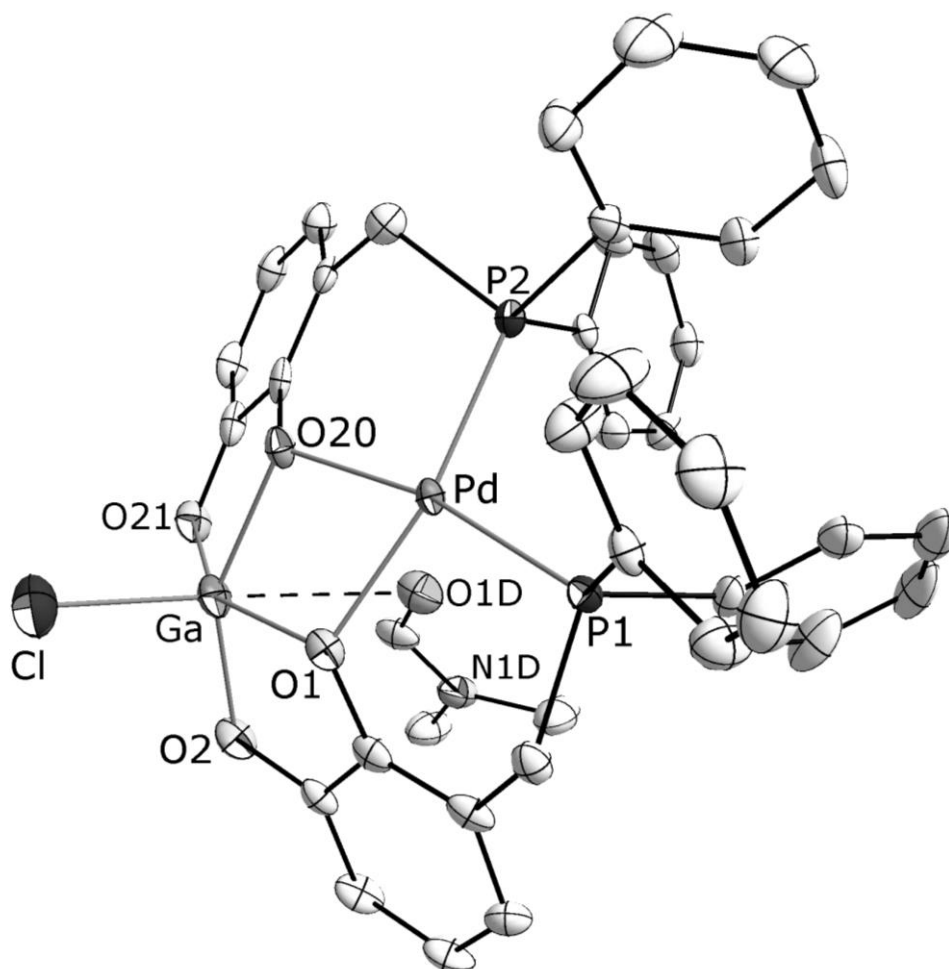
<sup>71</sup> S. Dagorne, D. A. Atwood, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 4037–71.

<sup>72</sup> a) P. Taylor, B. A. Borgias, S. J. Barclay, K. N. Raymond, *J. Coord. Chem.* **2007**, 15, 109–23; b) M. A. Brown, A. A. El-Hadad, B. R. McGarvey, R. C. W. Sung, A. K. Trikha, D. G. Tuck, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300-302, 613–621.



**Schema 31:** Synthese des zweikernigen Palladium-Gallium-Komplexes **33**. Methode A nach <sup>29</sup>.

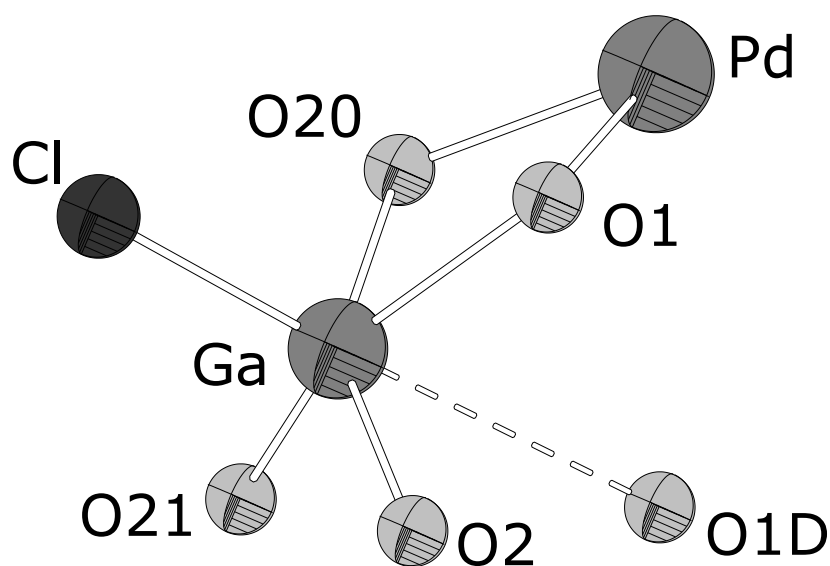
Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen **33** pro Elementarzelle. Der Aufbau von **33** im Kristallgitter besteht aus einer Ansammlung isolierter Komplexmoleküle ohne signifikante intermolekulare Wechselwirkung.



**Abbildung 14:** Molekülstruktur von **33** im Kristall (H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Der Aufbau des bimetallichen Komplexes **33** entspricht im Wesentlichen dem bereits beschriebenen Aufbau von **32**<sup>29</sup>, unterscheidet sich jedoch in einem wichtigen Punkt. Die Koordinationssphäre von Gallium in **33** enthält außerdem das Sauerstoffatom eines zusätzlich koordinierten Moleküls DMF, und die Koordinationszahl von Gallium wird angesichts des langen Ga(1)–O(1D)Abstands von 2.823(4) Å am besten als 5 + 1 beschrieben. Die Koordinationsgeometrie am Gallium ist als verzerrt oktaedrisch zu beschreiben, wobei das Metallatom um 0.45 Å aus der durch die vier Catechol-Sauerstoffatome aufgespannten äquatorialen Ebene ausgerückt ist. Der rautenförmige viergliedrige PdO<sub>2</sub>Ga-Ring ist in der Achse

durch die beiden Sauerstoffatome um  $20^\circ$  abgewinkelt. Die Umgebung um das Galliumatom ist in Abbildung 15 dargestellt. Als Folge der veränderten Koordinationsgeometrie in **33** besitzt der Komplex nun nur noch (pseudo)- $\sigma$ -Symmetrie.



**Abbildung 15:** Reduzierte Darstellung der Umgebung des Galliumatoms in **33**.

In Lösung unterscheidet sich **33** von **32** dadurch, dass die  $^1\text{H}$  NMR-Signale der benzylichen Protonen der Catecholatligenanden als zwei separate Dubletts anstelle eines breiten Singulets erscheinen <sup>29</sup>. Dies ist damit vereinbar, dass der sechsgliedrige Chelatring als Folge der geänderten Koordinationsumgebung am Gallium eine höhere Stabilität gegenüber einer Ringinversion aufweist. Die restlichen Signale der  $^1\text{H}$  und  $^{31}\text{P}$  NMR-Spektren, sowie die ESI-Massenspektren unterscheiden sich nicht signifikant von **32**.

Eine bemerkenswerte Eigenschaft von Indium(III) ist dessen Tendenz zu Fünffach-Koordination <sup>70</sup>, und aktuelle Arbeiten haben gezeigt, dass Indium(III)-

Verbindungen über ein breites Anwendungsspektrum in der Katalyse verfügen <sup>71, 73</sup>. Von besonderem Interesse sind hierbei die Anwendungen im Bereich der kooperativen Katalyse zusammen mit Palladiumverbindungen <sup>74</sup>. Unter diesen Voraussetzungen schien daher eine Synthese von Palladium-Indium-Komplexen als vielversprechend.

In einem ersten Syntheseversuch wurde Indium(III)-Chlorid mit **5** und Triethylamin in Dichlormethan umgesetzt. Einengen der so erhaltenen dunkelroten Lösung und Umkristallisieren des roten Rückstands aus Aceton lieferte einen roten, kristallinen Feststoff, dessen Elementaranalyse die Zusammensetzung  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{InCl}]$  nahelegt.

Ein <sup>1</sup>H NMR in Aceton-*d*<sub>6</sub> zeigt eine Reihe von unstrukturierten, stark verbreiterten Signalen, die im Bereich des freien Liganden bzw. dessen bereits bekannter Komplexe zu finden sind. Das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum zeigt mehrere verbreiterte Signale zwischen 70 und 53ppm.

Ein (+)-ESI-MS der Substanz zeigt zwei Signale, die einer zweikernigen (PdIn)- neben einer dreikernigen (Pd<sub>2</sub>In)-Spezies zuzuordnen sind, jedoch nicht weiter spezifiziert werden können.

Alle bis zu diesem Zeitpunkt erhaltenen Befunde sind widersprüchlich und lassen keine spezifischen Schlüsse zu.

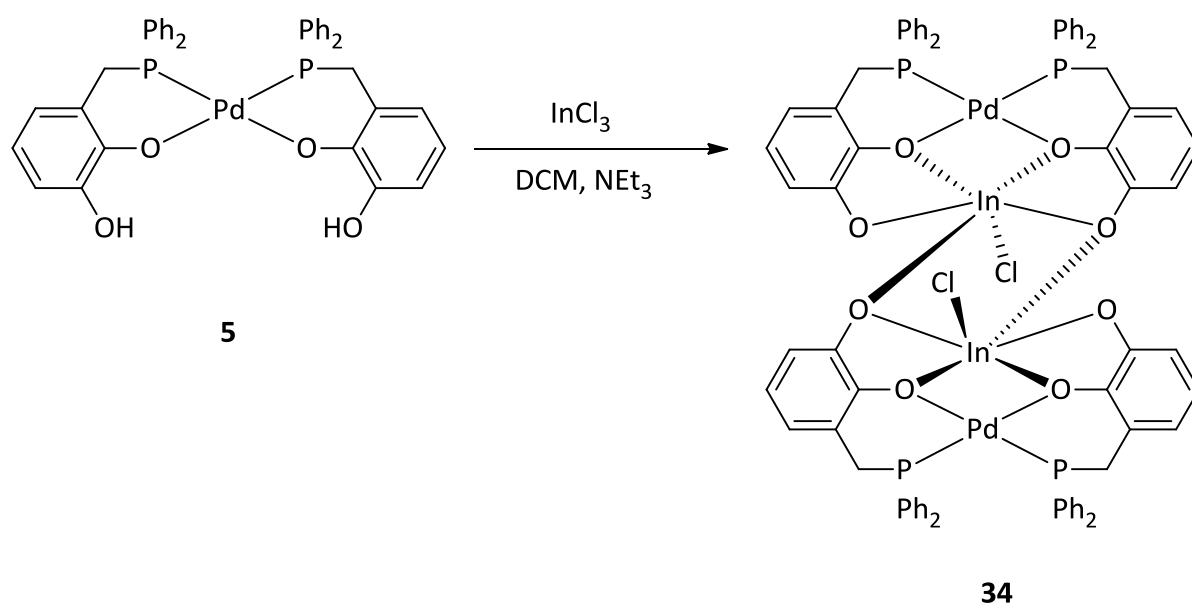
Durch eine Einkristall-Röntgendiffraktometrie konnte die Struktur letztendlich aufgeklärt werden (s. Abbildung 16). Überraschenderweise handelt es sich bei **34** um einen dimeren Komplex aus vier Catecholphosphanliganden und je zwei Palladium-

---

<sup>73</sup> a) S. Antoniotti, V. Dalla, E. Duñach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2–31; b) A. Blake, A. Cunningham, A. Ford, S. Teat, S. Woodward, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3586–94; c) E. Gutie, M. Iglesias, M. A. Monge, N. Snejko, I. De Ciencia, D. M. De Madrid, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2429–2432; d) A. F. Douglas, B. O. Patrick, P. Mehrkhodavandi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2290–3; e) J. Huang, J. Wang, X. Chen, Y. Wen, X. Liu, X. Feng, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 287–294.

<sup>74</sup> a) R. Yanada, S. Obika, Y. Kobayashi, T. Inokuma, M. Oyama, K. Yanada, Y. Takemoto, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1632–1642; b) J. Blum, J. A. Katz, N. Jaber, M. Michman, H. Schumann, S. Schutte, J. Kaufmann, B. C. Wassermann, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *165*, 97–102.

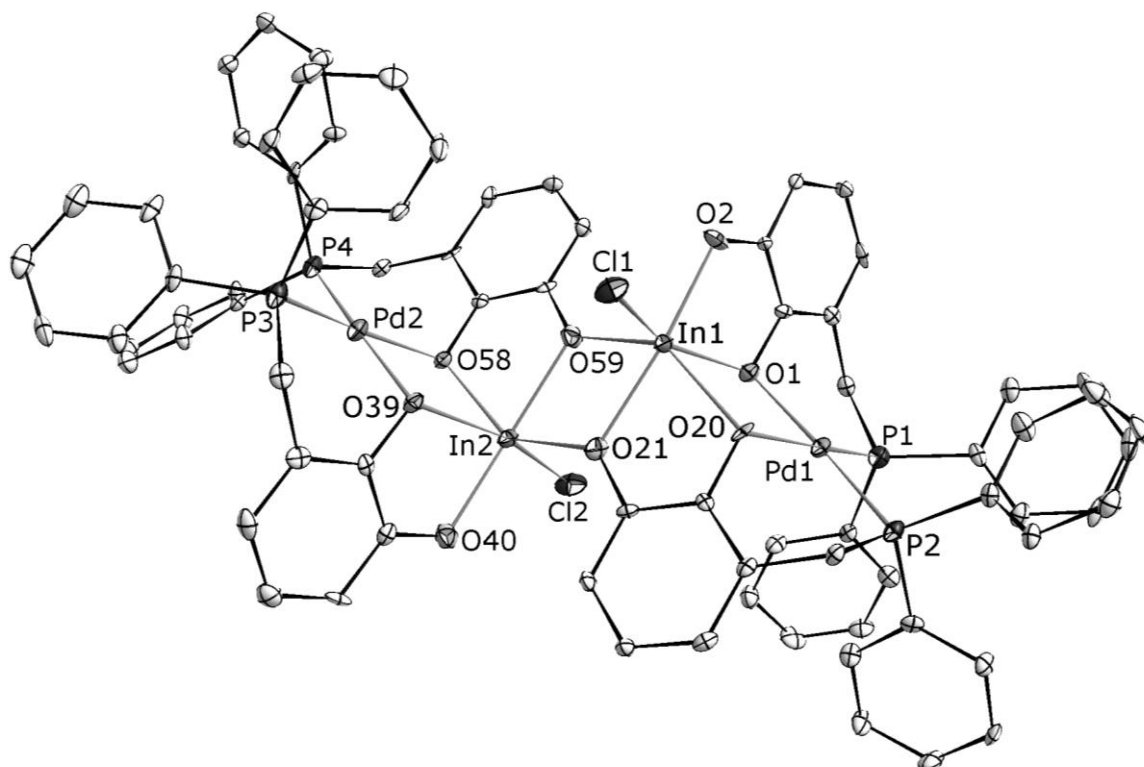
und Indiumatomen. Der Komplex kristallisiert als racemischer Zwilling in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$  mit vier Molekülen Aceton pro Formeleinheit. Die einzelnen Moleküle sind in Schichten parallel zur ab-Ebene angeordnet, die Solvensmoleküle besetzen die Räume zwischen zwei Schichten. Strukturbildende intermolekulare Wechselwirkungen sind nicht erkennbar.



**Schema 32:** Synthese des doppelt-zweikernigen Indium(III)-Palladium-Chlorokomplexes **34**.

Der Komplex besteht aus zwei, über zusätzliche In–O-Wechselwirkungen verbundene  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{InCl}]$ -Einheiten, die zusammen einen dimeren Komplex mit kristallographischer  $C_1$ -Symmetrie bilden, dessen Molekülstruktur aber nur wenig von der eines zentrosymmetrischen  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{InCl}]_2$ -Dimers abweicht. Die Struktur der einzelnen  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{InCl}]$ -Einheiten entspricht im Wesentlichen dem Muster bereits besprochener (Pd,Al)-Komplexe (vide supra).

Das Indiumatom ist umgeben von fünf Sauerstoffatomen und einem Chloratom (vgl. Abbildung 17), die zusammen eine verzerrt oktaedrische Koordinationsgeometrie um das Metallzentrum erzeugen.



**Abbildung 16:** Molekülstruktur von **34** im Kristall (H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 30 % (C, andere 50 %) Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

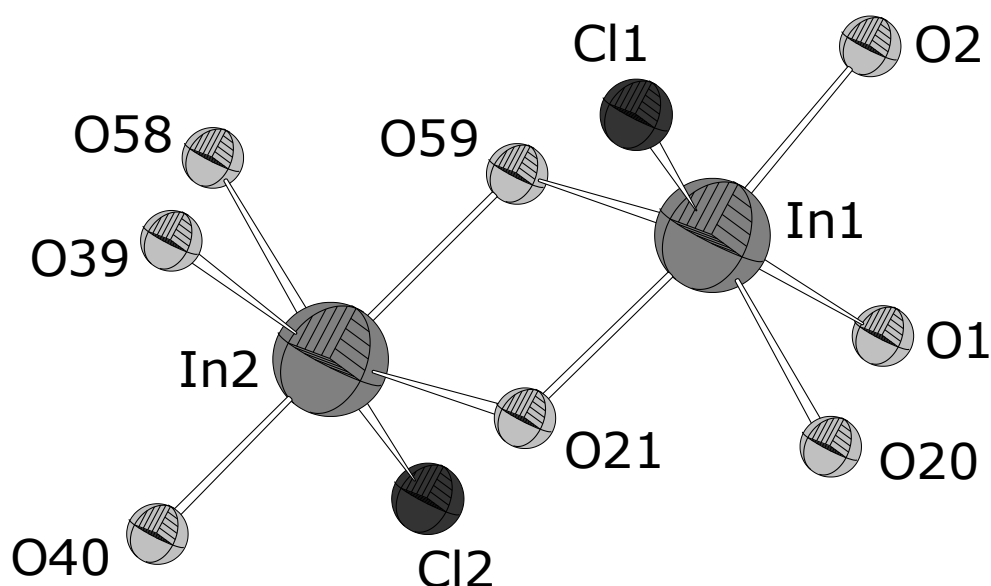
Die beiden  $\mu_2$ -verbrückenden terminalen Sauerstoffatome O(21) und O(59) besitzen trigonal-planare Koordinationsgeometrie, die übrigen  $\mu_2$ -verbrückenden Sauerstoffatome zeigen eine deutliche Pyramidalisierung ihrer Koordinationsgeometrie. Auffällig dabei ist, dass die entsprechenden Winkelsummen der einen Molekülhälfte mit  $325.6 \pm 0.2^\circ$  einheitlicher sind, als die der anderen Molekülhälfte mit  $321.2 \pm 1.5^\circ$ . Die In–O-Abstände in **34** liegen im oberen Bereich bei In-Catecholaten bisher dokumentierter In–O-Abstände<sup>37,70,75</sup>. Die Abstände zu den nicht verbrückenden Catecholsauerstoffatomen In(1)–O(2) und In(2)–O(40) sind dagegen kürzer. Die Palladium- und Indiumatome, sowie die

<sup>75</sup> T. A. Annan, J. Gu, Z. Tian, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3061–7.



Sauerstoffatome O(1) [O(39)] und O(20) [O(58)] bilden zwei rautenförmige, nahezu planare viergliedrige PdO<sub>2</sub>In-Ringe. Die Abweichung aus der idealen Planarität beträgt weniger als 4°, auch hierin unterscheiden sich die beiden Molekülhälften um 1,3°. Die Pd–In-Abstände betragen  $3.38 \pm 0.01 \text{ \AA}$ , der In···In-Abstand liegt bei  $3.55 \text{ \AA}$ .

Die Befunde der NMR-Spektren (*vide supra*) deuten darauf hin, dass in Lösung ein dynamisches Gleichgewicht vorliegt. Die MS-Daten belegen die Anwesenheit von [Pd(L)<sub>2</sub>In]<sup>+</sup>-Fragmenten, die offenbar durch Dissoziation der vierkernigen Komplexe entstanden sind.



**Abbildung 17:** Reduzierte Darstellung der In<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>-Einheit in **34**.

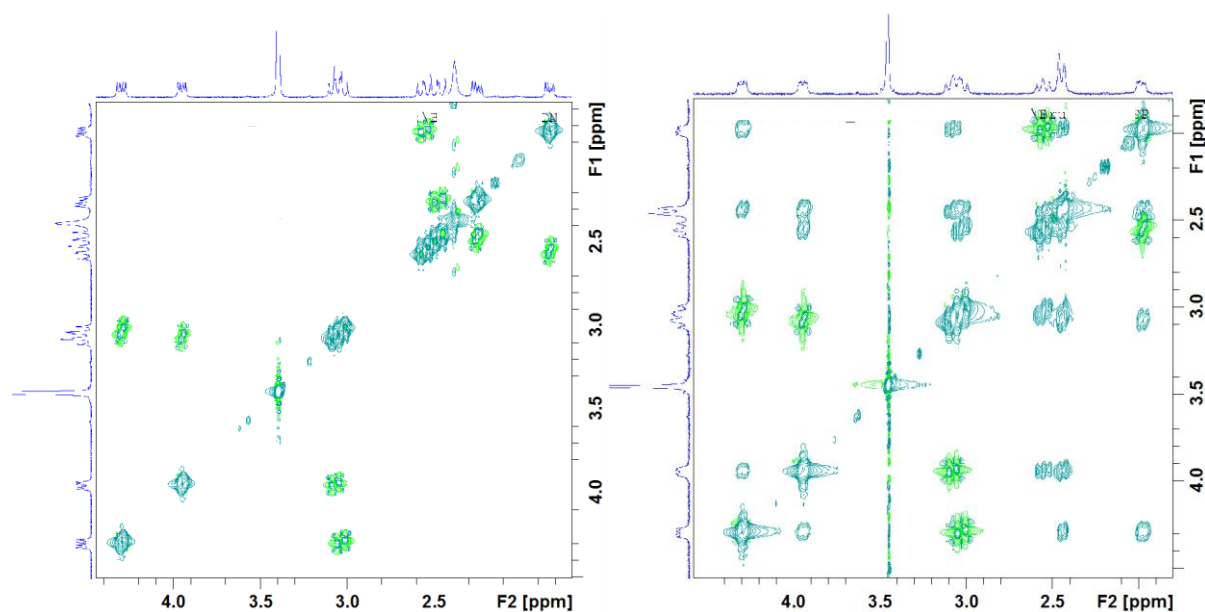
Die im Zusammenhang mit der Synthese des Indium-Komplexes **34** diskutierten MS-Daten deuten darauf hin, dass in den Lösungen auch ein Dreikern-Komplex existiert (*vide supra*). Um dies zu belegen, wurde der Versuch unternommen diese Spezies durch Umsetzung von Indium(III)-acetylacetonat mit zwei Äquivalenten **5** gezielt zu synthetisieren.

Dazu wurde eine Suspension von **5** mit Indium(III)-acetylacetonat in Methanol bei 50°C gerührt, bis sich die festen Bestandteile zu einer dunkelroten Lösung aufgelöst hatten. Aufarbeitung nach einer Reaktionszeit von drei Stunden lieferte einen dunkelroten, feinkristallinen Feststoff. Eine Elementaranalyse und das Auftreten von Signalen bei  $m/z = 1555.06$  ( $[\{HPd(L)_2\}_2In]^+$ ) und  $m/z = 1577.04$  ( $[Na\{HPd(L)_2\}\{Pd(L)_2\}In]^+$ ) im (+)-ESI-MS bestätigen die Vermutung, dass es sich hierbei um den erwarteten Dreikernkomplex handeln könnte. Die Bestätigung des Strukturvorschlags durch eine Röntgenstrukturanalyse steht aus Mangel an geeigneten Proben noch aus, die Konstitution konnte aber durch spektroskopische Daten untermauert werden.

Das  $^{31}P\{^1H\}$  NMR-Spektrum der Verbindung in Dichlormethan zeigt bei Raumtemperatur zwei Dubletts von Dubletts. Das  $^1H$  NMR-Spektrum zeigt Signale, die unter Zuhilfenahme von  $^1H$  COSY- und  $^1H,^{31}P$  HMQC-NMR-Spektren vier getrennten Sätzen Catecholprotonen und vier getrennten Sätzen von AB-Teilspektren im Verhältnis 1:1:1:1 für die benzylicischen Protonen zugeordnet werden konnten; zusätzlich befindet sich ein scharfes Singulett bei 11.3 ppm, dessen Integral einem Proton entspricht, und für das das  $^1H$  COSY-NMR keinen weiteren Kopplungspartner zeigt. Da Lösungsmittel sowie freier Ligand ausgeschlossen werden können, kann dieses Signal daher dem Proton einer freien OH-Gruppe einer Catecholeinheit zugeordnet werden.

Zur weiteren Untersuchung wurden  $^1H$  NOESY-NMR-Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen mit unterschiedlichen Mischzeiten aufgenommen, um über Austauscheffekte von Protonensignalen nähere Informationen über dessen Struktur zu erhalten. Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen, dass bei allen Temperaturen vier unterschiedliche Catecholeinheiten vorliegen. Mit steigender Temperatur sind in zunehmendem Maß Äquilibrierungsprozesse zu beobachten. Die Auswertung der Daten lieferte Hinweise auf drei unterschiedliche Austauschprozesse, die wie folgt unterteilt werden können: Prozess I ist ein sehr

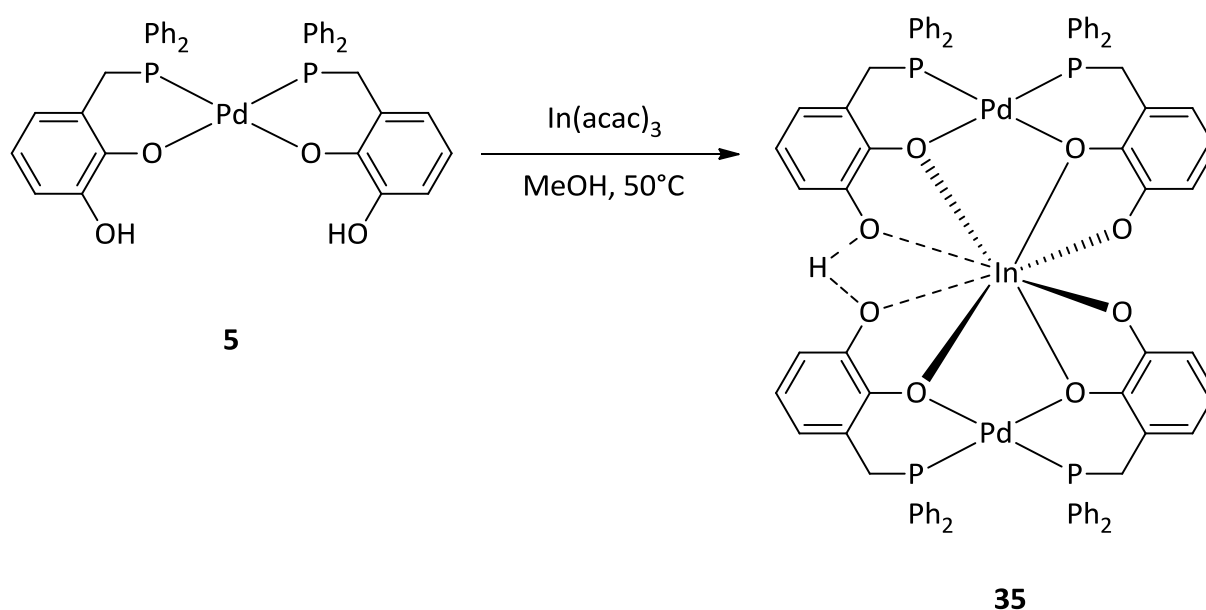
schneller Austauschprozess, der bei 253 K und Mischzeiten von 125 ms in erkennbarem Maß stattfindet. Prozess II ist ein Austauschprozess, der bei 273 K bei kurzen Mischzeiten von 25 ms wahrzunehmen ist, Prozess III setzt bei 273 K ein und wird bei längeren Mischzeiten von 150 ms erkennbar. Bei 303 K und langen Mischzeiten ab 200 ms laufen alle Prozesse mit hoher Geschwindigkeit (im Vergleich zur Mischzeit) ab, so dass das Austauschspektrum keine mechanistischen Informationen mehr liefert. Abbildung 18 zeigt Ausschnitte aus zwei  $^1\text{H}$  NOESY-Spektren bei verschiedenen Temperaturen und Mischzeiten, die zwei der drei Prozesse demonstrieren.



**Abbildung 18:**  $^1\text{H}$  NOESY-Spektren: die Ausschnitte zeigen die Region der benzylichen Signale von 4.7 – 1.9 ppm. Links:  $T = 253\text{ K}$ , Mischzeit 125 ms; nur Prozess I beobachtbar. Rechts:  $T = 303\text{ K}$ , Mischzeit 50 ms; Prozesse I + II gleichzeitig beobachtbar, Prozess III ist aufgrund der kurzen Mischzeit nicht beobachtbar.

Die vorliegenden Befunde können erklärt werden wenn man annimmt, dass bei 253 K ein  $\text{Pd}_2\text{In}$ -Dreikernkomplex vorliegt, der – unter Berücksichtigung früherer Untersuchungen zur Struktur von Yttrium- und Zirkoniumkomplexen <sup>29</sup> (vgl. Schema 29) – aus einem zentralen  $\text{In}^{3+}$ -Ion und zwei  $[\text{Pd}(\text{L})_2]^{2+}$ -Einheiten gebildet

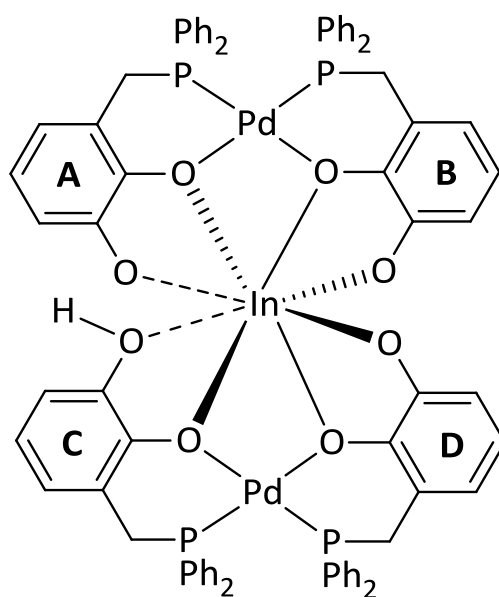
wird. Aus Gründen der Elektroneutralität wird eine der vier zur Verfügung stehenden Catecholatkfunktionen nicht deprotoniert. Die zum Vergleich herangezogenen Yttrium- und Zirkoniumkomplexe<sup>29</sup> liegen als achtfach koordinierte Komplexe mit tetragonal-antiprismatischer Koordinationsumgebung vor. Im Zirkoniumkomplex liegt das Kation nominell vierfach positiv geladen vor, somit entsteht durch die Anlagerung zweier  $[\text{Pd}(\text{L})_2]^{2+}$ -Einheiten ein energetisch begünstigter Neutralkomplex. Im Yttriumkomplex sind die Verhältnisse komplizierter. Hier liegt im Kristall eine zwitterionische Struktur mit zusätzlich koordinierendem Solvens vor, das die achte Koordinationsstelle besetzt. Über die Koordinationszahl und -geometrie in **35** kann keine abschließende Aussage gemacht werden, eine Koordinationszahl von sieben scheint in Anbetracht der vorliegenden Daten aber plausibel zu sein.



**Schema 33:** Synthese des dreikernigen Indium(III)-Palladium-Komplexes **35**.

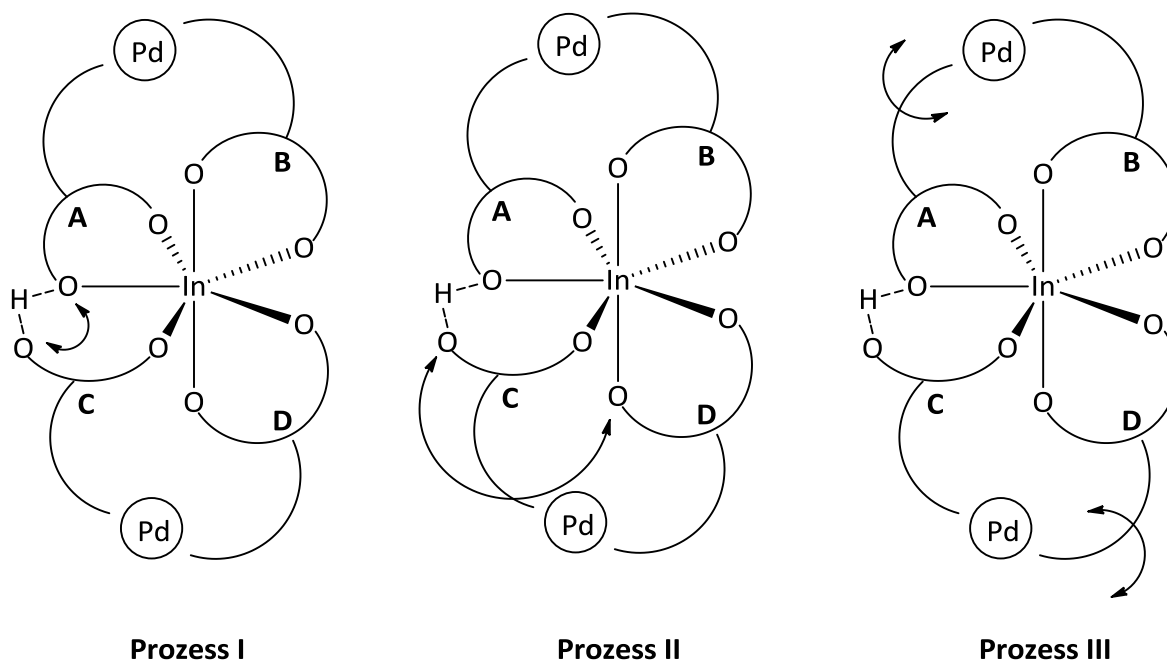
Mit der Annahme eines trimetallischen Komplexes der Zusammensetzung  $[\{Pd(L)_2\}\{Pd(L)(HL)\}In]$  können die gefundenen Austauschprozesse zugeordnet werden. Der gesamte dreikernige Komplex besteht aus vier Catecholphosphanliganden A – D, wovon jeweils zwei, zusammen mit einem Palladiumatom, einen Teilkomplex bilden (AB und CD, vgl. Schema 34). Die magnetische Inäquivalenz der benzyliischen Protonen weist außerdem darauf hin, dass gefaltete  $InPdO_2$ -Ringe vorliegen, in denen äquatoriale bzw. axiale Positionen diastereotop sind.

Prozess I wird der Wanderung des „freien“ Protons von C zur benachbarten Catecholateinheit A zugeordnet. Die Folge ist ein Austausch der beiden Komplexhälften:  $AB \leftrightarrow CD$  (vgl. Schema 35). Bei Prozess II wandert das acide Proton zwischen A/C und B/D hin und her und mischt so die Signale aller Catecholgruppen.



**35**

**Schema 34:** Indiumkomplex 35. Zuordnung der unterschiedlichen Teile des Komplexes.



**Schema 35:** Austauschprozesse im Indium-Palladium-Komplex **35**. Pfeile beschreiben die Austauschprozesse des aciden Protons bzw. Bewegungen des Molekülgerüsts (Prozess III).

Prozess III wird schließlich der Inversion der gefalteten  $\text{InO}_2\text{Pd}$ -Ringe zugeordnet. Dieses "Durchschwingen" mischt die Signale anisochroner Protonen innerhalb der  $\text{CH}_2$ -Gruppe.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Summe der Befunde von Massen- und NMR-spektroskopischen Untersuchungen starke Hinweise ergibt, dass der Komplex **35** eine ähnliche Dreikernstruktur wie die bereits bekannten Yttrium- und Zirkoniumkomplexe **30** und **29**<sup>29</sup> besitzt. Der Komplex unterliegt in Lösung verschiedenen Austauschprozessen mit unterschiedlichen Energiebarrieren. Im Gegensatz zum ionischen Yttriumkomplex **30** jedoch liegen im Indium-Komplex **35** getrennte Signale für die unterschiedlichen Umgebungen der Liganden vor und die betreffenden Prozesse laufen im Indium-Komplex **35** langsamer ab. Explizite Hinweise auf die genaue Koordinationsgeometrie sind aus den Spektren nicht abzuleiten.

## 7.2 Heterobimetallkomplexe von Palladium(II) und Platin(II) mit

### Übergangsmetall- und Lanthanidionen

Zu dieser Gruppe bimetallischer Spezies gehören Komplexe der frühen Übergangsmetalle  $M' = \text{Titan(IV)}, \text{Molybdän(VI)}, \text{Wolfram(VI)}$  und Vanadium(IV) sowie der späteren Übergangsmetalle Eisen(III), Cobalt(II) und Zink(II). Die bimetallischen Komplexe weisen einen Zusammenhang zwischen CN an  $M'$  und dessen d-Elektronenzahl auf. Systeme mit  $d^0$ -Konfiguration sind hexakoordiniert während  $d^n$ -Systeme ( $n \neq 0$ ) pentakoordiniert sind. Von Komplexen mit Lanthanidionen wurden zwei Europiumkomplexe untersucht, die aufgrund struktureller Ähnlichkeiten hier im Zusammenhang diskutiert werden.

#### 7.2.1 Komplexe der frühen Übergangsmetalle mit der Koordinationszahl 6 an $M'$

##### 7.2.1.1 Titan(IV)-Komplexe

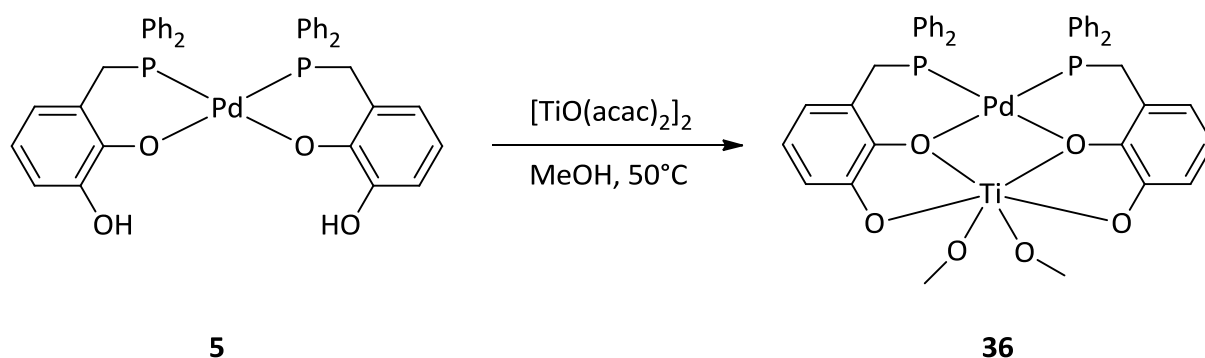
Unter dem Gesichtspunkt der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Titankomplexen in der homogenen Katalyse<sup>60,76</sup>, erschien die Synthese eines Komplexes mit Palladium(II) und Titan (IV) als lohnendes Syntheseziel. Versuche, eine solche Zielverbindung unter Verwendung von Titan-tetrachlorid als einfachster Titan(IV)-Quelle und Triethylamin oder Kaliumcarbonat als Base zur Deprotonierung des Chelatkomplexes  $[\text{Pd}(\text{HL})_2]$  **5** zu synthetisieren schienen vielversprechend, da bereits ein analoger Zirconiumkomplex auf ähnliche Weise synthetisiert werden konnte<sup>29</sup>. Allerdings konnten bei allen Bemühungen zur Synthese binuklearer (Pd,Ti)-Komplexe lediglich Produkte wechselnder, nicht reproduzierbarer

---

<sup>76</sup> a) A. Perrier, V. Comte, C. Moïse, P. Le Gendre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 64–7; b) K. Krauzy-Dziedzic, J. Ejfler, S. Szafert, P. Sobota, *Dalton Trans.* **2008**, 2620–6; c) Y. N. Belokon, D. Chusov, D. A. Borkin, L. V Yashkina, A. V Dmitriev, M. North, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 2328–2333; d) P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2002**, *21*, 5122–5135.

Zusammensetzung erhalten werden. Versuche, diese Gemische aufzutrennen oder einzelne Produkte zu isolieren, scheiterten an der Hydrolyseempfindlichkeit des stark Lewis-sauren Ti(IV)-Kations. Ausgehend von der im vorigen Abschnitt beschriebenen, erfolgreichen Darstellung bimetallischer (Pd,Al)-Komplexe aus Aluminiumalkoxiden bzw. Aluminiumacetylacetonat, bot es sich an, dieselben Synthesemethoden auch zur Darstellung entsprechender Ti-Komplexe heranzuziehen.

Erhitzen einer Suspension von **5** und dimerem Oxotitan(IV)-2,4-pentandionat in Methanol auf 50 °C lieferte im Laufe einer Stunde eine klare, rote Lösung. Nach weiteren zwei Stunden Rühren bei 50 °C wurde die Reaktion beendet und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Aufarbeitung wurden dunkelrote Kristalle isoliert, die durch spektroskopische Daten und eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse als heterobimetallischer Komplex **36** identifiziert wurden.



**Schema 36:** Synthese des zweikernigen Palladium-Titan-Komplexes **36**.

Obwohl das Auftreten eines einzigen Singulettts mit einer chemischen Verschiebung von 65 ppm im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum das Vorliegen eines einheitlichen Produkts bestätigt, wird anhand des  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum schnell klar, dass es sich nicht um das vermutete Analogon zum Aluminiumkomplex **27** mit einem Acetylacetonat-

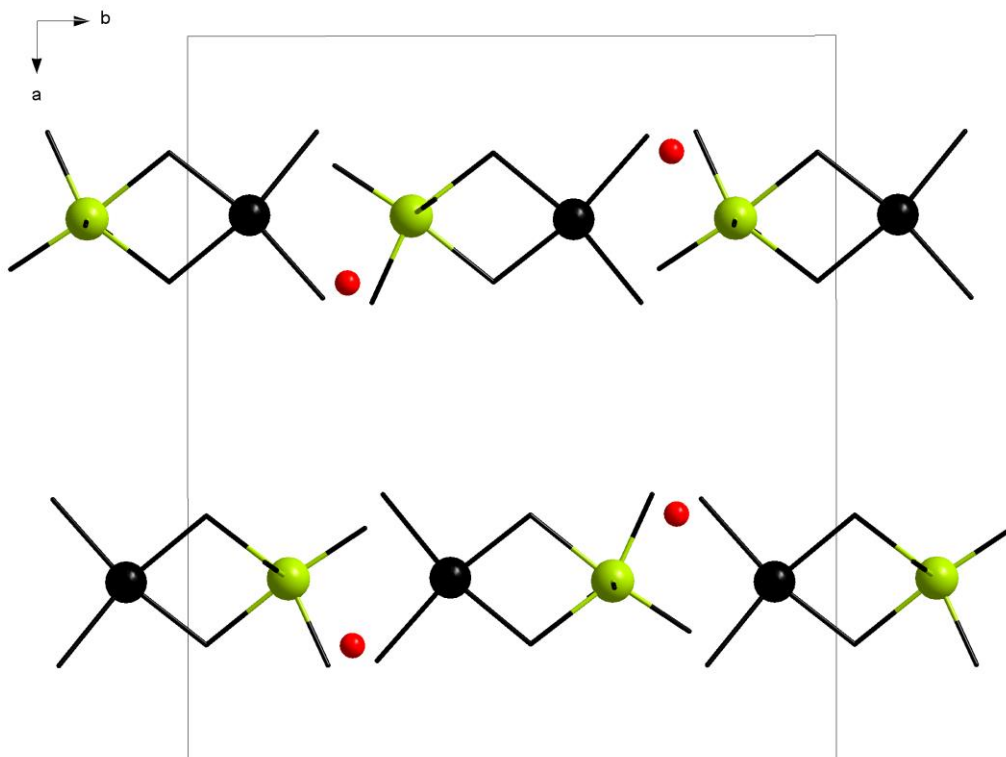


Coliganden handeln kann; dass anstelle eines charakteristischen CH-Signals der zentralen Methin-Einheit des Acetylacetonat-Anions nun mehrere Methylsignale zu finden waren wies darauf hin, dass der gebildete Komplex mehrere Methoxy-Gruppen enthält.

Der Einbau von Methoxy-Gruppen wird auch durch (-)-ESI-MS-Daten des Produkts nahegelegt. Das Spektrum zeigt Signale bei  $m/z = 782.01$  und  $828.05$ , die nach einer Simulation der Isotopenmuster den durch Abspaltung eines Protons aus den neutralen Komplexen  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Ti}(\text{O})]$  bzw.  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Ti}(\text{OMe})_2]$  erzeugten Anionen zugeordnet werden können. Zur Erzeugung des Methoxy-Titan-Komplexes muss eine Deprotonierung des Lösungsmittels Methanol durch das Acetylacetonat-Anion des eingesetzten Edukts Oxotitan(IV)-acetylacetonat angenommen werden.

Die Bestätigung der Konstitution von **36** als bimetallischer Palladium-Titan-Komplex mit Methanolat als Coliganden wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen erbracht, die durch umkristallisieren aus Methanol erhalten wurden.

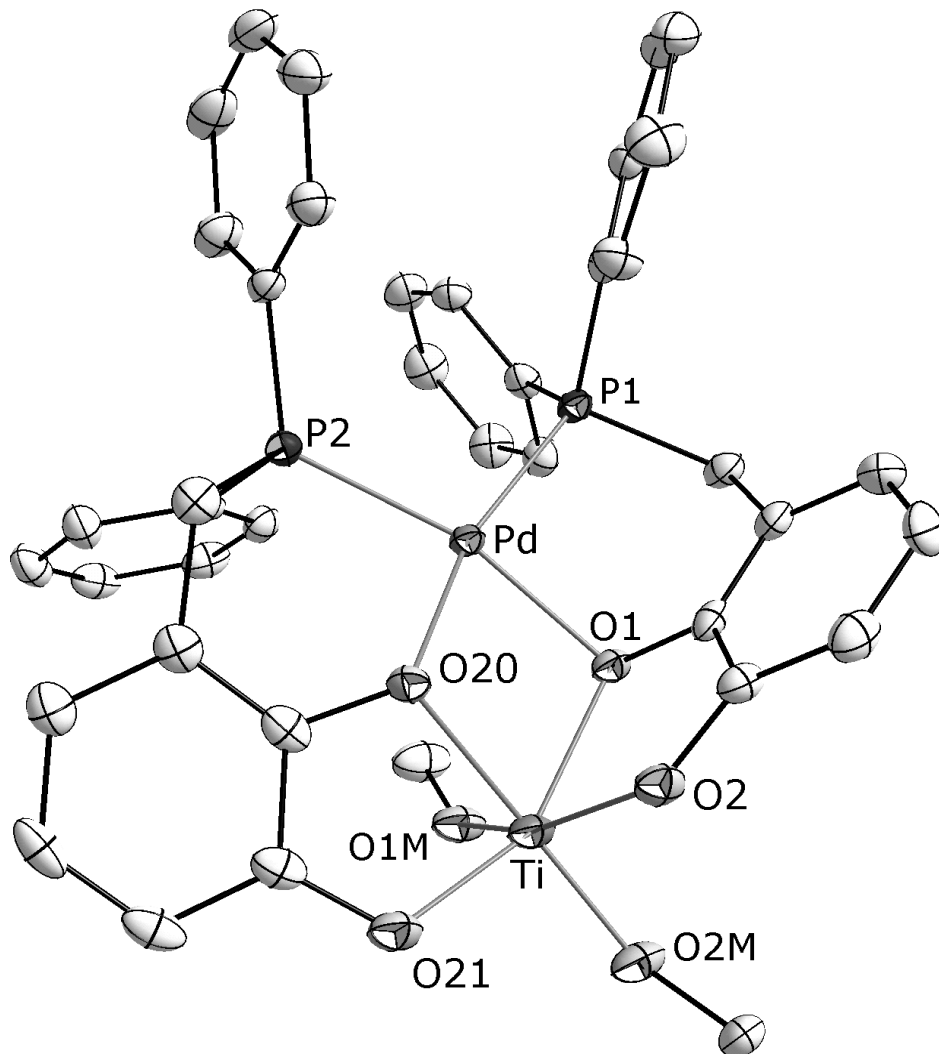
Der Komplex **36** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle und einem Solvensmolekül pro Formeleinheit. Die Komplexmoleküle sind im Kristallgitter zu Schichten angeordnet, die parallel zur  $bc$ -Ebene der Elementarzelle verlaufen (vgl. Abbildung 19). Innerhalb dieser Schichten befinden sich die Solvensmoleküle, die starke Wasserstoffbrückenbindungen zu den terminalen O(2)-Atomen der Komplexe zeigen. Ausgewählte Abstände und Winkel können Tabelle 3 entnommen werden.



**Abbildung 19:** Lageskizze der Schichten von **36** in der Elementarzelle. Blick entlang *c*, rote Kugeln kennzeichnen die Lage der Solvenssauerstoffatome, grüne Kugeln: Ti, schwarze Kugeln: Pd. Die C- und H-Atome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen.

Der Aufbau der  $[\text{Pd}(\text{L})_2]$ -Einheit entspricht dem bereits bekannten Muster bereits besprochener Komplexe (*vide supra*). Das Titan-Atom ist von sechs Sauerstoffatomen umgeben, die zusammen eine verzerrt-oktaedrische Koordinationsgeometrie um das Metallzentrum erzeugen. Zwei Koordinationsstellen werden von Methoxy-Gruppen besetzt, die *cis* zueinander angeordnet sind; die übrigen Sauerstoffatome stammen aus den Catecholatlignanden. Die Abstände zu den beiden Methoxy-Sauerstoffatomen betragen  $1.799(2)$  [ $1.830(2)$ ] Å und befinden sich im Einklang mit Befunden in Titan-Catecholaten bzw. -Alkoxiden<sup>45</sup>. Als Folge der  $\mu_2$ -verbrückenden Anordnung der Sauerstoffatome O(1) und O(20) liegen die Abstände Ti(1)–O(1/20) in **36** mit  $2.111(2)$  [ $2.120(2)$ ] Å um etwa  $0.1 - 0.2$  Å über den Abständen Ti(1)–O(2/21) zu den beiden terminalen Catechol-Sauerstoffatomen, von

denen die Bindung Ti(1)–O(2) aufgrund der Wasserstoffbrücke zum Solvensmolekül erwartungsgemäß die längere ist. Der von den Metallatomen und den beiden verbrückenden Sauerstoffatomen gebildete PdO<sub>2</sub>Ti-Ring ist um die O···O-Achse um 18° gefaltet. Der Abstand der beiden Metallzentren beträgt 3.24 Å.



**Abbildung 20:** Molekülstruktur von **36** im Kristall (H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

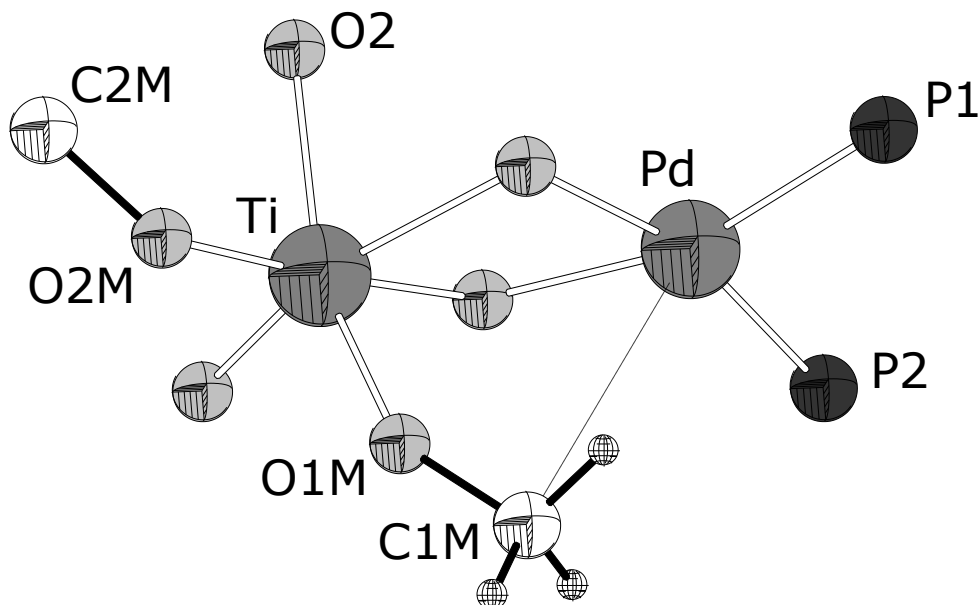
Wie auch in **27** sind in **36** die Catecholatligenanden asymmetrisch angeordnet; d. h. der Komplex besitzt aufgrund der *cis*-Anordnung der OMe-Coliganden nur noch  $C_1$ -Symmetrie. In diesem Fall ist die Pyramidalisierung an O(1) stärker ausgeprägt als an O(20) (Winkelsummen  $319.7^\circ$  bzw.  $345.7^\circ$ ). Auch in **36** ist der Chelatring, der das stärker pyramidalisierte Sauerstoffatom enthält derjenige, der nahezu senkrecht zum zentralen PdO<sub>2</sub>Al-Ring steht.

Auffällig an der Kristallstruktur ist die Stellung der Methyl-Gruppe an O(1M). Die Methoxygruppe ist so orientiert, dass sich die Methylgruppe in direkter Nachbarschaft des Palladiumatoms befindet (Pd(1)–C(1M) 3.390(2) Å). Diese Anordnung führt zu einer deutlichen Verzerrung der oktaedrischen Koordinationsgeometrie am Titan, der Winkel O(1M)–Ti(1)–O(2) beträgt  $159.59(10)^\circ$  und weicht damit deutlich vom Idealfall von  $180^\circ$  ab (vgl. Abbildung 21). Im Gegenzug zeigt der Winkel Ti–O(1M)–C(1M) ( $149.9(2)^\circ$ ) eine deutliche Aufweitung gegenüber Ti–O(2M)–C(2M) ( $139.5(2)^\circ$ ), die nicht erklärt werden kann. Bei idealer Orientierung der H-Atome würde der minimale Pd...H-Abstand etwa 2.4 Å betragen, was auf eine C–H...M- agostische Wechselwirkung hindeuten könnte<sup>77,78</sup>. Da aber bei der Strukturverfeinerung die H-Atome an C(1M) gesetzt und nicht gefunden wurden, lässt sich auf Basis der Röntgenstrukturanalyse keine Aussage über die Orientierung der H-Atome machen. Die <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR-Spektren in Lösung enthalten ebenfalls keinen Hinweis auf eine C–H...M-agostische Wechselwirkung. Daher konnte bislang noch nicht geklärt werden, ob es sich bei dem beschriebenen Strukturmerkmal um einen zufälligen Packungseffekt oder um eine intramolekulare C–H...M-Wechselwirkung handelt.

---

<sup>77</sup> a) M. Brookhart, M. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 250, 395–408; b) M. Lein, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 625–634; c) G. Minghetti, M. A. Cinellu, A. L. Bandini, G. Banditelli, F. Demartin, M. Manassero, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 315, 387–399; d) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 245–269.

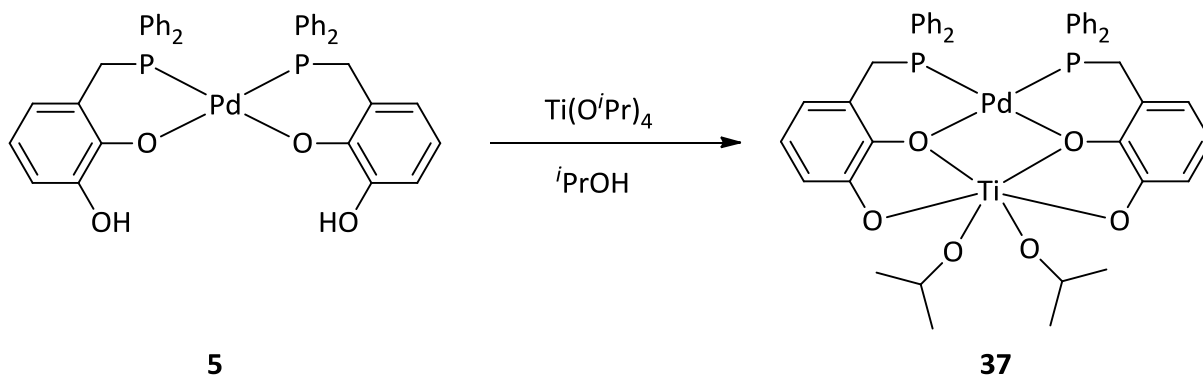
<sup>78</sup> R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2437–2450.



**Abbildung 21:** Reduzierte Darstellung der Koordinationsumgebung von Pd und Ti in kristallinem **36**. Der Abstand Pd(1)···C(1M) (3.390(2) Å) ist gestrichelt eingezeichnet.

Um nachzuprüfen, ob die spezielle Anordnung der Methoxy-Gruppe in **36** einen Sonderfall darstellt, sollte ein analog aufgebauter Palladium-Titan-Komplex mit zwei Isopropanolat-Liganden synthetisiert werden. Eine analoge Umsetzung von **5** mit dimerem Oxotitan(IV)-2,4-pentandionat in 2-Propanol verlief ohne Erfolg. Untersuchungen der Reaktionslösung mittels  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektroskopie zeigten ausschließlich nicht umgesetztes Edukt. Der gewünschte Komplex **37** konnte aber schließlich durch Umsetzung von **5** mit Tetraisopropylorthotitanat erhalten werden.

Synthese und Aufarbeitung von **37** entsprechen der Methode beim Methoxy-Titan-Komplex **36**. Analytische und spektroskopische Daten bestätigen, dass es sich bei dem isolierten Produkt um den bimetallichen Komplex **37** handelt, dessen Konstitution durch eine Röntgenstrukturanalyse bestimmt wurde.

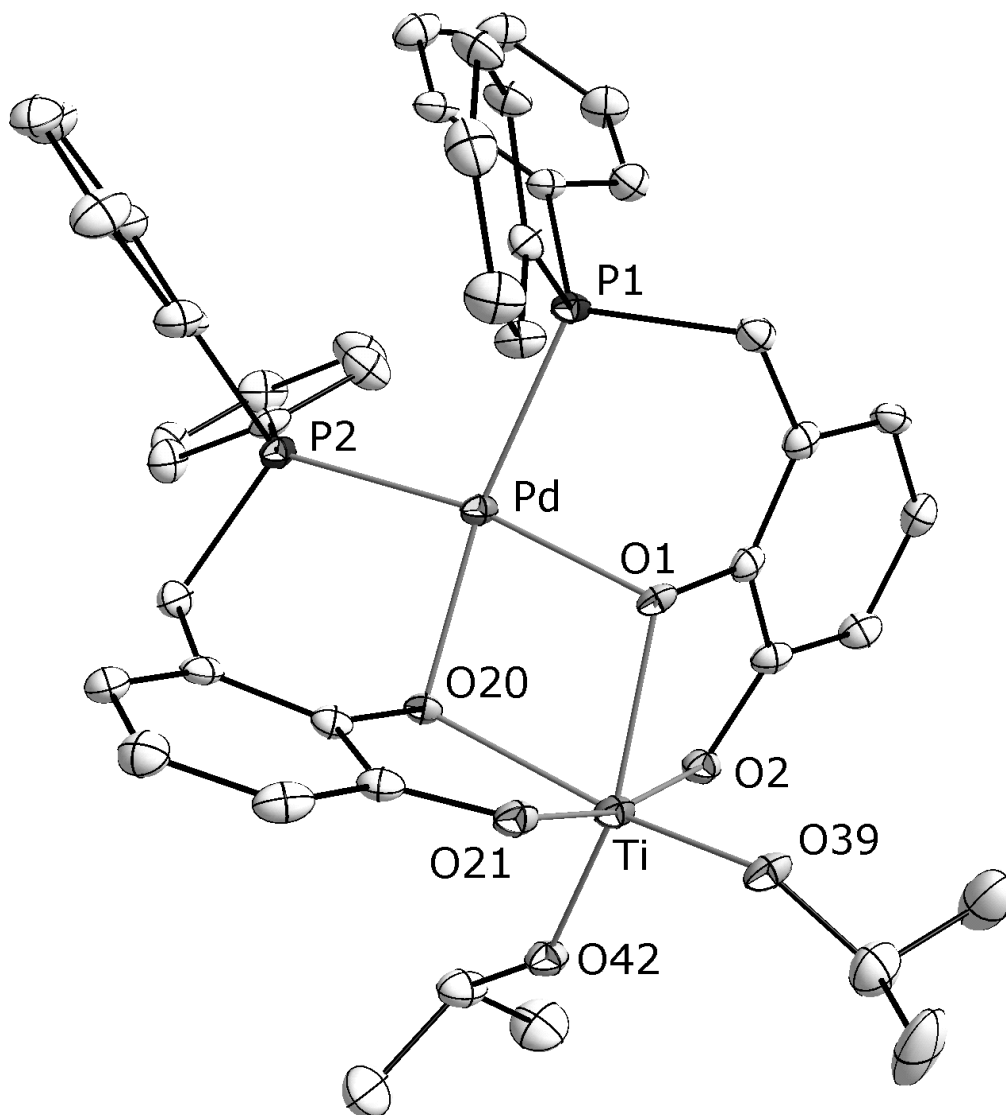


**Schema 37:** Synthese des zweikernigen Palladium-Titan-Komplexes **37**.

Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR- und  $^1\text{H}$  NMR-Spektren von **36** und **37** unterscheiden sich erwartungsgemäß nur in den Signalen der Alkoxygruppen. Die Signale der  $\text{O}^i\text{Pr}$ -Gruppen zeigen im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum zwei Septetts bei 3.99, bzw. 3.97 ppm ( $J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz) und ein Dublett bei 1.18 ppm ( $J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz) und weisen auf das Vorhandensein zweier unterschiedlicher Isopropanolat-Liganden hin.

Ein (+)-ESI-Massenspektrum zeigt Pseudo-Molekülonen bei  $m/z = 783.02$ ,  $797.03$ ,  $804.99$  und  $1567.02$  ( $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Ti}(\text{O})\text{H}]^+$ ,  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Ti}(\text{OMe})]^+$ ,  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Ti}(\text{O})\text{Na}]^+$  und  $[\{\text{Pd}(\text{L})_2\text{Ti}(\text{O})_2\}_2\text{H}]^+$ ), die durch Simulation der Isotopenmuster zugeordnet werden können.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse belegt, dass der Komplex in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/m$  mit vier mal zwei kristallographisch unterschiedlichen Molekülen pro Elementarzelle kristallisiert. Im Unterschied zum Methoxy-Titan-Komplex **36** enthalten die Kristalle keine kokristallisierten Solvensmoleküle. Im Kristallgitter liegen Doppelstränge der beiden kristallographisch unabhängigen Komplexmoleküle parallel zur  $b$ -Achse der Elementarzelle vor, diese Doppelstränge sind ihrerseits zu Schichten parallel zur  $bc$ -Ebene der Elementarzelle angeordnet.



**Abbildung 22:** Molekülstruktur eines der beiden Moleküle von **37** in der asymmetrischen Einheit im Kristall (H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die  $[Pd(L)_2]$ -Einheit ist im Wesentlichen nach dem bereits bekannten Muster aufgebaut und entspricht den bereits zuvor besprochenen Komplexen. Das Titan-Atom ist im Komplex **37** von sechs Sauerstoffatomen umgeben, die eine verzerrt-oktaedrische Koordinationsgeometrie um das Metallzentrum erzeugen. Zwei Isopropylreste sind *cis*-positioniert, die übrigen Sauerstoffatome stammen aus den Catecholatligenanden. Die Abstände zu den beiden Isopropyl-Sauerstoffatomen

betragen 1.799(4) [1.800(5)] und 1.804(4) [1.813(5)] Å und sind mit den Abständen zu den Methoxy-Sauerstoffatomen in **36** vergleichbar. Als Folge der  $\mu$ -verbrückenden Anordnung der Sauerstoffatome O(1) [O(45)] und O(20) [O(64)] liegen die Ti–O-Abstände zu diesen Sauerstoffatomen, wie in **36**, 0.1 – 0.2 Å über den Abständen zu den terminalen Catechol-Sauerstoffatomen. Die Isopropylgruppen sind in den beiden kristallographisch unabhängigen Molekülen unterschiedlich ausgerichtet. So zeigt nur im ersten Molekül das Methin-CH H(42) eine schwache intramolekulare C–H $\cdots$ O-Wasserstoffbrücke zum Sauerstoffatom O(20). In der zweiten kristallographisch unabhängigen Einheit sind die Isopropylgruppen so orientiert, dass beide CH-Protonen jeweils eine schwache C–H $\cdots$ O-Wasserstoffbrückenbindung zum selben Sauerstoffatom O(46) ausbilden. In der Folge sind die entsprechenden Abstände der terminalen Sauerstoffatome zum Titan in dieser Einheit unterschiedlich lang (vgl. Tabelle 3). Im Vergleich dazu sind die analogen Abstände der anderen asymmetrischen Einheit nahezu identisch. Der viergliedrige PdO<sub>2</sub>Ti-Ring, der von den beiden Metallatomen und den Sauerstoffatomen O(1) [O(64)] und O(20) [O(45)] gebildet wird, ist nahezu planar (zu den Daten vgl. Tabelle 10, Kapitel 5.3). Der Abstand der beiden Metallzentren beträgt 3.34 [3.36] Å.



**Tabelle 3:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Titan-Komplexe **36** und **37**:

Nr.	<b>36</b>	<b>37(1)</b>	<b>37(2)</b>
Pd-P(1)	2.2394(8)	2.2585(17)	2.2556(18)
Pd-P(2)	2.2375(8)	2.2614(16)	2.2609(18)
Pd-O(1)	2.102(2)	2.076(4)	2.076(4)
Pd-O(20)	2.036(2)	2.087(4)	2.083(4)
Ti-O(1)	2.111(2)	2.161(4)	2.177(4)
Ti-O(20)	2.120(2)	2.237(4)	2.245(4)
Ti-O(2)	2.033(2)	1.983(5)	1.991(5)
Ti-O(21)	1.929(2)	1.976(5)	1.943(5)
Ti-O(1A) <sup>a</sup>	1.799(2)	1.804(4)	1.813(5)
Ti-O(2A) <sup>a</sup>	1.830(2)	1.799(4)	1.800(5)
P(1)-Pd-P(2)	101.90(3)	101.25(6)	99.65(7)
O(1)-Pd-O(20)	77.33(8)	79.98(16)	79.73(17)
P(1)-Pd-O(1)	90.52(6)	88.98(12)	90.70(13)
P(2)-Pd-O(20)	91.74(6)	89.73(12)	89.99(13)
O(1)-Ti-O(20)	75.33(8)	74.92(15)	74.12(15)
O(1A)-Ti-O(2A)	96.64(10)	104.3(2)	103.4(2)
O(1)-Ti-O(2A)	108.65(10)	157.49(19)	156.9(2)
O(20)-Ti-O(1A)	91.25(9)	162.31(19)	159.9(2)
O(2)-Ti-O(21)	103.26(9)	168.09(19)	172.1(2)

<sup>a</sup> O(1A) und O(2A) kennzeichnen die Sauerstoffatome der Alkoxyliganden.

### 7.2.1.2 Molybdän(VI)- und Wolfram(VI)-Komplexe

Die Oxidation von Olefinen besitzt in der chemischen Industrie eine große Bedeutung. Neben dem bekanntesten und wichtigsten Verfahren zur Ethylenoxidation, dem Wacker-Verfahren<sup>79</sup>, stellt der Halcon/ARCO-Oxiran-Prozess<sup>80</sup> zur Epoxidation von Propen zu Propenoxid mittels Alkylhydroperoxiden mit einem Produktionsumfang von  $3 \cdot 10^6$  t/a (2003) ein weiteres bedeutendes Verfahren

<sup>79</sup> J. E. Baekvall, B. Akermark, S. O. Ljunggren, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2411–6.

<sup>80</sup> M. N. Sheng, G. J. Zajacek, Method for production of epoxides, GB Patent 1136923, **1968**; b) J. Kollar, Catalytic epoxidation of an olefinically unsaturated compound using an organic hydroperoxide as an epoxidizing agent, U.S. Patent 3.350.422, **1967**.

dar. Bei diesem Verfahren kommen Molybdän-Katalysatoren zum Einsatz, deren aktive Spezies in situ aus Mo(CO)<sub>6</sub> gebildet wird. Auch in biologischen Systemen finden sich MO-Haltige Enzyme, die bei Sauerstoff-übertragenden Reaktionen eine zentrale Rolle spielen<sup>81,82,83</sup>. Die Fähigkeit von Mo-Oxo-Verbindungen in Sauerstoff-übertragenden Reaktionen als Katalysatoren zu wirken, wurde in großem Umfang von R. H. Holm<sup>84,85</sup> untersucht. Aktuelle Untersuchungen von N. Mösch-Zanetti zeigen<sup>86</sup>, dass auch Wolfram-Oxo-Komplexe beträchtliche katalytische Aktivität in Sauerstoff-übertragenden Reaktionen zeigen. Daher erschien die Synthese entsprechender Mo- und W-Oxo-Komplexe der Form [Pd(L)<sub>2</sub>M'O<sub>2</sub>] bzw. [Pt(L)<sub>2</sub>M'O<sub>2</sub>] (M' = Mo(VI), W(VI)) als ein lohnendes Ziel.

Zur Synthese der Mo- und W-Komplexe wurde eine Lösung der entsprechenden Edukte **5** bzw. **6** und Dioxomolybdän(VI)-bis-2,4-pentandionat bzw. Dioxowolfram(VI)-bis-2,4-pentandionat in DCM bei Raumtemperatur gerührt. Je nach Kombination der beiden Metalle, begann sich nach einer mehr oder weniger langen Reaktionszeit ein Niederschlag abzuscheiden. Nach Aufarbeitung konnten feinkristalline Produkte isoliert werden, die analytisch und spektroskopisch als bimetallische Komplexe **38** bis **41** identifiziert wurden. In drei von vier Fällen konnte

---

<sup>81</sup> L. Stryer, *Biochemie 5th ed.*, W. H. Freeman and Co. NY, **1995**

<sup>82</sup> a) J. McMaster, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **2004**, *100*, 611–632; b) J. McMaster, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **2006**, *102*, 564–583; c) J. McMaster, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **2007**, *103*, 492–517; d) R. R. Mendel, *J. Exp. Bot.* **2007**, *58*, 2289–96.

<sup>83</sup> J. T. Spence, *Coord. Chem Rev.* **1983**, *48*, 59–82.

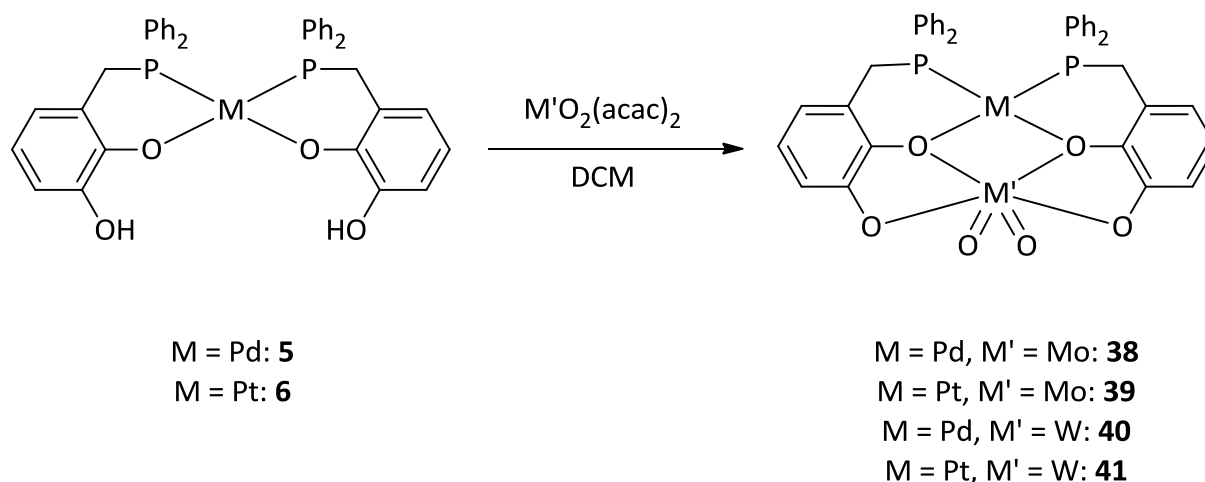
<sup>84</sup> a) R. H. Holm, *Coord. Chem Rev.* **1990**, *100*, 183–221; b) K. M. Sung, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1931–43; c) R. H. Holm, E. I. Solomon, A. Majumdar, A. Tenderholt, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 993–1015.

<sup>85</sup> R. H. Holm, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1401–49.

<sup>86</sup> a) M. Volpe, N. C. Mösch-Zanetti, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1440–9; b) J. A. Schachner, P. Traar, C. Sala, M. Melcher, B. N. Harum, A. F. Sax, M. Volpe, F. Belaj, N. C. Mösch-Zanetti, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7642–9; c) M. E. Judmaier, C. Holzer, M. Volpe, N. C. Mösch-Zanetti, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9956–66; d) R. Mayilmurugan, B. N. Harum, M. Volpe, A. F. Sax, M. Palaniandavar, N. C. Mösch-Zanetti, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 704–13; e) R. Mayilmurugan, B. N. Harum, M. Volpe, A. F. Sax, M. Palaniandavar, N. C. Mösch-Zanetti, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 704–13; f) T. Arumuganathan, R. Mayilmurugan, M. Volpe, N. C. Mösch-Zanetti, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7850–7.

die Konstitution der Komplexe durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse an durch Umkristallisieren aus Acetonitril erhaltenen Proben bestätigt werden. Im Fall von **40** konnten trotz wiederholter Versuche keine geeigneten Einkristallproben durch Umkristallisieren des Produkts aus verschiedenen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen erhalten werden. In der Summe belegen die analytischen und spektroskopischen Befunde jedoch eindeutig das Vorliegen des heterobimetallischen Komplexes **40**.

Die Komplexe unterscheiden sich zum einen in ihrer Löslichkeit. Die W-Komplexe sind in DCM und Acetonitril schwerer löslich als die Mo-Komplexe, die Pt-Komplexe sind wiederum schwerer löslich als die Pd-Komplexe. Damit ergibt sich eine Reihenfolge mit abnehmender Löslichkeit: (Pd,Mo) > (Pt,Mo) > (Pd,W) > (Pt,W). Zum anderen ist die hohe thermische Stabilität der W-Komplexe auffallend, die sich erst oberhalb 400 °C ohne zu schmelzen zersetzen. Auch die Mo-Komplexe schmelzen nicht. Sie zersetzen sich bei Temperaturen über 250 °C.



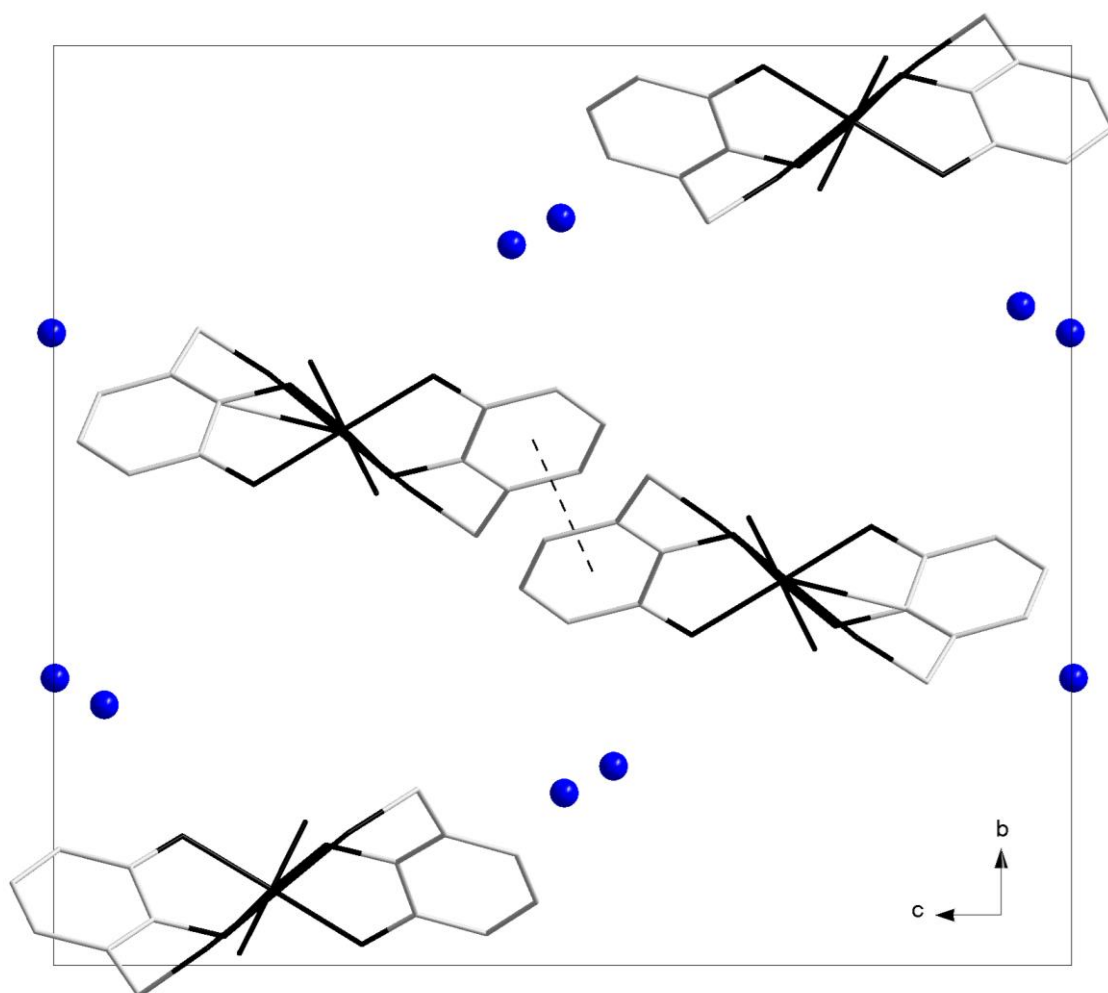
**Schema 38:** Synthese der Palladium- und Platinkomplexe von M' = Molybdän(VI) (**38,39**) und M' = Wolfram(VI) (**40,41**).

Die NMR-Spektren der Komplexe **38** bis **41** unterscheiden sich bis auf das Auftreten von Pt-Satelliten in den entsprechenden Pt-Komplexen **39** und **41** nicht signifikant voneinander. Das  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum zeigt in allen vier Fällen ein einzelnes scharfes Singulett, was auf das Vorliegen eines einzigen Produkts schließen lässt. Die Koordinationsverschiebungen der Signale im  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum infolge Bildung der bimetallichen Komplexe gegenüber den monometallischen Komplexen **5** und **6** fällt bei den Pt-Komplexen ( $\approx 10$  ppm) geringer aus als bei den Pd-Komplexen ( $\approx 16$  ppm), die Beträge der Pt-P-Kopplungen liegen mit 4165 Hz (**39**) und 4192 Hz (**41**) um gut 6 % höher als in **6**. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum wird der Unterschied zum freien Liganden **1** durch die Aufspaltung des Dubletts der beiden isochronen benzyliischen Protonen in zwei Multipletts deutlich. Ursache dieses Effekts ist, dass die sechsgliedrigen Chelatringe in den Mehrkernkomplexen konformativ stabil sind und eine Ringinversion stark verlangsamt oder völlig eingefroren wird. Die benzyliischen Protonen sind dann anisochron und ihre Signale bilden den AA'BB'-Teil eines AA'BB'XX'-Spinsystems. Das Signal der beiden freien OH-Gruppen der Catecholeinheit tritt nicht mehr auf. Die übrigen Signale unterscheiden sich nur geringfügig von denen des freien Liganden.

Die (+)-ESI-Massenspektren zeigen Pseudo-Molekülonen, deren Entstehung durch Anlagerung eines Protons, bzw. eines  $\text{Na}^+$ -Ions an die entsprechenden Neutralkomplexe  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{M}'\text{O}_2]$  bzw.  $[\text{Pt}(\text{L})_2\text{M}'\text{O}_2]$  ( $\text{M}' = \text{Mo}(\text{VI}), \text{W}(\text{VI})$ ) erklärt werden.

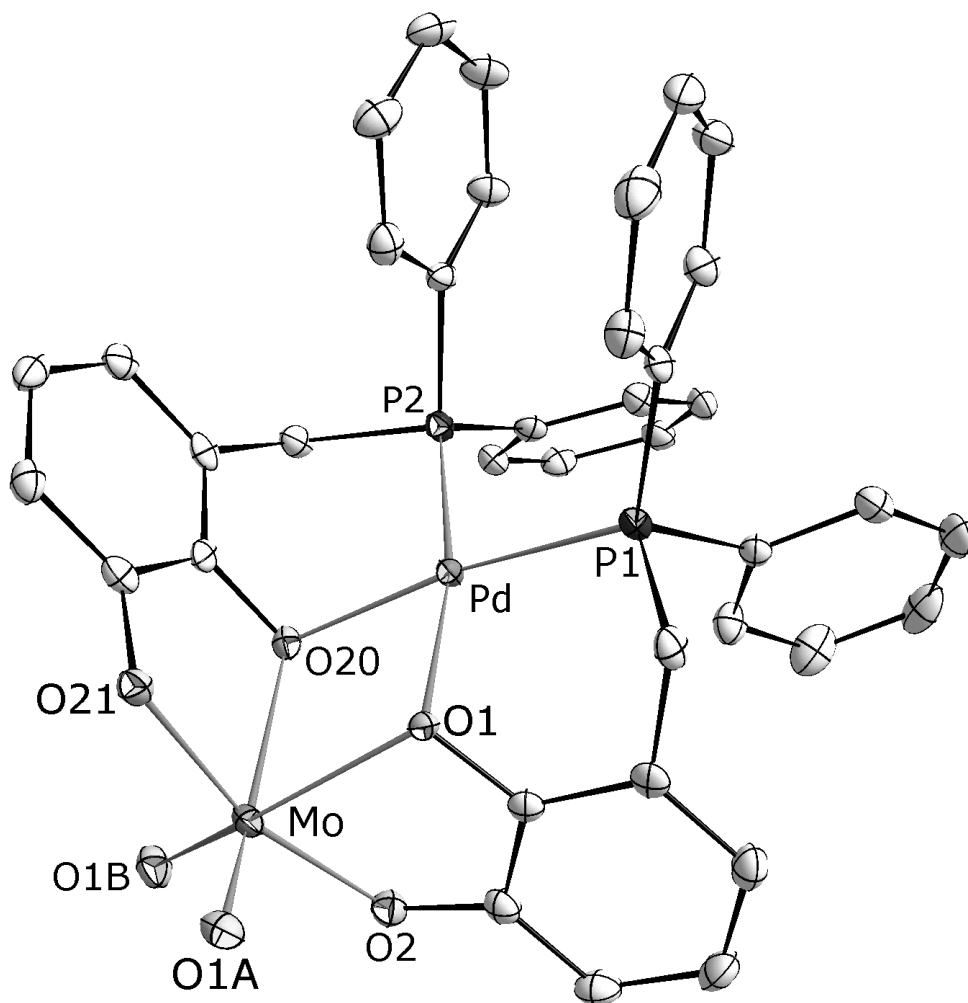
Die Röntgenstrukturanalysen zeigen, dass die Komplexe  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{MoO}_2]$  **38** bzw.  $[\text{Pt}(\text{L})_2\text{WO}_2]$  **41** als Solvate in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/n$  mit  $Z = 4$  kristallisieren. Im Unterschied dazu kristallisiert der Komplex  $[\text{Pt}(\text{L})_2\text{MoO}_2]$  **39** in der triklinen Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$  mit  $Z = 2$  ohne zusätzlichen Einbau von Solvensmolekülen. Die Kristallstrukturen der Solvate zeigen schwache C–H $\cdots$ O-Wasserstoffbrücken zwischen den Oxo-Liganden und Solvensmolekülen. Die Anordnung von **38** und **39** im Kristall kann als Ansammlung isolierter Komplexmoleküle ohne signifikante

intermolekulare Wechselwirkung beschrieben werden. Die Komplexmoleküle von **41** sind im Kristall so angeordnet, dass die  $C_2$ -Achse parallel zur  $a$ -Achse der Elementarzelle verläuft. Der Aufbau des Kristalls besteht aus gewellten Doppelschichten der Komplexmoleküle, die parallel zur  $ab$ -Ebene der Elementarzelle verlaufen und die innerhalb der Doppelschichten zusätzlich durch  $\pi$ -Stacking zwischen Catecholringen ( $d = 3.46(1) \text{ \AA}$ ) stabilisiert werden. Die Solvensmoleküle befinden sich in den Zwischenräumen der Komplexmoleküle.



**Abbildung 23:** Lageskizze der Schichten von **41** in der Elementarzelle. H-Atome und Phenylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Blick entlang  $a$ , die blauen Kugeln kennzeichnen die Lage der Solvensstickstoffatome, die gestrichelte Linie kennzeichnet den kürzesten Abstand der beiden benachbarten Catechol- $\pi$ -Systeme innerhalb der senkrecht verlaufenden Doppelschicht (eine Doppelschicht pro Elementarzelle).

Die Molekülstrukturen der drei Komplexe **38**, **39** und **41** unterscheiden sich nicht signifikant voneinander, in Abbildung 24 ist daher **38** stellvertretend für alle drei Komplexe abgebildet. Eine Gegenüberstellung von Abständen und Winkeln kann Tabelle 4 entnommen werden.



**Abbildung 24:** Molekülstruktur von **38** im Kristall (H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Struktur der  $[Pd(L)_2]$ -Einheit entspricht dem Muster der Aluminium- und Titan-Komplexe (vide supra). Als Folge der  $\mu_2$ -verbrückendenden Anordnung der

Sauerstoffatome O(1) und O(20) sind die Abstände M'O(1)/O(20) geringfügig länger als die Abstände zu den beiden terminalen Catechol-Sauerstoffatomen. Beide Metallatome M und M' sowie die Sauerstoffatome O(1) und O(20) bilden einen viergliedrigen MO<sub>2</sub>M'-Ring, der gemeinsam mit Palladium und beiden Phosphor-Atomen ein zusammenhängendes koplanares System ergibt. Der Abstand der beiden Metallzentren liegt oberhalb der Summe der Kovalenzradien beider Metalle, eine intermetallische Wechselwirkung kann somit ausgeschlossen werden. Das M'-Atom ist umgeben von sechs Sauerstoffatomen, die zusammen eine verzerrt-oktaedrische Koordinationsgeometrie um das Metallzentrum erzeugen, die Abstände zu den beiden Oxidliganden sind nicht weiter auffällig <sup>45</sup>.

**Tabelle 4:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in den heterobimetallischen Molybdän- und Wolfram-Komplexe **38**, **39** und **41**:

Nr.	38	39	41
M-P(1)	2.2488(8)	2.2386(5)	2.2253(6)
M-P(2)	2.2572(7)	2.2336(5)	2.2308(6)
M-O(1)	2.0757(17)	2.0828(12)	2.0678(16)
M-O(20)	2.0942(19)	2.0897(12)	2.0750(17)
M'-O(1)	2.2121(19)	2.2868(12)	2.2731(17)
M'-O(20)	2.2928(18)	2.2861(12)	2.2481(17)
M'-O(2)	1.995(2)	1.9893(14)	1.9947(17)
M'-O(21)	1.991(2)	1.9839(13)	1.9786(17)
M'-O(1A)	1.7014(19)	1.7003(13)	1.7192(18)
M'-O(1B)	1.703(2)	1.6998(14)	1.7124(18)
P(1)-M-P(2)	99.12(3)	99.150(19)	99.93(2)
O(1)-M-O(20)	77.71(7)	78.15(5)	76.49(7)
P(1)-M-O(1)	90.88(6)	91.50(4)	91.32(5)
P(2)-M-O(20)	92.29(5)	91.35(4)	92.30(5)
O(1)-M'-O(20)	70.98(6)	70.22(4)	69.11(6)
O(1A)-M'-O(1B)	107.44(10)	107.10(7)	106.98(9)
O(1)-M'-O(1B)	155.48(9)	157.62(6)	157.08(8)
O(20)-M'-O(1A)	158.55(8)	158.17(5)	155.00(7)
O(2)-M'-O(21)	163.91(8)	161.32(5)	164.66(7)

## 7.2.2 Übergangsmetallkomplexe mit der Koordinationszahl 5 an M'

Bei dieser Gruppe von Verbindungen handelt es sich um Komplexe, der allgemeinen Formel  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{M}'\text{X}]$ , die ein fünffach koordiniertes Metallzentrum M' mit ganz oder teilweise gefüllter d-Schale aufweisen. Die sich daraus ergebende Koordinationsgeometrie stellt in allen Fällen eine mehr oder weniger verzerrte tetragonale Pyramide dar, an deren Spitze sich der Coligand befindet. Zu dieser Gruppe zählen bimetallische Komplexe von Palladium mit Vanadium(IV), Eisen(III), Cobalt(II) und Zink(II). Bei dieser Gruppe von Verbindungen ist der Coligand X ein  $\sigma/\pi$ -Donorligand, der die hohen Oxidationsstufen stabilisieren kann.

### 7.2.2.1 Vanadyl(IV)-Komplexe

Oxovanadiumverbindungen sind z. T. schon seit über einhundert Jahren als heterogene Katalysatoren industrieller Standard, z. B. beim Kontaktverfahren zur Schwefelsäureproduktion<sup>87</sup>. Sie kommen vielfach in der homogenen Katalyse zum Einsatz, darunter als Dioxygenasen<sup>88</sup>. Das Einsatzgebiet von Oxovanadiumverbindungen in der Medizin reicht von deren Wirkung als Insulin-Mimetika, deren Wirksamkeit in zahlreichen Studien nachgewiesen wurde<sup>89,90</sup>, bis zum Einsatz bei in-vitro-Testreihen zur Krebsbekämpfung von Lungen- und Leberkrebszellen<sup>91</sup>. Der Ionenradius von  $\text{V}^{4+}$  ist vergleichbar dem Ionenradius von  $\text{Ga}^{3+}$ . Zudem verfügt Vanadium(IV), im Gegensatz zu späteren Übergangsmetallen in hohen Oxidationsstufen, über nur ein ungepaartes Elektron, was die Untersuchung durch Standardmethoden, wie NMR- und ESR-Spektroskopie erleichtert. Eine

---

<sup>87</sup> A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* 102. Auflage, de Gruyter, Berlin 2007

<sup>88</sup> A. M. Morris, C. G. Pierpont, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A* **2009**, 309, 137–145,

<sup>89</sup> a) D. Rehder, *Chem. Unserer Zeit* **2010**, 44, 322–331; b) D. Sanna, P. Buglyó, G. Micera, E. Garribba, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2010**, 15, 825–39; c) S. S. Amin, K. Cryer, B. Zhang, S. K. Dutta, S. S. Eaton, O. P. Anderson, S. M. Miller, B. a Reul, S. M. Brichard, D. C. Crans, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 406–16; d) A. Levina, P. A. Lay, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 11675–86.

<sup>90</sup> T. Kiss, T. Jakusch, D. Hollender, Á. Dörnyei, É. a. Enyedy, J. C. Pessoa, H. Sakurai, A. Sanz-Medel, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 1153–1162.

<sup>91</sup> Z. Chi, L. Zhu, X. Lu, *J. Mol. Struct.* **2011**, 1001, 111–117.



Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen mit Vanadium(IV)-Verbindungen schien daher erstrebenswert.

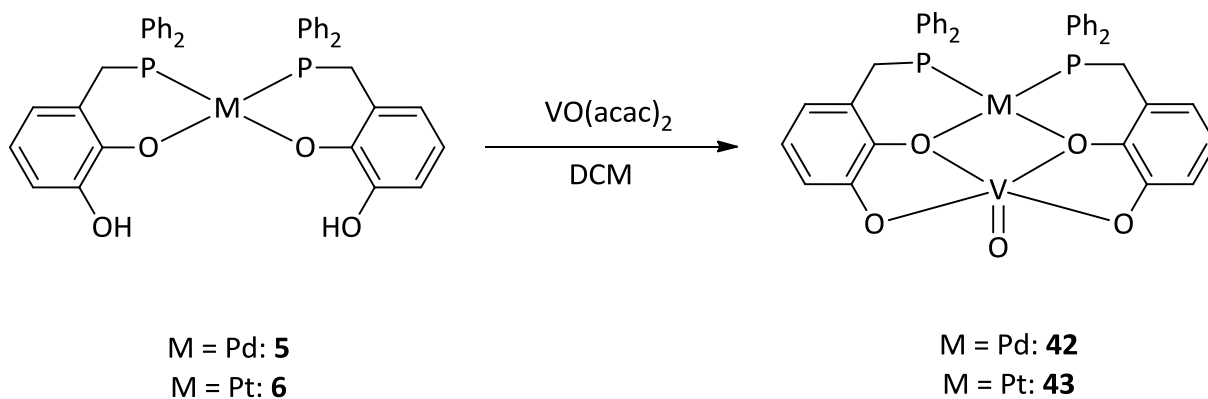
Ausgehend von den Befunden, dass ein  $V^{4+}$ -Kation sowohl einen ähnlichen Ionenradius wie ein  $Ga^{3+}$ -Kation als auch eine hohe Tendenz zur Bildung fünffach koordinierter Komplexe mit tetragonal-pyramidaler Koordinationsgeometrie besitzt<sup>92</sup>, sollte eine Vanadyleinheit  $VO^{2+}$  ohne weiteres den Platz des  $GaCl^{2+}$ -Fragments im Komplex **33** einnehmen können, ohne dass größere geometrische Verzerrungen der Struktur notwendig würden. Eine solche Koordinationsgeometrie wird gemäß der Bent'schen Regel<sup>93</sup> durch einen elektronegativen Liganden in apicaler Position stabilisiert, da der s-Charakter der an der Bindung beteiligten Orbitale an dieser Position am geringsten ist. Der sterisch anspruchslose Oxoligand vereinigt daher geometrische und elektronische Eigenschaften, die sich in der Summe positiv auf die Bildungstendenz eines bimetallischen Komplexes auswirken sollten.

In der Tat gelang die Synthese der Vanadylkomplexe **42** und **43** glatt nach der im vorangegangenen Abschnitt geschilderten Methode durch Umsetzung von **5** bzw. **6** mit Oxovanadium(IV)-acetylacetonat im Verhältnis 1:1 in Dichlormethan. Die Produkte wurden nach Aufarbeitung als feinkristalline Feststoffe isoliert und durch Elementaranalyse sowie spektroskopische Daten und Einkristall-Röntgenstrukturanalysen charakterisiert.

---

<sup>92</sup> a) P. Bis, S. R. Cooper, Y. B. Koh, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5092–5102; b) T. M. Dewey, D. Justin, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1729–1738.

<sup>93</sup> a) H. A. Bent, *J. Chem. Educ.* **1960**, *37*, 616; b) H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *221*, 509.



**Schema 39:** Synthese der zweikernigen Vanadyl(IV)-Palladium- und Vanadyl(IV)-Platinkomplexe **42** und **43**.

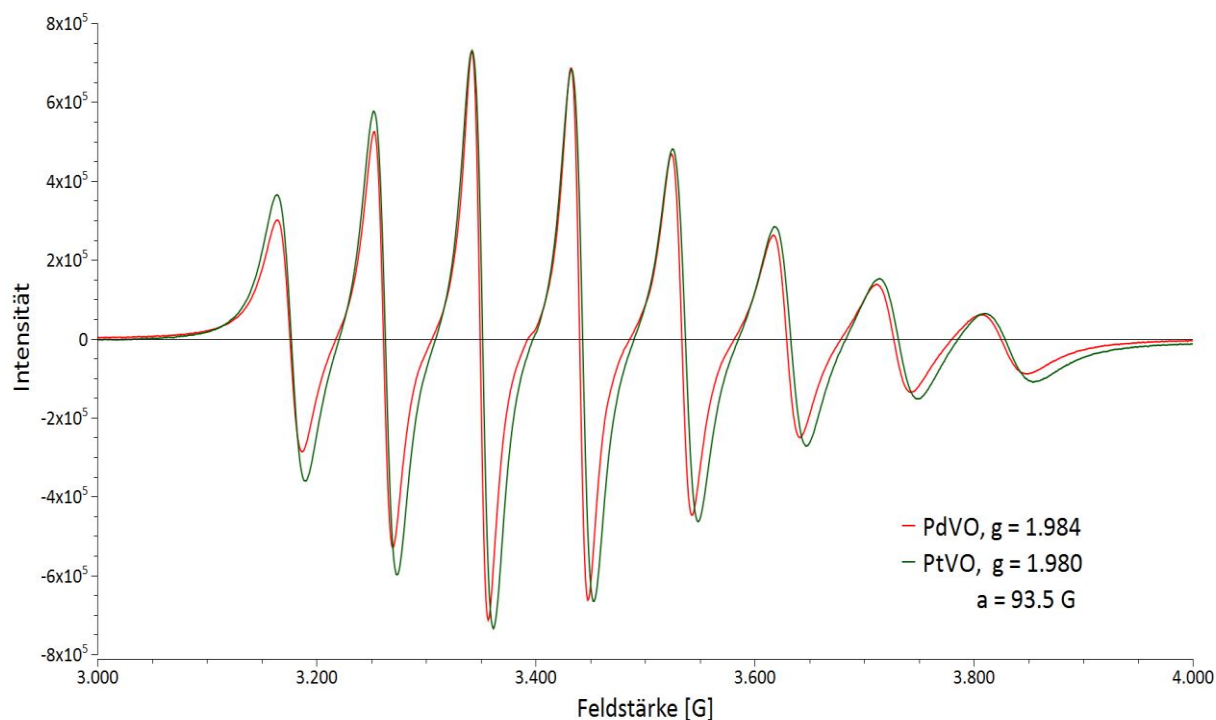
Die  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektren von **42** und **43** unterscheiden sich deutlich in ihren Signalen. Während im Spektrum der Pd-Verbindung ein stark verbreitertes Singulett bei 77 ppm zu beobachten ist, zeigt das Spektrum des Pt-Komplexes ein scharfes Singulett mit deutlichen Pt-Satelliten ( $J_{\text{PtP}} = 3918 \text{ Hz}$ ). Die  $^1\text{H}$  NMR-Spektren beider Komplexe sind aufgrund ihrer paramagnetischen Natur nicht auswertbar.

Die (+)-ESI-Massenspektren zeigen Pseudo-Molekülonen von jeweils zwei Spezies, deren Entstehung durch Anlagerung eines Protons bzw. eines  $\text{Na}^+$ -Kations an die entsprechenden Neutralkomplexe  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{VO}]$  bzw.  $[\text{Pt}(\text{L})_2\text{VO}]$  erklärt werden können.

Die ESR-Spektren beider Komplexe zeigen ein für Vanadylverbindungen charakteristisches Oktett<sup>94</sup>. Die Multiplizität ergibt sich aus der Hyperfeinkopplung des einzelnen d-Elektrons mit dem Kern  $^{51}\text{V}$  ( $I = 7/2$ ), die Hyperfeinkopplungskonstante  $a$  beträgt 93.5 G. Der g-Faktor wird zu 1.984 bestimmt und ist ebenfalls charakteristisch für Vanadylverbindungen mit metallzentriertem

<sup>94</sup> a) D. C. Crans, A. R. Khan, M. Mahroof-Tahir, S. Mondal, S. M. Miller, A. la Cour, O. P. Anderson, T. Jakusch, T. Kiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3337–3345; b) G. P. Vishnevskaja, R. S. Saphin, L. S. Molotshnikov, I. N. Lipunov, E. I. Kazantsev, *Mol. Phys.* **1977**, *34*, 1329–1342.

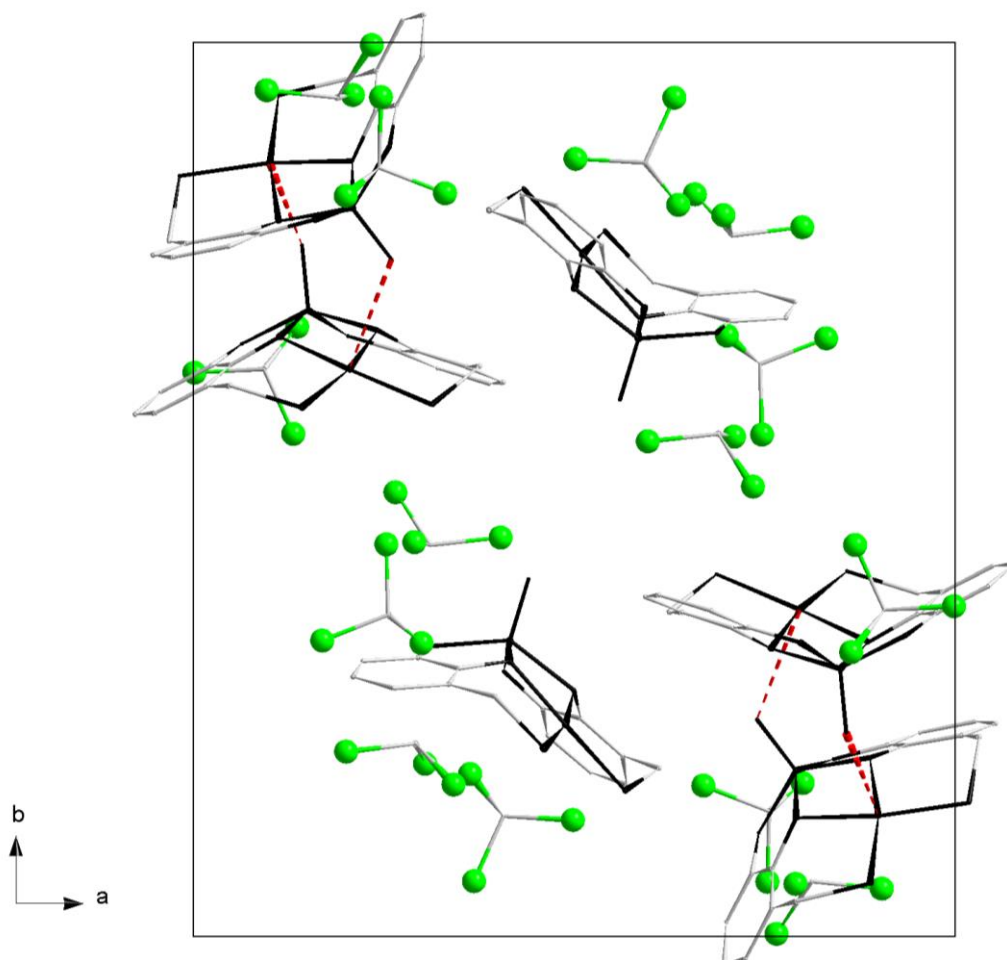
Elektron <sup>94</sup>. Aufgelöste Hyperfeinaufspaltungen, die auf eine nennenswerte Delokalisation von Spindichte auf den Catecholphosphanliganden schließen lassen, sind nicht zu beobachten.



**Abbildung 25:** Vergleich der ESR-Spektren von Pd-Komplex **42** (rot) und Pt-Komplex **43** (grün).

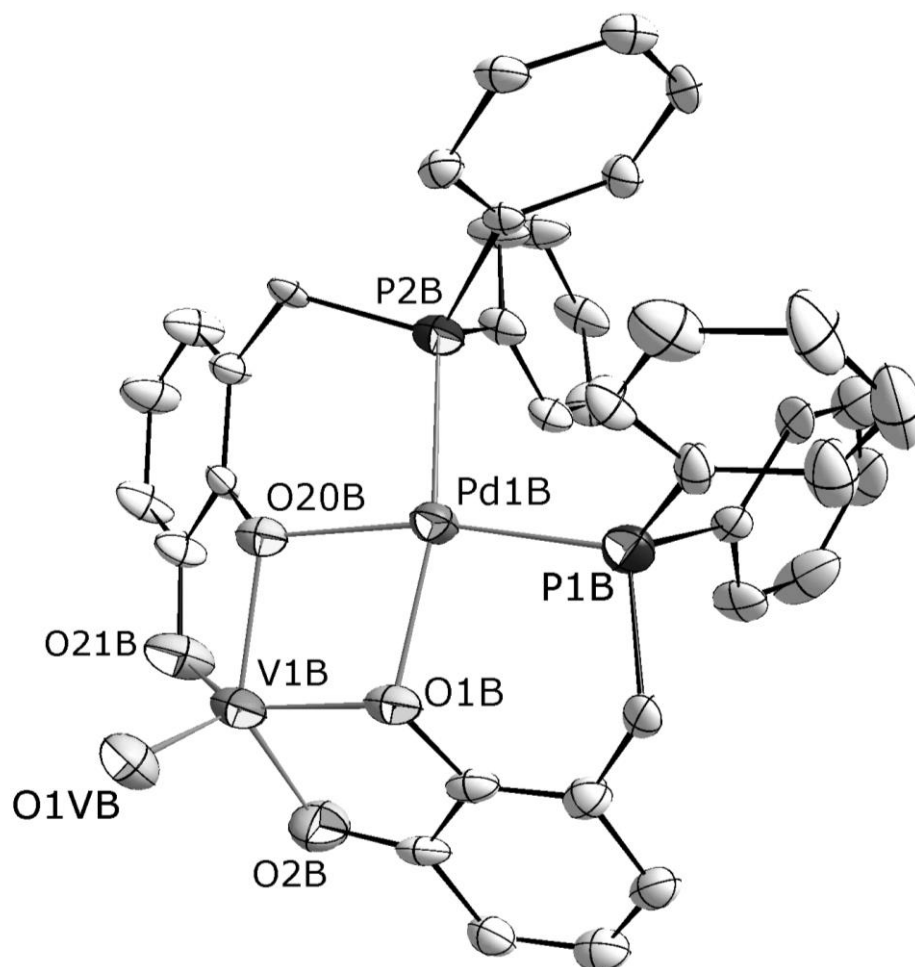
Die Einkristall-Proben für die Röntgenstrukturanalysen wurden durch Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3$  (**42**) bzw.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (**43**) erhalten. Beide Komplexe kristallisieren isotyp als Solvate in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit zwölf Komplexmolekülen pro Elementarzelle. Die Komplexmoleküle sind innerhalb des Kristallgitters aus Clustern von drei kristallographisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit aufgebaut. Die individuellen Moleküle sind durch zahlreiche schwache  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken miteinander verbunden, deren Bildung nicht mit signifikanten Verzerrungen intramolekularer Bindungsparameter einhergeht. Die Solvensmoleküle befinden sich überwiegend in der Nachbarschaft

eines der drei kristallographisch unabhängigen Moleküle (**42(B)** und **43(A)**) und sind mit diesem über schwache C–H...Cl-Wasserstoffbrückenbindungen verbunden.



**Abbildung 26:** Lageskizze der Moleküle von **42** in der Elementarzelle. H-Atome und Phenylgruppen wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Blick entlang *c*, die grünen Kugeln kennzeichnen die Lage der Solvenschloratome, die rot gestrichelten Linien kennzeichnen die kurzen O(1VA)···Pd(1C)-Abstände (2.6892(2) bzw. 3.0242(2) Å) zwischen zwei der drei kristallographisch unabhängigen Moleküle.

Da sich die Komplexe nicht signifikant voneinander unterscheiden, ist in Abbildung 27 stellvertretend nur eines der drei kristallographisch unabhängigen Komplexmoleküle von **42** abgebildet. Eine Aufstellung relevanter Abstände und Winkel kann Tabelle 5 entnommen werden.



**Abbildung 27:** Molekülstruktur eines der drei kristallographisch unabhängigen Komplexmoleküle von **42** im Kristall (H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Der Aufbau der  $[Pd(L)_2]$ -Einheit entspricht dem Muster des Gallium-Komplexes **33**. Als Folge der  $\mu_2$ -verbrückendenden Anordnung der Sauerstoffatome O(1) und O(20) sind die Abstände V–O(1)/O(20) geringfügig länger als die Abstände zu den beiden terminalen Catechol-Sauerstoffatomen. Der viergliedrige  $MO_2V$ -Ring, der von beiden Metallatomen und den Sauerstoffatomen O(1) und O(20) gebildet wird, ist in **42** und **43** ähnlich stark gefaltet wie im Gallium-Komplex **33**. Der intramolekulare Metall-Metall-Abstand liegt oberhalb der Summe der Kovalenzradien, eine intermetallische

Wechselwirkung kann somit ausgeschlossen werden. Das Vanadium<sup>4+</sup>-Kation ist umgeben von fünf Sauerstoffatomen, die zusammen eine verzerrte quadratisch pyramidale Koordinationsgeometrie um das Metallzentrum erzeugen; die Oxo-Liganden bilden jeweils die Pyramidenspitze. Die Abstände zu den Oxidliganden sind nicht weiter auffällig <sup>45</sup>.

**Tabelle 5:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] in den Komplexen **42** und **43**

Nr. <sup>a</sup>	<b>42</b>			<b>43</b>		
	A	B	C	A	B	C
M-P(1)	2.236(3)	2.252(3)	2.232(3)	2.2113(1)	2.2278(1)	2.2059(1)
M-P(2)	2.250(3)	2.246(3)	2.252(3)	2.2336(2)	2.2203(2)	2.2260(1)
M-O(1)	2.076(7)	2.088(7)	2.102(7)	2.0820(2)	2.0561(2)	2.0618(2)
M-O(20)	2.060(7)	2.061(7)	2.056(8)	2.0137(1)	2.0859(1)	2.0937(1)
V-O(1)	2.003(7)	2.026(8)	2.011(9)	2.0421(1)	2.0373(2)	2.0306(1)
V-O(20)	2.000(7)	2.003(7)	1.986(8)	2.0036(2)	2.0273(1)	1.9897(1)
V-O(2)	1.946(8)	1.950(8)	1.933(9)	1.9099(1)	1.9372(2)	1.9429(1)
V-O(21)	1.944(7)	1.937(9)	1.955(8)	1.9441(2)	1.9436(1)	1.9607(1)
V-O(1V)	1.611(8)	1.580(9)	1.601(9)	1.5899(1)	1.6072(1)	1.5952(2)
M-V	3.147(2)	3.174(2)	3.185(2)	3.1662(4)	3.1913(3)	3.1675(3)
P(1)-M-P(2)	100.60(11)	100.68(11)	100.26(12)	100.928(4)	101.251(4)	99.943(3)
O(1)-M-O(20)	76.5(3)	75.7(3)	74.5(3)	76.498(4)	75.533(4)	75.752(3)
P(1)-M-O(1)	91.6(2)	92.2(2)	93.5(3)	92.288(4)	91.151(4)	92.368(4)
P(2)-M-O(20)	91.0(2)	91.4(2)	91.6(2)	90.460(4)	92.056(4)	91.817(4)
O(1)-V-O(20)	79.6(3)	78.4(3)	78.1(3)	77.632(4)	77.235(4)	78.778(3)
O(2)-V-O(21)	90.8(3)	90.5(4)	90.4(4)	91.767(4)	92.181(4)	92.225(4)
O(1)-V-O(2)	81.7(3)	81.8(3)	81.3(4)	81.524(4)	81.950(4)	80.929(4)
O(20)-V-O(21)	81.8(3)	81.9(3)	81.9(3)	81.675(4)	81.207(4)	80.294(4)

<sup>a</sup> A/B/C: kristallographisch unabhängige Moleküle der asymmetrischen Einheit.

Ein Vergleich der geometrischen Daten von **42** und **43** in Tabelle 5 unterstreicht die Ähnlichkeit der beiden Komplexe beim formalen Ersatz von Pd(II) durch Pt(II). Ferner bestehen Unterschiede der drei kristallographisch unabhängigen Moleküle

untereinander, sowohl bei **42** als auch bei **43**. In **42(A)** führt eine Aufweitung des Winkels O(1)–V–O(20) zu einem verkürzten Pd⋯V-Abstand, in **42(C)** ist der Abstand Pd–O(1) vergrößert; die beiden benachbarten Winkel O(1)–Pd–O(20) und P(1)–Pd–O(1) sind verkleinert bzw. vergrößert. In **43(B)** liegt ein deutlich verlängerter Abstand V–O(20) vor, der Pt⋯V-Abstand verlängert sich dadurch ebenfalls. In **43(C)** ist der Winkel P(1)–Pt–P(2) kleiner, ebenso der Winkel O(20)–V–O(21), wodurch der angrenzende Winkel O(1)–V–O(20) aufgeweitet wird. In **43(A)** ist die Differenz der Pt–O-Abstände mit 0.0683(2) Å am größten und der Abstand V–O(2) am kürzesten. Der P(2)–Pt–O(20)-Winkel ist hier ebenfalls am kleinsten. Die Betrachtung zeigt, dass sich in beiden Fällen die drei kristallographisch unabhängigen Moleküle gruppieren lassen. Jeweils zwei der drei Moleküle stehen in einer wechselseitigen Beziehung miteinander, das dritte weist eigenständige Merkmale auf.

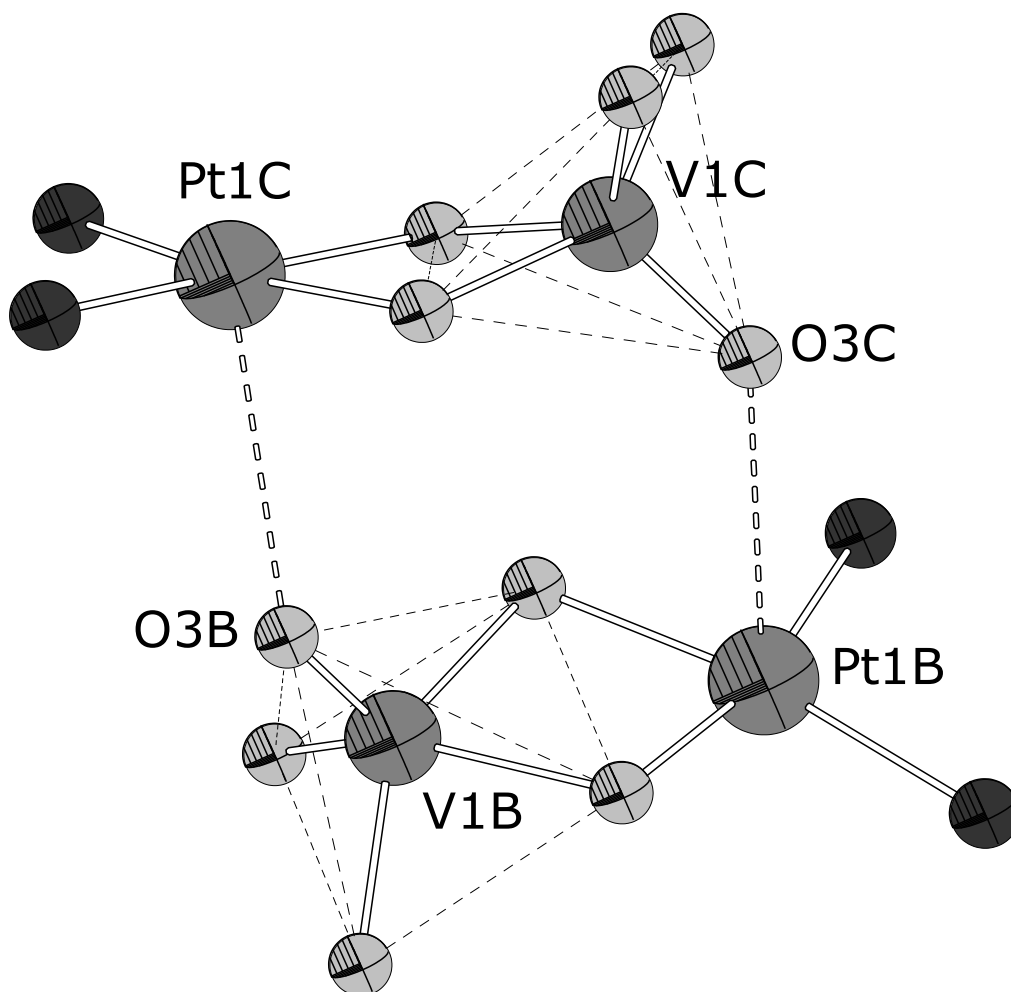
**Tabelle 6:** Abstände und Winkel der dimeren Einheiten in **42** und **43**:

	Abstand [Å]	Winkel [°] <sup>a</sup>
Pd(1A)- O(1VC)	3.0242(2)	122.553(6)
Pd(1C)- O(1VA)	2.6892(2)	138.350(6)
Pt(1C)- O(1VB)	3.0817(2)	118.287(6)
Pt(1B)- O(1VC)	3.1204(2)	129.741(6)

<sup>a</sup> angegeben ist der Winkel M–O–V.

Die festgestellten wechselseitigen Beziehungen zwischen einzelnen kristallographisch unabhängigen Molekülen lassen sich verdeutlichen, wenn intermolekulare Abstände in die Betrachtungen mit einbezogen werden. Zwei der drei Pd- bzw. Pt-Komplexe liegen im Kristall als Dimere vor, die bemerkenswert kurze Abstände zu Oxo-Liganden eines benachbarten Komplexes aufweisen. Da die beiden dimeren Strukturen der Pd- und Pt-Komplexe sich nicht signifikant

voneinander unterscheiden, ist in Abbildung 28 stellvertretend nur eine reduzierte Darstellung des Pt-Komplexes **43** abgebildet. In Tabelle 6 sind die M–O-Abstände und M–O–V-Winkel zusammengefasst.



**Abbildung 28:** Reduzierte Darstellung der dimeren Einheit in **43**.



### 7.2.2.2 Eisen(III)-, Vanadium(III)- und Cobalt(II)-Komplexe

Eisenverbindungen spielten in den verschiedensten Verbreitungsgebieten des Menschen die Jahrhunderte hindurch eine große Rolle, sie waren und sind immer wieder Gegenstand zeitgenössischer Kultur und Technik. Die Geschichte ihrer Verwendung reicht von natürlichen Eisenmineralien als Farbpigmente für die Wandzeichnungen in den Höhlen von Lascaux, über die Ledergerberei <sup>95</sup> bis zur Verwendung in legierter Form als Stahl, der die Basis der industriellen Revolution des 19. Jahrhunderts darstellt <sup>96</sup>. Die Bedeutung von Eisenverbindungen in biologischen Prozessen, insbesondere beim Sauerstofftransport durch Hämoglobin, war und ist Gegenstand zahlreicher Forschungsprojekte <sup>81,97,98</sup>. Eisen stellt mit einem Massenanteil von 4.7 % nach Sauerstoff, Silicium und Aluminium das vierthäufigste Element der Erdhülle dar <sup>87</sup>. Eisen zeichnet sich durch eine vielfältige Redox- und Komplexchemie aus und seine leichte Verfügbarkeit hat in der jüngeren Vergangenheit zu Untersuchungen geführt <sup>99</sup>, die katalytischen Eigenschaften auszunutzen, um teurere Edelmetall-Katalysatorsysteme ersetzen zu können <sup>100</sup>. Es ist bekannt (vide supra), dass Systeme aus zwei verschiedenen, katalytisch aktiven Metallen, die Effizienz bestimmter Prozesse steigern können, hierfür gibt es vor allem im Bereich der Hydrogenierungen eine Vielzahl an Beispielen <sup>101,102</sup>.

---

<sup>95</sup> a) H. R. Procter, *J. Am. Chem. Soc.* **1894**, *16*, 247–60;

<sup>96</sup> O. Johannsen, *Geschichte des Eisens*. 3. Auflage, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, **1953**.

<sup>97</sup> R. Mayilmurugan, M. Sankaralingam, E. Suresh, M. Palaniandavar, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9611–25.

<sup>98</sup> a) P. C. a Bruijninx, M. Lutz, A. L. Spek, W. R. Hagen, G. van Koten, R. J. M. K. Gebbink, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8391–402; b) W. Gao, J. Ekström, J. Liu, C. Chen, L. Eriksson, L. Weng, B. Akermark, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1981–91.

<sup>99</sup> a) S. Blanchard, E. Derat, M. Desage-El Murr, L. Fensterbank, M. Malacria, V. Mouries-Mansuy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 376–389; b) C. Belger, B. Plietker, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 5419–21; c) A. P. Dieskau, M. S. Holzwarth, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2423–9.

<sup>100</sup> *Advances in Sustainable Metal Catalysis: Iron Catalysis (Top. Organomet. Chem.)*, Ed.: B. Plietker, Springer-Verlag, Heidelberg, **2011**.

<sup>101</sup> a) C. Sui-Seng, F. Freutel, A. J. Lough, R. H. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 940–3; b) R. N. Naumov, M. Itazaki, M. Kamitani, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 804–7; c) D. E. Prokopchuk, R. H. Morris, *Organometallics* **2012**, *31*, 7375–85

Die Farbigkeit von Eisen-Catecholatokomplexen, genauer das Auftreten einer Färbung in einer Brenzcatechin- (2,3-Dihydroxybenzol-, Catechol-)Lösung, die mit Eisensalzen versetzt wird, ist seit langem bekannt. Die ersten Untersuchungen zum Verhalten solcher Lösungen gegenüber verschiedenen Basen stammen von Eissfeld 1854 <sup>103</sup>, bzw. Hlasiwetz und Barth 1864 <sup>104</sup>. Die Zusammensetzung von Kaliumtricateholatoferrat(III), einer Verbindung, die aus einer alkalischen Lösung von Brenzcatechin nach Zugabe von Ferriacetat (Eisen(III)-Acetat) erhältlich ist, wurde 1912 von Weinland und Binder aufgeklärt <sup>105</sup>. Bereits zu diesem Zeitpunkt bestand die Vermutung, dass es sich dabei um ein „inneres Salz“ (Komplex) handelt. Eisen(III) bietet somit gute Voraussetzungen zur Verwendung als hartes Metall in Heterobimetallischen Komplexen des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols. Die bevorzugte Koordinationsgeometrie von Eisen(III) ist oktaedrisch, aber auch andere Koordinationsgeometrien sind dokumentiert <sup>97,106</sup>. Auch in diesem Fall spielt also die Frage nach Beschaffenheit und gegebenenfalls die Austauschbarkeit der Coliganden eine nicht zu vernachlässigende Rolle.

Der Versuch, einen Heterobimetallkomplex aus **5** und Eisen(III)-acetylacetonat herzustellen, war nur zum Teil erfolgreich. Nach ESI-MS wurde als einzige Fe-haltige Spezies ein Kation der Zusammensetzung  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Fe}]^+$  nachgewiesen. Unbefriedigend blieb die Tatsache, dass die Natur des Anions dieses Komplexes nie eindeutig geklärt werden und das Produkt auch nie isoliert werden konnte. Versuche, isolierbare Produkte aus Reaktionen von  $[\text{Pd}(\text{HL})_2]$  mit  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in Gegenwart oder Abwesenheit von Hilfsbasen wie Triethylamin, Pyridin oder L-Phenylalanin zu erhalten, verliefen gleichfalls ohne positives Ergebnis. Zum Erfolg führte die

---

<sup>102</sup> *Iron-catalysis in Organic Synthesis* (Ed.: B. Plietker), Wiley-VCH, Weinheim, 2008.

<sup>103</sup> H. Eißfeldt, *A.* **1854**, 92, 101–9.

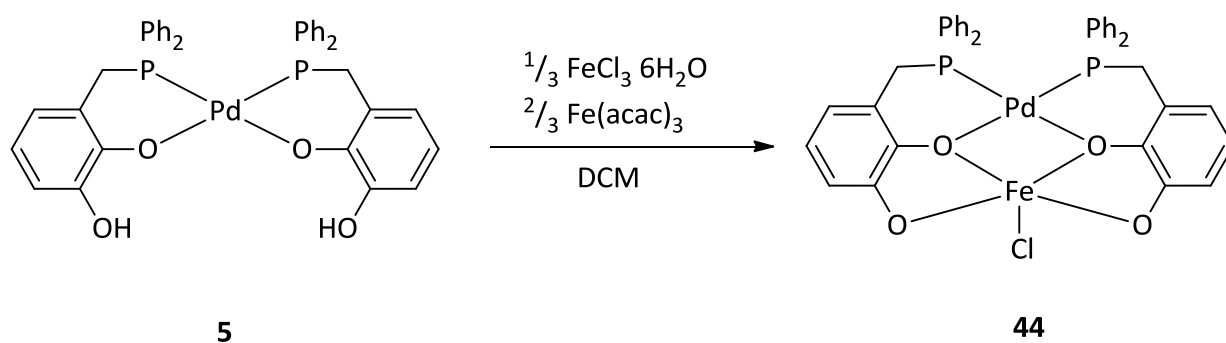
<sup>104</sup> H. H. Hlasiwetz, L. Barth zu Barthenau, *A.*, **1864**, 130, 353.

<sup>105</sup> a) R. F. Weinland, K. Binder, *B.* **1912**, 45, 148–154; b) R. F. Weinland, K. Binder, *B.* **1912**, 45, 1113–24.

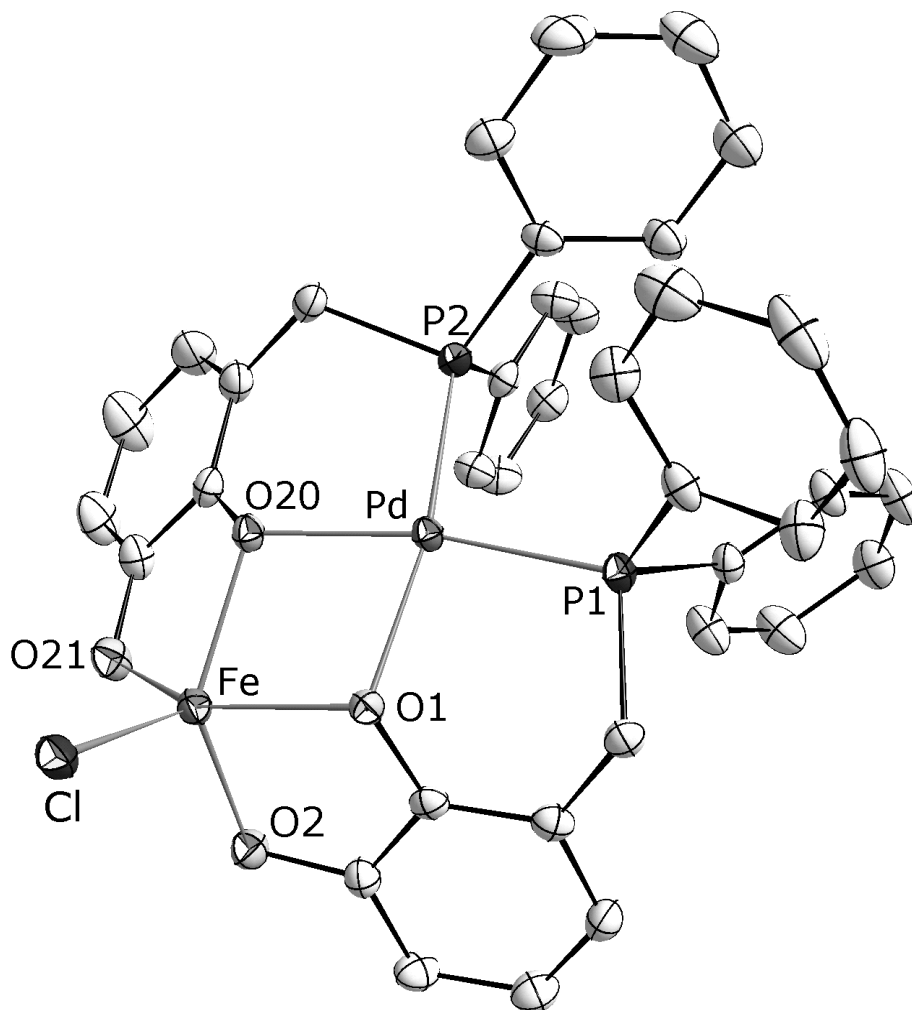
<sup>106</sup> a) A. Machkour, N. K. Thallaj, L. Benhamou, M. Lachkar, D. Mandon, *Chem. Eur. J.* **2006**, 12, 6660–8; b) A. Chaudhary, R. Patra, S. P. Rath, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2010, 5211–21.

Umsetzung von  $[\text{Pd}(\text{HL})_2]$  mit einer Mischung aus einem Drittel  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und zwei Dritteln  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , und nach üblicher Aufarbeitung konnte ein tiefvioletter, feinkristalliner Feststoff erhalten werden. Im (+)-ESI-MS trat als einziges Signal das bereits erwähnte Ion der Zusammensetzung  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Fe}]^+$  ( $m/z = 774.000$ ) auf. NMR-Spektren lieferten entweder nur stark verbreiterte, nicht interpretierbare ( $^1\text{H}$  NMR) bzw. gar keine Signale ( $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR), was auf einen für einen Fe(III)-Komplex nicht ungewöhnlichen starken Paramagnetismus schließen ließ.

Definitive Aufklärung der vorliegenden Molekülstruktur gelang schließlich durch Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls, der durch Umkristallisieren des Produkts aus Aceton erhalten wurde. Der Komplex kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Der Aufbau von **44** im Kristallgitter besteht aus einer Ansammlung isolierter Komplexmoleküle, die bis auf schwache  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrücken keine signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen zeigen.



**Schema 40:** Synthese des zweikernigen Eisen(III)-Palladium-Chlorokomplexes **44**.

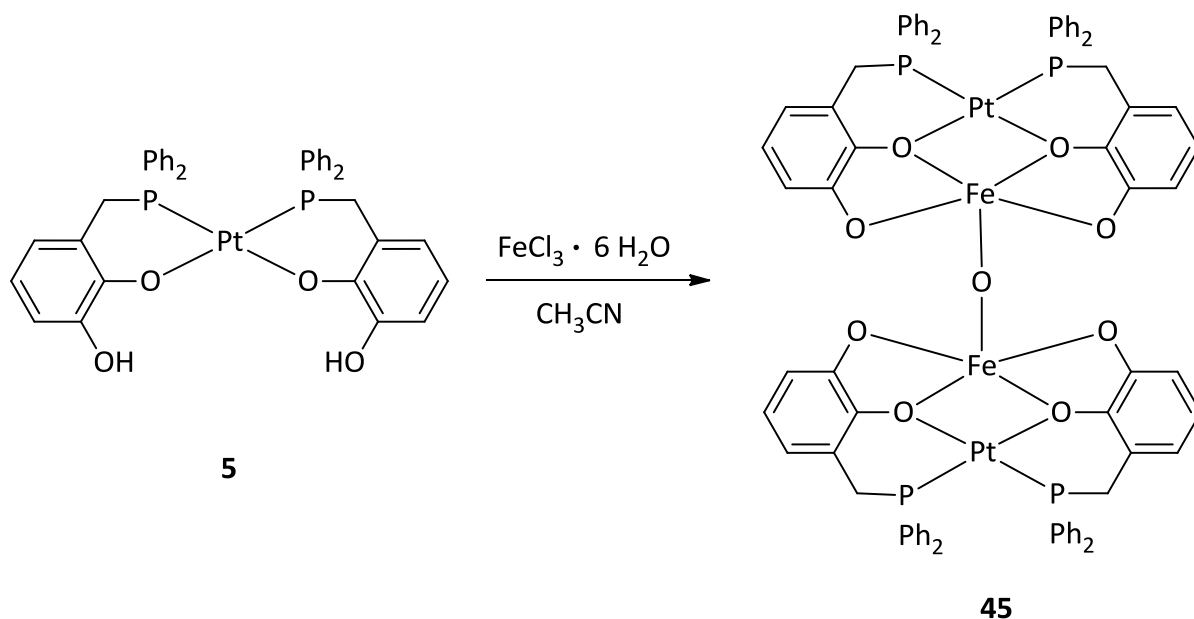


**Abbildung 29:** Molekülstruktur von **44** im Kristall (H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Der Aufbau des Eisenkomplexes **44** folgt im Wesentlichen dem Muster bereits zuvor beschriebener Komplexe mit der Koordinationszahl 5 an  $M'$ . Das Eisen-Atom zeigt eine verzerrte quadratisch-pyramidale Koordinationsgeometrie, deren Basis von vier Catechol-Sauerstoffatomen gebildet wird. Die Spitze der Pyramide wird vom Chloratom besetzt. Die vorgefundene tetragonal-pyramidale Koordinationsgeometrie stellt einen für Eisen(III) nur selten beobachteten Fall dar<sup>97,106</sup>. Eine Molekülstruktur von **44** im Kristall ist in Abbildung 29 dargestellt. Ausgewählte Abstände und Winkel sind in Tabelle 7 zusammengefasst (vide infra).

Aufgrund der schlechten Löslichkeit von **6** in Dichlormethan erfolgte die Synthese der entsprechenden Platinverbindung in Acetonitril. Dazu wurden eine Lösung von **6** und  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  mit einem Überschuss an Triethylamin umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung wurde das Produkt als dunkelblaue, spindelförmige Kristalle erhalten.

Ein  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum in Dichlormethan zeigt ein einzelnes, scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 31.0 ppm mit charakteristischen Platin-Satelliten ( $J_{\text{PtP}} = 3916 \text{ Hz}$ ). Das  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum enthält nur verbreiterte Signale, die nicht in eindeutiger Weise interpretierbar sind. Obwohl dies für einen Fe(III)-Komplex nicht ungewöhnlich ist, stellt das Auftreten eines scharfen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Signals ein durchaus bemerkenswertes Resultat dar, in dem sich auch ein deutlicher Unterschied zum Pd-Komplex dokumentiert.



**Schema 41:** Synthese des doppelt-zweikernigen Eisen(III)-Platin-Oxokomplexes **45**.

Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse liefert schließlich eine überraschende Erklärung für die ungewöhnlichen spektroskopischen Eigenschaften. Die monoklinen Kristalle (Raumgruppe C2/c) enthalten neben kokristallisiertem Solvens

(9 Moleküle Acetonitril pro Formeleinheit) einen vierkernigen Komplex **45**, der aus zwei heterobimetallischen  $[\text{Pt}(\text{L})_2\text{Fe}]$ -Einheiten besteht. Die beiden Fragmente besitzen einen dem analogen Palladiumkomplex **44** vergleichbaren Aufbau und sind über eine Oxobrücke verknüpft, die eine apicale Position im verzerrt quadratisch pyramidalen Koordinationspolyeder des Eisenatoms einnimmt. Die Solvensmoleküle bilden schwache  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ - und  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücken zu den Komplexmolekülen aus, die jedoch keine nennenswerten Strukturveränderungen verursachen.

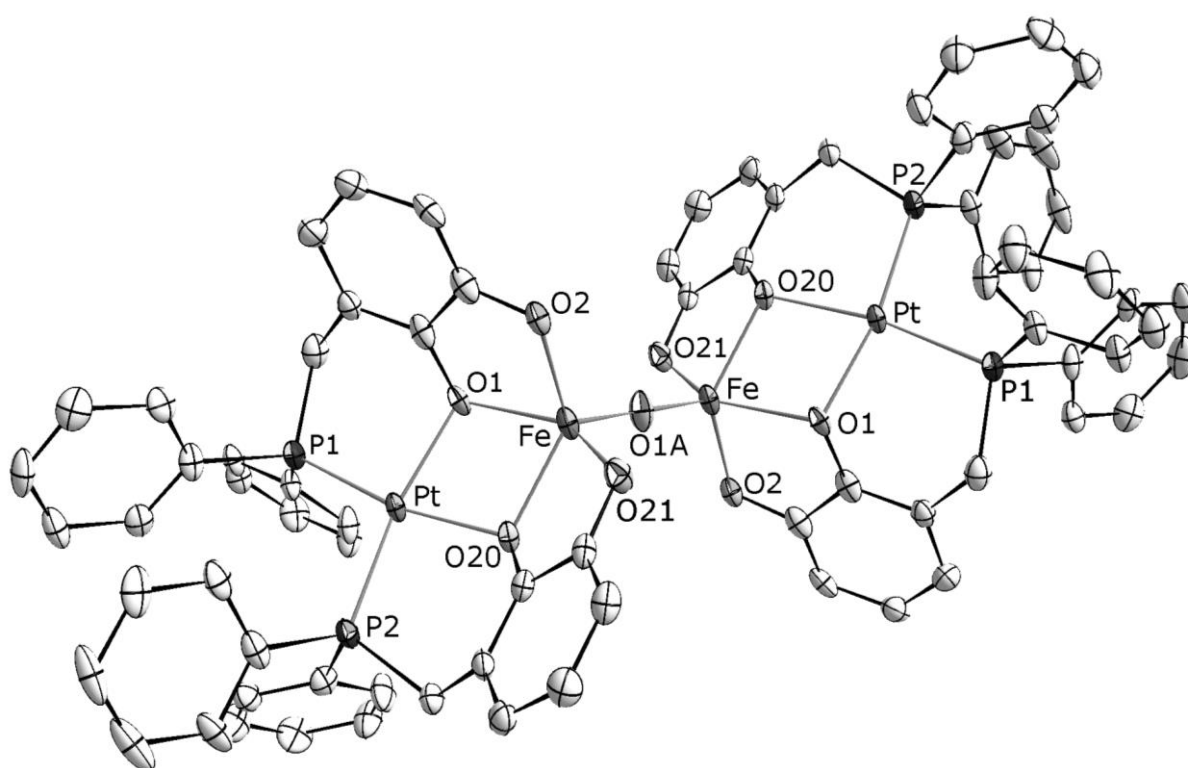
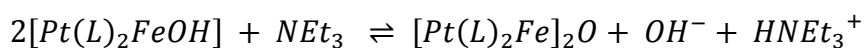
Das O(1A)-Atom der Oxobrücke liegt auf einem kristallographischen Inversionszentrum und bildet das Zentrum der gesamten vierkernigen Einheit, die kristallographische  $C_2$ -Symmetrie besitzt (vgl. Abbildung 30). Der weitere Aufbau der beiden Hälften folgt dem bekannten Muster und unterscheidet sich nicht signifikant vom Pd-Komplex.

Die Struktur des Komplexes liefert schließlich auch eine mögliche Erklärung für den Befund der NMR-Untersuchungen. Eine Erklärung des für einen paramagnetischen Fe(III)-Komplex untypische Auftreten eines scharfen  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Signals könnte darin begründet liegen, dass zwischen den beiden Fe-Atomen eine antiferromagnetische Kopplung auftritt und der gesamte Komplex daher diamagnetisches Verhalten zeigt. Eine abschließende Aussage über die tatsächlichen Verhältnisse könnten ESR-Messungen und Untersuchungen der magnetischen Suszeptibilität liefern, die aus Mangel an Substanz jedoch bislang noch nicht durchgeführt werden konnten.

Die Herkunft des verbrückenden Oxo-Liganden kann wie folgt erklärt werden: bei der Synthese von **45** kam  $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  in Verbindung mit einem Überschuss an Base zum Einsatz. Die Komplexierung des Fe(III)-Ions durch den Pt-Komplex **6** erfolgt vermutlich nach dessen Deprotonierung zu  $[\text{Pt}(\text{L})_2]^{2+}$  durch  $\text{NEt}_3$  und sukzessivem Ersatz von Wassermolekülen in der Koordinationssphäre des Fe(III)-Ions. Im Laufe dieser Reaktion erscheint die Bildung eines Intermediats der Form  $[\text{Pt}(\text{L})_2\text{FeOH}]$  als

plausibel. Dieses Intermediat verfügt durch die Koordination einer OH-Gruppe an das Metall über ein acids Proton und kann dann – insbesondere bei Vorliegen eines Überschusses an Base – nach Gleichung 1 unter Kondensation zum Dimer weiter reagieren:

**Gleichung 1:**



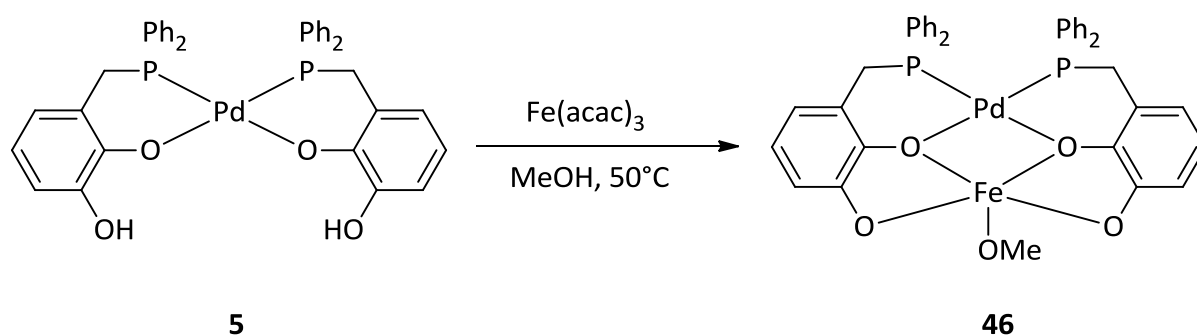
**Abbildung 30:** Molekülstruktur von **45** im Kristall (H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Bemühungen zur Darstellung weiterer Fe-Komplexe gingen zunächst von dem Versuch aus, den Chlorid-Liganden in **44** durch Reaktion mit Silbersalzen wie  $\text{AgBF}_4$  zu substituieren. Obwohl die Bildung von schwerlöslichem  $\text{AgCl}$  nachgewiesen

werden konnte bildete die Lösung des tief gefärbten Substitutionsprodukts in Dichlormethan, Acetonitril oder Chloroform an den Glaswänden der Kolben nur ölige Schlieren und war unter keinen Umständen zu kristallisieren. Ein (+)-ESI-MS zeigte in allen Fällen das bereits bekannte Signal bei  $m/z = 774.000$ , dieses Ergebnis ist jedoch trivial und erlaubt keine weiteren Rückschlüsse auf die Beschaffenheit des entstandenen Produkts.

Die erfolgreiche Synthese heterobimetallischer Komplexe aus  $[Pd(HL)_2]$  und Metallacetylacetonaten in alkoholischer Lösung, ließen die begründete Erwartung zu, dass ein analoges Vorgehen im Fall des Eisens auch erfolgreich sein könnte. Dazu wurde eine Lösung von **5** und Eisen(III)-acetylacetonat in Methanol bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  umgesetzt. Dabei scheidet sich im Verlauf der Reaktion ein dunkelblauer, feinkristalliner Niederschlag ab, der isoliert und analytisch sowie spektroskopisch untersucht wurde.

Die NMR-Spektren geben keinen Aufschluss über die Zusammensetzung des Produkts. ESI-Massenspektren der Substanz zeigen Ionen bei  $m/z = 774.000$  ((+)-ESI-MS) und  $m/z = 790.000$  ((-)-ESI-MS), darüber hinaus erlauben diese Daten aber keine gesicherte Strukturzuordnung.



**Schema 42:** Synthese des zweikernigen Eisen(III)-Palladium-Methoxy-Komplexes **46**.



Ein X-Band-ESR-Spektrum von **46** (vgl. Abbildung 31) in einem Gemisch von Dichlormethan und Toluol (10:1), aufgenommen in gefrorener Lösung bei 110 K, zeigt ein für High-Spin Eisen(III)-verbindungen typisches Muster<sup>107</sup>. Neben zwei schwächeren Signalen bei g-Faktoren von 8.2 und 5.5, ist ein isotropes Signal bei  $g = 4.3$  zu beobachten, das neben einer geringfügigen Asymmetrie auch eine schwache Aufspaltung zeigt. Das isotrope Signal bei  $g = 4.3$  ist charakteristisch für High-Spin Eisen(III)-verbindungen in rhombischer Umgebung<sup>108</sup> und wird in ESR-Spektren von Verbindungen beobachtet, in denen Eisen lokal eine kubische, tetragonale oder niedrigere Symmetrie besitzt. Das gleichzeitige Auftreten des isotropen Signals bei  $g = 4.3$  zusammen mit Signalen bei  $g = 8.2$  und  $g = 5.5$  in Catecholato-Komplexen des Eisens wurde 2006 von Wilker et al. beschrieben<sup>109</sup>. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich die ESR-Spektren von High-Spin Eisen(III)-Komplexe mit einem, zwei oder drei Catecholatligenanden signifikant unterscheiden. Komplexe mit zwei Catecholatligenanden zeigen eine Aufspaltung des isotropen Signals bei  $g = 4.3$ , die bei beiden anderen Komplexen nicht zu beobachten ist. Ferner zeigen im Mono-Catecholato-Komplex alle Signale die gleiche Intensität, sowie ein zusätzliches, schwaches und breites Signal bei  $g \approx 2$ , das im Spektrum von **46** nicht zu beobachten war.

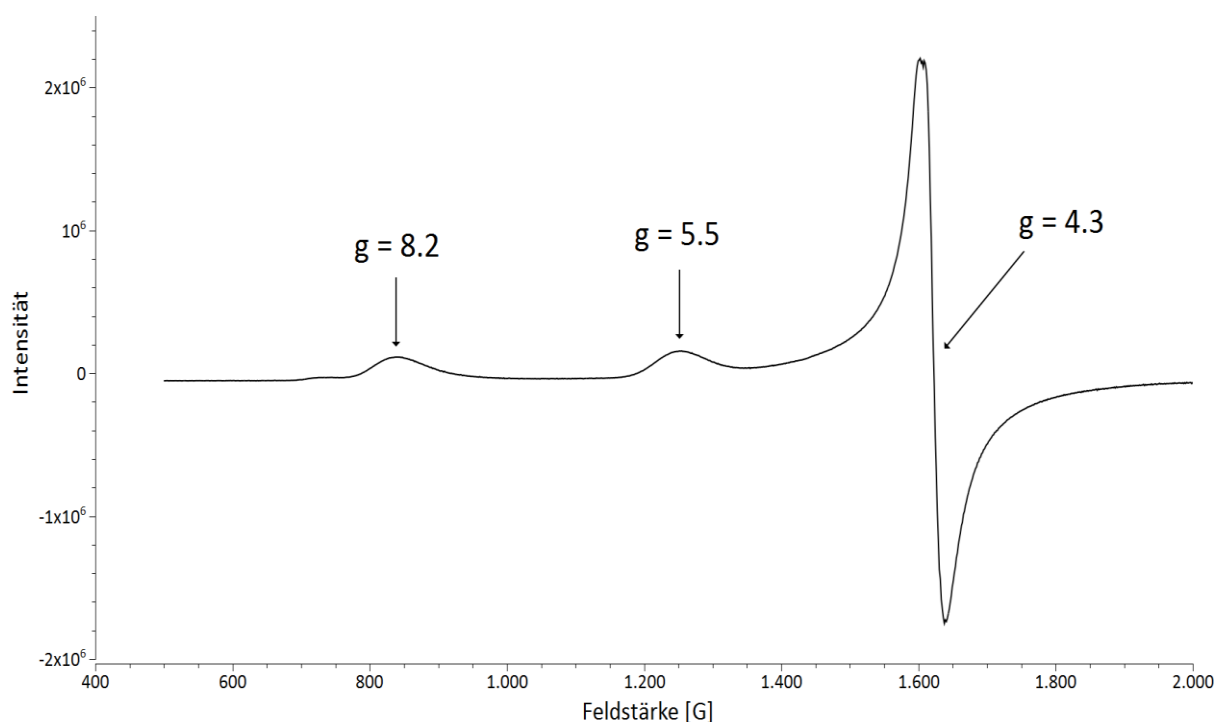
Bis zu diesem Punkt lassen alle vorliegenden Daten den Schluss zu, dass ein Komplex der allgemeinen Zusammensetzung  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{FeX}]$  vorliegt, die Bestimmung von X erlauben sie jedoch nicht. Eine abschließende Bestätigung durch eine Röntgenstrukturanalyse steht noch aus. Da eine Elementaranalyse kompatibel ist mit einer Zusammensetzung  $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{FeO}_5\text{P}_2\text{Pd}$ , wird angenommen, dass ein Komplex  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Fe}(\text{OMe})]$  vorliegt.

---

<sup>107</sup> J. B. H. Strautmann, S. D. George, E. Bothe, E. Bill, A. Stammler, H. Bögge, T. Glaser, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6804–24.

<sup>108</sup> a) T. Castner, G. S. Newell, W. C. Holton, C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 668; b) R. Aasa, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 3919.

<sup>109</sup> J. T. Weisser, M. J. Nilges, M. J. Sever, J. J. Wilker, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7572–7577



**Abbildung 31:** X-Band-ESR-Spektrum von **46** in DCM:Toluol (10:1) bei 110 K.

Nach vielversprechenden Resultaten mit Eisen schien der Versuch, durch Umsetzung von  $V(acac)_3$  und **5** in Methanol einen analogen heterobimetallischen Pd(II),V(III)-Komplex **47** zu erhalten ein lohnenswertes Ziel zu sein. Die Umsetzung lieferte nach Aufarbeitung und Umkristallisieren aus Aceton ein hellbraunes, feinkristallines Produkt, das sich beim Kontakt mit Luft innerhalb weniger Minuten dunkel färbt. Ein (+)-ESI-MS zeigt zwei Signale, deren Entstehung durch Anlagerung eines Protons ( $m/z = 786.01$ ) bzw. eines  $Na^+$ -Ions ( $m/z = 807.99$ ) an eine Spezies der Zusammensetzung  $[Pd(L)_2V(O)]$  (entspricht **42**, das durch Oxidation bei Kontakt mit Luft während der Messung entstanden ist) erklärt werden kann. Ein  $^{31}P\{^1H\}$  NMR-Spektrum zeigt ein einzelnes scharfes Singulett bei einer chemischen Verschiebung von 59 ppm, die Signale der  $^1H$  NMR-Spektren sind verbreitert, zeigen aber das bereits von anderen bimetallicen Komplexen bekannte Muster. Eine spektralphotometrische Untersuchung der Probe (vgl. 8.1) zeigt ein Verhalten, das

auf das Vorliegen einer V(III)-Spezies schließen lässt. Da aufgrund der großen Empfindlichkeit der Substanz weder eine Elementar- noch eine Röntgenstrukturanalyse der Probe zu erhalten war, kann an dieser Stelle keine weitere Aussage über ihren Aufbau getroffen werden.

Im Zuge der Untersuchungen zur Bildung heterobimetallischer 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]-benzol-1,2-diol-Komplexe des Typs  $[(\text{Pd,Pt})(\text{L})_2\text{M}'(\text{X})_n]$  war die Frage von Interesse, wo die Grenzen der Stabilität solcher Spezies liegen. Die bis zu diesem Zeitpunkt synthetisierten Komplexe enthalten zwei Metalle in unterschiedlichen Oxidationsstufen. Dabei bindet das niedriger geladene, nach dem HSAB-Prinzip weichere, Metallion auch an die weichere Phosphan-Donorposition des ambidenten Liganden, und das höher geladene, härtere Metallion an die härteren Oxid-Positionen. An dieser Stelle kam die Frage auf, ob diese Systeme mit zwei gleich geladenen Kationen noch stabil sein können.

Ein im Zusammenhang mit der Beantwortung dieser Frage interessantes Metallion schien Cobalt(II) zu sein, das in den letzten Jahren als zentrales Element einer Reihe homogen-katalytischer Prozesse wieder eine zunehmende Bedeutung erfährt<sup>110</sup>. 1938 wurde von O. Roelen ein Verfahren zur technischen Reife entwickelt, Ethen mit Synthesegas zu Propionaldehyd in Gegenwart eines heterogenen Cobalt-Thorium-Katalysators umzusetzen<sup>111</sup>. Später konnte gezeigt werden, dass dieser Prozess in der Tat ein homogen-katalytischer Prozess ist, da aus dem heterogenen Katalysator zuerst das im Reaktionsgemisch lösliche Dicobaltoctacarbonyl gebildet wird<sup>112</sup>. Viele Prozesse, die üblicherweise den Einsatz von Edelmetallverbindungen erfordern, konnten erfolgreich auch mit Cobaltverbindungen durchgeführt werden, darunter

---

<sup>110</sup> a) V. Girijavallabhan, C. Alvarez, F. G. Njoroge, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6442–6; b) B. Li, Z.-H. Wu, Y.-F. Gu, C.-L. Sun, B.-Q. Wang, Z.-J. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1109–13; c) S. Diez-Gonzalez, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3612–76.

<sup>111</sup> B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2219–38.

<sup>112</sup> D. S. Breslow, R. F. Heck, *Chemistry and Industry (London, United Kingdom)* **1960**, 467

C–C-Bindungsknüpfungen wie z. B. Kreuzkupplungsreaktionen <sup>113</sup> und Hydroformylierungen <sup>114</sup>, oder Element-Kohlenstoff-Bindungsknüpfungen, wie z. B. Hydrophosphanierung <sup>115</sup>. Die biologische Bedeutung von Cobalt liegt in seiner Eigenschaft als zentrales Kation in den Cobalaminen <sup>81</sup>. Ein stetig wachsendes Anwendungsgebiet für Cobaltverbindungen ist die Organometallic-Mediated Radical Polymerisation (OMRP), eine ursprünglich mit Cobaltkomplexen entwickelte, kontrollierte radikalische Polymerisation, deren charakteristisches Element die temporäre Deaktivierung der wachsenden Radikalkette durch die reversible Bildung einer kovalenten Metall-Kohlenstoff-Bindung ist <sup>116</sup>.

Umsetzung von **5** mit Cobalt(II)-Chlorid · 3 THF bei Raumtemperatur in Dichlormethan in Gegenwart von Triethylamin liefert nach Aufarbeitung einen rotbraunen, kristallinen Feststoff. Wie auch bei den zuvor beschriebenen Eisenkomplexen **44** und **46**, waren interpretierbare NMR-Spektren aufgrund der paramagnetischen Natur des Komplexes nicht zu erhalten.

Eine Röntgenstrukturanalyse an einem durch erneutes Umkristallisieren aus Chloroform erhaltenen Einkristall zeigte schließlich ein überraschendes Ergebnis. Im Festkörper liegt ein bimetallischer Komplex vor, der wie die vorangehend beschriebenen Vanadium- und Eisen-Komplexe eine tetragonal-pyramidale Koordinationsgeometrie des „harten“ Metalls aufweist, in der die apicale Position von einem Chlorid besetzt ist. Zur Gewährleistung der Ladungsneutralität wird eine der vier Hydroxygruppen in der Catecholeinheit nicht deprotoniert, und der gebildete neutrale Komplex der Zusammensetzung [Pd(L)(HL)CoCl] stabilisiert sich durch Dimerisierung über Wasserstoffbrücken (vgl. Abbildung 33).

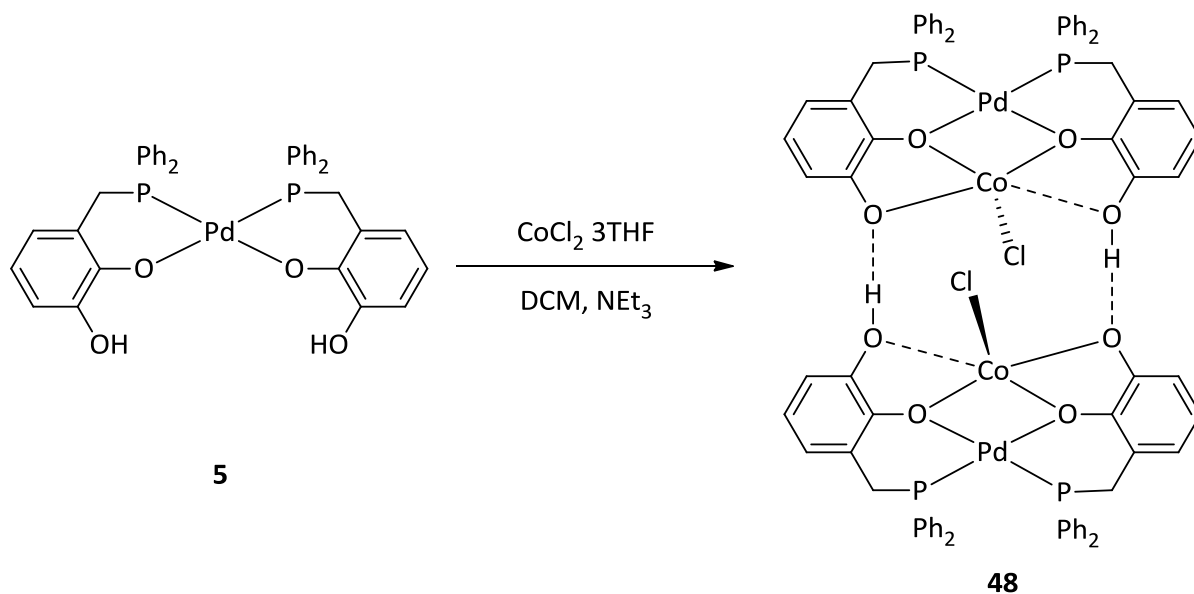
---

<sup>113</sup> a) H. Fillon, C. Gosmini, J. Périchon, *Tetrahedron* **2003**, *59*, 8199–8202; b) W. I. Dzik, J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, B. de Bruin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 3356–8.

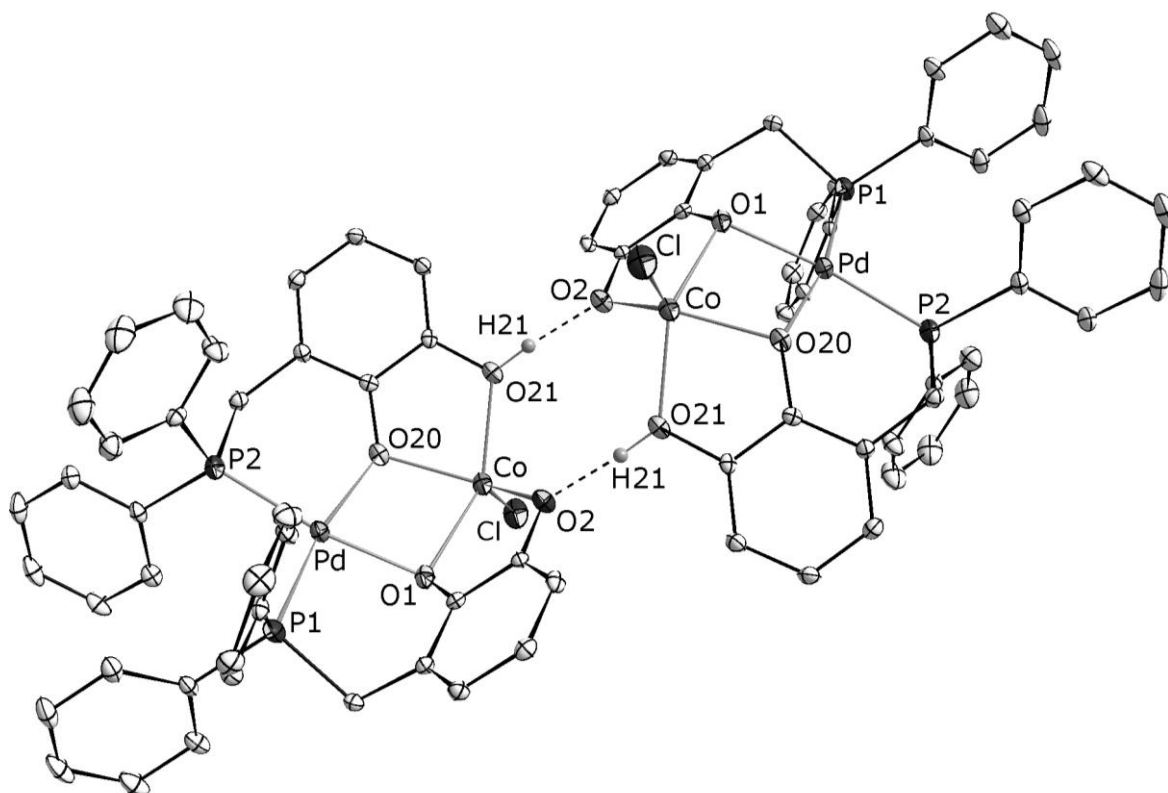
<sup>114</sup> M. S. Borovikov, I. Kovács, F. Ungváry, A. Sisak, L. Markó, *Organometallics* **1992**, *11*, 1576.

<sup>115</sup> H. Ohmiya, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2368–70.

<sup>116</sup> a) P. Taylor, M. Hurtgen, C. Detrembleur, C. Jerome, A. Debuigne, *Poly. Rev.* **2011**, *51*, 188–213; b) K. Matyjaszewski, F. di Lena, *Progr. Poly. Sc.* **2010**, *35*, 959–1021.

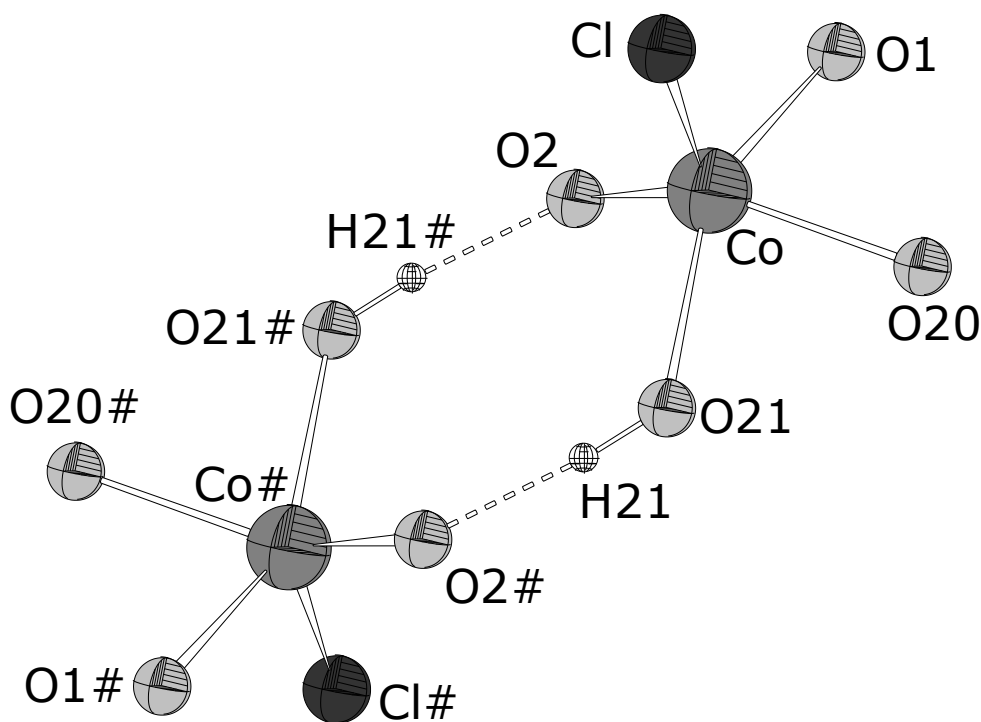


**Schema 43:** Synthese des doppelt-zweikernigen Cobalt(II)-Palladium-Chlorokomplexes **48**.



**Abbildung 32:** Molekülstruktur des dimeren Cobaltkomplexes **48** im Kristall (H-Atome, außer H(21), wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 30 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Der Komplex kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Molekülen **48** pro Elementarzelle und vier Molekülen Chloroform pro Formeleinheit, die mit den Komplexen über schwache C–H···Cl-Wasserstoffbrücken verbunden sind.



**Abbildung 33:** Anordnung der O–H···O-Wasserstoffbrücken im Festkörper des dimeren Cobaltkomplexes **48**.

Der Aufbau von **48** ist dem des Eisenkomplexes **44** sehr ähnlich. Das Cobaltatom zeigt eine verzerrt tetragonal-pyramidale Koordinationsgeometrie. Die Basis der Pyramide wird von den vier Catecholat-Sauerstoffatomen gebildet, und an ihrer Spitze befindet sich das Chloratom. Auch in diesem Komplex gibt es zwei kurze und zwei lange Cobalt-Sauerstoff-Abstände. Der größte der vier Abstände ist Co(1)–O(1), der mit 2.133(2) Å um 0.05 Å länger ist als der gegenüberliegende Abstand Co(1)–O(21) zum Sauerstoffatom der Hydroxygruppe. Die Abstände zu den beiden restlichen Sauerstoffatomen sind deutlich kürzer, wobei der Abstand Co(1)–O(2)

zum terminalen Sauerstoffatom mit 1.974(2) Å erwartungsgemäß der kürzeste ist. Die Metallatome Co und Pd sowie die Sauerstoffatome O(1) und O(20) bilden zusammen einen entlang der O(1)⋯O(20)-Achse um etwa 16° abgewinkelten viergliedrigen Ring. Der Abstand der beiden Metallzentren beträgt 3.19 Å. Sämtliche Metall-Sauerstoff- und Metall-Phosphor-Abstände sind unauffällig. Einzige Ausnahme bildet nur der Abstand Co(1)–O(1) <sup>45</sup>.

**Tabelle 7:** Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°] der Eisen(III)- und Cobalt(II)-Komplexe **44**, **45** und **48**:

Nr.	44	45	48
M-P(1)	2.2307(7)	2.2301(17)	2.2557(8)
M-P(2)	2.2542(7)	2.2301(19)	2.2337(8)
M-O(1)	2.0814(18)	2.081(4)	2.072(2)
M-O(20)	2.0570(17)	2.065(4)	2.070(2)
M'-O(1)	2.0591(18)	2.115(5)	2.133(2)
M'-O(20)	2.0452(19)	2.096(5)	2.030(2)
M'-O(2)	1.906(2)	1.939(5)	1.974(2)
M'-O(21)	1.9118(19)	1.940(5)	2.085(2)
M'-X	2.2296(7)	1.7706(10)	2.2658(9)
M-M'	3.239(2)	3.2747(3)	3.1917(2)
P(1)-M-P(2)	99.79(3)	99.96(6)	99.55(3)
O(1)-M-O(20)	75.21(7)	76.77(18)	78.42(8)
P(1)-M-O(1)	92.14(5)	91.33(14)	90.24(6)
P(2)-M-O(20)	93.14(5)	92.00(13)	91.84(6)
O(1)-M'-O(20)	75.95(7)	75.36(18)	77.91(8)
O(2)-M'-O(21)	96.58(9)	95.5(2)	97.09(9)
O(1)-M'-O(2)	82.18(8)	80.84(19)	80.97(8)
O(20)-M'-O(21)	81.36(8)	80.54(19)	79.23(9)

### 7.2.2.3 Reaktion von $[Pd(HL)_2]$ mit $ZnCl_2$

Seine ausgeprägte Tendenz, mit Stickstoffbasen stabile Komplexe mit variabler Koordinationsgeometrie zu bilden, machen das Zink(II)-Kation zu einem beliebten - weil vielseitigen - Baustein zum Aufbau supramolekularer Strukturen <sup>27</sup>. Nach der gelungenen Synthese eines heterobimetallischen Co(II),Pd(II)-Komplexes schien auch der Einsatz von Zink(II) erfolgversprechend zu sein. Die Versuche, einen entsprechenden Komplex durch Umsetzung von verschiedenen Zinksalzen mit **5** in Dichlormethan oder Acetonitril darzustellen, lieferten nicht näher identifizierbare Gemische variabler Zusammensetzung. Erst die Reaktion in Isopropanol lieferte ein reproduzierbares Resultat.

Dazu wurden die Edukte **5** und Zink(II)-chlorid in Isopropanol suspendiert, mit wenigen Tropfen DMF versetzt und bei 50 °C zwei Tage lang gerührt. Dabei entstand zunächst eine klare, dunkelrote Lösung, aus der mit zunehmender Reaktionsdauer ein rotbrauner Niederschlag ausfiel. Nach Aufarbeitung und Umkristallisieren aus DCM/Et<sub>2</sub>O/DMF wurde ein rotbrauner, kristalliner Feststoff erhalten, der sich oberhalb 250 °C zersetzt.

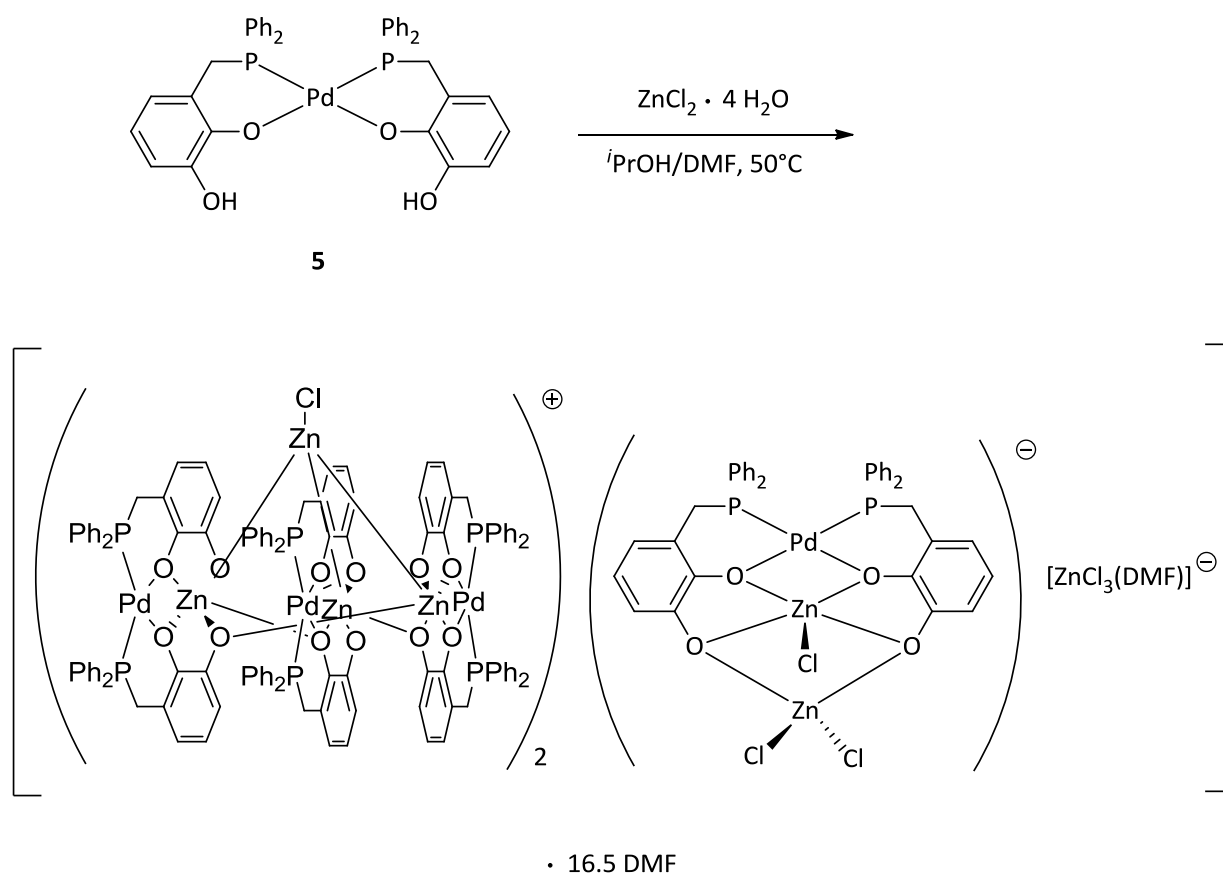
Das kristalline Produkt löst sich in Dichlormethan nicht wieder auf, deshalb wurden die NMR-Spektren in einem 1:1-Gemisch aus Dichlormethan und DMSO gemessen. Ein <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum in diesem Gemisch zeigt ein einzelnes Singulett bei 64.5 ppm, und das Protonenspektrum die typischen Signale einer vollständig deprotonierten Catecholphosphaneinheit. In einem Gemisch aus Chloroform und DMSO im Verhältnis 5:1 ergibt sich dagegen ein anderes Bild. Im <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR-Spektrum erscheinen nun zwei Dubletts eines AB-Systems, und im <sup>1</sup>H NMR sind insgesamt sechs Signale für die drei Catecholprotonen zu sehen, von denen zwei als ungewöhnlich tieffeldverschobene Dubletts bei 8.06 und 7.65 ppm auftreten. Die Signale der benzylichen Protonen erscheinen als drei Multipletts im Bereich zwischen 3.5 und 3.0 ppm, die durch <sup>1</sup>H COSY und <sup>1</sup>H, <sup>31</sup>P-HMQC NMR-Spektren als AB-Teile zweier ABX-Spinsysteme identifiziert werden können. Der hochfeld



liegende Part der dreiteiligen Signalgruppe wird teilweise vom Wassersignal überlagert und lässt sich daher nicht einwandfrei integrieren, die Integration der beiden anderen Parts der dreiteiligen Signalgruppe ergibt ein Verhältnis von 1:2. Ein  $^1\text{H}$  NOESY NMR-Spektrum zeigt bei einer Mischzeit von 400 ms kaum merklichen Austausch zwischen den Catecholprotonen, so dass eine fluktuierende Konformation in Lösung daher offensichtlich auszuschließen ist. In der Summe sind diese Befunde mit dem Vorliegen eines heterobimetallischen Pd,Zn-Zweikernkomplexes vereinbar, erlauben aber keine definitive Strukturzuordnung.

Ähnlich widersprüchliche Ergebnisse liefert ein (+)-ESI-Massenspektrum, in dem mehrere Pseudo-Molekülonen auftreten, die sich heterobimetallischen Komplexen mit unterschiedlichem Aggregationsgrad und Gesamtladung zuordnen lassen ( $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Zn}] + \text{H}^+$  mit  $m/z = 785.00$ ,  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Zn}]_3 + 2\text{H}^+$  mit  $m/z = 1177.00$ ,  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Zn}]_2 + \text{H}^+$  mit  $m/z = 1570.00$  und  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Zn}]_5 + 2\text{H}^+$  mit  $m/z = 1961.50$ ) deren Zuordnung durch Simulation der Isotopenmuster bestätigt wird.

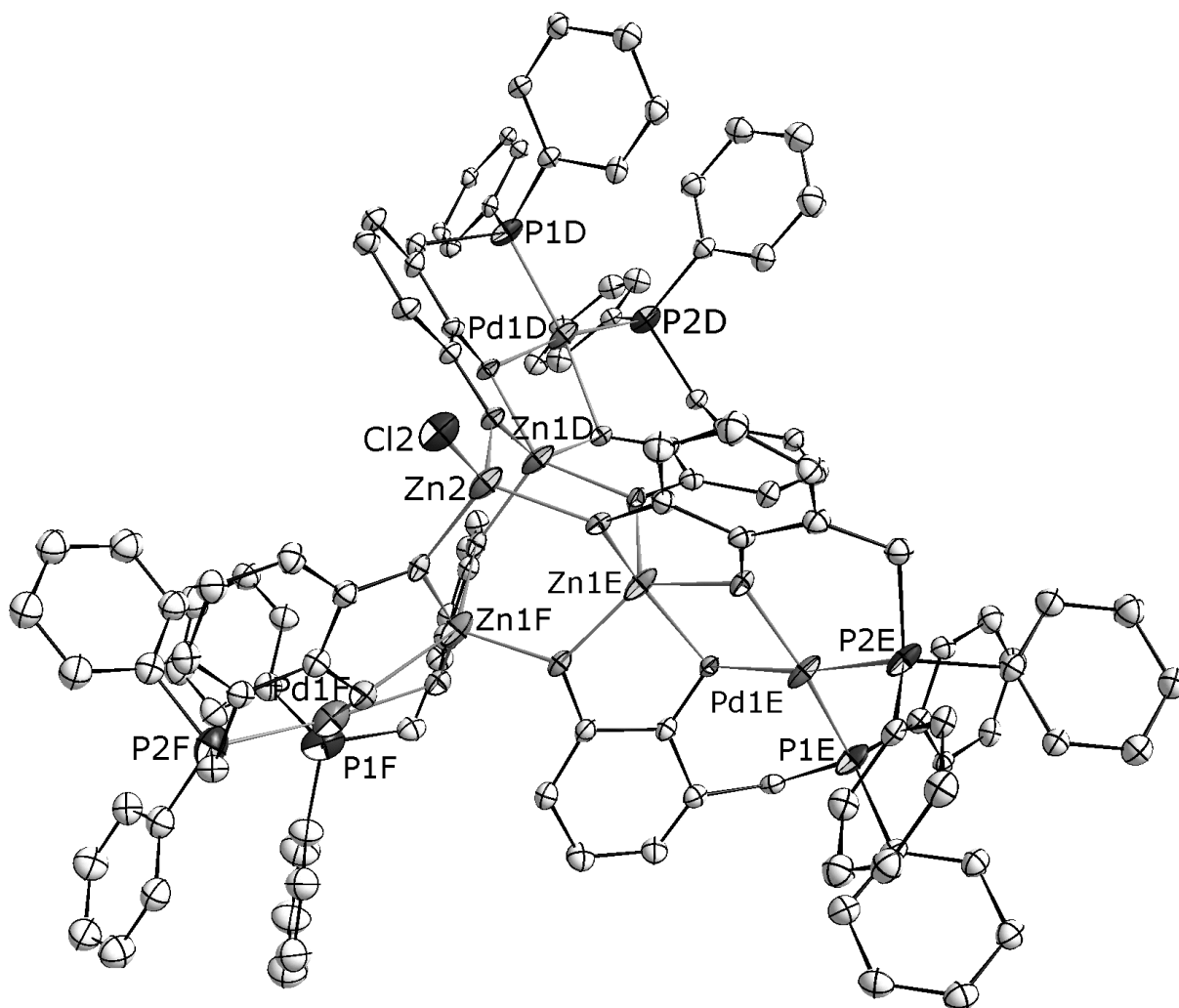
Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte schließlich ein überraschendes Ergebnis. Die Verbindung **49** ist ein Salz der Brutto-Zusammensetzung  $\text{C}_{637}\text{H}_{665}\text{Cl}_{16}\text{N}_{35}\text{O}_{91}\text{P}_{28}\text{Pd}_{14}\text{Zn}_{22}$ , das aus mehreren komplexen Kationen und Anionen aufgebaut ist. Das Salz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$  und 16.5 Molekülen DMF pro Formeleinheit.



**Schema 44:** Synthese des Zink-Palladium-Komplex-Salzes **49**.

In der Elementarzelle liegen – neben Solvensmolekülen – drei verschiedene Ionen vor: zwei komplexe Kationen der Zusammensetzung  $[\{\text{Pd}(\text{L})_2\text{Zn}\}_3\text{ZnCl}]^+$  und je ein komplexes Anion der Zusammensetzung  $[\{\text{Pd}(\text{L})_2\text{ZnCl}\}\text{ZnCl}_2]^-$  bzw.  $[\text{ZnCl}_3(\text{DMF})]^-$ . Kationen und Anionen sind im Kristall in Schichten parallel zur  $bc$ -Ebene der Elementarzelle angeordnet, die Solvensmoleküle befinden sich innerhalb dieser Schichten in den Zwischenräumen der Kationen bzw. Anionen und sind mit diesen über zahlreiche schwache  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ - und  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrücken verbunden.

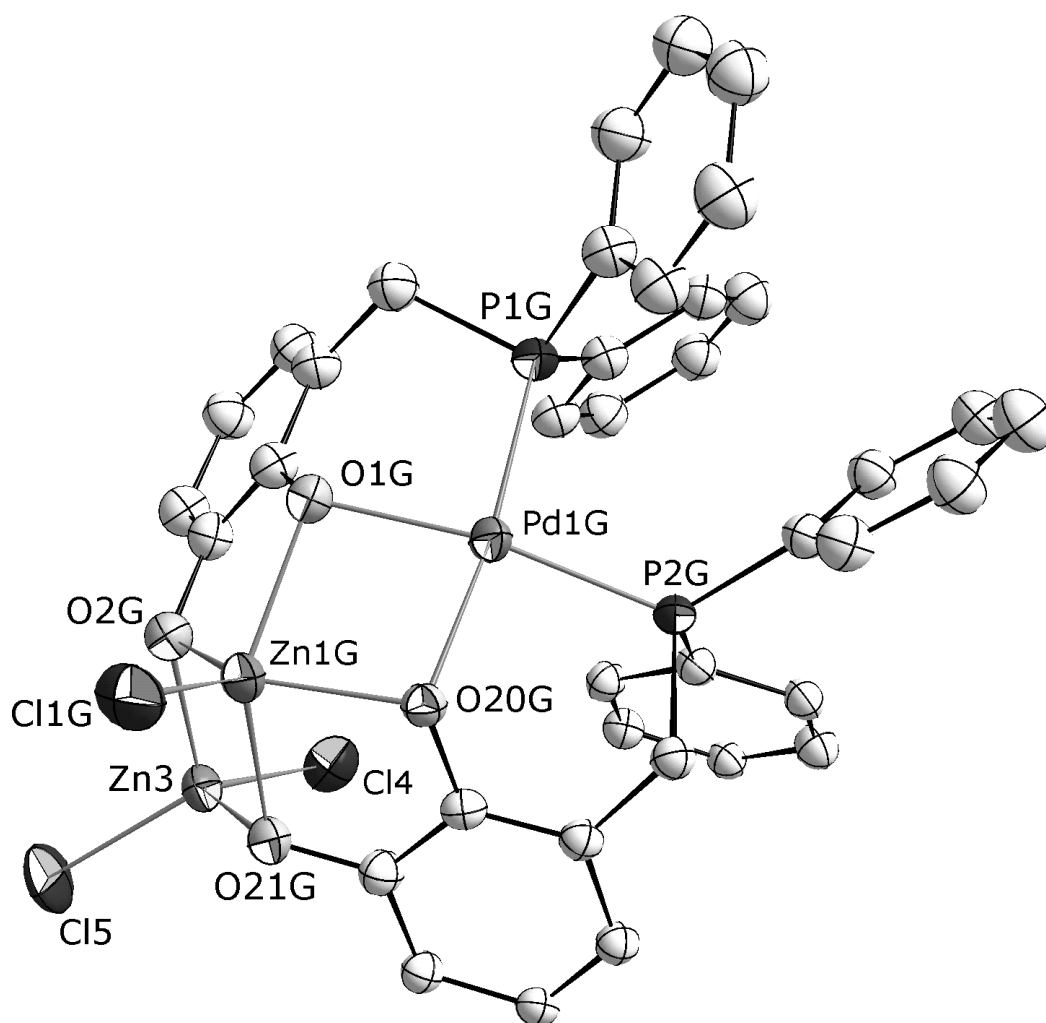
Die Elementarzelle enthält pro Formeleinheit zwei Einheiten eines monokationischen Komplexes der Zusammensetzung  $[\{\text{Pd}(\text{L})_2\text{Zn}\}_3\text{ZnCl}]^+$ , dessen Aufbau sich wie folgt beschreiben lässt: vier Zinkatome und sechs Sauerstoffatome bilden eine Adamantanstruktur (vgl. Abbildung 36), die alternierend aus Zn und O aufgebaut ist. Drei von jeweils fünf Sauerstoffatomen verzerrt-tetragonal-pyramidal koordinierte Zinkatome bilden dabei einen sesselförmigen  $\text{Zn}_3\text{O}_3$ -Sechsring (Basis) und sind über jeweils einen weiteren Sauerstoff mit dem vierten Zinkatom an der Spitze der Adamantanstruktur verbrückt, das als einziges tetraedrisch koordiniert ist und ein Chloridanion als zusätzlichen Liganden trägt. Alle Sauerstoffatome stammen aus den Catechol-Einheiten von insgesamt drei formal zweifach negativ geladenen  $\text{Pd}(\text{L})_2$ -Fragmenten, von denen jedes mit einem pentakoordinierten  $\text{Zn}^{2+}$ -Ion ein neutrales heterobimetallisches  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Zn}]$ -Fragment mit dem bereits bekannten Strukturmuster bildet. Das durch Verknüpfung dreier dieser Einheiten mit einem  $\text{ZnCl}^+$ -Fragment entstehende Aggregat lässt sich auch als Propellanstruktur mit einer nahezu ungestörten  $\text{C}_3$ -Symmetrie beschreiben, deren Achse durch die apikale Cl-Zn-Bindung und das Zentrum des basalen  $\text{Zn}_3\text{O}_3$ -Rings verläuft. Die drei  $\text{Pd}(\text{L})_2$ -Einheiten sind im Mittel um  $24^\circ$  gegen die dreizählige Achse gekippt. Die gesamte Struktur einer der beiden multinuklearen Propellan-Komplexkationen ist in Abbildung 34 dargestellt.



**Abbildung 34:** Molekülstruktur einer der beiden kationischen Propellan-Einheiten von **49** im Kristall (H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); hinsichtlich der Bindungslängen und -winkel wird auf den kristallographischen Anhang verwiesen.

Die anionischen Komponenten des Salzes sind zum einen ein Trichloro-(DMF)-Zinkat(II)-Anion, in dem die tetraedrische Koordinationsumgebung des  $\text{Zn}^{2+}$  von drei Chloridionen und einem neutralen DMF gebildet wird. Der Ladungsausgleich im Salz wird durch eine weitere anionische Komponente der Zusammensetzung  $[\{\text{Pd}(\text{L})_2\text{ZnCl}\}\text{ZnCl}_2]^-$  hergestellt. Die Struktur des trinuklearen Anions (vgl. Abbildung 35) besteht aus einem nach dem bekannten Muster (*vide supra*)

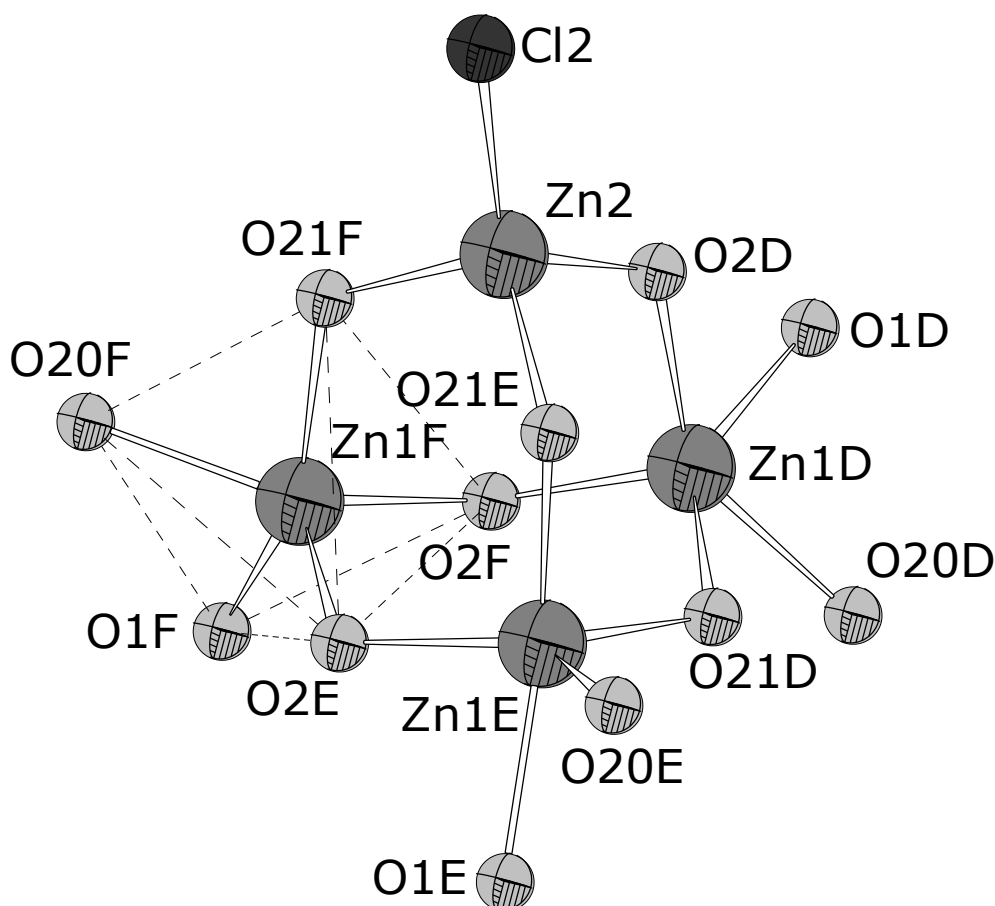
aufgebauten, formal monoanionischen Zweikernkomplex, der über die beiden terminalen Catecholat-Sauerstoffatome eine zusätzliche neutrale  $ZnCl_2$ -Einheit komplexiert.



**Abbildung 35:** Molekülstruktur des monoanionischen Dreikernkomplexes in kristallinem **49** (H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); Abstände und Winkel können dem kristallographischen Anhang entnommen werden.

Im Aufbau der bimetallischen Palladium-Zink-Untereinheiten unterscheiden sich die kationischen und anionischen Aggregate nicht signifikant voneinander. Palladium ist quadratisch planar von je zwei jeweils *cis* zueinander angeordneten Phosphor- und Sauerstoffatomen umgeben. Die P–Pd–P-Winkel variieren von  $97.23(17)^\circ$  im monoanionischen Komplex bis zu  $102.96(14)^\circ$  im monokationischen Komplex, die Pd–P-Abstände bewegen sich im Bereich von  $2.233(5) \text{ \AA}$  im monoanionischen Komplex bis zu  $2.249(4) \text{ \AA}$  im monokationischen Komplex und sind nicht weiter auffällig <sup>45</sup>. Die O–Pd–O-Winkel reichen von  $78.6(4)^\circ$  im monokationischen Komplex bis  $81.6(4)^\circ$  im monoanionischen Komplex. Die Zinkatome zeigen eine verzerrt tetragonal pyramidale Koordinationsgeometrie, deren Basis jeweils von vier Catechol-Sauerstoffatomen der beiden Catecholphosphanliganden gebildet wird.

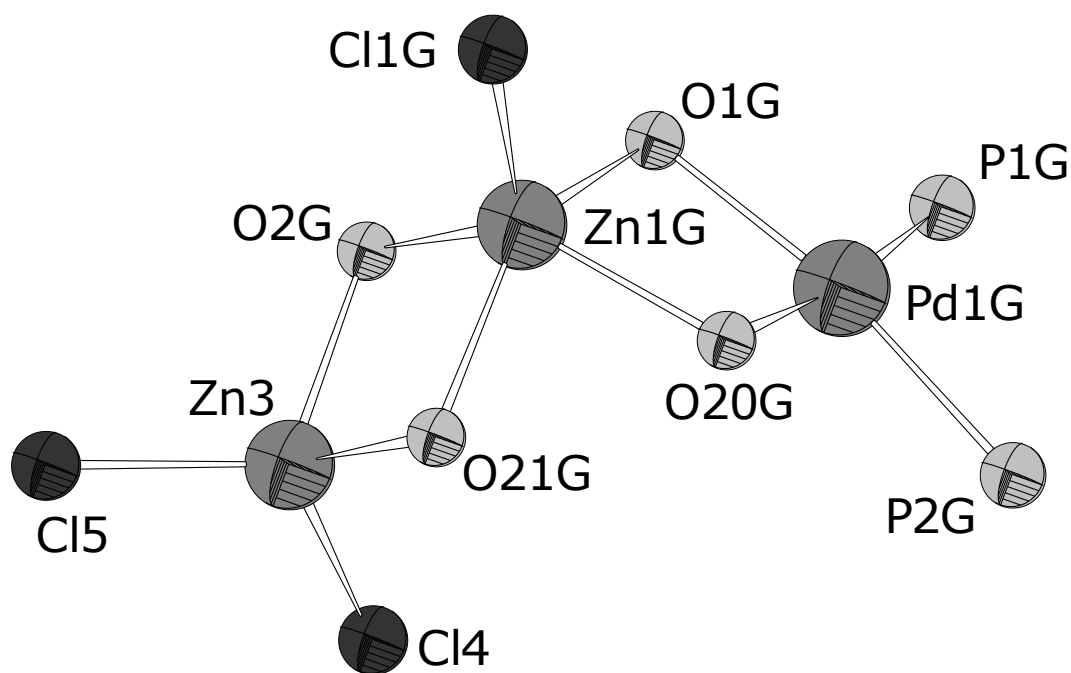
Im Kation bilden die Zink-Sauerstoff-Abstände drei Gruppen: die längsten Abstände liegen zwischen den tetragonal-pyramidal koordinierten Zinkatomen Zn(1A-F) und den Sauerstoffatomen, die die Basis der jeweiligen tetragonalen Pyramide aufspannen. Sie liegen im Bereich von  $1.982(9) \text{ \AA}$  bis  $2.085(10) \text{ \AA}$ . Etwas kürzer sind die Abstände der tetragonal-pyramidal koordinierten Zinkatome Zn(1A-F) zu den apikalen Sauerstoffatomen. Sie liegen im Bereich von  $1.930(9) \text{ \AA}$  bis  $2.037(13) \text{ \AA}$ . Die kürzesten Abstände finden sich im tetraedrisch koordinierten Zn(1/2) an der Spitze der Zn<sub>4</sub>O<sub>6</sub>-Einheit (vgl. Abbildung 36). Sie liegen im Bereich von  $1.966(9) \text{ \AA}$  bis  $1.987(9) \text{ \AA}$ .



**Abbildung 36:** Reduzierte Darstellung einer der beiden  $Zn_4O_6Cl$ -Strukturen der kationischen multinuklearen Komplexe in der asymmetrischen Einheit **49**; hinsichtlich der Bindungslängen und -winkel wird auf den kristallographischen Anhang verwiesen.

An der Spitze der Pyramide befindet sich im Fall des monoanionischen Komplexes das Chlorid-Ion (vgl. Abbildung 37) mit einem Abstand  $Zn(1G)-Cl(1G)$  von  $2.197(1) \text{ \AA}$  und ist damit kürzer als die  $Zn-Cl$ -Abstände im monokationischen Komplex ( $2.239(4)$  bzw.  $2.220(4) \text{ \AA}$ ). Die  $Zn-O$ -Abstände zu den Sauerstoffatomen der Pyramidenbasis liegen im Anion zwischen  $2.037(13)$  und  $2.154(12) \text{ \AA}$ . Das zweite Zinkatom  $Zn(3)$  bildet zusammen mit den terminalen Catecholatsauerstoffatomen  $O(2G)$  und  $O(21G)$ , sowie den Chloratomen  $Cl(4)$  und  $Cl(5)$  ein verzerrtes Tetraeder. Die  $Zn-Cl$ -Abstände betragen  $2.192(6)$  bzw.  $2.195(6) \text{ \AA}$ , die  $Zn-O$ -Abstände sind mit  $2.035(12)$  bzw.  $2.055(13) \text{ \AA}$  kürzer als die Zink-Sauerstoff-Abstände im tetragonalpyramidal koordinierten  $Zn(1G)$ . Der Abstand der beiden Zinkatome beträgt

3.058(3) Å, der Pd...Zn-Abstand liegt bei 3.175(2) Å und ist damit deutlich länger als die Pd-Zn-Abstände im Kation (3.1685(18) bis 3.1334(19) Å). Der längere intermetallische Abstand geht mit einem größeren O–Zn–O-Winkel im PdO<sub>2</sub>Zn-Ring von 80.2(4)° im Anion gegenüber durchschnittlich 78.6° ± 2° in den Kationen einher. Die Faltung des viergliedrigen PdO<sub>2</sub>Zn-Rings in der O...O-Achse ist in den Kationen sehr uneinheitlich und schwankt zwischen 8.0° und 21.5°; im Anion beträgt der Faltungswinkel 11.7° und liegt damit unterhalb des durchschnittlichen Werts der Kationen (Ø 14.5°).



**Abbildung 37:** Reduzierte Darstellung der Koordinationsumgebung der drei Metallzentren des trinuklearen anionischen Komplexes in **49**; Bindungslängen und -winkel können dem kristallographischen Anhang entnommen werden.

Eine Diskussion der Röntgenstrukturdaten von **49**, die über die hier dargestellten, qualitativen Strukturzusammenhänge hinausgeht, ist der Qualität der Rohdaten nicht angemessen und soll an dieser Stelle nicht weiter verfolgt werden.



#### 7.2.2.4 Europium(III)-Komplexe des [Pd(HL)<sub>2</sub>]

Einer der bestimmenden Faktoren bei der Bildung heterobimetallischer Komplexe mit 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diol ist unzweifelhaft die Größe des harten Metallkations. Vorangegangene Untersuchungen haben gezeigt, dass das System bei großen Kationen wie In<sup>3+</sup> (vide supra) oder Bi<sup>3+</sup> <sup>29</sup> mit der Bildung von Mehrkernkomplexen ausweicht. Lanthanoidionen der Oxidationsstufe +III stellen im Hinblick auf die geforderten Eigenschaften hinsichtlich Größe und Ladung ideale Untersuchungsobjekte dar. Die Oxophilie der Lanthanoide ist überdies eine Eigenschaft, die auf die Bildung der Catecholatkomplexe unterstützend wirken sollte. Neuere Forschungen bescheinigen Lanthanoid-Komplexen zudem eine große Bandbreite an Einsatzmöglichkeiten in katalytischen Prozessen mit sauerstoffhaltigen Substraten <sup>117</sup>. Untersuchungen zur Komplexbildung von 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diol mit Yttrium(III) haben gezeigt, dass dieses Lanthanoid ebenfalls zur Bildung von Mehrkernkomplexen neigt <sup>29</sup>. Als Baustein für weitere Lanthanoid-Komplexe wurde Europium ausgewählt, da Europiumkomplexe in Bezug auf ihr Potential als analytische Sensoren zunehmend Beachtung erfahren <sup>118</sup>. Ihre Verwendung in Organic Light Emitting Diodes (OLEDs) ist seit vielen Jahren Gegenstand der Forschung und hat Eingang in industrielle Anwendungen gefunden <sup>119</sup>. Da heterobimetallische Komplexe von Lanthanoiden und Übergangsmetallen bemerkenswerte optische Eigenschaften zeigen <sup>120</sup>, sollten weitere Lanthanoid-Komplexe mit **5** synthetisiert werden.

Die ebenfalls schon früher im Laufe dieser Arbeit aufgeworfene Frage nach der Austauschbarkeit der Coliganden am harten Metall soll an dieser Stelle erneut aufgegriffen werden, da die stabilisierende Wirkung von Coliganden der

---

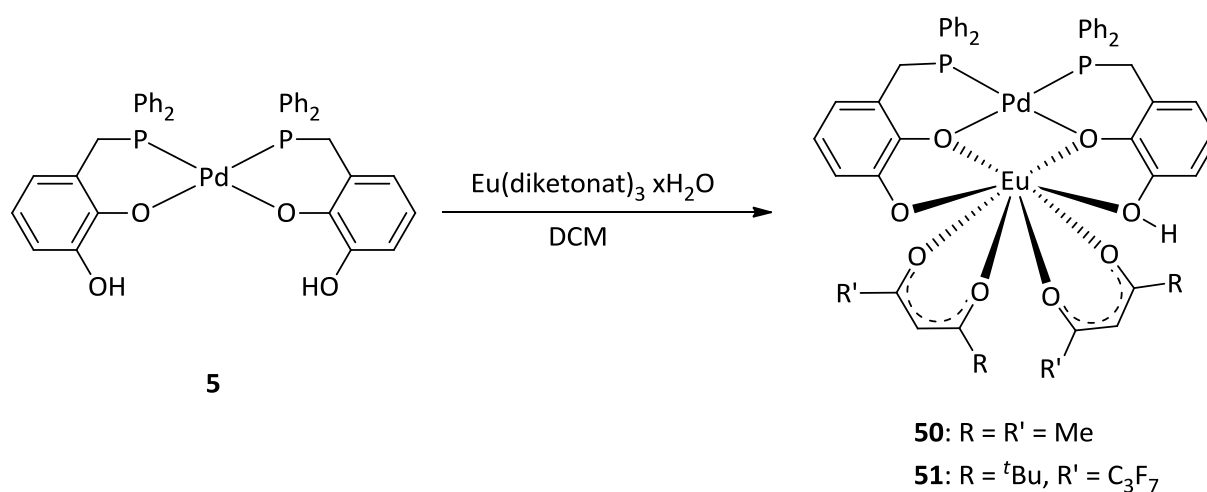
<sup>117</sup> M. Shibasaki, N. Yoshikawa, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2187–210.

<sup>118</sup> a) L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson, J. C. Caris, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 5117–25; b) F.-F. Chen, Z.-Q. Bian, Z.-W. Liu, D.-B. Nie, Z.-Q. Chen, C.-H. Huang, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2507–13.

<sup>119</sup> S. Zhang, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, *Organic Electronics* **2012**, *13*, 3091–3096.

<sup>120</sup> F. Chen, Z. Chen, Z. Bian, C. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 991–1010.

entscheidende Parameter für die Bildung zwei- oder mehrkerniger Komplexe darstellen kann. Vielversprechende Edukte für die Synthese schienen daher Europium-Diketonate zu sein in der Annahme, dass deren Einsatz die Bildung mehrkerniger Komplexe bzw. die Oligomerisierung weitgehend zu unterdrücken vermag.



**Schema 45:** Synthese der zweikernigen Europium(III)-Diketonato-Palladium-Komplexe **50** und **51**.

Zur Synthese der Europiumkomplexe wurden **5** und  $\text{Eu}(\text{acac})_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Eu}(\text{fod})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in Dichlormethan bei Raumtemperatur drei Stunden gerührt. Ausgehend von der Annahme, dass eine Reaktion unter Substitution aller acac-Liganden durch zweifach negativ geladene  $[\text{Pd}(\text{L})_2]^{2-}$ -Einheiten erfolgen könnte, wurden im Fall von **50** beide Edukte zunächst in einem stöchiometrischen Verhältnis von 3:2 eingesetzt. Eine Reaktionskontrolle via  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektrum zeigte aber, dass sich zu diesem Zeitpunkt nur etwa zwei Drittel des eingesetzten Eduktes **5** umgesetzt hatten. Daraufhin wurde erneut Europium(III)-Acetylacetonat-Trihydrat zugegeben, bis das stöchiometrische Verhältnis beider Edukte nun 1:1 betrug. Die Reaktionslösung wurde weitere drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, anschließend zur

Trockene evakuiert und der Rückstand aus Dichlormethan/Diethylether umkristallisiert. Nach Aufarbeitung und Umkristallisieren wurden **50** bzw. **51** als rote, kristalline Feststoffe isoliert. Die Elementaranalyse von **50** ist mit dem Vorliegen eines Solvats der Zusammensetzung  $C_{48}H_{45}O_8P_2PdEu \cdot 2 H_2O \cdot 0.5 CH_2Cl_2$  vereinbar, dessen Zusammensetzung aus einer Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (vide infra) abgeleitet wurde, die Elementaranalyse von **51** entspricht einer Zusammensetzung  $C_{58}H_{51}EuF_{14}O_8P_2Pd$ .

Von **51** konnten keine aussagefähigen NMR-Spektren erhalten werden. Das  $^{31}P\{^1H\}$  NMR-Spektrum von **50** (in Gegenwart von überschüssigem Catecholphosphan) zeigt ein AB-Spinsystem mit zwei breiten Dubletts bei 62.3 und bei 45.5 ppm und einer  $^2J_{PP}$ -Kopplung von 34 Hz. Das  $^{31}P\{^1H\}$  NMR-Spektrum von isoliertem **50** in Dichlormethan dagegen zeigt kein identifizierbares Signal. Ein  $^{31}P\{^1H\}$  CP MAS NMR-Spektrum einer kristallinen Probe von **50** zeigt bei einer Rotationsfrequenz von 9 kHz ein stark verbreitertes Signal bei 65 ppm, während bei einer Rotationsfrequenz von 15 kHz zwei Tripletts bei 74 und 59 ppm mit einer Aufspaltung von jeweils 1586 Hz zu erkennen sind. Dass in Lösung kein  $^{31}P$  NMR-Signal beobachtet werden kann, ist zunächst auf die paramagnetische Natur des Komplexes zurückzuführen, während die starke Abhängigkeit des FK-NMR-Signals von der MAS-Frequenz sowie das Auftreten eines breiten Signals in Gegenwart von überschüssigem **5** momentan nicht erklärt werden können. Das  $^1H$  NMR-Spektrum zeigt mehrere verbreiterte Signale im Bereich von +20 bis -5 ppm, die ohne weitere Untersuchungen keinem Strukturelement zugeordnet werden können. Die große Verschiebung ist vor allem auf die dipolare Pseudokontakt-Wechselwirkung zwischen dem Spin der ungepaarten Elektronen am  $Eu^{3+}$ -Kation ( $S = 3$ ) und dem Kernspin der Protonen zurückzuführen<sup>121</sup>. Gemäß der McConnell-Robertson-Beziehung<sup>122</sup> (Gleichung 2) besteht ein Zusammenhang zwischen den geometrischen

---

<sup>121</sup> R. von Ammon, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 737–55.

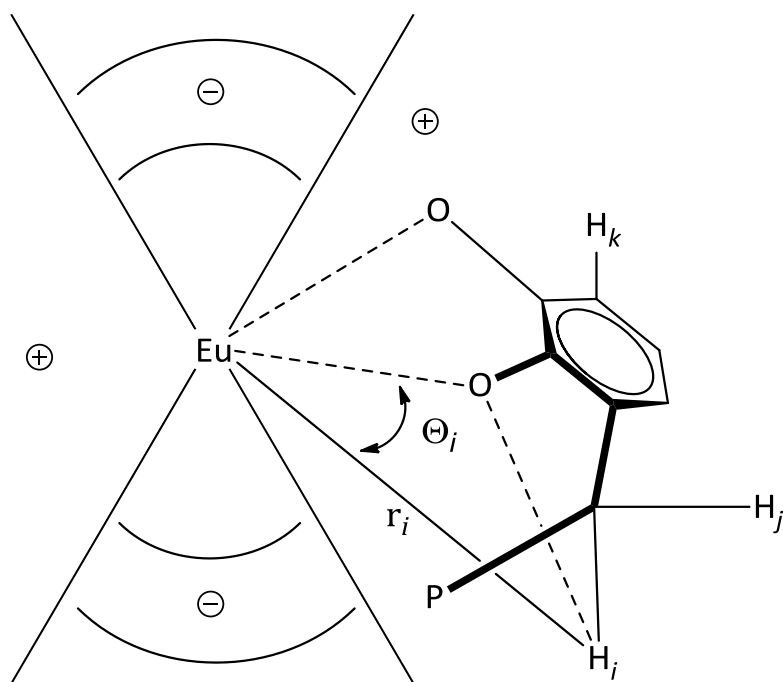
<sup>122</sup> H. M. McConnell, R. E. Robertson, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 1361–5.

Kenndaten des Komplexes und der durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung induzierten Änderung der chemischen Verschiebung  $\Delta\nu_i$ :

**Gleichung 2:**

$$\frac{\Delta\nu_i}{\nu_i} = K \cdot \frac{3 \cos^2 \Theta_i - 1}{r_i^3}$$

Danach nimmt die Änderung der chemischen Verschiebung  $\Delta\nu_i$  mit der dritten Potenz des Abstands  $r_i$  des Kerns  $i$  vom Europium-Kern ab.  $K$  ist ein Proportionalitätsfaktor und  $\Theta_i$  der Winkel zwischen der magnetischen Hauptachse des Komplexes, für die man gewöhnlich annimmt, dass sie mit der Bindung zwischen dem Zentralatom und dem nucleophilen Zentrum zusammenfällt, und der Verbindungslinie des Kerns  $i$  zum Europium-Ion. Ferner ist zu beachten, dass in den Europiumkomplexen **50** und **51** der Einfluss des Winkels zwischen dem Verbindungsvektor  $r_i$  und der magnetischen Hauptachse des Komplexes (vgl. Schema 46) nicht vernachlässigt werden kann. Im Bereich  $0^\circ < \Theta_i < 55^\circ$  ist  $\Delta\nu_i/\nu_i$  positiv, die Verschiebung relativ zum ungestörten Signal erfolgt also zu tiefem Feld. Im Bereich  $55^\circ < \Theta_i < 125^\circ$  wird  $\Delta\nu_i/\nu_i$  negativ und die resultierende relative Verschiebung damit zu hohem Feld.



**Schema 46:** Veranschaulichung der McConnell-Robertson-Beziehung am Beispiel einer schematischen Darstellung eines Europium-Catecholato-Pseudokontakt-Komplexes.  $\Theta_i$  ist der Winkel zwischen der magnetischen Hauptachse des Komplexes und der Verbindungslinie  $r_i$  des Kerns  $H_i$  zum Europium-Ion. Die Vorzeichen geben die Richtung der Verschiebung  $\Delta\nu_i/\nu_i$  an (siehe Text).

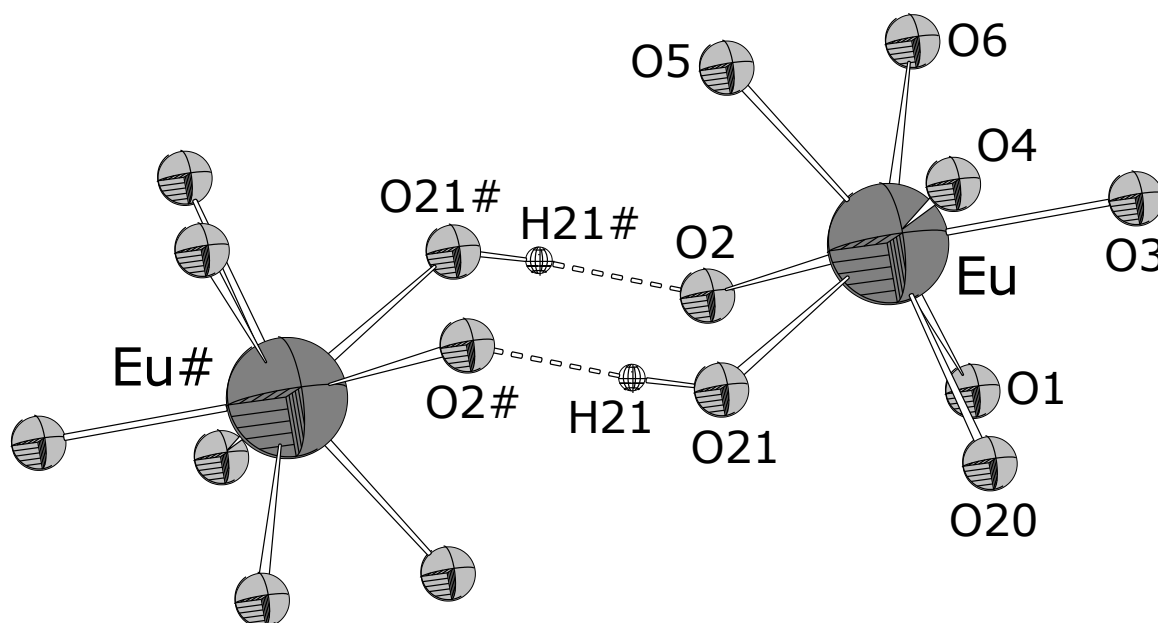
In der Regel, das heißt bei der gezielten Verwendung von Lanthanid-Ionen als Verschiebungsreagenzien in der NMR-Spektroskopie, liegt ein spektroskopisch zu charakterisierendes Substrat in einem schnellen dynamischen Gleichgewicht mit einem Eu-Komplex vor. In diesem Fall entsprechen die gemessenen Verschiebungen den nach Molenbrüchen gewichteten Mittelwerten der jeweiligen chemischen Verschiebungen des freien und des im Komplex gebundenen Substrats, und der Einfluss des Winkelparameters  $\Theta_i$  wird ausgemittelt. An dieser Stelle wird davon ausgegangen, dass aufgrund der Chelatstruktur von **50**, **51** der Anteil an freiem Substrat vernachlässigbar gering ist. Ferner ist aufgrund des Einflusses von  $\Theta_i$  damit zu rechnen, dass sowohl Pseudokontaktverschiebungen zu hohem als auch zu tiefem Feld auftreten. Die Festlegung einer magnetischen Hauptachse in **50**, **51** ist jedoch keinesfalls trivial, da keine der Bindungsachsen als bevorzugt angesehen werden kann. Da somit auch die entsprechenden Bereiche positiver oder negativer

Verschiebung nicht bekannt sind, ist eine einfache Interpretation der durch die Pseudokontaktwechselwirkung induzierten Verschiebung und eine darauf beruhende Signalzuordnung nicht möglich.

Ein (+)-ESI-MS von **50** zeigt zwei Pseudo-Molekülonen hoher Intensität. Die beobachteten Massen und Isotopenmuster belegen, dass ein Ion einem durch Verlust eines Acetylacetons aus **50** entstandenen Komplex  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{Eu}(\text{acac})]$  ( $m/z = 970.53$ ) und das andere einem Mehrkernkomplex der Bruttozusammensetzung  $[\{\text{Pd}(\text{L})_2\}_4\text{Eu}_3(\text{acac})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{H})_2]^+$  ( $m/z = 1183.56$ ), dessen struktureller Aufbau unbekannt ist und der bislang nur unter den Bedingungen des Massenspektrums beobachtet werden konnte, zuzuordnen ist. Ein ESI-MS von **51** zeigt vier Pseudo-Molekülonen ( $m/z = 436.00$ ,  $[\text{Pd}(\text{L})(\text{HL})\text{Eu}]^{2+}$ ;  $796.05$ ,  $[\{\text{Pd}(\text{L})_2\}_2\text{Eu}]^{2+}$ ;  $1463.11$ ,  $[\text{Pd}(\text{L})(\text{HL})\text{Eu}(\text{fod})_2] + \text{H}^+$ ;  $1602.04$   $[\{\text{Pd}(\text{L})_2\}_2\{\text{Pd}(\text{L})(\text{HL})\}\text{Eu}_3(\text{fod})_2]^{2+}$ ). Die Bildung der höheren Aggregate deutet darauf hin, dass wie im Fall der Pd,Y-Komplexe des Catecholphosphans **30** eine durch Abspaltung der Coliganden induzierte Kondensation erfolgen kann.

Eine endgültige Bestätigung des Strukturvorschlags lieferte in beiden Fällen eine Röntgenstrukturanalyse an einem durch Umkristallisation aus einem Gemisch aus DCM/Et<sub>2</sub>O erhaltenen Einkristall. Der Komplex **50** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Molekülen in der Elementarzelle und  $\frac{1}{2}$  Molekül Dichlormethan und zwei Molekülen Wasser pro Formeleinheit. Der Komplex **51** kristallisiert dagegen in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$  und einem Molekül Dichlormethan pro Formeleinheit. Von den prinzipiell acht möglichen Isomeren, die sich durch die Anordnung ihrer Coliganden unterscheiden (vgl. Schema 47), findet sich im Festkörper lediglich ein Enantiomerenpaar (vide infra); die Perfluoropropyl- und *tert*-Butylgruppen sind fehlgeordnet. Die Komplexmoleküle beider Verbindungen bilden im Festkörper Dimere vergleichbar dem Co-Komplex **48**, die über zwei Wasserstoffbrücken  $\text{O}(21)\text{--H}(21)\cdots\text{O}(2)$  miteinander verknüpft sind (vgl. Abbildung 38). Die dimeren Einheiten sind parallel zur a-Achse der Elementarzelle

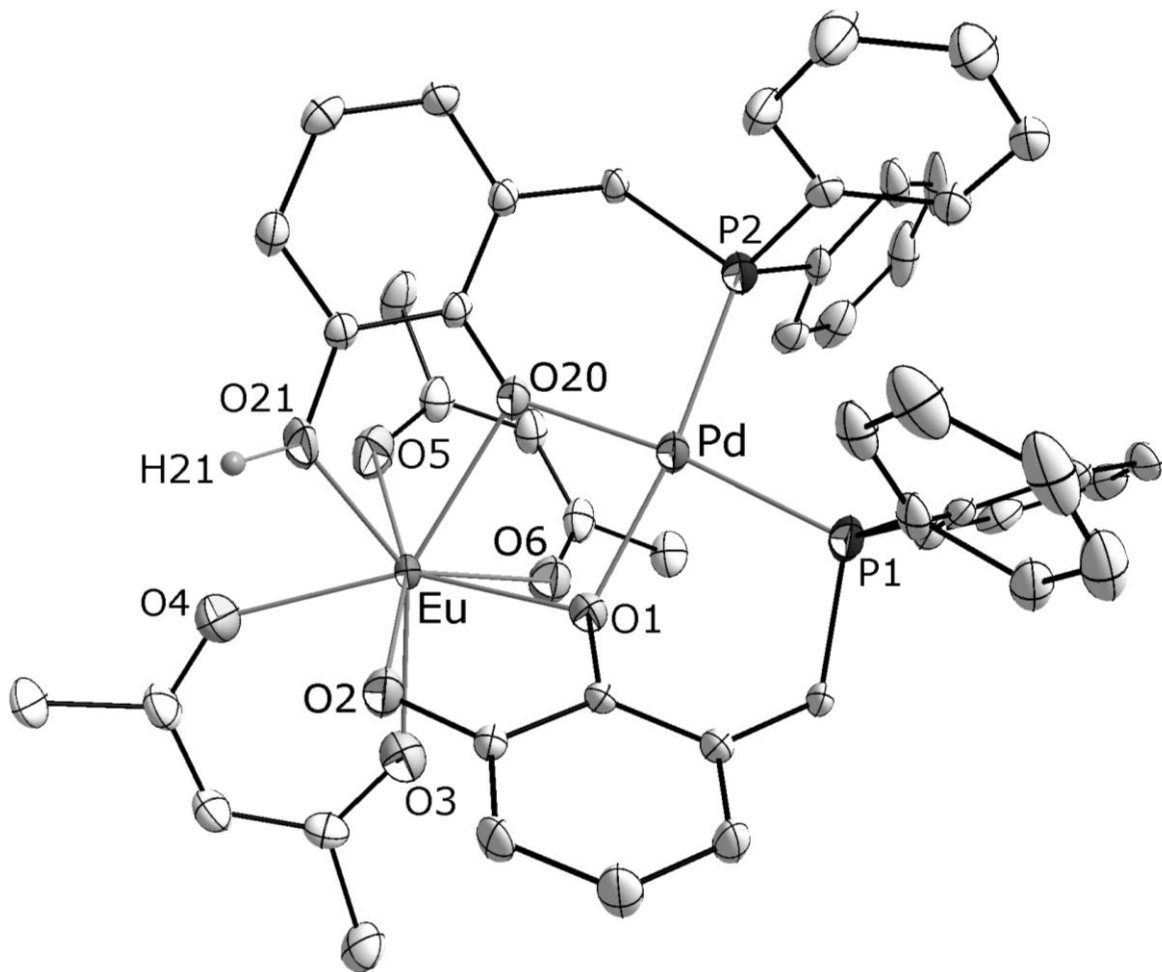
angeordnet. Die Solvensmoleküle besetzen die intermolekularen Zwischenräume und sind über schwache C-H...O- bzw. C-H...Cl-Wasserstoffbrücken mit den Komplexmolekülen verknüpft.



**Abbildung 38:** Reduzierte Darstellung der Umgebung der Europiumatome mit einer der zwei möglichen Anordnungen der Wasserstoffbrücken in **51** stellvertretend für beide Komplexe.

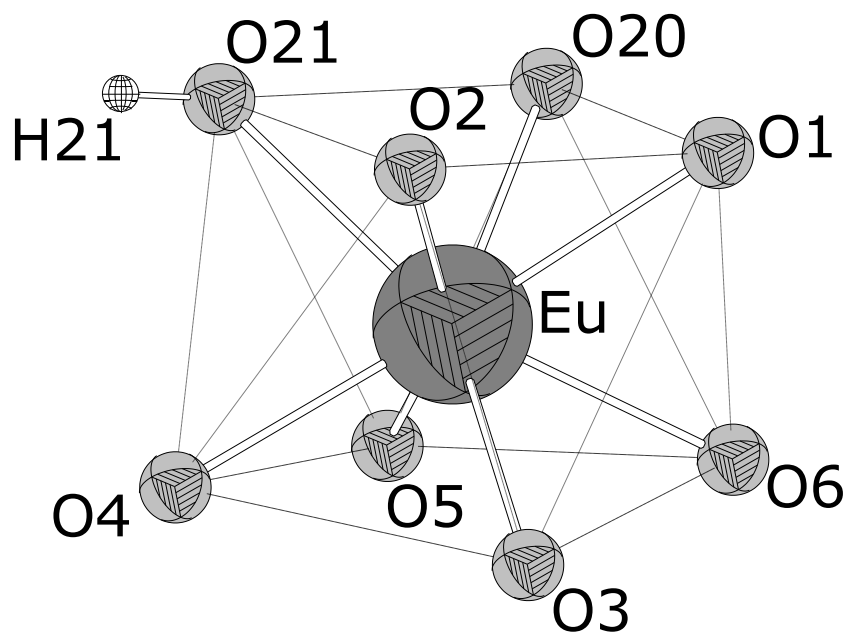
Beide Komplexe sind analog aufgebaut und unterscheiden sich hauptsächlich in den Coliganden. Der Aufbau der Pd(L)<sub>2</sub>-Einheiten folgt wieder dem bekannten Aufbauprinzip. Die Koordinationssphäre des Europiumions wird von zwei zusätzlichen Diketonatliganden vervollständigt, so dass das Metallion eine Koordinationszahl von acht und eine verzerrte quadratisch-antiprismatische Koordinationsgeometrie (vgl. Abbildung 40) besitzt. Die eine Basisfläche des Antiprismas wird dabei von den vier Catechol-Sauerstoffatomen und die andere von den Sauerstoffatomen der beiden Diketonatliganden gebildet. Zudem trägt eines der beiden terminalen Catechol-Sauerstoffatome ein Proton zur Herstellung der

Elektroneutralität. Dieses Proton ist Teil einer O(21)–H(21)···O(2)-Wasserstoffbrücke zum benachbarten Komplexmolekül, die für die Dimerenbildung im Kristall verantwortlich ist (vide supra). Im Fall von **50** konnten diese Protonen gefunden und frei verfeinert werden.



**Abbildung 39:** Molekülstruktur von **50** im Kristall (H-Atome, außer H(21), wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 30 % (C, andere 50 %) Aufenthaltswahrscheinlichkeit).



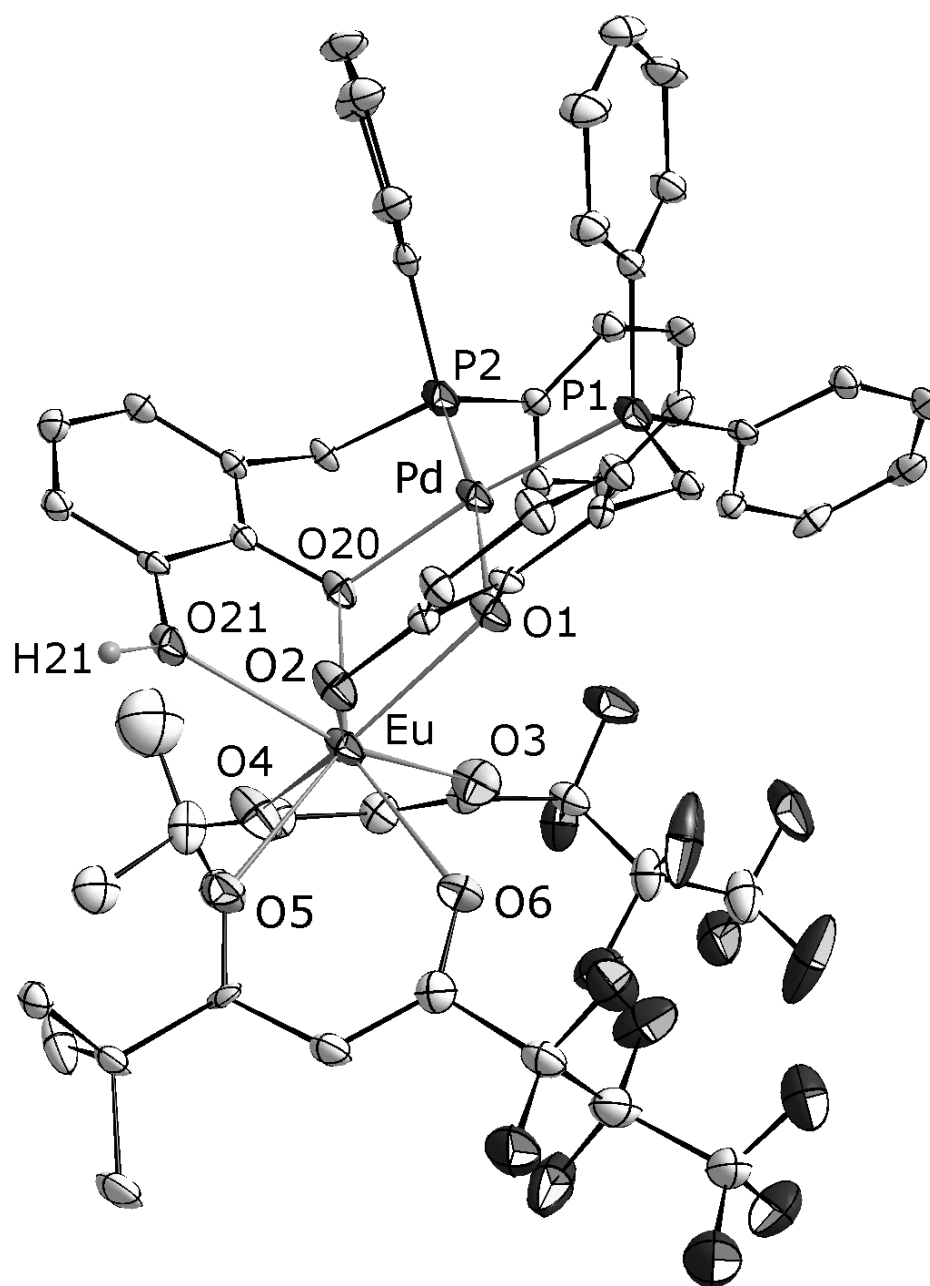


**Abbildung 40:** Reduzierte Darstellung der quadratisch antiprismatischen Koordinationssphäre des Europiumatoms in **50** stellvertretend für beide Komplexe. Die tetragonalen Grundflächen des Antiprismas sind gestrichelt dargestellt, die gepunkteten Linien kennzeichnen die trigonalen Seitenflächen.

Die vier Europium-Sauerstoff-Abstände in der Catecholatereinheit sind unterschiedlich lang und bewegen sich zwischen 2.349(4) und 2.516(4) Å (**50**) bzw. 2.372(4) und 2.437(5) Å (**51**), wobei der längste jeweils einer der beiden Abstände zu den terminalen Sauerstoffatomen ist. Die Eu–O-Abstände zu den Coliganden bestehen aus jeweils einem langen und einem kurzen Abstand, ebenso die C–C-Abstände im Diketonat. Das lässt auf eine gewisse Lokalisation der Bindungen innerhalb der Diketonate schließen. Die Abstände sind nicht weiter auffällig<sup>45</sup>. Der Abstand der beiden Metallzentren beträgt 3.5502(5) (**50**) bzw. 3.5732(6) Å (**51**).

Die Festkörperstrukturen von **50** und **51** und die zuvor besprochenen Strukturen der Bimetallkomplexe mit fünffach koordiniertem M' (**32**, **33**, **42** – **45**, **48**, **49**) weisen als gemeinsames Merkmal eine giebelförmige Stellung der Catecholatringer auf. Im Unterschied jedoch zu den Bimetallkomplexen mit fünffach koordiniertem M', deren

MO<sub>2</sub>M'-Vierringe so gefaltet sind, dass M in Richtung der Catecholringe zeigt, sind die PdO<sub>2</sub>Eu-Ringe in **50** und **51** entgegengesetzt gefaltet. Die Faltungen der PdO<sub>2</sub>Eu-Ringe betragen  $-6.3^\circ$  (**50**) bzw.  $-7.0^\circ$  (**51**).



**Abbildung 41:** Molekülstruktur des Europiumkomplexes **51** im Kristall (H-Atome, außer H(21), wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 30 % (C und F, andere 50 %) Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

**Tabelle 8:** Ausgewählte Abstände [Å] in den Komplexen **50** und **51**:

Nr.	50	51
Pd-P(1)	2.2462(14)	2.2544(18)
Pd-P(2)	2.2392(15)	2.2583(18)
Pd-O(1)	2.073(4)	2.088(4)
Pd-O(20)	2.060(3)	2.082(4)
Eu-O(1)	2.391(4)	2.416(4)
Eu-O(20)	2.435(4)	2.417(4)
Eu-O(2)	2.516(4)	2.372(4)
Eu-O(21)	2.349(4)	2.437(5)
Eu-O(3)	2.375(4)	2.370(5)
Eu-O(4)	2.347(4)	2.388(5)
Eu-O(5)	2.386(4)	2.343(5)
Eu-O(6)	2.401(4)	2.411(5)

**Tabelle 9:** Ausgewählte Winkel [°] in den Komplexen **50** und **51**:

Nr.	50	51
P(1)-Pd-P(2)	98.16(5)	98.90(6)
O(1)-Pd-O(20)	81.95(14)	81.35(17)
P(1)-Pd-O(1)	90.70(10)	90.04(13)
P(2)-Pd-O(20)	89.12(11)	89.61(13)
O(1)-Eu-O(20)	68.33(12)	68.44(14)
O(1)-Eu-O(2)	65.02(12)	67.44(14)
O(2)-Eu-O(21)	75.51(13)	76.80(16)
O(20)-Eu-O(21)	66.98(12)	66.30(14)
O(3)-Eu-O(4)	72.48(15)	71.80(17)
O(3)-Eu-O(6)	76.22(15)	77.01(17)
O(4)-Eu-O(5)	80.74(16)	74.27(17)
O(5)-Eu-O(6)	70.97(14)	71.51(17)

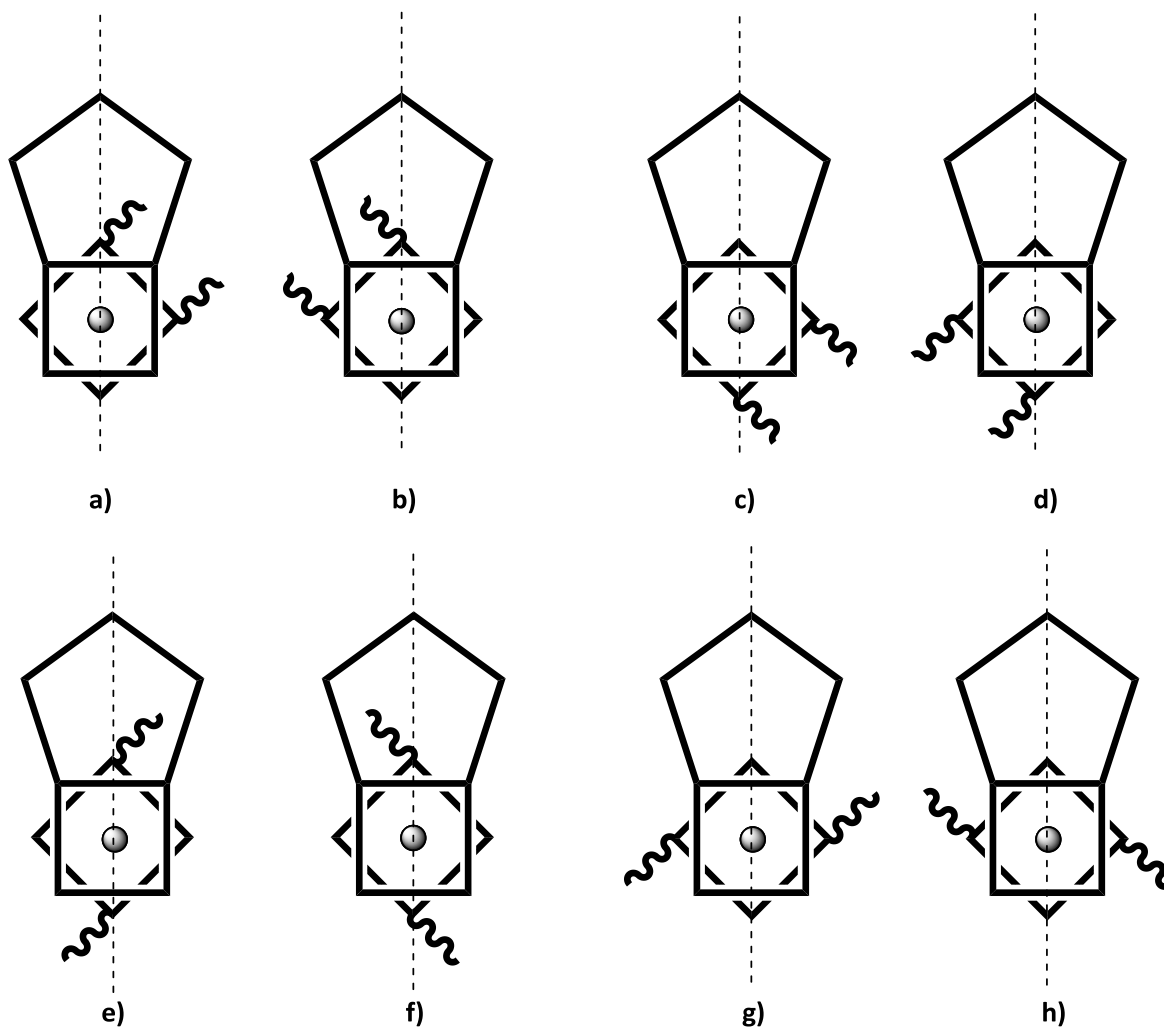
Zur Konfigurationsbestimmung bietet sich die C/A-Konvention der IUPAC an <sup>123</sup>. Die C/A-Konvention stellt eine Erweiterung der R/S-Konvention tetraedrischer Zentren auf beliebige Geometrien dar <sup>123</sup>. Zur Bestimmung der Konfiguration prismatischer Geometrien wird zunächst die Achse der höchsten Zähligkeit bestimmt und somit die beiden parallelen Basisflächen des prismatischen Systems festgelegt. Anschließend wird die bevorzugte Basisfläche bestimmt, die die größere Anzahl an Ligandatomen der höchsten Priorität nach Cahn-Ingold-Prelog (CIP) beinhaltet <sup>123</sup>. Betrachtet man nun das gesamte System von oberhalb der bevorzugten Basisfläche, so ergibt sich durch die Abfolge der Prioritäten der Ligandatome der gegenüberliegenden Basisfläche ein Drehsinn. Dieser Drehsinn kann entweder im Uhrzeigersinn (C) oder gegen den Uhrzeigersinn (A) verlaufen. Die Konfiguration wird dementsprechend als C oder A angegeben.

Bei quadratisch-antiprismatischen Systemen mit mehreren identischen Chelatliganden müssen nach Brown et al. <sup>124</sup> zusätzlich noch genauere Angaben über die relativen Positionen durch Nummerierung der koordinierenden Ligandatome getroffen werden (vgl. Schema 48). Die Konfiguration kann nun als Sequenz dieser Nummern, zusammen mit dem Kürzel des Koordinationspolyeders (SAPR-8 für quadratisch antiprismatisch), eindeutig angegeben werden. Somit liegen im Festkörper die beiden enantiomeren Strukturen SAPR-8-1,3,1',3',2',4',2,4-C und SAPR-8-1,3,2,4,2',4',1',3'-A vor.

---

<sup>123</sup> N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton (Eds.), *Nomenclature of Inorganic Chemistry (The Red Book) IUPAC Recommendations 2005*, RSC Publishing Cambridge, 2005

<sup>124</sup> M. F. Brown, B. R. Cook, T. E. Sloan, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 1563–1568.



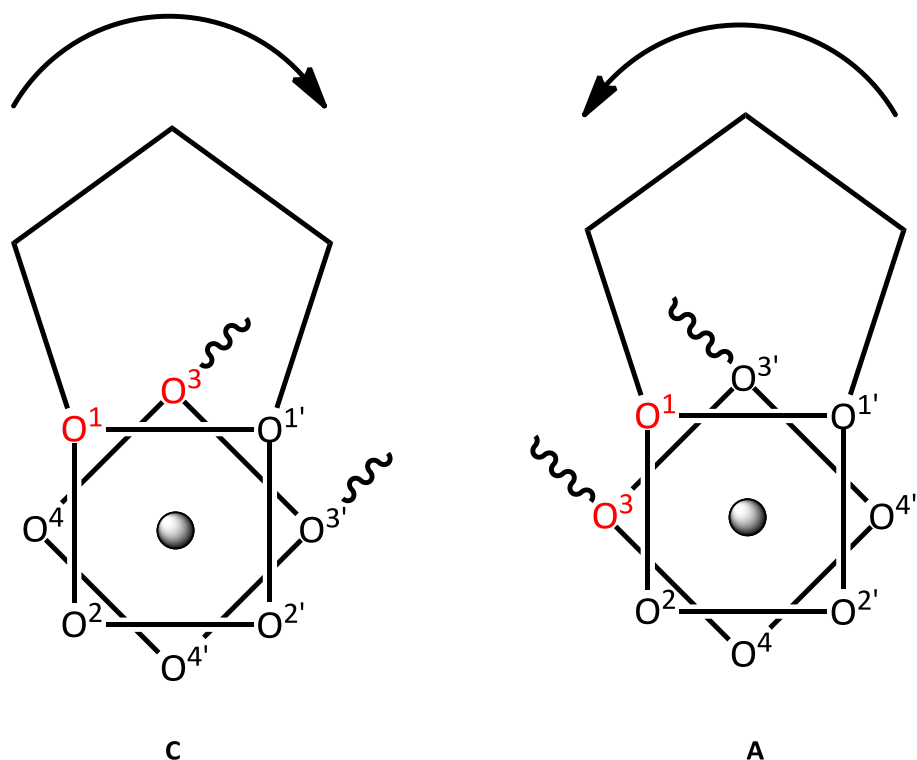
**Schema 47:** Betrachtungen zu möglichen Konfigurationen der Coliganden in **51**. Die quadratisch-antiprismatische Anordnung der Sauerstoffatome in **51**, betrachtet in Richtung der  $C_4$ -Achse durch das Europium-Kation (Kreis, in der Blattebene). Die Sauerstoffatome an den Ecken der Quadrate wurden aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Quadrate mit Fünfeck symbolisieren den Pd-Chelat-Teilkomplex (oberhalb der Blattebene), die gewellten Linien markieren die Stellung der Perfluoropropylgruppen (unterhalb der Blattebene), die gestrichelten Linien die Spiegelebene des Pd-Chelat-Teilkomplexes.

Obere Reihe a) - d): Z-Anordnung, die fod-Liganden sind so angeordnet, dass beide Perfluoropropylgruppen in dieselbe Richtung zeigen.

Untere Reihe e) - h): E-Anordnung, die fod-Liganden sind so angeordnet, dass die Perfluoropropylgruppen in entgegengesetzte Richtungen zeigen.

Die Paare a) + b), c) + d), e) + f), g) + h) stellen jeweils ein Enantiomerenpaar dar, von denen in der Festkörperstruktur von **51** nur das erste Paar a) + b) vorliegt.



**Schema 48:** Betrachtungen zur Konfiguration der Coliganden in **51**, Teil zwei. Blick entlang der  $C_4$ -Achse durch das Europiumatom (Kreis). Die Ligandatome mit der höchsten Priorität nach Cahn-Ingold-Prelog sind die beiden Palladium-kordinierenden Sauerstoffatome  $O^1$  und  $O^{1'}$ . Die nächsthöhere Priorität haben die beiden exoständigen Catecholsauerstoffatome  $O^2$  und  $O^{2'}$  (O an der dritten Position), danach folgen die Sauerstoffatome  $O^3$  und  $O^{3'}$ , die den Perfluoropropylgruppen am nächsten stehen (F an der vierten Position) Die gewellten Linien geben die Stellung der Perfluoropropylgruppen an, die Pfeile kennzeichnen den jeweiligen Drehsinn. Erläuterungen s. Text.

links: SAPR-8-1,3,1',3',2',4',2,4-C

rechts: SAPR-8-1,3,2,4,2',4',1',3'-A

### 7.3 Vergleich geometrischer Daten

Die vorliegenden Ergebnisse haben gezeigt, dass die Bildung von stabilen heterobimetallischen Zweikernkomplexen des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols bestimmten Einschränkungen hinsichtlich Ladung und Größe unterliegt. Weitere Parameter, wie zum Beispiel die bevorzugte Koordinationsgeometrie des über die Catechol-Sauerstoffatome gebundenen „harten“ Metallions spielen ebenso eine Rolle, wie die Eigenschaften der Coliganden dieses Metallions bezüglich Ladung, Zähigkeit und Platzbedarf. Im Laufe der Untersuchungen der heterobimetallischen Komplexe haben sich gemeinsame Strukturmerkmale gezeigt, deren Beziehungen untereinander nun genauer betrachtet werden sollen. Dabei wurden in den einzelnen Komplexen folgende Abstände und Winkel bestimmt und diese Merkmale in Tabelle 10 zusammengefasst:

- 1) Intermetallischer Abstand  $d_{MM'}$ .
- 2) Torsionswinkel  $\delta$  der P–M–P-Ebene gegen die O–M–O-Ebene in der quadratisch-planaren Koordinationsumgebung von M in Richtung einer tetraedrischen Verzerrung.
- 3) Faltungswinkel  $\phi$  des  $MO_2M'$ -Rings in der O··O-Achse.
- 4) Winkel  $\chi$ , den die beiden planaren  $\pi$ -Systeme der Catecholgruppen einschließen.
- 5) Bisswinkel  $\alpha$ , den die beiden P–M-Bindungen einschließen.
- 6) Bisswinkel  $\beta$ , den die beiden O–M'-Bindungen im  $MO_2M'$ -Ring einschließen.
- 7) Bisswinkel  $\gamma$ , den die beiden O(terminal)–M-Bindungen einschließen.

**Tabelle 10:** Ausgewählte Strukturmerkmale der untersuchten heterobimetallischen Komplexe:

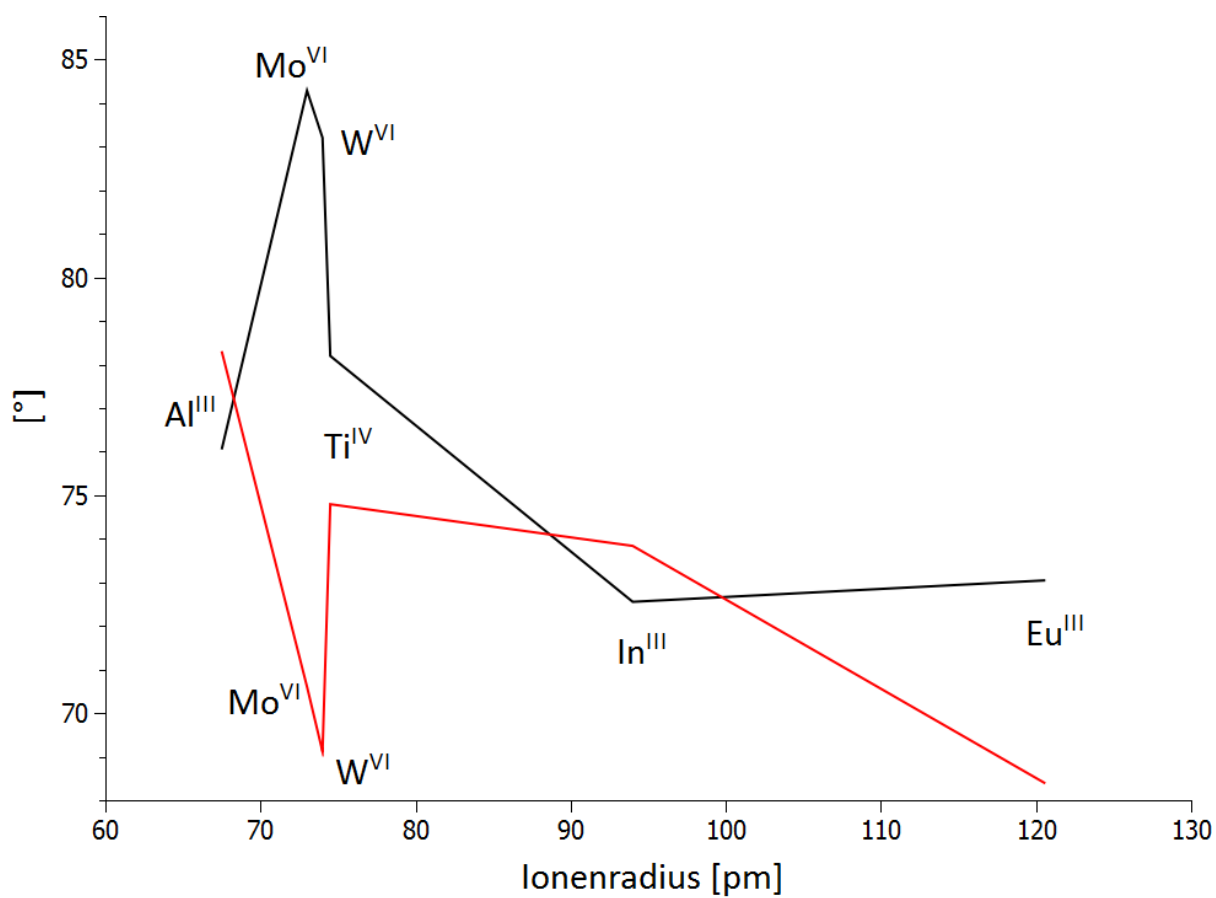
M'	V <sup>4+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Mo <sup>6+</sup>	W <sup>6+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	In <sup>3+</sup>	Eu <sup>3+</sup>
CN an M'	5	6	5	6	6	6	5	5	5	6	8
$r(M')$ [pm] <sup>a</sup>	67	67.5	69	73	74	74.5	78.5	81	82	94	120.
$d_{MM'}$ [Å]	3.17	3.06	3.16	3.47	3.48	3.31	3.25	3.19	3.15	3.52	3.56
$\delta$ [°] <sup>b</sup>	4.57	9.13	6.31	4.02	3.19	6.99	5.48	3.45	5.70	6.73	3.79
$\phi$ [°] <sup>c</sup>	13.6	18.9	20.1	2.61	0.47	7.39	11.7	15.8	14.1	2.54	6.63
$\chi$ [°] <sup>d</sup>	53.8	76.0	51.2	84.2	83.2	78.1	65.1	57.3	62.7	72.5	73.0
$\alpha$ [°] <sup>e</sup>	100.	106.	102.	99.1	99.9	100.	99.8	99.5	99.8	100.	98.5
$\beta$ [°] <sup>f</sup>	78.3	80.2	76.8	70.6	69.1	74.7	75.6	77.9	78.8	73.8	68.3
$\gamma$ [°] <sup>g</sup>	38.5	40.0	39.4	63.5	62.8	63.3	39.0	41.7	41.1	64.1	40.9

Bei mehreren Werten für eine Ionensorte wurden die einzelnen Werte gemittelt.<sup>a</sup>

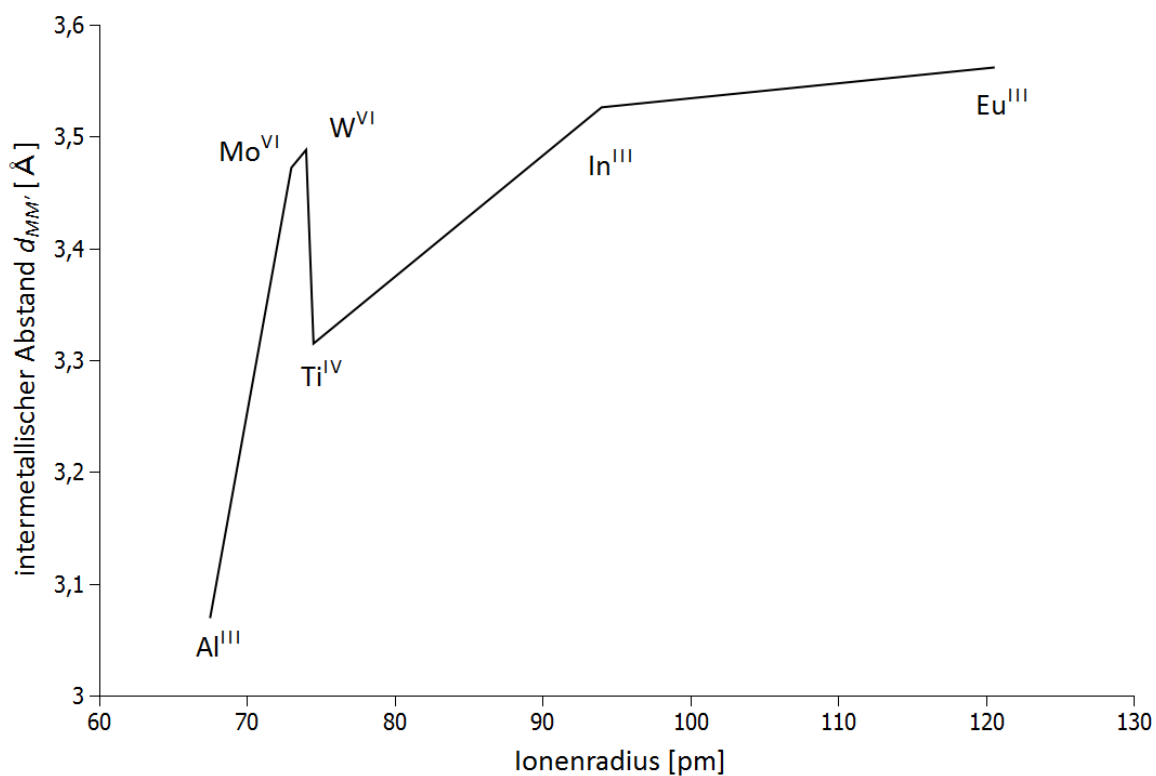
Ionenradien nach <sup>67</sup>; <sup>b</sup> Torsion der P–M–P-Ebene gegen die O–M–O-Ebene in der quadratisch-planaren Koordinationsumgebung von M in Richtung einer tetraedrischen Verzerrung; <sup>c</sup> Faltung des MO<sub>2</sub>M'-Rings in der O...O-Achse; <sup>d</sup> Winkel, den die beiden planaren  $\pi$ -Systeme der Catecholgruppen einschließen; <sup>e</sup> Winkel, den die beiden P–M-Bindungen einschließen; <sup>f</sup> Winkel, den die beiden O–M'-Bindungen im MO<sub>2</sub>M'-Ring einschließen; <sup>g</sup> Winkel, den die beiden O(terminal)–M-Bindungen einschließen.

Eine allgemeine Abhängigkeit der Strukturparameter aus Tabelle 10 von  $r(M')$  lässt sich nicht erkennen. Berücksichtigt man jedoch die Koordinationsumgebung an M', so werden Trends deutlicher. Für die fünffach koordinierten Komplexe sind außer einer leichten Abnahme des Faltungswinkels  $\phi$  und einer leichten Zunahme der Winkel  $\gamma$  bzw.  $\chi$ , keine signifikanten Abhängigkeiten vom Anstieg des Ionenradius' zu verzeichnen. Für die sechs- und achtfach koordinierten Komplexe sind die Trends eindeutiger. Mit ansteigendem Ionenradius nehmen alle anderen Größen aus Tabelle 10 ab. Einzige Ausnahme ist der intermetallische Abstand. Die Trends treten noch deutlicher zutage, wenn die Molybdän- und Wolfram-Komplexe ausgeklammert werden; diese Spezies bilden in den untersuchten Fällen eine Ausnahme, die nicht erklärt werden kann. In den Abbildungen unten sind die Beziehungen der verschiedenen geometrischen Daten zu den Ionenradien graphisch dargestellt.

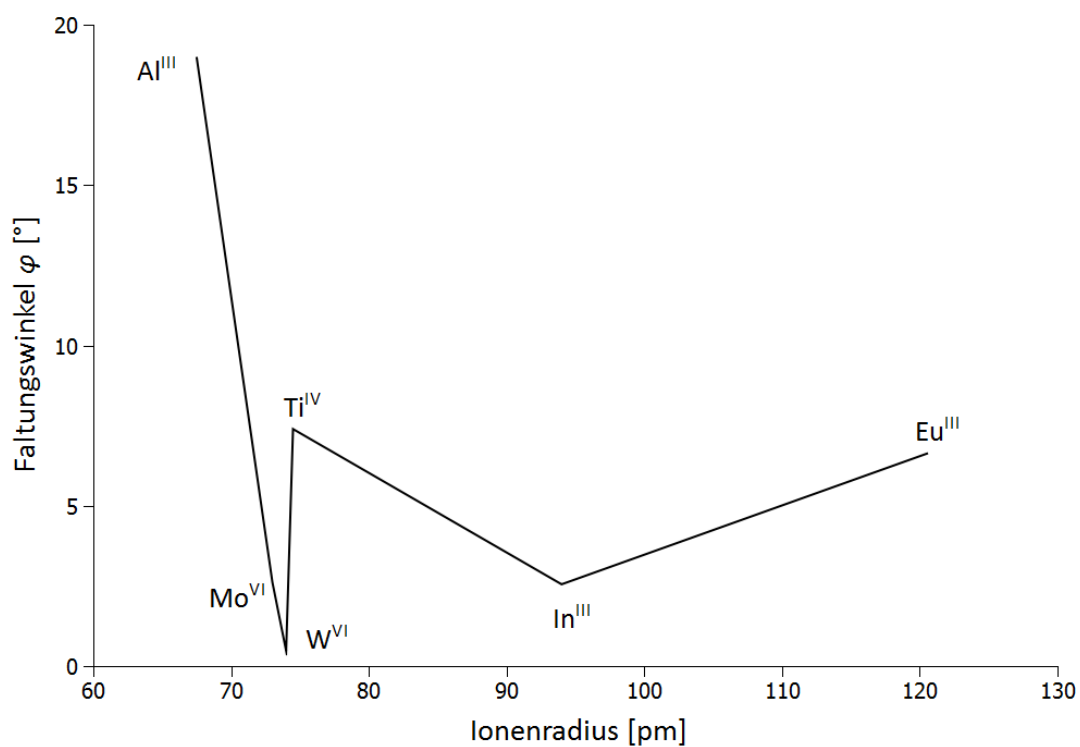




**Abbildung 42:** Änderung der Winkel  $\chi$  (schwarz) bzw.  $\beta$  (rot) in bimetallichen Komplexen  $[M(L)_2M'X_n]$  mit steigenden Ionenradien. Erläuterungen s. Tabelle 10.

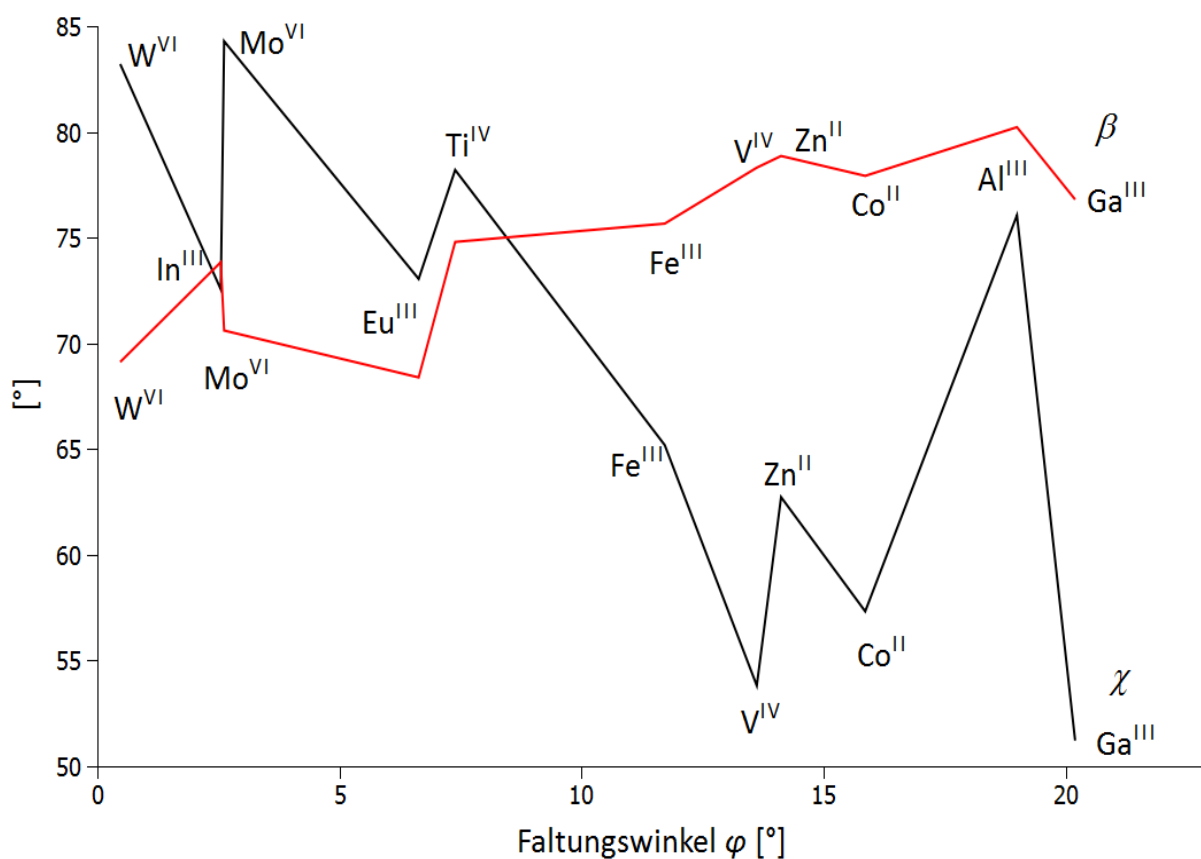


**Abbildung 43:** Änderung des intermetallischen Abstands  $d_{MM'}$  in bimetallicen Komplexen  $[M(L)_2M'X_n]$  mit steigendem Ionenradius. Erläuterungen s. Tabelle 10.



**Abbildung 44:** Änderung des Faltungswinkels  $\phi$  in bimetallicen Komplexen  $[M(L)_2M'X_n]$  mit steigendem Ionenradius. Erläuterungen s. Tabelle 10.

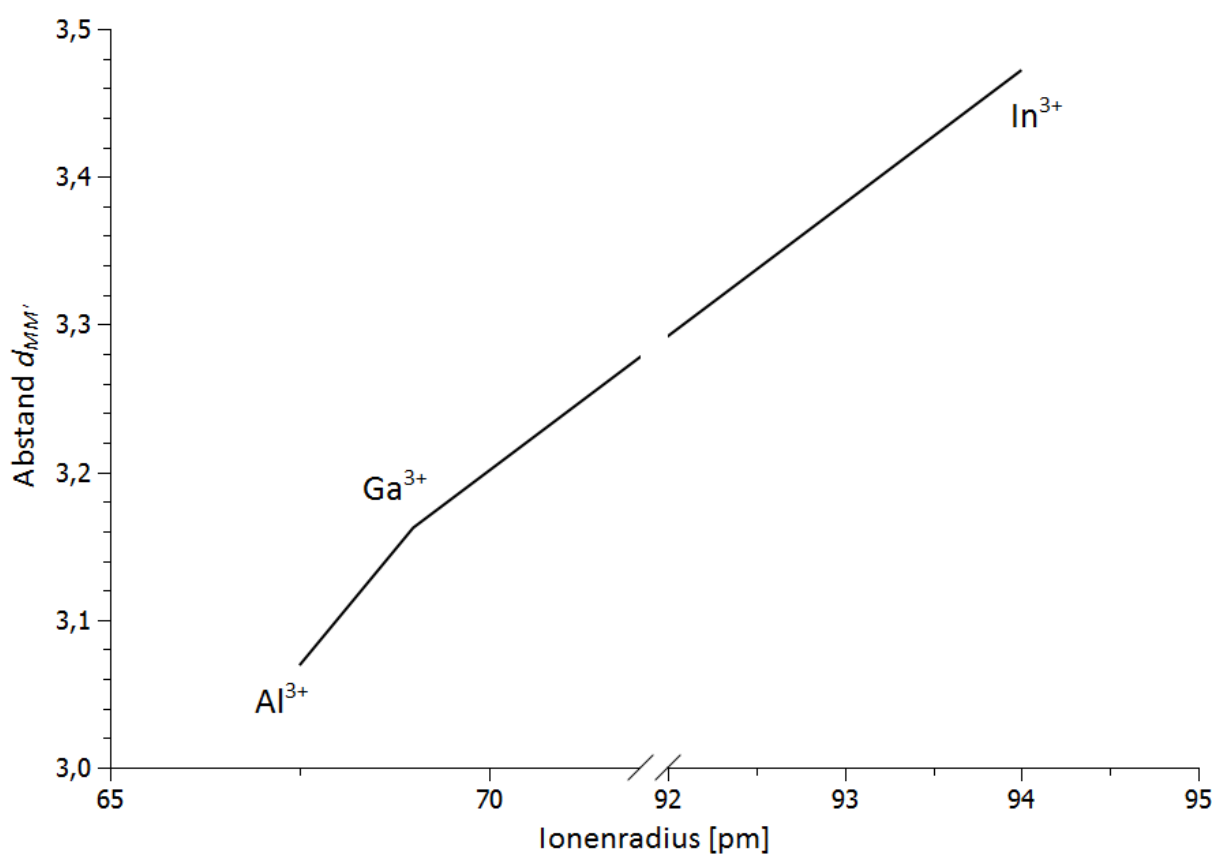
Legt man andere Größen aus Tabelle 10 als Bezug fest, so lassen sich weitere Trends erkennen. So führt die Zunahme des Faltungswinkels  $\phi$  auch zu einer Zunahme des Bisswinkels  $\beta$  (vgl. Abbildung 45). Die Komplexe mit  $\text{Ga}^{3+}$  und  $\text{Eu}^{3+}$  bilden dabei Ausnahmen vom allgemeinen Trend, was mit den speziellen Koordinationsgeometrien erklärt werden kann. Als Folge der zunehmenden Faltung verkürzt sich der intermetallische Abstand  $d_{MM}$ . Bemerkenswert ist, dass die Systeme bei steigendem Faltungswinkel  $\phi$  mit abnehmendem Verschränkungswinkel  $\chi$  reagieren (vgl. Abbildung 45). Dabei stellen die  $\text{Al}^{3+}$ -Komplexe eine markante Ausnahme dar. Auch diese Abweichung kann mit besonderen Koordinationsgeometrien der  $\text{Al}^{3+}$ -Komplexe erklärt werden.



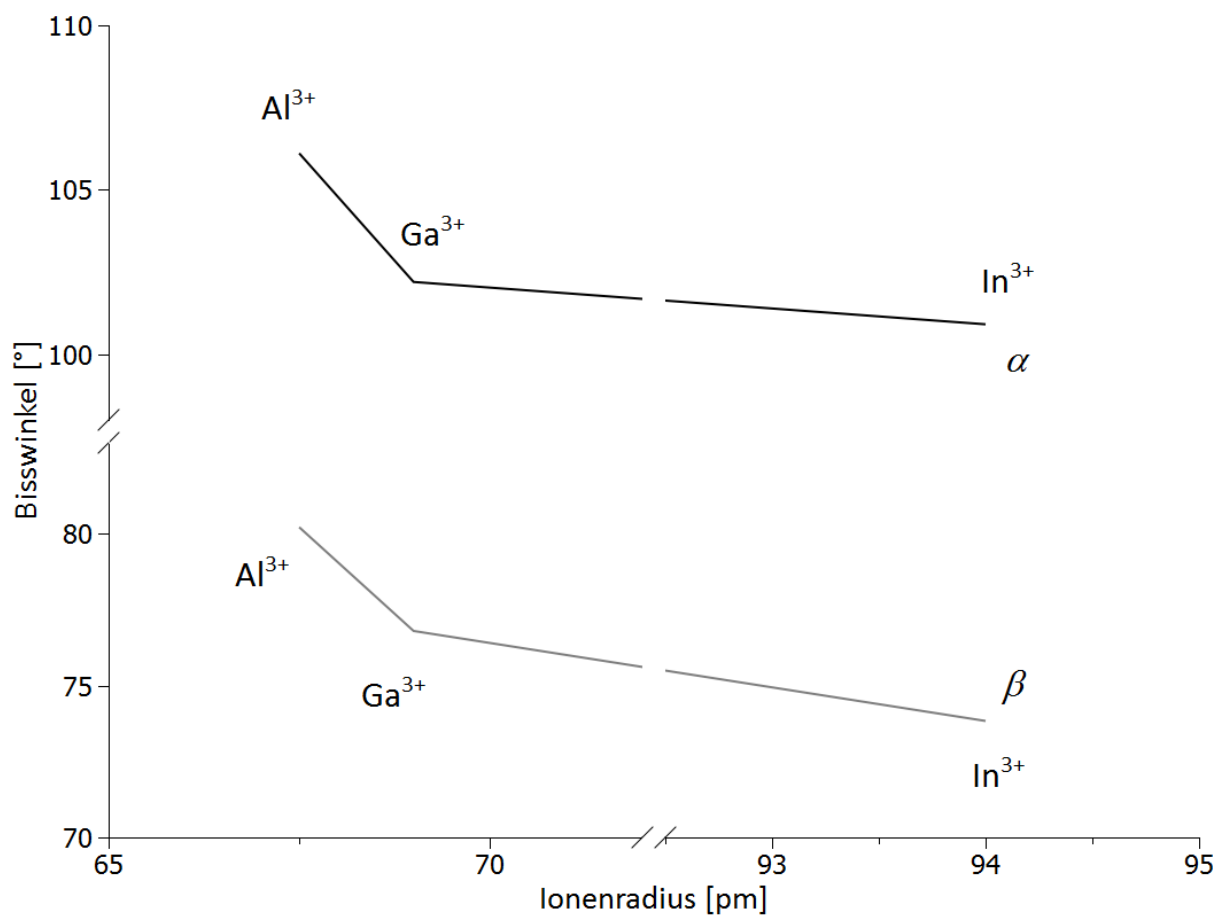
**Abbildung 45:** Änderung des Verschränkungswinkels  $\chi$  der planaren  $\pi$ -Systeme der Catecholgruppen (schwarz) und des Bisswinkels  $\beta$  (rot) in Abhängigkeit von steigendem Faltungswinkel  $\phi$  in bimetallichen Komplexen  $[\text{M}(\text{L})_2\text{M}'\text{X}_n]$ . Erläuterungen s. Tabelle 10.

Diese Befunde lassen sich wie folgt zusammenfassen: eine Öffnung des O–M'–O-Bisswinkels  $\beta$  im zentralen MO<sub>2</sub>M'-Ring führt zu einem zunehmenden Verlust der Planarität dieses Vierrings, der mit einer abnehmenden Verschränkung  $\chi$  der planaren  $\pi$ -Systeme der Catecholgruppen einhergeht.

Innerhalb der bimetallischen Komplexe unter Beteiligung von Gruppe-13-Metallen lassen sich eindeutige Trends erkennen: in diesem Fall zeigen die intermetallischen Abstände  $d_{MM'}$ , P–M–P-Bisswinkel  $\alpha$  und O–M'–O-Bisswinkel  $\beta$  eine eindeutige Abhängigkeit vom Ionenradius. Die Zunahme der Ionenradien führt zur Zunahme der intermetallischen Abstände, während die Bisswinkel  $\alpha$  und  $\beta$  abnehmen.



**Abbildung 46:** Abhängigkeit des intermetallischen Abstands  $d_{MM'}$  von Ionenradien bimetallischer Komplexe  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{M}'\text{X}_n]$  mit  $\text{M}' = \text{Al}(\text{III}), \text{Ga}(\text{III}), \text{In}(\text{III})$ .



**Abbildung 47:** Abhängigkeit der Bisswinkel  $\alpha$  (P-M-P, schwarz) und  $\beta$  (O-M'-O, grau) von Ionenradien bimetallischer Komplexe  $[\text{Pd}(\text{L})_2\text{M}'\text{X}_n]$  mit  $\text{M}' = \text{Al}(\text{III}), \text{Ga}(\text{III}), \text{In}(\text{III})$ .

## 8 Untersuchungen zu elektronischen Eigenschaften

### ausgewählter heterobimetallischer Komplexe

Bei den Untersuchungen der heterobimetallischen Komplexe des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols mit Palladium oder Platin und einem weiteren Übergangsmetall fiel in erster Linie die intensive Farbe der Komplexe und ihrer Lösungen auf. Die Verbindungen zeigten in Lösung eine ausgeprägte, mit dem bloßen Auge deutlich wahrnehmbare Solvatochromie, die sich beim Wechsel zu polarerer Solventien in einem deutlichen bathochromen Effekt äußerte, der zum Teil auch von einem hyperchromen Effekt begleitet wurde. Diese Beobachtungen waren der Anlass, die Lösungen einiger heterobimetallischer Komplexe auf ihre spektralphotometrischen Eigenschaften zu untersuchen.

#### 8.1 Spektralphotometrische Untersuchungen

Die sehr intensive Farbe der heterobimetallischen Übergangsmetall-Palladium- und Übergangsmetall-Platin-Komplexe lässt darauf schließen, dass die zugrundeliegenden elektronischen Übergänge sowohl Spin- als auch Laporte-erlaubt sind <sup>125</sup>. Alle untersuchten Verbindungen zeigen im Wellenlängenbereich unterhalb von 400 nm bei Palladiumverbindungen bzw. unterhalb von 320 nm bei Platinverbindungen, sehr intensive und breite, nicht strukturierte Absorptionsbanden mit einer Schulter um 340 nm, die Charge-Transfer-Übergängen unter Beteiligung der aromatischen Systeme der Komplexe zugeordnet werden können. Zusätzlich zeigen alle diese Verbindungen jedoch noch jeweils eine weitere, sehr breite, ebenfalls unstrukturierte Absorptionsbande, deren Maximum immer im

---

<sup>125</sup> A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> ed., Elsevier, NY 1986

Bereich um 500 nm liegt. Tabelle 11 enthält die wichtigsten Daten der untersuchten Verbindungen und die Absorptionsmaxima der langwelligen Bande. Die am wenigsten intensiven Banden lassen sich demnach bei denjenigen Komplexen beobachten, die eine molekulare  $C_2$ -Achse besitzen. Dabei handelt es sich um die diamagnetischen  $d^0$ -Komplexe von Molybdän (38, 39) und Wolfram (41). Eine eindeutige Zuordnung der beobachteten Banden zu bestimmten Übergängen wird jedoch durch die Komplexität der gemessenen Moleküle erschwert. Für eine genaue Interpretation der Spektren wären verschiedene Effekte (Analyse der Beteiligung zweier Metalle, Symmetrieverzerrung, Spin-Bahn-Kopplung<sup>126</sup>) zu berücksichtigen, über deren Bedeutung ohne tiefere quantenchemische Analysen keine Aussagen gemacht werden können.

Grundsätzlich liegt die Vermutung nahe, dass es sich bei den beobachteten Absorptionsbanden um Charge-Transfer-Banden handelt und um diesen Umstand näher zu beleuchten, wurde das Verhalten der Absorptionsbanden bei Kontakt mit Luftsauerstoff untersucht. Dazu wurden Lösungen einiger Komplexe über einen Zeitraum von mehreren Tagen kontrolliert der Umgebungsluft ausgesetzt und anschließend erneut spektralphotometrisch untersucht. Bei sechs von sechzehn auf diese Weise untersuchten Proben konnte auch nach drei Tagen keine Veränderung im Spektrum festgestellt werden, darunter fielen alle Komplexe mit  $C_2$ -Achse. Bei weiteren vier Proben wurde eine Zersetzung beobachtet, die zur Trübung der Lösung führte. Bei fünf der sechs restlichen Verbindungen wurde durch die Einwirkung von Luftsauerstoff eine Blauverschiebung der langwelligen Absorptionsbande hervorgerufen. Von einer Lösung der Cobalt(II)-Verbindung 48 wurden über einen Zeitraum von zehn Tagen mehrere Spektren aufgenommen und in Abbildung 48 einander gegenübergestellt. Das Auftreten eines isosbestischen Punkts bei einer Wellenlänge von 484 nm weist darauf hin, dass eine Umwandlung

---

<sup>126</sup> P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594.

der originalen Komplexe in ein neues Produkt auf direktem Weg verläuft, ohne dass eine Zwischenstufe mit endlicher Lebensdauer durchlaufen wird.

**Tabelle 11:** UV/Vis-Daten der untersuchten Komplexe

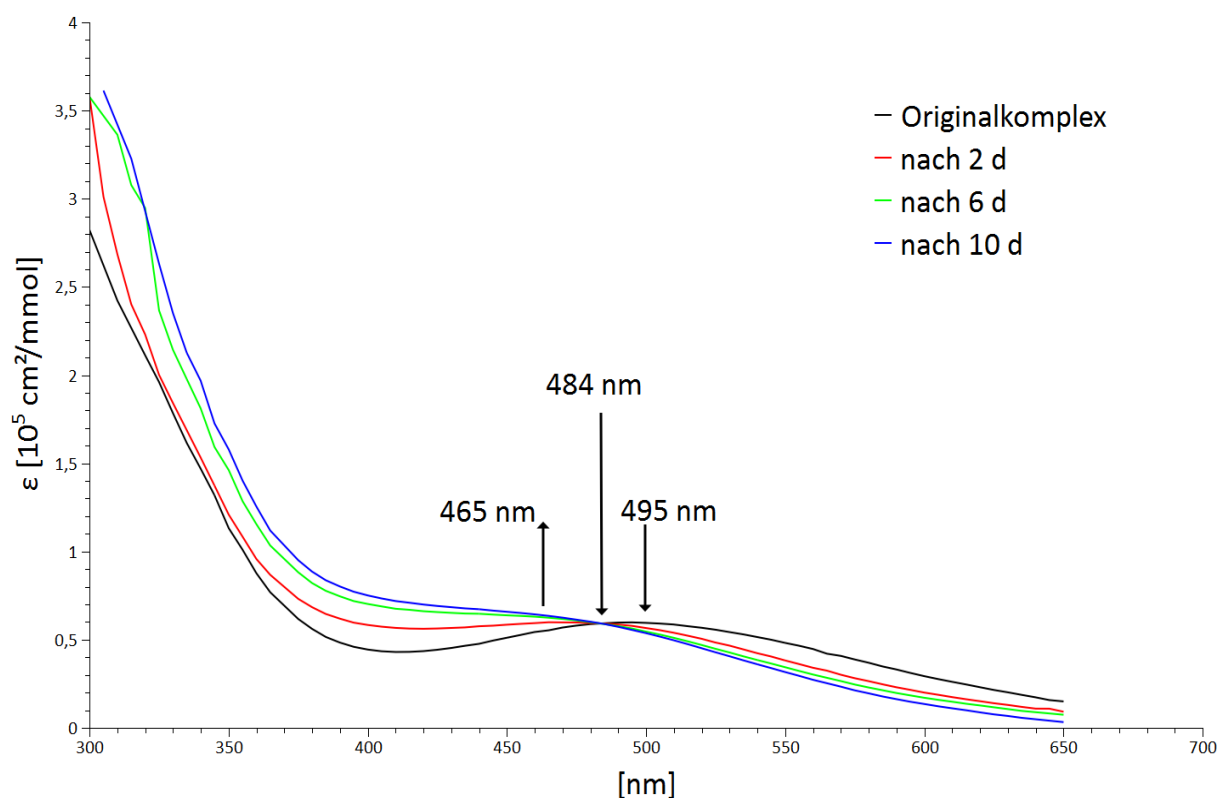
Verbindung	$\lambda_{\max}^a$ [nm]	$\epsilon_{\max}^b$ [10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> mmol <sup>-1</sup> ]	$\lambda'_{\max}^c$ [nm]	$\Delta\nu^d$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Delta E^e$ [kJ mol <sup>-1</sup> ]
34	480	1.511	z		
35	475	1.367	z		
37	500	1.022	k. Ä.		
42	503	0.538	469	1441	17.3
43	390	0.208	350	2930	35.2
44	510	1.601	507	116	1.4
45	580	1.031	k. Ä.		
46	515	1.080	z		
47	495	1.568	503	321	3.9
48	495	0.591	465	1303	15.6
49	478	1.491	z		
50	495	0.810	470	1074	12.9
51	475	0.978	k. Ä.		
38	215				
39	230				
41	235				

<sup>a</sup> Originaldaten der unveränderten Komplexe; <sup>b</sup> molarer Extinktionskoeffizient am Absorptionsmaximum; <sup>c</sup> Daten der oxidierten Spezies, z: Zersetzung, k. Ä.: keine Verschiebung des Absorptionsmaximums feststellbar; <sup>d</sup> Differenz der Absorptionsmaxima der unveränderten und der oxidierten Spezies; <sup>e</sup> Energiedifferenz der unveränderten und der oxidierten Spezies.

Eine Ausnahme stellt dabei das UV/Vis-Spektrum der Vanadium(III)-Verbindung **47** dar, dieses zeigt zu Beginn des untersuchten Zeitraums zunächst eine Rotverschiebung, bis das Absorptionsmaximum einen Wert erreicht, der dem für die Vanadium(IV)-Verbindung **42** gemessenen Wert entspricht. Daran anschließend erfolgt eine Blauverschiebung des Absorptionsmaximums, und das Spektrum zeigt



in der Folge dasselbe Verhalten wie das der Vanadium(IV)-Spezies **42**. Dieser Befund ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus massenspektroskopischen Untersuchungen, die eine Oxidation der Vanadium(III)-Spezies **47** zur Vanadium(IV)-Spezies **42** im Verlauf der Messung nahelegen (vide supra). Der absolute Wert der bathochromen Verschiebung beträgt  $\Delta\nu = 8 \text{ nm}$  oder  $\Delta\tilde{\nu} = 321 \text{ cm}^{-1}$  und entspricht einer Energiedifferenz von  $3.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Die Blauverschiebungen durch Oxidation reichen von  $1074 \text{ cm}^{-1}$  bei **50** über  $1303 \text{ cm}^{-1}$  bei **48** bis  $1441 \text{ cm}^{-1}$  bei **42**. Der Palladium-Eisen-Chlorokomplex **44** zeigt eine deutlich kleinere Bandenverschiebung, die Palladium- und Platin-Eisen-Verbindungen **46** und **45** reagieren mit Zersetzung, bzw. nicht merklich. Eine deutlich längere Reaktionsdauer führte letztendlich auch bei **44** zur Zersetzung.



**Abbildung 48:** UV/Vis-Spektrum von **48**.

Die Beobachtungen – insbesondere das Verhalten von **47** - stützen die Vermutung, dass die Veränderungen in den Spektren durch Oxidationsprozesse verursacht werden. Um zu untersuchen, ob es sich bei den Reaktionen um Folgen von Hydrolyse handelt, wurden die Probelösungen mit wässrigem Acetonitril sowie mit einer stark verdünnten Wasserstoffperoxidlösung in Acetonitril versetzt. Die Zugabe von wässrigem Acetonitril führte in keinem Fall zu einer spontanen Reaktion, während nach Zugabe der Wasserstoffperoxidlösung entweder keine Veränderung zu beobachten war (**38**, **39** und **41**), oder Zersetzung innerhalb weniger Minuten stattgefunden hat (restliche Proben). In der Summe weisen die vorliegenden Befunde darauf hin, dass die Absorptionsspektren der untersuchten Verbindungen eine Abhängigkeit von der Oxidationsstufe einer Komponente oder des ganzen Komplexes aufweisen.

## **8.2 Cyclovoltammetrische Untersuchungen**

Um weitere Aussagen über das Redoxverhalten der heterobimetallischen Komplexe treffen zu können, wurden fünf ausgewählte Verbindungen (Pd(II),Fe(III)-Komplex **46**, Pd(II),V(IV)-Komplex **42**, Pd(II),Mo(VI)-Komplex **38**, Pt(II),V(IV)-Komplex **43** und der Pt(II),Mo(VI)-Komplex **39**) mittels Cyclovoltammetrie untersucht. Die Untersuchungen sollten unter anderem klären, ob die Systeme zu reversiblen Redoxreaktionen in der Lage sind <sup>127</sup>. Alle Messungen wurden mit Ferrocen (Fc) als internem Standard gemessen, die angegebenen Potentiale beziehen sich auf das System Ferrocen/Ferrocinium<sup>+</sup> und wurden nicht korrigiert. Experimentelle Details werden im Einzelnen in Kapitel 10 beschrieben. In Tabelle 12 sind die experimentellen Daten aufgeführt, die sich direkt den Cyclovoltammogrammen entnehmen lassen.

---

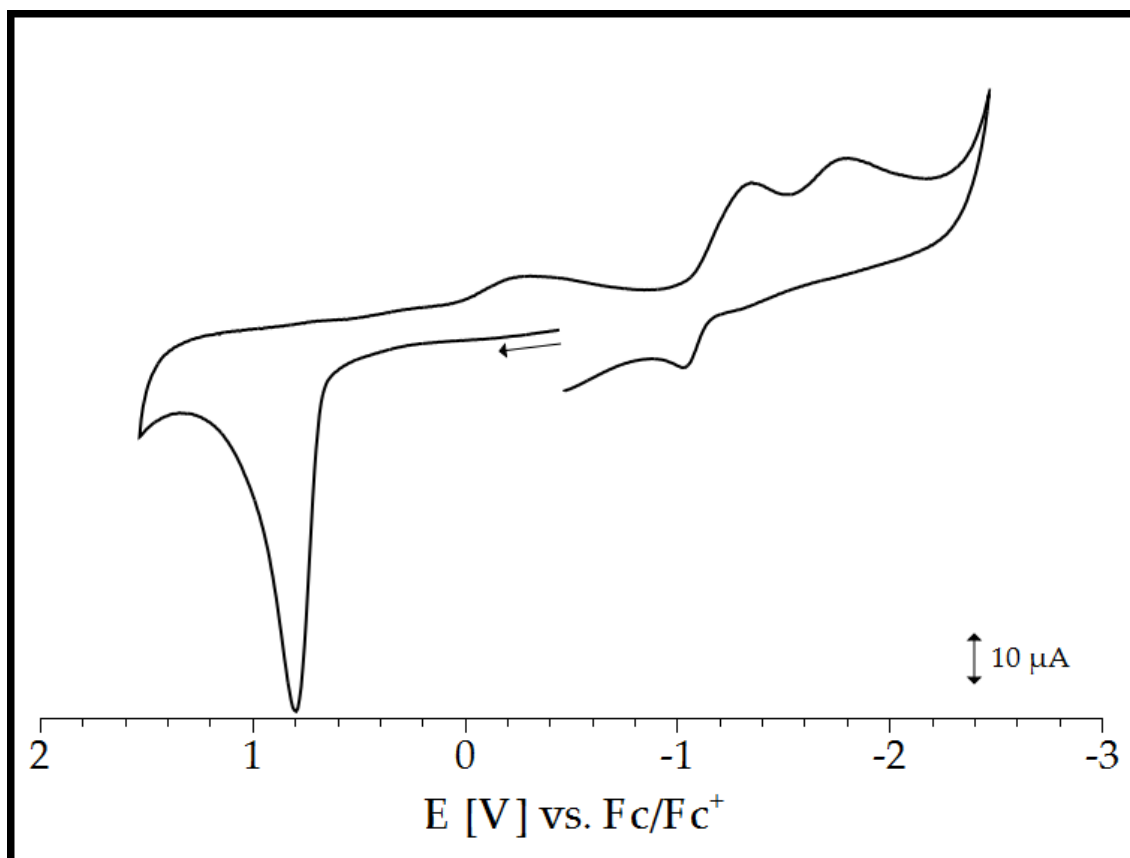
<sup>127</sup> R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 706–723.

**Tabelle 12:** Cyclovoltammetrische Daten:

Probe	kathod. Halbwelle		anod. Halbwelle		$\Delta E_p$ [V] <sup>e</sup>	$E_{1/2}$ [V] <sup>f</sup>
	$E_{pc}$ [V] <sup>a</sup>	$I_{pc}$ [ $\mu$ A] <sup>b</sup>	$E_{pa}$ [V] <sup>c</sup>	$I_{pa}$ [ $\mu$ A] <sup>d</sup>		
<b>46</b>	-1.432	15.0	-1.310	6.4	0.122	-1.371
<b>38</b>	-1.173	35.8	-1.074	18.6	0.099	-1.124
<b>42</b>	-1.310	32.0	-1.160	21.0	0.150	-1.235
<b>39</b>	-2.245	18.0	-1.510	5.0	0.735	-1.878
<b>43</b>	-1.930	20.0	-1.690	3.0	0.240	-1.810

<sup>a</sup> Peakpotential am Maximum der kathodischen Halbwelle; <sup>b</sup> maximaler Peakstrom der kathodischen Halbwelle; <sup>c</sup> Peakpotential am Maximum der anodischen Halbwelle; <sup>d</sup> maximaler Peakstrom der anodischen Halbwelle; <sup>e</sup> Peakpotentialaufspaltung; <sup>f</sup> Halbstufenpotential =  $\frac{1}{2} (E_{pc} + E_{pa})$ .

Im anodischen Bereich wurden alle Messungen bis zu einem Umkehrpotential von  $E_\lambda = +1.5$  V durchgeführt. Die Cyclovoltammogramme beider Molybdänkomplexe, **38** und **39**, liefern keinen Hinweis auf eine Bildung oxidierter Spezies; sie sind unter den Messbedingungen bis zu einem Potential von + 1.5 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup> stabil gegenüber Oxidation. Diese Beobachtung ist in guter Übereinstimmung mit Befunden aus spektralphotometrischen Untersuchungen (vide supra). Das Cyclovoltammogramm des Fe(III)-Komplexes **46** zeigt eine anodische Halbwelle ohne diametrale kathodische Halbwelle bei einem Potential von + 0.65 V vs. Fc/Fc<sup>+</sup>. Hier liegt ein irreversibler Oxidationsprozess vor. Die Cyclovoltammogramme der Vanadium(IV)-Komplexe zeigen schwache Oxidationshalbwellen, die zugehörigen Reduktionshalbwellen sind jedoch nicht eindeutig als solche zuzuordnen. Eine Aussage über die Reversibilität dieser Oxidationsprozesse kann unter den gegebenen Voraussetzungen somit nicht getroffen werden. Abbildung 49 zeigt das Cyclovoltammogramm des Pd,Mo-Komplexes **38**:

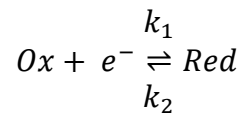


**Abbildung 49:** Cyclovoltammogramm von **38** in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Messbereich: +1.5 - -2.5 V, Vorschub:  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Der Pfeil kennzeichnet die Umlaufrichtung. Im anodischen Bereich ist nur ein Systempeak zu beobachten, im kathodischen Bereich sind zwei Reduktionshalbwellen zu beobachten, der zweite Reduktionsprozess ist irreversibel.

Im negativen Potentialbereich zeigen alle untersuchten Proben eine (**39**, **42**, **43** und **46**) oder zwei (**38**) deutliche kathodische Halbwellen, Form und Lage der entsprechenden anodischen Halbwellen sind unterschiedlich. Als Kriterium zur qualitativen Interpretation von Cyclovoltammogrammen gilt zum einen die Differenz  $\Delta E_p$  der kathodischen und anodischen Peakpotentiale, die im Fall eines völlig reversiblen Ladungstransfers idealerweise 56.5 mV betragen sollte<sup>127,128</sup>. In diesem Fall sind die Reaktionsgeschwindigkeiten  $k_1$  und  $k_2$  in Gleichung 3 und somit auch die Konzentrationen der Reaktanden an der Elektrodengrenzfläche gleich groß, das System befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht.

<sup>128</sup> J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 823–40.

**Gleichung 3:**



Der heterogene Ladungsfluss  $j_A(0, t)$  an der Elektrodengrenzfläche hängt nach Butler und Volmer (Gleichung 4), neben anderen Faktoren, von der Standardgeschwindigkeitskonstanten des heterogenen Durchtritts  $k^0$  ab <sup>128</sup>:

**Gleichung 4:**

$$j_A(0, t) = \frac{I}{nFA} = C_{Ox}(0, t) \cdot k^0 \cdot \exp\left[-\alpha \frac{nF}{RT} (E - E^0)\right] \\ - C_{Red}(0, t) \cdot k^0 \cdot \exp\left[(1 - \alpha) \frac{nF}{RT} (E - E^0)\right]$$

(Mit  $I$  = Stromstärke,  $n$  = Anzahl der übertragenen Elektronen,  $F$  = Faraday-Konstante,  $A$  = Elektrodenfläche,  $C_{Ox,Red}(0, t)$  = Oberflächenkonzentrationen der beteiligten Redoxpartner,  $\alpha$  = Durchtrittsfaktor,  $R$  = allgemeine Gaskonstante,  $E^0$  = Standardpotential.)

Aufgrund des Konzentrationsunterschieds zur übrigen Lösung, führen die potentialabhängigen Oberflächenkonzentrationen  $C_{Ox,Red}(0, t)$  zu einem diffusionskontrollierten Massentransport, die Konzentrationsverteilung in der Diffusionsschicht lässt sich nach dem zweiten Fickschen Gesetz (Gleichung 5) berechnen <sup>128</sup>.

**Gleichung 5:**

$$\frac{\partial c_{Ox,Red}}{\partial t} = D_{Ox,Red} \frac{\partial^2 c_{Ox,Red}}{\partial x^2}$$

(Mit  $D_{Ox,Red}$  = Diffusionskoeffizienten der beteiligten Spezies.)

Weiter gilt, dass der Konzentrationsgradient an der Elektrodenoberfläche dem Ladungsfluss direkt proportional ist <sup>128</sup> (Gleichung 6):

**Gleichung 6:**

$$j_A(0, t) = -D_{Ox} \left( \frac{\partial C_{Ox}}{\partial x} \right)_{x=0} = -D_{Red} \left( \frac{\partial C_{Red}}{\partial x} \right)_{x=0}$$

Ein Vergleich der beiden Gleichungen 5 und 6 zeigt, dass sich der an der Arbeitselektrode messbare Strom aus heterogenem Ladungstransfer und Diffusion zusammensetzt, man spricht von Durchtritts- und Diffusionskontrolle.

Ferner lässt sich nach Nicholson <sup>127</sup> die Peakpotentialaufspaltung  $\Delta E_p$  mit  $k^0$  mittels des kinetischen Parameters  $\psi$  korrelieren.

**Gleichung 7:**

$$\psi \approx \frac{k^0}{\sqrt{D_0 \pi \frac{nF}{RT} v}}$$

(mit  $v$  = Vorschubgeschwindigkeit)

Dabei ist  $\Delta E_p$  eine Funktion von  $\psi$ , die für große  $k^0$  gegen  $\ln 10 \cdot RT/nF$  strebt und für kleine  $k^0 \rightarrow \infty$ .

Damit können zwei Grenzfälle definiert werden, der sogenannte reversible Fall mit großem  $k^0$  und der irreversible Fall mit sehr kleinem  $k^0$ . Für den reversiblen Fall stellt sich an der Phasengrenzfläche ein dynamisches Gleichgewicht ein und Gleichung 6 vereinfacht sich zur Nernst-Gleichung<sup>128</sup>. In diesem Fall hängen die Oberflächenkonzentrationen  $C_{Ox,Red}(0,t)$  nur noch vom Elektrodenpotential ab und werden nicht mehr durch heterogene kinetische Effekte beeinflusst. Für den irreversiblen Fall hat entweder nur der kathodische oder der anodische Ladungstransfer eine messbare Geschwindigkeit und bestimmt damit den Stromfluss. Das System befindet sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, und die gemessenen Potentiale sind nicht mit thermodynamischen Gleichgewichtspotentialen vergleichbar.

Für die Fälle, in denen die Standardgeschwindigkeitskonstante des heterogenen Durchtritts zwischen den Grenzfällen liegt, nimmt der Abstand der Peakpotentiale  $\Delta E_p$  mit abnehmendem  $k^0$  zu, und man spricht von einem quasireversiblen Mechanismus, da die Rückreaktion durch kinetische Effekte behindert wird.

Ein weiteres Kriterium ist der Quotient aus anodischem und kathodischem Strom  $I_{pa}/I_{pc}$ . Für den reversiblen und den quasireversiblen Ladungstransfer ohne nachfolgende chemische Reaktion gilt:

**Gleichung 8:**

$$\frac{I_{pa}}{I_{pc}} = 1$$

Ferner kann nach Nicholson das Verhältnis der Peakströme Auskunft über die Geschwindigkeitskonstanten  $k_f$  nachgelagerter chemischer Reaktionen geben<sup>127</sup>. Dazu wird das Peakstromverhältnis nach

**Gleichung 9:**

$$\frac{I_{rev}}{I_{fwd}} = \frac{I_{pa}}{I_{pc}} + 0.485 \cdot \frac{I_{\lambda}}{I_{pc}} + 0.086$$

durch das korrigierte Peakstromverhältnis  $I_{rev}/I_{fwd}$  ersetzt. Daraus lässt sich dann anhand tabellierter Werte  $k_f$  bestimmen (s. Anhang 11.3.1).

Die aus den experimentellen Daten abgeleiteten Größen  $E_{\lambda}$ ,  $I_{pa}/I_{pc}$ ,  $I_{\lambda}$ ,  $I_{rev}/I_{fwd}$ ,  $\tau$  und  $k_f$  sind in Tabelle 13 zusammengefasst:

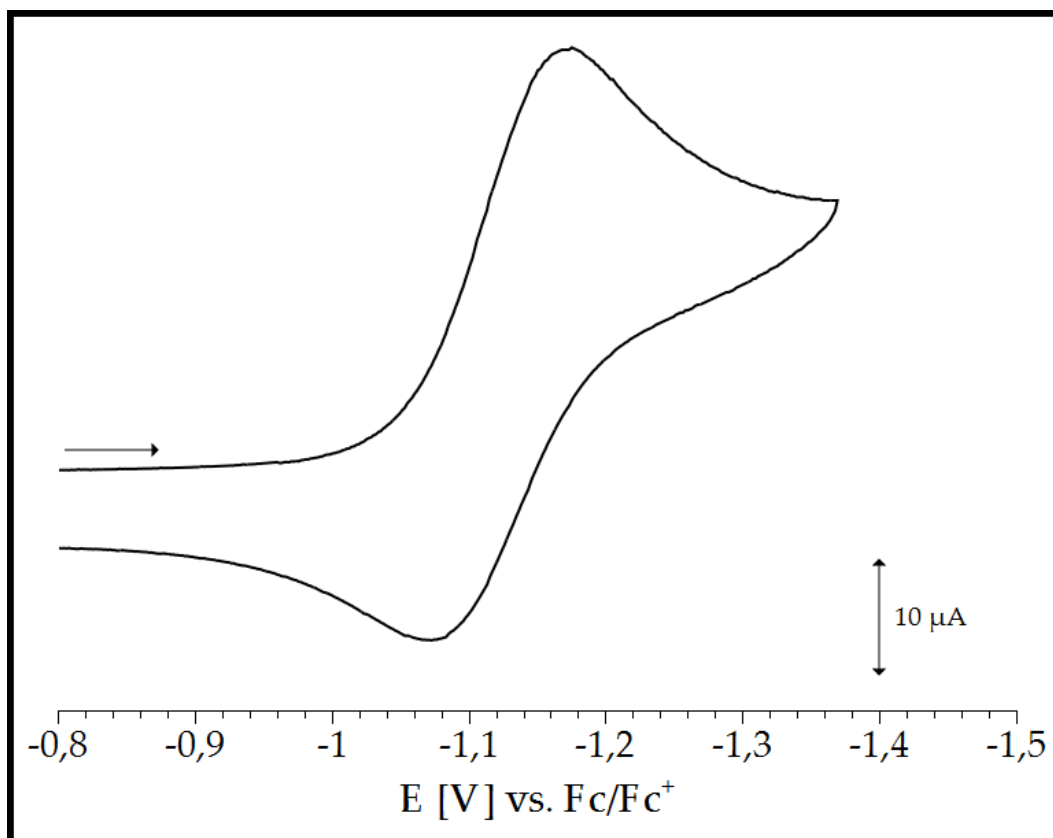
**Tabelle 13:** Abgeleitete Größen:

Probe	$E_{\lambda}$ [V] <sup>g</sup>	$I_{pa}/I_{pc}$ <sup>h</sup>	$I_{\lambda}$ <sup>l</sup>	$I_{rev}/I_{fwd}$ <sup>j</sup>	$\tau$ [s] <sup>k</sup>	$\log(k_f\tau)$ <sup>l</sup>	$k_f$ [s <sup>-1</sup> ] <sup>m</sup>
<b>46</b>	-1.58	0.427	10.2	0.842	2.09	-0.76	0.204
<b>38</b>	-1.37	0.520	21.5	0.897	2.46	-0.96	0.211
<b>42</b>	-1.73	0.656	13.7	0.950	4.95	-1.30	0.133
<b>39</b>	-2.44	0.278	15.7	0.787	5.62	-0.60	0.049
<b>43</b>	-2.30	0.150	16.2	0.629	4.90	-0.26	0.031

<sup>g</sup> Umkehrpotential; <sup>h</sup> Quotient  $I_{pa}/I_{pc}$ ; <sup>i</sup> Umkehrstrom; <sup>j</sup> korrigiertes Verhältnis der Peakströme nach Nicholson <sup>127</sup>; <sup>k</sup> Zeit von  $E_{pc}$  bis  $E_{\lambda}$ ; <sup>l</sup> log des kinetischen Parameters nach Nicholson <sup>127</sup>; <sup>m</sup> Geschwindigkeitskonstante der nachgelagerten chemischen Reaktion.

Abbildung 50 zeigt das Cyclovoltammogramm des ersten Reduktionsprozesses von **38** in einem verkleinerten Messbereich:





**Abbildung 50:** Cyclovoltammogramm des ersten Reduktionsprozesses von **38** in  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Messbereich:  $-0.8 - -1.37 \text{ V (E}_\lambda)$ , Vorschub:  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ . Der Pfeil kennzeichnet die Umlaufrichtung.

Die Befunde zeigen in diesem wie in allen anderen untersuchten Fällen eine Peakpotentialaufspaltung  $\Delta E_p > 59.5 \text{ mV}$  (vgl. Tabelle 12), somit liegt bei keinem der untersuchten Systeme ein vollständig reversibler Ladungstransfer vor. Die Bedingung  $I_{pa}/I_{pc} = 1$  ist ebenfalls für keinen der untersuchten Fälle erfüllt. Das bestätigt die vorhergehende Schlussfolgerung und lässt eine nachgelagerte chemische Reaktion oder Umlagerung vermuten. Im Fall der Palladiumkomplexe **38**, **42** und **46** sind die Peakpotentialaufspaltungen  $\Delta E_p$  (vgl. Tabelle 12) gegenüber dem Idealwert von  $59.5 \text{ mV}$  nur mäßig erhöht<sup>127</sup> (Faktoren  $1.65 - 2.5$ ). Dieser Befund deutet darauf hin, dass die elektrochemische Reduktion reversibel ist, jedoch durch kinetische Effekte beim Ladungsdurchtritt behindert wird. Die nachgelagerten chemischen Reaktionen haben Geschwindigkeitskonstanten von  $0.1 - 0.2 \text{ s}^{-1}$ . Beide

untersuchten Platinkomplexe, **39** und **43**, zeigen eine starke Abhängigkeit von kinetischen Effekten, was sich in hohen Peakpotentialaufspaltungen und Peakstromverhältnissen  $I_{pa}/I_{pc} \ll 1$  äußert<sup>127</sup> (vgl. Tabelle 12). Zusätzlich weisen die korrigierten Peakstromverhältnisse und der darüber zugängliche kinetische Parameter  $k_{f\tau}$  (vgl. Tabelle 13) auf nachgelagerte chemische Reaktionen mit Geschwindigkeitskonstanten  $k_f \ll 1$  hin. Der Pd-Mo-Komplex **38** weist zusätzlich noch einen weiteren, vollständig irreversiblen Reduktionspeak auf. Eine zweite, zu **38** vergleichbare Reduktion des Pt-Mo-Komplexes **39**, ist nicht zu beobachten.

## 9 Untersuchungen zur katalytischen Aktivität

### ausgewählter Palladiumkomplexe des

### 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols

In den vergangenen Jahren haben Untersuchungen zu enzymatischen und anderen biologischen Prozessen unter Verwendung von Modellverbindungen zunehmend an Bedeutung gewonnen <sup>129</sup>. Verfeinerte Methoden unter anderem der Strukturaufklärung haben dazu beigetragen, dass die aktiven Zentren vieler Enzyme identifiziert werden konnten. Diese aktiven Zentren sind in der Regel Metallionen, die von Proteinen komplexiert werden, um auf diese Weise eine definierte Umgebung an diesen Metallionen herzustellen. Zum besseren Verständnis der ablaufenden Reaktionen an den aktiven Zentren von Enzymen und anderen biologisch aktiven Proteinen mit metallhaltigen Kofaktoren können Modellverbindungen herangezogen werden, deren Ligandensphäre einer vereinfachten Nachbildung der im Protein vorliegenden Umgebung entspricht, bzw. möglichst nahe kommt. Als Metallionen solcher aktiver Zentren kommen in der Natur nahezu alle Übergangsmetalle der vierten Periode vor. Die Ausnahme bildet lediglich Scandium, für das bislang keine biologische Funktion nachgewiesen werden konnte <sup>130</sup>. Das bekannteste Beispiel für Enzyme oder andere Proteine mit

---

<sup>129</sup> a) F. Rosati, G. Roelfes, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 916–927; b) J. T. Spence, *Coord. Chem Rev.* **1983**, *48*, 59–82; c) M. J. Wiester, P. A. Ulmann, C. a. Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 114–37; d) R. H. Heistand, R. B. Lauffer, E. Fikrig, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2789–2796; e) S. Shaik, W. Lai, H. Chen, Y. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1154–65; f) C. Schulzke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1189–1199.

<sup>130</sup> a) A. Cvetkovic, A. L. Menon, M. P. Thorgersen, J. W. Scott, F. L. Poole, F. E. Jenney, W. A. Lancaster, J. L. Praissman, S. Shanmukh, B. J. Vaccaro, et al., *Nature* **2010**, *466*, 779–82; b) S. M.

metallhaltigen Kofaktoren ist das eisenhaltige Hämoglobin <sup>81</sup>, das in vielen Organismen für den Sauerstofftransport verantwortlich ist. Weitere Beispiele sind die Cobalaminenzyme, deren cobalthaltiger Kofaktor, besser bekannt als Coenzym B<sub>12</sub>, bei Säugetieren unter anderem für die Methylierung von Homocystein zu Methionin verantwortlich ist, einem wichtigen Bestandteil der Bildung von Coenzymen, die an der Synthese von Purinen und Thymin <sup>81</sup> beteiligt sind, oder das kupferhaltige Plastocyanin, einem wichtigen Glied in der Photosynthese <sup>81</sup>. Ebenfalls eine wichtige Rolle in der Photosynthese spielt ein manganhaltiges Protein, P680, dessen Zentrum unter anderem aus vier Manganionen besteht und das in der Form P680<sup>+</sup> ein sehr starkes Oxidationsmittel darstellt, welches in der Lage ist am Manganzentrum koordinierte Wassermoleküle zu oxidieren <sup>81</sup>. Weniger bekannt sind die Haloperoxidasen, deren anorganische Kofaktoren Vanadium(IV)-Kationen enthalten und in der Lage sind Halogenid-Anionen zu Hypohalogenit-Anionen zu oxidieren <sup>131</sup>, oder die zinkhaltigen Metalloproteasen, eine Klasse von peptidspaltenden Enzymen <sup>81</sup>.

## 9.1 Oxotransferkatalyse

Für Übergangsmetalle der höheren Perioden sind biologische Funktionen dagegen selten. Eine Ausnahme stellt das Molybdän dar. So ist zum Beispiel der Eisen-Molybdän-Kofaktor der Nitrogenase in der Lage, atmosphärischen Stickstoff zu reduzieren <sup>132</sup>. Eine weitere Gruppe molybdänhaltiger Enzyme sind die Oxidoreduktasen und Oxotransferasen, die vor allem von Holm <sup>133</sup> ausführlich

---

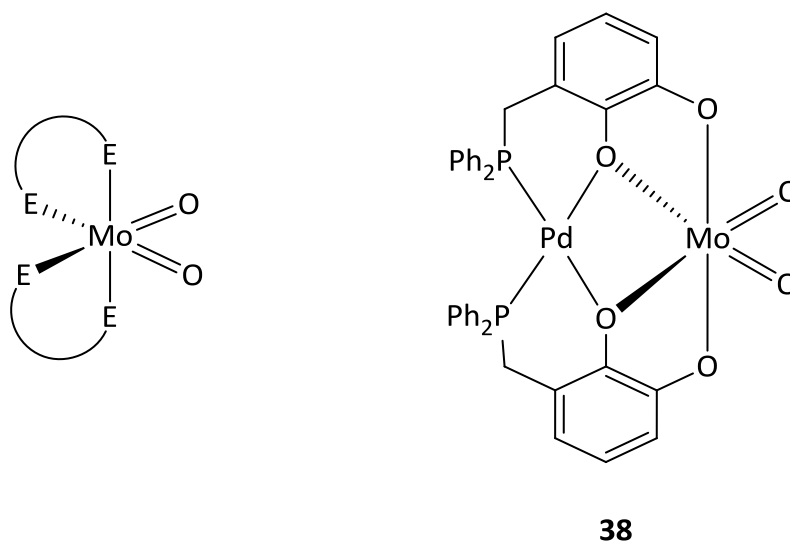
Yannone, S. Hartung, A. L. Menon, M. W. W. Adams, J. A. Tainer, *Curr. Op. Biotech.* **2012**, 23, 89–95.

<sup>131</sup> a) G. Licini, V. Conte, A. Coletti, M. Mba, C. Zonta, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2345–2357; b) M. R. Maurya, M. Bisht, A. Kumar, M. L. Kusnetsov, F. Avecilla, J. C. Pessoa, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 6968–83.

<sup>132</sup> C. M. Tsibris, R. W. Woody, *Coord. Chem Rev.* **1970**, 5, 417–458.

<sup>133</sup> a) R. H. Holm, E. I. Solomon, A. Majumdar, A. Tenderholt, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 993–1015; b) K. M. Sung, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 1931–43; c) R. H. Holm, *Coord. Chem Rev.* **1990**, 100, 183–221.

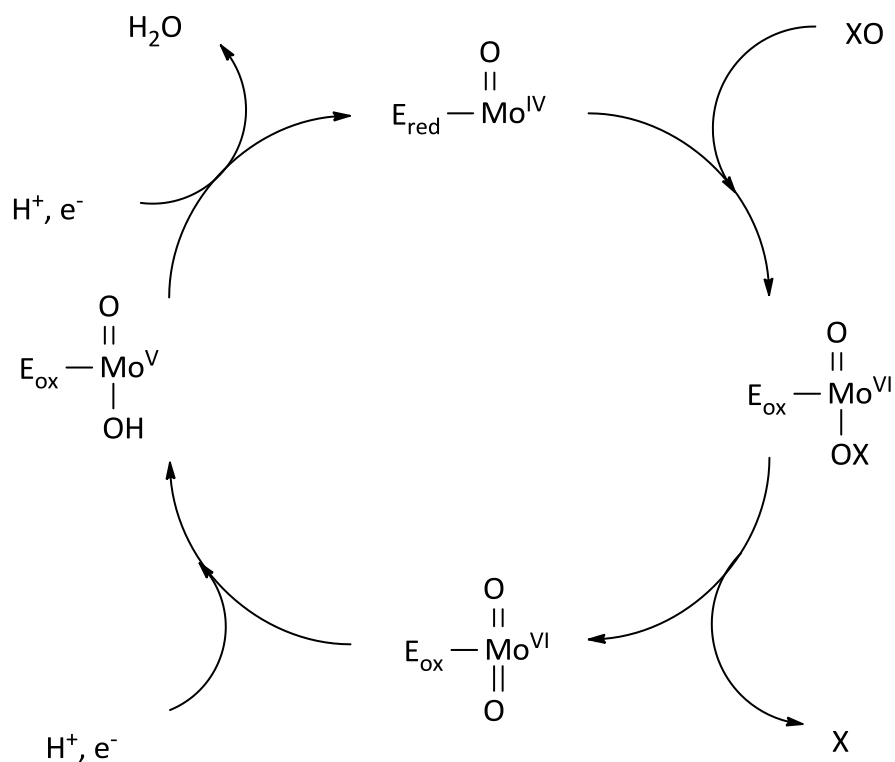
untersucht worden sind. Die aktiven Zentren dieser Gruppe von Enzymen weisen in ihrem Aufbau am Molybdänzentrum eine gewisse Ähnlichkeit zu den heterobimetallischen Komplexen **38** und **39** auf <sup>134</sup>. In Schema 49 sind diese Ähnlichkeiten einander gegenübergestellt.



**Schema 49:** Vergleich der Struktur des Molybdän-Palladium-Komplexes **38** mit der Struktur aktiver Zentren von Oxotransferasen (nach Holm <sup>133</sup>).

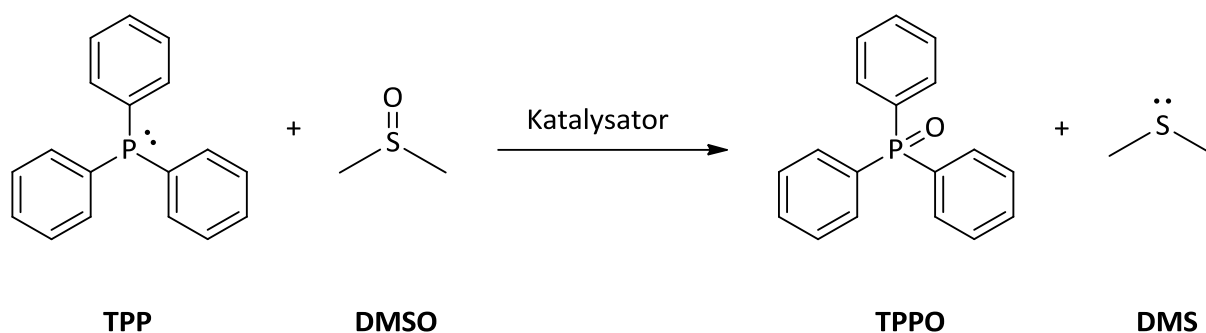
Der zugrundeliegende Katalysezyklus nach Holm ist in Schema 50 dargestellt.

<sup>134</sup> K. Heinze, A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1939–47.



**Schema 50:** Schematische Darstellung eines Modellcyclus' einer enzymkatalysierten Oxotransferreaktion nach Holm.

Die Ähnlichkeit der Umgebung am Molybdän bot Anlass, diese Verbindungen auf ihre Aktivität hinsichtlich Sauerstoff-Transfer-Reaktionen zu untersuchen. Eine geeignete Modellreaktion war die Oxidation von Triphenylphosphan zu Triphenylphosphanoxid durch Sauerstoffübertragung von DMSO, das dabei zu Dimethylsulfan reduziert wird (vgl. Schema 51). Diese Reaktion bietet die Möglichkeit eines bequemen Monitorings durch  $^{31}P\{^1H\}$  NMR, da die chemischen Verschiebungen von Edukt (-5.5 ppm) und Produkt (28.5 ppm) sich deutlich unterscheiden.



**Schema 51:** Modellreaktion zur katalytischen Sauerstoffübertragung von DMSO auf TPP unter Bildung von TPPO und DMS

Um diese Reaktion zu untersuchen, wurden mehrere Versuche unter Variation einzelner Reaktionsparameter durchgeführt. Als Katalysator wurde die Palladiumverbindung **38** eingesetzt, da die Platinverbindung durch ihre geringere Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln sich als weniger geeignet erwiesen hatte. Im Laufe der Versuchsreihe wurden Lösungsmittel, Konzentration des Katalysators, Konzentration des Oxidans und Temperatur verändert. Die Reaktionen wurden in deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt und mittels  $^1\text{H}$  NMR- und  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektroskopie verfolgt. Die Umsätze wurden  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-spektroskopisch als Anteil des TPPO zur Gesamtzahl von TPPO und TPP bestimmt. Die Bildung des Reduktionsprodukts Dimethylsulfan konnte eindeutig über  $^1\text{H}$  NMR-Signale sowie olfaktorisch nachgewiesen werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 14 zusammengefasst:

**Tabelle 14:** Übersicht Oxotransferkatalyse

lfd. Nr.	TPP	DMSO [Äquiv.]	Temp	Lös.-	Kat.	Zeit [h]	TPPO [%]
1	0.175	4	22	CDCl <sub>3</sub>	-	24	0
2	0.175	4	22	CDCl <sub>3</sub>	2	24	9
3	0.175	4	22	CDCl <sub>3</sub>	10	24	12
4	0.175	4	50	CDCl <sub>3</sub>	6	24	20
5	0.175	8	50	CDCl <sub>3</sub>	5	24	23
6	0.175	16	50	CDCl <sub>3</sub>	5	24	9
7	0.175	16	50	CH <sub>3</sub> CN	5	24	0
8	0.175	-	50	DMSO	5	24	0

Dabei wurde festgestellt, dass in den Fällen, in denen eine Reaktion stattgefunden hatte (Versuche 2 bis 6), die Umsätze zu TPPO durchweg größer als die eingesetzte Menge an Katalysator waren, und somit eine katalytische Reaktion stattgefunden hat. Temperaturerhöhung führt ebenso zur Umsatzsteigerung, wie eine höhere Beladung mit Katalysator oder Oxidans. Ein überraschendes Ergebnis war, dass es für die Konzentration an DMSO eine Obergrenze gibt, bei deren Überschreitung der Umsatz wieder abnimmt. Der Einsatz von koordinierenden Lösungsmitteln, wie Acetonitril oder eine Reaktion in reinem DMSO, verhinderten die Reaktion vollständig. Die Konzentration an **38**, die über das <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR-Signal verfolgt werden kann, blieb während der ganzen Reaktion im Rahmen der Messgenauigkeit konstant, und es konnte zu keiner Zeit eine Zersetzung von **38** festgestellt werden. Ein weiteres Ergebnis der Untersuchungen war, dass die Reaktion mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten, abhängig von den gewählten Randbedingungen, nur bis zu einem Umsatz von ca. ¼ zu führen war. Dieser Umstand wird so gedeutet, dass im Laufe der Reaktion aus Produkt und Katalysator eine Spezies gebildet wird, die eine weitere Reaktion unterbindet und somit den katalytischen Prozess unterbricht. Nähere Informationen über die Natur dieser Spezies sind nicht verfügbar. Ein Kontrollversuch mit TPP und **38** in CDCl<sub>3</sub> der



klären sollte, ob der Katalysatorkomplex mit dem Phosphan stöchiometrisch unter Oxidation zum Phosphanoxid und Umwandlung von **38** in ein neues Produkt reagiert, konnte mangels Löslichkeit von **38** in  $\text{CDCl}_3$  nicht durchgeführt werden. Ein Lösung der beiden Komponenten TPP und **38** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ergab jedoch keinerlei Hinweis auf eine Reaktion. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Anwesenheit einer Sauerstoff-liefernden Spezies – in diesem Fall DMSO – eine notwendige Voraussetzung für das Ablaufen der Reaktion darstellt.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass eine katalytische Aktivität von **38** bezüglich einer Oxotransferreaktion prinzipiell vorhanden ist. Die Aktivität der katalytischen Spezies bleibt allerdings weit hinter den Aktivitäten von Molybdänkomplexen zurück, die eigens zu diesem Zweck entwickelt wurden. Offensichtlich findet bei dieser Reaktion eine inhibierende Wirkung statt: sobald zu viel Produkt oder DMSO zugegen sind, nimmt die Aktivität des Katalysatorkomplexes **38** drastisch ab. Nach Holm<sup>133</sup> spielen hierbei die Schwefelfunktionen eine entscheidende Rolle, indem sie für die notwendigen elektronischen und sterischen Voraussetzungen sorgen.

## **9.2 Polymerisation**

Eine weitere Möglichkeit, die heterobimetallischen Komplexe des 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diols in anwendungsbezogenen Reaktionen einzusetzen, ist deren Verwendung als Polymerisationskatalysator. Als Polyreaktionen werden solche Reaktionen bezeichnet, in deren Verlauf aus kleineren Molekülen (Monomere) über einen sich fortwährend wiederholenden radikalischen oder ionischen Mechanismus große Makromoleküle aus bis zu mehreren hunderttausend Monomereinheiten und Molmassen von mehreren Millionen g/mol entstehen. Für gewöhnlich weisen synthetisch erzeugte Polymere eine Molekulargewichtsverteilung anstelle einer exakten Molmasse auf; sie bestehen aus

Makromolekülen unterschiedlicher Länge, sie sind polydispers<sup>135</sup>. Die Eigenschaften synthetisch erzeugter Polymere werden, neben anderen Faktoren wie zum Beispiel der Art der Monomere, in hohem Maß durch diese Polydispersität bestimmt, so dass die Bestimmung und die Kontrolle der Größe der einzelnen Makromoleküle von besonderer Bedeutung sind. Um Polymere mit bestimmten, gewünschten Eigenschaften zu versehen, ist es erforderlich, Größe und Aufbau der Makromoleküle möglichst genau bestimmen zu können. Eine dementsprechende Möglichkeit zur Steuerung von Größe und Aufbau synthetischer Makromoleküle erlauben beispielsweise durch Ziegler-Initiatoren vermittelte Polymerisationen, die zudem noch eine hohe Kontrolle über den stereochemischen Aufbau entlang einer Molekülkette, die Taktizität der Makromoleküle ermöglichen<sup>136</sup>.

Die Molekulargewichtsverteilung erlaubt verschiedene Mittelwertbildungen. Die anschaulichsten Mittelwerte sind das Zahlenmittel des Molekulargewichts  $\overline{M}_n$  und das Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $\overline{M}_w$ . Das Zahlenmittel ist definiert<sup>135</sup> über den Molenbruch  $x_i$  als Verhältnis der Anzahl der Moleküle  $N_i$  der Länge  $i$  zur Gesamtzahl der Moleküle  $N$ . Das Zahlenmittel des Molekulargewichts eines Polymeren ist somit definiert als

**Gleichung 10:**

$$\overline{M}_n = \sum x_i M_i .$$

Mit  $x_i = N_i/N$  und  $N = \sum N_i$  folgt

**Gleichung 11:**

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

---

<sup>135</sup> H.-G. Elias, Makromoleküle Bd. 1, Struktur-Synthese-Eigenschaften, 5. Aufl., Hüthig u. Wepf Basel, 1990.

<sup>136</sup> G. Natta, *Angew. Chem.* 1964, 76, 553–66.

Das Zahlenmittel des Molekulargewichts lässt sich also veranschaulicht wiedergeben als das arithmetische Mittel der Molmassen aller im Polymeren enthaltener Moleküle. Der Gewichtsbruch  $w_i$  beschreibt das Verhältnis der Masse <sup>135</sup> der Moleküle der Länge  $i$ ,  $N_i M_i$ , zur gesamten Masse der Moleküle  $\sum N_i M_i$ .

**Gleichung 12:**

$$w_i = \frac{N_i M_i}{\sum N_i M_i}$$

Für das Gewichtsmittel des Molekulargewichts folgt, unter Berücksichtigung von  $\overline{M}_w = \sum w_i M_i$  die

**Gleichung 13:**

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Im Gewichtsmittel des Molekulargewichts erfahren höhere Molmassen demzufolge auch eine höhere Gewichtung. Daraus folgt unmittelbar, dass  $\overline{M}_w$  immer größer als  $\overline{M}_n$  ist. Beide Werte lassen sich beispielsweise durch eine auf das zu untersuchende Polymere durch Standards geeichte Gelpermeationschromatographie (GPC) ermitteln. Eine weitere Größe ist der mittlere Polymerisationsgrad  $\overline{X}_{n,w}$  <sup>135</sup>. Dieser ist gegeben durch das Verhältnis des mittleren Molekulargewichts  $\overline{M}_{n,w}$  des Polymeren zu dem des Monomeren  $M_0$  und entspricht der Anzahl an Monomeren, aus welcher ein Polymermolekül der jeweiligen mittleren Masse aufgebaut ist:

**Gleichung 14:**

$$\overline{X}_{n,w} = \frac{\overline{M}_{n,w}}{M_0}$$

Der Quotient aus  $\overline{M}_w$  und  $\overline{M}_n$  wird als Polydispersität  $D$  bezeichnet und bestimmt die sogenannte molekulare Uneinheitlichkeit  $U_{w,n}$  gemäß <sup>135</sup>

**Gleichung 15:**

$$U_{w,n} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1$$

Die molekulare Uneinheitlichkeit ist ein Maß für die Verteilungsbreite des vorliegenden Polymeren. Sie nimmt für rein radikalisch verlaufende Polymerisationen Werte zwischen 1 und 5 an und liegt für Polyreaktionen mit kontrolliertem Kettenwachstum zwischen 0 und 1 <sup>135</sup>. Aufgrund unterschiedlicher Reaktionsmechanismen für Kettenwachstum und -abbruch folgen die Molmassenverteilungen verschiedenen Typen statistischer Verteilungsfunktionen. Molmassenverteilungen von Polymeren aus Bildungsreaktionen, bei denen eine konstante Anzahl an Polymerketten gleichzeitig zu wachsen beginnt und die Monomere sich zufällig und unabhängig von vorhergehenden Schritten anlagern, folgen einer Poisson-Verteilung <sup>135</sup>. Es lässt sich zeigen, dass die Uneinheitlichkeit mit steigender Kettenlänge dem Wert 0 zustrebt und daraus sehr enge Verteilungen resultieren. Molmassenverteilungen von Polymeren, denen Prozesse zugrunde liegen, bei denen eine zeitlich konstante Zahl von Ketten wahllos Monomere addiert, bis die individuellen Ketten deaktiviert werden, folgen sogenannten Schulz-Zimm-Verteilungen <sup>135</sup>. Hierbei bleibt lediglich die Keimkonzentration konstant, die Verteilungen sind wesentlich breiter. Übertragungsreaktionen, Rekombinationen und verzögerte Kettenstarts sind häufige Prozesse bei radikalischen Polymerisationen und führen zu einer Verbreiterung der Molmassenverteilung. Die Uneinheitlichkeit eines Polymeren mit Schulz-Zimm-Verteilung ist daher meist deutlich größer als 1. Anhand der Uneinheitlichkeit eines Polymeren lassen sich somit Rückschlüsse auf einen möglichen Mechanismus der Polyreaktion ziehen. So deutet eine sehr enge Verteilung auf einen sogenannten „lebenden“ Mechanismus

hin <sup>135</sup>. Bei einem lebenden Mechanismus bleibt das Zentrum des Kettenwachstums so lang aktiv, bis es durch Zugabe geeigneter Abbruchreagenzien deaktiviert wird. Beispiele hierfür sind anionisch initiierte <sup>135</sup> oder durch Übergangsmetallkomplexe vermittelte Polyreaktionen <sup>135</sup>.

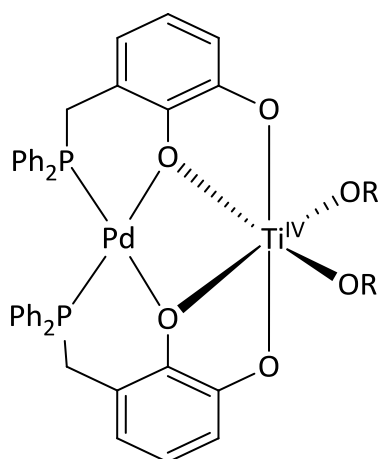
Durch Übergangsmetallkomplexe vermittelte Polymerisationen wurden seit der Arbeiten von Ziegler und Natta <sup>136</sup> intensiv untersucht, und die Auswahl an aktiven Metallen beschränkt sich längst nicht mehr nur auf Titan <sup>135</sup>. Aufgrund des Reaktionsverlaufs einer „echten“ Ziegler-Natta-Polymerisation muss die Definition der polymerisationsauslösenden Spezies angepasst werden. Da in einem solchen Fall „Katalysator“-Fragmente in die Kette eingebaut werden, sind Ziegler-Katalysatoren eigentlich Ziegler-Initiatoren <sup>135</sup>. Prinzipiell ist jeder Komplex mit einer Koordinationslücke und einer ungleichmäßigen Elektronenverteilung ein potentieller Ziegler-Initiator <sup>137</sup>.

Im Laufe der Strukturuntersuchungen der in Kapitel 7 beschriebenen bimetallischen Catecholphosphankomplexe hat sich gezeigt, dass insbesondere zwei dieser Komplexe über Eigenschaften verfügen, die eine Untersuchung ihrer Fähigkeiten als Polymerisationskatalysatoren oder -initiatoren zu wirken nahelegen.

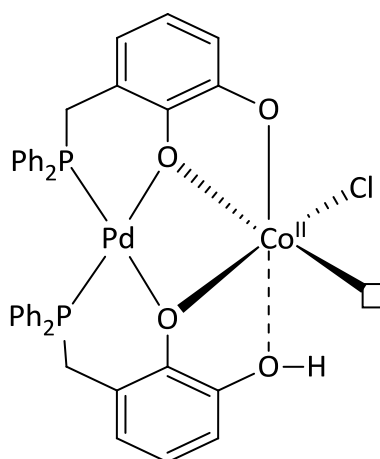
Der Titankomplex **37** verfügt über zwei leicht zugängliche, zueinander *cis*-ständige Alkoxyliganden (vgl. Schema 52). Diese Liganden stellen starke Basen dar und können unter bestimmten Bedingungen unter Bildung von Alkoholen protoniert und abgespalten werden. Diese daraus resultierende Spezies ist nun prinzipiell in der Lage, eine Polyreaktion zu initiieren. Der Cobaltkomplex **48** wiederum verfügt schon zu Beginn über eine variable Koordinationssphäre, die vermutlich nur im Festkörper aufgrund von Packungseffekten festgelegt ist.

---

<sup>137</sup> G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Adv. Polym. Sci.* **1969**, 6, 421.



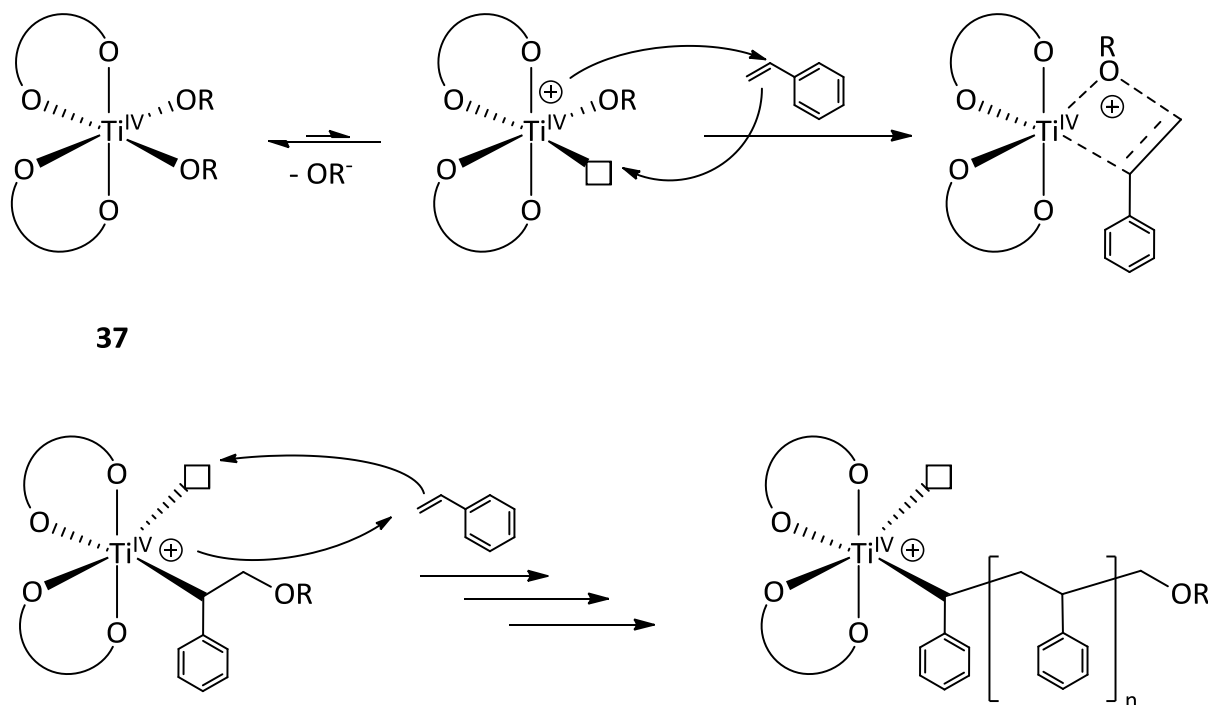
**36, 37**



**48**

**Schema 52:** Darstellung der als Polymerisationsinitiatoren verwendeten Komplexe.

Die Bindung zum protonierten O(21) ist schwächer als die restlichen Cobalt-Sauerstoff-Bindungen und der Bruch dieser Bindung hätte einen nur noch leicht verzerrt-oktaedrischen Komplex mit zwei freien Koordinationsstellen zur Folge. Der im Festkörper vorliegende 16-Elektronen-Komplex „verliert“ durch den Bruch der Bindung ein weiteres Elektron, wodurch nominell ein 15-Elektronen-Komplex entsteht und der Elektronenmangel sich noch weiter verstärkt. Das bietet die Möglichkeit zur Koordination eines elektronenreichen Olefins an der vakanten Position und der sukzessiven Bildung einer metallorganischen Komplexverbindung, die ihrerseits über eine weitere freie Koordinationsstelle verfügt. Diese Verbindung stellt dann den eigentlichen Initiator der Polyreaktion dar.



37

**Schema 53:** Schematische Darstellung einer hypothetischen Polyinsertionsreaktion am Beispiel 37 und Styrol (nach <sup>3</sup>).

Um die Aktivität der bimetallichen Titan- und Cobaltkomplexe zu untersuchen, wurden mehrere Versuche angesetzt, bei denen die Parameter Verdünnung, Initiorkonzentration und Kokatalysator verändert wurden. Als Initiatoren wurden der Titankomplex 37 und der Cobaltkomplex 48 verwendet, die Reaktionstemperatur betrug in allen Fällen 50 °C. Zusätzlich wurde ein Kontrollversuch unter identischen Reaktionsbedingungen, aber ohne Katalysator, durchgeführt. Die Vorschriften zur Vorbereitung des Edukts, der Polymerisation und der anschließenden Aufarbeitung entsprechen gängigen Verfahren <sup>138</sup> und wurden nur bezüglich Art und Konzentration des eingesetzten Initiators verändert. Die Bestimmung der Molmassen der Produkte erfolgte durch GPC. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

<sup>138</sup> D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, *Praktikum der Makromolekularen Stoffe – Grundlagen, Synthesen, Modifizierungen, Charakterisierungen*, Wiley-VCH Weinheim 1999.

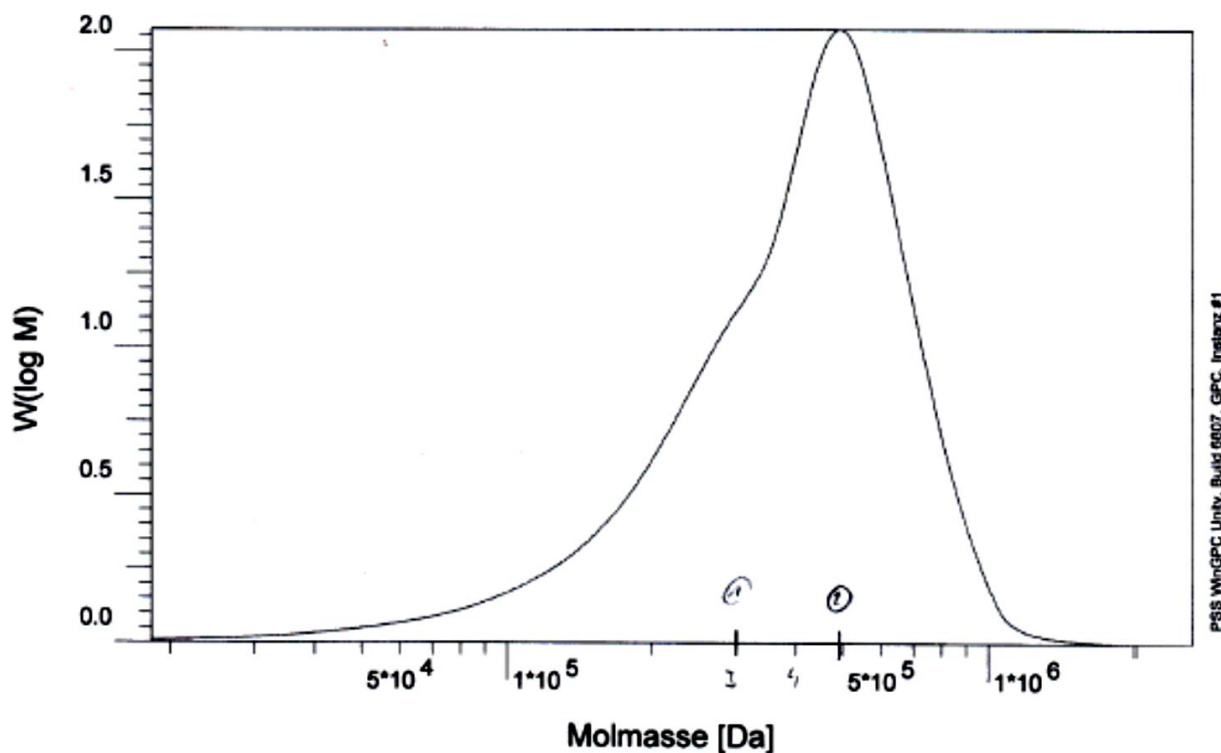
**Tabelle 15:** Untersuchungen zur Styrolpolymerisation

Nr.	Initiator	Solvens	M/I <sup>a</sup>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	D <sup>b</sup>	Polymerisationsgrad		Ausbeute [%] <sup>d</sup>
				[g/mol]	[g/mol]		X <sub>n</sub>	X <sub>w</sub>	
1	<b>37</b> /AlMe <sub>3</sub>	-	3400	2.2 · 10 <sup>4</sup>	3.0 · 10 <sup>4</sup>	1.4	200	300	2.2
2	<b>37</b>	-	6200	2.4 · 10 <sup>5</sup>	3.8 · 10 <sup>5</sup>	1.6	2200	3600	7.0
3	<b>37</b>	-	800	2.9 · 10 <sup>5</sup>	4.3 · 10 <sup>5</sup>	1.5	2700	4100	6.4
4	<b>37</b>	Toluol	1600	6.5 · 10 <sup>2</sup>	2.1 · 10 <sup>5</sup>	300	6	2000	1.6
5	<b>48</b>	-	2200	7.8 · 10 <sup>4</sup>	3.3 · 10 <sup>5</sup>	4.3	700	3200	4.2
6 <sup>c</sup>	-	-	es wurde kein Polymeres erhalten						

<sup>a</sup> M/I: Verhältnis Monomer zu Initiator; <sup>b</sup> D: Polydispersität (s. Text); <sup>c</sup> Kontrollversuch; <sup>d</sup> an Polymerfilm.

Aus Tabelle 15 lässt sich entnehmen, dass in fünf Fällen ein polymeres Produkt erhalten wurde. Die Blindprobe lieferte kein hochmolekulares Produkt. In den Reaktionen mit **37** in reinem Styrol (Einträge 2 und 3) wurden bimodal verteilte Polymere mit Uneinheitlichkeiten um 0.5 erhalten. Das lässt den Schluss zu, dass es sich in diesen Fällen nicht um zufällige Produkte handelt, die durch zufällig in der Lösung generierte radikalische Spezies ausgelöst wurden, sondern um Polymere, deren Bildung ein klar definierter Mechanismus unter Mitwirkung des Metallkomplexes zugrunde liegt. Bei der Reaktion des in 1/1 Toluol verdünnten Monomers wurde ein Polymer mit scheinbar größerer Verteilung erhalten (Eintrag 4). Die große Differenz von  $\overline{M}_n$  und  $\overline{M}_w$  führt zu einer Uneinheitlichkeit von 300. Dieser Umstand ist darauf zurückzuführen, dass im Polymeren trotz sorgfältiger Aufarbeitung ein nicht zu vernachlässigender Anteil an niedermolekularen Oligomeren vorhanden war. Das Massenmittel des Polymerisationsgrads,  $\overline{X}_w$ , zeigt jedoch, dass in der hochmolekularen Fraktion Makromoleküle mit Kettenlängen vorliegen, die mit denjenigen aus Reaktionen in Substanz vergleichbar sind.





**Abbildung 51:** Elutionskurve der Probe 3 nach Tabelle 15. Die Molmassenverteilung ist bimodal.

Die Reaktion mit **48** (Eintrag 5) lieferte ein Polymeres mit einer Uneinheitlichkeit von 3.3 bei vergleichbar hohen Massenmitteln  $\overline{M}_w$  und  $\overline{X}_w$ . Dieser Befund deutet darauf hin, dass diese Reaktion nach einem anderen Mechanismus abläuft als die zuvor beschriebenen. Eine genauere Klärung des Sachverhalts steht jedoch aus. Die Reaktion mit **37** und Trimethylaluminium als Kokatalysator zeigte insofern ein überraschendes Ergebnis, als dass sich bei Ziegler-Initiatoren die Aktivität in der Regel durch Zugabe von Aluminiumalkylen drastisch steigern lässt<sup>139</sup>, während in diesem Fall die Polymerisationsgrade deutlich hinter diejenigen Versuchen zurückbleiben, die nur mit Initiator-Komplex alleine durchgeführt wurden. Die Molmassenverteilung ist, im Gegensatz zu allen anderen mit diesem Initiator erhaltenen Polymeren, monomodal, die gefundene Uneinheitlichkeit ist von allen Versuchen mit 0.39 die kleinste. Allerdings liegt das Zahlenmittel des

<sup>139</sup> Y. Sun, M. V Metz, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2000**, *19*, 1625–1627.

Polymerisationsgrads  $\overline{X}_n = 210$  weit unter den Erwartungen. Auch hier steht eine genauere Untersuchung des Sachverhalts aus.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass beide Komplexe, **37** und **48**, prinzipiell in der Lage sind, als Initiatoren für Polyreaktionen zu wirken. Eine genauere Untersuchung der Aktivitäten der Komplexe und der Produkte, vor allem hinsichtlich deren Stereoregularität und Taktizität, ist jedoch ebenso ausstehend, wie die Beantwortung der Frage nach dem tatsächlichen Mechanismus der zugrundeliegenden Polyreaktion.

## 10 Experimenteller Teil

### 10.1 Allgemeine Bemerkungen

Aufgrund der Hydrolyse- und Sauerstoffempfindlichkeit vieler Präparate wurden alle Arbeiten unter Schutzgasatmosphäre (katalytisch gereinigtes, sauerstofffreies Argon 5.0) unter Anwendung der Schlenk-Technik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden, falls nicht anderweitig vermerkt, nach bekannten Verfahren getrocknet<sup>140</sup>. Die übrigen Reagenzien wurden dem Bestand entnommen oder käuflich erworben und – soweit erforderlich – durch geeignete Verfahren vor der Verwendung gereinigt.

#### *Schmelzpunkte:*

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte in abgeschmolzenen Kapillaren mit einer „Büchi Melting Point B-545“ Schmelzpunktbestimmungsapparatur.

#### *Elementaranalysen:*

Die C,H,N-Analysen wurden von B. Förtsch mit einem Perkin–Elmer 2400CHSN/O Analyser bestimmt. Hinweise auf stöchiometrische Mengen von Lösungsmitteln in Solvaten wurden durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektren und Röntgenstrukturanalysen verifiziert und bei den Berechnungen berücksichtigt. Abweichungen von der berechneten Zusammensetzung von Solvaten sind in der Regel einem nichtstöchiometrischen Lösungsmittelgehalt als Folge von Verwitterung geschuldet.

---

<sup>140</sup> D.D. Perrin, W.L. Armarego, L.F. Willfred, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, Oxford, 1988.

### *Massenspektren:*

ESI-Massenspektren (Elektrospray-Ionisation) wurden von K. Wohlbold am Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart mit einem Bruker Daltonics-microTOF-Q Quadrupolmassenspektrometer gemessen. Es werden nur die charakteristischen Fragmente angegeben. Die Zuordnung der Signale erfolgt durch den Vergleich gemessener mit simulierten Isotopenmustern. Die angegebene nominelle Masse kennzeichnet das Isotopomer mit der höchsten Intensität.

Die EI-Massenspektren wurden von J. Trinkner im Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart mit einem Gerät Varian MAT 711 mit 70 eV gemessen.

### *NMR-Spektren:*

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren wurden, falls nicht anders angegeben, von K. Török, B. Förtsch, Dr. W. Bermel oder Prof. D. Gudat bei 303 K auf Bruker Avance 600, 400 oder 250 Spektrometern aufgenommen.

$^1\text{H}$  NMR: 600.1/400.1/250.0 MHz, ext. Standard: TMS,  $\delta = 0.0$  ( $\mathcal{E} = 100.000000$  MHz).

$^{13}\text{C}$  NMR: -/100.5/62.9 MHz, ext. Standard: TMS,  $\delta = 0.0$  ( $\mathcal{E} = 25.1454004$  MHz).

$^{31}\text{P}$  NMR: -/161.9/101.2 MHz, ext. Standard: 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\delta = 0.0$  ( $\mathcal{E} = 40.480747$  MHz).

$^{11}\text{B}$  NMR: -/128.4/80.3 MHz, ext. Standard:  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ,  $\delta = 0.0$  ( $\mathcal{E} = 32.083974$  MHz).

$^{27}\text{Al}$  NMR: -/104.0/65.0 MHz, ext. Standard: 1M  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\delta = 0.0$  ( $\mathcal{E} = 26.000000$  MHz).

$^{103}\text{Rh}$  NMR: 18.97/12.74/ -, virtuelle Referenzfrequenz  $\delta = 0.0$  ( $\mathcal{E} = 3.160000$  MHz).

Die Aufnahme von  $^{13}\text{C}$  NMR-Spektren lieferte in den meisten Fällen mangels ausreichender Substanzmengen oder infolge schlechter Löslichkeit keine verwertbaren Ergebnisse. Signalzuordnungen wurden in strittigen Fällen durch Messung zweidimensionaler NMR-Spektren abgesichert ( $^1\text{H},^{31}\text{P}$ -HMQC;  $^1\text{H}$ -COSY;  $^1\text{H}$ -NOESY;  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HSQC;  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMBC;  $^1\text{H},^{103}\text{Rh}$ -HMQC).

#### *IR-Spektren:*

IR-Spektren wurden, falls nicht anders vermerkt, von Dr. R. Hübner und T. Scherer auf einem Nicolet 6700 FT-IR Spektrometer mit Smart-Orbit-Diamant-ATR Einheit in einem Messbereich 600 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen.

#### *UV/Vis-Spektren:*

UV/Vis-Spektren wurden auf einem Varian Cary 50 Dual Beam-Spektrometer bei 298 K in frisch destilliertem und mikrofiltriertem (0,2 $\mu\text{m}$ )  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit Analytkonzentrationen von ca.  $10^{-5}$  M in einem Messbereich von 300 - 1000 nm aufgenommen.

#### *Einkristall-Röntgenstrukturanalysen:*

Die Röntgenstrukturanalysen wurden von Dr. M. Nieger, Dr. J. Nuss, Dr. F. Lissner und Dr. I. Hartenbach bei 100(2) K oder 123(2) K auf einem Diffraktometer vom Typ Nonius Kappa CCD (Mo- $K_\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Die Berechnungen der Strukturparameter wurden von Dr. M. Nieger, Dr. J. Nuss, Dr. F. Lissner, Dr. I. Hartenbach und D. Förster mit den Programmen SHELXL-93 und SHELXS-97<sup>141,142</sup> durchgeführt.

#### *CV-Messungen:*

Die cyclovoltammetrischen Messungen wurden von T. Scherer bei 298 K und 1013 mbar mit einem PAR Modell 273A Electrochemistry System durchgeführt. Es wurde eine Dreielektroden-Anordnung mit Glaskohlenstoff-Arbeitselektrode, Pt-Draht als Gegenelektrode und Ag-Pseudo-Referenzelektrode verwendet. Für die Messungen wurden Lösungen in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{CH}_3\text{CN}$  mit Analytkonzentrationen von ca.  $10^{-3}$  M und Elektrolytkonzentrationen von 0.1 M eingesetzt. Als Elektrolyt wurde

---

<sup>141</sup> G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112.

<sup>142</sup> G.M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany, **1997**.

[Bu<sub>4</sub>N][PF<sub>6</sub>] verwendet. Die Vorschubgeschwindigkeit betrug in allen Fällen 100 mV·s<sup>-1</sup>.

#### *ESR-Messungen:*

Die ESR-Messungen wurden von Dr. B. Sarkar, Dr. R. Hübner und D. Schweinfurth in gefrorener Lösung bei ca. 77 K oder in flüssiger Phase bei 298 K auf einem X-Band (9.5GHz) Bruker System ESP300 Spectrometer gemessen.

#### *Gelpermeationschromatographie (GPC)*

Die GPC-Messungen wurden von D. Freytag am Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart durchgeführt in THF bei 298 K mit Polystyrol-Standard mit einem System „Waters 515 HPLC Pump“, PSS-Säulen 5μ (500, 10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup> Å), Waters 2487 Dual absorbance detector und Waters 2410 refractive index detector.

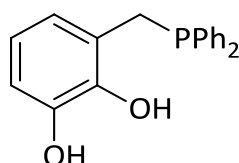
## 10.2 Versuchsdurchführungen

### 10.2.1 Allgemeine Vorschrift für die Reduktion von funktionalisierten

#### Phosphanoxiden zu Phosphanen mit DIBAL-H

Eine Lösung von 0.5 g des entsprechenden Phosphanoxids in 15 ml MTBE wurde auf 0 °C abgekühlt und tropfenweise unter starkem Rühren mit 6.5 Äquivalenten DIBAL-H versetzt. Die Mischung wurde weitere 36 h bei RT gerührt. Dann wurde das Reaktionsgemisch erneut auf 0 °C abgekühlt und zur Überführung ausgefallener Aluminiumverbindungen in lösliche Hydroxoaluminat tropfenweise mit 1 M NaOH versetzt, bis eine deutlich alkalisch reagierende, klare Lösung erhalten wurde. Die alkalische Lösung wurde anschließend mit 1 M HCl bis zum Auftreten einer schwach sauren Reaktion ( $\text{pH} \approx 4$ ) versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit je 10 ml Essigester extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Die Reinigung des Produkts erfolgte durch Chromatographie (Kieselgel 60 Dm 0.040 - 0.063/Petrolether:Essigester 7:3). Die Identifikation der Produkte erfolgte über  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR-Spektroskopie.

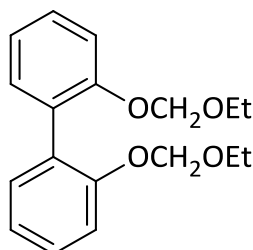
### 10.2.2 3-[(Diphenylphosphanyl)methyl]benzol-1,2-diol (**1**)



Die Synthese von **1** entspricht der allgemeinen Vorschrift (vide supra). Für typische Ansätze wurden 3.24 g des Phosphanoxids **8** (10.0 mmol) wurden in 80 ml MTBE gelöst und mit 11,6 ml (9.24 g, 65.0 mmol) DIBAL-H versetzt.

Ausbeute: 2.5 g (84 % bezogen auf 8).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\delta = -13.5$ .

### 10.2.3 2,2'-Bis(ethoxymethoxy)biphenyl (18)



2,2'-Biphenol (3.72 g, 20.0 mmol) wurden unter Rühren portionsweise zu einer Suspension von Natriumhydrid (1.15 g, 48.0 mmol) in 40 ml THF bei 0°C zugegeben. Die resultierende Lösung wurde nach Beendigung der Zugabe 10 min bei 0°C gerührt. Anschließend wurden 6.3 ml (48 mmol) Chloromethylethylether innerhalb eines Zeitraums von 5 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt und danach durch Zugabe von Wasser gequencht. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Produkt wurde nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und chromatographischer Reinigung des Rückstands (Kieselgel/Hexan:Essigsäureethylester 5:1,  $R_f = 0.52$ ) als farblose, kristalline Substanz erhalten. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch langsames Verdampfen einer Lösung im o. a. Laufmittel erhalten.

Ausbeute: 3.63 g (12.0 mmol, 60 %). Smp.: 65 °C.

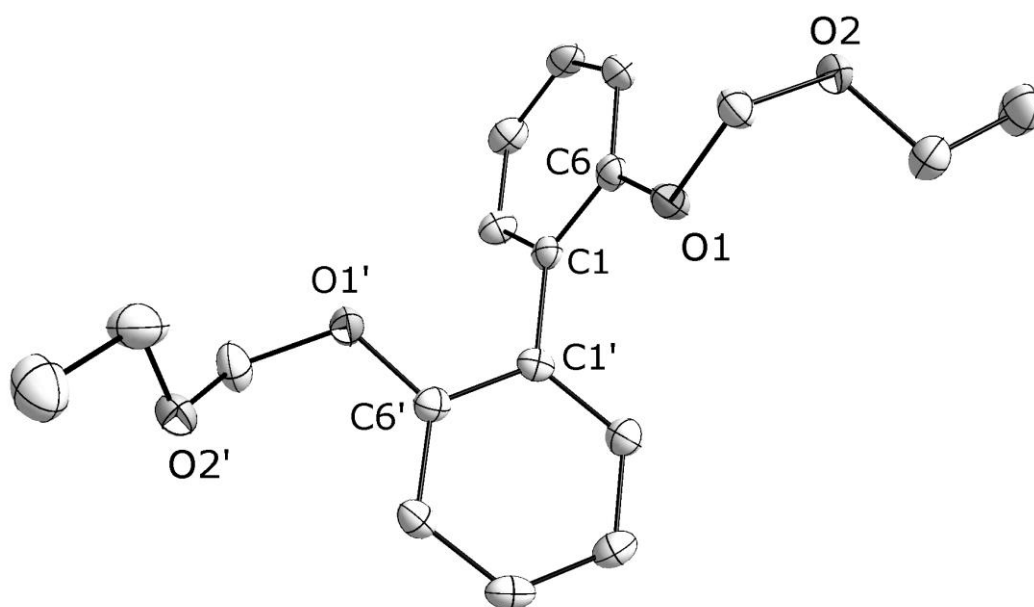
Elementaranalyse:  $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_4$  (302.36): ber. C 71.50, H 7.33, gef. C 72.28, H 7.80 %.

EI-MS:  $m/z = 302.1$   $[\text{M}]^+$ , 198.0  $[\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2]^+$ .



$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.33 - 7.19$  (m, 6H, H $_{4,4',5,5',6,6'}$ ), 7.04 (ddd, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 6.9$  Hz,  $^5J_{\text{HH}} = 1.5$  Hz, 3,3'), 5.08 (s, 4H, O-CH $_2$ -O), 3.56 (q, 4H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, O-CH $_2$ -Me), 1.13 (t, 6H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, CH $_3$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 155.1$  (C $_{2,2'}$ ), 131.4 (C $_{1,1'}$ ), 129.2 (C $_{6,6'}$ ), 128.5 (C $_{4,4'}$ ), 121.6 (C $_{5,5'}$ ), 115.6 (C $_{3,3'}$ ), 93.9 (O-CH $_2$ -O), 63.9 (O-CH $_2$ -Me), 15.0 (CH $_3$ ).



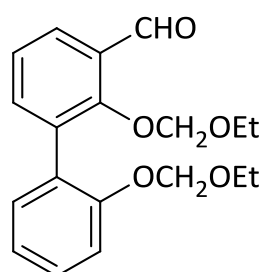
**Abbildung 52:** Molekülstruktur von **18** im Kristall (H-Atome wurden zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen, Thermal-Ellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Die Substanz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit  $Z = 2$  ohne Einbau von kokristallisiertem Solvens. Alle Abstände und Winkel sind unauffällig <sup>143</sup>. Der

<sup>143</sup> F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, 1–19.

Torsionswinkel C(6)–C(1)–C(1')–C(6') beträgt 113.51(17)°, und es sind zwei schwache intramolekulare CH···O Wasserstoffbrücken identifizierbar. Der Aufbau des Festkörpers besteht aus entlang der a-Achse der Elementarzelle zu Säulen gestapelten Molekülen **18**, diese Säulen bilden wiederum Schichten entlang der ac-Ebene der Elementarzelle. Es sind keine intermolekularen Wasserstoffbrücken erkennbar, was den niedrigen Schmelzpunkt erklärt.

#### 10.2.4 2,2'-Bis(ethoxymethoxy)biphenyl-3-carbaldehyd (**19**)



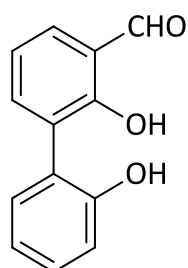
Eine Lösung von 2,2'-Bis(ethoxymethoxy)biphenyl (0.61 g, 2.01 mmol) in 30 ml Diethylether wurde bei RT innerhalb von 5 min mit 0.84 ml einer 2.5 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (2.11 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 4 h bei RT gerührt und danach auf 0 °C abgekühlt. Anschließend wurden innerhalb von 10 min tropfenweise 0.19 ml *N,N*-Dimethylformamid (2.41 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Die Reaktion wurde anschließend durch Zugabe von 5 ml gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung abgebrochen, die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase mit Essigsäureethylester (3 x 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Produkt wurde nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer und chromatographischer Reinigung des Rückstands (Kieselgel/Petrolether:Essigsäureethylester 10:1, *R<sub>f</sub>* = 0.23) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 300 mg (0.91 mmol, 45 %).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 10.44 (d, 1H,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, CHO), 7.85 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, H6), 7.53 (dd, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz, H4), 7.38 – 7.20 (m, 4H, H5, H3', H4', H6'), 7.04 (dt, 1H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, H5'), 5.14 (s, 2H, O-CH<sub>2</sub>-O), 4.71 (s, 2H, O-C'H<sub>2</sub>-O), 3.57 (q, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, O-CH<sub>2</sub>-Me), 3.40 (q, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, O-C'H<sub>2</sub>-Me), 1.13 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.1$  Hz, CH<sub>3</sub>), 1.02 (t, 3H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.0$  Hz, C'H<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 190.7 (CHO), 158.3 (C2), 154.7 (C2'), 138.0 (C6), 133.4 (C4), 131.3 (C1'), 130.0 (C1), 129.4 (C6'), 127.5 (C4'), 127.4 (C5), 124.1 (C3), 121.8 (C5'), 115.4 (C3'), 98.7 (O-CH<sub>2</sub>-O), 93.6 (O-C'H<sub>2</sub>-O), 65.6 (O-CH<sub>2</sub>-Me), 64.2 (O-C'H<sub>2</sub>-Me), 14.9 (CH<sub>3</sub>), 14.8 (C'H<sub>3</sub>).

#### 10.2.5 2,2'-Dihydroxybiphenyl-3-carbaldehyd (20)



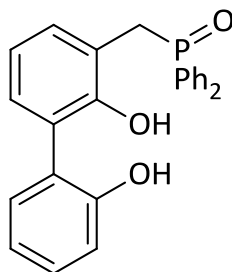
Eine Lösung von 2,2'-Bis(ethoxymethoxy)biphenyl-3-carbaldehyd (0.22 g, 0.67 mmol) in 1 ml Dichlormethan wurde mit einer Mischung aus 3 ml Ethanol und 2 ml 6 M HCl versetzt und über Nacht bei 50 °C gerührt. Nach abkühlen auf RT wurde die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung auf pH = 7-8 gebracht. Die wässrige Phase wurde mit Dichlormethan (3 x 3 ml) extrahiert und die vereinigten organischen Phasen wurden mit Wasser und gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Produkt

wurde nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer als bräunliches Öl erhalten.

Ausbeute: 100 mg (0.47 mmol, 70 %).

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 12.05 (s, 1H, 2-OH), 9.95 (s, 1H, CHO), 7.65 (d, 2H,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, H6), 7.35 – 7.15 (m, 3H, Ar), 7.00 – 7.10 (m, 2H, Ar), 6.20 (s, 1H, 2'-OH).

### 10.2.6 3-[(Diphenylphosphanyl)-methyl]-biphenyl-2,2'-diol (21)



Eine Lösung von 0.27 g 2,2'-Dihydroxybiphenyl-3-carbaldehyd (1.26 mmol) in 1 ml DME wurde bei RT mit 0.24 g Diphenylphosphan (1.26 mmol) und 80 mg *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (0.42 mmol) versetzt und vier Tage gerührt. Der ausgefallene farblose Niederschlag wurde anschließend abfiltriert, mit wenigen Tropfen DME gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Ausbeute: 180 mg (0.45 mmol, 36 %).

Smp.: 125 °C.

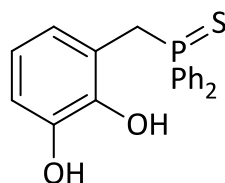
Elementaranalyse:  $\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{P}$  (400.12): ber. C 74.99, H 5.29, gef. C 74.06, H 5.24 %.

(+)-ESI-MS:  $m/z = 401.13$   $[\text{M}]\text{H}^+$ , 423.11  $[\text{M}]\text{Na}^+$ ; (-)-ESI-MS:  $m/z = 399.11$   $[\text{M}-\text{H}]^-$ .

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta$  = 7.85 - 7.70 (m, 4H, *o*-Ph), 7.66 - 7.46 (m, 6H, *m*-/*p*-Ph), 7.35 – 7.18 (m, 4H, Ar), 7.08 – 6.82 (m, 4H, Ar), 3.86 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 13.0$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 39.3$  (s).

### 10.2.7 3-[(Diphenylphosphorothioyl)methyl]benzol-1,2-diol (23)



Eine Lösung von 2.24 g 3-[(Diphenylphosphanylmethyl)-benzol-1,2-diol (7.27 mmol) in 100 ml THF wurde mit 255 mg Schwefel (7.95 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde sechs Stunden bei RT gerührt. Anschließend wurden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck abgezogen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Farblose, zur Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch wiederholtes Umkristallisieren aus Methanol erhalten.

Ausbeute: 2.14 g (6.25 mmol, 86 %). Smp.: 137 °C.

Elementaranalyse:  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{PS}$  (340.38): ber. C 67.05, H 5.03, gef. C 66.58, H 4.97 %.

EI-MS:  $m/z = 340$  [ $\text{M}^+$ ], 324, 308 [ $\text{M}^+\text{-S}$ ], 217 [ $\text{SPPH}_2^+$ ], 139 [ $\text{SPPH}^+$ ], 123 [ $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2^+$ ], 107 [ $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2^+$ ].

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 9.11$  (s, 1H, OH), 8.24 (s, 1H, OH), 7.87 (ddd,  $^4J_{\text{HH}} = 1.7$  Hz,

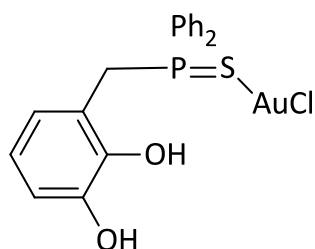
$^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz,  $^2J_{\text{HH}} = 12.7$  Hz, 4H, *o*-Ph), 7.51–7.46 (m, 6H, *p*-/*m*-Ph), 6.56 (td,  $^4J_{\text{HH}} = 1.8$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H, *p*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.48 (td,  $^4J_{\text{HH}} = 1.9$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H, *m*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.37 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 1H, *o*- $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 4.03 (d,  $^2J_{\text{HH}} = 13.7$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 42.8$ , ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 42.1$ .

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 148.8$  (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.4$  Hz, C–OH),  $142.2$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 4.8$  Hz, C–OH),  $132.0$  (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.0$  Hz, *p*-Ph),  $131.4$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 10$  Hz, *o*-Ph),  $130.0$  (s, *i*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>),  $129.7$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 12.2$  Hz, *m*-Ph),  $122.3$  (d,  $^3J_{\text{CP}} = 5.5$  Hz, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>),  $122.8$  (d,  $^4J_{\text{CP}} = 3.1$  Hz, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>),  $120.2$  (d,  $^2J_{\text{CP}} = 8.5$  Hz, *i*-Ph),  $114.2$  (d,  $^5J_{\text{CP}} = 3.7$  Hz, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>),  $38.6$  (d,  $^1J_{\text{CP}} = 52.9$  Hz, CH<sub>2</sub>).

IR: 3476, 3389, 3273, 3170 (OH).

### 10.2.8 [Diphenyl-(benzo-[1,3]-4-ylmethyl)-phosphan-κP]chlorogold(I) (24)



Eine Lösung von 236 mg 3-[(Diphenylphosphorothioyl)methyl]benzol-1,2-diol (0.70 mmol) in 20 ml Dichlormethan wurde mit 112 mg (Tetrahydrothiophen)-Gold(I)-chlorid (0.35 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 30 min bei RT gerührt. Der ausgefallene, farblose Niederschlag wurde abfiltriert, mit Dichlormethan gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Umkristallisieren aus Aceton ergab farblose, zur Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle.

Ausbeute: 152 mg (0.27 mmol, 76 %). Smp.: 123 °C.

Elementaranalyse: C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>AuClO<sub>2</sub>PS (572.80): ber. C 39.84, H 2.99, gef. C 39.15, H 2.97 %.

(+)-ESI-MS:  $m/z = 571.00$  [M]<sup>+</sup>.

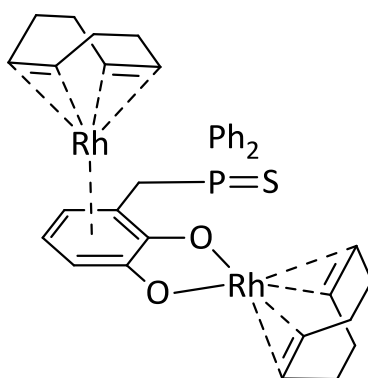
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 9.1$  (s br, 1H, OH),  $8.1$  (s br, 1H, OH),  $7.86$  (ddd,  $^4J_{\text{HH}} = 1.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz,  $^2J_{\text{PH}} = 12.8$  Hz, 4H, *o*-Ph),  $7.57$ – $7.44$  (m, 6H, *p*-/*m*-Ph),  $6.57$  (dt,  $^4J_{\text{HH}} = 2.0$

Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.48 – 6.33 (m, 2H, *p*-/*m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.09 (d,  $^2J_{\text{PH}} = 13.8$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>):  $\delta = 42.6$  (s).

IR: 3442, 3371 cm<sup>-1</sup> (OH).

**10.2.9  $\mu$ -( $\eta^2$ ;  $\eta^6$ -3-[(Diphenylphosphorothioyl)-methyl]-benzol-1,2-diolato- $\kappa\text{O}$ ,  $\kappa\text{O}'$ )-  
di-[(cycloocta-1,5-dien)rhodium(I)] (25)**



Eine Lösung von 102 mg 3-[(Diphenylphosphorothioyl)methyl]benzol-1,2-diol (0.30 mmol) in 11 ml Aceton wurden mit 296 mg Cyclooctadien-Rhodium(I)-chlorid-Dimer (0.30 mmol) und 0.10 ml Triethylamin (0.75 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde noch 1 h bei RT gerührt, anschließend auf ein Drittel eingengt und bei 4 °C gelagert. Sobald sich die überstehende Lösung weitestgehend entfärbt hatte, wurde diese abgenommen und verworfen. Übrig blieb ein hellgelber, kristalliner Feststoff, der gesammelt und bei leicht reduziertem Druck getrocknet wurde. Wiederholtes umkristallisieren aus Aceton ergab hellgelbe, zur Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle.

Ausbeute: 188 mg (0.23 mmol, 76 %). Smp.: 139 °C.

Elementaranalyse: C<sub>35</sub>H<sub>39</sub>Rh<sub>2</sub>O<sub>2</sub>PS· Aceton (818.61): ber. C 55.75, H 5.54, gef. C 56.26, H 5.61 %.

(+)-ESI-MS:  $m/z = 761.06$  [M]H<sup>+</sup>, 783.05 [M]Na<sup>+</sup>, 551.0 [], 971.0 [].

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 7.87$ (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.9 Hz, 2H, *o*-Ph), 7.81 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 13.2 Hz, 2H, *o*-Ph), 7.49–7.33 (m, 6H, *p*-/*m*-Ph), 6.01 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.7 Hz, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.5 Hz, 1H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.01 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.1 Hz, 1H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.68 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 13.9 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.91–3.69 (m, 8H, *cod*), 3.21 (t, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 15.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.41–2.09 (m, 8H, *cod*), 1.99–1.88 (m, 4H, *cod*), 1.75–1.55 (m, 4H, *cod*).

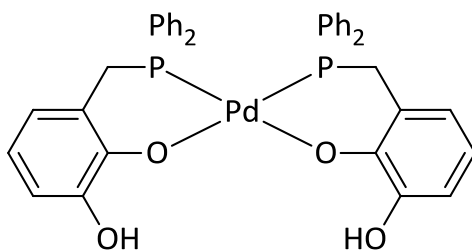
<sup>1</sup>H NMR (600 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 8.00$  (ddd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.7 Hz, 2H, *o*-Ph), 7.81 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.4 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 13.2 Hz, 2H, *o*-Ph), 7.61–7.57 (m, 2H, *p*-Ph), 7.56–7.53 (m, 2H, *m*-Ph), 7.52–7.48 (m, 2H, *m*-Ph), 6.14 (dt, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.5 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.6 Hz, 1H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.77 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.0 Hz, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.14 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, 1H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.80 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 11.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 14.1 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 4.03–3.97 (m, 2H, *cod*), 3.94–3.89 (m, 3H, *cod*), 3.87–3.83 (m, 3H, *cod*), 3.34 (t, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 14.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.43–2.27 (m, 8H, *cod*), 2.10–2.04 (m, 4H, *cod*), 1.86–1.78 (m, 2H, *cod*), 1.77–1.70 (m, 2H, *cod*).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 43.7$  (d,  $J = 3$  Hz).

<sup>103</sup>Rh NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 1118, -422$ .



**10.2.10**      *cis*-Bis[3- $\kappa$ P-(Diphenylphosphanyl)methyl}benzol-1,2-diolato- $\kappa$ O<sup>1</sup>]  
**palladium(II) (5)**



Eine Lösung von 2.10 g **1** (6.8 mmol) in 34 ml Ethanol wurden bei RT mit 965 mg (COD)PdCl<sub>2</sub> (3.4 mmol) und 1.2 ml Triethylamin (8.6 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde eine Stunde bei RT gerührt, dabei fiel das Produkt als orangefarbener Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde anschließend aus Chloroform umkristallisiert, um geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

Ausbeute: 2.38 g (3.3 mmol, 97 % bez. auf Pd).

Smp.: 215 °C.

Elementaranalyse: C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd (721.03): ber. C 63.30, H 4.47, gef. C 61.86, H 5.32 %.

(+)-ESI-MS: *m/z* = 721.09 [M]H<sup>+</sup>, 743.08 [M]Na<sup>+</sup>.

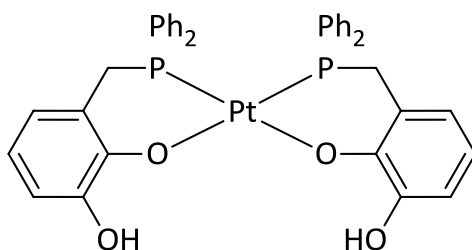
<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.52 (s br, 2H, OH), 7.23 - 6.97 (m, 20H, Ph), 6.76 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.26 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.06 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.38 - 3.26 (m, 4H, CH<sub>2</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 61.9 (s).

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 7.50 (s br, 2H, OH), 7.37 - 7.22 (m, 12H, Ph), 7.21 - 7.11 (m, 8H, Ph), 6.43 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.5 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.18 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.1 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.05 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.59 (d br,  $^2J_{\text{PH}}$  = 11.8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 56.9 (s).

**10.2.11** *cis*-Bis[3- $\{(\text{Diphenylphosphanyl-}\kappa\text{P})\text{methyl}\}$ benzol-1,2-diolato- $\kappa\text{O}^1$ ]platin(II) (6)



Eine Lösung von 1.0 g **1** (5.34 mmol) in 40 ml Ethanol wurden bei RT mit 1.65 g (COD)PtCl<sub>2</sub> (2.67 mmol) und 0.9 ml Triethylamin (6.6 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei RT gerührt, dabei fiel das Produkt als blassgelber Niederschlag aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig Ethanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde anschließend aus Chloroform umkristallisiert, um geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

Ausbeute: 2.30 g (2.51 mmol, 94 % bez. auf Pt). Smp.: 327 °C.

Elementaranalyse: C<sub>38</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pt (809.14): ber. C 56.37, H 3.98, gef. C 55.99, H 4.57 %.

(+)-ESI-MS:  $m/z$  = 810.14 [M]H<sup>+</sup>, 832.13 [M]Na<sup>+</sup>.

$^1\text{H}$  NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.54 (s br, 2H, OH), 7.23 - 7.12 (m, 12H, Ph), 7.10 - 7.00 (m, 8H, Ph), 6.77 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.25 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.8 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.96 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.43 (d,  $^2J_{\text{PH}}$  = 11.6 Hz,  $^3J_{\text{PH}}$  = 39 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>).

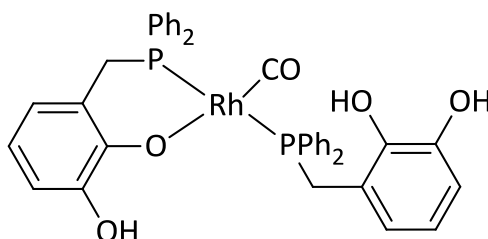
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 30.7$  (s,  $^1J_{\text{PtP}} = 3925$  Hz).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 7.65$  (s br, 2H, OH), 7.33 - 7.21 (m, 12H, Ph), 7.19 - 7.09 (m, 8H, Ph), 6.53 - 6.45 (m, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.13 - 6.06 (m, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 3.64 (d br,  $^2J_{\text{PH}} = 12.3$  Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 28.0$  (s,  $^1J_{\text{PtP}} = 3877$  Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 158.3$  (s), 150.7 (s), 146.8 (s), 133.1 (t, 5 Hz), 131.2 (s), 127.9 (t, 5 Hz), 127.0 (d, 5 Hz), 125.9 (d, 5 Hz), 120.4 (m), 115.1 (s), 111.6 (s).

**10.2.12**      ***trans*-[3-{(Diphenylphosphanyl- $\kappa\text{P}$ )methyl}benzol-1,2-diolato- $\kappa\text{O}^1$ ]-[3-  
{(Diphenylphosphanyl- $\kappa\text{P}$ )methyl}benzol-1,2-diol](carbonyl)rhodium(I) (26)**



Eine Lösung von 200 mg 3-[(Diphenylphosphanyl)-methyl]-benzol-1,2-diol (0.64 mmol) in 20 ml Ethanol wurden mit 82 mg Dicarboxylrhodium(I)-2,4-pentandionat (0.32 mmol) versetzt und das Reaktionsgemisch eine Stunde bei RT gerührt. Der ausgefallene, blassgelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenigen Tropfen Methanol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet. Umkristallisieren aus Aceton ergab blassgelbe, zur Röntgendiffraktometrie geeignete, quaderförmige Kristalle.

Ausbeute: 172 mg (0.23 mmol, 72 %). Smp.: 227 °C.

Elementaranalyse: C<sub>39</sub>H<sub>33</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub>Rh· 2 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O (863.70): ber. C 62.58, H 5.37, gef. C 62.67, H 5.25 %.

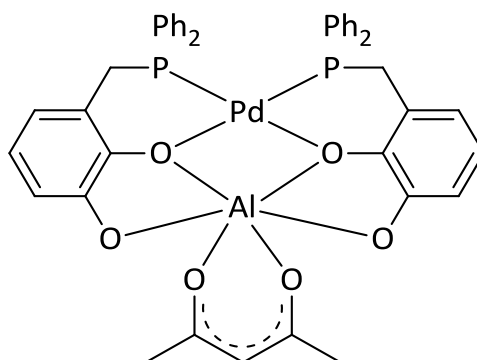
(+)-ESI-MS:  $m/z = 747.09$  [M]H<sup>+</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 8.07$  (s br, 1H, OH), 7.78 (ddd, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.9 Hz, 4H, *o*-Ph), 7.58–7.41 (m, 6H, *p*-/*m*-Ph), 6.75 (td, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 1.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.1 Hz, 1H, *p*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.51 (dt, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 3.9 Hz, 1H, *m*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.97 (td, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 1H, *o*-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.94 (s br, 1H, OH), 3.97 (d, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 12.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 48.5$  (s, br), 30.5 (s, br). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -20°C):  $\delta = 53.1$  (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 315 Hz, <sup>1</sup>J<sub>RhP</sub> = 142 Hz), 27.2 (dd, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 315 Hz, <sup>1</sup>J<sub>RhP</sub> = 135 Hz).

IR: 3470, 3388 cm<sup>-1</sup> (OH), 1968 cm<sup>-1</sup> (CO).

### 10.2.13 Palladium(II)-bis{diphenyl-(benzo-[1,3]- $\mu$ -oxo-*k*-oxo-4-ylmethyl)-phosphan)}-aluminium(III)-2,4-pentandionat (27)



Eine Suspension von 120 mg **5** (0.166 mmol) in 15 ml Methanol wurden mit 54 mg Aluminium(III)-tris(2,4-pentandionat) (0.166 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 50 °C erhitzt und drei Stunden gerührt; dabei lösten sich alle festen Bestandteile unter Bildung einer roten Lösung auf. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf ein Drittel eingengt, abgekühlt und 48 h bei 4 °C gelagert.

Dabei bildete sich ein roter, kristalliner Feststoff, der gesammelt und unter leicht reduziertem Druck getrocknet wurde.

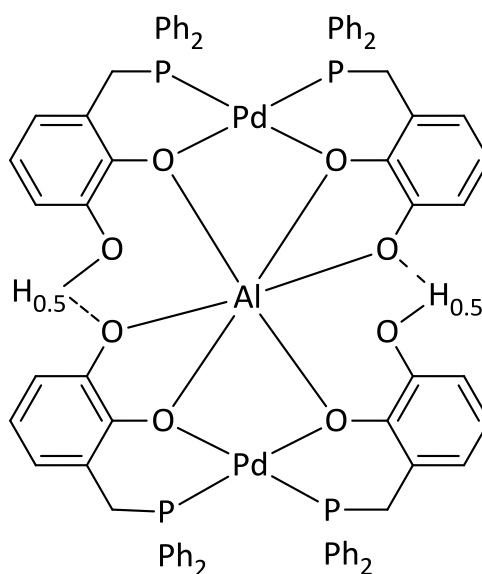
Ausbeute: 43 mg (0.051 mmol, 31 %). Smp.: 108 °C.

Elementaranalyse:  $C_{43}H_{37}AlO_6P_2Pd \cdot 2 CH_3OH$  (909.18): ber. C 59.45, H 4.99, gef. C 60.58, H 4.66 %.

(+)-ESI-MS:  $m/z = 745.05 [M-acac]^+$ , 845.10  $[M]H^+$ .

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CD_2Cl_2$ ):  $\delta = 79.4$  (s).

#### 10.2.14 Bis-[palladium(II)-bis{diphenyl-(benzo-[1,3]- $\mu$ -oxo-*k*-oxo-4-ylmethyl)-phosphan}}]aluminium(III) (28)



Eine Suspension von 120 mg **5** (0.166 mmol) in 10 ml 2-Propanol wurde mit 34 mg Aluminium(III)-2-propanolat (0.166 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde auf 70 °C erhitzt und 3 h gerührt, bis sich alle festen Bestandteile unter Bildung einer roten Lösung aufgelöst hatten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf ein

Drittel des ursprünglichen Lösungsmittelvolumens eingeengt, auf RT abgekühlt und 24 h gelagert. Sobald sich die überstehende Lösung weitestgehend entfärbt hatte, wurde diese abgenommen und verworfen. Der verbleibende, hellrote, kristalline Feststoff wurde gesammelt und unter leicht reduziertem Druck getrocknet. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch umkristallisieren aus Dichlormethan bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhalten.

Ausbeute: 85 mg (0.058 mmol, 35 %). Smp.:  $156\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

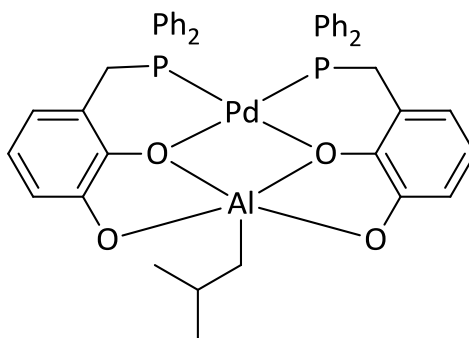
(+)-ESI-MS:  $m/z = 1465.13$   $[\text{M}]\text{H}^+$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.38$  (s br, 1H, OH), 7.37 - 7.31 (m, 8H, Ph), 7.28 - 7.21 (m, 16H, Ph), 7.20 - 7.13 (m, 16H, Ph), 6.73 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.29 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.18 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz, 4H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 3.44 - 3.39 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 61.3$  (s).  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  CP-MAS NMR:  $\delta_{\text{iso}} = 53.0, 49.0$  ( $^3J_{\text{PP}} = 31$  Hz, aus 2D  $J$ -resolved).

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 77.0$  (s).  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  CP-MAS NMR:  $\delta_{\text{iso}} = 5.0$ .

10.2.15 [SP-4-2]-[Bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -4-ylmethyl})-phosphan-  
 $\kappa P$ )palladium(II)]-[SPY-5-32]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -isobutylaluminium(III)] (31)



Eine Lösung von 112 mg **5** (0.155 mmol) in 11 ml Dichlormethan wurde auf  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Nach Zugabe von 0.14 ml einer 1.1 M Lösung von Triisobutylaluminium (0.155 mmol) in Toluol wurde die Lösung 30 min bei  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  und weitere 24 h bei RT gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand wurde in wenig Dichlormethan aufgenommen und erneut im Vakuum zur Trockene eingengt. Dabei bildete sich ein roter Feststoff, der gesammelt und unter leicht reduziertem Druck getrocknet wurde.

Ausbeute: 106 mg (0.133 mmol, 86 %). Smp.:  $>250\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Zersetzung). Eine eindeutige Elementaranalyse konnte aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanz nicht erhalten werden.

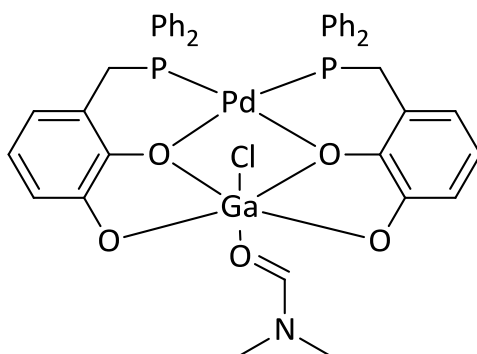
(+)-ESI-MS:  $m/z = 745.05$  [ $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{AlO}_4\text{P}_2\text{Pd}$ ] $^+$ ,  $799.05$  [ $\text{C}_{42}\text{H}_{37}\text{AlO}_4\text{P}_2\text{Pd}$ ] $^+$ ,  $825.10$  [M] $\text{Na}^+$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.51 - 7.38$  (m, 6H, Ph),  $7.33 - 7.17$  (m, 6H, Ph),  $7.05 - 6.88$  (m, 8H, Ph),  $6.68$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.0$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $6.52$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $6.02$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $3.52$  (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 13.3$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 5.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $3.22$  (dd,  $^3J_{\text{PH}} = 13.4$  Hz,  $^3J_{\text{HH}} = 18.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $1.89$  (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{-CH-Me}_2$ ),  $0.94$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.5$  Hz, 6H,  $\text{CH}_2\text{-CH-(CH}_3)_2$ ),  $0.03$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 64.7$  (s).

$^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 81.5$  (s).

**10.2.16 Palladium(II)-bis{diphenyl-(benzo-[1,3]- $\mu$ -oxo-*k*-oxo-4-ylmethyl)-phosphan}-chloro(dimethylformamid-*O*)gallium(III) (33)**



Eine Lösung von 200 mg **5** (0.64 mmol) in 10 ml DMF wurde mit 104 mg Gallium(III)-tris(2,4-pentandionat) (0.32 mmol), 102 mg (COD)PdCl<sub>2</sub> (0.32 mmol) und 0.2 ml Triethylamin (1.44 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 h bei RT gerührt und anschließend zur Trockene eingengt. Das verbleibende rotbraune Rohprodukt wurde aus DMF/Diethylether umkristallisiert.

Ausbeute: 162 mg (0.205 mmol, 82 %). Smp.: 215 °C.

Elementaranalyse: C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>ClGaO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd · DMF (897.28): ber. C 54.88, H 4.16, N 1.56, gef. C 53.08, H 4.56, N 1.12 %.

(+)-ESI-MS:  $m/z = 786.99$  [M-Cl]<sup>+</sup>. (-)-ESI-MS:  $m/z = 840.97$  [M]OH<sup>-</sup>.

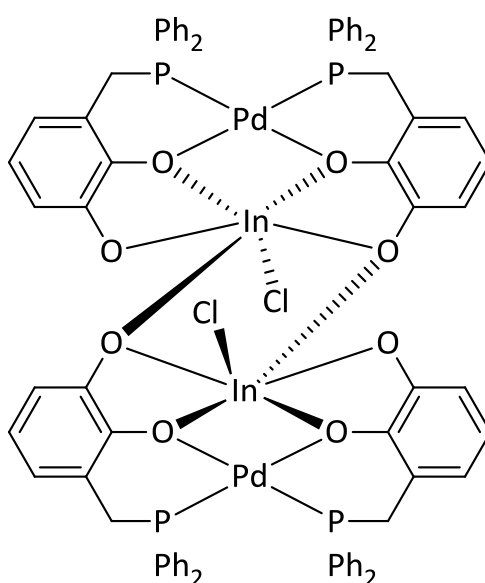
$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.62 - 7.25$  (m, 8H, *o*-Ph), 7.09 - 6.87 (m, 12H, *m*-/*p*-Ph), 6.61 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.44 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.02 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H,



C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.95 (dm, <sup>3</sup>J<sub>PH</sub> = 12.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.35 (dd, <sup>2</sup>J<sub>HH</sub> = 17.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 11.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 64.1 (s).

**10.2.17 Dichloro-[bis{bis(diphenyl-{benzo-[1,3]-μO<sup>1</sup>-κO<sup>2</sup>-4-ylmethyl)-phosphan-κP}palladium(II))-μO<sup>1</sup>-κO<sup>2</sup>-μO<sup>2</sup>-diindium(III)] (34)**



Eine Lösung von 80 mg **5** (0.110 mmol) in 12 ml Dichlormethan wurde mit 24 mg Indium(III)-chlorid (0.110 mmol) und 0.05 ml Triethylamin (0.360 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei RT gerührt und anschließend zur Trockene eingengt. Das rotbraune Rohprodukt wurde aus Aceton umkristallisiert.

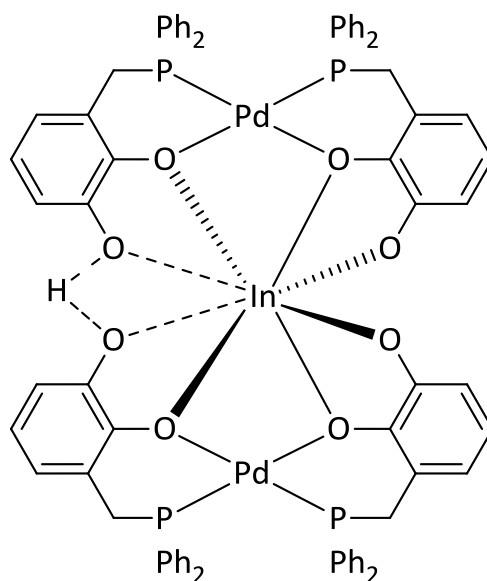
Ausbeute: 45 mg (0.051 mmol, 46 %). Smp.: >250 °C (Zersetzung).

Elementaranalyse: [C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>P<sub>2</sub>PdInCl]<sub>2</sub> · 4 Aceton (1970.77): ber. C 53.63, H 4.30, gef. C 54.06, H 4.02 %.

(+)-ESI-MS: *m/z* = 832.98 [C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>InO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd]<sup>+</sup>.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 69.6$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 330$  Hz),  $53.0$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 447$  Hz).

**10.2.18 [Bis{bis(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu\text{O}^1$ - $\kappa\text{O}^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa\text{P}$ )-palladium(II)}- $\mu\text{O}^2$ -indium(III)] (35)**



180 mg (0.250 mmol) **5** werden bei Raumtemperatur in 20 ml Methanol aufgeschlämmt und mit 103 mg (0.250 mmol) festem Indium(III)-tris(2,4-pentandionat) versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf 50 °C erhitzt und drei Stunden gerührt, dabei lösen sich alle festen Bestandteile unter Bildung einer dunkelroten Lösung auf. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf ein Drittel eingengt, mit Diethylether bis zur einsetzenden Trübung versetzt und für 48 h bei 4 °C gelagert. Dabei bildet sich ein dunkelroter, kristalliner Feststoff, der gesammelt und bei leicht reduziertem Druck getrocknet wird.

Ausbeute: 168 mg (0.108 mmol, 86 % bez. auf Pd).

Smp.: 136 °C.

Elementaranalyse: C<sub>76</sub>H<sub>61</sub>InO<sub>8</sub>P<sub>2</sub>Pd<sub>2</sub> (1553.85): ber. C 58.75, H 3.96, gef. C 56.91, H 4.47 %.

ESI-MS (positiv):  $m/z = 832.98$  [C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>InO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd]<sup>+</sup>, 1555.06[M]H<sup>+</sup>, 1577.04 [M]Na<sup>+</sup>.

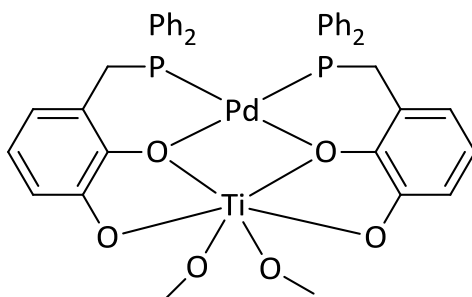
<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 303 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 11.32$  (s, 1H, OH), 8.08 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 8.0 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 8.05 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.55 - 6.84 (m, 40H, Ph), 6.74 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.40 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.21 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.5 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.90 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.85 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.9 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.61 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.30 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.4 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.94 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 4.3 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.14 - 2.97 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.55 (t, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 14.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.44 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 13.0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.1 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (161.9 MHz, 303 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 69.9$  (dd,  $J_{PP} = 49, 555$  Hz), 51.9 (dd,  $J_{PP} = 33, 982$  Hz).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, 253 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 11.35$  (s, 1H, OH), 8.03 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.1 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 8.02 (d, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.1 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 7.56 - 7.44 (m, 3H, Ph), 7.41 - 7.17 (m, 17H, Ph), 7.14 - 6.93 (m, 15H, Ph), 6.90 - 6.77 (m, 5H, Ph, 1H, CH<sub>2</sub>), 6.55 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.36 (td, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, <sup>4</sup>J<sub>HH</sub> = 0.9 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.23 (quint, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.6 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.97 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.82 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.2 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.64 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.4 Hz, 1H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.30 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.95 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 5.2 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.2 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.07 (t, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 3.03 (t, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 13.3 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.51 (quint, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 15.8 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.50 (t, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 18.0 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.25 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 14.2 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>), 1.83 (dd, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 6.0 Hz, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 12.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>).

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (161.9 MHz, 253 K, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta = 69.9$  (dd,  $J_{PP} = 47, 468$  Hz), 51.2 (dd,  $J_{PP} = 32, 962$  Hz).

**10.2.19 Palladium(II)-bis{diphenyl-(benzo-[1,3]- $\mu$ -oxo-*k*-oxo-4-ylmethyl)-phosphan)}-dimethoxytitan(IV) (36)**



Eine Suspension von 120 mg **5** (0.166 mmol) in 15 ml Methanol wurde mit 43 mg Oxotitan(IV)-bis (2,4-pentandionat)-Dimer (0.083 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1h bei RT gerührt, bis sich alle festen Bestandteile unter Bildung einer dunkelroten Lösung aufgelöst hatten. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 2 h bei 50 °C gerührt, anschließend auf RT abgekühlt, im Vakuum auf ein Drittel des ursprünglichen Lösungsmittelvolumens eingengt und bei 4 °C gelagert. Sobald sich die überstehende Lösung weitestgehend entfärbt hatte, wurde diese abgenommen und verworfen. Übrig blieb ein dunkelroter, kristalliner Feststoff, der gesammelt und unter leicht reduziertem Druck getrocknet wurde.

Ausbeute: 95 mg (0.110 mmol, 66 %). Smp.: 195 °C.

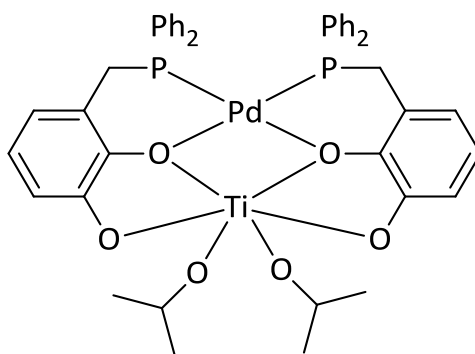
Elementaranalyse: C<sub>40</sub>H<sub>36</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>PdTi · CH<sub>3</sub>OH (860.99): ber. C 57.19, H 4.68, gef. C 56.76, H 4.62 %.

(-)-ESI-MS:  $m/z$  = 782.01 [C<sub>38</sub>H<sub>29</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub>PdTi]<sup>-</sup>, 828.05 [M-H]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.39 - 7.28 (m, 8H, *o*-Ph), 7.20 - 7.04 (m, 12H, *m/p*-Ph), 6.58 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.8 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.42 (t, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.98 (d, <sup>3</sup>J<sub>HH</sub> = 7.7 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.43 (s, 9H, OCH<sub>3</sub>), 3.32 - 3.24 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.02 (s br, 1H, MeOH).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 65.0$  (s).

**10.2.20 Palladium(II)-bis{diphenyl-(benzo-[1,3]- $\mu$ -oxo-*k*-oxo-4-ylmethyl)-phosphan}-diisopropoxytitan(IV) (37)**



Eine Suspension von 181 mg **5** (0.250 mmol) in 22 ml 2-Propanol wurde mit 74  $\mu\text{l}$  Titan(IV)-2-propanolat (71 mg, 0.250 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1h bei RT gerührt, bis sich alle festen Bestandteile unter Bildung einer dunkelroten Lösung aufgelöst hatten. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch auf ein Drittel des ursprünglichen Lösungsmittelvolumens eingengt und bei 4 °C gelagert. Sobald sich die überstehende Lösung weitestgehend entfärbt hatte, wurde diese abgenommen und verworfen. Übrig blieb ein dunkelroter, kristalliner Feststoff, der gesammelt und bei leicht reduziertem Druck getrocknet wurde.

Ausbeute: 166 mg (0.188 mmol, 72 %). Smp.: 185 °C.

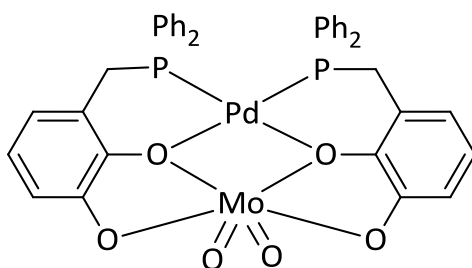
Elementaranalyse:  $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{O}_6\text{P}_2\text{PdTi}$  (885.05): ber. C 59.71, H 5.01, gef. C 59.69, H 5.10 %.

(+)-ESI-MS:  $m/z = 783.02$  [ $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{P}_2\text{PdTi}$ ] $\text{H}^+$ , 797.03 [ $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{P}_2\text{PdTi}$ ] $^+$ , 804.99 [ $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{P}_2\text{PdTi}$ ] $\text{Na}^+$ , 1567.02 [ $\text{C}_{76}\text{H}_{60}\text{O}_{10}\text{P}_4\text{Pd}_2\text{Ti}_2$ ] $\text{H}^+$ .

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.38 - 7.28$  (m, 4H, Ph),  $7.19 - 7.05$  (m, 16H, Ph),  $6.58$  (dd,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 1.3$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $6.43$  (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.7$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $5.98$  (dt,  $^3J_{\text{HH}} = 7.3$  Hz,  $^4J_{\text{HH}} = 0.8$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ),  $3.99$  (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz, 1H, O-CH-Me<sub>2</sub>),  $3.97$  (sept,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz, 1H, O-C'H'-Me<sub>2</sub>),  $3.33 - 3.24$  (m, 4H, CH<sub>2</sub>),  $1.18$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 6.1$  Hz, 12H, CH<sub>3</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 65.0$  (s).

**10.2.21 [SP-4-2]-[Bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu\text{O}^1$ : $\kappa\text{O}^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa\text{P}$ )palladium(II)]-[OC-6-33]- $\mu\text{O}^1$ : $\kappa\text{O}^2$ -dioxomolybdän(VI)] (38)**



Eine Lösung von 240 mg **5** (0.332 mmol) in 20 ml Dichlormethan wurden mit 108 mg Dioxomolybdän(VI)-bis(2,4-pentandionat) (0.332 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde drei Stunden bei RT gerührt, anschließend wurde der rote Niederschlag abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das Filtrat wurde auf ein Drittel eingengt und über Nacht bei 4 °C aufbewahrt, dabei kristallisierte weiteres Produkt aus. Die vereinigten Produktfraktionen wurden aus Acetonitril umkristallisiert, um geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

Ausbeute: 235 mg (0.277 mmol, 83 %). Smp.: >250 °C (Zersetzung).

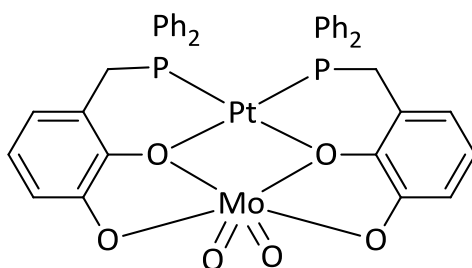
Elementaranalyse:  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{P}_2\text{PdMo}$  (846.95): ber. C 53.89, H 3.57, gef. C 53.78, H 3.53 %.

(+)-ESI-MS:  $m/z = 848.97$   $[\text{M}]\text{H}^+$ ,  $870.95$   $[\text{M}]\text{Na}^+$ .

$^1\text{H}$  NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 7.62 - 7.25 (m, 8H, *o*-Ph), 7.09 - 6.87 (m, 12H, *m*-/*p*-Ph), 6.61 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.8 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.44 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.8 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.02 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.8 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 3.95 (dm,  $^2J_{\text{PH}}$  = 12.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.35 (dm,  $^2J_{\text{HH}}$  = 17.0 Hz,  $^2J_{\text{PH}}$  = 11.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 77.4 (s).

**10.2.22 [SP-4-2]-[Bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu\text{O}^1$ : $\kappa\text{O}^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa\text{P}$ )platin(II)]-[OC-6-33]- $\mu\text{O}^1$ : $\kappa\text{O}^2$ -dioxomolybdän(VI)] (39)**



Eine Lösung von 122 mg **6** (0.150 mmol) in 12 ml Dichlormethan wurde mit 49 mg Dioxomolybdän(VI)-bis(2,4-pentandionat) (0.150 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde drei Stunden bei RT gerührt. Der ausgefallene, orangefarbene Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das Filtrat wurde auf ein Drittel eingengt und über Nacht bei  $-28\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt, dabei kristallisierte weiteres Produkt aus. Die vereinigten Produktfraktionen wurden aus Acetonitril umkristallisiert, um geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

Ausbeute: 110 mg (0.117 mmol, 78 %). Smp.:  $>250\text{ }^\circ\text{C}$  (Zersetzung).

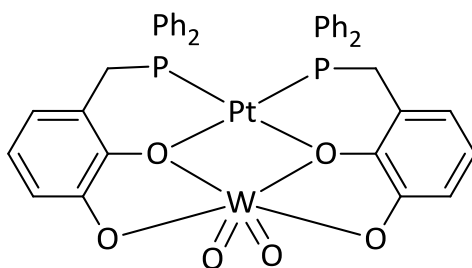
Elementaranalyse: C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>PtMo · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1020.54): ber. C 45.90, H 3.16, gef. C 45.92, H 3.11 %.

(+)-ESI-MS:  $m/z = 937.03 [M]H^+$ ,  $959.01 [M]Na^+$ .

$^1H$  NMR ( $CDCl_3/DMSO-d_6$ ):  $\delta = 7.39 - 7.28$  (m, 6H, Ph),  $7.22 - 7.13$  (m, 6H, Ph),  $6.92 - 6.84$  (m, 4H, Ph),  $6.82 - 6.74$  (m, 4H, Ph),  $6.64$  (d,  $^3J_{HH} = 7.9$  Hz, 2H,  $C_6H_3$ ),  $6.47$  (t,  $^3J_{HH} = 7.7$  Hz, 2H,  $C_6H_3$ ),  $5.94$  (d,  $^3J_{HH} = 7.5$  Hz, 2H,  $C_6H_3$ ),  $5.44$  (s, 2H,  $CH_2Cl_2$ ),  $3.94$  (dd,  $^2J_{HH} = 7.2$  Hz,  $^2J_{PH} = 11.9$  Hz, 2H,  $CH_2$ ),  $3.15$  (t,  $^3J_{PH} = 12.6$  Hz, 2H,  $CH_2$ ).

$^{31}P\{^1H\}$  NMR ( $CDCl_3/DMSO-d_6$ ):  $\delta = 40.1$  (s,  $^1J_{PtP} = 4165$  Hz).

**10.2.23 [SP-4-2]-[Bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa P$ )platin(II)]-[OC-6-33]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -dioxowolfram(VI)] (41)**



Eine Lösung von 160 mg **6** (0.200 mmol) in 12 ml Dichlormethan wurden bei RT mit 83 mg Dioxowolfram(VI)-bis(2,4-pentandionat) (0.200 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 24 h bei RT gerührt. Der ausgefallene, hellgelbe Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wurde aus Acetonitril umkristallisiert, um geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

Ausbeute: 194 mg (0.190 mmol, 95 %). Smp.:  $>400$  °C (Zersetzung).

Elementaranalyse:  $C_{38}H_{30}O_6P_2PtW$  (1023.51): ber. C 44.59, H 2.95, gef. C 44.55, H 2.95 %.

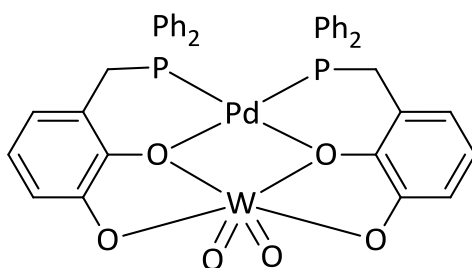
(+)-ESI-MS:  $m/z = 1024.08 [M]H^+$ .



$^1\text{H}$  NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 7.47 - 7.33 (m, 6H, Ph), 7.31 - 7.19 (m, 6H, Ph), 7.02 - 6.84 (m, 8H, Ph), 6.76 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.56 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.7 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.00 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.01 - 3.87 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.31 - 3.16 (m, 2H, CH<sub>2</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 39.2 (s,  $^1J_{\text{P}^1\text{H}}$  = 4192 Hz).

**10.2.24 [SP-4-2]-[Bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu\text{O}^1$ : $\kappa\text{O}^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa\text{P}$ )palladium(II)]-[OC-6-33]- $\mu\text{O}^1$ : $\kappa\text{O}^2$ -dioxowolfram(VI)] (40)**



Eine Lösung von 87 mg **5** (0.120 mmol) in 12 ml Dichlormethan wurde mit 46 mg Dioxowolfram(VI)-bis(2,4-pentandionat) (0.120 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 12 h bei RT gerührt. Der ausgefallene, hellrote Niederschlag wurde abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 51 mg (45 %). Smp.: >400 °C (Zersetzung).

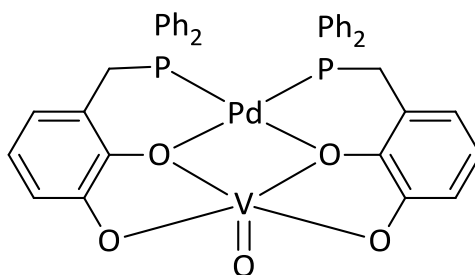
Elementaranalyse: C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>P<sub>2</sub>PdW (934.85): ber. C 48.82, H 3.23, gef. C 48.62, H 3.18 %.

(+)-ESI-MS: m/z = 935.01 [M]H<sup>+</sup>, 957.00 [M]Na<sup>+</sup>.

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ /Aceton- $d_6$ ):  $\delta$  = 7.59 - 7.26 (m, 8H, *o*-Ph), 7.08 - 6.87 (m, 12H, *m*-/*p*-Ph), 6.65 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 6.45 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.9 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 5.98 (d,  $^3J_{\text{HH}}$  = 7.6 Hz, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 4.05 (dm,  $^2J_{\text{PH}}$  = 12.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.40 (dm,  $^2J_{\text{HH}}$  = 16.8 Hz,  $^2J_{\text{PH}}$  = 12.5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ /Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 78.1$  (s).

**10.2.25** [SP-4-2]-[Bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu\text{O}^1$ - $\kappa\text{O}^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa\text{P}$ )palladium(II)]-[SPY-5-32]- $\mu\text{O}^1$ - $\kappa\text{O}^2$ -oxovanadium(IV)] (42)



Eine Lösung von 181 mg **5** (0.250 mmol) in 18 ml Dichlormethan wurde mit 67 mg Oxovanadium(IV)-bis(2,4-pentandionat) (0.250 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei RT gerührt und anschließend zur Trockene eingengt. Das dunkelrote Rohprodukt wurde aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  umkristallisiert. Zur Röntgendiffraktometrie geeignete Kristalle wurden durch erneutes Umkristallisieren aus  $\text{CHCl}_3$  erhalten.

Ausbeute: 162 mg (0.205 mmol, 82 %). Smp.:  $>250$  °C (Zersetzung).

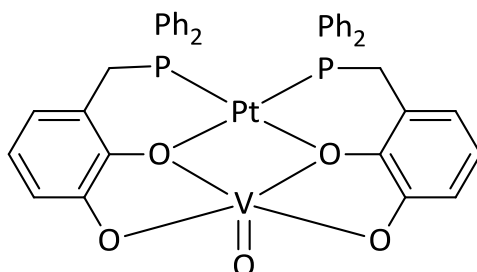
Elementaranalyse:  $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_5\text{P}_2\text{PdV} \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (828.40): ber. C 55.82, H 3.77, gef. C 55.70, H 3.89 %.

(+)-ESI-MS:  $m/z = 786.01$   $[\text{M}]\text{H}^+$ , 807.99  $[\text{M}]\text{Na}^+$ .

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ ): Aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung konnten keine interpretierbaren Signale im Spektrum beobachtet werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 77.0$  (br).

10.2.26 [SP-4-2]-[Bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa P$ )platin(II)]-[SPY-5-32]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -oxovanadium(IV)] (43)



Eine Lösung von 122 mg **6** (0.150 mmol) in 18 ml Dichlormethan wurde mit 40 mg Oxovanadium(IV)-bis(2,4-pentandionat) (0.150 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei RT gerührt und anschließend zur Trockene eingengt. Das dunkelgrüne Rohprodukt wurde aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O umkristallisiert.

Ausbeute: 105 mg (0.120 mmol, 80 %). Smp.: >250 °C (Zersetzung).

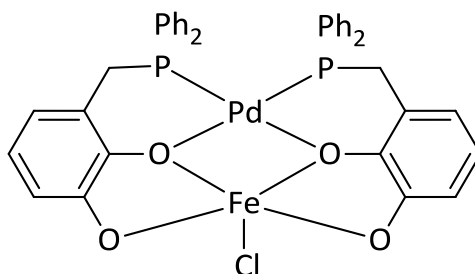
Elementaranalyse: C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>O<sub>5</sub>P<sub>2</sub>PtV · CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (959.54): ber. C 48.82, H 3.36, gef. C 49.16, H 3.24 %.

(+)-ESI-MS:  $m/z$  = 875.07 [M]H<sup>+</sup>, 897.05 [M]Na<sup>+</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): Aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung konnten keine interpretierbaren Signale im Spektrum beobachtet werden.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 31.0 (s, <sup>1</sup>J<sub>PtP</sub> = 3918 Hz).

**10.2.27**      **[SP-4-2]-Chloro[*bis*-(diphenyl-*{benzo-[1,3]-μO<sup>1</sup>:κO<sup>2</sup>-4-ylmethyl}*)-phosphan-κP]palladium(II)]-[SPY-5-13]-μO<sup>1</sup>:κO<sup>2</sup>-eisen(III)] (44)**



Eine Lösung von 105 mg **5** (0.140 mmol) in 11 ml Aceton wurde mit 13 mg Eisen(III)-chlorid-6-Hydrat(0.048 mmol) und 32 mg Eisen(III)-tris(2,4-pentandionat) (0.092 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei RT gerührt und anschließend zur Trockene eingengt. Der Rückstand wurde in wenig Aceton aufgenommen und über Nacht bei 4 °C aufbewahrt. Das tiefviolette Rohprodukt wurde nochmals aus Aceton umkristallisiert, um geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten.

Ausbeute: 70 mg (0.087 mmol, 62 %). Smp.: >250 °C (Zersetzung).

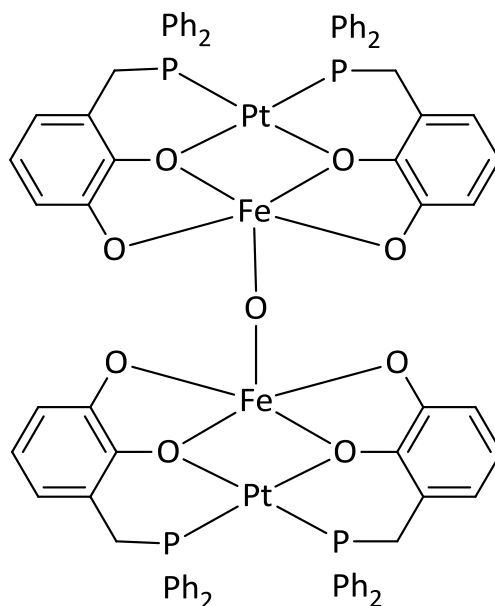
Elementaranalyse: C<sub>38</sub>H<sub>30</sub>ClFeO<sub>4</sub>P<sub>2</sub>Pd (810.31): ber. C 56.33, H 3.73, gef. C 56.04, H 4.23 %.

(+)-ESI-MS:  $m/z = 774.00$  [M]<sup>+</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (Aceton-*d*<sub>6</sub>): Aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung konnten keine interpretierbaren Signale im Spektrum beobachtet werden.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (Aceton-*d*<sub>6</sub>): Aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung konnte kein Signal im Spektrum beobachtet werden.

10.2.28 Bis-[*SP*-4-2]-[bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu$ O<sup>1</sup>: $\kappa$ O<sup>2</sup>-4-ylmethyl)-phosphan- $\kappa$ P}platin(II)]-[*SPY*-5-32]- $\mu$ O<sup>1</sup>: $\kappa$ O<sup>2</sup>-eisen(III)]-oxid (45)



Eine Lösung von 116 mg **6** (0.143 mmol) in 6 ml Acetonitril wurde mit 38 mg Eisen(III)-chlorid-6-Hydrat (0.143 mmol) und 0.15 ml Triethylamin (1.1 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wurde 12 h bei RT gerührt, anschließend unter vermindertem Druck auf ein Drittel des ursprünglichen Lösungsmittelvolumens reduziert, und schließlich bei  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert. Dabei schieden sich farblose Kristalle von Triethylammoniumhydrochlorid ab, die durch Dekantieren entfernt wurden. Die restliche Lösung wurde weiter bei  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt, bis sich das Produkt unter Entfärben der Lösung als dunkelblaue, spindelförmige Kristalle abgeschieden hatte.

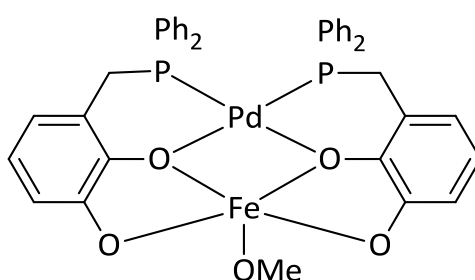
Ausbeute: 18 mg (0.01 mmol, 14 %). Ein Schmelzpunkt und ein Massenspektrum konnten mangels ausreichender Substanzmenge nicht bestimmt werden.

Elementaranalyse:  $\text{C}_{76}\text{H}_{60}\text{Fe}_2\text{O}_9\text{P}_4\text{Pt}_2 \cdot 9\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$  (2112.51): ber. C 53.44, H 4.15, gef. C 54.26, H 3.91 %.

$^1\text{H}$  NMR (Aceton- $d_6$ ): Aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung konnten keine interpretierbaren Signale im Spektrum beobachtet werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 31.0$  (s,  $^1J_{\text{PtP}} = 3916$  Hz).

**10.2.29** [SP-4-2]-[Bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu\text{O}^1$ : $\kappa\text{O}^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa\text{P}$ )palladium(II)]-[SPY-5-32]- $\mu\text{O}^1$ : $\kappa\text{O}^2$ -oxomethyleisen(III)] (46)



Eine Lösung von 120 mg **5** (0.166 mmol) in 10 ml Methanol wurde mit 58 mg Eisen(III)-tris(2,4-pentandionat) (0.166 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei RT gerührt, anschließend auf ein Drittel des ursprünglichen Lösungsmittelvolumens eingengt und über Nacht bei 4 °C aufbewahrt. Das ausgefallene, braunviolette Rohprodukt wurde abfiltriert und nochmals aus Aceton umkristallisiert.

Ausbeute: 45 mg (0.056 mmol, 34 %). Smp.: >250 °C (Zersetzung).

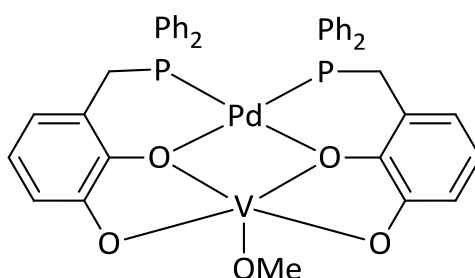
Elementaranalyse:  $\text{C}_{39}\text{H}_{33}\text{FeO}_5\text{P}_2\text{Pd}$  (805.89): ber. C 58.12, H 4.13, gef. C 57.88, H 4.17 %.

(+)-ESI-MS:  $m/z = 774.00$   $[\text{M}]\text{H}^+$ . (-)-ESI-MS:  $m/z = 790.00$   $[\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{FeO}_5\text{P}_2\text{Pd}]^-$ .

$^1\text{H}$  NMR (Aceton- $d_6$ ): Aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung konnten keine interpretierbaren Signale im Spektrum beobachtet werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (Aceton- $d_6$ ): Aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung konnten keine Signale im Spektrum beobachtet werden.

**10.2.30** [SP-4-2]-[Bis-(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu\text{O}^1$ : $\kappa\text{O}^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa\text{P}$ )palladium(II)]-[SPY-5-32]- $\mu\text{O}^1$ : $\kappa\text{O}^2$ -oxomethylvanadium(III) (47)



Eine Lösung von 180 mg **5** (0.250 mmol) in 20 ml Methanol wurde mit 87 mg Vanadium(III)-tris(2,4-pentandionat) (0.250 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei 50 °C gerührt, anschließend auf ein Drittel des ursprünglichen Lösungsmittelvolumens eingengt und bei -20 °C aufbewahrt. Das ausgefallene, hellbraune Rohprodukt wurde nochmals aus Aceton umkristallisiert.

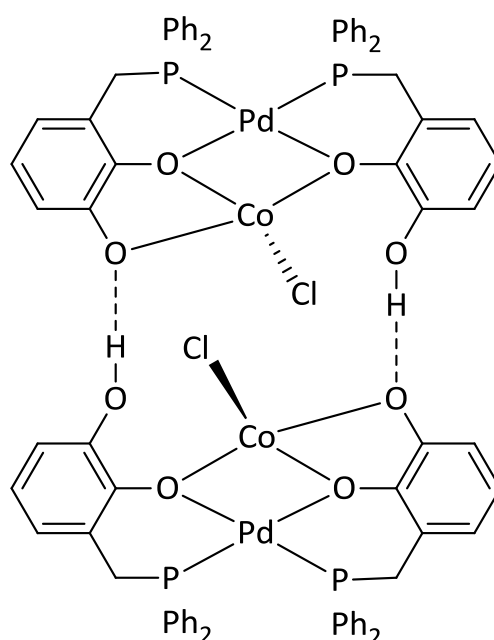
Ausbeute: 65 mg (0.081 mmol, 32 %). Smp.: >250 °C (Zersetzung).

(+)-ESI-MS:  $m/z = 786.01$  [M]H<sup>+</sup>, 807.99 [M]Na<sup>+</sup>.

$^1\text{H}$  NMR (Aceton- $d_6$ ): Aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung konnten keine interpretierbaren Signale im Spektrum beobachtet werden.

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (Aceton- $d_6$ ):  $\delta = 59.2$  (s).

**10.2.31 Bis-[SP-4-2]-[{{(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -4-ylmethyl)-phosphan- $\kappa P$ )(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu O^1$ -4-ylmethyl)-phosphan- $\kappa P$ -palladium(II))-[SPY-5-13]- $\mu O^1$ : $\mu O^1$ : $\kappa O^2$ -chlorocobalt(II)] (48)**



Eine Lösung von 181 mg **5** (0.250 mmol) in 12 ml Dichlormethan wurde mit 51 mg Cobalt(II)-chlorid · 3 THF (0.250 mmol) und 0.05 ml (0.360 mmol) Triethylamin versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei RT gerührt und anschließend zur Trockene eingedunstet. Das rotbraune Rohprodukt wurde aus  $\text{CHCl}_3$  umkristallisiert.

Ausbeute: 133 mg (0.164 mmol, 65 %). Smp.: >250 °C (Zersetzung).

Elementaranalyse:  $[\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{O}_4\text{P}_2\text{PdCo}]_2$  (1628.81): ber. C 56.04, H 3.84, gef. C 56.15, H 4.64 %.

(+)-ESI-MS:  $m/z = 786.01$   $[\text{M}]\text{H}^+$ , 807.99  $[\text{M}]\text{Na}^+$ .

$^1\text{H}$  NMR (Aceton- $d_6$ ): Aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung konnten keine interpretierbaren Signale im Spektrum beobachtet werden.



$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (Aceton- $d_6$ ): Aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung konnten keine Signale im Spektrum beobachtet werden.

### 10.2.32 Zink-Komplex von 5 (49)

180 mg 5 (0.250 mmol) wurden bei RT in 20 ml 2-Propanol, das zur Steigerung der Löslichkeit mit wenigen Tropfen DMF versetzt wurde, suspendiert. Die Suspension wurde mit 94 mg festem Zink(II)-chlorid-Tetrahydrat (0.333 mmol) versetzt, auf 50 °C erhitzt und 3 h gerührt, wobei sich zunächst alle festen Bestandteile unter Bildung einer dunkelroten Lösung auflösen. Die Reaktionsmischung wurde weitere 48 h bei 50 °C gerührt, bis sich ein rotbrauner, feinkristalliner Niederschlag gebildet hatte, der abfiltriert und mit 2-Propanol gewaschen wurde. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/i\text{PrOH}$  unter Zusatz von einem Tropfen DMF erhalten.

Ausbeute: 177 mg (0.029 mmol, 82 % bez. auf Pd). Smp.: >250 °C (Zersetzung).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{266}\text{H}_{211}\text{Cl}_9\text{O}_{28}\text{P}_{14}\text{Pd}_7\text{Zn}_{111} \cdot \text{DMF}$  (6145.43): ber. C 52.57, H 3.58, N 0.23, gef. C 52.28, H 3.64, N 0.18 %.

(+)-ESI-MS:  $m/z = 785.00$  [ $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{P}_2\text{PdZn}$ ] $\text{H}^+$ , 1177.00 [ $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{P}_2\text{PdZn}$ ] $_3\text{H}_2^{2+}$ .

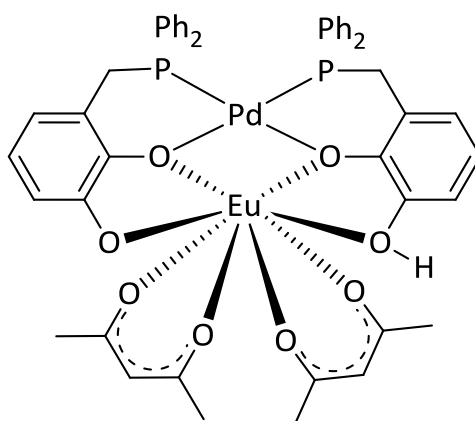
$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ / $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 7.33 - 7.00$  (m, 20H, Ph), 6.42 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.27 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 5.84 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.2$  Hz, 2H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 3.37 – 3.29 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR (DMSO- $d_6$ / $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 64.5$  (s).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ /DMSO- $d_6$ ):  $\delta = 8.06$  (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.88 (s, 8H, CHO(DMF)), 7.65 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 8.2$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 7.47 - 7.30 (m, 6H, Ph), 7.27 - 7.13 (m, 6H, Ph), 7.06 - 6.89 (m, 8H, Ph), 6.59 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.8$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.36 (t,  $^3J_{\text{HH}} = 7.9$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.19 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.6$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 6.12 (d,  $^3J_{\text{HH}} = 7.5$  Hz, 1H,  $\text{C}_6\text{H}_3$ ), 3.49 – 3.06 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.86 (s, 24H,  $\text{NCH}_3$ (DMF)), 2.75 (s, 24H,  $\text{NCH}_3$ (DMF)).

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-d_6$ ):  $\delta = 66.4$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 40$  Hz),  $64.7$  (d,  $^2J_{\text{PP}} = 40$  Hz).

**10.2.33**     **[SP-4-2]-[{(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu\text{O}^1$ : $\kappa\text{O}^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa\text{P}$ )(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu\text{O}^1$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa\text{P}$ -palladium(II))-[SAPR-8-13]- $\mu\text{O}^1$ : $\mu\text{O}^1$ : $\kappa\text{O}^2$ -bis-(2,4-pentandionato)-europium(III)] (50)**



Eine Lösung von 120 mg **5** (0.166 mmol) in 12 ml Dichlormethan wurde mit 58 mg Europium(III)-tris(2,4-pentandionat)-Trihydrat (0.111 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei RT gerührt. Messung eines  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ergab, dass zu diesem Zeitpunkt ein Umsatz von 2/3 stattgefunden hatte. Daraufhin wurden weitere 28 mg Europium(III)-acetylacetonat-Trihydrat (0.055 mmol) zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde weitere 3 h bei RT gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch zur Trockene eingengt und das dunkelrote Rohprodukt aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  umkristallisiert.

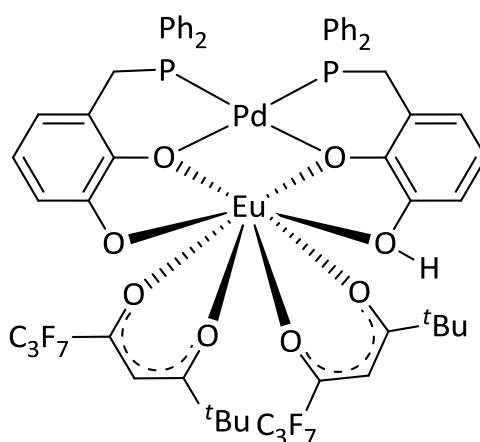
Ausbeute: 156 mg (0.136 mmol, 82 %). Smp.:  $>250$  °C (Zersetzung).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{48}\text{H}_{45}\text{O}_8\text{P}_2\text{PdEu} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot \frac{1}{2}\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (1148.68): ber. C 50.71, H 4.39, gef. C 50.52, H 4.39 %.

(+)-ESI-MS:  $m/z = 970.53$  [M-acac] $^+$ .

$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  NMR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = 62.3$  (d br,  $^2J_{\text{PP}} = 34$  Hz),  $45.5$  (d br,  $^2J_{\text{PP}} = 34$  Hz).

**10.2.34**     **[SP-4-2]-[{(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu\text{O}^1$ : $\kappa\text{O}^2$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa\text{P}$ )(diphenyl-{benzo-[1,3]- $\mu\text{O}^1$ -4-ylmethyl})-phosphan- $\kappa\text{P}$ -palladium(II))-[SAPR-8-13]- $\mu\text{O}^1$ : $\mu\text{O}^1$ : $\kappa\text{O}^2$ -bis-(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyloctan-3,5-dionato)-europium(III)] (51)**



Eine Lösung von 195 mg **5** (0.270 mmol) in 18 ml Dichlormethan wurde mit 280 mg Europium(III)-tris(6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimethyl-3,5-octandionat) (0.270 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei RT gerührt und anschließend zur Trockene eingengt. Das braunrote Rohprodukt wurde aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$  umkristallisiert.

Ausbeute: 156 mg (0.107 mmol, 40 %). Smp.:  $>250$  °C (Zersetzung).

Elementaranalyse:  $\text{C}_{58}\text{H}_{51}\text{EuF}_{14}\text{O}_8\text{P}_2\text{Pd}$  (1462.33): ber. C 47.64, H 3.52, gef. C 47.47, H 3.53 %.

(+)-ESI-MS:  $m/z = 436.00$  [ $\text{C}_{38}\text{H}_{31}\text{EuO}_4\text{P}_2\text{Pd}$ ] $^{2+}$ ,  $796.05$  [ $\text{C}_{76}\text{H}_{62}\text{EuO}_8\text{P}_4\text{Pd}_2$ ] $^{2+}$ ,  $1463.11$  [M]H $^+$ ,  $1602.04$  [ $\text{C}_{134}\text{H}_{111}\text{Eu}_3\text{F}_{14}\text{O}_{16}\text{P}_6\text{Pd}_3$ ] $^{2+}$ .

(-)-ESI-MS:  $m/z = 295.06$  [ $C_{10}H_{10}F_7O_2$ ]<sup>-</sup>.

<sup>1</sup>H NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): Aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung konnten keine interpretierbaren Signale im Spektrum beobachtet werden.

<sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): Aufgrund der paramagnetischen Natur der Verbindung konnten keine Signale im Spektrum beobachtet werden.

### 10.2.35 Untersuchungen zur Oxotransferkatalyse

In einem NMR-Röhrchen wurden 46.0 mg PPh<sub>3</sub> (175 μmol) in 0.5 ml CDCl<sub>3</sub> gelöst (Versuch 7: 0.5 ml CD<sub>3</sub>CN; Versuch 8: 0.5 ml DMSO-*d*<sub>6</sub>). Anschließend wurden 0.05 ml DMSO (Versuch 5: 0.1 ml; Versuch 6 + 7: 0.2 ml) und 3.0 mg **38** (3.54 μmol) (Versuch 3: 15.0 mg, 17.7 μmol; Versuch 4: 9.0 mg, 10.6 μmol; Versuche 5 – 8: 7.5 mg, 8.8 μmol) zugegeben und bei 22°C (Versuche 4 – 8: 50 °C) aufbewahrt. Eine Blindprobe wurde analog zu Versuch 2 ohne Zugabe von Pd-Komplex bei 22 °C aufbewahrt. Der Fortschritt der Reaktionen wurde mittels <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} NMR verfolgt. Der Gehalt an OPh<sub>3</sub> wurde als prozentualer Anteil aller in der Probe nachgewiesener P-Verbindungen durch Integration der <sup>31</sup>P NMR-Signale bestimmt.

### 10.2.36 Polymerisation von Styrol

5 ml entstabilisiertes und entgastes Styrol (44 mmol) wurden mit Katalysatorkomplex versetzt und 24 h bei 50 °C gerührt. Als Katalysatorkomplex wurde der Ti-Komplex **37** eingesetzt (Versuch 5: Co-Komplex **48**). Die Katalysatormenge betrug in Versuch 1 10 mg (0.011 mmol), in Versuch 2 6 mg (0.007 mmol), in Versuch 3 46 mg (0.052 mmol), in Versuch 4 24 mg (0.027 mmol) und in Versuch 5 17 mg (0.02 mmol). In Versuch 1 wurden zusätzlich 0.4 ml AlMe<sub>3</sub> (1M in Hexan, 0.04 mmol) als Kokatalysator zugegeben. In Versuch 4 wurden zur Verdünnung des Reaktionsgemischs 5 ml Toluol zugegeben. Die Reaktion wurde durch quenchen mit 50 ml Methanol abgebrochen und das abgeschiedene Rohprodukt abfiltriert. Das Rohprodukt wird 1h mit einem Gemisch aus 0.5 ml

konzentrierter HCl in 50 ml Methanol gerührt, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zum Abtrennen des amorphen Anteils (zufällige, radikalisch initiierte Polymerisationsprodukte) wurde das Rohprodukt 24 h in einem Gemisch aus 0.5 ml konzentrierter HCl in 50 ml Aceton gerührt und der unlösliche Anteil anschließend abfiltriert und getrocknet. Durch Erhitzen mit 2-Butanon und anschließendes Stehenlassen bei Raumtemperatur schieden sich die Produkte als Polymerfilme am Glasboden ab und konnten nach dem Trocknen abgenommen und mittels GPC untersucht werden. Die Ausbeuten an Polymerfilmen betragen 110 mg (Versuch 1, 2.2 %), 350 mg (Versuch 2, 7.0 %), 320 mg (Versuch 3, 6.4 %), 80 mg (Versuch 4, 1.6 %) und 210 mg (Versuch 5, 4.2 %).

# 11 Anhang

## 11.1 Kristallographische Daten

Die kristallographischen Daten enthalten die Messparameter als .pfd-Files und im Fall des Zink-Komplexes **49** zusätzlich die Bindungslängen und -winkel. Diese können dem beigegeführten Datenträger unter der Nummer der Substanz entnommen werden.

## 11.2 UV/Vis-Spektren

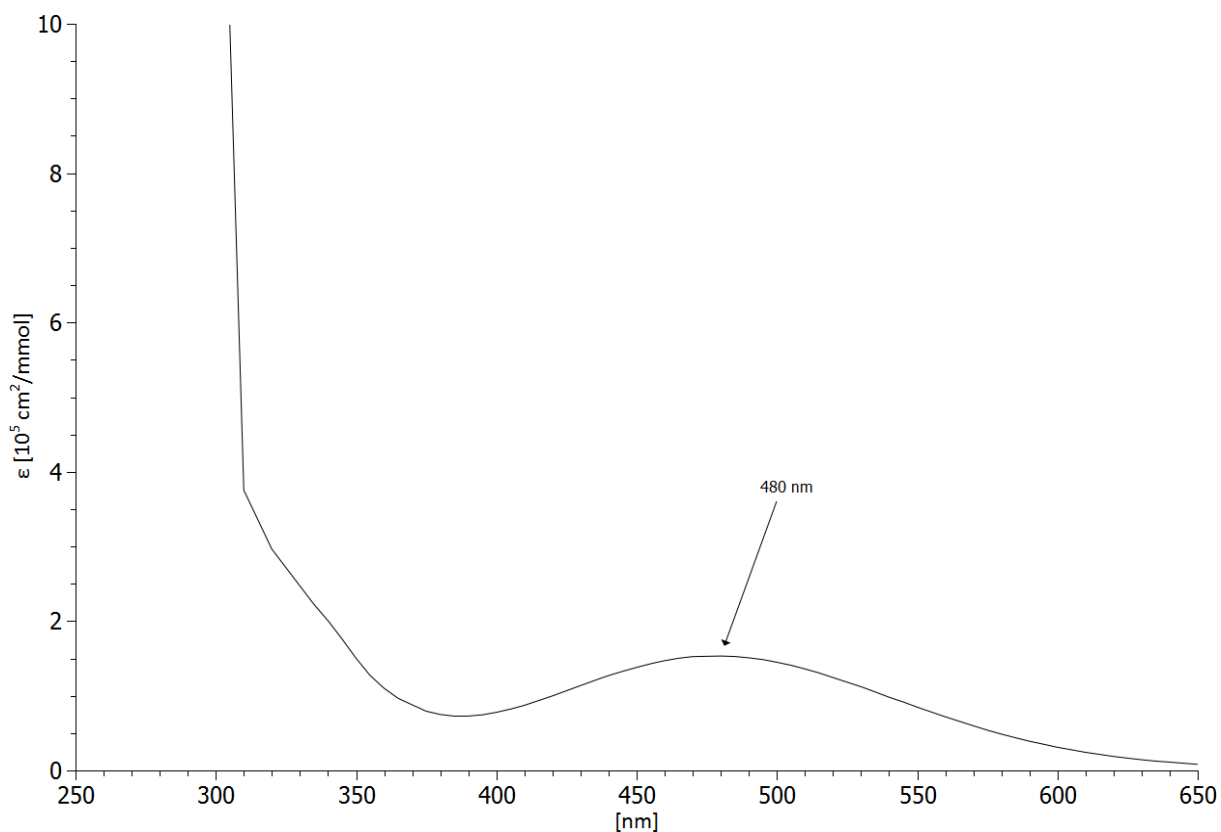
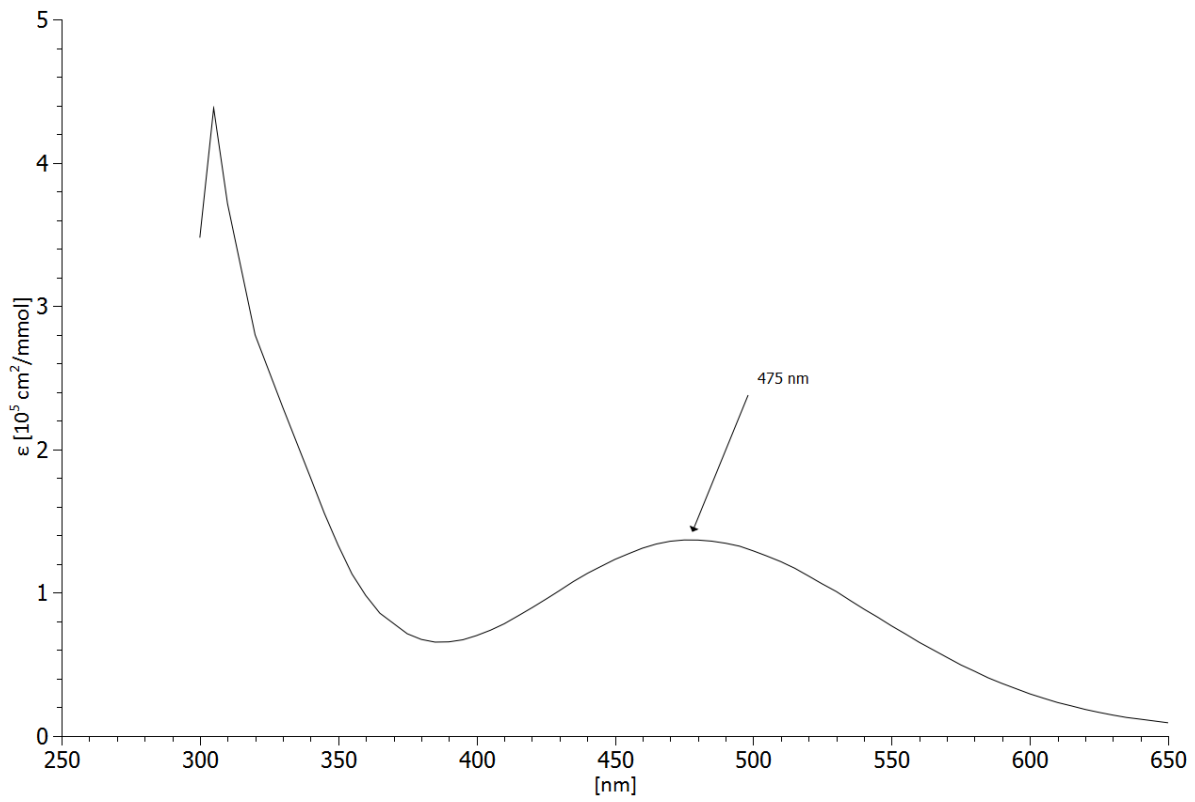
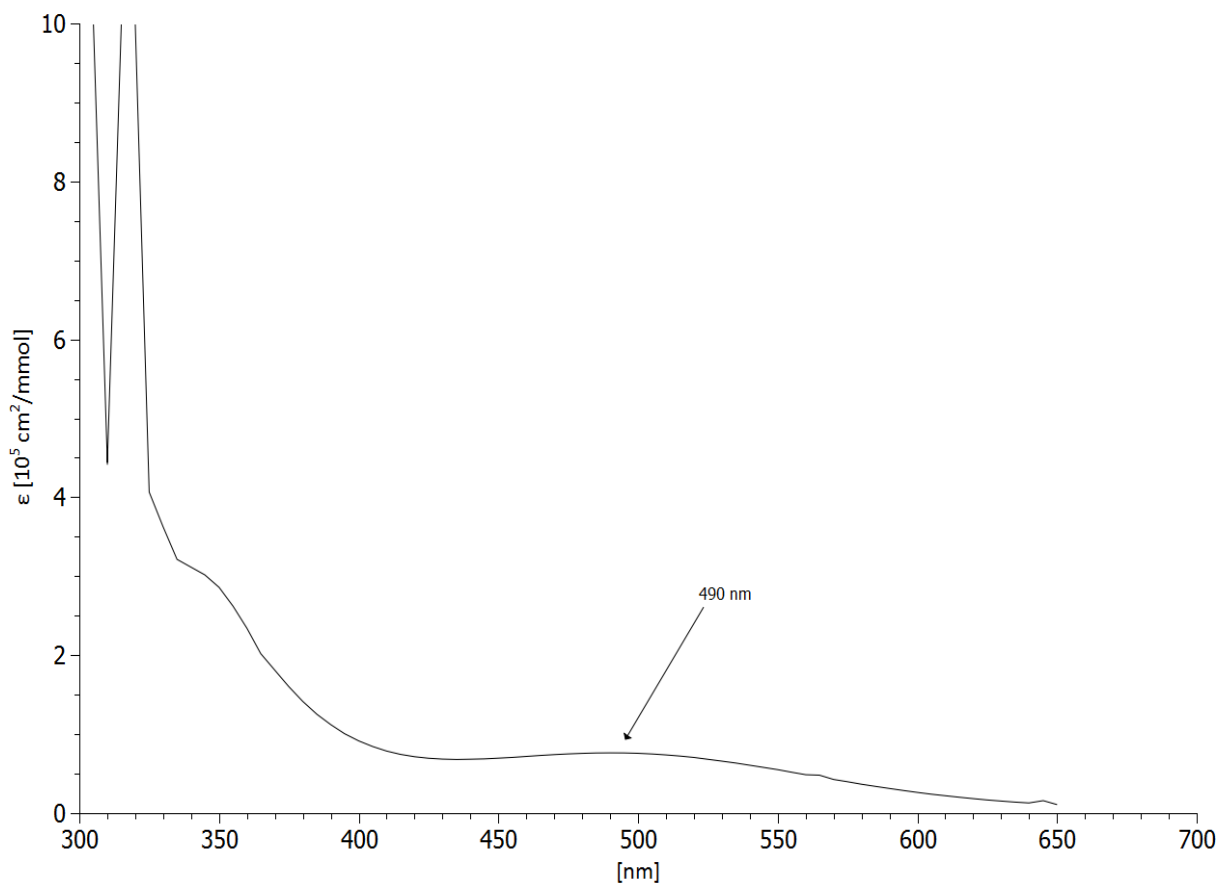


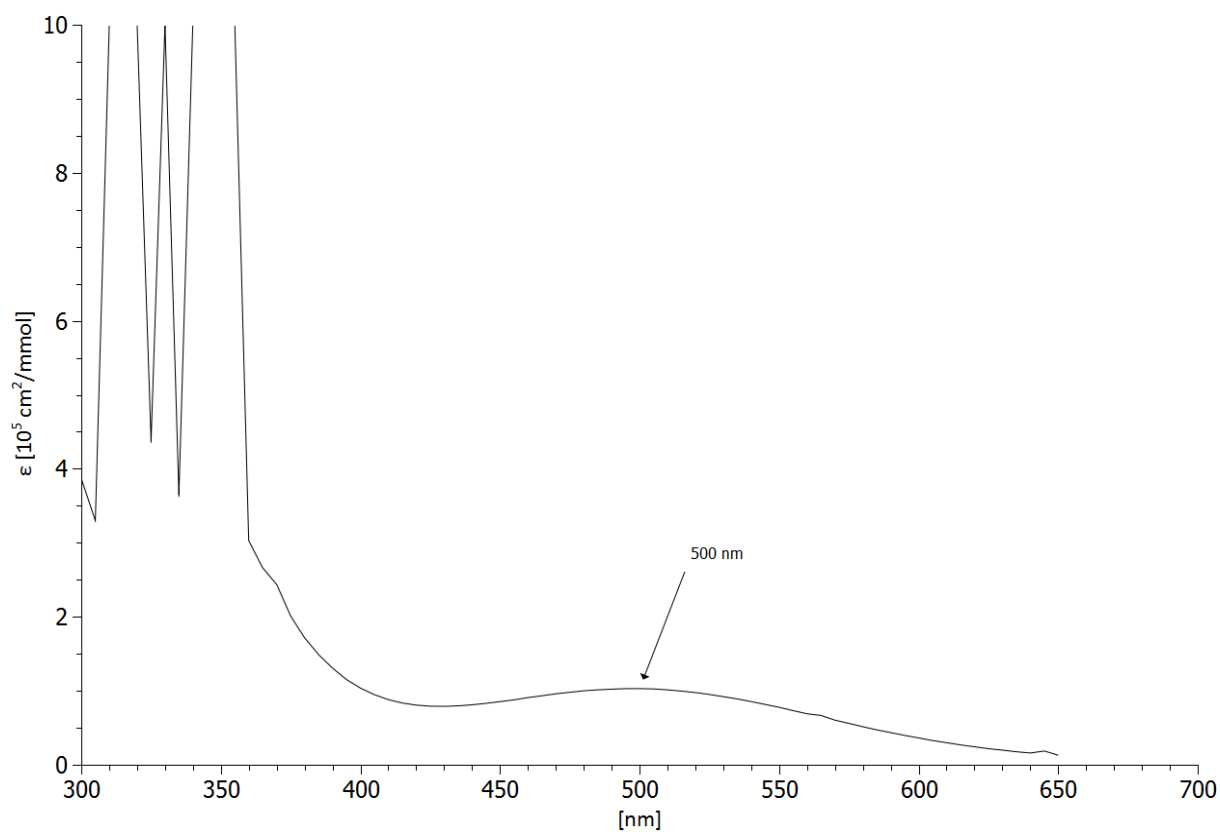
Abbildung 53: UV/Vis-Spektrum von **34**,  $c = 10^{-5} \text{ mol/l}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



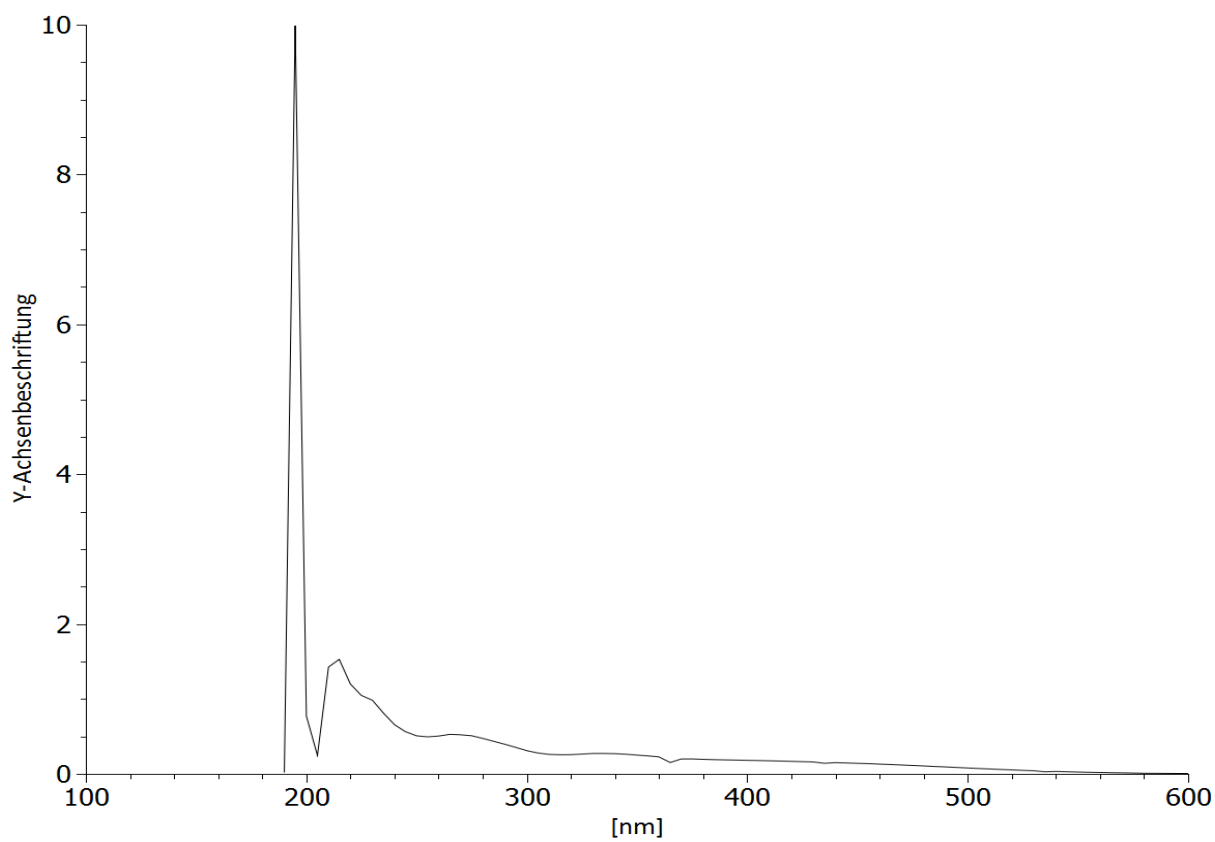
**Abbildung 54:** UV/Vis-Spektrum von **35**,  $c = 10^{-5} \text{ mol/l}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .



**Abbildung 55:** UV/Vis-Spektrum von **36**,  $c = 10^{-5} \text{ mol/l}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

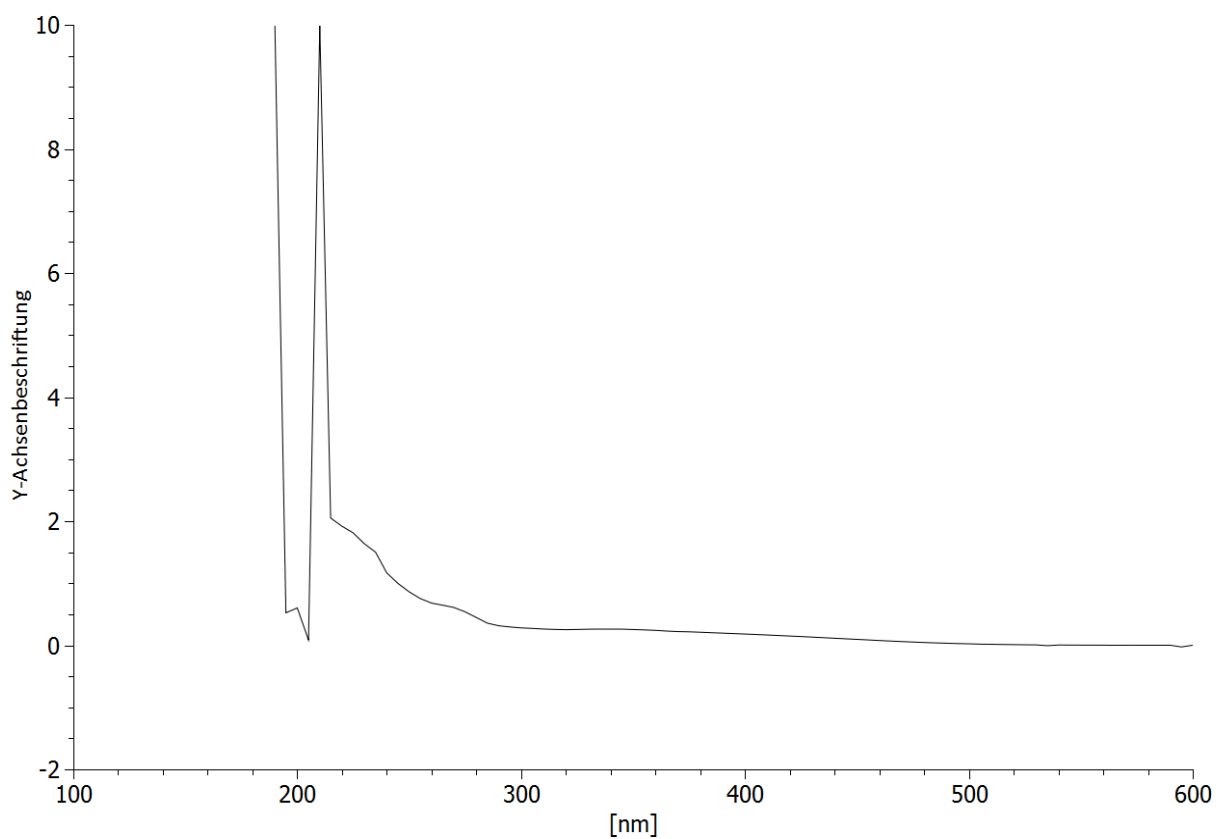


**Abbildung 56:** UV/Vis-Spektrum von **37**,  $c = 10^{-5} \text{ mol/l}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

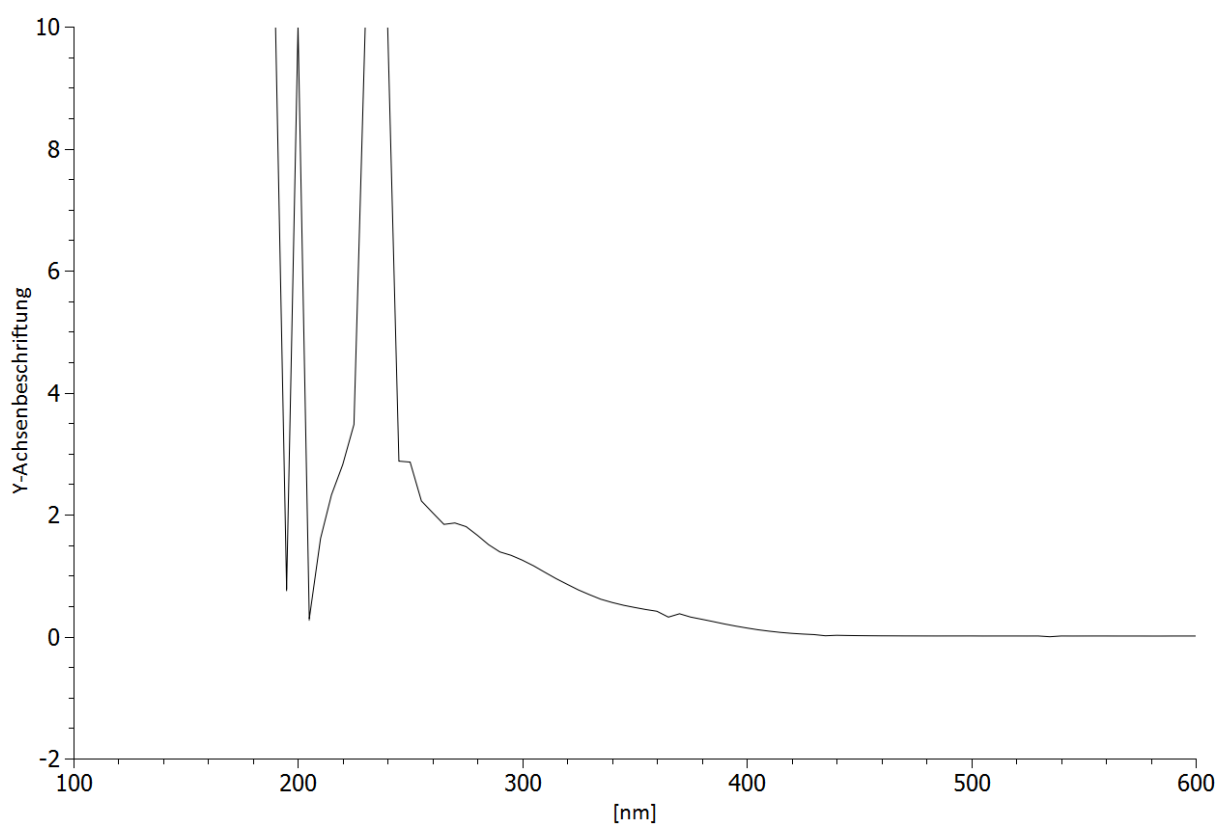


**Abbildung 57:** UV/Vis-Spektrum von **38**,  $c = 10^{-5} \text{ mol/l}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .

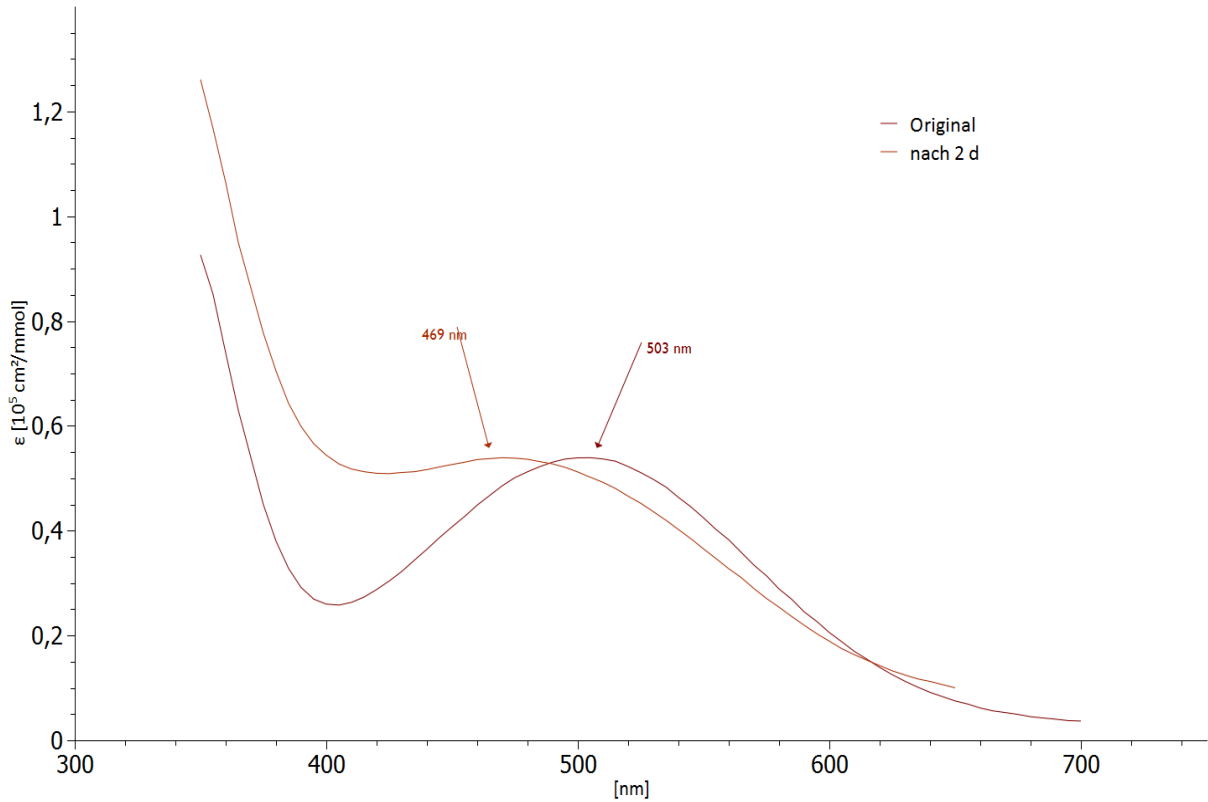




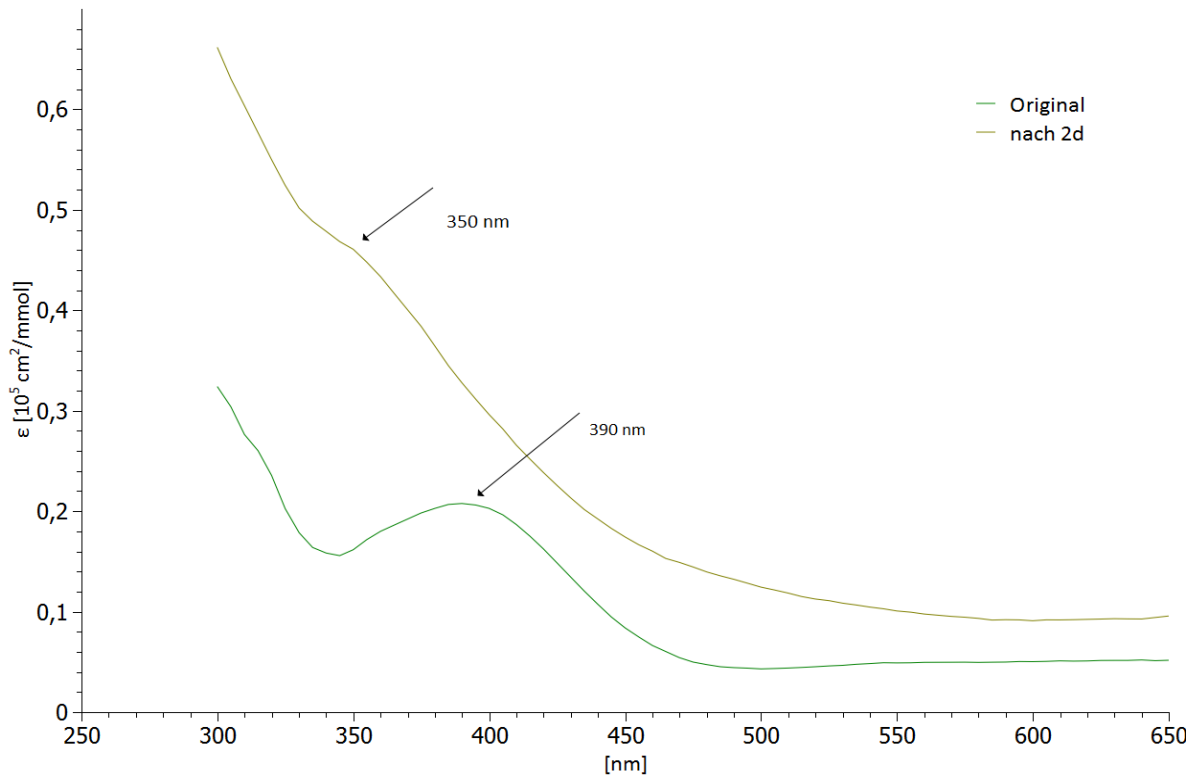
**Abbildung 58:** UV/Vis-Spektrum von **39**,  $c = 10^{-5}$  mol/l in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .



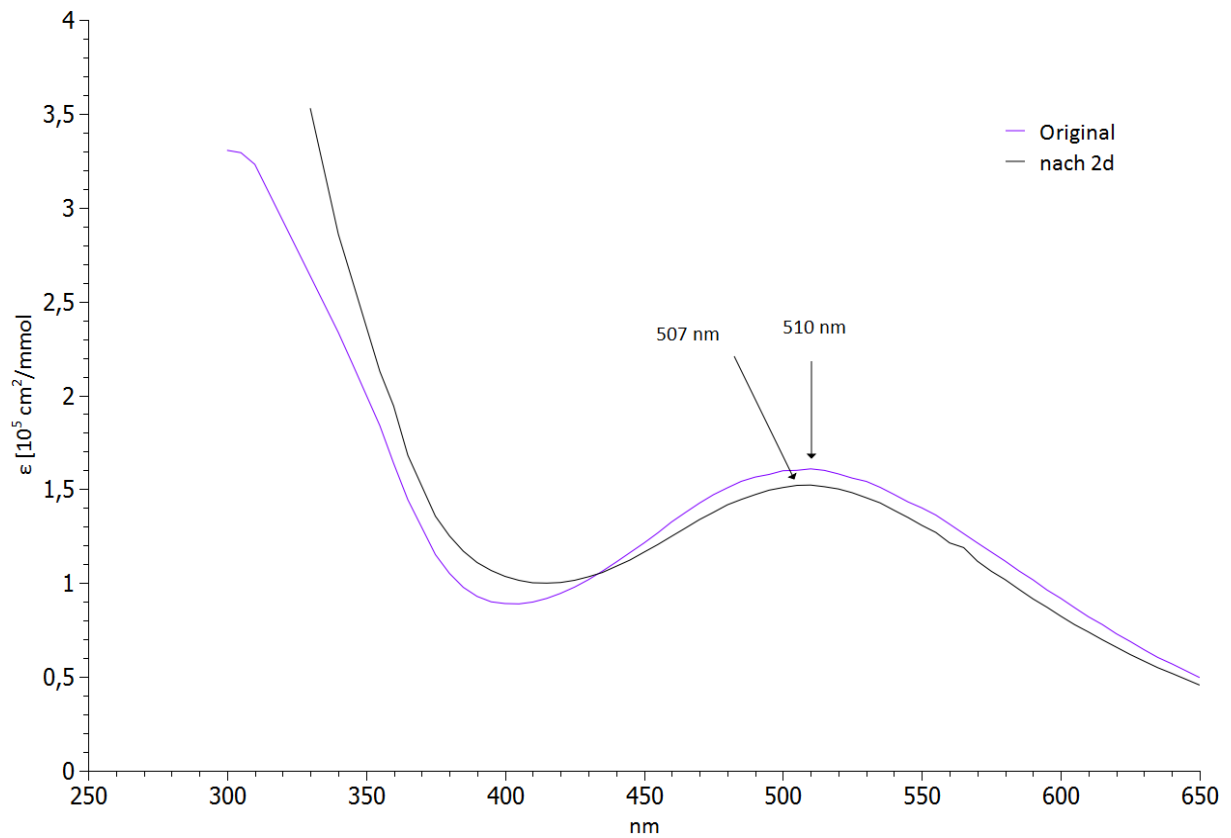
**Abbildung 59:** UV/Vis-Spektrum von **41**,  $c = 10^{-5}$  mol/l in  $\text{CH}_3\text{CN}$ .



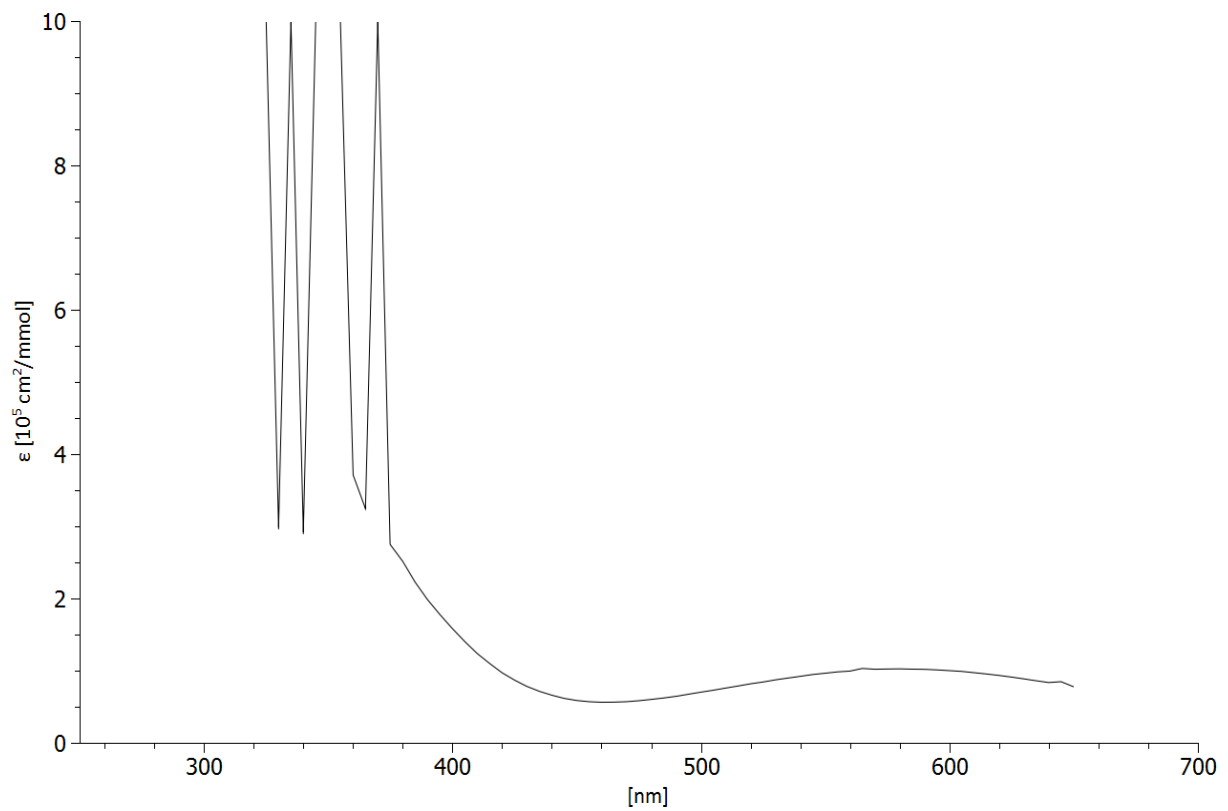
**Abbildung 60:** UV/Vis-Spektrum von **42**,  $c = 10^{-5}$  mol/l in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Linienfarben entsprechen den beobachteten Farben der Lösungen.



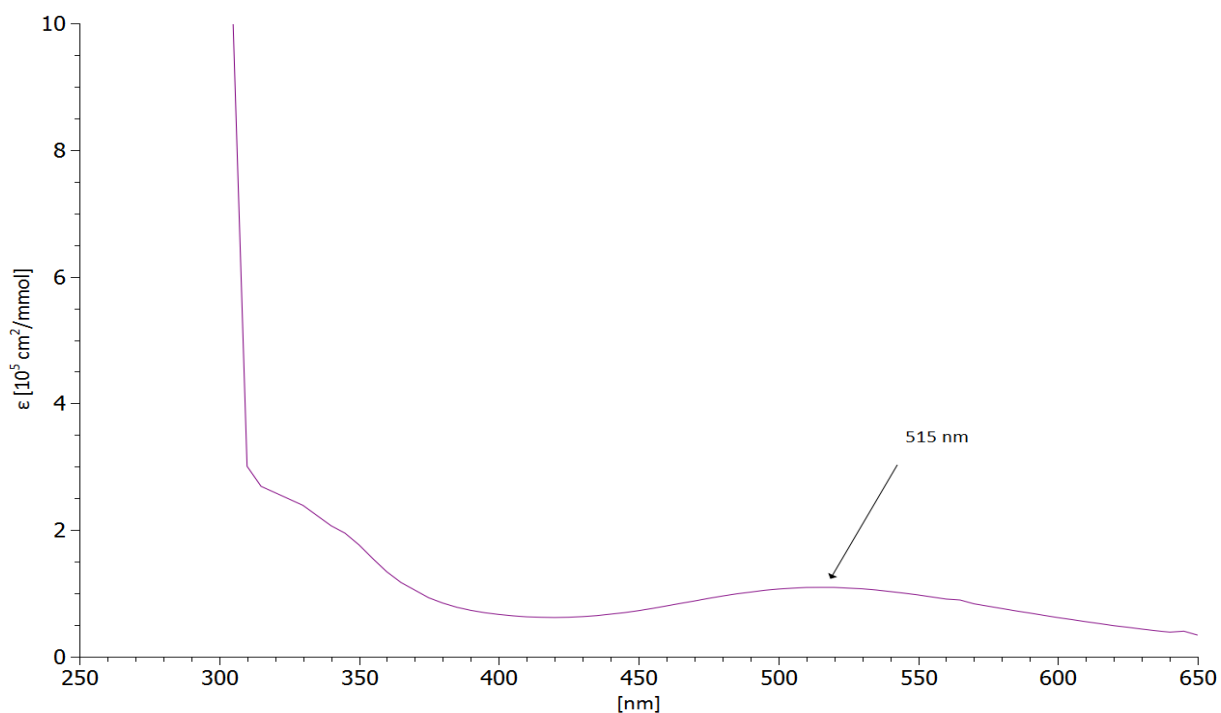
**Abbildung 61:** UV/Vis-Spektrum von **43**,  $c = 10^{-5}$  mol/l in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Linienfarben entsprechen den beobachteten Farben der Lösungen.



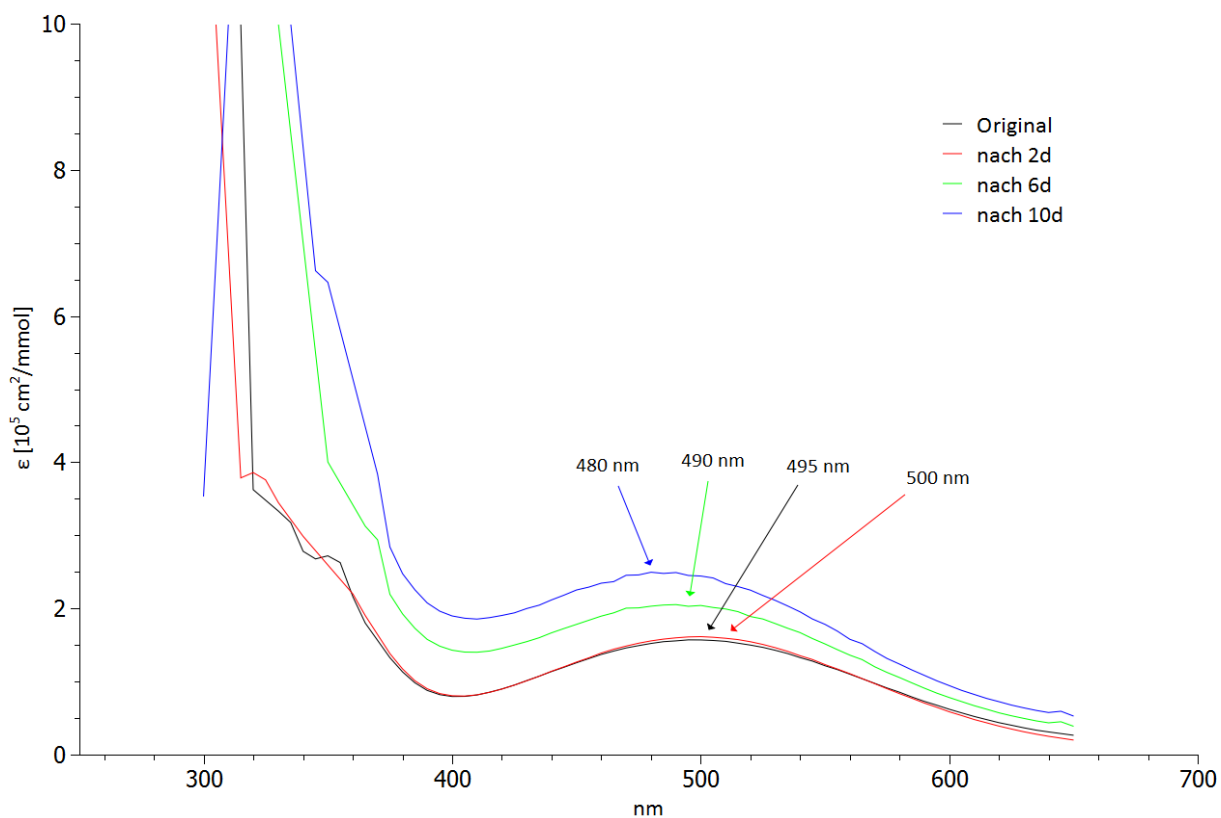
**Abbildung 62:** UV/Vis-Spektrum von **44**,  $c = 10^{-5} \text{ mol/l}$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Linienfarbe des Originalkomplexes entspricht der beobachteten Farbe der Lösung.



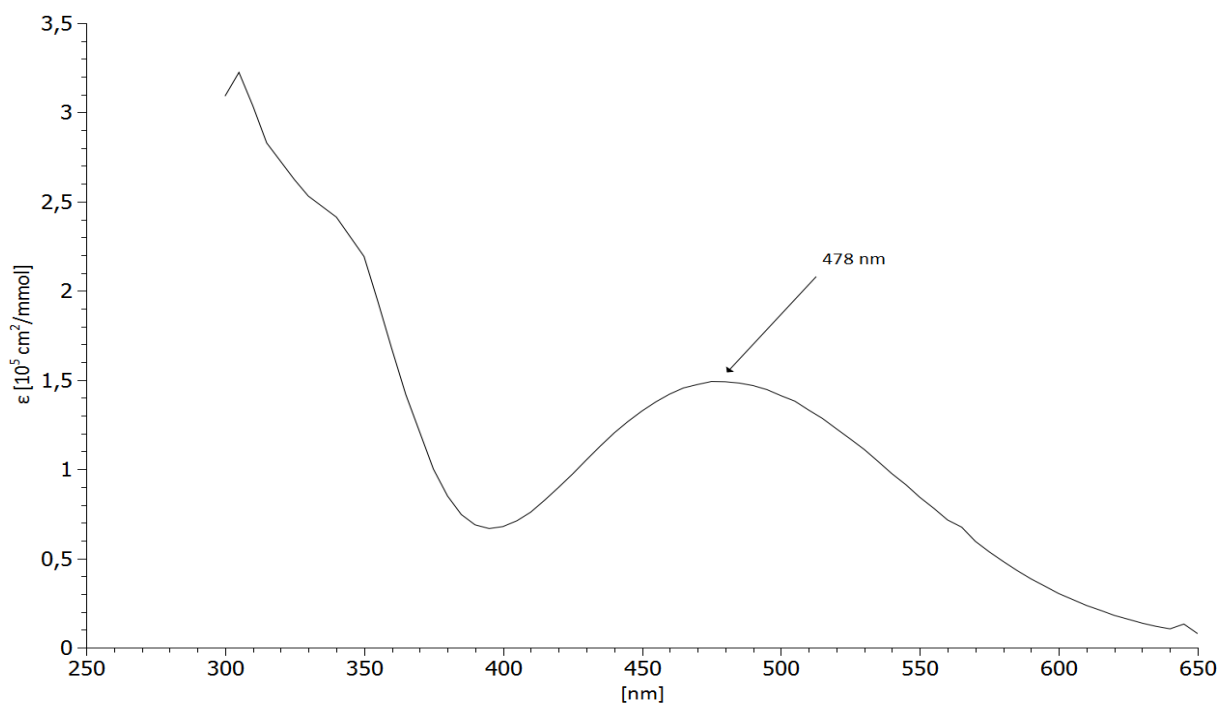
**Abbildung 63:** UV/Vis-Spektrum von **45**,  $c = 10^{-5} \text{ mol/l}$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>;  $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ nm}$ .



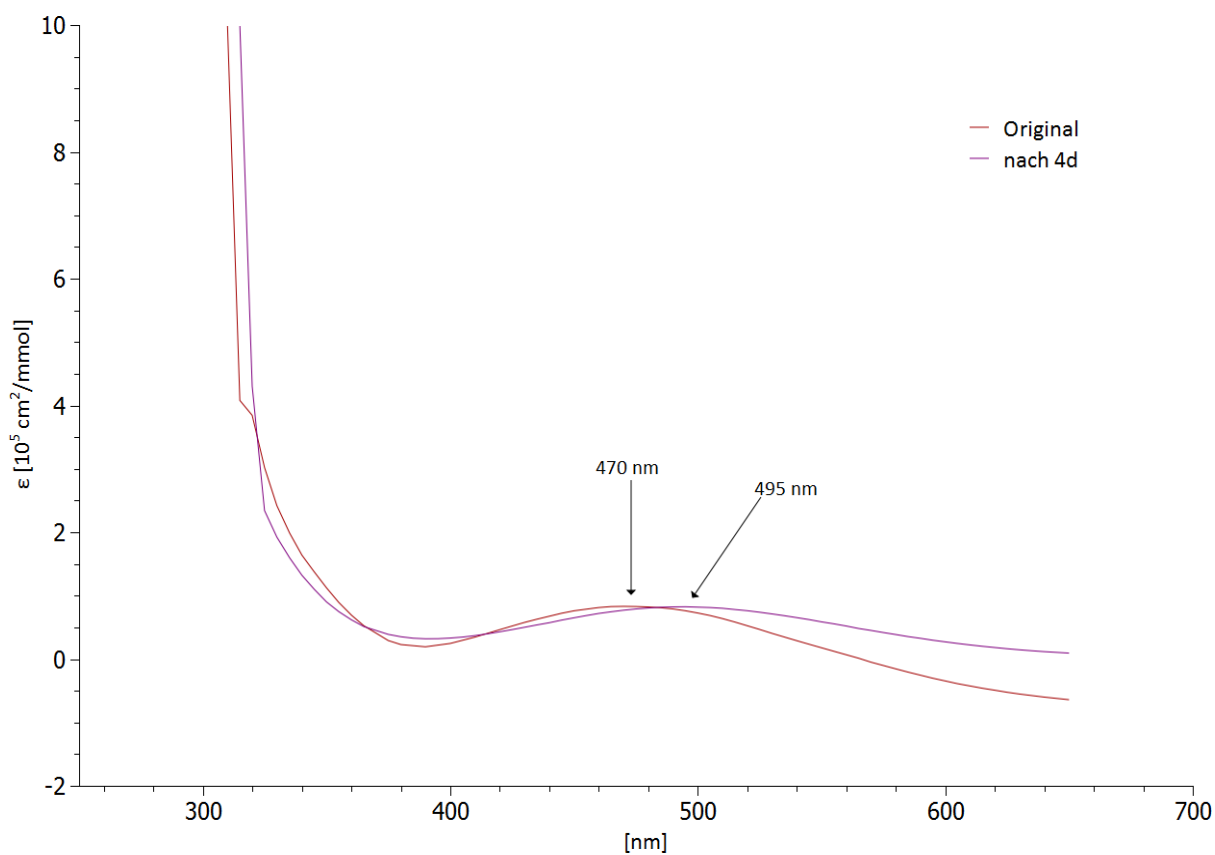
**Abbildung 64:** UV/Vis-Spektrum von **46**,  $c = 10^{-5}$  mol/l in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Linienfarbe entspricht der beobachteten Farbe der Lösung.



**Abbildung 65:** UV/Vis-Spektrum von **47**,  $c_{\text{Original}} = 10^{-5}$  mol/l in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Die Linienfarben entsprechen nicht den beobachteten Farben der Lösungen. Die Veränderung im molaren Extinktionskoeffizienten kam durch Aufkonzentrieren der Lösung infolge von Verdunstungsverlusten zustande.



**Abbildung 66:** UV/Vis-Spektrum von **49**,  $c = 10^{-5} \text{ mol/l}$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.



**Abbildung 67:** UV/Vis-Spektrum von **50**,  $c = 10^{-5} \text{ mol/l}$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Die Linienfarben entsprechen den beobachteten Farben der Lösungen.

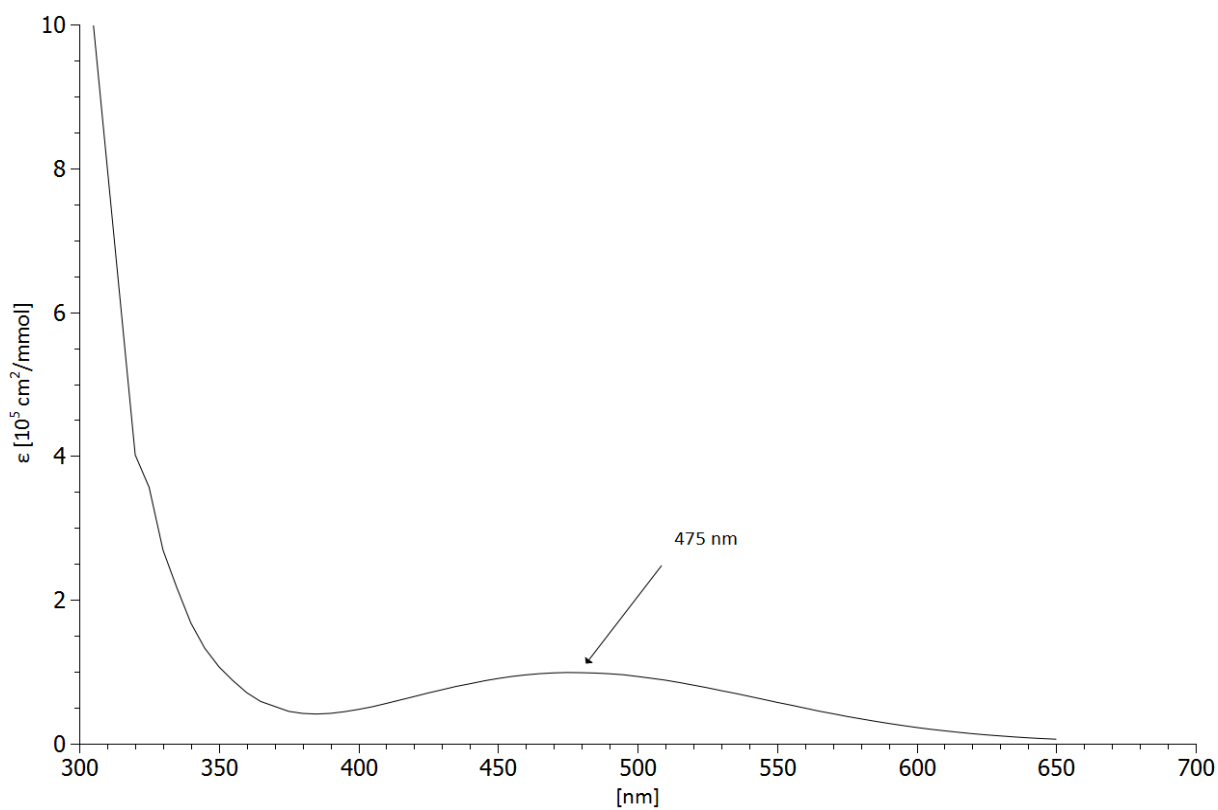


Abbildung 68: UV/Vis-Spektrum von **51**,  $c = 10^{-5} \text{ mol/l}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

### 11.3 Cyclovoltammogramme

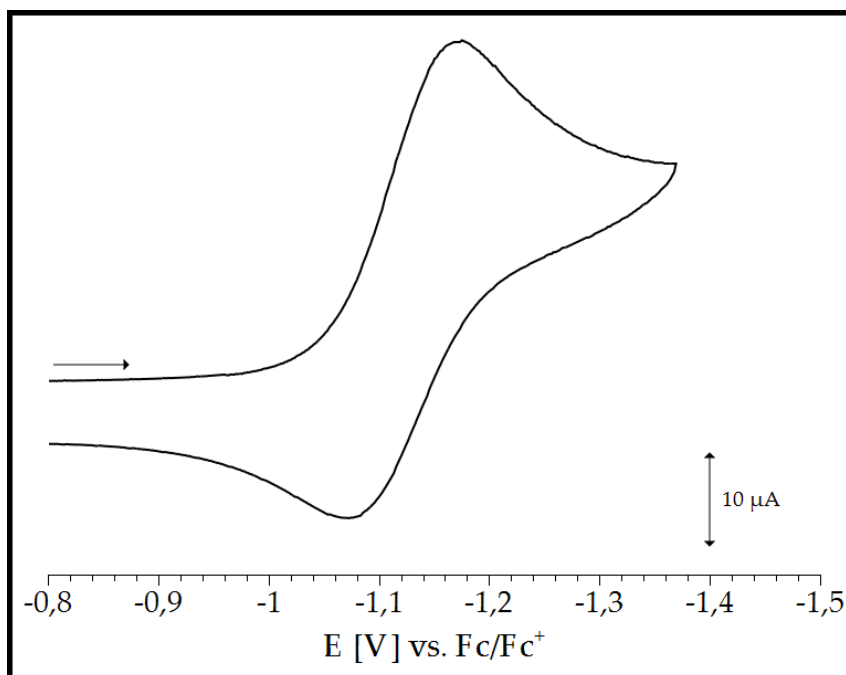
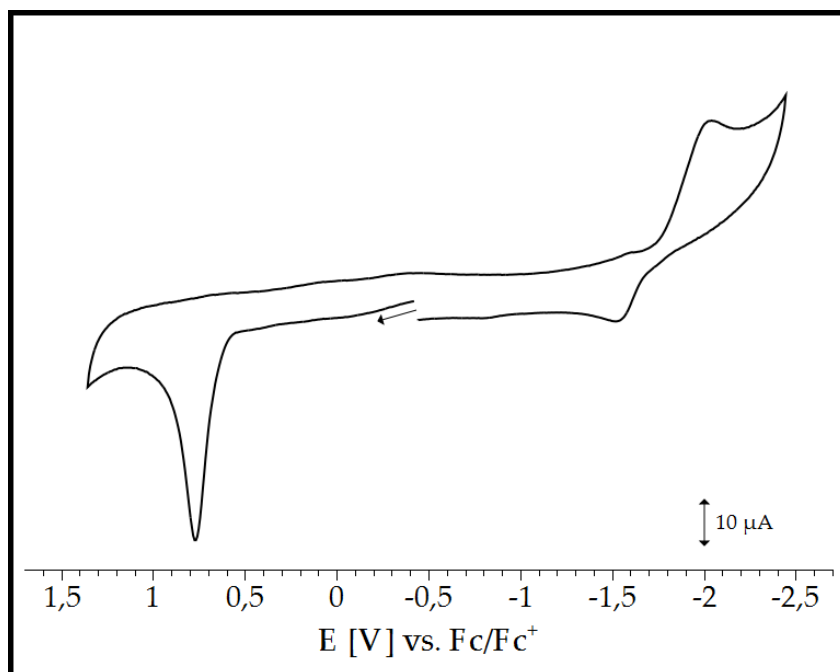
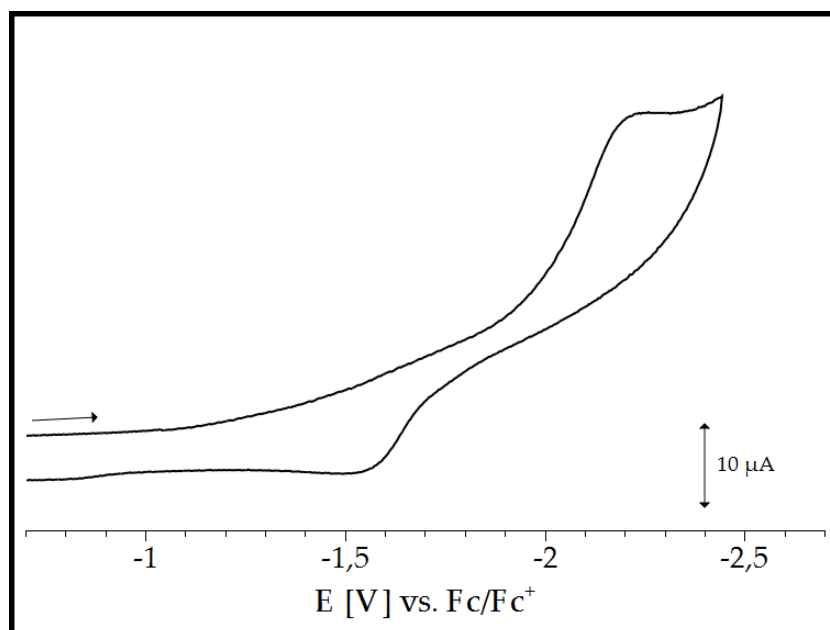


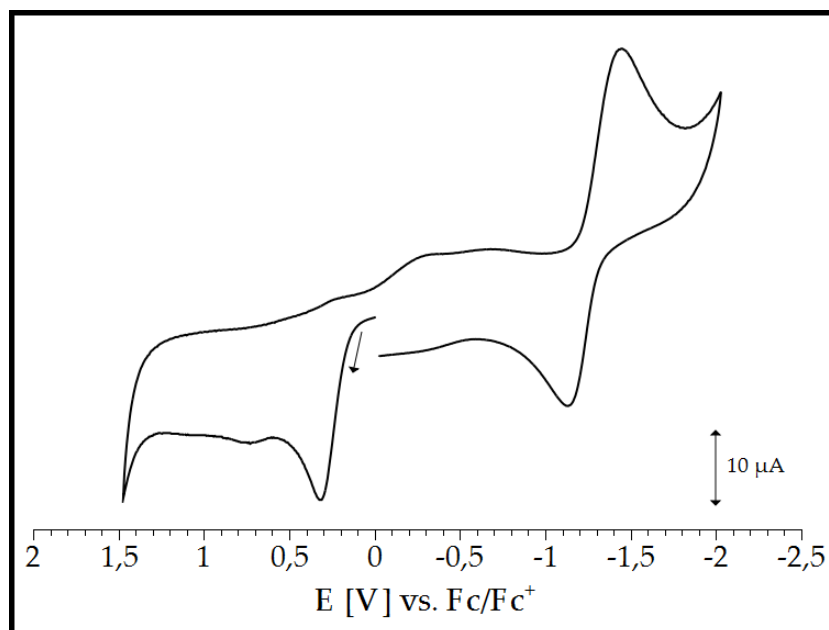
Abbildung 69: **38**: Messung in  $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Messbereich  $-0.8$  bis  $-1.4 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$ .



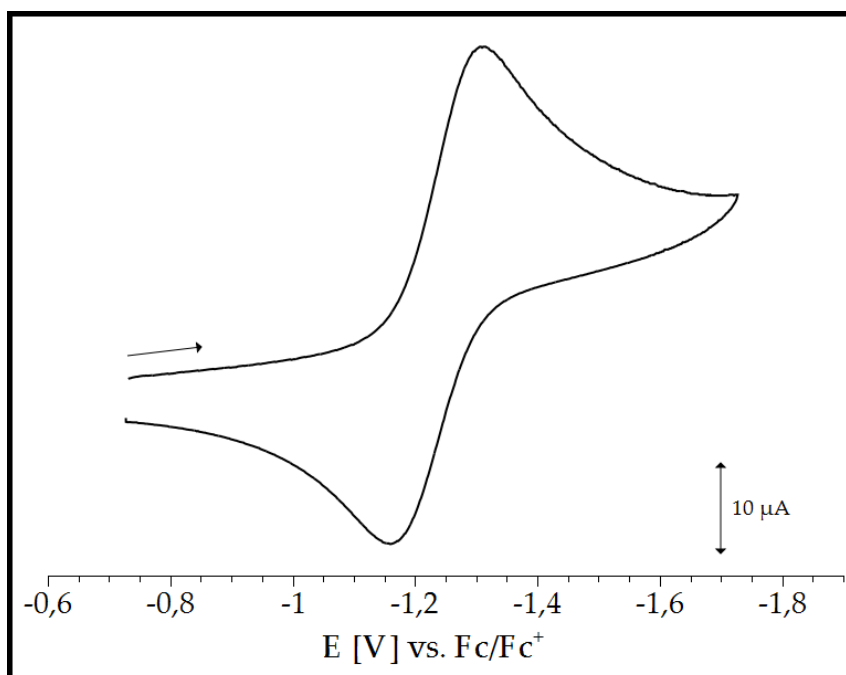
**Abbildung 70: 39:** Messung in  $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Messbereich  $+1.4$  bis  $-2.4$  V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .



**Abbildung 71: 39:** Messung in  $\text{CH}_3\text{CN}/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Messbereich  $-0.7$  bis  $-2.4$  V vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .

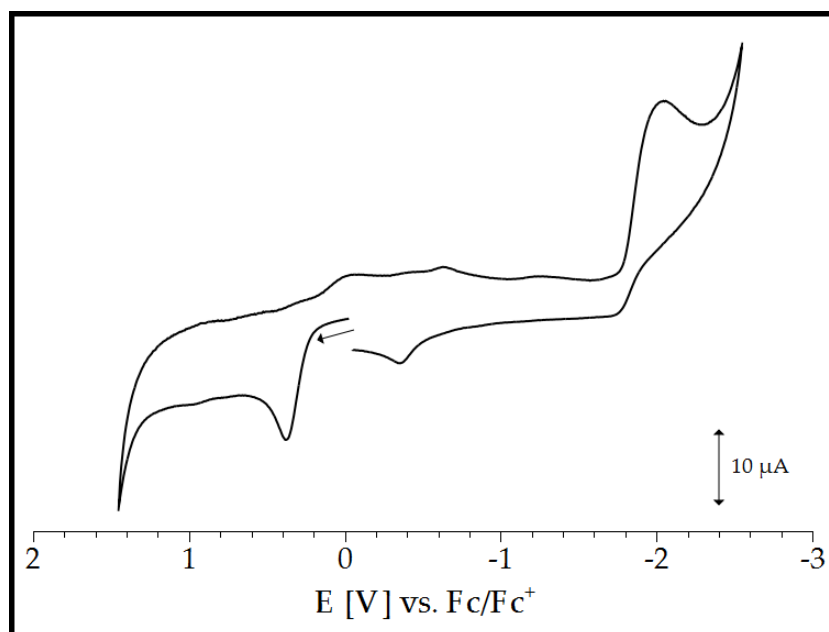


**Abbildung 72: 42:** Messung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Messbereich  $+1.5$  bis  $-2.2 \text{ V}$  vs.  $\text{Fc/Fc}^+$ .

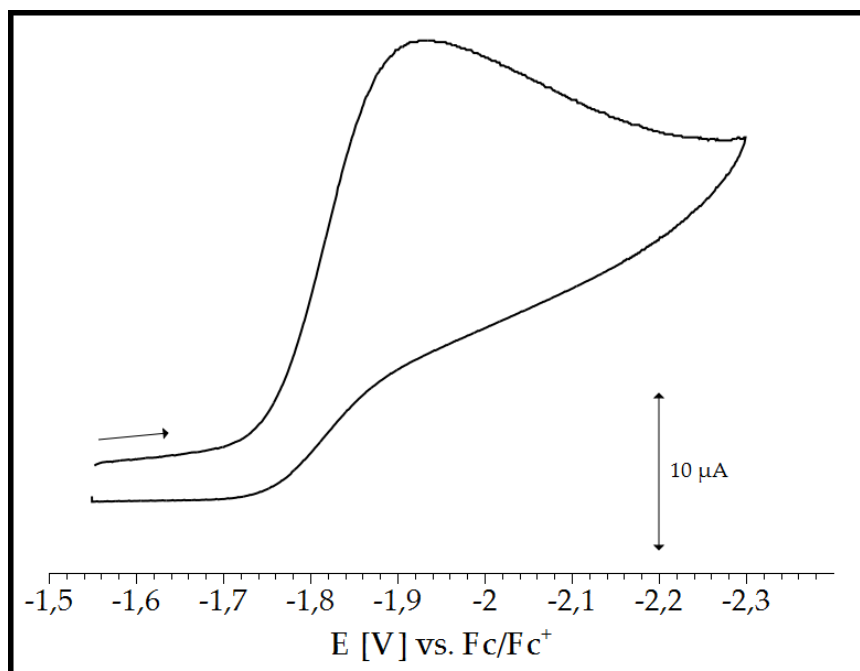


**Abbildung 73: 42:** Messung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Messbereich  $-0.7$  bis  $-1.7 \text{ V}$  vs.  $\text{Fc/Fc}^+$ .

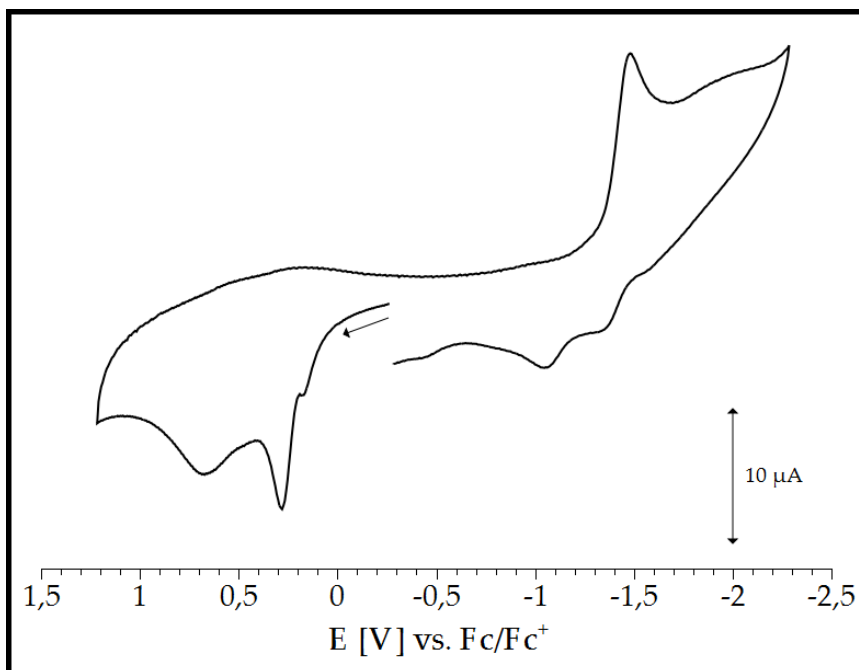




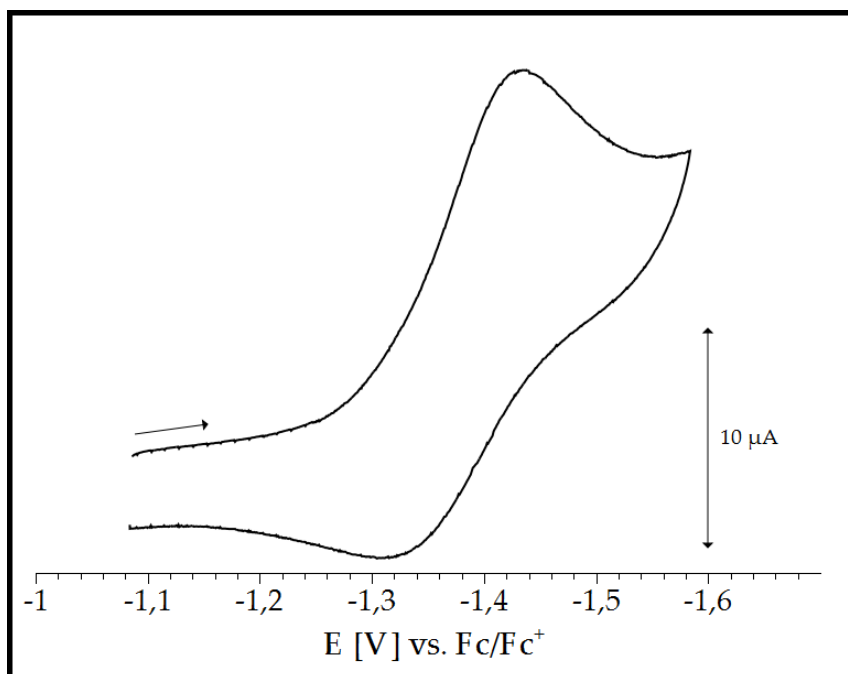
**Abbildung 74: 43:** Messung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Messbereich  $+1.4$  bis  $-2.6 \text{ V}$  vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .



**Abbildung 75: 43:** Messung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Messbereich  $-1.55$  bis  $-2.3 \text{ V}$  vs.  $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ .



**Abbildung 76: 46:** Messung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Messbereich  $+1.25$  bis  $-2.3$  V vs.  $\text{Fc/Fc}^+$ .



**Abbildung 77: 46:** Messung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$  bei  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , Messbereich  $-1.08$  bis  $-1.6$  V vs.  $\text{Fc/Fc}^+$ .

### 11.3.1 Normierungsfunktion nach Nicholson und Shain <sup>127</sup>

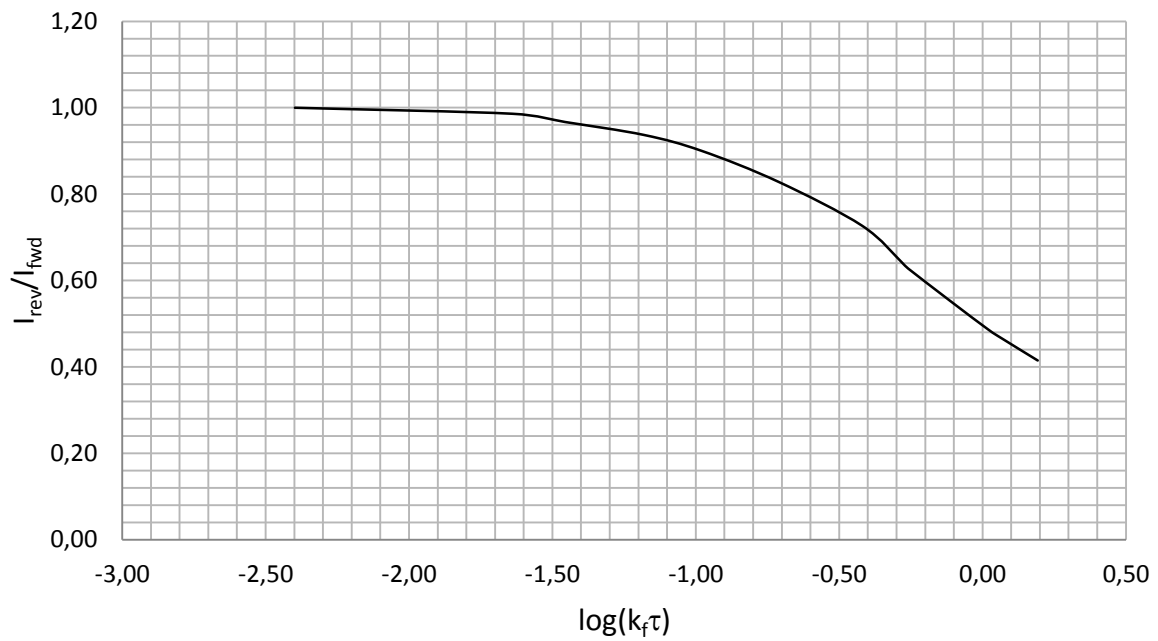


Abbildung 78: Normierungsfunktion

### 11.4 GPC-Daten

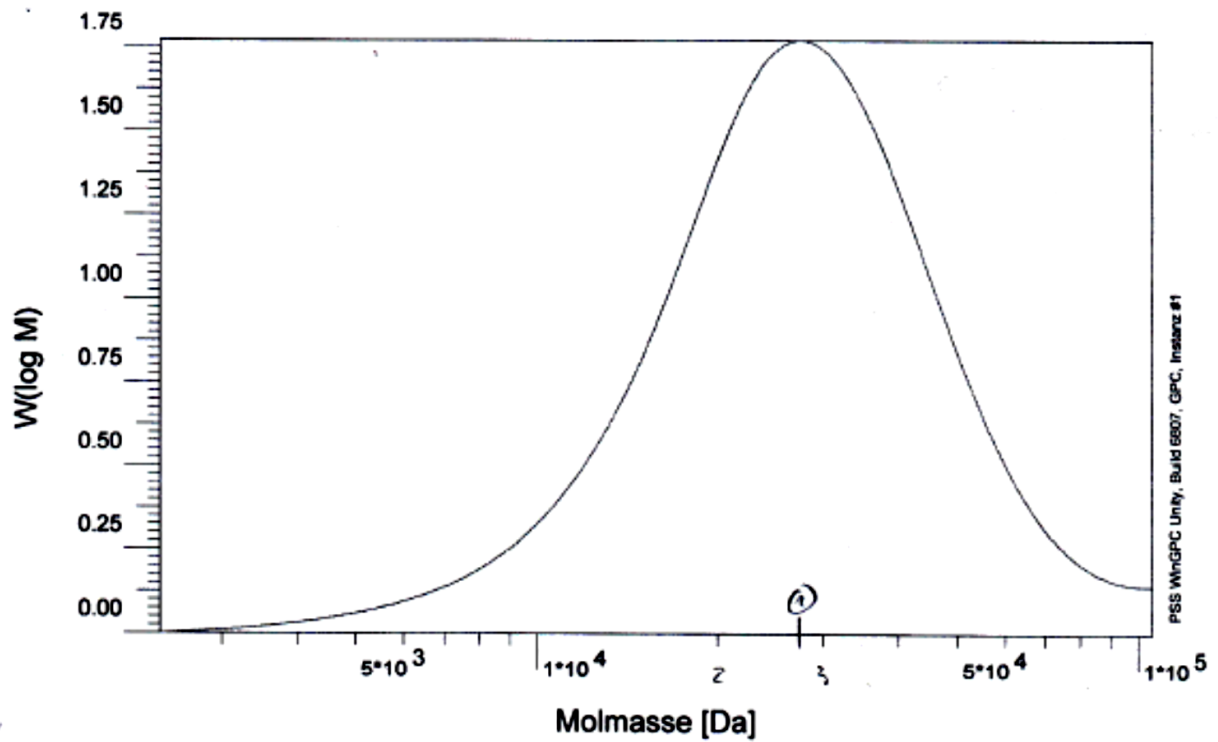


Abbildung 79: GPC von Versuch 1.

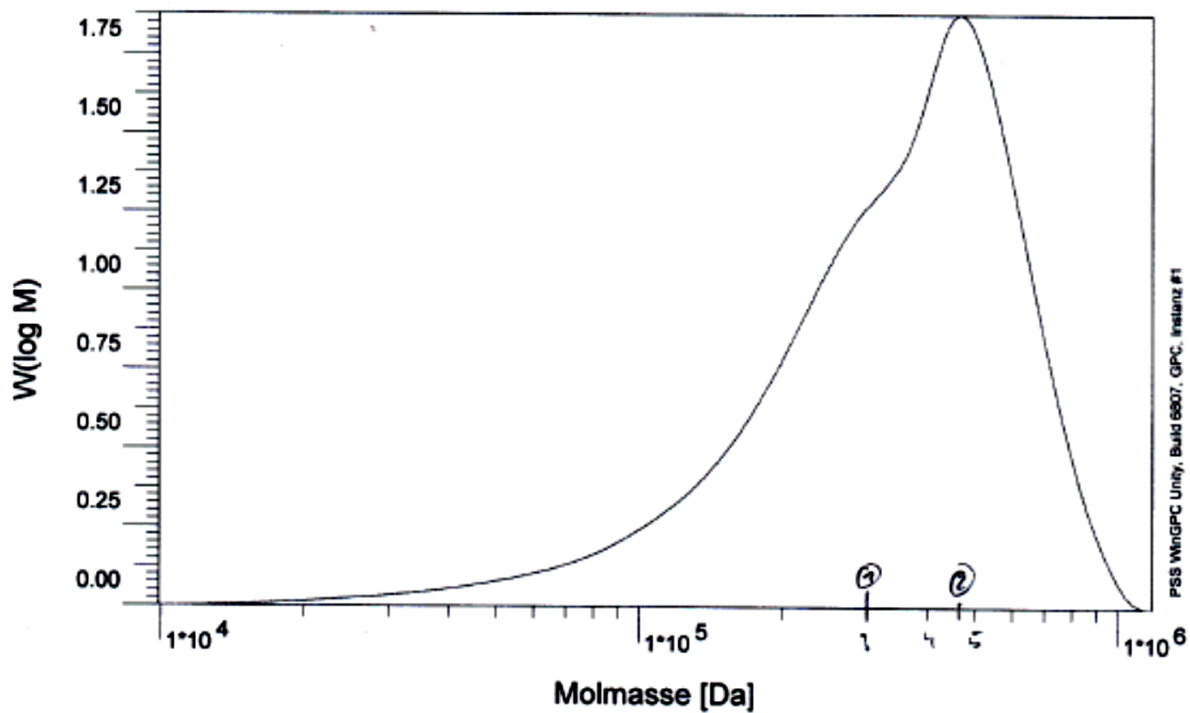


Abbildung 80: GPC von Versuch 2.

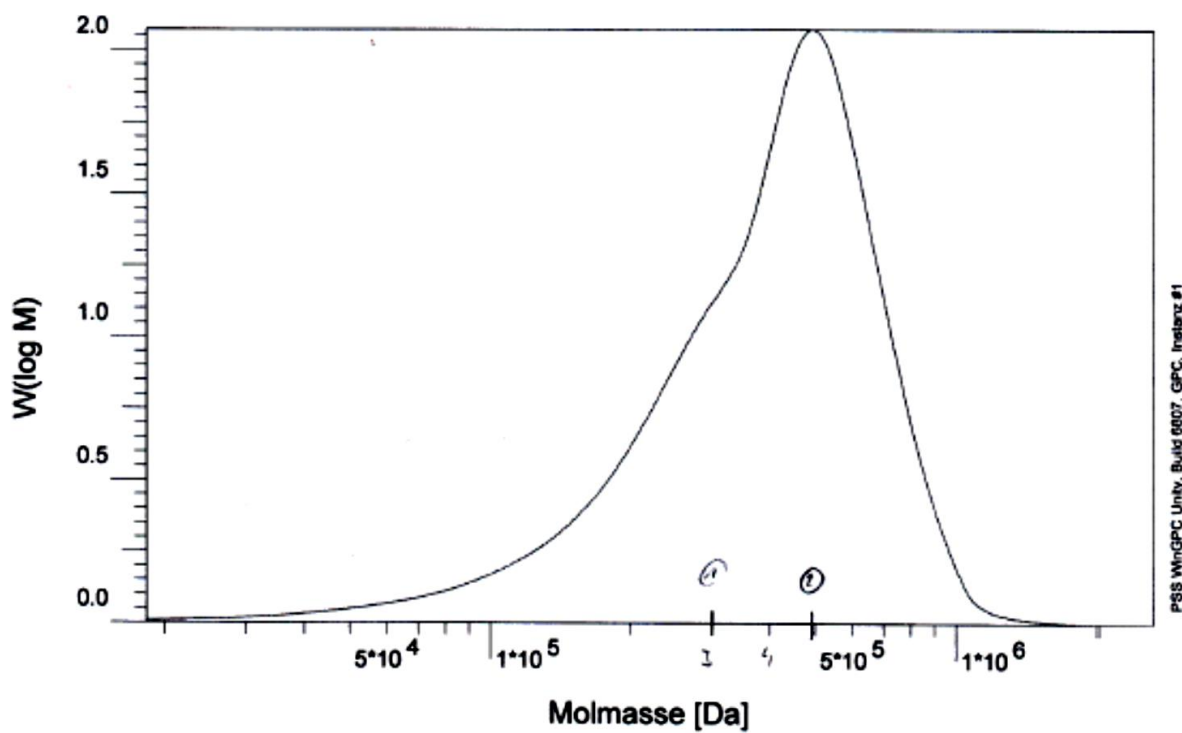


Abbildung 81: GPC von Versuch 3.

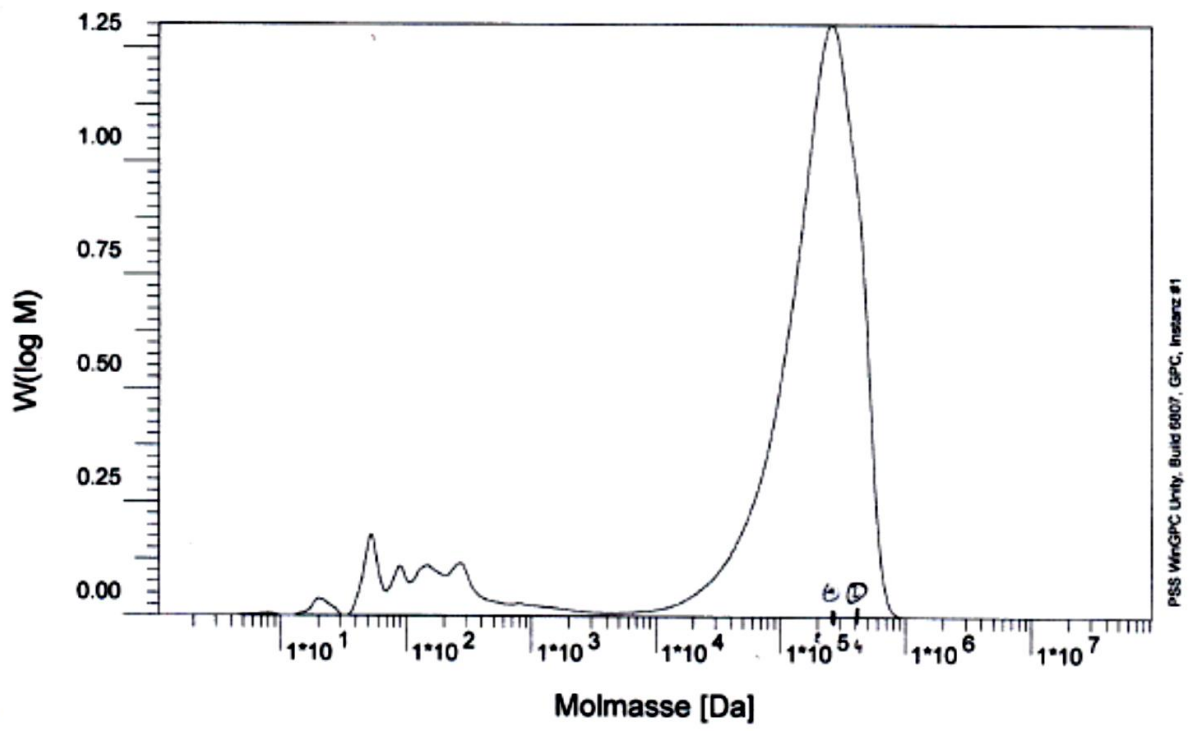


Abbildung 82: GPC von Versuch 4.

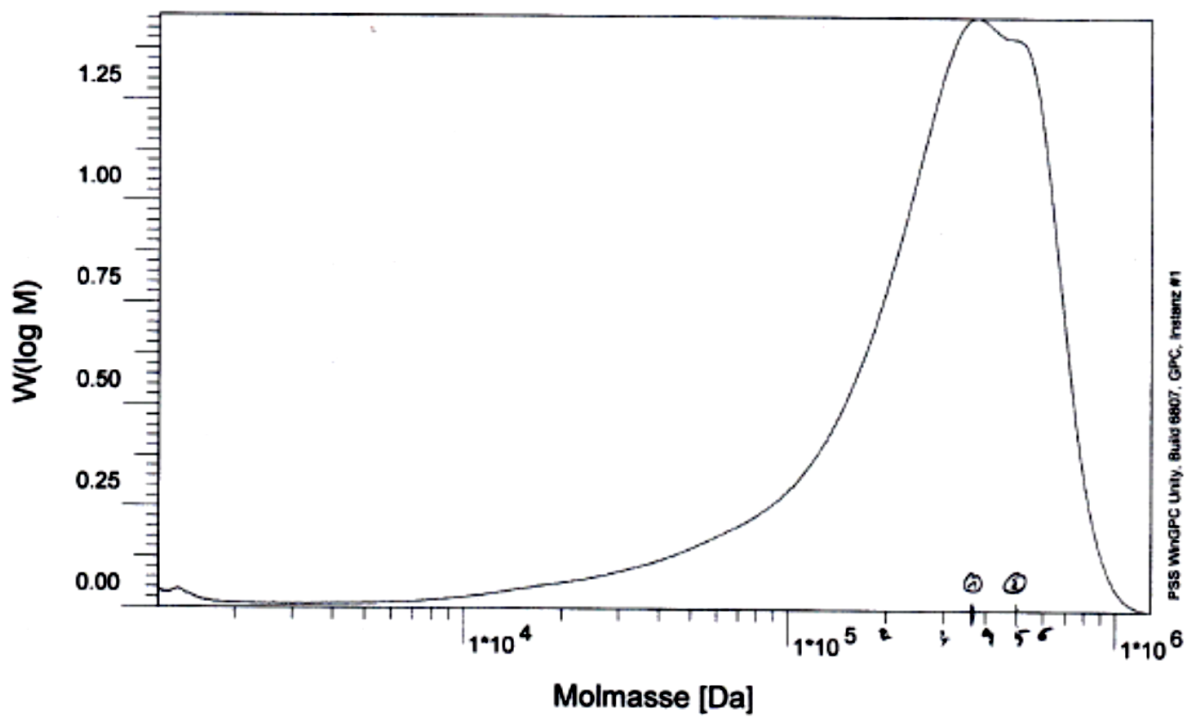


Abbildung 83: GPC von Versuch 5.

## 12 Literaturnachweis

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52–66.
- [2] J. J. Berzelius, *Jber. Berz.* **1836**, *15*, 242
- [3] D. Steinborn, *Grundlagen der Metallorganischen Komplexkatalyse*, Vieweg + Teubner, Wiesbaden **2010**.
- [4] J. Weyer, *Chemie in Unserer Zeit* **1989**, *23*, 16–23.
- [5] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **1894**, *15*, 705.
- [6] V. A. Kritsman, *Chemie in Unserer Zeit* **1997**, 291–300.
- [7] *Global energy assessment (GEA) : Toward a sustainable future*, Eds.: T. B. Johansson, N. Nakicenovic, A. Patwardhan, L. Gomez-Echeverri, Cambridge [u.a.] : Cambridge Univ. Press, **2012**.
- [8] a) N. Fey, A. C. Tsipis, S. E. Harris, J. N. Harvey, a G. Orpen, R. a Mansson, *Chem.Eur. J.* **2005**, *12*, 291–302; b) N. Fey, a. G. Orpen, J. N. Harvey, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 704–722; c) S. E. Harris, A. G. Orpen, I. J. Bruno, R. Taylor, *J. Chem. Inf. Mod.* **2005**, *45*, 1727–48.
- [9] J. M. Takacs, D. S. Reddy, S. A. Moteki, D. Wu, H. Palencia, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *6*, 4494–4495.
- [10] A. J. Sandee, J. N. H. Reek, *Dalton Trans.* **2006**, 3385–91.
- [11] a) T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 481; b) H. B. Kagan, T. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *672*, 6429–6433.
- [12] R. Noyori, T. Souchi, T. Ito, K. Toriumi, A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7932–7934.
- [13] R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108-2137.
- [14] D. Rivillo, H. Gulyás, J. Benet-Buchholz, E. C. Escudero-Adán, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7247–50.
- [15] P. W. N. M. Van Leeuwen, P. C. J. Kamer, J. N. H. Reek, *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1443–1452.

- [16] a) W. Tam, H. Bryndza, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 1163–1188; b) S. H. Chikkali, R. Bellini, B. de Bruin, J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6607–16; c) W. Zhang, Y. Chi, X. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1278–1290.
- [17] Z. Freixa, P. Vanleeuwen, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1755–1786.
- [18] H.-W. Bohnen, B. Cornils, *Adv. Catal.* **2002**, *47*, 1-64.
- [19] a) P. E. Goudriaan, P. W. N. M. Van Leeuwen, M. Birkholz, J. N. H. Reek, **2008**, 2939–2958; b) T. Jerphagnon, J.-L. Renaud, C. Bruneau, *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 2101–2111; c) D. W. Norman, C. a Carraz, D. J. Hyett, P. G. Pringle, J. B. Sweeney, a G. Orpen, H. Phetmung, R. L. Wingad, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6840–7,
- [20] a) M.-N. Birkholz, Z. Freixa, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1099–118; b) C. A. Tolman, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 199–201.
- [21] Z. Freixa, P. W. N. M. Van Leeuwen, *Dalton Trans.* **2003**, 1890–1901.
- [22] N. Fey, A. G. Orpen, J. N. Harvey, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 704–722.
- [23] H.-J. Schneider, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3924–77.
- [24] B. Breit, W. Seiche, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6608–9.
- [25] A. J. Sandee, J. N. H. Reek, *Dalton Trans.* **2006**, *2006*, 3385–91.
- [26] a) J. M. Takacs, D. S. Reddy, S. A. Moteki, D. Wu, H. Palencia, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *6*, 4494–4495; b) S. L. James, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1744–58.
- [27] G. F. Swiegers, T. J. Malefetse, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3539.
- [28] S. Chikkali, D. Gudat, M. Niemeyer, *Chem. Comm.* **2007**, 981–983.
- [29] S. H. Chikkali, D. Gudat, F. Lissner, M. Niemeyer, T. Schleid, M. Nieger, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 482–91.
- [30] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* **1987**, *69*, 561-567
- [31] S. H. Chikkali, D. Gudat, F. Lissner, M. Nieger, T. Schleid, *Dalton Trans.* **2007**, 3906–13.
- [32] S. Chikkali, D. Gudat, S. K. Mallisery, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 5603–8.
- [33] P. W. van Leeuwen, P. C. Kamer, J. N. Reek, P. Dierkes, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741–70.
- [34] G. Bauer, Z. Benkó, J. Nuss, M. Nieger, D. Gudat, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12091–5.

- [35] S. Chikkali, S. Magens, D. Gudat, M. Nieger, I. Hartenbach, Th. Schleid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2207–2213.
- [36] S. Chikkali, D. Gudat, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 3005–9.
- [37] A. V. Piskunov, A. V. Maleeva, G. K. Fukin, E. V. Baranov, O. V. Kusnetsova, *Russ. J. Coord. Chem.* **2010**, *36*, 161-9
- [38] M. J. Caulfield, D. J. McAllister, T. Russo, D. H. Solomon, *Austr. J. Chem.* **2001**, *54*, 383-9
- [39] C. A. Busacca, R. Raju, N. Grinberg, N. Haddad, P. James-jones, H. Lee, J. C. Lorenz, A. Saha, C. H. Senanayake, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 1524–1531.
- [40] E. Winterfeld, *Synthesis* **1975**, *10*, 617–30.
- [41] a) C. P. Casey, G. T. Whiteker. *Isr. J. Chem.* **1990**, *30*, 299; b) J. I. Van Der Vlugt, P. C. M. M. Magusin, A. M. Mills, A. L. Spek, D. Vogt, *Organometallics* **2004**, *23*, 3177–3183.
- [42] T. Hu, Y. Li, J. Liu, Y. Li, *Organometallics* **2007**, *26*, 2609–2615.
- [43] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen*, G. Thieme, **1993**, Band 3 <sup>31</sup>P NMR-Spektroskopie
- [44] a) C. Claver, A. Ruiz, A. Maria, J. Viiias, T. Saballs, F. J. Lahoz, F. J. Plou, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *373*, 269–278; b) M. T. Räisänen, N. Runeberg, M. Klinga, M. Nieger, M. Bolte, P. Pyykkö, M. Leskelä, T. Repo, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 9954–60.
- [45] A. G. Orpen, L. Brammer, F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, R. Taylor, *Dalton Trans.* **1989**, S1–S83.
- [46] S. Takemoto, S. Ogura, K. Kamikawa, H. Matsuzaka, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 912–916.
- [47] B. Akermark, M. R. A. Blomberg, J. Glaser, L. Ohrstrom, S. Wahlberg, K. Warnmark, K. Zetterberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3405–3413.
- [48] J. M. Ernsting, S. Gaemers, C. J. Elsevier, *Magn. Res. Chem.* **2004**, *42*, 721–736.
- [49] L. Orian, A. Bisello, S. Santi, A. Ceccon, G. Saielli, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4029–40.
- [50] W. Paw, J. B. Keister, C. H. Lake, M. R. Churchill, *Organometallics* **1995**, *14*, 767–779.



- [51] D. S. Bohle, J. K. T. Carron, A. N. Christensen, P. A. Goodson, A. K. Powell, *Organometallics* **1994**, *13*, 1355–1373.
- [52] D. S. Bohle, J. A. N. Christensen, P. A. Goodson, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 4173–4174.
- [53] G. Pierpont, M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 45–87.
- [54] O. Carugo, C. B. Castellani, K. Djinovic, M. Rizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 837–841.
- [55] O. Kühl, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*, Springer Verlag Berlin **2008**
- [56] S. H. Chikkali, *Complexes of Flexible Ditopic Catechol Phosphines: Synthesis, Metal Assisted Self- Assembly and Catalytic Application*, Stuttgart, **2007**.
- [57] a) J. F. Young, J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *Chem. Commun.* (London), **1965**, 131-132; b) C. O'Connor, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 2665–71; c) R. R. Schrock, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2134–2143; d) J. Halpern, D. P. Riley, A. S. C. Chan, J. J. Pluth, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 8055–8057.
- [58] M. Beller, C. Bolm (Eds.), *Transition Metals for Organic Synthesis*, Vol. 1-2, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley-VCH, Weinheim **2004**
- [59] a) B. Bosnich, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2554–2562; b) J. I. van der Vlugt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, *2012*, 363–375; c) M. H. Pérez-Temprano, J. a Casares, P. Espinet, *Chemistry A European Journal* **2012**, *18*, 1864–84.
- [60] a) K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541–547; b) K. Ziegler, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 545–53; c) G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 553–66; d) A. K. Rappé, W. M. Skiff, C. J. Casewit, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1435–56; e) G. Wilke, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5150–5159; f) H. Li, T. J. Marks, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2006**, *103*, 15295–302.
- [61] a) H.-U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, *345*, 103–51; b) E. L. Muetterties, M. J. Krause, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 135–148; c) R. D. Adams, B. Captain, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 258–263; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 252 – 257; d) A. Kulkarni, R. J. Lobo-Lapidus, B. C. Gates, *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 5997; e) A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5262–84.

- [62] a) A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 945–50; b) R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845–3850; c) R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832–3844; d) J. C. Mol, *J. Mol. Catal. A* **2004**, *213*, 39–45.
- [63] D. Crozet, M. Urrutigoity, P. Kalck, *ChemCatChem* **2011**, *3*, 1102–1118.
- [64] J. D. Kubicki, D. Sykes, S. E. Apitz, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 903–915
- [65] E. J. Bierschenk, N. R. Wilk, T. P. Hanusa, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12126–32.
- [66] E. L. Muetterties, L. J. Guggenberger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 1748–1756.
- [67] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **1976**, *32*, 751
- [68] J. H. Wengrovius, M. F. Garbauskas, E. A. Williams, R. C. Going, P. E. Donahue, J. F. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 982–989.
- [69] P. Pyykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [70] a) W. Ziemkowska, P. Stella, R. Anulewicz-Ostrowska, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 722–730.
- [71] S. Dagorne, D. A. Atwood, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4037–71.
- [72] a) P. Taylor, B. A. Borgias, S. J. Barclay, K. N. Raymond, *J. Coord. Chem.* **2007**, *15*, 109–23; b) M. A. Brown, A. A. El-Hadad, B. R. McGarvey, R. C. W. Sung, A. K. Trikha, D. G. Tuck, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300-302*, 613–621.
- [73] a) S. Antoniotti, V. Dalla, E. Duæach, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2–31; b) A. Blake, A. Cunningham, A. Ford, S. Teat, S. Woodward, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3586–94; c) E. Gutie, M. Iglesias, M. A. Monge, N. Snejko, I. De Ciencia, D. M. De Madrid, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2429–2432; d) A. F. Douglas, B. O. Patrick, P. Mehrkhodavandi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2290–3; e) J. Huang, J. Wang, X. Chen, Y. Wen, X. Liu, X. Feng, *Adv. Synth. Catal.* **2008**, *350*, 287–294.
- [74] a) R. Yanada, S. Obika, Y. Kobayashi, T. Inokuma, M. Oyama, K. Yanada, Y. Takemoto, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1632–1642; b) J. Blum, J. A. Katz, N. Jaber, M. Michman, H. Schumann, S. Schutte, J. Kaufmann, B. C. Wassermann, *J. Mol. Catal. A* **2001**, *165*, 97–102.
- [75] T. A. Annan, J. Gu, Z. Tian, D. G. Tuck, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3061–7.

- [76] a) A. Perrier, V. Comte, C. Moïse, P. Le Gendre, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 64–7; b) K. Krauzy-Dziedzic, J. Ejfler, S. Szafert, P. Sobota, *Dalton Trans.* **2008**, 2620–6; c) Y. N. Belokon, D. Chusov, D. A. Borkin, L. V. Yashkina, A. V. Dmitriev, M. North, *Tetrahedron: Asymmetry* **2006**, *17*, 2328–2333; d) P. J. W. Deckers, B. Hessen, J. H. Teuben, *Organometallics* **2002**, *21*, 5122–5135.
- [77] a) M. Brookhart, M. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395–408; b) M. Lein, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 625–634; c) G. Minghetti, M. A. Cinellu, A. L. Bandini, G. Banditelli, F. Demartin, M. Manassero, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *315*, 387–399; d) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 245–269.
- [78] R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2437–2450.
- [79] J. E. Baeckvall, B. Akermark, S. O. Ljunggren, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2411–6.
- [80] M. N. Sheng, G. J. Zajacek, Method for production of epoxides, GB Patent 1136923, **1968**; b) J. Kollar, Catalytic epoxidation of an olefinically unsaturated compound using an organic hydroperoxide as an epoxidizing agent, U.S. Patent 3.350.422, **1967**.
- [81] L. Stryer, *Biochemie 5th ed.*, W. H. Freeman and Co. NY, **1995**
- [82] a) J. McMaster, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **2004**, *100*, 611–632; b) J. McMaster, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **2006**, *102*, 564–583; c) J. McMaster, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A* **2007**, *103*, 492–517; d) R. R. Mendel, *J. Exp. Bot.* **2007**, *58*, 2289–96.
- [83] J. T. Spence, *Coord. Chem Rev.* **1983**, *48*, 59–82.
- [84] a) R. H. Holm, *Coord. Chem Rev.* **1990**, *100*, 183–221; b) K. M. Sung, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1931–43; c) R. H. Holm, E. I. Solomon, A. Majumdar, A. Tenderholt, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 993–1015.
- [85] R. H. Holm, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 1401–49.
- [86] a) M. Volpe, N. C. Mösch-Zanetti, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1440–9; b) J. A. Schachner, P. Traar, C. Sala, M. Melcher, B. N. Harum, A. F. Sax, M. Volpe, F. Belaj, N. C. Mösch-Zanetti, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7642–9; c) M. E. Judmaier, C. Holzer, M. Volpe, N. C. Mösch-Zanetti, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9956–66; d) R. Mayilmurugan, B. N. Harum, M. Volpe, A. F. Sax, M. Palaniandavar, N. C. Mösch-Zanetti, *Chem. Eur. J.*

- 2011**, *17*, 704–13; e) R. Mayilmurugan, B. N. Harum, M. Volpe, A. F. Sax, M. Palaniandavar, N. C. Mösch-Zanetti, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 704–13; f) T. Arumuganathan, R. Mayilmurugan, M. Volpe, N. C. Mösch-Zanetti, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7850–7.
- [87] A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie 102. Auflage*, de Gruyter, Berlin **2007**
- [88] A. M. Morris, C. G. Pierpont, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A* **2009**, *309*, 137–145,
- [89] a) D. Rehder, *Chem. Unserer Zeit* **2010**, *44*, 322–331; b) D. Sanna, P. Buglyó, G. Micera, E. Garribba, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2010**, *15*, 825–39; c) S. S. Amin, K. Cryer, B. Zhang, S. K. Dutta, S. S. Eaton, O. P. Anderson, S. M. Miller, B. a Reul, S. M. Brichard, D. C. Crans, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 406–16; d) A. Levina, P. A. Lay, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 11675–86.
- [90] T. Kiss, T. Jakusch, D. Hollender, Á. Dörnyei, É. a. Enyedy, J. C. Pessoa, H. Sakurai, A. Sanz-Medel, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 1153–1162.
- [91] Z. Chi, L. Zhu, X. Lu, *J. Mol. Struct.* **2011**, *1001*, 111–117.
- [92] a) P. Bis, S. R. Cooper, Y. B. Koh, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5092–5102; b) T. M. Dewey, D. Justin, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 1729–1738.
- [93] a) H. A. Bent, *J. Chem. Educ.* **1960**, *37*, 616; b) H. A. Bent, *Chem. Rev.* **1961**, *221*, 509.
- [94] a) D. C. Crans, A. R. Khan, M. Mahroof-Tahir, S. Mondal, S. M. Miller, A. la Cour, O. P. Anderson, T. Jakusch, T. Kiss, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 3337–3345; b) G. P. Vishnevskaja, R. S. Saphin, L. S. Molotshnikov, I. N. Lipunov, E. I. Kazantsev, *Mol. Phys.* **1977**, *34*, 1329–1342.
- [95] a) H. R. Procter, *J. Am. Chem. Soc.* **1894**, *16*, 247–60;
- [96] O. Johannsen, *Geschichte des Eisens. 3. Auflage*, Verlag Stahleisen, Düsseldorf, **1953**.
- [97] R. Mayilmurugan, M. Sankaralingam, E. Suresh, M. Palaniandavar, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 9611–25.

- [98] a) P. C. a Bruijninx, M. Lutz, A. L. Spek, W. R. Hagen, G. van Koten, R. J. M. K. Gebbink, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8391–402; b) W. Gao, J. Ekström, J. Liu, C. Chen, L. Eriksson, L. Weng, B. Akermark, L. Sun, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1981–91.
- [99] a) S. Blanchard, E. Derat, M. Desage-El Murr, L. Fensterbank, M. Malacria, V. Mouriès-Mansuy, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 376–389; b) C. Belger, B. Plietker, *Chem. Comm.* **2012**, *48*, 5419–21; c) A. P. Dieskau, M. S. Holzwarth, B. Plietker, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2423–9.
- [100] *Advances in Sustainable Metal Catalysis: Iron Catalysis (Top. Organomet. Chem.)*, Ed.: B. Plietker, Springer-Verlag, Heidelberg, **2011**.
- [101] a) C. Sui-Seng, F. Freutel, A. J. Lough, R. H. Morris, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 940–3; b) R. N. Naumov, M. Itazaki, M. Kamitani, H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 804–7; c) D. E. Prokopchuk, R. H. Morris, *Organometallics* **2012**, *31*, 7375–85
- [102] *Iron-catalysis in Organic Synthesis* (Ed.: B. Plietker), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [103] H. Eißfeldt, *A.* **1854**, *92*, 101–9.
- [104] H. H. Hlasiwetz, L. Barth zu Barthenau, *A.*, **1864**, *130*, 353.
- [105] a) R. F. Weinland, K. Binder, *B.* **1912**, *45*, 148–154; b) R. F. Weinland, K. Binder, *B.* **1912**, *45*, 1113–24.
- [106] a) A. Machkour, N. K. Thallaj, L. Benhamou, M. Lachkar, D. Mandon, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6660–8; b) A. Chaudhary, R. Patra, S. P. Rath, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *2010*, 5211–21.
- [107] J. B. H. Strautmann, S. D. George, E. Bothe, E. Bill, A. Stammler, H. Bögge, T. Glaser, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6804–24.
- [108] a) T. Castner, G. S. Newell, W. C. Holton, C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 668; b) R. Aasa, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 3919.
- [109] J. T. Weisser, M. J. Nilges, M. J. Sever, J. J. Wilker, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 7572–7577
- [110] a) V. Girijavallabhan, C. Alvarez, F. G. Njoroge, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6442–6; b) B. Li, Z.-H. Wu, Y.-F. Gu, C.-L. Sun, B.-Q. Wang, Z.-J. Shi, *Angew. Chem. Int. Ed.*

- 2011**, 50, 1109–13; c) S. Diez-Gonzalez, N. Marion, S. P. Nolan, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3612–76.
- [111] B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2219–38.
- [112] D. S. Breslow, R. F. Heck, *Chemistry and Industry (London, United Kingdom)* **1960**, 467
- [113] a) H. Fillon, C. Gosmini, J. Périchon, *Tetrahedron* **2003**, 59, 8199–8202; b) W. I. Dzik, J. I. van der Vlugt, J. N. H. Reek, B. de Bruin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3356–8.
- [114] M. S. Borovikov, I. Kovács, F. Ungváry, A. Sisak, L. Markó, *Organometallics* **1992**, 11, 1576.
- [115] H. Ohmiya, H. Yorimitsu, K. Oshima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2368–70.
- [116] a) P. Taylor, M. Hurtgen, C. Detrembleur, C. Jerome, A. Debuigne, *Poly. Rev.* **2011**, 51, 188–213; b) K. Matyjaszewski, F. di Lena, *Progr. Poly. Sc.* **2010**, 35, 959–1021.
- [117] M. Shibasaki, N. Yoshikawa, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2187–210.
- [118] a) L. R. Melby, N. J. Rose, E. Abramson, J. C. Caris, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 5117–25; b) F.-F. Chen, Z.-Q. Bian, Z.-W. Liu, D.-B. Nie, Z.-Q. Chen, C.-H. Huang, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 2507–13.
- [119] S. Zhang, G. A. Turnbull, I. D. W. Samuel, *Organic Electronics* **2012**, 13, 3091–3096.
- [120] F. Chen, Z. Chen, Z. Bian, C. Huang, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, 991–1010.
- [121] R. von Ammon, R. D. Fischer, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 737–55.
- [122] H. M. McConnell, R. E. Robertson, *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 1361–5.
- [123] N. G. Connelly, T. Damhus, R. M. Hartshorn, A. T. Hutton (Eds.), *Nomenclature of Inorganic Chemistry (The Red Book) IUPAC Recommendations 2005*, RSC Publishing Cambridge, **2005**
- [124] M. F. Brown, B. R. Cook, T. E. Sloan, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1563–1568.
- [125] A. B. P. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2<sup>nd</sup> ed., Elsevier, NY **1986**
- [126] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563–594.
- [127] R. S. Nicholson, I. Shain, *Anal. Chem.* **1964**, 36, 706–723.

- [128] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823–40.
- [129] a) F. Rosati, G. Roelfes, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 916–927; b) J. T. Spence, *Coord. Chem Rev.* **1983**, *48*, 59–82; c) M. J. Wiester, P. A. Ulmann, C. a Mirkin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 114–37; d) R. H. Heistand, R. B. Lauffer, E. Fikrig, L. Que, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2789–2796; e) S. Shaik, W. Lai, H. Chen, Y. Wang, *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1154–65; f) C. Schulzke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 1189–1199.
- [130] a) A. Cvetkovic, A. L. Menon, M. P. Thorgersen, J. W. Scott, F. L. Poole, F. E. Jenney, W. A. Lancaster, J. L. Praissman, S. Shanmukh, B. J. Vaccaro, et al., *Nature* **2010**, *466*, 779–82; b) S. M. Yannone, S. Hartung, A. L. Menon, M. W. W. Adams, J. A. Tainer, *Curr. Op. Biotech.* **2012**, *23*, 89–95.
- [131] a) G. Licini, V. Conte, A. Coletti, M. Mba, C. Zonta, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2345–2357; b) M. R. Maurya, M. Bisht, A. Kumar, M. L. Kusnetsov, F. Avecilla, J. C. Pessoa, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6968–83.
- [132] C. M. Tsibris, R. W. Woody, *Coord. Chem Rev.* **1970**, *5*, 417–458.
- [133] a) R. H. Holm, E. I. Solomon, A. Majumdar, A. Tenderholt, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 993–1015; b) K. M. Sung, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1931–43; c) R. H. Holm, *Coord. Chem Rev.* **1990**, *100*, 183–221.
- [134] K. Heinze, A. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1939–47.
- [135] H.-G. Elias, *Makromoleküle Bd. 1, Struktur-Synthese-Eigenschaften*, 5. Aufl., Hüthig u. Wepf Basel, **1990**.
- [136] G. Natta, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 553–66.
- [137] G. Henrici-Olivé, S. Olivé, *Adv. Polym. Sci.* **1969**, *6*, 421.
- [138] D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, *Praktikum der Makromolekularen Stoffe – Grundlagen, Synthesen, Modifizierungen, Charakterisierungen*, Wiley-VCH Weinheim **1999**.
- [139] Y. Sun, M. V Metz, C. L. Stern, T. J. Marks, *Organometallics* **2000**, *19*, 1625–1627.
- [140] D.D. Perrin, W.L. Armarego, L.F. Willfred, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, Oxford, **1988**.
- [141] G.M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112.

[142] G.M. Sheldrick, University of Göttingen, Germany, **1997**.

[143] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II* **1987**, 1–19.



## 13 Curriculum Vitae

### Persönliche Daten:

Name: Dipl.-Chem. Gernot Volker Bauer

Anschrift: Verlängerte Schmerstraße 19

70734 Fellbach

Geburtsdatum: 25. Dezember 1969 in Waiblingen

(Rems-Murr-Kreis)

Familienstand: geschieden, keine Kinder

### Schulische Ausbildung:

August 1976 – Juni 1989 Grundschule, Friedrich-Schiller-Gymnasium in Fellbach

Abschluss: Abitur

### Studium:

Oktober 1990 – September 1992 Chemiestudium an der Universität Stuttgart. Vordiplomsprüfung im Frühjahr 1992, Note: „Gut“.

Juni 2002 – Februar 2007 Diplomhauptprüfung im Februar 2007, Note: „Gut“.

Studienschwerpunkte: Anorganische Chemie, Physikalische Chemie und Wahlfach Polymerchemie

Mai – Juni 2005 Forschungspraktikum am Institut für Polymerchemie der Universität Stuttgart zum Thema „Tunable rigidity of reinforcing components in polystyrene-based ionomer blends“.

März – September 2007 Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart zum Thema „Münzmetallkomplexe von Bor-zentrierten Biphosphan-Templatliganden“, Note: „Sehr Gut“.

## Promotion

Oktober 2007 – 01. März 2013 „Untersuchungen zu Struktur und Synthese heterobimetallischer Palladium- und Platin-Catecholphosphankomplexe“ Note: „Sehr Gut“.

Ausbildung in Analytischen Verfahren, Schwerpunkt Kernresonanz- und Schwingungsspektroskopie. Umgang mit Inertgassystemen in Synthese und Analyse.

## Berufliche Erfahrungen

Juni 1992 – Mai 2002 Lader und Fahrer im Bodenverkehrsdienst am Flughafen Stuttgart

Juni 2002 – September 2007 Wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart zur Betreuung von Studenten im Praktikum.

Seit Oktober 2007 Verschiedene Aufgaben als Diplom-Chemiker am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart im Bereich Forschung, Ausbildung und Lehre.

Teilnahme an nationalen und internationalen Wissenschaftsforen und Workshops (Auswahl): März 2009, 6th European Workshop on Phosphorus Chemistry Florenz; April 2009, September 2010, 150th Anniversary Weltkongress Chemie Karlsruhe; März 2011, 8th European Workshop on Phosphorus Chemistry Münster, Vortrag "Heterobimetallic Complexes by Template-Controlled Assembly from a Ditopic Catechol-Phosphine"; April 2011, 2<sup>nd</sup> Training School of Phosphorus Science Network Münster.

2008 Leiter des Praktikums für Naturwissenschaftler am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart

**Wiss. Veröffentlichungen** G. Bauer, Z. Benkő, J. Nuss, M. Nieger, D. Gudat; Assembly and Disassembly of a Metastable Bisphosphine-Based Copper(I) Helicate; Chem. Eur. J. 16, 2010, 12091 – 12095

G. Bauer, C. Englert, M. Nieger, D. Gudat; Different coordination behavior of a catechol phosphine and its sulfide: Formation of an unprecedented dinuclear rhodium complex with a non-coordinated P=S unit; Inorg. Chim. Acta 374 (1), 2011, 240-246

**Sprachkenntnisse:**

Englisch fließend in Wort und Schrift

Französisch Grundkenntnisse

**Instrumentelle und andere analytisch-chemische Kenntnisse:** 1D & 2D NMR, MS, ESI/MS, FT-IR, Raman, UV/Vis, HPLC, AAS, naßchemische Analysemethoden. Polymercharakterisierung: GPC, DSC, Viskosimetrie, Lichtstreuungsmethoden.

**EDV-Kenntnisse:** Microsoft Betriebssysteme 95 - 7, Word, Excel, PowerPoint, QTI, Diamond, Topspin, ChemDraw. Erfahrung in Mediengestaltung

Fellbach, den 09.04.2013

Gernot V. Bauer