

**INAUGURAL-DISSERTATION**

**zur**

**Erlangung der Doktorwürde**

**der**

**Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät**

**der**

**Ruprecht-Karls-Universität**

**Heidelberg**

**vorgelegt von**

**Diplom-Chemiker Rachid Fetouaki**

**aus Tantan/Marokko**

**-2006-**

**Tag der mündlichen Prüfung: 17.11.2006**

**Neue bifunktionelle Phosphanlinker  
für die Immobilisierung von  
Rhodiumkomplexen auf Kieselgel**

**Gutachter: Prof. Dr. Janet Blümel  
Prof. Dr. Günter Helmchen**

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>I. Zusammenfassung</b>	<b>1</b>
<b>II. Summary</b>	<b>7</b>
<b>III. Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>13</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>17</b>
<b>2. Kenntnisstand</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Phosphanliganden und Linker</b>	<b>21</b>
2.1.1 Phosphanliganden in der Katalyse	21
2.1.2 Der Bisswinkel: Ein Parameter für bidentate Liganden	23
2.1.3 Synthesemöglichkeiten der Phosphanliganden	25
2.1.4 Schützung der Phosphanliganden	28
<b>2.2 Synthesemöglichkeiten für Rh(I)-Komplexe</b>	<b>29</b>
2.2.1 Komplexe mit monodentaten Phosphanliganden	29
2.2.2 Komplexe mit bidentaten Phosphanliganden	30
<b>2.3 Die Immobilisierung homogener Katalysatoren</b>	<b>31</b>
2.3.1 Vergleich unterschiedlicher Katalysatorsysteme	31
2.3.2 Immobilisierungsstrategien	33
2.3.3 Funktionalisierung von Kieselgel	38
<b>2.4 Die katalytische Hydrierung mit Rhodiumkomplexen</b>	<b>42</b>
2.4.1 Der Wilkinson-Katalysator und Analoga	42
2.4.2 Mechanismus der Hydrierung	43
2.4.3 Immobilisierte Rhodiumkatalysatoren für die Hydrierung	44
<b>2.5 Festkörper-NMR-Spektroskopie</b>	<b>47</b>
2.5.1 Allgemeines	47
2.5.2 Wechselwirkungen im Festkörper	48
2.5.2.1 Zeeman-Wechselwirkung	49
2.5.2.2 Hochfrequenzpulse	52

---

2.5.2.3	Chemische Verschiebung und chemische Verschiebungsanisotropie	53
2.5.2.4	Dipolare Kopplung	57
2.5.2.5	Skalare Spin-Spin-Kopplung	59
2.5.2.6	Andere Wechselwirkungen	59
2.5.3	Methoden in der Festkörper-NMR-Spektroskopie	60
2.5.3.1	Magic Angle Spinning (MAS)	60
2.5.3.2	Heteronukleare dipolare Entkopplung	63
2.5.3.3	Kreuzpolarisation	64
2.5.3.4	HRMAS-NMR-Spektroskopie	68
<b>2.5</b>	<b>NMR-Spektroskopie von Quadrupolkernen in Lösung</b>	<b>69</b>
<b>3.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>71</b>
<b>3.1</b>	<b>Synthese der Ausgangsverbindungen</b>	<b>71</b>
3.1.1	Synthese von Dichlor(diethoxy)silan ( <b>1</b> )	71
3.1.2	Synthese von 1,12-Dibrom-6-dodecen und 1,20-Dibrom-10-eicosen	71
<b>3.2</b>	<b>Synthese der monodentaten Phosphanliganden</b>	<b>72</b>
3.2.1	Synthese von Ethoxydimethyl(diphenylphosphanyl-methyl)silan ( <b>4</b> )	72
3.2.2	Versuche zur Synthese von Diethoxy[bis(diphenyl-Phosphanylmethyl)]silan ( <b>5</b> )	74
3.2.3	Synthese von [4-Dimethyl(ethoxy)silyl]phenyldiphenylphosphan ( <b>6</b> )	89
3.2.4	Synthese von 6-Heptenyldiphenylphosphan ( <b>8</b> ) und 10-Undecenyldiphenylphosphan ( <b>9</b> )	77
3.2.5	Synthese von Triethoxy(1-diphenylphosphanylheptyl)silan ( <b>12</b> ) und Triethoxy(1-diphenylphosphanylheptyl)silan ( <b>13</b> )	78
3.2.6	Synthese von Ethoxydimethyldi( <i>tert</i> -butyl)phosphanylmethylsilan ( <b>15</b> )	88
<b>3.3</b>	<b>Synthese der bidentaten Phosphanliganden</b>	<b>92</b>
3.3.1	Synthese von Bis[(diphenylphosphanyl)]methyldimethyl-	

---

ethoxysilan ( <b>15</b> )	
3.3.2 Synthese von [(Diethylphosphanyl)(diphenylphosphanyl)-methyl]dimethylethoxysilan ( <b>16</b> )	96
3.3.3 Syntheseveruche von Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]dimethylethoxysilan	98
3.3.4 Synthese von [Bis(di- <i>tert</i> -butylphosphanyl)methyl]dimethylethoxysilan ( <b>19</b> )	103
3.3.5 Synthese von Diethoxy[bis(diphenylphosphanylundecyl)-silan ( <b>22</b> )	105
<b>3.4 Boranaddukte der Phosphanliganden</b>	<b>116</b>
3.4.1 Boranaddukt von Ethoxydimethyl(diphenylphosphanyl)methylsilan ( <b>24</b> )	116
3.4.2 Boranaddukt von Bis[(diphenylphosphanyl)]methyldimethylethoxysilan ( <b>25</b> )	119
3.4.3 Schützung von [(Diethylphosphanyl)(diphenylphosphanyl)methyl]dimethylethoxysilan ( <b>26</b> )	123
3.4.4 Boranaddukt von Ethoxydimethyl(di- <i>tert</i> -butyl)phosphanyl-methylsilan ( <b>27</b> )	130
3.4.5 Entschützung des Boranaddukts <b>24</b>	132
<b>3.5 Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchung am Einkristall von 15</b>	<b>133</b>
<b>3.6 Synthese von Rhodiumkomplexen</b>	<b>137</b>
3.6.1 Synthese von Wilkinson-Katalysatoren mit monodentaten Liganden	137
3.6.2 Synthese von [ $\eta^4$ -1,5-Cyclooctadienyl]triphenylphosphan]rhodium(I)chlorid-Analoga	145
3.6.3 Synthese von Rhodiumkomplexen mit Chelatliganden	151
<b>3.7 Immobilisierungen auf Kieselgel und Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen</b>	<b>157</b>
3.7.1 Immobilisierung der monodentaten Liganden <b>4</b> und <b>14</b>	157
3.7.2 Immobilisierung der Phosphanliganden <b>12</b> und <b>13</b>	161
3.7.3 Immobilisierung von Chelatliganden	163

---

3.7.4	Immobilisierung der Boranaddukte	169
3.7.5	Entschützung der Boranaddukte auf der Silica-Oberfläche	171
3.7.6	Immobilisierung der Rhodiumkomplexe	173
<b>3.8</b>	<b>Untersuchung der katalytischen Aktivität der Rhodiumkomplexe bei Hydrierung von Olefinen</b>	<b>185</b>
3.8.1	Apparatur und Bedingungen der Hydrierung	185
3.8.2	Hydrierungen mit homogenen Katalysatoren	189
3.8.3	Katalyse mit immobilisierten Katalysatoren	195
3.8.4	Die Wiederverwendbarkeit der immobilisierten Katalysatoren	199
3.8.5	Analyse des immobilisierten Katalysators nach der Katalyse	204
<b>4.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>206</b>
<b>4.1</b>	<b>Allgemeine Angaben</b>	<b>206</b>
<b>4.2</b>	<b>Synthesen</b>	<b>213</b>
4.2.1	Synthese der Ligandvorstufen	213
4.2.2	Synthese der Liganden	216
4.2.3	Synthese der geschützten Liganden	240
4.2.5	Synthese der Rhodiumkomplexe	246
<b>4.3</b>	<b>Immobilisierung der Liganden und Komplexe</b>	<b>261</b>
4.3.1	Immobilisierung der Liganden	261
4.3.2	Immobilisierung der Boranaddukte	267
4.3.3	Entschützung von <b>24</b> auf der Silica-Oberfläche	268
4.3.4	Immobilisierung der Rhodiumkomplexe	269
<b>4.4</b>	<b>Hydrierungen von Olefinen mit Rhodiumkomplexen</b>	<b>275</b>
4.4.1	Hydrierung von Olefinen mittels homogener Rhodiumkatalysatoren	275
4.4.2	Hydrierung von Olefinen mittels immobilisierter Rhodiumkatalysatoren und deren Recycling	286
<b>5.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>307</b>

---

<b>6.</b>	<b>Anhang</b>	<b>317</b>
<b>6.1</b>	<b>Spektrenanhang</b>	<b>317</b>
6.1.1	Verbindung <b>2</b> bzw. <b>2'</b>	317
6.1.2	Verbindung <b>3</b> bzw. <b>3'</b>	319
6.1.3	Verbindung <b>4</b>	321
6.1.4	Verbindung <b>13</b>	323
6.1.5	Verbindung <b>14</b>	324
6.1.6	Verbindung <b>15</b>	325
6.1.7	Verbindung <b>16</b>	327
6.1.8	Verbindung <b>18</b>	332
6.1.9	Verbindung <b>19</b>	334
6.1.10	Verbindung <b>21</b>	337
6.1.11	Verbindung <b>24</b>	338
6.1.12	Verbindung <b>25</b>	340
6.1.13	Verbindung <b>26</b>	341
6.1.14	Verbindung <b>27</b>	344
6.1.15	Verbindung <b>28</b>	346
6.1.16	Verbindung <b>29</b>	350
6.1.17	Verbindung <b>30</b>	352
6.1.18	Verbindung <b>31</b>	355
6.1.19	Verbindung <b>32</b>	358
6.1.20	Verbindung <b>34</b>	361
6.1.21	Verbindung <b>35</b>	364
6.1.22	Verbindung <b>36</b>	366
6.1.23	Verbindung <b>38</b>	368
6.1.24	Verbindung <b>19i</b>	366
<b>6.2</b>	<b>Kristallstrukturdaten</b>	<b>371</b>
6.2.1	Kristallstrukturdaten der Verbindung <b>6</b>	371
6.2.2	Kristallstrukturdaten der Verbindung <b>15</b>	376
6.2.3	Kristallstrukturdaten der Verbindung <b>18</b>	382
6.2.4	Kristallstrukturdaten der Verbindung <b>21</b>	394
6.2.5	Kristallstrukturdaten der Verbindung <b>23</b>	399

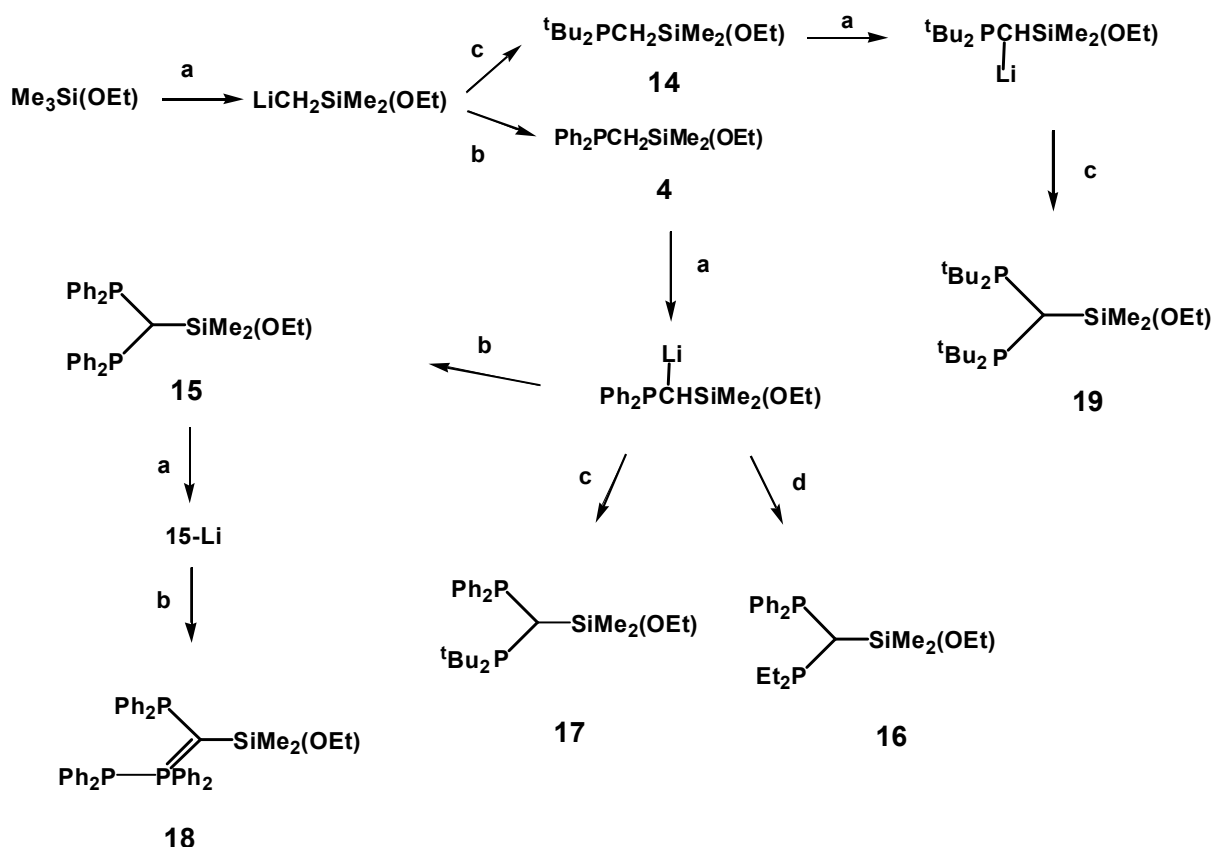
6.2.6	Kristallstrukturdaten der Verbindung <b>24</b>	403
6.2.7	Kristallstrukturdaten der Verbindung <b>25</b>	408
6.2.8	Kristallstrukturdaten der Verbindung <b>26'</b>	414
6.2.9	Kristallstrukturdaten der Verbindung <b>34</b>	419
6.2.10	Kristallstrukturdaten der Verbindung <b>37</b>	425
<b>6.3</b>	<b>Verbindungsübersicht</b>	<b>432</b>



## I Zusammenfassung

Das übergeordnete Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue Rhodiumkomplexe mit bifunktionellen Phosphanliganden zu synthetisieren und zu immobilisieren, um Zugang zu neuen Hydrierungskatalysatoren, die die Aktivität der homogenen mit der Abtrennbarkeit und Wiederverwendbarkeit der heterogenen Katalysatoren verbinden, zu ermöglichen.

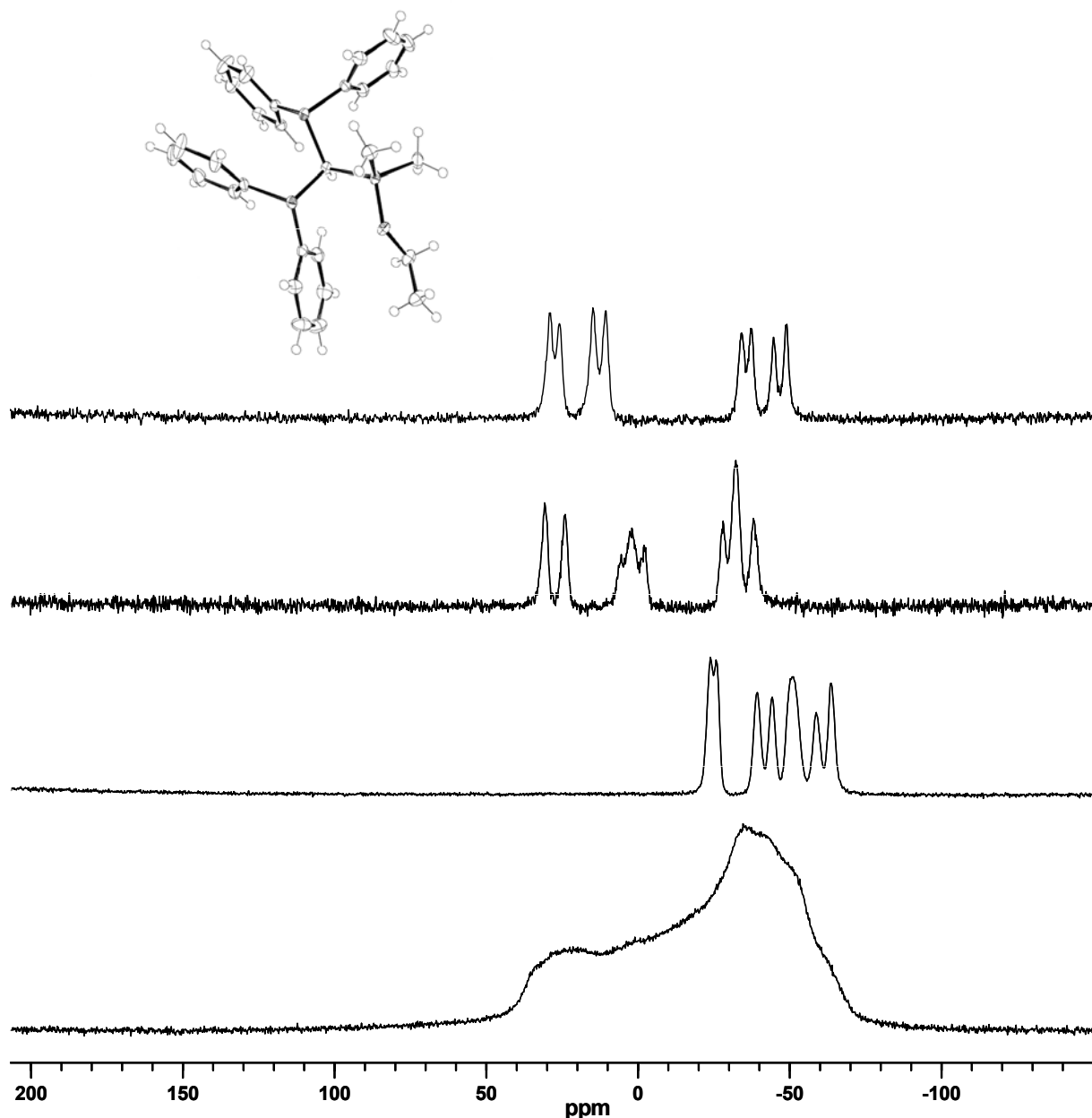
Da die dppe- und dppp-Linker mit Ethoxysilylgruppen aus früheren Arbeits bereits bekannt sind, wurden zunächst sowohl neue monodentate Phosphanlinker (**4**, **14**) als auch neue dppm-Linker symmetrischer und unsymmetrischer Natur (**15**, **16**, **17**) durch die regiospezifische Deprotonierung von Alkoxyethylsilanen gemäß Schema I.I synthetisiert.



**Schema I.I:** Synthese der Chelatlinker des dppm-Typs; a:  $\text{tBuLi}$ ; b:  $\text{Ph}_2\text{PCl}$ ; c:  $\text{tBu}_2\text{PCl}$ ; d:  $\text{Et}_2\text{PCl}$ .

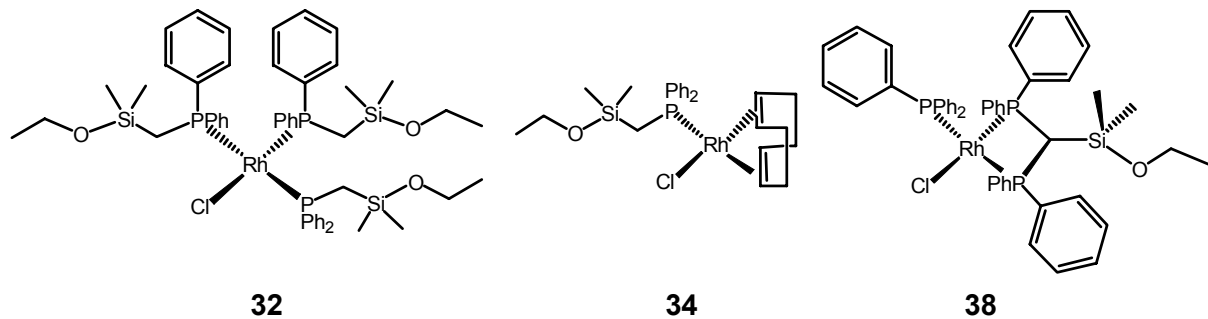
Die Charakterisierung dieser neuen Ligandenklasse erfolgte sowohl spektroskopisch ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{31}\text{P}$ -NMR), als auch für **15** und **18** zusätzlich mittels Röntgenstrukturanalyse.

Aufgrund der hervorragenden Qualität der Einkristalle von **15** wurden zudem Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen an einem Einkristall von **15** durchgeführt.



**Abb. I.I:**  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektren von willkürlichen Orientierungen eines Einkristalls von **15** und das Wideline-Spektrum des polykristallinen **15** (unten).

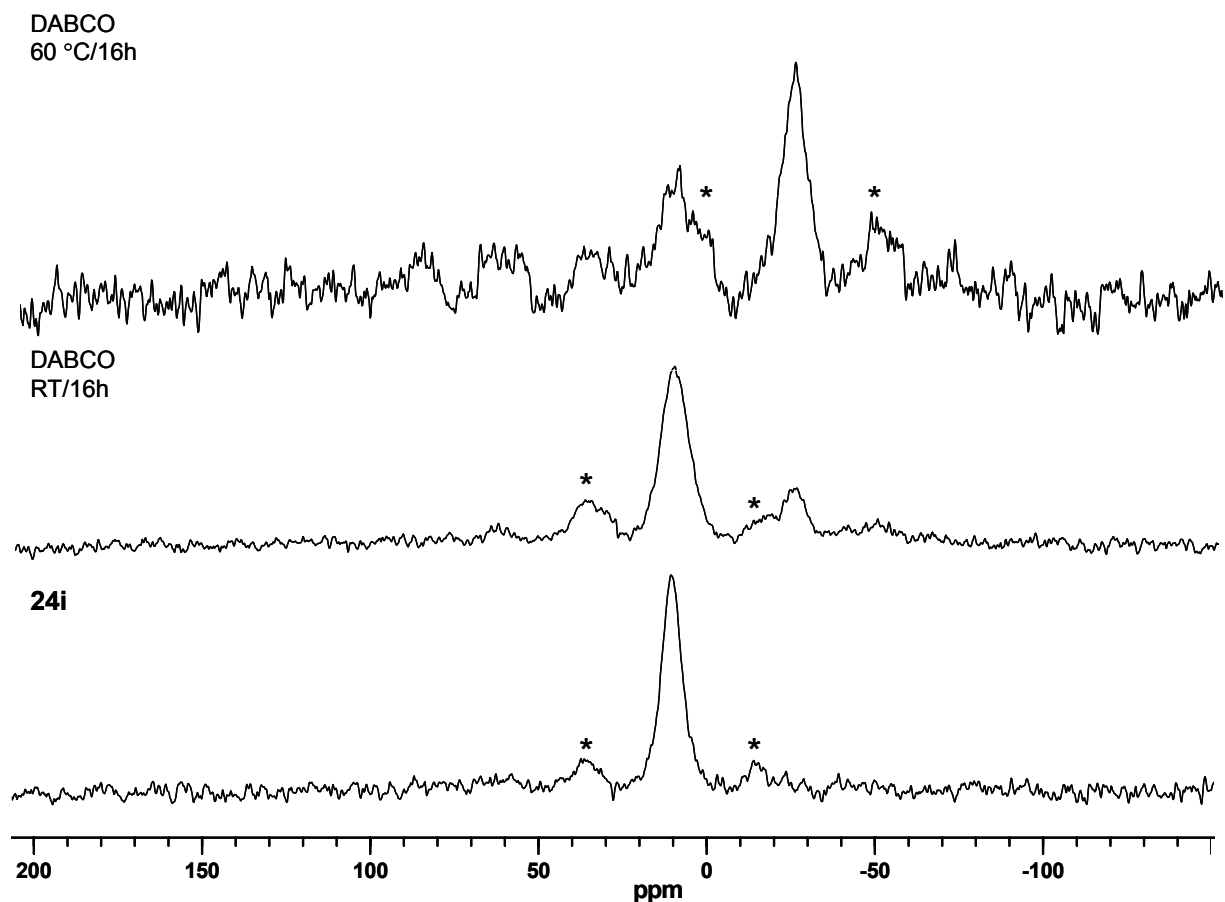
Unabhängig davon, welche zufällige räumliche Orientierung der Kristall besitzt, beobachtet man acht  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen, die auf die acht magnetisch nicht äquivalenten Phosphorkerne zurückgeführt werden müssen.



**Abb. I.II:** Beispiele synthetisierter Rhodiumkomplexe mit monodentaten und Chelatlinkern.

Im nächsten Schritt wurde versucht, die synthetisierten neuen Linker auf Kieselgel als Trägermaterial zu immobilisieren. Lediglich die Liganden **4**, **14** und **19** konnten kovalent an Kieselgel gebunden werden. Die Immobilisierung der anderen Chelatlinker führte, wie am Beispiel von Linker **15** gezeigt wurde, zur Zersetzung der Linker auf der Kieselgeloberfläche und Entstehung der Phosphoniumspezies. Aus diesem Grunde konnte der Einsatz des Rhodiumkomplexes **38** als Katalysator bei der Hydrierung von Olefinen lediglich in der homogenen Phase erfolgen.

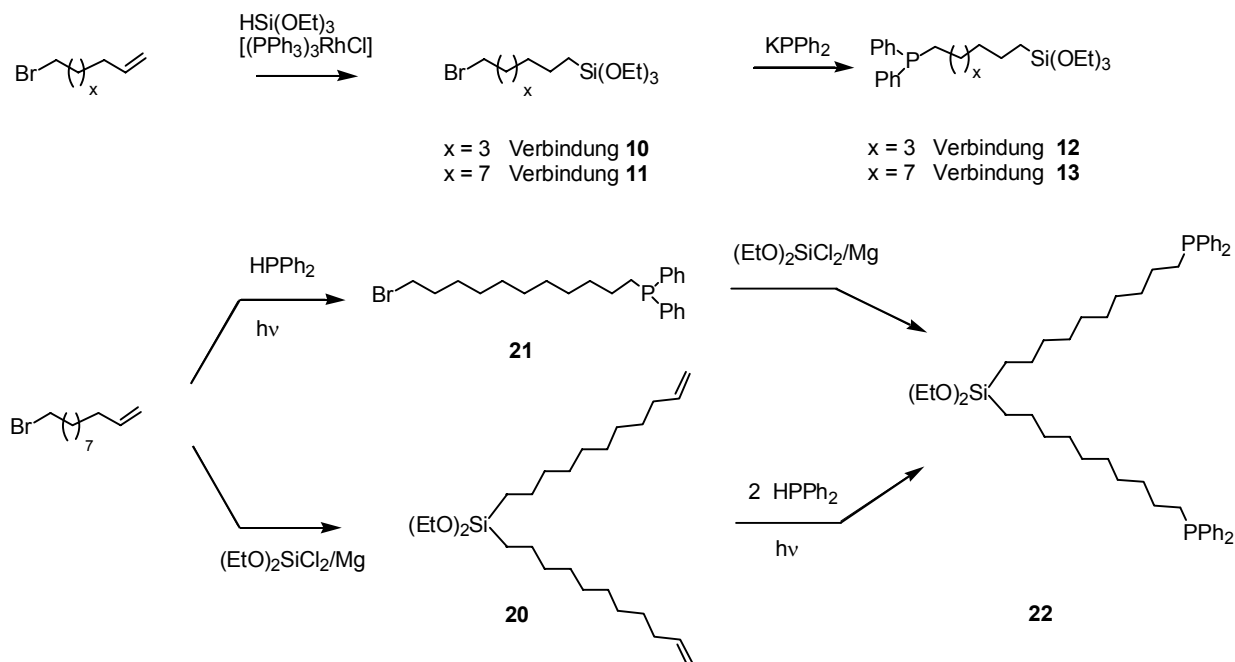
Die Modifizierung der Phosphanlinker der dppm-Reihe mit Boran als Schutzgruppe brachte neben den technischen Vorteilen (Handhabung unter Luftatmosphäre) und analytischen Vorteilen (Festkörperstrukturen) weitere Vorteile mit sich: es konnten Phosphanlinker in ihrer mit Boran geschützten Form immobilisiert werden, die sonst Reaktionen auf der Kieselgeloberfläche eingehen. Am Beispiel des geschützten Linkers **24i** (Boranaddukt von **4**) konnte erstmals, wie die  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Spektren in Abb. I.III wiedergeben, gezeigt werden, dass es möglich ist, immobilisierte geschützte Linker auf der Kieselgeloberfläche unter milden Bedingungen mit entsprechender Menge DABCO ohne Zersetzung des immobilisierten Linkers zu entschützen.



**Abbildung I.III:** 161.9 MHz- $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Spektren von immobilisiertem **24i** und nach Entschützung mit DABCO bei RT und bei 60 °C, mit  $\nu_{\text{rot}} = 4$  kHz. Die Rotationsseitenbanden sind mit \* gekennzeichnet.

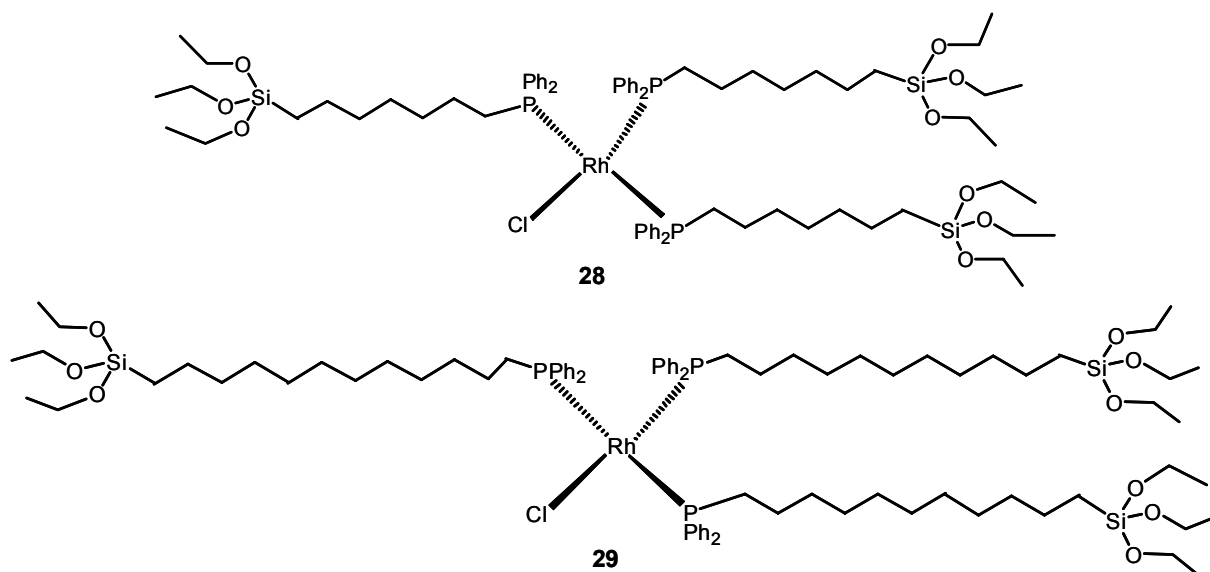
Im zweiten Teil dieser Arbeit galt das Hauptaugenmerk der Entwicklung neuer Phosphanlinker mit langkettigen  $\text{C}_7$  und  $\text{C}_{11}$ -Kohlenwasserstoffresten. Wie im Schema I.II dargestellt, wurden die bifunktionellen Linker **12** und **13** jeweils ausgehend von 7-Brom-1-hepten bzw. 11-Brom-1-undecen durch katalytische Hydrosilylierung und nachfolgende Substitution des Halogens mit Kaliumdiphenylphosphid hergestellt. Der Chelatlinker **22** konnte auf zwei Wegen hergestellt werden, beide ausgehend von 11-Brom-1-undecen (Schema I.II). Bei der Syntheseroute 1 wurde zunächst das Phosphanderivat **21** hergestellt, das im zweiten Schritt mit Magnesium in einer Grignard-Reaktion mit Dichlor(diethoxy)silan in einer Eintopf-Reaktion zu **22** umgesetzt wurde. Als synthetisch bessere Variante stellte sich die Syntheseroute 2 heraus. Hierbei wurde 11-Brom-1-undecen in einer Grignard-

Reaktion in Gegenwart von Dichlor(diethoxy)silan in **20** überführt und im zweiten Reaktionsschritt mit Diphenylphosphan zu **22** hydrophosphiniert.



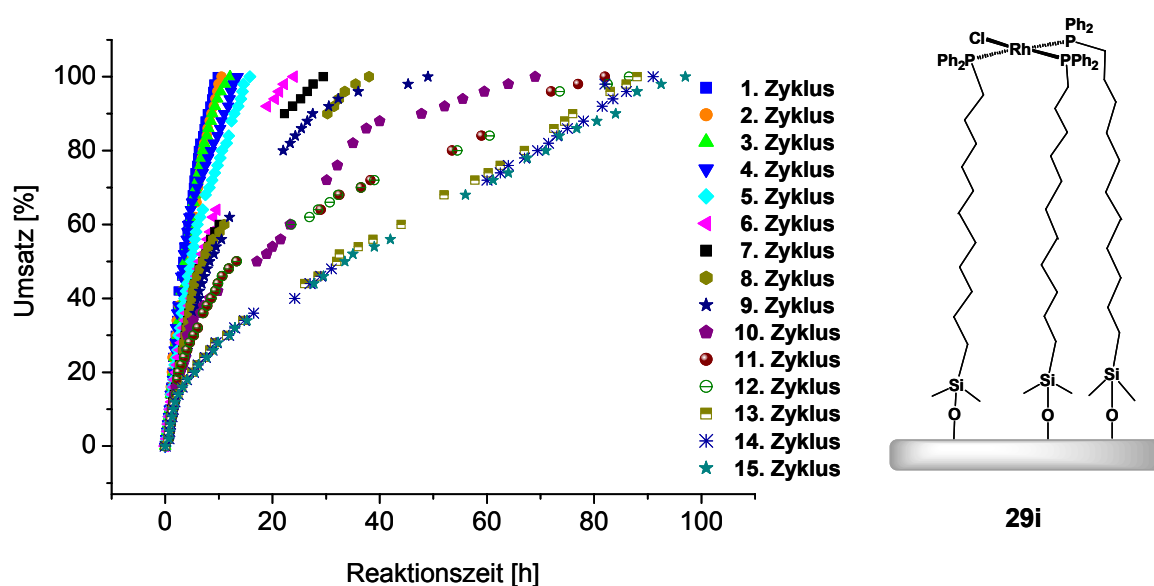
**Schema I.II:** Synthese der Phosphanlinker **12**, **13** und **22**.

Die synthetisierten Linker mit den langen Alkylketten **12**, **13** und **22** wurden NMR-spektroskopisch analysiert und vollständig charakterisiert. Mit Hilfe der HRMAS- und  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass deren Immobilisierung auf Kieselgel als Trägermaterial kovalent und ohne störende Nebenreaktionen erfolgt.



**Abbildung I.IV:** Rhodiumkomplexe des Wilkinson-Typs.

Nach der Synthese der Wilkinson-analogen Rhodiumkomplexe **28** und **29** wurden diese als homogene Katalysatoren für die Hydrierung der Olefine, wie Dodec-1-en (**41**), Cyclohex-2-en-1-on (**43**) und 4-Bromstyrol (**45**) eingesetzt und auf ihre Aktivität hin untersucht. Dabei hydrierten beide Katalysatoren selektiv und zu 100 %. In der homogenen Phase hat die Länge der Alkylketten keinen nennenswerten Einfluss auf die Aktivitäten der Wilkinson-analogen Katalysatoren **28** und **29**.



**Abbildung I.V:** 15 Zyklen der Hydrierung von Dodec-1-en (**41**) mit Katalysator **29i** unter Standardbedingungen (TON = 1500).

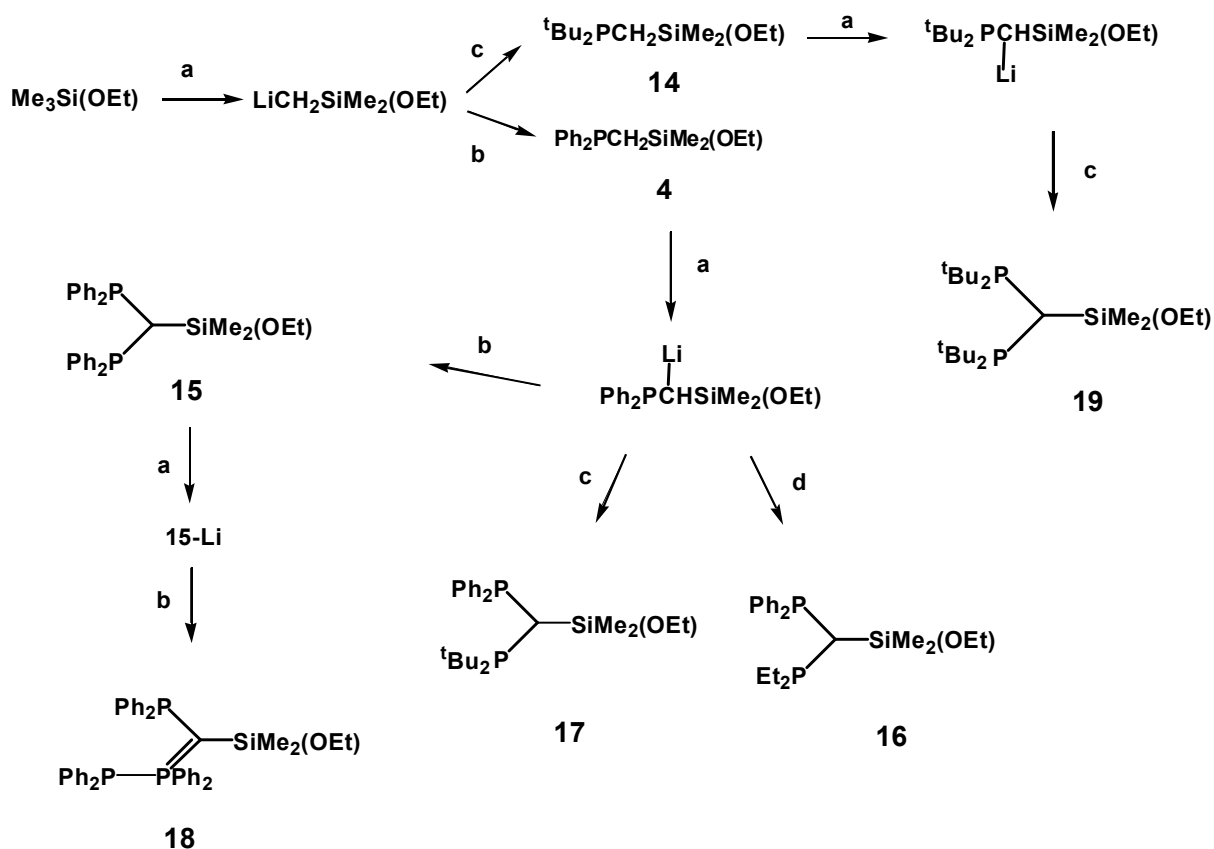
Nach erfolgreicher Immobilisierung der Rhodiumkomplexe auf Kieselgel wurden letztere auf ihre katalytische Aktivität bei der Hydrierung von Olefinen hin untersucht. Schließlich wurden die immobilisierten Rhodiumkomplexe **28i**, **29i** und **39i** auf ihre Rezyklierbarkeit hin getestet. Die immobilisierten Wilkinson-artigen Katalysatoren **28i** und **29i** konnten über alle 15 Zyklen hinweg die Substrate **41**, **43** und **45** zu 100 % hydrieren während der Katalysator **39i** bei gleichem Umsatz 13 mal recycelt werden konnte.

Am Beispiel des immobilisierten Komplexes **28i** konnte das Schicksal der Katalysatoren nach der Hydrierung mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektroskopie untersucht werden.

## II Summary

The primary goal of this work was the synthesis and immobilization of new rhodium complexes with bifunctional linkers in order to obtain new hydrogenation catalysts, that can combine the higher activity of homogeneous catalysts with the easy separation and recycling of heterogeneous catalysts.

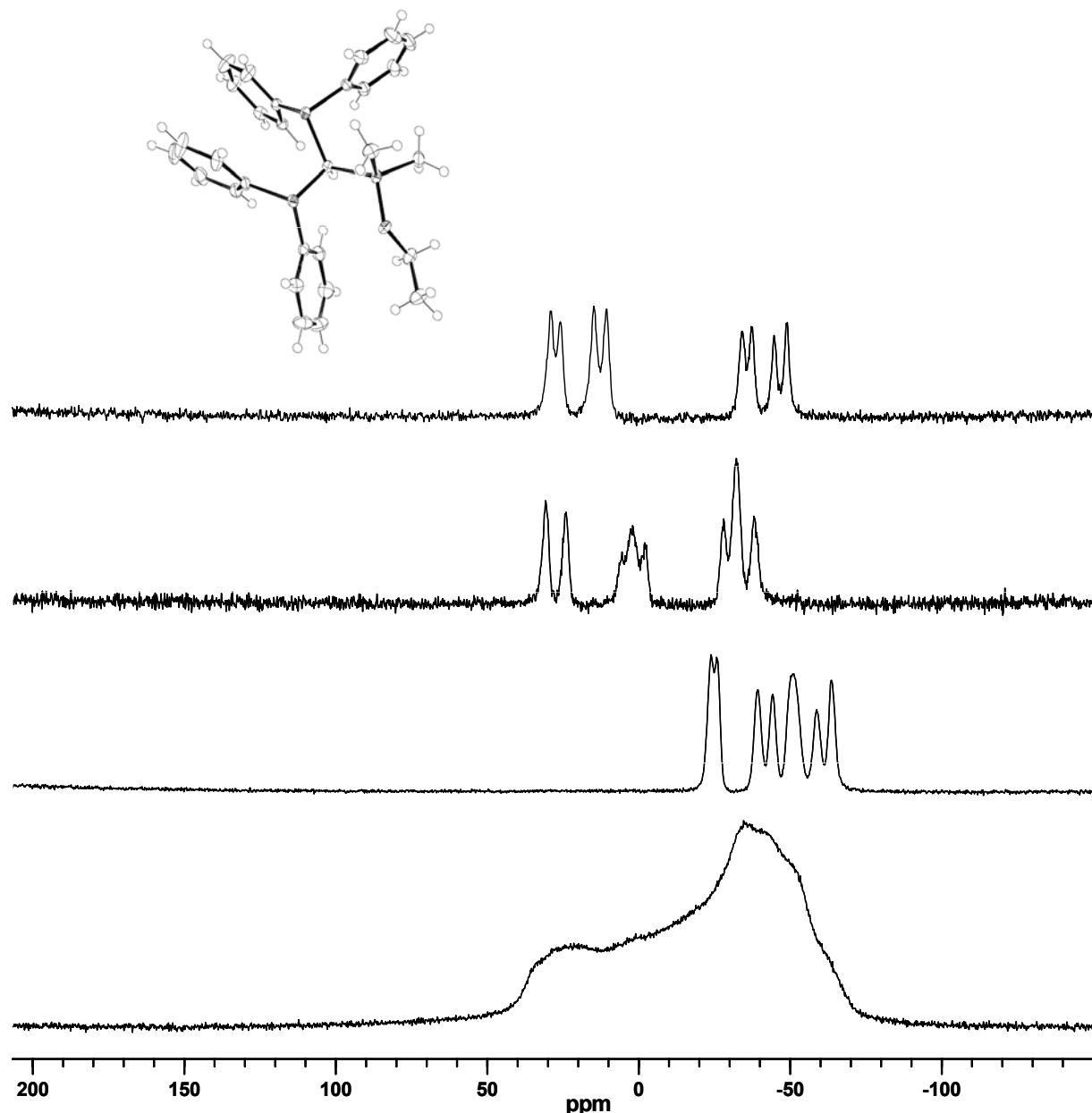
Since the dppe and dppp linkers with ethoxysilane groups were already known from previous works, we first synthesized new monodentate phosphine linkers with short alkyl chains (**4**, **14**), as well as new symmetric and unsymmetric dppm-type linkers (**15**, **16**, **17**) by regiospecific deprotonation of alkoxyethylsilanes as shown in Scheme II.I.



**Scheme II.I:** Synthesis of various dppm-type chelate linkers; a:  ${}^t\text{BuLi}$ ; b:  $\text{Ph}_2\text{PCI}$ ; c:  ${}^t\text{Bu}_2\text{PCI}$ ; d:  $\text{Et}_2\text{PCI}$ .

This new class of ligands was fully characterized by spectroscopic methods ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - and  $^{31}\text{P}$ -NMR), as well as X-ray analyses of the compounds **15** and **18**.

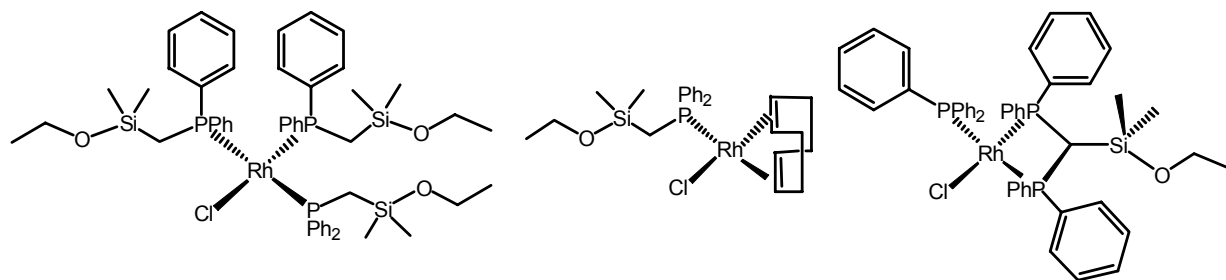
Because of the excellent quality and size of the single crystals of **15**, we subjected one single crystal of **15** to solid-state NMR spectroscopic investigations (Fig. II.I).



**Figure II.I:**  $^{31}\text{P}$  CP NMR spectra of different random orientations of a single crystal of **15** and a wideline spectrum of polycrystalline **15** (bottom).



No matter which random orientation the single crystal possesses, eight  $^{31}\text{P}$  NMR signals were observed in the static  $^{31}\text{P}$  CP spectra, and these are attributed to the eight magnetically inequivalent  $^{31}\text{P}$  nuclei in the unit cell. Due to the anisotropy of the chemical shift, they show different chemical shifts.

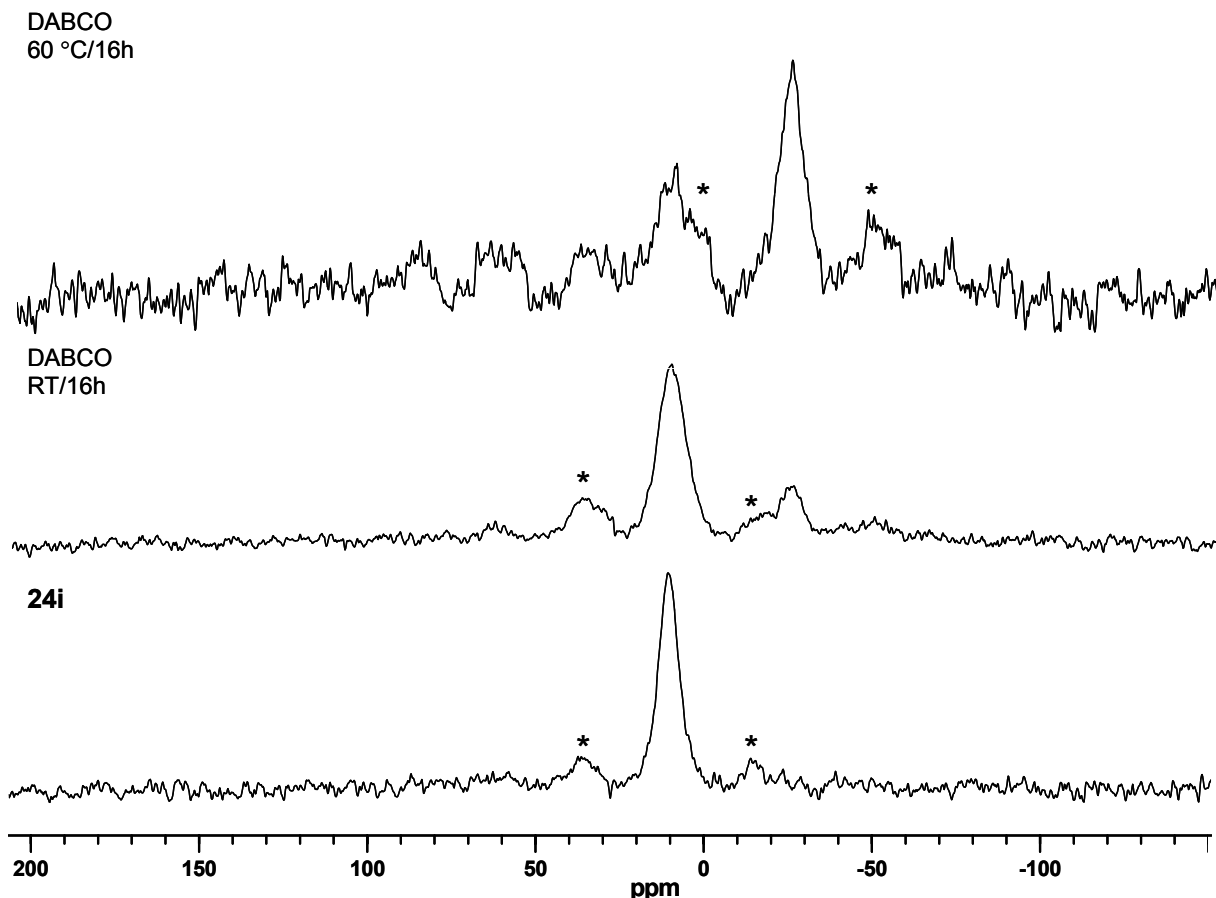


**Fig. II.II:** Examples of Rh complexes with monodentate and chelate linkers.

In the following step, efforts were undertaken to immobilize the new linkers on silica as support material. With the exception of ligands **4**, **14** and **19** that could be covalently attached to silica, the immobilization of the other chelate linkers, as shown in case of linker **15**, leads to decomposition of the linkers on the silica surface with generation of phosphonium species. For these reasons, the use of the rhodium complex **38** as hydrogenation catalyst for olefins was limited to the homogeneous phase.

The modification of the dppm-type phosphine linkers with borane as protecting group allowed besides technical advantages (handling under air and analytical advantages, X-ray structures) to immobilize protected phosphine linkers, which usually undergo reactions with the silica surface.

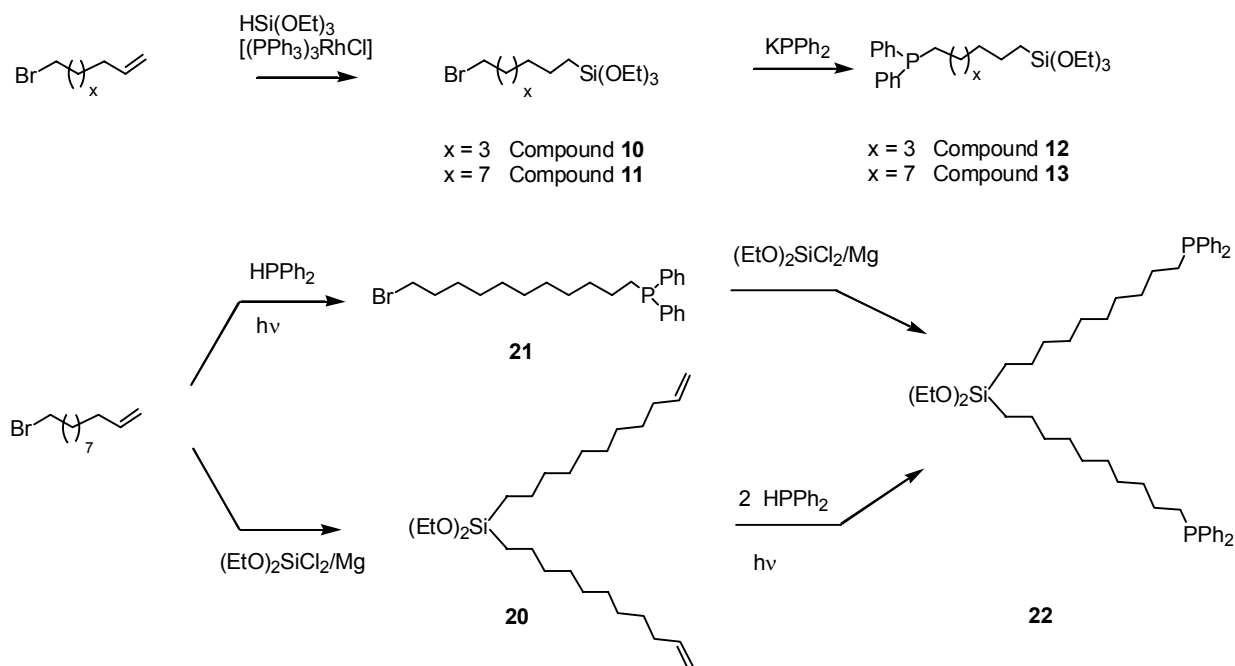
The example of the protected linker **24i** (borane adduct of **4**) demonstrated for the first time, as shown by  $^{31}\text{P}$  CP/MAS NMR spectra in Fig. II.III that it is possible to deprotect immobilized protected linkers on the silica surface under mild reaction conditions by using appropriate amounts of DABCO without decomposition of the protected immobilized linker.



**Figure II.III:** 161.9 MHz  $^{31}\text{P}$  CP/MAS NMR spectra ( $\nu_{\text{rot}} = 4$  kHz) of immobilized **24i** and after treatment with DABCO for 16 h at RT and after 16 h of DABCO at 60 °C. Asterisks denote rotational sidebands.

In the second part of this work, the attention was directed towards the synthesis of new phosphine linkers with long ( $\text{C}_7$  and  $\text{C}_{11}$ ) alkyl chains. As outlined in Scheme II.II, the bifunctional linkers **12** and **13** were synthesized starting from 7-bromo-1-heptene or 11-bromo-1-undecene by catalytic hydrosilylation and subsequent substitution of the halide by the phosphine moiety by reaction with potassium diphenylphosphide. For the synthesis of the chelate linker **22**, we followed two synthetic strategies starting from 11-bromo-1-undecene.

We first synthesized the phosphine derivative **21**, that reacts in a second step in a Grignard reaction with dichloro(diethoxy)silane (route 1, Scheme II.II) in a one-pot synthesis to give **22**.

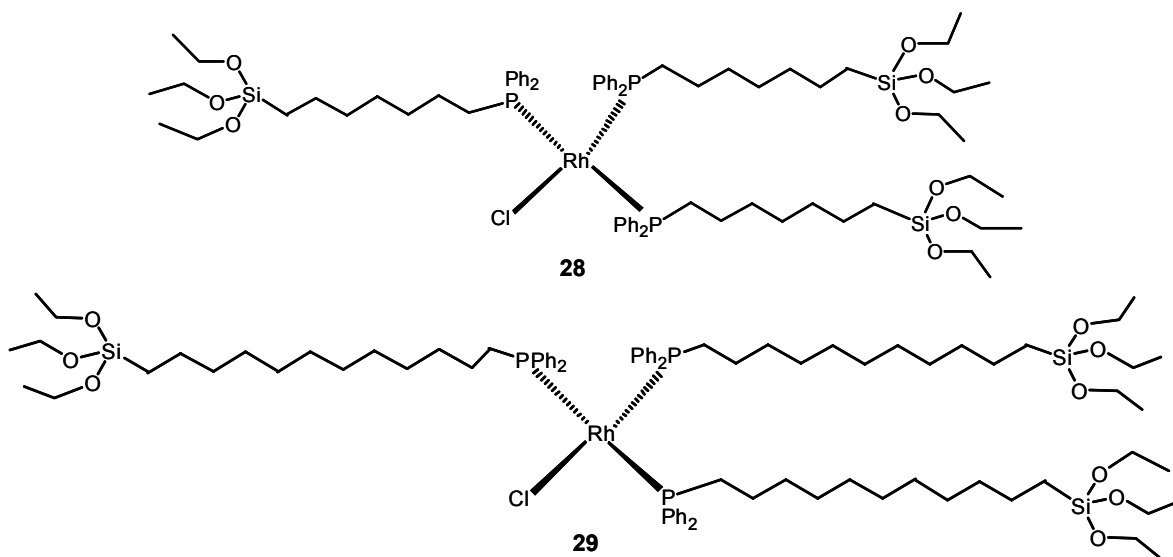


**Scheme II.II:** Synthesis of phosphine linkers **12**, **13** and **22**.

The synthetic strategy 2 (Scheme II.II) starting with the Grignard reaction of 11-bromo-1-undecene with dichloro(diethoxy)silane giving **20** followed by its hydrophosphination with diphenylphosphine leading to **22**, was found to be the better synthetic route.

The synthesized linkers with long alkyl chains **12**, **13** and **22** were analyzed by NMR and fully characterized. Furthermore, using the HRMAS- and  $^{31}\text{P}$  CP/MAS NMR techniques we could demonstrate that their immobilization on silica as the support material takes place in a covalent manner and without any side reactions.

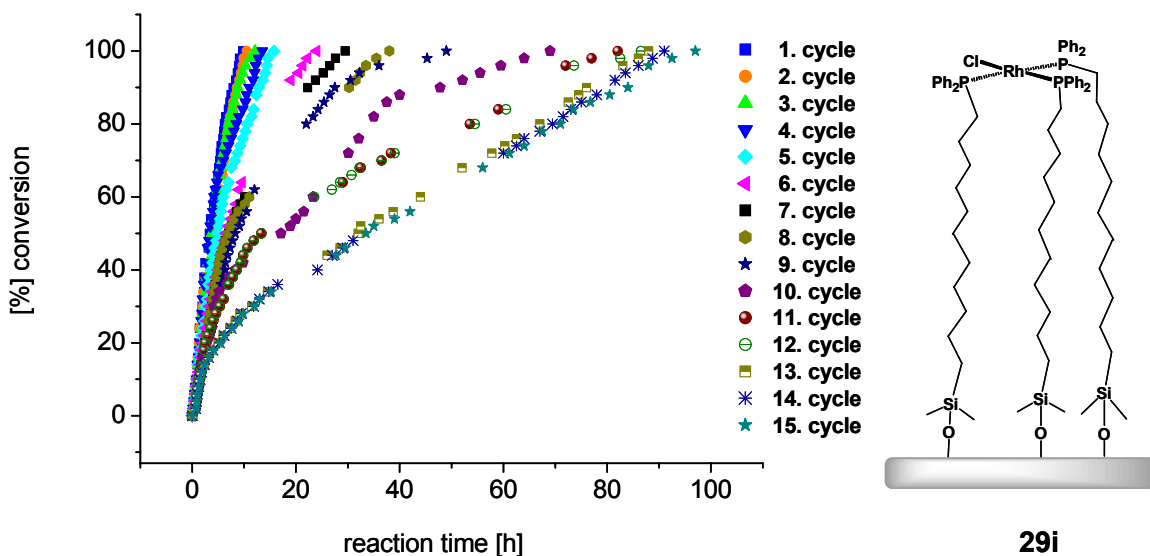
Next, we synthesized rhodium complexes of the Wilkinson-type **28** and **29** that we have used as homogeneous catalysts for the olefin hydrogenation. In order to test their activity, we therefore sought different alkenes like 1-dodecene (**41**), 2-cyclohexen-1-one (**43**) and 4-bromostyrene (**45**). Both catalysts hydrogenate all substrates selectively with 100 % yield. The length of the alkyl chains of the Wilkinson-type catalysts does not have a striking influence on the catalytic activity of **28** and **29** in homogeneous phase.



**Figure II.IV:** Wilkinson-type catalysts **28** and **29**.

The molecular Rh catalysts of the Wilkinson-type and their analogs have been successfully anchored on silica. In order to test their catalytic activity we investigated the hydrogenation of olefins. Furthermore, the ability of recycling of the immobilized catalysts **28i**, **29i** and **39i** was also tested. In every one of the 15 cycles, the immobilized Wilkinson-type catalysts **28i** and **29i** achieved a 100 % conversion of the substrates **41**, **43** and **45** while with the catalyst **39i** the same rate of conversion was reached in 13 cycles.

The destiny of the immobilized catalysts has been investigated after catalysis by <sup>31</sup>P MAS/NMR spectroscopy.



**Figure II.V:** Batch-wise recycling of the immobilized catalyst **29i** (TON = 1500) with dodecene (**41**) as substrate under standard conditions.

### III. Abkürzungsverzeichnis

Å	Ångström
AAV	Allgemeine Arbeitsvorschrift
Abb.	Abbildung
abs.	absolut (wasser- und sauerstofffrei)
Aryl/Ar	Aromat
Äquiv.	Äquivalent
B <sub>0</sub>	externes Magnetfeld
B <sub>1</sub>	Magnetfeld, erzeugt durch Radiofrequenz-Puls
BOC	<i>tert</i> -Butyloxycarbonyl
Bu	Butylrest
<sup>n</sup> BuLi	<sup>n</sup> Butyllithium
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
<sup>t</sup> BuLi	<sup>t</sup> Butyllithium
bzgl.	bezüglich
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
Cbo	Carbobenzoxy-Rest
CI	chemical ionisation
1,5-COD, COD	<i>cis, cis</i> -1,5-Cyclooctadien
COSY	correlated spectroscopy
CP	cross polarization (Kreuzpolarisation)
CS	chemical shift (chemische Verschiebung)
CSA	chemical shift anisotropy (chemische Verschiebungsanisotropie)
Cy	Cyclohexyl
d	Dublett
DABCO	1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DC	Dünnschichtchromatographie
DIPHOS	Bis(1,2-diphenylphosphino)ethan
dppe	Bis(1,2-diphenylphosphino)ethan
dppp	Bis(1,3-diphenylphosphino)propan

DQF	double quantum filtered
EA	Elementaranalyse
EGDMA	Ethylenglycoldimethylacrylat
ee	enantiomeric excess (Enantiomerenüberschuss)
EI	Elektronenstoß-Ionisation
Et	Ethylrest
FAB	fast atom bombardment
FD	Felddesorption
GC	Gaschromatographie
h	Planck'sches Wirkungsquantum
$\hat{H}$	Hamiltonoperator
$\hat{H}_{CS}$	Hamiltonoperator der chemischen Verschiebung
$\hat{H}_{ges}$	Gesamthamiltonoperator
$\hat{H}_g$	Hamiltonoperator der WW mit dem Spin ungepaarter Elektronen
$\hat{H}_{II}$	Hamiltonoperator der homonuklearen dipolaren Kopplung
$\hat{H}_{IS}$	Hamiltonoperator der heteronuklearen dipolaren Kopplung
$\hat{H}_J$	Hamiltonoperator der skalaren Kopplung
$\hat{H}_Q$	Hamiltonoperator der Quadrupolwechselwirkung
$\hat{H}_{RF}$	Hamiltonoperator für den Radiofrequenzpuls
$\hat{H}_Z$	Hamiltonoperator der Zeeman-Wechselwirkung
HMQC	heteronuclear multiple quantum correlation
HR	high resolution (Hochauflösung)
HRMAS	high resolution magic angle spinning (hochaufgelöste MAS)
LR	low resolution (niedrige Auflösung)
HP	high power (Hochleistung)
HV	Hochvakuumanlage
Hz	Hertz
I	Kernspin
J	Kopplungskonstante
kHz	Kilohertz
LB	line broadening
Lit.	Literatur
m	Multiplett

M <sup>+</sup>	Molekülionenpeak
M	Metall
M <sub>0</sub>	makroskopische Magnetisierung
MAS	magic angle spinning (Drehen um den magischen Winkel)
Me	Methylrest
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
ml	Milliliter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrum, Massenspektrometrie
NMR	nuclear magnetic resonance (magnetische Kernresonanz)
NS	number of scans
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
P15	Kontaktpuls
Ph	Phenylrest
PL1	Sendeleistung im Heterokernkanal
PL12	Entkopplungsleistung
PL2	Sendeleistung im <sup>1</sup> H-Kanal
pm	picometer
PP	Polypropylen
ppm	parts per million
PVC	Polyvinylchlorid
q	Quartett
Q	Quadrupolmoment
qui	Quintett
R	Organischer Rest
RF	radio frequency (Radiofrequenz)
RT	Raumtemperatur
R <sub>f</sub>	Retentionsfaktor
s	Singulett
Sdp.	Siedepunkt
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett

Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TON	turnover number
TPPTS	Triphenylphosphantrisulfonat
X	Halogen
$\beta_n$	natürlicher Bisswinkel
$\gamma$	gyromagnetisches Verhältnis
$\delta$	chemische Verschiebung
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante
$\nu$	Frequenz
$\nu_{1/2}$	Signalhalbwertsbreite
$\nu_{\text{rot}}$	Rotationsgeschwindigkeit
$\mu_0$	Permeabilität im Vakuum
$\eta$	Viskosität
$\omega_0$	Larmorfrequenz



# 1 Einleitung

Die Herstellung neuer Verbindungen mit maßgeschneiderten Eigenschaften für verschiedene Anwendungen (Pharmazeutika, Düngemittel, Pflanzenschutzmittel, Kunststoffe, etc.) ist, insbesondere vor dem Hintergrund möglichst niedriger Produktionskosten sowie hoher Umweltverträglichkeit, von zentraler Bedeutung in der industriellen Chemie.<sup>[1]</sup> Betrachtet man heute Prozesse in den Chemieanlagen, so stellt man fest, dass ohne Katalyse gar keine Chemie im großen Maßstab denkbar wäre. Heute werden weltweit 85 % bis 90 % aller Prozesse in der chemischen Industrie mit Hilfe von Katalysatoren betrieben.

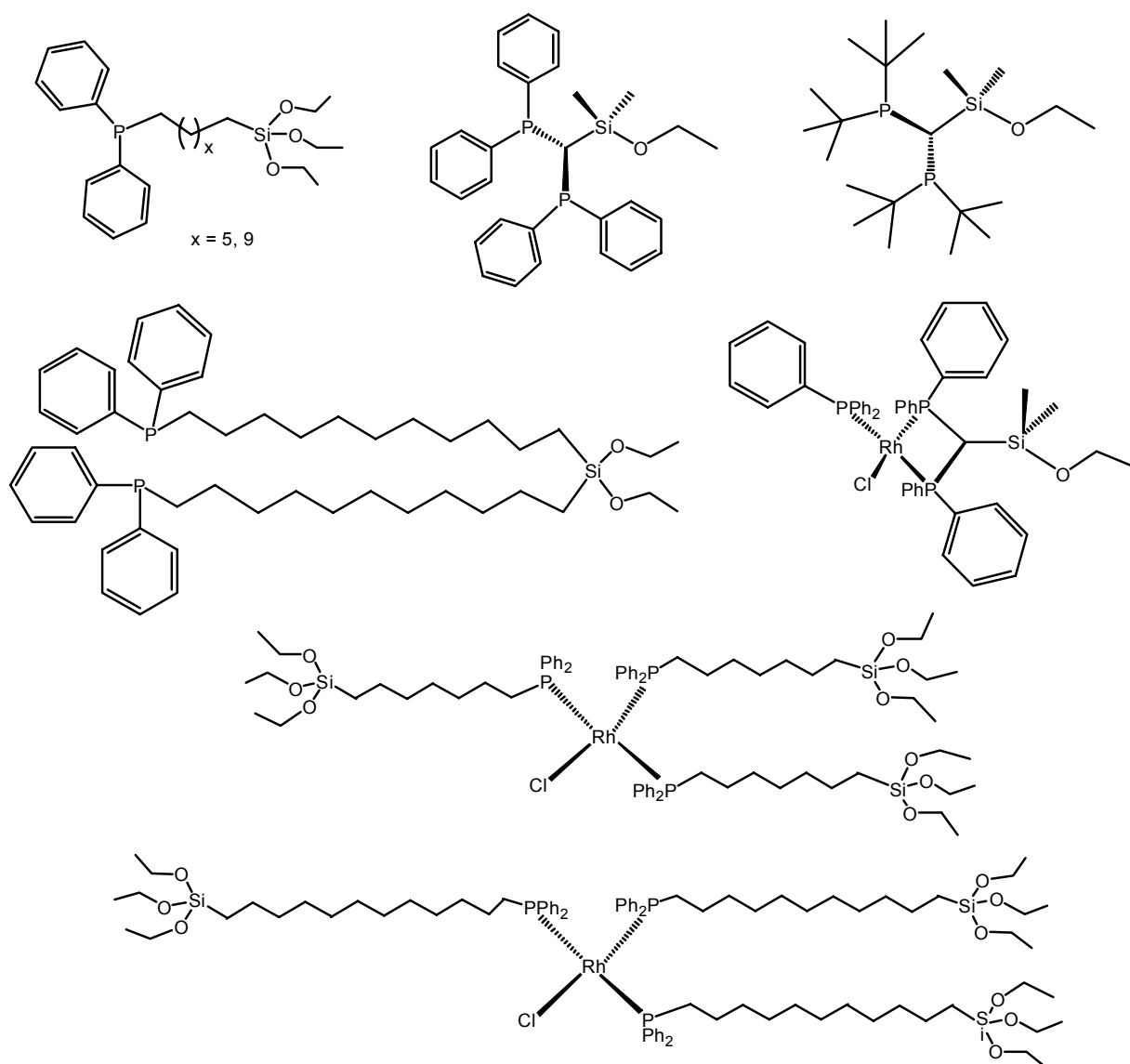
Die heute noch geltende Definition eines Katalysators wurde 1895 von Ostwald eingeführt: „Ein Katalysator beschleunigt die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, ohne die Gleichgewichtslage zu beeinflussen“.<sup>[2]</sup>

Mit der Entwicklung der metallorganischen Chemie haben in den vergangenen vier Jahrzehnten Übergangsmetallkatalysierte Reaktionen die Welt der Katalyse in ungeahntem Ausmaß erweitert. Heute gehören die Übergangsmetallkomplex-Katalysatoren mit Abstand zu den bedeutendsten Katalysatoren.<sup>[3]</sup> Die Verleihung der Nobelpreise an K. B. Sharpless, R. Noyori und W. S. Knowles im Jahr 2001 und an Y. Chauvin, R. H. Grubbs und R. Schrock im Jahr 2005 für ihre bahnbrechenden Pionierarbeiten auf diesem Gebiet unterstreicht den hohen Stellenwert der Übergangsmetall-vermittelten Katalyse in der modernen Chemie.<sup>[4]</sup>

Zwar zeigen diese Katalysatoren unter homogenen Reaktionsbedingungen sehr hohe Aktivitäten sowie hohe Regio- bzw. Stereoselektivitäten, doch ihre Recycling-Fähigkeit und Abtrennbarkeit von den Reaktionsprodukten stellt ein großes technisches Problem dar. Aufgrund dieser Schwierigkeiten lassen sich homogene Katalysatoren reaktionstechnisch nur im Batch- oder im semi-Batch-Betrieb einsetzen.

Eine Möglichkeit, die Vorteile der homogenen und heterogenen Katalyse zu vereinen, ist durch Immobilisierung bzw. Heterogenisierung aktiver homogener Katalysatoren auf unlöslichen Trägern gegeben. Voraussetzung dafür ist, dass der Träger thermisch und auch den Reaktanden gegenüber stabil ist, dass er eine große spezifische Oberfläche besitzt und mechanisch beständig ist; dazu muss er aktive Zentren in ausreichender Anzahl besitzen. Im Idealfall könnten auf diese Weise

Katalysatorsysteme entwickelt werden, die leicht zu modifizieren sind und hohe Aktivitäten und Selektivitäten aufweisen, bei gleichzeitig leichter Rezyklierbarkeit. Als Träger kommen viele Materialien in Frage wie zum Beispiel organische Polymere,<sup>[5]</sup> oxidische Träger (Zeolithe,<sup>[6]</sup> Kieselgel,<sup>[7]</sup> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[8]</sup>) oder mesoporöse Materialien.<sup>[9]</sup> Kieselgel als Trägermaterial weist im Gegensatz zu Polymeren große mechanische, thermische und chemische Stabilität, sowie eine gute Wärmeleitfähigkeit auf und besitzt eine große spezifische Oberfläche (bis zu 750 m<sup>2</sup>/g), zudem ist es kostengünstig<sup>[10]</sup> und eignet sich somit hervorragend als Trägermaterial für die Immobilisierung von Katalysatoren.



**Abb. 1.1:** Repräsentative Phosphanlinker mit verschiedenen Substituenten und Linkerlängen, sowie ausgewählte Rhodiumkomplexe.

Als funktionelle Gruppen zur direkten Anbindung von Liganden an Kieselgel eignen sich Chlorsilane, Alkohole und Alkoxysilane, die eine oder mehrere kovalente Bindungen mit dem Trägermaterial ausbilden können.

Bifunktionelle Phosphanlinker dienen sowohl als Ligand zur Komplexierung von Metallen, als auch als Linker zur Anbindung von Metallkomplexen an feste Materialien.

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung verschiedener Phosphanliganden mit unterschiedlichen Substituenten und Linkerlängen, die über Ethoxysilylfunktionen auf Kieselgel kovalent gebunden werden.

Weiterhin soll durch Synthese und Immobilisierung der zugehörigen Rhodium-Komplexe Zugang zu einer Vielzahl neuer Katalysatoren zur Hydrierung einfacher Olefine geschaffen werden.

Zur besseren Handhabung der sehr oxidationsempfindlichen Phosphanliganden werden sie durch eine spezielle Schütztechnik mit  $\text{BH}_3$  modifiziert und an Kieselgel als Träger gebunden.

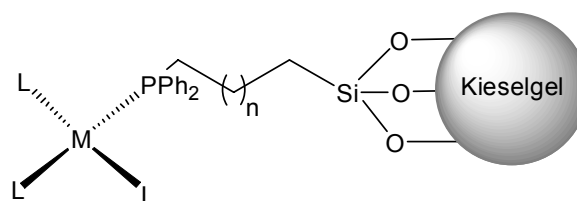
Neben der Charakterisierung der Liganden und ihrer Rhodiumkomplexe mittels herkömmlicher Analysemethoden werden deren Immobilisierungen sowie mögliche Reaktionen mit dem Träger mit Hilfe der Festkörper-NMR-Spektroskopie verfolgt. Dabei kommt der in unserer Arbeitsgruppe implementierten HRMAS-NMR-Spektroskopie eine besondere Rolle zu.

## 2 Kennntnisstand

Der Begriff „Katalyse“ geht auf Berzelius zurück und wurde bereits 1835 eingeführt um verschiedene Zersetzungs- und Umwandlungsreaktionen zu erklären.<sup>[11]</sup> Das Phänomen selbst war bereits in der Antike bekannt. Aristoteles beschrieb es in seiner Abhandlung über die Meteorologie und der arabische Alchemist Jabir zeigte im achten Jahrhundert, dass die Überführung von Alkohol in Ether durch Mineralsäuren katalysiert werden kann. Seit rund zweihundert Jahren ist die Katalyse das Rückgrat der chemischen Industrie.

Am Anfang des zwanzigsten Jahrhunderts trug Ostwald Entscheidendes zum physikalisch-chemischen Verständnis der Katalyse bei. Seine Leistungen auf dem Gebiet der Katalyse wurden 1909 mit dem Nobelpreis für Chemie gewürdigt. Als Indikator dafür, in welchem Maße die Katalyse daraufhin ein Jahrhundert lang zum Fortschritt in der Chemie und zum Wohlstand der Menschheit beitrug, sei angeführt, dass bis heute (zuletzt im Jahr 2005) rund 11 weitere Chemie-Nobelpreise für herausragende Arbeiten auf dem Gebiet der Katalyse vergeben worden sind. Das gesamte zwanzigste Jahrhundert war geprägt von bahnbrechenden Entdeckungen neuer Katalysatoren, die die Einführung völlig neuartiger Verfahren in der chemischen Technik ermöglicht haben.<sup>[12]</sup>

Heute bedient man sich in rund 80 % aller katalytischen Verfahren der heterogenen Katalyse, in etwa 15 % der homogenen und in ca. 5 % der Biokatalyse. Es existieren viele Zugangsmöglichkeiten zu heterogenen katalytischen Systemen. Eine Möglichkeit besteht darin, aktive homogene Katalysatoren über bifunktionelle Linker auf anorganischen Trägermaterialien zu immobilisieren (siehe Abb. 2.1).



**Abb. 2.1:** Modell eines über bifunktionelle Phosphanlinker immobilisierten Katalysators.

Zur Anbindung von homogenen Katalysatoren auf anorganische Träger gibt es verschiedene Linkertypen.

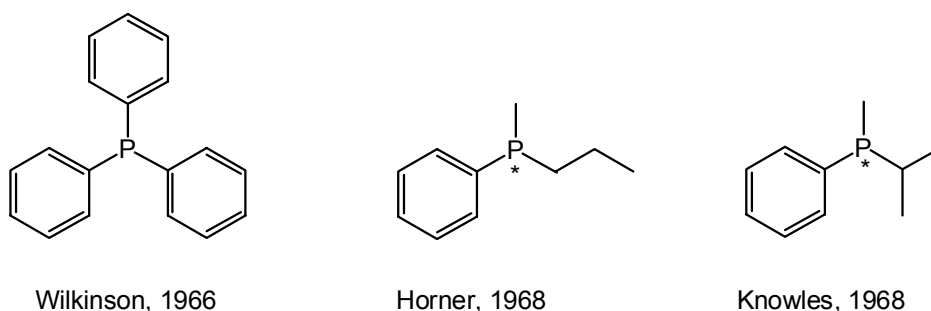
## 2.1 Phosphanliganden und Linker

Unter den Liganden, die mit Übergangsmetallen reaktive Komplexe bilden, die ihren Einsatz besonders in der Katalyse finden, nehmen Phosphanliganden eine Sonderstellung ein. Sie sind leicht zugänglich und sowohl sterisch als auch elektronisch breit variierbar. Man unterscheidet dabei je nach Koordinationsmöglichkeit am Metallatom verschiedene Arten von Phosphanliganden. Am wichtigsten für katalytische Anwendungen sind monodentate und bidentate Phosphanliganden.

Durch Modifizierung der Phosphanliganden mit geeigneten funktionellen Gruppen lassen sich diese als Linker zur Trägerfixierung der Metallkomplexe einsetzen. Für die Anknüpfung von Phosphanliganden an oxidische Träger eignen sich Phosphanlinker mit Ethoxysilylgruppen hervorragend.<sup>[13]</sup>

### 2.1.1 Phosphanliganden in der Katalyse

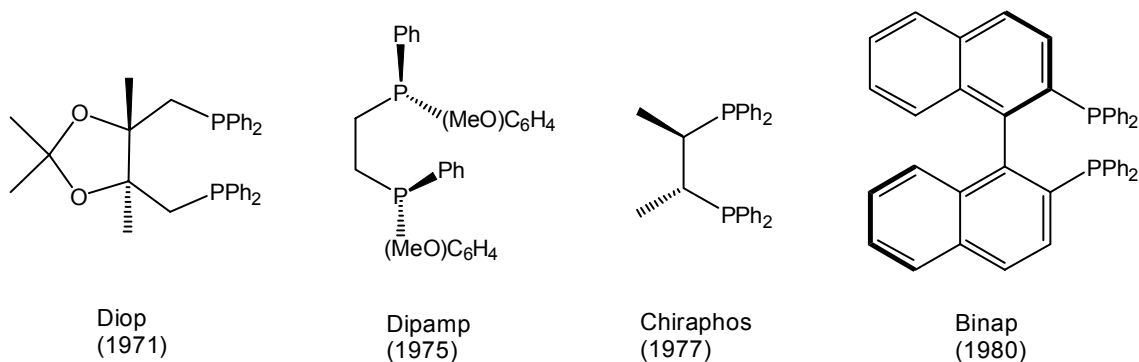
1966 entdeckten Wilkinson et al. die katalytischen Eigenschaften von Tris-(triphenylphosphan)rhodium(I)chlorid in apolaren Medien bei der Hydrierung sterisch nicht gehinderter Olefine.<sup>[14]</sup> Kurze Zeit später (1968) gelang Knowles<sup>[15]</sup> und Sabacky, sowie Horner<sup>[16]</sup> unabhängig voneinander die erste enantioselektive Hydrierung prochiraler Olefine durch Anwendung der von Mislow und Horner<sup>[17]</sup> entwickelten P-chiralen Liganden.



**Abb. 2.2:** Monodentate Phosphanliganden für einfache und asymmetrische Hydrierungen.

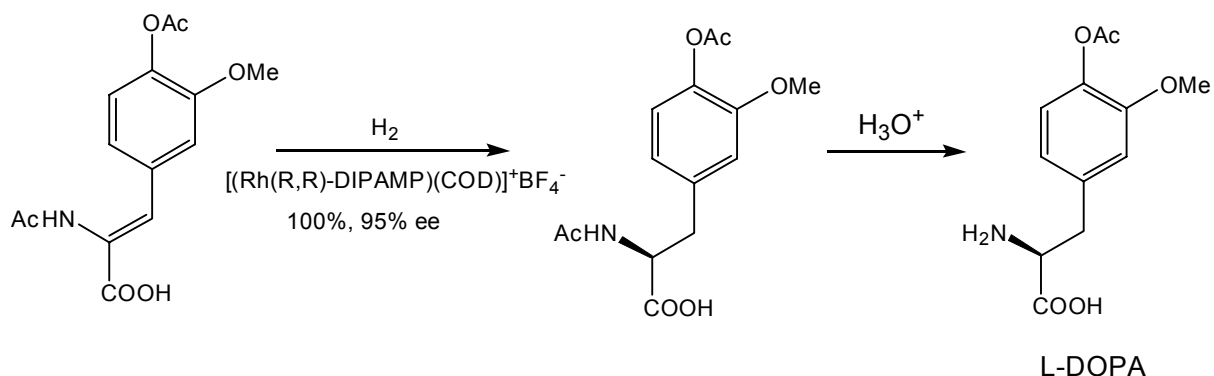
Durch die Synthese und den Einsatz des ersten Chelatliganden in der homogenen Katalyse gelang Kagan et al. 1971 der konzeptionelle Durchbruch.<sup>[18]</sup> Mit dem sogenannten DIOP-Liganden, den sie ausgehend von Weinsäure hergestellt haben, konnten sie bei der Rhodium-katalysierten Hydrierung von 2-Acetamidoacrylsäure

einen Enantiomerenüberschuss von 72 % erzielen.<sup>[19]</sup> In den darauffolgenden Jahren wurden zahlreiche bidentate Phosphanliganden hergestellt und in der Katalyse eingesetzt.



**Abb. 2.3:** Beispiele für chirale bidentate Phosphanliganden.

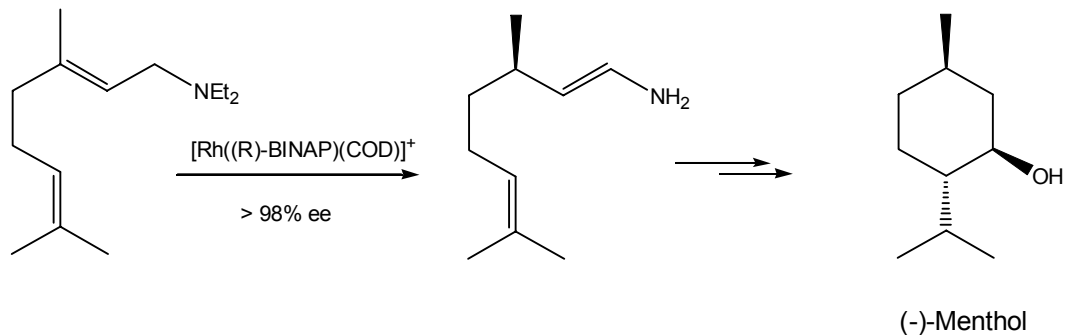
Das Prinzip des Chelatliganden wurde daraufhin von Knowles aufgegriffen und es führte 1975 zur Entwicklung des DIPAMP-Liganden.<sup>[20]</sup> Mit dem Rhodium-Komplex des DIPAMPs konnten bei der asymmetrischen Hydrierung von Dehydroaminosäuren Enantioselektivitäten von bis zu 95 % erzielt werden. Dieser Chelatligand führte zur ersten industriellen Anwendung der enantioselektiven Katalyse (Schema 2.1).<sup>[21]</sup>



**Schema 2.1:** Monsanto-Aminosäure-Prozess zur enantioselektiven Hydrierung von Dehydroaminosäuren zu L-DOPA, ein Medikament gegen das Parkinson-Syndrom.

Ein weiterer Meilenstein in der enantioselektiven Katalyse war die Entwicklung des axialchiralen BINAP-Liganden (2,2'-Diphenylphosphanyl-1,1'-binaphthyl) (Abb. 2.3).<sup>[22]</sup> Mit dessen kationischem Rutheniumkomplex bzw. Rhodiumkomplex konnten

jeweils herausragende Ergebnisse bei der asymmetrischen Hydrierung ungesättigter Substrate und der Isomerisierung von Allylaminen erhalten werden. Heute findet er Verwendung in vielen technischen Prozessen, darunter die industrielle Synthese von (-)-Menthol aus Myrcen bei Takasago (Schema 2.2).



**Schema 2.2:** Takasago-Verfahren zur Herstellung von (-)-Menthol.

### 2.1.2 Der Bisswinkel: Ein Parameter für bidentate Liganden

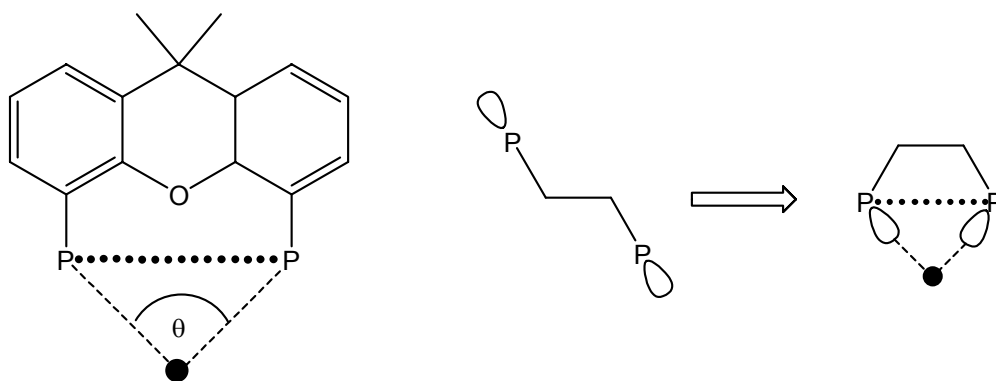
Zur Optimierung von bekannten Verfahren und zur effizienten Entwicklung neuer katalytischer Systeme ist ein systematischer Zugang zum Ligand-Design erforderlich. Verschiedene empirische Ligand-Parameter wurden vorgeschlagen, um die Leistungsfähigkeit eines Katalysators vorherzusagen. Ein Ligand-Parameter, der leicht aus Computerberechnungen und/oder aus der systematischen Analyse von Kristallstrukturen erhalten werden kann, der Bisswinkel ist ein wertvolles Werkzeug, um zu entscheiden, welcher Ligand für welche Reaktion verwendet werden sollte, oder wie ein bereits vorhandener Ligand verändert werden müsste, um mehr Kontrolle über eine katalytische Reaktion zu erlangen.

Der Einfluss des Bisswinkels wurde bei vielen katalytischen Systemen untersucht: er äußert sich sowohl in der Aktivität des Komplexes als auch in dessen Selektivität. Als Beispiele seien die rhodiumkatalysierte Hydroformylierung,<sup>[23]</sup> die Copolymerisierung, die Hydroxycarbonierung, die Hydrocyanierung, sowie die Diels-Alder-Reaktion<sup>[24]</sup> zu erwähnen.

Für monodentate Liganden ist der wichtigste Ligand-Parameter der von Tolman eingeführte Kegelwinkel.<sup>[25]</sup> Diphosphan-Liganden erlauben allerdings eine größere Kontrolle über die Regio- und Stereoselektivität vieler katalytischer Reaktionen. Der

größte Unterschied zwischen mono- und bidentaten Liganden ist das „Rückgrat“ des Liganden, ein Gerüst, das die beiden Phosphor-Donoratome in einem bestimmten Abstand zueinander hält.

Dieser Abstand ist ligandspezifisch und, zusammen mit der Flexibilität des Gerüsts, ein charakteristisches Merkmal eines Liganden. Ein standardisierter Bisswinkel  $\theta$  mit definierten M-P-Bindungslängen und einem Metallatom, das keinen bestimmten P-M-P-Winkel bevorzugt, wäre der praktischste Weg, um bidentate Liganden systematisch vergleichen zu können.<sup>[26]</sup>



**Abb. 2.4:** Der P-P-Abstand wird durch das Ligandengerüst erzwungen. Er kann als standardisierter Ligand-Bisswinkel bestimmt werden, wenn man ein Dummy-Atom einführt, das die richtige Orientierung der beiden Donoratome sicherstellt.

Von der großen Anzahl an möglichen Konformationen, die ein freier Ligand einnehmen kann, gibt es nur wenige, die die Phosphoratome in der richtigen Orientierung enthalten, um eine zweizählige Anbindung an ein einzelnes Metallatom zu erlauben. Dazu müssen die freien Elektronenpaare in Richtung des Metallzentrums zeigen. Der einfachste Weg, diese Konformationen zu finden, ist die Einführung eines Dummy-Metallatoms. Wenn die gleiche Dummy-Phosphor-Bindungslänge für alle Liganden verwendet wird, dann sind die berechneten Bisswinkel eine Funktion des P-P-Abstands.

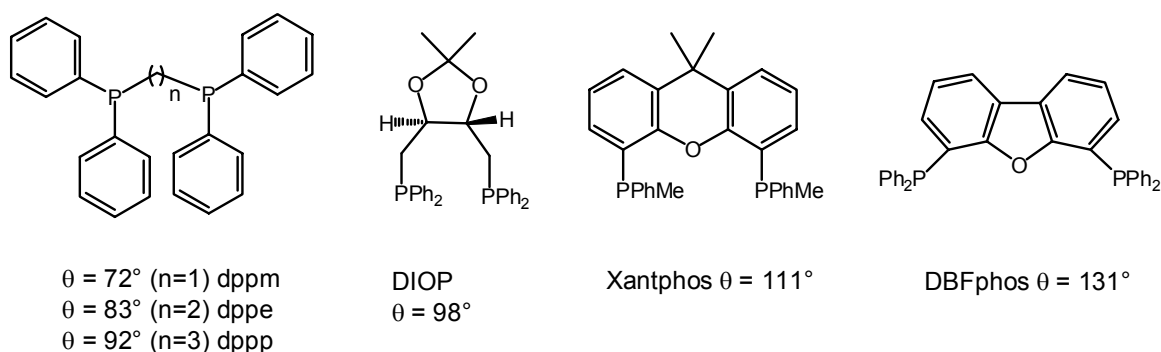
Der P-M-P-Winkel  $\theta$ , der in Übergangsmetallkomplexen gefunden wird, ist ein Kompromiss zwischen dem vom Liganden bevorzugten Bisswinkel und demjenigen, der vom Metall bevorzugt wird. Der erstere wird vor allem durch das Ligandengerüst



und durch sterische Abstoßung zwischen den Substituenten an den Phosphoratomen bestimmt. Der vom Metall bevorzugte Bisswinkel wird auf der anderen Seite vor allem von elektronischen Anforderungen bestimmt, das heißt durch die Art und Anzahl der d-Orbitale, die an der Bildung von Molekülorbitalen beteiligt sind. Andere Liganden, die auch an das Metallzentrum gebunden sind, können ebenfalls den Bisswinkel beeinflussen, wenn sie sehr sperrig sind, oder wenn sie einen starken Einfluss auf die Metallorbitale ausüben (z.B. Liganden mit  $\pi$ -Rückbindung).

Für die Berechnung von Liganden-Bisswinkeln können entweder Molecular-Modelling-Verfahren oder die P-P-Abstände aus Kristallstrukturen verwendet werden. Die benötigten kristallographischen Daten können aus der Cambridge Crystallographic Database entnommen werden.

Aus der Literatur sind unzählige Beispiele mit unterschiedlichen Bisswinkeln bekannt, von denen in Abb. 2.5 einige Vertreter mit ihren Bisswinkeln aufgelistet sind.

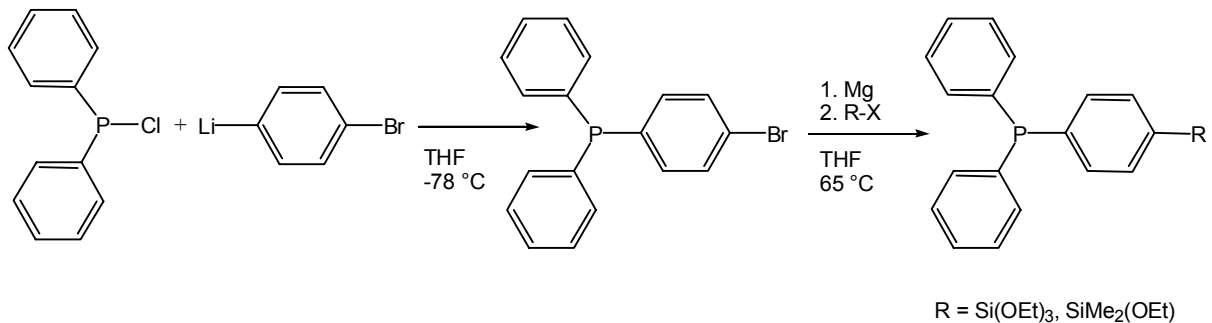


**Abb. 2.5:** Bisphosphanliganden mit unterschiedlichen Bisswinkeln.

### 2.1.3 Synthesemöglichkeiten der Phosphanliganden

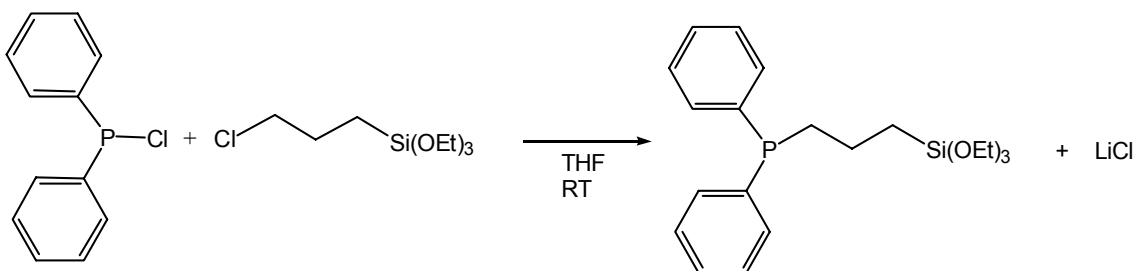
In der Literatur findet man zahlreiche Ansätze und Synthesevorschriften zur Herstellung von monodentaten Phosphanlinkern. Das Anbringen der Ethoxysilylfunktionalitäten kann auf verschiedene Arten erfolgen. Imaki et al.<sup>[27]</sup> beschrieben 1989 die Synthese des Linkers im Schema 2.3. Die Umsetzung des *para*-lithiierten Brombenzols mit Chlordiphenylphosphan und Überführung des

entstandenen 4-Bromphenyldiphenylphosphans in die entsprechende Grignard-Verbindung, führte zur Mono-Funktionalisierung des Triphenylphosphanliganden.



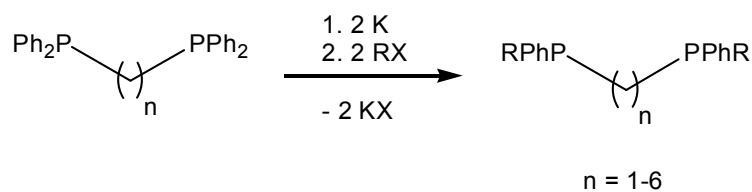
**Schema 2.3:** Funktionalisierung von Triphenylphosphan nach Imaki et al.<sup>[27]</sup>

Bei einem anderen Syntheseweg<sup>[28, 29]</sup> geht man von (3-Chlorpropyl)triethoxysilan aus. Dieses reagiert mit dem durch Lithiierung von Chlordiphenylphosphan entstehenden Lithiumdiphenylphosphid zum gewünschten Phosphanlinker (Schema 2.4).



**Schema 2.4:** Literaturbekannte Synthese eines monodentaten Phosphanlinkers.<sup>[28, 29]</sup>

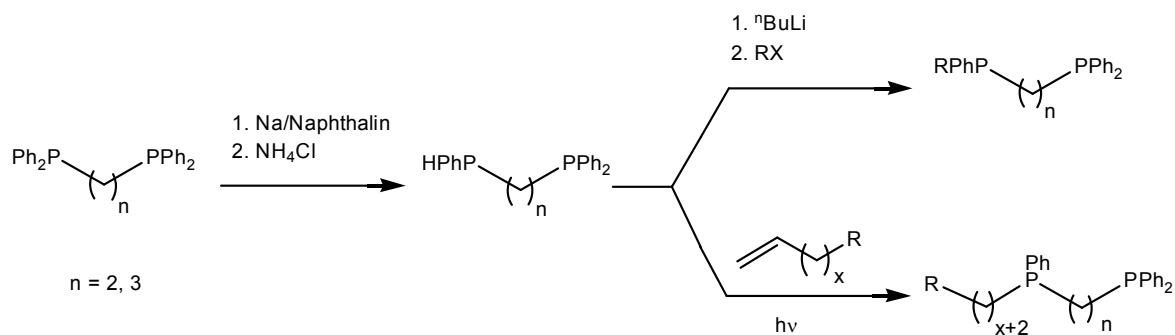
Kakkar et al. berichteten 1999 von Phosphanliganden mit langen Alkylketten, die sie mit Hilfe der Sol-Gel-Methode auf verschiedenen Materialien fixiert haben.<sup>[30]</sup> Diese besitzen jedoch keine Ethoxysilylfunktionalität und wären somit nicht tauglich für eine Immobilisierung auf anorganischen Materialien wie z.B. Kieselgel.



**Schema 2.5:** Herstellung symmetrischer Chelatliganden.<sup>[31]</sup>

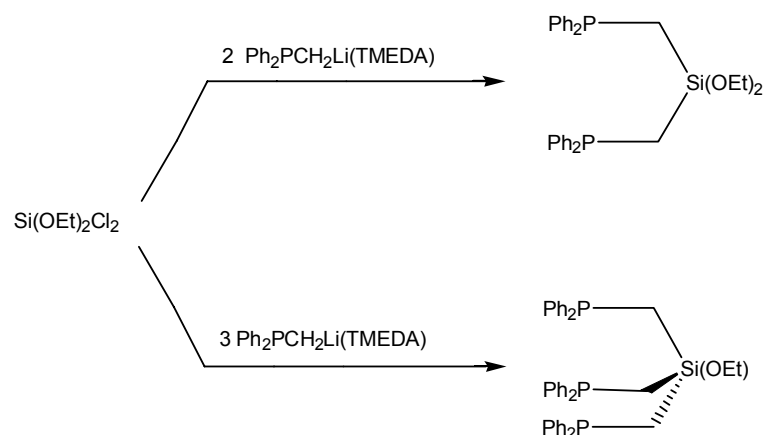
Zur Herstellung von chelatisierenden Phosphanlinkern gibt es unterschiedliche Synthesestrategien. Hung und Terence synthetisierten symmetrische Chelatliganden durch Spaltung von Diarylphosphanen und anschließende Umsetzung mit Halogenalkanen<sup>[31]</sup> (Schema 2.5).

Die kontrollierte Einfachspaltung ermöglicht die Synthese unsymmetrischer Diphosphate. Die entstehenden Spaltprodukte lassen sich auf zwei Wegen zu den gewünschten Chelatphosphanen umsetzen, entweder durch Lithiierung und Reaktion mit einem Halogenalkan,<sup>[32]</sup> oder durch die in unserem Arbeitskreis entwickelte Syntheseroute über Hydrophosphinierung eines Alkens<sup>[33]</sup> (Schema 2.6).



**Schema 2.6:** Synthese unsymmetrischer Diphosphate.<sup>[32, 33]</sup>

Vor nicht allzu langer Zeit wurden in unserer Forschungsgruppe auch neue Bi-, Tri- und Tetrapodliganden vorgestellt.<sup>[34]</sup> Die Synthesewege sind im Schema 2.7 dargestellt:



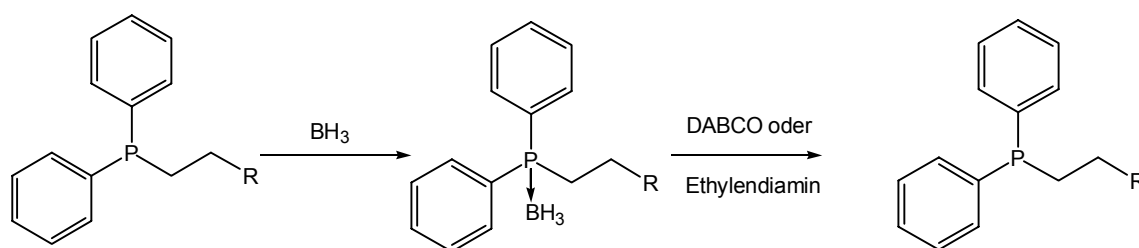
**Schema 2.7:** Herstellung bi- und tridentater Phosphanlinker.

Durch Steuerung über die Stöchiometrie ist es möglich, ausgehend von Dichlor-(diethoxy)silan verschiedene Chelatlinker herzustellen.

In der Literatur sind sowohl bifunktionelle Linker mit langen Alkylketten als auch unsymmetrische dppm-artige Chelatlinker mit Ethoxysilylgruppen nicht bekannt. Ebenso sind in der Literatur, außer den in unserer Arbeitsgruppe synthetisierten, lediglich Phosphanlinker mit Diphenylphosphanylrest bekannt.

### 2.1.4 Schützung der Phosphanliganden

Seit der ersten Synthese der Phosphan-Borane vor 50 Jahren<sup>[35]</sup> ist das Interesse an diesen Verbindungen stetig gestiegen. Angefangen mit den Pionierarbeiten von Imamoto<sup>[36]</sup> spielen Phosphorborane heute eine wichtige Rolle in vielen Bereichen der Chemie. Sie werden eingesetzt bei Carbonyl-Additionen,<sup>[36]</sup> Alkylierungen,<sup>[36,37]</sup> Hydrophosphinierungen,<sup>[38]</sup> konjugierten Additionen,<sup>[38]</sup> metallvermittelten Kupplungen<sup>[39]</sup> und zur Schützung von Phosphanliganden.<sup>[40]</sup> Der Einsatz der Borane als Phosphanschützgruppe bringt viele Vorteile mit sich: zum einen sind die Phosphan-Boran-Komplexe unter Laborbedingungen bei Raumtemperatur gut zu handhaben, zum anderen sind sie, im Gegensatz zu Phosphanen, luft- und oxidationsunempfindlich. Zudem können durch Entfernung der BH<sub>3</sub>-Gruppe mit einem Amin<sup>[41]</sup> die entsprechenden Phosphate wieder freigesetzt werden. Besonders geeignet sind hierzu Ethylendiamin oder DABCO.<sup>[42]</sup>



**Schema 2.8:** Bildung des Boranadduktes und Entschützung durch ein Amin.

In der Praxis kann die Borangruppe in verschiedenen Formen eingesetzt werden. Bei den meisten etablierten Verfahren wird entweder der BH<sub>3</sub>-THF-Komplex oder der Me<sub>2</sub>S-Komplex eingesetzt. Die Einführung von BH<sub>3</sub> durch NaBH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist auch bekannt.<sup>[43]</sup>

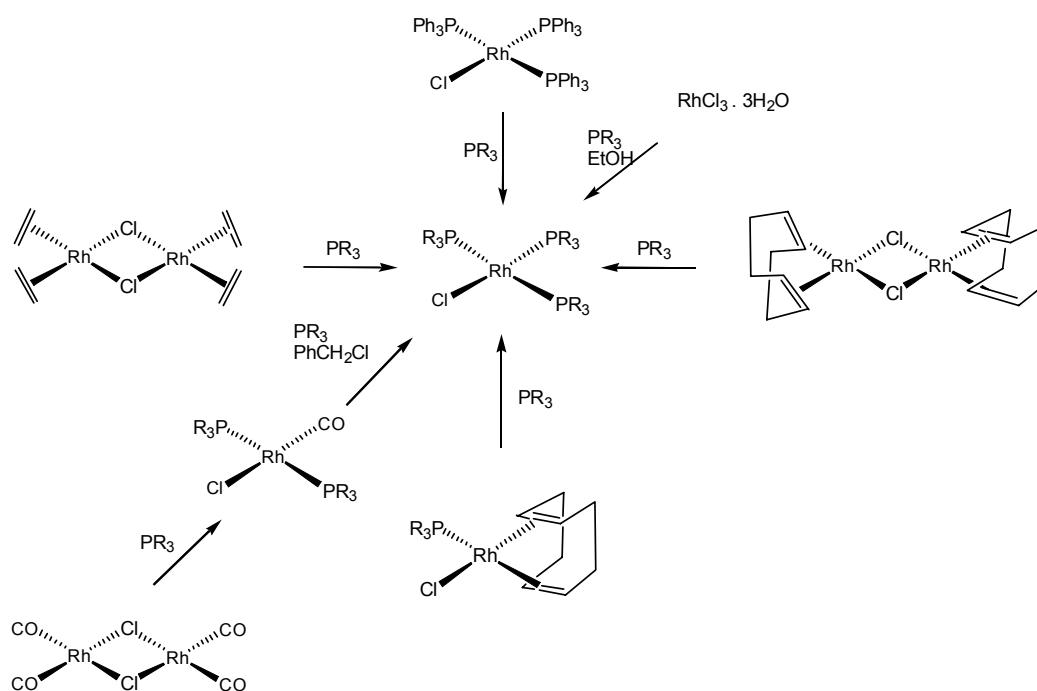
Immobilisierungen der Boran-geschützten Phosphanlinker auf oxidische Materialien und deren Entschützung in der heterogenen Phase sind unbekannt in der Literatur. Aus unserer Sicht hätte diese Methode einige praktische Vorteile:

- . Die Phosphangruppen der immobilisierten Linker sind geschützt und luftstabil und lassen sich daher auch unter Luftatmosphäre handhaben; diese können für verschiedene Zwecke verwendet werden.
- . Sie ermöglicht die Immobilisierung von einigen Linkern, die ungeschützt Reaktionen auf der Silicaoberfläche eingehen könnten.
- . Gezielte Entschützungen auf der Oberfläche des Trägers sind möglich.

## 2.2 Synthesemöglichkeiten für Rh(I)-Komplexe

### 2.2.1 Komplexe mit monodentaten Phosphanliganden

Zur Herstellung von Rhodiumkomplexen mit monodentaten Phosphanliganden gibt es eine Reihe von Syntheserouten. Die wichtigsten werden im Schema 9 verdeutlicht.<sup>[44]</sup>



**Schema 2.9:** Darstellungsmöglichkeiten der Rhodiumkomplexe mit monodentaten Liganden.

Die Anwesenheit der Ethoxysilylfunktionalität bei Phosphanlinkern kann synthetisch limitierend wirken. So ist Wilkinsons bevorzugte Variante der Umsetzung des Rhodiumsalzes  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mit Triphenylphosphan unter Rückfluss nicht geeignet, da unter diesen sauren Bedingungen der Reaktion Quervernetzungen zwischen den Ethoxysilylgruppen stattfinden können. Neben den Austauschreaktionen von Tri-

phenylphosphan mit einem Wilkinson-Analogon oder auch *trans*-(CO)ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[45]</sup> haben sich die bei Raumtemperatur stattfindenden Dimerspaltungen<sup>[46]</sup> und die Substitution der Monomer-Cyclooctadien-Einheit bei der Synthese von Rhodium-Komplexen des Wilkinson-Typs bewährt. Die Vorteile der letzteren Methode bestehen neben dem geringen apparativen Aufwand in der Möglichkeit im Zweiphasensystem, sei es in Fluorphase,<sup>[47]</sup> oder auf der Oberfläche oxidischer Träger zu arbeiten.<sup>[48]</sup>

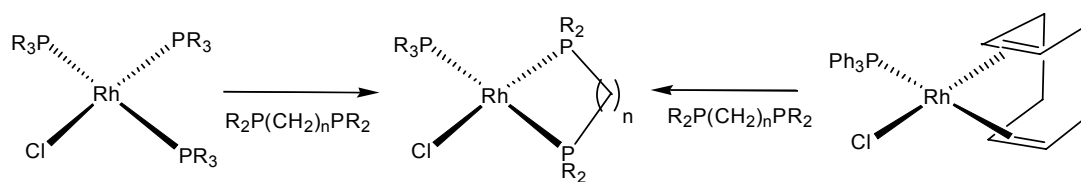
Der Wilkinson-Katalysator und seine Analoga haben eine große Anwendungsbreite in der Chemie; neben selektiven und enantioselektiven Hydrierungen von terminalen und internen Olefinen, eignen sie sich hervorragend für Hydrosilylierungen,<sup>[49]</sup> für regio- und stereoselektive Dehydrierungen<sup>[50]</sup> sowie für Hydroformylierungen<sup>[51]</sup> und sogar für Cyclotrimerisierungen.<sup>[52]</sup>

## 2.2.2 Komplexe mit bidentaten Phosphanliganden

Der Zugang zu Rhodiumkomplexen mit bidentaten Phosphanliganden erfolgt gewöhnlich auf zwei verschiedenen Wegen. Entweder man geht vom Wilkinson-Katalysator bzw. einem Analogon aus und setzt diesen mit dem Liganden um, oder man geht von dem [(1,5-Cyclooctadienyl)triphenylphosphan]rhodium(I)chlorid-Komplex aus und lässt durch Reaktion mit dem Chelatliganden letzteren gegen den Cyclooctadienylliganden austauschen (Schema 2.10).

Aufgrund der Tatsache, dass die Synthese ausgehend vom Wilkinson-Komplex nicht immer quantitativ erfolgt,<sup>[44]</sup> und nicht zuletzt langsam verläuft, werden Rhodiumchelatkomplexe in der vorliegenden Arbeit ausschließlich ausgehend vom Cyclooctadienylrhodiumkomplex hergestellt (Schema 2.10).

Eine andere Kategorie der Rhodium-Chelatkomplexe bilden die kationischen Rhodiumkatalysatoren. Diese werden durch Umsetzungen der Chelatliganden, wie z.B. Pennphos<sup>[53]</sup> oder Rophos,<sup>[54]</sup> mit den entsprechenden Precursoren *in situ* generiert. Die bekanntesten Rh-Precursoren sind [(cod)<sub>2</sub>Rh]BF<sub>4</sub>, [(cod)<sub>2</sub>Rh]CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> und [(nbd)<sub>2</sub>Rh]PF<sub>6</sub>.<sup>[55]</sup> Diese Katalysatoren finden Verwendung bei vielen katalytischen Reaktionen, wie z.B. Hydroborierungen,<sup>[55]</sup> Polymerisation von Phenylacetylen,<sup>[56]</sup> oder enantioselektiven Hydrierungen.<sup>[57]</sup>



**Schema 2.10:** Synthesemethoden für Rhodiumkomplexe mit bidentaten Phosphanliganden.

## 2.3 Die Immobilisierung homogener Katalysatoren

### 2.3.1 Vergleich unterschiedlicher Katalysatorsysteme

In der Chemie wird grundlegend zwischen heterogener Katalyse und homogener Katalyse unterschieden. Sonderformen stellen die Phasentransferkatalyse und die Biokatalyse dar. Bei homogener Katalyse liegen die Reaktanden, die Produkte und der Katalysator unter Reaktionsbedingungen im Sinne der Gibbs'schen Phasenregel in einer einzigen Phase vor, wobei diese ein Gas, eine Flüssigkeit oder ein überkritisches Fluid sein kann.<sup>[3]</sup> Bei heterogener Katalyse liegen hingegen unter den Reaktionsbedingungen mindestens zwei Phasen vor, der Katalysator befindet sich im allgemeinen in der einen und die Reaktanden bzw. Produkte in der anderen Phase. Meist wird mit dem Begriff der spezielle Fall gemeint, dass der Katalysator als Feststoff vorliegt, der von einem Gemisch aus Reaktanden und Produkten als gasförmiges, flüssiges und/oder überkritisches Fluid umströmt wird.

Homogene Katalysatoren zeichnen sich durch ihre hohe Selektivität, Aktivität und vor allem durch ihre Effizienz aus. Dennoch haben bisher nur wenige homogene Katalysatoren Einzug in industrielle, großtechnische Prozesse gefunden. Die prominentesten Beispiele sind die Carbonylierung von Methanol zu Essigsäure im Monsanto-Verfahren,<sup>[58]</sup> die Hydroformylierung von Alkenen beim Ruhrchemie-/Rhône-Poulenc-Verfahren,<sup>[59]</sup> oder das SHOP-Verfahren (Shell Higher Olefin Process) zur Herstellung von höheren Alkenen aus Ethen.<sup>[60]</sup> Gründe hierfür liegen vom allem in der Trennung von Katalysator und Reaktionsprodukt. Diese ist in den meisten Fällen mit großem Energieaufwand verbunden und nur durch Destillation möglich. Aber auch ihre Empfindlichkeit und ihre thermische Instabilität schränken ihren Einsatz ein.

Die Vor- und Nachteile der homogenen Katalyse gegenüber der heterogenen Katalyse sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.<sup>[3]</sup>

Katalysator	Homogen	Immobilisiert	Heterogen
<b>Abtrennbarkeit</b>	Destillation (großer Energieaufwand)	grobe Filtration oder Absitzenlassen	grobe Filtration oder Absitzenlassen
<b>Effizienz</b>	100 %, geringe Kat.-Konzentration	abhängig von der Art der Fixierung (100 %)	nur an Oberflächendefekten katalytisch aktiv
<b>Empfindlichkeit</b>	wasser- und sauerstoffempfindlich	Stabiler als homogene	empfindlich gegenüber Katalysatorgiften
<b>Diffusionsprobleme</b>	nicht vorhanden	von der Art der Fixierung abhängig	vorhanden
<b>Lebensdauer</b>	einmaliger Gebrauch	optimalerweise analog zu heterogenem Katalysator	mehrmaliger bzw. kontinuierlicher Gebrauch
<b>Katalysatorbeschaffenheit</b>	definierte Struktur, exakte molekulare Stöchiometrie	optimalerweise analog homogenem Katalysator	kein stöchiometrisches Verhältnis auf molekularer Ebene
<b>Mechanismus</b>	meistens geklärt	im Idealfall analog zur homogenen Katalyse	selten geklärt, schwer zu untersuchen
<b>Reaktionsbedingungen</b>	mild	mild	hart
<b>Recycling</b>	Nur bedingt zweite Verwendung möglich	mehrfache Verwendung durch Abtrennung erreichbar	mehrfache Verwendung im Batch-Betrieb bzw. kontinuierlicher Betrieb im Durchflussreaktor möglich
<b>Selektivität</b>	hoch	hoch	unterschiedlich, meist gering
<b>Stabilität</b>	wenig thermisch stabil, aber aktiv bei niedrigen Temperaturen und Drücken	eher vergleichbar mit denjenigen homogener Katalysatoren	sehr stabil

Tabelle 2.1: Vor- und Nachteile unterschiedlicher Katalysatorsysteme.



### 2.3.2 Immobilisierungsstrategien

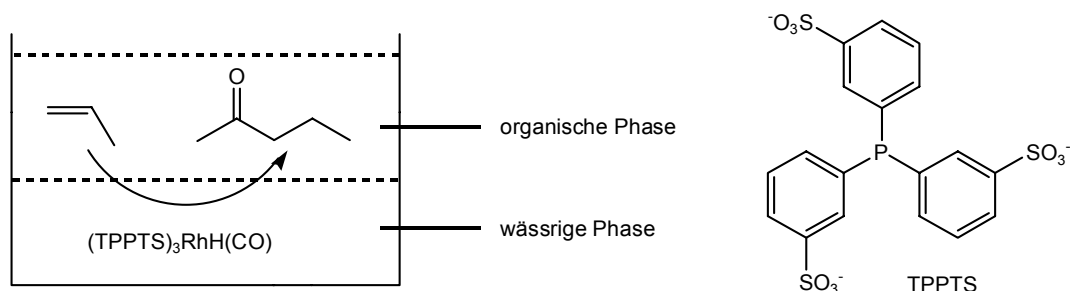
Für die industrielle Tauglichkeit werden viele Anforderungen an einen Katalysator gestellt, neben hoher katalytischer Aktivität, Effizienz, Selektivität und einer einfachen, billigen und reproduzierbaren Synthesemethode, sollte er nach der Reaktion ohne großen maschinellen oder energetischen Aufwand vollständig abtrennbar sein und muss im Idealfall wiederverwendet werden können, um auch ökologische Ansprüche zu erfüllen. Wenn er zudem unempfindlich gegen Lösungsmiteleinflüsse und Luftsauerstoff ist und auch ohne hohe Drücke oder Temperaturen schnell gute Ausbeuten liefert, ist er dann mit Sicherheit der von J. A. Gladysz beschriebene „ideale“ Katalysator.<sup>[61]</sup> Immobilisierte Katalysatoren sind potentiell und in sehr vielen Fällen auch tatsächlich in der Lage, all diese Anforderungen zu erfüllen. Zur Heterogenisierung homogener Katalysatoren gibt es prinzipiell verschiedene Möglichkeiten.

#### **Flüssig/flüssig-System**

Dieses System benutzt als Trägermaterial eine Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur nicht mischbar mit den Reaktanden ist. Generell werden organophobe Lösungsmittel eingesetzt.

#### Wasser/organisches Lösungsmittel

Das in [59] zitierte Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren gehört zu den wichtigsten Anwendungen dieses Zweiphasensystems auf industrieller Ebene. Es benutzt einen homogenen Katalysator, der in Wasser löslich ist. In der organischen Phase befinden sich Edukte und Produkte, die nach beendeter Reaktion durch einfache Phasentrennung abgetrennt werden können.



**Abb. 2.6:** Wasser als Trägerphase im Ruhrchemie/Rhône-Poulenc-Verfahren.

Da sich der Katalysator ( $\text{H}(\text{CO})\text{Rh}(\text{TPPTS})_3$ ) in wässriger Phase befinden muss, setzt diese Methode eine Wasserlöslichkeit des letzteren voraus; diese wird durch Funktionalisierung der Liganden mit polaren Gruppen wie z.B.  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{OH}$  oder  $\text{NH}_2$  erreicht. Ein weiteres Beispiel mit einem wasserlöslichen Katalysator ist  $\text{Rh}/\text{PPA}(\text{Na}^+)/\text{DPPEA}$ , der zur Hydroformylierung höherer Olefine dient.<sup>[62]</sup>

### Organische Phase/fluorige Phase

Dieses Verfahren nutzt die Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit fluoriger Lösungsmittel, die als Trägerphase für die Katalysatoren dienen, und organischer Solventien aus.<sup>[63]</sup> Bei Raumtemperatur liegt ein heterogenes System mit zwei Phasen vor. Bei höheren Temperaturen mischen sich die beiden Lösungsmittel und es liegt eine homogene Phase vor, in der die katalytische Reaktion stattfindet. Nach vollendeter Reaktion wird der Katalysator vom Produkt durch Abkühlen abgetrennt.

Um eine gewisse Löslichkeit der Katalysatoren in organischen Lösungsmitteln zu erreichen, werden die Katalysatoren am Ligand durch die Einführung von Fluoralkylgruppen modifiziert.<sup>[64]</sup>

Ein Manko dieser Methode besteht in der Verwendung von teuren und vor allem ökologisch bedenklichen fluorierten Lösungsmitteln. Um dies zu umgehen, wurde ein neues Verfahren von J. A. Gladysz entwickelt, bei dem niederschmelzende Katalysatoren Einsatz finden. Diese lösen sich bei höheren Temperaturen in Octan und können nach vollendeter Reaktion durch Abkühlung als Feststoffe leicht abgetrennt werden.<sup>[65]</sup>

### **Dispersion**

Das klassische Beispiel dieses Systems bildet der Kfz-Abgaskatalysator. Hierbei werden Edelmetallpartikel (meistens Platin/Rhodium/Palladium) (Dispersion) auf einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägerschicht fein verteilt, die den Keramik- bzw. Feinblechkörper des Kfz-Katalysators ummantelt. Treffen die Moleküle der Schadstoffe ( $\text{CO}$ ,  $\text{C}_m\text{H}_n$ ,  $\text{NO}_x$ ) auf die Edelmetallpartikel, so werden sie zu umweltverträglicheren Stoffen ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ) umgewandelt.<sup>[66]</sup>

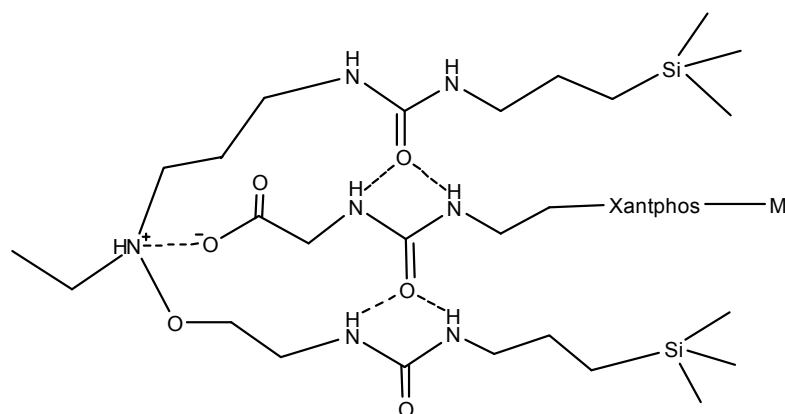
Bei der Dispersion ist die feine Verteilung der Aktivkomponente sehr wichtig, denn sie sorgt dafür, dass sich alle Edelmetallatome an der Oberfläche befinden (Dispersion 100 %) und für die Reaktanden zugänglich sind. Als weiteres Beispiel

aus der Industrie sei das mit Rhenium (Promoter) modifizierte Platin in den Poren des Trägers  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  genannt, das in großem Maßstab beim Reformieren von Schwerbenzin zur Octanzahl-Erhöhung und Wasserstoffherzeugung benutzt wird.

### Physisorption

Metallische Aktivkomponenten können durch Physisorption auf vorgefertigte Träger aufgebracht werden. Zwischen dem Trägermaterial (Adsorbat) und dem Adsorbens (katalytisch aktive Komponente) liegen keine stabilen kovalenten Bindungen vor, sondern lediglich schwache intermolekulare Van der Waals-Wechselwirkungen. Nichtsdestotrotz ist bei vielen solchen Systemen eine Steigerung der katalytischen Aktivität feststellbar. Ein Beispiel hierfür sei der an Kieselgel physisorbierte Wilkinson-Katalysator.<sup>[67]</sup>

Interessant ist die vor kurzem publizierte Variante zur Fixierung von Übergangsmetallkomplexen auf Kieselgel.<sup>[68]</sup> Durch kovalente Funktionalisierung des Kieselgels mit dendrimerartigen Motiven (Bindungsstellen) auf der einen Seite und des Xantphos-Liganden mit zu den Bindungsstellen komplementären Gruppen auf der anderen Seite, wurden Rh- und Pd-Katalysatoren auf Kieselgel immobilisiert. Die Bindung zwischen dem Träger und den Gast-Molekülen erfolgt über Wasserstoffbrücken und Säure-Base-Wechselwirkungen. Die auf diese Weise hergestellten heterogenisierten katalytischen Systeme zeigten katalytische Aktivität und konnten nach der Katalyse recycelt werden.



**Abb. 2.7:** Über Wasserstoffbrücken und Säure-Base-Wechselwirkungen an Kieselgel gebundener Metallkomplex.<sup>[68]</sup>

### **Interkalation**

Durch Einlagerung von katalytisch aktiven Molekülen in strukturell bedingte Zwischenräume von Trägermaterialien (meistens zwischen den Schichten), können viele homogene Systeme heterogenisiert werden. Damit eine Interkalation einsetzen kann, müssen die zwischen den Schichten wirkenden Van der Waals-Kräfte durch die interkalierenden Moleküle überwunden werden. Voraussetzung dafür ist die Bildung neuer Wasserstoffbrücken zu diesen Molekülen.<sup>[69]</sup> Bekannt sind die Interkalationen von Chromocen zwischen Graphit- oder Tonschichten und die Einlagerung des Wilkinson-Katalysators in Bentonit und seine Verwendung als Hydrierkatalysator.<sup>[70]</sup>

### **Flaschenschiff-Katalysatoren**

Bei dieser relativ neuen Methode werden Übergangsmetall-Komplexe in Käfigen von Zeolithen eingekapselt.<sup>[71]</sup> Dieses Verfahren wurde von der Firma DuPont entwickelt. Auch silanolfunktionalisierte Dendrimere können durch Einkapselung von Metallkomplexen heterogenisiert werden.<sup>[72]</sup>

### **Chemisorption**

Bei dieser Methode werden metallorganische Verbindungen kovalent an das Trägermaterial gebunden. Durch die gezielte Wahl der Trägereigenschaften und der Fixierungsart sollen die reaktiven Zentren gut zugänglich gehalten und somit Diffusionsprobleme vermieden werden. Durch Einhalten eines definierten räumlichen Abstandes (z.B. durch Variation des Belegungsgrades) können Dimerisierungen der katalytisch aktiven Spezies, die sonst als dominante Nebenreaktion der homogenen Katalyse stattfinden, vermieden werden.

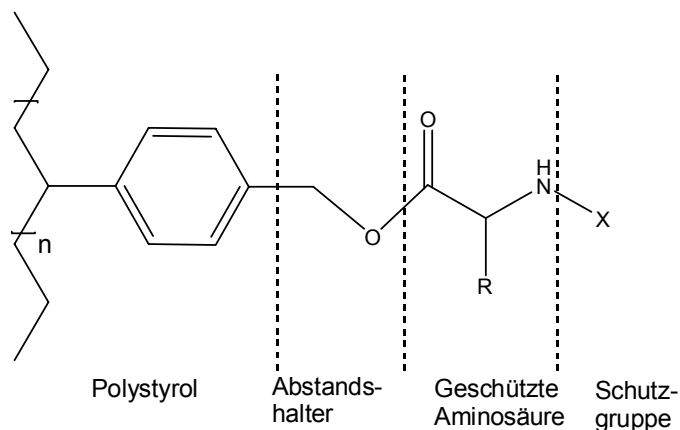
Generelle Forderungen, die an das Trägermaterial gestellt werden, sind vor allem thermische und mechanische Stabilität sowie chemische Inertheit.

Sowohl organische als auch anorganische Materialien werden als Trägermaterial für die Immobilisierung von Metallkomplexen eingesetzt.

### Organische Trägermaterialien

R. B. Merrifield<sup>[73]</sup> entwickelte 1962 die nach ihm benannte Festphasensynthese, die zur ersten automatisierten Synthese von Peptiden führte. Bei dieser Methode wird

eine geschützte Aminosäure an Polystyrol über einen Abstandshalter (Spacer) verankert, der während der gesamten Peptidsynthese stabil bleibt. Die Synthese beginnt mit der Entfernung der Schutzgruppe (mit BOC oder Cbo) und die Anknüpfung der zweiten durch DCC aktivierten Aminosäure. Dieser Vorgang (Entfernung der Schutzgruppe und Anknüpfung einer neuen Aminosäure) wird bis zum Erreichen des Syntheseziels fortgesetzt.



**Abb. 2.8:** Träger zur Peptidsynthese nach Merrifield.

Generell erfolgt die Anknüpfung an Polystyrol in *para*-Stellung über einen Spacer, dessen Länge sich durch Copolymerisierung unterschiedlich substituierter Vinylbenzolmoleküle einstellen lässt.<sup>[74]</sup> Somit wird bei Immobilisierungen von Metallkomplexen verhindert, dass sich diese durch Dimerbildung desaktivieren.

Andere weit verbreitete Polymerträger sind Polypropylen (PP), Polyvinylchlorid (PVC), Polysiloxane, Polysilicone und Ethylenglycoldimethylacrylat (EGDMA).<sup>[27, 75, 76]</sup> Polymere sind zwar meist chemisch inert und ihre Oberflächenbeschaffenheit, Quervernetzung und Löslichkeit lassen sich genau „tunen“,<sup>[77]</sup> doch ihre geringe mechanische und thermische Stabilität kann zu „Leaching“ führen.<sup>[78]</sup> Zudem kann ihre geringe Wärmeleitfähigkeit stören, sowie die Durchführung der Katalysereaktionen in bestimmten polaren Lösungsmitteln (Quervernetztes PS) zu erheblichen Diffusionsproblemen führen.<sup>[79]</sup>

### Anorganische Trägermaterialien

Neben den organischen Trägermaterialien sind vor allem die anorganischen Materialien<sup>[80]</sup> von großer Bedeutung. Sie zeichnen sich durch ihre chemische

Inertheit, thermische Stabilität sowie eine große Wärmeleitfähigkeit aus, außerdem besitzen sie meistens hohe spezifische Oberflächen und sind zudem kostengünstig. Die wichtigsten anorganischen Träger sind Zeolithe, mesoporöse Materialien (M41S-Familie), sowie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2$ .

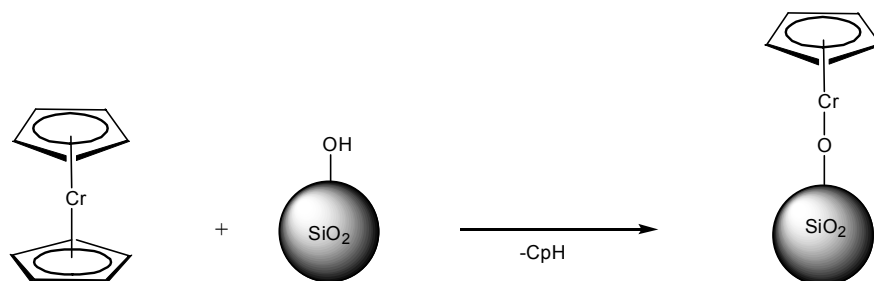
Ebenso gut lassen sich bei der Herstellung dieser Materialien gewisse Eigenschaften wie Porengröße (z.B. durch Variation des Templats bei der Synthese von MCM-41<sup>[81]</sup> oder bei Zeolithen<sup>[82]</sup>) und somit die spezifische Oberfläche einstellen. Auch durch Modifizierung mit organischen und anorganischen Funktionalitäten lässt sich die Oberfläche vergrößern (Titan-Silicium-System bei  $\text{TiO}_2$ ).<sup>[83]</sup> Der in unserer Forschungsgruppe meistverwendete Träger ist Kieselgel. Neben der Möglichkeit, eine Vielzahl von unterschiedlich definierten kommerziell erhältlichen Modifikationen verschiedener Porengrößen (40, 60 und 100 Å) zu erhalten, bringt der Einsatz der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie viele analytische Vorteile gegenüber dem Quadrupolkern  $^{27}\text{Al}$ , etwa in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , der sich nur bedingt für analytische Zwecke nutzen lässt.

### 2.3.3 Funktionalisierung von Kieselgel

Kieselgel kann auf verschiedenen Wegen funktionalisiert werden:

#### **Direkte Anbindung an Kieselgel**

Das prominenteste Beispiel ist der industriell genutzte Union-Carbide-Katalysator<sup>[84]</sup> für die Ethylenpolymerisation bei niedrigem Druck und niedrigen Temperaturen. Die Verankerung dieses Katalysators erfolgt durch direkte Reaktion mit Kieselgel (Schema 2.11).

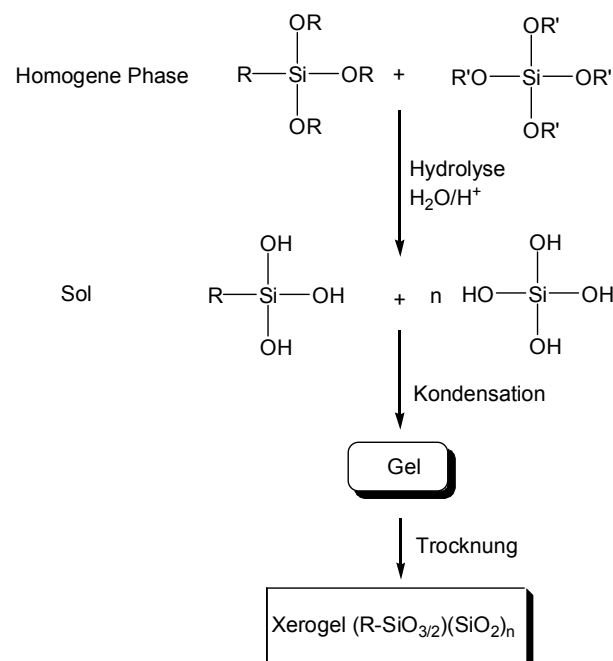


**Schema 2.11:** Herstellung des Union-Carbide-Katalysators.

Die Nachteile dieser direkten Anknüpfung bestehen darin, dass neben dem Union-Carbide-Katalysator auch andere Verbindungen entstehen,<sup>[85]</sup> sodass die Struktur der aktiven Komponente bis heute noch nicht eindeutig geklärt ist.

### Sol-Gel-Methode

Bei diesem, in den Materialwissenschaften gut etablierten Verfahren, werden durch Hydrolyse von Trialkoxysilylalkylphosphanen unter Cokondensation mit Tetraethoxysilan als vernetzendem Element funktionalisierte Silikatgerüste mit wohldefinierter Ligandendichte aufgebaut.<sup>[86]</sup> Schema 2.12. zeigt den typischen Ablauf eines idealisierten Sol-Gel-Prozesses. Die Vorteile der Sol-Gel-Systeme bestehen in einem stark reduzierten „Ausbluten“ des Metalls und der variablen Gestaltung der Starrheit und Porosität des Gerüstsystems.<sup>[87]</sup> Verankerte Metallkomplexe können mit Hilfe der Sol-Gel-Methode auf zwei Weisen hergestellt werden: Entweder man polykondensiert den monomeren Liganden und bildet anschließend den Metallkomplex, oder man polykondensiert den Metallkomplex selbst. Letztere Methode setzt jedoch eine hohe Hydrolysebeständigkeit des Metallkomplexes voraus.<sup>[88]</sup>



Schema 2.12: Idealisierter Sol-Gel-Prozess.<sup>[86]</sup>

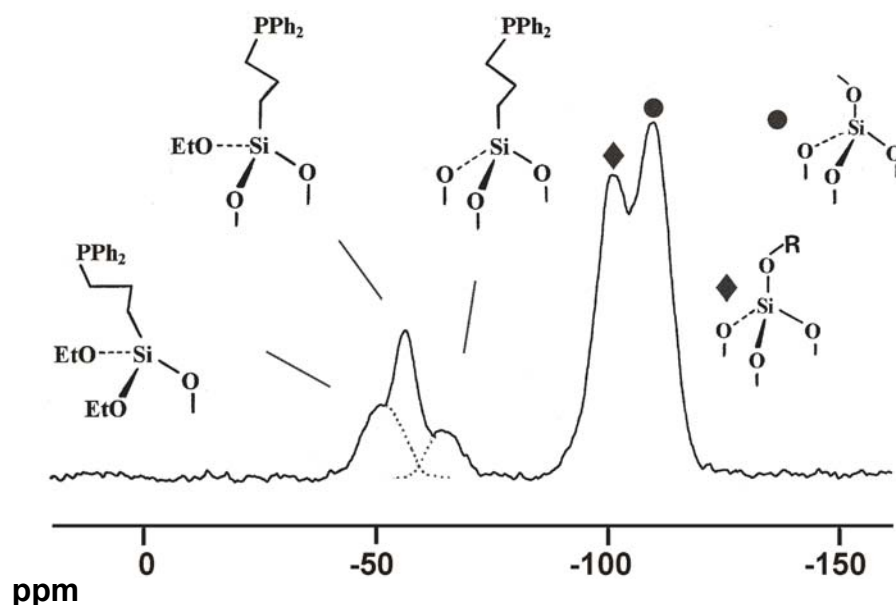
Nachteil des Sol-Gel-Verfahrens ist neben den hohen Ansprüchen an die Stabilität des Katalysators die große Polarität der Liganden, die die Zugänglichkeit der Metallzentren durch das Substrat erschwert.

### Fixierung über Linker

Zur kovalenten Bindung der Linker an Kieselgel bieten sich einige Möglichkeiten an. Einmal über Alkohole (ROH) oder Chlorsilane des Typs ( $\text{RSiCl}_3$ ), oder über Alkoxysilane. Während bei mit Alkohol funktionalisiertem Linker eine Si-O-C-Bindung gebildet wird, entsteht bei den anderen Varianten die Si-O-Si-Bindung, und letztere ist wesentlich stabiler als eine Si-O-C-Bindung.

Seit vielen Jahren ist in unserer Forschungsgruppe die Anknüpfung von Linkern über Alkoxy-Funktionalitäten die bevorzugte Variante.<sup>[10, 89]</sup>

Frühere Untersuchungen ergaben, dass bei der Reaktion von Linkern mit Alkoxyresten und Kieselgel, wie in Abb. 2.9 ersichtlich ist, eine, zwei oder drei kovalente Bindungen ausgebildet werden.<sup>[13]</sup>

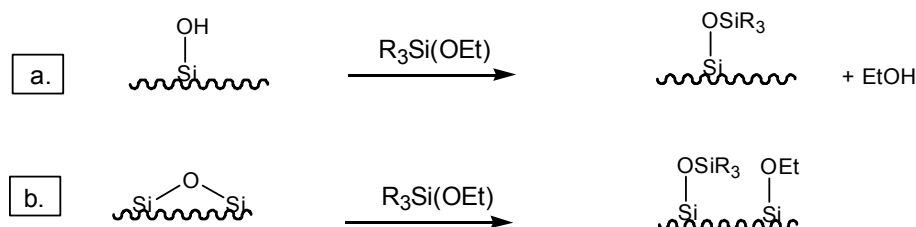


**Abb. 2.9:**  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-Spektrum von mit [(3-Triethoxysilyl)propyl]diphenylphosphan modifiziertem Kieselgel.

Die Reaktion von alkoxyfunktionalisierten Linkern erfolgt entweder durch Kondensation mit Silanolgruppen (Schema 2.13.a), die sich auf der



Kieselgeloberfläche befinden, oder durch Addition an Siloxangruppen des ausgeheizten Kieselgels (Schema 2.13.b).



**Schema 2.13:** Reaktionen von Alkoxyasilanen mit Kieselgel.

In unserer Forschungsgruppe werden hauptsächlich bifunktionelle Linker entwickelt, die über Alkoxyfunktionalitäten verfügen und die für eine feste Bindung zum Kieselgel sorgen, sowie Phosphane bzw. Aminophosphane,<sup>[90]</sup> deren Übergangsmetallkomplexe sich als aktive Katalysatoren für verschiedene Reaktionen bewährt haben.

Zur Immobilisierung von Metallkomplexen über bifunktionelle Linker eignen sich prinzipiell zwei Verfahren: Entweder man immobilisiert als erstes den Linker<sup>[7,91]</sup> und stellt im zweiten Schritt durch Reaktion mit einem Metallkomplex den Katalysator *in situ* her, oder man synthetisiert zunächst den homogenen Metallkomplex und immobilisiert diesen im zweiten Schritt.<sup>[7,92]</sup> Die beiden Strategien sind der Klarheit halber am Beispiel eines Rhodiumkomplexes im Schema 2.15 dargestellt.

Der Vorteil des Synthesewegs 1 liegt in der Möglichkeit, eine große Charge mit modifiziertem Kieselgel herzustellen, die nur einmal analytisch überprüft und charakterisiert werden muss und die zur Anbindung verschiedener Metallkomplexe geeignet ist.

Beim zweiten Syntheseweg besteht die Möglichkeit, vor der Immobilisierung alle klassischen Untersuchungsmethoden (insbesondere die Elementaranalyse und Massenspektrometrie) heranzuziehen, um eine vollständige Charakterisierung der Metallkomplexe zu erzielen; erfahrungsgemäß ist dieser Weg viel reproduzierbarer.

Nicht unerwähnt bleiben dürfen die Einflüsse der Lösungsmittel: stark polare Lösungsmittel können durch Adsorption am Kieselgel zur Blockierung von dessen Oberfläche führen. Diese durch das Lösungsmittel verursachte Konkurrenz wirkt sich



Seine Selektivität zeigt sich dadurch, dass unter üblichen Reaktionsbedingungen lediglich Doppelbindungen hydriert werden; Gruppen wie Keto-, Hydroxy-, Cyano-, Nitro-, Chloro-, Azo-, Ether- und Säuregruppen bleiben ohne Einsatz spezieller Schutzgruppenstrategien intakt. Dabei werden terminale Olefine schneller hydriert als interne und *cis*-Olefine schneller als *trans*-Olefine. Die Reduktion konjugierter Olefine und chelatisierender nicht konjugierter Olefine erfordert hohe Drücke.<sup>[94]</sup>

Der Halogenidligand<sup>[95]</sup> übt einen sterischen und elektronischen Einfluss sowohl auf das Metall als auch auf die Phosphanliganden aus. Sterisch anspruchsvolle Liganden führen zur Verlangsamung oxidativer Additionsprozesse, während sterisch weniger anspruchsvolle Halogenide die reduktive Eliminierung begünstigen. Die elektronischen Effekte zeichnen sich durch den sogenannten *trans*-Effekt<sup>[96]</sup> aus. Dadurch schwächt der Halogenidligand die Bindung des gegenüberliegenden Phosphanliganden zum Metallzentrum und stärkt auf dessen Kosten seine  $\sigma$ -Bindung zum Metall. Wegen seiner geringeren  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften ist Chlor gegenüber Brom oder Iod vorzuziehen. Deutlich ist dieser Effekt in der Hydrierungsaktivität zu beobachten, wenn man Chlor durch Iod oder Brom austauscht.<sup>[97]</sup>

Das Metall ist sehr wichtig für die Reaktionsaktivität und Selektivität. Aufgrund ihrer Größe und ihrer Fähigkeit, ihre Koordinationsgeometrie auf die Liganden anzupassen, sind späte Übergangsmetalle sehr geeignet.

Von größter Bedeutung ist vor allem die Natur des Phosphanliganden. Untersuchungen konnten zeigen, dass die Anzahl der Aryl-Gruppen am Phosphan aufgrund der  $\pi$ -Rückbindung wichtig für die Reaktivität gegenüber Wasserstoff ist. Werden zwei oder gar alle drei Phosphanliganden durch Alkylphosphane ersetzt, findet keine katalytische Hydrierung mehr statt.<sup>[98]</sup>

In der Praxis ist die Verwendung des Wilkinson-Katalysators mit einigen Einschränkungen verbunden. Da der Katalysator selbst die Oxidation von Phosphanen katalysiert, muss unter striktem Ausschluss von Luft gearbeitet werden.<sup>[25]</sup>

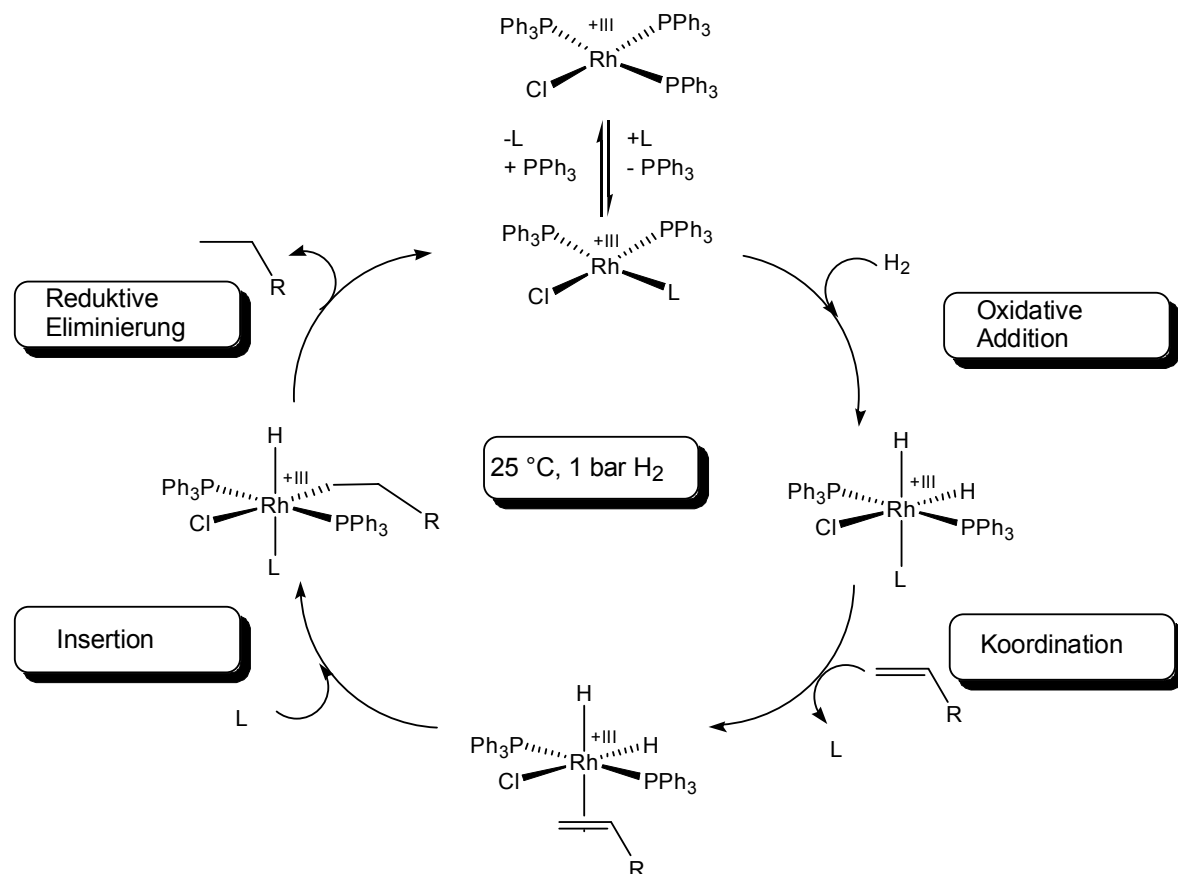
## 2.4.2 Mechanismus der Hydrierung

Seit seiner Entdeckung 1965 ist der Wilkinson-Katalysator in Bezug auf den Hydriermechanismus und seine Wirkungsweise im Detail untersucht worden.

Kinetische Messungen ebenso wie Untersuchungen der Reaktivität von Intermediaten, gestützt von Berechnungen zu den Energieprofilen<sup>[99]</sup> einzelner Reaktionsschritte, führten zur eindeutigen Klärung des Reaktionsmechanismus.<sup>[100]</sup>

Man unterscheidet in der homogenen katalytischen Hydrierung zwischen zwei Katalysatorsystemen, den Monohydridkomplexen wie beim *trans*-(CO)ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Katalysator und den Dihydridkomplexen (Wilkinson-Katalysator).

Bemerkenswert ist, dass bei der Hydrierung mit ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> nicht dieser die aktive Spezies ist, sondern der 14-Elektronenkomplex ClRh(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,<sup>[101]</sup> welcher mit Wasserstoff mindestens 10<sup>4</sup> mal schneller reagiert als der Wilkinson-Katalysator.<sup>[100]</sup>



**Schema 2.15:** Zyklus der Hydrierung mit dem Wilkinson-Katalysator.

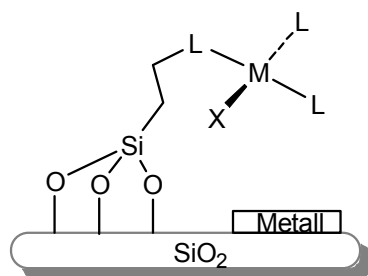
Der Katalysezyklus beginnt mit der oxidativen Addition von Wasserstoff an den Katalysator; diese findet in *cis*-Stellung statt, wobei sich die Oxidationsstufe des Rhodiums von +I auf +III erhöht und die Geometrie des Katalysators von einer quadratisch-planaren Anordnung in eine oktaedrische Form übergeht. Dies zeigt sich

durch einen Farbumschlag der Lösung von dunkelrot nach gelb. Erst jetzt erfolgt die Koordination des Olefins in der Position des Lösungsmittels als  $\pi$ -Komplex. Nun folgt der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, nämlich die  $\beta$ -Insertion des Olefins, wobei die freiwerdende Koordinationsstelle des Rhodiums sofort wieder von einem Lösungsmittelmolekül abgesättigt wird. Anschließend erfolgt im letzten Schritt die reduktive Eliminierung des Alkans unter Wiederherstellung der aktiven Katalysespezies.

### 2.4.3 Immobilisierte Rhodiumkatalysatoren für die Hydrierung

Um Aktivität und Selektivität des Wilkinson-Katalysators mit dem entscheidenden Vorteil der heterogenen Katalyse, der leichten Abtrennbarkeit des Produkts vom Katalysator, zu vereinen, wurden bis heute bereits einige immobilisierte Wilkinson-analoge Komplexe synthetisiert.

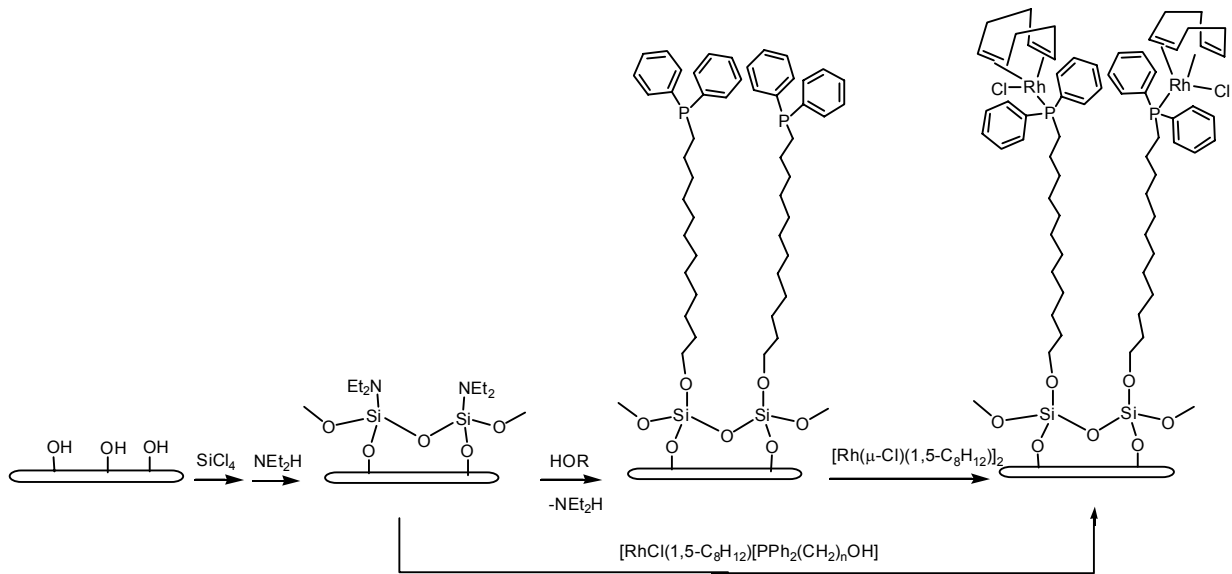
Vor nicht allzu langer Zeit berichteten Angelici et al. von einem heterogenen Katalysatorsystem zur Hydrierung von Aromaten.<sup>[102]</sup> Das Besondere an diesem System ist: es besteht aus einer Kombination von einem adsorbierten Metall und aus einem über einen Linker an Kieselgel verankerten Rhodiumkomplex. Wasserstoff wird vom auf der Oberfläche befindlichen Metall aktiviert, wandert dann auf die Kieselgeloberfläche und reagiert mit dem Aromaten, der an den gebundenen Metallkomplex koordiniert ist. Später konnten die Autoren anhand anderer Beispiele (Rhodium- und Platinisocyanidkomplexe/ $\text{Pd-SiO}_2$ ) zeigen, dass die physisorbierten Metalle und die über Linker fixierten Komplexe die Aromaten synergetisch hydrieren.<sup>[103]</sup>



**Abb. 2.10:** Heterogenes System nach Angelici und Gao: ein auf Kieselgel immobilisierter Metallkomplex und ein adsorbiertes Metall zur Hydrierung von Olefinen.<sup>[103]</sup>

Ein anderer, 1999 publizierter Ansatz<sup>[30]</sup> ist in Schema 2.16 dargestellt. Dabei wurden Rhodiumkomplexe mit selbstorganisierten langkettigen Alkylketten mit Hilfe des Sol-

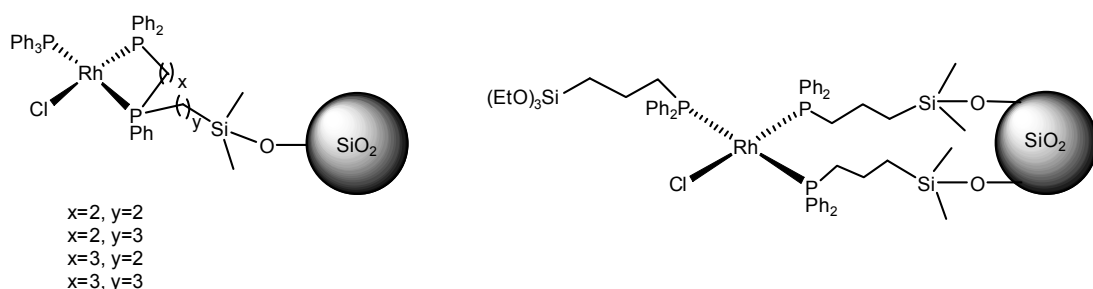
Gel-Verfahrens auf Glas, Quarz und Siliciumeinkristallen immobilisiert. Die auf diese Weise hergestellten Rhodiumkatalysatoren zeigten hohe Aktivität bei der Hydrierung von Tolan.



**Schema. 2.16:** Sol-Gel-Prozess zur Immobilisierung eines Rhodiumkomplexes.<sup>[30]</sup>

Kürzlich wurde ein chiraler Rhodiumkomplex mit Pyrphos-Ligand über eine Thiolat-Monoschicht auf Gold-Kolloiden immobilisiert.<sup>[104]</sup> Neben der hohen Aktivität und Enantioselektivität bei asymmetrischen Hydrierungen, sowie der Möglichkeit, die katalytischen Eigenschaften des Metallzentrums durch die Thiolatgruppen zu beeinflussen, konnte der auf diese Weise heterogenisierte Rhodiumkatalysator wiedergewonnen werden.

Auch in unserer Forschungsgruppe konnten viele immobilisierte Rhodiumkomplexe sowohl mit monodentaten als auch mit Chelatliganden synthetisiert werden, die sehr aktiv und selektiv hydrieren und zudem mehrmals recycelt werden können.<sup>[105]</sup>



**Abb. 2.11:** Literaturbekannte immobilisierte Rhodiumkatalysatoren in der Arbeitsgruppe von J. Blümel.<sup>[105]</sup>

## 2.5 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Neben den klassischen Methoden, wie IR, UV, Elementaranalyse, oder Massenspektrometrie stellt die Festkörper-NMR-Spektroskopie eine der flexibelsten und ergänzenden analytischen Methoden bei der Untersuchung unlöslicher Substanzen dar. Mit ihr lassen sich unterschiedliche Stoffe und Materialien untersuchen. Es können Polymere, polykristalline und amorphe nieder- und hochmolekulare Substanzen, biologische Gewebe und nicht zuletzt oberflächengebundene Spezies analysiert werden.

Nach einer kleinen Einführung zu den Prinzipien der NMR-Spektroskopie werden die grundlegenden Konzepte, Besonderheiten sowie die Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie vorgestellt.

### 2.5.1 Allgemeines

Die Kernresonanz-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance = NMR) zählt heute zu den wichtigsten analytischen Methoden in der Chemie. Hierbei werden die Eigenschaften von Molekülen, welche Atomkerne mit einem Kernspin  $I \neq 0$  besitzen, untersucht. Die Kombination verschiedener NMR-Experimente wird eingesetzt, um Informationen über die molekulare Struktur, die Molekülgröße, Bindungsverhältnisse und Reaktionskinetik zu erhalten.

Damit Atomkerne einen Drehimpuls (Spin) besitzen können, müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein. In einem Atomkern mit einer geraden Anzahl von Protonen und Neutronen sind alle Nukleonen gepaart und es resultiert kein Gesamtkernspin ( $I = 0$ ). Nur für Atomkerne mit ungerader Protonen- und gerader Neutronenzahl bzw. gerader Protonen- und ungerader Neutronenzahl resultiert ein halbzahliger Kernspin (z. B.  $I = \frac{1}{2}$  für  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ ). Für Atomkerne mit ungerader Protonen- und Neutronenzahl erhält man einen ganzzahligen Kernspin (z. B.  $I = 1$  für  $^2\text{H}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^6\text{Li}$ ).

Die Bewegung eines geladenen Teilchens (z. B. Atomkern mit einem von Null verschiedenen Kernspin) in einem geschlossenen Kreis verursacht, nach den Gesetzen der klassischen Elektrodynamik, ein magnetisches Dipolmoment  $\mu$ , welches mit externen und internen lokalen Magnetfeldern in Wechselwirkung treten

kann. Diese Tatsache bildet letztendlich die Grundlage für die Anwendung der NMR-Spektroskopie als analytische Messmethode.<sup>[106]</sup>

Der Zusammenhang zwischen dem magnetischen Moment und dem Kernspin ergibt sich zu:

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \hbar \cdot \vec{I}$$

$\gamma$  entspricht hierbei dem gyromagnetischen Verhältnis.

Da der Kernspin gequantelt ist, tritt auch eine Quantelung für das entsprechende magnetische Moment auf gemäß:

$$|\vec{\mu}| = \gamma \cdot \hbar \cdot \sqrt{I(I+1)}$$

### 2.5.2 Wechselwirkungen im Festkörper

Wechselwirkungen der Kernspins mit äußeren und inneren Magnetfeldern lassen sich quantenmechanisch über Hamilton-Operatoren beschreiben.<sup>[107]</sup>

Während in isotroper Phase, also in Flüssigkeiten, die NMR-Spektren von der Interaktion der Kernspins mit dem externen Magnetfeld  $B_0$  ( $\hat{H}_Z$ ) „Zeeman-Wechselwirkung“, der Abschirmungskonstante  $\sigma$  ( $\hat{H}_{CS}$ ) und der skalaren Spin-Spin-Wechselwirkung  $J$  ( $\hat{H}_J$ ) bestimmt werden, kommen im Festkörper zusätzliche Wechselwirkungen hinzu.

Das gesamte NMR-Experiment im Festkörper lässt sich somit durch den Gesamt-Hamilton-Operator  $\hat{H}_{ges}$  wiedergeben. Dieser lässt sich für ein Kernspinsystem  $I$  als Summe zweier Anteile darstellen, die aus einem internen und einem externen Teil besteht

$$\hat{H}_{ges} = \hat{H}_{ext} + \hat{H}_{int}$$

$\hat{H}_{ext}$  berücksichtigt sowohl die Zeeman-Wechselwirkung  $\hat{H}_Z$  als auch die Wechselwirkung mit den Radiofrequenzfeldern ( $\hat{H}_{RF}$ ). Im Term  $\hat{H}_{int}$  stecken die Wechselwirkungen mit internen Feldern, die Kopplungen mit der lokalen Umgebung (chemische Verschiebung  $\hat{H}_{CS}$ , Quadrupolwechselwirkung  $\hat{H}_Q$ ) sowie Kopplungen mit anderen Kernspins (homo- und heteronukleare Dipolwechselwirkungen  $\hat{H}_{II}$  bzw.  $\hat{H}_{IS}$ , skalare Spin-Spin-Kopplung  $\hat{H}_J$  und die paramagnetische Wechselwirkung  $\hat{H}_g$ ). Die



gesamte Wechselwirkungsenergie eines Kerns lässt sich dabei als Summe der individuellen Energiebeiträge ausdrücken

$$\hat{H}_{\text{ges}} = \hat{H}_Z + \hat{H}_{\text{RF}} + \hat{H}_{\text{CS}} + \hat{H}_{\text{II}} + \hat{H}_{\text{IS}} + \hat{H}_Q + \hat{H}_J + \hat{H}_g$$

Die folgende Tabelle fasst die oben aufgeführten Wechselwirkungen und deren Größenordnungen zusammen:

Wechselwirkung	Beschreibung	Abhängigkeit von $B_0$	Größenordnung
$\hat{H}_Z$	Zeeman-Wechselwirkung	$\sim B_0$	50 MHz
$\hat{H}_{\text{CS}}$	Chemische Verschiebung	$\sim B_0$	20 kHz
$\hat{H}_{\text{II}}$	Dipolare Wechselwirkung (homonuklear)	unabhängig	100 kHz
$\hat{H}_{\text{IS}}$	Dipolare Wechselwirkung (heteronuklear)	unabhängig	meistens kleiner als bei $\hat{H}_{\text{II}}$
$\hat{H}_Q$	Quadrupolwechselwirkung	1. Ordnung: unabhängig 2. Ordnung: $\sim B_0^{-1}$	5 MHz
$\hat{H}_J$	Skalare Kopplung	unabhängig	100 Hz
$\hat{H}_g$	Wechselwirkung mit dem Spin ungepaarter Elektronen	komplexe Abhängigkeit von $B_0$	100 kHz

**Tabelle 2.2 :** Art der Wechselwirkungen im Festkörper.

### 2.5.2.1 Zeeman-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung der magnetischen Dipolmomente der Kernspins mit dem externen, statischen Magnetfeld  $B_0$  wird als Zeeman-Wechselwirkung bezeichnet; sie bildet die Grundlage des NMR-Experiments. Der entsprechende Hamilton-Operator  $\hat{H}_Z$  lautet:

$$\hat{H}_Z = -\gamma_I \hbar (\hat{I}_x \quad \hat{I}_y \quad \hat{I}_z) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix}$$

Hierbei ist  $\gamma_I$  das für den Kernspin charakteristische gyromagnetische Verhältnis und  $\hbar$  das durch  $2\pi$  dividierte Planck'sche Wirkungsquantum. Die Einheitsmatrix beschreibt in diesem Fall den Wechselwirkungstensor. Man definiert ein Laborkoordinatensystem, sodass  $B_0$  entlang der z-Achse eines kartesischen Koordinatensystems liegt. Durch Ausmultiplizieren verschwinden die Anteile entlang der x- und y-Ebene. Man erhält:

$$\hat{H}_Z = -\gamma_I \hbar B_0 \hat{I}_Z$$

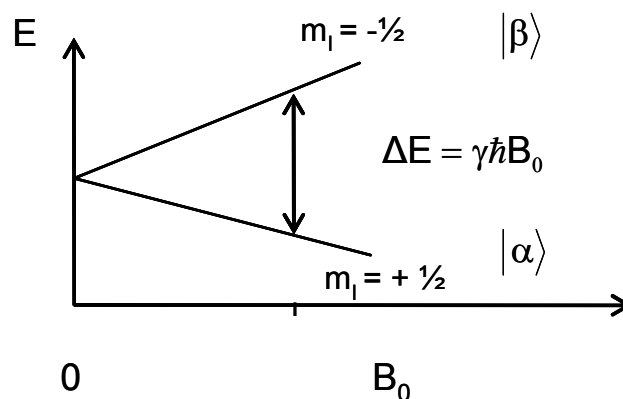
Dabei entspricht der Term  $-\gamma_I B_0$  der Winkelgeschwindigkeit  $\omega_0$  des um das  $B_0$ -Feld präzedierenden Kernspins. Die Präzessionsfrequenz  $\nu_0$  (Larmor-Frequenz) erhält man durch Dividieren der Winkelgeschwindigkeit  $\omega_0$  durch  $2\pi$ .

Die Lösung der Eigenwertgleichungen gelingt durch Anwendung des Zeeman-Operators auf die Spin-Funktionen  $|I, m\rangle$ . Die erhaltenen Eigenwerte entsprechen den Energien des Spinsystems im statischen Magnetfeld.

$$\begin{aligned} \hat{H}_Z |I, m\rangle &= -\gamma_I \hbar B_0 \hat{I}_Z |I, m\rangle \\ &= -\gamma_I \hbar B_0 m |I, m\rangle \end{aligned}$$

Die magnetische Quantenzahl  $m$  kann nur bestimmte diskrete Werte bei vorgegebener Drehimpulsquantenzahl  $I$  annehmen:  $m = -I, -I+1, \dots, +I$ . So können sich die magnetischen Momente in  $2I+1$  Winkeln zum äußeren Magnetfeld  $B_0$  einstellen. Es sind somit  $2I+1$  Energieniveaus möglich. Im Falle von Kernen mit  $I = \frac{1}{2}$  und einem positiven Vorzeichen für  $\gamma_I$  (Bsp.  $^1\text{H}$ ) ergeben sich zwei Energieniveaus:

$$E_{1,2} = \pm \frac{1}{2} \gamma_I \hbar B_0 = \pm \frac{1}{2} \hbar \omega_0$$



**Abb. 2.18:** Energiediagramm und erlaubte Übergänge für einen Kernspin mit  $I = \frac{1}{2}$  und einem positiven gyromagnetischen Verhältnis.

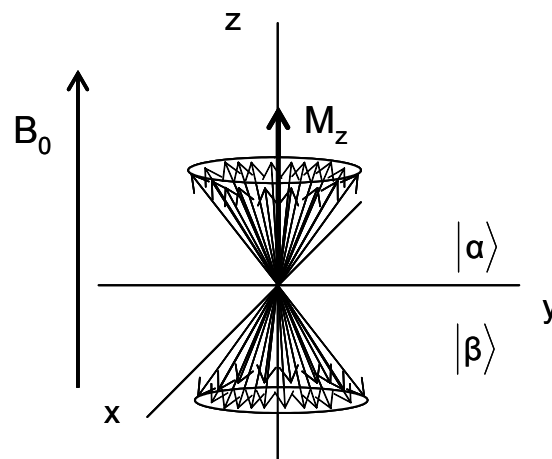
Durch die Einwirkung einer Radiofrequenz, also eines senkrecht zum statischen äußeren Magnetfeld ( $B_0$ ) wirkenden Radiofrequenzfeldes  $B_1(t)$  können Übergänge ( $|\alpha\rangle \leftrightarrow |\beta\rangle$ ) mit der Larmor- oder Resonanz-Frequenz induziert werden, wobei die Bedingung  $\Delta m = \pm 1$ , die sich aus dem Drehimpulserhaltungssatz ergibt, gilt.

Die Besetzung der einzelnen Energieniveaus erfolgt nach der Boltzmann-Verteilung:

$$\frac{N_\beta}{N_\alpha} = \exp\left(-\frac{\hbar\omega_0}{kT}\right)$$

Hierbei sind  $N_\alpha$  und  $N_\beta$  die Besetzungszahlen der beiden in Abb. 2.18 dargestellten Energieniveaus.  $\omega_0$  ist die Winkelgeschwindigkeit,  $k$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die absolute Temperatur.

Die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen führt zu einer Differenz der Spin-Populationen, was sich durch eine makroskopische Gesamtmagnetisierung der Probe  $M_z$  entlang des  $B_0$ -Feldes bemerkbar macht. Es resultiert keine Magnetisierung in der  $xy$ -Ebene, da die Kernspins in unterschiedlichen Phasen um  $B_0$  präzedieren.



**Abb. 2.19:** Entstehung der makroskopischen Gesamtmagnetisierung  $M_z$  aus der Differenz der Spin- Populationen im Magnetfeld.

Strahlt man ein weiteres elektromagnetisches Magnetfeld  $B_1$  (als Radiofrequenzpuls) ein, das der Larmorfrequenz entspricht, wird aus diesem Feld Energie absorbiert und Übergänge zwischen den Niveaus finden statt. Es werden Übergänge zwischen den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Zuständen von Spins erzeugt. Dabei präzediert  $\vec{M}$  mit der Frequenz  $\omega_1$  um  $B_1$ . Durch diese Präzession wird ein Flip der Magnetisierung aus dem thermischen Gleichgewicht (z-Richtung) hervorgerufen. So zwingt ein  $90^\circ_{x,y}$ -Puls die Magnetisierung  $\vec{M}$  vollständig in die transversale (x,y) Ebene.

Diese Reorientierung induziert in der Empfängerspule (z.B. in y-Richtung) wiederum ein oszillierendes elektromagnetisches Signal und kann so gemessen werden.

### 2.5.2.2 Hochfrequenzpulse

Die Radiofrequenzfelder ( $B_1$ ) beeinflussen die Magnetisierung der Probe. Der entsprechende Hamilton-Operator  $\hat{H}_{RF}$  lautet:

$$\hat{H}_{RF,z} = -B_{RF,z}(t) \sum_i \gamma_i \hat{I}_{iz}$$

Die Auswirkungen eines solchen Pulses lassen sich aufgrund der Zeitabhängigkeit des  $B_1$ -Feldes am besten in einem rotierenden Koordinatensystem  $x', y', z'$  beschreiben. In diesem Falle erfährt die Magnetisierung  $\vec{M}$  eine rotatorische Auslenkung aus der z-Achse in die transversale x,y-Ebene. Für den Winkel der Auslenkung  $\theta$  gilt:

$$\theta = -\gamma B_{RF} t$$

### 2.5.2.3 Chemische Verschiebung und chemische Verschiebungsanisotropie

Durch die Wechselwirkungen des  $B_0$ -Feldes mit den Elektronen, die einen Kernspin umgeben, werden in der direkten Umgebung des Kerns Kreisströme induziert, die das Magnetfeld am Ort des Kerns entweder verstärken oder abschwächen können. Auf die Kerne wirkt dementsprechend ein neues modifiziertes Magnetfeld  $B_{\text{eff}}$ , das im Vergleich zur Zeeman-Wechselwirkung einen veränderten Wert  $B_0(1-\sigma)$  besitzt; hierbei ist  $\sigma$  die Abschirmung. Dies bedeutet, dass durch die elektronische Umgebung in einem Molekül die Resonanzfrequenzen im Vergleich zum „nackten“ Kernspin verschoben werden.

Die Wechselwirkung der chemischen Verschiebung ist anisotrop, da das vom Kern gefühlte Magnetfeld, je nach dessen Ausrichtung, nicht mit dem externen Magnetfeld kollinear sein muss. Diese Anisotropie wird durch den Tensor  $\hat{\sigma}$  gegeben. Der entsprechende Hamilton-Operator für die chemische Verschiebung lautet:

$$\hat{H}_{\text{CS}} = \hbar \gamma_I \vec{I} \hat{\sigma} \vec{B}_0$$

Im Laborkoordinatensystem lautet der Hamilton-Operator:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{CS}} &= \hbar \gamma_I (\hat{I}_X \quad \hat{I}_Y \quad \hat{I}_Z) \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ B_0 \end{pmatrix} \\ &= \hbar \gamma_I (\hat{I}_X \sigma_{xz} + \hat{I}_Y \sigma_{yz} + \hat{I}_Z \sigma_{zz}) B_0 \end{aligned}$$

Im Vergleich zur stärkeren Zeeman-Wechselwirkung liefert die chemische Verschiebung nur einen sehr kleinen Beitrag zur Gesamtenergie. Bei so einem Fall ist es in der Quantenmechanik üblich, Störungsrechnungen durchzuführen.<sup>[108]</sup> Aus den Ergebnissen der Störungsrechnung erster Ordnung wird ersichtlich, dass nur diejenigen Ausdrücke aus  $\hat{H}_{\text{CS}}$  die Zeeman-Energien verändern, die mit  $\hat{H}_Z$  kommutieren.

Der aus der vorherigen Gleichung resultierende Hamiltonoperator ergibt sich somit zu:

$$\hat{H}_{CS} = \hbar \gamma_I \hat{I}_Z \sigma_{zz} B_0$$

Durch Diagonalisierung des chemischen Verschiebungstensors erhält man eine alternative Darstellung mit den drei Hauptachsen  $\sigma_{11}$ ,  $\sigma_{22}$ ,  $\sigma_{33}$ . Somit wird der Abschirmungstensor aus dem Laborkoordinatensystem in das sogenannte „Principal Axes System“ (PAS) überführt.

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

Konventionsmäßig gilt  $\sigma_{11} \leq \sigma_{22} \leq \sigma_{33}$ . Somit wird ersichtlich, dass  $\sigma_{11}$  das am wenigsten abgeschirmte Tensorelement mit der höchsten Resonanzfrequenz und  $\sigma_{33}$  das am stärksten abgeschirmte Tensorelement mit der geringsten Resonanzfrequenz ist.<sup>[109]</sup> Bei einer pulverförmigen Probe, in der die Moleküle sämtliche Orientierungen einnehmen können, sind im Spektrum die Resonanzfrequenzen aller möglichen Orientierungen sichtbar. In Polarkoordinaten lässt sich die Frequenz der chemischen Verschiebung wie folgt beschreiben:

$$\nu = \gamma_I B_0 \left[ \sigma_{iso} + \frac{1}{2} (\sigma_{33} - \sigma_{iso}) (3 \cos^2 \theta - 1 - \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi) \right]$$

Hierbei ist  $\eta$  der Asymmetrieparameter, der wie folgt definiert ist:

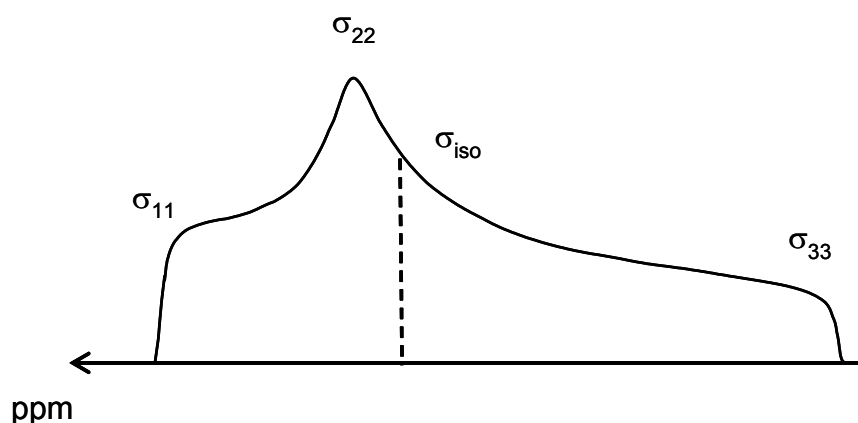
$$\eta = \frac{\sigma_{22} - \sigma_{11}}{\sigma_{33} - \sigma_{iso}}$$

Es wird klar, dass die Resonanzfrequenz eine Funktion der Orientierung ( $\theta$ ,  $\varphi$ ) des chemischen Verschiebungstensors relativ zum äußeren Magnetfeld darstellt.

Im polykristallinen Festkörper liegt anstelle einer einzigen Orientierung  $\theta$  eine statistische Winkelverteilung vor, daher muss man zur Beschreibung der

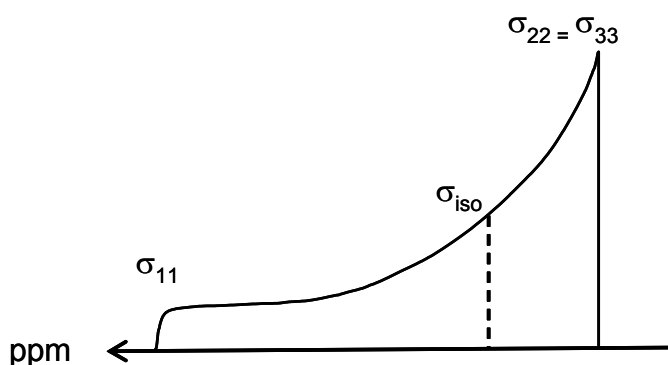
resultierenden Linienform zusätzlich über alle möglichen Molekülorientierungen aufsummieren.

Für den allgemeinen Fall eines asymmetrischen Verschiebungstensors ist  $\sigma_{11} \neq \sigma_{22} \neq \sigma_{33}$  und es resultiert ein Pulverspektrum wie in Abbildung 2.20 dargestellt:



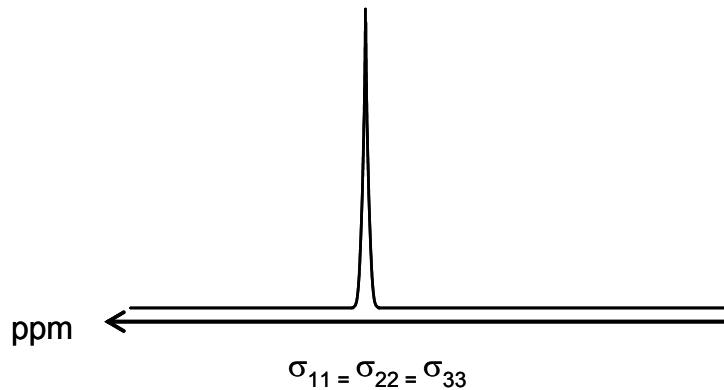
**Abb. 2.20:** Schematische Darstellung eines Pulverspektrums für einen allgemeinen Verschiebungstensor (Wideline-Spektrum).

Ist hingegen  $\sigma_{11} \neq \sigma_{22} = \sigma_{33}$ , so ist der gemessene Kern umgeben von einer Elektronenverteilung, die durch einen axialsymmetrischen Tensor repräsentiert wird, was geometrisch einem Ellipsoid entspricht. Man erhält folgendes Pulverspektrum:



**Abb. 2.21:** Schematische Darstellung eines Pulverspektrums für einen axialsymmetrischen Verschiebungstensor mit zwei identischen Hauptachsenwerten.

Für den Spezialfall  $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma_{33}$ , d.h. bei kubischer Symmetrie des Verschiebungstensors, resultiert ein Spektrum wie in Abbildung 2.22 schematisch dargestellt wird.



**Abb. 2.22:** Schematisches Pulverspektrum bei kubischer Symmetrie des Verschiebungstensors.

Während in Flüssigkeiten die Moleküle schnellen willkürlichen Bewegungen (Brown'sche Molekularbewegungen) unterworfen sind, sodass selbst eine stark unsymmetrische Elektronendichteverteilung auf der NMR-Zeitskala als sphärisch (isotrop) erscheint, ist die räumliche Orientierung der Moleküle im Festkörper fixiert. Eine Festkörperprobe so in Bewegung zu versetzen, dass sich die Orientierungen der Moleküle so schnell wie in der Flüssigkeit ändern, ist jedoch nicht möglich. Hierzu müsste die Probe mit derzeit unerreichbaren Geschwindigkeiten um sämtliche Achsen gedreht werden.

Detektiert wird demnach in der Hochauflösungs-NMR-Spektroskopie der isotrope Mittelwert  $\sigma_{\text{iso}}$ , der wie folgt definiert ist:

$$\sigma_{\text{iso}} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33})$$

Die chemische Verschiebung  $\delta$  wird als feldunabhängiger Relativwert definiert, der bezogen auf eine Standardsubstanz in ppm angegeben wird.

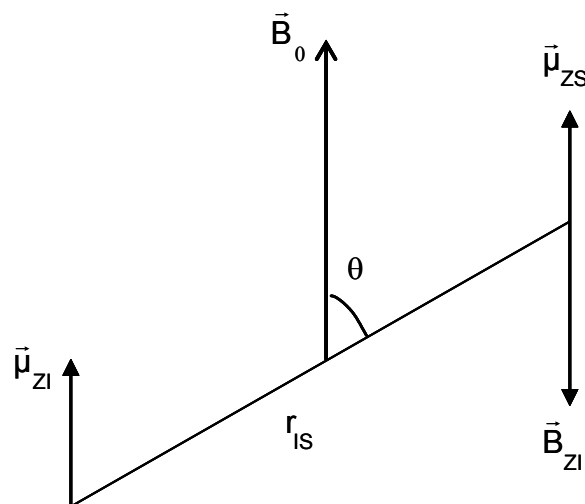
$$\delta = \frac{\nu_0 - \nu_{\text{ref}}}{\nu_{\text{ref}}} 10^6$$

Mit  $\nu_0$ : Resonanzfrequenz der Standardsubstanz;  $\nu_{\text{ref}}$ : Resonanzfrequenz des gemessenen Kerns.



### 2.5.2.4 Dipolare Kopplung

Dipolare Wechselwirkungen beziehen sich auf gegenseitige Wechselwirkungen der Kernspins bzw. deren magnetischer Momente über den Raum und werden im Festkörper nicht herausgemittelt. Hierbei beeinflussen die Magnetfelder der Nachbarspins das lokale Magnetfeld eines betrachteten Kernspins, und damit seine Resonanzfrequenz. Ihre Größe ist abhängig vom Abstand beider Spins und der Richtung des Abstandsvektors zwischen den Spins bezüglich des statischen Magnetfeldes, aber unabhängig vom Betrag von  $B_0$ .<sup>[110]</sup>



**Abb. 2.23:** Dipolare Kopplung zwischen zwei Kernspins I und S im Abstand  $r_{IS}$ .

Der Hamiltonoperator dieser Wechselwirkungen lässt sich wie folgt beschreiben:

$$\hat{H}_D = \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{4\pi r_{IS}^3} \left[ \hat{I}_1 \hat{I}_2 - 3 \frac{(\hat{I}_2 r_{IS})(\hat{I}_1 r_{IS})}{r_{IS}^2} \right]$$

Wobei  $\mu_0$  die Permeabilität im Vakuum,  $\gamma_1$  bzw.  $\gamma_2$  die gyromagnetischen Verhältnisse der jeweiligen Kernspins und  $r_{IS}$  der Kern-Kern-Abstand ist.

Ein Maß für die Stärke der dipolaren Kopplung ist die Kopplungskonstante  $\nu_D$ :

$$\nu_D = \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2 \hbar}{4\pi r_{IS}^3 2\pi}$$

Multipliziert man die Vektoroperatoren aus, so erhält man folgenden Ausdruck für  $\hat{H}_D$ :

$$\hat{H}_D = \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{4\pi r_{IS}^3} \vec{I}_1 \hat{D} \vec{I}_2$$

$\hat{D}$  ist der Tensor der dipolaren Kopplung, welcher die Orientierungsabhängigkeit der Wechselwirkung widerspiegelt. In seiner diagonalisierten Form, d.h. im PAS des dipolaren Wechselwirkungstensors, ist er wirkungslos und der isotrope Mittelwert gleich null. Daher sind in Flüssigkeiten die Auswirkungen der dipolaren Wechselwirkung im Spektrum nicht beobachtbar.

Drückt man den Hamilton-Operator in Kugelkoordinaten ( $r, \theta, \varphi$ ) aus und ersetzt die Operatorelemente  $\hat{I}_x$  und  $\hat{I}_y$  durch die spin-up  $\hat{I}_+$  ( $= \hat{I}_x + i\hat{I}_y$ ) und spin-down-Operatoren  $\hat{I}_-$  ( $= \hat{I}_x - i\hat{I}_y$ ) so erhält man Terme der Form:

$$\begin{aligned} \hat{H}_D &= \frac{\mu_0 \gamma_1 \gamma_2 \hbar^2}{4\pi r_{IS}^3} (\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \hat{D} + \hat{E} + \hat{F}) \\ \hat{A} &= -I_{z1} I_{z2} (3\cos^2\theta - 1) \\ \hat{B} &= \frac{1}{4} [\hat{I}_{+1} \hat{I}_{-2} + \hat{I}_{-1} \hat{I}_{+2}] (3\cos^2\theta - 1) \end{aligned}$$

Der Operator  $\hat{A}$  beschreibt die Wechselwirkung zwischen den Komponenten der Spins beider Kerne. Der Operator  $\hat{B}$  beschreibt einen „Flip-Flop“-Prozess, bei dem der eine Kernspin um eine Quantenzahl zunimmt, während der andere Kernspin um eine Quantenzahl abnimmt. Alle anderen Operatoren haben keinen Einfluss auf die Zeeman-Energien, beschreiben jedoch die Relaxation des Spin-Systems.

Während der Operator  $\hat{A}$  sowohl für die Beschreibung der dipolaren Kopplung im homonuklearen als auch im heteronuklearen Fall wichtig ist, ist der Operator  $\hat{B}$  lediglich im heteronuklearen Fall wichtig.

Für die Kopplung zweier gleichartiger Kerne I gilt:

$$\hat{H}_D^{II} = \frac{\mu_0 \gamma_I^2 \hbar^2}{4\pi r_{II}^3} (3\cos^2\theta_{II} - 1) \left[ \hat{I}_{z1} \hat{I}_{z2} - \frac{1}{4} (\hat{I}_{+1} \hat{I}_{-2} + \hat{I}_{-1} \hat{I}_{+2}) \right]$$

Für den heteronuklearen Fall gilt für die Kopplung zwischen zwei Kernen I und S:

$$\hat{H}_D^{IS} = \frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S \hbar^2}{4\pi r_{IS}^3} (3\cos^2\theta_{IS} - 1) \hat{I}_Z \hat{S}_Z$$

Die dipolaren Wechselwirkungen mit Protonen tragen besonders zur Linienverbreiterung der Festkörper-NMR-Spektren bei, da  $^1\text{H}$  über ein großes gyromagnetisches Verhältnis verfügt. Da man aber durch Hochleistungsentkopplung der  $^1\text{H}$ -Kerne die heteronukleare Kopplung zwischen einem bestimmten Kern und einem Proton wirksam unterdrücken kann, sind im Endeffekt nur die Einflüsse der homonuklearen dipolaren Kopplungen zwischen gleichen Kernspins zu berücksichtigen. Zudem sind die heteronuklearen Kopplungen z.B. zwischen  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  aufgrund des geringen gyromagnetischen Verhältnisses von Kohlenstoff ohnehin kleiner.

#### 2.5.2.5 Skalare Spin-Spin-Kopplung

Die indirekte Kopplung zweier Kernspins über zwischen ihnen befindliche Bindungselektronen wird skalare Kopplung genannt. Sie mittelt sich mit der Bewegung der Moleküle nicht aus. Sie nimmt eigentlich nicht als Funktion der Distanz ab, sondern verschwindet eher infolge ungenügender Wechselwirkung zwischen Elektronenspins, welche die "Spin-Information" weitervermitteln sollten, wenn diese verschiedenen Bindungen angehören.

Da sie jedoch betragsmäßig viel geringer (in der Größenordnung von 100 Hz) als die dipolare Kopplung ist, spielt sie in der Festkörper-NMR-Spektroskopie nur eine untergeordnete Rolle. Sie treten meistens auf in Festkörper-NMR-Spektren von X-Kernspektren polykristalliner Materialien, wie z. B. im Falle des Rhodium-Komplexes in der Abbildung. 2.24, Seite 61.

#### 2.5.2.6 Andere Wechselwirkungen

Atomkerne mit einem Kernspin  $> \frac{1}{2}$  besitzen keine kugelsymmetrische Ladungsverteilung, dies bewirkt durch die Wechselwirkung mit dem äußeren Magnetfeld ein elektrisches Quadrupolmoment. Der Hamiltonoperator  $\hat{H}_Q$  beschreibt die Quadrupolwechselwirkung. Auf die NMR-Messung in Lösung quadrupolarer Kerne

wird im Kapitel 2.2 ausführlich eingegangen. Für die in dieser Arbeit im Festkörper gemessenen Kerne ( $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^{31}\text{P}$ ) spielt die Quadrupolwechselwirkung keine Rolle.

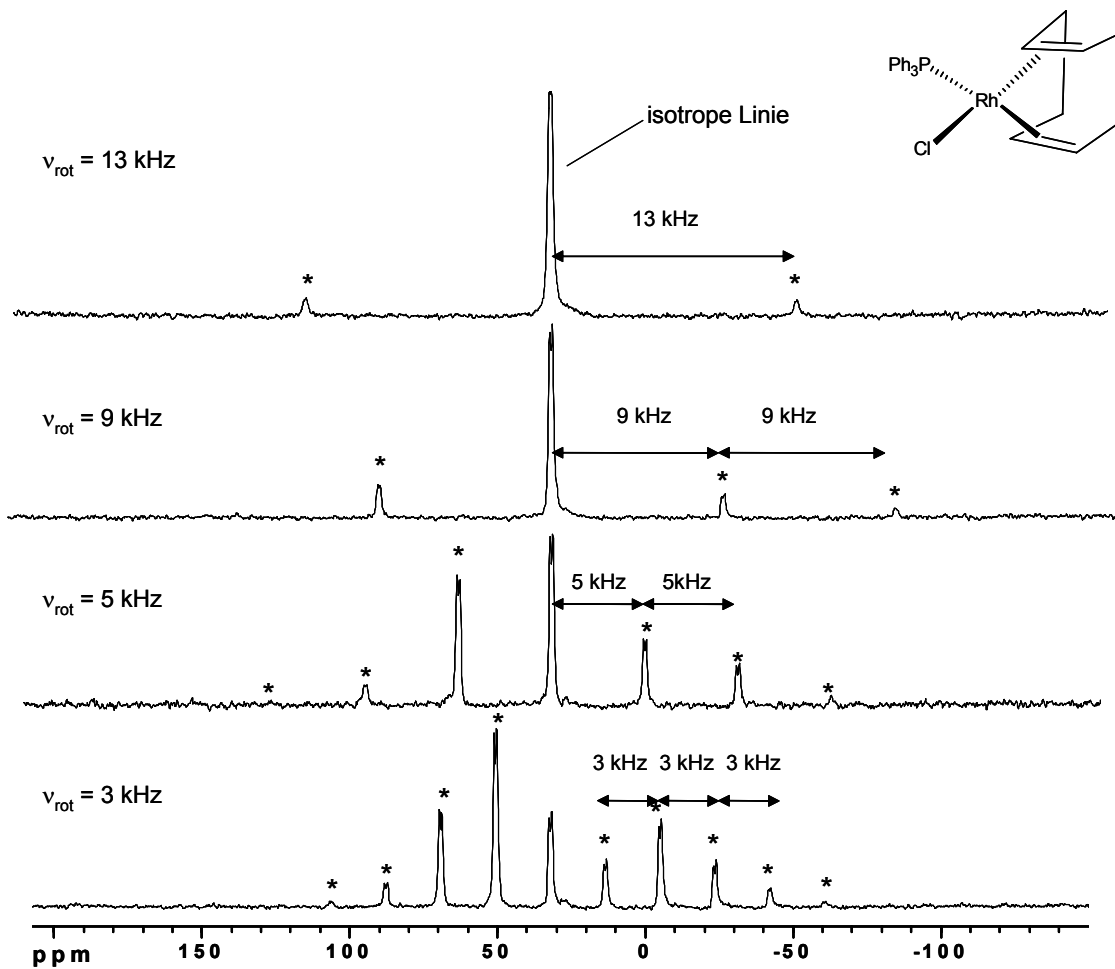
Die paramagnetische Interaktion basiert auf der Wechselwirkung eines Kernspins mit dem Spin eines ungepaarten Elektrons und wird mit dem Hamiltonoperator  $\hat{H}_g$  beschrieben. Da die in dieser Arbeit betrachteten Verbindungen keine paramagnetischen sind, ist die Wechselwirkung mit dem Spin eines ungepaarten Elektrons hier nicht von Bedeutung.

### 2.5.3 Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie

#### 2.5.3.1 Magic Angle Spinning (MAS)

Bei Flüssigkeiten tritt das Problem nicht auf, dass die Linien durch die anisotropen Anteile des Kopplungstensors und die Anteile des dipolaren Wechselwirkungstensors verbreitert werden, denn diese werden aufgrund der schnellen Translations- und Rotationsbewegungen in Lösungen herausgemittelt. Bei starren Festkörpern kommen diese Effekte, die zur Linienverbreiterung führen, ungeschwächt zur Geltung. Wirft man einen Blick auf die Ausdrücke der Hamiltonoperatoren der chemischen Verschiebungsanisotropie und der dipolaren Kopplungen, so fällt auf, dass in beiden Gleichungen der Faktor  $(3\cos^2\theta - 1)$  auftaucht. Wenn dieser Faktor zu Null gemittelt wird, vereinfachen sich die Ausdrücke erheblich. Dies gelingt durch Rotation einer Probe um eine Rotationsachse, mit dem Winkel von  $54.7^\circ$  ( $54^\circ 44'$ ) relativ zum äußeren Magnetfeld. Eine Probenrotation um diesen „magischen Winkel“ führt zu einer Verschmälerung der Linienbreiten und verbessert somit entscheidend die Auflösung der Festkörper-NMR-Spektren. Eine Rotation der Probe hat den Effekt, dass im zeitlichen Mittel alle Kernspins einen magischen Winkel zum statischen Magnetfeld einnehmen. Bei niedrigen Rotationsfrequenzen ( $\nu_{\text{rot}} < \text{CSA}$ ) wird die Anisotropie jedoch nur teilweise ausgemittelt. Es treten Rotationsechos auf, die sogenannten Rotationsseitenbanden<sup>[111]</sup> im Abstand ganzzahliger Vielfache der Rotationsfrequenz voneinander und zur isotropen Linie des Signals.

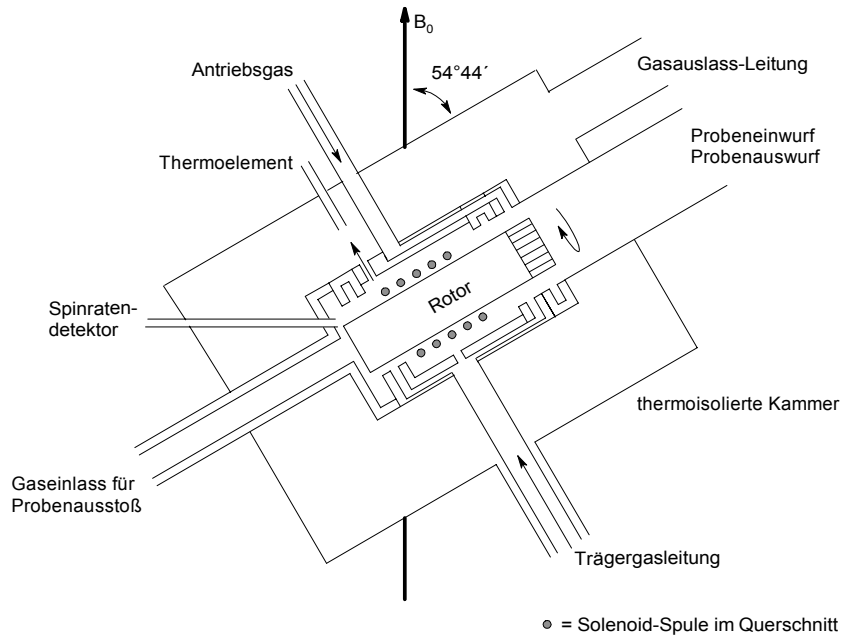
Diese führen zu Intensitätsverlusten des isotropen Signales und zu Überlagerungen mit anderen Signalen.



**Abb. 2.24:**  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren bei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten. \* kennzeichnen die Rotationsseitenbanden.

Wie in Abbildung 2.24 ersichtlich, ändert sich die chemische Verschiebung der isotropen Linie nicht mit der Rotationsgeschwindigkeit. Zudem muss das isotrope Signal nicht zwangsläufig die größte Intensität besitzen. Die einhüllende Kurve der Rotationsseitenbanden spiegelt meistens das Aussehen des Wideline-Spektrums sehr gut wider, so dass sich hieraus die chemische Verschiebungsanisotropie ermitteln lässt.<sup>[112]</sup> Des Weiteren zeigt die Abbildung deutlich, dass hohe Rotationsgeschwindigkeiten notwendig sind um eine Überlagerung isotroper Linien und Rotationsseitenbanden zu vermeiden. Durch Erhöhung der Frequenz nimmt die Intensität isotroper Linien zu, und die der Rotationsseitenbanden ab. Zugleich wandern die Rotationsseitenbanden zum Spektrenrand, die isotropen Linien bleiben hingegen stehen. Das Spektrum in Abb. 2.24 zeigt außerdem, dass die skalare

Kopplung  $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$  von 137 Hz, die als Aufspaltung bei allen Linien zu sehen ist, nicht von der Rotationsgeschwindigkeit verändert wird.



**Abbildung 2.25:** Statorkammer eines typischen MAS-High-Power-Probenkopfes.

Die Messung eines Festkörpers durch MAS erfolgt in einem  $\text{ZrO}_2$ -Rotor mit 4 mm Durchmesser und mit KeIF-Kappe, der in der Statorkammer eines MAS-Probenkopfes (Abbildung 2.25) durch das Trägergas („bearing gas“) reibungsfrei gelagert und durch das Antriebsgas („drive gas“), das die geriffelte Kappe des Rotors anbläst, zur Drehung gebracht wird.

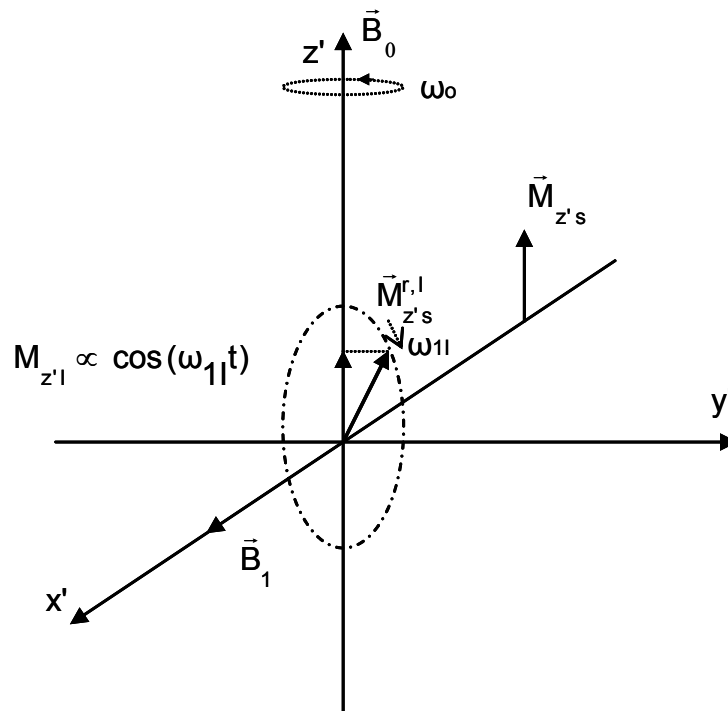
Durch die Probenrotation besonders bei hoher Rotationsfrequenz kommt es zu einer beträchtlichen Erwärmung der Probe. Tabelle 2.3 zeigt den Einfluss der Rotationsfrequenz und des Rotorsystems auf die Probentemperatur.<sup>[113]</sup>

Durchmesser des Rotorsystems [mm]	Maximale Rotationsfrequenz [kHz]	Probentemperatur bei maximaler Rotationsfrequenz [K]
2.5	35	347*
4	14	318°
7	7	298*

**Tab. 2.3:** Abhängigkeit der Probentemperatur kommerziell erhältlicher Rotorsysteme von der Rotationsfrequenz. \*: [113a], °: [113b].

### 2.5.3.2 Heteronukleare dipolare Entkopplung

Während die MAS-Technik den Winkelterm der Hamiltonoperatoren  $\hat{H}_{CS}$ ,  $\hat{H}_{IS}$  und  $\hat{H}_{II}$  durch Rotation um den magischen Winkel zu Null mittelt, wird bei der heteronuklearen Entkopplungstechnik „High Power Decoupling“ der Spin-Term eliminiert und somit die Wechselwirkung zwischen den I- und S-Spins aufgehoben.<sup>[114]</sup> In der Praxis wird dies durch permanentes Einstrahlen eines starken Radiofrequenzfeldes  $B_1$  mit der Resonanzfrequenz des I-Kernes senkrecht zu  $B_0$  erreicht. Eine effektive Entkopplung erreicht man, wenn die Stärke des  $B_1$ -Feldes in der Größenordnung der Stärke der dipolaren I-S-Kopplung liegt. Wie bereits erwähnt sind die dipolaren Kopplungen ziemlich stark und liegen im kHz-Bereich, daher spricht man bei dieser Technik von einer Hochleistungsentkopplung. Die Auswirkungen eines sogenannten Entkopplungspulses im rotierenden Koordinatensystem sind in Abbildung 2.26. gezeigt.



**Abbildung 2.26:** Heteronukleare dipolare Entkopplung zwischen I- und S-Kernspins im rotierenden Koordinatensystem.

Unter dem Einfluss des  $B_1$ -Feldes rotiert der Magnetisierungsvektor der I-Kerne  $\vec{M}_{z1}^I$  mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega_{I1} = \gamma_1 B_1$  in der  $y'z'$ -Ebene.  $M_{z1}$  ist eine rotierende Funktion und beschreibt die Projektion der Magnetisierung  $\vec{M}_{z1}^I$ . Das Magnetfeld  $B_1$  hat keinen Einfluss auf den S-Spin, welcher nur den zeitlichen Mittelwert des Betrages der Projektion der Magnetisierung spürt. Ist die Winkelgeschwindigkeit  $\omega_{I1}$  größer als die Winkelgeschwindigkeit aus der dipolaren Kopplung, so nimmt der Betrag der Projektion der Magnetisierung im zeitlichen Mittel den Wert null an. Unter diesen Bedingungen sind die Voraussetzungen für eine dipolare Kopplung zwischen den I- und S-Kernspins nicht mehr gegeben. Detektiert wird das vom I-Kern unbeeinflusste S-Spinspektrum. Das zugehörige Pulsschema ist in Abbildung 2.27 gezeigt:

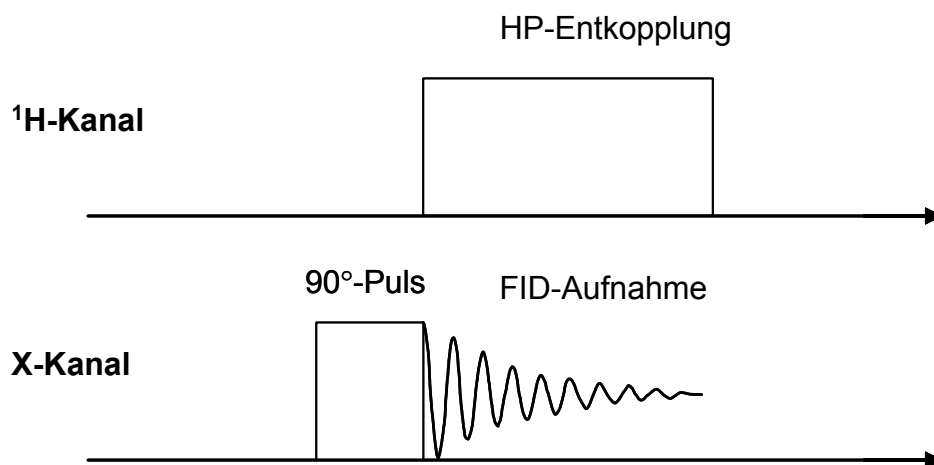


Abbildung 2.27: Pulssequenz der Hochleistungsentkopplung

### 2.5.3.3 Kreuzpolarisation

Es gibt weitere entscheidende Nachteile bei der Aufnahme von Festkörper-NMR-Spektren. Neben den breiten Signalen ist die Spin-Gitter-Relaxationszeit  $T_1$  meistens zu lang. Typische Werte liegen für  $^{31}\text{P}$  bei 900 Sekunden und für  $^{29}\text{Si}$  sogar bei über einer Stunde (bis zu 5000 Sekunden).<sup>[115]</sup> Dementsprechend ist die Wartezeit zwischen zwei Pulsen groß, ein Umstand, der Signale mit geringer Intensität zur Folge hat. Zudem hängt die transversale Relaxationszeit  $T_2$  u.a. auch vom gyromagnetischen Verhältnis des jeweiligen Kerns ab. Insbesondere die Messung von Kernen mit geringer natürlicher Häufigkeit wie  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  und  $^{15}\text{N}$ , die zufällig auch

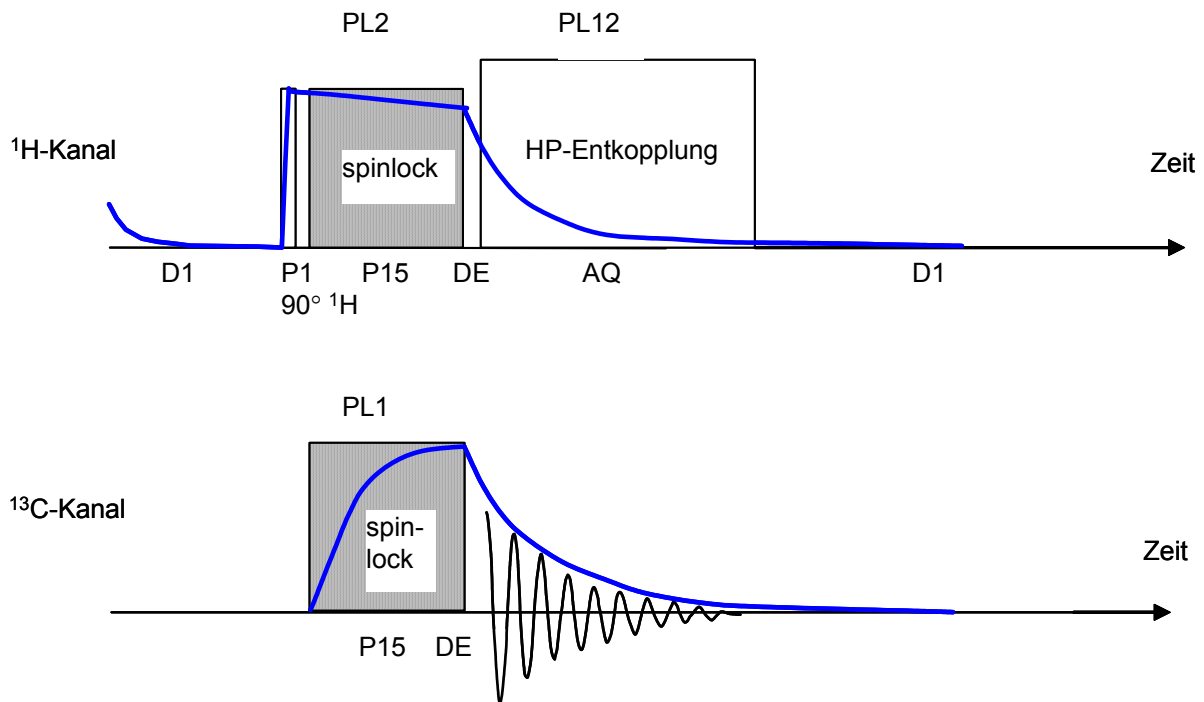


niedrige gyromagnetische Verhältnisse aufweisen, ist sehr problematisch und die Aufnahme von Spektren mit gutem Signal-Rausch-Verhältnis in angemessener Zeit zu detektieren ist ohne weiteres nicht möglich. Man kann zwar die Signalintensität durch höhere Magnetfelder verbessern, doch wird es unter diesen Umständen auch schwieriger, insbesondere bei  $^{13}\text{C}$ -Kernen, die chemische Verschiebungsanisotropie herauszumitteln. Alternativ wäre die Isotopenanreicherung zur Verbesserung der Signalintensität denkbar. Jedoch ist diese Methode entweder zeitintensiv oder teuer. Zudem erhöht man durch Isotopenanreicherung die dipolaren Kopplungen innerhalb des Spinsystems mit geringer Häufigkeit und damit die Halbwertsbreite der Peaks. Ein anderer effektiver Ansatz wäre die Verkürzung der longitudinalen Relaxationszeit  $T_1$  durch paramagnetische Zusätze oder durch Temperaturänderungen der Probe, doch dies führt meistens zu einer eher unerwünschten Vergrößerung der Linienbreite.

Um eine Verbesserung der Signalintensität und Verringerung der Zeitspanne zweier aufeinander folgender Experimente (Recycle-Delay) zu erreichen, ist die sogenannte Kreuzpolarisation<sup>[116]</sup> (Cross Polarization, CP) die Methode der Wahl. Hierbei findet ein Magnetisierungstransfer von einem Spinsystem hoher relativer Häufigkeit und hoher Polarisierung (I-Kernspin) zu einem Spinsystem niedriger relativer Häufigkeit (S-Kernspin) statt. Der theoretische Hintergrund der Kreuzpolarisation liegt in den Flip-Flop-Prozessen dipolar koppelnder Atomkerne. Hierbei kommt es zu einer gleichzeitigen Änderung der Spinzustände in einem gekoppelten Spinsystem ( $|\alpha_1\beta_2\rangle \leftrightarrow |\beta_1\alpha_2\rangle$ ). Der Flip-Flop-Prozess findet mit einer Wahrscheinlichkeit statt, die nicht nur von der Stärke der dipolaren Kopplung abhängt; Spin-Austausch-Prozesse sind nur dann effizient, wenn der zugrunde liegende Flip-Flop-Mechanismus energieerhaltend ist. Die Energie, die man benötigt um den Kern I von einem spin-down in einen spin-up-Zustand zu bringen, muss mit der identisch sein, die benötigt wird, um den Kern S von einem spin-up in einen spin-down-Zustand zu bringen. Daher treten Flip-Flop-Prozesse spontan in einem gekoppelten homonuklearen Spinsystem auf.

In einem S-Spin-System finden wegen fehlender dipolarer Kopplungen keine Flip-Flop-Prozesse statt. Man spricht von einer „Verdünnung“ der Kerne. Zwischen S- und I-Spins finden Flip-Flop-Prozesse spontan nicht statt, da das Energieerhaltungskriterium nicht erfüllt ist.

1962 führten Hartmann und Hahn<sup>[17]</sup> eine Methode ein, die Flip-Flop-Prozesse zwischen Spin-Systemen ungleicher Resonanzfrequenzen ermöglicht. Das zugehörige Pulsschema für <sup>13</sup>C-CP/MAS ist in Abbildung 2.28. dargestellt:



**Abbildung 2.28:** Pulssequenz für ein <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Kreuzpolarisationsexperiment.

Ein CP-Experiment beginnt mit einem 90°-Puls entlang der x-Achse des rotierenden Koordinatensystems, dieser dreht die Magnetisierung von der z-Achse zur y'-Achse. Anschließend werden während der Kreuzpolarisationsphase (CP) zugleich im X-Kanal wie auch im H-Kanal Radiofrequenzpulse mit den entsprechenden Resonanzfrequenzen der <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-Kerne entlang der y'-Achse eingestrahlt. Somit wird auf beide Spinsysteme gleichzeitig ein Kontaktpuls, ein sogenannter Spinlock-Puls eingestrahlt. Dieser sorgt dafür, dass keine Dephasierung der I-Spins stattfindet. Dabei fällt die Magnetisierung mit der Zeitkonstante  $T_{1\rho}$  (<sup>1</sup>H) ab. Im rotierenden Koordinatensystem der I-Spins (<sup>1</sup>H) bedeutet dies, dass das einzig wirksame Magnetfeld das statische Magnetfeld ( $B_0$ -Feld) ist, während im rotierenden Koordinatensystem der S-Spins (<sup>13</sup>C) nur das  $B_{1S}$ -Feld wirkt. Variiert man die Stärke der  $B_1$ -Felder entsprechend der Hartmann-Hahn-Bedingung

$$\gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S}$$

so sind die Resonanzfrequenzen und somit auch die Energiedifferenzen beider Spin-Systeme (S und I) gleich. Die Hartmann-Hahn-Bedingung bedeutet anschaulich, dass für beide Spin-Systeme ein  $90^\circ$ -Puls ausgeführt wird.

Wie schematisch in Abbildung 2.28 dargestellt, nimmt während der Kreuzpolarisation die Magnetisierung des I-Spinsystems entlang des  $B_{1I}$ -Feldes relativ schwach ab, zugleich aber nimmt die Magnetisierung des S-Spinsystems entlang des  $B_{1S}$ -Feldes relativ stark zu, da die Zahl der I-Spins (Protonenreservoir) die Zahl der „verdünnten“ S-Spins ( $^{13}\text{C}$ -Reservoir) weit übersteigt. Nach der Kreuzpolarisation erfolgt die Aufnahme des  $^{13}\text{C}$ -FID (Free Induction Decay) unter High-Power-Entkopplung.

Nach dem Delay (Wartezeit zwischen den Pulsen), der nun durch die  $^1\text{H}$ -Spin-Gitter-Relaxationszeit bestimmt wird, kann ein neuer Puls erfolgen.

Die Effizienz der CP-Methode ist von Faktoren abhängig wie der Kontaktzeit und der chemischen Umgebung des beobachteten Kernes. In der Regel führen längere Kontaktzeiten zu einer höheren Effizienz. Doch zu lange Kontaktzeiten führen zu einer Zunahme der Zeitkonstante  $T_{1\rho}$  und Abnahme der Magnetisierung. Typische Kontaktzeiten liegen zwischen  $100\ \mu\text{s}$  und  $15\ \text{ms}$ .

Zur Bestimmung des maximalen Signal/Rausch-Gewinns dient das Verhältnis

$$\frac{\gamma(^1\text{H})}{\gamma(\text{X})}$$

Der S/N-Gewinn pro Scan beträgt ca. 5 im Falle von  $^{29}\text{Si}$ , 4 für  $^{13}\text{C}$  und selbst für die  $^{31}\text{P}$ -Kerne immerhin noch 2.5.

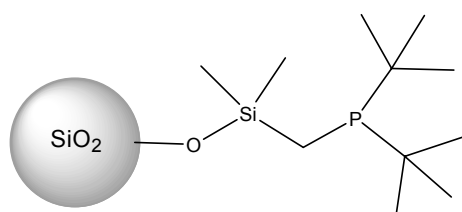
In der Praxis werden Eichsubstanzen zur Einstellung der Hartmann-Hahn-Bedingung verwendet, z. B. Adamantan für  $^{13}\text{C}$ <sup>[118]</sup> und  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$  für  $^{31}\text{P}$ .<sup>[119]</sup>

Im Falle sehr mobiler Spezies findet ein wesentlich ineffizienterer Polarisations-transfer statt. Aus diesem Grunde können durch CP-Experimente Aussagen über die Mobilität von Verbindungen getroffen werden.<sup>[120]</sup>

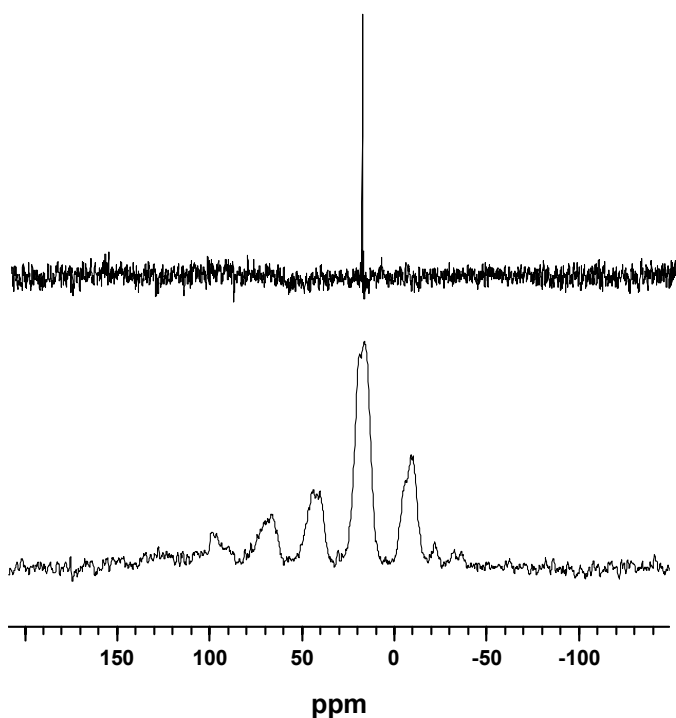
Da Kerne mit mehreren Protonennachbarn signalintensiver sind als solche mit wenigen, weit entfernten oder gar keinen Protonennachbarn, ist bei der Integration von CP-Signalen Vorsicht geboten. Die CP-Methode ist somit keine quantitative Methode.

## 2.5.4 HRMAS-NMR-Spektroskopie<sup>[121]</sup>

Trotz aller im vorigen Kapitel vorgestellten Methoden der MAS-NMR-Spektroskopie zur Minimierung der Wechselwirkungen im Festkörper ist die Untersuchung von amorphen Substanzen, wie es bei den meisten oberflächengebundenen Spezies der Fall ist, mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Die meisten MAS-NMR-Messungen liefern in der Regel breitere Signale, die sich in den begleitenden Rotationsseitenbanden manifestieren. Sehr schmale Signale zu erhalten wäre bei den derzeit technisch möglichen Rotationsfrequenzen kaum möglich.<sup>[122]</sup> Werden einige Elemente der Hochauflösungs-NMR-Spektroskopie mit denen der MAS-NMR-Spektroskopie kombiniert, z.B. indem man in einer Suspension misst und somit den linienverschmälernden Effekt des Lösungsmittels ausnutzt, so resultieren bereits bei der niedrigen Rotationsgeschwindigkeit von 2 kHz sehr schmale Signale ohne Rotationsseitenbanden. Um zu veranschaulichen, was sich durch die HRMAS-Spektroskopie analytisch erreichen lässt, sei das Beispiel eines auf Kieselgel immobilisierten Phosphanlinkers in Abb. 2.29 gezeigt:



**Abbildung 2.29:**  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Spektrum des oben gezeigten, auf Kieselgel immobilisierten Phosphanliganden bei 4 kHz (unten), sowie  $^{31}\text{P}$ -HRMAS der Suspension in Aceton bei 2 kHz (oben).



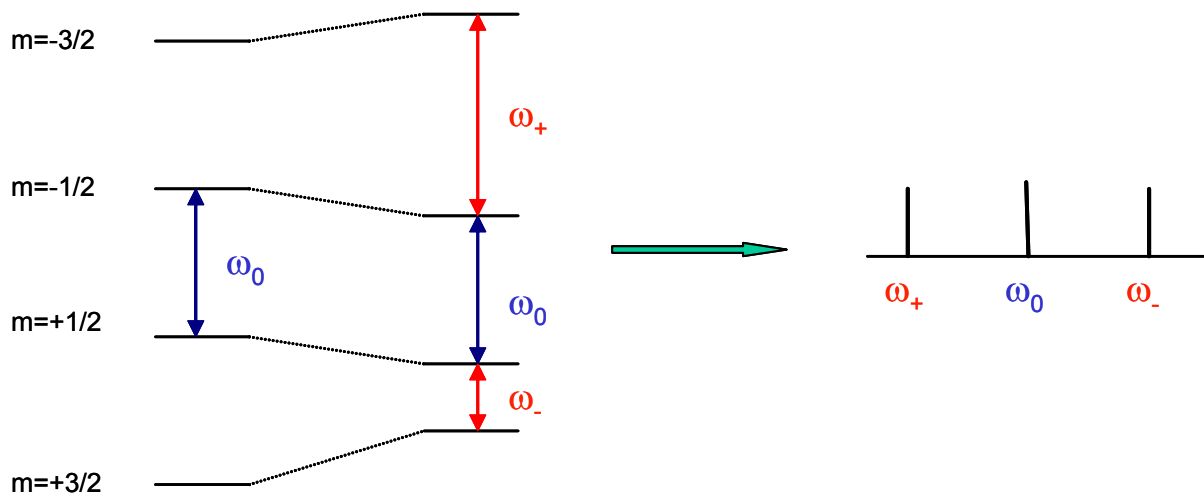
Mit dieser Technik ist es sogar möglich, skalare Kopplungskonstanten zu ermitteln. Die HRMAS-Messung erfolgt in einem modifizierten 4mm-ZrO<sub>2</sub>-Rotor, dem sogenannten Suspensions- oder HRMAS-Rotor. Dieser besitzt neben der geriffelten Kelf-Kappe einen Teflon-Insert mit einer Kelf-Verschluss-Schraube. Durch diese spezielle Maßnahme wird ein Austreten der Flüssigkeit verhindert.

## 2.6 NMR-Spektroskopie von Quadrupolkernen in Lösung

Zur Charakterisierung der geschützten Linker wurde die Bor-NMR-Spektroskopie herangezogen. Bor zählt zu den Quadrupolkernen. Natürlich vorkommendes Bor besteht zu 19.9 % aus <sup>10</sup>B (I = 3) und zu 80.1 % aus <sup>11</sup>B (I = 3/2). Sein Quadrupolmoment resultiert aus der unsymmetrischen Ladungsverteilung im Kern. Aufgrund seines großen gyromagnetischen Verhältnisses und seiner natürlichen Häufigkeit verwendet man für NMR-Messungen hauptsächlich das <sup>11</sup>B-Isotop, was generell zu guten Signal/Rausch-Verhältnissen in den NMR-Spektren führt. Bringt man einen Quadrupolkern in ein Magnetfeld, so tritt zusätzlich zur Kern-Zeeman-Wechselwirkung eine Wechselwirkung des Kernquadrupolmoments Q mit dem elektrischen Feldgradienten q<sub>zz</sub> auf.<sup>[123]</sup> Es ergeben sich vier mögliche Energieniveaus, und somit drei mögliche Übergänge (Abb. 2.30). Im NMR-Spektrum beobachtet man den sogenannten Zentral-Übergang (m = -1/2 ↔ m = +1/2) und die Satelliten-Übergänge (m = -3/2 ↔ m = -1/2 und m = +3/2 ↔ m = +1/2), welche symmetrisch bezüglich des Zentralsignals zu höheren und niedrigeren Frequenzen verschoben sind. Da sich Quadrupol-Wechselwirkungen in Lösung jedoch ausmitteln, findet man in der Regel nur das isotrope Zentralsignal, das ω<sub>0</sub> entspricht. Neben dieser Verschiebung der Zeemanniveaus bewirkt die Quadrupolwechselwirkung eine rasche Relaxation, also eine Verkürzung von T<sub>1</sub> und T<sub>2</sub>. Die Signalhalbwertsbreite ν<sub>1/2</sub> ist gegeben durch:

$$\nu_{1/2} = \frac{3}{10} \pi Q^2 \frac{2I + 3}{I^2 (2I - 1)} \frac{e^4}{h^2} q_{zz}^2 \tau_c$$

Wobei q<sub>zz</sub> den elektrischen Feldgradienten beschreibt. Das Kernquadrupolmoment wird durch Q repräsentiert. I ist der Kernspin, τ<sub>c</sub> ist die Korrelationszeit und h das Planck'sche Wirkungsquantum.



**Abb. 2.30:** Wechselwirkung eines  $I = 3/2$ -Kerns im externen Magnetfeld  $B_0$  und daraus resultierendes Signalpattren im Spektrum.

Die Signalhalbwertsbreite hängt vom Quadrat des Quadrupolmoments ab. Für  $^{11}\text{B}$  als Spin- $3/2$ -Kern beträgt das Quadrupolmoment  $4.06 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2$ . Wichtig ist auch der elektrische Feldgradient  $q_{zz}$ , er wird von der Symmetrie der Ladungsverteilung um den Kern bestimmt, sodass man je nach elektronischer Umgebung unterschiedliche Linienbreiten erhält.

Die Korrelationszeit  $\tau_c$  lässt sich durch die Wahl des Lösungsmittels und die Messtemperatur beeinflussen, wenig viskose Lösungsmittel und hohe Temperaturen reduzieren die Korrelationszeit und somit die Linienbreite auf ein Minimum.



Wie Schema 3.2 zeigt, gelingt die Synthese der Verbindungen **2** und **3** bzw. **2'** und **3'** durch intermolekulare Metathese der Olefineinheiten der kommerziell erhältlichen Verbindungen 7-Brom-1-hepten bzw. 11-Brom-1-undecen mit Hilfe des Grubbs-Katalysators der ersten Generation. In beiden Fällen erhält man ein Gemisch aus *cis*- und *trans*-Isomeren in Ausbeuten von 70-80 %. Die Hydrosilylierung von **2** und **3** und die anschließende Umsetzung mit Kaliumdiphenylphosphid hätten Zugang zu neuen funktionalisierten Chelatlinkern eröffnet mit taschenartigen Ligandbausteinen, in denen Metallzentren eingebettet werden können.

Mehrere Versuche, die erhaltenen Verbindungen **2** bzw. **2'** und **3** bzw. **3'** ohne Lösungsmittel und in unterschiedlichen Lösungsmitteln wie Methylchlorid, Toluol mit Triethoxysilan mit Hilfe des Wilkinson-Katalysators umzusetzen, blieben bislang erfolglos.

## 3.2 Synthese der monodentaten Phosphanliganden

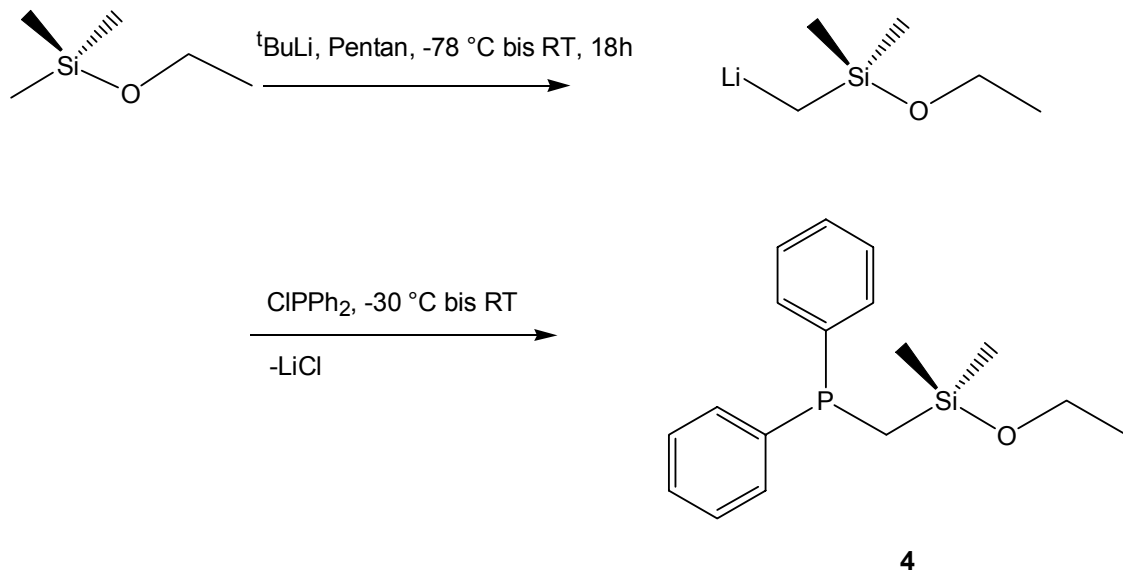
Lange Zeit wurde davon ausgegangen, dass Chelatphosphanliganden den monodentaten Phosphanliganden weit überlegen sind. Neuere Erkenntnisse z.B. von Reetz und Börner widerlegten diese Annahme.<sup>[127]</sup> Frühere Arbeiten<sup>[135]</sup> in unserer Forschungsgruppe haben gezeigt, dass immobilisierte Rhodiumkomplexe mit monodentaten Liganden exzellente Ergebnisse bei der Hydrierung von terminalen Olefinen liefern, insbesondere wenn der Metallkomplex auf der Oberfläche verdünnt vorliegt. Angesichts dieser Tatsache bleibt die Forschung nach neuen Monophosphanliganden ein aktuelles Thema.

In dieser Arbeit wurden verschiedene monodentate Liganden sowohl mit Diphenylphosphanyl- als auch mit Di(*tert*-butyl)phosphanylrest nach unterschiedlichen Syntheseverfahren hergestellt.

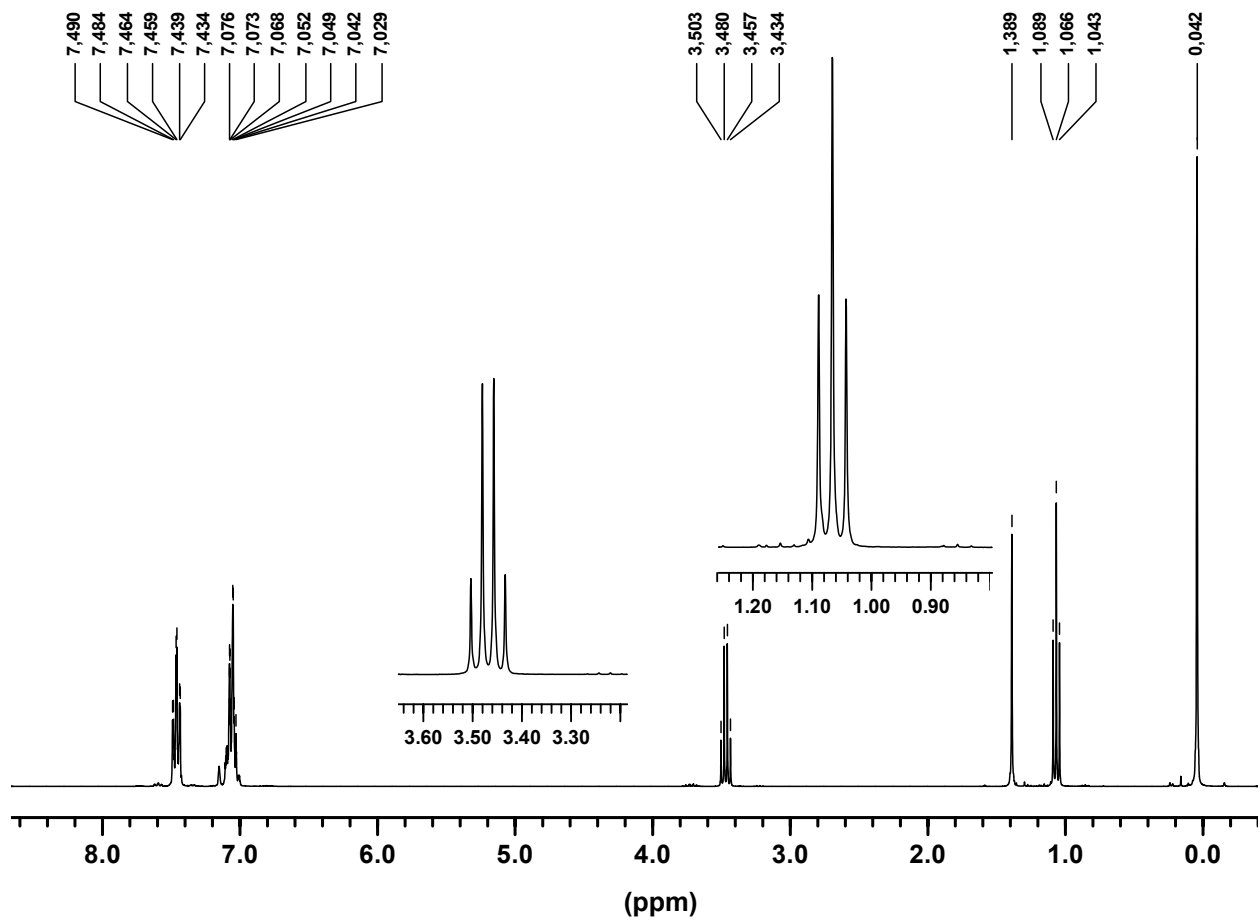
### 3.2.1 Synthese von Ethoxydimethyl(diphenylphosphanylmethyl)silan (**4**)

Bei der Synthese des monodentaten Liganden **4** wird die von Thomas et al.<sup>[128]</sup> beschriebene Synthesevorschrift zur regiospezifischen Herstellung  $\alpha$ -lithierter Alkoxysilane verwendet. Hierbei wird das kommerziell erhältliche Trimethylethoxysilan mit Hilfe von <sup>t</sup>BuLi in Pentan regiospezifisch lithiiert und anschließend mit Chlordiphenylphosphan gequenchet.





**Schema 3.3:** Synthese von Ethoxydimethyl(diphenylphosphanyl)methylsilan (**4**).



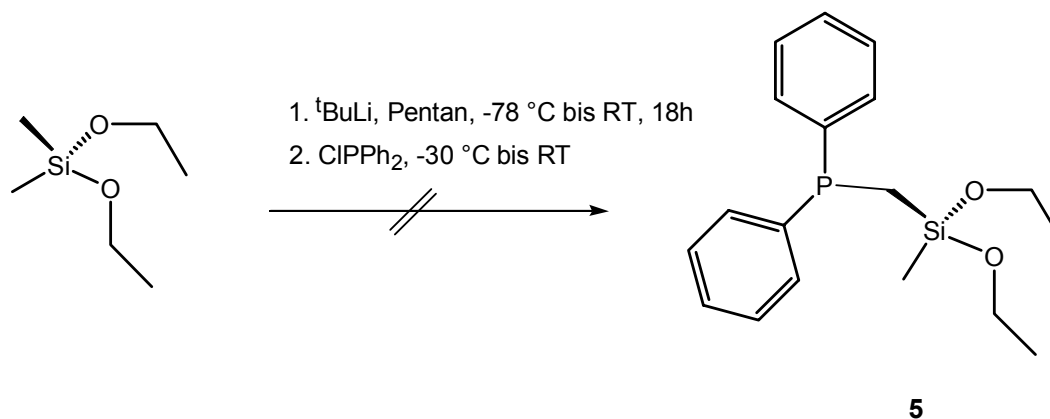
**Abb. 3.1:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **4** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (300.13 MHz).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **4** zeigt neben den aromatischen Protonen der Phenylringe (7.49–7.03 ppm) auch die Aufspaltung der Methylenprotonen der Ethoxygruppe in ein Quartett (3.47 ppm); das zugehörige Triplet der Methylgruppe erscheint bei (1.06 ppm), wobei die Kopplungskonstante 7.0 Hz beträgt. Ebenso sind die Methylgruppen am Silicium bei 0.04 ppm eindeutig zu sehen. Des Weiteren zeigt die Methylengruppe zwischen Phosphor- und Siliciumatom ein Singulett bei 1.39 ppm. Die  $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ -Kopplung ist nicht zu beobachten.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **4** (Anhang 6.1.3) beobachtet man neben den Signalen der aromatischen Kohlenstoffatome (141.91 (d,  $\text{C}_i$ ,  $^1J(\text{P}-\text{C}) = 15.8$  Hz), 132.44 (d,  $\text{C}_o$ ,  $^2J(\text{P}-\text{C}) = 19.8$  Hz), 128.54 (d,  $\text{C}_m$ ,  $^3J(\text{P}-\text{C}) = 2.8$  Hz), 128.50 (s,  $\text{C}_p$ )) auch die Signale der Kohlenstoffatome der Ethoxygruppe bei 58.35 ppm und 18.72 ppm. Die Kohlenstoffatome der Methylgruppen am Siliciumatom haben eine chemische Verschiebung von  $-0.38$  ppm. Des Weiteren spaltet das Signal des Kohlenstoffs der Methylengruppe zwischen Phosphor- und Siliciumatom in ein Dublett bei 15.58 ppm auf. Die dazugehörige  $^1J(\text{P}-\text{C})$ -Kopplungskonstante beträgt 31.6 Hz.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Anhang 6.1.3) beobachtet man erwartungsgemäß ein Singulett bei  $-23.53$  ppm. Auch das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal, ein Dublett bei 12.96 ppm. Die dazugehörige  $^2J$ -Kopplungskonstante zwischen dem Siliciumatom und dem Phosphoratom beträgt 16.6 Hz.

### 3.2.2 Versuche zur Synthese von Diethoxy[bis(diphenylphosphanyl)methyl]-silan (**5**)



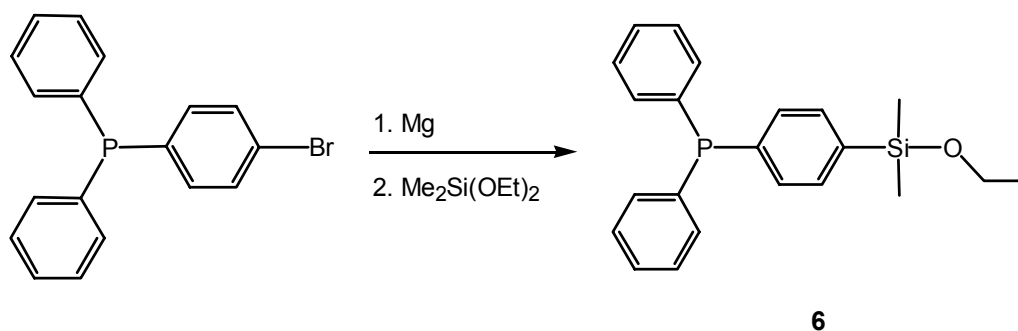
**Schema 3.4:** Syntheseveruche von Diethoxy[bis(diphenylphosphanyl)methyl]silan (**5**).

Die regiospezifische Deprotonierung von Diethoxydimethylsilan und anschließende Ablöschung mit Chlordiphenylphosphan führt nicht zum gewünschten Produkt **5**. Auch der Einsatz von  $^n\text{BuLi}$  führt nicht zum Erfolg. Ebenso bringt die Zugabe von TMEDA oder Diethylether zur Erhöhung der Aktivität des Lithiumorganyls keinen Erfolg. Die Umsetzung von Diethoxydimethylsilan mit  $^t\text{BuLi}$ - oder TMEDA-Lösung führt nicht zu dessen Deprotonierung, sondern zu dessen Zersetzung.

### 3.2.3 Synthese von [4-(Dimethyl(ethoxy)silyl)phenyl]diphenylphosphan (**6**)

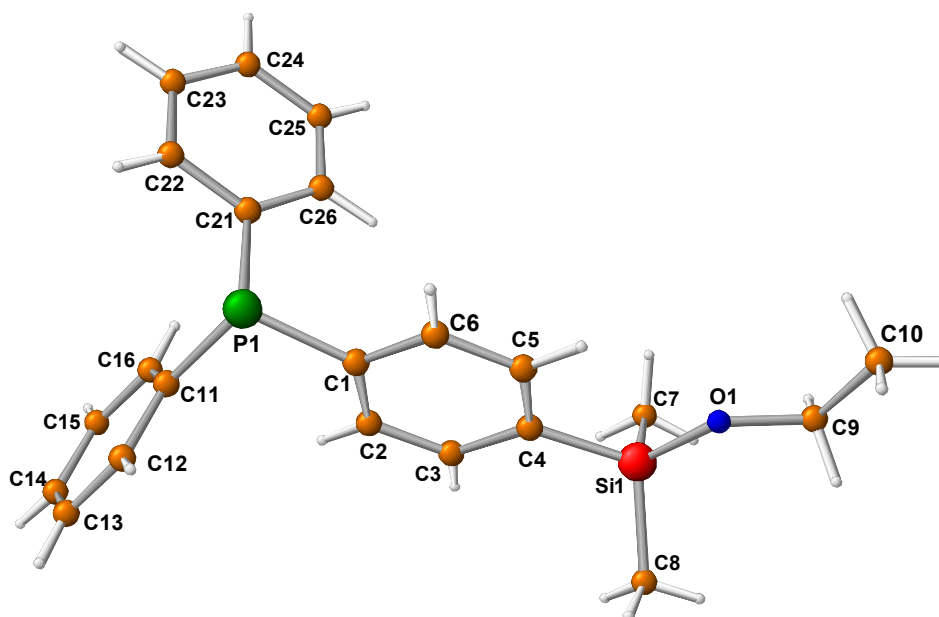
Für die geplanten Hydrierungen ist es wichtig, ein katalytisches System zu haben, das als Referenz dient. Ein Beispiel hierfür sei das [4-(Dimethyl(ethoxy)silyl)phenyl]diphenylphosphan. Der bereits publizierte Ligand **6**<sup>[7]</sup> ist ein Triarylphosphan und ist somit nicht nur weniger oxidationsempfindlich, sondern bietet eine gute Möglichkeit, Hydrierungen mit Wilkinson-Katalysator auf Kieselgel zu implementieren. Zudem sind die gewonnenen Kristallstrukturdaten für andere Projekte im Arbeitskreis sehr hilfreich.

Ligand **6** wird ausgehend von (*p*-Bromphenyl)diphenylphosphan<sup>[129]</sup> in einer Grignard-Reaktion mit Diethoxydimethylsilan in einer Eintopfreaktion in 87 % Ausbeute synthetisiert<sup>[27, 130]</sup> (Schema 3.5).



**Schema 3.5:** Darstellung von [4-(Dimethylethoxysilyl)phenyl]diphenylphosphan (**6**).

Es konnte erstmalig der Ligand **6** in Form farbloser Kristalle aus einer Lösung von Pentan bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  isoliert und röntgenographisch untersucht werden. Die Kristallstruktur ist in Abbildung 3.2 wiedergegeben.



**Abb. 3.2:** Kristallstruktur der Verbindung **6**.

Die monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Gitterparametern  $a = 8.717(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 20.588(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.340(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 91.821(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$  beinhaltet 4 Moleküle in der Elementarzelle. Tabelle 3.1 gibt ausgewählte Bindungsabstände und -winkel wieder.

Bindung	Länge [pm]	Bindungswinkel	Wert [°]
P1-C11	182.98(19)	C1-P1-C11	102.78(8)
P1-C21	182.52(18)	C1-P1-C21	101.97(8)
P1-C1	182.77(18)	C11-P1-C21	101.75(8)
Si1-C4	186.70(19)	C4-Si1-O1	103.55(8)
Si1-C7	185.6(3)	C7-Si1-C8	108.84(15)
Si1-C8	184.7(2)	C4-Si1-C8	111.03(8)
Si1-O1	164.25(14)	C7-Si1-O1	110.73(11)

#### Torsionswinkel [°]

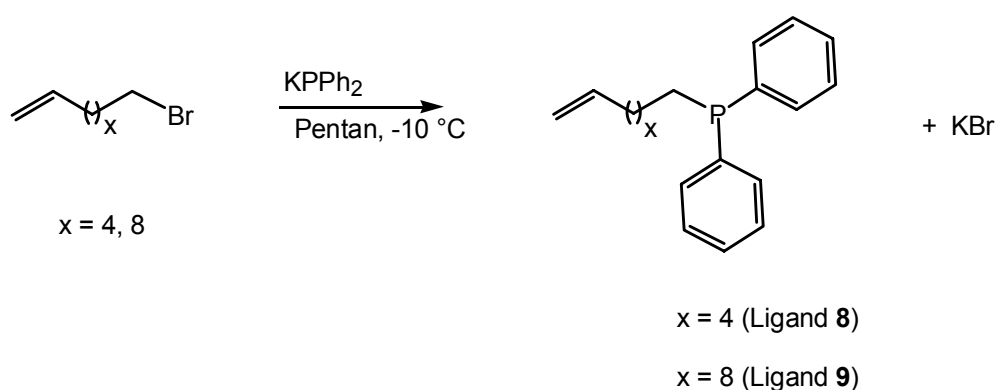
C7-Si1-C4-C3	64.4(18)	O1-Si1-C4-C5	6.0(13)
C8-Si1-C4-C5	53.9(18)	O1-Si1-C4-C3	3.2(14)

**Tab. 3.1:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **6**.

Mit einem Torsionswinkel von  $6.0^\circ$  bzw.  $3.2^\circ$  liegt die O1-Si-Bindung fast in der gleichen Ebene wie der Phenylring. Die beiden Kohlenstoffatome weisen unterschiedliche Torsionswinkel gegenüber der Ebene des Phenylrings auf. Das Phosphoratom ist mit einer Winkelsumme von  $306.5^\circ$  trigonal pyramidal koordiniert. Die P-C-Bindungen [Mittelwert  $182.75(18)$  pm] in **6** sind nahezu identisch mit denen des Triphenylphosphans [Mittelwert  $182.8(3)^{[131a]}$  bzw.  $183.1(2)^{[131b]}$  pm]. Der Mittelwert des C-P-C-Valenzwinkels in **6** beträgt  $102.2(8)^\circ$  und ist somit auch fast identisch mit demjenigen von  $\text{Ph}_3\text{P}$  ( $103.0(8)^\circ^{[131a]}$  bzw.  $102.8(9)^\circ^{[131b]}$ ). Der Vergleich der Strukturparameter der Verbindung **6** in Bezug auf den Ethoxysilylrest mit denen von **15** (Seite 95) einerseits und denen von **24** (Seite 119) andererseits ergibt keine signifikanten Unterschiede.

### 3.2.4 Synthese von 6-Heptenyldiphenylphosphan (**8**) und 10-Undecenyl-diphenylphosphan (**9**)

Liganden mit langem Linkerbaustein sind eine immer mehr in den Vordergrund rückende Ligandenklasse, da sie sich zum einen für die Synthese von molekularen Rotoren<sup>[132]</sup> eignen und zum anderen erlauben sie es, Rückschlüsse über katalytisches Verhalten von immobilisierten Katalysatoren im Hinblick auf den Einfluss der Kettenlänge des Phosphans und dessen Mobilität zu ziehen.



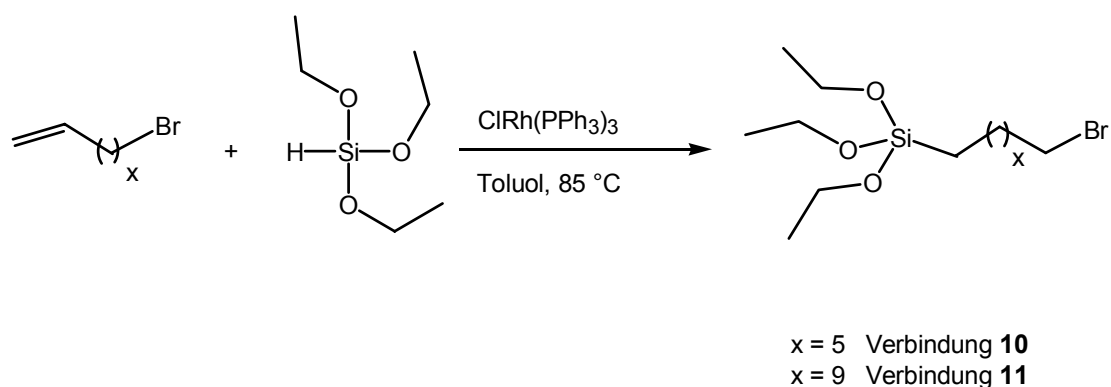
**Schema 3.6:** Synthese der Liganden **8** und **9**.

In Schema 3.6 wird eine Darstellungsmethode für monodentate Liganden mit langen Alkylketten aufgezeigt. Die kommerziell erhältlichen Verbindungen 11-Brom-1-undecen und 7-Brom-1-hepten werden in Pentan gelöst, auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlt und durch langsames Zutropfen innerhalb von 2 Stunden einer äquimolaren Menge von

Kaliumdiphenylphosphid zu **8** bzw. **9** umgesetzt.<sup>[133]</sup> Nach dem Abtrennen der entstandenen Kaliumbromid-Salze über eine G4-Umkehrfritte und Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum und möglicher Nebenprodukte (Diphenylphosphan) im Kugelrohr erhält man farblose, viskose Stoffe. Auf die Metallhalogen-Austausch-Variante - d.h. Umsetzung mit Lithium und anschließende Behandlung mit Chlordiphenylphosphan - wird wegen des Problems der Wurtz-Kupplung nicht zurückgegriffen. Die angewendete Variante erfordert nur zwei gut zu handhabende Reaktionsedukte und ist somit präparativ einfacher.

### 3.2.5 Synthese von Triethoxy(1-diphenylphosphanylheptyl)silan (**12**) und Triethoxy(1-diphenylphosphanylheptyl)silan (**13**)

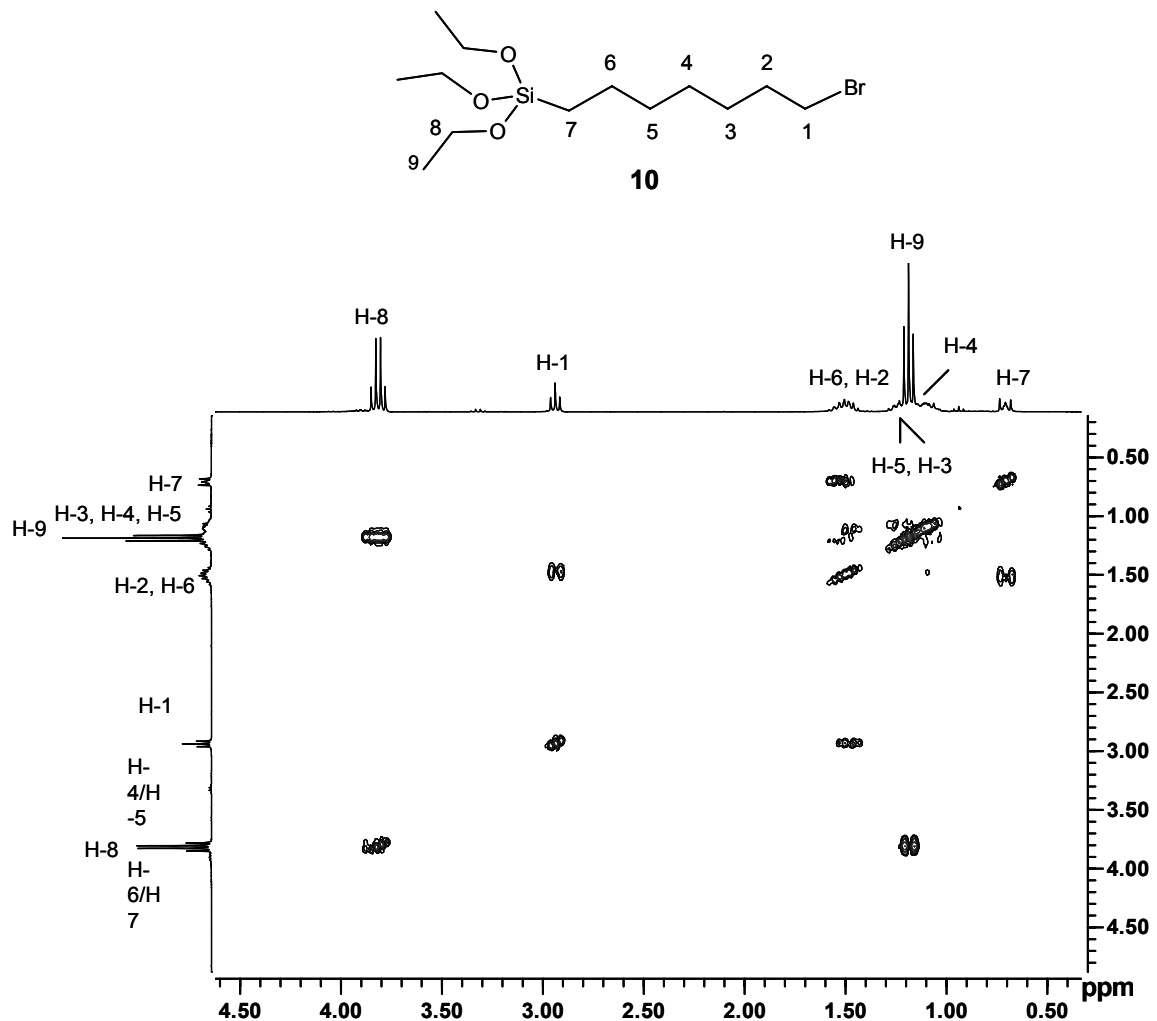
Bifunktionelle monodentate Linker mit langen Alkylketten lassen sich in zwei Schritten darstellen: Zunächst werden kommerziell erhältliche Halogenalkene katalytisch hydrosilyliert. Die resultierenden Halogensilane werden im zweiten Schritt durch Reaktion mit Kaliumdiphenylphosphid in die entsprechenden Phosphate überführt (s. u.).



**Schema 3.6:** Synthese der Verbindungen **10** und **11**.

In Schema 3.6 wird der erste Schritt zur Darstellung der monodentaten Liganden-Vorstufen **10** und **11** gezeigt. Hierbei werden die kommerziell erhältlichen Verbindungen 11-Brom-1-undecen und 7-Brom-1-hepten bei 85 °C in Toluol mit einer äquimolaren Menge von Triethoxysilan unter katalytischer Einwirkung des Wilkinson-Katalysators umgesetzt. Nach 16 Stunden wird die Reaktion gestoppt, das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt und die Verbindungen **10** und **11** im Kugelrohr destillativ gereinigt. Die Ausbeuten betragen 69-72 %. Verbindungen **10**

und **11** wurden mit NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, und Elementaranalyse eindeutig charakterisiert.



**Abb. 3.3:**  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -DQF-COSY-NMR-Spektrum von **10** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (300.13 MHz).

Im Falle der Verbindung **10** ist die Zuordnung der Protonensignale mit Hilfe des  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -DQF-COSY-NMR-Spektrums zum größten Teil möglich. Nur das Signal von H-3 überlappt vollständig mit dem vom H-9. Neben dem im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum charakteristischen Signalmuster der Ethoxysilylgruppe bei 3.81 ppm (Quartett für  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) und 1.18 ppm (Triplet für  $-\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ) findet sich die aufgrund des Bromatoms tieffeldverschobene Resonanz der Methylenprotonen H-1 (Triplet für  $\text{Br-CH}_2$ -). Als weiteres charakteristisches Protonensignal ist bei  $\delta = 0.71$  das der zu Silicium benachbarten Methylengruppe (H-7) zuzuordnen. Mit Hilfe des aufgenommenen  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Spektrums (Abb. 3.4) ist es möglich, die wichtigsten  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen zuzuordnen.

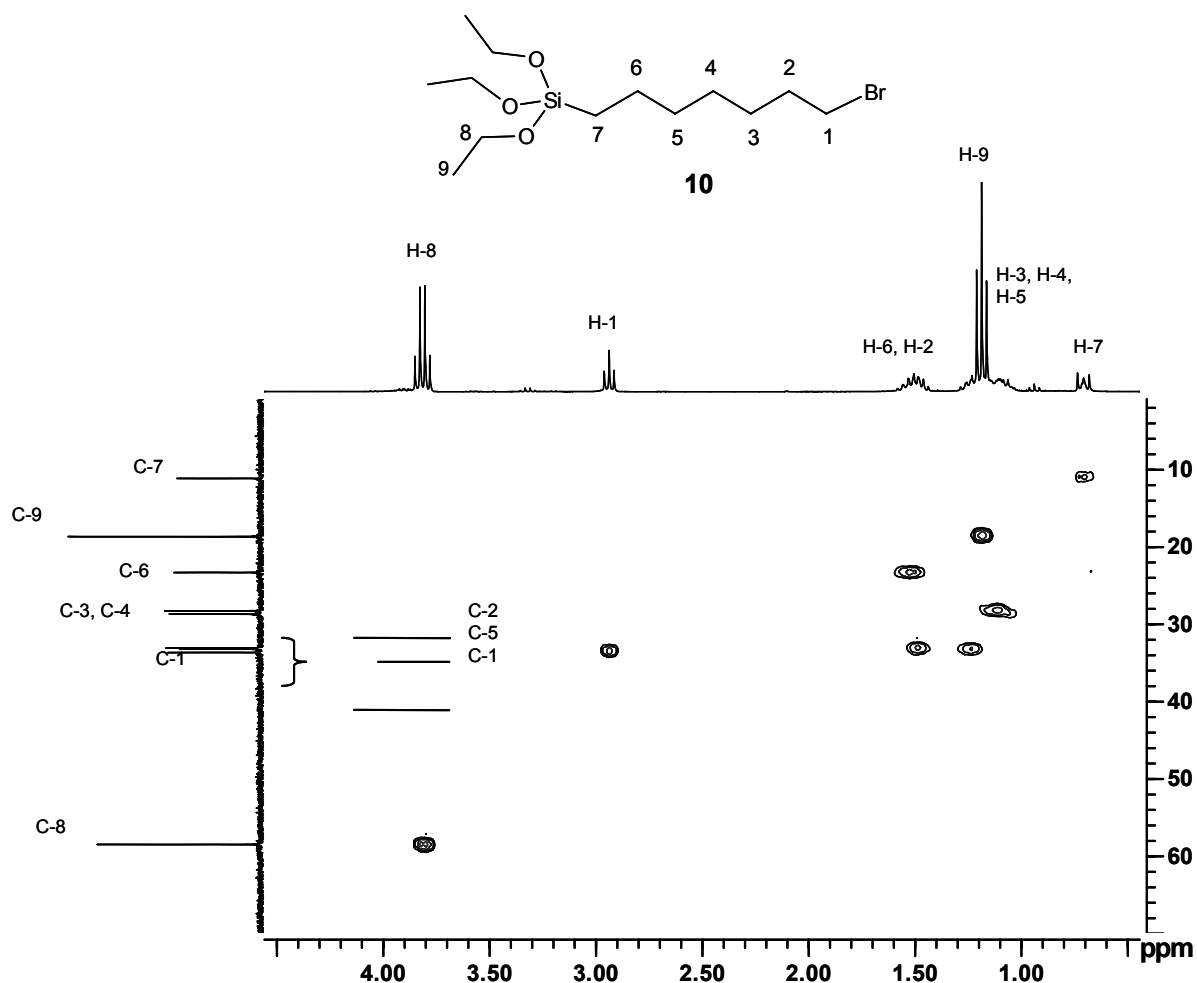


Abb. 3.4:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMOC-NMR-Spektrum von **10** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (300.13 MHz, 75.47 MHz).

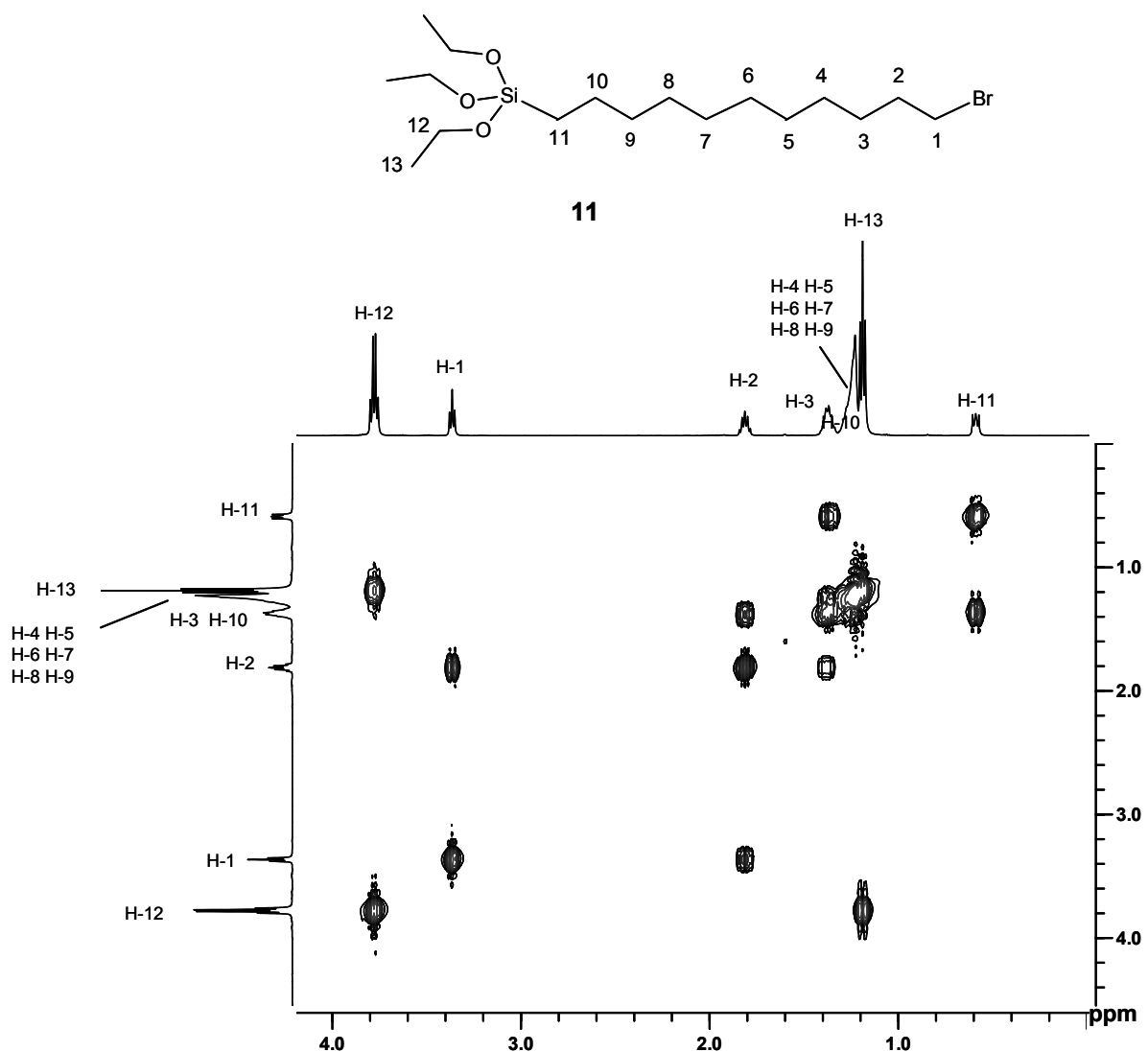
Das Kohlenstoffatom C-7 zeigt entsprechend ein Singulett bei 11.1 ppm. Deutlich zu erkennen sind die Kohlenstoffatome der Ethoxysilylgruppe mit der Methylenresonanz bei 58.5 ppm und dem Singulettssignal der Methylgruppe bei 18.6 ppm. Das Kohlenstoffatom C-1 zeigt im erwarteten Bereich ein Signal bei 33.7 ppm. Ebenso ist der Einfluß des Si-Atoms auf C-6 eindeutig. C-6 zeigt dementsprechend ein Resonanzsignal bei 23.3 ppm. Des weiteren ist eine Unterscheidung auf der einen Seite der Signale C-3 und C-4 und auf der anderen der Signale C-2 und C-5 nicht ohne weiteres möglich.

Aufgrund der Flüchtigkeit der Verbindung **10** konnte sowohl mit  $\text{FAB}^+$  als auch mit EI-Modus kein Moleküllenpeak detektiert werden. Erfolg brachte schließlich der  $\text{FD}^+$ -Modus. Das aufgenommene  $\text{FD}^+$ -Spektrum weist einen großen Moleküllenpeak



(91 %) bei  $m/z = 340.1$  auf. Das sich durch die Abspaltung einer Ethoxygruppe bildende Fragment bei  $m/z = 297.1$  bildet den Basispeak (100 %).

Im  $^1\text{H},^1\text{H}$ -DQF-COSY-NMR-Spektrum von **11** erkennt man eindeutig auf den ersten Blick, nicht nur wegen ihrer Intensität, sondern auch wegen des typischen Kopplungsmusters, die Ethoxygruppen-Signale (H-12 und H-13). Eine absolut charakteristische Verschiebung zeigen auch die Signale der dem Siliciumatom benachbarten Methylengruppe mit einer typischen Hochfeldverschiebung der Protonenresonanzen (0.61 ppm).

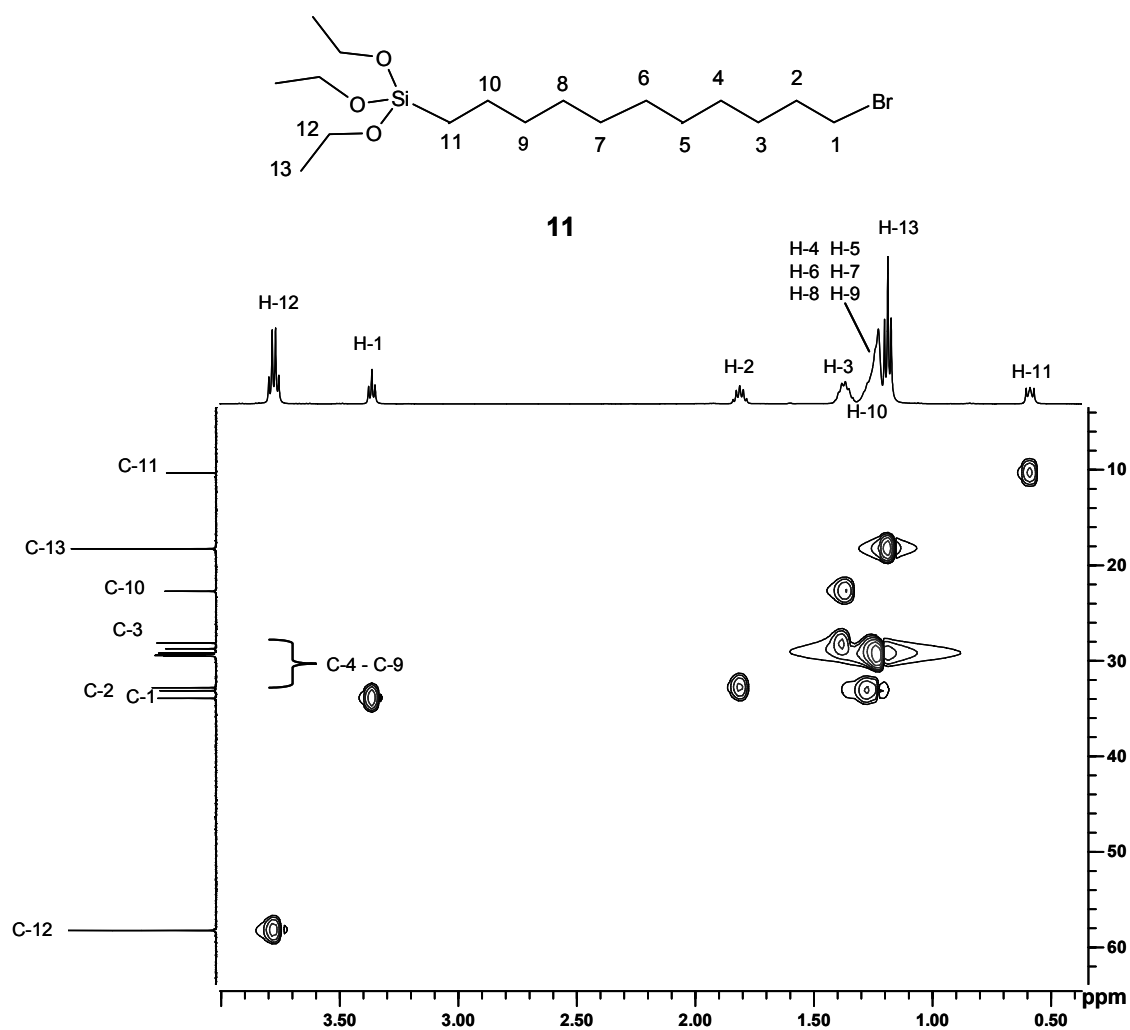


**Abb. 3.5:**  $^1\text{H},^1\text{H}$ -DQF-COSY-NMR-Spektrum von **11** in  $\text{CDCl}_3$  (500.13 MHz).

Ebenso ist die Verschiebung der Protonen H-1 bei 3.38 ppm deutlich zu erkennen und aufgrund ihrer Korrelation mit den H-2-Protonen ist das Quintett bei 1.83 ppm

letzteren zuzuordnen. Die Resonanzen der Protonen H-3 und H-10 überlagern sich fast vollständig, aber aus dem 2D-NMR-Spektrum geht hervor, daß der linke Signalteil H-3 angehört, der rechte H-10. Nicht zuzuordnen sind allerdings die mittleren Protonen der langen Alkylkette, H-4 bis H-9.

Da die Zuordnung der Kohlenstoffsignale der langen Alkylkette meistens schwierig ist, kann sich die Aufnahme von Korrelationsspektren zur Ergänzung von 1D-NMR-Spektren meistens als sehr vorteilhaft auswirken.



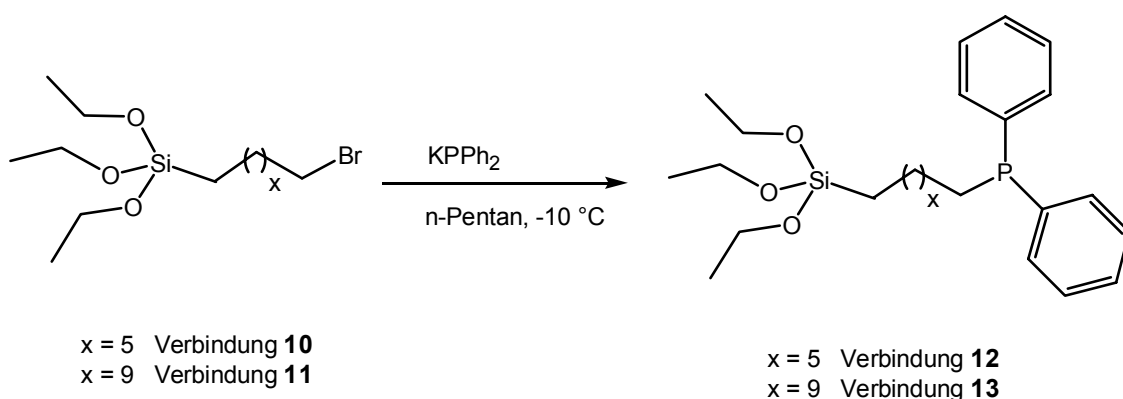
**Abb. 3.6:**  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMOC-NMR-Spektrum von **11** in  $\text{CDCl}_3$  (500.13 MHz, 125.76 MHz).

Neben den charakteristischen Resonanzen der Kohlenstoffkerne der Ethoxygruppen C-12 bei 58.23 und C-13 bei 18.26 ppm und dem Kohlenstoffsignal (C-11) bei 10.35 ppm, können mit Hilfe des in Abb. 3.6 gezeigten  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMOC-NMR-Spektrums die Kohlenstoffresonanzen bei  $\delta = 33.9$  und  $33.1$  jeweils den Kohlenstoffkernen C-1 und

C-2 eindeutig zugeordnet werden. Des Weiteren ergibt das zum Siliciumatom in  $\beta$ -Stellung positionierte C-10 ein Resonanzsignal bei 22.7 ppm. Das Signal von C-3 (28.1 ppm) lässt sich noch eindeutig zuordnen, die Resonanzen von C-4 bis C-9 sind analog zu den Protonensignalen dicht gedrängt und nicht unterscheidbar.

Das FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum von **11** wird durch drei Peaks geprägt. Der erste bildet den Molekülionenpeak bei  $m/z = 397.4$  (50 %). Der zweite entsteht durch Abspaltung des Bromatoms bei  $m/z = 316.3$  (13 %). Den dritten Peak bildet das durch den Verlust des Alkylrestes entstehende Silan-Fragment. Er tritt bei  $m/z = 163.1$  auf und bildet zugleich den Basispeak (100 %).

Nach der Hydrosilylierung folgt der Schlüsselschritt der Linkersynthese, nämlich die nucleophile Substitution der Bromatome in den Verbindungen **10** und **11** durch die Diphenylphosphanylgruppe. Mit der bereits in 3.2.4 beschriebenen Methode werden **10** und **11** mit Kaliumdiphenylphosphid umgesetzt und in die entsprechenden Phosphanlinker überführt. Sieht man von dem in sehr kleinen Mengen entstandenen Diphenylphosphan ab (das aggressive Kaliumdiphenylphosphid nimmt sich ein Proton vom Lösungsmittel oder Wasserspuren darin), erfolgt die Reaktion nebenproduktfrei. Nach Abtrennung der entstehenden Salze und Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum wird entstandenes Diphenylphosphan im Kugelrohr destillativ entfernt. Die Linker **12** und **13** konnten ohne weitere Aufreinigungsarbeiten elementaranalysenrein erhalten werden.

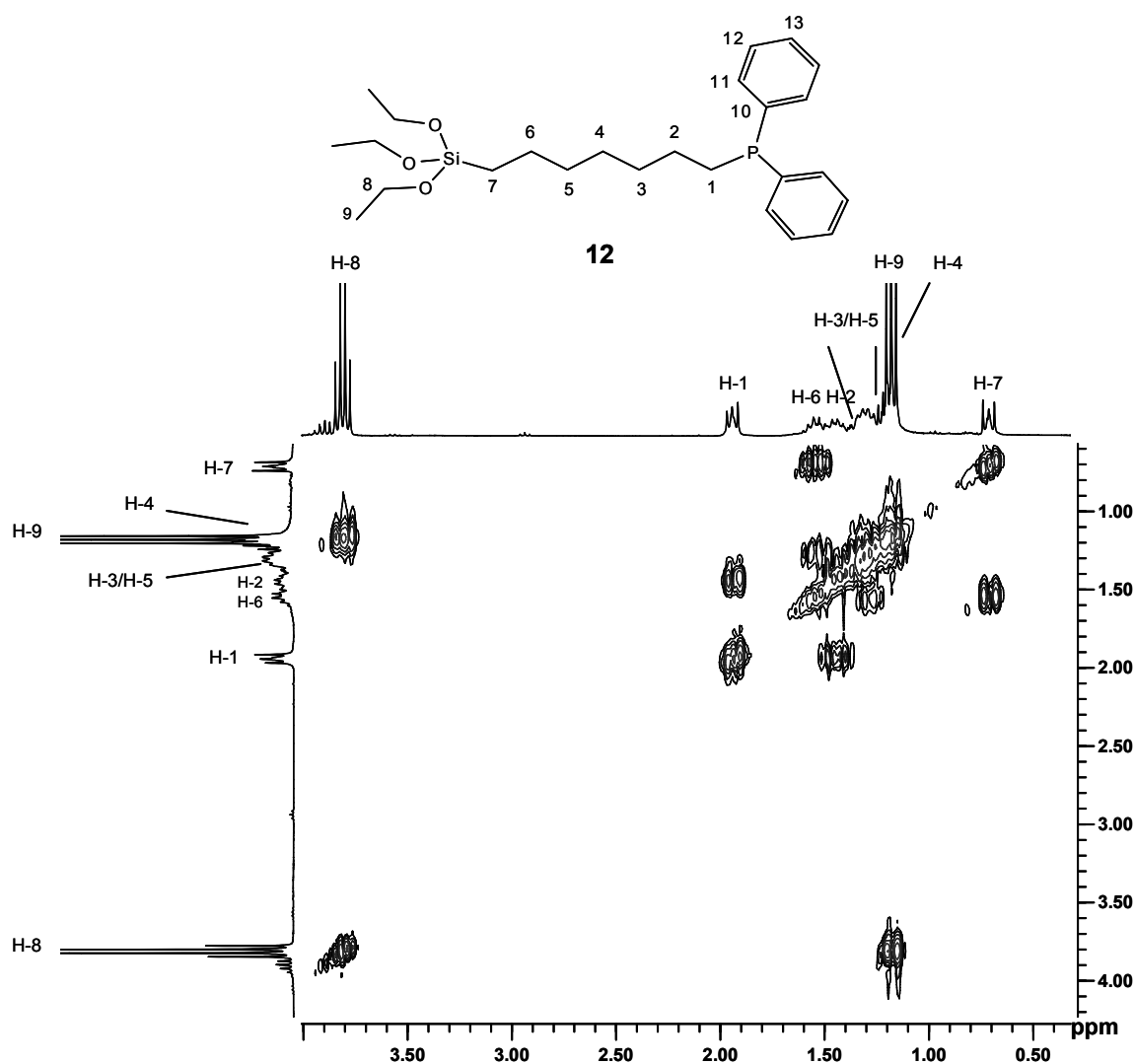


**Schema 3.7:** Synthese der Verbindungen **12** und **13**.

Die synthetisierten Liganden **12** und **13** konnten durch <sup>1</sup>H-, <sup>31</sup>P- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Analysen eindeutig charakterisiert werden. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **12** zeigt das charakteristische Signalmuster der Ethoxysilylgruppen (H-8) bei  $\delta =$

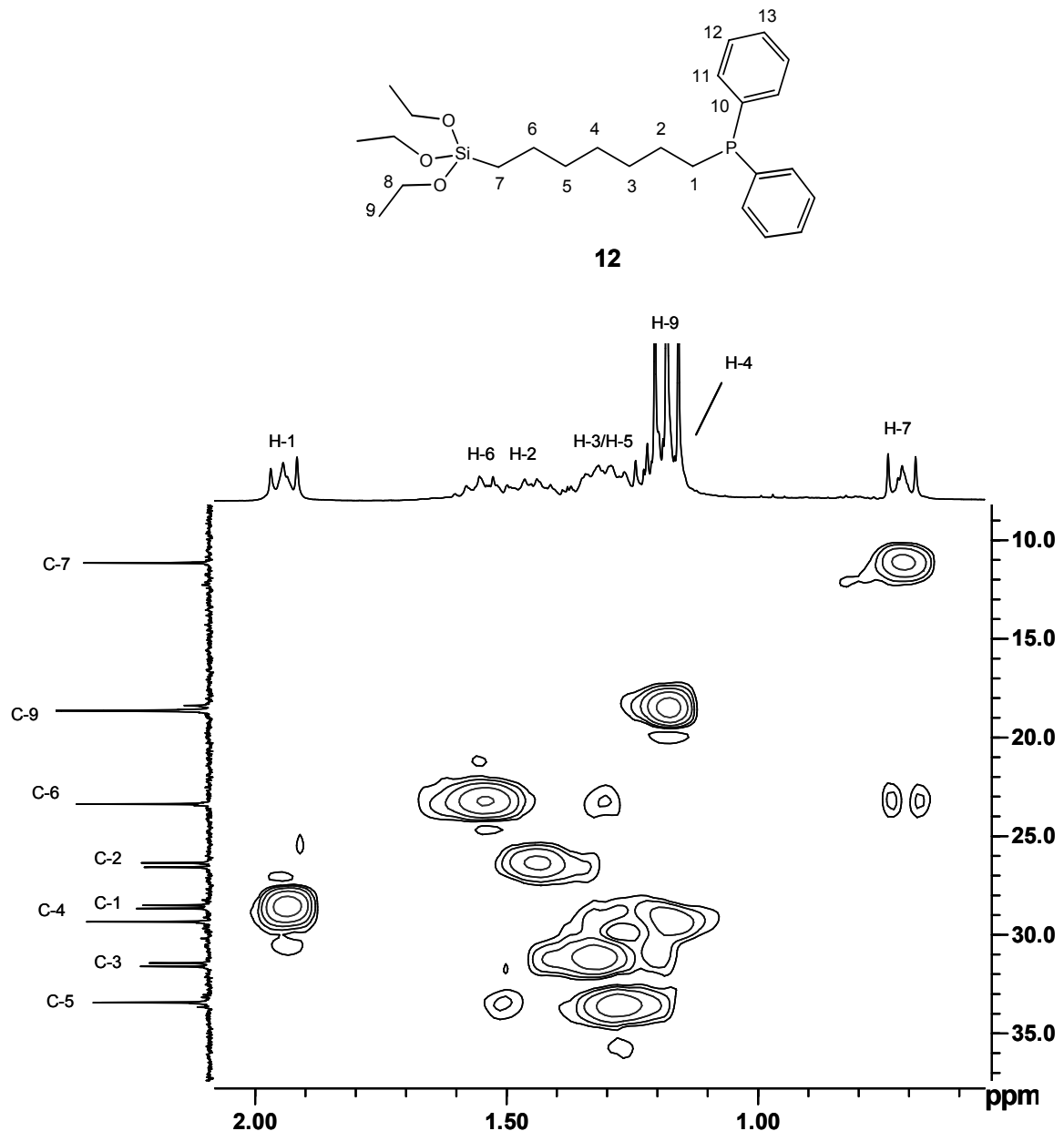
3.81 und (H-9)  $\delta = 1.18$ ; ebenso eindeutig zu erkennen ist die Resonanz der Methylenprotonen H-7. Im aromatischen Bereich finden sich zwischen 7.41 und 7.04 ppm die typischen Verschiebungen des Diphenylphosphanylrestes. Weitere Zuordnungen konnten mit Hilfe des  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -DQF-COSY-NMR-Spektrums (Abb. 3.7) gemacht werden.

Aufgrund ihrer Korrelationen lassen sich die Protonen H-6 und H-2 zweifelsfrei identifizieren. Die Signale der Protonen H-3 und H-5 sind überlagert, ebenso überlagern sich teilweise die Protonensignale H-4 mit dem Signal der Methylgruppe.



**Abb. 3.7:** Ausschnitt des aliphatischen Bereiches des  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -DQF-COSY-NMR-Spektrums von **12** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (300.13 MHz).

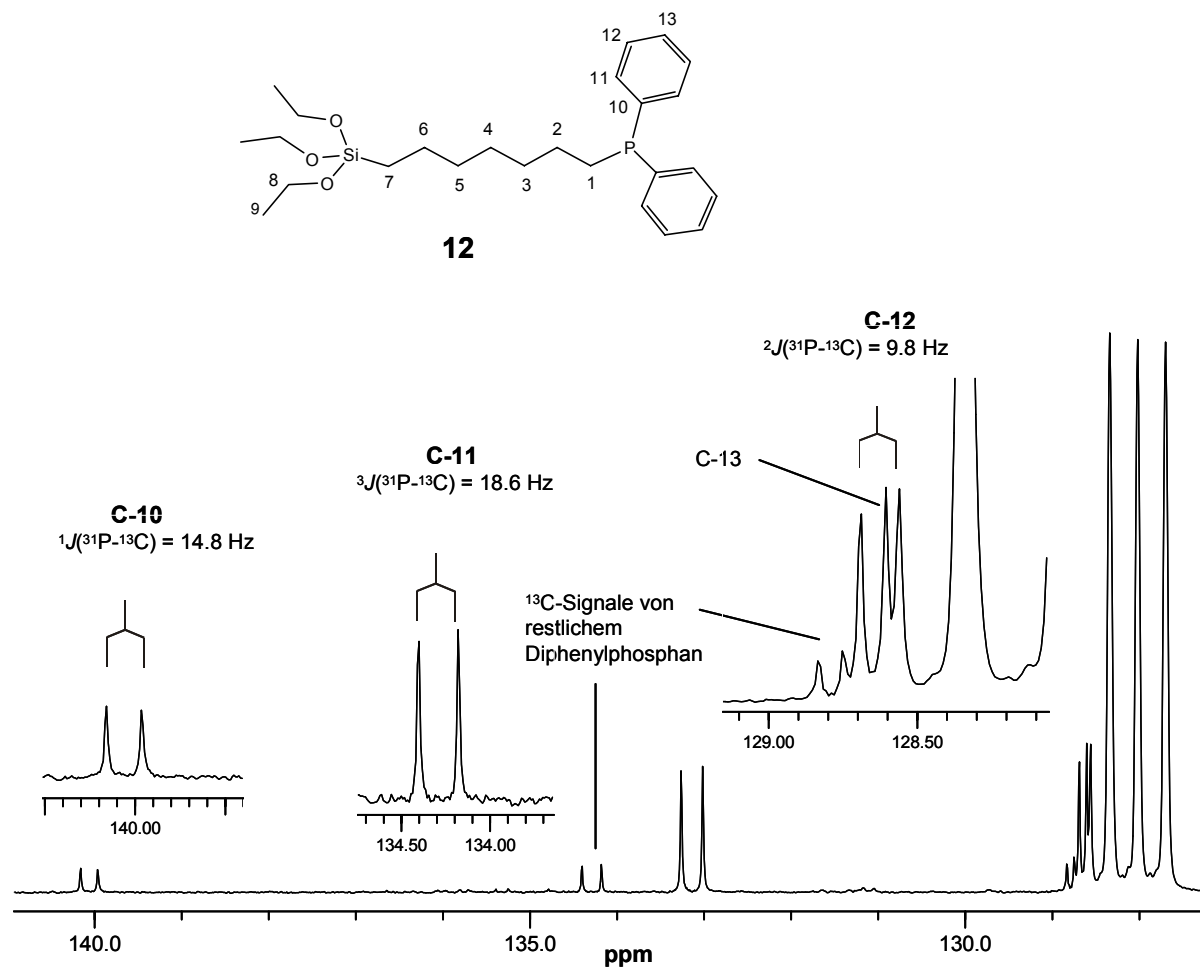
Durch Aufnahme eines  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Spektrums (Abb. 3.8) kann eine eindeutige Signalzuordnung aller Kohlenstoffatome gemacht werden.



**Abb. 3.8:**  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMPC-NMR-Spektrum des aliphatischen Bereiches von **12** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (300.13 MHz, 75.47 MHz).

Neben den typischen Kohlenstoffresonanzen der Ethoxysilylgruppen bei 58.3 ppm für C-8 (der Klarheit halber nicht gezeigt in Abb. 3.8) und bei 18.7 ppm für C-9, sind die Resonanzen von C-1, C-2 und C-3 sowohl durch ihre Korrelationen als auch durch ihre Aufspaltungen in Dubletts deutlich zu identifizieren. Mit 16.4 Hz ist die Kopplungskonstante  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$  größer als  $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$  mit 12.7 Hz und  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$  mit 12.5 Hz.

Erwartungsgemäß sieht das  $^{31}\text{P}$ -NMR- Spektrum (121.49 MHz) aus. Es erscheint ein Signal bei -16.23 ppm als Singulett.

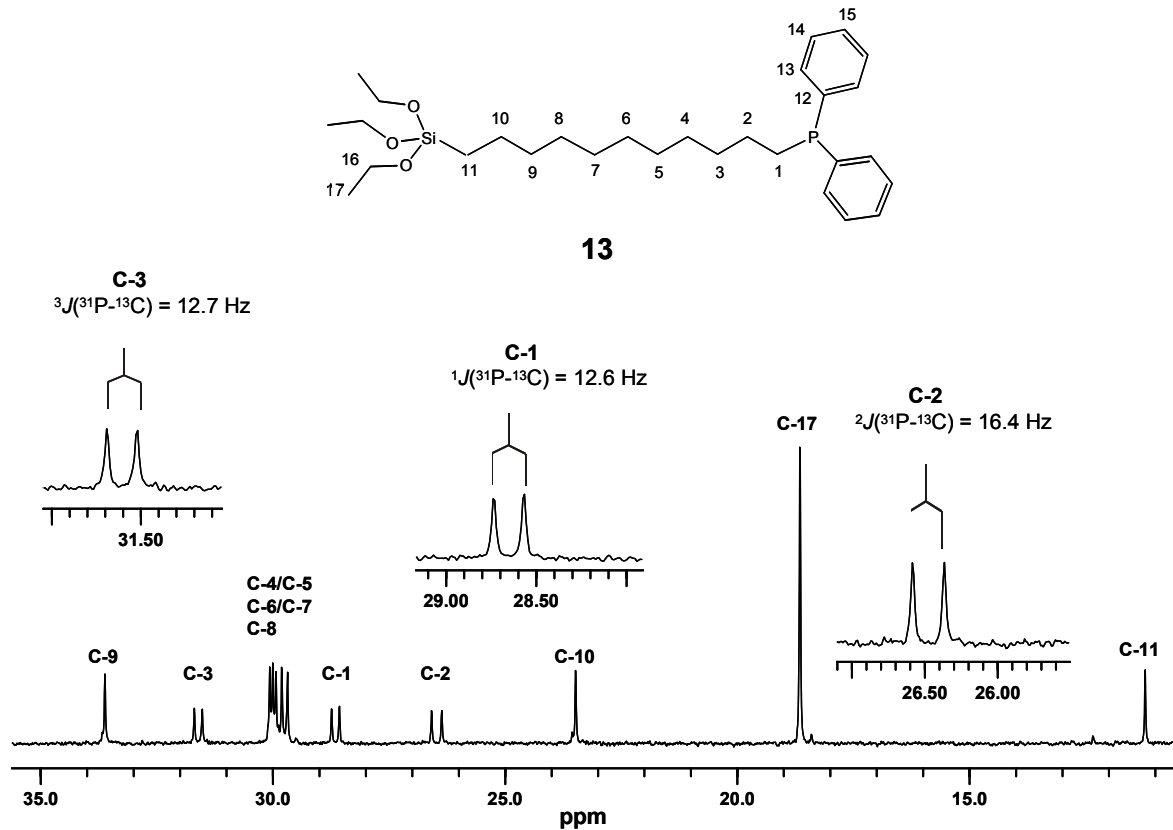


**Abb. 3.9:** Aromatischer Bereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **12** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (75.47 MHz).

Aufgrund ihrer geringen Signalintensität sind die Signale der *ipso*-Kohlenstoffatome (C-10) sofort zu erkennen. Sie erscheinen als Dublett bei 140.1 ppm ( $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 14.8$  Hz). Die *ortho*-Kohlenstoffkerne erscheinen auch im typischen Bereich für diese Liganden: Dublett bei 133.1 ppm mit  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 18.6$  Hz. Die weiteren  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen finden sich im zu erwartenden Bereich: *meta*-Kohlenstoffatome bei 128.6 ppm mit der kleinsten Kopplungskonstante  $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$  von 9.8 Hz. Die *para*-Kohlenstoffkerne erscheinen erwartungsgemäß als Singulett bei 128.6 ppm.

Im Massenspektrum ( $\text{FAB}^+$ ) von **12** tritt der Molekülionenpeak bei  $m/z = 447.5$  zugleich als Basispeak (100 %) auf. Ein weiterer intensiver Peak bei  $m/z = 417.4$  (28 %) entsteht durch Abspaltung eines Ethylrestes. Sichtbar ist auch das Fragment

nach Abspaltung des gesamten  $(\text{CH}_2)_{11}$ -Alkylrestes und die Silylgruppe bei  $m/z = 186.1$  (31 %).



**Abb. 3.10:** Alkyl-Bereich des  $^{13}\text{C}$ -Spektrums von Verbindung **13** (125.75 MHz).

Neben den charakteristischen Verschiebungen des Ethoxysilylrestes, die das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Verbindung **13** (Anhang 6.1.4) prägen, liegen die Verschiebungen der Methylenprotonen am Phosphor (H-1) und am Silicium (H-11) im typischen Bereich bei jeweils 1.97 ppm und 0.77 ppm. Identifizierbar ist auch die Verschiebung der Protonen H-10. Die Protonen in der Mitte der langen Alkylkette (H-2 bis H-9) sind zum größten Teil überlagert von einer Signalakkumulation, die sich von 1.10 bis 1.54 ppm erstreckt. Der aromatische Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **13** ist erwartungsgemäß kaum zu unterscheiden von dem der Verbindung **12**. Auch die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen des aromatischen Bereiches von **13** sind mit denen der Verbindung **12** nahezu identisch (siehe Tab. 3.2). Im aliphatischen Bereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **13** (Abb. 3.10) finden sich typische Kopplungsmuster für diese Verbindungen. Die in  $\alpha$ -,  $\beta$ -, und  $\gamma$ -Position zum Phosphor befindlichen Kohlenstoff-

atome zeigen entsprechend ein Dublett mit folgenden Kopplungskonstanten:  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 12.6 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 16.4 \text{ Hz}$  und  $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 12.7 \text{ Hz}$ . Die Kohlenstoffatome der Mitte der langen Alkylkette (C-4 bis C-8) zeigen zwar fünf unterschiedliche  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen, sie sind jedoch nicht einzeln zuzuordnen.

Tabelle 3.2 stellt die wichtigsten  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen und  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungen vergleichend zusammen.

$\delta (^{13}\text{C}), (J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}))$	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
$\delta (\text{C}_1), (^1J)$	28.52 (12.5)	28.64 (12.4)	28.59 (12.5)	28.65 (12.6)
$\delta (\text{C}_2), (^2J)$	26.22 (16.4)	26.45 (16.4)	26.46 (16.4)	26.46 (16.4)
$\delta (\text{C}_3), (^3J)$	30.93 (12.9)	31.55 (12.9)	31.52 (12.7)	31.59 (12.7)
$\delta (\text{C}_i), (^1J)$	139.99 (15.1)	140.05 (14.7)	140.06 (14.8)	140.07 (14.6)
$\delta (\text{C}_o), (^2J)$	133.12 (18.5)	133.1 (18.6)	133.14 (18.6)	133.14 (18.6)
$\delta (\text{C}_m), (^3J)$	128.64 (8.0)	128.6 (8.9)	128.56 (9.8)	128.60 (6.4)
$\delta (\text{C}_p), (^4J)$	128.61	128.61	128.57	128.70

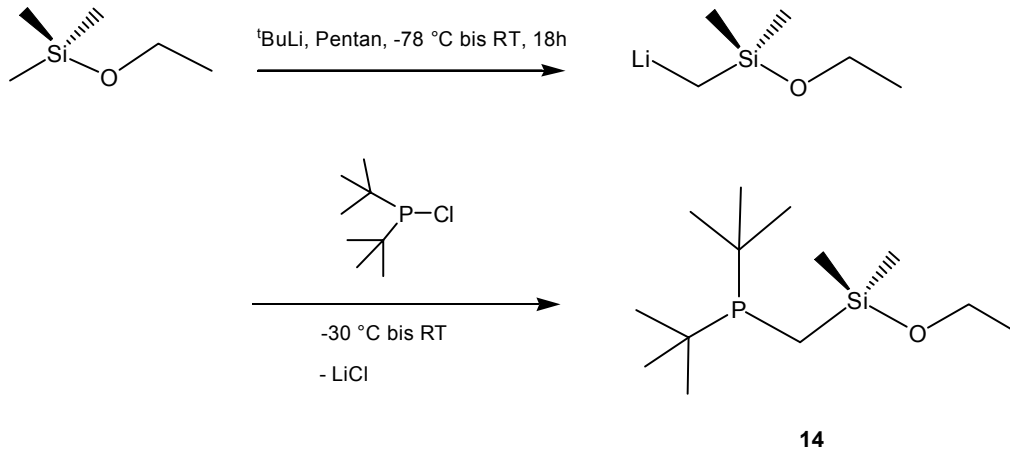
**Tab. 3.2:**  $^{13}\text{C}$ -Signale und  $^{31}\text{P}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten der Liganden **8**, **9**, **12** und **13**.

Im Massenspektrum ( $\text{FAB}^+$ ) von **13** tritt der Molekülionenpeak bei  $m/z = 503.5$  zugleich als Basispeak (100 %) auf. Zwei weitere intensive Peaks sind bei  $m/z = 199.2$  (98 %) und  $m/z = 185.1$  (61 %) sichtbar. Der erste entsteht durch Abspaltung der langen Alkylkette unter Zurücklassen einer Methylgruppe am Phosphor. Der zweite entspricht der Abspaltung der gesamten  $(\text{CH}_2)_{11}$ -Alkylkette.

### 3.2.6 Synthese von Ethoxydimethyldi(*tert*-butyl)phosphanymethylsilan (**14**)

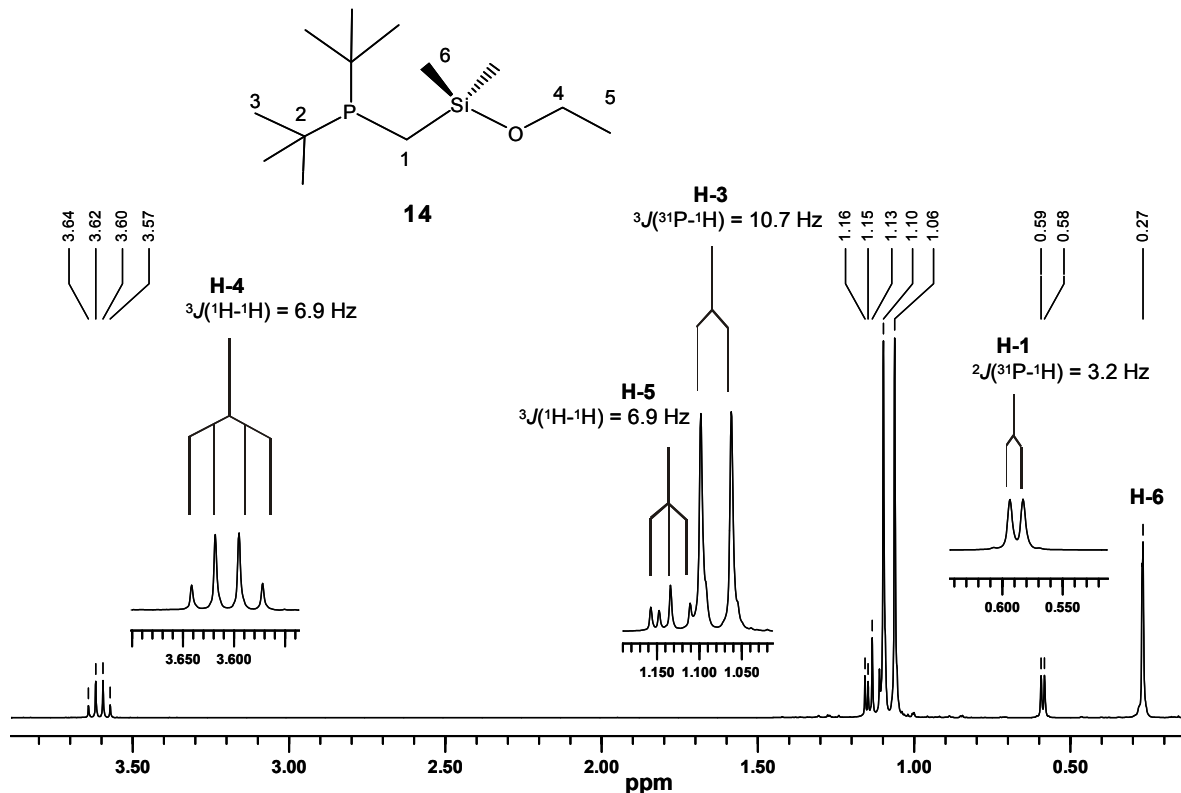
Bifunktionelle Linker mit Di(*tert*-butyl)phosphanylrest und Ethoxysilylfunktion sind in der Literatur nicht aufzufinden. Auf dem in 3.2.1 beschriebenen Weg<sup>[128]</sup> lassen sich jedoch viele verschiedene Phosphanylreste ausgehend von Trimethylethoxysilan einführen. Schema 3.8 zeigt die Herstellung des monodentaten Liganden **14**.





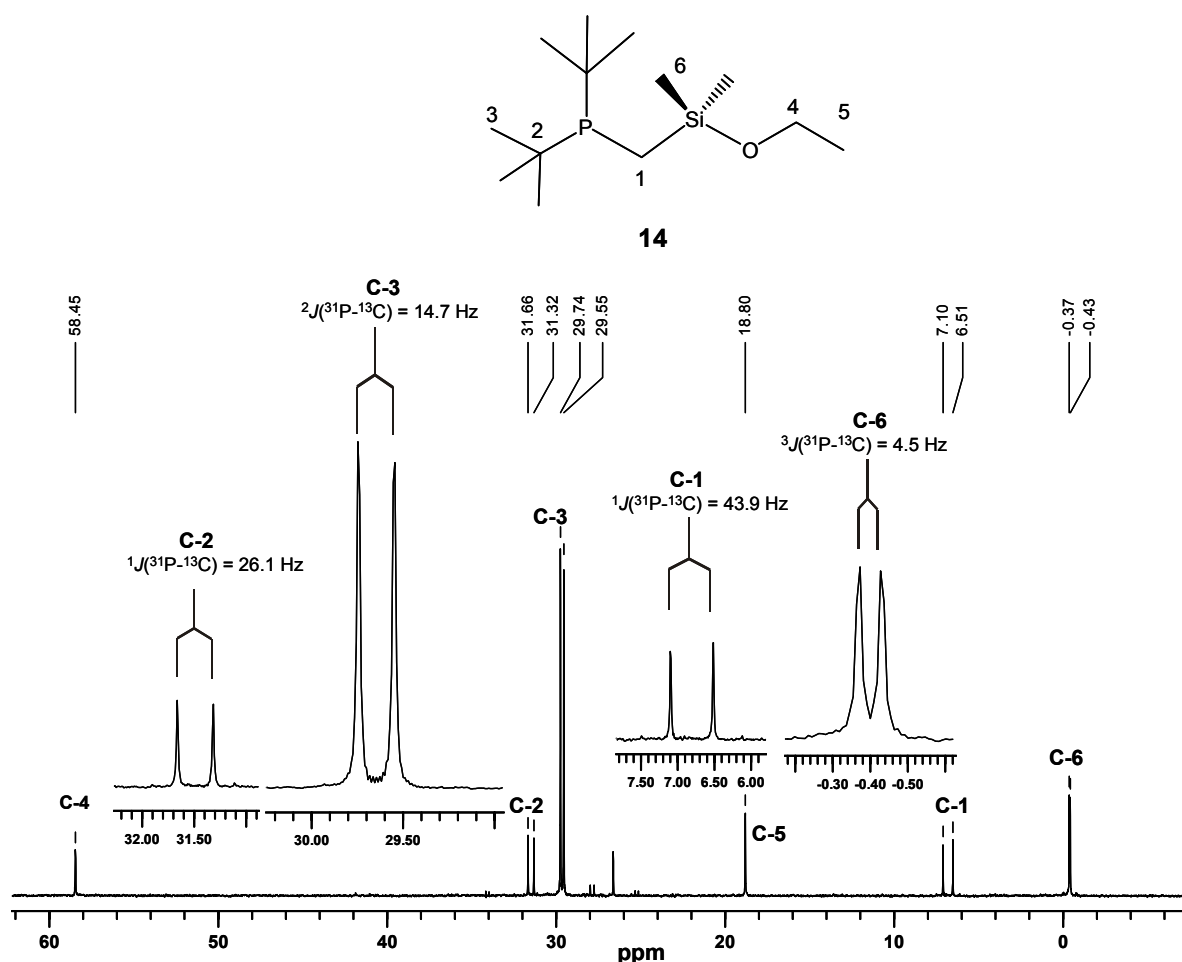
**Schema 3.8:** Synthese des Phosphanlinkers **14**.

Während bei aromatischen Phosphanen das freie Elektronenpaar am Phosphor durch die aromatischen Ringe zum Teil stabilisiert wird, führen im Falle des Liganden **14** die induktiven Effekte der *tert*-Butylreste zur Erhöhung der Elektronendichte am Phosphoratom, was die Luftoxidationsempfindlichkeit dieser Verbindung besonders erhöht. Aus diesem Grunde muss bei der Synthese gemäß Schema 3.8 unter striktem Luftausschluss gearbeitet werden. Ligand **14** konnte dennoch mit einer Ausbeute von 73 % erhalten werden.



**Abb. 3.11:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **14** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (300.13 MHz).

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **14** finden sich im aliphatischen Bereich die Signale des Ethoxysilylrestes: Ein Quartett bei 3.61 ppm für H-4 und ein Triplett bei 1.15 ppm für H-5 mit einer Kopplungskonstanten von 6.9 Hz. Der elektronische Einfluss der *tert*-Butylsubstituenten ist deutlich an den Protonen H-1 zu spüren. Während die chemische Verschiebung der homologen Methylengruppe bei Verbindung **4** bei 1.39 ppm zu beobachten ist, liegt hier die  $^1\text{H}$ -Resonanz von H-1 bei 0.59 ppm mit einer Aufspaltung zu einem Dublett ( $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 3.2$  Hz) ziemlich weit hochfeldverschoben. Die Protonen der *tert*-Butylreste erscheinen als Dublett bei 1.08 ppm mit einer Kopplungskonstanten von  $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 10.7$  Hz.



**Abb. 3.12:**  $^{13}\text{C}$ -Spektrum von Verbindung **14** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.77 MHz).

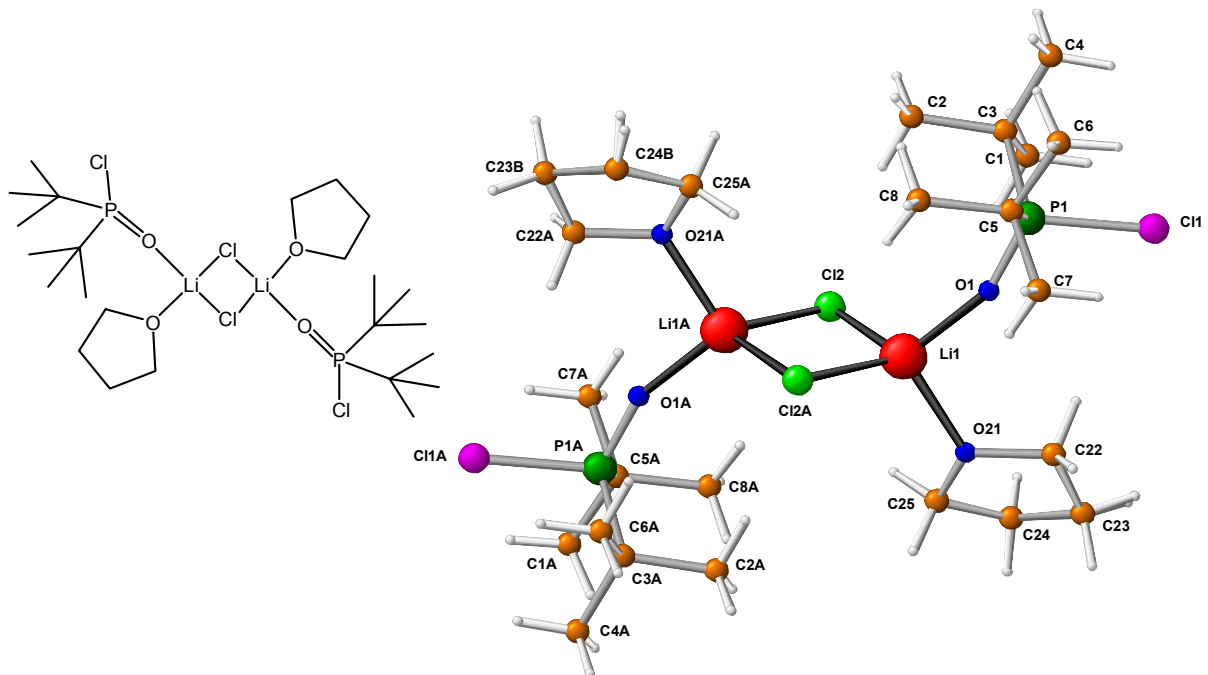
Sieht man im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3.12) der Verbindung **14** von den Signalen der Kohlenstoffatome der Ethoxygruppe bei 58.4 ppm und 18.8 ppm ab, so besitzen alle anderen Kohlenstoffatome in der Verbindung Kopplungen zum Phosphorkern des Di(*tert*-butyl)phosphans. Die Signale der quartären Kohlenstoffatome (C-2) sind

schon aufgrund ihrer geringen Intensität eindeutig zuzuordnen. Sie spalten mit einer  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 26.1 Hz in ein Dublett auf. Eindeutig zu erkennen sind auch die Resonanzen der Kohlenstoffatome der Methylgruppen (C-3) des *tert*-Butylsubstituenten. Sie spalten ebenfalls in ein Dublett auf, mit einer Kopplungskonstanten von  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 14.7$  Hz. Das Signal des Kohlenstoffs der Methylengruppe zwischen Phosphor- und Siliciumatom liegt bei 6.8 ppm und spaltet in ein Dublett auf; die  $^1J(\text{P}-\text{C})$ -Kopplungskonstante beträgt 43.9 Hz. Die Methyl-C am Silicium-Atom ergeben ein Signal bei -0.4 ppm, das ebenfalls mit einer Kopplungskonstanten von  $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 4.5$  Hz zum Dublett aufspaltet.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-NMR-Spektrum (Anhang 6.1.5) enthält wie erwartet nur ein Signal bei 17.46 ppm, das als Singulett erscheint.

Da die Verbindung **14** extrem luftempfindlich ist, konnte keine Charakterisierung durch eine Elementaranalyse erfolgen.

Wie im Schema 3.8 ersichtlich, entsteht bei der Synthese von **14** unter anderem Lithiumchlorid. Aus dieser Mischung konnten Kristalle erhalten werden (Abb. 3.13). Es ist bekannt, dass Lithium eine grosse Oxophilie besitzt. Diese wird unterstrichen am Beispiel des in Abb. 3.13 aufgezeigten gebildeten Lithiumkomplexes.



**Abb. 3.13:** Kristallstruktur eines Adduktes bestehend aus LiCl, THF und Di(*tert*-butyl)phosphanoxid.



Eine denkbare Möglichkeit, die Ethoxysilylfunktionalität in solche Ligandensysteme einzuführen, wäre durch die Deprotonierung eines Brückenprotons gegeben. Doch obwohl sich der dppm-Ligand problemlos und selektiv an der Methylengruppe deprotonieren lässt,<sup>[137]</sup> führt die anschließende nukleophile Substitution z.B. durch  $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OEt})_3$  zur Bildung von Phosphor-Yliden. Auch die Variationen der Basen und der Reaktionsbedingungen brachten keinen nennenswerten Erfolg.<sup>[138]</sup> Durch die Verwendung der in Kap. 3.2.1 bereits beschriebenen Methode<sup>[128]</sup> lassen sich aber dennoch viele Chelatliganden der dppm-Art herstellen (Schema 3.9).

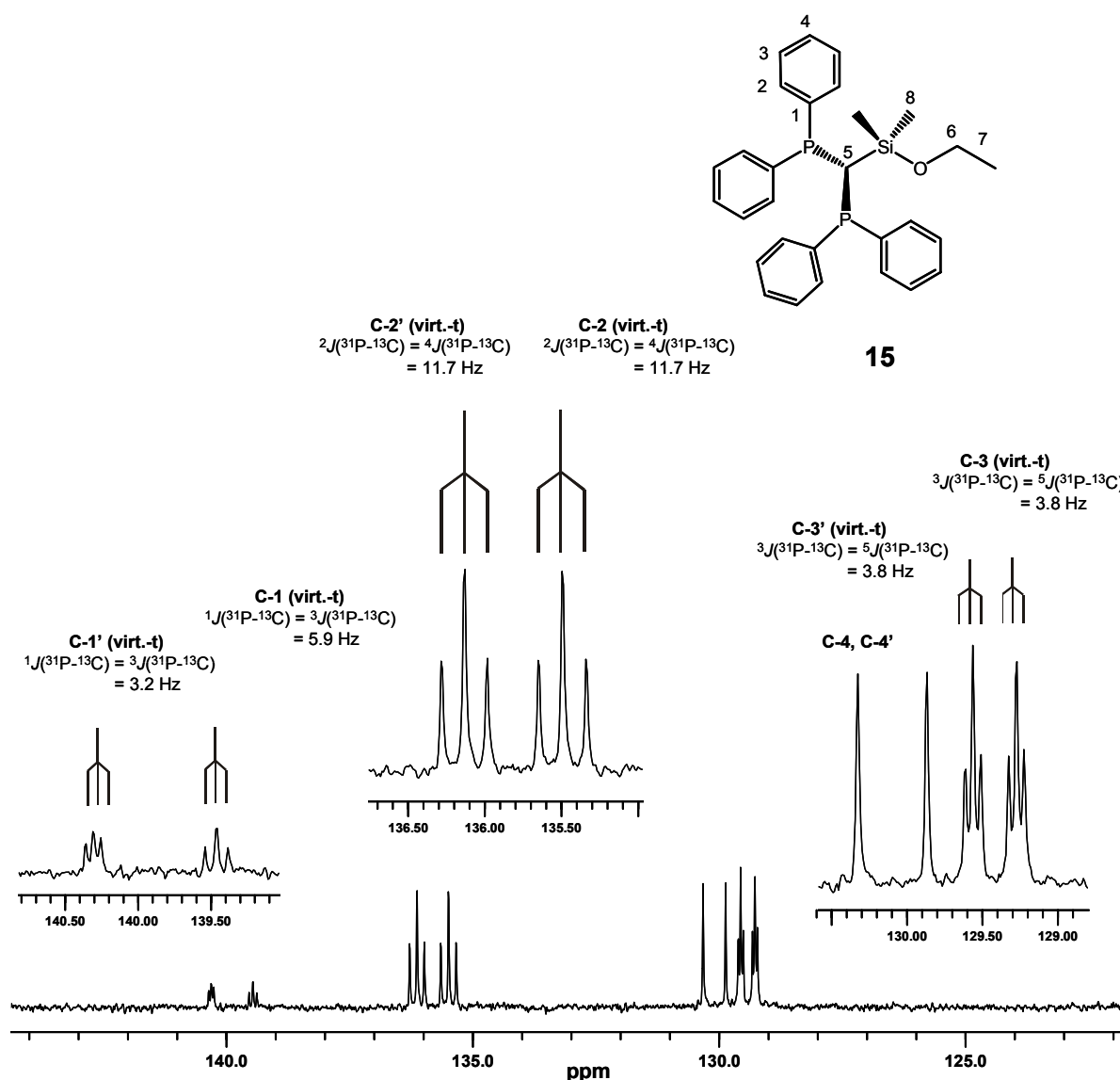
### 3.3.1 Synthese von Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]dimethylethoxysilan (**15**)

Der Chelatligand **15** konnte gemäß Schema 3.9.a hergestellt werden und mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Infrarotspektroskopie, Elementaranalyse und Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert werden.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Liganden **15** (Anhang 6.1.6) sind die Ethoxygruppen jeweils mit einem Quartett bei 3.31 ppm und einem Triplet bei 0.92 ppm durch ihre Intensität und ihr Kopplungsmuster unübersehbar. Das Proton der Methingruppe zwischen Silicium- und den beiden Phosphoratomen findet sich erwartungsgemäß tieffeldverschoben als Singulett bei 3.04 ppm. Ebenfalls als Singulett erscheinen die  $^1\text{H}$ -Resonanzen der beiden Methylgruppen am Siliciumatom bei -0.04 ppm. Im aromatischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **15** finden sich die *ortho*-Protonen bei 7.63 ppm, die *meta*- und *para*-Protonen bei 7.02 ppm. Aufgrund ihrer Überlagerung ist keine Unterscheidung möglich.

Im aliphatischen Bereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums sind vier Resonanzen zu erkennen. Neben den beiden auf die Ethoxygruppe zurückzuführenden  $^{13}\text{C}$ -Singulett bei 59.5 ppm und 19.33 ppm finden sich bei 0.8 ppm das Dublett der Kohlenstoffkerne der Methylgruppen am Siliciumatom ( $^3J(\text{P-C}) = 3.5 \text{ Hz}$ ) und das Signal des Kohlenstoffs der Methingruppe zwischen Phosphor- und Siliciumatom bei 21.2 ppm, das mit einer  $^1J(\text{P-C})$ -Kopplungskonstanten von 41.8 Hz zu einem Triplet aufspaltet. Im aromatischen Bereich zeigt sich eindeutig, daß die Kerne der Phenylringe von **15** diastereotop sind. Entgegen allen Erwartungen bezüglich des Kopplungsmusters und der Anzahl der  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen erscheinen acht Resonanzen. Bei 140.3 ppm und 139.5 ppm erscheinen die Signale der *ipso*-Kohlenstoffkerne, mit virtuellen Aufspaltungen<sup>[138]</sup> zum Triplet (virt.-t,  $\text{C}_i$ ,  $^1J(\text{P-C}) =$

$^3J(\text{C-P}) = 3.8 \text{ Hz}$  für C-1' bzw. C-1'' (virt.-t,  $C_i$ ,  $^1J(\text{P-C}) = ^3J(\text{P-C}) = 5.9 \text{ Hz}$ ). Auch die *ortho*-Kohlenstoffkerne koppeln virtuell zu den Phosphoratomen; es erscheinen zwei Triplettts bei 136.1 ppm und 135.5 ppm, beide mit der gleichen Kopplungskonstante (virt.-t,  $C_o$ ,  $^2J(\text{P-C}) = ^4J(\text{P-C}) = 11.7 \text{ Hz}$ ). Die *para*-Kohlenstoffkerne zeigen zwei Singulettts bei 130.3 ppm und 129.9 ppm. Die restlichen *meta*-Kohlenstoffkerne spalten virtuell in zwei Triplettts auf; beide Triplettts weisen die gleichen Kopplungskonstanten (virt.-t,  $C_m$ ,  $^3J(\text{P-C}) = ^5J(\text{P-C}) = 3.8 \text{ Hz}$ ) auf.



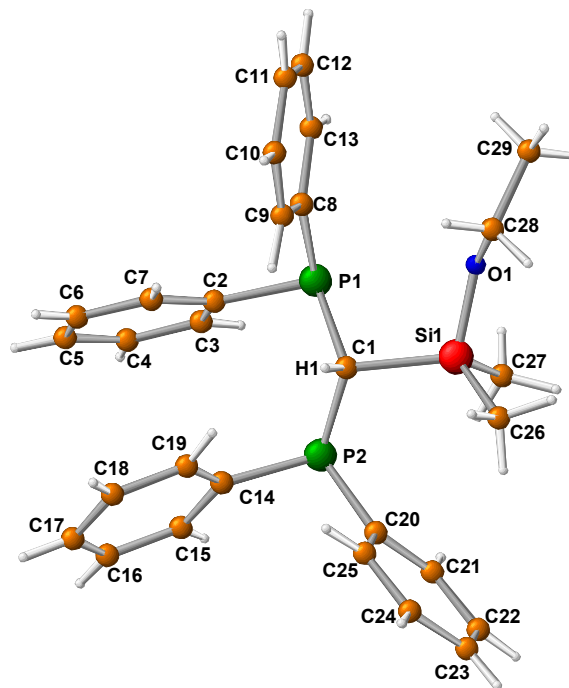
**Abb. 3.14:** Aromatischer Bereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **15** in Aceton- $d_6$  (75.47 MHz).

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-NMR-Spektrum von **15** (Anhang 6.1.6) enthält wie erwartet nur ein Signal bei -12.64 ppm, das als Singulett erscheint. Auch das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum

enthält nur ein Signal, ein Triplet bei 12.59 ppm mit einer  ${}^2J({}^{31}\text{P}-{}^{29}\text{Si})$ -Kopplungskonstanten von 10.7 Hz.

Im EI-Massenspektrum von **15** fällt der relativ große (71 %) Molekülionenpeak bei  $m/z = 486$  auf. Die Abspaltung des Dimethylethoxysilylrestes führt zu dem Peak bei  $m/z = 383$  (40 %). Den Basispeak bildet das unter den Bedingungen der Massenspektrometrie entstehende Triphenylphosphan bei  $m/z = 262$  (100 %).

Der Chelatligand **15** kristallisierte in Form farbloser Kristalle aus Pentan bei  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ . Die monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Gitterparametern  $a = 11.282(3)\text{ \AA}$ ,  $b = 12.582(3)\text{ \AA}$ ,  $c = 18.736(4)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 90.513(5)^\circ$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$  beinhaltet vier Moleküle. Die Röntgenstruktur ist in Abbildung 3.15 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und –winkel finden sich in Tabelle 3.3.



**Abb. 3.15:** Kristallstruktur von **15**.<sup>[137]</sup>

Zentrales Element des Liganden **15** ist der Brückenkohlenstoff C-1, dieser weist eine verzerrt tetraedrische Geometrie auf mit unterschiedlichen Winkeln und Abständen zum Kohlenstoffatom C-1. Mit einem Winkel von  $113.7(58)^\circ$  ist der P2-C1-H1-Winkel der größte von den sechs Winkeln am tetraedrischen Kohlenstoffatom C-1. Der P1-C1-P2-Winkel beträgt  $106.84(9)^\circ$ . Die C1-Si-Bindungslänge ist mit  $190.53(19)\text{ pm}$  die längste von allen vier Bindungen am Brückenkohlenstoffatom. Weiterhin beträgt der

räumliche Abstand zwischen den beiden Phosphoratomen 299.7(5) pm. Bemerkenswert ist auch die parallele Orientierung des Ethoxysilylrestes zum Phenylring, der aus den Kohlenstoffatomen C-8 bis C-13 besteht (Abb. 3.15).

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Wert [°]
P1-C1	187.0(2)	C8-P1-C2	101.00(9)
P1-C2	183.7(2)	C14-P2-C20	99.19(9)
P1-C8	183.4(2)	P1-C1-P2	106.84(9)
P2-C1	186.2(2)	P1-C1-Si1	104.71(9)
P2-C14	183.56(19)	P2-C1-Si1	111.49(10)
P2-C20	184.2(2)	C27-Si1-C1	108.57(10)
Si1-C1	190.53(19)	C26-Si1-C1	113.90(10)
Si1-O1	164.79(15)	C27-Si1-C26	112.36(12)
Si1-C26	185.6(2)	O1-Si1-C1	108.18(8)
Si1-C27	185.6(2)	O1-Si1-C27	104.66(9)

**Tab. 3.3:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **15**.  
(Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stellen in Klammern)

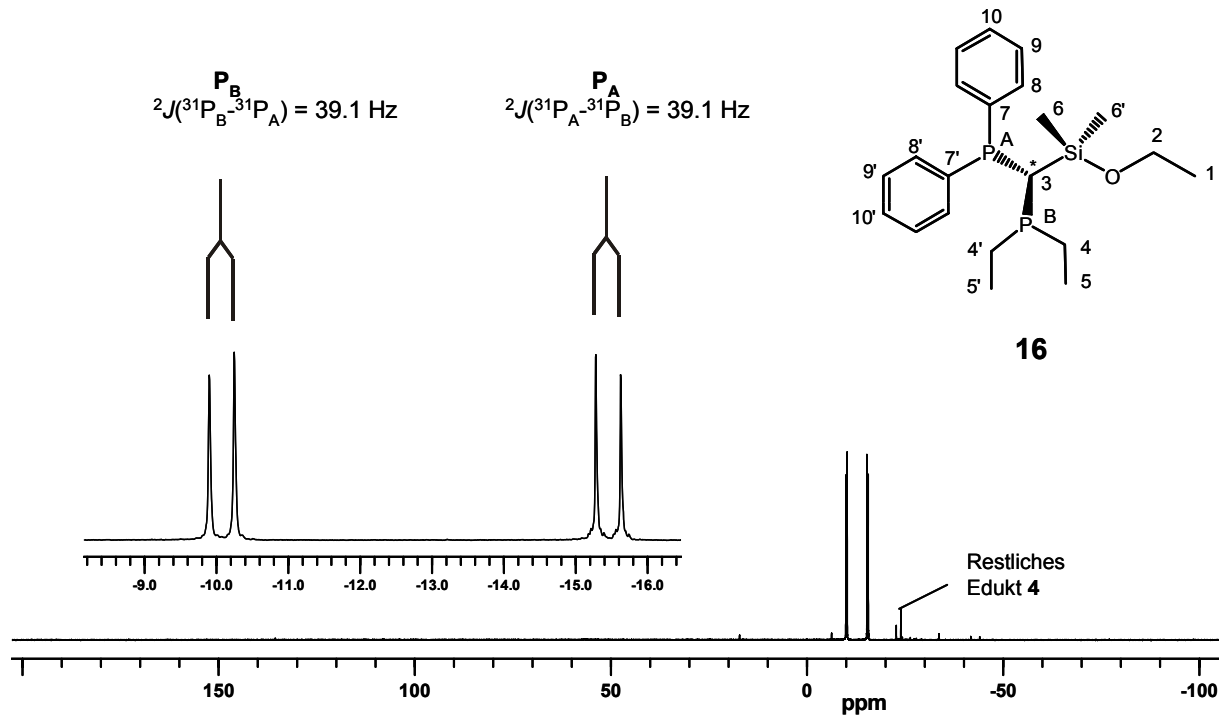
### 3.3.2 Synthese von [(Diethylphosphanyl)(diphenylphosphanyl)methyl]-dimethylethoxysilan (**16**)

In Anlehnung an das Syntheschema 3.9 wird der unsymmetrische Chelatlinker **16** synthetisiert. Nach Abtrennen des entstandenen Lithiumchlorids und Entfernen des unumgesetzten Ausgangsliganden konnte **16** durch  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR- und massenspektrometrische Analysen eindeutig charakterisiert werden.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3.16) zeigt Verbindung **16** zwei Phosphorresonanzen bei -10.08 ppm und -15.40 ppm. Beide spalten mit einer Kopplungskonstante  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P}) = 39.1$  Hz zu Dubletts auf. Erstere Resonanz ist dem Phosphorkern des Diphenylphosphanylrestes ( $\text{P}_A$ ) zuzuordnen und für die zweite Verschiebung ist der Phosphorkern des Diethylphosphanylrestes verantwortlich.



Das Vorhandensein eines Chiralitätszentrums (C-3) macht sich im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **16** (Anhang 6.1.7) bemerkbar, welches durch die Protonenkopplungen des Diethylrestes mit dem Phosphoratom  $\text{P}_\text{B}$  im aliphatischen Bereich kompliziert wird. Durch Aufnahme eines  $^{31}\text{P}$ -entkoppelten  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums und von Korrelationsspektren konnten alle Protonensignale zugeordnet werden.



**Abb. 3.16:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **16** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (101.26 MHz).

Im Hochfeld bei 0.10 ppm und 0.22 ppm erscheinen 2 Singulett, die den Protonen der diastereotopen Methylgruppen am Siliciumatom zuzuordnen sind. Die Protonen H-5 und H-5' weisen mit  $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H}) = 16.4$  Hz bzw. 15.4 Hz unterschiedliche  $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ -Kopplungen zu dem Phosphoratom  $\text{P}_\text{B}$  auf. Da sie weiterhin mit den jeweiligen Methylenprotonen (H-4 bzw. H-4') koppeln, erscheinen zwei Doppeltripletts bei 0.97 ppm und 1.07 ppm. Besonders auffällig ist die Diastereotopie der vier Protonen 4 und 4', diese spalten in 4 getrennte Signale komplizierter Spinmuster auf. Das Proton am asymmetrischen Brückenkohlenstoff findet sich als Singulett bei 1.93 ppm. Die  $^1\text{H}$ -Resonanzen des Ethoxysilylrestes erscheinen bei 1.03 ppm als Triplet für die Methylprotonen mit einer  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 6.9 Hz und als zwei überlagerte Quartetts für die Methylenprotonen, auch hier zeigt sich deutlich die Diastereotopie der Protonen H-2. Im aromatischen Bereich des  $^{31}\text{P}$ -entkoppelten  $^1\text{H}$ -

NMR-Spektrums von **16** spalten die diastereotopen *ortho*-Protonen bei 7.76 ppm und 7.68 ppm jeweils in Dubletts auf; die dazugehörigen  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten betragen 7.6 Hz.

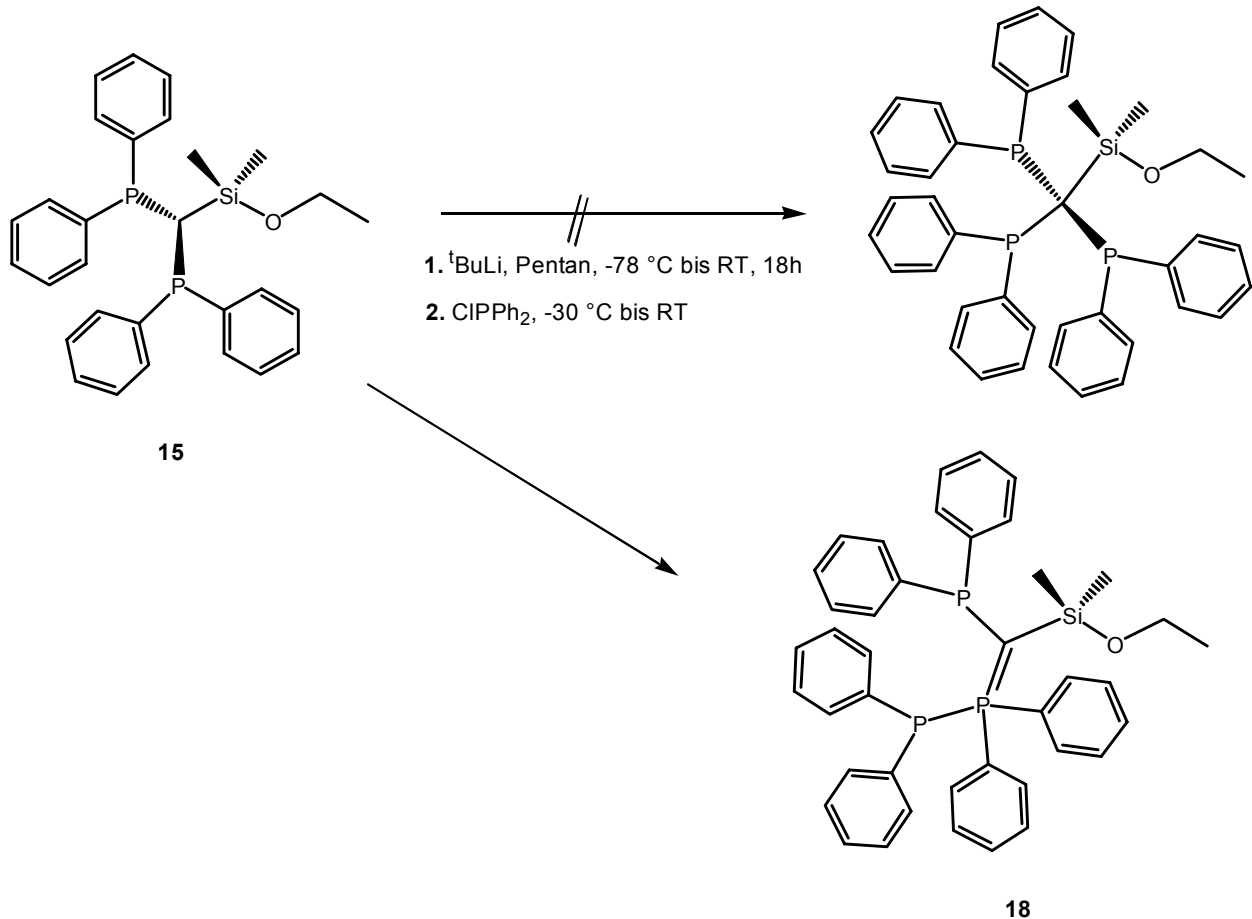
Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **16** finden sich die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen der Kohlenstoffkerne C-6 und C-6' im Hochfeld als *pseudo*-Tripletts bei jeweils 0.63 ppm und 0.79 ppm. Die dazugehörigen  $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Konstanten betragen 4.1 Hz bzw. 3.7 Hz. Die diastereotopen Kohlenstoffe C-5/C-5' erscheinen als zwei unterschiedliche Tripletts bei 11.02 ppm und 11.18 ppm. Ihre  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplungen sind verschieden und betragen 5.8 Hz bzw. 7.2 Hz. Die  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen der Ethoxygruppe finden sich erwartungsmäßig bei 18.56 ppm (C-1) und 58.45 ppm (C-2). Die diastereotopen C-4 und C-4' sind überlagert und erscheinen bei 19.2 ppm.

Im aromatischen Bereich sind die *ipso*-Kohlenstoffatome bei 140.59 ppm und 139.62 ppm aufgrund ihrer geringen Intensität nur schwer zu erkennen. Die *ortho*-Kohlenstoffkerne zeigen unterschiedliche Kopplungsmuster. Zwei Kohlenstoffatome spalten bei 134.54 ppm auf zu einem Doppeldublett mit  $^2J(\text{P}-\text{C}) = 21.6$  Hz und  $^4J(\text{P}-\text{C}) = 1.9$  Hz. Bei den restlichen zwei  $^{13}\text{C}$ -Kernen beobachtet man lediglich die grosse  $^2J(\text{P}-\text{C})$ -Kopplung bei 134.43 ppm, die zu einer Dublettaufspaltung des Signals führt, diese beträgt 21.3 Hz. Die *meta*- und *para*-Kohlenstoffkerne überlagern sich zwischen 128.59 ppm und 127.82 ppm und sind daher nur schwer zu unterscheiden. Das FAB<sup>+</sup>-Massenspektrum von **16** wird von drei Peaks dominiert. Den ersten bildet der Molekülionenpeak (89 %) bei  $m/z = 390$ . Der zweite entsteht durch Abspaltung des Diethylphosphanylrestes und bildet zugleich den Basispeak bei  $m/z = 303$  (100 %). Der dritte ergibt sich durch den Verlust des Dimethylethoxysilylrestes bei  $m/z = 287$  (53 %).

### 3.3.3 Syntheseveruche von Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]dimethylethoxysilan

Durch Deprotonierung der Methingruppe des bidentaten Liganden **15** ist die Einführung einer weiteren Diphenylphosphangruppe denkbar. Dies sollte den Zugang zu einem tridentaten Phosphanliganden (Tripod) ermöglichen. Doch die Versuche der Deprotonierung des Chelatliganden **15** bei  $-78^\circ\text{C}$  mit  $t\text{BuLi}$  in Pentan und die darauffolgende Ablöschung mit Chlordiphenylphosphan führten nicht zum

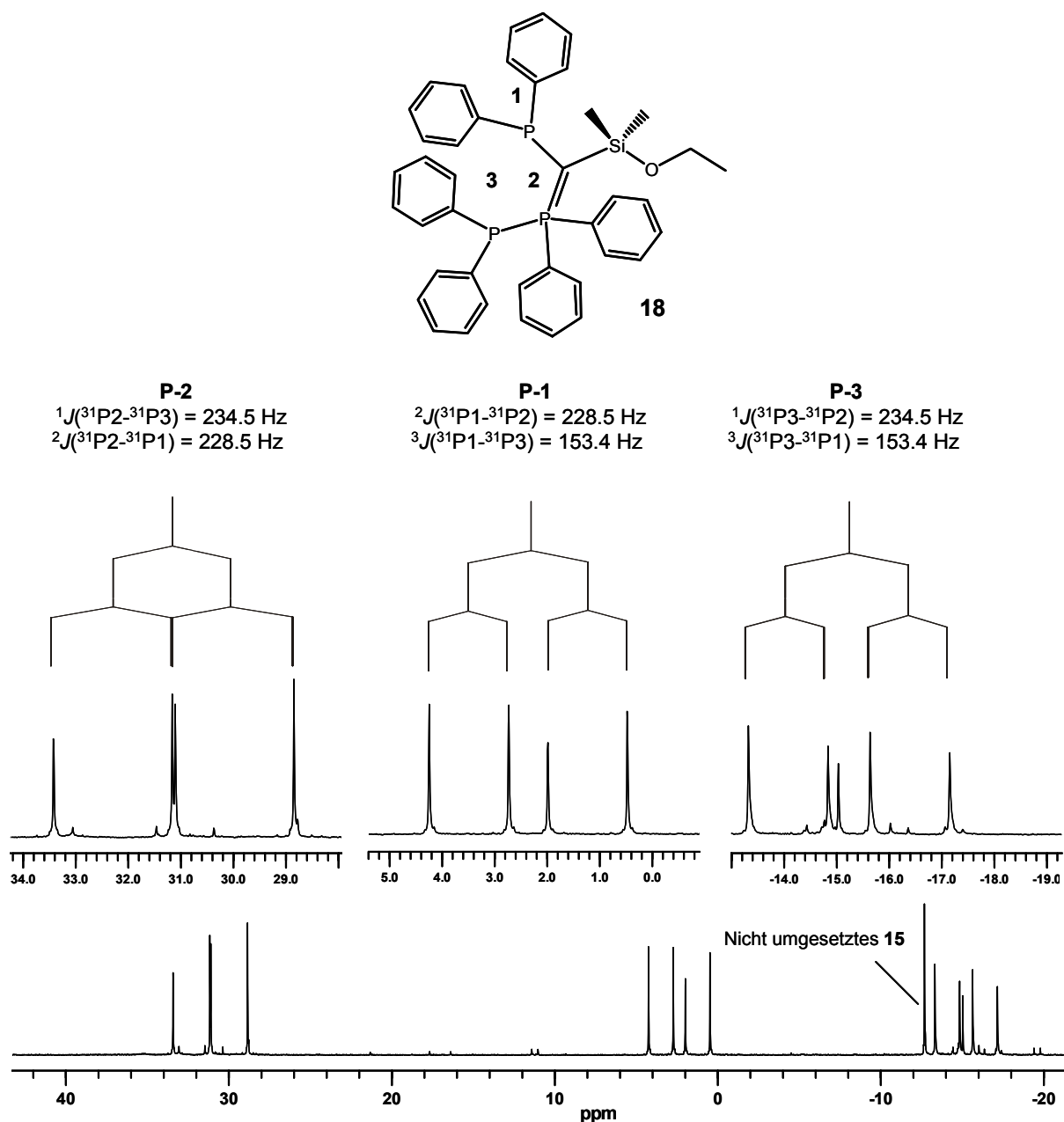
erwünschten Tripodphosphanliganden. Bei analoger Reaktionführung wie im Fall von **15** (Reaktionsschema 3.10) entsteht als Hauptprodukt das Phosphorylid **18**. Offensichtlich ist der sterische Effekt der entscheidende Faktor, der das Phosphoratom des Chlordiphenylphosphans daran hindert, an den Kohlenstoff der Methingruppe heranzukommen.



**Schema 3.10:** Syntheseversuche von Tris[(diphenylphosphanyl)methyl]dimethylethoxysilan.

Interessanterweise bildet sich aufgrund der angesprochenen sterischen Hinderung nur das *cis*-Isomer. Eine Umlagerung zu dem entsprechenden Triphosphan, wie sie in der Literatur für Ylide ohne Triethoxysilangruppe beschrieben wird, findet nicht statt.<sup>[139]</sup>

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **18** (Abb. 3.17) zeigt aufgrund der Inäquivalenz der drei Phosphoratome drei Signale. Bemerkenswert sind die großen Kopplungskonstanten. Es ist offensichtlich, dass die Einführung der Doppelbindung zwischen den Phosphoratomen 1 und 2 zur Erhöhung des *s*-Charakters des Phosphorkerns 1 führt, was größere Kopplungskonstanten zur Folge hat.



**Abb. 3.17:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **18** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (101.25 MHz).

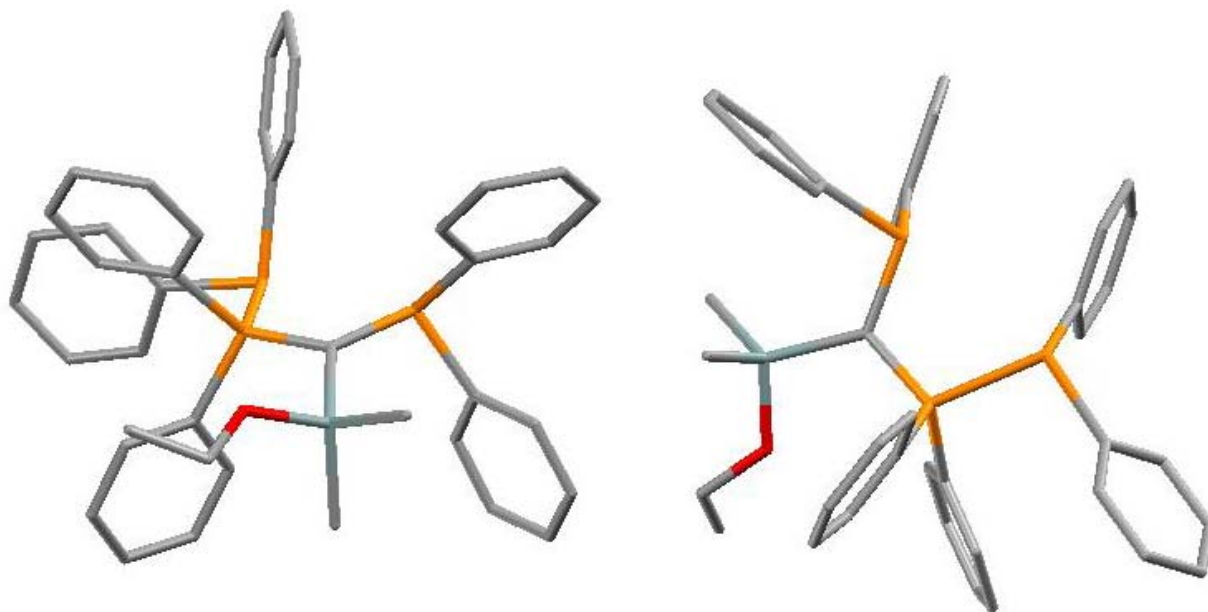
Alle drei Phosphoratome koppeln jeweils miteinander unter Aufspaltung zum Doppeldublett. Die Phosphorresonanz des P-2 findet sich bei 31.13 ppm und ist typisch für Phosphor-Ylide ( $\sim 30$  ppm), die des P-1-Phosphoratoms bei 2.35 ppm und im Hochfeld bei -15.25 ppm erscheint die P-3-Verschiebung. Die entsprechenden Kopplungskonstanten sind der Abbildung 3.17 zu entnehmen.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **18** liegen die Verschiebungen des Ethoxysilylrestes (Triplet bei 0.99 ppm und Quartett bei 3.35 ppm) im erwarteten Bereich. Die  $^1\text{H}$ -

Resonanzen der beiden Methylgruppen am Silicium finden sich bei -0.04 ppm. Im aromatischen Bereich erscheinen die *ortho*-Protonen bei 8.18 bis 8.00 ppm. Die *meta*- und *para*-Protonen führen zu Resonanzen zwischen 7.47 und 7.20 ppm.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **18** erhält man die Signale der aromatischen *ipso*-Kohlenstoffkerne (139.3 (virt.-t, C-1',  $^1J(\text{P-C}) = ^3J(\text{P-C}) = 4.9$  Hz), 138.3 (virt.-t, C-1,  $^1J(\text{P-C}) = ^3J(\text{P-C}) = 6.4$  Hz), 136.6 .6 (virt.-t, C-1'',  $^1J(\text{P-C}) = ^3J(\text{P-C}) = 5.6$  Hz), der *ortho*-Kohlenstoffkerne (135.9 (virt.-t., C-2',  $^2J(\text{P-C}) = 12.0$  Hz), 134.8 (virt.-t, C-2,  $^2J(\text{P-C}) = 10.9$  Hz), 134.4 (virt.-t., C-2'',  $^2J(\text{P-C}) = 12.0$  Hz), der *para*-Kohlenstoffkerne (129.7 (s, C-4), 129.3 (s, C-4'), 128.9 (s, C-4'') und der *meta*-Kohlenstoffkerne (128.6 (s, C-3), 128.5 (s, C-3'), 128.3 (s, C-3'')). Auch die Signale der Kohlenstoffatome der Ethoxygruppe bei 58.4 ppm und 18.4 ppm sind zu sehen. Die Kohlenstoffkerne der Methylgruppen am Siliciumatom geben ein Singulett bei 0.16 ppm. Das Signal des Kohlenstoffs C-5 ist bei 18.57 ppm zu beobachten.

Im  $\text{FAB}^+$ -Spektrum bildet der durch die Abspaltung des Dimethylethoxysilyl- und Diphenylphosphanylrestes entstehende Peak bei  $m/z = 383$  den Basispeak. Der Molekülionenpeak erscheint bei  $m/z = 671$  (6 %).



**Abb. 3.18:** Röntgenstruktur von **18**: zwei kristallographisch unabhängige Moleküle.

Das Phosphor-Ylid **18** kristallisierte aus einer Pentan-Lösung bei Raumtemperatur in zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen (Abb. 3.18). Die trikline Elementar-

zelle der Raumgruppe P-1 mit den Gitterparametern  $a = 10.662(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 11.165(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 31.824(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 81.616(2)^\circ$ ,  $\beta = 81.460(2)^\circ$  und  $\gamma = 73.455(2)^\circ$  beinhaltet vier Moleküle. Die Temperatur der Messung betrug  $100(2) \text{ K}$ .

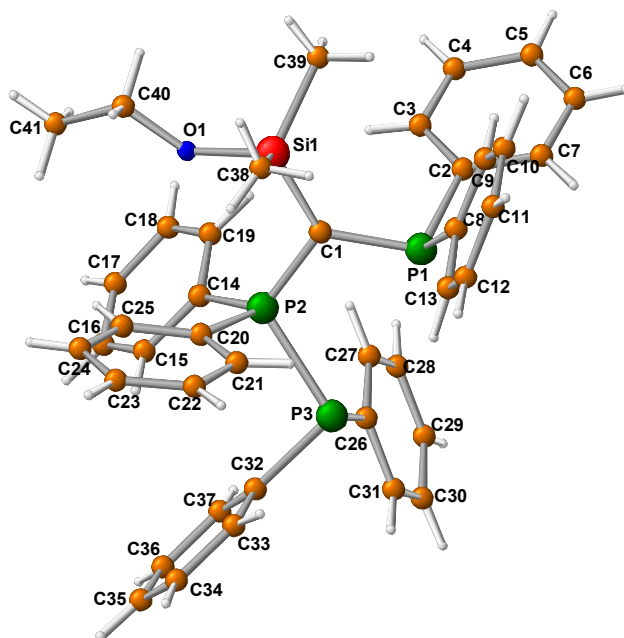


Abb. 3.19: Kristallstruktur von **18**.

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Wert [°]
P1-C1	187.0(2)	P1-C1-P2	115.95(17)
P1-C2	184.3(3)	C1-P2-P3	110.63(11)
P1-C8	184.7(3)	P1-C1-Si1	126.70(17)
P2-C1	170.4(3)	P2-C1-Si1	114.85(17)
P2-C14	182.2(3)	C20-P2-C14	105.83(14)
P2-C20	1.82.5(3)	C1-P1-C2	107.19(14)
P2-P3	224.58(11)	C1-P1-C8	103.81(14)
P3-C26	183.7(3)	C2-P1-C8	101.38(14)
P3-C32	184.8(3)	P2-P3-C26	106.16(10)
Si1-C1	184.1(3)	P2-P3-C32	100.97(10)
Si1-O1	166.0(2)	C32-P3-C26	99.72(13)

Tab. 3.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **18**.  
(Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stellen in Klammern).

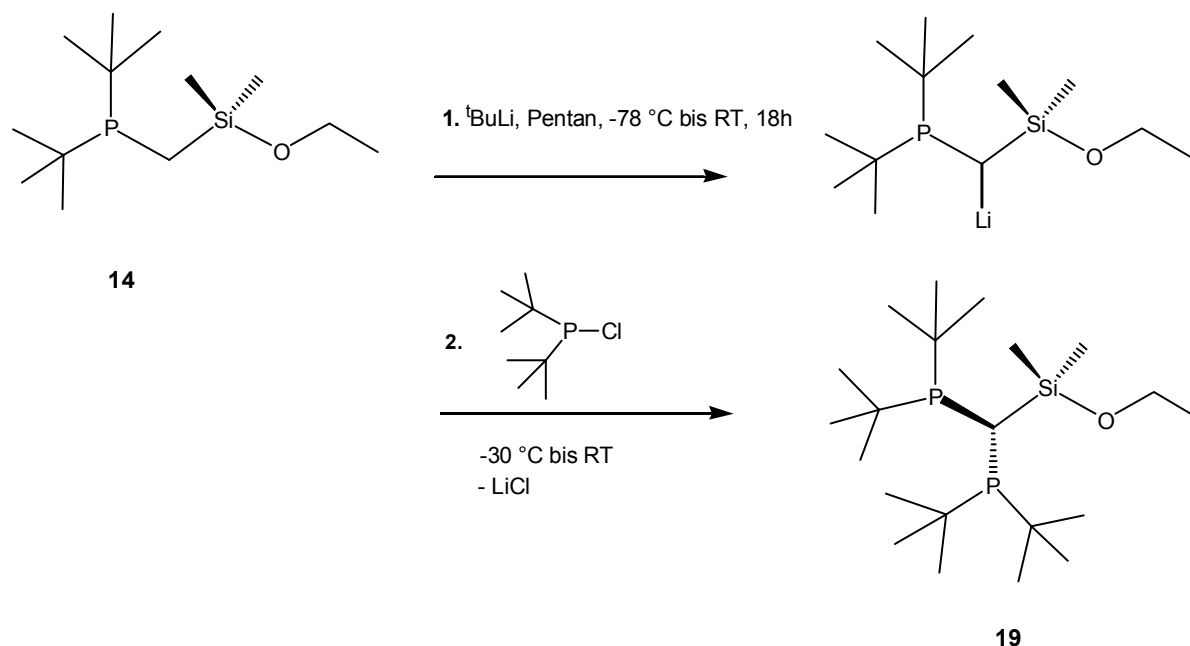
Die beiden Moleküle sind fast identisch, lediglich der Neigungswinkel der Phenylringe des an der Doppelbindung unbeteiligten Phosphors P-1 weicht mit  $101.4^\circ$  bei einem Molekül gegenüber  $112.3^\circ$  beim anderen Molekül erheblich ab. Die Torsionswinkel P-P-C-P weisen mit  $8.5^\circ$  und  $9.2^\circ$  keine große Abweichung voneinander auf. Aufgrund minimaler Unterschiede zwischen den zwei Molekülen und aus Gründen der Übersichtlichkeit wird in Abbildung 3.19 ein einziges Molekül gezeigt. Die dazugehörigen ausgewählten Bindungslängen und -winkel finden sich in Tabelle 3.4. Die *cis*-Anordnung der beiden Diphenylphosphanylgruppen ist nicht zu übersehen. Der P-P-Abstand ist mit  $224.58(11)$  pm typisch für eine P-P-Bindung ( $221.9$  pm für  $\text{H}_2\text{P-PH}_2$ ).<sup>[140]</sup> Im Vergleich zum dppm-artigen Liganden **15** mit einem P1-C1-P2-Brückenwinkel von  $106.84(9)^\circ$  zeigt sich die Raumbeanspruchung der angelagerten Diphenylphosphanylgruppe durch Aufweitung des P1-C1-P2-Winkels zu  $115.95(17)^\circ$  eindeutig.

### 3.3.4 Synthese von [Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)methyl]dimethylethoxysilan (**19**)

In der Welt der asymmetrischen Katalyse spielen Phosphanliganden mit sperrigen Substituenten eine wichtige Rolle, besonders Phosphanliganden mit C<sub>2</sub>-Molekülsymmetrie. Das dabei eingebürgerte „quadrant diagram“-Konzept ermöglicht ein präzises Design der Liganden mit potenziellen Enantioselektivitäten.<sup>[141]</sup> P. Hofmann et al. beschrieben eine allgemeine Synthesemethode der methylenverbrückten bidentaten Phosphanliganden.<sup>[142]</sup> Obwohl die erzielten Ausbeuten zufriedenstellend sind, ist der synthetische Aufwand jedoch sehr hoch und die hergestellten Phosphanliganden sind nicht immobilisierbar, da sie nicht über geeignete funktionelle Gruppen verfügen, die als Linker fungieren könnten. Die Synthese des Chelatphosphanliganden **19** erfolgt analog zur Synthese des dppm-artigen Liganden **15**. Im ersten Schritt wird der monodentate Ligand **14** bei  $-78^\circ\text{C}$  einer 18-stündigen Deprotonierung unterzogen, danach erfolgt bei  $-30^\circ\text{C}$  die Umsetzung mit Chlordi(*tert*-butyl)phosphan. Nach der Abtrennung des entstandenen Lithiumchlorids und Entfernung des nicht umgesetzten **14** im Kugelrohr erhält man den Chelatlinker **19** mit einer Ausbeute von 68 %.

Der Chelatlinker **19** konnte durch  $^{31}\text{P}$ -,  $^{13}\text{C}$ -, und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie eindeutig charakterisiert werden.

Im Vergleich zu dem literaturbekannten Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)methan ( $\delta = 21.3$ )<sup>[141]</sup> liegt die als Singulett erscheinende Phosphorresonanz mit 17.91 ppm im erwarteten Bereich. Die geringfügige Hochfeldverschiebung ist auf den Silylrest zurückzuführen.



**Schema 3.15:** Synthese des Chelatliganden **19**.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum beobachtet man neben dem Signal der Methylengruppe des Ethoxyrestes (Quartett bei 3.76 ppm) zwei Signale der Methylprotonen der *tert*-Butylgruppen bei 1.16 und 1.12 ppm, beide sind jeweils mit einer  $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante von 5.8 Hz zum Dublett aufgespalten. Das erwartete Triplett der Methylgruppe der Ethoxygruppe überlagert sich zum Teil mit dem *tert*-Butylgruppensignal und ist aufgrund seiner geringen Intensität kaum zu identifizieren. Des Weiteren erscheint das Signal der Methylprotonen am Siliciumatom wie gewöhnlich im Hochfeldbereich als Singulett bei 0.28 ppm. Bei 0.72 ppm findet sich die  $^1\text{H}$ -Verschiebung des Methinprotons, die wegen der  $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ -Kopplung zu einem Triplett aufspaltet. Die dazugehörige  $^2J(\text{P}-\text{H})$ -Kopplung beträgt 3.6 Hz.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **19** beobachtet man Verschiebungen, die für diese Ligandenklasse typisch sind. Bei 59.13 und 18.66 ppm erscheinen die Signale der Ethoxygruppe. Die Kohlenstoffkerne der beiden Methylgruppen am Siliciumkern finden sich bei 1.40 ppm. Die quartären Kohlenstoffe der tertiären Alkylreste sind aufgrund ihrer geringen Intensität leicht zu identifizieren, sie zeigen zwei

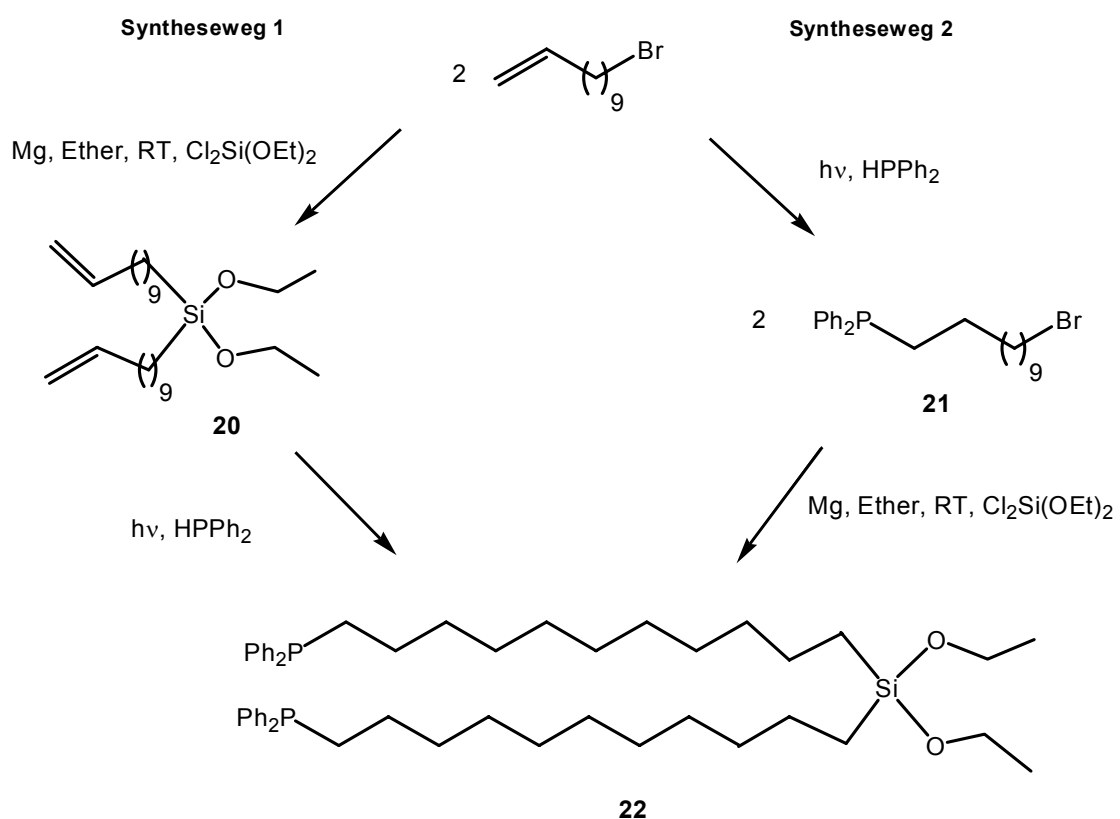


Resonanzen bei 37.74 und 31.62 ppm; beide mit einer Aufspaltung zum Dublett mit einer  $^1J(\text{P-C})$ -Konstante von 26.0 Hz. Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz des Brückenkohlenstoffs erscheint bei 8.07 ppm und ist im Vergleich zum Bis(di-*tert*-Butylphosphanyl)-methan<sup>[141]</sup> dtbpm ( $\delta = 12.7$ ) leicht hochfeldverschoben.

Im Massenspektrum ( $\text{FAB}^+/\text{HR}$ ) bildet das durch den Verlust einer *tert*-Butylgruppe ( $\text{C}_4\text{H}_9$ ,  $m/z = 57$ ) entstehende Fragment den Basispeak bei  $m/z = 349$  (100 %). Der Molekülionenpeak ist bei  $m/z = 407$  (50 %) sichtbar.

### 3.3.5 Synthese von Diethoxy[bis(diphenylphosphanyl)undecyl]silan (22)

Neben der Synthese der monodentaten Linker mit langen Alkyl-Spacern gilt im Rahmen dieser Arbeit das Hauptaugenmerk der Synthese und Immobilisierung von Chelatliganden mit langen Alkylketten. In Schema 3.16 werden zwei Syntheserouten für Chelatlinker mit langen Alkylketten ausgehend von kommerziell erhältlichem 11-Brom-1-undecen, aufgezeigt.



**Schema 3.16:** Synthesemöglichkeiten von 22.

In Analogie zur literaturbekannten Synthesevorschrift von K. Adrianow<sup>[143]</sup> ermöglicht die Umsetzung halogener Derivate mit Magnesium zu den entsprechenden Grignard-Verbindungen auf beiden Synthesewegen (Schema 3.16) eine Si-C-Kupplung. Die Hydrophosphinierung mit Diphenylphosphan ermöglicht die Anknüpfung des Diphenylphosphanylrestes und erfolgt unter UV-Lichteinwirkung nach der in unserer Gruppe optimierten Methode.<sup>[33]</sup>

Verbindung **20** wird gemäß Syntheseweg 1 (Schema 3.16) hergestellt und im Kugelrohr destillativ gereinigt. Die Zuordnung der wichtigsten <sup>1</sup>H-Resonanzen konnte mit Hilfe des aufgenommenen <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-DQF-COSY-NMR-Spektrums in Abb. 3.20 gemacht werden.

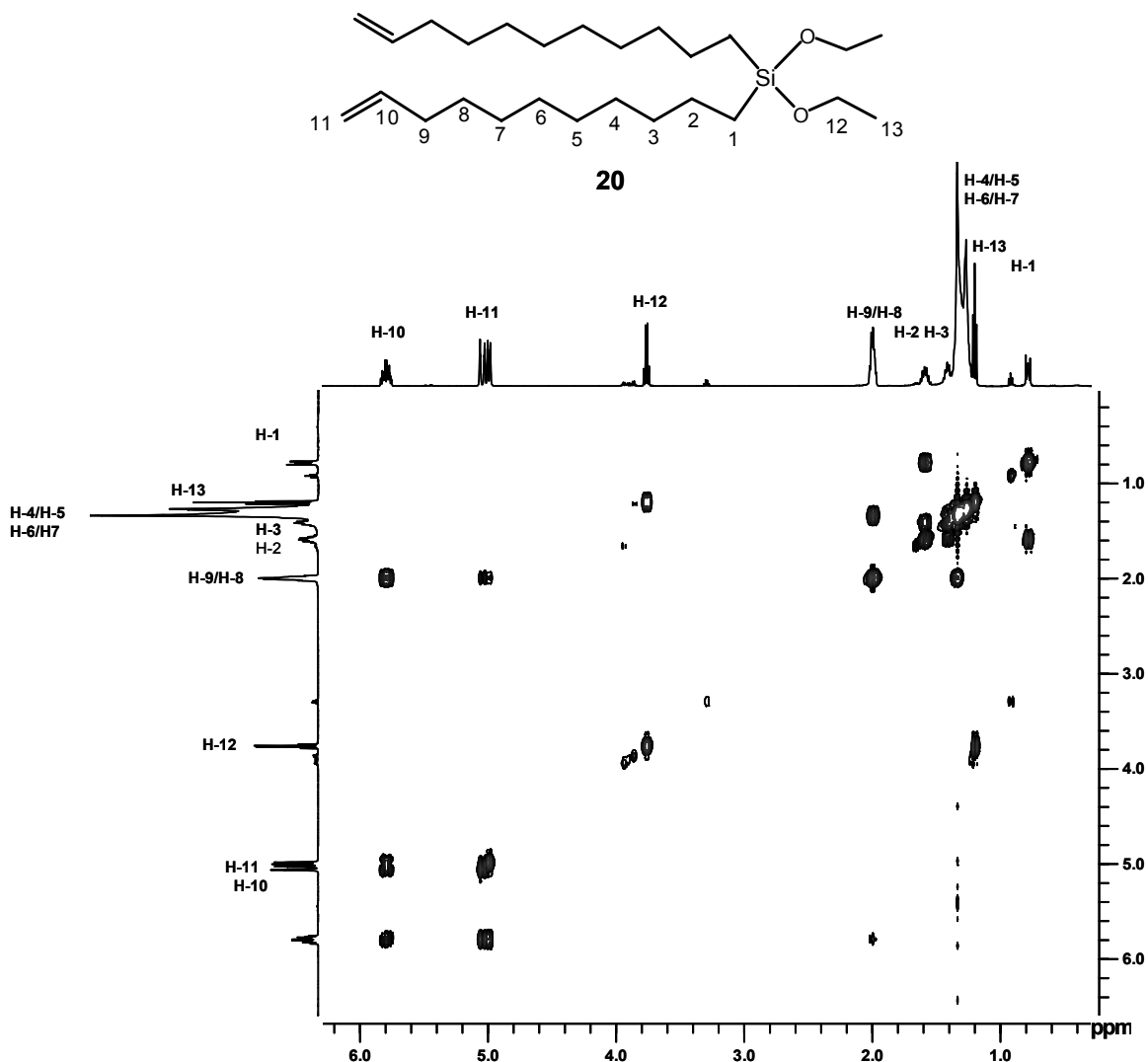
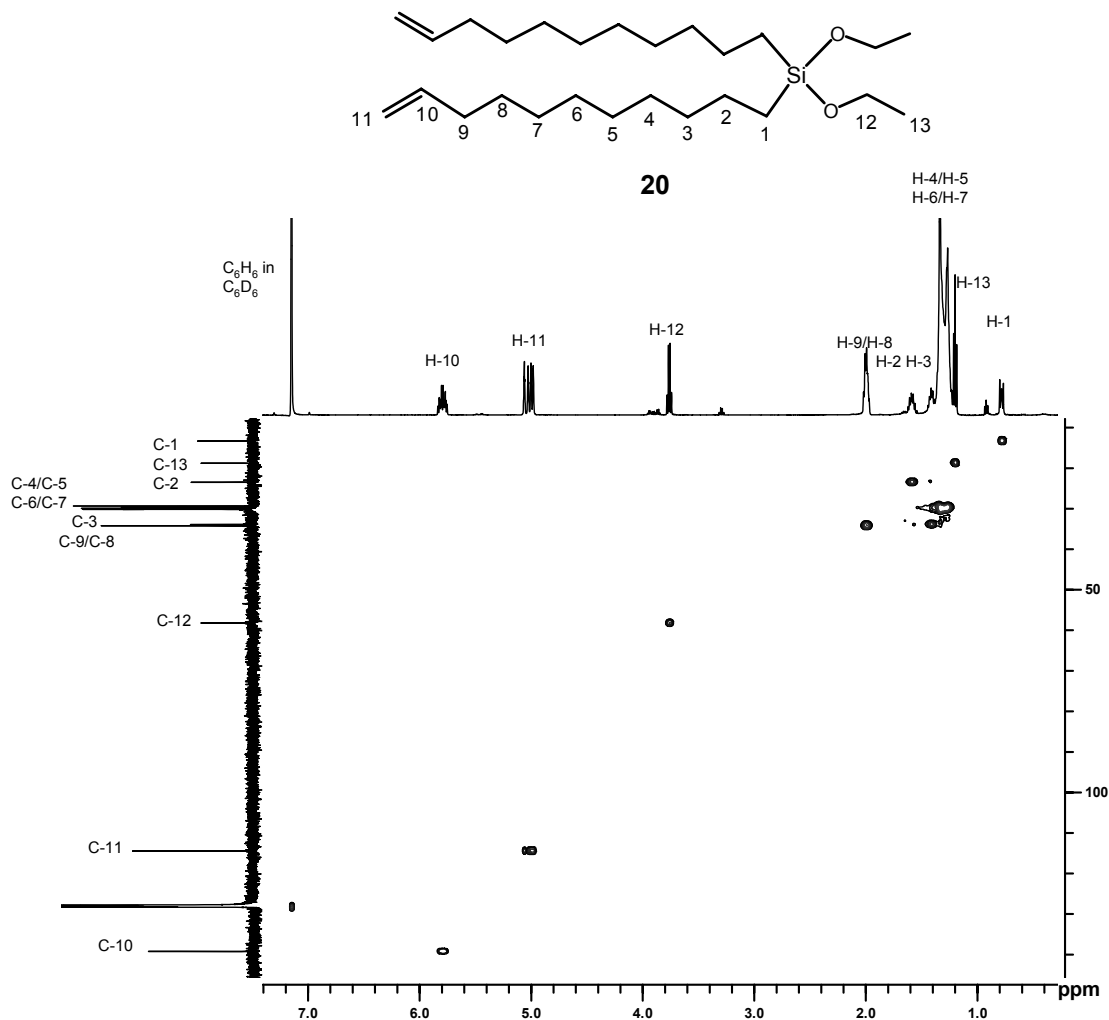


Abb. 3.20: <sup>1</sup>H,<sup>1</sup>H-DQF-COSY-NMR-Spektrum von **20** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (500.13 MHz).

Neben den typischen Signalen der Vinylgruppe bei 5.40 und 5.04 ppm und derjenigen der benachbarten Protonen H-9 und H-8 bei 1.99 ppm, sind die Signale der Ethoxysilylgruppen bei  $\delta = 3.76$  (Quartett) und bei  $\delta = 1.20$  (Triplett) eindeutig zu erkennen. Eine absolut charakteristische Verschiebung zeigt auch das Signal der dem Siliciumatom benachbarten Methylengruppen mit einer typischen Hochfeldverschiebung bei 0.78 ppm und einer Aufspaltung zum Triplett. Interessanterweise liegen die Verschiebungen der Protonen H-2 und H-3 etwas weiter tieffeldverschoben als erwartet. Die übrigen  $^1\text{H}$ -Resonanzen der Mitte der beiden Alkylketten liegen zwischen 1.34 und 1.23 ppm im erwarteten Bereich.



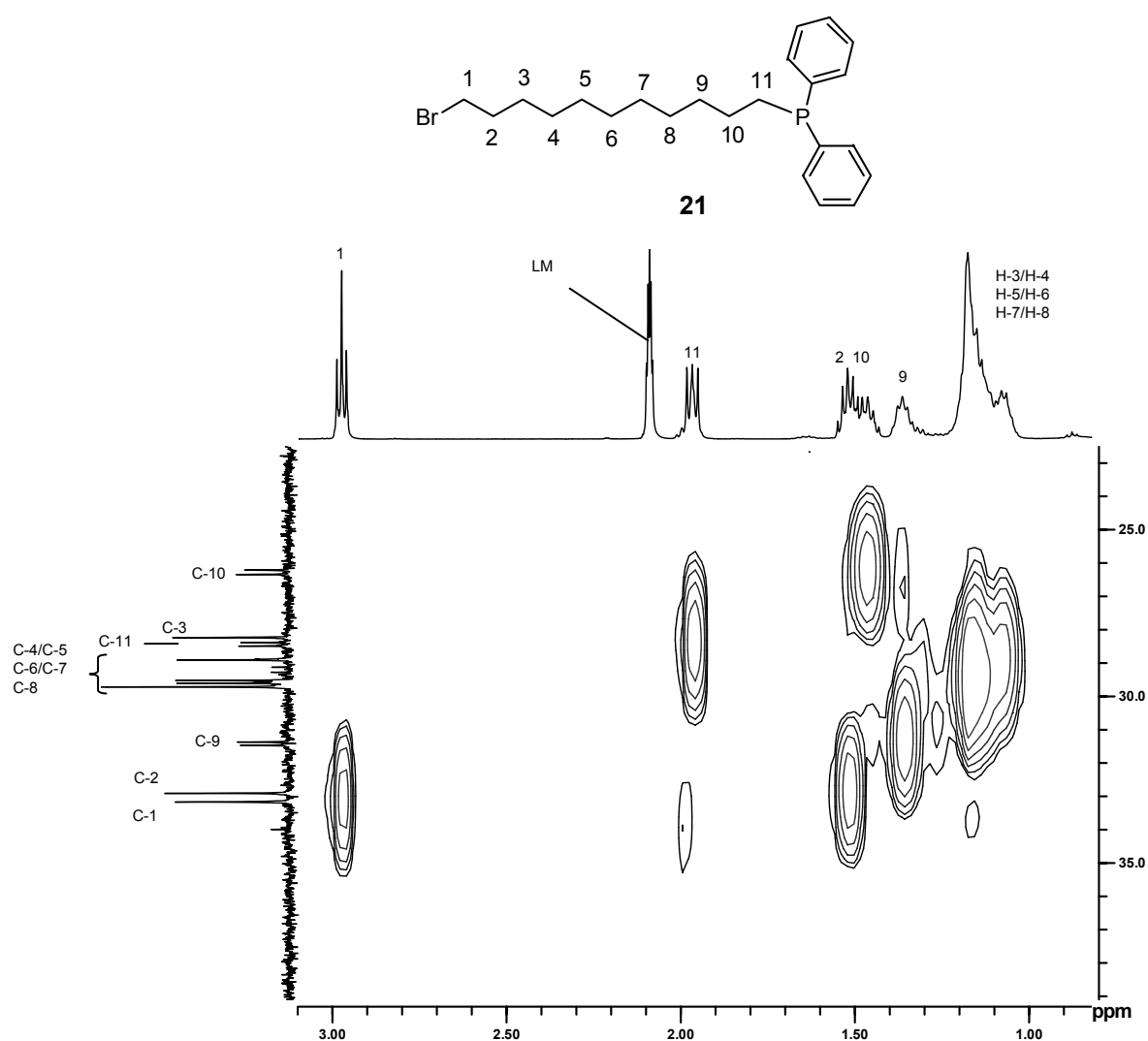
**Abb. 3.21:**  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Spektrum von **20** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (500.13 MHz, 125.76 MHz).

Mit Hilfe des in Abb. 3.21 aufgezeigten  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Spektrums ist eine Zuordnung der meisten  $^{13}\text{C}$ -Signale möglich.

Im FAB<sup>+</sup>-NMR-Spektrum von **20** bildet das durch die Abspaltung einer Ethoxygruppe und einer Alkylkette entstehende Fragment den Basispeak bei  $m/z = 227$  (100 %). Der Molekülionenpeak ist bei  $m/z = 425$  (20 %) zu beobachten.

Bei der Syntheseroute 2 im Schema 3.16 wird zunächst das Phosphanderivat **21** hergestellt, das im zweiten Schritt mit Magnesium in einer Grignard-Reaktion mit Dichlor(diethoxy)silan in einer Eintopf-Reaktion zu **22** umgesetzt wird.

**21** wird ebenfalls durch NMR-Spektroskopie, Massenspektrometrie und Elementaranalyse eindeutig charakterisiert. Die wichtigsten Zuordnungen der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-Signale konnten mit Hilfe von Korrelationsspektren gemacht werden.



**Abb. 3.22:** Alkylierer Bereich des <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-HMQC-NMR-Spektrums von **21** in Toluol-d<sub>8</sub> (500.13 MHz, 125.76 MHz).

Die  $^1\text{H}$ -Verschiebungen der Methylengruppen an beiden Enden der langen Alkylkette sind aufgrund ihrer Verschiebungen und Aufspaltungen zu Triplets auf den ersten Blick erkennbar. Aufgrund der  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -DQF-Korrelationen (Anhang 6.1.10) der Protonen H-1 mit H-2 einerseits und H-11 mit H-10 und H-9 andererseits konnten die Signale der Protonen H-2, H-9 und H-10 eindeutig zugeordnet werden.

Das in Abb. 3.22 aufgezeigte  $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Spektrum ermöglicht die Identifizierung der wichtigsten  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen im aliphatischen Bereich. Die Signale von C-1, C-2 und C-3 sind zum Teil ein charakteristisches Merkmal einer Alkylkette mit Diphenylphosphanylrest. Man erhält drei Resonanzen, aufgespalten in Dubletts durch die jeweilige Kopplung zu dem Phosphorkern, wobei die  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplung mit 16.3 Hz die größte darstellt. Während die Kohlenstoffsignale C-1 und C-2 durch ihre jeweilige Korrelation mit den Protonen H-1 und H-2 zugeordnet werden können, erfolgt die Zuordnung des Kohlenstoffs C-3 durch Vergleich mit Verbindung **11**. Im aromatischen Bereich liefern die *ipso*-Kohlenstoffkerne typischerweise ein Dublett bei 140.67 ppm mit einer  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplung von 14.9 Hz. Die *ortho*-Kohlenstoffkerne spalten bei 133.3 ppm mit einem  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Wert von 18.6 Hz in ein Dublett auf. Die Signale der *meta*- und *para*-Kohlenstoffatome der beiden Phenylringe sind ebenfalls für solche Verbindungen charakteristisch verschoben: Ein Singulett bei 129.78 ppm kann den *para*- $^{13}\text{C}$ -Atomen zugeordnet werden, ein Dublett bei 129.19 ppm ( $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 4.2$  Hz) den *meta*-Kohlenstoffen.

Erwartungsgemäß sieht das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (202.47 MHz) aus. Es erscheint ein Signal bei -16.64 ppm.

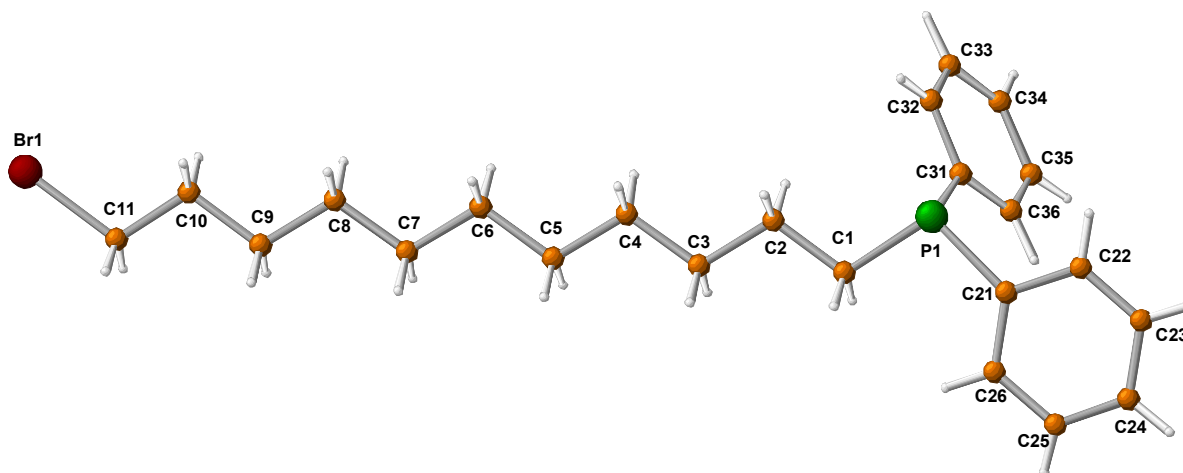
Im  $\text{FAB}^+$ -Spektrum von **21** erscheinen zwei Hauptsignale, zum einen der Molekülionenpeak bei  $m/z = 419$  und zum anderen das Phosphanoxid bei  $m/z = 435$ , letzteres bildet den Basispeak.

Die Linkervorstufe **21** kristallisierte aus einer Toluol-Lösung bei  $-30^\circ\text{C}$ . Die monokline Elementarzelle der Raumgruppe C2/c mit den Gitterparametern  $a = 18.047(2)$  Å,  $b = 7.5706(9)$  Å,  $c = 31.155(4)$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 95.447(2)^\circ$  und  $\gamma = 90^\circ$  beinhaltet vier Moleküle. Die Temperatur der Messung betrug  $100(2)$  K.

Die Kristallstruktur von 11-Bromundecyldiphenylphosphan (**21**) ist in Abbildung 3.23 wiedergegeben.

Das Phosphoratom ist mit einer Winkelsumme von  $303.8(13)^\circ$  pyramidal gebunden. Mit einem Torsionswinkel von  $2.1(24)^\circ$  befindet sich das Kohlenstoffatom (C-2)

nahezu auf der gleichen durch C1-P1-C21 gebildete Ebene und liegt mit einem Torsionwinkel von  $78.9(24)^\circ$  außerhalb der C1-P1-C31-Ebene.



**Abb. 3.23:** Molekülstruktur von **21** im Festkörper.

Sowohl die Bindungslängen der langen Alkylkette als auch der Phenylgruppen zeigen keine wesentlichen Unterschiede zu den Strukturdaten von Vergleichsverbindungen.<sup>[144]</sup> Das Gleiche gilt für die Planarität und Ausrichtung der Phenylringe. Die wichtigsten Strukturparameter sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

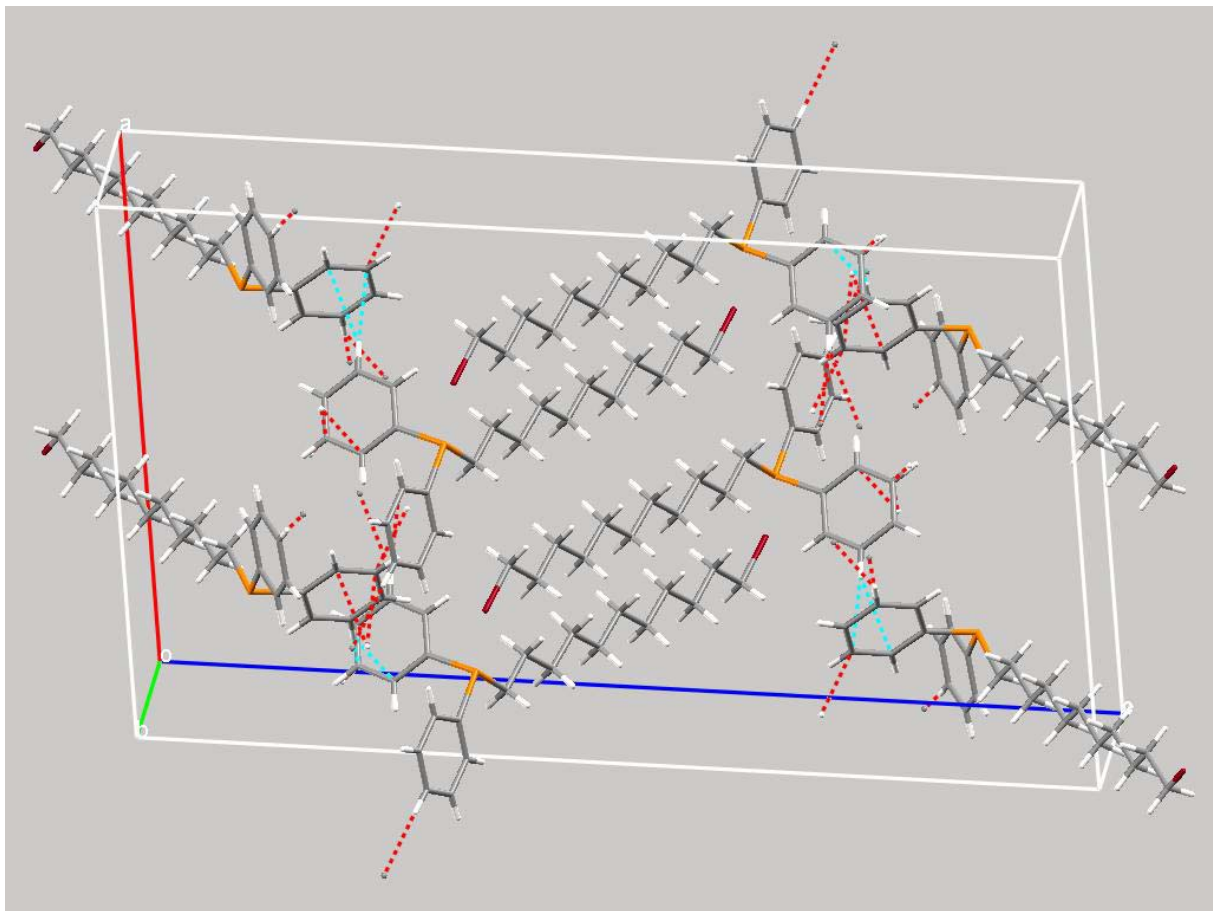
Bindung	Länge [pm]	Winkel	Wert [°]
P1-C1	184.3(3)	C1-P1-C21	102.88(13)
P1-C21	182.4(3)	C1-P1-C31	100.76(13)
P1-C31	183.5(3)	C21-P1-C31	100.16(13)
C1-C2	151.1(4)	Br1-C11-C10	111.5(2)
C11-Br1	195.3(3)	C2-C1-P1	111.8(2)
C11-C10	150.6(4)	C9-C10-C11	111.5(2)

**Tab. 3.5:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **21**.

(Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stellen in Klammern)

Interessant ist die Molekülorientierung im Kristallverband (Abb. 3.24). Neben der planparallelen Anordnung ihrer langen Alkylketten sind die Moleküle auch mit ihren aromatischen Diphenylphosphanylresten zueinander ausgerichtet. Die intermolekularen Abstände zwischen den Wasserstoffatomen der Alkylketten variieren

von 335.1 bis 346.4 pm. Jeder Phenylring der Diphenylphosphanyleinheit ist derart orientiert, dass eine Doppelbindung einerseits auf ein Wasserstoffatom eines benachbarten Phenylrings ausgerichtet ist, und andererseits eine Doppelbindung eines anderen Phenylrings auf ein Wasserstoffatom ausgerichtet ist. Aufgrund dieser speziellen Anordnung sind die intermolekularen Abstände zwischen den aromatischen Molekülteilen mit 284.1 pm wesentlich kleiner als zwischen den aliphatischen.



**Abb. 3.24:** Elementarzelle der Festkörperstruktur von **21**.

Die Synthese von Verbindung **22** kann, wie im Schema 3.16 (Seite 105) gezeigt, auf zwei Wegen erfolgen. Obwohl sich Verbindung **21** kristallin isolieren lässt, ist der Syntheseweg **1** die bevorzugte Variante. Der Grund hierfür ist nicht nur die diffizile Handhabung von 11-Bromundecyldiphenylphosphan unter den Bedingungen der Grignard-Reaktion, sondern auch der analytische Aspekt: der Verlauf der

Hydrophosphinierung kann mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie verfolgt werden. Zudem kann die Zugangsverbindung **20** ohnehin im Kugelrohr destilliert werden.

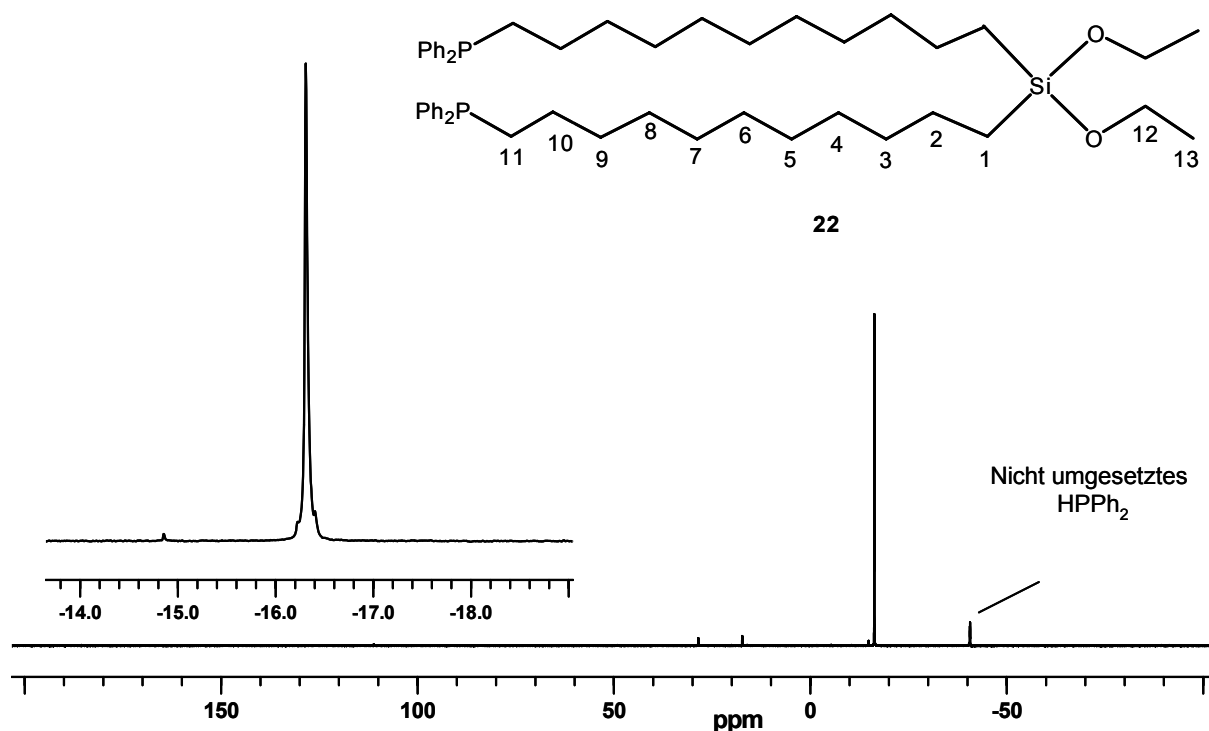
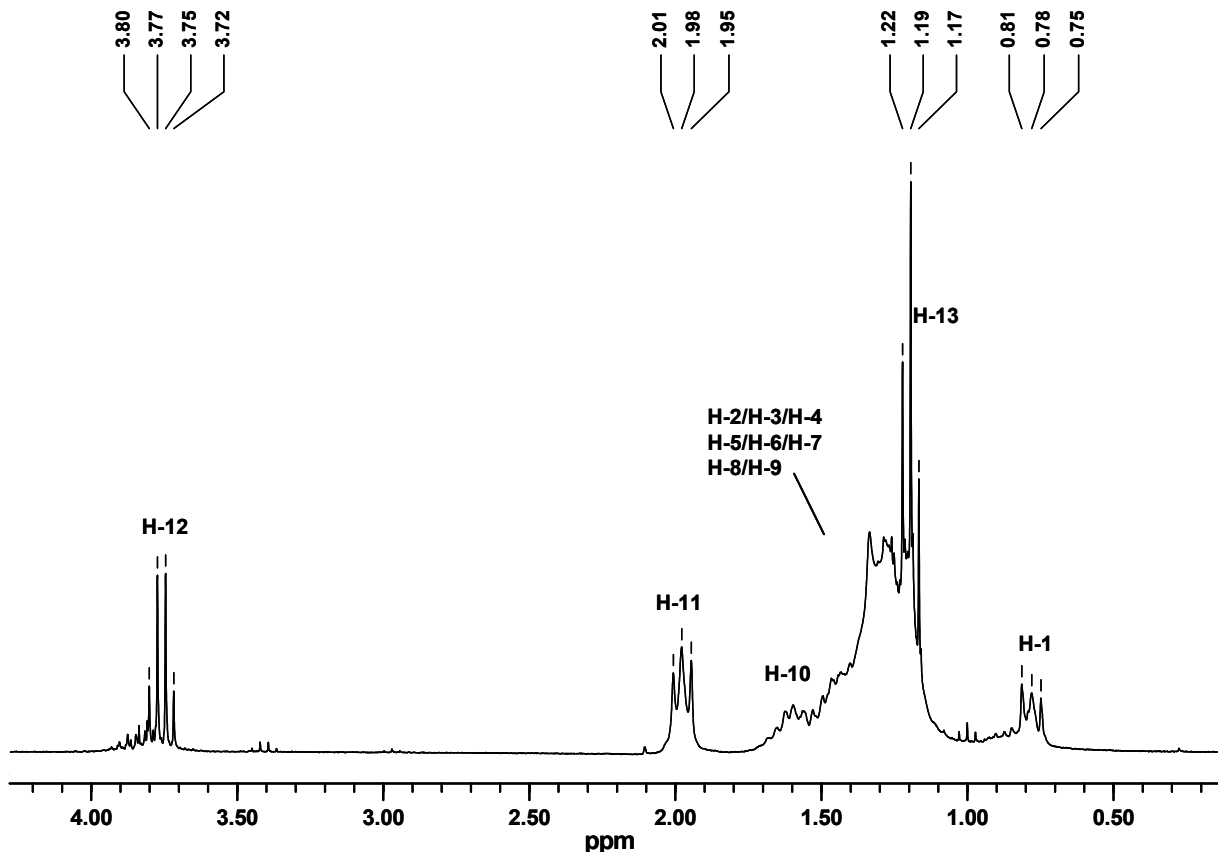


Abb. 3.25:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **22** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (101.26 MHz).

Der Chelatlinker **22** zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum eine charakteristische Verschiebung für diese Verbindungen, die als ein Singulett bei -16.31 ppm erscheint.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **22** (Abb. 3.26) sind die Signale der beiden Ethoxysilylgruppen durch ihre Aufspaltungen und Verschiebungen eindeutig zu erkennen. Sie erscheinen bei 3.76 ppm (Quartett für  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) und bei 1.19 ppm (Triplet für  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) mit einer  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 6.9 Hz. Als weiteres charakteristisches Protonensignal ist das zum Teil unsymmetrische Triplet bei 0.78 ppm, das man den zum  $^{29}\text{Si}$ -Atom benachbarten Methylengruppen zuordnen muss. Entscheidend für die Entstehung der Verbindung ist jedoch das Signal der dem Phosphoratom benachbarten Methylengruppe (C-11); dieses erscheint erwartungsgemäß als Triplet bei 1.98 ppm mit einer  $^3J(\text{H}-\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 7.6 Hz.





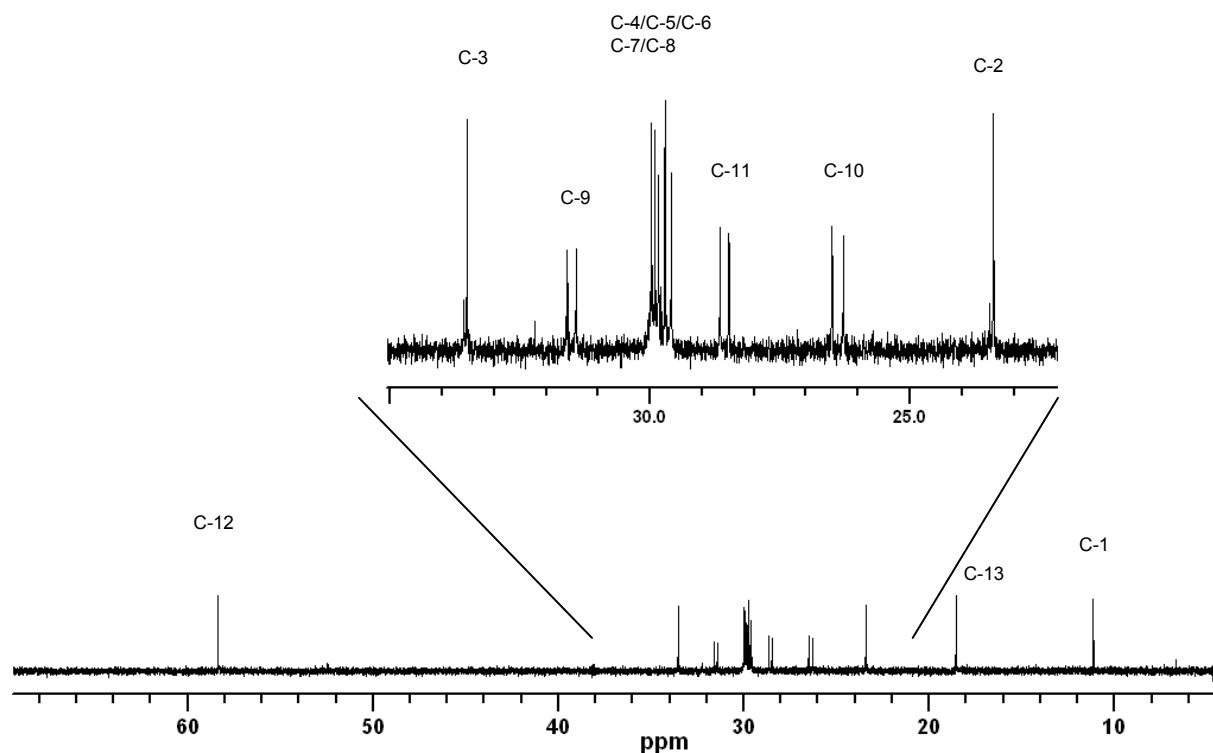
**Abb. 3.26:** Aliphatischer Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **22** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (250.13 MHz).

Im aromatischen Bereich finden sich zwischen 7.50 und 7.41 ppm die Signale der *ortho*-Protonen. Die weiteren Verschiebungen der *meta*- und *para*-Wasserstoffatome erscheinen zwischen 7.12 und 7.01 ppm.

Der alkyliche Bereich des  $^{13}\text{C}$ -Spektrums von **22** zeigt ein charakteristisches Bild. Neben den Signalen des Ethoxysilylrestes bei 58.37 und 18.55 ppm erscheint die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz des zum Silicium benachbarten C-1 bei 11.13 ppm. Die dem Phosphoratom benachbarten Kohlenstoffkerne zeigen typische Resonanzen mit Aufspaltung zum Dublett: C-9 bei 31.50 ppm mit  $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 12.4$  Hz; C-11 bei 28.57 ppm mit  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 12.5$  Hz und C-10 bei 26.39 ppm mit  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 16.4$  Hz. Die weiteren  $^{13}\text{C}$ -Zuordnungen im aliphatischen Bereich sind der Abbildung 3.27 zu entnehmen.

Im aromatischen Bereich erscheinen die *ipso*-Kohlenstoffkerne bei 139.99 ppm als Dublett mit  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 14.8$  Hz. Die *ortho*-Kohlenstoffkerne spalten ebenfalls zum Dublett auf bei 133.06 ppm mit  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C}) = 18.5$  Hz. Die *meta*-Kohlenstoffkerne

finden sich bei 128.57 ppm mit  ${}^3J({}^{31}\text{P}-{}^{13}\text{C}) = 6.5$  Hz. Die *para*-Kohlenstoffkerne erscheinen als Singulett bei 128.50 ppm.



**Abb. 3.27:** Aliphatischer Bereich des  ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **22** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (75.47 MHz).

Im Massenspektrum von **22** erhält man den Molekülionenpeak bei  $m/z = 797$  (3 %). Den Basispeak bildet das unter den Bedingungen der Massenspektrometrie entstehende Methylphenylphosphan bei  $m/z = 199.2$  (100 %). Das Fragment bei  $m/z = 339$  (32 %) entspricht der Abspaltung der Alkylkette mit ihrem Diphenylphosphanylrest. Der intensive Peak bei  $m/z = 185$  (75 %) ist auf die Abspaltung von Diphenylphosphan zurückzuführen.

Bei der lichtinduzierten Hydrophosphinierung, die zur Verbindung **21** führt, konnte als Nebenprodukt auch die Verbindung **23**<sup>[145]</sup> in Form farbloser Nadeln isoliert werden. Diese entstand vermutlich durch die Ablösung des möglicherweise gebildeten Triphenylalkylphosphoniumbromidliganden durch Wasser.

Die monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Gitterparametern  $a = 9.5182(1)$  Å,  $b = 17.6727(3)$  Å,  $c = 11.340(1)$  Å,  $\alpha = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 106.4620(2)^\circ$ ,  $\gamma =$

90.0° beinhaltet 4 Moleküle. Die Messtemperatur betrug 200(2) K. Die Röntgenstruktur ist in Abbildung 3.28 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungswinkel finden sich in Tabelle 3.6. Die Kristallstrukturdaten von **23** sind in guter Übereinstimmung mit denen der Literatur [145].

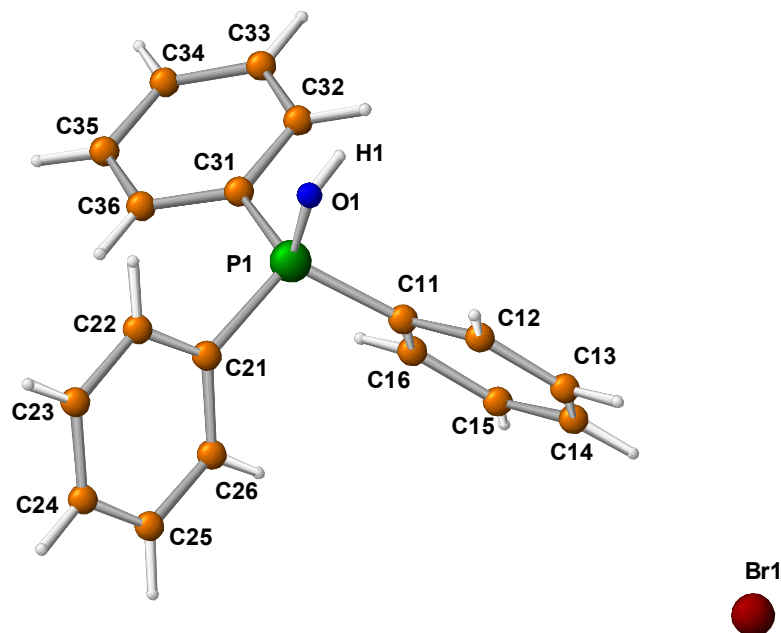


Abb. 3.28: Festkörperstruktur von **23**.

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Wert [°]
P1-O1	153.76(17)	C21-P1-C11	109.26(10)
P1-C11	178.5(2)	C21-P1-C31	112.08(9)
P1-C21	178.3(2)	C11-P1-C31	107.84(9)
P1-C31	178.0(2)	O1-P1-C31	112.08(10)
O1-H1	66(3)	O1-P1-C21	103.94(10)
C11-C12	139.0(3)	O1-P1-C11	111.64(9)

Tab. 3.6: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von **23**.

(Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stellen in Klammern)

Das Phosphoratom ist tetraedrisch von drei Phenylringen und einem Sauerstoffatom koordiniert. Die Bindungslängen des zentralen Phosphoratoms P1 zu den *ipso*-Kohlenstoffatomen betragen im Mittel 178.22(2) pm, während der Abstand zum

Sauerstoffatom O1 153.76(17) pm beträgt. Im Vergleich zu Triphenylphosphan (P-C 182.8(3) pm)<sup>[131a]</sup> sind die P-C-Bindungen wesentlich kürzer.

### 3.4 Boranaddukte der Phosphanliganden

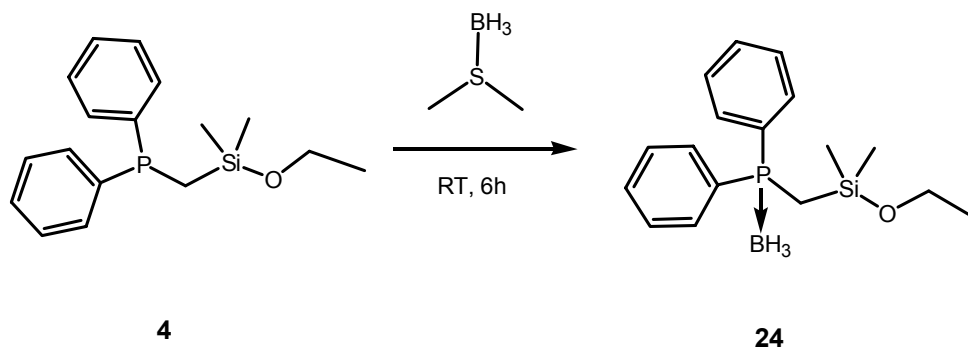
Während man in der Literatur eine große Zahl von Schutzgruppen für sauerstoff- und stickstoffhaltige funktionelle Gruppen findet,<sup>[146]</sup> ist zu Phosphanen vergleichsweise wenig bekannt, trotz ihrer ausgeprägten Nucleo- und Oxophilie. Boran als Schutzgruppe bietet mehr Vorteile als die früher verwendeten Methoden zur Schützung der Phosphane: Überführung in die entsprechenden Phosphanoxide oder –sulfide, zumal sich letztere nur unter drastischen Bedingungen, die viele funktionelle Gruppen nicht tolerieren, reduzieren lassen. Aufgrund der in Kap. 2.1.4 genannten Vorteile und angesichts analytischer Optionen (Kristallstrukturen) werden einige Linker in dieser Arbeit mit Boran als Schutzgruppe in die entsprechenden Boranaddukte überführt.

In den NMR-Spektren ist aufgrund des Lewis-sauren Charakters des Borans und dem damit einhergehenden –I-Effekt des Phosphorsubstituenten eine signifikante Verschiebung aller Signale zu tieferem Feld zu erwarten.

#### 3.4.1 Boranaddukt von Ethoxydimethyl(diphenylphosphanylmethyl)silan (**24**)

Durch Umsetzung des luftempfindlichen, farblosen Monophosphanliganden **4** mit äquimolarer Menge des Boran-Überträgers ( $\text{Me}_2\text{S}\cdot\text{BH}_3$ ) gemäß Schema 3.16 erhält man das Boranaddukt **24** in 84 % Ausbeute.

Der Boran-geschützte Linker **24** konnte im Gegensatz zu dem öligen Liganden **4** als farbloser Feststoff erhalten werden.



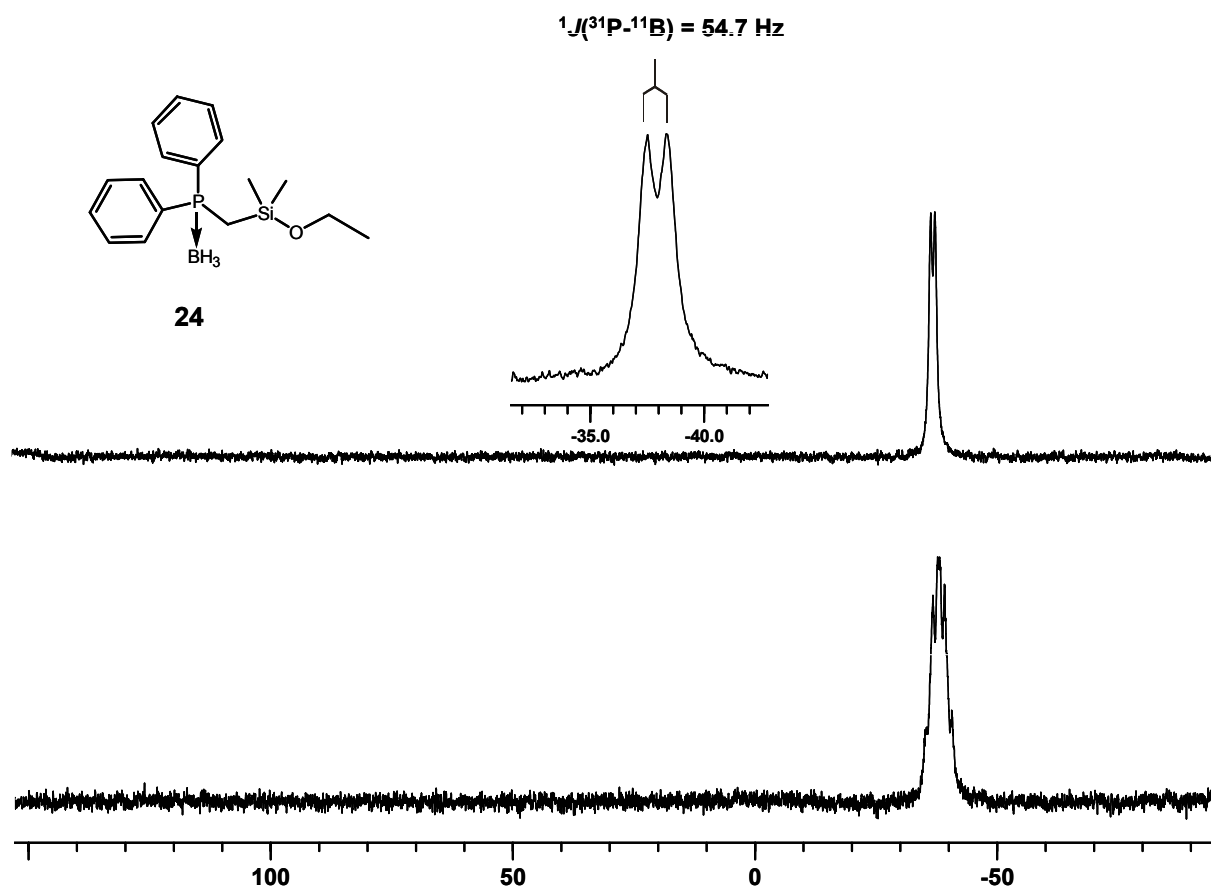
Schema 3.16: Synthese des Boranadduktes **24**.

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **24** weist im Vergleich zu **4** drei Unterschiede auf: Neben der spürbaren Tieffeldverschiebung aller  $^1\text{H}$ -Resonanzen und Aufspaltung des Signals der Methylenbrücke mit einer  $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 15.8 Hz in ein Dublett, beobachtet man im aliphatischen Bereich zwischen 0.5 und 1.6 ppm ein verbreitertes Signal, das man auf die drei Protonen am Boratom zurückführen muss. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **24** zeigt bis auf die auffällige Verschiebung der *ipso*-Kohlenstoffkerne bei 131.74 ppm und ihre Aufspaltung mit einer  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante von 11.5 Hz in Dubletts, keine wesentlichen Unterschiede im Vergleich zu Verbindung **4**. Im  $^{31}\text{P}$ -NMR erwartet man aufgrund der  $^1J(^{31}\text{P}-^{11}\text{B})$ -Kopplung ein Quartett; man beobachtet jedoch ein breites *pseudo*-Dublett ( $^1J(^{31}\text{P}-^{11}\text{B}) = 66.5$  Hz) mit zwei Schultern bei 13.13 ppm.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **24** (Abb. 3.29, Spektrum unten) findet sich eine charakteristische Verschiebung für Borane bei -37.96 ppm.<sup>[40]</sup> Aufgrund der Kopplungen des Borkernes zum Phosphor einerseits und zu den Wasserstoffkernen andererseits ist ein Doppelquartett zu erwarten. Aufgrund kurzer Relaxationszeiten von  $^{11}\text{B}$ , die zu einer erheblichen Verbreiterung der Signale führen, sind die erwarteten Kopplungen im unteren Spektrum in Abb. 3.29 nicht genug aufgelöst, so dass man die entsprechenden Kopplungskonstanten auch durch Variation von LB oder Gauß-Multiplikation nicht eindeutig bestimmen kann.

Im  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3.29, Seite 118) ist die  $^{11}\text{B}$ -Resonanz mit einer  $^1J(^{31}\text{P}-^{11}\text{B})$ -Kopplung von 64.7 Hz in ein Dublett aufgespalten.

Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum bildet der Molekülionenpeak bei  $m/z = 315$  gleichzeitig den Basispeak, was auf die hohe Stabilität der Verbindung hinweist. Ein weiterer intensiver Peak (58 %) entsteht durch Abspaltung des einen Phenylrings und des Ethoxysilylrestes bei  $m/z = 135$ .



**Abb. 3.29:** Vergleich des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums (unten) und des  $^1\text{H}$ -entkoppelten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums (oben) von **24** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64.14 MHz).

Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle des Boranadduktes **24** konnten aus Pentan bei  $-25 \text{ }^\circ\text{C}$  erhalten werden. Die monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $\text{C}2/c$  mit den Gitterparametern  $a = 27.886(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.194(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 14.376(3) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 114.427(3)^\circ$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$  beinhaltet 4 Moleküle.

Die Röntgenstruktur ist in Abbildung 3.30 wiedergegeben.

Die tetraedrische Koordination am Phosphor ist nicht ganz verwirklicht, da er von verschiedenen Substituenten mit unterschiedlichen Bindungslängen und Bindungswinkeln umgeben ist. Die Koordination am Phosphor entspricht eher einer trigonal pyramidalen Anordnung als einer tetraedrischen. Tabelle 3.7 gibt ausgewählte Bindungsabstände und -winkel wieder.

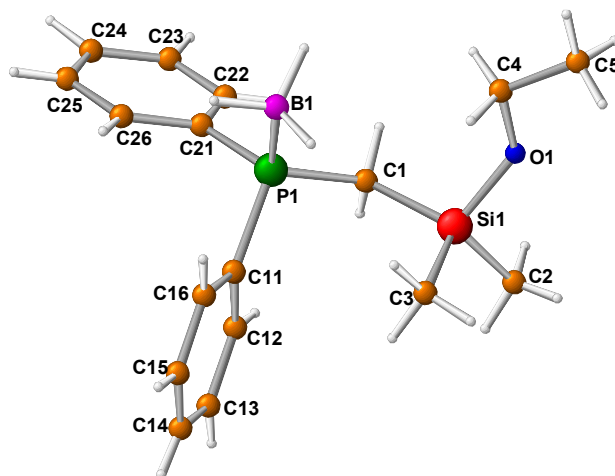


Abb. 3.30: Festkörperstruktur von **24**.

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Wert [°]
P1-B1	193.2(2)	C21-P1-C11	104.36(8)
P1-C1	181.1(2)	C21-P1-C1	107.15(9)
P1-C11	182.17(19)	C1-P1-C11	105.82(9)
P1-C21	182.3(2)	C21-P1-B1	110.59(10)
C1-Si1	190.1(2)	C1-P1-B1	114.20(11)
Si1-O1	165.26(15)	C11-P1-B1	114.02(11)
O1-C4	141.5(3)	P1-C1-Si1	120.19(11)

Tab. 3.7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **24**.  
(Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stellen in Klammern)

### 3.4.2 Boranaddukt von Bis[(diphenylphosphanyl)methyldimethylethoxysilan (**25**)

In Anlehnung an die in Kap. 2.1.4 und im Schema 3.16 vorgestellte Boranierungsmethode wird der Chelatligand **15** mit Boran-Dimethylsulfid umgesetzt und in den entsprechenden geschützten Phosphanlinker **25** überführt.

Die NMR-spektroskopische Analyse von Boranaddukt **25** zeigt im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bei 17.00 ppm ein verbreitertes Signal. Auch hier ist das erwartete Quartett nicht aufgelöst. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigen sich entsprechend zwei breite Signale zwischen 1.50 und 2.80 ppm, die man den Boranwasserstoffatomen zuordnen muss. Als weitere Signale erscheinen die  $^1\text{H}$ -Resonanzen des Silylethoxyrestes bei 3.28 ppm (Quartett) und 1.00 ppm (Triplett) mit einer  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplung von 6.9 Hz. Eine auffällige Verschiebung ist die des Protons der Methingruppe bei 3.85 ppm. Im Gegensatz zur Verbindung **15** spaltet sie mit einem  $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ -Wert von 15.5 Hz in ein Triplett auf und ist um 0.80 ppm weiter tieffeldverschoben. Die Protonen der Methylgruppen am Siliciumatom finden sich als Singulett im zu erwartenden Bereich bei 0.12 ppm. Im aromatischen Bereich wird aufgrund der ausgeprägteren Unsymmetrie im Vergleich zur Verbindung **15** die Inäquivalenz der Protonen an den Phenylringen deutlich. Man beobachtet für die *ortho*-Protonen jeweils zwei *pseudo*-Triplets bei 8.25 und 8.05 ppm. Die *meta*- und *para*-Protonen liefern für die vier Phenylringe zwei Multipletts bei 7.10-6.95 ppm und 7.00-6.88 ppm.

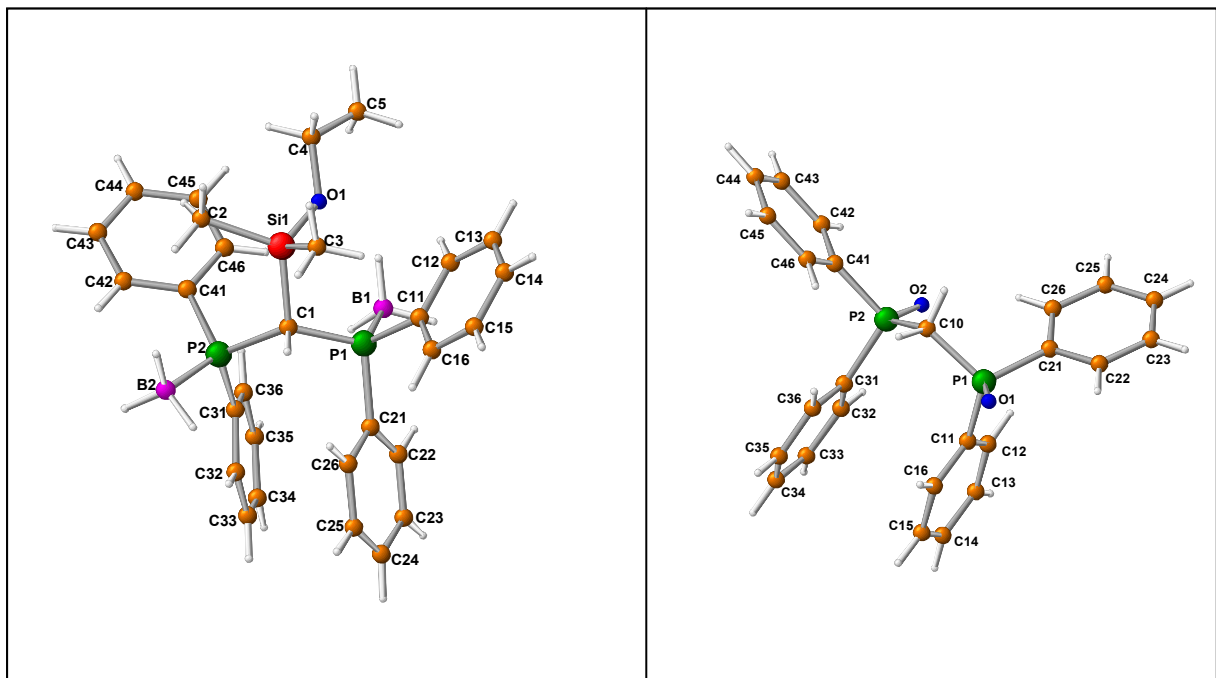
Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheint die Resonanz der Kohlenstoffkerne der Methylgruppen am Siliciumatom als Triplett bei 2.31 ppm mit einer  $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplung von 1.3 Hz. Die Kohlenstoffatome der Ethoxysilylgruppe finden sich gewöhnlich bei 58.53 ppm und 18.07 ppm. Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanz der Methinbrücke erscheint ebenfalls als Triplett bei 23.93 ppm, die dazugehörige  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstante beträgt 5.8 Hz. Die *ipso*-Kohlenstoffkerne erscheinen als Dublett bei 134.84 ppm mit einer  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten von 9.6 Hz und bei 134.33 ppm mit einem  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Wert von 10.4 Hz. Die *ortho*-Kohlenstoffkerne liefern zwei Dubletts: das erste bei 133.54 ppm mit einer  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplung von 9.5 Hz und das zweite bei 133.01 ppm mit einem  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Wert von 9.8 Hz. Die *para*-Kohlenstoffe finden sich als Singulett bei 128.51 ppm. Die *meta*-Kohlenstoffkerne sind verantwortlich für zwei Dubletts bei 128.66 und 128.53 ppm, die dazugehörigen  $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplungen betragen jeweils 12.4 und 12.5 Hz.

Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum von **25** erscheint der Molekülionenpeak bei  $m/z = 514$ .

Das Boranaddukt **25** kristallisierte aus einer Toluol-Lösung bei Raumtemperatur. Die trikline Elementarzelle der Raumgruppe P-1 mit den Gitterparametern  $a = 10.102(2)$



$\text{\AA}$ ,  $b = 11.898(3) \text{\AA}$ ,  $c = 13.743(3) \text{\AA}$ ,  $\alpha = 76.808(5)^\circ$ ,  $\beta = 73.198(4)^\circ$  und  $\gamma = 65.496(4)^\circ$  beinhaltet 2 Moleküle. Die Temperatur der Messung betrug  $100(2) \text{ K}$ . Aufgrund der Ähnlichkeiten zwischen den Phosphanboranen und ihren analogen Phosphanoxiden, sind Vergleiche zwischen den beiden Systemen sinnvoll. Die Abbildung 3.31 zeigt die Festkörperstruktur von **25** im direkten Vergleich zu dem dppm-Dioxid-Analogen, das im Rahmen dieser Arbeit erhalten und röntgenographisch charakterisiert wurde.



**Abb. 3.31:** Kristallstrukturen von **25** und dppm-Dioxid im direkten Vergleich.

Auffällig bei beiden Strukturen ist die *trans*-ständige Position der Borangruppen bzw. Sauerstoffatome. Sieht man von den Bindungsabständen des Phosphoratoms zum Boratom einerseits und zum Sauerstoffatom andererseits ab, so weisen die Bindungslängen in **25** und ihre Analoga im dppm-Dioxid keine nennenswerten Unterschiede auf. Die P1-P2-Abstände sind mit  $317.7 \text{ pm}$  bei **25** und  $317.8 \text{ pm}$  im dppm-Dioxid (Bild rechts in Abb. 3.31) fast identisch. Zum Vergleich beträgt dieser Abstand  $299.7(5) \text{ pm}$  beim ungeschützten Chelatlinker **15**. Tabelle 3.8 stellt die wichtigsten Bindungslängen vergleichend zusammen.

Bindungslängen in <b>25</b> [pm]		Bindungslängen in dppm-Dioxid [pm]	
P1-B1	192.8(2)	P1-O1	148.52(14)
P2-B2	192.7(2)	P2-O2	148.28(14)
P1-C1	184.77(17)	P1- C10	181.53(19)
P1-C11	182.04(18)	P1-C11	180.7(2)
P1-C21	182.34(18)	P1-C21	179.91(19)
P2-C1	185.91(17)	P2-C10	181.30(19)
P2-C31	182.13(17)	P2-C31	180.4(2)
P2-C41	181.02(17)	P2-C41	180.5(2)

**Tabelle. 3.8:** Bindungslängen von **25** und dppm-Dioxid im direkten Vergleich.

Vergleicht man die P-C-P-winkel von Verbindung **25** und dppm-Dioxid einerseits miteinander und andererseits mit Verbindung **15**, so fällt auf, dass die Boranierung oder Oxidation des dppm-artigen Liganden zu einer erheblichen Aufweitung dieses Winkels führt. Hier macht sich also die Abwesenheit des freien Elektronenpaars an den Phosphoratomen bemerkbar. Tabelle 3.9 stellt die wichtigsten Bindungswinkel von **25** und von dppm-Dioxid vergleichend zusammen.

Bindungswinkel in <b>25</b> [°]		Bindungswinkel in dppm-Dioxid [°]	
P1-C1-P2	117.95(9)	P1-C10-P2	119.96(11)
B1-P1-C1	119.13(8)	O1-P1-C10	110.40(9)
B2-P2-C1	106.69(9)	O2-P2-C10	113.62(9)
B2-P2-C31	110.61(9)	O2-P2- C31	113.15(9)
B2-P2-C41	115.41(9)	O2-P2-C41	112.44(9)
B1-P1-C11	109.44(9)	O1-P1-C11	111.20(10)
B1-P1-C21	111.74(8)	O1-P1-C21	111.62(9)
B1-P1-C1	119.13(8)	O1-P1-C10	110.40(9)

**Tabelle. 3.9:** Bindungswinkel von **25** und dppm-Dioxid im direkten Vergleich.

### 3.4.3 Schätzung von [(Diethylphosphanyl)(diphenylphosphanyl)methyl]dimethylethoxysilan (26)

Der unsymmetrische Chelatlinker **16** wird gemäß Schema 3.16 (Seite 116) in das entsprechende Boranaddukt **26** überführt. Die ausgeprägte Unsymmetrie von **26** macht sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bemerkbar. Besonders auffällig ist hier die Diastereotopie der Protonen der Ethoxygruppe H-2<sub>a</sub> und H-2<sub>b</sub>, die daher in zwei getrennte Signale aufgespalten werden. Beide Protonen koppeln mit einer  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 6.9 Hz mit den Protonen der Methylgruppe H-1 und koppeln ebenfalls mit einer geminalen  $^2J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplung von 10.1 Hz miteinander, sodass für jedes Proton ein Doppelquartett erscheint.

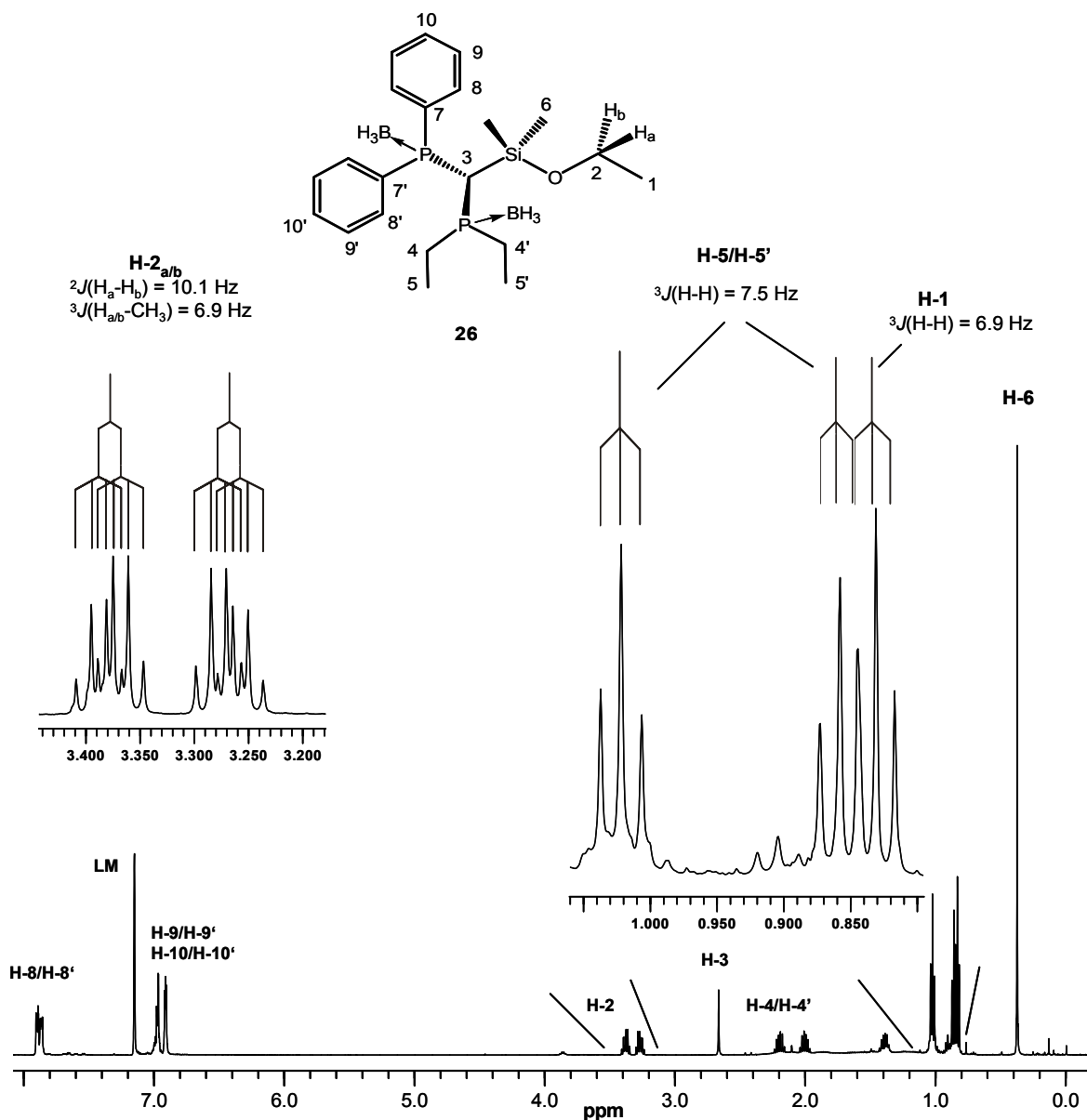


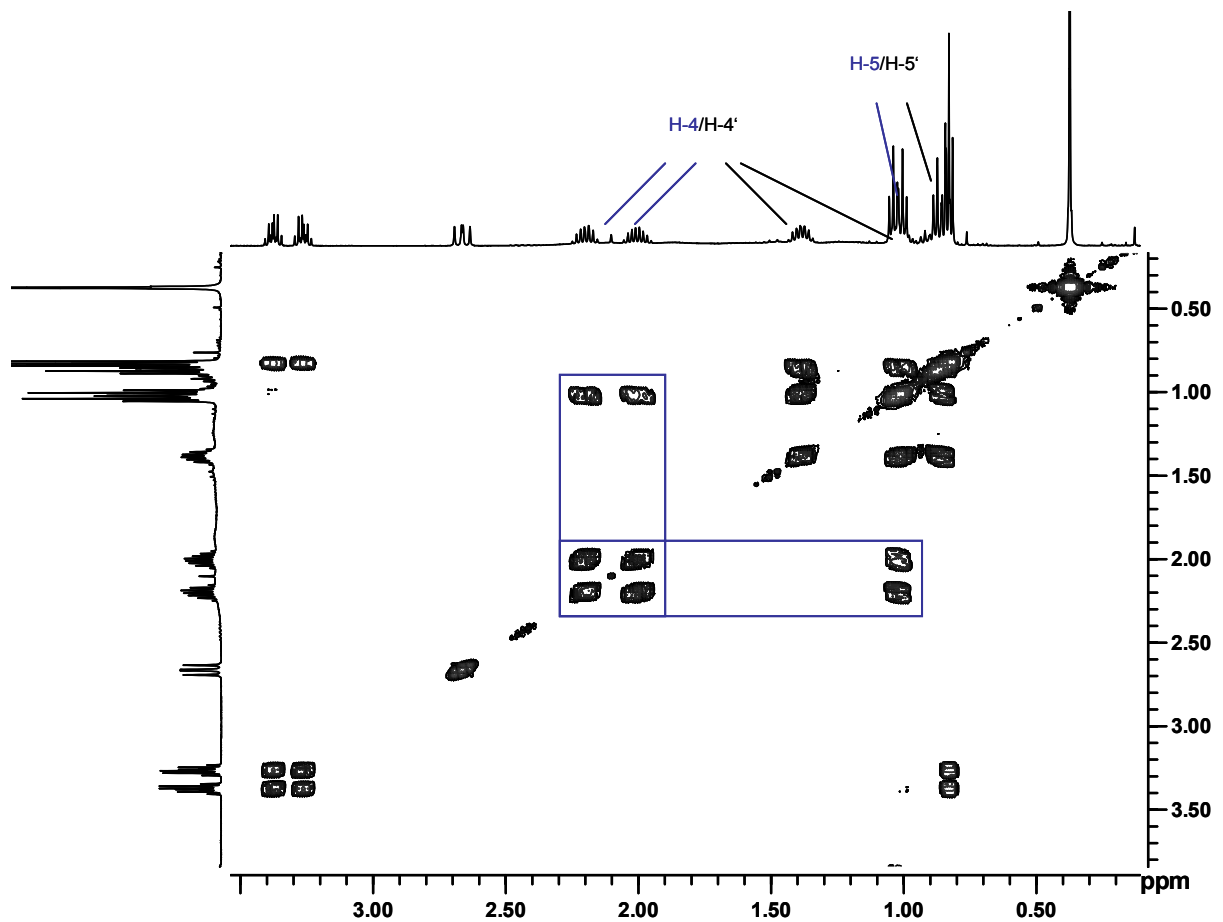
Abb. 3.32:  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum von **26** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (500.13 MHz).

Deutlich zu erkennen im  $^1\text{H}$ -Spektrum sind auch die  $^1\text{H}$ -Resonanzen der Methylgruppen am Silicium bei 0.37 ppm und das Signal des Protons der Methingruppe H-3 bei 2.66 ppm. Letzteres spaltet im  $^{31}\text{P}$ -gekoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgrund seiner Kopplungen zu den beiden Phosphorkernen in ein Doppeldublett auf. Die dazugehörigen  $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten betragen 13.5 und 14.7 Hz. Weiterhin erscheinen bei ca. 1.95 und 1.12 ppm zwei sehr breite Peaks, die typisch für die Protonen der Borangruppen sind.

Die Zuordnung der Signale der Protonen der Methylgruppe des Silylrestes einerseits und die der Diethylphosphanylprotonen andererseits ist aufgrund der Überlagerungen und ( $^{31}\text{P}-^1\text{H}$ )-Kopplungen der Ethylprotonen nicht ohne weiteres möglich. Eine vollständige Klärung bringt die Aufnahme eines  $^{31}\text{P}$ -entkoppelten  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums, kombiniert mit Korrelationsspektren.

Abbildung 3.32 zeigt das  $^1\text{H}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektrum von **26**. Obwohl das  $^1\text{H}$ -Signal des Methylrestes der Ethoxygruppe immer noch von einer  $^1\text{H}$ -Resonanz von H-5/H-5' überlagert wird, kann es aufgrund der  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 6.9 Hz eindeutig zugeordnet werden; dies wird auch durch das in Abb. 3.33 gezeigte  $^1\text{H},^1\text{H}$ -DQF-COSY-NMR-Spektrum bestätigt. Die diastereotopen Protonen H-5 und H-5' weisen eine  $^3J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ -Kopplung von 17.3 Hz zusätzlich zu ihrer  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplung auf und erscheinen bei 0.86 und 1.02 ppm. Drei von den vier diastereotopen Protonen H-4 und H-4' überlagern sich mit den Protonen der Borangruppen und ein Proton überlagert sich bei 0.99 ppm vollständig mit den Signalen der Protonen H-5/H-5'. Weiterhin wird das überlagerte diastereotope Proton (am C-4 oder C-4') durch seine Korrelationen erkannt.

Die  $^1\text{H}$ -Signale bei 2.15 und 2.00 ppm korrelieren miteinander und mit den Protonen der Methylgruppe bei 1.02 ppm. Dies bedeutet, dass sie beide einer Ethylgruppe des Phosphanylrestes angehören. Gleiches gilt für die andere Ethylgruppe, deren Ethylenprotonen bei 1.39 und 0.99 ppm mit der Methylgruppe bei 0.86 ppm korrelieren. Jedoch ermöglicht das  $^1\text{H},^1\text{H}$ -DQF-COSY-NMR-Spektrum in Abb. 3.33 keine exakte Aussage über die absolute Zuordnung von H-4 versus H-4' bzw. H-5 versus H-5'. Man kann lediglich H-4/H-5 und H-4'/H-5'-Zugehörigkeiten sowie die chemischen Verschiebungen angeben, sodass die dort getroffenen Zuordnungen vertauschbar sind.

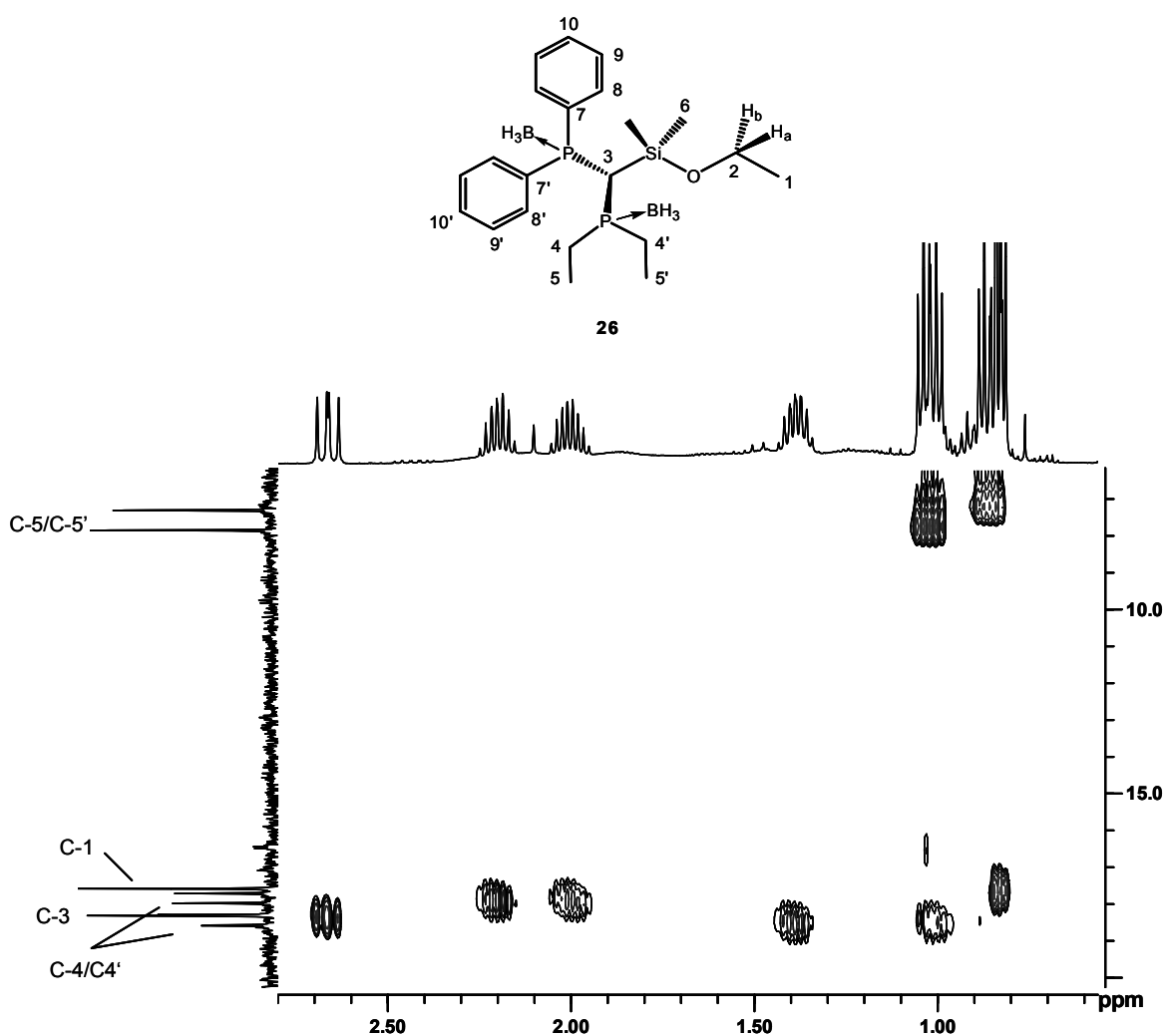


**Abb. 3.33:** Aliphatischer Bereich des  $^1\text{H},^1\text{H}$ -DQF-COSY-NMR-Spektrums von **26** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (500.13 MHz).

Im aromatischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **26** zeigt sich die Diastereotopie der beiden Phenylringe deutlich. Die *ortho*-Protonen der beiden Phenylringe zeigen dementsprechend zwei Signale; beide mit Aufspaltungen mit verschiedenen  $J$ -Größen zum Doppeldublett. Die dazugehörigen  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplungen betragen 7.4 bzw. 6.7 Hz und 2.2 bzw. 2.9 Hz für die  $^3J(^1\text{H}-^1\text{H})$ -Kopplungen. Die *meta*- und *para*-Protonen H-10/H-10' bzw. H-9/H-9' erscheinen von 6.98 bis 6.96 ppm und von 6.90 bis 6.91 ppm.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **26** erscheinen im Hochfeld bei 2.15 und 3.01 ppm die Signale der Kohlenstoffkerne am Siliciumatom jeweils als Singulett. Die diastereotopen Kohlenstoffatome C-5 und C-5' weisen keine Kopplungen zu den Phosphoratomen auf und erscheinen ebenfalls als Singuletts bei 8.22 und 7.67 ppm.

Die  $^{13}\text{C}$ -Resonanzen des Ethoxysilylrestes erscheinen erwartungsgemäß bei 58.67 ppm und 17.94 ppm. Mit Hilfe des  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Spektrums von **26** in Abb. 3.34 konnte die Zuordnung von C-3 gemacht werden. Interessanterweise ist die gewöhnliche  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplung nicht zu beobachten. Die Kohlenstoffkerne C-4 und C-4' konnten trotz ihrer Korrelationen nicht eindeutig bestimmt werden, denn auf den ersten Blick erscheinen drei korrelierende Resonanzen. Zu erwarten sind jedoch entweder zwei Signale, falls C-4/C-4' keine Kopplungen zum Phosphorkern besitzen, oder zwei Dubletts mit den entsprechenden  $^{31}\text{P}-^{13}\text{C}$ -Kopplungen.

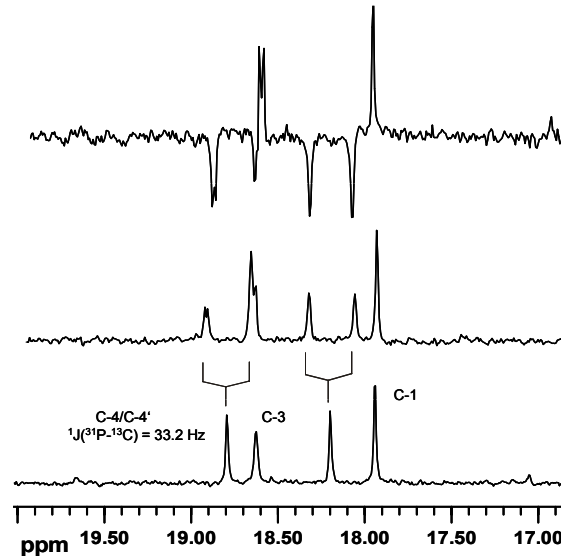


**Abb. 3.34:** Ausschnitt aus dem  $^1\text{H},^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Spektrum von **26** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (500.13 MHz, 125.47 MHz).

Eine endgültige Klärung bringen die Aufnahmen eines  $^{31}\text{P}$ -entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums und eines DEPT135-Spektrums. Die erste Methode ermöglicht zwar die

Zuordnung der in Frage kommenden  $^{13}\text{C}$ -Kerne, aber ein zusätzliches DEPT-Spektrum wird diese zweifelsfrei bestätigen.

Im  $^{31}\text{P}$ -entkoppelten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (Abb. 3.35, Bild unten) finden sich neben dem bereits zugeordneten C-1 drei weitere  $^{13}\text{C}$ -Signale, die den Kohlenstoffkernen C-4, C-4' und C-3 zugeordnet werden müssen. Aufgrund ihrer Kopplungen zum  $^{31}\text{P}$ -Kern spalten C-4 und C-4' mit einer Kopplungskonstanten von  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$  von 33.2 Hz in Dubletts auf. Diese Kopplung ist auch gut erkennbar im DEPT135-Spektrum (Abb. 3.35, oben).



**Abb. 3.35:** Zuordnung der C-4/C-4' mit Hilfe der DEPT135- und  $^{13}\text{C}\{^{31}\text{P}\}$ -NMR-Spektren.

Im normalen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum konnte aufgrund der Überlagerung der koppelnden C-4/C-4'-Kerne mit der  $^{13}\text{C}$ -Resonanz des Kohlenstoffkerns C-3 keine eindeutige Zuordnung gemacht werden.

Im aromatischen Bereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **26** spalten bei 133.09 und 132.79 ppm die *ortho*-Kohlenstoffkerne in zwei Dubletts auf mit einer  $^2J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Konstanten von 9.5 Hz. Typisch für Boranaddukte ist die Verschiebung der *ipso*-Kohlenstoffkerne. Wegen nicht vorhandener Korrelationen im  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Spektrum und ihres Verschwindens im DEPT135-Spektrum konnten diese ebenfalls eindeutig bestimmt werden. Während ein *ipso*-Kohlenstoffkern mit einem  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Wert von 39.7 Hz bei 132.21 ppm in ein Dublett aufspaltet, erscheint der andere *ipso*- $^{13}\text{C}$ -Kern mit einer  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Konstanten von 38.3 Hz ebenfalls als Dublett bei 131.93 ppm.

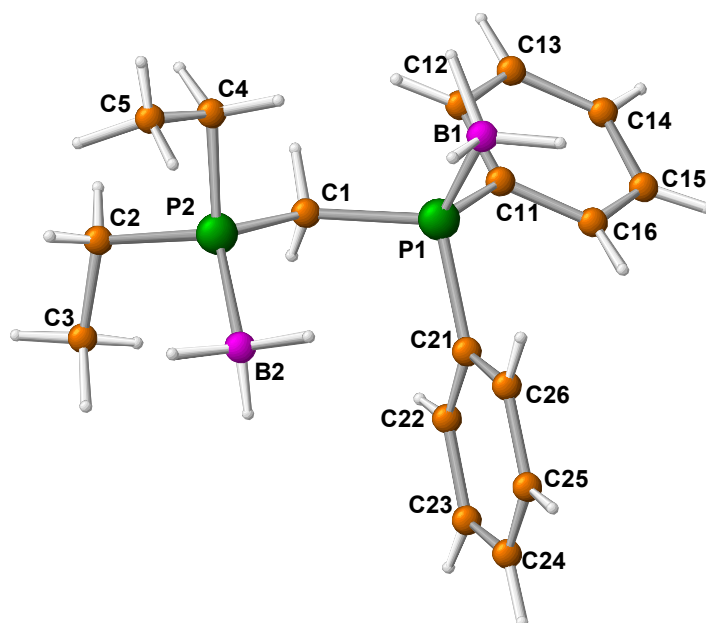
Die Resonanzen der Kohlenstoffkerne in der *para*-Position erscheinen bei 131.28 und 130.97 ppm jeweils mit einer  $^4J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplung von 2.5 Hz als Dublett. Die *meta*-Kohlenstoffkerne erscheinen als Dubletts bei 128.58 und 128.79 ppm. Ihre  $^3J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplungen betragen jeweils 10.1 bzw. 10.2 Hz.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **26** (Anhang 6.1.13) sind aufgrund der Breite der Signale die zwei erwarteten Doppelquartetts nicht beobachtbar. Es erscheinen zwei *pseudo*-Dubletts bei 28.4 und 15.1 ppm. Diese konnten durch  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -Korrelationspektroskopie eindeutig zugeordnet werden. Das Signal bei 28.4 ppm entspricht der  $^{31}\text{P}$ -Resonanz des Diethylphosphanylrestes und das Signal bei 15.1 ppm entspricht folglich dem Phosphorkern der Diphenylphosphanylgruppe. Der Vergleich der beiden Resonanzen mit denen der Verbindungen **24** und **27** liefert das gleiche Ergebnis.

Sowohl im  $^{11}\text{B}$ -NMR- als auch im  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **26** ist aufgrund der Verbreiterung der Signale nur eine unstrukturierte Resonanz bei ca. -36 ppm zu beobachten. Diese Verschiebung ist typisch für Phosphorborane und erscheint im zu erwartenden Bereich (Vergleiche hierzu mit Verbindungen **24** und **27**).

Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum von **26** erscheint der Molekülionenpeak bei  $m/z = 418$  (8 %). Das durch Abspaltung einer Borangruppe entstehende Fragment bei  $m/z = 403$  bildet den Basispeak (100 %).

Beim Versuch, das Boranaddukt **26** zu kristallisieren, trat teilweise Zersetzung ein. Es konnte ein farbloser Einkristall isoliert werden, der mit Hilfe einer Einkristallröntgenstrukturanalyse identifiziert werden konnte. Dabei handelt es sich um den durch Abspaltung des Dimethylethoxysilylrestes entstehenden, geschützten, unsymmetrischen Chelatligand ohne Linkeranteil. Offensichtlich wirkt hier die Ethoxysilylgruppe als Abgangsgruppe, die durch Einwirkung von  $\text{BH}_3$  abgespalten wird.



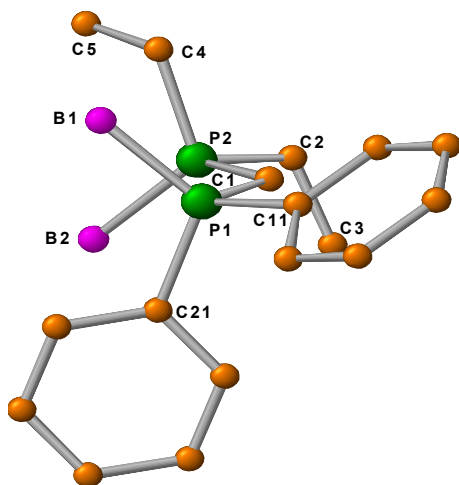
**Abb. 3.36:** Kristallstruktur von  $\text{Et}_2(\text{BH}_3)\text{PCH}_2\text{P}(\text{BH}_3)\text{PPh}_2$ .



Die monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $P2_1$  mit den Gitterparametern  $a = 9.842(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 9.499(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.747(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.0^\circ$ ,  $\beta = 109.962(2)^\circ$ ,  $\gamma = 90.0^\circ$  beinhaltet 2 Moleküle. Die Messtemperatur betrug  $100(2) \text{ K}$ . Die Kristallstruktur ist in Abbildungen 3.36 und 3.37 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen sowie Bindungswinkel finden sich in Tabelle 3.10.

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Wert [°]
P1-B1	192.2(2)	P1-C1-P2	118.04(11)
P1-C1	182.9(2)	B1-P1-C1	115.34(10)
P1-C11	182.07(19)	B1-P1-C11	114.90(10)
P1-C21	182.04(19)	B1-P1-C21	114.90(10)
P2-B2	190.9(3)	B2-P2-C2	112.56(12)
P2-C1	182.9(2)	B2-P2-C-4	115.86(13)
P2-C2	182.2(2)	B2-P2-C1	116.60(10)
P2-C4	182.7(2)	C1-P2-C2	102.48(10)
C2-C3	152.0(4)	C1-P2-C4	104.08(11)
C4-C5	152.6(4)	C1-P1-C11	104.24(10)
C11-C12	139.8(3)	C1-P1-C21	105.48(9)
C11-C16	139.9(3)	C11-P1-C21	105.77(9)

**Tab. 3.10:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] der Kristallstruktur in Abb. 3.36. (Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stellen in Klammern)



**Abb. 3.37:** Blick entlang der P1-P2-Richtung von Diethylphosphanyldiphenylphosphanyl-methan-Boranaddukt. Der Übersichtlichkeit halber sind die Wasserstoffatome nicht dargestellt. Die Boran-  
gruppen stehen gauche (syn-klinal) zueinander.

In Bezug auf die Koordination an jedem einzelnen der beiden Phosphoratome zeigt die Festkörperstruktur in Abb. 3.36/37 keine wesentlichen Unterschiede zu der Festkörperstruktur der Verbindung **25**. Auch hier ist eine Pyramidalisierung am Phosphor, die durch die Länge der P-B-Bindung begünstigt wird, deutlich zu erkennen. Vergleicht man jedoch die Position der beiden Borangruppen zueinander, so fällt auf, dass in Abb. 3.37 im Gegensatz zur Verbindung **25** keine *trans*-ständige Anordnung vorliegt, sondern eine *gauche*-Konformation. Mit Torsionswinkeln von  $52.9(17)^\circ$  zur P1-C1-P2-Ebene für das Boratom B1 und  $47.9(19)^\circ$  für das Boratom B2, besitzen die Boratome nahezu die gleiche Neigung zur P1-C1-P2-Ebene. Der P1-P2-Abstand beträgt  $313.7(5)$  pm und ist damit nur geringfügig kleiner als bei **25** ( $317.7$  pm).

### 3.4.4 Boranaddukt von Ethoxydimethyl(di-*tert*-butyl)phosphanylmethylsilan

In Anlehnung an die in Schema 3.16 (Seite 116) abgebildete Boranierungsmethode wird der monodentate Phosphanlinker **14** in das entsprechende Boranaddukt **27** überführt.

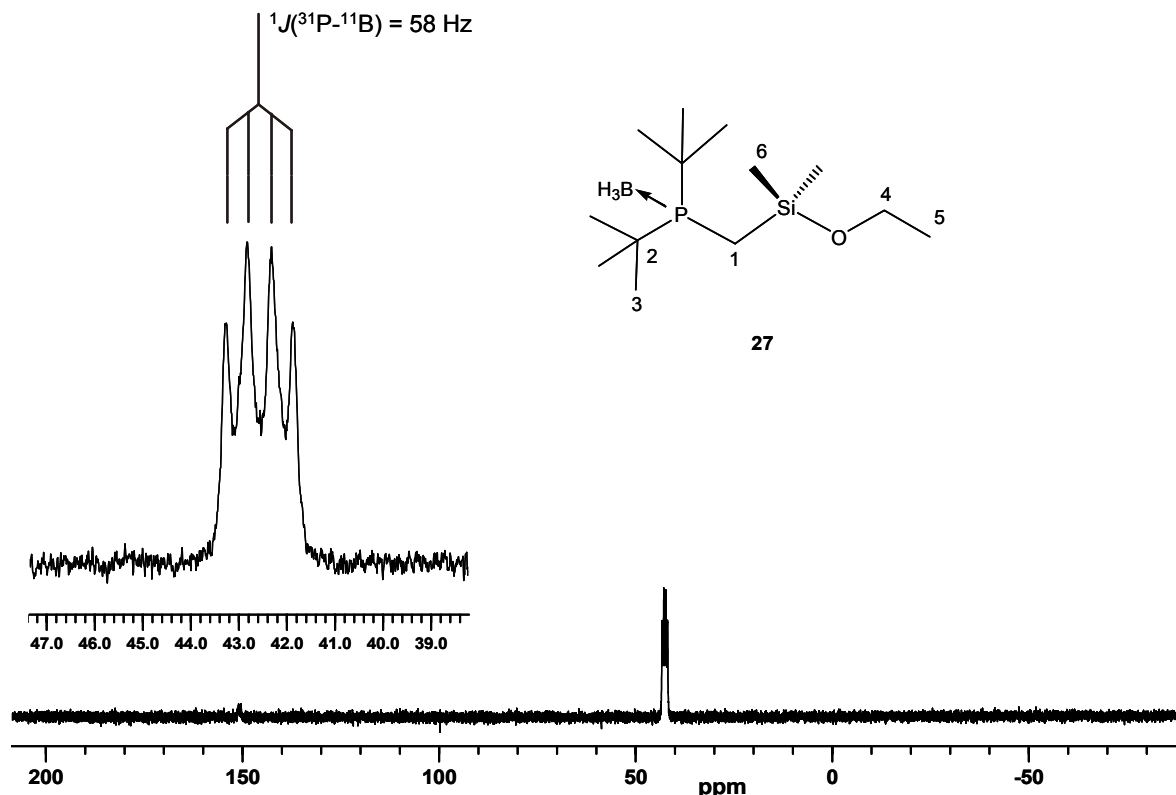
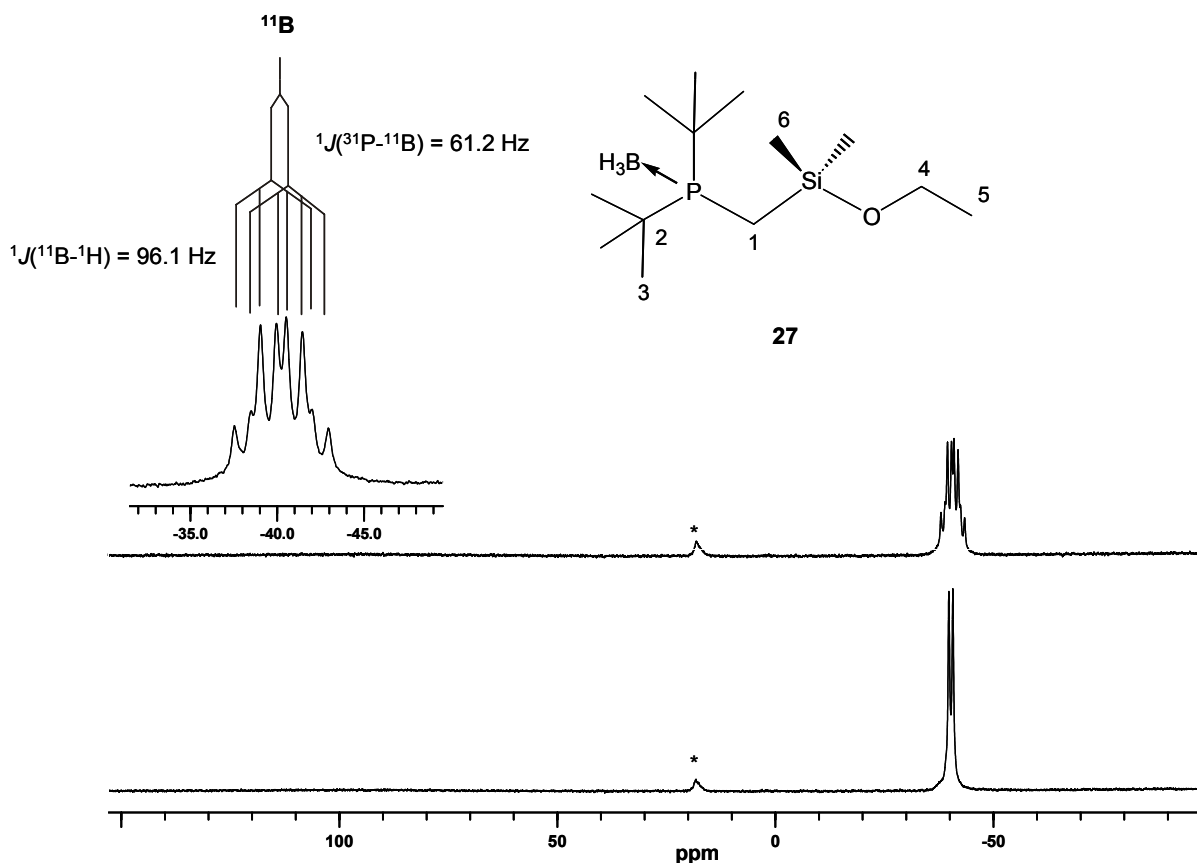


Abb. 3.38:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **27** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (121.49 MHz).

Im Gegensatz zu den Boranaddukten **24**, **25** und **26** ist im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **27** die  $^{31}\text{P}$ -Resonanz gut aufgelöst und erscheint als Quartett mit einer  $^1J(^{31}\text{P}-^{11}\text{B})$ -Kopplung von 58 Hz. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **27** ist bis auf die auffällige, ziemlich große  $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante der Methylenprotonen H-1 nahezu identisch mit dem der Ausgangsverbindung **14**. Die  $^2J(^{31}\text{P}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante beträgt 13.9 Hz und nur 3.2 Hz im Falle des ungeschützten Linkers **14**. Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Boranadduktes **27** weist in Bezug auf die chemischen Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Kerne keinen wesentlichen Unterschied zur Verbindung **14** auf. Aber auch in diesem Fall ist die  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplung des Kohlenstoffkernes zwischen dem Siliciumatom und dem Phosphoratom auffällig. Die  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplung beträgt 17.1 Hz und ist somit wesentlich kleiner als die  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplung (43.8 Hz) von C-1 in der Ausgangsverbindung **14**.

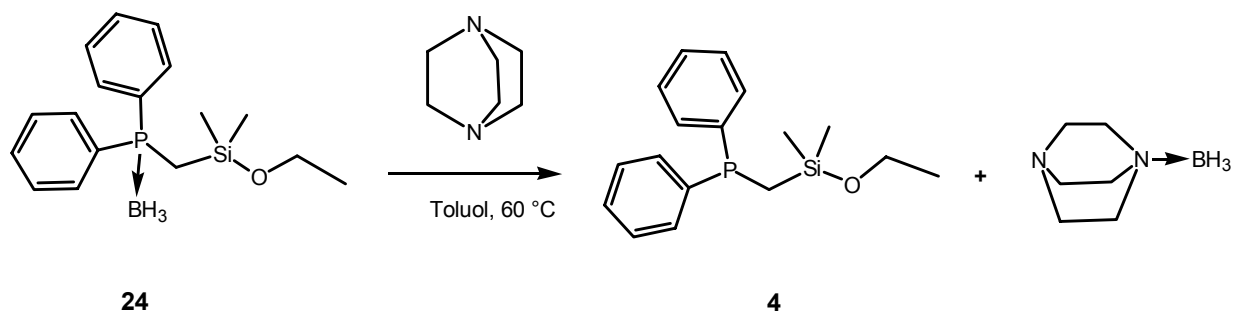


**Abb. 3.39:**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum (oben) und  $^{11}\text{B}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum (unten) von **27** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64.14 MHz).  
\* Die Sterne kennzeichnen den Glaspeak des NMR-Röhrchens.

Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von **27** (Abb. 3.39) findet sich bei  $-40.25$  ppm das Signal des  $^{11}\text{B}$ -Kernes der Borangruppe. Aufgrund seiner Kopplungen einerseits zu Phosphor und andererseits zu den Boranprotonen spaltet es in ein Doppelquartett auf. Mit  $96.1$  Hz ist die  $^1J(^{11}\text{B}-^1\text{H})$ -Kopplungskonstante wesentlich größer als die Kopplungskonstante von  $^1J(^{31}\text{P}-^{11}\text{B})$  mit  $61.2$  Hz.

Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum von **27** erscheint der Molekülionenpeak bei  $m/z = 275$  zugleich als Basispeak. Ein weiterer Peak entsteht bei  $m/z = 102$  (26 %) und entspricht dem abgespaltenen Silylrest.

### 3.4.5 Entschützung des Boranaddukts **24**

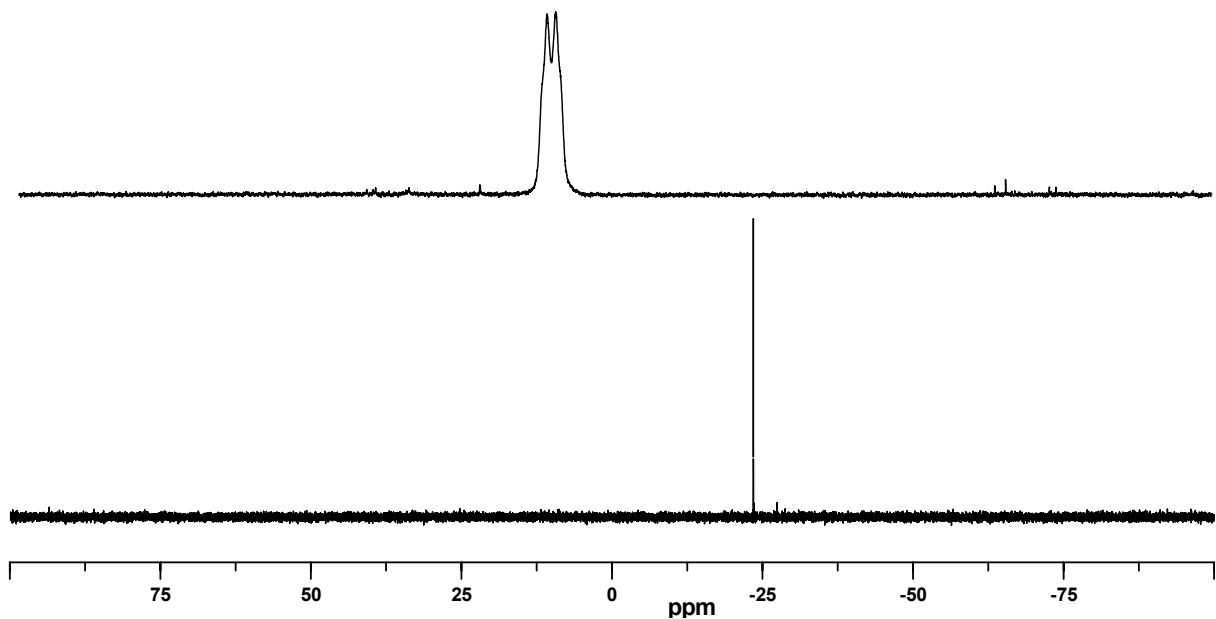


**Schema 3.17.** Entschützung in homogener Phase.

Zum Einsatz als Ligand müssen Phosphanlinker-Boranaddukte entschützt werden, denn erst danach ist das Phosphoratom wieder zur Komplexierung eines Metalls befähigt. Für diesen Schritt gibt es einige Varianten in der Literatur, die in Einzelschritten ablaufen oder in einer Eintopfreaktion. Die günstigste beschriebene Methode der reinen Entschützung ist die Reaktion mit einem Äquivalent DABCO in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol bei  $60^\circ\text{C}$  (Schema 3.17).<sup>[147]</sup> Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Linker mit DABCO zu entschützen und *in situ* durch Reaktion mit einem Metallprecursor zu dem gewünschten Metallkomplex umzusetzen. Eine dritte Möglichkeit besteht darin, das Reduktionspotential von Boranen auszunutzen um Phosphan-Metallkomplexe aus Phosphanboranen und Metallverbindungen höherer Oxidationsstufen herzustellen.<sup>[148]</sup> Aufgrund der Vorteile der ersteren Methode (Metalle werden nicht durch DABCO angegriffen und koordiniert, oder durch  $\text{BH}_3$ , etc.) wird diese jedoch bevorzugt eingesetzt.

In der homogenen Phase kann die Abtrennung des entstehenden  $\text{DABCO}\cdot\text{BH}_3$  entweder durch Filtration über Kieselgel bzw. *reversed-phase*-Kieselgel für Phosphanlinker erfolgen, oder durch Immobilisierung der entschützten Phosphanlinker; entstandenes  $\text{DABCO}\cdot\text{BH}_3$  wird anschließend gewaschen.

Die Entschützung von **24** wird  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Wie die Abbildung 3.40 zeigt, wird das Boranaddukt **24** nach Behandlung mit äquimolarer Menge von DABCO komplett und nebenproduktfrei entschützt.

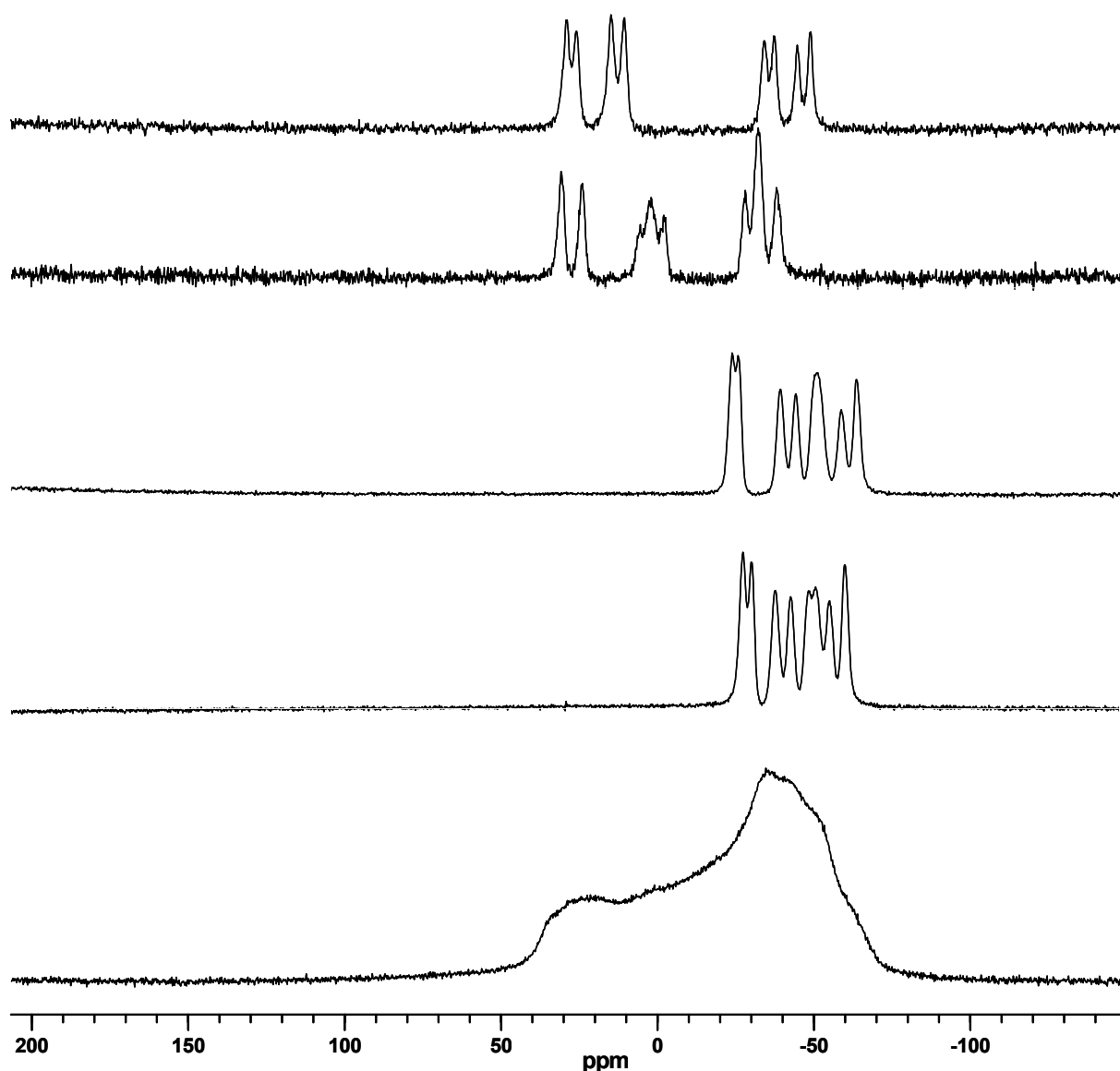


**Abb. 3.40:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren des Boranadduktes **24** vor (oben) und nach (unten) der Entschützung mit DABCO ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.26 MHz).

### 3.5 Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen am Einkristall von **15**<sup>[149, 150]</sup>

NMR-Studien an Einkristallen sind ideal für die eindeutige Charakterisierung der Wechselwirkungen, die durch einen Tensor zweiter Ordnung beschrieben werden, z.B. die chemische Verschiebung, die dipolare Wechselwirkung, die skalare Kopplung und der elektrische Feldgradient der Quadrupolkerne.<sup>[151]</sup> Durch Variation der Rotation eines Einkristalls um wohldefinierte Winkel ist es möglich, mit Hilfe der gemessenen Resonanzfrequenzen die obengenannten Parameter zu bestimmen.<sup>[152]</sup>

Für die NMR-Untersuchungen an Einkristallen wirken einige Faktoren limitierend. Zuerst müssen die in Frage kommenden Einkristalle genügend groß sein, einige mm in jeder Raumrichtung, idealerweise mit einem Volumen von  $50 \text{ mm}^3$ .<sup>[151]</sup> Zweitens ist ein spezieller Probenkopf mit einem eingebauten Goniometer erforderlich, um den Einkristall um wohldefinierte Winkel drehen zu können. Da diese spezielle Ausstattung am Festkörper-NMR-Spektrometer des Organisch-Chemischen Instituts in Heidelberg fehlt, wird der Einkristall von **15** in undefinierter Raumrichtung im Rotor fixiert.



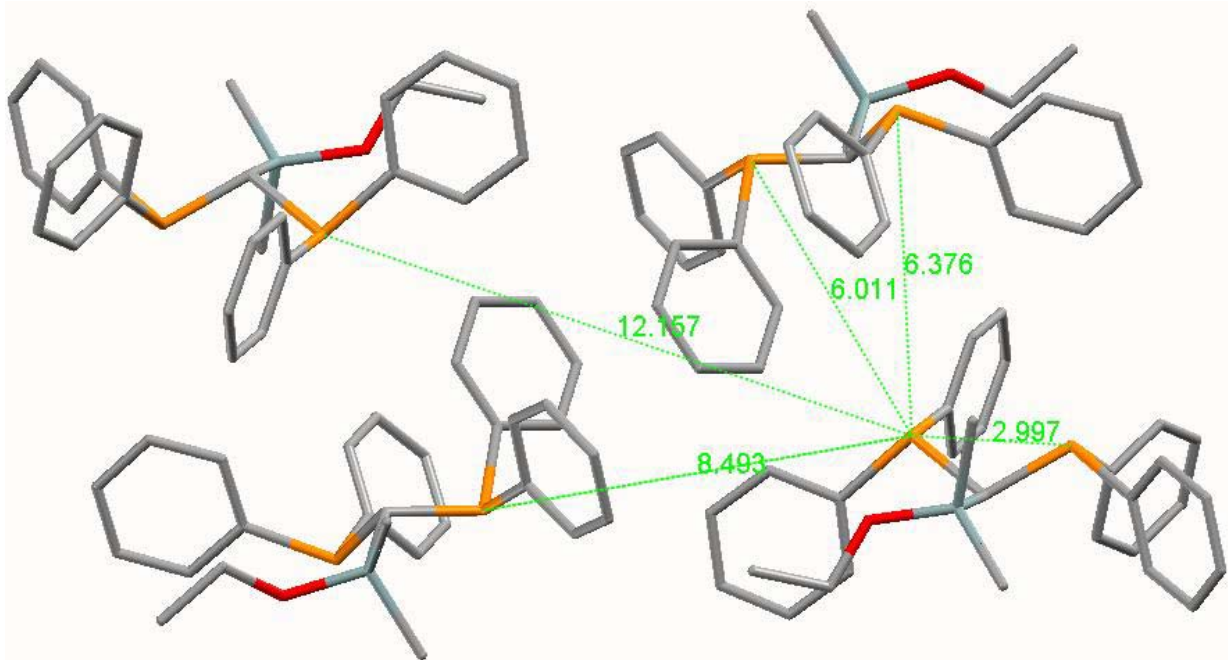
**Abb. 3.41:**  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektren von willkürlichen Orientierungen eines Einkristalls von **15** und das Wideline-Spektrum des polykristallinen **15** (unten).

Eine Änderung der Winkeleinstellung gegenüber dem externen Magnetfeld wird bewirkt, indem der Rotor aus der Storkammer des Probenkopfes entnommen und nach Drehung um die Rotorachse mit anderem Winkel wieder insertiert wird.

Beim Betrachten der  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektren des Einkristalls von **15** fallen drei Punkte auf. Zum einen: unabhängig davon, welche zufällige räumliche Orientierung der Kristall besitzt, sind acht  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen zu beobachten. Zum anderen die unterschiedliche chemische Verschiebung der Phosphorkerne und zu guter Letzt die relativ schmale Linienbreite von ca. 400 Hz, wenn man bedenkt, dass man einen Festkörper ohne Rotation um den magischen Winkel mißt.

Die Tatsache, dass die  $^{31}\text{P}$ -Signale unterschiedliche chemische Verschiebungen besitzen, ist durch die Anisotropie der chemischen Verschiebung zu erklären (siehe hierzu Kap. 2.5.2.3), die für jeden der acht Kerne verschieden ist.

Das Erscheinen von acht  $^{31}\text{P}$ -Signalen bedeutet, dass die Elementarzelle acht magnetisch nicht äquivalente Phosphorkerne enthalten muss. Dieses Ergebnis liefert auch die Röntgenstrukturanalyse des Einkristalls von **15**. Wie die Abb. 3.42 zeigt, enthält die Elementarzelle von **15** vier Moleküle und acht magnetisch nicht äquivalente  $^{31}\text{P}$ -Kerne.



**Abb. 3.42:** Elementarzelle des gemessenen Einkristalls **15** und Abstände [Å] eines willkürlichen Phosphoratoms zu den nächsten Nachbarn.

Die kleinen Signalhalbwertsbreiten der  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektren des Einkristalls **15** deuten darauf hin, dass die  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -dipolare Kopplung ziemlich klein ist, obwohl keine „chemische Verdünnung“ der Phosphorkerne vorliegt und diese dicht beieinander liegen (Abb. 3.42), mit einem minimalen Abstand von etwa 300 pm. Mit Hilfe der Röntgendaten ist es möglich, die dipolare  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung zwischen zwei willkürlichen Kernen in der Elementarzelle zu bestimmen.

Für einen willkürlichen Phosphorkern ergibt sich für die dipolare Kopplungskonstante  $R$ :<sup>[149]</sup>

$$R = \frac{\mu_0 \gamma_P^2 \hbar}{4\pi r_{P,P}^3 2\pi}$$

Wobei  $\gamma_P$  das gyromagnetische Verhältnis des Phosphorkerns ist:

$$\gamma_P = 10.83941 \cdot 10^7 \text{ rad s}^{-1} \text{ T}^{-1}.$$

Die Berechnung der dipolaren  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplung für den ausgewählten Kern in Abb. 3.42 führt zu Werten zwischen 11 Hz (Abstand 1215.7 pm) und 731 Hz (299.7 pm).

Zum Vergleich kann die homonukleare dipolare  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -Kopplung wegen zu großem gyromagnetischem Verhältnis an Werte bis zu 100 kHz heranreichen.<sup>[153]</sup>

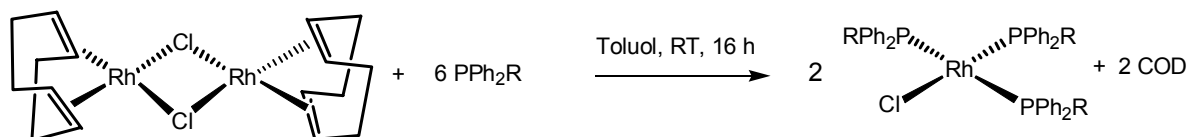


### 3.6 Synthese von Rhodiumkomplexen

Im Rahmen dieser Arbeit werden Rhodiumkomplexe mit monodentaten und Chelatliganden hergestellt. Zumeist werden die synthetisierten Komplexe vor ihrer Immobilisierung oder ihrem Einsatz in der Katalyse eindeutig charakterisiert. Einige Chelatkomplexe werden jedoch *in situ* hergestellt.

#### 3.6.1 Synthese von Wilkinson-Katalysatoren mit monodentaten Liganden<sup>[48,154]</sup>

Wie bereits in Kap. 2.2.1 erwähnt, lassen sich Wilkinson-Katalysatoren nicht durch die klassische Synthesvariante<sup>[155]</sup> ausgehend von  $\text{RhCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  darstellen, da unter den sauren Reaktionsbedingungen Quervernetzungen der Ethoxysilylgruppen stattfinden können. Wilkinson-Katalysatoren werden in dieser Arbeit durch Dimerspaltung von Bis[(1,5-cyclooctadienyl)rhodium(I)chlorid] hergestellt. Wie Schema 3.18 zeigt, wird der käuflich erhältliche Rhodiumdimerkomplex mit sechs Äquivalenten Liganden in Toluol bei Raumtemperatur versetzt und 16 h gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels in Hochvakuum werden die entsprechenden Wilkinson-Katalysatoren ohne weitere Aufreinigungsoperationen in über 90 % Ausbeuten erhalten.



- 28** R =  $-(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OEt})_3$   
**29** R =  $-(\text{CH}_2)_{11}\text{Si}(\text{OEt})_3$   
**30** R =  $-(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}_2$   
**31** R =  $-(\text{CH}_2)_9\text{CH}=\text{CH}_2$   
**32** R =  $-(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{Me}_2)\text{OEt}$

**Schema 3.18:** Synthese der Wilkinson-Katalysator-Analoga

Alle Komplexe **28** - **32** werden mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Untersuchungen vollständig charakterisiert und analysiert, zusätzlich werden hochaufgelöste Massenspektren aufgenommen.

Wilkinson-Katalysator-Analoga weisen in ihren  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren charakteristische Verschiebungen der Phosphorspezies mit typischen Kopplungskonstanten auf. Bei ca. 40 ppm befindet sich die  $^{31}\text{P}$ -Resonanz der Diphenylphosphanylgruppe  $\text{P}_1$ , die *trans*-ständig zum Chloratom steht. Diese spaltet einerseits mit einer  $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ -Kopplung von  $\sim 188$  Hz und andererseits mit einer  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ -Kopplung von  $\sim 40$  Hz in ein Doppeltriplett auf. Bei 25-27 ppm befindet sich das  $^{31}\text{P}$ -Signal der Diphenylphosphanylgruppen  $\text{P}_2$  und  $\text{P}_3$ , die aufgrund ihrer Äquivalenz keine Kopplung miteinander aufweisen und deren  $^{31}\text{P}$ -Signal mit einer  $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ -Kopplung von  $\sim 188$  Hz und einer  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ -Kopplung von  $\sim 139$  Hz in ein Doppeldublett aufspaltet. Abb. 3.43 zeigt am Beispiel von Verbindung **29** ein  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, das für die Verbindungen **28** - **32** repräsentativ ist.

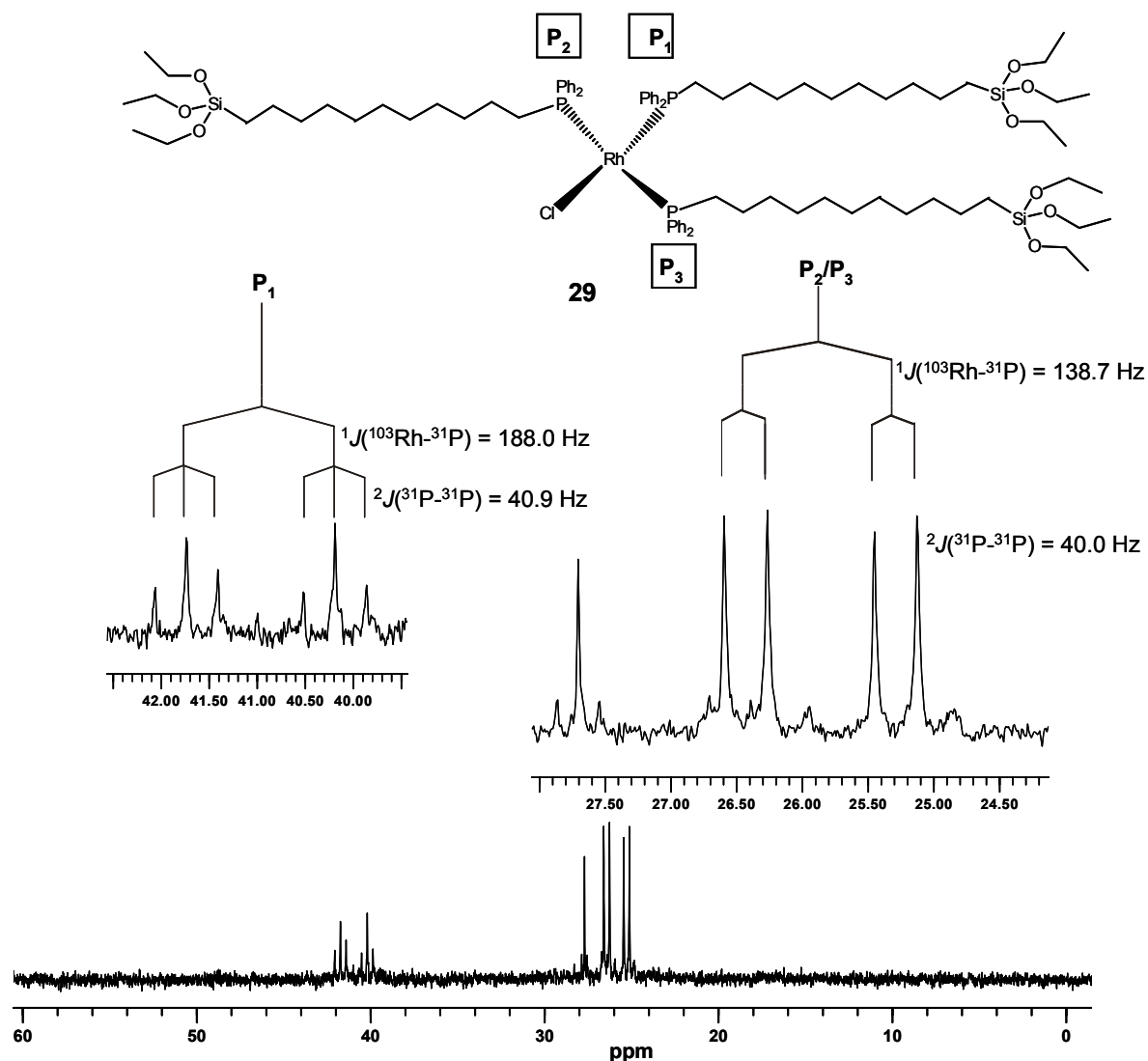


Abb. 3.43:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **29** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (121.50 MHz).

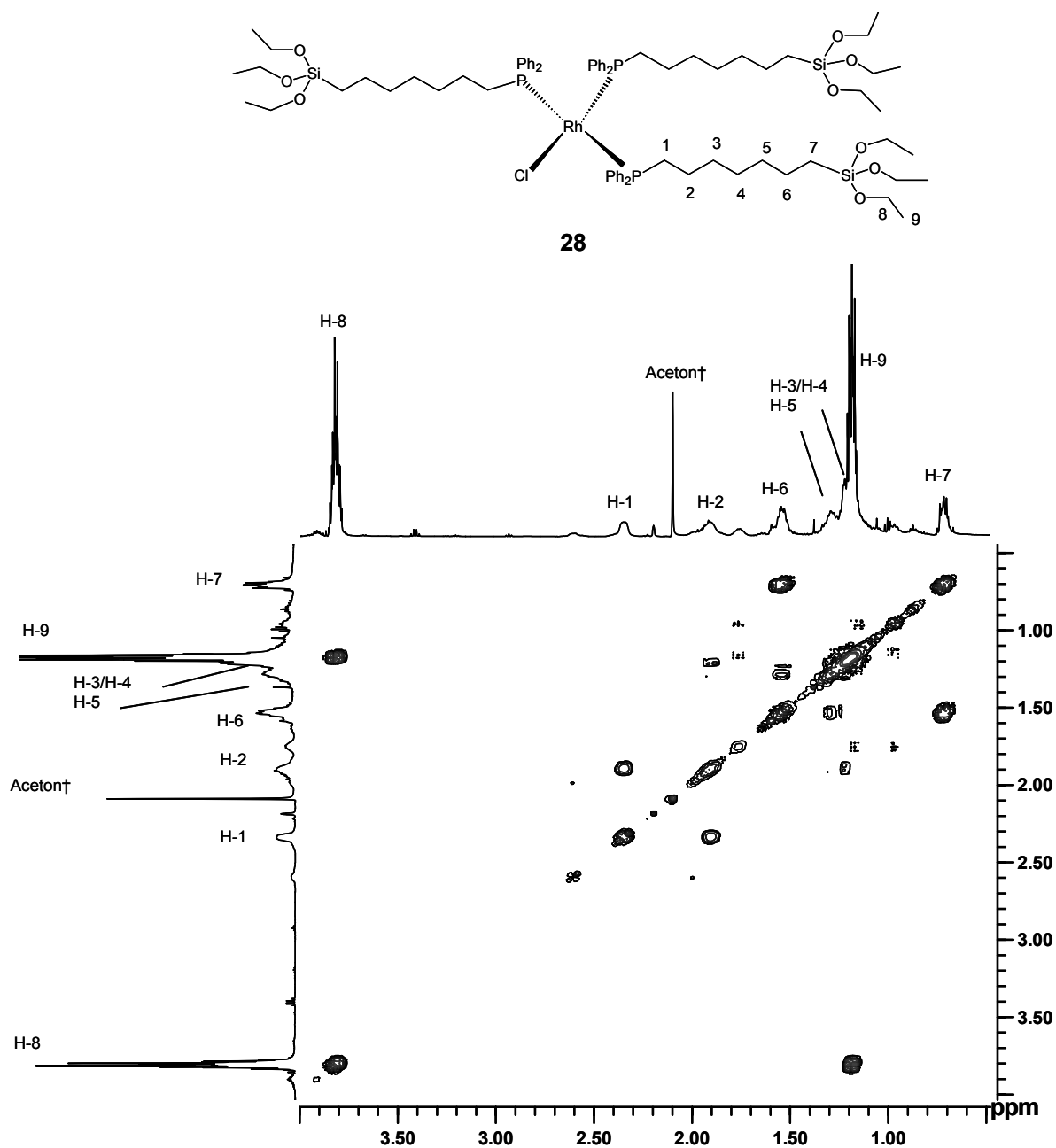
Tab. 3.11 stellt alle wichtigsten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten der Verbindungen **28-32** vergleichend zusammen.

Verb.	$\delta$ [ppm]		$^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ [Hz]		$^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ [Hz]
	$\text{P}_1$	$\text{P}_2/\text{P}_3$	Rh- $\text{P}_1$	Rh- $\text{P}_2/\text{P}_3$	$\text{P}_1$ - $\text{P}_2/\text{P}_3$
<b>28</b>	40.66	25.45	187.9	138.6	39.2
<b>29</b>	40.96	25.86	188.0	138.7	39.8
<b>30</b>	40.81	27.18	187.8	138.9	39.9
<b>31</b>	40.93	25.92	187.8	138.7	39.8
<b>32</b>	39.50	23.31	192.1	141.1	39.3
<b>47</b>	49.1	31.60	191.5	143.6	38.3

**Tab. 3.11:**  $^{31}\text{P}$ -Signallagen und  $^{103}\text{Rh}$ - $^{31}\text{P}$ - und  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -Kopplungskonstanten der synthetisierten Katalysatoren **28 - 32** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und des Wilkinson-Katalysators (**47**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ .<sup>[135]</sup>

Der Vergleich der  $^{31}\text{P}$ -Verschiebungen und Kopplungen der synthetisierten Wilkinson-artigen Katalysatoren ergibt im Hinblick auf die  $^{31}\text{P}$ -Verschiebungen einerseits und die  $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ - und  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ -Kopplungen andererseits keine signifikanten Unterschiede. Lediglich der Ligand mit sehr kurzer Alkylkette bewirkt bei **32** geringfügige Abweichung. Vergleicht man jedoch diese Daten mit denen des Wilkinson-Katalysators<sup>[135]</sup> oder mit denen des aus Liganden **6** synthetisierten Wilkinson-Analogons,<sup>[48]</sup> so sind die chemischen Verschiebungen von  $\text{P}_1$  beim Wilkinson-Katalysator aufgrund des entschirmenden Effekts eines dritten Phenylringes um etwa 9 ppm weiter tieffeldverschoben. Das Gleiche gilt für die Phosphorspezies  $\text{P}_2$  und  $\text{P}_3$ , die einen Tieffeldshift von ca. 5 ppm erfahren. Hinsichtlich der Kopplungen sind die  $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}_1)$ -Kopplungen beim Wilkinson-Katalysator um etwa 4 Hz größer als bei den Komplexen **28 - 31**. Ebenso sind die  $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}_{2/3})$ -Kopplungen bei diesem um etwa die gleiche Größenordnung größer als bei **28 - 32**. Im Gegensatz dazu sind die  $^2J(^{31}\text{P}_1-^{31}\text{P}_{2/3})$  beim Wilkinson-Katalysator um etwa 2 Hz kleiner.

Aufgrund ihrer Korrelationen werden die wichtigsten  $^1\text{H}$ -Resonanzen eindeutig zugeordnet. Am Beispiel von Komplex **28** werden diese Korrelationen anhand des aufgenommenen  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -DQF-COSY-NMR-Spektrums (Abb. 3.44) gezeigt.



**Abb. 3.44:** Ausschnitt des aliphatischen Bereiches des  $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -DQF-COSY-NMR-Spektrums von **28** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (500.13 MHz). † Das Acetonsignal stammt vom Aceton, das zur Spülung von NMR-Röhrchen benutzt wird und nicht vollständig entfernt wurde.

Bei Betrachtung der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **28** - **31** fällt auf, dass durch die Komplexierung der Liganden mit dem Rhodium sowohl die Signale der

benachbarten Protonen der Alkylketten, als auch die der aromatischen Protonen eine eindeutige Hochfeldverschiebung erfahren. Lediglich die Signale der Protonen der Alkylketten, die weit entfernt vom Metall sind, weisen keine Tieffeldverschiebung auf. Die Tabellen 3.12 und 3.13 verdeutlichen diesen Effekt.

$\delta$ ( $^1\text{H}$ )	<b>12</b>	<b>28</b>	$\delta$ ( $^1\text{H}$ )	<b>13</b>	<b>29</b>
H-1	1.95	2.35	H-1	1.97	2.43
H-2 <sup>‡</sup>	1.45	1.91	H-2	1.46	1.98
H-6	1.54	1.54	H-11	0.77	0.78
H-7	0.71	0.71	H-10	1.64	1.64
H-11 <sup>‡</sup>	7.44	7.83	H-13 <sup>‡</sup>	7.46	7.86
H-12/H-13 <sup>‡</sup>	7.07	6.99	H-14/H-15 <sup>‡</sup>	7.07	7.01

**Tab. 3.12:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -Verschiebungen der Liganden mit langen Alkylketten, und Ethoxysilylresten, und der dazugehörigen Rhodiumkomplexe.

$\delta$ ( $^1\text{H}$ )	<b>8</b>	<b>30</b>	$\delta$ ( $^1\text{H}$ )	<b>9</b>	<b>31</b>
H-1	1.95	2.39	H-1	1.97	2.44
H-2	1.45	1.93	H-2	1.41	2.00
H-6 <sup>‡</sup>	5.80	5.73	H-11 <sup>‡</sup>	5.02	5.01
H-7 <sup>‡</sup>	5.03	5.00	H-10 <sup>‡</sup>	5.78	5.80
H-9 <sup>‡</sup>	7.44	7.82	H-13 <sup>‡</sup>	7.46	7.86
H-10 <sup>‡</sup> /H-11 <sup>‡</sup>	7.10	7.02	H-14 <sup>‡</sup> /H-15 <sup>‡</sup>	7.07	7.01

**Tab. 3.13:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -Signale der Liganden mit langen Alkylketten und olefinischem Rest und der dazugehörigen Rhodiumkomplexe.

<sup>‡</sup> Bei diesen als unstrukturierte Multipletts erscheinenden Signalen werden jeweils die Mitten der Signale als chemische Verschiebung betrachtet.

Die Komplexierung hat bei den Liganden mit Ethoxysilylgruppen (**4**, **12** und **13**) keine nennenswerten Auswirkungen auf die chemischen Verschiebungen der Ethoxysilyl-

protonen. Dies kann als Hinweis darauf gewertet werden, daß weder der Sauerstoff, noch Silicium der Ethoxysilylgruppen mit dem Metallzentrum wechselwirken.

In den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigen die Rhodiumkomplexe mit den langen Alkylketten zum Teil komplizierte Spektren. Mit Hilfe der Korrelationsspektroskopie lassen sich jedoch die Signale der  $^{13}\text{C}$ -Kerne zuordnen. Die Unsymmetrie der Moleküle zeigt sich eindeutig in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren: die *ipso*- und *ortho*-Kohlenstoffkerne der Phenylgruppen, die *trans*-ständig zum Chloratom stehen, weisen unterschiedliche chemische Verschiebungen auf. Des Weiteren zeigen die *ipso*-Kohlenstoffkerne, insbesondere die *trans*-ständigen zum Chloratom, deutliche Hochfeldverschiebungen im Vergleich zu den Liganden. Bei den *ortho*-, *meta*- und *para*-Kohlenstoffkernen sind die Auswirkungen der Komplexierungen nicht sehr ausgeprägt. Tab. 3.13 stellt die Verschiebungen der  $^{13}\text{C}$ -Kerne vergleichend zusammen.

$\delta$ ( $^{13}\text{C}$ )	<b>28</b>	<b>8</b>	<b>29</b>	<b>9</b>	<b>30</b>	<b>12</b>	<b>31</b>	<b>13</b>
$\delta$ ( $\text{C}_i$ )	139.50	139.99	139.60	140.05	139.15	140.06	139.25	140.07
$\delta$ ( $\text{C}_i'$ )	137.60		137.71		137.73		137.86	
$\delta$ ( $\text{C}_o$ )	134.67	133.12	134.70	133.10	134.63	133.14	134.76	133.14
$\delta$ ( $\text{C}_o'$ )	133.50		133.61		133.60		133.64	
$\delta$ ( $\text{C}_m$ )	128.60	128.64	127.70	128.64	128.79	128.56	128.77	128.60
$\delta$ ( $\text{C}_p$ )	128.76	128.61	128.77	128.61	129.04	128.57	128.12	128.70

**Tab. 3.13:**  $^{13}\text{C}$ -Verschiebungen der Liganden und im Aromatenbereich und die der dazugehörigen Rhodiumkomplexe im direkten Vergleich. Mit ' sind die zum Chloratom *trans*-ständigen Kohlenstoffkerne gekennzeichnet.

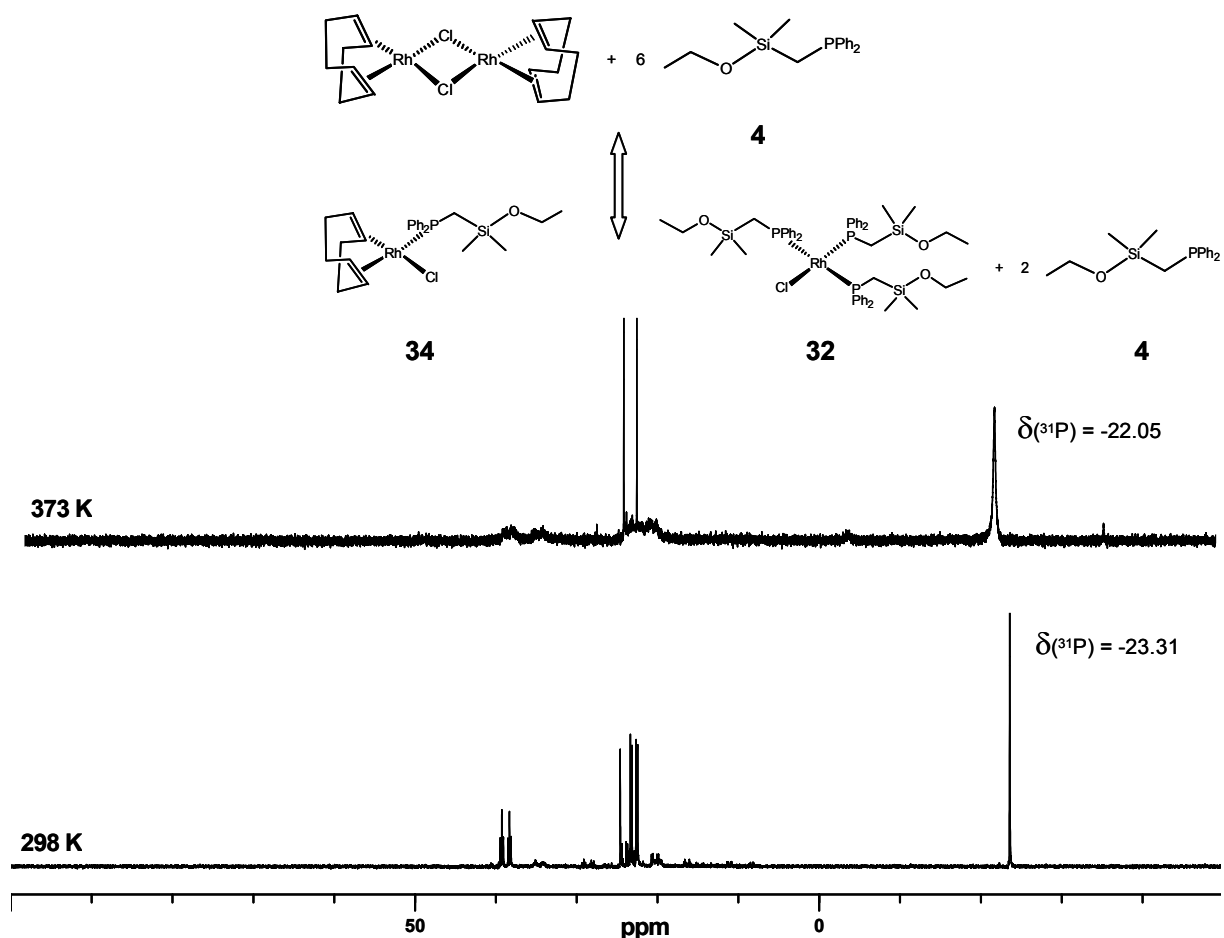
Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **29** in Abb. 3.43 beobachtet man bei ca. 27.7 ppm eine Phosphorresonanz, die in frühen Arbeiten<sup>[135]</sup> in unserer Gruppe bei analogen Verbindungen des Wilkinson-Typs dem Phosphanoxid zugeordnet wurde. Wie ein Blick in die Literatur zeigt, sind Wilkinson-Katalysator-Systeme komplizierten Gleichgewichtsprozessen unterworfen.<sup>[47, 156]</sup>

Dies wird im folgenden am Beispiel des Rhodiumkomplexes **32** näher erläutert. Bei der Dimerspaltung von Bis[( $\eta^4$ -1,5-cyclooctadienyl)rhodium(I)chlorid] mit sechs Äqui-

valenten **4** stellt sich in den meisten Fällen ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Spezies ein.

Durch Zugabe von Pentan zu einer THF-Lösung des Komplexes **32** konnte ein gelber Feststoff ausgefällt werden, der sich NMR-spektroskopisch als Komplex **34** (S. 146) erwies. Dieses Gleichgewicht wurde von C. Merckle näher anhand des auf die gleiche Art hergestellten Wilkinson-Katalysators untersucht.<sup>[135]</sup>

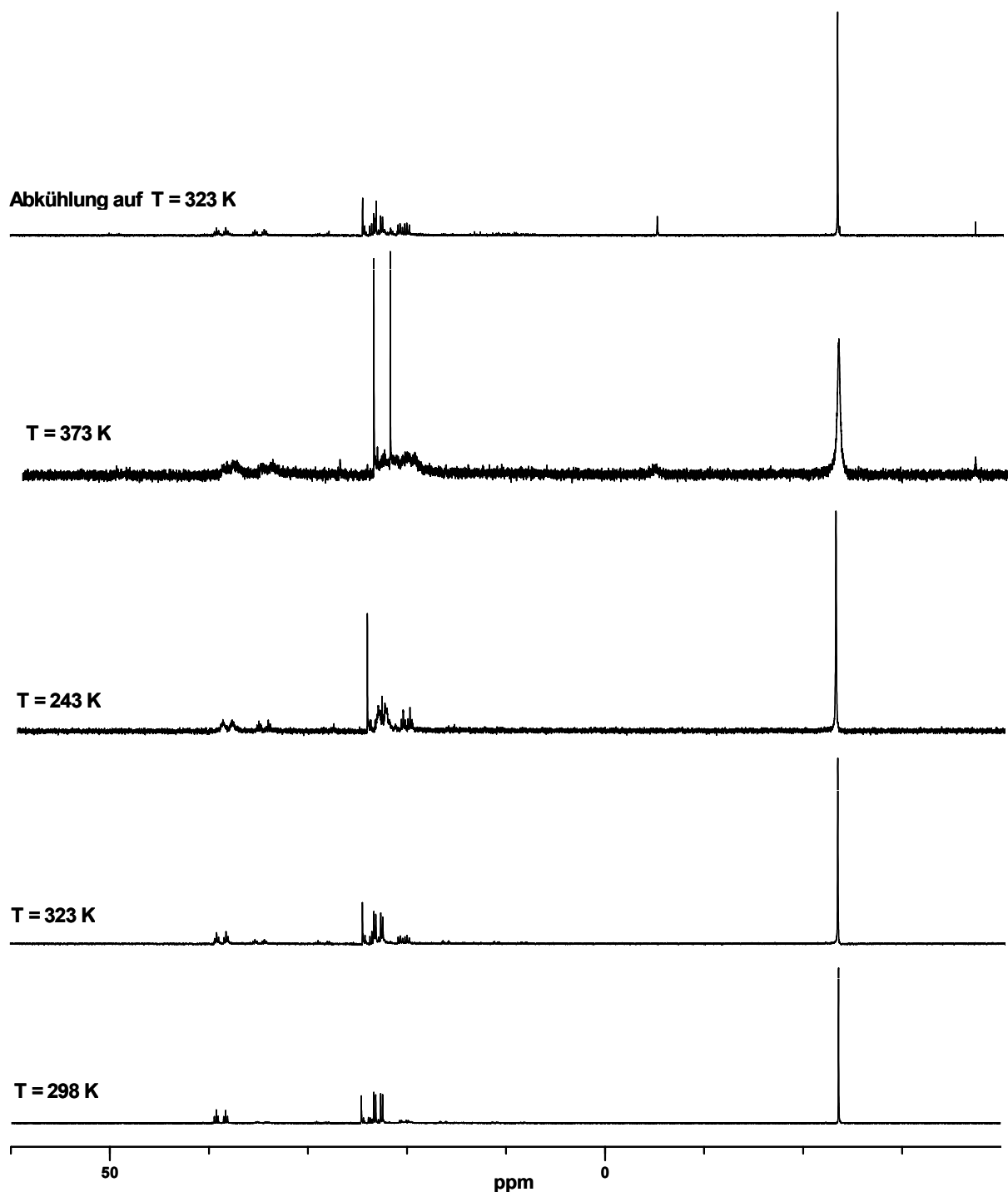
Die Spektren eines Gleichgewichtsgemisches in Abb. 3.45, das in Toluol bei RT und bei 373 K gemessen wird zeigen, dass bei höherer Temperatur das Signal des freien Liganden breiter wird und einen Tieffeldshift erfährt, was auf einen schnellen Austausch zwischen freiem Liganden und komplexiertem Liganden hinweist.



**Abb. 3.45:** Verfolgung stattfindender Austauschprozesse bei der Synthese von **32** mit  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie.

Die bei Raumtemperatur scharfen Signale des Komplexes **32** ( $\text{P}_1$ : Doppeltriplett bei 39.50 ppm mit einer  $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ -Kopplung von 192.1 Hz und einer  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ -Kopplung von 39.30 Hz;  $\text{P}_{2/3}$ : Doppeldublett bei 23.31 ppm mit einer  $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ -

Kopplung von 141.1 Hz und einer  $^2J(^{31}\text{P}-^{31}\text{P})$ -Kopplung von 39.30 Hz) werden ebenfalls breiter. Das  $^{31}\text{P}$ -Signal bei 24.70 ppm hingegen wird größer und es bildet sich ein weiteres Signal bei 23.00 ppm heraus. Die letzten beiden Signale sind aufgrund ihrer ausgesprägten Schärfe offensichtlich nicht an Austauschprozessen beteiligt.



**Abb. 3.46:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrenauschnitte des Komplexes **32** bei verschiedenen Temperaturen.



Um der Zuordnungsfrage des Signals bei 24.70 bzw. bei ca. 27.8 ppm bei den Rhodiumkomplexen **28** - **31** genauer nachzugehen werden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren von **32** bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Dabei wird von 298 K in 10 K-Schritten bis 373 K aufgeheizt. Abbildung 3.46 zeigt den Bereich von 60 bis -40 ppm sämtlicher  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen.

Bei Betrachtung des Bereiches zwischen 40 und 18 ppm fällt auf, dass noch zwei weitere Signale beim Gleichgewicht eine Rolle spielen. Während die zum Komplex gehörenden Signale bei 39.50 und 23.31 ppm bei Temperaturerhöhung breiter werden, gewinnen die Signale bei ca. 34.8 und 20.2 ppm erst an Intensität, um dann ab 343 K ebenfalls breiter zu werden. Ab 343 K wird das Singulett bei ca. 23 ppm deutlich und nimmt bei Temperaturerhöhung an Schärfe und Größe zu. Durch Abkühlung der Probe verliert das Signal bei 23 ppm an Intensität und das Verhältnis der beiden am Gleichgewicht teilnehmenden Komplexe ändert sich ebenso wie die Ausprägung ihrer Signale. Eine vollständige Aufklärung der vorliegenden Gleichgewichte und Spezies war bislang nicht möglich, auch wenn eventuelle Koordination von Phosphanoxid<sup>[135]</sup> in die Überlegungen mit einbezogen wird.

Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum von **28** erscheint der Molekülionenpeak bei  $m/z = 1478$ . Durch Abspaltung des Chloratoms entsteht das Fragment bei  $m/z = 1442$ . Der Peak bei 545.1 bildet den Basispeak (100 %). Der vom Komplex abgespaltene Ligand erscheint als intensiver Peak (83%) bei  $m/z = 447$ .

Der Molekülionenpeak des Rhodiumkomplexes **29** erscheint im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum bei  $m/z = 1645$  (12 %). Auch bei diesem Komplex ist die Abspaltung des Chloratoms am Peak bei  $m/z = 1609$  (12 %) deutlich zu erkennen. Den Basispeak bildet derjenige bei  $m/z = 356$  (100 %).

Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum von **31** bildet das durch Abspaltung des Chloratoms entstehende Fragment den Basispeak bei  $m/z = 1117$  (100 %). Der Molekülionenpeak findet sich bei  $m/z = 1152$  (12 %).

### 3.6.2 Synthese von $[\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadienyl}]\text{triphenylphosphan}]\text{rhodium(I)-chlorid-Analoga}$

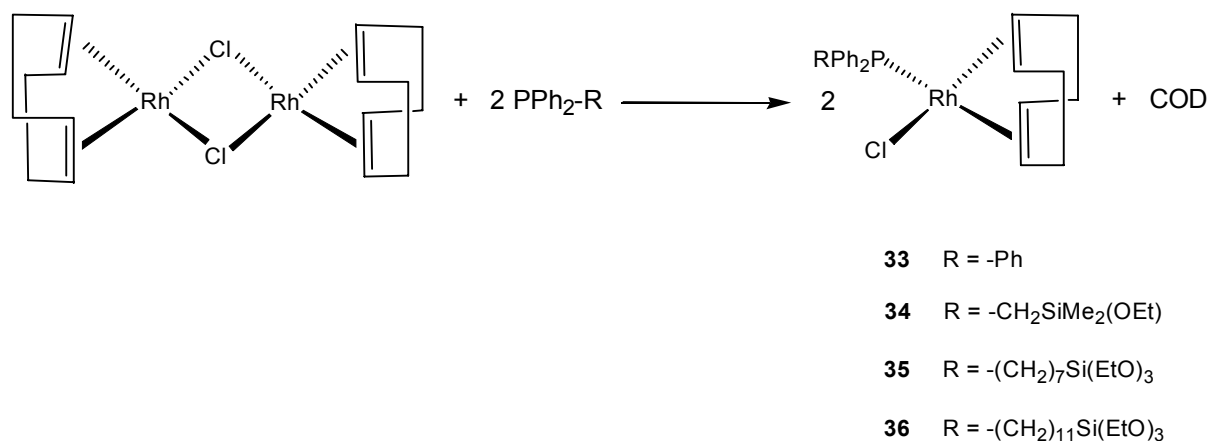
Zur Herstellung von Rhodiumkomplexen mit Chelatliganden gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: entweder über eine Austauschreaktion von zwei Triphenylphosphanliganden des Wilkinson-Komplexes durch den entsprechenden Chelatliganden, oder

durch Spaltung des (1,5-Cyclooctadienyl)rhodium(I)chlorid-Dimers mit Triphenylphosphan oder mit einem anderen monodentaten Phosphanlinker und anschließendem einfachen Austausch des COD durch den Chelatliganden.<sup>[64, 157]</sup>

Da es bei der Synthese von Rhodiumkomplexen ausgehend vom Wilkinson-Komplex kaum möglich ist, das überschüssige Triphenylphosphan abzutrennen, scheint der zweite Weg sinnvoller.

Ein weiterer Vorteil dieser Syntheseroute besteht in der Möglichkeit, Katalysatoren *in situ* herzustellen. So können z.B. immobilisierte Chelatliganden durch Reaktion mit (1,5-Cyclooctadienyl)triphenylphosphanrhodium(I)chlorid direkt auf der Oberfläche des Trägers in die entsprechenden Chelatkomplexe überführt werden, oder durch die *in situ*-Herstellung der Chelatkomplexe durch Austausch von COD der immobilisierten Rhodiumphosphankomplexe gegen Chelatphosphate.

Die Synthese von (1,5-Cyclooctadienyl)triphenylphosphanrhodium(I)chlorid-Analoga erfolgt in Toluol bei RT innerhalb von 16 h gemäß Schema 3.19.



**Schema 3.19:** Synthese der  $[\eta^4\text{-}(1,5\text{-Cyclooctadienyl})\text{triphenylphosphan}]\text{rhodium(I)chlorid}$ -Analoga.

Alle synthetisierten Rhodiumkomplexe **33** - **36** konnten durch <sup>31</sup>P-, <sup>1</sup>H-, und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische und massenspektrometrische Analysen eindeutig charakterisiert werden.

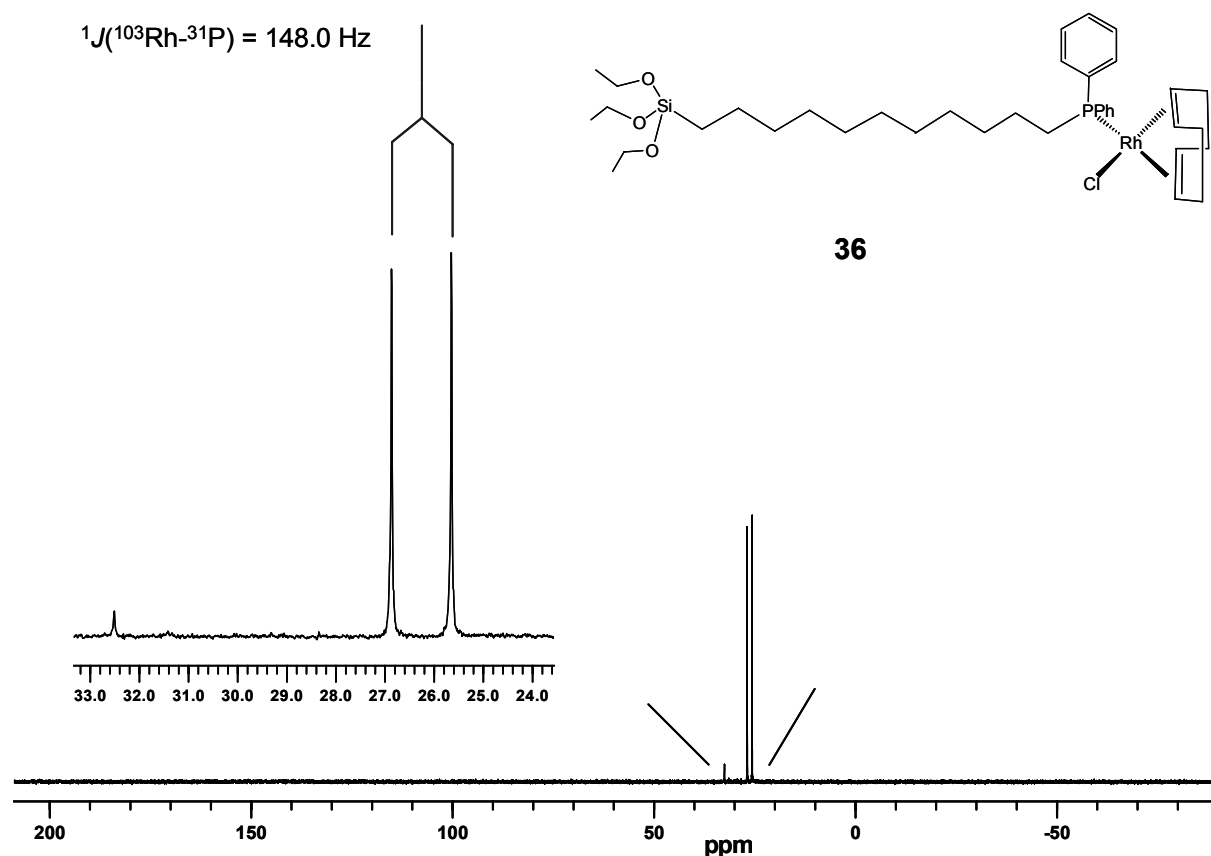
Aufgrund der charakteristischen <sup>1</sup>J(<sup>103</sup>Rh-<sup>31</sup>P)-Kopplung zeigen die Rhodiumkomplexe dieser Klasse im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum eine typische <sup>31</sup>P-Verschiebung zwischen 26 und 31 ppm mit entsprechender Aufspaltung in ein Dublett.

Verb.	$\delta$ ( $^{31}\text{P}$ ) [ppm]	$^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ [Hz]
<b>33</b>	30.39	151.5
<b>34</b>	26.27	149.2
<b>35</b>	26.79	149.5
<b>36</b>	26.25	148.0

**Tab. 3.14:**  $^{31}\text{P}$ -Verschiebungen der Rhodiumkomplexe des (1,5-Cyclooctadienyl)triphenylphosphanrhodium(I)chlorid-Typs im Vergleich.

Tabelle 3.14 stellt vergleichend die  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen der Rhodiumkomplexe **33** - **36** und die dazugehörigen  $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P})$ -Kopplungen vor.

Abbildung 3.47 zeigt am Beispiel des Rhodiumkomplexes **36** ein typisches  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum für diese Klasse von Komplexen. Das Signal bei ca. 32.5 ppm entspricht der  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung des unkoordinierten Phosphanoxids.



**Abb. 3.47:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **36** in  $\text{CDCl}_3$  (121.50 MHz).

Die Zuordnung der  $^1\text{H}$ -Signale im aliphatischen Bereich der Rhodiumcyclooctadienylkomplexe **35** - **36** ist aufgrund der Anwesenheit der  $^1\text{H}$ -Signale der langen Alkylketten einerseits und des Cyclooctadienylrings andererseits nicht trivial. Doch unter Zuhilfenahme von Korrelationsspektren und durch Vergleich mit den in der Literatur bekannten Zuordnungen des Komplexes **33**<sup>[135]</sup> ist dennoch eine eindeutige Zuordnung möglich.

Als Beispiel zeigt Abbildung 3.48 das  $^1\text{H}$ , $^1\text{H}$ -DQF-COSY-NMR-Spektrum von **35**.

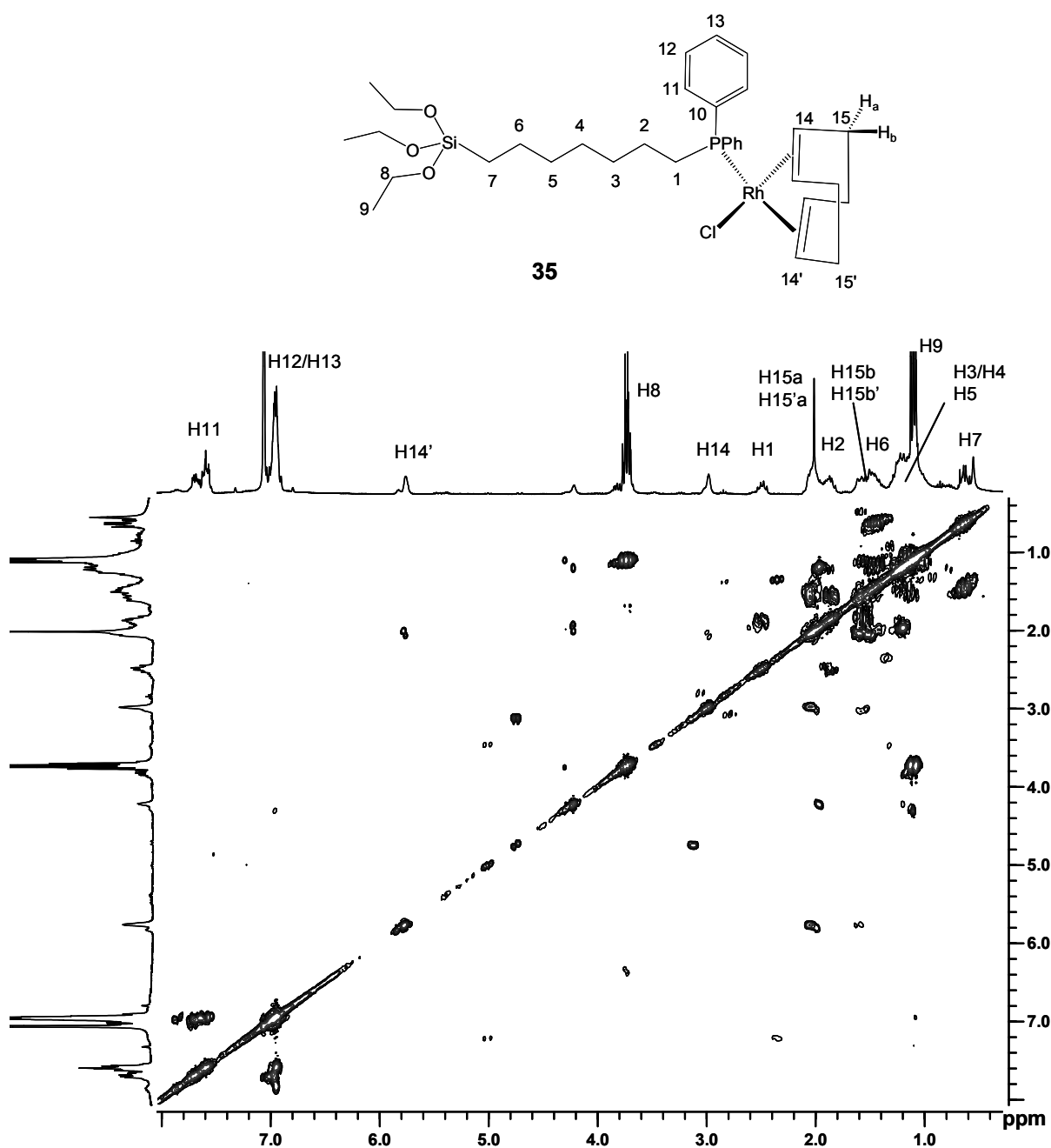
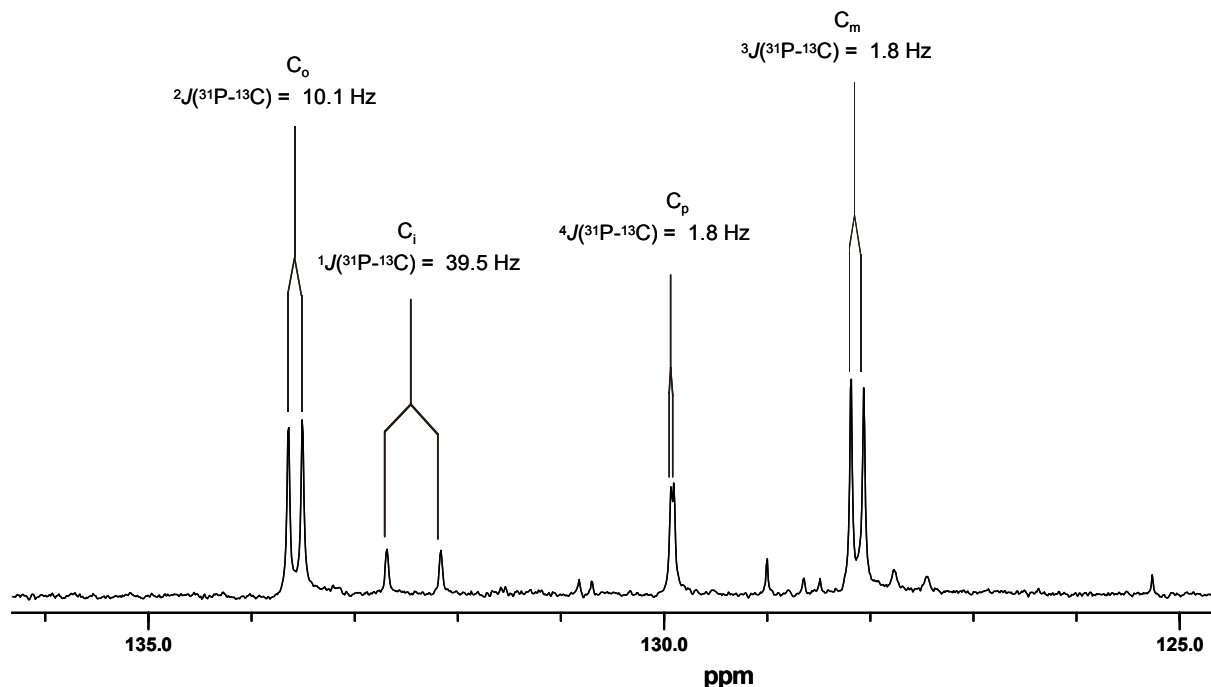


Abb. 3.48:  $^1\text{H}$ , $^1\text{H}$ -DQF-COSY-NMR-Spektrum von **35** in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (300.13 MHz).

Die olefinischen Protonen des Cyclooctadienylrestes sind aufgrund ihrer Verschiebungen und Korrelationen deutlich zu erkennen. Was die Auswirkung der Komplexierung auf die  $^1\text{H}$ -Verschiebungen der Protonen der aromatischen Reste und der langen Alkylkette angeht, gilt das vorher bei den Wilkinson-Katalysatoren Festgestellte (Seite 141) auch für diese Komplexe, und die Tieffeldverschiebung ist in der gleichen Größenordnung.

Im aromatischen Bereich der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Rhodiumkomplexe **35** - **36** zeigt sich der Einfluss des Zentralmetalls bei den *ipso*-ständigen Kohlenstoffkernen am deutlichsten, sie erfahren eine starke Hochfeldverschiebung um ca. 7 ppm. Bemerkenswert ist auch ihre große  $^1J(^{31}\text{P}-^{13}\text{C})$ -Kopplung von 39.5 Hz. Abbildung 3.49 zeigt die Verschiebungen der Kohlenstoffkerne mit sämtlichen Kopplungskonstanten am Beispiel des Rhodiumkomplexes **36**.



**Abb. 3.49:** Aromatischer Bereich des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von **36** in  $\text{CDCl}_3$  (75.47 MHz).

Die Rhodiumcyclooctadienylkomplexe spalten unter den Bedingungen der Massenspektrometrie sehr leicht das Chloratom ab, weswegen sein Molekülpeak immer sichtbar ist.

Im Falle der Verbindung **35** tritt der Molekülionenpeak bei  $m/z = 692$  (14 %) auf. Das durch Abspaltung des Chloratoms entstehende Fragment erscheint bei  $m/z = 657$

(100 %) und bildet den Basispeak. Als sehr intensiver Peak (75 %) erscheint das Ligandenfragment bei  $m/z = 447$ .

Beim Rhodiumkomplex **36** tritt der Molekülionenpeak bei  $m/z = 747$  (6 %) auf. Das Molekülfragment, das durch die Abspaltung des Chloratoms entsteht, liefert den Peak bei  $m/z = 713$  (37 %). Der abfragmentierte Ligand ist für den Peak bei  $m/z = 503$  (55 %) verantwortlich. Den Basispeak bildet der Peak bei  $m/z = 357$ .

Der Rhodiumkomplex **34** kristallisierte aus einer THF-Lösung bei  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die monokline Elementarzelle der Raumgruppe  $P2_1/n$  mit den Gitterparametern  $a = 12.894(2)\text{ \AA}$ ,  $b = 11.017(2)\text{ \AA}$ ,  $c = 17.714(3)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90.0^{\circ}$ ,  $\beta = 101.038(3)^{\circ}$  und  $\gamma = 90.0^{\circ}$  beinhaltet vier Moleküle. Die Temperatur der Messung betrug  $100(2)\text{ K}$ .

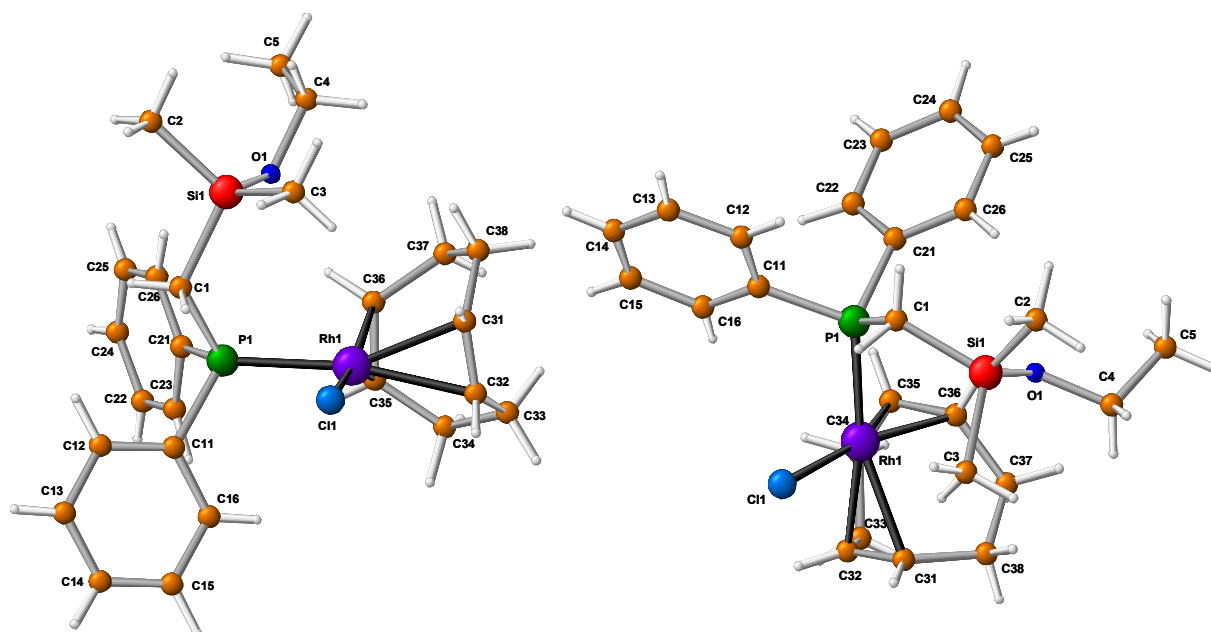


Abb. 3.50: Kristallstruktur von **34**.

Die Abbildung 3.50 zeigt die Röntgenstruktur des Komplexes **34**. Gut erkennbar ist die pyramidale Anordnung am Phosphoratom, die durch die Länge der Rh1-P1-Bindung begünstigt wird. Im Vergleich zum Wilkinson-Katalysator ( $232.5\text{ pm}$ )<sup>[44]</sup> ist die Rh1-P1-Bindung mit  $229.23(7)\text{ pm}$  nur geringfügig kürzer als die (Rh-P)-Bindungen zu den Phosphoratomen, die *cis*-ständig zum Chloratom liegen. Durch den sterischen Anspruch des Rhodiumatoms mit seiner „Entourage“ sind die

Bindungswinkel C11-P1-C1, C11-P1-C21 und C1-P1-C21 kleiner als bei dem Boranaddukt **24** (Seite 119) und nur geringfügig größer als beim Triphenylphosphan. Durch die Tetrakoordination des Rhodiumatoms an den Cyclooctadienring entsteht bezüglich des letzteren eine verzerrte quadratische Pyramide, während das Chlor- und Phosphoratom am Rhodiumzentrum einen Winkel von etwa 86.9° miteinander einschließen.

Die wichtigsten Strukturparameter sind in Tabelle 3.15 zusammengefasst.

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Wert [°]
Rh1-P1	229.23(7)	P1-Rh1-Cl1	86.86(3)
Rh1-C36	211.2(3)	C35 -Rh1-C36	38.70(11)
Rh1-C35	210.6(3)	C31-Rh1-C32	36.04(11)
Rh1-C31	220.0(3)	C31-Rh1-C36	82.10(11)
Rh-Cl1	235.99(7)	C11-P1-C21	100.17(12)
P1-C1	181.4(3)	C11-P1-C1	104.07(12)
P1-C11	182.9(3)	C1-P1-C21	105.38(13)
P1-C21	183.9(3)	C11-P1-Rh1	113.95(9)
C35-C36	139.7(4)	C21-P1-Rh1	119.29(8)
C34-C35	150.7(4)	C1-P1-Rh1	112.26(9)

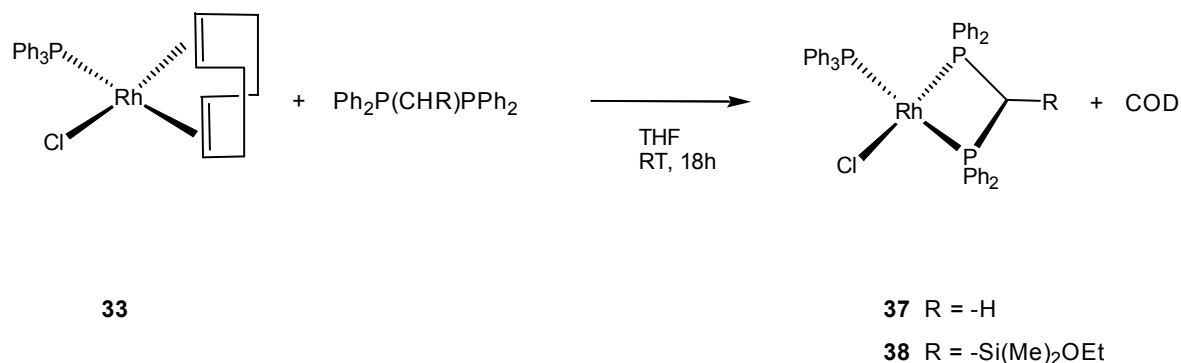
**Tab. 3.15:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **34**.

(Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stellen in Klammern).

### 3.6.3 Synthese von Rhodiumkomplexen mit Chelatliganden

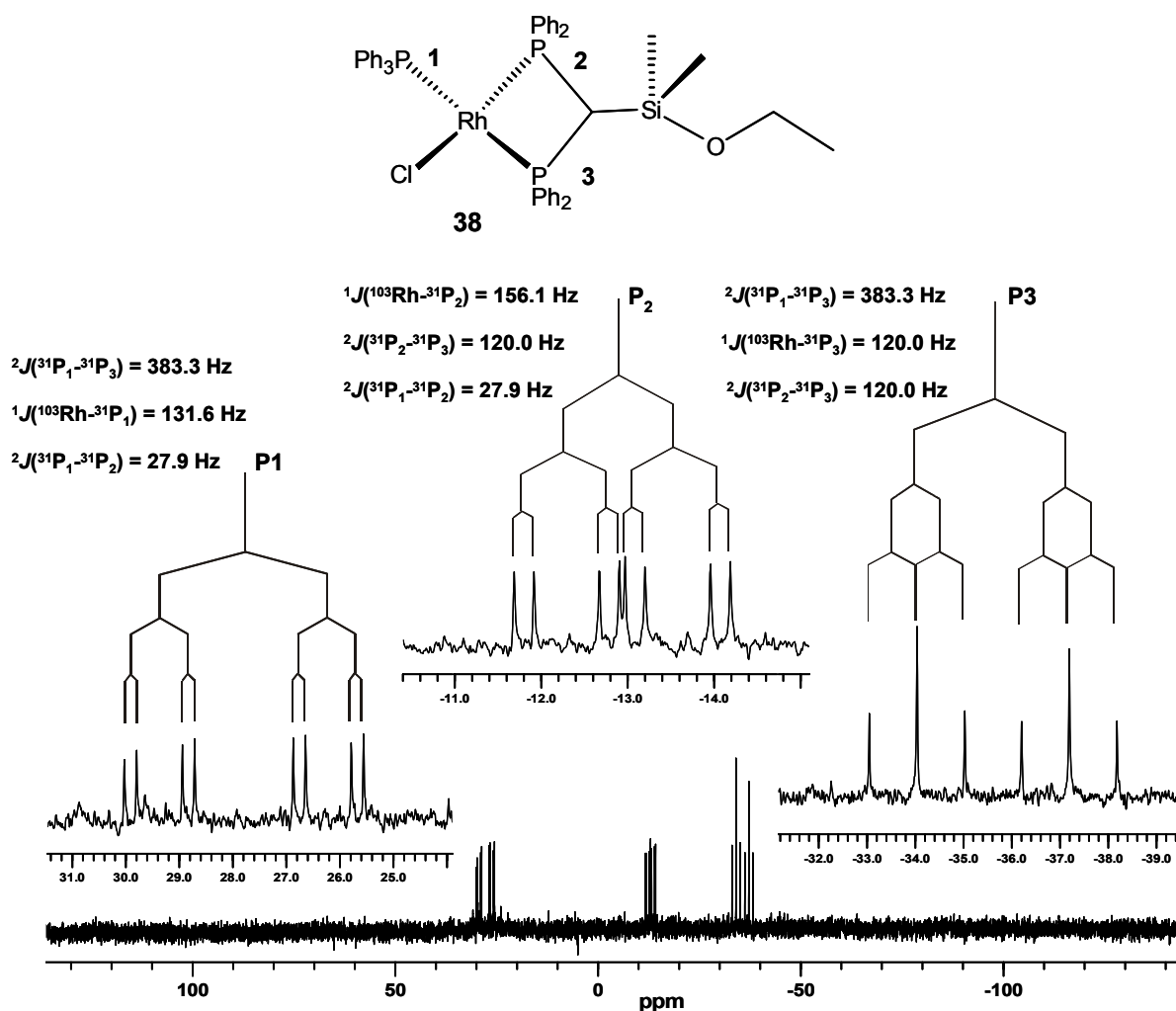
Aus den Chelatliganden lassen sich ebenfalls durch einfachen Ligandenaustausch mit dem bereits synthetisierten Rhodiumcyclooctadienylkomplex **33** durch Rühren bei Raumtemperatur in THF Rhodiumchelatkomplexe gemäß Schema 3.20 herstellen.<sup>[64]</sup> Auf diese Art sind ebenfalls die Synthesen der Rhodiumkomplexe *in situ* möglich. Bereits immobilisierte Chelatlinker können durch Reaktion mit dem  $[\eta^4\text{-}(1,5\text{-Cyclooctadienyl})\text{triphenylphosphan}]\text{rhodium(I)chlorid}$ -Monomer auf der Kieselgeloberfläche hergestellt werden.

Die Synthese des literaturbekannten Rhodiumkomplexes **37** sollte im Rahmen der Katalytestudie bei der späteren Hydrierung Vergleichsdaten liefern.



**Schema 3.20:** Synthese der Rhodiumkomplexe mit Chelatliganden.

Der Rhodiumchelatekomplex **38** entsteht in 18-stündiger Reaktionszeit in 100 % Ausbeute als gelber Feststoff.



**Abb. 3.51:** <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von Verbindung **38** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (121.50 MHz).



Abbildung 3.51 zeigt das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von Verbindung **38** mit den jeweiligen Verschiebungen und Kopplungen. Entgegen der in der Literatur<sup>[135]</sup> gemachten Zuordnung der Phosphorsignale für den Rhodiumkomplex **37** ist die Verschiebung bei 27.79 ppm der Phosphorspezies  $\text{P}_1$  und nicht  $\text{P}_2$  zuzuordnen. Diese Zuordnung findet sich auch in der Literatur.<sup>[158]</sup> Der Phosphorkern der Triphenylphosphanylgruppe weist bei 27.79 ppm eine Dreifachaufspaltung auf. Die größte Kopplung bildet die  $^2J(^{31}\text{P}_1\text{-}^{31}\text{P}_3)$ -*trans*-Kopplung, die mit 383.3 Hz einen typischen Wert für diese Art von Rhodiumkomplexen aufweist. Die zweite Aufspaltung erfolgt durch den Rhodiumkern mit einer  $^1J(^{103}\text{Rh-}^{31}\text{P}_1)$ -Kopplung von 131.6 Hz. Die dritte Aufspaltung erfolgt durch den *cis*-ständigen Phosphorkern  $\text{P}_2$  mit einer  $^2J(^{31}\text{P}_1\text{-}^{31}\text{P}_2)$ -Kopplung von 27.9 Hz. Der Phosphorkern  $\text{P}_2$ , der *trans*-ständig zum Chloratom steht, sollte wie in allen Wilkinson-Katalysatoren und -Analoga die größte  $^1J(^{103}\text{Rh-}^{31}\text{P})$ -Kopplung aufweisen. Die  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung dieser Phosphoreinheit ( $\text{P}_2$ ) beträgt -12.94 ppm. Wie aus der Zuordnung in Abbildung 3.51 hervorgeht, ist die  $^1J(^{103}\text{Rh-}^{31}\text{P}_2)$ -Kopplung mit 156.1 Hz in der Tat die größte von allen  $^1J(^{103}\text{Rh-}^{31}\text{P})$ -Kopplungen. Die zweite Aufspaltung der Phosphorspezies  $\text{P}_2$  erfolgt aufgrund der  $^2J(^{31}\text{P}_2\text{-}^{31}\text{P}_3)$ -Kopplung zum Phosphoratom  $\text{P}_3$  des dppm-Liganden und beträgt 120.0 Hz. Eine dritte Aufspaltung zum Phosphorkern der Triphenylphosphanylgruppe  $\text{P}_1$  erfolgt mit einer  $^2J(^{31}\text{P}_1\text{-}^{31}\text{P}_2)$ -Kopplungskonstanten von 27.9 Hz.

Auf den ersten Blick erscheint das Signal des Phosphorkernes  $\text{P}_3$  bei -35.62 ppm als Doppeltriplett; das rührt daher, dass seine  $^1J(^{103}\text{Rh-}^{31}\text{P}_3)$ -Kopplung und seine  $^2J(^{31}\text{P}_2\text{-}^{31}\text{P}_3)$ -Kopplung zufällig gleich sind; beide betragen 120.0 Hz. Wie in dem Spektrum in Abbildung 3.51 ersichtlich, ist das Signal von  $\text{P}_3$  ähnlich wie die anderen Phosphorspezies auch ein Dublett von Doppeldubletts.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **38** (Anhang 6.1.23) zeigt sich deutlich die Diastereotopie der Protonen des Dimethylethoxysilylrestes. Im Hochfeld bei -0.64 und -0.52 ppm erscheinen die Signale der Methylgruppen am Siliciumatom. Die Methylprotonen der Ethoxygruppe finden sich als Tripletts bei 0.90 ppm mit einer  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H})$ -Kopplung von 6.9 Hz. Die diastereotopen Methylenprotonen der Ethoxygruppe erscheinen bei 3.11 und 3.12 ppm als Quartetts; ihre  $^3J(^1\text{H-}^1\text{H})$ -Kopplung beträgt 6.9 Hz. Auffallend ist die Tieffeldverschiebung des Protons der dppm-Brücke bei 4.31 ppm, welches aufgrund der Kopplung mit den beiden Phosphorkernen mit einer  $^2J(^{31}\text{P-}^1\text{H})$ -Kopplungskonstanten von 11.4 Hz zum Tripletts aufspaltet. Im aromatischen Bereich erscheinen

im Tieffeldbereich bei 8.62 - 8.46 ppm die Signale der *ortho*-Protonen des Triphenylphosphanylrestes. Die Verschiebungen der *ortho*-Protonen des dppm-Linkers finden sich zwischen 7.80 und 8.10 ppm. Die *meta*- und *para*-Protonen der Phenylringe überlagern sich im Bereich von 6.90-7.30 ppm.

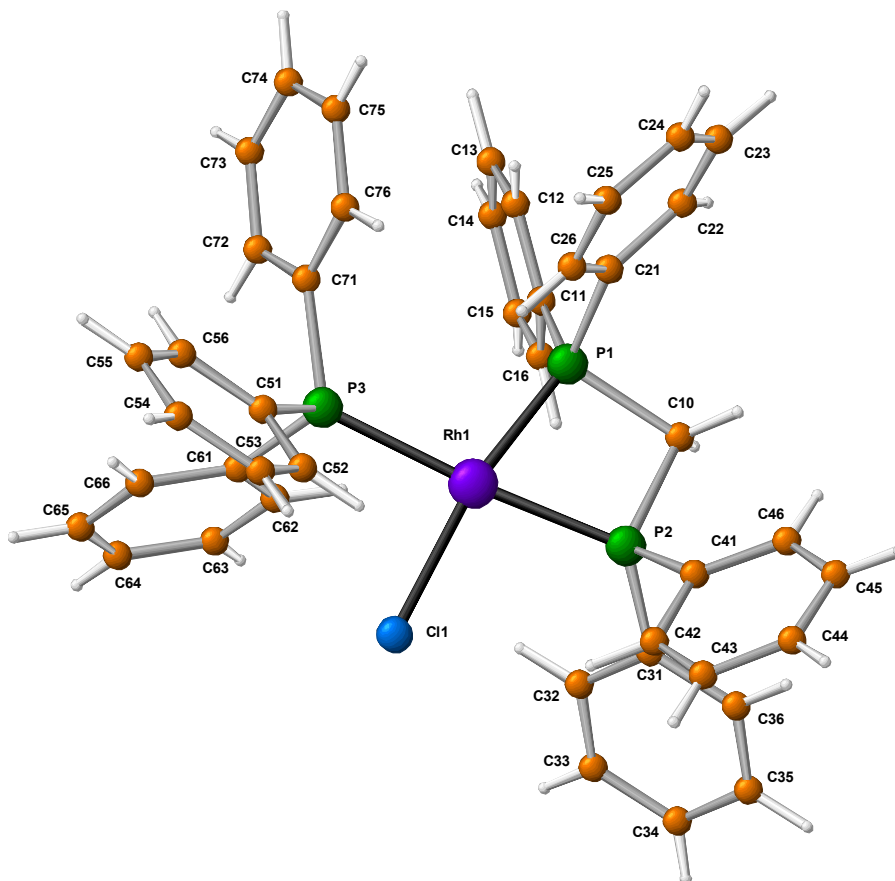
Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **38** finden sich im aliphatischen Bereich neben dem Signal der Methylgruppen bei 1.11 ppm die Resonanzen der Ethoxysilylgruppe bei 17.99 und 57.46 ppm. Die Resonanz des Kohlenstoffkernes der dppm-Brücke erscheint bei 33.09 ppm. Bei 135.3 ppm und 135.2 ppm erscheinen die Signale der *ipso*-Kohlenstoffkerne, mit Aufspaltungen zum Dublett (d,  $C_i$ ,  $^1J(\text{P-C}) = 13.6$  Hz) für C-1' und (d,  $C_i$ ,  $^1J(\text{P-C}) = 11.9$  Hz) für C-1 und C-1". Die *ortho*-Kohlenstoffkerne erscheinen als Singulettts bei 133.2, 133.1 und 133.0 ppm. Die *para*-Kohlenstoffkerne sind verantwortlich für drei Singulettts bei 130.4, 130.1 und 129.8 ppm. Die *meta*-Kohlenstoffkerne zeigen ebenfalls drei Singulettts bei 128.9, 128.8 und 128.6 ppm.

Im  $\text{FAB}^+$ -Massenspektrum von **38** erscheint der Molekülionenpeak bei  $m/z = 886$  (2 %). Durch den Verlust des Chloratoms entsteht das Fragment bei  $m/z = 851$  (15 %). Die anschließende Abspaltung des Dimethylethoxysilylrestes ( $m/z = 103$ ) führt zu dem Peak bei  $m/z = 748$ . Den Basispeak bildet das Molekülfragment bei  $m/z = 334$  (100 %).

Beim Versuch den Rhodiumkomplex **38** mit der Diffusionsmethode aus THF/Pentan zu kristallisieren trat, wie im Falle der Einwirkung von  $\text{BH}_3$ , Abspaltung des Dimethylethoxysilylrestes auf, sodass man den Rhodiumkomplex **37** erhielt. Offensichtlich spielt das Zentralmetall eine Rolle bei der Spaltung der Si-C-Bindung. Da bereits literaturbekannt ist, dass Rhodium als Promoter bei der Spaltung der Si-C-Bindung wirken kann,<sup>[158]</sup> ist davon auszugehen, dass dieses offensichtlich auch im Falle von Komplex **38** eine Rolle spielen muss.

Obwohl der dppm-Rhodiumkomplex **37** literaturbekannt ist, sind die Röntgenstrukturdaten dieses Komplexes unbekannt. Eine Recherche in der „Cambridge Crystallographic Database“ bestätigt dies. Die triklone Elementarzelle der Raumgruppe  $P\bar{1}$  mit den Gitterparametern  $a = 11.1202(4)$  Å,  $b = 12.0373(4)$  Å,  $c = 16.6347(5)$  Å,  $\alpha = 78.684(1)^\circ$ ,  $\beta = 72.170(1)^\circ$  und  $\gamma = 77.437(1)^\circ$  beinhaltet zwei Moleküle. Die Temperatur der Messung betrug 200(2) K.

Abbildung 3.52 zeigt die Struktur von **37** im Festkörper.



**Abb. 3.52:** Kristallstruktur von **37**.

Wie die Abbildung 3.52 zeigt ist das Rhodiumzentrum planar quadratisch koordiniert. Die Torsionswinkel der an der quadratischen Ebene beteiligten Atome sind sehr klein, sodass die Aussage, daß die drei Phosphoratome, das Rhodiumatom und das Chloratom in der gleichen Ebene liegen, gerechtfertigt ist: ( $\text{Cl1-P1-P2-P3}$  ( $2.6^\circ$ );  $\text{P3-P1-P2-Rh}$  ( $0.8^\circ$ ),  $\text{P2-Rh1-P1-P3}$  ( $1.2^\circ$ )).

Der chelatisierende dppm-Ligand bildet mit dem zentralen Rhodiumatom einen nahezu planaren Vierring. Bedingt durch die Chelatisierung weichen die Winkel am Rhodiumatom von den idealen  $90^\circ$  für quadratisch-planare Koordination ab. Der Bisswinkel ( $\text{P1-Rh1-P2}$ ) beträgt  $73.46^\circ$  und ist typisch für dppm-Liganden.

Der Vergleich der Bindungslängen von Komplex **37** mit denjenigen von Komplex **34** einerseits oder mit literaturbekannten Rhodiumphosphankomplexen<sup>[159, 160]</sup> zeigt keine signifikanten Unterschiede.

Die wichtigsten Strukturparameter sind in Tabelle 3.16 zusammengefasst.

Bindung	Länge [pm]	Winkel	Wert [°]
Rh1-P1	218.47(12)	P1-Rh1-P2	73.46(4)
Rh1-P2	226.59(12)	P1 -C10-P2	91.7(2)
Rh1-P3	231.49(11)	P2-Rh1-CI1	95.97(4)
Rh1-CI1	238.96(11)	P1-Rh1-P3	174.73(4)
P1-C10	186.1(4)	P3-Rh1-CI1	89.06(4)
P1-C11	184.0(5)	P3-Rh1-P2	174.73(4)
P1-C21	183.3(5)	C10-P2-C41	108.8(2)
P2-C10	184.9(4)	C10-P2-C31	109.0(2)
P2-C31	182.1(4)	C21-P1-C11	105.5(2)
P2-C41	181.0(5)	C21-P1-Rh1	122.16(15)
P3-C51	183.8(4)	C41-P2-Rh1	120.35(15)
P3-C61	183.1(4)	C51-P3-Rh1	114.39(14)
P3-C71	183.6(4)	C71-P3-Rh1	122.29(14)

**Tab. 3.16:** Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **37**.

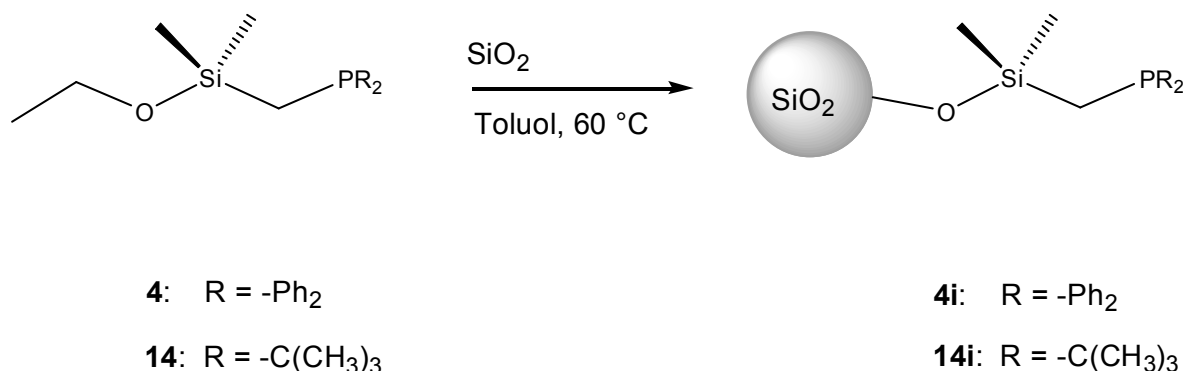
(Standardabweichungen in Einheiten der letzten angegebenen Stellen in Klammern)

### 3.7 Immobilisierungen auf Kieselgel und Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchungen

Frühe Arbeiten in unserer Forschungsgruppe zeigten, dass getrocknetes Kieselgel (mittlerer Porendurchmesser: 40 Å, 0.063-0.200 mm Partikeldurchmesser, 750 m<sup>2</sup>/g spezifische Oberfläche) das optimale Trägermaterial für Phosphanliganden und Metallkomplexe ist.<sup>[8, 135]</sup> Basierend auf dieser Kenntnis wird in der vorliegenden Arbeit, sofern nichts anderes angegeben, ausschließlich ausgeheiztes „Kieselgel 40“ der Firma Merck als Trägermaterial verwendet. Die Immobilisierung der Liganden und der Metallkomplexe erfolgt nach standardisiertem Verfahren.<sup>[33]</sup> Hierbei wird ein Überschuss Ligand zu einer Suspension von ausgeheiztem Kieselgel in Toluol gegeben und acht Stunden bei 60 °C gerührt. Nach Absitzenlassen über Nacht wird das Lösungsmittel entfernt und mehrmals mit Toluol und THF gewaschen, um adsorbierte Liganden oder Metallkomplexe zu entfernen. Um eine schnellere Trocknung der entstehenden heterogenen Systeme zu ermöglichen werden diese zuletzt mit Pentan gewaschen. Nach Trocknung des funktionalisierten Kieselgels im Hochvakuum wird der Belegungsgrad durch Rückwiegen des übrigen Linkers bzw. Katalysators im Überstand bestimmt. Zur Charakterisierung des funktionalisierten Kieselgels wird die HRMAS- und CP/MAS-Spektroskopie herangezogen.

#### 3.7.1 Immobilisierung der monodentaten Liganden **4** und **14**

In Anlehnung an das Immobilisierungsprotokoll werden die Liganden **4** und **14** gemäß Schema 3.21 auf Kieselgel immobilisiert.



**Schema 3.21:** Immobilisierung der Liganden **4** und **14**.

$^{31}\text{P}$ -CP/MAS  
 $\nu_{\text{rot}} = 6 \text{ kHz}$

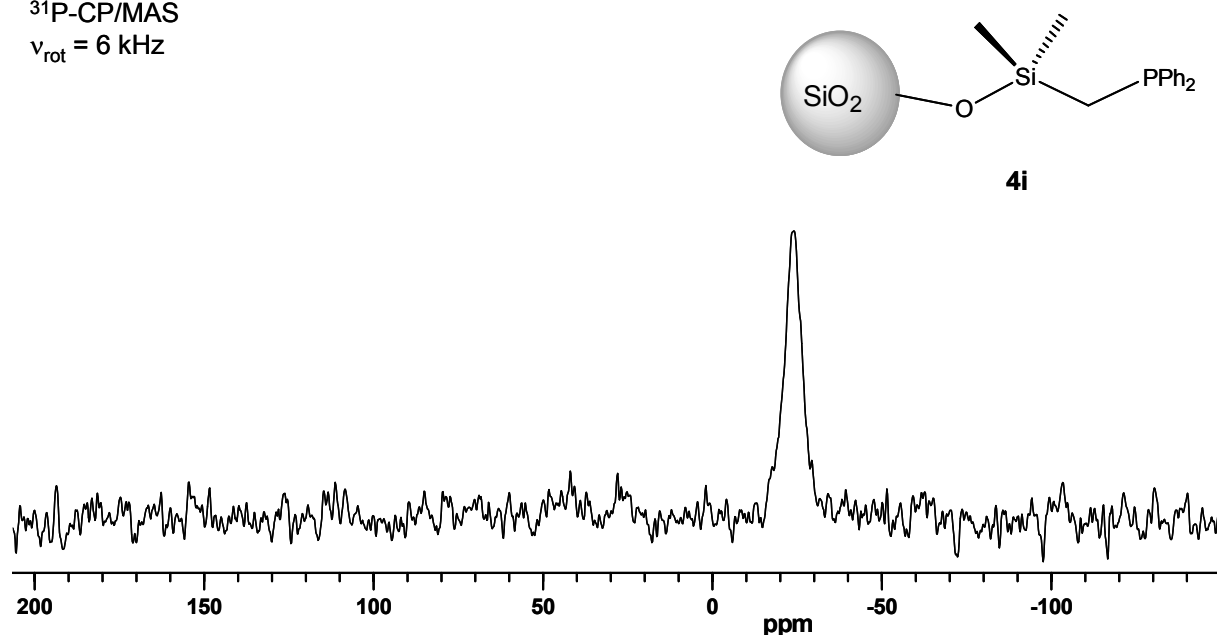


Abbildung 3.46:  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (161.97 MHz) des immobilisierten Liganden **4i**.

Wie aus dem  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Spektrum in Abbildung 3.46 hervorgeht, kann der monodentate Ligand **4** unzersetzt immobilisiert werden. Die  $^{31}\text{P}$ -chemische Verschiebung des immobilisierten Phosphanlinkers **4i** beträgt  $-24.0 \text{ ppm}$  und weicht somit nur geringfügig von der des freien Liganden ( $\delta = -23.53$ ) ab.

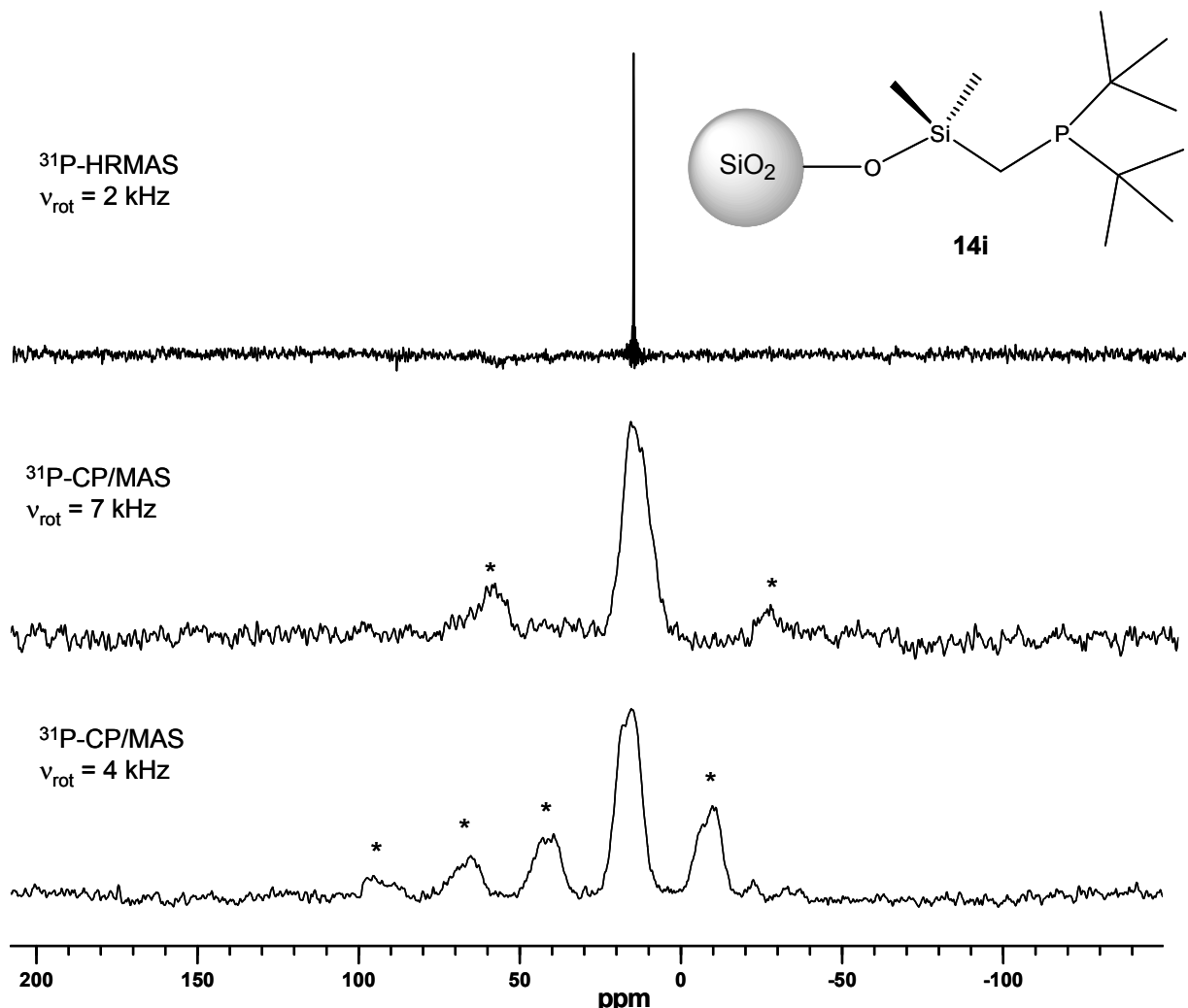
Vom immobilisierten Liganden **4** werden zudem  $^{31}\text{P}$ -Suspensions-NMR-Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln aufgenommen. Tab. 3.17 gibt die Abhängigkeit der Signalhalbwertsbreite  $\nu_{1/2}$  vom Lösungsmittel bei der  $^{31}\text{P}$ -Suspensions-NMR-Spektroskopie wieder. Die Halbwertsbreite beim CP/MAS-Signal des trockenen Materials beträgt  $0.90 \text{ kHz}$ .

$\text{SiO}_2$	$\delta (^{31}\text{P})$	$\nu_{1/2} [\text{kHz}]$	$\varepsilon [^\circ\text{C}]$	$\eta [\text{mPa} \cdot \text{s}]$
THF-suspendiert	-28.08	3.7	7.52(22)	0.456
Toluol-suspendiert	-28.14	3.4	2.38(24)	0.560

Tab. 3.17: Abhängigkeit der  $^{31}\text{P}$ -Suspensions-NMR-Signalhalbwertsbreite  $\nu_{1/2} [\text{kHz}]$  von **4i** auf  $\text{SiO}_2$  (40) mit maximaler Beladung vom gegebenen Suspensionsmittel ohne Probenrotation. Die Polarität des jeweiligen Lösungsmittels kann mit Hilfe der Dielektrizitätskonstante  $\varepsilon [^\circ\text{C}]$  und der Viskosität  $\eta [\text{mPa} \cdot \text{s}]$  beschrieben werden.

Die Tabelle zeigt, dass die Verwendung von Toluol als Suspensionsmittel zu geringeren Linienbreiten als THF führt. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit von unserer Forschungsgruppe bereits publizierten Resultaten.<sup>[8]</sup> Entgegen aller Erwartungen, sind die Linienbreiten bei Verwendung von THF als Suspensionsmittel, seiner Polarität und geringen Viskosität zum Trotz, größer als die in Toluol als Suspensionsmittel.

Abbildung 3.47 zeigt zwei  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Spektren von immobilisiertem **14i**, gemessen mit zwei unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten, und zum Vergleich ein  $^{31}\text{P}$ -HRMAS-Spektrum.



**Abbildung 3.47:**  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektren (161.97 MHz) des auf Kieselgel immobilisierten Liganden **14i** bei 4 kHz (unten) und bei 7 kHz (Mitte), sowie  $^{31}\text{P}$ -HRMAS der Suspension in Aceton- $d_6$  bei 2 kHz (oben). Die Rotationsseitenbande sind mit \* gekennzeichnet.

Die drei Spektren verdeutlichen zum einen, dass der Phosphanlinker **14** den Immobilisierungsprozess unversehrt übersteht; dies erkennt man an der einzigen  $^{31}\text{P}$ -Resonanz der Di-*tert*-butylphosphanylgruppe, die eine chemische Verschiebung von 15.4 ppm aufweist und somit nur unwesentlich von der des freien Linkers **14** (17.46 ppm) abweicht; zum anderen zeigt dieses Beispiel die analytischen Vorteile der HRMAS-NMR-Spektroskopie gegenüber der CP/MAS-NMR-Spektroskopie. Während bei einem  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Experiment hohe Rotationsfrequenzen und eine beachtliche Anzahl an Scans notwendig sind, um überhaupt die isotrope Linie identifizieren zu können, reichen bei einem  $^{31}\text{P}$ -HRMAS-NMR-Experiment prinzipiell wesentlich weniger Scans, um mehr Information zu gewinnen.

Tab. 3.18 gibt die maximalen Belegungsgrade der Phosphanlinker **4i** und **14i** wieder, und im Vergleich dazu ist unten der maximale Belegungsgrad des literaturbekannten **6i** angegeben.<sup>[124]</sup>

Ligand	Maximaler Belegungsgrad	
	Teilchen /100 nm <sup>2</sup>	mmol Linker / g SiO <sub>2</sub>
<b>4i</b>	28.3	0.38
<b>14i</b>	34.2	0.42
<b>6i</b> <sup>[124]</sup>	12.8	0.16

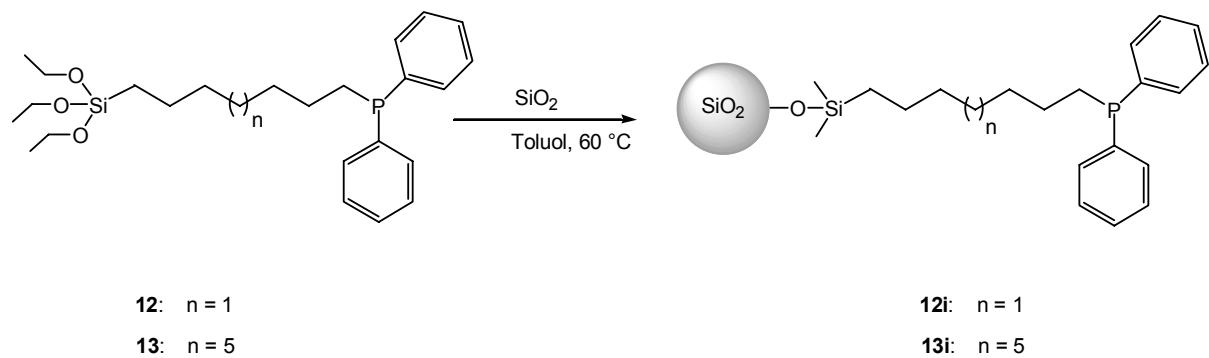
**Tabelle 3.18:** Maximaler Belegungsgrad der Linker **4i**, **14i** und **6i**.

Mit einem maximalen Belegungsgrad von 34.2 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup> Kieselgel 40 weist das mit dem Di-*tert*-butylphosphanyllinker funktionalisierte Kieselgel die höchste Beladung auf. Der maximale Belegungsgrad des immobilisierten Liganden **4i** ist mit 30.6 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup> Kieselgel (40) nahezu identisch mit dem Wert, der in einer früheren Arbeit (30.08) ermittelt wurde.<sup>[161]</sup>

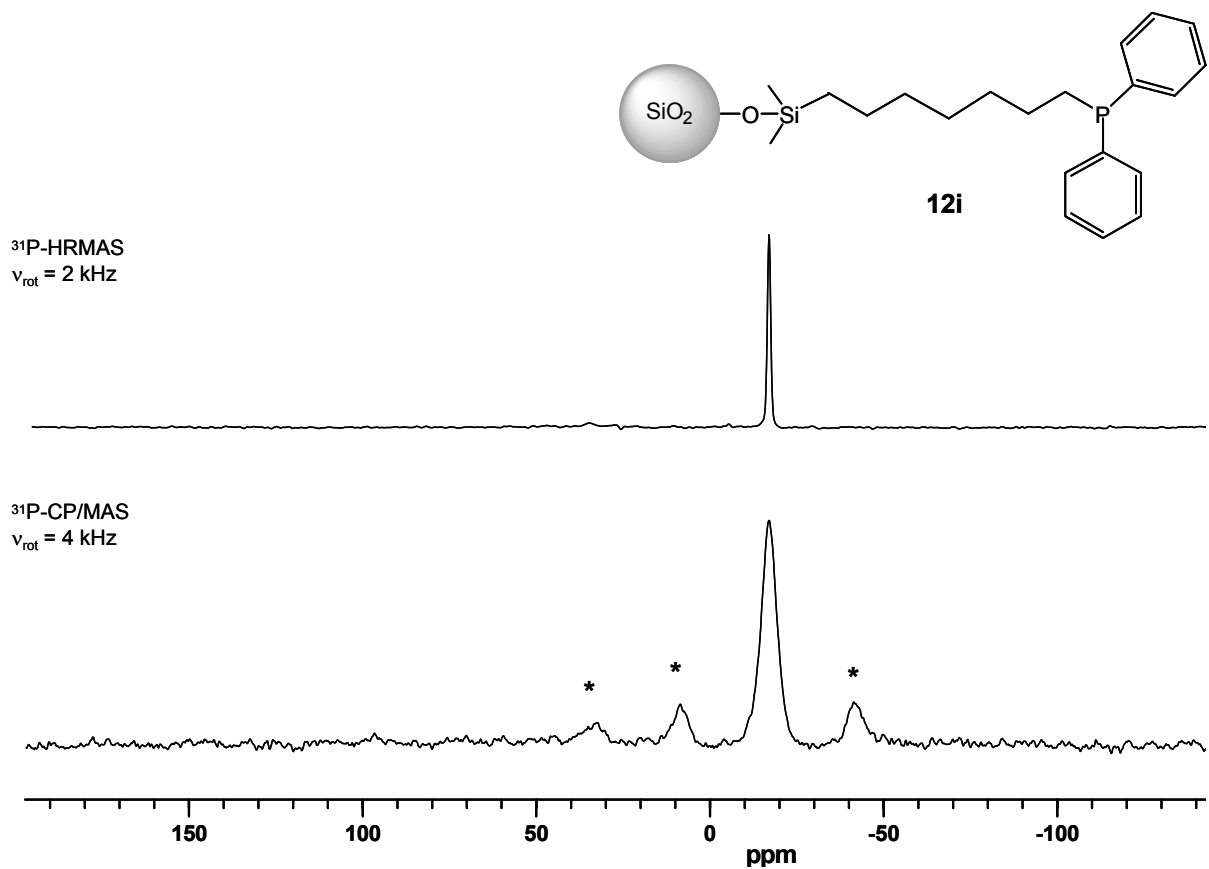


### 3.7.2 Immobilisierung der Phosphanliganden **12** und **13**

Schema 3.22 zeigt die Immobilisierung der Liganden mit langen Alkylketten, **12** und **13**, auf Kieselgel, bei gleicher Immobilisierungsmethode wie bei den Liganden **4** und **14** beschrieben.



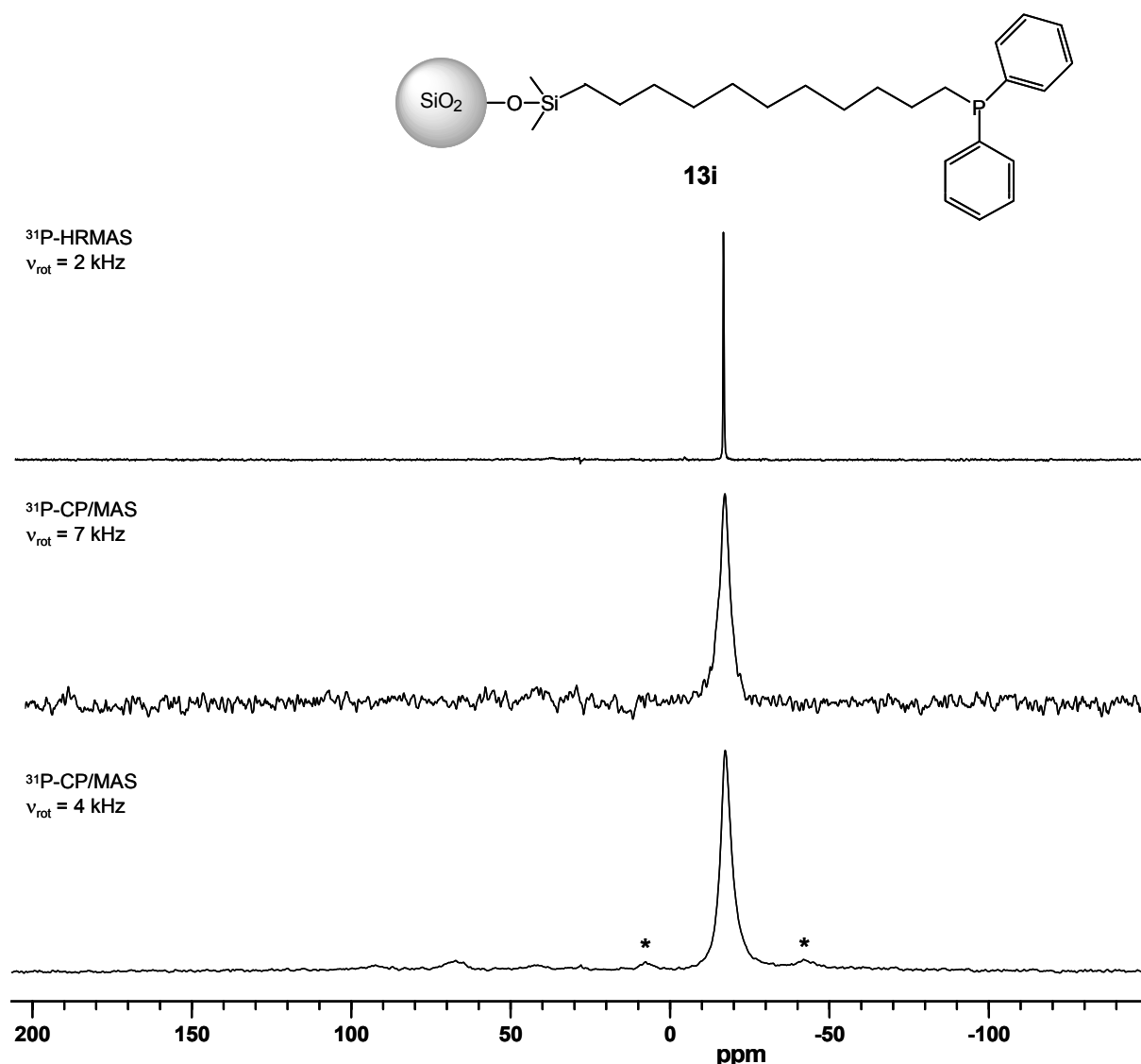
**Schema 3.22:** Immobilisierung der Liganden **12** und **13**.



**Abbildung 3.48:** <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektrum (161.97 MHz) des auf Kieselgel immobilisierten Liganden **12i** bei 4 kHz (unten), sowie <sup>31</sup>P-HRMAS der Suspension in Aceton-d<sub>6</sub> bei 2 kHz (oben). \* kennzeichnen die Rotationsseitenbanden.

Im Unterschied zu den Liganden **4** und **14** besitzen die Liganden **12** und **13** zum einen eine Triethoxysilylgruppe und zum anderen eine lange Alkylkette. Diese Differenzen können sich auf den maximalen Belegungsgrad auswirken, da bei Linkern mit einer Triethoxysilylgruppe Quervernetzungen eintreten können. Weiterhin sind aufgrund der Mobilität der langen Alkylketten im  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR schmalere Signale zu erwarten.

Die Immobilisierung der Liganden **12** und **13** erfolgt, wie aus den Spektren der Abbildungen 3.48 und 3.49 hervorgeht, nebenproduktfrei.



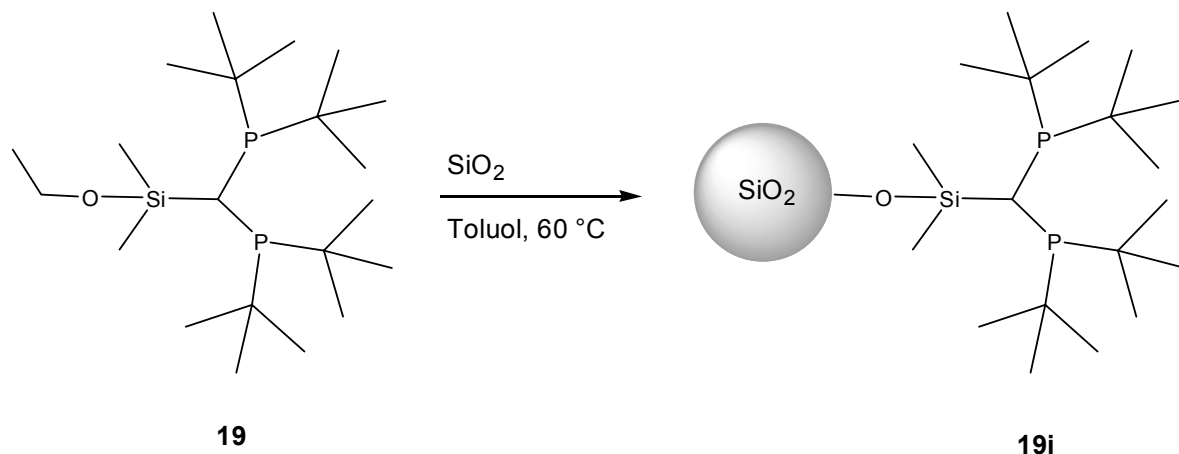
**Abbildung 3.49:**  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektren (161.97 MHz) des auf Kieselgel immobilisierten Liganden **13i** bei 4 kHz (unten) und bei 7 kHz (Mitte), sowie  $^{31}\text{P}$ -HRMAS der Suspension in Aceton- $\text{d}_6$  bei 2 kHz (oben). Die Rotationsseitenbanden sind mit \* gekennzeichnet.

Die chemischen  $^{31}\text{P}$ -Verschiebungen der immobilisierten Liganden betragen  $-17.1$  ppm für **12i** und  $-17.2$  ppm für **13i** und weisen somit keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu den freien Liganden in Lösung auf (**12**:  $\delta(^{31}\text{P}) = -16.23$ ; **13**:  $\delta(^{31}\text{P}) = -16.30$ ). Dies zeigt, dass sich durch die Immobilisierung auf Kieselgel nichts an der elektronischen Umgebung der Phosphorkerne ändert. Aufgrund der Beweglichkeit der langen Alkylketten sind die Linienbreiten der Liganden **12i** und **13i** deutlich geringer als die der anderen immobilisierten Linker **4i** und **14i**. Je länger die Kette, desto schmaler sind die Linien. Im Vergleich zu **12i** ist die Abnahme der Restlinienbreite im Falle von **13i** beim Übergang von CP/MAS- auf HRMAS-NMR ausgesprägter. Des Weiteren beträgt der maximale Belegungsgrad 28 Teilchen pro  $100 \text{ nm}^2$  für **12i** und 23 Teilchen pro  $100 \text{ nm}^2$  für **13i**.

### 3.7.3 Immobilisierung von Chelatliganden

Die kovalente Anbindung von Chelatliganden an das Trägermaterial stellt den wichtigsten Schritt dar, um Zugang zu heterogenen katalytischen Systemen mit steuerbaren Einheiten (z.B. Bisswinkel) zu finden.

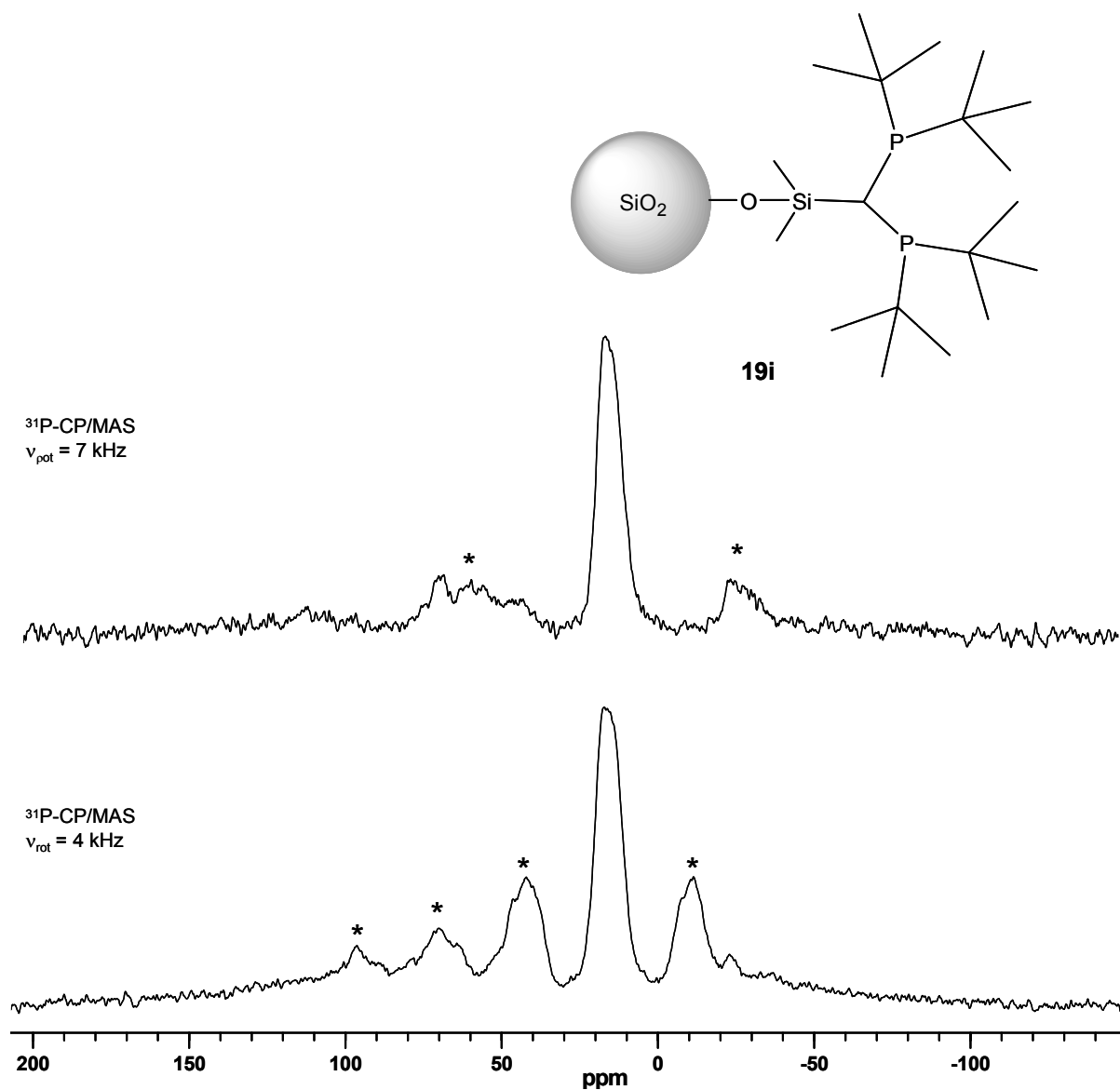
In Analogie zur Immobilisierung der monodentaten Liganden kann der Chelatligand **19** kovalent an Kieselgel in Toluol als Lösungsmittel bei  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  gebunden werden (Schema 2.23).



**Schema 3.23:** Immobilisierung des Chelatliganden **19**.

Die  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektren des immobilisierten **19i** weisen eine große Ähnlichkeit mit denen des monodentaten **14i** auf. Dies liegt zum einen an den ähnlichen chemischen  $^{31}\text{P}$ -Verschiebungen der beiden Liganden und zum anderen

an ihrer vergleichbaren Beweglichkeit auf der Kieselgeloberfläche. Was wiederum zur ähnlichen chemischen Verschiebungsanisotropie (CSA) führt, die man an der Form und Intensität der Rotationsseitenbanden erkennt.



**Abbildung 3.50:**  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektren (161.97 MHz) des auf Kieselgel immobilisierten Liganden **19i** bei 4 kHz (unten) und bei 7 kHz (oben). Die Rotationsseitenbanden sind mit \* gekennzeichnet.

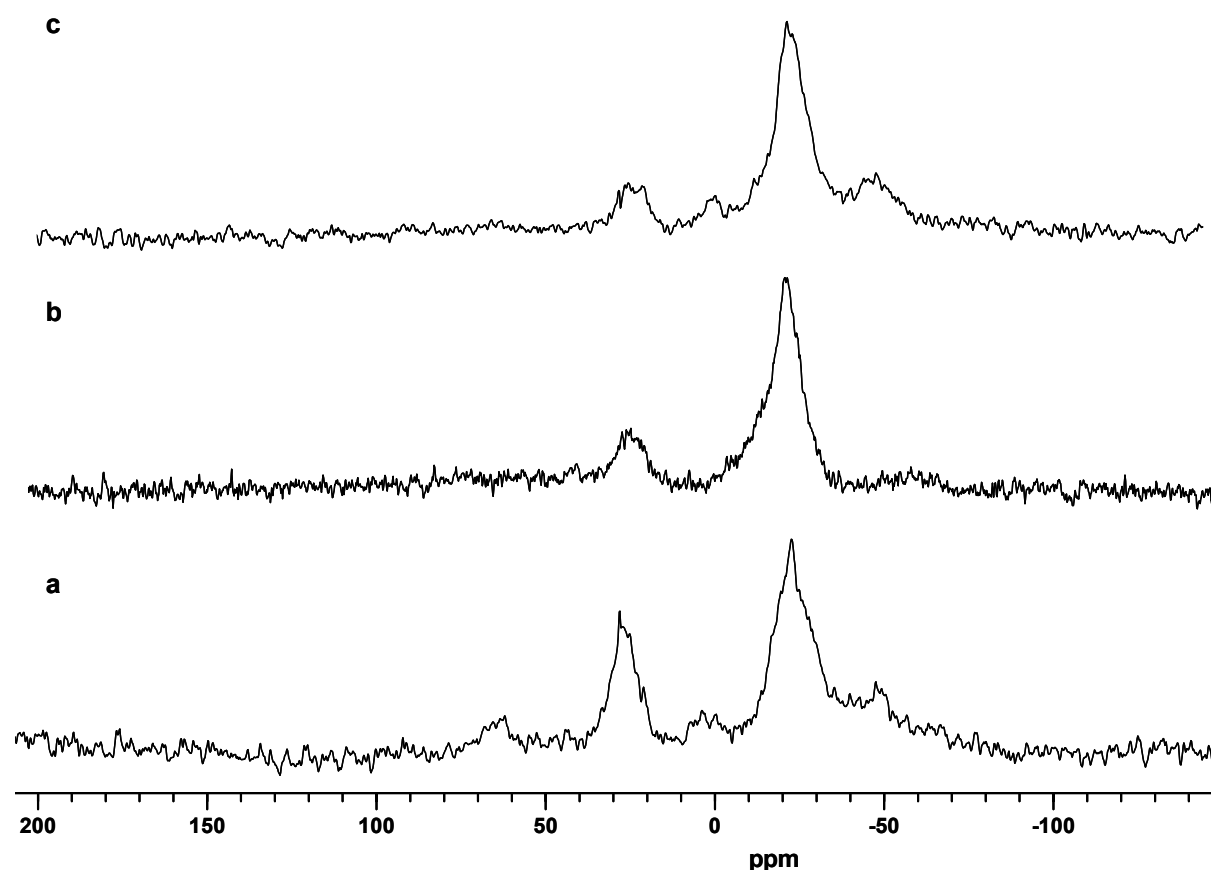
Wie aus den  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektren hervorgeht, erfolgt die Immobilisierung des Chelatliganden **19** nahezu nebenproduktfrei. Die Signale im oxidischen Bereich (40-80 ppm) im Spektrum oben (Abb. 3.50), die sich zum Teil mit der Rotationsseiten-

bande überlagern, zeugen von der Oxidationsempfindlichkeit dies Liganden **19i**. Aufgrund ihrer geringen Intensität im Spektrum unten (Rotationsfrequenz 4 kHz) müssen sie aus zwei Gründen auf oxidische Spezies, die während der Messung entstehen, zurückgeführt werden: erstens wird der Rotor mit Pressluft angetrieben und die Kelf-Kappe gewährleistet unter den Messbedingungen keine 100%ige Luftdichtigkeit. Bei höheren Rotationsgeschwindigkeiten wird die Kappe etwas deformiert und läßt umso mehr Gasaustausch zu. Zweitens erfolgt die Messung mit der Rotationsfrequenz  $\nu_{\text{rot}} = 4$  kHz vor der Messung mit der Rotationsfrequenz  $\nu_{\text{rot}} = 7$  kHz, sodass sich nach etwa 48 Stunden Meßzeit zunehmend oxidische Spezies gebildet haben. Weiterhin beträgt der maximale Belegungsgrad 21 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup>.

Während die Immobilisierung des Chelatliganden **19** unproblematisch verläuft, führt die Immobilisierung des dppm-artigen Chelatliganden **15** nicht zum Erfolg. Auch nach wiederholten Versuchen bei variierten Reaktionsbedingungen konnte die <sup>31</sup>P-Verschiebung des freien Phosphanlinkers bei -12.64 ppm nicht beobachtet werden. Vielmehr sprechen die Daten aus Tabelle 3.19 und aus den ausgewählten Spektren in Abbildung 3.51 für eine Zersetzung auf der Oberfläche der Trägermaterialien.

Ansatz	Temperatur [°C]	Lösungsmittel	Trägermaterial	Reaktionszeit [h]	Ergebnis [ $\delta(^{31}\text{P})$ ppm]
1	RT	Toluol	SiO <sub>2</sub> (40)	16	-22.6 26.1
2	RT	Heptan	Neutrales Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16	-22.3 25.2
3	40	Toluol	SiO <sub>2</sub> (40)	8	-22.5 25.4
4	40	Heptan	SiO <sub>2</sub> (40)	8	-22.3 25.3
5	60	Toluol	SiO <sub>2</sub> (40)	8	-21.9 25.9
6	60	Toluol	Neutrales Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	-23.3 24.9

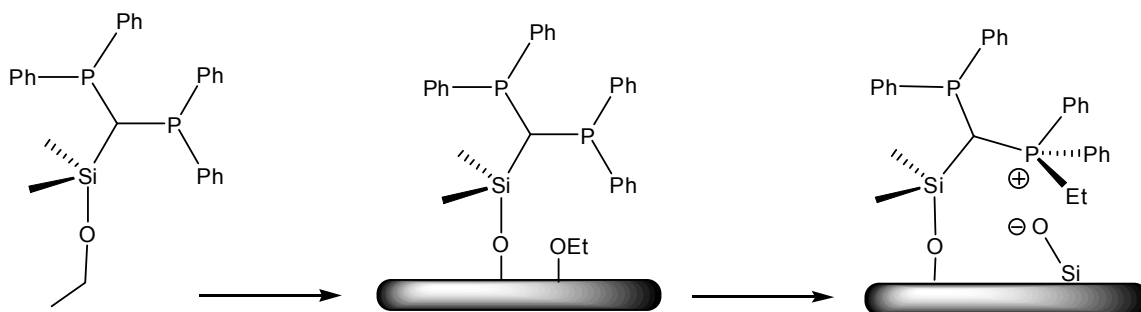
**Tabelle 3.19:** Variation der Reaktionsbedingungen bei der Immobilisierung von **15**.



**Abbildung 3.51:** 161.97 MHz- $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektren ( $\nu_{\text{rot}} = 4$  kHz) des zersetzten Liganden **15** bei verschiedenen Reaktionsbedingungen: **a:**  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Toluol, 60 °C; **b:**  $\text{SiO}_2$  (40), Toluol, 60 °C; **c:**  $\text{SiO}_2$  (40), Heptan, 40 °C.

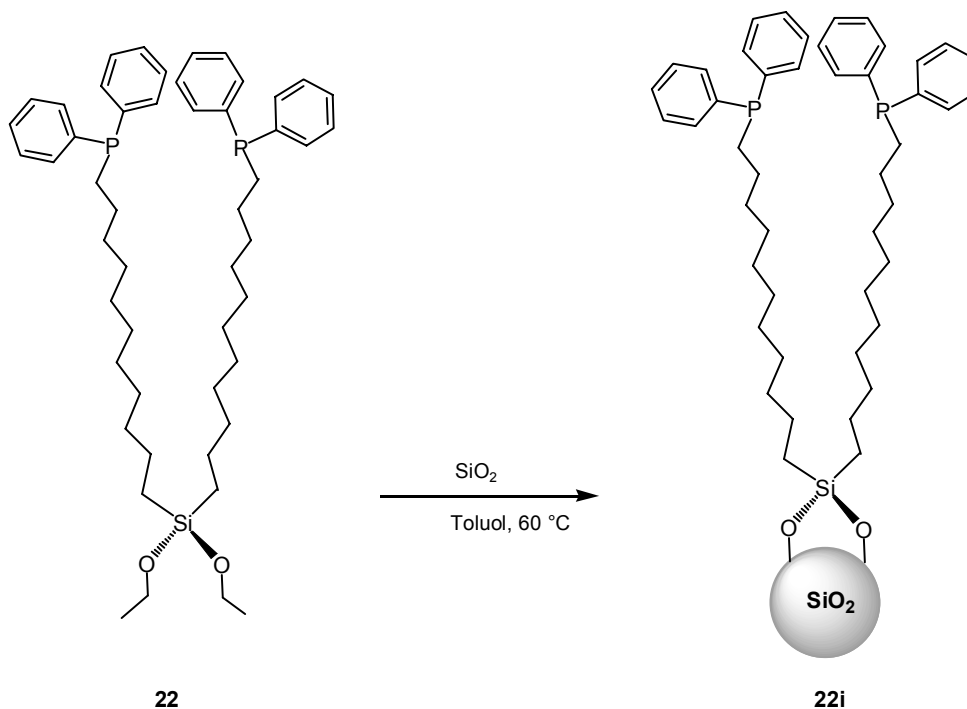
Die  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektren des zersetzten Liganden **15** weisen das für die betrachtete Oberflächenreaktion typische Szenario mit hauptsächlich zwei Signalen auf. Das eine Signal erscheint bei etwa -23 ppm und das andere findet sich bei ca. 25 ppm. Wirft man einen Blick auf die chemischen Verschiebungen der Alkyl- und Arylphosphoniumsalze<sup>[162]</sup> (19-34 ppm), so stellt man fest, dass es sich bei der  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung bei 25 ppm um ein Phosphoniumsalz handeln kann. Offensichtlich findet eine Quaternisierung der einen Phosphangruppe unmittelbar beim Immobilisierungsprozess statt (Schema 2.24). Dies würde die Verschiebung bei etwa 25 ppm erklären. Die Verschiebung bei -23 ppm kann entweder auf den dppm-Liganden oder auf die nicht-ethylierte Phosphangruppe des Liganden zurückgeführt werden. Für die Entstehung des dppm-Liganden spricht die Labilität der C-Si-Bindung des P-C-P-Gerüsts wie im Falle der Verbindungen **26** und **38**; in diesem Falle sollte die Verschiebung bei -23 ppm auf adsorbiertes dppm zurückgeführt werden. Allerdings

spricht die große Linienbreite dagegen; adsorbierte Spezies ergeben Halbwertsbreiten um 50 Hz.<sup>[8]</sup> Andererseits lassen die Verhältnisse der <sup>31</sup>P-Signale in 3.50 vermuten, dass möglicherweise beide Prozesse stattfinden: eine Quaternisierung der einen Phosphangruppe durch Reaktion einer OEt-Gruppe eines bereits oder noch nicht immobilisierten Ligandmoleküls mit dem Phosphoratom des Liganden und eine Silylabspaltung und Adsorption des entstehenden dppm-Liganden. Alternativ hierzu könnte auch eine Spaltung des Linkers unter Bildung von oberflächengebundenem Ph<sub>2</sub>P(O)Ph<sub>2</sub> in Analogie zu P-N-P-Linkern<sup>[90]</sup> stattfinden.



**Schema 2.24:** Quaternisierung des Chelatliganden **15** auf dem Trägermaterial.<sup>[160]</sup>

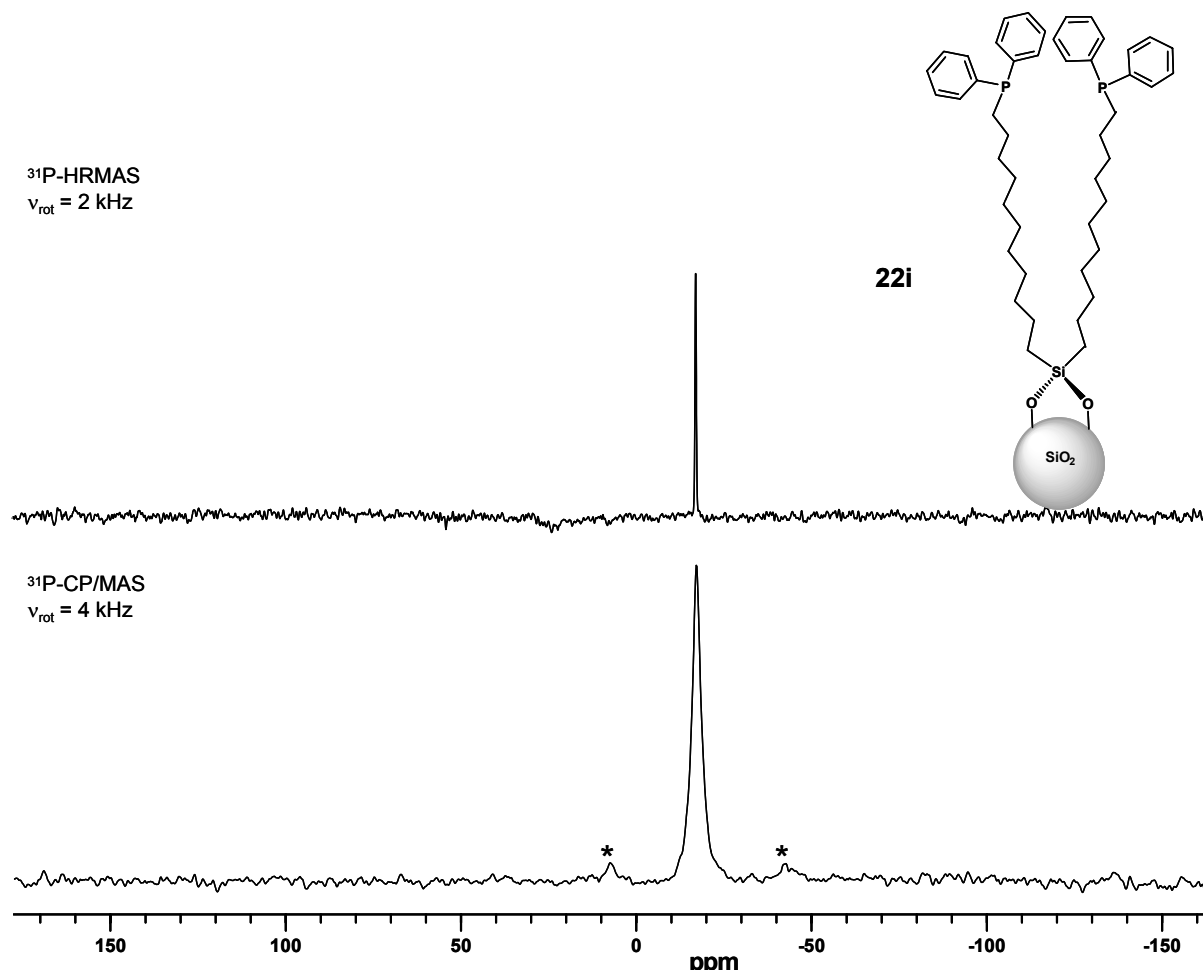
Die Anbindung des Chelatliganden mit den langen Alkylketten (**22**) an das Trägermaterial erfolgt in Analogie zur Immobilisierung der Liganden **12i**, **13i** und **19i** in Toluol als Lösungsmittel bei 60 °C (Schema 3.25).



**Schema 3.25:** Immobilisierung des Chelatliganden **22**.

Aus den  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren in Abbildung 3.52 kann folgendes gefolgert werden:

- Der Chelatligand **22** wird auf Kieselgel (40) nebenproduktfrei und ohne Zersetzung immobilisiert.
- Aufgrund der Beweglichkeit der langen Alkylketten ist die chemische Verschiebungsanisotropie ziemlich klein und charakteristisch für die Phosphanlinker mit langen Alkylketten. Dies ist deutlich an der Linienbreite zu erkennen, die bereits bei einer Rotationsfrequenz von 4 kHz erfreulich klein ist.
- Auch an diesem Beispiel zeigen sich die analytischen Vorteile der HRMAS-NMR gegenüber der CP/MAS-NMR-Spektroskopie.
- Die Chemische Verschiebung ( $\delta(^{31}\text{P}) = -17.19$ ) entspricht durchgehend dem in Lösung gefundenen Wert ( $\delta(^{31}\text{P}) = -16.32$ ).



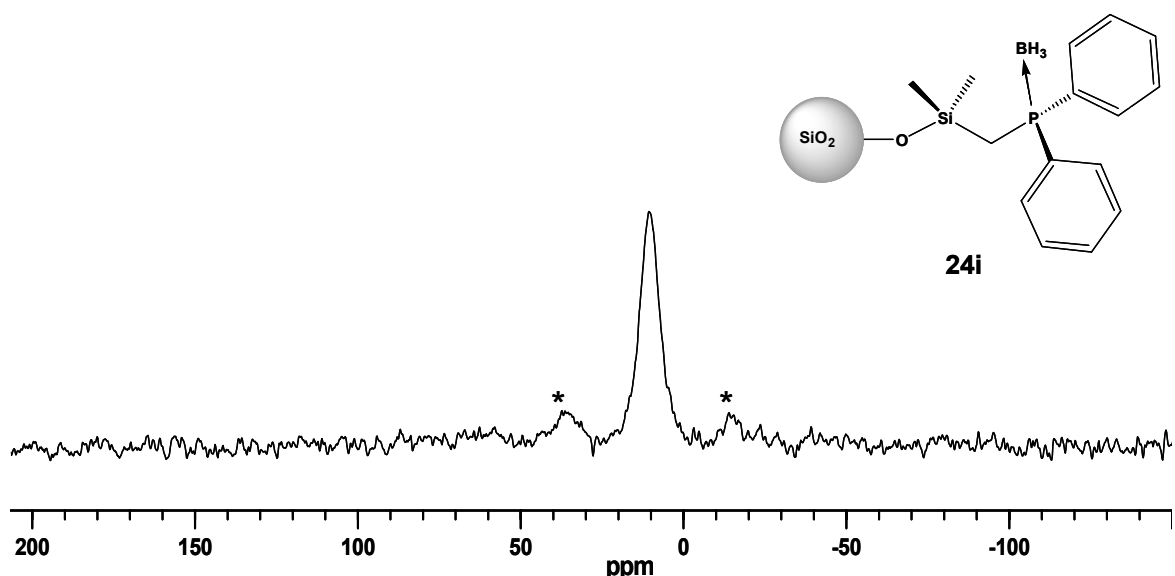
**Abbildung 3.52:**  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (161.97 MHz) des auf Kieselgel immobilisierten Liganden **22i** bei 4 kHz (unten) sowie  $^{31}\text{P}$ -HRMAS der Suspension in Aceton- $d_6$  bei 2 kHz (oben). Die Rotationsseitenbanden sind mit \* gekennzeichnet.



Der maximale Belegungsgrad des immobilisierten Chelatliganden **22i** beträgt 17 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup> Kieselgel (40).

### 3.7.4 Immobilisierung der Boranaddukte

Aufgrund der chemischen Stabilität der Phosphanborane<sup>[163]</sup> und der damit verbundenen leichten Handhabung unter Standardbedingungen ist die Immobilisierung der Boranaddukte sehr vorteilhaft. Da einige Phosphanliganden Reaktionen mit dem Trägermaterial eingehen können, was ihre saubere Immobilisierung verhindert, stellt die in dieser Arbeit entwickelte Methode eine Alternative dar, Phosphanlinker in ihrer geschützten Form zu immobilisieren und anschließend durch Abfangen der Borangruppe mit DABCO die Linker zu deboranieren und letztlich die Metallkomplexe *in situ* herzustellen. Die Vorteile liegen darin, dass man grosse Chargen mit geschützten Linkern funktionalisierter Materialien herstellen kann, die unter Laborbedingungen luftstabil sind. Je nach Bedarf werden diese Materialien kurz vor ihrem Einsatz in der Katalyse entschützt und mit den Metallprecursors in die entsprechenden Katalysatoren überführt. Weiterhin können die Phosphangruppen bereits immobilisierter geschützter Phosphanlinker aus sterischen Gründen keine Reaktionen mit dem Trägermaterial mehr eingehen.

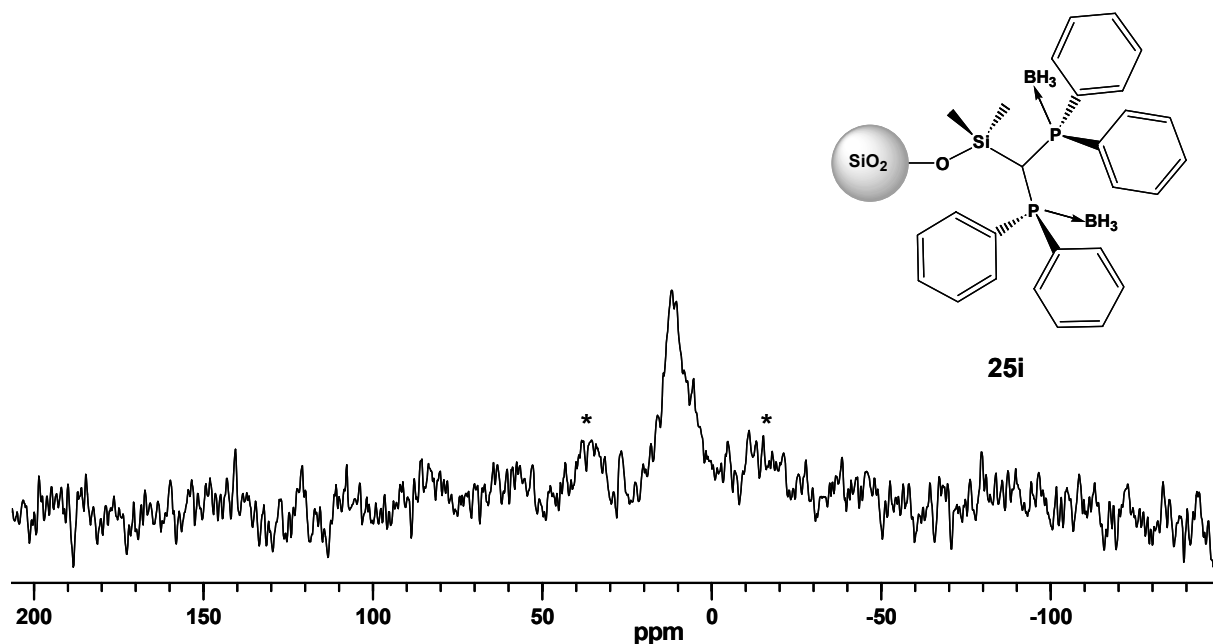


**Abbildung 3.53:** <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektrum (161.97 MHz) des auf Kieselgel immobilisierten Boranadduktes **24i** bei 4 kHz. Die Rotationsseitenbanden sind mit \* gekennzeichnet.

Analog zur Immobilisierung der ungeschützten Phosphanlinker werden die Boranaddukte **24** und **25** in Toluol als Lösungsmittel bei 60 °C auf Kieselgel kovalent verankert.

Wie aus der Abbildung 3.53 hervorgeht, erfolgt die Immobilisierung des Boranadduktes **24** nebenproduktfrei. Der maximale Belegungsgrad ist mit 26 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup> Kieselgel 40 etwas kleiner als beim homologen ungeschützten Linker **4**. Die chemische Verschiebung  $\delta(^{31}\text{P})$  des immobilisierten Boranadduktes beträgt 10.79 ppm und weicht somit nur geringfügig von der des Boranadduktes **24** in Lösung ab.

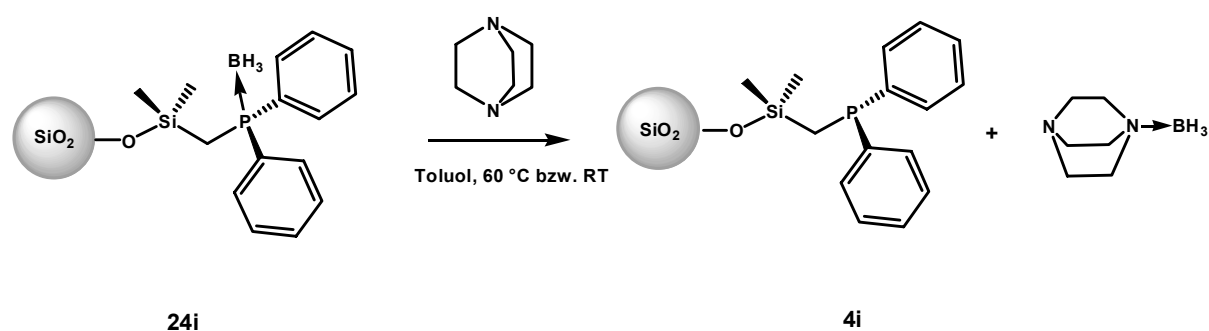
Wie bereits diskutiert wurde (Seite 166), führt die Immobilisierung des Chelatlinkers **15** zur Zersetzung des letzteren auf der Kieselgeloberfläche. Wie das <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektrum in Abbildung 3.55 zeigt, erfolgt die Fixierung des Chelatliganden **15** in seiner geschützten Form (**25**) auf der Kieselgeloberfläche quantitativ. Der entsprechende maximale Belegungsgrad beträgt jedoch nur 6.9 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup> Kieselgelmateriale. Vermutlich wird die Reaktion der Ethoxysilylgruppe mit der Kieselgeloberfläche durch den sterischen Anspruch der geschützten Phosphangruppen erschwert. Oder die Si-C-Bindung wird durch Einwirkung des Borans wie in Lösung (s.o.) gespalten; ohne Ethoxysilylgruppe kann dann keine Verankerung des Linkers stattfinden.



**Abbildung 3.54:** <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektrum (161.97 MHz) des auf Kieselgel immobilisierten Boranadduktes **25i** bei 4 kHz. Die Rotationsseitenbanden sind mit \* gekennzeichnet.

### 3.7.5 Entschützung der Boranaddukte auf der Silica-Oberfläche

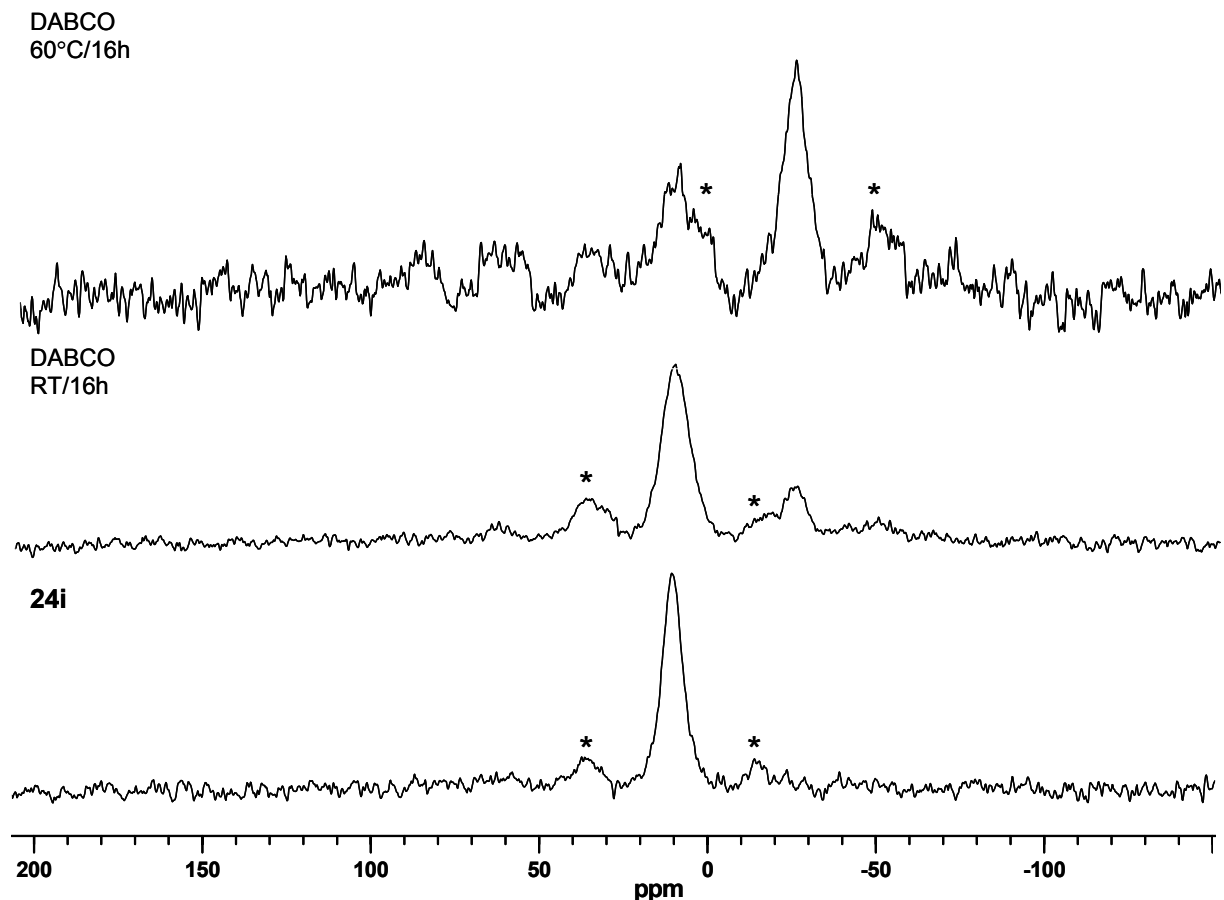
Wie im vorherigen Unterkapitel (3.5.4) demonstriert wird, erfolgt die kovalente Fixierung der geschützten Phosphanlinker quantitativ und ohne Nebenreaktionen. Es stellt sich die Frage, ob man nun in der Lage ist, die Schutzgruppen eines bereits immobilisierten Phosphanlinkers durch geeignete Reagenzien (z.B. Base für Boran) abzufangen, ohne dass es zu Zersetzungen oder Leaching des Linkers auf der Silicaoberfläche kommt. Schema 3.26 fasst am Beispiel des immobilisierten Boranadduktes **24i** diese Entschützungsstrategie zusammen.



**Schema 3.26:** Entschützung des immobilisierten **24i** auf der Kieselgeloberfläche mit DABCO.

Um die Entschützung des auf Kieselgel immobilisierten Boranadduktes **24i** zu untersuchen, wird wiederum die  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Spektroskopie herangezogen. Abbildung 3.55 zeigt drei  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren. Ganz unten das Spektrum des kovalent fixierten Boranlinkers **24i** bei einer Verschiebung von ca. 11 ppm. Nach 16 h Rühren mit DABCO bei Raumtemperatur wird ein Teil des immobilisierten Linkers **24i** entschützt und ist  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-spektroskopisch durch das Entstehen des kleinen Signals bei ca. -23 ppm nachweisbar (Abbildung 3.55, Spektrum in der Mitte).

Wenn man mit Linker **24** funktionalisiertes Kieselgel 16 h bei 60 °C mit äquimolarer Menge von DABCO umsetzt, so wird der Monophosphanlinker **24** zum größten Teil entschützt. Man erhält ein Spektrum, das durchgehend dem  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Spektrum des immobilisierten Phosphanlinkers **4i** (Abb. 3.46, Seite 158) entspricht.



**Abbildung 3.55:** 161.9 MHz- $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Spektren von immobilisiertem **24i** und nach Entschützung mit DABCO bei RT und bei 60 °C, mit  $\nu_{\text{rot}} = 4$  kHz. Die Rotationsseitenbanden sind mit \* gekennzeichnet.

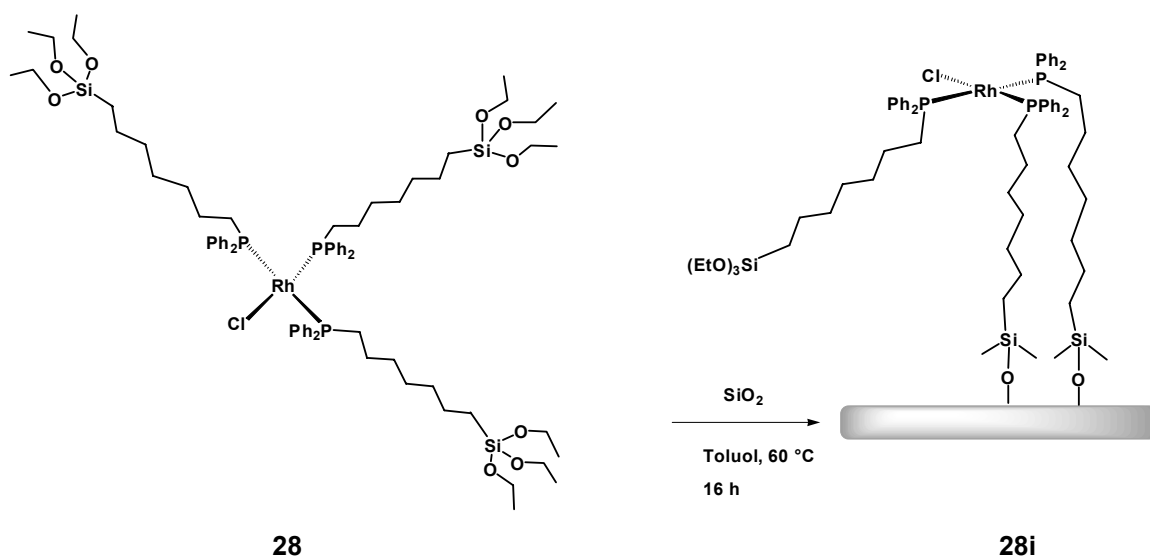
Die Entschützung des auf Kieselgel immobilisierten Boranadduktes **25i** wird unter den gleichen Bedingungen wie für **24i** durchgeführt. Obschon das Boranaddukt des Chelatliganden bereits an Kieselgel gebunden ist, zersetzt es sich durch Behandlung mit DABCO auf der Kieselgeloberfläche. Offensichtlich erfolgt die Zersetzung nach dem Immobilisierungsschritt, sodass das auf Kieselgel gebundene **25i** nach seiner Entschützung Zersetzung auf dem Kieselgel erleidet. Die Tatsache aber, dass keine Spuren von  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen in den  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-Spektren aufzufinden sind, spricht eher dafür, dass die Zersetzung nunmehr durch die Spaltung der Si-C-Bindung erfolgt, sodass der abgespaltene dppm-Rest gewaschen wird und somit keine Phosphorsignale im  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum mehr zu beobachten sind. Alternativ hierzu könnte aufgrund des schlechter werdenden S/N-Verhältnisses (Abb.

3.55) der Linker auch insgesamt durch basische Hydrolyse der Si-O-Si-Bindung abgespalten werden.

### 3.7.6 Immobilisierung der Rhodiumkomplexe

Wie in Kap. 2.3.3 (Seite 38) bereits diskutiert wird, gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Synthese von immobilisierten Metallkatalysatoren. Entweder man immobilisiert zuerst den Phosphanlinker oder die Katalysatorvorstufe und erzeugt den gewünschten Katalysator durch Komplexierung oder Ligandenaustausch in einer Art *in situ*-Synthese auf der Kieselgeloberfläche, oder man stellt den Metallkatalysator her und immobilisiert diesen im zweiten Schritt. In beiden Fällen müssen die Liganden, die Katalysatorvorstufen, oder die Katalysatoren selbst über funktionelle Gruppen verfügen, die durch Reaktion mit dem Trägermaterial zur Immobilisierung führen.

In Analogie zur Immobilisierung der Liganden erfolgt die Immobilisierung des Metallkomplexes **28** durch Zugabe des Komplexes zum bei 600 °C im Hochvakuum ausgeheizten Kieselgel 40 in Toluol als Lösungsmittel bei 60 °C (Schema 3.27).

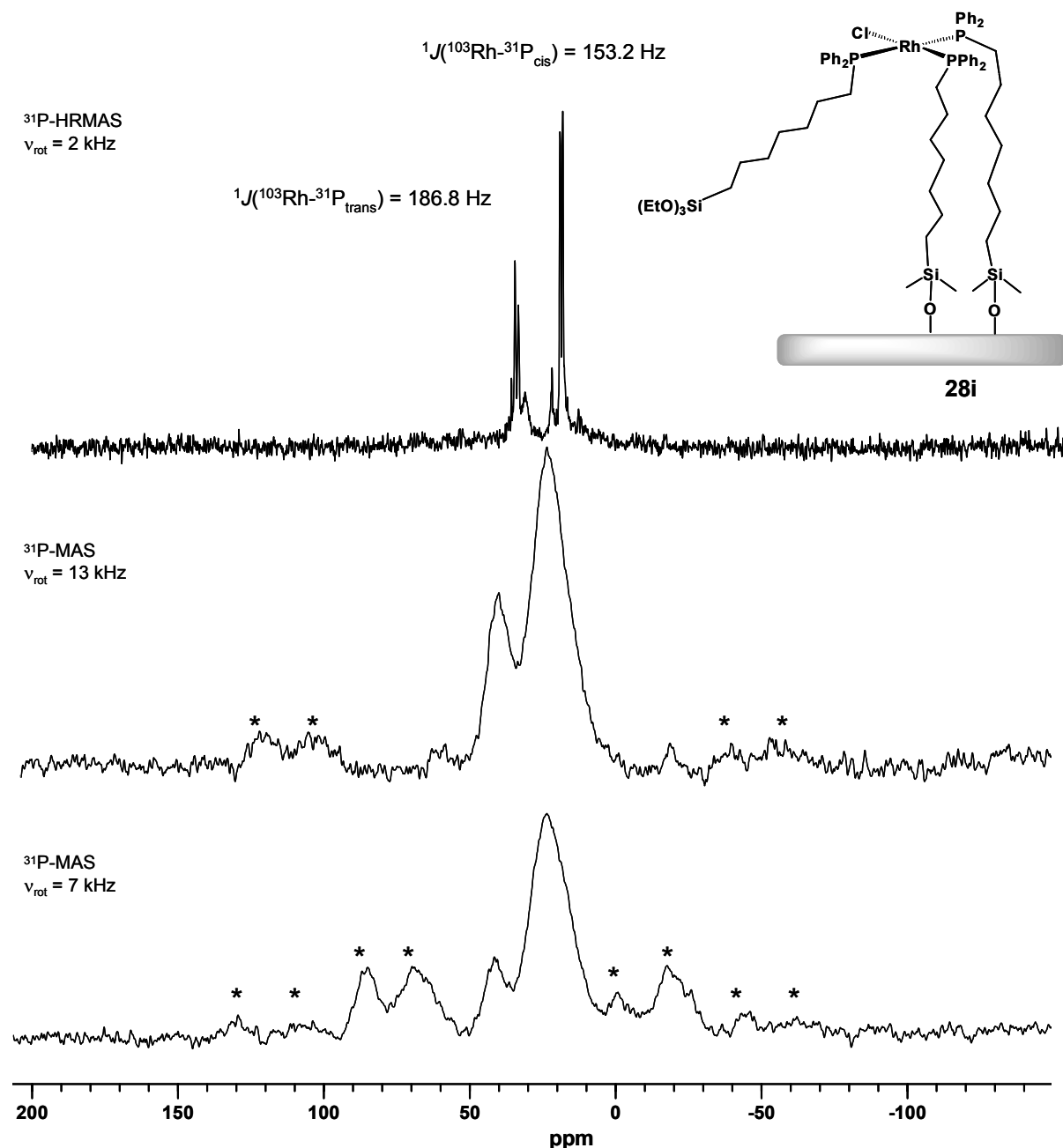


**Schema 3.27:** Immobilisierung des Wilkinson-analogen Katalysators **28**.

Die in Abbildung 3.56 aufgezeigten Spektren des immobilisierten **28i** zeigen zum einen, dass die Verankerung von **28** am Trägermaterial nebenproduktfrei erfolgt und dass die Immobilisierung zu keiner signifikanten Veränderung der Umgebung des Rhodiumkomplexes **28** führt. Dies ist deutlich zu erkennen an den  $^{31}\text{P}$ -chemischen

Verschiebungen des immobilisierten **28i**, die mit jeweils 40.4 und 25.0 ppm den in Lösung gemessenen Werten (40.66 und 25.45 ppm) entsprechen.

Weiterhin zeigen die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren, dass aufgrund der beträchtlichen chemischen Verschiebungsanisotropie des mit **28** funktionalisierten Kieselgels hohe Rotationsfrequenzen erforderlich sind, um die Zahl der Rotationsseitenbanden zu reduzieren.



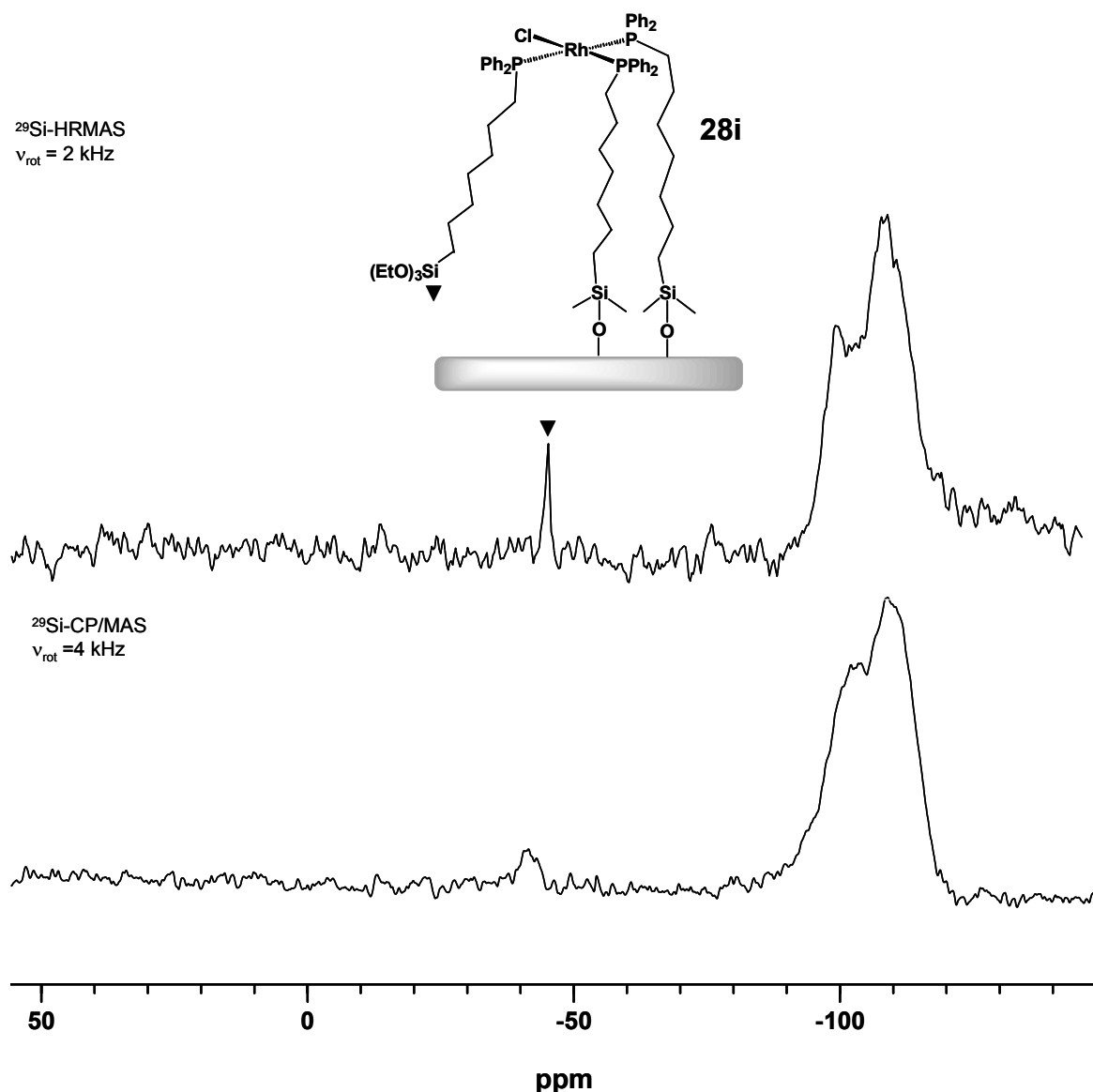
**Abbildung 3.56:**  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren (161.97 MHz) des auf Kieselgel immobilisierten Komplexes **28i** bei 7 kHz (unten) und bei 13 kHz (Mitte), sowie  $^{31}\text{P}$ -HRMAS der Suspension in Aceton- $\text{d}_6$  bei 2 kHz (oben). Die Rotationsseitenbanden sind mit \* gekennzeichnet.

Weiterhin zeigt der Vergleich der Spektren in Abbildung 3.56 die Grenzen der MAS-NMR-Spektroskopie auf. Während bei den  $^{31}\text{P}$ -MAS-Spektren, bedingt durch die Größe der chemischen Verschiebungsanisotropie, die Inhomogenitäten auf der Kieselgeloberfläche und die eingeschränkte Mobilität der Moleküle, selbst bei hohen Rotationsfrequenzen, ziemlich breite Signale resultieren, genügen Rotationsfrequenzen von 2 kHz bei der  $^{31}\text{P}$ -HRMAS-Spektroskopie, um gut aufgelöste Signale der immobilisierten Spezies zu erhalten. Wie aus dem Spektrum in Abbildung 3.56 (Spektrum oben) hervorgeht, ist die Auflösung so gut, dass sogar die skalaren Kopplungen bestimmt werden können. Die  $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}_{\text{trans}})$ -Kopplung des Rhodiumkernes, der *trans*-ständig zum Chloratom steht, mit den beiden benachbarten Phosphorkernen beträgt 186.8 Hz und entspricht somit der  $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}_{\text{trans}})$ -Kopplung des Rhodiumkomplexes **28** in Lösung. Lediglich die  $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}_{\text{cis}})$ -Kopplung von **28i** weicht mit 153.3 Hz von derjenigen von **28** in Lösung (138.6 Hz) ab.

Die Bestimmung des maximalen Beladungsgrades ergibt einen Wert von 7 Teilchen pro  $100 \text{ nm}^2$ .

Aufgrund der Tatsache, dass der Rhodiumkomplex **28** drei bifunktionelle Phosphane als Linker besitzt, kann der immobilisierte Rhodiumkomplex **28i** über nur einen Linker an die Kieselgeloberfläche gebunden sein; alternativ dazu sind chelatisierende Bindungen über zwei oder alle drei Linker möglich. Da in der Literatur lediglich adsorbierter Wilkinson-Katalysator untersucht wird<sup>[164]</sup> und dieser Sachverhalt nicht bei kovalent gebundenen Wilkinson-Katalysatoren untersucht wird,<sup>[135]</sup> ist die Klärung der Art der Bindung bei solchen Metallkomplexen sehr wichtig, zumal die Rhodiumkomplexe **28** und **29** über lange Alkylketten verfügen, deren Länge offensichtlich auch Templat-Effekte bei der chelatisierenden Bindung an die Kieselgeloberfläche erzeugen können.

Eine Möglichkeit, diesen Sachverhalt aufzuklären, stellt die  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS- und die  $^{29}\text{Si}$ -HRMAS-NMR-Spektroskopie dar. Die  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebungen der am Träger gebundenen und der freien Ethoxysilylgruppen sollten sich hinreichend unterscheiden.<sup>[13]</sup> Weiterhin kann mit Hilfe der  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-Spektroskopie die Frage geklärt werden, ob das Metallzentrum mit den Silanol- oder Siloxangruppen des Trägers interagiert, sodass man die Bindung an Kieselgel als „direkt“ bezeichnen muß.



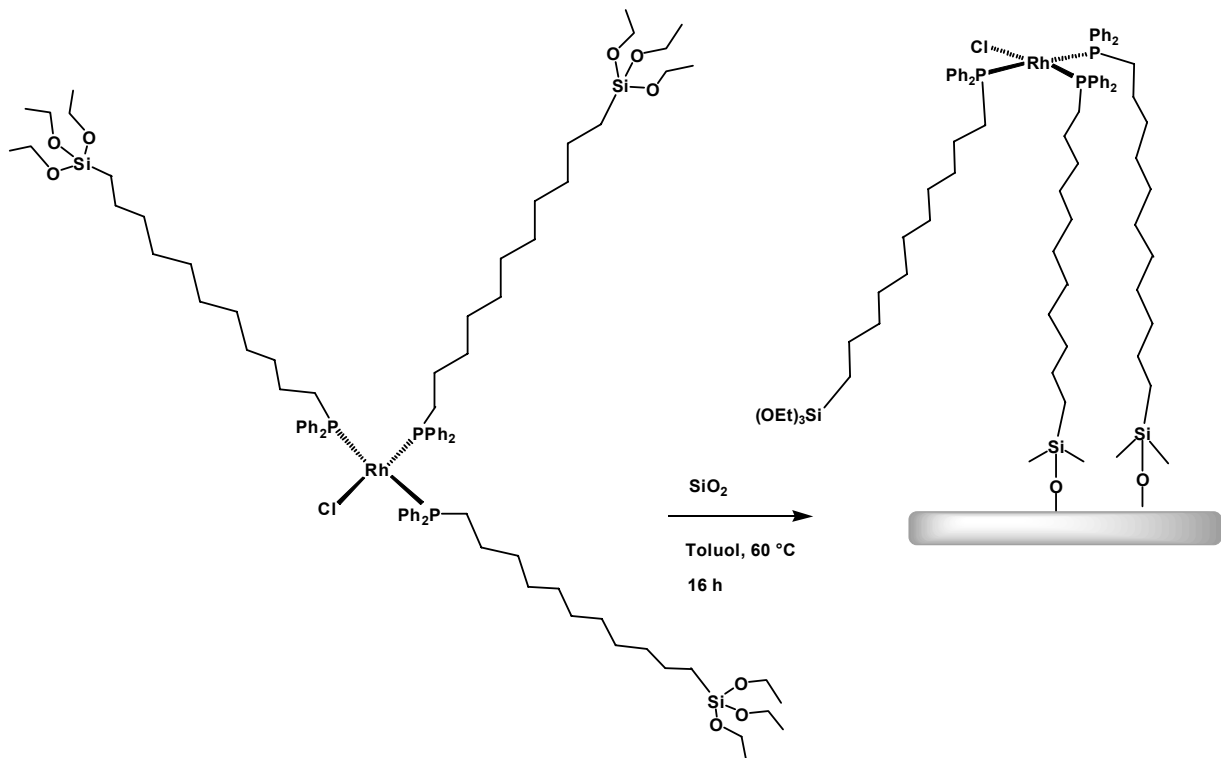
**Abbildung 3.57:**  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (79.49 MHz) des auf Kieselgel immobilisierten Komplexes **28i** bei 4 kHz (unten) und  $^{29}\text{Si}$ -HRMAS der Suspension in Aceton- $d_6$  bei 2 kHz (oben).

Im  $^{29}\text{Si}$ -HRMAS Spektrum (Abb. 3.57, oben) des immobilisierten Rhodiumkomplexes **28i** findet sich neben den Signalen des Kieselgels bei -102 und -110 ppm nur ein Signal bei -45.1 ppm, das eine nahezu identische chemische Verschiebung mit der des freien Linkers in Lösung ( $\delta(^{29}\text{Si}) = -44.8 \text{ ppm}$ ). Dieses Signal muss der ungebundenen  $\text{Si}(\text{OEt})_3$ -Gruppe zugeordnet werden. Dies bedeutet, dass mindestens ein Linker nicht an die Kieselgeloberfläche gebunden sein muss. Im  $^{29}\text{Si}$ -CP/MAS-Spektrum von **28i** beobachtet man ebenfalls nur eine  $^{29}\text{Si}$ -Resonanz bei ca. -40 ppm. Diese stammt offensichtlich auch von der freien  $\text{Si}(\text{OEt})_3$ -Gruppe. Aufgrund der



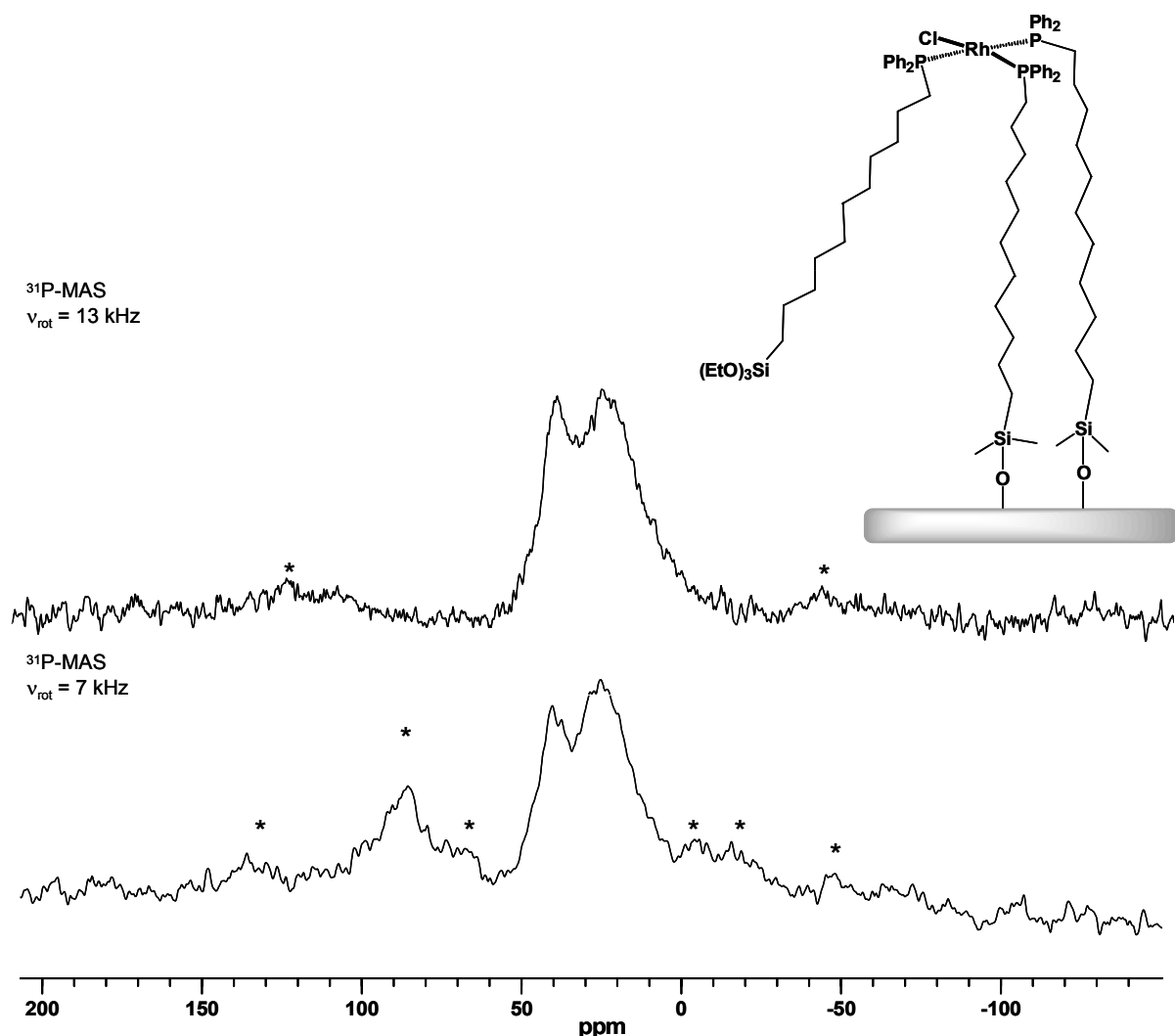
geringen Mobilität, der „Verdünnung“ des Rhodiumkomplexes **28i** auf der Kieselgeloberfläche sowie des schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses sind die  $^{29}\text{Si}$ -Resonanzen nicht sichtbar, sodass nicht mit großer Genauigkeit darauf geschlossen werden kann, wie der Rhodiumkomplex an die Kieselgeloberfläche gebunden ist.

Ganz analog zur Immobilisierung des Wilkinson-Katalysator-Analogons **28** erfolgt die Verankerung des Rhodiumkomplexes **29** gemäß Schema 3.28.



**Schema 3.28:** Immobilisierung des Wilkinsonkatalysators **29**.

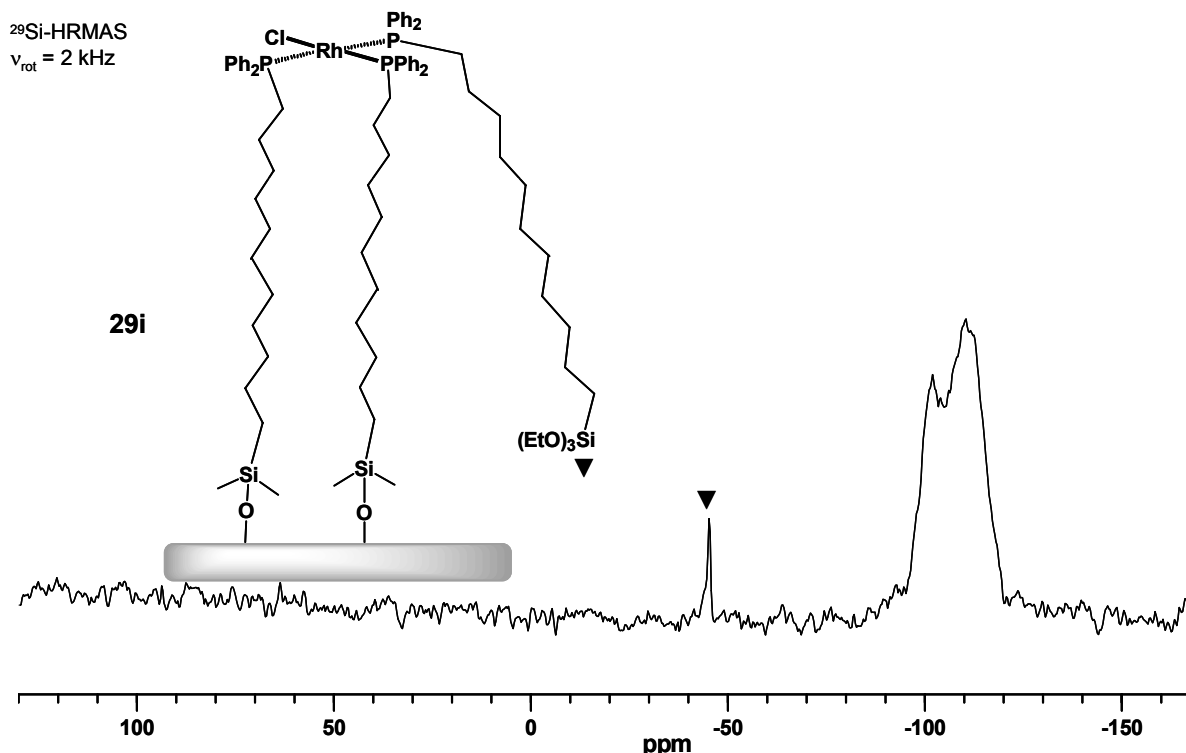
Wie in den Spektren in Abbildung 3.58 aufgezeigt, erfolgt die Immobilisierung des Rhodiumkatalysators **29** nebenproduktfrei. Neben den zahlreichen Rotationsseitenbanden bei niedriger Rotationsfrequenz, die auf die große chemische Verschiebungsanisotropie hindeuten, beobachtet man zwei Signale gleicher Höhe aber unterschiedlicher Breite im zu erwartenden Bereich. Die  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung der zum Chlorsubstituenten *trans*-ständigen Phosphanylgruppe ist bei 39.7 ppm zu beobachten. Die zum Chloratom *cis*-ständigen Phosphanylgruppen liefern das  $^{31}\text{P}$ -Signal bei 25.9 ppm. Die Verschiebungen in Lösung betragen jeweils 40.96 und 25.86 ppm.



**Abbildung 3.58:**  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren (161.97 MHz) des auf Kieselgel immobilisierten Komplexes **29i** bei 7 kHz (unten) und bei 13 kHz (oben). Die Rotationsseitenbanden sind mit \* gekennzeichnet.

Um die Frage zu klären, wie der Katalysator **29i** an die Kieselgeloberfläche gebunden ist, wird analog zu **28i** die  $^{29}\text{Si}$ -HRMAS-Spektroskopie herangezogen. Das  $^{29}\text{Si}$ -HRMAS-NMR-Spektrum in Abbildung 3.59 zeigt neben den Signalen des Kieselgels bei -110 ppm ( $\text{SiO}_2$ ) und -102 ppm (Oberflächen-Silanolgruppen) ein einziges Signal mit einer chemischen Verschiebung von -45.3 ppm. Dieses Verhalten läßt wie im Falle des immobilisierten Rhodiumkomplexes **28i** auf das Vorhandensein einer „mobilen“ Art von Silicium, nämlich einer nicht an die Kieselgeloberfläche gebundene  $\text{Si}(\text{OEt})_3$ -Gruppe, schließen. Auch hier leidet die  $^{29}\text{Si}$ -HRMAS-NMR-Spektroskopie-Messung unter dem schlechten Signal/Rausch-

Verhältnis und der „Verdünnung“ der Probe auf der Kieselgeloberfläche, sodass kovalent gebundene, weniger mobile Silylgruppen im Spektrum nicht sichtbar sind. Diese Resultate zeigen also, dass die Wilkinson-analogen Katalysatoren mit langen Linkern (**28** und **29**) nach dem Immobilisierungsprozeß mindestens über einen freien, nicht gebundenen Linker verfügen.

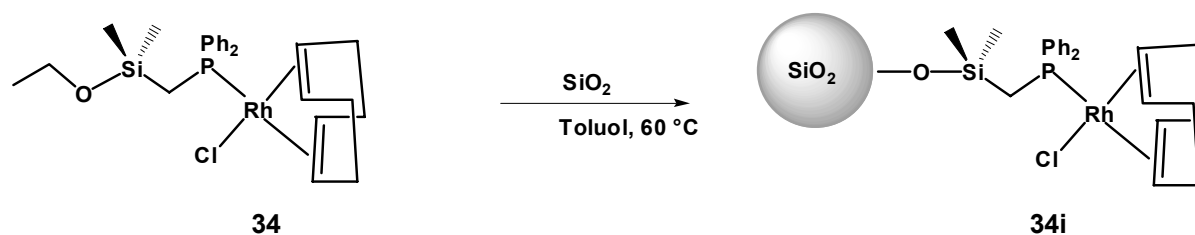


**Abbildung 3.59:**  $^{29}\text{Si}$ -HRMAS-NMR-Spektrum (79.49 MHz) der Suspension des auf Kieselgel immobilisierten Komplexes **29i** in Aceton- $d_6$  bei 2 kHz.

Der maximale Belegungsgrad des Rhodiumkomplexes **29i** beträgt 6 Teilchen pro 100  $\text{nm}^2$  Kieselgelmateriale.

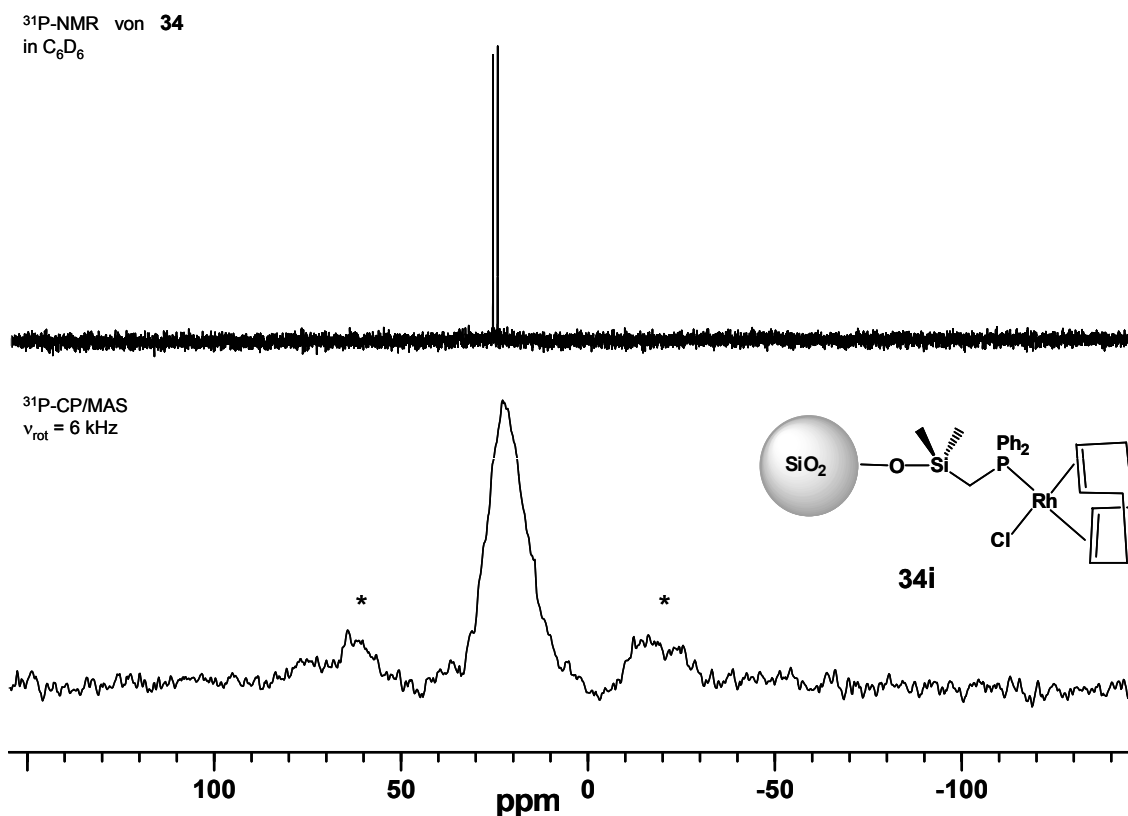
Aufgrund der räumlichen Entfernung der Linker voneinander, sowie der Abwesenheit von  $\text{H}_2\text{O}$ , finden keine Quervernetzungen in einer Sekundärreaktion statt. Die niedrigen maximalen Belegungsgrade belegen dies ebenfalls.

In Anlehnung an die Immobilisierungsvorgehensweise bei Wilkinson-Katalysatoren erfolgt die Anbindung des Rhodiumkomplex-Monomers **34** an Kieselgel gemäß Schema 3.29.



**Schema 3.29:** Immobilisierung des Rhodiumkomplexes **34**.

Wie aus den Spektren in Abbildung 3.60 hervorgeht, erfolgt die Immobilisierung des Rhodiumkomplexes **34** nebenproduktfrei.



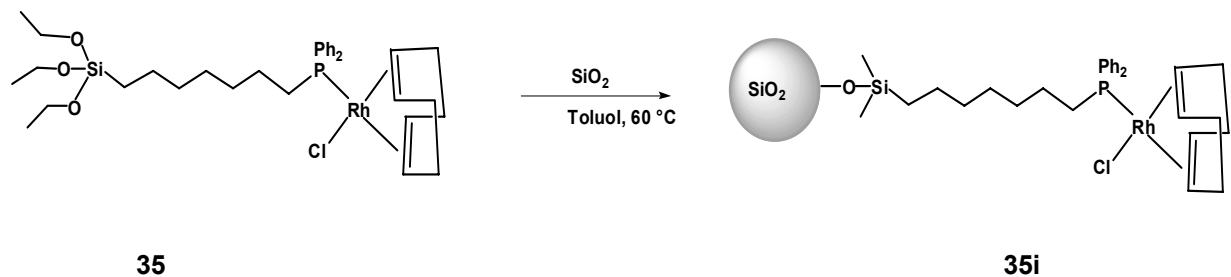
**Abbildung 3.60** <sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR-Spektrum (161.97 MHz) des auf Kieselgel immobilisierten Rhodiumkomplexes **34i** bei 6 kHz (unten) sowie <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von **34** in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>. Die Rotationsseitenbanden sind mit \* gekennzeichnet.

Die chemische Verschiebung  $\delta(^{31}\text{P})$  des immobilisierten Komplexes **34i** beträgt 22.2 ppm und liegt somit im zu erwartenden Bereich. Zum Vergleich beträgt die

chemische Verschiebung der Phosphorkernes des Rhodiumkomplexes **34** im Lösungs-NMR-Spektrum 26.27 ppm.

Der maximale Beladungsgrad beträgt 17.5 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup>.

Die Anbindung des Rhodiumkomplexes **35** an Kieselgel erfolgt ebenfalls nach der gleichen Vorgehensweise, wie dies exemplarisch aus Schema 3.30 hervorgeht.

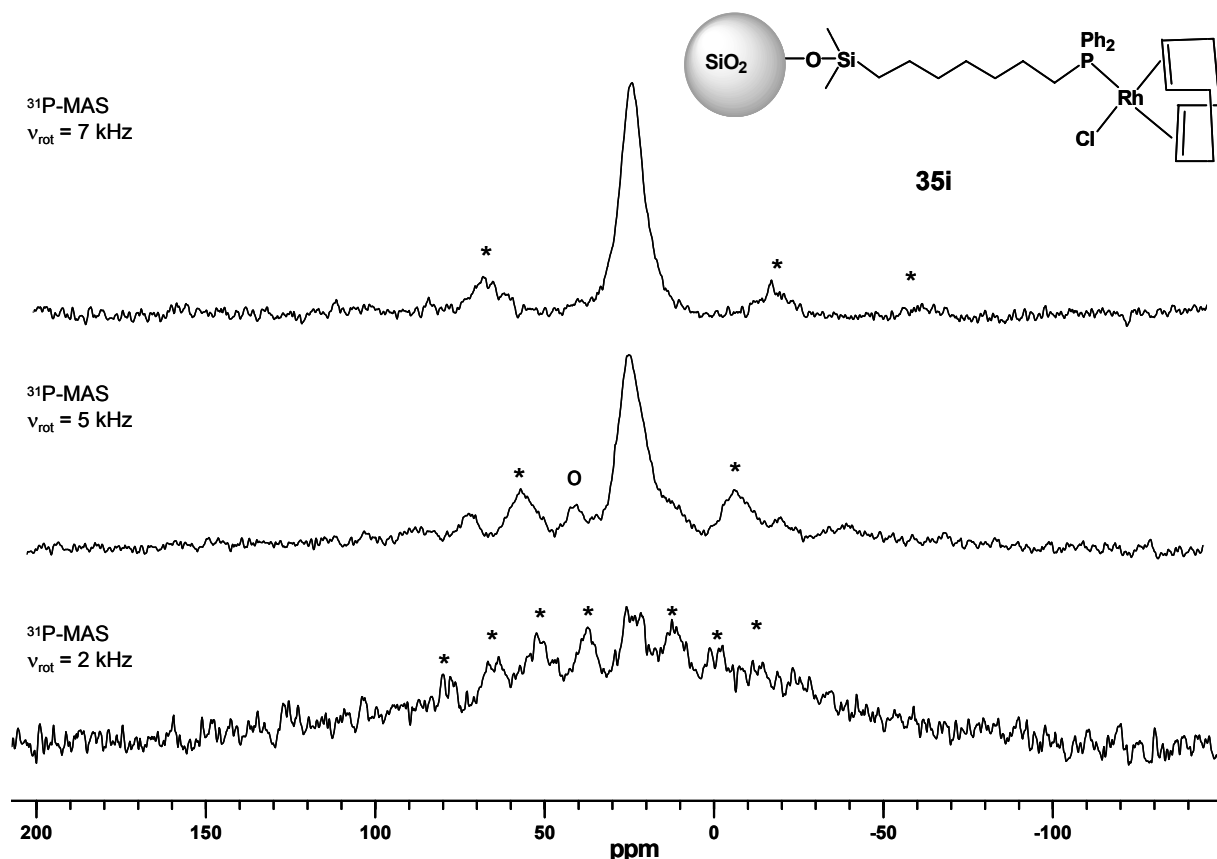


**Schema 3.30:** Immobilisierung des Rhodiumkomplexes **35**.

Die <sup>31</sup>P-MAS-NMR-Spektren in Abbildung 3.61 (nächste Seite) zeigen die erfolgreiche Immobilisierung des Rhodiumkomplexes **35**. Wie bei anderen immobilisierten Rhodiumkomplexen sind aufgrund der großen chemischen Verschiebungsanisotropie hohe Rotationsfrequenzen erforderlich, um die isotrope Linie eindeutig zu identifizieren. Um die Rotationsseitenbanden erster Ordnung von denen höherer Ordnungen zu unterscheiden, wird die Probe, wie an diesem Beispiel demonstriert wird, mit unterschiedlichen Rotationsfrequenzen gedreht, die keine Vielfachen voneinander sind.

Die chemische Verschiebung der Phosphorspezies des immobilisierten Komplexes **35i** beträgt 25.1 ppm und stimmt somit mit dem in Lösung ermittelten Wert für den freien Rhodiumkomplex **35** ( $\delta(^{31}\text{P}) = 26.79$ ) gut überein.

Die Bestimmung des maximalen Beladungsgrades ergibt einen Wert von 12 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup> Kieselgeloberfläche. Was einen guten Ausgangspunkt darstellt, um Chelatkomplexe ausgehend von **35i** *in situ* herzustellen.



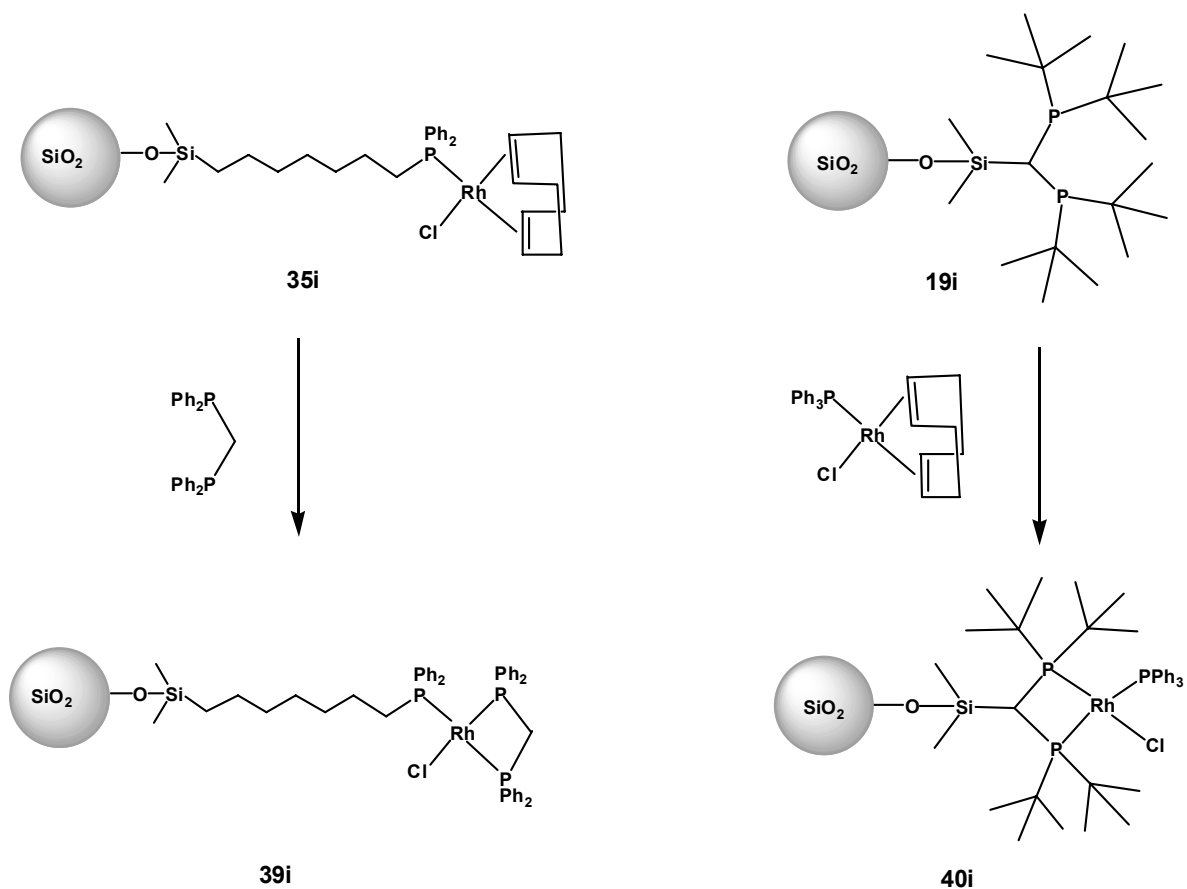
**Abbildung 3.61:**  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren (161.97 MHz) des auf Kieselgel immobilisierten Rhodiumkomplexes **35i** bei 2 kHz (unten), bei 5 kHz (Mitte) und bei 7 kHz (oben). Die Rotationsseitenbanden sind mit \* gekennzeichnet. o: oxidische Spezies, die sich während der Messzeit gebildet hat.

Die Halbwertsbreiten und chemische Verschiebungen der immobilisierten und homogenen Komplexe sind in Tabelle 3.20 vergleichend zusammengestellt.

Immobilisierter Komplex	$\nu_{1/2}$ [kHz] ( $^{31}\text{P}$ -CP/MAS)	$\delta$ ( $^{31}\text{P}$ )	$\delta$ ( $^{31}\text{P}$ ) der homogenen Komplexe in $\text{C}_6\text{D}_6$
<b>28i</b>	2.0/3.8	40.4/25.0	40.66/25.45
<b>29i</b>	2.2/3.8	39.7/25.9	40.96/25.86
<b>34i</b>	2.5	22.2	26.27
<b>35i</b>	1.8	25.1	26.79

**Tab. 3.20:** Halbwertsbreiten und chemische Verschiebungen der immobilisierten und molekularen Komplexe.

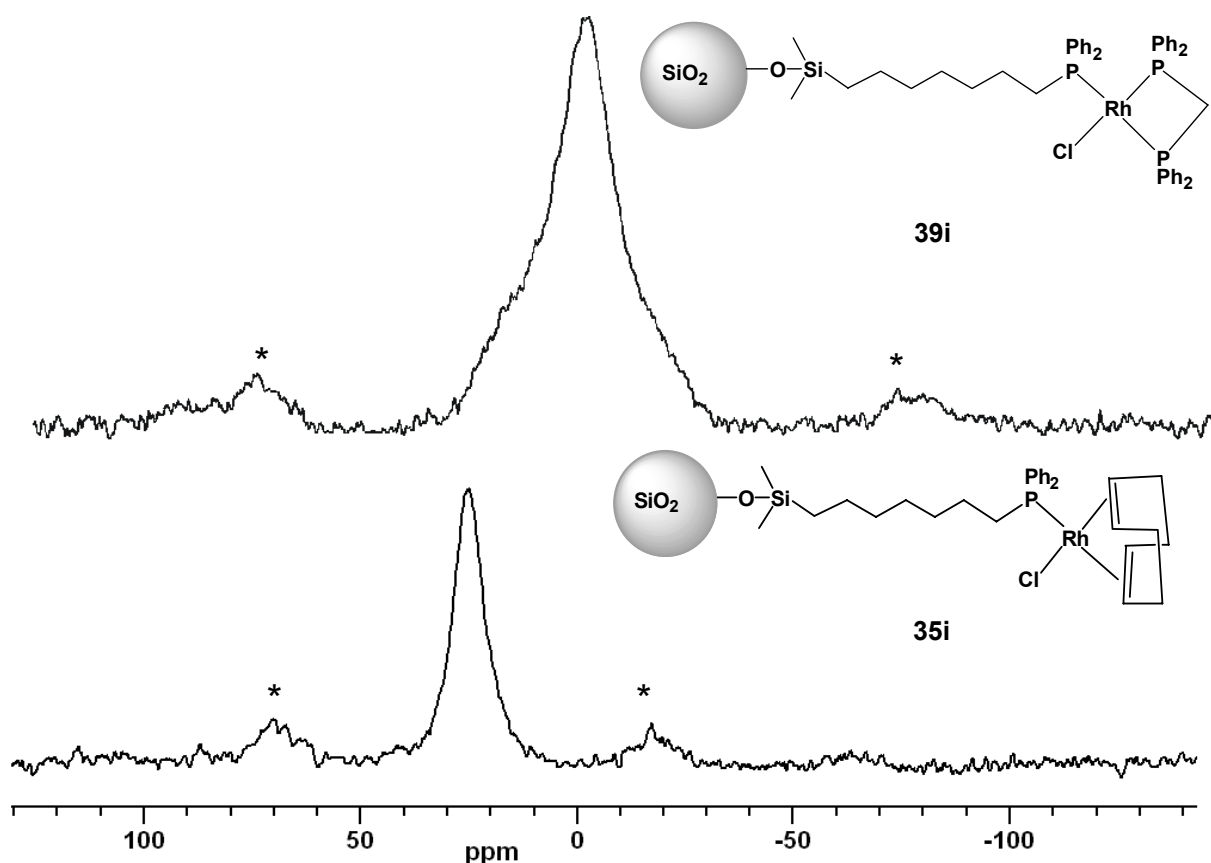
Wie bereits in den Unterkapiteln 1.3.2 und 3.6.2 diskutiert wird, können immobilisierte Metallkomplexe auch *in situ* hergestellt werden. Wie das Schema 3.31 am Beispiel von **35i** und **19i** verdeutlicht, kann die Immobilisierung von Metallkatalysatoren durch Verankerung der entsprechenden Liganden oder Metallvorstufen und durch anschließenden, einfachen Ligandenaustausch auf der Kieselgeloberfläche *in situ* synthetisiert werden. Der Vorteil ist hier zum Beispiel, daß Cyclooctadien sehr einfach durch Waschen des Kieselgels entfernt werden kann.



**Schema 3.31:** *In situ*-Synthesen von **39i** und **40i**.

Die auf diese Weise immobilisierten Rhodiumkomplexe können ebenfalls mit Hilfe der  $^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Generell erfolgt aber die *in situ*-Synthese unmittelbar vor dem Einsatz der immobilisierten Metallkomplexe in der Katalyse, sodass auf die Analytik verzichtet wird.

Aus dem Spektrum in Abbildung 3.69 geht hervor, dass durch die Umkomplexierung mit dem dppm-Liganden eine Verbreiterung der  $^{31}\text{P}$ -Signale im zu erwartenden Bereich +25/-40 ppm erfolgt. Bemerkenswert ist auch die chemische Verschiebungsanisotropie von **39i**, die charakteristisch für diese Art von Rhodiumkomplexen ist.



**Abbildung 3.69:**  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren (161.97 MHz) des auf Kieselgel immobilisierten Rhodiumkomplexes **39i** bei 13 kHz (oben) und dessen Komplexvorstufe **35i** bei 7 kHz (unten). Die Rotationsseitenbanden sind mit \* gekennzeichnet.



### 3.8 Untersuchung der katalytischen Aktivität der Rhodiumkomplexe bei Hydrierung von Olefinen

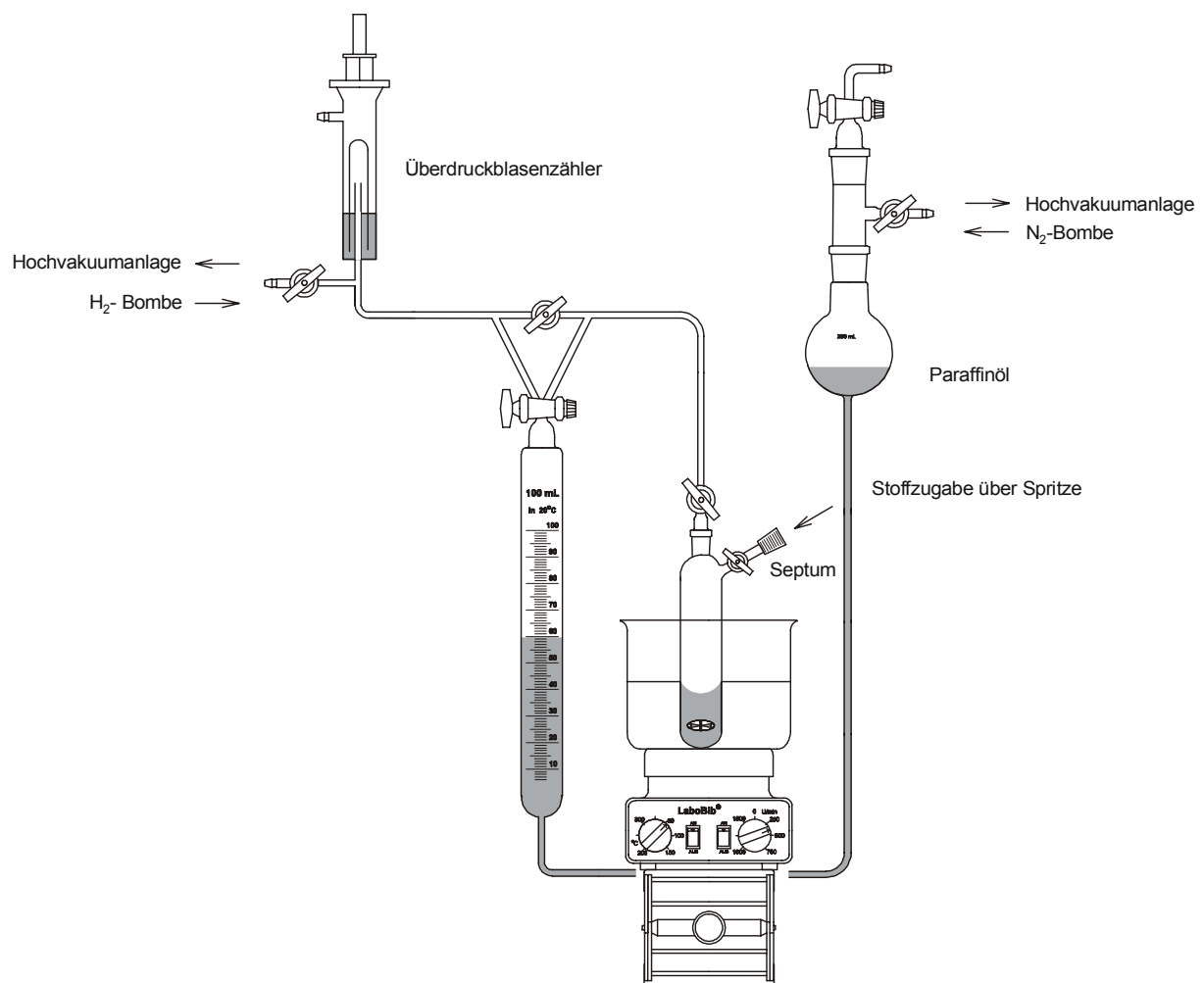
Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Rhodiumkomplexe sollten auf ihre Leistungsfähigkeit bei der Hydrierung einfacher Olefine hin untersucht werden. Im Mittelpunkt des Interesses stehen dabei die Vergleiche der Aktivitäten und Substratselektivitäten homogener und heterogenisierter Katalysatoren. Anschließend werden die immobilisierten Katalysatoren auf ihre Wiederverwendbarkeit hin getestet und mit Modellkatalysatoren aus Vorarbeiten verglichen.<sup>[135]</sup>

#### 3.8.1 Apparatur und Bedingungen der Hydrierung

Um eine systematische Katalysestudie machen zu können ist es unabdingbar, die Hydrierungsbedingungen für sämtliche Katalysatoren zu standardisieren. Alle Hydrierungen werden daher, soweit nicht anders angegeben, unter den gleichen Katalysebedingungen durchgeführt. Als Standardbedingungen werden folgende Reaktionsbedingungen definiert:

- Substrat:Rhodiumkomplex-Verhältnis: 100:1
- Substratkonzentration: 0.1 mol/l
- Lösungsmittel: 5 ml Toluol
- Temperatur: Raumtemperatur
- Wasserstoffdruck: 1.1 bar

Die Durchführung der Hydrierungen erfolgt unter Wasserstoffatmosphäre mit der in Abbildung 3.70 (Seite 186) aufgezeigten Apparatur.<sup>[48,165]</sup> Als Reaktionsgefäß dient ein Schlenkrohr (Länge 13 cm, Durchmesser 1.7 cm), über dessen Hahn die Zugabe von Lösungsmittel und Substrat erfolgen. Um Temperaturschwankungen zu vermeiden sorgen bei Hydrierungen bei höheren Temperaturen Kontaktthermometer für die bestmögliche Temperaturkonstanz. Um den besten Wasserstoff-Katalysator-Kontakt zu gewährleisten werden die Reaktionsgemische unter Ausbildung eines Rührkegels während der Reaktion stark gerührt.



**Abbildung 3.70:** Schematische Darstellung der verwendeten Hydrierungsapparatur.<sup>[48,164]</sup>

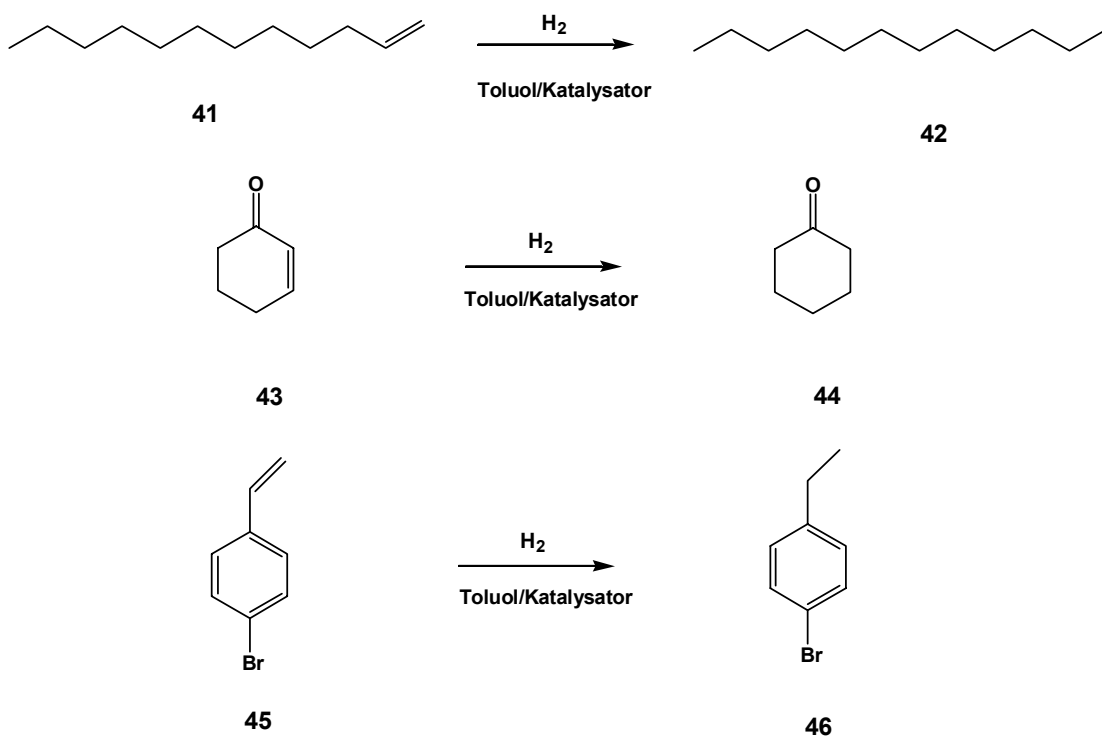
Bei einem Katalyseansatz wird die entsprechende Menge des Katalysators in ein mit magnetischem Rührstab versehenes, ausgeheiztes, unter Stickstoff stehendes Schlenkrohr gegeben. Anschließend wird dieses an die dreimal mit Vakuum/Wasserstoff gespülte Apparatur im Wasserstoffgegenstrom angebracht. Durch Öffnen des Hahns am Schlenk und mehrmaliges Spülen mit Wasserstoff wird der im Schlenkrohr befindliche Stickstoff vertrieben und eine Wasserstoffatmosphäre hergestellt. Durch Verdrängen des Paraffinöls mit Wasserstoff wird das Reservoir bis zur gewünschten Markierung gefüllt.

Bei temperierten Hydrierungen muss man dabei beachten, dass das vorgeheizte Ölbad mit Hilfe des Kontaktthermometers vor der Katalyse die gewünschte Temperatur zeigt.

Im vorletzten Schritt werden unter starkem Rühren im Wasserstoffgegenstrom 5 ml Toluol über den Schlenkhahn zugegeben. Nach vollständigem Lösen des homogenen bzw. Suspendieren des heterogenen Katalysators wird im Anschluss die Hydrierung durch Zugabe des Substrats im Verhältnis (Substrat:Katalysator: 100:1) gestartet. Der Wasserstoffverbrauch wird an der Reservoirskala ständig abgelesen und notiert. Während der ersten Stunden werden die Werte in Abständen von 0.5 ml Wasserstoffverbrauch notiert.

Die Hydrierung ist beendet, wenn über längere Zeit kein Wasserstoffverbrauch mehr feststellbar ist. Generell entspricht der Verbrauch von 25 ml dem vollständigen Umsatz. Die Reaktionsgemische werden zusätzlich mit Hilfe der Gaschromatographie bzw. Hochauflösungs-NMR-Spektroskopie analysiert.

Bei immobilisierten Katalysatoren werden durch Absitzenlassen die beiden Phasen getrennt. Die homogene Phase wird abkanüliert und anschließend mit Hilfe der Gaschromatographie bzw. Hochauflösungs-NMR-Spektroskopie analysiert. Der modifizierte Träger wird mehrmals mit Toluol gewaschen, im Hochvakuum getrocknet und bei der darauffolgenden Hydrierung eingesetzt. Die weiteren Hydrierungsläufe erfolgen nach dem gleichen Schema.



**Schema 3.31:** Die Substrate Dodecen, Cyclohexenon und Bromstyrol und ihre Hydrierungsprodukte Dodecan, Cyclohexanon und Bromethylbenzol.

Um die katalytischen Systeme auf ihre Aktivität und Selektivität hin zu testen werden, wie das Schema 3.31 zeigt, verschiedene monofunktionelle Olefine ausgesucht.

So ist Dodec-1-en (**41**) aufgrund seiner geringen Flüchtigkeit im Gegensatz zu niedrigeren Olefinen sehr leicht zu handhaben. Außerdem ist die terminale Doppelbindungsfunktion sehr gut zugänglich und bewirkt somit so gut wie keine sterische Hinderung. Es können lediglich Isomerisierungen als Konkurrenzreaktion zur Hydrierung stattfinden, die aber hier nicht beobachtet werden.

Cyclohex-2-en-1-on (**43**) besitzt hingegen neben der Doppelbindungsfunktion eine Ketogruppe, die im Prinzip auch reduziert werden kann, und stellt somit das ideale Substrat dar, um die Katalysatoren auf ihre Chemoselektivität hin zu untersuchen. Weiterhin sind  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone nukleophiler als monofunktionelle Olefine und sollten somit leichter an das Rhodiumzentrum binden.

Schließlich fällt die Wahl auf das sterisch anspruchsvollere 4-Bromstyrol (**45**), das neben der mit dem aromatischen System konjugierten Doppelbindung einen Bromsubstituent als zusätzliche funktionelle Gruppe besitzt.

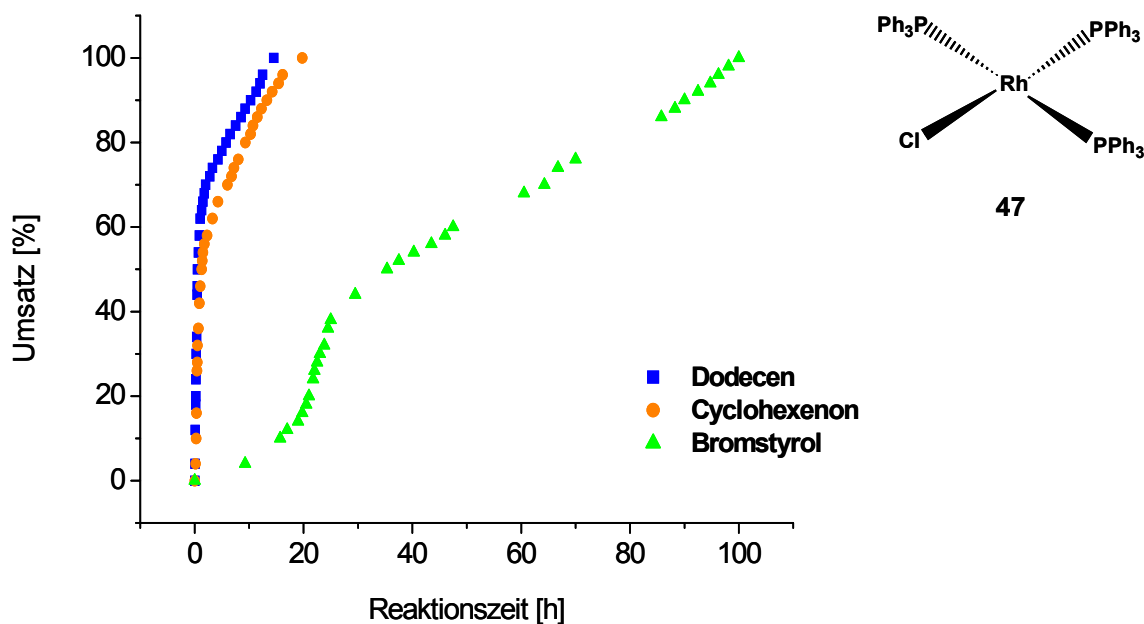
Sowohl bei Cyclohex-2-en-1-on als auch bei 4-Bromstyrol müssen die Katalysatoren ihre Chemoselektivität unter Beweis stellen, andere funktionelle Gruppen (aromatische Bindungen, Ketogruppe, Bromsubstituent) sollen intakt bleiben.

Einen weiteren Punkt für die Wahl der Substrate stellt die Möglichkeit dar, die erhaltenen Resultate mit denen aus früheren Arbeiten<sup>[63,135]</sup> und denen aus der Literatur zu vergleichen.

Des Weiteren entstehen bei den katalytischen Hydrierungen der Substrate **41**, **43** und **45** mit in dieser Arbeit synthetisierten Rhodiumkatalysatoren, wie die NMR- und die gaschromatographischen Analysen belegen, lediglich Dodecan (**42**) für **41**, Cyclohexanon (**44**) für **43** und 4-Bromethylbenzol (**46**) für **45**.

### 3.8.2 Hydrierungen mit homogenen Katalysatoren

Um Vergleichswerte für die Aktivität und Selektivität der Rhodiumkatalysatoren **28** und **29** zu erhalten, werden die Hydrierungen zunächst mit dem Wilkinson-Katalysator **47** (Abbildung 3.71) durchgeführt.<sup>[48,135]</sup>



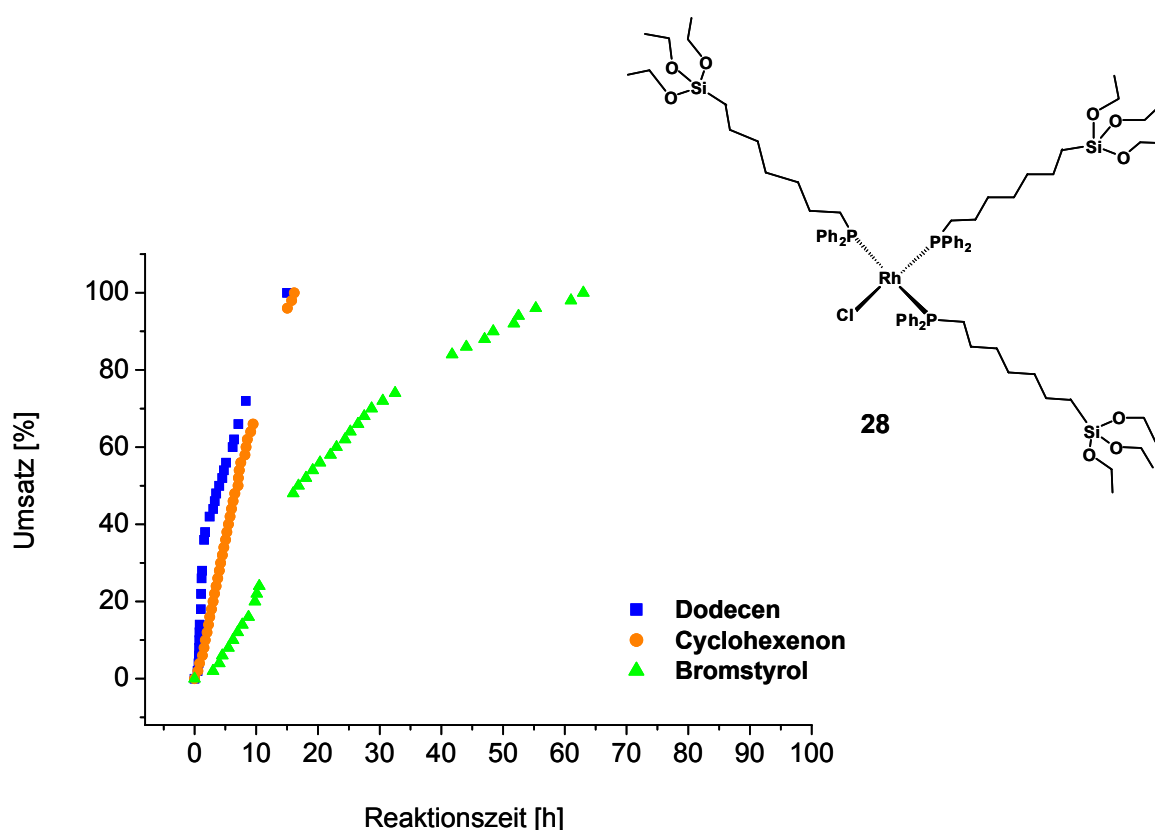
**Abbildung 3.71:** Hydrierung von Dodecen (**41**), Cyclohexenon (**43**) und Bromstyrol (**45**) mit Katalysator **47** unter Standardbedingungen.

Wie aus Abbildung 3.71 hervorgeht, erfolgt die Hydrierung von Dodec-1-en mit dem Wilkinson-Katalysator (**47**) unter Standardbedingungen innerhalb von 14,5 Stunden zu 100%. Während für die vollständige Hydrierung von Cyclohexenon (**43**) 19,8 Stunden nötig sind, erfordert die Hydrierung von 4-Bromstyrol hundert Stunden Reaktionszeit. Diese Resultate stimmen sehr gut überein mit früheren Arbeiten aus unserer Forschungsgruppe.<sup>[48,166]</sup>

In der Literatur wird der Einfluss der Alkylketten bei Wilkinson-Katalysator-Analoga kontrovers diskutiert.<sup>[48,68]</sup> Bargon et al. stellten eine verminderte Aktivität bei der Hydrierung mit Wilkinson-Katalysatoren-Analoga mit Alkylphosphanliganden fest.<sup>[167]</sup> Am Beispiel des Wilkinson-Katalysator-Analogons mit Propylketten widerlegten Blümel et al. diesen Befund. Die Ergebnisse der Hydrierungen mit dem Wilkinson-Analogon Tris[[3-triethoxysilyl]propyl]diphenylphosphan]rhodium(I)chlorid zeigen,

dass ein solches System mindestens genauso aktiv ist wie jene katalytischen Systeme mit Triarylphosphanliganden.

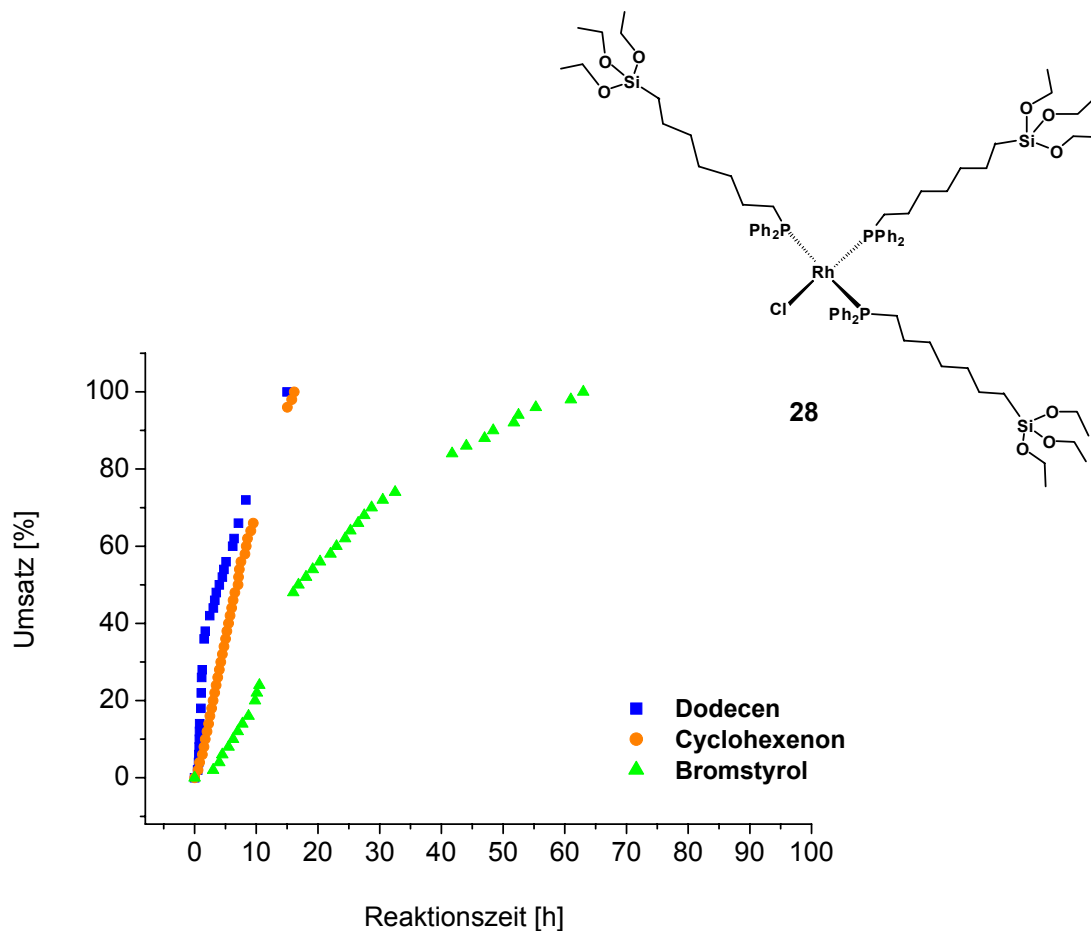
Weiterhin stellen die neuen Wilkinson-Katalysator-Analoga (**28** und **29**) mit langen Alkylketten in der homogenen Phase ein neues System dar um zum einen noch einmal den Einfluss der Alkylketten zu untersuchen, und zum anderen, um die Frage zu beantworten, ob die Kettenlänge überhaupt eine Rolle bei der Hydrierung von Olefinen spielt.



**Abbildung 3.72:** Hydrierung von Dodecen (**41**), Cyclohexanon (**43**) und Bromstyrol (**45**) mit Katalysator **28** unter Standardbedingungen.

Wie die Abbildung 3.72 zeigt, benötigt der Rhodiumkatalysator **28** 15 Stunden Reaktionszeit für die vollständige Hydrierung von Dodecen und 16.5 Stunden für vollständigen Umsatz von Cyclohexanon. Die Hydrierung von 4-Bromstyrol erfolgt innerhalb von 63 Stunden zu 100 %. Im Vergleich zu dem Wilkinson-Katalysator (**47**) in Abbildung 3.71 weisen die Hydrierungen von Dodecen (**41**) und Cyclohexanon (**43**) hinsichtlich der Reaktionszeit keine signifikanten Unterschiede auf. Somit werden die in der Literatur<sup>[167]</sup> propagierten verlangsamen Effekte der Alkyl-

diphenylphosphanliganden bei Wilkinson-Analoga endgültig widerlegt. Der Vergleich zwischen den Hydrierungsverläufen von 4-Bromstyrol mit dem Wilkinson-Katalysator einerseits und andererseits dem Rhodiumkatalysator **28** zeigt zwei Unterschiede auf: zum einen erfolgen die Hydrierungen mit dem Katalysator **28** mit 63 Stunden Reaktionszeit wesentlich schneller als mit **47** (100 Stunden). Zum anderen sind die Induktionsphasen mit **28** etwas kürzer als mit dem Wilkinson-Katalysator **47** (Abbildungen 3.71 und 3.72).



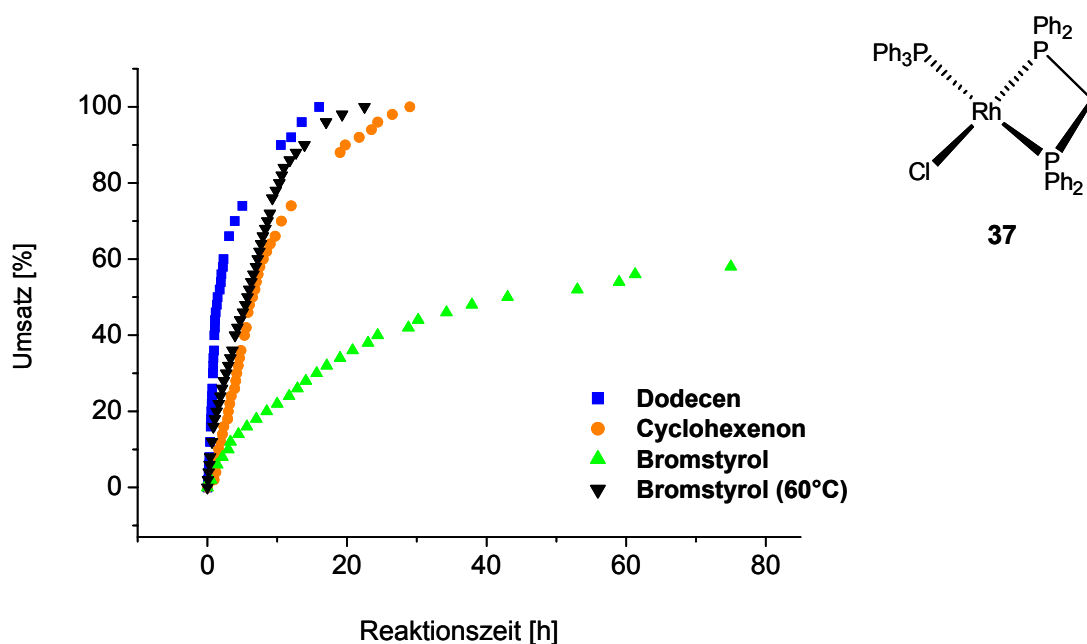
**Abbildung 3.73:** Hydrierung von Dodecen (**41**), Cyclohexenon (**43**) und Bromstyrol (**45**) mit Katalysator **29** unter Standardbedingungen.

Die Hydrierungskurven mit dem Rhodiumkomplex **29** sind in Abbildung 3.73 aufgezeigt. Die Umsetzungen der Substrate **41**, **43** und **45** erfolgen immer zu 100 %, wobei die Reaktionsgeschwindigkeiten mit 14.8 Stunden für Dodecen, 18 Stunden

für Cyclohexenon und 60 Stunden für 4-Bromstyrol nahezu identisch sind mit denen des Rhodiumkatalysators **28**.

Dieses Ergebnis zeigt, dass die Länge der Alkylkette, zumindest in der homogenen Phase, keinen nennenswerten Einfluss auf die Aktivität der Rhodiumkatalysatoren bei der Hydrierung der Substrate **41**, **43** und **45** unter den betrachteten Katalysebedingungen hat.

Aus früheren Arbeiten in unserer Forschungsgruppe geht hervor, dass die Hydrierungen mit Chelatkatalysatoren des Wilkinson-Typs langsamer (bzw. unvollständig) verlaufen als jene mit Wilkinson-Katalysatoren und –Analoge. Die Ergebnisse der Hydrierungen mit dem Rhodiumchelatkomplex **37** sind in Abbildung 3.74 abgebildet. Während Dodecen (**41**) und Cyclohexenon (**43**) bei Raumtemperatur innerhalb von 16 Stunden bzw. 29 Stunden vollständig zu **42** bzw. **44** hydriert werden, erfolgt die Hydrierung von Bromstyrol (**45**) bei Raumtemperatur unvollständig.



**Abbildung 3.74:** Hydrierung von Dodecen (**41**), Cyclohexenon (**43**) und Bromstyrol (**45**) mit Katalysator **37** unter Standardbedingungen und bei 60°C für Bromstyrol.

Bei Raumtemperatur werden nach 75 Stunden lediglich 58 % von Bromstyrol (**45**) umgesetzt. Wie die Abbildung 3.74 zeigt, führt die Erhöhung der Temperatur zu einer

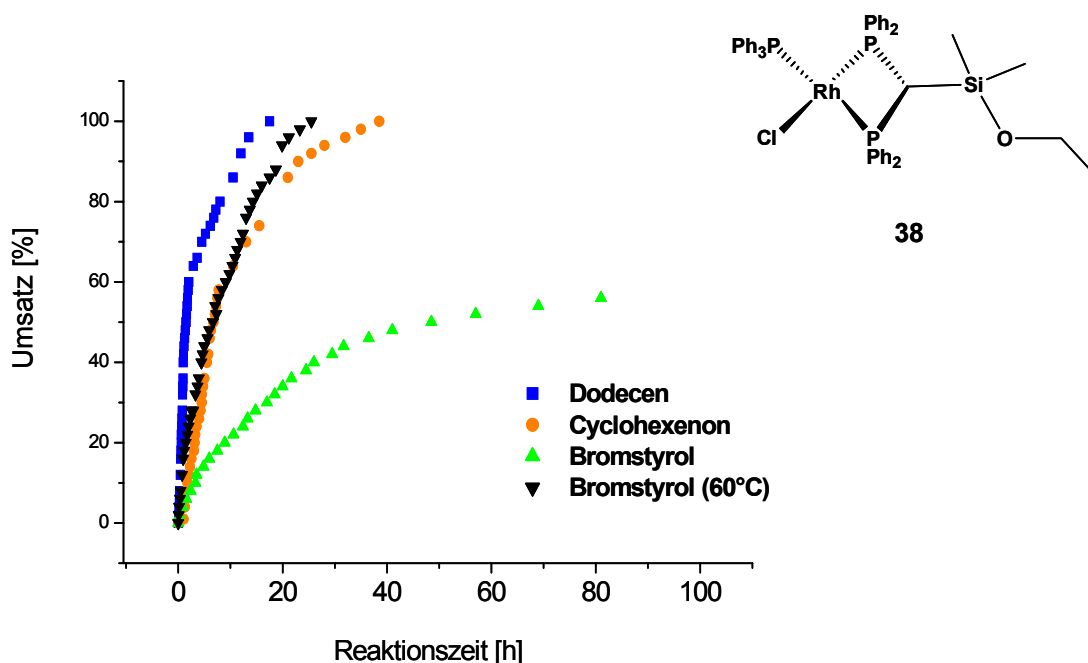


deutlichen Verkürzung der Reaktionszeit und zu einer vollständigen Hydrierung von **45**.

Der Vergleich der katalytischen Aktivität des Rhodiumkatalysators des dpmm-Typs **37** mit denen der analogen Katalysatoren des dppe- und des dppp-Typs<sup>[135]</sup> zeigt, dass mit Vergrößerung des Bisswinkels ein spürbarer Verlust der katalytischen Aktivität einhergeht. Während der Rhodiumkatalysator **37** genau 29 Stunden und der Chelatkatalysator des dppe-Typs etwa 33 Stunden für die vollständige Hydrierung von Cyclohexenon (**43**) benötigen, hydriert der Chelatrhodiumkatalysator mit dem größten Bisswinkel (dppp-Typ) innerhalb von 55 Stunden lediglich 55 % Cyclohexenon (**43**). Erst bei 60°C sind innerhalb von 31 Stunden 100 % umgesetzt.

Der einzige strukturelle Unterschied zwischen den Rhodiumkatalysatoren **37** und **38** besteht im Vorhandensein der Ethoxydimethylsilylgruppe an der Methylengruppe des dpmm-Liganden beim Rhodiumkatalysator **38**.

Um die Frage zu beantworten, ob das Vorhandensein der Ethoxydimethylsilylgruppe eine Rolle bei der Hydrierung mit dem Rhodiumkatalysator **38** spielen wird, werden Hydrierungen mit **38**, wie die Abbildung 3.75 zeigt, durchgeführt.



**Abbildung 3.75:** Hydrierung von Dodecen (**41**), Cyclohexenon (**43**) und Bromstyrol (**45**) mit Katalysator **38** unter Standardbedingungen.

Im Vergleich zu dem Rhodiumkatalysator **37** führt die Einführung der Ethoxydimethylsilylgruppe an die Methylengruppe des dpmm-Liganden beim Rhodiumkomplex **38** zu keinem wesentlichen Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung der drei Substrate.

Katalysator	Dodec-1-en		Cyclohex-2-en-1-on		4-Bromstyrol	
	Reaktionsdauer [h]	Produkt Umsatz [%]	Reaktionsdauer [h]	Produkt Umsatz [%]	Reaktionsdauer [h]	Produkt Umsatz [%]
<b>47</b>	14.50	100	19.75	100	100.0	100
<b>28</b>	15.00	100	16.15	100	63.0	100
					10.50 (60°C)	100
<b>29</b>	14.75	100	18.00	100	60.00	100
					9.30 (60°C)	100
<b>37</b>	16.00	100	29.00	100	75.00	58
					22.50 (60°C)	100
<b>38</b>	17.50	100	38.50	100	81.00	56
					25.50 (60°C)	100

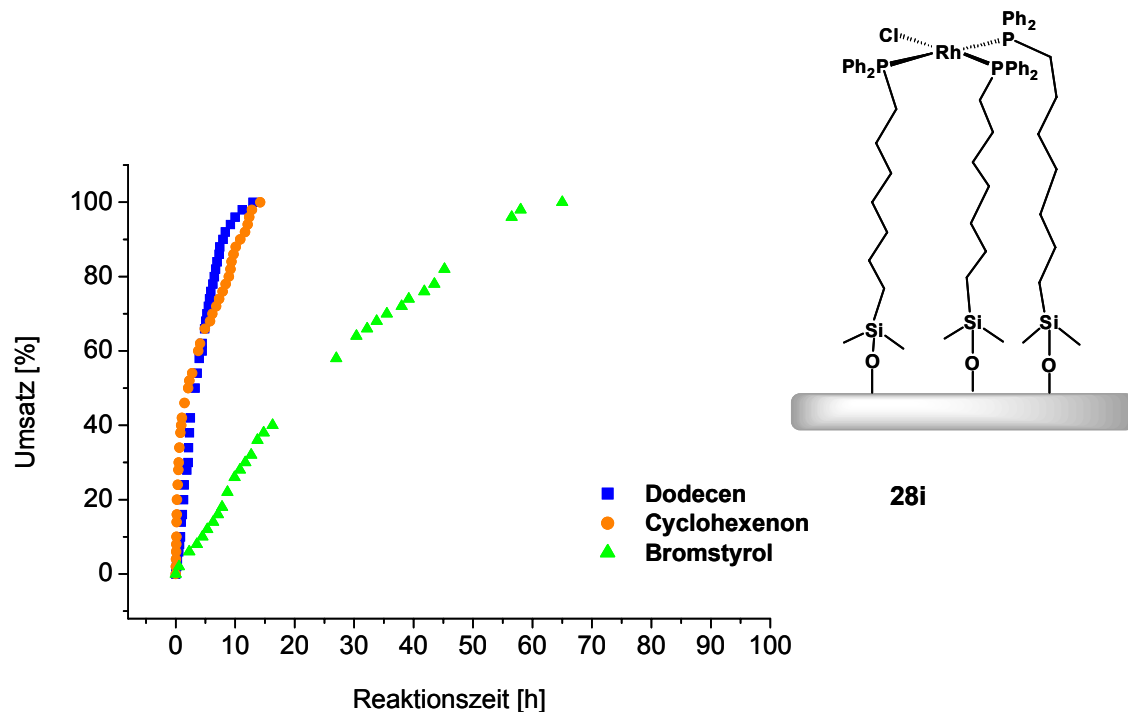
**Tab. 3.21:** Hydrierungsergebnisse der einzelnen homogenen Katalysatoren unter Standardbedingungen bzw. bei 60°C mit Dodec-1-en (**41**), Cyclohex-2-en-1-on (**43**) und 4-Bromstyrol (**45**) als Substrate.

### 3.8.3 Hydrierungen mit immobilisierten Katalysatoren

Die Untersuchung der katalytischen Aktivität der immobilisierten Komplexe erfolgt unter den gleichen Bedingungen wie die homogene Katalyse und mit der in Abb. 3.70 aufgezeigten Apparatur.

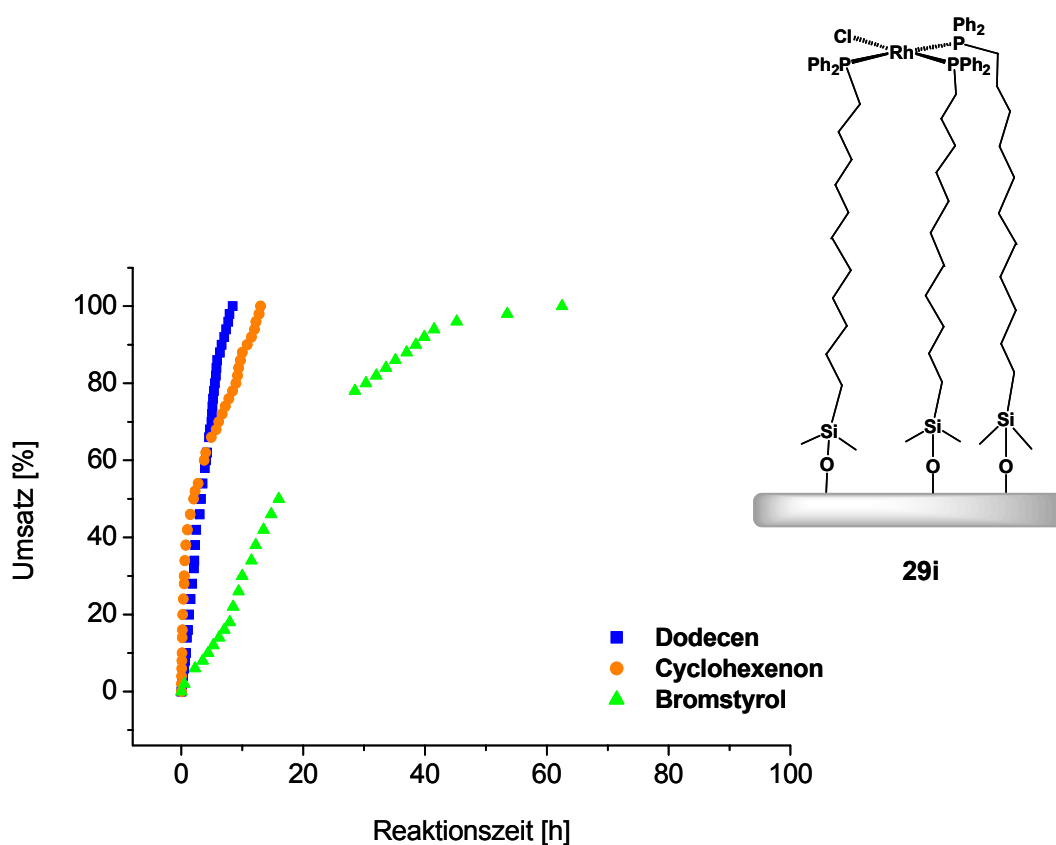
Beim Vergleich des homogenen Katalysators **28** mit dem immobilisierten Katalysator **28i** (Belegungsgrad 7 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup>) zeigt sich, dass sich bei der Hydrierung von Dodec-1-en (**41**), Cyclohex-2-en-1-on (**43**) und 4-Bromstyrol (**45**) weder die Reaktionszeiten, noch die Kurvenverläufe signifikant unterscheiden. Im Vergleich zum homogenen Katalysator **28** benötigt der immobilisierte Katalysator **28i** zwei Stunden weniger für die vollständige Hydrierung von Dodec-1-en (**41**) und etwa eine Stunde weniger für den quantitativen Umsatz von Cyclohex-2-en-1-on (**43**). Gegenüber 4-Bromstyrol (**45**) erfolgt die Hydrierung mit **28i** ebenfalls vollständig, doch **28i** benötigt zwei Stunden länger als **28**.

Eine Verlangsamung der Hydrierungsgeschwindigkeit aufgrund der Diffusionsprobleme langer Moleküle (Dodec-1-en)<sup>[135,168]</sup> konnte nicht festgestellt werden.



**Abbildung 3.76:** Hydrierung von Dodec-1-en (**41**), Cyclohex-2-en-1-on (**43**) und 4-Bromstyrol (**45**) mit Katalysator **28i** unter Standardbedingungen.

Die Untersuchung des katalytischen Verhaltens des immobilisierten Rhodiumkomplexes **29i** (Belegungsgrad 6 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup>) zeigt, wie die Abbildung 3.77 wiedergibt, dass der immobilisierte Katalysator **29i** mit Ausnahme von 4-Bromstyrol (**45**) alle anderen Substrate wesentlich schneller hydriert als der entsprechende homogene Katalysator **29**. Mit **29i** sind 8.40 Stunden nötig für die vollständige Hydrierung von Dodec-1-en (**41**), während der homogene Katalysator **29** etwa 15 Stunden benötigt. Gegenüber Cyclohex-2-en-1-on (**43**) benötigt der immobilisierte Katalysator **29i** 13 Stunden Reaktionszeit und somit 5 Stunden weniger als der homogene Katalysator **29**.



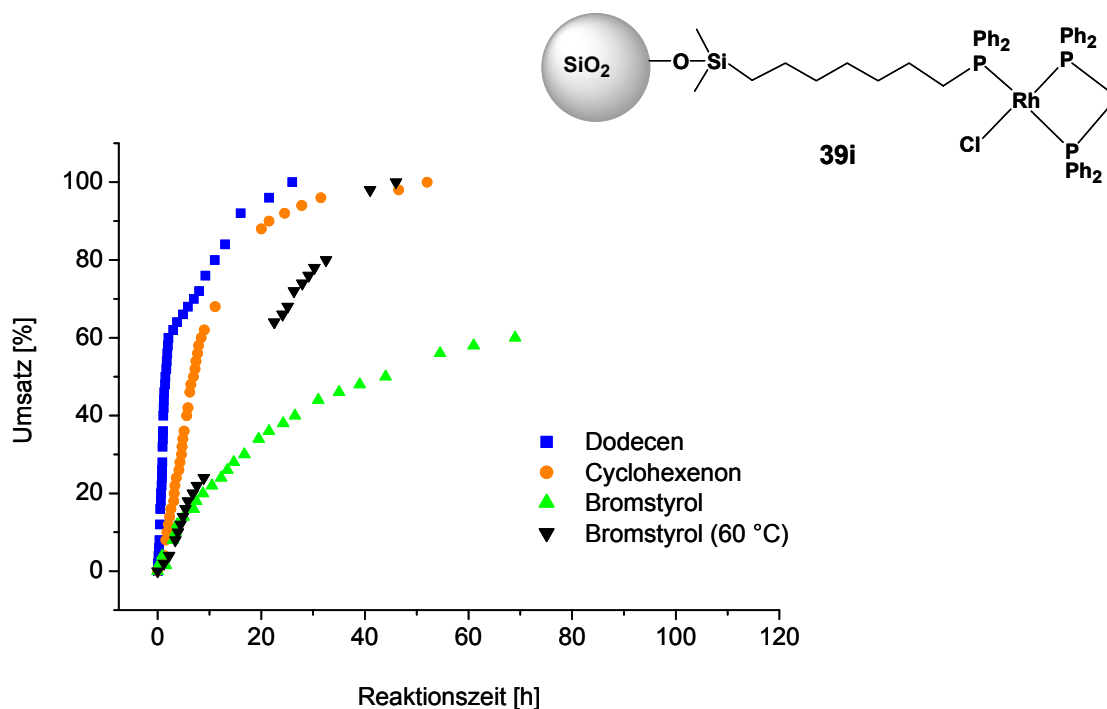
**Abbildung 3.77:** Hydrierung von Dodecen (**41**), Cyclohexenon (**43**) und Bromstyrol (**45**) mit Katalysator **29i** unter Standardbedingungen.

Des Weiteren zeigt der Vergleich der Hydrierungskurven der beiden immobilisierten Katalysatoren mit unterschiedlichen Kettenlängen **28i** und **29i**, dass entgegen den Erwartungen der immobilisierte Katalysator **29i** Dodec-1-en (**41**) schneller hydriert als der immobilisierte Katalysator **28i**. Offenbar spielt die parallele Ausrichtung von

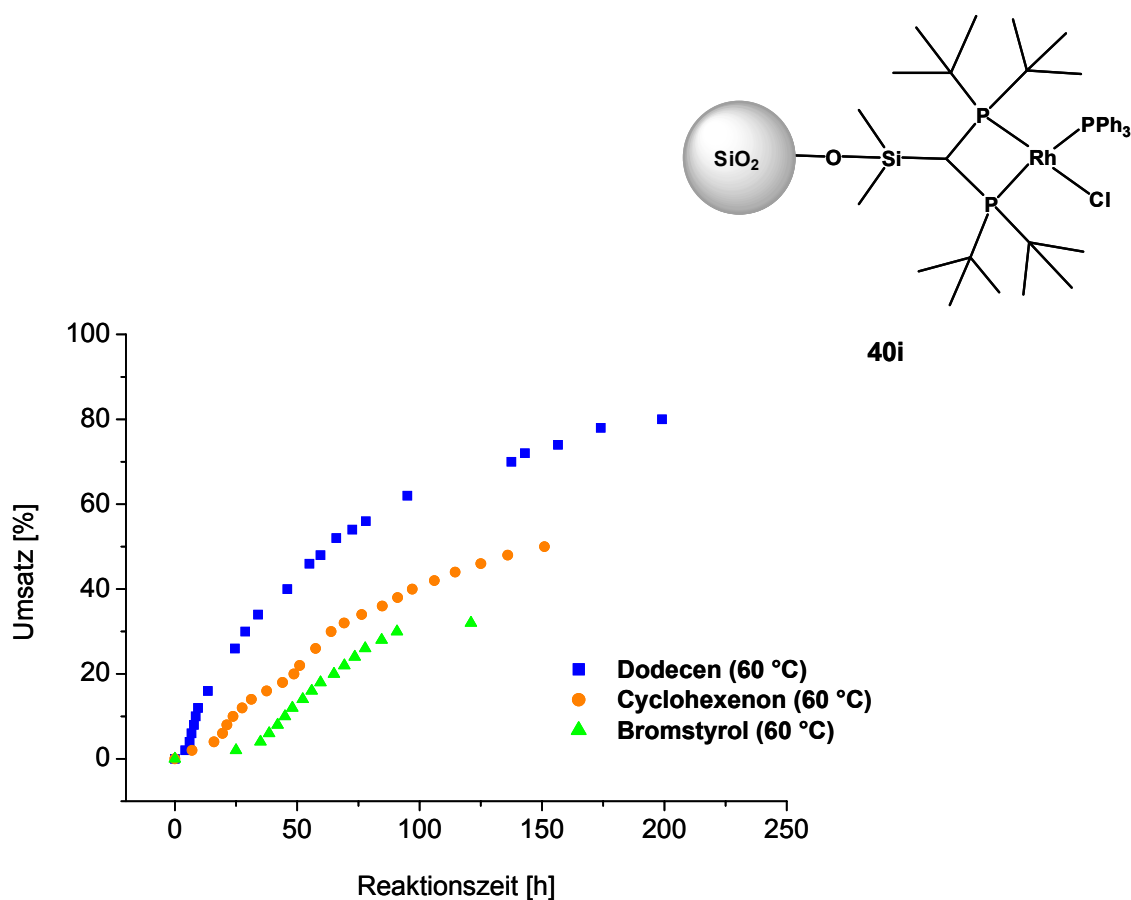
Dodec-1-en (**41**) zu den immobilisierten Katalysatoren (Templateffekt) eine Rolle bei der Hydrierung. Diese sollte aufgrund der Länge der Spacer günstiger im Falle des immobilisierten Katalysators **29i** sein.

Gegenüber den anderen Substraten **41** und **43** weisen die Hydrierungen mit dem immobilisierten Katalysator **29i** keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu dem immobilisierten Rhodiumkatalysator **28i** auf.

Wie schon bei den homogenen Hydrierungen der dppm-artigen Chelatkomplexe festgestellt, benötigen auch die immobilisierten Chelatkomplexe wesentlich längere Reaktionszeiten als die Rhodiumkomplexe mit monodentaten Phosphanliganden. Wie die Abbildung 3.78 zeigt, benötigt der *in situ* generierte Rhodiumkatalysator **39i** unter Normalbedingungen 26 Stunden zur vollständigen Hydrierung von Dodec-1-en (**41**) und 52 Stunden, um Cyclohex-2-en-1-on (**43**) zu 100 % in Cyclohexanon (**44**) umzusetzen. 4-Bromstyrol (**45**) wird dagegen unvollständig hydriert. Der Katalysator **39i** schafft unter Normalbedingungen innerhalb von 69 Stunden immerhin 60 % Umsatz. Bei Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 60 °C erfolgt die gleiche Reaktion zu 100 % innerhalb von 46 Stunden.



**Abbildung 3.78:** Hydrierung von Dodecen (**41**), Cyclohexenon (**43**) und Bromstyrol (**45**) mit Katalysator **39i** unter Standardbedingungen.

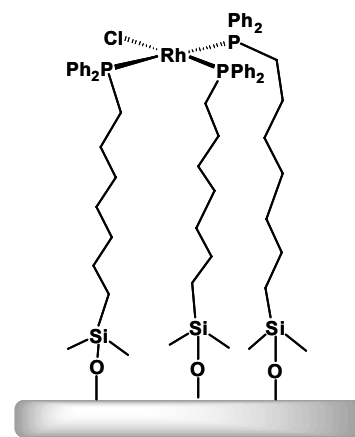


**Abbildung 3.79:** Hydrierung von Dodecen (**41**), Cyclohexenon (**43**) und Bromstyrol (**45**) mit Katalysator **40i** unter Standardbedingungen.

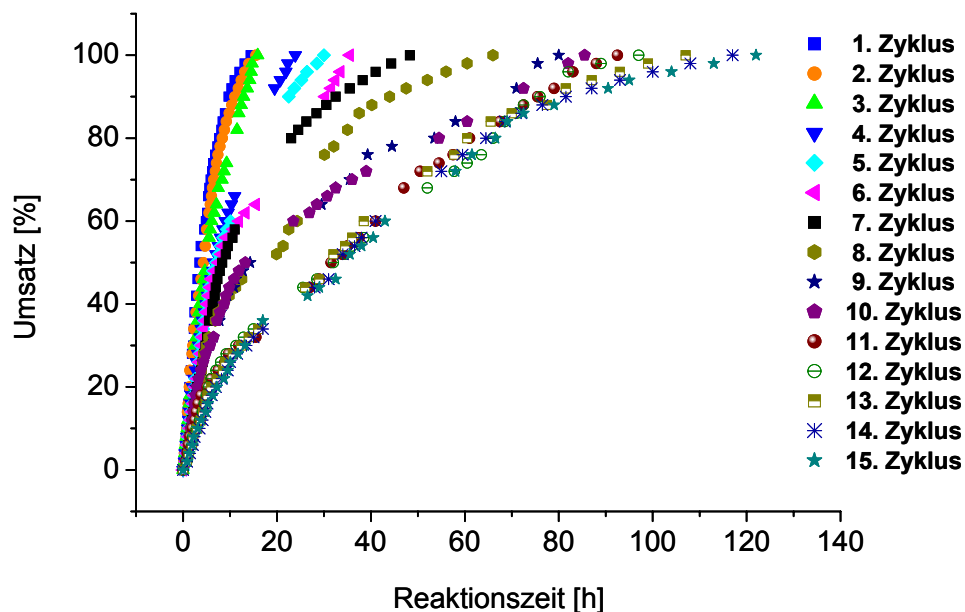
Die Ergebnisse der Hydrierungen der Substrate **41**, **43** und **45** mit **40i** sind in Abbildung 3.79 gezeigt. Im Gegensatz zu den Rhodiumkomplexen mit Arylphosphanliganden verzeichnet der Rhodiumkomplex **40i** mit dem Di(*tert*-butyl)phosphanylrest unter Standardbedingungen kaum katalytische Aktivität. Lediglich Dodec-1-en (**41**) wird innerhalb von 85 Stunden zu 20 % hydriert. Die Erhöhung der Hydrierungstemperatur führt, wie aus Abbildung 3.79 hervorgeht, zu einem anderen Bild. Obwohl alle Hydrierungen unvollständig verlaufen, verzeichnet der Katalysator **40i** eine deutlich gesteigerte katalytische Aktivität. Bei 60 °C werden innerhalb von 199 Stunden immerhin 80 % Dodec-1-en (**41**) umgesetzt, innerhalb von 151 Stunden 50 % Cyclohex-2-en-1-on (**43**), und innerhalb von 101 Stunden werden 32 % 4-Bromstyrol (**45**) hydriert.

### 3.8.4 Die Wiederverwendbarkeit der immobilisierten Katalysatoren

Für die Tauglichkeit eines immobilisierten Katalysators unter technischen Reaktionsbedingungen ist es besonders wichtig, dass dieser nach der Reaktion nicht nur leicht abgetrennt, sondern eventuell nach einer Aufarbeitung wiederverwendet werden kann.



28i



**Abbildung 3.80:** 15 Zyklen der Hydrierung von Dodec-1-en (**41**) mit Katalysator **28i** unter Standardbedingungen (TON = 1500).

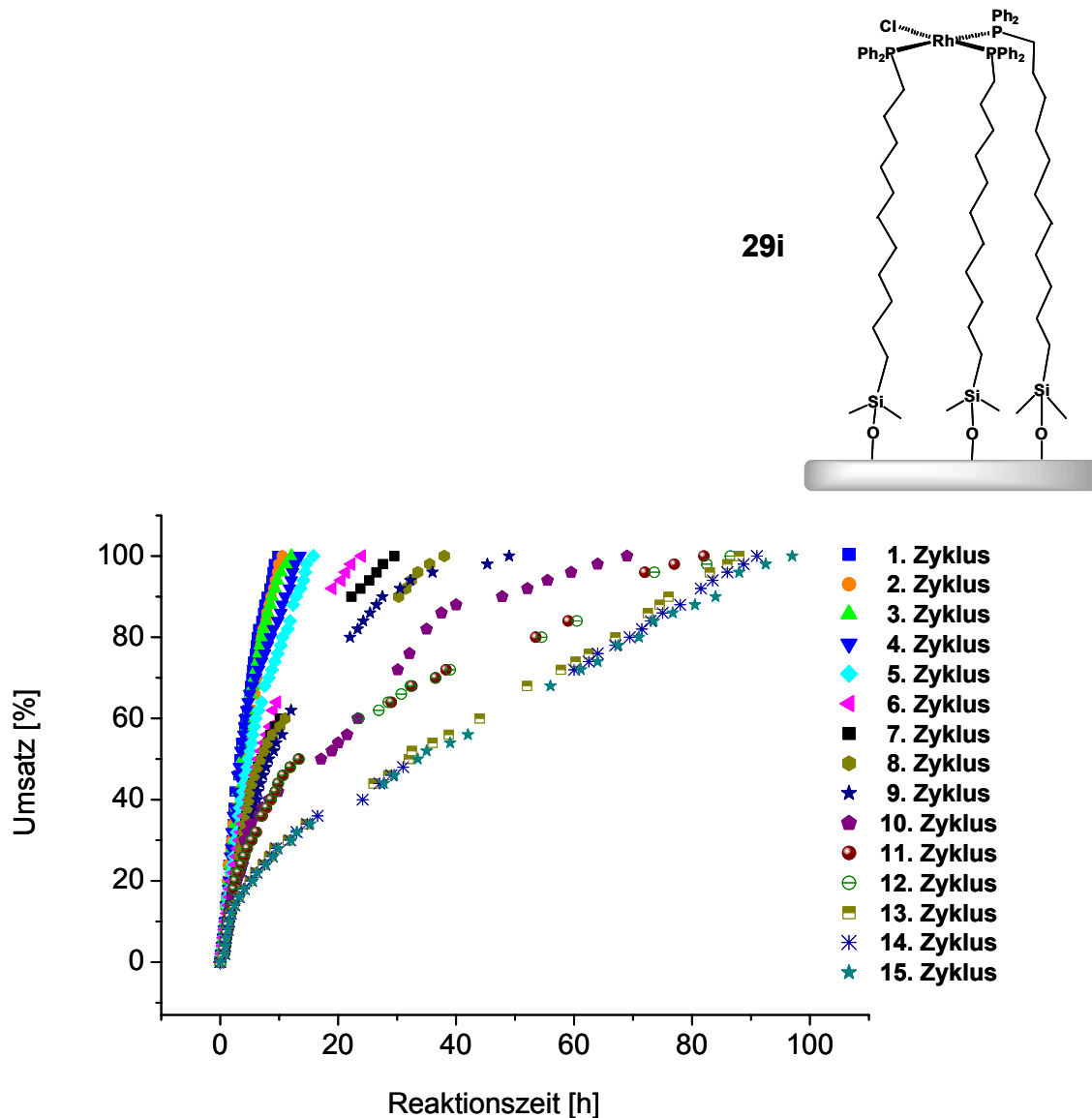
Aus diesem Grunde wird die Rezyklierbarkeit der immobilisierten Rhodiumkatalysatoren **28i**, **29i** und **39i** bezüglich der Hydrierung von Dodec-1-en (**41**) untersucht. Hierbei wird jedes Mal der Katalysator nach Beendigung der Hydrierung

durch Abkanülieren der überstehenden Lösung abgetrennt, dreimal mit Toluol gewaschen, um die restlichen Produktpuren zu entfernen, getrocknet und danach ohne weitere Aufarbeitung erneut eingesetzt. Bei diesen wiederholten Vorgängen sind sowohl der Träger als auch der immobilisierte Katalysator durch ständiges Rühren enormem mechanischem Anspruch ausgesetzt. Durch das ständige Unterbrechen und Neustarten der Katalyse kann zudem eine gewisse Oxidation des Katalysators nicht ausgeschlossen werden.

Wie die Abbildung 3.80 zeigt, erfolgt die Hydrierung von Dodec-1-en (**41**) mit dem immobilisierten Tris[(triethoxy(1-diphenylphosphanylheptyl)silan)]rhodium(I)chlorid (**28i**) unter Standardbedingungen über 15 Zyklen mit 100 % Umsatz vollständig und selektiv zu Dodecan (**42**). Zwar verlangsamt sich der Katalyseverlauf mit zunehmender Zykluszahl, aber es kann in allen Zyklenverläufen ein Vollumsatz verzeichnet werden. In den ersten fünf Zyklen der Hydrierung wird Dodec-1-en (**41**) in weniger als 30 Stunden voll umgesetzt. In den darauffolgenden Durchläufen liegt die Reaktionsdauer zwischen 35.5 und 122 Stunden. Nach fünfzehn Zyklen liefert der immobilisierte Komplex Tris[(triethoxy(1-diphenylphosphanylheptyl)silan)]rhodium(I)chlorid (**28i**) eine sehr gute TON von 1500.

Um möglichst weitreichende Kenntnisse in Bezug auf den Einfluss der Kettenlänge der Liganden auf das katalytische Verhalten der immobilisierten Wilkinson-Katalysatoren bei der Hydrierung zu erlangen, wird die Rezyklierbarkeit des immobilisierten Tris[(triethoxy-(1-diphenylphosphanylundecyl)silan)]rhodium(I)chlorids (**29i**) untersucht. Der zeitliche Verlauf der Katalysezyklen ist in Abbildung 3.80 gezeigt. Ähnlich wie beim immobilisierten Katalysator **28i** bleibt der Umsatz über den kompletten Zyklenverlauf bei 100 %. Beide Katalysatormaterialien zeigen sehr ähnliche Hydrierungsdurchläufe; lediglich die Reaktionszeiten von **28i** und **29i** unterscheiden sich. Die TON sind identisch und betragen für beide Katalysatorsysteme 1500. Während der immobilisierte Katalysator mit der längeren Ligandenkette (**29i**) die ersten 5 Hydrierungszyklen in weniger als 16 Stunden schafft, benötigt der immobilisierte Katalysator **28i** mit 30 Stunden eine deutlich längere Reaktionszeit. Beim 15. Lauf beträgt die Reaktionszeit 122 Stunden bei **28i**, aber lediglich 97 Stunden bei **29i**.

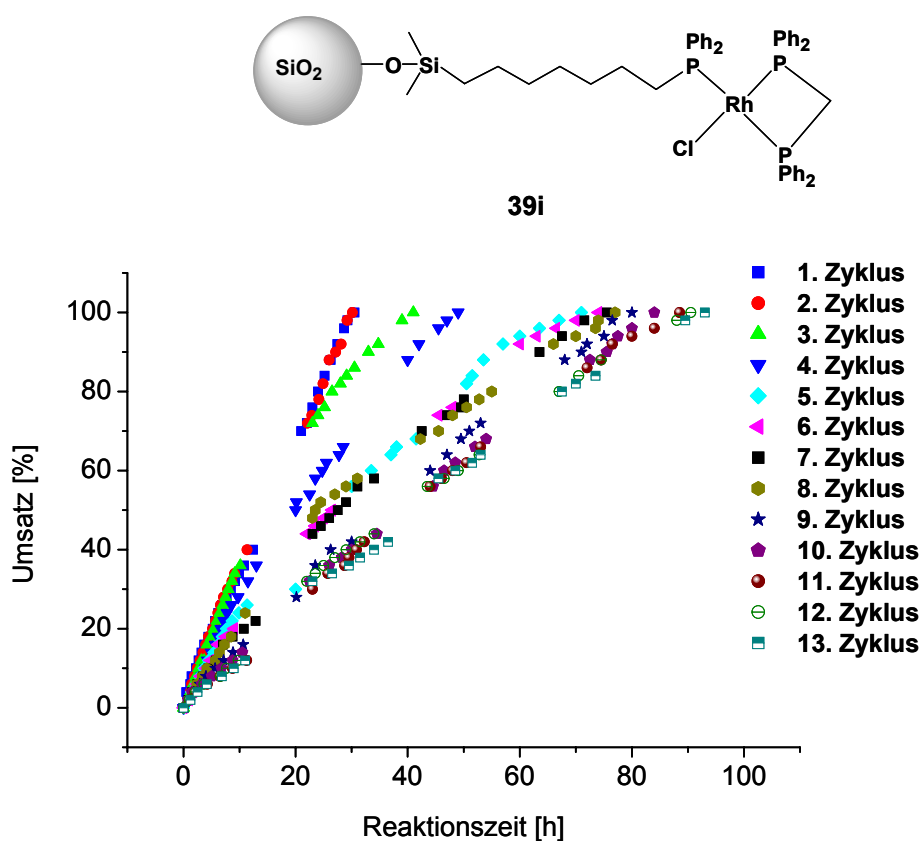




**Abbildung 3.81:** 15 Zyklen der Hydrierung von Dodec-1-en (**41**) mit Katalysator **29i** unter Standardbedingungen (TON = 1500).

Die immobilisierten Katalysatoren **28i** und **29i** sind, wie im Unterkapitel 3.7.6 erläutert, über einen Linker an die Kieselgeloberfläche gebunden. Somit kann von vornherein ausgeschlossen werden, dass die Bindungsart der Katalysatoren auf der Silicaoberfläche für die Unterschiede im katalytischen Verhalten beider Katalysator-Materialien eine Rolle spielt. Obwohl die Länge der Phosphanlinker in der homogenen Phase, wie aus dem Unterkapitel 3.8.3 hervorgeht, kaum eine Rolle bei den Hydrierungen mit **28** und **29** spielt, ist die Konstellation bei immobilisierten Komplexen etwas anders. Der Abstand des katalytisch aktiven Metallzentrums zur

Kieselgeloberfläche kann dazu führen, dass sämtliche Reaktionen des aggressiven Kieselgels mit dem Metallkomplex verhindert werden. Im Vergleich zu den bereits publizierten Vorarbeiten<sup>[48,105,135]</sup> sind die Katalysatoren **28i** und **29i** bei vergleichbarem Belegungsgrad wesentlich aktiver als die Wilkinson-Katalysator-Analoga mit kürzerem Alkylspacer. Der maximale Belegungsgrad beim immobilisierten Rhodiumkomplex **29i** beträgt 6 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup> und ist somit geringfügig kleiner als beim immobilisierten Rhodiumkomplex **28i** (7 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup>). Der geringe Verlust der Aktivität des immobilisierten Katalysators **28i** gegenüber **29i** lässt sich nicht alleine durch den geringen Unterschied im maximalen Belegungsgrad erklären, denn der immobilisierte Rhodiumkomplex **29i** besitzt längere Alkylspacer, sodass das aktive Metallzentrum weiter von der Kieselgeloberfläche entfernt liegt als im Falle des Komplexes **28i**.



**Abbildung 3.82:** 15 Zyklen der Hydrierung von Dodec-1-en (**41**) mit Katalysator **39i** unter Standardbedingungen (TON = 1300).

Die Umsetzung des immobilisierten Katalysators [Bis(diphenylphosphanyl)methyl)-(triethoxy(1-diphenylphosphanylheptyl)silan)]rhodium(I)chlorid (**39i**) mit Dodec-1-en

(**41**) über 13 Zyklen erfolgt mit 100 % Umsatz (siehe Abbildung 3.82). Die entsprechende TON beträgt 1300. Die Verläufe der Hydrierungskurven beim **39i** haben mehr oder weniger einen linearen Charakter. Im Vergleich zu den immobilisierten Katalysatoren mit den monodentaten Linkern **28i** und **29i** ist die Aktivität des Katalysators **39i** nur geringfügig kleiner; dies entspricht der Erwartung, da Rhodiumkomplexe mit Chelatliganden generell langsamer und unvollständiger hydrieren als jene mit monodentaten Linkern.

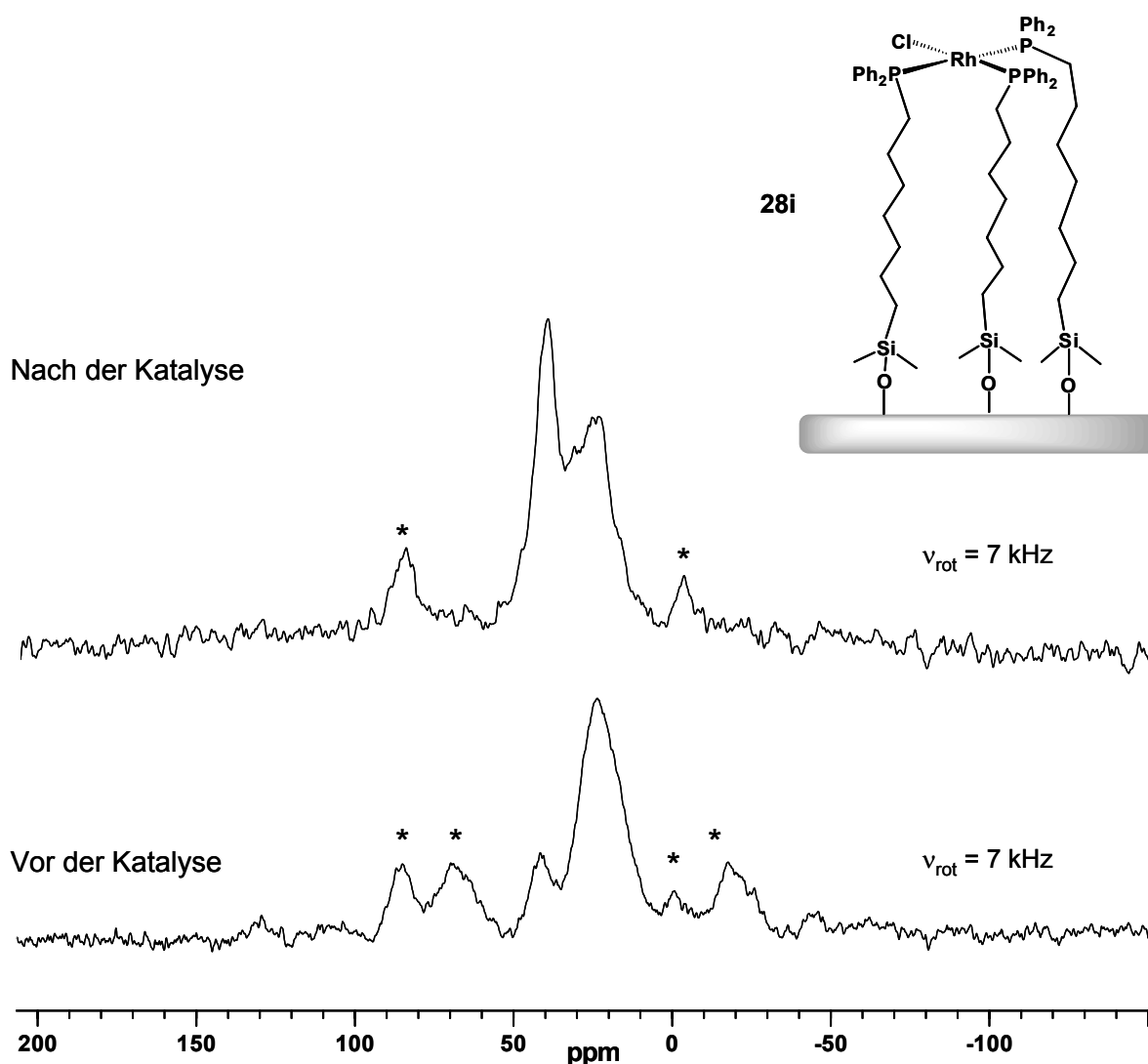
Tabelle 3.22 fasst alle Daten (Umsatz, Reaktionszeit und Rezyklierbarkeit) der immobilisierten Katalysatoren **28i**, **29i** und **39i** noch einmal zusammen.

Zyklus	<b>28i</b> Reaktionsdauer [h]	<b>29i</b> Reaktionsdauer [h]	<b>39i</b> Reaktionsdauer [h]
1	14.40	9.70	30.50
2	15.50	10.50	30.15
3	15.90	12.10	41.00
4	23.90	13.50	49.00
5	30.00	15.80	71.00
6	35.50	24.00	74.00
7	48.30	29.50	75.5 0
8	66.00	38.00	77.00
9	80.00	49.00	80.00
10	85.50	69.00	84.00
11	92.5	82.00	88.50
12	97.0	86.50	90.50
13	107.0	88.00	93.00
14	117.0	91.00	-
15	122.0	97.00	-

**Tabelle. 3.22:** Rezyklierversuche: Hydrierung von Dodec-1-en (**41**) in Toluol mit den immobilisierten Katalysatoren **28i**, **29i** und **39i** unter Standardbedingungen. Angegeben ist die für 100 % Umsatz benötigte Reaktionszeit.

### 3.8.5 Analyse des immobilisierten Katalysators nach der Katalyse

Um den Grund für die Abnahme der katalytischen Aktivität nach mehreren Zyklen zu finden, werden die Katalysatormaterialien nach der Hydrierung getrocknet und  $^{31}\text{P}$ -Festkörper-NMR-spektroskopisch analysiert. Damit die  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren einen gewissen quantitativen Charakter haben, werden diese mit einfacher *High Power*-Entkopplung aufgenommen. Im exemplarischen Fall des immobilisierten Rhodium-Katalysators **28i** zeigt Abbildung 3.83 das  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Vergleichsspektrum von frischem Katalysator und von dem nach 15 Zyklen getrockneten Material des Katalysators **28i**.



**Abbildung 3.83:**  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektren (161.97 MHz) von Katalysator **28i** vor und nach Einsatz in der Hydrierung von Dodec-1-en (**41**). (*High Power*-Entkopplung, \*: Rotationsseitenbanden).

Interessanterweise ist der immobilisierte Rhodiumkomplex **28i** durch Hydrierungen von Dodec-1-en (**41**) nicht grundlegend beeinträchtigt worden. Dennoch weist das  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von **28i** nach der Katalyse mindestens eine Auffälligkeit gegenüber dem vor der Katalyse auf: die Intensität des Signals bei etwa 40 ppm hat merklich zugenommen. Da die Spektren unter den Bedingungen der *High Power* Entkopplung aufgenommen worden sind, ist dies ein Hinweis dafür, dass sich unter dem isotropen Signal der zum Chlor *trans*-ständigen Phosphoreinheit bei etwa 40 ppm auch oxidierte Phosphanlinker befinden muss. Des Weiteren zeigt das  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR-Spektrum von **28i** nach der Katalyse keine Spuren vom unkomplexierten Liganden (**12**), sodass die Annahme, daß durch Metall-Leaching entstehender freier Ligand schnell unter den Reaktionsbedingungen oxidiert wird, zumal Wilkinson-Katalysatoren die Oxidation von Phosphanen beschleunigen, gerechtfertigt erscheint. Zusammenfassend läßt sich festhalten, dass der Verlust der katalytischen Aktivität der immobilisierten Wilkinson-Katalysator-Analoga über mehrere Zyklen entweder auf ihre natürliche Lebensdauer oder ihre Oxidationsempfindlichkeit zurückzuführen ist. Letztere wird wiederum durch ständiges Unterbrechen und Neustarten der Katalyse oder durch Metall-Leaching mit anschließender Oxidation des Phosphanlinkers verursacht.

## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Allgemeine Angaben

Sofern nicht anders angegeben, werden alle Reaktionen mit luftempfindlichen Komponenten in ausgeheizten Apparaturen unter Stickstoff als Schutzgas mit absolutierten Lösungsmitteln durchgeführt. Stickstoff wird vor dem Gebrauch mit dem Katalysator R 3-11 (5x3 mm) der Firma BASF gereinigt und über Molekularsieb (3 Å) der Firma Roth getrocknet. Die Entfernung von Lösungsmitteln erfolgt generell über eine Kühlfalle im Vakuum. Die Produkte werden im allgemeinen mindestens 4 Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Lösungsmittel werden von der Chemikalienausgabe des Chemischen Institutes der Universität Heidelberg bezogen und vor Verwendung absolutiert.<sup>[169]</sup> Die Absolutierung der Lösungsmittel erfolgt nach einem im Arbeitskreis standardisierten Verfahren. Absolute Lösungsmittel werden unter Schutzgas entnommen und aufbewahrt.

Zur Abdichtung der Glasschliffe werden das Teflonfett Barrierta L 55/3 HV der Firma Klüber Lubrication und das Siliconhochvakuumfett (schwer) der Firma Wacker verwendet. Abdichtungen der Destillationsapparaturen werden ausschließlich mit dem Siliconhochvakuumfett durchgeführt.

Einwaagen und Aufbewahrung oxidations- und hydrolyseempfindlicher Feststoffe erfolgten stets unter Stickstoff als Schutzgas in einer Glove-Box Labmaster 130 der Firma Braun.

Das Ausheizen des Kieselgels 40 der Firma Merck (70-230 Mesh, entsprechend einer Partikelgröße von 0.2-0.063 mm; spezifische Oberfläche 750 m<sup>2</sup>/g, mittlerer Porendurchmesser 40 Å) wird unter Hochvakuum in einem Heizpilz der Stufe I (≈ 600°C) fünf Tage lang durchgeführt. Das Kieselgel wird unter Stickstoffatmosphäre im Schlenk Kolben in der Glove-Box gelagert.

Kugelrohrdestillationen werden in einem Kugelrohrföfen B-580 GRK der Firma Büchi durchgeführt. Die angegebenen Siedetemperaturen beziehen sich auf die Temperatur des Luftbades.

Schmelzpunkte werden in abgeschlossenen Glaskapillaren mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli der Firma Büchi gemessen und nicht korrigiert.

Zur Dünnschichtchromatographie wird „Polygram<sup>®</sup> Sil G/UV<sub>254</sub>“ Fertigfolie der Firma Macherey, Nagel & Co. verwendet. Die Detektion erfolgt mittels Iodkammer, UV-Licht oder Kaliumpermanganatlösung (0.1-prozentige Lösung in Wasser).

*Reversed phase*-Kieselgel wird wie folgt hergestellt: 200 g nicht ausgeheiztes Kieselgel 40 werden in 520 ml destilliertem Trimethylethoxysilan suspendiert. Anschließend wird drei Tage lang bei Raumtemperatur gerührt und das überschüssige Trimethylethoxysilan abdekantiert. Das funktionalisierte Kieselgel wird mehrere Tage lang im Hochvakuum getrocknet und wird dann als Säulenmaterial für die *reversed phase*-Blitzchromatographie verwendet.

Elementaranalysen werden im Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg an einem Gerät der Firma Elementar, Modell Vario El durchgeführt.

Bestrahlungen werden mit einem Quecksilber-Mitteldruckstrahler TQ150,  $\lambda = 150\text{--}600$  nm der Firma Heraeus Nobellight durchgeführt.

Gaschromatographische Untersuchungen werden an einem Gerät der Firma Chrompack, Modell CP 9003, mit Flammenionisationsdetektor (FID) durchgeführt. Die Auftrennung der Produktgemische erfolgt auf einer CP-Sil-5-Säule (10 m x 0.25 mm, Filmdicke: 0.12  $\mu\text{m}$ ) bzw. für die Hydrierungsprodukte auf einer Säule CP-Sil-8-Säule (25 m x 0.32 mm) mit einer Filmdicke von 0.40  $\mu\text{m}$ . Das Trägergas und Make-up-Gas ist Stickstoff, und als Detektorgas wird synthetische Luft eingesetzt. Es wird mit einem Säulenvordruck von 33 kPa (kleine Säule) bzw. 50 kPa (große Säule) und einem Splitverhältnis von 80:1 gemessen.

Für die Trennung der Katalyseprodukte wird folgendes Temperaturprogramm gewählt: 5 min. bei 50 °C, lineares Aufheizen auf 220 °C mit 5 °C/min und anschließend 10 min. Halten bei dieser Temperatur.

### GC-Temperaturprogramm

Ofen Anfang: 50°C

Ofen Ende: 220°C

Heizrate: 5°C/min

Anfangszeit: 5 min

Endzeit: 10 min

Die Hydrierungen erfolgen mittels des an der Bombenausgabe des Chemischen Institutes der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg erhältlichen Wasserstoffs mit der Qualität 5.0. Dabei wird das Volumen des Gases nach SATP<sup>[170]</sup> (siehe Tabelle 4.1, T = 298.15 K, p = 1.013 bar) mit  $V_m = 24.79$  l/mol auf  $V_m =$  l/mol festgelegt.

Gas	$V_m$ [l/mol]
Ideales Gas	24.79
Argon	24.4
Stickstoff	24.8
Wasserstoff	24.8

Tabelle 4.1: Molvolumen von Gasen.

Die Bearbeitung der Hydrierungsdaten wird mit dem Programm Microcal Origin<sup>[171]</sup> durchgeführt.

Sämtliche NMR-Proben der hergestellten Verbindungen werden in einer Stickstoffatmosphäre befindlichen NMR-Röhrchen der Firma Wilmad, die mit einem Schliffstopfen reversibel und luftdicht verschlossen werden können.

Alle NMR-Spektren werden mit dem Programm MestReC<sup>[172]</sup> verarbeitet.

Die Auswertung der Spektren erfolgt nach erster Ordnung.



$^1\text{H}$ -NMR-Spektren werden an folgenden Geräten gemessen:

250 MHz: Bruker ARX-250; 300 MHz: Bruker AC-300 oder DRX-300; 500 MHz: Bruker DRX-500.

Als Lösungsmittel und interner Standard (falls nicht Tetramethylsilan) werden Aceton- $\text{d}_6$ , Benzol- $\text{d}_6$ , Toluol- $\text{d}_8$ , Methylenchlorid- $\text{d}_2$  oder Chloroform- $\text{d}_1$  verwendet.

Die Angabe der chemischen Verschiebung  $\delta$  erfolgt in ppm bezogen auf Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard. Die Kopplungskonstanten  $J$  werden in Hz angegeben. Der jeweiligen Multiplizität der Signale werden die Buchstaben s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett) und m (Multipllett) zugeordnet. Verbreiterte Signale werden mit br. gekennzeichnet. Das Vorzeichen der Kopplungskonstanten wird in keinem Fall bestimmt.

$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden ebenfalls an den Geräten Bruker AC-300 (300 MHz), Bruker DRX-300 (300 MHz) oder Bruker DRX-500 (500 MHz) gemessen. Als Lösungsmittel werden Aceton- $\text{d}_6$ , Benzol- $\text{d}_6$ , Toluol- $\text{d}_8$ , Methylenchlorid- $\text{d}_2$  oder Chloroform- $\text{d}_1$  verwendet. Alle  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren werden protonenentkoppelt aufgenommen, falls nicht anders im Text angegeben.

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren werden an folgenden Geräten aufgenommen:

250 MHz: Bruker ARX-250; 300 MHz: Bruker DRX-300, 500 MHz: Bruker DRX-500.

Als Lösungsmittel werden Aceton- $\text{d}_6$ , Benzol- $\text{d}_6$ , Toluol- $\text{d}_8$ , Methylenchlorid- $\text{d}_2$  oder Chloroform- $\text{d}_1$  bzw. undeuterierte Lösungsmittel zur Messung ohne Shim verwendet. Als externer Standard wird eine 85%ige Phosphorsäurelösung in  $\text{D}_2\text{O}$  verwendet.

$^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren werden ebenfalls an den Geräten Bruker AC-300 (300 MHz), Bruker DRX-300 (300 MHz) oder Bruker DRX-500 (300 MHz) vermessen. Als Lösungsmittel wird Benzol- $\text{d}_6$  oder Chloroform- $\text{d}_1$  verwendet.

$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren werden an einem Bruker AC-200 (200 MHz) aufgenommen. Als Lösungsmittel wird Benzol- $\text{d}_6$  oder Chloroform- $\text{d}_1$  verwendet. Als externer Standard wird  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  verwendet.

HRMAS-, MAS-NMR- und CP/MAS-NMR-Spektren werden an einem Bruker Avance DSX 400-Festkörper-NMR-Spektrometer (Widebore, Ultrashield) aufgenommen. Als Referenzsubstanzen und zur Einstellung der Hartmann-Hahn-Match-Bedingungen dienten polykristallines Ammoniumdihydrogenphosphat für  $^{31}\text{P}$ , Adamantan für  $^{13}\text{C}$  und  $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$  für  $^{29}\text{Si}$ . Die Rotationsgeschwindigkeit beträgt bis zu 13 kHz, die Kontaktpulslänge in der Regel 1 ms für  $^{31}\text{P}$ , 5 ms für  $^{13}\text{C}$  und 10 ms für  $^{29}\text{Si}$ . Gepulst wird bei  $^{13}\text{C}$  mit einer Wiederholrate von 6 s, bei  $^{31}\text{P}$  mit 10 s und bei  $^{29}\text{Si}$  mit 15 s. Mit Ausnahme der FIDs der HRMAS-NMR-Spektren werden die FIDs vor der Umrechnung mit einer exponentiellen Linienverbreiterung von 100 Hz bearbeitet.

Massenspektren und hochaufgelöste Massenspektren werden im Organisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg unter Leitung von Herrn Dr. Gross mit folgenden Geräten aufgenommen: ZAB 2f von Vacuum Generators bzw. JMS-700 der Firma Jeol. Die angegebenen m/z-Werte beziehen sich immer auf die Isotope mit der größten natürlichen Häufigkeit. Das Isotopenmuster der angegebenen charakteristischen Signale steht jeweils im Einklang mit deren natürlichen Isotopenverteilung. Zur Berechnung der hochaufgelösten m/z-Werte dienten die Isotopenmassen in der Literatur<sup>[173]</sup> mit IUPAC-Stand 2001.

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen werden an folgenden Geräten durchgeführt: Bruker-Nonius APEX CCD Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K $\alpha$ -Strahlung (Wellenlänge 0.71073 Å, Graphit-Monochromator).

Bruker Smart CCD Diffraktometer mit monochromatischer Mo-K $\alpha$ -Strahlung (Wellenlänge 0.71073 Å, Graphit-Monochromator).

Zur Integration der Reflexintensitäten werden die Programme SMART und SAINT der Firma Bruker verwendet.<sup>[174]</sup> Die Adsorptionskorrekturen erfolgten empirisch unter Verwendung von SADABS.<sup>[175]</sup> In allen Fällen werden die Strukturen durch direkte Methoden gelöst und das Strukturmodell durch „full matrix least square calculations“ gegen  $F^2$  verfeinert. Die verwendeten Programmpakete waren hierbei SHELXTL (6.12)<sup>[176]</sup> bzw. SHELXTL-PLUS (5.10).<sup>[177]</sup> Die Erstellung der Graphiken erfolgte mit einem der folgenden Programme: ORTEP,<sup>[178]</sup> Mercury,<sup>[179]</sup> SCHAKAL<sup>[180]</sup> oder WinRay.<sup>[181]</sup>

## Reagenzien und Lösungsmittel

Alle hier nicht aufgelisteten Reagenzien und Lösungsmittel stammen von der Chemikalienausgabe des Chemischen Institutes der Universität Heidelberg oder aus den Laborbeständen des Arbeitskreises. Alle Substanzen werden vor Verwendung entgast und in einem ausgeheizten Schlenkrohr unter Stickstoff gelagert und gehandhabt. Die mit „\*“ gekennzeichneten Reagenzien werden zusätzlich noch kurz vor Gebrauch destilliert.

Bis[cis,cis-1,5-COD-rhodium-(I)-chlorid]	Fluka
Bis(diphenylphosphino)methan (dppm)	Fluka
Borandimethylsulfan	Acros
7-Brom-1-hepten	Aldrich
11-Brom-1-undecen	Sigma-Aldrich
4-Bromstyrol	Fluka
<sup>n</sup> Butyllithium in <sup>n</sup> Hexan	Fluka
<sup>t</sup> Butyllithium in Pentan	Fluka
Chlordiphenylphosphan*	Aldrich
Chlorditertbutylphosphan	Acros
Chlordiethylphosphan	Acros
Cyclohex-2-en-1-on*	Lancaster
1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan	Sigma-Aldrich
Diethoxydimethylsilan*	Aldrich
Dodec-1-en	Lancaster
Heptan	Fluka
Kieselgel 40	Merck
Kaliumdiphenylphosphid-Lösung	Fluka
Magnesiumpulver	Fluka
Tetrachlorsilan	Acros
Triethoxymethylsilan	Fluka
Triethoxysilan	Fluka
Triphenylphosphan	Fluka
Tris[triphenylphosphan]-rhodium(I)-chlorid	Fluka

Wasserstoff 5.0

Messer-Griesheim

Nachfolgende Ausgangsverbindungen werden nach bekannten Literaturvorschriften dargestellt und teilweise von Mitgliedern der Arbeitsgruppe (\*) zur Verfügung gestellt.

Diphenylphosphan<sup>[182, 135]</sup>

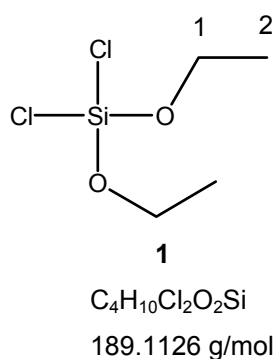
(p-Bromphenyl)diphenylphosphan [\*]

\*: Dr. Christof Merckle

## 4.2 Synthesen

### 4.2.1 Synthese der Ligandvorstufen

#### Dichlor(diethoxy)silan (**1**)



12.21 g (71.86 mmol) Tetrachlorsilan werden in einem 100 ml-Schlenkkolben vorgelegt. Dann werden ca. 0.30 ml (2.16 mmol) Triethylamin vorsichtig zugegeben. Die Reaktion wird durch Zugabe von Ethanol gestartet, es werden durch eine Kanüle innerhalb von einer Stunde 6.620 g (145.52 mmol) Ethanol zugetropft. Während des Zutropfens von Ethanol werden zweimal je 0.3 ml Triethylamin zugegeben. Nach Beendigung der Reaktion wird ein  $^1H$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Das entstandene trübe, weiße Reaktionsgemisch besteht aus 71 % Dichlordiethoxysilan (**1**), 21 % Chlor(triethoxy)silan und 8 % Trichlor(ethoxy)silan. Die Identifizierung der Verbindungen erfolgt nach Literatur [135]. Zur Trennung der Verbindungen wird das Reaktionsgemisch unter Normaldruck über eine Vigreux-Kolonne (16 cm Länge) fraktioniert destilliert. Dichlor(diethoxy)silan (**1**) siedet bei 136 °C und das erhaltene klare Produkt besitzt eine Reinheit von 90 %.

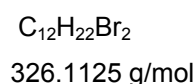
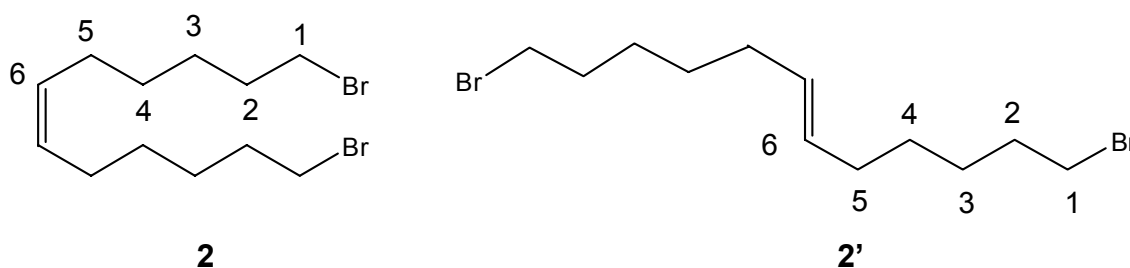
$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 250.13 MHz)

$\delta$ [ppm] = 3.68 (q, 4H, H-1,  $^3J(H-H) = 7.0$  Hz), 0.97 (t, 6H, H-2,  $^3J(H-H) = 7.0$  Hz)

$^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ , 75.47 MHz)

$\delta$ [ppm] = 61.3 (s, C-1), 17.3 (s, C-2)

**Sdp:** = 134°C - 138 °C.

**1,12-Dibrom-6-dodecen (2, 2')**

Unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre werden 1,762 g (10.01 mmol) 7-Brom-1-hepten in 15 ml Toluol in einem Zweihals-Schlenkkolben mit Rückflusskühler gelöst. Nach Zugabe von ca. 4 mg (0.005 mmol) Grubbs-Katalysator ( $\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ ) wird das rosafarbene Reaktionsgemisch eine Stunde refluxiert. Um entstehendes Ethen aus dem Reaktionsgemisch zu vertreiben wird die Reaktion unter leichtem Stickstoffstrom durchgeführt. Dann werden weitere 4 mg Grubbs-Katalysator zugegeben und noch einmal eine Stunde refluxiert. Danach gibt man erneut 4 mg (0.005 mmol) Grubbs-Katalysator zu und refluxiert eine weitere Stunde. Anschließend lässt man das Reaktionsgemisch auf RT abkühlen und entfernt das LM im HV. Mittels Kugelrohrdestillation wird restliches 7-Brom-1-hepten entfernt und das Produkt destilliert. Der Katalysator bleibt in der hochsiedenden Fraktion als Rückstand im Kugelrohr zurück. Bedingungen: 0.4 mbar, 120 °C.

Erhalten werden 1.17 g (3.61 mmol) einer Mischung aus *cis*- und *trans*-1,12-Dibrom-6-dodecen (57 % *trans*-Isomer **2'**, 43 % *cis*-Isomer **2**). Dies entspricht einer Ausbeute von 71.68 %.

 **$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz)**

$\delta[\text{ppm}] = 5.39\text{-}5.25$  (m, 2H, H-6), 2.96 (t, 4H, H-1,  $^3J(\text{H-H}) = 6.8$  Hz), 1.92-1.80 (m, 4H, H-5), 1.49 (qui, 4H, H-2,  $^3J(\text{H-H}) = 7.0$  Hz), 1.25-1.06 (m, 8H, H-3/H-4).

 **$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.47 MHz) [**2'**]**

$\delta[\text{ppm}] = 130.51$  (s, C-6), 33.59 (s, C-2), 32.88 (s, C-1), 32.67 (s, C-5), 28.95 (s, C-4), 27.83 (s, C-3).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.47 MHz) [2]

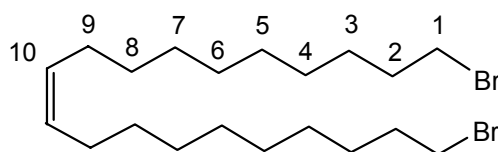
$\delta[\text{ppm}] = 129.96$  (s, C-6), 33.56 (s, C-2), 32.91 (s, C-1), 29.07 (s, C-4), 27.98 (s, C-3), 27.31 (s, C-5).

**Massenspektrum (FAB/HRMS):**

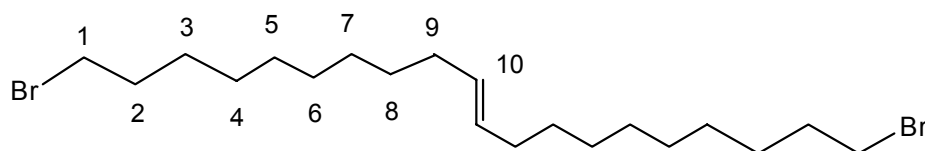
Ber.: 326.9969

Gef.: 327.0022

**1,20-Dibrom-10-eicosen (3)**



**3**



**3'**

$\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{Br}_2$

438.3261 g/mol

Unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre werden 2.483 g (10.70 mmol) 11-Brom-1-undecen in 30 ml Toluol in einem Zweihals-Schlenkcolben mit Rückflusskühler gelöst. Nach Zugabe von ca. 4 mg (0.005 mmol) Grubbs-Katalysator ( $\text{Cl}_2(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ ) wird das rosafarbene Reaktionsgemisch eine Stunde refluxiert. Um entstehendes Ethen aus dem Reaktionsgemisch zu vertreiben wird die Reaktion unter leichtem Stickstoffstrom durchgeführt. Dann werden weitere 4 mg (0.005 mmol) Grubbs-Katalysator zugegeben und noch einmal 1 Stunde refluxiert. Danach gibt man erneut 4 mg (0.005 mmol) Grubbs-Katalysator zu und refluxiert eine weitere Stunde. Anschließend lässt man das Reaktionsgemisch auf RT abkühlen und entfernt das LM im HV. Mittels Kugelrohrdestillation wird das 1,20-Dibrom-10-eicosen destilliert. Bedingungen: 0.2 mbar, 140 °C.

Erhalten werden 1.771 g (4.06 mmol) einer Mischung aus aus *cis*- und *trans*-1,20-Dibrom-10-eicosen (73.5 % *trans*-Isomer **3'**, 26.5 % *cis*-Isomer **3**). Dies entspricht einer Ausbeute von 76.53 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300.13 MHz)

δ[ppm] = 5.47-5.29 (m, 2H, H-10), 3.40 (t, 4H, H-1, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 2.08-1.92 (m, 4H, H-9), 1.85 (qui, 4H, H-2, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.2 Hz), 1.42 (qui, 4H, H-8, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 1.36-1.22 (m, 20H, H-3/H-4/H-5/H-6/H-7).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75.47 MHz) (*cis*-Isomer **3**)

δ[ppm] = 129.85 (C-10), 33.91 (C-2), 32.83 (C-1), 29.71 (C-8), 29.40 (C-6)\*, 29.39 (C-7)\*, 29.22 (C-5), 28.72 (C-4), 28.15 (C-3), 27.18 (C-9).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 75.47 MHz) (*trans*-Isomer **3'**)

δ[ppm] = 130.32 (s, C-10), 33.92 (s, C-2), 32.84 (s, C-1), 32.55 (s, C-9), 29.60 (s, C-8), 29.38 (s, C-6)\*, 29.38 (s, C-7)\*, 29.07 (s, C-5), 28.74 (s, C-4), 28.16 (s, C-3).

\* vertauschbare Zuordnungen

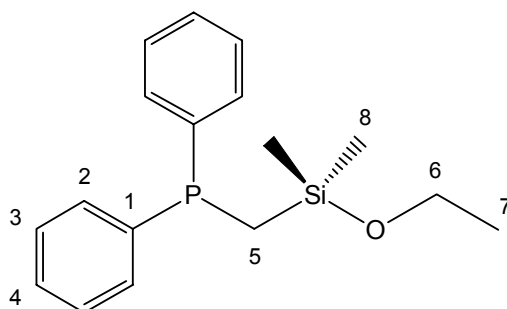
**Massenspektrum (FAB/HRMS):**

Ber.: 437.1241

Gef.: 437.1201

## 4.2.2 Synthese der Liganden

### Ethoxydimethyl(diphenylphosphanylmethyl)silan (**4**)



**4**

C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>OPSi

302.4251 g/mol



Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 10 ml (42.50 mmol) Ethoxytrimethylsilan in 30 ml abs. Pentan werden 18 ml (30.60 mmol) 1.7 M  $t\text{BuLi}$ -Lösung in Pentan gegeben. Die Reaktionslösung wird innerhalb von 4 Stunden auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gebracht und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Dann werden mit Hilfe der Transfernadeltechnik 5.62 ml (30.60 mmol) Chlordiphenylphosphan in 20 ml Pentan langsam zugegeben, wobei Salzbildung stattfindet.

Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und dann langsam auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wird das entstandene Lithiumchlorid über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel und restliches Ethoxytrimethylsilan werden im Vakuum entfernt.

Nach der Destillation im Kugelrohr werden 7.12 g (23.54 mmol, 77 % bzgl. Chlordiphenylphosphan) Ethoxydimethyl(diphenylphosphanylmethyl)silan erhalten.

#### $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 7.45$  (dt, 4H, H-2,  $^3J(\text{H-H}) = 7.5\text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{P-H}) = 1.4\text{ Hz}$ ),  $7.11\text{--}7.03$  (m, 6H, H-3, H-4),  $3.47$  (q, 2H, H-6,  $^3J(\text{H-H}) = 6.9\text{ Hz}$ ),  $1.39$  (s, 2H, H-5),  $1.06$  (t, 3H, H-7,  $^3J(\text{H-H}) = 7.0\text{ Hz}$ ),  $0.04$  (s, 6H, H-8).

#### $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.48 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 141.91$  (d, C-1,  $^1J(\text{P-C}) = 15.82\text{ Hz}$ ),  $132.44$  (d, C-2,  $^2J(\text{P-C}) = 19.8\text{ Hz}$ ),  $128.54$  (d, C-3,  $^3J(\text{P-C}) = 2.8\text{ Hz}$ ),  $128.50$  (s, C-4),  $58.35$  (d, C-6,  $^4J(\text{P-C}) = 1.7\text{ Hz}$ ),  $18.72$  (s, C-7),  $15.58$  (d, C-5,  $^1J(\text{P-C}) = 31.6\text{ Hz}$ ),  $-0.38$  (d, C-8,  $^3J(\text{P-C}) = 4.0\text{ Hz}$ ).

#### $^{31}\text{P-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.49 MHz)

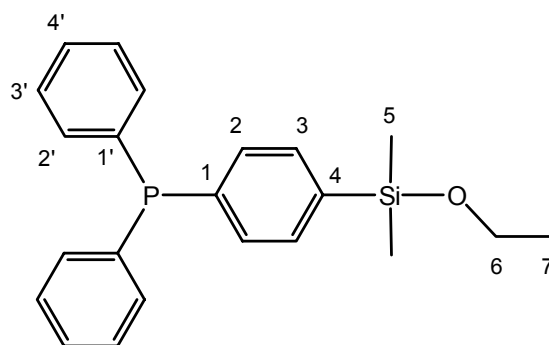
$\delta[\text{ppm}] = -23.53$  (s).

**MS** (EI, Fragment, Intensität): 302.3 ( $\text{M}^+$ , 100)

#### **EA**

Berechnet: 67.52 (%) C; 7.67(%) H; 10.24 P (%).

Gefunden: 67.69 (%) C; 7.81(%) H; 10.01 P(%).

**[(4-Dimethylethoxysilyl)phenyl]diphenylphosphan (6)<sup>[124]</sup>****6**C<sub>22</sub>H<sub>25</sub>OPSi

364.4950 g/mol

Zu einer Suspension von 2.00 g (5.49 mmol) (4-Bromphenyl)diphenylphosphan und 167 mg (6.87 mmol, 1.25 Äquivalente) Mg-Pulver in ca. 20 ml abs. THF werden 1.5 ml (8.23 mmol, 1.5 Äquivalente) Dimethyldiethoxysilan ( $\rho = 0.840 \text{ g/cm}^3$ ) gegeben und die Grignard-Reaktion mit dem Heißluftfön gestartet. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stunden lang unter Rückfluss gekocht, wobei sich die Suspension schon nach wenigen Minuten rot-braun färbt. Nach dem Abkühlen werden das überschüssige Dimethyldiethoxysilan und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in Pentan wieder aufgenommen. Die ausfallenden Salze werden über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt, das Lösungsmittel entfernt und der weißlich-trübe Rückstand fraktioniert im Hochvakuum destilliert. Das zunächst erhaltene farblose Öl wird bei  $-25 \text{ }^\circ\text{C}$  aus Pentan umkristallisiert. Es werden 1.751 g (4.80 mmol, 87.55 %, Lit.<sup>[124]</sup>: 73 %) des Produkts als farbloser Feststoff erhalten.

**Sdp.:** 195°C (0.05 mbar)**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz)

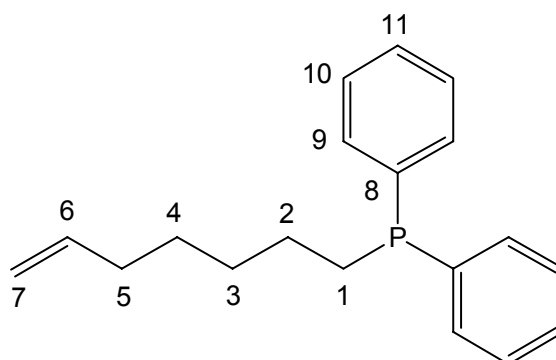
$\delta$ [ppm] = 7.55-7.32 (m, 10 H, H-2/H-2'/H-3'), 7.15-7.03 (m, 4H, H-3/H-4'), 3.55 (q, 2H, H-6,  $^3J(\text{H-H}) = 7.0 \text{ Hz}$ ), 1.10 (t, 3H, H-7,  $^3J(\text{H-H}) = 7.0 \text{ Hz}$ ), 0.32 (s, 6H, H-5)

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.48 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 139.7$  (d, C-1,  $^1J(\text{P-C}) = 13.0$  Hz),  $139.2$  (s, C-4),  $137.9$  (d, C-1',  $^1J(\text{P-C}) = 12.5$  Hz),  $134.4$  (d, C-2',  $^2J(\text{P-C}) = 19.8$  Hz),  $133.9$  (d, C-3,  $^3J(\text{P-C}) = 6.2$  Hz),  $133.6$  (d, C-2,  $^2J(\text{P-C}) = 19.3$  Hz),  $128.9$  (s, C-4'),  $128.8$  (d, C-3',  $^3J(\text{P-C}) = 6.8$  Hz),  $58.8$  (s, C-6),  $18.8$  (s, C-7),  $-1.5$  (s, C-5)

 **$^{31}\text{P-NMR}$**  (Hexan, 121.49 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = -5.3$  (s)

**6-Heptenyldiphenylphosphan (8)**<sup>[144]</sup>**8** $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{P}$ 

282.3618 g/mol

Bei  $-10$  °C wird innerhalb von zwei Stunden eine Lösung des kommerziell erhältlichen Kaliumdiphenylphosphids 17.30 ml (8.65 mmol, 0.5 M in THF) unter sehr starkem Rühren zu 1.528 g (8.63 mmol) 7-Brom-1-hepten in 20 ml Pentan über eine Kanüle langsam zugetropft. Dabei entfärbt sich die rote Lösung allmählich von rot nach schwach gelb bis weiß. Anschließend wird das Eisbad entfernt und unter Rühren das Reaktionsgemisch langsam auf Raumtemperatur gebracht. Die weiße Suspension wird nun über eine G4-Umkehrfritte filtriert um das entstandene Kaliumbromid zu entfernen. Nach Abzug des Lösungsmittels werden 2.130 g 6-Heptenyldiphenylphosphan (**8**) (7.54 mmol, 87.43 % bzgl. 7-Brom-1-hepten) eines farblosen Öls erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz)

δ[ppm] = 7.47-7.41 (m, 4H, H-9); 7.12-7.09 (m, 6H, H-10/H-11), 5.80 (tdd, 1H, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub>(H-H) = 17 Hz), <sup>3</sup>J<sub>cis</sub>(H-H) = 10.2 Hz), <sup>3</sup>J(H-H) = 6.7 Hz, H-6), 5.10-5.03 (m, 2H, H-7); 1.94-1.83 (m, 4H, H-1/H-5), 1.57-1.44 (m, 2H, H-2); 1.42-1.23 (m, 4H, H-3/H-4).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.47 MHz)

δ[ppm] = 139.99 (d, C-8, <sup>1</sup>J(P-C) = 15.1 Hz), 139.01 (s, C-6), 133.12 (d, C-9, <sup>2</sup>J(P-C) = 18.5 Hz), 128.64 (d, C-10, <sup>3</sup>J(P-C) = 8.0 Hz), 128.61 (s, C-11), 114.55 (s, C-7), 33.96 (s, C-5), 30.93 (d, C-3, <sup>3</sup>J(P-C) = 12.9 Hz), 28.80 (s, C-4), 28.52 (d, C-1, <sup>1</sup>J(P-C) = 12.5 Hz), 26.22 (d, C-2, <sup>2</sup>J(P-C) = 16.4 Hz)

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 101.26 MHz)

δ[ppm] = -16.37

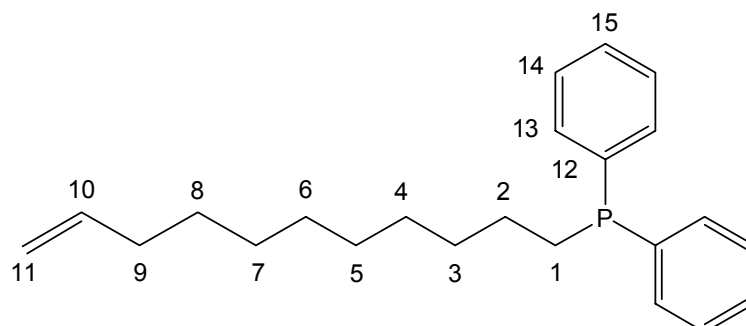
**MS** (FAB+): 283.2 (M<sup>+</sup>, 100)

**EA**

Berechnet: 80.82 (%) C; 8.21 (%) H

Gefunden: 80.40 (%) C; 8.35 (%) H

**10-Undecenylidiphenylphosphan (9)**<sup>[132]</sup>



**9**

C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>P

338.4686 g/mol

467 mg (2.00 mmol) 11-Brom-1-Undecen in 15 ml Pentan werden in einem 100 ml Schlenkkolben vorgelegt und auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dann werden innerhalb von einer Stunde 4.00 ml (2.00 mmol, 0,5 M in THF) Kaliumdiphenylphosphid via Kanüle zugetropft. Während des Zutropfens kann beobachtet werden, wie der zugegebene Tropfen einen Farbumschlag von rot über schwachgelb bis weiß erfährt.

Nachdem das gesamte Kaliumdiphenylphosphid zugetropft ist, wird das Reaktionsgemisch eine Stunde bei  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wird das entstandene Kaliumbromid über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und das LM im Vakuum entfernt. Man erhält 585 mg einer farblosen viskosen Flüssigkeit (1.73 mmol, 86.41 % bzgl. 11-Brom-1-Undecen, Lit.<sup>[132]</sup>: 91 %).

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 7.48\text{-}7.42$  (m, 4H, H-13);  $7.12\text{-}7.05$  (m, 6H, H-14/H-15),  $5.79$  (tdd, 1H,  $^3J_{trans}(\text{H-H}) = 16.9$  Hz),  $^3J_{cis}(\text{H-H}) = 10.2$  Hz),  $^3J(\text{H-H}) = 6.7$  Hz), H-10),  $5.08\text{-}4.97$  (m, 2H, H-11),  $1.94\text{-}1.83$  (m, 4H, H-1/H-9),  $1.56\text{-}1.41$  (m, 2H, H-2),  $1.37\text{-}1.29$  (m, 4H, H-3/H-8),  $1.24\text{-}1.13$  (m, 8H, H-4/H-5/H-6/H-7).

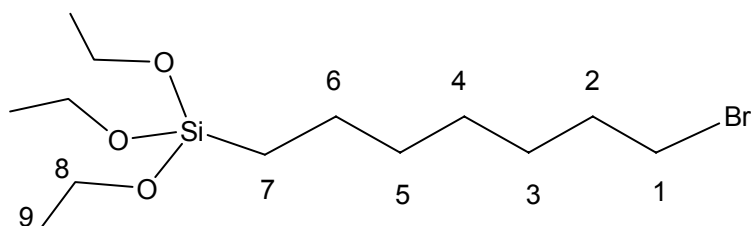
**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.47 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 140.05$  (d, C-12,  $^1J(\text{P-C}) = 14.7$  Hz),  $133.13$  (d, C-13,  $^2J(\text{P-C}) = 18.6$  Hz),  $139.23$  (s, C-10),  $128.64$  (d, C-14,  $^3J(\text{P-C}) = 8.9$  Hz),  $128.61$  (s, C-15),  $114.49$  (s, C-11),  $34.18$  (s, C-9),  $31.55$  (d, C-3,  $^3J(\text{P-C}) = 12.9$  Hz),  $29.83$  (s, C-6)<sup>#</sup>,  $29.82$  (s, C-7)<sup>#</sup>,  $29.62$  (s, C-4)<sup>\*</sup>,  $29.46$  (s, C-5)<sup>\*</sup>,  $29.32$  (s, C-8), ,  $28.80$  (s, C-4),  $28.64$  (d, C-1,  $^1J(\text{P-C}) = 12.4$  Hz),  $26.45$  (d, C-2,  $^2J(\text{P-C}) = 16.4$  Hz)

<sup>\*</sup>, <sup>#</sup> vertauschbare Zuordnungen

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.26 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = -16.30$

**Triethoxy(1-bromheptyl)silan (10)<sup>[183]</sup>****10**C<sub>13</sub>H<sub>29</sub>BrO<sub>3</sub>Si

341.3424 g/mol

Zu einer Lösung von 1.105 g (6.24 mmol) 7-Brom-1-hepten in 10 ml Toluol werden 1.040 g (6.33 mmol) Triethoxysilan und eine Spatelspitze Wilkinson-Katalysator gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei 85 °C unter Rückfluss gekocht. Anschließend werden Toluol und überschüssiges Triethoxysilan im Vakuum entfernt. Das Produkt wird im Kugelrohr destillativ gereinigt (110 °C, 0.15 mbar).

Es wurden 1.530 g (4.48 mmol) des reinen Triethoxy(1-bromheptyl)silans (**10**) erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 71.83 % bzgl. 7-Brom-1-hepten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz)

δ[ppm] = 3.81 (q, 6H, H-8, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.0 Hz), 2.94 (t, 2H, H-1, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 1.43-1.58 (m br, 4H, H-2/H-6), 1.29-1.06 (m, 6-H, H-3/H-4/H-5), 1.18 (t, 9H, H-9, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.0 Hz), 0.71 (t, 2H, H-7, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.3 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.47 MHz)

δ[ppm] = 58.47 (s, C-8), 33.65 (s, C-1), 33.18 (s, C-2)\*, 33.06 (2s, C-5)\*, 28.68 (s, C-3)<sup>o</sup>, 28.26 (2s, C-3<sup>o</sup>), 23.29 (s, C-6), 18.64 (s, C-9), 11.12 (s, C-7).

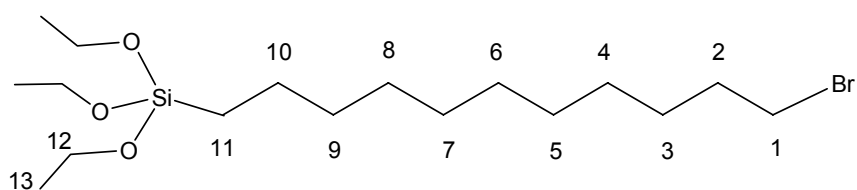
\*, <sup>o</sup> vertauschbare Zuordnungen

**MS** (FD<sup>+</sup>, Fragment, Intensität): 340.1 (M<sup>+</sup>, 91), 297.1 (M<sup>+</sup> -EtO, 100), 163.1 (M<sup>+</sup> - Br(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>, 85)

**EA**

Berechnet: 45.74 (%) C; 8.56 (%) H.

Gefunden: 45.82 (%) C; 8.61(%) H.

**Triethoxy(1-bromundecanyl)silan (11)**<sup>[183]</sup>**11**C<sub>17</sub>H<sub>37</sub>BrO<sub>3</sub>Si

397.4492 g/mol

Zu einer Lösung von 1.923 g (8.25 mmol) 11-Brom-1-undecen in 15 ml Toluol werden 1.354 g (8.24 mmol) Triethoxysilan und eine Spatelspitze Wilkinson-Katalysator gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 h bei 90 °C unter Rückfluss gekocht. Anschließend wird Toluol und überschüssiges Triethoxysilan unter Vakuum entfernt. Das Produkt wird im Kugelrohr destillativ gereinigt (130 °C, 0.15 mbar).

Es werden 2.27 g (5.71 mmol) des reinen Triethoxy(1-bromundecanyl)silans erhalten, dies entspricht einer Ausbeute von 69.29 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500.13 MHz)

δ[ppm] = 3.80 (q, 6H, H-12, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 2.38 (t, 2H, H-1, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 1.83 (qui, 2H, H-2, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.8 Hz), 1.38 (m, 4H, H-3/H-10), 1.32-1.23 (m br, 12H, H-4/H-5/H-6/H-7/H-8/H-9), 1.21 (t, 9H, H-13, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 0.61 (t, 2H, H-11, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.4 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125.75 MHz)

δ[ppm] = 58.23 (s, C-12), 33.94 (s, C-1), 33.13 (s, C-9), 32.81 (s, C-2), 29.50 (s, C-5)\*, 29.44 (s, C-6)\*, 29.39 (s, C-7)\*, 29.19 (s, C-8)\*, 28.73 (s, C-4), 28.14 (s, C-3), 23.51 (s, C-10), 18.26 (s, C-13), 10.35 (s, C-11).

\*, ° vertauschbare Zuordnungen

**MS** (FAB<sup>+</sup>, Fragment, Intensität): 397.4 (M<sup>+</sup>, 50), 316.3 (M<sup>+</sup> - Br, 13), 163.1 (M<sup>+</sup> - [CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>Br, 100), 199.1 (75).

Massenspektrum (FAB/HRMS):

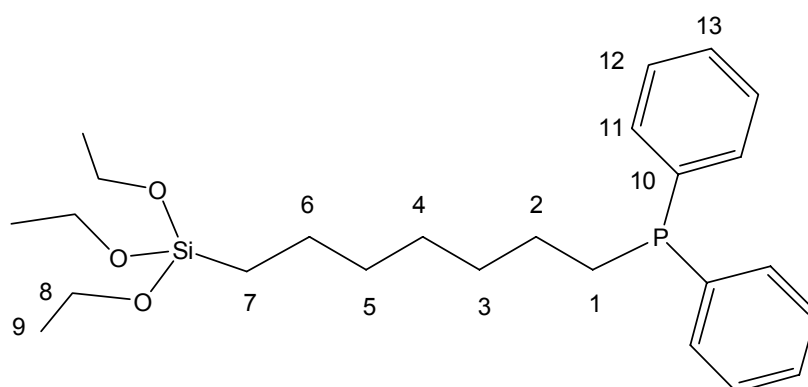
Ber.: 397.1773

Gef.: 397.1735

**EA**

Berechnet: 51.37 (%) C; 9.38 (%) H.

Gefunden: 51.40 (%) C; 9.52 (%) H.

**Triethoxy(1-diphenylphosphanylheptyl)silan (12)<sup>[183]</sup>****12** $C_{25}H_{39}O_3PSi$ 

446.6213 g/mol

755 mg (2.21 mmol) Triethoxy(1-bromheptyl)silan (**10**) werden in 15 ml Pentan gelöst und auf  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. Dann werden innerhalb von zwei Stunden 4.5 ml (504 mg, 2.25 mmol, 0.5 M in THF) Kaliumdiphenylphosphid via Kanüle zugetropft, wobei die Farbe der Tropfen des zugegebenen Kaliumdiphenylphosphids von rot nach schwach gelb übergeht.

Nach Beendigung des Zutropfens von Kaliumdiphenylphosphid wird das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt. Die entstandenen Kaliumsalze werden mit Hilfe einer G4-Umkehrfritte abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen, wobei 780 mg einer farblosen viskosen Flüssigkeit (1.75 mmol, 79.02 % bzgl. Triethoxy(1-bromheptyl)silan) erhalten werden.



**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500.13 MHz)

$\delta$ [ppm] = 7.47-7.41 (m, 4H, H-11), 7.12-7.04 (m, 6H, H-12/H-13), 3.81 (q, 6H, H-8, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.0 Hz), 1.95 (t, 2H, H-1, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.9 Hz), 1.54 (m, 2H, H-6), 1.45 (m, 2H, H-2), 1.38-1.26 (m br, 4H, H-3/H-5), 1.21-1.15 (m br, 2H, H-4), 1.18 (t, 9H, H-9, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.0 Hz), 0.71 (unsym. t, 2H, H-7, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.2 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125.77 MHz)

$\delta$ [ppm] = 140.06 (d, C-10, <sup>1</sup>J(P-C) = 14.8 Hz), 133.14 (d, C-11, <sup>2</sup>J(P-C) = 18.6 Hz), 128.57 (s, C-13), 128.56 (d, C-12, <sup>3</sup>J(P-C) = 9.8 Hz), 58.31 (s, C-8), 33.44 (s, C-5), 31.52 (d, C-3, <sup>3</sup>J(P-C) = 12.7 Hz), 29.34 (s, C-4), 28.59 (d, C-1, <sup>1</sup>J(P-C) = 12.5 Hz), 26.46 (d, C-2, <sup>2</sup>J(P-C) = 16.4 Hz), 23.38 (s, C-6), 18.65 (s, C-9), 11.16 (s, C-7).

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.49 MHz)

$\delta$ [ppm] = -16.23

**MS** (FAB<sup>+</sup>, Fragment, Intensität): 447.5 (M<sup>+</sup>, 100), 417.4 (M<sup>+</sup> – Et, 28), 186.1 (M<sup>+</sup> – [(EtO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>], 31)

**Massenspektrum (FAB/HRMS):**

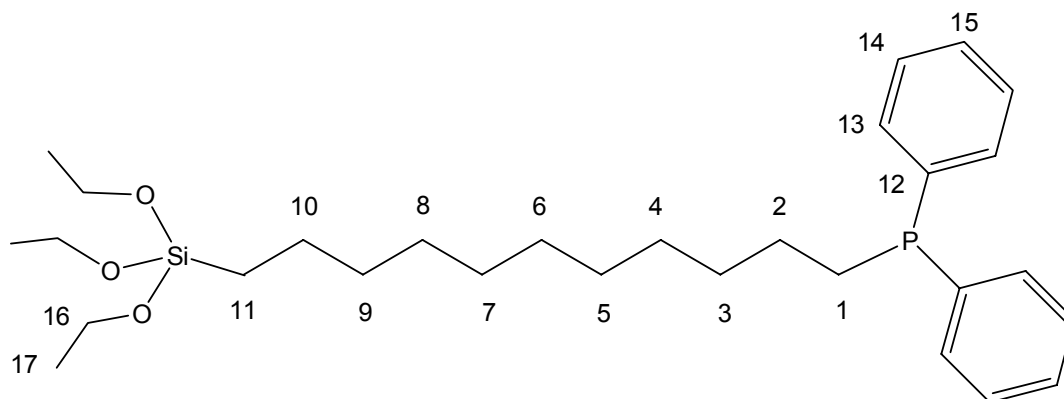
Ber.: 447.2484

Gef.: 446.2457

**EA**

Berechnet: 67.23 (%) C; 8.80 (%) H; (%) 6.93 P

Gefunden: 67.62 (%) C; 8.58 (%) H; (%) 7.54 P

Triethoxy(1-diphenylphosphanylundecyl)silan (**13**)<sup>[183]</sup>**13**C<sub>29</sub>H<sub>47</sub>O<sub>3</sub>PSi

502.7281 g/mol

910 mg (2.29 mmol) Triethoxy(1-bromundecyl)silan (**11**) werden in 20 ml Pentan gelöst und auf -10 °C gekühlt. Dann werden innerhalb von 2 Stunden 4.6 ml (515 mg, 2.30 mmol, 0.5 M in THF) Kaliumdiphenylphosphid via Kanüle zugetropft, wobei die Farbe der Tropfen des zugegebenen Kaliumdiphenylphosphids von rot nach schwach gelb übergeht. Nach Beendigung des Zutropfens von Kaliumdiphenylphosphid wird das Reaktionsgemisch eine weitere Stunde bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt. Hierbei nimmt die Mischung eine weiße Farbe an. Die entstandenen Kaliumsalze werden mit Hilfe einer G4-Umkehrfritte abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im HV abgezogen, wobei 1.029 g einer farblosen viskosen Flüssigkeit (2.05 mmol, 89.38 % bzgl. Triethoxy(1-bromundecyl)silan) erhalten werden.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz)

δ[ppm] = 7.48-7.42 (m, 4H, H-13), 7.12-6.99 (m, 6H, H-14/H-15), 3.82 (q, 6H, H-16, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 1.97 (t, 2H, H-1, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.2 Hz), 1.64 (qui, 2H, H-10, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.9 Hz), 1.54-1.10 (m, 16H, H-2/H-3/H-4/H-5/H-6/H-7/H-8/H-9), 1.19 (t, 9H, H-17, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 0.77 (t, 2H, H-11, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.3 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125.77 MHz)

δ[ppm] = 140.07 (d, C-12, <sup>1</sup>J(P-C) = 14.7 Hz), 133.14 (d, C-13, <sup>2</sup>J(P-C) = 18.6 Hz), 128.70 (s, C-15), 128.60 (d, C-14, <sup>3</sup>J(P-C) = 6.4 Hz), 58.44 (s, C-16), 33.60

(s, C-9), 31.59 (d, C-3,  $^3J(\text{P-C}) = 12.4$  Hz), 30.06 (s, C-4)\*, 29.97 (s, C-5)\*, 29.92 (s, C-6)\*, 29.80 (s, C-7)\*, 29.67 (s, C-8)\*, 28.65 (d, C-1,  $^1J(\text{P-C}) = 12.6$  Hz), 26.46 (d, C-2,  $^2J(\text{P-C}) = 16.4$  Hz), 23.48 (s, C-10), 18.62 (s, C-17), 11.22 (s, C-11).

\* vertauschbare Zuordnungen

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.49 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = -16.30$  (s)

**MS** ( $\text{FAB}^+$ , Fragment, Intensität): 503.5 ( $\text{M}^+$ , 100), 199.2 ( $\text{M}^+ - [(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2]$ , 98), 185.1 ( $\text{M}^+ - [(\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2]$ , 61)

**Massenspektrum (FAB/HRMS):**

Ber.: 503.3110

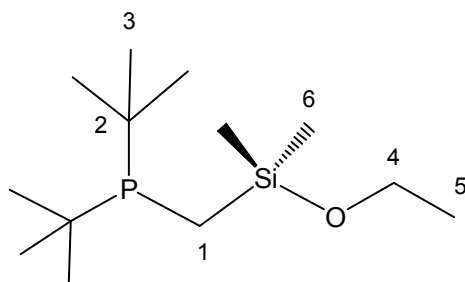
Gef.: 503.3080

**EA**

Berechnet: 69.28 (%) C; 9.42 (%) H.

Gefunden: 70.15 (%) C; 9.43 (%) H.

### Ethoxydimethyl(di-*tert*-butylphosphanylmethyl)silan (14)



**14**

$\text{C}_{13}\text{H}_{31}\text{OPSi}$

262.4455 g/mol

Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 3 ml (19.23 mmol,  $\rho = 0.758\text{ g/ml}$ ) Ethoxytrimethylsilan in 20 ml abs. Pentan werden 3.85 ml (6.55 mmol) 1.7 M  $t\text{BuLi}$ -Lösung in Pentan gegeben.

Die Reaktionslösung wird innerhalb von 4 Stunden auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gebracht und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Dann werden mit Hilfe der Transferringeltechnik 1.183 g (6.55 mmol) Chlorditertbutylphosphan in 15 ml Pentan langsam zugegeben, wobei sich ein Salz bildet.

Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur gebracht. Anschließend wird das entstandene Lithiumchlorid über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel und restliches Ethoxytrimethylsilan im Vakuum entfernt.

Nach der Destillation im Kugelrohr werden 1.250 g (4.76 mmol, 72.73 % bzgl. Chlorditertbutylphosphan) Ethoxydimethyl(di-*tert*-butylphosphanylmethyl)silan (**14**) erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz)

$\delta(\text{ppm}) = 3.59$  (q, 2H, H-4,  $^3J(\text{H-H}) = 6.9\text{ Hz}$ ), 1.14 (t, 3H, H-5,  $^3J(\text{H-H}) = 6.9\text{ Hz}$ ), 1.07 (d, 18H, H-3,  $^3J(\text{P-H}) = 10.74\text{ Hz}$ ), 0.59 (d, 2H, H-1,  $^2J(\text{P-H}) = 3.2\text{ Hz}$ ), 0.27 (s, 6H, H-6).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.48 MHz)

$\delta(\text{ppm}) = 58.45$  (s, C-4), 31.48 (d, C-2,  $^1J(\text{P-C}) = 26.1\text{ Hz}$ ), 29.64 (d, C-3,  $^2J(\text{P-C}) = 14.7\text{ Hz}$ ), 18.80 (s, C-5), 6.80 (d, C-1,  $^1J(\text{P-C}) = 43.9\text{ Hz}$ ), -0.41 (d, C-6,  $^3J(\text{P-C}) = 4.5\text{ Hz}$ ).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.49 MHz)

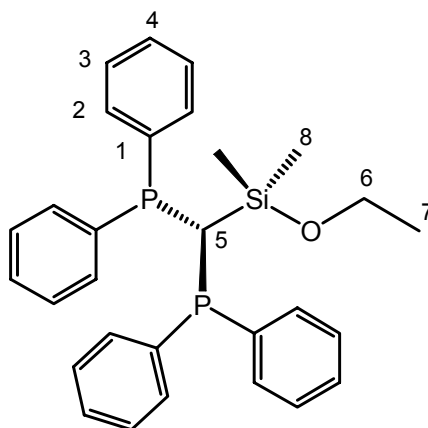
$\delta(\text{ppm}) = 17.46$  (s).

**MS** ( $\text{FAB}^+$ , Fragment, %): 263.2 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 19)

**Massenspektrum ( $\text{FAB}^+/\text{LRMS}$ ):**

Ber.: 263.1931

Gef.: 263.1960

**Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]dimethylethoxysilan (15)<sup>[137]</sup>**
**15**C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>OP<sub>2</sub>Si

486.6000 g/mol

4.90 g (16.20 mmol) Ethoxydimethyl(diphenylphosphanylmethyl)silan (**4**) werden in 20 ml abs. Pentan gelöst und auf -78 °C gekühlt. In die gekühlte Lösung werden 9.53 ml (16.20 mmol) einer 1.7 M <sup>t</sup>BuLi-Lösung in Pentan gegeben. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 3 Stunden auf 0 °C gebracht und über Nacht bei RT gerührt. Dann wird die Lösung auf -30 °C abgekühlt und mit Hilfe der Transfernadeltechnik werden 3.58 g (16.20 mmol) Chlordiphenylphosphan in 15 ml Pentan zugetropft.

Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei -30°C gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur gebracht. Das bei der Reaktion entstandene Lithiumchlorid wird über einer G4-Umkehrfritte entfernt und das Lösungsmittel im HV abgezogen. Dem öligen Rohprodukt fügt man 15 ml Pentan hinzu und lässt 24 Stunden bei -30 °C umkristallisieren. Nach dem Abkanülieren des Lösungsmittels wird der Feststoff im HV getrocknet. Dabei werden 6.190 g (12.72 mmol, 78.52 % bzgl. Chlordiphenylphosphan) eines farblosen Feststoffs erhalten.

Schmp. 60.2 °C

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz)

δ[ppm] = 7.63 (m, 8H, H-2, <sup>3</sup>J(H-H) = 3.5 Hz), 7.04-6.99 (m, 12H, H-3, H-4), 3.31 (q, 2H, H-6), <sup>3</sup>J(H-H) = 7.0 Hz), 3.04 (s, 1H, H-5), 0.92 (t, 3H, H-7, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.0 Hz), -0.04 (s, 6H, H-8).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Aceton-d<sub>6</sub>, 75.47 MHz)

δ[ppm] = 140.31 (virt.-t, C-1, <sup>1</sup>J(P-C) = <sup>3</sup>J(P-C) = 3.8 Hz), 139.46 (virt.-t, C-1', <sup>1</sup>J(P-C) = <sup>3</sup>J(C-P) = 5.9 Hz), 136.13 (virt.-t, C-2, <sup>2</sup>J(P-C) = <sup>4</sup>J(P-C) = 11.2 Hz)\*, 135.49 (virt.-t, C-2', <sup>2</sup>J(P-C) = <sup>4</sup>J(P-C) = 11.7 Hz)\*, 130.33 (s, C-4), 129.87 (s, C-4'), 129.56 (virt.-t, C-3, <sup>3</sup>J(P-C) = <sup>5</sup>J(P-C) = 3.8)\*\*, 129.27 (virt.-t, C-3', <sup>3</sup>J(P-C) = <sup>5</sup>J(P-C) = 3.8)\*\*, 59.50 (s, C-6), 21.20 (t, C-5, <sup>1</sup>J(P-C) = 41.8 Hz), 19.33 (s, C-7), 0.83 (s, C-8, <sup>3</sup>J(P-C) = 3.5 Hz).

\*, \*\* vertauschbare Zuordnungen

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.49 MHz)

δ[ppm] = -12.64 (s).

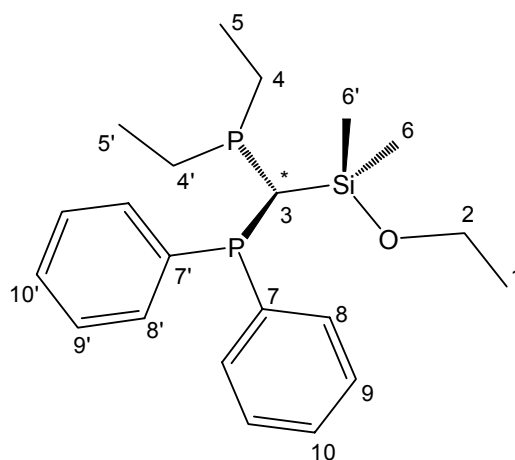
**MS** (EI, Fragment, Intensität): 486.1 (M<sup>+</sup>, 73), 383.1 (M<sup>+</sup> - (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 40), 301.1 (M<sup>+</sup> - PPh, 46), 262 (PPh<sub>3</sub>, 100), 103 (M<sup>+</sup> - Ph<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>, 55).

**EA**

Berechnet: 71.58 (%) C; 6.63 (%) H; 12.74 (%) P.

Gefunden: 71.29 (%) C; 6.60 (%) H; 12.56 (%) P.

**[(Diethylphosphanyl)(diphenylphosphanyl)methyl]dimethylethoxysilan (16)**



**16**

C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>OP<sub>2</sub>Si

390.5136 g/mol

Zu einer auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlten Lösung von 1.900 g (6.28 mmol) Ethoxydimethyl(diphenylphosphanylmethyl)silan (**4**) in 20 ml abs. Pentan werden mittels Transfernadeltechnik 4,17 ml (6.26 mmol)  $^t\text{BuLi}$ -Lösung (1,5 M in Pentan) gegeben.

Die Reaktionslösung wird innerhalb von 4 Stunden auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gebracht und anschließend über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird auf  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Dann werden mit Hilfe der Transfernadeltechnik 779 mg (6.25 mmol) Chlordiethylphosphan in 20 ml Pentan unter Salzbildung langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur gebracht. Das entstandene Lithiumchlorid wird über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel im HV entfernt. Nach Abzug des unumgesetzten Ethoxydimethyl(diphenylphosphanylmethyl)silans (**4**) bei  $130\text{ }^{\circ}\text{C}$  im Kugelrohr (0.35 mbar) werden 1.805 g (4.62 mmol, 73.92 % bzgl. Chlordiethylphosphan) **16** erhalten.

#### $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.13 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 7.76$  (dd, 2H, H-8,  $^3J(\text{H-H}) = 7.2\text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{P-H}) = 1.4\text{ Hz}$ )<sup>##</sup>,  $7.68$  (dd, 2H, H-8',  $^3J(\text{H-H}) = 7.2\text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{P-H}) = 1.4\text{ Hz}$ )<sup>##</sup>,  $7.10$ - $7.00$  (m, 6H, H-9, H-9', H-10, H10'),  $3.46$  (m, 2H, H-2),  $1.93$  (s, 1H, H-3),  $1.87$ - $1.79$  (m, 1H, H-4)<sup>#</sup>,  $1.68$ - $1.60$  (m, 1H, H-4')<sup>#</sup>,  $1.60$ - $1.51$  (m, 1H, H-4')<sup>#</sup>,  $1.10$ - $0.95$  (m, 1H, H-4)<sup>#</sup>,  $1.07$  (dt, 3H, H-5',  $^3J(\text{P-H}) = 15.4\text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H-H}) = 7.7\text{ Hz}$ )<sup>\*\*</sup>,  $0.97$  (dt, 3H, H-5,  $^3J(\text{P-H}) = 16.4\text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H-H}) = 7.6\text{ Hz}$ )<sup>\*\*</sup>,  $1.03$  (t, 3H, H-1,  $^3J(\text{H-H}) = 6.9\text{ Hz}$ ),  $0.22$  (s, 3H, H-6)<sup>\*</sup>,  $0.10$  (s, 3H, H-6')<sup>\*</sup>

#, ##, \*\*, \* vertauschbare Zuordnungen

#### $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.75 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 140.59$  (d, C-7,  $^1J(\text{P-C}) = 41.0\text{ Hz}$ , C-7)<sup>o</sup>,  $140.59$  (d, C-7',  $^1J(\text{P-C}) = 41.5\text{ Hz}$ , C-7')<sup>o</sup>,  $134.54$  (dd, C-8,  $^2J(\text{P-C}) = 21.6\text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{P-C}) = 1.9\text{ Hz}$ )<sup>\*</sup>,  $134.43$  (d, C-8',  $^2J(\text{P-C}) = 21.3\text{ Hz}$ )<sup>\*</sup>,  $128.53$  (s, C-9/C-9'),  $127.82$  (s, C-10/C-10'),  $58.45$  (s, C-2),  $19.35$  (d, C-4,  $^1J(\text{P-C}) = 31.1\text{ Hz}$ )<sup>†</sup>,  $19.34$  (s, C-3),  $19.32$  (d, C-4',  $^1J(\text{P-C}) = 32.9\text{ Hz}$ )<sup>†</sup>,  $18.56$  (s, C-1),  $11.18$  (d, C-5',  $^2J(\text{P-C}) = 7.2\text{ Hz}$ )<sup>\*\*</sup>,  $11.02$  (d, C-5,  $^2J(\text{P-C}) = 5.8\text{ Hz}$ )<sup>\*\*</sup>,  $0.79$  (t, C-6,  $^3J(\text{P-C}) = 3.7\text{ Hz}$ )<sup>§</sup>,  $0.63$  (t, C-6',  $^3J(\text{P-C}) = 4.1\text{ Hz}$ )<sup>§</sup>.

<sup>o</sup>, <sup>\*</sup>, <sup>†</sup>, <sup>\*\*</sup>, <sup>§</sup>, <sup>§</sup> vertauschbare Zuordnungen

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.50 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = -10.08$  (d, 1P,  $^2J(\text{P-P}) = 39.10$  Hz,  $\underline{\text{P}}\text{Et}_2$ ),  $-15.4$  (d, 1P,  $^2J(\text{P-P}) = 39.1$  Hz,  $\text{PPh}_2$ ).

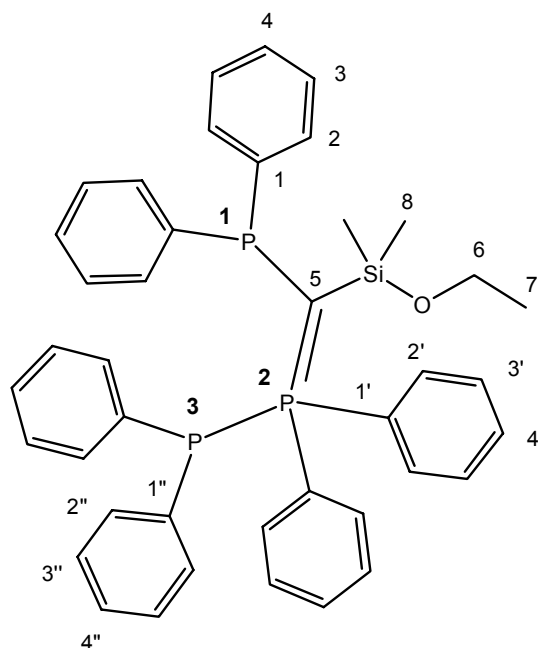
**MS** ( $\text{FAB}^+$ , Fragment, Intensität): 390.2 ( $\text{M}^+$ , 89), 361.1 ( $\text{M}^+ - \text{Et}$ , 13), 345.2 ( $\text{M}^+ - \text{OEt}$ , 6), 303.2 ( $\text{M}^+ - \text{PEt}_2$ , 100), 287.2 ( $\text{M}^+ - (\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OEt})_2$ , 53).

**Massenspektrum ( $\text{FAB}^+/\text{HRMS}$ ):**

Ber.: 390.1697

Gef.: 390.1715

**[(Diphenylphosphanyldiphenylphosphanylid)(Diphenylphosphanyl)]methinyldimethylethoxysilan (18)**



**18**

$\text{C}_{41}\text{H}_{41}\text{OP}_3\text{Si}$

670.7749 g/mol



2.10 g (4.32 mmol) Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]dimethylethoxysilan (**15**) werden in 20 ml abs. Pentan gelöst und auf  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt. In die gekühlte Lösung werden 2.54 ml (4.320 mmol) einer 1.7 M  $^t\text{BuLi}$ -Lösung in Pentan gegeben. Die Reaktionsmischung wird innerhalb von 2 Stunden auf  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  gebracht und über Nacht bei RT gerührt. Dann wird die Lösung auf ca.  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  abgekühlt und mit Hilfe der Transfernadeltechnik werden 952 mg (4.32 mmol) Chlordiphenylphosphan in 10 ml Pentan zugetropft. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  gerührt und anschließend langsam auf Raumtemperatur gebracht. Das bei der Reaktion entstandene Lithiumchlorid wird über eine G4-Umkehrfritte entfernt und das Lösungsmittel im HV abgezogen. Es werden 1.91 g (2.85 mmol, 66.0 %) Produkt erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.13 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 8.18\text{-}8.00$  (m, 12H, H-2, H-2', H-2''), 7.47-7.20 (m, 18H, H-3, H-3', H-3'', H-4, H-4', H-4''), 3.35 (q, 2H, H-6,  $^3J(\text{H-H}) = 6.9\text{ Hz}$ ), 0.99 (t, 3H, H-7,  $^3J(\text{H-H}) = 6.9\text{ Hz}$ ), -0.04 (s, 6H, H-8).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.75 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 139.3$  (virt.-t, C-1',  $^1J(\text{P-C}) = ^3J(\text{P-C}) = 4.9\text{ Hz}$ ), 138.3 (virt.-t, C-1,  $^1J(\text{P-C}) = ^3J(\text{C-P}) = 6.4\text{ Hz}$ ), 136.6 (virt.-t, C-1'',  $^1J(\text{P-C}) = ^3J(\text{C-P}) = 5.6\text{ Hz}$ ), 135.9 (virt.-t, C-2',  $^2J(\text{P-C}) = ^4J(\text{P-C}) = 12.0\text{ Hz}$ ), 134.8 (virt.-t, C-2,  $^2J(\text{P-C}) = ^4J(\text{P-C}) = 10.9\text{ Hz}$ ), 134.4 (virt.-t, C-2'',  $^2J(\text{P-C}) = ^4J(\text{P-C}) = 12.0\text{ Hz}$ ), 129.7 (s, C-4)\*, 129.3 (s, C-4')\*, 128.9 (s, C-4'')\*, 128.8-127.8 (m, C-3, C-3', C-3'') 58.4 (s, C-6), 18.57 (s, C-5), 18.4 (s, C-7), 0.16 (s, C-8).

\* vertauschbare Zuordnungen

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.12 MHz)

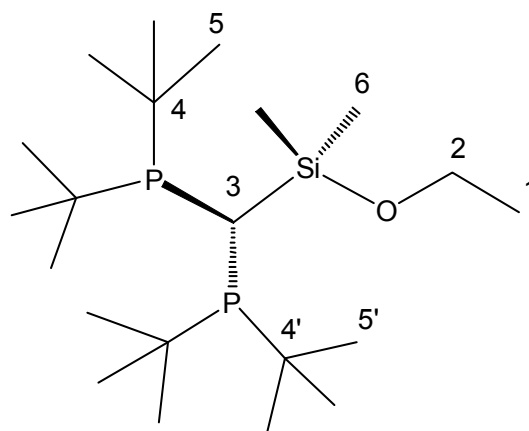
$\delta[\text{ppm}] = 31.13$  (dd, 1P, P-2,  $^1J(\text{P}_2\text{-P}_3) = 234.5\text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{P}_2\text{-P}_1) = 228.5\text{ Hz}$ ), 2.35 (dd, 1P, P-1,  $^2J(\text{P}_1\text{-P}_2) = 228.5\text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{P}_1\text{-P}_3) = 153.4\text{ Hz}$ ), -15.25 (dd, 1P, P-3,  $^1J(\text{P}_3\text{-P}_2) = 234.5\text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{P}_3\text{-P}_1) = 153.4\text{ Hz}$ ).

**MS** ( $\text{FAB}^+$ , Fragment, Intensität): 671.5 ( $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 6), 486.2 ( $\text{M}^+ - \text{PPh}_2$ , 100)

**Massenspektrum ( $\text{FAB}^+/\text{HRMS}$ ):**

Ber.: 671.2217

Gef.: 671.2175

**[Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)methyl]dimethylethoxysilan (19)****19**C<sub>21</sub>H<sub>48</sub>OP<sub>2</sub>Si

406.6408 g/mol

1.440 g (5.49 mmol) Ethoxydimethyl(di-*tert*-butyl)phosphanylmethylsilan (**14**) werden in 20 ml abs. Pentan gelöst und auf -78 °C gekühlt. Danach werden 3.66 ml (5.49 mmol) einer 1.5 M <sup>t</sup>BuLi-Lösung zugegeben. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt und anschließend auf RT gebracht. Danach wird die Lösung weitere 16 Stunden bei RT gerührt.

Die Lösung wird auf -30 °C abgekühlt. Dann werden mit Hilfe der Transfertechnik 0.99 g (5.49 mmol) Chlorditertbutylphosphan in 10 ml Pentan unter Salzbildung langsam zugegeben. Danach wird das entstandene Lithiumchlorid über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Restliches (unumgesetztes) Ethoxydimethyl(di-*tert*-butyl)phosphanylmethylsilan (**14**) wird im Kugelrohr bei 130 °C (0.25 mbar) entfernt. Man erhält 1.360 g (3.34 mmol, 60.9 % bzgl. Chlorditertbutylphosphan) [Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)methyl]dimethylethoxysilan (**19**).

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz)

δ[ppm] = 3.76 (q, 2H, H-2, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 1.16 (d, 18H, H-5, <sup>3</sup>J(P-H) = 5.7 Hz)\*, 1.12 (d, 18H, H-5', <sup>3</sup>J(P-H) = 5.8 Hz)\*, 1.15-1.11 (m, 3H, H-1), 0.72 (t, 1H, H-3, <sup>2</sup>J(P-H) = 3.6 Hz), 0.28 (s, 6H, H-6).

\* vertauschbare Zuordnungen

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.75 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 59.13$  (s, C-2),  $31.74$  (d, C-4,  $^1J(\text{P-C}) = 26.0$  Hz)<sup>#</sup>,  $31.62$  (d, C-4',  $^1J(\text{P-C}) = 25.9$  Hz)<sup>#</sup>,  $29.75$  (d, C-5,  $^2J(\text{P-C}) = 14.4$  Hz)<sup>\*</sup>,  $29.71$  (d, C-5',  $^2J(\text{P-C}) = 14.8$  Hz)<sup>\*</sup>,  $18.66$  (s, C-1),  $8.07$  (t, C-3),  $1.40$  (s, C-6).

<sup>\*</sup>, <sup>#</sup> vertauschbare Zuordnungen

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.50 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 17.91$  (s)

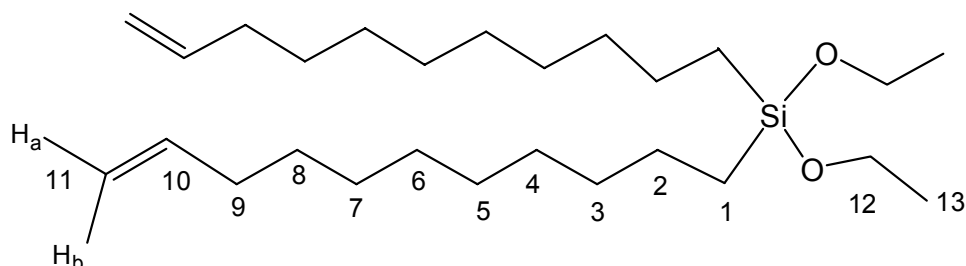
**MS** ( $\text{FAB}^+$ , Fragment, Intensität): 407.3 ( $\text{M}+\text{H}^+$ , 52).

**Massenspektrum ( $\text{FAB}^+/\text{HRMS}$ ):**

Ber.: 407.3028

Gef.: 407.2994

### Diethoxy[bis(10-undecenyl)]silan (**20**)



**20**

$\text{C}_{26}\text{H}_{52}\text{O}_2\text{Si}$

424.7677 g/mol

Vorbereitung der Grignard-Verbindung: (**Undecenyl-11-Magnesiumbromid**)

493 mg (20.28 mmol) Magnesiumpulver werden innerhalb von zwei Stunden mit einer Lösung von 4.77 g (20.45 mmol) 11-Brom-Undecen in 20 ml Diethylether versetzt. Nach leichtem Erhitzen des Gemisches mit dem Heißluftfön bis zum Sieden wird das auf 30 °C vorgeheizte Ölbad darunter gestellt und 16 Stunden lang bei

dieser Temperatur gerührt bis sich das gesamte Magnesium gelöst hat. Die Lösung schlägt dabei von farblos nach grau-weiß um.

## Verbindung **20**

1.930 g (95 %, 96.9 mmol) Dichlor(diethoxy)silan (**1**) werden in 10 ml Diethylether gelöst und unter leichter Kühlung (Eisbad) innerhalb einer Stunde via Kanüle mit der Grignard-Lösung versetzt. Anschließend wird 2 Stunden bei RT gerührt. Die ausgefallenen anorganischen Salze werden über eine G4-Umkehrfritte abgetrennt und das Lösungsmittel im HV abgezogen. Nach der Kugelrohrdestillation (171 °C, 0.35 mbar) werden 2.920 g (6.87 mmol, 67.2 % bzgl. Dichlor(diethoxy)silan) eines farblosen Öls von Diethoxy[bis(10-undecenyl)]silan (**20**) erhalten.

### <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500.13 MHz)

$\delta$ [ppm] = 5.40 (m, 2H, H-10), 5.04 (d, 2H, H-11b, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub>(H-H) = 17.1 Hz), 4.99 (d, 2H, H-11a, <sup>3</sup>J<sub>cis</sub>(H-H) = 10.2 Hz), 3.76 (q, 4H, H-12, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 1.99 (m, 8H, H-8/H-9), 1.59 (qui, 4H, H-2, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.0 Hz), 1.42 (qui, 4H, H-3, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.4 Hz), 1.34-1.23 (m, br, 20H, H-4/H-5/H-6/H-7/H-8), 1.20 (t, 6H, H-13, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 0.78 (t, 4H, H-1, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.3 Hz).

### <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125.77 MHz)

$\delta$ [ppm] = 139.24 (s, C-10), 114.49 (s, C-11), 58.24 (s, C-12), 34.22 (s, C-9/C-8), 33.92 (s, C-3), 30.18 (s, C-4)\*, 30.15 (s, C-5)\*, 29.95(s, C-6)\*, 29.36(s, C-7)\*, 23.52 (s, C-2), 18.82 (s, C-13), 13.34 (s, C-1).

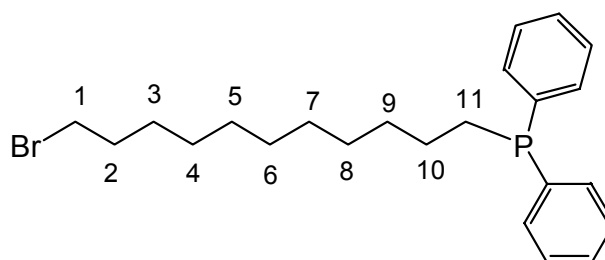
\* vertauschbare Zuordnungen

**MS** (FAB+, Fragment, Intensität): 425.6 (M<sup>+</sup>, 20), 335.5 (M<sup>+</sup> – 2 EtO, 4), 271.4 (M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>C=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>, 41), 227.4 (M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>C=CH-(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub> – EtO, 100).

**Massenspektrum (FAB/HRMS):**

Ber.: 425.3814

Gef.: 425.3798

**11-Bromundecyldiphenylphosphan (21)****21**C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>BrP

419.3805 g/mol

In einem Glasreaktor werden 3.270 g (14.02 mmol) 11-Brom-1-undecen gegeben. Nach Zugabe von 2.620 g (14.07 mmol) Diphenylphosphan wird die Mischung bei RT unter starkem Rühren für 4 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in Pentan aufgenommen und bei -25 °C umkristallisiert. Es werden 5.430 g (12.94 mmol, 92.02 %) eines weißen kristallinen Stoffes erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, 500.13 MHz)

δ[ppm] = 7.46-7.42 (m, 4H, H-12), 7.13-7.07 (m, 6H, H-13/H-14), 2.99 (t, 2H, H-1, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 1.99 (t unsym., 2H, H-11, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 1.54 (qui, 2H, H-2, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.2 Hz), 1.51-1.45 (m, 2H, H-10), 1.41-1.39 (m, 2H, H-9), 1.25-1.05 (m, 12H, H-3/H4/H-5/H-6/H-7/H-8).

**<sup>13</sup>C-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, 125.75 MHz)

δ[ppm] = 140.67 (d, C-12, <sup>1</sup>J(P-C) = 14.9 Hz), 133.73 (d, C-13, <sup>2</sup>J(P-C) = 18.6 Hz), 129.78 (s, C-15), 129.19 (d, C-14, <sup>3</sup>J(P-C) = 4.2 Hz), 34.05 (s, C-1), 33.79 (s, C-2), 32.30 (s, C-9, <sup>3</sup>J(P-C) = 12.6 Hz), 30.60 (s, C-6/C-7), 30.50 (s, C-4)\*, 30.41 (s, C-5)\*, 29.80 (s, C-8)\*, 29.32 (d, C-11, <sup>1</sup>J(P-C) = 12.8 Hz), 29.13 (s, C-3), 27.16 (d, C-10, <sup>2</sup>J(P-C) = 16.3 Hz).

\*vertauschbare Zuordnungen

**<sup>31</sup>P-NMR** (Toluol-d<sub>8</sub>, 202.47 MHz)

δ[ppm] = -16.64

**MS** (FAB+, Fragment, Intensität): 435.3 ( $M^+ + O$ , 100), 419.3 ( $M^+$ , 42), 202.1 ( $PPh_2O$ ).

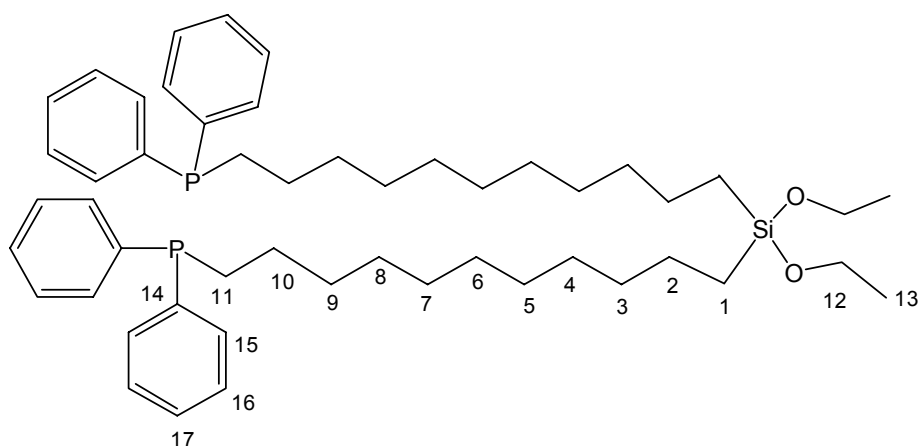
**Massenspektrum (FAB/HRMS):**  $[M + OH]^+$  Ber.: 435.1452  
Gef.: 435.1432

**EA**

Berechnet: 65.87 (%) C; 7.69 (%) H.

Gefunden: 65.47 (%) C; 7.69 (%) H.

**Diethoxy[bis(diphenylphosphanylundecyl)silan (22)**



**22**

$C_{50}H_{74}O_2P_2Si$

797.1493 g/mol

**Vorschrift 1:**

255 mg (0.60 mmol) Diethoxy[bis(10-undecenyl)]silan (20) werden unter Rühren mit 224 mg (1.20 mmol) Diphenylphosphan versetzt und in einer UV-Bestrahlungsapparatur vier Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird restliches Diphenylphosphan im Kugelrohr entfernt und das ölige Reaktionsprodukt in Pentan aufgenommen. Nach Entfernen des Lösungsmittels werden 460 mg (0.58 mmol, 96.2 %) des Produktes **22** als farbloses Öl erhalten.

**Vorschrift 2:**

20 mg Magnesiumpulver (0.82 mmol) werden mit einer Lösung von 347 mg (0.83 mmol) von 11-Bromundecyldiphenylphosphan (**21**) in 20 ml Ether versetzt. Nach Erhitzen des Gemisches mit dem Heißluftfön bis zum Sieden wird das auf 45 °C vorgeheizte Ölbad darunter gestellt und 4 Stunden bei dieser Temperatur unter Stickstoffatmosphäre gerührt. Die Lösung schlägt hierbei von weiß nach grau-weiß um.

In einem anderen Kolben werden 80 mg (95 %, 0.40 mmol) Dichlor(diethoxy)silan vorgelegt und in 20 ml Ether gelöst. In diese Lösung wird unter starkem Rühren bei Raumtemperatur innerhalb von 2 Stunden die Grignard-Lösung von Bromundecyldiphenylphosphan gegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über Nacht gerührt. Die weiße Suspension wird nun über eine G4-Umkehrfritte filtriert und das entstandene Bromidsalz entfernt. Nach Abzug des Lösungsmittels werden 247 mg **22** (0.31 mmol, 74.9 %) als farbloses Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 250.13 MHz)

$\delta$ [ppm] = 7.45 (m, 8H, H-15), 7.12-7.01 (m, 12H, H-16/H-17), 3.76 (q, 4H, H-12, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 1.98 (t, 4H, H-11, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.6 Hz), 1.62 (m, 4H, H-10), 1.54-1.21 (m br, 16H, H-9/H-8/H-7/H-6/H-5/H-4/H-3/H-2), 1.19 (t, 6H, H-13, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 0.78 (t, 4H, H-1, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.3 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.47 MHz)

$\delta$ [ppm] = 139.99 (d, C-14, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>13</sup>C) = 14.8 Hz), 133.06 (d, C-15, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>13</sup>C) = 18.5 Hz), 128.57 (d, C-16, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>13</sup>C) = 6.5 Hz), 128.50 (s, C-17), 58.37 (s, C-12), 33.52 (s, C-3), 31.50 (s, C-9, <sup>3</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>13</sup>C) = 12.4 Hz), 29.97 (s, C-4)\*, 29.91 (s, C-5)\*, 29.84 (s, C-6)\*, 29.71 (s, C-7)\*, 29.59 (s, C-8)\*, 28.57 (d, C-11, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>13</sup>C) = 12.5 Hz), 26.39 (d, C-10, <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>13</sup>C) = 16.4 Hz), 23.39 (s, C-2), 18.55 (s, C-13), 11.13 (s, C-1).

\* vertauschbare Zuordnungen

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 101.26 MHz)

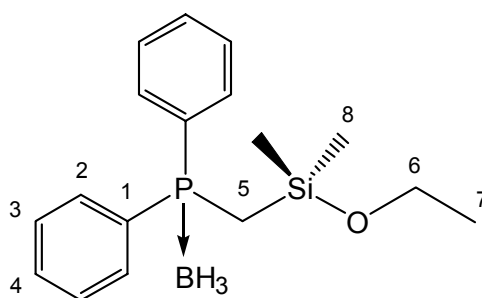
$\delta$ [ppm] = -16.31

**MS** (FAB+, Fragment, Intensität): 797.8 ( $M^+$ , 3), 339.4 ( $M^+ - PPh_2(CH_2)_{11}$ , 32), 199.2 ( $Ph_2PCH_3$ , 100), 185.2 ( $PPh_2$ , 75).

**Massenspektrum (FAB/HRMS):** Ber.: 797.5011  
Gef.: 797.5012

### 4.2.3 Synthese der geschützten Liganden

#### Boranaddukt **24**



**24**

$C_{17}H_{26}BOPSi$   
316,2609 g/mol

1.370 g (4.53 mmol) Ethoxydimethyl(diphenylphosphanylmethyl)silan (**4**) werden in 20 ml Pentan gelöst, mit 0.350 g (4.61 mmol) Boran-Dimethylsulfid versetzt und bei RT gerührt. Innerhalb von wenigen Minuten bildet sich ein weißer Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird sechs Stunden bei RT weiter gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel und restliches Boran-Dimethylsulfid bzw. Dimethylsulfid im Hochvakuum entfernt.

Zur Reinigung von **24** wird das noch viskose Produkt in Pentan bei  $-20\text{ }^{\circ}C$  kristallisiert. Es werden 1.390 g (4.40 mmol) eines weißen kristallinen Feststoffs erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 97.02 %.

**$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 300.13 MHz)

$\delta$ [ppm] = 7.73-7.67 (m, 4H, H-2), 7.47-7.37 (m, 6H, H-3, H-4), 3.57 (q, 2H, H-6,  $^3J(H-H) = 7.0$  Hz), 1.69 (d, 2H, H-5,  $^2J(P-H) = 15.3$  Hz), 1.60-0.5 (m br, 3H, B- $H_3$ ), 1.10 (t, 3H, H-7,  $^3J(H-H) = 7.0$  Hz), 0.08 (s, 6H, H-8).



**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 75.47 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 131.78$  (d, C-2,  $^2J(\text{P-C}) = 9.6$  Hz),  $131.74$  (d, C-1,  $^1J(\text{P-C}) = 11.5$  Hz),  
 $130.79$  (d, C-4,  $^4J(\text{P-C}) = 2.5$  Hz),  $128.57$  (d, C-3,  $^3J(\text{P-C}) = 10.1$  Hz),  
 $58.38$  (s, C-6),  $18.3$  (s, C-7),  $13.37$  (d, C-5,  $^1J(\text{P-C}) = 24.9$  Hz),  $-0.82$  (s, C-8).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.26 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 13.13$  (m br).

**$^{11}\text{B-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64.14 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = -37.96$  (m br.)

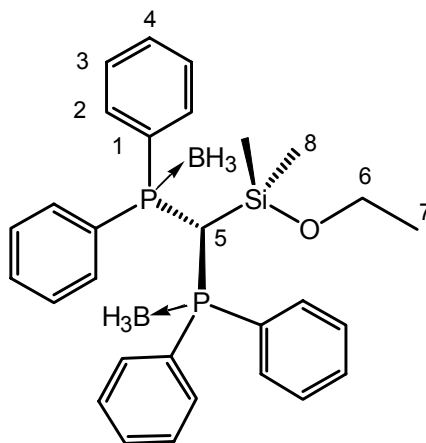
**MS** ( $\text{FAB}^+$ , Fragment, Intensität): 315.2 ( $\text{M}^+$ , 100)

## EA

Berechnet: 64.56 (%) C; 8.29 (%) H; 9.79 (%) P.

Gefunden: 64.48 (%) C; 8.21 (%) H; 10.03 (%) P.

## Boranaddukt 25



**25**

$\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{B}_2\text{OP}_2\text{Si}$

514.2717 g/mol

1.860 g (3.62 mmol) Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]dimethylethoxysilan (**15**) werden in 30 ml Pentan gelöst, mit 0.570 g (7.50 mmol) Boran-Dimethylsulfid versetzt und bei RT gerührt. Innerhalb von wenigen Minuten bildet sich ein weißer Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei RT weiter gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel und restliches Boran-Dimethylsulfid bzw. Dimethylsulfid im Hochvakuum entfernt.

Zur Reinigung von **25** wird das Reaktionsprodukt aus Pentan umkristallisiert. Es werden 1.577 g (3.07 mmol) eines weißen kristallinen Feststoffs erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 84.80 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 250.13 MHz)

$\delta$ [ppm] = 7.69 (m, 4H, H-2), 7.01-6.98 (m, 6H, H-3, H-4), 1.49 (t, 1H, H-5, <sup>2</sup>J(P-H) = 15.5 Hz), 3.28 (q, 2H, H-6, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.0 Hz), 1.8-2.9 (m br, 6H, 2BH<sub>3</sub>), 1.00 (t, 3H, H-7, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 0.12 (s, 6H, H-8).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.47 MHz)

$\delta$ [ppm] = 134.84 (d, C-1, <sup>1</sup>J(P-C) = 9.6 Hz), 134.33 (d, C-1', <sup>1</sup>J(P-C) = 10.4 Hz), 133.54 (d, C-2, <sup>2</sup>J(P-C) = 9.5 Hz), 133.01 (d, C-2', <sup>2</sup>J(P-C) = 9.8 Hz), 128.66 (d, C-3, <sup>3</sup>J(P-C) = 12.4 Hz), 128.53 (d, C-3', <sup>3</sup>J(P-C) = 12.5 Hz), 128.51 (s, C-4, C-4'), 58.53 (s, C-6), 23.93 (t, C-5, <sup>1</sup>J(P-C) = 5.8 Hz), 18.07 (s, C-7), 2.31 (t, C-8, <sup>3</sup>J(P-C) = 1.3 Hz).

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 101.26 MHz)

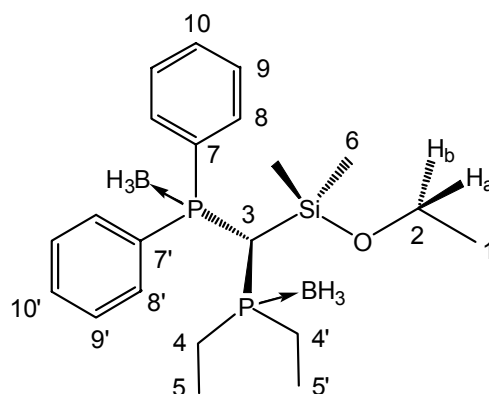
$\delta$ [ppm] = 17.00 (m br).

**MS** (FAB<sup>+</sup>, Fragment, Intensität): 513.26 (M<sup>+</sup>, 60), 499.2 (M<sup>+</sup> - BH<sub>3</sub>, 61), 486.3 (M<sup>+</sup> - 2BH<sub>3</sub>, 53).

**Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>/HRMS):**

Ber.: 514.2353

Gef.: 514.2366

Boranaddukt **26****26**C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>B<sub>2</sub>OP<sub>2</sub>Si

418.1853 g/mol

302 mg (0.77 mmol) [(Diethylphosphanyl)(diphenylphosphanyl)methyl]dimethyl-ethoxysilan (**16**) werden in 15 ml abs. Pentan gelöst, mit 121 mg (1.59 mmol) Boran-Dimethylsulfid versetzt und bei RT gerührt. Innerhalb von wenigen Minuten bildet sich ein weißer Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird eine Stunde bei RT weiter gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel und restliches Boran-Dimethylsulfid im Hochvakuum entfernt.

Zur Reinigung von **26** wird das noch viskose Produkt in einem Gemisch aus Pentan und Toluol gelöst und bei -20 °C kristallisiert. Man erhält 275 mg (0.66 mmol) eines weißen kristallinen Feststoffs (**26**). Dies entspricht einer Ausbeute von 84.96 % bzgl. **16**.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 500.13 MHz)

$\delta$ [ppm] = 7.90 (dd, 2H, H-8,  $^3J(\text{H-H}) = 7.4 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H-H}) = 2.2 \text{ Hz}$ )<sup>#</sup>, 7.87 (dd, 2H, H-8',  $^3J(\text{H-H}) = 6.7 \text{ Hz}$ ,  $^4J(\text{H-H}) = 2.9 \text{ Hz}$ )<sup>#</sup>, 6.98-6.96 (m, 3H, H-9/H-10)<sup>##</sup>, 6.91-6.90 (m, 3H, H-9'/H-10')<sup>##</sup>, 3.38 (qd, 1H, H-2a,  $^3J(\text{H-H}) = 6.9 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{H-H}) = 10.1 \text{ Hz}$ )<sup>§</sup>, 3.26 (qd, 1H,  $^3J(\text{H-H}) = 6.9 \text{ Hz}$ , H-2b,  $^2J(\text{H-H}) = 10.1 \text{ Hz}$ )<sup>§</sup>, 2.66 (dd, 1H, H-3,  $^2J(\text{P-H}) = 14.7 \text{ Hz}$ ,  $^2J(\text{P-H}) = 13.5 \text{ Hz}$ ), 2.25-2.15 (m, 1H, H-4'<sub>a</sub>)<sup>\*\*</sup>, 2.05-1.95 (m, 1H, H-4'<sub>b</sub>)<sup>\*\*</sup>, 1.93-1.82 (m br, 3H, BH<sub>3</sub>), 1.30-1.44 (m, 1H, H-4<sub>a</sub>)<sup>\*\*</sup>, 1.12 (m br, 3H, BH<sub>3</sub>), 1.02 (dt, 3H, H-5',  $^3J(\text{P-H}) = 17.5 \text{ Hz}$ ,  $^3J(\text{H-H}) = 7.7 \text{ Hz}$ )<sup>\*</sup>, 0.96-1.06 (m, 1H, H-4<sub>b</sub>)<sup>\*\*</sup>, 0.86 (dt, 3H, H-5,  $^3J(\text{P-H}) =$

17.0 Hz,  $^3J(\text{H-H}) = 7.5 \text{ Hz}^*$ , 0.83 (t, 3H, H-1,  $^3J(\text{H-H}) = 6.9 \text{ Hz}$ ), 0.37 (s, 6H, H-6).

#, ##, \*\*, \*,  $\overset{\curvearrowright}{\text{S}}$  vertauschbare Zuordnungen

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 125.75 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 133.09$  (d, C-8,  $^2J(\text{P-C}) = 9.5 \text{ Hz}^*$ ),  $132.79$  (d, C-8',  $^2J(\text{P-C}) = 9.5 \text{ Hz}^*$ ),  $132.21$  (d, C-7,  $^1J(\text{P-C}) = 39.7 \text{ Hz}^{**}$ ),  $131.93$  (s, C-7',  $^1J(\text{P-C}) = 38.3 \text{ Hz}^{**}$ ),  $131.28$ ,  $130.97$  (s, C-10, C-10'),  $128.79$  (d, C-9,  $^3J(\text{P-C}) = 10.1 \text{ Hz}^\#$ ),  $128.58$  (d, C-9',  $^3J(\text{P-C}) = 10.2 \text{ Hz}^\#$ ),  $128.31$  (s, C-10/C-10'),  $58.67$  (s, C-2),  $18.81$  (d, C-4',  $^1J(\text{P-C}) = 33.2 \text{ Hz}^\zeta$ ),  $18.64$  (s, C-3),  $18.20$  (d, C-4,  $^1J(\text{P-C}) = 33.3 \text{ Hz}^\zeta$ ),  $17.94$  (s, C-1),  $8.22$  (s, C-5) $\overset{\curvearrowright}{\text{S}}$ ,  $7.67$  (s, C-5') $\overset{\curvearrowright}{\text{S}}$ ,  $3.01$  (s, C-6) $\overset{\curvearrowright}{\text{N}}$ ,  $2.15$  (s, C-6') $\overset{\curvearrowright}{\text{N}}$ .

\*, \*\*, #,  $\overset{\curvearrowright}{\text{S}}$ ,  $\zeta$ ,  $\overset{\curvearrowright}{\text{N}}$  vertauschbare Zuordnungen

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.50 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 28.4$  (d br),  $15.1$  (d, br)

**$^{11}\text{B}\{-\text{H}\}\text{-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 64.14 MHz)

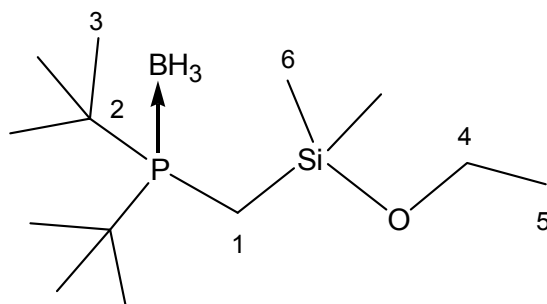
$\delta[\text{ppm}] = -36.6$  (m br)

**MS** ( $\text{FAB}^+$ , Fragment, Intensität):  $418.22$  ( $\text{M}^+$ , 8),  $403.2$  ( $\text{M}^+ - \text{BH}_3$ , 100).

**Massenspektrum ( $\text{FAB}^+/\text{HRMS}$ ):**  $[\text{M}^+ - \text{H}]^+$  Ber.: 417.2265

Gef.: 417.2275

### Boranaddukt 27



**27**

$\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{BOPSi}$

276.2281 g/mol

950 mg (3.62 mmol) Ethoxydimethyl(di-*tert*-butyl)phosphanylmethylsilan (**14**) werden in 15 ml abs. Pentan gelöst, mit 121 mg (1.59 mmol) Boran-Dimethylsulfid versetzt und bei RT gerührt. Innerhalb von wenigen Minuten bildet sich ein weißer Niederschlag. Das Reaktionsgemisch wird sechs Stunden bei RT weiter gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel und restliches Boran-Dimethylsulfid im Hochvakuum entfernt.

Man erhält 920 mg (3.33 mmol) eines weißen Feststoffs (**27**). Dies entspricht einer Ausbeute von 91.98 % bzgl. **14**.

#### <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz)

$\delta$ [ppm] = 3.53 (q, 2H, H-4, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 1.60-0.70 (m br, 3H, B-H<sub>3</sub>), 1.10 (t, 3H, H-5, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 1.06 (d, 18H, H-3, <sup>3</sup>J(P-H) = 12.4 Hz), 0.74 (d, 2H, H-1, <sup>2</sup>J(P-H) = 13.9 Hz), 0.40 (s, 6H, H-6).

#### <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.48 MHz)

$\delta$ [ppm] = 58.43 (s, C-4), 32.38 (d, C-2, <sup>1</sup>J(P-C) = 25.8 Hz), 27.68 (d, C-3, <sup>2</sup>J(P-C) = 1.9 Hz), 18.65 (s, C-5), 4.94 (d, C-1, <sup>1</sup>J(P-C) = 17.11 Hz), 0.98 (s, C-6).

#### <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.49 MHz)

$\delta$ [ppm] = 42.56 (q, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>11</sup>B) = 58.0 Hz).

#### <sup>11</sup>B-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 64.14 MHz)

$\delta$ [ppm] = -40.25 ppm (dq, 42.56, <sup>1</sup>J(<sup>31</sup>P-<sup>11</sup>B) = 61.2 Hz, <sup>1</sup>J(<sup>11</sup>B-<sup>1</sup>H) = 96.1 Hz).

**MS** (FAB<sup>+</sup>, Fragment, Intensität): 275.3 ([M+H]<sup>+</sup>, 100), 102.3 (CH<sub>2</sub>Si(Me)OEt, 26).

#### Massenspektrum (FAB/HRMS):

Ber.: 276.2209

Gef.: 276.2187

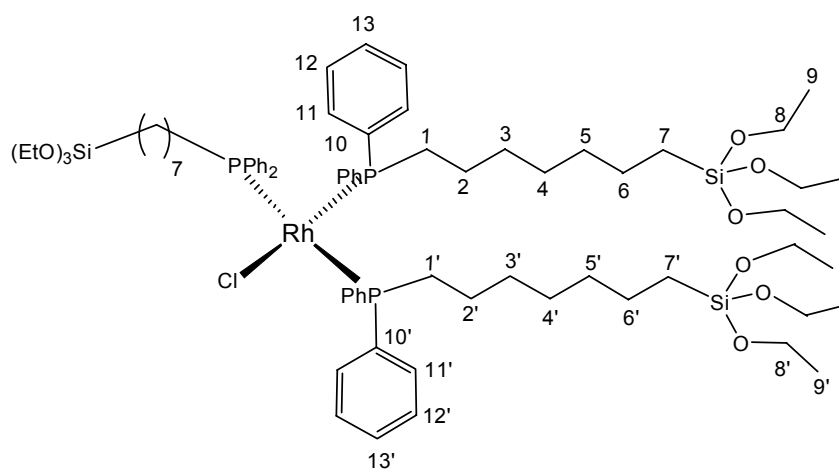
#### Entschützung des Boranaddukts **24**

Zu einer Lösung von 316 mg (1 mmol) von **24** in 20 ml Toluol werden 115 mg (1.02 mmol) DABCO gegeben. Die Reaktionsmischung wird 2 Stunden lang bei 60 °C

gerührt. Nach Aufnahme eines  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums wird die Reaktion gestoppt und der entschützte Linker destillativ (Kugelrohrdestillation) aus dem Gemisch getrennt. Es werden 223 mg (0.74 mmol) des monodentaten Linkers **4** erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 73.70 % bzgl. **24**.

#### 4.2.4 Synthese der Rhodiumkomplexe

##### Tris[(triethoxy(1-diphenylphosphanylheptyl)silan)]rhodium(I)chlorid (**28**)



**28**

$\text{C}_{75}\text{H}_{117}\text{ClO}_9\text{P}_3\text{RhSi}_3$

1478.2708 g/mol

385 mg (0.86 mmol) Triethoxy(1-diphenylphosphanylheptyl)silan (**12**) werden in 20 ml Toluol gelöst. Separat werden 71 mg (0.14 mmol) Bis[(*cis,cis*-1,5-cyclooctadienyl)-rhodium(I)-chlorid] in 10 ml Toluol gelöst und mit der Liganden-lösung versetzt. Die Farbe schlägt dabei von gelb nach dunkelrot um. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird nun das Lösungsmittel im HV abgezogen. Erhalten werden 416 mg (0.28 mmol, 97.5 % bzgl.  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ) eines rot-bräunlichen, sehr zähen Öls von **28**.

##### $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.13 MHz)

$\delta$ [ppm] = 7.86-7.79 (m, 8H, H-11'), 7.78-7.68 (m, 4H, H-11), 7.10-7.01 (m, 12H, H-12'/H-13'), 6.99-6.92 (m, 6H, H-12/H-13), 3.85-3.78 (m, 18H, H-8/H8'), 2.46-2.34 (m, 6H, H-1/H1'), 1.97-1.85 (m, 6H, H-2/H2'), 1.60-1.48 (m, 6H,

H-6/H6'), 1.36-1.21 (m, 6H, H-5/H-5'), 1.24-1.14 (m, 12H, H-3/H-3'/H-4/H-4'), 1.21-1.16 (m, 27H, H-9/H-9'), 0.74-0.69 (m, 6H, H-7/H-7').

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 125.75 MHz)

δ[ppm] = 139.86 (d, C-10, <sup>1</sup>J(P-C) = 39.5), 137.74 (C-10'), 134.68 (C-11'), 133.60 (d, C-11, <sup>2</sup>J(P-C) = 11.2 Hz), 128.76 (s, C-13/C-13'), 127.60 (s, C-12/C-12'), 58.44 (s, C-8/C-8'), 33.65 (s, C-5'), 33.52 (s, C-5), 31.93 (C-3'), 31.63 (C-3), 31.06 (C-1/C-1'), 29.56 (s, C-4), 29.40 (s, C-4'), 29.56 (s, C-1), 26.83 (s, C-2'), 26.78 (s, C-2), 23.43 (s, C-6'), 23.38 (s, C-6), 18.67 (s, C-9/C-9'), 11.20 (s, C-7, C-7').

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 202.47 MHz)

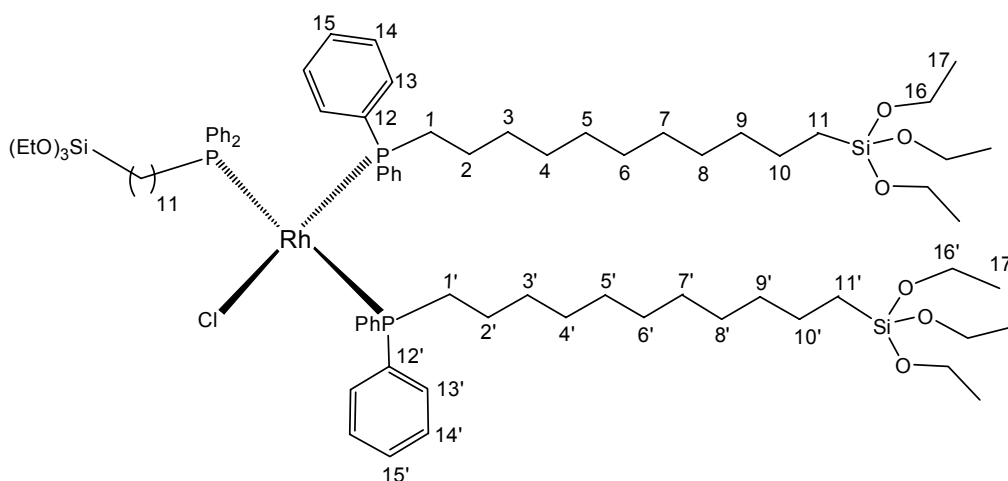
δ[ppm] = 40.66 (dt, <sup>2</sup>J(P-P<sub>trans</sub>) = 39.9 Hz, <sup>1</sup>J(Rh-P<sub>trans</sub>) = 187.9 Hz); 25.45 (dd, <sup>2</sup>J(P-P<sub>trans</sub>) = 39.2 Hz, <sup>1</sup>J(Rh-P<sub>cis</sub>) = 138.6 Hz).

**Massenspektrum (FAB/HRMS):**

Ber.: 1476.5961

Gef.: 1476.5967

### Tris[(triethoxy(1-diphenylphosphanylundecyl)silan)]rhodium(I)chlorid (29)



**29**

C<sub>87</sub>H<sub>141</sub>ClO<sub>9</sub>P<sub>3</sub>RhSi<sub>3</sub>

1646.5912 g/mol

132 mg (0.26 mmol) Triethoxy(1-diphenylphosphanylundecyl)silan (**13**) werden in 10 ml Toluol gelöst und zu einer Lösung von 22 mg (0.04 mmol)  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  in 10 ml Toluol über eine Spritze langsam zugetropft. Dabei wird die orange Lösung langsam dunkler. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im HV entfernt. Es werden 141 mg (0.09 mmol, 98.09 % bzgl.  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ) eines dunkelbraunen, zähen Öls von **29** erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz)

$\delta$ [ppm] = 7.88-7.81 (m br, 8H, H-13'), 7.79-7.72 (m br, 4H, H-13), 7.10-7.06 (m br, 12H, H-14'/H-15'), 7.02-6.97 (m br, 6H, H-14/H-15), 3.84 (q, 12H, H-16',  $^3J(\text{H-H}) = 7.0$  Hz), 3.83 (q, 6H, H-16,  $^3J(\text{H-H}) = 6.9$  Hz), 2.51-2.37 (m br, 6H, H-1/H-1'), 1.99-1.94 (m br, 6H, H-10/H-10'), 1.79-1.55 (m br, 18H, H-2/H-2'/H-3/H-3'/H-9/H-9'), 1.44-0.95 (m br, 30H, H-4/H-4'/H-5/H-5'/H-6/H-6'/H-7/H-7'/H-8/H-8'), 1.20 (t, 6H, H-17',  $^3J(\text{H-H}) = 7.0$  Hz), 1.19 (t, 3H, H-17,  $^3J(\text{H-H}) = 7.0$  Hz), 0.82-0.76 (m, 6H, H-11/H-11').

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.47 MHz)

$\delta$ [ppm] = 139.88 (d, C-12,  $^1J(\text{P-C}) = 38.3$  Hz), 137.71 (C-12'), 134.71 (C-13'), 133.61 (d, C-13,  $^2J(\text{P-C}) = 11.6$  Hz), 128.77 (s, C-15/C-15'), 127.70 (C-14/C-14'), 58.46 (s, C-16), 33.68 (s, C-9), 32.15 (d, C-3,  $^3J(\text{P-C}) = 17.7$  Hz), 30.47 (d, C-1,  $^1J(\text{P-C}) = 11.7$  Hz), 30.20 (s, C-4)\*, 30.13 (s, C-5)\*, 30.03 (s, C-6)\*, 29.88 (s, C-7)\*, 29.82 (s, C-8)\*, 26.86 (d, C-2,  $^2J(\text{P-C}) = 16.6$  Hz), 23.51 (s, C-10), 18.64 (s, C-17/C-17'), 11.24 (s, C-11).

\* vertauschbare Zuordnungen

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.26 MHz)

$\delta$ [ppm] = 40.96 (dt,  $^2J(\text{P-P}_{\text{trans}}) = 39.8$  Hz,  $^1J(\text{Rh-P}_{\text{trans}}) = 188.0$  Hz); 25.86 (dd,  $^2J(\text{P-P}_{\text{trans}}) = 39.8$  Hz,  $^1J(\text{Rh-P}_{\text{cis}}) = 138.7$  Hz).

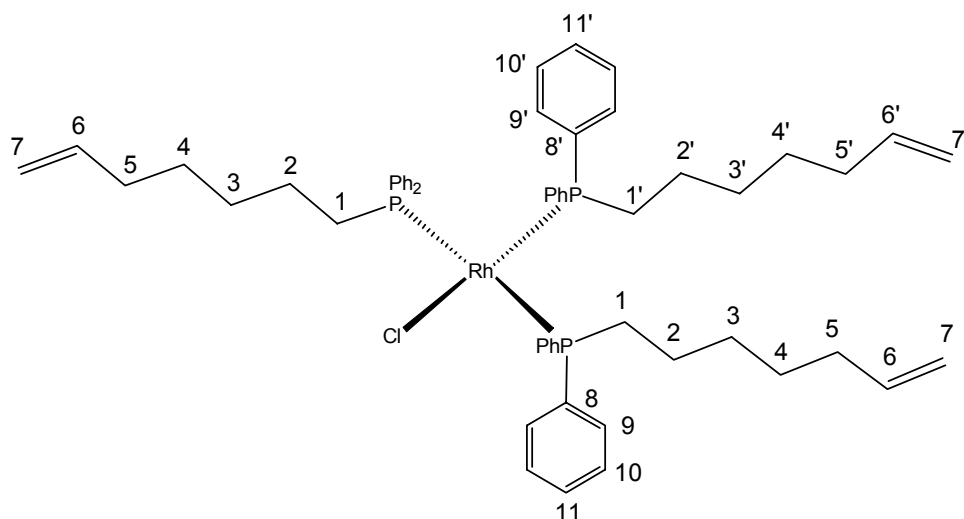
**MS** ( $\text{FAB}^+$ , Fragment, Intensität): 1644.6 ( $\text{M}^+$ , 12), 1609.6 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 12), 1142.4 ( $\text{M}^+ - (\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{11}\text{PPh}_2$ , 71), 1105.4 ( $\text{M}^+ - (\text{EtO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_{11}\text{PPh}_2 - \text{Cl}$ , 38), 356.9 (100).



Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>/HRMS):

Ber.: 1646.7810

Gef.: 1646.7791

Tris[(6-Heptenyldiphenylphosphan)]rhodium(I)chlorid (**30**)**30**C<sub>57</sub>H<sub>69</sub>ClP<sub>3</sub>Rh

985.4437 g/mol

In einen Schlenkkolben werden 72 mg (0.15 mmol) Bis[(*cis,cis*-1,5-cyclooctadienyl)-rhodium(I)chlorid] eingewogen und in 10 ml Toluol gelöst. Separat werden 247 mg (0.88 mmol) 6-Heptenyldiphenylphosphan (**8**) in 5 ml Toluol gelöst und der Komplexlösung zugegeben. Nach 16 Stunden Rühren bei RT wird das Lösungsmittel im HV abgezogen, wobei 280 mg (0.28 mmol) eines dunkelroten Öls von **30** erhalten werden. Dies entspricht einer Ausbeute von 97.26 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz)

δ[ppm] = 7.83-7.78 (m, 8H, H-9); 7.67-7.61 (m, 4H, H-9'), 7.09-6.99 (m, 12H, H-10/H-11), 6.97-6.90 (m, 6H, H-10'/H-11'), 5.73 (dddd, 3H, H-6/H-6', <sup>3</sup>J<sub>trans</sub>(H-H) = 12.8 Hz), <sup>3</sup>J<sub>cis</sub>(H-H) = 9.6 Hz), <sup>3</sup>J(H-H) = 7.9 Hz), <sup>4</sup>J(H-H) = 4.7 Hz), 5.05-4.94 (m, 6H, H-7/H-7'), 2.53-2.37 (m, 6H, H-1/H-1'), 2.05-1.84 (m, 12H, H-2/H-2'/H-5/H-5'), 1.45-1.05 (m, 12H, H-3/H-3'/H-4/H-4').

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.47 MHz)

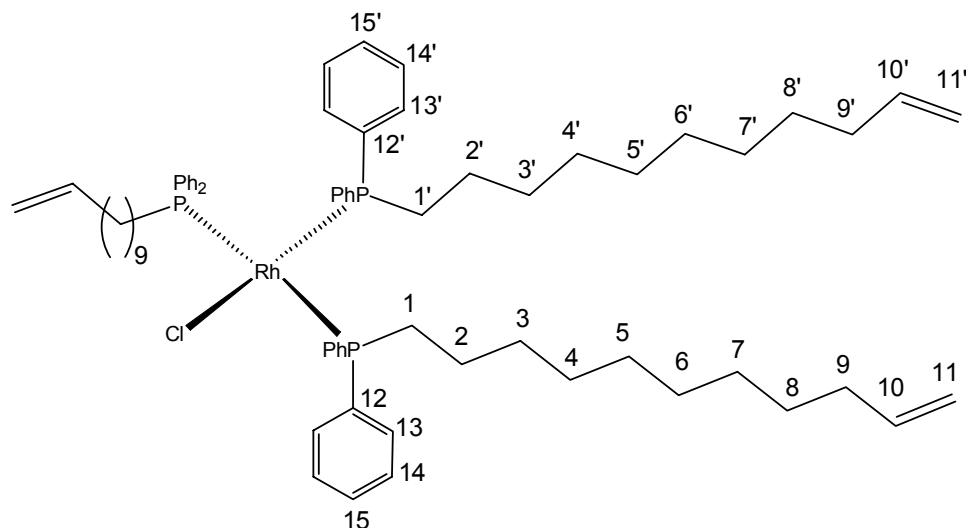
δ[ppm] = 139.25 (s, C-6), 139.02 (s, C-6'), 137.86 (s, C-8), 137.63 (s, C-8'), 133.95 (d, C-9, <sup>2</sup>J(P-C) = 10.8 Hz), 133.52 (d, C-9, <sup>2</sup>J(P-C) = 11.8 Hz), 129.04 (s, C-11, C-11'), 128.79 (s, C-10, C-10'), 114.58 (s, C-7'), 114.43 (s, C-7), 34.11 (s, C-5)\*, 33.96 (s, C-5')\*, 31.35 (s, C-3')\*, 31.12 (s, C-3)\*, 28.99 (s, C-4, C-4')\*, 28.91 (s, C-1), 28.68 (s, C-1'), 26.62 (d, C-2, C-2', <sup>2</sup>J(P-C) = 10.6 Hz).

\* vertauschbare Zuordnungen

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.50 MHz)

δ[ppm] = 40.81 (dt, <sup>2</sup>J(P, P<sub>trans</sub>)=39.9 Hz, <sup>1</sup>J(Rh, P<sub>trans</sub>)= 187.8 Hz); 27.18 (dd, <sup>2</sup>J(P, P<sub>trans</sub>) = 39.9 Hz, <sup>1</sup>J(Rh, P<sub>cis</sub>)= 138.9 Hz).

**Tris[(10-Undecenyl)diphenylphosphan]rhodium(I)chlorid (31)**



**31**

C<sub>69</sub>H<sub>93</sub>ClP<sub>3</sub>Rh

1153.7641 g/mol

170 mg (0.50 mmol) 10-Undecenylidiphenylphosphan (**9**) werden in 10 ml Toluol gelöst und zu einer Lösung von 42 mg (0.09 mmol) Bis[(*cis,cis*-1,5-cyclooctadienyl)-rhodium(I)chlorid] in 5 ml Toluol langsam gegeben. Dabei wird die orange Lösung langsam dunkler. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das

Lösungsmittel im HV abgezogen. Erhalten werden 189 mg (0.16 mmol, 98.0 % bzgl.  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ ) eines rot-bräunlichen, sehr zähen Öls von **31**.

**$^1\text{H-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 7.90\text{-}7.80$  (m, 8H, H-13),  $7.75\text{-}7.62$  (m, 4H, H-13'),  $7.05\text{-}7.01$  (m, 12H, H-14/H-15),  $6.98\text{-}6.89$  (m, 6H, H-14'/H-15'),  $5.95\text{-}5.70$  (m, 3H, H-10/H-10'),  $5.12\text{-}4.93$  (m, 6H, H-11/H-11'),  $2.75\text{-}2.53$  (m, 6H, H-1/H-1'),  $2.50\text{-}2.40$  (m, 12H, H-2/H-2'/H-9/H-9'),  $1.70\text{-}1.54$  (m, 6H, H-2/H-2'),  $1.40\text{-}1.28$  (m, 12H, H-3/H-3'/H-8/H-8'),  $1.28\text{-}1.12$  (m, 24H, H-4/H-4'/H-5/H-5'/H-6/H-6'/H-7/H-7').

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.47 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 139.34$  (s, C-12'),  $139.30$  (s, C10),  $139.20$  (s, C10'),  $137.70$  (d, C-12,  $^1J(\text{P-C}) = 18.5$  Hz),  $134.68$  (d, C-13',  $^2J(\text{P-C}) = 11.1$  Hz),  $134.06$  (d, C-13,  $^2J(\text{P-C}) = 10.5$  Hz),  $133.56$  (d, C-13,  $^2J(\text{P-C}) = 10.6$  Hz),  $128.77$  (s, C-15);  $128.45$  (s, C-15'),  $128.12$  (s, C-14),  $128.13$  (s, C-14'),  $114.56$  (s, C-11'),  $114.45$  (s, C-11),  $34.22$  (s, C-9, C-9'),  $32.03$  (s, C-3, C-3')\*,  $31.90$  (s, C-5, C-5')\*,  $30.02$  (s, C-4, C-4')\*,  $29.94$  (s, C-1, C-1')\*,  $29.80$  (s, C-8, C-8')\*,  $29.76$  (s, C-5, C-5')\*,  $29.56$  (s, C-6, C-6')\*,  $29.50$  (s, C-7, C-7')\*,  $26.95$  (s, C-2),  $26.69$  (s, C-2').

\* vertauschbare Zuordnungen

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.50 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 40.93$  (dt,  $^2J(\text{P-P}_{\text{trans}}) = 39.8$  Hz,  $^1J(\text{Rh-P}_{\text{trans}}) = 187.8$  Hz);  $25.92$  (dd,  $^2J(\text{P-P}_{\text{trans}}) = 39.8$  Hz,  $^1J(\text{Rh-P}_{\text{cis}}) = 138.7$  Hz).

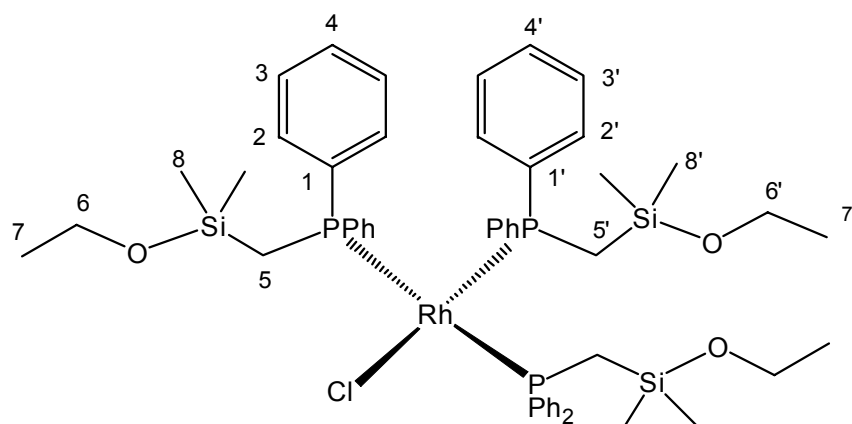
**MS** ( $\text{FAB}^+$ , Fragment, Intensität): 1154.5 ( $\text{M}^+$ , 12), 1117.6 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 100)

**Massenspektrum ( $\text{FAB}^+/\text{HRMS}$ ):**

Ber.: 1154.5204

Gef.: 1154.5267

### Tris[Ethoxydimethyl(diphenylphosphanylmethyl)silan]rhodium(I)chlorid (**32**)

**32**C<sub>51</sub>H<sub>69</sub>ClO<sub>3</sub>P<sub>3</sub>RhSi<sub>3</sub>

1045.6336 g/mol

286 mg (0.95 mmol) Ethoxydimethyl(diphenylphosphanylmethyl)silan (**4**) werden in 10 ml Toluol gelöst und zu einer Lösung von 78 mg (0.158 mmol) Bis[*(cis,cis*-1,5-cyclooctadienyl)rhodium(I)chlorid] in 10 ml Toluol langsam gegeben. Die Farbe schlägt dabei von gelb nach dunkelrot um. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im HV abgezogen. Erhalten werden 311 mg (0.30 mmol) eines orange-bräunlichen, sehr zähen Öls von **32**. Dies entspricht einer Ausbeute von 94.82 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz):

δ[ppm] = 7.97-7.94 (m, 12H, H-2, H-2'), 7.08-7.03 (m, 18H, H-3, H-3', H-4, H-4'), 3.39 (q, 4H, H-6, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.0 Hz), 2.76 (q, 2H, H-6', <sup>3</sup>J(H-H) = 7.0 Hz), 1.64 (d, 4H, H-5, <sup>2</sup>J(P-H) = 8.3 Hz), 1.19 (d, 2H, H-5', <sup>2</sup>J(P-H) = 10.6 Hz), 1.02 (t, 6H, H-7, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.0 Hz), 0.94 (t, 3H, H-7', <sup>3</sup>J(H-H) = 7.0 Hz), 0.20 (s, 12H, H-8), -0.30 (s, 6H, H-8').

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.47 MHz):

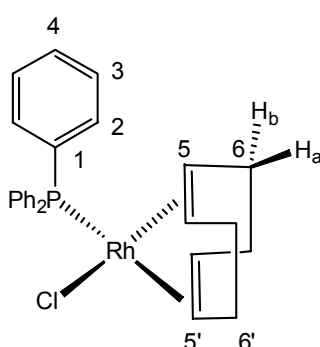
δ[ppm] = 139.60, 139.35, 139.11 (s, C-1, C-1'), 134.60, 134.33, 133.56 (s, C-2, C-2'), 129.28, 129.01, 128.57 (s, C-3, C-3'), 128.52, 128.47 (s, C-4, C-4'),

58.42 (s, C-6), 58.12 (s, C-6'), 18.73 (s, C-7), 18.49 (s, C-7'), 15.94 (s, C-5), 15.86 (s, C-5'), 1.05 (s, C-8), 0.29 (s, C-8').

**$^{31}\text{P}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.50 MHz)

$\delta(\text{ppm}) = 39.49$  (dt,  $^2J(\text{P}-\text{P}_{\text{trans}}) = 39.4$  Hz,  $^1J(\text{Rh}-\text{P}_{\text{trans}}) = 191.9$  Hz);  $23.31$  (dd,  $^2J(\text{P}-\text{P}_{\text{trans}}) = 39.4$  Hz,  $^1J(\text{Rh}, \text{P}_{\text{cis}}) = 141.2$  Hz).

**[(1,5-Cyclooctadienyl)triphenylphosphan]rhodium(I)chlorid (**33**)<sup>[46]</sup>**



**33**

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{ClPRh}$

508.8275 g/mol

Zu einer Lösung von 210 mg (0.43 mmol)  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  in 20 ml abs. Methylenchlorid werden 223 mg (0.85 mmol, 2 Äquivalente) Triphenylphosphan gegeben und anschließend 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum werden 212 mg Komplex **33** erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 98.0 % (Lit.: 99 %).

**$^1\text{H}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz):

$\delta(\text{ppm}) = 7.89$  (t, 6 H, H-2,  $^3J(\text{H}-\text{H}) = 8.6$  Hz), 7.05-6.99 (m, 9H, H-3, H-4), 5.96-5.89 (m, 2H, H-5'), 3.22-3.15 (m, 2H, H-5), 2.22-2.06 (m, 4H,  $\text{H}_a$ -6,  $\text{H}_a$ -6'), 1.75-1.65 (m, 2H,  $\text{H}_b$ -6'), 1.63-1.56 (m, 2H,  $\text{H}_b$ -6).

**$^{13}\text{C}$ -NMR** ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.47 MHz):

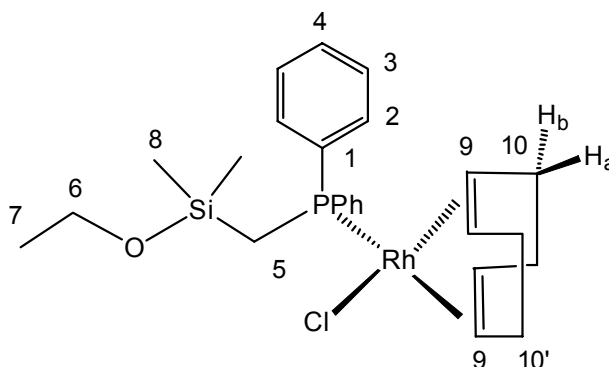
$\delta(\text{ppm}) = 135.34$  (d, C-2,  $^2J(\text{P}-\text{C}) = 11.8$  Hz), 132.60 (d, C-1,  $^1J(\text{P}-\text{C}) = 40.8$  Hz), 130.18 (d, C-4,  $^4J(\text{P}-\text{C}) = 2.1$  Hz), 128.00 (d, C-3,  $^3J(\text{P}-\text{C}) = 10.1$  Hz),

105.37 (d, C-5',  $^2J(\text{P-C}) = 13.1$  Hz), 70.40 (d, C-5,  $^1J(\text{P-C}) = 13.8$  Hz),  
22.55 (C-6'), 29.14 (C-6).

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.50 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 30.40$  (d,  $^1J(^{103}\text{Rh}-^{31}\text{P}_{\text{trans}}) = 152.6$  Hz).

**[(1,5-Cyclooctadienyl)ethoxydimethyl(diphenylphosphanyl)methyl)silan]-  
rhodium(I)chlorid (34)**



**34**

$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{ClOPRhSi}$

548.9652 g/mol

Zu einer Lösung von 74 mg (0.15 mmol)  $[\text{RhCl}(\text{COD})]_2$  in 10 ml abs. THF werden 91 mg (0.30 mmol) Ethoxydimethyl(diphenylphosphanyl)methyl)silan (**4**) in 5 ml abs. THF langsam zutropft. Anschließend wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei verfärbt sich die Lösung von gelb nach orange. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum werden 158 mg (0.29 mmol) Komplex **34** erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 95.66 %.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 7.82$  (t, 4H, H-2,  $^3J(\text{H-H}) = 8.6$  Hz), 7.12-7.03 (m, 6H, H-3, H-4), 5.82-5.70 (m, 2H, H-9'), 3.72 (q, 2H, H-6,  $^3J(\text{H-H}) = 6.9$  Hz), 3.28-3.15 (m, 2H, H-9), 2.34-2.18 (m, 4H,  $\text{H}_a$ -10,  $\text{H}_a$ -10'), 2.12 (d, 2H, H-5,  $^1J(\text{P-H}) = 15.4$  Hz), 1.80 (d, 2H,  $\text{H}_b$ -10',  $^2J(\text{H-H}) = 9.6$  Hz), 1.72 (d, 2H,  $\text{H}_b$ -10,  $^2J(\text{H-H}) = 9.2$  Hz), 1.26 (t, 3H, H-7,  $^3J(\text{H-H}) = 6.8$  Hz), 0.78 (s, 6H, H-8).

**$^{13}\text{C-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.48 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 136.37$  (d, C-1,  $^1J(\text{P-C}) = 39.6$  Hz),  $133.97$  (d, C-2,  $^2J(\text{P-C}) = 11.3$  Hz),  $129.79$  (d, C-4,  $^4J(\text{P-C}) = 2.3$  Hz),  $128.13$  (d, C-3,  $^3J(\text{P-C}) = 9.0$  Hz),  $104.01$  (d, C-9',  $^2J(\text{P-C}) = 12.7$  Hz),  $69.54$  (d, C-9,  $^2J(\text{P-C}) = 13.1$  Hz),  $58.49$  (s, C-6),  $33.25$  (s, C-10'),  $29.00$  (s, C-10),  $18.69$  (s, C-7),  $16.27$  (d, C-5,  $^1J(\text{P-C}) = 13.0$  Hz),  $1.59$  (d, C-8,  $^3J(\text{P-C}) = 4.5$  Hz).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.49 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 26.27$  (d,  $^1J(\text{Rh-P}) = 149.2$  Hz).

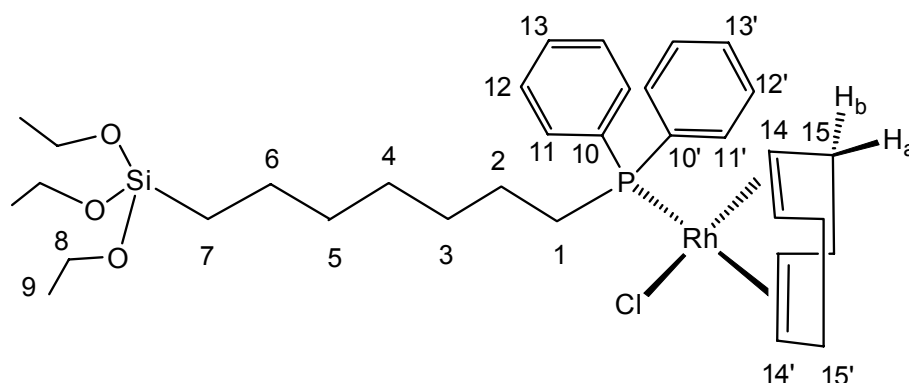
**MS** ( $\text{FAB}^+$ , Fragment, Intensität):  $548.4$  ( $\text{M}^+$ , 14),  $513.5$  ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 100),  $440.3$  ( $\text{M}^+ - \text{COD}$ , 42),  $302.2$  ( $\text{M}^+ - \text{Rh}(\text{Cl})\text{COD}$ , 43).

**Massenspektrum ( $\text{FAB}^+/\text{HRMS}$ ):**

Ber.: 550.0908

Gef.: 550.0897

**[(1,5-Cyclooctadienyl)(triethoxy(1-diphenylphosphanylheptyl)silan)]rhodium(I)-chlorid (35)**



**35**

$\text{C}_{33}\text{H}_{51}\text{ClO}_3\text{PRhSi}$

692.1696 g/mol

Zu einer Lösung von 70 mg (0.14 mmol) Bis[(cis,cis-1,5-cyclooctadienyl)-rhodium-(I)-chlorid] in 5 ml abs. Toluol werden 127 mg (0.28 mmol, 2 Äquivalente) Triethoxy(1-diphenylphosphanylheptyl)silan (**12**) in 5 ml abs. Toluol langsam zugetropft.

Anschließend wird sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dabei verfärbt sich die Lösung von hellrot nach dunkelrot. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV werden 194 mg (0.28 mmol) Komplex **35** erhalten. Dies entspricht einer Ausbeute von 98.94 %.

**<sup>1</sup>H-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz)

δ[ppm] = 7.80-7.63 (m, 4H, H-11/H-11'), 7.10-7.02 (m, 6H, H-12/H-12'/H-13/H-13'), 5.89-5.79 (m, 2H, H-14'), 3.82 (q, 6H, H-8, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.0 Hz), 3.14-3.07 (m, 2H, H-14), 2.66-2.51 (m, 2H, H-1), 2.20-2.02 (m, 4H, 15-H<sub>a</sub>, 15'-H<sub>a</sub>), 2.00-1.90 (m, 2H, H-2), 1.70-1.59 (m, 4H, 15-H<sub>b</sub>, 15'-H<sub>b</sub>), 1.59-1.45 (m, 2H, H-6), 1.42-1.23 (m, 6H, H-3/H-4/H-5), 1.19 (t, 9H, H-9, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.0 Hz), 0.73 (t unsym., H-7, <sup>3</sup>J(H-H) = 8.2 Hz).

**<sup>13</sup>C-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.47 MHz)

δ[ppm] = 136.21 (C-10/C-10'), 134.09 (d, C-11, <sup>2</sup>J(P-C) = 10.2 Hz)\*, 131.10 (d, C-11', <sup>3</sup>J(P-C) = 9.0 Hz)\*, 129.92 (s, C-13)\*\*, 129.29 (s, C-13')\*\*, 128.03 (C-12/C-12'), 105.25 (q, C-14', <sup>2</sup>J(P-C) = 12.1 Hz), 69.69 (d, C-14, <sup>2</sup>J(P-C) = 12.6 Hz), 58.45 (s, C-8), 33.42 (d, C-2, <sup>2</sup>J(P-C) = 15.3 Hz), 31.70 (s, C-5), 30.54 (d, C-3, <sup>3</sup>J(P-C) = 13.8 Hz), 29.69 (s, C-4), 29.15 (d, C-1, <sup>1</sup>J(P-C) = 18.8 Hz), 28.40 (s, C-15), 23.40 (s, C-6), 21.46 (s, C-15'), 18.65 (s, C-9), 11.18 (s, C-7).

\*, \*\* vertauschbare Zuordnungen

**<sup>31</sup>P-NMR** (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.50 MHz)

δ[ppm] = 26.26 (d, <sup>1</sup>J(Rh-P) = 149.5 Hz)

**MS** (FAB<sup>+</sup>, Fragment, Intensität): 692.5 (M<sup>+</sup>, 14), 657.5 (M<sup>+</sup> - Cl, 100)

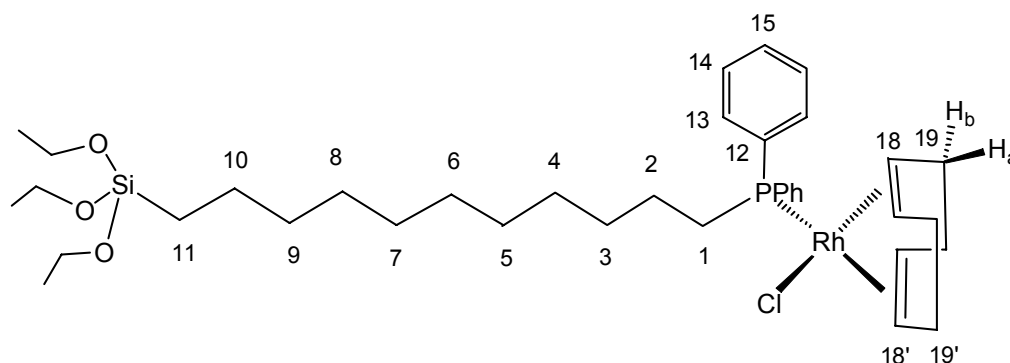
**Massenspektrum (FAB<sup>+</sup>/HRMS):**

Ber.: 694.2059

Gef.: 694.2026



**[(1,5-Cyclooctadienyl)(triethoxy(1-diphenylphosphanylundecyl)silan)]rhodium(I)chlorid (36)**

**36**C<sub>37</sub>H<sub>59</sub>ClO<sub>3</sub>PRhSi

749.2844 g/mol

In einen Kolben werden 50 mg (0.10 mmol) Bis[(cis,cis-1,5-cyclooctadienyl)-rhodium(I)chlorid] eingewogen und in 10 ml Toluol gelöst. Separat werden 103 mg (0.21 mmol, 2 Äquivalente) Triethoxy(1-diphenylphosphanylundecyl)silan (**13**) in 10 ml Toluol gelöst und der Komplexlösung zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 16 Stunden bei RT gerührt. Nach Abzug des Toluols im HV werden 149 mg (0.20 mmol, 97.55 % bzgl. [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub>) des dunkelroten öligen Komplexes (**36**) erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500.13 MHz)

δ[ppm] = 7.63-7.59 (m, 4H, H-13), 7.40-7.34 (m, 6H, H-14/H-15), 5.48-5.45 (m, 2H, H-18'), 3.79 (q, 6H, H-16, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.0 Hz), 3.01-2.98 (m, 2H, H-18), 2.40-2.31 (m, 4H, H<sub>a</sub>-19, H<sub>a</sub>-19'), 2.30-2.24 (m, 2H, H-1), 2.05-1.98 (m, 2H, H<sub>b</sub>-19'), 1.88-1.82 (m, 2H, H<sub>b</sub>-19), 1.82-1.77 (m, 2H, H-10), 1.51 (qui, 2H, H-2, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 1.39 (qui, 2H, H-9, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 1.18 (t, 9H, H-13, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.9 Hz), 1.05-1.31 (m br, 12H, H-3/H-4/H-5/H-6/H-7/H-8), 0.64-0.60 (m, 2H, H-11).

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125.75 MHz)

δ[ppm] = 133.59 (d, C-13, <sup>2</sup>J(P-C) = 10.1 Hz), 132.43 (d, C-12, <sup>1</sup>J(P-C) = 39.5 Hz), 129.92 (d, C-15, <sup>4</sup>J(P-C) = 1.8 Hz), 128.13 (d, C-14, <sup>3</sup>J(P-C) = 9.4 Hz),

104.48 (q, C-18',  $^2J(\text{P-C}) = 6.2$  Hz), 70.12 (d, C-18,  $^2J(\text{P-C}) = 13.98$  Hz), 58.27 (s, C-16), 32.95 (s, C-19'), 29.62 (s, C-4)\*, 29.55 (s, C-5)\*, 29.35 (s, C-6)\*, 29.27 (s, C-7)\*, 29.20 (s, C-8)\*, 28.02 (s, C-19), 27.35 (C-1,  $^1J(\text{P-C}) = 25.2$  Hz), 26.04 (s, C-2), 22.76 (s, C-10), 18.30 (s, C-17), 10.39 (s, C-11).

\* vertauschbare Zuordnungen

$^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.50 MHz)

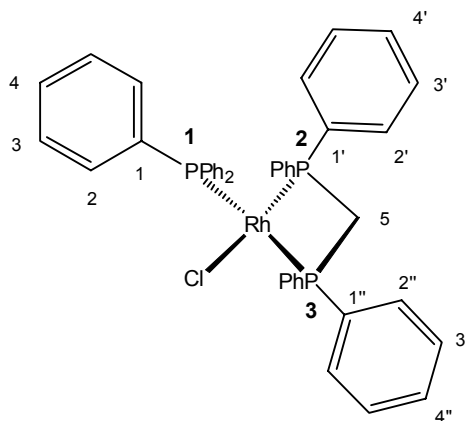
$\delta[\text{ppm}] = 26.25$  (d,  $^1J(\text{Rh-P}) = 148.0$  Hz)

**MS** ( $\text{FAB}^+$ , Fragment, Intensität): 747.8 ( $\text{M}^+$ , 6), 713.6 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 37), 503.6 ( $\text{M}^+ - \text{Rh}(\text{Cl})\text{COD}$ , 357 (100), 163.1 ( $(\text{EtO})_3\text{-Si}^+$ , 69).

**Massenspektrum ( $\text{FAB}^+/\text{HRMS}$ ):** Ber.: 750.2698

Gef.: 750.2685

**[(Bis(diphenylphosphanyl)methan)triphenylphosphan]rhodium(I)chlorid (**37**)**<sup>[63]</sup>



**37**

$\text{C}_{43}\text{H}_{37}\text{ClP}_3\text{Rh}$

785.0381 g/mol

Zu einer Lösung von 73 mg (0.19 mmol) Bis(diphenylphosphanyl)methan in 10 ml abs. THF wird eine Lösung von 95 mg (0.19 mmol) [(1,5-Cyclooctadienyl)triphenylphosphan]rhodium(I)chlorid (**33**) in 10 ml abs. THF langsam zugetropft. Dabei wird

die gelbe Lösung langsam dunkler. Nach 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im HV entfernt und man erhielt 149 mg (0.19 mmol) des gelben Feststoffes **37**. Dies entspricht einer Ausbeute von 100 % (Lit. 100 %).

<sup>1</sup>H-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300.13 MHz)

δ[ppm] = 8.01-7.87 (m, 10H, H-2, H-2'), 7.73-7.60 (m, 4H, H-2'), 7.55-7.19 (m, 15H, H-3, H-3'', H-4, H-4''), 7.21-7.05 (m, 6H, H-3', H-4'), 2.34 (s, 2H, H-5).

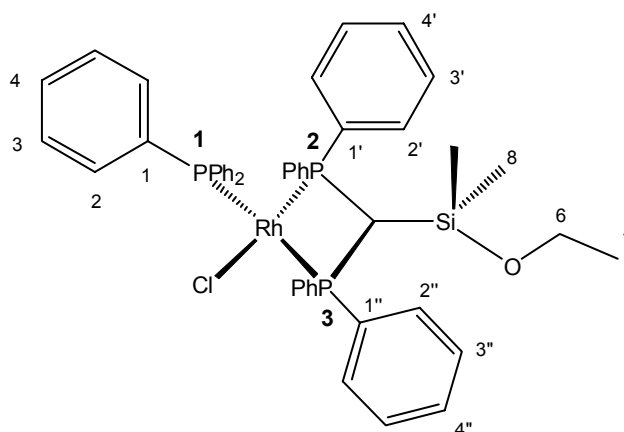
<sup>13</sup>C-NMR (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 75.47 MHz)

δ[ppm] = 135.13 (d, C-1, C-1', C-1'', <sup>1</sup>J(P-C) = 13.6 Hz), 133.32, 133.25 (d, C-2, C-2', C-2'', <sup>2</sup>J(P-C) = 11.3 Hz), 130.33, 129.97, 129.55 (d, C-4, C-4', C-4'', <sup>4</sup>J(P-C) = 2.2 Hz), 128.81, 128.38, 128.05 (d, C-3, C-3', C-3'', <sup>3</sup>J(P-C) = 9.0 Hz), 28.44 (s, C-5).

<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.49 MHz)

δ[ppm] = 28.46 (ddd, P-1, <sup>2</sup>J(P<sub>1</sub>-P<sub>3</sub>) = 382.0 Hz, <sup>1</sup>J(Rh-P<sub>1</sub>) = 134.8 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub>) = 33.4 Hz), -17.47 (ddd, P-2, <sup>1</sup>J(Rh-P) = 159.5 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>2</sub>-P<sub>3</sub>) = 99.4 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>2</sub>-P<sub>1</sub>) = 33.7 Hz), -42.99 (ddd, P-3, <sup>2</sup>J(P<sub>3</sub>-P<sub>1</sub>) = 382.0 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>) = 118.1 Hz, <sup>2</sup>J(Rh-P) = 99.1 Hz).

**[Bis(diphenylphosphanyl)methyl)dimethylethoxysilan)](triphenylphosphan)]-rhodium(I)chlorid (**38**)**



**38**

C<sub>47</sub>H<sub>47</sub>ClOP<sub>3</sub>RhSi

887.2457 g/mol

Zu einer Lösung von 78 mg (0.16 mmol) [(1,5-Cyclooctadienyl)triphenylphosphan]-rhodium(I)chlorid (**33**) in 5 ml abs. THF wird eine Lösung von 77 mg (0.16 mmol) Bis[(diphenylphosphanyl)methyl]dimethylethoxysilan (**15**) in 10 ml abs. THF langsam zugegeben. Dabei wird die gelbe Lösung allmählich dunkler. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im HV entfernt und man erhielt 132 mg (0.15 mmol) Komplex **38**. Das entspricht einer Ausbeute von 94.30 %.

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 300.13 MHz)

$\delta$ [ppm] = 7.91-7.74 (m, 10H, H-2, H-2''), 7.11-6.81 (m, 25H, H-2', H-3, H-3', H-3'', H-4, H-4', H-4''), 4.31 (t, 1H, H-5, <sup>2</sup>J(P-H) = 11.4 Hz), 3.12 (q, 1H, H-6, <sup>3</sup>J(H-H) = 7.0 Hz), 3.11 (q, 1H, H-6', <sup>3</sup>J(H-H) = 7.0 Hz), 0.90 (t, 3H, H-7, <sup>3</sup>J(H-H) = 6.8 Hz), -0.52 (s, 3H, H-8), -0.64 (s, 3H, H-8').

<sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 75.47 MHz)

$\delta$ [ppm] = 135.24 (d, C-1', <sup>1</sup>J(P-C) = 13.6 Hz), 135.2 (d, C-1, C-1'', <sup>1</sup>J(P-C) = 11.9 Hz), 133.23, 133.07, 132.99 (s, C-2, C-2', C-2''), 130.35, 130.08, 129.79 (s, C-4, C-4', C-4''), 128.90, 128.79, 128.56 (s, C-3, C-3', C-3''), 57.46 (s, C-6), 33.09 (s, C-5), 17.99 (s, C-7), 1.11 (s, C-8).

<sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 121.49 MHz)

$\delta$ [ppm] = 27.79 (ddd, P-1, <sup>2</sup>J(P<sub>1</sub>-P<sub>3</sub>) = 383.1 Hz, <sup>1</sup>J(Rh-P) = 131.6 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>1</sub>-P<sub>2</sub>) = 27.9 Hz), -12.94 (ddd, P-2, <sup>1</sup>J(Rh-P) = 156.1 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>2</sub>-P<sub>3</sub>) = 120.0 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>2</sub>-P<sub>1</sub>) = 27.9 Hz), -35.62 (ddd, P-3, <sup>2</sup>J(P<sub>3</sub>-P<sub>1</sub>) = 383.1 Hz, <sup>2</sup>J(P<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>) = 120.2 Hz, <sup>2</sup>J(Rh-P) = 120.0 Hz).

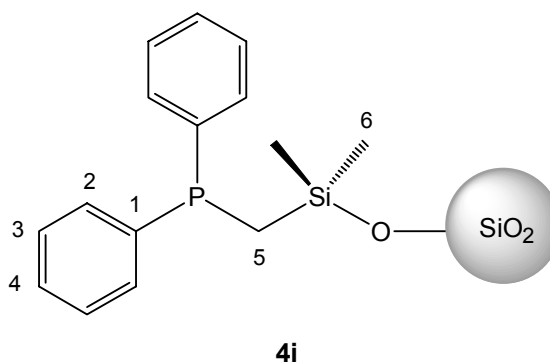
**MS** (FAB<sup>+</sup>, Fragment, Intensität): 885.9 (M<sup>+</sup>, 2), 851.0 (M<sup>+</sup> - Cl, 17), 748.9 (M<sup>+</sup> - Cl(Me)<sub>2</sub>SiOEt, 4)

## 4.3 Immobilisierung der Liganden und Komplexe

### 4.3.1 Immobilisierung der Liganden

#### Immobilisierung von Ethoxydimethyl(diphenylphosphanyl)methyl)silan (**4i**)

Zu einer Suspension von 3.06 g Kieselgel in ca. 15 ml abs. Toluol werden 577 mg (1.90 mmol) Ethoxydimethyl(diphenylphosphanyl)methyl)silan (**4**) gegeben und acht Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird über Nacht absitzen gelassen, das überstehende Lösungsmittel abdekantiert und das Kieselgel mit 10 ml abs. Toluol versetzt. Nach fünfminütigem Rühren wird wiederum gewartet, bis sich der Feststoff abgesetzt hatte. Das Lösungsmittel wird abdekantiert und der Waschvorgang wiederholt. Das funktionalisierte Kieselgel wird so oft mit abs. Toluol gewaschen, bis eine DC-Kontrolle der überstehenden Lösung keinen physisorbierten Liganden mehr anzeigte. Das Kieselgel und die gesammelten Überstände werden getrocknet bzw. vom Lösungsmittel befreit und aus der Gewichtsänderung der Belegungsgrad bestimmt.



#### Belegungsgrad

106 mg (0.35 mmol) Ligand auf 1.0 g SiO<sub>2</sub> oder 28.26 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup> Oberfläche.

<sup>13</sup>C-CP/MASNMR (100.61 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 4$  kHz)

$\delta[\text{ppm}] = 138.9$  (C-1), 132.1 (C-2), 127.5 (C-3, C-4), 16.1 (C-5), -2.4 (C-6).

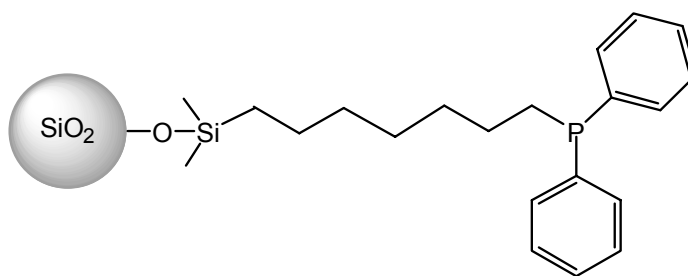
<sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR (161.98 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 6$  kHz)

$\delta[\text{ppm}] = -24.2$  ( $\nu_{1/2} = 0.90$  kHz)

**$^{31}\text{P}$ -Suspensions-NMR** (Toluol, 121.49 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = -28.14$  ( $\nu_{1/2} = 3.4$  kHz)

**Immobilisierung von Triethoxy(1-diphenylphosphanylheptyl)silan (12i)**



**12i**

950 mg ausgeheiztes Kieselgel 40 werden in ca. 20 ml Toluol suspendiert und 190 mg (0.43 mmol) Ligand **12**, gelöst in 10 ml Toluol, zugegeben. Nach achtstündigem Rühren bei 60°C lässt man das funktionalisierte Kieselgel absitzen, dekantiert und gibt 15 ml abs. Toluol hinzu. Nach fünfminütigem Rühren wartet man wieder, bis sich der Feststoff abgesetzt hat, dekantiert das Toluol und wiederholt den Waschvorgang. Das funktionalisierte Kieselgel wird so lange gewaschen, bis im Überstand kein physisorbierter Ligand mehr detektierbar ist (DC-Kontrolle). Anschließend wird das Kieselgel einmal mit Pentan gewaschen.

Das funktionalisierte Kieselgel und die gesammelten Überstände werden getrocknet bzw. vom Lösungsmittel befreit und mit Hilfe der Gewichts Differenz wird der Belegungsgrad bestimmt.

**Belegungsgrad**

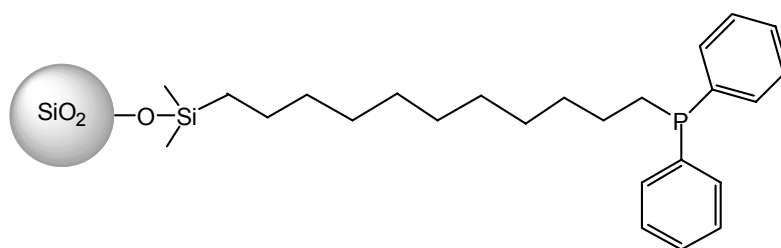
148 mg Ligand auf 950 mg Kieselgel, entsprechend 156 mg (0.35 mmol) Ligand **32** auf 1g  $\text{SiO}_2$  oder 28 Teilchen pro 100  $\text{nm}^2$  Kieselgeloberfläche.

**$^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR** (161.97 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 4$  kHz)

$\delta[\text{ppm}] = -17.1$  ( $\nu_{1/2} = 0.810$  kHz)

**$^{31}\text{P}$ -HRMAS-NMR** (161.97 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 2$  kHz)

$\delta[\text{ppm}] = -17.0$  ( $\nu_{1/2} = 0.189$  kHz)

**Immobilisierung von Triethoxy(1-diphenylphosphanylheptyl)silan (13i)****13i**

Zu 1.12 g in der Glove-Box abgewogenem Kieselgel (40) wird eine Lösung von 208 mg (0.47 mmol) **13i** in 20 ml abs. Toluol gegeben und acht Stunden bei 60 °C gerührt. Anschließend läßt man die Suspension absitzen und die überstehende Lösung wird mit der Spritze in einen gewogenen Kolben überführt. Das immobilisierte Kieselgel wird zweimal mit je 20 ml Toluol und weitere zweimal mit je 20 ml Pentan gewaschen. Anschließend werden das funktionalisierte Kieselgel, die gesammelten Überstände und die Waschlösung im HV vom Lösungsmittel befreit. Erhalten werden 1.281 g eines weißen, oberflächenbelegten Kieselgels.

**Belegungsgrad**

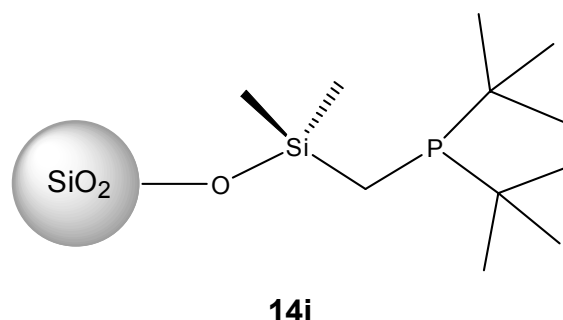
161 mg Ligand auf 1.120 g Kieselgel, entsprechend 144 mg (0.29 mmol) Ligand **13** auf 1g SiO<sub>2</sub> oder 23 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup> Kieselgeloberfläche.

**<sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR** (161.97 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 4$  kHz)

$\delta[\text{ppm}] = -17.2$  ( $\nu_{1/2} = 0.617$  kHz)

**<sup>31</sup>P-HRMAS-NMR** (161.97 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>,  $\nu_{\text{rot}} = 2$  kHz)

$\delta[\text{ppm}] = -16.99$  ( $\nu_{1/2} = 0.054$  kHz)

**Immobilisierung von Ethoxydimethyl(di-*tert*-butyl)phosphanylmethylsilan (**14i**)**

Zu einer Suspension von 1.03 g Kieselgel in ca. 20 ml abs. Toluol werden 237 mg (0.90 mmol) Ethoxydimethyl(di-*tert*-butylphosphanylmethyl)silan (**14**) gegeben und 16 Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird 10 Minuten absitzen gelassen, das überstehende Lösungsmittel abdekantiert und das Kieselgel mit 10 ml abs. Toluol versetzt. Nach zehnmütigem Rühren wird wiederum gewartet, bis sich der Feststoff abgesetzt hat. Das Lösungsmittel wird abdekantiert und der Waschvorgang wiederholt. Das funktionalisierte Kieselgel wird anschließend einmal mit Pentan gewaschen und im HV vom Lösungsmittel befreit. Erhalten werden 1.15 g eines weißen oberflächenbelegten Kieselgels.

**Belegungsgrad**

120 mg Ligand auf 1.15 g Kieselgel, entsprechend 112 mg (0.42 mmol) Ligand **14** auf 1 g SiO<sub>2</sub> oder 34 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup>.

**<sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR** (161.97 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 6$  kHz)

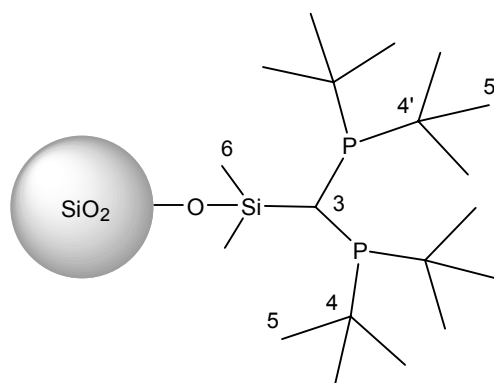
$\delta[\text{ppm}] = 15.4$  ( $\nu_{1/2} = 0.608$  kHz)

**<sup>31</sup>P-HRMAS-NMR** (161.97 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 2$  kHz)

$\delta[\text{ppm}] = 16.8$  ( $\nu_{1/2} = 0.095$  kHz)



## Immobilisierung von [Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)methyl]dimethylethoxysilan (19i)



19i

Zu einer Suspension von 800 mg Kieselgel (40) in 20 ml abs. Toluol werden 120 mg (0.30 mmol) [Bis(di-*tert*-butylphosphanyl)methyl]dimethylethoxysilan (**19**) gegeben und acht Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird 10 Minuten absitzen gelassen, das überstehende Lösungsmittel abdekantiert und das Kieselgel mit 20 ml Toluol versetzt. Nach zehnmütigem Rühren wird wiederum gewartet, bis sich der Feststoff abgesetzt hat. Das Lösungsmittel wird abdekantiert und der Waschvorgang wiederholt. Das funktionalisierte Kieselgel wird anschließend zweimal mit Pentan gewaschen. Das Kieselgel und die gesammelten Überstände werden im HV vom Lösungsmittel befreit und mit Hilfe der Gewichts Differenz wird der Belegungsgrad bestimmt. Erhalten werden 885 mg eines weißen oberflächenbelegten Kieselgels.

### Belegungsgrad

85 mg Ligand auf 800 mg Kieselgel, entsprechend 106 g (0.26 mmol) Ligand **19** auf 1 g Kieselgel oder 21 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup> Oberfläche.

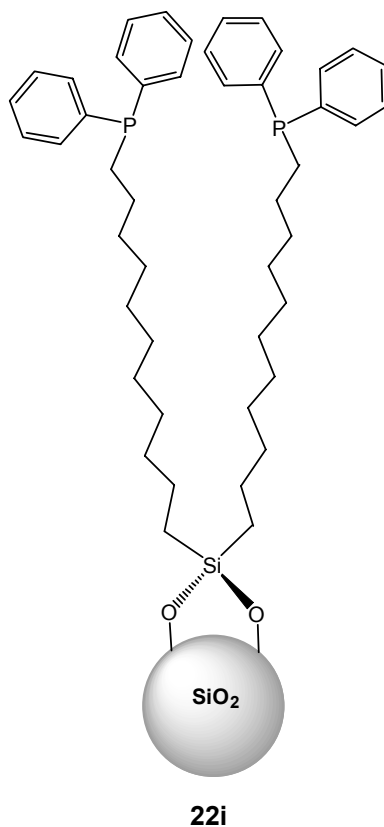
<sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR (161.97 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 7$  kHz)

$\delta[\text{ppm}] = 17.1$  ( $\nu_{1/2} = 0.650$  kHz)

<sup>13</sup>C-CP/MAS-NMR (100.62 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 4$  kHz)

$\delta[\text{ppm}] = 33.5\text{-}21.63$  (C-4, C-4', C-5, C-5'), 6.01 (s, C-3), -6.98 (C-6)

## Immobilisierung von Diethoxy[bis(diphenylphosphanyl)undecylsilan (**22i**)



930 mg ausgeheiztes Kieselgel 40 werden in ca. 20 ml abs. Toluol suspendiert und 250 mg (0.31 mmol) Ligand **22**, gelöst in 10 ml Toluol, zugegeben. Nach fünfständigem Rühren bei 60°C lässt man das funktionalisierte Kieselgel absitzen, dekantiert und gibt 10 ml abs. Toluol hinzu. Nach fünfminütigem Rühren wartet man wieder, bis sich der Feststoff abgesetzt hat, dekantiert das Toluol und wiederholt den Waschvorgang, jetzt allerdings mit Pentan als Lösungsmittel. Das funktionalisierte Kieselgel wird so lange gewaschen, bis im Überstand kein physisorbiertes Ligand mehr detektierbar ist (DC-Kontrolle).

Das Kieselgel und die gesammelten Überstände werden vom Lösungsmittel befreit und mit Hilfe der Gewichts Differenz wird der Belegungsgrad bestimmt.

### Belegungsgrad

157 mg Ligand auf 930 mg Kieselgel, entsprechend 169 mg (0.21 mmol) Ligand **22** auf 1 g Silica oder 17 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup> Oberfläche.

**$^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR** (161.97 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 4$  kHz)

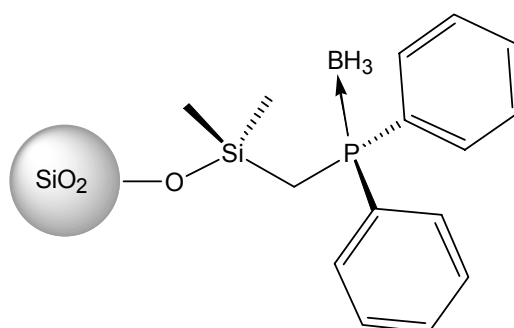
$\delta[\text{ppm}] = -17.2$  ( $\nu_{1/2} = 0.472$  kHz)

**$^{31}\text{P}$ -HRMAS-NMR** (161.97 MHz, Aceton- $\text{d}_6$ ,  $\nu_{\text{rot}} = 2$  kHz)

$\delta[\text{ppm}] = -17.1$  ( $\nu_{1/2} = 0.064$  kHz)

### 4.3.2 Immobilisierung der Boranaddukte

#### Immobilisierung des Boranadduktes **24i**



**24i**

720 mg im Vakuum bei 600 °C getrocknetes Kieselgel 40 werden in 20 ml abs. Toluol suspendiert und mit 150 mg (0.47 mmol) **24** versetzt. Die Reaktionsmischung wird acht Stunden bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf RT wird das überstehende Lösungsmittel abdekantiert und das Kieselgel zweimal mit Toluol und einmal mit Pentan gewaschen. Anschließend wird das funktionalisierte Kieselgel im HV vom Lösungsmittel befreit. Zur Bestimmung der Belegung werden sämtliche Lösungsmittel aus den gesammelten Überständen im HV entfernt und aus der Gewichts Differenz der Belegungsgrad bestimmt.

#### Belegungsgrad

74 mg Komplex auf 720 mg Kieselgel, entsprechend 103 mg (0.33 mmol) Ligand **24** auf 1 g Kieselgel oder 26 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup> Oberfläche.

**$^{31}\text{P}$ -CP/MAS-NMR** (161.97 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 4$  kHz)

$\delta[\text{ppm}] = 10.79$  ( $\nu_{1/2} = 1.084$  kHz)

### 4.3.3 Entschützung von **24** auf der Silica-Oberfläche

#### Bei RT:

340 mg mit **24** funktionalisiertes Kieselgel 40 (Belegungsgrad 26 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup> Oberfläche) werden in 10 ml Toluol suspendiert und mit 40 mg (0.35 mmol) DABCO versetzt. Anschließend wird bei RT 16 Stunden lang gerührt. Danach wird zweimal mit je 10 ml Toluol und einmal mit Pentan gewaschen. Der Waschvorgang wird dreimal wiederholt und das erhaltene Kieselgel wird im HV vom Lösungsmittel befreit und mit Hilfe der <sup>31</sup>P-CP/MAS-Spektroskopie untersucht.

<sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR (161.97 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 4$  kHz)

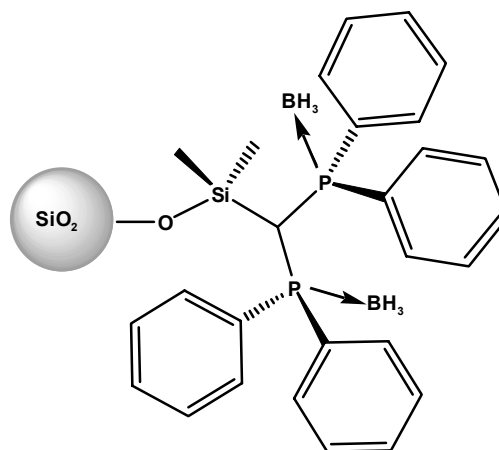
(Siehe auch Abbildung 3.55, Kap. 3.5.5)

$\delta[\text{ppm}] = -24.0$  ( $\nu_{1/2} = 1.35$  kHz)

#### Bei 60 °C:

Zu einer Suspension von 340 mg mit **24** funktionalisiertem Kieselgel (Belegungsgrad 26 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup> Oberfläche) in 10 ml Toluol werden 40 mg (0.35 mmol) DABCO gegeben und 16 Stunden lang bei 60 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die überstehende Lösung abdekantiert, der Feststoff einmal mit 10 ml Toluol sowie einmal mit 10 ml Pentan gewaschen. Der Waschvorgang wird dreimal wiederholt und das erhaltene Kieselgel wird im HV vom Lösungsmittel befreit und mit Hilfe der <sup>31</sup>P-CP/MAS-Spektroskopie untersucht.

### Immobilisierung des Boranadduktes **25i**



**25i**

Zu einer Suspension von 340 mg Kieselgel in ca. 15 ml abs. Toluol werden 62 mg (0.12 mmol) vom dppm-artigen geschützten Linker **25** gegeben und 16 Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird ca. 10 Min absitzen gelassen, das überstehende Lösungsmittel abdekantiert und das Kieselgel mit 10 ml abs. Toluol versetzt. Auf die gleiche Art und Weise wird mit jeweils 3 mal mit jeweils 15 ml Toluol bzw. 15 ml Pentan gewaschen. Das funktionalisierte Kieselgel und die gesammelten Überstände werden im HV getrocknet bzw. von Lösungsmitteln befreit. Aus der Gewichts­differenz wird der Belegungsgrad bestimmt.

### Belegungsgrad

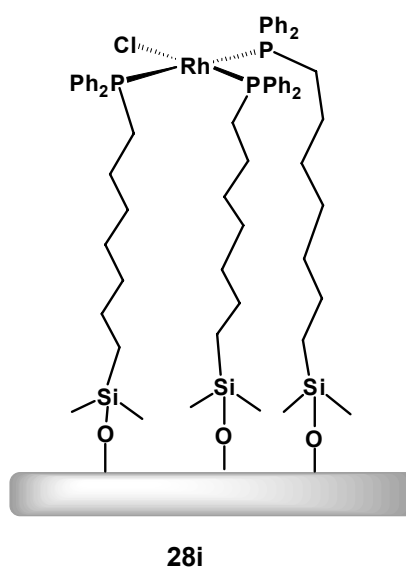
Bei einer Beladung von 129 mg (0.25 mmol) immobilisiertem **25i** pro 1 g Kieselgel beträgt der Belegungsgrad 6.87 Teilchen/100 nm<sup>2</sup>.

<sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR (161.97 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 4$  kHz)

$\delta[\text{ppm}] = 12.07$  ( $\nu_{1/2} = 0.577$  kHz)

### 4.3.4 Immobilisierung der Rhodiumkomplexe

Immobilisierung von Tris[(triethoxy(1-diphenylphosphanylheptyl)silan)]-rhodium(I)chlorid (**28i**)



Zu einer Suspension von 1.030 g Kieselgel (40) in 15 ml abs. Toluol werden 152 mg (0.10 mmol) vom Komplex **28** gegeben und 16 Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird ca. 10 Min absitzen gelassen, das überstehende Lösungsmittel abdekantiert und das Kieselgel mit 10 ml abs. Toluol versetzt. Auf die gleiche Art und Weise wird zweimal mit jeweils 15 ml Toluol bzw. Pentan gewaschen. Das funktionalisierte Kieselgel und die gesammelten Überstände werden im HV von Lösungsmitteln befreit. Aus der Gewichts-differenz wird der Belegungsgrad bestimmt.

### Belegungsgrad

Bei einer Beladung von 128 mg (0.09 mmol) immobilisiertem **28i** pro 1 g Kieselgel beträgt der Belegungsgrad 7 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup>.

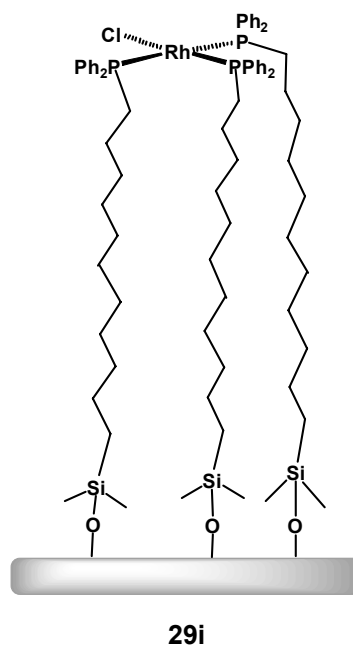
<sup>31</sup>P-MAS-NMR (161.97 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 7$  kHz)

$\delta[\text{ppm}] = 41.54$  ( $P_{\text{trans}}$ ), 23.56 ( $P_{\text{cis}}$ )

<sup>31</sup>P-HRMAS-NMR (161.97 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>,  $\nu_{\text{rot}} = 2$  kHz)

$\delta[\text{ppm}] = 40.35$  ( $P_{\text{trans}}$ ,  $^1J(\text{Rh-P}_{\text{trans}}) = 186.4$  Hz), 24.99 ( $P_{\text{cis}}$ ,  $^1J(\text{Rh-P}_{\text{cis}}) = 153.1$  Hz)

### Immobilisierung Tris[(triethoxy(1-diphenylphosphanylundecyl)silan)]rhodium (I)-chlorid (**29i**)



Zu einer Suspension von 340 mg Kieselgel (40) in 15 ml abs. Toluol werden 58 mg (0.12 mmol) vom Komplex **29** gegeben und 16 Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird ca. 10 Min absetzen gelassen, das überstehende Lösungsmittel abdekantiert und das Kieselgel mit 10 ml abs. Toluol versetzt. Auf die gleiche Art und Weise wird zweimal mit jeweils 15 ml Toluol bzw. Pentan gewaschen. Das funktionalisierte Kieselgel und die gesammelten Überstände werden im HV von Lösungsmitteln befreit. Aus der Gewichtsdiﬀerenz wird der Belegungsgrad bestimmt.

### Belegungsgrad

42 mg Komplex auf 340 mg Kieselgel, entsprechend 123 mg (0.07 mmol) Komplex **29** auf 1 g Silica oder 6 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup> Oberfläche.

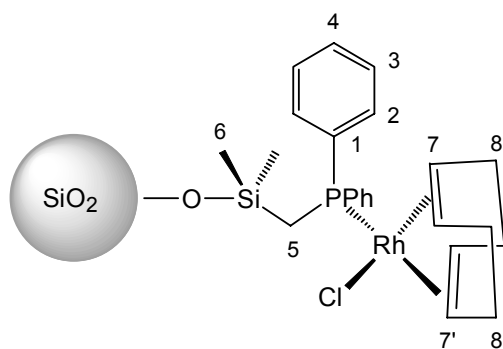
<sup>31</sup>P-MAS-NMR (161.97 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>,  $\nu_{\text{rot}} = 13$  kHz)

$\delta[\text{ppm}] = 40.50$  ( $P_{\text{trans}}$ ), 23.67 ( $P_{\text{cis}}$ )

<sup>31</sup>P-HRMAS-NMR (161.97 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 2$  kHz)

$\delta[\text{ppm}] = 37.11$  ( $P_{\text{trans}}$ ), 32.38 ( $P_{\text{cis}}$ )

### Immobilisierung von **34i**



**34i**

Zu einer Suspension von 1.0 g Kieselgel in ca. 15 ml abs. Toluol werden 164 mg (0.30 mmol) [(1,5-Cyclooctadienyl)ethoxydimethyl(diphenylphosphanyl)methyl-silan]rhodium(I)chlorid (**34**) gegeben und acht Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird über Nacht absetzen gelassen, das überstehende Lösungsmittel abdekantiert und das Kieselgel mit 10 ml abs. Toluol versetzt. Nach fünfminütigem Rühren wird wiederum gewartet, bis sich der Feststoff abgesetzt hat. Das

Lösungsmittel wird abdekantiert und der Waschvorgang wiederholt. Das funktionalisierte Kieselgel wurde so oft mit abs. Toluol gewaschen, bis eine DC-Kontrolle der überstehenden Lösung keinen physisorbierten Liganden mehr anzeigt. Das Kieselgel und die gesammelten Überstände werden getrocknet bzw. vom Lösungsmittel befreit und aus der Gewichtsänderung der Belegungsgrad bestimmt.

### Belegungsgrad:

119 mg (0.22 mmol) Ligand auf 1.0 g Kieselgel oder 17.46 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup> Kieselgeloberfläche.

<sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 161.97 MHz)

δ[ppm] = 22.1 (ν<sub>1/2</sub> = 0.77 kHz)

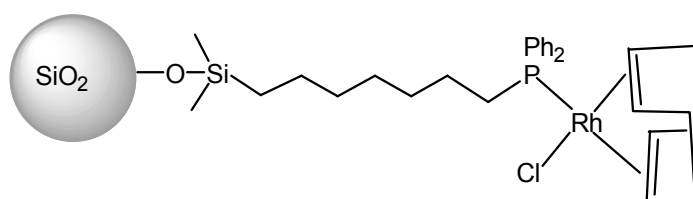
<sup>31</sup>P-HRMAS-NMR (161.97 MHz, Aceton-d<sub>6</sub>, ν<sub>rot</sub> = 2 kHz)

δ[ppm] = 23.0 (ν<sub>1/2</sub> = 0.04 kHz)

<sup>13</sup>C-CP/MAS-NMR (100.62 MHz, ν<sub>rot</sub> = 4 kHz)

δ[ppm] = 132.2 (C-1, C-2, C-4), 127.2 (C-3), 102.9 (C-7'), 67.3 (C-7), 24.6 (C-8', C-8), 15.8 (C-5), 0.72 (C-6).

### Immobilisierung von [(1,5-Cyclooctadienyl)(triethoxy(1-diphenylphosphanyl-heptyl)silan)]rhodium(I)chlorid (**35i**)



**35i**

850 mg ausgeheiztes Kieselgel 40 werden in 20 ml abs. Toluol suspendiert und 180 mg (0.26 mmol) Komplex **35**, gelöst in 10 ml Toluol, zugegeben. Nach achtstündigem Rühren bei 60°C lässt man das funktionalisierte Kieselgel absitzen, dekantiert und gibt 15 ml abs. Toluol hinzu. Nach zehnmütigem Rühren wartet man wieder, bis sich der Feststoff abgesetzt hat, dekantiert das Toluol und wiederholt den



Waschvorgang. Das funktionalisierte Kieselgel wird so lange gewaschen, bis im Überstand kein physisorbierter Komplex mehr detektierbar ist (DC-Kontrolle). Anschließend wird mit Pentan gewaschen. Das Kieselgel und die gesammelten Überstände werden getrocknet bzw. vom Lösungsmittel befreit und mit Hilfe der Gewichtsdiﬀerenz wird der Belegungsgrad bestimmt.

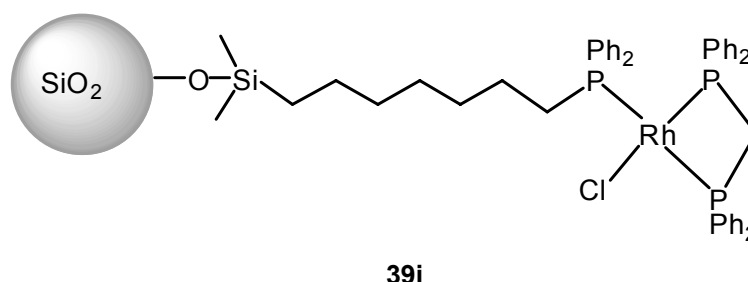
### Belegungsgrad:

87 mg Komplex auf 850 mg Kieselgel, entsprechend 103 mg (0.15 mmol) Komplex **35** auf 1 g SiO<sub>2</sub> oder 12 Teilchen pro 100 nm<sup>2</sup> Oberfläche.

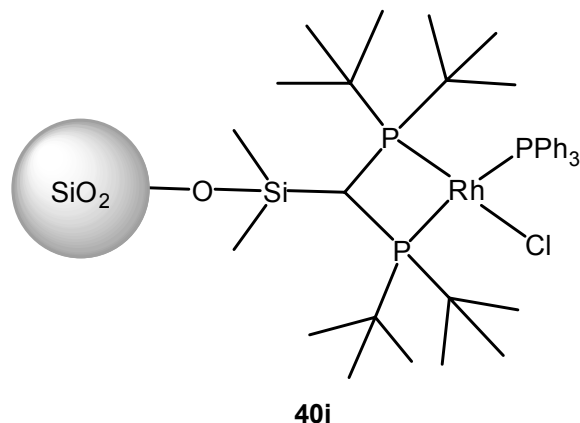
<sup>31</sup>P-CP/MAS-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 161.97 MHz,  $\nu_{\text{rot}} = 7$  kHz)

$\delta[\text{ppm}] = 25.05$  ( $\nu_{1/2} = 1.27$  kHz)

### In Situ-Generierung von **39i**



Zu einer Suspension von 166 mg mit **35i** funktionalisiertem Kieselgel (**40**) [beladen mit 17 mg (0.03 mmol)] **35i** in 15 ml Toluol werden 12 mg (0.03 mmol) dppm in 10 ml Toluol gegeben und 16 Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird 10 Minuten absitzen gelassen, das überstehende Lösungsmittel abdekantiert und das Kieselgel mit 20 ml Toluol versetzt. Nach zehnmütigem Rühren wird wiederum gewartet, bis sich der Feststoff abgesetzt hat. Das Lösungsmittel wird abdekantiert und der Waschvorgang wiederholt bis sich bei der DC-Kontrolle kein dppm mehr nachweisen lässt. Das funktionalisierte Kieselgel wird anschließend zweimal mit Pentan gewaschen und im HV vom Lösungsmittel befreit. Erhalten werden 177 mg eines gelben oberflächenbelegten Kieselgels.

**In Situ-Generierung von (Bis(diterbutylphosphanyl)methinyl)dimethylethoxysilan(triphenylphosphan)]rhodium(I)chlorid**

Zu einer Suspension von 250 mg mit **19i** funktionalisiertes Kieselgel (**40**) (beladen mit 33 mg, 0.08 mmol **19i**) in 15 ml Toluol werden 60 mg (0.12 mmol) [(1,5-Cyclooctadienyl)triphenylphosphan]-rhodium(I)-chlorid (**33**) in 10 ml Toluol gegeben und 16 Stunden bei 60°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird 10 Minuten absitzen gelassen, das überstehende Lösungsmittel abdekantiert und das Kieselgel mit 20 ml Toluol versetzt. Nach zehnmütigem Rühren wird wiederum gewartet, bis sich der Feststoff abgesetzt hat. Das Lösungsmittel wird abdekantiert und der Waschvorgang wiederholt. Das funktionalisierte Kieselgel wird anschließend zweimal mit Pentan gewaschen und im HV vom Lösungsmittel befreit. Erhalten werden 291 mg eines gelben oberflächenbelegten Kieselgels. Benötigt werden 41 mg [(1,5-Cyclooctadienyl)triphenylphosphan]rhodium(I)chlorid (**33**).

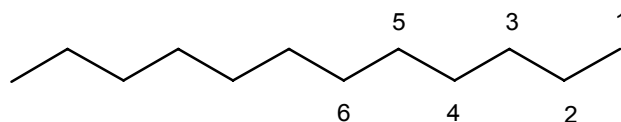
## 4.4 Hydrierungen von Olefinen mit Rhodiumkomplexen

### 4.4.1 Hydrierung von Olefinen mittels homogener Rhodiumkatalysatoren

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 4.4.1)

Die Hydrierung von Olefinen erfolgt mit Hilfe der in Abb. 3.64 aufgezeigten Hydrierungsapparatur. Hierbei werden  $n_1$  mg des entsprechenden Katalysators in 5 ml Toluol, in einem ausgeheizten (bei temperierten Hydrierungen) und unter Wasserstoff stehenden Schlenkrohr mit Magnetstab gelöst. Das Reservoir wird mit  $n_1$  ml Wasserstoff [25 ml (1.00 mmol)  $H_2$ ] gefüllt. Dann werden  $n_2$  ml des Substrats [0.22 ml (1.00 mmol) Dodec-1-en (**41**) ( $\rho = 0.758 \text{ g/cm}^3$ ), 0.11 ml (1.00 mmol) Cyclohex-2-en-1-on (**43**) ( $\rho = 0.996 \text{ g/cm}^3$ ), 0.13 ml (1.00 mmol) 4-Bromstyrol (**45**) ( $\rho = 1.40 \text{ g/cm}^3$ )] im Verhältnis 1:100 mit einer Spritze über ein Septum im Wasserstoffgegenstrom zu der Katalysatorlösung gegeben. Nach Beendigung der Hydrierung wird Toluol im Vakuum entfernt und per  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR die Ausbeute bestimmt.

#### Dodecan (**42**)



**42**

$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$

170.3363 g/mol

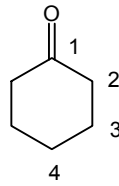
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 250.13 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 1.27$  (m, 20H, H-2, H-3, H-4, H-5, H-6), 0.89 (t, 6H, H-1,  $^3J(\text{H-H}) = 6.7 \text{ Hz}$ )

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.75 MHz)

$\delta[\text{ppm}] = 32.4$  (s, C-3), 30.23 (s, C-5), 30.24 (s, C-6), 29.9 (2s, C-4), 23.1 (s, C-2), 14.4 (s, C-1)

Cyclohexanon (**44**)



**44**

$C_6H_{10}O$

98.1437 g/mol

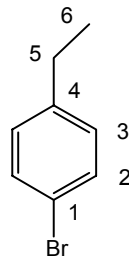
**$^1H$ -NMR** ( $C_6D_6$ , 300.13 MHz)

$\delta$ [ppm] = 2.07 (t, 4H, H-2,  $^3J(H-H) = 6.2$  Hz), 1.43 (qui, 4H, H-3,  $^3J(H-H) = 6.2$  Hz),  
1.22 (qui, 2H, H-4,  $^3J(H-H) = 6.2$  Hz).

**$^{13}C$ -NMR** ( $C_6D_6$ , 75.75 MHz)

$\delta$ [ppm] = 208.8 (s, C-1), 41.8 (s, C-2), 26.9 (s, C-4), 24.9 (s, C-3).

Bromethylbenzol (**46**)



**46**

$C_8H_9Br$

185.0619 g/mol

**$^1H$ -NMR** ( $CDCl_3$ , 250.13 MHz)

$\delta$ [ppm] = 7.39 (d, 2H, H-1,  $^3J(H-H) = 8.2$  Hz), 7.07 (d, 2H, H-2,  $^3J(H-H) = 8.2$  Hz),  
2.60 (q, 2H, H-5,  $^3J(H-H) = 7.6$  Hz), 1.22 (t, 3H, H-6,  $^3J(H-H) = 7.6$  Hz).

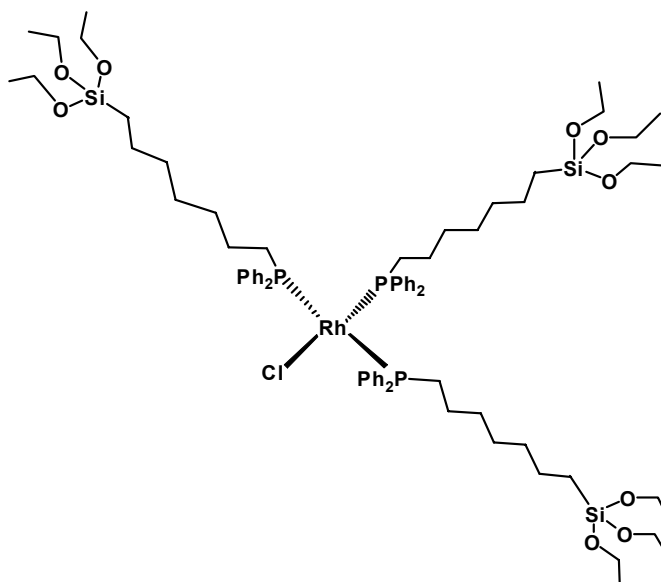
**$^{13}C$ -NMR** ( $C_6D_6$ , 75.75 MHz)

$\delta$ [ppm] = 142.8 (s, C-4), 131.4 (s, C-2), 129.6 (s, C-3), 119.4 (s, C-1), 28.1 (s, C-5),  
15.2 (s, C-6).

### Tris[(triethoxy(1-diphenylphosphanylheptyl)silan)]rhodium(I)chlorid (**28**)

Nach **AAV 4.4.1** werden 15 mg (0.01 mmol) **28** in 5 ml Toluol bei RT mit 0.22 ml (1.00 mmol) Dodec-1-en (**41**), 0.10 ml (1.00 mmol) Cyclohex-2-en-1-on (**43**) bzw. 0.13 ml (1.00 mmol) 4-Bromstyrol (**45**) und 25 ml (1.00 mmol) Wasserstoff umgesetzt.

Bei 4-Bromstyrol (**45**) wird sowohl bei RT und als auch bei 60 °C unter Standardbedingungen hydriert.



### Messdaten des Katalysators **28**

Dodecen (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	1.02	4.5	3.27	11.5	6.40	15.5
0.50	0.5	1.08	5.5	3.51	12.0	7.10	16.5
0.65	1.0	1.15	6.5	4.00	12.5	8.30	18.0
0.70	1.5	1.23	7.0	4.50	13.0	14.80	24.5
0.75	2.0	1.55	9.0	4.75	13.5	15.00	25.0
0.77	2.5	1.73	9.5	5.10	14.0		
0.81	3.0	2.45	10.5	5.45	14.5		
0.83	3.5	3.04	11.0	6.17	15.0		

Cyclohexenon (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	3.00	5.0	5.50	10.0	8.36	15.0
0.55	0.5	3.25	5.5	5.75	10.5	8.57	15.5
0.81	1.0	3.50	6.0	6.00	11.0	9.11	16.0
1.27	1.5	3.75	6.5	6.25	11.5	9.50	16.5
1.53	2.0	4.02	7.0	6.52	12.0	15.03	24.0
1.73	2.5	4.24	7.5	7.05	12.5	15.75	24.5
2.02	3.0	4.51	8.0	7.12	13.0	16.15	25.0
2.27	3.5	4.75	8.5	7.25	13.5		
2.48	4.0	5.03	9.0	7.50	14.0		
2.75	4.5	5.24	9.5	8.17	14.5		

Bromstyrol (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	9.80	5.0	23.00	15.0	44.05	21.5
3.00	0.5	10.10	5.5	24.40	15.5	47.00	22.0
4.00	1.0	10.50	6.0	25.25	16.0	48.40	22.5
4.50	1.5	16.00	12.0	26.50	16.5	51.75	23.0
5.50	2.0	16.85	12.5	27.50	17.0	52.50	23.5
6.25	2.5	18.05	13.0	28.70	17.5	55.30	24.0
7.00	3.0	19.15	13.5	30.50	18.0	61.00	24.5
7.75	3.5	20.33	14.0	32.50	18.5	63.00	25.0
8.75	4.0	22.03	14.5	41.75	21.0		

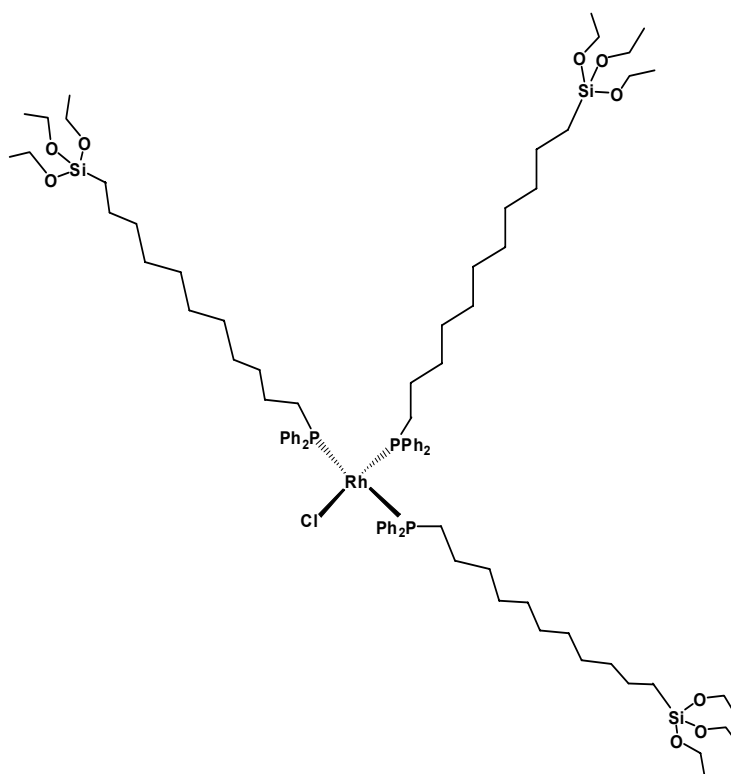
Bromstyrol (60 °C, Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	0.73	7.0	3.05	16.0	5.85	21.0
0.03	1.0	0.82	7.5	3.21	16.5	6.35	21.5
0.07	1.5	1.00	8.0	3.55	17.0	6.90	22.0
0.15	2.0	1.12	9.5	3.70	17.50	7.40	22.5
0.39	3.5	1.40	11.0	3.90	18.0	8.90	24.0
0.47	4.5	1.75	12.0	4.25	18.5	9.35	24.5
0.53	5.0	1.90	13.0	4.70	19.0	10.50	25
0.57	5.5	2.15	14.0	5.05	19.5		
0.61	6.0	2.31	15.0	5.28	20.0		
0.67	6.5	2.78	15.5	5.47	20.5		

### Tris[(triethoxy(1-diphenylphosphanyl)undecyl)silan]rhodium(I)chlorid (**29**)

Nach **AAV 4.4.1** werden 17 mg (0.01 mmol) **29** in 5 ml Toluol bei RT mit 0.22 ml (1.00 mmol) Dodec-1-en (**41**), 0.10 ml (1.00 mmol) Cyclohex-2-en-1-on (**43**) bzw. 0.13 ml (1.00 mmol) 4-Bromstyrol (**45**) und 25 ml (1.00 mmol) Wasserstoff umgesetzt.

Bei 4-Bromstyrol (**45**) wird sowohl bei RT und als auch bei 60 °C unter Standardbedingungen hydriert.



Dodecen (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	1.10	5.5	4.00	12.5	9.00	19.0
0.55	0.5	1.18	6.5	4.50	13.0	10.00	21.0
0.65	1.0	1.27	7.0	4.75	13.5	10.50	21.5
0.70	1.5	1.50	9.0	5.50	14.0	11.00	22.5
0.75	2.0	1.75	9.5	6.00	15.5	11.50	23.0
0.78	2.5	2.50	10.5	6.50	16.5	12.00	23.5
0.81	3.0	3.10	11.0	7.00	17.0	12.50	24.0
0.87	3.5	3.35	11.5	7.50	17.5	13.25	24.5
1.00	4.5	3.50	12.0	8.00	18.0	14.75	25.0

Cyclohexenon (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	2.75	4.5	4.96	9.0	7.50	14.5
0.70	0.5	3.00	5.0	5.50	10.0	8.00	15.0
0.85	1.0	3.25	5.5	5.75	10.5	8.25	15.5
1.30	1.5	3.50	6.0	6.00	11.0	8.50	16.0
1.55	2.0	3.80	6.5	6.30	11.5	9.00	16.50
1.80	2.5	4.00	7.0	6.55	12.0	9.50	17.00
2.00	3.0	4.30	7.5	7.05	13.0	15.00	24.0
2.20	3.5	4.50	8.0	7.25	13.5	17.75	24.5
2.50	4.0	4.75	8.5	7.50	14.0	18.00	25.0

Bromstyrol (RT, Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	9.5	5.5	24.50	16.0	46.50	22.5
2.50	0.5	18.50	12.0	25.50	16.5	48.00	23.0
4.00	1.5	19.00	12.5	27.00	17.0	49.00	23.5
4.50	2.0	20.50	13.0	27.50	17.5	50.50	24.0
5.50	2.5	21.00	13.5	29.00	18.0	53.00	24.5
6.25	3.0	21.50	14.0	31.00	18.5	60.00	25
7.00	3.5	22.50	14.5	32.50	19.0		
7.75	4.0	23.00	15.0	33.50	19.5		
8.75	4.5	23.50	15.5	45.00	22.0		

Bromstyrol (60 °C, Umsatz: 100 %)

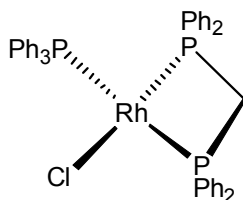
Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	0.82	8.0	2.79	16.5	5.55	21.0
0.03	1.0	1.02	9.5	2.95	17.0	6.12	21.5
0.07	1.5	1.21	11.0	3.12	17.50	6.35	22.0
0.14	2.0	1.55	12.0	3.50	18.0	7.00	22.5
0.32	3.5	1.72	13.0	3.85	18.5	8.50	24.0
0.48	5.0	2.00	14.0	4.30	19.0	8.85	24.5
0.63	6.5	2.25	15.0	4.78	19.5	9.30	25
0.69	7.0	2.38	15.5	5.00	20.0		
0.76	7.5	2.55	16.0	5.20	20.5		



**[[Bis(diphenylphosphanyl)methan]triphenylphosphan]rhodium(I)chlorid (37)**

Nach **AAV 4.4.1** werden 8 mg (0.01 mmol) **37** in 5 ml Toluol bei RT mit 0.22 ml (1.00 mmol) Dodec-1-en (**41**), 0.10 ml (1.00 mmol) Cyclohex-2-en-1-on (**43**) bzw. 0.13 ml (1.00 mmol) 4-Bromstyrol (**45**) und 25 ml (1.00 mmol) Wasserstoff umgesetzt.

Bei 4-Bromstyrol (**45**) wird sowohl bei RT und als auch bei 60 °C unter Standardbedingungen hydriert.

**Messdaten des Katalysators 37**

Dodecen (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	0.60	5.5	1.09	11.0	3.10	16.5
0.07	0.5	0.66	6.0	1.18	11.5	3.90	17.5
0.15	1.0	0.70	6.5	1.32	12.0	5.00	18.5
0.21	1.5	0.77	7.5	1.45	12.5	10.50	22.5
0.29	2.0	0.82	8.0	1.75	13.0	12.00	23.0
0.38	3.0	0.86	8.5	1.90	13.5	13.50	24.0
0.46	4.0	0.95	9.0	2.00	14.0	16.00	25.0
0.50	4.5	0.99	10.0	2.20	14.5		
0.55	5.0	1.05	10.5	2.30	15.0		

Cyclohexenon (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	3.20	5.5	5.80	11.5	9.70	16.5
0.95	0.5	3.40	6.0	6.00	12.0	10.60	17.5
1.20	1.0	3.90	6.5	6.45	12.5	12.00	18.5
1.40	2.0	4.05	7.0	6.80	13.0	19.00	22.0
1.60	2.5	4.20	7.5	7.00	13.5	19.75	22.5
1.90	3.0	4.40	8.0	7.25	14.0	21.75	23.0
2.15	3.5	4.60	8.5	7.50	14.5	23.50	23.5
2.35	4.0	4.80	9.0	8.00	15.0	24.40	24.0
2.90	4.5	5.30	10.0	8.50	15.5	26.50	24.5
3.00	5.0	5.55	10.5	9.00	16.0	29.00	25.0

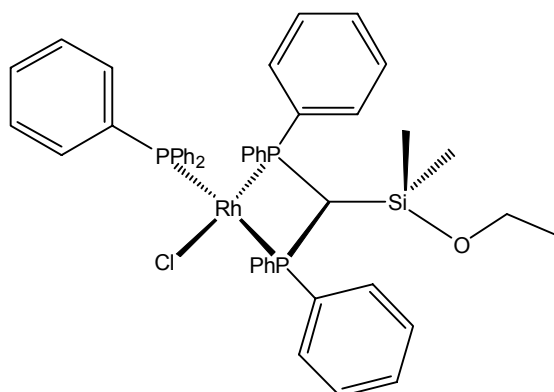
Bromstyrol (Umsatz: 58 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	5.65	4.0	17.10	8.0	37.90	12.0
0.25	0.5	7.00	4.5	19.00	8.5	43.00	12.5
0.55	1.0	8.50	5.0	20.80	9	53.00	13.0
1.40	1.5	10.0	5.5	23.00	9.5	59.00	13.5
2.15	2.0	11.70	6.0	24.40	10.0	61.30	14.0
3.00	2.5	12.90	6.5	28.80	10.5	75.00	14.5
3.30	3.0	14.10	7.0	30.20	11.0		
4.45	3.5	15.65	7.5	34.25	11.5		

Bromstyrol (60 °C, Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	2.35	7.0	6.30	13.5	10.30	20.0
0.08	0.5	2.70	7.5	6.60	14.0	10.65	20.5
0.18	1.0	3.00	8.0	6.95	14.5	10.95	21.0
0.30	1.5	3.30	8.5	7.22	15.0	11.80	21.5
0.40	2.0	3.60	9.0	7.45	15.5	12.70	22.0
0.65	3.0	3.95	10.0	7.70	16.0	13.90	22.5
0.85	4.0	4.30	10.5	7.95	16.5	17.0	24.0
1.05	4.5	4.70	11.0	8.30	17.0	19.30	24.5
1.30	5.0	5.10	11.5	8.60	17.5	22.50	25.0
1.60	5.5	5.45	12.0	8.95	18.0		
1.85	6.0	5.75	12.5	9.30	19.0		
2.10	6.5	6.00	13.0	9.80	19.5		

**Bis(diphenylphosphanyl)methinyl)dimethylethoxysilan)(triphenylphosphan)]-rhodium(I)chlorid (38)**



Nach **AAV 4.4.1** werden 9 mg (0.01 mmol) **38** in 5 ml Toluol bei RT mit 0.22 ml (1.00 mmol) Dodec-1-en (**41**), 0.10 ml (1.00 mmol) Cyclohex-2-en-1-on (**43**) bzw. 0.13 ml (1.00 mmol) 4-Bromstyrol (**45**) und 25 ml (1.00 mmol) Wasserstoff umgesetzt.

Bei 4-Bromstyrol (**45**) wird sowohl bei RT und als auch bei 60 °C unter Standardbedingungen hydriert.

### Messdaten des Katalysators 38

Dodecen (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	0.65	6.0	1.35	12.0	5.20	18.0
0.07	0.5	0.71	6.5	1.48	12.5	6.15	18.5
0.15	1.0	0.79	7.5	1.60	13.0	6.80	19.0
0.22	1.5	0.82	8.0	1.69	13.5	7.20	19.5
0.30	2.0	0.87	8.5	1.78	14.0	8.00	20.0
0.39	3.0	0.92	9.0	1.89	14.5	10.50	21.5
0.48	4.0	0.95	10.0	2.00	15.0	12.00	23.0
0.53	4.5	1.00	10.5	2.90	16.0	13.50	24.0
0.57	5.0	1.10	11.0	3.60	16.5	17.50	25.0
0.60	5.5	1.22	11.5	4.50	17.5		

Cyclohexenon (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	3.25	5.5	6.00	11.5	21.00	21.5
1.00	0.5	3.50	6.0	6.25	12.0	23.00	22.5
1.25	1.0	4.00	6.5	6.75	12.5	25.50	23.0
1.50	2.0	4.25	7.0	7.00	13.0	28.00	23.5
1.75	2.5	4.50	7.5	7.25	13.5	32.00	24.0
2.00	3.0	4.50	8.0	7.50	14.0	35.00	24.5
2.25	3.5	4.75	8.5	7.75	14.5	38.50	25.0
2.50	4.0	5.00	9.0	10.5	16.0		
3.00	4.5	5.50	10.0	13.0	17.5		
3.12	5.0	5.74	10.5	15.5	18.5		

Bromstyrol (Umsatz: 56 %)

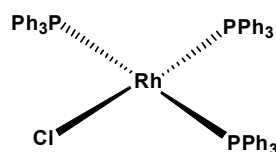
Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	5.95	4.0	18.50	8.0	41.00	12.0
0.30	0.5	7.50	4.5	20.00	8.5	48.50	12.5
0.90	1.0	8.90	5.0	21.70	9.0	57.00	13.0
1.55	1.5	10.60	5.5	24.50	9.5	69.00	13.5
2.35	2.0	12.40	6.0	26.00	10.0	81.00	14.0
3.30	2.5	13.30	6.5	29.50	10.5		
3.50	3.0	14.80	7.0	31.70	11.0		
4.85	3.5	17.00	7.5	36.50	11.5		

Bromstyrol (60 °C, Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	2.55	7.0	7.30	13.5	14.30	20.0
0.09	0.5	2.90	7.5	7.70	14.0	15.10	20.5
0.20	1.0	3.30	8.0	8.35	14.5	16.00	21.0
0.35	1.5	3.70	8.5	9.10	15.0	17.50	21.5
0.48	2.0	3.95	9.0	9.80	15.5	18.70	22.0
0.75	3.0	4.45	10.0	10.40	16.0	19.90	22.5
0.95	4.0	4.70	10.5	10.90	16.5	21.20	24.0
1.15	4.5	5.00	11.0	11.30	17.0	23.30	24.5
1.45	5.0	5.60	11.5	11.95	17.5	25.50	25.0
1.75	5.5	5.95	12.0	12.40	18.0		
2.00	6.0	6.65	12.5	13.00	19.0		
2.30	6.5	7.10	13.0	13.70	19.5		

### [Tris(triphenylphosphan)]rhodium(I)chlorid (Wilkinson-Katalysator) (47)

Nach **AAV 4.4.1** werden 9 mg (0.01 mmol) **47** in 5 ml Toluol bei RT mit 0.22 ml (1.00 mmol) Dodec-1-en (**41**), 0.10 ml (1.00 mmol) Cyclohex-2-en-1-on (**43**) bzw. 0.13 ml (1.00 mmol) 4-Bromstyrol (**45**) und 25 ml (1.00 mmol) Wasserstoff umgesetzt.



**Messdaten des Katalysators 47**

Dodecen (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	0.44	11.0	2.00	17.5	9.25	22.0
0.04	1.0	0.47	11.5	2.75	18.0	10.25	22.5
0.08	3.0	0.50	12.5	3.25	18.5	11.30	23.0
0.16	4.5	0.66	13.5	4.25	19.0	12.00	23.5
0.19	5.0	0.83	14.5	4.95	19.5	12.45	24.0
0.21	6.0	1.00	15.5	5.75	20.0	14.50	25.0
0.25	7.5	1.25	16.0	6.50	20.5		
0.33	8.5	1.50	16.5	7.50	21.0		
0.41	10.0	1.75	17.0	8.50	21.5		

Cyclohexenon (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	0.83	10.5	4.25	16.5	11.50	21.5
0.15	1.0	1.00	11.5	6.00	17.5	12.25	22.0
0.25	2.5	1.25	12.5	6.75	18.0	13.25	22.5
0.31	4.0	1.37	13.0	7.20	18.5	14.22	23.0
0.40	6.5	1.50	13.5	8.00	19.0	15.40	23.5
0.45	7.0	1.75	14.0	9.30	20.0	16.15	24.0
0.50	8.0	2.25	14.5	10.25	20.5	19.75	25.0
0.66	9.0	3.25	15.5	10.70	21.0		

Bromstyrol (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	22.00	6.5	43.50	14.0	88.25	22.0
9.25	1.0	22.50	7.0	46.00	14.5	90.00	22.5
15.70	2.5	23.00	7.5	47.50	15.0	92.50	23.0
17.00	3.0	23.80	8.0	59.00	16.5	94.75	23.5
19.00	3.5	24.50	9.0	60.50	17.0	96.25	24.0
19.75	4.0	25.00	9.5	64.25	17.5	98.10	24.5
20.50	4.5	29.50	11.0	66.75	18.0	100.00	25.0
21.00	5.0	35.35	12.5	70.00	18.5		
21.50	5.5	37.50	13.0	82.50	20.5		
21.75	6.0	40.25	13.5	85.75	21.5		

#### 4.4.2 Hydrierung von Olefinen mittels immobilisierter Rhodiumkatalysatoren und deren Recycling

##### Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Hydrierung mit immobilisierten Rhodiumkatalysatoren (AAV 4.4.2)

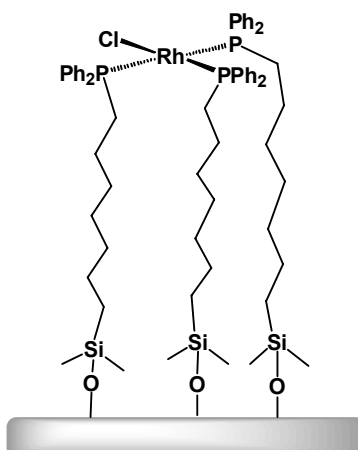
$n_1$  mg Katalysator werden über den Belegungsgrad des funktionalisierten Kieselgels bestimmt. Es werden  $n_2$  g des katalysatorbelegten Kieselgels in ein Schlenkrohr in der Glove-Box eingewogen und an die mit Wasserstoff gespülte Hydrierungsapparatur angeschlossen. Nun wird die Stickstoffatmosphäre im Schlenkrohr durch eine Wasserstoffatmosphäre ersetzt. Anschließend wird das modifizierte Kieselgel in 5 ml Toluol suspendiert. Dann werden  $n_3$  ml Substrat [0.22 ml (1.00 mmol) Dodec-1-en (**41**) ( $\rho = 0.758 \text{ g/cm}^3$ ), 0.11 ml (1.00 mmol) Cyclohex-2-en-1-on (**43**) ( $\rho = 0.996 \text{ g/cm}^3$ ), 0.13 ml (1.00 mmol) 4-Bromstyrol (**45**) ( $\rho = 1.400 \text{ g/cm}^3$ )] im Verhältnis 1:100 mit einer Spritze über ein Septum im Wasserstoffgegenstrom zur Reaktionslösung gegeben und das mit  $n_4$  ml Wasserstoff gefüllte Reservoir geöffnet. Der  $\text{H}_2$ -Verbrauch wird jeweils an der Bürette der Apparatur gelesen. Bei temperierten Katalysen wird zuvor das vorgeheizte Ölbad unter das Schlenkrohr gestellt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel abgezogen und per  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie die Ausbeute bestimmt.

##### Allgemeine Arbeitsvorschrift für das Recycling der immobilisierten Rhodiumkatalysatoren (AAV 4.4.3)

Nach Beendigung der unter **AAV 4.4.2** durchgeführten Katalyse wird die überstehende Lösung mit Hilfe einer Spritze unter  $\text{N}_2$ -Strom in ein anderes Schlenkrohr überführt und der immobilisierte Katalysator dreimal mit je 5 ml Toluol gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels im HV wird die Katalyse unter den Bedingungen, wie unter **AAV 4.4.2** beschrieben, erneut gestartet.

##### Immobilisierter Katalysator Tris[(triethoxy(1-diphenylphosphanylheptyl)silan)]-rhodium(I)chlorid (**28i**)

Nach **AAV 4.4.2** werden 116 mg (15 mg **28**, 0.01 mmol) **22i** in 5 ml Toluol mit 0.22 ml (1.00 mmol) Dodec-1-en (**41**), 0.10 ml (1.00 mmol) Cyclohex-2-en-1-on (**43**), bzw. 0.13 (1.00 mmol) 4-Bromstyrol (**45**) umgesetzt. Das Recycling erfolgt nach **AAV 4.4.3**.



### Messdaten des Katalysators 28i

Dodecen (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	1.85	7.0	4.85	16.0	7.30	21.5
0.15	0.5	2.08	7.5	5.05	17.0	7.40	22.0
0.30	1.0	2.15	8.5	5.25	17.5	7.95	22.5
0.50	1.5	2.30	9.5	5.50	18.0	8.35	23.0
0.65	2.0	2.47	10.5	5.70	18.5	9.20	23.5
0.79	2.5	3.26	12.5	5.90	19.0	10.00	24.0
0.94	3.5	3.59	13.5	6.25	20.0	11.20	24.5
1.12	4.0	3.95	14.5	6.50	20.5	13.00	25.0
1.30	5.0	4.15	15.0	6.70	20.5		
1.41	6.0	4.45	15.5	6.95	21.0		

Cyclohexenon (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	0.47	7	3.80	15	9.21	20.5
0.03	0.5	0.50	7.5	4.10	15.5	9.38	21.0
0.05	1.0	0.61	8.5	4.90	16.5	9.72	21.5
0.08	1.5	0.79	9.5	5.76	17.0	10.10	22.0
0.10	2.0	0.91	10.0	6.15	17.5	10.85	22.5
0.12	2.5	1.05	10.5	6.80	18.0	11.65	23.0
0.16	3.5	1.48	11.5	7.29	18.5	12.10	23.5
0.18	4.0	2.10	12.5	7.88	19.0	12.35	24.0
0.22	5.0	2.29	13.0	8.39	19.5	12.80	24.5
0.34	6.0	2.77	13.5	8.94	20.0	14.20	25.0

Bromstyrol (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	7.80	4.5	16.30	10.0	41.80	19.0
0.55	0.5	8.70	5.5	27.00	14.5	43.50	19.5
2.28	1.5	9.90	6.5	30.40	16.0	45.20	20.5
3.55	2.0	10.80	7.0	32.20	16.5	56.50	24.0
4.50	2.5	11.70	7.5	33.80	17.0	59.00	24.5
5.30	3.0	12.70	8.0	35.50	17.5	65.00	25
6.30	3.5	13.75	9.0	38.00	18.0		
7.10	4.0	14.80	9.5	39.20	18.5		

Dodecen 1. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	1.90	7.0	5.15	15.5	8.45	21.0
0.15	0.5	2.15	7.5	5.35	16.5	8.90	21.5
0.30	1.0	2.30	8.5	5.60	17.0	9.70	22.5
0.48	1.5	2.45	9.5	5.90	17.5	10.30	23.0
0.66	2.0	2.80	10.0	6.20	18.0	11.00	23.5
0.85	2.5	3.10	10.5	6.40	18.5	12.00	24.0
0.98	3.5	3.50	12.5	6.80	19.0	13.10	24.5
1.15	4.0	3.75	13.5	7.30	19.5	14.40	25.0
1.35	5.0	4.50	14.5	7.70	20.0		
1.65	6.0	4.85	15.0	8.15	20.5		

Dodecen 2. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	1.92	7.0	5.80	16.0	9.20	21.0
0.17	0.5	2.10	7.5	6.05	16.5	9.80	21.5
0.30	1.0	2.30	8.5	6.25	17.0	10.40	22.0
0.50	1.5	2.75	9.5	6.50	17.5	11.00	22.5
0.65	2.0	3.30	10.5	6.85	18.0	11.75	23.0
0.80	2.5	3.80	11.5	7.10	18.5	12.35	23.5
0.95	3.5	4.30	12.5	7.40	19.0	13.10	24.0
1.10	4.0	4.70	13.5	7.85	19.5	14.00	24.5
1.35	5.0	5.00	14.5	8.35	20.0	15.50	25.0
1.45	6.0	5.50	15.5	8.80	20.5		



## Dodecen 3. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	2.50	7.5	5.55	14.0	11.50	20.5
0.18	0.5	2.80	8.0	5.80	14.5	11.90	21.0
0.35	1.0	3.10	9.0	6.10	15.0	12.40	22.0
0.50	1.5	3.30	9.5	6.60	15.5	12.90	22.5
0.66	2.0	3.60	10.0	7.10	16.0	13.70	23.0
0.85	2.5	3.90	10.5	7.50	17.0	14.20	23.5
1.05	3.0	4.15	11.0	8.30	17.5	14.50	24.0
1.30	4.0	4.30	11.5	8.75	18.0	14.70	24.5
1.50	4.5	4.65	12.0	9.30	18.5	15.90	25.0

## Dodecen 4. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	2.00	5.0	4.90	10.0	9.00	15.0
0.30	0.5	2.30	5.5	5.20	10.5	9.60	15.5
0.45	1.0	2.60	6.0	5.50	11.0	10.30	16.0
0.66	1.5	2.85	6.5	5.90	11.5	11.00	16.5
0.80	2.0	3.10	7.0	6.30	12.0	19.50	23.0
1.00	2.5	3.30	7.5	6.50	12.5	20.70	23.5
1.20	3.0	3.60	8.0	7.00	13.0	21.90	24.0
1.40	3.5	3.85	8.5	7.50	13.5	22.30	24.5
1.65	4.0	4.10	9.0	8.00	14.0	23.90	25.0
1.70	4.5	4.50	9.5	8.50	14.5		

## Dodecen 5. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	2.20	4.5	4.80	9.5	8.50	14.0
0.45	0.5	2.40	5.0	5.00	10.0	9.30	14.5
0.66	1.0	2.60	5.5	5.30	10.5	10.10	15.0
0.75	1.5	3.25	6.5	5.50	11.0	22.50	22.5
0.90	2.0	3.45	7.0	6.10	11.5	23.70	23.0
1.15	2.5	3.65	7.5	6.30	12.0	25.20	23.5
1.40	3.0	3.85	8.0	7.00	12.5	26.40	24.0
1.70	3.5	4.25	8.5	7.50	13.0	28.50	24.5
2.00	4.0	4.45	9.0	8.00	13.5	30.00	25.0

Dodecen 6. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	2.65	5.0	5.45	10.5	13.30	15.5
0.60	0.5	2.95	5.5	5.75	11.0	15.50	16.0
0.80	1.0	3.45	6.5	6.00	11.5	30.25	22.5
0.95	1.5	3.75	7.0	6.75	12.0	31.50	23.0
1.15	2.0	4.00	7.5	7.50	12.5	32.40	23.5
1.40	2.5	4.20	8.0	8.15	13.0	33.50	24.0
1.65	3.0	4.45	8.5	8.50	13.5	35.50	25.0
1.90	3.5	4.75	9.0	9.15	14.0		
2.15	4.0	4.90	9.5	10.70	14.5		
2.35	4.5	5.15	10.0	11.90	15.0		

Dodecen 7. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	2.95	5.0	6.70	10.5	24.50	20.5
0.66	0.5	3.40	5.5	6.95	11.0	26.25	21.0
0.85	1.0	3.85	6.0	7.30	11.5	28.40	21.5
1.10	1.5	4.15	6.5	7.80	12.0	30.50	22.0
1.35	2.0	4.45	7.0	8.30	12.5	32.50	22.5
1.65	2.5	4.75	7.5	9.10	13.0	35.50	23.0
1.85	3.0	5.10	8.0	9.50	13.5	38.25	23.5
2.15	3.5	5.50	9.0	10.50	14.0	41.00	24.0
2.45	4.0	6.15	9.5	12.00	14.5	44.30	24.5
2.80	4.5	6.30	10.0	23.00	20.0	48.30	25.0

Dodecen 8. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	3.15	5.0	9.80	10.5	37.50	21.5
0.70	0.5	3.65	5.5	11.20	11.0	40.20	22.0
0.85	1.0	3.95	6.0	12.50	11.5	44.00	22.5
1.05	1.5	4.15	6.5	19.90	13.0	47.50	23.0
1.35	2.0	4.35	7.0	21.30	13.5	52.00	23.5
1.55	2.5	4.95	7.5	22.50	14.0	56.00	24.0
1.95	3.0	5.45	8.0	24.30	15.0	60.50	24.5
2.20	3.5	6.85	9.0	30.10	18.0	66.00	25.0
2.50	4.0	7.45	9.5	32.10	19.0		
2.85	4.5	8.60	10.0	35.00	20.5		

## Dodecen 9. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	2.65	5.0	8.60	10.0	39.30	18.0
0.70	0.5	3.25	5.5	9.45	10.5	44.50	18.5
0.90	1.0	3.75	6.0	10.90	11.0	53.50	20.0
1.15	1.5	4.15	6.5	11.25	11.5	58.00	21.0
1.40	2.0	4.75	7.0	12.75	12.0	71.00	23.0
1.60	2.5	5.45	7.5	14.30	12.5	75.50	24.5
1.90	3.0	6.50	8.0	29.50	16.0	80.00	25.0
2.25	3.5	7.75	9.0	32.50	17.0		
2.45	4.5	8.00	9.5	35.50	17.5		

## Dodecen 10. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	2.98	5.0	9.15	10.5	36.00	17.5
0.55	0.5	3.30	5.5	9.85	11.0	39.00	18.0
0.85	1.0	3.80	6.0	10.85	11.5	54.50	20.0
1.20	1.5	4.30	6.5	11.90	12.0	60.50	21.0
1.35	2.0	4.80	7.0	13.25	12.5	72.50	23.0
1.65	2.5	5.75	7.5	23.50	15.0	82.00	24.5
1.90	3.0	6.50	8.0	26.90	15.5	85.50	25.0
2.15	3.5	7.20	9.0	28.50	16.0		
2.40	4.0	7.85	9.5	30.70	16.5		
2.70	4.5	8.75	10.0	32.50	17.0		

## Dodecen 11. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	3.85	4.5	29.00	11.5	57.50	19.0
0.60	0.5	5.10	5.0	31.50	12.5	61.00	20.0
0.90	1.0	6.00	5.5	33.90	13.0	67.50	21.0
1.20	1.5	7.50	6.0	35.00	13.5	72.50	22.0
1.50	2.0	8.90	6.5	37.50	14.0	75.50	22.5
2.00	2.5	9.70	7.0	41.00	15.0	79.00	23.0
2.55	3.0	11.90	7.5	47.00	17.0	83.00	24.0
2.85	3.5	15.50	8.5	50.50	18.0	88.00	24.5
3.20	4.0	27.00	11.0	54.50	18.5	92.50	25.0

Dodecen 12. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	4.95	4.5	25.50	11.0	63.50	19.0
0.80	0.5	5.45	5.0	28.50	11.5	66.00	20.0
1.20	1.0	6.00	5.5	32.00	12.5	68.50	21.0
1.85	1.5	7.00	6.0	34.50	13.0	71.00	21.5
2.00	2.0	8.00	6.5	36.00	13.5	72.50	22.0
2.80	2.5	9.20	7.0	38.50	14.0	76.00	22.5
3.45	3.0	11.25	7.5	52.00	17.0	82.00	24.0
4.10	3.5	12.85	8.0	57.75	18.0	89.00	24.5
4.50	4.0	15.00	8.5	60.50	18.5	97.00	25.0

Dodecen 13. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	5.20	4.5	26.00	11.0	65.50	21.0
0.80	0.5	6.00	5.0	29.00	11.5	70.00	21.5
1.20	1.0	7.20	5.5	32.00	13.0	77.50	22.0
1.90	1.5	8.50	6.0	34.50	13.5	81.50	23.0
2.15	2.0	9.00	6.5	36.00	14.0	87.00	23.5
3.00	2.5	10.60	7.0	38.50	15.0	93.00	24.0
3.75	3.0	12.35	7.5	52.00	18.0	99.00	24.5
4.25	3.5	14.00	8.0	57.75	19.0	107.0	25.0
4.80	4.0	16.00	8.5	60.50	20.0		

Dodecen 14. Zyklus (Umsatz: 100 %)

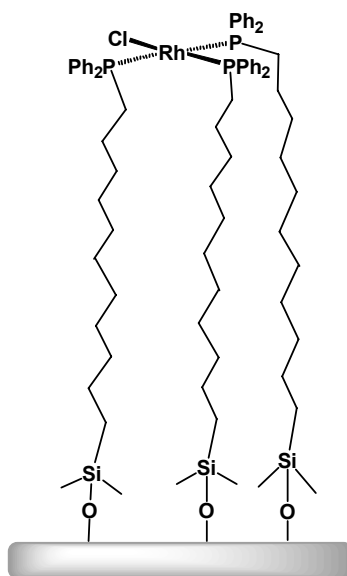
Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	6.10	4.5	28.00	11.0	68.50	21.0
0.85	0.5	7.00	5.0	31.00	11.5	72.00	21.5
1.50	1.0	8.20	5.5	34.00	13.0	76.50	22.0
2.10	1.5	9.50	6.0	36.50	13.5	81.50	22.5
2.45	2.0	10.00	6.5	38.00	14.0	87.00	23.0
3.50	2.5	11.50	7.0	41.00	15.0	93.00	23.5
4.15	3.0	13.50	7.5	55.00	18.0	100.00	24.0
4.75	3.5	15.00	8.0	59.50	19.0	108.00	24.5
5.20	4.0	17.00	8.5	64.50	20.0	117.00	25.0

Dodecen 15. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	6.30	4.5	29.00	11.0	68.00	21.0
0.90	0.5	7.20	5.0	32.50	11.5	72.50	21.5
1.30	1.0	8.70	5.5	35.50	13.0	79.00	22.0
2.00	1.5	9.50	6.0	38.00	13.5	90.50	23.0
2.25	2.0	10.10	6.5	40.50	14.0	95.00	23.5
3.10	2.5	11.70	7.0	43.00	15.0	104.00	24.0
3.85	3.0	13.20	7.5	58.00	18.0	113.00	24.5
4.85	3.5	15.00	8.0	61.50	19.0	122.00	25.0
5.30	4.0	26.50	10.5	66.50	20.0		

### Immobilisierter Katalysator Tris[(triethoxy(1-diphenylphosphanylundecyl)silan)]rhodium(I)chlorid (**29i**)

Nach **AAV 4.4.2** werden 134 mg (16 mg **29**, 0.01 mmol) **22i** in 5 ml Toluol mit 0.22 ml (1.00 mmol) Dodec-1-en (**41**), 0.10 ml (1.00 mmol) Cyclohex-2-en-1-on (**43**) bzw. 0.13 (1.00 mmol) 4-Bromstyrol (**45**) umgesetzt. Das Recycling erfolgt nach **AAV 4.4.3**.



## Messdaten des Katalysators 29i

Dodecen (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	1.81	7.0	4.20	15.5	5.75	21.0
0.14	0.5	2.05	7.5	4.55	16.5	5.90	21.5
0.28	1.0	2.12	9.5	4.65	17.0	6.30	22.0
0.49	1.5	2.27	9.5	4.95	17.5	6.60	22.5
0.63	2.0	2.45	10.5	5.00	18.0	7.05	23.0
0.78	2.5	3.00	11.5	5.10	18.5	7.35	23.5
0.91	3.5	3.22	12.5	5.20	19.0	7.70	24.0
1.09	4.0	3.48	13.5	5.35	19.5	7.90	24.5
1.27	5.0	3.85	14.5	5.50	20.0	8.40	25.0
1.38	6.0	4.05	15.0	5.65	20.5		

Cyclohexenon (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	0.45	7.5	4.00	15.5	9.40	21.0
0.02	0.5	0.48	7.5	4.90	16.5	9.70	21.5
0.04	1.0	0.57	8.5	5.70	17.0	10.00	22.0
0.07	1.5	0.74	9.5	6.10	17.5	10.80	22.5
0.09	2.0	1.00	10.5	6.70	18.0	11.50	23.0
0.11	2.5	1.46	11.5	7.20	18.5	12.00	23.5
0.15	3.5	2.00	12.5	7.80	19.0	12.25	24.0
0.17	4.0	2.25	13.0	8.40	19.5	12.75	24.5
0.22	5.0	2.76	13.5	8.95	20.0	13.00	25.0
0.33	6.0	3.75	15.0	9.20	20.5		

Bromstyrol (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	7.95	4.5	16.00	15.0	39.90	23.0
0.50	0.5	8.5	5.5	28.50	15.5	41.50	23.5
2.25	1.5	9.40	12.0	30.30	16.0	45.20	24.0
3.50	2.0	10.00	12.5	32.00	16.5	53.50	24.5
4.40	2.5	11.50	13.0	33.60	17.0	62.50	25.0
5.25	3.0	12.20	13.5	35.15	20.5		
6.20	3.5	13.50	14.0	37.00	21.0		
7.05	4.0	14.75	14.5	38.50	22.5		

## Dodecen 1. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	1.78	7.0	4.61	15.5	6.97	21.0
0.15	0.5	1.90	7.5	4.97	16.5	6.29	21.5
0.30	1.0	2.15	8.5	5.09	17.0	7.48	22.0
0.49	1.5	2.29	9.5	5.29	17.5	7.90	22.5
0.63	2.0	2.46	10.5	5.42	18.0	8.36	23.0
0.80	2.5	3.07	11.5	5.58	18.5	8.69	23.5
0.93	3.5	3.30	12.5	5.90	19.0	8.90	24.0
1.12	4.0	3.55	14.0	6.05	19.5	9.10	24.5
1.29	5.0	4.11	14.5	6.20	20.0	9.70	25.0
1.40	6.0	4.29	15.0	6.45	20.5		

## Dodecen 2. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	1.83	7.0	5.50	15.5	7.75	21.0
0.16	0.5	2.00	7.5	5.85	16.0	7.90	21.5
0.30	1.0	2.18	8.5	5.95	17.0	8.30	22.0
0.48	1.5	2.55	9.5	6.15	17.5	8.60	22.5
0.62	2.0	3.10	10.5	6.25	18.0	9.05	23.0
0.78	2.5	3.80	11.5	6.45	18.5	9.35	23.5
0.92	3.5	4.10	12.5	6.70	19.0	9.70	24.0
1.07	4.0	4.65	14.0	6.85	19.5	9.90	24.5
1.26	5.0	4.90	14.5	7.00	20.0	10.50	25.0
1.38	6.0	5.22	15.0	7.25	20.5		

## Dodecen 3. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	1.98	7.0	4.96	15.0	7.76	21.0
0.17	0.5	2.30	7.5	5.28	16.5	8.04	21.5
0.34	1.0	2.55	8.5	5.52	17.0	8.52	22.0
0.53	1.5	2.78	9.5	5.74	17.5	8.76	22.5
0.68	2.0	3.02	10.5	6.03	18.0	9.27	23.0
0.85	2.5	3.47	11.5	6.27	18.5	9.70	23.5
1.03	3.5	3.72	12.5	6.52	19.0	10.30	24.0
1.26	4.0	4.05	13.5	6.74	19.5	11.15	24.5
1.51	5.0	4.54	14.5	7.00	20.0	12.10	25.0
1.72	6.0	4.76	15.0	7.26	20.5		

Dodecen 4. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	1.92	7.0	4.25	15.0	9.00	20.5
0.16	0.5	2.00	8.0	4.50	15.5	9.75	21.0
0.34	1.0	2.25	9.0	4.75	16.0	10.25	21.5
0.51	1.5	2.50	9.5	5.00	16.5	10.50	22.0
0.67	2.0	2.75	10.5	5.50	17.0	11.00	22.5
0.84	2.5	3.00	11.5	6.00	17.5	11.75	23.5
1.02	3.5	3.25	12.5	6.50	18.0	12.25	24.0
1.28	4.0	3.50	13.0	7.00	18.5	12.75	24.5
1.41	4.5	3.75	13.5	7.50	19.0	13.50	25.0
1.56	5.0	4.00	14.0	8.00	19.5		
1.75	6.5	4.13	14.5	8.50	20.0		

Dodecen 5. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	2.50	7.5	5.50	14.0	11.45	20.5
0.18	0.5	2.80	8.0	5.75	14.5	11.85	21.0
0.34	1.0	3.10	9.0	6.00	15.0	12.35	22.0
0.52	1.5	3.30	9.5	6.50	15.5	12.85	22.5
0.68	2.0	3.60	10.0	7.00	16.0	13.60	23.0
0.85	2.5	3.85	10.5	7.50	17.0	14.10	23.5
1.05	3.0	4.10	11.0	8.25	17.5	14.40	24.0
1.31	4.0	4.25	11.5	8.75	18.0	14.60	24.5
1.52	4.5	4.60	12.0	9.25	18.5	15.80	25.0
1.78	5.5	4.85	12.5	9.75	19.0		
2.05	6.0	5.10	13.0	10.25	19.5		
2.30	6.5	5.33	13.5	10.56	20.0		

Dodecen 6. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	2.00	5.0	4.90	10.0	9.00	15.0
0.30	0.5	2.25	5.5	5.20	10.5	9.60	16.0
0.47	1.0	2.50	6.0	5.50	11.0	19.00	23.0
0.60	1.5	2.75	6.5	5.90	11.5	20.50	23.5
0.80	2.0	3.00	7.0	6.25	12.0	21.30	24.0
0.96	2.5	3.25	7.5	6.50	12.5	22.20	24.5
1.20	3.0	3.50	8.0	7.00	13.0	24.00	25.0
1.40	3.5	3.75	8.5	7.50	13.5		
1.63	4.0	4.00	9.0	8.00	14.0		
1.75	4.5	4.50	9.5	8.50	14.5		



## Dodecen 7. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	2.20	4.5	4.78	9.5	8.50	14.0
0.48	0.5	2.40	5.0	5.05	10.0	9.25	14.5
0.63	1.0	2.67	5.5	5.28	10.5	10.10	15.0
0.80	1.5	3.25	6.5	5.54	11.0	22.25	22.5
0.95	2.0	3.55	7.0	6.10	11.5	23.75	23.0
1.15	2.5	3.70	7.5	6.35	12.0	25.25	23.5
1.40	3.0	3.90	8.0	7.00	12.5	26.50	24.0
1.65	3.5	4.20	8.5	7.60	13.0	27.60	24.5
1.90	4.0	4.40	9.0	8.10	13.5	29.50	25.0

## Dodecen 8. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	2.25	4.5	4.70	9.5	8.90	14.0
0.55	0.5	2.50	5.0	4.90	10.0	10.10	14.5
0.70	1.0	2.75	5.5	5.15	10.5	11.00	15.0
0.86	1.5	3.25	6.5	5.40	11.0	30.25	22.5
1.05	2.0	3.50	7.0	5.90	11.5	31.50	23.0
1.30	2.5	3.75	7.5	6.40	12.0	32.40	23.5
1.55	3.0	4.00	8.0	7.00	12.5	33.50	24.0
1.80	3.5	4.22	8.5	7.50	13.0	35.50	24.5
2.05	4.0	4.45	9.0	8.00	13.5	38.00	25.0

## Dodecen 9. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	2.85	5.0	6.40	10.5	23.30	20.5
0.67	0.5	3.30	5.5	6.85	11.0	24.25	21.0
0.85	1.0	3.85	6.0	7.30	11.5	25.40	21.5
1.00	1.5	4.10	6.5	7.80	12.0	26.50	22.0
1.30	2.0	4.30	7.0	8.30	12.5	27.50	22.5
1.55	2.5	4.60	7.5	9.10	13.0	30.50	23.0
1.80	3.0	5.10	8.0	9.50	13.5	32.25	23.5
2.05	3.5	5.55	9.0	10.50	14.0	36.00	24.0
2.30	4.0	6.10	9.5	12.00	15.5	45.30	24.5
2.60	4.5	6.30	10.0	22.00	20.0	49.00	25.0

Dodecen 10. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	2.80	5.0	9.80	10.5	40.00	22.0
0.66	0.5	3.35	5.5	17.10	12.5	47.80	22.5
0.83	1.0	3.75	6.0	18.90	13.0	52.10	23.0
1.00	1.5	3.90	6.5	20.00	13.5	55.50	23.5
1.30	2.0	4.10	7.0	21.50	14.0	59.50	24.0
1.40	2.5	4.70	7.5	23.30	15.0	64.00	24.5
1.60	3.0	5.20	8.0	30.10	18.0	69.00	25.0
1.80	3.5	6.55	9.0	32.10	19.0		
2.00	4.0	7.10	9.5	35.00	20.5		
2.30	4.5	8.30	10.0	37.50	21.5		

Dodecen 11. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	2.55	5.0	8.60	10.0	38.30	18.0
0.66	0.5	3.10	5.5	9.35	10.5	53.50	20.0
0.88	1.0	3.60	6.0	9.80	11.0	59.00	21.0
1.05	1.5	4.10	6.5	10.65	11.5	72.00	23.0
1.30	2.0	4.60	7.0	11.85	12.0	77.00	24.5
1.50	2.5	5.35	7.5	13.30	12.5	82.00	25.0
1.80	3.0	6.10	8.0	29.00	16.0		
2.10	3.5	7.10	9.0	32.50	17.0		
2.35	4.5	7.85	9.5	36.50	17.5		

Dodecen 12. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	2.50	5.0	8.60	10.0	30.70	16.5
0.67	0.5	3.00	5.5	9.35	10.5	32.25	17.0
0.85	1.0	3.50	6.0	9.85	11.0	36.50	17.5
1.05	1.5	4.00	6.5	10.60	11.5	39.00	18.0
1.28	2.0	4.50	7.0	11.85	12.0	54.50	20.0
1.45	2.5	5.25	7.5	13.35	12.5	60.50	21.0
1.80	3.0	6.00	8.0	23.50	15.0	73.60	23.0
2.05	3.5	7.00	9.0	26.90	15.5	82.50	24.5
2.30	4.5	7.75	9.5	28.50	16.0	86.50	25.0

## Dodecen 13. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	3.80	4.5	28.50	11.5	62.50	19.0
0.50	0.5	5.00	5.0	32.00	12.5	67.00	20.0
0.66	1.0	5.95	5.5	32.50	13.0	72.50	21.5
0.87	1.5	7.20	6.0	36.00	13.5	74.50	22.0
1.10	2.0	8.30	6.5	38.75	14.0	76.00	22.5
1.35	2.5	9.20	7.0	44.00	15.0	83.00	24.0
1.65	3.0	11.45	7.5	52.00	17.0	85.00	24.5
2.35	3.5	14.50	8.5	57.75	18.0	88.00	25.0
3.10	4.0	26.00	11.0	60.25	18.5		

## Dodecen 14. Zyklus (Umsatz: 100 %)

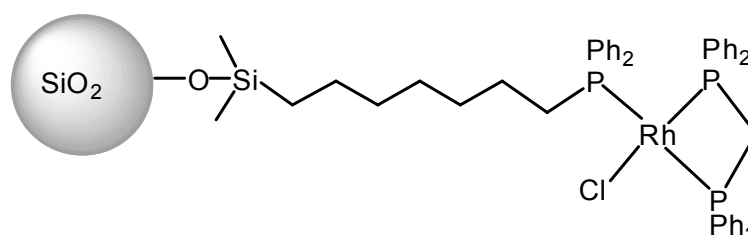
Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	5.25	5.0	27.00	11.0	75.00	21.5
0.70	0.5	6.15	5.5	29.00	11.5	78.00	22.0
0.85	1.0	7.50	6.0	31.00	12.0	81.50	23.0
1.00	1.5	8.75	6.5	60.00	18.0	83.50	23.5
1.28	2.0	9.50	7.0	62.50	18.5	86.00	24.0
1.52	2.5	11.85	7.5	64.00	19.0	88.75	24.5
1.80	3.0	12.95	8.0	67.00	19.5	91.00	25.0
2.40	3.5	14.75	8.5	69.45	20.0		
3.15	4.0	16.50	9.0	71.50	20.5		
4.00	4.5	24.15	10.0	73.00	21.0		

## Dodecen 15. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	4.15	4.5	27.75	11.0	67.50	19.0
0.70	0.5	5.50	5.0	29.50	11.5	71.00	20.0
0.85	1.0	6.25	5.5	33.50	12.5	73.50	21.0
1.00	1.5	7.75	6.0	35.00	13.0	76.75	21.5
1.30	2.0	9.00	6.5	36.00	13.5	80.50	22.0
1.55	2.5	9.85	7.0	39.00	14.0	84.00	22.5
1.85	3.0	12.00	7.5	42.00	17.0	88.00	24.0
2.45	3.5	13.00	8.0	61.15	18.0	92.50	24.5
3.25	4.0	15.25	8.5	64.00	18.5	97.00	25.0

### Immobilisierter Katalysator 39i

Nach **AAV 4.4.2** werden 57 mg (10 mg **39**, 0.01 mmol) **22i** in 5 ml Toluol mit 0.22 ml (1.00 mmol) Dodec-1-en (**41**), 0.10 ml (1.00 mmol) Cyclohex-2-en-1-on (**43**) bzw. 0.13 (1.00 mmol) 4-Bromstyrol (**45**) umgesetzt. Das Recycling erfolgt nach **AAV 4.4.3**.



### Messdaten des Katalysators 39i

Dodecen (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	0.80	6.0	1.43	12.0	5.80	17.0
0.08	0.5	0.85	6.5	1.51	12.5	6.95	17.5
0.17	1.0	0.90	7.5	1.68	13.0	8.00	18.0
0.25	1.5	0.95	8.0	1.75	13.5	9.20	19.0
0.35	2.0	0.99	8.5	1.87	14.0	11.00	20.0
0.45	3.0	1.04	9.0	1.96	14.5	13.00	21.0
0.50	4.0	1.09	10.0	2.08	15.0	16.00	23.0
0.59	4.5	1.14	10.5	3.00	15.5	21.50	24.0
0.66	5.0	1.19	11.0	3.75	16.0	26.00	25.0
0.75	5.5	1.26	11.5	4.90	16.5		

Cyclohexenon (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	3.34	5.5	6.20	11.5	20.00	22.0
1.05	0.5	3.60	6.0	6.40	12.0	21.50	22.5
1.30	1.0	4.10	6.5	6.90	12.5	24.50	23.0
1.55	2.0	4.30	7.0	7.20	13.0	27.80	23.5
1.80	2.5	4.60	7.5	7.40	13.5	31.50	24.0
2.05	3.0	4.70	8.0	7.70	14.0	46.50	24.5
2.30	3.5	4.85	8.5	7.90	14.5	52.00	25.0
2.55	4.0	5.10	9.0	8.40	15.0		
3.10	4.5	5.60	10.0	9.00	15.5		
3.20	5.0	5.85	10.5	11.10	17.0		

## Bromstyrol (Umsatz: 60 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	5.00	3.5	14.70	7.0	35.00	11.5
0.30	0.5	6.95	4.0	16.75	7.5	39.00	12.0
0.90	1.0	7.45	4.5	19.50	8.5	44.00	12.5
1.60	1.5	8.75	5.0	21.50	9.0	54.50	14.0
2.95	2.0	10.50	5.5	24.25	9.5	61.00	14.5
3.45	2.5	12.25	6.0	26.50	10.0	69.00	15.0
3.75	3.0	13.45	6.5	31.00	11.0		

## Bromstyrol (60 °C, Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	4.90	3.5	22.50	16.0	30.25	19.5
1.20	0.5	5.40	4.0	24.10	16.5	32.50	20.0
2.20	1.0	5.85	4.5	25.10	17.0	41.00	24.5
3.40	2.0	6.80	5.0	26.30	18.0	46.00	25.0
3.90	2.5	7.60	5.5	27.90	18.5		
4.40	3.0	8.90	6.0	29.15	19.0		

## Dodecen 1. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	3.70	4.0	9.20	8.0	25.15	21.0
0.66	0.5	4.45	4.5	9.90	8.5	26.25	22.0
0.50	1.0	5.20	5.0	10.80	9.0	27.45	23.0
1.20	1.5	5.65	5.5	12.40	10.0	28.65	24.0
1.45	2.0	6.20	6.0	21.00	17.5	29.25	24.5
2.20	2.5	6.90	6.5	22.00	18.0	30.50	25.0
2.70	3.0	7.70	7.0	23.00	19.0		
3.20	3.5	8.45	7.5	24.00	20.0		

## Dodecen 2. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	3.45	3.5	7.15	7.0	24.15	19.5
0.75	0.5	3.95	4.0	7.90	7.5	24.90	20.5
1.20	1.0	4.45	4.5	8.65	8.0	26.00	22.0
1.45	1.5	5.20	5.0	9.15	8.5	27.15	23.5
1.95	2.0	5.70	5.5	11.35	10.0	28.10	24.0
2.45	2.5	6.15	6.0	22.10	18.0	29.20	24.5
2.95	3.0	6.60	6.5	22.90	18.5	30.15	25.0

Dodecen 3. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	4.20	4.0	8.65	8.0	29.10	21.0
0.83	0.5	4.95	4.5	9.15	8.5	30.50	21.5
1.20	1.0	5.45	5.0	10.15	9.0	33.00	22.5
1.70	1.5	5.95	5.5	23.00	18.0	34.75	23.0
2.20	2.0	6.45	6.0	24.00	18.5	39.00	24.5
2.70	2.5	7.00	6.5	25.15	19.0	41.00	25.0
3.20	3.0	7.50	7.0	26.50	20.0		
3.70	3.5	8.00	7.5	28.00	20.5		

Dodecen 4. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	5.65	4.0	13.00	9.0	28.50	16.5
1.00	0.5	6.15	4.5	20.00	12.5	40.00	22.0
1.90	1.0	6.65	5.0	20.15	13.0	42.00	23.0
2.85	1.5	7.15	5.5	22.50	13.5	45.50	24.0
3.25	2.0	7.75	6.0	23.50	14.5	47.00	24.5
3.90	2.5	8.55	6.5	24.75	15.0	49.00	25.0
4.25	3.0	9.75	7.0	25.50	15.5		
4.90	3.5	11.50	8.0	27.75	16.0		

Dodecen 5. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	5.40	3.5	20.00	13.5	51.50	21.0
0.90	0.5	6.15	4.0	30.00	14.0	53.50	22.0
1.45	1.0	6.90	4.5	33.50	15.0	57.00	23.0
2.20	1.5	7.65	5.0	37.00	16.0	60.00	23.5
2.90	2.0	8.65	5.5	38.00	16.5	63.50	24.0
3.65	2.5	9.90	6.0	41.50	17.0	67.00	24.5
4.45	3.0	11.35	6.5	50.50	20.5	71.00	25.0

## Dodecen 6. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	6.15	4.0	27.00	13.0	45.50	18.5
1.00	0.5	7.50	4.5	28.00	13.5	48.00	19.0
1.75	1.0	9.00	5.0	30.00	14.0	60.00	23.0
2.30	1.5	22.00	11.0	32.00	14.5	63.00	23.5
3.00	2.0	23.50	11.5	40.00	17.0	66.50	24.0
3.95	2.5	25.00	12.0	41.50	17.5	70.00	24.5
4.75	3.0	26.50	12.5	43.50	18.0	74.00	25.0

## Dodecen 7. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	7.00	4.0	27.50	12.5	50.00	19.5
0.85	0.5	8.75	4.5	29.00	13.0	63.50	23.5
1.50	1.0	10.75	5.0	31.00	14.0	67.50	24.0
2.45	1.5	12.85	5.5	34.00	14.5	71.50	24.5
3.40	2.0	23.00	11.0	42.50	17.5	75.50	25.0
4.40	2.5	24.50	11.5	47.00	18.5		
5.75	3.5	26.00	12.0	49.50	19.0		

## Dodecen 8. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	6.40	3.5	27.00	13.5	52.75	19.5
0.83	0.5	7.30	4.0	29.00	14.0	55.00	20.0
1.50	1.0	8.50	4.5	31.00	14.5	66.00	23.0
2.35	1.5	11.00	6.0	42.25	17.0	70.00	23.5
3.35	2.0	23.00	12.0	45.50	17.5	73.50	24.0
4.15	2.5	23.50	12.5	47.00	18.5	74.00	24.5
5.65	3.0	24.50	13.0	50.50	19.0	77.00	25.0

## Dodecen 9. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	7.15	3.0	30.00	10.5	68.00	22.0
0.90	0.5	8.85	3.5	44.00	15.0	71.00	22.5
1.85	1.0	10.65	4.0	47.00	16.0	72.00	23.0
2.90	1.5	20.15	7.0	49.50	17.0	75.00	23.5
4.00	2.0	23.50	9.0	51.00	17.5	76.50	24.5
5.65	2.5	26.25	10.0	53.00	18.0	80.00	25.0

Dodecen 10. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	8.75	3.0	34.50	11.0	72.50	22.0
0.85	0.5	10.50	3.5	44.50	14.5	75.50	22.5
1.50	1.0	22.50	8.0	46.50	15.0	76.50	23.0
3.25	1.5	26.00	9.0	48.50	15.5	77.50	23.5
5.00	2.0	28.25	9.5	52.00	16.5	80.00	24.0
6.75	2.5	30.00	10.0	54.00	17.0	84.00	25.0

Dodecen 11. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	11.25	3.0	32.25	10.5	72.00	21.5
1.00	0.5	23.00	7.5	44.00	14.0	74.50	22.0
2.00	1.0	25.75	8.5	46.00	14.5	76.50	23.0
4.25	1.5	28.75	9.0	48.00	15.0	80.00	23.5
6.50	2.0	29.50	9.5	50.50	15.5	84.00	24.0
8.75	2.5	30.85	10.0	53.00	16.5	88.50	25.0

Dodecen 12. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	9.75	3.0	31.50	10.5	67.00	20.0
1.00	0.5	22.00	8.0	34.00	11.0	70.50	21.0
2.15	1.0	23.50	8.5	43.50	14.0	74.50	22.0
3.65	1.5	25.00	9.0	46.50	14.5	88.00	24.5
6.60	2.0	27.00	9.5	49.00	15.0	90.50	25.0
7.65	2.5	29.00	10.0	52.75	16.0		

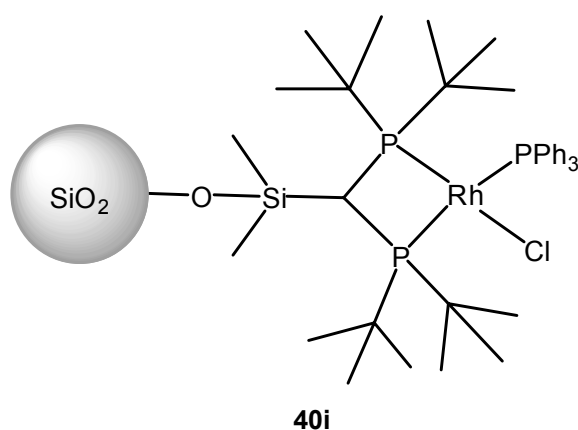
Dodecen 13. Zyklus (Umsatz: 100 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	11.00	3.0	36.50	10.5	70.00	20.5
1.25	0.5	23.00	8.0	45.50	14.5	73.50	21.0
2.50	1.0	26.50	8.5	48.50	15.0	89.50	24.5
4.15	1.5	29.50	9.0	51.50	15.5	93.00	25.0
6.85	2.0	31.50	9.5	53.00	16.0		
8.95	2.5	34.00	10.0	67.50	20.0		



### Immobilisierter Katalysator [Bis(diterbutylphosphanyl)methinyl]dimethylethoxysilan(triphenylphosphan)]-rhodium(I)chlorid (**40i**)

Nach **AAV 4.4.2** werden 31 mg (8 mg **40**, 0.01 mmol) **22i** in 5 ml Toluol mit 0.22 ml (1.00 mmol) Dodec-1-en (**41**), 0.10 ml (1.00 mmol) Cyclohex-2-en-1-on (**43**) bzw. 0.13 (1.00 mmol) 4-Bromstyrol (**45**) umgesetzt.



#### Messdaten des Katalysators **40i**

Dodecen (60°C, Umsatz: 80 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	9.50	3.0	55.00	11.5	137.50	17.5
4.25	0.5	13.50	4.0	59.50	12.0	143.00	18.0
6.00	1.0	24.50	6.5	66.00	13.0	156.50	18.5
6.83	1.5	28.75	7.5	72.50	13.5	174.00	19.5
7.75	2.0	34.00	8.5	78.00	14.0	199.00	20.0
8.50	2.5	46.00	10.0	95.00	15.5		

Cyclohexenon (60 °C, Umsatz: 50 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	27.50	3.0	57.50	6.5	97.00	10.0
7.00	0.5	31.25	3.5	63.86	7.5	106.0	10.5
16.00	1.0	37.50	4.0	69.15	8.0	114.5	11.0
19.50	1.5	44.00	4.5	76.33	8.5	125.0	11.5
21.25	2.0	48.66	5.0	84.75	9.0	136.0	12.0
23.75	2.5	51.00	5.5	91.00	9.5	151.0	12.5

Bromstyrol (60 °C, Umsatz: 32 %)

Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]	Zeit [h]	H <sub>2</sub> -Verbrauch [ml]
0.00	0.0	45.00	2.5	65.00	5.0	90.75	7.5
25.00	0.5	48.00	3.0	69.25	5.5	101.00	8.0
35.00	1.0	52.25	3.5	73.50	6.0		
38.50	1.5	55.90	4.0	77.75	6.5		
42.00	2.0	59.50	4.5	84.50	7.0		

## 5. Literaturverzeichnis

1. (a) P. T. Anastas, J. Warner. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press, Oxford **1998**; (b) R. A. Sheldon. *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1233.
2. G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1987**, *3*, 805.
3. B. Cornils, W. A. Herrmann, *Applied Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, *2. Aufl.*, Bd. *1 bis 3*.
4. W. S. Knowles, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2096; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1998 (b) R. Noyori, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2008 (c) K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **2002**, *114*; 2126. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2024.
5. (a) J. H. Clark, *Supported Reagents in Organic Reactions*, VCH, Weinheim, **1994**; (b) J. Schwarz, V. P. W. Böhm, M. G. Gardiner, M. Grosche, W. A. Herrmann, W. Heringer, G. Raudaschl-Sieber, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1773.
6. B. Meunier, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1411; F. Bedioui, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 39; P. Battioni, R. Iwanejko, D. Mansuy, T. Mlodnicka, J. Poltowicz, F. Sanchez, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *109*, 91.
7. K. D. Behringer, J. Blümel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1814.
8. C. Merckle, J. Blümel, *Chem. Mat.* **2001**, *13*, 3617.
9. C.-J. Liu, S.-G. Li, W.-Q. Pang, C.-M. Che, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 7364.
10. J. Blümel, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2112.
11. J. J. Berzelius, zitiert von G. M. Schwab in *Katalyse*, MacMillans, London, **1935**.
12. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **1997**.
13. J. Blümel, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5050; K.D. Behringer, J. Blümel, *Chem. Commun.* **1996**, 653.
14. J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1711.
15. W. S. Knowles, M. J. Sabacky, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 1445.
16. L. Horner, H. Siegel, H. Buthe, *Angew. Chem.* **1968**, *80*, 1034; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1968**, *7*, 942.

17. L. Horner, H. Winkler, A. Rapp, A. Mentrup, H. Hoffmann, P. Beck, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 2, 161.
18. T. P. Dang, H. B. Kagan, *Chem. Commun.* **1971**, 481; H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6429.
19. T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 481; T. P. Dang, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 6429.
20. W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 2567; B. D. Vineyard, W. S. Knowles, M. J. Sabacky, G. L. Bachman, D. J. Weinkauff, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 5946.
21. A. N. Collins, G. N. Sheldrake, J. Crosby, *Chirality in Industry*, John Wiley & Sons, Chichester, **1992**, 37.
22. (a) A. Miyashita, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ito, T. Souchi, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7934, (b) A. Miyashita, H. Takaya, T. Souchi, R. Noyori, *Tetrahedron* **1984**, 40, 1245.
23. (a) L. A. van der Veen, M. D. K. Boele, F. R. Bregman, P. C. J. Kamer, P. W. N. M. Van Leeuwen, K. Goubitz, J. Fraanje, H. Schenk, C. Bo, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 120, 11616; (b) C. P. Casey, G. T. Whiteker, M. G. Melville, L. M. Petrovich, J. A. Gavney Jr., D. R. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5535.
24. P. W. N. M. Van Leeuwen, J. N. H. Reek, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 2741.
25. L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen* **1995**, VCH Verlag, Weinheim.
26. P. Dierkes, P. W. N. M. Van Leeuwen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1999**, 1519.
27. Y. Yakuma, N. Imaki, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 379, 27.
28. (a) M. Čapka, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **1977**, 7, 347; (b) T. Okano, T. Kobayashi, H. Konishi, J. Kiji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 2675.
29. U. Deschler, P. Kleinschmitt, P. Panster, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 237; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 236.
30. M. G. L. Petrucci, A. K. Kakkar, *Chem. Mater.* **1999**, 269.
31. T.-S. Chou, C.-H. Tsao, S. C. Hung, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 4329; M. Journal, N. Terence, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 409, 163.
32. T. S. Chou, C.-H. Tsao, S. C. Hung, *J. Organomet. Chem.* **1986**, 312, 53.
33. G. Tsiavaliaris, S. Haubrich, C. Merckle, J. Blümel, *Synlett* **2001**, 391.
34. M. Bogza, T. Oeser, J. Blümel, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3383.

35. A. B. Burg, R. I. Wagner, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75.
36. T. Imamoto, *Pure Appl. Chem.* **1993**, 65, 655; T. Oshiki, T. Onozawa, T. Kusumoto, K. Sato, T. Imamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5244.
37. (a) L. McKinstry; T. Livinghouse, *Tetrahedron* **1995**, 51, 7655; (b) A. Longeau, S. Durand, A. Spiegel, P. Knochel, *Tetrahedron Asymmetry* **1997**, 8, 987.
38. (a) K. Bourumeau, A. C. Gaumont, J.M. Denis, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1923; (b) K. Bourumeau, A. C. Gaumont, J.M. Denis, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 205.
39. M. Leautey, G. C. Deliencourt, P. Jubault, X. Pannecoucke, J.-C. Quirion, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 9237.
40. (a) M. Ohff, J. Holz, M. Quirnbach, A. Börner, *Synthesis* **1998**, 1391; (b) J. M. Brunel, B. Faure, M. Maffei, *M. Coord. Chem. Rev.* **1998**, 178, 665; (c) Oliver Herd, *Dissertation* **1999**, Universität-Gesamthochschule Wuppertal.
41. M. R. Ebden, N. S. Simpkins, D. N. A. Fox, *Tetrahedron* **1998**, 54, 12923.
42. H. Brisset, Y. Gourdel, P. Pellon, M. Le Corre, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4523.
43. A. Abiko, S. Masmune, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 5517.
44. F. H. Jardine, *Prog. Inorg. Chem.* **1981**, 28, 63.
45. (a) E. Lindner, T. Salesch, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 628, 151; (b) J. Rankin, A. C. Benyei, A. D. Poole, D. J. Cole-Hamilton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3771; (c) J. Grobe, R. Martin, G. Huttner, Zolnai, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, 607, 79.
46. J. Chatt, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 4735.
47. T. Soós, B. L. Bennett, D. Rutherford, L. P. Barthel-Rosa, J. A. Gladysz, *Organometallics* **2001**, 20, 3079.
48. C. Merckle, S. Haubrich, J. Blümel, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 627, 44.
49. G. H. Wagner, C. O. Strother, Br. Patent, **1952**, 670, 617.
50. U. Gessner, A. Heesing, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 2593.
51. C. Bianchini, H. M. Lee, A. Meli, F. Vizza, *Organometallics* **2000**, 19, 849.
52. B. Witulski, T. Stengel, J. M. Fernández-Hernández, *Chem. Commun.* **2000**, 1965.
53. Q. Jiang, Y. Jiang, D. Xiao, . Cao, X. Zhang, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 110.
54. W. Li, Z. Zhang, D. Xiao, X. Zhang, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 3489.

55. A. Gosberg, Dissertation **2000**, Universität Bochum.
56. M. Falcon, E. Farnetti, N. Marsich, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 629, 187.
57. (a) H. Yang, H. Gao, R. J. Angelici, *Organometallics* **2000**, 19, 622; (b) K. Inoguchi, S. Sakuraba, K. Achiwa, *Synlett* **1992**, 169; (c) M. Ostermeier, J. Prieß, G. Helmchen, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 625; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 612.
58. M. Gauss, A. Seidel, P. Torrence, P. Heymanns, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, New York, **1996**, vol. 1, 104.
59. C. D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, B. Cornils, *Applied homogeneous catalysis with organometallic compounds: a comprehensive handbook in two volumes*, vol. 1, VCH, Weinheim, Basel **1996**.
60. D. Vogt, in *Applied Catalysis with Organometallic Compounds* (Eds.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **2002**, 2. Aufl., Bd. 1, 240.
61. J. A. Gladysz, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 1319.
62. A. N. Ajjou, H. Alper, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1466.
63. (a) M.-A. Guillevic, C. Rocaboy, A. M. Arif, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *Organometallics* **1998**, 17, 707; (b) D. Rutherford, J. J. J. Juliette, C. Rocaboy, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *Catalysis Today* **1998**, 1268, 1.
64. J. J. J. Juliette, I. T. Horváth, J. A. Gladysz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 109, 1682.
65. M. Wende, R. Meier, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 11490.
66. C. Bliefert, *Umweltchemie*, Verlag Chemie, Weinheim **1995**, 188.
67. S. Westernacher, J. Blümel, H. Kisch, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 109, 169.
68. R. Chen, R. P. J. Bronger, P. C. J. Kamer, P. W. N. M Van Leeuwen, J. N. H. Reek, *J. Am. Chem. Soc.* 125, **2004**, 14557.
69. G. Blumenthal, *Academie Spectrum*, **1991**, 7, 38.
70. M. Bartók, G. Szöllösi, Á. Mastalir, I. Dékány, *J. Mol. Catal. A* **1996**, 139, 227.
71. D. Bradley, *Chem. in Britain* 3, **2000**, 22; G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Hrsg.): *Preparation of Solid Catalysts*, Wiley-VCH, **1999**, 405.
72. P. I. Coupar, P.-A. Jaffrès, R. E. Morris, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 2183.
73. R. B. Merrifield, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 801; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 247, 799.

74. S. J. Fritschel, J. J. H. Ackermann, T. Keyser, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **44**, **1979**, 3152.
75. Y.-S. Fu, S. J. Yu, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 451; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 437.
76. K. Polborn, K. Severin, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1687.
77. B. Cornils, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1709; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1575.
78. I. W. Davies, L. Matty, D. L. Hughes, P. J. Reider, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10139.
79. H.-U. Blaser, B. Pugin, *Chiral Reactions in Heterogeneous Catalysis*, Plenum Press, New York, **1995**, 33.
80. F. R. Hartley, *Supported Metal Complexes*, D. Reidel Publishing, Dordrecht, Holland, **1985**; J. M. Thomas, T. Maschenmeyer, B. F. G. Johnson, D. S. Shephard, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *141*, 139.
81. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **359**, **1992**, 710; J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. E. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
82. A. Corma, *Chem. Rev.* **1997**, 2373; A. Corma, V. Fornes, F. Rey, *adv. Mater.* **2002**, *14*, 71.
83. F. Fandos, A. Otero, A. Rodriguez, M. J. Ruiz, P. Terreros, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2968; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *40*, 2884.
84. F. J. Karol, G. L. Karapinka, C. Wu, A. W. Dow, R. N. Johnson, W. L. Carrick, *J. Polym. Sci. A1* **1972**, *10*, 2621.
85. M. Schnellbach, F. H. Köhler, J. Blümel, *J. Organomet. Chem.* **520**, **1996**, 227.
86. E. Lindner, T. Schneller, F. Auer, H. A. Mayer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2288; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2154.
87. E. Lindner, T. Schneller, H. A. Mayer, H. Bertagnolli, T. S. Ertel, W. Hörner, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 1524.
88. E. Lindner, A. Bader, H. A. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **1991**, *598/599*, 235.
89. K. D. Behringer, J. Blümel, *J. Liquid Chromatogr.* **1996**, *19*, 2753.
90. T. Posset, F. Rominger, J. Blümel, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 586.
91. K. Malagu, P. Guérin, J.-Cl. Guillemin, *Synlett* **2002**, 316.

92. S.-G. Shyu, S. W Cheng, D.-L. Tzou, *Chem. Commun.* **1999**, 2337.
93. B. Pugin, M. Müller, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals III*, Elsevier Science Publishers, **1993**, 107.
94. J. A. Osborn, F. H. Jardine, J. F. Young, G. Wilkinson, *Inorg. Phys. Theor.* **1966**, 335, 1711.
95. K. Fagnou, M. Lautens, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 26; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 26.
96. (a) C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart **1993**, 3. Aufl., 279; (b) R. J. Deeth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 3711.
97. J. A. Osborn, F. H. Jardine, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 1574.
98. S. Montelatici, A. van der Ent, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1054.
99. C. Daniel, N. Koga, J. Han, X. Y. F. K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 3773.
100. (a) J. Halpern, C. S. Wong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 629; (b) R. E. Hamon, S. K. Gupta, D. J. Brown, *Chem. Rev.* **1973**, 629.
101. S. B. Duckett, C. L. Newell, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10548.
102. H. Gao, R. J. Angelici, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6937.
103. H. Gao, R. J. Angelici, *Organometallics* **1999**, 18, 989.
104. T. Besler, M. Stöhr, A. Pfaltz, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8720.
105. (a) C. Merckle, J. Blümel, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 584; (b) C. Merckle, J. Blümel, *Topics in Catalysis* **2005**, 34, 5.
106. H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH, Weinheim **1992**.
107. C. P. Slichter, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance*, Springer, Berlin, **1980**.
108. M. Klessinger, *Physikalische Organische Chemie*, Band I, VCH, Weinheim, **1982**.
109. J. Mason, *Solide State Nucl. Magn. Reson.* 2, **1993**.
110. R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions*, Oxford University Press, Oxford, **1994**.



111. E. O. Stejskal, J. D. Memory, *High Resolution NMR in the Solid State - Fundamentals of CP/MAS*, Oxford University Press, **1994**.
112. (a) A. E. Berger, N. J. Clayden, *Chemica Scripta* **1998**, 28, 211; (b) J. Herzfeld, A. E. Berger, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 6021.
113. (a) A.-R. Grimmer, A. Kretschmer, V. C. Cajipe, *Magn. Reson. Chem.* **1997**, 35; (b) J. Blümel, M. Herker, W. Hiller, F. H. Köhler, *Organometallics* **1996**, 15, 3474.
114. E. Breitmaier, W. Voelter, *Carbon-13 NMR-Spectroscopy*, VCH, Weinheim **1987**.
115. (a) C. A. Fyfe, Y. Zhang, P. Aroca, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3252. (b) S. P. Brown, H. W. Spiess, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 4125.
116. A. Pines, M. G. Gibby, J. S. Waugh, *J. Chem. Phys.* **1973**, 59, 569.
117. S. R. Hartmann, E. L. Hahn, *Phys. Rev.* **1962**, 128, 20242.
118. S. Hayashi, K. Hayamizu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, 64, 685.
119. G. Wu, R. E. Wasylshen, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 6138.
120. G. E. Maciel, *Science* **1984**, 226, 282.
121. J. Blümel, *Nachrichten aus der Chemie* **2006**, 54, 632.
122. A. Lesage, L. Duma, D. Sakellariou, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5747.
123. R. Benn, A. Rufinska, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 861.
124. K. D. Behringer, *Dissertation*, TU München, **1997**, 17.
125. H. J. Emeléus, H. G. Heal, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1698.
126. Holleman, Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **1995**, 101, 908.
127. (a) M. T. Reetz, G. Mehler, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4047; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3889. (b) I. V. Komarov, A. Börner, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 1237; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1197.
128. T. F. Bates, S.A. Dandekar, J. J. Longlet, K.A. Wood, R.D. Thomas, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 595, 87.
129. V. Ravindar, H. Hemling, H. Schumann, J. Blum, *J. Synth. Commun.* **1992**, 22, 84.
130. K. D. Behringer, *Diplomarbeit*, TU München, **1994**.

131. (a) J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799; (b) B. J. Dunne, R. B. Morris, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 653.
132. E. B. Bauer, F. Hampel, J. A. Gladysz, *Organometallics* **2003**, *22*, 5567.
133. E. C. Ashby, R. Gurumurthy, R. W. Ridehuber, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5832.
134. (a) M. A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **1998**. (b) I. Ojima in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Eds.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, Chichester, **1998**, 1687.
135. C. Merckle, *Dissertation*, Universität Heidelberg, **2002**.
136. (a) R. Appel, K. Geisler, H.-F. Schöler, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 648; (b) H. H. Karsch, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.* **1979**, *34*, 1178; (c) A. A. Bahson, J. A. Osborn, C. Voelker, *Organometallics*, **1982**, *1*, 114.
137. F. Piestert, R. Fetouaki, M. Bogza, T. Oeser, J. Blümel, *Chem. Commun.* **2005**, 1481.
138. A. W. Verstuyft, J. H. Nelson, L. W. Cary, *Inorg. Chem.* **1976**, 732; J. Zhou, Y-S. Kye, G. S. Harbison, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 8392.
139. H. H. Karsch, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.* **1979**, *34*, 1171.
140. N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH Weinheim, **1988**.
141. G. Hoge, H.-P. Wu, W. S. Kissel, D. A. Pflum, D. J. Greene, J. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 5966.
142. F. Eisenträger, A. Göthlich, I. Gruber, H. Heiss, C. A. Kiener, C. Krüger, J. U. Notheis, F. Rominger, G. Scherhag, M. Schultz, B. F. Straub, M. A. O. Volland, P. Hofmann, *New J. Chem.* **2003**, *27*, 540.
143. K. Adrianow, *Chem. Zentralblatt* **1939**, *110 II*, 48.
144. N. Lewanzik, T. Oeser, J. Blümel, J. A. Gladysz, *J. Mol. Catal. A* **2006**, *254*, 20.
145. H. P. Lane, C. A. McAuliffe, R. G. Pritchard, *Acta Crystallogr. Sect. Cryst. Struct. Commun.* **1992**, 2002.
146. T. W. Greene, P. G. Wuts, *Protective Groups in Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1991**.
147. H. Brisset, Y. Gourdel, P. Pellon, M. Le Corre, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 4523.
148. C. Darcel, E.D. Kalun, R. Merdes, D. Moulin, N. Riegel, S. Thorimbert, J. P. Genet, S. Juge, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 333.
149. K. Eichele, R. E. Wasylshen, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 3108.

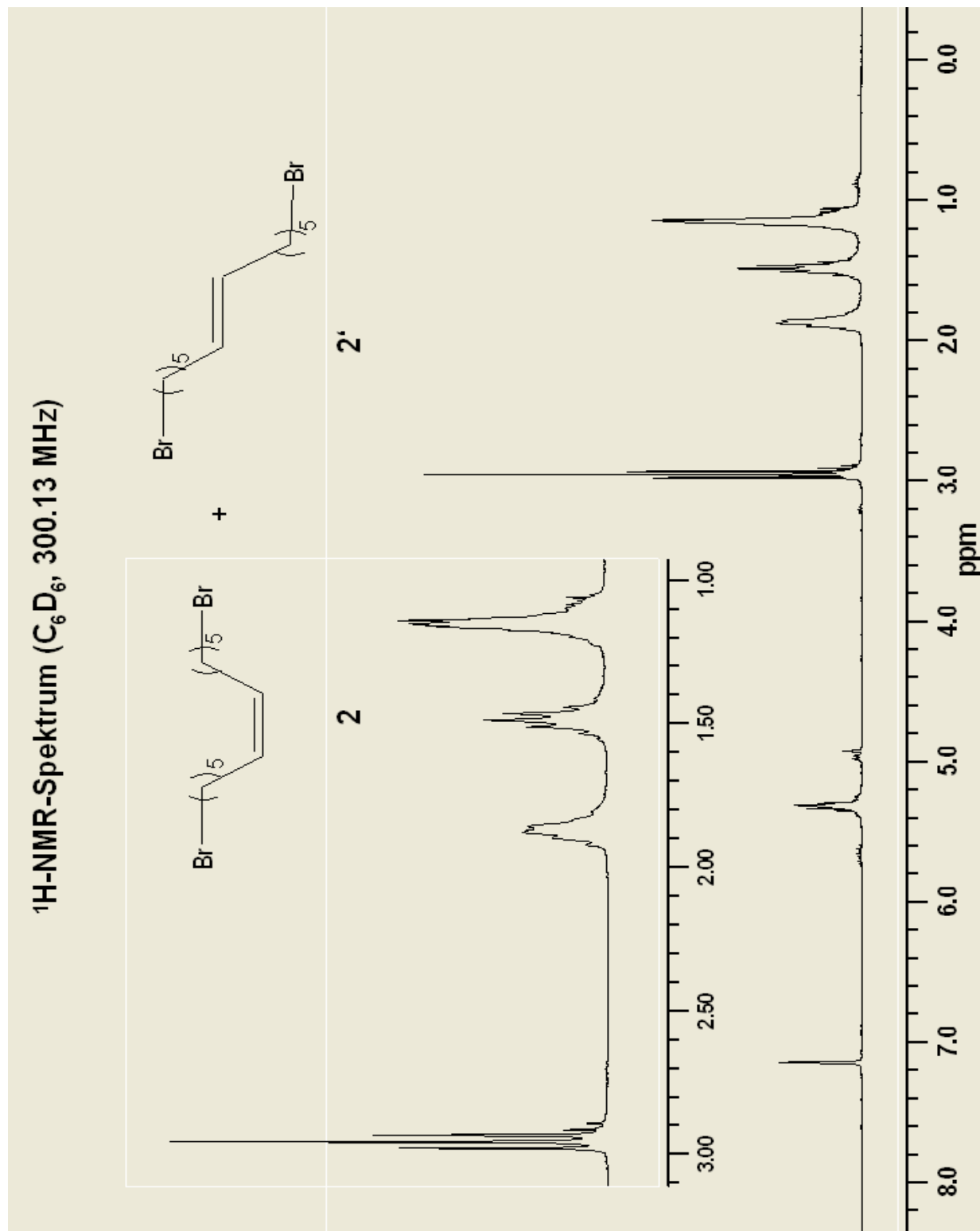
150. M. D. Lumsden, K. Eichele, R. E. Wasylishen, T. S. Cameron, J. F. Britten, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11129.
151. D. L. Bryce, G. M. Bernard, M. Gee, M. D. Lumsden, K. Eichele, R. E. Wasylishen, *Can. J. Anal. Sci. Spect.* **2001**, *46*, 46.
152. M. H. Sherwood, in "Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance", eds. D. M. Grant, R. K. Harris, Wiley, Chichester **1996**, Vol. 2, 1322.
153. S. D. D. Laws, H.-M. L. Bitter, A. Jerschow, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3224; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3096.
154. U. Schubert, K. Rose, *Trans. Met. Chem.* **1989**, 293.
155. J. A. Osborn, G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **1967**, *10*, 67.
156. D. R. Eaton, S. R. Suart, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 4170.
157. A. R. Sanger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, *2*, 137.
158. D. E. Hendriksen, A. A. Oswald, G. B. Ansell, S. Leta, R. V. Kastrup, *Organometallics* **1989**, *8*, 1153.
159. K. W. Chiu, H. S. Rzepa, R. N. Sheppard, G. Wilkinson, W.-K. Wong, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *1*, 809.
160. B. Richter, A. L. Spek, G. v. Koten, B.-J. Deelman, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3945.
161. F. Piestert, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, **2005**,
162. J. Sommer, Y. Yang, D. Rambow, J. Blümel, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7561.
163. P. Pellon, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 4451.
164. F. M. De Rege, D. K. Morita, K. C. Ott, W. Tumas, R. D. Broene, *Chem. Commun.* **2000**, 1797.
165. C. Mürmann, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1997**, 137.
166. C. Merckle, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg **1999**, 59.
167. A. Harthun, R. Kadyrov, R. Selke, J. Bargon, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1155; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 1103.
168. R. H. Grubbs, L. C. Kroll, E. M. Sweet, *J. Macromol. Sci.* **1973**, *A7*, 1047.
169. B. Fichte (Herausgeber), *Organikum*, Verlag Chemie, Weinheim, **1993**, *19. Aufl.*, 659.
170. P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim **1990**, 26.
171. Microcal(TM) Origin® V6.0, **1991-1999**, Northampton, USA.
172. MestReC V.4.8.6, NMR Data Processing Made Easy, **1996-2005**.

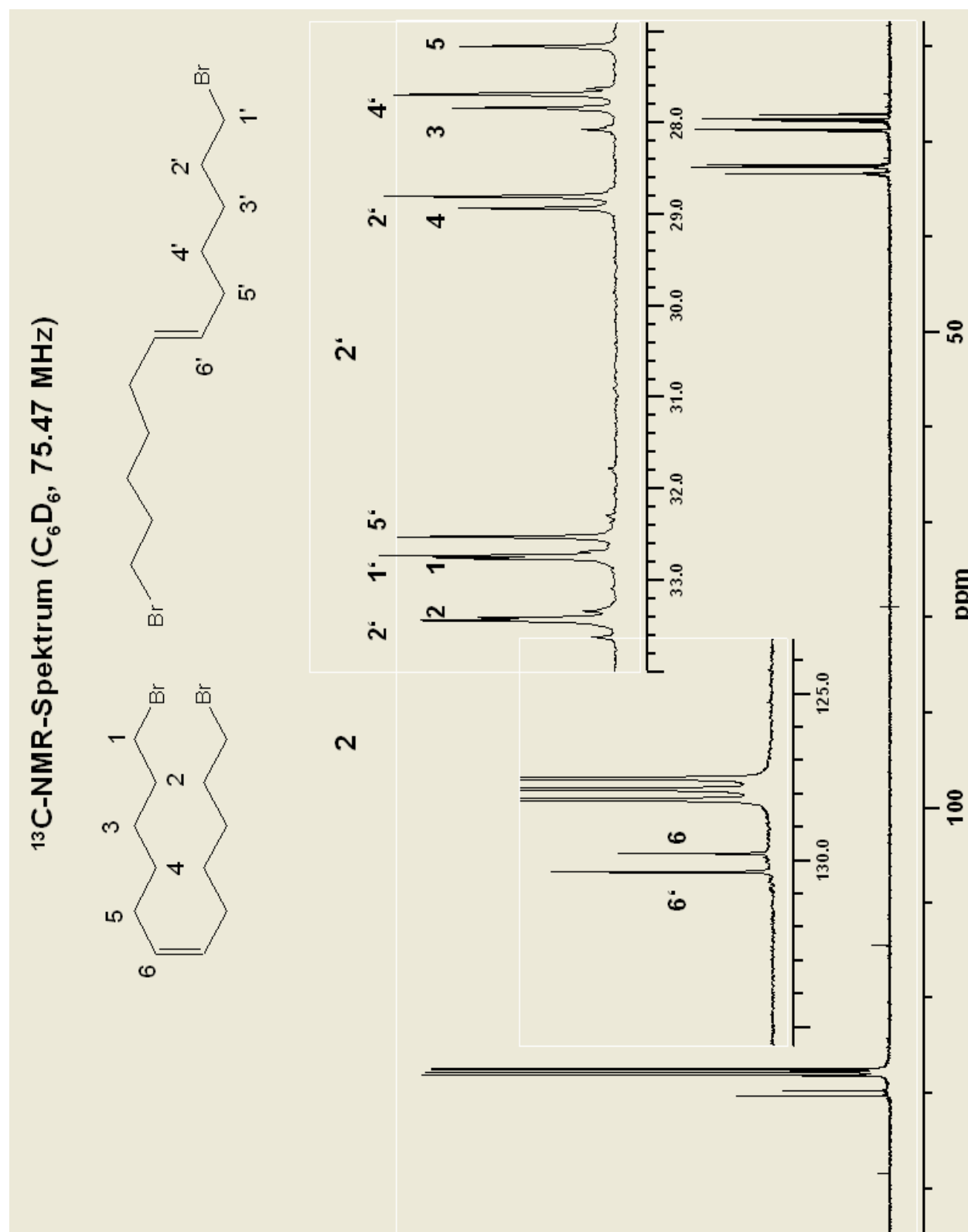
173. J. Gross, *Mass Spectrometry*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, **2004**, 2. Aufl.
174. SMART, SAINT: Bruker AXS, Inc. 5465 East Cheryl Parkway, Madison, Wisconsin **2001**, 53711.
175. SADABS V2.03: G. M. Sheldrick, Bruker Analytical X-ray Division, Madison, Wisconsin **2001**.
176. SHELXTL V6.2: Bruker AXS, Madison, Wisconsin **2001**, 53711.
177. SHELXTL V6.12: G. M. Sheldrick, Bruker Analytical X-ray Division, Madison, Wisconsin **2001**.
178. ORTEP-3 V1.073, L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1997**, 30, 565.
179. Mercury V1.4.1, CCDC **2001-2005**, UK.
180. SCHAKAL 99, Kristallographisches Institut der Universität Freiburg, **1999**.
181. WinRay32 V2.0, Rainer Soltek, Heidelberg.
182. P. H. M. Budzelaar, J. A. van Doorn, N. Meijboom, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1991**, 110, 420.
183. R. Fetouaki, A. Seifert, M. Bogza, J. Blümel, *Inorg. Chim. Acta*, in press.

## 6 Anhang

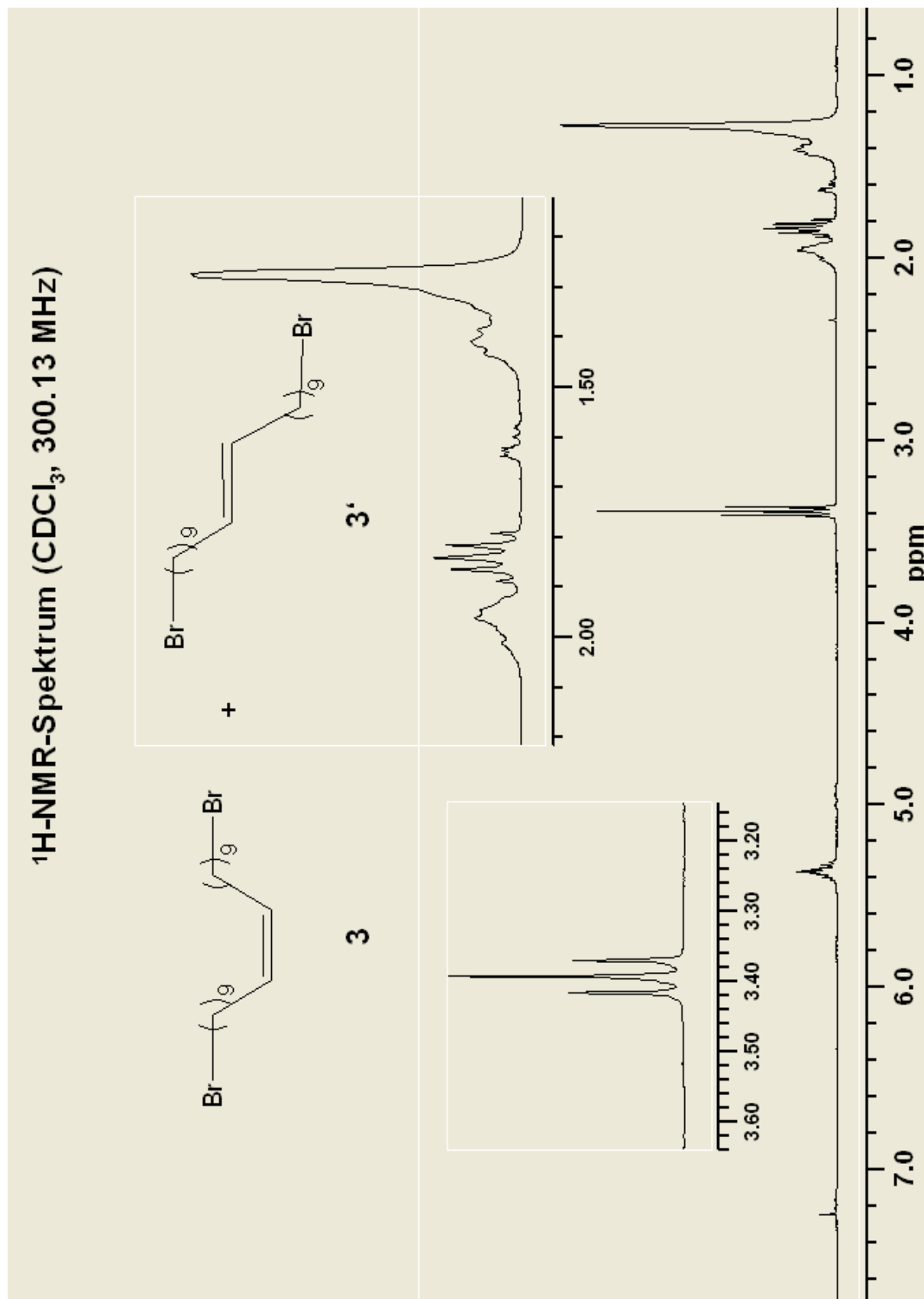
### 6.1 Spektrenanhang

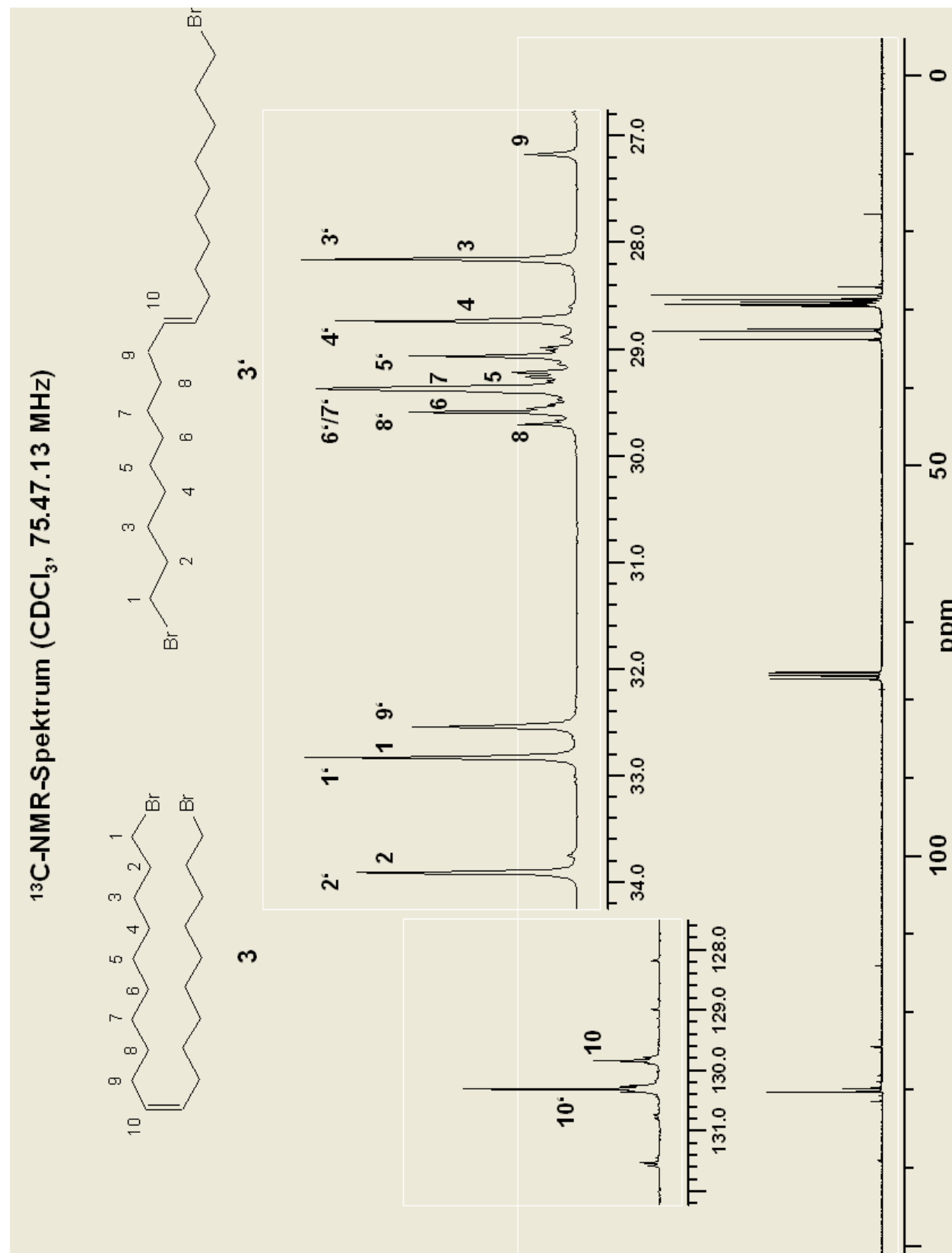
#### 6.1.1 Verbindung 2 bzw. 2'





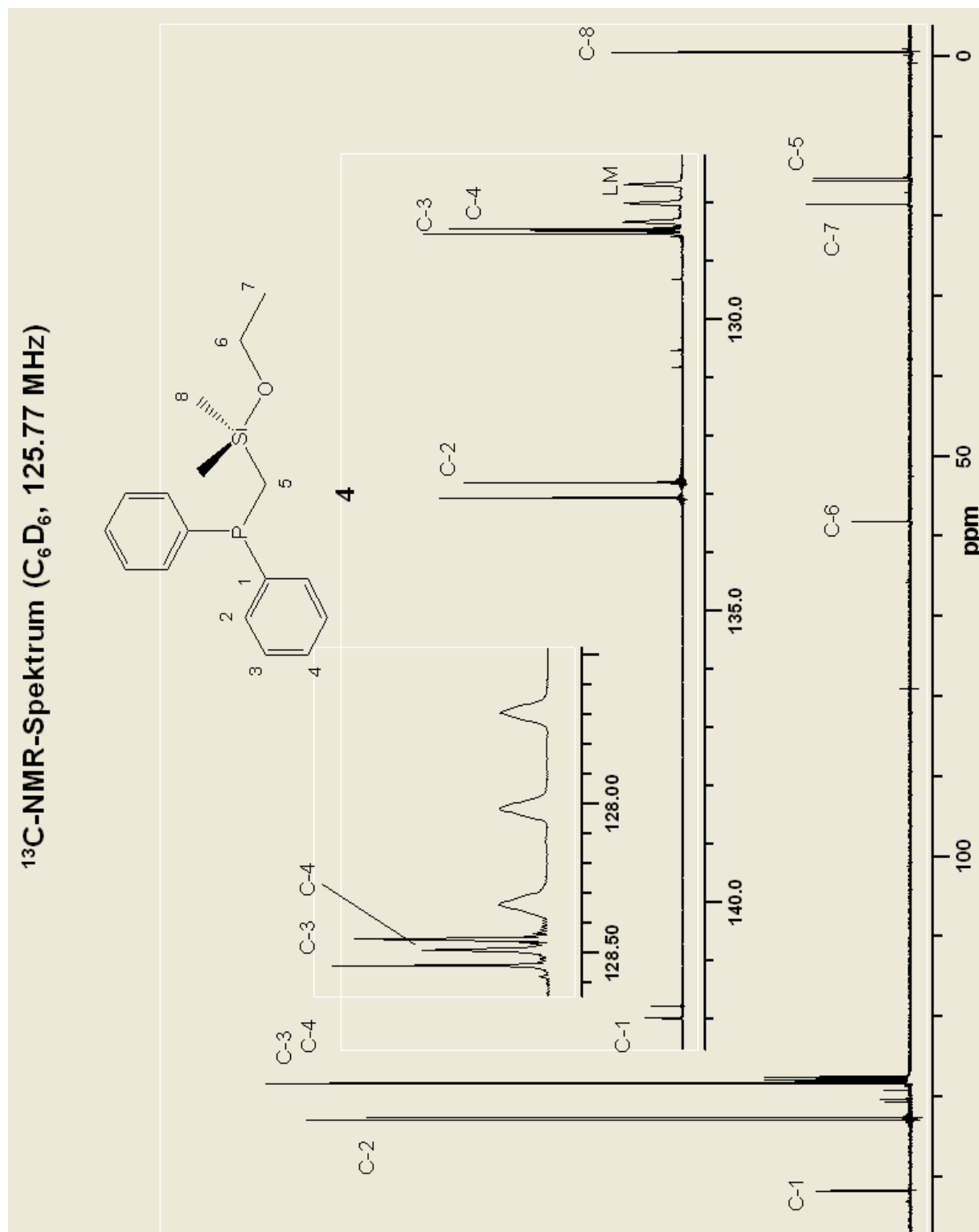
## 6.1.2 Verbindung 3 bzw. 3'

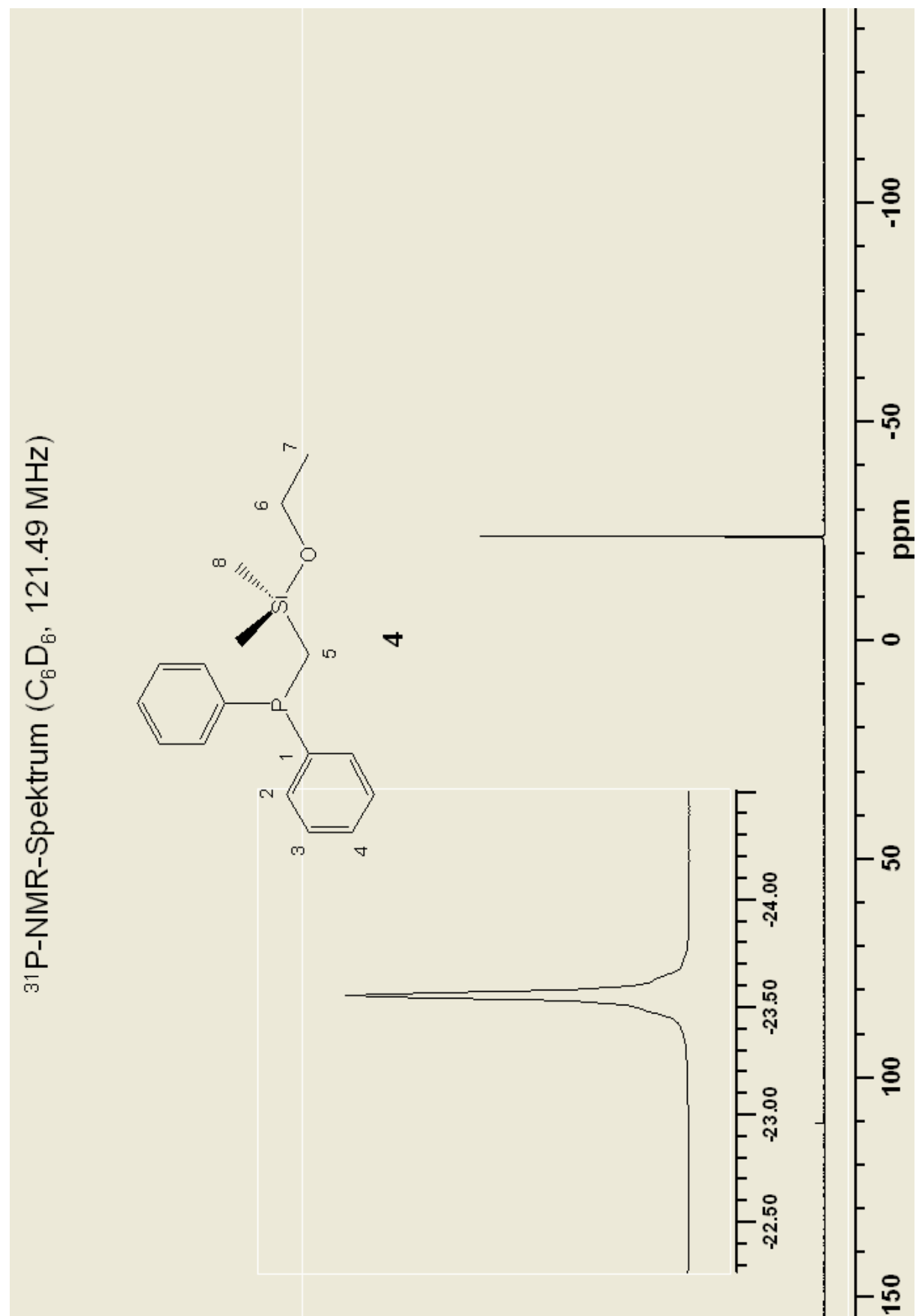




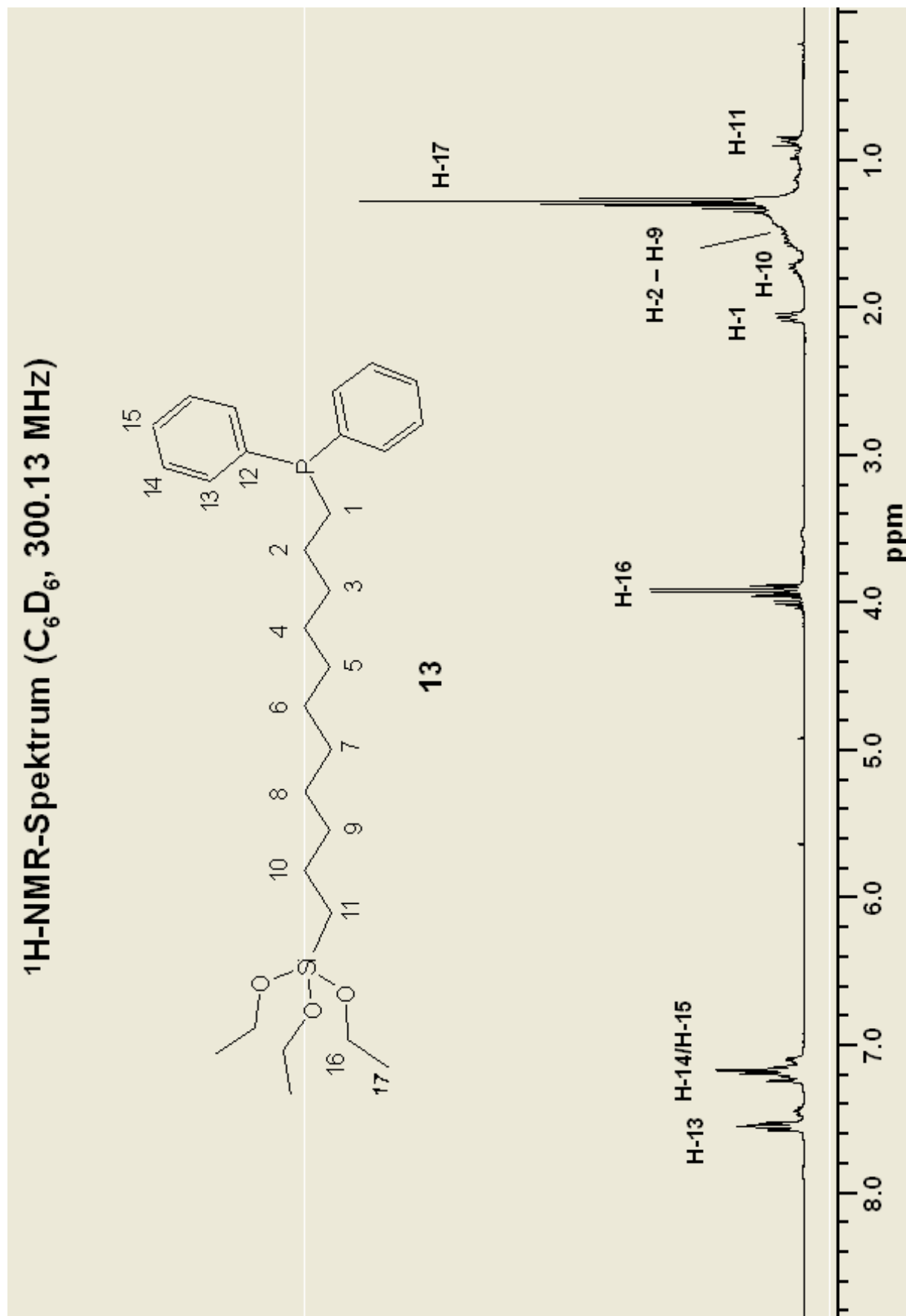


## 6.1.3 Verbindung 4

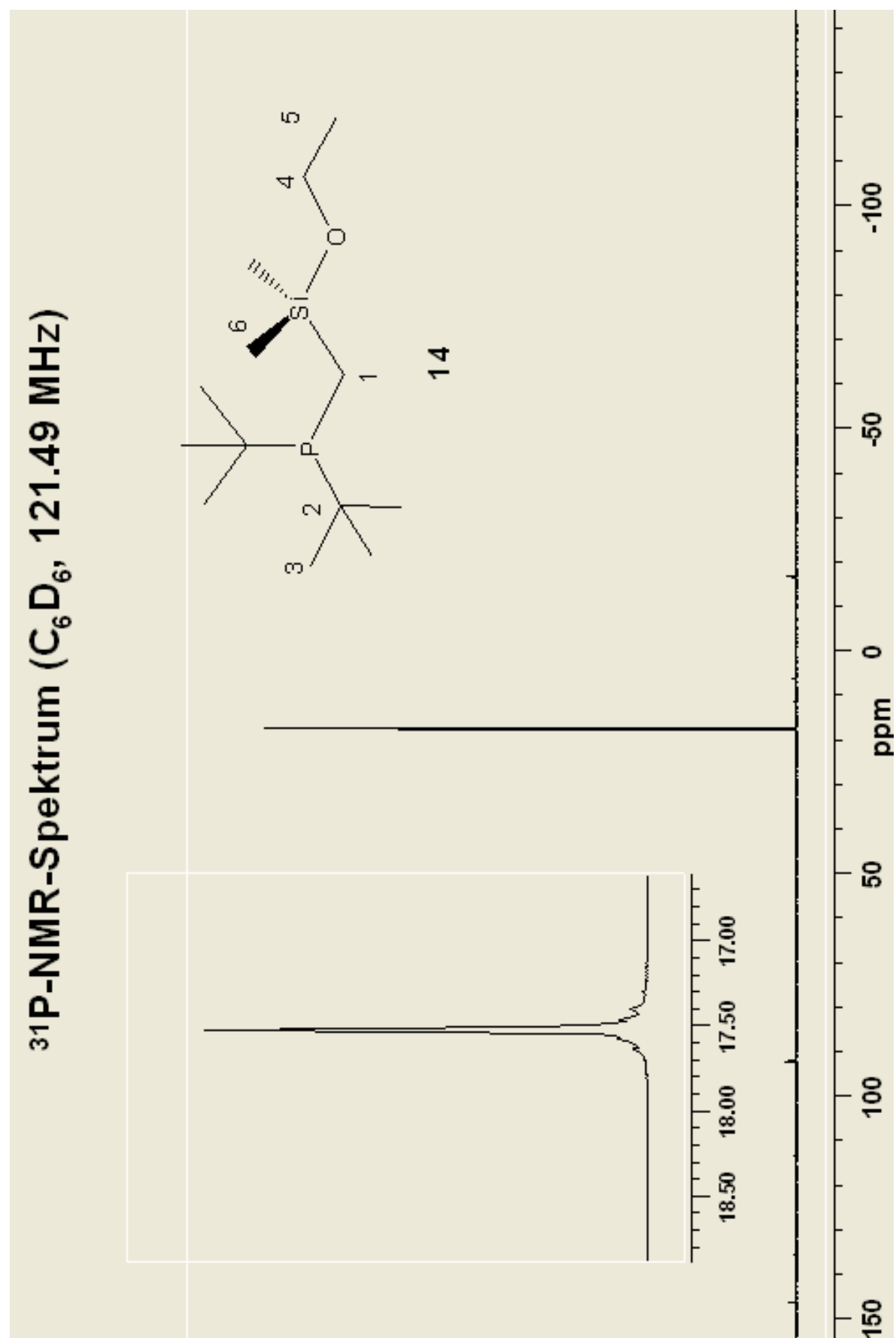




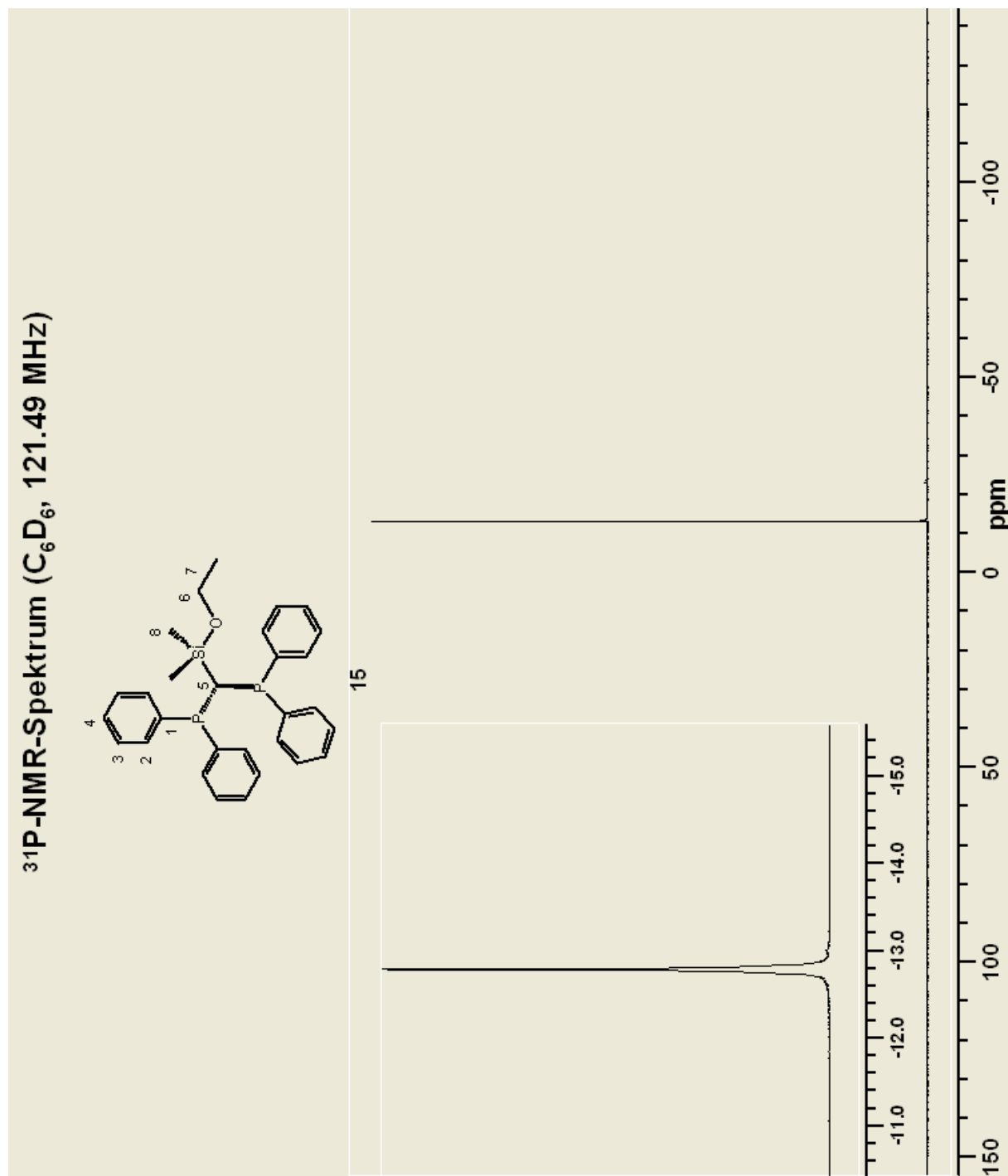
## 6.1.4 Verbindung 13

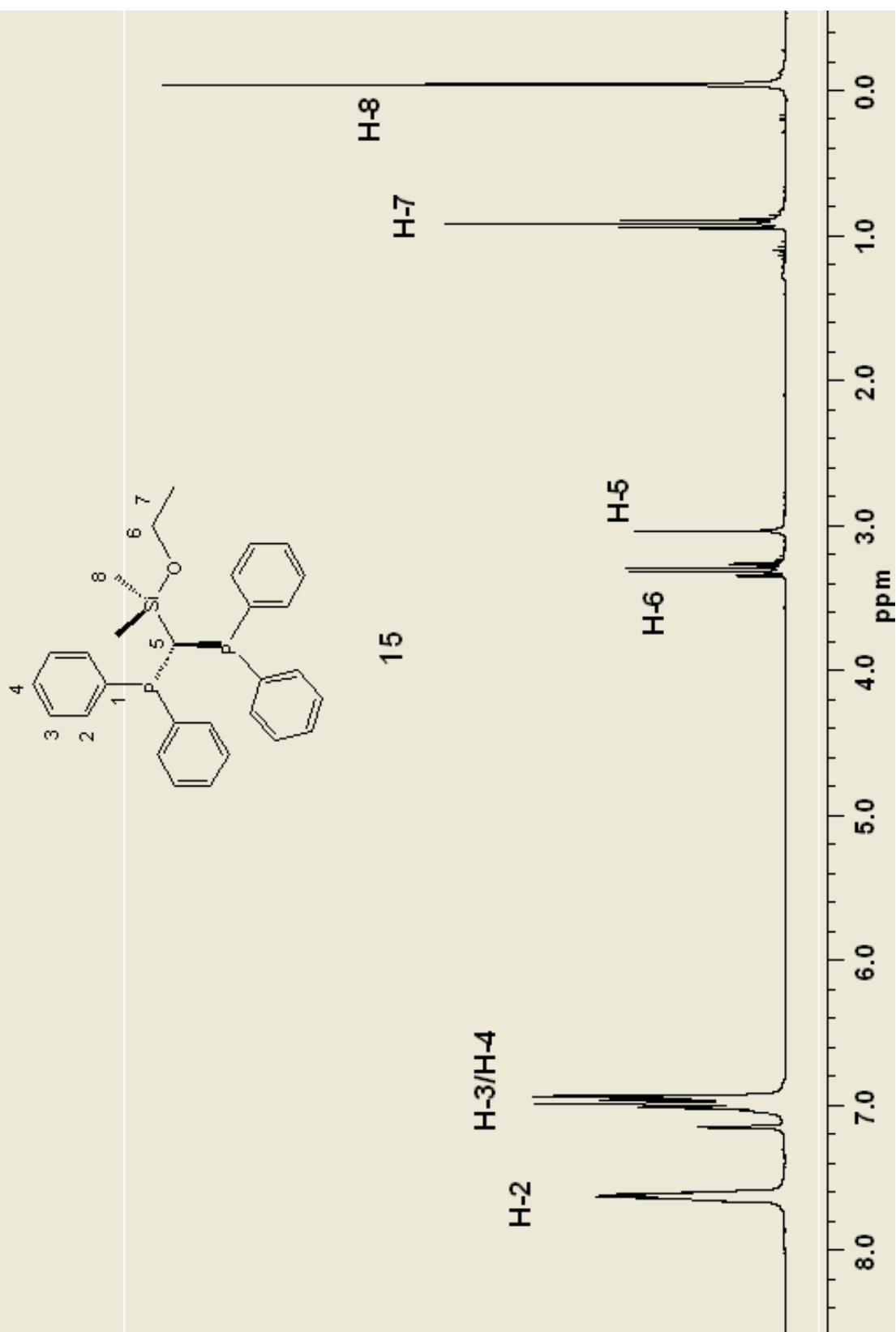


## 6.1.5 Verbindung 14

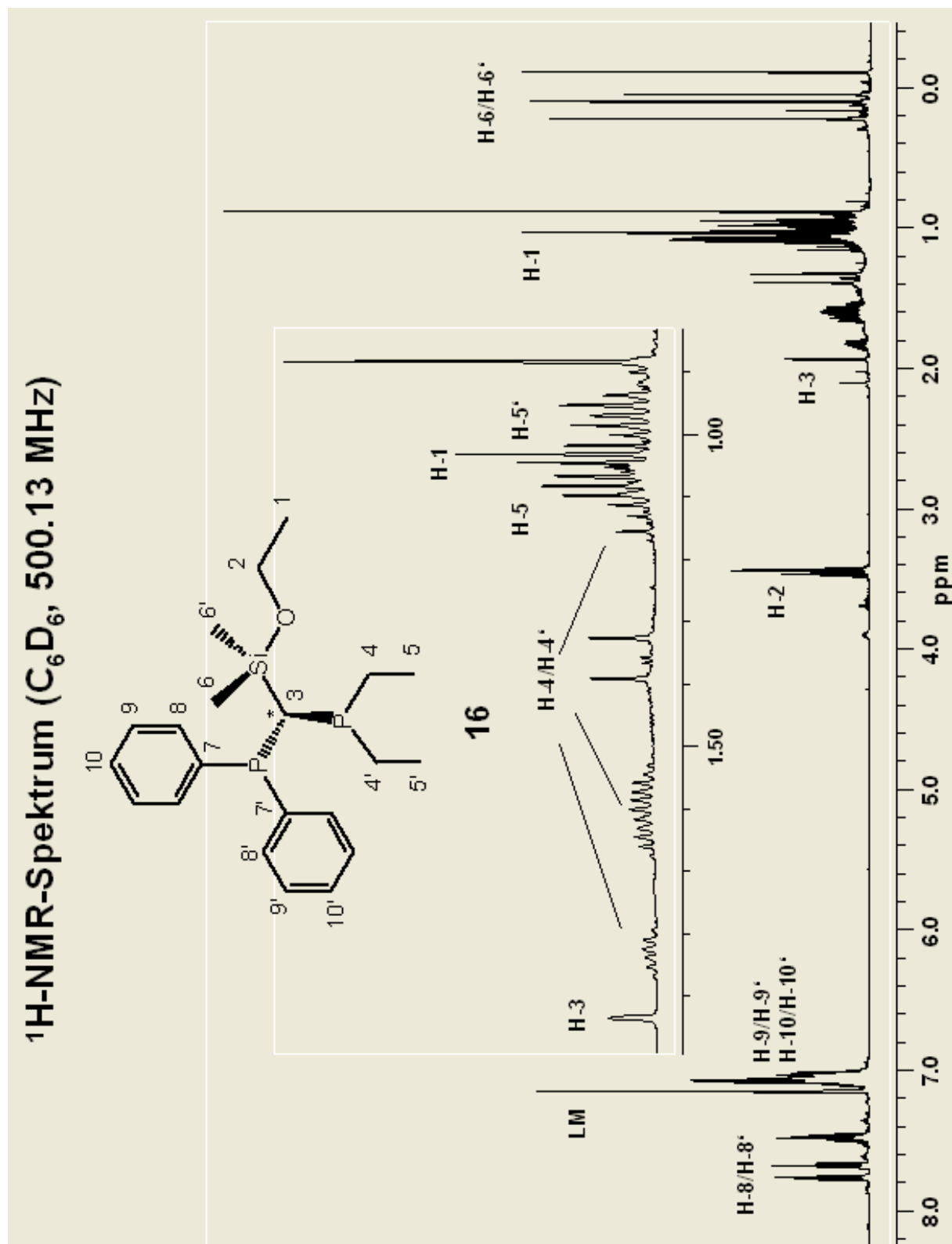


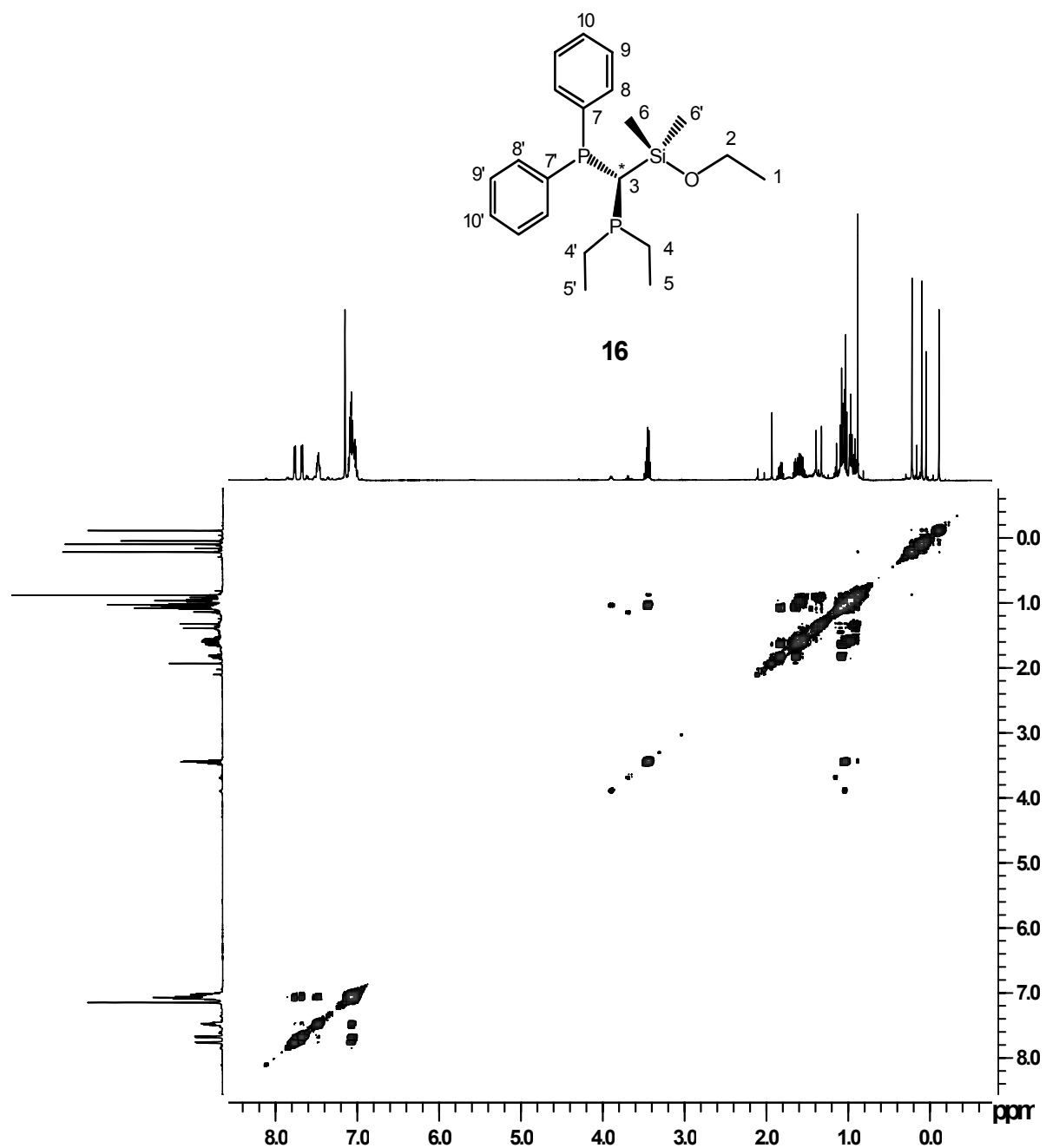
## 6.1.6 Verbindung 15



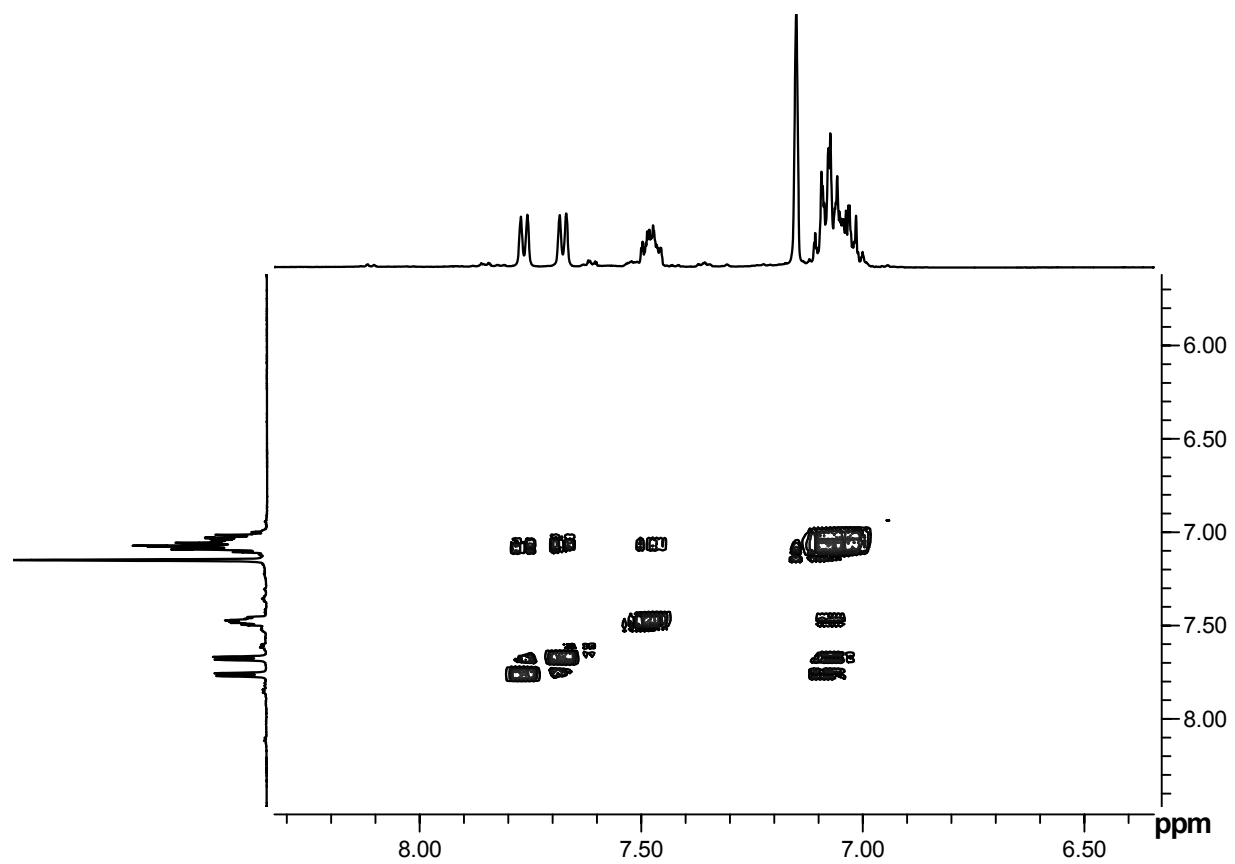
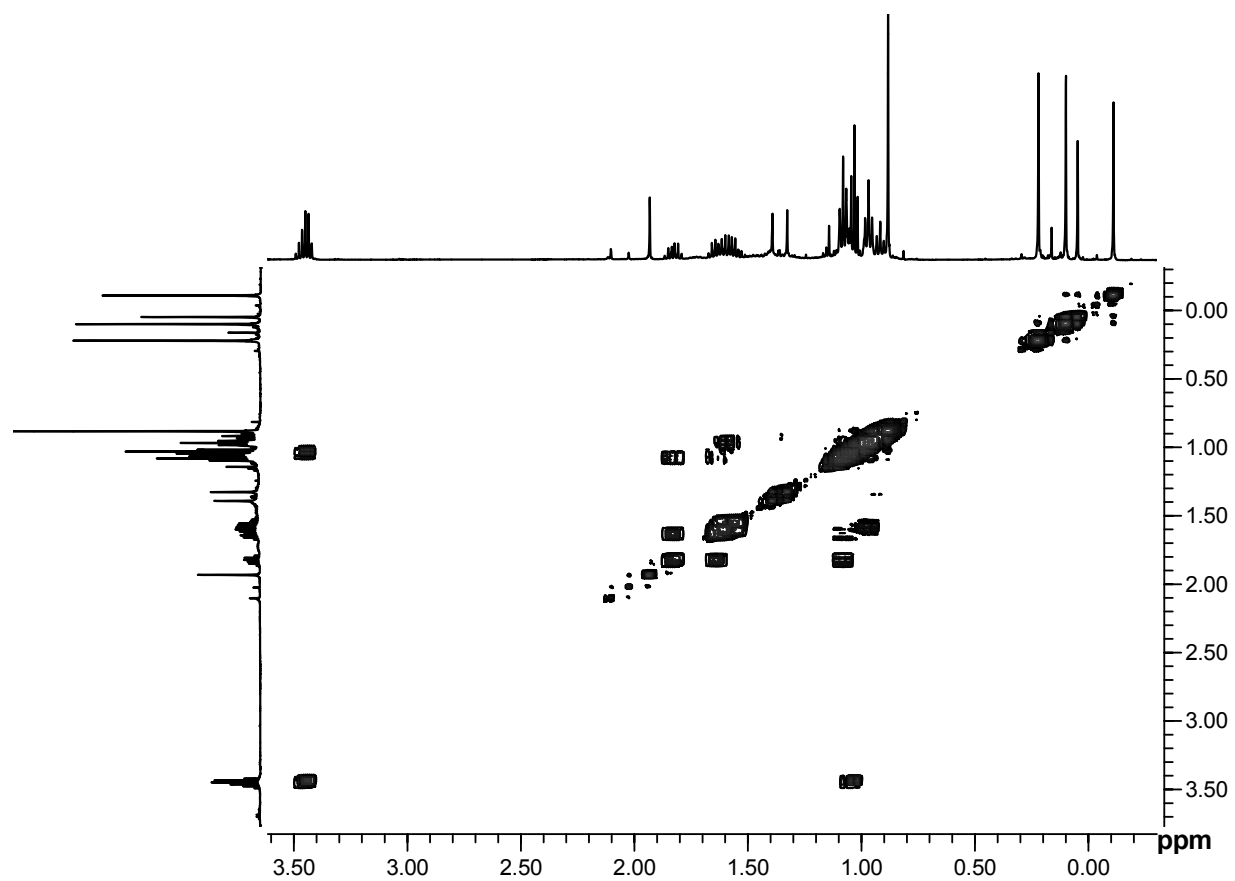
**$^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 250.13 MHz)**

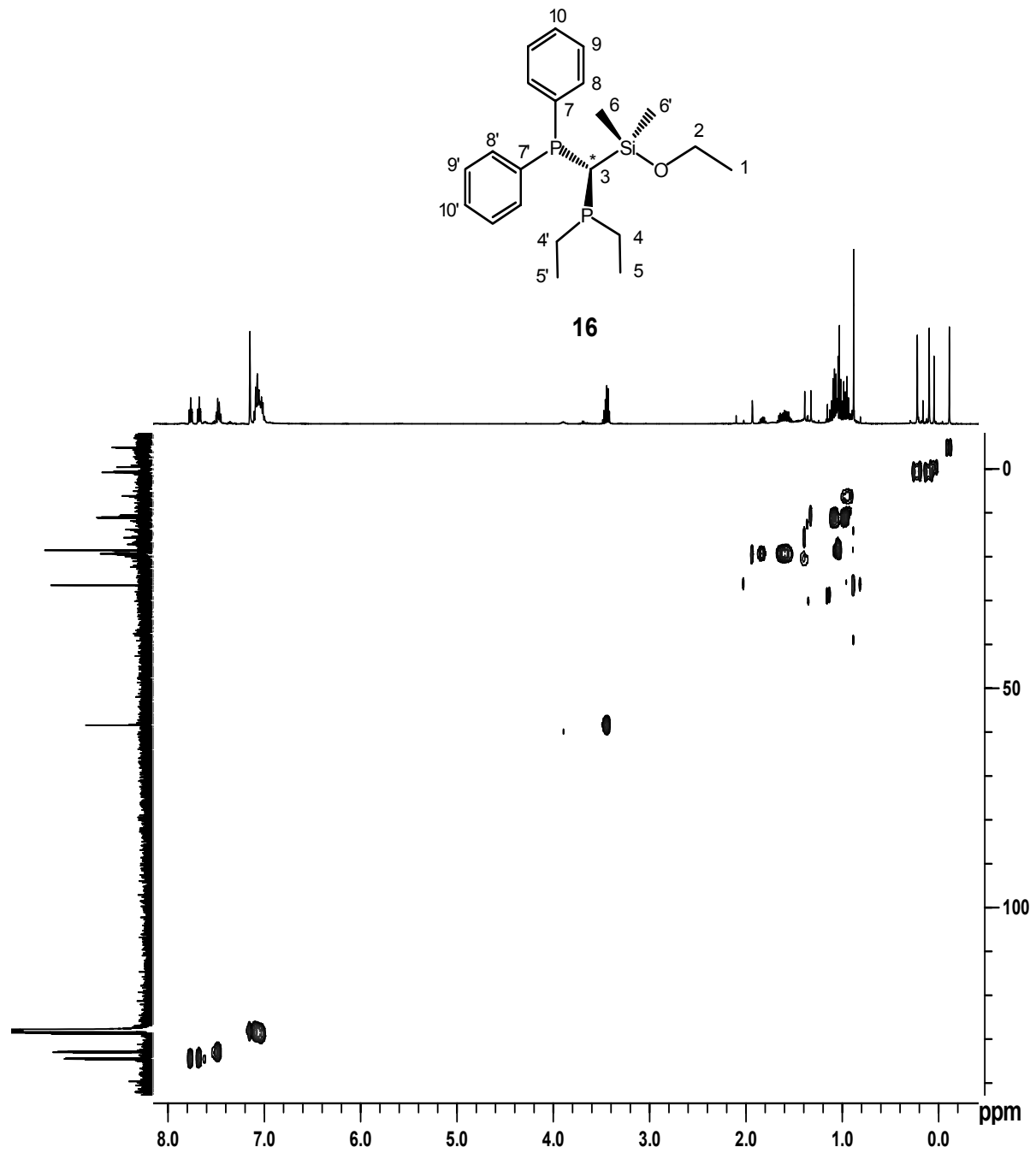
## 6.1.7 Verbindung 16

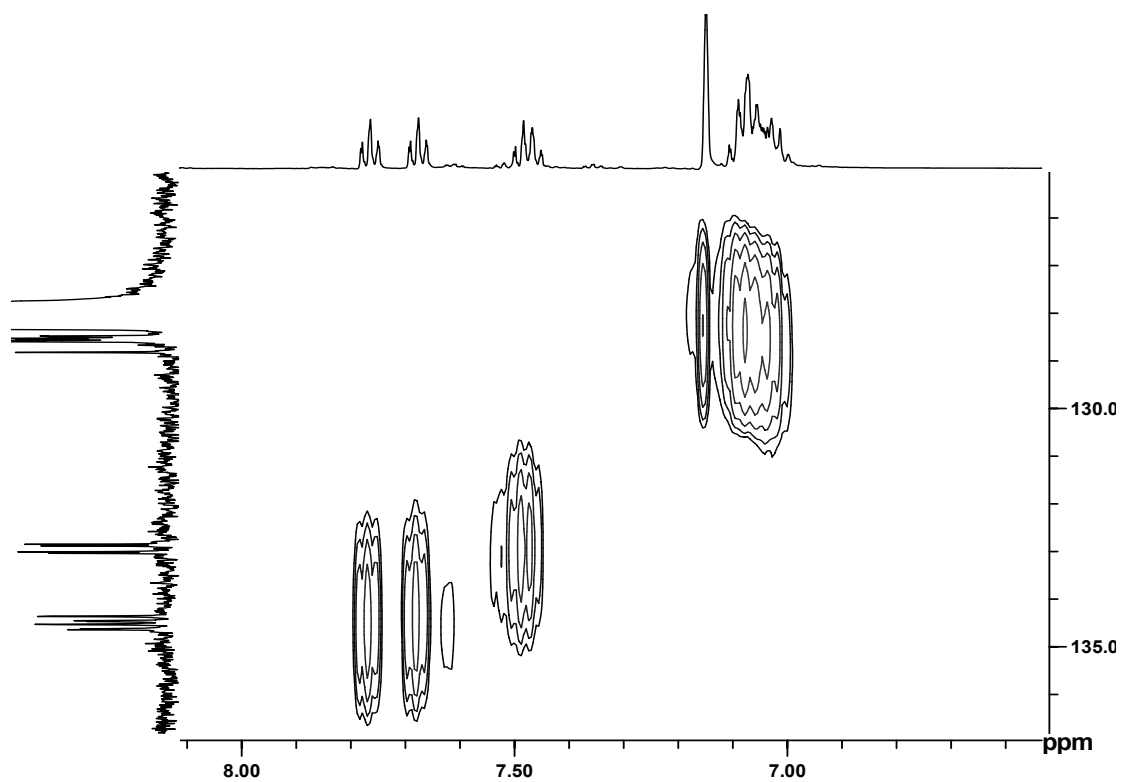
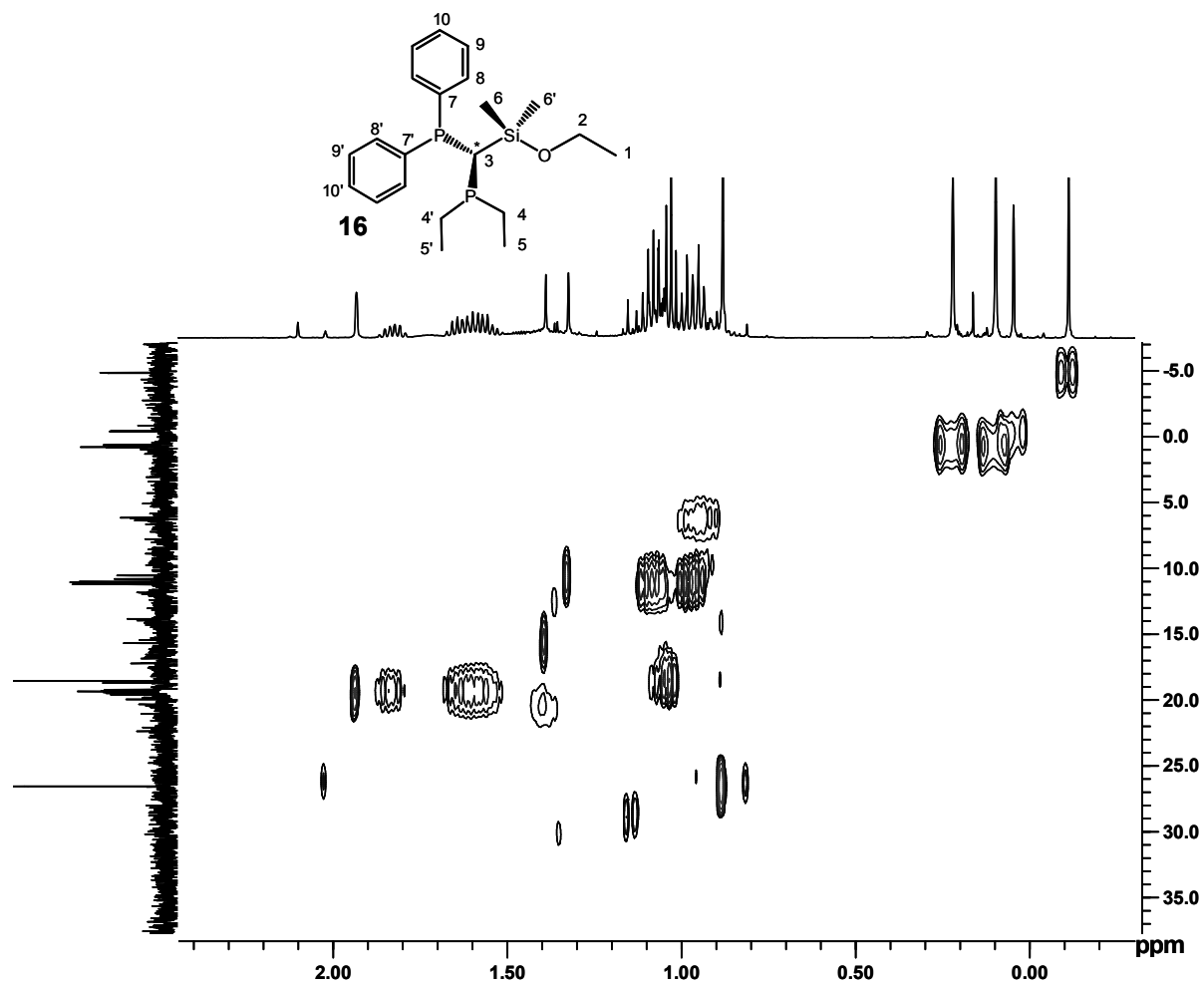


$^1\text{H}\{\text{P}\}, ^1\text{H}\{\text{P}\}$ -DQF-COSY-NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.13 MHz)

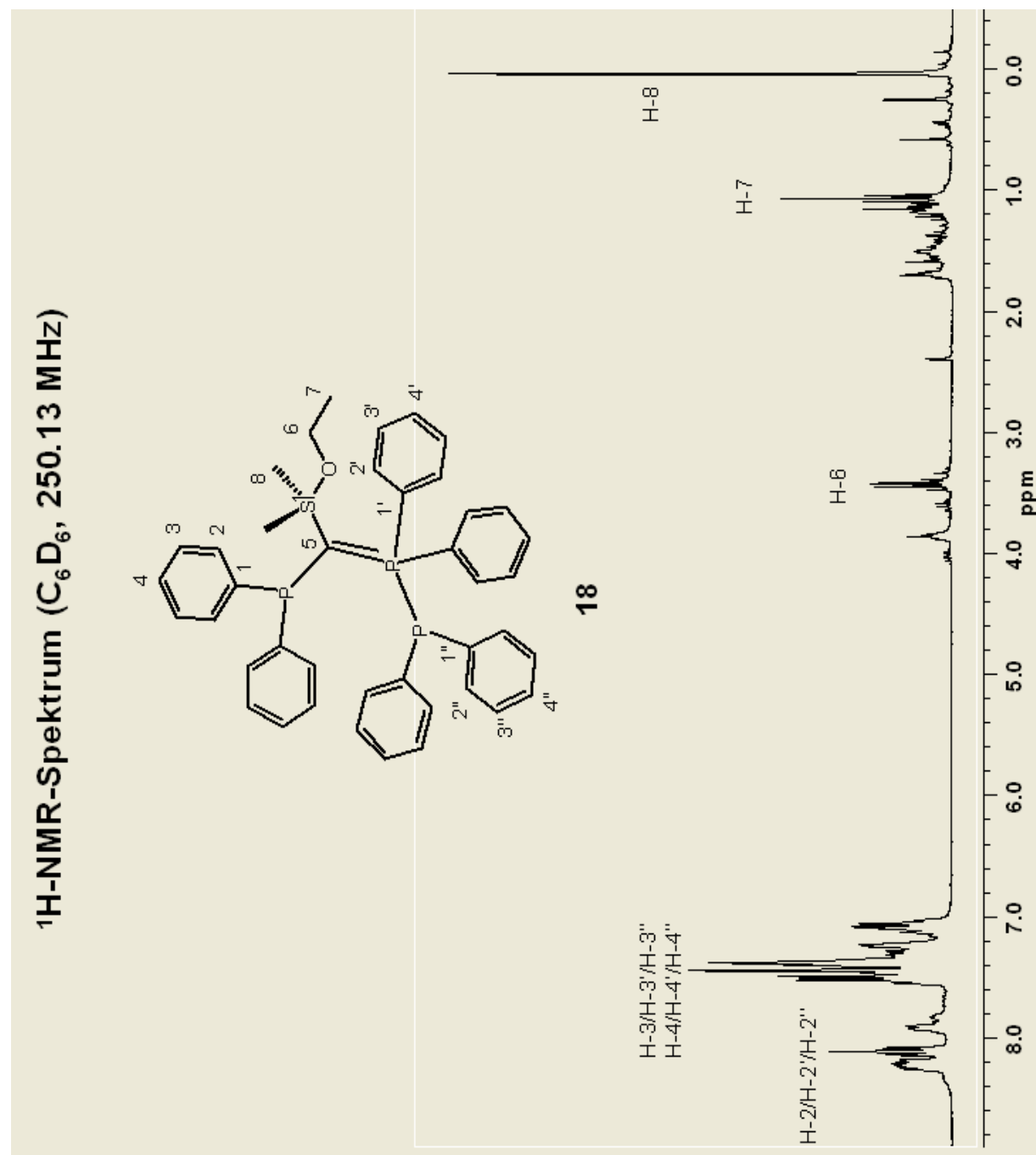


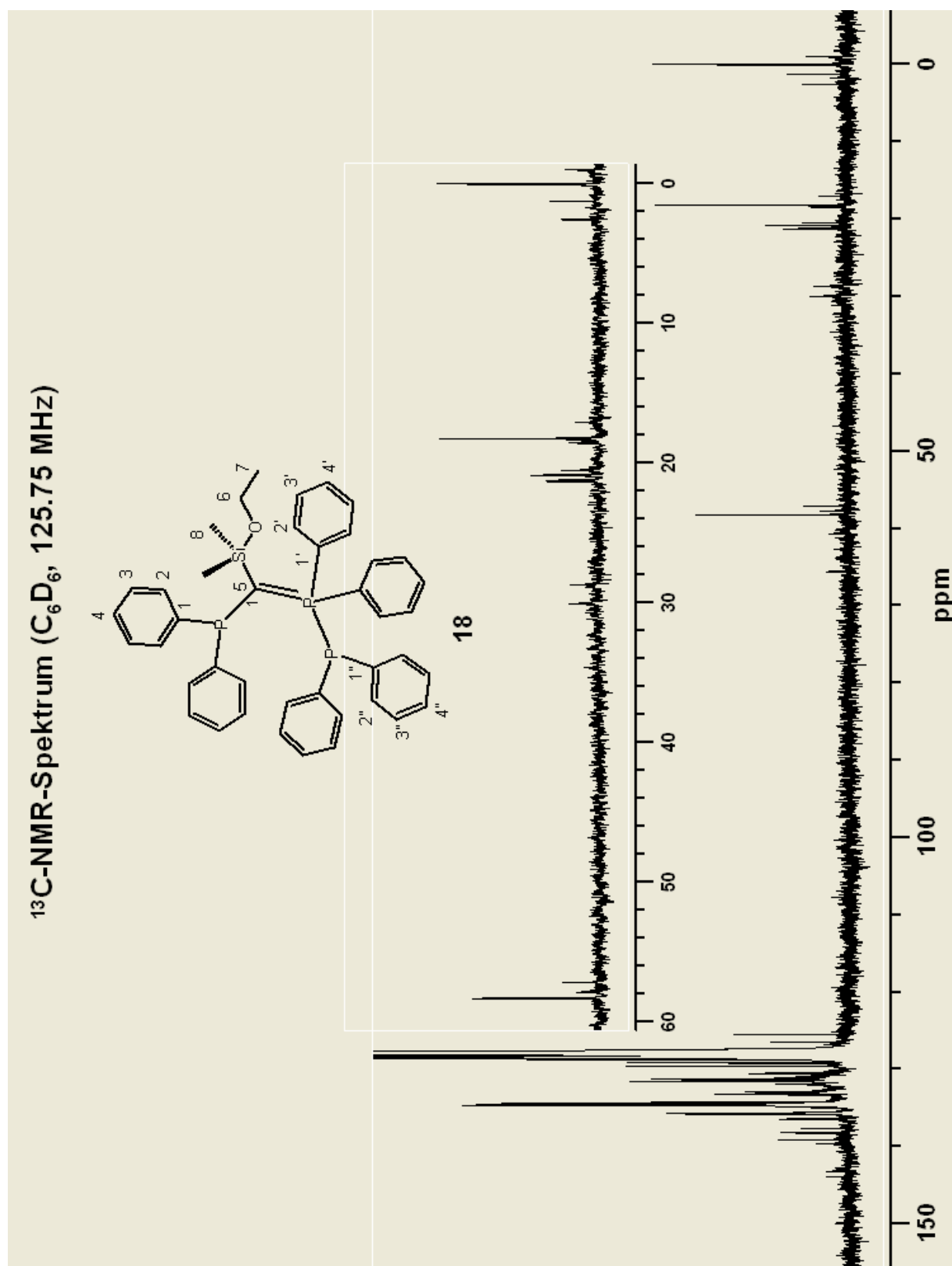


$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.13 MHz, 125.77 MHz)

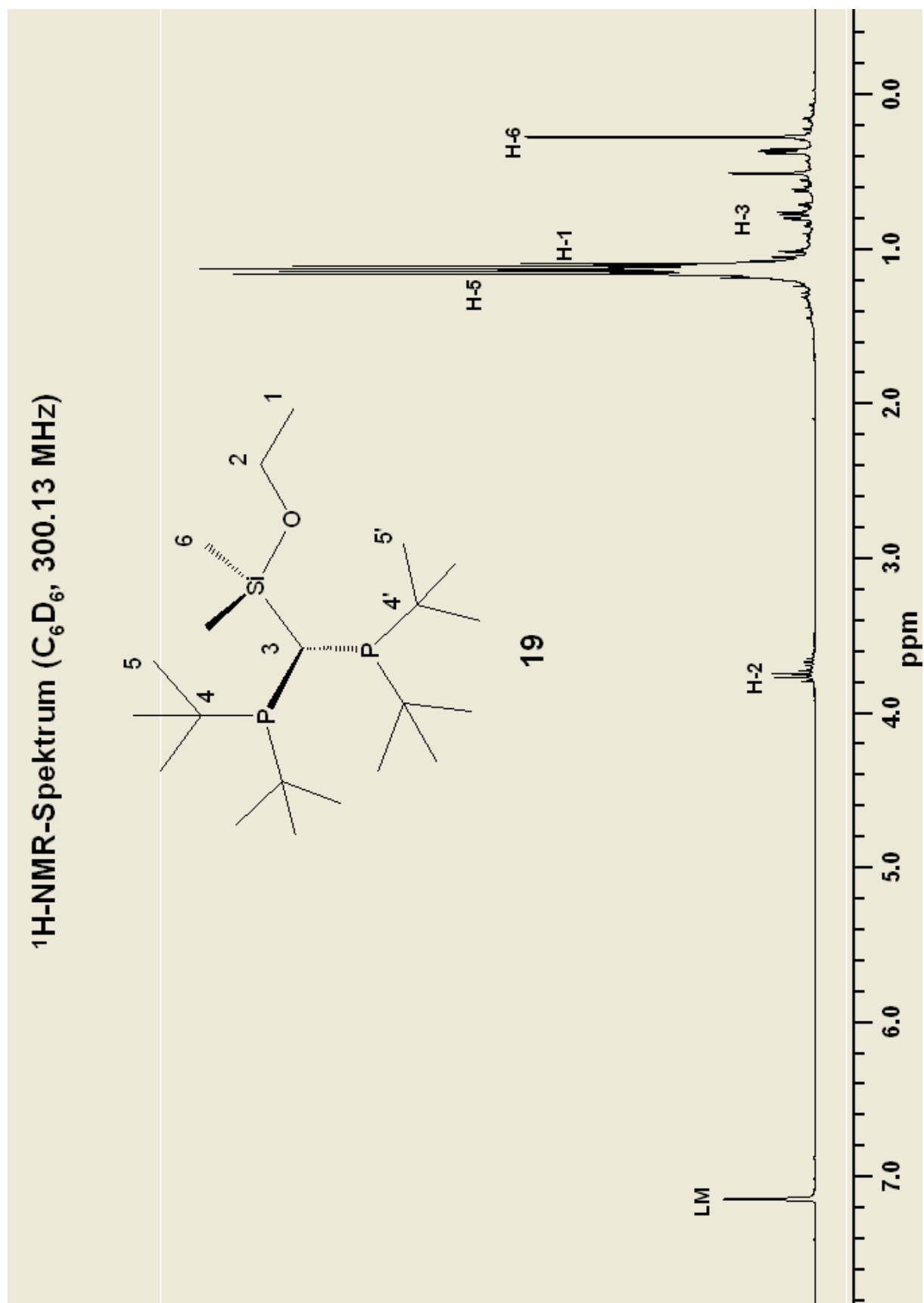


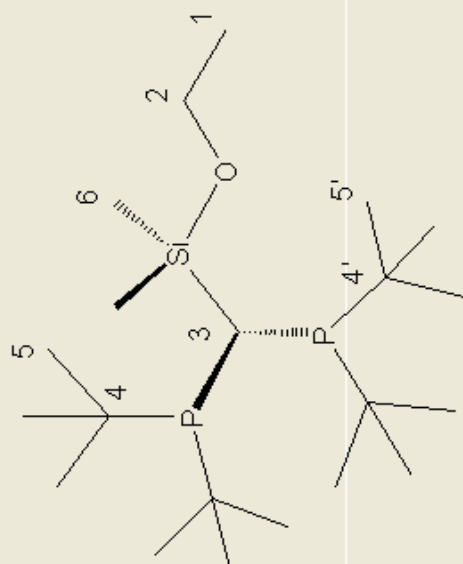
## 6.1.8 Verbindung 18



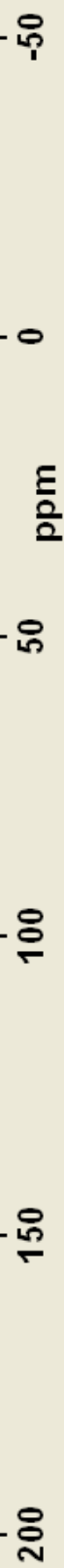


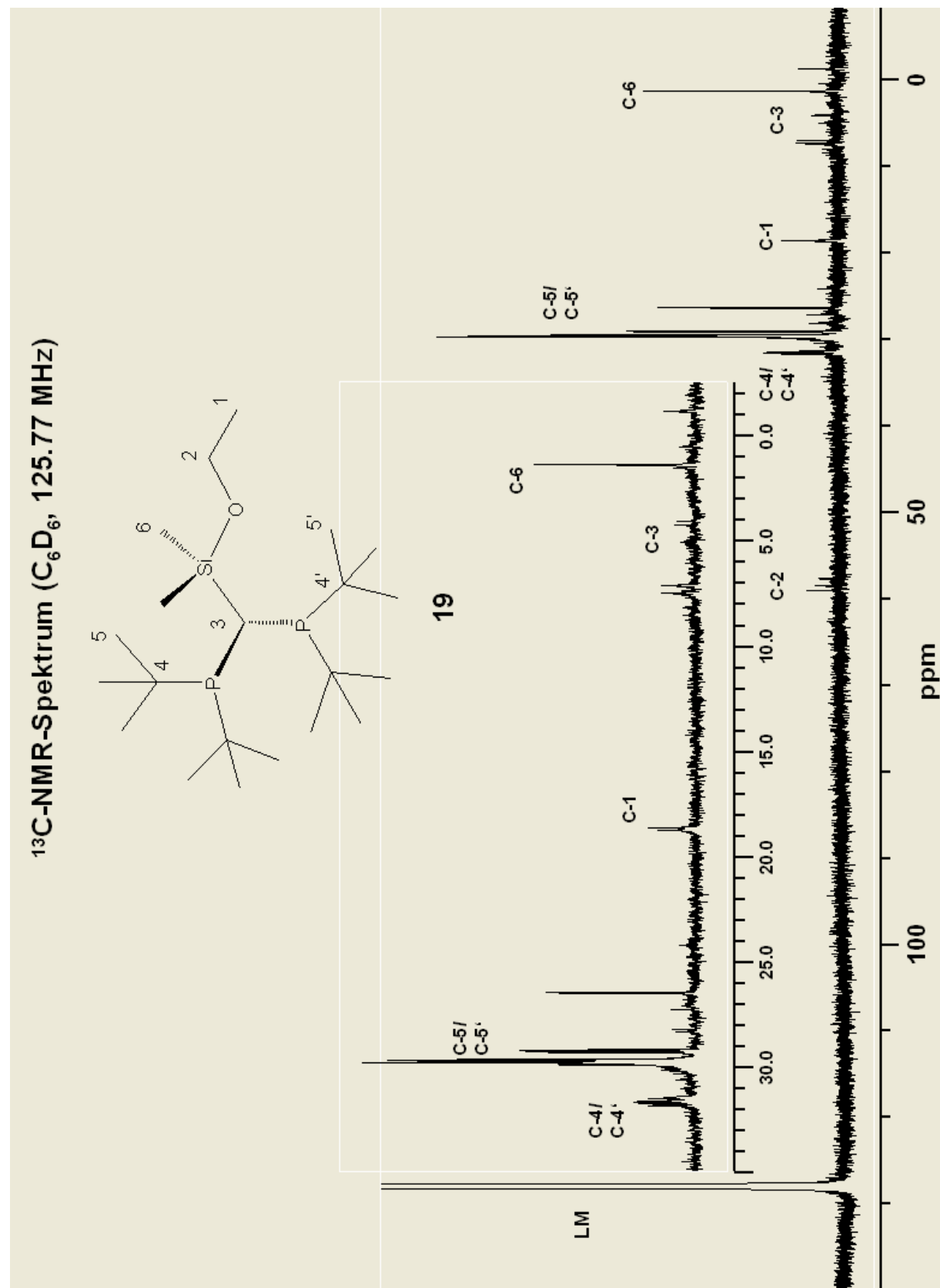
## 6.1.9 Verbindung 19



**$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.50 MHz)**

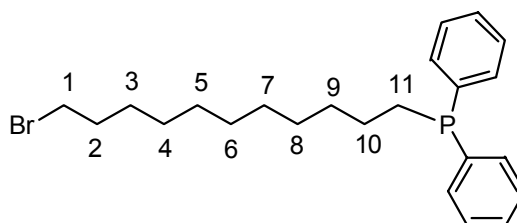
19



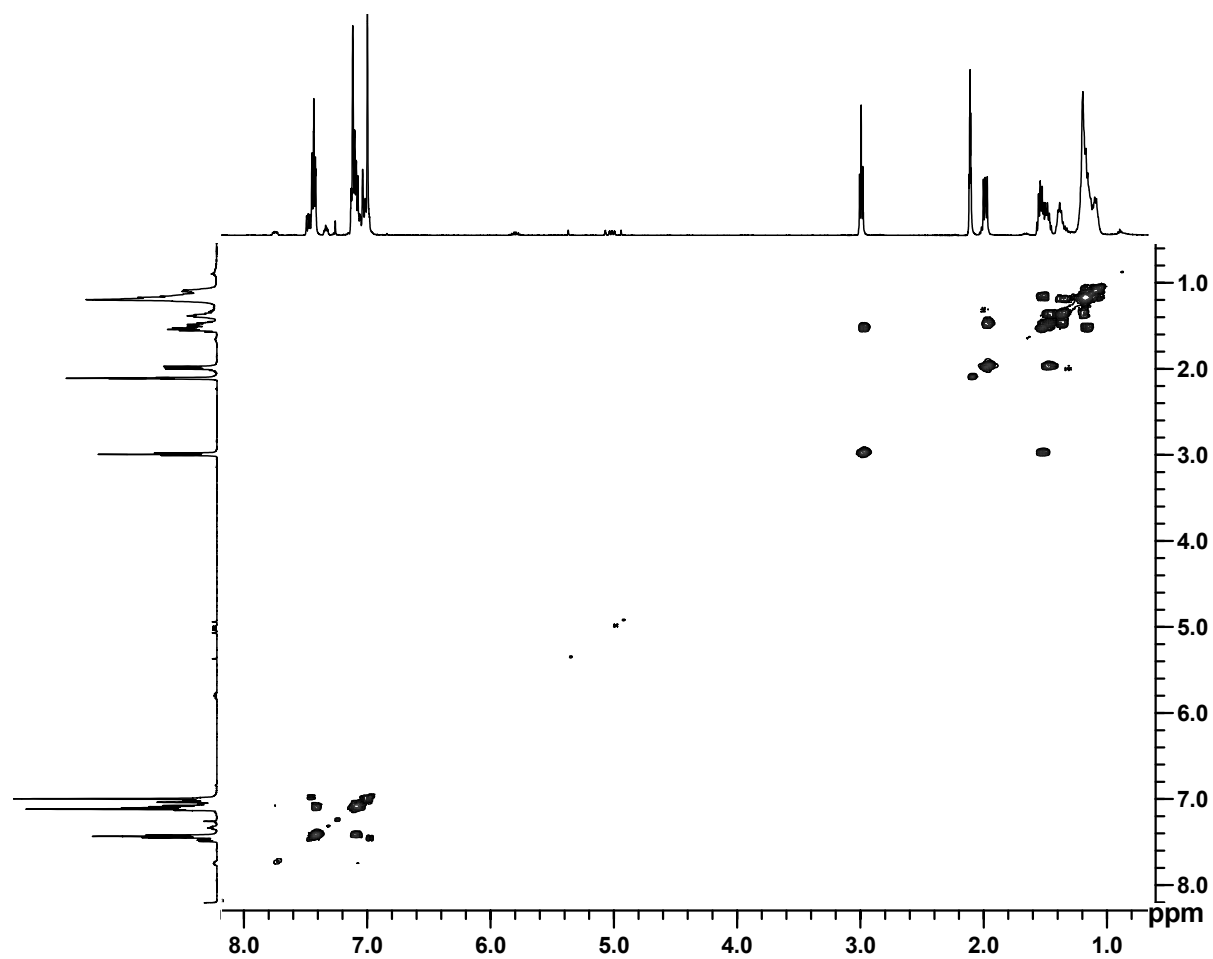




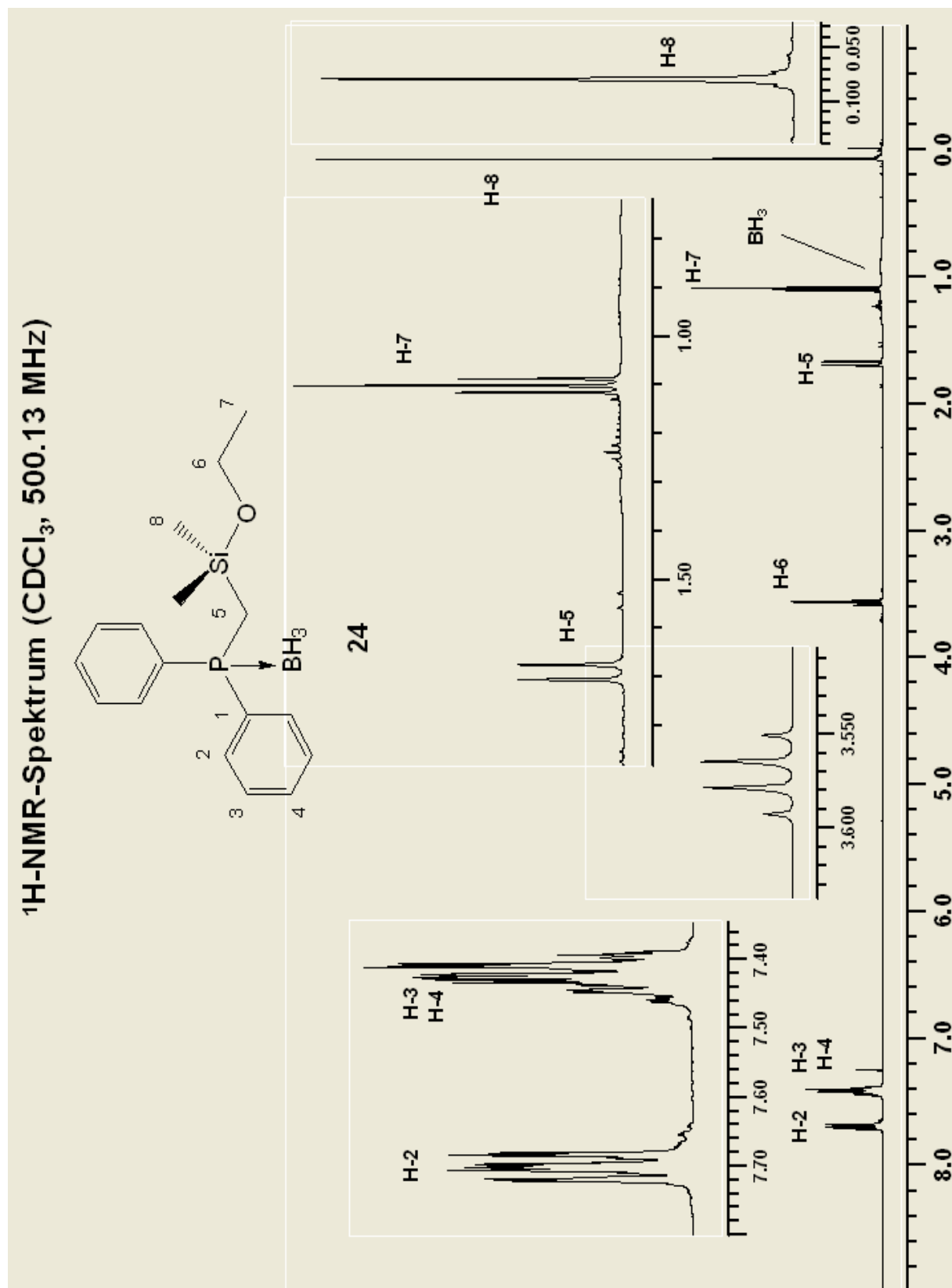
## 6.1.10 Verbindung 21

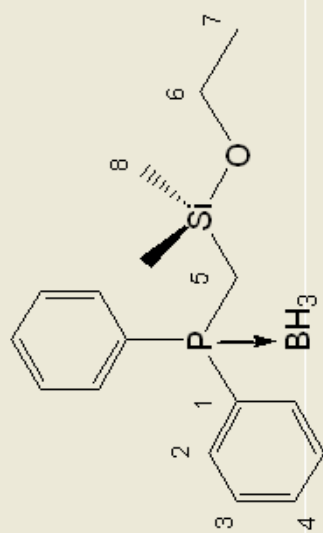
 $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -DQF-COSY-NMR-Spektrum (Toluol-d8, 500.13 MHz)

21

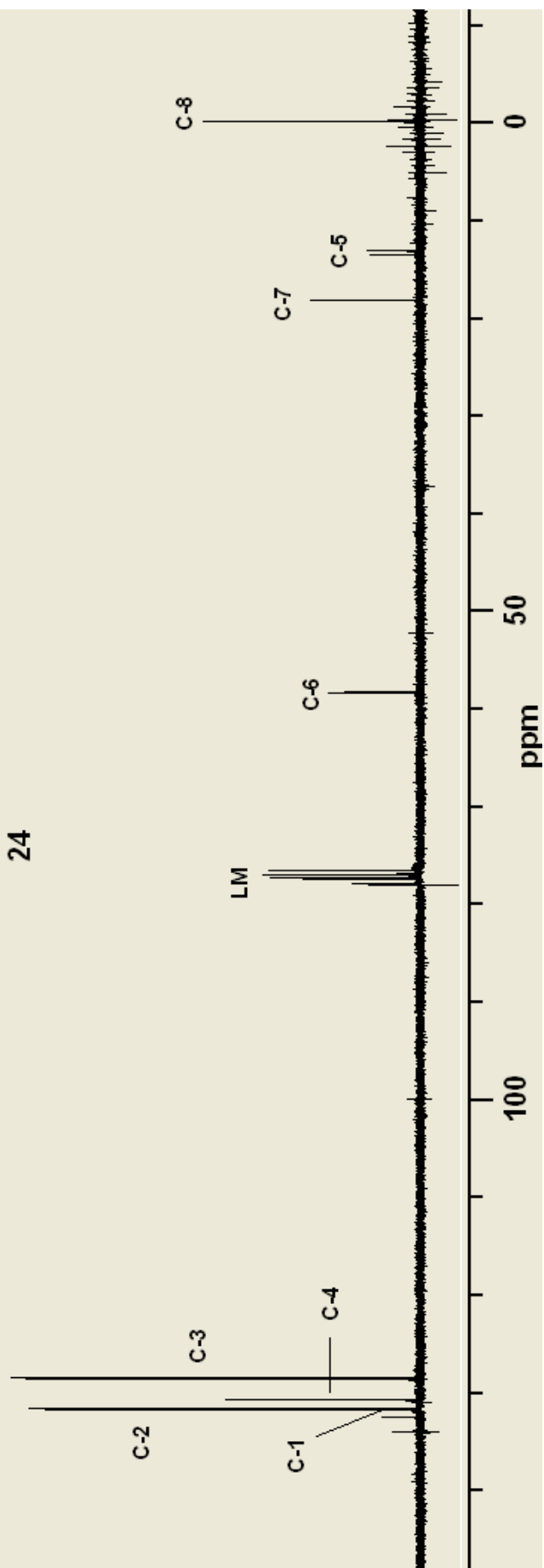


## 6.1.11 Verbindung 24

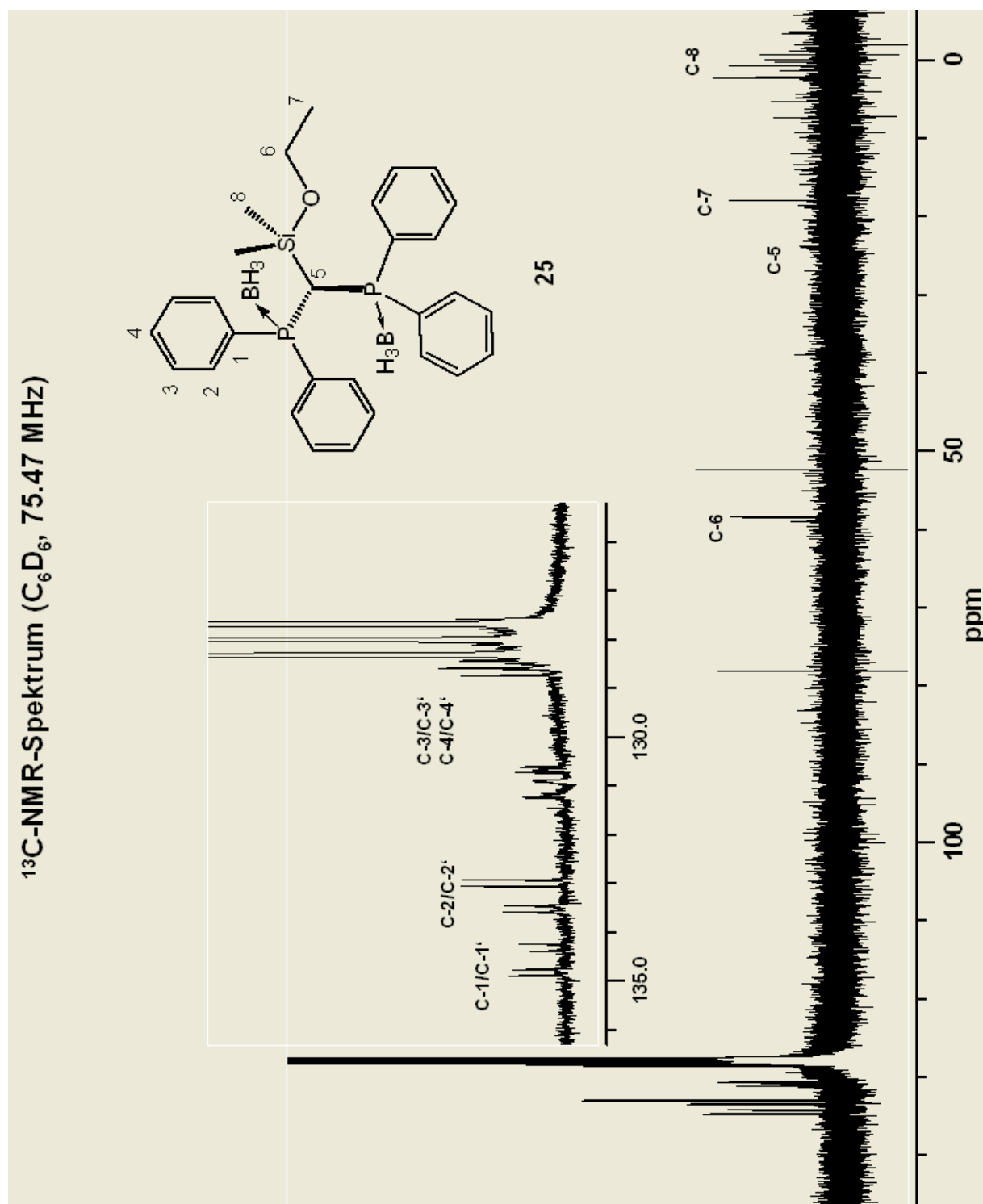


$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ , 75.47 MHz)

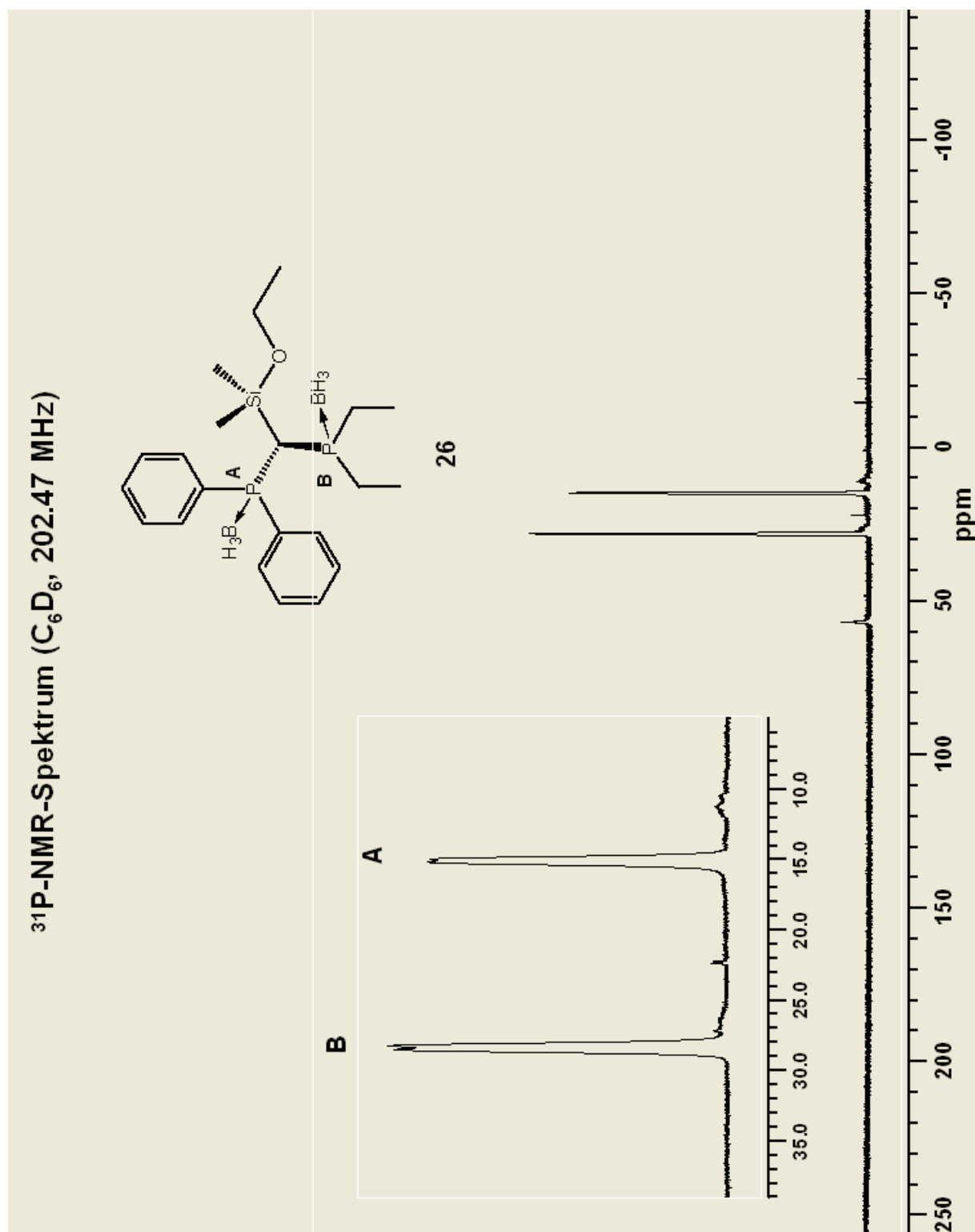
24

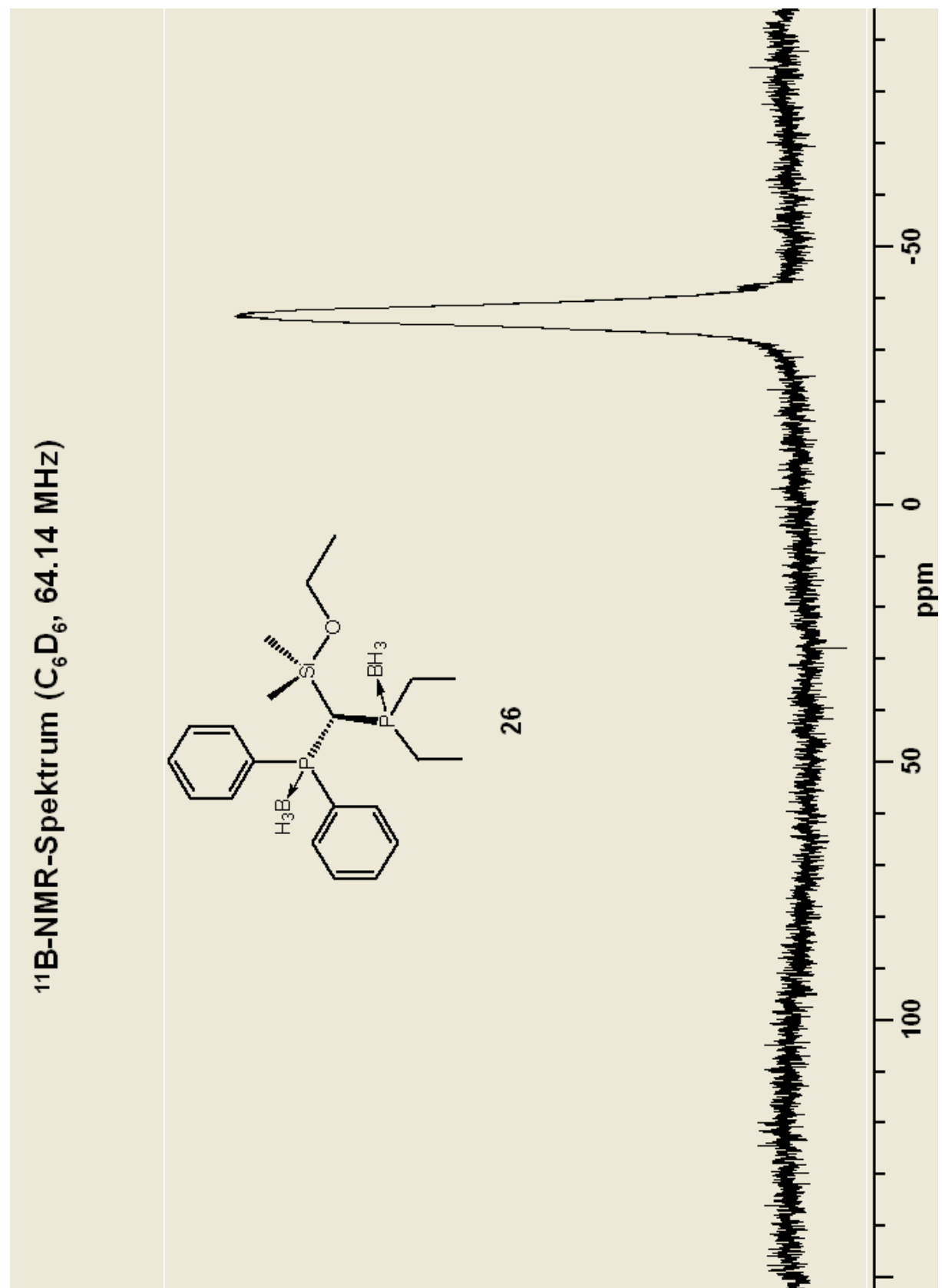


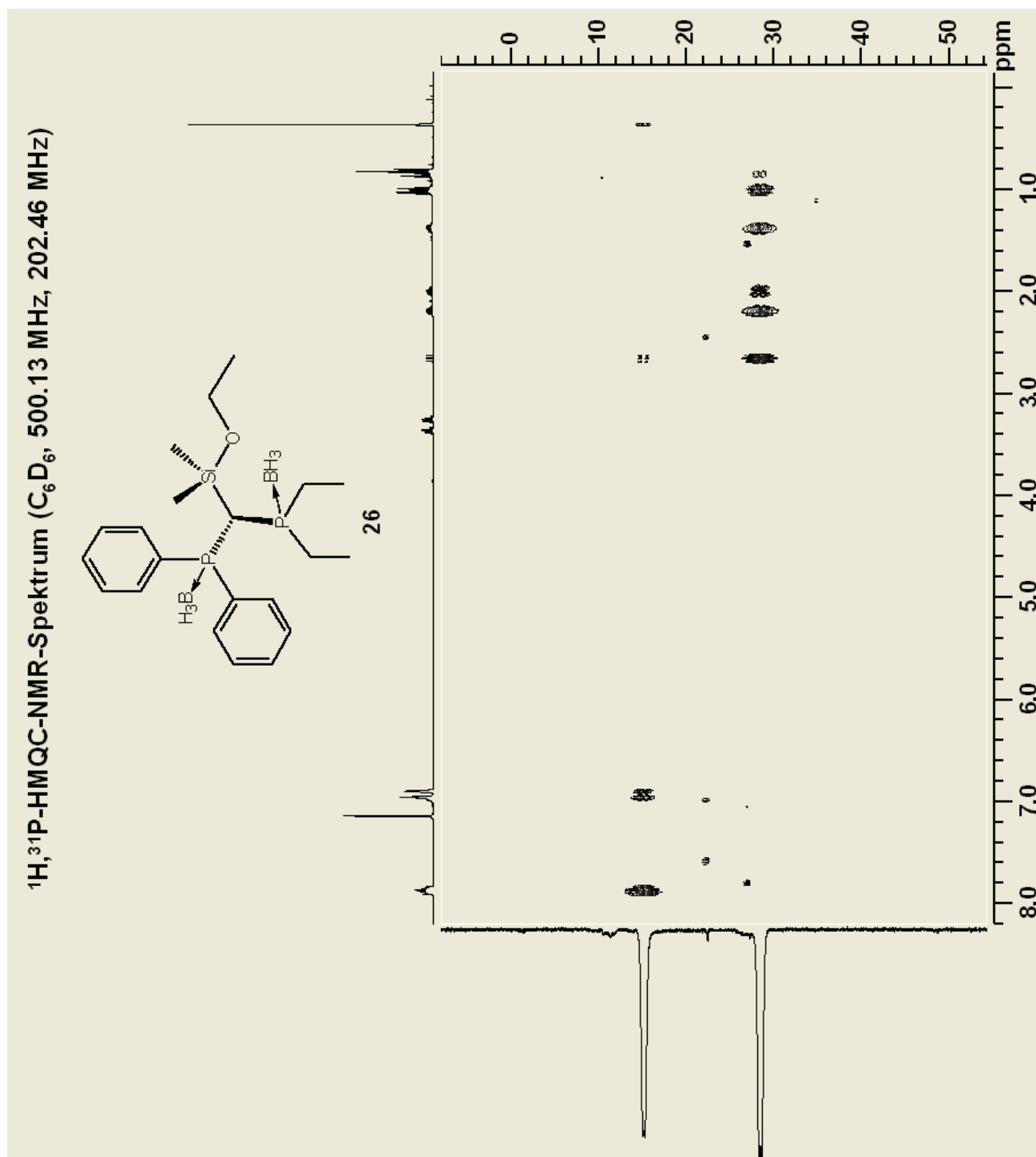
## 6.1.12 Verbindung 25



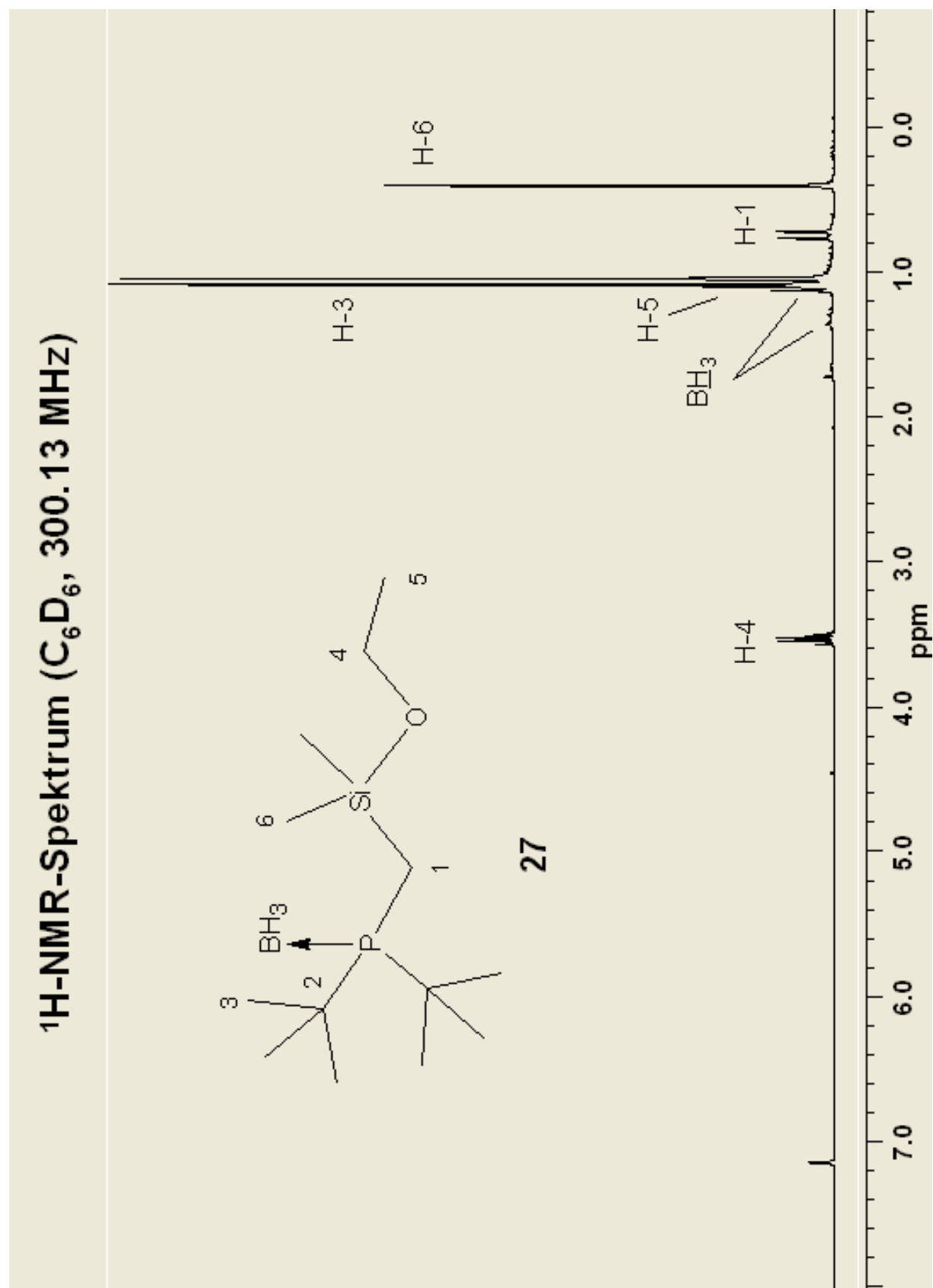
## 6.1.13 Verbindung 26



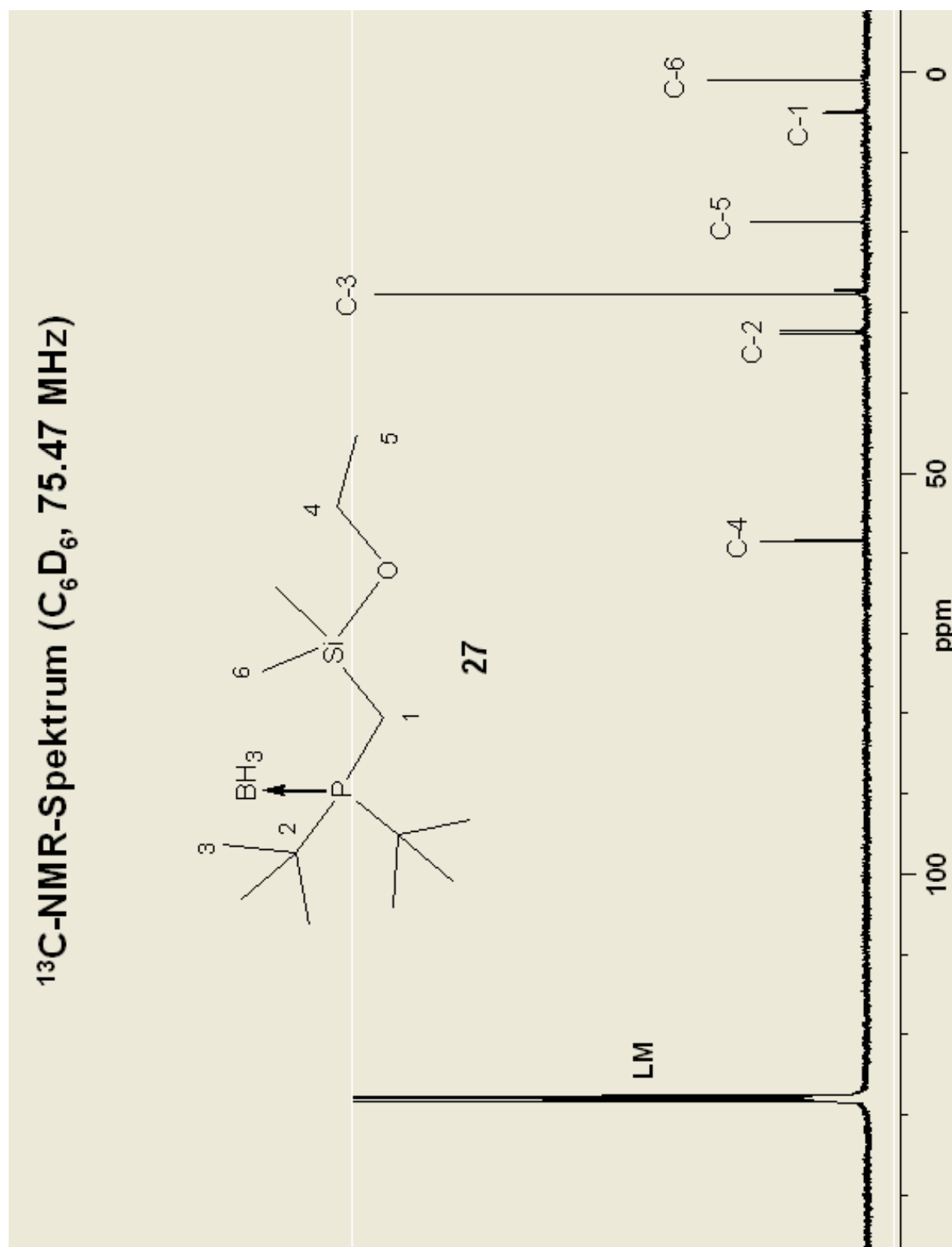




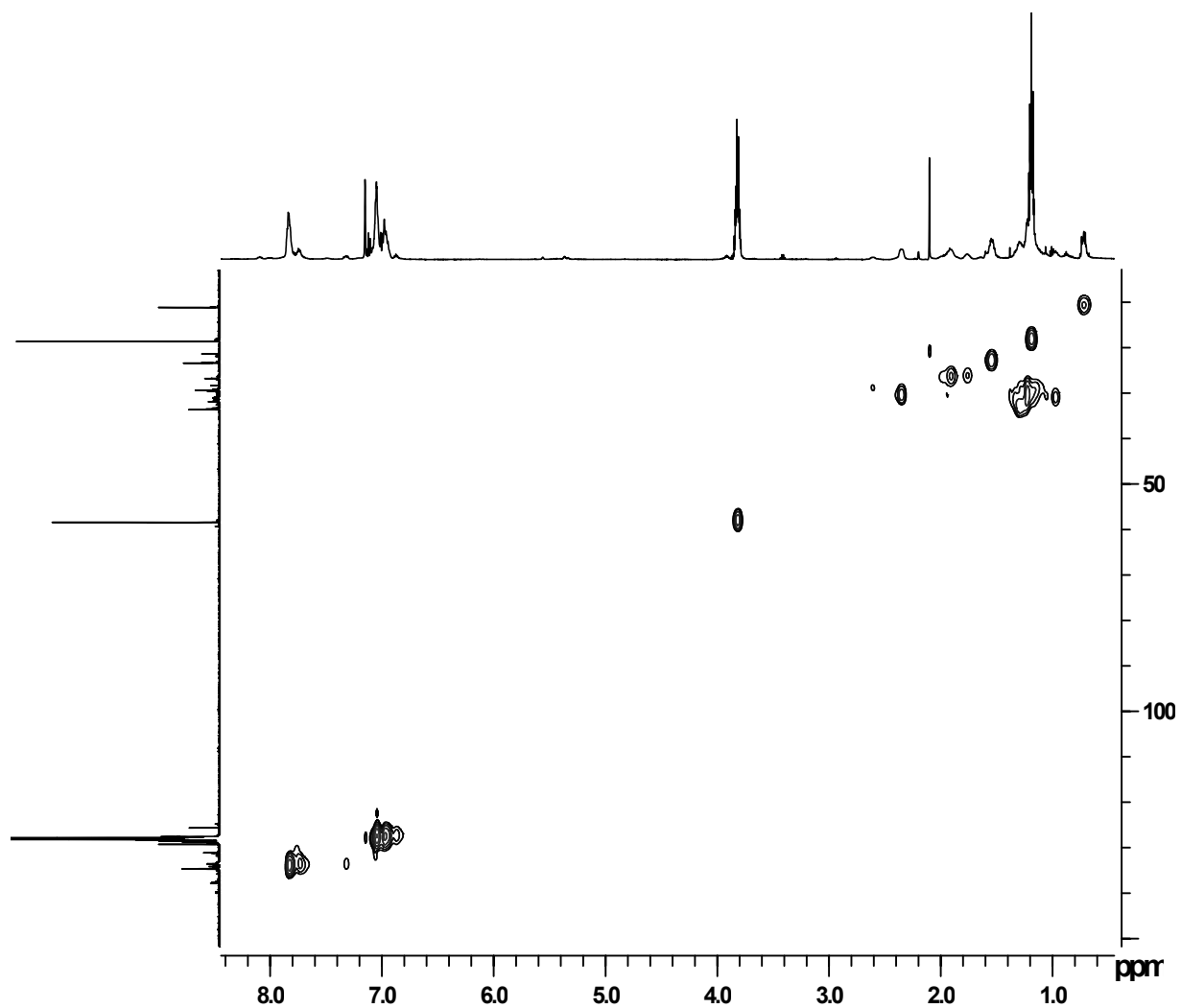
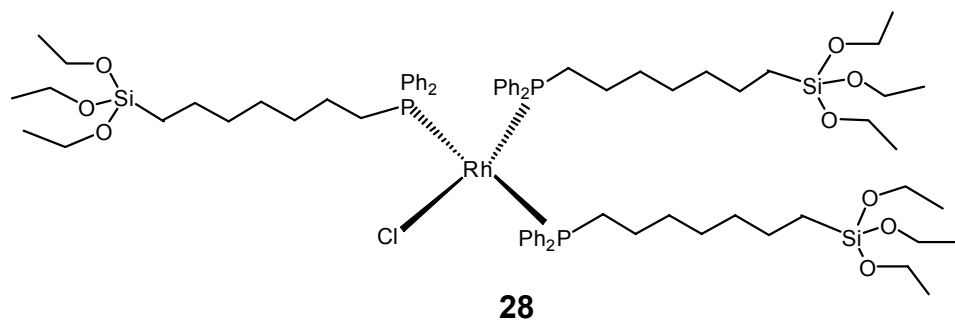
## 6.1.14 Verbindung 27

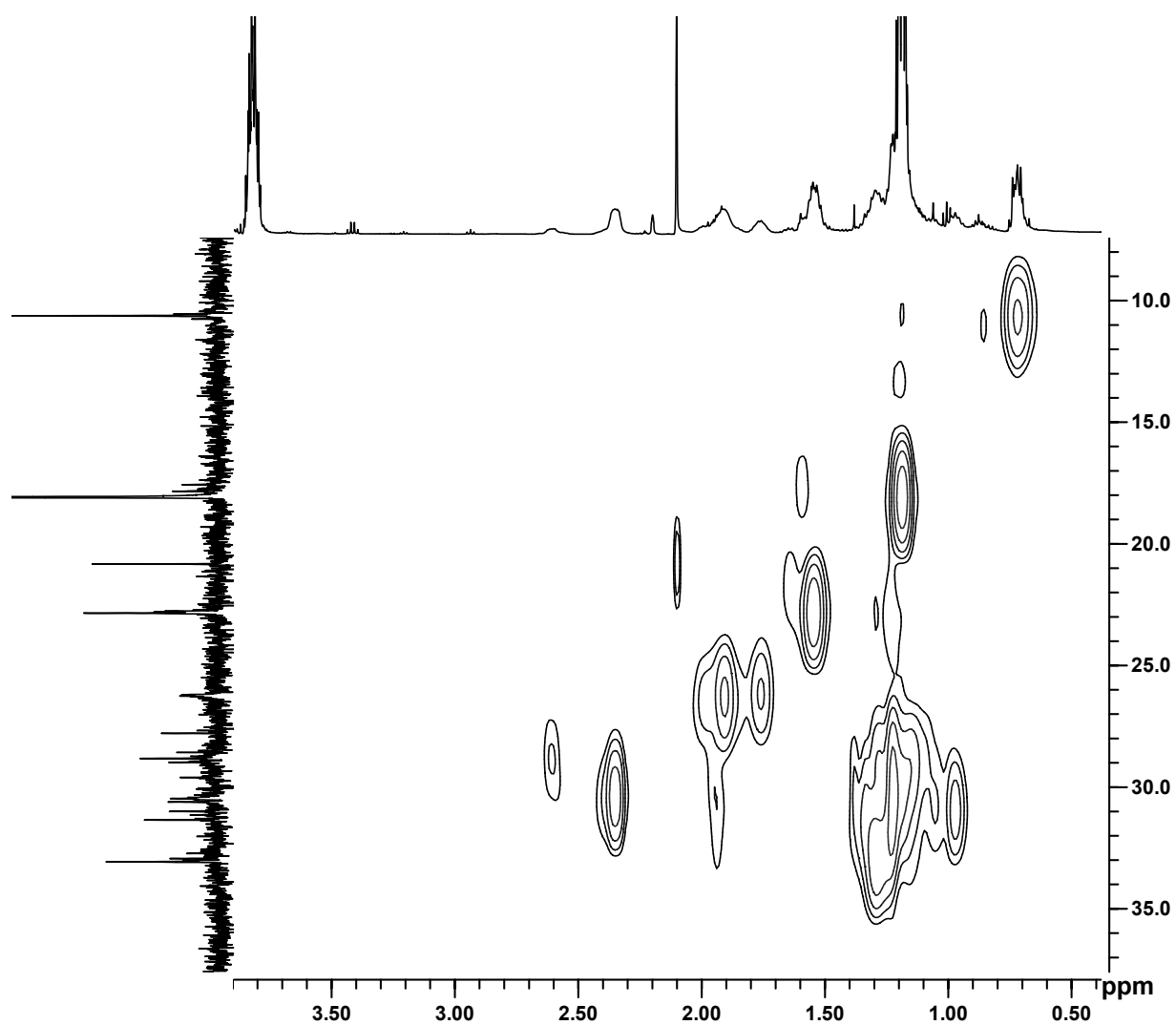
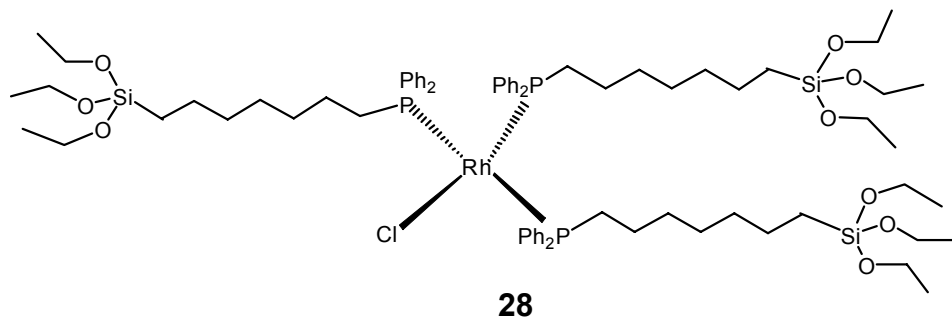


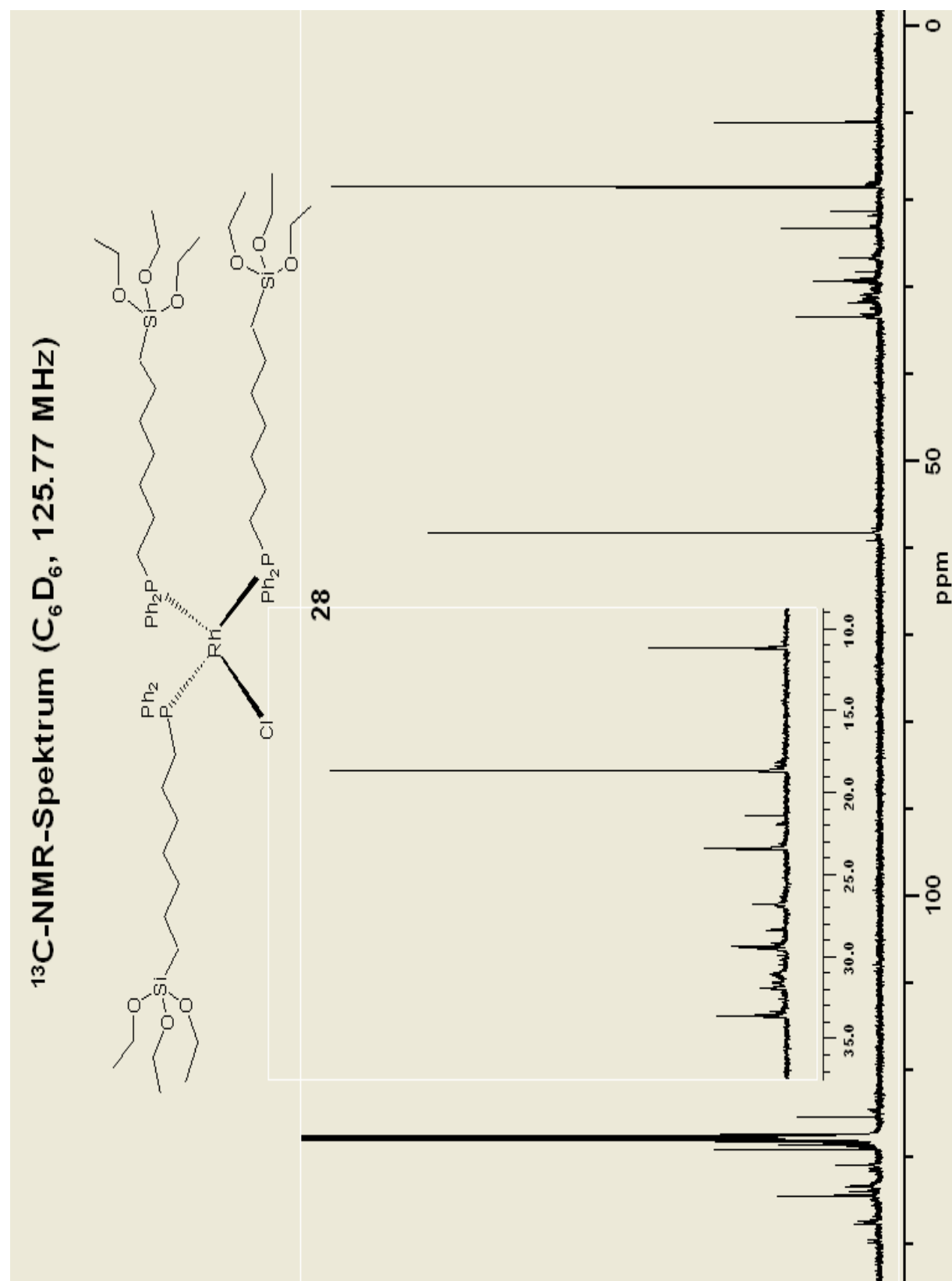


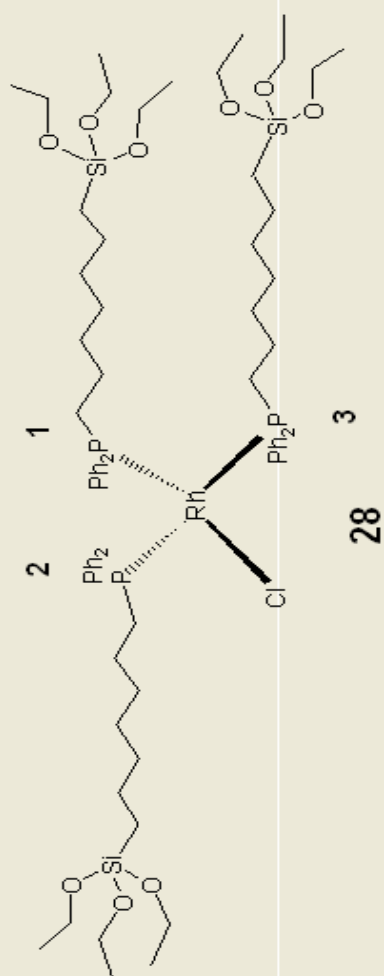


## 6.1.15 Verbindung 28

 $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.13 MHz, 125.77 MHz)

$^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 500.13 MHz, 125.77 MHz)



**$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 101.26 MHz)**

28

3

P-2/P-3

P-1

0

10

20

ppm

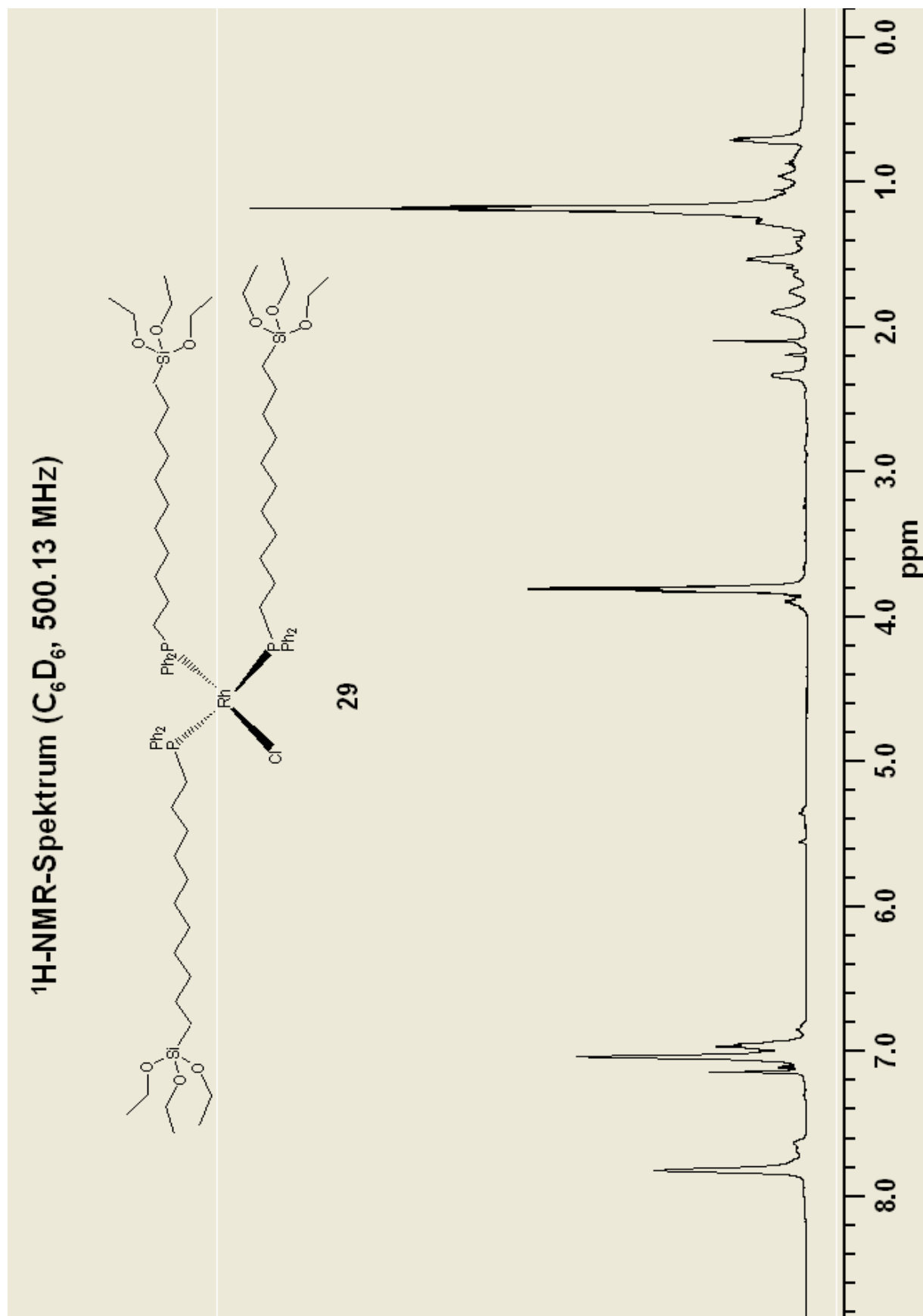
30

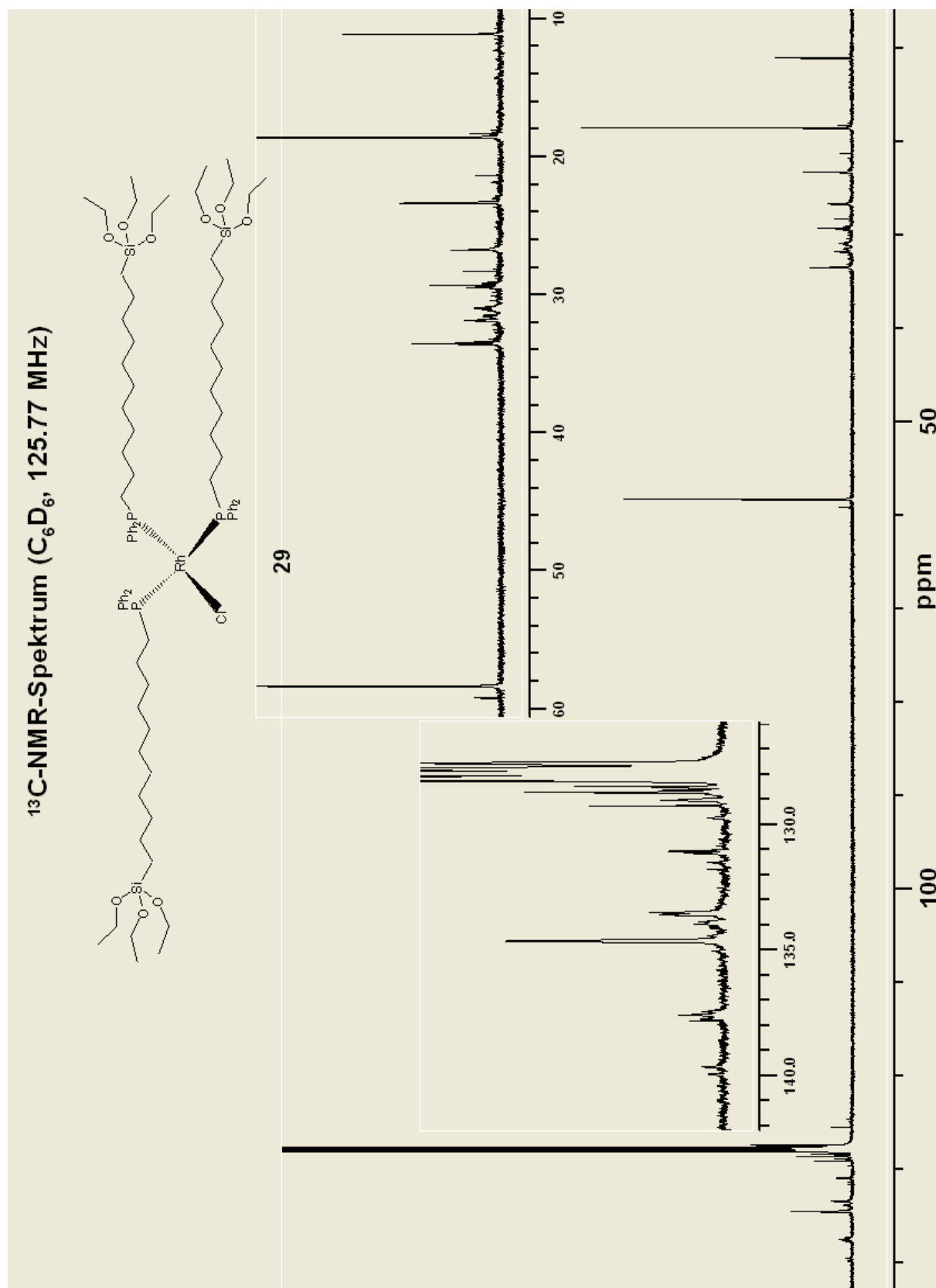
40

50

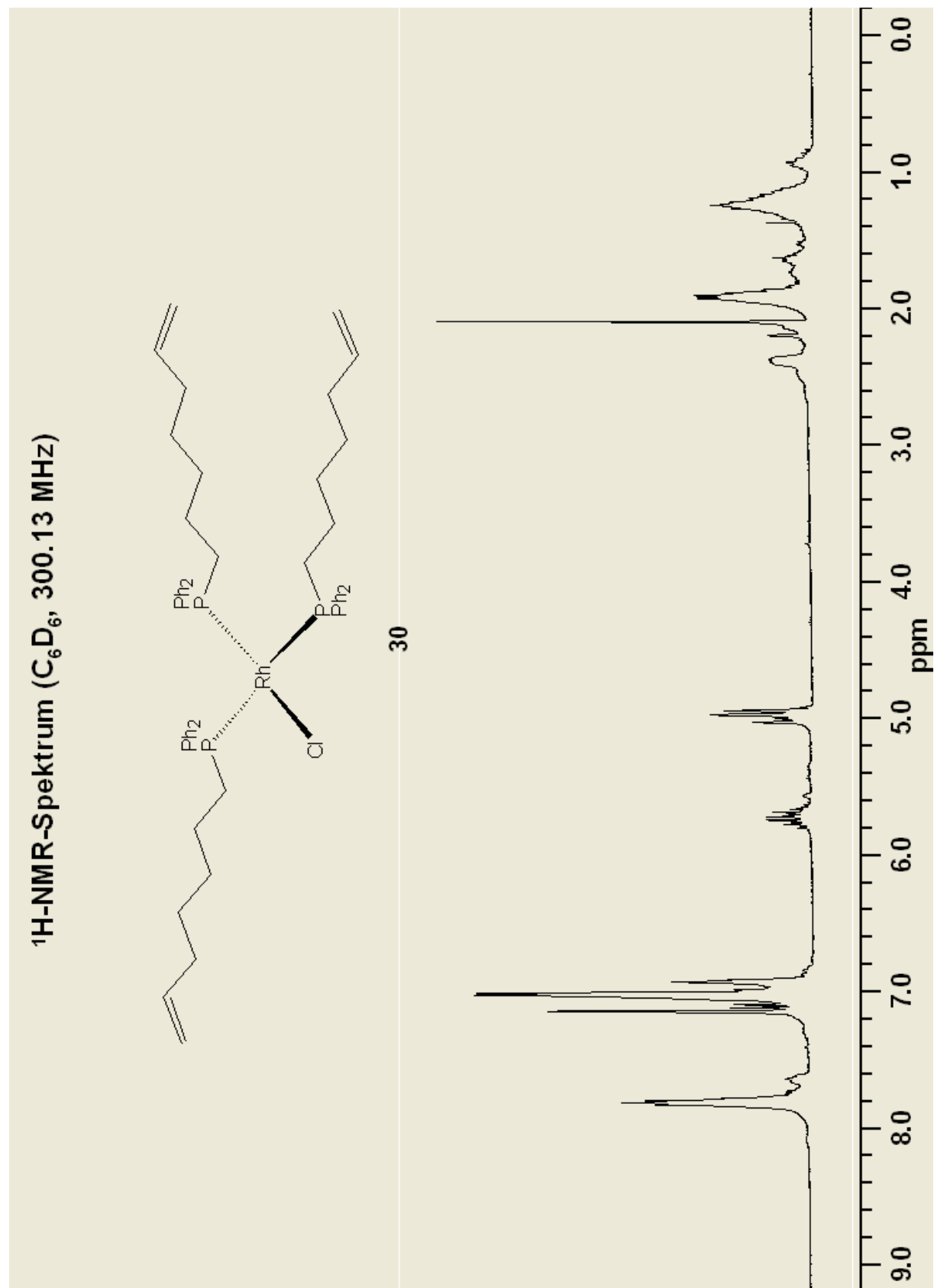
60

## 6.1.16 Verbindung 29

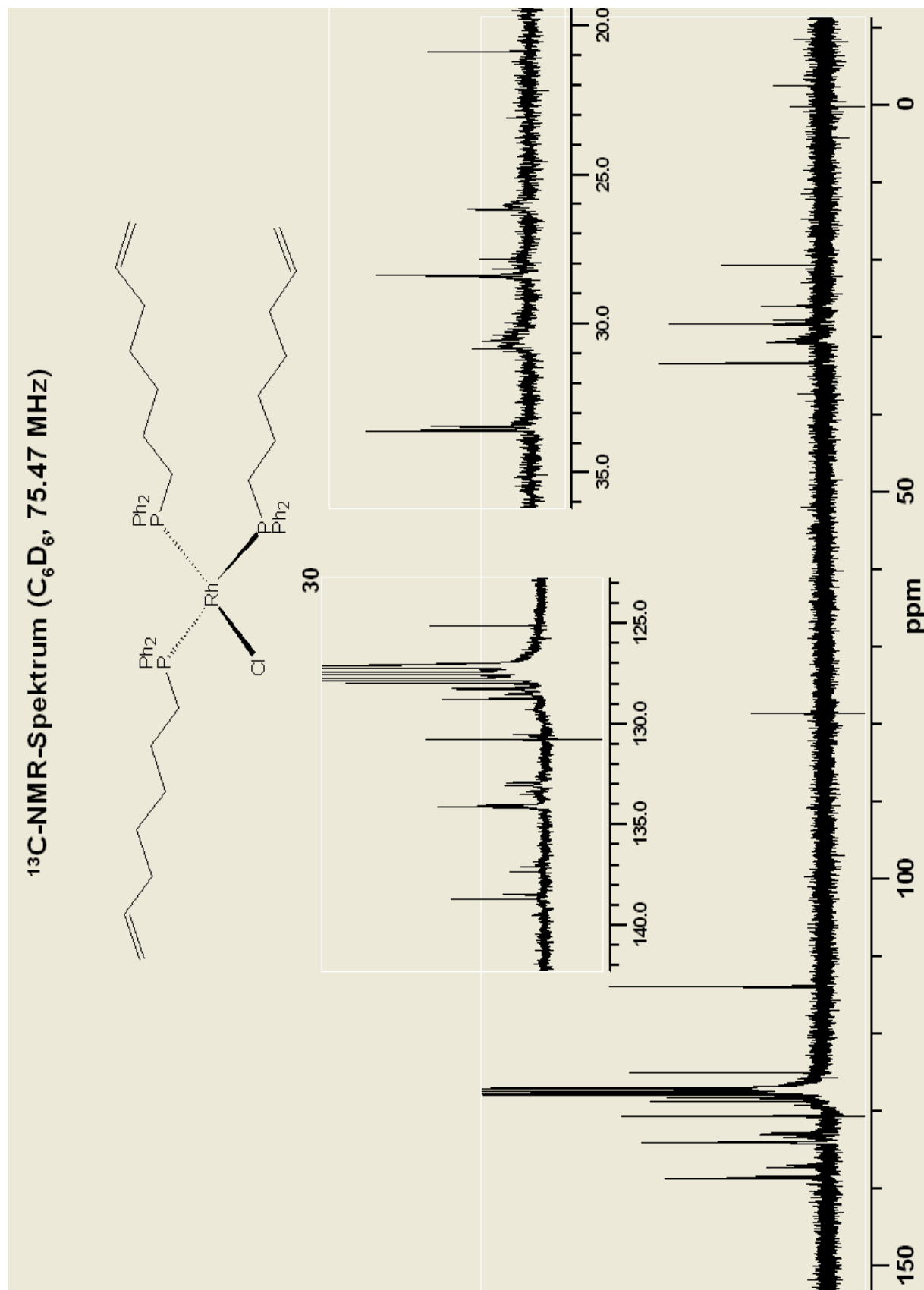


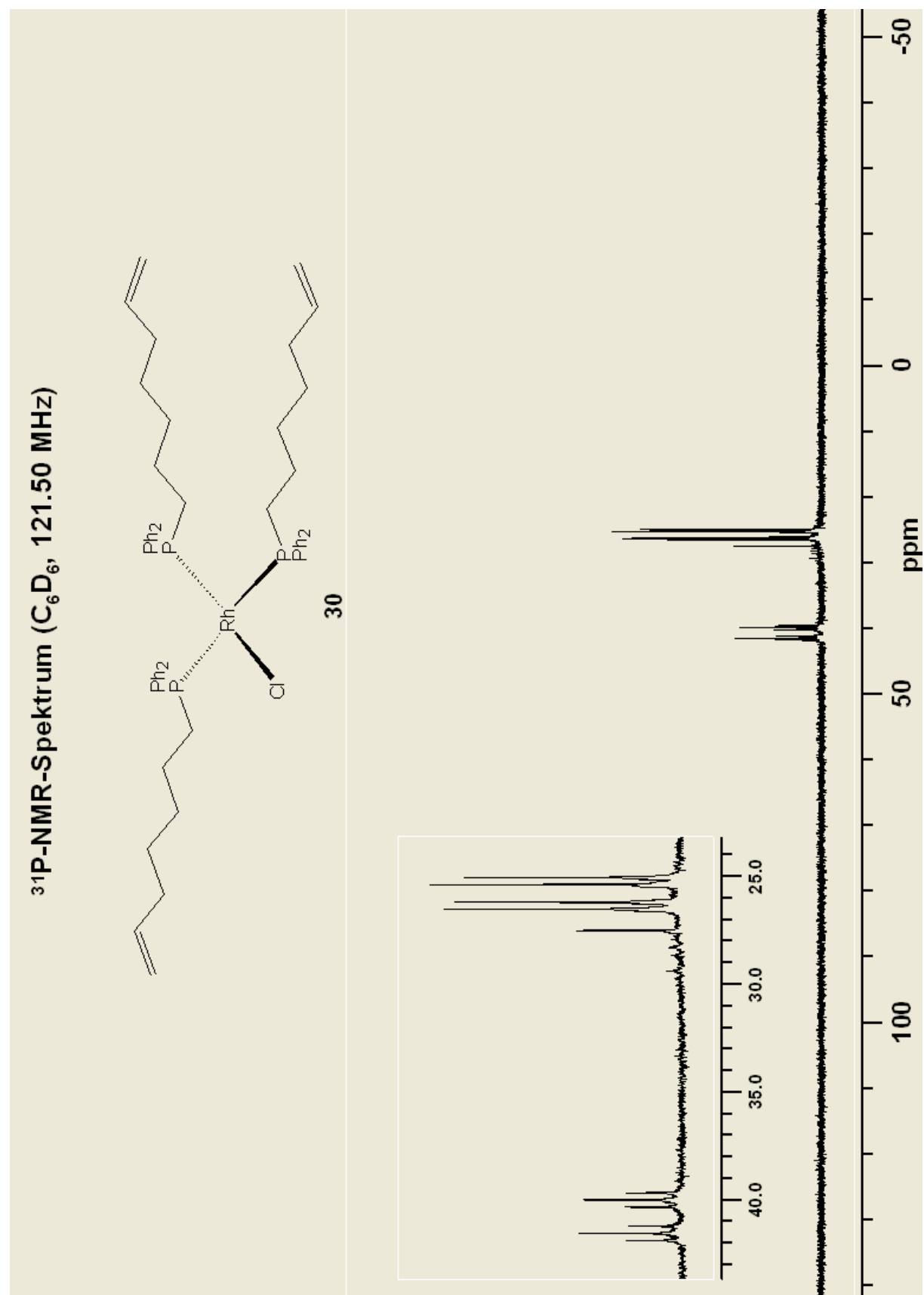


## 6.1.17 Verbindung 30

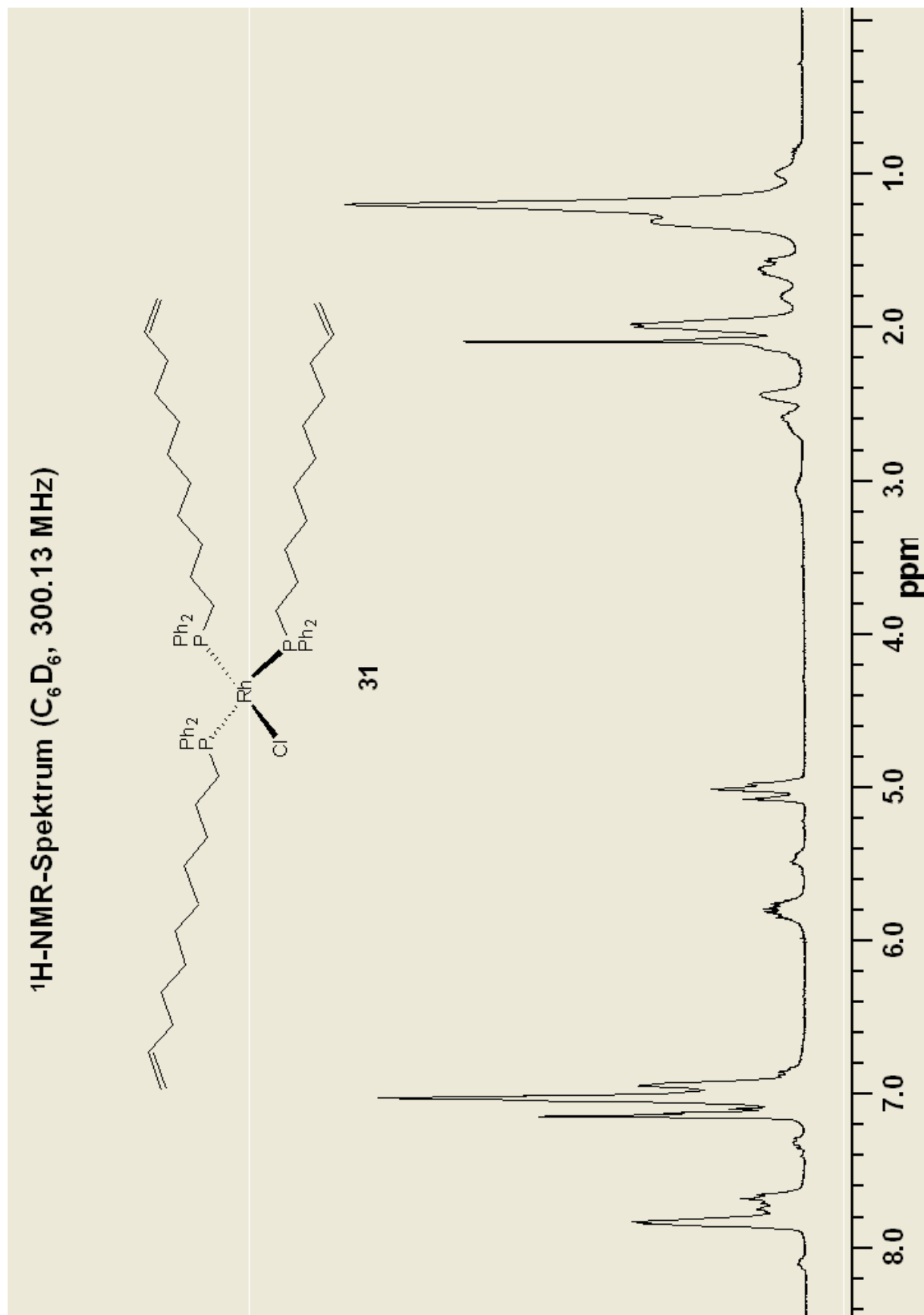


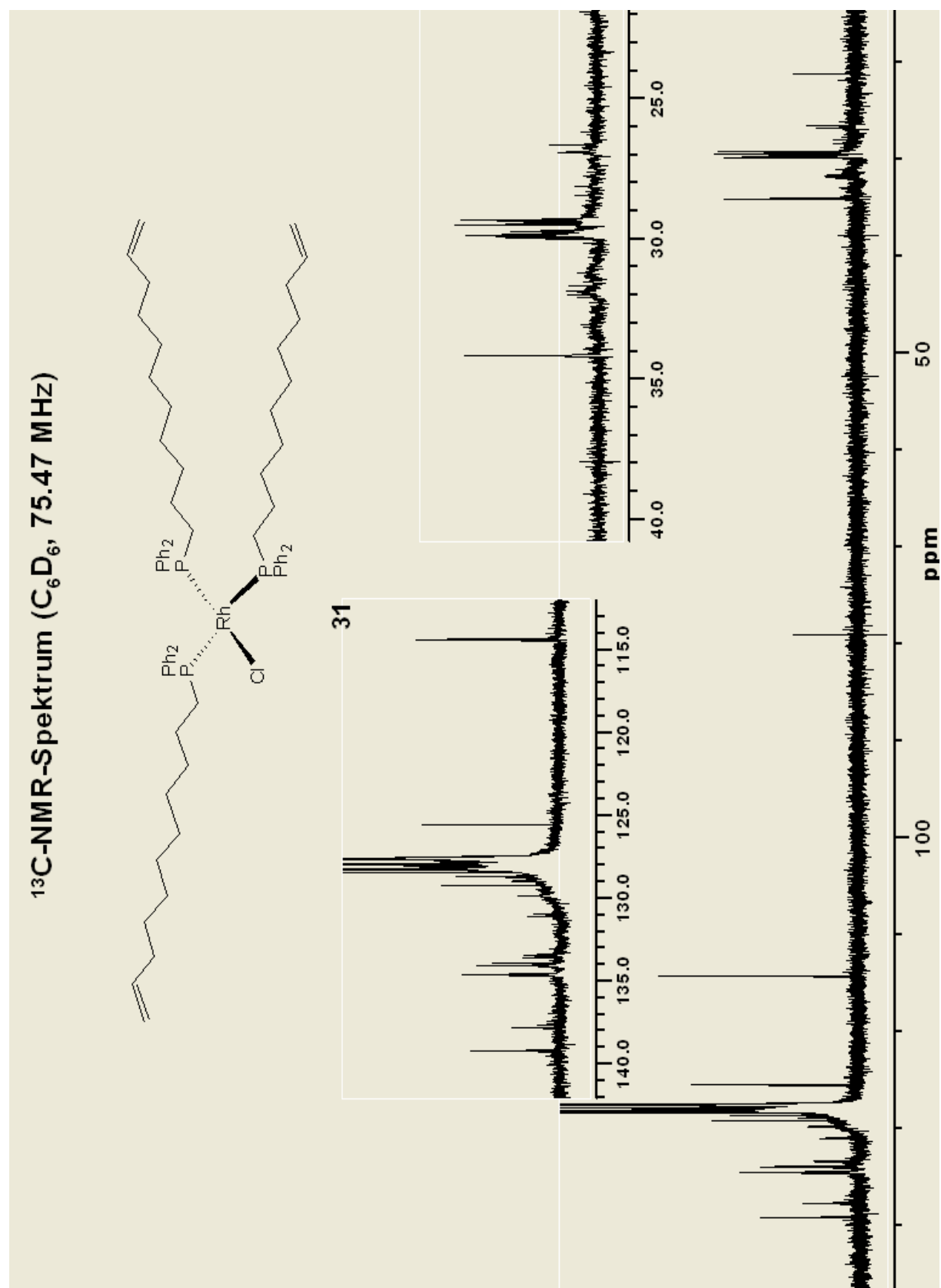


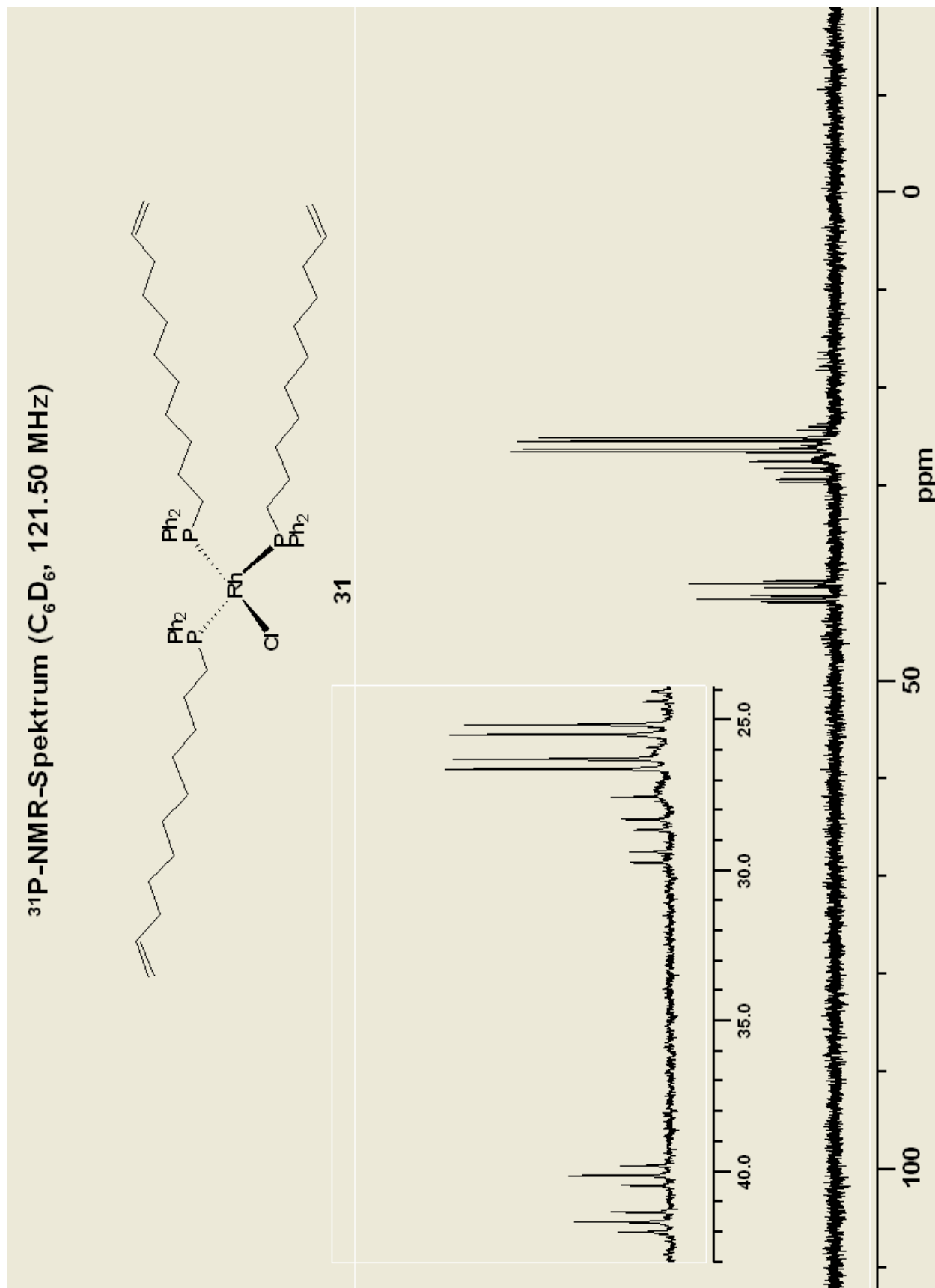




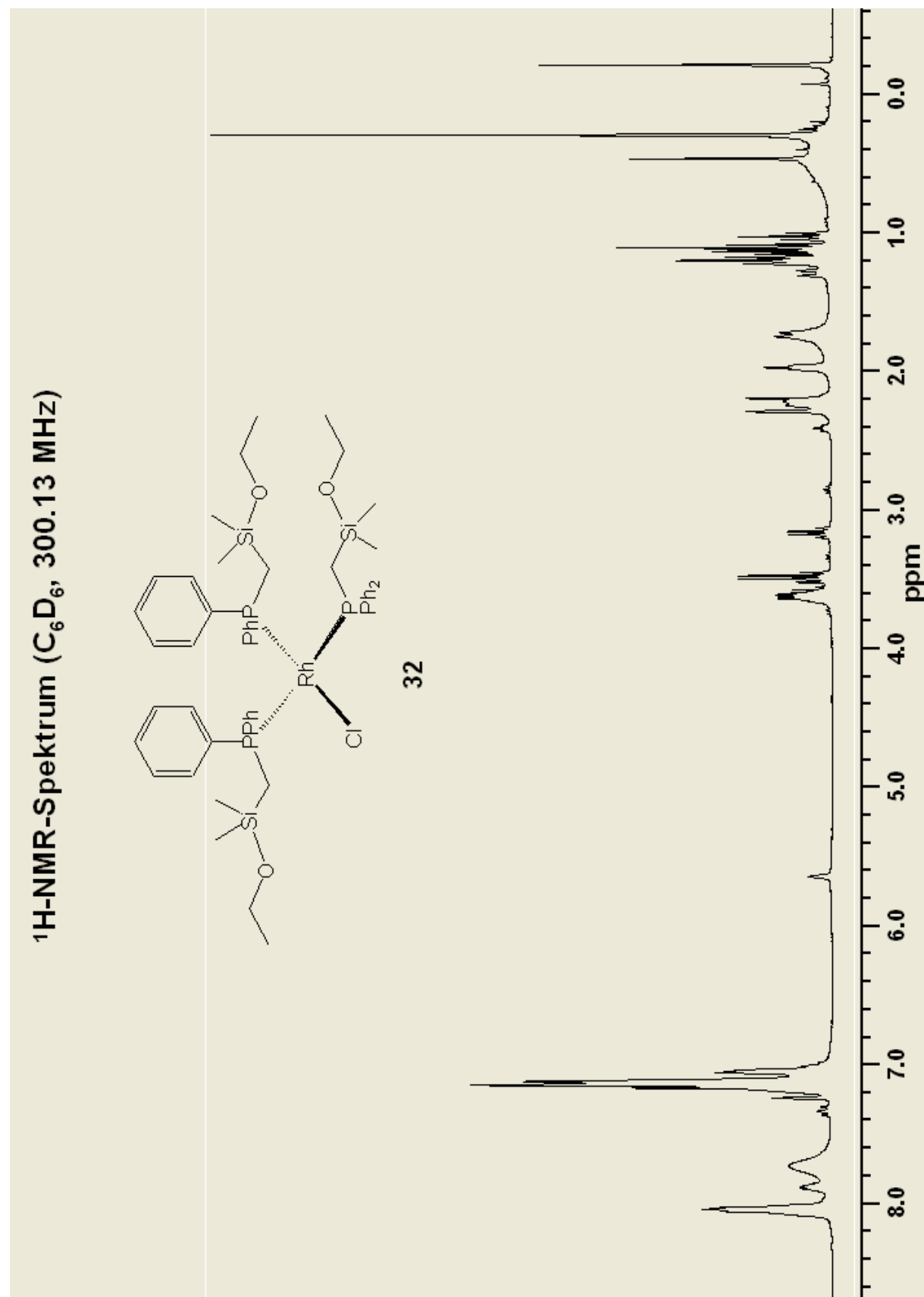
## 6.1.18 Verbindung 31

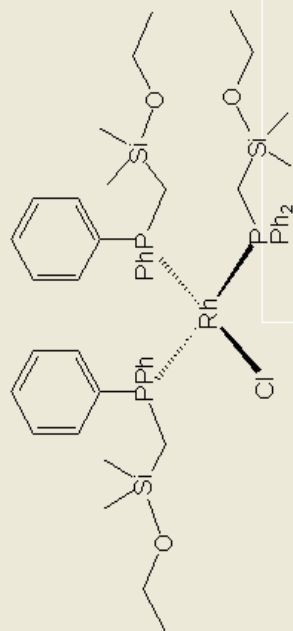




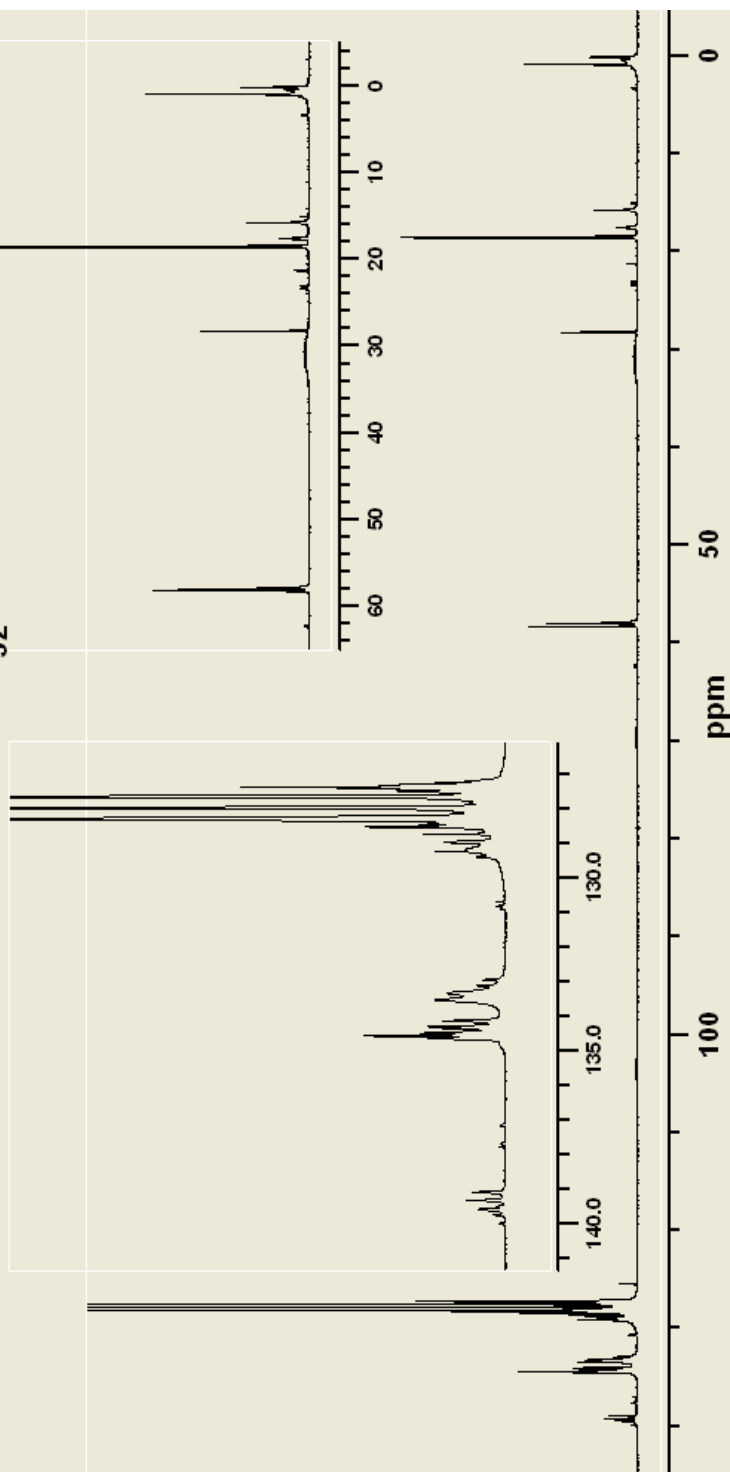


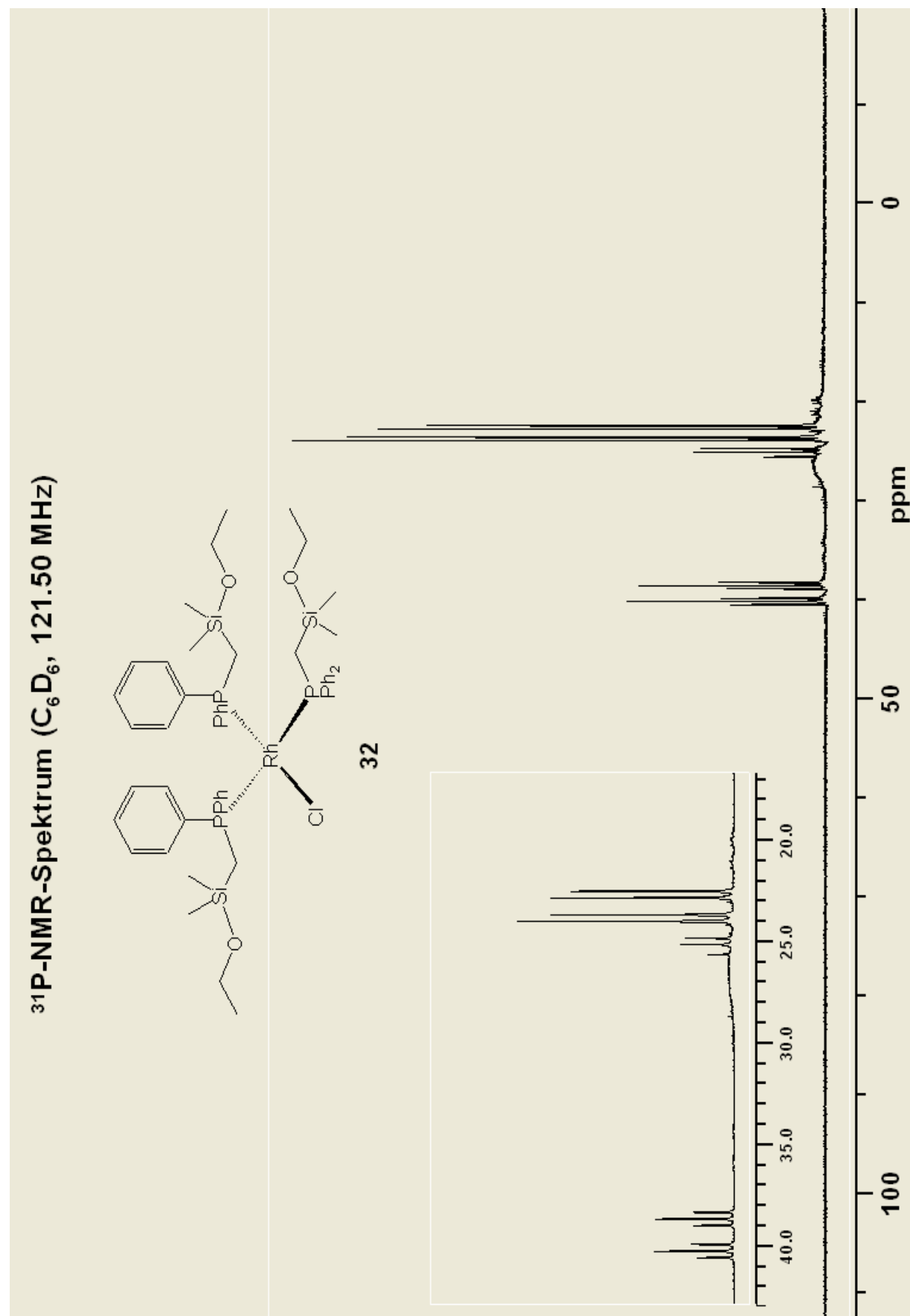
## 6.1.19 Verbindung 32



$^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 75.47 MHz)

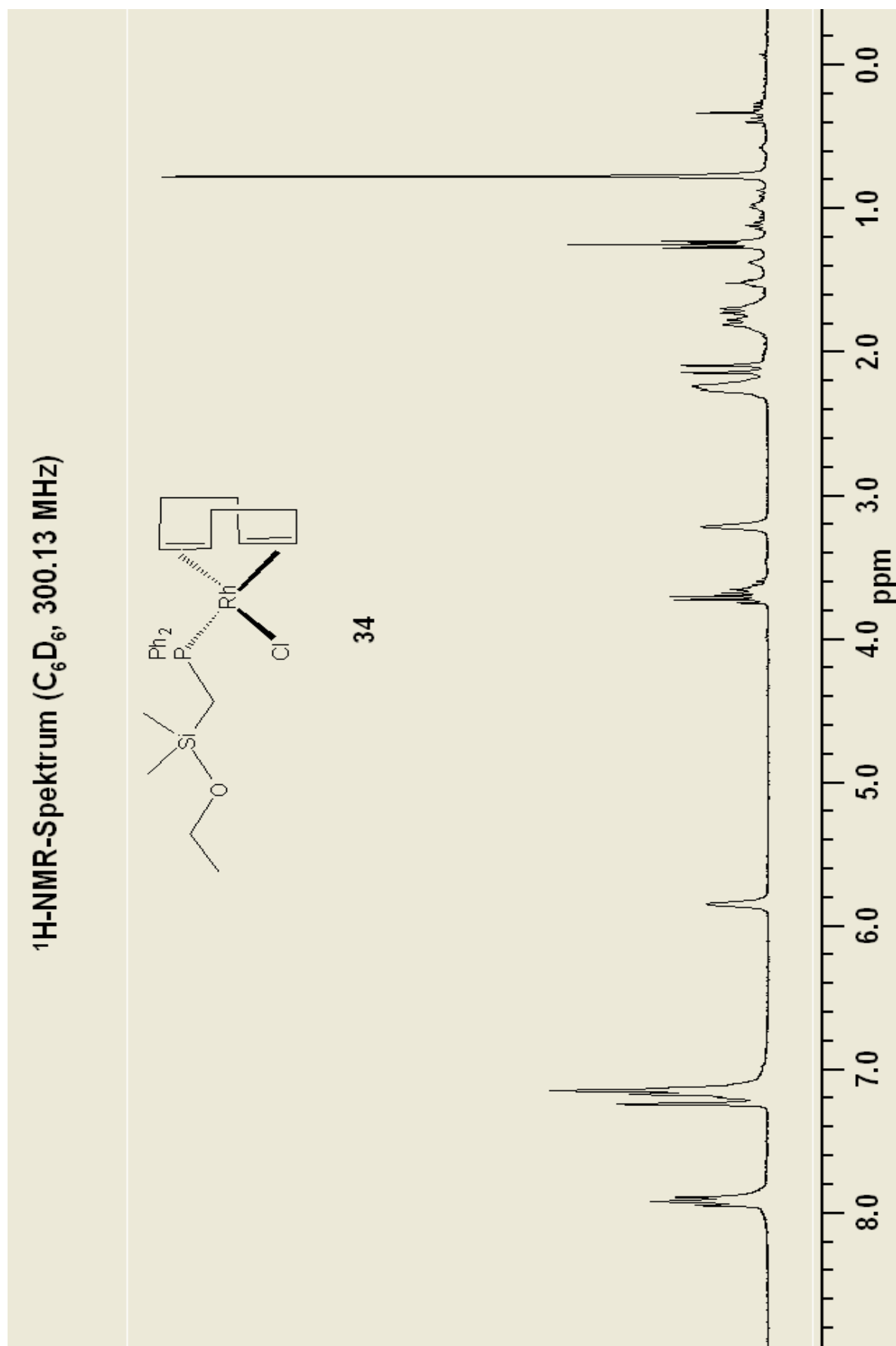
32

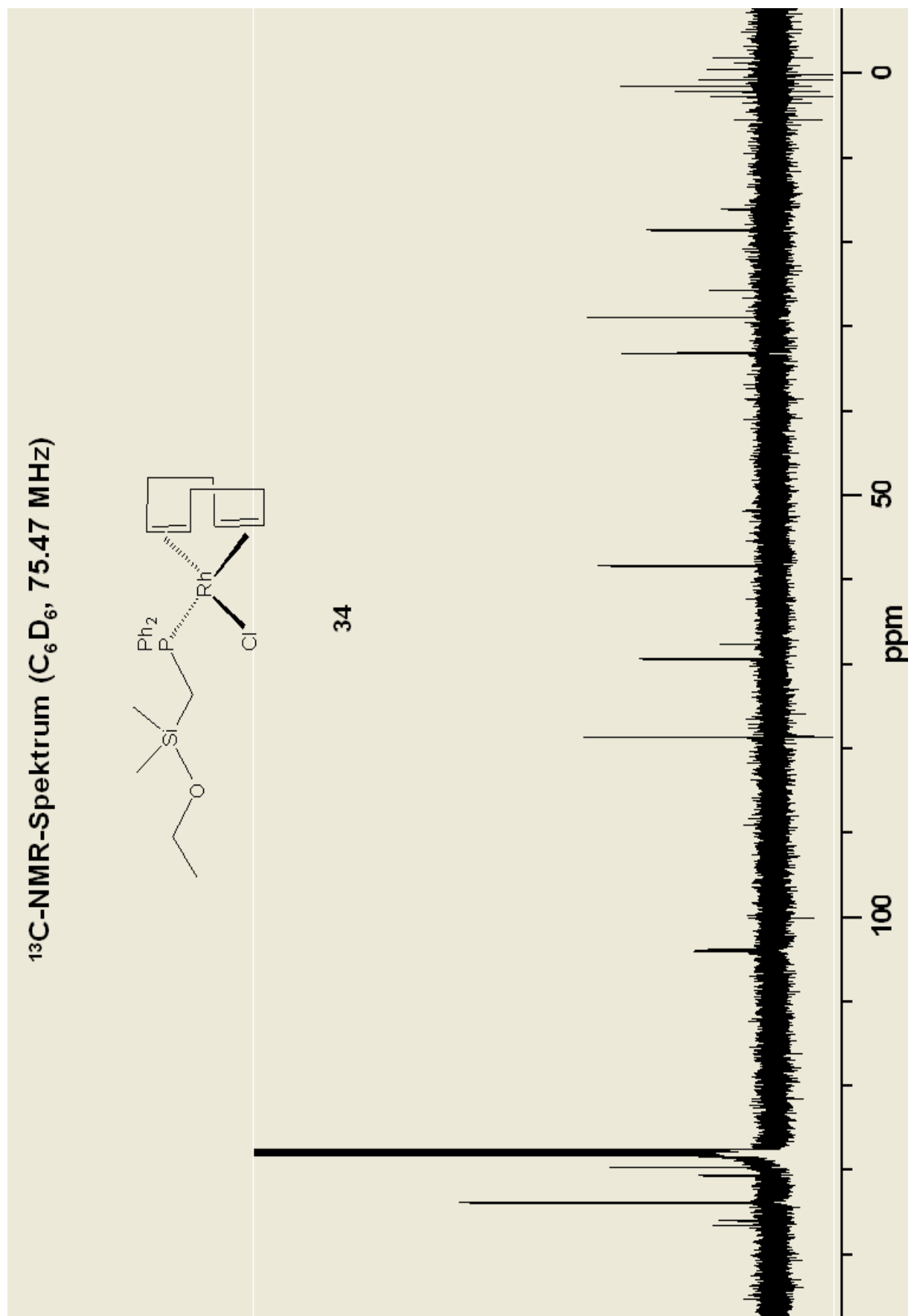


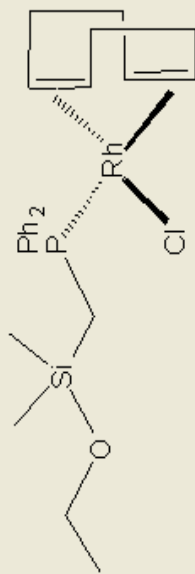




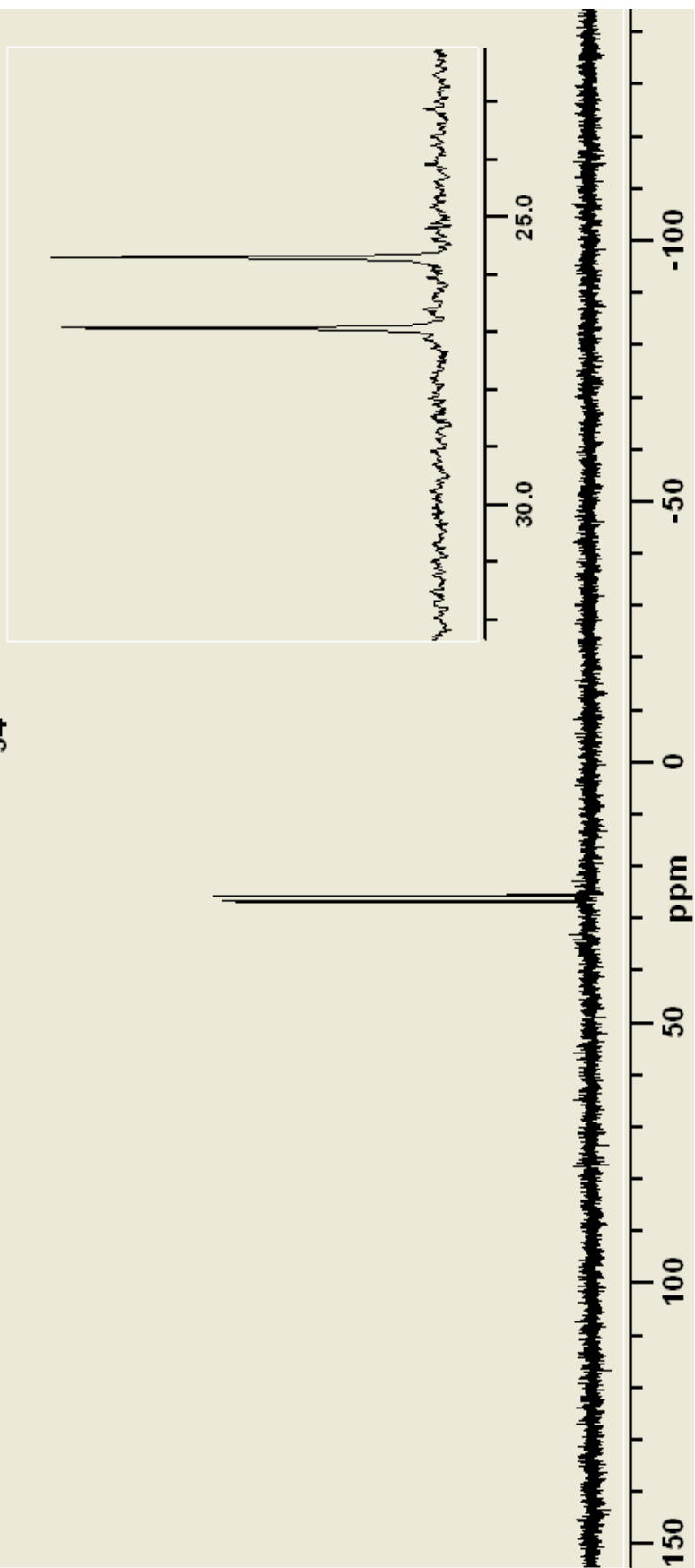
## 6.1.20 Verbindung 34



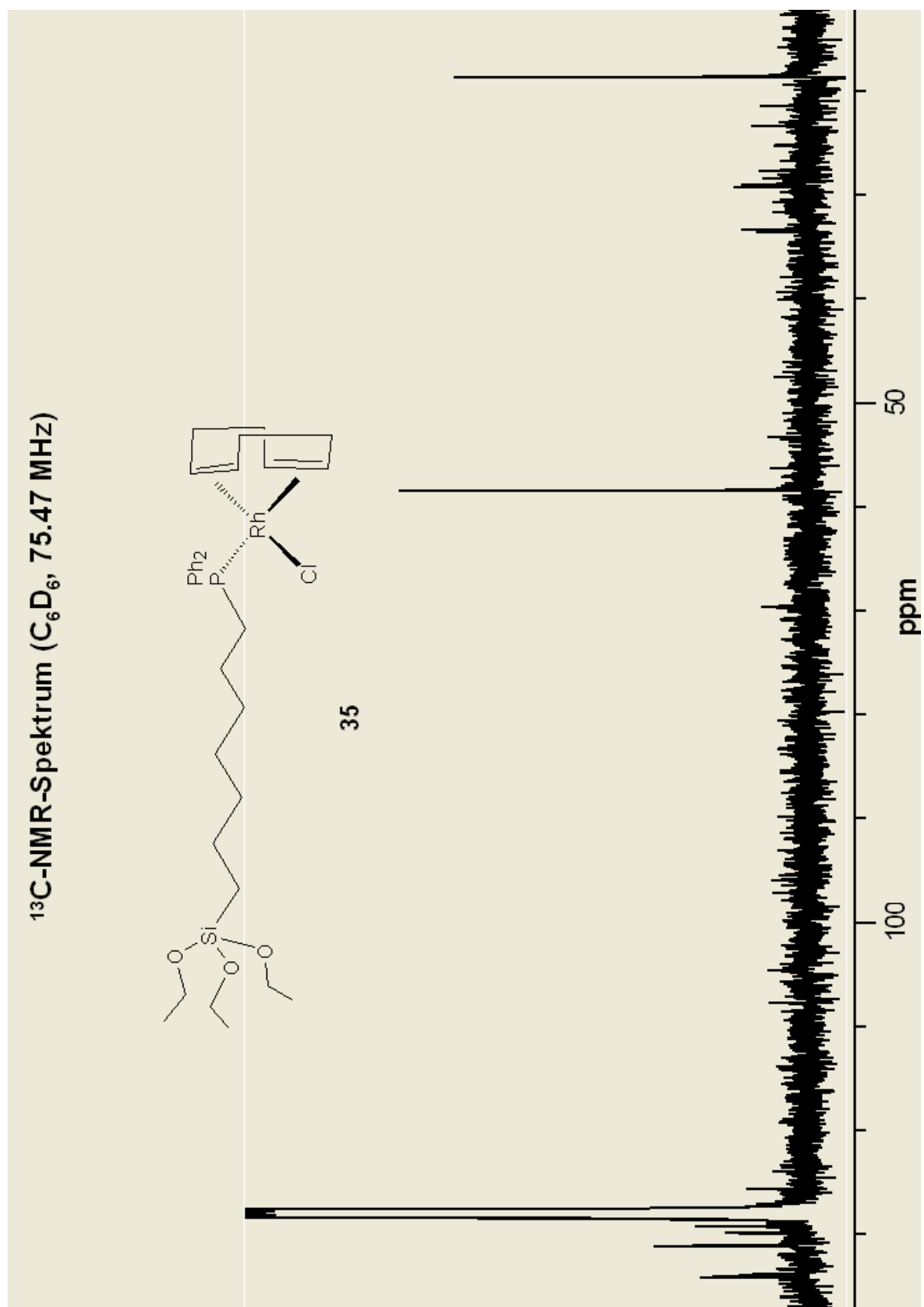


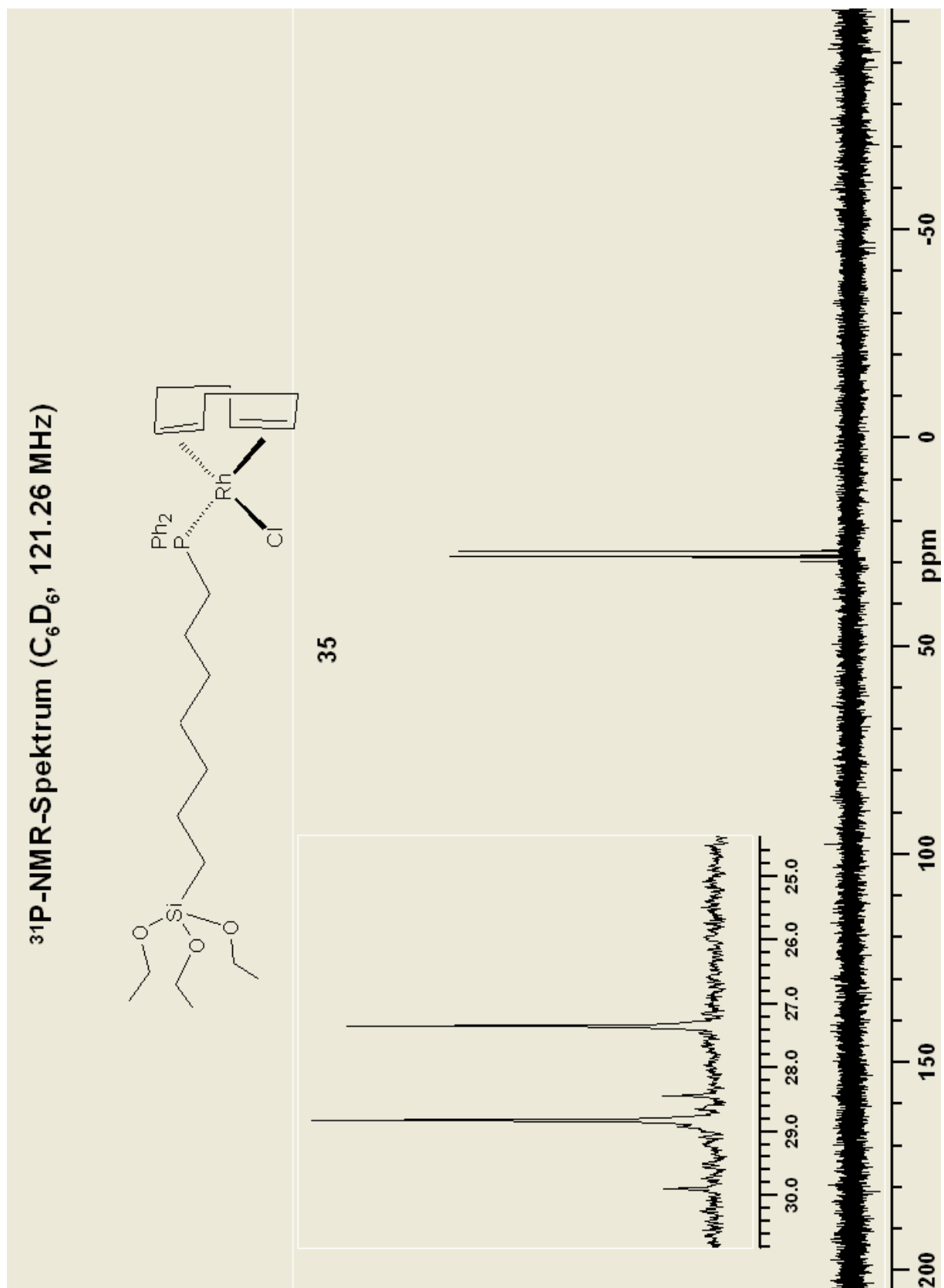
**$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 121.50 MHz)**

34

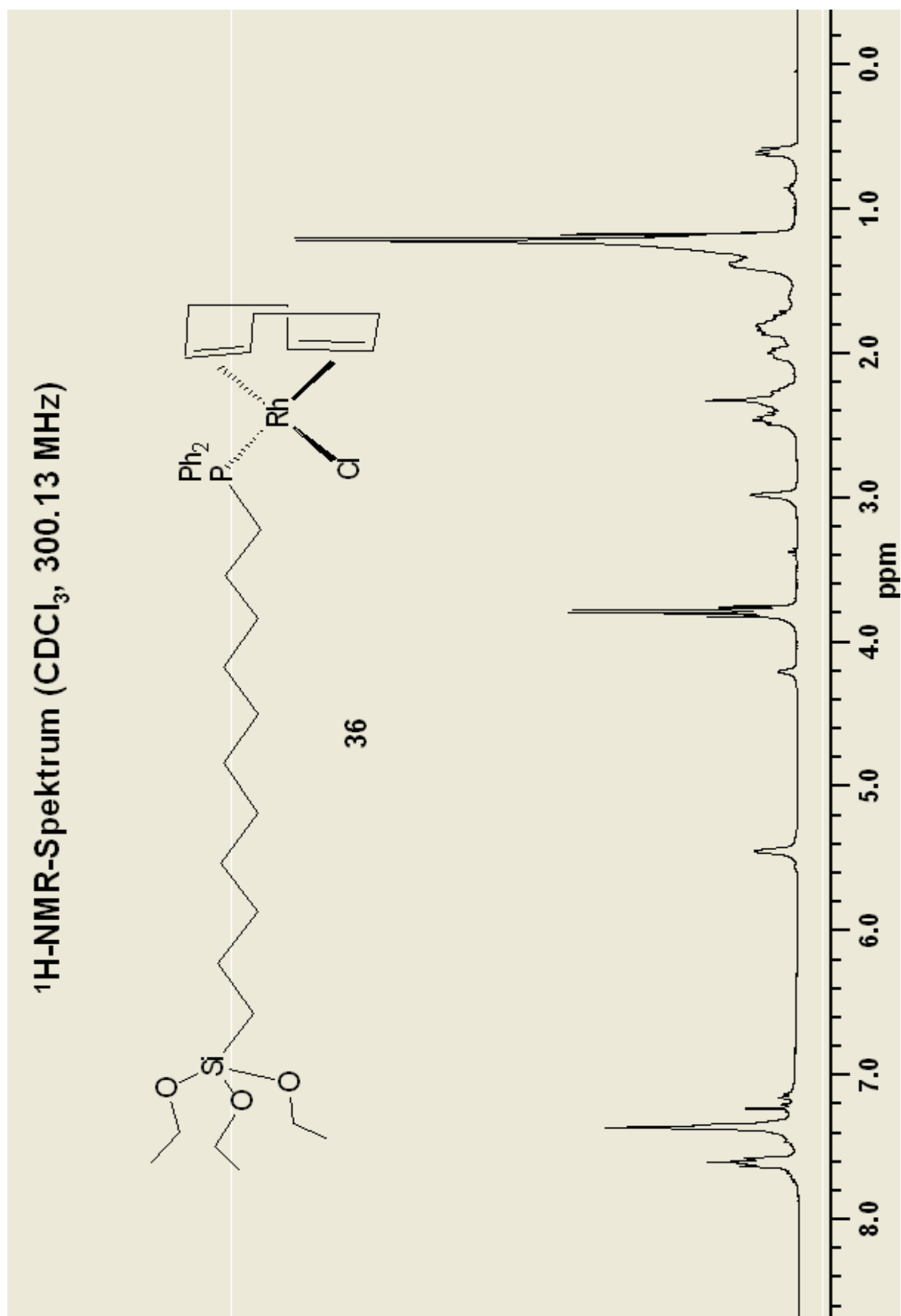


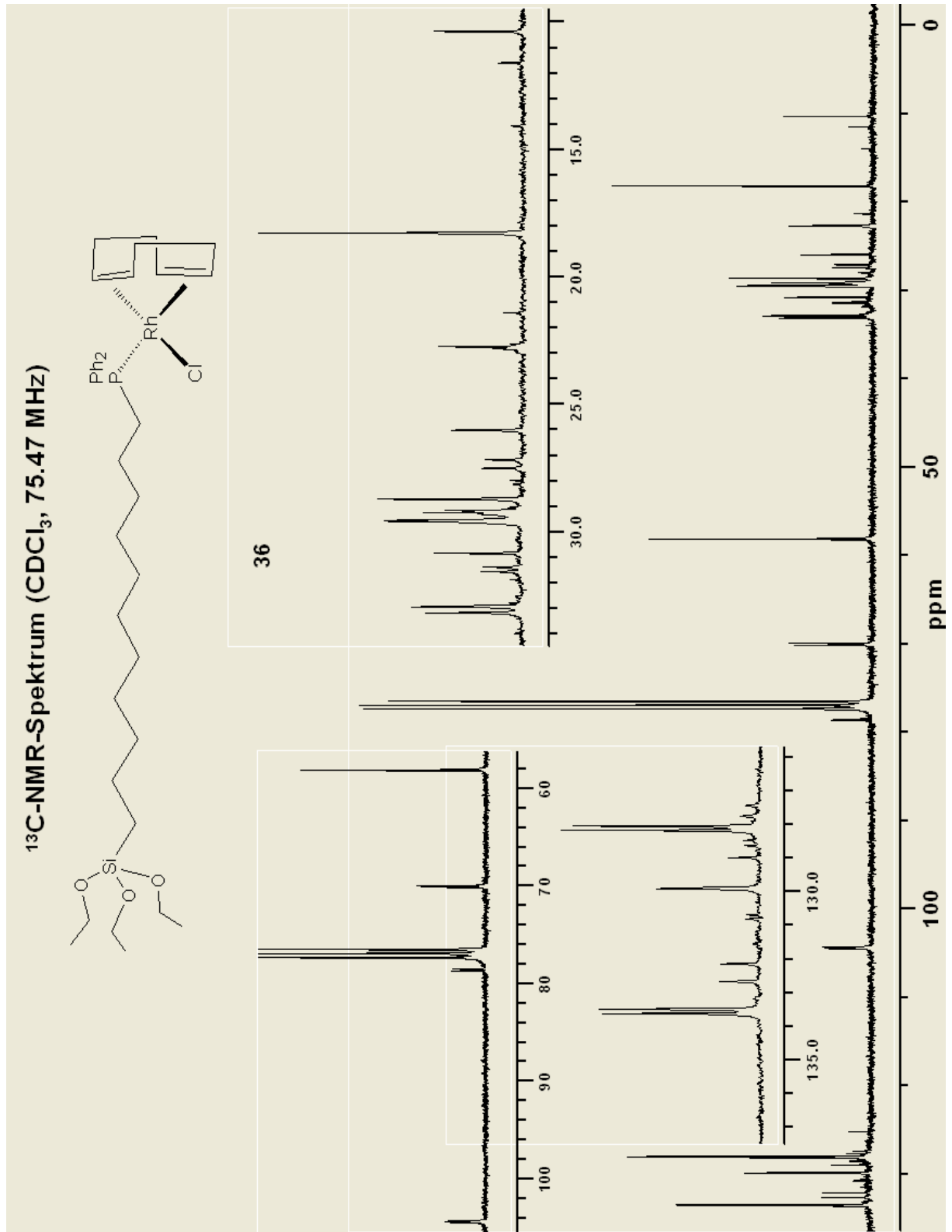
## 6.1.21 Verbindung 35



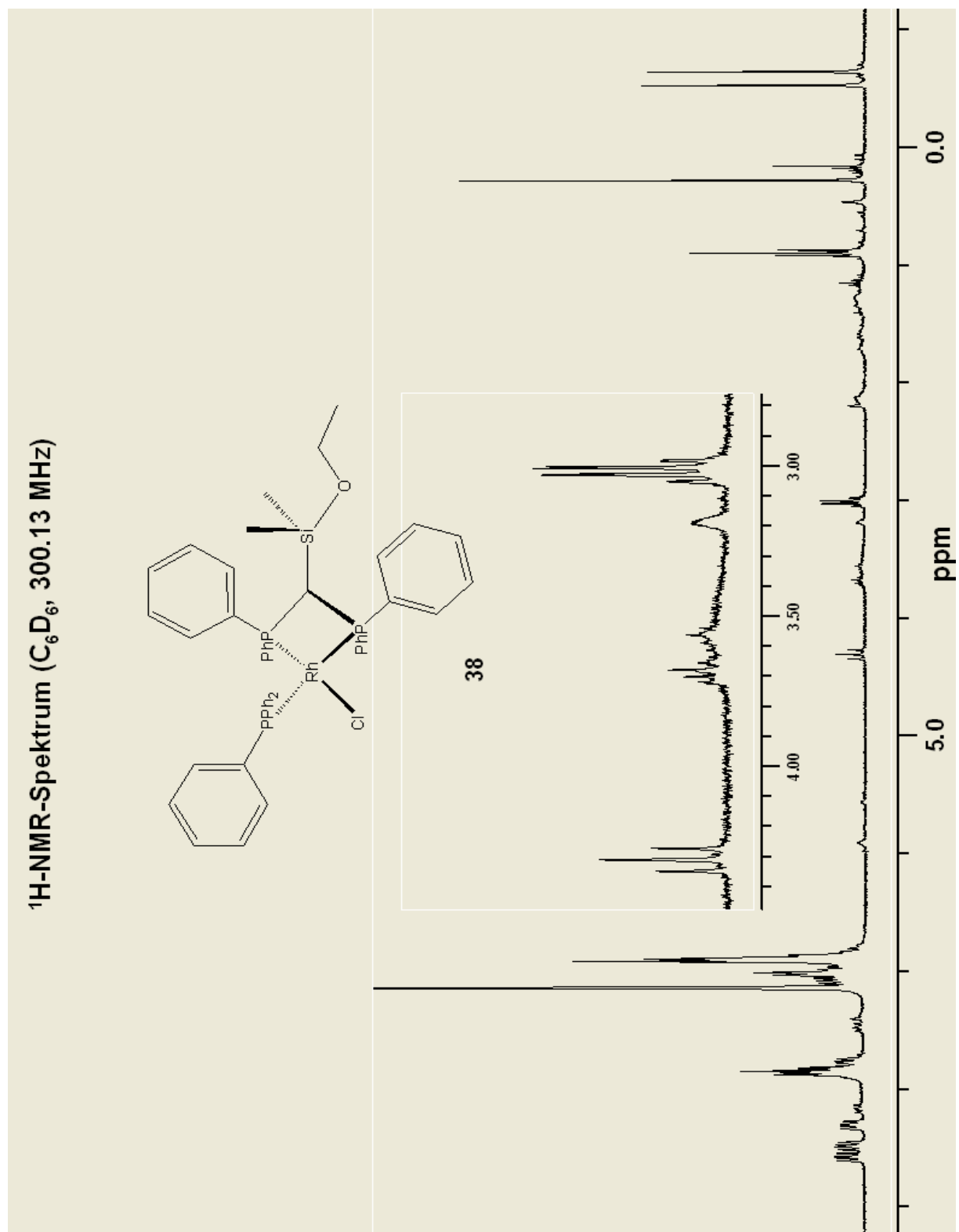


## 6.1.22 Verbindung 36

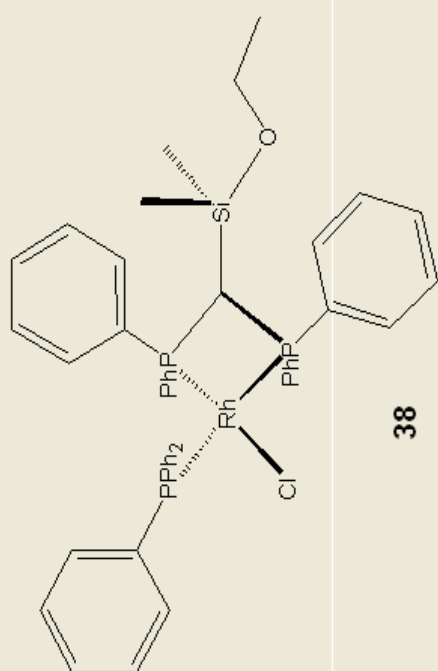




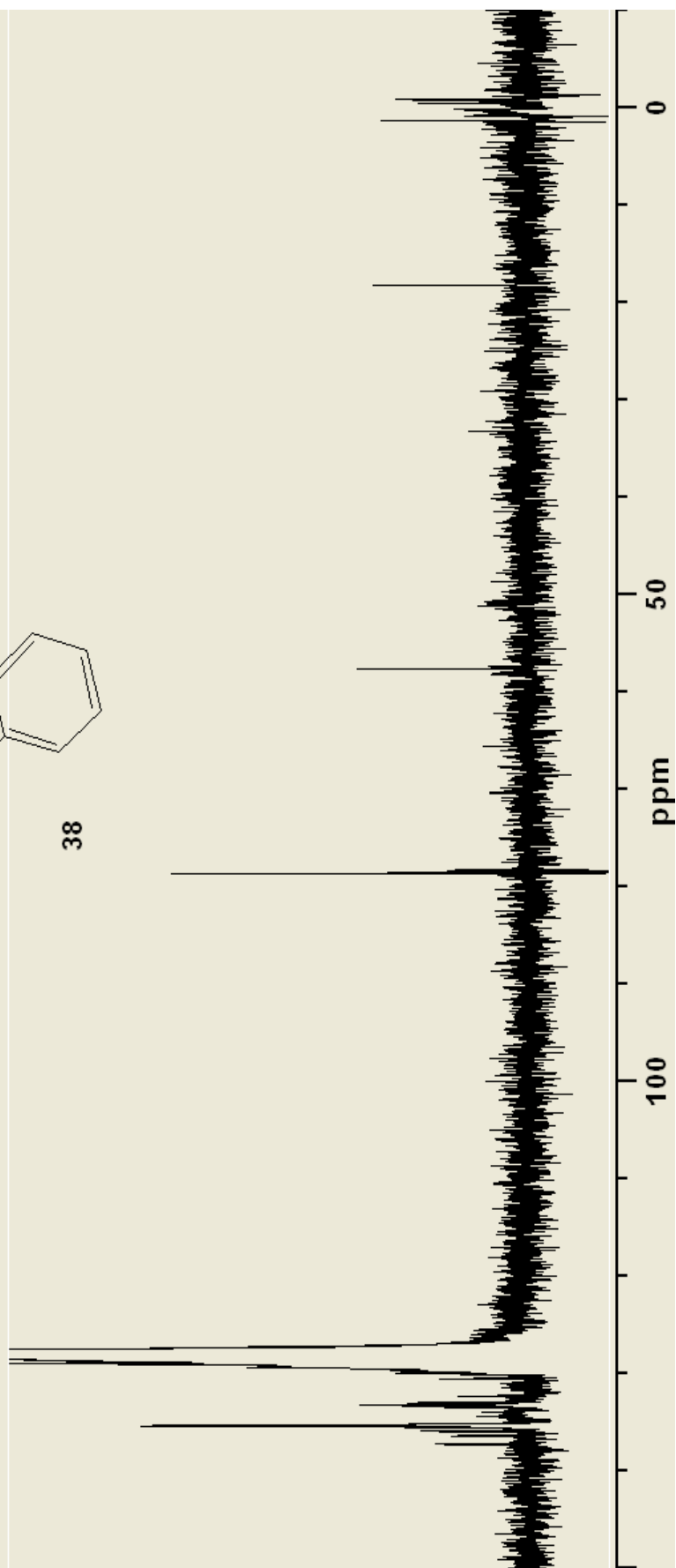
## 6.1.23 Verbindung 38



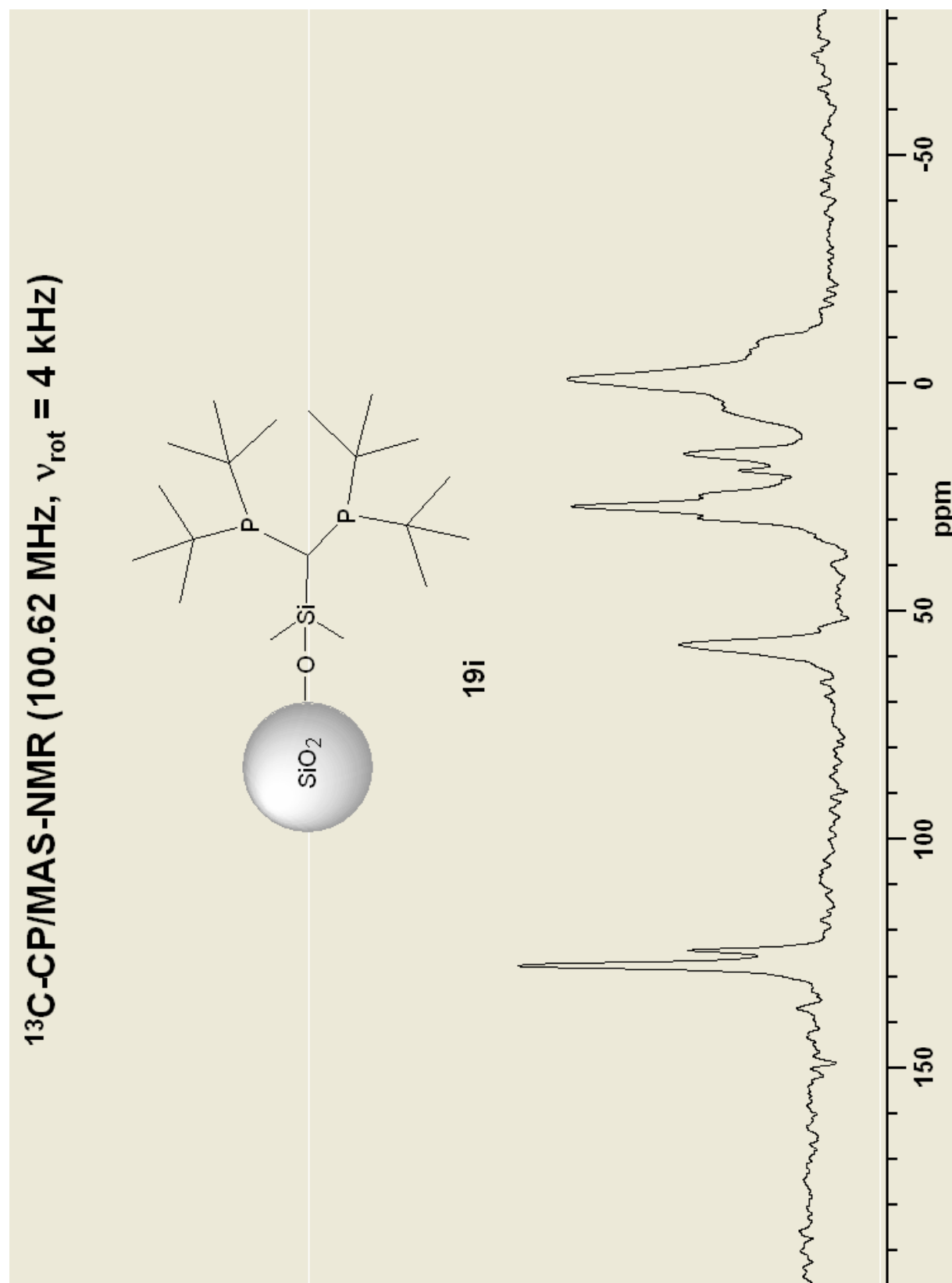


$^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300.13 MHz)

38



## 6.1.24 Verbindung 19i



## 6.2 Kristallstrukturdaten

### 6.2.1 Kristallstrukturdaten der Verbindung 6

Operator: Dr. Thomas Oeser

**Tabelle 6.1:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für rf14

Strukturkennzeichen	rf14	
Summenformel	C <sub>22</sub> H <sub>25</sub> OPSi	
Molmasse	364.48	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 8.717(1) Å	α = 90.0 °
	b = 20.588(2) Å	β = 91.821(2) °
	c = 11.340(1) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	2034.0(4) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.190 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.201 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.29 x 0.19 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.98 bis 27.48 °	
Indexgrenzen	-11 ≤ h ≤ 11, -26 ≤ k ≤ 26, -14 ≤ l ≤ 14	
Gemessene Reflexe	19791	
Unabhängige Reflexe	4667 (R(int) = 0.0428)	
Beobachtete Reflexe	3569 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.94	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	4667 / 0 / 326	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.044, wR2 = 0.107	
Max/min Restelektronendichte	0.41 und -0.27 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 6.2:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für rf14. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for rf14. U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
P1	0.1208(1)	-0.0021(1)	0.2135(1)	0.0233(1)
Si1	0.2576(1)	0.2645(1)	0.5084(1)	0.0284(2)
O1	0.4256(1)	0.2880(1)	0.4625(1)	0.0283(3)
C1	0.1468(2)	0.0750(1)	0.2914(2)	0.0218(4)
C2	0.0397(2)	0.1022(1)	0.3648(2)	0.0265(4)
C3	0.0718(2)	0.1596(1)	0.4256(2)	0.0282(4)
C4	0.2119(2)	0.1917(1)	0.4158(2)	0.0252(4)
C5	0.3162(2)	0.1652(1)	0.3384(2)	0.0266(4)
C6	0.2847(2)	0.1081(1)	0.2770(2)	0.0257(4)
C7	0.2700(4)	0.2426(1)	0.6672(2)	0.0490(6)

C8	0.1103(3)	0.3282(1)	0.4863(3)	0.0485(6)
C9	0.5191(3)	0.3355(1)	0.5212(2)	0.0398(5)
C10	0.6727(3)	0.3384(1)	0.4691(2)	0.0354(5)
C11	-0.0851(2)	-0.0172(1)	0.2245(2)	0.0231(4)
C12	-0.1799(2)	0.0044(1)	0.1315(2)	0.0330(4)
C13	-0.3365(3)	-0.0057(1)	0.1331(2)	0.0424(6)
C14	-0.4002(2)	-0.0386(1)	0.2246(2)	0.0394(5)
C15	-0.3076(2)	-0.0607(1)	0.3164(2)	0.0332(5)
C16	-0.1512(2)	-0.0499(1)	0.3168(2)	0.0265(4)
C21	0.2019(2)	-0.0600(1)	0.3202(2)	0.0229(4)
C22	0.1972(2)	-0.1256(1)	0.2892(2)	0.0311(4)
C23	0.2650(2)	-0.1720(1)	0.3609(2)	0.0368(5)
C24	0.3403(2)	-0.1543(1)	0.4655(2)	0.0331(5)
C25	0.3451(2)	-0.0898(1)	0.4976(2)	0.0283(4)
C26	0.2762(2)	-0.0431(1)	0.4259(2)	0.0243(4)

**Tabelle 6.3:** H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf14.  
(Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf14.)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
H2	-0.054(3)	0.0815(11)	0.3765(19)	0.038(6)
H3	0.000(2)	0.1748(9)	0.4778(16)	0.016(5)
H5	0.414(2)	0.1865(10)	0.3269(17)	0.029(5)
H6	0.358(2)	0.0917(9)	0.2244(16)	0.018(5)
H7A	0.356(3)	0.2129(15)	0.687(3)	0.068(9)
H7B	0.170(4)	0.2272(15)	0.690(3)	0.071(9)
H7C	0.281(3)	0.2839(15)	0.710(2)	0.067(8)
H8A	0.016(4)	0.3162(15)	0.523(2)	0.067(9)
H8B	0.135(4)	0.3675(18)	0.532(3)	0.088(11)
H8C	0.088(4)	0.3350(15)	0.398(3)	0.082(10)
H9A	0.466(3)	0.3767(13)	0.510(2)	0.049(7)
H9B	0.515(3)	0.3250(14)	0.602(3)	0.069(9)
H10A	0.714(3)	0.2945(17)	0.474(3)	0.076(9)
H10B	0.732(3)	0.3712(14)	0.510(2)	0.061(8)
H10C	0.661(3)	0.3494(11)	0.388(2)	0.042(6)
H12	-0.134(2)	0.0245(10)	0.0673(19)	0.031(6)
H13	-0.392(3)	0.0101(14)	0.073(3)	0.065(9)
H14	-0.506(3)	-0.0475(11)	0.227(2)	0.043(6)
H15	-0.345(3)	-0.0846(11)	0.376(2)	0.037(6)
H16	-0.091(2)	-0.0656(11)	0.378(2)	0.034(6)
H22	0.153(3)	-0.1370(12)	0.218(2)	0.049(7)
H23	0.259(3)	-0.2155(13)	0.334(2)	0.048(7)
H24	0.389(3)	-0.1862(12)	0.514(2)	0.044(6)
H25	0.392(2)	-0.0777(10)	0.5694(19)	0.031(5)
H26	0.283(2)	0.0006(9)	0.4486(17)	0.020(5)

**Tabelle 6.4:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf14. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$   
(Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf14. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$ )

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P1	0.0233(2)	0.0294(3)	0.0169(2)	0.0002(2)	-0.0016(2)	-0.0052(2)
Si1	0.0286(3)	0.0227(3)	0.0337(3)	-0.0004(2)	-0.0004(2)	-0.0013(2)
O1	0.0257(7)	0.0249(7)	0.0340(7)	-0.0026(5)	-0.0061(5)	-0.0011(5)
C1	0.0231(8)	0.0236(9)	0.0184(8)	0.0055(6)	-0.0049(7)	-0.0030(7)
C2	0.0235(9)	0.0281(9)	0.0277(9)	0.0033(8)	-0.0005(7)	-0.0060(8)
C3	0.0274(10)	0.0273(10)	0.0300(10)	0.0008(8)	0.0019(8)	-0.0020(8)
C4	0.0258(9)	0.0217(9)	0.0279(9)	0.0060(7)	-0.0049(7)	-0.0002(7)
C5	0.0212(9)	0.0272(9)	0.0309(10)	0.0055(8)	-0.0048(7)	-0.0038(7)
C6	0.0225(9)	0.0286(9)	0.0258(9)	0.0030(7)	-0.0012(7)	-0.0013(7)
C7	0.0693(19)	0.0445(14)	0.0333(12)	-0.0038(10)	0.0032(12)	-0.0151(14)
C8	0.0306(12)	0.0337(12)	0.081(2)	-0.0069(13)	0.0031(13)	0.0042(10)
C9	0.0347(12)	0.0367(12)	0.0479(14)	-0.0159(10)	-0.0017(10)	-0.0064(10)
C10	0.0329(11)	0.0323(11)	0.0406(12)	0.0035(9)	-0.0050(9)	-0.0070(9)
C11	0.0238(9)	0.0232(9)	0.0220(8)	-0.0026(7)	-0.0050(7)	-0.0040(7)
C12	0.0353(11)	0.0295(10)	0.0333(10)	0.0064(8)	-0.0136(9)	-0.0086(8)
C13	0.0337(11)	0.0365(12)	0.0553(14)	-0.0009(10)	-0.0236(10)	-0.0028(9)
C14	0.0227(10)	0.0354(12)	0.0599(14)	-0.0201(10)	-0.0027(10)	-0.0046(9)
C15	0.0316(10)	0.0304(10)	0.0383(11)	-0.0106(9)	0.0105(9)	-0.0083(9)
C16	0.0293(10)	0.0269(9)	0.0234(9)	-0.0020(7)	0.0008(7)	-0.0020(8)
C21	0.0192(8)	0.0270(9)	0.0223(8)	-0.0024(7)	-0.0003(7)	-0.0002(7)
C22	0.0298(10)	0.0322(10)	0.0309(10)	-0.0094(8)	-0.0057(8)	0.0011(8)
C23	0.0356(12)	0.0260(10)	0.0481(13)	-0.0076(9)	-0.0066(9)	0.0058(9)
C24	0.0281(10)	0.0299(10)	0.0408(12)	0.0019(9)	-0.0072(9)	0.0054(8)
C25	0.0247(9)	0.0322(10)	0.0274(10)	-0.0008(8)	-0.0060(8)	0.0013(8)
C26	0.0244(9)	0.0241(9)	0.0242(9)	-0.0032(7)	-0.0012(7)	0.0009(7)

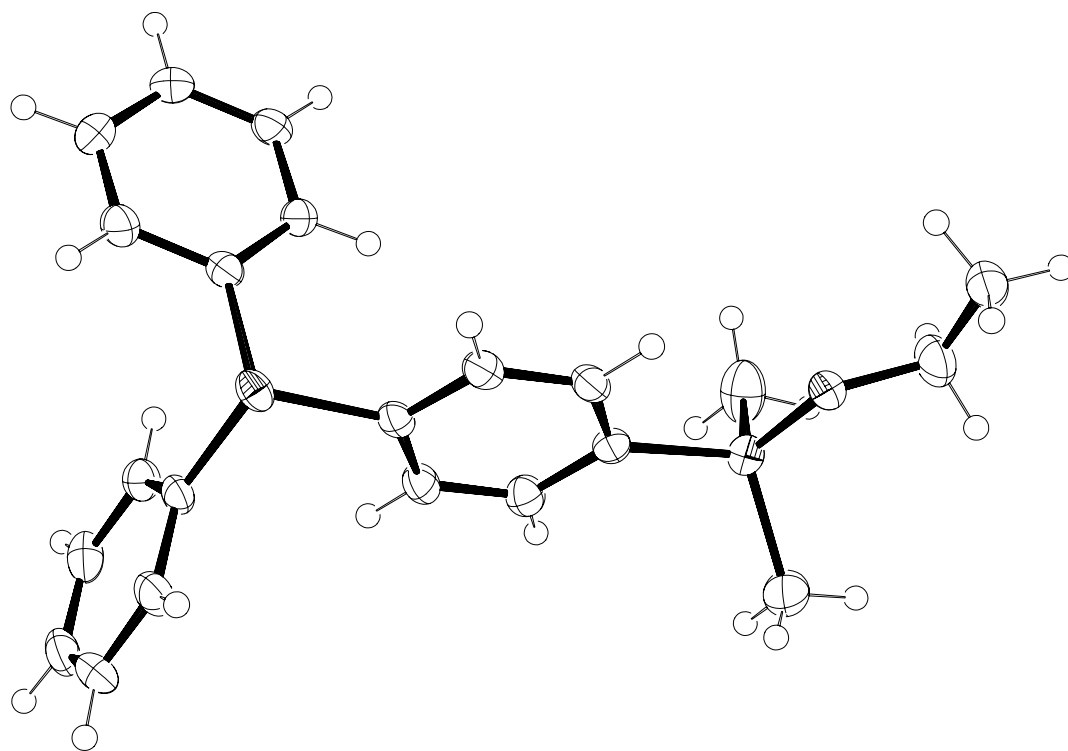
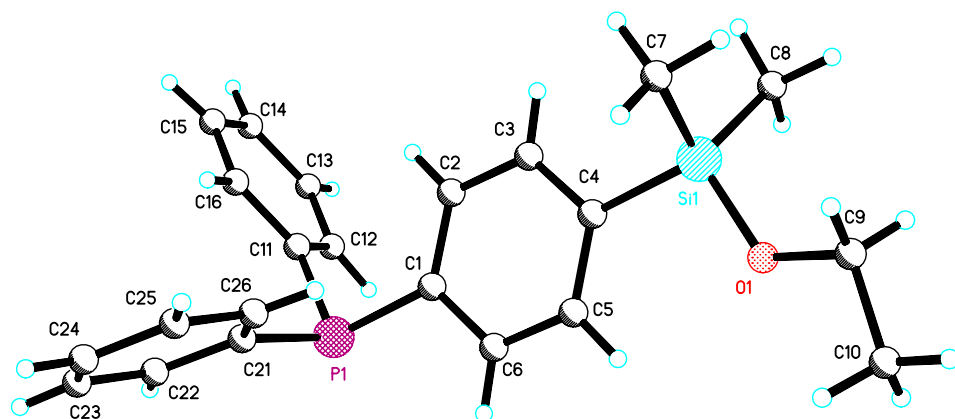
**Tabelle 6.5:** Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ ) für rf14.  
(Bond lengths ( $\text{\AA}$ ) and angles (deg) for rf14.)

P1-C21	1.8252(18)	C6-H6	0.950(19)
P1-C1	1.8277(18)	C7-H7A	0.99(3)
P1-C11	1.8298(19)	C7-H7B	0.97(3)
Si1-O1	1.6425(14)	C7-H7C	0.98(3)
Si1-C8	1.847(2)	C8-H8A	0.96(3)
Si1-C7	1.856(3)	C8-H8B	0.98(4)
Si1-C4	1.8670(19)	C8-H8C	1.02(3)
O1-C9	1.425(2)	C9-C10	1.482(3)
C1-C2	1.388(3)	C9-H9A	0.97(3)
C1-C6	1.396(2)	C9-H9B	0.94(3)
C2-C3	1.391(3)	C10-H10A	0.97(3)
C2-H2	0.93(2)	C10-H10B	0.96(3)
C3-C4	1.396(3)	C10-H10C	0.95(2)
C3-H3	0.928(19)	C11-C16	1.386(3)
C4-C5	1.395(3)	C11-C12	1.392(3)
C5-C6	1.389(3)	C12-C13	1.382(3)
C5-H5	0.97(2)	C12-H12	0.94(2)

---

C13-C14	1.372(4)	Si1-C8-H8B	111.8(19)
C13-H13	0.89(3)	H8A-C8-H8B	99(2)
C14-C15	1.375(3)	Si1-C8-H8C	109.9(18)
C14-H14	0.94(2)	H8A-C8-H8C	109(2)
C15-C16	1.381(3)	H8B-C8-H8C	116(3)
C15-H15	0.91(2)	O1-C9-C10	110.60(18)
C16-H16	0.91(2)	O1-C9-H9A	106.0(15)
C21-C26	1.388(2)	C10-C9-H9A	110.2(15)
C21-C22	1.397(3)	O1-C9-H9B	105.0(18)
C22-C23	1.376(3)	C10-C9-H9B	117.2(18)
C22-H22	0.91(2)	H9A-C9-H9B	107(2)
C23-C24	1.387(3)	C9-C10-H10A	106.4(18)
C23-H23	0.95(3)	C9-C10-H10B	108.2(16)
C24-C25	1.376(3)	H10A-C10-H10B	116(2)
C24-H24	0.95(2)	C9-C10-H10C	108.9(14)
C25-C26	1.385(3)	H10A-C10-H10C	107(2)
C25-H25	0.93(2)	H10B-C10-H10C	110(2)
C26-H26	0.937(19)	C16-C11-C12	118.49(18)
		C16-C11-P1	124.51(14)
C21-P1-C1	101.97(8)	C12-C11-P1	116.97(15)
C21-P1-C11	101.75(8)	C13-C12-C11	120.3(2)
C1-P1-C11	102.78(8)	C13-C12-H12	121.4(13)
O1-Si1-C8	111.78(10)	C11-C12-H12	118.3(13)
O1-Si1-C7	110.73(11)	C14-C13-C12	120.6(2)
C8-Si1-C7	108.84(15)	C14-C13-H13	122.7(19)
O1-Si1-C4	103.55(8)	C12-C13-H13	116.8(19)
C8-Si1-C4	111.03(11)	C13-C14-C15	119.6(2)
C7-Si1-C4	110.85(10)	C13-C14-H14	122.2(15)
C9-O1-Si1	123.78(13)	C15-C14-H14	118.1(15)
C2-C1-C6	118.16(17)	C14-C15-C16	120.3(2)
C2-C1-P1	124.40(14)	C14-C15-H15	121.9(14)
C6-C1-P1	117.43(14)	C16-C15-H15	117.7(14)
C1-C2-C3	120.69(18)	C15-C16-C11	120.67(19)
C1-C2-H2	120.6(14)	C15-C16-H16	119.1(14)
C3-C2-H2	118.7(14)	C11-C16-H16	120.2(14)
C2-C3-C4	121.71(18)	C26-C21-C22	117.99(17)
C2-C3-H3	118.3(12)	C26-C21-P1	124.67(14)
C4-C3-H3	119.9(12)	C22-C21-P1	117.20(13)
C5-C4-C3	117.02(17)	C23-C22-C21	120.97(18)
C5-C4-Si1	122.45(14)	C23-C22-H22	120.3(16)
C3-C4-Si1	120.48(15)	C21-C22-H22	118.7(16)
C6-C5-C4	121.59(17)	C22-C23-C24	120.32(19)
C6-C5-H5	118.5(12)	C22-C23-H23	116.8(15)
C4-C5-H5	120.0(12)	C24-C23-H23	122.9(15)
C5-C6-C1	120.74(18)	C25-C24-C23	119.37(19)
C5-C6-H6	119.3(11)	C25-C24-H24	120.5(14)
C1-C6-H6	120.0(11)	C23-C24-H24	120.1(14)
Si1-C7-H7A	112.8(17)	C24-C25-C26	120.37(18)
Si1-C7-H7B	108.2(17)	C24-C25-H25	119.9(13)
H7A-C7-H7B	115(2)	C26-C25-H25	119.7(13)
Si1-C7-H7C	106.0(17)	C25-C26-C21	120.97(18)
H7A-C7-H7C	111(2)	C25-C26-H26	118.8(12)
H7B-C7-H7C	103(2)	C21-C26-H26	120.2(12)
Si1-C8-H8A	110.8(18)		

---



## 6.2.2 Kristallstrukturdaten der Verbindung 15

Operator : Dr. Thomas Oeser

**Tabelle 6.6:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für rf2

Strukturkennzeichen	rf2	
Summenformel	C <sub>29</sub> H <sub>32</sub> OP <sub>2</sub> Si	
Molmasse	486.58	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoclinic	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 11.282(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 12.582(3) Å	$\beta = 90.513(5)^\circ$
	c = 18.736(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	2659.4(10) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.215 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.228 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	irregular	
Kristallgröße	0.25 x 0.19 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	2.12 bis 28.39 °	
Indexgrenzen	-15 ≤ h ≤ 15, -16 ≤ k ≤ 16, -25 ≤ l ≤ 25	
Gemessene Reflexe	26813	
Unabhängige Reflexe	6585 (R(int) = 0.0515)	
Beobachtete Reflexe	5419 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.95	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	6585 / 0 / 426	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.15	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.056, wR2 = 0.111	
Max/min Restelektronendichte	0.54 und -0.28 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 6.7:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für rf2. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors.  
(Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for rf2. U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
P1	0.7146(1)	0.2256(1)	0.2675(1)	0.0154(1)
P2	0.9303(1)	0.1786(1)	0.1808(1)	0.0146(1)
Si1	0.9390(1)	0.1763(1)	0.3469(1)	0.0164(1)
O1	0.8460(1)	0.1872(1)	0.4139(1)	0.0194(3)
C1	0.8502(2)	0.1404(2)	0.2634(1)	0.0146(4)
C2	0.6455(2)	0.2119(2)	0.1788(1)	0.0188(4)
C3	0.6552(3)	0.2983(2)	0.1331(1)	0.0356(6)
C4	0.6084(3)	0.2942(2)	0.0648(1)	0.0496(8)
C5	0.5503(3)	0.2043(2)	0.0415(1)	0.0420(7)
C6	0.5383(2)	0.1185(2)	0.0862(1)	0.0323(5)
C7	0.5864(2)	0.1222(2)	0.1545(1)	0.0241(4)



---

C8	0.6115(2)	0.1487(2)	0.3223(1)	0.0176(4)
C9	0.6100(2)	0.0386(2)	0.3300(1)	0.0237(4)
C10	0.5287(2)	-0.0106(2)	0.3745(1)	0.0309(5)
C11	0.4471(2)	0.0496(2)	0.4110(1)	0.0342(6)
C12	0.4448(2)	0.1585(2)	0.4026(1)	0.0325(5)
C13	0.5271(2)	0.2080(2)	0.3592(1)	0.0237(4)
C14	0.8737(2)	0.0903(2)	0.1103(1)	0.0158(4)
C15	0.8884(2)	0.1284(2)	0.0411(1)	0.0293(5)
C16	0.8547(3)	0.0679(2)	-0.0172(1)	0.0375(6)
C17	0.8051(2)	-0.0315(2)	-0.0079(1)	0.0278(5)
C18	0.7898(2)	-0.0700(2)	0.0602(1)	0.0216(4)
C19	0.8237(2)	-0.0098(2)	0.1192(1)	0.0182(4)
C20	1.0768(2)	0.1173(2)	0.1954(1)	0.0176(4)
C21	1.1753(2)	0.1843(2)	0.1986(1)	0.0228(4)
C22	1.2882(2)	0.1436(2)	0.2118(1)	0.0323(5)
C23	1.3036(2)	0.0361(2)	0.2207(1)	0.0324(5)
C24	1.2071(2)	-0.0318(2)	0.2158(1)	0.0282(5)
C25	1.0943(2)	0.0086(2)	0.2035(1)	0.0217(4)
C26	1.0547(2)	0.0774(2)	0.3712(1)	0.0253(5)
C27	1.0007(2)	0.3119(2)	0.3355(1)	0.0238(5)
C28	0.8209(2)	0.1113(2)	0.4685(1)	0.0239(5)
C29	0.7596(2)	0.1662(2)	0.5289(1)	0.0306(5)
H1	0.832(2)	0.0658(19)	0.2663(12)	0.022(6)
H3	0.695(3)	0.357(2)	0.1463(15)	0.048(8)
H4	0.620(3)	0.355(2)	0.0330(16)	0.052(8)
H5	0.516(3)	0.200(2)	-0.0029(18)	0.060(9)
H6	0.499(2)	0.062(2)	0.0704(13)	0.028(7)
H7	0.579(2)	0.065(2)	0.1810(13)	0.026(6)
H9	0.665(2)	-0.0054(18)	0.3030(12)	0.022(6)
H10	0.531(2)	-0.083(2)	0.3809(14)	0.036(7)
H11	0.393(2)	0.020(2)	0.4411(13)	0.031(7)
H12	0.387(2)	0.197(2)	0.4278(14)	0.039(7)
H13	0.529(2)	0.284(2)	0.3559(13)	0.027(6)
H15	0.921(2)	0.195(2)	0.0351(13)	0.029(6)
H16	0.862(3)	0.096(2)	-0.0630(17)	0.055(9)
H17	0.783(2)	-0.0730(19)	-0.0469(13)	0.028(6)
H18	0.760(2)	-0.1320(19)	0.0684(12)	0.021(6)
H19	0.808(2)	-0.0379(19)	0.1666(13)	0.028(6)
H21	1.164(2)	0.258(2)	0.1940(12)	0.026(6)
H22	1.354(2)	0.194(2)	0.2120(14)	0.039(7)
H23	1.377(2)	0.008(2)	0.2301(14)	0.039(7)
H24	1.216(2)	-0.103(2)	0.2215(13)	0.030(7)
H25	1.030(2)	-0.037(2)	0.2000(12)	0.026(6)
H26A	1.122(2)	0.083(2)	0.3420(14)	0.036(7)
H26B	1.082(2)	0.090(2)	0.4202(15)	0.044(8)
H26C	1.027(2)	0.008(2)	0.3708(14)	0.034(7)
H27A	1.027(3)	0.323(2)	0.2892(16)	0.047(8)
H27B	1.067(3)	0.327(3)	0.3661(18)	0.069(10)
H27C	0.946(3)	0.359(3)	0.3485(18)	0.066(10)
H28A	0.773(2)	0.058(2)	0.4497(13)	0.027(6)
H28B	0.896(2)	0.0790(19)	0.4851(12)	0.025(6)
H29A	0.748(2)	0.115(2)	0.5683(14)	0.034(7)
H29B	0.805(2)	0.222(2)	0.5457(14)	0.038(7)
H29C	0.687(3)	0.192(2)	0.5155(14)	0.035(7)

---

**Tabelle 6.9:** H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf2.  
(Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf2.)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
H1	0.832(2)	0.0658(19)	0.2663(12)	0.022(6)
H3	0.695(3)	0.357(2)	0.1463(15)	0.048(8)
H4	0.620(3)	0.355(2)	0.0330(16)	0.052(8)
H5	0.516(3)	0.200(2)	-0.0029(18)	0.060(9)
H6	0.499(2)	0.062(2)	0.0704(13)	0.028(7)
H7	0.579(2)	0.065(2)	0.1810(13)	0.026(6)
H9	0.665(2)	-0.0054(18)	0.3030(12)	0.022(6)
H10	0.531(2)	-0.083(2)	0.3809(14)	0.036(7)
H11	0.393(2)	0.020(2)	0.4411(13)	0.031(7)
H12	0.387(2)	0.197(2)	0.4278(14)	0.039(7)
H13	0.529(2)	0.284(2)	0.3559(13)	0.027(6)
H15	0.921(2)	0.195(2)	0.0351(13)	0.029(6)
H16	0.862(3)	0.096(2)	-0.0630(17)	0.055(9)
H17	0.783(2)	-0.0730(19)	-0.0469(13)	0.028(6)
H18	0.760(2)	-0.1320(19)	0.0684(12)	0.021(6)
H19	0.808(2)	-0.0379(19)	0.1666(13)	0.028(6)
H21	1.164(2)	0.258(2)	0.1940(12)	0.026(6)
H22	1.354(2)	0.194(2)	0.2120(14)	0.039(7)
H23	1.377(2)	0.008(2)	0.2301(14)	0.039(7)
H24	1.216(2)	-0.103(2)	0.2215(13)	0.030(7)
H25	1.030(2)	-0.037(2)	0.2000(12)	0.026(6)
H26A	1.122(2)	0.083(2)	0.3420(14)	0.036(7)
H26B	1.082(2)	0.090(2)	0.4202(15)	0.044(8)
H26C	1.027(2)	0.008(2)	0.3708(14)	0.034(7)
H27A	1.027(3)	0.323(2)	0.2892(16)	0.047(8)
H27B	1.067(3)	0.327(3)	0.3661(18)	0.069(10)
H27C	0.946(3)	0.359(3)	0.3485(18)	0.066(10)
H28A	0.773(2)	0.058(2)	0.4497(13)	0.027(6)
H28B	0.896(2)	0.0790(19)	0.4851(12)	0.025(6)
H29A	0.748(2)	0.115(2)	0.5683(14)	0.034(7)
H29B	0.805(2)	0.222(2)	0.5457(14)	0.038(7)
H29C	0.687(3)	0.192(2)	0.5155(14)	0.035(7)

**Tabelle 6.10:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf2. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$   
(Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf2. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$ )

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P1	0.0178(2)	0.0134(2)	0.0149(2)	-0.0002(2)	-0.0014(2)	0.0015(2)
P2	0.0181(2)	0.0128(2)	0.0130(2)	0.0000(2)	-0.0016(2)	-0.0004(2)
Si1	0.0196(3)	0.0167(3)	0.0128(2)	-0.0011(2)	-0.0027(2)	0.0003(2)
O1	0.0263(7)	0.0199(7)	0.0120(6)	0.0020(5)	0.0007(5)	0.0009(6)
C1	0.0179(9)	0.0130(9)	0.0130(8)	-0.0001(7)	-0.0011(7)	0.0007(7)
C2	0.0183(9)	0.0218(10)	0.0163(9)	0.0000(8)	-0.0028(7)	0.0063(8)
C3	0.0505(16)	0.0271(13)	0.0291(12)	0.0074(10)	-0.0130(11)	0.0044(11)
C4	0.078(2)	0.0412(16)	0.0289(14)	0.0140(12)	-0.0180(14)	0.0076(15)
C5	0.0505(16)	0.0526(17)	0.0226(12)	-0.0022(11)	-0.0153(11)	0.0203(13)
C6	0.0265(12)	0.0421(15)	0.0282(12)	-0.0120(11)	-0.0084(10)	0.0080(11)
C7	0.0228(11)	0.0275(12)	0.0218(10)	-0.0007(9)	-0.0021(8)	0.0034(9)

---

C8	0.0188(9)	0.0193(10)	0.0147(9)	-0.0011(7)	-0.0035(7)	-0.0020(7)
C9	0.0239(10)	0.0215(11)	0.0255(11)	0.0009(9)	-0.0009(8)	0.0016(9)
C10	0.0359(13)	0.0229(12)	0.0338(13)	0.0060(10)	-0.0024(10)	-0.0085(10)
C11	0.0370(13)	0.0401(14)	0.0256(12)	-0.0019(10)	0.0087(10)	-0.0171(11)
C12	0.0311(12)	0.0363(14)	0.0302(12)	-0.0132(10)	0.0093(10)	-0.0077(10)
C13	0.0265(11)	0.0206(11)	0.0241(11)	-0.0056(8)	0.0023(8)	-0.0024(8)
C14	0.0176(9)	0.0162(9)	0.0135(9)	-0.0022(7)	-0.0009(7)	0.0010(7)
C15	0.0476(14)	0.0225(11)	0.0179(10)	0.0015(9)	-0.0024(10)	-0.0103(10)
C16	0.0649(18)	0.0323(13)	0.0152(10)	0.0015(9)	-0.0024(11)	-0.0131(12)
C17	0.0375(13)	0.0284(12)	0.0174(10)	-0.0079(9)	-0.0040(9)	-0.0037(10)
C18	0.0228(10)	0.0171(10)	0.0250(11)	-0.0041(8)	0.0003(8)	-0.0029(8)
C19	0.0186(10)	0.0191(10)	0.0170(9)	0.0000(8)	0.0008(7)	-0.0005(8)
C20	0.0175(9)	0.0234(10)	0.0118(9)	-0.0034(7)	-0.0007(7)	0.0014(8)
C21	0.0232(11)	0.0243(11)	0.0210(10)	-0.0057(9)	0.0015(8)	-0.0033(9)
C22	0.0196(11)	0.0411(14)	0.0362(13)	-0.0122(11)	-0.0002(9)	-0.0029(10)
C23	0.0215(11)	0.0445(15)	0.0310(12)	-0.0108(11)	-0.0047(9)	0.0114(10)
C24	0.0308(12)	0.0275(12)	0.0263(11)	-0.0041(9)	-0.0047(9)	0.0099(10)
C25	0.0230(10)	0.0226(11)	0.0196(10)	-0.0029(8)	-0.0017(8)	0.0018(9)
C26	0.0266(12)	0.0297(13)	0.0194(10)	-0.0003(9)	-0.0059(9)	0.0061(9)
C27	0.0300(12)	0.0213(11)	0.0201(11)	-0.0040(9)	0.0017(9)	-0.0060(9)
C28	0.0343(12)	0.0196(11)	0.0177(10)	0.0030(8)	-0.0026(9)	-0.0056(9)
C29	0.0394(14)	0.0315(13)	0.0210(11)	0.0034(10)	0.0050(10)	-0.0067(11)

---

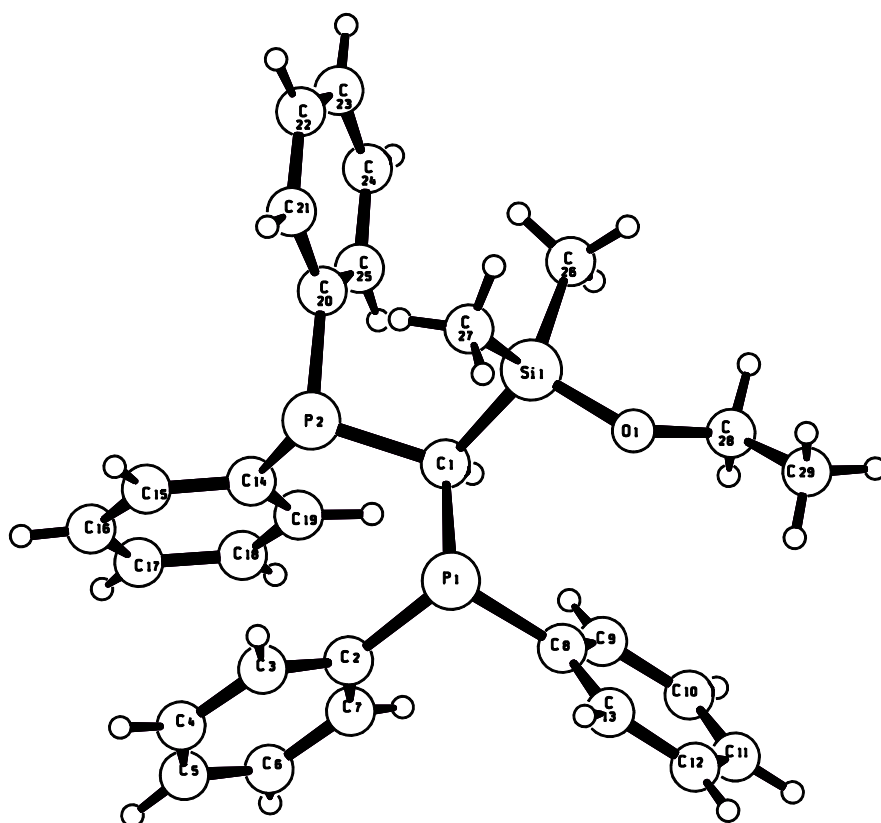
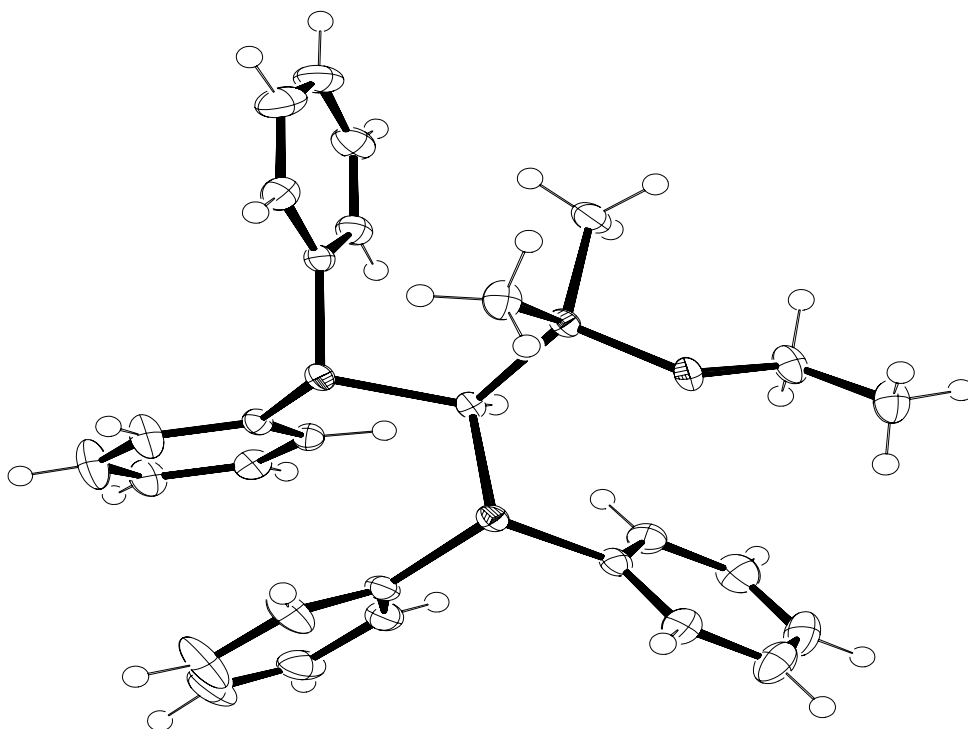
**Tabelle 6.11:** Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für rf2.  
(Bond lengths (Å) and angles (deg) for rf2.)

---

P1-C8	1.834(2)	C12-C13	1.387(3)
P1-C2	1.837(2)	C12-H12	0.94(3)
P1-C1	1.870(2)	C13-H13	0.95(2)
P2-C14	1.8356(19)	C14-C19	1.391(3)
P2-C20	1.842(2)	C14-C15	1.392(3)
P2-C1	1.862(2)	C15-C16	1.382(3)
Si1-O1	1.6479(15)	C15-H15	0.93(3)
Si1-C27	1.856(2)	C16-C17	1.382(3)
Si1-C26	1.856(2)	C16-H16	0.93(3)
Si1-C1	1.9053(19)	C17-C18	1.377(3)
O1-C28	1.430(2)	C17-H17	0.93(2)
C1-H1	0.96(2)	C18-C19	1.391(3)
C2-C7	1.386(3)	C18-H18	0.86(2)
C2-C3	1.389(3)	C19-H19	0.97(2)
C3-C4	1.381(3)	C20-C25	1.390(3)
C3-H3	0.89(3)	C20-C21	1.396(3)
C4-C5	1.377(4)	C21-C22	1.393(3)
C4-H4	0.98(3)	C21-H21	0.94(3)
C5-C6	1.375(4)	C22-C23	1.373(4)
C5-H5	0.92(3)	C22-H22	0.98(3)
C6-C7	1.386(3)	C23-C24	1.386(3)
C6-H6	0.89(3)	C23-H23	0.92(3)
C7-H7	0.88(3)	C24-C25	1.388(3)
C8-C9	1.393(3)	C24-H24	0.91(3)
C8-C13	1.398(3)	C25-H25	0.93(2)
C9-C10	1.390(3)	C26-H26A	0.94(3)
C9-H9	0.98(2)	C26-H26B	0.98(3)
C10-C11	1.379(4)	C26-H26C	0.93(3)
C10-H10	0.92(3)	C27-H27A	0.93(3)
C11-C12	1.379(4)	C27-H27B	0.96(4)
C11-H11	0.91(3)	C27-H27C	0.89(4)

C28-C29	1.501(3)	C8-C13-H13	118.9(15)
C28-H28A	0.93(3)	C19-C14-C15	118.35(18)
C28-H28B	0.99(2)	C19-C14-P2	126.89(15)
C29-H29A	0.99(3)	C15-C14-P2	114.70(15)
C29-H29B	0.92(3)	C16-C15-C14	120.8(2)
C29-H29C	0.92(3)	C16-C15-H15	120.7(15)
C8-P1-C2	101.00(9)	C14-C15-H15	118.5(15)
C8-P1-C1	104.12(9)	C15-C16-C17	120.5(2)
C2-P1-C1	104.45(9)	C15-C16-H16	119.4(19)
C14-P2-C20	99.19(9)	C17-C16-H16	120.0(19)
C14-P2-C1	105.85(9)	C18-C17-C16	119.3(2)
C20-P2-C1	102.10(9)	C18-C17-H17	119.7(15)
O1-Si1-C27	104.66(9)	C16-C17-H17	121.0(15)
O1-Si1-C26	108.69(9)	C17-C18-C19	120.6(2)
C27-Si1-C26	112.36(12)	C17-C18-H18	122.3(15)
O1-Si1-C1	108.18(8)	C19-C18-H18	117.1(15)
C27-Si1-C1	108.57(10)	C14-C19-C18	120.45(19)
C26-Si1-C1	113.90(10)	C14-C19-H19	121.0(14)
C28-O1-Si1	128.37(13)	C18-C19-H19	118.5(14)
P2-C1-P1	106.84(9)	C25-C20-C21	118.53(19)
P2-C1-Si1	111.49(10)	C25-C20-P2	123.69(16)
P1-C1-Si1	104.71(9)	C21-C20-P2	117.78(16)
P2-C1-H1	113.7(14)	C22-C21-C20	120.8(2)
P1-C1-H1	112.7(14)	C22-C21-H21	120.4(15)
Si1-C1-H1	107.0(14)	C20-C21-H21	118.8(15)
C7-C2-C3	118.4(2)	C23-C22-C21	119.9(2)
C7-C2-P1	124.94(16)	C23-C22-H22	122.7(16)
C3-C2-P1	116.69(17)	C21-C22-H22	117.4(16)
C4-C3-C2	120.7(3)	C22-C23-C24	120.1(2)
C4-C3-H3	118.2(19)	C22-C23-H23	120.7(17)
C2-C3-H3	121.1(19)	C24-C23-H23	119.1(17)
C5-C4-C3	120.1(3)	C23-C24-C25	120.2(2)
C5-C4-H4	120.9(18)	C23-C24-H24	121.1(16)
C3-C4-H4	118.9(18)	C25-C24-H24	118.7(16)
C6-C5-C4	120.1(2)	C24-C25-C20	120.5(2)
C6-C5-H5	117(2)	C24-C25-H25	120.0(15)
C4-C5-H5	123(2)	C20-C25-H25	119.4(15)
C5-C6-C7	119.7(2)	Si1-C26-H26A	111.9(16)
C5-C6-H6	118.6(16)	Si1-C26-H26B	109.7(16)
C7-C6-H6	121.7(16)	H26A-C26-H26B	107(2)
C2-C7-C6	121.0(2)	Si1-C26-H26C	113.3(16)
C2-C7-H7	121.9(16)	H26A-C26-H26C	110(2)
C6-C7-H7	117.0(16)	H26B-C26-H26C	105(2)
C9-C8-C13	118.03(19)	Si1-C27-H27A	111.4(18)
C9-C8-P1	126.24(16)	Si1-C27-H27B	114(2)
C13-C8-P1	115.74(16)	H27A-C27-H27B	106(3)
C10-C9-C8	120.9(2)	Si1-C27-H27C	109(2)
C10-C9-H9	118.9(13)	H27A-C27-H27C	113(3)
C8-C9-H9	120.1(13)	H27B-C27-H27C	104(3)
C11-C10-C9	120.0(2)	O1-C28-C29	109.14(18)
C11-C10-H10	119.6(17)	O1-C28-H28A	109.2(15)
C9-C10-H10	120.4(17)	C29-C28-H28A	110.1(15)
C12-C11-C10	120.0(2)	O1-C28-H28B	109.0(14)
C12-C11-H11	117.8(16)	C29-C28-H28B	110.6(13)
C10-C11-H11	122.2(16)	H28A-C28-H28B	109(2)
C11-C12-C13	120.1(2)	C28-C29-H29A	108.9(15)
C11-C12-H12	117.6(17)	C28-C29-H29B	110.7(17)
C13-C12-H12	122.3(17)	H29A-C29-H29B	109(2)
C12-C13-C8	120.9(2)	C28-C29-H29C	111.9(17)
C12-C13-H13	120.2(14)	H29A-C29-H29C	108(2)

H29B-C29-H29C 109(2)





### 6.2.3 Kristallstrukturdaten der Verbindung 18

Operator: Dr. Thomas Oeser

**Tabelle 6.12:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für rf3

Strukturkennzeichen	rf3	
Summenformel	C <sub>41</sub> H <sub>41</sub> OP <sub>3</sub> Si	
Molmasse	670.74	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triclinic	
Raumgruppe	P-1	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 10.662(1) Å	$\alpha = 81.616(2)^\circ$
	b = 11.165(1) Å	$\beta = 81.460(2)^\circ$
	c = 31.824(3) Å	$\gamma = 73.455(2)^\circ$
Zellvolumen	3569.7(6) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.248 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.232 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	irregular	
Kristallgröße	0.25 x 0.11 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.95 bis 24.71 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -37 ≤ l ≤ 37	
Gemessene Reflexe	28088	
Unabhängige Reflexe	12028 (R(int) = 0.0536)	
Beobachtete Reflexe	9256 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.94	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	12028 / 0 / 1146	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.13	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.059, wR2 = 0.110	
Max/min Restelektronendichte	0.48 und -0.28 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 6.13:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für rf3. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors.  
(Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for rf3. U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
P1	0.8201(1)	0.4954(1)	0.3796(1)	0.0137(2)
P2	0.8528(1)	0.7362(1)	0.3982(1)	0.0113(2)
P3	0.8635(1)	0.6232(1)	0.4626(1)	0.0131(2)
Si1	0.9071(1)	0.6978(1)	0.3056(1)	0.0144(2)
O1	0.8571(2)	0.8533(2)	0.3040(1)	0.0188(5)
C1	0.8442(3)	0.6466(3)	0.3603(1)	0.0133(7)
C2	0.6881(3)	0.4763(3)	0.3519(1)	0.0134(7)
C3	0.5934(3)	0.5790(3)	0.3348(1)	0.0168(7)
C4	0.4890(3)	0.5624(3)	0.3169(1)	0.0196(8)
C5	0.4771(3)	0.4434(3)	0.3158(1)	0.0218(8)

C6	0.5687(3)	0.3409(3)	0.3331(1)	0.0227(8)
C7	0.6714(3)	0.3571(3)	0.3516(1)	0.0183(7)
C8	0.9660(3)	0.3850(3)	0.3544(1)	0.0148(7)
C9	0.9743(3)	0.3346(3)	0.3160(1)	0.0177(7)
C10	1.0933(3)	0.2605(3)	0.2982(1)	0.0225(8)
C11	1.2059(3)	0.2369(3)	0.3179(1)	0.0263(9)
C12	1.1993(4)	0.2840(3)	0.3565(1)	0.0268(9)
C13	1.0799(3)	0.3562(3)	0.3745(1)	0.0183(7)
C14	0.7248(3)	0.8840(3)	0.4012(1)	0.0125(7)
C15	0.7282(3)	0.9715(3)	0.4279(1)	0.0170(7)
C16	0.6233(3)	1.0758(3)	0.4331(1)	0.0227(8)
C17	0.5145(3)	1.0962(3)	0.4116(1)	0.0217(8)
C18	0.5112(3)	1.0126(3)	0.3840(1)	0.0202(8)
C19	0.6162(3)	0.9065(3)	0.3790(1)	0.0161(7)
C20	1.0089(3)	0.7774(3)	0.3916(1)	0.0137(7)
C21	1.1216(3)	0.6783(3)	0.3975(1)	0.0165(7)
C22	1.2434(3)	0.7012(3)	0.3945(1)	0.0207(8)
C23	1.2554(3)	0.8218(4)	0.3842(1)	0.0242(8)
C24	1.1459(3)	0.9191(4)	0.3761(1)	0.0221(8)
C25	1.0221(3)	0.8976(3)	0.3800(1)	0.0167(7)
C26	0.6925(3)	0.6321(3)	0.4851(1)	0.0135(7)
C27	0.5829(3)	0.6671(3)	0.4625(1)	0.0145(7)
C28	0.4585(3)	0.6688(3)	0.4839(1)	0.0170(7)
C29	0.4416(3)	0.6330(3)	0.5270(1)	0.0180(7)
C30	0.5507(3)	0.5965(3)	0.5497(1)	0.0179(7)
C31	0.6745(3)	0.5959(3)	0.5291(1)	0.0167(7)
C32	0.8997(3)	0.7328(3)	0.4944(1)	0.0129(7)
C33	1.0310(3)	0.7188(3)	0.4990(1)	0.0158(7)
C34	1.0669(3)	0.7976(3)	0.5219(1)	0.0229(8)
C35	0.9708(4)	0.8906(3)	0.5413(1)	0.0251(8)
C36	0.8397(3)	0.9034(3)	0.5386(1)	0.0211(8)
C37	0.8033(3)	0.8256(3)	0.5154(1)	0.0157(7)
C38	1.0900(4)	0.6491(4)	0.2927(1)	0.0231(8)
C39	0.8387(4)	0.6494(4)	0.2623(1)	0.0210(8)
C40	0.8927(4)	0.9409(4)	0.2705(1)	0.0302(9)
C41	0.8337(6)	1.0711(4)	0.2822(2)	0.0454(12)
H3	0.600(3)	0.658(3)	0.3333(9)	0.005(8)
H4	0.423(3)	0.635(3)	0.3058(10)	0.015(8)
H5	0.406(3)	0.436(3)	0.3024(10)	0.017(8)
H6	0.557(3)	0.264(3)	0.3326(10)	0.022(9)
H7	0.732(3)	0.284(3)	0.3640(9)	0.015(8)
H9	0.902(3)	0.346(3)	0.3017(10)	0.013(8)
H10	1.095(3)	0.227(3)	0.2718(10)	0.019(9)
H11	1.284(3)	0.188(3)	0.3052(10)	0.017(8)
H12	1.271(4)	0.270(3)	0.3686(12)	0.038(11)
H13	1.072(3)	0.383(3)	0.4023(11)	0.021(9)
H14	0.732(5)	1.087(5)	0.2877(16)	0.091(19)
H15	0.802(3)	0.959(3)	0.4416(9)	0.009(8)
H16	0.629(3)	1.133(3)	0.4502(10)	0.021(9)
H17	0.442(3)	1.170(3)	0.4158(10)	0.017(8)
H18	0.441(3)	1.028(3)	0.3689(9)	0.010(8)
C71	0.6221(6)	-0.3085(4)	0.1806(1)	0.0448(12)
C72	0.6484(5)	-0.2280(3)	0.1447(1)	0.0338(10)
C73	0.6963(3)	-0.1487(3)	0.0361(1)	0.0178(7)
C74	0.7625(3)	-0.2740(3)	0.0466(1)	0.0280(9)
C75	0.8540(4)	-0.3404(4)	0.0169(1)	0.0370(10)
C76	0.8812(4)	-0.2848(4)	-0.0235(1)	0.0385(10)
C77	0.8159(4)	-0.1609(4)	-0.0347(1)	0.0321(9)
C78	0.7235(3)	-0.0944(4)	-0.0054(1)	0.0240(8)



C79	0.5839(5)	0.3120(4)	0.2032(1)	0.0274(9)
C80	0.5513(4)	0.4396(3)	0.1140(1)	0.0239(8)
C81	0.8695(4)	0.3166(4)	0.1408(2)	0.0324(9)
C82	0.9793(5)	0.2280(5)	0.1626(2)	0.0666(15)
H44	0.221(3)	0.042(3)	0.2088(10)	0.023(9)
H45	0.221(3)	-0.067(3)	0.2753(9)	0.006(7)
H46	0.409(3)	-0.133(3)	0.3101(12)	0.030(10)
H47	0.609(4)	-0.085(3)	0.2754(12)	0.041(11)
H48	0.600(3)	0.028(3)	0.2105(9)	0.011(8)
H50	0.288(3)	0.320(3)	0.0886(11)	0.028(10)
H51	0.128(3)	0.515(3)	0.0918(11)	0.021(9)
H52	0.054(4)	0.598(4)	0.1589(11)	0.036(10)
H53	0.126(3)	0.476(3)	0.2217(11)	0.025(9)
H54	0.283(3)	0.289(3)	0.2152(9)	0.001(7)
H56	0.802(3)	-0.019(3)	0.1613(10)	0.019(9)
H57	1.011(3)	-0.142(3)	0.1730(10)	0.018(9)
H58	1.172(4)	-0.216(3)	0.1144(11)	0.041(11)
H59	1.113(3)	-0.143(3)	0.0454(11)	0.033(10)
H60	0.904(3)	-0.018(3)	0.0347(10)	0.011(8)
H62	0.844(3)	0.228(3)	0.0476(10)	0.019(9)
H63	0.832(3)	0.387(3)	-0.0065(11)	0.029(10)
H64	0.653(3)	0.455(3)	-0.0455(9)	0.004(7)
H65	0.474(3)	0.352(3)	-0.0308(11)	0.032(10)
H66	0.496(3)	0.187(3)	0.0227(10)	0.018(9)
H68	0.355(4)	-0.134(4)	0.1168(13)	0.048(13)
H69	0.310(4)	-0.273(4)	0.1776(13)	0.050(13)
H70	0.477(4)	-0.379(4)	0.2146(13)	0.049(12)
H71	0.700(4)	-0.348(4)	0.1922(12)	0.038(12)
H72	0.735(3)	-0.221(3)	0.1378(10)	0.018(9)
H74	0.741(3)	-0.317(3)	0.0748(12)	0.034(10)
H75	0.894(4)	-0.425(4)	0.0256(12)	0.038(11)
H76	0.941(4)	-0.327(4)	-0.0425(13)	0.046(12)
H77	0.836(3)	-0.123(3)	-0.0648(11)	0.028(9)
H78	0.677(3)	-0.009(3)	-0.0127(10)	0.023(9)
H79A	0.623(3)	0.378(3)	0.2087(11)	0.034(10)
H79B	0.617(4)	0.246(4)	0.2209(15)	0.064(15)
H79C	0.494(5)	0.334(5)	0.2100(16)	0.089(19)
H80A	0.596(3)	0.496(3)	0.1175(11)	0.031(10)
H80B	0.456(3)	0.472(3)	0.1226(9)	0.014(8)
H80C	0.568(3)	0.430(3)	0.0827(12)	0.037(11)
H81A	0.907(4)	0.351(4)	0.1142(14)	0.053(13)
H81B	0.821(5)	0.384(5)	0.1608(16)	0.088(17)

**Tabelle 6.14:** H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf3.  
(Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf3.)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
H3	0.600(3)	0.658(3)	0.3333(9)	0.005(8)
H4	0.423(3)	0.635(3)	0.3058(10)	0.015(8)
H5	0.406(3)	0.436(3)	0.3024(10)	0.017(8)
H6	0.557(3)	0.264(3)	0.3326(10)	0.022(9)
H7	0.732(3)	0.284(3)	0.3640(9)	0.015(8)
H9	0.902(3)	0.346(3)	0.3017(10)	0.013(8)
H10	1.095(3)	0.227(3)	0.2718(10)	0.019(9)
H11	1.284(3)	0.188(3)	0.3052(10)	0.017(8)

H12	1.271(4)	0.270(3)	0.3686(12)	0.038(11)
H13	1.072(3)	0.383(3)	0.4023(11)	0.021(9)
H14	0.732(5)	1.087(5)	0.2877(16)	0.091(19)
H15	0.802(3)	0.959(3)	0.4416(9)	0.009(8)
H16	0.629(3)	1.133(3)	0.4502(10)	0.021(9)
H17	0.442(3)	1.170(3)	0.4158(10)	0.017(8)
H18	0.441(3)	1.028(3)	0.3689(9)	0.010(8)
H19	0.614(3)	0.845(3)	0.3604(9)	0.008(8)
H21	1.110(3)	0.598(3)	0.4030(10)	0.019(9)
H22	1.318(3)	0.631(3)	0.3988(10)	0.019(9)
H23	1.338(3)	0.835(3)	0.3816(10)	0.017(9)
H24	1.148(3)	0.998(3)	0.3689(10)	0.015(9)
H25	0.951(3)	0.964(3)	0.3746(10)	0.021(9)
H27	0.590(3)	0.694(3)	0.4320(10)	0.015(8)
H28	0.386(3)	0.697(3)	0.4683(10)	0.014(8)
H29	0.357(3)	0.635(3)	0.5419(9)	0.012(8)
H30	0.542(3)	0.568(3)	0.5788(10)	0.006(7)
H31	0.742(3)	0.576(3)	0.5443(9)	0.009(8)
H33	1.096(3)	0.653(3)	0.4872(9)	0.005(7)
H34	1.156(3)	0.782(3)	0.5245(10)	0.016(9)
H35	1.001(3)	0.944(3)	0.5556(10)	0.025(9)
H36	0.773(3)	0.967(3)	0.5527(10)	0.019(9)
H37	0.715(3)	0.836(3)	0.5141(9)	0.005(7)
H38A	1.114(3)	0.673(3)	0.2634(13)	0.036(11)
H38B	1.133(3)	0.682(3)	0.3091(11)	0.026(10)
H38C	1.121(3)	0.561(3)	0.2973(11)	0.025(10)
H39A	0.743(4)	0.678(4)	0.2645(13)	0.053(13)
H39B	0.869(3)	0.684(3)	0.2363(12)	0.032(10)
H39C	0.864(4)	0.558(4)	0.2628(12)	0.044(12)
H40A	0.989(4)	0.922(4)	0.2637(13)	0.051(12)
H40B	0.860(4)	0.926(4)	0.2451(13)	0.049(12)
H41A	0.872(5)	1.083(5)	0.3063(19)	0.10(2)
H41B	0.855(4)	1.130(4)	0.2608(14)	0.049(12)
H82A	0.9435	0.1852	0.1887	0.100
H82B	1.0367	0.2748	0.1699	0.100
H82C	1.0303	0.1657	0.1435	0.100
H44	0.221(3)	0.042(3)	0.2088(10)	0.023(9)
H45	0.221(3)	-0.067(3)	0.2753(9)	0.006(7)
H46	0.409(3)	-0.133(3)	0.3101(12)	0.030(10)
H47	0.609(4)	-0.085(3)	0.2754(12)	0.041(11)
H48	0.600(3)	0.028(3)	0.2105(9)	0.011(8)
H50	0.288(3)	0.320(3)	0.0886(11)	0.028(10)
H51	0.128(3)	0.515(3)	0.0918(11)	0.021(9)
H52	0.054(4)	0.598(4)	0.1589(11)	0.036(10)
H53	0.126(3)	0.476(3)	0.2217(11)	0.025(9)
H54	0.283(3)	0.289(3)	0.2152(9)	0.001(7)
H56	0.802(3)	-0.019(3)	0.1613(10)	0.019(9)
H57	1.011(3)	-0.142(3)	0.1730(10)	0.018(9)
H58	1.172(4)	-0.216(3)	0.1144(11)	0.041(11)
H59	1.113(3)	-0.143(3)	0.0454(11)	0.033(10)
H60	0.904(3)	-0.018(3)	0.0347(10)	0.011(8)
H62	0.844(3)	0.228(3)	0.0476(10)	0.019(9)
H63	0.832(3)	0.387(3)	-0.0065(11)	0.029(10)
H64	0.653(3)	0.455(3)	-0.0455(9)	0.004(7)
H65	0.474(3)	0.352(3)	-0.0308(11)	0.032(10)
H66	0.496(3)	0.187(3)	0.0227(10)	0.018(9)
H68	0.355(4)	-0.134(4)	0.1168(13)	0.048(13)
H69	0.310(4)	-0.273(4)	0.1776(13)	0.050(13)
H70	0.477(4)	-0.379(4)	0.2146(13)	0.049(12)
H71	0.700(4)	-0.348(4)	0.1922(12)	0.038(12)

H72	0.735(3)	-0.221(3)	0.1378(10)	0.018(9)
H74	0.741(3)	-0.317(3)	0.0748(12)	0.034(10)
H75	0.894(4)	-0.425(4)	0.0256(12)	0.038(11)
H76	0.941(4)	-0.327(4)	-0.0425(13)	0.046(12)
H77	0.836(3)	-0.123(3)	-0.0648(11)	0.028(9)
H78	0.677(3)	-0.009(3)	-0.0127(10)	0.023(9)
H79A	0.623(3)	0.378(3)	0.2087(11)	0.034(10)
H79B	0.617(4)	0.246(4)	0.2209(15)	0.064(15)
H79C	0.494(5)	0.334(5)	0.2100(16)	0.089(19)
H80A	0.596(3)	0.496(3)	0.1175(11)	0.031(10)
H80B	0.456(3)	0.472(3)	0.1226(9)	0.014(8)
H80C	0.568(3)	0.430(3)	0.0827(12)	0.037(11)
H81A	0.907(4)	0.351(4)	0.1142(14)	0.053(13)
H81B	0.821(5)	0.384(5)	0.1608(16)	0.088(17)

**Tabelle 6.15:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf3. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$   
(Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf3. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$ )

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P1	0.0150(4)	0.0131(4)	0.0129(4)	-0.0031(3)	-0.0008(3)	-0.0030(3)
P2	0.0124(4)	0.0109(4)	0.0100(4)	-0.0016(3)	-0.0012(3)	-0.0021(3)
P3	0.0150(4)	0.0131(4)	0.0109(4)	-0.0010(3)	-0.0023(3)	-0.0031(3)
Si1	0.0160(5)	0.0168(5)	0.0105(4)	-0.0026(4)	-0.0017(4)	-0.0037(4)
O1	0.0251(13)	0.0181(12)	0.0127(11)	0.0006(10)	-0.0014(10)	-0.0065(10)
C1	0.0151(16)	0.0116(16)	0.0124(16)	-0.0034(13)	-0.0007(13)	-0.0017(13)
C2	0.0106(16)	0.0196(17)	0.0111(16)	-0.0059(14)	0.0041(13)	-0.0064(14)
C3	0.0175(18)	0.0153(18)	0.0189(18)	-0.0071(15)	0.0011(14)	-0.0054(15)
C4	0.0118(17)	0.025(2)	0.0199(18)	-0.0029(16)	-0.0014(14)	-0.0010(15)
C5	0.0165(18)	0.034(2)	0.0195(18)	-0.0069(16)	-0.0039(15)	-0.0109(16)
C6	0.027(2)	0.024(2)	0.0213(19)	-0.0075(16)	0.0055(16)	-0.0155(17)
C7	0.0193(18)	0.0171(18)	0.0173(18)	-0.0015(15)	0.0021(15)	-0.0054(15)
C8	0.0152(17)	0.0109(16)	0.0182(17)	-0.0008(14)	0.0012(14)	-0.0052(13)
C9	0.0187(18)	0.0119(17)	0.0215(18)	-0.0025(14)	0.0002(15)	-0.0033(14)
C10	0.028(2)	0.0149(18)	0.023(2)	-0.0046(16)	0.0049(16)	-0.0058(16)
C11	0.0168(19)	0.0167(19)	0.035(2)	-0.0018(17)	0.0094(17)	0.0045(15)
C12	0.0175(19)	0.025(2)	0.034(2)	0.0072(17)	-0.0066(17)	-0.0022(16)
C13	0.0198(18)	0.0132(17)	0.0205(19)	-0.0001(15)	-0.0049(15)	-0.0018(14)
C14	0.0171(17)	0.0118(16)	0.0079(15)	-0.0001(13)	0.0016(13)	-0.0047(13)
C15	0.0210(18)	0.0129(17)	0.0161(17)	-0.0002(14)	-0.0060(15)	-0.0015(15)
C16	0.033(2)	0.0151(18)	0.0192(18)	-0.0057(16)	-0.0066(16)	-0.0019(16)
C17	0.0228(19)	0.0150(18)	0.0211(19)	-0.0009(15)	-0.0007(15)	0.0033(15)
C18	0.0147(18)	0.0201(19)	0.0251(19)	-0.0008(16)	-0.0045(16)	-0.0030(15)
C19	0.0196(18)	0.0117(17)	0.0185(17)	-0.0018(14)	-0.0016(14)	-0.0069(14)
C20	0.0165(17)	0.0177(17)	0.0082(15)	-0.0048(13)	0.0001(13)	-0.0057(14)
C21	0.0166(18)	0.0193(19)	0.0137(17)	-0.0026(15)	-0.0015(14)	-0.0046(15)
C22	0.0143(18)	0.032(2)	0.0131(17)	-0.0026(16)	-0.0025(14)	-0.0013(16)
C23	0.0160(19)	0.046(2)	0.0148(18)	-0.0049(17)	0.0017(15)	-0.0157(18)
C24	0.028(2)	0.025(2)	0.0171(18)	-0.0036(16)	-0.0001(15)	-0.0146(17)
C25	0.0203(18)	0.0201(19)	0.0101(16)	-0.0038(14)	-0.0007(14)	-0.0054(16)
C26	0.0156(16)	0.0109(16)	0.0151(16)	-0.0050(13)	0.0002(13)	-0.0044(13)
C27	0.0201(18)	0.0100(16)	0.0141(17)	-0.0013(14)	-0.0027(14)	-0.0047(14)
C28	0.0169(18)	0.0092(16)	0.0253(19)	-0.0041(14)	-0.0065(15)	-0.0011(14)
C29	0.0149(18)	0.0126(17)	0.0257(19)	-0.0073(15)	0.0058(15)	-0.0039(14)

---

C30	0.028(2)	0.0110(17)	0.0132(18)	-0.0007(14)	0.0016(15)	-0.0045(14)
C31	0.0204(18)	0.0150(18)	0.0147(17)	-0.0031(14)	-0.0039(15)	-0.0031(15)
C32	0.0172(17)	0.0126(16)	0.0072(15)	0.0015(13)	-0.0003(13)	-0.0032(13)
C33	0.0171(17)	0.0173(18)	0.0120(16)	0.0007(14)	-0.0039(14)	-0.0031(15)
C34	0.0174(19)	0.030(2)	0.0227(19)	-0.0038(16)	-0.0054(16)	-0.0066(16)
C35	0.031(2)	0.030(2)	0.0207(19)	-0.0081(17)	-0.0015(16)	-0.0163(18)
C36	0.0237(19)	0.0198(19)	0.0186(18)	-0.0062(15)	0.0010(15)	-0.0036(16)
C37	0.0175(18)	0.0190(18)	0.0117(16)	0.0011(14)	-0.0031(14)	-0.0074(15)
C38	0.022(2)	0.032(2)	0.016(2)	-0.0029(18)	-0.0021(16)	-0.0089(18)
C39	0.024(2)	0.028(2)	0.0117(18)	-0.0036(16)	-0.0050(15)	-0.0051(17)
C40	0.029(2)	0.027(2)	0.030(2)	0.0086(18)	0.0004(18)	-0.0087(18)
C41	0.081(4)	0.018(2)	0.038(3)	0.008(2)	-0.013(3)	-0.018(2)
P4	0.0163(4)	0.0164(4)	0.0125(4)	-0.0013(4)	-0.0006(3)	-0.0025(4)
P5	0.0145(4)	0.0156(4)	0.0120(4)	-0.0017(3)	-0.0022(3)	-0.0031(3)
P6	0.0181(4)	0.0177(5)	0.0149(4)	-0.0008(4)	-0.0045(4)	-0.0047(4)
Si2	0.0186(5)	0.0176(5)	0.0149(5)	-0.0027(4)	-0.0035(4)	-0.0039(4)
O2	0.0201(13)	0.0270(14)	0.0355(14)	-0.0121(12)	-0.0021(11)	-0.0075(11)
C42	0.0163(17)	0.0126(16)	0.0121(16)	-0.0008(13)	-0.0020(13)	-0.0006(13)
C43	0.0208(18)	0.0144(17)	0.0135(16)	-0.0012(14)	0.0012(14)	-0.0012(14)
C44	0.0186(19)	0.0204(19)	0.025(2)	-0.0049(16)	0.0027(16)	-0.0029(15)
C45	0.029(2)	0.024(2)	0.025(2)	-0.0014(16)	0.0123(17)	-0.0126(17)
C46	0.032(2)	0.022(2)	0.0149(18)	0.0014(16)	0.0050(16)	-0.0012(17)
C47	0.025(2)	0.024(2)	0.0191(19)	-0.0004(16)	0.0006(16)	0.0049(16)
C48	0.0178(19)	0.025(2)	0.0191(19)	0.0004(16)	0.0029(15)	-0.0033(16)
C49	0.0110(16)	0.0176(17)	0.0174(17)	-0.0016(14)	-0.0001(13)	-0.0060(13)
C50	0.0206(19)	0.028(2)	0.0172(18)	-0.0010(16)	-0.0001(15)	-0.0051(16)
C51	0.024(2)	0.028(2)	0.023(2)	0.0059(17)	-0.0010(17)	-0.0017(17)
C52	0.026(2)	0.0150(19)	0.040(2)	0.0019(18)	0.0039(18)	0.0007(16)
C53	0.032(2)	0.026(2)	0.024(2)	-0.0072(17)	0.0039(17)	-0.0026(17)
C54	0.0180(18)	0.0233(19)	0.0148(18)	-0.0020(16)	-0.0010(15)	-0.0043(15)
C55	0.0170(17)	0.0102(16)	0.0185(17)	-0.0012(14)	-0.0002(14)	-0.0046(14)
C56	0.0183(18)	0.0184(18)	0.0185(18)	-0.0033(15)	-0.0005(15)	-0.0002(15)
C57	0.029(2)	0.023(2)	0.021(2)	0.0010(16)	-0.0075(17)	-0.0053(16)
C58	0.0170(19)	0.024(2)	0.035(2)	-0.0019(17)	-0.0044(17)	-0.0025(16)
C59	0.0202(19)	0.027(2)	0.026(2)	-0.0071(17)	0.0026(17)	-0.0035(16)
C60	0.0172(18)	0.0242(19)	0.0192(19)	-0.0038(16)	-0.0029(15)	-0.0053(15)
C61	0.0205(17)	0.0134(16)	0.0106(16)	-0.0030(13)	-0.0020(14)	-0.0024(14)
C62	0.0185(18)	0.0226(19)	0.0172(18)	-0.0042(15)	-0.0008(15)	-0.0052(15)
C63	0.028(2)	0.024(2)	0.0222(19)	-0.0007(16)	0.0021(16)	-0.0109(17)
C64	0.033(2)	0.0190(19)	0.0182(19)	0.0062(16)	0.0007(16)	-0.0041(17)
C65	0.025(2)	0.0220(19)	0.0214(19)	0.0042(16)	-0.0055(16)	-0.0013(16)
C66	0.0218(19)	0.0208(19)	0.0204(18)	-0.0022(15)	-0.0011(15)	-0.0056(16)
C67	0.031(2)	0.0149(18)	0.0185(18)	-0.0047(15)	-0.0049(15)	-0.0045(15)
C68	0.030(2)	0.022(2)	0.032(2)	0.0005(18)	0.0067(19)	-0.0045(17)
C69	0.055(3)	0.031(2)	0.035(2)	0.001(2)	0.014(2)	-0.011(2)
C70	0.088(4)	0.026(2)	0.019(2)	-0.0040(19)	0.004(2)	-0.027(3)
C71	0.091(4)	0.028(2)	0.027(2)	0.0057(19)	-0.038(3)	-0.023(3)
C72	0.051(3)	0.022(2)	0.037(2)	0.0011(18)	-0.024(2)	-0.017(2)
C73	0.0171(17)	0.0197(18)	0.0211(18)	-0.0065(15)	-0.0065(14)	-0.0080(14)
C74	0.027(2)	0.026(2)	0.030(2)	-0.0070(18)	0.0039(17)	-0.0064(17)
C75	0.031(2)	0.020(2)	0.056(3)	-0.011(2)	0.005(2)	-0.0019(18)
C76	0.033(2)	0.044(3)	0.042(3)	-0.025(2)	0.007(2)	-0.010(2)
C77	0.031(2)	0.048(3)	0.020(2)	-0.0140(19)	0.0007(17)	-0.013(2)
C78	0.0233(19)	0.030(2)	0.0202(19)	-0.0074(17)	-0.0055(16)	-0.0055(17)
C79	0.041(3)	0.026(2)	0.019(2)	-0.0052(18)	-0.0077(19)	-0.013(2)
C80	0.029(2)	0.023(2)	0.022(2)	-0.0016(16)	-0.0081(17)	-0.0081(18)
C81	0.029(2)	0.034(2)	0.041(2)	-0.007(2)	-0.003(2)	-0.0174(19)
C82	0.054(3)	0.080(4)	0.082(4)	0.026(3)	-0.038(3)	-0.046(3)

---

**Tabelle 6.16:** Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für rf3.  
(Bond lengths (Å) and angles (deg) for rf3.)

P1-C1	1.787(3)	C24-H24	0.88(3)
P1-C2	1.843(3)	C25-H25	0.91(3)
P1-C8	1.847(3)	C26-C27	1.395(4)
P2-C1	1.704(3)	C26-C31	1.399(4)
P2-C14	1.822(3)	C27-C28	1.393(4)
P2-C20	1.825(3)	C27-H27	0.97(3)
P2-P3	2.2458(11)	C28-C29	1.372(5)
P3-C26	1.837(3)	C28-H28	0.94(3)
P3-C32	1.848(3)	C29-C30	1.392(5)
Si1-O1	1.660(2)	C29-H29	0.95(3)
Si1-C1	1.841(3)	C30-C31	1.383(4)
Si1-C39	1.860(3)	C30-H30	0.93(3)
Si1-C38	1.868(4)	C31-H31	0.89(3)
O1-C40	1.421(4)	C32-C33	1.391(4)
C2-C7	1.394(4)	C32-C37	1.402(4)
C2-C3	1.398(4)	C33-C34	1.384(5)
C3-C4	1.391(4)	C33-H33	0.94(3)
C3-H3	0.89(3)	C34-C35	1.378(5)
C4-C5	1.376(5)	C34-H34	0.92(3)
C4-H4	0.97(3)	C35-C36	1.378(5)
C5-C6	1.381(5)	C35-H35	0.95(3)
C5-H5	0.95(3)	C36-C37	1.385(5)
C6-C7	1.382(5)	C36-H36	0.96(3)
C6-H6	0.91(3)	C37-H37	0.92(3)
C7-H7	0.96(3)	C38-H38A	0.95(4)
C8-C13	1.392(4)	C38-H38B	0.92(4)
C8-C9	1.397(4)	C38-H38C	0.94(4)
C9-C10	1.394(4)	C39-H39A	0.97(4)
C9-H9	0.92(3)	C39-H39B	0.92(4)
C10-C11	1.377(5)	C39-H39C	0.97(4)
C10-H10	0.96(3)	C40-C41	1.488(6)
C11-C12	1.392(5)	C40-H40A	0.98(4)
C11-H11	0.93(3)	C40-H40B	0.98(4)
C12-C13	1.390(5)	C41-H14	1.03(5)
C12-H12	0.87(4)	C41-H41A	0.96(6)
C13-H13	0.96(3)	C41-H41B	0.92(4)
C14-C19	1.389(4)	P4-C42	1.782(3)
C14-C15	1.396(4)	P4-C43	1.839(3)
C15-C16	1.376(5)	P4-C49	1.843(3)
C15-H15	0.92(3)	P5-C42	1.706(3)
C16-C17	1.380(5)	P5-C55	1.823(3)
C16-H16	0.91(3)	P5-C61	1.830(3)
C17-C18	1.384(5)	P5-P6	2.2436(12)
C17-H17	0.97(3)	P6-C67	1.827(3)
C18-C19	1.388(4)	P6-C73	1.847(3)
C18-H18	0.91(3)	Si2-O2	1.654(2)
C19-H19	0.98(3)	Si2-C42	1.840(3)
C20-C25	1.380(4)	Si2-C80	1.862(4)
C20-C21	1.397(4)	Si2-C79	1.869(4)
C21-C22	1.381(5)	O2-C81	1.421(4)
C21-H21	0.93(3)	C43-C48	1.390(5)
C22-C23	1.376(5)	C43-C44	1.396(4)
C22-H22	0.95(3)	C44-C45	1.387(5)
C23-C24	1.377(5)	C44-H44	0.94(3)
C23-H23	0.92(3)	C45-C46	1.380(5)
C24-C25	1.392(5)	C45-H45	0.93(3)

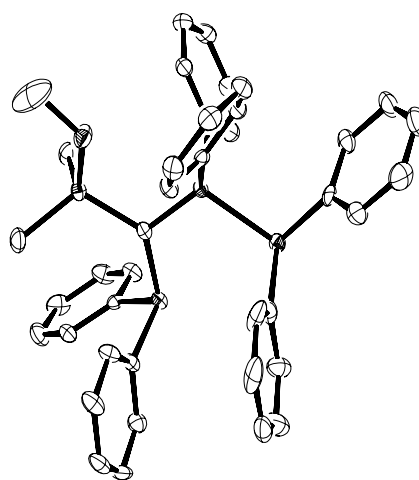
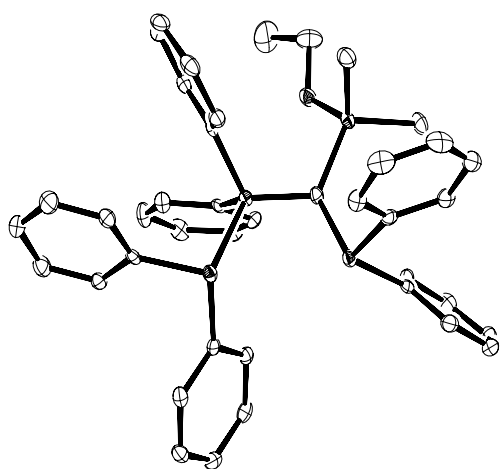
C46-C47	1.379(5)	C79-H79A	0.99(4)
C46-H46	0.96(4)	C79-H79B	0.88(5)
C47-C48	1.391(5)	C79-H79C	0.92(5)
C47-H47	0.98(4)	C80-H80A	0.92(4)
C48-H48	0.89(3)	C80-H80B	0.99(3)
C49-C54	1.389(4)	C80-H80C	1.00(4)
C49-C50	1.397(4)	C81-C82	1.487(6)
C50-C51	1.387(5)	C81-H81A	0.96(4)
C50-H50	0.99(3)	C81-H81B	1.03(5)
C51-C52	1.381(5)	C82-H82A	0.9800
C51-H51	0.96(3)	C82-H82B	0.9800
C52-C53	1.384(5)	C82-H82C	0.9800
C52-H52	0.95(4)	C1-P1-C2	107.19(14)
C53-C54	1.389(5)	C1-P1-C8	103.81(14)
C53-H53	0.96(3)	C2-P1-C8	101.38(14)
C54-H54	0.88(3)	C1-P2-C14	115.92(14)
C55-C60	1.392(4)	C1-P2-C20	112.51(14)
C55-C56	1.393(4)	C14-P2-C20	105.83(14)
C56-C57	1.384(5)	C1-P2-P3	110.63(11)
C56-H56	0.95(3)	C14-P2-P3	110.55(10)
C57-C58	1.381(5)	C20-P2-P3	100.19(10)
C57-H57	0.94(3)	C26-P3-C32	99.72(13)
C58-C59	1.387(5)	C26-P3-P2	106.16(10)
C58-H58	1.00(4)	C32-P3-P2	100.97(10)
C59-C60	1.379(5)	O1-Si1-C1	102.39(12)
C59-H59	0.95(4)	O1-Si1-C39	108.62(15)
C60-H60	0.93(3)	C1-Si1-C39	115.08(16)
C61-C62	1.393(4)	O1-Si1-C38	108.76(16)
C61-C66	1.396(4)	C1-Si1-C38	115.60(16)
C62-C63	1.390(5)	C39-Si1-C38	106.10(17)
C62-H62	0.95(3)	C40-O1-Si1	126.2(2)
C63-C64	1.379(5)	P2-C1-P1	115.95(17)
C63-H63	0.95(4)	P2-C1-Si1	114.85(17)
C64-C65	1.383(5)	P1-C1-Si1	126.70(17)
C64-H64	0.96(3)	C7-C2-C3	117.4(3)
C65-C66	1.392(5)	C7-C2-P1	120.0(2)
C65-H65	1.02(3)	C3-C2-P1	122.3(2)
C66-H66	0.94(3)	C4-C3-C2	121.2(3)
C67-C68	1.390(5)	C4-C3-H3	116.8(18)
C67-C72	1.393(5)	C2-C3-H3	121.9(18)
C68-C69	1.368(5)	C5-C4-C3	120.2(3)
C68-H68	0.93(4)	C5-C4-H4	119.9(18)
C69-C70	1.374(6)	C3-C4-H4	119.8(18)
C69-H69	0.99(4)	C4-C5-C6	119.4(3)
C70-C71	1.375(6)	C4-C5-H5	117.3(19)
C70-H70	0.92(4)	C6-C5-H5	123.3(19)
C71-C72	1.393(6)	C5-C6-C7	120.6(3)
C71-H71	0.93(4)	C5-C6-H6	117(2)
C72-H72	0.94(3)	C7-C6-H6	122(2)
C73-C74	1.393(5)	C6-C7-C2	121.2(3)
C73-C78	1.396(5)	C6-C7-H7	118.1(18)
C74-C75	1.385(5)	C2-C7-H7	120.7(18)
C74-H74	0.98(4)	C13-C8-C9	117.6(3)
C75-C76	1.372(6)	C13-C8-P1	116.0(2)
C75-H75	0.94(4)	C9-C8-P1	126.2(2)
C76-C77	1.381(6)	C10-C9-C8	121.1(3)
C76-H76	0.89(4)	C10-C9-H9	116.6(19)
C77-C78	1.381(5)	C8-C9-H9	122.4(19)
C77-H77	1.01(3)	C11-C10-C9	120.3(3)
C78-H78	0.96(3)	C11-C10-H10	121.3(19)

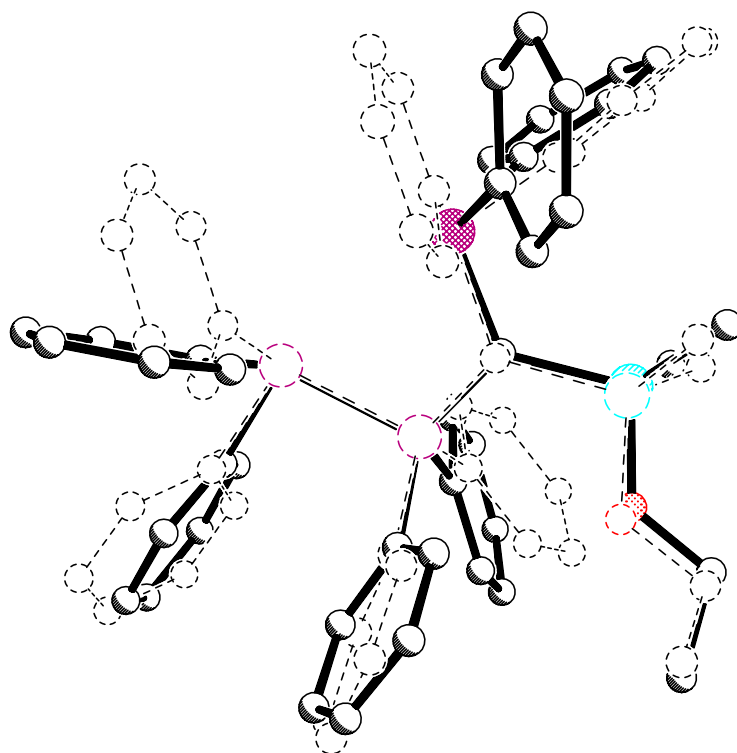
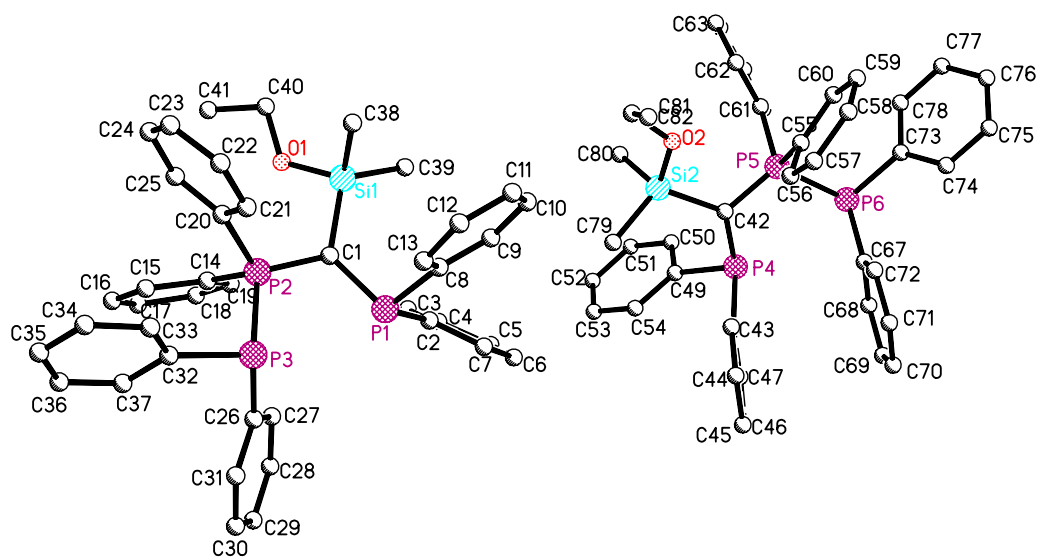
C9-C10-H10	118.4(19)	C31-C30-H30	119.1(18)
C10-C11-C12	119.6(3)	C29-C30-H30	120.4(18)
C10-C11-H11	119(2)	C30-C31-C26	120.8(3)
C12-C11-H11	121.6(19)	C30-C31-H31	119.2(19)
C13-C12-C11	119.7(3)	C26-C31-H31	119.9(19)
C13-C12-H12	121(2)	C33-C32-C37	118.2(3)
C11-C12-H12	119(2)	C33-C32-P3	117.6(2)
C12-C13-C8	121.6(3)	C37-C32-P3	124.2(2)
C12-C13-H13	120.7(19)	C34-C33-C32	121.3(3)
C8-C13-H13	117.6(19)	C34-C33-H33	119.5(17)
C19-C14-C15	118.9(3)	C32-C33-H33	119.1(17)
C19-C14-P2	119.5(2)	C35-C34-C33	119.5(3)
C15-C14-P2	121.5(2)	C35-C34-H34	123.1(19)
C16-C15-C14	120.2(3)	C33-C34-H34	117.3(19)
C16-C15-H15	121.0(18)	C36-C35-C34	120.3(3)
C14-C15-H15	118.8(18)	C36-C35-H35	124(2)
C15-C16-C17	120.7(3)	C34-C35-H35	116(2)
C15-C16-H16	119(2)	C35-C36-C37	120.4(3)
C17-C16-H16	121(2)	C35-C36-H36	120.3(19)
C16-C17-C18	120.0(3)	C37-C36-H36	119.4(19)
C16-C17-H17	118.9(19)	C36-C37-C32	120.2(3)
C18-C17-H17	121.2(19)	C36-C37-H37	118.8(17)
C17-C18-C19	119.6(3)	C32-C37-H37	121.1(17)
C17-C18-H18	120.1(18)	Si1-C38-H38A	111(2)
C19-C18-H18	120.4(19)	Si1-C38-H38B	113(2)
C18-C19-C14	120.7(3)	H38A-C38-H38B	109(3)
C18-C19-H19	120.4(17)	Si1-C38-H38C	110(2)
C14-C19-H19	118.9(17)	H38A-C38-H38C	107(3)
C25-C20-C21	119.0(3)	H38B-C38-H38C	107(3)
C25-C20-P2	124.4(2)	Si1-C39-H39A	113(2)
C21-C20-P2	116.6(2)	Si1-C39-H39B	109(2)
C22-C21-C20	120.6(3)	H39A-C39-H39B	107(3)
C22-C21-H21	123(2)	Si1-C39-H39C	111(2)
C20-C21-H21	117(2)	H39A-C39-H39C	108(3)
C23-C22-C21	120.1(3)	H39B-C39-H39C	109(3)
C23-C22-H22	121.7(19)	O1-C40-C41	109.8(3)
C21-C22-H22	118.2(19)	O1-C40-H40A	111(2)
C22-C23-C24	119.7(3)	C41-C40-H40A	112(2)
C22-C23-H23	118.8(19)	O1-C40-H40B	106(2)
C24-C23-H23	121(2)	C41-C40-H40B	112(2)
C23-C24-C25	120.7(3)	H40A-C40-H40B	105(3)
C23-C24-H24	124(2)	C40-C41-H14	109(3)
C25-C24-H24	115(2)	C40-C41-H41A	110(3)
C20-C25-C24	119.8(3)	H14-C41-H41A	113(4)
C20-C25-H25	121(2)	C40-C41-H41B	111(3)
C24-C25-H25	119(2)	H14-C41-H41B	110(4)
C27-C26-C31	118.4(3)	H41A-C41-H41B	104(4)
C27-C26-P3	126.4(2)	C42-P4-C43	106.72(14)
C31-C26-P3	115.2(2)	C42-P4-C49	105.60(14)
C28-C27-C26	120.1(3)	C43-P4-C49	101.65(14)
C28-C27-H27	118.6(18)	C42-P5-C55	115.29(15)
C26-C27-H27	121.3(18)	C42-P5-C61	112.08(14)
C29-C28-C27	121.2(3)	C55-P5-C61	105.62(14)
C29-C28-H28	120.3(19)	C42-P5-P6	110.83(11)
C27-C28-H28	118.5(19)	C55-P5-P6	108.65(10)
C28-C29-C30	119.1(3)	C61-P5-P6	103.60(10)
C28-C29-H29	121.9(18)	C67-P6-C73	104.09(15)
C30-C29-H29	119.0(18)	C67-P6-P5	104.03(11)
C31-C30-C29	120.4(3)	C73-P6-P5	100.53(10)

O2-Si2-C42	103.33(13)	C58-C59-H59	120(2)
O2-Si2-C80	107.65(16)	C59-C60-C55	120.8(3)
C42-Si2-C80	114.26(16)	C59-C60-H60	119.8(18)
O2-Si2-C79	109.58(17)	C55-C60-H60	119.4(18)
C42-Si2-C79	114.34(17)	C62-C61-C66	119.2(3)
C80-Si2-C79	107.41(19)	C62-C61-P5	121.1(2)
C81-O2-Si2	125.0(2)	C66-C61-P5	118.6(2)
P5-C42-P4	114.27(17)	C63-C62-C61	120.0(3)
P5-C42-Si2	117.78(17)	C63-C62-H62	117.3(19)
P4-C42-Si2	124.74(17)	C61-C62-H62	122.6(19)
C48-C43-C44	117.7(3)	C64-C63-C62	120.3(3)
C48-C43-P4	122.2(2)	C64-C63-H63	121(2)
C44-C43-P4	119.6(3)	C62-C63-H63	118(2)
C45-C44-C43	121.0(3)	C63-C64-C65	120.5(3)
C45-C44-H44	117(2)	C63-C64-H64	117.5(17)
C43-C44-H44	121(2)	C65-C64-H64	121.9(17)
C46-C45-C44	120.1(3)	C64-C65-C66	119.6(3)
C46-C45-H45	120.2(17)	C64-C65-H65	124.0(19)
C44-C45-H45	119.7(18)	C66-C65-H65	116.1(19)
C47-C46-C45	120.2(3)	C65-C66-C61	120.4(3)
C47-C46-H46	121(2)	C65-C66-H66	119.3(19)
C45-C46-H46	119(2)	C61-C66-H66	120.2(19)
C46-C47-C48	119.4(4)	C68-C67-C72	117.5(3)
C46-C47-H47	123(2)	C68-C67-P6	115.2(3)
C48-C47-H47	117(2)	C72-C67-P6	127.3(3)
C43-C48-C47	121.6(3)	C69-C68-C67	122.6(4)
C43-C48-H48	120.3(19)	C69-C68-H68	119(2)
C47-C48-H48	118.0(19)	C67-C68-H68	118(2)
C54-C49-C50	117.6(3)	C68-C69-C70	119.3(4)
C54-C49-P4	125.2(2)	C68-C69-H69	124(2)
C50-C49-P4	117.2(2)	C70-C69-H69	117(2)
C51-C50-C49	121.0(3)	C69-C70-C71	120.1(4)
C51-C50-H50	122(2)	C69-C70-H70	117(3)
C49-C50-H50	117(2)	C71-C70-H70	123(3)
C52-C51-C50	120.4(3)	C70-C71-C72	120.5(4)
C52-C51-H51	122.2(19)	C70-C71-H71	131(2)
C50-C51-H51	117.3(19)	C72-C71-H71	109(2)
C51-C52-C53	119.6(3)	C71-C72-C67	120.1(4)
C51-C52-H52	121(2)	C71-C72-H72	118(2)
C53-C52-H52	119(2)	C67-C72-H72	122(2)
C52-C53-C54	119.7(3)	C74-C73-C78	117.7(3)
C52-C53-H53	121(2)	C74-C73-P6	124.4(3)
C54-C53-H53	119(2)	C78-C73-P6	117.5(2)
C49-C54-C53	121.7(3)	C75-C74-C73	120.4(4)
C49-C54-H54	119.2(18)	C75-C74-H74	119(2)
C53-C54-H54	119.0(18)	C73-C74-H74	120(2)
C60-C55-C56	118.9(3)	C76-C75-C74	121.0(4)
C60-C55-P5	121.9(2)	C76-C75-H75	122(2)
C56-C55-P5	119.0(2)	C74-C75-H75	116(2)
C57-C56-C55	120.0(3)	C75-C76-C77	119.5(4)
C57-C56-H56	121.9(19)	C75-C76-H76	121(3)
C55-C56-H56	118.1(19)	C77-C76-H76	119(3)
C58-C57-C56	120.8(3)	C78-C77-C76	119.9(4)
C58-C57-H57	121.7(19)	C78-C77-H77	122.0(19)
C56-C57-H57	117.5(19)	C76-C77-H77	118.1(19)
C57-C58-C59	119.5(3)	C77-C78-C73	121.5(4)
C57-C58-H58	122(2)	C77-C78-H78	121(2)
C59-C58-H58	118(2)	C73-C78-H78	118(2)
C60-C59-C58	120.1(3)	Si2-C79-H79A	109(2)
C60-C59-H59	120(2)	Si2-C79-H79B	115(3)



H79A-C79-H79B	105(3)	O2-C81-H81A	109(3)
Si2-C79-H79C	109(3)	C82-C81-H81A	108(2)
H79A-C79-H79C	112(4)	O2-C81-H81B	111(3)
H79B-C79-H79C	108(4)	C82-C81-H81B	108(3)
Si2-C80-H80A	109(2)	H81A-C81-H81B	112(4)
Si2-C80-H80B	111.6(17)	C81-C82-H82A	109.5
H80A-C80-H80B	111(3)	C81-C82-H82B	109.5
Si2-C80-H80C	110(2)	H82A-C82-H82B	109.5
H80A-C80-H80C	105(3)	C81-C82-H82C	109.5
H80B-C80-H80C	110(3)	H82A-C82-H82C	109.5
O2-C81-C82	108.9(3)	H82B-C82-H82C	109.5





## 6.2.4 Kristallstrukturdaten der Verbindung 21

Operator : Dr. Thomas Oeser

**Tabelle 6.17:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für rf16

Strukturkennzeichen	rf16	
Summenformel	C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> BrP	
Molmasse	419.37	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 18.047(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 7.5706(9) Å	$\beta = 95.447(2)^\circ$
	c = 31.155(4) Å	$\gamma = 90^\circ$
Zellvolumen	4237.5(9) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.315 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	2.019 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.16 x 0.14 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.31 bis 27.88 °	
Indexgrenzen	-23 ≤ h ≤ 23, -9 ≤ k ≤ 9, -40 ≤ l ≤ 40	
Gemessene Reflexe	20662	
Unabhängige Reflexe	5035 (R(int) = 0.0509)	
Beobachtete Reflexe	4107 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.92 and 0.74	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	5035 / 0 / 354	
Goodness-of-fit nach F <sup>2</sup>	1.13	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.053, wR2 = 0.097	
Max/min Restelektronendichte	0.75 und -0.59 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 6.18:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für rf16.  $U_{eq}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.  
(Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for rf16.  $U_{eq}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Br1	0.1699(1)	1.8703(1)	1.1150(1)	0.0267(1)
P1	0.1492(1)	0.0692(1)	0.8570(1)	0.0188(2)
C1	0.0929(2)	0.2369(4)	0.8819(1)	0.0194(6)
C2	0.1400(2)	0.3893(4)	0.9001(1)	0.0194(6)
C3	0.0958(2)	0.5276(4)	0.9229(1)	0.0187(6)
C4	0.1432(2)	0.6782(4)	0.9426(1)	0.0184(6)
C5	0.0994(2)	0.8163(4)	0.9647(1)	0.0190(6)
C6	0.1467(2)	0.9674(4)	0.9845(1)	0.0198(6)
C7	0.1027(2)	1.1044(4)	1.0070(1)	0.0202(6)
C8	0.1499(2)	1.2555(4)	1.0266(1)	0.0197(6)

C9	0.1063(2)	1.3897(4)	1.0502(1)	0.0212(6)
C10	0.1541(2)	1.5428(4)	1.0687(1)	0.0213(6)
C11	0.1091(2)	1.6718(4)	1.0923(1)	0.0252(7)
C21	0.0808(2)	-0.1002(3)	0.8399(1)	0.0188(6)
C22	0.1070(2)	-0.2496(4)	0.8198(1)	0.0230(6)
C23	0.0593(2)	-0.3815(4)	0.8047(1)	0.0283(7)
C24	-0.0157(2)	-0.3688(4)	0.8096(1)	0.0316(7)
C25	-0.0428(2)	-0.2241(4)	0.8298(1)	0.0288(7)
C26	0.0053(2)	-0.0901(4)	0.8450(1)	0.0229(6)
C31	0.1606(2)	0.1742(4)	0.8050(1)	0.0194(6)
C32	0.2226(2)	0.2809(4)	0.8019(1)	0.0251(7)
C33	0.2345(2)	0.3658(4)	0.7639(1)	0.0318(7)
C34	0.1858(2)	0.3418(4)	0.7278(1)	0.0291(7)
C35	0.1240(2)	0.2345(4)	0.7297(1)	0.0241(6)
C36	0.1111(2)	0.1520(4)	0.7681(1)	0.0208(6)

**Tabelle 6.19:** H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf16.  
(Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf16.)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
H1A	0.0737(17)	0.183(4)	0.9047(10)	0.020(8)
H1B	0.0534(17)	0.289(4)	0.8604(10)	0.021(8)
H2A	0.1612(17)	0.443(4)	0.8763(10)	0.022(8)
H2B	0.1753(17)	0.353(4)	0.9187(10)	0.016(8)
H3A	0.0582(17)	0.574(4)	0.9027(10)	0.015(7)
H3B	0.0729(17)	0.474(4)	0.9446(11)	0.025(9)
H4A	0.1679(16)	0.737(4)	0.9215(9)	0.014(7)
H4B	0.1820(17)	0.632(4)	0.9635(10)	0.020(8)
H5A	0.0620(17)	0.860(4)	0.9440(10)	0.018(8)
H5B	0.0751(17)	0.761(4)	0.9867(10)	0.025(9)
H6A	0.1699(16)	1.023(4)	0.9617(10)	0.018(8)
H6B	0.1835(16)	0.922(4)	1.0050(9)	0.009(7)
H7A	0.0652(16)	1.155(4)	0.9877(9)	0.013(7)
H7B	0.0779(18)	1.049(4)	1.0287(11)	0.026(9)
H8A	0.1738(17)	1.313(4)	1.0043(10)	0.018(8)
H8B	0.1883(17)	1.210(4)	1.0456(10)	0.020(8)
H9A	0.0683(17)	1.438(4)	1.0317(10)	0.017(8)
H9B	0.0835(18)	1.333(4)	1.0726(11)	0.028(9)
H10A	0.1739(17)	1.603(4)	1.0453(10)	0.020(8)
H10B	0.1940(17)	1.494(4)	1.0878(10)	0.018(8)
H11A	0.0689(18)	1.722(4)	1.0724(10)	0.025(9)
H11B	0.091(2)	1.621(5)	1.1145(13)	0.039(10)
H22	0.1584(18)	-0.256(4)	0.8159(10)	0.020(8)
H23	0.074(2)	-0.474(5)	0.7910(12)	0.042(11)
H24	-0.0465(19)	-0.454(5)	0.7983(11)	0.032(9)
H25	-0.0880(19)	-0.210(4)	0.8345(10)	0.023(8)
H26	-0.0123(18)	0.009(5)	0.8579(11)	0.029(9)
H32	0.2535(17)	0.289(4)	0.8257(10)	0.015(7)
H33	0.2774(19)	0.438(5)	0.7644(11)	0.032(9)
H34	0.1976(17)	0.394(4)	0.7028(10)	0.021(8)
H35	0.0919(18)	0.212(4)	0.7053(10)	0.023(8)
H36	0.0691(18)	0.075(4)	0.7692(10)	0.024(8)

**Tabelle 6.20:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf16. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$   
(Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf16. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$ )

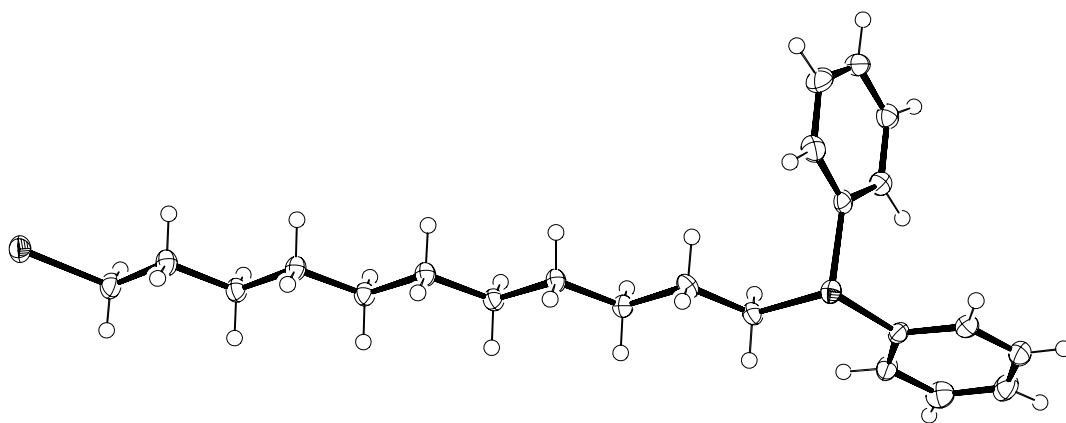
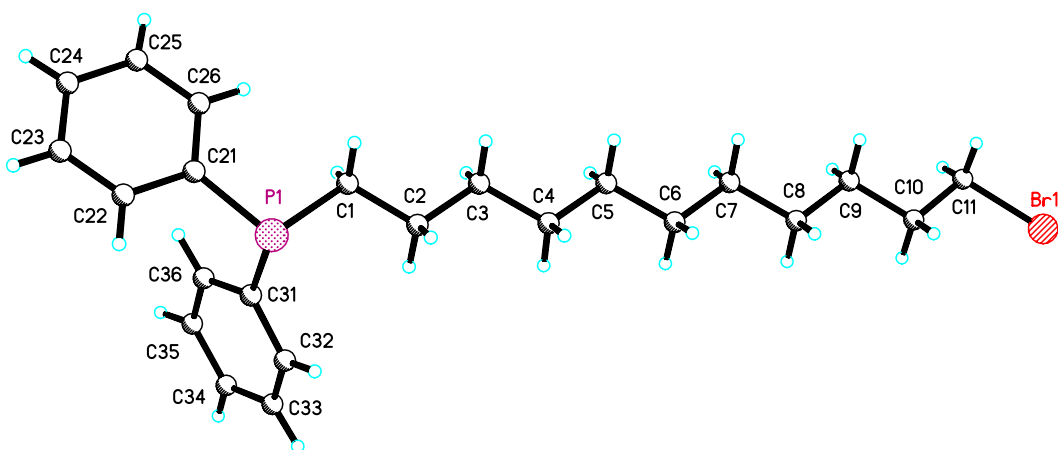
Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Br1	0.0285(2)	0.0246(2)	0.0276(2)	-0.0082(1)	0.0061(1)	-0.0038(1)
P1	0.0174(3)	0.0175(4)	0.0215(4)	-0.0021(3)	0.0012(3)	0.0005(3)
C1	0.0208(15)	0.0195(15)	0.0185(14)	-0.0023(11)	0.0045(12)	0.0020(11)
C2	0.0194(14)	0.0241(15)	0.0143(13)	-0.0022(12)	-0.0002(11)	0.0037(12)
C3	0.0184(14)	0.0183(15)	0.0194(14)	-0.0011(11)	0.0013(12)	0.0006(11)
C4	0.0172(14)	0.0185(14)	0.0195(14)	-0.0036(11)	0.0024(11)	0.0013(11)
C5	0.0187(14)	0.0192(14)	0.0192(14)	-0.0021(11)	0.0030(12)	-0.0003(11)
C6	0.0195(15)	0.0193(15)	0.0207(14)	-0.0031(11)	0.0027(12)	0.0011(11)
C7	0.0182(14)	0.0198(15)	0.0228(14)	-0.0036(12)	0.0039(12)	-0.0006(11)
C8	0.0159(14)	0.0196(15)	0.0235(15)	-0.0038(12)	0.0007(12)	-0.0009(11)
C9	0.0203(14)	0.0212(15)	0.0227(15)	-0.0048(12)	0.0043(12)	-0.0008(12)
C10	0.0178(14)	0.0227(15)	0.0233(15)	-0.0054(12)	0.0017(12)	0.0005(12)
C11	0.0223(16)	0.0247(17)	0.0293(17)	-0.0087(13)	0.0069(13)	-0.0063(12)
C21	0.0237(14)	0.0143(14)	0.0181(13)	0.0012(11)	0.0000(11)	-0.0018(11)
C22	0.0277(17)	0.0186(15)	0.0231(15)	0.0026(12)	0.0043(12)	0.0015(12)
C23	0.0442(19)	0.0191(15)	0.0218(15)	0.0001(13)	0.0037(13)	0.0003(14)
C24	0.0420(19)	0.0240(16)	0.0272(16)	-0.0015(14)	-0.0052(14)	-0.0115(15)
C25	0.0213(17)	0.0326(19)	0.0319(18)	0.0007(14)	-0.0012(13)	-0.0055(13)
C26	0.0248(15)	0.0177(15)	0.0263(16)	-0.0025(12)	0.0025(12)	-0.0011(12)
C31	0.0201(14)	0.0155(14)	0.0234(14)	-0.0038(11)	0.0057(11)	0.0033(11)
C32	0.0201(15)	0.0285(17)	0.0269(17)	-0.0056(13)	0.0037(13)	-0.0017(12)
C33	0.0290(17)	0.0264(17)	0.0422(19)	-0.0021(15)	0.0149(14)	-0.0081(14)
C34	0.0386(18)	0.0216(17)	0.0296(17)	0.0030(13)	0.0153(14)	0.0013(13)
C35	0.0274(17)	0.0207(15)	0.0244(16)	-0.0010(12)	0.0037(13)	0.0037(12)
C36	0.0173(14)	0.0198(15)	0.0256(15)	-0.0004(12)	0.0035(11)	0.0028(11)

**Tabelle 6.21:** Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ ) für rf16.  
(Bond lengths ( $\text{\AA}$ ) and angles (deg) for rf16.)

Br1-C11	1.953(3)	C5-H5B	0.95(3)
P1-C21	1.824(3)	C6-C7	1.518(4)
P1-C31	1.835(3)	C6-H6A	0.96(3)
P1-C1	1.843(3)	C6-H6B	0.94(3)
C1-C2	1.511(4)	C7-C8	1.519(4)
C1-H1A	0.91(3)	C7-H7A	0.94(3)
C1-H1B	1.01(3)	C7-H7B	0.95(3)
C2-C3	1.531(4)	C8-C9	1.517(4)
C2-H2A	0.96(3)	C8-H8A	0.96(3)
C2-H2B	0.86(3)	C8-H8B	0.93(3)
C3-C4	1.520(4)	C9-C10	1.524(4)
C3-H3A	0.95(3)	C9-H9A	0.93(3)
C3-H3B	0.92(3)	C9-H9B	0.95(3)
C4-C5	1.516(4)	C10-C11	1.506(4)
C4-H4A	0.94(3)	C10-H10A	0.96(3)
C4-H4B	0.98(3)	C10-H10B	0.96(3)
C5-C6	1.523(4)	C11-H11A	0.98(3)
C5-H5A	0.95(3)	C11-H11B	0.88(4)

C21-C26	1.388(4)	C5-C4-H4A	107.0(18)
C21-C22	1.397(4)	C3-C4-H4A	111.2(18)
C22-C23	1.373(4)	C5-C4-H4B	108.5(18)
C22-H22	0.95(3)	C3-C4-H4B	109.8(18)
C23-C24	1.379(5)	H4A-C4-H4B	106(3)
C23-H23	0.87(4)	C4-C5-C6	113.9(2)
C24-C25	1.377(5)	C4-C5-H5A	107.5(18)
C24-H24	0.90(4)	C6-C5-H5A	110.3(18)
C25-C26	1.388(4)	C4-C5-H5B	109(2)
C25-H25	0.85(3)	C6-C5-H5B	109(2)
C26-H26	0.92(3)	H5A-C5-H5B	107(3)
C31-C32	1.390(4)	C7-C6-C5	113.8(2)
C31-C36	1.398(4)	C7-C6-H6A	109.2(18)
C32-C33	1.382(5)	C5-C6-H6A	107.3(18)
C32-H32	0.89(3)	C7-C6-H6B	107.5(17)
C33-C34	1.373(5)	C5-C6-H6B	109.4(17)
C33-H33	0.95(4)	H6A-C6-H6B	110(2)
C34-C35	1.385(4)	C6-C7-C8	113.7(2)
C34-H34	0.92(3)	C6-C7-H7A	111.1(18)
C35-C36	1.387(4)	C8-C7-H7A	106.8(18)
C35-H35	0.93(3)	C6-C7-H7B	109(2)
C36-H36	0.96(3)	C8-C7-H7B	110(2)
C21-P1-C31	100.16(13)	H7A-C7-H7B	106(3)
C21-P1-C1	102.88(13)	C9-C8-C7	113.7(2)
C31-P1-C1	100.76(13)	C9-C8-H8A	109.6(18)
C2-C1-P1	111.8(2)	C7-C8-H8A	109.1(18)
C2-C1-H1A	106.8(19)	C9-C8-H8B	109.0(19)
P1-C1-H1A	106.5(19)	C7-C8-H8B	110(2)
C2-C1-H1B	106.9(18)	H8A-C8-H8B	106(3)
P1-C1-H1B	111.7(17)	C8-C9-C10	113.0(2)
H1A-C1-H1B	113(3)	C8-C9-H9A	110.5(19)
C1-C2-C3	113.3(2)	C10-C9-H9A	107.1(19)
C1-C2-H2A	106.6(19)	C8-C9-H9B	110(2)
C3-C2-H2A	109.4(19)	C10-C9-H9B	110(2)
C1-C2-H2B	111(2)	H9A-C9-H9B	107(3)
C3-C2-H2B	107(2)	C11-C10-C9	111.5(2)
H2A-C2-H2B	109(3)	C11-C10-H10A	108.8(19)
C4-C3-C2	113.7(2)	C9-C10-H10A	108.1(19)
C4-C3-H3A	109.1(18)	C11-C10-H10B	110.6(18)
C2-C3-H3A	108.6(18)	C9-C10-H10B	107.8(19)
C4-C3-H3B	108(2)	H10A-C10-H10B	110(3)
C2-C3-H3B	109(2)	C10-C11-Br1	111.5(2)
H3A-C3-H3B	108(3)	C10-C11-H11A	110.0(19)
C5-C4-C3	113.8(2)		
Br1-C11-H11A	106.6(19)	C24-C25-C26	120.0(3)
C10-C11-H11B	111(2)	C24-C25-H25	124(2)
Br1-C11-H11B	107(2)	C26-C25-H25	116(2)
H11A-C11-H11B	111(3)	C21-C26-C25	120.6(3)
C26-C21-C22	118.3(3)	C21-C26-H26	119(2)
C26-C21-P1	124.8(2)	C25-C26-H26	121(2)
C22-C21-P1	116.8(2)	C32-C31-C36	118.0(3)
C23-C22-C21	120.9(3)	C32-C31-P1	118.1(2)
C23-C22-H22	120.7(19)	C36-C31-P1	123.9(2)
C21-C22-H22	118.3(19)	C33-C32-C31	121.4(3)
C22-C23-C24	120.1(3)	C33-C32-H32	123(2)
C22-C23-H23	122(2)	C31-C32-H32	115(2)
C24-C23-H23	117(2)	C34-C33-C32	120.0(3)
C25-C24-C23	120.1(3)	C34-C33-H33	123(2)
C25-C24-H24	121(2)	C32-C33-H33	117(2)
C23-C24-H24	119(2)	C33-C34-C35	119.8(3)

C33-C34-H34	117(2)	C36-C35-H35	119(2)
C35-C34-H34	123(2)	C35-C36-C31	120.4(3)
C34-C35-C36	120.3(3)	C35-C36-H36	120.2(19)
C34-C35-H35	121(2)	C31-C36-H36	119.3(19)



## 6.2.5 Kristallstrukturdaten der Verbindung 23

Operator: Dr. F. Rominger

**Tabelle 6.22:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für rf17

Strukturkennzeichen	rf17	
Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>29</sub> BrO <sub>3</sub> P	
Molmasse	344.24	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 9.5182(1) Å	α = 90 °
	b = 17.6727(3) Å	β = 106.462(1) °
	c = 10.2981(2) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	1661.26(5) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.376 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	2.570 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.3 x 0.14 x 0.14 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	2.30 bis 27.49 °	
Indexgrenzen	-12 ≤ h ≤ 12, -22 ≤ k ≤ 22, -13 ≤ l ≤ 13	
Gemessene Reflexe	16987	
Unabhängige Reflexe	3819 (R(int) = 0.0775)	
Beobachtete Reflexe	2668 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	None	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares an F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	3819 / 0 / 194	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	0.93	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.033, wR2 = 0.073	
Max/min Restelektronendichte	0.51 und -0.59 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 6.23:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für rf17. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors.  
(Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for rf17. U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Br1	0.7372(1)	0.0430(1)	0.7432(1)	0.0533(1)
P1	0.5500(1)	-0.3496(1)	0.9925(1)	0.0258(1)
O1	0.5289(2)	-0.4021(1)	0.8694(2)	0.0367(4)
H1	0.585(4)	-0.417(2)	0.854(4)	0.095(14)
C11	0.6486(2)	-0.2660(1)	0.9756(2)	0.0267(4)
C12	0.6422(2)	-0.2397(1)	0.8469(2)	0.0341(5)
C13	0.7111(2)	-0.1722(1)	0.8331(2)	0.0385(5)
C14	0.7861(2)	-0.1323(1)	0.9453(2)	0.0374(5)
C15	0.7925(3)	-0.1579(1)	1.0726(2)	0.0399(6)



C16	0.7248(2)	-0.2251(1)	1.0891(2)	0.0354(5)
C21	0.3679(2)	-0.3246(1)	0.9905(2)	0.0293(5)
C22	0.2577(2)	-0.3781(2)	0.9443(3)	0.0468(6)
C23	0.1126(3)	-0.3592(2)	0.9323(3)	0.0611(8)
C24	0.0791(3)	-0.2879(2)	0.9657(3)	0.0591(8)
C25	0.1871(3)	-0.2350(2)	1.0140(3)	0.0579(8)
C26	0.3317(3)	-0.2531(1)	1.0260(2)	0.0433(6)
C31	0.6464(2)	-0.3949(1)	1.1463(2)	0.0274(5)
C32	0.7932(2)	-0.4126(1)	1.1675(2)	0.0400(6)
C33	0.8717(3)	-0.4471(1)	1.2861(3)	0.0469(6)
C34	0.8035(3)	-0.4637(1)	1.3843(3)	0.0440(6)
C35	0.6565(3)	-0.4479(1)	1.3627(2)	0.0430(6)
C36	0.5777(2)	-0.4134(1)	1.2445(2)	0.0349(5)

**Tabelle 6.24:** H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf17.  
(Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf17.)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
H1	0.585(4)	-0.417(2)	0.854(4)	0.095(14)
H12	0.5912	-0.2677	0.7691	0.041
H13	0.7061	-0.1535	0.7454	0.046
H14	0.8341	-0.0865	0.9350	0.045
H15	0.8437	-0.1295	1.1498	0.048
H16	0.7302	-0.2431	1.1773	0.042
H22	0.2816	-0.4275	0.9210	0.056
H23	0.0372	-0.3956	0.9011	0.073
H24	-0.0202	-0.2748	0.9554	0.071
H25	0.1625	-0.1862	1.0391	0.069
H26	0.4063	-0.2164	1.0587	0.052
H32	0.8401	-0.4008	1.1000	0.048
H33	0.9720	-0.4594	1.3000	0.056
H34	0.8579	-0.4860	1.4671	0.053
H35	0.6096	-0.4608	1.4297	0.052
H36	0.4768	-0.4024	1.2301	0.042

**Tabelle 6.25:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf17. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$   
(Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf17. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$ )

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Br1	0.0374(2)	0.0634(2)	0.0636(2)	0.0294(1)	0.0215(1)	0.0055(1)
P1	0.0230(3)	0.0272(3)	0.0267(3)	-0.0017(2)	0.0062(2)	-0.0005(2)
O1	0.0311(9)	0.0416(10)	0.0377(10)	-0.0130(7)	0.0103(8)	-0.0020(7)
C11	0.0232(10)	0.0289(11)	0.0273(11)	0.0009(9)	0.0059(8)	0.0005(8)
C12	0.0335(12)	0.0385(12)	0.0286(12)	0.0006(10)	0.0062(9)	-0.0052(10)
C13	0.0423(13)	0.0404(13)	0.0341(13)	0.0072(10)	0.0131(10)	-0.0016(11)
C14	0.0352(12)	0.0297(12)	0.0464(14)	0.0041(11)	0.0100(11)	-0.0039(9)
C15	0.0413(13)	0.0337(13)	0.0369(13)	-0.0021(10)	-0.0013(10)	-0.0061(10)
C16	0.0411(13)	0.0345(12)	0.0262(12)	0.0029(9)	0.0023(10)	-0.0017(10)
C21	0.0248(10)	0.0336(12)	0.0289(11)	0.0032(9)	0.0067(9)	0.0031(9)

---

C22	0.0301(12)	0.0522(15)	0.0555(16)	-0.0152(13)	0.0079(11)	-0.0042(11)
C23	0.0256(13)	0.094(2)	0.0610(19)	-0.0158(16)	0.0077(12)	-0.0113(14)
C24	0.0324(14)	0.090(2)	0.0569(18)	0.0202(16)	0.0166(13)	0.0219(15)
C25	0.0579(18)	0.0511(16)	0.076(2)	0.0222(15)	0.0380(16)	0.0257(14)
C26	0.0445(14)	0.0360(14)	0.0552(15)	0.0056(12)	0.0238(12)	0.0049(11)
C31	0.0249(10)	0.0230(11)	0.0319(12)	0.0006(9)	0.0043(9)	-0.0004(8)
C32	0.0281(12)	0.0442(14)	0.0496(14)	0.0117(11)	0.0145(11)	0.0038(10)
C33	0.0276(12)	0.0480(15)	0.0609(17)	0.0141(13)	0.0059(11)	0.0061(11)
C34	0.0396(13)	0.0405(14)	0.0442(14)	0.0135(11)	-0.0005(11)	0.0029(11)
C35	0.0442(14)	0.0468(15)	0.0399(14)	0.0136(11)	0.0149(11)	0.0054(11)
C36	0.0289(11)	0.0374(13)	0.0398(13)	0.0057(10)	0.0120(10)	0.0050(9)

---

**Tabelle 6.26:** Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für rf17.  
(Bond lengths (Å) and angles (deg) for rf17.)

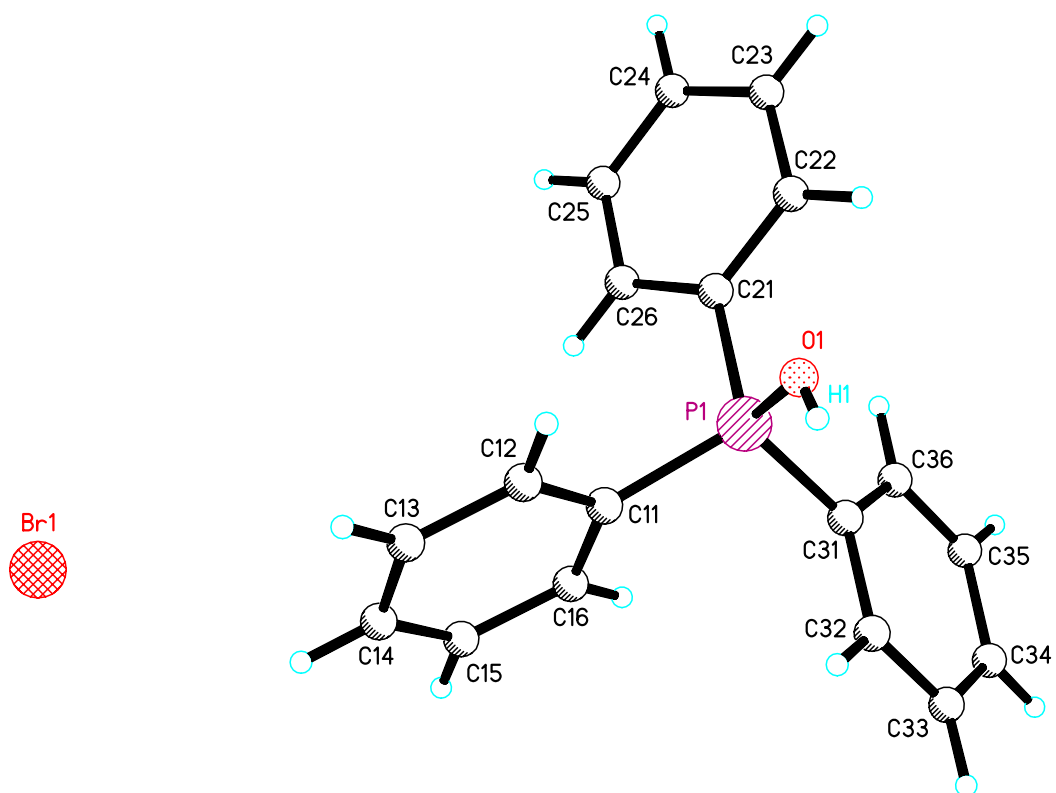
---

P1-O1	1.5376(17)	C31-P1-C11	107.84(9)
P1-C31	1.780(2)	C21-P1-C11	109.26(10)
P1-C21	1.783(2)	P1-O1-H1	121(3)
P1-C11	1.785(2)	C12-C11-C16	119.97(19)
O1-H1	0.66(3)	C12-C11-P1	119.17(16)
C11-C12	1.389(3)	C16-C11-P1	120.77(16)
C11-C16	1.392(3)	C11-C12-C13	119.4(2)
C12-C13	1.390(3)	C11-C12-H12	120.3
C12-H12	0.9500	C13-C12-H12	120.3
C13-C14	1.369(3)	C14-C13-C12	120.3(2)
C13-H13	0.9500	C14-C13-H13	119.9
C14-C15	1.373(3)	C12-C13-H13	119.9
C14-H14	0.9500	C13-C14-C15	120.5(2)
C15-C16	1.383(3)	C13-C14-H14	119.7
C15-H15	0.9500	C15-C14-H14	119.7
C16-H16	0.9500	C14-C15-C16	120.3(2)
C21-C26	1.385(3)	C14-C15-H15	119.8
C21-C22	1.392(3)	C16-C15-H15	119.8
C22-C23	1.392(3)	C15-C16-C11	119.5(2)
C22-H22	0.9500	C15-C16-H16	120.2
C23-C24	1.366(4)	C11-C16-H16	120.2
C23-H23	0.9500	C26-C21-C22	119.4(2)
C24-C25	1.373(4)	C26-C21-P1	122.47(16)
C24-H24	0.9500	C22-C21-P1	118.07(17)
C25-C26	1.384(3)	C21-C22-C23	119.9(2)
C25-H25	0.9500	C21-C22-H22	120.0
C26-H26	0.9500	C23-C22-H22	120.0
C31-C32	1.388(3)	C24-C23-C22	119.7(3)
C31-C36	1.390(3)	C24-C23-H23	120.2
C32-C33	1.380(3)	C22-C23-H23	120.2
C32-H32	0.9500	C23-C24-C25	121.0(2)
C33-C34	1.378(4)	C23-C24-H24	119.5
C33-H33	0.9500	C25-C24-H24	119.5
C34-C35	1.381(3)	C24-C25-C26	119.9(3)
C34-H34	0.9500	C24-C25-H25	120.1
C35-C36	1.378(3)	C26-C25-H25	120.1
C35-H35	0.9500	C25-C26-C21	120.1(2)
C36-H36	0.9500	C25-C26-H26	119.9
O1-P1-C31	112.08(10)	C21-C26-H26	119.9
O1-P1-C21	103.94(10)	C32-C31-C36	119.5(2)
C31-P1-C21	112.08(9)	C32-C31-P1	118.92(16)
O1-P1-C11	111.64(9)	C36-C31-P1	121.54(15)

---

C33-C32-C31	120.5(2)	C35-C34-H34	119.8
C33-C32-H32	119.8	C36-C35-C34	120.3(2)
C31-C32-H32	119.8	C36-C35-H35	119.9
C34-C33-C32	119.6(2)	C34-C35-H35	119.9
C34-C33-H33	120.2	C35-C36-C31	119.8(2)
C32-C33-H33	120.2	C35-C36-H36	120.1
C33-C34-C35	120.3(2)	C31-C36-H36	120.1
C33-C34-H34	119.8		

---



## 6.2.6 Kristallstrukturdaten der Verbindung 24

Operator: Dr. Thomas Oeser

**Tabelle 6.27:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für rf9

Strukturkennzeichen	rf9	
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> BOPSi	
Molmasse	316.25	
Temperatur	200(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	C2/c	
Z	8	
Gitterkonstanten	a = 27.886(5) Å	α = 90 °
	b = 10.194(2) Å	β = 114.427(3) °
	c = 14.376(3) Å	γ = 90 °
Zellvolumen	3721.0(11) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.129 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.209 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.36 x 0.23 x 0.18 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.60 bis 28.33 °	
Indexgrenzen	-36 ≤ h ≤ 27, -13 ≤ k ≤ 7, -14 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	7164	
Unabhängige Reflexe	4387 (R(int) = 0.0207)	
Beobachtete Reflexe	3598 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.96 and 0.93	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	4387 / 0 / 294	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.03	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.048, wR2 = 0.120	
Max/min Restelektronendichte	0.78 und -0.30 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 6.28:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für rf9. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for rf9. U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
P1	0.1329(1)	0.4888(1)	-0.0043(1)	0.0262(1)
Si1	0.0665(1)	0.3022(1)	0.0796(1)	0.0302(2)
O1	0.0126(1)	0.2449(2)	-0.0136(1)	0.0438(4)
B1	0.1226(1)	0.3834(3)	-0.1228(2)	0.0405(5)
C1	0.0818(1)	0.4703(2)	0.0416(2)	0.0316(4)
C2	0.0468(1)	0.3240(3)	0.1859(2)	0.0445(5)
C3	0.1228(1)	0.1876(2)	0.1167(2)	0.0429(5)

---

C4	0.0047(1)	0.2111(3)	-0.1144(2)	0.0440(5)
C5	-0.0387(1)	0.1127(4)	-0.1570(2)	0.0640(9)
C11	0.1948(1)	0.4569(2)	0.1054(1)	0.0269(4)
C12	0.2053(1)	0.5138(2)	0.2002(2)	0.0392(5)
C13	0.2521(1)	0.4856(3)	0.2839(2)	0.0503(6)
C14	0.2885(1)	0.4010(3)	0.2733(2)	0.0506(6)
C15	0.2787(1)	0.3461(2)	0.1797(2)	0.0474(6)
C16	0.2322(1)	0.3736(2)	0.0957(2)	0.0374(5)
C21	0.1361(1)	0.6624(2)	-0.0318(1)	0.0277(4)
C22	0.0994(1)	0.7539(2)	-0.0286(2)	0.0339(4)
C23	0.1025(1)	0.8838(2)	-0.0557(2)	0.0435(5)
C24	0.1415(1)	0.9239(2)	-0.0844(2)	0.0455(5)
C25	0.1780(1)	0.8345(2)	-0.0880(2)	0.0425(5)
C26	0.1756(1)	0.7039(2)	-0.0616(2)	0.0360(5)

---

**Tabelle 6.29:** H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf9.  
(Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf9.)

---

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
H1A	0.0507(10)	0.504(2)	-0.0129(18)	0.037(6)
H1B	0.0893(11)	0.524(3)	0.101(2)	0.050(7)
H1AB0.1539(11)	0.413(3)	-0.146(2)		0.059(8)
H1BB0.1281(12)	0.282(3)	-0.095(2)		0.069(9)
H1CB0.0820(10)	0.408(3)	-0.1817(19)		0.051(7)
H2A	0.0194(13)	0.386(3)	0.164(2)	0.065(9)
H2B	0.0757(14)	0.358(3)	0.248(3)	0.084(10)
H2C	0.0364(14)	0.249(4)	0.199(3)	0.085(11)
H3A	0.1538(10)	0.221(3)	0.176(2)	0.045(7)
H3B	0.1162(11)	0.107(3)	0.145(2)	0.064(8)
H3C	0.1345(11)	0.171(3)	0.062(2)	0.053(8)
H4A	0.0382(15)	0.174(4)	-0.099(3)	0.089(12)
H4B	-0.0031(11)	0.291(3)	-0.149(2)	0.052(8)
H5A	-0.0454(14)	0.093(4)	-0.231(3)	0.096(12)
H5B	-0.0725(17)	0.146(4)	-0.158(3)	0.113(14)
H5C	-0.0299(15)	0.047(4)	-0.113(3)	0.100(14)
H12	0.1807(10)	0.572(2)	0.2090(18)	0.041(6)
H13	0.2580(12)	0.524(3)	0.349(2)	0.072(9)
H14	0.3186(12)	0.383(3)	0.321(2)	0.066(9)
H15	0.3022(11)	0.293(3)	0.172(2)	0.058(8)
H16	0.2261(11)	0.333(3)	0.033(2)	0.054(8)
H22	0.0738(9)	0.726(2)	-0.0096(17)	0.032(6)
H23	0.0749(12)	0.940(3)	-0.057(2)	0.071(9)
H24	0.1437(11)	1.012(3)	-0.110(2)	0.053(8)
H25	0.2042(10)	0.860(3)	-0.1091(19)	0.047(7)
H26	0.1995(10)	0.649(3)	-0.0678(18)	0.040(6)

---

**Tabelle 6.30:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf9. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$   
(Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf9. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$ )

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P1	0.0274(2)	0.0243(3)	0.0285(2)	-0.0007(2)	0.0133(2)	-0.0007(2)
Si1	0.0301(3)	0.0334(3)	0.0268(3)	-0.0007(2)	0.0116(2)	-0.0064(2)
O1	0.0373(8)	0.0588(10)	0.0350(8)	-0.0094(7)	0.0146(6)	-0.0150(7)
B1	0.0547(15)	0.0337(13)	0.0363(12)	-0.0056(10)	0.0221(11)	-0.0068(11)
C1	0.0286(9)	0.0320(10)	0.0379(10)	0.0022(8)	0.0175(8)	0.0014(8)
C2	0.0464(13)	0.0544(15)	0.0352(12)	0.0025(10)	0.0195(10)	-0.0024(12)
C3	0.0462(13)	0.0316(12)	0.0561(14)	0.0062(10)	0.0263(12)	0.0013(10)
C4	0.0440(12)	0.0523(15)	0.0326(11)	-0.0036(10)	0.0128(9)	-0.0147(11)
C5	0.0663(19)	0.087(2)	0.0415(14)	-0.0241(15)	0.0246(13)	-0.0391(17)
C11	0.0283(8)	0.0246(9)	0.0311(9)	0.0025(7)	0.0156(7)	0.0006(7)
C12	0.0376(11)	0.0421(12)	0.0353(11)	-0.0051(9)	0.0126(9)	0.0046(9)
C13	0.0484(13)	0.0539(15)	0.0370(12)	-0.0030(11)	0.0060(10)	0.0002(11)
C14	0.0320(11)	0.0456(14)	0.0585(15)	0.0138(12)	0.0030(10)	0.0016(10)
C15	0.0344(11)	0.0364(12)	0.0718(17)	0.0089(11)	0.0222(11)	0.0099(10)
C16	0.0369(10)	0.0333(11)	0.0483(12)	0.0009(9)	0.0239(9)	0.0039(9)
C21	0.0296(9)	0.0272(9)	0.0247(8)	0.0006(7)	0.0098(7)	-0.0017(7)
C22	0.0332(10)	0.0293(10)	0.0388(10)	-0.0022(8)	0.0145(8)	0.0009(8)
C23	0.0460(12)	0.0301(11)	0.0502(13)	0.0004(9)	0.0156(10)	0.0069(10)
C24	0.0512(13)	0.0287(11)	0.0472(13)	0.0055(9)	0.0108(10)	-0.0037(10)
C25	0.0424(12)	0.0402(13)	0.0445(12)	0.0067(10)	0.0176(10)	-0.0093(10)
C26	0.0332(10)	0.0337(11)	0.0423(11)	0.0039(9)	0.0166(9)	-0.0003(9)

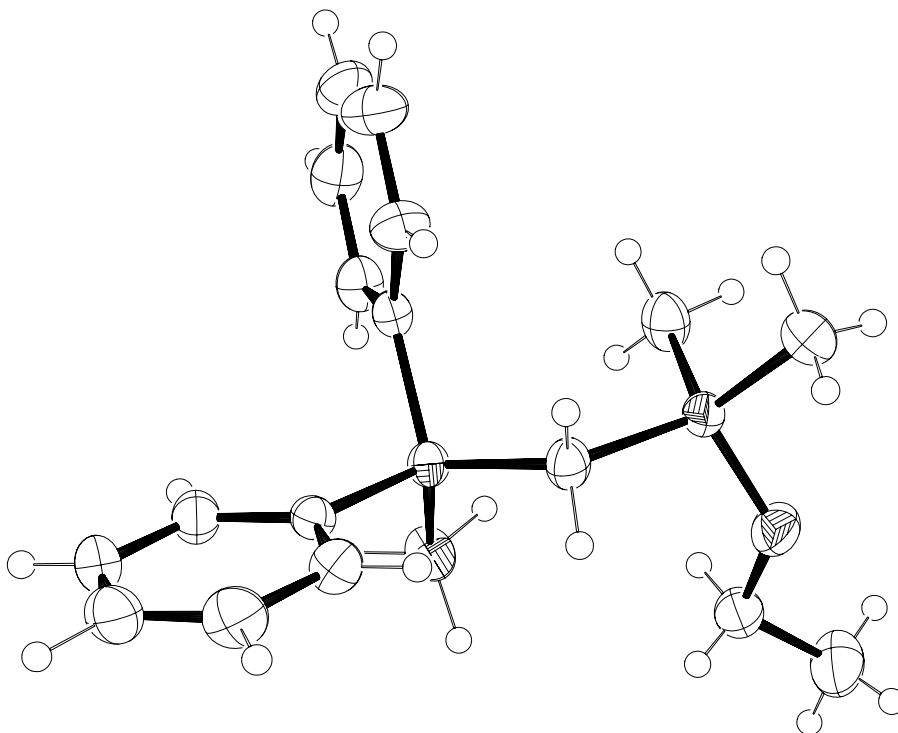
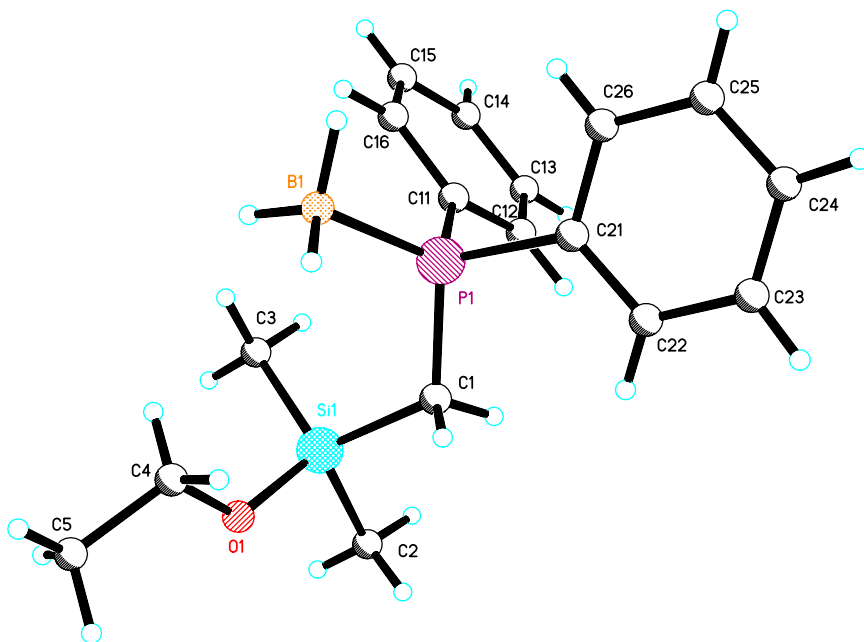
**Tabelle 6.31:** Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ ) für rf9.  
(Bond lengths ( $\text{\AA}$ ) and angles (deg) for rf9.)

P1-C1	1.811(2)	C3-H3C	0.99(3)
P1-C11	1.8217(19)	C4-C5	1.495(3)
P1-C21	1.823(2)	C4-H4A	0.95(4)
P1-B1	1.932(2)	C4-H4B	0.93(3)
Si1-O1	1.6526(15)	C5-H5A	1.03(4)
Si1-C2	1.837(2)	C5-H5B	1.00(4)
Si1-C3	1.850(2)	C5-H5C	0.89(4)
Si1-C1	1.901(2)	C11-C16	1.395(3)
O1-C4	1.415(3)	C11-C12	1.396(3)
B1-H1AB	1.10(3)	C12-C13	1.391(3)
B1-H1BB	1.10(3)	C12-H12	0.95(2)
B1-H1CB	1.13(3)	C13-C14	1.385(4)
C1-H1A	0.96(2)	C13-H13	0.96(3)
C1-H1B	0.96(3)	C14-C15	1.377(4)
C2-H2A	0.94(3)	C14-H14	0.86(3)
C2-H2B	0.98(4)	C15-C16	1.386(3)
C2-H2C	0.86(4)	C15-H15	0.89(3)
C3-H3A	0.99(3)	C16-H16	0.94(3)
C3-H3B	0.97(3)	C21-C22	1.397(3)

---

C21-C26	1.403(3)	O1-C4-H4A	98(2)
C22-C23	1.393(3)	C5-C4-H4A	112(2)
C22-H22	0.91(2)	O1-C4-H4B	104.2(17)
C23-C24	1.376(4)	C5-C4-H4B	113.3(17)
C23-H23	0.95(3)	H4A-C4-H4B	117(3)
C24-C25	1.382(4)	C4-C5-H5A	109(2)
C24-H24	0.98(3)	C4-C5-H5B	112(2)
C25-C26	1.394(3)	H5A-C5-H5B	107(3)
C25-H25	0.94(3)	C4-C5-H5C	106(3)
C26-H26	0.90(3)	H5A-C5-H5C	118(3)
C1-P1-C11	105.82(9)	H5B-C5-H5C	105(3)
C1-P1-C21	107.15(9)	C16-C11-C12	119.09(19)
C11-P1-C21	104.36(8)	C16-C11-P1	120.11(16)
C1-P1-B1	114.20(11)	C12-C11-P1	120.80(15)
C11-P1-B1	114.02(11)	C13-C12-C11	120.1(2)
C21-P1-B1	110.59(10)	C13-C12-H12	118.9(14)
O1-Si1-C2	103.49(10)	C11-C12-H12	121.0(14)
O1-Si1-C3	112.94(11)	C14-C13-C12	120.1(2)
C2-Si1-C3	110.26(13)	C14-C13-H13	121.3(19)
O1-Si1-C1	108.84(9)	C12-C13-H13	118.6(19)
C2-Si1-C1	108.05(12)	C15-C14-C13	120.1(2)
C3-Si1-C1	112.76(10)	C15-C14-H14	115(2)
C4-O1-Si1	128.36(14)	C13-C14-H14	124(2)
P1-B1-H1AB	105.5(14)	C14-C15-C16	120.3(2)
P1-B1-H1BB	105.1(16)	C14-C15-H15	120.8(18)
H1AB-B1-H1BB	111(2)	C16-C15-H15	118.9(18)
P1-B1-H1CB	106.0(13)	C15-C16-C11	120.3(2)
H1AB-B1-H1CB	112.6(19)	C15-C16-H16	118.6(17)
H1BB-B1-H1CB	116(2)	C11-C16-H16	121.1(17)
P1-C1-Si1	120.19(11)	C22-C21-C26	119.07(19)
P1-C1-H1A	104.4(14)	C22-C21-P1	122.67(15)
Si1-C1-H1A	108.8(14)	C26-C21-P1	118.20(15)
P1-C1-H1B	110.6(16)	C23-C22-C21	119.7(2)
Si1-C1-H1B	104.3(16)	C23-C22-H22	121.7(15)
H1A-C1-H1B	108(2)	C21-C22-H22	118.6(14)
Si1-C2-H2A	106.1(18)	C24-C23-C22	120.9(2)
Si1-C2-H2B	112.4(19)	C24-C23-H23	123.2(19)
H2A-C2-H2B	109(3)	C22-C23-H23	115.8(19)
Si1-C2-H2C	108(2)	C23-C24-C25	120.0(2)
H2A-C2-H2C	112(3)	C23-C24-H24	124.1(16)
H2B-C2-H2C	110(3)	C25-C24-H24	115.6(16)
Si1-C3-H3A	111.5(15)	C24-C25-C26	120.1(2)
Si1-C3-H3B	111.8(17)	C24-C25-H25	120.6(16)
H3A-C3-H3B	101(2)	C26-C25-H25	119.3(17)
Si1-C3-H3C	113.6(16)	C25-C26-C21	120.2(2)
H3A-C3-H3C	107(2)	C25-C26-H26	116.5(16)
H3B-C3-H3C	112(2)	C21-C26-H26	123.2(16)
O1-C4-C5	109.8(2)		

---





## 6.2.7 Kristallstrukturdaten der Verbindung 25

Operator: Dr. Thomas Oeser

**Tabelle 6.32:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für rf10

Strukturkennzeichen	rf10	
Summenformel	$C_{29}H_{38}B_2OP_2Si$	
Molmasse	514.24	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	triklin	
Raumgruppe	P-1	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 10.102(2) Å	$\alpha = 76.808(5)^\circ$
	b = 11.898(3) Å	$\beta = 73.198(4)^\circ$
	c = 13.743(3) Å	$\gamma = 65.496(4)^\circ$
Zellvolumen	1427.7(6) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.196 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.215 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.22 x 0.18 x 0.06 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	2.27 bis 28.28 °	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -15 ≤ k ≤ 15, -18 ≤ l ≤ 18	
Gemessene Reflexe	14564	
Unabhängige Reflexe	6882 (R(int) = 0.0328)	
Beobachtete Reflexe	5726 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.99 and 0.95	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	6882 / 0 / 468	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.05	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.046, wR2 = 0.102	
Max/min Restelektronendichte	0.53 und -0.24 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 6.33:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für rf10.  $U_{eq}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.  
(Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for rf10.  $U_{eq}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
P1	0.7355(1)	0.6705(1)	0.2596(1)	0.0131(1)
P2	0.4358(1)	0.6502(1)	0.2501(1)	0.0137(1)
Si1	0.4242(1)	0.8492(1)	0.3774(1)	0.0147(1)
O1	0.4862(1)	0.9508(1)	0.2989(1)	0.0206(3)
B1	0.7847(2)	0.7614(2)	0.1281(2)	0.0175(4)
B2	0.3240(2)	0.5631(2)	0.3522(2)	0.0213(4)
C1	0.5380(2)	0.6946(2)	0.3182(1)	0.0135(3)

C2	0.2181(2)	0.9024(2)	0.3943(2)	0.0185(4)
C3	0.4599(2)	0.8286(2)	0.5068(2)	0.0222(4)
C4	0.4083(2)	1.0829(2)	0.2904(2)	0.0266(4)
C5	0.5066(3)	1.1448(2)	0.2175(2)	0.0452(6)
C11	0.8001(2)	0.7084(2)	0.3541(1)	0.0147(3)
C12	0.8181(2)	0.8223(2)	0.3352(1)	0.0175(3)
C13	0.8658(2)	0.8564(2)	0.4052(2)	0.0203(4)
C14	0.8939(2)	0.7785(2)	0.4944(2)	0.0216(4)
C15	0.8758(2)	0.6656(2)	0.5144(1)	0.0208(4)
C16	0.8298(2)	0.6301(2)	0.4439(1)	0.0178(3)
C21	0.8322(2)	0.5029(2)	0.2582(1)	0.0151(3)
C22	0.9465(2)	0.4604(2)	0.1732(1)	0.0196(4)
C23	1.0221(2)	0.3338(2)	0.1676(2)	0.0233(4)
C24	0.9845(2)	0.2482(2)	0.2461(2)	0.0228(4)
C25	0.8722(2)	0.2894(2)	0.3307(2)	0.0203(4)
C26	0.7954(2)	0.4161(2)	0.3372(1)	0.0178(3)
C31	0.5584(2)	0.5540(2)	0.1494(1)	0.0163(3)
C32	0.6129(2)	0.4245(2)	0.1743(2)	0.0202(4)
C33	0.7049(2)	0.3479(2)	0.0996(2)	0.0250(4)
C34	0.7406(2)	0.3987(2)	-0.0008(2)	0.0265(4)
C35	0.6828(2)	0.5265(2)	-0.0276(2)	0.0242(4)
C36	0.5917(2)	0.6041(2)	0.0471(1)	0.0195(4)
C41	0.3257(2)	0.7917(2)	0.1820(1)	0.0147(3)
C42	0.1806(2)	0.8082(2)	0.1819(1)	0.0168(3)
C43	0.0936(2)	0.9144(2)	0.1289(1)	0.0203(4)
C44	0.1504(2)	1.0049(2)	0.0762(1)	0.0213(4)
C45	0.2941(2)	0.9897(2)	0.0772(1)	0.0205(4)
C46	0.3815(2)	0.8836(2)	0.1293(1)	0.0171(3)

**Tabelle 6.34:** H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf10.  
(Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf10.)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
H1	0.541(2)	0.637(2)	0.3753(18)	0.030(6)
H1B1	0.755(2)	0.7275(19)	0.0708(16)	0.023(5)
H1B2	0.723(2)	0.861(2)	0.1346(16)	0.024(5)
H1B3	0.909(2)	0.7363(19)	0.1190(16)	0.026(6)
H2A	0.186(3)	0.943(2)	0.3321(19)	0.036(6)
H2B	0.184(3)	0.836(2)	0.4199(18)	0.037(6)
H2B1	0.251(3)	0.627(2)	0.4064(18)	0.034(6)
H2B2	0.267(2)	0.531(2)	0.3120(16)	0.027(6)
H2B3	0.408(3)	0.482(2)	0.3881(18)	0.040(7)
H2C	0.175(3)	0.958(2)	0.4441(18)	0.034(6)
H3A	0.564(3)	0.810(2)	0.5065(19)	0.041(7)
H3B	0.433(3)	0.765(2)	0.551(2)	0.041(7)
H3C	0.394(3)	0.906(2)	0.5389(19)	0.043(7)
H4A	0.317(3)	1.107(2)	0.2613(19)	0.040(7)
H4B	0.373(3)	1.113(2)	0.361(2)	0.039(7)
H5A	0.528(3)	1.117(3)	0.152(3)	0.066(10)
H5B	0.598(4)	1.114(3)	0.250(3)	0.080(11)
H5C	0.457(3)	1.232(3)	0.211(2)	0.058(8)
H12	0.796(2)	0.8757(19)	0.2745(16)	0.019(5)
H13	0.878(2)	0.9327(19)	0.3910(15)	0.018(5)

H14	0.925(2)	0.803(2)	0.5383(17)	0.028(6)
H15	0.894(2)	0.616(2)	0.5715(17)	0.024(6)
H16	0.821(2)	0.5525(19)	0.4565(15)	0.016(5)
H22	0.973(2)	0.5190(19)	0.1207(16)	0.021(5)
H23	1.100(2)	0.3064(19)	0.1093(16)	0.019(5)
H24	1.035(3)	0.159(2)	0.2381(17)	0.031(6)
H25	0.843(2)	0.232(2)	0.3830(17)	0.029(6)
H26	0.720(2)	0.4422(18)	0.3956(15)	0.016(5)
H32	0.587(2)	0.3898(19)	0.2435(16)	0.020(5)
H33	0.744(2)	0.258(2)	0.1203(17)	0.027(6)
H34	0.800(3)	0.347(2)	-0.0517(19)	0.037(6)
H35	0.704(2)	0.561(2)	-0.0960(17)	0.025(6)
H36	0.553(2)	0.6904(19)	0.0256(15)	0.017(5)
H42	0.141(2)	0.748(2)	0.2179(17)	0.025(6)
H43	-0.003(2)	0.9236(19)	0.1283(16)	0.022(5)
H44	0.094(3)	1.076(2)	0.0375(17)	0.028(6)
H45	0.335(2)	1.054(2)	0.0412(16)	0.024(5)
H46	0.475(2)	0.8747(18)	0.1290(15)	0.014(5)

**Tabelle 6.35:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf10. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$   
(Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf10. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$ )

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P1	0.0114(2)	0.0137(2)	0.0120(2)	-0.0006(2)	-0.0010(2)	-0.0043(2)
P2	0.0126(2)	0.0133(2)	0.0138(2)	-0.0008(2)	-0.0016(2)	-0.0047(2)
Si1	0.0124(2)	0.0145(2)	0.0146(2)	-0.0024(2)	-0.0015(2)	-0.0032(2)
O1	0.0182(6)	0.0142(6)	0.0245(7)	-0.0016(5)	-0.0006(5)	-0.0046(5)
B1	0.0171(9)	0.0193(10)	0.0145(9)	0.0019(7)	-0.0013(7)	-0.0086(8)
B2	0.0192(10)	0.0196(10)	0.0219(10)	0.0013(8)	0.0006(8)	-0.0095(8)
C1	0.0137(8)	0.0135(8)	0.0120(8)	0.0009(6)	-0.0025(6)	-0.0053(6)
C2	0.0143(8)	0.0186(9)	0.0198(9)	-0.0042(7)	-0.0013(7)	-0.0041(7)
C3	0.0176(9)	0.0269(10)	0.0180(9)	-0.0065(8)	-0.0039(7)	-0.0023(8)
C4	0.0265(10)	0.0154(9)	0.0339(11)	-0.0026(8)	-0.0050(9)	-0.0051(8)
C5	0.0486(15)	0.0255(12)	0.0513(17)	0.0057(11)	-0.0005(13)	-0.0164(11)
C11	0.0094(7)	0.0178(8)	0.0146(8)	-0.0036(6)	0.0000(6)	-0.0039(6)
C12	0.0131(8)	0.0186(9)	0.0185(9)	-0.0020(7)	-0.0015(7)	-0.0052(7)
C13	0.0158(8)	0.0200(9)	0.0263(10)	-0.0069(7)	-0.0026(7)	-0.0073(7)
C14	0.0145(8)	0.0263(10)	0.0236(9)	-0.0102(8)	-0.0060(7)	-0.0023(7)
C15	0.0167(8)	0.0239(9)	0.0178(9)	-0.0032(7)	-0.0066(7)	-0.0016(7)
C16	0.0156(8)	0.0173(9)	0.0183(9)	-0.0024(7)	-0.0019(7)	-0.0051(7)
C21	0.0128(8)	0.0153(8)	0.0162(8)	-0.0031(6)	-0.0038(6)	-0.0035(6)
C22	0.0177(8)	0.0207(9)	0.0181(9)	-0.0032(7)	-0.0011(7)	-0.0063(7)
C23	0.0186(9)	0.0240(10)	0.0230(10)	-0.0089(8)	-0.0010(7)	-0.0030(7)
C24	0.0215(9)	0.0169(9)	0.0274(10)	-0.0048(7)	-0.0090(8)	-0.0010(7)
C25	0.0221(9)	0.0170(9)	0.0213(9)	0.0006(7)	-0.0090(7)	-0.0056(7)
C26	0.0159(8)	0.0198(9)	0.0158(8)	-0.0025(7)	-0.0029(7)	-0.0051(7)
C31	0.0134(8)	0.0184(8)	0.0178(8)	-0.0059(7)	-0.0024(6)	-0.0054(6)
C32	0.0173(8)	0.0198(9)	0.0251(10)	-0.0046(7)	-0.0059(7)	-0.0069(7)
C33	0.0202(9)	0.0200(10)	0.0361(11)	-0.0106(8)	-0.0073(8)	-0.0045(8)
C34	0.0181(9)	0.0324(11)	0.0322(11)	-0.0195(9)	-0.0001(8)	-0.0081(8)

---

C35	0.0209(9)	0.0341(11)	0.0191(9)	-0.0088(8)	0.0004(7)	-0.0119(8)
C36	0.0175(8)	0.0225(9)	0.0193(9)	-0.0054(7)	-0.0024(7)	-0.0078(7)
C41	0.0156(8)	0.0154(8)	0.0114(8)	-0.0022(6)	-0.0028(6)	-0.0041(6)
C42	0.0164(8)	0.0181(8)	0.0154(8)	-0.0031(7)	-0.0019(6)	-0.0064(7)
C43	0.0144(8)	0.0251(9)	0.0199(9)	-0.0047(7)	-0.0048(7)	-0.0041(7)
C44	0.0217(9)	0.0196(9)	0.0180(9)	0.0003(7)	-0.0080(7)	-0.0023(7)
C45	0.0243(9)	0.0195(9)	0.0154(8)	0.0012(7)	-0.0033(7)	-0.0083(7)
C46	0.0157(8)	0.0180(8)	0.0157(8)	-0.0017(6)	-0.0027(7)	-0.0050(7)

---

**Tabelle 6.36:** Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für rf10.  
(Bond lengths (Å) and angles (deg) for rf10.)

---

P1-C11	1.8204(18)	C21-C22	1.399(2)
P1-C21	1.8234(18)	C21-C26	1.399(2)
P1-C1	1.8477(17)	C22-C23	1.387(3)
P1-B1	1.928(2)	C22-H22	0.94(2)
P2-C41	1.8102(17)	C23-C24	1.388(3)
P2-C31	1.8213(17)	C23-H23	0.95(2)
P2-C1	1.8591(17)	C24-C25	1.384(3)
P2-B2	1.927(2)	C24-H24	0.98(2)
Si1-O1	1.6312(13)	C25-C26	1.391(3)
Si1-C3	1.857(2)	C25-H25	0.94(2)
Si1-C2	1.8665(19)	C26-H26	0.94(2)
Si1-C1	1.9379(17)	C31-C36	1.398(3)
O1-C4	1.431(2)	C31-C32	1.400(3)
B1-H1B1	1.12(2)	C32-C33	1.386(3)
B1-H1B2	1.10(2)	C32-H32	0.95(2)
B1-H1B3	1.13(2)	C33-C34	1.383(3)
B2-H2B1	1.08(2)	C33-H33	0.98(2)
B2-H2B2	1.11(2)	C34-C35	1.386(3)
B2-H2B3	1.11(2)	C34-H34	0.93(2)
C1-H1	0.92(2)	C35-C36	1.391(3)
C2-H2A	0.96(2)	C35-H35	0.94(2)
C2-H2B	0.94(3)	C36-H36	0.94(2)
C2-H2C	0.94(2)	C41-C42	1.396(2)
C3-H3A	0.97(3)	C41-C46	1.397(2)
C3-H3B	0.94(3)	C42-C43	1.389(3)
C3-H3C	0.99(3)	C42-H42	0.94(2)
C4-C5	1.493(3)	C43-C44	1.388(3)
C4-H4A	1.02(3)	C43-H43	0.94(2)
C4-H4B	1.02(3)	C44-C45	1.390(3)
C5-H5A	0.96(3)	C44-H44	0.95(2)
C5-H5B	1.04(4)	C45-C46	1.384(2)
C5-H5C	0.94(3)	C45-H45	0.99(2)
C11-C16	1.393(2)	C46-H46	0.90(2)
C11-C12	1.397(2)	C11-P1-C21	105.29(8)
C12-C13	1.390(2)	C11-P1-C1	104.71(8)
C12-H12	0.95(2)	C21-P1-C1	105.48(8)
C13-C14	1.380(3)	C11-P1-B1	109.44(9)
C13-H13	0.93(2)	C21-P1-B1	111.74(8)
C14-C15	1.385(3)	C1-P1-B1	119.13(8)
C14-H14	0.90(2)	C41-P2-C31	103.96(8)
C15-C16	1.394(3)	C41-P2-C1	107.15(8)
C15-H15	0.88(2)	C31-P2-C1	113.15(8)
C16-H16	0.94(2)	C41-P2-B2	115.41(9)

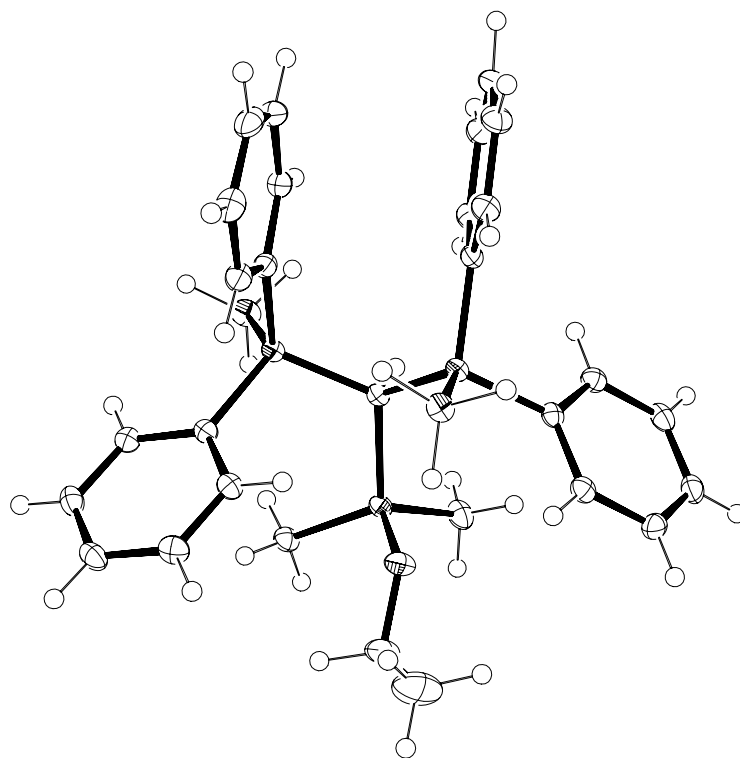
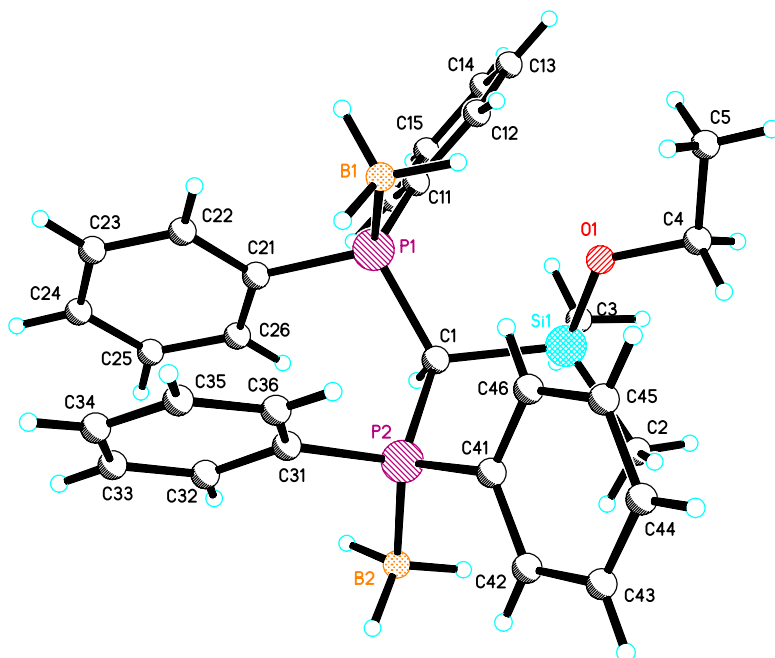
C31-P2-B2	110.61(9)	C13-C14-C15	120.36(18)
C1-P2-B2	106.69(9)	C13-C14-H14	118.1(14)
O1-Si1-C3	111.55(9)	C15-C14-H14	121.6(14)
O1-Si1-C2	110.55(8)	C14-C15-C16	119.88(18)
C3-Si1-C2	106.58(9)	C14-C15-H15	120.0(14)
O1-Si1-C1	104.72(7)	C16-C15-H15	120.1(14)
C3-Si1-C1	108.97(8)	C11-C16-C15	120.23(17)
C2-Si1-C1	114.56(8)	C11-C16-H16	119.9(12)
C4-O1-Si1	125.39(12)	C15-C16-H16	119.8(12)
P1-B1-H1B1	107.2(11)	C22-C21-C26	119.21(16)
P1-B1-H1B2	107.9(11)	C22-C21-P1	118.00(13)
H1B1-B1-H1B2	113.7(15)	C26-C21-P1	122.79(13)
P1-B1-H1B3	101.8(11)	C23-C22-C21	120.28(17)
H1B1-B1-H1B3	114.9(15)	C23-C22-H22	120.6(13)
H1B2-B1-H1B3	110.5(15)	C21-C22-H22	119.2(13)
P2-B2-H2B1	106.1(12)	C22-C23-C24	120.24(17)
P2-B2-H2B2	107.5(11)	C22-C23-H23	119.2(12)
H2B1-B2-H2B2	115.1(16)	C24-C23-H23	120.5(12)
P2-B2-H2B3	105.5(12)	C25-C24-C23	119.86(17)
H2B1-B2-H2B3	111.1(17)	C25-C24-H24	121.4(13)
H2B2-B2-H2B3	110.8(16)	C23-C24-H24	118.6(13)
P1-C1-P2	117.95(9)	C24-C25-C26	120.49(17)
P1-C1-Si1	114.24(9)	C24-C25-H25	120.4(13)
P2-C1-Si1	114.71(9)	C26-C25-H25	119.1(13)
P1-C1-H1	104.4(14)	C25-C26-C21	119.92(17)
P2-C1-H1	100.4(14)	C25-C26-H26	119.2(12)
Si1-C1-H1	101.9(14)	C21-C26-H26	120.8(12)
Si1-C2-H2A	112.4(14)	C36-C31-C32	118.84(16)
Si1-C2-H2B	112.1(14)	C36-C31-P2	122.45(13)
H2A-C2-H2B	109(2)	C32-C31-P2	118.56(14)
Si1-C2-H2C	106.1(14)	C33-C32-C31	120.36(18)
H2A-C2-H2C	110.3(19)	C33-C32-H32	120.5(12)
H2B-C2-H2C	107(2)	C31-C32-H32	119.1(12)
Si1-C3-H3A	113.8(14)	C34-C33-C32	120.23(18)
Si1-C3-H3B	112.7(15)	C34-C33-H33	121.6(13)
H3A-C3-H3B	107(2)	C32-C33-H33	118.2(13)
Si1-C3-H3C	108.1(14)	C33-C34-C35	120.16(18)
H3A-C3-H3C	110(2)	C33-C34-H34	120.5(15)
H3B-C3-H3C	105(2)	C35-C34-H34	119.2(15)
O1-C4-C5	109.56(18)	C34-C35-C36	119.93(19)
O1-C4-H4A	110.0(14)	C34-C35-H35	120.5(13)
C5-C4-H4A	107.1(14)	C36-C35-H35	119.6(13)
O1-C4-H4B	110.5(14)	C35-C36-C31	120.39(18)
C5-C4-H4B	111.5(14)	C35-C36-H36	117.4(12)
H4A-C4-H4B	108.1(19)	C31-C36-H36	122.2(12)
C4-C5-H5A	106.6(19)	C42-C41-C46	119.39(16)
C4-C5-H5B	102.9(18)	C42-C41-P2	118.43(13)
H5A-C5-H5B	114(3)	C46-C41-P2	122.18(13)
C4-C5-H5C	110.9(18)	C43-C42-C41	120.11(17)
H5A-C5-H5C	109(3)	C43-C42-H42	119.7(13)
H5B-C5-H5C	113(3)	C41-C42-H42	120.1(13)
C16-C11-C12	119.24(16)	C44-C43-C42	120.10(17)
C16-C11-P1	122.93(14)	C44-C43-H43	120.6(13)
C12-C11-P1	117.83(13)	C42-C43-H43	119.3(13)
C13-C12-C11	120.22(17)	C43-C44-C45	120.02(17)
C13-C12-H12	121.2(12)	C43-C44-H44	121.0(14)
C11-C12-H12	118.5(12)	C45-C44-H44	119.0(13)
C14-C13-C12	120.06(18)	C46-C45-C44	120.09(17)
C14-C13-H13	121.1(12)	C46-C45-H45	119.2(12)
C12-C13-H13	118.9(12)	C44-C45-H45	120.7(12)

---

C45-C46-C41 120.29(17)  
C45-C46-H46 119.2(12)

---

C41-C46-H46 120.5(12)



## 6.2.8 Kristallstrukturdaten der Verbindung 26'

Operator: Dr. Thomas Oeser

**Tabelle 6.37:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für rf13

Strukturkennzeichen	rf13	
Summenformel	C <sub>17</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> P <sub>2</sub>	
Molmasse	315.95	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub>	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 9.842(1) Å	α = 90.0 °
	b = 9.499(1) Å	β = 109.962(2) °
	c = 10.747(1) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	944.4(2) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.111 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.222 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.32 x 0.20 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	2.02 bis 28.36 °	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14	
Gemessene Reflexe	9824	
Unabhängige Reflexe	4478 (R(int) = 0.0394)	
Beobachtete Reflexe	4117 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.98 and 0.93	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	4478 / 1 / 302	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.038, wR2 = 0.092	
Flack-Parameter	-0.02(8)	
Max/min Restelektronendichte	0.57 und -0.29 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 6.38:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für rf13. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for rf13. U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
P1	0.7183(1)	0.7225(1)	0.4568(1)	0.0174(1)
P2	0.5603(1)	0.9380(1)	0.2330(1)	0.0197(1)
B1	0.5667(3)	0.5843(3)	0.4035(3)	0.0243(5)
B2	0.6363(3)	0.8591(3)	0.1071(3)	0.0301(5)
C1	0.6619(2)	0.9036(2)	0.4076(2)	0.0186(4)
C2	0.5539(2)	1.1296(2)	0.2268(2)	0.0282(5)
C3	0.6963(3)	1.1969(3)	0.2332(3)	0.0454(7)
C4	0.3750(2)	0.8881(3)	0.2140(3)	0.0324(5)
C5	0.2754(3)	0.8926(4)	0.0697(3)	0.0481(8)

C11	0.7960(2)	0.7300(2)	0.6366(2)	0.0197(4)
C12	0.7341(2)	0.8152(2)	0.7089(2)	0.0234(4)
C13	0.7869(2)	0.8121(3)	0.8470(2)	0.0291(5)
C14	0.9014(2)	0.7235(3)	0.9131(2)	0.0329(5)
C15	0.9625(3)	0.6385(3)	0.8421(2)	0.0334(5)
C16	0.9108(2)	0.6412(3)	0.7043(2)	0.0280(5)
C21	0.8692(2)	0.6894(2)	0.3992(2)	0.0187(4)
C22	0.9916(2)	0.7753(2)	0.4403(2)	0.0226(4)
C23	1.1049(2)	0.7500(2)	0.3926(2)	0.0280(5)
C24	1.0960(2)	0.6388(2)	0.3062(2)	0.0258(4)
C25	0.9746(2)	0.5532(2)	0.2660(2)	0.0249(4)
C26	0.8608(2)	0.5790(2)	0.3124(2)	0.0217(4)

**Tabelle 6.39:** H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf13.  
(Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf13.)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
H1A	0.741(3)	0.962(3)	0.436(2)	0.028(6)
H1B	0.605(3)	0.930(3)	0.458(2)	0.029(6)
H1B1	0.615(3)	0.491(3)	0.448(2)	0.019(6)
H1B2	0.525(3)	0.574(3)	0.304(2)	0.025(6)
H1B3	0.477(3)	0.631(3)	0.444(3)	0.039(7)
H2A	0.532(3)	1.161(3)	0.303(3)	0.038(7)
H2B	0.484(3)	1.150(3)	0.142(3)	0.033(7)
H2B1	0.578(3)	0.912(3)	0.019(3)	0.035(7)
H2B2	0.627(3)	0.743(3)	0.106(3)	0.040(7)
H2B3	0.754(3)	0.894(2)	0.140(2)	0.023(6)
H3A	0.677(4)	1.295(4)	0.220(4)	0.061(10)
H3B	0.735(4)	1.161(4)	0.148(4)	0.066(10)
H3C	0.773(4)	1.173(4)	0.325(4)	0.080(12)
H4A	0.385(3)	0.795(3)	0.245(3)	0.042(8)
H4B	0.344(3)	0.958(3)	0.267(2)	0.022(6)
H5A	0.182(5)	0.873(5)	0.052(4)	0.085(13)
H5B	0.306(4)	0.838(4)	0.017(4)	0.060(10)
H5C	0.277(5)	0.993(6)	0.032(5)	0.110(18)
H12	0.660(3)	0.879(3)	0.664(2)	0.021(6)
H13	0.743(2)	0.873(2)	0.894(2)	0.016(5)
H14	0.938(3)	0.718(4)	1.007(3)	0.048(8)
H15	1.026(3)	0.572(3)	0.882(3)	0.035(7)
H16	0.949(3)	0.580(3)	0.658(2)	0.023(6)
H22	0.999(2)	0.849(3)	0.495(2)	0.013(5)
H23	1.189(3)	0.816(3)	0.420(3)	0.043(8)
H24	1.173(3)	0.620(3)	0.275(3)	0.049(9)
H25	0.963(3)	0.478(3)	0.204(3)	0.028(7)
H26	0.779(3)	0.524(3)	0.291(2)	0.026(6)



**Tabelle 6.40:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf13. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$  (Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf13. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$ )

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
P1	0.0141(2)	0.0202(2)	0.0200(2)	-0.0001(2)	0.0084(2)	-0.0013(2)
P2	0.0157(2)	0.0251(2)	0.0197(2)	-0.0005(2)	0.0076(2)	0.0017(2)
B1	0.0196(11)	0.0261(11)	0.0283(12)	0.0003(10)	0.0097(9)	-0.0050(9)
B2	0.0324(13)	0.0381(14)	0.0227(12)	0.0013(11)	0.0132(10)	0.0085(11)
C1	0.0181(9)	0.0201(9)	0.0191(9)	-0.0004(7)	0.0083(7)	0.0022(7)
C2	0.0333(12)	0.0242(11)	0.0281(12)	0.0038(9)	0.0118(10)	0.0087(9)
C3	0.0477(15)	0.0313(14)	0.0513(16)	0.0067(12)	0.0094(13)	-0.0111(11)
C4	0.0167(10)	0.0427(14)	0.0377(13)	0.0016(11)	0.0093(9)	-0.0016(9)
C5	0.0212(12)	0.067(2)	0.0476(16)	-0.0204(16)	0.0011(11)	0.0003(12)
C11	0.0174(8)	0.0252(9)	0.0187(8)	0.0008(8)	0.0091(7)	-0.0063(8)
C12	0.0174(10)	0.0287(10)	0.0266(11)	0.0001(8)	0.0108(8)	-0.0020(8)
C13	0.0261(11)	0.0401(12)	0.0262(11)	-0.0034(10)	0.0156(9)	-0.0074(9)
C14	0.0284(10)	0.0505(13)	0.0202(9)	0.0027(11)	0.0088(8)	-0.0136(11)
C15	0.0242(11)	0.0460(14)	0.0287(11)	0.0114(11)	0.0072(9)	0.0019(10)
C16	0.0247(11)	0.0325(11)	0.0286(11)	0.0033(10)	0.0115(9)	0.0025(9)
C21	0.0167(8)	0.0214(10)	0.0196(9)	0.0027(7)	0.0083(7)	0.0017(7)
C22	0.0201(10)	0.0247(9)	0.0251(10)	-0.0037(9)	0.0103(8)	-0.0023(8)
C23	0.0188(9)	0.0333(12)	0.0354(11)	0.0014(9)	0.0138(8)	-0.0035(8)
C24	0.0201(10)	0.0325(11)	0.0298(11)	0.0057(9)	0.0150(9)	0.0057(8)
C25	0.0264(10)	0.0265(10)	0.0241(10)	-0.0006(9)	0.0117(8)	0.0051(8)
C26	0.0180(9)	0.0211(9)	0.0264(10)	0.0004(8)	0.0079(8)	0.0003(8)

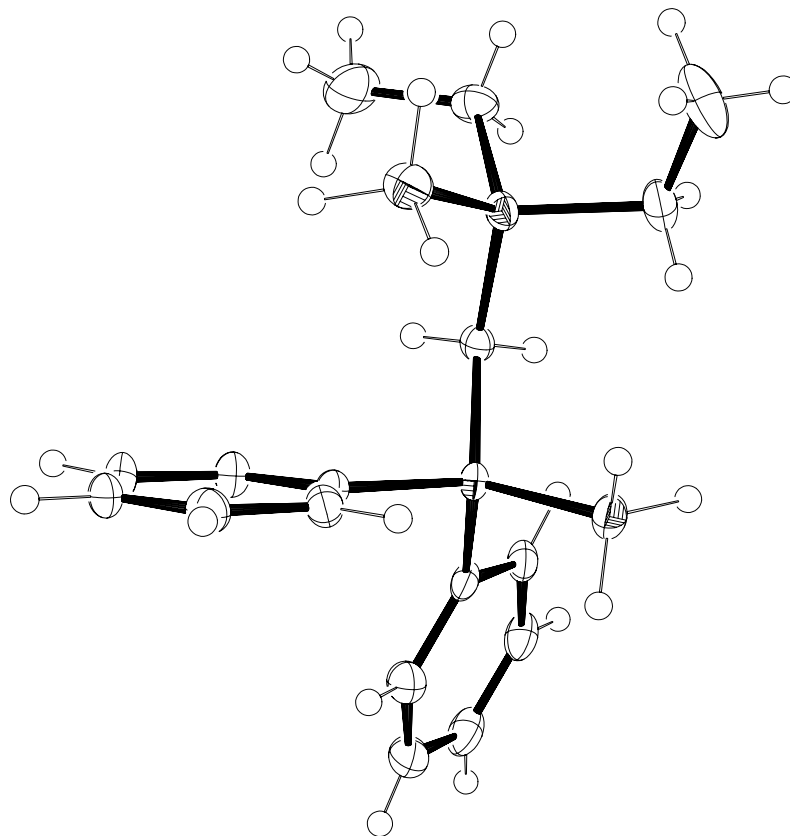
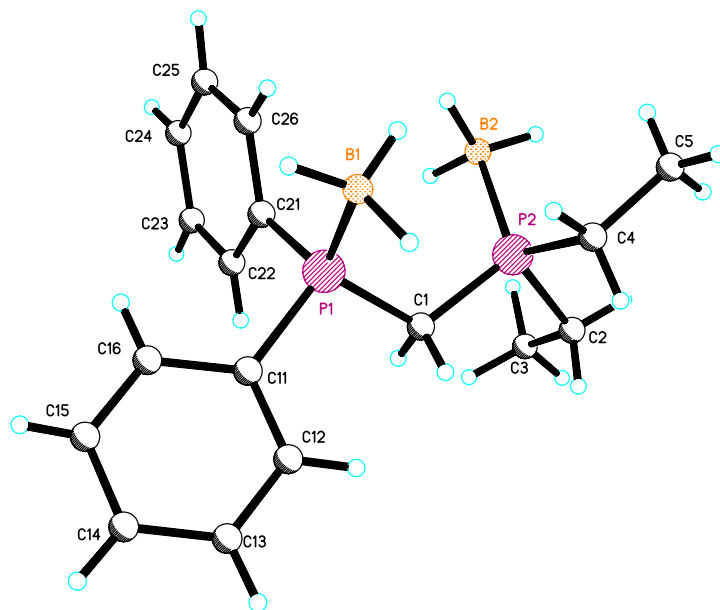
**Tabelle 6.41:** Bindungslängen ( $\text{\AA}$ ) und -winkel ( $^\circ$ ) für rf13.  
(Bond lengths ( $\text{\AA}$ ) and angles (deg) for rf13.)

P1-C21	1.8204(19)	C4-H4B	0.99(3)
P1-C11	1.8207(19)	C5-H5A	0.90(4)
P1-C1	1.829(2)	C5-H5B	0.89(4)
P1-B1	1.922(2)	C5-H5C	1.04(6)
P2-C2	1.822(2)	C11-C12	1.398(3)
P2-C4	1.827(2)	C11-C16	1.399(3)
P2-C1	1.829(2)	C12-C13	1.395(3)
P2-B2	1.909(3)	C12-H12	0.94(3)
B1-H1B1	1.05(2)	C13-C14	1.391(4)
B1-H1B2	1.01(2)	C13-H13	0.97(2)
B1-H1B3	1.20(3)	C14-C15	1.382(4)
B2-H2B1	1.05(3)	C14-H14	0.95(3)
B2-H2B2	1.11(3)	C15-C16	1.392(3)
B2-H2B3	1.14(2)	C15-H15	0.89(3)
C1-H1A	0.92(3)	C16-H16	0.92(3)
C1-H1B	0.94(3)	C21-C26	1.387(3)
C2-C3	1.520(4)	C21-C22	1.396(3)
C2-H2A	0.97(3)	C22-C23	1.397(3)
C2-H2B	0.95(3)	C22-H22	0.90(3)
C3-H3A	0.95(4)	C23-C24	1.390(3)
C3-H3B	1.15(4)	C23-H23	1.00(3)
C3-H3C	1.04(4)	C24-C25	1.386(3)
C4-C5	1.526(4)	C24-H24	0.95(3)
C4-H4A	0.94(3)	C25-C26	1.395(3)

---

C25-H25	0.96(3)	P2-C4-H4A	103.2(19)
C26-H26	0.92(3)	C5-C4-H4B	110.3(14)
C21-P1-C11	105.77(9)	P2-C4-H4B	104.7(14)
C21-P1-C1	105.48(9)	H4A-C4-H4B	117(2)
C11-P1-C1	104.24(10)	C4-C5-H5A	118(3)
C21-P1-B1	114.90(10)	C4-C5-H5B	113(2)
C11-P1-B1	110.16(10)	H5A-C5-H5B	107(3)
C1-P1-B1	115.34(10)	C4-C5-H5C	109(3)
C2-P2-C4	103.58(12)	H5A-C5-H5C	105(4)
C2-P2-C1	102.48(10)	H5B-C5-H5C	104(4)
C4-P2-C1	104.08(11)	C12-C11-C16	119.19(19)
C2-P2-B2	112.56(12)	C12-C11-P1	120.53(16)
C4-P2-B2	115.86(13)	C16-C11-P1	120.05(16)
C1-P2-B2	116.60(10)	C13-C12-C11	120.3(2)
P1-B1-H1B1	104.9(13)	C13-C12-H12	119.9(15)
P1-B1-H1B2	112.1(14)	C11-C12-H12	119.7(15)
H1B1-B1-H1B2	111(2)	C14-C13-C12	119.9(2)
P1-B1-H1B3	103.4(14)	C14-C13-H13	121.7(14)
H1B1-B1-H1B3	115.4(19)	C12-C13-H13	118.4(14)
H1B2-B1-H1B3	109.7(19)	C15-C14-C13	120.1(2)
P2-B2-H2B1	102.7(15)	C15-C14-H14	118.4(19)
P2-B2-H2B2	110.2(14)	C13-C14-H14	121.5(19)
H2B1-B2-H2B2	117(2)	C14-C15-C16	120.4(2)
P2-B2-H2B3	105.9(12)	C14-C15-H15	121.0(18)
H2B1-B2-H2B3	109.0(19)	C16-C15-H15	117.9(18)
H2B2-B2-H2B3	111.2(19)	C15-C16-C11	120.1(2)
P1-C1-P2	118.04(11)	C15-C16-H16	119.3(15)
P1-C1-H1A	109.5(16)	C11-C16-H16	120.5(15)
P2-C1-H1A	109.5(16)	C26-C21-C22	120.11(18)
P1-C1-H1B	105.6(18)	C26-C21-P1	119.38(14)
P2-C1-H1B	108.6(16)	C22-C21-P1	120.50(15)
H1A-C1-H1B	105(2)	C21-C22-C23	119.6(2)
C3-C2-P2	113.50(17)	C21-C22-H22	122.0(14)
C3-C2-H2A	107.4(18)	C23-C22-H22	118.4(14)
P2-C2-H2A	107.2(19)	C24-C23-C22	120.0(2)
C3-C2-H2B	108.0(17)	C24-C23-H23	121.8(17)
P2-C2-H2B	104.0(18)	C22-C23-H23	118.2(17)
H2A-C2-H2B	117(2)	C25-C24-C23	120.34(19)
C2-C3-H3A	106(2)	C25-C24-H24	119.0(18)
C2-C3-H3B	112.6(18)	C23-C24-H24	120.6(19)
H3A-C3-H3B	106(3)	C24-C25-C26	119.8(2)
C2-C3-H3C	108(2)	C24-C25-H25	122.3(15)
H3A-C3-H3C	114(3)	C26-C25-H25	117.8(15)
H3B-C3-H3C	111(3)	C21-C26-C25	120.16(19)
C5-C4-P2	112.14(19)	C21-C26-H26	116.3(17)
C5-C4-H4A	109.7(18)	C25-C26-H26	123.5(16)

---



## 6.2.9 Kristallstrukturdaten der Verbindung 34

Operator: Dr. Thomas Oeser

**Tabelle 6.42:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für rf7

Strukturkennzeichen	rf7	
Summenformel	C <sub>25</sub> H <sub>35</sub> ClOPRhSi	
Molmasse	548.95	
Temperatur	100(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	monoklin	
Raumgruppe	P2 <sub>1</sub> /n	
Z	4	
Gitterkonstanten	a = 12.894(2) Å	α = 90.0 °
	b = 11.017(2) Å	β = 101.038(3) °
	c = 17.714(3) Å	γ = 90.0 °
Zellvolumen	2469.7(6) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.476 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient μ	0.928 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	unregelmäßig	
Kristallgröße	0.30 x 0.18 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	2.34 bis 28.33 °	
Indexgrenzen	-17 ≤ h ≤ 17, -14 ≤ k ≤ 14, -23 ≤ l ≤ 23	
Gemessene Reflexe	24084	
Unabhängige Reflexe	6073 (R(int) = 0.0350)	
Beobachtete Reflexe	5469 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.91 and 0.77	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	6073 / 0 / 411	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.21	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.042, wR2 = 0.082	
Max/min Restelektronendichte	0.98 und -1.15 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 6.43:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für rf7. U<sub>eq</sub> wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U<sub>ij</sub> Tensors. (Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for rf7. U<sub>eq</sub> is defined as one third of the trace of the orthogonalized U<sub>ij</sub> tensor.)

Atom	x	y	z	U <sub>eq</sub>
Rh1	0.4605(1)	0.4261(1)	0.2308(1)	0.0120(1)
Cl1	0.5861(1)	0.5764(1)	0.2173(1)	0.0208(1)
P1	0.5832(1)	0.2863(1)	0.2092(1)	0.0132(1)
Si1	0.6925(1)	0.3049(1)	0.3878(1)	0.0213(2)
O1	0.5815(2)	0.2410(2)	0.3990(1)	0.0331(5)
C1	0.7012(2)	0.2886(3)	0.2838(2)	0.0181(5)
C2	0.8060(3)	0.2240(4)	0.4458(2)	0.0364(8)
C3	0.6962(4)	0.4667(4)	0.4159(2)	0.0387(8)
C4	0.5591(7)	0.2316(9)	0.4771(4)	0.0259(17)

C5	0.5290(6)	0.1017(7)	0.4908(4)	0.0379(16)
C4A	0.5528(7)	0.1800(9)	0.4592(6)	0.0328(19)
C5A	0.5470(6)	0.2655(7)	0.5238(5)	0.0415(17)
C11	0.6326(2)	0.3117(2)	0.1204(2)	0.0160(5)
C12	0.7339(2)	0.2777(3)	0.1137(2)	0.0263(6)
C13	0.7677(3)	0.2956(3)	0.0445(2)	0.0348(8)
C14	0.7001(3)	0.3438(3)	-0.0177(2)	0.0327(7)
C15	0.5987(3)	0.3748(3)	-0.0125(2)	0.0270(6)
C16	0.5654(2)	0.3604(3)	0.0571(2)	0.0202(6)
C21	0.5452(2)	0.1256(2)	0.1972(2)	0.0176(5)
C22	0.4905(2)	0.0862(3)	0.1256(2)	0.0246(6)
C23	0.4618(3)	-0.0349(3)	0.1138(2)	0.0308(7)
C24	0.4871(2)	-0.1170(3)	0.1723(2)	0.0302(7)
C25	0.5390(3)	-0.0790(3)	0.2434(2)	0.0310(7)
C26	0.5688(2)	0.0419(3)	0.2563(2)	0.0247(6)
C31	0.3879(2)	0.5520(3)	0.3019(2)	0.0209(6)
C32	0.3318(2)	0.5614(2)	0.2283(2)	0.0191(5)
C33	0.2244(2)	0.5044(3)	0.2010(2)	0.0221(6)
C34	0.2328(2)	0.3808(3)	0.1644(2)	0.0241(6)
C35	0.3298(2)	0.3096(2)	0.1998(2)	0.0194(6)
C36	0.3697(2)	0.2979(3)	0.2786(2)	0.0204(6)
C37	0.3166(3)	0.3516(3)	0.3405(2)	0.0276(7)
C38	0.3549(3)	0.4793(3)	0.3651(2)	0.0298(7)

**Tabelle 6.44:** H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf7.  
(Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf7.)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
H4A	0.5005	0.2869	0.4826	0.031
H4B	0.6223	0.2552	0.5153	0.031
H5A	0.4692	0.0773	0.4508	0.057
H5B	0.5089	0.0955	0.5413	0.057
H5C	0.5893	0.0483	0.4893	0.057
H4A10	0.6051	0.1154	0.4773	0.039
H4A20	0.4831	0.1411	0.4418	0.039
H5A10	0.6169	0.3011	0.5424	0.062
H5A20	0.5242	0.2213	0.5657	0.062
H5A30	0.4962	0.3302	0.5055	0.062
H1A	0.736(3)	0.367(3)	0.2734(18)	0.022(8)
H1B	0.738(3)	0.221(4)	0.276(2)	0.045(11)
H2A	0.804(4)	0.136(5)	0.433(3)	0.058(13)
H2B	0.864(4)	0.259(4)	0.439(2)	0.050(13)
H2C	0.806(3)	0.236(4)	0.499(2)	0.044(11)
H3A	0.688(4)	0.472(5)	0.469(3)	0.073(15)
H3B	0.637(4)	0.504(4)	0.387(3)	0.060(14)
H3C	0.766(5)	0.499(6)	0.406(3)	0.10(2)
H12	0.779(3)	0.242(3)	0.156(2)	0.030(9)
H13	0.835(3)	0.269(4)	0.042(2)	0.048(11)
H14	0.724(3)	0.353(4)	-0.062(2)	0.052(12)
H15	0.550(3)	0.408(4)	-0.057(2)	0.046(11)
H16	0.498(3)	0.382(3)	0.059(2)	0.032(9)
H22	0.476(3)	0.140(3)	0.0818(19)	0.022(8)

H23	0.432(3)	-0.056(3)	0.071(2)	0.028(10)
H24	0.473(3)	-0.199(3)	0.161(2)	0.033(9)
H25	0.556(3)	-0.124(3)	0.2800(19)	0.023(9)
H26	0.601(3)	0.067(3)	0.3043(19)	0.016(8)
H31	0.443(3)	0.609(3)	0.3203(18)	0.020(8)
H32	0.352(3)	0.622(3)	0.1966(18)	0.023(8)
H33A	0.189(3)	0.496(3)	0.2443(19)	0.023(8)
H33B	0.182(3)	0.554(3)	0.160(2)	0.030(9)
H34A	0.180(3)	0.337(3)	0.1670(19)	0.028(9)
H34B	0.235(2)	0.394(3)	0.1080(19)	0.017(8)
H35	0.348(2)	0.254(3)	0.1674(17)	0.016(8)
H36	0.417(3)	0.232(3)	0.2972(19)	0.027(9)
H37A	0.243(3)	0.352(3)	0.3226(19)	0.026(9)
H37B	0.331(3)	0.298(3)	0.386(2)	0.035(10)
H38A	0.302(3)	0.524(4)	0.381(2)	0.040(10)
H38B	0.417(3)	0.472(3)	0.407(2)	0.027(9)

**Tabelle 6.45:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf7. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$  (Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf7. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12})$ )

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Rh1	0.0105(1)	0.0104(1)	0.0161(1)	0.0007(1)	0.0054(1)	0.0000(1)
Cl1	0.0187(3)	0.0163(3)	0.0285(3)	0.0006(3)	0.0073(3)	-0.0049(2)
P1	0.0110(3)	0.0125(3)	0.0171(3)	0.0009(2)	0.0048(2)	0.0013(2)
Si1	0.0191(4)	0.0285(4)	0.0168(4)	0.0029(3)	0.0045(3)	0.0018(3)
O1	0.0252(11)	0.0498(15)	0.0269(11)	0.0052(10)	0.0119(9)	-0.0036(10)
C1	0.0145(12)	0.0225(14)	0.0175(12)	0.0001(11)	0.0034(10)	0.0029(11)
C2	0.0274(18)	0.060(3)	0.0215(16)	0.0103(16)	0.0032(13)	0.0102(17)
C3	0.054(2)	0.039(2)	0.0233(17)	-0.0019(15)	0.0065(17)	-0.0003(18)
C4	0.032(4)	0.036(5)	0.014(4)	0.001(3)	0.015(3)	0.008(4)
C5	0.038(4)	0.046(4)	0.030(3)	0.012(3)	0.008(3)	-0.011(3)
C4A	0.027(4)	0.038(5)	0.033(5)	-0.004(4)	0.005(3)	0.002(4)
C5A	0.034(4)	0.053(5)	0.037(4)	0.005(4)	0.006(3)	-0.001(3)
C11	0.0179(13)	0.0140(12)	0.0175(12)	-0.0028(10)	0.0069(10)	-0.0005(9)
C12	0.0212(14)	0.0368(17)	0.0222(14)	0.0035(13)	0.0074(12)	0.0062(13)
C13	0.0298(17)	0.048(2)	0.0316(17)	0.0031(15)	0.0200(14)	0.0107(15)
C14	0.046(2)	0.0351(18)	0.0216(15)	0.0024(13)	0.0189(14)	0.0046(15)
C15	0.0401(18)	0.0211(14)	0.0198(14)	-0.0003(11)	0.0057(13)	0.0051(13)
C16	0.0208(14)	0.0185(13)	0.0213(14)	-0.0006(11)	0.0041(11)	0.0030(11)
C21	0.0127(12)	0.0124(12)	0.0295(14)	-0.0009(10)	0.0084(11)	0.0024(9)
C22	0.0241(15)	0.0177(14)	0.0320(16)	-0.0002(12)	0.0057(12)	0.0004(11)
C23	0.0278(17)	0.0224(15)	0.043(2)	-0.0115(14)	0.0098(15)	-0.0047(12)
C24	0.0203(15)	0.0148(14)	0.059(2)	-0.0028(14)	0.0157(15)	-0.0005(11)
C25	0.0277(16)	0.0177(14)	0.050(2)	0.0146(15)	0.0129(15)	0.0054(12)
C26	0.0222(14)	0.0218(14)	0.0318(16)	0.0053(12)	0.0091(12)	0.0029(11)
C31	0.0221(14)	0.0193(14)	0.0233(14)	-0.0057(11)	0.0096(11)	0.0011(11)
C32	0.0200(13)	0.0144(13)	0.0262(14)	-0.0009(11)	0.0128(11)	0.0042(10)
C33	0.0159(13)	0.0245(15)	0.0270(15)	0.0052(12)	0.0072(11)	0.0053(11)
C34	0.0131(13)	0.0272(15)	0.0311(16)	-0.0009(12)	0.0014(12)	-0.0002(11)
C35	0.0116(12)	0.0143(12)	0.0336(15)	-0.0037(11)	0.0075(11)	-0.0024(9)

C36	0.0129(12)	0.0181(13)	0.0317(15)	0.0074(11)	0.0079(11)	-0.0014(10)
C37	0.0237(16)	0.0335(17)	0.0293(16)	0.0157(13)	0.0146(13)	0.0037(13)
C38	0.0294(17)	0.0407(19)	0.0216(15)	0.0014(13)	0.0112(13)	0.0071(14)

**Tabelle 6.46:** Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für rf7.  
(Bond lengths (Å) and angles (deg) for rf7.)

Rh1-C35	2.106(3)	C22-H22	0.97(3)
Rh1-C36	2.112(3)	C23-C24	1.367(5)
Rh1-C31	2.200(3)	C23-H23	0.82(4)
Rh1-C32	2.225(3)	C24-C25	1.374(5)
Rh1-P1	2.2923(7)	C24-H24	0.94(4)
Rh1-Cl1	2.3599(7)	C25-C26	1.393(4)
P1-C1	1.814(3)	C25-H25	0.81(4)
P1-C11	1.829(3)	C26-H26	0.92(3)
P1-C21	1.839(3)	C31-C32	1.369(4)
Si1-O1	1.640(2)	C31-C38	1.503(4)
Si1-C2	1.849(3)	C31-H31	0.95(3)
Si1-C3	1.849(4)	C32-C33	1.512(4)
Si1-C1	1.875(3)	C32-H32	0.94(3)
O1-C4A	1.370(10)	C33-C34	1.522(4)
O1-C4	1.470(7)	C33-H33A	0.97(3)
C1-H1A	1.01(3)	C33-H33B	0.98(4)
C1-H1B	0.91(4)	C34-C35	1.507(4)
C2-H2A	0.99(5)	C34-H34A	0.84(4)
C2-H2B	0.87(5)	C34-H34B	1.01(3)
C2-H2C	0.95(4)	C35-C36	1.397(4)
C3-H3A	0.96(5)	C35-H35	0.90(3)
C3-H3B	0.93(5)	C36-C37	1.520(4)
C3-H3C	1.02(7)	C36-H36	0.96(3)
C4-C5	1.514(11)	C37-C38	1.527(5)
C4-H4A	0.9900	C37-H37A	0.94(3)
C4-H4B	0.9900	C37-H37B	0.99(4)
C5-H5A	0.9800	C38-H38A	0.92(4)
C5-H5B	0.9800	C38-H38B	0.98(4)
C5-H5C	0.9800		
C4A-C5A	1.495(11)	C35-Rh1-C36	38.70(11)
C4A-H4A1	0.9900	C35-Rh1-C31	97.26(11)
C4A-H4A2	0.9900	C36-Rh1-C31	82.10(11)
C5A-H5A1	0.9800	C35-Rh1-C32	81.16(11)
C5A-H5A2	0.9800	C36-Rh1-C32	89.27(11)
C5A-H5A3	0.9800	C31-Rh1-C32	36.04(11)
C11-C12	1.385(4)	C35-Rh1-P1	95.21(8)
C11-C16	1.386(4)	C36-Rh1-P1	94.07(8)
C12-C13	1.392(4)	C31-Rh1-P1	154.44(8)
C12-H12	0.94(4)	C32-Rh1-P1	169.44(8)
C13-C14	1.374(5)	C35-Rh1-Cl1	158.71(8)
C13-H13	0.92(4)	C36-Rh1-Cl1	162.45(8)
C14-C15	1.371(5)	C31-Rh1-Cl1	89.50(8)
C14-H14	0.91(4)	C32-Rh1-Cl1	92.98(8)
C15-C16	1.391(4)	P1-Rh1-Cl1	86.86(3)
C15-H15	0.98(4)	C1-P1-C11	104.07(12)
C16-H16	0.91(4)	C1-P1-C21	105.38(13)
C21-C26	1.385(4)	C11-P1-C21	100.17(12)
C21-C22	1.396(4)	C1-P1-Rh1	112.26(9)
C22-C23	1.390(4)	C11-P1-Rh1	113.95(9)

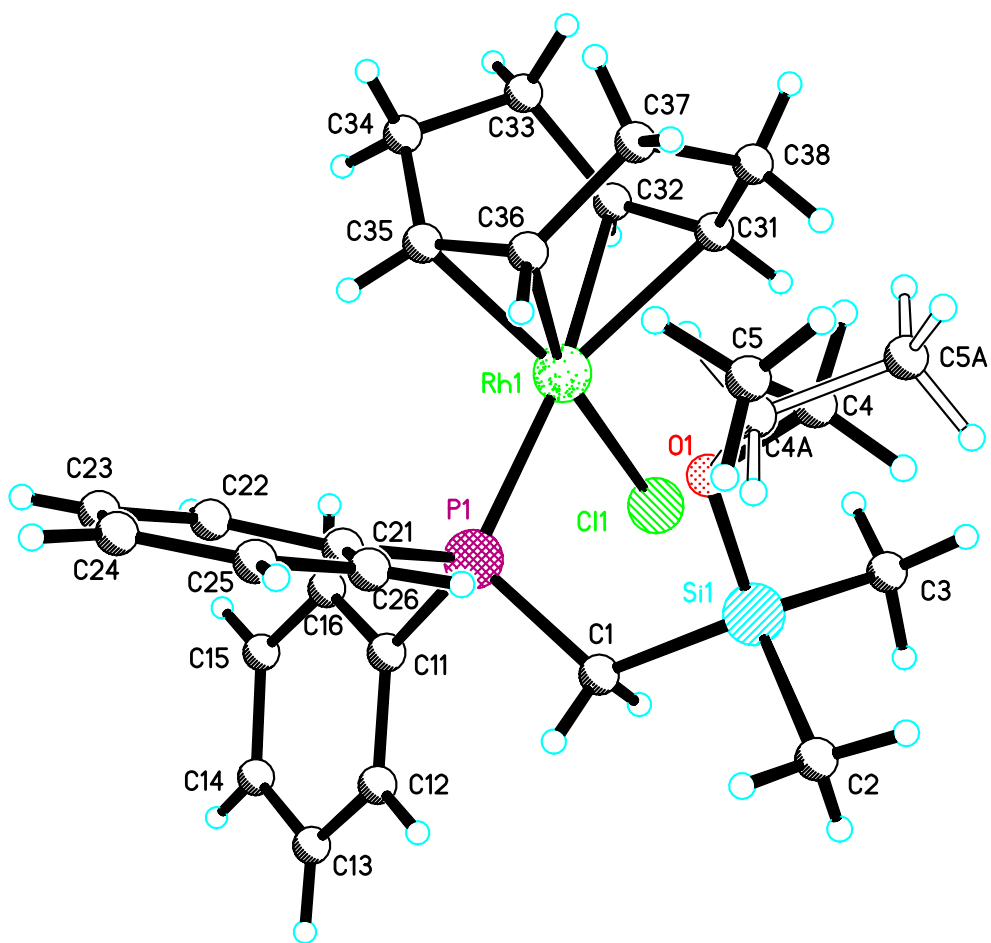
C21-P1-Rh1	119.29(8)	C16-C15-H15	120(2)
O1-Si1-C2	110.01(16)	C11-C16-C15	120.6(3)
O1-Si1-C3	111.06(17)	C11-C16-H16	121(2)
C2-Si1-C3	109.8(2)	C15-C16-H16	118(2)
O1-Si1-C1	107.16(12)	C26-C21-C22	118.7(3)
C2-Si1-C1	108.04(15)	C26-C21-P1	122.5(2)
C3-Si1-C1	110.73(15)	C22-C21-P1	118.8(2)
C4A-O1-C4	26.1(3)	C23-C22-C21	120.5(3)
C4A-O1-Si1	132.6(4)	C23-C22-H22	117.8(19)
C4-O1-Si1	118.5(4)	C21-C22-H22	121.6(19)
P1-C1-Si1	121.16(15)	C24-C23-C22	120.3(3)
P1-C1-H1A	102.7(18)	C24-C23-H23	121(2)
Si1-C1-H1A	102.1(18)	C22-C23-H23	119(2)
P1-C1-H1B	105(2)	C23-C24-C25	119.7(3)
Si1-C1-H1B	112(2)	C23-C24-H24	118(2)
H1A-C1-H1B	114(3)	C25-C24-H24	122(2)
Si1-C2-H2A	111(3)	C24-C25-C26	120.8(3)
Si1-C2-H2B	108(3)	C24-C25-H25	124(2)
H2A-C2-H2B	113(4)	C26-C25-H25	115(3)
Si1-C2-H2C	110(2)	C21-C26-C25	119.9(3)
H2A-C2-H2C	111(3)	C21-C26-H26	119.6(19)
H2B-C2-H2C	103(4)	C25-C26-H26	120.4(19)
Si1-C3-H3A	108(3)	C32-C31-C38	125.2(3)
Si1-C3-H3B	108(3)	C32-C31-Rh1	72.97(15)
H3A-C3-H3B	107(4)	C38-C31-Rh1	107.7(2)
Si1-C3-H3C	106(3)	C32-C31-H31	119.9(19)
H3A-C3-H3C	114(4)	C38-C31-H31	113.1(19)
H3B-C3-H3C	114(4)	Rh1-C31-H31	103.9(19)
O1-C4-C5	108.7(7)	C31-C32-C33	123.9(3)
O1-C4-H4A	109.9	C31-C32-Rh1	70.99(16)
C5-C4-H4A	109.9	C33-C32-Rh1	111.23(18)
O1-C4-H4B	109.9	C31-C32-H32	118(2)
C5-C4-H4B	109.9	C33-C32-H32	116(2)
H4A-C4-H4B	108.3	Rh1-C32-H32	101(2)
O1-C4A-C5A	110.3(7)	C32-C33-C34	111.8(2)
O1-C4A-H4A1	109.6	C32-C33-H33A	109.3(19)
C5A-C4A-H4A1	109.6	C34-C33-H33A	110(2)
O1-C4A-H4A2	109.6	C32-C33-H33B	110(2)
C5A-C4A-H4A2	109.6	C34-C33-H33B	105(2)
H4A1-C4A-H4A2	108.1	H33A-C33-H33B	111(3)
C4A-C5A-H5A1	109.5	C35-C34-C33	114.1(2)
C4A-C5A-H5A2	109.5	C35-C34-H34A	107(2)
H5A1-C5A-H5A2	109.5	C33-C34-H34A	111(2)
C4A-C5A-H5A3	109.5	C35-C34-H34B	108.3(18)
H5A1-C5A-H5A3	109.5	C33-C34-H34B	107.8(17)
H5A2-C5A-H5A3	109.5	H34A-C34-H34B	108(3)
C12-C11-C16	119.3(3)	C36-C35-C34	125.6(3)
C12-C11-P1	121.4(2)	C36-C35-Rh1	70.91(15)
C16-C11-P1	119.2(2)	C34-C35-Rh1	110.49(19)
C11-C12-C13	119.8(3)	C36-C35-H35	119.0(19)
C11-C12-H12	119(2)	C34-C35-H35	112.5(19)
C13-C12-H12	121(2)	Rh1-C35-H35	107(2)
C14-C13-C12	120.2(3)	C35-C36-C37	123.7(3)
C14-C13-H13	123(3)	C35-C36-Rh1	70.39(15)
C12-C13-H13	117(3)	C37-C36-Rh1	113.0(2)
C15-C14-C13	120.7(3)	C35-C36-H36	120(2)
C15-C14-H14	121(3)	C37-C36-H36	113(2)
C13-C14-H14	118(3)	Rh1-C36-H36	106(2)
C14-C15-C16	119.4(3)	C36-C37-C38	113.5(2)
C14-C15-H15	121(2)	C36-C37-H37A	109(2)

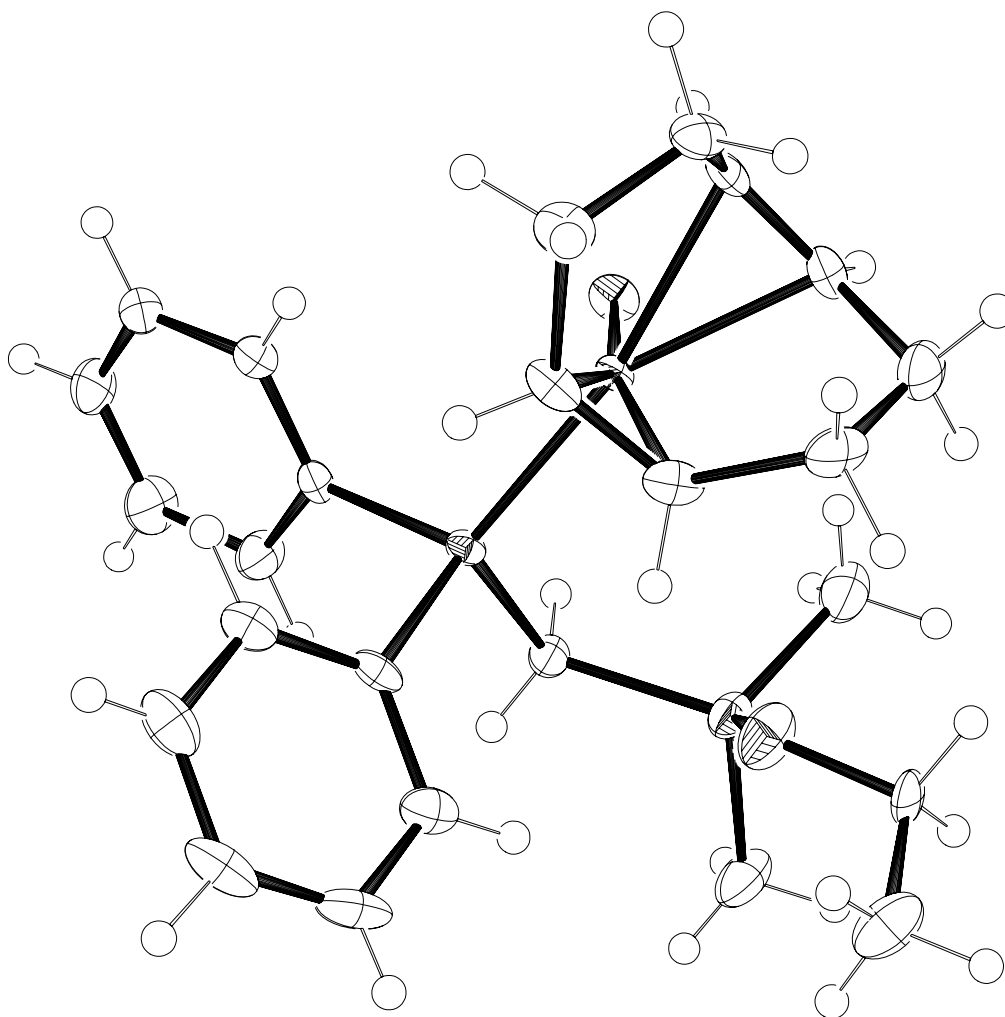


---

C38-C37-H37A	110(2)	C37-C38-H38A	111(2)
C36-C37-H37B	108(2)	C31-C38-H38B	107(2)
C38-C37-H37B	108(2)	C37-C38-H38B	108(2)
H37A-C37-H37B	107(3)	H38A-C38-H38B	111(3)
C31-C38-C37	113.6(3)		
C31-C38-H38A	106(2)		

---





### 6.2.10 Kristallstrukturdaten der Verbindung 37

Operator: Dr. Frank Rominger

**Tabelle 6.47:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für rf5

---

Strukturkennzeichen	rf5
Summenformel	$C_{47}H_{45}ClOP_3Rh$
Molmasse	857.10
Temperatur	200(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Triclinic

Raumgruppe	$P\bar{1}$	
Z	2	
Gitterkonstanten	a = 11.1202(4) Å	$\alpha = 78.684(1)^\circ$
	b = 12.0373(4) Å	$\beta = 72.170(1)^\circ$
	c = 16.6347(5) Å	$\gamma = 77.437(1)^\circ$
Zellvolumen	2048.74(12) Å <sup>3</sup>	
Dichte (berechnet)	1.389 g/cm <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient $\mu$	0.634 mm <sup>-1</sup>	
Kristallform	polyhedron	
Kristallgröße	0.22 x 0.18 x 0.10 mm <sup>3</sup>	
Gemessener Theta-Bereich	1.30 bis 24.71 °	
Indexgrenzen	-13 ≤ h ≤ 13, -14 ≤ k ≤ 14, -19 ≤ l ≤ 19	
Gemessene Reflexe	17444	
Unabhängige Reflexe	6953 (R(int) = 0.0512)	
Beobachtete Reflexe	4831 (I > 2σ(I))	
Absorptionskorrektur	Semi-empirical from equivalents	
Max/min Transmission	0.94 and 0.87	
Strukturverfeinerung	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Daten/Restraints/Parameter	6953 / 0 / 478	
Goodness-of-fit an F <sup>2</sup>	1.02	
R-Werte (I > 2σ(I))	R1 = 0.044, wR2 = 0.102	
Max/min Restelektronendichte	0.66 und -0.72 eÅ <sup>-3</sup>	

**Tabelle 6.48:** Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter (Å<sup>2</sup>) für rf5.  $U_{eq}$  wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen  $U_{ij}$  Tensors.  
(Atomic coordinates and equivalent isotropic displacement parameters (Å<sup>2</sup>) for rf5.  $U_{eq}$  is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.)

Atom	x	y	z	$U_{eq}$
Rh1	0.2847(1)	0.2509(1)	0.2984(1)	0.0258(1)
Cl1	0.0568(1)	0.2721(1)	0.3518(1)	0.0355(3)
P1	0.4928(1)	0.2113(1)	0.2748(1)	0.0288(3)
P2	0.3239(1)	0.2167(1)	0.4277(1)	0.0278(3)
P3	0.2643(1)	0.2789(1)	0.1612(1)	0.0249(3)
C10	0.4976(4)	0.1644(4)	0.3874(3)	0.0334(11)
C11	0.5836(4)	0.0899(4)	0.2173(3)	0.0331(11)
C12	0.6722(4)	0.1039(4)	0.1389(3)	0.0383(12)
C13	0.7324(5)	0.0091(5)	0.0962(3)	0.0506(15)
C14	0.7049(6)	-0.0964(6)	0.1316(4)	0.0655(18)
C15	0.6151(6)	-0.1135(5)	0.2101(4)	0.0643(17)
C16	0.5534(5)	-0.0186(5)	0.2523(4)	0.0496(14)
C21	0.5935(4)	0.3233(4)	0.2373(3)	0.0298(10)
C22	0.7228(4)	0.3004(4)	0.2365(3)	0.0378(12)
C23	0.7921(5)	0.3879(5)	0.2162(3)	0.0450(13)
C24	0.7365(5)	0.4992(5)	0.1932(3)	0.0465(14)
C25	0.6102(5)	0.5228(4)	0.1922(3)	0.0462(13)
C26	0.5389(4)	0.4348(4)	0.2149(3)	0.0372(12)
C31	0.2525(4)	0.1084(4)	0.5109(3)	0.0295(10)
C32	0.1926(5)	0.0329(4)	0.4902(3)	0.0424(13)
C33	0.1312(5)	-0.0464(4)	0.5523(3)	0.0454(13)
C34	0.1269(4)	-0.0509(4)	0.6362(3)	0.0408(13)
C35	0.1860(5)	0.0233(4)	0.6581(3)	0.0427(13)
C36	0.2492(4)	0.1026(4)	0.5961(3)	0.0378(12)
C41	0.3017(5)	0.3342(4)	0.4870(3)	0.0346(11)
C42	0.1805(5)	0.3972(5)	0.5081(4)	0.0560(15)

C43	0.1488(6)	0.4829(5)	0.5589(4)	0.0657(17)
C44	0.2383(8)	0.5078(5)	0.5881(4)	0.074(2)
C45	0.3591(8)	0.4471(6)	0.5700(5)	0.095(3)
C46	0.3914(6)	0.3592(5)	0.5190(4)	0.0686(18)
C51	0.1808(4)	0.4222(4)	0.1285(3)	0.0272(10)
C52	0.1186(4)	0.4948(4)	0.1902(3)	0.0369(12)
C53	0.0553(5)	0.6032(4)	0.1683(3)	0.0473(13)
C54	0.0525(5)	0.6415(4)	0.0851(3)	0.0438(13)
C55	0.1149(5)	0.5705(4)	0.0229(3)	0.0415(12)
C56	0.1789(4)	0.4620(4)	0.0448(3)	0.0325(11)
C61	0.1715(4)	0.1766(4)	0.1508(3)	0.0293(10)
C62	0.1952(4)	0.0645(4)	0.1915(3)	0.0346(11)
C63	0.1328(5)	-0.0186(4)	0.1836(3)	0.0430(13)
C64	0.0454(5)	0.0079(5)	0.1370(3)	0.0447(13)
C65	0.0200(5)	0.1185(4)	0.0972(3)	0.0424(13)
C66	0.0836(4)	0.2014(4)	0.1037(3)	0.0354(11)
C71	0.4036(4)	0.2637(4)	0.0676(3)	0.0242(10)
C72	0.4324(4)	0.1729(4)	0.0193(3)	0.0336(11)
C73	0.5405(5)	0.1647(4)	-0.0498(3)	0.0431(13)
C74	0.6203(5)	0.2437(4)	-0.0721(3)	0.0419(13)
C75	0.5932(4)	0.3351(4)	-0.0265(3)	0.0405(12)
C76	0.4857(4)	0.3431(4)	0.0434(3)	0.0335(11)
O1	0.2487(9)	-0.3516(9)	0.3042(6)	0.202(4)
C2	0.3359(9)	-0.3070(11)	0.3291(8)	0.199(7)
C3	0.2689(8)	-0.2283(8)	0.3848(6)	0.124(3)
C4	0.1325(7)	-0.2282(6)	0.3955(5)	0.089(2)
C5	0.1373(8)	-0.2913(7)	0.3303(6)	0.106(3)

**Tabelle 6.49:** H-Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf5.  
(Hydrogen coordinates and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf5.)

Atom	x	y	z	$U_{\text{eq}}$
H10A	0.5216	0.0801	0.4012	0.040
H10B	0.5515	0.2053	0.4049	0.040
H12	0.6923	0.1780	0.1139	0.046
H13	0.7929	0.0189	0.0420	0.061
H14	0.7478	-0.1603	0.1023	0.079
H15	0.5962	-0.1881	0.2346	0.077
H16	0.4902	-0.0282	0.3054	0.060
H22	0.7626	0.2236	0.2501	0.045
H23	0.8788	0.3720	0.2180	0.054
H24	0.7855	0.5594	0.1780	0.056
H25	0.5720	0.5992	0.1760	0.055
H26	0.4514	0.4516	0.2150	0.045
H32	0.1937	0.0356	0.4326	0.051
H33	0.0916	-0.0982	0.5368	0.055
H34	0.0835	-0.1047	0.6788	0.049
H35	0.1835	0.0204	0.7160	0.051
H36	0.2903	0.1531	0.6118	0.045
H42	0.1165	0.3814	0.4871	0.067
H43	0.0637	0.5242	0.5732	0.079
H44	0.2170	0.5683	0.6218	0.088
H45	0.4216	0.4642	0.5917	0.114
H46	0.4760	0.3167	0.5066	0.082
H52	0.1200	0.4693	0.2477	0.044

H53	0.0133	0.6518	0.2108	0.057
H54	0.0082	0.7160	0.0703	0.053
H55	0.1135	0.5965	-0.0346	0.050
H56	0.2222	0.4142	0.0019	0.039
H62	0.2545	0.0452	0.2248	0.042
H63	0.1507	-0.0950	0.2108	0.052
H64	0.0025	-0.0496	0.1323	0.054
H65	-0.0411	0.1377	0.0653	0.051
H66	0.0666	0.2771	0.0752	0.042
H72	0.3777	0.1171	0.0340	0.040
H73	0.5592	0.1031	-0.0820	0.052
H74	0.6948	0.2360	-0.1190	0.050
H75	0.6473	0.3915	-0.0427	0.049
H76	0.4682	0.4048	0.0754	0.040
H2A	0.3888	-0.3700	0.3574	0.238
H2B	0.3935	-0.2688	0.2783	0.238
H3A	0.2907	-0.1509	0.3607	0.148
H3B	0.2894	-0.2518	0.4402	0.148
H4A	0.0917	-0.2667	0.4527	0.107
H4B	0.0853	-0.1489	0.3871	0.107
H5A	0.0725	-0.3427	0.3524	0.127
H5B	0.1158	-0.2372	0.2816	0.127

**Tabelle 6.50:** Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2$ ) für rf5. Der Exponent für den anisotropen Auslenkungsparameter hat die Form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{-2} U_{11} + \dots + 2 h k a^{-1} b^{-1} U_{12})$   
(Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2$ ) for rf5. The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  $-2 \pi^2 (h^2 a^{-2} U_{11} + \dots + 2 h k a^{-1} b^{-1} U_{12})$ )

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Rh1	0.0221(2)	0.0337(2)	0.0200(2)	-0.0072(2)	-0.0030(1)	-0.0023(2)
Cl1	0.0240(6)	0.0446(7)	0.0338(7)	-0.0089(5)	-0.0013(5)	-0.0037(5)
P1	0.0233(6)	0.0382(7)	0.0238(6)	-0.0082(5)	-0.0041(5)	-0.0027(5)
P2	0.0273(7)	0.0339(7)	0.0207(6)	-0.0061(5)	-0.0038(5)	-0.0039(5)
P3	0.0230(6)	0.0284(6)	0.0224(6)	-0.0069(5)	-0.0043(5)	-0.0024(5)
C10	0.027(3)	0.044(3)	0.025(2)	-0.004(2)	-0.006(2)	0.000(2)
C11	0.025(3)	0.045(3)	0.033(3)	-0.016(2)	-0.010(2)	-0.001(2)
C12	0.031(3)	0.053(3)	0.032(3)	-0.014(2)	-0.009(2)	0.000(2)
C13	0.037(3)	0.071(4)	0.047(3)	-0.034(3)	-0.010(3)	0.007(3)
C14	0.055(4)	0.073(5)	0.081(5)	-0.055(4)	-0.020(4)	0.006(3)
C15	0.070(4)	0.043(3)	0.091(5)	-0.032(3)	-0.025(4)	-0.009(3)
C16	0.043(3)	0.052(3)	0.055(4)	-0.017(3)	-0.006(3)	-0.011(3)
C21	0.030(3)	0.037(3)	0.024(2)	-0.009(2)	-0.006(2)	-0.005(2)
C22	0.031(3)	0.046(3)	0.036(3)	-0.009(2)	-0.008(2)	-0.004(2)
C23	0.029(3)	0.072(4)	0.037(3)	-0.014(3)	-0.005(2)	-0.013(3)
C24	0.053(4)	0.058(4)	0.034(3)	-0.015(3)	-0.004(3)	-0.025(3)
C25	0.054(4)	0.038(3)	0.050(3)	-0.011(2)	-0.017(3)	-0.006(3)
C26	0.030(3)	0.043(3)	0.039(3)	-0.015(2)	-0.010(2)	0.002(2)
C31	0.025(2)	0.034(3)	0.025(2)	-0.007(2)	-0.0019(19)	-0.001(2)
C32	0.055(3)	0.041(3)	0.030(3)	-0.007(2)	-0.007(2)	-0.010(3)
C33	0.056(4)	0.039(3)	0.044(3)	-0.006(3)	-0.014(3)	-0.013(3)
C34	0.031(3)	0.046(3)	0.037(3)	0.010(2)	-0.006(2)	-0.008(2)
C35	0.040(3)	0.056(3)	0.027(3)	0.001(2)	-0.006(2)	-0.008(3)
C36	0.039(3)	0.045(3)	0.033(3)	-0.008(2)	-0.013(2)	-0.007(2)
C41	0.041(3)	0.037(3)	0.027(3)	-0.006(2)	-0.009(2)	-0.008(2)
C42	0.054(4)	0.054(4)	0.063(4)	-0.029(3)	-0.018(3)	0.005(3)

C43	0.077(4)	0.061(4)	0.060(4)	-0.037(3)	-0.018(3)	0.010(3)
C44	0.104(6)	0.060(4)	0.061(4)	-0.040(3)	-0.018(4)	0.000(4)
C45	0.106(6)	0.100(6)	0.120(7)	-0.069(5)	-0.054(5)	-0.019(5)
C46	0.056(4)	0.077(4)	0.084(5)	-0.041(4)	-0.019(3)	-0.010(3)
C51	0.024(2)	0.029(2)	0.030(3)	-0.007(2)	-0.0070(19)	-0.005(2)
C52	0.041(3)	0.036(3)	0.034(3)	-0.010(2)	-0.010(2)	-0.001(2)
C53	0.051(3)	0.034(3)	0.053(4)	-0.016(3)	-0.012(3)	0.006(3)
C54	0.041(3)	0.033(3)	0.053(4)	0.000(3)	-0.016(3)	0.002(2)
C55	0.042(3)	0.040(3)	0.042(3)	-0.002(2)	-0.018(2)	-0.001(3)
C56	0.032(3)	0.035(3)	0.031(3)	-0.007(2)	-0.010(2)	-0.002(2)
C61	0.025(2)	0.035(3)	0.027(2)	-0.011(2)	0.000(2)	-0.006(2)
C62	0.036(3)	0.037(3)	0.029(3)	-0.010(2)	-0.005(2)	-0.002(2)
C63	0.051(3)	0.031(3)	0.039(3)	-0.007(2)	0.001(3)	-0.009(3)
C64	0.044(3)	0.052(3)	0.038(3)	-0.020(3)	0.007(2)	-0.023(3)
C65	0.035(3)	0.054(3)	0.044(3)	-0.014(3)	-0.012(2)	-0.013(3)
C66	0.031(3)	0.039(3)	0.038(3)	-0.010(2)	-0.009(2)	-0.005(2)
C71	0.021(2)	0.028(2)	0.022(2)	-0.0069(19)	-0.0061(18)	0.001(2)
C72	0.035(3)	0.036(3)	0.030(3)	-0.008(2)	-0.004(2)	-0.010(2)
C73	0.043(3)	0.042(3)	0.038(3)	-0.021(2)	0.003(2)	-0.001(3)
C74	0.035(3)	0.047(3)	0.032(3)	-0.006(2)	0.005(2)	-0.002(3)
C75	0.034(3)	0.039(3)	0.043(3)	-0.002(2)	-0.002(2)	-0.013(2)
C76	0.029(3)	0.034(3)	0.037(3)	-0.012(2)	-0.005(2)	-0.004(2)
O1	0.177(9)	0.257(11)	0.187(8)	-0.121(8)	-0.003(7)	-0.052(8)
C2	0.059(6)	0.281(15)	0.299(16)	-0.238(14)	-0.005(8)	-0.003(8)
C3	0.098(7)	0.143(8)	0.150(8)	-0.104(7)	-0.008(6)	-0.023(6)
C4	0.089(6)	0.087(5)	0.083(5)	-0.037(4)	-0.017(4)	0.015(4)
C5	0.079(6)	0.124(7)	0.142(8)	-0.088(6)	-0.055(6)	0.027(5)

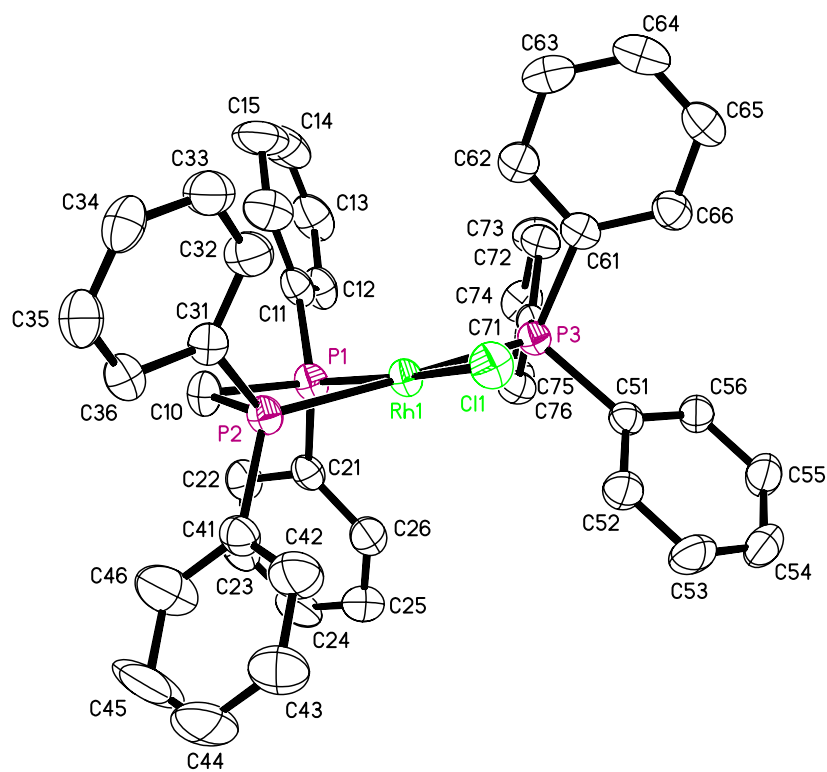
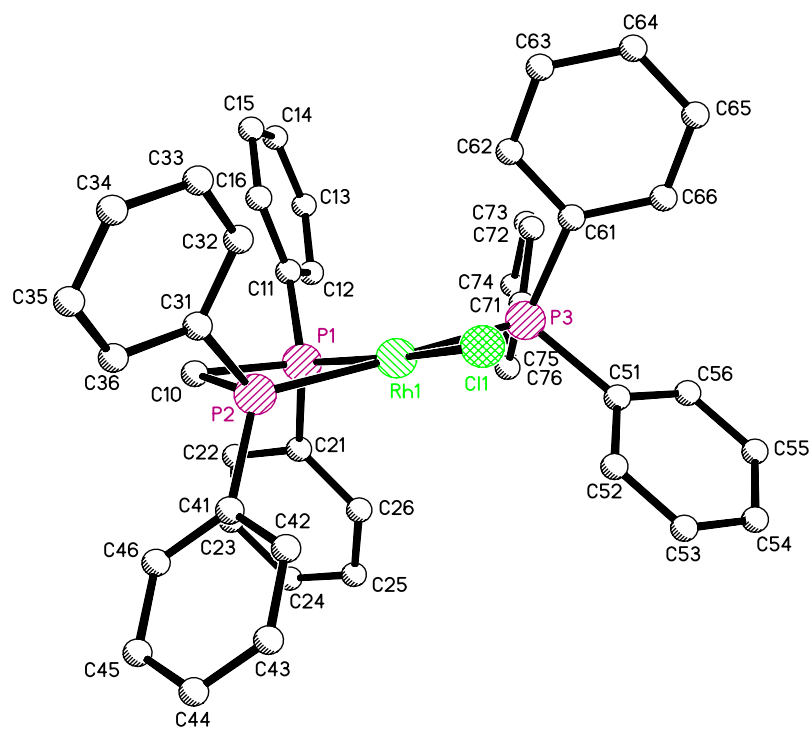
**Tabelle 6.51:** Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für rf5.  
(Bond lengths (Å) and angles (deg) for rf5.)

Rh1-P1	2.1847(12)	C25-C26	1.384(7)
Rh1-P2	2.2659(12)	C31-C32	1.383(6)
Rh1-P3	2.3149(11)	C31-C36	1.395(6)
Rh1-Cl1	2.3896(11)	C32-C33	1.382(7)
P1-C21	1.833(5)	C33-C34	1.373(7)
P1-C11	1.840(5)	C34-C35	1.375(7)
P1-C10	1.861(4)	C35-C36	1.389(6)
P1-P2	2.6625(16)	C41-C42	1.373(7)
P2-C41	1.810(5)	C41-C46	1.376(7)
P2-C31	1.821(4)	C42-C43	1.380(7)
P2-C10	1.849(4)	C43-C44	1.342(8)
P3-C61	1.831(4)	C44-C45	1.356(9)
P3-C71	1.836(4)	C45-C46	1.402(8)
P3-C51	1.838(4)	C51-C56	1.385(6)
C11-C12	1.378(6)	C51-C52	1.396(6)
C11-C16	1.388(7)	C52-C53	1.380(6)
C12-C13	1.396(7)	C53-C54	1.378(7)
C13-C14	1.348(8)	C54-C55	1.389(7)
C14-C15	1.389(8)	C55-C56	1.383(6)
C15-C16	1.395(7)	C61-C66	1.382(6)
C21-C26	1.377(6)	C61-C62	1.394(6)
C21-C22	1.400(6)	C62-C63	1.381(6)
C22-C23	1.368(7)	C63-C64	1.369(7)
C23-C24	1.381(7)	C64-C65	1.377(7)
C24-C25	1.376(7)	C65-C66	1.379(6)

---

C71-C76	1.383(6)	C26-C21-P1	119.4(3)
C71-C72	1.406(6)	C22-C21-P1	121.8(4)
C72-C73	1.386(6)	C23-C22-C21	120.4(5)
C73-C74	1.362(7)	C22-C23-C24	120.3(5)
C74-C75	1.386(7)	C25-C24-C23	120.0(5)
C75-C76	1.389(6)	C24-C25-C26	119.8(5)
O1-C5	1.286(9)	C21-C26-C25	120.8(4)
O1-C2	1.399(10)	C32-C31-C36	118.3(4)
C2-C3	1.388(10)	C32-C31-P2	119.1(3)
C3-C4	1.471(9)	C36-C31-P2	122.4(4)
C4-C5	1.425(9)	C33-C32-C31	120.9(5)
P1-Rh1-P2	73.46(4)	C34-C33-C32	120.6(5)
P1-Rh1-P3	101.38(4)	C33-C34-C35	119.4(4)
P2-Rh1-P3	174.73(4)	C34-C35-C36	120.6(5)
P1-Rh1-C11	168.41(4)	C35-C36-C31	120.2(4)
P2-Rh1-C11	95.97(4)	C42-C41-C46	117.2(5)
P3-Rh1-C11	89.06(4)	C42-C41-P2	116.5(4)
C21-P1-C11	105.5(2)	C46-C41-P2	126.0(4)
C21-P1-C10	103.5(2)	C41-C42-C43	122.0(5)
C11-P1-C10	105.6(2)	C44-C43-C42	119.9(6)
C21-P1-Rh1	122.16(15)	C43-C44-C45	120.4(6)
C11-P1-Rh1	119.39(15)	C44-C45-C46	119.9(6)
C10-P1-Rh1	97.84(14)	C41-C46-C45	120.5(6)
C21-P1-P2	117.30(14)	C56-C51-C52	118.6(4)
C11-P1-P2	131.09(16)	C56-C51-P3	122.7(3)
C10-P1-P2	43.96(13)	C52-C51-P3	118.7(3)
Rh1-P1-P2	54.67(4)	C53-C52-C51	120.6(4)
C41-P2-C31	101.7(2)	C54-C53-C52	120.4(5)
C41-P2-C10	108.8(2)	C53-C54-C55	119.6(5)
C31-P2-C10	109.0(2)	C56-C55-C54	120.0(5)
C41-P2-Rh1	120.35(15)	C55-C56-C51	120.9(4)
C31-P2-Rh1	120.82(15)	C66-C61-C62	118.0(4)
C10-P2-Rh1	95.41(14)	C66-C61-P3	125.0(4)
C41-P2-P1	120.47(16)	C62-C61-P3	117.0(3)
C31-P2-P1	134.52(15)	C63-C62-C61	120.4(5)
C10-P2-P1	44.30(13)	C64-C63-C62	120.7(5)
Rh1-P2-P1	51.87(3)	C63-C64-C65	119.6(5)
C61-P3-C71	101.78(19)	C64-C65-C66	119.9(5)
C61-P3-C51	105.8(2)	C65-C66-C61	121.5(5)
C71-P3-C51	100.42(19)	C76-C71-C72	117.8(4)
C61-P3-Rh1	110.32(14)	C76-C71-P3	119.5(3)
C71-P3-Rh1	122.29(14)	C72-C71-P3	122.7(3)
C51-P3-Rh1	114.39(14)	C73-C72-C71	120.1(4)
P2-C10-P1	91.7(2)	C74-C73-C72	121.0(4)
C12-C11-C16	119.4(4)	C73-C74-C75	120.2(4)
C12-C11-P1	122.7(4)	C74-C75-C76	119.0(4)
C16-C11-P1	117.7(4)	C71-C76-C75	121.9(4)
C11-C12-C13	119.9(5)	C5-O1-C2	107.7(8)
C14-C13-C12	120.3(5)	C3-C2-O1	109.2(8)
C13-C14-C15	121.3(5)	C2-C3-C4	105.5(7)
C14-C15-C16	118.5(6)	C5-C4-C3	102.5(6)
C11-C16-C15	120.6(5)	O1-C5-C4	111.6(7)
C26-C21-C22	118.7(4)		

---





## Publikationen

1. "Easy one-pot synthesis of new dpdm-type linkers for immobilizations", F. Piestert, R. Fetouaki, M. Bogza, T. Oeser, J. Blümel, *Chem. Commun.* **2005**, 1481
2. „Synthesis, immobilization, and solid-state NMR of new phosphine linkers with long alkyl chains” R. Fetouaki, A. Seifert, M. Bogza, T. Oeser, J. Blümel, *Inorg. Chim. Acta*, **2006**, im Druck.
3. R. Fetouaki, T. Oeser, J. Blümel, "New dpdm-type chelating phosphine ligands with ethoxysilane groups for immobilization of metal complexes on oxide supports", *J. Org. Chem.* **2006**, in Vorbereitung.

## Posterpräsentationen

1. "Rhodium and Nickel Catalysts Immobilized on Oxidic Supports" R. Fetouaki, M. Bogza, C. Merckle, S. Reinhard, J. Blümel, Heidelberg Forum of Molecular Catalysis 2003, Heidelberg, Juni **2003**.
2. "Immobilization of Rhodium and Nickel Catalysts with Phosphine Linkers" R. Fetouaki, M. Bogza, T. Posset, F. Piestert, J. Blümel, Joint SFB Workshop, SFBs 624 and 623 on "Templates meet Catalysts", Bonn, Juni **2004**.
3. "Single Crystal, HR-MAS and CP/MAS Spectroscopy of Molecular and Immobilized Phosphines" M. Bogza, R. Fetouaki, F. Piestert, J. Blümel, 26<sup>th</sup> Annual Discussion Meeting of the Magnetic Resonance Spectroscopy Division of the German Chemical Society (GDCh): "Novel Applications of Magnetic Resonance to Condensed Matter", Aachen, September **2004**.
4. "HR-MAS and CP/MAS of Molecular and Immobilized Phosphines and Catalysts" R. Fetouaki, M. Bogza, T. Posset, J. Blümel, Joint SFB Workshop, SFBs 436, 583, 623, and 624 on "Advances in Molecular Catalysis" Lauterbad (Schwarzwald), Oktober **2004**.

- 
5. "New Dppm-Type Linkers with Ethoxysilane Groups for Immobilizations", R. Fetouaki, F. Piestert, J. Blümel, Leopoldina Meeting "Dendrimers: Platforms for Chemical Functionality", Heidelberg, März **2005**.
  
  6. "Immobilization of Wilkinson-Type Catalysts for Olefin Hydrogenation" R. Fetouaki, M. Bogza, F. Piestert, J. Blümel, Evaluation of the SFB 623 "Molecular Catalysts; Structure and Functional Design", Heidelberg, April **2005**.
  
  7. "New Linkers with Ethoxysilane Groups for Catalysts Immobilizations" R. Fetouaki, A. Seifert, J. Blümel, Heidelberg Forum of Molecular Catalysis 2005, Heidelberg, Juli **2005**.
  
  8. "HR-MAS and CP/MAS NMR of New Polycrystalline and Immobilized Phosphines" R. Fetouaki, J. Blümel, 27<sup>th</sup> Annual Discussion Meeting of the Magnetic Resonance Spectroscopy Division of the German Chemical Society (GDCh): High-Field Bio-NMR Symposium & NMR meets Theory, Mainz, September **2005**.

## Dank

Mein herzlicher Dank gilt Frau Prof. Dr. Janet Blümel für die hervorragende fachliche Betreuung, für ihre stetige Diskussionsbereitschaft, die Anleitung zum selbständigen wissenschaftlichen Arbeiten, Einarbeitung am Festkörper-NMR, ihr Engagement bei der Schaffung ausgezeichneter Arbeitsbedingungen sowie das mir entgegengebrachte Vertrauen.

Beim gesamten Arbeitskreis und bei den ehemaligen Mitarbeitern bedanke ich mich herzlich für die angenehme Arbeitsatmosphäre, die ständige Hilfsbereitschaft und die freundliche Unterstützung und für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen. Im besonderen danke ich

Herrn Björn Beele, Frau Mona Bogza, Herrn Dr. Stefano Brenna, Herrn Dr. Christof Merckle, Herrn Tobias Posset, Frau Daniela Rambow, Frau Annekathrin Seifert, Herrn Jens Sommer und Frau Yuan Yang.

Herrn Dr. Julien Furrer danke ich im besonderen für die vielen Gespräche und seine fachkundigen Auskünfte bei NMR-Problemen. Frau Tanja Coelho, Frau Margarete Fischer, Herrn Wilfried Haseloff und Herrn Christian Henke gilt mein Dank für die Aufnahme unzähliger NMR-Spektren.

Mein Dank gilt auch meiner Forschungspraktikantin Jutta Kassube für ihr Engagement und die Durchführung vieler Experimente.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. Thomas Oeser, Herrn Marcus Richter und Herrn Dr. Frank Rominger für die Anfertigung der Kristallstrukturanalysen.

Bei Herrn Prof. Dr. Gebhard Haberhauer, Frau Marina Schmunk und Herrn Dr. Rainer Rensch bedanke ich mich für das gute Arbeitsklima und die nette Nachbarschaft sowie für die zahlreichen Gespräche.

Des Weiteren möchte ich mich bei der Massenspektrometrieabteilung, bei Frau Bianca Flock, Herrn Dr. Jürgen Gross, Herrn Norbert Nieth und Frau Angelika Seith für die Aufnahme der Massenspektren bedanken.

Frau Cornelia Vetter und Herrn Frank Liebscher von der Mikroanalyseabteilung danke ich für die Durchführung zahlreicher Elementaranalysen.

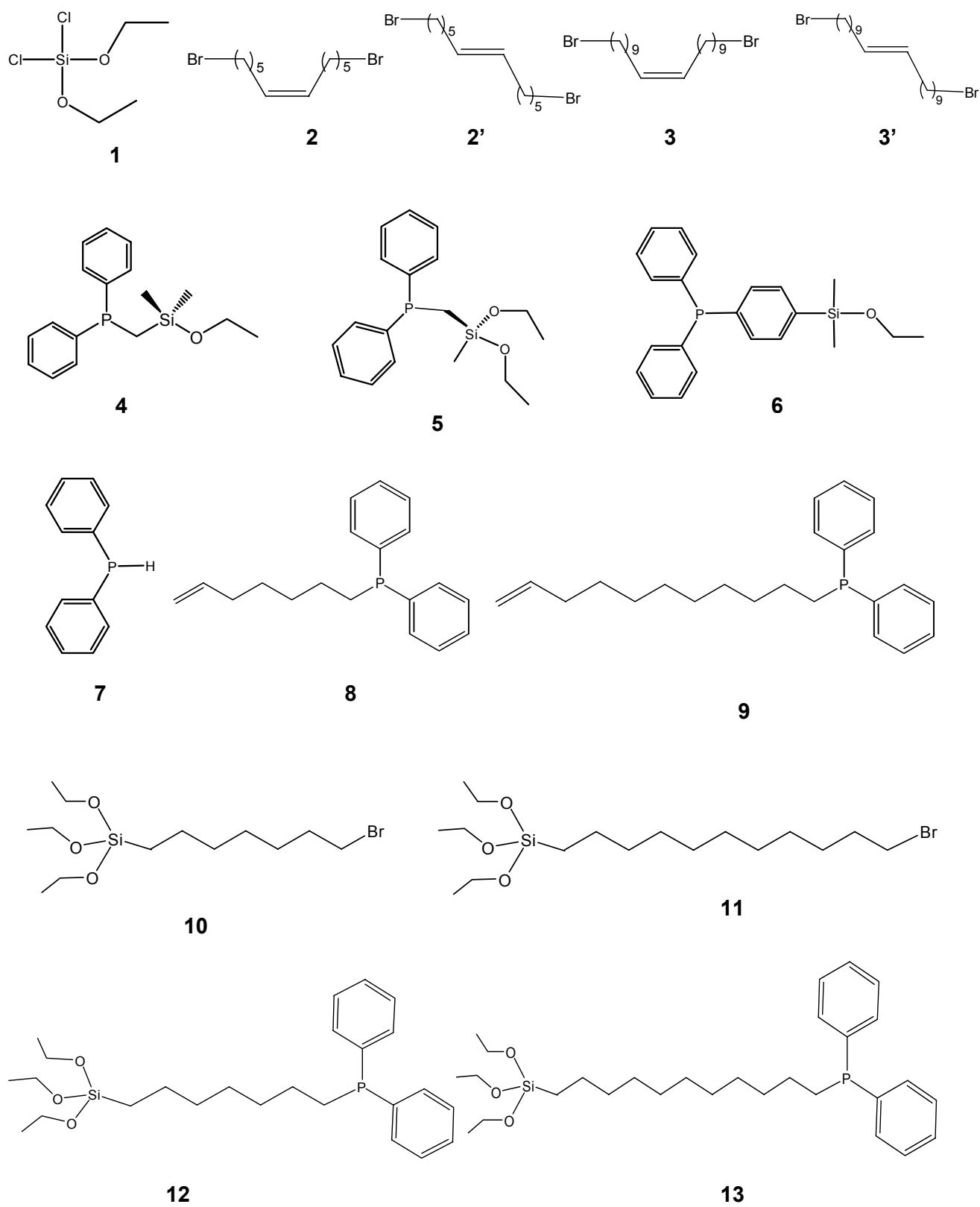
Allen Mitarbeitern des Chemischen Instituts, die direkt oder indirekt zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, sei gedankt.

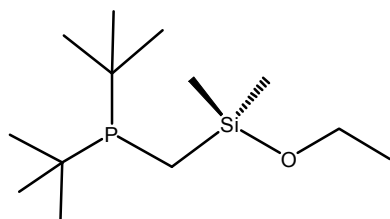
Ein großer Dank gilt auch meinen Brüdern Mohamed Fetouaki, Said Fetouaki, Hamid Fetouaki und meinen Schwestern Naima Fetouaki, Karima Fetouaki und Badiaa Fetouaki sowie meinem Cousin Mohamed Ben-Moussa für die Unterstützung bei allen Problemen.

Mein besonderer Dank gilt selbstverständlich meiner lieben Freundin Mina Boujmal für ihre stetige Unterstützung jeglicher Art.

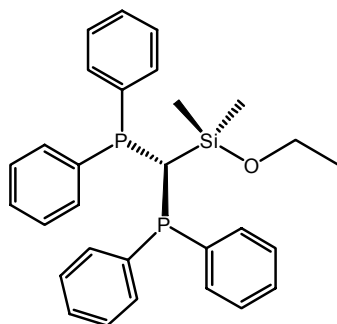
Besonders herzlich möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken, für ihre langjährige Unterstützung und ihre bedingungslose Liebe.

## 6.3 Verbindungsübersicht

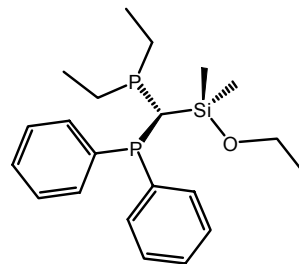




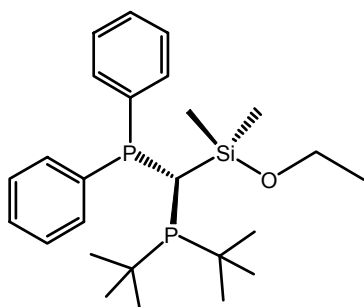
14



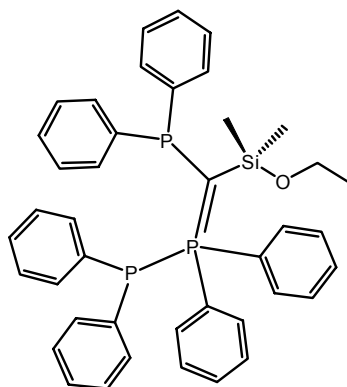
15



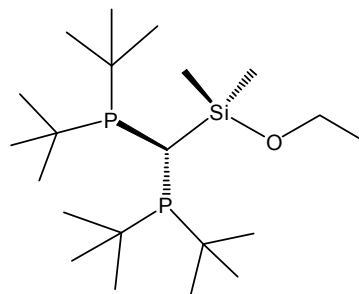
16



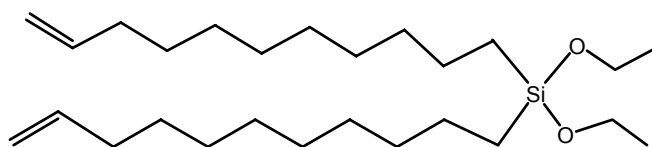
17



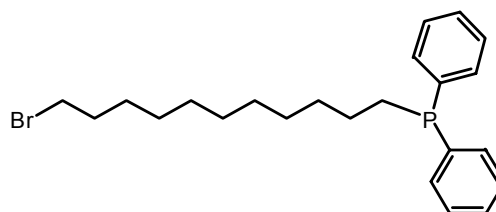
18



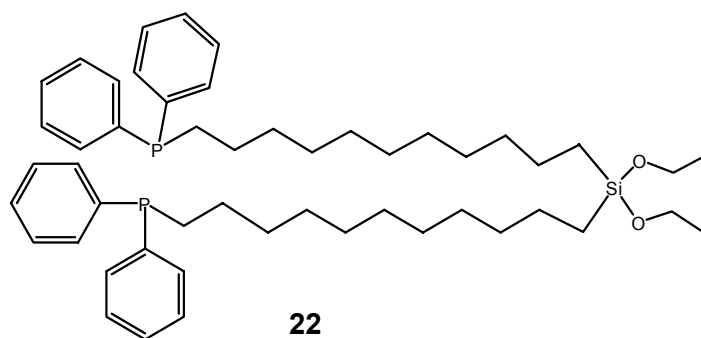
19



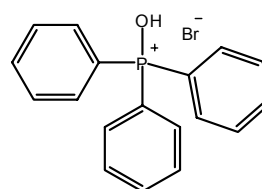
20



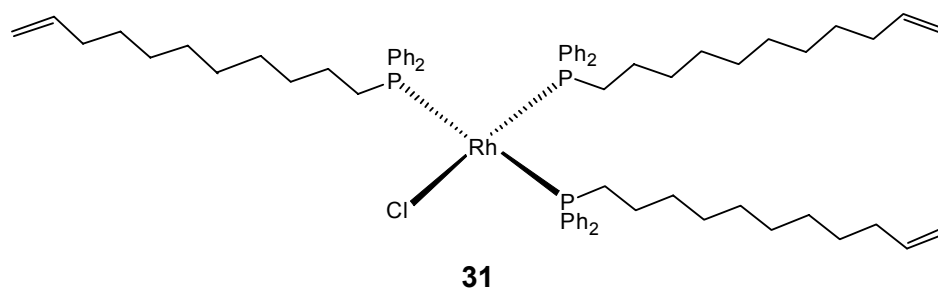
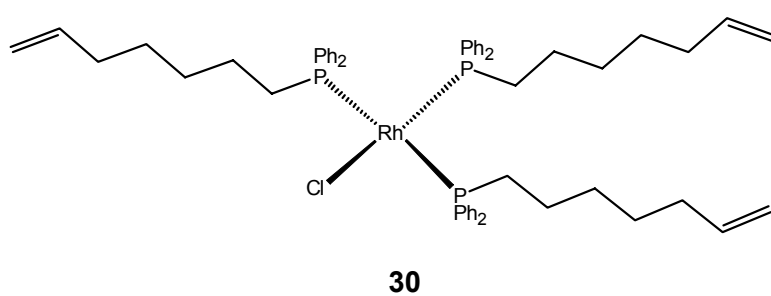
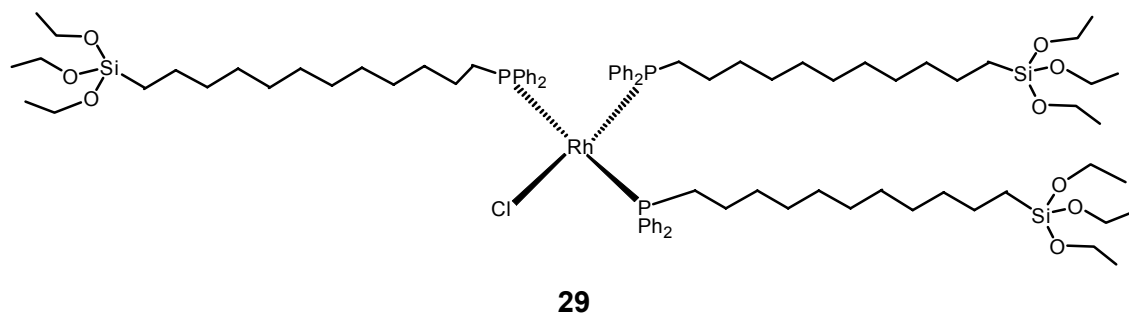
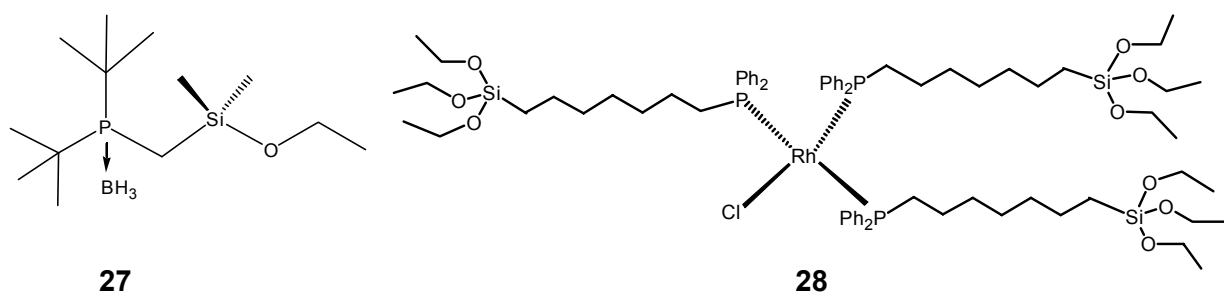
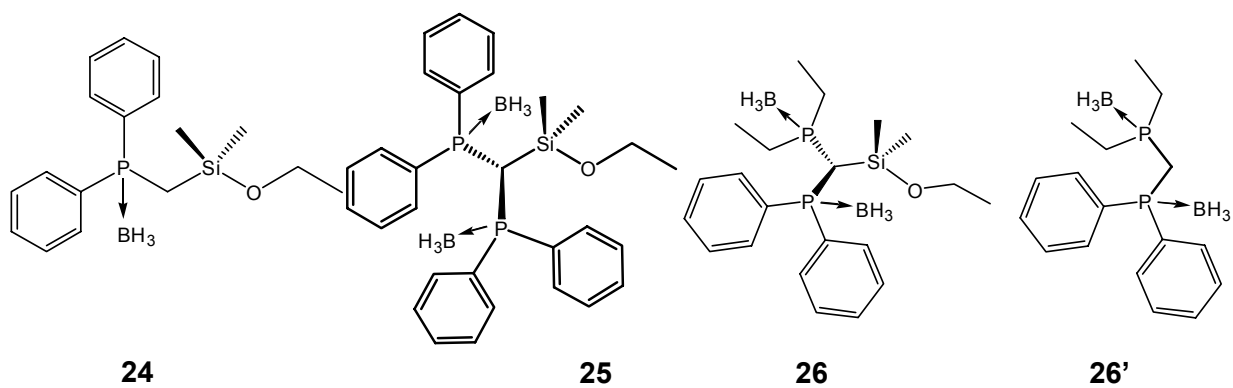
21

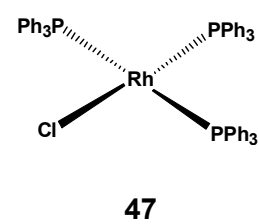
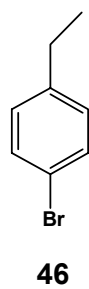
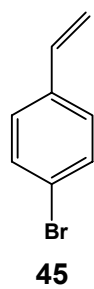
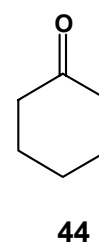
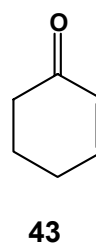
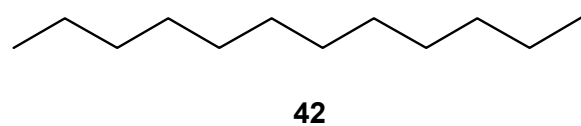
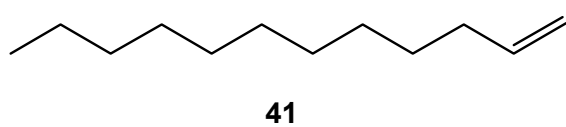
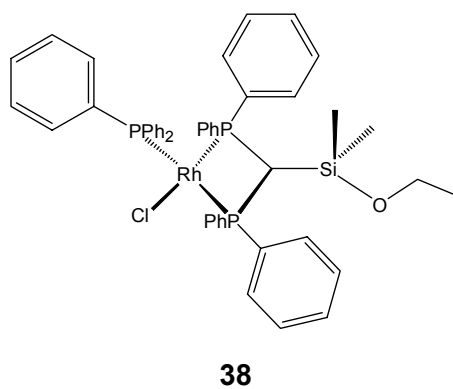
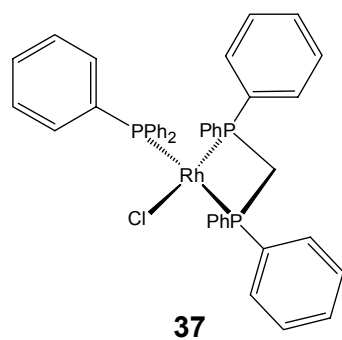
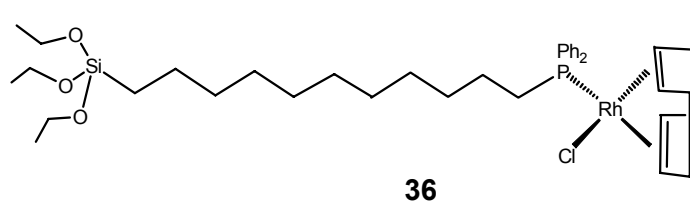
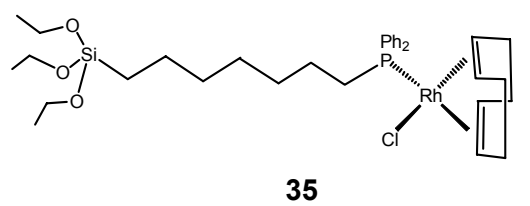
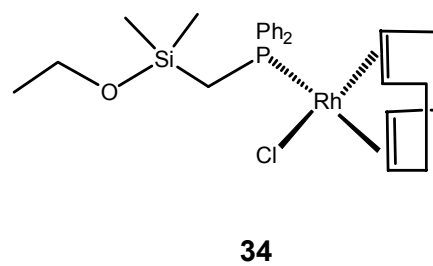
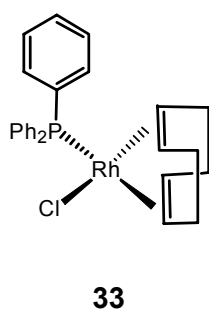
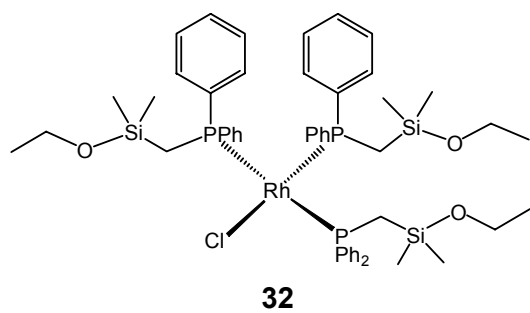


22

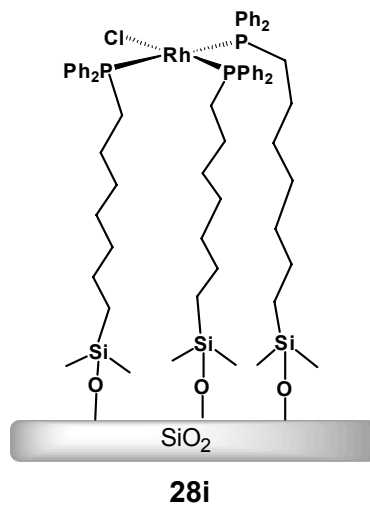
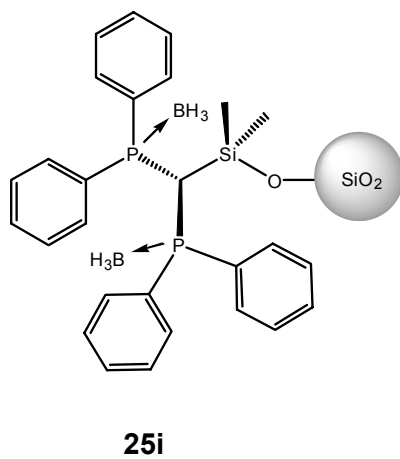
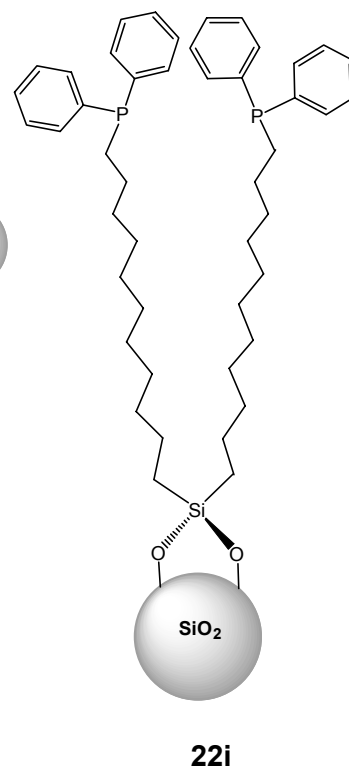
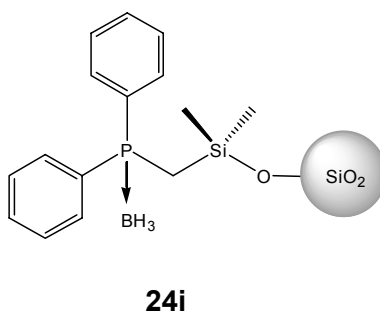
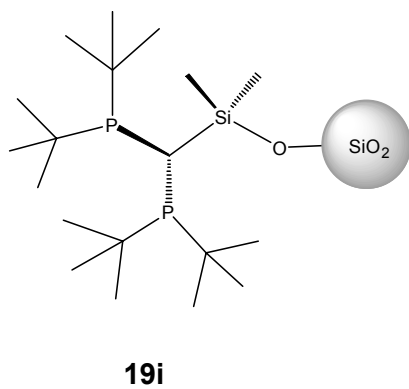
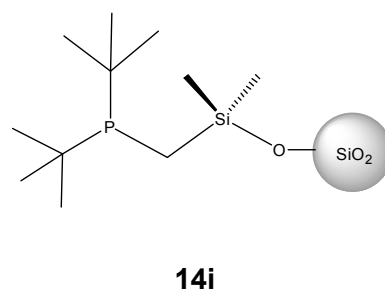
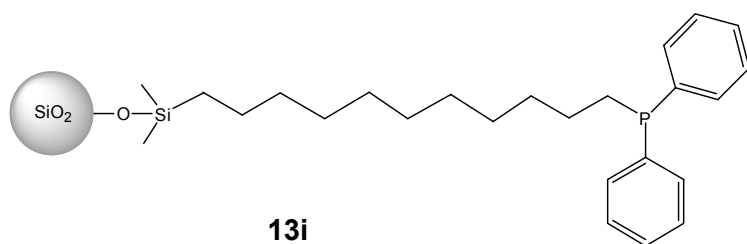
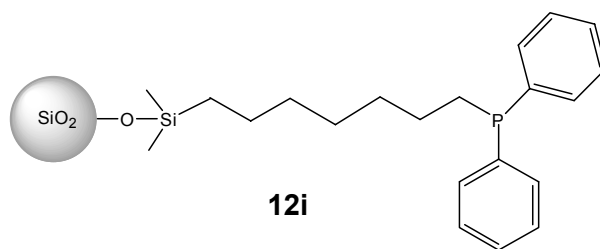
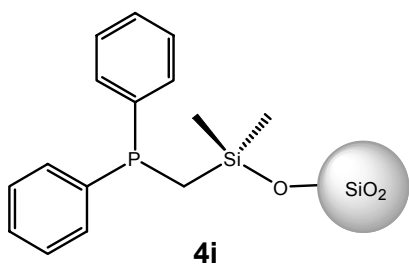


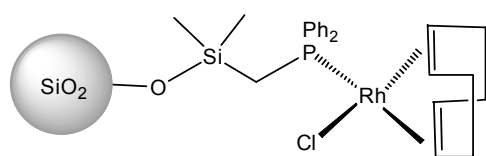
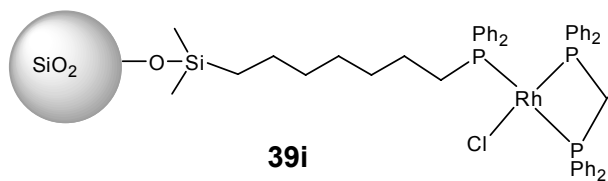
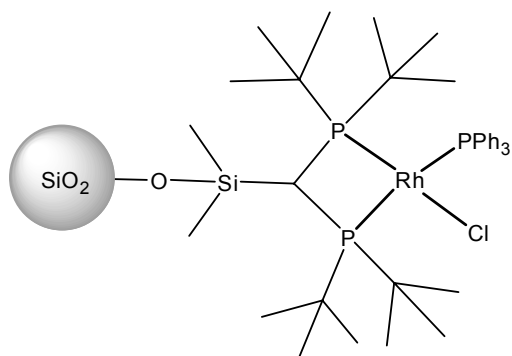
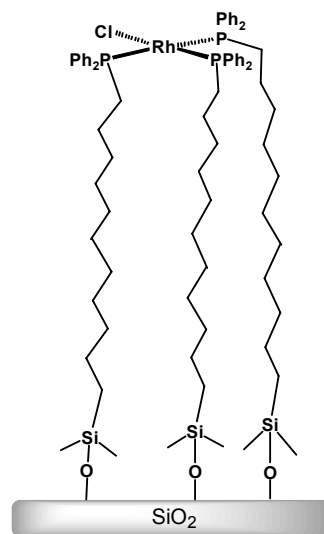
23









**34i****39i****40i****29i**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfsmittel durchgeführt habe.

Heidelberg, 29.09.2006

.....  
Rachid Fetouaki