

**Reduktive Aktivierung von *Triphos*Metall-Komplexen**  
**(*Triphos* =  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ).**

**Aufklärung von Zwischenstufen und präparative Anwendung**  
**am Beispiel von Cobalt und Nickel.**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur  
Erlangung der Doktorwürde  
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von  
Diplom-Chemiker Jürgen Mautz  
aus Bodman-Ludwigshafen

- 2007 -



# INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde  
der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät  
der Ruprecht-Karls-Universität  
Heidelberg

vorgelegt von

Diplom-Chemiker Jürgen Mautz  
aus Bodman-Ludwigshafen

- 2007 -

Tag der mündlichen Prüfung:

15.06.2007



**Reduktive Aktivierung von *Triphos*Metall-Komplexen**

**(*Triphos* =  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ).**

**Aufklärung von Zwischenstufen und präparative Anwendung  
am Beispiel von Cobalt und Nickel.**

Gutachter:

Prof. Dr. Gottfried Huttner

Prof. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel



Kurzfassung in deutsch:

Die vorliegende Arbeit untersucht die Erzeugung und Reaktivität der niedervalenten Template  $[\text{TriphosCo}^0]$  **I** und  $[\text{TriphosNi}^0]$  **II** ( $\text{Triphos} = \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ). **I** und **II** erweisen sich als hochreaktiv in Umsetzungen mit Substraten, in denen zur reduktiven Spaltung geeignete Bindungen enthalten sind. Die Isolierung der Spezies **I** und **II** ist nicht möglich. Sie sind nur in Lösung stabil und handhabbar. Im Falle der diamagnetischen Spezies **II** kann mit Hilfe NMR-spektroskopischer Methoden die Formulierung von **II** als  $[\text{Triphos}_4\text{Ni}_3]$  belegt werden. Setzt man tertiäre Silane  $\text{HSiR}_3$  als Substrate in Umsetzungen mit **I** ein, bilden sich die oktaedrisch koordinierten Komplexe  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiR}_3)]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}$ ). Aus Schwefelverbindungen mit reduktiv spaltbaren S-C-Bindungen erhält man  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$ , ein Komplex mit zwei S-Co-Dreifachbindungen und linearer Co-S-Co-Einheit. Verwendet man Substrate wie  $(\text{RS})_2$  oder  $(\text{RSe})_2$  in Umsetzungen mit **I** bzw. **II**, erhält man die pseudotetraedrisch koordinierten Komplexe  $[\text{TriphosM}^1\text{X}]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ;  $\text{X} = \text{SPh}, \text{S}^t\text{Bu}, \text{SePh}$ ). Die Stabilisierung des  $\text{TriphosNickel}^0$ -Templats **II** gelingt durch Koordination von neutralen Zwei-Elektronen-Donorliganden L unter Bildung von Verbindungen des Typs  $[\text{TriphosNiL}]$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{cHexNC}, {}^t\text{BuNC}, \text{C}_2\text{H}_4$ ).

Kurzfassung in englisch:

The present thesis examines the generation and reactivity of the low-valent templates  $[\text{TriphosCo}^0]$  **I** and  $[\text{TriphosNi}^0]$  **II** ( $\text{Triphos} = \text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ). **I** and **II** were shown to be highly reactive in reactions with substrates which contain bonds susceptible to reductive cleavage. The isolation of **I** and **II** is not feasible since the species are only stable and manageable in solution. In the case of the diamagnetic species **II** the composition was elucidated by means of NMR-spectroscopic methods to be  $[\text{Triphos}_4\text{Ni}_3]$ . Using tertiary silanes as substrates in reactions with **I** the octahedral complexes  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiR}_3)]$  ( $\text{R} = \text{Ph}, \text{Et}$ ) are formed. With sulphur compounds containing S-C-bonds prone to reductive cleavage the complex  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  is obtained, a compound with two S-Co triple bonds and a linear unit Co-S-Co. If substrates like  $(\text{RS})_2$  or  $(\text{RSe})_2$  are treated with **I** or **II**, the pseudotetrahedral complexes  $[\text{TriphosM}^1\text{X}]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$ ;  $\text{X} = \text{SPh}, \text{S}^t\text{Bu}, \text{SePh}$ ) are obtained. The stabilisation of the  $\text{TriphosNickel}^0$ -template **II** is achieved by coordination of neutral two-electron-donors to form compounds of the type  $[\text{TriphosNiL}]$  ( $\text{L} = \text{PPh}_3, \text{AsPh}_3, \text{cHexNC}, {}^t\text{BuNC}, \text{C}_2\text{H}_4$ ).





Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbst verfasst und dabei keine außer die von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen verwendet habe. Weiter erkläre ich, dass ich bei keiner anderen Institution ein Prüfungsverfahren beantragt beziehungsweise die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Prüfungsarbeit vorgelegt habe.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von August 2003 bis Juni 2007 unter Anleitung von Prof. Dr. Gottfried Huttner am Anorganisch-Chemischen Institut der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg durchgeführt.

.....  
Datum, Unterschrift



Mein Dank gilt

**Prof. Dr. Gottfried Huttner**

für die großzügige Unterstützung, die wissenschaftliche und persönliche Betreuung  
sowie die gewährten Freiheiten bei der Bearbeitung dieses Themas.



**Meiner Schwester**



„It is an old maxim of mine that when you have excluded the impossible,  
whatever remains, however improbable,  
must be the truth.”

Sir Arthur Conan Doyle  
in Sherlock Holmes, *The Adventure of the Beryl Coronet*, Strand Magazine **1892**.





---

|            |  |           |
|------------|--|-----------|
| <b>1</b>   | <b>EINLEITUNG</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b>   | <b>KENNTNISSTAND UND AUFGABENSTELLUNG</b>  | <b>3</b>  |
| <b>2.1</b> | <b><i>Triphos</i>Metall-Komplexe</b>   | <b>3</b>  |
| 2.1.1      | Komplexe von <i>Triphos</i> mit Cobalt und Nickel  | 4         |
| 2.1.2      | Die Chemie des <i>Triphos</i> Cobalt-Templats  | 6         |
| <b>2.2</b> | <b><i>Triphos</i>Cobalt-Komplexe in niedrigen Oxidationsstufen</b>                                   | <b>10</b> |
| <b>3</b>   | <b>ZUSAMMENFASSUNG</b>   | <b>15</b> |
| <b>4</b>   | <b>ALLGEMEINER TEIL</b>  | <b>24</b> |
| <b>4.1</b> | <b>Erzeugung der reaktiven [<i>Triphos</i>Co<sup>0</sup>]-Spezies <b>I</b></b>                       | <b>26</b> |
| 4.1.1      | Untersuchungen zur Stabilisierung der reaktiven <i>Triphos</i> Cobalt <sup>0</sup> -Spezies <b>I</b> | 30        |
| 4.1.2      | Umsetzung von <b>I</b> mit tertiären Silanen   | 33        |
| 4.1.2.1    | Umsetzung von <b>I</b> mit Triphenylsilan  | 35        |
| 4.1.2.2    | Umsetzung von <b>I</b> mit Triethylsilan   | 54        |
| 4.1.3      | Über die Bildung von Nebenprodukten  | 62        |
| 4.1.3.1    | Einfluss des Reduktionsmittels   | 63        |
| 4.1.4      | Vom Nebenprodukt zum Hauptprodukt - Die Suche nach Liganden mit der<br>Masseneinheit 32              | 68        |
| 4.1.4.1    | Falsche Verdächtigungen  | 69        |
| 4.1.4.2    | Erhärtung eines Verdachts  | 80        |
| 4.1.4.3    | Alternative Darstellung von <i>Triphos</i>   | 84        |
| 4.1.4.4    | Der Verdacht bestätigt sich  | 86        |
| 4.1.5      | Umsetzung von <b>I</b> mit Dibenzyldisulfid  | 89        |
| 4.1.6      | Umsetzung von <b>I</b> mit Dibenzothiophen   | 109       |
| 4.1.7      | Pseudopolymorphie von [ <i>Triphos</i> CoSCo <i>Triphos</i> ] ( <b>3</b> )                           | 113       |
| 4.1.7.1    | Pseudopolymorph <b>3A</b> und <b>3A</b> *  | 114       |
| 4.1.7.2    | Pseudopolymorph <b>3B</b>  | 121       |
| 4.1.7.3    | Pseudopolymorph <b>3C</b>  | 126       |
| 4.1.7.4    | Resümee  | 131       |
| 4.1.8      | Umsetzung von <b>I</b> mit Diphenyldiselenid   | 133       |
| 4.1.9      | Umsetzung von <b>I</b> mit Di- <sup>t</sup> butyldisulfid  | 151       |
| 4.1.10     | Umsetzung von <b>I</b> mit Diphenyldisulfid  | 162       |

---

|             |  |            |
|-------------|--|------------|
| <b>4.2</b>  | <b>Erzeugung der reaktiven [<i>TriphosNi</i><sup>0</sup>]-Spezies <b>II</b></b>                      | <b>178</b> |
| 4.2.1       | NMR-spektroskopische Untersuchung der reaktiven <i>TriphosNickel</i> <sup>0</sup> -Spezies <b>II</b> | 181        |
| 4.2.2       | Hinweise aus Untersuchungen mit [ <i>Triphos</i> <sub>2</sub> Ni]                                    | 186        |
| 4.2.3       | Aufklärung der Zusammensetzung der reaktiven <i>TriphosNickel</i> <sup>0</sup> -Spezies <b>II</b>    | 192        |
| 4.2.4       | Untersuchungen zur Stabilisierung der reaktiven <i>TriphosNickel</i> <sup>0</sup> -Spezies <b>II</b> | 194        |
| 4.2.5       | Umsetzung von <b>II</b> mit Triphenylphosphan  | 196        |
| 4.2.6       | Umsetzung von <b>II</b> mit Triphenylarsan   | 209        |
| 4.2.7       | Umsetzung von <b>II</b> mit Cyclohexylisocyanid  | 220        |
| 4.2.8       | Umsetzung von <b>II</b> mit <sup>t</sup> Butylisocyanid  | 237        |
| 4.2.9       | Umsetzung von <b>II</b> mit Ethen  | 247        |
| 4.2.10      | Umsetzung von <b>II</b> mit Diphenyldisulfid   | 258        |
| 4.2.11      | Umsetzung von <b>II</b> mit Di- <sup>t</sup> butyldisulfid   | 268        |
| 4.2.12      | Umsetzung von <b>II</b> mit Diphenyldiselenid  | 276        |
| 4.2.13      | Bestimmung magnetischer Eigenschaften mit SQUID  | 287        |
| 4.2.13.1    | Grundlagen des molekularen Magnetismus   | 287        |
| 4.2.13.2    | Temperaturabhängige magnetische Messungen  | 291        |
| <b>5</b>    | <b>EXPERIMENTELLER TEIL</b>  | <b>297</b> |
| <b>5.1</b>  | <b>Arbeitstechnik und Geräte</b>   | <b>297</b> |
| <b>5.2</b>  | <b>Diphenylphosphan</b>  | <b>304</b> |
| <b>5.3</b>  | <b>1,1,1-Tris(methansulfonylmethyl)ethan (L2)</b>  | <b>305</b> |
| <b>5.4</b>  | <b>1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan (<i>Triphos</i>)</b>                                    | <b>307</b> |
| <b>5.5</b>  | <b>Allgemeine Methode zur Darstellung der reaktiven Spezies <b>I</b></b>                             | <b>309</b> |
| <b>5.6</b>  | <b>Allgemeine Methode zur Darstellung der reaktiven Spezies <b>II</b></b>                            | <b>310</b> |
| <b>5.7</b>  | <b>[1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan](dihydrido)(triphenylsilyl)-cobalt(III) (1)</b>        | <b>311</b> |
| <b>5.8</b>  | <b>[1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan](dihydrido)(triethylsilyl)-cobalt(III) (2)</b>         | <b>314</b> |
| <b>5.9</b>  | <b>Bis[1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan](μ-sulfido)dicobalt(I) (3)</b>                      | <b>316</b> |
| <b>5.10</b> | <b>[1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan](phenylselenido)cobalt(I) (4)</b>                      | <b>319</b> |
| <b>5.11</b> | <b>[1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan](<sup>t</sup>butylsulfido)cobalt(I) (5)</b>            | <b>322</b> |
| <b>5.12</b> | <b>[1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan](phenylsulfido)cobalt(I) (6)</b>                       | <b>324</b> |

---

|      |   |     |
|------|---|-----|
| 5.13 | (Triphenylphosphan)[1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan]-<br>nickel(0) (7)        | 327 |
| 5.14 | (Triphenylarsan)[1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan]nickel(0) (8)                | 330 |
| 5.15 | (Cyclohexylisocyanid)[1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan]-<br>nickel(0) (9)      | 333 |
| 5.16 | ( <sup>t</sup> Butylisocyanid)[1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan]nickel(0) (10) | 336 |
| 5.17 | (Ethen)[1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan]nickel(0) (11)                        | 339 |
| 5.18 | [1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan](phenylsulfido)nickel(I) (12)                | 342 |
| 5.19 | [1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan]( <sup>t</sup> butylsulfido)nickel(I) (13)   | 345 |
| 5.20 | [1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan](phenylselenido)nickel(I) (14)               | 348 |
| 6    | LITERATUR   | 351 |

**Liste der verwendeten Abkürzungen:**

|                   |  |
|-------------------|--|
| acac              | Acetylacetonat   |
| Ar                | Aryl   |
| arom.             | aromatisch   |
| AsPh <sub>3</sub> | Triphenylarsan   |
| $\chi$            | magnetische Suszeptibilität  |
| CDT               | Cyclododeca-1,5,9-trien  |
| cHex              | Cyclohexyl   |
| COD               | Cycloocta-1,4-dien   |
| CV                | Cyclovoltammetrie  |
|                   | $E_{1/2}^{Ox}$ = Halbstufenpotential [mV]                          |
|                   | $E^{Ox}$ , $E^{Red}$ = Peakpotential Oxidation bzw. Reduktion [mV] |
| dba               | Dibenzylidenaceton   |
| dppe              | 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan                                   |
| DME               | 1,2-Dimethoxyethan   |
| DSC               | Differential scanning coulometry;<br>Differenz-Thermo-Analyse      |
| E                 | Element  |
| EPR               | Electron Paramagnetic Resonance                                    |
|                   | $g$ = g-Faktor $A$ = Hyperfeinkopplungskonstante [G]               |
|                   | $G$ = Gauss  |
| Et                | Ethyl  |
| Et <sub>2</sub> O | Diethylether   |
| FAB <sup>+</sup>  | Fast Atom Bombardement; positiver Modus                            |
|                   | $M^+$ = Molekülion-Peak [m/z]                                      |
| HMBC              | Heteronuclear Multiple Bond Correlation                            |
| HSQC              | Hetero Single Quantum Correlation                                  |
| HRMS              | High Resolution Mass Spectrometry                                  |
| IR                | Infrarot-Spektroskopie   |
|                   | $\tilde{\nu}$ = Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]                     |
| L                 | Ligand   |

---

|                    |   |
|--------------------|---|
| $\mu_{\text{eff}}$ | effektives magnetisches Moment  |
| Mg*                | aktiviertes Magnesium   |
| min.               | Minuten   |
| mmu                | milli mass unit; Millimassen Einheit  |
| m                  | meta  |
| MS                 | Mass Spectrometry; Massenspektrometrie  |
| NIBEOL             | 4-Nitrobenzylalkohol  |
| NMR                | Nuclear Magnetic Resonance, Kernresonanzspektroskopie<br>$\delta$ = chemische Verschiebung [ppm]<br>Benennung der Phenyl-C-Atome von <i>Triphos</i> :<br>$C_i$ = ipso-C $C_o$ = ortho-C<br>$C_m$ = meta-C $C_p$ = para-C                              |
| PE 40/60           | Petrolether (Siedebereich 40-60 °C)   |
| Ph                 | Phenyl  |
| R                  | organischer Substituent   |
| SCE                | Saturated Calomel Electrode   |
| THF                | Tetrahydrofuran   |
| TG                 | Thermogravimetrie   |
| <i>Triphos</i>     | 1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan   |
| <i>t</i>           | tertiär   |
| UV-VIS             | UV-VIS-Spektroskopie<br>$\lambda$ = Wellenlänge [nm]    HWB = Halbwertsbreite [ $\text{cm}^{-1}$ ]<br>$\epsilon$ = molarer Extinktionskoeffizient [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]<br>LF = Ligandenfeld    IL = Intra-Ligand<br>CT = Charge-Transfer |

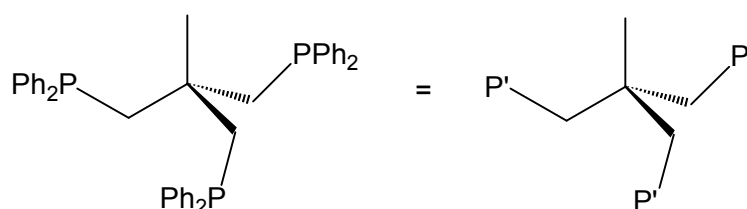


# 1 Einleitung

Der Fortschritt der Koordinationschemie bringt eine Vielzahl neuer Komplexverbindungen, Substanzklassen und Synthesestrategien hervor. Dabei treten in den aktuellen Trends koordinationschemischer Forschung immer mehr Bezüge zu Nachbardisziplinen in den Vordergrund, was die Koordinationschemie zu einer interdisziplinären Wissenschaft macht, die auf das gesamte Spektrum naturwissenschaftlicher Methoden zurückgreift.

Das akademische Interesse an der Aufklärung der Struktur und den Eigenschaften von Komplexverbindungen spielt - neben wirtschaftlichen Belangen wie Anwendbarkeit und Effizienz - eine wichtige Rolle. Die Kenntnis über die chemischen Eigenschaften von Komplexen und deren Reaktivität inspiriert möglicherweise die Weiterentwicklung bestehender Synthesemethoden und könnte zur Erschließung neuer Substanzklassen führen.

Die Reaktivität und die Eigenschaften von Komplexverbindungen können durch die am Metall koordinierten Liganden beeinflusst werden. Eine wichtige Substanzklasse stellen tertiäre Phosphanliganden dar, die in der modernen anorganischen Chemie vielfach als Donorliganden Verwendung finden.<sup>[1,2,3]</sup> Neben einzähligen Phosphanen haben insbesondere mehrzählige Phosphanliganden wie die tripodale Verbindung *Triphos*<sup>[4]</sup>,  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ , und seine in großer Zahl zugänglichen Derivate<sup>[5]</sup> eine bedeutende Rolle erlangt.



Als chelatisierende Liganden erhöhen sie die Stabilität von Koordinationsverbindungen und erlauben es zudem, durch Variation der Substituenten am Phosphor, die elektronischen und sterischen Verhältnisse am Metall zu beeinflussen.

*Triphos* verleiht den Metallatomen in *Triphos*Metall-Templaten eine besondere Koordinationsfähigkeit und ermöglicht die Stabilisierung ungewöhnlicher Fragmente in Form komplexierter Liganden in *Triphos*Metall-Komplexen. Diese Fähigkeit beruht hauptsächlich auf der speziellen Geometrie des *Triphos*-Liganden, der einerseits in facialer Weise an das Metall bindet, auf der anderen Seite jedoch nicht in der Lage ist, das Metall abzusättigen. Diese Tatsache macht die Suche nach einem *Triphos*Metall-Komplex, welcher einen sehr schwach koordinierten Coliganden enthält, zu einem lohnenden Syntheseziel. In einem solchen Komplex könnte der Coligand nahezu beliebig ausgetauscht werden, so dass sich damit ein einfacher, rationaler Zugang zu einer breiten Klasse von *Triphos*Metall-Komplexen ergäbe.

Es war mehrfach beobachtet worden, dass bei der Reduktion eines Gemisches aus *Triphos* und  $\text{CoCl}_2$  in THF eine sehr reaktive, paramagnetische Substanz entsteht, die so reagiert, wie es für das koordinativ ungesättigte Templat  $[\text{TriphosCo}^0]$  erwartet würde. Obgleich die Isolierung und Charakterisierung der Substanz nicht gelingt, sprechen die gebildeten Produkte ihrer Umsetzungen mit unterschiedlichsten Substraten für ihre Formulierung als  $[\text{TriphosCo}^0]$ . Diese Hypothese durch weitere Experimente zu stützen und mit der Untersuchung der Reaktivität des Templats  $[\text{TriphosCo}^0]$  zu belegen, war ein Ziel dieser Arbeit. Die entsprechenden Experimente werden im ersten Teil der Arbeit beschrieben.

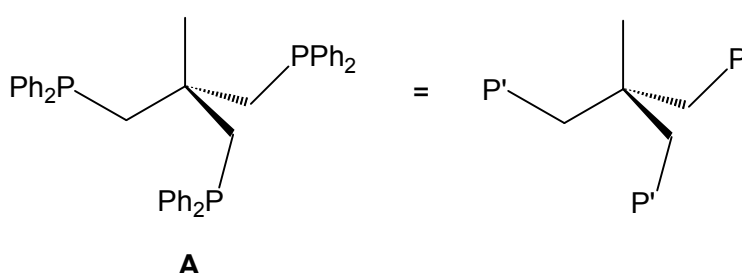
Die besondere Reaktivität des  $[\text{TriphosCo}^0]$ -Templats war Anreiz, das zur Darstellung von *Triphos*Cobalt-Komplexen entwickelte Synthesekonzept auf Nickel zu übertragen. Dabei bestand die Hoffnung, eine entsprechende Spezies  $[\text{TriphosNi}^0]$  mittels NMR-spektroskopischer Methoden charakterisieren zu können, was beim Templat  $[\text{TriphosCo}^0]$  – aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften – nicht möglich gewesen war. Diese Untersuchungen sind Inhalt des zweiten Teils der Arbeit.



## 2 Kenntnisstand und Aufgabenstellung

### 2.1 *Triphos*Metall-Komplexe

Der erstmals im Jahre 1962 von *Watson* synthetisierte chelatisierende Ligand 1,1,1-Tris(diphenylphosphanomethyl)ethan (*Triphos*)<sup>[4]</sup> (**Abbildung 2.1**) ist ein bekannter Vertreter der großen Zahl an tripodalen Liganden, die während der letzten Jahrzehnte von ihm abgeleitet werden konnten.<sup>[5]</sup>



**Abbildung 2.1:** 1,1,1-Tris(diphenylphosphanomethyl)ethan (*Triphos*) (**A**).

Die Besonderheiten des tripodalen, multidentaten Liganden-Systems führen zu dessen interessanten komplexchemischem Verhalten und verursachen Eigenschaften, die sich als vorteilhaft bei der Verwendung von *Triphos* verglichen mit entsprechenden einzähnigen Liganden erwiesen haben.<sup>[6]</sup>

*Triphos* besitzt hervorragende Voraussetzungen zur Bildung stabiler Metall-Ligand-Bindungen:  $\sigma$ -Hinbindung durch freie Elektronenpaare am Phosphor-Atom und  $\pi$ -Rückbindung in  $\sigma^*$ -Akzeptororbitale des tertiären Phosphanliganden. Zusätzlich verstärkt die Verwendung von Arylsubstituenten am Phosphoratom dessen Donoreigenschaften und bewirkt damit eine weitere Stabilisierung von *Triphos*Metall-Komplexen.

Die Komplexbildung von *Triphos* an Metallionen führt zur Erhöhung der Elektronendichte am Metall und bewirkt damit die Steigerung der nukleophilen Eigenschaften des koordinierten Metallatoms.

Das Neopentan-Rückgrat des Liganden bildet zusammen mit dem Metall eine konformativ fixierte Grundstruktur (Metallaphosphabicyclooctan) mit facialer Koordination des *Triphos*-Liganden. Die von *Triphos* besetzte Seite ist somit vollständig abgeschirmt, es verbleiben aber bis zu drei Koordinationsstellen, die von mono- oder multidentaten Liganden besetzt werden können. Die Gestalt des verbleibenden Koordinationsraums wird durch die an Phosphor gebundenen Substituenten bestimmt. Durch Austausch der variabel einführbaren organischen Gruppen am Phosphoratom kann die Form und Größe dieses dem tripodalen Liganden gegenüberliegenden Bereichs verändert werden.

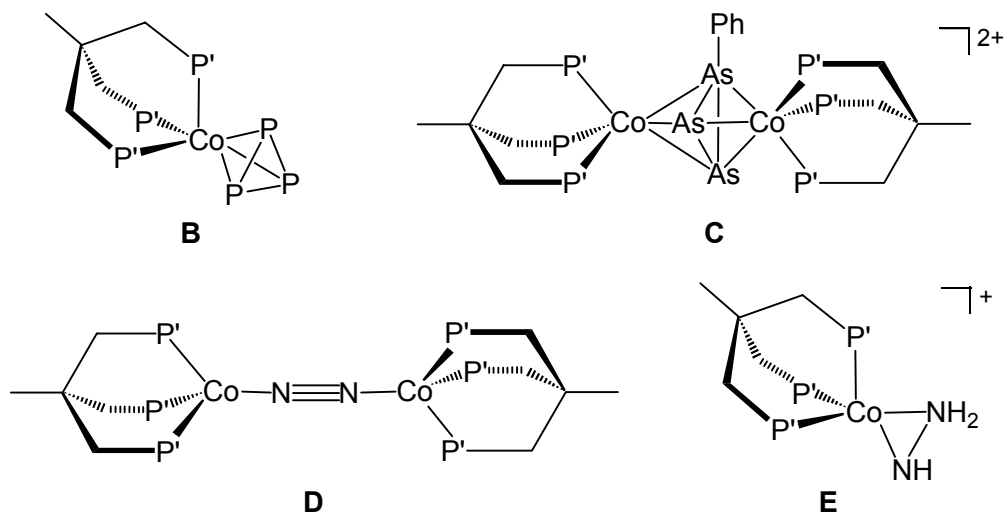
Mit diesen Voraussetzungen sind in den letzten Jahrzehnten eine große Zahl von *Triphos*-Metall-Komplexen dargestellt und beschrieben worden. *Triphos* bildet stabile Komplexe mit allen Metallen der ersten Übergangsmetallreihe mit Ausnahme von Scandium und Zink.<sup>[7,8]</sup> Hinsichtlich der katalytischen Aktivität von *Triphos*-Metall-Komplexen wurden vor allem die Übergangsmetalle Ruthenium<sup>[9]</sup> und Rhodium<sup>[10]</sup> sowie Iridium<sup>[11]</sup> untersucht. Mitunter war es sogar möglich, auftretende reaktive Zwischenstufen zu stabilisieren, so dass deren eingehende Untersuchung ermöglicht wurde.<sup>[10]</sup>

### 2.1.1 Komplexe von *Triphos* mit Cobalt und Nickel

Das hinsichtlich der Komplexierungseigenschaften von *Triphos* am intensivsten untersuchte Übergangsmetall ist Cobalt. Hierbei konnten stabile Verbindungen in allen formal denkbaren Oxidationsstufen von Cobalt<sup>0</sup> bis Cobalt<sup>III</sup> beschrieben werden. Übergangsmetallverbindungen von *Triphos* mit Cobalt in der Oxidationsstufe +II bzw. +III sind zahlreich bekannt,<sup>[12,13]</sup> wohingegen die systematische Untersuchung niedervalenter *Triphos*-Cobalt-Komplexe erst in den letzten Jahren erfolgte.<sup>[14,15]</sup>

Unter diesen Koordinationsverbindungen befinden sich einige, welche die speziellen Komplexierungseigenschaften von *Triphos* und die besondere Koordinationschemie des *Triphos*-Cobalt-Templats in Form ungewöhnlicher *Triphos*-Cobalt-Komplexe

wiederspiegeln, die mit keinem vergleichbaren Ligand-Metall-System erhalten werden können (**Abbildung 2.2**).<sup>[16]</sup>



**Abbildung 2.2:** Das *Triphos*Cobalt-Templat stabilisiert Koordinationsverbindungen, die ungewöhnliche Coliganden enthalten.

Stabile Komplexe mit *Triphos* und Nickel sind in der Literatur in vergleichsweise geringer Zahl beschrieben. Nickel liegt in den üblicherweise verwendeten wasserfreien und -haltigen Nickelsalzen in der Oxidationsstufe +II vor.<sup>[55]</sup> Demzufolge enthält ein Großteil der bekannten Koordinationsverbindungen des Nickels das Zentralmetall in dieser Oxidationsstufe. Daneben sind auch einige Metallkomplexe bekannt, die Nickel in der Oxidationsstufe 0 enthalten, was die relative Stabilität eines Metallkomplexes mit  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration belegt.<sup>[55]</sup>

Die Reaktivität von Platin<sup>0</sup>-Systemen ist im Gegensatz zu der von Palladium<sup>0</sup>- oder Nickel<sup>0</sup> ausführlich untersucht worden. Dies liegt daran, dass die Startverbindungen oder Produkte, in denen Platin<sup>0</sup>-Spezies vorliegen, stabil bezüglich Zersetzung und nicht luftempfindlich sind. Die bei der Oxidation mit Luftsauerstoff entstehenden Primäraddukte an Platin<sup>0</sup>-Komplexe mit Phosphanliganden sind thermodynamisch relativ stabil, die entsprechenden Nickel-Spezies zersetzen sich bereits bei Temperaturen über  $-40^{\circ}\text{C}$  unter Bildung von Phosphanoxiden.<sup>[17]</sup>

Es sind nur wenige strukturelle Beispiele stabiler Nickelkomplexe mit Nickel in den weiteren denkbaren Oxidationszuständen +I, +III und +IV bekannt, sind diese doch hochreaktiv hinsichtlich der Oxidation bzw. Reduktion einer Vielzahl organischer Substrate. Insbesondere Komplexe, die Nickel in der Oxidationsstufe +I enthalten, neigen in Lösung zu Disproportionierungsreaktionen.

Zur Stabilisierung niedervalenter Nickelkomplexe in der Oxidationsstufe +I und 0 hat sich die Verwendung von Liganden mit weichen Donoren bewährt, die durch  $\pi$ -Rückbindung in antibindende Orbitale diese elektronenreichen Metallatome stabilisieren. Aus diesem Grund enthalten die meisten stabilen Nickel<sup>I</sup>-Komplexe  $\pi$ -Akzeptorliganden wie z.B. CO oder Liganden, die von tertiären Phosphanen oder Arsanen abgeleitet werden.<sup>[18]</sup>

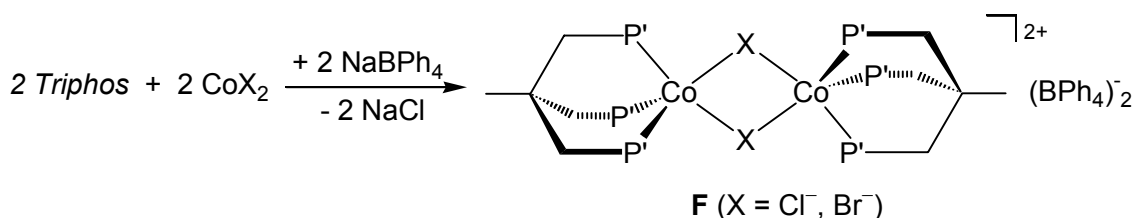
Die bisher beschriebenen *Triphos*Nickel<sup>I</sup>-Verbindungen besitzen ein verzerrt-tetraedrisch koordiniertes Nickelatom und sind isostrukturell zu den analogen *Triphos*Cobalt<sup>I</sup>-Komplexen.<sup>[55]</sup> Eine entsprechende Methode zur selektiven und systematischen Darstellung niedervalenter *Triphos*Nickel-Komplexe, die beim *Triphos*Cobalt-Templat entwickelt worden ist, ist bisher nicht bekannt.

### 2.1.2 Die Chemie des *Triphos*Cobalt-Templats

An einigen Beispielen konnte gezeigt werden, dass mit Hilfe des *Triphos*Cobalt-Systems Koordinationsverbindungen zugänglich sind, die mit keiner vergleichbaren [L<sub>3</sub>Co]-Einheit erhalten werden können (siehe **Abbildung 2.2**).<sup>[16]</sup>

Die Möglichkeit der Darstellung von Derivaten des *Triphos*Cobalt-Templats wird durch die Tatsache beschränkt, dass Cobalt in üblichen Startverbindungen wie wasserhaltigen Cobaltsalzen in der Oxidationsstufe +II enthalten ist und der standardmäßige Zugang zur *Triphos*Cobalt-Chemie in der Zugabe von *Triphos* und weiterer potentieller Liganden zum anorganischen Cobaltsalz liegt. Bei der Verwendung sowohl wasserfreier wie auch wasserhaltiger Cobaltsalze in Gegenwart schwach koordinierender Anionen

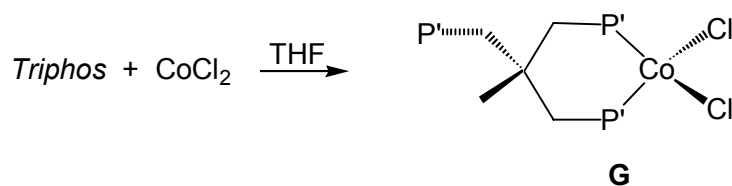
bilden sich bevorzugt fünffach koordinierte, dinukleare Komplexe des Typs  $[(TriphosCoX)_2]^{2+}$  ( $X = Cl^-$ ,  $Br^-$ ) (**F**) (siehe **Schema 2.1**) <sup>[12c,14b]</sup>.



**Schema 2.1:** Darstellung fünffach koordinierter, dinuklearer Komplexe des Typs  $[(TriphosCoX)_2]^{2+}$  (**F**). <sup>[12c,14b]</sup>

Der Einsatz wasserhaltiger Cobaltsalze in der Synthese von *Triphos*Cobalt-Komplexen schließt die Verwendung stark basischer und hydrolyseempfindlicher Substrate aus. Unter diesen Bedingungen bildet sich ein zu **F** analoger, dinuklearer Komplex in dem die Metallionen über zwei Hydroxidionen verbrückt sind.

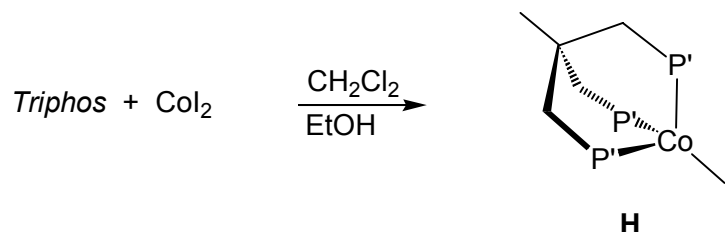
Lösungen von wasserfreiem  $CoCl_2$  mit *Triphos* in THF enthalten vierfach koordiniertes, mononukleares  $[TriphosCoCl_2]$  (**G**), in dem *Triphos* nur mit zwei seiner Diphenylphosphan-Einheiten in bidentater Weise an das Metall bindet (**Schema 2.2**). <sup>[14b]</sup>



**Schema 2.2:** Suspensiert man wasserfreies  $CoCl_2$  mit *Triphos* in THF, erhält man  $[TriphosCoCl_2]$  (**G**).

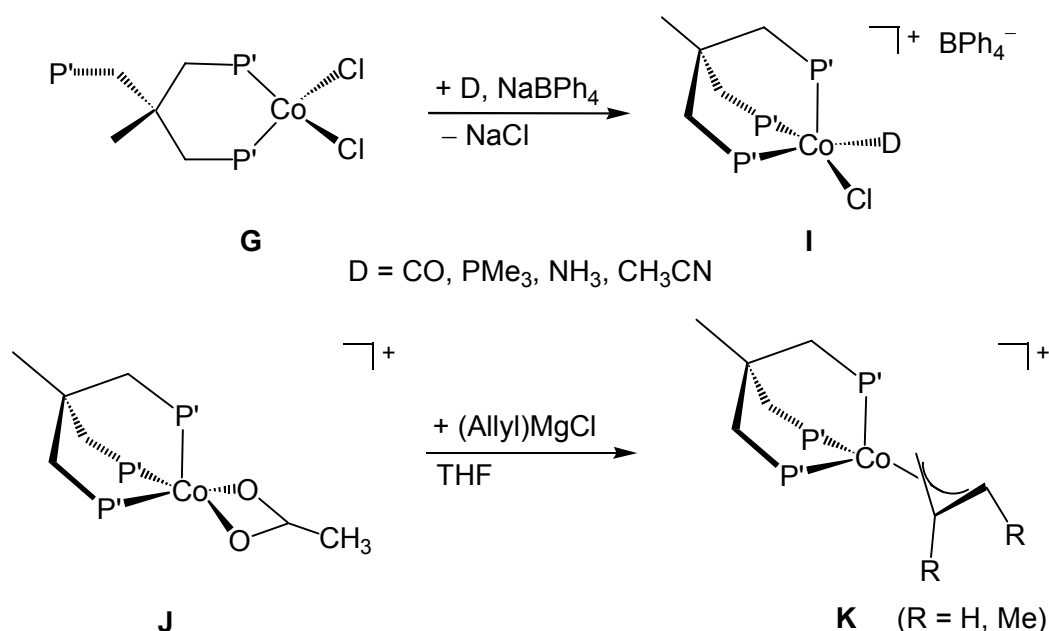
Nur unter bestimmten Bedingungen - d.h. bei der Anwesenheit leicht oxidier- bzw. reduzierbarer Liganden wie z.B. Iodid (siehe **Schema 2.3**) - führt ein Elektronenaustausch zwischen dem *Triphos*Metall-Templat und dem redox-labilen Coliganden zur Bildung von *Triphos*Cobalt<sup>I</sup>-Verbindungen z.B.

$[\text{TriphosCo}^{\text{I}}\text{I}]^{[14\text{a}]}$  (**H**) (Schema 2.3) oder *TriphosCobalt*<sup>III</sup>-Komplexen wie z.B.  $[\text{TriphosCo}^{\text{III}}(\text{catechol})]^+$ . [13c,e-f]



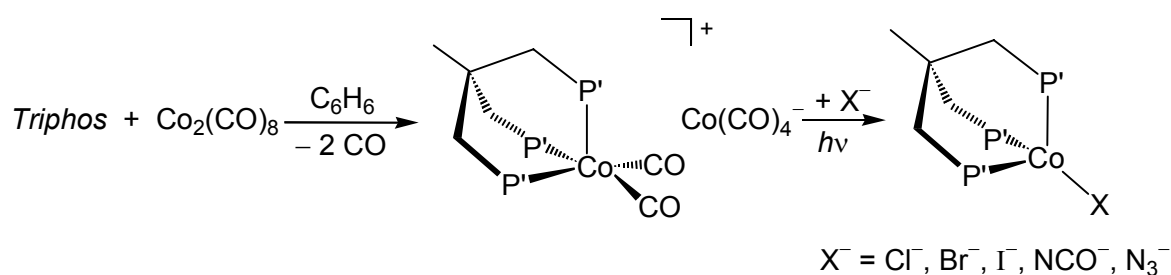
**Schema 2.3:** Darstellung von  $[\text{TriphosCoI}]$  (**H**). [14a]

Über den selektiven Austausch der Liganden in Koordinationsverbindungen wie  $[\text{TriphosCo}^{\text{II}}\text{L}_2]^{n+}$ ,  $[\text{TriphosCo}^{\text{I}}\text{L}_2]^+$  oder  $[\text{TriphosCo}^{\text{I}}\text{L}]$  ist nur wenig bekannt. Die Substitution eines Chlorid-Liganden in  $[\text{TriphosCoCl}_2]^{[12\text{c},14\text{b}]}$  (**G**) mit neutralen Donorliganden [14b,k] und der Austausch des Acetatliganden in  $[\text{TriphosCo}^{\text{II}}(\text{acetat})]^+$  (**J**) durch Allylanionen [12a] unter Bildung von  $[\text{TriphosCoCl}(\text{D})]^+$  (**I**) bzw.  $[\text{TriphosCo}(\eta^3\text{-Allyl})]^+$  (**K**) sind die einzigen Beispiele selektiver Substitutionsreaktionen am *TriphosCobalt*<sup>II</sup>-Templat. (Schema 2.4)



**Schema 2.4:** Selektive Substitutionsreaktionen am  $[\text{TriphosCo}^{\text{II}}\text{L}_2]^{n+}$ -Templat mit neutralen Donoren D (oben) und anionischen Allyl-Liganden (unten).

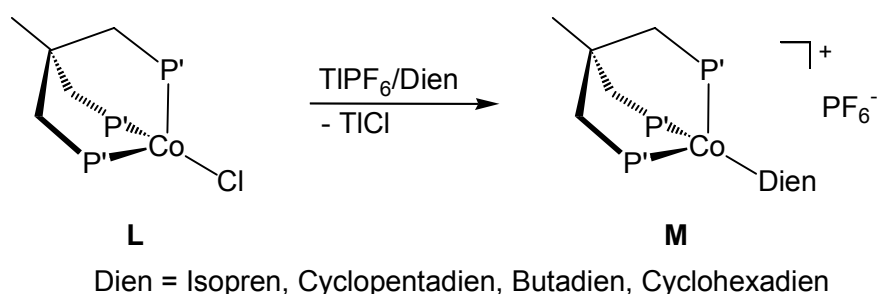
Der Austausch von Carbonyl-Liganden in *Triphos*Cobalt<sup>I</sup>-Verbindungen ist intensiv von *Ellermann et al.* untersucht worden. Die Carbonylgruppen in  $[\text{TriphosCo}(\text{CO})_2]^+$ , welches durch Valenzdisproportionierung von  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  in Gegenwart von *Triphos* entsteht, sind unter photolytischen Bedingungen gegen Halogenide und Pseudohalogenide substituierbar, wobei sich die zu **H** analogen *Triphos*Cobalt<sup>I</sup>-Komplexe  $[\text{TriphosCoX}]$  ( $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NCO}^-, \text{N}_3^-$ ) (**Schema 2.5**) bilden. <sup>[14c,d]</sup>



**Schema 2.5:** Darstellung von Halogenid- und Pseudohalogenid-Komplexen des Typs  $[\text{TriphosCoX}]$  ( $X^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NCO}^-, \text{N}_3^-$ ). <sup>[14c,d]</sup>

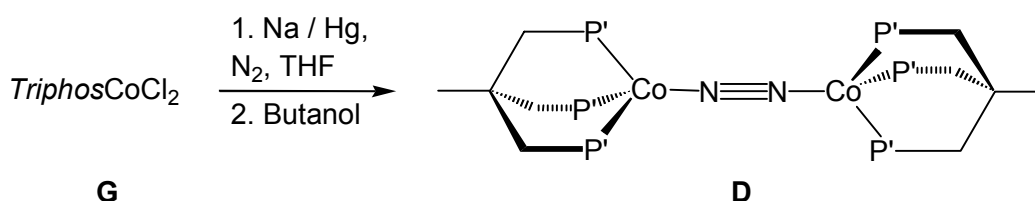
## 2.2 *Triphos*Cobalt-Komplexe in niedrigen Oxidationsstufen

Die Entwicklung eines systematischen Zugangs zur Chemie des *Triphos*Cobalt<sup>I</sup>-Templats durch die selektive Substitution des Chlorid-Liganden in [*Triphos*CoCl] (**L**) mit side-on gebundenen  $\pi$ -Liganden gelang in der Arbeitsgruppe Huttner.<sup>[14j,k,l]</sup> Die Behandlung einer Lösung von [*Triphos*CoCl<sub>2</sub>] (**G**) in THF mit aktiviertem Zinkpulver führt selektiv zur Bildung von [*Triphos*CoCl]<sup>[14b]</sup> (**L**), welches nach Enthalo-genierung mit TlPF<sub>6</sub> den allgemeinen Zugang zu Komplexen des Typs [*Triphos*Co( $\eta^4$ -Dien)]<sup>+</sup> (**M**) eröffnet (**Schema 2.6**).<sup>[14j,k,l]</sup>



**Schema 2.6:** Darstellung von [*Triphos*Co( $\eta^4$ -Dien)]<sup>+</sup> (**M**) ausgehend von [*Triphos*CoCl] (**L**).

Die Substitution beider Chlorid-Liganden in [*Triphos*CoCl<sub>2</sub>] (**G**) gelingt auf die von *Cecconi et al.* beschriebene Weise. Nach Zugabe von Na/Hg zu einer Lösung von [*Triphos*CoCl<sub>2</sub>] (**G**) erhält er unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre eine dunkelbraune Lösung, aus der er durch Zugabe von Butanol den dinuklearen Komplex [(*Triphos*Co)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)] (**D**) isolieren kann. Diese Verbindung stellt den einzigen bisher vollständig charakterisierten *Triphos*Cobalt-Komplex dar, der Cobalt in der Oxidationsstufe Null enthält (**Schema 2.7**).<sup>[15]</sup>

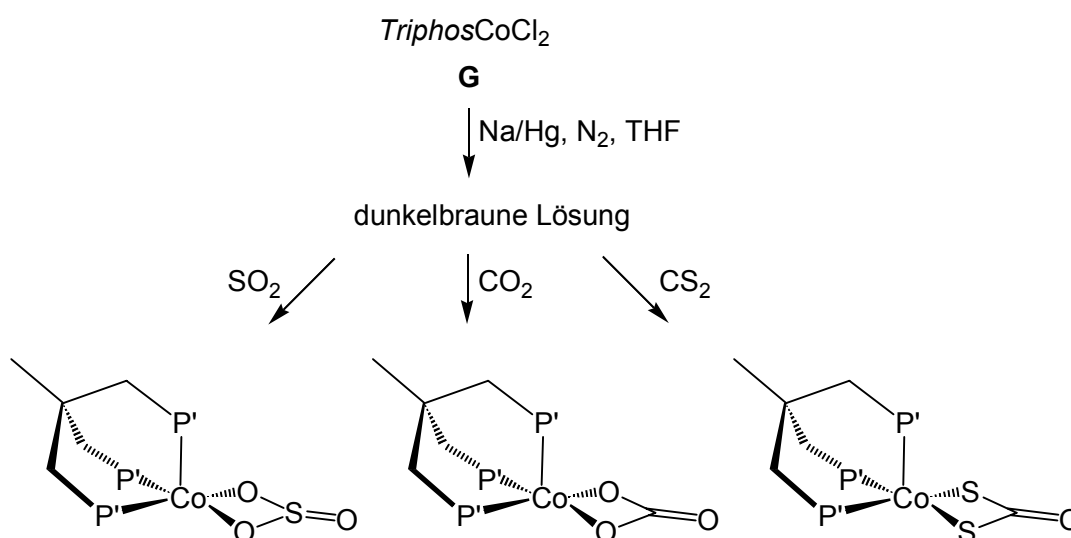


**Schema 2.7:** Darstellung von [(*Triphos*Cobalt)<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>)] (**D**) nach *Cecconi et al.*.<sup>[15]</sup>



Entgegen der Erwartung erweist sich  $[(\text{TriphosCo})_2(\text{N}_2)]$  (**D**) aber als nicht geeignete Vorstufe zur Darstellung anderer niedervalenter Derivate des *Triphos*Cobalt-Templats. <sup>[15b]</sup>

*Cecconi et al.* stellten fest, dass nur die dunkelbraune Lösung, aus welcher  $[(\text{TriphosCo})_2(\text{N}_2)]$  (**D**) erhältlich ist, die in **Schema 2.8** vorgestellte Reaktivität gegenüber  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$  und  $\text{SO}_2$  zeigt. Lösungen, die ausschließlich  $[(\text{TriphosCo})_2(\text{N}_2)]$  (**D**) enthalten, sind unter identischen Bedingungen unreaktiv gegenüber dem jeweils eingesetzten Substrat. <sup>[15b]</sup>



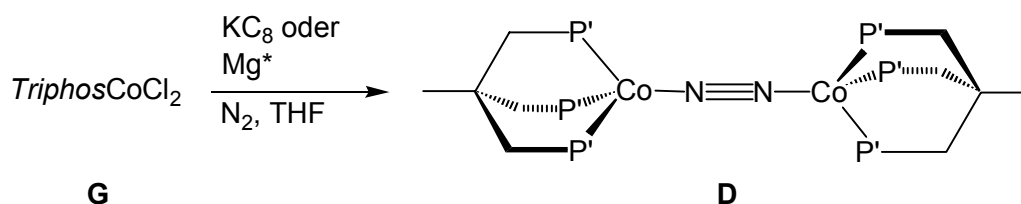
**Schema 2.8:** Die Reaktivität der dunkelbraunen Lösung gegenüber  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CS}_2$  wird auf die Anwesenheit einer unbekannt sauerstoffhaltigen Zwischenstufe zurückgeführt, die bei der Reduktion von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) mit  $\text{Na/Hg}$  in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gebildet wird. <sup>[15b]</sup>

Die in **Schema 2.8** gezeigten Produkte enthalten das eingesetzte Substrat jeweils in oxidierter Form. Dies wurde auf die Anwesenheit von Sauerstoff- oder Feuchtigkeitsresten im Reaktionsgemisch und die Bildung einer sauerstoffhaltigen Zwischenstufe zurückgeführt. Die beschriebene Reaktivität der dunkelbraunen Lösung und die Existenz von  $[(\text{TriphosCo})_2(\text{N}_2)]$  (**D**) wurden als Hinweis auf das Vorhandensein einer hochreaktiven Spezies interpretiert, die bei der Reduktion des Metalls in  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) mit  $\text{Na/Hg}$  in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre gebildet wird. Die Zusammensetzung dieser Spezies blieb jedoch ungeklärt. <sup>[15b]</sup>

Werden die in **Schema 2.7** und **Schema 2.8** gezeigten Reaktionen unter identischen Bedingungen jedoch unter Argonatmosphäre durchgeführt, können keine analytisch definierbaren Reaktionsprodukte erhalten werden. <sup>[15b]</sup>

In der Arbeitsgruppe *Huttner* wurde die Reduktion von Lösungen von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) mit Kaliumgraphitit ( $\text{KC}_8$ ) bzw. aktiviertem Magnesium unter striktem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit unter Stickstoff <sup>[19]</sup> - wie auch unter Argon-Schutzgasatmosphäre <sup>[19,20]</sup> durchgeführt und untersucht.

Die Interpretation der UV-VIS-spektroskopischen Daten zeigt, dass die Zugabe einer Lösung von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) in THF zu aktiviertem Magnesium oder Kaliumgraphitit ebenfalls zur Bildung von  $[(\text{TriphosCo})_2(\text{N}_2)]$  (**D**) führt, sofern die Reaktion in einer  $\text{N}_2$ -Atmosphäre durchgeführt wird (**Schema 2.9**). <sup>[19]</sup>

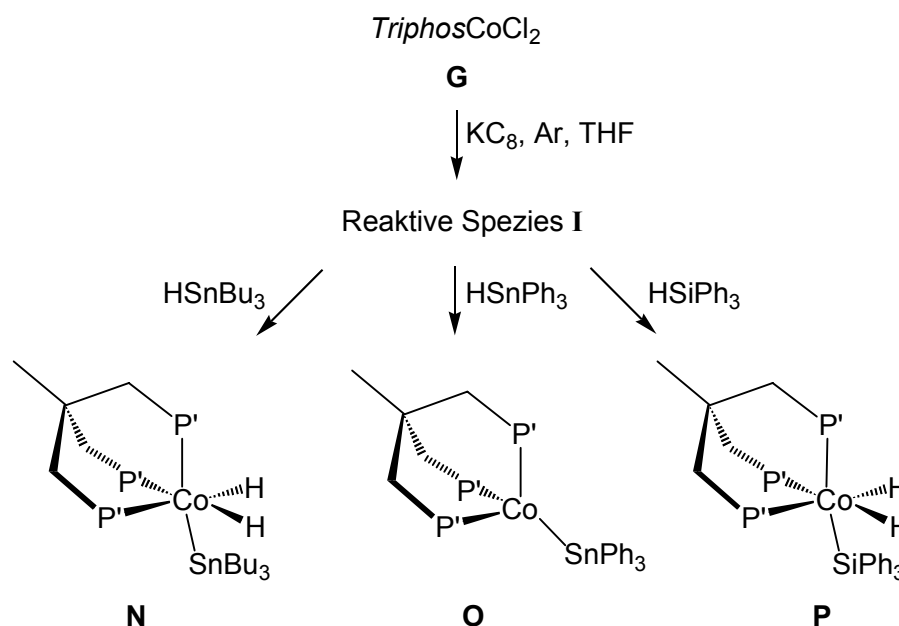


**Schema 2.9:** Die Reduktion von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) mit  $\text{KC}_8$  bzw. aktiviertem Magnesium ( $\text{Mg}^*$ ) in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre führt zur Bildung von  $[(\text{TriphosCo})_2(\text{N}_2)]$  (**D**).

Gleichzeitig ist in der dunkelbraunen Reaktionslösung eine weitere unbekannte Spezies vorhanden, die im UV-VIS-Spektrum eine charakteristische, starke Bande bei  $\lambda = 680 \text{ nm}$  verursacht. <sup>[19]</sup>

Wird die Reduktion von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) unter identischen Bedingungen, jedoch unter Argonatmosphäre durchgeführt, erhält man eine dunkelbraune Lösung deren UV-VIS-Spektrum die Anwesenheit ausschließlich dieser unbekanntes Spezies mit einem Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 650 \text{ nm}$  belegt. Die Isolierung bzw. Charakterisierung eines definierten Reaktionsprodukts aus dieser Lösung ist nicht möglich, sie ist lediglich unter Argonatmosphäre stabil und manipulierbar. <sup>[19,20]</sup>

In weiteren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die unbekannte Spezies, die durch Reduktion von  $[TriphosCoCl_2]$  (**G**) in THF mit Kaliumgraphit ( $KC_8$ ) unter Argonatmosphäre erzeugt wird, reaktiv gegenüber Substraten ist, die dazu neigen, oxidative Additionsreaktionen mit Metall-Templaten einzugehen. **Schema 2.10** zeigt eine Übersicht über die Darstellung der Komplexe **N**, **O** und **P** durch Erzeugung der reaktiven Spezies **I** und anschließende Umsetzung mit Substraten, die Zinn-Wasserstoff<sup>[19,20]</sup> und Silizium-Wasserstoff-Bindungen<sup>[20]</sup> enthalten.



**Schema 2.10:** Die Reduktion von  $[TriphosCoCl_2]$  (**G**) mit  $KC_8$  in Argonatmosphäre erzeugt eine reaktive Spezies **I**, die mit Substraten, in denen Sn-H- und Si-H-Bindungen enthalten sind, die stabilen Komplexe **N**, **O** und **P** bildet.

Bei Zugabe von Tri-<sup>n</sup>butylstannan zur reaktiven Spezies **I** bildet sich der sechsfach koordinierte Cobalt<sup>III</sup>-Komplex  $[TriphosCo(H)_2(SnBu_3)]$  (**N**) (**Schema 2.10**), die Bildung eines zu **O** analogen Cobalt<sup>I</sup>-Komplexes wird nicht beobachtet.<sup>[19,20]</sup> Umgekehrt wird nach der Umsetzung der reaktiven Spezies **I** mit Triphenylstannan ausschließlich der 16-Valenzelektronen-Komplex  $[TriphosCo(SnPh_3)]$  (**O**) (**Schema 2.10**) erhalten, welcher in einer Reaktion mit  $H_2$  zu dem zu **N** analogen Komplex  $[TriphosCo(H)_2(SnPh_3)]$  umgesetzt werden kann.<sup>[19]</sup>

In neueren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Lösungen des Typs **I** auch oxidative Additionsreaktionen mit Substraten eingehen, die Silizium-Wasserstoff Bindungen enthalten. Bei Verwendung von Triphenylsilan bildet sich der mit **N** vergleichbare sechsfach koordinierte Komplex  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**P**) (**Schema 2.10**).<sup>[20]</sup>

Die *Triphos*Cobalt-Komplexe **N**, **O** und **P** sind sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindliche Feststoffe, insbesondere die Dihydrido-Komplexe  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{ER}_3)]$  (E = Sn, Si; R = <sup>n</sup>Bu, Ph) und deren Lösungen erweisen sich als sehr instabil hinsichtlich einer irreversiblen Zersetzung, was deren Isolierung und Charakterisierung erschwert.<sup>[19,20]</sup> So konnten die analytischen Daten von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SnBu}_3)]$  (**N**) erst kürzlich mit der röntgenographischen Untersuchung des Festkörpers vervollständigt werden.<sup>[20]</sup> Die Darstellung bzw. Isolierung des analogen Dihydrido-Komplexes  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**P**) in analysenreiner Form gestaltet sich als ebenso schwierig. Die geringen Mengen, in denen die Substanz erhältlich ist, ermöglichten bisher nur den NMR-spektroskopischen Nachweis von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**P**); die vollständige Charakterisierung der Verbindung und die Beschreibung der Struktur im Festkörper war nicht möglich. Das geringe Ausmaß, in dem die Verbindung **P** zugänglich ist, wird dabei nicht ausschließlich mit der Instabilität des gebildeten Produktkomplexes bezüglich einer irreversiblen Reaktion mit Spuren von Sauerstoff oder Feuchtigkeit begründet. Offensichtlich haben die Bildung nicht näher charakterisierbarer Nebenprodukte und die gewählten Reaktionsbedingungen einen maßgeblichen Einfluss auf den Reaktionsverlauf.<sup>[20]</sup>

In Anbetracht der synthetischen Nützlichkeit von Lösungen des Typs **I** (**Schema 2.10**), ist das Interesse geweckt, Umsetzungen dieser Art systematisch mit weiteren Substraten zu untersuchen. Die in der Synthese auftretenden Nebenprodukte führen verständlicherweise zu Schwierigkeiten hinsichtlich der Bildung und Charakterisierung möglicher Reaktionsprodukte. Daher ist die Ermittlung der Faktoren, welche die Bildung von Nebenprodukten beeinflussen, ebenfalls von großem Interesse.

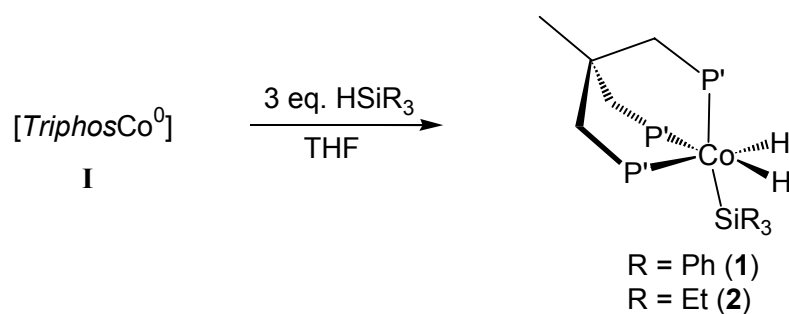


Die Untersuchung der paramagnetischen Reaktionslösung erweist sich als schwierig und die Aufklärung der Zusammensetzung von **I** ist nicht möglich. Als wertvolle analytische Methode steht die UV-VIS-Spektroskopie zur Verfügung. Sie erlaubt die Beobachtung der Reduktion von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  über  $[\text{TriphosCoCl}]$  zu  $[\text{TriphosCo}^0]$  **I**, dessen Bildung durch das Anwachsen einer intensiven Absorptionsbande bei  $\lambda = 650 \text{ nm}$  verfolgt werden kann.

Die  $\text{TriphosCobalt}^0$ -Spezies **I** kann nicht isoliert werden, auch die erhoffte Bildung eines isolier- und charakterisierbaren  $\text{TriphosCobalt}^0$ -Komplexes durch Stabilisierung von **I** mit neutralen Zwei-Elektronen-Donoren wird nicht beobachtet.

### Reaktivität der $\text{TriphosCobalt}^0$ -Spezies **I**

**I** ist hochreaktiv gegenüber Substraten, in welchen eine potentiell zur reduktiven Spaltung geeignete Bindung vorhanden ist. Als Substrate finden beispielsweise tertiäre Silane Verwendung, die in diesen Reaktionen zur Bildung der oktaedrischen  $\text{TriphosCobalt}^{\text{III}}$ -Komplexe **1** und **2** führen.



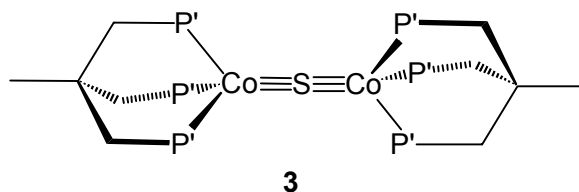
Die Beschreibung von **1** und **2** als monomere  $\text{TriphosCobalt}^{\text{III}}$ -Komplexe mit terminal gebundenen Hydrido-Liganden ist durch das Auftreten einer charakteristischen Absorption für die Co-H-Streckschwingung im IR-Spektrum belegt. Die diamagnetische Natur von **1** und **2** ermöglicht zudem deren NMR-spektroskopische Untersuchung, welche den spezifischen Nachweis terminal koordinierter Hydrido-Liganden durch die besonders starke Hochfeldverschiebung ihrer Signale erbringt.

Bei der Reinigung der Zielverbindungen **1** und **2** mittels Säulenchromatographie konnte in mehreren Fällen die Bildung eines weiteren Produkts nachgewiesen werden. In sehr geringen Ausbeuten wurden auf reproduzierbare Weise jeweils einige Kristalle dieser Verbindung erhalten. Röntgenstrukturanalytische Untersuchungen belegten das Vorliegen eines neutralen, zweikernigen *TriphosCobalt*-Komplexes [*TriphosCoXCoTriphos*], in welchem die Metallionen linear über einen Brückenliganden X verknüpft sind. Mit der Gegebenheit, dass Position bzw. Anzahl von Wasserstoffatomen mittels Röntgenstrukturanalyse nicht bestimmt werden können, musste zunächst ebenfalls in Betracht gezogen werden, dass an das Schweratom des Brückenliganden X, dessen Ordnungszahl im Bereich von 14 bis 17 liegen musste, ein oder mehrere Wasserstoffatome gebunden sind.

Die Identifizierung des verbrückenden Atoms bzw. Fragments basierte zunächst nur auf dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse und den Resultaten aus massenspektrometrischen Untersuchungen, wonach auf ein Molekulargewicht des Brückenliganden von 32 Masseneinheiten geschlossen werden konnte. Die erhaltenen Befunde ließen sich jedoch mit mehreren Strukturvorschlägen vereinbaren, in welchen verschiedene Elemente bzw. unterschiedliche Fragmente die Funktion des Brückenliganden einnehmen könnten. In Anbetracht der Tatsache, dass die Bildung des Komplexes in Umsetzungen von **I** mit Silanen beobachtet wurde, war es plausibel, dass es sich bei dem Brückenliganden um  $\text{SiH}_4$  handeln könnte. Die bei alleiniger Betrachtung der Massendifferenz naheliegende Vermutung, dass die beiden *TriphosCobalt*-Einheiten über ein Schwefelatom verknüpft sind, war zu diesem Zeitpunkt - in Ermangelung einer verständlichen Erklärung - nicht haltbar.

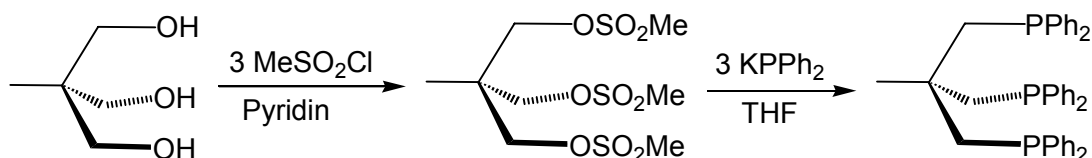
Eine weitergehende analytische Charakterisierung wurde durch die geringe Substanzmenge erschwert, in der die Verbindung nach den jeweiligen Umsetzungen isoliert werden konnte. Diese Konstellation war Anlass für eine große Zahl von Experimenten, welche die Klärung der Bedingungen und Faktoren zum Ziel hatte, die zur Bildung des fraglichen Komplexes führen. Auf systematische Weise können hiernach - nach dem Ausschlussprinzip - einige der denkbaren Strukturvorschläge

widerlegt werden. Ferner bestätigen die durchgeführten Experimente zweifelsfrei, dass es sich bei der in Frage stehenden Verbindung um **3** handelt.



Es konnte gezeigt werden, dass die Bildung von **3** auf die Reaktion von **I** mit DMSO zurückzuführen ist, das im verwendeten Liganden enthalten sein musste. DMSO wird als Lösungsmittel bei der Darstellung von *Triphos* verwendet und ist selbst in dem in analysenreiner Form vorliegenden Liganden offensichtlich in Spuren vorhanden. Ein Nachweis von DMSO war mit den gängigen analytischen Methoden (NMR, MS, GC-MS) jedoch nicht möglich.

Für die schlüssige Argumentation war es erforderlich, eine alternative Synthese von *Triphos* zu entwickeln, in der kein DMSO zum Einsatz kommen sollte. Die neue Syntheseroute führt über  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Me})_3$  als Zwischenprodukt, in welchem die Mesylat-Funktion als exzellente Abgangsgruppe die anschließende dreifache nukleophile Substitution gewährleistet. Die Darstellung von *Triphos* auf diese Weise gelingt in einer mit den Literaturwerten vergleichbaren Ausbeute von 70%.

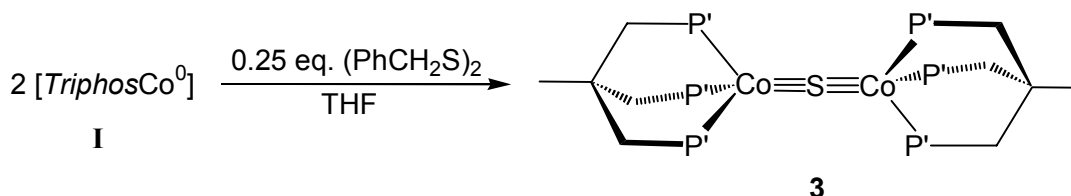


Die Vollständigkeit des letzten Syntheseschritts ist Voraussetzung einer einheitlichen Produktbildung und war bei der üblichen Darstellungsmethode von *Triphos* durch Umsetzung von  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$  mit Diphenylphosphid in siedendem DMSO - aufgrund der mit diesem Lösungsmittel möglichen, hohen Reaktionstemperaturen - sichergestellt.

Die Verfügbarkeit des auf diese Weise dargestellten Liganden bereite den Weg, die gezielte Darstellung von **3** systematisch verfolgen zu können. Dibenzyldisulfid erschien als geeignetes Substrat, denn die reduktive Spaltung der C-S-Bindung sollte infolge der

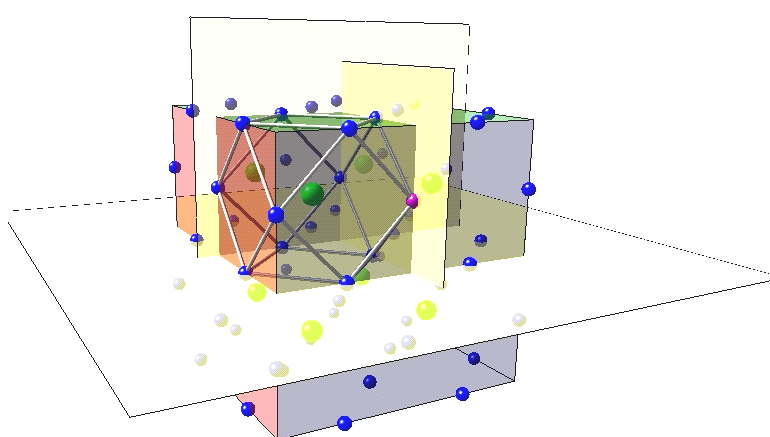


Bildung stabilisierter, benzylicher Spaltungsprodukte erleichtert sein. Dies bestätigt die nahezu quantitative Bildung von **3** bei der Umsetzung von **I** mit Dibenzyldisulfid.



Bei der röntgenographischen Untersuchung von **3**, die wiederholt als analytisches Werkzeug eingesetzt wurde, ergab sich, dass **3** in voneinander sehr verschiedenen Formen kristallisiert, je nachdem welches Lösungsmittel und welche Kristallisationsbedingungen eingesetzt werden.

Ein besonders interessantes Pseudopolymorph bildet sich bei der Kristallisation von **3**

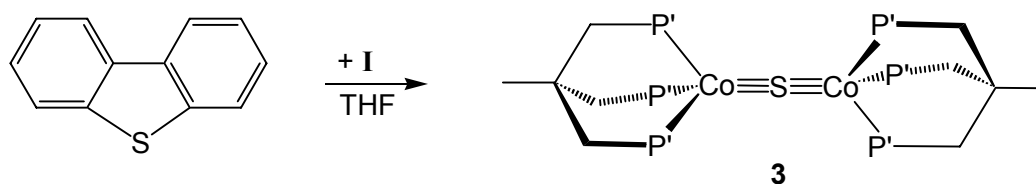


aus einer Lösung in DME.

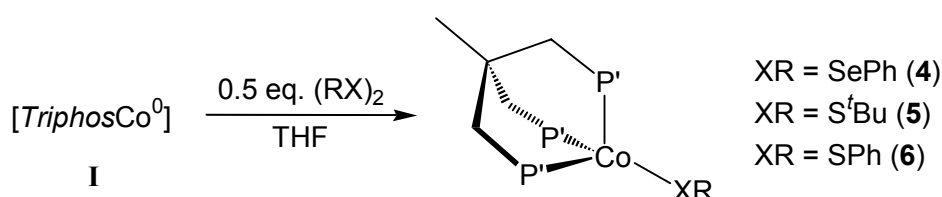
Es ist durch die kuboktaedrische Anordnung der DME-Solvatmoleküle (kleine Kugeln) um das Komplexmolekül (große Kugeln) gekennzeichnet und gehört der in der Molekülchemie sonst

kaum angetroffenen kubischen Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  an.

Die ausgeprägte Thiophilie von **I** wird in der Umsetzung mit Dibenzothiophen deutlich, welches -infolge der Aromatizität- als Modellverbindung für organische Schwefelverbindungen gilt, die sich einer Entschwefelung besonders widersetzen. Selbst gegenüber dieser Verbindung wirkt **I** als Entschwefelungsreagenz und abstrahiert das im Substrat gebundene Schwefelatom unter Bildung von **3**.



Hinweise auf den Mechanismus der Bildungsreaktion von **3** werden aus den Umsetzungen von **I** mit Diphenyldisulfid bzw. Di-<sup>t</sup>butyldisulfid und Diphenyldiselenid erhalten. Die Reaktionsführung kann derart gesteuert werden, dass selektiv die Schwefel-Schwefel- bzw. Selen-Selen-Bindung im Substrat gespalten wird. Das Spaltungsprodukt wird in komplexierter Form als Ligand der monomeren *Triphos*Cobalt<sup>I</sup>-Komplexe **4**, **5** und **6** stabilisiert.



**5** und **6** können als Modellverbindungen einer mutmaßlichen Zwischenstufe in der Bildungsreaktion von **3** angesehen werden. Das pseudotetraedrisch koordinierte Cobaltatom in **4**, **5** und **6** liegt formal in der Oxidationsstufe +I mit d<sup>8</sup>-Elektronenkonfiguration vor und besitzt demnach zwei ungepaarte Elektronen.

Die Charakterisierung der paramagnetischen Eigenschaften von **4**, **5** und **6** erfolgt mittels der *Methode nach Evans*. Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass das magnetische Moment der Komplexe infolge eines zusätzlichen Bahnmoments und Spin-Bahn-Kopplung etwas gegenüber dem Spin-only Wert vergrößert ist.

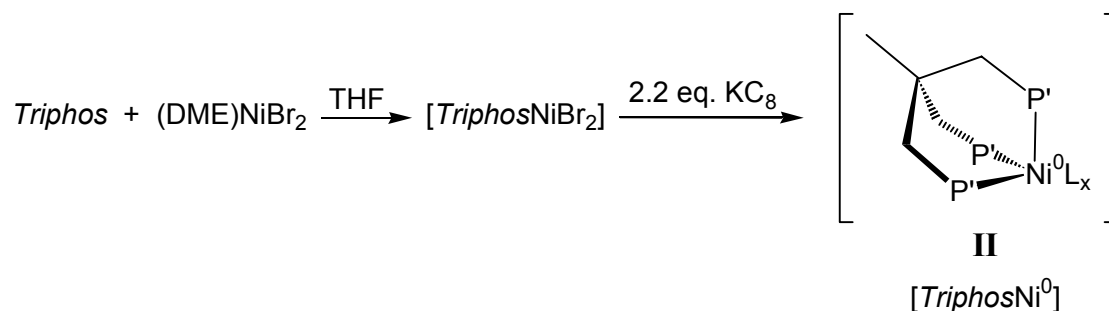
Die Untersuchung der elektrochemischen Eigenschaften macht die aufgrund der strukturellen Analogie zu erwartende Gleichartigkeit deutlich. Die Komplexe **4**, **5** und **6** sind in geeigneten Lösungsmitteln reversibel oxidierbar und die Lage des Halbstufenpotentials ist nahezu unabhängig von der Art des Coliganden.

### Erzeugung und Charakterisierung der *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies **II**

Da die Zusammensetzung von **I** nicht aufgeklärt werden konnte, wurden Experimente durchgeführt, die Aufschluss über die Existenz einer analogen *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies **II** erbringen sollten. Der formale Diamagnetismus eines Komplexes mit d<sup>10</sup>-Elektronenkonfiguration, wie er in **II** zu erwarten ist, würde die NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung ermöglichen, woraus Hinweise über

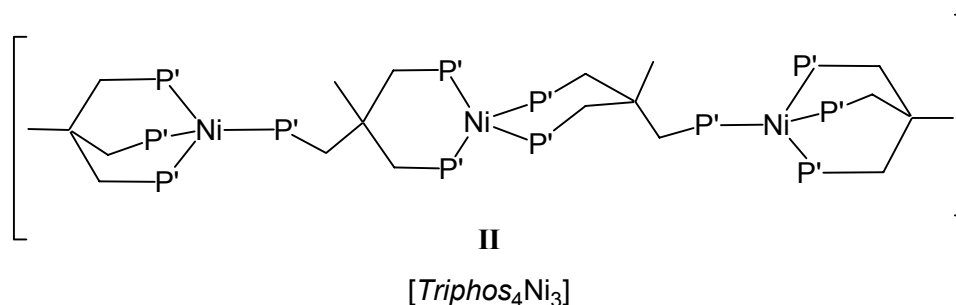
die Zusammensetzung von **II** zugänglich wären. Diese Ergebnisse könnten als Anhaltspunkte für die Formulierung der entsprechenden *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** verwendet werden.

Die Erzeugung von **II** gelingt mit der im ersten Teil der Arbeit ausgearbeiteten Methode durch reduktive Aktivierung einer *Triphos*Nickel<sup>II</sup>-Vorstufe mit KC<sub>8</sub>.



Mit Hilfe von UV-VIS-Spektroskopie kann im Verlauf der Reaktion das Auftreten und Anwachsen einer für **II** charakteristischen Absorptionsbande bei  $\lambda = 380 \text{ nm}$  beobachtet werden.

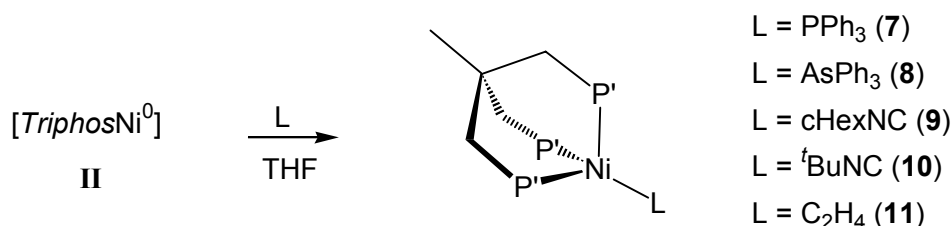
Versuche zur Isolierung von **II** sind nicht erfolgreich, jedoch ermöglicht die NMR-spektroskopische Untersuchung einer Lösung von **II** die zweifelsfreie Aufklärung ihrer Zusammensetzung. Demnach liegt in diesen Lösungen ein dreikerniger *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Komplex [*Triphos*<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>] vor, dessen Metallionen ausschließlich durch Diphenylphosphan-Einheiten von *Triphos* abgesättigt sind.



Die Analogie der Vorgänge legt die Vermutung nahe, dass **I** in Aufbau und Zusammensetzung hierzu analog ist und demzufolge als [*Triphos*<sub>4</sub>Co<sub>3</sub>] beschrieben werden kann.

## Reaktivität der *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies **II**

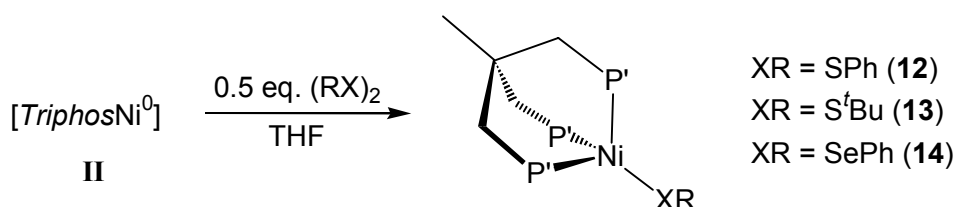
Es ist möglich, **II** mit neutralen  $\sigma$ - und  $\pi$ -Donoren zu stabilisieren, was zur Bildung der pseudotetraedrisch koordinierten *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Komplexe **7** bis **11** führt.



Die diamagnetischen Eigenschaften der d<sup>10</sup>ML<sub>4</sub>-Komplexe **7** bis **11** ermöglichen deren Charakterisierung mittels NMR-spektroskopischer Methoden.

Mit den Festkörperstrukturen der Komplexe **7** bis **11** konnten erstmals strukturelle Belege dafür erhalten werden, dass die durch reduktive Aktivierung erzeugte Spezies **II** das Metall in der Oxidationsstufe 0 enthält.

Neben seiner Funktion als d<sup>10</sup>ML<sub>3</sub>-Fragment, welches mit neutralen Zwei-Elektronen-Donoren in stabile 18-Valenzelektronen-Komplexe überführt werden kann, zeigt **II** eine zu **I** gänzlich analoge Reaktivität in Umsetzungen mit Diphenyldisulfid bzw. Di-<sup>t</sup>butyldisulfid und Diphenyldiselenid. Einem Reduktionsmittel entsprechend, bewirkt **II** die Spaltung der Schwefel-Schwefel- bzw. Selen-Selen-Bindung in den eingesetzten Substraten. Das Spaltungsprodukt wird als Ligand in den pseudotetraedrisch koordinierten *Triphos*Nickel<sup>I</sup>-Komplexen **12**, **13** und **14** fixiert.



Nach den Vorstellungen des Isolobalitätsprinzips sollten die kationischen Komplexmoleküle **12**<sup>+</sup>, **13**<sup>+</sup> und **14**<sup>+</sup> hinsichtlich ihrer Eigenschaften bzw. Stabilität den *Triphos*Cobalt<sup>I</sup>-Komplexen **4**, **5** und **6** entsprechen. Tatsächlich lässt sich in geeigneten Lösungsmitteln die reversible Oxidation von **12**, **13** und **14** beobachten, wobei die Art

des Coliganden die Lage des Halbstufenpotentials nur gering beeinflusst. Die ähnlichen Halbstufenpotentiale der Oxidationsprozesse belegen, dass das Elektron jeweils aus einem Orbital entfernt wird, welches hauptsächlich Metallcharakter besitzt.

Die  $d^9$ -Elektronenkonfiguration des Nickelions in den 17-Valenzelektronen-Komplexen **12**, **13** und **14** bedingt deren Paramagnetismus. Das Vorliegen eines ungepaarten Elektrons wird durch die mittels der *Methode nach Evans* bestimmten Werte der magnetischen Momente bestätigt. Die Ergebnisse werden gestützt von den Resultaten, die mit Hilfe von SQUID-Messungen erhältlich sind. Diese belegen darüber hinaus, dass die temperaturabhängigen magnetischen Eigenschaften der Festkörper von **12**, **13** und **14** denen eines idealen Curie-Paramagneten nahezu entsprechen. Bis zur tiefsten, experimentell erreichbaren Temperatur ist lediglich eine sehr geringe antiferromagnetische Kopplung der Metallatome zu beobachten.

Die paramagnetischen Eigenschaften von **12**, **13** und **14** werden bei der Durchführung von EPR-Spektroskopie bestätigt. Die experimentell bestimmten g-Werte dieser Komplexe sind jeweils gegenüber dem g-Wert eines freien Elektrons etwas vergrößert, was sich durch das Vorhandensein eines zusätzlichen Bahnmoments und einer Spin-Bahn-Kopplung erklärt. Sowohl der g-Wert als auch die Kopplungskonstante  $A(P)$ , die bei **12**, **13** und **14** ermittelt werden, sind nahezu unabhängig vom Coliganden. Dies ist konsistent mit den Ergebnissen der elektrochemischen Untersuchungen und bestätigt, dass das Elektron nicht auf den Coliganden delokalisiert wird, sondern sich in einem Orbital befindet, welches hauptsächlich Metallcharakter aufweist.

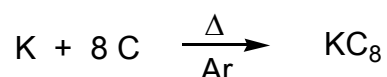
Insgesamt ergibt sich mit den vorgestellten Untersuchungen ein schlüssiges und sowohl experimentell als auch analytisch gut abgesichertes Bild zur Erzeugung und Reaktivität der niedervalenten Spezies  $[TriphosCo^0]$  **I** und  $[TriphosNi^0]$  **II**. Sie belegen zugleich die vielfältige Verwendbarkeit dieser Template in der präparativen Chemie.

## 4 Allgemeiner Teil

Eine geeignete Vorstufe zur Darstellung von *Triphos*Cobalt-Komplexen in niedrigen Oxidationsstufen stellt [*Triphos*CoCl<sub>2</sub>] (**G**)<sup>[12c,14b]</sup> dar. *Triphos*CoCl<sub>2</sub> ist durch Zugabe von *Triphos* zu einer hellblau gefärbten Suspension von wasserfreiem [CoCl<sub>2</sub>]<sup>[95]</sup> in THF erhältlich. Behandelt man das Reaktionsgemisch einige Minuten im Ultraschallbad, erhält man eine tiefblau gefärbte Lösung von [*Triphos*CoCl<sub>2</sub>] (**G**).

Die enthalogenierende Aktivierung von [*Triphos*CoCl<sub>2</sub>] (**G**) wurde mit einer Reihe von Reduktionsmitteln durchgeführt,<sup>[15,19]</sup> wobei sich insbesondere Kaliumgraphit (KC<sub>8</sub>) bewährt hat.<sup>[20]</sup> Es ist nicht toxisch und besitzt ein Redoxpotential, welches vergleichbar mit dem von Natriumamalgam ist.<sup>[2]</sup> Zudem ist es durch die exakte Dosierung möglich, einen Überschuss des Reduktionsmittels und damit Nebenreaktionen zu vermeiden, wie dies z.B. mit aktiviertem Magnesium schlecht möglich ist (siehe Kapitel 4.1.3).

Zur Darstellung von KC<sub>8</sub> wird Kalium sorgfältig von der Oxidschicht befreit und in stöchiometrischem Verhältnis mit Graphit in einem ausgeheizten Schlenkrohr eingewogen. Das Gemisch wird mehrmals im Hochvakuum entgast und dann bei leicht vermindertem Druck mit einem Heißluftgebläse vorsichtig erhitzt (siehe **Schema 4.1**).



**Schema 4.1:** Darstellung von Kaliumgraphit.

Dabei bildet sich ein bronzefarbener, metallisch-glänzender, schuppiger Feststoff. Auf keinen Fall sollte das Gemisch zu stark erhitzt werden, anderenfalls sublimiert Kalium und in den kälteren Regionen des Reaktionsgefäßes bildet sich ein blau bis schwarz schimmernder Spiegel von kondensiertem Kalium, welches nicht mehr zur Bildung von KC<sub>8</sub> zur Verfügung steht.

KC<sub>8</sub> ist selbst bei sorgfältiger Handhabung unter Schutzgas nur einige Tage stabil. Allein das Öffnen des Vorratsgefäßes im Argongegenstrom wird von einer leichten

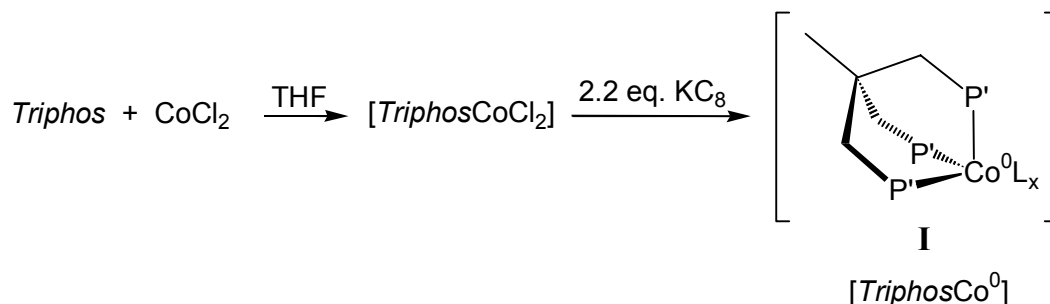
---

Zersetzung begleitet, die durch Spuren von Feuchtigkeit im Schutzgas verursacht wird. Ein Zeichen der Zersetzung ist die Bildung von Graphit, welcher in Form schwarzer Partikel im metallisch glänzenden  $KC_8$  erkennbar ist. In Anbetracht der bei der angewandten Arbeitstechnik (siehe Kapitel 5.1; Schlenkrohr-Technik; Trocknung des Schutzgases mit Molekularsieb; Zugabe von  $KC_8$  im Argon-Gegenstrom) unvermeidbaren Zersetzung von  $KC_8$  hat sich zur Erzeugung der *TriphosCo<sup>0</sup>*-Spezies **I** der Einsatz eines Überschusses von 10% bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge von  $CoCl_2$  bewährt. An dieser Stelle muss auch darauf hingewiesen werden, dass die im Zusammenhang mit  $KC_8$  beschriebenen Reaktionen immer ohne Verwendung von Rührhilfen (z. B. Rührfische) durchgeführt werden. Die Teflon-Ummantelung ist offensichtlich nicht stabil gegenüber  $KC_8$  und zersetzt sich bei längerer Einwirkung des Reduktionsmittels. Diese Art Nebenreaktion würde zu einem zusätzlichen Verlust von  $KC_8$  führen.

#### 4.1 Erzeugung der reaktiven $[\text{TriphosCo}^0]$ -Spezies I

**Schema 2.10** zeigt Beispiele von *Triphos*Cobalt-Komplexen, die durch Umsetzung der reaktiven *Triphos*Co<sup>0</sup>-Spezies **I** mit unterschiedlichen Substraten erhältlich sind. Es liegt nahe, dass das Substrat im einleitenden Reaktionsschritt oxidativ an das elektronenreiche Metall addiert wird.

Die Erzeugung des *Triphos*Co<sup>0</sup>-Templats **I** erfolgt durch Zugabe von 2.2 Äquivalenten KC<sub>8</sub> zur tiefblauen Lösung von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) in THF (siehe **Schema 4.2**). Das Reaktionsgefäß wird für die nun folgende Behandlung im Ultraschallbad mit einer Überdrucksicherung verschlossen.



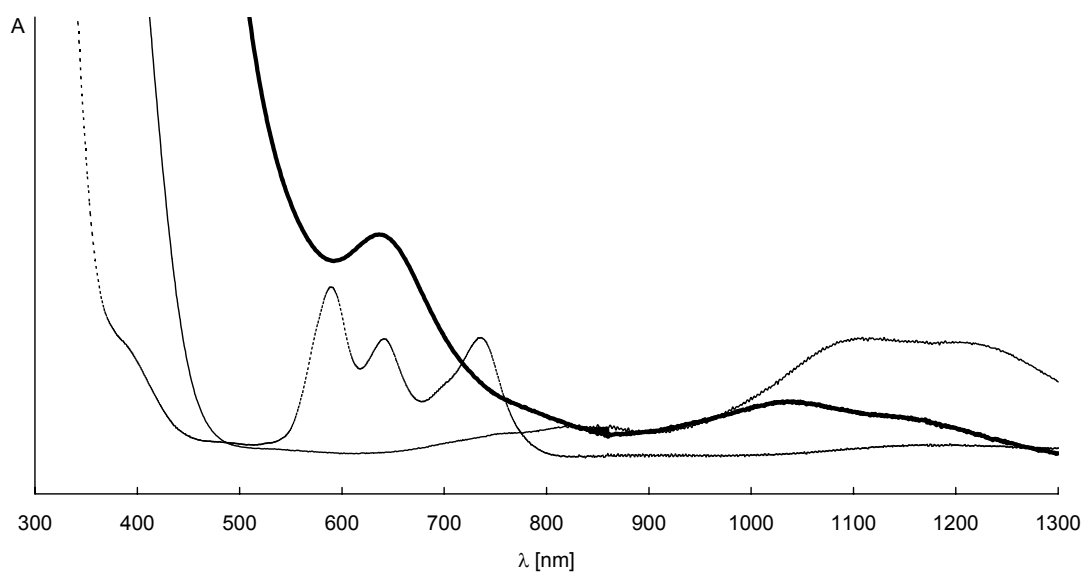
**Schema 4.2:** Reduktive Aktivierung von *Triphos*CoCl<sub>2</sub> (**G**).

Das Reaktionsgemisch wird anschließend eine Stunde im Ultraschallbad behandelt. In dieser Zeit verändert sich die Farbe des Reaktionsgemisches über grün nach dunkelbraun. Die <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Untersuchung gelöster Spezies in nicht deuterierten Lösungsmitteln ist prinzipiell möglich. Bereitet man eine NMR-Probe der dunkelbraunen Reaktionslösung erhält man in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren keine interpretierbaren Signale. Dies geht einher mit der Formulierung eines hypothetischen Aggregats des Typs  $[\text{TriphosCo}^0\text{L}_x]$  mit 3d<sup>9</sup>-Elektronenkonfiguration des Metallions und einem oder mehreren neutralen Zwei-Elektronen-Donoren L. Sowohl für tetraedrisch als auch oktaedrisch koordinierte Metallkomplexe mit d<sup>9</sup>-Elektronenkonfiguration des Metalls erwartet man paramagnetische Eigenschaften. Diese führen bei der Durchführung von NMR-Experimenten zu stark verkürzten Relaxationszeiten und damit zu sehr großen Linienbreiten. Dies führt offensichtlich zum Ausbleiben von Signalen im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der reaktiven Spezies **I**.



Als wertvolle analytische Methode zur Untersuchung der reduktiven Aktivierung von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) mit Kaliumgraphitit erweist sich die UV-VIS-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung. Mit ihrer Hilfe kann eine Aussage über den Fortschritt der Reduktion getroffen werden.

Die zeitabhängigen UV-VIS-Spektren, die bei der Umsetzung von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) in THF mit 2.2 Äquivalenten  $\text{KC}_8$  erhältlich sind, zeigt **Abbildung 4.1**.



**Abbildung 4.1:** UV-VIS-Spektren von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**; gestrichelte Spur) und 30 Minuten (dünne Spur) bzw. 90 Minuten nach Zugabe von  $\text{KC}_8$  (dicke Spur).

Das Absorptionsspektrum von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) besitzt charakteristische Banden bei  $\lambda = 590$  nm,  $\lambda = 640$  nm und  $\lambda = 738$  nm (gestrichelte Spur in **Abbildung 4.1**).

Innerhalb weniger Minuten nach Zugabe von  $\text{KC}_8$  ändert sich die Farbe des Reaktionsgemisches über blaugrün nach grün. 30 Minuten nach Zugabe des  $\text{KC}_8$  erhält man eine gelbbraune Lösung deren UV-VIS-Spektrum starke Absorptionen bei  $\lambda = 1130$  nm und  $\lambda = 1224$  nm zeigt (dünne Spur in **Abbildung 4.1**). Diese Banden können als charakteristische Banden von  $[\text{TriphosCoCl}]$  <sup>[14]</sup> identifiziert werden und belegen, dass nach dieser Zeit der erste Schritt der Reduktion von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) abgeschlossen ist. Die Farbe der Reaktionslösung wenige Minuten nach Zugabe von  $\text{KC}_8$  erklärt sich durch die gleichzeitige Anwesenheit von  $[\text{TriphosCoCl}]$  und

[*TriphosCoCl*<sub>2</sub>] zu diesem Zeitpunkt, denn die Mischfarbe aus blau ([*TriphosCoCl*<sub>2</sub>]) und gelb ([*TriphosCoCl*]) ergibt grün.

Behandelt man das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten im Ultraschallbad erhält man eine orangebraune Lösung, deren UV-VIS-Spektrum eine starke Absorption bei  $\lambda = 650$  nm und eine schwächere Absorption bei  $\lambda = 1050$  nm (dicke Spur in **Abbildung 4.1**) zeigt. Sie können als charakteristische Absorptionen der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** interpretiert werden. Die intensiven Banden, die durch das intermediär gebildete [*TriphosCoCl*] verursacht wurden, können dann nicht mehr beobachtet werden und die vollständige Bildung der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** ist abgeschlossen.

Die Abtrennung des gebildeten Graphits erfolgt durch Filtration der Reaktionslösung in einer Schutzgasfritte über wenig Kieselgur. Für alle im Folgenden beschriebenen Umsetzungen wird die *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** nach dieser Vorgehensweise dargestellt und anschließend mit dem gewählten Substrat umgesetzt. Bei sorgfältiger Arbeitsweise unter Schutzgasbedingungen ist das reaktive *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Templat **I** in dieser Form beständig und manipulierbar.

Die Angabe der Zeit, in der die vollständige Enthalogenerung von [*TriphosCoCl*<sub>2</sub>] unter Bildung des [*TriphosCo*<sup>0</sup>]-Templats **I** stattfindet, ist auf den Durchschnitt mehrerer Experimente bezogen. In einigen Experimenten zeigte das UV-VIS-Spektrum der Reaktionslösung bereits nach 30 Minuten die für **I** charakteristische, starke Absorption bei  $\lambda = 650$  nm. Mitunter dauerte es dagegen bis zu 90 Minuten, bis die vollständige Bildung der *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** durch das UV-VIS-Spektrum der Reaktionslösung nachgewiesen werden konnte. Diese Beobachtung wird auf die Heterogenität der Reduktion von [*TriphosCoCl*<sub>2</sub>] mit KC<sub>8</sub> zurückgeführt, was erfordert, dass die vollständige Erzeugung der *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** vor Zugabe des jeweiligen Substrats UV-VIS-spektroskopisch nachgewiesen werden muss. Waren nach 90 Minuten immer noch deutliche Banden von [*TriphosCoCl*] zu erkennen, wurde nachträglich eine geringe Menge KC<sub>8</sub> (~15 mg; 0.05 Äquivalente bezogen auf CoCl<sub>2</sub>) zum Reaktionsgemisch gegeben. Die zusätzliche Zugabe von Reduktionsmittel birgt jedoch die Gefahr der Bildung von Nebenprodukten (siehe Kapitel **4.1.3**) und erfolgte wenn erforderlich frühestens 90 Minuten nach Beginn der Reduktion.

Die Feststellung des Paramagnetismus der Spezies **I** zusammen mit den Beobachtungen, die bei der zeitabhängigen UV-VIS-spektroskopischen Beobachtung der Reduktion von [*Triphos*CoCl<sub>2</sub>] (**G**) mit KC<sub>8</sub> gemacht werden konnten, legen nahe, dass die *Triphos*Cobalt-Spezies **I** das Metall in der Oxidationsstufe 0 enthält.

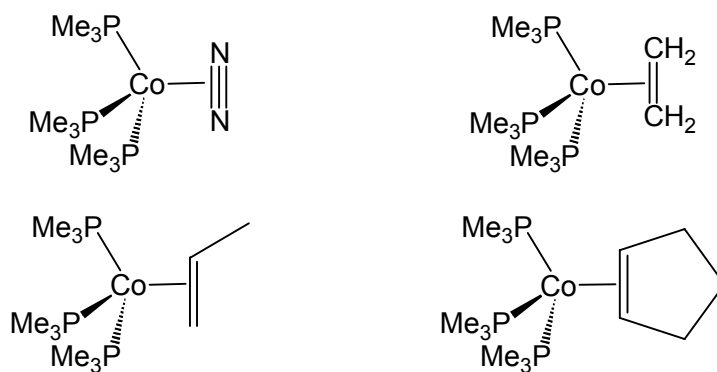
Aus Lösungen, welche die *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** enthalten, können keine charakterisierbaren Produkte isoliert werden. Das Vorliegen eines zu **D** (siehe Kapitel 2.2; **Schema 2.7**) analogen, dinuklearen *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Komplexes, in dem Argon die verbrückende Position zwischen den Cobaltatomen einnimmt, ist nicht ausgeschlossen. Möglich wäre auch, dass es sich um ein Aggregat zweier oder mehrerer *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Fragmente **I** handelt, wobei die Anzahl der verknüpften Einheiten - angesichts der Löslichkeit von **I** - nicht zu groß sein sollte. Ebenso ist es denkbar, dass ein oder mehrere Lösungsmittelmoleküle THF an das *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Fragment koordiniert sind, denn nach Entfernen des Lösungsmittels aus Lösungen der *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** zeigt der zurückbleibende braune Feststoff anschließend gänzlich verschiedene Lösungseigenschaften. Dies kann als Hinweis auf eine beim Abkondensieren des Lösungsmittels stattfindende Zersetzung gedeutet werden, welche auf die Labilität der Bindung des koordinierten THF-Liganden in **I** zurückzuführen sein könnte. Lediglich in gelöster Form ist das hochreaktive System beständig und bei sorgfältiger Arbeitsweise unter Schutzgasbedingungen manipulierbar.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen schaffen eine Grundlage, die es ermöglicht, die reaktive *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** in reproduzierbarer Weise durch Reduktion von [*Triphos*CoCl<sub>2</sub>] (**G**) kontrolliert zu erzeugen. Versuche zur Stabilisierung des *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Templats **I** mit neutralen Zwei-Elektronen-Donoren werden in Kapitel 4.1.1 geschildert. Die Reaktivität der *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** in Umsetzungen mit diversen, zur oxidativen Addition an ein Metall geeigneten Substraten wird in Kapitel 4.1.2 bis Kapitel 4.1.10 vorgestellt.

#### 4.1.1 Untersuchungen zur Stabilisierung der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies I

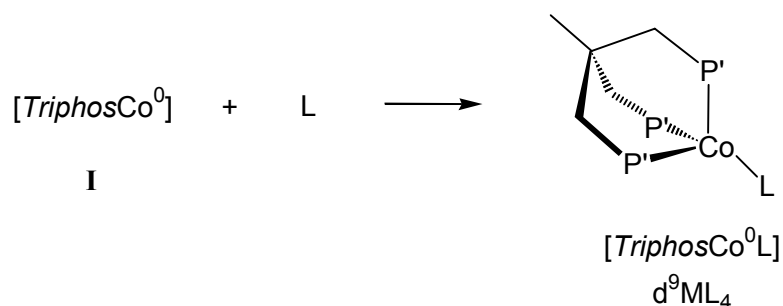
Die Isolierung eines stabilen, charakterisierbaren *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Komplexes aus Lösungen, welche die reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies I enthalten, war nicht möglich (siehe Kapitel 4.1).

Die Bildung eines *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Komplexes des Typs [*TriphosCo*<sup>0</sup>L], der neben *Triphos* einen weiteren neutralen Zwei-Elektronen-Donor bindet, ist denkbar. In der Literatur sind *TriphosCobalt*-Komplexe beschrieben, die das Metall in der Oxidationsstufe Null enthalten (siehe **Schema 2.9**).<sup>[15,19]</sup> Zudem sind einige Cobalt<sup>0</sup>-Komplexe bekannt, die neben drei einzähnigen, tertiären Phosphanliganden einen weiteren Neutralliganden tragen (siehe **Abbildung 4.2**). Diese einkernigen Komplexe des Typs [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co<sup>0</sup>L] binden als neutrale Zwei-Elektronen-Donoren Ethen, Propen, Cyclopenten oder Distickstoff.<sup>[21]</sup>



**Abbildung 4.2:** Stabile Cobalt<sup>0</sup>-Komplexe des Typs [(PMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Co<sup>0</sup>L].

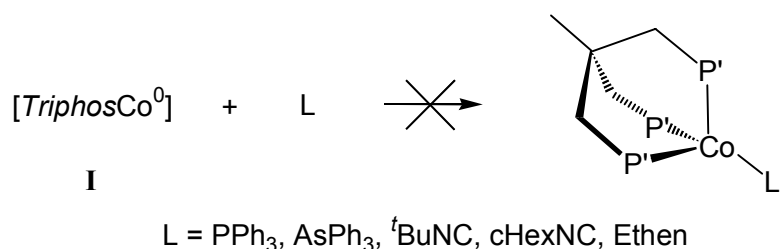
In der Annahme, dass *Triphos* tridentat mit allen drei Diphenylphosphan-Einheiten an das d<sup>9</sup>-Cobalt<sup>0</sup>-Ion bindet, führt die Koordination eines weiteren neutralen Zwei-Elektronen-Donors L an der verbleibenden Koordinationsstelle formal zu einem Komplex mit d<sup>9</sup>-ML<sub>4</sub>-Konfiguration und 17 Valenzelektronen (siehe **Abbildung 4.3**).



**Abbildung 4.3:** Die Bildung eines stabilen *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Komplexes des Typs [*TriphosCo*<sup>0</sup>L] ist denkbar.

Als potentielle Zwei-Elektronen-Donoren L kommen neben den in **Abbildung 4.2** verwendeten Derivaten ungesättigter Kohlenwasserstoffe auch Substrate wie tertiäre Phosphane PR<sub>3</sub> bzw. tertiäre Arsane AsR<sub>3</sub> oder Isocyanide RNC in Frage. Die Koordination dieser Liganden sollte eine Stabilisierung des elektronenreichen Metalls bewirken. Insbesondere die Verwendung von Isocyaniden bot sich - wegen ihrer starken π-Akzeptor-Eigenschaften – hierfür an.

Die Versuche zur Stabilisierung der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit diversen neutralen Zwei-Elektronen-Donoren L wurden wie folgt durchgeführt. Die reaktive *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** wird nach Kapitel 4.1 dargestellt und mit dem entsprechenden Substrat versetzt (siehe **Abbildung 4.4**). Zur Umsetzung der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit Ethen wird die Erzeugung des *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Templats **I** in Ethen-Atmosphäre durchgeführt.



**Abbildung 4.4:** Versuche zur Stabilisierung der *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit neutralen Zwei-Elektronen-Donoren L.

Bei allen Umsetzungen ist kein deutlicher Farbwechsel der Reaktionslösung nach Zugabe des Substrates zu erkennen. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man jeweils dunkelbraune, leicht ölige Feststoffe, aus denen mittels Säulenchromatographie (4 cm Kieselgel, Konditionierung mit PE 40/60) durch Eluieren mit Et<sub>2</sub>O und DME jeweils braun gefärbte Lösung erhalten werden. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleiben pulvrig braune Feststoffe zurück.

Die Durchführung von MS-Experimenten mit diesen Feststoffen liefert keine charakteristischen Informationen bezüglich der Bildung von Komplexen des Typs [*TriphosCo*<sup>0</sup>L]. Mitunter ist es aber möglich, das für *TriphosCobalt*-Komplexe aller Art charakteristische Signal bei  $m/z = 683$  zu beobachten. Es entspricht dem Fragment [*TriphosCo*]<sup>+</sup> und sein Auftreten kann als Indiz für die Bildung eines [*TriphosCo*<sup>0</sup>L]-Komplexes interpretiert werden.

Es ist möglich, große Teile der aus der DME-Fraktion bei der Säulenchromatographie erhaltenen braunen Feststoffe erneut mit DME zu lösen. Die braunen Lösungen liefern in zahlreichen Kristallisationsversuchen keine zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle. Überschichtet man eine konzentrierte Lösung mit PE 40/60 werden pulvrige Feststoffe erhalten, verwendet man Et<sub>2</sub>O als unpolares Lösungsmittel kann eine Kristallisation nicht ausgelöst werden und die gesamte Substanz bleibt in Lösung. Auch das Überschichten gesättigter Lösungen mit viel Et<sub>2</sub>O führt nach langer Zeit zu pulvrigen Feststoffen. Bei diesen zum Teil hellbraun bis grauen Feststoffen handelt es sich möglicherweise um Zersetzungsprodukte, die nach langer Zeit durch Oxidation bzw. Hydrolyse der Substanz gebildet werden.

#### 4.1.2 Umsetzung von I mit tertiären Silanen

Metallorganische Komplexe von 3d-Metallen, in denen Silyl-Liganden enthalten sind, tragen als weitere Liganden gewöhnlich Cyclopentadienyl- und/oder Carbonyl-Liganden. Das Metall liegt dabei üblicherweise in niedriger Oxidationsstufe vor, wie z. B. in  $[\text{Co}(\text{SiR}_3)(\text{CO})_4]$ .<sup>[22]</sup> Für die dem Cobalt homologen 4d-Metalle Rhodium und Iridium sind auch einige carbonylfreie Metallkomplexe bekannt, die tertiäre Silyl-Liganden tragen.<sup>[23]</sup>

Die Darstellung entsprechender Cobalt-Komplexe erfolgt in der Regel nach einer der folgenden Methoden: oxidative Addition tertiärer Silane an niedervalente Carbonylkomplexe<sup>[22,24]</sup> oder Distickstoffkomplexe<sup>[25]</sup> bzw. Elimination von  $\text{H}_2$  aus einem Cobalt-Hydrido-Komplex.<sup>[26]</sup>

In der Arbeitsgruppe Huttner ist die Darstellung von carbonylfreien Cobalt-Komplexen, die Stannyl-Liganden tragen, über die oxidative Addition von tertiären Stannanen an die reaktive *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** gelungen (siehe Kapitel 2.2; **Schema 2.10**).<sup>[19]</sup> Als carbonylfreie Startverbindung wird wasserfreies  $\text{CoCl}_2$  verwendet, aus dem nach Kapitel 4.1 die reaktive *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** zugänglich ist. Die Umsetzung der reaktiven *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** mit tertiären Stannanen führt zur Bildung der stabilen Komplexe  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SnBu}_3)]$  und  $[\text{TriphosCo}(\text{SnPh}_3)]$  (siehe Kapitel 2.2; **Schema 2.10**).

In darauf aufbauenden Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass eine analoge Reaktion auch bei der Verwendung von tertiären Silanen beobachtet werden kann (siehe Kapitel 2.2; **Schema 2.10**).<sup>[20]</sup> Die gebildeten Dihydridokomplexe  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiR}_3)]$  sind insbesondere in Lösung und auch in Form ihrer Feststoffe außerordentlich luft- und hydrolyseempfindlich, was gewöhnlich bei Komplexen dieses Typs festzustellen ist.<sup>[17,55]</sup> Die Empfindlichkeit der Substanz erschwert die Isolierung und Charakterisierung des gebildeten *Triphos*Cobalt-Komplexes und ermöglichte so bisher nur den <sup>1</sup>H- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Nachweis von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$ .<sup>[20]</sup>

Die gebräuchlichste Darstellungsmethode für Organosilane ist die katalytische Hydrosilylierung bzw. Hydrostannylierung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen.<sup>[2,74]</sup> Metallorganische Komplexe, die sowohl Hydrido-Liganden als auch Silyl-Liganden tragen, sind als wichtige Intermediate in der metallkatalysierten Hydrosilylierung<sup>[27]</sup> identifiziert worden. Ein prinzipielles Verständnis des Mechanismus der homogenkatalytischen Hydrosilylierung von Olefinen durch Übergangsmetallkomplexe liefern unter anderem Arbeiten von *A. J. Chalk* und *J. F. Harrod*.<sup>[28]</sup> Das Auftreten zahlreicher Nebenprodukte durch Olefinisomerisierung, -dimerisierung und Radikalkettenreaktionen deutet auf die Komplexität der ablaufenden Reaktionen hin. In jedem Fall jedoch wird die oxidative Addition des Organosilans an das Metall als zwingend erforderlicher Schritt im Katalysezyklus angenommen.<sup>[28]</sup> Die Isolierung und Charakterisierung von metallorganischen Komplexen, die als Zwischenstufen in diesen katalytischen Prozessen auftreten, ist von großem Interesse, können die erhaltenen Informationen doch zum Verständnis der mechanistischen Abläufe beitragen.

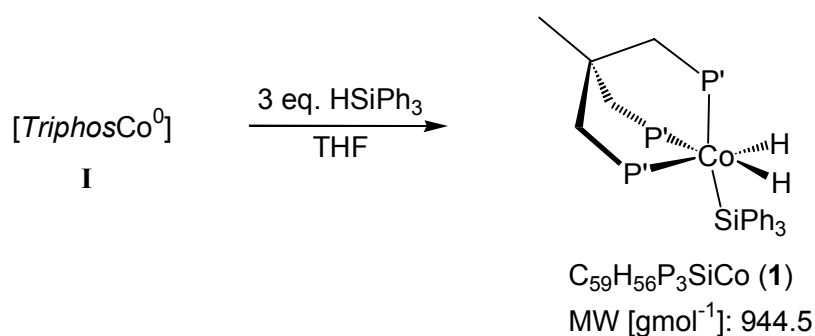
Ein neuerliches Interesse am Gebiet der katalytischen Hydrosilylierung weckten Ergebnisse verschiedener Forschungsgruppen, die feststellten, dass durch den Einsatz chiraler Phosphane als Liganden eine asymmetrische Hydrosilylierung prochiraler Olefine erzielt werden kann.<sup>[29]</sup>

Insgesamt ist es von Interesse, die Umsetzung der *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit Triphenylsilan im Hinblick auf die Bildung von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  zu optimieren. Dies beinhaltet die Variation der Reaktionsbedingungen und Untersuchungen zur Isolierung sowie Reinigung der Reaktionsprodukte. Die Verfügbarkeit der Substanz in angemessener Reinheit und akzeptabler Ausbeute ist grundlegende Bedingung für die eingehende Beschreibung der chemischen Eigenschaften.



#### 4.1.2.1 Umsetzung von I mit Triphenylsilan

Die Umsetzung der reaktiven *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** mit Triphenylsilan erfolgt nach **Schema 4.3** durch Zugabe von drei Äquivalenten Triphenylsilan zur Lösung des nach Kapitel 4.1 dargestellten *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Templats **I**. Dabei bildet sich der sechsfach koordinierte, diamagnetische Komplex [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)] (**1**) (**Schema 4.3**).



**Schema 4.3:** Darstellung von [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)] (**1**).

Die Ausbeute bezogen auf eine große Zahl an durchgeführten Synthesen war immer klein (10 – 15 %) und unabhängig von der Variation der Reaktionsbedingungen, wenn bei der Synthese von [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)] (**1**) gemäß **Schema 4.3** käuflich erworbenes Triphenylsilan eingesetzt wurde. Weder die Verlängerung der Reaktionszeit noch die Veränderung der Anzahl der Äquivalente des eingesetzten Triphenylsilans haben einen Einfluss auf die Ausbeute, in der das Produkt **1** isoliert werden kann.

Eine Steigerung der Ausbeute konnte durch Sublimieren des Triphenylsilans vor dem Einsatz in der Synthese erzielt werden. Dann kann der Komplex [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)] (**1**) in deutlich größeren Ausbeuten von bis zu 62% isoliert werden. Gleichbedeutend damit findet eine verringerte Bildung von Nebenprodukten statt, was die erforderlichen Isolierungs- und Reinigungsschritte erheblich erleichtert.

Die Steigerung der Ausbeute kann damit in direkten Zusammenhang mit der Reinheit des eingesetzten Triphenylsilans gebracht werden. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchung des Substrats aus käuflicher Quelle erbrachte keine Hinweise auf eine eventuelle Verunreinigung. Im IR-Spektrum dagegen können Banden erhalten werden, die nicht der authentischen Verbindung zugeordnet werden können. Eine breite Bande im Bereich um 3500 cm<sup>-1</sup> zeigt die Anwesenheit von OH-Gruppen

an. Dabei könnte es sich sowohl um Spuren von Wasser in Triphenylsilan als auch um Folgeprodukte der Hydrolyse von Triphenylsilan handeln.

Zur Darstellung von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) wird das durch Sublimation gereinigte Triphenylsilan in 10 ml THF gelöst und innerhalb einer Stunde zur Lösung der *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** (siehe Kapitel 4.1) zugetropft (siehe **Schema 4.3**). Dabei hat sich gezeigt, dass **1** in maximalen Ausbeuten gebildet wird, wenn drei Äquivalente Triphenylsilan, bezogen auf das eingesetzte Metallsalz, verwendet werden.

Die geringe Zutropfgeschwindigkeit wird gewählt um lokale Überschüsse von Triphenylsilan und die Bildung von  $[\text{TriphosCo}(\text{H}_3)\text{CoTriphos}]^{+12c}$  zu vermeiden. Dieser Komplex entsteht unter reduzierenden Bedingungen bei Vorhandensein eines lokalen Hydridüberschusses.<sup>[14b]</sup> Es bleibt dann bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung ein in den verwendeten Lösungsmitteln unlöslicher roter Feststoff auf der Säule zurück, der mit Ethanol als rote Bande eluiert werden kann. Die FAB<sup>+</sup>-massenspektrometrische Analyse des roten Feststoffs zeigt, dass darin  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_3\text{CoTriphos}]^+$  ( $m/z = 1369$ ;  $M^+$ ) enthalten ist.

Das Zutropfen von Triphenylsilan zur Lösung der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** führt nicht unmittelbar zur Änderung der Farbe der Reaktionslösung. Nach sechsstündigem Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur ist zu erkennen, dass die orangebraune Farbe der Reaktionslösung nach gelbbraun aufgehellt ist. Das UV-VIS-Spektrum dieser Lösung zeigt die für das reaktive *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Templat **I** charakteristische Bande bei  $\lambda = 650$  nm nicht mehr, was als Hinweis auf die vollständige Umsetzung gedeutet werden kann.

Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen braunen Feststoff, aus dem mittels Säulenchromatographie (siehe Kapitel 5.7) der diamagnetische *TriphosCobalt*<sup>III</sup>-Komplex  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) (siehe **Schema 4.3**) als zitronengelbes Pulver isoliert werden kann.

Durch Überschichten einer konzentrierten Lösung von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (siehe Kapitel 5.7) erhält man **1** analysenrein in Form glänzender, orangefarbener Kristalle in einer Ausbeute von 62%.

Die Daten aus MS und Elementaranalyse (siehe **Tabelle 4.1** und Kapitel 5.7) belegen die Formulierung von **1** als [*TriphosCo(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)*].

**C<sub>59</sub>H<sub>56</sub>P<sub>3</sub>SiCo**

|                                       |   |
|---------------------------------------|---|
| <b>EA:</b> ber.(gef.)                 | C 74.99(74.67); H 5.97(5.97)<br>P 9.83(9.83)                    |
| <b>MS (LIFDI):</b> M <sup>+</sup> (%) | 944 : C <sub>59</sub> H <sub>56</sub> P <sub>3</sub> SiCo (100) |

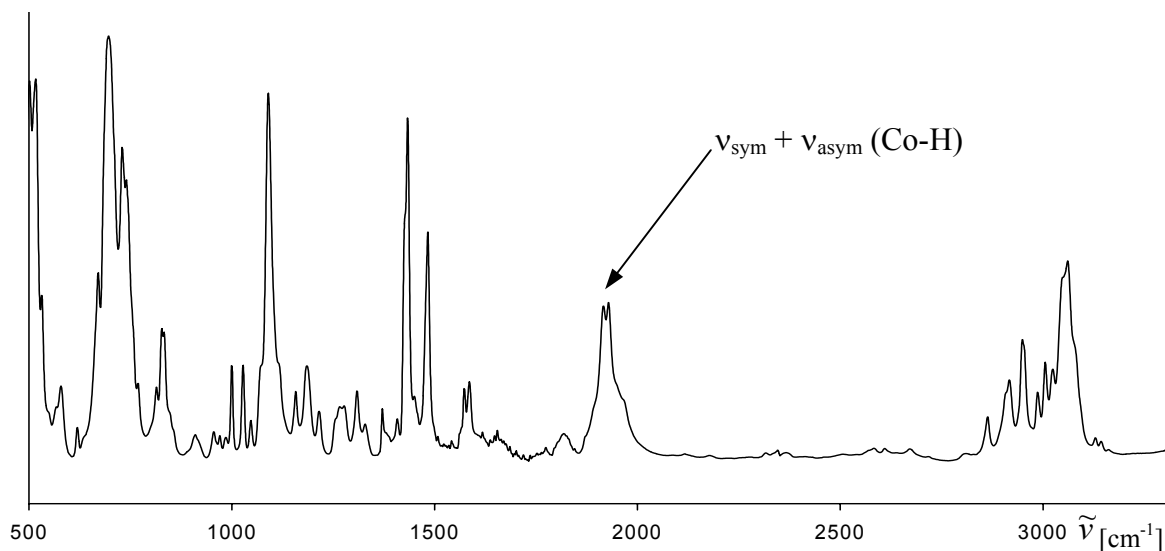
**Tabelle 4.1:** Charakteristische Daten von [*TriphosCo(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)*] (**1**).

Die Durchführung von FAB<sup>+</sup>-MS Experimenten erbringt zunächst keine Hinweise, die die Bildung von [*TriphosCo(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)*] (**1**) anzeigen. Die vorhandenen Signale können dem Molekülfragment [*TriphosCo*]<sup>+</sup> (m/z = 683) und weiteren Fragmenten zugeordnet werden, die charakteristisch für alle *TriphosCobalt*-Komplexe sind. Es ist denkbar, dass die Zersetzung der oxidationsempfindlichen Substanz bei Einbringung der Probe oder bei der Messung selbst stattfindet. Dies zu verhindern, könnte durch Anwendung von LIFDI (Liquid Injection Field Desorption Ionisation) erzielt werden. Dabei wird eine geringe Menge einer Lösung der Probensubstanz unter striktem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss über eine Transferkanüle direkt in das Spektrometer überführt. Tatsächlich konnte damit in diesem Fall ein Signal des Molekülions und der eindeutige Nachweis des Komplexes [*TriphosCo(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)*] (**1**) erbracht werden. Dies bestätigt, dass sich LIFDI für die massenspektrometrische Untersuchung besonders instabiler Komplexe oder Zwischenstufen eignet.

Eine Lösung von [*TriphosCo(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)*] (**1**) in THF ist gelblich gefärbt und besitzt im UV-VIS-Spektrum nur als Schulter erkennbare Absorptionen bei  $\lambda = 320$  nm und  $\lambda = 360$  nm. Ganz schwache Absorptionen treten bei  $\lambda = 680$  nm ( $\epsilon = 90$ ) und  $\lambda = 790$  nm ( $\epsilon = 80$ ) auf. Im NIR-Bereich tritt bei  $\lambda = 1060$  nm ( $\epsilon = 270$ ; HWB = 1400 cm<sup>-1</sup>) eine schwache, breite Bande auf, die von einer weiteren Absorption überlagert wird, die als Schulter bei  $\lambda = 1170$  nm zu erkennen ist.

Sehr charakteristisch für Verbindungen, die am Metall gebundene Wasserstoffatome tragen, sind ihre Infrarot-Spektren. Die Anwesenheit terminal an das Metall gebundener

Wasserstoffatome in  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) wird durch das Vorhandensein von Banden bei  $1916\text{ cm}^{-1}$  und  $1928\text{ cm}^{-1}$  belegt (siehe **Abbildung 4.5**).



**Abbildung 4.5:** IR-Spektrum von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**).

Das Auftreten der Absorptionsbanden im Bereich von  $1700\text{ cm}^{-1}$  bis  $2200\text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für in cis-Stellung an Metalle gebundene Wasserstoffatome.<sup>[30]</sup> Die cis-Position der Wasserstoffatome wird bei der facialen Koordination von *Triphos* erwartet. Als Brückenliganden fungierende Hydride haben dagegen Absorptionsbanden im Bereich unter  $1000\text{ cm}^{-1}$  zur Folge.<sup>[12c]</sup> Die Wellenzahlen der detektierten Absorptionsbanden bestätigen die Werte der Schwingungsenergien von Cobalt-Wasserstoff-Bindungen, die bei ähnlichen Cobalt-Hydrid-Komplexen ermittelt wurden.<sup>[30,31]</sup>

Das Auftreten der zwei nah beieinander liegenden Schwingungsbanden bei  $1916\text{ cm}^{-1}$  und  $1928\text{ cm}^{-1}$  (siehe **Abbildung 4.5**) rührt von der symmetrischen und antisymmetrischen Valenzschwingung der Cobalt-Wasserstoff-Bindung her. Die Intensität der Absorptionsbanden ist vergleichbar mit der, die von den C-H-Schwingungen der aromatischen Ringe um  $3100\text{ cm}^{-1}$  verursacht wird. Aus der Tatsache, dass die jeweiligen Intensitäten der Banden der symmetrischen und antisymmetrischen Co-H-Schwingung gleich groß sind folgt, dass der Winkel H-Co-H annähernd  $90^\circ$  betragen muss.<sup>[30]</sup>

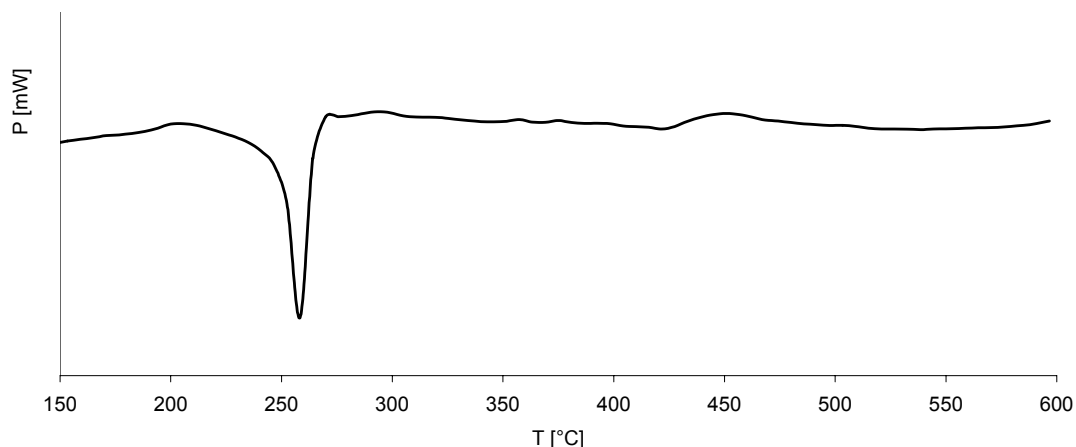
Die weiteren, intensiven Signalgruppen im IR-Spektrum können als für *Triphos*Metall-Komplexe charakteristische Absorptionen betrachtet werden (siehe **Tabelle 4.2**).

| <i>Triphos</i> | $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$ ( <b>1</b> ) | Zuordnung <sup>[73]</sup>                    |
|----------------|--|--|
| 3069, 3051     | 3060   | C-H <sub>arom.</sub> -Valenzschwingung       |
| 2960, 2890     | 2950   | C-H <sub>aliph.</sub> -Valenzschwingung      |
|                | 1928   | Symm. Co-H-Valenzschwingung                  |
|                | 1916   | Antisymm. Co-H-Valenzschwingung              |
| 1585           | 1586, 1573   | C=C-Valenzschwingung                         |
| 1481, 1433     | 1483, 1434   | C-H-Deformationsschwingung                   |
| 1094           | 1090   | P-C <sub>arom.</sub> -Valenzschwingung       |
| 824            | 828  | P-C <sub>aliph.</sub> -Valenzschwingung      |
| 748, 732, 691  | 731, 696   | C-H <sub>arom.</sub> -Deformationsschwingung |
| 511            | 567, 517, 501  | C-C-Valenzschwingung                         |

**Tabelle 4.2:** Charakteristische IR-Absorptionen von *Triphos* und  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) sowie deren Zuordnung zu den entsprechenden Schwingungen.

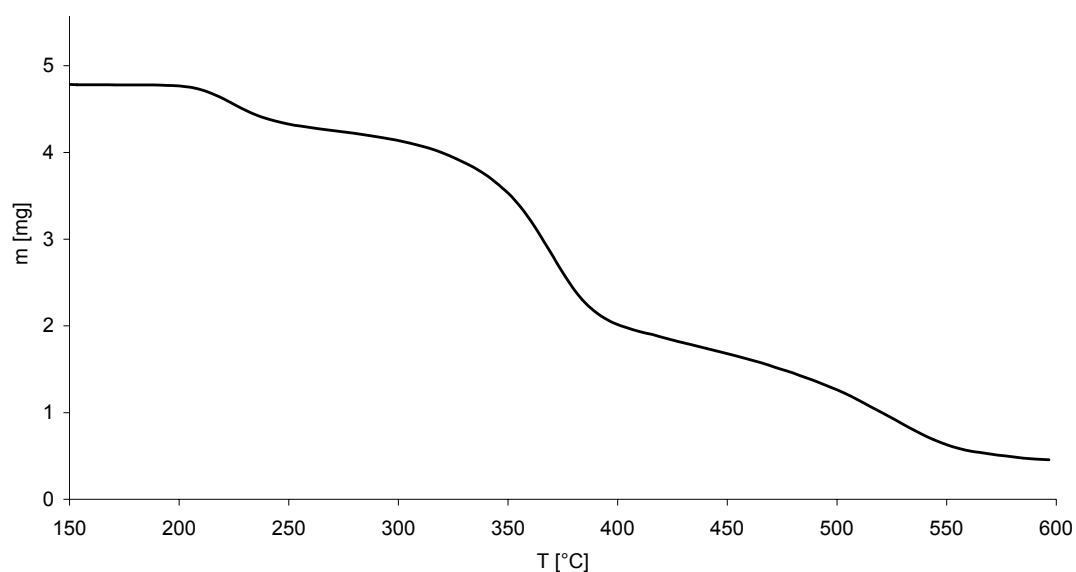
Die aufgeführten Banden treten mit Ausnahme der charakteristischen Signale der an Cobalt gebundenen Wasserstoffatome sowohl in den untersuchten *Triphos*Cobalt- als auch *Triphos*Nickel-Komplexen auf. Sie können in Anlehnung an die der Literatur entnommenen Zuordnungsvorschläge <sup>[73]</sup> und durch den Vergleich mit einem Spektrum von freiem *Triphos* den jeweiligen Strukturfragmenten zugeordnet werden (siehe **Tabelle 4.2**).

DSC-Experimente mit pulverigen Proben von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) zeigen den Beginn eines endothermen Schmelzvorgangs  $210^\circ\text{C}$  mit dem Maximum der Wärmetönung bei  $260^\circ\text{C}$  (siehe **Abbildung 4.6**). Diese Temperatur ist als Schmelztemperatur zu interpretieren.



**Abbildung 4.6:** DSC-Kurve von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**).

Der Schmelzvorgang leitet die schwach exotherme, in drei Stufen ablaufende Zersetzung der Substanz ein. Die Zersetzungsprozesse können in der TG-Kurve von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) in **Abbildung 4.7** jeweils als stufenförmige Gewichtsabnahme festgestellt werden.



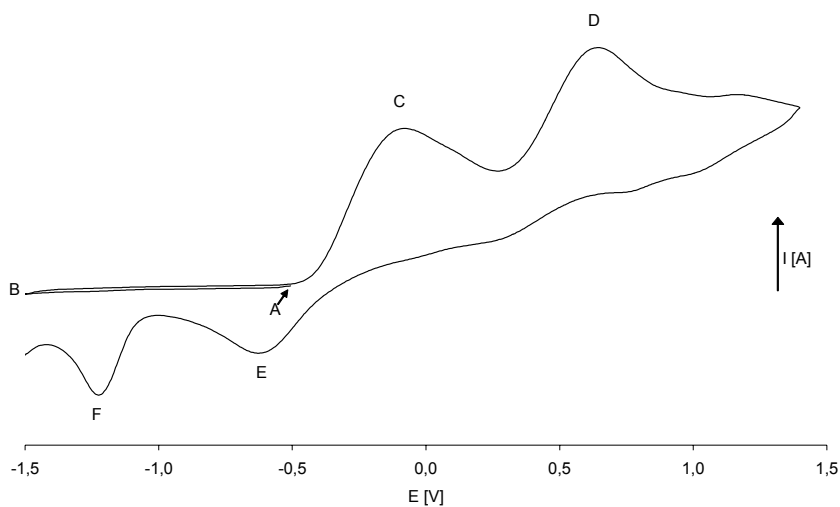
**Abbildung 4.7:** TG-Kurve von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**).

Die erste Stufe der thermischen Zersetzung beginnt mit Einsetzen des Schmelzvorgangs bei 210°C und ist bei 270°C mit einem relativen Massenverlust von 12% beendet. Ab 270°C schließen sich unmittelbar die zweite und ab 370°C die dritte Stufe an, die mit einem deutlichen Massenverlust von 48% bzw. 29% einhergehen. Die Exothermie dieser Prozesse wird durch den ansteigenden Graph in der DSC-Kurve in diesem Temperaturbereich belegt. Bei einer Temperatur von 600°C ist die thermische Zersetzung der Substanz mit einem relativen Massenverlust von insgesamt 89% abgeschlossen. Der aus der jeweiligen Stufe ermittelte relative Massenverlust kann in keinem der Fälle der Abspaltung eines plausiblen Fragments aus  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) zugeordnet werden.

Der nach der thermischen Zersetzung der Verbindung verbleibende Rückstand entspricht 11% der eingesetzten Substanzmenge. Ein zurückbleibender Rest in dieser Größenordnung wird - unabhängig vom Liganden, der an das *Triphos*Cobalt-Templat koordiniert ist - bei der thermischen Zersetzung aller vorgestellten *Triphos*Cobalt-Komplexen **1** bis **6** erhalten (siehe Kapitel 4.1.2 bis Kapitel 4.1.10). Die Möglichkeit, dass im Rückstand ausschließlich Cobalt vorhanden ist besteht nicht, denn dies entspräche einem Rückstand von lediglich etwa 6%. Es liegt nahe, dass sich der Rückstand demnach aus Cobalt und Phosphor zusammensetzt, im Sinne der Formulierung einer Verbindung  $\text{Co}_x\text{P}_y$ . Die erhaltenen Mengen des jeweils erhaltenen Rückstands sind dann am ehesten vereinbar mit einer Stöchiometrie wie sie in  $\text{Co}_2\text{P}_3$  gegeben ist.

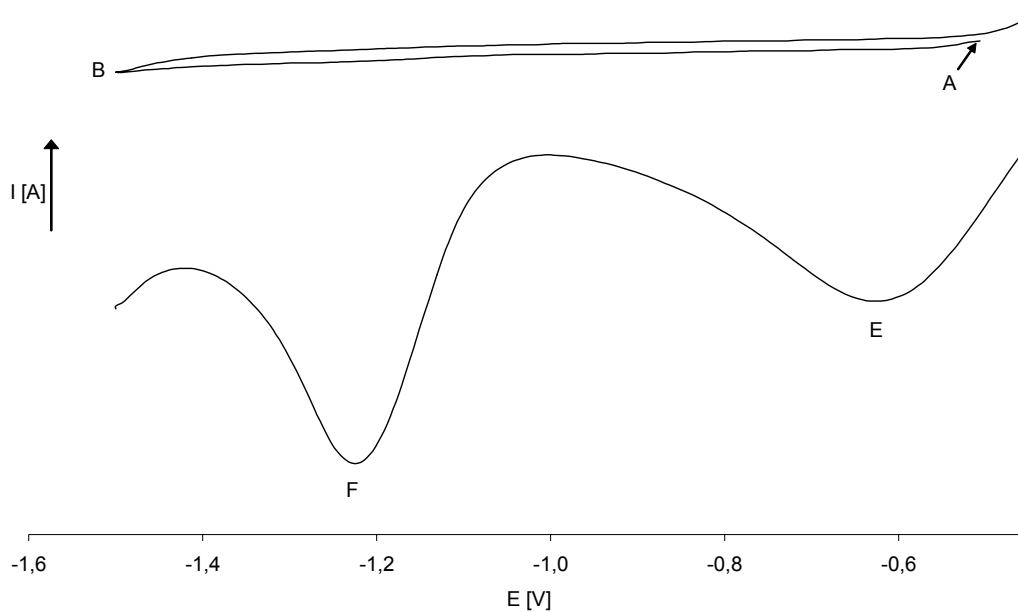
Die elektrochemischen Eigenschaften von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) werden in CV-Experimenten untersucht. Wenn nicht anders vermerkt, wird in Standardexperimenten eine Vorschubgeschwindigkeit  $v = 200 \text{ mVs}^{-1}$  gewählt. Als Referenzelektrode dient eine gesättigte Kalomel-Elektrode; das Potential wird zusätzlich gegen das Redoxpaar Ferrocen/Ferrocinium<sup>+</sup> referenziert (siehe Kapitel 5.1).

Das Cyclovoltammogramm von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) im Bereich von  $E = -1500 \text{ mV}$  bis  $E = +1400 \text{ mV}$  zeigt **Abbildung 4.8**.



**Abbildung 4.8:** Cyclovoltammogramm von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) im Bereich von  $E = -1500 \text{ mV}$  bis  $E = +1400 \text{ mV}$  (Vorschubgeschwindigkeit  $v = 200 \text{ mVs}^{-1}$ ).

Vom Potential  $E = -500 \text{ mV}$  am Startpunkt A ausgehend wird das Potential in Richtung stärker negativem Potential bis zum Umkehrpunkt B bei  $E = -1500 \text{ mV}$  erhöht. Ein vergrößerter Ausschnitt von diesem Bereich ist in **Abbildung 4.9** gezeigt.

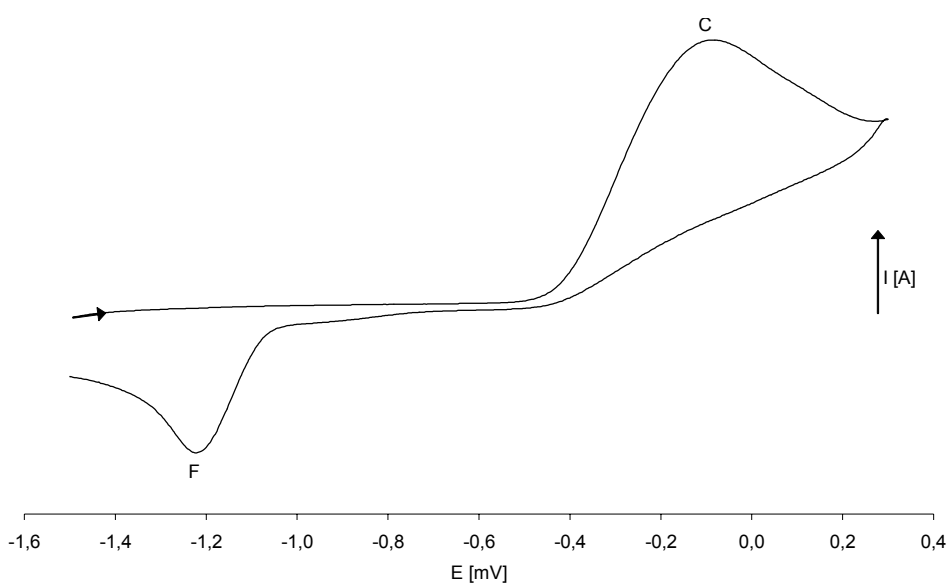


**Abbildung 4.9:** Ausschnitt aus dem Cyclovoltammogramm von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) im Bereich von  $E = -500 \text{ mV}$  bis  $E = -1500 \text{ mV}$ .



Führt man das Potential zyklisch im Potentialbereich zwischen  $E = -500$  mV bis  $E = -1500$  mV ist  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) elektrochemisch stabil und es kann kein Strom gemessen werden. Bei einem Potential  $E^{\text{Ox}} = -60$  mV (Punkt C in **Abbildung 4.8**) findet ein irreversibler Elektronentransfer statt, welcher der Oxidation des Cobalt<sup>III</sup>-Ions in  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) entspricht. Der negative Wert von  $E^{\text{Ox}} = -60$  mV spiegelt die Leichtigkeit wieder, mit der aus **1** ein Elektron unter Bildung einer kationischen Cobalt<sup>IV</sup>-Spezies entfernt werden kann. Diese Oxidationsempfindlichkeit erklärt die großen Schwierigkeiten, die bei der Isolierung und Charakterisierung der Substanz auftreten, denn insbesondere in gelöster Form findet bei Anwesenheit molekularen Sauerstoffs eine erhebliche Zersetzung des Komplexes statt. Die an Punkt C erzeugte Cobalt<sup>IV</sup>-Spezies ist unter den gegebenen Bedingungen instabil und zerfällt in einer chemischen Folgereaktion, woraus die Irreversibilität dieses Redoxvorgangs folgt. Das Folgeprodukt ist elektrochemisch aktiv und wird bei  $E = +680$  mV (Punkt D in **Abbildung 4.8**) erneut irreversibel oxidiert (ECE-Mechanismus). Die dabei gebildete Spezies ist nicht stabil und zerfällt ebenfalls in einer chemischen Reaktion in ein Folgeprodukt.

Die gebildeten Folgeprodukte der irreversiblen Oxidationsprozesse an Punkt C und Punkt D sind elektrochemisch aktiv und werden bei  $E^{\text{Red}} = -640$  mV und  $E^{\text{Red}} = -1230$  mV reduziert (ECE-Mechanismus; Punkt E und Punkt F in **Abbildung 4.8**). Die genaue Zuordnung der Signale hinsichtlich der Zugehörigkeit zum vorausgehenden irreversiblen Oxidationsvorgang kann nach Durchführung eines weiteren Experiments erfolgen.



**Abbildung 4.10:** Cyclovoltammogramm von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) im Bereich von  $E = -1500 \text{ mV}$  bis  $E = +300 \text{ mV}$ .

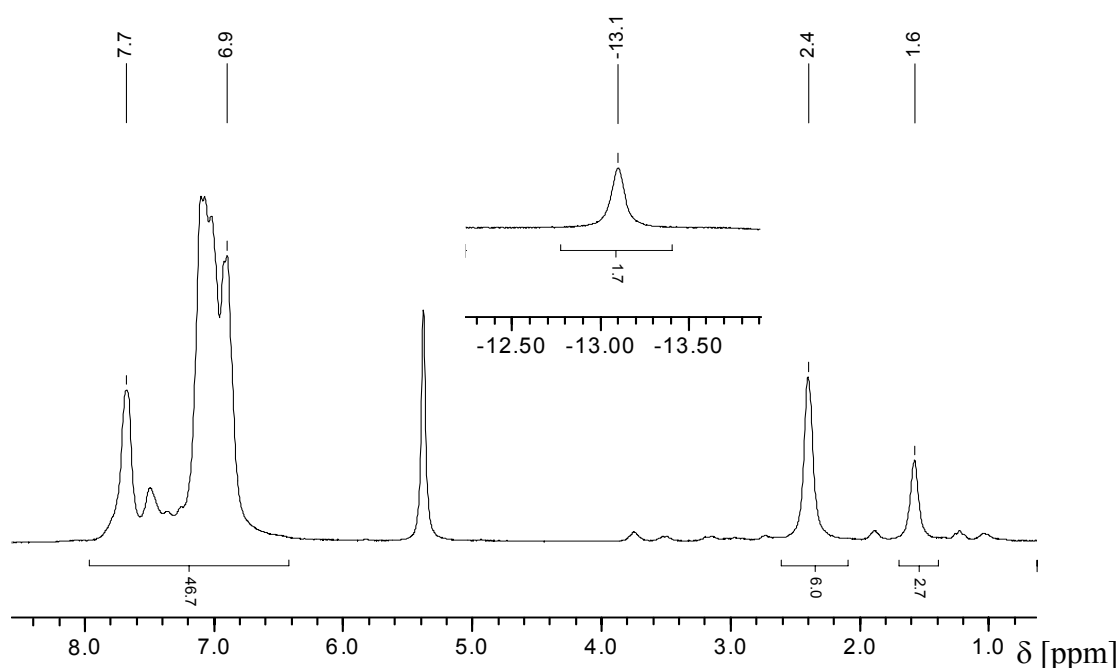
Dabei wird die Spannung ausgehend vom Startpotential  $E = -1500 \text{ mV}$  nach  $E = +300 \text{ mV}$  geführt und bei diesem bereits wieder umgekehrt (siehe **Abbildung 4.10**). Somit findet nur der irreversible Oxidationsprozess bei  $E^{\text{Ox}} = -60 \text{ mV}$  (Punkt C in **Abbildung 4.8** und **Abbildung 4.10**) statt. In diesem Fall erscheint im Bereich negativer Potentiale nur ein Signal bei  $E^{\text{Red}} = -1230 \text{ mV}$  (Punkt F in **Abbildung 4.8** und **Abbildung 4.10**). Diese Beobachtung lässt den Schluss zu, dass der Reduktionsprozess bei Punkt F zweifelsfrei dem Folgeprodukt der an Punkt C stattfindenden, irreversiblen Oxidation zugeordnet werden kann. Wird das Potential in den anodischen Bereich bis über  $E = +680 \text{ mV}$  erhöht, findet der zweite irreversible Oxidationsprozess statt und dessen elektrochemisch aktives Folgeprodukt führt zu einem Reduktionsvorgang bei  $E^{\text{Red}} = -640 \text{ mV}$  (Punkt E in **Abbildung 4.8** und **Abbildung 4.9**).

Die erhaltenen cyclovoltammetrischen Daten von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) weisen einen deutlichen Unterschied zu den Ergebnissen auf, die bei den analogen Verbindungen  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SnR}_3)]$ <sup>[19]</sup> (siehe **Schema 2.10**) erhalten werden. Bei diesen ist der erste Oxidationsschritt reversibel, was auf die Bildung eines stabilen Komplexes zurückgeführt wird, in dem Diwasserstoff side-on an das *Triphos*Cobalt-Templat koordiniert ist.<sup>[19]</sup> Die Bildung eines im Zeitrahmen des Experiments stabilen

Oxidationsprodukts ist im Fall von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) offenbar nicht gegeben. Die irreversible Oxidation von **1** bei  $E^{\text{Ox}} = -60$  mV (Punkt C in **Abbildung 4.8** und **Abbildung 4.10**) könnte mit der sofortigen Dissoziation eines  $\text{H}^+$ -Ions aus dem bei der Oxidation entstehenden  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]^+$  unter Bildung von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})(\text{SiPh}_3)]$  gedeutet werden. Die irreversible Oxidation dieses Folgeprodukts könnte von der Abspaltung eines zweiten  $\text{H}^+$ -Ions aus dem bei der Oxidation gebildeten  $[\text{TriphosCo}(\text{H})(\text{SiPh}_3)]^+$  begleitet werden. Dabei entsteht formal der Komplex  $[\text{TriphosCo}(\text{SiPh}_3)]$ , dessen Formulierung bzw. relative Stabilität durch die Analogie zum entsprechenden Komplex  $[\text{TriphosCo}(\text{SnPh}_3)]$ <sup>[19]</sup> (siehe **Schema 2.10**) gestützt wird.

Für einen oktaedrischen oder verzerrt oktaedrischen *Triphos*Cobalt<sup>III</sup>-Komplex mit  $d^6$ -Elektronenkonfiguration erwartet man diamagnetische Eigenschaften. Der Diamagnetismus von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) wird durch die Möglichkeit der NMR-spektroskopischen Analyse der Substanz bestätigt. Die Auswertung der erhaltenen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Daten bestätigt die Zusammensetzung von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**).

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) im positiven Verschiebungsbereich bis  $\delta = 9.00$  und ein Ausschnitt des negativen Verschiebungsbereich um  $\delta = -13.00$  sind in **Abbildung 4.11** gezeigt.



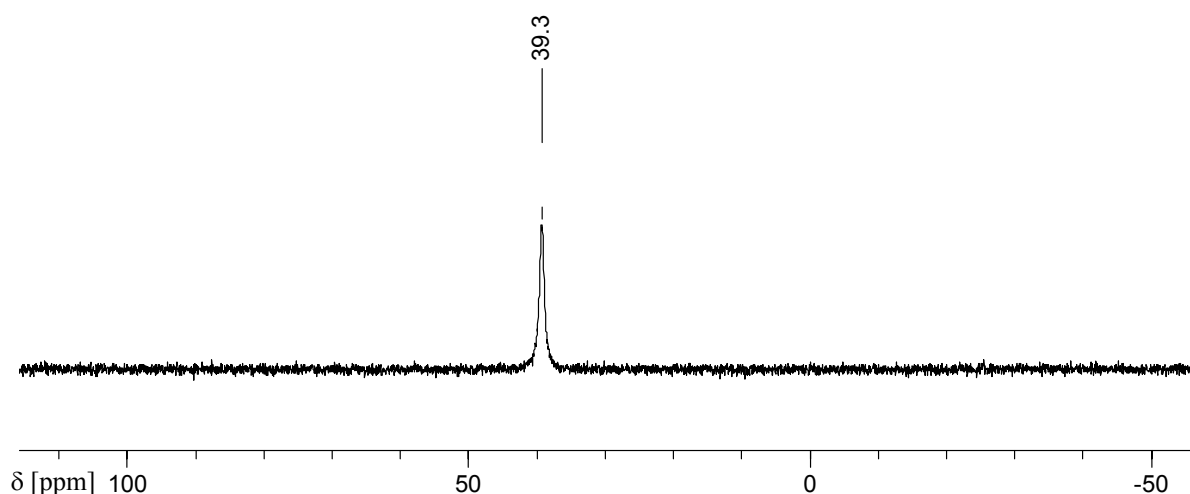
**Abbildung 4.11:** Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**).

Die Protonen der Methylengruppen führen zu einem breiten Singulett bei  $\delta = 2.40$  und das Signal der Methylgruppe erscheint ebenfalls als breites Singulett bei  $\delta = 1.58$ . Die Verbreiterung der Signale wird durch Kopplung der betreffenden Protonen mit den Phosphorkernen von *Triphos* verursacht. Die Kopplungskonstante des Signals der Methylenprotonen ist in freiem *Triphos* und in seltenen Fällen auch in *Triphos*Metall-Komplexen durch das Auftreten ausreichend getrennter, diskreter Signale genau ermittelbar. In vielen Fällen aber treten die Signale der Methyl- und Methylen-Protonen von *Triphos* in *Triphos*Metall-Komplexen als breite Singuletts auf. <sup>[14k,l]</sup>

Die aromatischen Protonen von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) treten in Form einer Signalgruppe im Bereich von  $\delta = 7.68$  bis  $\delta = 6.90$  auf (siehe **Abbildung 4.11**). Die eindeutige Unterscheidung der aromatischen Protonen von *Triphos* und des Triphenylsilyl-Liganden ist aufgrund der ähnlichen chemischen Verschiebung nicht möglich. Das Verhältnis des Integrals dieser Signalgruppe zum Integral über das Signal der Methylgruppe von *Triphos* beträgt  $45 : 3$ , das zum Integral über die Methylenprotonen  $45 : 6$  (siehe **Abbildung 4.11**). Diese Stöchiometrie geht einher mit der Formulierung von **1** als  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**).

Das charakteristische Signal der an Cobalt gebundenen Wasserstoffatome tritt im negativen Verschiebungsbereich als breites Singulett bei  $\delta = -13.10$  (HWB = 20 Hz) auf (siehe **Abbildung 4.11**) und zeigt keine Satelliten aufgrund einer Kopplung zu  $^{29}\text{Silizium}$ . Das Integralverhältnis dieses Signals zum Signal der Methylgruppe von *Triphos* beträgt 2 : 3, was die Anwesenheit von zwei chemisch äquivalenten, terminal gebundenen Hydrid-Wasserstoffatomen in  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) bestätigt. Die starke Hochfeldverschiebung folgt aus der großen Elektronendichte um das Wasserstoffatom, wie es für Hydrid-Wasserstoffatome erwartet wird. Die lokale Elektronendichte erzeugt ein Feld, welches entgegen dem äußeren Magnetfeld ausgerichtet ist und führt so zur Hochfeldverschiebung des betreffenden Signals. In den analogen Verbindungen  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SnR}_3)]$  (R = Bu, Ph) (siehe **Schema 2.10**) tritt das Signal der an Cobalt gebundenen Wasserstoffatome im Bereich um  $\delta = -13.4$  auf.<sup>[19]</sup> Dies unterstreicht die enge strukturelle Verwandtschaft der Komplexe  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) und  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SnR}_3)]$ <sup>[19]</sup> (R = Bu, Ph) (siehe **Schema 2.10**).

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) in **Abbildung 4.12** zeigt ein breites Singulett bei  $\delta = 39.3$  (HWB = 70 Hz).

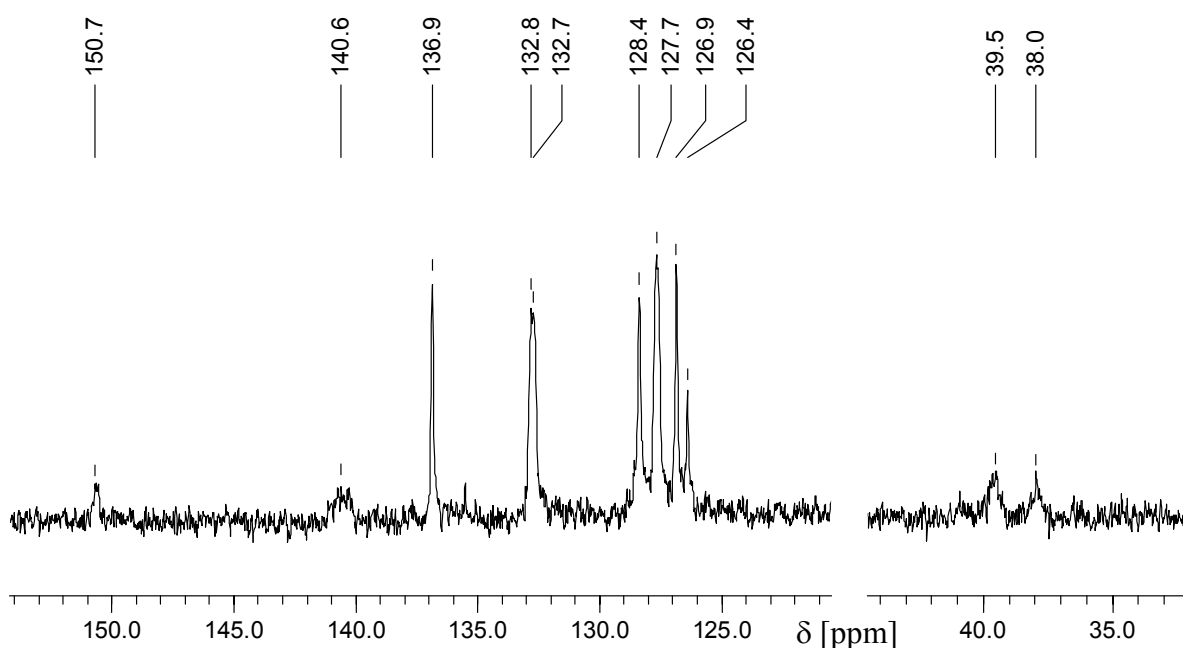


**Abbildung 4.12:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**).

Das beobachtete Signal verändert seine Erscheinungsform nicht deutlich, wenn man die NMR-Probe der Substanz auf Temperaturen bis 193K abkühlt. Es ist lediglich eine

geringe Tieffeldverschiebung nach  $\delta = 40.1$  ( $\Delta\delta = 0.8$ ) und Verbreiterung des Signals festzustellen (HWB = 110 Hz). Dieses nahezu temperaturunabhängige Verhalten konnte schon bei anderen *Triphos*Cobalt<sup>III</sup>-Derivaten<sup>[13e,14b]</sup> und den analogen Komplexen [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SnR<sub>3</sub>)] (R = Bu, Ph) (siehe **Schema 2.10**) beobachtet werden.<sup>[19]</sup> Aus diesen Beobachtungen folgt, dass - im untersuchten Temperaturbereich - die relative Orientierung des *Triphos*-Liganden in [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)] (**1**) in Bezug auf die weiteren koordinierten Liganden dynamisch ist. Dies führt zur chemischen Äquivalenz der Phosphoratome von *Triphos* und zum Auftreten eines Singulett im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)] (**1**).

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)] (**1**) werden für die Atome des Neopentan-Gerüsts Signale bei  $\delta = 39.5$  und  $\delta = 38.0$  erhalten (siehe **Abbildung 4.13**).



**Abbildung 4.13:** Ausschnitte aus dem <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)] (**1**).

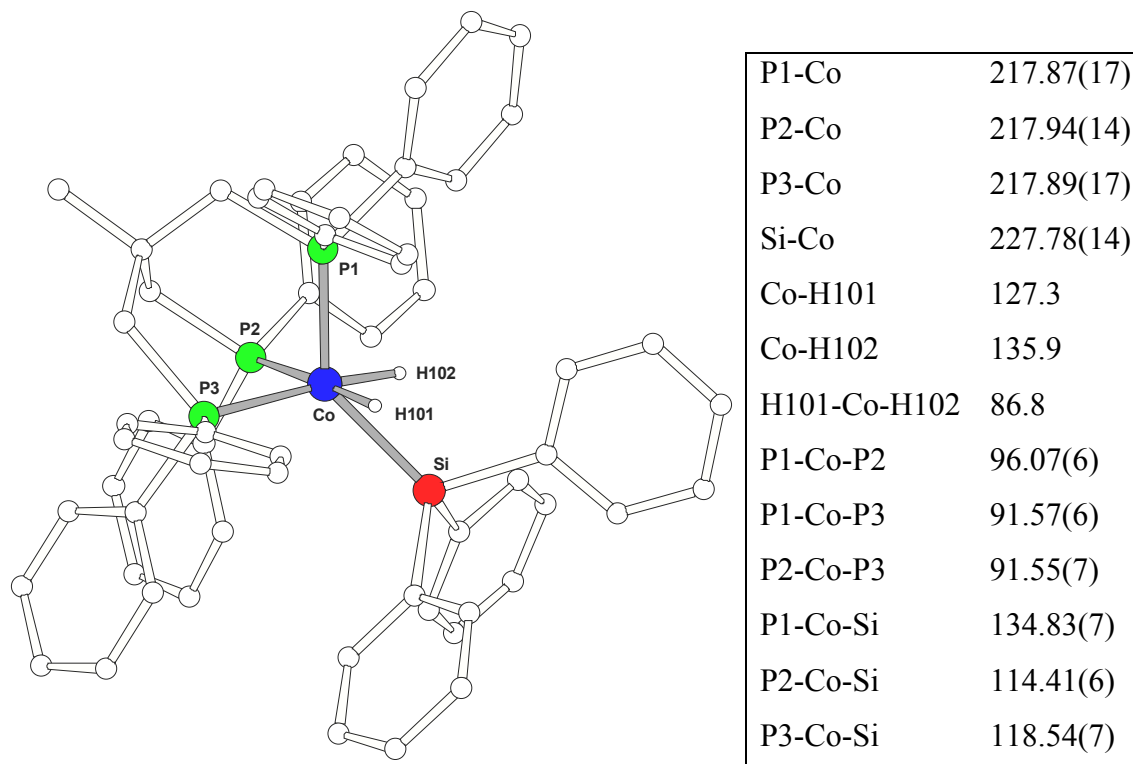
Die Signale sind durch Kopplung zu <sup>31</sup>P verbreitert und lassen sich im Detail nicht analysieren. Der Methylgruppe wird das breite Multipllett bei  $\delta = 38.0$  zugeordnet und die Methylengruppen führen zu einem breiten Multipllett bei  $\delta = 39.5$ . Das Signal des aliphatischen, quartären Kohlenstoffatoms kann nicht beobachtet werden. Die schlechte Empfindlichkeit quartärer Kohlenstoffatome ist allgemein in <sup>13</sup>C-NMR-

spektroskopischen Untersuchungen gegeben und führt auch in vergleichbaren *Triphos*Cobalt-Komplexen dazu, dass das Signal des quartären Kohlenstoffatoms bei den möglichen Konzentrationsverhältnissen an den verwendeten Geräten nicht beobachtet werden kann. Eine Verbesserung der Signalintensität könnte durch die Erhöhung der Konzentration erzielt werden. Die mäßige Löslichkeit von [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)] (**1**) in den verwendeten Lösungsmitteln begrenzt jedoch diese Möglichkeit zur Verbesserung der Signalintensität.

Die Signale der aromatischen <sup>13</sup>C-Atome von [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)] (**1**) (siehe **Abbildung 4.13**) können mit Hilfe des bekannten Spektrums von HSiPh<sub>3</sub> zugeordnet werden. Die Signale von C<sub>o</sub>, C<sub>m</sub> und C<sub>p</sub> der Arylsubstituenten des Triphenylsilyl-Liganden treten als Singulett bei δ = 136.9, δ = 128.4 und δ = 126.9 auf. Das an Silizium gebundene, quartäre Kohlenstoffatom des Triphenylsilyl-Liganden führt zu einem schwachen Multiplett im Bereich von δ = 150.7 auf. Das Signal ist durch die Kopplung <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> mit den Phosphoratomen von *Triphos* erkennbar verbreitert. Geht man von einer dynamischen Struktur in Lösung aus, wie sie für [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)] (**1**) aufgrund der Ergebnisse aus den temperaturabhängigen <sup>31</sup>P-NMR-Spektren offensichtlich gegeben ist, sollte das Signal durch die Kopplung zu drei magnetisch äquivalenten Phosphoratomen in ein Quartett aufgespalten sein. Eine Verbreiterung des Signals ist zu erkennen, die Kopplungskonstante ist aber offenbar zu gering um eine deutliche Separierung zu bewirken und kann deshalb nicht ermittelt werden.

Für die aromatischen ortho-C-Atome von *Triphos* in [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)] (**1**) ergibt sich ein Multiplett im Bereich von δ = 132.8 bis δ = 132.7, welches durch die größere <sup>2</sup>J<sub>CP</sub>-Kopplung etwas stärker verbreitert ist als das Multiplett der meta-C-Atome in der Region von δ = 127.8 bis δ = 127.7 (siehe **Abbildung 4.13**). Das Singulett bei δ = 126.4 wird den para-C-Atomen der Arylsubstituenten der Diphenylphosphan-Gruppen zugeordnet. Es ist nicht durch Kopplung zu <sup>31</sup>Phosphor aufgespalten und somit nicht verbreitert und tritt als Singulett auf.

Die stark verzerrte, oktaedrische Koordinationsgeometrie des Cobaltatoms in  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) verdeutlicht die Struktur der Verbindung im Festkörper (siehe **Abbildung 4.14**).



**Abbildung 4.14:** Ansicht der Struktur von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) im Festkörper mit Angabe ausgewählter Bindungslängen [pm] und –winkel [°]. Die Angabe des Fehlers erfolgt jeweils in Klammern in Einheiten der letzten angegebenen Dezimale. Mit Ausnahme der an Cobalt gebundenen Wasserstoffatome werden die Wasserstoffatome von *Triphos* und des Triphenylsilyl-Liganden der Übersicht wegen nicht gezeigt.

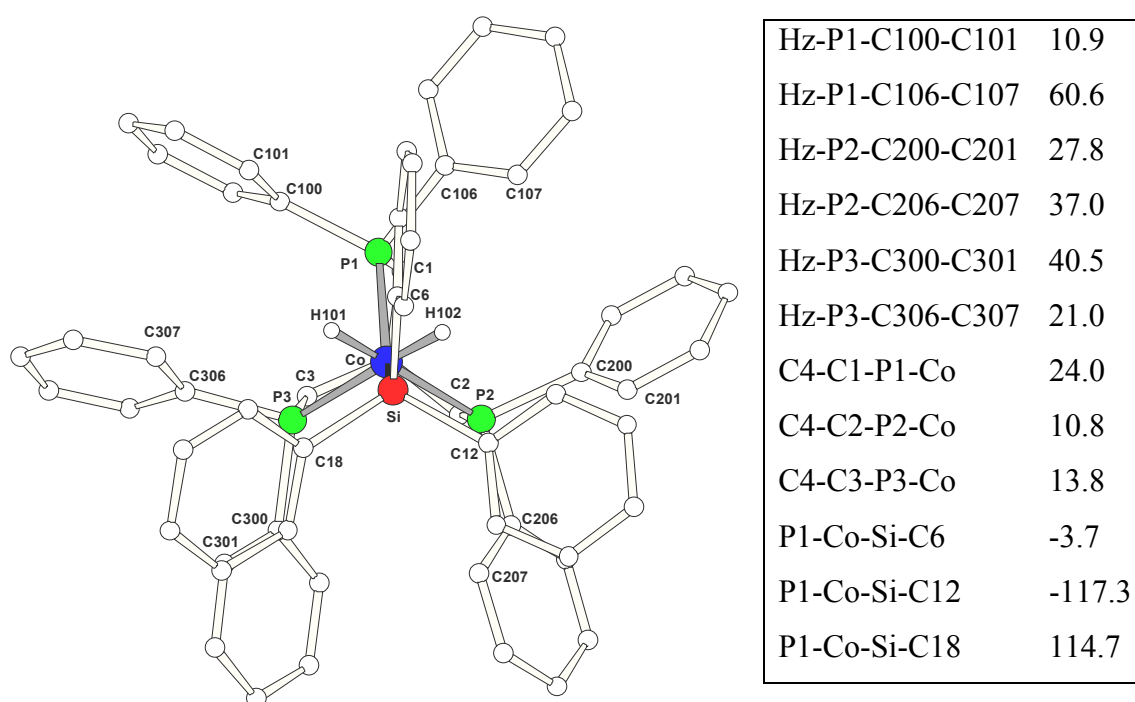
Die Kristallisation des nach der Säulenchromatographie erhaltenen Rohprodukts ist durch Überschichten einer konzentrierten Lösung der Verbindung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit  $\text{Et}_2\text{O}$  möglich (siehe Kapitel 5.7). Die Substanz kristallisiert in orangefarbenen Kristallen der Raumgruppe  $\text{Pna}2_1$ .

Die Bindungswinkel P-Ni-P der Phosphoratome von *Triphos* am sechsfach koordinierten Cobaltatom liegen aufgrund der fixierenden Struktur des Neopentan-Rückgrats im Bereich von  $91.5^\circ$  bis  $96.1^\circ$  (siehe Tabelle in **Abbildung 4.14**). Es fällt



auf, dass der Winkel P1-Co-P2 im Vergleich mit den entsprechenden Winkeln P1-Co-P3 und P2-Co-P3 vergrößert ist. Die Winkel P1-Co-Si, P2-Co-Si und P3-Co-Si, die die Position des Triphenylsilyl-Liganden beschreiben, nehmen Werte im Bereich von  $114.4^\circ$  bis  $134.8^\circ$  an (siehe Tabelle in **Abbildung 4.14**). Dabei ist ebenfalls der Wert eines Winkels (P1-Co-Si) gegenüber den beiden entsprechenden Winkeln deutlich größer. In einem sechsfach koordinierten, oktaedrischen Komplex erwartet man für diese Bindungswinkel Werte im Bereich von  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$ . Die erhaltenen Werte lassen sich dagegen am ehesten mit einer verzerrt tetraedrischen Struktur vereinbaren, solange man die an Cobalt gebundenen Wasserstoffatome außer Acht lässt. Die Längen der Bindungen zwischen Phosphor und Cobalt sind innerhalb der Fehlergrenze identisch und betragen 217.9 pm (siehe Tabelle in **Abbildung 4.14**).

Die Projektion auf die Ebene P1-P2-P3 der Phosphoratome von *Triphos* in  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) zeigt **Abbildung 4.15**.



**Abbildung 4.15:** Standardansicht von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) auf die Ebene P1-P2-P3 mit Angabe der Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe und der Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats. H<sub>z</sub> bezeichnet einen Vektor, der jeweils an den Phosphoratomen fixiert ist und senkrecht auf der Ebene P1-P2-P3 in Richtung des Betrachters zeigt.

In dieser Ansicht ist deutlich zu erkennen, dass das Siliziumatom nur wenig von der Lage abweicht, die das Atom in einer idealisierten verzerrt tetraedrischen Geometrie um das Cobaltatom einnehmen würde. Das Siliziumatom befände sich in der in **Abbildung 4.15** gewählten Projektion dann genau über dem Cobaltatom und würde dieses vollständig verdecken. Die beobachtete Abweichung ist aber sehr gering, was durch die Ergebnisse der temperaturabhängigen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bestätigt wird. Wenn im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von [*Triphos*Co(H) $_2$ (SiPh $_3$ )] (**1**) (siehe **Abbildung 4.12**) nur ein Signal beobachtet werden kann, weist dies auf einen dynamischen Austausch der Phosphoratome zwischen den verschiedenen Positionen hin. Am einfachsten scheint ein solcher Austausch – im Sinne eines least-motion-Prozesses –, wenn das Siliziumatom mit dem einen oder anderen Wasserstoffliganden die Position bzw. den Sektor in **Abbildung 4.15** tauscht.

Die Phosphor-Atome P1, P2 und P3 von *Triphos* liegen in der Standardansicht in **Abbildung 4.15** nur wenig neben den an sie gebundenen Kohlenstoff-Atomen C1, C2 und C3, was durch die kleinen Torsionswinkeln  $\tau$  (C-C-P-Co) des Neopentan-Rückgrats ausgedrückt wird (siehe Tabelle in **Abbildung 4.15**). Sie beschreiben die geringe Verdrillung des Neopentan-Grundgerüsts bezüglich der P $_3$ Co-Einheit, wobei standardmäßig positive Werte der Torsionswinkel  $\tau$  (C-C-P-Co) die in **Abbildung 4.15** gezeigte rechtsförmige Verdrehung bezeichnen.

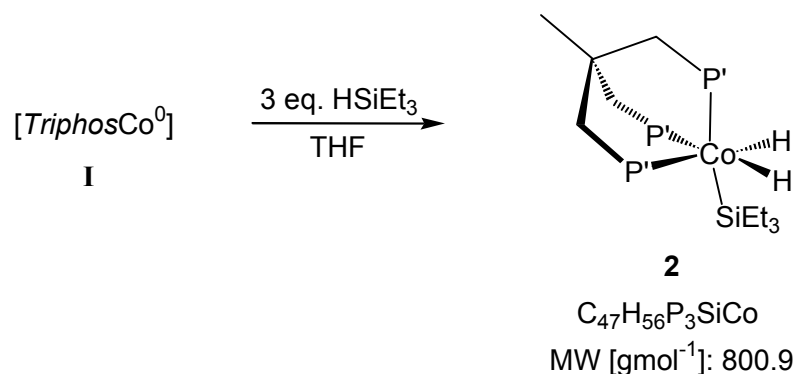
Die Torsionswinkel  $\phi$  der Phenylringe (Hz-P-C-C) von *Triphos* beschreiben die gleichsinnige Verdrehung der an Phosphor gebundenen Arylringe bezüglich der idealisierten C $_3$ -Achse des *Triphos*Cobalt-Templats (siehe Tabelle in **Abbildung 4.15**). Die Verdrillung der Phenylringe an P2 und P3 beträgt zwischen 21.0° und 40.5°. Die beiden deutlich unterschiedlichen Werte der Torsionswinkel Hz-P1-C100-C101 bzw. Hz-P2-C106-C107 von 10.9° bzw. 60.0° beschreiben die Stellung der Phenylringe an P1, die deutlich stärker verdreht sind, als die Arylsubstituenten an P2 und P3. Der Torsionswinkel Hz-P1-C100-C101 von 10.9° entspricht einer zur Ebene P1-P2-P3 nahezu senkrechten Orientierung des Phenylsubstituenten, der Wert des Torsionswinkels Hz-P2-C106-C107 von 60.0° entspricht einer zu dieser Ebene beinahe parallelen Anordnung des Arylrings. Die Verdrillung der Phenylringe an P1 wird offensichtlich durch die Verdrillung des Arylsubstituenten am Triphenylsilyl-Liganden, dessen ipso-C in **Abbildung 4.15** mit C6 bezeichnet ist, stark beeinflusst.

Die Stellung der Phenylringe des Triphenylsilyl-Liganden bezüglich des *Triphos*Cobalt-Templats ist in **Abbildung 4.15** ersichtlich und wird durch die Torsionswinkel  $C_x\text{-Si-Co-P}_y$  ( $x = 6, 12, 18$ ;  $y = 1, 2, 3$ ) beschrieben. In der Tabelle in **Abbildung 4.15** sind exemplarisch die Werte für  $P_1\text{-Co-Si-P}_y$  ( $y = 6, 12, 18$ ) aufgeführt. Die Beträge aller betrachteten Torsionswinkel  $C_x\text{-Si-Co-P}_y$  ( $x = 6, 12, 18$ ;  $y = 1, 2, 3$ ) liegen nahezu bei  $0^\circ$  bzw.  $120^\circ$  und verdeutlichen, dass die an Silizium gebundenen Kohlenstoffatome C6, C12 und C18 annähernd gestaffelt in Bezug auf das entsprechende Phosphoratom angeordnet sind. Dies ist zunächst nicht einleuchtend, liegt es doch nahe, dass die ekliptische Anordnung von zwei  $C_3$ -symmetrischen Fragmenten an einer Einfachbindung bevorzugt sein sollte. Eine Erklärung für diese Beobachtung liefert die Annahme, dass nicht die Substituenten an Cobalt und Silizium die Konformation der Einfachbindung Co-Si bestimmen, sondern die sterische Wechselwirkung der Phenylsubstituenten von *Triphos* mit den Phenylsubstituenten des Triphenylsilyl-Liganden in der Peripherie des Komplexes. Sie ist offenbar groß genug und führt im Festkörper zu der beobachteten gestaffelten Anordnung der beiden  $C_3$ -symmetrischen Fragmente der Bindung zwischen Cobalt und Silizium.

#### 4.1.2.2 Umsetzung von I mit Triethylsilan

Die Umsetzung der reaktiven *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** mit Triphenylsilan führt nach **Schema 4.3** zur Bildung des sechsfach koordinierten, diamagnetischen Komplexes [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)] (**1**) (siehe Kapitel 4.1.2.1). Ein weiteres potentiell Substrat, welches die Bildung eines stabilen *Triphos*Cobalt<sup>III</sup>-Komplexes durch die oxidative Additionsreaktion an das elektronenreiche *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Templat **I** einleiten könnte, ist Triethylsilan.

Die Durchführung der Reaktion der *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** mit Triethylsilan erfolgt analog wie in Kapitel 4.1.2.1 bei der Umsetzung der reaktiven *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** mit Triphenylsilan beschrieben. Triethylsilan wird in 10 ml THF gelöst und innerhalb einer Stunde langsam zutropft. Die langsame Zugabe soll, wie in Kapitel 4.1.2.1 beschrieben, die Bildung von [*Triphos*Co(H<sub>3</sub>)Co*Triphos*]<sup>+ [12c]</sup> (siehe Kapitel 4.1.2.1) verhindern.



**Schema 4.4:** Darstellung von [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiEt<sub>3</sub>)] (**2**).

Das Zutropfen von Triethylsilan zur Lösung der reaktiven *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** bewirkt keine unmittelbare Änderung der Farbe des Reaktionsgemischs. Nach sechsstündigem Rühren der Reaktionslösung bei Raumtemperatur ist eine leichte Aufhellung der orangebraunen Reaktionslösung nach gelbbraun erkennbar. Im UV-VIS-Spektrum einer Probe dieser Lösung tritt die charakteristische Bande der reaktiven *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** bei  $\lambda = 650 \text{ nm}$  nicht mehr auf, was als Hinweis auf die abgeschlossenen Umsetzung gedeutet werden kann.

Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen braunen Feststoff, aus dem mittels Säulenchromatographie (siehe Kapitel 5.7) der diamagnetische *TriphosCobalt*<sup>III</sup>-Komplex [*TriphosCo*(H)<sub>2</sub>(SiEt<sub>3</sub>)] (**2**) (siehe **Schema 4.4**) als orangegelbes Pulver in einer Ausbeute von 28% isoliert werden kann. Der orangegelbe Feststoff ist sehr gut löslich in THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Toluol und Et<sub>2</sub>O und kann zur weiteren Reinigung nur durch Zugabe der zwanzigfachen Menge PE 40/60 aus sehr konzentrierten Lösungen in diesen Lösungsmitteln erneut ausgefällt werden. Die gute Löslichkeit hat zur Folge, dass keine experimentellen Bedingungen ermittelt werden konnten, welche die Kristallisation der Substanz ermöglichen. Das Übersichten einer konzentrierten Lösung der Substanz in Et<sub>2</sub>O mit PE 40/60 führt nach zwei Tagen zur Bildung eines pulvrigen Feststoffs. Verwendet man THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder Toluol als Lösungsmittel und überschichtet die erhaltene Lösung mit PE 40/60 bleibt die Substanz nach Durchmischen der Lösungsmittel vollständig in Lösung. Auch andere gängige Methoden zur Kristallisation (Aufbewahren einer konzentrierten Lösung der Substanz in THF, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Toluol und Et<sub>2</sub>O bei Temperaturen von 0°C und -70°C; Diffusionstechnik im Doppelschlenk) führten zu keinem positiven Ergebnis. Die Reinheit der erhaltenen Substanz in pulvriger Form ist ausreichend, um [*TriphosCo*(H)<sub>2</sub>(SiEt<sub>3</sub>)] (**2**) mittels Massenspektrometrie, UV-VIS- und NMR-spektroskopischen Methoden zu analysieren und nachzuweisen. Ein Beleg der elementaren Zusammensetzung der Substanz mit Hilfe von Mikroanalyse kann nicht erbracht werden. Es werden – vermutlich aufgrund oxidativer Zersetzung der Probe – stets zu niedrige Werte des Kohlenstoffgehalts ermittelt.

Der Komplex [*TriphosCo*(H)<sub>2</sub>(SiEt<sub>3</sub>)] (**2**) ist in Form seines Feststoffs und insbesondere in gelöster Form noch empfindlicher gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit als der in Kapitel 4.1.2.1 beschriebene, analoge Komplex [*TriphosCo*(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)] (**1**). Die Instabilität hinsichtlich Oxidation wird üblicherweise bei Komplexen dieses Typs beobachtet<sup>[17,55]</sup> und erschwert die Isolierung und Charakterisierung des gebildeten *TriphosCobalt*-Komplexes [*TriphosCo*(H)<sub>2</sub>(SiEt<sub>3</sub>)]. Diese Beobachtung kann auch eine Erklärung für die geringere Ausbeute sein, in der [*TriphosCo*(H)<sub>2</sub>(SiEt<sub>3</sub>)] (**2**) erhalten werden kann, denn sowohl bei der Durchführung der Reaktion als auch bei der Aufarbeitung des Rohprodukts ist die Kontamination des Systems mit Spuren von

Sauerstoff oder Feuchtigkeit unter den gegebenen Bedingungen (Trocknung von Argon mittels Molsieb; Entfernung von Sauerstoffresten mit CuO-Katalysator; siehe Kapitel 5.1) nicht ausgeschlossen.

Die Durchführung von FAB<sup>+</sup>-MS Experimenten erbringt keinen direkten Nachweis für die Bildung von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)]$  (**2**), denn das Auftreten des Molekülionpeaks kann nicht beobachtet werden. Stattdessen wird bei  $m/z = 936$  ein Signal erhalten, welches einem Fragment entspricht, das sich aus dem Molekülion und der Matrix (NIBEOL; 4-Nitrobenzylalkohol) zusammensetzt (siehe **Tabelle 4.3**).

**C<sub>47</sub>H<sub>56</sub>P<sub>3</sub>SiCo**

|   |   |
|---|---|
| <b>MS (FAB<sup>+</sup>):</b> m/z , Fragment (%) | 936, [M <sup>+</sup> + Matrix] (30)                 |
|   | 821, [ <i>TriphosCo</i> <sup>+</sup> + Matrix] (70) |
|   | 683, [ <i>TriphosCo</i> <sup>+</sup> ] (20)         |

**Tabelle 4.3:** Charakteristische MS-Daten von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)]$  (**2**).

Das Auftreten dieses Signals kann als massenspektrometrischer Nachweis von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)]$  (**2**) gedeutet werden, denn die Beobachtung von Signalen, die aufgrund der Anlagerung von Matrix- oder Matrixfragmenten an die untersuchte Komplexverbindung auftreten, ist nicht ungewöhnlich. In diesem Fall scheint der Effekt eine stabilisierende Wirkung zu besitzen, denn bei der analogen Verbindung  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) kann unter vergleichbaren Bedingungen weder der Molekülionpeak noch ein Anlagerungsprodukt mit der Matrix beobachtet werden.

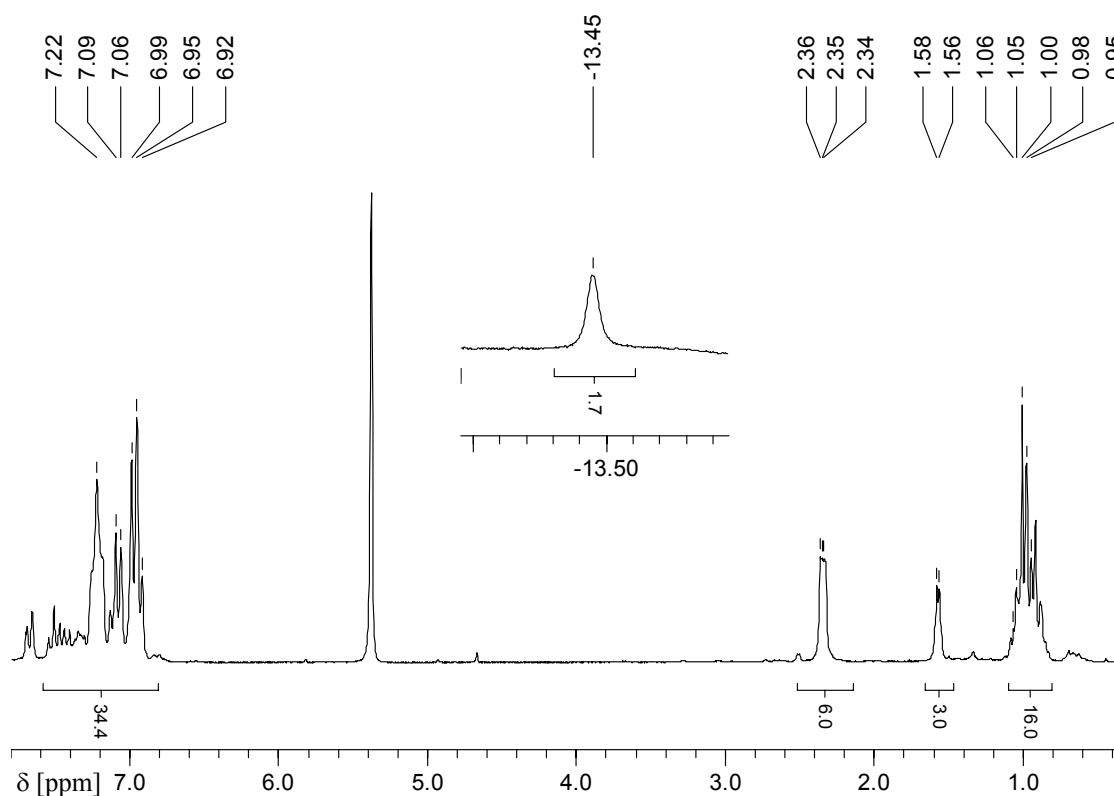
Die weiteren Signale können dem allgemein bei *TriphosCobalt*-Komplexen auftretenden Molekülfragment  $[\text{TriphosCo}]^+$  ( $m/z = 683$ ) und einem weiteren Fragment zugeordnet werden, welches charakteristisch für alle untersuchten *TriphosCobalt*-Komplexe ist. Dabei handelt es sich um ein Anlagerungsprodukt des  $[\text{TriphosCo}]^+$ -Fragments und der Matrix, welches sich unter den gegebenen Bedingungen bildet (siehe **Tabelle 4.3**).

Eine Lösung von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)]$  (**2**) in THF ist gelblich orange gefärbt und besitzt im UV-VIS-Spektrum bei  $\lambda = 520$  nm ( $\epsilon = 1250$ ) eine Absorption mit einer

Halbwertsbreite von  $2000\text{ cm}^{-1}$  auf. Eine Schulter bei  $\lambda = 490\text{ nm}$  gibt zu erkennen, dass dieser Absorption eine weitere Bande überlagert ist. Im NIR-Bereich tritt bei  $\lambda = 1310\text{ nm}$  ( $\varepsilon = 400$ ; HWB =  $1400\text{ cm}^{-1}$ ) eine schwache, breite Bande auf, die ebenfalls von einer zweiten Absorption überlagert wird, die als Schulter bei  $\lambda = 1034\text{ nm}$  erkennbar ist. Das Erscheinungsbild des UV-VIS-Spektrums von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)]$  (**2**) ist dem des Spektrums von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) (siehe Kapitel **4.1.2.1**) sehr ähnlich, wie es aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit zu erwarten ist.

Der oktaedrische *Triphos*Cobalt<sup>III</sup>-Komplex  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)]$  (**2**) mit  $3d^6$ -Elektronenkonfiguration des Cobaltions besitzt diamagnetische Eigenschaften, womit die Charakterisierung der Substanz mittels NMR-spektroskopischer Methoden möglich ist. Die Interpretation der erhaltenen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Daten bestätigt die Zusammensetzung von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)]$  (**2**).

Das charakteristische Signal der an Cobalt gebundenen Wasserstoffatome von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)]$  (**2**) tritt im negativen Verschiebungsbereich als breites Singulett bei  $\delta = -13.45$  (HWB = 20 Hz) auf (siehe **Abbildung 4.16**) und zeigt keine Satelliten, die auf die Kopplung mit  $^{29}\text{Si}$  zurückgeführt werden könnten.



**Abbildung 4.16:** Ausschnitte aus dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)]$  (**2**).

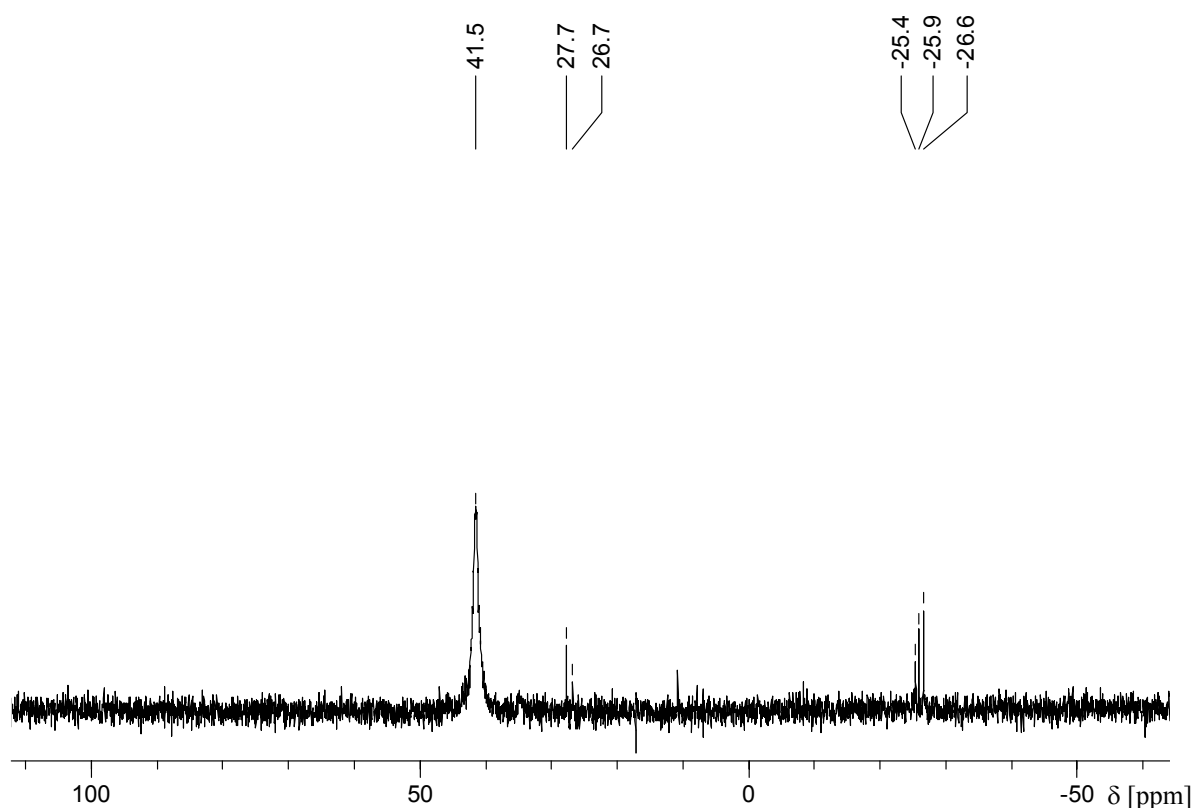
Das Integralverhältnis dieses Signals zum Signal der Methylgruppe von *Triphos* beträgt nahezu 2 : 3, was die Anwesenheit von zwei chemisch äquivalenten Hydrid-Wasserstoffatomen in  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)]$  (**2**) bestätigt. Wie im Falle der analogen Komplexverbindung  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) (siehe Kapitel 4.1.2.1) erfahren die an Cobalt gebundenen Wasserstoffliganden eine starke Hochfeldverschiebung, wie es für Hydrido-Wasserstoffatome erwartet wird. In der analogen Komplexverbindung  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) führen die an Cobalt gebundenen Hydridwasserstoffatome zu einem Signal bei  $\delta = -13.10$  (siehe Kapitel 4.1.2.1; **Abbildung 4.11**); in den isostrukturellen Verbindungen  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SnR}_3)]$  (R = Bu, Ph) (siehe **Schema 2.10**) tritt das Signal der an Cobalt gebundenen Wasserstoffatome im Bereich um  $\delta = -13.4$  auf.<sup>[19]</sup> Der Vergleich der erhaltenen Daten ergibt ein einheitliches Bild, wonach das Auftreten eines stark nach hohem Feld verschobenen Signals das Vorhandensein der an Cobalt gebundenen Hydridwasserstoffatome in  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) und  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)]$  (**2**) belegt.



Die Signale des Neopentan-Grundgerüsts des *Triphos*-Liganden in den erwarteten Bereichen zeigt **Abbildung 4.16**. Für die Methylengruppen ergibt sich ein Multiplett im Bereich von  $\delta = 2.36$  bis  $\delta = 2.34$  und das Signal der Methylgruppe tritt bei  $\delta = 1.57$  als nicht vollständig separiertes Quartett ( $^4J_{\text{HP}} = 3$  Hz) auf. Die nicht beobachteten Signalbestandteile des Multipletts sind als Verbreiterung am Fuß des Signals zu erkennen. Die Aufspaltung der Signale wird durch Kopplung der betreffenden Protonen mit den Phosphorkernen von *Triphos* verursacht. Die Kopplungskonstante des Signals der Methylenprotonen kann in freiem *Triphos* ( $^2J_{\text{HP}} = 6$  Hz) exakt bestimmt werden, das Signal der Methylgruppe erscheint als breites Singulett mit einer Linienbreite von 4 Hz. In seltenen Fällen kann die Kopplungskonstante  $^2J_{\text{HP}}$  auch in *Triphos*Metall-Komplexen durch das Auftreten ausreichend getrennter, diskreter Signale genau ermittelt werden, wobei Kopplungskonstanten in der Größenordnung einiger Hertz dokumentiert sind.<sup>[65,58d]</sup> In den meisten Fällen aber treten die Signale der Methyl- und Methylenprotonen von *Triphos* in *Triphos*Metall-Komplexen als breite Singuletts auf.<sup>[14k,l]</sup> Die Beobachtung des Kopplungsmusters für das Signal der Methylengruppen und des Quartetts für die Protonen der Methylgruppe kann erklärt werden, wenn man bedenkt, dass die faciale Koordination von *Triphos* an Cobalt mit allen Diphenylphosphan-Einheiten eine höhere Symmetrie erzeugt, als sie für freien *Triphos* in Lösung gegeben ist.

Die aromatischen Protonen von [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiEt<sub>3</sub>)] (**2**) treten in Form einer Signalgruppe im Bereich von  $\delta = 7.22$  bis  $\delta = 9.92$  auf. Das Verhältnis des Integrals dieser Signalgruppe zum Integral über das Signal der Methylgruppe von *Triphos* beträgt nahezu 30 : 3, das zum Integral über die Methylenprotonen näherungsweise 30 : 6. Diese Stöchiometrie bestätigt die Formulierung von **2** als [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiEt<sub>3</sub>)]. Das nicht exakt übereinstimmende Integralverhältnis des Signals der aromatischen Protonen in **2** deutet an, dass die Probe nicht vollständig rein ist. Diese Vermutung bestätigt die Durchführung von <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)]$  (**2**) ist in **Abbildung 4.17** gezeigt.



**Abbildung 4.17:**  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)]$  (**2**).

Das intensive, verbreiterte Signal bei  $\delta = 41.5$  kann den drei magnetisch äquivalenten  $^{31}\text{P}$ -Kernen des *Triphos*-Liganden in  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)]$  (**2**) zugeordnet werden. Das Signal tritt in einem vergleichbaren Verschiebungsbereich mit einer ähnlichen Linienbreite (HWB = 50 Hz) wie im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der analogen Komplexverbindung  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) auf (siehe **Abbildung 4.12**). Die Koordination von *Triphos* an Cobalt führt zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung  $\Delta\delta = -66.0$ , die durch die verminderte Elektronendichte am  $^{31}\text{P}$ -Kern erklärt werden kann ( $\delta_{\text{freier Triphos}} = -25.4$ ). Wie im Falle des Komplexes  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) beschreibt die Tieffeldverschiebung des Signals die koordinative Bindung der  $^{31}\text{P}$ -Kerne von *Triphos* an das Metall durch Übertragung von Elektronendichte des Liganden auf das Cobaltatom. Die beobachtete Tieffeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -Signals von *Triphos* in **2** liegt in der Größenordnung wie sie bei der analogen Verbindung  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiPh}_3)]$  (**1**) (siehe Kapitel 4.1.2.1) und

den vergleichbaren Komplexen  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SnR}_3)]$  ( $\text{R} = \text{Bu}, \text{Ph}$ ) (siehe **Schema 2.10**) beobachtet wurden.<sup>[19]</sup>

Die drei Signale im Bereich um  $\delta \sim -25$  werden den  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ -Einheiten von freiem *Triphos* ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ;  $\delta = -25.4$ ) und seinen teiloxidierten Derivaten  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2(\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{O})$  bzw.  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)(\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{O})_2$  zugeordnet. Die Signale der zugehörigen Diphenylphosphanoxid-Funktionen treten bei  $\delta = 27.7$  und  $\delta = 26.6$  auf. Die Zuordnung der Signale ist durch den Vergleich mit Daten der authentischen Verbindungen gesichert, die bei der Untersuchung zur katalytischen Oxidation von *Triphos* mit  $\text{CoCl}_2$  erhalten wurden.<sup>[32]</sup>

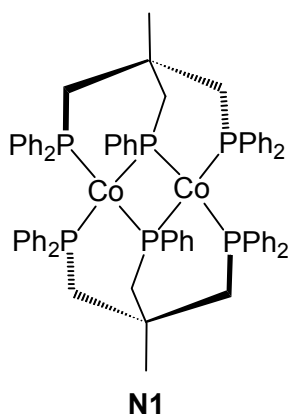
Diese Interpretation findet bei nochmaliger Analyse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)]$  (**2**) (siehe **Abbildung 4.16**) eine weitere Stütze. Bei  $\delta = 2.49$  tritt ein Signal auf, das seiner Verschiebung nach den Protonen von  $\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{O}$ -Gruppen zugeordnet werden kann.<sup>[32]</sup> Im Bereich der Signale der aromatischen Protonen finden sich zwischen  $\delta = 7.7$  und  $\delta = 7.3$  ebenfalls zunächst nicht interpretierte, intensitätsschwache Signale, die nun den aromatischen Protonen in den  $\text{CH}_2\text{PPh}_2\text{O}$ -Einheiten zugeordnet werden können. Die Signale sind zum Teil von der großen Signalgruppe der aromatischen Protonen von  $[\text{TriphosCo}(\text{H})_2(\text{SiEt}_3)]$  (**2**) überlagert. Diese Beobachtung erklärt den zu großen Wert des Integralverhältnisses, der bei der Analyse des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von **2** erhalten wird.

### 4.1.3 Über die Bildung von Nebenprodukten

Wie in Kapitel 4.1.2.1 und Kapitel 4.1.2.2 beschrieben lassen sich durch säulenchromatographische Reinigung aus den erhaltenen Rohprodukten die Komplexe [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)] (**1**) und [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiEt<sub>3</sub>)] (**2**) isolieren.

Vor der Extraktion des Produktkomplexes kann das auf die Säule überführte Rohprodukt mit Mischungen aus PE und Et<sub>2</sub>O im Verhältnis 20 : 1 bis 10 : 1 gewaschen werden. Dabei erhält man eine bräunlich gefärbte Lösung, woraus nach Entfernen des Lösungsmittels ein hellgrauer Feststoff erhalten wird. Die massenspektrometrische Analyse des Feststoffs zeigt die Anwesenheit verschiedener oxidiertes Spezies von *Triphos* durch das Auftreten von Signalen bei  $m/z = 640$  (*Triphos*O),  $m/z = 656$  (*Triphos*O<sub>2</sub>) und  $m/z = 672$  (*Triphos*O<sub>3</sub>) an.

Die Extraktion der Produktkomplexe **1** und **2** erfolgt mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bzw. mit Mischungen von PE 40/60 und Et<sub>2</sub>O (siehe Kapitel 5.7 und Kapitel 5.8), wonach eine geringe Menge eines in den verwendeten Lösungsmitteln unlöslichen braunen Rückstands auf der Säule zurück verbleibt. Verwendet man Toluol als Lösungsmittel erhält man eine rotbraun gefärbte Lösung, aus der geringe Mengen eines beigebraunen Feststoffs erhalten werden. Die massenspektrometrische Analyse dieses Feststoffs deutet durch das Auftreten eines Signals bei  $m/z = 1213$  darauf hin, dass in ihm der Komplex **N1** (siehe **Abbildung 4.18**) enthalten ist.



**Abbildung 4.18:** Das Nebenprodukt **N1**.

Die Bildung des Bisphosphido-überbrückten, zweikernigen Komplexes **N1** (siehe **Abbildung 4.18**) als Nebenprodukt wird in der Literatur bei der Behandlung von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) mit stark reduzierend wirkenden Reagenzien unter Stickstoff-Atmosphäre beobachtet. Dabei war es gelungen wenige Kristalle von **N1** zu erhalten, so dass seine Struktur bekannt ist. Bedingungen, die zur gezielten Darstellung von **N1** führen, sind bisher nicht untersucht worden. <sup>[19]</sup>

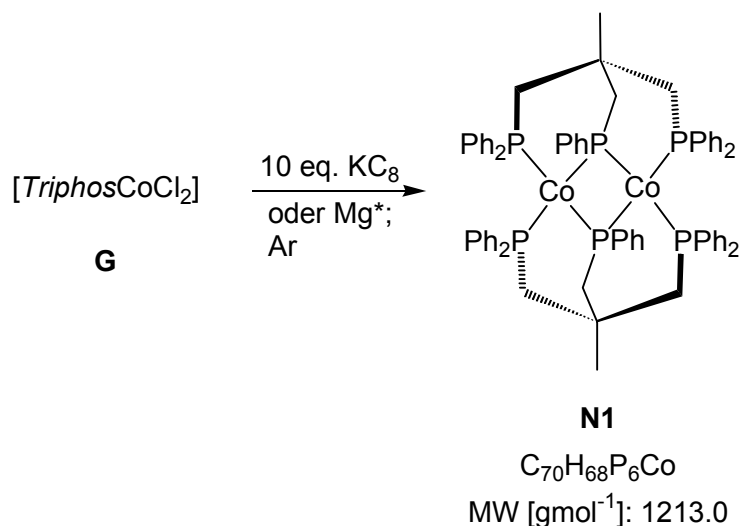
Durch gezielte Variation der Reaktionsbedingungen sollen Faktoren ermittelt werden, welche die Darstellung von **N1** in ausreichend großer Ausbeute gestatten. Somit wäre die eingehende analytische Untersuchung der Verbindung möglich. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sollten wichtige Hinweise für die Reaktionsführung bei der Erzeugung der reaktiven  $\text{TriphosCobalt}^0$ -Spezies **I** liefern, denn die Bildung von **N1** ist gleichbedeutend mit einer verringerten Ausbeute, in der das Hauptprodukt isoliert werden kann.

#### 4.1.3.1 Einfluss des Reduktionsmittels

Die Durchführung einer Vielzahl von Experimenten hat gezeigt, dass die Stoffmenge des eingesetzten Reduktionsmittels  $\text{KC}_8$  bei der reduktiven Aktivierung von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) (siehe Kapitel 4.1) von großer Wichtigkeit ist. Es lag nahe, dass die reduktive Dephenylierung von *Triphos*, die für die Bildung von **N1** (siehe **Schema 4.5**) notwendig ist, durch einen Überschuss des Reduktionsmittels gefördert wird.

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, wird die reduktive Aktivierung von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) mit 2.2 Äquivalenten  $\text{KC}_8$  - bezogen auf die Stoffmenge des eingesetzten  $\text{CoCl}_2$  - durchgeführt.

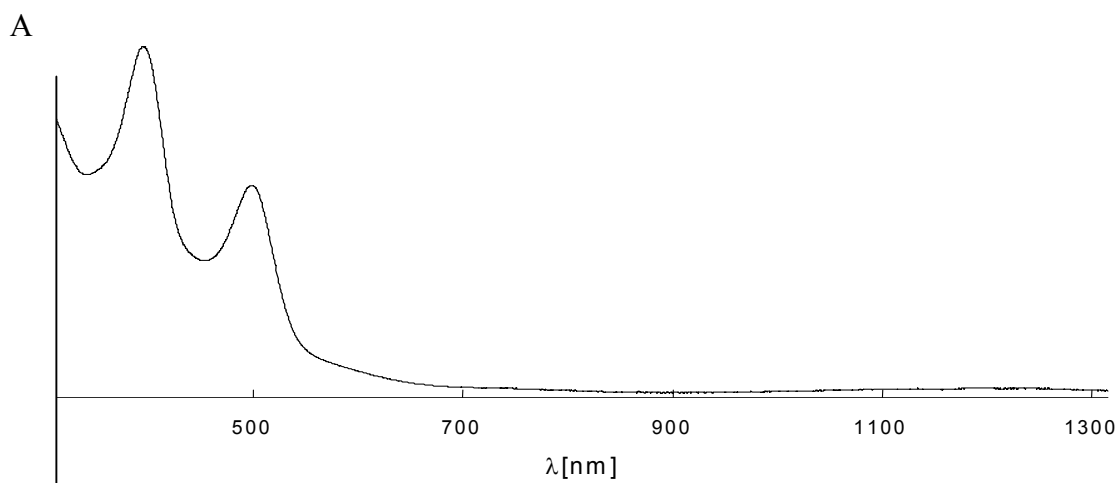
Führt man diese Reaktion aber mit einem großen Überschuss  $\text{KC}_8$  oder aktiviertem Magnesium ( $\text{Mg}^*$ ) unter Argonatmosphäre durch, kann der dinukleare Komplex **N1** auf reproduzierbare Weise in Ausbeuten von 12% erhalten werden (siehe **Schema 4.5**).



**Schema 4.5:** Gezielte Darstellung des dinuklearen Komplexes **N1**.

Die Aktivierung von Magnesium erfolgt durch sechsstündiges, heftiges Rühren von Magnesiumpulver (Schmelzpunkt:  $650^\circ\text{C}^{[33]}$ ; Siedepunkt:  $1107^\circ\text{C}^{[33]}$ ) im Hochvakuum bei ca.  $650^\circ\text{C}$  (Pilzheizhaube der Firma Heraeus-Wittmann; Stufe III) in einem Schlenkrohr, wobei das Magnesium zum Teil sublimiert und sich in den kälteren Regionen des Schlenkgefäßes als schwarz bis glänzend silbrige Schicht niederschlägt. Nach Zugabe einer Lösung von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) in THF zu dem auf diese Weise aktivierten Magnesium wird der Reaktionsverlauf mittels UV-VIS-Spektroskopie verfolgt, wobei bis zu einem gewissen Zeitpunkt die identischen Beobachtungen gemacht werden können, wie in Kapitel 4.1 bei der reduktiven Aktivierung von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) mit 2.2 Äquivalenten  $\text{KC}_8$ : Nach kurzer Zeit färbt sich das Reaktionsgemisch über grün nach gelbbraun und das UV-VIS-Spektrum einer Probe der gelbbraunen Lösung zeigt die Bildung von  $[\text{TriphosCoCl}]$  an, wie es der Vergleich mit dem Spektrum von  $[\text{TriphosCoCl}]$  (siehe Kapitel 4.1; **Abbildung 4.1**) belegt. Die Bildung der reaktiven  $\text{TriphosCobalt}^0$ -Spezies **I** im anschließenden zweiten Reduktionsschritt wird durch das zwischenzeitliche Auftreten einer starken Absorption bei  $\lambda = 650 \text{ nm}$  ebenfalls beobachtet. Gleichzeitig treten zwei weitere Banden bei  $\lambda = 490 \text{ nm}$  und  $\lambda = 380 \text{ nm}$  auf, die in der folgenden Zeit an Intensität zunehmen.

Innerhalb der folgenden zwei bis zehn Stunden färbt sich das Reaktionsgemisch rotbraun und das UV-VIS-Spektrum einer Probe der Lösung zeigt ausschließlich zwei Absorptionen bei  $\lambda = 490$  nm und  $\lambda = 380$  nm, die als charakteristische Absorptionen von **N1** identifiziert werden (siehe **Abbildung 4.19**). Zu diesem Zeitpunkt sind im UV-VIS-Spektrum keine Banden mehr vorhanden, die der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies zugeordnet werden können.



**Abbildung 4.19:** UV-VIS-Spektrum von **N1**.

Die stark variierende Zeitspanne, in der eine vollständige Umsetzung festgestellt werden kann, wurde schon in Kapitel 4.1 beobachtet und begründet sich, wie in diesem Fall auch, offensichtlich durch die Heterogenität der Reaktion.

Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man als Rohprodukt einen dunkelbraunen Feststoff, der in PE 40/60, Et<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und THF nahezu unlöslich ist. Lediglich bei Verwendung von Toluol erhält man bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Rohprodukts als löslichen Bestandteil ein rotbraunes Eluat. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man daraus **N1** in Form eines beigebraunen Feststoffs in einer Ausbeute von 12% (siehe **Schema 4.5**). Bei der Extraktion mit Toluol verbleibt auf dem Säulenkopf eine erhebliche Menge eines braunen Feststoffs ungelöst zurück, was die geringe Ausbeute erklärt, in der **N1** hiernach erhalten werden kann. Es ist möglich, dass es sich bei dem unlöslichen Feststoff um dreikernige oder noch höher aggregierte Komplexe handelt. Die Spaltung weiterer Phosphor-Aryl-Bindungen in **N1** könnte zur Bildung eines dreikernigen Komplexes führen. Die Bildung von Komplexen mit vier

oder mehr Cobaltatomen ist unter den gegebenen Bedingungen ebenfalls denkbar. Die zunehmende Größe der Aggregate geht einher mit der Verschlechterung der Lösungseigenschaften und könnte das Zurückbleiben der erheblichen Menge eines in keinem der verwendeten Lösungsmittel löslichen Feststoffs erklären.

Die massenspektrometrische Analyse des Feststoffs, der aus dem mit Toluol extrahierten rotbraunen Eluat erhaltenen wird, bestätigt die Zusammensetzung von **N1** (siehe **Tabelle 4.4**).



|  |                               |
|--|-------------------------------|
| MS (FAB <sup>+</sup> ): m/z , Fragment (%) | 1213, [M <sup>+</sup> ] (100) |
|  | 606, [M <sup>2+</sup> ] (20)  |

**Tabelle 4.4:** Charakteristische MS-Daten von **N1**.

Die Löslichkeit von **N1** in Toluol ist zur Messung von UV-VIS-Spektren ausreichend. Das UV-VIS-Spektrum der authentischen Verbindung **N1** zeigt die Banden bei  $\lambda = 490 \text{ nm}$  und  $\lambda = 380 \text{ nm}$ , wie sie im UV-VIS-Spektrum der Reaktionslösung mehrere Stunden nach Reaktionsbeginn beobachtet werden können (siehe **Abbildung 4.19**).

Aus Lösungen in Toluol können Kristalle erhalten werden, die zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Zellkonstanten der erhaltenen Struktur stimmen mit den literaturbekannten Daten der Festkörperstruktur überein und belegen eindeutig die Bildung von **N1** unter den gewählten Reaktionsbedingungen.

Die sehr schlechte Löslichkeit des Komplexes **N1** verhindert die Durchführung weiterer analytischer Untersuchungen wie <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie.

Die Spaltung einer Phosphor-Aryl-Bindung in *Triphos* wird verständlich, wenn man bedenkt, dass die Bildung von Alkalimetallphosphiden durch Spaltung der Phosphor-Aryl-Bindung in tertiären aromatischen Phosphanen bei der Einwirkung von Alkalimetallen als Zwischenstufe bei der Darstellung sekundärer Phosphane bekannt



ist.<sup>[34]</sup> Dass der erhältliche zweikernige Bisphosphido-verbrückte Komplex **N1** (siehe **Abbildung 4.18**) bei der Reduktion von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) mit 2.2 Äquivalenten  $\text{KC}_8$  aber lediglich als Nebenprodukt auftritt, spricht für die Stabilität des  $\text{TriphosCobalt}^0$ -Templats **I** bezüglich einer Zersetzung unter den gegebenen energischen Reaktionsbedingungen. Voraussetzung dafür ist aber, dass der Einsatz eines zu großen Überschusses von  $\text{KC}_8$  vermieden wird. Der bevorzugte Reaktionsweg bleibt dann die Reduktion von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) bzw.  $[\text{TriphosCoCl}]$  und die Bildung der reaktiven  $\text{TriphosCobalt}^0$ -Spezies **I**.

Andererseits findet die Reduktion von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  (**G**) und die Erzeugung der reaktiven  $\text{TriphosCobalt}^0$ -Spezies **I** nur unvollständig statt, wenn bei der Reduktion zu wenig  $\text{KC}_8$  eingesetzt wird. Dann bleibt im Reaktionsgemisch in geringem Umfang das als Zwischenstufe auftretende  $[\text{TriphosCoCl}]$  zurück, welches aus dem Reaktionsgemisch nach Umsetzung der  $\text{TriphosCobalt}^0$ -Spezies **I** mit Substraten nur schwer von den Hauptprodukten abgetrennt werden kann. Aus diesem Grund hat es sich als günstig erwiesen, einen geringen Überschuss (2.2 eq. bezogen auf die Stoffmenge von  $\text{CoCl}_2$ ) des Reduktionsmittels  $\text{KC}_8$  einzusetzen. Damit ist die vollständige Umsetzung von  $[\text{TriphosCoCl}]$  zur  $\text{TriphosCobalt}^0$ -Spezies **I** gewährleistet. In jedem Fall jedoch wird der Fortschritt der Reduktion mittels UV-VIS-spektroskopischer Untersuchung der Reaktionslösung kontrolliert. Waren im UV-VIS-Spektrum der Reaktionslösung nach ausreichend langer Reaktionszeit (mindestens 90 Minuten) nach Zugabe von  $\text{KC}_8$  noch deutlich die Banden zu erkennen, die charakteristisch für  $[\text{TriphosCoCl}]$  sind (siehe **Abbildung 4.1**), wurde eine Stoffmenge von 5%  $\text{KC}_8$  (~ 15 mg bei Verwendung von 1 mmol  $\text{CoCl}_2$ ) - bezogen auf die Stoffmenge des eingesetzten Cobalt<sup>II</sup>-Salzes - zusätzlich zum Reaktionsgemisch hinzugegeben und das Reaktionsgemisch weitere 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Die Bildung des Spaltungsprodukts **N1** und damit verbundene Ausbeuteverluste werden der Anwesenheit von  $[\text{TriphosCoCl}]$  im Reaktionsgemisch vorgezogen, denn die Abtrennung von **N1** aus dem Rohprodukt ist aufgrund der beobachteten Schwerlöslichkeit der Verbindung vergleichsweise problemlos möglich.

#### 4.1.4 Vom Nebenprodukt zum Hauptprodukt - Die Suche nach Liganden mit der Masseneinheit 32

In Kapitel 4.1.2 wird beschrieben, wie durch säulenchromatische Reinigung aus den jeweils erhaltenen Rohprodukten der Umsetzung der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit HSiPh<sub>3</sub> bzw. HSiEt<sub>3</sub> die gebildeten Hauptprodukte **1** und **2** in reiner Form isoliert werden können. In Kapitel 4.1.3 wird die Zusammensetzung der abgetrennten Nebenprodukte ermittelt und untersucht, unter welchen Umständen deren Bildung gefördert bzw. vermieden werden kann.

Die säulenchromatographische Reinigung ermöglicht es zudem, aus den jeweiligen Rohprodukten der Umsetzungen eine weitere Substanz zu isolieren: Extrahiert man das mit Et<sub>2</sub>O gewaschene Rohprodukt (zur Entfernung von Substrat und oxidiertem bzw. partiell oxidiertem *Triphos*-Liganden siehe Kapitel 4.1.3) mit DME oder einem Gemisch aus PE und Et<sub>2</sub>O im Verhältnis 1:1, erhält man eine intensiv grün gefärbte Lösung, die als diskrete Bande von der Säule eluiert werden kann. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man daraus eine sehr geringe Menge (< 10 mg) eines dunkelgrünen, vor allem in gelöster Form sehr sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen Feststoffs. Der erhaltene Feststoff kann in wenigen Millilitern THF oder DME erneut vollständig aufgenommen werden und nach Zugabe des zehnfachen Volumens PE 40/60 in Form eines pulvrigen Feststoffs ausgefällt werden.

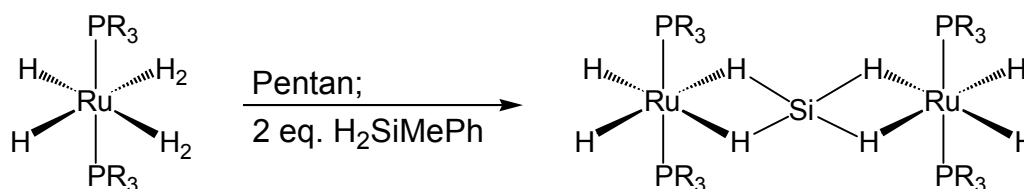
Die massenspektrometrische Analyse der in beiden Fällen erhaltenen grünen Feststoffe belegt, dass es sich dabei um eine Komplexverbindung handelt, die zu einem intensiven Signal bei  $m/z = 1398$  führt. Die Anwesenheit dieses Signals wird auch in den Massenspektren der jeweiligen Rohprodukte beobachtet und kann in keinem Fall auf die Bildung eines bekannten *TriphosCobalt*-Komplexes zurückgeführt werden. Unter der Annahme, dass es sich um einen dinuklearen *TriphosCobalt*-Komplex handelt ( $[(\text{TriphosCo})_2]^+$ :  $m/z = 1366$ ), und dass das Signal bei  $m/z = 1398$  dem Molekülionpeak zukommt, spricht dies für die Anwesenheit eines Strukturfragments mit 32 Masseneinheiten.

#### 4.1.4.1 Falsche Verdächtigungen

Theoretisch naheliegend, wenngleich sehr ungewöhnlich, wäre die Bildung eines dinuklearen *Triphos*Cobalt-Komplexes, in dem eine koordinierte O<sub>2</sub>-Einheit enthalten ist. Genauso denkbar wäre es, dass es sich um einen zweikernigen Komplex handelt, in dem zwei partiell oxidierte *Triphos*-Liganden vorliegen, die jeweils eine Diphenylphosphanoxid-Einheit enthalten. Die Koordination an die Cobaltatome könnte über die verbleibenden Diphenylphosphan-Einheiten erfolgen. Die Kontamination der Reaktionsapparatur mit Spuren von Sauerstoff ist auch unter den angewandten, strengen Schutzgasbedingungen bei der präparativen Arbeit nicht vollkommen auszuschließen; sie könnte zur Bildung der zu diesem Zeitpunkt nicht näher charakterisierbaren Verbindung führen.

Die unbekannte grüne Substanz konnte in der Folgezeit auf reproduzierbare Weise in der oben beschriebenen Art isoliert werden. Die Substanz fiel, wie bereits geschildert, in sehr geringen Mengen bei den Umsetzungen der *Triphos*Co<sup>0</sup>-Spezies **I** sowohl mit HSiPh<sub>3</sub> als auch mit HSiEt<sub>3</sub> an. Aus diesem Grunde lag die Vermutung nahe, dass die als Substrate eingesetzten Silane in Zusammenhang mit der Bildung der grünen Substanz stehen. Unter den genannten Annahmen entspricht die Massendifferenz von 32u, die mit Hilfe der massenspektrometrisch zugänglichen Molekularmasse ermittelt werden kann, der Molekularmasse von SiH<sub>4</sub>. Die Annahme eines dinuklearen *Triphos*Cobalt-Komplexes, in dem eine koordinierte SiH<sub>4</sub>-Einheit vorliegt, stützte sich zudem auf - wenn auch wenige - in der Literatur beschriebene Beispiele:

Die Darstellung eines Ruthenium-Komplexes, der eine an das Metall η<sup>4</sup>-gebundene SiH<sub>4</sub>-Gruppe enthält, ist bekannt. (siehe **Schema 4.6**).<sup>[35]</sup>



**Schema 4.6:** Bildung einer der wenigen literaturbekannten Komplexe, der eine koordinierte SiH<sub>4</sub>-Einheit enthält.<sup>[35]</sup>

Bei der Umsetzung des Ruthenium<sup>II</sup>-Komplexes  $\text{RuH}_2(\text{H}_2)_2(\text{PcHex}_3)_2$  mit Phenylmethylsilan nach **Schema 4.6** ist eine sofortige Gasentwicklung beobachtbar, wobei der zweikernige Ruthenium-Komplex  $(\text{PcHex}_3)_2\text{H}_2(\text{SiH}_4)\text{RuH}_2(\text{PcHex}_3)_2$  in Ausbeuten von 32% isoliert werden kann. Die Bildung dieses Komplexes ist mit <sup>1</sup>H- und <sup>29</sup>Si-NMR-spektroskopischen Methoden und durch die Strukturanalyse der Verbindung im Festkörper gesichert. [35]

Neben diesem Komplex ist als weiteres Beispiel nur  $\text{Mo}(\eta^2\text{-SiH}_4)(\text{CO})(\text{R}_2\text{PC}_2\text{H}_4\text{PR}_2)_2$  (R = Ph, <sup>i</sup>Bu) als Übergangsmetallkomplex bekannt, der eine koordinierte SiH<sub>4</sub>-Einheit enthält. [36]

Die in **Schema 4.6** beobachtete Umverteilung von Dialkylsilanen findet ihre Anwendung bei der in-situ Darstellung von SiH<sub>4</sub>. Um die hochbrisanten Eigenschaften von SiH<sub>4</sub> zu umgehen, wurde die in-situ Darstellung von SiH<sub>4</sub> durch katalytische Umverteilung von Trialkoxisilanen wie HSiOEt<sub>3</sub> mit Cp<sub>2</sub>TiMe<sub>2</sub> von *Harrod et. al.* untersucht und beschrieben. [37]

Weitere Hinweise über die Zusammensetzung der Substanz könnten durch NMR-spektroskopische Untersuchungen zugänglich werden. Die Durchführung eines <sup>1</sup>H-NMR-Experiments mit einer in d<sub>8</sub>-THF gelösten Probe der Verbindung führte zu einem Spektrum, dessen Signale die Formulierung eines *Triphos*Cobalt-Komplexes stützen. Im Bereich des Spektrums, in dem Signale für aliphatische Protonen zu erwarten sind, treten zwei intensive, verbreiterte Signale bei  $\delta = 1.51$  und  $\delta = 2.30$  mit einem Integralverhältnis von 1 : 2 auf. Die chemische Verschiebung der beiden Signale liegt in einem Bereich, in dem die Signale der Methyl- und Methylenprotonen eines *Triphos*Cobalt-Komplexes zu erwarten sind: das Signal bei  $\delta = 1.5$  kann den Protonen der Methylgruppe zugeordnet werden, das Signal bei  $\delta = 2.3$  ist den Protonen der Methylengruppen zuzuordnen. Im Bereich der aromatischen Protonen liegt eine Signalgruppe, deren chemischer Verschiebungsbereich und Integralverhältnis den Werten entspricht, die man für die aromatischen Protonen von *Triphos* erwartet.

Die Unterscheidung, ob es sich bei der fraglichen Substanz um eine einkernige oder dinukleare Koordinationsverbindung handelt, ist allein aufgrund des Integralverhältnisses nicht möglich, denn das Integralverhältnis eines monomeren *Triphos*Cobalt-Komplexes (CH<sub>3</sub> : CH<sub>2</sub> : H<sub>arom.</sub> wie 3 : 6 : 30 bzw. 1 : 2 : 10) entspricht

dem eines dinuklearen *Triphos*Cobalt-Komplexes ( $\text{CH}_3 : \text{CH}_2 : \text{H}_{\text{arom.}}$  wie 6 : 12 : 60 bzw. 1 : 2 : 10).

Charakteristische Signale, die von den an Silizium gebundenen Protonen der in der Verbindung vermuteten  $\text{SiH}_4$ -Einheit verursacht werden sollten, können nicht identifiziert werden. Dabei war nicht zu klären, ob die Signale dieser Protonen eventuell durch die Anwesenheit geringer Mengen einer paramagnetischen Verunreinigung sehr stark verbreitert werden und sich deshalb nicht von der Grundlinie abheben. Der Verdacht auf die Anwesenheit einer paramagnetischen Verbindung stützt sich auf die zuvor beschriebene Verbreiterung der Signale der Methyl- und Methylenprotonen. Eine starke Vergrößerung der Linienbreite ließe sich auch mit einem schnellen, dynamischen Prozess erklären, der zum Austausch der Positionen der Protonen führt. Die Signale der betreffenden Protonen könnten dann ebenfalls nicht beobachtet werden.

Die Durchführung von  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Experimenten erbrachte keine zusätzlichen Hinweise über die Zusammensetzung der Verbindung. Neben intensitätsschwachen Signalen, welche das Vorhandensein von freiem *Triphos* und von seinen partiell oxidierten Abkömmlingen (siehe Kapitel 4.1.3) anzeigen, kann kein Signal erhalten werden, das die Anwesenheit von am Cobalt koordinierten Diphenylphosphan-Einheiten belegt.

Die Untersuchung der Verbindung mittels  $^{13}\text{C}$ - oder  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektroskopie war aufgrund der geringen Mengen, in der die Substanz erhalten werden konnte, nicht möglich.

Für die Ermittlung der Zusammensetzung der unbekanntes Verbindung war es unbedingt notwendig, die Substanz in größerer Menge verfügbar zu haben. Dann sollte es mit den gängigen analytischen Methoden möglich sein, die Zusammensetzung der Koordinationsverbindung zweifelsfrei aufzuklären.

Im Hinblick auf die Bildung eines dinuklearen *Triphos*Cobalt-Komplexes, der eine eventuell in verbrückender Position befindliche  $\text{SiH}_4$ -Einheit enthält, lag es nahe die Stöchiometrie bei den in **Schema 4.3** und **Schema 4.4** gezeigten Reaktionen zu verändern. Für die Darstellung der bei diesen Reaktionen als Hauptprodukt gebildeten monomeren *Triphos*Cobalt-Komplexe **1** und **2** war es plausibel, einen Überschuss des

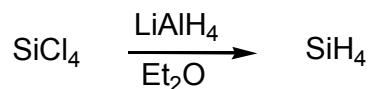
jeweils eingesetzten Silans bezogen auf die Stoffmenge von  $\text{CoCl}_2$  zu verwenden. Dabei hatte es sich – im Hinblick auf die Ausbeute – als am günstigsten erwiesen, einen Überschuss von drei Äquivalenten einzusetzen (siehe Kapitel 4.1.2.1 und Kapitel 4.1.2.2).

In Hinsicht auf die Bildung eines dinuklearen *TriphosCobalt*-Komplexes, in dem ein Molekül  $\text{SiH}_4$  als Ligand gebunden vorliegt, sollte die Verkleinerung der Äquivalente des Silans günstig sein. In diesem Sinne wurde eine Versuchsreihe durchgeführt, die den Einfluss der eingesetzten Äquivalente des verwendeten tertiären Silans auf die Produktverteilung bei den Umsetzungen nach **Schema 4.3** und **Schema 4.4** untersucht. Verringert man das stöchiometrische Verhältnis des verwendeten tertiären Silans ( $\text{HSiPh}_3$  bzw.  $\text{HSiEt}_3$ ) bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge von  $\text{CoCl}_2$  von 3 : 1 nach 2 : 1, 1 : 1, 0.5 : 1 und 0.1 : 1 kann in allen Fällen bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung der Reaktionsprodukte, aufgrund der bekannten, charakteristischen Löslichkeitseigenschaften, die in Frage stehende grüne Verbindung isoliert werden. Die Ausbeute, in der die Substanz isoliert werden konnte, betrug allerdings – unabhängig von der gewählten Stöchiometrie des Syntheseansatzes – unverändert etwa 1% bezogen auf die verwendete Stoffmenge von  $\text{CoCl}_2$ .

Dies könnte als Hinweis darauf gedeutet werden, dass der unbekannte Ligand mit der Masse 32 doch nicht  $\text{SiH}_4$  sein kann. Als sichere Widerlegung dieser Hypothese kann das Ergebnis jedoch nicht gedeutet werden und es schien daher angezeigt, die Hypothese mit weiteren experimentellen Versuchen zu überprüfen.

Eine alternative Möglichkeit des präparativen Zugangs zu einem *TriphosCobalt*-Komplex, der eine koordinierte  $\text{SiH}_4$ -Einheit enthält, könnte in einer direkten Syntheseroute bestehen. Die Bildung des unbekanntes Komplexes bei der Umsetzung einer frisch bereiteten Lösung der *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit  $\text{SiH}_4$  würde die Hypothese eines *TriphosCobalt*-Komplexes mit einer koordinierten  $\text{SiH}_4$ -Einheit stützen.

Die Darstellung von  $\text{SiH}_4$  erfolgte nach literaturbekannter Methode durch Kondensieren von  $\text{SiCl}_4$  auf die Suspension eines Überschusses von  $\text{LiAlH}_4$  in  $\text{Et}_2\text{O}$  (siehe **Schema 4.7**).<sup>[38]</sup>

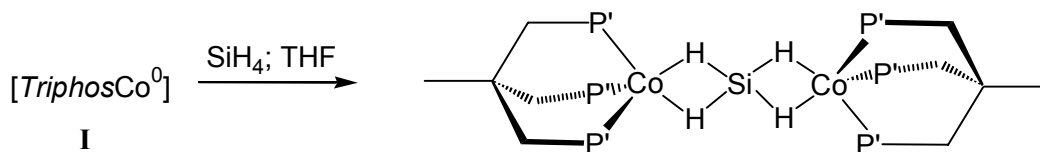


**Schema 4.7:** Darstellung von SiH<sub>4</sub>.

Dazu wird in einer Kondensationsapparatur eine Suspension von LiAlH<sub>4</sub> in Et<sub>2</sub>O mit flüssigem Stickstoff auf -193°C abgekühlt. Auf die erstarrte Suspension werden im Hochvakuum 1.5 ml SiCl<sub>4</sub> kondensiert, anschließend lässt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmen. Während dieser Zeit ist die zunehmende Entstehung des gasförmigen SiH<sub>4</sub> durch Blasenbildung in der Suspension zu beobachten. Bei Temperaturen im Bereich von 10°C bis 20°C findet eine deutliche Bildung von SiH<sub>4</sub> statt, das sich im Gasraum der Kondensationsapparatur anreichert. Nach etwa 10 Minuten hat sich der Druck in der Apparatur dem Atmosphärendruck angeglichen und das entstehende SiH<sub>4</sub> beginnt über das Überdruckventil der Kondensationsapparatur zu entweichen, wobei es sich spontan entzündet. Zu diesem Zeitpunkt wird die an der Kondensationsapparatur angeschlossene, entgaste Lösung der *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit SiH<sub>4</sub> gesättigt. Die Reaktionslösung wird insgesamt dreimal entgast und jeweils mit SiH<sub>4</sub> gesättigt und noch weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur in SiH<sub>4</sub>-Atmosphäre gerührt. Nach dieser Zeit wird die gesamte Apparatur langsam mit Argon gespült und das im Gasraum noch vorhandene SiH<sub>4</sub> über das Überdruckventil verdrängt. Sobald dabei die Entzündung des entweichenden Gases nicht mehr beobachtet werden kann, ist die gefahrlose Aufarbeitung des Reaktionsgemisches möglich.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung des Rohproduktes ermöglicht, wie bereits mehrfach beschrieben, aufgrund der charakteristischen Lösungseigenschaften die Isolierung einer intensiv grün gefärbten Lösung, woraus ein dunkelgrüner Feststoff erhalten werden kann. Die massenspektrometrische Analyse bestätigt, dass in dem vorliegenden Feststoff die Verbindung enthalten ist, die zu dem charakteristischen Signal bei m/z = 1398 führt. Die Ausbeute, in der diese Substanz zugänglich war, blieb aber - entgegen der Erwartung - gering und betrug unverändert etwa 1% bis 2% bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge von CoCl<sub>2</sub>. Dieses Ergebnis bedeutet, dass die direkte Synthesestrategie durch Umsetzung der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit

$\text{SiH}_4$  zur Bildung der unbekannt Substanz führt, die vermehrte Bildung der Verbindung aber nicht festgestellt werden kann (siehe **Schema 4.8**).



**Schema 4.8:** Nicht bestätigte Reaktionshypothese: direkte Umsetzung der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit  $\text{SiH}_4$ .

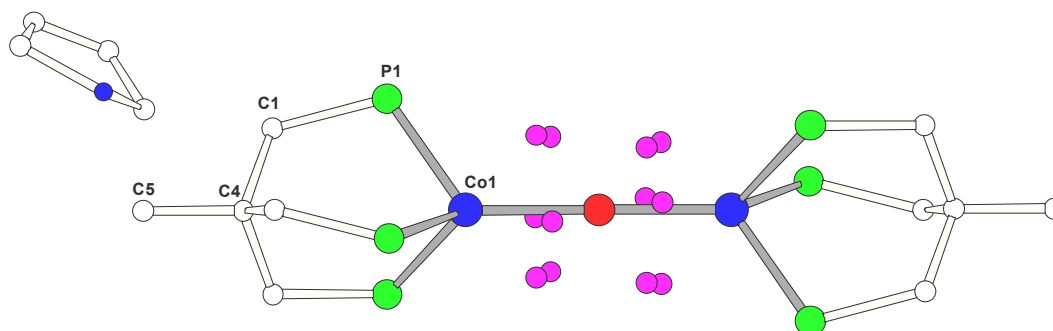
Dies könnte als weiterer Hinweis interpretiert werden, dass es sich bei dem in der Komplexverbindung enthaltenen Liganden nicht um  $\text{SiH}_4$  handelt. Die eindeutige Widerlegung der Hypothese ist damit aber nicht erbracht und weitere experimentelle Untersuchungen sind erforderlich.

Eine indirekter aber eindeutiger Nachweis, ob die Bildung der unbekannt Substanz bei der oben beschriebenen direkten Synthesestrategie auf die Reaktion der *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit  $\text{SiH}_4$  zurückgeführt werden kann, könnte durch den Ersatz von  $\text{SiH}_4$  mit  $\text{SiD}_4$  erbracht werden. Zu diesem Zweck wurde auf eine zu **Schema 4.7** analoge Synthesemethode - durch Einsatz von  $\text{LiAlD}_4$  statt  $\text{LiAlH}_4$  -  $\text{SiD}_4$  dargestellt und mit der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** umgesetzt. Die Bildung eines analogen Komplexes, der eine koordinierte  $\text{SiD}_4$ -Einheit enthält, sollte eindeutig im Massenspektrum durch das Auftreten eines Signals bei  $m/z = 1402$  belegt werden können. Das Massenspektrum des nach der Säulenchromatographie erhaltenen grünen Feststoffs widerlegt jedoch die Bildung einer Komplexverbindung, die zu einem Signal bei  $m/z = 1402$  führen würde. Stattdessen tritt unverändert ein intensives Signal bei  $m/z = 1398$  auf. Die Konsequenz daraus ist, dass die analoge Komplexverbindung mit  $\text{SiD}_4$  als koordiniertem Ligand entweder massenspektrometrisch nicht nachweisbar ist oder unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil ist. Dieses Ergebnis bestätigt die bereits erhaltenen Hinweise darauf, dass die Formulierung eines *TriphosCobalt*-Komplexes, der eine koordinierte  $\text{SiH}_4$ -Einheit enthält, unter Umständen nicht mehr haltbar sein könnte.



Ein eindeutiger - sowohl positiver wie auch negativer - Beweis für die Existenz dieses Komplexes ist bei Betrachtung aller durchgeführten Experimente und der dabei erhaltenen Ergebnisse nicht möglich. Die geringen Substanzmengen verhinderten jeweils die eingehende analytische Untersuchung mit weiteren Analysenmethoden. Eine direkte Aussage über die Zusammensetzung der Substanz könnte mittels Elementaranalyse gemacht werden. Die Ausbeuten, in der die Verbindung in allen bisher beschriebenen Experimenten erhalten werden konnte, waren aber jeweils zu gering, um mit den zugänglichen Methoden die Bestimmung der elementaren Zusammensetzung durchzuführen. Zusammenfassend war damit die eindeutige Beschreibung der Zusammensetzung der unbekanntenen Verbindung nicht möglich, jedoch konnten die hypothetisch formulierbaren Strukturvorschläge auch nicht widerlegt werden.

Eindeutige Hinweise über die Zusammensetzung und Struktur der bis zu diesem Zeitpunkt nicht näher charakterisierbaren Komplexverbindung konnten erst durch die Untersuchung der Struktur der Verbindung im Festkörper erhalten werden. Im Laufe der Durchführung der großen Anzahl der in diesem Kapitel beschriebenen Experimente konnten Bedingungen ermittelt werden, die zur Kristallisation der Verbindung führen. Durch Lagerung einer konzentrierten Lösung der Substanz in THF bei  $-10^{\circ}\text{C}$  konnten in mehreren Fällen wenige Kristalle erhalten werden, die zur Anfertigung einer Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Substanz kristallisiert in der ungewöhnlichen, kubischen Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  und enthält pro Komplexeinheit drei Moleküle THF im Kristallgitter. Die Lösung und Verfeinerung des erhaltenen Datensatzes lässt sich mit einer Struktur wie sie in **Abbildung 4.20** gezeigt ist vereinbaren.



**Abbildung 4.20:** Struktur des unbekanntes, grünen Komplexes im Festkörper. Die Phenylringe und Wasserstoffatome des *Triphos*-Liganden sind der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt. Die kleinen Kugeln zwischen dem verbrückenden Atom und den Cobaltatomen stellen die nach der Verfeinerung noch vorhandene Restelektronendichte dar.

Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse in **Abbildung 4.20** belegt eindeutig, dass es sich bei der untersuchten Verbindung um einen dinuklearen Komplex handelt. Die beiden *Triphos*Cobalt-Einheiten sind über ein in der Brückenposition befindliches Heteroatom verbunden, wobei die Einheit Cobalt–Brückenatom–Cobalt linear angeordnet ist. Elektronendichte einer Größenordnung, die mit dem Vorhandensein eines potentiell als Anion fungierenden Chloridions vereinbar wäre, wird nicht gefunden. Dies ist ein eindeutiger Beleg, dass es sich bei der in Frage stehenden Substanz um einen Neutralkomplex handelt und nicht – wie ebenfalls denkbar – um eine kationische bzw. dikationische und damit salzartige Verbindung.

Keinesfalls liegt ein Folgeprodukt vor, das aus der Kontamination des Reaktionssystems mit Spuren von Sauerstoff herrührt. Weder in der Peripherie des Komplexes an den Phosphoratomen noch in der Nähe der Cobaltatome können bei der Lösung und Verfeinerung des Datensatzes Sauerstoffatome lokalisiert werden.

Im Hinblick auf die bisher zugänglichen Informationen und der daraus folgenden Formulierung eines hypothetischen Komplexes, der eine koordinierte  $\text{SiH}_4$ -Einheit enthält, wurde für das verbrückende Element Silizium angenommen. Der damit erhaltene R-Wert der Verfeinerung der Struktur ist ausreichend gut (siehe **Tabelle 4.5**) und stützt die Formulierung dieser ungewöhnlichen Koordinationsverbindung. Die Position der Wasserstoffatome kann nicht lokalisiert werden; dies ist im Allgemeinen nur in Ausnahmefällen möglich und entspricht der Regel, dass die Position von

Wasserstoffatomen durch Röntgenbeugung nur schlecht bestimmt werden kann. Je nach Qualität des Datensatzes, der Anwesenheit von Schweratomen und der thermischen Beweglichkeit der H-Atome lassen sich deren Positionen im Extremfall überhaupt nicht bestimmen. Für das Vorhandensein von Wasserstoffatomen spricht die noch vorhandene Elektronendichte in der Nähe des Siliziumatoms zwischen den beiden Cobaltatomen (siehe **Abbildung 4.20**). Somit ist die Formulierung eines hypothetischen Komplexes, der in verbrückender Position eine  $\text{SiH}_4$ -Einheit enthält, weiterhin berechtigt.

Die Unzulänglichkeit der Aussagen, die allein mittels des Ergebnisses der Strukturanalyse des Festkörpers getroffen werden können, wird bei Betrachtung von **Tabelle 4.5** offensichtlich.

| Verfeinerung mit | $R_1$ [%] | $wR_2$ [%] |
|------------------|-----------|------------|
| Si               | 7.42      | 27.18      |
| P                | 7.37      | 26.58      |
| S                | 7.31      | 26.52      |
| Cl               | 7.33      | 26.64      |
| Ar               | 7.43      | 26.76      |

**Tabelle 4.5:** Vergleich der R-Werte verschiedener hypothetischer Komplexe bei Variation des verbrückenden Heteroatoms des in **Abbildung 4.20** gezeigten Komplexes.

Varierte man bei der Verfeinerung der Struktur das Element, das die beiden *Triphos*Cobalt-Einheiten verbindet, war der Unterschied im Ergebnis bei Verwendung von Silizium, Phosphor, Schwefel, Chlor und Argon nur unwesentlich. Die Werte in **Tabelle 4.5** machen deutlich, dass die Verfeinerung der Struktur bei Variation des Elements in der verbrückenden Position jeweils zu  $R_1$ -Werten führt, deren Größe in einem als gut zu bezeichnenden Bereich liegt. Was die Größe der ermittelten  $R_1$ -Werte betrifft, muss bemerkt werden, dass die Positionen der Atome des THF-Moleküls nicht mit vollständiger Sicherheit bestimmt werden konnten. Selbst unter Annahme eines

Fehlordnungsmodells, welches auf eine Rotation des THF-Moleküls um seinen Mittelpunkt hinwies, wurde keine konsistente Lösung für die Positionen der Atome des THF-Moleküls erhalten. Dies führte zu relativ großen  $R_1$ -Werten, denn üblicherweise zeigen  $R_1$ -Werte im Bereich von 5% - 7% die Struktur einer Verbindung als gesichert an. Erst bei der Annahme von Elementen der nächsten Periode konnte - wie zu erwarten war - eine deutliche Verschlechterung des  $R_1$ -Werts festgestellt werden (Germanium:  $R_1 = 12.24\%$ , Arsen:  $R_1 = 12.42\%$ , Selen:  $R_1 = 12.61\%$ , Brom:  $R_1 = 12.80\%$ ).

Die Strukturanalyse der Verbindung im Festkörper war Ausgangspunkt weiterer Versuchsreihen, mit deren Hilfe – letztlich nach dem Ausschlussprinzip - die Zusammensetzung der unbekanntes Komplexverbindung zu klären sein sollte.

Verwendet man bei Umsetzungen der *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit Trialkylsilanen bzw. Triarylsilanen gemäß **Schema 4.3** oder **Schema 4.4** als Substrate Triaryl- bzw. Trialkylstannane, sollte ein analoger dinuklearer *TriphosCobalt*-Komplex zugänglich sein, der eine koordinierte  $\text{SnH}_4$ -Einheit enthält. Das verbrückende Atom sollte in diesen Fällen Zinn sein, welches sowohl in den Massenspektren der Verbindung als auch bei der Lösung und Verfeinerung der Struktur im Festkörper eindeutig von seinem leichteren Homologen Silizium zu unterscheiden sein sollte. Aus diesem Grund wurden die bereits untersuchten Umsetzungen der *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit Stannanen<sup>[19,20]</sup> erneut durchgeführt und im Hinblick auf die Isolierung eines analogen Komplexes untersucht. Bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung der erhaltenen Reaktionsprodukte konnte, abhängig vom verwendeten Stannan, neben den bekannten Komplexen [*TriphosCo*( $\text{SnPh}_3$ )] und [*TriphosCo*( $\text{H}$ )<sub>2</sub>( $\text{SnBu}_3$ )] (siehe **Schema 2.10**) ebenfalls eine intensiv grün gefärbte Lösung erhalten werden, aus der eine geringe Menge eines dunkelgrünen Feststoffs zugänglich war. Der grüne Feststoff konnte - wie auf die zuvor beschriebene Weise - in kristalliner Form erhalten werden. Die Untersuchungen des kristallinen Feststoffs mittels Massenspektrometrie und Röntgenstrukturanalyse entsprechen in allen Fällen den Resultaten, wie sie aus den vorangehenden Experimenten folgten. Damit konnte ausgeschlossen werden, dass in dem dinuklearen *TriphosCobalt*-Komplex eine  $\text{SnH}_4$ -Brückeneinheit vorliegt. Wider der Erwartung zeigte das Massenspektrum ein Signal bei  $m/z = 1398$  und die Resultate der

Röntgenstrukturanalyse führen zum selben Ergebnis, wie es in **Abbildung 4.20** gezeigt ist: bei dem als Brückenligand vorliegenden Atom muss es sich um eines der in **Tabelle 4.5** aufgeführten Elemente handeln.

Mit diesem Resultat ist nun jedoch die Hypothese eines dinuklearen Komplexes, der eine koordinierte  $\text{SiH}_4$ -Einheit enthält, nicht mehr haltbar. Für das verbrückende Atom in der in **Abbildung 4.20** gezeigten Struktur kommen nunmehr nur noch die Elemente Phosphor, Schwefel, Chlor und Argon in Frage. Die Daten aus den Massenspektren können insofern keinen genauen Aufschluss darüber ergeben, als nicht bekannt ist, ob und wie viele Wasserstoffatome im Brückenliganden möglicherweise vorhanden sind.

Es ist nur im Falle von Chlor gegeben, dass ein nahe liegender Zusammenhang zwischen einem in der Synthese verwendetem Substrat und den erhaltenen Resultaten hergestellt werden kann, obgleich es sich um eine sehr ungewöhnliche Koordinationsform des Chloratoms handeln würde. Die Formulierung einer speziellen Koordinationsgeometrie ist jedoch für alle in Frage kommenden Elemente gegeben. Die Verwendung von  $\text{CoBr}_2$  anstatt  $\text{CoCl}_2$  bei der Synthese in Umsetzungen analog **Schema 2.10** oder **Schema 4.3** bzw. **Schema 4.4** sollte diesbezüglich Hinweise liefern. Bei den durchgeführten Experimenten konnte bei Einsatz von  $\text{CoBr}_2$  immer dieselbe Substanz in den üblichen geringen Mengen erhalten werden. Sie konnte anhand ihres Massenspektrums und anhand der charakteristischen Daten aus der Röntgenstrukturanalyse (Raumgruppe, Zellkonstanten) jeweils eindeutig nachgewiesen werden. Der verfügbare Datensatz ließ sich keinesfalls mit einem Strukturvorschlag vereinbaren, der das Vorliegen von Brom als Brückenligand in Betracht zog. Somit war gleichzeitig ausgeschlossen, dass es sich bei dem zur Diskussion stehenden Element in der fraglichen Verbindung aus **Abbildung 4.20** um Chlor handelt.

Dass in dem in **Abbildung 4.20** gezeigten Komplex Phosphor, Schwefel bzw. Argon als verbrückendes Atom enthalten sein könnte, war nahezu ausgeschlossen. Die Erzeugung eines „nackten“ Phosphoratoms aus *Triphos* ist selbst unter den gegebenen energischen Bedingungen nicht denkbar. Schwefel oder schwefelhaltige Substrate waren zu keinem Zeitpunkt während der Synthese zugegen. Die Annahme der Existenz eines

*Triphos*Cobalt-Komplexes, der Argon in komplexierter Form enthält, wäre sehr ungewöhnlich, und wird zudem durch weitere Experimente (siehe unten) widerlegt.

#### 4.1.4.2 Erhärtung eines Verdachts

Die Betrachtung der in **Tabelle 4.5** aufgeführten  $R_1$ -Werte der Struktur bei Variation des verbrückenden Elements ist zu erkennen, dass seine Größe ein Minimum durchläuft, welches sich bei der Verfeinerung der Strukturlösung bei Verwendung von Schwefel als Brückenligand ergibt. Für die Anwesenheit von Schwefel sprach zudem die gute Übereinstimmung des Erwartungswerts mit den experimentellen Daten aus mittlerweile verfügbaren HRMS-Spektren. Es war lediglich nicht möglich, eine plausible Erklärung zu formulieren, wie Schwefel in das Reaktionsgemisch „eingeschleppt“ werden könnte.

Mittels eines weiteren Experiments konnte letztlich gezeigt werden, dass es möglich ist, die nicht eindeutig charakterisierbare Verbindung aus Lösungen der reaktiven *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** (siehe Kapitel 4.1) selbst - ohne Zusatz irgend eines weiteren Substrats - zu isolieren.

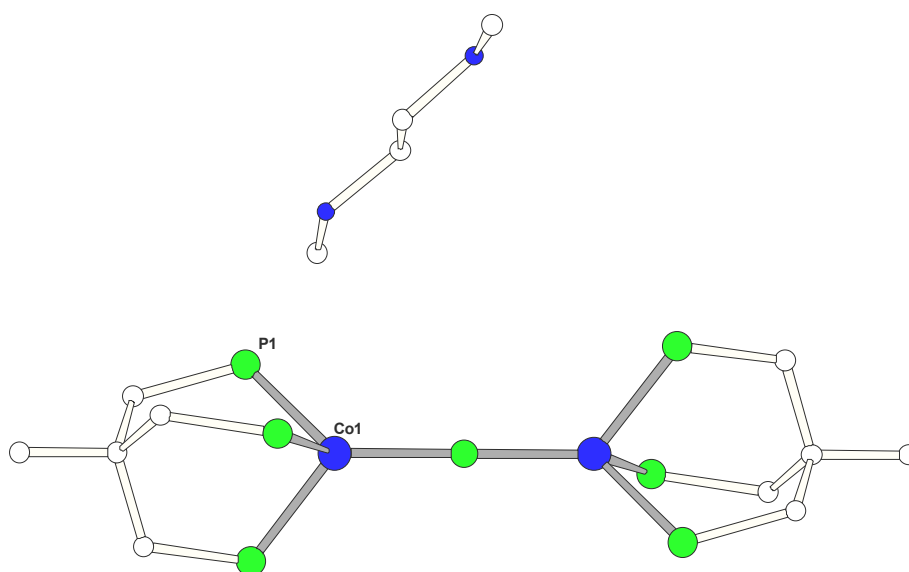
Diese Beobachtung, dass die Bildung der Verbindung allein auf die Behandlung einer Lösung von [*Triphos*CoCl<sub>2</sub>] in THF mit 2.2 Äquivalenten KC<sub>8</sub> zurückzuführen ist, führt zu dem Schluss, dass es sich bei dem in Brückenposition befindlichen Atom entweder um Argon oder um Schwefel handeln muss. Das Vorliegen von Argon als Ligand eines Metallkomplexes wäre sehr ungewöhnlich und ist im Hinblick auf das vorhandene Datenmaterial nicht nahe liegend. Das bedeutet zwangsläufig, dass in den nach Literaturmethoden dargestellten Edukten eine Verunreinigung enthalten sein müsste, die eventuell als Schwefelquelle dienen könnte. In diesem Sinne kam lediglich *Triphos* in Frage, obgleich dieser zu diesem Zeitpunkt analysenrein vorlag, denn bei der Darstellung von *Triphos* wird im letzten Schritt der Synthese als Lösungsmittel DMSO verwendet. Die nachträglich durchgeführten analytischen Untersuchungen (NMR, MS, GC-MS) mit Proben von *Triphos* speziell im Hinblick auf eventuell vorhandenes DMSO waren negativ.

Ein erstes Indiz, dass die Bildung der Verbindung auf die Anwesenheit von DMSO zurückgeführt werden kann, folgt aus der Beobachtung, dass die nach der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Rohprodukts isolierbare Menge der fraglichen Substanz gesteigert werden kann, wenn man eine Lösung der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit zwei Tropfen DMSO versetzt und das Reaktionsgemisch für 12 Stunden rührt.

Die Isolierung und Reinigung der grünen Verbindung wird dabei durch das vermehrte Auftreten oxidierter Abkömmlinge von *Triphos* (Abtrennung und Nachweis siehe Kapitel **4.1.3**) erheblich erschwert. Offensichtlich fungiert DMSO zugleich als Quelle von Sauerstoff, der in oxidativen Zersetzungsreaktionen zum partiellen Zerfall vorhandener Ligand-Metall-Spezies führt.

Die Charakterisierung der Substanz mittels Massenspektrometrie und Röntgenbeugung geht einher mit den bisher erhaltenen Ergebnissen: das Massenspektrum zeigt ein Signal bei  $m/z = 1398$  und die Struktur des Komplexes entspricht der in **Abbildung 4.20** wiedergegebenen, wenn man von dem in der Kristallstruktur eingelagerten Lösungsmittel absieht.

Im Unterschied zu den dort gewählten Kristallisationsbedingungen wurde jetzt eine konzentrierte Lösung der Substanz in DME als Lösungsmittel bei  $-10^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Nach einigen Tagen hatten sich Kristalle gebildet, in denen anstelle von THF drei Moleküle DME eingelagert war (siehe **Abbildung 4.21**). Die Metrik der beiden Elementarzellen stimmte jedoch überein.



**Abbildung 4.21:** Struktur des in Frage stehenden Komplexes im Festkörper. Die Phenylringe und Wasserstoffatome des *Triphos*-Liganden sind der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt.

Die Positionen der Atome der DME-Moleküle ist - nicht wie im Falle von THF - ohne Schwierigkeiten bestimmbar. Dies führt zu erheblich besseren Zuverlässigkeitsfaktoren bei der Lösung und Verfeinerung der Struktur (siehe **Tabelle 4.6**).

| Verfeinerung mit | R <sub>1</sub> [%] | wR <sub>2</sub> [%] | Goof  |
|------------------|--------------------|---------------------|-------|
| Si               | 4.96               | 15.71               | 1.075 |
| P                | 4.89               | 15.13               | 1.071 |
| S                | 4.90               | 15.22               | 1.044 |
| Cl               | 4.96               | 15.12               | 1.077 |
| Ar               | 5.14               | 15.70               | 1.095 |

**Tabelle 4.6:** Vergleich der Übereinstimmungsfaktoren bei Variation des in der Brückenposition befindlichen Atoms.

Die Entwicklung der R-Werte bei Variation des Elements in der Brückenposition zeigt einen ähnlichen Verlauf, wie er aus **Tabelle 4.5** abgelesen werden kann: die Größe der R-Werte ist im Bereich des Minimums wenn man bei der Verfeinerung der Struktur



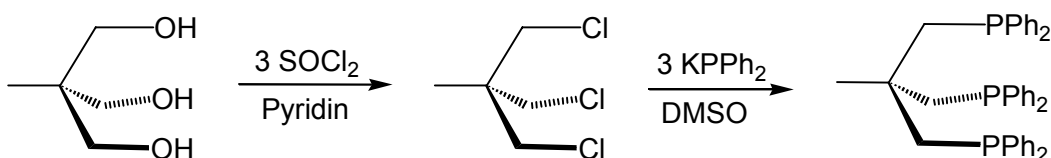
Schwefel als Brückenligand annimmt. Als weiteres Qualitätsmerkmal um beurteilen zu können, wie gut das Strukturmodell mit der „Wirklichkeit“ übereinstimmt, dient der in **Tabelle 4.6** aufgeführte Gütefaktor GooF (Goodness of Fit). Bei richtiger Struktur und Gewichtung sollte dieser Werte um 1 annehmen, was nach **Tabelle 4.6** am besten bei der Verfeinerung mit Schwefel gegeben ist.

Der in der Synthese eingesetzte Ligand *Triphos* musste demnach in Spuren DMSO enthalten, welches als Quelle von Schwefel dient. Diese Annahme deckte sich aber nicht mit den Ergebnissen, die aus der analytischen Untersuchung einer Probe von *Triphos* mit den angewendeten Methoden (MS, NMR, GC-MS) resultierten: mittels keiner dieser Methoden konnte ein direkter Nachweis für das Vorhandensein von DMSO erbracht werden.

Um eine stichhaltige Beweisführung abzuschließen, war es notwendig, eine alternative Darstellungsrouten für *Triphos* zu entwickeln, bei der DMSO nicht zum Einsatz kommen durfte. Wird dieser Ligand in der Synthese verwendet, sollte die seit Anfang des Kapitels in Frage stehende Verbindung nicht mehr erhalten werden können. Dies könnte als weitere Bestätigung des Verdachts interpretiert werden, wonach Schwefel die Brückenposition zwischen den *Triphos*Cobalt-Einheiten des dinuklearen Komplexes besetzt.

#### 4.1.4.3 Alternative Darstellung von *Triphos*

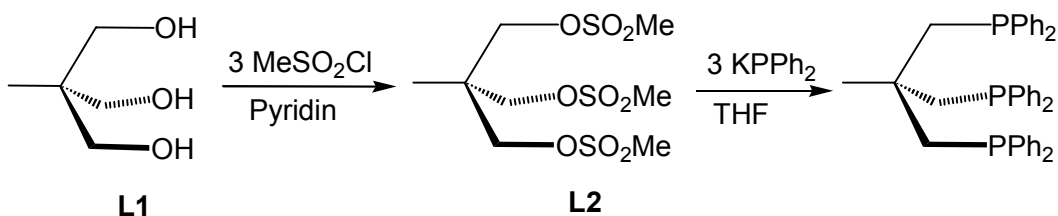
Die Darstellung von *Triphos* erfolgte bisher in einer Abwandlung der literaturbekannten Synthese<sup>[4]</sup> über die in **Schema 4.9** gezeigten Reaktionsschritte.<sup>[5,39]</sup>



**Schema 4.9:** Darstellung von *Triphos*.<sup>[5,39]</sup>

1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan wird von Thionylchlorid unter Bildung von 1,1,1-Tris(chlormethyl)ethan chloriert, welches mit drei Äquivalenten Kaliumdiphenylphosphid zu *Triphos* umgesetzt wird. Der letzte Schritt der Synthese wird in siedendem DMSO durchgeführt, um bei den so möglichen, hohen Temperaturen die vollständige, dreifache nukleophile Substitution an  $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_3$  zu gewährleisten und die einheitliche Bildung von *Triphos* sicherzustellen.

Soll nun der Einsatz von DMSO als Lösungsmittel im letzten Schritt der Synthese von *Triphos* (siehe **Schema 4.9**) vermieden werden, muss auf andere Weise die vollständige, dreifache Einführung der Diphenylphosphan-Funktion sichergestellt sein. Am einfachsten könnte dies durch Ersatz der Chlorid-Funktionalität durch bessere Abgangsgruppen wie z.B. Tosylat- oder Mesylatgruppen erreicht werden. Dies bestätigt sich bei der Darstellung von *Triphos* gemäß **Schema 4.10**.



**Schema 4.10:** Modifizierte Syntheseroute zur alternativen Darstellung von *Triphos*.

Im ersten Syntheseschritt wird Methansulfonsäurechlorid bei 0°C zu einer Lösung von 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan (**L1**) in Pyridin zugetropft (siehe **Schema 4.10**), wobei das Reaktionsgemisch sehr dickflüssig wird. Die Mischung wird über Nacht bei 5°C belassen. Das erhaltene Produkt 1,1,1-Tris(methansulfonylmethyl)ethan (**L2**) wurde nach Umkristallisieren aus Ethanol in analysenreiner Form in einer Ausbeute von 80% erhalten und konnte mit Hilfe aller gängigen analytischen Methoden charakterisiert werden (siehe Kapitel **5.3**).

Das im nächsten Reaktionsschritt verwendete Diphenylphosphan wird nach literaturbekannter Methode durch reduktive Dephenylierung von Triphenylphosphan mit Lithium in absolutem THF und anschließender Protonierung erhalten.<sup>[34]</sup> Zunächst wird Triphenylphosphan durch reduktive Spaltung einer Phosphor-Aryl-Bindung mit Lithium in absolutem THF in Lithiumdiphenylphosphid überführt, welches die Reaktionslösung intensiv rot färbt. Das in der Lösung enthaltene Lithiumdiphenylphosphid wird nach Rühren über Nacht durch Zugabe von entgastem Wasser protoniert. Die gebildeten Phasen werden getrennt und die wässrige Phase wird mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das als leicht gelbliches Öl erhaltene Diphenylphosphan zusätzlich durch Destillation gereinigt, wonach man es in Form einer farblosen, leicht viskosen Flüssigkeit erhält.

Im letzten Syntheseschritt wird Kaliumdiphenylphosphid mit 1,1,1-Tris(methansulfonylmethyl)ethan (**L2**) zu *Triphos* umgesetzt (siehe **Schema 4.10**). Zur Darstellung von Kaliumdiphenylphosphid wird KO<sup>t</sup>Bu in THF vorgelegt und tropfenweise mit Diphenylphosphan versetzt. Dabei färbt sich die Reaktionslösung durch die Bildung von Kaliumdiphenylphosphid, wie bei der lithiuanalogen Verbindung beobachtet werden kann, intensiv rot. Zu dieser Lösung wird das in THF gelöste Trimesylat (**L2**) langsam zugetropft. Um eine vollständige Umsetzung des Trimesylats **L2** zu *Triphos* sicherzustellen, ist es hierbei wichtig, mit einem genügend großen Überschuss an Kaliumdiphenylphosphid zu arbeiten. Das Vorhandensein eines Überschusses an Kaliumdiphenylphosphid macht sich in der Farbe der Reaktionslösung bemerkbar, denn das nicht mehr abreagierte Kaliumdiphenylphosphid färbt das Reaktionsgemisch leicht orange. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird das

Rohprodukt durch mehrmaliges Aufkochen mit entgastem Wasser von den gebildeten Salzen befreit. Anschließend erfolgt zweimaliges Umkristallisieren aus Ethanol, wonach *Triphos* als weißer, kristalliner Feststoff in analysenreiner Form in einer Ausbeute von 68% erhalten werden kann. Die analytischen Daten (siehe Kapitel 5.4) stimmen mit den aus der Literatur bekannten Werten<sup>[94]</sup> überein.

Es zeigt sich, dass die Darstellung von *Triphos* nach dieser alternativen Methode in guten Ausbeuten möglich ist. Dabei ist gewährleistet, dass die Anwesenheit von DMSO als potentielle Schwefelquelle in den damit durchgeführten Komplexsynthesen ausgeschlossen ist.

#### 4.1.4.4 Der Verdacht bestätigt sich

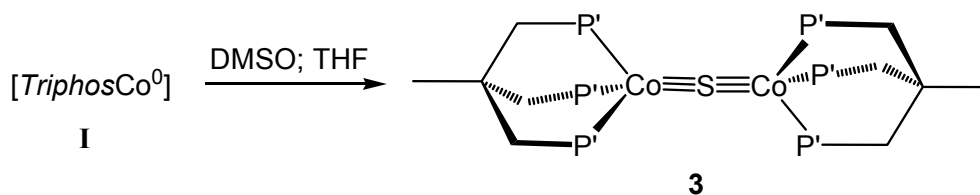
Die bisher erhaltenen Resultate und die daraus ermittelten Hinweise müssen zu dem Schluss führen, dass es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um das Element Schwefel handelt, welches die beiden *Triphos*Cobalt-Einheiten des in **Abbildung 4.20** und **Abbildung 4.21** gezeigten Komplexes verbrückt. Die Formulierung einer Komplexverbindung [*Triphos*CoS*CoTriphos*] (**3**) wäre insofern ungewöhnlich, als dass sie eines der sehr seltenen Beispiele eines Übergangsmetallkomplexes darstellen würde, die ein verbrückendes Sulfidion enthalten.<sup>[40]</sup> Die üblicherweise beobachtete Neigung zur Umwandlung schwefelhaltiger Metallkomplexe in binäre Metallsulfide wäre offenbar durch die abschirmende Wirkung des Liganden *Triphos* unterdrückt. Als einzige Unsicherheit bleibt die Möglichkeit, dass in der Verbindung ein in Brückenposition befindliches Argonatom vorliegt, wenngleich die vorliegenden analytischen Daten nicht darauf schließen lassen. Mit Sicherheit konnte dies zu diesem Zeitpunkt aber nicht ausgeschlossen werden.

Zwei Experimente sollten für diesem Zusammenhang wichtige Ergebnisse liefern: Erzeugt man, wie in Kapitel 4.1 beschrieben, eine Lösung der reaktiven *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** und verwendet dabei den auf die modifizierte Synthesemethode nach **Schema 4.10** dargestellten Liganden *Triphos*, sollte der in Frage stehende Komplex

nicht gebildet werden. Diese Erwartung deckt sich vollständig mit dem Ergebnis der massenspektrometrischen Untersuchung des nach Entfernen des Lösungsmittels erhaltenen Rohprodukts. Im Massenspektrum ist kein Signal bei  $m/z = 1398$  enthalten, welches in den vorangehenden Untersuchungen charakteristisch die Bildung der fraglichen Verbindung anzeigte. Die Beobachtungen bei der säulenchromatographischen Reinigung bestätigten dieses Resultat, wonach die bisher auch in kleinsten Mengen isolierbare grüne Substanz unter diesen Bedingungen nicht aus dem Rohprodukt extrahiert werden konnte.

Versetzt man in einem zweiten Syntheseansatz eine nach Kapitel 4.1 erzeugte Lösung der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit zwei Tropfen DMSO, konnte bei der massenspektrometrischen Untersuchung des Rohprodukts die in Frage stehende Substanz erneut nachgewiesen werden. Es war nun nahezu klar, dass die in den vorangehenden Kapiteln beschriebene Verbindung aus einer Reaktion der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit dem in *Triphos* offensichtlich in Spuren vorhandenen DMSO hervorgeht. Gleichzeitig konnte mit großer Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, dass in der dinuklearen Komplexverbindung ein Argonatom in der Brückenposition vorliegt.

Die Isolierung und Kristallisation der Verbindung gelang entsprechend der bisher angewendeten Vorgehensweise und die Formulierung der Gesamtaussage aller durchgeführten Experimente im Hinblick auf die Daten aus HRMS und die Struktur des Komplexes im Festkörper muss demnach lauten: die Anwesenheit von DMSO in dem in der Synthese eingesetzten Liganden führt nach **Schema 4.11** unter den Bedingungen, wie sie bei der Erzeugung der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** herrschen, zur Bildung des zweikernigen Komplexes [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**).



**Schema 4.11:** Reaktionsschema zur Bildung von [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**).

Es stellte sich heraus, dass die Reinigung des Rohprodukts aus Umsetzungen gemäß **Schema 4.11** mittels Säulenchromatographie aufgrund der vermehrten Bildung von oxidierten Derivaten von *Triphos* erschwert wurde. Somit erwies sich diese Darstellungsmethode als ungeeignet für den präparativen Zugang zu [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**).

Der aus den in den vorangehenden Kapiteln **4.1.4.1** bis Kapitel **4.1.4.4** beschriebenen Experimente gezogenen Schluss, dass nämlich der Brückenligand in „[*TriphosCoXCoTriphos*]“ Schwefel sein müsse, beruht auf dem Ausschluss dessen, was nicht möglich ist.

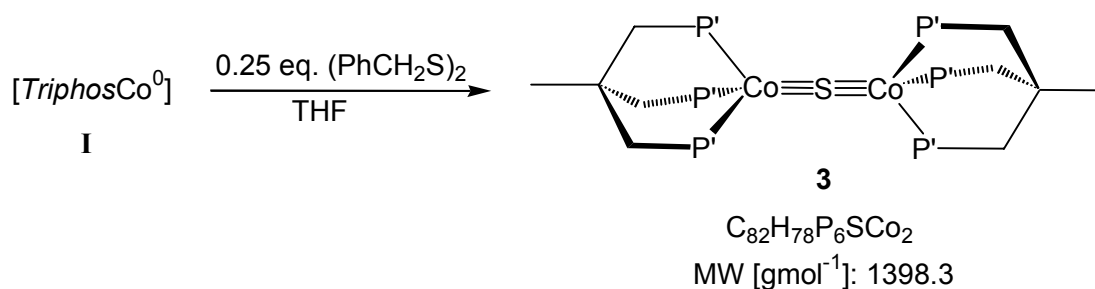
Das Ziel musste nun sein, diese indirekte Schlussfolgerung durch eine direkte zu bestätigen: es müsste ein Experiment geben, bei dem das Element Schwefel in rational nachvollziehbarer Weise als Brückenligand eingeführt werden könnte. Das folgende Kapitel beschäftigt sich dementsprechend mit solchen Experimenten und zeigt zugleich, wie durch die bei diesen Experimenten gewonnenen Erkenntnisse der Zugang zu einer neuen Stoffklasse geschaffen wurde.

#### 4.1.5 Umsetzung von I mit Dibenzyldisulfid

Die Bildung von  $[TriphosCoSCoTriphos]$  (**3**) gemäß **Schema 4.11** beruht auf der Umsetzung der  $TriphosCobalt^0$ -Spezies **I** mit in Spuren vorhandenem DMSO. Dabei wird DMSO offensichtlich unter dem Einfluss der reduzierend wirkenden  $TriphosCobalt^0$ -Spezies **I** durch Phosphangruppen desoxigeniert, wie der Nachweis von  $-CH_2PPh_2O$ -Gruppen mittels Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie zeigt (siehe Kapitel 4.1.3 bis Kapitel 4.1.4). Die Verwendung eines schwefelhaltigen Substrats, welches keinen Sauerstoff in das Reaktionssystem einschleppt, sollte die Bildung oxidierter Abkömmlinge von *Triphos* verhindern. Des Weiteren wäre es günstig, wenn die im verwendeten Substrat vorhandenen Bindungen zwischen Schwefel und den daran gebundenen Gruppen potentiell zur reduktiven Spaltung geeignet wären.

In diesem Sinne bot sich die Verwendung von Dibenzyldisulfid ( $PhCH_2S-SCH_2Ph$ ) an. Der Bruch der Schwefel-Schwefel-Bindung sollte in Anbetracht der elektronenreichen  $TriphosCobalt^0$ -Spezies **I** bereitwillig erfolgen und die reduktive Spaltung der Bindung zwischen Schwefel und der Benzylgruppe müsste durch die Bildung stabilisierter Spaltungsprodukte erleichtert werden. Naheliegend ist die Entstehung eines Benzylianions, aber auch ein möglicherweise gebildetes Benzylradikal würde aufgrund der benzylichen Position stabilisiert werden.

In einem - auf die Bildung des zweikernigen Komplexes  $[TriphosCoSCoTriphos]$  (**3**) ausgelegten - Syntheseansatz wurden 0.25 Äquivalente Dibenzyldisulfid zu einer Lösung der reaktiven  $TriphosCobalt^0$ -Spezies **I** (siehe Kapitel 4.1) gegeben (siehe **Schema 4.12**).



**Schema 4.12:** Darstellung von  $[TriphosCoSCoTriphos]$  (**3**).

Beim Zutropfen von Dibenzyldisulfid verändert sich die Farbe des Reaktionsgemischs nicht unmittelbar, nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur hat sie sich aber deutlich erkennbar nach dunkelgrün verändert. Im UV-VIS-Spektrum einer Probe dieser Lösung tritt aber nahezu unverändert eine intensive Bande im Bereich von  $\lambda = 680$  nm auf. Trotz dieser widersprüchlichen Beobachtungen wird die Reaktion zu diesem Zeitpunkt abgebrochen und das Lösungsmittel im Hochvakuum abkondensiert. Dabei erhält man einen dunkelgrünen Feststoff, aus dem mittels säulenchromatographischer Aufarbeitung (siehe Kapitel 5.9) der zweikernige Komplex  $[TriphosCoSCoTriphos]$  (**3**) isoliert werden kann. In analytischer Reinheit kann die Verbindung durch Überschichten einer konzentrierten Lösung der Substanz in DME mit Et<sub>2</sub>O erhalten werden (siehe Kapitel 5.9). Innerhalb 72 Stunden bilden sich hiernach glänzende, dunkelgrüne Kristalle von  $[TriphosCoSCoTriphos \cdot DME]$  (**3** · DME). Die Ausbeute beträgt 60 % und bezieht sich auf die Stoffmenge des in kristalliner Form erhaltenen Produkts im Verhältnis zur Stoffmenge des eingesetzten CoCl<sub>2</sub>. In Anbetracht der nicht vermeidbaren Verluste bei der Isolierung und Kristallisation (die der kristallinen Substanz überstehende Lösung ist noch deutlich grün gefärbt) kann man deshalb von einer nahezu vollständigen Umsetzung der reaktiven *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** zum Produktkomplex **3** ausgehen.

Die Ergebnisse aus MS, HR-MS und Elementaranalyse (siehe **Tabelle 4.7** und Kapitel 5.9) sind konsistent mit der Formulierung von  $[TriphosCoSCoTriphos \cdot DME]$  (**3** · DME).

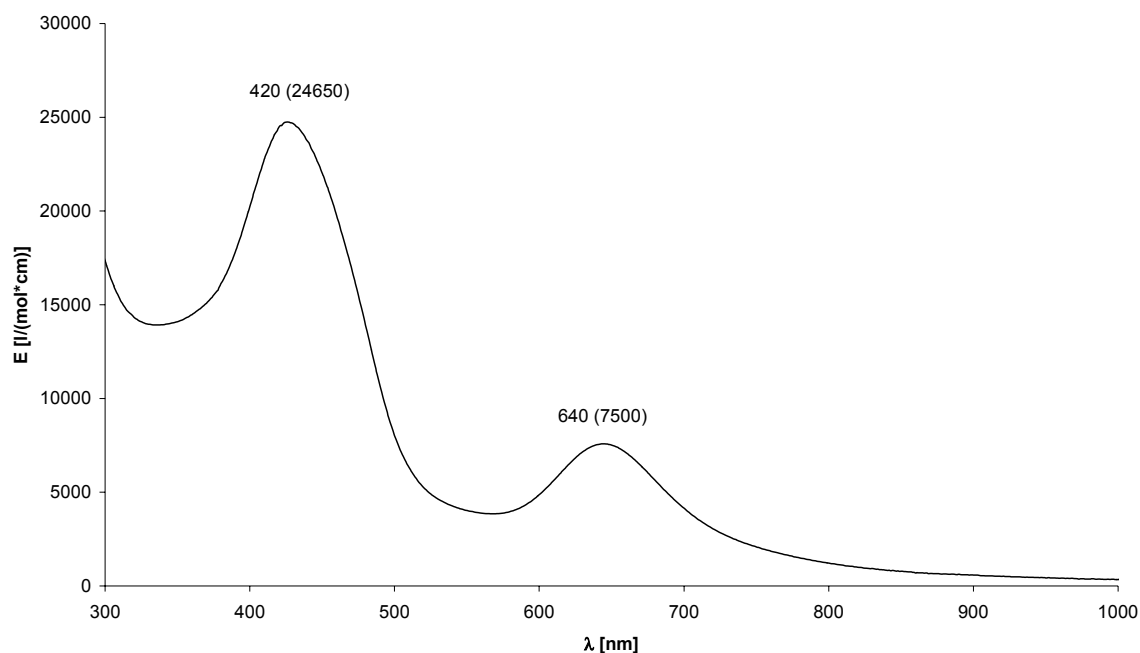


|   |  |
|---|--|
| <b>EA:</b> ber.(gef.)                                 | C 69.35(69.11); H 5.96(5.95)<br>P 12.48(12.35); S 2.15(2.30)               |
| <b>FAB<sup>+</sup>-MS:</b> m/z, M <sup>+</sup> (%)    | 1398, C <sub>82</sub> H <sub>78</sub> P <sub>6</sub> SCo <sub>2</sub> (90) |
| <b>HR-FAB<sup>+</sup>-MS:</b> M <sup>+</sup> (Δ[mmu]) | C <sub>82</sub> H <sub>78</sub> P <sub>6</sub> SCo <sub>2</sub> (+11.4)    |

**Tabelle 4.7:** Charakteristische Daten von  $[TriphosCoSCoTriphos \cdot DME]$  (**3** · DME). Die Abweichung von 11.4 mmu, die sich bei der HR-MS-spektroskopischen Untersuchung ergibt, ist angesichts der großen molaren Masse vertretbar. Die Ergebnisse aus der Elementaranalyse bestätigen die aus der Röntgenstrukturanalyse abgeleitete Stöchiometrie.



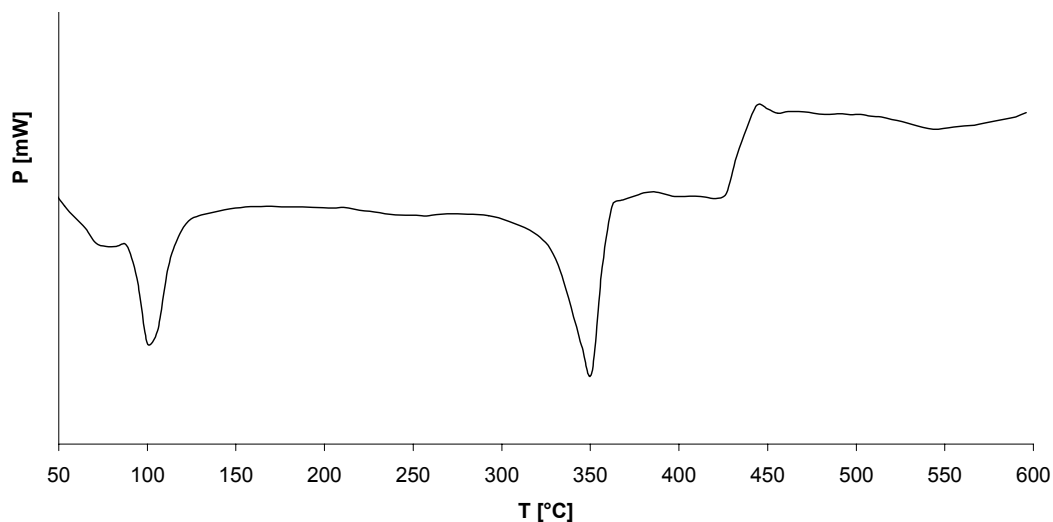
Eine verdünnte Lösung von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (\mathbf{3} \cdot \text{DME})$  in THF ( $c < 10^{-4} \text{M}$ ) ist grün gefärbt und zeigt im UV-VIS-Spektrum eine intensive CT-Absorptionsbande bei  $\lambda = 640 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 7500$ ) mit einer Halbwertsbreite von  $1300 \text{ cm}^{-1}$  (siehe **Abbildung 4.22**). Eine zweite, sehr intensive CT-Bande tritt bei  $\lambda = 420 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 24650$ ) auf. Das Spektrum ist dem UV-VIS Spektrum einer Lösung, welche die reaktiven  $\text{TriphosCobalt}^0$ -Spezies **I** (siehe **Abbildung 4.1**) enthält, sehr ähnlich, sieht man von der Bande bei  $\lambda = 420 \text{ nm}$  ab, welche nur bei Vermessung sehr gering konzentrierter Lösungen aufgelöst werden kann. Dies führte bei der UV-VIS-spektroskopischen Untersuchung einer Probe der Reaktionslösung aus der Umsetzung der  $\text{TriphosCobalt}^0$ -Spezies **I** mit Dibenzyldisulfid zunächst zu der oben geschilderten widersprüchlichen Beobachtung. Es zeigt sich aber, dass eine Probe des Komplexes  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}] (\mathbf{3})$  nahezu das gleiche UV-VIS-Spektrum zeigt wie die reaktive  $\text{TriphosCobalt}^0$ -Spezies **I** (siehe **Abbildung 4.1**) selbst, wodurch der scheinbare Widerspruch aufgelöst ist.



**Abbildung 4.22:** UV-VIS-Spektrum von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (\mathbf{3} \cdot \text{DME})$  in THF.

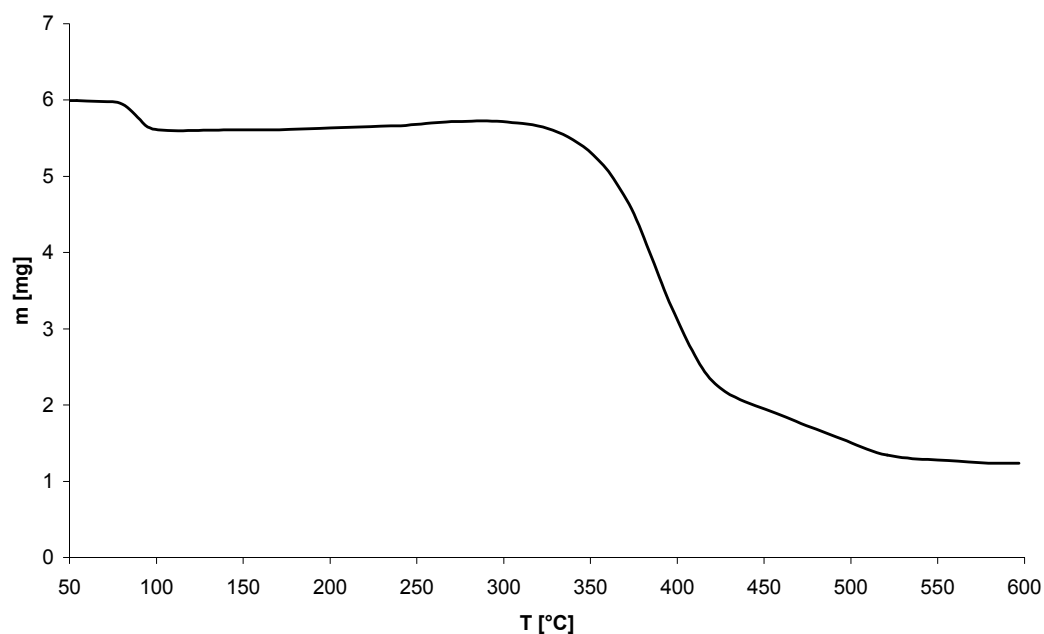
Im IR-Spektrum von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (\mathbf{3} \cdot \text{DME})$  treten die für *Triphos* bzw. *TriphosCobalt*-Komplexe typischen Banden auf (siehe **Tabelle 4.2**). Weitere charakteristische Absorptionen werden - wie erwartet - nicht beobachtet.

Die Durchführung eines DSC-Experiments mit einer kristallinen Probe von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (3 \cdot \text{DME})$  belegt einen endothermen Prozess im Temperaturbereich von  $90^\circ\text{C}$  bis  $110^\circ\text{C}$ .



**Abbildung 4.23:** DSC-Kurve von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (3 \cdot \text{DME})$ .

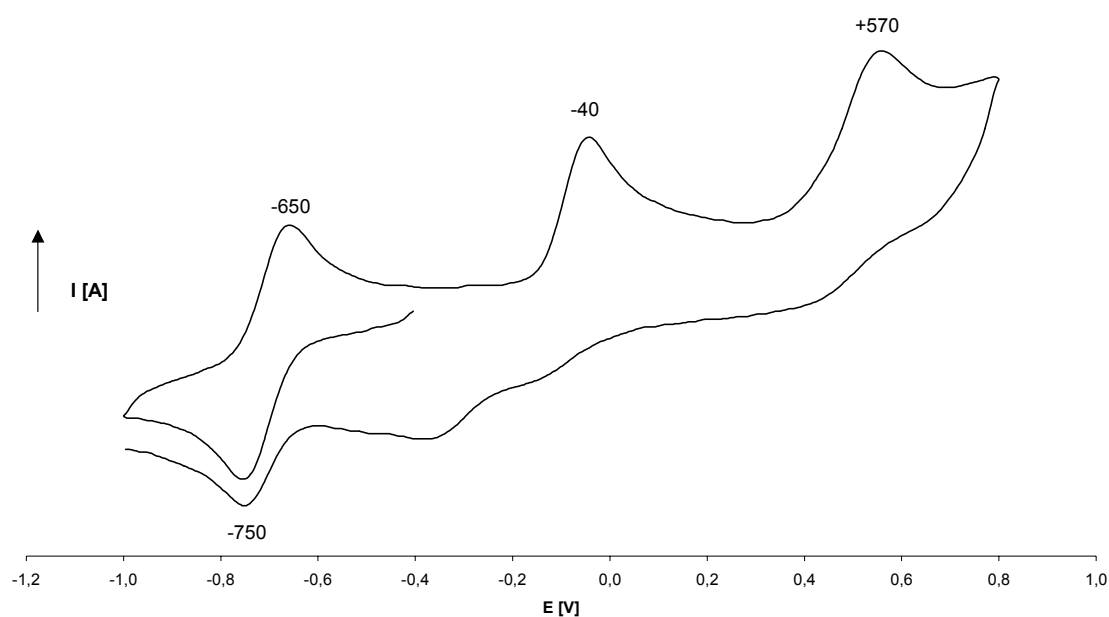
Aus der TG-Kurve ist in diesem Temperaturbereich ein geringer Massenverlust von 7% abzulesen (siehe **Abbildung 4.24**), welcher dem Entweichen des im Kristall als Solvat vorhandenen DME entspricht.



**Abbildung 4.24:** TG-Kurve von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (3 \cdot \text{DME})$ .

Die DSC-Kurve belegt die ungewöhnlich große thermische Stabilität von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (\mathbf{3} \cdot \text{DME})$ , denn erst bei einer Temperatur von  $330^\circ\text{C}$  setzt ein weiterer endothermer Prozess ein, dessen Maximum der Wärmetönung sich bei  $350^\circ\text{C}$  befindet. Diese Temperatur kann als Schmelztemperatur interpretiert werden. In Der TG-Kurve ist zu erkennen, dass mit Beginn des Schmelzvorgangs eine deutliche Gewichtsabnahme in der Probe einsetzt. Diese Gewichtsabnahme wird durch die thermische Zersetzung der Probe verursacht, die bis zu einer Temperatur von  $550^\circ\text{C}$  mit einem Massenverlust von insgesamt 83% abgeschlossen ist.

Die Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (\mathbf{3} \cdot \text{DME})$  erfolgt mit Hilfe von CV-Experimenten.

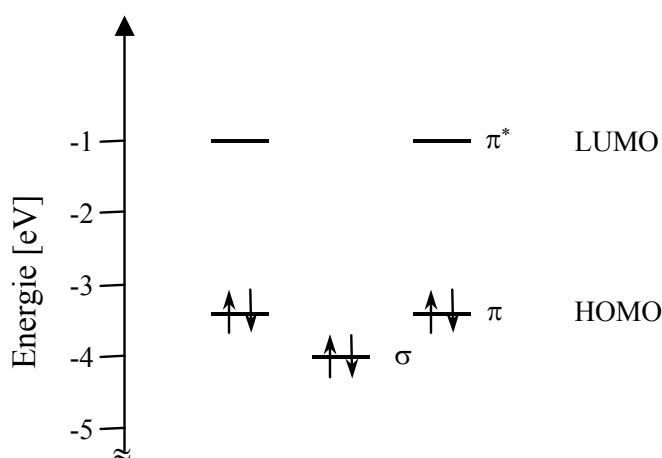


**Abbildung 4.25:** Cyclovoltammogramm von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (\mathbf{3} \cdot \text{DME})$  im Bereich von  $E = -1000\text{mV}$  bis  $E = +800\text{ mV}$ .

Es ist ungewöhnlich, beobachten zu können, dass der Komplex  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (\mathbf{3} \cdot \text{DME})$  insgesamt drei mal oxidiert werden kann, ohne dass dadurch die vollständige Zersetzung der Verbindung verursacht wird (siehe **Abbildung 4.25**). Der Oxidationsprozess bei  $E_{1/2}^{\text{ox}} = -700\text{ mV}$  ist vollständig reversibel und entspricht der Oxidation eines der in der Ausgangsverbindung

vorliegenden Cobalt<sup>I</sup>-Ionen. Der große negative Wert des Halbstufenpotentials spiegelt die Oxidationsempfindlichkeit der Substanz wieder, die im Zusammenhang mit der Isolierung und Charakterisierung der Substanz mehrfach festgestellt worden war. Die sich daran anschließenden Oxidationsvorgänge bei  $E^{\text{Ox}} = -40 \text{ mV}$  und  $E^{\text{Ox}} = +570 \text{ mV}$  erscheinen bei den gewählten Parametern (Vorschubgeschwindigkeit  $v = 200 \text{ mVs}^{-1}$ ) nur mehr quasireversibel. Dies führt jedoch nicht zur vollständigen Zersetzung der Verbindung, wie an den andeutungsweise erkennbaren Reduktionspeaks der entsprechenden Oxidationsvorgänge abgelesen werden kann.

Die Tatsache, dass insgesamt drei Elektronen aus dem Komplexmolekül der Verbindung  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (\mathbf{3} \cdot \text{DME})$  entfernt werden können, ohne dass damit die vollständige Zersetzung der Verbindung einhergeht, ist ungewöhnlich. Die relative Stabilität findet aber durch quantenchemische Rechnungen ihre Deutung, führen diese doch zu einem Orbitalniveauschema von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}] (\mathbf{3})$ , wie es in **Abbildung 4.26** gezeigt ist. <sup>[41]</sup>



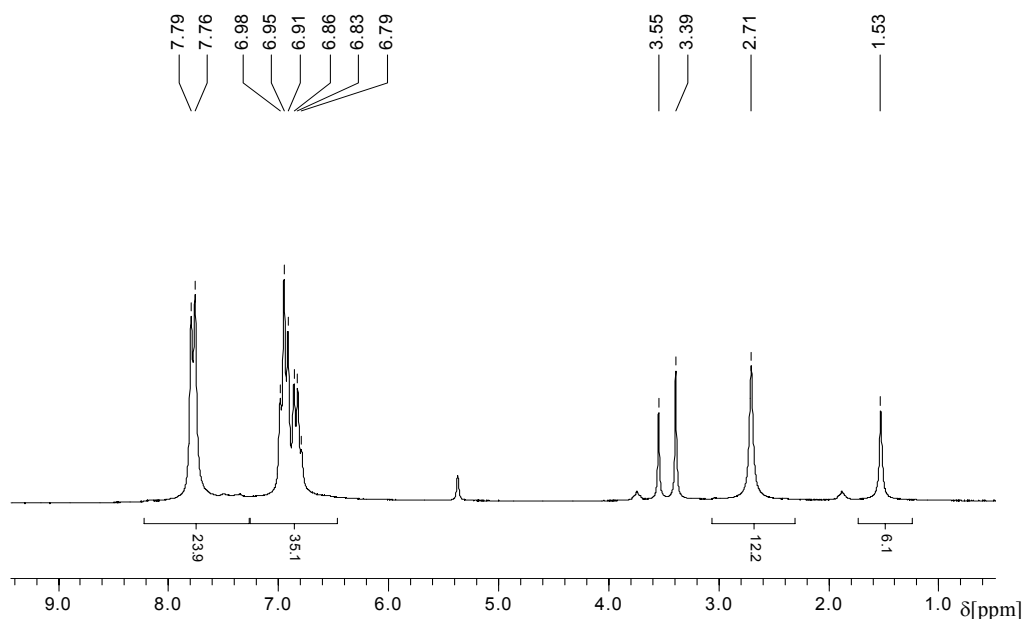
**Abbildung 4.26:** Orbitalniveauschema von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}] (\mathbf{3})$  nach quantenchemischer Berechnung. <sup>[41]</sup>

Das zentrale Schwefelatom ist zur Ausbildung sowohl  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -symmetrischer Bindungen in der Lage. Insgesamt liegen drei energetisch nahe beieinander befindliche bindende Orbitale vor, was der Formulierung von Dreifachbindungen zwischen Schwefel und Cobalt in  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (\mathbf{3} \cdot \text{DME})$  entspricht. Aus diesen Orbitalen können sukzessive drei Elektronen entfernt werden, ohne dass dies zum Zerfall der Verbindung führt.

Die energetische Differenz zwischen HOMO und LUMO beträgt etwa 2.3 eV. Dieser Wert bestätigt die relative Stabilität von  $[TriphosCoSCoTriphos]$  (**3**) in Anbetracht der Faustregel, dass eine Verbindung mit einem HOMO-LUMO-Abstand von um 2 eV als beständig - aus präparativer Sicht als isolierbar - anzusehen ist. Ergibt sich dagegen ein geringerer Abstand der Orbitalniveaus kann dies als Hinweis gedeutet werden, dass die Verbindung nicht stabil ist. Die Zufuhr einer geringen Aktivierungsenergie führt zur Veränderung der Symmetrie und erlaubt nun Austauschwechselwirkungen zwischen den Orbitalen (Jahn-Teller-Effekt 2. Ordnung). Dieser Prozess spiegelt einen energetisch günstigeren Zustand wieder, der eventuell zum Zerfall der Verbindung führt.

In dem neutralen, zweikernigen Komplex  $[TriphosCoSCoTriphos \cdot DME]$  (**3** · DME) liegen formal zwei Cobaltionen in der Oxidationsstufe +I vor, die über ein Sulfidation verbrückt sind. Die Koordinationsgeometrie um das  $d^8$ -Metallion ist tetraedrisch, wonach auf paramagnetische Eigenschaften der Substanz geschlossen werden könnte. Es zeigte sich aber, dass die Verbindung entgegen der Erwartung mit Hilfe von NMR-spektroskopischen Experimenten untersucht werden kann.

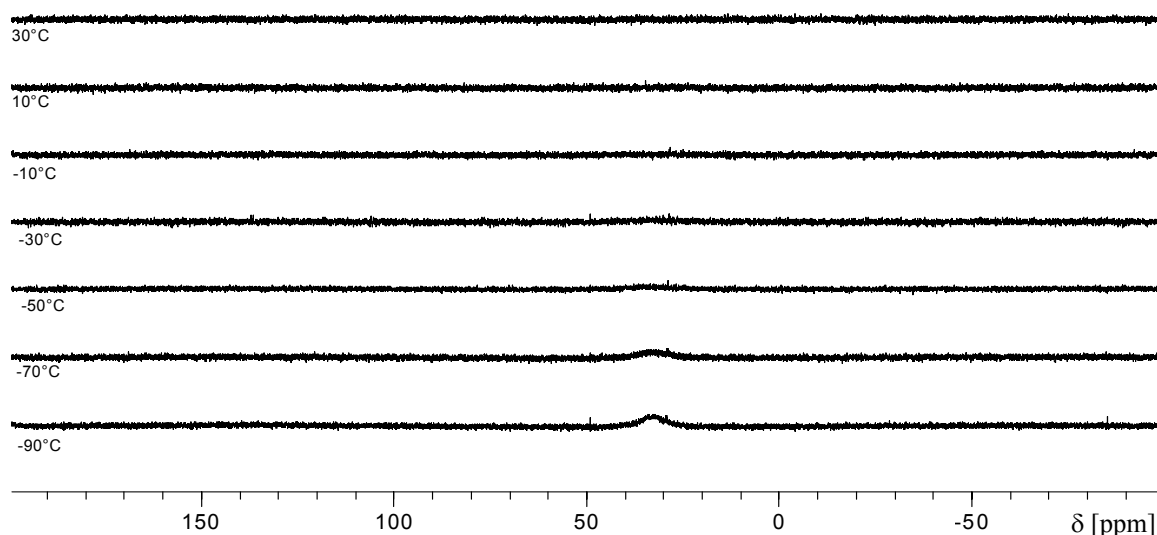
Das  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $[TriphosCoSCoTriphos \cdot DME]$  (**3** · DME) zeigt **Abbildung 4.27**.



**Abbildung 4.27:**  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $[TriphosCoSCoTriphos \cdot DME]$  (**3** · DME).

Für die Methylgruppen ergibt sich ein breites Singulett bei  $\delta = 1.53$ , die Protonen der an Phosphor gebundenen Methylengruppen führen zu einem breiten Singulett bei  $\delta = 2.71$ . Das Integralverhältnis der beiden Signale wird mit 1 : 2 korrekt wiedergegeben. Im Bereich des Spektrums, in dem die Signale der aromatischen Protonen erwartet werden, treten zwei voneinander getrennte Multipletts bei  $\delta = 7.79 - 7.76$  und  $\delta = 6.98 - 6.79$  auf. Die Summe deren Integralverhältnisse entspricht den 60 aromatischen Protonen in  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (\mathbf{3} \cdot \text{DME})$ . Das Integralverhältnis der beiden Signalgruppen untereinander verhält sich wie 5 : 7, wobei die genaue Zuordnung der Signale zu bestimmten Protonen mit den angewendeten Methoden nicht möglich ist. Die Signale bei  $\delta = 3.55$  und  $\delta = 3.39$  entsprechen den Protonen des als Solvat im Festkörper vorhandenen DME. Das Integralverhältnis dieser Signale bestätigt die mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelte Stöchiometrie von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (\mathbf{3} \cdot \text{DME})$ .

Überraschenderweise erhält man bei der Durchführung von  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Experimenten in einem Temperaturbereich von  $30^\circ\text{C}$  bis  $-10^\circ\text{C}$  kein aussagekräftiges Spektrum (siehe **Abbildung 4.28**).



**Abbildung 4.28:**  $^{31}\text{P}$ -VT-NMR-Spektren von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}] (\mathbf{3})$ .

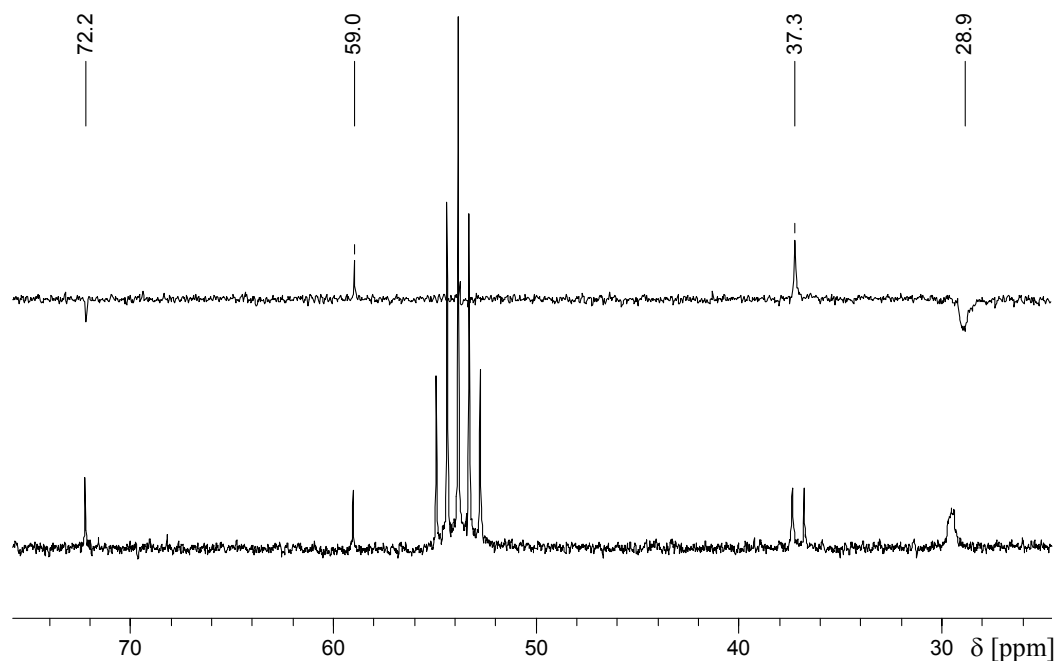
In den Spektren treten keine Signale auf, die den Phosphorkernen des Liganden der Komplexverbindung  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  in  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}]$  ( $3 \cdot \text{DME}$ ) zugeordnet werden können. Eine möglicherweise stattfindende oxidative Zersetzung der Probe war zugleich ausgeschlossen, denn die Phosphorkerne dabei gebildeter P=O-Einheiten führen üblicherweise zu scharfen, intensiven Signalen in einem charakteristischen Bereich um  $\delta = +25$ .

Beim Abkühlen der Probe unter  $-10^\circ\text{C}$  kann in den Spektren ein kaum aus der Grundlinie hervortretendes, breites Signal im Verschiebungsbereich um  $\delta = 33$  beobachtet werden. Die Intensität des Signals nimmt im Temperaturbereich von  $-30^\circ\text{C}$  bis  $-90^\circ\text{C}$  kontinuierlich zu, wobei dessen Linienbreite dann etwa 400 Hz beträgt. Dieses Verhalten ist reversibel und kann mittels mehrerer Messungen mit verschiedenen Proben von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  (**3**) bestätigt werden. Es kann ausgeschlossen werden, dass es sich um einen dynamischen Prozess im Sinne einer Pseudorotation des *Triphos*-Liganden handelt, denn in diesem Fall erwartet man im Temperaturbereich des schnellen Austauschs ein Singulett für die auf der NMR-Zeitskala magnetisch äquivalenten Phosphorkerne. Im Falle des langsamen Austauschs sollte - unter Annahme einer statischen Struktur und symmetrischer Äquivalenz der drei Phosphorkerne - ebenfalls nur ein Singulett beobachtet werden; wären die Phosphorkerne von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}]$  ( $3 \cdot \text{DME}$ ) in Lösung nicht symmetrisch äquivalent, was in Anbetracht der Festkörperstrukturen unwahrscheinlich ist, so müsste eine Multipletstruktur folgen.

Ein weiterer Faktor, der die Linienbreite des  $^{31}\text{P}$ -Signals beeinflussen könnte, ist die Quadrupolrelaxation der Phosphorkerne, die aus der koordinativen Bindung der Phosphorkerne an den Quadrupolkern  $^{57}\text{Co}$  resultiert. Das Modell der thermischen Entkopplung geht davon aus, dass die Relaxation der Phosphorkerne durch die skalare Kopplung zum Cobaltkern erzeugt wird und durch die Quadrupolrelaxation des Cobaltkerns zusätzlich moduliert wird.<sup>[42]</sup> Die Linienbreite hängt damit sowohl von der Kopplungskonstanten  $^1J(^{31}\text{P}-^{57}\text{Co})$  als auch von der longitudinalen Relaxationszeit des  $^{57}\text{Co}$ -Kerns ab. Die Relaxationsrate des Cobaltkerns nimmt bei tieferen Temperaturen zu und die Kopplung zu den Phosphorkernen wird unterdrückt (decoupling limit). Diese beiden Faktoren könnten die Verringerung der Linienbreite bewirken, so dass bei sehr tiefen Temperaturen ein Signal beobachtet werden kann.

Das beschriebene Phänomen konnte auf analoge Weise bereits bei den - ebenfalls zweikernigen - *Triphos*Cobalt-Komplexen [*Triphos*Co(C<sub>6</sub>O<sub>4</sub>X<sub>2</sub>)Co*Triphos*](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (X = H, Cl, Br, I, NO<sub>2</sub>, Me) beobachtet werden. Bei der <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchung dieser formal diamagnetischen Komplexe konnte bei 30°C nur ein Signal erhalten werden, welches den Phosphorkernen des PF<sub>6</sub>-Anions zuzuordnen war. Erst bei Temperaturen unterhalb von -70°C nahm die Intensität eines Signals zu, welches von den an Cobalt koordinierten Phosphorkernen verursacht wurde. [32] In Anbetracht des identischen Verhaltensmusters scheint es möglich, dass in beiden Fällen die besonderen elektronischen Eigenschaften des Brückenliganden die Kopplung der Cobaltatome ermöglicht.

Die Untersuchung von [*Triphos*CoS*CoTriphos* · DME] (**3** · DME) mittels <sup>13</sup>C-NMR-Experimenten ist ohne Schwierigkeiten möglich. Für die Kohlenstoffatome des Neopentangerüsts werden Signale bei  $\delta = 37.3$  und  $\delta = 28.9$  erhalten (siehe **Abbildung 4.29**).



**Abbildung 4.29:** Ausschnitte aus dem <sup>13</sup>C- (untere Spur) und dem <sup>13</sup>C-DEPT-NMR-Spektrum (obere Spur) von [*Triphos*CoS*CoTriphos* · DME] (**3** · DME).



Sie sind durch Kopplung zu  $^{31}\text{P}$  verbreitert und lassen sich durch einen Vergleich mit dem  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektrum eindeutig interpretieren. Der Methylgruppe wird das Singulett bei  $\delta = 37.3$  zugeordnet und die Methylengruppen führen zu einem breiten Multipllett bei  $\delta = 28.9$ . Aufgrund der guten Löslichkeit des Komplexes kann selbst das Signal des aliphatischen, quartären Kohlenstoffatoms bei  $\delta = 36.8$  beobachtet werden. Für die Kohlenstoffatome des als Lösungsmittel im Kristall enthaltenen DME ergeben sich die Signale bei  $\delta = 72.2$  und  $\delta = 59.0$ .

Auch die Signale aller aromatischen  $^{13}\text{C}$ -Atome in  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}]$  ( $3 \cdot \text{DME}$ ) treten in den erhaltenen Spektren auf. Das an Phosphor gebundene quartäre ipso-C-Atom führt zu einem breiten Multipllett bei  $\delta = 159.0$ . Für die aromatischen ortho-C-Atome ergibt sich ein breites Singulett bei  $\delta = 139.2$ , welches durch die größere  $^2J_{\text{CP}}$ -Kopplung etwas stärker verbreitert ist als das Singulett der meta-C-Atome bei  $\delta = 129.6$ . Das Singulett bei  $\delta = 128.0$  wird den para-C-Atomen der Arylsubstituenten der Diphenylphosphan-Gruppen zugeordnet. Es ist nicht durch Kopplung zu  $^{31}\text{P}$  Phosphor aufgespalten und somit nicht verbreitert und tritt als intensives Singulett auf.

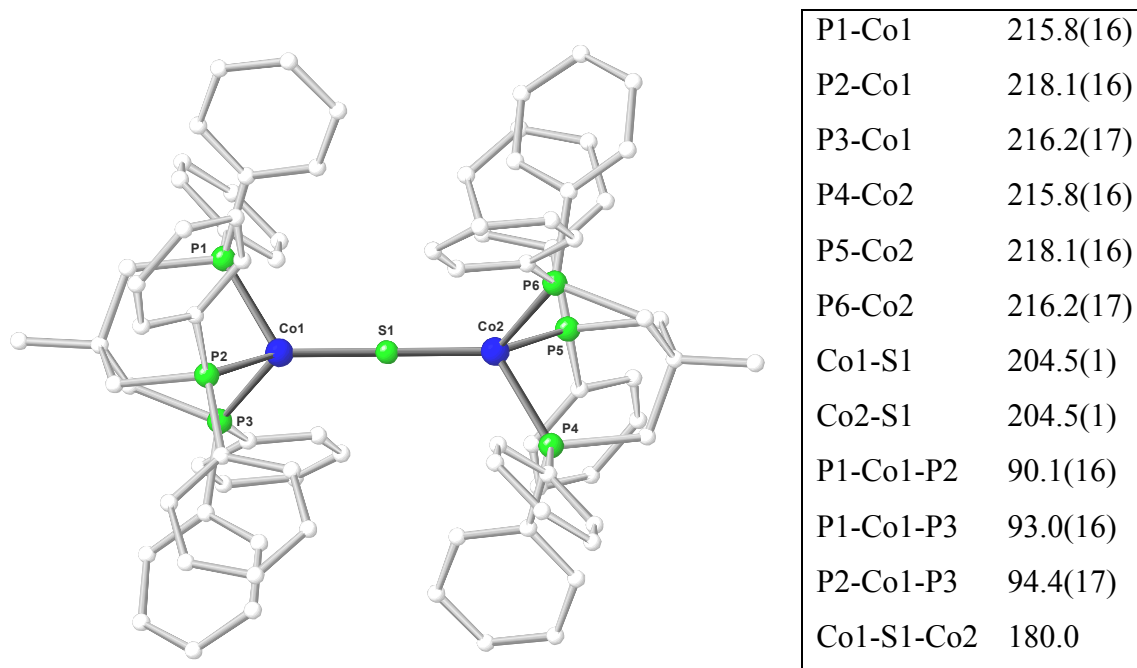
Die spektroskopischen und analytischen Daten stimmen in allen wesentlichen Punkten mit dem überein, was für das in **Abbildung 4.20** bzw. **Abbildung 4.21** gezeigte Strukturmodell von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  (**3**) zu erwarten ist. Um die Identität der hier im Detail untersuchten Verbindung, welche durch die in Kapitel 4.1.5 Methode nun in guten Ausbeuten zugänglich war, zweifelsfrei zu belegen, wurde erneut eine Strukturanalyse durchgeführt.

Die Kristallisation der Verbindung wurde in diesem Fall durch Überschichten einer geeignet konzentrierten Lösung der Substanz in DME mit  $\text{Et}_2\text{O}$  (siehe Kapitel 5.9) ausgelöst. Auf diese Weise erhielt man nach 72 Stunden dunkelgrüne, glänzende Kristalle von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}]$  ( $3 \cdot \text{DME}$ , Pseudopolymorph **3B**), welche sich allein bei mikroskopischer Betrachtung von den würfelförmigen Kristallen von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot 3 \text{ THF}]$  ( $3 \cdot 3 \text{ THF}$ , Pseudopolymorph **3A**) bzw.  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}]$  ( $3 \cdot 3 \text{ DME}$ , Pseudopolymorph **3A**<sup>\*</sup>) (siehe Kapitel 4.1.4 und Kapitel 4.1.7) unterschieden, welche der hochsymmetrischen

Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  angehören. Die rautenförmigen Kristalle von  $[TriphosCoSCoTriphos \cdot DME] (3 \cdot DME)$  gehören der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  an und enthalten zwei unabhängige Komplexmoleküle pro asymmetrischer Einheit. Die abweichende Erscheinungsform erklärt sich aus den unterschiedlichen Ergebnissen hinsichtlich Metrik und Raumgruppe der Kristalle. Die strukturelle Verschiedenheit der unter den hier gewählten Bedingungen erhaltenen Kristalle von  $[TriphosCoSCoTriphos \cdot DME] (3 \cdot DME)$ , Pseudopolymorph **3B** äußert sich darin, dass in dem hier beschriebenen Fall DME im stöchiometrischen Verhältnis von 1 : 1 als Solvat im Festkörper eingelagert ist. Die detaillierte Diskussion der strukturellen Besonderheiten der pseudopolymorphen Formen von  $[TriphosCoSCoTriphos] (3)$  ist Gegenstand von Kapitel 4.1.7.

Die zwei in der Elementarzelle enthaltenen Arten von Komplexmolekülen, die voneinander symmetrisch unabhängig sind, unterscheiden sich aufgrund ihrer Lage in der Elementarzelle: die eine Art wird durch ein Molekül repräsentiert, welches eine allgemeine Lage in der Zelle besetzt und dem bedingt durch das in der Zelle enthaltene Inversionszentrum ein zweites Komplexmolekül zugeordnet ist. Von diesem Molekülpaar unterscheidet sich die zweite Molekülart, der durch die spezielle Lage des Schwefelatoms auf dem Inversionszentrum Inversionssymmetrie auferlegt ist. Insgesamt enthält die Elementarzelle somit drei Komplexmoleküle  $[TriphosCoSCoTriphos]$ .

Die Struktur des Komplexmoleküls  $[TriphosCoSCoTriphos]$  im Festkörper von  $[TriphosCoSCoTriphos \cdot DME] (3 \cdot DME)$ , Pseudopolymorph **3B**, welches bedingt durch die Lage des Schwefelatoms auf dem Inversionszentrum Inversionssymmetrie aufweist, ist in **Abbildung 4.30** gezeigt.



**Abbildung 4.30:** Ansicht des Komplexmoleküls von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  in  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}]$  ( $3 \cdot \text{DME}$ , Pseudopolymorph **3B**) mit Angabe ausgewählter Bindungslängen [pm] und -winkel [°]. Die in Klammer angegebenen Fehler beziehen sich jeweils auf die letzte Dezimale. Die Wasserstoffatome und das als Solvat enthaltene DME sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

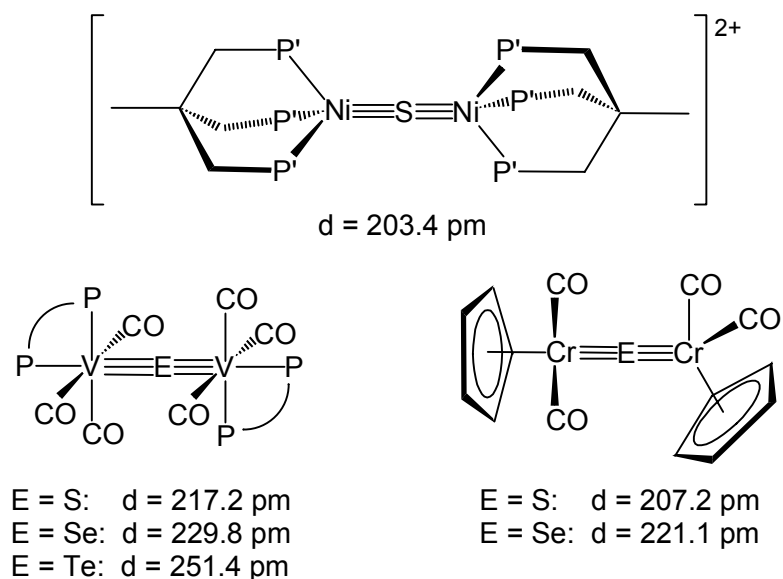
Infolge der speziellen Lage des Schwefelatoms sind die beiden *Triphos*Cobalt-Einheiten dieses Komplexmoleküls symmetrisch äquivalent, was dazu führt, dass die Abstände des Schwefelatoms zu den beiden Metallen ( $\text{Co1} \equiv \text{Co2}$ ) und die Abstände der einander entsprechenden Phosphoratome ( $\text{P1} \equiv \text{P4}$ ,  $\text{P2} \equiv \text{P5}$ ,  $\text{P3} \equiv \text{P6}$ ) zu Cobalt gleich sind (siehe Tabelle in **Abbildung 4.30**). Die Linearität der Co-S-Co-Einheit wird - als weitere Konsequenz der vorhandenen Inversionssymmetrie - durch den Winkel  $\text{Co1-S1-Co2}$  mit exakt  $180^\circ$  wiedergegeben.

Wie es für einen Übergangsmetallkomplex, an dessen Metall alle drei Diphenylphosphan-Einheiten von *Triphos* koordiniert sind, erwartet wird, sind - aufgrund der starren Struktur des Neopentanrückgrats - die Winkel P-Co-P gegenüber dem Tetraederwinkel verkleinert (siehe Tabelle in **Abbildung 4.30**). Wie ein Vergleich

mit bereits vorliegenden Daten zeigt (siehe Festkörperstruktur von [*Triphos*Co(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)] (**1**) in **Abbildung 4.14**), weichen die Bindungswinkel P-Co-P im Bereich von 94.4° bis 90.1° relativ stark vom Tetraederwinkel ab und liegen im unteren Bereich der Werte, die für diese Einheit bekannt sind. Die Tatsache, dass das Ausmaß der tetraedrischen Verzerrung der Koordinationsgeometrie des Cobalts relativ groß ist, wird verständlich, wenn der am *Triphos*Cobalt-Fragment koordinierte Ligand nicht als dianionischer Sulfidligand sondern als monoanionische [*S*Co*Triphos*]-Einheit betrachtet wird. Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Gegebenheit, dass die Länge der Bindungen zwischen Cobalt und Schwefel ungewöhnlich kurz ist, ist daraus eine erhebliche sterische Wechselwirkung zwischen den Phenylsubstituenten der beiden *Triphos*Cobalt-Einheiten abzulesen.

Die Bindungslänge zwischen Cobalt und Schwefel ist mit 204.5 pm ungewöhnlich kurz und gehört zu den kürzesten jemals für diese Bindung in Metallkomplexen ermittelten Bindungslängen. Üblicherweise liegt die Bindungslänge von Schwefel zum Metall in schwefelhaltigen Übergangsmetallkomplexen - abhängig vom enthaltenen Metall - im Bereich von 230 pm bis 250 pm. <sup>[43]</sup>

Es sind nur wenige Beispiele dieser Art Komplexverbindung bekannt, die eine lineare bzw. nahezu lineare Einheit M-E-M (M = Übergangsmetall, E = Chalkogen) enthalten. Zu den systematisch zugänglichen Vertretern dieser Substanzklasse zählen die in **Abbildung 4.31** gezeigten Cyclopentadienyl-Komplexe ( $\mu$ -E)[( $\eta^5$ -C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)Cr(CO)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (E = S <sup>[44]</sup>, Se <sup>[45,46]</sup>, Te <sup>[45]</sup>).



**Abbildung 4.31:** Literaturbekannte Komplexe mit linearer Einheit M-E-M (M = Übergangsmetall, E = Chalkogen):  $[\text{TriphosNiSNiTriphos}]^{2+}$  <sup>[47]</sup>,  $(\mu\text{-E})[(\text{dppe})\text{V}(\text{CO})_3]_2$  <sup>[45,48]</sup> (E = S, Se, Te; dppe = *Diphos* =  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) und  $(\mu\text{-E})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  (E = S <sup>[44]</sup>, Se <sup>[46]</sup>). Die angegebene Bindungslänge zwischen Chalkogen und Übergangsmetall ist durch Röntgenstrukturanalyse gesichert.

Es sind auch Komplexe beschrieben, an deren Metall Phosphanliganden koordiniert sind:  $[\text{TriphosNiSNiTriphos}]^{2+}$  <sup>[47]</sup> und  $(\mu\text{-E})[(\text{dppe})\text{V}(\text{CO})_3]_2$  <sup>[45,48]</sup> (E = S, Se, Te; dppe = *Diphos* =  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ) (siehe **Abbildung 4.31**). Als einziger Cobaltkomplex mit linearer, mutmaßlicher Metall-Schwefel-Dreifachbindung ist  $[(\text{NP}_3)\text{CoSCoNP}_3]$  <sup>[47]</sup> ( $\text{NP}_3 = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$ ) bekannt. In diesem Komplex schirmt ein tripodaler Ligand anderer Art, als der in  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}]$  ( $3 \cdot \text{DME}$ ) verwendete, die Cobaltatome nach außen ab. Für diesen Komplex wurde kein systematisches Darstellungsverfahren beschrieben; seine Charakterisierung erfolgte ausschließlich mittels Röntgenstrukturanalyse. <sup>[47]</sup>

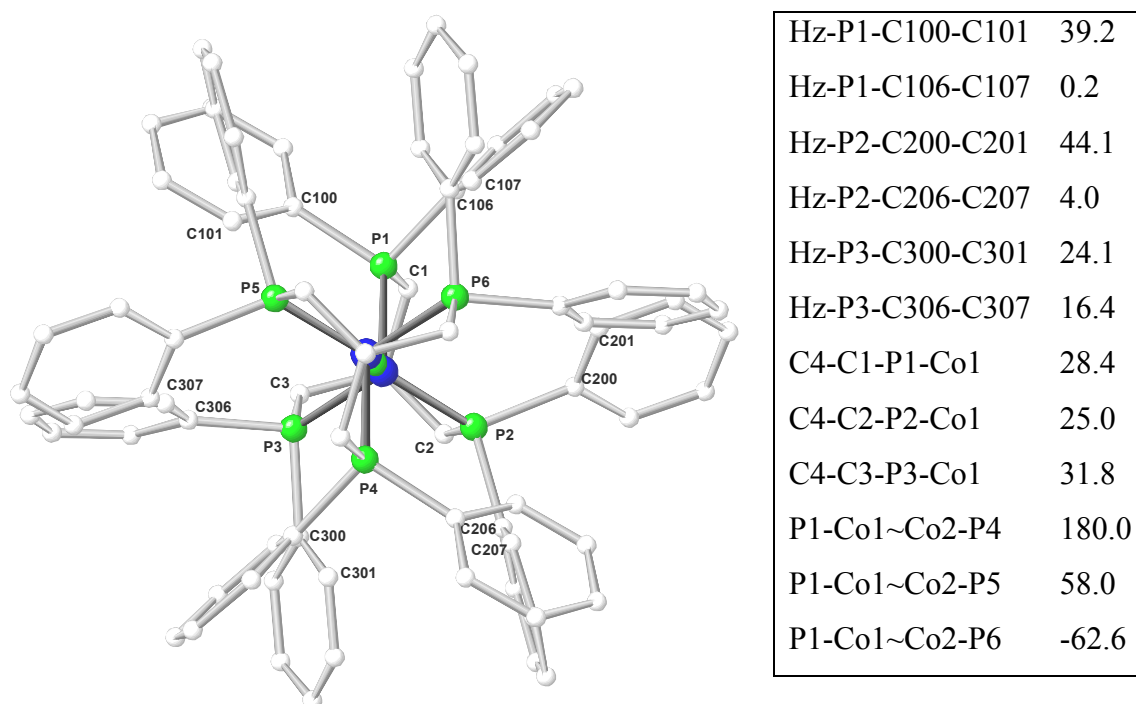
Gemeinsam ist ihnen, dass die Bindungen zwischen Schwefel und Übergangsmetall in allen Fällen sehr kurz sind. In allen Beispielen schlossen die Autoren aus dem sehr kurzen Abstand zwischen Schwefel und dem Metall auf das Vorliegen einer Dreifachbindung. Die Linearität der zentralen Einheit  $\text{Ni} \equiv \text{S} \equiv \text{Ni}$  bzw.  $\text{Cr} \equiv \text{S} \equiv \text{Cr}$  und auch  $\text{Co} \equiv \text{S} \equiv \text{Co}$  ist in allen Fällen gegeben, was als zusätzliche Stütze dieser Interpretation herangezogen wurde. Mit der Formulierung von Dreifachbindungen wird

zudem, ausgehend von einer 15 Valenzelektronenspezies, eine closed-shell-Konfiguration des Metalls mit 18 Valenzelektronen erreicht, was im Sinne der VB-Theorie einer günstigen Elektronenkonfiguration entspricht. Als weiterer Beleg der Formulierung von Dreifachbindungen wurde die Tatsache herangezogen, dass die in **Abbildung 4.31** gezeigten Komplexe und  $[\text{NP}_3\text{CoSCoNP}_3]^{[47]}$  diamagnetisch sind. Da die beiden in den Komplexen enthaltenen Metallionen formal paramagnetisch wären, liegt es nahe, dass eine Wechselwirkung zwischen den Orbitalen der Metallatome mit  $\pi$ -symmetrischen Orbitalen des Schwefelatoms stattfindet. Die Linearität der verbrückenden Schwefeleinheit und die geringe Elektronegativität des Schwefelatoms begünstigt diese Wechselwirkung, welche zwingend erforderlich ist, um dem Diamagnetismus der Verbindungen gerecht zu werden. Die Durchführung von MO-Berechnungen an  $[\text{TriphosNiSNiTriphos}]^{2+}$  auf Basis von extended-Hückel-Methoden bestätigten das Vorhandensein eines erheblichen Mehrfachbindungscharakters und die Formulierung von Dreifachbindungen konnte nicht ausgeschlossen werden.<sup>[49]</sup> Das Vorliegen von partiellen Dreifachbindungen in  $(\mu\text{-S})[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Cr}(\text{CO})_2]_2$  belegen Untersuchungen von *Kostić* und *Fenske*.<sup>[50]</sup>

Die im vorherigen Abschnitt geführte Argumentation kann vollständig auf den hier diskutierten Übergangsmetallkomplex  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (\mathbf{3} \cdot \text{DME})$  übertragen werden. Die diamagnetische Natur des Komplexmoleküls  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}] (\mathbf{3})$  ist an sich schon durch die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchung belegt. Der Mehrfachbindungscharakter der Bindungen zwischen Schwefel und Cobalt wird durch Ergebnisse aus MO-Untersuchungen gestützt (siehe **Abbildung 4.26**).<sup>[41]</sup> Die Gesamtheit der Ergebnisse stützt das Vorhandensein eines erheblichen Mehrfachbindungscharakters in der zentralen Einheit Co-S-Co der Komplexverbindung  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}] (\mathbf{3})$  und die Formulierung mit Dreifachbindungen liegt nahe.

Die Standardansicht des einen Komplexmoleküls in der Zelle von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (\mathbf{3} \cdot \text{DME}, \text{Pseudopolymorph } \mathbf{3B})$ , welchem - aufgrund der speziellen Lage des Schwefelatoms auf dem Inversionszentrum -

Inversionssymmetrie auferlegt ist zeigt **Abbildung 4.32** in Form der Projektion auf die Ebene der Phosphoratome P1, P2 und P3.



**Abbildung 4.32:** Standardansicht des Komplexmoleküls von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  in  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}]$  ( $3 \cdot \text{DME}$ , Pseudopolymorph **3B**) auf die Ebene P1-P2-P3 mit Angabe der Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe und der Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats. Hz bezeichnet einen Vektor, der jeweils an den Phosphoratomen fixiert ist und senkrecht auf der Ebene P1-P2-P3 in Richtung des Betrachters zeigt. Das im Festkörper als Solvat enthaltene DME ist der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt.

Bei der Betrachtung der Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe fällt auf, dass jeweils einer der an die Phosphoratome gebundenen Arylringe deutlich stärker verdrillt ist als der zweite an den selben Phosphorkern gebundene Phenylsubstituent. Die Torsionswinkel H<sub>z</sub>-P1-C106-C107 und H<sub>z</sub>-P2-C206-C207 mit Werten von 0.2° bzw. 4.0° entsprechen einer nahezu senkrechten Orientierung der Arylringe in Bezug auf die Ebene P1-P2-P3 der Phosphoratome. Diese Anordnung entspricht einer Konformation, die mit der maximalen sterischen Wechselwirkung mit den gegenüberliegenden Phenylsubstituenten einhergeht. Um diese Wechselwirkung zu verringern, sind die diesen Phenylsubstituenten gegenüberliegenden Arylringe stärker verdrillt, was durch

die Torsionswinkel Hz-P3-C300-C301 und Hz-P1-C100-C101 mit Werten von 24.1° und 39.2° ausgedrückt wird.

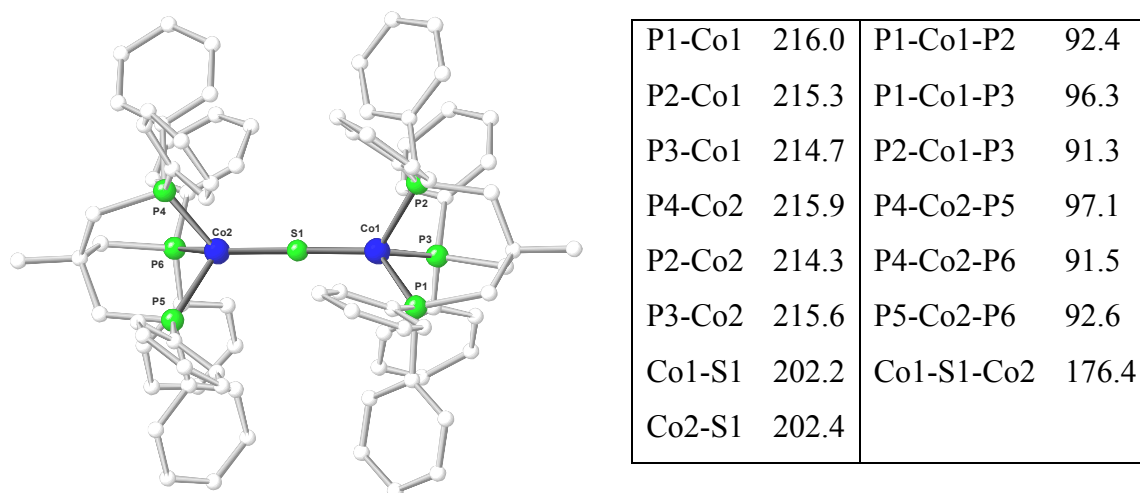
Die Verdrillung des Neopentan-Grundgerüsts bezüglich der P<sub>3</sub>Co-Einheit wird durch die Torsionswinkeln  $\tau$  (C-C-P-Co) ausgedrückt. Die standardmäßig positiv gewählten Werte und damit einer Rechtsschraube entsprechenden Torsion ist mit Werten im Bereich von 25.0° bis 31.8° relativ groß. Betrachtet man die vergleichbaren Werte, die aus der Struktur von [TriphosCo(H)<sub>2</sub>(SiPh<sub>3</sub>)] (**1**) (siehe **Abbildung 4.14**) abgelesen werden können, wird ein Zusammenhang der Größe der Torsionswinkel  $\tau$  mit dem Ausmaß der Verzerrung der tetraedrischen Koordinationsgeometrie des Cobaltatoms ersichtlich. Dort ergibt sich, dass die größere Abweichung von der idealen Tetraedergeometrie für diejenigen Phosphoratome beobachtet wird, deren Phenylsubstituenten in stärkerer Wechselwirkung mit dem Coliganden stehen. Dies führt zu einem größeren Wert des entsprechenden Torsionswinkels  $\tau$  (C-C-P-Co). In Anbetracht der Tatsache, dass sowohl der Abstand des quartären Kohlenstoffatoms des Rückgrats zum Cobalt als auch die Länge der Bindungen P<sub>x</sub>-C<sub>x</sub> (x = 1 - 3) bzw. C<sub>x</sub>-C<sub>4</sub> in beiden Fällen nahezu gleich groß sind, kann der vergrößerte Torsionswinkels  $\tau$  als Kompensation der Abstoßung verstanden werden, die aus der zuvor beschriebenen Wechselwirkung herrührt. Alternativ dazu könnte der von C<sub>x</sub>, P<sub>x</sub> (x = 1 - 3) und C<sub>4</sub> aufgespannte Winkel verkleinert werden; dies wird jedoch nicht beobachtet.

Die Stellung der beiden TriphosCobalt-Einheiten zueinander bezüglich der linearen Co-S-Co-Einheit drücken die Torsionswinkel P1-Co1~Co2-P4, P1-Co1~Co2-P5 und P1-Co1~Co2-P4 aus. Die Beträge der Werte von 180.0°, 58.0° und 62.2° entsprechen der energetisch günstigsten, gestaffelten Konformation, die man für die Anordnung der TriphosCobalt-Template in diesem Verknüpfungsmuster erwartet.

Das andere Paar von Molekülen, das sich in der Zelle von [TriphosCoSCoTriphos · DME] (**3** · DME, Pseudopolymorph **3B**) befindet, entspricht zwei zueinander durch Inversionssymmetrie verwandten Formen: ein Molekül ist symmetrisch unabhängig, das zweite wird durch das in der Raumgruppe vorliegende Inversionszentrum erzeugt. Die Struktur dieser Moleküle weist somit keine



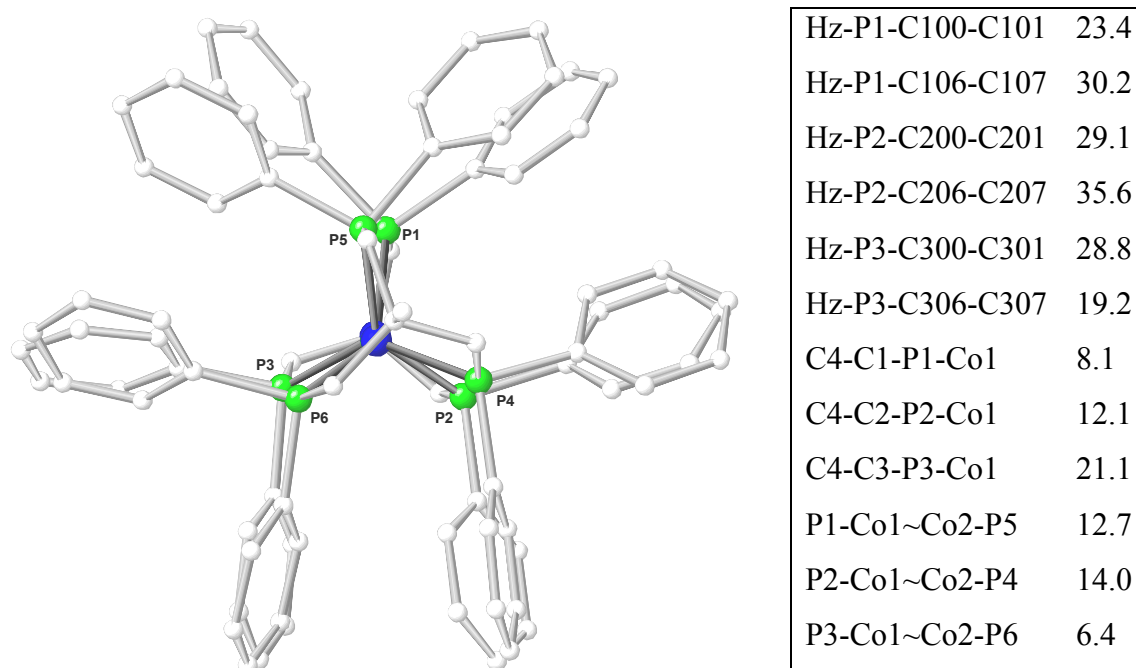
kristallographische Symmetrie auf und alle Atome besetzen allgemeine Lagen in der Zelle. Die Anordnung Co1-S1-Co2 in diesem Paar von Molekülen entspricht mit einem Winkel von  $176.4^\circ$  einer nahezu linearen Geometrie (siehe **Abbildung 4.33**).



**Abbildung 4.33:** Ansicht des Komplexmoleküls von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  in  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (\mathbf{3} \cdot \text{DME})$ , dessen Atome auf allgemeinen Lagen in der Zelle liegen, und Werte ausgewählter Bindungslängen [pm] und -winkel  $[\circ]$ . Die Fehler sind im Hinblick auf die angegebenen Dezimalen gering ( $< 10^{-1}$  pm), so dass sie nicht angegeben sind. Die Wasserstoffatome und das als Solvat enthaltene DME sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

Der Vergleich der Bindungslängen und -winkel (siehe Tabelle in **Abbildung 4.33**) mit den Werten, welche für das davon unabhängige Molekül (siehe Tabelle in **Abbildung 4.30**) erhalten werden, zeigt, dass die skalaren Größen in beiden Molekülsorten nahezu gleich sind.

Es ist die Orientierung der beiden *Triphos*Cobalt-Einheiten zueinander, in der sich die beiden in der Zelle enthaltenen, unabhängigen Komplexmoleküle deutlich voneinander unterscheiden. **Abbildung 4.34** zeigt die Standardansicht des nicht-inversionssymmetrischen Komplexmoleküls von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}] (\mathbf{3})$  im Festkörper von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (\mathbf{3} \cdot \text{DME}, \text{Pseudopolymorph } \mathbf{3B})$  als Projektion auf die Ebene P1-P2-P3.



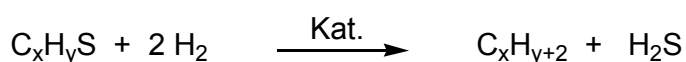
**Abbildung 4.34:** Standardansicht des zweiten in der Zelle enthaltenen, nicht-inversionssymmetrischen Komplexmoleküls von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  in  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (\mathbf{3} \cdot \text{DME}, \text{Pseudopolymorph } \mathbf{3B})$  als Projektion auf die Ebene P1-P2-P3 mit Angabe der Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe und der Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats. H<sub>z</sub> bezeichnet einen Vektor, der jeweils an den Phosphoratomen fixiert ist und senkrecht auf der Ebene P1-P2-P3 in Richtung des Betrachters zeigt. Die Wasserstoffatome und das im Festkörper als Solvat enthaltene DME ist der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt.

Ganz im Gegensatz zu der Orientierung, welche die beiden *Triphos*Cobalt-Einheiten in der in **Abbildung 4.32** gezeigten Ansicht des inversionssymmetrischen Komplexmoleküls einnehmen, sind in dem zweiten, symmetrisch unabhängigen Molekül, dessen Standardansicht in **Abbildung 4.34** wiedergegeben wird, die beiden *Triphos*Cobalt-Einheiten nahezu ekliptisch bezüglich der Achse Co-S-Co angeordnet. Die Torsionswinkel P1-Co1~Co2-P5, P2-Co1~Co2-P4 und P3-Co1~Co2-P6 im Bereich von 6.4° bis 14.0° entsprechen einer Konformation, in der die in **Abbildung 4.34** im Hintergrund befindlichen Phosphorkerne P1, P2 und P3 nahezu von den im Vordergrund positionierten Phosphoratomen P4, P5 und P6 verdeckt werden. Offensichtlich müssen Packungseffekte vorhanden sein, die dazu führen, dass diese weniger günstig erscheinende Konformation realisiert werden kann.

#### 4.1.6 Umsetzung von I mit Dibenzothiophen

Die Bildung von [*Triphos*CoS*CoTriphos*] (**3**) bei den in Kapitel 4.1.4 und Kapitel 4.1.5 beschriebenen Umsetzungen lässt auf eine besondere Neigung des *Triphos*Cobalt-Templats hinsichtlich der Koordination von Schwefel schließen. Die *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** ist in der Lage, das Schwefelatom gezielt aus DMSO (siehe Kapitel 4.1.4) und aus Dibenzyldisulfid (siehe Kapitel 4.1.5) zu entfernen und in Form eines isolierbaren Komplexes zu fixieren.

Die beobachtete Reaktivität entspricht prinzipiell der Entschwefelung einer organischen Verbindung, ein Prozess der großtechnisch bei der Raffination von Rohölprodukten genutzt wird. Dieser als HDS (Hydrodesulfurization) bezeichnete Vorgang stellt einen der weltweit in größtem Umfang durchgeführten großtechnischen Prozesse dar, der mit dem in **Schema 4.13** gezeigten Reaktionsschema wiedergegeben werden kann. Dabei wird das Rohöl unter hohem Druck mit Wasserstoff an heterogenen Katalysatoren (mit Cobalt oder Nickel dotiertes Molybdän- oder Wolframsulfid auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Träger) umgesetzt, um Schwefel aber auch Stickstoff und Spuren von Metallen zu entfernen. <sup>[51]</sup>



**Schema 4.13:** Reaktionsschema der katalytischen, hydrierenden Entschwefelung.

Das Interesse, den Schwefelgehalt in Rohöl bzw. den daraus gewonnenen Produkten gering zu halten, ist aus den folgenden Gründen hoch: der Ausstoß der bei der Verbrennung von Erdölprodukten entstehenden Schwefeloxide wird reduziert und die Vergiftung der Katalysatoren, die in Veredelungsprozessen des Rohöls zu handelsfähigen Treibstoffen Verwendung finden, wird vermieden. Die gesetzlichen Bestimmungen verlangen nach immer niedrigeren Grenzwerten von Schwefel in Treibstoffen, was die Entwicklung besserer Katalysatoren und Optimierung der Reinigungsprozesse erfordert.

Das Verständnis des mechanistischen Ablaufs einer Reaktion liefert einen wichtigen Beitrag hinsichtlich Design und Entwicklung neuer Katalysatoren. Aus diesem Grund

wird gegenwärtig viel Grundlagenarbeit investiert, um ein fundamentales Wissen über die einzelnen Schritte der hydrierenden Entschwefelung zu erlangen.

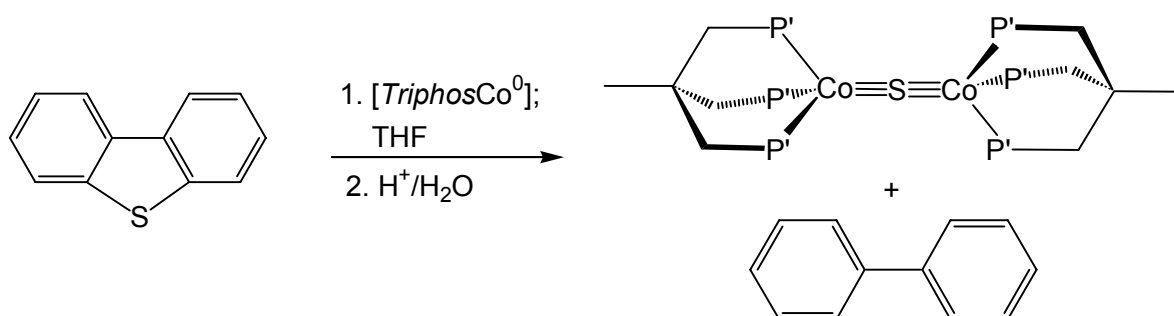
Dabei konnte gezeigt werden, dass auch die Möglichkeit besteht, die hydrierende Desulfurierung in zwei Schritten durchzuführen: die Umsetzung des Rohöls mit Wasserstoff erfolgt in einem Zwei-Phasen-System mit einem wasserlöslichen Rhodium-Katalysator, die Abstraktion des Schwefels selbst findet an den üblichen Heterogenkatalysatoren statt.<sup>[52]</sup> Als Katalysator wurde der auf einem tripodalen Ligandensystem basierende, zwitterionische Rhodium<sup>I</sup>-Komplex [(sulphos)Rh(COD)] (sulphos =  $^-O_3S(C_6H_4)CH_2C(CH_2PPh_2)_3$ , COD = Cycloocta-1,5-dien) verwendet, der sich auch als geeignete Katalysatorvorstufe bei der Hydrierung und Hydroformylierung von Olefinen erwies.<sup>[53]</sup> Die auf diese Weise bewirkte Trennung der in der HDS ablaufenden Reaktionsschritte bietet verschiedenen Vorteile, zur Realisierung dieser alternativen Sequenz in großtechnischem Maßstab wird jedoch noch viel Forschungsarbeit investiert werden müssen.<sup>[52]</sup>

In den in Kapitel 4.1.4 und Kapitel 4.1.5 beschriebenen Umsetzungen müssen mechanistische Schritte stattfinden, die einigen Katalyseschritten entsprechen, welche bei der hydrierenden Entschwefelung ablaufen. Voraussetzung für die Bildung von [TriphosCoSCoTriphos] (**3**) ist die sukzessive Spaltung aller Bindungen zum Schwefelatom in dem verwendeten Substrat. Die Triebkraft dieser Reaktionsschritte kann auf die stark reduzierend wirkenden Eigenschaften der TriphosCobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** und die Bildung des stabilen Komplexes [TriphosCoSCoTriphos] (**3**) zurückgeführt werden. Die im Überschuss eingesetzte TriphosCobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** bewirkt offensichtlich - über mehrere Zwischenstufen - die Abspaltung aller am Schwefel gebundenen Reste. Ein solches kooperatives Verhalten mehrerer Metallatome zur Spaltung von C-S-Bindungen wurde bereits für Rutheniumkomplexe beschrieben.<sup>[54]</sup>

Wie es sich bei der Verwendung von Dibenzyldisulfid als schwefelhaltiges Substrat in Umsetzungen mit der TriphosCobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** bestätigte, ist die reduzierende Wirkung von **I** groß genug, um die benzyllischen Bindungen zu spalten. Die Verwendung von Dibenzyldisulfid bot sich in Anbetracht der relativen Labilität der benzyllischen Bindung hierfür an. Im Gegensatz dazu gilt Dibenzothiophen - aufgrund des

aromatischen Charakters - als Modellverbindung einer organischen Schwefelverbindung, die sich einer Entschwefelung besonders widersetzt.

Es war nun verführerisch zu versuchen, ob die Thiophilie der *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** ausreichend groß ist, um auch die Bindungen zu Schwefel in Dibenzothiophen zu spalten. Dazu wurde Dibenzothiophen zu einer Lösung der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** in einem molaren Verhältnis von 1 : 4 zugegeben (siehe **Schema 4.14**).



**Schema 4.14:** Reaktionsschema der Umsetzung von Dibenzothiophen mit der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I**.

Direkt nach Zugabe des Dibenzothiophens veränderte sich die rostbraune Farbe der Reaktionslösung nicht und das Reaktionsgemisch wurde für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dieser Zeit hatte sich die Farbe der Reaktionslösung merklich nach grün verändert. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die Bildung von [*TriphosCoS*Co*Triphos*] (**3**). Im Hinblick auf die Frage nach dem organischen Endprodukt waren neben der Isolierung und dem Nachweis von [*TriphosCoS*Co*Triphos*] (**3**) die organischen Bestandteile des Syntheseansatzes ebenfalls von Interesse. Deshalb wurden die bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Rohprodukts mit PE 40/60 und Et<sub>2</sub>O abgetrennten Fraktionen (siehe Kapitel **5.9**) mit wenig Wasser versetzt. Eine verdünnte Probe der organischen Phase wurde mittels GCMS untersucht, wonach die Bildung von Biphenyl (siehe **Schema 4.14**) zweifelsfrei belegt werden konnte.

Auf die in Kapitel **5.9** beschriebene Vorgehensweise konnte mit einer Mischung DME : Et<sub>2</sub>O (1 : 1) eine grüne Bande isoliert werden, aus der man nach Entfernung des Lösungsmittels einen grünen Feststoff in einer Ausbeute von 46% erhielt. Die

Untersuchung dieses Feststoffes mittels MS belegt, dass es sich um die Komplexverbindung [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**) handelt. Die eindeutige Charakterisierung des gebildeten Produkts als [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**, Pseudopolymorph **3C**) ist durch die Bestimmung der Struktur im Festkörper durch Röntgenbeugung gesichert (zur Pseudopolymorphie von [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**) siehe Kapitel **4.1.7**).

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen belegen, dass die *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** in der Lage ist, selbst die Bindungen zwischen Kohlenstoff und Schwefel in Dibenzothiophen zu spalten. Dies spiegelt zum einen die große Reaktivität der *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** wieder, zum anderen bestätigt es ihre offenbar vorhandene Thiophilie.

Die Feststellung der Thiophilie der *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** war Ausgangspunkt weiterer im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente und ermöglichte den Zugang zu mehreren Vertretern einer neuen Substanzklasse von *TriphosCobalt*-Komplexen (siehe Kapitel **4.1.8** bis Kapitel **4.1.10**).

#### 4.1.7 Pseudopolymorphie von [*TriphosCoSCoTriphos*] (3)

Die Vorzüge der Verfügbarkeit von Substanz in kristalliner Form bei der Charakterisierung von [*TriphosCoSCoTriphos*] (3) bestätigten sich von Beginn der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente an: es ist gewährleistet, dass die Probe ausschließlich die zu untersuchende Verbindung enthält; zudem zeichnen sich kristalline Proben von [*TriphosCoSCoTriphos*] (3) im Gegensatz zu der in pulvriger Form vorliegenden Substanz durch eine relative Stabilität hinsichtlich oxidativer Zersetzung aus. Dies ist Voraussetzung für die hinreichend genaue analytische Charakterisierung der Komplexverbindung, für die Bestimmung ihrer elementaren Zusammensetzung mittels Mikroanalyse war es notwendige Bedingung.

Die Ermittlung der Struktur einer Komplexverbindung im Festkörper durch Röntgenbeugung ist nicht nur eine ästhetische Methode zur eindeutigen Charakterisierung der Konstitution der Substanz, sondern prinzipiell ermöglicht sie auch die schnelle Identifizierung einer Verbindung, sofern deren Raumgruppe und Metrik der Elementarzelle bekannt sind. Stimmen die Zellkonstanten und die Raumgruppe von Kristallen überein, ist davon auszugehen, dass es sich um die selbe Substanz handelt, denn üblicherweise sind diese Größen charakteristisch für jede Verbindung.

Die Informationen aus Röntgenbeugung zusammen mit Daten aus MS lieferten vor allem zu Beginn der Experimente die wenigen - jedoch eindeutigen - Nachweise über die Bildung und Existenz von [*TriphosCoSCoTriphos*] (3), konnte die Verbindung zu diesem Zeitpunkt doch nur in Form einiger weniger Kristalle erhalten werden (siehe Kapitel 4.1.4). Aus diesen Gründen erfolgte die Isolierung und Reinigung von [*TriphosCoSCoTriphos*] (3) in allen Fällen jeweils durch Kristallisation.

#### 4.1.7.1 Pseudopolymorph 3A und 3A\*

Bei der Durchführung einer Vielzahl von Kristallisationsversuchen konnten je nach Kristallisationsbedingungen unterschiedliche zur Röntgenbeugung geeignete Kristalle von [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**) erhalten werden.

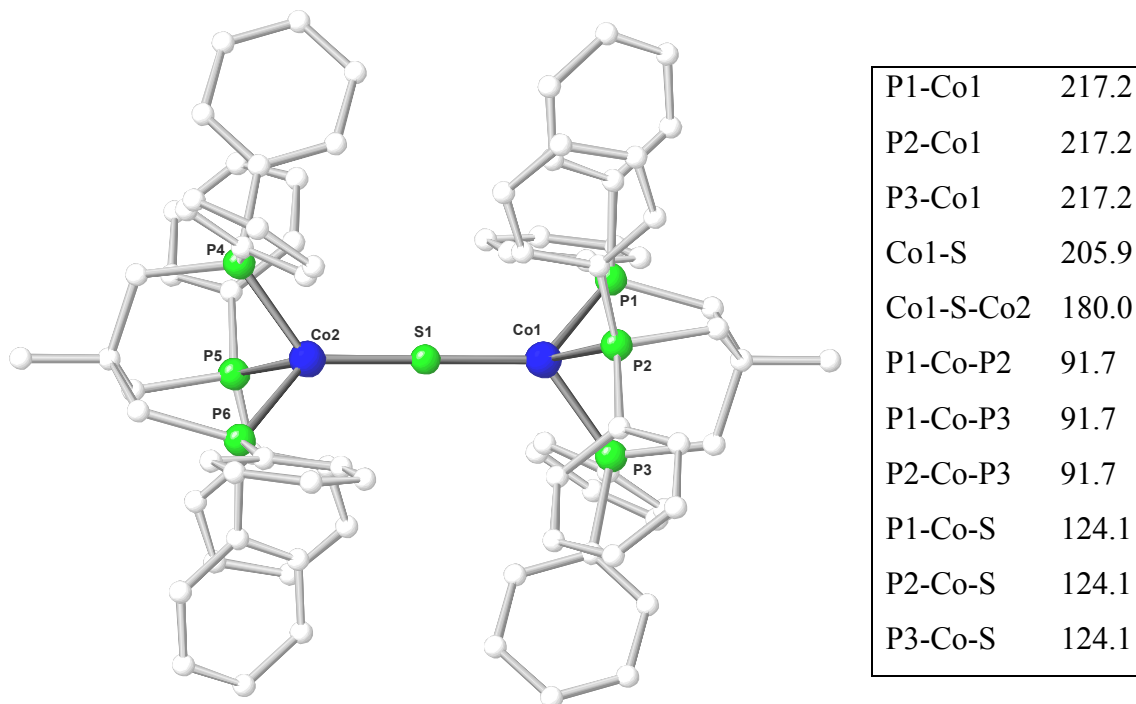
Die erste, in kristalliner Form verfügbare Probe von [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**) wurde durch Lagerung einer konzentrierten Lösung der Substanz in THF oder DME bei 0°C erhalten (siehe Kapitel 4.1.4). Dabei bildeten sich würfelförmige Kristalle von [*TriphosCoSCoTriphos* · 3 THF] (**3** · 3 THF, Pseudopolymorph **3A**) bzw. [*TriphosCoSCoTriphos* · 3 DME] (**3** · 3 DME, Pseudopolymorph **3A**\*) (siehe Kapitel 4.1.4), die sich betreffend des Solvats, welches in der Festkörperstruktur eingelagert ist, voneinander unterscheiden. Sie gehören beide der kubischen Raumgruppe Ia $\bar{3}$  an und stimmen auch in der Metrik der jeweiligen Elementarzelle nahezu überein (**3** · 3 DME:  $a = 25.7420$ ,  $b = 25.7420$ ,  $c = 25.7420$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$ ; **3** · 3 THF:  $a = 25.9810$ ,  $b = 25.9810$ ,  $c = 25.9810$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90.00^\circ$ ).

Für die Lösung und Verfeinerung der Struktur stellte es sich als sehr nützlich heraus, wenn es sich bei dem im Kristall eingelagerten Solvat um DME handelte. Die vorhandene Fehlordnung des THF-Moleküls im Festkörper, die zur Verschlechterung der Übereinstimmungsfaktoren führt (siehe Kapitel 4.1.4), wird im Falle von DME nicht beobachtet. Die erhaltenen Übereinstimmungsfaktoren sind dementsprechend deutlich besser (siehe Kapitel 4.1.4; **Tabelle 4.5**: THF-Solvat:  $R_1 = 7.31$ ,  $wR_2 = 26.52$ , **Tabelle 4.6**: DME-Solvat:  $R_1 = 4.90$ ,  $wR_2 = 15.22$ ). Die Fehlordnung des THF-Moleküls resultiert zwangsläufig aus der speziellen Lage des Lösungsmittelzentrums auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Im Gegensatz dazu kann DME - als potentiell inversionssymmetrisches Molekül - diese Position ohne Fehlordnung besetzen.

Die mikroskopisch erkennbare, würfelförmige Gestalt von Pseudopolymorph **3A** und **3A**\* findet in der kubischen Raumgruppe Ia $\bar{3}$  ihre Bestätigung. Das Komplexmolekül besitzt ein durch die Raumgruppe bedingtes Symmetriezentrum, auf welchem das Schwefelatom zu liegen kommt. Zusätzlich besitzt das Molekül aufgrund der



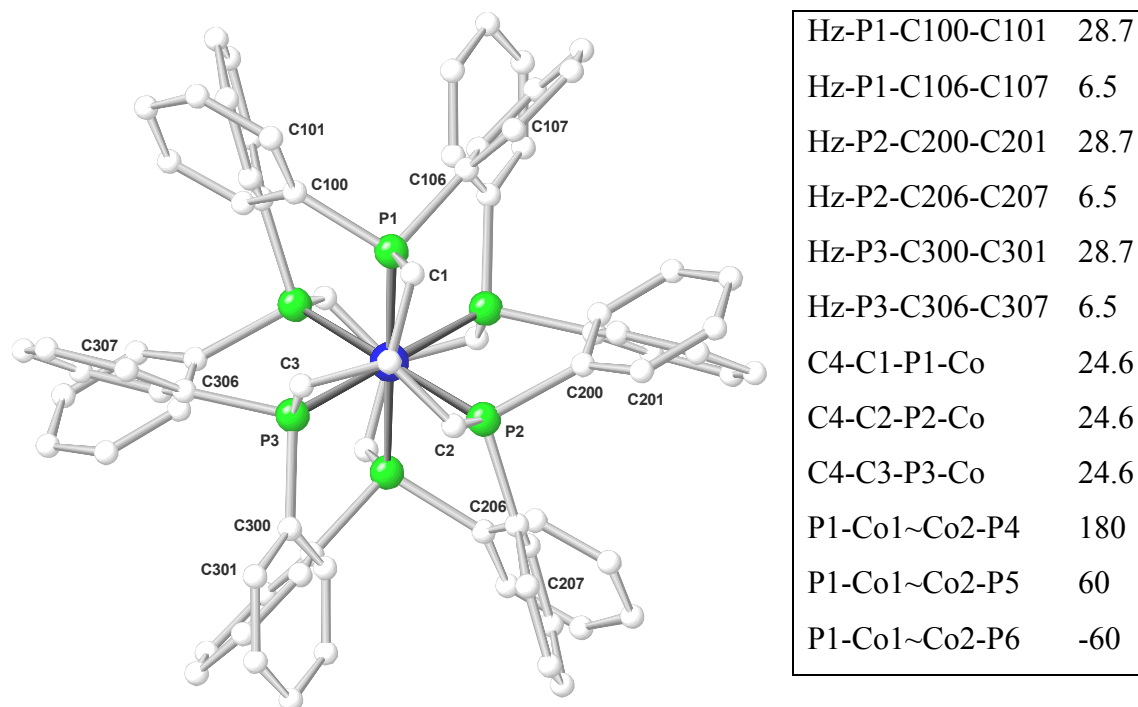
Symmetrie der Raumgruppe eine dreizählige Symmetrieachse. Die lineare Anordnung der Einheit Co-S-Co wird in **Abbildung 4.35** verdeutlicht.



**Abbildung 4.35:** Ansicht des Komplexmoleküls von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  (**3**) in  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}]$  (**3**  $\cdot$  3 DME, Pseudopolymorph **3A**<sup>\*</sup>) mit Angabe ausgewählter Bindungslängen [pm] und -winkel [°]. Die Fehler sind im Hinblick auf die angegebene Dezimale gering ( $< 10^{-1}$  pm), so dass sie nicht angegeben sind. Die Wasserstoffatome und das als Solvat enthaltene DME sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

Die Zugehörigkeit der Molekülstruktur zur Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  spiegelt das Vorhandensein der hochsymmetrischen Geometrie wieder, die in dem Komplexmolekül  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  (**3**) vorliegt. Die lineare Einheit Co1-S-Co2 liegt auf der kristallographischen  $\bar{3}$ -Achse, auf der sich ebenfalls die Methylgruppe und das quartäre Kohlenstoffatom des Neopentanrückgrats befinden. Aus der im Kristall vorhandenen  $\bar{3}$ -Symmetrie folgt ebenfalls, dass sowohl die Bindungslängen aller am Cobalt koordinierten Liganden als auch die Bindungswinkel P-Co-P identisch sind (siehe Tabelle in **Abbildung 4.35**).

Die Standardansicht des Komplexmoleküls von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  (**3**) in  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}]$  (**3** · 3 DME, Pseudopolymorph **3A**<sup>\*</sup>) als Projektion auf die Ebene P1-P2-P3 der Phosphoratome zeigt **Abbildung 4.36**.



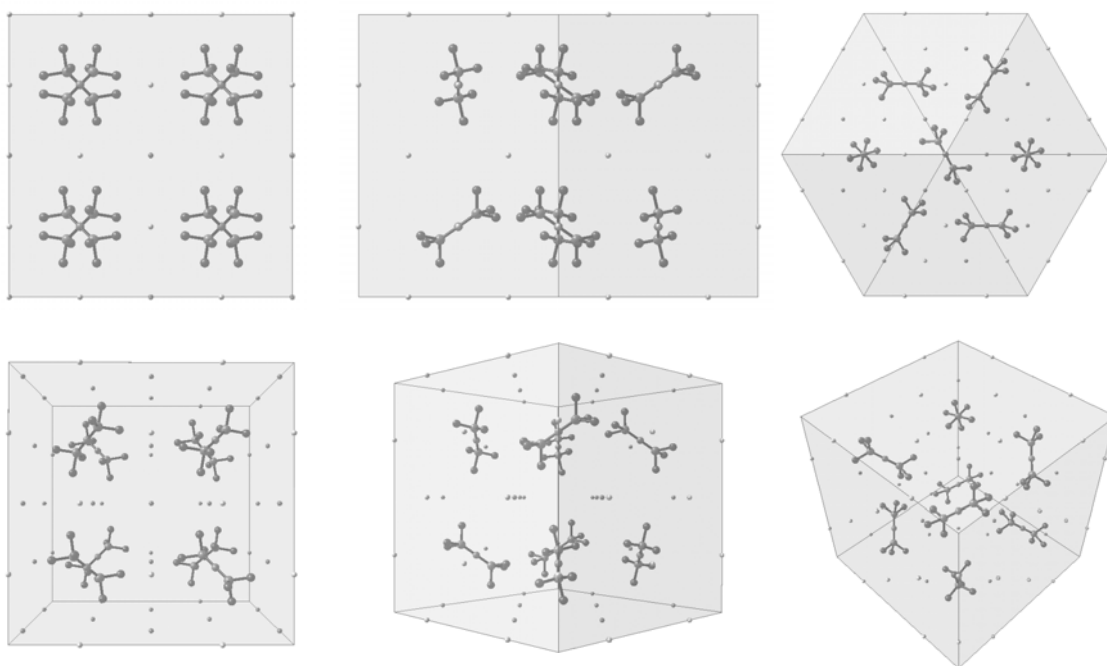
**Abbildung 4.36:** Standardansicht des Komplexmoleküls von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  (**3**) in  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}]$  (**3** · 3 DME, Pseudopolymorph **3A**<sup>\*</sup>) als Projektion auf die Ebene P1-P2-P3 mit Angabe der Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe und der Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats. H<sub>z</sub> bezeichnet einen Vektor, der jeweils an den Phosphoratomen fixiert ist und senkrecht auf der Ebene P1-P2-P3 in Richtung des Betrachters zeigt. Die Wasserstoffatome und das als Solvat enthaltene DME sind der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt.

**Abbildung 4.36** verdeutlicht die hochsymmetrische Koordinationsgeometrie des Komplexmoleküls  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  (**3**) im Festkörper von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}]$  (**3** · 3 DME, Pseudopolymorph **3A**<sup>\*</sup>). Das Schwefelatom wird vollständig vom Cobalt verdeckt, über welchem das quartäre Kohlenstoffatom und das Kohlenstoffatom der Methylgruppe zu liegen kommen. Die Anordnung der beiden C<sub>3</sub>-symmetrischen *Triphos*Cobalt-Einheiten bezüglich der Achse Co1-S-Co2 entspricht der idealen, gestaffelten Konformation. Diese wird durch

die Beträge der Torsionswinkel  $P1-Co1-Co2-Px$  von  $60^\circ$  bzw.  $180^\circ$  ausgedrückt (siehe Tabelle in **Abbildung 4.36**).

Die Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe (Hz-P-C-C) (siehe Tabelle in **Abbildung 4.36**) von *Triphos* beschreiben die gleichsinnige Verdrehung der an Phosphor gebundenen Arylringe bezüglich der idealisierten  $C_3$ -Achse des *Triphos*Cobalt-Templats. Das dreimalige paarweise Auftreten der Werte von  $6.5^\circ$  und  $28.7^\circ$  folgt aus der von der Raumgruppe auferlegten Symmetrie. Die Torsionswinkel Hz-P-C-C von  $6.5^\circ$  entsprechen einer zur Ebene P1-P2-P3 nahezu senkrechten Orientierung des Phenylsubstituenten, was mit einer Verstärkung der Wechselwirkung einander gegenüberliegender Arylsubstituenten der *Triphos*Cobalt-Fragmente einhergeht.

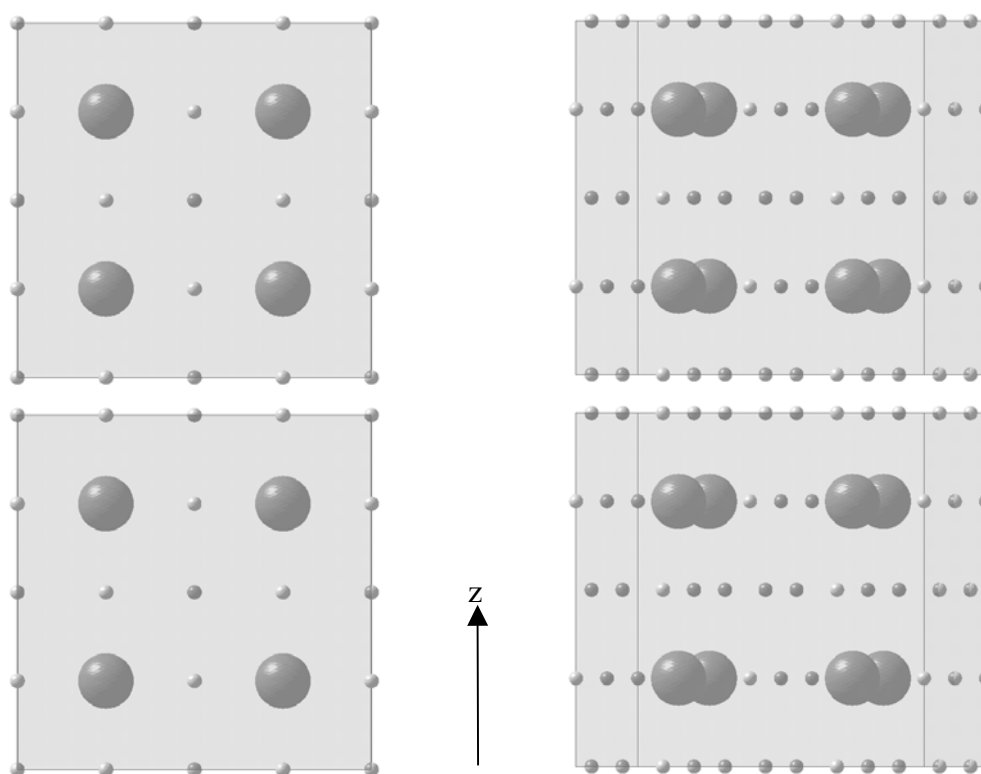
Aufgrund ihrer Lage nehmen die Komplexmoleküle vier verschiedene Richtungen in der Elementarzelle ein, wie es in **Abbildung 4.37** veranschaulicht ist.



**Abbildung 4.37:** Blick auf eine Seitenfläche (links), eine Kante (mitte) und entlang der Würfeldiagonalen (rechts) der Elementarzelle von  $3A$  bzw.  $3A^*$ . Die kleinen Kugeln repräsentieren die Positionen der als Solvat enthaltenen DME-Moleküle in Form ihres Schwerpunkts. Die untere Ansicht zeigt jeweils eine perspektivisch verzerrte Projektion, welche die Lage der Komplexmoleküle im Raum besser erkennen lässt.

Diese vier Orientierungen werden von den vier Komplexmolekülen wiedergegeben, die sich in der unteren Hälfte der Elementarzelle (siehe **Abbildung 4.37**; links und mitte) befinden. Zwischen den Lagen aus Komplexmolekülen sind die als Solvat enthaltenen DME-Moleküle eingelagert (siehe **Abbildung 4.37**; kleine Kugeln). Die Anordnung der Komplexmoleküle verläuft in Schichten, die von parallel zueinander liegenden Molekülen gebildet werden. In aufeinanderfolgenden Schichten sind die Komplexmoleküle um nahezu  $90^\circ$  gegeneinander verdreht.

Die strukturelle Verwandtschaft von Pseudopolymorph **3A** und **3A<sup>\*</sup>** verdeutlicht **Abbildung 4.38**.



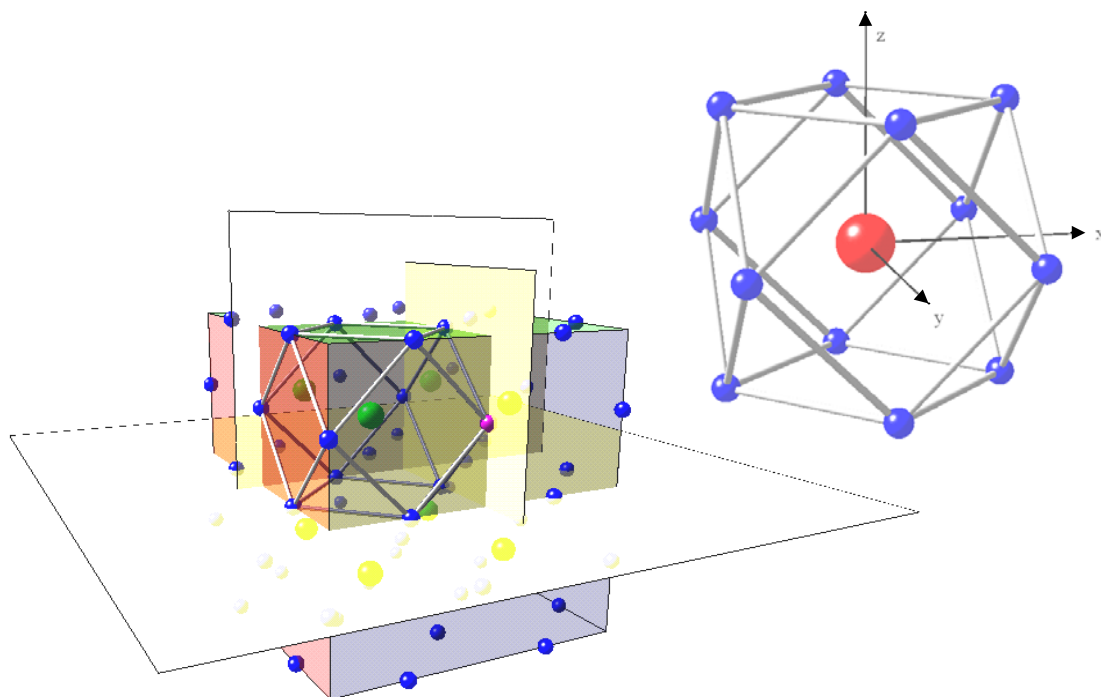
**Abbildung 4.38:** Ansichten der Elementarzellen von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot 3 \text{ THF}]$  (**3** · 3 THF, Pseudopolymorph **3A**) (oben) und  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}]$  (**3** · 3 DME, Pseudopolymorph **3A<sup>\*</sup>**) (unten). Die Schwefelatome (große Kugeln) repräsentieren die Position des Komplexmoleküls, die Lage des als Solvat eingelagerten Lösungsmittels wird jeweils durch dessen Schwerpunkt (kleine Kugeln) wiedergegeben. Bei der linken Ansicht ist der Blick senkrecht auf eine Seitenfläche der Zelle gerichtet, die rechte Ansicht zeigt eine um  $10^\circ$  entgegen dem Uhrzeigersinn um die z-Achse rotierte Projektion.

---

Die Positionen der Schwefelatome der Komplexmoleküle (große Kugeln) und die Positionen der Schwerpunkte des Lösungsmittels (kleine Kugeln) befinden sich in beiden Pseudopolymorphen jeweils auf den gleichen, speziellen Lagen in der Elementarzelle.

In Richtung aller Achsen verlaufen abwechselnd Ebenen, die aus Lösungsmittelmolekülen bestehen und Ebenen, die Komplex- und Lösungsmittelmoleküle enthalten (siehe **Abbildung 4.38** und **Abbildung 4.39**). Die Ebenen aus Lösungsmittelmolekülen unterteilen die kubische Elementarzelle in ihre acht Oktanten, in deren Mittelpunkte sich jeweils das Schwefelatom eines Komplexmoleküls befindet (siehe **Abbildung 4.39**).

Jedes Komplexmolekül ist in seiner nächsten Umgebung von 12 Lösungsmittelmolekülen umgeben. Verbindet man die Punkte, die die Lage der Lösungsmittelmoleküle repräsentieren, erhält man einen Kuboktaeder, einen geometrischen Körper, der sich aus acht Dreiecken und sechs Vierecken zusammensetzt (siehe **Abbildung 4.39**).



**Abbildung 4.39:** Ansicht der Elementarzelle von Pseudopolymorph **3A** und **3A\***. Ebenen aus Lösungsmittelmolekülen (kleine Kugeln) teilen die Oktaedern der Elementarzelle ab, in deren Zentren jeweils das Schwefelatom eines Komplexmoleküls (große Kugeln) zu liegen kommt. Die Anordnung der Solvatmoleküle um die Komplexmoleküle beschreibt ein ideales Kuboktaeder, denn der Radialabstand und die Längen aller Kanten sind mit 910 pm gleich. Die Kuboktaeder sind jeweils über Vierecksflächen miteinander verknüpft.

#### 4.1.7.2 Pseudopolymorph 3B

Die Klärung der Umstände, die bei den in Kapitel 4.1.4 geschilderten Experimenten zur Bildung von [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**) führten, und die Entwicklung des gezielten Zugangs zu dieser Verbindung in nahezu quantitativer Ausbeute (siehe Kapitel 4.1.5) waren Voraussetzung dafür, dass [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**) in ausreichender Menge vorlag, um mittels aller gängigen Methoden charakterisiert zu werden. Die Reinheit der Substanz sollte - im Hinblick auf die Aussagekraft der analytischen Messungen - durch Verwendung kristalliner Proben gewährleistet werden.

Die Durchführung eines Kristallisationsversuchs unter den in Kapitel 4.1.7.1 geschilderten Bedingungen jedoch mit erheblich größeren Mengen der Substanz (> 500 mg) führte nicht zur Kristallisation von [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**). Die bessere Verfügbarkeit der Substanz und damit höhere Konzentration der Lösung bewirkten offenbar zu schnelle Keimbildung und zu schnelles Wachstum, weshalb auf diese Weise die Verbindung nur in Pulverform erhalten werden konnte. Deshalb musste die Kristallisationsmethode den veränderten Bedingungen angepasst werden.

Weitere bewährte Möglichkeiten, die Kristallbildung bei Lösungen von Metallkomplexen auszulösen, bieten verschiedene Diffusionsmethoden. Von diesen stellte sich das Überschichten einer konzentrierten Lösung der Substanz mit einem unpolaren Lösungsmittel, in welchem die Verbindung nicht bzw. nur sehr schlecht löslich ist, als erfolgreich heraus. An die verwendeten Lösungsmittel sind dabei folgende Anforderungen gestellt: sie müssen mischbar sein und die Dichte des Lösungsmittels, in welchem die Substanz gelöst vorliegt, muss größer sein als die Dichte des Lösungsmittels, welches zum Überschichten verwendet wird.

Wird der Vorgang des Überschichtens insofern optimiert, als die gelöste Probe der Substanz durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff verfestigt und in diesem Zustand mit dem geeigneten Lösungsmittel überschichtet wird, ist eine denkbare Durchmischung an der Grenzfläche praktisch ausgeschlossen. Dies ist Grundbedingung für eine langsame Keimbildung und ein geordnetes Kristallwachstum. Wird ein ausreichend großes Volumen des unpolaren Lösungsmittels verwendet, ist zudem gewährleistet, dass die

Substanz nach dem Diffusionsvorgang nahezu vollständig in Form ihres (kristallinen) Feststoffs erhalten werden kann.

In einigen Fällen kam es erneut zur Bildung eines pulverigen, mikrokristallinen Feststoffs, was wieder auf die zu hohe Konzentration der Probenlösung zurückgeführt werden konnte. Wurde beim Überschichten ein ausreichendes Volumen des unpolaren Lösungsmittels verwendet, fiel die Substanz nahezu vollständig in Form ihres mikrokristallinen Feststoffs an. Das dem Pulver überstehende Lösungsmittelgemisch war in diesen Fällen nur mehr schwach gefärbt und konnte verworfen werden. Dies kann als zusätzlicher Reinigungsschritt - im Sinne eines Ausfällungsvorgangs - verstanden werden. Anschließend war es lediglich nötig den hiernach erhaltenen Feststoff in einem etwas größeren Volumen des Lösungsmittels zu lösen, als es in dem zuvor durchgeführten Kristallisationsversuch verwendet wurde.

Auf diese Weise konnte das ideale Konzentrationsverhältnis, welches zur Kristallisation von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  (**3**) führt, systematisch ermittelt werden. Sind die geeigneten Konzentrationsverhältnisse gewählt, erhält man nach Überschichten einer Lösung von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  (**3**) in DME mit  $\text{Et}_2\text{O}$  Kristalle der Zusammensetzung  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}]$  (**3** · DME; Pseudopolymorph **3B**). Die Kristalle unterscheiden sich sowohl in ihrer Erscheinungsform als auch in der Raumgruppe und Metrik der Elementarzelle deutlich von den würfelförmigen Kristallen von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot 3 \text{ THF}]$  (**3** · 3 THF; Pseudopolymorph **3A**) und  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}]$  (**3** · 3 DME; Pseudopolymorph **3A**<sup>\*</sup>) (siehe Kapitel 4.1.7.1).

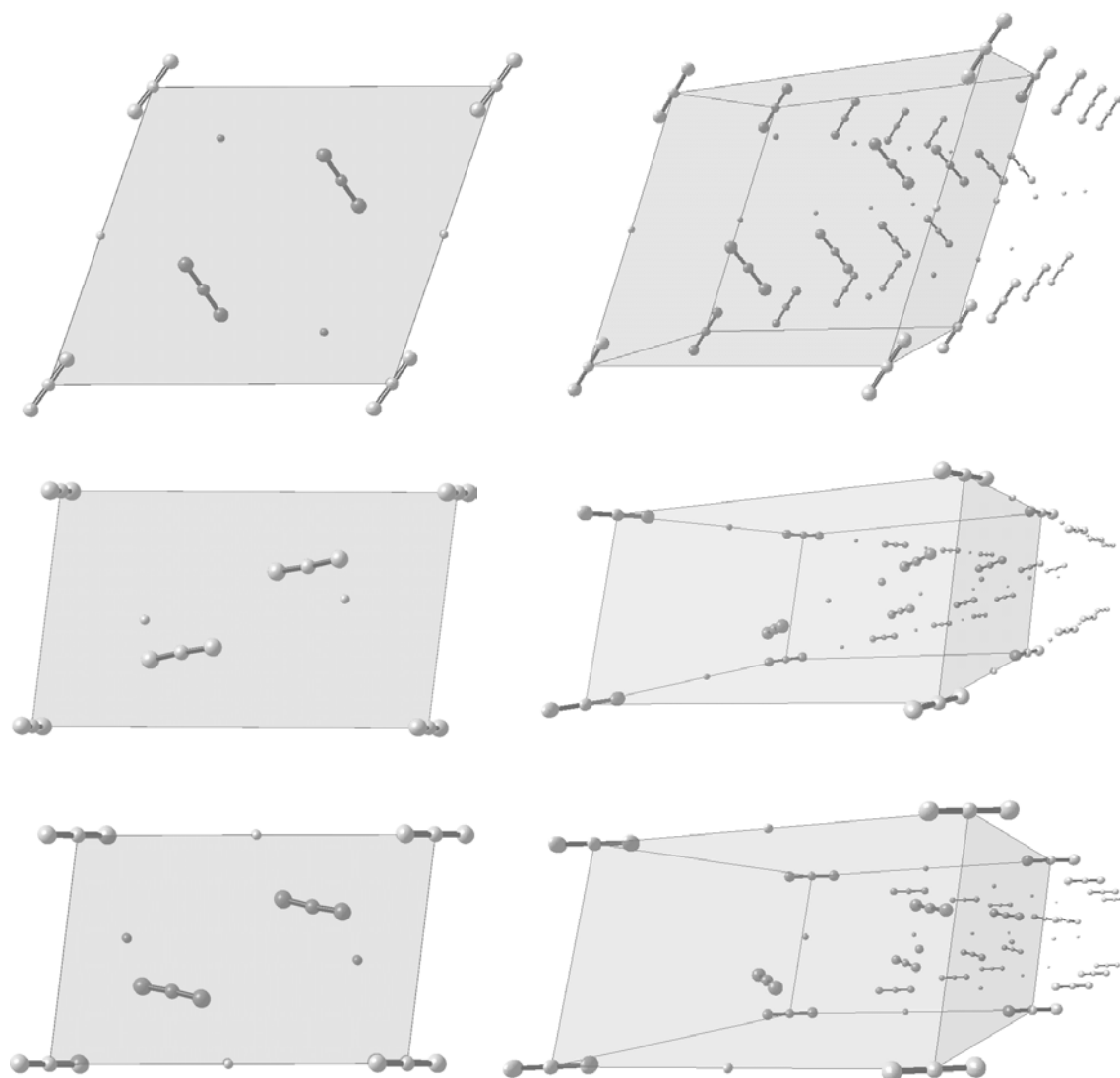
Die Zelle von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}]$  (**3** · DME; Pseudopolymorph **3B**) enthält zwei symmetrisch unabhängige Moleküle, deren detaillierte Diskussion der strukturellen Merkmale in Kapitel 4.1.5 erfolgte. Der Vergleich mit der Struktur von Pseudopolymorph **3A** und **3A**<sup>\*</sup> (siehe Kapitel 4.1.7.1) zeigt, dass die skalaren Werte - d. h. Bindungswinkel und -längen - in beiden pseudopolymorphen Formen nur unwesentlich voneinander abweichen (siehe Kapitel 4.1.5).



---

Darüber hinaus war von Interesse, ob Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten existieren, die das Pseudopolymorph **3A** bzw. **3A\*** und **3B** im Hinblick auf die Packung der Moleküle im Festkörper aufweist.

In der Struktur von [*TriphosCoSCoTriphos* · DME] (**3** · DME; Pseudopolymorph **3B**) im Festkörper treten zwei verschiedene Arten von Molekülen auf, die voneinander symmetrisch unabhängig sind: die eine Art repräsentiert ein Molekül, welches eine allgemeine Lage in der Zelle besetzt und dem durch das in der Zelle vorhandene Inversionszentrum ein zweites Molekül zugeordnet ist; von diesem Molekülpaar unterscheidet sich die zweite Molekülart, welchem durch die spezielle Lage des Schwefelatoms auf einem Inversionszentrum Inversionssymmetrie auferlegt ist (siehe **Abbildung 4.40** und Kapitel **4.1.5**).



**Abbildung 4.40:** Ansichten auf die drei Ebenen der Elementarzelle von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (\mathbf{3} \cdot \text{DME}; \text{Pseudopolymorph } \mathbf{3B})$  im Festkörper: yz-Ebene (oben), xz-Ebene (mitte) und xy-Ebene (unten). Der Übersichtlichkeit wegen und zur Verdeutlichung der Orientierung sind die Komplexmoleküle durch die lineare Einheit Co-S-Co symbolisiert dargestellt. Die rechte Ansicht zeigt jeweils die perspektivisch verzerrte Projektion, welche die Lage der Komplexmoleküle im Raum deutlicher erkennen lässt. Die kleinen Kugeln repräsentieren die als Solvat eingelagerten DME-Moleküle, deren Positionen die Lage der geometrischen Zentren der Lösungsmittelmoleküle wiedergeben.

Das Muster im Aufbau der Festkörperstruktur von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (\mathbf{3} \cdot \text{DME}; \text{Pseudopolymorph } \mathbf{3B})$  ist grundsätzlich verschieden von dem, welches in der hochsymmetrischen kubischen Modifikation

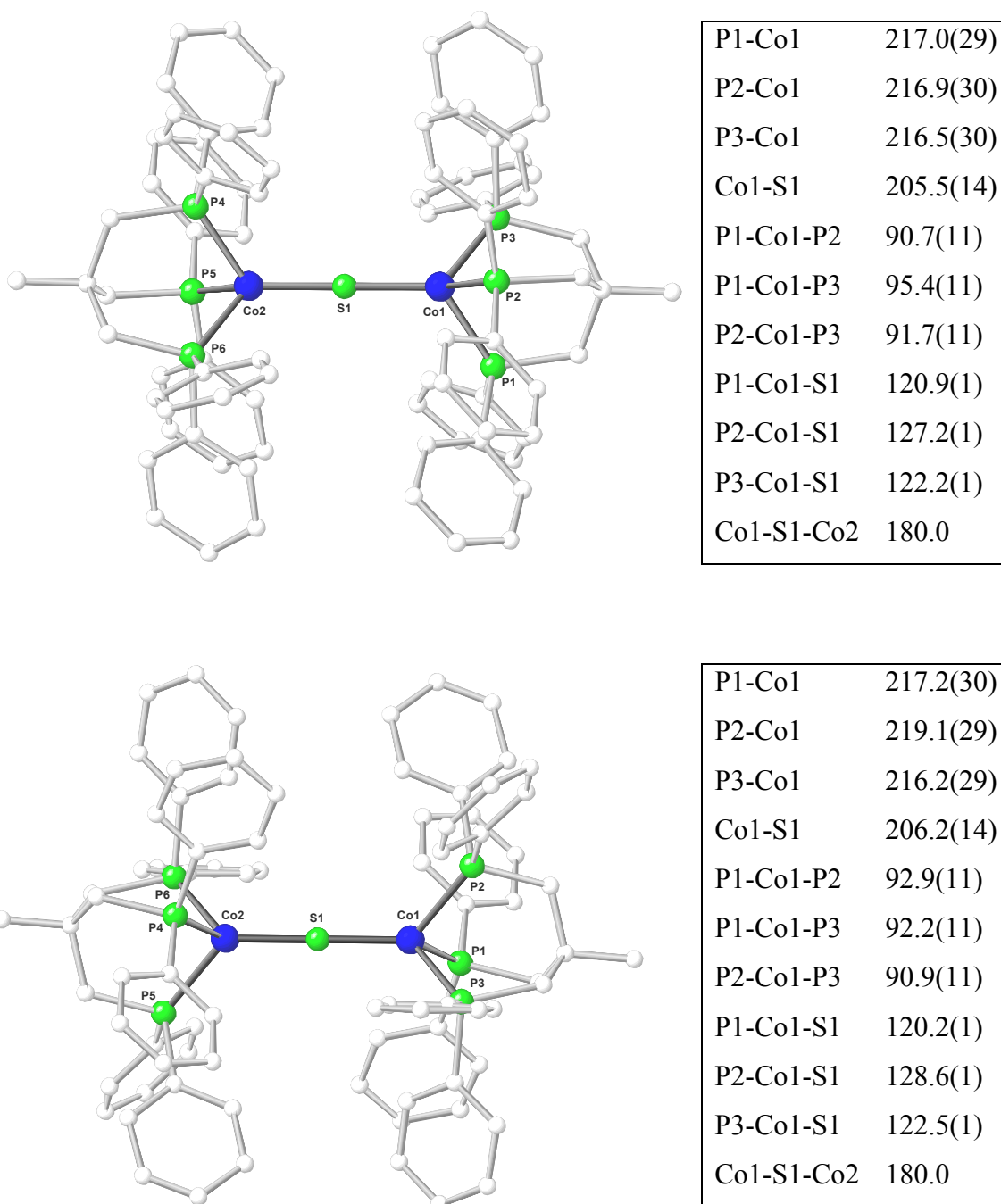
[*TriphosCoSCoTriphos* · 3 DME] (**3** · 3 DME; Pseudopolymorph **3A** bzw. **3A\***) realisiert ist. **Abbildung 4.40** veranschaulicht, dass die symmetrisch unabhängigen Komplexmoleküle von [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**) in [*TriphosCoSCoTriphos* · DME] (**3** · DME; Pseudopolymorph **3B**) aufgrund ihrer Lage in der Elementarzelle zwei verschiedene Orientierungen einnehmen: eine Richtung wird von den Komplexmolekülen wiedergegeben, deren Schwefelatome auf speziellen Lagen - den Ecken der Elementarzelle - liegen, die zweite Orientierung nehmen jene Moleküle ein, deren Atome sich auf allgemeinen Lagen in der Elementarzelle befinden. Die Anordnung der beiden Arten von Molekülen zueinander ist nahezu senkrecht.

#### 4.1.7.3 Pseudopolymorph 3C

In einem weiteren Fall wurde zur Kristallisation eine konzentrierte Lösung der Substanz in DME mit PE 40/60 überschichtet. Unter diesen Bedingungen erhielt man nach 72 Stunden ebenfalls dunkelgrüne Kristalle, die sich aber bereits bei mikroskopischer Betrachtung von den würfelförmigen Kristallen von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}]$  (**3** · 3 DME) unterschieden. Die Bestimmung der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  bestätigte diese Beobachtung, wobei sich die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  der Zelle mit  $90.67^\circ$ ,  $90.84^\circ$  bzw.  $90.04^\circ$  nur minimal von den in der hochsymmetrischen, kubischen Modifikation  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}]$  (**3** · 3 DME; Pseudopolymorph **3A**\*) vorliegenden  $90^\circ$ -Winkeln unterschieden. Die Zellkonstanten wichen auch erheblich von denen ab, die für die bereits bekannte triklinen Struktur von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}]$  (**3** · DME; Pseudopolymorph **3B**) bekannt waren. Nach der Lösung und Verfeinerung der Struktur stellt sich heraus, dass in den in diesem Fall untersuchten Kristallen kein Lösungsmittel in das Kristallgitter eingelagert ist, was mit der Formulierung als  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  (**3**; Pseudopolymorph **3C**) einhergeht.

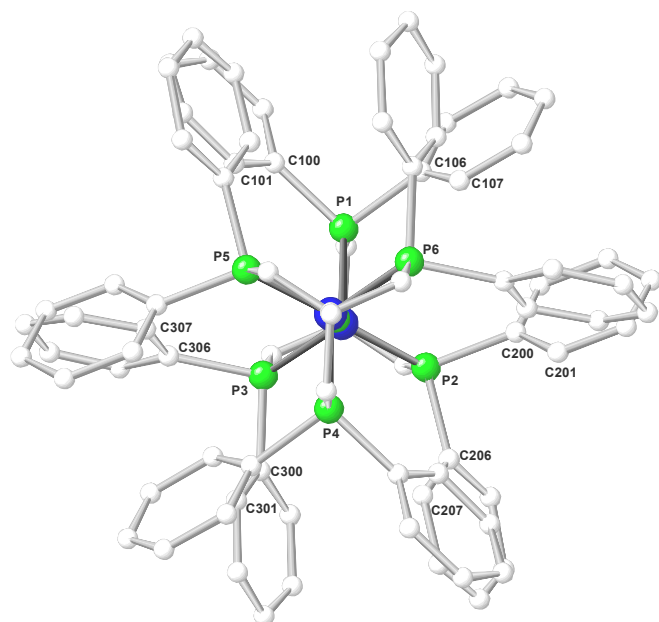
In der Zelle von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  (**3**; Pseudopolymorph **3C**) liegen zwei verschiedene Arten von Molekülen vor, die voneinander symmetrisch unabhängig sind: die eine Art wird durch ein Molekül repräsentiert, dessen Schwefelatom sich im Mittelpunkt der Zelle befindet; von diesem Molekül unterscheidet sich die zweite Molekülart, deren Schwefelatome auf den Eckpunkten der Elementarzelle zu liegen kommen. Beide Moleküle sind aufgrund der speziellen Lage des Schwefelatoms auf einem Inversionszentrum jeweils inversionssymmetrisch.

In **Abbildung 4.41** sind die Ansichten der beiden symmetrisch unabhängigen Komplexmoleküle einander gegenübergestellt.

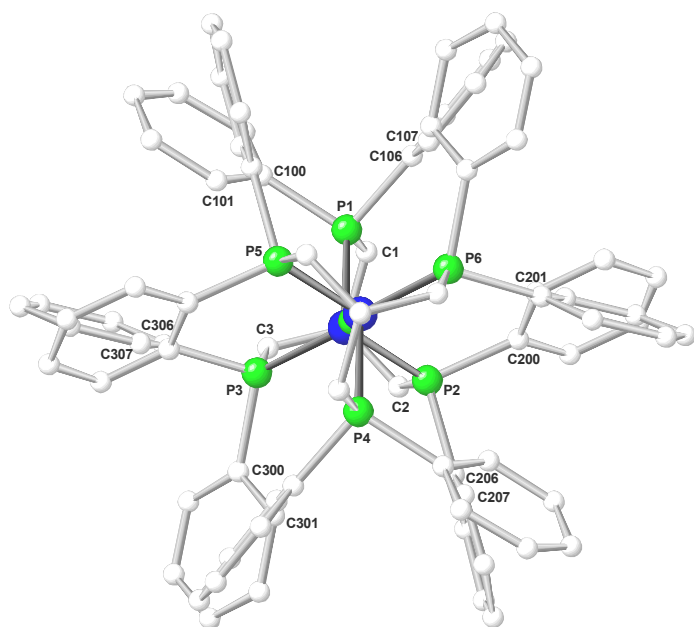


**Abbildung 4.41:** Ansicht der beiden symmetrisch unabhängigen Komplexmoleküle von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  (**3**) in Pseudopolymorph **3C**. Die obere Abbildung zeigt das Komplexmolekül, dessen Schwefelatom auf dem Eckpunkt der Elementarzelle zu liegen kommt. In der unteren Abbildung ist das Komplexmolekül gezeigt, dessen Schwefelatom sich in der Mitte der Elementarzelle befindet. In den Tabellen sind jeweils ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] aufgeführt. Die Angabe der Fehler in Klammer bezieht sich auf die letzte angegebene Dezimale. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

Die Standardansichten der beiden symmetrisch unabhängigen Komplexmoleküle als Projektion auf die Ebene der Phosphoratome P1-P2-P3 sind in **Abbildung 4.42** gezeigt.



|                              |       |
|------------------------------|-------|
| H <sub>z</sub> -P1-C100-C101 | 27.6  |
| H <sub>z</sub> -P1-C106-C107 | 25.9  |
| H <sub>z</sub> -P2-C200-C201 | 32.1  |
| H <sub>z</sub> -P2-C206-C207 | 31.7  |
| H <sub>z</sub> -P3-C300-C301 | 20.8  |
| H <sub>z</sub> -P3-C306-C307 | 19.7  |
| C4-C1-P1-Co                  | 3.6   |
| C4-C2-P2-Co                  | 10.3  |
| C4-C3-P3-Co                  | 17.1  |
| P1-Co1~Co2-P4                | 180.0 |
| P1-Co1~Co2-P5                | 59.6  |
| P1-Co1~Co2-P6                | -61.9 |

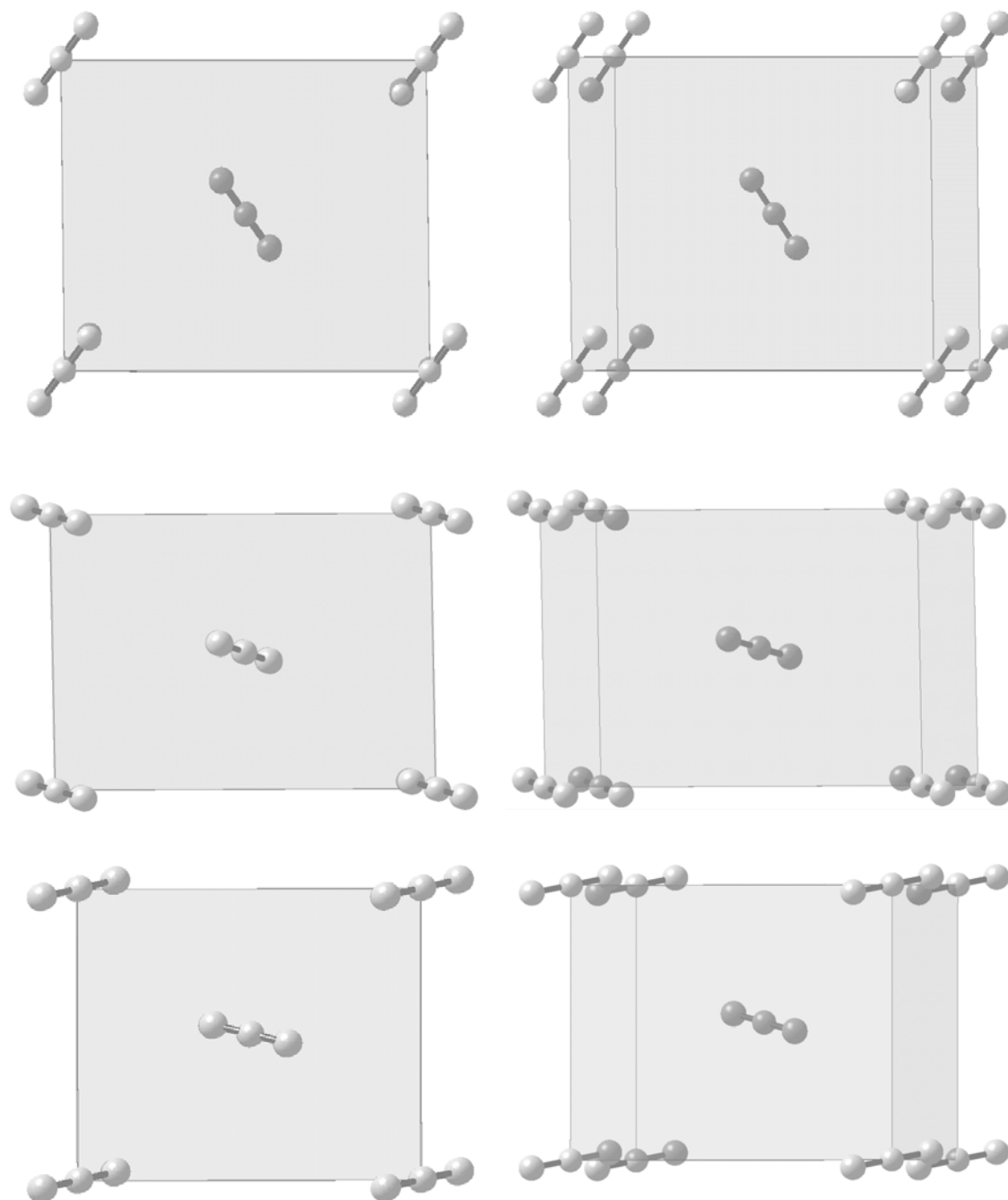


|                              |       |
|------------------------------|-------|
| H <sub>z</sub> -P1-C100-C101 | 26.7  |
| H <sub>z</sub> -P1-C106-C107 | 2.5   |
| H <sub>z</sub> -P2-C200-C201 | 32.5  |
| H <sub>z</sub> -P2-C206-C207 | 3.8   |
| H <sub>z</sub> -P3-C300-C301 | 41.2  |
| H <sub>z</sub> -P3-C306-C307 | 4.3   |
| C4-C1-P1-Co                  | 26.5  |
| C4-C2-P2-Co                  | 26.5  |
| C4-C3-P3-Co                  | 23.1  |
| P1-Co1~Co2-P4                | 180.0 |
| P1-Co1~Co2-P5                | 63.8  |
| P1-Co1~Co2-P6                | -60.8 |

**Abbildung 4.42:** Standardansicht der symmetrisch unabhängigen Komplexmoleküle von *[TriphosCoSCoTriphos]* (**3**) in Pseudopolymorph **3C** jeweils auf die Ebene P1-P2-P3 mit Angabe der Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe und der Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats. H<sub>z</sub> bezeichnet einen Vektor, der jeweils an den Phosphoratomen fixiert ist und senkrecht auf der Ebene P1-P2-P3 in Richtung des Betrachters zeigt. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt.

Ein Vergleich der skalaren Größen zeigt, dass sich die Werte einander entsprechender Bindungswinkel und -längen nur geringfügig unterscheiden (siehe Tabellen in **Abbildung 4.41** und **Abbildung 4.42**). Lediglich die Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe weichen in den symmetrisch unabhängigen Komplexmolekülen deutlich voneinander ab: in der einen Molekülart sind die Arylringe gleichmäßig um einen Winkel in einem Bereich von  $19.7^\circ$  bis  $32.1^\circ$  verdreht (siehe **Abbildung 4.42** oben); in der zweiten Molekülart ist jeweils einer der an ein Phosphoratom gebundenen Arylringe nahezu senkrecht bezüglich der Ebene P1-P2-P3 der Phosphoratome ausgerichtet (siehe **Abbildung 4.42** unten). Diese Orientierung wird durch die Torsionswinkel Hz-P1-C106-C107, Hz-P2-C206-C207 und Hz-P3-C306-C307 von  $2.5^\circ$ ,  $3.8^\circ$  und  $4.3^\circ$  ausgedrückt (siehe Tabelle in **Abbildung 4.42** unten).

Die Lage der symmetrisch unabhängigen Komplexmoleküle in der Zelle kann durch die Position des zentralen Schwefelatoms wiedergegeben werden. Die Schwefelatome der Komplexmoleküle liegen jeweils auf speziellen Lagen d.h. auf den Ecken und im Mittelpunkt der Elementarzelle. Das Muster im Aufbau der Festkörperstruktur von [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**; Pseudopolymorph **3C**) ähnelt dem, welches in [*TriphosCoSCoTriphos* · DME] (**3** · DME; Pseudopolymorph **3B**) vorliegt. Es ist zu erkennen, dass die Moleküle abhängig von ihrer Lage in der Elementarzelle zwei verschiedene Orientierungen einnehmen: die Komplexmoleküle, deren Schwefelatom den Mittelpunkt der Zelle besetzen, geben eine Orientierung wieder; die zweite Richtung nehmen die dazu symmetrisch unabhängigen Komplexmoleküle ein, deren Schwefelatome auf den Eckpunkten der Zelle zu liegen kommen (siehe **Abbildung 4.43**). Die Orientierung der symmetrisch unabhängigen Komplexmoleküle zueinander ist nahezu senkrecht. Zur Verdeutlichung der Ausrichtung der Komplexmoleküle ist in den Ansichten in **Abbildung 4.43** jeweils die lineare Einheit Co-S-Co gezeigt.



**Abbildung 4.43:** Ansichten auf die drei Ebenen der Elementarzelle von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot \text{DME}] (3 \cdot \text{DME}; \text{Pseudopolymorph } \mathbf{3B})$  im Festkörper:  $yz$ -Ebene (oben),  $xz$ -Ebene (mitte) und  $xy$ -Ebene (unten). Der Übersichtlichkeit wegen und zur Verdeutlichung der Orientierung sind die Komplexmoleküle durch die lineare Einheit Co-S-Co symbolisiert dargestellt. Die rechte Ansicht zeigt jeweils eine um  $10^\circ$  entgegen dem Uhrzeigersinn um die  $z$ -Achse rotierte Projektion.



#### 4.1.7.4 Resümee

Die Komplexverbindung  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  (**3**) konnte abhängig von den verwendeten Lösungsmitteln und Kristallisationsmethoden insgesamt in drei prinzipiell unterschiedlichen pseudopolymorphen Strukturen im Festkörper erhalten werden: **3** · 3 THF (Pseudopolymorph **3A**) bzw. **3** · 3 DME (Pseudopolymorph **3A\***), **3** · DME (Pseudopolymorph **3B**) und **3** (Pseudopolymorph **3C**). Dabei wurde festgestellt, dass die Bindungswinkel und -längen in allen Pseudopolymorphen nahezu gleich sind, deutliche strukturelle Unterschiede können nur bei Betrachtung der Torsionswinkeln diagnostiziert werden. Daraus ist zu schließen, dass die im Festkörper auftretenden Gitterkräfte die vektoriellen Größen stärker beeinflussen als die skalaren Größen.

Insbesondere die Kristallisation von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  in der kubischen Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  in Form von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot 3 \text{ THF}]$  (**3** · 3 THF; Pseudopolymorph **3A**) bzw.  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}]$  (**3** · 3 DME; Pseudopolymorph **3A\***) ist erstaunlich. Es handelt sich um eine ganz und gar ungewöhnliche Zelle, was durch die Existenz von lediglich 19 bekannten metallorganischen Komplexverbindungen verdeutlicht wird, die in dieser Raumgruppe kristallisieren.<sup>[43]</sup> Die Fähigkeit von *Triphos* zur Ausbildung dreizähliger Symmetrie macht die Kristallisation in dieser hochsymmetrischen Raumgruppe erst möglich. Aus dem Zusammenhang der in *Triphos* vorhandenen Symmetrie mit der Symmetrie, die in den Strukturen seiner Komplexverbindungen realisiert wird, resultiert - im Hinblick auf Crystal Engineering - eine interessante Fragestellung: inwieweit würde die Variation der Substituenten an *Triphos* die Veränderung der Struktur der damit zugänglichen Komplexverbindungen beeinflussen und welche Palette unterschiedlicher Packungen im Festkörper könnten damit realisiert werden?

Der Komplex  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  (**3**) ist eine hochinteressante Koordinationsverbindung, in der außergewöhnliche Bindungsverhältnisse vorliegen, sie besitzt ungewöhnliche Eigenschaften und ihre analytische Untersuchung führt zu überraschenden Ergebnissen : entgegen der Erwartung besitzt sie diamagnetische

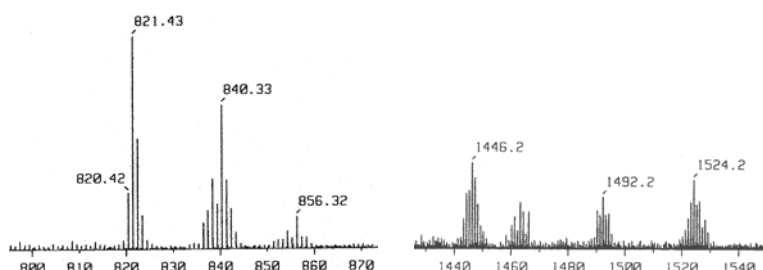
---

Eigenschaften und kann mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen analysiert werden. Es ist aber nicht möglich, ein aussagekräftiges  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zu erhalten. Die Verbindung ist thermisch ungewöhnlich stabil (bis  $330^\circ\text{C}$ !), ist demgegenüber aber äußerst empfindlich hinsichtlich Oxidation ( $E_{1/2}^{\text{Ox}} = -700 \text{ mV}$ !) (siehe Kapitel **4.1.5**). Sie vereint eine Reihe erstaunlicher Eigenschaften, so dass allein ihre Existenz zu jeder Zeit ein wissenschaftliches Interesse an der Aufklärung ihrer Struktur und der Bestimmung ihrer chemischen Eigenschaften weckte.

#### 4.1.8 Umsetzung von I mit Diphenyldiselenid

In den vorangehenden Kapiteln 4.1.4 bis 4.1.6 konnte gezeigt werden, dass sich bei Umsetzung der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies I mit unterschiedlichen Organoschwefelverbindungen der in mehrerer Hinsicht ungewöhnliche Komplex [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**) bildet. Es sind nur wenige Verbindungen beschrieben, in denen zwei Übergangsmetallatome durch ein Hauptgruppenelement zu einem linearen, hantelförmigen Fragment verknüpft sind (siehe Kapitel 4.1.5, **Abbildung 4.31**) und der Versuch schien daher lohnend, dieses Koordinationsmuster in einem Analogon von **3** mit Selen als Brückenelement aufzubauen.

In einem - auf die Bildung der potentiellen Zielverbindung [*TriphosCoSeCoTriphos*] ausgelegten - Syntheseansatz wurden 0.25 Äquivalente Diphenyldiselenid zu einer Lösung der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies I gegeben. Die Zugabe von Diphenyldiselenid erfolgte durch Zutropfen einer Lösung des Substrats in THF. Beim Zutropfen veränderte sich die rostbraune Farbe des Reaktionsgemischs nicht unmittelbar und auch nach sechsstündigem Rühren hatte sich die Farbe nur unwesentlich nach dunkelbraun verändert. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhielt man einen dunkelbraunen Feststoff, dessen Zusammensetzung mittels massenspektrometrischen Methoden bestimmt wurde. Das Massenspektrum zeigt neben weiteren Signalen ein Signal bei  $m/z = 1446$  (siehe **Abbildung 4.44**, rechter Ausschnitt) welches auf die Bildung von [*TriphosCoSeCoTriphos*] (**4A**) gemäß **Schema 4.15** hinweist.



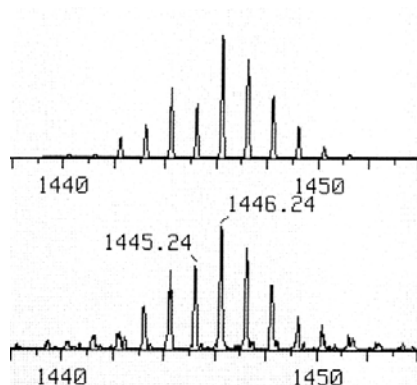
**Abbildung 4.44:** Ausschnitte aus dem Massenspektrum des Rohprodukts der Umsetzung der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies I mit 0.25 Äquivalenten Diphenyldiselenid.



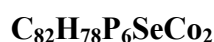
Aus den Massespektren kann aber nicht abgeleitet werden, ob die Signale von stabilen, isolierbaren Komplexverbindungen verursacht werden, oder auf Fragmente bzw. Addukte zurückgeführt werden können, deren Bildung unter den herrschenden Messbedingungen nicht unüblich ist. So tritt das Signal bei  $m/z = 821$  charakteristisch in allen Massespektren von *TriphosCobalt*-Komplexen auf, sofern als Matrix NIBEOL verwendet wurde. Es kann auf die Bildung eines stabilen Anlagerungsprodukts der Matrix an das [*TriphosCobalt*<sup>+</sup>]-Fragment zurückgeführt werden.

Wenn es sich bei der vorliegenden Substanz um ein Gemisch verschiedener Komplexe handelt, sollte deren Trennung durch säulenchromatographische Methoden möglich sein. Wird bei der säulenchromatographischen Aufarbeitung, wie in Kapitel 5.10 beschrieben, das auf die Säule überführte Rohprodukt mit PE 40/60 und Et<sub>2</sub>O eluiert, erhält man einen nur schwach gelblich gefärbten Vorlauf, der verworfen wird. Verwendet man als Lösungsmittel ein Gemisch aus DME : Et<sub>2</sub>O (1 : 1) löst sich ein großer Teil der auf dem Säulenkopf befindlichen Substanz und die eluierte Lösung ist intensiv braun gefärbt. Kondensiert man von dieser Lösung das Lösungsmittel ab, bleibt ein dunkelbrauner Feststoff zurück, in welchem - durch massenspektrometrischen Nachweis - die hypothetische Komplexverbindung [*TriphosCo(SePh)*] vorhanden ist, deren Zusammensetzung mit einem Signal bei  $m/z = 840$  zu vereinbaren ist.

Auf dem Säulenkopf verbleibt hiernach eine sehr geringe Menge eines dunklen Feststoffs, welcher mit DME als intensiv dunkelgrüne Lösung extrahiert werden kann. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man wenig eines dunkelgrünen Feststoffs, dessen massenspektrometrische Untersuchung zeigt, dass es sich dabei um die Verbindung handelt, der das Signal bei  $m/z = 1446$  zuzuordnen ist. Das Auftreten des charakteristischen Isotopenmusters und die gute Übereinstimmung des gemessenen HRMS-Spektrums mit dem für diese Zusammensetzung erwarteten Spektrum sind weitere Belege für die Formulierung der Verbindung als [*TriphosCoSeCoTriphos*] (**4A**) (siehe **Abbildung 4.46** und **Tabelle 4.8**).



**Abbildung 4.46:** Das HRMS-Spektrum von  $[\text{TriphosCoSeCoTriphos}]$  (**4A**) (unten) stimmt mit dem theoretisch zu erwartenden Spektrum (oben) überein.



|   |  |
|---|--|
| <b>FAB<sup>+</sup>-MS:</b> m/z, M <sup>+</sup> (%)    | 1446, C <sub>82</sub> H <sub>78</sub> P <sub>6</sub> SeCo <sub>2</sub> (15)  |
| <b>HR-FAB<sup>+</sup>-MS:</b> M <sup>+</sup> (Δ[mmu]) | C <sub>82</sub> H <sub>78</sub> P <sub>6</sub> <sup>78</sup> SeCo <sub>2</sub> (+0.4)<br>C <sub>82</sub> H <sub>78</sub> P <sub>6</sub> <sup>80</sup> SeCo <sub>2</sub> (+6.6)<br>C <sub>82</sub> H <sub>78</sub> P <sub>6</sub> <sup>82</sup> SeCo <sub>2</sub> (+10.9) |

**Tabelle 4.8:** Charakteristische Daten von  $[\text{TriphosCoSeCoTriphos}]$  (**4A**).

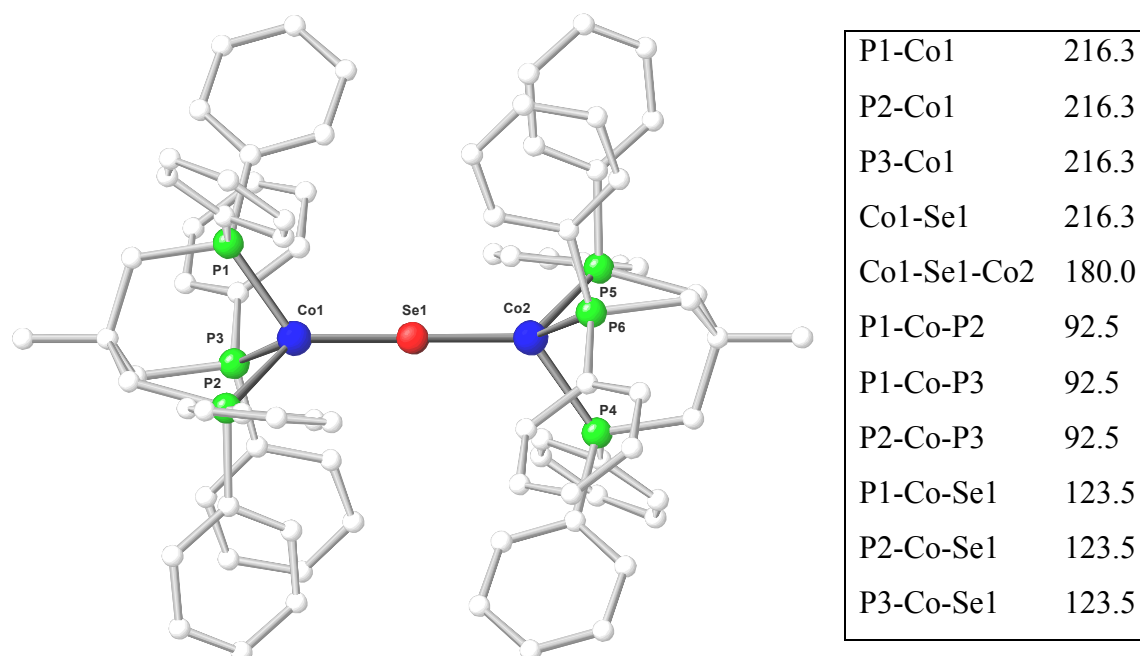
Die Ausbeute, in der  $[\text{TriphosCoSeCoTriphos}]$  (**4A**) auf diese Weise zugänglich war, betrug unter 5%; als Hauptprodukt dieser Umsetzung ist die postulierte Verbindung  $[\text{TriphosCo}(\text{SePh})]$  anzusehen, deren Ausbeute zu diesem Zeitpunkt - infolge der Unkenntnis über die exakte Stöchiometrie - nur abgeschätzt werden konnte. Vermutlich würde der Einsatz eines selenhaltigen Substrats, in welchem die Bindungen zu Selen leichter gespalten werden können, die vermehrte Bildung von  $[\text{TriphosCoSeCoTriphos}]$  (**4A**) fördern. In diesem Sinne böte sich die Verwendung von Dibenzylselenid an, welches kommerziell aber nicht zugänglich ist und dessen Synthese - trotz des in Aussicht stehenden Ergebnisses - zu diesem Zeitpunkt nicht von größter Priorität war. Die Hinweise auf die Bildung der Komplexverbindung  $[\text{TriphosCo}(\text{SePh})]$  zeigten einen Weg auf, der die Erschließung eines neuen Typs innerhalb der Familie der *TriphosCobalt*-Komplexe ermöglichen könnte. In Anbetracht dieser Möglichkeit rückten die später in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen,

die sich mit der Bildung und Isolierung der hypothetischen Verbindung [*TriphosCo(SePh)*] beschäftigten, in den Vordergrund.

Obgleich die Verbindung [*TriphosCoSeCoTriphos*] (**4A**) nur in geringer Substanzmenge verfügbar war, gelang es, die Substanz in kristalliner Form zu erhalten. Dabei waren die Erfahrungen, die bei den Kristallisationsversuchen von [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**) gesammelt wurden, von großem Nutzen. Lagerte eine konzentrierte Lösung der Substanz in DME bei  $-10^{\circ}\text{C}$ , bildeten sich nach zwei Tagen wenige Kristalle, deren würfelförmige Erscheinungsform sehr stark an die Kristalle von [*TriphosCoSCoTriphos* · 3 DME] (**3** · 3 DME; Pseudopolymorph **3A\***) erinnerte. Die nahe strukturelle Verwandtschaft bestätigte sich nach Durchführung der röntgenographischen Untersuchung, wonach es sich bei der hier diskutierten Substanz zweifelsfrei um die zu [*TriphosCoSCoTriphos* · 3 DME] (**3** · 3 DME; Pseudopolymorph **3A\***) isostrukturelle, selenhaltige Komplexverbindung [*TriphosCoSeCoTriphos* · 3 DME] (**4A** · 3 DME) handelt.

Die Kristalle von [*TriphosCoSeCoTriphos* · 3 DME] (**4A** · 3 DME) gehören der kubischen Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  an und enthalten als Solvat drei Moleküle DME pro Komplexmolekül. Die hohe Symmetrie der Raumgruppe geht einher mit der hochsymmetrischen Struktur der darin enthaltenen Komplexmoleküle.

**Abbildung 4.47** verdeutlicht die Linearität der Einheit Co-Se-Co und die verzerrt tetraedrische Koordinationsgeometrie des Cobaltatoms in  $[\text{TriphosCoSeCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}] (\mathbf{4A} \cdot 3 \text{ DME})$ .



**Abbildung 4.47:** Ansicht der Struktur von  $[\text{TriphosCoSeCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}] (\mathbf{4A} \cdot 3 \text{ DME})$  im Festkörper mit Angabe ausgewählter Bindungslängen [pm] und –winkel [°]. Die Fehler sind im Hinblick auf die angegebene Dezimale gering ( $< 10^{-1} \text{ pm}$ ) und werden nicht angegeben. Die Wasserstoffatome und das als Solvat enthaltenen DME sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

Die strukturellen Merkmale des Komplexmoleküls  $[\text{TriphosCoSeCoTriphos}] (\mathbf{4A})$  ähneln sehr jenen, welche für die isostrukturelle Verbindung  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}] (\mathbf{4} \cdot 3 \text{ DME}; \text{Pseudopolymorph } \mathbf{3A}^*)$  beschrieben wurden (siehe Kapitel 4.1.7.1).

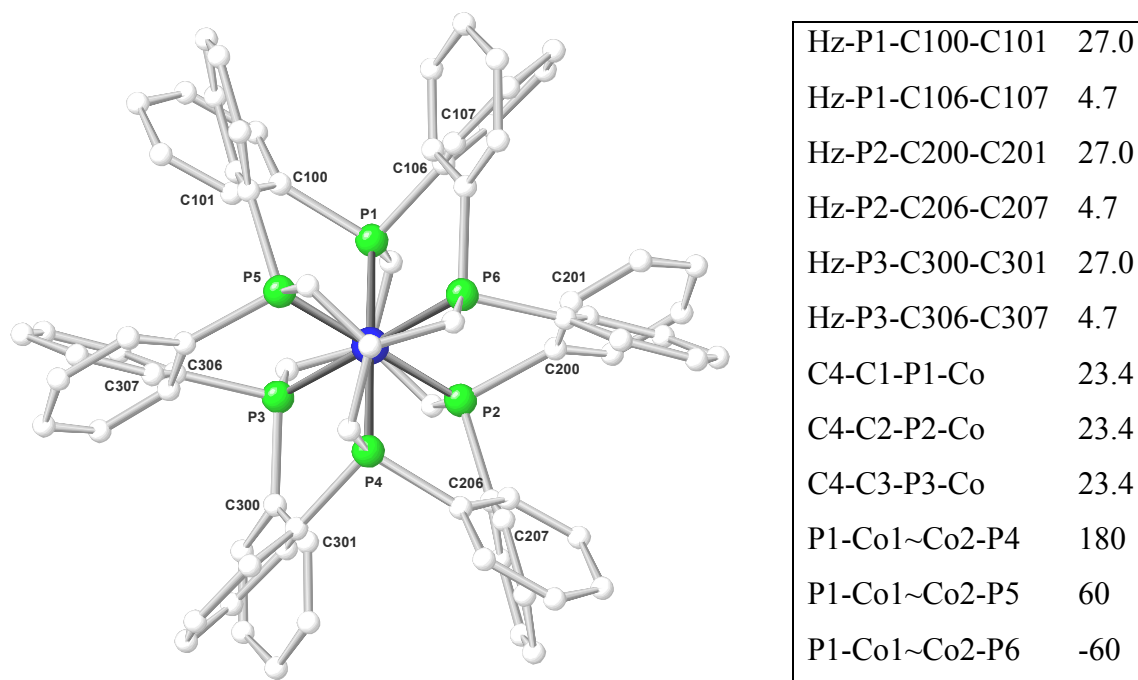
Das Komplexmolekül besitzt ein durch die Raumgruppe  $Ia\bar{3}$  auferlegtes Symmetriezentrum, auf welchem das Selenatom zu liegen kommt. Das Vorhandensein einer dreizähligen Drehspiegelachse im Komplexmolekül ist ebenfalls eine - infolge der Zugehörigkeit zu dieser Raumgruppe - gestellte Bedingung. Die zentrale Einheit Co1-Se1-Co2 liegt auf der kristallographischen  $\bar{3}$ -Achse, auf welcher sich ebenso die Methylgruppe und das quartäre Kohlenstoffatom des Neopentanrückgrats befinden. Die Identität der Bindungslängen aller am Cobalt gebundenen Atome und die Tatsache, dass



sowohl die Bindungswinkel P-Co-P als auch die Winkel P-Co-Se jeweils untereinander gleich sind (siehe Tabelle in **Abbildung 4.47**) veranschaulichen deutlich die Folgen der in der Raumgruppe vorhandenen Symmetrieoperationen.

Die Bindungslänge zwischen Cobalt und dem Brückenelement in  $[\text{TriphosCoSeCoTriphos}]$  (**4A**) sind, wie im analogen Komplexmolekül  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  (**3**), außergewöhnlich kurz. Die Bindungslänge zwischen Cobalt und Selen ist mit 216.3 pm die kürzeste jemals für eine Bindung von Selen an ein Metall ermittelte Bindungslänge. Die vergleichbaren Komplexe, in denen derartig geringe Bindungslängen ermittelt wurden (siehe Kapitel 4.1.5, **Abbildung 4.31**), werden - wie auch im Falle von  $[\text{TriphosCoSCoTriphos}]$  (**3**) - mit Dreifachbindungen zwischen den Metallatomen und dem Selenatom formuliert. Die Argumentation, die diese Formulierung schlüssig belegt, ist ausführlich in Kapitel 4.1.5 beschrieben und kann ohne weiteres auf  $[\text{TriphosCoSeCoTriphos}]$  (**4A**) übertragen werden. In Anbetracht der Tatsache, dass die Länge der Bindung zwischen Selen und Cobalt in der hier diskutierten Verbindung um weitere 5 – 15 pm gegenüber den vergleichbaren, in der Literatur beschriebenen Komplexen verkürzt ist, ist die Formulierung von Dreifachbindungen zwischen den Atomen der Einheit Co-Se-Co in  $[\text{TriphosCoSeCoTriphos}]$  (**4A**) mehr als gerechtfertigt.

Die Standardansicht des Komplexmoleküls von  $[\text{TriphosCoSeCoTriphos}]$  (**4A**) in  $[\text{TriphosCoSeCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}]$  (**4A**  $\cdot$  3 DME) als Projektion auf die Ebene P1-P2-P3 der Phosphoratome zeigt **Abbildung 4.48**.



**Abbildung 4.48:** Standardansicht des Komplexmoleküls von  $[\text{TriphosCoSeCoTriphos}]$  (**4A**) in  $[\text{TriphosCoSeCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}]$  (**4A**  $\cdot$  3 DME) als Projektion auf die Ebene P1-P2-P3 mit Angabe der Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe und der Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats. H<sub>z</sub> bezeichnet einen Vektor, der jeweils an den Phosphoratomen fixiert ist und senkrecht auf der Ebene P1-P2-P3 in Richtung des Betrachters zeigt. Die Wasserstoffatome und das als Solvat enthaltene DME sind der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt.

Die hochsymmetrische Koordinationsgeometrie der Cobaltatome im Komplexmolekül  $[\text{TriphosCoSeCoTriphos}]$  (**4A**) im Festkörper von **4A**  $\cdot$  3 DME wird in der Ansicht in **Abbildung 4.48** offensichtlich. Das Cobaltatom verdeckt vollständig das Selenatom und das dahinter befindliche zweite Cobaltatom. Die Verlängerung der Achse Co-Se-Co entspricht der kristallographischen  $C_3$ -Achse, auf welcher ebenfalls die quartären Kohlenstoffatome und die Kohlenstoffatome der Methylgruppen zu liegen kommen. Die Anordnung der beiden  $C_3$ -symmetrischen *Triphos*Cobalt-Einheiten zueinander entspricht der idealen, gestaffelten Konformation, welche durch die Beträge der

Torsionswinkel P1-Co1~Co2-Px von 60° bzw. 180° ausgedrückt werden (siehe Tabelle in **Abbildung 4.48**).

Die charakteristischen Merkmale hinsichtlich der Torsion  $\varphi$  der Phenylringe (Hz-P-C-C) und der Torsion  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats sind jenen der isostrukturellen Verbindung  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}] (\mathbf{3} \cdot 3 \text{ DME})$  (siehe Tabelle in **Abbildung 4.36**) sehr ähnlich. Die Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe (Hz-P-C-C) (siehe Tabelle in **Abbildung 4.48**) von *Triphos* beschreiben die gleichsinnige Verdrehung der an Phosphor gebundenen Arylringe bezüglich der idealisierten C<sub>3</sub>-Achse des *Triphos*Cobalt-Templats. Das dreimalige paarweise Auftreten der Werte von 4.7° und 27.0° folgt aus der durch die Raumgruppe auferlegten Symmetrie. Wie es bei der analogen Komplexverbindung  $[\text{TriphosCoSCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}] (\mathbf{3} \cdot 3 \text{ DME})$  festgestellt wurde, ist jeweils einer der an Phosphor gebundenen Arylringe nahezu senkrecht bezüglich der Ebene P1-P2-P3 orientiert. Diese Ausrichtung wird durch die Torsionswinkel Hz-P-C-C von 4.7° wiedergegeben (siehe Tabelle in **Abbildung 4.48**).

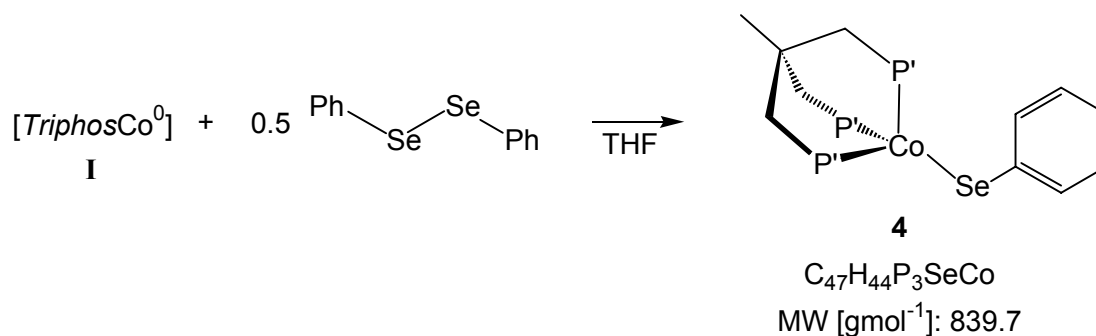
Die beschriebenen Ergebnisse belegen zweifelsfrei, dass die Reaktivität der *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** ausreichend ist, um die Bindungen zwischen Kohlenstoff und Selen in Diphenyldiselenid reduktiv zu spalten. Dabei wird Selen in Form von  $[\text{TriphosCoSeCoTriphos}] (\mathbf{4A})$  in komplexierter Form fixiert. Die geringe Ausbeute, in der die Verbindung erhalten werden konnte, ist vermutlich auf die Verwendung eines für diese Umsetzung nicht prädestinierten Substrats zurückzuführen.

Im Laufe der Untersuchungen konnten Hinweise erhalten werden, dass bei der Umsetzung der reaktiven *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** mit Diphenyldiselenid eine weitere stabile Komplexverbindung gebildet wird, die - nach Interpretation der massenspektrometrischen Daten - als einkerniger Komplex  $[\text{TriphosCo}(\text{SePh})]$  beschrieben werden könnte.

Die Existenz und systematische Darstellung neutraler, einkerniger *Triphos*Cobalt<sup>I</sup>-Komplexe ist bisher nur im Falle von Halogeniden und Pseudohalogeniden als koordinierte Coliganden bekannt ( $[\text{TriphosCoX}]$ : X<sup>-</sup> = Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NCO<sup>-</sup>, N<sub>3</sub><sup>-</sup>; siehe Kapitel **2.1.2**, **Schema 2.3** und **Schema 2.5**).<sup>[14c,d]</sup> Es war deshalb von Interesse, ob mit

dem hier beschrittenen Weg der systematische Zugang zu einer neuen Klasse von neutralen *Triphos*Cobalt<sup>I</sup>-Komplexen, die anionische Liganden der sechsten Hauptgruppe tragen, eröffnet werden könnte. Die Isolierung dieser monomeren *Triphos*Cobalt<sup>I</sup>-Komplexe wäre insofern von Relevanz, als deren Existenz als Zwischenstufe bei der Darstellung von [*Triphos*CoSCo*Triphos*] (**3**) vermutet werden muss. Der Einsatz eines Substrats im stöchiometrischen Verhältnis, in welchem - nicht wie in Dibenzyldisulfid - die reduktive C-S-Bindungsspaltung sehr leicht erfolgen kann, sollte dies ermöglichen.

Im Hinblick auf die Bildung des postulierten Komplexes [*Triphos*Co(SePh)] wurden 0.5 Äquivalente Diphenyldiselenid mit einer Lösung der reaktiven *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** (siehe Kapitel 4.1) umgesetzt. Die Zugabe von Diphenyldiselenid erfolgte durch Zutropfen einer Lösung des Substrats in THF zur reaktiven *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I**. Die Farbe des Reaktionsgemisches veränderte sich dabei nicht unmittelbar, auch nach sechsständigem Rühren war kein deutlicher Farbwechsel zu beobachten. Nach dieser Zeit wurde das Lösungsmittel abkondensiert und es blieb ein dunkelbrauner Feststoff zurück, aus dem mittels säulenchromatographischer Aufarbeitung (siehe Kapitel 5.10) der braune Komplex [*Triphos*Co(SePh)] (**4**) isoliert werden kann (siehe **Schema 4.16**).



**Schema 4.16:** Darstellung von [*Triphos*Co(SePh)] (**4**).

In analysenreiner Form kann die Komplexverbindung durch Überschichten einer konzentrierten Lösung der Substanz in DME mit Et<sub>2</sub>O erhalten werden (siehe Kapitel 5.10). Nach 48 Stunden bilden sich glänzende, dunkelbraune Kristalle von [*Triphos*Co(SePh) · DME] (**4** · DME) in einer Ausbeute von 45%. Die Ausbeute bezieht sich auf die in kristalliner Form erhaltenen Substanz, wobei Verluste

bei der Isolierung und Kristallisation der Verbindung nicht verhindert werden konnten. Demnach muss die Rohausbeute wesentlich über 50% liegen, woraus geschlossen werden kann, dass ein großer Teil der reaktiven *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** zum Produktkomplex **4** umgesetzt wird.

Die Resultate aus MS, HR-MS und Elementaranalyse (siehe **Tabelle 4.9** und Kapitel **5.10**) gehen einher mit der Formulierung von **4** als [*Triphos*Co(SePh) · DME] (**4** · DME).

**C<sub>47</sub>H<sub>44</sub>P<sub>3</sub>SeCo**

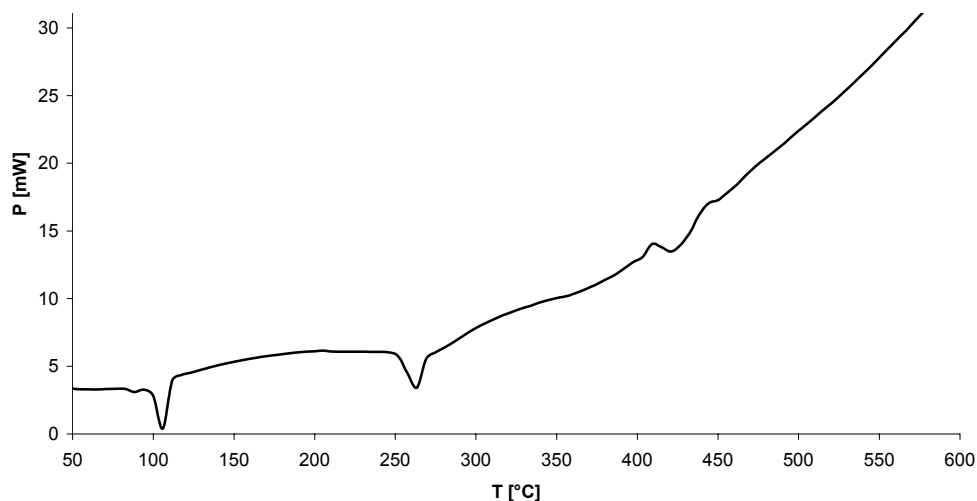
|   |  |
|---|--|
| <b>EA:</b> ber.(gef)                                  | C 65.88(65.42); H 5.85(5.65)<br>P 9.99(10.02)  |
| <b>FAB<sup>+</sup>-MS:</b> m/z, M <sup>+</sup> (%)    | 840, C <sub>47</sub> H <sub>44</sub> P <sub>3</sub> <sup>80</sup> SeCo (30)  |
| <b>HR-FAB<sup>+</sup>-MS:</b> M <sup>+</sup> (Δ[mmu]) | C <sub>47</sub> H <sub>44</sub> P <sub>3</sub> <sup>78</sup> SeCo (+2.0)<br>C <sub>47</sub> H <sub>44</sub> P <sub>3</sub> <sup>80</sup> SeCo (+2.9)<br>C <sub>47</sub> H <sub>44</sub> P <sub>3</sub> <sup>82</sup> SeCo (+1.7) |

**Tabelle 4.9:** Charakteristische Daten von [*Triphos*Co(SePh) · DME] (**4** · DME).

Eine Lösung von [*Triphos*Co(SePh) · DME] (**4** · DME) in THF ist gelbbraun gefärbt und zeigt im UV-VIS-Spektrum schwache Banden bei  $\lambda = 1170$  nm ( $\epsilon = 320$ ) und  $\lambda = 770$  nm ( $\epsilon = 150$ ), welche Ligandenfeldübergängen zuzuordnen sind. Die Bande bei  $\lambda = 1170$  nm tritt als breite Absorption mit einer Halbwertsbreite von  $1500\text{ cm}^{-1}$  auf, welche zusätzlich von einer als Schulter erkennbaren Absorption bei  $\lambda = 1360$  nm überlagert wird. Intensive Bande liegen bei  $\lambda = 370$  nm ( $\epsilon = 4440$ ) und  $\lambda = 310$  nm ( $\epsilon = 6910$ ) in einem Bereich, dem Intra-Ligand-Übergänge zuzuordnen sind.

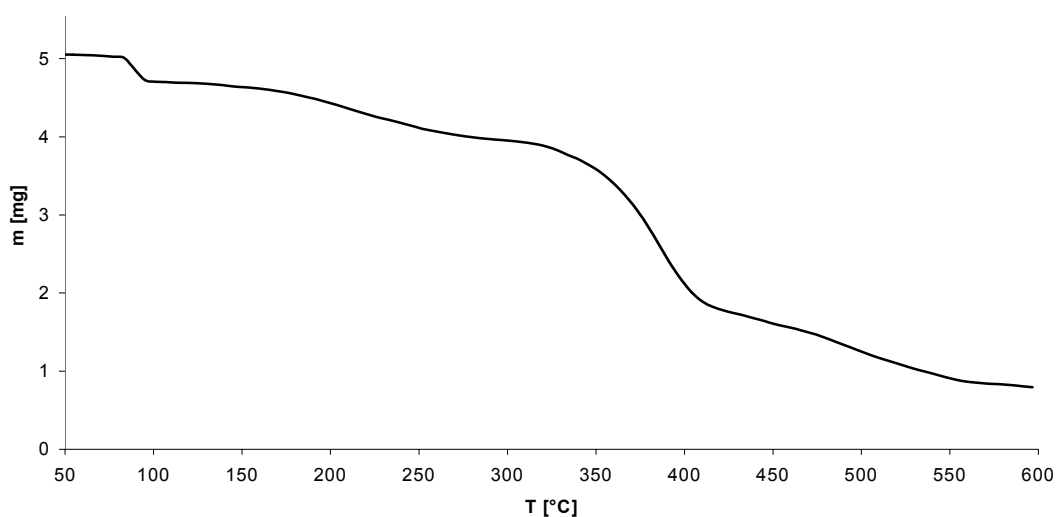
Das IR-Spektrum von [*Triphos*Co(SePh) · DME] (**4** · DME) zeigt die für *Triphos* und *Triphos*Cobalt-Komplexe typischen Signalgruppen (siehe Kapitel **4.1.2.1**, **Tabelle 4.2**). Daneben sind -entsprechend der Erwartung- keine weiteren charakteristischen Absorptionen zu beobachten.

TG- und DSC-Messungen mit kristallinen Proben von  $[\text{TriphosCo}(\text{SePh}) \cdot \text{DME}] (4 \cdot \text{DME})$  belegen einen bei einer Temperatur von  $90^\circ\text{C}$  einsetzenden endothermen Prozess (siehe **Abbildung 4.49**).



**Abbildung 4.49:** DSC-Kurve von  $[\text{TriphosCo}(\text{SePh}) \cdot \text{DME}] (4 \cdot \text{DME})$ .

Aus der TG-Kurve ist abzulesen, dass dieser Vorgang mit einem Massenverlust von 8% verbunden ist (siehe **Abbildung 4.50**), welcher dem Verlust des als Solvat im Kristall enthaltenen DME entspricht.

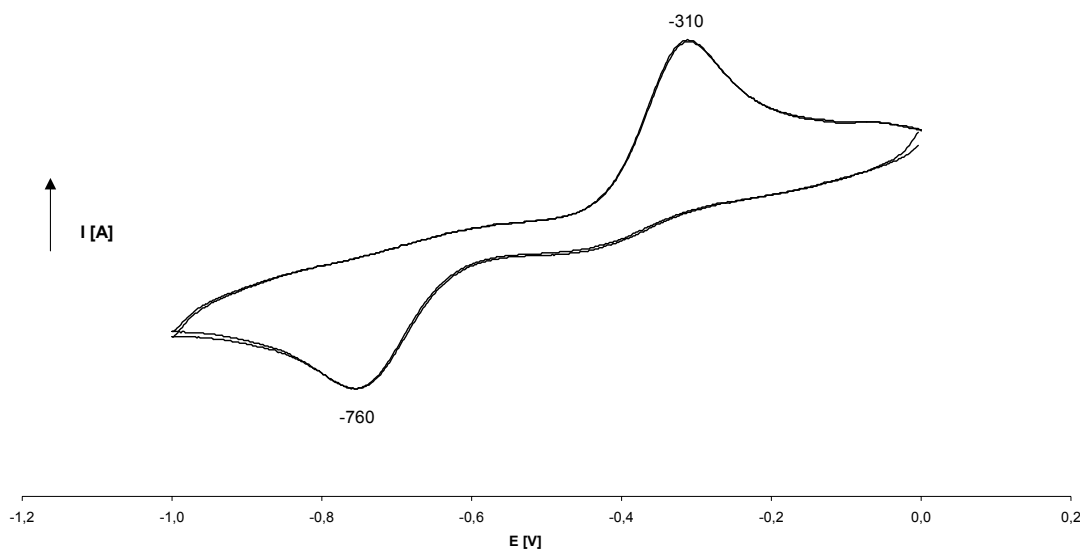


**Abbildung 4.50:** TG-Kurve von  $[\text{TriphosCo}(\text{SePh}) \cdot \text{DME}] (4 \cdot \text{DME})$ .

Die TG-Kurve zeigt, dass die thermische Stabilität der Verbindung bis zu einer Temperatur von  $250^\circ\text{C}$  gegeben ist. Bei dieser Temperatur beginnt ein endothermer

Prozess mit einem Maximum der Wärmetönung bei 260°C. Diese Temperatur kann als Schmelztemperatur aufgefasst werden. Mit dem Schmelzvorgang findet ein deutlicher Massenverlust in der Probe statt. Der Massenverlust beschreibt die schwach exotherme Zersetzung der Substanz und vollzieht sich kontinuierlich ohne Auftreten diskret ersichtlicher Stufen. Ab einer Temperatur von 300°C beginnt ein zunehmend stärker exotherm verlaufender Vorgang, welcher die vollständige Zersetzung der Probe beschreibt. Sie ist bei einer Temperatur von 600°C mit einem Massenverlust von insgesamt 85% beendet.

Die elektrochemischen Eigenschaften von  $[\text{TriphosCo}(\text{SePh}) \cdot \text{DME}] (\mathbf{4} \cdot \text{DME})$  werden durch CV-Messungen untersucht. Das Cyclovoltammogramm von  $[\text{TriphosCo}(\text{SePh}) \cdot \text{DME}] (\mathbf{4} \cdot \text{DME})$  zeigt einen irreversiblen Oxidationsprozess bei  $E^{\text{Ox}} = -310 \text{ mV}$  und einen irreversiblen Reduktionsvorgang bei  $E^{\text{Red}} = -760 \text{ mV}$  (siehe **Abbildung 4.51**).



**Abbildung 4.51:** Cyclovoltammogramm von  $[\text{TriphosCo}(\text{SePh}) \cdot \text{DME}] (\mathbf{4} \cdot \text{DME})$  im Bereich von  $E = 0 \text{ mV}$  bis  $E = -1000 \text{ mV}$  (weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Substanz bei  $-0.5 \text{ V}$  stabil ist, d. h. bei diesem Potential weder oxidiert noch reduziert wird).

Der Elektronenübertragungsprozess bei  $E^{\text{Ox}} = -310 \text{ mV}$  entspricht der Oxidation des Cobaltions in  $[\text{TriphosCo}(\text{SePh}) \cdot \text{DME}] (\mathbf{4} \cdot \text{DME})$  in der Oxidationsstufe +I zu einer kationischen  $\text{TriphosCobalt}^{\text{II}}$ -Spezies. Diese ist unter den gegebenen Bedingungen

offenbar nicht stabil, wie aus der Irreversibilität dieses Prozesses geschlossen werden kann. Die Beobachtung des Oxidationsprozesses im negativen Potentialbereich bei  $E^{\text{Ox}} = -310 \text{ mV}$  erklärt die Empfindlichkeit der Substanz gegenüber Sauerstoff, welche die strikte Einhaltung von Schutzgasbedingungen bei der Synthese und bei allen analytischen Untersuchungsmethoden erforderte.

Bei  $E^{\text{Red}} = -760 \text{ mV}$  (siehe **Abbildung 4.51**) findet ein irreversibler Reduktionsvorgang statt, welcher darauf schließen lässt, dass die bei der irreversiblen Oxidation gebildete *TriphosCobalt<sup>II</sup>*-Spezies ein elektrochemisch aktives Folgeprodukt bildet. Dabei könnte es sich um eine durch Lösungsmittelmoleküle stabilisierte *TriphosCobalt<sup>II</sup>*-Spezies handeln, was in Anbetracht der koordinierenden Eigenschaften des als Lösungsmittel verwendeten  $\text{CH}_3\text{CN}$  plausibel scheint.

Das Komplexmolekül [*TriphosCo(SePh)*] (**4**) enthält formal Cobalt in der Oxidationsstufe +I mit  $d^8$ -Elektronenkonfiguration. In einer tetraedrischen bzw. verzerrt tetraedrischen Koordinationsgeometrie geht diese Elektronenkonfiguration mit dem Vorhandensein von zwei ungepaarten Elektronen einher. Die Anwesenheit ungepaarter Elektronen in einer Verbindung führt zu deren paramagnetischen Eigenschaften, was die Untersuchung mittels kernresonanzspektroskopischen Methoden prinzipiell ausschließt.

Zur Charakterisierung paramagnetischer Substanzen stehen grundsätzlich verschiedene Methoden zur Verfügung, wobei sich zur Bestimmung des magnetischen Moments insbesondere die *Methode nach Evans* <sup>[85]</sup> (siehe Kapitel 5.1) als geeignet erwiesen hat.

Für den tetraedrischen *TriphosCobalt<sup>I</sup>*-Komplex [*TriphosCo(SePh)*] (**4**) mit  $d^8$ -Elektronenkonfiguration erwartet man theoretisch ein magnetisches Moment, welches dem Spin-only-Wert  $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n \cdot (n+2)} \mu_{\text{B}} = 2.83 \mu_{\text{B}}$  ( $n$  = Anzahl der ungepaarten Elektronen) entspricht. Das für [*TriphosCo(SePh)*] (**4**) experimentell bestimmte magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}} = 3.17 \mu_{\text{B}}$  ist gegenüber des Erwartungswerts etwas vergrößert. Die Abweichung lässt sich durch das Vorhandensein eines Bahnmoments erklären, was einen zusätzlichen Beitrag zum magnetischen Moment liefert. Die Anwesenheit eines Bahnmoments liegt nahe, denn die Verzerrung der tetraedrischen Geometrie, die aus der Koordination von *Triphos* mit allen drei Diphenylphosphan-Einheiten zwangsläufig resultiert, führt dazu, dass die Beiträge der Bahnmomente nur

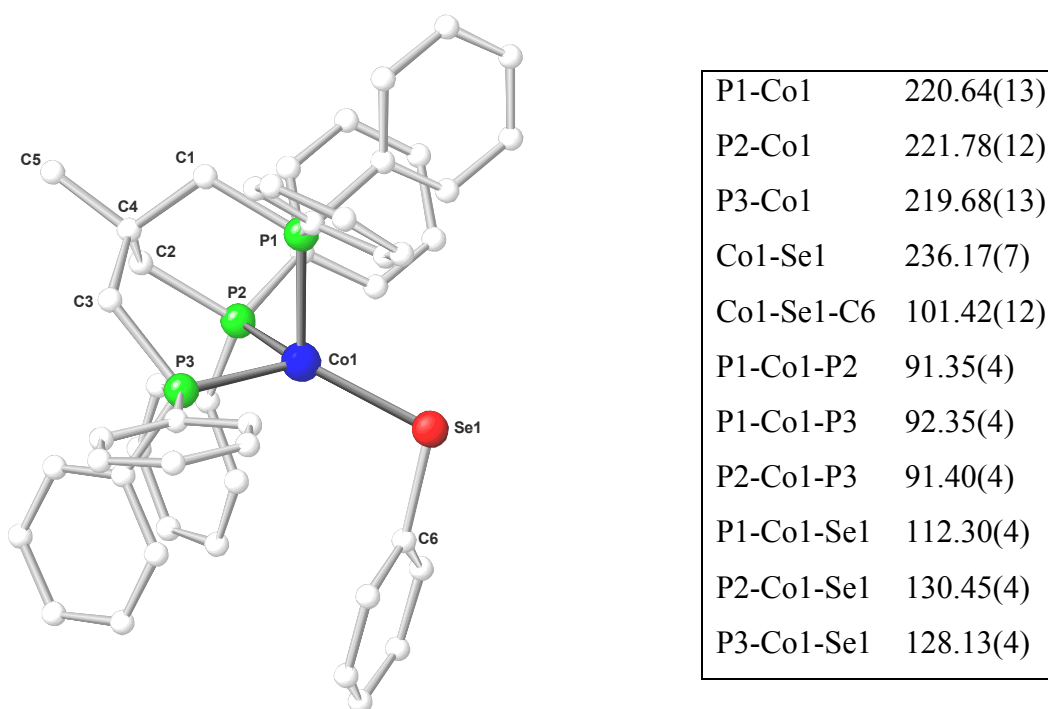


teilweise ausgelöscht werden. Ein gegenüber dem Erwartungswert vergrößertes magnetisches Moment im Bereich von  $\mu_{\text{eff}} = 2.96 \mu_{\text{B}}$  bis  $\mu_{\text{eff}} = 3.05 \mu_{\text{B}}$  wurde auch bei den isostrukturellen *Triphos*Cobalt-Komplexen [*Triphos*CoX] (X = Cl, Br, I, NCO) <sup>[14d]</sup> beobachtet.

Die beschriebenen spektroskopischen und analytischen Ergebnisse stimmen in den essentiellen Punkten mit dem überein, was für die in **Schema 4.16** gezeigte Komplexverbindung [*Triphos*Co(SePh)] (**4**) zu erwarten ist. Die Identität der Verbindung konnte darüber hinaus zweifelsfrei durch die Bestimmung der Struktur im Festkörper belegt werden.

Die Kristallisation der Substanz gelang durch Überschichten einer konzentrierten Lösung der Verbindung in DME mit Et<sub>2</sub>O (siehe Kapitel **5.10**). Nach 48 Stunden erhielt man so glänzende, dunkelbraune Kristalle von [*Triphos*Co(SePh) · DME] (**4** · DME). Die Kristalle gehören der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/n an und enthalten ein Molekül DME als Solvat pro Komplexeinheit.

Die Ansicht in **Abbildung 4.52** veranschaulicht die pseudotetraedrische Koordinationsgeometrie des Cobaltatoms im Komplexmolekül von [*Triphos*Co(SePh) · DME] (**4** · DME).



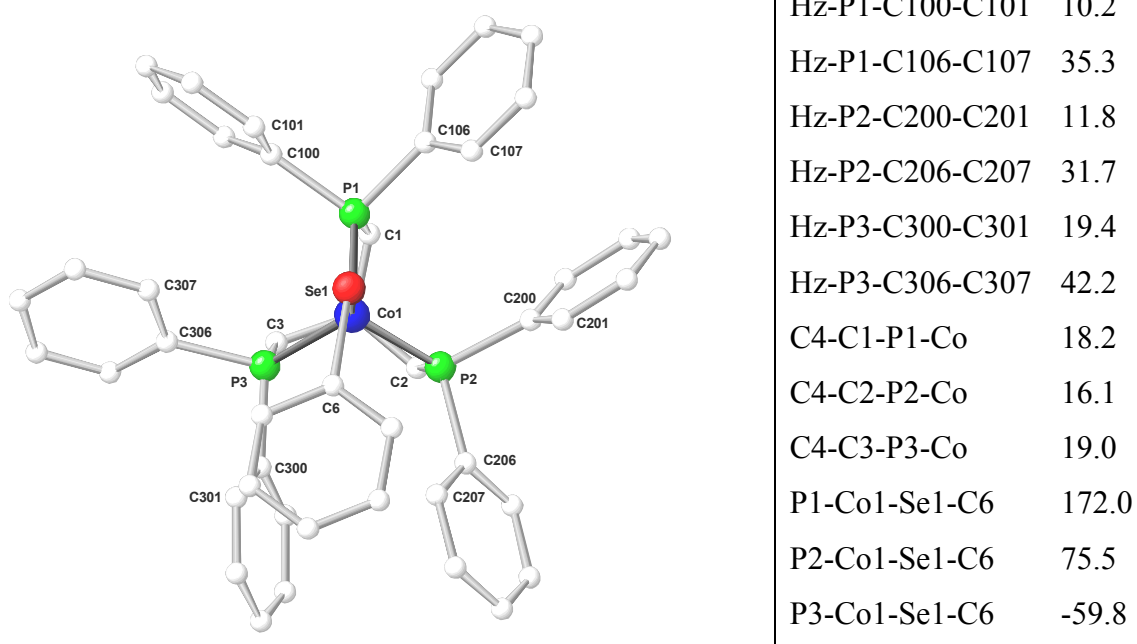
**Abbildung 4.52:** Ansicht der Struktur von  $[\text{TriphosCo}(\text{SePh}) \cdot \text{DME}] (4 \cdot \text{DME})$  im Festkörper mit Angabe ausgewählter Bindungslängen [pm] und –winkel [°]. Die in Klammer angegebenen Fehler beziehen sich jeweils auf die letzte Dezimale. Die Wasserstoffatome und das als Solvat enthaltene DME sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

Die Bindungslängen der Phosphoratome zu Cobalt unterscheiden sich nur minimal (siehe Tabelle in **Abbildung 4.52**) und liegen in dem Bereich der Werte, die für diese Einheit üblicherweise erhalten werden (siehe z.B. Tabellen in **Abbildung 4.14** oder **Abbildung 4.30**). Die Bindungswinkel P-Co-P sind ebenfalls nahezu identisch und - wie es aufgrund der fixierenden Eigenschaft des Neopentanrückgrats erwartet wird - gegenüber dem idealen Tetraederwinkel verkleinert. Demzufolge sind die Winkel P-Co-Se größer als der Tetraederwinkel, der Winkel P1-Co1-Se1 mit  $112.3^\circ$  weicht jedoch nur gering von diesem ab. Im Vergleich zu diesem sind die Winkel P2-Co1-Se1 und P3-Co1-Se1 deutlich größer als der Winkel, der bei tetraedrischer Koordination erwartet wird. Diese Feststellung wird bei Betrachtung der Stellung des Phenylsubstituenten am Selenatom verständlich. Aus der Orientierung des Arylsubstituenten an Selen resultiert eine erhebliche sterische Wechselwirkung mit den Phenylringen an P2 und P3. Die Folgen dieser Wechselwirkung sind die Verkleinerung

des Winkels P1-Co1-Se1 und die Vergrößerung der Winkel P2-Co1-Se1 und P3-Co1-Se1.

Die Länge der Bindung Co1-Se1 liegt mit 236.17 pm in einer Größenordnung, welche die Formulierung einer Einfachbindung nahe legt. In vergleichbaren Metallkomplexen, die über Einfachbindungen gebundene Selenliganden enthalten, sind - abhängig vom Metall - Bindungslängen im Bereich von 240 pm bis 270 pm ermittelt worden.<sup>[43]</sup> Der Vergleich mit der Bindungslänge zwischen Cobalt und Selen, die im Komplexmolekül von  $[\text{TriphosCoSeCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}]$  (**4A** · 3 DME) festgestellt wurde (siehe Tabelle in **Abbildung 4.47**:  $d_{\text{Co-Se}} = 216.4 \text{ pm}$ ) macht umso mehr deutlich, welches Ausmaß an Mehrfachbindungscharakter in der linearen Einheit Co-Se-Co in  $[\text{TriphosCoSeCoTriphos} \cdot 3 \text{ DME}]$  (**4A** · 3 DME) vorhanden sein muss.

Die Standardansicht von  $[\text{TriphosCo}(\text{SePh}) \cdot \text{DME}]$  (**4** · DME) in Form der Projektion auf die Ebene der Phosphoratome P1-P2-P3 zeigt **Abbildung 4.53**.



**Abbildung 4.53:** Standardansicht des Komplexmoleküls  $[\text{TriphosCo}(\text{SePh})]$  (**4**) in  $[\text{TriphosCo}(\text{SePh}) \cdot \text{DME}]$  (**4** · DME) als Projektion auf die Ebene P1-P2-P3 mit Angabe der Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe und der Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats. Hz bezeichnet einen Vektor, der jeweils an den Phosphoratomen fixiert ist und senkrecht auf der Ebene P1-P2-P3 in Richtung des Betrachters zeigt. Die Wasserstoffatome und das als Solvat enthaltene DME sind der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt.

Die Position des Arylsubstituenten des Selenido-Liganden kann durch die Torsionswinkel P-Co-Se-C6 wiedergegeben werden. Die Winkel nehmen mit Beträgen von  $172.0^\circ$ ,  $75.5^\circ$  und  $59.8^\circ$  Werte im Bereich von  $60^\circ$  bzw.  $180^\circ$  an, welche einer gestaffelten Konformation des Phenylselenido-Liganden bezüglich der  $P_3Co$ -Einheit entsprechen. Dabei drücken die Werte von  $75.5^\circ$  und  $59.8^\circ$  die räumliche Nähe des Phenylsubstituenten an Selen zu den Arylringen an P2 und P3 aus, was sich insbesondere auf die Torsionswinkel der Phenylgruppen an P3 auswirkt.

Die Torsion  $\varphi$  der Phenylringe kann folgendermaßen beschrieben werden: jeweils einer der an P1 und P2 gebundenen Arylsubstituenten ist nahezu senkrecht gegenüber der Ebene P1-P2-P3 angeordnet; dieser Orientierung entsprechen die Torsionswinkel Hz-P1-C100-C101 von  $10.2^\circ$  und Hz-P2-C200-C201 von  $11.8^\circ$ . Die Torsionen beider Phenylgruppen an P3 sind in Folge der räumlichen Nähe zum Arylsubstituenten des Phenylselenido-Liganden demgegenüber auffällig vergrößert, was durch die Winkel Hz-P3-C300-C301 und Hz-P3-C306-C307 mit Werten von  $19.4^\circ$  und  $42.2^\circ$  ausgedrückt wird.

Die Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats sind mit Werten im Bereich von  $16.1^\circ$  bis  $19.0^\circ$  nahezu identisch (siehe Winkel C-C-P-Co in **Abbildung 4.53**) und beschreiben die gleichsinnige, einer Rechtsschraube entsprechende Torsion des Neopentan-Grundgerüsts bezüglich der  $P_3Co$ -Einheit.

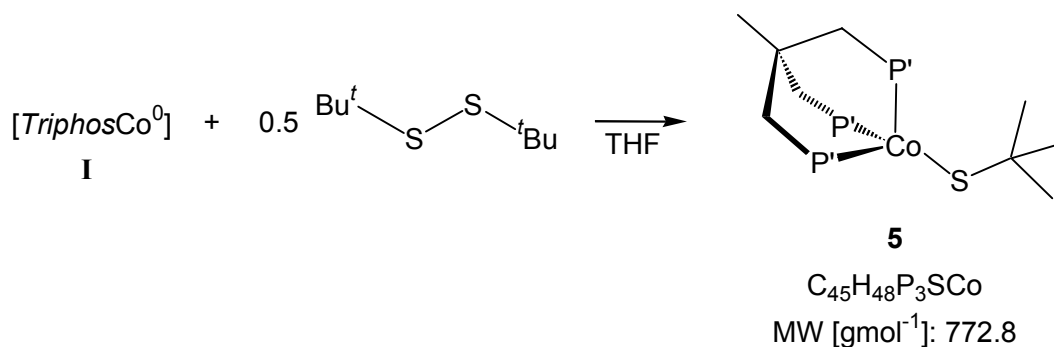
Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse belegen die Bildung des monomeren *TriphosCobalt*<sup>1</sup>-Komplexes [*TriphosCo*(SePh)] (**4**) bei der Umsetzung der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit Diphenyldiselenid. Dieser Komplex ist das erste vollständig beschriebene Beispiel eines neutralen *TriphosCobalt*<sup>1</sup>-Komplexes, welcher einen Liganden enthält, der über ein Element der sechsten Hauptgruppe an Cobalt bindet. Der Komplex kann als Zwischenstufe der Bildungsreaktion von [*TriphosCoSeCoTriphos* · 3 DME] (**4A** · 3 DME) angesehen werden, dessen Existenz mittels eindeutiger analytischer Ergebnisse zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte.

#### 4.1.9 Umsetzung von **I** mit Di-<sup>t</sup>butyldisulfid

In Kapitel 4.1.8 wird über die Bildung und Charakterisierung des monomeren *TriphosCobalt*<sup>I</sup>-Komplexes [*TriphosCo*(SePh)] (**4**) berichtet. Als Konsequenz der vorgestellten Resultate stellte sich nun die Frage, ob die Isolierung eines analogen, monomeren Komplexes bei der Umsetzung der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit schwefelhaltigen Substraten ebenfalls möglich ist. Der Nachweis eines solchen Komplexes würde einen Hinweis auf den mechanistischen Ablauf der Bildung von [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**) liefern, entspräche dieser Komplex doch einem Modell einer möglichen Zwischenstufe der Bildungsreaktion von [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**).

Im Hinblick auf die Bildung eines hypothetischen *TriphosCobalt*<sup>I</sup>-Komplexes [*TriphosCo*(SR)] (R = Alkyl, Aryl) sollte ein Substrat eingesetzt werden, in welchem die Bindungen zu Schwefel - anders als in Dibenzylidisulfid - vergleichsweise schwer gespalten werden können. Zudem müsste es möglich sein, die Bildung der potentiellen Zielverbindung durch die Einhaltung des korrekten stöchiometrischen Verhältnisses zu begünstigen.

In diesem Sinne wurde die reaktive *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit 0.5 Äquivalenten Di-<sup>t</sup>butyldisulfid umgesetzt. Die Zugabe des Reagenzes erfolgte durch Zutropfen einer Lösung von Di-<sup>t</sup>butyldisulfid in THF zur Lösung der *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I**. Beim Zutropfen des Reagenzes veränderte sich die rostbraune Farbe des Reaktionsgemisches nicht merklich, auch nach sechsstündigem Rühren war nur ein leichter Farbwechsel nach dunkelbraun zu beobachten. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wurde als Rohprodukt ein dunkelbrauner Feststoff erhalten, aus dem mittels säulenchromatographischer Reinigung (siehe Kapitel 5.11) der monomere Komplex [*TriphosCo*(S<sup>t</sup>Bu)] (**5**) (siehe Schema 4.17) in Form eines braunen Pulvers isoliert werden konnte.



**Schema 4.17:** Darstellung von [*Triphos*Co(S<sup>t</sup>Bu)] (**5**).

In analysenreiner Form konnte [*Triphos*Co(S<sup>t</sup>Bu)] (**5**) nach Kristallisation (siehe Kapitel 5.11) in einer Ausbeute von 47% erhalten werden. Die Rohausbeute von **5** muss demnach, bezogen auf die Stoffmenge von CoCl<sub>2</sub>, weit mehr als 50% betragen haben, denn Verluste bei der Isolierung mittels Säulenchromatographie und Reinigung durch Kristallisation treten zwangsläufig auf. Diese Verluste werden aber - angesichts der analysenreinen Form, in der die Substanz auf diesem Weg zugänglich ist - in Kauf genommen.

Die Ergebnisse aus MS, HR-MS und Elementaranalyse (siehe **Tabelle 4.10** und Kapitel 5.11) sind konsistent mit der Formulierung von **5** als [*Triphos*Co(S<sup>t</sup>Bu)](**5**).

**C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>P<sub>3</sub>SCo**

|   |   |
|---|---|
| <b>EA:</b> ber.(gef)                                  | C 69.94(70.08); H 6.26(6.31)<br>P 12.02(11.85); S 4.15(4.44)  |
| <b>FAB<sup>+</sup>-MS:</b> m/z, M <sup>+</sup> (%)    | 772, C <sub>45</sub> H <sub>48</sub> P <sub>3</sub> SCo (100) |
| <b>HR-FAB<sup>+</sup>-MS:</b> M <sup>+</sup> (Δ[mmu]) | C <sub>45</sub> H <sub>48</sub> P <sub>3</sub> SCo (+0.3)     |

**Tabelle 4.10:** Charakteristische Daten von [*Triphos*Co(S<sup>t</sup>Bu)] (**5**).

Das UV-VIS-Spektrum von [*Triphos*Co(S<sup>t</sup>Bu)] (**5**) ähnelt stark dem UV-VIS-Spektrum von [*Triphos*Co(SePh)] (**4**) und zeigt wie dieses schwache Absorptionsbanden im längerwelligen Bereich: bei λ = 1170 nm (ε = 380), λ = 920 nm (ε = 170) und λ = 770 nm (ε = 130) treten breite Banden auf, die von Ligandenfeldübergängen

verursacht werden. Das Vorhandensein schwacher Banden, die über einen großen Bereich des sichtbaren Spektrums ausgedehnt sind, erklärt - wie bei [*TriphosCo(SePh)*] (**4**) - die gelbbraune Farbe der Lösung. Die Bande bei  $\lambda = 1170$  nm wird von einer als Schulter erkennbaren Absorption bei  $\lambda = 1350$  nm überlagert und reicht mit einer Halbwertsbreite von  $1600\text{ cm}^{-1}$  bis in den sichtbaren Bereich. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen bei **5** liegen intensive Banden in einem Wellenlängenbereich unter 400 nm, in dem die Absorptionskurve üblicherweise stark ansteigt: die Banden bei  $\lambda = 315$  nm ( $\varepsilon = 6090$ ) und  $\lambda = 360$  nm ( $\varepsilon = 6710$ ) sind demnach nurmehr als Schultern erkennbar und sind Intra-Ligand-Übergängen zuzuordnen.

Im IR-Spektrum von [*TriphosCo(S'Bu)*] (**5**) sind die für *Triphos* bzw. *TriphosCobalt*-Komplexe typischen Signalgruppen zu beobachten (siehe Kapitel 4.1.2.1, **Tabelle 4.2**). Weitere charakteristische Absorptionen sind - entsprechend der Erwartung - nicht zu beobachten.

DSC-Messungen einer kristallinen Probe von [*TriphosCo(S'Bu)*] (**5**) belegen einen bei einer Temperatur von  $220^\circ\text{C}$  einsetzenden endothermen Prozess mit einem Maximum der Wärmetönung bei  $235^\circ\text{C}$  (siehe **Abbildung 4.54**). Diese Temperatur ist als Schmelztemperatur zu interpretieren.

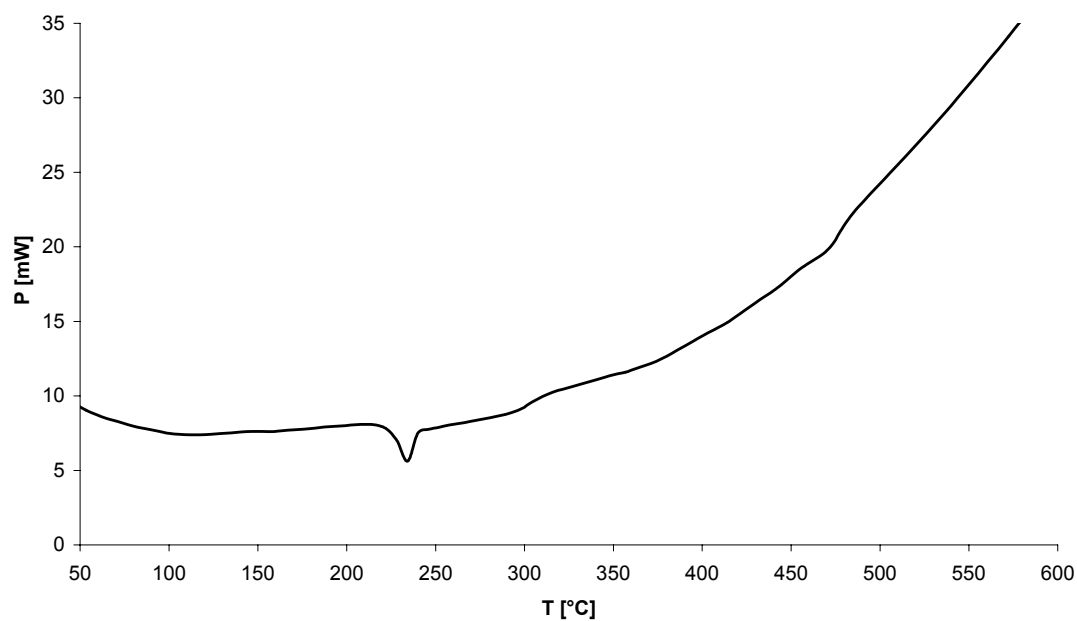


Abbildung 4.54: DSC-Kurve von  $[\text{TriphosCo}(\text{S}'\text{Bu})]$  (5).

Die TG-Kurve (siehe **Abbildung 4.55**) zeigt, dass die thermische Stabilität der Verbindung bis zu einer Temperatur von 220°C gegeben ist.

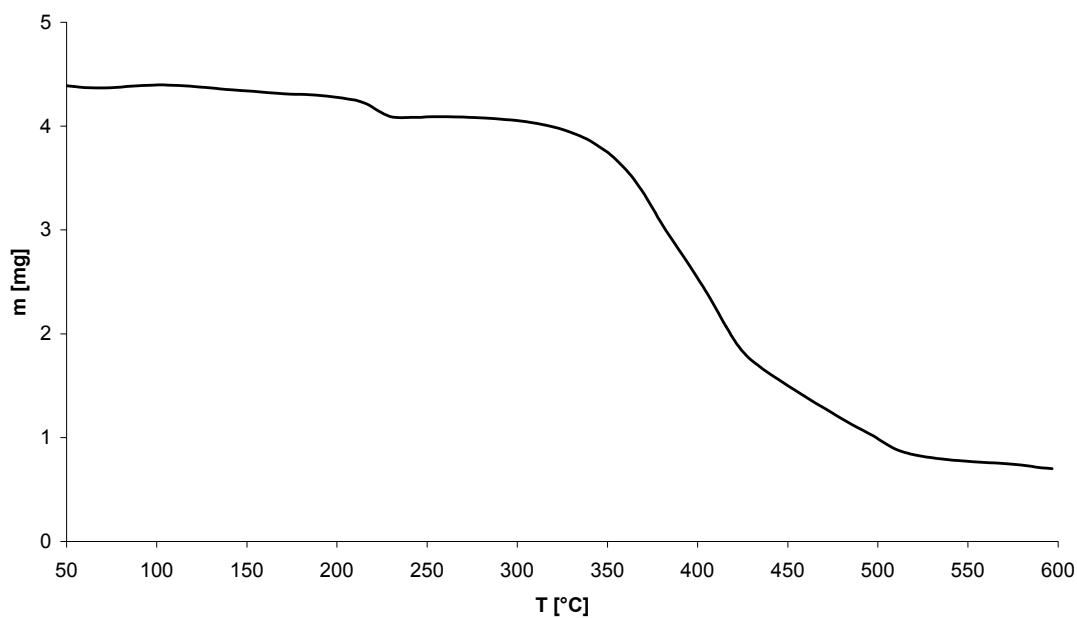


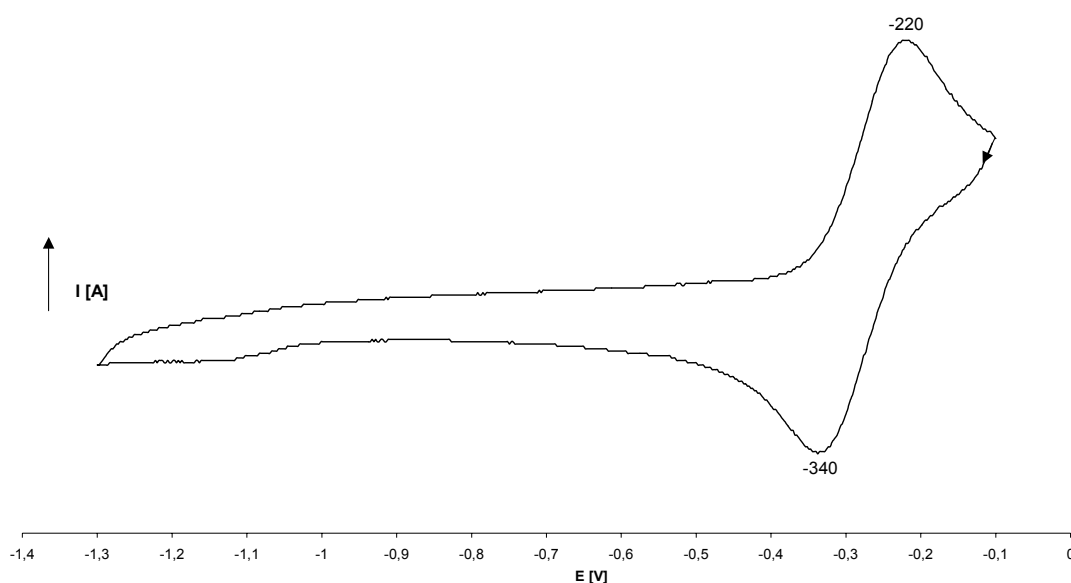
Abbildung 4.55: TG-Kurve von  $[\text{TriphosCo}(\text{S}'\text{Bu})]$  (5).



Mit dem Beginn des Schmelzvorgangs bei 220°C setzt ein geringer Massenverlust in der Probe ein, welcher bei einer Temperatur von 250°C abgeschlossen ist. Der Massenverlust von 7% entspricht der Abspaltung des 'Butyl-Fragments aus [TriphosCo(S'Bu)] (**5**).

Ab einer Temperatur von 300°C beginnt ein zunehmend stärker exotherm verlaufender Prozess, welcher mit der vollständigen Zersetzung der Probe einhergeht. Sie ist bei einer Temperatur von 600°C mit einem Massenverlust von insgesamt 82% abgeschlossen.

Die Beschreibung der elektrochemischen Eigenschaften von [TriphosCo(S'Bu)] (**5**) wird durch CV-Messungen möglich. Das Cyclovoltammogramm von [TriphosCo(S'Bu)] (**5**) in **Abbildung 4.56** zeigt einen reversiblen Oxidationsprozess bei  $E_{1/2}^{Ox} = -280 \text{ mV}$  ( $\Delta E = 130 \text{ mV}$ ).



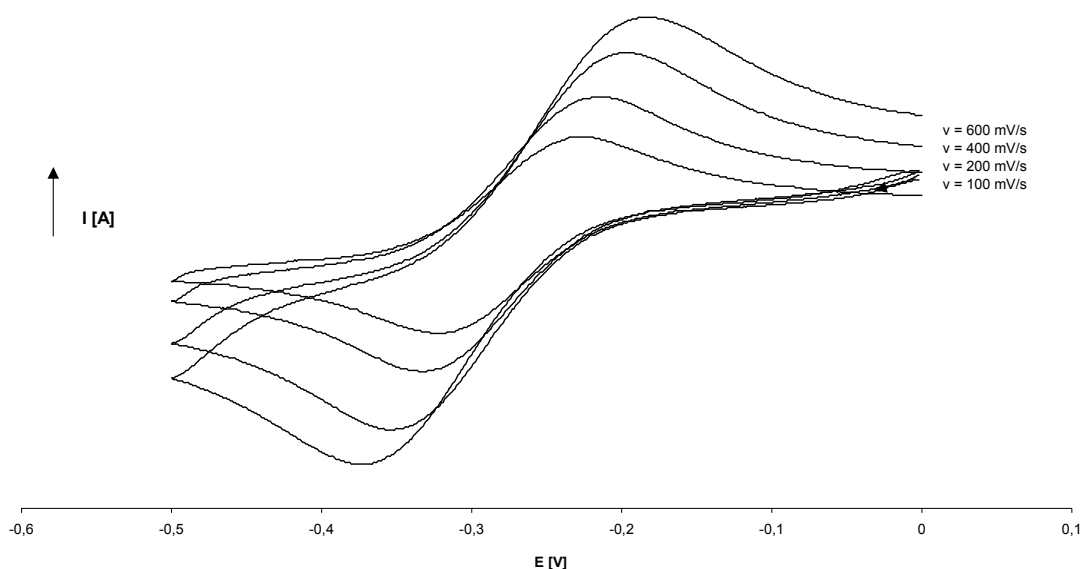
**Abbildung 4.56:** Cyclovoltammogramm von [TriphosCo(S'Bu)] (**5**) im Bereich von  $E = -100 \text{ mV}$  bis  $E = -1300 \text{ mV}$ ; im kathodischen Potentialbereich jenseits  $E = -500 \text{ mV}$  ist **5** elektrochemisch inaktiv und das gezeigte Signal entspricht daher der Oxidation des Komplexes.

Der Elektronenübertragungsprozess bei  $E_{1/2}^{Ox} = -280 \text{ mV}$  entspricht der Oxidation des Cobaltions der Oxidationsstufe +I in [TriphosCo(S'Bu)] (**5**) zu einer kationischen

*TriphosCobalt<sup>II</sup>*-Spezies. Diese ist bei den angewandten Bedingungen offenbar stabil, wie aus dem Auftreten des zugehörigen Reduktionsprozesses gefolgert werden kann. Der Oxidationsvorgang findet - wie es in [*TriphosCo(SePh)*] (**4**) festgestellt wurde - bei einem negativen Halbstufenpotential statt und spiegelt die Sensibilität der Substanz gegenüber Sauerstoff wider. Das Halbstufenpotential entspricht dem eines mittleren Reduktionsmittels und erfordert die Einhaltung von Schutzgasbedingungen bei der Synthese und analytischen Untersuchung der Substanz.

Die Tatsache, dass der Oxidationsprozess in der vergleichbaren Komplexverbindung [*TriphosCo(SePh)*] (**4**) in einem ähnlichen Potentialbereich stattfindet, jedoch vollständig irreversibel verläuft (siehe Kapitel 4.1.8, **Abbildung 4.50**) lässt folgende Schlüsse zu: zum einen ist der Einfluss des koordinierten Coliganden offensichtlich nur gering, zum anderen ist die Fähigkeit zur Stabilisierung der kationischen *TriphosCobalt<sup>II</sup>*-Spezies im Falle des 'Butylsulfido-Liganden offensichtlich gegeben; dafür spricht, dass der Elektronendonator-Charakter der 'Butyl-Gruppe die Stabilisierung der positiven Ladung zusätzlich unterstützt.

Die Reversibilität des Redoxprozesses äußert sich derart, dass sich bei Erhöhung der



**Abbildung 4.57:** Cyclovoltammogramme von [*TriphosCo(S'Bu)*] (**5**) im Bereich von  $E = 0$  mV bis  $E = -500$  mV bei Variation der Vorschubgeschwindigkeit  $v$  [mV/s].

Vorschubgeschwindigkeit das Halbstufenpotential  $E_{1/2}^{Ox}$  nicht ändert (siehe **Abbildung 4.57**). Die Abhängigkeit des Spitzenstromes  $I = f(v)$  entspricht dem

für einen reversiblen Elektronenübertragungsprozess gültigen Wurzelgesetz  $I \propto v^{1/2}$ , womit das zweite diagnostische Kriterium eines reversiblen Redoxvorgangs ebenfalls erfüllt ist.

Das Cobaltatom in  $[\text{TriphosCo}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**5**) liegt, wie im Falle der isoelektronischen Komplexverbindung  $[\text{TriphosCo}(\text{SePh})]$  (**4**) in der Oxidationsstufe +I mit  $d^8$ -Elektronenkonfiguration vor. Da *Triphos* - aufgrund seiner Geometrie - dreizählig nur facial an das Metall binden kann, ist für das vierfach koordinierte Metallion eine tetraedrische Koordination anzunehmen. Die paramagnetischen Eigenschaften, welche von einem tetraedrischen bzw. verzerrt tetraedrischen Metallkomplex mit dieser Elektronenkonfiguration zu erwarten sind, bestätigen die Resultate, die mittels der *Methode nach Evans* <sup>[85]</sup> (siehe Kapitel 5.1) erhalten werden.

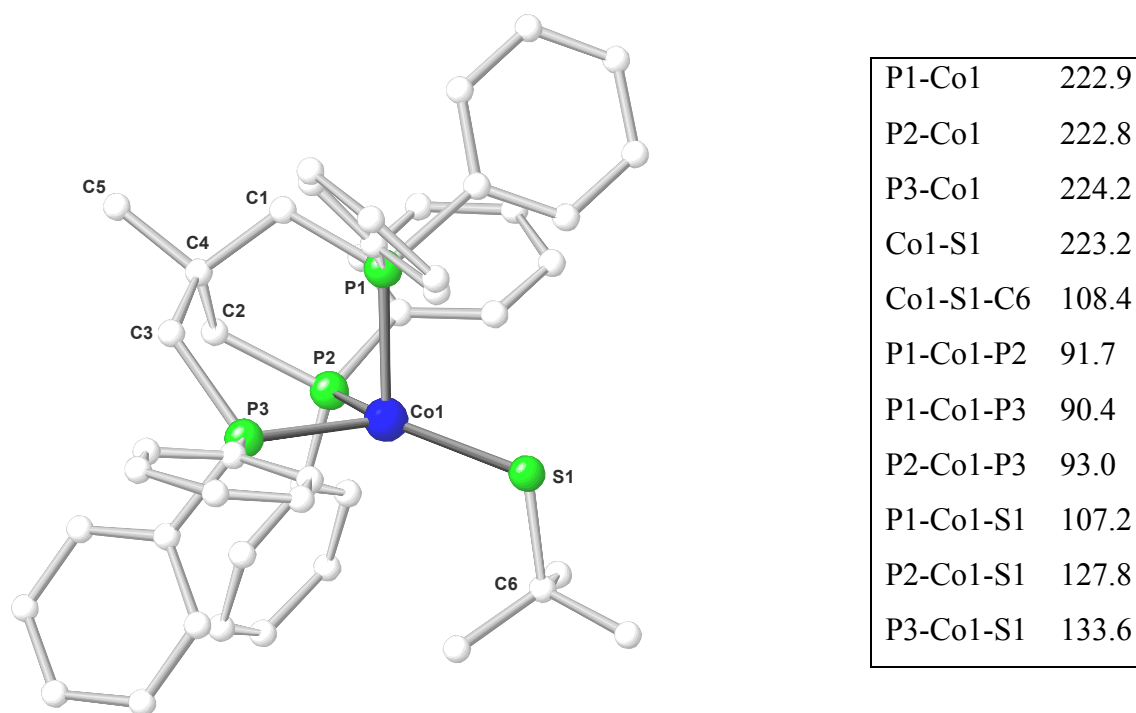
Für einen tetraedrischen *Triphos*Cobalt<sup>I</sup>-Komplex mit  $d^8$ -Elektronenkonfiguration erwartet man theoretisch ein magnetisches Moment im Bereich des Spin-only-Werts  $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n \cdot (n+2)} \mu_{\text{B}} = 2.83 \mu_{\text{B}}$  ( $n = 2$ ). Der experimentell für  $[\text{TriphosCo}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**5**) bestimmte Wert des magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}} = 3.12 \mu_{\text{B}}$  stimmt nahezu genau mit dem Ergebnis überein, welches für den isoelektronischen Komplex  $[\text{TriphosCo}(\text{SePh})]$  (**4**) ( $\mu_{\text{eff}} = 3.17 \mu_{\text{B}}$ ) erhalten wurde (siehe Kapitel 4.1.8). Daraus kann geschlossen werden, dass der Einfluss des Coliganden auf die Größe des magnetischen Moments nur gering ist.

In beiden Komplexen ist der experimentell bestimmte Wert  $\mu_{\text{eff}}$  etwas größer als der Spin-only-Wert, wie dies aufgrund von Spin-Bahn-Kopplung in Komplexen des Typs  $[\text{TriphosCo}^{\text{I}}\text{X}]$  zu erwarten ist.

Die erhaltenen spektroskopischen Resultate beschreiben die wesentlichen Charakteristika, die von der in **Schema 4.17** gezeigten Komplexverbindung  $[\text{TriphosCo}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**5**) zu erwarten sind. Die eindeutige Identifizierung der Verbindung ist mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse möglich.

Das Übersichten einer konzentrierten Lösung der Substanz in DME mit  $\text{Et}_2\text{O}$  erwies sich als geeignete Kristallisationsmethode, um zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Innerhalb 96 Stunden bildeten sich glänzende, braune Kristalle von  $[\text{TriphosCo}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**5**), die der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  angehören.

**Abbildung 4.58** zeigt eine Ansicht, in welcher die pseudotetraedrische Koordinationsgeometrie des Cobaltatoms in  $[\text{TriphosCo}(\text{S}'\text{Bu})]$  (**5**) deutlich wird.



**Abbildung 4.58:** Ansicht der Struktur von  $[\text{TriphosCo}(\text{S}'\text{Bu})]$  (**5**) im Festkörper mit Angabe ausgewählter Bindungslängen [pm] und –winkel [°]. Die Fehler sind im Hinblick auf die angegebene Dezimale gering ( $10^{-1}$  pm) und werden nicht aufgeführt. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

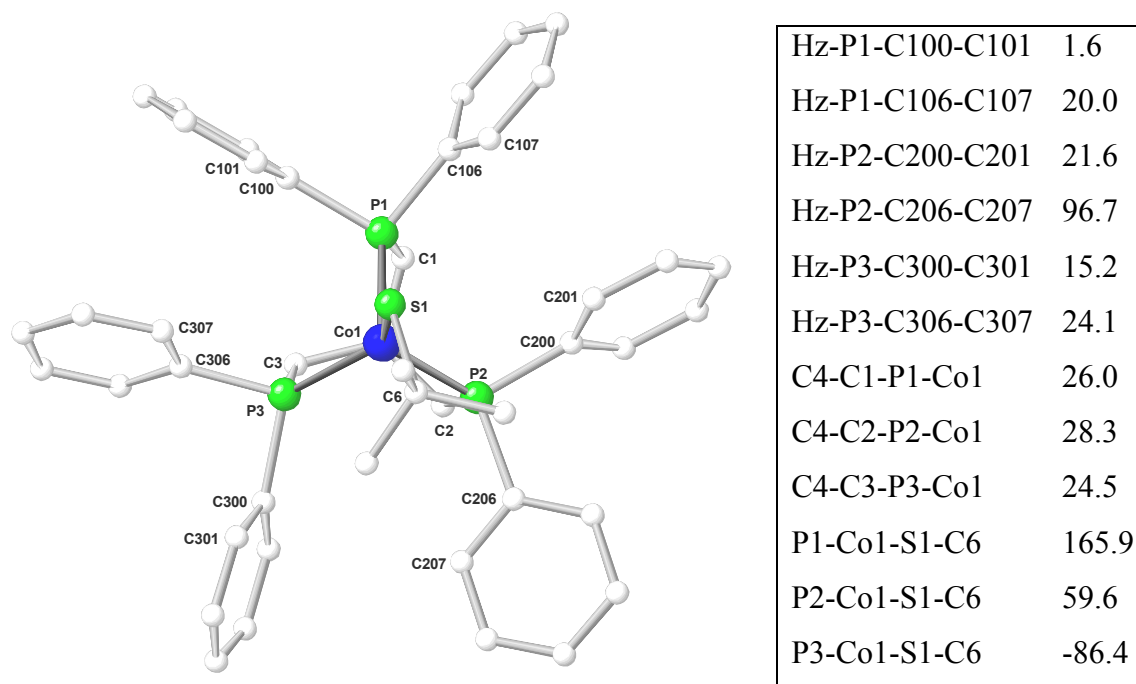
Die Längen der Bindungen der Phosphoratome zu Cobalt sind nahezu gleich (siehe Tabelle in **Abbildung 4.58**) und liegen in dem für diese Bindung üblichen Bereich (siehe z.B. Tabellen in **Abbildung 4.14**, **Abbildung 4.30**).

Die Bindungswinkel P-Co-P sind ebenfalls sehr ähnlich und kleiner als der ideale Tetraederwinkel, was infolge der fixierenden Funktion des Neopentandrückgrats bei allen *Triphos*Cobalt-Komplexen, in denen *Triphos* mit all seinen Diphenylphosphan-Einheiten an das Metallion koordiniert, beobachtet wird. Folglich sind die Winkel P-Co-S größer als der Tetraederwinkel, wobei der Winkel P1-Co1-S1 mit  $107.2^\circ$  nur wenig von diesem abweicht. Die Winkel P2-Co1-S1 und P3-Co1-S1 mit  $127.8^\circ$  und  $133.6^\circ$  sind vergleichsweise deutlich gegenüber dem Tetraederwinkel aufgeweitet.

Dieser Befund ist angesichts der Stellung des <sup>t</sup>Butylsubstituenten am Schwefelatom erklärbar (siehe **Abbildung 4.58**, **Abbildung 4.59**). Aus der Orientierung des <sup>t</sup>Butyl-Substituenten in Richtung der Arylringe an P2 und P3 folgt eine erhebliche sterische Wechselwirkung. In Folge dieser Wechselwirkung ist der Winkel P1-Co1-S1 verkleinert und die Winkel P2-Co1-S1 und P3-Co1-S1 sind vergrößert.

Die Länge der Bindung Co1-S1 beträgt 223.2 pm und liegt damit in einem Bereich, welcher einer Einfachbindung zwischen Cobalt und Schwefel entspricht. In literaturbekannten Metallkomplexen, an deren Metall über Einfachbindungen gebundene, schwefelhaltige Liganden koordiniert sind, wurden - je nach Art des Metalls - Bindungslängen im Bereich von 220 pm bis 250 pm festgestellt.<sup>[43]</sup> Im Vergleich mit der Co-S-Bindungslänge in der Komplexverbindung [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**) (siehe Tabelle in **Abbildung 4.30**:  $d_{\text{Co-S}} = 204.5$  pm) ist die Bindung zwischen Schwefel und Cobalt in [*TriphosCo(S<sup>t</sup>Bu)*] (**5**) deutlich länger, was den erheblichen Mehrfachbindungscharakter der Co-S-Bindung in [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**) widerspiegelt.

Die Standardansicht von [*TriphosCo(S<sup>t</sup>Bu)*] (**5**) als Projektion auf die Ebene P1-P2-P3 zeigt **Abbildung 4.59**.



**Abbildung 4.59:** Standardansicht der Komplexverbindung  $[\text{TriphosCo}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (5) als Projektion auf die Ebene P1-P2-P3 mit Angabe der Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe und der Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats. Hz bezeichnet einen Vektor, der jeweils an den Phosphoratomen fixiert ist und senkrecht auf der Ebene P1-P2-P3 in Richtung des Betrachters zeigt. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt.

Die Stellung des <sup>t</sup>Butylsubstituenten am Schwefelatom wird durch die Torsionswinkel P-Co-S-C6 wiedergegeben. Der Winkel P2-Co1-S1-C6 von  $59.6^\circ$  ist verglichen mit den Torsionswinkeln P1-Co1-S1-C6 und P3-Co1-S1-C6 mit Beträgen von  $165.9^\circ$  und  $86.4^\circ$  deutlich kleiner und spiegelt die räumliche Nähe des <sup>t</sup>Butylsubstituenten am Schwefelatom insbesondere zu den Phenylringen an P2 wider. Dies beeinflusst verständlicherweise die Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylgruppen an P2: einer der Arylringe an P2 ist in Folge dieser Wechselwirkung nahezu parallel zur Ebene P1-P2-P3 ausgerichtet; dieser Orientierung entspricht der Torsionswinkel H<sub>z</sub>-P2-C206-C207 von  $96.7^\circ$ . Auffällig ist außerdem die Stellung des Phenylrings an P1, welcher räumlich am weitesten vom <sup>t</sup>Butylsubstituenten am Schwefelatom entfernt ist. Der Torsionswinkel H<sub>z</sub>-P1-C100-C101 von  $1.6^\circ$  entspricht einer beinahe senkrechten Orientierung des

Phenylrings bezüglich der Ebene P1-P2-P3. Die Torsionswinkel der weiteren Phenylgruppen zeigen keine Auffälligkeiten.

Die Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats sind mit Werten im Bereich von  $24.5^\circ$  bis  $28.3^\circ$  nahezu gleich (siehe Winkel C-C-P-Co in **Abbildung 4.53**) und beschreiben die gleichsinnige, einer Rechtsschraube entsprechenden Torsion des Neopentan-Grundgerüsts bezüglich der  $P_3Co$ -Einheit.

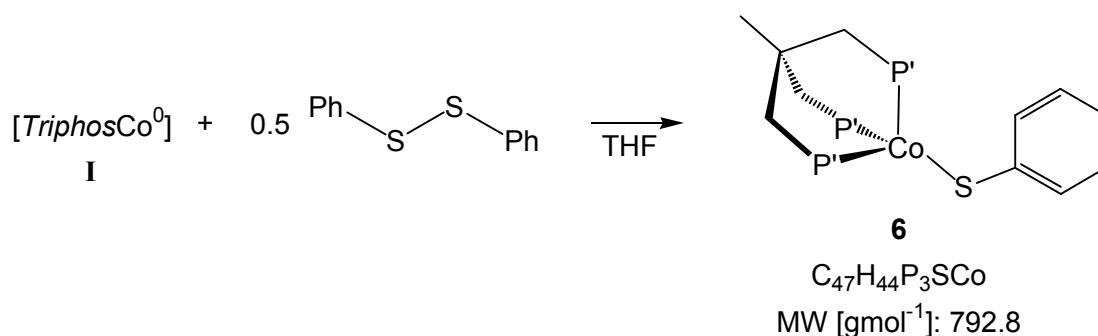
Die Resultate der in diesem Kapitel durchgeführten Experimente zeigen, dass bei der Umsetzung der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** mit Di-*t*-butyldisulfid der monomere *TriphosCobalt*<sup>I</sup>-Komplex [*TriphosCo*(S<sup>*t*</sup>Bu)] (**5**) gebildet wird. Die Wahl von Di-*t*-butyldisulfid als Substrat und die stöchiometrische Reaktionsführung ermöglichten die Isolierung des Komplexes **5**, welcher als Model einer Zwischenstufe der Bildungsreaktion von [*TriphosCoSCoTriphos*] (**3**) angesehen werden kann. Er stellt das zweite Beispiel eines mittels aller analytischen Methoden charakterisierten, monomeren *TriphosCobalt*<sup>I</sup>-Komplexes dar, an dessen Metall ein Atom der Chalkogengruppe koordiniert ist.

#### 4.1.10 Umsetzung von I mit Diphenyldisulfid

Die in Kapitel 4.1.8 und Kapitel 4.1.9 beschriebenen Experimente belegen das auf Grund der Wirkungsweise eines Reduktionsmittels einheitliche Reaktionsverhalten der *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies I gegenüber den potentiell zur reduktiven Spaltung geeigneten Substraten Diphenyldiselenid und Di-<sup>t</sup>butyldisulfid. Triebkraft der Reaktionen ist die Möglichkeit der Bildung der stabilisierten *TriphosCobalt*<sup>I</sup>-Komplexe [*TriphosCo*(SePh)] (4) und [*TriphosCo*(S<sup>t</sup>Bu)] (5), in welchen die Spaltungsprodukte des verwendeten Reagenz als Coliganden in komplexierter Form fixiert werden. Die Universalität der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies I in Umsetzungen mit Substraten dieses Typs sollte durch ein weiteres Experiment überprüft werden. Interessante Aspekte würde die Verfügbarkeit der zu [*TriphosCo*(SePh)] (4) homologen Komplexverbindung [*TriphosCo*(SPh)] in Aussicht stellen, wären die analytischen Daten und chemischen Eigenschaften dieser Komplexe doch direkt vergleichbar.

In enger Anlehnung an die bisher eingesetzte Reaktionsführung wurde eine Lösung der *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies I mit 0.5 Äquivalenten Diphenyldisulfid umgesetzt. Die Zugabe des Reagenzes erfolgte in verdünnter Form durch Zutropfen einer Lösung von Diphenyldisulfid in THF zur reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies I. Der beobachtete Reaktionsverlauf war ganz analog zu den in Kapitel 4.1.8 und Kapitel 4.1.9 beschriebenen Umsetzungen mit Diphenyldiselenid und Di-<sup>t</sup>butyldisulfid: beim Zutropfen des Reagenzes verändert sich die rostbraune Farbe des Reaktionsgemisches nicht merklich und nach sechs Stunden ist es dunkelbraun. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels wurde als Rohprodukt ein dunkelbrauner Feststoff erhalten, aus dem mittels säulenchromatographischer Reinigung (siehe Kapitel 5.11) der monomere Komplex [*TriphosCo*(SPh)] (6) (siehe Schema 4.18) in Form eines braunen Pulvers isoliert werden konnte.





**Schema 4.18:** Darstellung von [*TriphosCo*(SPh)] (**6**).

In analysenreiner Form konnte [*TriphosCo*(SPh)] (**6**) nach Kristallisation (siehe Kapitel **5.11**) in einer Ausbeute von 43% erhalten werden, was nahe legt, dass die Rohausbeute des Produkts auch bei dieser Umsetzung mehr als 50%, bezogen auf die Stoffmenge von CoCl<sub>2</sub>, betragen haben muss. Die Bildung der Zielverbindungen in akzeptabler Ausbeute ist nicht nur für ihre eingehende analytische Untersuchung von Vorteil, sondern erlaubt in diesem Fall eine weitere Interpretation. Liegt - unter Beachtung der Substanzverluste infolge Isolierung und Kristallisation - die Ausbeute des in kristalliner Form isolierten Komplexes im Bereich von 40% bis 50%, muss in Lösungen der reaktiven *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** zu einem großen Teil ein Templat vorhanden sein, das sich verhält wie [*TriphosCo*<sup>0</sup>]. Die beobachtete Reaktivität der *TriphosCobalt*<sup>0</sup>-Spezies **I** kann als Beleg für deren Formulierung als [*TriphosCo*<sup>0</sup>] herangezogen werden.

Die Ergebnisse aus MS, HR-MS und Elementaranalyse (siehe **Tabelle 4.11** und Kapitel **5.12**) stimmen mit der Formulierung von **6** als [*TriphosCo*(SPh)](**6**) überein.

**C<sub>47</sub>H<sub>44</sub>P<sub>3</sub>SCo**

|   |  |
|---|--|
| <b>EA:</b> ber.(gef)                                  | C 71.21(71.28); H 5.59(5.59)<br>P 11.72(11.53); S 4.04(4.16) |
| <b>FAB<sup>+</sup>-MS:</b> m/z, M <sup>+</sup> (%)    | 792, C <sub>47</sub> H <sub>44</sub> P <sub>3</sub> SCo (20) |
| <b>HR-FAB<sup>+</sup>-MS:</b> M <sup>+</sup> (Δ[mmu]) | C <sub>47</sub> H <sub>44</sub> P <sub>3</sub> SCo (+1.8)    |

**Tabelle 4.11:** Charakteristische Daten von [*TriphosCo*(SPh)] (**6**).

Das UV-VIS-Spektrum einer Lösung von [*Triphos*Co(SPh)] (**6**) ist ähnlich zu den Spektren, die von den vergleichbaren Komplexen [*Triphos*Co(SePh)] (**4**) und [*Triphos*Co(S<sup>t</sup>Bu)] (**5**) erhalten werden (siehe **Tabelle 4.12**).

Damit ergibt sich insgesamt ein einheitliches Bild: im längerwelligen Bereich um  $\lambda = 1200$  nm,  $\lambda = 900$  nm und  $\lambda = 750$  nm treten schwache, breite Banden auf, die Ligandenfeldübergängen zuzuordnen sind. Alle Banden besitzen große Halbwertsbreiten im Bereich von  $1000\text{ cm}^{-1}$  bis  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Die Banden bei  $\lambda = 900$  nm und  $\lambda = 750$  nm erstrecken sich deshalb über einen großen Bereichs des sichtbaren Spektrums, womit sich die Wahrnehmung als Mischfarbe braun erklärt. Die sehr große Halbwertsbreite von  $1500\text{ cm}^{-1}$  der Absorptionsbande im Bereich von  $\lambda = 1200$  nm lässt sich durch die Beobachtung einer als Schulter erkennbaren Absorption im Bereich von  $\lambda = 1300$  nm erklären. Die Überlagerung der beiden Absorptionsbanden führt jeweils zur Vergrößerung der Halbwertsbreite jedes einzelnen Signals. Intensive Banden liegen im Wellenlängenbereich unter 400 nm: die Banden im Bereich um  $\lambda = 320$  nm und  $\lambda = 360$  nm sind Intra-Ligand-Übergängen zuzuordnen und sind infolge der in diesem Bereich üblicherweise stark ansteigenden Absorptionskurve nur als Schultern zu erkennen.

| UV-VIS ( $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]; HWB): |   |
|--|---|
| [ <i>Triphos</i> Co(SePh)] ( <b>4</b> )  | 300 (6900); 370 (4440); 770 (150);<br>1160 (320; $1500\text{ cm}^{-1}$ ); 1360 (sh)                       |
| [ <i>Triphos</i> Co(S <sup>t</sup> Bu)] ( <b>5</b> )   | 320 (6100); 360(6700); 740 (130); 920 (170);<br>1170 (380; $1600\text{ cm}^{-1}$ ); 1350 (sh)             |
| [ <i>Triphos</i> Co(SPh)] ( <b>6</b> )   | 320 (6600); 360 (4780); 650 (150); 760 (150); 900 (130);<br>1170 (300; $1800\text{ cm}^{-1}$ ); 1320 (sh) |

**Tabelle 4.12:** UV-VIS-spektroskopische Daten von **4**, **5** und **6**.

Im IR-Spektrum von [*Triphos*Co(SPh)] (**6**) sind neben den für *Triphos* bzw. *Triphos*Cobalt-Komplexe typischen Signalgruppen (siehe Kapitel 4.1.2.1, **Tabelle 4.2**) keine charakteristischen Absorptionen zu beobachten.

Die Ergebnisse aus DSC und TG mit einer pulvrigen Probe von  $[TriphosCo(SPh)]$  (6) belegen, dass die Verbindung bis zu einer Temperatur von  $250^{\circ}C$  thermisch stabil ist.

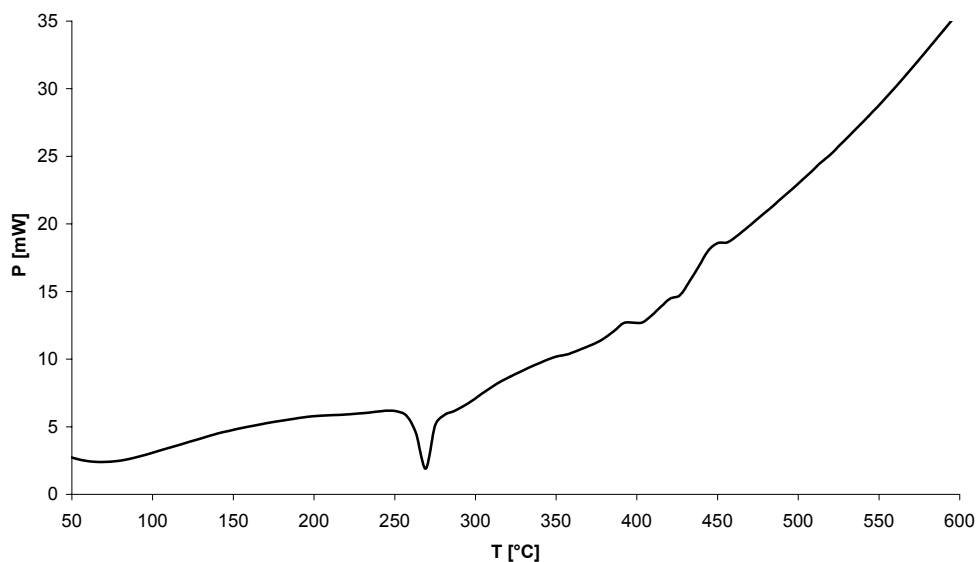


Abbildung 4.60: DSC-Kurve von  $[TriphosCo(SPh)]$  (6).

Bei einer Temperatur von  $220^{\circ}C$  beginnt ein endothermer Prozess mit einem Maximum der Wärmetönung bei  $270^{\circ}C$  (siehe **Abbildung 4.60**). Diese Temperatur ist als Schmelztemperatur zu interpretieren.

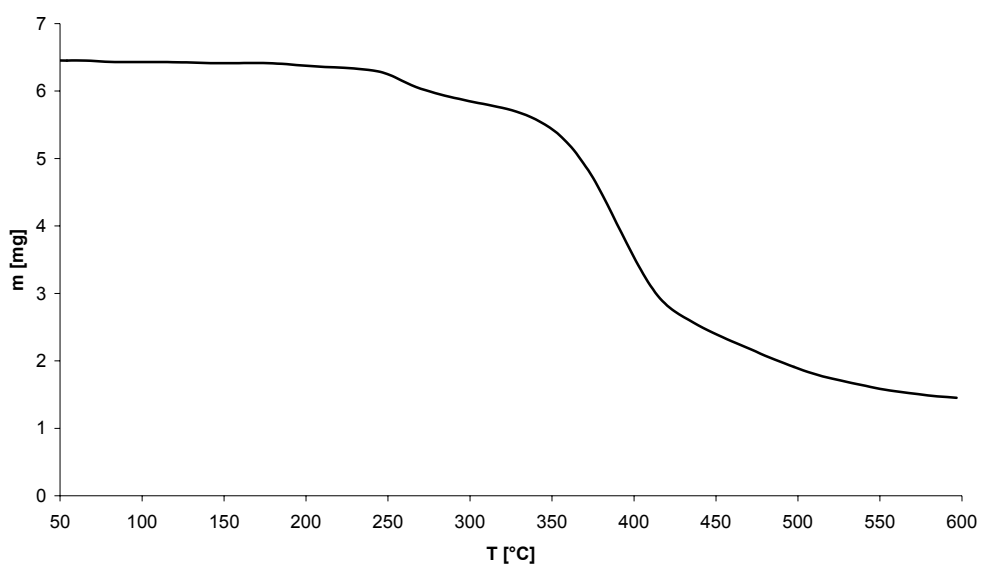


Abbildung 4.61: TG-Kurve von  $[TriphosCo(SPh)]$  (6).

Wie es bei den verwandten *TriphosCobalt*<sup>I</sup>-Komplexen festgestellt wurde, setzt mit Beginn des Schmelzvorgangs ein Massenverlust in der Probe ein, welcher auf den Verlust eines charakteristischen Fragments zurückgeführt werden kann (siehe **Tabelle 4.13**). Im Falle von [*TriphosCo(SPh)*] (**6**) beträgt der Massenverlust 10% und entspricht dem Verlust eines Phenyl-Fragments (siehe **Abbildung 4.61**). Ab einer Temperatur von 320°C beginnt ein zunehmend stärker exotherm verlaufender Prozess, welcher mit einem Massenverlust von insgesamt 80% einhergeht. Dieser Vorgang beschreibt die vollständige thermische Zersetzung der Probe bis zur Temperatur von 600°C.

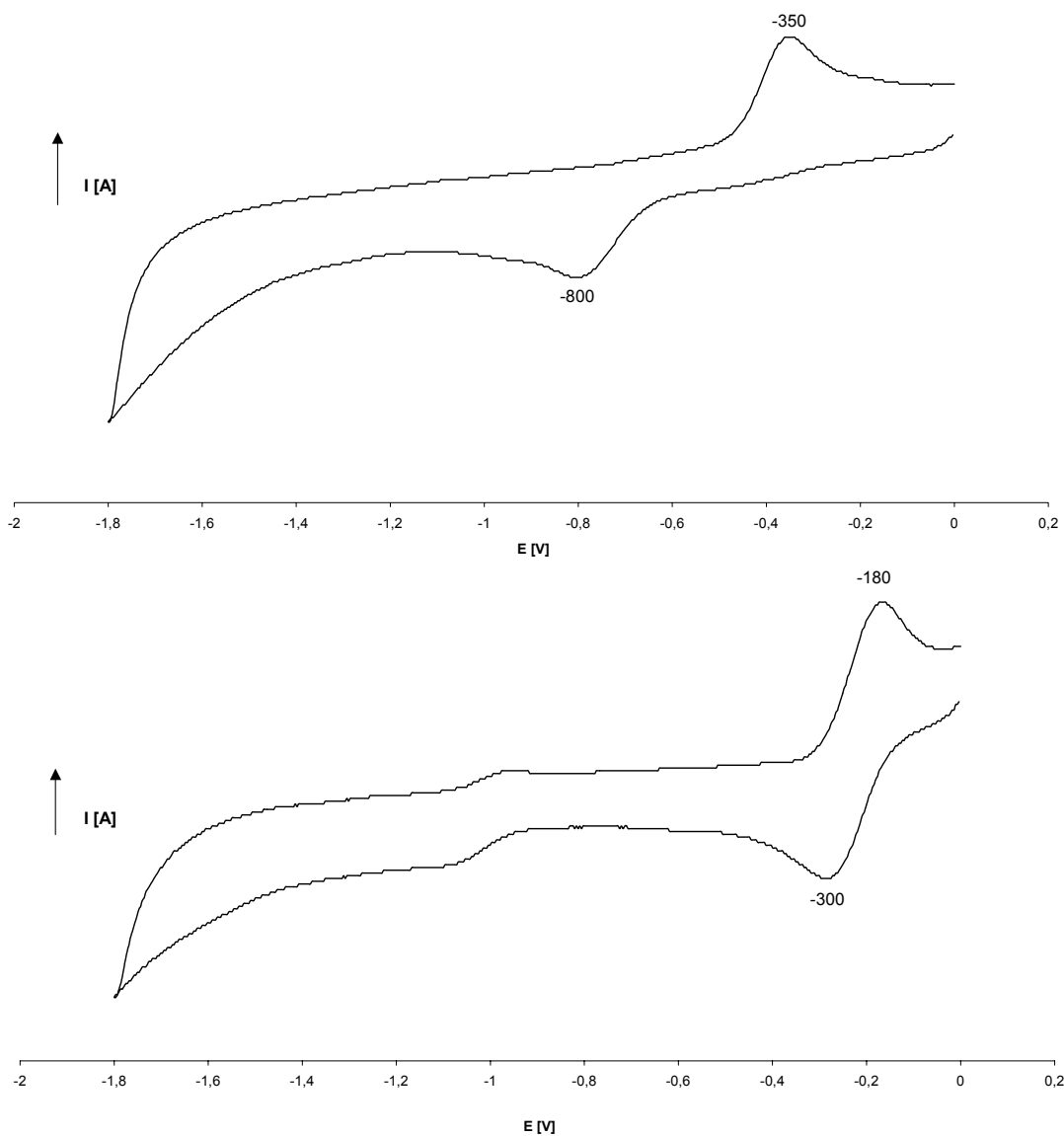
| TG/DSC   | Schmeltpunkt[°C] | charakteristische Stufe                 |
|--|------------------|---|
| [ <i>TriphosCo(SePh)</i> ] ( <b>4</b> )            | 260              | -                                       |
| [ <i>TriphosCo(S<sup>t</sup>Bu)</i> ] ( <b>5</b> ) | 240              | 7%; Abspaltung <sup>t</sup> Butylgruppe |
| [ <i>TriphosCo(SPh)</i> ] ( <b>6</b> )             | 270              | 10%; Abspaltung Phenylgruppe            |

**Tabelle 4.13:** TG- und DSC-Daten von **4**, **5** und **6**.

Bei der Untersuchung der cyclovoltammetrischen Eigenschaften von [*TriphosCo(SPh)*] (**6**) kann eine aufschlussreiche Beobachtung gemacht werden: in Abhängigkeit des bei dem Experiment verwendeten Lösungsmittels können unterschiedliche Aussagen hinsichtlich der Reversibilität der stattfindenden Prozesse getroffen werden.

Wird CH<sub>3</sub>CN als Lösungsmittel eingesetzt, erhält man ein Cyclovoltammogramm, wie es in **Abbildung 4.62** (oben) gezeigt ist. Das Cyclovoltammogramm zeigt einen irreversiblen Oxidationsprozess bei  $E^{\text{Ox}} = -350 \text{ mV}$  und einen irreversiblen Reduktionsvorgang bei  $E^{\text{Red}} = -800 \text{ mV}$ . Dieser Befund stimmt gut mit den Beobachtungen überein, die bei der cyclovoltammetrischen Untersuchung der homologen Komplexverbindung [*TriphosCo(SePh)*] (**4**) (siehe **Abbildung 4.51**) gemacht wurden. In beiden Komplexen finden elektrochemische Vorgänge in einem ähnlichen Potentialbereich statt und ihre Natur ist jeweils irreversibel. Dies stützt die Interpretation, wonach bei der Oxidation eine kationische *TriphosCobalt*<sup>II</sup>-Spezies

gebildet wird, die nicht beständig ist. Dabei bildet sich vermutlich ein Folgeprodukt, welches elektrochemisch im Bereich von  $E^{\text{Red}} = -750 \text{ mV}$  reduziert werden kann.



**Abbildung 4.62:** Cyclovoltammogramme von  $[\text{TriphosCo}(\text{SPh})]$  (**6**) im Bereich von  $E = 0 \text{ mV}$  bis  $E = -1800 \text{ mV}$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (oben) und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (unten); es zeigt sich, dass **6** im kathodischen Bereich jenseits  $E = -600 \text{ mV}$  elektrochemisch inaktiv ist, das Signal im Bereich von  $E = -250 \text{ mV}$  daher der Oxidation des Komplexes entspricht.

Verwendet man  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel erhält man ein Cyclovoltammogramm, wie es in **Abbildung 4.62** (unten) gezeigt ist. Die Oxidation von  $[\text{TriphosCo}(\text{SPh})]$  (**6**) läuft unter diesen Bedingungen reversibel bei  $E_{1/2}^{\text{Ox}} = -240$  mV ab und im negativen Potentialbereich um  $E = -750$  mV ist keine elektrochemische Aktivität festzustellen. Die Resultate decken sich mit jenen, welche für die verwandte Komplexverbindung  $[\text{TriphosCo}(\text{S}'\text{Bu})]$  (**5**) (siehe **Abbildung 4.56**) erhalten wurden. Aus Gründen der Löslichkeit wurde bei der Untersuchung von **5** ebenfalls  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verwendet und der Oxidationsprozess im Bereich um  $E = -250$  mV verlief unter diesen Bedingungen ebenfalls reversibel. Die Natur des Elektronentransferprozesses scheint demnach an das bei der Untersuchung verwendete Lösungsmittel geknüpft zu sein.

Betrachtet man vergleichend die Lage des Halbstufenpotentials der jeweiligen Oxidationsprozesse in den artgleichen Komplexen  $[\text{TriphosCo}(\text{SePh})]$  (**4**),  $[\text{TriphosCo}(\text{S}'\text{Bu})]$  (**5**) und  $[\text{TriphosCo}(\text{SPh})]$  (**6**) (siehe **Tabelle 4.14**), sind Gemeinsamkeiten hinsichtlich ihrer elektrochemischen Eigenschaften ersichtlich.

| CV  | Lösungsmittel            |              | E [mV] vs. SCE   |
|---|--------------------------|--------------|--|
| $[\text{TriphosCo}(\text{SePh})]$ ( <b>4</b> )        | $\text{CH}_3\text{CN}$   | irreversibel | $E^{\text{Ox}} = -310$<br>Folgepeak: $E^{\text{Red}} = -760$ |
| $[\text{TriphosCo}(\text{S}'\text{Bu})]$ ( <b>5</b> ) | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | reversibel   | $E_{1/2}^{\text{Ox}} = -280$                                 |
| $[\text{TriphosCo}(\text{SPh})]$ ( <b>6</b> )         | $\text{CH}_3\text{CN}$   | irreversibel | $E^{\text{Ox}} = -310$<br>Folgepeak: $E^{\text{Red}} = -760$ |
|   | $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ | reversibel   | $E_{1/2}^{\text{Ox}} = -240$                                 |

**Tabelle 4.14:** Elektrochemische Daten von **4**, **5** und **6**.

Die Lage des Halbstufenpotentials des Oxidationsprozesses wird von der Art des koordinierten Coliganden offensichtlich nur wenig beeinflusst. Gleichbedeutend damit ist, dass das Elektron in allen Fällen in einem Orbital lokalisiert ist, welches zum großen Teil Metallcharakter besitzt.

Die Wahl des beim Experiment verwendeten Lösungsmittels besitzt einen erheblichen Einfluss auf die Natur des Oxidationsprozesses: die Oxidation verläuft vollständig irreversibel, wenn das CV-Experiment in  $\text{CH}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel durchgeführt wird. Die Vergleichbarkeit irreversibler Redoxprozesse mit reversiblen Redoxprozessen ist nicht gegeben, denn die elektrochemischen Kenngrößen bei irreversiblen thermodynamischen Vorgängen können nicht genau ermittelt werden. Dennoch stimmt die Lage des Oxidationsprozesses im irreversiblen Fall relativ gut mit dem unter reversiblen Bedingungen ermittelten Halbstufenpotential überein und gibt den Trend wieder, dass die Oxidation des Komplexes in  $\text{CH}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel etwas früher stattfindet, d. h. in kathodische Richtung verschoben ist. Dies entspricht der größeren Bereitschaft zur Abgabe eines Elektrons bzw. der Wirkungsweise eines stärkeren Reduktionsmittels und spricht dafür, dass sich  $\text{CH}_3\text{CN}$  - in Anbetracht seiner koordinierenden Eigenschaften - schon vor dem Oxidationsvorgang in der Koordinationssphäre des Cobaltatoms befindet.

In Kombination mit den zuvor beschriebenen Ergebnissen ist die folgende Interpretation schlüssig belegt: der Redoxprozess im Bereich um  $E = -250 \text{ mV}$  verläuft reversibel, solange  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel verwendet wird; die dabei gebildete kationische *TriphosCobalt<sup>II</sup>*-Spezies ist beständig und die zugehörige Reduktionswelle kann beobachtet werden.

Kommt  $\text{CH}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel zum Einsatz, ist der betrachtete Oxidationsprozess vollständig irreversibel. Die kationische *TriphosCobalt<sup>II</sup>*-Spezies bildet ein Folgeprodukt, weshalb der zugehörige Reduktionsvorgang nicht beobachtet werden kann. Das dabei entstandene Folgeprodukt ist im Zeitrahmen des Experiments stabil und elektrochemisch aktiv. Diese Argumentation stützt das Auftreten eines neuen Reduktionsprozesses im Bereich um  $E = -750 \text{ mV}$ , welcher auf das bei der Oxidation gebildete Folgeprodukt zurückzuführen ist (ECE-Mechanismus).

Das Cobaltatom in [*TriphosCo(SPh)*] (**6**) liegt, wie im Falle der isoelektronischen Komplexverbindungen [*TriphosCo(S<sup>t</sup>Bu)*] (**5**) und [*TriphosCo(SePh)*] (**4**) in der Oxidationsstufe +I vor. Die Bestätigung der paramagnetischen Eigenschaften von [*TriphosCo(SPh)*] (**6**) erfolgt durch die Bestimmung des magnetischen Moments mittels der *Methode nach Evans* <sup>[85]</sup> (siehe Kapitel **5.1**). Der experimentell für

[*TriphosCo(SPh)*] (**6**) bestimmte Wert des magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}} = 3.31 \mu_{\text{B}}$  stimmt gut mit den Resultaten überein, welche für die vergleichbaren *TriphosCobalt*<sup>I</sup>-Komplexe **4** und **5** erhalten wurden (siehe **Tabelle 4.15**).

| Magnetismus  | $\mu_{\text{eff}} [\mu_{\text{B}}]$ | $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n \cdot (n+2)}$ | Bahnmoment erwartet? |
|--|-------------------------------------|---|----------------------|
| [ <i>TriphosCo(SePh)</i> ] ( <b>4</b> )            | 3.17                                | 2.83                                      | ja                   |
| [ <i>TriphosCo(S<sup>t</sup>Bu)</i> ] ( <b>5</b> ) | 3.12                                | 2.83                                      | ja                   |
| [ <i>TriphosCo(SPh)</i> ] ( <b>6</b> )             | 3.31                                | 2.83                                      | ja                   |

**Tabelle 4.15:** Magnetische Kenngrößen von **4**, **5** und **6**.

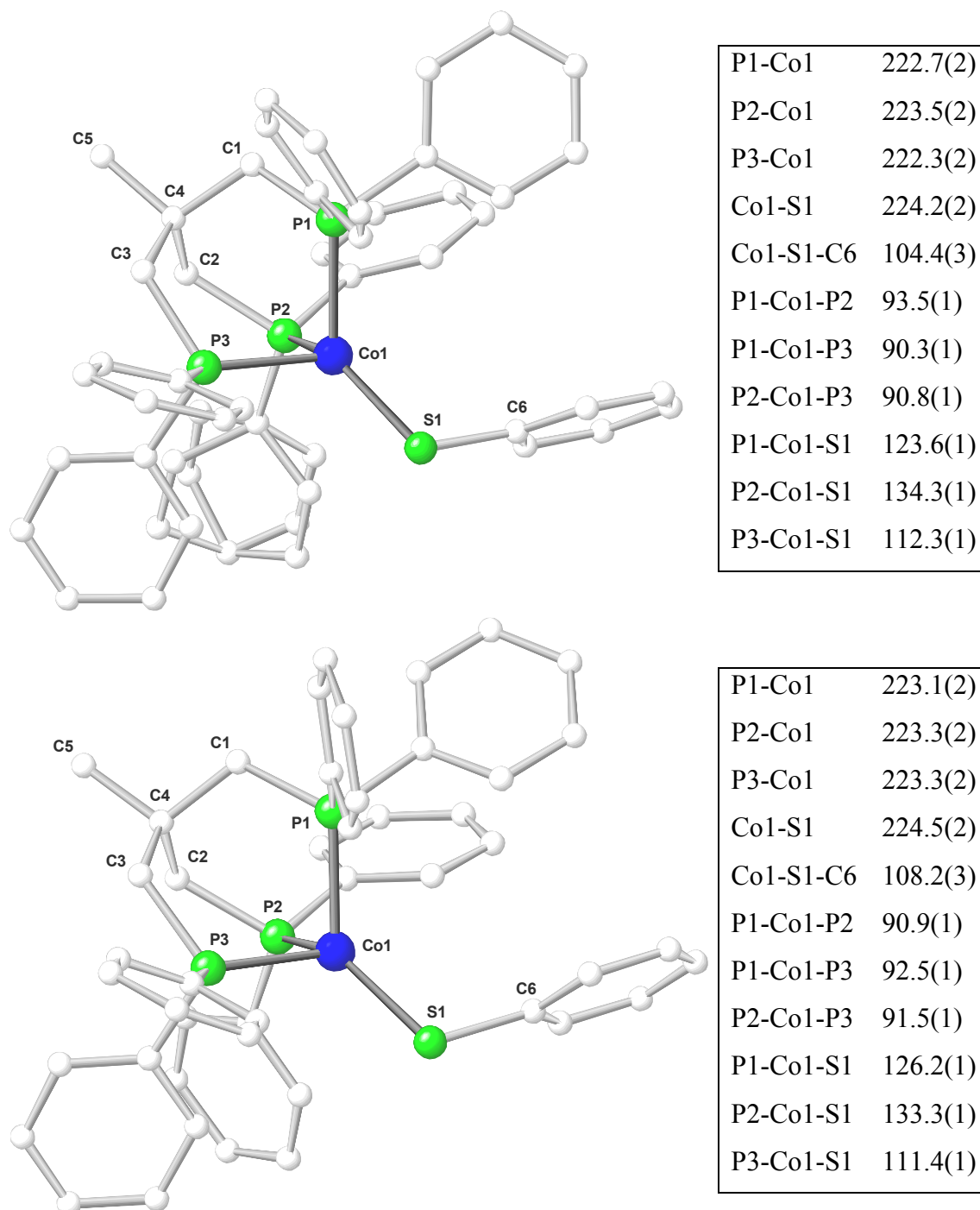
In Anbetracht der möglichen Spin-Bahnkopplung ist in allen Komplexen ein effektives magnetisches Moment oberhalb des „spin-only“-Werts von  $\mu_{\text{eff}} = 2.83 \mu_{\text{B}}$  zu erwarten. Die magnetischen Momente der *TriphosCobalt*<sup>I</sup>-Komplexe **4**, **5** und **6** im Bereich von  $\mu_{\text{eff}} = 3.12 \mu_{\text{B}}$  bis  $\mu_{\text{eff}} = 3.31 \mu_{\text{B}}$  weichen nur wenig von den magnetischen Momenten ab, die für die isostrukturellen Komplexe [*TriphosCoX*] ( $X = \text{Cl, Br, I, NCO}$ ;  $\mu_{\text{eff}} = 2.96 - 3.05 \mu_{\text{B}}$ )<sup>[14d]</sup> erhalten wurden. Dies spiegelt die Qualität der erhaltenen Ergebnisse wider und bestätigt, dass das magnetische Moment von Komplexen des Typs [*TriphosCoX*] infolge eines zusätzlichen Bahnmoments und Spin-Bahn-Kopplung vergrößert wird. Die Resultate zeigen darüber hinaus, dass kein deutlicher Einfluss des an das Metall gebundenen Coliganden vorhanden ist. Demnach muss sich das Elektron in einem Orbital befinden, welches zum großen Teil Metallcharakter besitzt.

Die chemischen Eigenschaften von **6** bestätigen in allen relevanten Punkten die Formulierung von **6** als [*TriphosCo(SPh)*] (**6**). Die eindeutige Beschreibung der Verbindung ist nach der Bestimmung der Struktur im Festkörper möglich.

Das Übersichten einer konzentrierten Lösung der Substanz in DME mit Et<sub>2</sub>O erwies sich erneut als geeignete Kristallisationsmethode, um zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle zu erhalten. Innerhalb 96 Stunden bildeten sich glänzende, braune Kristalle von [*TriphosCo(SPh)*] (**6**) der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$ , in deren Zelle zwei symmetrisch unabhängige Komplexmoleküle enthalten sind.



In **Abbildung 4.63** sind die Ansichten der beiden unabhängigen Komplexmoleküle in der Zelle von  $[\text{TriphosCo}(\text{SPh})]$  (**6**) einander gegenübergestellt, welche die pseudotetraedrische Koordinationsgeometrie der Cobaltatome verdeutlichen.



**Abbildung 4.63:** Ansichten der symmetrisch unabhängigen Komplexmoleküle von  $[\text{TriphosCo}(\text{SPh})]$  (**6**) im Festkörper mit Angabe ausgewählter Bindungslängen [pm] und –winkel [°]. Ein Phenylring an P2 ist auf zwei Positionen fehlgeordnet. Die in Klammer aufgeführten Fehler beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimale. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

Auffallend ist die unerwartet starke Abweichung der Bindungswinkel Co1-S1-C6: in einem Komplexmolekül beträgt er  $104.4^\circ$ , im zweiten Komplexmolekül bestimmt man diesen Winkel zu  $108.2^\circ$ . Die anderen skalaren Größen in den symmetrisch unabhängigen Komplexmolekülen sind sehr ähnlich (siehe Tabellen in **Abbildung 4.63**) und liegen in den für diese Bindungen üblichen Bereichen. Die Bindungswinkel P-Co-P sind in beiden Komplexmolekülen infolge der fixierenden Funktion des Neopentanrückgrats kleiner und die Winkel P-Co-S sind größer als der ideale Tetraederwinkel. Insbesondere die Winkel P1-Co-S1 und P2-Co1-S1 sind vergleichsweise deutlich gegenüber dem Tetraederwinkel aufgeweitet, was sich in Anbetracht der Orientierung des Phenylsubstituenten am Schwefelatom erklärt (siehe **Abbildung 4.63** und **Abbildung 4.64**). Die Lage des Phenylsubstituenten in Richtung der Arylsubstituenten an P2 und P3 bedingt eine Wechselwirkung des Phenylsubstituenten am Schwefelatom mit den Phenylringen an P2 und P3. Diese Wechselwirkung führt zur Verkleinerung des Winkels P1-Co1-S1 und zur Vergrößerung der Winkel P2-Co1-S1 und P3-Co1-S1. Die Möglichkeit der Unterscheidung zweier Arten von Phosphoratomen infolge der Wechselwirkung der an diesen Phosphoratomen gebundenen Phenylsubstituenten mit dem Coliganden, war schon in den isostrukturellen Komplexen **4** und **5** gegeben. Die hierfür relevanten Bindungswinkel P-Co-X (X = Se, S) sind in **Tabelle 4.16** angeführt.

Die Co-S-Bindungslängen in den Komplexen [*Triphos*Co(SPh)] (**6**) und [*Triphos*Co(S<sup>t</sup>Bu)] (**5**) sind nahezu identisch. Sie liegen im Bereich der Werte, die in anderen literaturbekannten Metallkomplexen bestimmt wurden, in welchen über Einfachbindungen am Metall gebundene schwefelhaltige Liganden enthalten sind. Abhängig vom Metall sind Bindungslängen im Bereich von 220 pm bis 250 pm bekannt<sup>[43]</sup>, was mit der Formulierung einer Einfachbindung zwischen Cobalt und Schwefel in **5** und **6** konform ist.

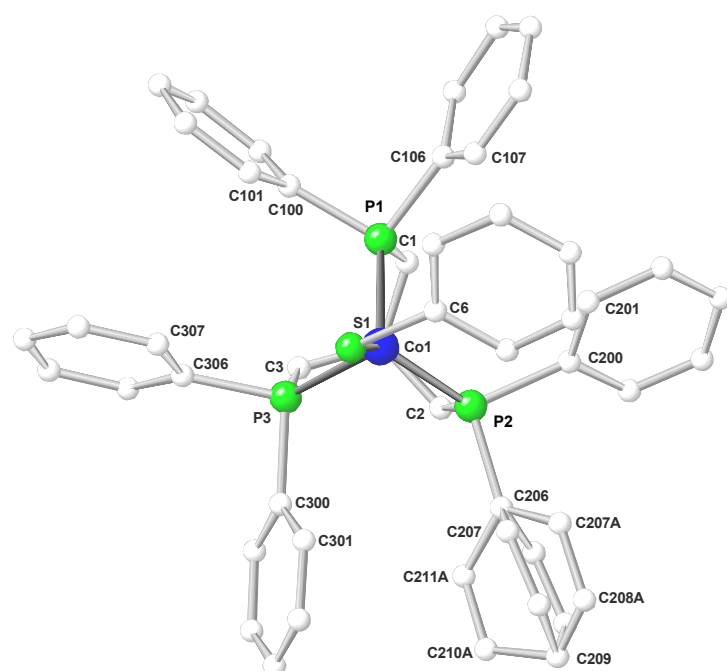
Der Vergleich der Co-S-Bindungslänge in den monomeren Komplexen **5** und **6** mit der Länge der Co-S-Bindung in der dinuklearen Komplexverbindung [*Triphos*CoSCo*Triphos*] (**3**) (siehe **Tabelle 4.16**) macht den Effekt deutlich, der sich aus dem erheblichen Mehrfachbindungscharakter der Bindung zwischen Cobalt und Schwefel in [*Triphos*CoSCo*Triphos*] (**3**) ergibt. Die deutliche Verringerung der

Bindungslänge um 20 pm kann mit der Formulierung einer Dreifachbindung vereinbart werden.

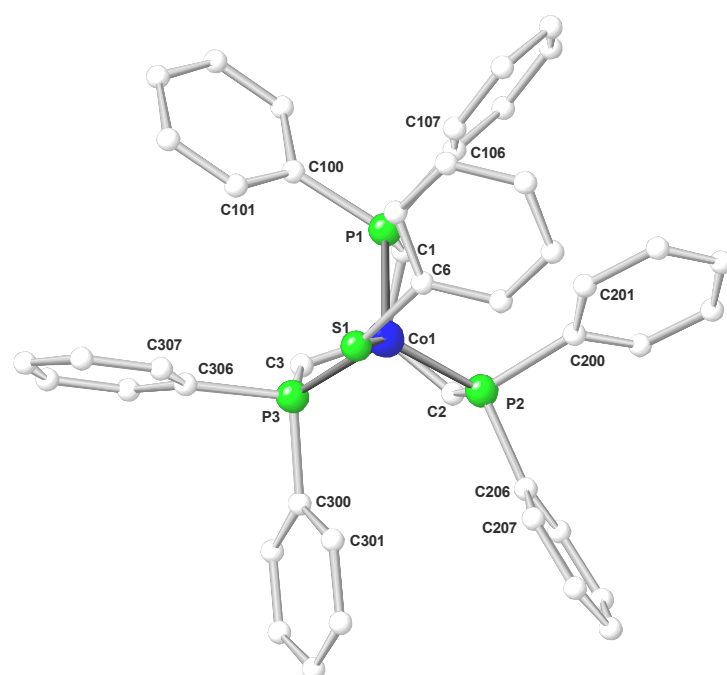
| Strukturdaten                                 | $d_{\text{Co-X}}$ (X = S, Se) [pm] | P-Co-X [°]              |
|---|------------------------------------|-------------------------|
| [ <i>Triphos</i> Co(SePh)] (4)                | 236.2                              | 112.3<br>130.5<br>128.1 |
| [ <i>Triphos</i> CoSeCo <i>Triphos</i> ] (4A) | 216.3                              | 123.5<br>123.5<br>123.5 |
| [ <i>Triphos</i> CoSCo <i>Triphos</i> ] (3)   | 205.5                              | 124.1<br>124.1<br>124.1 |
| [ <i>Triphos</i> Co(S <sup>t</sup> Bu)] (5)   | 223.2                              | 107.2<br>127.8<br>133.6 |
| [ <i>Triphos</i> Co(SPh)] (6)                 | 224.2                              | 111.4<br>126.2<br>133.3 |

**Tabelle 4.16:** Ausgewählte Bindungslängen und –winkel in 3, 4, 4A, 5 und 6.

Im Laufe der Verfeinerung der Struktur von [*Triphos*Co(SPh)] (6) treten in einem der beiden symmetrisch unabhängigen Komplexmoleküle für einige Kohlenstoffatome eines der an P2 gebundenen Phenylringe hohe Temperaturfaktoren auf, welche zu einem Fehlordnungmodell führen (siehe **Abbildung 4.64** oben). Die Fehlordnung des Arylrings an P2 ist in der Standardansicht von [*Triphos*Co(SPh)] (6) in Form der Projektion auf die Ebene der Phosphoratome deutlich zu erkennen.



|                               |       |
|-------------------------------|-------|
| H <sub>z</sub> -P1-C100-C101  | -6.7  |
| H <sub>z</sub> -P1-C106-C107  | 18.9  |
| H <sub>z</sub> -P2-C200-C201  | -42.3 |
| H <sub>z</sub> -P2-C206-C207  | 0.6   |
| H <sub>z</sub> -P2-C206-C207A | -50.2 |
| H <sub>z</sub> -P3-C300-C301  | -20.4 |
| H <sub>z</sub> -P3-C306-C307  | 20.8  |
| C4-C1-P1-Co1                  | 31.2  |
| C4-C2-P2-Co1                  | 23.3  |
| C4-C3-P3-Co1                  | 23.0  |
| P1-Co1-S1-C6                  | -76.9 |
| P2-Co1-S1-C6                  | 61.8  |
| P3-Co1-S1-C6                  | 176.8 |



|                              |        |
|------------------------------|--------|
| H <sub>z</sub> -P1-C100-C101 | 37.2   |
| H <sub>z</sub> -P1-C106-C107 | 10.8   |
| H <sub>z</sub> -P2-C200-C201 | 29.5   |
| H <sub>z</sub> -P2-C206-C207 | -4.2   |
| H <sub>z</sub> -P3-C300-C301 | 24.4   |
| H <sub>z</sub> -P3-C306-C307 | -10.0  |
| C4-C1-P1-Co1                 | 21.8   |
| C4-C2-P2-Co1                 | 20.3   |
| C4-C3-P3-Co1                 | 24.9   |
| P1-Co1-S1-C6                 | -58.7  |
| P2-Co1-S1-C6                 | 77.0   |
| P3-Co1-S1-C6                 | -168.9 |

**Abbildung 4.64:** Standardansichten der symmetrisch unabhängigen Moleküle in  $[TriphosCo(SPh)]$  (6) als Projektion auf die Ebene P1-P2-P3 mit Angabe der Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe und der Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats. Ein Phenylring an P2 ist auf zwei Positionen fehlgeordnet. H<sub>z</sub> bezeichnet einen Vektor, der jeweils an den Phosphoratomen fixiert ist und senkrecht auf der Ebene P1-P2-P3 in Richtung des Betrachters zeigt. Die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit wegen nicht gezeigt.

Die Fehlordnung kann darauf zurückgeführt werden, dass die Position des Arylrings im Festkörper in einigen Fällen durch die Atome C206, C207, C208, C209, C210 und C211 richtig wiedergegeben wird. Dieser Phenylring ist mit einem Torsionswinkel Hz-P2-C206-C207 von  $0.6^\circ$  praktisch senkrecht bezüglich der Ebene der Phosphoratome orientiert. In anderen Fällen nehmen die Kohlenstoffatome die durch C206, C207A, C208A, C209, C210A und C211A symbolisierten Positionen ein. Die Ebene dieses Phenylrings ist mit einem Torsionswinkel Hz-P2-C206-C207A von  $-50.2^\circ$  gegenüber der Ebene der Phosphoratome deutlich verkippt. Die besten Übereinstimmungsfaktoren ergeben sich bei Annahme eines Fehlordnungsmodells, in welchem die fehlgeordneten Positionen zu jeweils 50% mit Kohlenstoffatomen besetzt sind.

Die Stellung des Phenylsubstituenten am Schwefelatom in den unabhängigen Komplexmolekülen wird durch die Betrachtung der Torsionswinkel P-Co-S-C6 vergleichbar. Dabei können keine deutlichen Unterschiede ausgemacht werden, denn die Position des Phenylsubstituenten in beiden unabhängigen Molekülen entspricht in beiden Fällen der Erwartung, wonach der Substituent eine gestaffelte Konformation bezüglich der  $C_3$ -symmetrischen *Triphos*Cobalt-Einheit einnimmt und die Winkel P-Co-S-C6 im Bereich von  $60^\circ$  bzw.  $180^\circ$  liegen (siehe Tabellen in **Abbildung 4.64**).

Bei Betrachtung der Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats kann nur ein geringer Unterschied zwischen den symmetrisch unabhängigen Komplexmolekülen festgestellt werden: der Torsionswinkel C4-C1-P1-Co1 ist mit  $31.2^\circ$  etwas größer als die Torsionswinkel C4-C2-P2-Co1 und C4-C3-P3-Co1 mit  $23.3^\circ$  und  $23.0^\circ$  (siehe Tabellen in **Abbildung 4.64**); eine Ursache dieser Abweichung liegt nicht unmittelbar nahe.

Insgesamt sind zwischen den symmetrisch unabhängigen Komplexmolekülen in der Zelle von [*Triphos*Co(SPh)] (**6**) - abgesehen vom Auftreten des fehlgeordneten Phenylrings - nur sehr geringe Unterschiede vorhanden, die das Auftreten zweier unabhängiger Formen des Komplexmoleküls im Festkörper erklären. Eine signifikante Verschiedenheit ist nur auszumachen, wenn das Verhältnis der beiden unabhängigen Moleküle zueinander betrachtet wird. In den Ansichten in **Abbildung 4.64** ist die Torsion des Neopentan-Rückgrats in bezug auf die *Triphos*Cobalt-Einheit zu erkennen. Diese standardmäßig einer Rechtsschraube entsprechende Torsion erhält man für

jeweils eins der in der Zelle enthaltenen Komplexmoleküle nur, nachdem die Chiralität der Raumgruppe invertiert wurde. Das bedeutet, dass im Festkörper von  $[\text{TriphosCo(SPh)}]$  (6) in regelmäßiger Abfolge Komplexmoleküle angeordnet sind, deren Verdrillung des Rückgrats einmal einer Linksschraube und einmal einer Rechtsschraube entspricht.

Die positiven Ergebnisse hinsichtlich der Bildung isolierbarer  $\text{TriphosCobalt}^{\text{I}}$ -Komplexe bei der reduktiven Spaltung von Diphenyldiselenid, Di-<sup>t</sup>butyldisulfid und Diphenyldisulfid machen die synthetische Universalität der reaktiven  $\text{TriphosCobalt}^{\text{0}}$ -Spezies **I** deutlich. Die analytischen Ergebnisse belegen, dass die in einheitlicher Weise gebildeten Komplexe  $[\text{TriphosCo(SePh)}]$  (4),  $[\text{TriphosCo(S}^t\text{Bu)}]$  (5) und  $[\text{TriphosCo(SPh)}]$  (6) das Spaltungsprodukt des Substrats in komplexierter Form enthalten. Diese Komplexe stellen die ersten systematisch zugänglichen  $\text{TriphosCobalt}^{\text{I}}$ -Komplexe dar, an deren Metall ein Ligand über ein Atom der Chalkogengruppe koordiniert ist.

Aus dem Ergebnis, dass die Isolierung dieser Komplexe in analysenreiner Form in Ausbeuten von mehr als 50% möglich ist, kann gefolgert werden, dass die reduktive Aktivierung von  $\text{CoCl}_2$  mit  $\text{KC}_8$  zum großen Teil zu einer Spezies führt, die als  $[\text{TriphosCo}^{\text{0}}]$  formuliert werden kann. Die paramagnetischen Eigenschaften und die beobachtete Reaktivität der  $\text{TriphosCobalt}^{\text{0}}$ -Spezies **I** sind vereinbar mit der Formulierung einer Spezies des Typs  $[\text{TriphosCo}^{\text{0}}]$ .

Die Bildung isolierbarer  $\text{TriphosCobalt}^{\text{0}}$ -Komplexe nach Stabilisierungsversuchen mit einer Reihe von Substraten konnte nicht nachgewiesen werden (siehe Kapitel 4.1.1); die NMR-spektroskopische Charakterisierung der  $\text{TriphosCobalt}^{\text{0}}$ -Spezies **I** in Lösung war aufgrund der paramagnetischen Eigenschaften ausgeschlossen. Damit konnten keine direkten Nachweise - weder struktureller noch analytischer Art - erbracht werden, die Aussagen betreffend die Zusammensetzung der  $\text{TriphosCobalt}^{\text{0}}$ -Spezies **I** erlauben.

Diese Unzulänglichkeit war Anlass zu untersuchen, ob die Übertragung des Aktivierungsschritts, d. h. die Reduktion von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  mit  $\text{KC}_8$  auf ein anderes Übergangsmetall möglich ist. Dem Cobalt direkt benachbart ist Nickel und die Bildung einer potentiellen  $\text{TriphosNickel}^{\text{0}}$ -Spezies ist denkbar, denn die  $d^{10}$ -Elektronenkonfiguration des Nickels verspricht eine relative Stabilität. Zudem

---

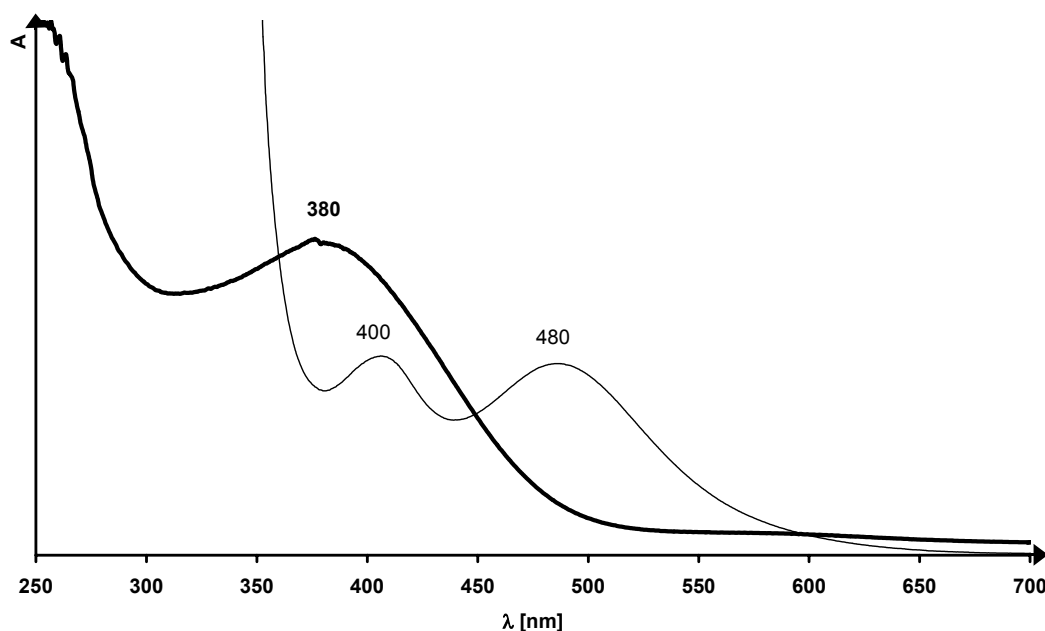
besäße eine hypothetische *TriphosNickel*<sup>0</sup>-Spezies diamagnetische Eigenschaften und würde die Untersuchung mittels NMR-spektroskopischer Methoden erlauben, wodurch Rückschlüsse auf deren Zusammensetzung gezogen werden könnten.

Die mutmaßliche Stabilität der d<sup>10</sup>-Elektronenkonfiguration machte darüber hinaus Mut zu überprüfen, ob es möglich ist, die hypothetische *TriphosNickel*<sup>0</sup>-Spezies mit geeigneten Liganden in isolier- und charakterisierbare *TriphosNickel*<sup>0</sup>-Komplexe zu überführen. Auf diese Weise wäre eventuell ein zweifelsfreier Beleg für die Erzeugung einer *TriphosMetall*<sup>0</sup>-Spezies durch reduktive Aktivierung einer *TriphosMetall*<sup>II</sup>-Vorstufe erhältlich.





Bei dem gelben Feststoff handelt es sich wahrscheinlich um  $[\text{TriphosNiBr}]$ , welches in einem ersten Reduktionsschritt aus  $[\text{TriphosNiBr}_2]$  gebildet wird. In den UV-VIS-Spektren können dieser Verbindung aber keine Banden zugeordnet werden, da  $[\text{TriphosNiBr}]$  offenbar in THF sehr schlecht löslich ist. Die Bildung einer Zwischenstufe, die das Metall in der Oxidationsstufe +I enthält, ist aufgrund der Existenz der bekannten Halogenidkomplexe  $[\text{TriphosNiX}]$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) plausibel.<sup>[14a]</sup> Das bei der reduktiven Aktivierung von  $[\text{TriphosCoCl}_2]$  in Kapitel 4.1 intermediär gebildete  $[\text{TriphosCoCl}]$  steht hierzu in Analogie; es kann jedoch aufgrund der besseren Löslichkeit durch die Anwesenheit charakteristischer Banden im UV-VIS-Spektrum (siehe Kapitel 4.1; **Abbildung 4.1**) nachgewiesen werden.



**Abbildung 4.65:** UV-VIS-Spektren von  $\text{TriphosNiBr}_2$  (dünne Spur) und der reaktiven Spezies  $[\text{TriphosNi}^0] \text{ II}$  (dicke Spur).

Innerhalb von 60 Minuten im Ultraschallbad reagiert das als Zwischenprodukt gebildete  $[\text{TriphosNiBr}]$  in einem weiteren Reduktionsschritt mit dem zweiten Äquivalent des eingesetzten  $\text{KC}_8$  und man erhält eine intensiv gelbbraun gefärbte Lösung.

Das UV-VIS-Spektrum einer verdünnten Probe dieser Lösung zeigt eine charakteristische, starke Absorption bei  $\lambda = 380 \text{ nm}$  mit einer Halbwertsbreite von  $1800 \text{ cm}^{-1}$  (dicke Spur in **Abbildung 4.65**). Im Bereich um  $\lambda = 240 \text{ nm}$  ist die Bande eines intensiven Intra-Ligand-Übergangs zu erkennen. Die Veränderung des UV/VIS-

Spektrums deutet auf die vollständige Bildung eines einheitlichen Reaktionsprodukts bei der Reduktion des intermediär gebildeten  $[\text{TriphosNiBr}]$  hin. Es liegt nahe, dass es sich dabei um eine in Lösungen von THF stabile  $\text{TriphosNickel}^0$ -Spezies **II** handelt.

Die Stabilität von  $\text{TriphosNickel}$ -Komplexen mit Nickel in der formalen Oxidationsstufe 0 ist in einigen Beispielen beschrieben<sup>[58]</sup> und in wenigen Fällen durch strukturelle Daten belegt.<sup>[59]</sup> Als einzige Beispiele hierfür sind die Komplexe  $[\text{TriphosNi}(\text{C}_2\text{F}_4)]$ <sup>[59a]</sup>,  $[\text{TriphosNi}(\text{SO}_2)]$ <sup>[59b]</sup> und  $[\text{TriphosNi}(\text{CS}_2)]$ <sup>[59c]</sup> aufzuführen. Die Existenz der  $\text{TriphosCobalt}^0$ -Spezies **I** ist nach Kapitel 4.1 und aufgrund der beobachteten Reaktivität dieses Templats (siehe Kapitel 4.1.2 bis Kapitel 4.1.10) als gesichert anzusehen und stützt die Formulierung von **II** als  $[\text{TriphosNi}^0]$  zusätzlich ab. Die vierte Koordinationsstelle in Spezies des Typs **I** und **II** könnte beispielsweise durch ein Lösungsmittelmolekül THF belegt sein, was der Formulierung  $[\text{TriphosM}^0(\text{THF})]$  (**I**: M = Co; **II**: M = Ni) entspricht. Die Reaktivität dieser niedervalenten  $\text{TriphosMetall}$ -Template in Umsetzungen mit verschiedensten Substraten stützt diese Formulierung (siehe Kapitel 4.1.2 bis Kapitel 4.1.10 und Kapitel 4.2.10 bis Kapitel 4.2.12). Der labil gebundene THF-Ligand könnte durch andere Zwei-Elektronen-Donoren L ausgetauscht werden, was die Bildung von Komplexen des Typs  $[\text{TriphosNi}(\text{L})]$  erklären würde (siehe Kapitel 4.2.5 bis 4.2.9).

Die angenommene, leichte Substituierbarkeit des THF-Liganden fände ihre Parallele in der lange bekannten und vielfach präparativ genutzten Labilität der Metall-THF-Bindung in Verbindungen wie  $[(\text{CO})_5\text{Cr}(\text{THF})]$  oder  $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}(\text{THF})]$ .<sup>[2,60]</sup> Diese nach dem HSAB-Prinzip weichen Säuren binden die vergleichsweise harte Base THF nur schlecht. Entsprechend wäre die Bindung von THF an die weiche Säure  $[\text{TriphosNi}^0]$  **II** auch nur sehr schwach und die Austauschbarkeit gegen andere Liganden könnte beobachtet werden.

Versuche, aus denen nach **Schema 4.19** erhältlichen Lösungen der  $\text{TriphosNickel}^0$ -Spezies **II** - ohne Verwendung weiterer Zusätze - stabile, charakterisierbare Reaktionsprodukte zu isolieren, sind zahlreich durchgeführt worden (siehe Kapitel 4.2.4). Dabei wurden die Reaktionsbedingungen bei der Reduktion von  $[\text{TriphosNi}^{\text{II}}\text{Br}_2]$  variiert, wobei insbesondere der Einfluss des Lösungsmittels untersucht wurde.

#### 4.2.1 NMR-spektroskopische Untersuchung der reaktiven *TriphosNickel*<sup>0</sup>-Spezies II

Wertvolle Hinweise über die Zusammensetzung der unbekanntes Spezies in Lösungen der reaktiven *TriphosNickel*<sup>0</sup>-Spezies II konnten durch NMR-spektroskopische Untersuchungen gewonnen werden.

Analog zur Erzeugung der reaktiven *TriphosNickel*<sup>0</sup>-Spezies II wurde die Reduktion von [*TriphosNiBr*<sub>2</sub>] mit KC<sub>8</sub> in d<sub>8</sub>-THF durchgeführt. Das verwendete Volumen von 1 ml d<sub>8</sub>-THF gestattete den Einsatz von lediglich 0.05 mmol (15 mg) [(DME)NiBr<sub>2</sub>] und erforderte die genaue Einwaage sehr kleiner Mengen des Reduktionsmittels KC<sub>8</sub> (0.11 mmol; 15 mg). In Anbetracht der Instabilität von KC<sub>8</sub> gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff ist die Bereitung dieses Syntheseansatzes nur in der Glove-Box realisierbar. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten im Ultraschallbad belassen, wobei der identische Ablauf wie bei der in THF durchgeführten Reaktion beobachtet werden kann: zuerst bildet sich eine beige Suspension und anschließend eine intensiv gelbbraun gefärbte Lösung. Die gelbbraune Lösung wird zur Durchführung von NMR-spektroskopischen Untersuchungen herangezogen.

Es ist möglich, die erhaltene Lösung mittels <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischer Experimente zu untersuchen, was die Bildung einer diamagnetischen Spezies belegt. Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigt vier prominente Signale in einem Verschiebungsbereich zwischen  $\delta = 3.3$  und  $\delta = 28.2$  (siehe **Abbildung 4.66**).

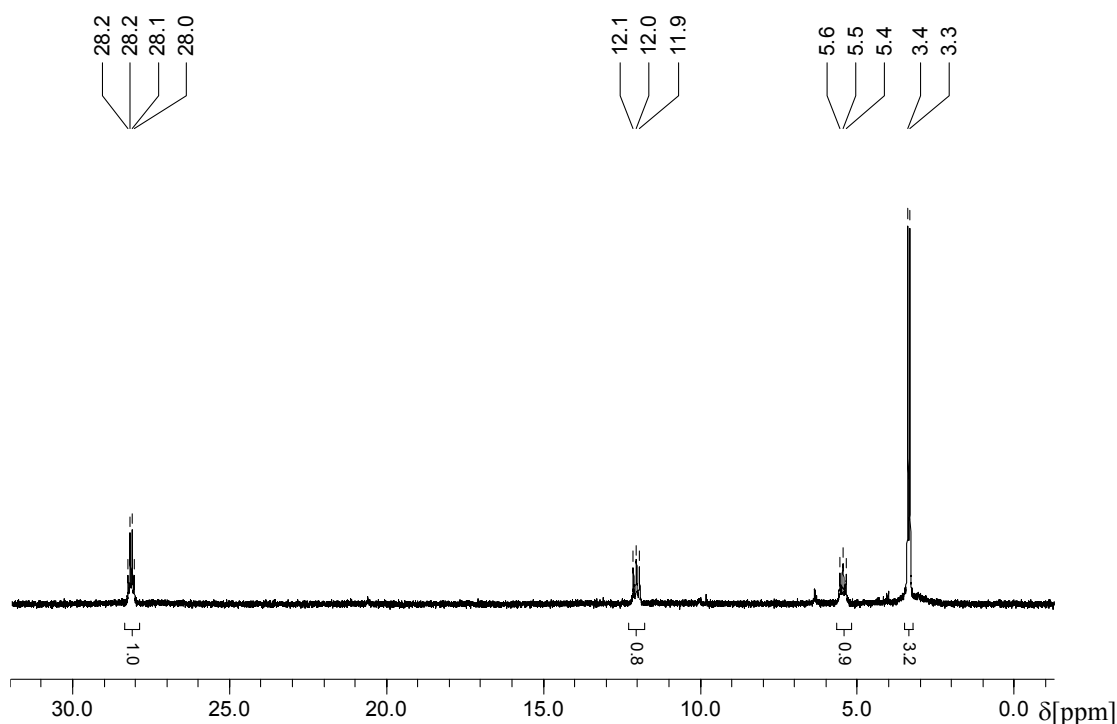


Abbildung 4.66:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der reaktiven *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies II.

Infolge der Koordination an das Metall erfahren die Phosphoratome von *Triphos* eine Tieffeldverschiebung (Vgl. freier *Triphos*:  $\delta_{\text{P}} = -25.9$ ). Das Ausbleiben von Signalen in einem Bereich, in dem üblicherweise Signale nicht-koordinierter Diphenylphosphan-Einheiten auftreten, weist darauf hin, dass *Triphos* in der fraglichen Verbindung mit allen Diphenylphosphan-Einheiten an ein Metall koordiniert ist.

Die Signale im Bereich kleiner positiver  $\delta$ -Werte zwischen  $\delta = 3.3$  und  $\delta = 28.2$  entsprechen in ihrem Verschiebungsbereich den Signalen, welche den Phosphoratomen von *Triphos*, der über alle Diphenylphosphan-Einheiten an ein elektronenreiches  $d^{10}$ -Nickel-Atom gebunden ist, zugeordnet werden (siehe Kapitel 4.2.5 bis Kapitel 4.2.9). Ob es sich dabei um ein Dublett mit einer ungewöhnlich großen Kopplungskonstante oder um zwei voneinander getrennte Signale handelt, kann zu diesem Zeitpunkt nicht geklärt werden. Die für beide Signale betragsmäßig gleich großen Kopplungskonstanten könnten vermuten lassen, dass die Signale zu einem Paar stark koppelnder  $^{31}\text{P}$ -Kerne gehören. Ihre Kopplungskonstante wäre dann aber mit etwa 550 Hz ungewöhnlich groß. Ihr Betrag ließe sich allenfalls mit einer trans-Stellung der beiden Phosphorkerne

deuten, welche bekanntermaßen zur Beobachtung außerordentlich großer Kopplungskonstanten führt. <sup>[61]</sup>

Insgesamt treten vier prominente Signalgruppen auf, deren Zuordnung ohne weitere Untersuchungen nicht eindeutig möglich ist: ein Dublett bei  $\delta = 3.3$  ( $J_{PP} = 15$  Hz) zu dem der Kopplungskonstanten nach das Quartett bei  $\delta = 28.2$  ( $J_{PP} = 15$  Hz) gehört. Die verbleibenden zwei prominenten Signalgruppen treten als Dublett eines Dubletts bei  $\delta = 5.5$  und  $\delta = 12.0$  mit Kopplungskonstanten von  $J_{PP} = 22$  Hz und  $J_{PP} = 26$  Hz auf.

Insbesondere die Signale bei  $\delta = 3.3$  und  $\delta = 28.2$  sind in ihrem Verschiebungsbereich und Kopplungsmuster dem Signalmuster des später vorgestellten *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Komplexes [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**10**) sehr ähnlich (siehe Kapitel **4.2.5**), was darauf schließen lässt, dass sich dieses Verknüpfungsmuster in dem zur Diskussion stehenden Komplex wiederfindet. Das bedeutet, dass in **II** ein Nickelatom enthalten ist, an welches ein *Triphos*-Ligand mit allen drei Diphenylphosphan-Funktionen koordiniert und dessen vierte Koordinationsstelle offensichtlich von einer Diphenylphosphan-Gruppe eines weiteren *Triphos*-Liganden besetzt wird. Dies könnte als Erklärung des prominenten Dubletts bei  $\delta = 3.3$  ( $J_{PP} = 15$  Hz) und des Quartetts geringerer Intensität bei  $\delta = 28.2$  ( $J_{PP} = 15$  Hz) dienen. Ausgehend von dieser Annahme ist es jedoch nicht möglich, ein einfaches Strukturmodell zu konstruieren, welches mit den Details des <sup>31</sup>P-NMR-Spektrums der *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies **II** in Einklang steht.

Die beobachtbaren Kopplungsmuster der Signale gaben Anlass zur Durchführung von <sup>31</sup>P-<sup>31</sup>P-COSY-NMR-Experimenten (siehe **Abbildung 4.67**), um die koppelnden Partner eindeutig zu identifizieren und das zugrundeliegende Strukturmodell weiter aufzuklären.

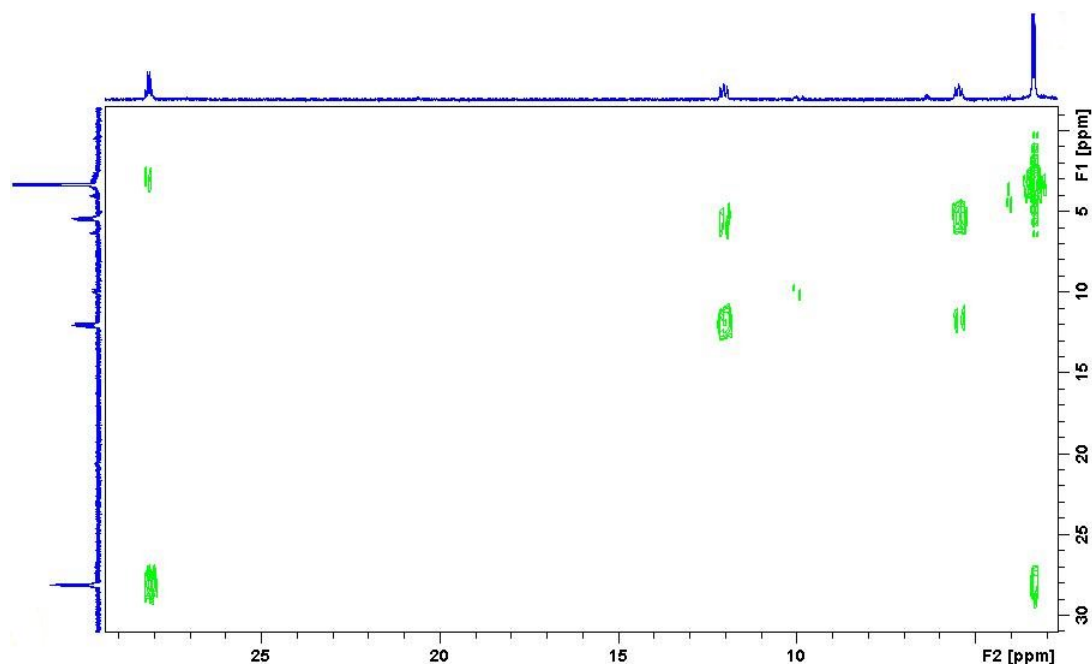


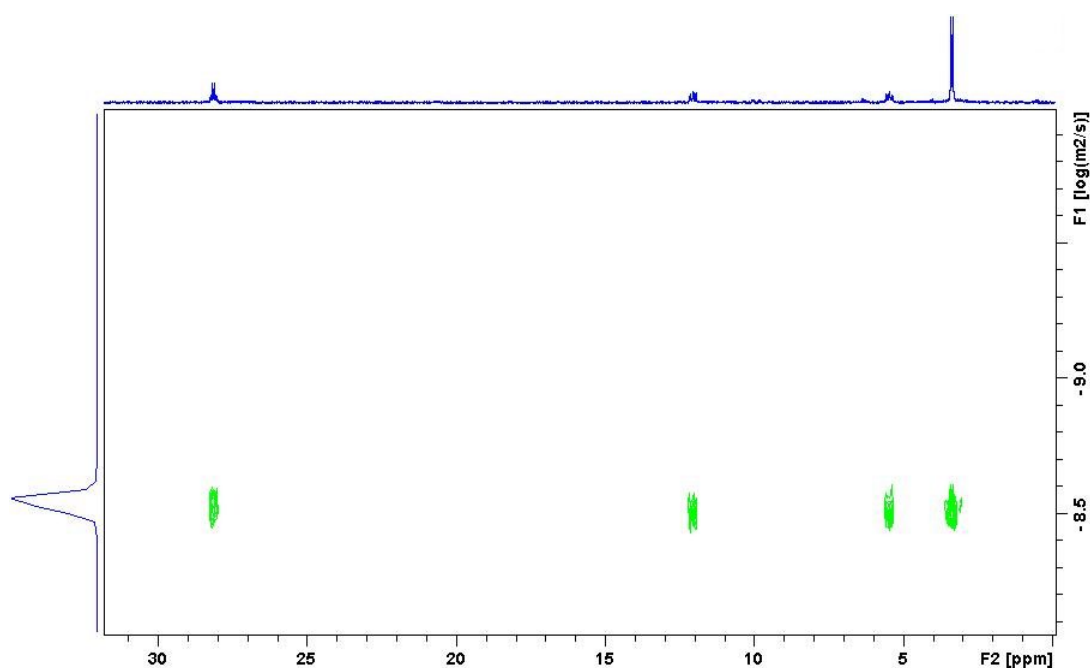
Abbildung 4.67:  $^{31}\text{P}$ - $^{31}\text{P}$ -COSY-NMR-Spektrum der reaktiven *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies II.

Das Signal bei  $\delta = 28.2$  zeigt einen Kreuzpeak zu dem Signal bei  $\delta = 3.3$ , was die - aufgrund der identischen Kopplungskonstanten naheliegende - Kopplung der Phosphorkerne belegt, welche diesen Signalen zuzuordnen sind. Aus dem Spektrum kann weiter geschlossen werden, dass das Signal des Phosphorkerns bei  $\delta = 5.5$  infolge der Kopplung zu dem Phosphorkern aufgespalten wird, welcher zu dem Signal bei  $\delta = 12.0$  führt. Kreuzpeaks der Signale bei  $\delta = 28.2$  bzw.  $\delta = 3.3$  mit den Signalen bei  $\delta = 12.0$  bzw.  $\delta = 5.5$  können nicht beobachtet werden. Dies ist ein Beleg für das Vorliegen zweier isolierter Kopplungssysteme und könnte als Hinweis auf die Existenz von zwei Spezies angesehen werden. Möglicherweise könnte es sich aber auch um eine oligomere Anordnung mehrerer [*Triphos*Ni<sup>0</sup>]-Einheiten handeln: es ist denkbar, dass *Triphos* zur Verbrückung von zwei Metallatomen in der Lage ist, indem *Triphos* an ein Metall mit zwei und an das zweite Metall mit seiner verbleibenden Diphenylphosphan-Einheit bindet. In diesen Einheiten wären die an den Nickelatomen gebundenen Phosphorkerne über das Neopentan-Grundgerüst voneinander getrennt und eine Wechselwirkung der Kopplungssysteme untereinander wäre damit nahezu ausgeschlossen.

Zur Klärung dieser Problematik bot sich die Durchführung von  $^{31}\text{P}$ -DOSY-NMR-Experimenten (diffusion ordered spectroscopy) an. DOSY-NMR-Spektren zeigen auf

einer Achse die chemische Verschiebung an und geben in der zweiten Dimension die Verteilung des Diffusionskoeffizienten wieder. Mittels des Diffusionskoeffizienten kann eine Aussage getroffen werden, ob und welche Signale eines Spektrums einer oder eventuell mehreren vorhandenen Verbindungen zugeordnet werden müssen. Ein Zusammenhang des Diffusionskoeffizienten mit der Struktureigenschaft von Molekülen besteht in der Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Reibungsfaktoren; diese wiederum sind mit der Größe und dem Gewicht des Moleküls verknüpft und hängen auch von der Viskosität von Lösungen ab. [62]

**Abbildung 4.68** zeigt das  $^{31}\text{P}$ -DOSY-NMR-Spektrum einer Lösung der *TriphosNickel*<sup>0</sup>-Spezies **II**.



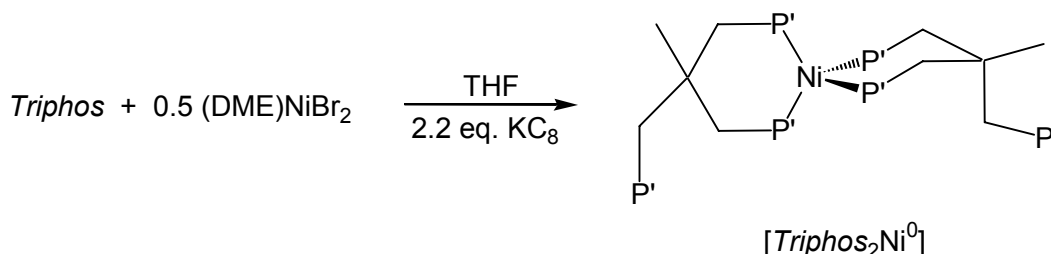
**Abbildung 4.68:**  $^{31}\text{P}$ -DOSY-NMR-Spektrum der reaktiven *TriphosNickel*<sup>0</sup>-Spezies **II**.

Das Spektrum ist infolge des Auftretens von nur einer Spur in der Dimension des Diffusionskoeffizienten so zu interpretieren, dass alle im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum auftretenden Signale von Phosphorkernen verursacht werden, die jeweils Bestandteil von Verbindungen sein müssen, die ein sehr ähnliches Molekulargewicht besitzen. Dies kann auch als Anhaltspunkt für das Vorhandensein von nur einer Spezies angesehen werden. Betrachtet man die Aussagekraft der Ergebnisse des DOSY-Spektrums kritisch

und zöge weiterhin in Betracht, dass eventuell mehrere Spezies vorhanden sein könnten, so bliebe als Erklärung nur, dass deren Molekulargewichte nahezu identisch sind.

#### 4.2.2 Hinweise aus Untersuchungen mit $[\text{Triphos}_2\text{Ni}]$

Weitere Anhaltspunkte für die Zusammensetzung der unbekanntes Spezies  $[\text{TriphosNi}^0]$  II konnten nach Durchführung eines weiteren Experiments und dessen NMR-spektroskopischer Untersuchung gewonnen werden. Dazu wurde wie in **Schema 4.20** gezeigt, der Aktivierungsschritt von  $[(\text{DME})\text{NiBr}_2]$  durch Reduktion mit  $\text{KC}_8$  in  $d_8$ -THF durchgeführt. In diesem Reaktionsansatz wurden jedoch zwei Äquivalente *Triphos* bezogen auf  $[(\text{DME})\text{NiBr}_2]$  eingesetzt. Die potentielle Zielverbindung  $[\text{Triphos}_2\text{Ni}^0]$  ist in der Literatur beschrieben, NMR-spektroskopische Daten oder die Struktur im Festkörper sind aber nicht bekannt.<sup>[58a]</sup> Die vergleichbare Verbindung  $[\text{Triphos}_2\text{Pt}^0]$  ist dagegen systematisch zugänglich und sowohl  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Daten als auch die Molekülstruktur im Festkörper sind bekannt.<sup>[63]</sup>

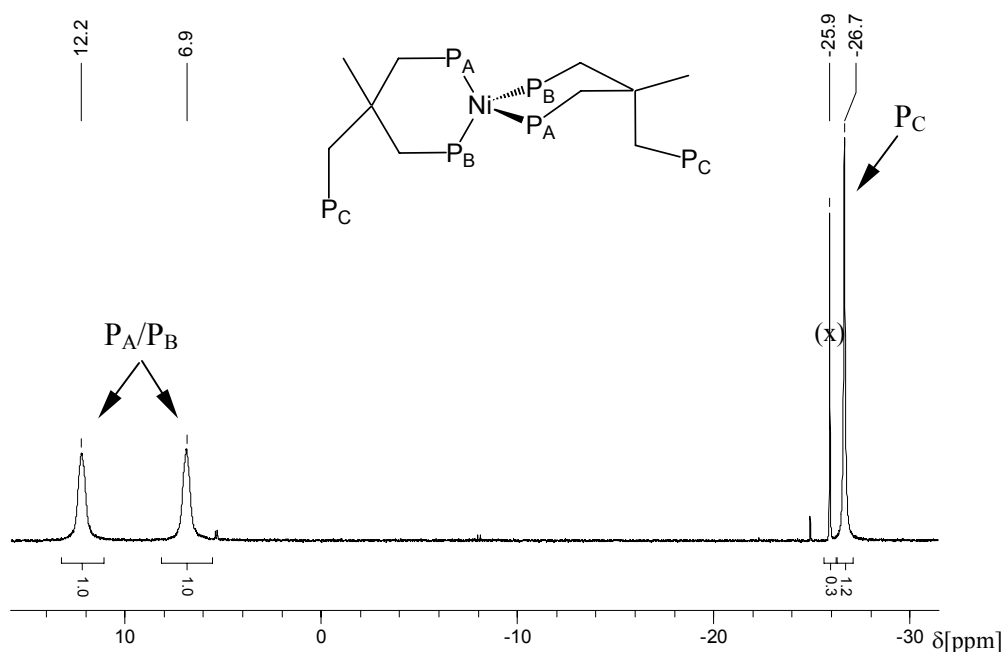


**Schema 4.20:** Darstellung von  $[\text{Triphos}_2\text{Ni}]$ .

Wie in dem zuvor beschriebenen Versuch im NMR-Maßstab konnte die exakte Einwaage der Reagenzien durch die Durchführung des Experiments in der Glove-Box gewährleistet werden. Behandelt man das Reaktionsgemisch im Ultraschallbad beginnt innerhalb weniger Minuten ein gelber Feststoff auszufallen und es bildet sich eine beige Suspension. Nach weiteren 30 Minuten erhält man eine intensiv gelbbraun gefärbte Lösung. Dies entspricht den bisherigen Beobachtungen, wonach eine intermediär auftretende *Triphos*Nickel<sup>I</sup>-Zwischenstufe relativ schwerlöslich ist und ausfällt. Aus dieser *Triphos*Nickel<sup>I</sup>-Zwischenstufe bildet sich unter diesen Bedingungen im zweiten Reduktionsschritt eine mutmaßliche *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies des Typs



[*Triphos*<sub>2</sub>Ni<sup>0</sup>] (siehe **Schema 4.20**), wie es die Interpretation der Ergebnisse aus der <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchung einer Probe der intensiv gelbbraun gefärbten Lösung nahe legt (siehe **Abbildung 4.69**).



**Abbildung 4.69:** <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum der mutmaßlichen Zielverbindung [*Triphos*<sub>2</sub>Ni]. Das mit (x) gekennzeichnete Signal ist freiem *Triphos* zuzuordnen.

Das Spektrum zeigt ein scharfes Singulett bei  $\delta = -25.9$  (in **Abbildung 4.69** mit (x) gekennzeichnet), welches - aufgrund der Erscheinungsform und dem Wert der chemischen Verschiebung - freiem *Triphos* zuzuordnen ist. Bezogen auf die übrigen Signale im Spektrum ist das Integralverhältnis dieses Signals klein, wonach freier *Triphos* im Reaktionsgemisch nur in geringem Anteil vorhanden ist. Als Hauptkomponente der untersuchten Lösung ist eine Verbindung des Typs [*Triphos*<sub>2</sub>Ni] (siehe **Schema 4.20**) anzunehmen. Dieser Strukturvorschlag ist vereinbar mit dem Auftreten eines Signals bei  $\delta = -26.7$ , welches den Phosphorkernen der nicht-koordinierten Diphenylphosphan-Einheiten von *Triphos* in [*Triphos*<sub>2</sub>Ni] zugeordnet werden kann. Das Signal ist verbreitert und etwas hochfeldverschoben verglichen mit dem Signal der freien Diphenylphosphan-Einheiten von *Triphos*, der mit keinem seiner Phosphoratome an ein Metallatom koordiniert. Bei  $\delta = 6.9$  und  $\delta = 12.2$  liegen zwei deutlich verbreiterte Signale im Integralverhältnis 1 : 1, deren Verschiebungsbereich

angibt, dass sie Phosphorkernen zuzuordnen sind, die an das Nickelatom koordiniert sind. Ihrem Integralverhältnis nach können die Signale den vier an Nickel koordinierten Phosphorkernen zugeordnet werden, wobei es nicht der Erwartung entspricht, dass für diese Kerne zwei getrennte Signale erhalten werden. Liegt eine symmetrische, tetraedrische Koordinationsgeometrie vor, die mit der magnetischen Äquivalenz der Phosphorkerne einhergeht, sollte für die vier Phosphorkerne nur ein Signal zu beobachten sein.

Die erhaltenen Daten sind konsistent mit der Formulierung des Komplexes [*Triphos*<sub>2</sub>Ni] gemäß **Schema 4.20** oder **Abbildung 4.69**, zieht man in Betracht, dass die magnetische Äquivalenz der an Nickel gebundenen Phosphorkerne nicht gegeben ist. Voraussetzung dafür ist die Erniedrigung der Symmetrie, was zu zwei oder maximal vier magnetisch nicht äquivalenten Phosphorkernen führen könnte. Demnach können die Signale bei  $\delta = 6.9$  und  $\delta = 12.2$  entsprechend dem Vorschlag in **Abbildung 4.69** den zwei Arten von Phosphorkernen P<sub>A</sub> und P<sub>B</sub> zugeordnet werden. Die erhebliche Verbreiterung der Signale ist infolge der Kopplung von P<sub>A</sub> und P<sub>B</sub> verursacht, die Multipllettstruktur der Signale ist unter den gegebenen Messbedingungen jedoch nicht aufgelöst. Dies könnte auf dynamische Prozesse oder Austauschprozesse hinweisen, wonach die ursprünglich nicht-koordinierte Diphenylphosphan-Einheit im zeitlichen Mittel eine am Nickel koordinierte Diphenylphosphan-Gruppe verdrängt. Austauschprozesse dieser Art könnten die Vergrößerung der Linienbreite der Signale im Spektrum von [*Triphos*<sub>2</sub>Ni] erklären.

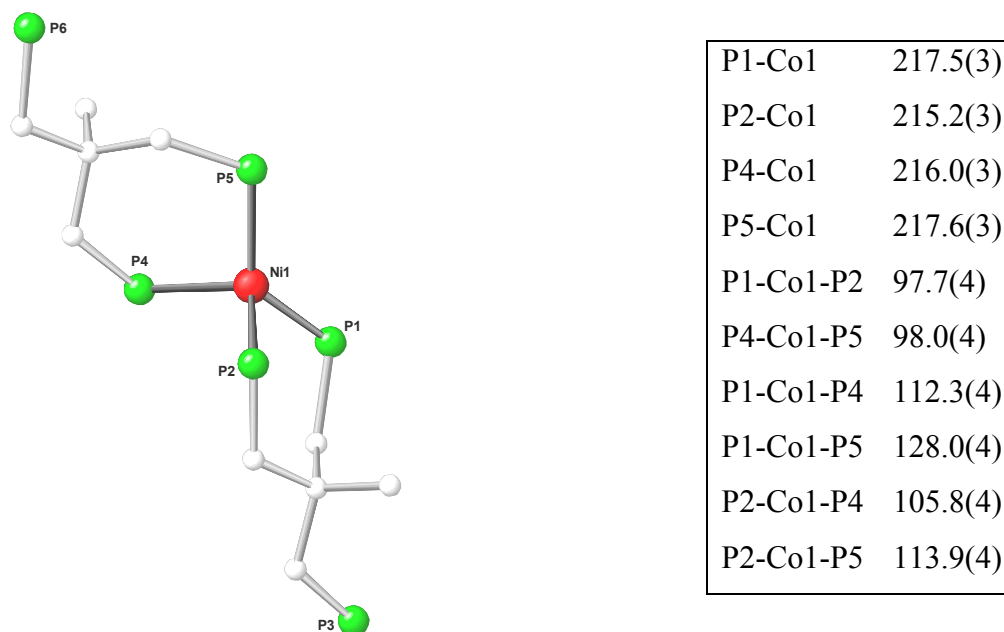
Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die freien Diphenylphosphan-Einheiten die konformative Flexibilität des Metallaphosphacyclohexanrings einschränken und - selbst bei Raumtemperatur - zur Erniedrigung der Symmetrie des Komplexes führen. Dies ist Bedingung für das Vorliegen einer unsymmetrischen Struktur und damit magnetisch nicht äquivalenten Phosphorkernen. Die axiale Verzerrung der Koordinationsgeometrie bestätigt sich in der Molekülstruktur von [*Triphos*<sub>2</sub>Nickel<sup>0</sup>] im Festkörper (siehe **Abbildung 4.70** und **Abbildung 4.71**).

Die Auslegung der <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Daten und die getroffene Zuordnung werden gestützt von den Beobachtungen, die bei der <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchung von [*Triphos*<sub>2</sub>Pt<sup>0</sup>] gemacht wurden.<sup>[63]</sup> Diese Verbindung zeigte im

$^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein scharfes Singulett, das den freien Armen von *Triphos* zugeordnet wurde. Für die an Platin koordinierten Phosphorkerne ergaben sich zwei separate Multipletts bei  $\delta = -13$  und  $\delta = -17$ , deren Kopplungsmuster mit einem  $\text{A}_2\text{B}_2$ -System vereinbar war. Die Zuordnung der Signale wurde durch einen Vergleich mit dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Komplexverbindung [*Diphos* $_2\text{Pt}^0$ ] (*Diphos* =  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ ) abgesichert. In dieser Verbindung ist die magnetische Äquivalenz der Phosphorkerne bei Raumtemperatur gegeben, was zum Auftreten eines Singuletts bei  $\delta = -11$  führte. Kühlte man die Probe auf Temperaturen unter  $-60^\circ\text{C}$  ab, verbreiterte sich das Signal und ergab schließlich das Spektrum eines  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Systems, ähnlich zu dem von [*Triphos* $_2\text{Pt}^0$ ]. Zur Erklärung der Resultate schlossen die Autoren folgerichtig auf die Anwesenheit der nicht-koordinierten Diphenylphosphan-Einheit, welche die Konformation der Metallphosphacyclohexanringe einschränkt und die Erniedrigung der Symmetrie des Komplexes zur Folge hat. Die unsymmetrische Koordinationsgeometrie führt zu zwei Arten von magnetisch äquivalenten Phosphorkernen und damit zu zwei Signalen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, deren Kopplungsmuster dem entsprach, das bei Vorliegen eines  $\text{A}_2\text{B}_2$ -Systems zu erwarten war.

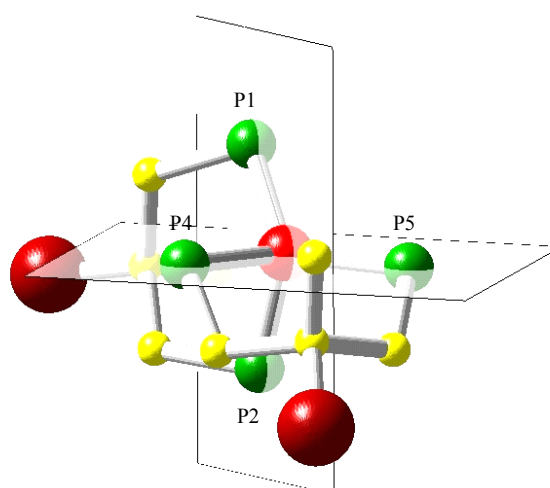
Die Interpretation des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums von [*Triphos* $_2\text{Ni}$ ] ist nur schlüssig, wenn eine unsymmetrische Koordinationsgeometrie des Komplexmoleküls vorausgesetzt wird. Den eindeutigen Beleg für diese Annahme erbringt die Struktur des Komplexmoleküls [*Triphos* $_2\text{Ni}$ ] im Festkörper (siehe **Abbildung 4.70**). Geeignete Kristalle konnten durch Lagerung einer konzentrierte Lösung von [*Triphos* $_2\text{Ni}$ ] in THF bei  $0^\circ\text{C}$  erhalten werden. Innerhalb von sieben Tagen bildeten sich gelbe, nadelförmige Kristalle von [*Triphos* $_2\text{Ni} \cdot \text{THF}$ ], die der monoklinen Raumgruppe  $\text{P}2_1/\text{b}$  angehören.

**Abbildung 4.70** zeigt die charakteristischen Merkmale des Komplexmoleküls [*Triphos* $_2\text{Ni}$ ] im Festkörper von [*Triphos* $_2\text{Ni} \cdot \text{THF}$ ]. Es handelt sich um einen 18-Valenzelektronen-Komplex, in dem - wie es die Interpretation der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren nahe legte - nur zwei der drei Diphenylphosphan-Gruppen jedes *Triphos*-Liganden an das Nickelatom koordiniert sind.



**Abbildung 4.70:** Ansicht des Komplexmoleküls von  $[\text{Triphos}_2\text{Ni}]$  im Festkörper von  $[\text{Triphos}_2\text{Ni}] \cdot \text{THF}$  mit Angabe ausgewählter Bindungslängen [pm] und –winkel [°]. Die in Klammer aufgeführten Fehler beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimale. Die Wasserstoffatome und die Phenylringe sowie das als Solvat enthaltenen THF sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

Die Anordnung der Liganden um das Nickelatom im Komplexmolekül  $[\text{Triphos}_2\text{Ni}]$  ist unsymmetrisch: die Ni-P-Bindungslängen sind mit Werten im Bereich von 215.2 pm bis 217.6 pm nicht identisch und für die Bindungswinkel P-Co-P werden ebenfalls voneinander abweichende Werte erhalten. Die „Bisswinkel“ P-Co-P innerhalb der chelatisierenden Liganden betragen  $97.7^\circ$  bzw.  $98.0^\circ$ , die verbleibenden Bindungswinkel P-Co-P, welche von Phosphoratomen beider *Triphos*-Liganden aufgespannt werden, betragen  $112.3^\circ$  für P1-Co1-P4,  $128.0^\circ$  für P1-Co1-P5,  $105.8^\circ$  für P2-Co1-P4 und  $113.9^\circ$  für P2-Co1-P5. Die *Triphos*-Liganden sind demzufolge axial verzerrt um das Nickelatom angeordnet, wie es **Abbildung 4.71** verdeutlicht.



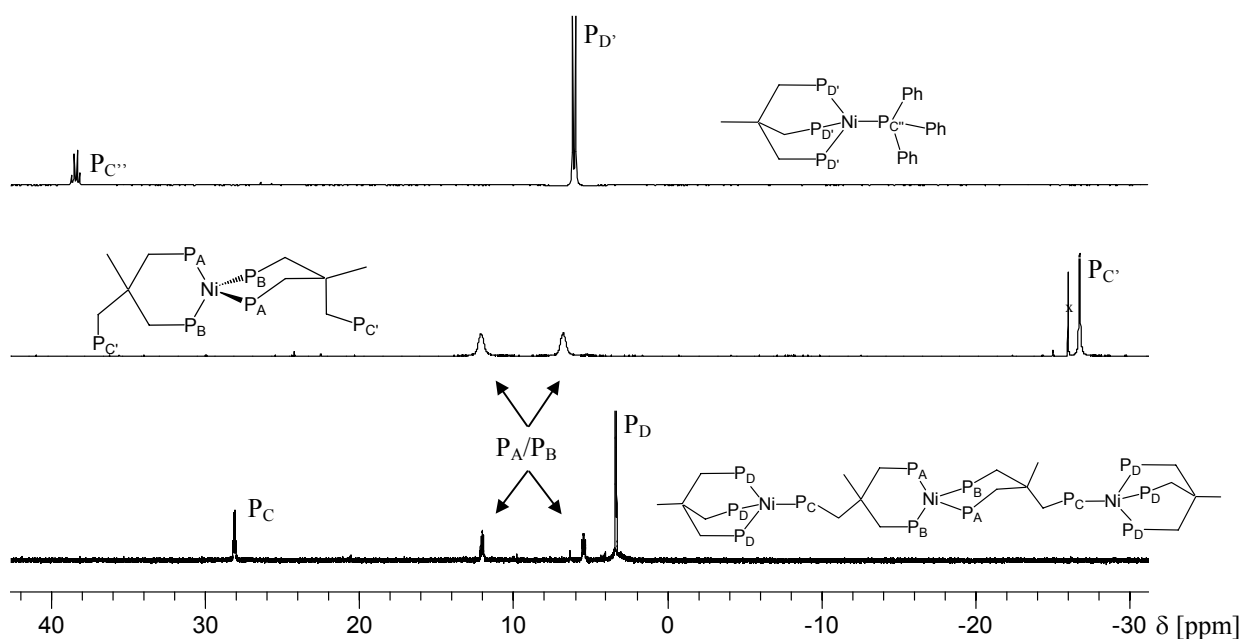
**Abbildung 4.71:** Schematisierte Ansicht des Komplexmoleküls  $[\text{Triphos}_2\text{Ni}]$  im Festkörper von  $[\text{Triphos}_2\text{Ni}] \cdot \text{THF}$ . Die Phenylringe, die Wasserstoffatome und das als Solvat enthaltene THF sind der Übersicht wegen nicht gezeigt. Die Positionen der nicht-koordinierten  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ -Einheiten werden durch die großen Kugeln symbolisiert.

Die chelatisierenden *Triphos*-Einheiten sind um annähernd  $90^\circ$  gegeneinander verdreht, was durch den Winkel zwischen den Normalen der  $\text{P}_2\text{Ni}$ -Ebenen von  $91.0^\circ$  ausgedrückt wird. Das quartäre Kohlenstoffatom des Neopentan-Rückgrats liegt zusammen mit der nicht-koordinierten  $\text{CH}_2\text{PPh}_2$ -Gruppe jeweils unterhalb der Ebene, die von  $\text{P1-Ni1-P2}$  bzw.  $\text{P4-Ni1-P5}$  aufgespannt wird. Daraus wird die Abweichung von der tetraedrischen Symmetrie unmittelbar deutlich, die selbst in Lösung offenbar aufrechterhalten bleibt. Damit sind die  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Ergebnisse von  $[\text{Triphos}_2\text{Ni}]$  gänzlich konsistent und die getroffene Zuordnung der Signale bzw. Interpretation der Spektren ist abgesichert.

Die Molekülstrukturen der verwandten Komplexe  $[(\text{dppe})_2\text{Ni}]$  ( $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2$ ) und  $[(\text{dppp})_2\text{Ni}]$  ( $\text{dppp} = \text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$ ) sind kürzlich beschrieben worden.<sup>[64]</sup> Die verzerrt tetraedrische Geometrie um das Nickelatom ist in allen Komplexen ähnlich: die Bindungslängen im Bereich von 215 pm bis 217 pm bestätigen die Werte, die bei  $[\text{Triphos}_2\text{Ni}]$  bestimmt wurden. Die Bindungswinkel P-Ni-P in  $[\text{Triphos}_2\text{Ni}]$  stimmen mit denen in  $[\text{dppp}_2\text{Ni}]$  nahezu überein; die Abweichungen, die beim Vergleich mit den Winkeln in  $[(\text{dppe})_2\text{Ni}]$  festgestellt werden, begründet sich in der um ein Kohlenstoffatom verkürzte Brückeneinheit und den daraus resultierenden sterischen Effekten.

### 4.2.3 Aufklärung der Zusammensetzung der reaktiven *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies II

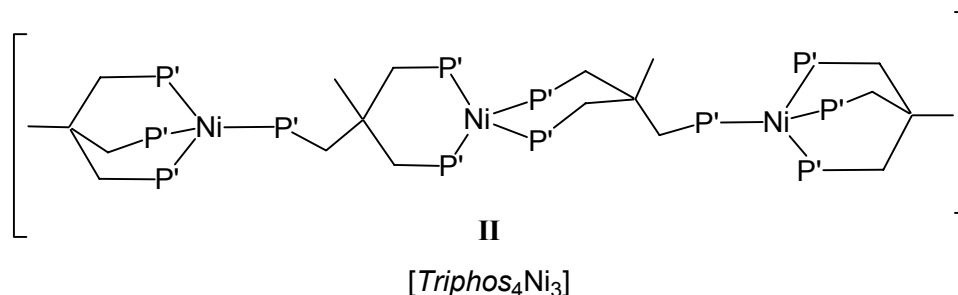
Die Kombination der Erkenntnisse, welche sich aus den in Kapitel 4.2.1 und Kapitel 4.2.2 vorgestellten <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der reaktiven *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies II bzw. des Komplexes [*Triphos*<sub>2</sub>Ni] ergeben, mit den Resultaten, die bei der <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Untersuchung von [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (7) (siehe Kapitel 4.2.5) erhalten werden, erlaubt eine konkrete Aussage hinsichtlich der Zusammensetzung der reaktiven *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies II. Die Übereinstimmung gewisser Bereiche in den <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der reaktiven *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies II und der Komplexe [*Triphos*<sub>2</sub>Ni] bzw. [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (7) wird bei der Betrachtung von **Abbildung 4.72** offensichtlich.



**Abbildung 4.72:** <sup>31</sup>P-NMR-Spektren der reaktiven *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies II (unten), [*Triphos*<sub>2</sub>Ni] (Mitte) und [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (7) (oben.)

Konstruiert man ein hypothetisches Spektrum als Überlagerung der Spektren von [*Triphos*<sub>2</sub>Ni] (siehe **Abbildung 4.72** Mitte) und [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (siehe **Abbildung 4.72** oben) ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit dem Spektrum, welches für die reaktive *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies II erhalten wird (siehe **Abbildung 4.72** unten), sieht man von dem Signal bei δ = -25.9 ab, welches dem

Phosphoratom der freien Diphenylphosphan-Einheit zuzuordnen war. Dies ist als Beleg dafür anzusehen, dass sowohl die strukturellen Merkmale von  $[\text{Triphos}_2\text{Ni}]$  als auch von  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (7) zur Formulierung der reaktiven  $\text{TriphosNickel}^0$ -Spezies **II** herangezogen werden müssen. Das Ausbleiben von Signalen in dem Bereich des Spektrums, der die Anwesenheit nicht-koordinierter Diphenylphosphan-Einheiten anzeigt, kann nur auf folgende Weise interpretiert werden:  $[\text{Triphos}_2\text{Ni}]$  stellt die zentrale Einheit einer dreikernigen Verbindung dar, deren zweites und drittes Nickelatom über die freien Diphenylphosphan-Einheiten an den zentralen Baustein gebunden sind. Das Koordinationsmuster des zweiten und dritten Nickelatoms muss jenem entsprechen, welches in der Komplexverbindung  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (7) vorliegt. Die Formulierung der reaktiven  $\text{TriphosNickel}^0$ -Spezies **II** als  $[\text{Triphos}_4\text{Ni}_3]$  (siehe **Abbildung 4.73**) liegt demzufolge nahe und ist gänzlich konsistent mit dem vorliegenden  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum: alle Signale können entsprechend **Abbildung 4.72** den Phosphorkernen  $\text{P}_A$ ,  $\text{P}_B$ ,  $\text{P}_C$  und  $\text{P}_D$  zugeordnet werden.



**Abbildung 4.73:** Strukturvorschlag für die reaktive  $\text{TriphosNickel}^0$ -Spezies **II**. Die Zuordnung der vier auftretenden Signalgruppen im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zu den Phosphorkernen  $\text{P}_A$ ,  $\text{P}_B$ ,  $\text{P}_C$  und  $\text{P}_D$  ist nach vorangegangener Interpretation evident.

Das spektroskopisch fundierte Ergebnis bestätigt letztlich das, was eine stöchiometrische Betrachtung hätte ergeben können: mit der Grundannahme, dass es sich bei **II** um einen  $\text{Nickel}^0$ -Komplex handelt, folgt als plausible Annahme für dessen Koordinationszahl die Zahl vier; der Ligand *Triphos* kann drei Koordinationsstellen absättigen. Die kleinste Einheit, in der jedes Nickel die Koordinationszahl vier aufweist, und in der jeder *Triphos*-Ligand mit all seinen Phosphoratomen koordiniert, muss folglich - im Sinne stöchiometrischen Rechnens - drei Nickelatome und vier *Triphos*-Liganden enthalten. So einfach kann sich ein Problem *a posteriori* darstellen.

#### 4.2.4 Untersuchungen zur Stabilisierung der reaktiven *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies II

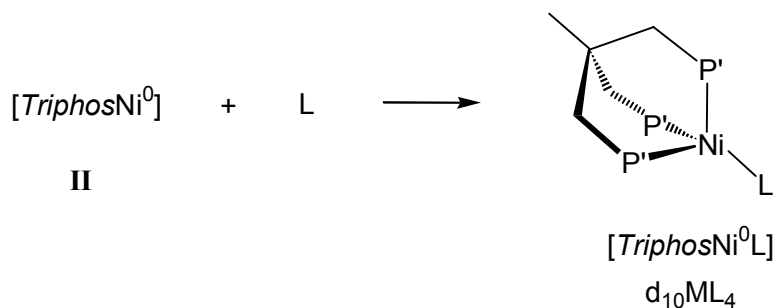
Die bisher durchgeführten Experimente zeigen, dass das *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Templat **I** Reaktionen mit einer Reihe von Substraten eingeht, die zur Bildung der stabilen *Triphos*Cobalt<sup>III</sup>- bzw. *Triphos*Cobalt<sup>I</sup>-Komplexe **1** bis **6** führen (siehe Kapitel 4.1.2 bis Kapitel 4.1.10). In diesen Umsetzungen tritt die Redox-Aktivität der *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** in den Vordergrund.

Die Isolierung eines *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Komplexes des Typs [*Triphos*CoL], in welchen neutrale Zwei-Elektronen-Donoren L zur Stabilisierung des *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Templats **I** beitragen sollten, war nicht möglich (siehe Kapitel 4.1). Als Substrate hierfür schienen neutrale Liganden wie tertiäre Phosphane PR<sub>3</sub> oder Isocyanide RNC geeignet. Die Koordination dieser Liganden sollte - insbesondere im Fall der Isocyanide angesichts ihrer starken π-Akzeptor-Eigenschaften - zu einer Stabilisierung des elektronenreichen Metallatoms führen. Diese Strategie führte jedoch nicht zur Bildung isolierbarer *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Komplexe, die neben *Triphos* einen weiteren neutralen Donorliganden L und damit das Metall in der Oxidationsstufe 0 enthalten. Ein struktureller Beleg für die Erzeugung eines *Triphos*Cobalt-Templats, welches das Metall in der Oxidationsstufe 0 enthält, konnte nicht erbracht werden (siehe Kapitel 4.1).

Diese Tatsache motivierte Untersuchungen, die zum Ziel hatten, einen direkten Beweis für die Erzeugung der *Triphos*Metall<sup>0</sup>-Spezies in Lösungen des Typs **I** bzw. **II** mit Hilfe des *Triphos*Nickel-Templats zu erbringen.

Die Bildung eines *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Komplexes des Typs [*Triphos*Ni<sup>0</sup>L], der neben *Triphos* einen weiteren neutralen Zwei-Elektronen-Donor L bindet, ist denkbar (siehe **Schema 4.21**).





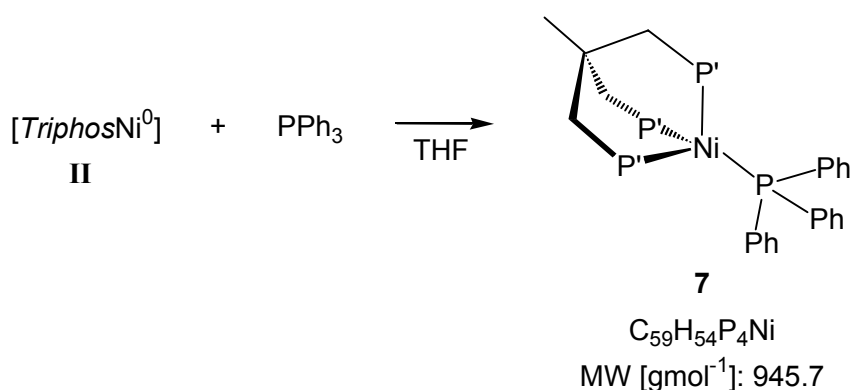
**Schema 4.21:** Die Koordination eines neutralen Zwei-Elektronen-Donors L an das *TriphosNickel*<sup>0</sup>-Templat führt formal zu stabilen 18 Valenzelektronen-Komplexen [*TriphosNiL*].

*Triphos* koordiniert tridentat mit allen drei Diphenylphosphan-Einheiten an das  $d^{10}$ -Nickel<sup>0</sup>-Atom. Die Koordination eines weiteren neutralen Zwei-Elektronen-Donors an der verbleibenden Koordinationsstelle führt formal zu einem Komplex mit  $d^{10}$ - $ML_4$ -Konfiguration und 18 Valenzelektronen. Sowohl die relative Stabilität eines Metallions mit  $d^{10}$ -Konfiguration als auch die mögliche Bildung stabiler *TriphosNickel*<sup>0</sup>-Komplexe legen Untersuchungen zur Umsetzung der reaktiven *TriphosNickel*<sup>0</sup>-Spezies **II** mit neutralen Zwei-Elektronen-Donoren L nahe.

#### 4.2.5 Umsetzung von II mit Triphenylphosphan

Die Durchführung der im Folgenden beschriebenen Umsetzungen des *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Templats **II** mit neutralen Zwei-Elektronen-Donoren L erfolgt analog zur Vorgehensweise, wie sie in Kapitel 4.1.1 bei den entsprechenden Umsetzungen der *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** beschrieben ist. Das *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Templat **II** wird in situ erzeugt und anschließend mit dem jeweiligen Substrat versetzt.

Nach Zugabe von Triphenylphosphan zur *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies **II** ist keine deutliche Änderung der Farbe der Reaktionslösung bemerkbar. Es ist möglich, das entstandene Rohprodukt durch Säulenchromatographie zu reinigen (siehe Kapitel 5.13) und den diamagnetischen *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Komplex [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) als gelbbraunes Pulver zu isolieren (siehe **Schema 4.22**).



**Schema 4.22:** Darstellung von [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**).

Durch Überschichten einer konzentrierten Lösung von [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) in DME mit PE 40/60 (siehe Kapitel 5.13) erhält man **7** in kristalliner Form in einer Ausbeute von 43%.

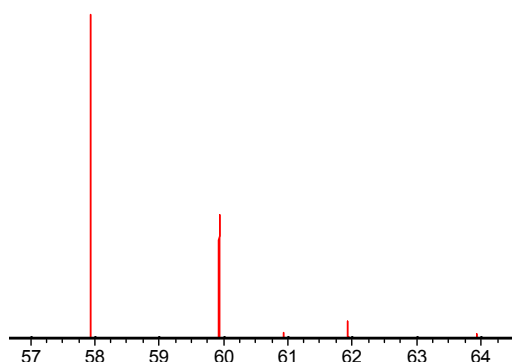
Die Daten aus MS, HR-MS und Elementaranalyse (siehe **Tabelle 4.17** und Kapitel 5.13) belegen die Formulierung von **7** als [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)].

**C<sub>59</sub>H<sub>54</sub>P<sub>4</sub>Ni**

|   |  |
|---|--|
| <b>EA:</b> ber.(gef.)                                 | C 74.94(74.79); H 5.76(5.87)<br>P 13.10(12.82)   |
| <b>FAB<sup>+</sup>-MS:</b> m/z, M <sup>+</sup> (%)    | 944, C <sub>59</sub> H <sub>54</sub> P <sub>4</sub> <sup>58</sup> Ni (30)  |
| <b>HR-FAB<sup>+</sup>-MS:</b> M <sup>+</sup> (Δ[mmu]) | C <sub>59</sub> H <sub>54</sub> P <sub>4</sub> <sup>58</sup> Ni (+2.3)<br>C <sub>59</sub> H <sub>54</sub> P <sub>4</sub> <sup>60</sup> Ni (+1.9) |

**Tabelle 4.17:** Charakteristische Daten von [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**).

Das Signal des Molekülion-Peaks in den FAB<sup>+</sup>-MS- und HR-FAB<sup>+</sup>-MS-Spektren von **7** zeigt ein charakteristisches Isotopenmuster, denn natürlich vorkommendes Nickel setzt sich aus fünf stabilen Nickel-Isotopen zusammen (siehe **Abbildung 4.74**).<sup>[55]</sup>



**Abbildung 4.74:** Simulation des Isotopenmusters, das durch die natürlich vorkommenden Isotope von Nickel verursacht wird.

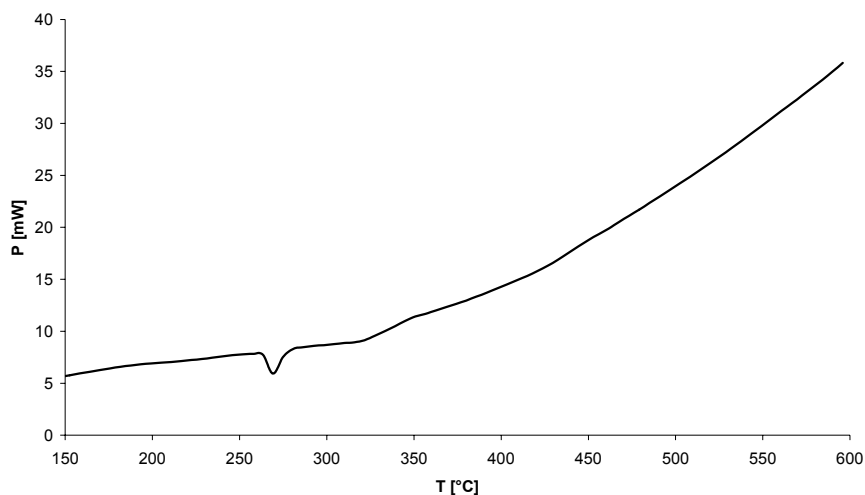
Die Isotope mit großer natürlicher Häufigkeit sind <sup>58</sup>Nickel (68%) und <sup>60</sup>Nickel (26%). Sie führen zu einem charakteristischen Isotopenmuster in den Massenspektren von *Triphos*Nickel-Komplexen, welches es ermöglicht, den Molekülion-Peak bzw. alle Signale von Spezies, in denen Nickel enthalten ist, eindeutig zu identifizieren. Die weiteren Isotope (<sup>61</sup>Ni, <sup>62</sup>Ni, <sup>64</sup>Ni) treten mit einer natürlichen Häufigkeit von unter 4%

auf. Ein ähnlich auffälliges Isotopenmuster, wie es durch die Isotope  $^{58}\text{Ni}$  und  $^{60}\text{Ni}$  verursacht wird, kann demzufolge nicht beobachtet werden.

Lösungen von  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (7) in THF sind gelborange gefärbt und zeigen im UV-VIS-Spektrum neben einem intensiven Intra-Ligand-Übergang bei  $\lambda = 380 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 4600$ ;  $\text{HWB} = 3600 \text{ cm}^{-1}$ ) eine schwache, breite LF-Bande bei  $\lambda = 580 \text{ nm}$  ( $\epsilon = 150$ ;  $\text{HWB} = 1600 \text{ cm}^{-1}$ ).

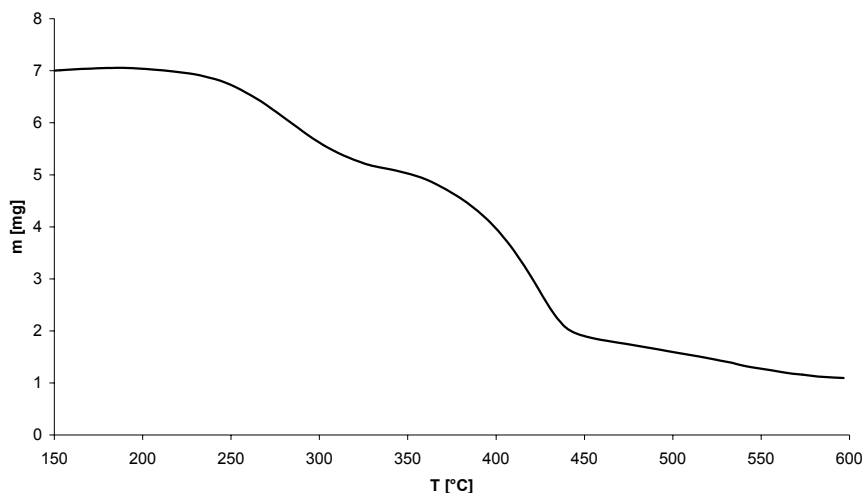
Die auftretenden Signalgruppen im IR-Spektrum können als charakteristische Absorptionen von  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (7) gedeutet werden. Man beobachtet im Wesentlichen das für *Triphos*Metall-Komplexe charakteristische Bandenmuster (siehe Kapitel 4.1.2.1, Tabelle 4.2).

DSC-Experimente mit pulvrigen Proben von  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (7) zeigen den Beginn eines endothermen Schmelzvorgangs bei  $260^\circ\text{C}$  mit dem Maximum der Wärmetönung bei  $274^\circ\text{C}$  (siehe **Abbildung 4.75**). Diese Temperatur ist als Schmelztemperatur der Verbindung zu interpretieren.



**Abbildung 4.75:** DSC-Kurve von  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (7).

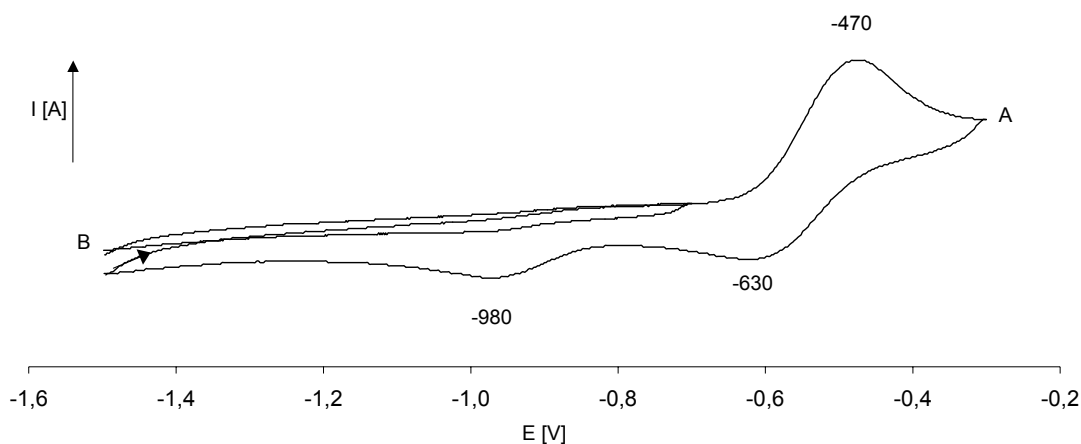
Der Schmelzvorgang leitet die schwach exotherme, in zwei Stufen ablaufende Zersetzung der Substanz ein. Dieser Vorgang kann in der TG-Kurve von **7** in **Abbildung 4.76** als Gewichtsabnahme verfolgt werden.



**Abbildung 4.76:** TG-Kurve von  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (**7**).

Aus der ersten Stufe kann ein relativer Massenverlust von 27% ermittelt werden. Dieser Massenverlust entspricht der Gewichtsabnahme, die bei der Abspaltung des Triphenylphosphan-Liganden aus  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (**7**) zu erwarten ist. Im Bereich von 350°C bis 450°C ist ein deutlicher Massenverlust festzustellen, der die thermische Zersetzung der Substanz beschreibt. Die Exothermie dieses Vorgangs wird durch den steiler ansteigenden Graph in der DSC-Kurve in diesem Bereich belegt. Bei einer Temperatur von 600°C ist die thermische Zersetzung der Substanz mit einem relativen Massenverlust von insgesamt 81% abgeschlossen.

Die elektrochemischen Eigenschaften von  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (**7**) werden in CV-Experimenten untersucht. Cyclovoltammogramme im Bereich von  $E = -1500$  mV bis  $E = -300$  mV und  $E = -1500$  mV bis  $E = -700$  mV sind in **Abbildung 4.77** gezeigt.



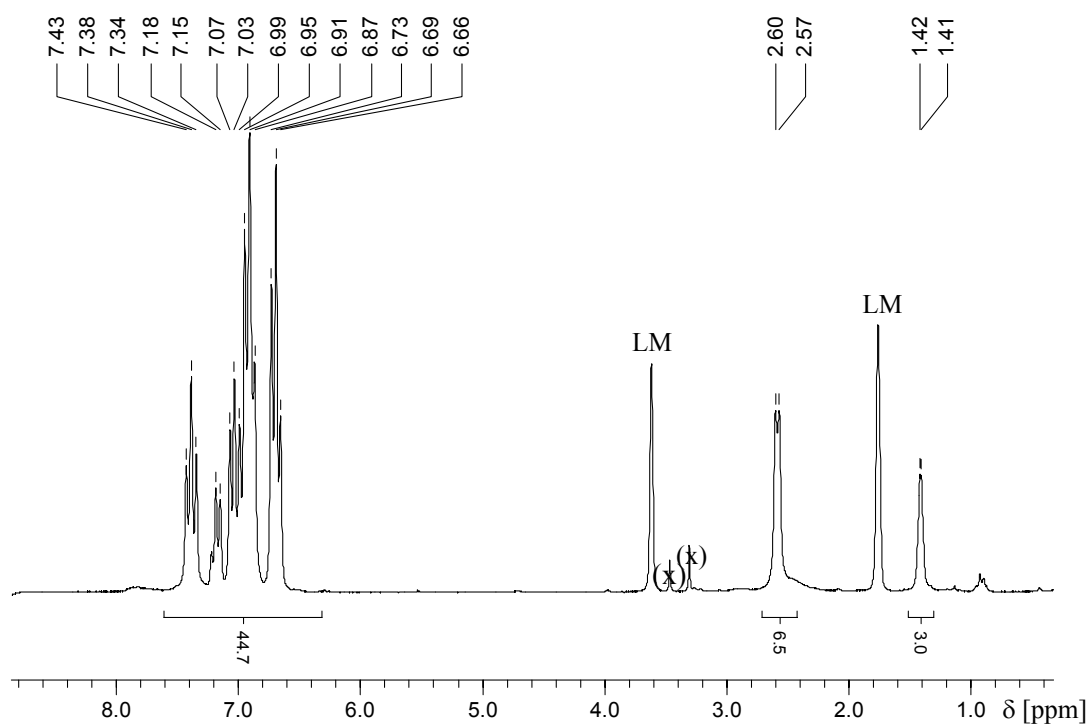
**Abbildung 4.77:** Cyclovoltammogramme von  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (**7**) im Bereich von  $E = -1500 \text{ mV}$  bis  $E = -300 \text{ mV}$  (Spur A) und  $E = -1500 \text{ mV}$  bis  $E = -700 \text{ mV}$  (Spur B).

Bei einem Potential  $E_{1/2}^{\text{Ox}} = -550 \text{ mV}$  ( $\Delta E = 160 \text{ mV}$ ) findet ein quasi-reversibler Elektronentransfer statt, welcher der Oxidation von Nickel<sup>0</sup> in  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (**7**) entspricht. Der große, negative Wert von  $E_{1/2}^{\text{Ox}} = -550 \text{ mV}$  spiegelt die leichte Oxidierbarkeit von **7** unter Bildung einer kationischen Spezies wider. Halbstufenpotentiale dieser Größenordnung charakterisieren üblicherweise mittel bis starke Reduktionsmittel wie Cobaltocen ( $E_{1/2} = -900 \text{ mV}$ ) oder Dibenzolchrom ( $E_{1/2} = -700 \text{ mV}$ )<sup>[2]</sup>, was die Empfindlichkeit der Verbindung, insbesondere in gelöster Form, hinsichtlich Zersetzung bei Anwesenheit von molekularem Sauerstoff erklärt. Die Oxidationsempfindlichkeit wird bei allen in dieser Arbeit untersuchten  $d^{10}$ -*Triphos*Nickel-Komplexen mit neutralen Liganden L des Typs  $[\text{TriphosNiL}]$  festgestellt und erfordert sowohl bei der Synthese als auch bei der Durchführung aller analytischen Experimente den strikten Ausschluss von Sauerstoff. Der Oxidationsprozess bei  $E_{1/2}^{\text{Ox}} = -550 \text{ mV}$  ist nicht vollständig reversibel, denn der Spitzenwert des kathodischen Reduktionsstroms ist kleiner als der Spitzenstrom des Oxidationsprozesses. Zudem findet bei  $E = -980 \text{ mV}$  ein neuer elektrochemischer Vorgang statt. Er ist irreversibel und kann auf die Reduktion des Folgeprodukts zurückgeführt werden, das bei der Oxidation von **7** gebildet wird, denn

[*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) selbst ist im Potentialbereich von  $E = -1500$  mV bis  $E = -700$  mV elektrochemisch nicht aktiv (Spur B in **Abbildung 4.77**).

Der Diamagnetismus des d<sup>10</sup>-Metallkomplexes [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) ermöglicht die Charakterisierung mit NMR-spektroskopischen Methoden. Die Auswertung der erhaltenen <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Daten bestätigt die Zusammensetzung von [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**).

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) zeigt **Abbildung 4.78**.



**Abbildung 4.78:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) in d<sup>8</sup>-THF (Signale als Lösungsmittel (LM) gekennzeichnet). Die mit (x) gekennzeichneten Signale sind DME zuzuordnen.

Das Dublett der Methylengruppen bei  $\delta = 2.58$  ( $^2J_{\text{HP}} = 6$  Hz) und das Signal der Methylgruppe bei  $\delta = 1.42$  ( $^4J_{\text{HP}} = 2$  Hz) sind gegenüber den entsprechenden Signalen von nicht-kordiniertem *Triphos* leicht zu tiefem Feld verschoben. Dies betrifft insbesondere das Signal der Methylgruppe, das in freiem Liganden bei  $\delta = 1.00$  auftritt. Die Aufspaltung der Signale wird durch Kopplung der betreffenden Protonen mit den

Phosphorkernen von *Triphos* verursacht. Die Kopplungskonstante des Signals der Methylenprotonen ist in freiem *Triphos* und in seltenen Fällen auch in *Triphos*Metall-Komplexen durch das Auftreten ausreichend getrennter, diskreter Signale ermittelbar. In diesen Fällen sind Kopplungskonstanten in der Größenordnung einiger Hertz dokumentiert<sup>[65,58d]</sup>, was in Einklang mit den hier ermittelten Kopplungskonstanten steht und die getroffene Zuordnung bestätigt. In den meisten Fällen treten die Signale der Methyl- und Methylen-Protonen von *Triphos* in *Triphos*Metall-Komplexen als breite Singulett auf.<sup>[14k,l]</sup>

Die aromatischen Protonen von [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) treten in Form einer einzigen Signalgruppe im Bereich von  $\delta = 7.43$  bis  $\delta = 6.66$  auf. Eine eindeutige Unterscheidung der aromatischen Protonen von *Triphos* und von Triphenylphosphan ist aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Verschiebung nicht möglich. Das Verhältnis des Integrals dieser Signalgruppe zum Integral über das Signal der Methylgruppe von *Triphos* beträgt 45 : 3, das zum Integral über die Methylenprotonen 45 : 6. Diese Stöchiometrie bestätigt die Formulierung von **7** als [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)].

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) und vergrößerte Ausschnitte daraus sind in **Abbildung 4.79** gezeigt.



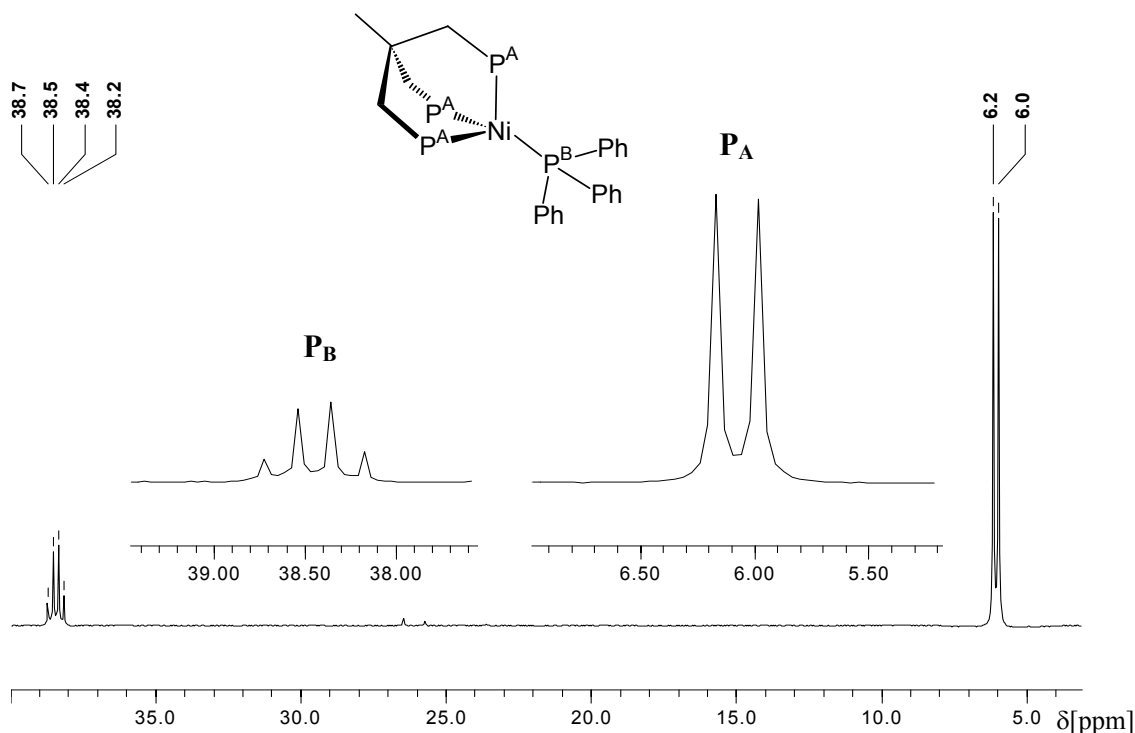


Abbildung 4.79:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (7).

Die beobachteten Signale lassen sich aufgrund ihres Integralverhältnisses und Kopplungsmusters eindeutig interpretieren. Das Signal bei  $\delta = 38.5$  ist dem  $^{31}\text{P}$ -Kern von Triphenylphosphan zuzuordnen. Der  $^{31}\text{P}$ -Kern erfährt gegenüber nichtkoordiniertem Triphenylphosphan ( $\delta_{\text{P}} = 6.0$ ) durch die Koordination an das Metall eine Tieffeldverschiebung  $\Delta\delta = 32.5$ .

Den drei  $^{31}\text{P}$ -Kernen des *Triphos*-Liganden kann in Einklang mit seinem Integralverhältnis das Signal bei  $\delta = 6.0$  zugeordnet werden. Das Verhältnis des Integrals dieses Signals zum Integral über das Signal, das dem  $^{31}\text{P}$ -Atom in Triphenylphosphan zugeordnet wird, beträgt 1 : 3, was die in  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (7) vorliegende Stöchiometrie bestätigt. Die Koordination von *Triphos* an Nickel führt demnach zu einer deutlichen Tieffeldverschiebung von  $\Delta\delta = 30.6$ , die durch die verminderte Elektronendichte am  $^{31}\text{P}$ -Kern erklärt werden kann ( $\delta_{\text{freier Triphos}} = -24.6$ ). Dies beschreibt die koordinative Bindung von *Triphos* an das Metall, die durch Übertragung von Elektronendichte des Liganden auf das Nickelatom zustande kommt. Die beobachtete Tieffeldverschiebung für das  $^{31}\text{P}$ -Signal von *Triphos* in 7 liegt in einer Größenordnung wie sie für vergleichbare Systeme, in denen Diphenylphosphan-

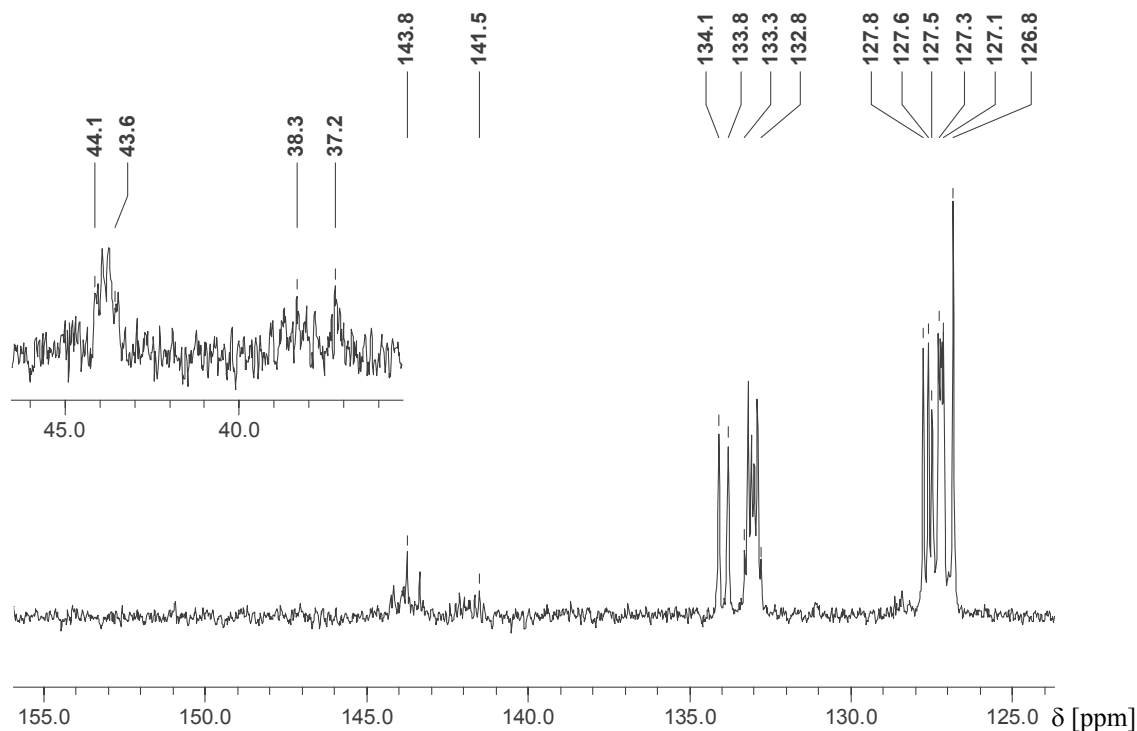
Einheiten multidentater Liganden an ein Nickel<sup>0</sup>-Atom binden, festgestellt wurde.<sup>[66,67,68,69]</sup>

Die beiden Signale im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigen durch die identische Kopplungskonstante und ihre Multiplizität eindeutig die Kopplung der <sup>31</sup>P-Kerne der Phosphandonor-Einheiten an (siehe Ausschnitte in **Abbildung 4.79**). Das Signal bei  $\delta = 6.0$  (P<sub>A</sub>) ist durch die Kopplung der <sup>31</sup>P-Kerne von *Triphos* mit dem <sup>31</sup>P-Kern (P<sub>B</sub>) in Triphenylphosphan in ein Dublett mit einer Kopplungskonstante <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> von 15 Hz aufgespalten. Die gleich große Kopplungskonstante kann durch Analyse des Quartetts bei  $\delta = 38.5$  ermittelt werden, was P<sub>A</sub> und P<sub>B</sub> eindeutig als Kopplungspartner identifiziert. Die <sup>2</sup>J<sub>PP</sub>-Kopplung der <sup>31</sup>P-Kerne in *Triphos* mit dem <sup>31</sup>P-Kern eines weiteren tertiären Phosphanliganden, die an ein tetraedrisch koordiniertes Nickel<sup>0</sup>-Atom koordiniert sind, wurde bereits beobachtet.<sup>[66,67,68]</sup>

Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) werden für die Atome des Neopentan-Gerüsts Signale im Bereich von  $\delta = 37.2$  bis  $\delta = 43.9$  erhalten (siehe **Abbildung 4.80**). Sie sind durch Kopplung zu <sup>31</sup>P verbreitert und lassen sich nicht im Detail analysieren. Für die Methylgruppe ergibt sich ein breites Singulett bei  $\delta = 37.2$  und den Methylengruppen wird ein breites Signal im Bereich von  $\delta = 43.6$  bis  $\delta = 43.9$  zugeordnet. In diesem ist auch eine Multiplett-Struktur zu erkennen, deren genaue Analyse nicht möglich ist. Das Signal des quartären Kohlenstoffatoms bei  $\delta = 38.3$  verschwindet durch die starke Verbreiterung durch Kopplung zu <sup>31</sup>P nahezu in der Grundlinie.

Die Signale der aromatischen <sup>13</sup>C-Atome von [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) (siehe **Abbildung 4.80**) können mit Hilfe des bekannten Spektrums von nicht-koordiniertem PPh<sub>3</sub> identifiziert und eindeutig zugeordnet werden. Bei  $\delta = 133.9$  tritt das Signal der ortho-C-Atome von PPh<sub>3</sub> als Dublett (<sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9 Hz) auf. Ein weiteres Dublett (<sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 6 Hz) bei  $\delta = 127.7$  kann den meta-C-Atomen von PPh<sub>3</sub> in **7** zugeordnet werden. Für die para-C-Atome ergibt sich ein Singulett bei  $\delta = 127.5$ . Das Signal für das quartäre C-Atom der Phenylgruppen von PPh<sub>3</sub> in **7** kann nicht eindeutig ermittelt werden. Bei  $\delta = 143.8$  und  $\delta = 141.7$  treten jeweils schwache und verbreiterte Signale auf, die quartären C-Atomen zuzuordnen sind. Ob es sich dabei um die quartären C-Atome von PPh<sub>3</sub> oder *Triphos* handelt, ist nicht unterscheidbar.

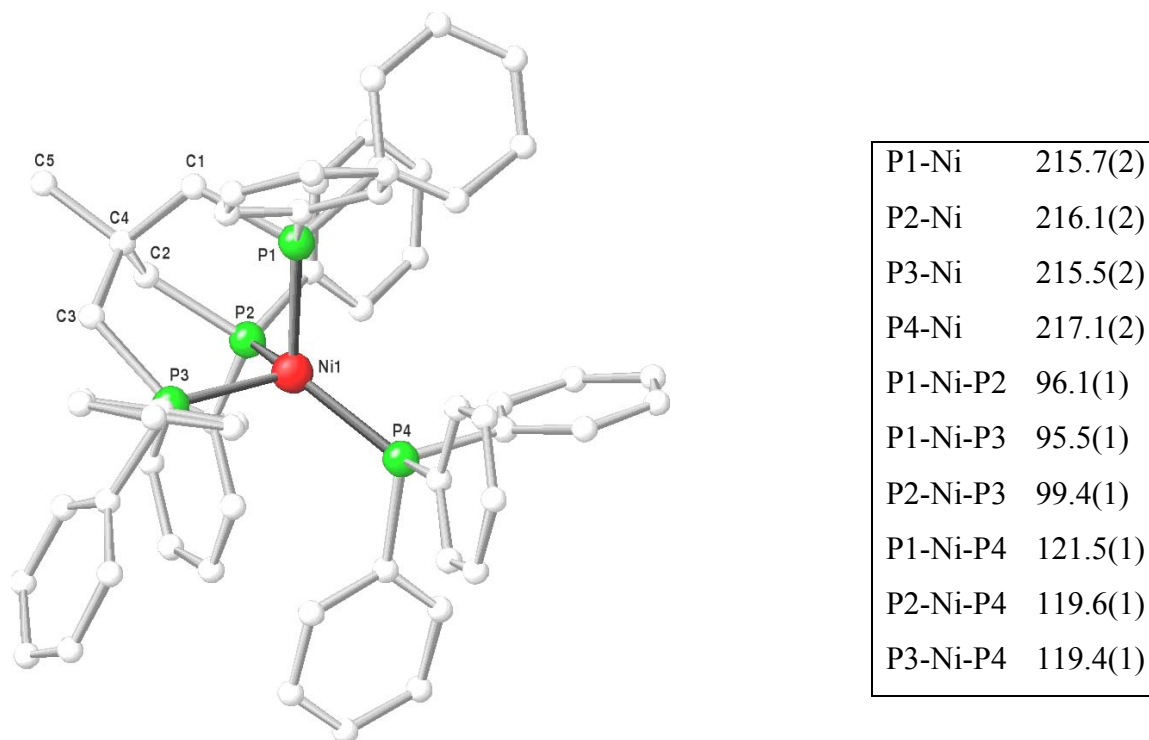
Für die aromatischen ortho-C-Atome von *Triphos* in **7** ergibt sich ein Multiplett im Bereich von  $\delta = 133.3$  bis  $\delta = 132.8$ , das durch die größere  $^2J_{CP}$ -Kopplung stärker verbreitert ist als das Multiplett der meta-C-Atome in der Region von  $\delta = 127.3$  bis  $\delta = 127.1$ . Das intensive Singulett bei  $\delta = 126.8$  kann den para-C-Atomen zugeordnet werden.



**Abbildung 4.80:** Ausschnitte aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (**7**).

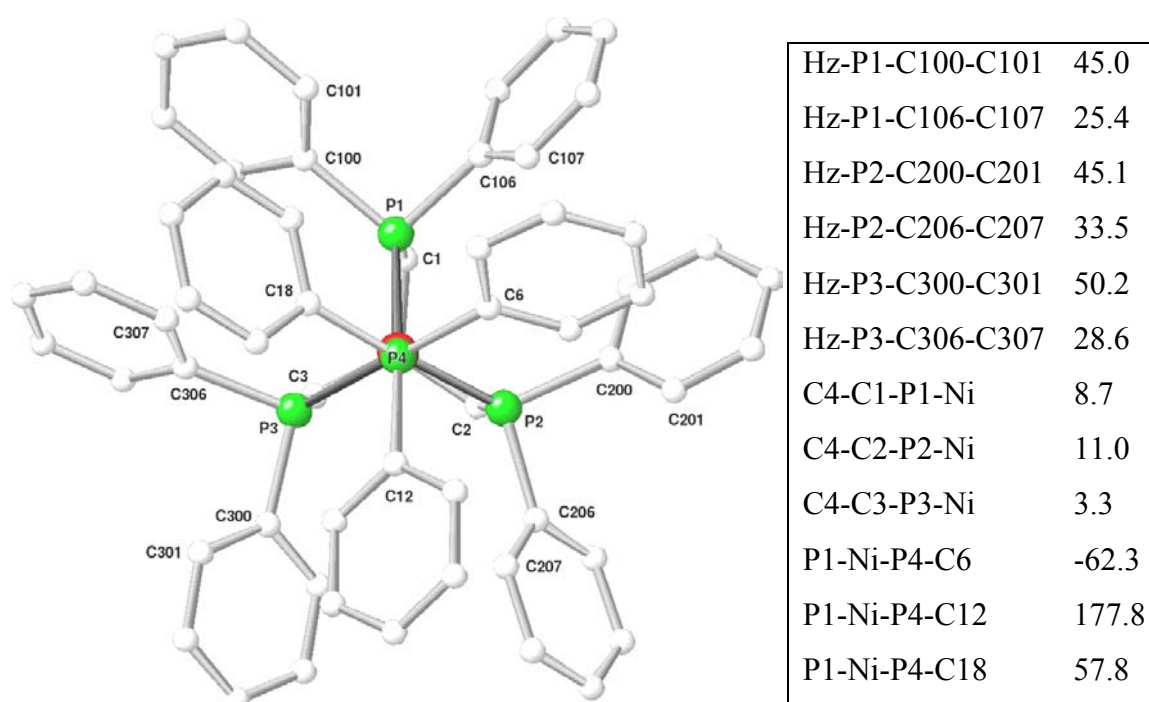
Die bisher beschriebenen analytischen Ergebnisse stimmen in allen Punkten mit den Ergebnissen überein, die man für die Komplexverbindung  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (**7**) (siehe **Schema 4.22**) erwartet. Die eindeutige Bestätigung des Strukturvorschlags konnte durch die Bestimmung der Molekülstruktur im Festkörper erbracht werden. Die pseudotetraedrische Koordinationsgeometrie des Nickelatoms in  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (**7**) verdeutlicht die Struktur der Verbindung im Festkörper (siehe **Abbildung 4.81** und **Abbildung 4.82**). Die Kristallisation des nach der Säulenchromatographie erhaltenen Rohprodukts wird durch Überschichten einer konzentrierten Lösung der Verbindung in DME mit PE 40/60 erreicht (siehe

Kapitel 5.13). Die Substanz kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und enthält in der Zelle als Solvat ein Molekül DME pro asymmetrische Einheit des Komplexes.



**Abbildung 4.81:** Ansicht der Struktur von  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (7) im Festkörper mit Angabe ausgewählter Bindungslängen [pm] und –winkel [°]. Die in Klammer aufgeführten Fehler beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimale. Die Wasserstoffatome und das als Solvat enthaltenen DME sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

Die Bindungswinkel P-Ni-P der Phosphoratome von *Triphos* am vierfach koordinierten Nickelatom liegen aufgrund der fixierenden Struktur des Neopentan-Rückgrats im Bereich von  $95.5^\circ$  bis  $99.4^\circ$ . Die Winkel P1-Ni-P4, P2-Ni-P4 und P3-Ni-P4, welche die Position des Triphenylphosphan-Liganden beschreiben, sind nahezu identisch und betragen um  $120^\circ$  (siehe Tabelle in **Abbildung 4.81**). Die Längen aller P-Ni-Bindungen sind ebenfalls beinahe gleich, womit die Koordinationsgeometrie in  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (7) als trigonal verzerrte Variante eines tetraedrischen  $[\text{TriphosNiL}]$ -Komplexes angesehen werden kann. Dies wird von der symmetrischen Koordination des Triphenylphosphan-Liganden bezüglich des *Triphos*Nickel-Templats belegt, wie es die Standardansicht von  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (7) in **Abbildung 4.82** als Projektion auf die Ebene P1-P2-P3 veranschaulicht.



**Abbildung 4.82:** Standardansicht von  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (7) auf die Ebene P1-P2-P3 mit Angabe der Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe und der Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats. Hz bezeichnet einen Vektor, der jeweils an den Phosphoratomen fixiert ist und senkrecht auf der Ebene P1-P2-P3 in Richtung des Betrachters zeigt. Die Wasserstoffatome und das als Solvat enthaltene DME sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

In dieser Ansicht ist das Nickelatom nahezu vollständig vom Phosphoratom des Triphenylphosphan-Liganden verdeckt. Diese Lage entspricht nahezu der Position, welche der vierte Coligand eines tetraedrisch koordinierten *Triphos*Metall-Komplexes idealerweise einnehmen sollte, wenn man davon ausgeht, dass *Triphos* tridentat an das Metall koordiniert. Die Phosphor-Atome P1, P2 und P3 von *Triphos* liegen beinahe direkt über den an ihnen gebundenen Kohlenstoff-Atomen C1, C2 und C3, was sich in sehr kleinen Torsionswinkeln  $\tau$  (C-C-P-Ni) des Neopentan-Rückgrats widerspiegelt (siehe Tabelle in **Abbildung 4.82**). Die Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe von *Triphos* betragen zwischen  $25.4^\circ$  und  $50.2^\circ$  und beschreiben die gleichsinnige Verdrehung der Arylringe bezüglich des Neopentan-Rückgrats (siehe Tabelle in **Abbildung 4.82**).

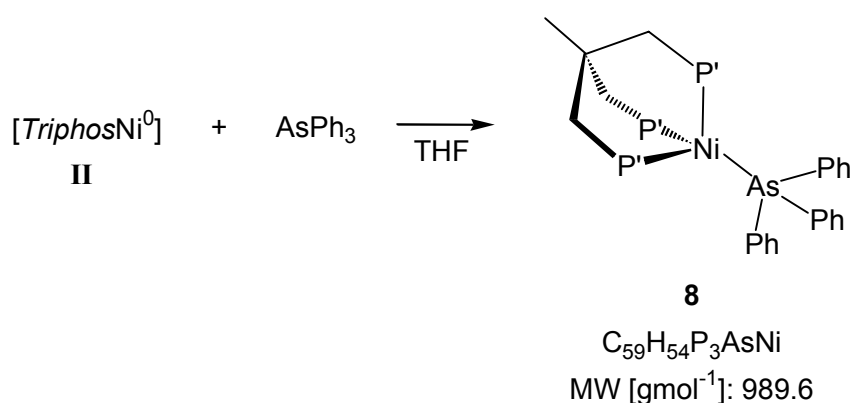
Die Stellung der Phenylringe von Triphenylphosphan bezüglich des *Triphos*Nickel-Fragments wird durch die Torsionswinkel  $P_x\text{-Ni-P4-C}_y$  ( $x = 1, 2, 3$ ;  $y = 6, 12, 18$ ) beschrieben. Die Tabelle in **Abbildung 4.82** listet exemplarisch die Werte für  $P1\text{-Ni-P4-C}_y$  ( $y = 6, 12, 18$ ) auf. Die Beträge dieser Winkel liegen nahezu bei  $60^\circ$  bzw.  $180^\circ$  und machen die ekliptische Stellung der Substituenten am Nickelatom bezüglich der Substituenten an P4 deutlich.

#### 4.2.6 Umsetzung von II mit Triphenylarsan

In Kapitel 4.2.5 konnte erstmals die Bildung eines neutralen  $[\text{TriphosNi}^0\text{L}]$ -Komplexes beschrieben werden, der neben den drei Diphenylphosphan-Einheiten von *Triphos* einen neutralen Zwei-Elektronen-Donor L und damit das Nickelatom in der Oxidationsstufe 0 enthält. Die Isolierung von  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (7) erbrachte den ersten strukturellen Beleg, dass die *Triphos*Nickel-Spezies II, die bei der Reduktion von  $[\text{TriphosNiBr}_2]$  mit  $\text{KC}_8$  generiert wird, das Nickelatom in der Oxidationsstufe 0 enthält. Die Darstellung eines Derivats des Typs  $[\text{TriphosNi}^0\text{L}]$  sollte durch die Verwendung eines weiteren Zwei-Elektronen-Donors L wie z. B.  $\text{AsPh}_3$  möglich sein.

Gibt man Triphenylarsan zu einer Lösung der *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies II findet kein unmittelbarer Farbwechsel der Reaktionslösung statt. Das Reaktionsgemisch wird weitere sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wonach sich die Farbe etwas nach gelbbraun aufhellt. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen braunen Feststoff, aus dem der monomere, neutrale *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Komplex  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (8) (siehe Schema 4.23) mittels Säulenchromatographie (siehe Kapitel 5.14) als rotbraunes Pulver isoliert werden kann.

Nach Kristallisation (siehe Kapitel 5.14) kann  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (8) in analytischer Reinheit in einer Ausbeute von 38 % Ausbeute erhalten werden.



Schema 4.23: Darstellung von  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (8).

Die Daten aus MS und Elementaranalyse (siehe **Tabelle 4.18** und Kapitel **5.14**) bestätigen die Formulierung von **8** als [*Triphos*Ni(AsPh<sub>3</sub>)].

**C<sub>59</sub>H<sub>54</sub>P<sub>3</sub>AsNi**

|  |   |
|--|---|
| <b>EA:</b> gef.(ber.)                              | C 71.23(71.61); H 5.75(5.50)<br>P 9.39(9.39)                                |
| <b>FAB<sup>+</sup>-MS:</b> m/z, M <sup>+</sup> (%) | 988, C <sub>59</sub> H <sub>54</sub> P <sub>3</sub> As <sup>58</sup> Ni (1) |

**Tabelle 4.18:** Charakteristische Daten von [*Triphos*Ni(AsPh<sub>3</sub>)] (**8**).

Die massenspektrometrische Untersuchung von [*Triphos*Ni(AsPh<sub>3</sub>)] (**8**) gestaltet sich insofern schwierig, als nur schwache Signalintensitäten erhalten werden (siehe **Tabelle 4.18** und Kapitel **5.14**). Bei m/z = 988 erhält man ein Signal, das deutlich das charakteristische Isotopenmuster von Nickel zeigt und deshalb als Molekülion-Peak interpretiert werden kann. Das in den Massenspektren mit großer Intensität auftretende Signal bei m/z = 682 kann mit der Fragmentierung von **8** unter Bildung von [*Triphos*Ni]<sup>+</sup> (m/z = 682) gedeutet werden. Dies ist unter den gegebenen Messbedingungen plausibel und führt wie in den bisher erhaltenen Massenspektren von *Triphos*Nickel-Komplexen zu einem Signal des Fragments [*Triphos*Ni]<sup>+</sup>. Die Fragmentierung scheint bei [*Triphos*Ni(AsPh<sub>3</sub>)] (**8**) deutlich leichter zu erfolgen als bei [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**), bei welchem unter analogen Bedingungen intensive Signale des Molekülions erhalten werden. Dies kann als Hinweis auf die labilere koordinative Bindung von AsPh<sub>3</sub> an das *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Templat gedeutet werden.

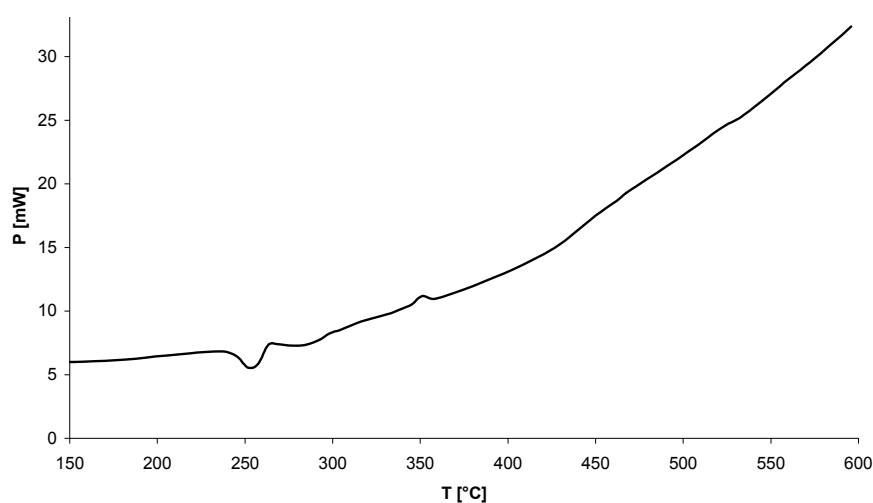
Eine verdünnte Lösung von [*Triphos*Ni(AsPh<sub>3</sub>)] (**8**) (c < 10<sup>-4</sup>M) in THF ist gelbrot gefärbt und das UV-VIS-Spektrum zeigt lediglich eine starke Absorption (ε = 5400) im kurzwelligen Bereich bei 360 nm, die einem Intra-Ligand-Übergang zugeordnet wird. Die Bande erstreckt sich mit einer Halbwertsbreite von 4000 cm<sup>-1</sup> über den Bereich von 300 nm bis 500 nm, was mit der gelbroten Farbe der Lösung vereinbar ist.

Das IR-Spektrum von [*Triphos*Ni(AsPh<sub>3</sub>)] (**8**) zeigt Absorptionen, die bei *Triphos* bzw. *Triphos*Metall-Komplexen typischerweise zu beobachten sind (siehe



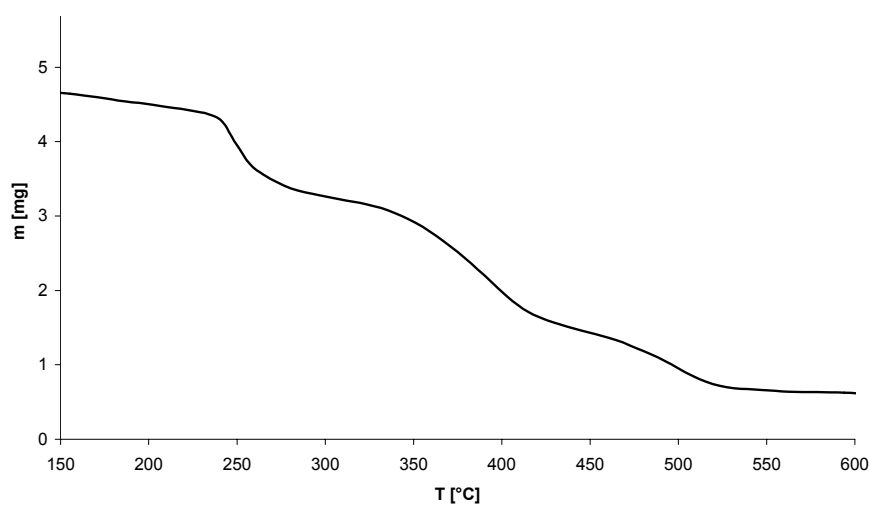
Kapitel 4.1.2.1, Tabelle 4.2). Weitere Absorptionen treten - aufgrund des Fehlens charakteristischer Strukturfragmente - nicht auf.

DSC-Untersuchungen mit einer pulverigen Probe von  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**) belegen einen endothermen Prozess ab  $240^\circ\text{C}$  mit einem Maximum der Wärmetönung bei  $256^\circ\text{C}$  (siehe **Abbildung 4.83**). Dieser Prozess wird als Schmelzvorgang gedeutet, wobei die Temperatur, bei der das Maximum der Wärmetönung beobachtet wird, als Schmelztemperatur zu interpretieren ist.



**Abbildung 4.83:** DSC-Kurve von  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**).

Aus der TG-Kurve in **Abbildung 4.84** ist abzulesen, dass mit Beginn des Schmelzvorgangs bei  $240^\circ\text{C}$  eine merkliche Gewichtsabnahme der Probe einsetzt.



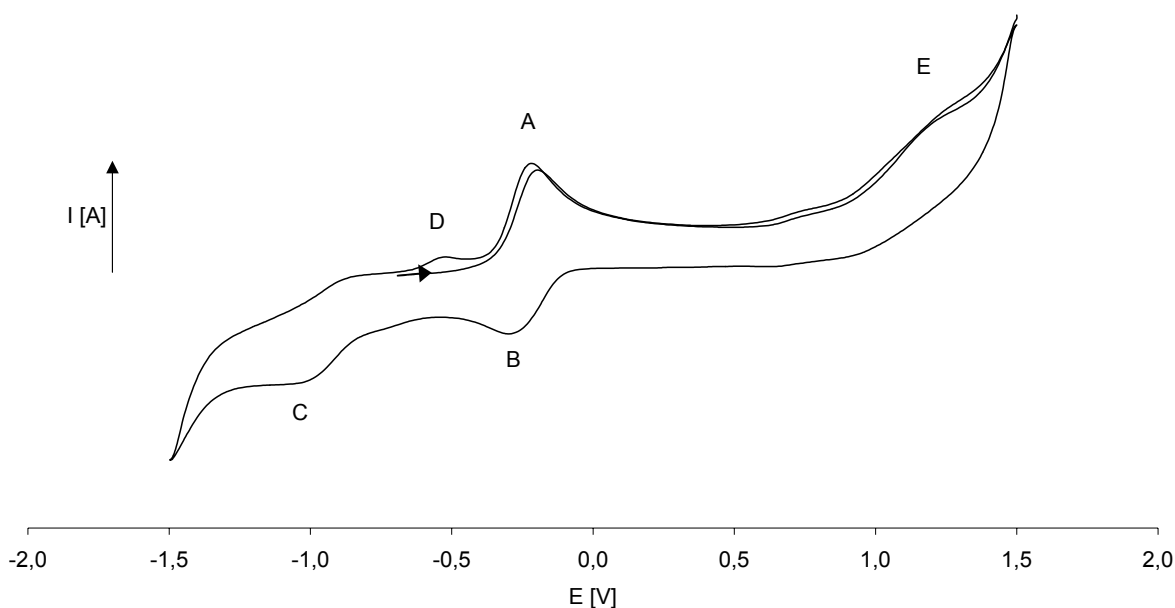
**Abbildung 4.84:** TG- Kurve von  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**).

Der thermische Zersetzungsprozess von  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**) zeichnet sich im TG durch eine stufenartige Gewichtsabnahme ab, die bei  $280^\circ\text{C}$  beendet ist. Der relative Massenverlust zu diesem Zeitpunkt beträgt 30 % und entspricht der Gewichtsabnahme, die bei der Dissoziation von  $\text{AsPh}_3$  aus  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**) zu erwarten ist.

Bis zur Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  findet anschließend die mehrstufige, schwach exotherme Zersetzung mit einem Massenverlust von insgesamt 80% statt.

Die Zersetzung von  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**) findet bereits ab einer Temperatur von  $240^\circ\text{C}$  statt und damit etwas früher als bei der analogen Verbindung  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (**7**) ( $260^\circ\text{C}$ ; siehe Kapitel 4.2.5). Zudem ist die stufige Form dieses Vorgangs in der TG-Kurve von **8** deutlicher ausgeprägt als in der TG-Kurve von **7**. Dies geht einher mit den Beobachtungen, die bei der Auswertung der Massenspektren gemacht werden konnten. Die koordinative Bindung von  $\text{AsPh}_3$  an das Nickelatom in **8** ist offensichtlich weniger stark als die Bindung von  $\text{PPh}_3$  an das Metallatom in **7** und kann deshalb sowohl thermisch als auch unter den Bedingungen von FAB-MS leichter gespalten werden.

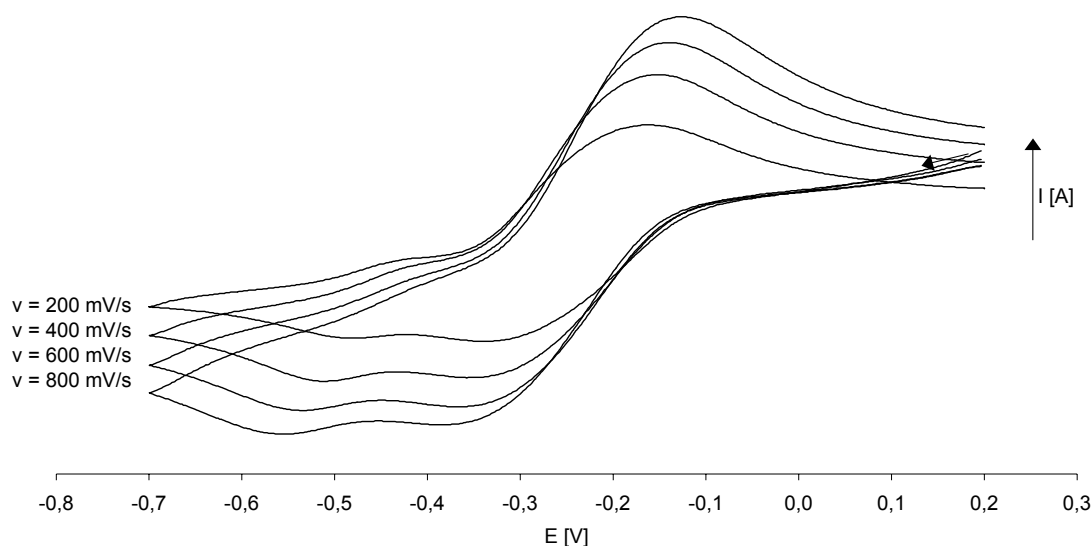
**Abbildung 4.85** zeigt das Cyclovoltammogramm von  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**) im Bereich von  $E = -1500 \text{ mV}$  bis  $E = 1500 \text{ mV}$ .



**Abbildung 4.85:** Cyclovoltammogramm von  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**).

Bei  $E_{1/2}^{Ox} = -250 \text{ mV}$  ( $\Delta E = 100 \text{ mV}$ ) wird ein reversibler Redoxprozess (**Abbildung 4.85**; Punkte A und B) beobachtet, welchem die Oxidation von Nickel<sup>0</sup> zu Nickel<sup>I</sup> in  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**) entspricht. Das Elektronendefizit in der entstehenden, kationischen Nickel<sup>I</sup>-Spezies kann demnach durch Triphenylarsan zum Teil kompensiert werden. Die Oxidation des Nickelatoms in  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**) ist aber, wie im Fall der analogen Verbindung  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (**7**) (siehe Kapitel 4.2.5; **Abbildung 4.77**) nicht vollständig reversibel; das Folgeprodukt führt zum Auftreten eines irreversiblen Reduktionsvorgangs bei  $E^{\text{Red}} = -1100 \text{ mV}$  (**Abbildung 4.85**; Punkt C). Das bei dieser Reduktion gebildete Folgeprodukt ist ebenfalls elektrochemisch aktiv und wird bei  $E^{\text{Ox}} = -500 \text{ mV}$  oxidiert (**Abbildung 4.85**; Punkt D). Ein zweiter Oxidationsprozess wird bei einem Potential  $E = +1260 \text{ mV}$  beobachtet. Die bei der Oxidation von Nickel<sup>I</sup> zu Nickel<sup>II</sup> gebildete dikationische Nickel<sup>II</sup>-Spezies ist unter den gegebenen Bedingungen nicht stabil, was zur Irreversibilität des Redoxprozesses führt (**Abbildung 4.85**; Punkt E).

Zur Untersuchung der Reversibilität des Redoxprozesses bei  $E_{1/2}^{Ox} = -250 \text{ mV}$  werden cyclovoltammetrische Experimente im Bereich von  $E = -700 \text{ mV}$  bis  $E = 200 \text{ mV}$  bei unterschiedlichen Vorschubgeschwindigkeiten  $v$  [ $\text{mV/s}$ ] durchgeführt (siehe **Abbildung 4.86**).



**Abbildung 4.86:** Cyclovoltammogramme von  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**) in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit  $v$  [ $\text{mV/s}$ ].

Die beobachtete Form der CV-Kurven belegt die nicht vollständige Reversibilität des Redoxvorgang. Für einen vollständig reversiblen Redoxprozess erwartet man bei Variation der Vorschubgeschwindigkeit, dass sich das Halbstufenpotential  $E_{1/2}$  nicht ändert und dass die Beziehung  $I \propto v^{1/2}$  zwischen Spitzenstrom und Vorschubgeschwindigkeit  $v$  erfüllt ist.

Die Auswertung der  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Daten (siehe Kapitel 5.14) bestätigt die Formulierung von **8** als  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$ .

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**) zeigt im Bereich der aliphatischen Protonen das Signal der Methylgruppe als Pseudo-Dublett bei  $\delta = 1.44$  ( $^4J_{\text{HP}} = 2$  Hz). Für die Methylengruppen ergibt sich ein Dublett bei  $\delta = 2.58$  ( $^2J_{\text{HP}} = 6$  Hz). Die ermittelten  $J_{\text{HP}}$ -Kopplungskonstanten in **8** sind nahezu identisch mit jenen der Komplexverbindung  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (**7**) und spiegeln die nahe strukturelle Verwandtschaft von **7** und **8** wider. Zwischen  $\delta = 7.47$  und  $\delta = 6.65$  erstreckt sich eine Signalgruppe, die ihrem Integralverhältnis nach den aromatischen Protonen in  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**) zugeordnet werden kann.

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**) tritt ein scharfes Singulett bei  $\delta = 7.4$  auf. Dies belegt, dass in Lösung im zeitlichen Mittel die magnetische Äquivalenz der  $^{31}\text{P}$ -Kerne von *Triphos* gegeben ist, und zeigt die hohe Symmetrie um das Nickelatom in  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**) an, welche in der Struktur von **8** im Festkörper manifestiert ist (siehe **Abbildung 4.87** und **Abbildung 4.88**).

Mit Hilfe von  $^{13}\text{C}$ - und  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR- sowie Korrelations-Experimenten können die erhaltenen Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**) eindeutig interpretiert werden.

Im Bereich von  $\delta = 43.0$  bis  $\delta = 42.6$  tritt ein breites Multiplett auf, welches im HSQC-Spektrum eine Korrelation zu den Methylenprotonen bei  $\delta_{\text{H}} = 2.58$  zeigt. Somit kann das Signal eindeutig den an Phosphor gebundenen Methylen-C-Atomen zugeordnet werden. Es ist durch die Kopplung zu  $^{31}\text{P}$  in ein Multiplett aufgespalten, wobei die Ermittlung der Kopplungskonstanten nicht möglich ist. Für das Methyl-C-Atom ergibt

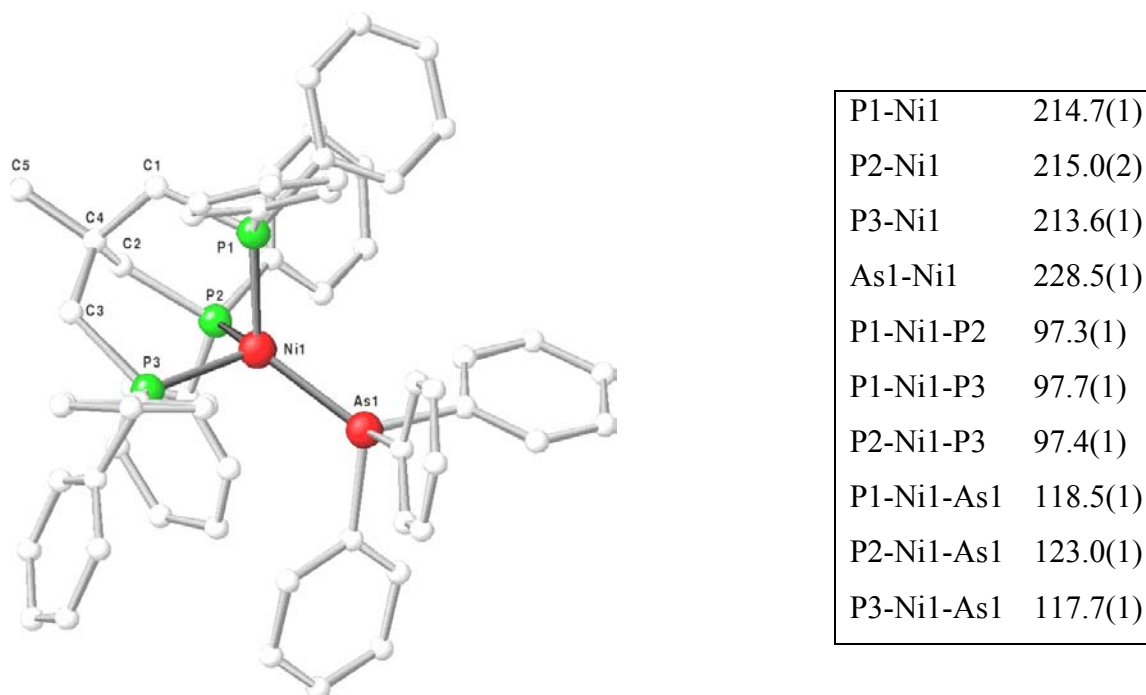
sich ein Quartett bei  $\delta = 37.5$  ( ${}^3J_{CP} = 10$  Hz), welches im HSQC-Spektrum die erwartete Korrelation mit den Methylprotonen bei  $\delta_H = 1.36$  zeigt. Bei  $\delta = 36.8$  liegt ein weiteres Quartett ( ${}^2J_{CP} = 7$  Hz), das dem quartären C-Atom des Neopentanrückgrats zugeordnet wird. In Anbetracht der Tatsache, dass das Signal des quartären C-Atoms üblicherweise nicht oder nur sehr schlecht detektiert werden kann, ist dies ungewöhnlich. Diese Interpretation wird jedoch durch das Fehlen dieses Signals im DEPT-Spektrum bestätigt.

Die Signale der aromatischen C-Atome in [*Triphos*Nickel(AsPh<sub>3</sub>)] (**8**) erscheinen im üblichen Bereich. Die Signale, die den nicht an Arsen gebundenen C-Atomen in Triphenylarsan zugeordnet werden können, treten als leicht verbreiterte Singulett bei  $\delta = 133.5$ ,  $\delta = 127.6$  bzw.  $\delta = 127.4$  auf und ihre exakte Zuordnung gelingt durch den Vergleich mit den Verschiebungen der entsprechenden C-Atome im freien Substrat. Weil die denkbaren  ${}^nJ_{CP}$ -Kopplungskonstanten ( $n = 4 - 6$ ) offenbar sehr klein sind, werden die Signale durch Kopplung mit  ${}^{31}\text{P}$  nur wenig verbreitert und treten als intensive Singulett auf. Das Signal des an Arsen gebundenen quartären ipso-C-Atoms liegt in einem Bereich von  $\delta = 143.5$  bis  $\delta = 143.0$  und wird vom Signal der ipso-C-Atome der PPh<sub>2</sub>-Einheiten von *Triphos* überlagert. Beide Signale sind, wie für quartäre C-Atome in diesen Experimenten üblich, nur sehr schwach. Im HMBC-Spektrum kann in diesem Zusammenhang eine interessante Beobachtung gemacht werden. Die H-Atome der an Phosphor gebundenen Methylengruppen von *Triphos* zeigen einen Kreuzpeak mit dem Signal bei  $\delta = 143.5$ . Bei diesem Signal muss es sich um das Signal der quartären ipso-C-Atome der PPh<sub>2</sub>-Einheiten von *Triphos* handeln, welches durch diese Korrelation in der Projektion des zweidimensionalen Spektrums als intensives Signal auftritt. Die eindeutige Differenzierung zwischen den quartären ipso-C-Atomen der PPh<sub>2</sub>-Einheiten von *Triphos* und den an Arsen gebundenen quartären C-Atomen ist aber nicht möglich.

Die weiteren aromatischen C-Atome von *Triphos* in [*Triphos*Nickel(AsPh<sub>3</sub>)] (**8**) ergeben jeweils ein diskretes Signal. Die para-C-Atome der PPh<sub>2</sub>-Einheiten koppeln nicht mit  ${}^{31}\text{P}$  und ergeben ein intensives Singulett bei  $\delta = 126.4$ . Die ortho-C-Atome führen durch die  ${}^2J_{CP}$ -Kopplung zu einem Multiplett im Bereich von  $\delta = 132.4$  bis  $\delta = 132.3$ . Das Signal zwischen  $\delta = 126.8$  und  $\delta = 126.7$  wird den meta-C-Atomen zugeordnet und ist durch  ${}^3J_{CP}$ -Kopplung in ein Multiplett aufgespalten. Eine exakte

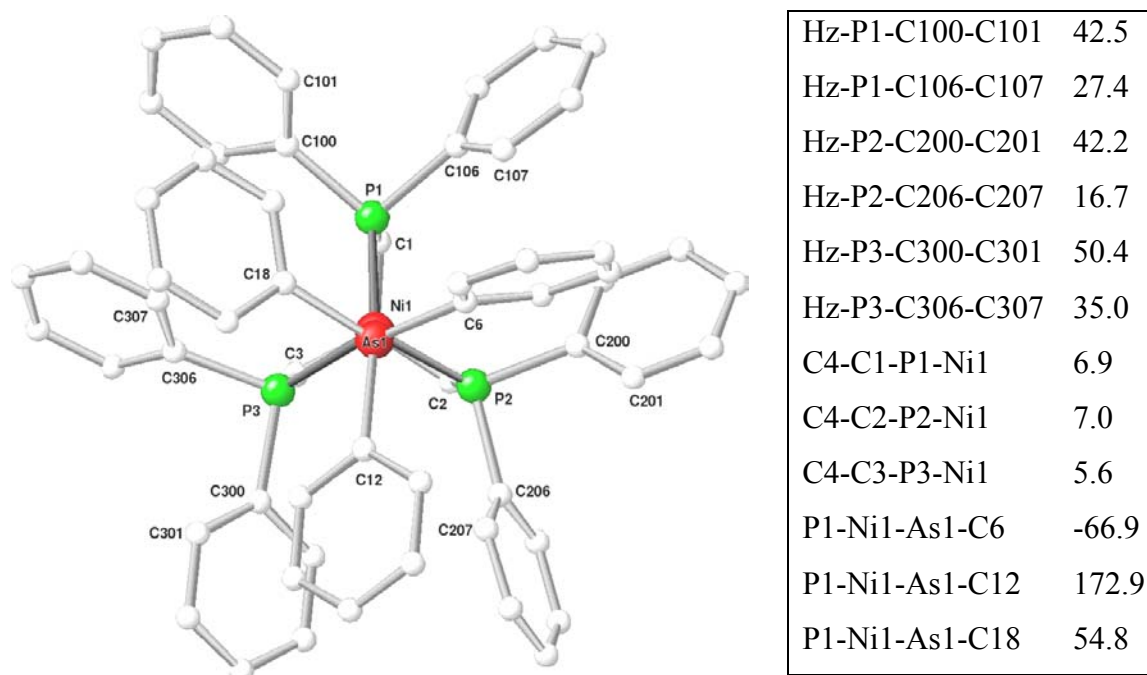
Analyse der Multiplettstrukturen ist nicht möglich, es kann aber abgeschätzt werden, dass die Werte von  $^2J_{CP}$  und  $^3J_{CP}$  etwa 14 Hz bzw. 7 Hz betragen. Ihre Beträge sind in der Größenordnung der jeweiligen Kopplungskonstanten, die bei bekannten *Triphos*Metall-Komplexen ermittelt werden konnten.<sup>[65,76a]</sup> Die jeweiligen Kopplungskonstanten liegen auch im Bereich der entsprechenden Werte im analogen Komplex [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) und bestätigen die Beobachtung, dass die Werte der  $^2J_{CP}$ -Kopplung etwas größer sind als die Werte der  $^3J_{CP}$ -Kopplung (siehe Kapitel **4.2.5**).

Die erhaltenen spektroskopischen und analytischen Daten sind mit der Formulierung des Komplexes [*Triphos*Ni(AsPh<sub>3</sub>)] (**8**) gemäß **Schema 4.23** gänzlich vereinbar. Der eindeutige Nachweis der Zusammensetzung erfolgt durch die Bestimmung der Struktur im Festkörper. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden aus einer konzentrierten Lösung der Substanz in DME erhalten, die mit PE 40/60 überschichtet wurde. Nach 48 Stunden bildeten sich glänzend rote Kristalle von [*Triphos*Ni(AsPh<sub>3</sub>)] (**8**), die der monoklinen Raumgruppe P2<sub>1</sub>/c angehören. Die pseudotetraedrische Koordinationsgeometrie des Nickelatoms in [*Triphos*Ni(AsPh<sub>3</sub>)] (**8**) wird in **Abbildung 4.87** und **Abbildung 4.88** verdeutlicht.



**Abbildung 4.87:** Ansicht der Struktur von  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**) im Festkörper mit Angabe ausgewählter Bindungslängen [pm] und –winkel [°]. Die in Klammer aufgeführten Fehler beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimale. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

Die Winkel P1-Ni1-As1, P2-Ni1-As1 und P3-Ni1-As1, welche die Orientierung des Triphenylarsan-Liganden beschreiben, sind nahezu identisch und betragen um  $120^\circ$  (siehe Tabelle in **Abbildung 4.87**). Demnach ist der Triphenylarsan-Ligand, analog zum Triphenylphosphan-Donor in  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (**7**), bezüglich des *Triphos*Nickel-Templats symmetrisch angeordnet, wie es die Standardansicht in **Abbildung 4.88** als Projektion auf die Ebene P1-P2-P3 veranschaulicht.



**Abbildung 4.88:** Standardansicht von  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**) auf die Ebene P1-P2-P3 mit Angabe der Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe und der Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats. Hz bezeichnet einen Vektor, der jeweils an den Phosphoratomen fixiert ist und senkrecht auf der Ebene P1-P2-P3 in Richtung des Betrachters zeigt.

Die Ansicht macht deutlich, dass das Arsen-Atom nur wenig von der Position abweicht, die bei einer pseudotetraedrischen Koordinationsgeometrie vom vierten Substituenten idealerweise eingenommen werden sollte. Dies entspricht den Beobachtungen, die bei der isostrukturellen Verbindung  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (**7**) gemacht wurden. Wie in  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (**7**) verdecken die Phosphor-Atome P1, P2 und P3 nahezu die an ihnen gebundenen Kohlenstoff-Atome C1, C2 und C3, wie es die sehr kleinen Torsionswinkel  $\tau$  (C-C-P-Ni) des Neopentan-Rückgrats ausdrücken (siehe Tabelle in **Abbildung 4.88**). Die Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe von *Triphos* betragen zwischen  $16.7^\circ$  und  $50.4^\circ$  und beschreiben die gleichsinnige Verdrehung der Arylringe bezüglich des Neopentan-Rückgrats (siehe Tabelle in **Abbildung 4.88**).

Die Anordnung der  $C_3$ -symmetrischen Triphenylarsan-Einheit in Bezug auf das  $C_3$ -symmetrische *Triphos*Nickel-Fragments wird durch die Torsionswinkel  $P_x\text{-Ni-As1-C}_y$  ( $x = 1, 2, 3; y = 6, 12, 18$ ) beschrieben. Die Tabelle in **Abbildung 4.88**



führt exemplarisch die Werte für P1-Ni-As1-C<sub>y</sub> (y = 6, 12, 18) auf. Wie im isostrukturellen Komplex [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) ist die C<sub>3</sub>-symmetrische *Triphos*Nickel-Einheit ekliptisch bezogen auf den C<sub>3</sub>-symmetrischen Coliganden angeordnet, wie es die Torsionswinkel P1-Ni-As1-C<sub>y</sub> im Bereich von 60° bzw. 180° ausdrücken.

Die in diesem Kapitel vorgestellten spektroskopischen und analytischen Daten belegen, dass sich bei Zugabe von AsPh<sub>3</sub> zur *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies **II** der pseudotetraedrische Komplex [*Triphos*Ni(AsPh<sub>3</sub>)] (**8**) bildet. Diese Verbindung ist in ihren chemischen und strukturellen Eigenschaften gänzlich analog zu dem in Kapiteln 4.2.5 vorgestellten Komplex [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) und stellt das zweite Beispiel eines *Triphos*Nickel-Komplexes dar, welcher Nickel in der Oxidationsstufe 0 enthält und in welchem an das Metall - neben tridentat koordiniertem *Triphos* - ein weiterer neutraler Donorligand über ein Atom der fünften Hauptgruppe gebunden ist.

Die Bildung der stabilen [*Triphos*Ni<sup>0</sup>L]-Komplexe [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) und [*Triphos*Ni(AsPh<sub>3</sub>)] (**8**) ist in Anbetracht des sterischen Anspruchs des Liganden L zunächst nicht nahe liegend. *Tolman* hat den Begriff *cone angle* eingeführt, um den Raumbedarf von Liganden, hauptsächlich Phosphanliganden, in quantifizierbarer Weise beschreiben zu können.<sup>[69]</sup> Er stellte fest, dass bei der Komplexverbindung [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>[70]</sup>, in der vier Triphenylphosphan-Liganden an das Nickelatom koordiniert sind, in Lösung aufgrund des Raumbedarfs des Triphenylphosphan-Liganden eine erhebliche Dissoziation stattfindet. Die Dissoziation geht einher mit der Koordination eines weiteren Triphenylphosphan-Moleküls; dieser Vorgang beschreibt den Austausch zwischen freiem und koordiniertem Triphenylphosphan. Prozesse dieser Art führen dazu, dass im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von [Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] kein Signal für die Phosphorkerne beobachtet werden kann.<sup>[69]</sup>

Die Stabilität der Komplexe [*Triphos*Ni(PPh<sub>3</sub>)] (**7**) und [*Triphos*Ni(AsPh<sub>3</sub>)] (**8**) drückt demzufolge aus, dass die fixierende Struktur des Neopentangerüsts von *Triphos* selbst die Koordination sterisch anspruchsvoller Substrate an das Metallatom ermöglicht.

#### 4.2.7 Umsetzung von II mit Cyclohexylisocyanid

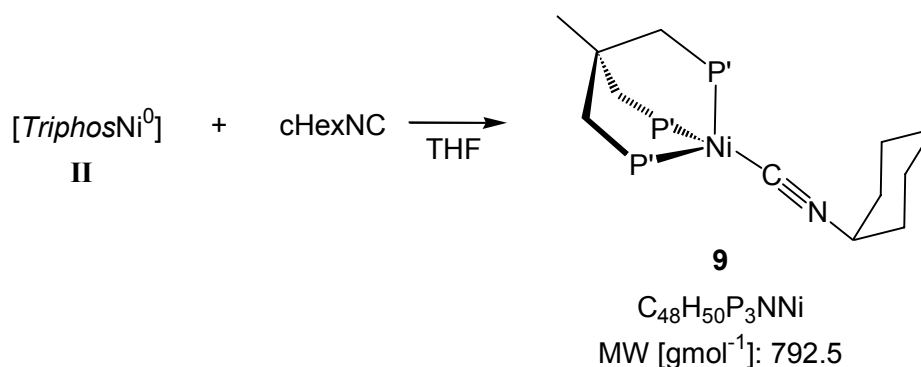
In den Kapiteln 4.2.5 und 4.2.6 werden erstmals vierfach koordinierte *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Komplexe beschrieben, in denen *Triphos* drei Koordinationsstellen am Nickel<sup>0</sup>-Atom besetzt und an der verbleibenden Koordinationsstelle ein weiterer neutraler  $\sigma$ -Liganden über ein Atom der fünften Hauptgruppe gebunden ist.

Zur Stabilisierung niedriger Oxidationsstufen eignen sich insbesondere Liganden, die sowohl  $\sigma$ -Donor- als auch  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften besitzen. Zu den gängigen Liganden, die diese Eigenschaften besitzen, zählen neben den Paradebeispielen wie Kohlenmonoxid und Cyanid-Ionen auch tertiäre Phosphane sowie Alkyl- und Arylisocyanide.<sup>[2,74]</sup> Dies legt Untersuchungen nahe, die sich mit der Stabilisierung des *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Templats mit Isocyaniden beschäftigen.

In Kapitel 4.2.7 und Kapitel 4.2.8 wird die Umsetzung der reaktiven *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies mit organischen Isocyaniden RNC beschrieben. Isocyanide besitzen starken  $\pi$ -Akzeptor-Charakter und entsprechen in ihren koordinierenden Eigenschaften weitestgehend denen von Kohlenmonoxid. Die gebildeten Metallisocyanid-Komplexe ähneln in Zusammensetzung und Struktur den intensiv untersuchten Metallcarbonylen.<sup>[2,74]</sup>

Die Darstellung gemischter Nickelisocyanid-Komplexe, die gleichzeitig ungesättigte organische Substrate oder Phosphanliganden binden, erfolgt üblicherweise durch Zugabe der Isocyanid-Komponente zu einer gängigen Nickel<sup>0</sup>-Vorstufe wie Ni(COD)<sub>2</sub>. Anschließend erfolgt die Umsetzung mit dem entsprechenden Phosphan oder dem ungesättigten organischen Substrat.<sup>[71]</sup>

Bei der im Folgenden beschriebenen Methode wird die *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Vorstufe in Form des reaktiven *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Templats **II** *in situ* aus dem Nickel<sup>II</sup>-Salz erzeugt und mit einem Äquivalent Cyclohexylisocyanid umgesetzt (siehe **Schema 4.24**).



**Schema 4.24:** Darstellung von [*Triphos*Ni(cHexNC)] (**9**).

Die leuchtend gelbe Farbe der Reaktionslösung verändert sich innerhalb von acht Stunden Rühren bei Raumtemperatur etwas zu gelbbraun. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man einen braunen Feststoff, aus dem mittels Säulenchromatographie (siehe Kapitel 5.15) der einkernige, neutrale *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Komplex [*Triphos*Ni(cHexNC)] (**9**) (siehe **Schema 4.24**) isoliert werden kann.

In analysenreiner Form wird **9** nach Kristallisation (siehe Kapitel 5.14) in einer Ausbeute von 43% in Form glänzend roter Kristalle erhalten.

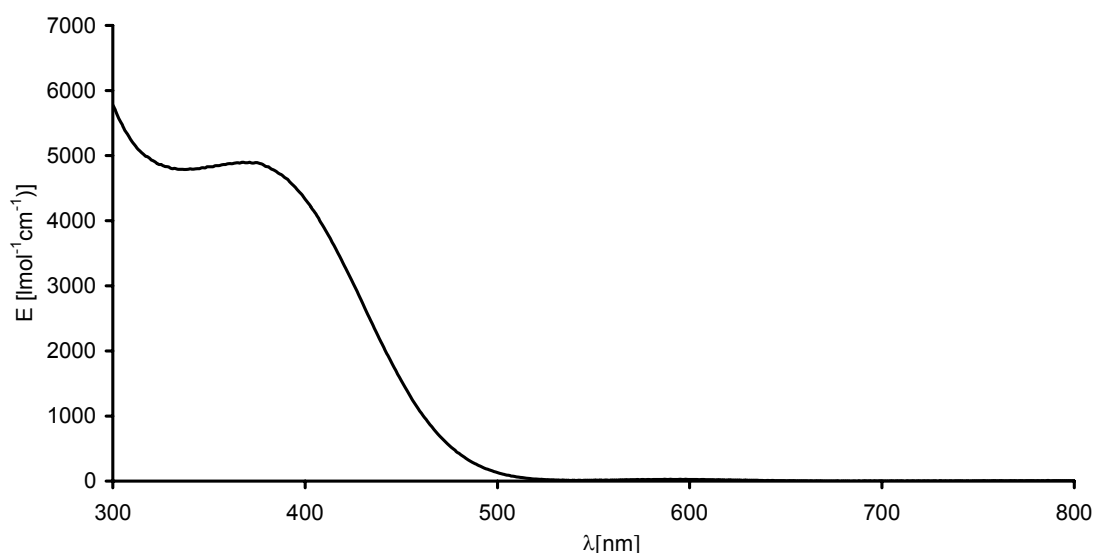
Die Daten aus MS, HR-MS und Elementaranalyse (siehe **Tabelle 4.19** und Kapitel 5.15) sind in Einklang mit der Formulierung von [*Triphos*Ni(cHexNC)] (**9**).

**C<sub>48</sub>H<sub>50</sub>P<sub>3</sub>NNi**

|   |  |
|---|--|
| <b>EA:</b> gef.(ber.)                                 | C 72.51(72.74); H 6.37(6.36)<br>P 11.88(11.72); N 1.80(1.77)   |
| <b>FAB<sup>+</sup>-MS:</b> m/z, M <sup>+</sup> (%)    | 791, C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> P <sub>3</sub> N <sup>58</sup> Ni (50)  |
| <b>HR-FAB<sup>+</sup>-MS:</b> M <sup>+</sup> (Δ[mmu]) | C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> P <sub>3</sub> N <sup>58</sup> Ni (+5.5)<br>C <sub>48</sub> H <sub>50</sub> P <sub>3</sub> N <sup>60</sup> Ni (+1.3) |

**Tabelle 4.19:** Charakteristische Daten von [*Triphos*Ni(cHexNC)] (**9**).

Eine verdünnte Lösung von [*Triphos*Ni(cHexNC)] (**9**) ( $c < 10^{-4}\text{M}$ ) in THF ist gelblich gefärbt und besitzt im UV-VIS-Spektrum eine als Schulter erkennbare Absorption bei  $\lambda = 360\text{ nm}$  ( $\epsilon = 4900$ ) in der in diesem Wellenlängenbereich üblicherweise stark ansteigenden Absorptionskurve (siehe **Abbildung 4.89**).

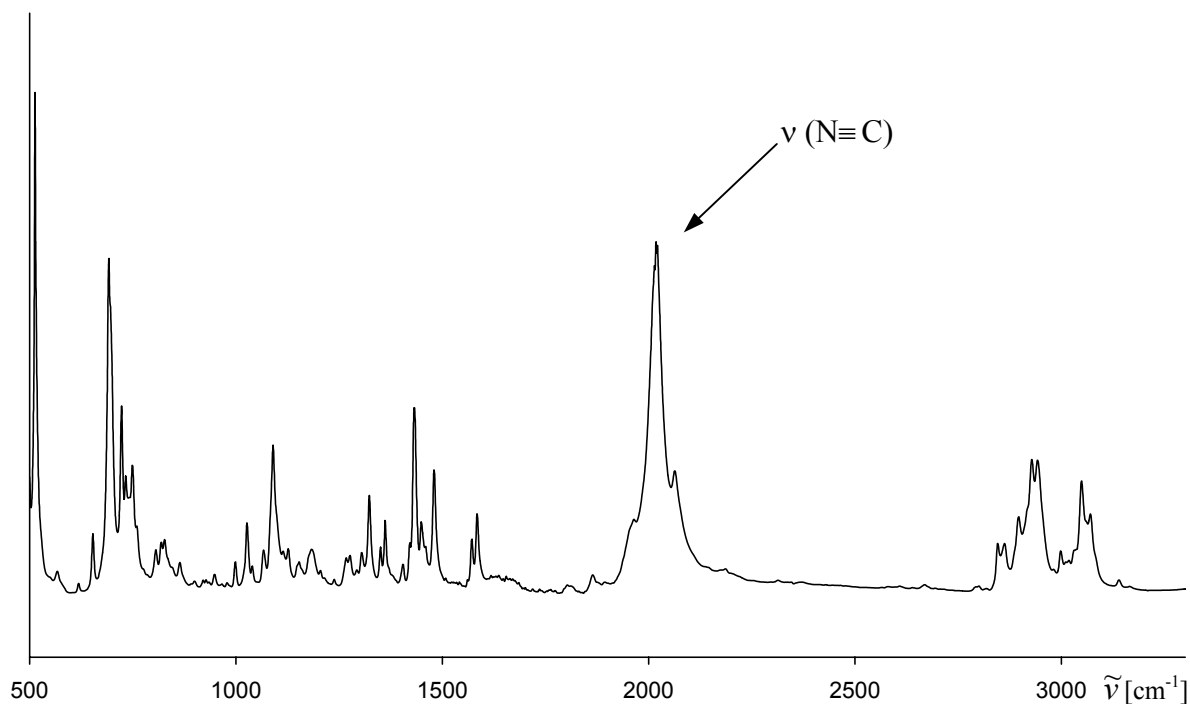


**Abbildung 4.89:** UV-VIS-Spektrum von [*Triphos*Ni(cHexNC)] (**9**).

Die Bande erstreckt sich bis in den Bereich bei  $\lambda = 500\text{ nm}$ , woraus eine Halbwertsbreite von  $4500\text{ cm}^{-1}$  abgeschätzt werden kann. Absorptionen, die in diesem Bereich auftreten, werden üblicherweise Intra-Ligand-Übergängen zugeordnet. Das Absorptionsmaximum dieser Bande tritt im selben Bereich wie in den Spektren der isostrukturellen *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Komplexe **7** und **8** auf.

Werden höher konzentrierte Lösungen verwendet, kann im längerwelligen Bereich bei  $\lambda = 580\text{ nm}$  eine sehr schwache Bande ( $\epsilon = 20$ ) beobachtet werden.

Im IR-Spektrum von  $[\text{TriphosNi}(\text{cHexNC})]$  (**9**) treten Signale auf, die zur eindeutigen Charakterisierung der enthaltenen Strukturfragmente herangezogen werden können (siehe **Abbildung 4.90**).

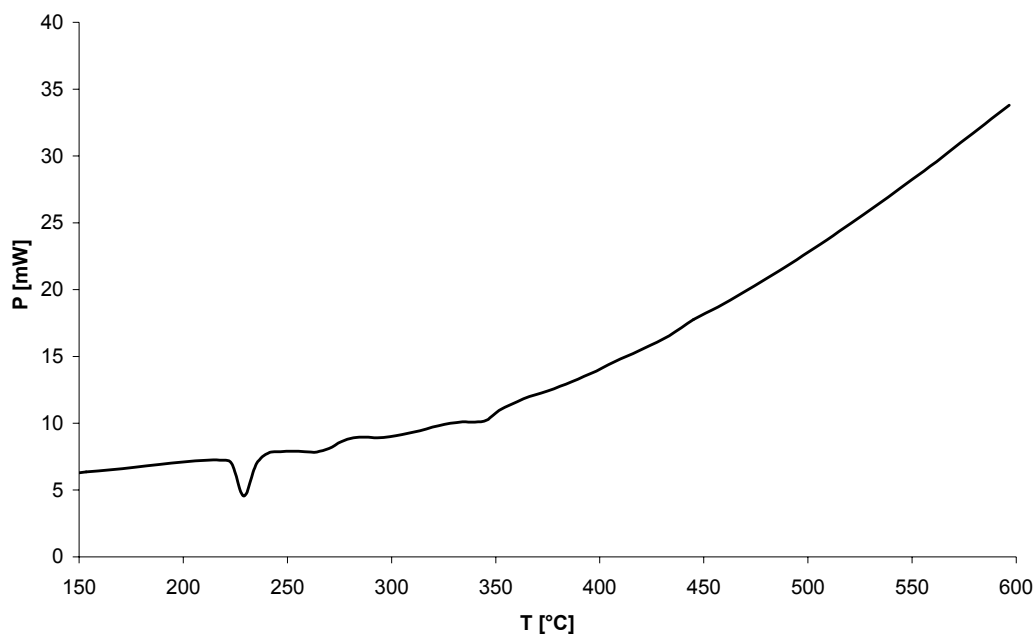


**Abbildung 4.90:** IR-Spektrum von  $[\text{TriphosNi}(\text{cHexNC})]$  (**9**).

Die Absorption der aliphatischen C-H-Valenzschwingungen im Bereich von  $\tilde{\nu} = 2980 \text{ cm}^{-1}$  bis  $\tilde{\nu} = 2930 \text{ cm}^{-1}$  ist verglichen mit *Triphos* oder den vergleichbaren *Triphos*Nickel-Komplexen **7** und **8** verstärkt. Dies ist durch die Anwesenheit des aliphatischen Cyclohexyl-Substituenten begründet. Bei  $\tilde{\nu} = 2017 \text{ cm}^{-1}$  tritt eine sehr starke Absorption auf, die durch die  $\text{N}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung der Isocyanid-Funktion verursacht wird. Gegenüber nicht-kordiniertem Cyclohexylisocyanid ( $\tilde{\nu} = 2138 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[72]</sup>) ist die Bande in Richtung kleinerer Wellenzahlen verschoben, wie es infolge der Koordination an das Metall erwartet wird. Das Auftreten einer starken Bande zwischen  $\tilde{\nu} = 2300 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$  wird als diagnostischer Hinweis auf die Anwesenheit eines terminal an ein Metall koordinierten Isocyanid-Liganden herangezogen.<sup>[73]</sup> Die Substanzklasse der Isocyanide verursacht weitere charakteristische Signale im Bereich von  $\tilde{\nu} = 1400$  bis  $\tilde{\nu} = 1200$  (C-N-Valenzschwingung) und  $\tilde{\nu} = 700$  bis  $\tilde{\nu} = 600$  (Deformationsschwingungen).<sup>[73,75]</sup> In **9**

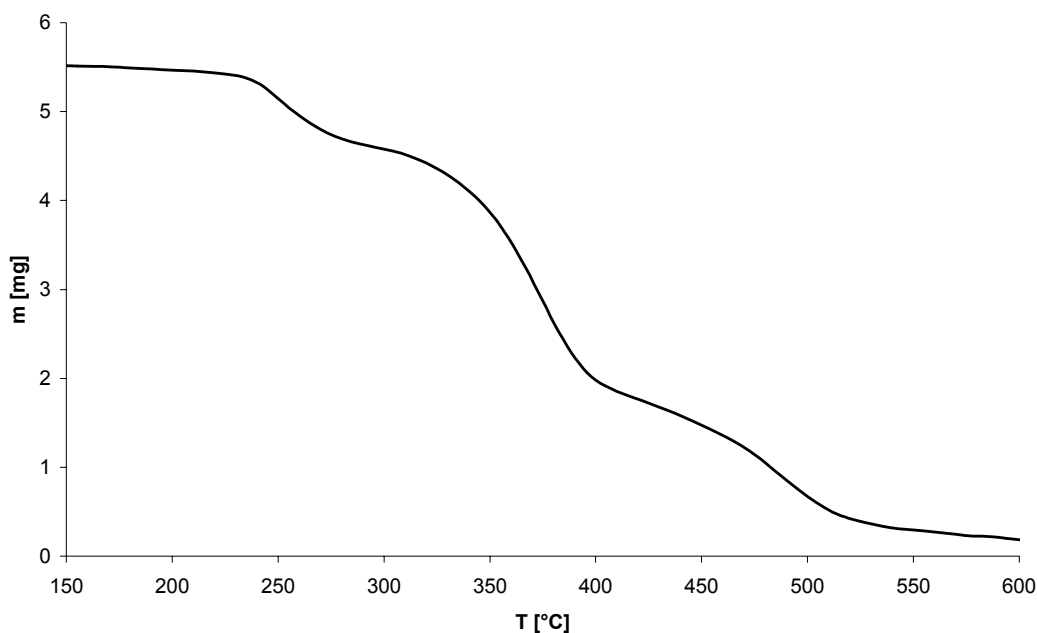
kann eine schwache Absorption im Bereich von  $\tilde{\nu} = 1358$  bis  $\tilde{\nu} = 1323$  detektiert und somit der C-N-Valenzschwingung zugeordnet werden. Der Bereich um  $\tilde{\nu} = 700$  wird von starken C-H-Deformationsschwingungen überlagert und erlaubt keine detaillierte Auswertung. Die zur Analyse herangezogenen Absorptionen werden auch von entsprechenden Schwingungsmodi in Cyaniden bzw. anderen Pseudohalogenen verursacht und können die Natur der Bindung des Isocyanid-Liganden an das Nickelatom nicht klären. Prinzipiell ist die Bindung der Isocyanid-Funktion an das *Triphos*Nickel-Templat in terminaler Form unter Bildung von **9** nahe liegend. Es ist aber auch denkbar, dass sich der Isocyanid-Ligand in verbrückender Position zwischen zwei Nickelatomen befindet.<sup>[74]</sup> Die genaue Differenzierung zwischen diesen Bindungsmodellen ist letztlich eindeutig nur durch die Bestimmung der Struktur im Festkörper möglich (siehe **Abbildung 4.98** und **Abbildung 4.99**).

DSC-Experimente mit [*Triphos*Ni(cHexNC)] (**9**) zeigen den Beginn eines endothermen Prozesses bei 220°C mit einem Maximum der Wärmetönung bei 230°C (siehe **Abbildung 4.91**). Diese Temperatur kann als Schmelztemperatur interpretiert werden.



**Abbildung 4.91:** DSC-Kurve von [*Triphos*Ni(cHexNC)] (**9**).

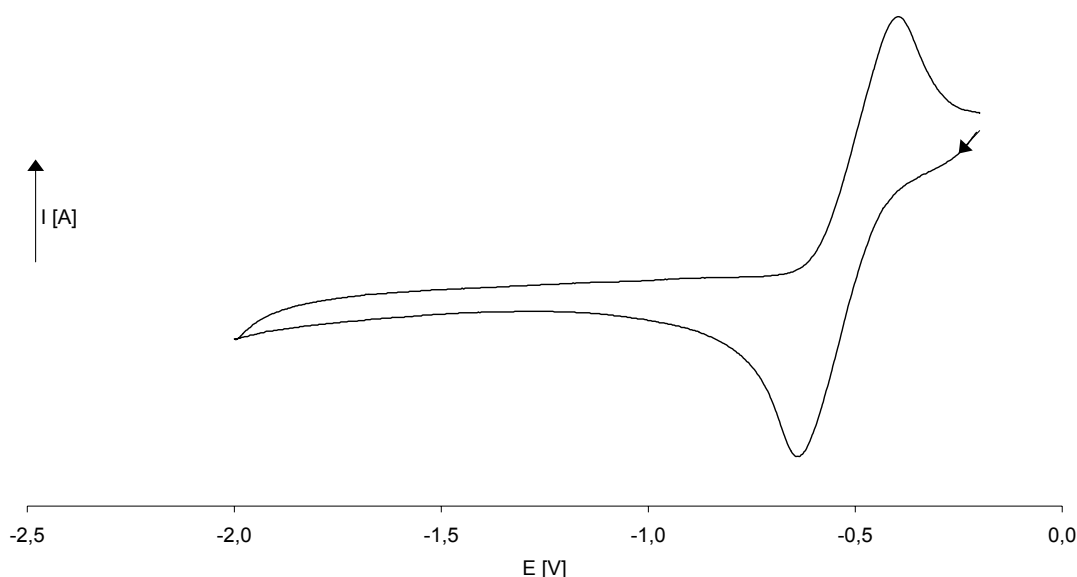
Aus der TG-Kurve (siehe **Abbildung 4.92**) ist abzulesen, dass ab einer Temperatur von 220°C die schwach exotherme Zersetzung der Substanz eingeleitet wird. Die thermische Zersetzung macht sich durch die Gewichtsabnahme der Probe bemerkbar, die in voneinander getrennte Stufen unterteilt werden kann.



**Abbildung 4.92:** TG-Kurve von  $[\text{TriphosNi}(\text{cHexNC})]$  (**9**).

Aus der ersten Stufe kann ein relativer Massenverlust von 14% ermittelt werden. Dieser entspricht dem Massenverlust, der bei der Dissoziation des Cyclohexylisocyanid-Liganden aus  $[\text{TriphosNi}(\text{cHexNC})]$  (**9**) zu erwarten ist. Bis zur Temperatur von 600°C ist die thermische Zersetzung mit einem relativen Massenverlust von insgesamt 84% abgeschlossen.

Zur Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften von  $[\text{TriphosNi}(\text{cHexNC})]$  (**9**) werden CV-Messungen durchgeführt.

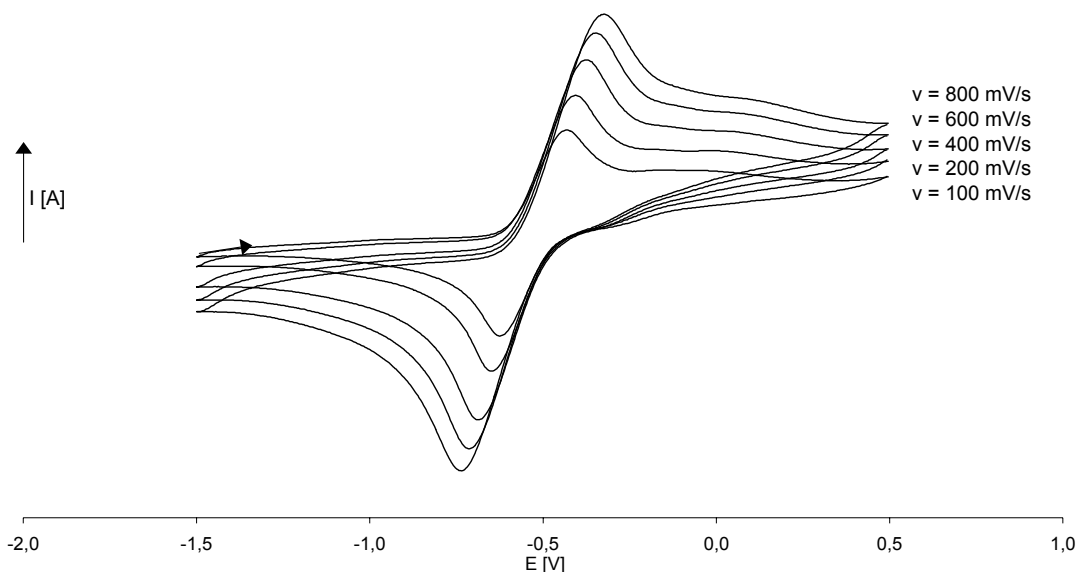


**Abbildung 4.93:** Cyclovoltammogramm von  $[\text{TriphosNi}(\text{cHexNC})]$  (**9**).

Nach **Abbildung 4.93** ist bei  $E_{1/2}^{\text{ox}} = -530$  mV ( $\Delta E = 200$  mV) ein reversibler Redoxprozess zu beobachten. Er entspricht der Oxidation von Nickel<sup>0</sup> zu Nickel<sup>I</sup> in  $[\text{TriphosNi}(\text{cHexNC})]$  (**9**). Das Elektronendefizit in der gebildeten kationischen Nickel<sup>I</sup>-Spezies kann offensichtlich durch den Isonitril-Liganden gut kompensiert werden, was zur Stabilisierung der *Triphos*Nickel<sup>I</sup>-Spezies beiträgt. Die Bildung eines redoxaktiven Folgeprodukts, die bei der Untersuchung der Komplexe **7** und **8** festgestellt werden konnte, findet nicht statt und das Auftreten eines neuen Reduktionsprozesses kann nicht beobachtet werden.

Die relative Stabilität der gebildeten kationischen Nickel<sup>I</sup>-Spezies wird durch genauere Untersuchungen zur Reversibilität des Redoxprozesses bei  $E_{1/2}^{\text{ox}} = -520$  mV zusätzlich belegt. Dazu wird in einer Messreihe die Vorschubgeschwindigkeit  $v$  im Bereich von  $E = -1500$  mV bis  $E = 500$  mV variiert. Das Ergebnis dieser Messreihe zeigt **Abbildung 4.94**.





**Abbildung 4.94:** Cyclovoltammogramme von  $[\text{TriphosNi}(\text{cHexNC})]$  (**9**) in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit  $v$  [mV/s].

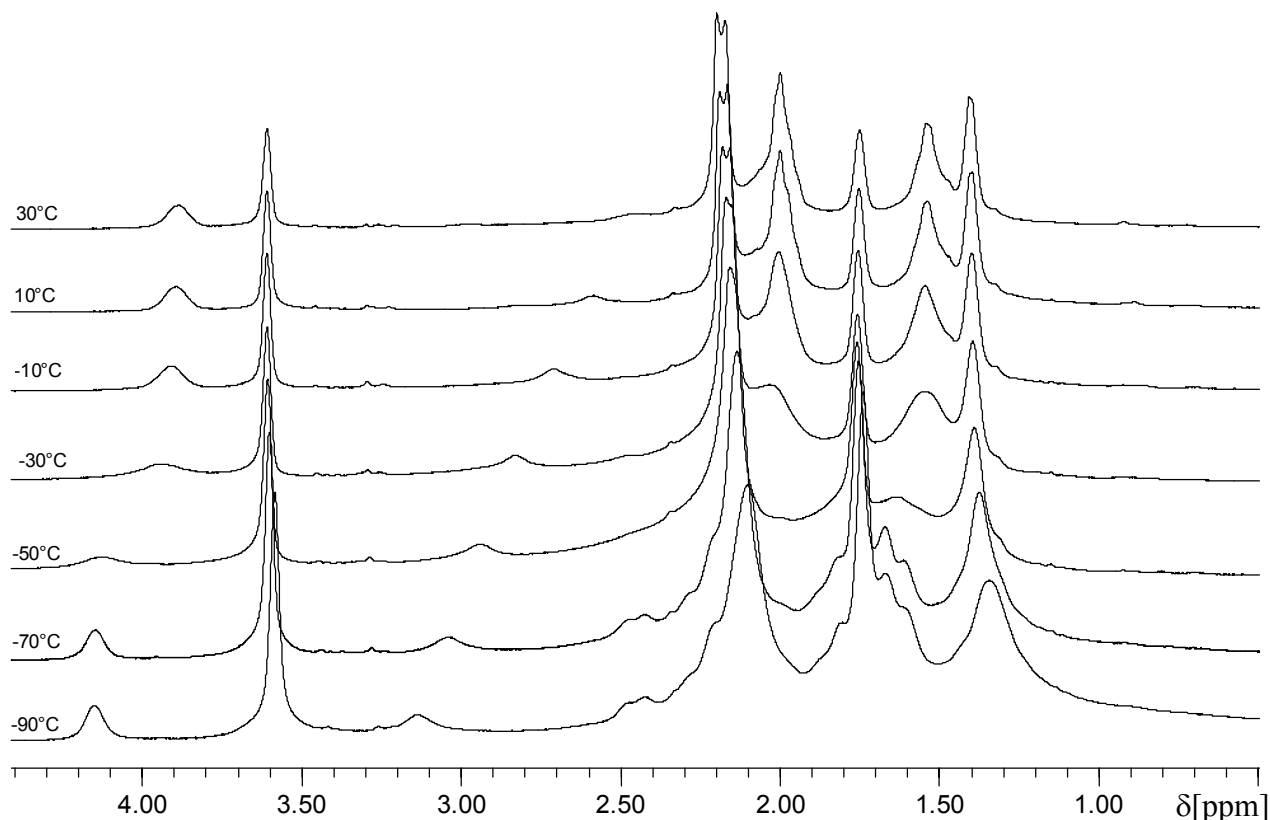
Es ist zu erkennen, dass sich das Halbstufenpotential  $E_{1/2}^{\text{ox}}$  in Abhängigkeit der Vorschubgeschwindigkeit nicht ändert. Die Abhängigkeit  $I = f(v)$  entspricht dem für einen vollständig reversiblen Redoxprozess charakteristischen Wurzelgesetz  $I \propto v^{1/2}$ . Diese beiden diagnostischen Kriterien sind für einen vollständig reversiblen Redoxprozess zu erwarten, so wie sie bei dem als Referenz verwendeten Redoxpaar Ferrocen/Ferrocinium<sup>+</sup> gegeben sind.

Die Formulierung von  $[\text{TriphosNi}(\text{cHexNC})]$  (**9**) als monomerer *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Komplex, in dem *Triphos* mit allen drei Diphenylphosphan-Einheiten an Nickel bindet, ist konsistent mit den erhaltenen <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischen Daten.

Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von  $[\text{TriphosNi}(\text{cHexNC})]$  (**9**) bei 30°C zeigt die Signale der Methyl- und Methylen-Einheiten von *Triphos* in ihren charakteristischen Bereichen (siehe **Abbildung 4.95**; oberste Spur). Für die Methylgruppe ergibt sich ein Signal bei  $\delta = 1.40$ , in dem die Aufspaltung in ein Dublett ( $^4J_{\text{HP}} = 2$  Hz) zu erkennen ist. Den H-Atomen der an Phosphor gebundenen Methylengruppen wird das intensive Signal bei  $\delta = 2.18$  zugeordnet. Es ist ebenfalls durch die Kopplung zu <sup>31</sup>P in ein nicht vollständig separiertes Dublett ( $^2J_{\text{HP}} = 5$  Hz) aufgespalten. Die beiden Signale werden

jeweils von breiten Multipletts bei  $\delta = 2.00$  und  $\delta = 1.54$  überlagert, die von den aliphatischen Protonen des Cyclohexylisocyanid-Liganden verursacht werden. Die exakte Integration jedes einzelnen Signals ist deshalb nicht möglich, aber die ermittelbaren Näherungswerte der Integralverhältnisse lassen sich im Sinne von  $[TriphosNi(cHexNC)]$  (**9**) deuten. Hilfreich in diesem Fall ist die Signalgruppe der Diphenylphosphan-Einheiten im aromatischen Bereich bei  $\delta = 7.40$  bis  $\delta = 6.84$ . Sie kann zur Referenzierung der Integralverhältnisse herangezogen werden und macht damit die Abschätzung der Näherungswerte, die bei der Integration überlagerter Signale erhalten werden, möglich. Damit ist auch die eindeutige Identifizierung des Protons möglich, das an das gleiche C-Atom gebunden ist wie die Isocyanid-Funktion. Es führt zu einem breiten Singulett bei  $\delta = 3.89$ , welches als einziges in einem Bereich auftritt, der nicht eine Vielzahl von Signalen enthält. Das Signal ist aufgrund der direkten Nachbarschaft zur elektronenziehenden und damit entschirmend wirkenden Isocyanid-Funktion zu tiefem Feld verschoben. Es ist ausreichend vom Signal des Lösungsmittels ( $d_8$ -THF) separiert und erlaubt die exakte Bestimmung des Integrals. Der erhaltene Wert bestätigt das Vorhandensein eines ausgezeichneten Protons im Cyclohexylisocyanid-Liganden. Das Verhältnis dieses Integrals zum Integral über die Methyl- und Methylen-Signale beträgt 1 : 19, das zum Integral über das Signal der aromatischen Protonen 1 : 30. Diese Stöchiometrie ist im Einklang mit der angegebenen Formulierung von **9** als  $[TriphosNi(cHexNC)]$  (**9**).

Bei der Durchführung von  $^1\text{H}$ -VT-NMR-Spektroskopie beobachtet man einen insofern interessanten Vorgang, als dass sich die Erscheinungsform und die Verschiebung des Signals des Protons bei  $\delta = 3.89$  abhängig von der Temperatur ändern. Die Übersicht der relevanten Bereiche in den jeweiligen Spektren zeigt **Abbildung 4.95**.

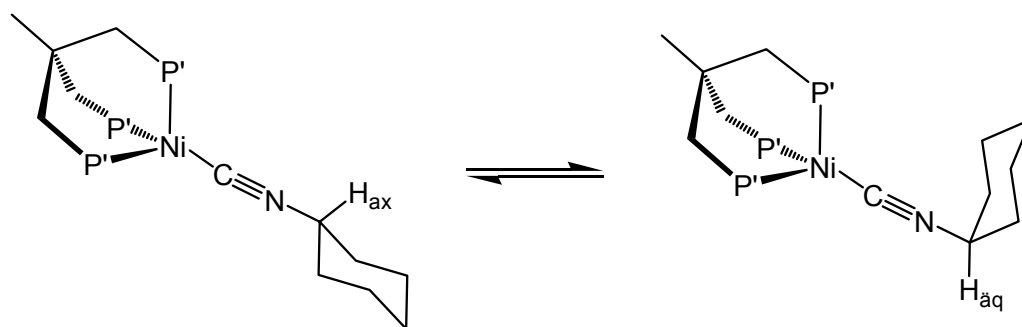


**Abbildung 4.95:**  $^1\text{H}$ -VT-NMR-Spektren von  $[\text{TriphosNi}(\text{cHexNC})]$  (**9**) im Bereich von  $30^\circ\text{C}$  bis  $-90^\circ\text{C}$  in Schritten von  $20^\circ\text{C}$ .

Beim Abkühlen der Probe auf  $-30^\circ\text{C}$  verbreitert sich das Signal des charakteristischen Protons im Cyclohexylisocyanid-Liganden bei  $\delta = 3.89$  zunehmend und ist bei Temperaturen von  $-30^\circ\text{C}$  und  $-50^\circ\text{C}$  nahezu nicht mehr gegenüber der Grundlinie angehoben. Bei Temperaturen unter  $-50^\circ\text{C}$  nimmt dann die Intensität eines Signals im Verschiebungsbereich  $\delta > 4.0$  kontinuierlich zu. Das Spektrum bei  $-90^\circ\text{C}$  zeigt schließlich ein breites Singulett bei  $\delta = 4.15$ . Die weiteren Signale, welche dem Cyclohexylisocyanid-Liganden zuzuordnen sind, zeigen ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung. Die Signale, die den Protonen

von *Triphos* zugeordnet werden, erfahren dagegen nur eine geringe temperaturabhängige Verschiebung.

Diese Beobachtungen lassen sich mit einem dynamischen Prozess erklären, der sich auf den Cyclohexylisocyanid-Liganden und insbesondere auf das  $\alpha$ -ständige Wasserstoffatom auswirkt. Die Beobachtung kann auf folgende Weise gedeutet werden: es ist denkbar, dass es sich um eine Isomerie zwischen zwei Komplexen handelt, in welchen der Isocyanid-Substituent am Cyclohexanring einmal die axiale Position und einmal die äquatoriale Stellung einnimmt (**Abbildung 4.96**). Daraus kann geschlossen werden, dass in den  $^1\text{H}$ -VT-NMR-Spektren die Umwandlung zwischen den beiden in **Abbildung 4.96** gezeigten Isomeren beobachtet werden kann. Die Entscheidung, welches Signal dem axialen bzw. äquatorialen Isomer zuzuordnen ist, kann auf Basis der vorhandenen Spektren nicht getroffen werden. Aus der Gegebenheit, dass im Allgemeinen die äquatoriale Lage des größeren Substituenten am Cyclohexanring gegenüber der axialen Position bevorzugt ist, liegt es nahe, dies auf das vorliegende Beispiel zu übertragen. Somit sollte bei hoher Temperatur das Isomer vorliegen, in dem das Proton in axialer Position vorliegt.



**Abbildung 4.96:** Mögliche Konformationsisomere von  $[\text{TriphosNi}(\text{cHexNC})]$  (9).

Aus den  $^1\text{H}$ -VT-NMR-Spektren können die Koaleszenztemperatur  $T_C$  und die Verschiebung des Signals in beiden isomeren Formen abgelesen werden. Diese Parameter ermöglichen es mittels der Eyring-Gleichung, die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G$  des Umwandlungsvorgangs abzuschätzen.<sup>[75]</sup>

Näherungsweise gilt für die Geschwindigkeitskonstante  $k$  am Koaleszenzpunkt:

$$k = \frac{\pi}{\sqrt{2}} |\nu_A - \nu_B|.$$

$\nu_A$  und  $\nu_B$  bezeichnen die Verschiebung des Signals in Herz in Isomer A bzw. Isomer B. Setzt man diese Beziehung in die Eyring-Gleichung ein, so ergibt sich für die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$ :

$$\Delta G^\ddagger = RT_C \cdot \ln \frac{RT_C \sqrt{2}}{\pi \cdot N_A \cdot h |\nu_A - \nu_B|}.$$

Mit der experimentell bestimmten Koaleszenztemperatur  $T_C = 233 \pm 5$  K und  $\nu_A - \nu_B = 50 \pm 5$  Hz ergibt sich für die freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  ein Wert von  $47 \pm 1$  kJ/mol. Dieses Ergebnis stimmt mit dem bei Cyclohexylderivaten erwarteten Wert im Bereich von 45 kJ/mol gut überein. <sup>[75]</sup>

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von [*Triphos*Ni(cHexNC)] (**9**) bei 30°C tritt ausschließlich ein intensives Singulett bei  $\delta = 7.3$  auf. Beim Abkühlen auf -70°C wird dieses nur wenig verbreitert und etwas zu hohem Feld nach  $\delta = 7.1$  verschoben.

Im Hinblick auf die beobachtete Temperaturabhängigkeit des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums von [*Triphos*Ni(cHexNC)] (**9**) scheint dies zunächst ungewöhnlich. Befindet sich das ausgezeichnete Proton des Cyclohexylisocyanid-Liganden in äquatorialer Position (siehe **Abbildung 4.96**), ist der Cyclohexanring in Richtung der Phenylsubstituenten der Diphenylphosphan-Einheiten von *Triphos* ausgerichtet. Es wäre denkbar, dass die Wechselwirkung der Substituenten den dynamischen Prozess, der in den Komplexen **7** und **8** zur chemischen Äquivalenz der  $^{31}\text{P}$ -Kerne führt, verlangsamt und bei niedrigen Temperaturen eingefroren werden könnte. Dies ist bei Temperaturen bis -70°C aber nicht zu beobachten, denn selbst bei dieser Temperatur tritt das Signal als Singulett auf. Diese Beobachtung bestätigt, dass die Koordination von *Triphos* am Nickel<sup>0</sup>-Atom, mit den kleinen P-Ni-P-Winkeln, die nur wenig größer sind als 90°, nicht zur sterischen Überlastung des Metalls führt. Es verbleibt genügend Raum um das Metall, so dass auch die Koordination sterisch anspruchsvoller Liganden möglich ist. Die Wechselwirkung zwischen den Phenylringen von *Triphos* und dem Cyclohexyl-Substituenten am Isocyanid-Liganden ist zu gering, um eine deutliche Abweichung von der nahezu  $C_3$ -symmetrischen Koordination von *Triphos* bezüglich des Nickelatoms zu

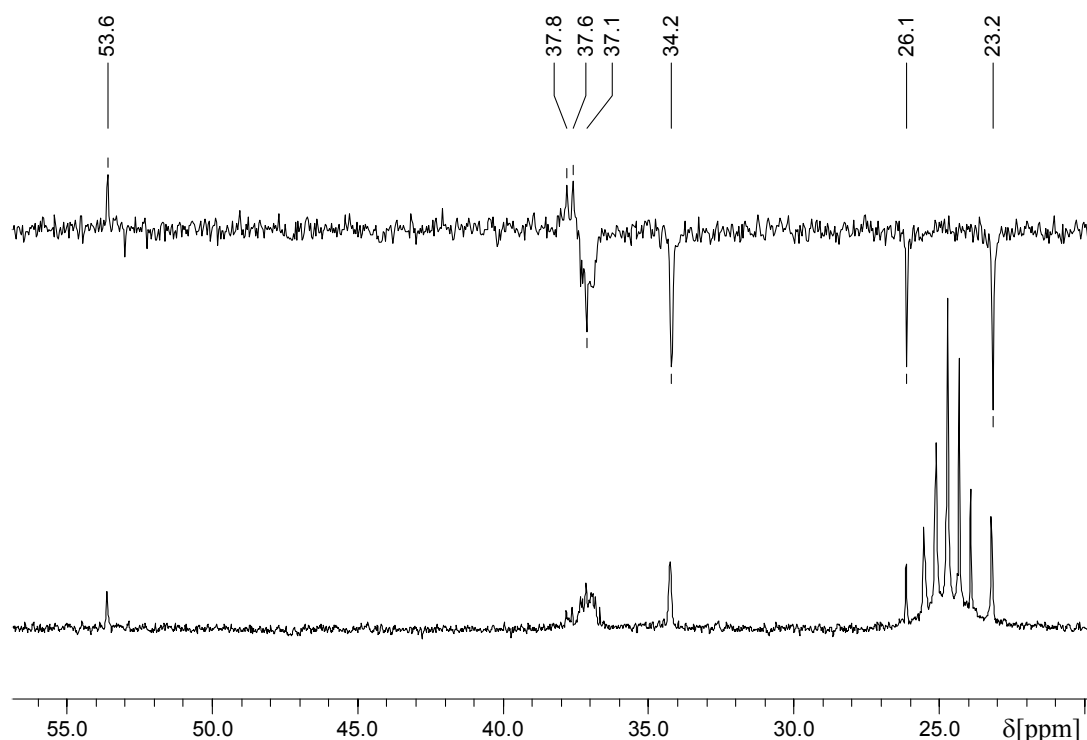
verursachen. Die  $C_3$ -Symmetrie wird durch das Auftreten nur eines Signals im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum d. h. die chemische Äquivalenz der  $^{31}\text{P}$ -Atome in  $[\text{TriphosNi}(\text{cHexNC})]$  (**9**) bestätigt. Dies geht einher mit den Ergebnissen der  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchung der analogen Komplexe  $[\text{TriphosNi}(\text{PPh}_3)]$  (**7**) und  $[\text{TriphosNi}(\text{AsPh}_3)]$  (**8**), bei welchen die chemische Äquivalenz der  $^{31}\text{P}$ -Kerne des koordinierten *Triphos*-Liganden ebenfalls gegeben ist. Die  $C_3$ -Symmetrie in vierfach koordinierten tetraedrischen *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Komplexen des Typs  $[\text{TriphosNiL}]$  ist demnach das bestimmende Kriterium, ob die chemische Äquivalenz der  $^{31}\text{P}$ -Atome beobachtet werden kann.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{TriphosNi}(\text{cHexNC})]$  (**9**) zeigt die Signale der Methyl- und Methylengruppen von *Triphos* als überlagertes Multiplett im Bereich von  $\delta = 37.8$  bis  $\delta = 36.7$  (siehe **Abbildung 4.97**). Im Bereich des Spektrums, der aromatischen Kohlenstoffatomen zuzuordnen ist, liegen drei getrennte Multipletts von  $C_i$ ,  $C_o$  und  $C_m$  im Bereich von  $\delta = 142.9$  bis  $\delta = 127.0$ . Die Aufspaltung rührt jeweils von Kopplungen zu  $^{31}\text{P}$  her. Das Signal für  $C_p$  ist einem dieser Multipletts überlagert. Da es nicht durch Kopplung zu  $^{31}\text{P}$  verbreitert bzw. aufgespalten ist, kann es als intensives Singulett bei  $\delta = 126.9$  identifiziert werden.

Wie es in Komplexen mit Isocyanid-Liganden oft festgestellt wird, ist das Signal des Isocyanid-C-Atoms zu schwach, um unter den angewendeten Bedingungen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum beobachtet zu werden.<sup>[76]</sup> Die Signale aller anderen C-Atome treten deutlich auf. Für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Cyclohexylisocyanid-Liganden ergeben sich jeweils Signale bei  $\delta = 34.2$ ,  $\delta = 26.1$  und  $\delta = 23.2$ , die keine erkennbare Kopplung zeigen (siehe **Abbildung 4.97**). Die Singulett bei  $\delta = 26.1$  und  $\delta = 23.2$  sind dem starken Quintett des Lösungsmittels ( $d_8$ -THF,  $\delta = 24.7$ ) leicht überlagert. Das Kohlenstoffatom der CH-Gruppe führt zu einem Singulett bei  $\delta = 53.6$ .

Die Durchführung von  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Experimenten ermöglicht die genauere Interpretation der  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopischen Daten (siehe **Abbildung 4.97**). Sie gestattet die Identifizierung der Signale der Methyl- und Methylen-C-Atome in *Triphos* als Multiplett bei  $\delta = 37.7$  und  $\delta = 37.1$ , die im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum nur als überlagertes

Multipllett auftreten. Die Signale der CH<sub>2</sub>-Gruppen des Cyclohexylisocyanid-Liganden treten aufgrund des Ausbleibens der Signalgruppe für d<sub>8</sub>-THF deutlich heraus.

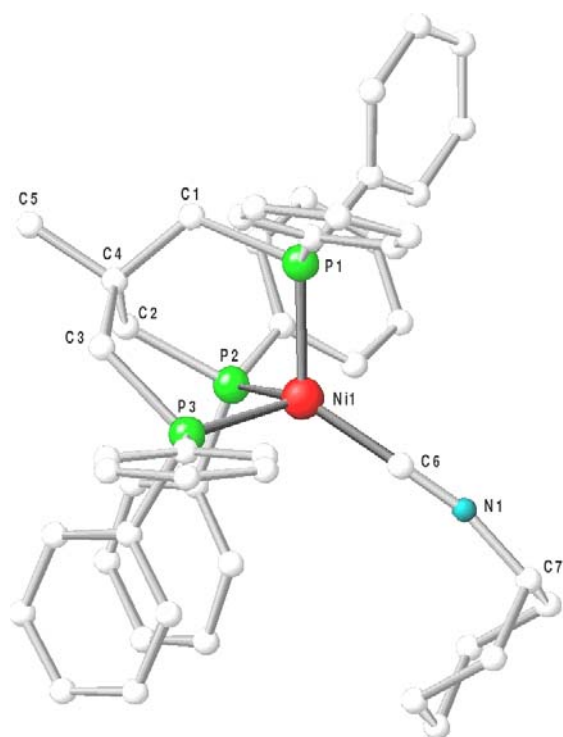


**Abbildung 4.97:** <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (unten) und <sup>13</sup>C-DEPT-NMR-Spektrum (oben) von [TriphosNi(cHexNC)] (**9**).

Die chemische Verschiebung von  $\delta = 37.7$  im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum ist für das C-Atom der Methylgruppe von koordiniertem *Triphos* ungewöhnlich. Üblicherweise befindet sich das Signal für das C-Atom der Methylgruppe bei höherem Feld als das Signal der Methylen-C-Atome, die direkt an Phosphor gebunden sind. Die Zuordnung wird aber durch den Kontakt gestützt, den diese C-Atome mit den Methylen- und Methylprotonen im HSQC-Spektrum zeigen, denn die Zuordnung der <sup>1</sup>H-Signale ist jeweils gesichert.

Die in diesem Kapitel beschriebenen spektroskopischen und analytischen Ergebnisse sind konsistent mit der Formulierung des Komplexes [TriphosNi(cHexNC)] (**9**) gemäß **Schema 4.24**. Eine konkrete Aussage hinsichtlich des Bindungsmodus der Isocyanid-Funktion am Nickelatom ist hiernach aber nicht möglich; Aufschluss darüber gibt die

Struktur des Komplexmoleküls im Festkörper. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten nach Überschichten einer konzentrierten Lösung der Substanz in THF mit DME erhalten werden. Innerhalb 48 Stunden bilden sich glänzende, weinrote Kristalle von  $[\text{TriphosNi}(\text{cHexNC})]$  (**9**), welche der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  angehören. Die pseudotetraedrische Koordinationsgeometrie des Nickels und der terminale Koordinationsmodus des Cyclohexylisocyanid-Liganden in  $[\text{TriphosNi}(\text{cHexNC})]$  (**9**) sind in **Abbildung 4.98** und **Abbildung 4.99** veranschaulicht.



|           |          |
|-----------|----------|
| P1-Ni1    | 214.4(1) |
| P2-Ni1    | 215.5(1) |
| P3-Ni1    | 214.8(1) |
| C6-Ni1    | 181.7(3) |
| C6-N1     | 117.1(1) |
| P1-Ni-P2  | 97.9(1)  |
| P1-Ni-P3  | 95.4(1)  |
| P2-Ni-P3  | 93.8(1)  |
| P1-Ni-C6  | 123.9(1) |
| P2-Ni-C6  | 118.1(1) |
| P3-Ni-C6  | 121.2(1) |
| C6-N1-C7  | 167.2(1) |
| Ni1-C6-N1 | 178.3(1) |

**Abbildung 4.98:** Ansicht der Struktur von  $[\text{TriphosNi}(\text{cHexNC})]$  (**9**) im Festkörper mit Angabe ausgewählter Bindungslängen [pm] und –winkel [°]. Die in Klammer angegebenen Fehler beziehen sich auf die letzte Dezimale. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

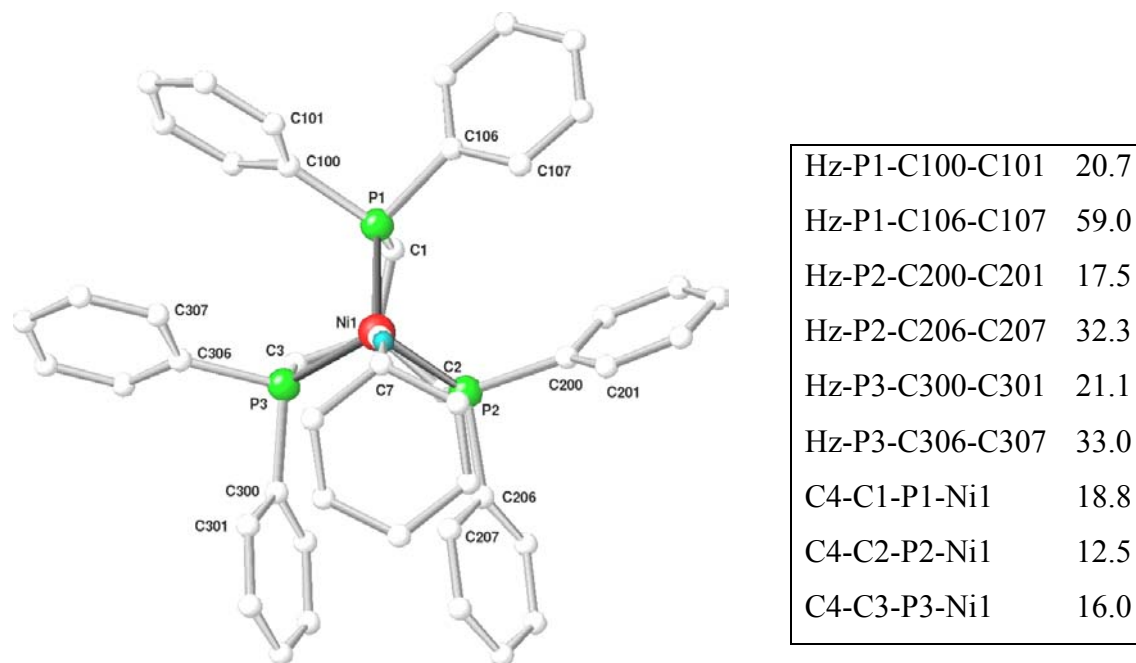
Der Cyclohexylisocyanid-Ligand koordiniert end-on über das Kohlenstoff-Atom der Isocyanid-Funktion und bildet eine nahezu lineare Einheit Ni1-C6-N1-C7, mit Bindungswinkeln Ni1-C6-N1 bzw. C6-N1-C7 von 178.3° bzw. 167.2°. Die Position des Coliganden im Koordinationstetraeder wird durch die Winkel P1-Ni1-C6, P2-Ni1-C6



und P3-Ni1-C6 wiedergegeben (siehe Tabelle in **Abbildung 4.98**). Die Winkel sind nahezu identisch und betragen nahezu  $120^\circ$ , was der erwarteten symmetrischen Anordnung entspricht, in der alle am Nickel koordinierten Liganden die größtmögliche Entfernung voneinander haben, um die sterischen Wechselwirkungen zu minimieren.

Wie in vergleichbaren Komplexverbindungen <sup>[76a,77,78]</sup>, in denen die Isocyanid-Funktion terminal an ein Metall koordiniert, ist die Bindungslänge C6-N1 mit 117.1 pm etwas gegenüber der in freien Isocyaniden (115.7 pm) <sup>[78]</sup> verlängert. Die Vergrößerung des Bindungslänge kann mit der Übertragung von Elektronendichte vom Nickel in antibindende Orbitale der  $C\equiv N$ -Bindung erklärt werden.

Es ist interessant zu beobachten, dass im Festkörper von  $[TriphosNi(cHexNC)]$  (**9**) die mutmaßlich ungünstigere Konformation des Cyclohexanrings realisiert ist. In **Abbildung 4.98** ist die axiale Position der Isocyanid-Funktion am Cyclohexanring deutlich zu erkennen. Mit dieser Konformation sollte eine erhebliche Wechselwirkung des Cyclohexanrings mit den Phenylsubstituenten an P2 und P3 einhergehen, wie es die Standardansicht von  $[TriphosNi(cHexNC)]$  (**9**) in **Abbildung 4.99** als Projektion auf die Ebene P1-P2-P3 veranschaulicht.



**Abbildung 4.99:** Standardansicht von  $[TriphosNi(cHexNC)]$  (**9**) auf die Ebene P1-P2-P3 mit Angabe der Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe und der Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats. Hz bezeichnet einen Vektor, der jeweils an den Phosphoratomen fixiert ist und senkrecht auf der Ebene P1-P2-P3 in Richtung des Betrachters zeigt.

Entgegen der Erwartung sind die Torsionswinkel  $\phi$  der Phenylringe Hz-P2-C206-C207 und Hz-P2-C300-C301 nur wenig vergrößert und liegen im Bereich der Werte, welche für die verbleibenden Torsionswinkel bestimmt werden (siehe Tabelle in **Abbildung 4.99**).

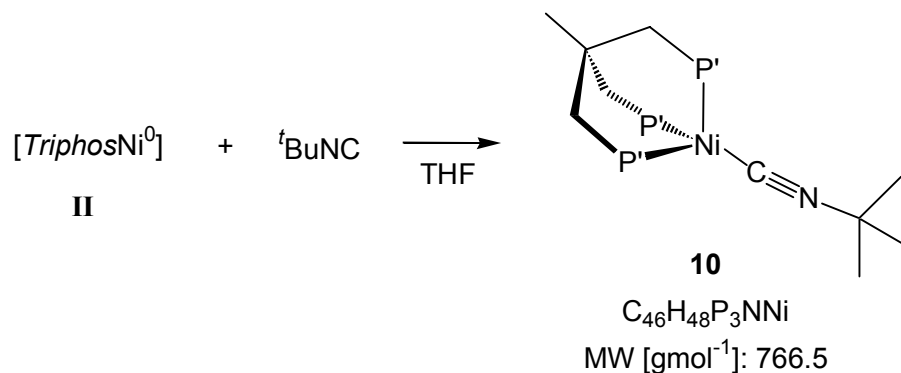
**Abbildung 4.99** zeigt deutlich, dass die Linearität der Einheit Ni1-C6-N1-C7 beinahe gegeben ist und dass ihre Ausrichtung nur wenig von der Orientierung abweicht, die im Falle einer ideal pseudotetraedrischen Koordination für den vierten Liganden des Koordinationstetraeders anzunehmen wäre. Dies stimmt mit den bisherigen Beobachtungen überein, wonach selbst bei sterisch anspruchsvollen Coliganden die symmetrische Anordnung des Coliganden bezüglich der *Triphos*Nickel-Einheit gegeben ist.

Die in diesem Kapitel vorgestellten Experimente zeigen, dass die *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies **II** mit Cyclohexylisocyanid stabilisiert und in Form der Komplexverbindung [*Triphos*Ni(cHexNC)] (**9**) isoliert werden kann. Der Komplex [*Triphos*Ni(cHexNC)] (**9**) kann mit allen gängigen analytischen und spektroskopischen Methoden untersucht werden und repräsentiert damit das erste Beispiel einer vollständig charakterisierten *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Verbindung, die einen terminal gebundenen Isocyanid-Liganden enthält.

#### 4.2.8 Umsetzung von **II** mit <sup>t</sup>Butylisocyanid

In Kapitel 4.2.7 konnte erstmals die Synthese eines *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Komplexes beschrieben werden, der an der vierten Koordinationsstelle einen terminalen Isocyanid-Liganden enthält. Um die universelle Verwendbarkeit des reaktiven *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Templats **II** zu bestätigen und die Menge an Informationen über stabile *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Komplexe zu vermehren, wurde die Umsetzung des reaktiven *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Templats **II** mit <sup>t</sup>Butylisocyanid untersucht. Der Ersatz der Cyclohexyl-Funktion durch die <sup>t</sup>Butyl-Funktion sollte zur erheblichen Vereinfachung der <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren führen und damit deren Auswertung erleichtern.

Die Zugabe von <sup>t</sup>Butylisocyanid zur *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies **II** bewirkte keine deutliche Änderung der Farbe der intensiv gelben Reaktionslösung, weshalb das Reaktionsgemisch sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen braunen Feststoff, aus dem durch Säulenchromatographie (siehe Kapitel 5.16) [*Triphos*Ni(<sup>t</sup>BuNC)] (**10**) (siehe Schema 4.25) in Form eines rotbraunen Pulvers isoliert werden kann.



**Schema 4.25:** Darstellung von [*Triphos*Ni(<sup>t</sup>BuNC)] (**10**).

Durch Überschichten einer konzentrierten Lösung der Substanz in DME mit PE 40/60 (siehe Kapitel 5.16) kann [*Triphos*Ni(<sup>t</sup>BuNC)] (**10**) in 48% Ausbeute analysenrein in Form rotbraun glänzender Kristalle erhalten werden.

Die Ergebnisse von MS, HR-MS und Elementaranalyse (siehe **Tabelle 4.20** und Kapitel **5.16**) stimmen mit der Formulierung von **10** als [*Triphos*Ni(<sup>t</sup>BuNC)] überein.

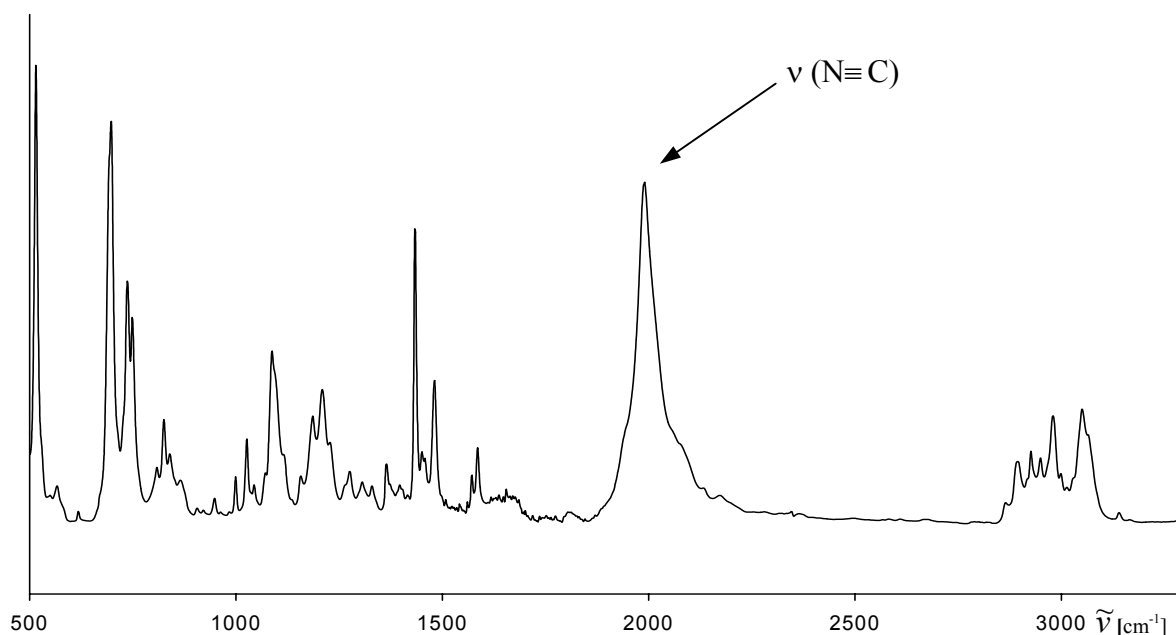
**C<sub>46</sub>H<sub>48</sub>P<sub>3</sub>NNi**

|   |  |
|---|--|
| <b>EA:</b> gef.(ber.)                                 | C 71.99(72.08); H 6.34(6.31)<br>P 12.22(12.12); N 1.92(1.83)   |
| <b>FAB<sup>+</sup>-MS:</b> m/z, M <sup>+</sup> (%)    | 765, C <sub>46</sub> H <sub>48</sub> P <sub>3</sub> N <sup>58</sup> Ni (60)  |
| <b>HR-FAB<sup>+</sup>-MS:</b> M <sup>+</sup> (Δ[mmu]) | C <sub>46</sub> H <sub>48</sub> P <sub>3</sub> N <sup>58</sup> Ni (-5.5)<br>C <sub>46</sub> H <sub>48</sub> P <sub>3</sub> N <sup>60</sup> Ni (+2.6) |

**Tabelle 4.20:** Charakteristische Daten von [*Triphos*Ni(<sup>t</sup>BuNC)] (**10**).

Das UV-VIS-Spektrum einer Lösung von [*Triphos*Ni(<sup>t</sup>BuNC)] (**10**) ( $c < 10^{-4}$ M) in THF ist nahezu identisch mit den Spektren der *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Derivate **7** bis **9**. Die Lösung ist ebenfalls gelblich gefärbt und führt zu einer nur als Schulter erkennbaren Absorption bei  $\lambda = 360$  nm ( $\epsilon = 6700$ ) mit einer näherungsweise bestimmbaren Halbwertsbreite von  $4500 \text{ cm}^{-1}$ . Die genannten Werte ergeben mit den bisher ermittelten Daten der vergleichbaren *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Komplexe **7** bis **9** ein einheitliches Bild.

Die Isocyanid-Gruppe in [*Triphos*Ni(<sup>t</sup>BuNC)] (**10**) führt im IR-Spektrum zu Signalen, die zur eindeutigen Beschreibung der enthaltenen Strukturfragmente beitragen (**Abbildung 4.100**). Die sehr starke, charakteristische Absorption der N $\equiv$ C-Valenzschwingung tritt bei  $\tilde{\nu} = 1990 \text{ cm}^{-1}$  auf. In freiem <sup>t</sup>Butylisocyanid tritt diese Absorption bei  $\tilde{\nu} = 2140 \text{ cm}^{-1}$  auf und ist demnach in **10** deutlich zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies entspricht der Senkung der Bindungsordnung und kann durch die Delokalisierung der Elektronendichte vom Metall in Orbitale des  $\pi$ -Akzeptor-Liganden erklärt werden. Verursacht wird dies durch die  $\pi$ -Rückbindung zwischen Metall und Ligand, die in leere, antibindende  $\pi^*$ -Orbitale des Liganden erfolgt, wodurch die Absorptionsbande der N $\equiv$ C-Valenzschwingung zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird. Die Valenzschwingung der N-C-Einfachbindung liegt in nicht-koordiniertem <sup>t</sup>Butylisocyanid bei  $\tilde{\nu} = 1238 \text{ cm}^{-1}$ . In **10** ist diese Bande ebenfalls zu kleineren Wellenzahlen verschoben und tritt bei  $\tilde{\nu} = 1209 \text{ cm}^{-1}$  auf.



**Abbildung 4.100:** IR-Spektrum von  $[\text{TriphosNi}(\text{tBuNC})]$  (**10**).

Bei Metallisocyanid-Komplexen mit endständig gebundenen Isocyanid-Liganden beobachtet man die Bande der  $\text{N}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung üblicherweise im Bereich von  $\tilde{\nu} = 2000 \text{ cm}^{-1}$  bis  $\tilde{\nu} = 2300 \text{ cm}^{-1}$ , was von der Ladung des Metalls, an das der Isocyanid-Ligand koordiniert ist, abhängt.<sup>[73]</sup> Die Vorstellungen zur Erklärung der Abhängigkeit der Lage der  $\text{N}\equiv\text{C}$ -Valenzschwingung vom Ausmaß der Rückbindung des Metalls auf den Isocyanid-Liganden knüpfen an die entsprechende Argumentation bei Carbonyl-Komplexen an.

In Analogie zu  $[\text{TriphosNi}(\text{cHexNC})]$  (**9**) liegt es nahe, dass der *t*-Butylisocyanid-Ligand ebenfalls terminal an das Metall koordiniert, den eindeutigen Beleg dieses Bindungsmodus erbringt die röntgenographische Bestimmung der Struktur des Komplexmoleküls im Festkörper (siehe **Abbildung 4.104** und **Abbildung 4.105**).

Thermogravimetrie und Informationen aus DSC geben weiteren Aufschluss über die Zusammensetzung von  $[\text{TriphosNi}(\text{tBuNC})]$  (**10**). Die DSC-Kurve in **Abbildung 4.101** zeigt, dass ab einer Temperatur von  $190^\circ\text{C}$  ein endothermer Vorgang beginnt, dessen Maximum der Wärmetönung bei  $204^\circ\text{C}$  liegt. Diese Temperatur ist als Schmelztemperatur zu interpretieren.

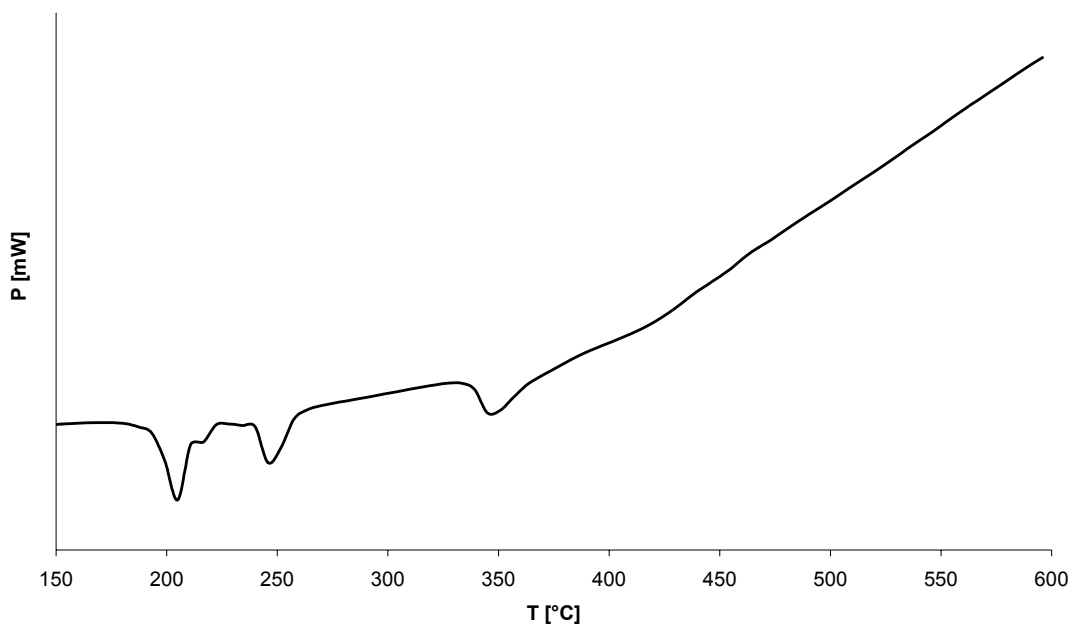


Abbildung 4.101: DSC-Kurve von [TriphosNi(tBuNC)] (10).

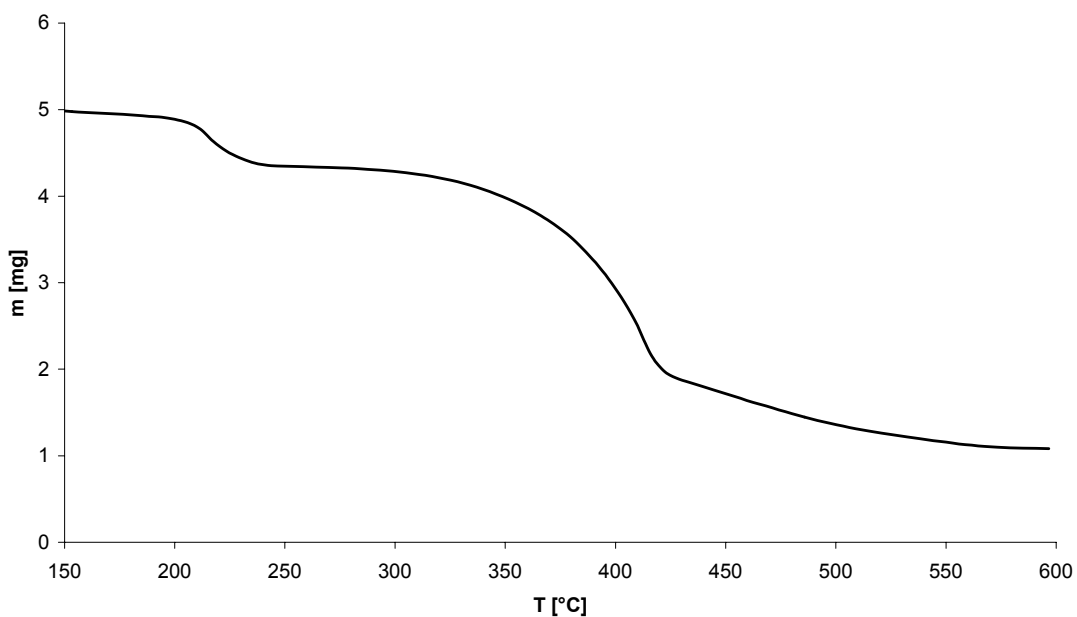
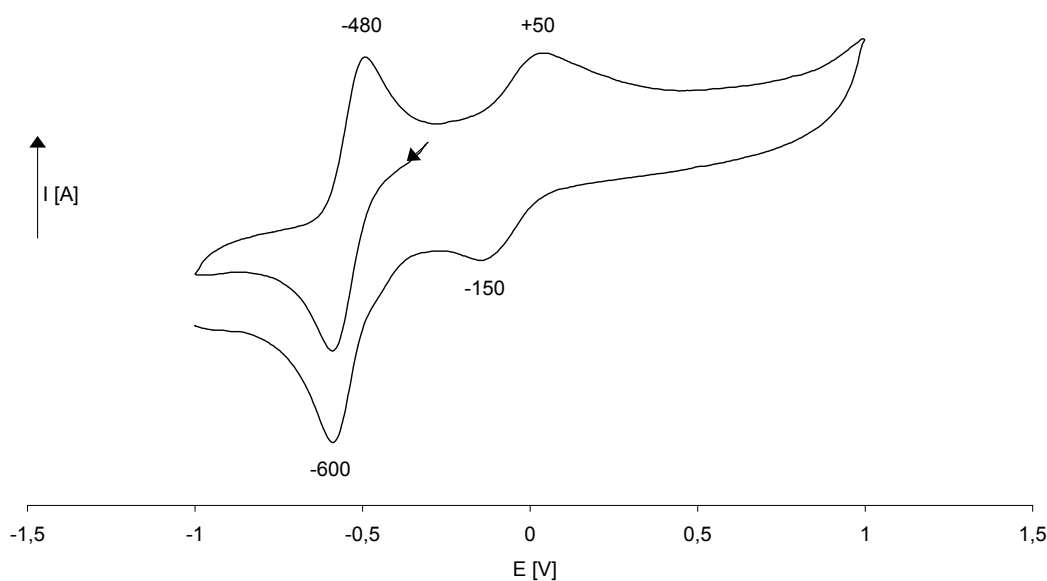


Abbildung 4.102: TG-Kurve von [TriphosNi(tBuNC)] (10).

Die TG-Kurve in **Abbildung 4.102** belegt, dass [TriphosNi(tBuNC)] (10) bis zu einer Temperatur von 190 °C thermisch stabil ist. Erst bei Temperaturen zwischen 200 °C und 250 °C findet ein merklicher Massenverlust der Probe statt. Dies weist darauf hin, dass

mit Einsetzen des Schmelzvorgangs die Zersetzung der Probe beginnt. Der relative Massenverlust von 13% entspricht dem Massenverlust, den man bei der Abspaltung von *t*-Butylisocyanid aus **10** erwartet. Ab 250°C bleibt die Masse bis zur Temperatur von 350°C zunächst konstant. Die TG-Kurve (siehe **Abbildung 4.102**) zeigt noch zwei weitere endotherme Prozesse bei 255°C und 345°C, die von der bereits stattfindenden, schwach exothermen Zersetzung der Substanz überlagert werden. Beim Erreichen einer Temperatur von 600°C ist die thermische Zersetzung von **10** mit einem relativen Massenverlust von insgesamt 81% abgeschlossen.

Die elektrochemischen Eigenschaften von [*Triphos*Ni(*t*BuNC)] (**10**) werden mittels CV-Messungen bestimmt. Nach **Abbildung 4.93** ist bei  $E_{1/2}^{Ox} = -540$  mV ( $\Delta E = 120$  mV) ein reversibler Redoxprozess zu beobachten.



**Abbildung 4.103:** Cyclovoltammogramm von [*Triphos*Ni(*t*BuNC)] (**10**).

Der Redoxvorgang beschreibt die Oxidation von Nickel<sup>0</sup> in [*Triphos*Ni(*t*BuNC)] (**10**) zu Nickel<sup>I</sup>, wobei die gebildete *Triphos*Nickel<sup>I</sup>-Verbindung im Zeitrahmen des Experiments offenbar stabil ist. Dies belegt die Beobachtungen, die bei der analogen Komplexverbindung [*Triphos*Ni(cHexNC)] (**9**) gemacht werden konnten. Die Isonitril-Funktion in **10** ist demnach in der Lage, das Elektronendefizit in der gebildeten kationischen Nickel<sup>I</sup>-Spezies zu kompensieren und führt zur Stabilisierung der

*Triphos*Nickel<sup>I</sup>-Spezies. Ein weiterer reversibler Redoxprozess schließt sich beim Potential  $E_{1/2}^{Ox} = -50 \text{ mV}$  ( $\Delta E = 100 \text{ mV}$ ) an. Er entspricht der Oxidation der *Triphos*Nickel<sup>I</sup>-Spezies zu einer unter den gegebenen Bedingungen offenbar ebenfalls stabilen *Triphos*Nickel<sup>II</sup>-Verbindung.

Die Interpretation der Daten aus <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie (siehe Kapitel 5.16) belegt die Formulierung von **10** als [*Triphos*Ni(<sup>t</sup>BuNC)].

Das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum von [*Triphos*Ni(<sup>t</sup>BuNC)] (**10**) zeigt ein Signal bei  $\delta = 7.3$ , das ohne erkennbares Kopplungsmuster als Singulett auftritt. Dies bestätigt die Beobachtungen, die bei den analogen, tetraedrisch koordinierten [*Triphos*Ni<sup>0</sup>(L)]-Komplexen **7**, **8** und **9** gemacht werden konnten. Selbst im Fall sterisch anspruchsvoller Liganden L ist die Abweichung von der tetraedrisch koordinierten Symmetrie um das Nickelatom sehr gering. In der für *Triphos* realisierbaren symmetrischen Anordnung des *Triphos*-Liganden liegen das Atom, über welches der koordinierte Liganden L an Nickel bindet, das Nickelatom und das quartäre C-Atom sowie die Methylgruppe von *Triphos* auf einer C<sub>3</sub>-Achse. Die drei Phosphor-Atome von *Triphos* werden durch diese C<sub>3</sub>-Achse aufeinander abgebildet, was zur chemischen Äquivalenz der Phosphor-Atome und zum Auftreten eines Singulett im <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum führt.

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von [*Triphos*Ni(<sup>t</sup>BuNC)] (**10**) liegen die Signale der Methyl- und Methylengruppen von *Triphos* in ihrem jeweils charakteristischen Bereich. Für die Methylgruppe ergibt sich ein Signal bei  $\delta = 1.40$ , in dem keine Aufspaltung durch <sup>31</sup>P erkennbar ist. Für die H-Atome der an Phosphor gebundenen Methylengruppen ergibt sich ein Signal bei  $\delta = 2.18$ . Es ist durch die Kopplung zu <sup>31</sup>P in ein Dublett ( $^2J_{HP} = 5 \text{ Hz}$ ) aufgespalten. Die Signale der aromatischen Protonen werden bei  $\delta = 7.40$  und  $\delta = 6.90$  als zwei schmale Signalgruppen erhalten. Den Protonen der <sup>t</sup>Butylgruppe des Isocyanid-Liganden ist das Singulett bei  $\delta = 1.63$  mit dem entsprechenden Integralverhältnis zuzuordnen.

Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum zeigt alle Signale der aromatischen C-Atome in [*Triphos*Ni(<sup>t</sup>BuNC)] (**10**). Das quartäre ipso-C-Atom von *Triphos* tritt typischerweise schwach und durch Kopplung zu <sup>31</sup>P zusätzlich verbreitert im Bereich von  $\delta = 143.2$

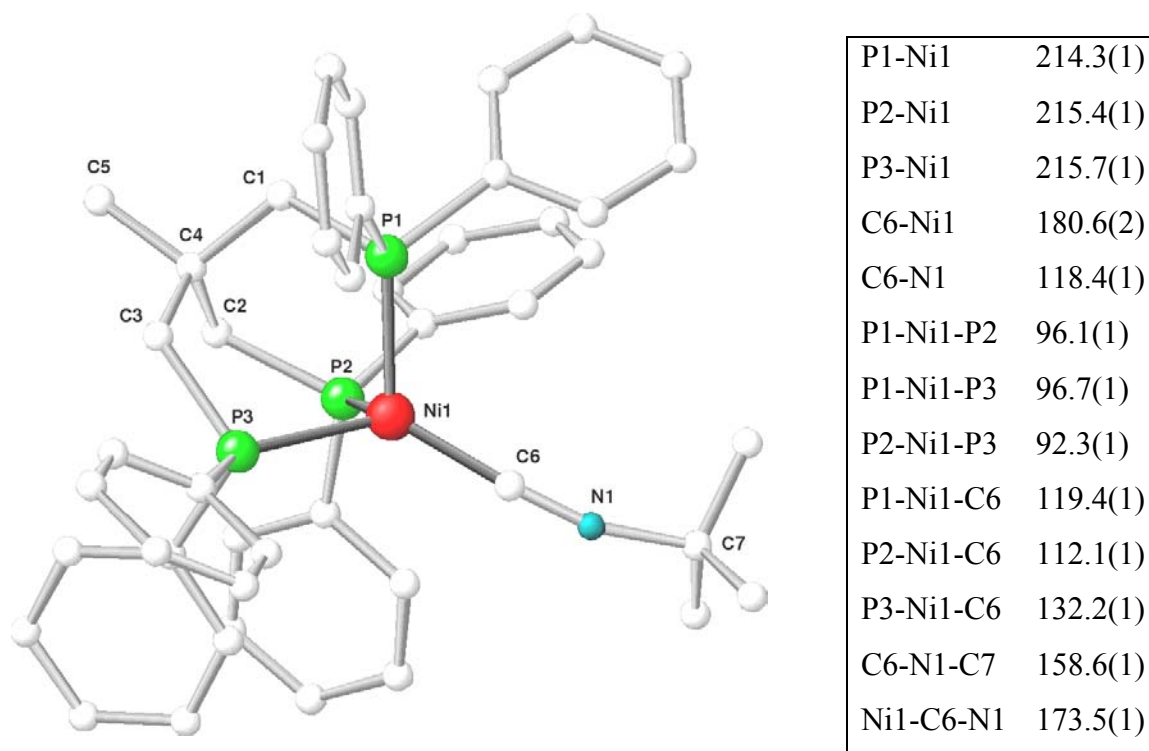


bis  $\delta = 142.4$  auf. Durch Kopplung zu  $^{31}\text{P}$  ebenfalls als Multipletts auftretende Signale bei  $\delta = 132.3$  bis  $\delta = 131.7$  und  $\delta = 127.3$  bis  $\delta = 127.1$  werden  $C_o$  und  $C_m$  zugeordnet. Die para-C-Atome sind von Kopplungen zu  $^{31}\text{P}$  nicht betroffen und führen zu einem Singulett bei  $\delta = 127.0$ , welches sich aufgrund der Intensität deutlich vom breiten Multiplett der meta-C-Atome abhebt. Wie es auch bei [*Triphos*Ni(cHexNC)] (**9**) festgestellt wurde, kann für das Isocyanid-C-Atom kein Signal beobachtet werden. Die Problematik, dass das Signal des Isocyanid-C-Atoms im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von Metallisocyanid-Komplexen nicht auftritt, ist mehrfach beschrieben.<sup>[76]</sup>

Der Bereich, in dem die Signale der aliphatischen Kohlenstoffatome von *Triphos*Ni(<sup>t</sup>BuNC)] (**10**) erwartet werden, wird von einem intensiven Singulett bei  $\delta = 31.6$  dominiert. Es ist den Methylgruppen des <sup>t</sup>Butylisocyanid-Liganden zuzuordnen. Die Signale der aliphatischen C-Atome von *Triphos* in **10** sind durch Kopplungen zu  $^{31}\text{P}$  aufgespalten und erscheinen zudem in einem sehr ähnlichen Verschiebungsbereich. Die Interpretation der Signale kann aber in gleicher Weise erfolgen, wie sie für [*Triphos*Ni(cHexNC)] (**9**) durchgeführt wurde. Das C-Atom der Methylgruppe führt zu einem Multiplett bei  $\delta = 38.0$  bis  $\delta = 37.6$ , bei leicht höherem Feld tritt das Signal der Methylen-C-Atome zwischen  $\delta = 37.3$  und  $\delta = 36.7$  auf. Die ungewöhnliche Gegebenheit, dass das Methyl-C-Atom in *Triphos* zu einem Signal bei tieferem Feld führt als die Methylen-C-Atome, konnte in der analogen Verbindung **9** ebenfalls beobachtet werden und durch Korrelationsexperimente bestätigt werden.

Die in diesem Kapitel vorgestellten analytischen und spektroskopischen Daten sind in den wesentlichen Punkten konsistent mit der Formulierung von *Triphos*Ni(<sup>t</sup>BuNC)] (**10**) gemäß **Schema 4.25**. Eine konkrete Aussage betreffend des Bindungsmodus der Isocyanid-Funktion am Nickel ist nur nach Bestimmung der Struktur des Komplexmoleküls im Festkörper möglich. Durch Übersichten einer konzentrierten Lösung der Substanz in DME mit PE 40/60 konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Innerhalb von 48 Stunden erhielt man glänzende, braune Kristalle von *Triphos*Ni(<sup>t</sup>BuNC)] (**10**), die der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  angehören. Wie es **Abbildung 4.104** und **Abbildung 4.105** zeigen, ist der

<sup>t</sup>Butylisocyanid-Ligand terminal an das Nickelatom gebunden. Die Geometrie um das Nickelatom entspricht der eines verzerrten Tetraeders.



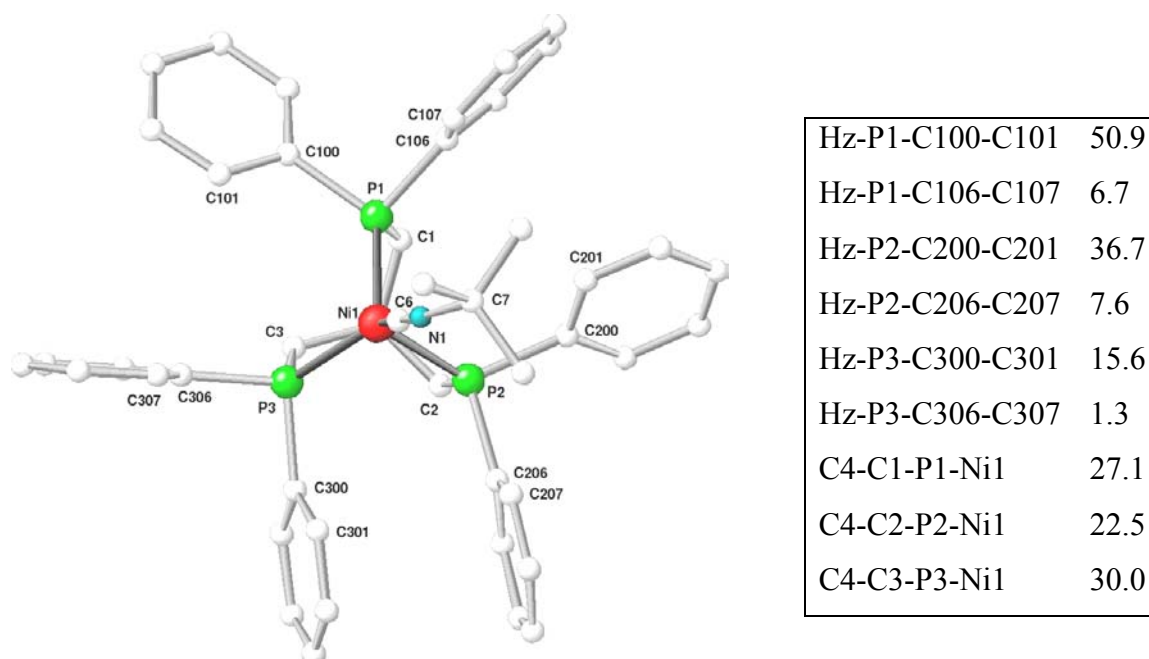
**Abbildung 4.104:** Ansicht der Struktur von *TriphosNi*(<sup>t</sup>BuNC)] (**10**) im Festkörper mit Angabe ausgewählter Bindungslängen [pm] und –winkel [°]. Die in Klammer aufgeführten Fehler beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimale. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

Die Abweichung von der Linearität der Einheit Ni1-C6-N1-C7 ist mit Bindungswinkeln Ni1-C6-N1 bzw. C6-N1-C7 von 173.5° bzw. 158.6° deutlich stärker als in der verwandten Verbindung [*TriphosNi*(cHexNC)] (**9**). Die Position des <sup>t</sup>Butylisocyanid-Liganden im Koordinationstetraeder wird durch die Winkel P1-Ni1-C6, P2-Ni1-C6 und P3-Ni1-C6 wiedergegeben. Der gegenüber den beiden anderen Winkeln P-Ni-C deutlich kleinere Winkel P2-Ni1-C6 von 112.1° spiegelt die räumliche Nähe des <sup>t</sup>Butylisocyanid-Liganden und der Arylringe an P2 wieder.

Wie es in der vergleichbaren Komplexverbindung [*TriphosNi*(cHexNC)] (**9**) festgestellt wurde, ist die Bindungslänge C6-N1 mit 118.4 pm etwas gegenüber der in freien Isocyaniden (115.7 pm)<sup>[78]</sup> verlängert. Die Vergrößerung der Bindungslänge ist wie in

diesem Fall mit der Übertragung von Elektronendichte vom Nickelatom in antibindende Orbitale der  $C\equiv N$ -Bindung zu erklären.

Die Lage des <sup>t</sup>Butylisocyanid-Ligand im Koordinationstetraeder wird in der Standardansicht von  $[TriphosNi(^tBuNC)]$  (**10**) in **Abbildung 4.105** als Projektion auf die Ebene P1-P2-P3 verdeutlicht.



**Abbildung 4.105:** Standardansicht von  $TriphosNi(^tBuNC)$  (**10**) auf die Ebene P1-P2-P3 mit Angabe der Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe und der Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentyl-Rückgrats. Hz bezeichnet einen Vektor, der jeweils an den Phosphoratomen fixiert ist und senkrecht auf der Ebene P1-P2-P3 in Richtung des Betrachters zeigt.

Die Standardansicht lässt erkennen, dass die Position der Einheit C6-N1-C7 relativ deutlich von der Lage abweicht, welche der vierte Ligand im Falle einer ideal pseudotetraedrischen Geometrie im Koordinationstetraeder einnehmen sollte. Der Raumbedarf des <sup>t</sup>Butylisocyanid-Substituenten ist offenbar so groß, dass die Lage und Ausrichtung des Coliganden im Koordinationstetraeder beeinflusst wird. Den bisherigen Beobachtungen zufolge war in Komplexen des Typs  $[TriphosNi^0L]$  (L =  $PPh_3$  (**7**),  $AsPh_3$  (**8**),  $cHexNC$  (**9**)) mit sterisch anspruchsvollen Coliganden L die symmetrische Anordnung des Coliganden bezüglich der  $Triphos$ Nickel-Einheit gegeben.

Entgegen der Erwartung weichen die Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe Hz-P2-C206-C207 und Hz-P2-C300-C301 nur wenig von den Werten ab, welche für die weiteren Torsionswinkel bestimmt werden (siehe Tabelle in **Abbildung 4.105**). Stattdessen ist das mehrfach beobachtete Muster zu erkennen, wonach jeweils einer der Arylringe nahezu senkrecht bezüglich der Ebene P1-P2-P3 ausgerichtet ist, die Ebene des zweiten Phenylsubstituenten ist dagegen beinahe parallel zur Ebene P1-P2-P3 orientiert.

Die Resultate der in diesem Kapitel vorgestellten Experimente bestätigen die Ergebnisse aus Kapitel **4.2.7**, wonach es möglich ist, die *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies **II** mit Isocyanid-Liganden zu stabilisieren und in Form isolierbarer Komplexe zu fixieren. Mit <sup>t</sup>Butylisocyanid als Substrat bildet sich der zu [*Triphos*Ni(cHexNC)] (**9**) analoge Komplex [*Triphos*Ni(<sup>t</sup>BuNC)] (**10**), in welchem ein zweites Mal die terminale Koordination einer Isocyanid-Gruppe an das *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Templat realisiert ist.

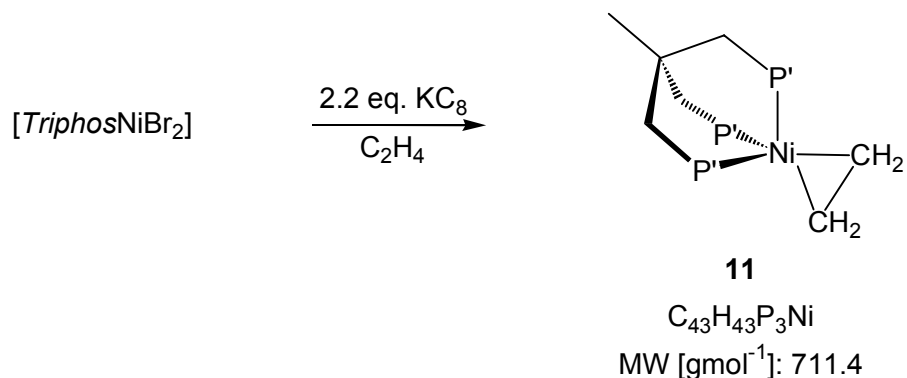
#### 4.2.9 Umsetzung von II mit Ethen

Als weitere neutrale Zwei-Elektronen-Donoren stehen potentiell  $\eta^2$ -koordinierende Olefine zur Verfügung. Olefine bilden in großer Zahl Komplexe mit Übergangsmetallen. Derartige Verbindungen spielen eine zentrale Rolle in Reaktionen, die durch Übergangsmetalle katalysiert werden, wie z.B. Hydrierungen, Oligo- und Polymerisationen, Cyclisierungen, Hydroformylierungen und Isomerisierungen.<sup>[2]</sup> Für das Verständnis der Abläufe am katalytisch wirksamen Metall ist die Isolierung und Charakterisierung von auftretenden Zwischenstufen hilfreich.

Unter den zahlreichen Beispielen von Komplexen von *Triphos* mit den Übergangsmetallen Cobalt und Nickel ist bisher nur ein *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Komplex bekannt, der ein  $\eta^2$ -koordiniertes Olefin als Liganden enthält. Die Reaktion eines Überschusses Tetrafluorethen mit einer Lösung, welche die äquimolaren Mengen von *Triphos* und Ni(CDT) enthält, führt zur Bildung von [*Triphos*Ni(C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)].<sup>[58d]</sup> Als Olefin wird Tetrafluorethen verwendet, dessen  $\pi$ -Akzeptoreigenschaften durch die elektronegativen Fluor-Substituenten verstärkt sind, wodurch die Bindung des Olefins an das Metall gefestigt wird. Ein entsprechender Komplex, der nicht aktiviertes Ethen enthält, ist bisher nicht bekannt.

Die Neigung der reaktiven *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies II zur Bildung stabiler [*Triphos*NiL]-Komplexen mit neutralen Zwei-Elektronen-Donoren L, wird in Kapitel 4.2.5 bis Kapitel 4.2.8 offensichtlich. Daher lagen Untersuchungen zur Umsetzung der reaktiven *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies II mit Ethen nahe. Dazu wird die Reduktion von [*Triphos*NiBr<sub>2</sub>] mit KC<sub>8</sub> unter Ethen-Atmosphäre durchgeführt (siehe **Schema 4.26**). Das Reaktionsgefäß wird nach Zugabe des Reduktionsmittels mit einem Überdruckventil ( $\Delta p \sim 1$  bar) verschlossen. Durch mehrmaliges Evakuieren und Begasen mit Ethen werden die Reaktionslösung und der überstehende Gasraum mit Ethen gesättigt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch, wie in Kapitel 4.2 bei der Reduktion von [*Triphos*NiBr<sub>2</sub>] mit KC<sub>8</sub> unter Argon-Atmosphäre beschrieben, im Ultraschallbad behandelt. Der Ablauf der Reaktion ist nahezu identisch. Nach kurzer Zeit beginnt ein gelber Feststoff auszufallen, der sich nach einer Stunde im

Ultraschallbad wieder vollständig auflöst. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen rotbraunen Feststoff, aus dem mittels Säulenchromatographie (siehe Kapitel 5.17) der diamagnetische Komplex  $[\text{TriphosNi}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (**11**) (siehe **Schema 4.26**) isoliert werden kann.



**Schema 4.26:** Darstellung von  $[\text{TriphosNi}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (**11**).

In analysenreiner Form ist  $[\text{TriphosNi}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (**11**) nach Kristallisation (siehe Kapitel 5.17) in Form glänzender, roter Kristalle in einer Ausbeute von 56 % erhältlich.

Die Daten aus Elementaranalyse und MS (siehe **Tabelle 4.21** und Kapitel 5.17) belegen die Formulierung von **11** als  $[\text{TriphosNi}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ .

**$\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{P}_3\text{Ni}$**

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| <b>EA:</b> gef.(ber.)               | C 72.05(72.60); H 5.98(6.09)<br>P 13.12(13.06)  |
| <b>MS (LIFDI):</b> $\text{M}^+$ (%) | 710 : $\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{P}_3^{58}\text{Ni}$ (100)<br>712 : $\text{C}_{43}\text{H}_{43}\text{P}_3^{60}\text{Ni}$ (50) |

**Tabelle 4.21:** Charakteristische Daten von  $[\text{TriphosNi}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (**11**).

Bei der Durchführung von FAB<sup>+</sup>-MS Experimenten konnten zunächst keine Hinweise über die Bildung von  $[\text{TriphosNi}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (**11**) erhalten werden. Dabei ist es denkbar, dass die Zersetzung der oxidationsempfindlichen Substanz bei Einbringung der Probe oder bei der Messung selbst stattfindet. Dies zu verhindern, könnte durch Anwendung von LIFDI-MS (Liquid Injection Field Desorption Ionisation) erzielt werden. Dabei

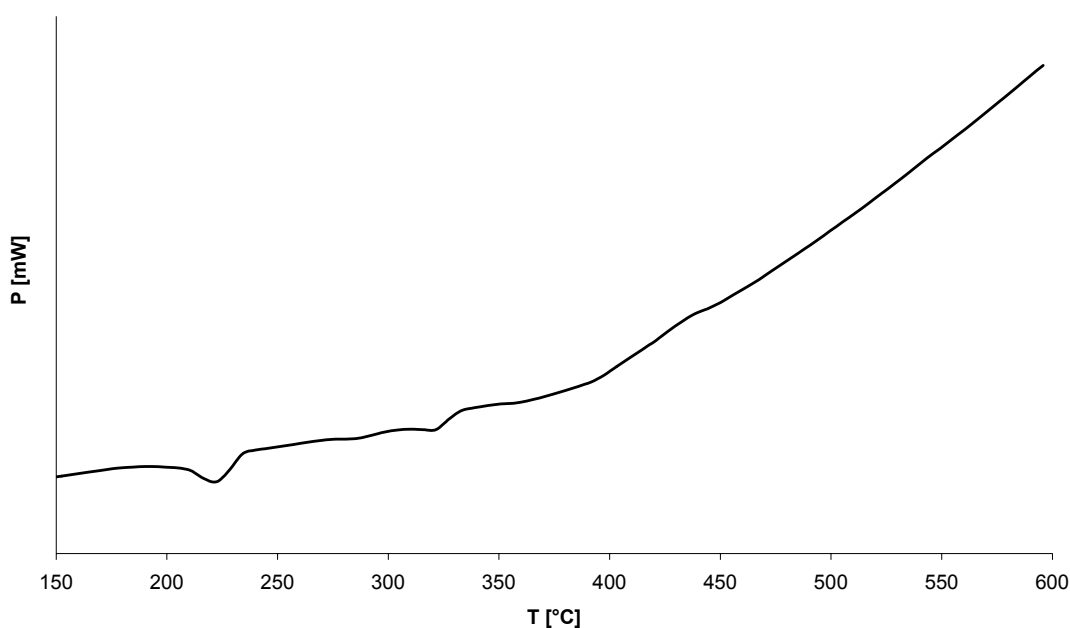
kann eine geringe Menge einer Lösung der Probensubstanz unter striktem Sauerstoff- und Feuchtigkeitsausschluss über eine Transferkanüle direkt in das Spektrometer überführt werden. Nach Verdampfen des Lösungsmittels auf der Quelle wird sofort mit der Aufzeichnung des Ionenstroms und der zugehörigen Massen begonnen. Tatsächlich konnte so ein eindeutiger Nachweis des Komplexes [*Triphos*Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (**11**) erbracht werden. Damit konnte bestätigt werden, dass sich LIFDI für die massenspektrometrische Untersuchung besonders instabiler Komplexe oder Zwischenstufen eignet. Das Vorkommen der Nickel-Isotope <sup>58</sup>Nickel und <sup>60</sup>Nickel führt zu einem charakteristischen Isotopenmuster mit Signalen bei  $m/z = 710$  und  $m/z = 712$  (siehe **Tabelle 4.21**). Das Auftreten des Isotopenmusters in Massenspektren von *Triphos*Nickel-Komplexen ist auch in den FAB<sup>+</sup>-Spektren der Komplexe **7** bis **10** als typisches Merkmal zu beobachten.

Das UV-VIS-Spektrum einer Lösung von [*Triphos*Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (**11**) ( $c < 10^{-4}$ M) in THF ist nahezu identisch mit den Spektren der *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Derivate **7** bis **10**. Bei  $\lambda = 340$  nm ( $\epsilon = 5660$ ) ist in der ab dieser Wellenlänge üblicherweise stark ansteigenden Absorptionskurve eine als Schulter zu beobachtende Absorption zu erkennen. Im Bereich um  $\lambda = 430$  nm tritt eine zweite, weniger deutliche Schulter auf. Die Absorptionsbande erstreckt sich insgesamt bis in einen Bereich um  $\lambda = 550$  nm, was mit der gelblichen Farbe der Lösung vereinbar ist.

Im IR-Spektrum von [*Triphos*Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (**11**) sind die für *Triphos* bzw. *Triphos*Nickel-Komplexe typischen Banden enthalten (siehe Kapitel 4.1.2; **Abbildung 4.5**). Die eindeutige Identifizierung der C=C-Streckschwingung von Ethen ist nicht möglich. Bei  $\tilde{\nu} = 1620$  cm<sup>-1</sup> und  $\tilde{\nu} = 1662$  cm<sup>-1</sup> treten zwei breite Banden in einem Bereich auf, der charakteristisch für die C=C-Streckschwingung in freien Olefinen ist. Üblicherweise wird beobachtet, dass bei Koordination des Ethens an ein Metall die Absorptionsbande der C=C-Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen verschoben wird. Jedoch kann die Größe dieser Verschiebung nicht als Maß für die Stärke der C-C-Doppelbindung gesehen werden, denn die C=C-Streckschwingung ist oft mit anderen Schwingungsmoden wie z. B. CH<sub>2</sub>-Deformationsschwingungen gekoppelt.<sup>[73,79]</sup> In den bekannten Monoolefin-Komplexen von Pt<sup>II</sup> und Pd<sup>II</sup> wird die C=C-Streckschwingung

als schwache Bande im Bereich um  $\tilde{\nu} = 1500 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet.<sup>[80]</sup> Die geringe Intensität der Bande der C=C-Streckschwingung des Ethens könnte das Ausbleiben der Bande im IR-Spektrum von  $[\text{TriphosNi}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (**11**) erklären.

Die Informationen aus DSC und TG stehen mit der Formulierung von **11** als  $[\text{TriphosNi}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  im Einklang. Die DSC-Kurve beschreibt den schwach endothermen Schmelzvorgang mit einem Maximum der Wärmetönung bei  $223^\circ\text{C}$  (siehe **Abbildung 4.106**).

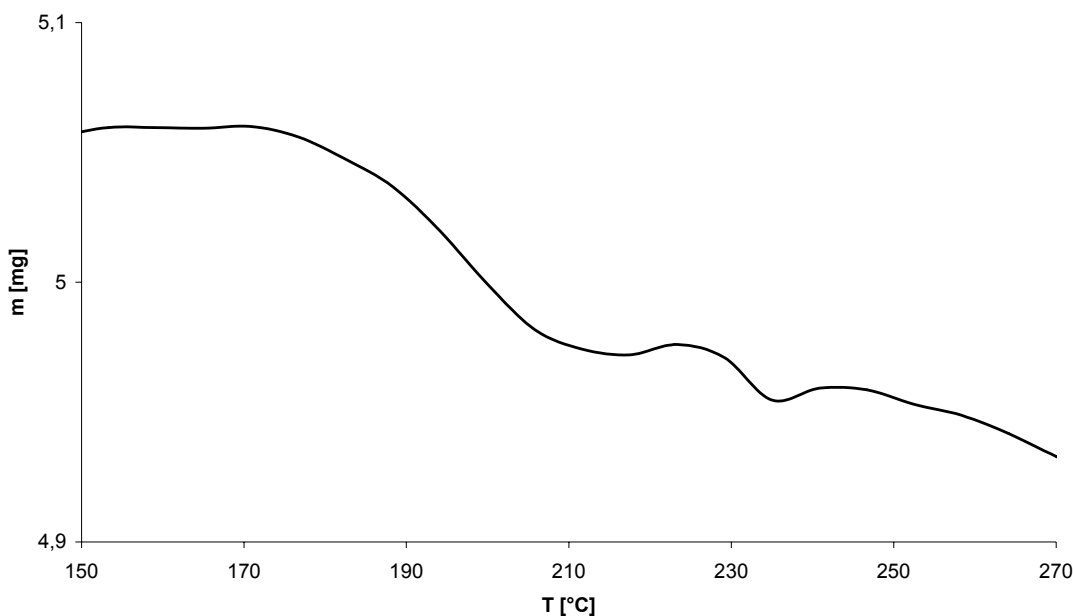


**Abbildung 4.106:** DSC-Kurve von  $[\text{TriphosNi}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (**11**).

Die Breite der Bande weist darauf hin, dass der endotherme Schmelzvorgang von einem exothermen Prozess überlagert wird. Dieses Verhalten entspricht den bisherigen Beobachtungen, dass mit Einsetzen des Schmelzvorgangs die exotherme Zersetzung der Probensubstanz beginnt.



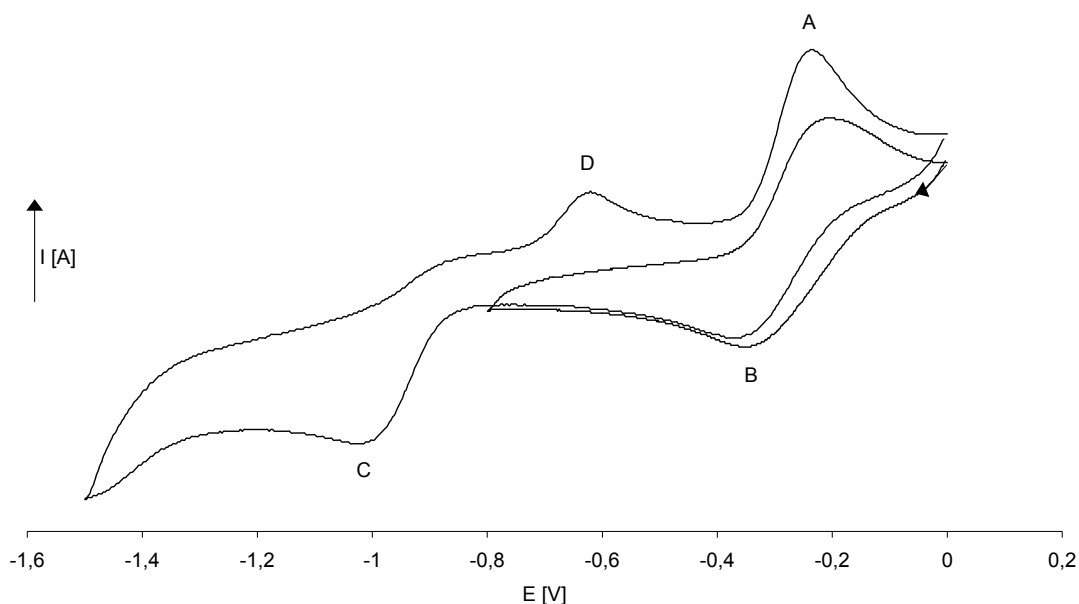
Der vergrößerte Ausschnitt aus der TG-Kurve von **11** in **Abbildung 4.107** zeigt, dass im Bereich von 190°C bis 250°C ein geringer Massenverlust der Probe festgestellt werden kann.



**Abbildung 4.107:** TG-Kurve von  $[TriphosNi(C_2H_4)]$  (**11**).

Der beobachtete, relative Massenverlust von 5% entspricht der Gewichtsabnahme, die bei der Dissoziation von Ethen aus **11** zu erwarten ist. Ab einer Temperatur von 310°C bis zur Temperatur von 600°C findet anschließend die kontinuierliche, leicht exotherme Zersetzung der Probe mit einem relativen Massenverlust von insgesamt 79% statt.

Zur Beschreibung der elektrochemischen Eigenschaften von  $[TriphosNi(C_2H_4)]$  (**11**) werden CV-Experimente durchgeführt. Cyclovoltammogramme im Bereich von  $E = -1500$  mV bis  $E = 0$  mV und im Bereich von  $E = -800$  mV bis  $E = 0$  mV zeigt **Abbildung 4.108**.



**Abbildung 4.108:** Cyclovoltammogramme von  $[\text{TriphosNi}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (**11**) im Bereich von  $E = 0 \text{ mV}$  bis  $E = -1500 \text{ mV}$  und im Bereich von  $E = 0 \text{ mV}$  bis  $E = -800 \text{ mV}$ .

Beim Potential  $E_{1/2}^{\text{Ox}} = -290 \text{ mV}$  ( $\Delta E = 120 \text{ mV}$ ) findet ein quasi-reversibler Elektronentransfer statt, welcher der Oxidation des Nickel<sup>0</sup>-Atoms in  $[\text{TriphosNi}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (**11**) entspricht. Der Oxidationsprozess ist nicht vollständig reversibel, denn der Spitzenstrom des zugehörigen kathodischen Reduktionsvorgangs (Punkt B in **Abbildung 4.108**) ist kleiner als der Spitzenstrom des Oxidationsprozesses (Punkt A in **Abbildung 4.108**). Das gebildete Folgeprodukt ist ebenfalls elektrochemisch aktiv. Es wird irreversibel bei  $E = -1010 \text{ mV}$  reduziert (Punkt C in **Abbildung 4.108**); das Folgeprodukt dieser Reduktion wird bei  $E = -620 \text{ mV}$  irreversibel oxidiert (Punkt D in **Abbildung 4.108**). Diese Argumentation liegt durch die in **Abbildung 4.108** gezeigten Cyclovoltammogramme unmittelbar nahe. Wird das Potential auf einen Bereich von  $E = 0 \text{ mV}$  bis  $E = -800 \text{ mV}$  beschränkt, wird der Oxidationsprozess bei  $E = -620 \text{ mV}$  nicht beobachtet. Erst wenn für die kathodische Spannung Werte größer als  $E = -1100 \text{ mV}$  gewählt werden, findet bei  $E = -620 \text{ mV}$  ein elektrochemischer Prozess statt.

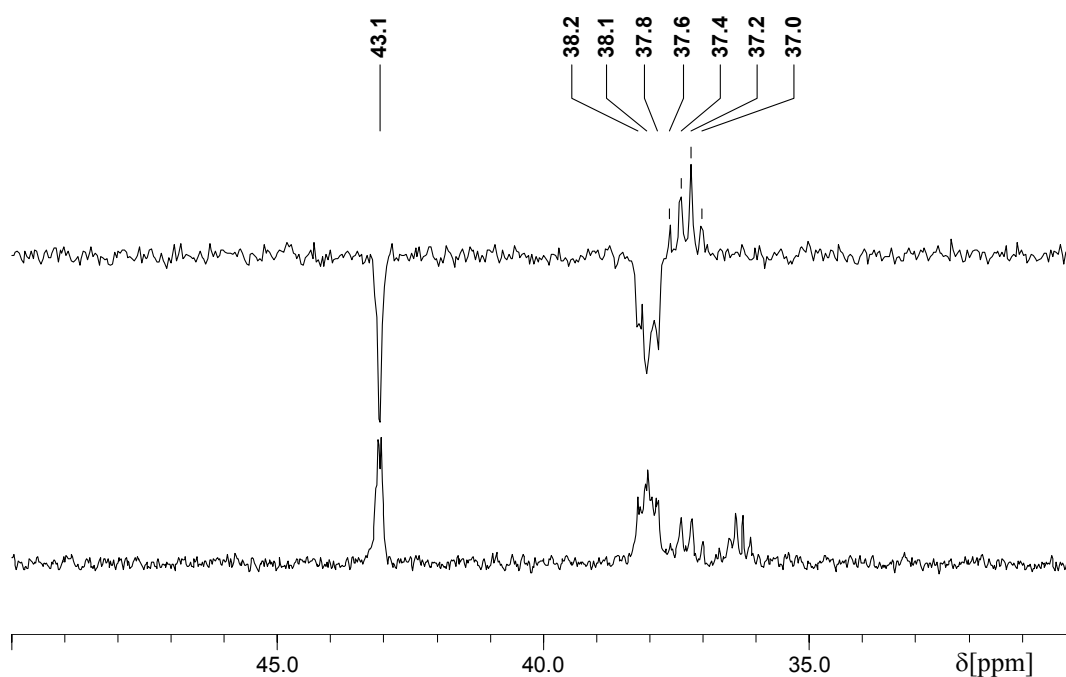
Weitere Belege für die Formulierung von **11** als  $[\text{TriphosNi}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  können durch die Auswertung der <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren erbracht werden.

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von **11** zeigt ein intensives Signal bei  $\delta = 2.5$ , welches auch bis Temperaturen von  $-110^\circ\text{C}$  ohne erkennbares Kopplungsmuster als Singulett auftritt. Das Auftreten eines einzelnen Signals bestätigt die Koordination von *Triphos* mit allen drei Diphenylphosphan-Einheiten am Nickelatom. Die offensichtlich vorhandene  $C_3$ -Symmetrie führt zur magnetischen Äquivalenz der Phosphor-Atome von *Triphos* in **11**.

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **11** führen die vier Protonen des Ethen-Liganden zu einem breiten Signal bei  $\delta = 3.26$ . Die ermittelte Verschiebung liegt in einem Bereich, wie er für die Signale der Protonen von Ethen als Ligand diamagnetischer Metall-Komplexe üblich ist.<sup>[66,81]</sup> Für die Methyl- und Methylen-Gruppen von *Triphos* ergeben sich Signale in ihrem jeweils charakteristischen Bereich. Die Methylgruppe ergibt ein Signal bei  $\delta = 1.50$ , welches als Pseudo-Dublett durch nicht vollständig aufgelöste Kopplungen zu  $^{31}\text{P}$  auftritt. Für die H-Atome der an Phosphor gebundenen Methylengruppen ergibt sich ein durch  $^2J_{\text{HP}}$  verbreitertes Signal bei  $\delta = 2.32$ . Den aromatischen Protonen wird die Signalgruppe im typischen Bereich mit dem entsprechenden Integralverhältnis bei  $\delta = 7.07$  bis  $\delta = 6.86$  zugeordnet.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von [*Triphos*Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (**11**) zeigt alle Signale der in *Triphos* und Ethen enthaltenen  $^{13}\text{C}$ -Atome. Die gute Löslichkeit von **11** in d<sub>8</sub>-THF macht es möglich, selbst die Signale der quartären  $^{13}\text{C}$ -Atome von *Triphos* im aromatischen und im aliphatischen Bereich zu beobachten. Im Bereich von  $\delta = 143.1$  bis  $\delta = 127.1$  befinden sich die Signale der aromatischen  $^{13}\text{C}$ -Atome von **11**. Bei  $\delta = 143.1$  tritt ein durch Kopplung zu  $^{31}\text{P}$  aufgespaltenes, intensitätsschwaches Signal auf, das dem an  $^{31}\text{P}$  gebundenen quartären C<sub>i</sub> zugeordnet wird. Die Signale von C<sub>o</sub> und C<sub>m</sub> bei  $\delta \sim 131.8$  und  $\delta \sim 127.6$  treten ebenfalls durch Kopplung zu  $^{31}\text{P}$  als Multipletts auf. Für C<sub>p</sub> ergibt sich ein Signal bei  $\delta = 127.1$ , welches durch das Fehlen der Kopplung zu  $^{31}\text{P}$  nicht verbreitert wird und sich deshalb deutlich von dem leicht überlagerten Multiplett bei  $\delta \sim 127.6$  abhebt. Die Signale der aliphatischen C-Atome von *Triphos* in **11** sind durch Kopplungen zu  $^{31}\text{P}$  aufgespalten und erscheinen in einem sehr ähnlichen Verschiebungsbereich. Die Zuordnung der Signale kann durch Vergleich des  $^{13}\text{C}$ -NMR mit dem  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektrum erfolgen (siehe **Abbildung 4.109**). Das C-Atom der Methylgruppe führt zu einem Multiplett im Bereich von  $\delta = 37.0$  bis  $\delta = 37.6$ , bei

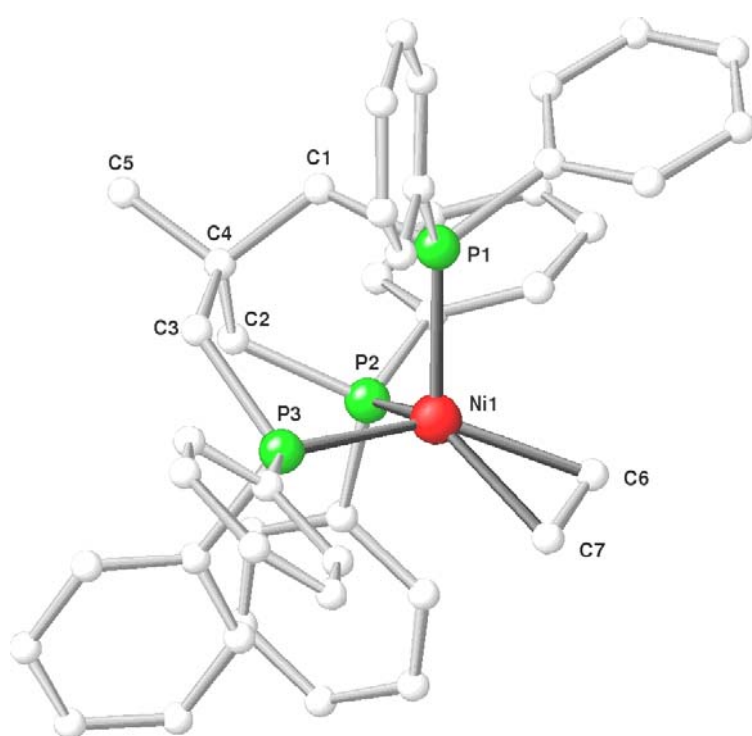
leicht tieferem Feld tritt das Signal der Methylen-C-Atome bei  $\delta = 38.1$  auf. Dem quartären C-Atoms des Neopentanrückgrats ist das Multiplett im Bereich von  $\delta = 36.9$  bis  $\delta = 36.5$  zuzuordnen.



**Abbildung 4.109:** Ausschnitt aus dem  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (unten) und dem  $^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR-Spektrum (oben) von  $[\text{TriphosNi}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (**11**).

Bei  $\delta = 43.1$  tritt ein intensives Signal auf, das den  $^{13}\text{C}$ -Atomen des Ethen-Liganden zuzuordnen ist. Die Koordination von Ethen führt zur Hochfeldverschiebung des Signals ( $\Delta\delta = 82$ ), wie es auch in vergleichbaren Übergangsmetall-Ethen-Komplexen beobachtet wird.<sup>[66,81]</sup> Das Signal zeigt das Aufspaltungsmuster eines Dubletts, wobei die Kopplungskonstante  $^2J_{\text{CP}} = 5$  Hz abgelesen werden kann. Die Kopplung zu drei magnetisch äquivalenten  $^{31}\text{P}$ -Kernen von *Triphos* sollte zur Aufspaltung des Signals in ein Quartett führen. Dieses Aufspaltungsmuster kann im Detail nicht beobachtet werden, was durch die kleine Kopplungskonstante erklärt werden kann. Sie führt nicht zur vollständigen Separierung der einzelnen Signale des Multipletts und die nicht beobachtbaren Signalbestandteile sind nur als zusätzliche Verbreiterung am Fuß des Signals erkennbar.

Die Struktur von  $[\text{TriphosNi}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (**11**) im Festkörper kann durch Kristallstrukturanalyse ermittelt werden. Der Komplex **11** kristallisiert in glänzenden, roten Kristallen in der Raumgruppe  $P2_1/n$ . **Abbildung 4.110** verdeutlicht die pseudotetraedrische Geometrie um das Nickelatom mit P-Ni-P-Winkel im Bereich von  $95^\circ$ , deren Verkleinerung gegenüber dem Tetraederwinkel mit der fixierenden Funktion des Rückgrats erklärt werden kann.



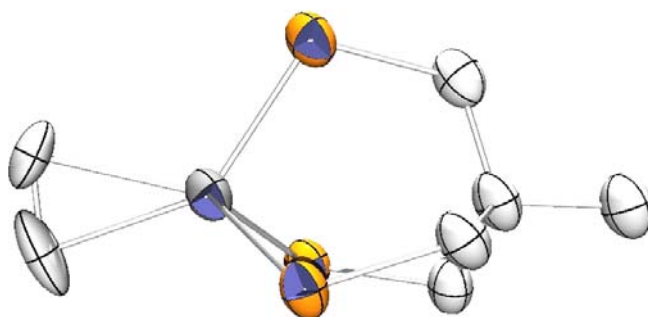
|                          |          |
|--------------------------|----------|
| P1-Ni1                   | 219.1(1) |
| P2-Ni1                   | 220.2(1) |
| P3-Ni1                   | 216.7(1) |
| Ni-C6                    | 207.1(5) |
| Ni-C7                    | 210.7(5) |
| C6-C7                    | 116.4(8) |
| P1-Ni1-P2                | 95.0(1)  |
| P1-Ni1-P3                | 95.8(1)  |
| P2-Ni1-P3                | 93.4(1)  |
| C6-Ni1-C7                | 32.3(2)  |
| C6-C7-Ni1                | 72.1(4)  |
| C7-C6-Ni1                | 75.5(4)  |
| P1-Ni1-HP <sup>[a]</sup> | 120.2(2) |
| P2-Ni1-HP                | 118.7(2) |
| P3-Ni1-HP                | 126.5(2) |

**Abbildung 4.110:** Struktur von  $[\text{TriphosNi}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (**11**) im Festkörper mit ausgewählten Bindungslängen [pm] und -winkeln  $[\circ]$ . Die in Klammer aufgeführten Fehler beziehen sich auf die letzte angegebene Dezimale. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht gezeigt. <sup>[a]</sup> HP bezeichnet einen Hilfspunkt, der sich auf dem Mittelpunkt der Bindung C6-C7 befindet.

Die verbleibende vierte Koordinationsstelle wird vom Ethen-Liganden eingenommen. Zur Beschreibung der Geometrie ist es günstig, die Position des Ethens durch einen Hilfspunkt HP zu symbolisieren, welcher sich in der Mitte der C6-C7-Bindung befindet. Die Winkel P1-Ni-HP, P2-Ni-HP und P3-Ni-HP im Bereich von  $118.7^\circ$  bis  $126.5^\circ$  sind

verglichen mit dem Tetraederwinkel vergrößert. Eine Verzerrung dieser Art ist als gemeinsames Merkmal der beschriebenen Festkörperstrukturen der pseudotetraedrischen *Triphos*Cobalt-Komplexe **2** bis **6** und *Triphos*Nickel-Komplexe **7** bis **10** festzustellen. Sie begründet sich in der rigiden Struktur des Neopentan-Grundgerüsts, die den Bereich der möglichen Winkel P-Ni-P auf  $90^\circ$  bis  $95^\circ$  einschränkt, weshalb der resultierende Winkel zum vierten Liganden am Metallatom etwa  $120^\circ$  beträgt.

Die Ermittlung einer Bindungslänge von lediglich 116.4 pm zwischen den Kohlenstoffatomen C6 und C7 des Ethen-Liganden (siehe Tabelle in **Abbildung 4.110**) ist ungewöhnlich und bedarf einer näheren Betrachtung. Bei der Verfeinerung der Struktur ergeben sich hohe Temperaturfaktoren für die Kohlenstoffatome C6 und C7 des Ethen-Liganden.

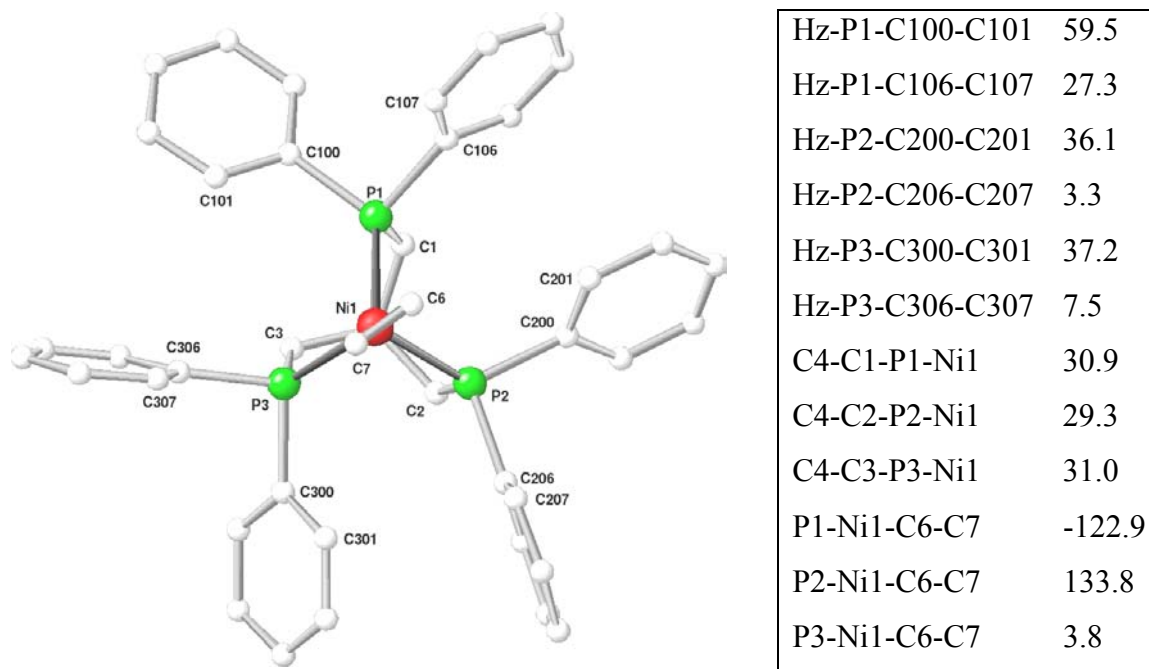


**Abbildung 4.111:** ORTEP-Ansicht der Molekülstruktur von [*Triphos*Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (**11**). Die Phenylgruppen von *Triphos* und die Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht gezeigt. Die Rotationsellipsoide sind entsprechend einer Wahrscheinlichkeit von 50% gezeichnet.

In der modellhaften Beschreibung der Atomposition schwingt das Atom um seinen Schwerpunkt, wobei die Anisotropie der Auslenkung durch ein Rotationsellipsoid beschrieben wird. In einem zweiatomigen Molekül findet die Auslenkung der Atome erwartungsgemäß nicht in Verlängerung der Bindungsachse statt. Im Falle von [*Triphos*Ni(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (**11**) erwartet man am ehesten eine Rotation des Ethen-Liganden um die Achse Ni-HP. Das bedeutet, dass die Rotationsellipsoide von C6 und C7 senkrecht zur pseudotrigonalen Achse die größte Ausdehnung haben sollten. Dies wird jedoch nicht beobachtet. Die längsten Achsen der Rotationsellipsoide von C6 und C7 liegen aber jeweils in Richtung der Bindung C6-C7 (siehe **Abbildung 4.111**). Das bedeutet, dass der Ethen-Ligand sich in der Ebene Ni-C6-C7 längs der C6-C7-Bindungsachse

bewegt oder geringfügig verschiedene Stellungen in dieser Ebene einnehmen kann. In jedem Fall werden die durch Berechnung ermittelten Schwerpunkte von C6 und C7 näher beieinander erscheinen, als sie in der jeweiligen Bindungssituation tatsächlich voneinander entfernt sind.

**Abbildung 4.112** zeigt die Standardansicht von  $[\text{TriphosNi}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (**11**) in Form der Projektion auf die Ebene P1-P2-P3.



**Abbildung 4.112:** Standardansicht von  $[\text{TriphosNi}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  (**11**) auf die Ebene P1-P2-P3 mit Angabe der Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe und der Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats. Hz bezeichnet einen Vektor, der jeweils an den Phosphoratomen fixiert ist und senkrecht auf der Ebene P1-P2-P3 in Richtung des Betrachters zeigt. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

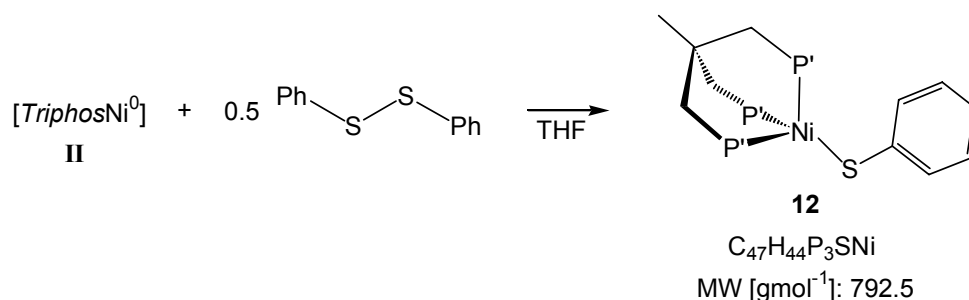
Die in **Abbildung 4.112** gewählte Ansicht macht deutlich, dass die Ausrichtung des Ethen-Liganden parallel zur Bindung Ni-P3 bevorzugt ist, wie es durch den Winkel P3-Ni1-C6-C7 von  $3.8^\circ$  ausgedrückt wird. Die Anordnung des Ethen-Liganden führt zur Unterscheidbarkeit von zwei Arten von Phosphorkernen: P3 in der Ebene Ni-C6-C7 und P1 und P2, die oberhalb bzw. unterhalb der Ebene Ni-C6-C7 liegen. Die Unterscheidbarkeit zweier Typen von Phosphorkernen wurde bereits bei der Betrachtung der Ni-P-Bindungslängen und P-Ni-P-Winkel deutlich (siehe Tabelle in **Abbildung 4.110**).

#### 4.2.10 Umsetzung von II mit Diphenyldisulfid

In Kapitel 4.1.3 bis Kapitel 4.1.5 tritt die Redox-Aktivität der *Triphos*Cobalt<sup>0</sup>-Spezies **I** in den Vordergrund. Die elektronenreiche [*Triphos*Co<sup>0</sup>]-Spezies **I** ist beispielsweise in der Lage, die Bindung zwischen den Schwefelatomen in Diphenyldisulfid reaktiv zu spalten, wodurch der stabile, paramagnetische Komplex [*Triphos*Co(SPh)] (**6**) zugänglich wird (siehe Kapitel 4.1.5). Der Komplex ist offensichtlich das Endprodukt einer Reaktionsfolge, die von der oxidativen Addition eines Substratmoleküls an die elektronenreiche [*Triphos*Co<sup>0</sup>]-Spezies **I** eingeleitet wird.

Ausgehend von dieser Beobachtung war es interessant, die Reaktivität der [*Triphos*Ni<sup>0</sup>]-Spezies **II** gegenüber organischen Disulfiden wie Diphenyldisulfid zu untersuchen, würde die Verfügbarkeit der hypothetischen Zielverbindung [*Triphos*Ni(SPh)] doch den direkten Vergleich zum analogen Cobalt-Komplex [*Triphos*Co(SPh)] (**6**) erlauben.

Die Durchführung der Reaktion erfolgt analog zur bisher verwandten Synthesestrategie durch Zugabe von 0.5 Äquivalenten Diphenyldisulfid zur gelbbraunen Lösung der reaktiven *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies **II**. Das Reaktionsgemisch wird sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt, währenddessen sich die Farbe der Lösung nach rotbraun verändert. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen roten Rückstand, aus dem mittels Säulenchromatographie (siehe Kapitel 5.18) der neutrale Komplex [*Triphos*Ni(SPh)] (**12**) (siehe **Schema 4.27**) in Form eines roten Pulvers isoliert werden kann.



**Schema 4.27:** Darstellung von [*Triphos*Ni(SPh)] (**12**).

In analytischer Reinheit erhält man die Verbindung durch Überschichten einer konzentrierten Lösung von [*Triphos*Ni(SPh)] (**12**) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit Et<sub>2</sub>O (siehe



Kapitel 5.18). Innerhalb 48 Stunden erhält man hiernach glänzende, rote Kristalle von  $[\text{TriphosNi(SPh)} \cdot 0.35 \text{CH}_2\text{Cl}_2]$  (**12**) in einer Ausbeute von 81%. Die Ausbeute bezieht sich auf die Stoffmenge des eingesetzten Metallsalzes und lässt den Schluss zu, dass mindestens 81% der in reaktiven Lösungen **II** enthaltenen Metall-Spezies eine Reaktivität besitzen, die einer Verbindung des Typs  $[\text{TriphosNi}^0]$  zugeschrieben werden kann.

Die Daten aus MS, HR-MS und Elementaranalyse bestätigen die Zusammensetzung von  $[\text{TriphosNi(SPh)}]$  (**12**) (siehe **Tabelle 4.22** und Kapitel 5.18).



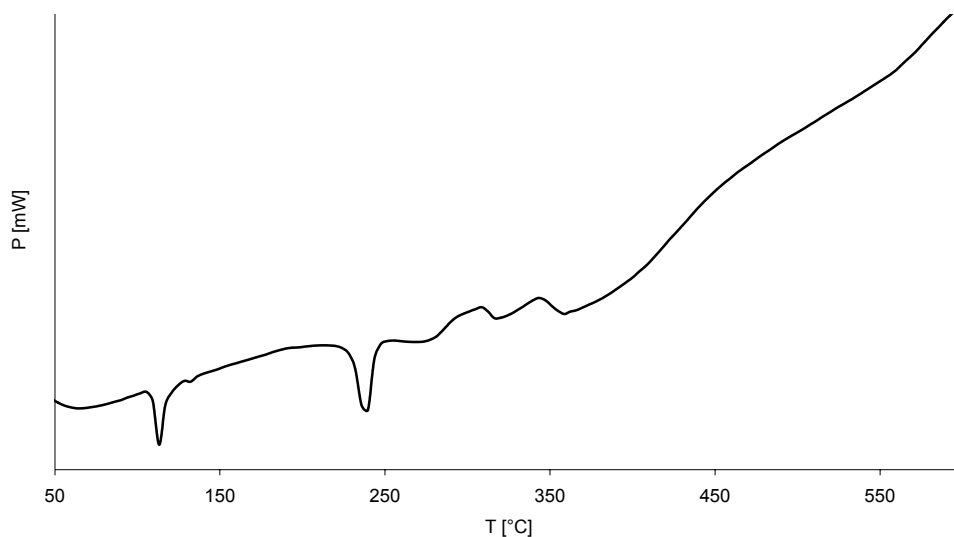
|  |  |
|--|--|
| <b>EA:</b> ber.(gef.)  | C 69.16(69.16); H 5.48(5.76)<br>P 11.30(11.06); S 3.90(3.82)   |
| <b>FAB<sup>+</sup>-MS:</b> m/z, M <sup>+</sup> (%)             | 791, $\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{P}_3\text{S}^{58}\text{Ni}$ (5)  |
| <b>HR-FAB<sup>+</sup>-MS:</b> M <sup>+</sup> ( $\Delta$ [mmu]) | $\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{P}_3\text{S}^{58}\text{Ni}$ (-0.7)<br>$\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{P}_3\text{S}^{60}\text{Ni}$ (-1.1) |

**Tabelle 4.22:** Charakteristische Daten von  $[\text{TriphosNi(SPh)}]$  (**12**).

Eine Lösung von  $[\text{TriphosNi(SPh)}]$  (**12**) in THF oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ist intensiv rot gefärbt und besitzt im UV-VIS-Spektrum eine Absorption im langwelligen Bereich bei  $\lambda = 930 \text{ nm}$  sowie eine Schulter um  $\lambda = 500 \text{ nm}$ . Die Bande bei  $\lambda = 930 \text{ nm}$  ( $\varepsilon = 320$ ) erstreckt sich mit einer Halbwertsbreite von  $2500 \text{ cm}^{-1}$  über den Bereich von  $\lambda = 800 \text{ nm}$  ( $12500 \text{ cm}^{-1}$ ) bis  $\lambda = 1000 \text{ nm}$  ( $10000 \text{ cm}^{-1}$ ), was die Farbigkeit der Substanz erklärt. Absorptionen in diesem Bereich werden auf CT-Übergänge zurückgeführt. Bei starker Verdünnung tritt eine weitere Schulter um  $\lambda = 390 \text{ nm}$  auf. Absorptionen in diesem Bereich werden IL-Übergängen zugeordnet.

Das IR-Spektrum von  $[\text{TriphosNi(SPh)}]$  (**12**) zeigt neben den charakteristischen Absorptionen, die für *Triphos*Metall-Komplexe typisch sind (siehe Kapitel 4.1.2.1, **Tabelle 4.2**), erwartungsgemäß keine weiteren Signale.

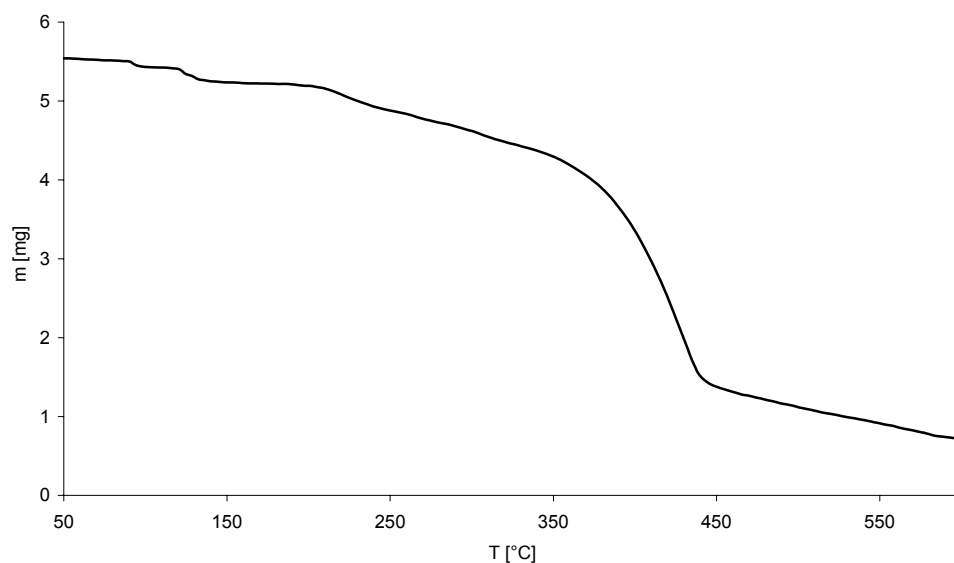
TG- und DSC-Messungen einer kristallinen Probe von [*TriphosNi(SPh)*] (**12**) zeigen bei 110°C einen endothermen Prozess, der auf den Verlust des im Festkörper enthaltenen CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> zurückgeführt wird (siehe **Abbildung 4.113**).



**Abbildung 4.113:** DSC-Kurve von [*TriphosNi(SPh)*] (**12**).

Ein weiterer endothermer Prozess beginnt bei Temperaturen um 200°C und besitzt das Maximum der Wärmetönung bei 220°C (siehe **Abbildung 4.113**). Diese Temperatur kann als Schmelztemperatur interpretiert werden.

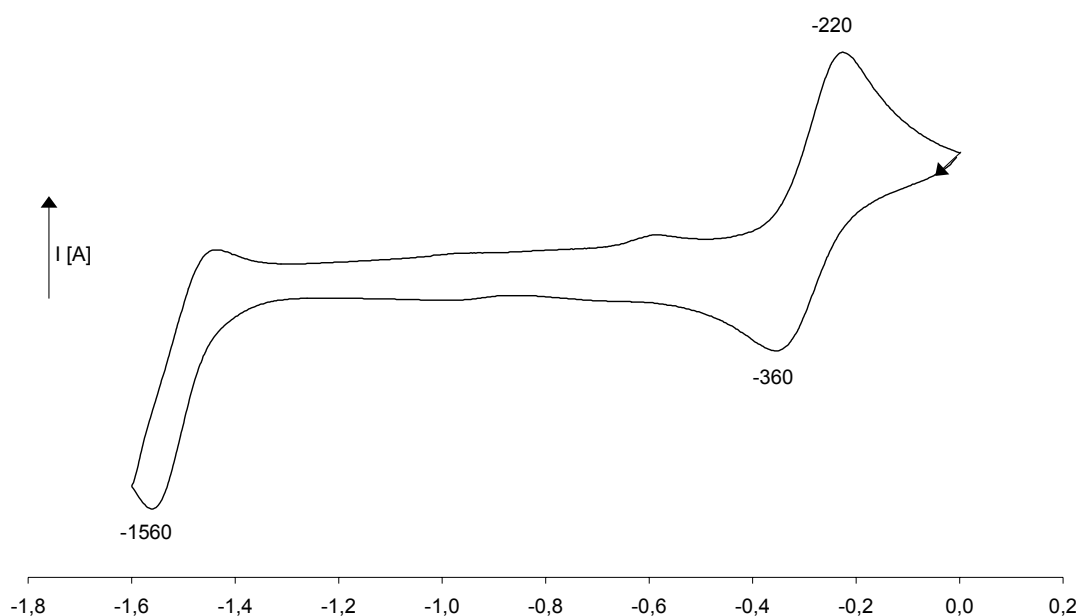
Die TG-Kurve in **Abbildung 4.114** belegt, dass nach Beginn des Schmelzvorgangs ein Massenverlust der Probe einsetzt.



**Abbildung 4.114:** TG-Kurve von [*TriphosNi(SPh)*] (**12**).

Die Gewichtsabnahme findet im Temperaturbereich von 210°C bis 580°C in mehreren Stufen statt. Die Stufen sind einander überlagert und beschreiben die thermische Zersetzung der Substanz. Dabei tritt keine charakteristische Stufe auf, wie sie im Fall der  $[\text{TriphosNi}^0\text{L}]$ -Komplexe **7** bis **11** - infolge der Abspaltung des Liganden L vom *Triphos*Nickel-Templat - beobachtet werden kann (siehe Kapitel **4.2.5** bis Kapitel **4.2.9**).

Die Redoxaktivität von  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**) zeigt sich bei der Durchführung elektrochemischer Untersuchungen. **Abbildung 4.115** stellt das Cyclovoltammogramm im Bereich von  $E = -1600 \text{ mV}$  bis  $E = 0 \text{ mV}$  dar.



**Abbildung 4.115:** Cyclovoltammogramm von  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**) im Bereich von 0 V bis  $-1.6 \text{ V}$ .

Bei  $E_{1/2}^{\text{ox}} = -290 \text{ mV}$  ( $\Delta E = 140 \text{ mV}$ ) ist ein reversibler Redoxprozess zu beobachten. Er entspricht der Oxidation von Nickel<sup>I</sup> zu Nickel<sup>II</sup> in  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**). Das Elektronendefizit in der gebildeten kationischen Nickel<sup>II</sup>-Spezies kann durch den Phenylsulfido-Liganden gut kompensiert werden, was zur Stabilisierung der *Triphos*Nickel<sup>II</sup>-Spezies beiträgt. Im Bereich von  $E = -600 \text{ mV}$  bis  $E = -1400 \text{ mV}$  ist  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**) redoxstabil. Erst bei einem Potential  $E^{\text{red}} = -1560 \text{ mV}$  findet ein irreversibler Reduktionsvorgang statt.

In  $[\text{TriphosNi(SPh)}]$  (**12**) liegt Nickel in der Oxidationsstufe +I mit  $3d^9$ -Elektronenkonfiguration vor. Für einen mononuklearen Komplex mit dieser Elektronenkonfiguration erwartet man aufgrund der Anwesenheit eines ungepaarten Elektrons ein effektives magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}}$ . Die Bestimmung des effektiven magnetischen Moments wird mit der *Methode nach Evans* <sup>[85]</sup> durchgeführt (siehe Kapitel **5.1**). Hiernach ergibt sich für **12** ein magnetisches Moment  $\mu_{\text{eff}} = 1.68 \mu_{\text{B}}$ , wie es für eine Verbindung mit einem ungepaarten Elektron ( $\mu_{\text{Spin-only}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$ ) zu erwarten ist. Der ermittelte Wert bestätigt die  $d^9$ -Elektronenkonfiguration von Nickel<sup>I</sup> in  $[\text{TriphosNi(SPh)}]$  (**12**).

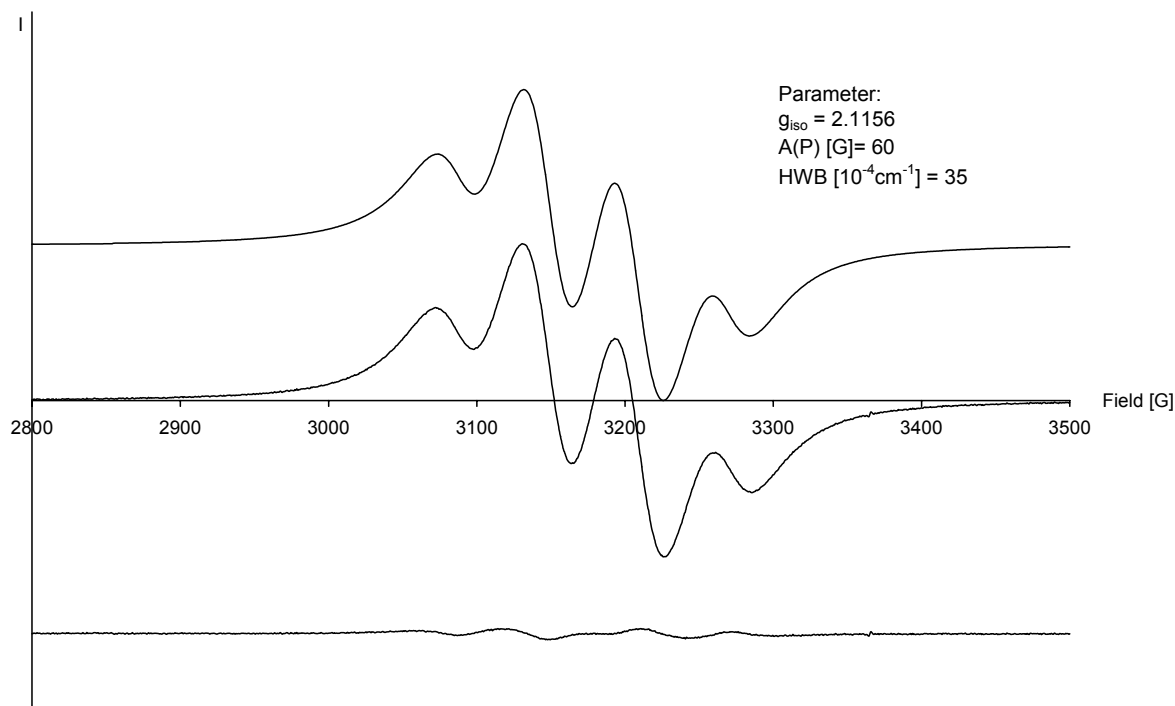
Die Ermittlung detaillierter Informationen über die magnetischen Eigenschaften von  $[\text{TriphosNi(SPh)}]$  (**12**) erfolgt mit Hilfe von SQUID. Wechselwirkungen jeglicher Art zwischen den einzelnen paramagnetischen Metallionen können zum Auftreten kooperativer Effekte wie Ferromagnetismus oder Antiferromagnetismus führen. Zur Überprüfung, ob in  $[\text{TriphosNi(SPh)}]$  (**12**) derartige Effekte auftreten, wird das temperaturabhängige magnetische Verhalten von **12** untersucht (siehe Kapitel **4.2.13.2**). Zudem ist die Bestimmung des magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$  möglich, was zur Verifizierung der mittels der *Methode nach Evans* erhaltenen Resultate beiträgt.

Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  von  $[\text{TriphosNi(SPh)}]$  (**12**) zeigt nahezu die Temperaturabhängigkeit, welche von einem idealen Curie-Paramagneten zu erwarten ist: im Temperaturbereich von 300 K bis 2 K nimmt der reziproke Wert von  $\chi$  mit der Temperatur linear ab. Die geringe Abweichung von der Linearität wird durch die Weissche Konstante  $\Theta = -1\text{K}$  im Curie-Weiss Gesetz ausgedrückt (siehe Kapitel **4.2.13**).

Das mit Hilfe von SQUID bestimmte effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}} = 1.63 \mu_{\text{B}}$  ist nahezu identisch mit dem mittels der *Methode nach Evans* erhaltenen Resultat, was die Qualität des zugrundeliegenden Datenmaterials unterstreicht.

EPR-Spektren pulvriger Proben von [*Triphos*Ni(SPh)] (**12**) zeigen ein breites Singulett, dessen isotroper Verschiebungsterm  $g_{\text{iso}} = 2.1055$  beträgt.

Das EPR-Spektrum einer Lösung von [*Triphos*Ni(SPh)] (**12**) in THF ( $c < 10^{-4}\text{M}$ ) zeigt **Abbildung 4.116** (mittlere Spur).



**Abbildung 4.116:** Die Übereinstimmung des gemessenen EPR-Spektrums (mittlere Spur) mit dem simulierten EPR-Spektrum (obere Spur) von [*Triphos*Ni(SPh)] (**12**) verdeutlicht die Darstellung des Differenzspektrums (untere Spur).

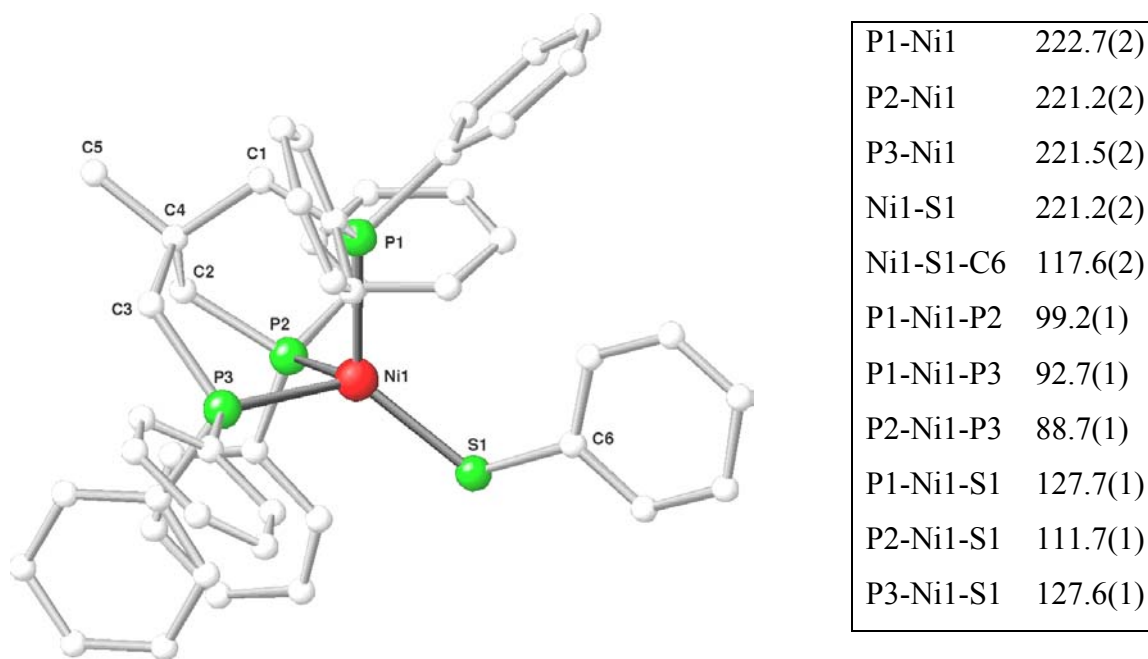
Das Signal ist in ein nicht vollständig separiertes Quartett aufgespalten. Die Aufspaltung wird durch die Kopplung des ungepaarten Elektrons am Nickelatom mit drei äquivalenten Phosphoratomen des *Triphos*-Liganden verursacht. Aus den experimentellen Daten wird  $g_{\text{iso}}$  und die Kopplungskonstante  $A(\text{P})$  ermittelt. Mit Hilfe spezieller Programme zur Simulation von EPR-Spektren<sup>[82]</sup> werden diese Werte variiert und das mit ihnen simulierte Spektrum hinsichtlich der Übereinstimmung mit dem experimentell erhaltenen Spektrum optimiert. Die beste Übereinstimmung von Simulation (siehe **Abbildung 4.116**; obere Spur) und Experiment (siehe **Abbildung 4.116**; mittlere Spur) ergibt sich bei der Verwendung von  $g_{\text{iso}} = 2.1156$  und  $A(\text{P}) = 60$  G. Die geringe Abweichung macht die Darstellung des Differenzspektrums von Simulation und Experiment in **Abbildung 4.116** (untere Spur) deutlich.

Der experimentell ermittelte Wert  $g_{\text{iso}}$  von  $[\text{TriphosNi(SPh)}]$  (**12**) ist größer als der  $g$ -Wert des freien Elektrons ( $g = 2.0023$ ). Die Erhöhung von  $g_{\text{iso}}$  entspricht der Wirkung eines zusätzlichen Beitrags des Bahnmoments, wie dies allgemein bei paramagnetischen Übergangsmetall-Komplexen beobachtet wird. In den direkt vergleichbaren  $[\text{TriphosNi}^{\text{I}}\text{X}]$ -Komplexen ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) führt der zusätzliche Beitrag des Bahnmoments ebenfalls zu  $g$ -Werten im Bereich von  $g_{\text{iso}} \sim 2.15$ .<sup>[83]</sup>

Eine Hyperfeinaufspaltung des Signals durch Kopplung des Elektronenspins mit Schwefel ist nicht zu erwarten, denn keines der natürlich vorkommenden Schwefelisotope besitzt einen Kernspin  $I \neq 0$ . Diese Gegebenheit ist insofern unglücklich, da bei vorhandenem Kernspin und eventuell auftretendem Kopplungsmuster eine genauere Aussage über den Aufenthaltsort des Elektrons möglich wäre. Angenommen Schwefel besäße Isotope mit  $I \neq 0$  und das Signal würde eine entsprechende Multiplizität aufweisen, könnte daraus geschlossen werden, dass das Elektron am Schwefel lokalisiert ist, was der Formulierung eines Thiyl-Radikals entspräche. Ein Beleg, dass sich das Elektron im zeitlichen Mittel am Nickelatom befindet, kann letztlich durch den Vergleich mit den EPR-Spektren der analogen  $[\text{TriphosNiX}]$ -Komplexe  $[\text{TriphosNi(S}^t\text{Bu)}]$  (**13**) (siehe **Abbildung 4.120**) und  $[\text{TriphosNi(SePh)}]$  (**14**) (siehe **Abbildung 4.124**) erbracht werden. Die Lage und das Kopplungsmuster sowie die Größe der Kopplungskonstanten  $A(\text{P})$  sind jeweils nahezu identisch und unabhängig vom Liganden  $\text{X}$ . Dies spricht dafür, dass das Elektron im zeitlichen Mittel am Nickelatom lokalisiert ist.

Die analytischen und spektroskopischen Daten von  $[\text{TriphosNi(SPh)}]$  (**12**) entsprechen in den wesentlichen Punkten den Ergebnissen, welche von dieser Verbindung zu erwarten sind. Die Zusammensetzung des Komplexes  $[\text{TriphosNi(SPh)}]$  (**12**) kann eindeutig durch die Bestimmung der Struktur im Festkörper bestimmt werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $\text{P2}_1/\text{c}$  und enthält 0.35 Moleküle  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  pro Formeleinheit eines Komplexmoleküls  $[\text{TriphosNi(SPh)}]$  (**12**). Die Anwesenheit von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gemäß dieser Stöchiometrie wird durch die Ergebnisse aus der Elementaranalyse (siehe **Tabelle 4.22**) bestätigt.

**Abbildung 4.117** zeigt eine Ansicht der Festkörperstruktur von  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**), welche die pseudotetraedrische Geometrie des Nickelatoms deutlich erkennen lässt.



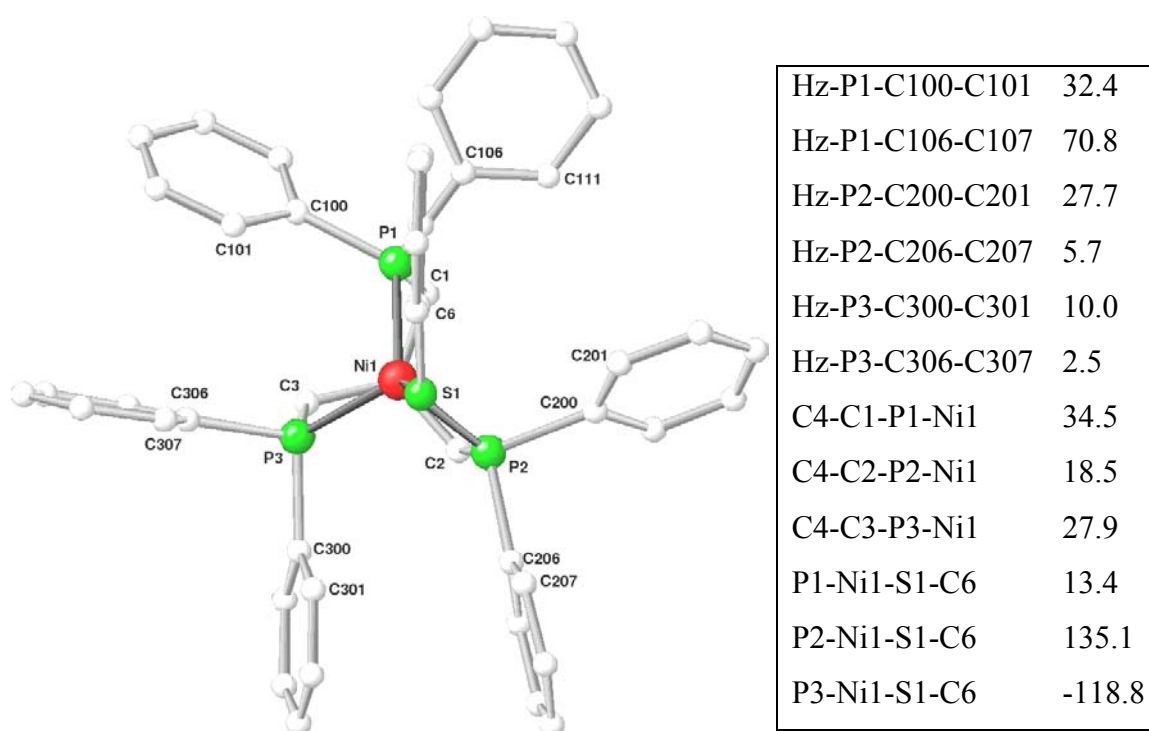
**Abbildung 4.117:** Ansicht des Komplexmoleküls von  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**) im Festkörper mit Angabe ausgewählter Bindungslängen [pm] und –winkel [°]. Die in Klammer angegebenen Fehler beziehen sich auf die letzte Dezimale. Die Wasserstoffatome und das als Solvat enthaltene  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

Die Abstände der Phosphoratome zum Nickelatom sind nahezu identisch und liegen im Bereich von 221.2 pm bis 222.7 pm. Die ermittelte Bindungslänge Ni1-S1 von 221.2 pm stimmt gut mit dem Wert überein, welcher für diese Bindung im Komplex  $[\text{TriphosNi}(\text{SH})]$  ( $d_{\text{Ni-S}} = 217.1 \text{ pm}$ )<sup>[84a]</sup> bestimmt wurde, was die Formulierung einer Einfachbindung zwischen Nickel und Schwefel in  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**) bestätigt.  $[\text{TriphosNi}(\text{SH})]$  stellt den Prototyp der Klasse von *Triphos*Metall-Komplexen dar, in denen ein einfach gebundener Ligand enthalten ist, der über ein Atom der sechsten Hauptgruppe am Metallatom koordiniert ist.  $[\text{TriphosNi}(\text{SH})]$  zersetzt sich in Lösung unter Schutzgasatmosphäre, weshalb die Eigenschaften der Verbindung in Lösung nicht untersucht werden konnten.<sup>[84b]</sup>

Die Bindungswinkel P-Ni-P sind aufgrund der Rigidität des Neopentan-Rückgrats gegenüber dem Tetraederwinkel verkleinert und besitzen Werte im Bereich von  $88.7^\circ$  bis  $99.2^\circ$ . Demzufolge resultieren für die Ergänzungswinkel P-Ni-S Werte zwischen  $111.7^\circ$  und  $127.7^\circ$ , die im Vergleich zum Tetraederwinkel vergrößert sind (siehe Tabelle in **Abbildung 4.117**).

Die skalaren Werte in  $[\text{TriphosNi(SPh)}]$  (**12**) geben die charakteristischen Werte wieder, die für pseudotetraedrisch koordinierte Komplexe des Typs  $[\text{TriphosM}^{\text{I}}\text{X}]$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}, \text{HCOO}, \text{BH}_4, \text{SO}_2, \text{CS}_2$ ), deren Metallatom tridentat von *Triphos* koordiniert ist, typisch sind.<sup>[8,12f,14]</sup> Diese Merkmale wurden bereits durch die Festkörperstrukturen der pseudotetraedrischen *TriphosCobalt*<sup>I</sup>-Komplexe **3** bis **6** (siehe Kapitel 4.1.3; Kapitel 4.1.8 bis Kapitel 4.1.10) bzw. *TriphosNickel*<sup>0</sup>-Komplexe **7** bis **11** (siehe Kapitel 4.2.5 bis Kapitel 4.2.9) bestätigt.

Die Standardansicht von  $[\text{TriphosNi(SPh)}]$  (**12**) in Form der Projektion auf die Ebene P1-P2-P3 zeigt **Abbildung 4.118**.



**Abbildung 4.118:** Standardansicht des Komplexmoleküls von  $[\text{TriphosNi(SPh)}]$  (**12**) auf die Ebene P1-P2-P3 mit Angabe der Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe und der Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats. H<sub>z</sub> bezeichnet einen Vektor, der jeweils an den Phosphoratomen fixiert ist und senkrecht auf der Ebene P1-P2-P3 in Richtung des Betrachters zeigt.



Bei Betrachtung der Torsionswinkel  $\varphi$  wird ein Zusammenhang zwischen der Stellung des Phenylrings am Schwefelatom und der Stellung der Phenylsubstituenten an P1 deutlich. Der Phenylring des Phenylsulfido-Liganden befindet sich in räumlicher Nähe zu den Phenylsubstituenten an P1, was der Torsionswinkel P1-Ni1-S1-C6 von  $13.4^\circ$  ausdrückt. Dies führt zu einem deutlich höheren Wert der Torsionswinkel Hz-P1-C100-C101 und Hz-P1-C106-C107 (siehe Tabelle in **Abbildung 4.118**). Für Hz-P1-C106-C107 ergibt sich ein Wert von  $70.8^\circ$ , was der nahezu parallelen Anordnung der Ebene des Phenylrings bezogen auf die Ebene der Phosphoratome entspricht (siehe **Abbildung 4.118**).

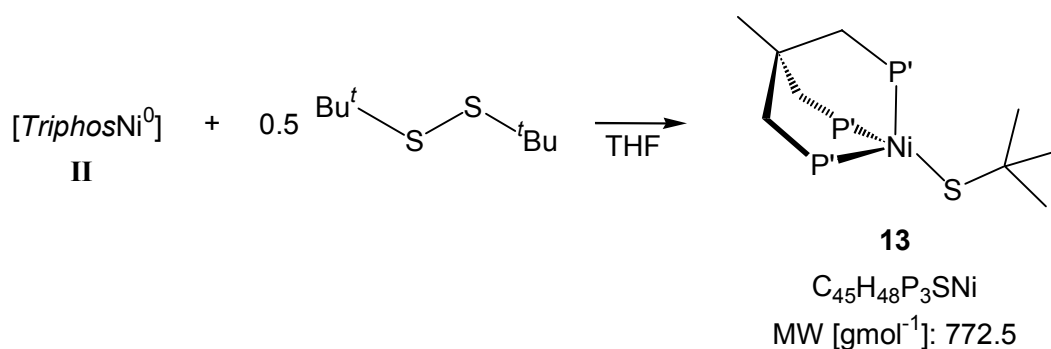
Die Verdrehung des Neopentan-Rückgrats wird durch die Torsionswinkel  $\tau$  wiedergegeben. Die Werte von C4-C1-P1-Ni, C4-C2-P2-Ni und C4-C3-P3-Ni liegen im Bereich von  $18.5^\circ$  bis  $34.5^\circ$  und beschreiben die gleichsinnige, standardmäßig einer Rechtsschraube entsprechenden Torsion des *Triphos*-Liganden bezüglich des Nickelatoms wieder.

Mit den analytischen und spektroskopischen Ergebnissen dieses Kapitels kann die Bildung von [*Triphos*Ni(SPh)] (**12**) bei der Umsetzung von Diphenyldisulfid mit der reaktiven *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies **II** zweifelsfrei belegt werden. [*Triphos*Ni(SPh)] (**12**) stellt den ersten vollständig charakterisierten, neutralen *Triphos*Nickel<sup>I</sup>-Komplex dar, der neben tridentat koordiniertem *Triphos* einen anionischen Liganden über ein Atom der sechsten Hauptgruppe bindet.

#### 4.2.11 Umsetzung von **II** mit Di-<sup>t</sup>butyldisulfid

Die Bildung des stabilen Komplexes [*Triphos*Ni(SPh)] (**12**) (Kapitel 4.2.5) ist der erste Beleg, dass die [*Triphos*Ni<sup>0</sup>]-Spezies **II** eine gänzlich analoge Reaktivität gegenüber potentiell zur reduktiven Spaltung geeigneten Substraten zeigt wie das [*Triphos*Co<sup>0</sup>]-Templat **I**. Nun war es von Interesse, die Reaktivität der [*Triphos*Ni<sup>0</sup>]-Spezies gegenüber den Substraten zu untersuchen, die in den Umsetzungen nach Kapitel 4.1.8 und Kapitel 4.1.9 erfolgreich zur Synthese der stabilen *Triphos*Cobalt<sup>I</sup>-Komplexe [*Triphos*Co(SePh)] (**4**) und [*Triphos*Co(S<sup>t</sup>Bu)] (**5**) eingesetzt wurden.

Die Durchführung der Reaktion erfolgt entsprechend der allgemein angewendeten Methode durch Zugabe des Substrats zur [*Triphos*Ni<sup>0</sup>]-Spezies **II** und sechstündiges Rühren des Reaktionsgemischs bei Raumtemperatur. In dieser Zeit verdunkelt sich die Farbe der Reaktionslösung in ein rötliches Braun. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man einen rotbraunen Rückstand, aus dem mittels Säulenchromatographie (siehe Kapitel 5.19) der monomere Komplex [*Triphos*Ni(S<sup>t</sup>Bu)] (**13**) in Form eines roten Pulvers isoliert werden kann (siehe Schema 4.28).



Schema 4.28: Darstellung von [*Triphos*Ni(S<sup>t</sup>Bu)] (**13**).

Die Reinigung des nach der Säulenchromatographie erhaltenen Rohprodukts erfolgt durch Kristallisation, die durch Überschichten einer konzentrierten Lösung von **13** in DME mit Et<sub>2</sub>O gelingt (siehe Kapitel 5.19). Damit kann die paramagnetische Verbindung [*Triphos*Ni(S<sup>t</sup>Bu)] (**13**) in kristalliner und analysenreiner Form in einer Ausbeute von 59% erhalten werden.

Die gegenüber der Ausbeute an  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**13**) erniedrigte Ausbeute an  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) ist auf die größere Schwierigkeit zurückzuführen, mit der **13** von den Nebenprodukten zu trennen ist.  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) hat eine bessere Löslichkeit in den bei der Chromatographie verwendeten Lösungsmittel bzw. -gemischen und wird deshalb bereits mit dem Vorlauf zum Teil ausgewaschen. Die Verluste, die damit verbunden sind, werden im Hinblick auf die Reinheit der erhaltenen Substanz **13** in Kauf genommen.

Die Daten aus MS, HR-MS und Elementaranalyse (siehe **Tabelle 4.23** und Kapitel **5.19**) bestätigen die Formulierung von  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**).

**C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>P<sub>3</sub>SNi**

|  |   |
|--|---|
| EA: ber.(gef)                                    | C 69.96(68.54); H 6.26(6.07)  |
| FAB <sup>+</sup> -MS: m/z, M <sup>+</sup> (%)    | 771, C <sub>45</sub> H <sub>48</sub> P <sub>3</sub> S <sup>58</sup> Ni (100)  |
| HR-FAB <sup>+</sup> -MS: M <sup>+</sup> (Δ[mmu]) | C <sub>45</sub> H <sub>48</sub> P <sub>3</sub> S <sup>58</sup> Ni (0.0)<br>C <sub>45</sub> H <sub>48</sub> P <sub>3</sub> S <sup>60</sup> Ni (+2.0) |

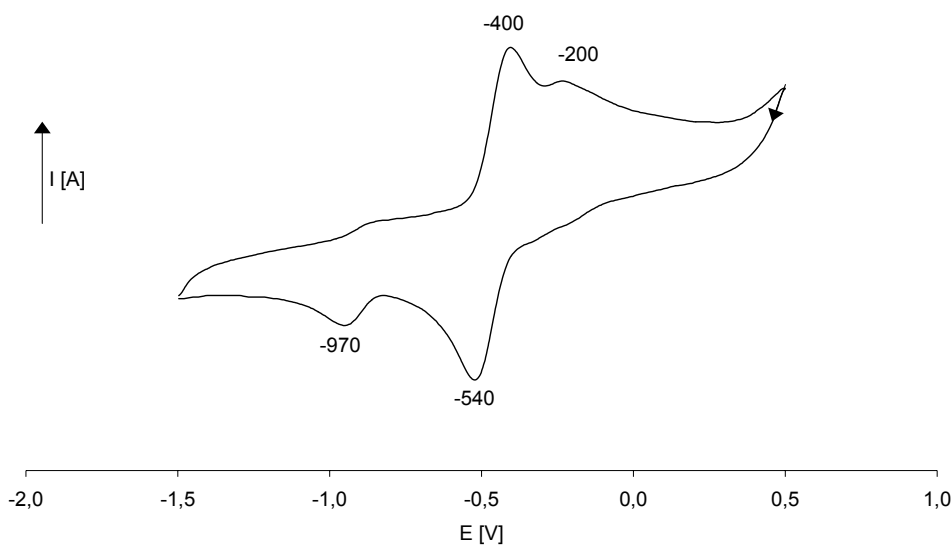
**Tabelle 4.23:** Charakteristische Daten von  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**).

Eine Lösung von  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) in THF ist gelbbraun gefärbt und besitzt im UV-VIS-Spektrum eine starke Absorption ( $\epsilon = 3350$ ) im kurzwelligen Bereich bei  $\lambda = 380$  nm mit einer Halbwertsbreite von  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Absorptionen, die in diesem Bereich auftreten, sind IL-Übergängen zuzuordnen. Die schwachen Absorptionsbanden im längerwelligen Bereich bei  $\lambda = 880$  nm ( $\epsilon = 100$ ) und  $\lambda = 590$  nm ( $\epsilon = 100$ ) sind LF-Übergängen zuzuordnen.

Das IR-Spektrum von  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) zeigt neben den Signalgruppen, die von den in *Triphos* enthaltenen Fragmenten erzeugt werden (siehe Kapitel **4.1.2.1**, **Tabelle 4.2**), keine weiteren charakteristischen Signale. Der Energiebereich, der für das Auftreten eines Signals der Bindung zwischen Nickel und Schwefel in Frage kommt, wird von den Schwingungen des aliphatischen Grundgerüsts von *Triphos* dominiert, weshalb die Identifizierung der Ni-S-Schwingung nicht möglich ist.

TG- und DSC-Messungen mit feinkristallinen Proben von  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) belegen einen schwach endothermen Schmelzvorgang bei  $210^\circ\text{C}$ . Aus der TG-Kurve ist abzulesen, dass mit dem Beginn des Schmelzvorgangs ein Massenverlust der Probe einsetzt, der - wie bei  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**) - einen kontinuierlichen Verlauf besitzt. Es konnte bereits mehrfach beobachtet werden, dass der Schmelzprozess die schwach exotherme Zersetzung der Substanz einleitet (siehe Kapitel 4.1.2 bis Kapitel 4.2.10). Ab  $400^\circ\text{C}$  findet die deutlich stärker exotherme Zersetzung statt, die bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  mit einem Massenverlust von insgesamt 90% beendet ist.

Zur Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften von  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) werden CV-Messungen durchgeführt. Das Cyclovoltammogramm in **Abbildung 4.119** zeigt bei  $E_{1/2}^{\text{ox}} = -470 \text{ mV}$  ( $\Delta E = 140 \text{ mV}$ ) einen reversiblen Redoxprozess, dem die Oxidation von Nickel in  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) entspricht.



**Abbildung 4.119:** Cyclovoltammogramm von  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) im Bereich von  $E = 0,5 \text{ V}$  bis  $E = -1,5 \text{ V}$ .

Der negative Wert von  $E_{1/2} = -470 \text{ mV}$  entspricht dem Halbstufenpotential eines mittel bis starken Reduktionsmittels und spiegelt die große Oxidationsempfindlichkeit der Verbindung wider. Die leichte Oxidierbarkeit von  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) unter Bildung einer kationischen Spezies ist verständlich, wenn man bedenkt, dass der  $t$ -Butyl-

Substituent durch seinen +I-Effekt den stabilisierenden Effekt des Schwefelatoms verstärkt und der Ausgleich der positiven Ladung am Metallatom durch das Schwefelatom damit zusätzlich erleichtert wird.

Bei  $E^{\text{Ox}} = -200$  mV schließt sich ein weiterer Oxidationsvorgang an. Er ist vollständig irreversibel und führt zu einem Folgeprodukt, welches bei  $E^{\text{Red}} = -970$  mV reduziert wird (ECE-Mechanismus).

Das Vorliegen eines  $d^9$ -Metallions in  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) wird durch die magnetischen Eigenschaften der Komplexverbindung belegt. Die Bestimmung des effektiven magnetischen Moments mittels der *Methode nach Evans* <sup>[85]</sup> (siehe Kapitel 5.1) führt zu einem Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 1.57 \mu_{\text{B}}$ .

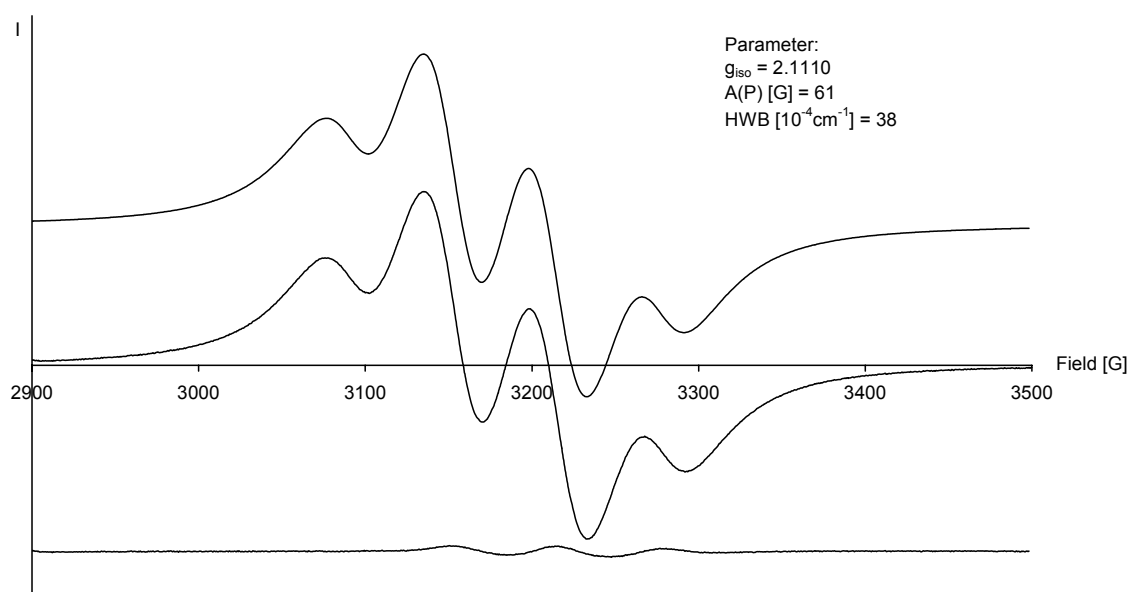
Die Bestätigung dieses Resultats und detaillierte Informationen betreffend die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften von  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) können mit Hilfe von SQUID erhalten werden (siehe Kapitel 4.2.13.2).

Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  von  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) entspricht näherungsweise dem idealen Verhalten eines Curie-Paramagneten. Wie bei der verwandten Komplexverbindung  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**) nimmt der reziproke Wert  $\chi^{-1}$  von  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) im Temperaturbereich von 300 K bis 2 K mit der Temperatur nahezu linear ab. Die geringe Abweichung vom idealen Verhalten wird mittels der Weisschen Konstanten  $\Theta = -1\text{K}$  im Curie-Weiss Gesetz berücksichtigt.

Der experimentell mit Hilfe von SQUID ermittelte Werte von  $\mu_{\text{eff}} = 1.74 \mu_{\text{B}}$  ist beinahe identisch mit dem Spin-only-Wert  $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$  und bestätigt die Formulierung des  $d^9$ -Nickel<sup>I</sup>-Ions in  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**). Die Abweichung des Ergebnisses vom Resultat, das mit der *Methode nach Evans* erhalten wurde, kann auf die Instabilität der Verbindung, vor allem in gelöster Form zurückgeführt werden. Die Zersetzungsempfindlichkeit von Komplexen dieser Substanzklasse wurde schon bei  $[\text{TriphosNi}(\text{SH})]$  beobachtet und machte die Untersuchung der Eigenschaften dieser Verbindung in Lösung unmöglich. <sup>[84b]</sup> Selbst bei sorgfältigster Handhabung unter Schutzgasbedingungen kann mit der verwendeten Technik (siehe Kapitel 5.1) die teilweise Oxidation von  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) durch Spuren an Sauerstoff offenbar nicht verhindert werden. Die dabei gebildeten Produkte enthalten Nickel in der

Oxidationsstufe +II und besitzen somit diamagnetische Eigenschaften. Deshalb verringert sich die Konzentration der in Lösung enthaltenen paramagnetischen Metallionen, was zur Ermittlung eines zu kleinen Werts  $\mu_{\text{eff}}$  von **13** führt.

Das EPR-Spektrum einer Lösung von **13** in THF ( $c < 10^{-4}\text{M}$ ) zeigt **Abbildung 4.120** (mittlere Spur).

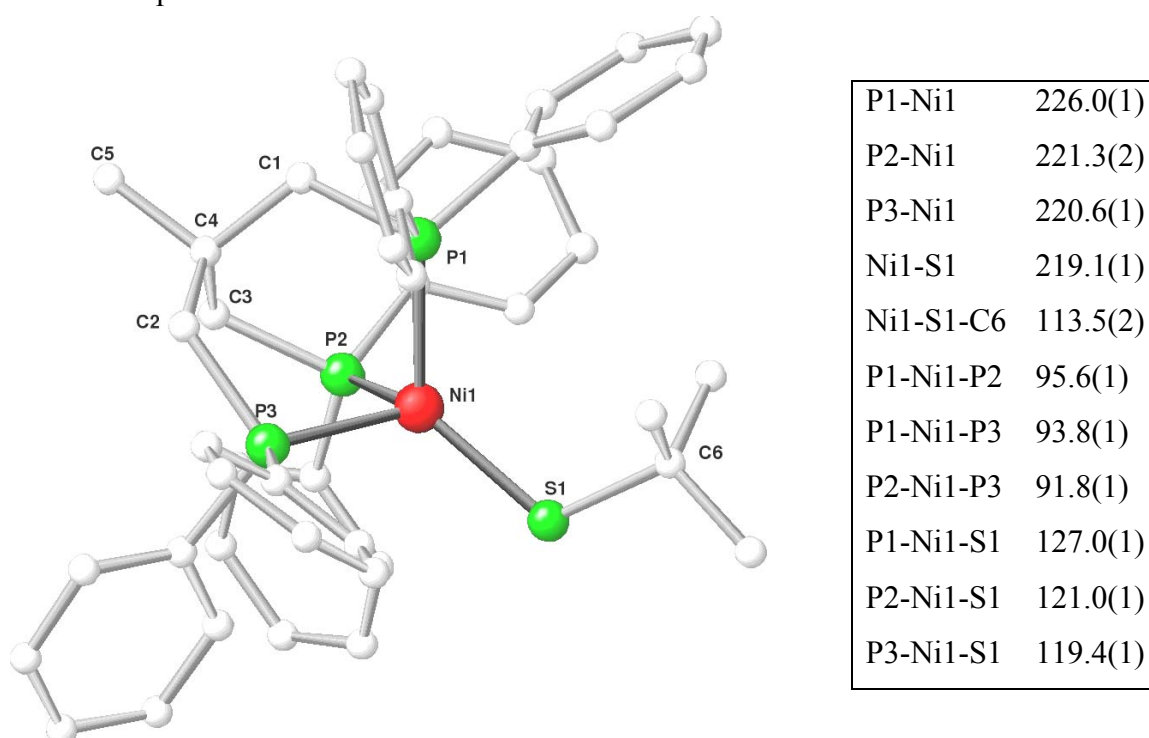


**Abbildung 4.120:** Die gute Übereinstimmung des gemessenen EPR-Spektrums (mittlere Spur) mit dem simulierten EPR-Spektrum (obere Spur) von  $[\text{TriphosNi}(\text{S}'\text{Bu})]$  (**13**) verdeutlicht die Darstellung des Differenzspektrums (untere Spur).

Wie beim analogen *Triphos*Nickel<sup>I</sup>-Komplex  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**) ist ein nicht vollständig separiertes Quartett zu erkennen. Die Aufspaltung erklärt sich wieder durch die Kopplung des ungepaarten Elektrons am Nickel mit drei äquivalenten Phosphoratomen des *Triphos*-Liganden. Aus den experimentellen Daten wird  $g_{\text{iso}}$  und die Kopplungskonstante  $A(\text{P})$  ermittelt. Diese Parameter dienen - wie in Kapitel **4.2.10** beschrieben - als Ausgangspunkt zur Simulation von EPR-Spektren.<sup>[82]</sup> Die beste Übereinstimmung von Simulation (**Abbildung 4.120**; obere Spur) und Experiment (**Abbildung 4.120** mittlere Spur) ergibt sich bei der Verwendung von  $g_{\text{iso}} = 2.1110$  und  $A(\text{P}) = 61 \text{ G}$ .

Die analytischen und spektroskopischen Ergebnisse von **13** bestätigen in allen charakteristischen Punkten seine Formulierung als  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**). Die eindeutige Beschreibung seiner Zusammensetzung ist mit dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse möglich.  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) ist isostrukturell zu  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**) und kristallisiert wie dieses in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ .

**Abbildung 4.121** zeigt eine Ansicht der Molekülstruktur von  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**), welche die pseudotetraedrische Geometrie des Nickelatoms erkennen lässt.

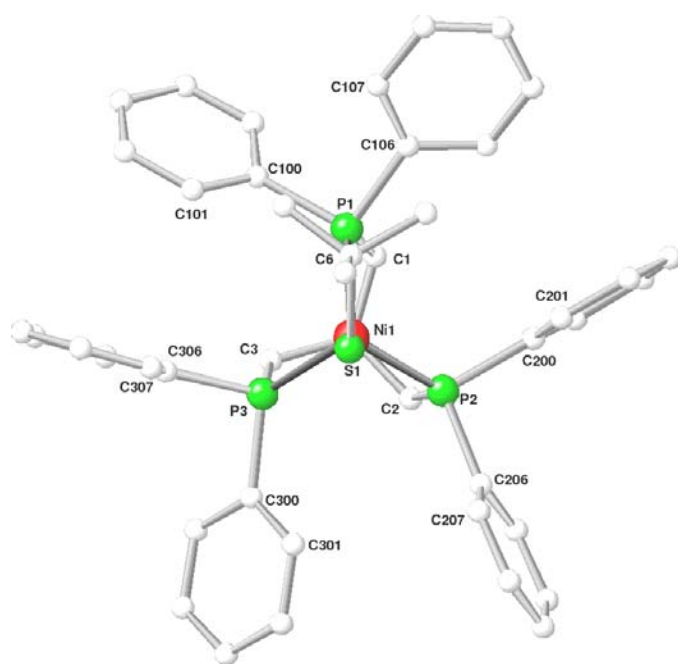


**Abbildung 4.121:** Ansicht des Komplexmoleküls von  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) im Festkörper mit Angabe ausgewählter Bindungslängen [pm] und –winkel [°]. Die in Klammer angegebenen Fehler beziehen sich auf die letzte Dezimale. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

Die Ni1-S1-Bindungslänge von 219.1 pm stimmt gut mit dem Wert überein, welcher in der verwandten Verbindung  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**) ( $d_{\text{Ni-S}} = 221.2$  pm) ermittelt wurde (siehe Kapitel **4.2.10**). Die Übereinstimmung der Ergebnisse bestätigt, dass die Bindungslänge einer Einfachbindung zwischen Nickel und Schwefel im Bereich von 220 pm liegt, wie es aus den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{TriphosNi}(\text{SH})]$  ( $d_{\text{Ni-S}} = 217.1$  pm)<sup>[84]</sup> geschlossen wurde.

Wie es bei allen *Triphos*Metall-Komplexen gegeben ist, in denen *Triphos* tridentat an das Metallatom koordiniert, sind die Bindungswinkel P-Ni-P gegenüber dem Tetraederwinkel verkleinert. Infolgedessen sind die Bindungswinkel P-Ni-S mit Werten zwischen  $119.4^\circ$  und  $127.0^\circ$  verglichen mit dem Tetraederwinkel vergrößert (siehe Tabelle in **Abbildung 4.121**). Dabei ist auffallend, dass insbesondere der Winkel P1-Ni1-S1 deutlich gegenüber dem Tetraederwinkel aufgeweitet ist, was sich durch die Lage des <sup>t</sup>Butyl-Substituenten am Schwefelatom erklären lässt. Der Raumbedarf des <sup>t</sup>Butyl-Substituenten wirkt sich zudem auf die Bindungslänge P1-Ni1 aus, die im Unterschied zum Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von [*Triphos*Ni(SPh)] (**12**) mit 226.0 pm merklich gegenüber den Bindungen P2-Ni1 und P3-Ni1 verlängert ist (siehe Tabelle in **Abbildung 4.121**).

Die Orientierung des <sup>t</sup>Butyl-Substituenten am Schwefelatom in Richtung von P2 ist in der Standardansicht von [*Triphos*Ni(S<sup>t</sup>Bu)] (**13**) als Projektion auf die Ebene P1-P2-P3 deutlich zu erkennen (siehe **Abbildung 4.122**).



|                              |        |
|------------------------------|--------|
| H <sub>z</sub> -P1-C100-C101 | 39.4   |
| H <sub>z</sub> -P1-C106-C107 | 60.9   |
| H <sub>z</sub> -P2-C200-C201 | 3.1    |
| H <sub>z</sub> -P2-C206-C207 | -10.0  |
| H <sub>z</sub> -P3-C300-C301 | 42.6   |
| H <sub>z</sub> -P3-C306-C307 | 0.0    |
| C4-C1-P1-Ni                  | 32.1   |
| C4-C2-P2-Ni                  | 27.9   |
| C4-C3-P3-Ni                  | 39.2   |
| P1-Ni1-S1-C6                 | 4.5    |
| P2-Ni1-S1-C6                 | -121.8 |
| P3-Ni1-S1-C6                 | 125.8  |

**Abbildung 4.122:** Standardansicht des Komplexmoleküls von [*Triphos*Ni(S<sup>t</sup>Bu)] (**13**) auf die Ebene P1-P2-P3 mit Angabe der Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe und der Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentan-Rückgrats. H<sub>z</sub> bezeichnet einen Vektor, der jeweils an den Phosphoratomen fixiert ist und senkrecht auf der Ebene P1-P2-P3 in Richtung des Betrachters zeigt. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.



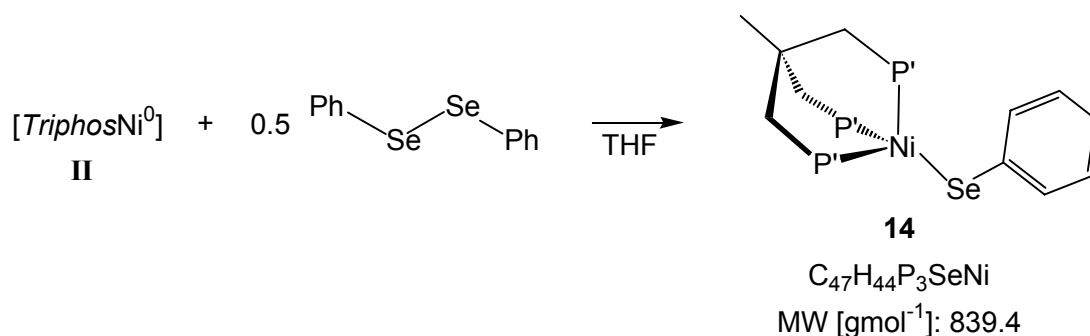
Die Wechselwirkung des <sup>t</sup>Butyl-Substituenten mit den Phenylsubstituenten an P1 führt zur Aufweitung des Winkels P1-Ni1-S1 und zur Verkleinerung der Winkel P2-Ni1-S1 und P3-Ni1-S1. Die Orientierung des <sup>t</sup>Butyl-Substituenten wirkt sich insbesondere auf die Torsion der Phenylringe an P1 aus (siehe Tabelle in **Abbildung 4.122**). Beide Phenylringe an P1 sind mit Torsionswinkeln Hz-P1-C100-C101 bzw. Hz-P1-C106-C107 von 39.4° bzw. 60.9° deutlich gegenüber der Normalen der Ebene P1-P2-P3 verdreht. Dies entspricht nicht dem üblicherweise beobachteten Bild, wonach jeweils einer der Phenylringe bezogen auf die Ebene der Phosphoratome nahezu senkrecht ausgerichtet ist, wie dies durch die Torsionswinkel Hz-P2-C200-C201 von 3.1° an P2 bzw. Hz-P3-C306-C307 von 0.0° an P3 ausgedrückt wird.

Die Resultate der in diesem Kapitel beschriebenen Untersuchungen zeigen, dass bei der Umsetzung der reaktiven *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies **II** mit Di-<sup>t</sup>butyldisulfid der pseudotetraedrische Komplex [*Triphos*Ni(S<sup>t</sup>Bu)] (**13**) gebildet wird. Die naheliegende Verwandtschaft von [*Triphos*Ni(S<sup>t</sup>Bu)] (**13**) und der in Kapitel **4.2.10** vorgestellten Komplexverbindung [*Triphos*Ni(SPh)] (**12**) wird von den Gemeinsamkeiten betreffend ihrer chemischen Eigenschaften und strukturellen Merkmalen bestätigt.

#### 4.2.12 Umsetzung von II mit Diphenyldiselenid

Die Existenz der monomeren Komplexe  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**) (siehe Kapitel 4.2.10) und  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) (siehe Kapitel 4.2.11) belegt, dass die  $[\text{TriphosNi}^0]$ -Spezies **II** eine gänzlich analoge Reaktivität gegenüber potentiell zur reduktiven Spaltung geeigneten Substraten zeigt wie das  $[\text{TriphosCo}^0]$ -Templat **I**. Es lag deshalb nahe, die Reaktivität der  $[\text{TriphosNi}^0]$ -Spezies auch gegenüber Diphenyldiselenid zu untersuchen. Die Verfügbarkeit eines weiteren Komplexderivats der wenig beschriebenen, neutralen *Triphos*Nickel<sup>I</sup>-Komplexe würde den Bestand an analytischen Daten auf eine breitere Basis stellen.

Die Durchführung der Reaktion erfolgt entsprechend der allgemein angewendeten Methode durch Zugabe des Substrats zur reaktiven  $[\text{TriphosNi}^0]$ -Spezies **II**. Nachdem das Reaktionsgemisch sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde, änderte sich die Farbe von gelbbraun nach weinrot. Nach Entfernen des Lösungsmittels erhält man einen rotbraunen Rückstand, aus dem durch Säulenchromatographie (siehe Kapitel 5.20) der monomere Komplex  $[\text{TriphosNi}(\text{SePh})]$  (**14**) (siehe **Schema 4.29**) in Form eines dunkelroten Pulvers isoliert werden kann.



**Schema 4.29:** Darstellung von  $[\text{TriphosNi}(\text{SePh})]$  (**14**).

In analysenreiner Form ist  $[\text{TriphosNi}(\text{SePh})]$  (**14**) nach Kristallisation (siehe Kapitel 5.20) in Form glänzender weinroter Kristalle in einer Ausbeute von 65 % erhältlich.

Die Daten aus MS, HR-MS und Elementaranalyse (siehe **Tabelle 4.24** und Kapitel **5.20**) belegen die strukturelle Formulierung von **14** als [*Triphos*Ni(SePh)].

**C<sub>47</sub>H<sub>44</sub>P<sub>3</sub>SeNi**

|   |  |
|---|--|
| <b>EA:</b> ber.(gef)                                  | C 67.25(67.02); H 5.28(5.36)<br>P 11.07(11.05)   |
| <b>FAB<sup>+</sup>-MS:</b> m/z, M <sup>+</sup> (%)    | 837, C <sub>47</sub> H <sub>44</sub> P <sub>3</sub> Se <sup>58</sup> Ni (60)   |
| <b>HR-FAB<sup>+</sup>-MS:</b> M <sup>+</sup> (Δ[mmu]) | C <sub>47</sub> H <sub>44</sub> P <sub>3</sub> Se <sup>58</sup> Ni (+6.9)<br>C <sub>47</sub> H <sub>44</sub> P <sub>3</sub> Se <sup>60</sup> Ni (+4.1) |

**Tabelle 4.24:** Charakteristische Daten von [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**).

Eine Lösung von [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**) in THF ist rot gefärbt und zeigt ein ganz ähnliches UV-VIS-Spektrum wie der verwandte Komplex [*Triphos*Ni(SPh)] (**12**): im längerwelligen Bereich  $\lambda = 900$  nm ( $\epsilon = 320$ ) tritt eine schwache Absorption mit einer großen Halbwertsbreite ( $2400$  cm<sup>-1</sup>) auf. Eine intensive Absorption tritt bei  $\lambda = 520$  nm ( $\epsilon = 1900$ ) auf. Banden in diesem Bereich sind auf LF-Übergänge zurückzuführen. Die Konsistenz der UV-VIS-spektroskopischen Daten der *Triphos*Nickel<sup>I</sup>-Komplexe [*Triphos*Ni(SPh)] (**12**), [*Triphos*Ni(S<sup>t</sup>Bu)] (**13**) und [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**) wird in der Gegenüberstellung der Resultate in **Tabelle 4.25** deutlich.

| UV-VIS ( $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ [M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> ]; HWB [cm <sup>-1</sup> ): |   |
|---|---|
| [ <i>Triphos</i> Ni(SPh)] ( <b>12</b> )   | 390 (4200); 500 (1420); 950 (160; 3000) |
| [ <i>Triphos</i> Ni(S <sup>t</sup> Bu)] ( <b>13</b> )   | 380 (3350); 590(100); 880 (100; 2000)   |
| [ <i>Triphos</i> Ni(SePh)] ( <b>14</b> )  | 520 (1900); 900 (320; 2400)             |

**Tabelle 4.25:** UV-VIS-spektroskopische Daten von **12**, **13** und **14**.

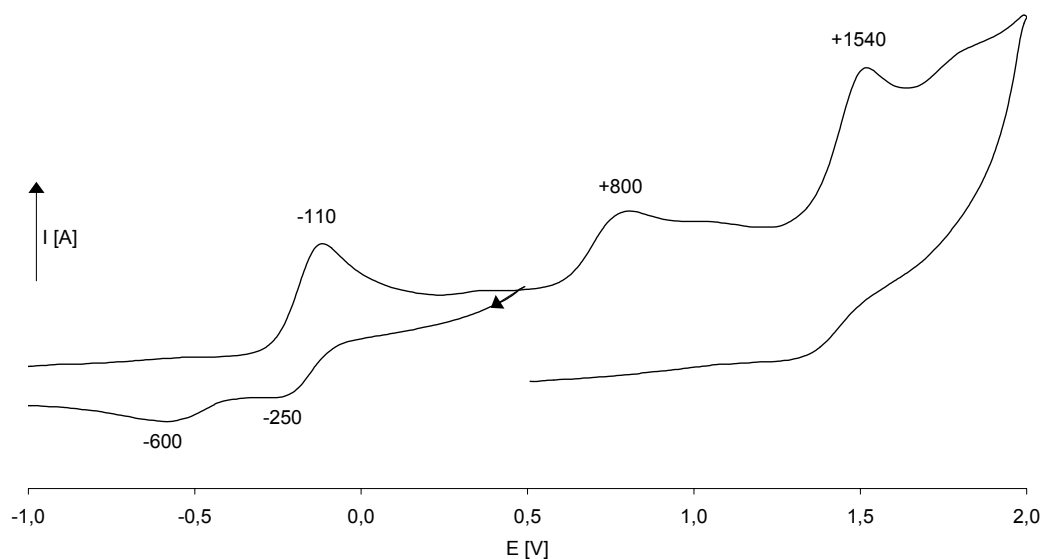
Das IR-Spektrum von [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**) zeigt neben den typischen Signalgruppen, die von den in *Triphos* enthaltenen Fragmenten erzeugt werden (siehe Kapitel **4.1.2.1**, **Tabelle 4.2**), keine weiteren charakteristischen Absorptionen.

TG- und DSC-Messungen mit pulvrigen Proben von [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**) belegen die thermische Stabilität der Verbindung bis zu Temperaturen von 230°C. Bei dieser Temperatur beginnt der schwach endotherme Schmelzvorgang. Die TG-Kurve zeigt, dass mit dem Beginn des Schmelzvorgangs bei 230°C ein kontinuierlicher Massenverlust festgestellt werden kann. Der Massenverlust beschreibt die schwach exotherme Zersetzung der Substanz und vollzieht sich ohne Auftreten einer erkennbaren Stufe kontinuierlich, wie dies bei den *Triphos*Nickel<sup>I</sup>-Komplexen [*Triphos*Ni(SPh)] (**12**) und [*Triphos*Ni(S<sup>t</sup>Bu)] (**13**) ebenfalls beobachtet werden konnte (siehe Kapitel **4.2.10** und Kapitel **4.2.11**). Ein deutlich stärker exothermer Vorgang bei 325°C leitet die vollständige Zersetzung der Probe ein, welche bei einer Temperatur von 600°C mit einem Massenverlust von insgesamt 80% beendet ist. Einen Überblick über die TG- und DSC-Daten der *Triphos*Nickel<sup>I</sup>-Komplexe **12**, **13** und **14** gibt **Tabelle 4.26**.

| TG/DSC  | Schmelzpunkt[°C] | charakteristische Stufe |
|---|------------------|-------------------------|
| [ <i>Triphos</i> Ni(SPh)] ( <b>12</b> )               | 220              | -                       |
| [ <i>Triphos</i> Ni(S <sup>t</sup> Bu)] ( <b>13</b> ) | 210              | -                       |
| [ <i>Triphos</i> Ni(SePh)] ( <b>14</b> )              | 230              | -                       |

**Tabelle 4.26:** TG/DSC-Daten von **4**, **5** und **6**.

Die elektrochemischen Eigenschaften von [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**) werden durch CV-Messungen analysiert. Das Cyclovoltammogramm von [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**) in **Abbildung 4.123** zeigt einen quasi-reversiblen Redoxprozess bei  $E_{1/2}^{Ox} = -180 \text{ mV}$  ( $\Delta E = 140 \text{ mV}$ ) sowie irreversible Oxidationsvorgänge bei  $E^{Ox} = +800 \text{ mV}$  und  $E^{Ox} = +1540 \text{ mV}$ . Die Substanz ist in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> nur sehr schlecht löslich, weshalb bei der Untersuchung als Lösungsmittel CH<sub>3</sub>CN verwendet wurde. Der Einfluss des verwendeten Lösungsmittels auf die Ergebnisse der Untersuchungen hatte sich bereits bei der Analyse der *Triphos*Cobalt<sup>I</sup>-Komplexe gezeigt (siehe Kapitel **4.1.5**; Kapitel **4.1.8** bis Kapitel **4.1.10**). Wie bei den dort erhaltenen Resultaten sind vergleichende Aussagen hinsichtlich Halbstufenpotential bzw. Reversibilität oder Irreversibilität der Prozesse nur eingeschränkt aussagekräftig.



**Abbildung 4.123:** Cyclovoltammogramm von  $[\text{TriphosNi}(\text{SePh})]$  (**14**).

Der Redoxvorgang bei  $E_{1/2}^{\text{Ox}} = -180 \text{ mV}$  entspricht der Oxidation von Nickel<sup>I</sup> in  $[\text{TriphosNi}(\text{SePh})]$  (**14**). Die entstehende *Triphos*Nickel<sup>II</sup>-Spezies ist offenbar instabil, weshalb dieser Prozess nahezu vollständig irreversibel verläuft, wie es aus der in **Abbildung 4.123** nur angedeuteten Reduktionswelle bei  $E = -250 \text{ mV}$  abgelesen werden kann. Das gebildete Folgeprodukt ist elektrochemisch aktiv und wird bei  $E^{\text{Ox}} = -600 \text{ mV}$  reduziert (ECE-Mechanismus). Die beiden weiteren Oxidationsprozesse führen ebenfalls zu instabilen Produkten und die beobachteten Redoxvorgänge sind dementsprechend irreversibel.

Ähnlichkeiten im elektrochemischen Verhalten der artgleichen Komplexe  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**),  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) und  $[\text{TriphosNi}(\text{SePh})]$  (**14**) sind bei Betrachtung des Halbstufenpotentials der jeweiligen Oxidationsprozesse erkennbar (siehe **Tabelle 4.27**).

| CV  | Lösungsmittel                   |                  | E [mV] vs. SCE  |
|---|---------------------------------|------------------|---|
| [ <i>Triphos</i> Ni(SPh)] ( <b>12</b> )               | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | reversibel       | $E_{1/2}^{Ox} = -290$ ; $\Delta E = 140$                                |
| [ <i>Triphos</i> Ni(S <sup>t</sup> Bu)] ( <b>13</b> ) | CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> | reversibel       | $E_{1/2}^{Ox} = -470$ ; $\Delta E = 140$                                |
| [ <i>Triphos</i> Ni(SePh)] ( <b>14</b> )              | CH <sub>3</sub> CN              | quasi-reversibel | $E_{1/2}^{Ox} = -180$ ; $\Delta E = 140$<br>Folgepeak: $E^{Red} = -600$ |

**Tabelle 4.27:** Elektrochemische Daten von **12**, **13** und **14**.

Sieht man von dem etwas abweichenden Ergebnis ab, welches für [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**) erhalten wird, kann geschlossen werden, dass die Art des Coliganden die Lage des Halbstufenpotentials des Oxidationsprozesses offensichtlich nur wenig beeinflusst. Die abweichenden Ergebnisse hinsichtlich der Reversibilität des Redox-Vorgangs und betreffend der Lage des Halbstufenpotentials im Falle von [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**) sind vermutlich auf das unterschiedliche bei der Messung verwendete Lösungsmittel zurückzuführen. Wie es schon bei den Untersuchungen an den *Triphos*Cobalt<sup>I</sup>-Komplexen [*Triphos*Co(SePh)] (**4**), [*Triphos*Co(S<sup>t</sup>Bu)] (**5**) und [*Triphos*Co(SPh)] (**6**) festgestellt wurde, hat die Verwendung von CH<sub>3</sub>CN zur Folge, dass der Oxidationsprozess nur mehr als quasi-reversibler Vorgang abläuft. Die ähnlichen Halbstufenpotentiale der Oxidationsvorgänge drücken aus, dass das Elektron in allen Komplexen jeweils in einem Orbital lokalisiert ist, welches zum großen Teil Metallcharakter besitzt.

Die magnetischen Eigenschaften von **14** bestätigen das Vorliegen eines d<sup>9</sup>-Nickel-Ions in [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**). Der Wert des effektiven magnetischen Moments wird mittels der *Methode nach Evans* <sup>[85]</sup> ermittelt und durch die Ergebnisse aus SQUID bestätigt. Die experimentell ermittelten Werte von  $\mu_{eff} = 1.77 \mu_B$  bzw.  $\mu_{eff} = 1.74 \mu_B$  stimmen mit dem Spin-only-Wert  $\mu_{eff} = 1.73 \mu_B$  nahezu überein und bestätigen die d<sup>9</sup>-Elektronenkonfiguration des Nickel<sup>I</sup>-Ions in [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**).

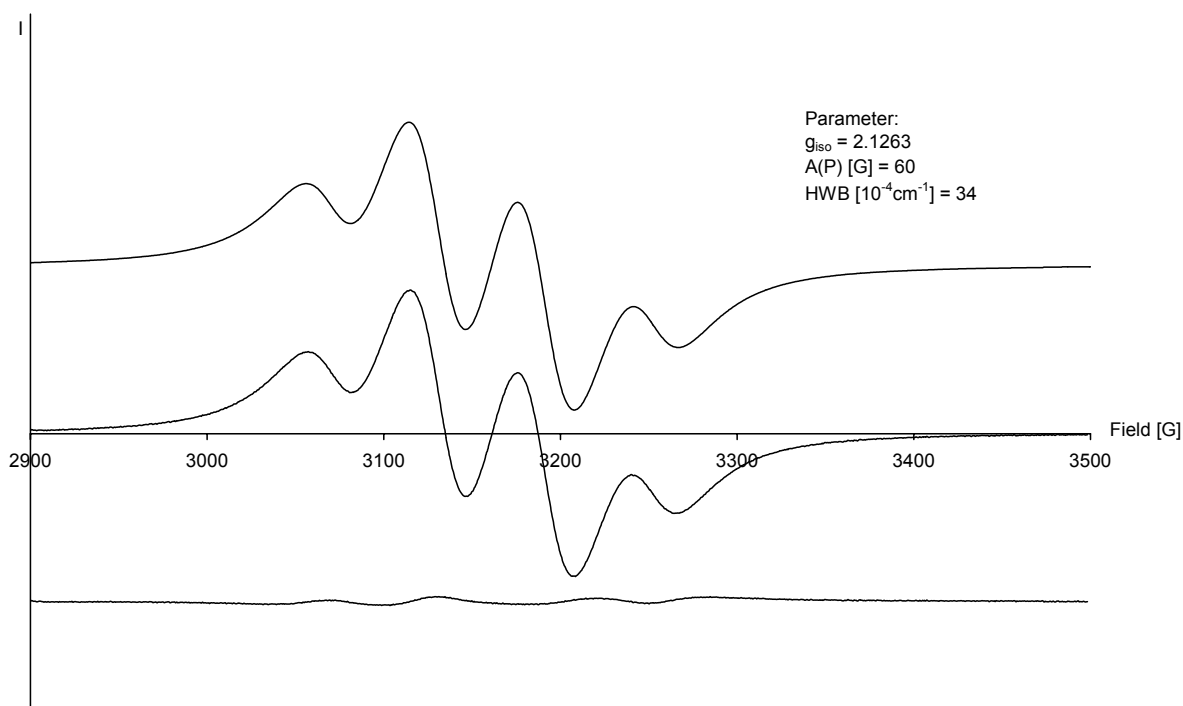
Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  von [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**) ändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur gänzlich analog wie bei den *Triphos*Nickel<sup>I</sup>-

Komplexen [*Triphos*Ni(SPh)] (**12**) und [*Triphos*Ni(S<sup>t</sup>Bu)] (**13**) (siehe Kapitel **4.2.13.2**). Im Temperaturbereich von 300 K bis 2 K nimmt der reziproke Wert von  $\chi$  nahezu linear mit der Temperatur ab, was dem idealen Verhalten eines Curie-Paramagneten sehr nahe kommt. Die geringe Abweichung wird durch die Weissche Konstante  $\Theta = -1\text{K}$  im Curie-Weiss Gesetz berücksichtigt. Die Geschlossenheit der auf verschiedenen Methoden ermittelten magnetischen Kenngrößen von [*Triphos*Ni(SPh)] (**12**), [*Triphos*Ni(S<sup>t</sup>Bu)] (**13**) und [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**) zeigt **Tabelle 4.28**.

| Magnetismus   | Methode nach Evans: $\mu_{\text{eff}}$ [ $\mu_{\text{B}}$ ] | SQUID: $\mu_{\text{eff}}$ [ $\mu_{\text{B}}$ ] |
|---|---|--|
| [ <i>Triphos</i> Ni(SPh)] ( <b>12</b> )               | 1.68  | 1.63<br>$\Theta = -1\text{K}$                  |
| [ <i>Triphos</i> Ni(S <sup>t</sup> Bu)] ( <b>13</b> ) | 1.57  | 1.74<br>$\Theta = -1\text{K}$                  |
| [ <i>Triphos</i> Ni(SePh)] ( <b>14</b> )              | 1.77  | 1.74<br>$\Theta = -1\text{K}$                  |

**Tabelle 4.28:** Magnetische Kenngrößen von **12**, **13** und **14**.

Im EPR-Spektrum einer Lösung von [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**) in THF ( $c < 10^{-4}\text{M}$ ) (siehe **Abbildung 4.124**; mittlere Spur) ist wie bei den analogen Verbindungen [*Triphos*Ni(SPh)] (**12**) und [*Triphos*Ni(S<sup>t</sup>Bu)] (**13**) das Aufspaltungsmuster eines nicht vollständig separierten Quartetts zu erkennen. Die Aufspaltung wird durch die Kopplung des ungepaarten Elektrons mit drei äquivalenten Phosphoratomen des *Triphos*-Liganden verursacht. Aus den experimentellen Daten wird  $g_{\text{iso}}$  und die Kopplungskonstante  $A(\text{P})$  ermittelt (siehe **Abbildung 4.124**). Diese Parameter dienen, wie in Kapitel **4.2.10** beschrieben, als Ausgangspunkt zur Simulation von EPR-Spektren.<sup>[82]</sup> Die beste Übereinstimmung von Simulation (**Abbildung 4.124**; obere Spur) und Experiment (**Abbildung 4.124**; mittlere Spur) ergibt sich bei der Verwendung von  $g_{\text{iso}} = 2.1263$  und  $A(\text{P}) = 60\text{G}$ .



**Abbildung 4.124:** Die gute Übereinstimmung des gemessenen EPR-Spektrums (mittlere Spur) mit dem simulierten EPR-Spektrum (obere Spur) von  $[\text{TriphosNi}(\text{SePh})]$  (**14**) verdeutlicht die Darstellung des Differenzspektrums (untere Spur).

Der experimentell ermittelte Wert von  $g_{\text{iso}}$  für  $[\text{TriphosNi}(\text{SePh})]$  (**14**) ist gegenüber dem  $g$ -Wert des freien Elektrons ( $g_e = 2.0023$ ) erhöht. Dies steht in Analogie zu den Ergebnissen der EPR-spektroskopischen Untersuchung der paramagnetischen Komplexe  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**) und  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**). Die Erhöhung von  $g_{\text{iso}}$  wird allgemein bei paramagnetischen Übergangsmetall-Komplexen mit  $d^9$ -Elektronenkonfiguration beobachtet und wird durch den zusätzlichen Beitrag des Bahnmoments verursacht. In den direkt vergleichbaren  $[\text{TriphosNi}^{\text{I}}\text{X}]$ -Komplexen ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) führt der zusätzliche Beitrag des Bahnmoments ebenfalls zu erhöhten Werten von  $g_{\text{iso}} \sim 2.15$ .<sup>[86]</sup>

Der Vergleich der EPR-spektroskopischen Daten der untersuchten  $[\text{TriphosNi}^{\text{I}}\text{X}]$ -Komplexe  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**),  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) und  $[\text{TriphosNi}(\text{SePh})]$  (**14**) macht deutlich, dass der Verschiebungsterm  $g_{\text{iso}}$  und die Kopplungskonstante  $A(\text{P})$  nahezu unabhängig vom Coliganden  $\text{X}$  sind (siehe **Tabelle 4.29**).



| EPR   | $g_{\text{iso}}$ | A(P) [G] |
|---|------------------|----------|
| [ <i>Triphos</i> Ni(SPh)] ( <b>12</b> )               | 2.1263           | 60.0     |
| [ <i>Triphos</i> Ni(S <sup>t</sup> Bu)] ( <b>13</b> ) | 2.1110           | 61.0     |
| [ <i>Triphos</i> Ni(SePh)] ( <b>14</b> )              | 2.1156           | 60.0     |

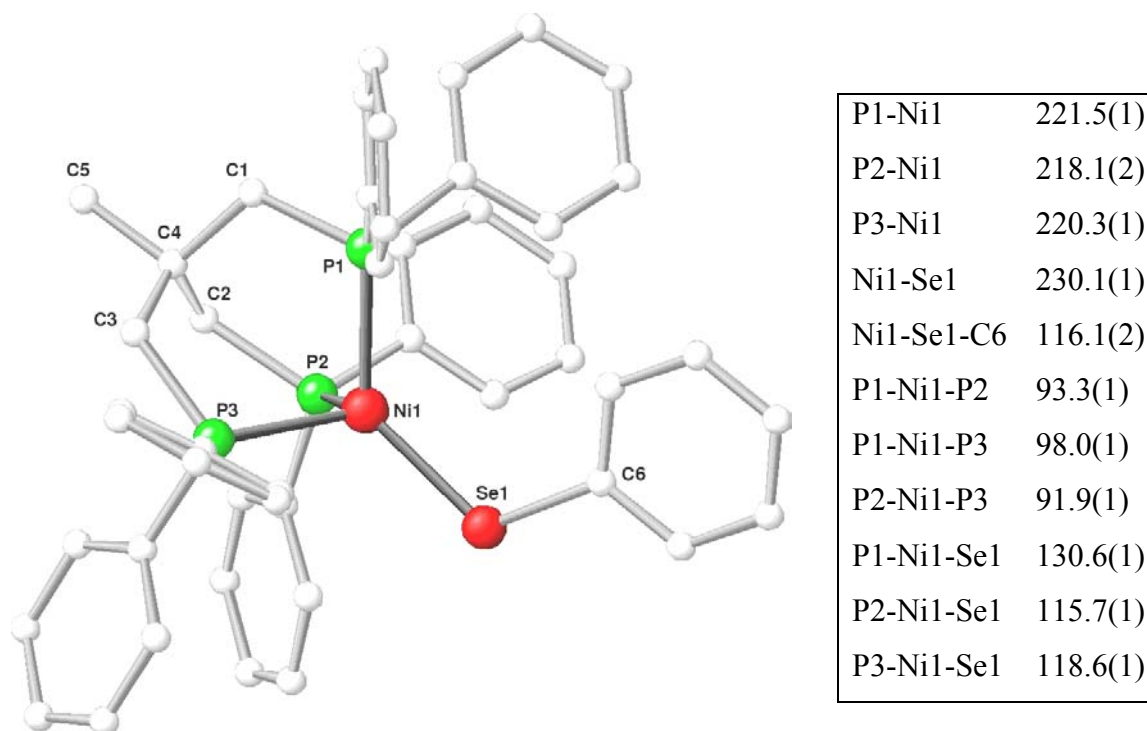
**Tabelle 4.29:** EPR-spektroskopische Daten von **12**, **13** und **14**.

Der einheitlich gegenüber dem  $g$ -Wert des freien Elektrons ( $g_e = 2.0023$ ) vergrößerte Wert von  $g_{\text{iso}}$  lässt den Schluss zu, dass sich das Elektron in einem Orbital befindet, welches hauptsächlich Metallcharakter besitzt und es nicht auf den koordinierten Liganden X delokalisiert wird. Die Vergrößerung von  $g_{\text{iso}}$  lässt sich erklären, wenn man sich veranschaulicht, dass das Elektron in ein Orbital „rotiert“, welches besetzt sein muss. Damit einher geht ein zusätzliches Magnetfeld parallel zum äußeren Feld, was zur Vergrößerung von  $g_{\text{iso}}$  führt. Die Erhöhung von  $g_{\text{iso}}$  gegenüber dem Spin-only-Wert  $g_e$  entspricht der Erwartung, welche aus einer quantitativen Abschätzung von  $g_{\text{iso}}$  nach einem störungstheoretischen Ansatz folgt:

$$g_i = g_e \pm \frac{n \cdot \lambda}{\Delta_i}$$

+/- = Orbital besetzt/unbesetzt  
*i* = x, y, z  
*n* = Faktor aus magischem Pentagon  
 $\Delta_i$  = Energiedifferenz der Orbitale  
 $\lambda = \zeta/2S$   
 $\zeta$  = Spin-Bahn-Kopplungskonstante  
 $g_e$  = Landé-Faktor

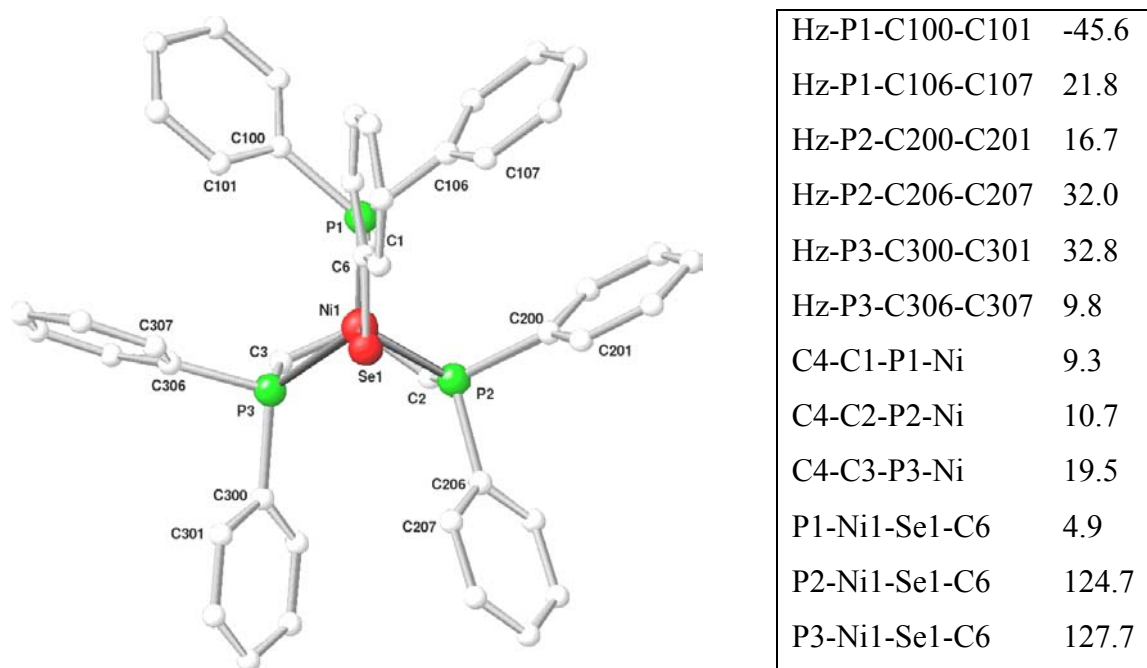
Die erhaltenen analytischen Ergebnisse und die geschilderten spektroskopischen Untersuchungen beschreiben die wesentlichen Merkmale, die von der Komplexverbindung [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**) erwartet werden. Den eindeutigen Beleg seiner Zusammensetzung erbrachte das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse. Mittels der Diffusionsmethode (siehe Kapitel **5.20**) konnten glänzende, weinrote Kristalle von [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**) erhalten werden, die der Raumgruppe  $Pn$  angehören. Die Geometrie des Nickelatoms in der Molekülstruktur von [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**) ist pseudotetraedrisch, wie es die Ansicht in **Abbildung 4.125** veranschaulicht.



**Abbildung 4.125:** Ansicht des Komplexmoleküls von  $[\text{TriphosNi}(\text{SePh})]$  (**14**) im Festkörper mit Angabe ausgewählter Bindungslängen [pm] und -winkel [°]. Die in Klammer angegebenen Fehler beziehen sich auf die letzte Dezimale. Die Wasserstoffatome sind der Übersicht wegen nicht gezeigt.

Die Bindungslänge Ni1-Se1 ist mit 230.1 pm etwa 10 pm länger als die Ni-S-Bindung in  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**) ( $d_{\text{Ni-S}} = 221.2$  pm) und  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) ( $d_{\text{Ni-S}} = 219.1$  pm), was auf den größeren Kovalenzradius von Selen zurückzuführen ist. Dass die Einfachbindung von Selen zu einem Metall um 10 pm länger ist als die Einfachbindung von Schwefel zu einem Metall, konnte schon bei den analogen  $\text{TriphosCobalt}^{\text{I}}$ -Komplexen festgestellt werden (siehe **Tabelle 4.16**).

Der Raumbedarf und die Ausrichtung des Phenylsubstituenten am Selenatom wirken sich auf die Winkel P-Ni-Se aus, was bei Betrachtung der Standardansicht von  $[\text{TriphosNi}(\text{SePh})]$  (**14**) in Form der Projektion auf die Ebene P1-P2-P3 verständlich wird (siehe **Abbildung 4.126**).



**Abbildung 4.126:** Standardansicht des Komplexmoleküls von  $[\text{TriphosNi}(\text{SePh})]$  (**14**) auf die Ebene P1-P2-P3 mit Angabe der Torsionswinkel  $\varphi$  der Phenylringe und der Torsionswinkel  $\tau$  des Neopentyl-Rückgrats. H<sub>z</sub> bezeichnet einen Vektor, der jeweils an den Phosphoratomen fixiert ist und senkrecht auf der Ebene P1-P2-P3 in Richtung des Betrachters zeigt.

Der Torsionswinkel P1-Ni1-Se1-C6 von  $4.9^\circ$  drückt aus, dass die Bindung Se1-C6 nahezu ekliptisch bezüglich der Bindung Ni1-P1 angeordnet ist. Die resultierende Wechselwirkung der Phenylringe an P1 mit dem Aryl-Substituenten an Se1 bewirkt die Aufweitung des Winkels P1-Ni1-Se1 und die Verkleinerung der Winkel P2-Ni1-S1 bzw. P3-Ni1-S1 (siehe Tabelle in **Abbildung 4.126**). Die beschriebenen Effekte infolge der Stellung des Coliganden treten bei allen vorgestellten *Triphos*Nickel<sup>I</sup>-Komplexen auf und betonen deren enge strukturelle Verwandtschaft. Einen Überblick über die relevanten Bindungslängen und -winkel in  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**),  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) und  $[\text{TriphosNi}(\text{SePh})]$  (**14**) gibt **Tabelle 4.30**.

| Strukturdaten   | $d_{\text{Co-X}}$ (X = S, Se) [pm] | P-Co-X [°] |
|---|------------------------------------|------------|
| [ <i>Triphos</i> Ni(SPh)] ( <b>12</b> )               | 221.2                              | 127.7      |
|   |                                    | 111.7      |
|   |                                    | 127.6      |
| [ <i>Triphos</i> Ni(S <sup>t</sup> Bu)] ( <b>13</b> ) | 219.1                              | 127.0      |
|   |                                    | 121.0      |
|   |                                    | 119.4      |
| [ <i>Triphos</i> Ni(SePh)] ( <b>14</b> )              | 230.1                              | 130.6      |
|   |                                    | 115.7      |
|   |                                    | 118.6      |

**Tabelle 4.30:** Ausgesuchte Bindungslängen und –winkel in **12**, **13** und **14**.

Mit den vorliegenden spektroskopischen und analytischen Resultaten ist die Bildung von [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**) bei der Umsetzung der reaktiven *Triphos*Nickel<sup>0</sup>-Spezies **II** mit Diphenyldiselenid zweifelsfrei belegt. [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**) stellt ein weiteres Beispiel der bislang wenig bekannten neutralen *Triphos*Nickel<sup>I</sup>-Komplexe dar, die neben tridentat gebundenem *Triphos* einen über ein Atom der Chalkogengruppe gebundenen anionischen Liganden enthalten. Die chemischen Eigenschaften von [*Triphos*Ni(SePh)] (**14**) sind erwartungsgemäß gänzlich vergleichbar mit jenen der Komplexe [*Triphos*Ni(S<sup>t</sup>Bu)] (**13**) und [*Triphos*Ni(SPh)] (**12**), wie es in Anbetracht ihrer engen Verwandtschaft nahe liegt.

## 4.2.13 Bestimmung magnetischer Eigenschaften mit SQUID

### 4.2.13.1 Grundlagen des molekularen Magnetismus

Die Grundlage des Magnetismus bilden die magnetischen Momente  $\mu$  der Atome.  $\mu$  hat die Einheit Bohrsches Magneton [B.M.], wobei gilt  $1 \text{ B.M.} = 9,2847701 \cdot 10^{-27} \text{ J/T}$ . Das magnetische Moment entsteht durch die Bewegung der Elektronen im Atom, genauer gesagt durch den Spin der Elektronen, ihren Bahndrehimpuls bezüglich der Bewegung um den Atomkern (paramagnetischer Beitrag) und auch durch die Änderung des Bahndrehimpulses durch ein von außen induziertes Magnetfeld (diamagnetischer Beitrag).<sup>[87]</sup>

Die magnetischen Eigenschaften von Metallkomplexen unterscheiden sich in der Regel stark von denen der Metalle, Legierungen und anorganischen Ionenkristalle. Metallkomplexe stellen im Normalfall magnetisch verdünnte Systeme mit geringen Spinkonzentrationen dar, bei denen intramolekulare Wechselwirkungen die magnetischen Eigenschaften bestimmen. Hierfür wurde der Begriff „Molekularer Magnetismus“ geprägt.

Bewegte elektrische Ladungen induzieren ein magnetisches Dipolmoment. Infolge ihres Eigendrehimpulses  $S$  besitzen ungepaarte Elektronen ein magnetisches Moment  $\mu$ ; entsprechende Verbindungen verhalten sich paramagnetisch und werden in ein Magnetfeld hineingezogen.

$$\vec{\mu} = -g\mu_B\vec{S} \qquad \mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$$

Der Landé-Faktor  $g$  beträgt für das freie Elektron  $g_e = 2.0023$ .  $\mu_B$  ist das Bohrsche Magneton und wird als Einheit des magnetischen Momentes verwendet. Bei kleinen Feldstärken sind die Magnetisierung  $M$  und die magnetische Feldstärke  $H$  einander proportional und man erhält die magnetische Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Verbindungen mit ausschließlich vollbesetzten Orbitalen verhalten sich diamagnetisch und werden aus einem Magnetfeld herausgedrückt, da der Stoff bestrebt ist, sein Inneres gegen ein äußeres Magnetfeld abzuschirmen. Entsprechend der Lenzschen Regel induziert das äußere Magnetfeld in der diamagnetischen Probe einen Strom, dessen magnetisches Feld entgegen dem äußeren Magnetfeld gerichtet ist. Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  dieser Stoffe ist negativ. Der Diamagnetismus ist eine grundlegende Eigenschaft von Materie und ist bei allen Stoffen - unabhängig von der Elektronenkonfiguration - vorhanden. Die diamagnetische Suszeptibilität ist unabhängig von der Temperatur und der äußeren Feldstärke.

Ist die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  positiv, so bezeichnet man den Stoff als Paramagneten. Dieser Effekt beruht auf der Ausrichtung von bereits vorhandenen magnetischen Momenten unter dem Einfluss eines externen Magnetfelds. Das magnetische Moment wird, wie bereits beschrieben, durch das Spin- und Bahnmoment der Elektronen verursacht. Es muss also zumindest ein ungepaartes Elektron vorliegen, damit ein messbares Spin- bzw. Bahnmoment resultiert. Im Allgemeinen liegt ohne ein äußeres Feld keine Ordnung der magnetischen Momente vor.

Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  setzt sich in Festkörpern aus einem paramagnetischen und einem diamagnetischen Anteil zusammen, wobei im Allgemeinen der diamagnetische Anteil gegenüber dem paramagnetischen Anteil um viele Größenordnungen kleiner ist und von diesem überdeckt wird. In Makromolekülen mit geringer Spinkonzentration wie z.B. in Metalloenzymen kann es dagegen sein, dass der diamagnetische Beitrag gegenüber dem paramagnetischen stärker ins Gewicht fällt.

Der durch die freien Elektronenspins hervorgerufene Paramagnetismus und damit die Suszeptibilität  $\chi$  sind temperaturabhängig und berechnen sich nach dem Curie-Gesetz<sup>[88]</sup>:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad \text{mit} \quad C = \frac{N_A g^2 \mu_B^2}{3R} S(S+1).$$

C bezeichnet die Curie-Konstante, eine stoffspezifische Größe. In der Magnetochemie wird üblicherweise noch immer das cgs-System verwendet, die Einheit der molaren Suszeptibilität ist demnach  $\text{cm}^3/\text{mol}$ . Oft wird für den Term  $g^2\mu_B^2S(S+1)$  auch  $\mu_{\text{eff}}^2$  geschrieben.

Das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  lässt sich mit:

$$\mu_{\text{eff}} = g\sqrt{S \cdot (S+1)} \cdot \mu_B$$

bzw. für den Fall des reinen Spinmagnetismus (keine Spin-Bahn-Kopplung,  $g = 2.0023$ ) mit:

$$\mu_{\text{eff}}/\mu_B = \sqrt{n(n+2)}$$

sehr leicht ermitteln, wobei n die Zahl der ungepaarten Elektronen angibt.

Für ein Elektron ergibt sich demnach ein Spin-only-Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 1.73\mu_B$ .

Setzt man  $\mu_{\text{eff}}$  in das Curie-Gesetz ein, ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität:

$$\chi = \frac{N_A \mu_{\text{eff}}^2}{3RT} \quad \text{oder} \quad \mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3R}{N_A} \chi \cdot T} = 2.828 \sqrt{\chi \cdot T} = 2.828 \cdot C^{1/2}$$

Das Curie-Gesetz gilt streng genommen nur für isolierte magnetische Momente. Wechselwirkungen jeglicher Art mit benachbarten magnetischen Momenten führen häufig zu Abweichungen vom Curie-Gesetz, die durch die Weissche Konstante  $\Theta$  im Curie-Weiss Gesetz berücksichtigt werden:

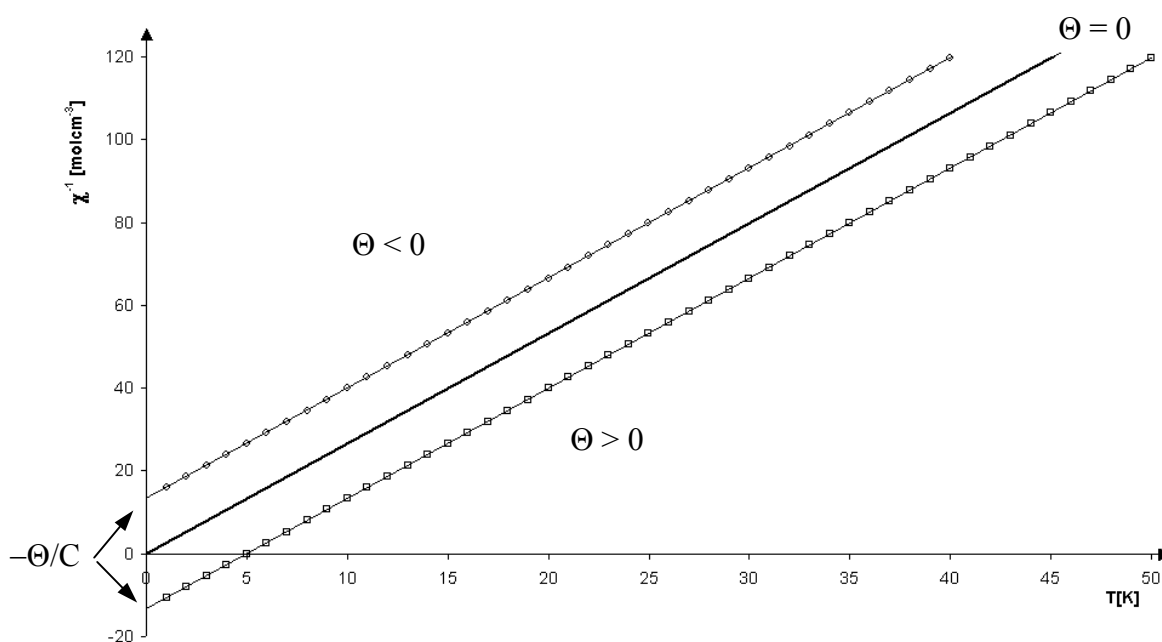
$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}$$

Sind die magnetischen Momente des Paramagneten geordnet, obwohl kein äußeres Magnetfeld anliegt (spontane Ordnung), spricht man von Ferromagnetismus.

Ferromagnetismus zeichnet sich durch eine spontane Magnetisierung aus, bei der die Momente ohne Einfluss eines angelegten Magnetfeldes parallel und gleichgerichtet (kolinear) angeordnet sind. Im zeitlichen Mittel nimmt die Fernordnung der Momente mit steigender Temperatur ab. Oberhalb der Curie-Temperatur  $T_C$  ist die Fernordnung aufgehoben, so dass sich der Stoff paramagnetisch verhält. Für die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  eines Ferromagneten gilt das Curie-Weiss Gesetz in der Form:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}.$$

Die Auftragung von  $\chi^{-1}$  als Funktion der Temperatur für ein System, welches das Curie-Weiss Gesetz befolgt, ergibt eine Gerade, deren Steigung dem reziproken Wert der Curie-Konstanten  $C^{-1}$  entspricht. Aus dem Schnittpunkt mit der T-Achse kann das Vorzeichen und der Betrag der Weisschen Konstanten  $\Theta$  abgelesen werden (siehe **Abbildung 4.127**).

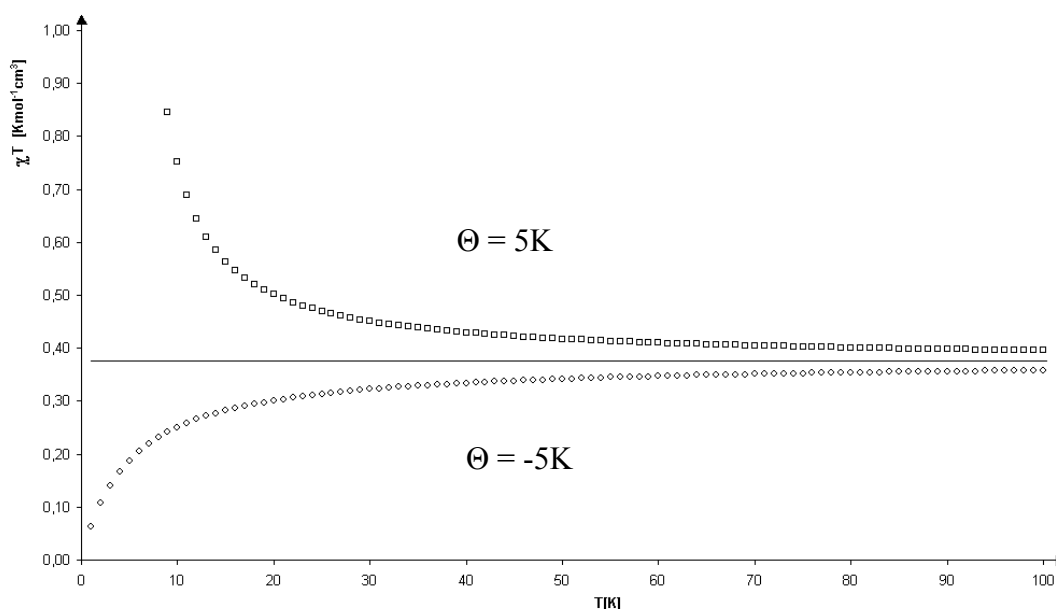


**Abbildung 4.127:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi^{-1}$  für eine Ansammlung von Molekülen, die das Curie-Weiss Gesetz befolgen.



Im Rahmen dieses Modells entspricht ein positiver Wert von  $\Theta$  zwischenmolekularen ferromagnetischen Wechselwirkungen, ein negativer Wert  $\Theta$  zeigt antiferromagnetische zwischenmolekulare Wechselwirkungen an. Im Fall von  $\Theta > 0$  ist der Gültigkeitsbereich des Curie-Weiss Gesetzes auf den Bereich  $T > \Theta$  beschränkt.

Wird in einem Diagramm  $\chi T$  gegen die Temperatur aufgetragen, führt eine positive Weissche Konstante  $\Theta$  zu einem Ansteigen von  $\chi T$  und eine negative Weissche Konstante  $\Theta$  zu einer Verringerung von  $\chi T$  bei Erniedrigung der Temperatur (siehe **Abbildung 4.128**). Dieser Effekt ist umso stärker bemerkbar, je niedriger die Temperatur ist.



**Abbildung 4.128:** Temperaturabhängigkeit von  $\chi T$  für eine Ansammlung von Molekülen, die dem Curie-Weiss Gesetz gehorchen (Curie-Konstante  $C = 0.375 \text{ cm}^3\text{Kmol}^{-1}$ ; oben:  $\Theta = 5\text{K}$ , unten:  $\Theta = -5\text{K}$ ).

#### 4.2.13.2 Temperaturabhängige magnetische Messungen

Die temperaturabhängigen magnetischen Messungen werden in einem kommerziellen SQUID-Magnetometer (SQUID = Superconducting Quantum Interference Device) der Marke *Quantum Design* durchgeführt. Dieses Messinstrument ermöglicht

Magnetisierungsmessungen bis zu 7 Tesla in einem Temperaturbereich von 2 K bis 400 K.

Das Messprinzip des SQUID basiert auf der BCS-Theorie der Supraleitung und der Quantelung der magnetischen Flussdichte in supraleitenden Schleifen.

Während der Messung wird eine zylinderförmige Probe durch eine Aufnahmeschleife bewegt, die sich in einem homogenen Magnetfeld befindet. Ein supraleitender Ring wird als Aufnahmespule mit einem weiteren supraleitenden Ring, der als Detektorspule dient, gekoppelt. Die durch die Bewegung der Probe der Länge  $l$  und der Masse  $m$  hervorgerufenen Änderung der magnetischen Flussdichte  $\Delta\Phi$  ist proportional zur induzierten Spannungsänderung in der Detektorspule, die wiederum der magnetischen Suszeptibilität  $\chi$  proportional ist:

$$\chi = \frac{\Delta\Phi l}{4\pi m H}.$$

Es wird also nur die Änderung der magnetischen Flussdichte  $\Delta\Phi$  und nicht die Flussdichte selbst gemessen.

Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

$$\chi = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{para}} + \chi_{\text{TUP}}$$

Der diamagnetische Beitrag  $\chi_{\text{dia}}$  hängt von der Anzahl und Art der vorhandenen Atome ab und kann durch Inkremente bestimmt werden. Dabei geht man davon aus, dass  $\chi_{\text{dia}}$  eine additive Größe ist und aus der Summe atomarer Suszeptibilitäten und Korrekturterme bestimmt werden kann. Diese Werte sind als Pascal-Konstanten tabelliert <sup>[87b]</sup> und dienen als Grundlage zur Abschätzung des diamagnetischen Korrekturterms. Subtrahiert man von der experimentell bestimmbaren Gesamtsuszeptibilität  $\chi$  den diamagnetischen Beitrag  $\chi_{\text{dia}}$  und  $\chi_{\text{TUP}}$  (Temperatur Unabhängiger Paramagnetismus) und trägt den resultierenden

paramagnetischen Anteil  $\chi_{\text{para}}$  reziprok gegen die Temperatur auf, erhält man nach dem Curie-Weiss Gesetz (siehe Kapitel 4.2.13.1) eine Gerade.

Zur Ermittlung der magnetischen Kenngrößen wird  $\chi$  im Temperaturbereich von 300 K bis 2 K bestimmt. Anschließend trägt man in einem Diagramm den reziproken Wert  $1/\chi_{\text{para}}$  [molcm<sup>-3</sup>] gegen T [K] auf. Durch Interpolation der Punkte erhält man eine Ausgleichsgerade, deren Steigung nach dem Curie-Weiss Gesetz (siehe Kapitel 4.2.13.1) dem reziproken Wert der Curie-Konstanten entspricht. Aus der Curie-Konstanten C lässt sich das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  bestimmen mit:

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \cdot C^{1/2}.$$

In der Praxis geht man allerdings in umgekehrter Weise vor, da der Wert  $\chi_{\text{TUP}}$  im Allgemeinen nicht bekannt ist. Trägt man den reziproken Wert der Gesamtsuszeptibilität  $\chi^{-1}$  gegen die Temperatur auf, erhält man eine Hyperbel. An diese Kurve wird jetzt eine Funktion  $\chi_{\text{M}}$  mit:

$$\chi_{\text{M}} = \frac{C}{T - \Theta} + \chi_0$$

C = Curie-Konstante

$$\chi_0 = \chi_{\text{dia}} + \chi_{\text{TUP}}$$

$\Theta$  = Weissche Konstante

angepasst, indem die Parameter C,  $\Theta$  und  $\chi_0$  variiert werden, bis sie konsistent sind. Den paramagnetischen Anteil  $\chi_{\text{para}}$  erhält man, wenn man die Gesamtsuszeptibilität  $\chi$  um  $\chi_0$  verringert:

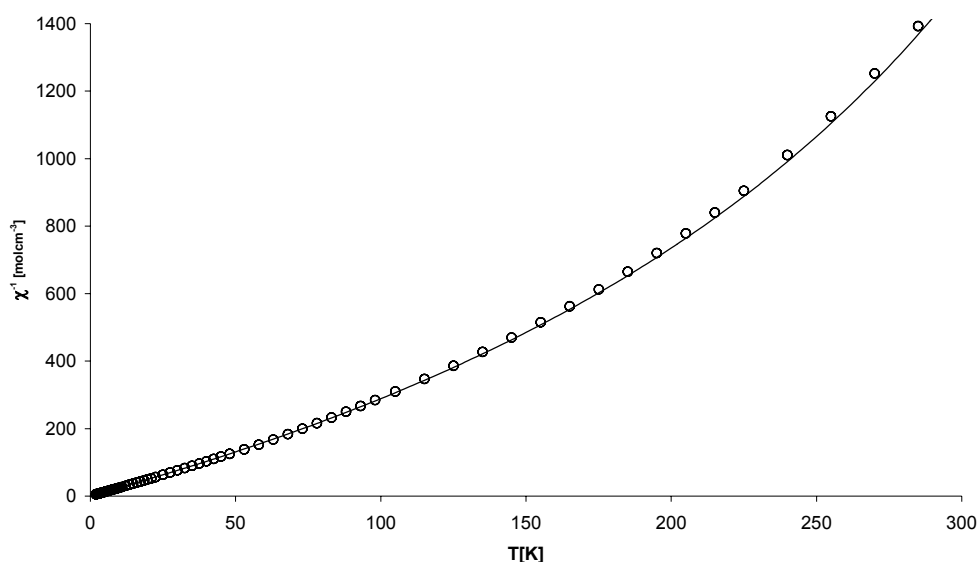
$$\chi_{\text{para}} = \chi - \chi_0.$$

Aus diesen Werten kann man die effektive Permeabilität  $\mu_{\text{eff}}$  berechnen mit:

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{\frac{3R(T - \Theta)\chi}{N_A}}.$$

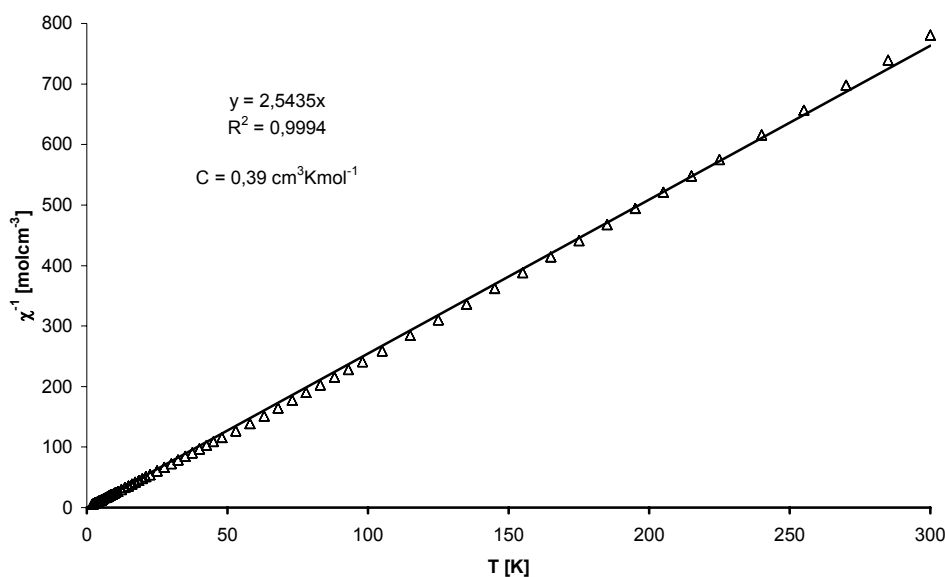
Die Probenvorbereitung wird aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der Substanz in der Glove-Box durchgeführt. Dabei wird eine definierte Menge der Substanz in eine Gelatinekapsel eingewogen und unmittelbar nach dem Ausschleusen aus der Glove-Box in das SQUID-Magnetometer überführt. Das Einbringen in das SQUID-Magnetometer erfolgt über eine Schleuse, wonach sich die Probe in einer Helium-Atmosphäre befindet und die Zersetzung der Substanz nahezu ausgeschlossen ist. Die Messungen werden bei einer magnetischen Feldstärke von 0.1 Tesla im Temperaturbereich zwischen 2 K und 300 K durchgeführt.

Die Auswertung der SQUID-Daten wird im folgenden exemplarisch für die Komplexverbindung [*TriphosNi(SPh)*] (**12**) beschrieben. In **Abbildung 4.129** ist der reziproke Wert der durch das Experiment bestimmten Gesamtsuszeptibilität  $\chi$  von [*TriphosNi(SPh)*] (**12**) im Temperaturbereich von 300 K bis 2 K aufgetragen. An die Messwerte wird die Funktion  $\chi_M$  angepasst, wodurch  $\chi_0$  und die Weissche Konstante  $\Theta = -1$  K ermittelt werden können. Der kleine Wert von  $\Theta$  entspricht einer sehr geringen Abweichung vom idealen Verhalten, welches von einem Curie-Paramagneten zu erwarten ist.



**Abbildung 4.129:** Werte von  $\chi^{-1}$  von [*TriphosNi(SPh)*] (**12**) im Temperaturbereich von 300 K bis 2 K mit Spur der angepassten Funktion  $\chi_M$ .

Subtrahiert man  $\chi_0$  von der experimentell bestimmbaren Gesamtsuszeptibilität  $\chi$  und trägt den resultierenden paramagnetischen Anteil  $\chi_{\text{para}}$  reziprok gegen die Temperatur auf, erhält man nach dem Curie-Weiss Gesetz eine Gerade (siehe **Abbildung 4.130**). Im Temperaturbereich zwischen 300 K bis 2 K nimmt der reziproke Wert von  $\chi_{\text{para}}$  entsprechend dem Curie-Gesetz linear mit der Temperatur ab. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden lassen sich das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}} = 1.63 \mu_{\text{B}}$  und die Curie-Konstante  $C = 0.394 \text{ cm}^3 \text{ K mol}^{-1}$  bestimmen (siehe Kapitel **4.2.13.2**). Der erhaltene Wert stimmt gut mit dem erwarteten Wert von  $\mu_{\text{eff}} = 1.73 \mu_{\text{B}}$  überein, der bei Anwesenheit eines ungepaarten Elektrons erwartet wird und bestätigt das Ergebnis, das mit der *Methode nach Evans*<sup>[85]</sup> erhalten wurde. Beides sichert die Formulierung von  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**) als paramagnetischer *Triphos*Nickel<sup>I</sup>-Komplex mit  $3d^9$ -Elektronenkonfiguration des Metalls ab.



**Abbildung 4.130:** Werte von  $\chi_{\text{para}}^{-1}$  für  $[\text{TriphosNi}(\text{SPh})]$  (**12**) im Temperaturbereich von 300 K bis 2 K mit Ausgleichsgerade.

Die Auswertung der Messdaten von  $[\text{TriphosNi}(\text{S}^t\text{Bu})]$  (**13**) und  $[\text{TriphosNi}(\text{SePh})]$  (**14**) erfolgt auf ganz analoge Weise und führt zu vergleichbaren Ergebnissen, deren Konsistenz in **Tabelle 4.31** verdeutlicht wird.

---

| <b>SQUID</b>  | $\mu_{\text{eff}} [\mu_{\text{B}}]$ | $C [\text{cm}^3\text{Kmol}^{-1}]$ | $\Theta [\text{K}]$ |
|---|-------------------------------------|-----------------------------------|---------------------|
| [ <i>Triphos</i> Ni(SPh)] ( <b>12</b> )               | 1.63                                | 0.394                             | -1                  |
| [ <i>Triphos</i> Ni(S <sup>t</sup> Bu)] ( <b>13</b> ) | 1.74                                | 0.370                             | -1                  |
| [ <i>Triphos</i> Ni(SePh)] ( <b>14</b> )              | 1.74                                | 0.374                             | -1                  |

**Tabelle 4.31:** Magnetische Kenngrößen von **12**, **13** und **14**.

Aus den vorliegenden Ergebnissen kann abgelesen werden, dass in den untersuchten *Triphos*Nickel<sup>I</sup>-Komplexen nur eine schwache zwischenmolekulare Wechselwirkung auftritt. Der kleine, negative Wert der Weiss'schen Konstanten  $\Theta = -1\text{K}$  drückt aus, dass eine schwache antiferromagnetische Kopplung zwischen den Nickelatomen angenommen werden kann.

## 5 Experimenteller Teil

### 5.1 Arbeitstechnik und Geräte

Die Reaktionen wurden, sofern nicht anders angegeben, in Schlenk-Gefäßen unter gereinigter und getrockneter Argon-Schutzatmosphäre durchgeführt (Argon der Firma Air Liquide, Beseitigung von Wasserresten durch 3 Å Molsieb der Firma Merck; O<sub>2</sub>-Entfernung durch CuO-Katalysator der Firma BASF). Alle verwendeten Glasgeräte wurden vor ihrem Einsatz in der Synthese unter Verwendung eines Heißluftföns ausgeheizt, dreimal im Hochvakuum ( $p < 10^{-2}$  mbar) evakuiert und mit Argon befüllt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden unter Argon absolutiert und vor ihrer Verwendung stets frisch destilliert. Die Trocknung der Lösungsmittel erfolgte bei THF, Toluol und DME durch mehrtägiges Kochen über Kalium, bei Diethylether, Petrolether 40/60 und Dichlormethan durch Kochen über CaH<sub>2</sub>.<sup>[89]</sup>

Die Durchführung von Reaktionen unter Ultraschallbadbehandlung erfolgte in einem Ultraschallbad Labosan 200 der Firma Bender & Hobein.

### Filtration und Chromatographie

Filtrationen wurden mit im Hochvakuum entgastem ( $<10^{-2}$  mbar; 48 h) und mit Argon beladenem Kieselgur der Firma Riedel-de-Haen durchgeführt.

Die säulenchromatographische Aufarbeitung erfolgte mit entgastem ( $<10^{-2}$  mbar; 48 h) und mit Argon beladenem Kieselgel der Firma ICN (Teilchengröße 0.032 – 0.064 mm).

### UV-VIS-Spektren

Die Aufnahme der UV-VIS-Spektren erfolgte an einem Perkin Elmer Lambda 19. Die Proben lagen als Lösungen ( $c < 10^{-4}$  M) in Suprasil-Zellen der Firma Helma ( $d = 0.2$  cm bzw.  $0.5$  cm) vor.

## IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit dem FT-IR-Spektrometer Merlin Excalibur FTS3000 von Biorad angefertigt. Die Aufnahmen erfolgten mit den anfallenden Feststoffen entweder als KBr- bzw. CsI-Pressling bzw. als Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Verwendete Abkürzungen bei der Interpretation der IR-Spektren:

vs: sehr stark   s: stark        m: mittel        w: schwach    sh: Schulter

## Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Die Anfertigung der DSC-Kurven erfolgte an einem Mettler DSC 30 unter Argonatmosphäre in einem Temperaturbereich von  $30^\circ\text{C}$  bis  $600^\circ\text{C}$ . Die Heizrate betrug 10 K/min.

## Thermogravimetrie (TG)

Die Thermogravimetrie-Kurven wurden an einem Mettler TC 15 unter Argonatmosphäre im Temperaturbereich von  $30^\circ\text{C}$  bis  $600^\circ\text{C}$  aufgenommen. Die Heizrate betrug 10 K/min.

## Massenspektrometrie

Die Aufnahme der  $\text{FAB}^+$ -Massenspektren erfolgten an einem Finnigan Massenspektrometer MAT 8400. Die Erzeugung der Ionen erfolgte durch Fast-Atom-Bombardement (FAB) in einer Matrix aus 4-Nitrobenzylalkohol (Nibeol). Die Aufnahme der LIFDI-Massenspektren erfolgte an einem JEOL JMS 700 Massenspektrometer.

## NMR-Spektren

Die  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektren wurden auf einem Avance DPX 200 bzw. Avance II 400 Spektrometer der Firma Bruker aufgenommen. Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebung ( $\delta$  in ppm) beziehen sich auf einen internen Standard der



durch die verwendeten Lösungsmittel gegeben ist [ $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ :  $\delta = 5.32$  ( $^1\text{H}$ ),  $\delta = 53.5$  ( $^{13}\text{C}$ )] relativ zu externem Tetramethylsilan (TMS;  $\delta = 0$  für  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) bzw. 85%iger Phosphorsäure ( $\delta = 0$  für  $^{31}\text{P}$ -NMR). Die Kopplungskonstanten  $J$  sind in Hertz (Hz) angegeben. Die Aufnahme der  $^{13}\text{C}$ -NMR- und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren erfolgte jeweils  $^1\text{H}$ -entkoppelt bei  $T = 303\text{K}$ .

Die erhaltenen Spektren wurden nach erster Ordnung ausgewertet.

Bei der Durchführung von Tieftemperaturexperimenten wurde der Temperaturregler ER 4111 VT der Firma Bruker eingesetzt.

Verwendete Abkürzungen bei der Interpretation der NMR-Spektren:

b: breit      m: Multiplett      s: Singulett      d: Dublett      q: Quartett

### **Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie (ESR)**

Die Aufnahmen der ESR-Spektren wurden an ein Bruker ELEXSYS E500 Spektrometer durchgeführt. Die Messungen erfolgten im X-Band bei  $\nu = 9.44\text{ GHz}$ . Die Proben lagen als THF-Lösungen vor.

Zur Simulationen der ESR-Spektren kam das im XEPR-Softwarepaket (V. 2.3) enthaltene Xsophe (V. 1.0.2b) zum Einsatz.

### **Bestimmung des magnetischen Moments mit der Methode nach Evans <sup>[85]</sup>**

Die Messung des magnetischen Moments mit der Methode nach Evans wurde an einem Bruker Avance DPX 200 NMR-Spektrometer durchgeführt. Als Lösungsmittel wurde entgastes, unter Argonatmosphäre über 3 Å Molsieb gelagertes  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  verwendet.

Die Messung beruht auf der Tatsache, dass paramagnetische Substanzen in einem Magnetfeld aufgrund der Lenzschen Regel ein entgegen dem äußeren Feld gerichtetes magnetisches Feld erzeugen. Dieses bewirkt die Abschwächung des äußeren Magnetfelds am Ort der Probe. Damit in der Probe die zur Kernresonanz erforderliche Feldstärke erreicht wird, muss das von der paramagnetischen Probe erzeugte Gegenfeld durch Erhöhung der angelegten Feldstärke kompensiert werden. Dies entspricht der

Verschiebung des Signals zu höherem Feld. Die Hochfeldverschiebung ist proportional zur Konzentration und der Grammsuszeptibilität  $\chi_m$  des gelösten Stoffes:

$$\frac{m}{\Delta f \cdot V} \cdot \chi_m = C$$

$\chi_m$  = Grammsuszeptibilität  
 $\Delta f$  = Verschiebungsdifferenz [Hz]  
 $C$  = Konstante  
 $V$  = Lösungsmittelvolumen [ml]  
 $m$  = eingewogene Masse [g]

Somit kann die Grammsuszeptibilität  $\chi_m$  aus der Konzentration des paramagnetischen Stoffes und der Verschiebungsdifferenz  $\Delta f$  berechnet werden. Die Molsuszeptibilität  $\chi_M$  errechnet sich aus der Grammsuszeptibilität  $\chi_m$  und der Molmasse  $M$  der paramagnetischen Substanz nach:

$$\chi_M = \chi_m \cdot M$$

$\chi_M$  = Molsuszeptibilität  
 $M$  = Molmasse [g/mol]

Wird die Molsuszeptibilität  $\chi_M$  bei bekannter Temperatur  $T$  bestimmt, lässt sich daraus das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  und somit die Anzahl der ungepaarten Elektronen berechnen:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = 8 \cdot T \cdot \chi_M$$

$$\mu_{\text{eff}} = 2.828 \sqrt{\chi \cdot T}$$

$$\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n \cdot (n+2)}$$

$T$  = Temperatur [K]  
 $n$  = Anzahl der ungepaarten Elektronen

Die Konstante  $C$  wird durch eine Eichmessung mit dem als Standard verwendeten, stabilen Diphenylpicrylhydrazyl-Radikal (DPPH) bestimmt. Es wird eine definierte Menge  $m$  [g] des Radikals in einem definierten Volumen  $V$  [ml] des deuterierten Lösungsmittels in einem NMR-Rohr vorgelegt. In das NMR-Rohr überführt man eine mit dem verwendeten Lösungsmittel befüllte Innenkapillare. Gemessen wird nun die

Verschiebung  $\Delta f$  [Hz] des Protonensignals des Lösungsmittels in der Innenkapillare gegenüber dem Signal des Lösungsmittels, in dem die paramagnetische Substanz gelöst ist.  $C$  lässt sich nun bestimmen nach:

$$C = \frac{m \cdot \mu_{\text{eff}}^2}{8 \cdot M \cdot T \cdot \Delta f \cdot V} = \frac{m \cdot (n+2)}{8 \cdot M \cdot T \cdot \Delta f \cdot V}$$

Für  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  lautet die so bestimmte Konstante  $C = 9.81 \cdot 10^{-10}$ .

Die Durchführung der Messung zur Bestimmung des magnetischen Moments  $\mu_{\text{eff}}$  einer paramagnetischen Substanz erfolgt auf analoge Weise. Aus der ermittelten Frequenzverschiebung  $\Delta f$  lassen sich das effektive magnetische Moment  $\mu_{\text{eff}}$  und damit die Anzahl der ungepaarten Elektronen  $n$  berechnen:

$$\mu_{\text{eff}}^2 = \frac{8 \cdot C \cdot M \cdot T \cdot \Delta f \cdot V}{m} \quad n = (-1) + \sqrt{\frac{8 \cdot C \cdot M \cdot T \cdot \Delta f \cdot V}{m} + 1}$$

### Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)

Die temperaturabhängigen Messungen der magnetischen Eigenschaften wurden an einem Quantum Design Magnetic Property Measurement System (MPMS-XL-5) am Kirchhoff-Institut für Physik durchgeführt. Die Messung erfolgte im Temperaturbereich von 2K bis 300K bei einem angelegten Feld von 0.1 Tesla. Die Substanzen lagen als polykristalline Pulver in Gelatine-Kapseln vor.

### Cyclovoltammetrie

Die Cyclovoltammogramme wurden in einem „Universal Mess- und Titriergefäß“ mit Thermostatmantel der Firma Metrohm unter gereinigter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Aufnahme der Cyclovoltammogramme erfolgte mit einem Potentiostat/Galvanostat Model 273 der Firma EG & G Princeton Applied Research an geregelt rotierbaren Glassy-Carbon-Scheibenelektroden in einer 0.1 M  ${}^n\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  Lösung. Die Potentiale

werden in mV gegen SCE angegeben und zusätzlich gegen das Standardredoxpaar  $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$  referenziert.

### Elementaranalysen

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Labor des Organisch-Chemischen Instituts der Universität Heidelberg mit Hilfe eines CHN-Analysators Vario EL der Firma Elementar durchgeführt.

### Kristallstrukturanalyse

Die Messungen der Kristallstrukturen wurden an einem Nonius-Kappa CCD Diffraktometer mit monochromatischer  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator zur Filterung von  $\text{K}\beta$ ) durchgeführt. Die Daten werden mit Standard-Software von Nonius prozessiert.<sup>[90]</sup> Die Lösung und Verfeinerung erfolgt mit dem Paket SHELXT PLUS. Die Lösung der Strukturen wird mit direkten Methoden und SHELXS-97 durchgeführt, für die Verfeinerung steht SHELXL-97 zur Verfügung.<sup>[91,92]</sup> Zur graphischen Darstellung der Strukturdaten während der Lösung und Verfeinerung wird XPMA genutzt.<sup>[93]</sup> Die Atomkoordinaten aller Nicht-Wasserstoffatome werden anisotrop verfeinert. Die Position der Wasserstoffatome wird, soweit nicht anders vermerkt, rechnerisch ermittelt und isotrop verfeinert.

### Reagenzien und verwendete Chemikalien

Die in diesem Abschnitt nicht aufgeführten Verbindungen sind über die Chemikalienausgabe der Chemischen Institute der Universität Heidelberg erhältlich.

Die benötigten Ausgangsverbindungen wurden nach literaturbekannten Methoden dargestellt:

- 1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan (*Triphos*)<sup>[5,94]</sup>
- $\text{CoCl}_2$  (wasserfrei)<sup>[95]</sup>
- $(\text{DME})\text{NiBr}_2$ <sup>[56]</sup>

Folgende Verbindungen wurden bei der angegebenen Firma käuflich erworben:

- $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Riedel de Haën AG)
- Kalium (Riedel de Haën AG)
- Triphenylsilan (Riedel de Haën AG)
- 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan (Sigma-Aldrich)
- Methansulfonsäurechlorid (Sigma-Aldrich)
- Triphenylarsan (Sigma-Aldrich)
- Triphenylphosphan (Sigma-Aldrich)
- Triethylsilan (Sigma-Aldrich)
- Diphenyldisulfid (Acros)
- Dibenzyldisulfid (Acros)
- Diphenyldiselenid (Acros)
- *t*-Butylisocyanid (Acros)
- Cyclohexylisocyanid (Acros)
- Ethen 3.0 (Air-Liquide)

## 5.2 Diphenylphosphan

|                |         |            |                   |
|----------------|---------|------------|-------------------|
| <b>Ansatz:</b> | 196.5 g | (0.75 mol) | Triphenylphosphan |
|                | 10.5 g  | (1.50 mol) | Lithium           |
|                | 1000 ml |            | abs. THF          |

### Synthesebeschreibung:

In einem ausgeheizten 2 l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und Überdruckventil wird Triphenylphosphan in 1000 ml absolutem THF gelöst. Die Lösung wird in einem Eisbad gekühlt, anschließend werden unter Rühren nach und nach 10.5 g Lithiumstücke zugegeben. Die Lösung verfärbt sich dabei von orange nach rot und es wird 20 Stunden nachgerührt. Danach werden zu der roten Lösung unter Eiskühlung 600 ml entgastes Wasser sowie gesättigte  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung gegeben. Dabei erwärmt und entfärbt sich die Lösung, wobei  $\text{LiCl}$  ausfällt. Die organische Phase wird im Hochvakuum auf die Hälfte eingeengt und die Phasen werden getrennt. Die wässrige Phase wird zweimal mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Das Trockenmittel wird über eine Schutzgasfritte abfiltriert und das Lösungsmittel am Hochvakuum entfernt. Man erhält ein gelbliches Öl, welches durch Destillation über eine 20 cm Vigreux-Kolonne gereinigt wird (Sdp.:  $84^\circ\text{C}$  bei  $3.0 \cdot 10^{-1}$  mbar). Hiernach wird eine farblose, leicht ölige Flüssigkeit erhalten.

### Ausbeute:

109.1 g      0.59 mol      (78% der Theorie)

### $^1\text{H-NMR}$ ( $\delta$ [ppm]; 303K; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

5.42 (d, 1H, P-H,  $^1J_{\text{PH}} = 218$  Hz); 7.44 – 7.69 (m, 10H,  $\text{H}_{\text{arom.}}$ )

### $^{31}\text{P-NMR}$ ( $\delta$ [ppm]; 303K; $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):

-40.0 (d,  $^1J_{\text{PH}} = 218$  Hz)

### 5.3 1,1,1-Tris(methansulfonylmethyl)ethan (L2)

|                |        |            |  |
|----------------|--------|------------|--|
| <b>Ansatz:</b> | 26.1 g | (0.22 mol) | 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan                 |
|                | 82.2 g | (0.72 mol) | Methansulfonsäurechlorid; MeSO <sub>2</sub> Cl |
|                | 100 ml |            | abs. Pyridin                                   |

#### Synthesebeschreibung:

In einem ausgeheizten 1 l-Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Überdruckventil und einem 250 ml-Tropftrichter werden 26.1 g 1,1,1-Tris(hydroxymethyl)ethan in 100 ml absolutem Pyridin gelöst. Die Lösung wird in einem Isopropanolbad mit Kryostat und Magnetprüher auf 0°C gekühlt und bei dieser Temperatur tropfenweise mit 82.2 g (55.8 ml) Methansulfonsäurechlorid versetzt. Die Lösung wird 16 Stunden bei 5°C nachgerührt, wobei sich ein braunes, öliges Produkt bildet. Zur Aufarbeitung wird das Reaktionsgemisch mit 250 ml Eiswasser versetzt. Dabei fällt ein weißer Feststoff aus. Die überstehende Lösung wird mittels einer Schutzgasfritte abfiltriert und der weiße Rückstand dreimal aus Ethanol umkristallisiert. Anschließend wird das Produkt im Hochvakuum getrocknet, wonach man einen weißen, pulvrig kristallinen Feststoff erhält.

#### Ausbeute:

62 g 0.18 mol (80% der Theorie)

**EA:** C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>O<sub>9</sub>S<sub>3</sub>

ber.: C: 27.11 H: 5.12 S: 27.14

gef.: C: 27.19 H: 5.04 S: 27.11

#### <sup>1</sup>H-NMR (δ[ppm]; 303K; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

4.20 (s, 6H, CH<sub>2</sub>-O); 3.11 (s, 9H, S-CH<sub>3</sub>); 1.21 (s, 3H, C-CH<sub>3</sub>)

#### <sup>13</sup>C-NMR (δ[ppm]; 303K; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

70.0 (s, O-CH<sub>2</sub>); 39.9 (s, C<sub>q</sub>); 37.6 (s, S-CH<sub>3</sub>); 16.5 (s, C-CH<sub>3</sub>)

#### <sup>13</sup>C-DEPT-NMR (δ[ppm]; 303K; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

70.0 (s, O-CH<sub>2</sub>); 37.6 (s, S-CH<sub>3</sub>); 16.5 (s, C-CH<sub>3</sub>)

**MS (FAB<sup>+</sup>; m/z, Fragment [Intensität in %]):**755, (M+H)<sup>+</sup>[100]**IR (CsI,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):**2940 (w, C-H<sub>alkyl</sub>); 1472 (m, S-CH<sub>3</sub>); 1343, 1177 (m, -OSO<sub>2</sub>-)**TG/DSC:**

endothermer Schmelzvorgang bei 89°C

Stufe: 275-300°C; 99% Massenverlust, exotherme Zersetzung



#### 5.4 1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan (*Triphos*)

|                |         |            |                                       |
|----------------|---------|------------|---------------------------------------|
| <b>Ansatz:</b> | 62.0 g  | (0.18 mol) | 1,1,1-Tris(methansulfonylmethyl)ethan |
|                | 109.1 g | (0.59 mol) | Diphenylphosphan                      |
|                | 69.3 g  | (0.59 mol) | KO <sup>t</sup> Bu                    |
|                | 1000 ml |            | abs. THF                              |

#### Synthesebeschreibung:

In einem ausgeheizten 2 l-Dreihalskolben mit Überdruckventil und 250 ml-Tropftrichter werden unter Rühren 69.3 g (0.59 mol) Kalium-<sup>t</sup>butanolat in 600 ml absolutem THF gelöst. Anschließend wird Diphenylphosphan bei Raumtemperatur zugetropft und für zwei Stunden gerührt. Danach wird das in 400 ml absolutem THF gelöste 1,1,1-Tris(methansulfonylmethyl)ethan zugetropft. Man erhält ein orangefarbenes viskoses Gemisch, das für weitere 16 Stunden gerührt wird. Zur Aufarbeitung wird das Lösungsmittel im Hochvakuum abkondensiert und der Rückstand mit 600 ml entgastem Wasser versetzt. Das Gemisch wird aufgeköcht und die wässrige Phase nach Erkalten abdekantiert. Dieser Vorgang wird wiederholt. Der zurückbleibende Feststoff wird anschließend zweimal aus Ethanol umkristallisiert, wonach man einen weißen kristallinen Feststoff erhält.

#### Ausbeute:

76.4 g            0.12 mol            (68% der Theorie)

**EA:** C<sub>41</sub>H<sub>39</sub>P<sub>3</sub>

ber.: C: 78.83            H: 6.29            P: 14.88

gef.: C: 78.85            H: 6.29            P: 14.88

**<sup>1</sup>H-NMR (δ[ppm]; 303K; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

7.45 – 7.35 (m, 30H, P-Ph); 2.54 (s, 6H, *Triphos*-CH<sub>2</sub>);

1.03 (s, 3H, *Triphos*-CH<sub>3</sub>)

**$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\delta$ [ppm]; 303K;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

140.3 (d, P-Ph,  $\text{C}_q$ ,  $^1J_{\text{CP}} = 12.6$  Hz); 134.0 (s, P-Ph,  $\text{C}_o$ ); 133.4 (s, P-Ph;  $\text{C}_m$ );  
128.8 (s, P-Ph,  $\text{C}_p$ ); 39.5 (m, *Triphos*- $\text{CH}_2$ ); 39.3 (q,  $\text{C}_q$ ,  $^2J_{\text{CP}} = 13.6$  Hz);  
29.9 (q, *Triphos*- $\text{CH}_3$ ,  $^3J_{\text{CP}} = 9.0$  Hz)

 **$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\delta$ [ppm]; 303K;  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):**

-24.6 (s)

**MS (FAB<sup>+</sup>; m/z, Fragment [Intensität in %]):**

624,  $\text{M}^+$  [30]; 547, (M-Ph)<sup>+</sup> [100]; 439, (M-PPh<sub>2</sub>)<sup>+</sup> [20]

**IR (CsI,  $\tilde{\nu}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]):**

3069, 3051 (m, C-H<sub>aryl</sub>); 2960, 2890 (w, C-H<sub>alkyl</sub>); 1585 (w, C=C<sub>aryl</sub>);  
1481, 1433 (s, C-H<sub>deform.</sub>); 1094 (s, P-C<sub>aryl</sub>); 824 (w, P-C<sub>alkyl</sub>);  
748, 732, 691 (vs, C-H<sub>aryl</sub>); 511 (s, C-C)

**TG/DSC:**

endothermer Schmelzvorgang bei 112°C

Stufe: 280-480°C; endothermer Prozess verbunden mit einem  
Massenverlust von 91%

## 5.5 Allgemeine Methode zur Darstellung der reaktiven Spezies I

|                |        |            |  |
|----------------|--------|------------|--|
| <b>Ansatz:</b> | 130 mg | (1 mmol)   | CoCl <sub>2</sub> (wasserfrei)   |
|                | 624 mg | (1 mmol)   | <i>Triphos</i> ; CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
|                | 297 mg | (2.2 mmol) | Kaliumgraphit; KC <sub>8</sub>   |
|                | 20 ml  |            | THF  |

### Synthesebeschreibung:

Eine Suspension des wasserfreien CoCl<sub>2</sub> und *Triphos* in THF wird für 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Dabei entsteht eine klare, intensiv dunkelblau gefärbte Lösung von (Dichloro)[1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan]cobalt(II).

Diese Lösung wird mit frisch bereitetem KC<sub>8</sub> versetzt und bei Raumtemperatur im Ultraschallbad behandelt. Dabei ändert sich die Farbe der Suspension innerhalb 30 Minuten über grün zu gelbbraun. Das Reaktionsgemisch wird weitere 30 Minuten im Ultraschallbad belassen, wobei sich die Farbe der Suspension nach orangebraun verdunkelt.

Der Fortschritt der Reduktion wird nach dieser Zeit mittels UV-VIS-NIR-Spektroskopie kontrolliert. Eine Lösung, welche die reaktive Spezies I enthält, ist orangebraun und besitzt eine charakteristische starke Absorption bei  $\lambda_{\max} = 650$  nm und eine breite schwächere Absorption bei  $\lambda_{\max} = 1050$  nm. Zu diesem Zeitpunkt treten die charakteristischen starken Absorptionen des intermediär auftretenden (Chloro)-[1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan]cobalt(I) bei  $\lambda_{\max} = 1130$  nm und  $\lambda_{\max} = 1224$  nm nicht mehr auf.

Die Abtrennung des bei der Reduktion entstandenen Graphits erfolgt durch Filtration der Suspension in einer Schutzgasfritte über 3 cm Kieselgur. Die Schutzgasfritte wird mit 10 bis 20 ml THF gespült, bis das Filtrat farblos ist. Das orangebraune Filtrat wird ohne zusätzliche Aufarbeitung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt.

### UV-VIS-NIR (THF, 290 K):

$$\lambda_{\max} = 680 \text{ nm (HWB: } 1800 \text{ cm}^{-1}\text{)}$$

$$\lambda_{\max} = 1100 \text{ nm (HWB: } 2000 \text{ cm}^{-1}\text{)}$$

## 5.6 Allgemeine Methode zur Darstellung der reaktiven Spezies II

|                |        |            |  |
|----------------|--------|------------|--|
| <b>Ansatz:</b> | 308 mg | (1 mmol)   | (DME)NiBr <sub>2</sub>   |
|                | 624 mg | (1 mmol)   | <i>Triphos</i> ; CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
|                | 297 mg | (2.2 mmol) | Kaliumgraphit; KC <sub>8</sub>   |
|                | 20 ml  |            | THF  |

### Synthesebeschreibung:

Eine Suspension des (DME)NiBr<sub>2</sub> und *Triphos* in THF wird für 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Dabei entsteht eine klare, intensiv kirschrot gefärbte Lösung von (Dibromo)[1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan]nickel(II).

Diese Lösung wird mit frisch bereitetem KC<sub>8</sub> versetzt und bei Raumtemperatur im Ultraschallbad behandelt. Innerhalb weniger Minuten beginnt ein gelber Feststoff auszufallen und die Farbe der Suspension hellt sich zu beige auf. Während der nächsten 30 Minuten verschwindet der entstandene Feststoff langsam wieder und die Farbe der Lösung wird gelbbraun.

Der Fortschritt der Reduktion wird nach dieser Zeit mittels UV-VIS-NIR-Spektroskopie kontrolliert. Eine Lösung, welche die reaktive Spezies II enthält, ist intensiv gelb und besitzt eine charakteristische, starke Absorption bei  $\lambda_{\max} = 380$  nm. Zu diesem Zeitpunkt treten die charakteristischen Absorptionen von (Dibromo)-[1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan]nickel(II) bei  $\lambda_{\max} = 480$  nm und  $\lambda_{\max} = 400$  nm nicht mehr auf.

Die Abtrennung des bei der Reduktion entstandenen Graphits erfolgt durch Filtration der Suspension in einer Schutzgasfritte über 3 cm Kieselgur. Die Schutzgasfritte wird mit 10 bis 20 ml THF gespült, bis das Filtrat farblos ist. Das gelbe Filtrat wird ohne zusätzliche Aufarbeitung im nächsten Syntheseschritt eingesetzt.

### UV-VIS-NIR (THF, 290 K):

$$\lambda_{\max} = 380 \text{ nm (HWB: } 1800 \text{ cm}^{-1}\text{)}$$

### 5.7 [1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan](dihydrido)(triphenylsilyl)-cobalt(III) (1)

#### Reaktive [*TriphosCo*<sup>0</sup>]-Spezies I:

|        |            |  |
|--------|------------|--|
| 130 mg | (1 mmol)   | CoCl <sub>2</sub> (wasserfrei)   |
| 624 mg | (1 mmol)   | <i>Triphos</i> ; CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
| 297 mg | (2.2 mmol) | Kaliumgraphit; KC <sub>8</sub>   |
| 20 ml  |            | THF  |

#### Reagenz:

|        |          |  |
|--------|----------|--|
| 780 mg | (3 mmol) | sublimiertes Triphenylsilan; Ph <sub>3</sub> SiH |
| 10 ml  |          | THF  |

#### Synthesebeschreibung:

Die reaktive [*TriphosCo*<sup>0</sup>]-Spezies **I** wird nach Kapitel 5.5 bereitet und vorgelegt.

Triphenylsilan wird in 10 ml THF gelöst und langsam innerhalb 60 Minuten zugetropft.

Das Reaktionsgemisch wird sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei die Farbe der Reaktionslösung von rostbraun nach gelbbraun aufhellt.

Nach Entfernung des THF im Hochvakuum wird der Rückstand in PE 40/60 suspendiert und auf eine Kieselgelsäule überführt (3 cm Säulendurchmesser, 5 cm Kieselgel, Konditionierung mit PE 40/60). Mit 100 ml PE 40/60 und 100 ml eines Gemisches PE 40/60 : Et<sub>2</sub>O (1 : 1) eluiert man nicht umgesetztes Triphenylsilan und Nebenprodukte als leicht gelbliche Lösung aus dem Reaktionsgemisch. Mit 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird die Produktzone als leuchtend goldgelbe Lösung eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum einen sauerstoffempfindlichen, zitronengelben Feststoff liefert.

Der erhaltene Feststoff wird in 5 ml Toluol unter leichtem Erwärmen gerade gelöst und durch Zutropfen von 20 ml PE 40/60 innerhalb einer Minute als zitronengelbes Pulver ausgefällt. Die überstehende, leicht gelb gefärbte Lösung wird verworfen (Abtrennung mittels Filterkanüle). Die Prozedur des Umfällens wird wiederholt. Der Überstand ist bei dieser Wiederholung nahezu farblos.

Der zitronengelbe, feinpulvrige Feststoff wird in 4 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 20 ml Et<sub>2</sub>O überschichtet. Innerhalb 72 Stunden bilden sich bei 25°C glänzende, orange Kristalle von **1**.

**Ausbeute:**

590 mg      0.62 mmol      (62% der Theorie)

**EA:** C<sub>59</sub>H<sub>56</sub>P<sub>3</sub>SiCo

ber.: C: 74.99      H: 5.97      P: 9.83

gef.: C: 74.67      H: 5.97      P: 9.83

**<sup>1</sup>H-NMR (δ[ppm]; 303K; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

7.68 – 6.90 (m, 45H, arom. H); 2.40 (s, 6H, *Triphos*-CH<sub>2</sub>);

1.58 (s, 3H, *Triphos*-CH<sub>3</sub>); -13.10 (br. s, 2H, Co-H)

**<sup>13</sup>C-NMR (δ[ppm]; 303K; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

150.7 (bs, Si-Ph, C<sub>q</sub>); 141.2 – 140.3 (m, P-Ph, C<sub>q</sub>); 136.9 (s, Si-Ph ; C<sub>o/m/p</sub>);

132.7 – 132.8 (m, P-Ph, C<sub>o</sub>); 128.4 (s, Si-Ph; C<sub>o/m/p</sub>);

127.7 – 127.8 (m, P-Ph, C<sub>m</sub>); 126.9 (s, Si-Ph; C<sub>o/m/p</sub>); 126.4 (s, P-Ph, C<sub>p</sub>);

39.5 (bs, *Triphos*-CH<sub>2</sub>); 38.0 (bs, *Triphos*-CH<sub>3</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR (δ[ppm]; 303K; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

39.3 (bs, HWB = 70 Hz)

**<sup>31</sup>P-NMR (δ[ppm]; 203K; d<sup>8</sup>-THF):**

40.1 (bs); beim Kühlen bis 203K erfolgt ein geringer Tieffeldshift bei gleichzeitiger Verbreiterung des Signals (HWB = 110 Hz). Eine Aufspaltung des Signals wird nicht beobachtet.

**MS (FAB<sup>+</sup>; m/z, Fragment [Intensität in %]):**

821, (*Triphos*Co+Matrix)<sup>+</sup>[100]; 683, (*Triphos*Co)<sup>+</sup>[60]

**MS (LIFDI; m/z, Fragment [Intensität in %]):**

944, M<sup>+</sup>[100]; 683, *Triphos*Co<sup>+</sup>[60]

**IR (CsI,  $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>):**

3060 (m, C-H<sub>aryl</sub>); 2950 (w, C-H<sub>alkyl</sub>); 1928 (m,  $\nu_s$ , Co-H); 1916 (m;  $\nu_{as}$ , Co-H);

1586, 1573 (w, C=C<sub>aryl</sub>); 1483, 1434 (s, C-H<sub>deform.</sub>); 1090 (s, P-C<sub>aryl</sub>);

828 (w, P-C<sub>alkyl</sub>); 731, 696 (s, C-H<sub>aryl</sub>); 567, 517, 501 (s, C-C)

**UV-VIS (THF, 0.5 cm Suprasil-Küvette;  $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]; HWB)):**

320 (6680; 4900 cm<sup>-1</sup>); 360 (sh); 680 (90); 790 (80); 1060 (270; 1400 cm<sup>-1</sup>);  
1170 (sh)

**CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, E[mV] vs. SCE,  $v = 200\text{mVs}^{-1}$ ):**

irreversibel: E<sup>Ox</sup> = -60      Folgepeak: E<sup>Red</sup> = -1230

irreversibel: E<sup>Ox</sup> = +680      Folgepeak: E<sup>Red</sup> = -640

**TG/DSC:**

1. Stufe: 210-270°C; 12% Massenverlust; endothermer Schmelzvorgang (Schmelzpunkt: 260°C) leitet schwach exotherme Zersetzung ein.
  2. Stufe: 270-600°C; 77% Massenverlust; als Überlagerung von zweistufiger exothermer Zersetzung mit jeweils 48% bzw. 29% Massenverlust.
- Rückstand: 11%; Mischung anorganischer Rückstände von Cobalt, Phosphor und Silizium.

## 5.8 [1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan](dihydrido)(triethylsilyl)-cobalt(III) (2)

### Reaktive [*Triphos*Co<sup>0</sup>]-Spezies I:

|        |            |  |
|--------|------------|--|
| 130 mg | (1 mmol)   | CoCl <sub>2</sub> (wasserfrei)   |
| 624 mg | (1 mmol)   | <i>Triphos</i> ; CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
| 297 mg | (2.2 mmol) | Kaliumgraphit; KC <sub>8</sub>   |
| 20 ml  |            | THF  |

### Reagenz:

|        |          |                                    |
|--------|----------|------------------------------------|
| 349 mg | (3 mmol) | Triethylsilan; Et <sub>3</sub> SiH |
| 10 ml  |          | THF                                |

### Synthesebeschreibung:

Die reaktive [*Triphos*Co<sup>0</sup>]-Spezies **I** wird nach Kapitel 5.5 bereitet und vorgelegt.

Triethylsilan wird in 10 ml THF gelöst und langsam innerhalb 60 Minuten zugetropft.

Das Reaktionsgemisch wird sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von rostbraun nach gelbbraun verändert.

Nach Entfernung des THF im Hochvakuum wird der Rückstand in PE 40/60 suspendiert und auf eine Kieselgelsäule überführt (3 cm Säulendurchmesser, 5 cm Kieselgel, Konditionierung mit PE 40/60). Durch Waschen mit 100 ml PE 40/60 entfernt man nicht umgesetztes Triethylsilan aus dem Reaktionsgemisch. Das Produkt wird mit 100 ml eines Gemisches PE 40/60 : Et<sub>2</sub>O (5 : 1) als leuchtend orange Lösung eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum einen sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen, gelborangen pulverigen Feststoff liefert.

Der gelborange, pulverige Feststoff wird in 3 ml Et<sub>2</sub>O gelöst und mit 20 ml PE 40/60 innerhalb einer Minute als gelborange Pulver ausgefällt. Die überstehende, leicht gelb gefärbte Lösung wird verworfen (Abtrennung mittels Filterkanüle). Zur weiteren Reinigung wird die Prozedur des Umfällens wiederholt. Der Überstand ist bei dieser Wiederholung nurmehr schwach gelblich.



**Ausbeute:**

224 mg      0.28 mmol      (28% der Theorie)

**<sup>1</sup>H-NMR (δ[ppm]; 303K; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

7.22 – 6.90 (m, 30H, P-Ph); 2.36 – 2.34 (m, 6H, *Triphos*-CH<sub>2</sub>);

1.57 – 1.56 (m, 3H, *Triphos*-CH<sub>3</sub>); 0.88 – 1.00 (m, 15H, Si-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>);

-13.45 (bs, 2H, Co-H)

**<sup>31</sup>P-NMR (δ[ppm]; 303K; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

41.5 (bs)

**MS (m/z, Fragment [Intensität in %]):**

936, (M+Matrix)<sup>+</sup> [30]; 821, (*Triphos*Co+Matrix)<sup>+</sup>[70]; 683, *Triphos*Co<sup>+</sup>[20]

**UV-VIS (THF, 0.5 cm Suprasil-Küvette; λ<sub>max</sub>[nm] (ε[M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]; HWB)):**

490 (sh) ; 520 (1250; 2000 cm<sup>-1</sup>); 1034 (sh); 1310 (400; 1400 cm<sup>-1</sup>)

## 5.9 Bis[1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan]( $\mu$ -sulfido)dicobalt(I) (3)

### Reaktive [*Triphos*Co<sup>0</sup>]-Spezies I:

|        |            |  |
|--------|------------|--|
| 130 mg | (1 mmol)   | CoCl <sub>2</sub> (wasserfrei)   |
| 624 mg | (1 mmol)   | <i>Triphos</i> ; CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
| 297 mg | (2.2 mmol) | Kaliumgraphit; KC <sub>8</sub>   |
| 20 ml  |            | THF  |

### Reagenz:

|       |             |  |
|-------|-------------|--|
| 44 mg | (0.25 mmol) | Dibenzyldisulfid; PhCH <sub>2</sub> SSCH <sub>2</sub> Ph |
| 5 ml  |             | THF  |

### Synthesebeschreibung:

Die reaktive [*Triphos*Co<sup>0</sup>]-Spezies **I** wird nach Kapitel 5.5 bereitet und vorgelegt.

Dibenzyldisulfid wird in 5 ml THF gelöst und innerhalb einer Minute über eine Transferkanüle zugegeben.

Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe der Reaktionslösung von rostbraun nach grünbraun verändert.

Nach Entfernung des THF im Hochvakuum wird der grün-braune Rückstand in PE 40/60 suspendiert, auf eine Kieselgelsäule überführt (3 cm Säulendurchmesser, 5 cm Kieselgel, Konditionierung mit PE 40/60) und mit 100 ml PE 40/60 und 100 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Der leicht gelblich gefärbte Vorlauf wird verworfen. Mit 40 ml einer Mischung aus DME : Et<sub>2</sub>O (1 : 1) wird die Produktzone als intensiv grün gefärbte Lösung eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum einen sauerstoffempfindlichen, dunkelgrünen Feststoff liefert.

Der erhaltene Feststoff wird in 3 ml DME gerade gelöst und durch Zutropfen von 20 ml PE 40/60 innerhalb einer Minute als dunkelgrünes Pulver ausgefällt. Die überstehende schwach gelbgrün gefärbte Lösung wird verworfen (Abtrennung mittels Filterkanüle). Die Prozedur des Umfällens wird wiederholt. Der Überstand ist bei dieser Wiederholung nurmehr schwach gelblich gefärbt.

Der grüne, feinpulvrige Feststoff wird in 4 ml DME gelöst und mit 20 ml Et<sub>2</sub>O überschichtet. Bei 25°C bilden sich innerhalb 72 Stunden glänzende, dunkelgrüne Kristalle von **3** · DME.

**Ausbeute:**

412 mg      0.30 mmol      (60% der Theorie)

**EA:** C<sub>82</sub>H<sub>78</sub>P<sub>6</sub>Co<sub>2</sub>S · C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>

ber.: C: 69.35      H: 5.96      P: 12.48      S: 2.15

gef.: C: 69.11      H: 5.95      P: 12.35      S: 2.30

**<sup>1</sup>H-NMR (δ[ppm]; 303K; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

7.79 - 7.76 (m, 25H, P-Ph); 6.98 – 6.79 (bs, 35H, P-Ph);

3.55 (s, CH<sub>2</sub>-O, DME); 3.39 (s, CH<sub>3</sub>-O, DME); 2.71 (s, 12H, *Triphos*-CH<sub>2</sub>);

1.53 (s, 6H, *Triphos*-CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (δ[ppm]; 303K; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

159.0 (bm, arom. C<sub>q</sub>); 139.2 (bs, arom. C<sub>o</sub>); 129.6 (s, arom. C<sub>m</sub>);

128.0 (s, arom. C<sub>p</sub>); 72.2 (s, CH<sub>2</sub>-O, DME); 59.0 (s, CH<sub>3</sub>-O, DME);

37.3 (s, *Triphos*-CH<sub>3</sub>); 36.8 (s, C<sub>q</sub>); 28.9 (bs, *Triphos*-CH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-DEPT-NMR (δ[ppm]; 303K; CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):**

139.6 (bs, arom. C<sub>o</sub>); 129.7 (s, arom. C<sub>m</sub>); 127.9 (s, arom. C<sub>p</sub>);

72.2 (s, CH<sub>2</sub>-O, DME); 59.0 (s, CH<sub>3</sub>-O, DME); 37.3 (s, *Triphos*-CH<sub>3</sub>);

28.9 (s, *Triphos*-CH<sub>2</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR (δ[ppm]; 203K; d<sub>8</sub>-THF):**

33.2 (bs)

**MS (FAB<sup>+</sup>; m/z, Fragment [Intensität in %]):**

1398, M<sup>+</sup>[90]; 1321, (M-Ph)<sup>+</sup> [20]; 821, (*Triphos*Co+Matrix)<sup>+</sup>[100];

699, M<sup>2+</sup>[20]; 683, *Triphos*Co<sup>+</sup>[70]

**HR-MS (FAB<sup>+</sup>):**

C<sub>82</sub>H<sub>78</sub>P<sub>6</sub>Co<sub>2</sub>S:      ber.:      m/z = 1398.2914

gef.:      m/z = 1398.3027

Δ[mmu] = 11.4

**IR (CsI,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):**

3056 (m, C-H<sub>aryl</sub>); 2900 (w, C-H<sub>alkyl</sub>); 1590 (w, C=C<sub>aryl</sub>);  
1483, 1437 (s, C-H<sub>deform.</sub>); 1186, 1118 (s, P-C<sub>aryl</sub>); 830 (w, P-C<sub>alkyl</sub>);  
742, 696 (vs, C-H<sub>aryl</sub>); 567, 513 (s, C-C)

**UV-VIS (THF, 0.5 cm Suprasil-Küvette;  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$  [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]; HWB):**

640 (7500; 1300 cm<sup>-1</sup>); 420 (24650; 2600 cm<sup>-1</sup>)

**CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, E [mV] vs. SCE,  $v = 200$  mVs<sup>-1</sup>):**

reversibel:  $E_{1/2}^{Ox} = -710$ ;  $\Delta E = 120$

irreversibel:  $E^{Ox} = -40$

irreversibel:  $E^{Ox} = +540$

**CV (CH<sub>3</sub>CN, E [mV] vs. SCE,  $v = 200$  mVs<sup>-1</sup>):**

reversibel:  $E_{1/2}^{Ox} = -750$ ;  $\Delta E = 110$

quasireversibel:  $E_{1/2} = +60$ ;  $\Delta E = 120$

irreversibel:  $E^{Ox} = +920$

**TG/DSC:**

1. Stufe: 90-110°C; 7% Massenverlust; endothermer Prozess; Verlust von DME.
  2. Stufe: 320-550°C; 76% Massenverlust; endothermer Schmelzvorgang bei 320-370°C unter gleichzeitiger Zersetzung; exotherme Zersetzung ab 420°C.
- Rückstand: 17%; Mischung anorganischer Rückstände von Cobalt, Schwefel und Phosphor.

### 5.10 [1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan](phenylselenido)cobalt(I) (4)

#### Reaktive [*TriphosCo*<sup>0</sup>]-Spezies I:

|        |            |  |
|--------|------------|--|
| 130 mg | (1 mmol)   | CoCl <sub>2</sub> (wasserfrei)   |
| 624 mg | (1 mmol)   | <i>Triphos</i> ; CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
| 297 mg | (2.2 mmol) | Kaliumgraphit; KC <sub>8</sub>   |
| 20 ml  |            | THF  |

#### Reagenz:

|        |          |                             |
|--------|----------|-----------------------------|
| 153 mg | 0.5 mmol | Diphenyldiselenid; PhSeSePh |
| 10 ml  |          | THF                         |

#### Synthesebeschreibung:

Die reaktive [*TriphosCo*<sup>0</sup>]-Spezies **I** wird nach Kapitel 5.5 bereit und vorgelegt.

Diphenyldiselenid wird in 10 ml THF gelöst und langsam innerhalb 60 Minuten zugetropft.

Das Reaktionsgemisch wird sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei verändert sich die Farbe der Reaktionslösung von rostbraun nach dunkelbraun.

Nach Entfernung des THF im Hochvakuum wird der dunkelbraune Rückstand in PE 40/60 suspendiert, auf eine Kieselgelsäule überführt (3 cm Säulendurchmesser, 5 cm Kieselgel, Konditionierung mit PE 40/60) und zuerst mit 40 ml PE 40/60 dann mit 40 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Der leicht gelblich gefärbte Vorlauf wird verworfen. Mit 20 ml eines Gemischs aus DME : Et<sub>2</sub>O (1 : 1) wird die Produktzone als intensiv braun gefärbte Bande eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum einen sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen braunen Feststoff liefert.

Auf dem Säulenkopf verbleibt wenig eines dunklen Feststoffs, welcher mit DME als dunkelgrüne Lösung von der Säule eluiert wird. Nach Abkondensieren des Lösungsmittels erhält man daraus wenig eines pulvrigen, grünen Feststoffs, welcher zur Kristallisation erneut in wenig DME aufgenommen wird. Die konzentrierte Lösung wird bei -10°C gelagert, wobei sich nach 48 Stunden dunkelgrüne, würfelförmige Kristalle von [*TriphosCoSeCoTriphos* · 3 DME] (**4A** · 3 DME) bilden (analytische Daten siehe Kapitel 4.1.8).

Der mittels Säulenchromatographie abgetrennte braune Feststoff wird in 5 ml DME gelöst und mit 20 ml Et<sub>2</sub>O innerhalb einer Minute als braunes Pulver ausgefällt. Die überstehende, schwach gelblich braun gefärbte Lösung wird verworfen (Abtrennung mittels Filterkanüle). Die Prozedur des Umfällens wird wiederholt. Die überstehende Lösung ist bei dieser Wiederholung nahezu farblos.

Der dunkelbraune, feinpulvrige Feststoff wird in 6 ml DME gelöst und mit 30 ml Et<sub>2</sub>O überschichtet. Innerhalb 48 Stunden bilden sich bei 25°C glänzende, dunkelbraune Kristalle von 4 · DME.

#### Ausbeute:

378 mg      0.45 mmol      (45% der Theorie)

**EA:** C<sub>47</sub>H<sub>44</sub>P<sub>3</sub>SeCo · C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>

ber.: C: 65.88      H: 5.85      P: 9.99

gef.: C: 65.42      H: 5.65      P: 10.02

#### MS (FAB<sup>+</sup>; m/z, Fragment [Intensität in %]):

840, M<sup>+</sup>[30]; 821, (TriphosCo+Matrix)<sup>+</sup>[40]; 683, TriphosCo<sup>+</sup>[50]

#### HR-MS (FAB<sup>+</sup>):

C<sub>47</sub>H<sub>44</sub>P<sub>3</sub><sup>78</sup>SeCo: ber.: m/z = 838.1187

gef.: m/z = 838.1207

Δ[mmu] = +2.0

C<sub>47</sub>H<sub>44</sub>P<sub>3</sub><sup>80</sup>SeCo: ber.: m/z = 840.1159

gef.: m/z = 840.1188

Δ[mmu] = +2.9

C<sub>47</sub>H<sub>44</sub>P<sub>3</sub><sup>82</sup>SeCo: ber.: m/z = 842.1184

gef.: m/z = 842.1201

Δ[mmu] = +1.7

#### IR (CsI, $\tilde{\nu}$ [cm<sup>-1</sup>):

3055 (m, C-H<sub>aryl</sub>); 2950 (w, C-H<sub>alkyl</sub>); 1579 (m, C=C<sub>aryl</sub>);

1473, 1437 (s, C-H<sub>deform.</sub>); 1186, 1118 (s, P-C<sub>aryl</sub>); 820 (w, P-C<sub>alkyl</sub>);

738, 697 (vs, C-H<sub>aryl</sub>); 568, 548, 511 (s, C-C)

#### UV-VIS (THF, 0.5 cm Suprasil-Küvette; $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]; HWB)):

310 (6900); 370 (4440); 770 (150); 1170 (320; 1500 cm<sup>-1</sup>); 1360 (sh)

**CV (CH<sub>3</sub>CN, E[mV] vs. SCE, v = 200 mVs<sup>-1</sup>):**irreversibel:  $E^{\text{Ox}} = -310$ irreversibel:  $E^{\text{Red}} = -760$ **Magnetismus ( $\mu_{\text{eff}}$  [ $\mu_{\text{B}}$ ]):**Methode nach Evans:  $\mu_{\text{eff}} = 3.17$ **TG/DSC:**

1. Stufe: 90-110°C; 8% Massenverlust; endothermer Prozess bei 102°C; Verlust von DME.
  2. Stufe: 250-600°C; 77% Massenverlust; endothermer Schmelzvorgang bei 260°C leitet mehrstufige, exotherme Zersetzung ein.
- Rückstand: 15%; Mischung anorganischer Rückstände von Cobalt und Phosphor.

**5.11 [1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan](<sup>t</sup>butylsulfido)cobalt(I) (5)****Reaktive [*Triphos*Co<sup>0</sup>]-Spezies I:**

|        |            |  |
|--------|------------|--|
| 130 mg | (1 mmol)   | CoCl <sub>2</sub> (wasserfrei)   |
| 624 mg | (1 mmol)   | <i>Triphos</i> ; CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
| 297 mg | (2.2 mmol) | Kaliumgraphit; KC <sub>8</sub>   |
| 20 ml  |            | THF  |

**Reagenz:**

|       |          |   |
|-------|----------|---|
| 89 mg | 0.5 mmol | Di- <sup>t</sup> butyldisulfid; <sup>t</sup> BuSS <sup>t</sup> Bu |
| 10 ml |          | THF   |

**Synthesebeschreibung:**

Die reaktive [*Triphos*Co<sup>0</sup>]-Spezies **I** wird nach Kapitel 5.5 bereitet und vorgelegt.

Di-<sup>t</sup>butyldisulfid wird in 10 ml THF gelöst und langsam innerhalb 60 Minuten zugetropft.

Das Reaktionsgemisch wird sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei verändert sich die Farbe der Reaktionslösung von rostbraun nach dunkelbraun.

Nach Entfernung des THF im Hochvakuum wird der dunkelbraune Rückstand in PE 40/60 suspendiert, auf eine Kieselgelsäule überführt (3 cm Säulendurchmesser, 5 cm Kieselgel, Konditionierung mit PE 40/60) und zuerst mit 40 ml PE 40/60 dann mit 40 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Der leicht gelblich gefärbte Vorlauf wird verworfen. Mit 20 ml DME wird die Produktzone als intensiv braun gefärbte Bande eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum einen sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen braunen Feststoff liefert.

Der erhaltene Feststoff wird in 5 ml DME gelöst und mit 20 ml Et<sub>2</sub>O innerhalb einer Minute als braunes Pulver ausgefällt. Die überstehende, schwach gelblich gefärbte Lösung wird verworfen (Abtrennung mittels Filterkanüle). Die Prozedur des Umfällens wird wiederholt. Die überstehende Lösung ist bei dieser Wiederholung nahezu farblos.

Der braune, feinpulvrige Feststoff wird in 5 ml DME gelöst und mit 20 ml Et<sub>2</sub>O überschichtet. Innerhalb 96 Stunden bilden sich bei 25°C glänzende, braune Kristalle von **5**.



**Ausbeute:**

363 mg      0.47 mmol      (47% der Theorie)

**EA:** C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>P<sub>3</sub>SCo

ber.: C: 69.94      H: 6.26      P: 12.02      S: 4.15

gef.: C: 70.08      H: 6.31      P: 11.85      S: 4.44

**MS (FAB<sup>+</sup>; m/z, Fragment [Intensität in %]):**

821, (TriphosCo+Matrix)<sup>+</sup>[90]; 772, M<sup>+</sup>[100]; 715, (M-<sup>t</sup>Butyl)<sup>+</sup>[60];

683, TriphosCo<sup>+</sup>[50]

**HR-MS (FAB<sup>+</sup>):**

C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>P<sub>3</sub>SCo:      ber.:      m/z = 772.2022

gef.:      m/z = 772.2025

Δ[mmu] = +0.3

**IR (CsI,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):**

3055 (m, C-H<sub>aryl</sub>); 2959 (w, C-H<sub>alkyl</sub>); 1589 (m, C=C<sub>aryl</sub>);

1484, 1437 (s, C-H<sub>deform</sub>); 1117, 1094 (s, P-C<sub>aryl</sub>); 824 (w, P-C<sub>alkyl</sub>);

741, 696 (vs, C-H<sub>aryl</sub>); 567, 549, 511 (s, C-C)

**UV-VIS (THF, 0.5 cm Suprasil-Küvette;  $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]; HWB)):**

320 (6100); 360 (6700); 740 (130); 920 (170); 1170 (380; 1600 cm<sup>-1</sup>); 1350 (sh)

**CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, E[mV] vs. SCE,  $v = 200$  mVs<sup>-1</sup>):**

reversibel:      E<sub>1/2</sub><sup>Ox</sup> = -280; ΔE = 120

irreversibel:      E<sup>Ox</sup> = +810

irreversibel:      E<sup>Ox</sup> = +1210

irreversibel:      E<sup>Ox</sup> = +1510

**Magnetismus ( $\mu_{\text{eff}}$  [ $\mu_B$ ]):**

Methode nach Evans:  $\mu_{\text{eff}} = 3.12$

**TG/DSC:**

1. Stufe:      endothermer Schmelzvorgang bei 240°C leitet exotherme Zersetzung ein; Dissoziation des <sup>t</sup>Butyl-Fragments (7% Massenverlust).

2. Stufe:      310-600°C; 75% Massenverlust; exotherme Zersetzung.

Rückstand:      18%; Mischung anorganischer Rückstände von Cobalt und Phosphor.

## 5.12 [1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan](phenylsulfido)cobalt(I) (6)

### Reaktive [*TriphosCo*<sup>0</sup>]-Spezies I:

|        |            |  |
|--------|------------|--|
| 130 mg | (1 mmol)   | CoCl <sub>2</sub> (wasserfrei)   |
| 624 mg | (1 mmol)   | <i>Triphos</i> ; CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
| 297 mg | (2.2 mmol) | Kaliumgraphit; KC <sub>8</sub>   |
| 20 ml  |            | THF  |

### Reagenz:

|        |          |                          |
|--------|----------|--------------------------|
| 109 mg | 0.5 mmol | Diphenyldisulfid; PhSSPh |
| 10 ml  |          | THF                      |

### Synthesebeschreibung:

Die reaktive [*TriphosCo*<sup>0</sup>]-Spezies **I** wird nach Kapitel 5.5 bereitet und vorgelegt.

Diphenyldisulfid wird in 10 ml THF gelöst und langsam innerhalb 60 Minuten zugetropft.

Das Reaktionsgemisch wird sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei verändert sich die Farbe der Reaktionslösung von rostbraun nach dunkelbraun.

Nach Entfernung des THF im Hochvakuum wird der braune Rückstand in PE 40/60 suspendiert, auf eine Kieselgelsäule überführt (3 cm Säulendurchmesser, 5 cm Kieselgel, Konditionierung mit PE 40/60) und zuerst mit 40 ml PE 40/60 dann mit 40 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Der leicht gelblich gefärbte Vorlauf wird verworfen. Mit 20 ml DME wird die Produktzone als intensiv braun gefärbte Bande eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum einen sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen braunen Feststoff liefert.

Der erhaltene Feststoff wird in 5 ml DME gelöst und mit 20 ml Et<sub>2</sub>O innerhalb einer Minute als braunes Pulver ausgefällt. Die überstehende, schwach gelblich gefärbte Lösung wird verworfen (Abtrennung mittels Filterkanüle). Die Prozedur des Umfällens wird wiederholt. Die überstehende Lösung ist bei dieser Wiederholung nahezu farblos.

Der dunkelbraune, feinpulvrige Feststoff wird in 5 ml DME gelöst und mit 20 ml Et<sub>2</sub>O überschichtet. Innerhalb 96 Stunden bilden sich bei 25°C glänzende, dunkelbraune Kristalle von **6**.

**Ausbeute:**

340 mg      0.43 mmol      (43% der Theorie)

**EA:**  $C_{47}H_{44}P_3SCo$ 

ber.:    C: 71.21      H: 5.59      P: 11.72      S: 4.04

gef.:    C: 71.28      H: 5.59      P: 11.53      S: 4.16

**MS (FAB<sup>+</sup>; m/z, Fragment [Intensität in %]):**821, (*TriphosCo+Matrix*)<sup>+</sup>[90]; 792, M<sup>+</sup>[20]; 683, *TriphosCo*<sup>+</sup>[100]**HR-MS (FAB<sup>+</sup>):** $C_{47}H_{44}P_3SCo$ :      ber.:    m/z = 792.1709

gef.:    m/z = 792.1691

 $\Delta[\text{mmu}] = +1.8$ **IR (CsI,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):**3055 (m, C-H<sub>aryl</sub>); 2953 (w, C-H<sub>alkyl</sub>); 1588, 1574 (m, C=C<sub>aryl</sub>);1483, 1436 (s, C-H<sub>deform.</sub>); 1095 (s, P-C<sub>aryl</sub>); 834 (w, P-C<sub>alkyl</sub>);737, 696 (vs, C-H<sub>aryl</sub>); 563, 512, 480 (s, C-C)**UV-VIS (THF, 0.5 cm Suprasil-Küvette;  $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]; HWB)):**320 (6600); 360 (4780); 650 (150); 760 (150); 900 (130); 1170 (300; 1800 cm<sup>-1</sup>);  
1320 (sh)**CV (CH<sub>3</sub>CN, E[mV] vs. SCE,  $v = 200 \text{ mVs}^{-1}$ ):**irreversibel:     $E^{\text{Ox}} = -350$ ; Folgepeak:  $E^{\text{Red}} = -750$ reversibel:     $E_{1/2}^{\text{Ox}} = +430$ ;  $\Delta E = 100$ irreversibel:     $E^{\text{Ox}} = +1640$ **CV (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, E[mV] vs. SCE,  $v = 200 \text{ mVs}^{-1}$ ):**reversibel:     $E_{1/2}^{\text{Ox}} = -240$ ;  $\Delta E = 120$ reversibel:     $E_{1/2}^{\text{Ox}} = +500$ ;  $\Delta E = 120$ irreversibel:     $E^{\text{Ox}} = +1600$ **Magnetismus ( $\mu_{\text{eff}}$  [ $\mu_B$ ]):**Methode nach Evans:  $\mu_{\text{eff}} = 3.31$

**TG/DSC:**

1. Stufe: 250-330°C; 10% Massenverlust; endothermer Schmelzprozess bei 270°C leitet Abspaltung eines Phenyl-Fragments ein.
  2. Stufe: 330-600°C; 70% Massenverlust; mehrstufige, exotherme Zersetzung.
- Rückstand: 20%; Mischung anorganischer Rückstände von Cobalt, Phosphor und Schwefel.

### 5.13 (Triphenylphosphan)[1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan]-nickel(0) (7)

#### Reaktive [*TriphosNi*<sup>0</sup>]-Spezies II:

|        |            |  |
|--------|------------|--|
| 308 mg | (1 mmol)   | (DME)NiBr <sub>2</sub>   |
| 624 mg | (1 mmol)   | <i>Triphos</i> ; CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
| 297 mg | (2.2 mmol) | Kaliumgraphit; KC <sub>8</sub>   |
| 20 ml  |            | THF  |

#### Reagenz:

|        |          |                                     |
|--------|----------|-------------------------------------|
| 262 mg | 1.0 mmol | Triphenylphosphan; PPh <sub>3</sub> |
| 10 ml  |          | THF                                 |

#### Synthesebeschreibung:

Die reaktive [*TriphosNi*<sup>0</sup>]-Spezies **II** wird nach Kapitel 5.6 bereitet und vorgelegt.

Triphenylphosphan wird in 10 ml THF gelöst und langsam innerhalb 60 Minuten zugetropft.

Das Reaktionsgemisch wird sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei verändert sich die Farbe der Reaktionslösung von gelb nach gelbbraun.

Nach Entfernung des THF im Hochvakuum wird der braune Rückstand in PE 40/60 suspendiert, auf eine Kieselgelsäule überführt (3 cm Säulendurchmesser, 5 cm Kieselgel, Konditionierung mit PE 40/60) und zuerst mit 100 ml PE 40/60 dann mit 40 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Der leicht gelblich gefärbte Vorlauf wird verworfen. Mit 20 ml DME wird die Produktzone als rotbraune Bande eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum einen sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen rotbraunen Feststoff liefert.

Der erhaltene Feststoff wird in 5 ml DME gelöst und mit 20 ml PE 40/60 innerhalb einer Minute als rotbraunes Pulver ausgefällt. Die überstehende, schwach gelb gefärbte Lösung wird verworfen (Abtrennung mittels Filterkanüle). Die Prozedur des Umfällens wird wiederholt. Die überstehende Lösung ist bei dieser Wiederholung nahezu farblos.

Der rotbraune, feinpulvrige Feststoff wird in 6 ml DME gelöst und mit 30 ml PE 40/60 überschichtet. Innerhalb 48 Stunden bilden sich bei 25°C glänzende, orangefarbene Kristalle von  $7 \cdot \text{DME}$ .

**Ausbeute:**

410 mg      0.43 mmol      (43% der Theorie)

**EA:**  $\text{C}_{59}\text{H}_{54}\text{P}_4\text{Ni}$ 

ber.: C: 74.94      H: 5.76      P: 13.10

gef.: C: 74.79      H: 5.87      P: 12.82

**MS (FAB<sup>+</sup>; m/z, Fragment [Intensität in %]):**

944,  $\text{M}^+$ [30]; 867,  $(\text{M-Ph})^+$ [5]; 820,  $(\text{TriphosNi+Matrix})^+$ [5];

682,  $\text{TriphosNi}^+$ [100]

**HR-MS (FAB<sup>+</sup>):**

$\text{C}_{59}\text{H}_{54}\text{P}_4^{58}\text{Ni}$ :      ber.: m/z = 944.2529

gef.: m/z = 944.2552

$\Delta[\text{mmu}] = +2.3$

$\text{C}_{59}\text{H}_{54}\text{P}_4^{60}\text{Ni}$ :      ber.: m/z = 946.2525

gef.: m/z = 946.2544

$\Delta[\text{mmu}] = +1.9$

**<sup>1</sup>H-NMR (δ[ppm]; 303K; d<sup>8</sup>-THF):**

7.42 – 6.65 (m, 45H, P-Ph); 3.46 (s, CH<sub>2</sub>-O, DME); 3.30 (s, CH<sub>3</sub>-O, DME);

2.57 (d, 6H, *Triphos*-CH<sub>2</sub>); 1.42 (s, 3H, *Triphos*-CH<sub>3</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR (δ[ppm]; 303K; d<sup>8</sup>-THF):**

38.5 (q, PPh<sub>3</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 15 Hz); 6.0 (d, *Triphos*, <sup>2</sup>J<sub>PP</sub> = 15 Hz)

**<sup>13</sup>C-NMR (δ[ppm]; 303K; d<sup>8</sup>-THF):**

143.8 (m, arom. C<sub>q</sub>); 142.0 – 141.5 (m, arom. C<sub>q</sub>);

133.9 (d, PPh<sub>3</sub>-C<sub>o</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 9 Hz); 133.3 – 132.8 (m, *Triphos*-Ph, C<sub>o</sub>);

127.7 (d, PPh<sub>3</sub>-C<sub>m</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 6 Hz); 127.5 (s, PPh<sub>3</sub>-C<sub>p</sub>);

127.3 – 127.1 (m, *Triphos*-Ph, C<sub>m</sub>); 126.8 (s, *Triphos*-Ph, C<sub>p</sub>);

43.9 - 43.6 (m, *Triphos*-CH<sub>2</sub>); 37.2 (bs, *Triphos*-CH<sub>3</sub>)

**IR (CsI,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]):**

3052 (m, C-H<sub>aryl</sub>); 2932 (w, C-H<sub>alkyl</sub>); 1582 (m, C=C<sub>aryl</sub>);  
1479, 1433 (s, C-H<sub>deform.</sub>); 1090, 1027 (s, P-C<sub>aryl</sub>); 820 (w, P-C<sub>alkyl</sub>);  
741, 693 (vs, C-H<sub>aryl</sub>); 509, 438 (s, C-C)

**UV-VIS (THF, 0.5 cm Suprasil-Küvette;  $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]; HWB)):**

380 (4600; 3600  $\text{cm}^{-1}$ ); 580 (150; 1600  $\text{cm}^{-1}$ )

**CV (CH<sub>3</sub>CN, E[mV] vs. SCE,  $\nu = 200 \text{ mVs}^{-1}$ ):**

quasireversibel:  $E_{1/2} = -550$ ;  $\Delta E = 170$ ; Folgeprodukt:  $E^{\text{Red}} = -980$

irreversibel:  $E^{\text{Ox}} = +600$

irreversibel:  $E^{\text{Ox}} = +1500$

**TG/DSC:**

1. Stufe: 220-300°C; 27% Massenverlust; endothermer Schmelzprozess bei 274°C leitet schwach exotherme Zersetzung ein; Dissoziation von Triphenylphosphan.
  2. Stufe: 300-600°C; 62% Massenverlust; mehrstufige, exotherme Zersetzung.
- Rückstand: 11%; Mischung anorganischer Rückstände von Nickel und Phosphor.

**5.14 (Triphenylarsan)[1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan]nickel(0) (8)****Reaktive [*Triphos*Ni<sup>0</sup>]-Spezies II:**

|        |            |  |
|--------|------------|--|
| 308 mg | (1 mmol)   | (DME)NiBr <sub>2</sub>   |
| 624 mg | (1 mmol)   | <i>Triphos</i> ; CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
| 297 mg | (2.2 mmol) | Kaliumgraphit; KC <sub>8</sub>   |
| 20 ml  |            | THF  |

**Reagenz:**

|        |          |                                   |
|--------|----------|-----------------------------------|
| 306 mg | 1.0 mmol | Triphenylarsan; AsPh <sub>3</sub> |
| 10 ml  |          | THF                               |

**Synthesebeschreibung:**

Die reaktive [*Triphos*Ni<sup>0</sup>]-Spezies **II** wird nach Kapitel 5.6 bereitet und vorgelegt.

Triphenylarsan wird in 10 ml THF gelöst und langsam innerhalb 60 Minuten zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei verändert sich die Farbe der Reaktionslösung von gelb nach gelbbraun.

Nach Entfernung des THF im Hochvakuum wird der braune Rückstand in PE 40/60 suspendiert, auf eine Kieselgelsäule überführt (3 cm Säulendurchmesser, 5 cm Kieselgel, Konditionierung mit PE 40/60) und zuerst mit 100 ml PE 40/60 dann mit 40 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Der leicht gelblich gefärbte Vorlauf wird verworfen. Mit 20 ml DME wird die Produktzone als gelbbraune Bande eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum einen sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen gelbbraunen Feststoff liefert.

Der erhaltene Feststoff wird in 5 ml DME gelöst und mit 20 ml PE 40/60 innerhalb einer Minute als braunrotes Pulver ausgefällt. Die überstehende, schwach gelb gefärbte Lösung wird verworfen (Abtrennung mittels Filterkanüle). Die Prozedur des Umfällens wird wiederholt. Die überstehende Lösung ist bei dieser Wiederholung nahezu farblos.

Der braunrote, feinpulvrige Feststoff wird in 6 ml DME gelöst und mit 30 ml PE 40/60 überschichtet. Innerhalb 48 Stunden bilden sich bei 25°C glänzende, rote Kristalle von **8**.



**Ausbeute:**

375 mg      0.38 mmol      (38% der Theorie)

**EA:** C<sub>59</sub>H<sub>54</sub>P<sub>3</sub>AsNi

ber.: C: 71.61      H: 5.50      P: 9.39

gef.: C: 71.23      H: 5.75      P: 9.39

**MS (FAB<sup>+</sup>; m/z, Fragment [Intensität in %]):**

988, M<sup>+</sup>[1]; 820, (*Triphos*Ni+Matrix)<sup>+</sup>[5]; 682, *Triphos*Ni<sup>+</sup>[20]

**<sup>1</sup>H-NMR (δ[ppm]; 303K; d<sup>8</sup>-THF):**

7.47 – 6.65 (m, 45H, arom. H); 2.58 (d, 6H, *Triphos*-CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 6 Hz);

1.44 (d, 3H, *Triphos*-CH<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 2 Hz)

**<sup>1</sup>H-NMR (400 MHz; δ[ppm]; 303K; d<sup>8</sup>-THF):**

7.38 – 6.62 (m, 45H, arom. H); 2.52 – 2.50 (d, 6H, *Triphos*-CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>PH</sub> = 6 Hz);

1.37 (d, 3H, *Triphos*-CH<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J<sub>PH</sub> = 2 Hz)

**<sup>31</sup>P-NMR (δ[ppm]; 303K; d<sup>8</sup>-THF):**

7.4 (s)

**<sup>13</sup>C-NMR (400 MHz; δ[ppm]; 303K; d<sup>8</sup>-THF):**

143.5 – 143.0 (m, arom. C<sub>q</sub>); 133.5 (s, AsPh<sub>3</sub>-C<sub>o</sub>)

132.4 – 132.3 (m, *Triphos*-Ph, C<sub>o</sub>); 127.6 (s, AsPh<sub>3</sub>-C<sub>m</sub>); 127.4 (s, AsPh<sub>3</sub>-C<sub>p</sub>);

126.8 – 126.7 (m, *Triphos*-Ph, C<sub>m</sub>); 126.4 (s, *Triphos*-Ph, C<sub>p</sub>);

43.0 - 42.6 (m, *Triphos*-CH<sub>2</sub>); 37.5 (q, *Triphos*-CH<sub>3</sub>, <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10 Hz);

37.4 (q, C<sub>q</sub>, <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7 Hz)

**<sup>13</sup>C-DEPT-NMR (δ[ppm]; 303K; d<sup>8</sup>-THF):**

133.5 (s, AsPh<sub>3</sub>-C<sub>o</sub>); 132.7 – 132.0 (m, *Triphos*-Ph, C<sub>o</sub>); 127.6 (s, AsPh<sub>3</sub>-C<sub>m</sub>);

127.4 (s, AsPh<sub>3</sub>-C<sub>p</sub>); 126.9 – 126.8 (m, *Triphos*-Ph, C<sub>m</sub>);

126.4 (s, *Triphos*-Ph, C<sub>p</sub>); 43.1 - 42.7 (m, *Triphos*-CH<sub>2</sub>);

37.6 – 37.4 (m, *Triphos*-CH<sub>3</sub>)

**IR (CsI,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>):**

3049 (m, C-H<sub>aryl</sub>); 2948, 2897 (w, C-H<sub>alkyl</sub>); 1580 (m, C=C<sub>aryl</sub>);

1479, 1433 (s, C-H<sub>deform.</sub>); 1091 (s, P-C<sub>aryl</sub>); 818 (w, P-C<sub>alkyl</sub>);

737, 695 (vs, C-H<sub>aryl</sub>); 513, 475, 438 (s, C-C)

**UV-VIS (THF, 0.5 cm Suprasil-Küvette;  $\lambda_{\max}$  [nm] ( $\epsilon$ [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]; HWB)):**

380 (21500; 4000 cm<sup>-1</sup>)

**CV (CH<sub>3</sub>CN, E[mV] vs. SCE, v = 200 mVs<sup>-1</sup>):**

quasireversibel:  $E_{1/2} = -260$ ;  $\Delta E = 100$ ; Folgeprodukt:  $E_{\text{Red}} = -1000$

irreversibel:  $E^{\text{Red}} = -1600$ ; Folgeprodukt:  $E^{\text{Ox}} = -500$

irreversibel:  $E^{\text{Ox}} = +1690$

**TG/DSC:**

1. Stufe: 200-300°C; 30% Massenverlust; endothermer Schmelzprozess bei 256°C leitet exotherme Zersetzung ein; entspricht Dissoziation von Triphenylarsan.

2. Stufe: 300-600°C; 55% Massenverlust; mehrstufige, exotherme Zersetzung.

Rückstand: 15%; Mischung anorganischer Rückstände von Nickel, Arsen und Phosphor.

### 5.15 (Cyclohexylisocyanid)[1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan]-nickel(0) (9)

#### Reaktive [*Triphos*Ni<sup>0</sup>]-Spezies II:

|        |            |  |
|--------|------------|--|
| 308 mg | (1 mmol)   | (DME)NiBr <sub>2</sub>   |
| 624 mg | (1 mmol)   | <i>Triphos</i> ; CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
| 297 mg | (2.2 mmol) | Kaliumgraphit; KC <sub>8</sub>   |
| 20 ml  |            | THF  |

#### Reagenz:

|        |          |                             |
|--------|----------|-----------------------------|
| 109 mg | 1.0 mmol | Cyclohexylisocyanid; cHexNC |
| 10 ml  |          | THF                         |

#### Synthesebeschreibung:

Die reaktive [*Triphos*Ni<sup>0</sup>]-Spezies **II** wird nach Kapitel 5.6 bereitet und vorgelegt. Cyclohexylisocyanid wird in 10 ml THF gelöst und innerhalb 5 Minuten zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten im Ultraschallbad behandelt und eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, dabei verändert sich die Farbe der Reaktionslösung von gelb nach goldgelb.

Nach Entfernung des THF im Hochvakuum wird der braune Rückstand in PE 40/60 suspendiert, auf eine Kieselgelsäule überführt (3 cm Säulendurchmesser, 5 cm Kieselgel, Konditionierung mit PE 40/60) und zuerst mit 20 ml PE 40/60 dann mit 40 ml Et<sub>2</sub>O/DME (1/1) gewaschen. Der gelbbraun gefärbte Vorlauf wird verworfen. Mit 40 ml THF wird die Produktzone als braune Bande eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum einen sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen braunroten Feststoff liefert.

Der erhaltene Feststoff wird in 5 ml THF gelöst und mit 20 ml DME innerhalb einer Minute als braunrotes Pulver ausgefällt. Die überstehende, schwach gelb gefärbte Lösung wird verworfen (Abtrennung mittels Filterkanüle). Die Prozedur des Umfällens wird wiederholt. Die überstehende Lösung ist bei dieser Wiederholung nahezu farblos.

Der braunrote, feinpulvrige Feststoff wird in 4 ml THF gelöst und mit 20 ml DME überschichtet. Innerhalb 48 Stunden bilden sich bei 25°C glänzende, weinrote Kristalle von **9**.

**Ausbeute:**

340 mg      0.43 mmol      (43% der Theorie)

**EA:** C<sub>48</sub>H<sub>50</sub>P<sub>3</sub>N<sub>3</sub>Ni

ber.: C: 72.74      H: 6.36      P: 11.72      N: 1.77

gef.: C: 72.51      H: 6.37      P: 11.88      N: 1.80

**MS (FAB<sup>+</sup>; m/z, Fragment [Intensität in %]):**

791, M<sup>+</sup>[50]; 682, *Triphos*Ni<sup>+</sup>[100]

**HR-MS (FAB<sup>+</sup>):**

C<sub>48</sub>H<sub>50</sub>P<sub>3</sub>N<sup>58</sup>Ni:      ber.:      m/z = 791.2510

gef.:      m/z = 791.2565

Δ[mmu] = +5.5

C<sub>48</sub>H<sub>50</sub>P<sub>3</sub>N<sup>60</sup>Ni:      ber.:      m/z = 793.2495

gef.:      m/z = 793.2508

Δ[mmu] = +1.3

**<sup>1</sup>H-NMR (δ[ppm]; 303K; d<sup>8</sup>-THF):**

7.40 – 6.84 (m, 30H, P-Ph); 3.89 (bs, 1H, cHex-CH);

2.18 (d, 6H, *Triphos*-CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 5 Hz); 2.00 (bs, 6H, cHex-CH<sub>2</sub>);

1.54 (bs, 4H, cHex-CH<sub>2</sub>); 1.40 (d, 3H, *Triphos*-CH<sub>3</sub>, <sup>4</sup>J<sub>HP</sub> = 2 Hz)

**<sup>1</sup>H-NMR (δ[ppm]; 183K; d<sup>8</sup>-THF):**

7.40 – 6.84 (m, 30H, P-Ph); 4.15(bs, 1H, cHex-CH); 3.14 (bs, 1H)

2.43 - 2.11 (m, 9H); 1.34 (m, 8H)

**<sup>1</sup>H-NMR (δ[ppm]; 343K; d<sup>8</sup>-THF):**

7.40 – 6.87 (m, 30H, P-Ph); 3.89(bs, 1H, cHex-CH); 2.20 - 2.00 (m, 10H);

1.53 – 1.40 (m, 9H)

**$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\delta$ [ppm]; 303K;  $d^8$ -THF):**

142.9 (m, P-Ph,  $C_q$ ); 132.1 – 131.8 (m, P-Ph,  $C_o$ ); 127.3 – 127.0 (m, P-Ph,  $C_m$ );  
126.9 (s, P-Ph,  $C_p$ ); 53.6 (s, cHex-CH), 37.8 - 37.1 (m, *Triphos*-CH<sub>3</sub> und  
*Triphos*-CH<sub>2</sub>); 34.2 (s, cHex-CH<sub>2</sub>); 26.1 (s, cHex-CH<sub>2</sub>); 23.2 (s, cHex-CH<sub>2</sub>)

 **$^{13}\text{C}$ -DEPT-NMR ( $\delta$ [ppm]; 303K;  $d^8$ -THF):**

132.1 – 131.8 (m, P-Ph,  $C_o$ ); 127.3 – 127.0 (m, P-Ph,  $C_m$ ); 128.9 (s, P-Ph,  $C_p$ );  
53.6 (s, cHex-CH), 37.8 – 37.6 (m, *Triphos*-CH<sub>3</sub>);  
37.1 (m, *Triphos*-CH<sub>2</sub>); 34.2 (s, cHex-CH<sub>2</sub>); 26.1 (s, cHex-CH<sub>2</sub>);  
23.2 (s, cHex-CH<sub>2</sub>)

 **$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\delta$ [ppm]; 303K;  $d^8$ -THF):**

7.3 (s)

 **$^{31}\text{P}$ -NMR ( $\delta$ [ppm]; 203K;  $d^8$ -THF):**

7.1 (bs); beim Kühlen bis 203K erfolgt ein geringer Hochfeldshift bei  
gleichzeitiger Verbreiterung des Signals. Eine Aufspaltung des Signals wird  
nicht beobachtet.

**IR (CsI,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]):**

3048 (m, C-H<sub>aryl</sub>); 2980-2928 (s, C-H<sub>alkyl</sub>); 2018 (vs,  $\nu_{\text{N}\equiv\text{C}}$ );  
1580 (w, C=C<sub>aryl</sub>); 1358, 1323 (m,  $\nu_s$ -NC); 1480, 1432 (s, C-H<sub>deform.</sub>);  
1090 (s, P-C<sub>aryl</sub>); 824 (w, P-C<sub>alkyl</sub>); 730, 692 (s, C-H<sub>aryl</sub>); 513, 441 (s, C-C)

**UV-VIS (THF, 0.2 cm Suprasil-Küvette;  $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]; HWB)):**

360 (4900; 4500  $\text{cm}^{-1}$ )

**CV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ , E[mV] vs. SCE,  $v = 200 \text{ mVs}^{-1}$ ):**

reversibel:  $E_{1/2}^{\text{Ox}} = -530$ ;  $\Delta E = 200$

irreversibel:  $E^{\text{Ox}} = +760$ ; Folgeprodukt:  $E^{\text{Red}} = -220$

**TG/DSC:**

1. Stufe: 220-300°C; 14% Massenverlust; endothermer Schmelzvorgang  
bei 230°C leitet schwach exothermen Zersetzungsprozess ein;  
Dissoziation von Cyclohexylisocyanid.
  2. Stufe: 300-700°C; 80% Massenverlust; schwach endothermer Prozess  
bei 340°C leitet zweistufige, exotherme Zersetzung ein.
- Rückstand: 6%; Mischung anorganischer Rückstände von Nickel und  
Phosphor.

**5.16 (<sup>t</sup>Butylisocyanid)[1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan]nickel(0) (10)****Reaktive [*Triphos*Ni<sup>0</sup>]-Spezies II:**

|        |            |  |
|--------|------------|--|
| 308 mg | (1 mmol)   | (DME)NiBr <sub>2</sub>   |
| 624 mg | (1 mmol)   | <i>Triphos</i> ; CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
| 297 mg | (2.2 mmol) | Kaliumgraphit; KC <sub>8</sub>   |
| 20 ml  |            | THF  |

**Reagenz:**

|        |          |  |
|--------|----------|--|
| 113 mg | 1.0 mmol | <sup>t</sup> Butylisocyanid; <sup>t</sup> BuNC |
| 10 ml  |          | THF  |

**Synthesebeschreibung:**

Die reaktive [*Triphos*Ni<sup>0</sup>]-Spezies **II** wird nach Kapitel **5.6** bereitet und vorgelegt.

<sup>t</sup>Butylisocyanid wird in 10 ml THF gelöst und innerhalb 5 Minuten zugegeben.

Das Reaktionsgemisch wird sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei verändert sich die Farbe der Reaktionslösung von gelb nach gelbbraun.

Nach Entfernung des THF im Hochvakuum wird der braune Rückstand in PE 40/60 suspendiert, auf eine Kieselgelsäule überführt (3 cm Säulendurchmesser, 5 cm Kieselgel, Konditionierung mit PE 40/60) und mit 100 ml PE 40/60 gewaschen. Der leicht gelblich gefärbte Vorlauf wird verworfen. Mit 40 ml DME wird die Produktzone als gelbbraune Bande eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum einen sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen braunen Feststoff liefert. Der erhaltene Feststoff wird in 5 ml DME gelöst und mit 20 ml PE 40/60 innerhalb einer Minute als braunrotes Pulver ausgefällt. Die überstehende, schwach gelb gefärbte Lösung wird verworfen (Abtrennung mittels Filterkanüle). Die Prozedur des Umfällens wird wiederholt. Die überstehende Lösung ist bei dieser Wiederholung nahezu farblos.

Der braunrote, feinpulvrige Feststoff wird in 5 ml DME gelöst und mit 30 ml PE 40/60 überschichtet. Innerhalb 48 Stunden bilden sich bei 25°C glänzende, braunrote Kristalle von **10**.

**Ausbeute:**

368 mg      0.48 mmol      (48% der Theorie)

**EA:** C<sub>46</sub>H<sub>48</sub>P<sub>3</sub>NNi

ber.: C: 72.08      H: 6.31      P: 12.12      N: 1.83

gef.: C: 71.99      H: 6.34      P: 12.22      N: 1.92

**MS (FAB<sup>+</sup>; m/z, Fragment [Intensität in %]):**765, M<sup>+</sup>[60]; 682, *Triphos*Ni<sup>+</sup>[100]**HR-MS (FAB<sup>+</sup>):**C<sub>46</sub>H<sub>48</sub>P<sub>3</sub>N<sup>58</sup>Ni:      ber.:      m/z = 765.2353

gef.:      m/z = 765.2299

Δ[mmu] = -5.5

C<sub>46</sub>H<sub>48</sub>P<sub>3</sub>N<sup>60</sup>Ni:      ber.:      m/z = 767.2336

gef.:      m/z = 767.2333

Δ[mmu] = +2.6

**<sup>1</sup>H-NMR (δ[ppm]; 303K; d<sup>8</sup>-THF):**7.41 – 6.85 (m, 30H, P-Ph); 2.18 (d, 6H, *Triphos*-CH<sub>2</sub>, <sup>2</sup>J<sub>HP</sub> = 5.4 Hz);1.63 (s, 9H, <sup>t</sup>Bu-CH<sub>3</sub>); 1.40 (bs, 3H, *Triphos*-CH<sub>3</sub>)**<sup>31</sup>P-NMR (δ[ppm]; 303K; d<sup>8</sup>-THF):**

7.3 (s)

**<sup>13</sup>C-NMR (δ[ppm]; 303K; d<sup>8</sup>-THF):**143.2 – 142.4 (m, P-Ph, C<sub>q</sub>); 132.3 – 131.7 (m, P-Ph, C<sub>o</sub>);127.3 – 127.1 (m, P-Ph, C<sub>m</sub>); 127.0 (s, P-Ph, C<sub>p</sub>); 38.0 - 37.6 (m, *Triphos*-CH<sub>3</sub>);37.3- 36.7 (m, *Triphos*-CH<sub>2</sub>); 31.6 (s, <sup>t</sup>Butyl-CH<sub>3</sub>)**IR (CsI,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]):**3050 (m, C-H<sub>aryl</sub>); 2979 (m, C-H<sub>alkyl</sub>); 1990 (vs,  $\nu_{as}$ -NC);1584 (w, C=C<sub>aryl</sub>); 1480, 1434 (s, C-H<sub>deform.</sub>); 1209 (m,  $\nu_s$ -NC); 1087 (s, P-C<sub>aryl</sub>);825 (w, P-C<sub>alkyl</sub>); 730, 696 (s, C-H<sub>aryl</sub>); 515, 473 (s, C-C)**UV-VIS (THF, 0.2 cm Suprasil-Küvette;  $\lambda_{max}$ [nm] ( $\epsilon$ [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]; HWB)):**360 (6700; 4500 cm<sup>-1</sup>)

**CV (CH<sub>3</sub>CN, E[mV] vs. SCE, v = 200 mVs<sup>-1</sup>):**

reversibel:  $E_{1/2}^{Ox} = -540$ ;  $\Delta E = 120$

irreversibel:  $E^{Ox} = +1130$

irreversibel:  $E^{Ox} = +1740$

irreversibel:  $E^{Red} = -2100$ ; Folgepeak:  $E^{Ox} = -50$

**TG/DSC:**

1. Stufe: 200-250°C; 13% Massenverlust; endothermer Schmelzprozess bei 204°C; Dissoziation von <sup>t</sup>Butylisocyanid.
  2. Stufe: 300-600°C; 68% Massenverlust; endotherme Prozesse bei 255°C und 345°C leiten jeweils schwach exotherme Zersetzung ein; ab 400°C stark exotherme Zersetzung.
- Rückstand: 19%; Mischung anorganischer Rückstände von Nickel und Phosphor.



**5.17 (Ethen)[1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan]nickel(0) (11)****Reaktive [*Triphos*Ni<sup>0</sup>]-Spezies II:**

|        |            |  |
|--------|------------|--|
| 308 mg | (1 mmol)   | (DME)NiBr <sub>2</sub>   |
| 624 mg | (1 mmol)   | <i>Triphos</i> ; CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
| 297 mg | (2.2 mmol) | Kaliumgraphit; KC <sub>8</sub>   |
| 20 ml  |            | THF  |
|        |            | Ethen; C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   |

**Synthesebeschreibung:**

Eine Suspension des (DME)NiBr<sub>2</sub> und *Triphos* in THF wird für 10 Minuten im Ultraschallbad behandelt. Dabei entsteht eine klare, intensiv kirschrot gefärbte Lösung von [1,1,1-Tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan](dibromo)nickel(II).

Diese Lösung wird mit frisch vorbereitetem KC<sub>8</sub> versetzt, anschließend dreimal im Hochvakuum entgast und jeweils mit Ethen gesättigt. Die Suspension wird nun bei Raumtemperatur im Ultraschallbad behandelt. Innerhalb 15 Minuten beginnt ein gelber Feststoff auszufallen und die Farbe der Suspension hellt sich zu beige auf. Während der nächsten 15 Minuten löst sich der entstandene Feststoff langsam wieder auf und die Farbe der Suspension wird rotbraun. Die Reaktionsmischung wird für eine weitere Stunde im Ultraschallbad behandelt, wonach kein gelber Feststoff mehr vorhanden ist.

Das THF wird im Hochvakuum entfernt und der rotbraune Rückstand wird in PE 40/60 suspendiert, auf eine Kieselgelsäule überführt (3 cm Säulendurchmesser, 5 cm Kieselgel, Konditionierung mit PE 40/60) und zuerst mit 100 ml PE 40/60 dann mit 40 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Der leicht braun gefärbte Vorlauf wird verworfen. Mit 20 ml DME wird die Produktzone als rotbraune Bande eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum einen sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen rotbraunen Feststoff liefert.

Der erhaltene Feststoff wird in 5 ml DME gelöst und mit 20 ml PE 40/60 innerhalb einer Minute als braunrotes Pulver ausgefällt. Die überstehende, schwach gelb gefärbte Lösung wird verworfen (Abtrennung mittels Filterkanüle). Die Prozedur des Umfällens wird wiederholt. Die überstehende Lösung ist bei dieser Wiederholung nahezu farblos.

Der braunrote, feinpulvrige Feststoff wird in 6 ml DME gelöst und mit 30 ml PE 40/60 überschichtet. Innerhalb 48 Stunden bilden sich bei 25°C glänzende, rote Kristalle von **11**.

**Ausbeute:**

400 mg      0.56 mmol      (56% der Theorie)

**EA:** C<sub>43</sub>H<sub>43</sub>P<sub>3</sub>Ni

ber.: C: 72.60      H: 6.09      P: 13.06

gef.: C: 72.05      H: 5.98      P: 13.12

**MS (LIFDI; m/z, Fragment [Intensität in %]):**

710, M<sup>+</sup>[100]

**<sup>1</sup>H-NMR (δ[ppm]; 303K; d<sup>8</sup>-THF):**

7.07 – 6.86 (m, 30H, P-Ph); 3.25 (s, 4H, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>); 2.32 (bs, 6H, *Triphos*-CH<sub>2</sub>);  
1.49 (bs, 3H, *Triphos*-CH<sub>3</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR (δ[ppm]; 303K; d<sup>8</sup>-THF):**

143.1 – 142.3 (m, P-Ph, C<sub>q</sub>); 132.0 – 131.7 (m, P-Ph, C<sub>o</sub>);  
127.7 – 127.5 (m, P-Ph, C<sub>m</sub>); 127.1 (s, P-Ph, C<sub>p</sub>); 43.1 (m, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>),  
38.2 - 37.8 (m, *Triphos*-CH<sub>2</sub>); 37.6 - 37.0 (q, *Triphos*-CH<sub>3</sub>; <sup>3</sup>J<sub>CP</sub> = 10 Hz);  
36.9 – 36.5 (q, C<sub>q</sub>; <sup>2</sup>J<sub>CP</sub> = 7 Hz)

**<sup>13</sup>C-DEPT-NMR (δ[ppm]; 303K; d<sup>8</sup>-THF):**

131.9 – 131.6 (m, P-Ph, C<sub>o</sub>); 127.6 – 127.4 (m, P-Ph, C<sub>m</sub>);  
127.1 (s, P-Ph, C<sub>p</sub>); 43.4 (bs, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), 38.6 - 38.2 (m, *Triphos*-CH<sub>2</sub>);  
38.0 - 37.4 (m, *Triphos*-CH<sub>3</sub>)

**<sup>31</sup>P-NMR (δ[ppm]; 303K; d<sup>8</sup>-THF):**

2.5 (s)

**<sup>31</sup>P-NMR (δ[ppm]; 163K; d<sup>8</sup>-THF):**

4.5 (bs); beim Kühlen bis 163K erfolgt ein geringer Hochfeldshift bei gleichzeitiger Verbreiterung des Signals. Eine Aufspaltung des Signals wird nicht beobachtet.

**IR (CsI,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]):**

3051 (m, C-H<sub>aryl</sub>); 2949, 2892 (w, C-H<sub>alkyl</sub>); 1586 (m, C=C<sub>aryl</sub>);  
1482, 1435 (s, C-H<sub>deform.</sub>); 1096 (s, P-C<sub>aryl</sub>); 865, 832 (w, P-C<sub>alkyl</sub>);  
741, 695 (vs, C-H<sub>aryl</sub>); 563, 515, 476 (s, C-C)

**UV-VIS (THF, 0.5 cm Suprasil-Küvette;  $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]; HWB)):**

340 (5660; sh), 430 (3460; sh)

**CV (CH<sub>3</sub>CN, E[mV] vs. SCE,  $\nu = 200 \text{ mVs}^{-1}$ ):**

reversibel:  $E_{1/2}^{\text{Ox}} = -290$ ;  $\Delta E = 120$

irreversibel:  $E^{\text{Ox}} = +1100$

irreversibel:  $E^{\text{Ox}} = +1520$

irreversibel:  $E^{\text{Red}} = -1010$ ; Folgepeak:  $E^{\text{Ox}} = -610$

**TG/DSC:**

1. Stufe: 200-250°C; 5% Massenverlust; endothermer Schmelzvorgang bei 223°C leitet schwach exothermen Zersetzungsprozess ein; Dissoziation von Ethen.
  2. Stufe: 310-600°C; 74% Massenverlust; zweistufige, exotherme Zersetzung.
- Rückstand: 21%; Mischung anorganischer Rückstände von Nickel und Phosphor.

**5.18 [1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan](phenylsulfido)nickel(I) (12)****Reaktive [*Triphos*Ni<sup>0</sup>]-Spezies II:**

|        |            |  |
|--------|------------|--|
| 308 mg | (1 mmol)   | (DME)NiBr <sub>2</sub>   |
| 624 mg | (1 mmol)   | <i>Triphos</i> ; CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
| 297 mg | (2.2 mmol) | Kaliumgraphit; KC <sub>8</sub>   |
| 20 ml  |            | THF  |

**Reagenz:**

|        |          |                          |
|--------|----------|--------------------------|
| 109 mg | 0.5 mmol | Diphenyldisulfid; PhSSPh |
| 10 ml  |          | THF                      |

**Synthesebeschreibung:**

Die reaktive [*Triphos*Ni<sup>0</sup>]-Spezies **II** wird nach Kapitel 5.6 bereitet und vorgelegt.

Diphenyldisulfid wird in 10 ml THF gelöst und langsam innerhalb 60 Minuten zugetropft.

Das Reaktionsgemisch wird sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei verändert sich die Farbe der Reaktionslösung von gelb nach orangerot.

Nach Entfernung des THF im Hochvakuum wird der rote Rückstand in PE 40/60 suspendiert, auf eine Kieselgelsäule überführt (3 cm Säulendurchmesser, 5 cm Kieselgel, Konditionierung mit PE 40/60) und zuerst mit 100 ml PE 40/60 dann mit 100 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Der schwach gelborange Vorlauf wird verworfen. Mit 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird die Produktzone als intensiv rote Bande eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum einen sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen roten pulvrigen Feststoff liefert.

Der erhaltene Feststoff wird in 4 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 20 ml PE 40/60 innerhalb einer Minute als rotes Pulver ausgefällt. Die überstehende, schwach rot gefärbte Lösung wird verworfen (Abtrennung mittels Filterkanüle). Die Prozedur des Umfällens wird wiederholt. Die überstehende Lösung ist bei dieser Wiederholung nahezu farblos.

Der rote, feinpulvrige Feststoff wird in 6 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 30 ml Et<sub>2</sub>O überschichtet. Innerhalb 48 Stunden bilden sich bei 25°C glänzende, rote Kristalle von **12** · 0.35 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

**Ausbeute:**

640 mg      0.81 mmol      (81% der Theorie)

**EA:**  $C_{47}H_{44}P_3SNi \cdot 0.35 CH_2Cl_2$ 

ber.: C: 69.16      H: 5.48      P: 11.30      S: 3.90

gef.: C: 69.16      H: 5.76      P: 11.06      S: 3.82

**MS (FAB<sup>+</sup>; m/z, Fragment [Intensität in %]):**791, M<sup>+</sup>[5]; 682, *TriphosNi*<sup>+</sup>[5]**HR-MS (FAB<sup>+</sup>):** $C_{47}H_{44}P_3S^{58}Ni$ : ber.: m/z = 791.1730

gef.: m/z = 791.1723

 $\Delta[mmu] = -0.7$  $C_{47}H_{44}P_3S^{60}Ni$ : ber.: m/z = 793.1685

gef.: m/z = 793.1674

 $\Delta[mmu] = -1.1$ **IR (CsI,  $\nu[cm^{-1}]$ ):**3055 (m, C-H<sub>aryl</sub>); 2958, (w, C-H<sub>alkyl</sub>); 1575 (w, C=C<sub>aryl</sub>);1483, 1436 (s, C-H<sub>deform.</sub>); 1185 (s, P-C<sub>aryl</sub>); 836 (w, P-C<sub>alkyl</sub>);739, 694 (vs, C-H<sub>aryl</sub>); 567, 514 (s, C-C)**IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>,  $\tilde{\nu} [cm^{-1}]$ ):**3047 (m, C-H<sub>aryl</sub>); 2958 (w, C-H<sub>alkyl</sub>); 1575 (w, C=C<sub>aryl</sub>);1482, 1435 (s, C-H<sub>deform.</sub>)**UV-VIS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 0.5 cm Suprasil-Küvette;  $\lambda_{max}[nm]$  ( $\epsilon[M^{-1}cm^{-1}]$ ; HWB)):**390 (sh, 4200); 500 (sh, 1420); 950 (160; 3000  $cm^{-1}$ )**UV-VIS (THF, 0.5 cm Suprasil-Küvette;  $\lambda_{max}[nm]$  ( $\epsilon[M^{-1}cm^{-1}]$ ; HWB)):**510 (sh, 1260); 930 (240; 2500  $cm^{-1}$ )**CV (CH<sub>3</sub>CN, E[mV] vs. SCE,  $v = 200 mVs^{-1}$ ):**reversibel:  $E_{1/2}^{Ox} = -290$ ;  $\Delta E = 140$ irreversibel:  $E^{Red} = -1560$ irreversibel:  $E^{Ox} = +850$ **Magnetismus ( $\mu_{eff} [\mu_B]$ ):**Methode nach Evans:  $\mu_{eff} = 1.68$ SQUID:  $\mu_{eff} = 1.63$        $C = 0.394 cm^3K/mol$        $\Theta = -1K$

**EPR (Pulver, 293K):**

$$g_{\text{iso}} = 2.1055$$

**EPR (THF, 293K):**

$$g_{\text{iso}} = 2.1156$$

$$A(P) = 60 \text{ Gauss}$$

**TG/DSC:**

1. Stufe: 110-130°C; 6% Massenverlust; endothermer Prozess bei 110°C; Verlust von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .
  2. Stufe: 210-580°C; 80% Massenverlust; endothermer Schmelzvorgang bei 220°C; anschließend mehrstufige, exotherme Zersetzung.
- Rückstand: 12%; Mischung anorganischer Rückstände von Nickel, Phosphor und Schwefel.

**5.19 [1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan](<sup>t</sup>butylsulfido)nickel(I) (13)****Reaktive [*Triphos*Ni<sup>0</sup>]-Spezies II:**

|        |            |  |
|--------|------------|--|
| 308 mg | (1 mmol)   | (DME)NiBr <sub>2</sub>   |
| 624 mg | (1 mmol)   | <i>Triphos</i> ; CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
| 297 mg | (2.2 mmol) | Kaliumgraphit; KC <sub>8</sub>   |
| 20 ml  |            | THF  |

**Reagenz:**

|       |          |   |
|-------|----------|---|
| 89 mg | 0.5 mmol | Di- <sup>t</sup> butyldisulfid; <sup>t</sup> BuSS <sup>t</sup> Bu |
| 10 ml |          | THF   |

**Synthesebeschreibung:**

Die reaktive [*Triphos*Ni<sup>0</sup>]-Spezies **II** wird nach Kapitel 5.6 bereitet und vorgelegt.

Di-<sup>t</sup>butyldisulfid wird in 10 ml THF gelöst und langsam innerhalb 60 Minuten zugetropft.

Das Reaktionsgemisch wird sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei verändert sich die Farbe der Reaktionslösung von gelb nach rotbraun.

Nach Entfernung des THF im Hochvakuum wird der rotbraune Rückstand in PE 40/60 suspendiert, auf eine Kieselgelsäule überführt (3 cm Säulendurchmesser, 5 cm Kieselgel, Konditionierung mit PE 40/60) und zuerst mit 100 ml PE 40/60 dann mit 40 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Der schwach orange gefärbte Vorlauf wird verworfen. Mit 20 ml DME wird die Produktzone als gelborange Bande eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum einen sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen gelborangen pulverigen Feststoff liefert.

Der erhaltene Feststoff wird in 5 ml DME gelöst und mit 20 ml PE 40/60 innerhalb einer Minute als gelbbraunes Pulver ausgefällt. Die überstehende, schwach gelblich gefärbte Lösung wird verworfen (Abtrennung mittels Filterkanüle). Die Prozedur des Umfällens wird wiederholt. Die überstehende Lösung ist bei dieser Wiederholung nahezu farblos.

Der gelbbraune, feinpulvrige Feststoff wird in 6 ml DME gelöst und mit 30 ml Et<sub>2</sub>O überschichtet. Innerhalb 48 Stunden bilden sich bei 25°C glänzende, braune Kristalle von **13**.

**Ausbeute:**

455 mg      0.59 mmol      (59% der Theorie)

**EA:** C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>P<sub>3</sub>SNi

ber.: C: 69.96      H: 6.26      P: 12.03      S: 4.15

gef.: C: 68.54      H: 6.07      P: n.b.      S: n.b.

Die abweichenden Analysenresultate sind auf die starke Sauerstoffempfindlichkeit der Substanz zurückzuführen, die sich bei der Probenbereitung bereits teilweise zersetzt. Die Substanz lässt sich nur in einer Glovebox zersetzungsfrei manipulieren.

**MS (FAB<sup>+</sup>; m/z, Fragment [Intensität in %]):**

771, M<sup>+</sup>[100]; 715, (M-<sup>t</sup>Butyl)<sup>+</sup>[40]; 682, *TriphosNi*<sup>+</sup>[80]

**HR-MS (FAB<sup>+</sup>):**

C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>P<sub>3</sub>S<sup>58</sup>Ni:      ber.:      m/z = 771.2043

gef.:      m/z = 771.2043

Δ[mmu] = 0.0

C<sub>45</sub>H<sub>48</sub>P<sub>3</sub>S<sup>60</sup>Ni:      ber.:      m/z = 773.2024

gef.:      m/z = 773.2022

Δ[mmu] = 2.5

**IR (CsI,  $\tilde{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>):**

3054 (m, C-H<sub>aryl</sub>); 2958, 2887 (w, C-H<sub>alkyl</sub>); 1586 (w, C=C<sub>aryl</sub>);

1482, 1435 (s, C-H<sub>deform.</sub>); 1183, 1115 (s, P-C<sub>aryl</sub>); 835 (w, P-C<sub>alkyl</sub>);

738, 696 (vs, C-H<sub>aryl</sub>); 568, 551, 513 (s, C-C)

**UV-VIS (THF, 0.2 cm Suprasil-Küvette;  $\lambda_{\max}$ [nm] ( $\epsilon$ [M<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>]; HWB)):**

380 (3350; 3000 cm<sup>-1</sup>)

**CV (CH<sub>3</sub>CN, E[mV] vs. SCE,  $v = 200$  mVs<sup>-1</sup>):**

reversibel:      E<sub>1/2</sub><sup>Ox</sup> = -470; ΔE = 140

irreversibel:      E<sup>Ox</sup> = -200; Folgepeak: E<sup>Red</sup> = -950

irreversibel:      E<sup>Ox</sup> = +1030



**Magnetismus ( $\mu_{\text{eff}}$  [ $\mu_{\text{B}}$ ]):**

Methode nach Evans:  $\mu_{\text{eff}} = 1.57$

SQUID:  $\mu_{\text{eff}} = 1.74$      $C = 0.370 \text{ cm}^3\text{K/mol}$      $\Theta = -1\text{K}$

**EPR (Pulver, 293K):**

$g_{\text{iso}} = 2.1050$

**EPR (THF, 293K):**

$g_{\text{iso}} = 2.1110$

$A(\text{P}) = 61 \text{ Gauss}$

**TG/DSC:**

Stufe: 270-580°C; 90% Massenverlust; schwach endothermer Schmelzvorgang bei 210°C leitet schwach exotherme Zersetzung ein; ab 450°C deutlich exotherme Zersetzung.

Rückstand: 10%; Mischung anorganischer Rückstände von Nickel, Phosphor und Schwefel.

**5.20 [1,1,1-tris(diphenylphosphanylmethyl)ethan](phenylselenido)nickel(I) (14)****Reaktive [*Triphos*Ni<sup>0</sup>]-Spezies II:**

|        |            |  |
|--------|------------|--|
| 308 mg | (1 mmol)   | (DME)NiBr <sub>2</sub>   |
| 624 mg | (1 mmol)   | <i>Triphos</i> ; CH <sub>3</sub> C(CH <sub>2</sub> PPh <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> |
| 297 mg | (2.2 mmol) | Kaliumgraphit; KC <sub>8</sub>   |
| 20 ml  |            | THF  |

**Reagenz:**

|        |          |                             |
|--------|----------|-----------------------------|
| 153 mg | 0.5 mmol | Diphenyldiselenid; PhSeSePh |
| 10 ml  |          | THF                         |

**Synthesebeschreibung:**

Die reaktive [*Triphos*Ni<sup>0</sup>]-Spezies **II** wird nach Kapitel 5.6 bereitet und vorgelegt.

Diphenyldiselenid wird in 10 ml THF gelöst und langsam innerhalb 60 Minuten zugetropft.

Das Reaktionsgemisch wird sechs Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dabei verändert sich die Farbe der Reaktionslösung von gelb nach dunkelrot.

Nach Entfernung des THF im Hochvakuum wird der rote Rückstand in PE 40/60 suspendiert, auf eine Kieselgelsäule überführt (3 cm Säulendurchmesser, 5 cm Kieselgel, Konditionierung mit PE 40/60) und zuerst mit 100 ml PE 40/60 dann mit 40 ml Et<sub>2</sub>O gewaschen. Der leicht rötlich gefärbte Vorlauf wird verworfen. Mit 20 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wird die Produktzone als intensiv dunkelrot gefärbte Bande eluiert, die nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum einen sauerstoff- und feuchtigkeitsempfindlichen dunkelroten Feststoff liefert.

Der erhaltene Feststoff wird in 5 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 20 ml PE 40/60 innerhalb einer Minute als dunkelrotes Pulver ausgefällt. Die überstehende, schwach rötlich gefärbte Lösung wird verworfen (Abtrennung mittels Filterkanüle). Die Prozedur des Umfällens wird wiederholt. Die überstehende Lösung ist bei dieser Wiederholung nahezu farblos.

Der dunkelrote, feinpulvrige Feststoff wird in 6 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst und mit 30 ml  $\text{Et}_2\text{O}$  überschichtet. Innerhalb 48 Stunden bilden sich bei  $25^\circ\text{C}$  glänzende, weinrote Kristalle von **14**.

**Ausbeute:**

545 mg      0.65 mmol      (65% der Theorie)

**EA:**  $\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{P}_3\text{SeNi}$

ber.: C: 67.25      H: 5.28      P: 11.07

gef.: C: 67.02      H: 5.36      P: 11.05

**MS (FAB<sup>+</sup>; m/z, Fragment [Intensität in %]):**

839,  $\text{M}^+$ [60]; 820, (*TriphosNi+Matrix*)<sup>+</sup>[20]; 682, *TriphosNi*<sup>+</sup>[100]

**HR-MS (FAB<sup>+</sup>):**

$\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{P}_3^{80}\text{Se}^{58}\text{Ni}$ : ber.: m/z = 839.1177

gef.: m/z = 839.1244

$\Delta[\text{mmu}] = +6.9$

$\text{C}_{47}\text{H}_{44}\text{P}_3^{80}\text{Se}^{60}\text{Ni}$ : ber.: m/z = 841.1165

gef.: m/z = 841.1170

$\Delta[\text{mmu}] = +4.1$

**IR (CsI,  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]):**

3051 (m, C-H<sub>aryl</sub>); 2950 (w, C-H<sub>alkyl</sub>); 1573 (m, C=C<sub>aryl</sub>);

1476, 1435 (s, C-H<sub>deform.</sub>); 1094 (s, P-C<sub>aryl</sub>); 820 (w, P-C<sub>alkyl</sub>);

731, 691 (vs, C-H<sub>aryl</sub>); 510 (s, C-C)

**UV-VIS (THF, 0.5 cm Suprasil-Küvette;  $\lambda_{\text{max}}$ [nm] ( $\epsilon$ [ $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ]; HWB)):**

900 (320; 2400  $\text{cm}^{-1}$ ); 520 (1900; 2000  $\text{cm}^{-1}$ )

**CV ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , E[mV] vs. SCE,  $v = 200 \text{ mVs}^{-1}$ ):**

quasireversibel:  $E_{1/2} = -180$ ;  $\Delta E = 140$

irreversibel:  $E^{\text{Ox}} = +800$

irreversibel:  $E^{\text{Ox}} = +1540$

**Magnetismus ( $\mu_{\text{eff}}$  [ $\mu_{\text{B}}$ ]):**

Methode nach Evans:  $\mu_{\text{eff}} = 1.77$

SQUID:  $\mu_{\text{eff}} = 1.74$        $C = 0.375 \text{ cm}^3\text{K/mol}$        $\Theta = -1\text{K}$

**EPR (THF, 293K):**

$$g_{\text{iso}} = 2.1263$$

$$A(P) = 60 \text{ Gauss}$$

**TG/DSC:**

1. Stufe: 220-280°C; endothermer Schmelzprozess bei 230°C leitet schwach exotherme Zersetzung ein; 10% Massenverlust.
  2. Stufe: 300-600°C; exothermer Prozess bei 325°C; anschließend mehrstufige, schwach exotherme Zersetzung; 70% Massenverlust.
- Rückstand: 20%; Mischung anorganischer Rückstände von Nickel und Phosphor.

## 6 Literatur

- [1] C. A. McAuliffe in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press **1987**; Eds.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty.
- [2] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner Studienbücher Chemie **2003**, 4. Auflage.
- [3] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, VCH Weinheim **1998**, 1. Auflage.
- [4] W. Hewertson, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 84, 1490.
- [5] G. Huttner, J. Strittmatter, S. Sandhöfner, *Comprehensive Coordination Chemistry II* **2004**, 1, 297.
- [6] a) L. Sacconi, F. Mani, *Transition Metal Chemistry (New York)* **1982**, 8, 179.  
b) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, F. Zanobini, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 120, 193.  
c) R. Mason, D. W. Meek, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 195; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1978**, 17, 183.
- [7] H. A. Mayer, W. C. Kaska, *Chem. Rev.* **1994**, 94, 1239.  
Titan: D. Blackburn, K. Ming Chin, S. Frerichs, M. Tinkham, J. E. Ellis, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 408; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1988**, 27, 437.  
Vanadium: F. Neumann, D. Rehder, V. Pank, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 84, 117.  
Chrom: E. Thaler, K. Folting, J. Huffman, K. G. Caulton, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 376, 343.  
Mangan: R. B. King, A. Efraty, *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 2374.  
Eisen: a) P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1643.  
b) C. A. Ghilardi, P. Innocenti, S. Midollini, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **1982**, C78.  
c) V. Jacob, *Komplexe des TriphosEisen(II)-Fragmentes mit verbrückenden Cyano- und Nitril-Liganden*, Dissertation, Universität Heidelberg **2001**.
- [8] Kupfer: P. Dapporto, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1976**, 11, 2768.
- [9] L. Rhodes, L. M. Venanzi, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 2692.
- [10] a) D. L. Dubois, D. W. Meek, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, L29.

- b) J. Ott, G. M. Ramos Tombo, B. Schmid, L. M. Venanzi, G. Wang, T. R. Ward, *Tetrahedron Let.* **1989**, *30*, 6151.
- c) C. Bianchini, A. Meli, M. Peruzzini, F. Vizza, P. Freudiani, J. A. Ramirez, *Organometallics* **1990**, *9*, 226.
- [11] C. Bianchini, E. Farnetti, M. Graziani, G. Nardin, A. Vacca, F. Zanobi, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9190.
- [12] Cobalt<sup>II</sup>: a) V. Sernau, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, O. Walter, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *453*, C23.
- b) C. Mealli, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2513.
- c) P. Dapporto, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1643.
- d) K. Heinze, G. Huttner, O. Walter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *4*, 593.
- e) A. Asam, B. Janssen, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Walter, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1993**, *48*, 1707.
- f) S. Vogel, G. Huttner, L. Zsolnai, C. Emmerich, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1993**, *48*, 353.
- g) V. Körner, S. Vogel, G. Huttner, L. Zsolnai, O. Walter, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1107.
- h) S. Beyreuther, J. Hunger, G. Huttner, S. Mann, L. Zsolnai, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 745.
- [13] Cobalt<sup>III</sup>: a) R. B. King, K. H. Pannell, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1042.
- b) S. Vogel, G. Huttner, L. Zsolnai, C. Emmerich, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1993**, *48*, 641.
- c) C. Bianchini, D. Masi, C. Mealli, A. Meli, G. Martini, F. Laschi, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 3683.
- d) C. A. Ghilardi, F. Laschi, S. Midollini, A. Orlandini, G. Scapacci, P. Zanello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 531.
- e) K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, A. Jacobi, P. Schober, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 732.
- f) P. Barbaro, C. Bianchini, K. Linn, C. Mealli, A. Meli, F. Vizza, F. Laschi, P. Zanello, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *31*, 198.
- [14] Cobalt<sup>I</sup>: a) L. Sacconi, S. Midollini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1213.

- b) K. Heinze, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Schober, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5457.
- c) J. Ellermann, F. Schindler, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1975**, *30*, 914.
- d) J. Ellermann, F. Schindler, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1095.
- e) R. Rupp, G. Huttner, H. Lang, K. Heinze, M. Büchner, E. R. Hovestreydt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *9*, 1953.
- f) D. L. DuBois, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 3076.
- g) V. Sernau, G. Huttner, J. Scherer, O. Walter, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 243.
- h) C. A. Ghilardi, C. Mealli, S. Midollini, V. I. Nefedov, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2454.
- i) V. Sernau, G. Huttner, J. Scherer, L. Zsolnai, T. Seitz, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 293.
- j) R. Rupp, A. Frick, G. Huttner, P. Rutsch, U. Winterhalter, A. Barth, P. Kircher, L. Zsolnai, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *3*, 523.
- k) R. Rupp, G. Huttner, P. Kircher, R. Soltek, M. Büchner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *8*, 1745.
- l) J. Strittmatter, *Reaktivität ungesättigter organischer Substrate gegenüber dem TripodCobalt(I)-Templat*, Dissertation, Universität Heidelberg **2005**.
- [15] Cobalt<sup>0</sup>: a) F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, M. Bacci, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 731.
- b) F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, S. Moneti, A. Orlandini, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *323*, C5-C9.
- c) C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2968.
- [16] a) M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2550.
- b) M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, F. Zanobini, *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 720; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1978**, *17*, 676.
- c) M. Di Vaira, S. Midollini, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1757.
- d) M. Di Vaira, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 359.
- e) M. Di Vaira, P. Innocenti, S. Moneti, M. Peruzzini, P. Stoppioni, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, *83*, 161.

- f) M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 330.
- g) A. Barth, G. Huttner, M. Fritz, L. Zsolnai, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 956; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 929.
- h) S. Vogel, A. Barth, G. Huttner, T. Klein, L. Zsolnai, R. Kremer, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 325; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 303.
- [17] R. Ugo, *Coord. Chem. Rev.* **1968**, *3*, 319.
- [18] K. Nag, A. Chakravorty, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 87.
- [19] U. Winterhalter, L. Zsolnai, P. Kircher, K. Heinze, G. Huttner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, *1*, 89.
- [20] J. Mautz, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg **2003**.
- [21] a) H.-F. Klein, J. Groß, J.-F. Bassett, U. Schubert, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 614.  
b) H.-F. Klein, M. Gaß, U. Zucha, B. Eisenmann, *Z. Naturforsch.* **1988**, *43b*, 927.  
c) H.-F. Klein, K. Ellrich, D. Neugebauer, O. Orama, K. Krüger, *Z. Naturforsch.* **1983**, *38b*, 303.
- [22] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 1640.
- [23] a) R. N. Haszeldine, R. V. Parish, D. J. Parry, *J. Chem. Soc.* **1969**, 683.  
b) E. A. Zarate, V. O. Kennedy, J. A. McCune, R. S. Simons, C. A. Tessier, *Organometallics* **1995**, *14*, 1802.
- [24] a) Y. L. Baay, A. G. MacDiarmid, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 986.  
b) W. Jetz W. A. G. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 3375.
- [25] N. J. Archer, R. N. Haszeldine, R. V. Parish, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 695.
- [26] R. N. Haszeldine, A. P. Mather, R. V. Parish, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 923.
- [27] J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *17*, 407.
- [28] a) J. F. Harrod, A. J. Chalk, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1776.  
b) A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16.  
c) J. F. Harrod, A. J. Chalk, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1133.  
d) J. F. Harrod, A. J. Chalk, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3491.



- [29] a) K. Yamamoto, T. Hayashi, M. Zembayashi, M. Kumada, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *118*, 161.  
b) B. Bosnich, *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 667.  
c) T. Hayashi, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 354.
- [30] A. Sacco, R. Ugo, *J. Chem. Soc.* **1964**, *3*, 3274.
- [31] a) A. Sacco, M. Rossi, *Inorg. Synth.* **1970**, *12*, 18.  
b) A. Sacco, M. Rossi, *Inorg. Chim. Acta.* **1968**, *2*, 127.  
c) H.-F. Klein, R. Hammer, J. Groß, U. Schubert, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 835; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 809.
- [32] K. Heinze, *Über die elektronische Struktur von zweikernigen Triphos-Cobalt-Komplexen*, Dissertation, Universität Heidelberg **1998**.
- [33] Deutsche Chemische Gesellschaft (Hrsg.), *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Verlag Chemie, **1924**.
- [34] K. Issleib, H. O. Fröhlich, *Z. Naturforsch.* **1959**, *14b*, 349.
- [35] I. Atheaux, B. Donnadieu, V. Rodriguez, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, K. Hussein, J.-C. Barthelat, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5664.
- [36] X. L. Luo, G. J. Kubas, C. J. Burns, J. C. Bryan, C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1159.
- [37] a) L. Hao, A.-M. Lebuis, J. F. Harrod, E. Samuel, *Chem. Commun.* **1997**, 2193.  
b) L. Hao, A.-M. Lebuis, J. F. Harrod, *Chem. Commun.* **1998**, 1089.
- [38] a) A. E. Finholt, A. C. Bond, Jr., K. E. Wilzbach, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1199.  
b) A. E. Finholt, A. C. Bond, Jr., K. E. Wilzbach, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 2692.
- [39] R. Soltek, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg **1994**.
- [40] a) J. P. Collman, R. K. Rothrock, R. A. Stark, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 437.  
b) B. H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1975**, *10*, 363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 322.
- [41] K. Fried, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg **2005**.
- [42] a) S. Aime, R. Gobetto, D. Osella, L. Milone, G. E. Hawkes, E. W. Randall, *J. Magn. Reson.* **1985**, *65*, 308.

- b) T. Beringhelli, G. D. Alfonso, M. Freni, A. P. Minoja, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2393.
- [43] F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380.
- [44] T. J. Greenhough, B. W. S. Kolthammer, P. Legzdins, J. Trotter, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3543.
- [45] N. Albrecht, P. Hübener, U. Behrens, E. Weiss, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 4059.
- [46] L. Y. Goh, C. Wei, E. Sinn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 462.
- [47] C. Mealli, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 632.
- [48] J. Schiemann, P. Hübener, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1983**, *12*, 1021; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 980.
- [49] C. Mealli, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2870.
- [50] N. M. Kostić, R. F. Fenske, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *233*, 337.
- [51] C. M. Friend, J. T. Roberts, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *31*, 1.
- [52] C. Bianchini, A. Meli, V. Patinec, V. Sernau, F. Vizza, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4945.
- [53] C. Bianchini, P. Frediani, V. Sernau, *Organometallics* **1995**, *14*, 5458.
- [54] K. Matsubara, R. Okumara, M. Tanaka, H. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1108.
- [55] L. Sacconi, F. Mani in *Comprehensive Coordination Chemistry*, Pergamon Press **1987**; Eds.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty.
- [56] U. Kölle, B. Fuss, F. Khouzami, J. Gersdorf, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *290*, 77.
- [57] R. Davis, J. E. Fergusson, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 23.
- [58] a) J. Chatt, F. A. Hart, H. R. Watson, *J. Chem. Soc.* **1962**, 2537.  
b) C. Bianchini, D. Masi, A. Meli, M. Sabat, *Organometallics* **1986**, *5*, 1670.  
c) J. Chatt, F. A. Hart, *J. Chem. Soc.* **1965**, 812.  
d) P. K. Maples, M. Green, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 388.
- [59] a) J. Browning, B. P. Penfold, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 198.  
b) P. Dapporto, S. Midollini, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1976**, *15*, 2768.  
c) C. Bianchini, D. Masi, C. Mealli, A. Meli, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2838.

- [60] W. Strohmeier, *Angew. Chem.* **1964**, 76, 873.
- [61] a) S. Berger, S. Braun, H. O. Kalinowski, *NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen Band 3; <sup>31</sup>P-NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart **1993**.  
b) L. D. Quin, J. G. Verkade, *<sup>31</sup>P-NMR-Spectral Properties in Compound Characterisation and Structural Analysis*, VCH Weinheim **1994**.
- [62] N. E. Schlörer, E. J. Cabrita, S. Berger, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 115; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 107.
- [63] F. C. March, R. Mason, D. W. Meek, G. R. Scollary, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, 19, L25.
- [64] a) S. C. Davies, S. E. Duff, D. J. Evans, *Acta Crystallogr.* **2005**, E61, m571.  
b) H. Hartung, U. Baumeister, B. Walther, M. Maschmeier, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 578, 177.
- [65] V. Sernau, *Tripod-Co-Allyl-Komplexe und isoelektronische Verbindungen: Darstellung, Struktur und katalytische Aktivität*, Dissertation, Universität Heidelberg **1994**.
- [66] K. R. Pörschke, R. Mynott, C. Krüger, M. J. Romao, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1984**, 39, 1076.
- [67] D. L. DuBois, A. Miedaner, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 4642.
- [68] E. Niecke, J. F. Nixon, P. Wenderoth, B. F. Trigo Passos, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 846.
- [69] a) C. A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 2956.  
b) C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313.
- [70] B. Bogdanovic, M. Kröner, G. Wilke, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1966**, 1, 699.
- [71] S. D. Ittel, *Inorg. Synth.* **1977**, 17, 117.
- [72] R. D. Johnston, F. Basolo, R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 247.
- [73] K. Nakamoto in *Characterization of organometallic compounds by infrared spectroscopy*, Wiley Interscience N. Y. **1969**.
- [74] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6th. Ed., Wiley Interscience N. Y. **1999**.
- [75] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Auflage, G. Thieme Verlag Stuttgart **1991**.

- [76] a) K. Urtel, A. Frick, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kircher, P. Rutsch, E. Kaifer, A. Jacobi, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, *1*, 33.  
b) A. Bell, D. E. Edwards, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1317.  
c) J. A. Conner, E. M. Jones, E. W. Randall, E. Rosenberg, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2419.
- [77] F. W. Heinemann, H. Pritzkow, M. Zeller, U. Zenneck, *Organometallics* **2001**, *20*, 2905.
- [78] H. Hou, P. K. Gantzel, C. P. Kubiak, *Organometallics* **2003**, *22*, 2817.
- [79] J. H. Nelson, H. B. Jonassen, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *6*, 27.
- [80] M. J. Grogan, K. Nakamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 388.
- [81] K. Jonas, C. Krüger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1980**, *19*, 513.
- [82] M. Griffin, A. Muys, C. Noble, D. Wang, C. Eldershaw, K. E. Gates, K. Burrage, G. R. Hanson, *Mol. Phys. Rep.* **1999**, *26*, 60.
- [83] A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *37*, 195.
- [84] a) C. Bianchini, D. Masi, C. Mealli, A. Meli, *Acta Crystallogr., Cryst. Struct. Commun.* **1982**, *11*, 1475.  
b) C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, G. Scapacci, *Organometallics* **1983**, *2*, 141.
- [85] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [86] A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi, L. Sacconi, *Inorg. Chim. Acta* **1978**, *29*, L243.
- [87] a) C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag München, 12. Auflage, **1999**.  
b) O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Weinheim, **1993**.
- [88] P. Curie, *Ann. Chim. Phys.* **1895**, *5*, 289.
- [89] K. Schwendlick, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, **1990**, 18. Auflage, 638.
- [90] *DENZO-SMN, Data processing software*, Nonius **1998**; <http://www.nonius.com>
- [91] a) G. M. Sheldrick, *SHELXS-97, Program for crystal structure solution*, Universität Göttingen, **1997**; <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/shelx/index.html>

- 
- b) G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for crystal structure refinement*, Universität Göttingen, **1997**; <http://shelx.uni-ac.gwdg.de/shelx/index.html>
- [92] *International Tables for X-ray Crystallography* Vol. 4, Kynoch Press, Birmingham, U. K., **1974**.
- [93] L. Zsolnai, G. Huttner, *XPMA*, <http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/v54/xpm.html>, Universität Heidelberg, **1994**.
- [94] R. Soltek, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg **1994**.
- [95] A. J. P. Domingos, J. A. S. Howell, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Reagents for Transition Metal Complex and Organometallic Synthesis*, R. J. Angelici (Ed.), John Wiley & Sons, Inc., **1990**, *Inorganic Synthesis Volume 28*, 52.

Mein Dank gilt den Mitarbeitern der Arbeitsgruppen *Heinze* und *Himmel*, ohne deren Unterstützung und Zusammenarbeit diese Arbeit nicht in dieser Form entstanden wäre. Die zahlenmäßige Unterlegenheit der Arbeitsgruppe *Huttner* führte zu keiner Zeit dazu, dass ich das Gefühl haben musste, nicht dazu zu gehören. Dabei denke ich besonders an *Katja Heinze*, die mir mit einigen wichtigen Anregungen und Ideen sehr weitergeholfen hat.

*Karin Gissmann* danke ich für ihre Hilfsbereitschaft bei allen organisatorischen Problemen, die sich nicht nur auf Büroangelegenheiten beschränkten.

*Heike Herrmann* hat mich in der Zeit, in der diese Arbeit entstanden ist, wohl am intensivsten erlebt. Für ihre Hilfe und Unterstützung einen ganz herzlichen Dank.

Meiner allerliebsten Schwester *Silke Gutmann* danke ich für all das, was ich vor ihr lernen durfte. Das betrifft vor allem, Wichtiges von Unwichtigem zu unterscheiden, und das zu tun wonach einem der Sinn steht: *Nicht die Tage in Deinem Leben zählen, sondern das Leben in Deinen Tagen.*

Ich danke *Sven Reinhardt*, *Klaus Hempel* und *Andreas Fischer*, die auch nach Feierabend bereits waren, mit mir die eine oder andere fachliche Diskussion zu führen.

*Jan Strittmatter* und *Sven „Salchicha del Rin“ Reinhardt* danke ich für drei fantastische Wochen in Mexiko.

Meinen Forschungspraktikanten *Björn Seibold*, *Mareen Hoerst*, *Roman Janoschka* und *Sebastian „Thong-a-Thon“ Lechner* danke ich ganz besonders für ihren großen Einsatz.

*Thomas Jannack* danke ich für die Aufnahme der Massenspektren.

*Lizzy Kaifer* und *Katja Heinze* danke ich für das prompte und sorgfältige Korrekturlesen.

Ohne die Mitarbeiter der Chemischen Institute, insbesondere die Handwerker der Werkstätten wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen. Hierfür ein ganz besonderer Dank.

Meinen Eltern danke ich für ihre Geduld und die finanzielle und moralische Unterstützung.