

**Komplexverbindungen des Liganden  
Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan,  $P(C_7H_7)_3$ ,  
mit Übergangsmetallen der Gruppe 10 (Ni, Pd, Pt)**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.) an der Fakultät für  
Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth

vorgelegt von

**Thomas Schmalz**

(Diplom-Chemiker)

geboren in Kemnath/Stadt

---

Bayreuth 2002

Vollständiger Abdruck der vom Fachbereich Biologie, Chemie und Geowissenschaften der Universität Bayreuth genehmigten Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften.

Tag der Einreichung der Arbeit: 20. Februar 2002

Tag des wissenschaftlichen Kolloquiums: 15. Mai 2002

Prüfungsausschuß:	Prof. Dr. G. Krausch	Vorsitzender
	Prof. Dr. M. Herberhold	1. Gutachter
	Prof. Dr. B. Wrackmeyer	2. Gutachter
	Prof. Dr. A. Müller	
	Prof. Dr. R. Schobert	

Diese Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 1997 bis März 2001 unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Max Herberhold am Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth angefertigt.

Mein aufrichtiger Dank gilt meinem verehrten akademischen Lehrer

**Herrn Professor Dr. Max Herberhold**

für die Überlassung des interessanten Themas. Seine wohlwollende und freundschaftliche Betreuung hat ebenso wie seine stete Diskussionsbereitschaft sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Besonders bedanken möchte ich mich bei

## **Herrn Professor Dr. Bernd Wrackmeyer**

nicht nur für die Hilfe und wertvollen Ratschläge bei der Aufnahme und Interpretation von NMR-Spektren, sondern auch für seine Tips zu den synthetischen Arbeiten.

Herrn Dr. Wolfgang Milius danke ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen und für seine Hilfsbereitschaft beim Aussuchen geeigneter Kristalle.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Laborkollegen Herrn Dr. Thomas Daniel, Herrn Dr. Oleg Tok, Herrn Dr. Hans-Jörg Schanz, Herrn Dr. Piotr Bernatowicz und Herrn Prof. Dr. Bohumil Stibr für die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre im Laboralltag.

Für die Unterstützung bei der Aufnahme von NMR-Spektren möchte ich mich bei Herrn Dr. Oleg Tok, Herrn Dr. Piotr Bernatowicz und Herrn Prof. Dr. Bernd Wrackmeyer bedanken.

Ferner gilt mein Dank allen Mitarbeitern des Lehrstuhls AC II, insbesondere Frau Marlies Schilling, für ihre Hilfsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit während der Anfertigung dieser Arbeit.

für Petra

für meine Mutter

## Verwendete Abkürzungen:

Abb.	Abbildung
acac	Acetylacetonat, $[\text{CH}_3\text{CO}-\text{CH}-\text{COCH}_3]$
allyl	$\text{C}_3\text{H}_5$
$^n\text{Bu}$	n-Butyl, $-(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
$^n\text{BuLi}$	n-Butyllithium, $\text{Li}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
$^t\text{Bu}$	tert.-Butyl, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
Bz	Benzyl, $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$
$^\circ\text{C}$	Grad Celsius
cod	Cycloocta-1,5-dien, $\text{C}_8\text{H}_{12}$
COSY	<b>C</b> orrelated <b>S</b> pectroscopy
Cp	Cyclopentadienyl, $\eta^1$ - bzw. $\eta^5$ - $\text{C}_5\text{H}_5$
d	Tag
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
DME	1,2-Dimethoxyethan, $\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{OCH}_3$
E	Chalkogen
EI	Elektronenstoß-Ionisation
Et	Ethyl, $-\text{C}_2\text{H}_5$
eV	Elektronenvolt
Fc	Ferrocenyl, $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_4^-)$
FD	Feld-Desorption
h	Stunde
HETCOR	<b>H</b> eteronuclear Shift <b>C</b> orrelation Spectroscopy
HV	Hochvakuum
Hz	Hertz
I	Kernspin
INEPT	<b>I</b> nsensitive <b>N</b> uclei <b>E</b> nhanced by <b>P</b> olarisation <b>T</b> ransfer
IR	Infrarot
J	Kopplungskonstante [Hz]
$J_{\text{mod}}$	J-moduliertes Spektrum
K	Grad Kelvin
L	Ligand
$\text{M}^+$	Molekülion

M	Molekulargewicht [g/mol]
Me	Methyl, -CH <sub>3</sub>
Mes	Mesitylen, 1,3,5-Trimethylbenzol
mg	Milligramm
min	Minute
ml	Milliliter
mmol	Millimol
MS	Massenspektrometrie
v	Frequenz [Hz]
nb	Norbornen, C <sub>7</sub> H <sub>10</sub>
n.b.	nicht bestimmt
NMR	<b>N</b> uclear <b>M</b> agnetic <b>R</b> esonance
o-St	ortho-Styryl, 2-Vinylphenyl-, CH <sub>2</sub> =CH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -
Ph	Phenyl, -C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
pm	Picometer
ppm	parts per million
<sup>n</sup> Pr	n-Propyl, -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
R	Organylrest
RT	Raumtemperatur
Schmp.	Schmelzpunkt
Tab.	Tabelle
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
X	Halogen
Y	Pseudohalogen
Zers.	Zersetzung

**Zur Notation:**

Werden mehrere, isostrukturelle Verbindungen beschrieben, welche sich nur im Zentralmetall unterscheiden, bezeichnet **(a)** den Platin-, **(b)** den Palladium- und **(c)** den Nickel-Komplex.

## Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	1
<b>Literaturübersicht und Aufgabenstellung</b>	3
<b>Allgemeiner Teil</b>	15
<b>Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan</b>	15
1.1. Die Reihe der <i>cis</i> -Di(halogeno)-Komplexe $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{MX}_2$ (mit $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ und $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )	15
1.2. Die Reihe der <i>cis</i> -Di(pseudohalogeno)-Komplexe $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{MY}_2$ (mit $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ und $\text{Y} = \text{OCN}, \text{SCN}, \text{SeCN}, \text{N}_3$ )	25
1.3. Der Komplex <i>trans</i> - $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]_2\text{Pt}(\text{CN})_2$	32
1.4. Die Reihe der Bis(phosphan)-Komplexe des Typs <i>trans</i> - $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]_2\text{MX}_2$ (mit $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ und $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )	36
<b>Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan</b>	41
2.1. Alkyl- und Aryl-Verbindungen, $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{MR}_2$ , von Platin(II) und Palladium(II); ( $\text{R} = \text{Alkyl- oder Arylrest}$ )	41
2.2. Alkinyl-substituierte ( $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)-Komplexe des Typs $(\text{cod})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$	53
2.3. Mono(alkinyl)-Phosphan-Komplexe des Typs $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{CR})$	59

2.4.	Umsetzungen von $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv CR)$ (R = Me, Fc) mit dem Platin(0)-Komplex $(\eta^2-C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$	68
2.5.	Bis(alkinyl)-Phosphan-Komplexe des Typs $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv CR)_2$	75
2.6.	Umsetzungen von $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv CFc)_2$ mit Kupfer(I)-halogeniden	83

### **Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan**

86

3.1.	Komplexe von Platin(II) und Palladium (II) mit „organischen“ Dichalkogenolato-Chelat-Liganden	86
3.2.	Komplexe von Platin(II) und Palladium (II) mit „anorganischen“ Dichalkogenolato-Chelat-Liganden	103

### **Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan**

113

4.1.	Acetylacetonat-Komplexe von Platin(II) und Palladium(II)	113
4.2.	Allyl-Komplexe von Platin(II) und Palladium(II)	119
4.3.	Halbsandwich-Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit $P(C_7H_7)_3$	126
4.4.	Verdrängung der koordinierten Doppelbindung in $\{CpNi[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}BF_4$	138
4.5.	Tetraalkylcyclobutadien-platin(II)-Komplexe mit $P(C_7H_7)_3$	141
4.6.	$P(C_7H_7)_3$ als vierzähliger Tripod-Ligand in kationischen, fünffach-koordinierten Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexen	146

<b>Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)-phosphan</b>	152
5.1. $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$	152
5.2. $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Messungen an Platin-Komplexen mit $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$	157
5.3. NMR-spektroskopische Untersuchung des dynamischen Prozesses in $16e^-$ -Komplexen des Typs $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{M}(\text{L})\text{L}'$ ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ )	161
5.4. Ermittlung der relativen und absoluten Vorzeichen von Kopplungskonstanten in Platin(II)-Verbindungen mit $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$	172
<b>Kapitel 6: Nickel(0)-, Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan</b>	187
6.1. Binäre Metall(0)-Verbindungen von Ni, Pd und Pt mit $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ – Versuche zur Reduktion von Metall(II)-Komplexen	187
6.2. Platin(0)-Verbindungen mit $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ und zusätzlichen Phosphan-Liganden	195
<b>Experimenteller Teil</b>	203
<b>Zusammenfassung</b>	226
<b>Summary</b>	239
<b>Literatur</b>	252

## Einleitung

Komplexverbindungen, die entweder ein koordiniertes Olefin oder einen Phosphan-Liganden  $\text{PR}_3$  (R = org. Rest) enthalten, sind in der Chemie der Übergangsmetalle vielfach untersucht worden. Insbesondere ist auch in der Gruppe 10, der „Nickeltriade“ mit den Elementen Nickel, Palladium und Platin, eine große Anzahl solcher Verbindungen bekannt [1,2]. Dazu gehören sowohl das historisch erste Beispiel für einen Olefin- $\pi$ -Komplex, das bereits 1827 erstmals beschriebene „Zeise’sche Salz“,  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$ , in dem ein Ethylenmolekül direkt an das Platinatom gebunden ist [3], als auch die erste binäre Metall-Olefin-Verbindung, das 1973 von Wilke synthetisierte  $\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)_3$  [4]. Ein anderer Meilenstein in der Koordinationschemie war die Darstellung der ersten Platin(0)-Phosphan-Komplexe,  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_n$  (n = 3, 4), im Jahre 1957 [5].

Aufgrund ihrer speziellen chemischen Eigenschaften werden Vertreter aus beiden Verbindungsklassen in katalytischen Prozessen mit olefinischen Substraten eingesetzt. Beispiele hierfür sind Oxidationen, Isomerisierungen, Oligomerisierungen, Polymerisationen, Hydrierungen oder auch Hydroformylierungen und -silylierungen [6]. Die phosphan- oder olefinhaltigen Substrate treten dabei als Katalysatorvorstufe, als Katalysator selbst oder auch nur als Zwischenstufe während der Reaktion auf. Das oft maßgeschneiderte Anwendungspotential von Ni-, Pd- und Pt-Komplexen läßt sich in der Regel aus den Molekülstrukturen der Verbindungen ableiten. Der leicht zu realisierende Wechsel der Oxidationsstufe (0, +II) und Koordinationszahl (2, 3 und 4) des Zentralmetalls, sowie die genau definierte Natur der im Komplex enthaltenen Liganden (z.B. Variation von R in  $\text{PR}_3$  oder  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHR}$ ), sind von großer Bedeutung. Insgesamt gesehen ermöglicht diese Vielfalt, kombiniert mit der gesamten anwendbaren Palette von metallorganischen Reaktionen, wie z.B. Liganden-Substitutionen, Insertionen sowie oxidativen Additionen und reduktiven Eliminierungen, eine nahezu unüberschaubare Anzahl von unterschiedlichsten Prozessen.

In der Literatur, die sich mit solchen katalytischen Vorgängen beschäftigt, dominieren die Palladiumverbindungen. Offensichtlich ist bei diesem Metall - sowohl was die Phosphan- als auch was die Olefin-Komplexe angeht - die notwendige Balance zwischen Stabilität und Reaktivität, welche für derartige Vorgänge entscheidend ist, am besten verwirklicht [7]. Als Beispiel für Prozesse mit katalytisch wirkenden Phosphan-Komplexen des Palladiums kann die Arylierung bzw. Vinylierung von Olefinen, die sog. HECK-Reaktion, erwähnt werden, die zunehmend auch in der Industrie Anwendung findet. In ihr stellt der „in situ“ gebildete Palladium(0)-Komplex  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$  die aktive Spezies dar [8], welche unter oxidativer

## Einleitung

---

Addition des halogen-substituierten, einfach ungesättigten organischen Substrates weiterreagiert. Das WACKER-Verfahren zur Olefin-Oxidation ist ein Beispiel für das Auftreten eines  $\pi$ -Komplexes als Vor- bzw. Zwischenstufe in einem Katalysezyklus. Es handelt sich hierbei um  $[\text{PdCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ , das Palladium-Analogon des bereits erwähnten Zeise'schen Anions [1]. In dieser aktivierten Form reagiert das Olefin mit ebenfalls vorhandenem Wasser letztendlich zum Acetaldehyd weiter.

Die Forschung an beiden Verbindungsklassen - den Phosphan- und den Olefin- $\pi$ -Komplexen - lieferte aber nicht nur die bisher erwähnten anwendungsbezogenen Ergebnisse in der Katalyse, sondern auch wichtige grundlegende Erkenntnisse auf dem Gebiet der anorganischen Komplex- bzw. Organometall-Chemie. Ausführliche Untersuchungen an phosphan- und olefinhaltigen Verbindungen des Nickels, Palladiums und insbesondere Platins, dienten zur Aufklärung von wichtigen Sachverhalten, wie z.B. der Bedeutung des *trans*-Effekts bzw. des *trans*-Einflusses in quadratisch-planaren Komplexen, welcher als das wichtigste „Gesetz“ für Substitutionsreaktionen in der Koordinationschemie bezeichnet wird [9]. Dies gelang in erster Linie den russischen Arbeitsgruppen um Tschernjajew und Kurnakov [10]. Im gleichen Zusammenhang sind Venanzi, Chatt, Dewar und Duncanson zu nennen, die durch die Einführung von Bindungsmodellen zu  $\sigma$ -Donor- bzw.  $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften von Liganden einen neuen Anstoß in diesem Gebiet brachten [11]. Dies lieferte die theoretischen Grundlagen zur Erklärung von  $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Olefin und Metallatom in entsprechenden Modellverbindungen [12].

Auffällig beim Studium der einschlägigen Literatur ist, daß sich im Vergleich nur wenige Publikationen mit Komplexen von Ni, Pd und Pt beschäftigen, welche sowohl einen Phosphan- als auch einen olefinischen Liganden am Zentralmetall tragen [13,14]. Grund für diese Tatsache könnte sein, daß eben solche null- oder zweiwertigen Verbindungen oft die instabilen Übergangs- oder Zwischenstufen in den beschriebenen Katalysenzyklen darstellen, also für Modelluntersuchungen zu reaktiv sind. Da auch die Möglichkeiten zur analytischen und spektroskopischen Charakterisierung solcher Intermediate eingeschränkt sind, ist das Wissen über Komplexe, die gleichzeitig Phosphan-Liganden und koordinierte Doppelbindungen enthalten, beschränkt.

## Literaturübersicht und Aufgabenstellung

### Komplexverbindungen von Platin, Palladium und Nickel mit olefinischen Phosphan-Liganden

Neben den erwähnten Komplexen, die gleichzeitig ein koordiniertes Olefin und ein Phosphan tragen, findet sich in der Literatur noch eine weitere Verbindungsklasse, die beide Arten von Liganden miteinander verbindet. Dabei handelt es sich um solche, bei denen mindestens ein organischer Rest im  $PR_3$  eine Doppelbindung enthält. Die ersten Synthesen und Untersuchungen der Koordinationschemie dieser „olefinischen“ Phosphane in den 60'er und 70'er Jahren gehen vor allem auf die Arbeitsgruppen von R.S. Nyholm, M.A. Bennett und G.E. Hartwell zurück. Eine umfangreiche Zusammenfassung der vielfältigen Strukturen und Reaktionen solcher Systeme bietet der Übersichtsartikel von D.I. Hall, J.H. Ling und R.S. Nyholm aus dem Jahre 1973 [15]. Als wichtigste Vertreter, auch im Hinblick auf die Koordination an Metalle der Gruppe 10, sind Liganden mit folgender allgemeiner Zusammensetzung anzusehen:

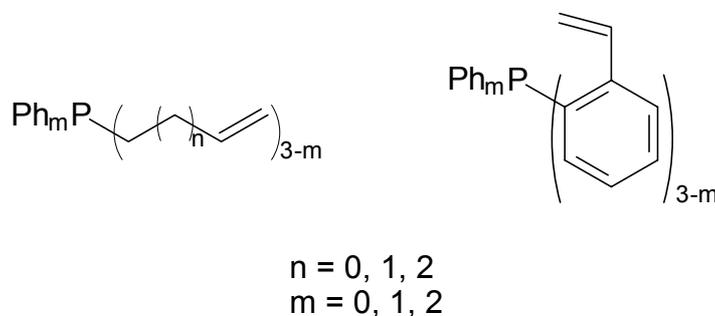


Abb. 1: Strukturen „olefinischer“ Phosphane

Es handelt sich dabei um Tri(alkenyl)- und Tri(ortho-styryl)phosphane bzw. jeweils ein- oder zweifach alkenyl- und ortho-styryl-substituierte Phenylphosphane, welche im allgemeinen aus den olefinischen Grignard-Verbindungen und Phosphortrichlorid bzw. Chlorphenylphosphanen hergestellt werden [16,17]. Neben der Länge der Alkenylketten (z.B. Vinyl-, Allyl-Reste) kann auch die Position des Vinyl-Substituenten am Benzolring variieren (para- und meta-Substitution). Entsprechende ortho-ständige Allylphenyl- bzw. (2-Methylallyl)-phenyl- und (Prop-1-enyl-phenyl)-diphenylphosphane sind ebenfalls bekannt [15,18], was zu

## Literaturübersicht und Aufgabenstellung

einer Vielzahl von ähnlich strukturierten Liganden führt, wobei allerdings die But-3-enyl-, Pent-4-enyl- und o-Styryl-phosphane die meiste Beachtung gefunden haben.

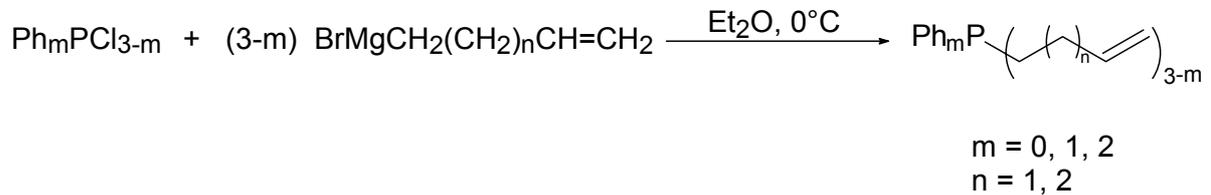


Abb.2: Darstellung von But-3-enyl- und Pent-4-enylphosphanen [16,17]

Die Zähigkeit dieser potentiellen Chelat-Liganden, welche dem Zentralmetall neben dem freien Elektronenpaar des Phosphoratoms zusätzlich auch Elektronendichte aus den Doppelbindungen zur Verfügung stellen können, reicht von eins bis maximal vier. Daraus ergibt sich eine vielseitige Koordinationschemie mit Übergangsmetallen, was zahlreiche Beispiele verdeutlichen [15,17,19]. Im Bereich von Ni, Pd und Pt waren es zunächst die Platin-Komplexe, welche erfolgreich untersucht wurden. Bei der Umsetzung von wasserfreiem Platin(II)-dichlorid mit (Pent-4-enyl)-diphenylphosphan im Verhältnis 1:1 konnte erstmals ein quadratisch-planarer Komplex erhalten werden, in dem das Phosphan als zweizähniger Chelat-Ligand fungiert [20]:

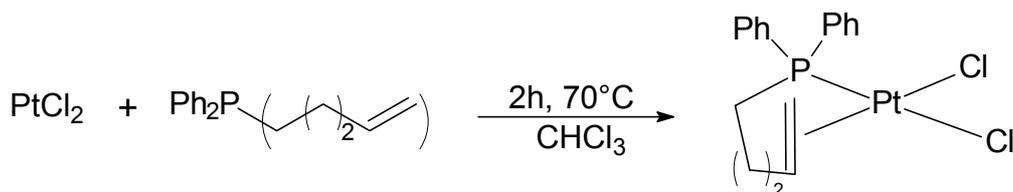


Abb. 3: Darstellung des ersten Platin(II)-Komplexes mit dem olefinischen (Pent-4-enyl)-diphenylphosphan

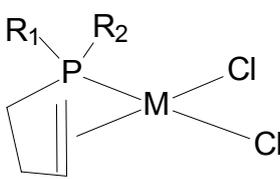
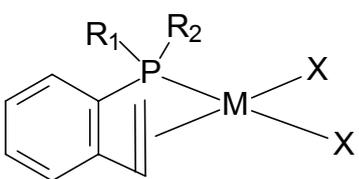
Die analoge Umsetzung mit  $\text{PdCl}_2$  lieferte dagegen eine chlorüberbrückte, dimere Verbindung, in der das Phosphan nur über den Phosphor gebunden ist. Verwendet man in beiden Fällen dagegen den Liganden im Überschuß, entsteht der - ebenfalls keinen Chelatring aufweisende - *cis*- oder *trans*-Bis(phosphan)-Komplex  $[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2]_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ) [20].

Im Anschluß an diese erste Publikation [20] gelang die Synthese zahlreicher, ähnlicher Chelat-Komplexe mit den oben erwähnten Phosphan-Liganden [21]. Es fällt bei der Durchsicht der Literatur auf, daß die Anzahl der Metall(II)-Verbindungen innerhalb der Gruppe 10

## Literaturübersicht und Aufgabenstellung

vom Pt zum Ni hin deutlich abnimmt. Nickel-Komplexe sind in der rückkoordinierten Chelat-Form nicht bekannt. Beim Versuch diese darzustellen, wurden immer nur Bis(phosphan)-Komplexe erhalten, in denen der Ligand ausschließlich über das Phosphoratom an das Metall gebunden ist [17]. Entsprechende chelatisierte Palladium(II)-Verbindungen sind zwar beschrieben worden, aber es tritt bei ihnen, im Vergleich zum Platin des öfteren Dimerisierung anstelle einer Rückkoordination auf. Bei den leichteren Homologen der Nickeltriade scheint die Chelatbindung, sowohl aufgrund der räumlichen Gegebenheiten für den rückkoordinierten Ring, als auch der Bindungsstärke zwischen Metallatom und C=C-Einheit, deutlich schlechter als beim Platin zu sein. Eine (allerdings nicht vollständige) Übersicht der halogen-substituierten Komplexe von Platin(II) und Palladium(II) mit olefinischen Phosphanen gibt Tab. 1:

**Tab. 1: Einige Chelat-Komplexe von Platin(II) und Palladium(II) mit But-3-enyl- und o-Styrylphosphanen [15,17,18,20-23]**

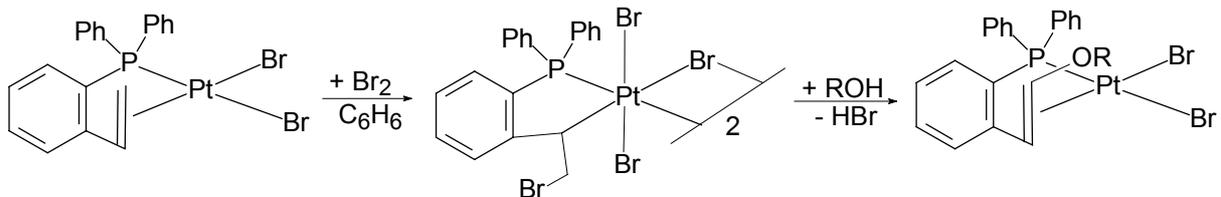
M =		
Pd	X = Cl, Br R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> = Ph, Et, C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> , (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> R <sub>1</sub> = Ph, R <sub>2</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	X = Cl R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> = Ph, o-St R <sub>1</sub> = Ph, R <sub>2</sub> = o-St
Pt	X = Cl, Br, I R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> = Ph, Et, C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> , (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub> R <sub>1</sub> = Ph, R <sub>2</sub> = (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH=CH <sub>2</sub>	X = Cl, Br, I R <sub>1</sub> , R <sub>2</sub> = Ph, o-St R <sub>1</sub> = Ph, R <sub>2</sub> = o-St

Neben der Darstellung neuer Verbindungen war vor allem die Untersuchung der Reaktivität der koordinierten Doppelbindung von Interesse. Die neuen Produkte wurden denen gegenübergestellt, in welchen ein freies Olefin an das Metall gebunden ist, um so den möglichen Einfluß des Chelatringes zu ermitteln. So läßt sich bei der Zugabe von Brom zu den Chelat-Komplexen einerseits eine Oxidation des Zentralmetalls, andererseits eine elektrophile Addition am  $\pi$ -Liganden beobachten, welche schließlich zu dimeren Pt(IV)-Verbindungen mit

## Literaturübersicht und Aufgabenstellung

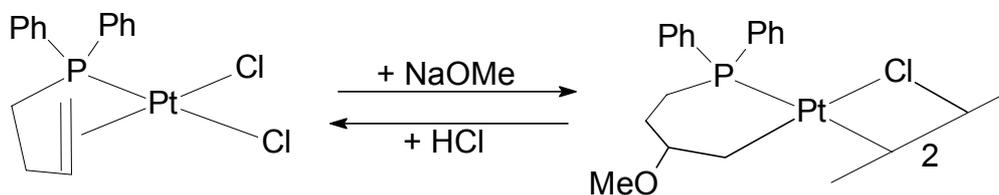
---

Pt-C- $\sigma$ -Bindungen führt. Aus einigen von ihnen können durch Erhitzen in Alkoholen wiederum zweiwertige, rückkoordinierte Komplexe dargestellt werden, die Alkoxyderivate der oben beschriebenen Ausgangssubstanzen sind. Diese Umsetzungen, bei denen es sich um Wagner-Meerwein-Umlagerungen handelt, wurden intensiv erforscht, so daß letztendlich sogar ein möglicher Mechanismus der Reaktion vorgestellt werden konnte [18,22].



**Abb.4: Darstellung von Alkoxyderivaten der Platin(II)-Chelat-Komplexe (R = Me, Et)**

Es wird in der Literatur allerdings auch über nukleophile Additionen an die - durch die Koordination an das Metallatom - aktivierten Doppelbindungen berichtet. So lassen sich bei der Reaktion der Chelat-Komplexe mit Acetat oder Methanolat ebenfalls wieder dimere Verbindungen isolieren, in denen eine Pt-C- $\sigma$ -Bindung vorhanden ist; allerdings bleibt das Zentralmetall erwartungsgemäß in der Oxidationsstufe +II. Im gebildeten Produkt läßt sich durch Zugabe von HCl, also durch den elektrophilen Angriff eines Protons an der Methoxy-Gruppe, die Pt-C- $\sigma$ -Bindung wieder spalten und somit die Reaktion umkehren. Bei diesen Untersuchungen zeigt sich, daß der Ort der Addition von der Art des olefinischen Systems (z.B. Alkenyl- oder o-Styrylphosphan) und von der Größe des Chelatringes (z.B. But-3-enyl- oder Pent-4-enylphosphan) abhängt [23]. Eine Erklärung dafür wird allerdings nicht gegeben.



**Abb. 5: Nukleophile Addition an die koordinierte Doppelbindung [23]**

Die Molekülstrukturen der bisher vorgestellten Komplexe wurden anfänglich vor allen Dingen durch IR-, später zunehmend auch durch  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und gegebenenfalls  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie sowie durch röntgenographische Untersuchungen aufgeklärt.

## Literaturübersicht und Aufgabenstellung

---

Bei den Infrarotmessungen wird die - als Ergebnis der  $\pi$ -Komplexbildung zu erwartende - Erniedrigung der C=C-Schwingungsfrequenzen zur Interpretation herangezogen. Die notwendigerweise vorliegende *cis*-Konfiguration kann anhand der Anzahl der Metall-Halogenid-Valenzabsorptionen abgeleitet werden [17,20]. Multikern-NMR-spektroskopische Untersuchungen bestätigen die bereits früher vorgeschlagenen Strukturen. So zeigen sich im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum jeweils im olefinischen Bereich Signale, die für das erwartete ABC-System einer Vinylgruppe typisch sind. Charakteristisch ist zudem das Auftreten von Platinsatelliten [18,22-24]. Später wurden Aussagen über die Art der Anbindung von Phosphanen an das Zentralmetall auch anhand der  $\delta^{31}\text{P}$ -Verschiebungen und der Größe der  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten getroffen [24].

Bemerkenswert ist, daß im Falle von Liganden, die neben dem Phosphoratom noch zwei oder drei olefinische Gruppen zur Anbindung an das Zentralmetall besitzen und somit drei- oder sogar vierzählig sein könnten, unter keinen Bedingungen mehr als ein ungesättigter Organylrest chelatartig koordiniert ist. Das ergibt sich zunächst wieder aus IR-spektroskopischen Untersuchungen, bei denen neben den  $\eta^2$ -gebundenen C=C-Einheiten auch solche beobachtet werden, die im Vergleich mit dem freien Liganden unveränderte Schwingungsfrequenzen zeigen [20,22,24]. Nach und nach erkannte man durch  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen, daß der Komplex in Lösung anscheinend nicht „starr“ ist und die Koordination eines ungesättigten Restes an das Zentralmetall nur im zeitlichen Mittel erfolgt. Es besteht also ein Gleichgewicht zwischen der gebundenen und den beiden ungebundenen Doppelbindungen des olefinischen Phosphans. Im Gegensatz zur raschen Aufnahme der IR-Spektroskopie ist die NMR-Zeitskala nicht dafür geeignet, die beiden Situationen getrennt voneinander zu registrieren. Daher liefern die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren nur gemittelte Werte für die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten, welche letztlich zwischen denen des koordinierten und denen der freien Reste liegen. Versuche, die Dynamik durch Temperaturniedrigung einzufrieren, waren nicht erfolgreich [22,24].

## Synthese und bisherige Untersuchungen zur Koordinationschemie von Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan, $P(C_7H_7)_3$

Die bekannte Reihe olefinischer Phosphane konnte 1995 in unserer Arbeitsgruppe von K. Bauer durch ein interessantes neues Mitglied erweitert werden. Ihm gelang die Darstellung des bis dahin unbekanntes Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans,  $P(C_7H_7)_3$  [25]. Dieses stellte ein noch fehlendes Glied in der Reihe der binären Cycloheptatrienyl-Verbindungen der Elemente aus den Gruppen 15 und 16 des Periodensystems dar, wie sie in Tab. 2 zusammengefaßt sind. (Das auch erwähnte Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)arsan,  $As(C_7H_7)_3$  wurde bis jetzt nur in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen, ebenfalls von K. Bauer, dargestellt [26]):

Tab. 2: Binäre Cycloheptatrienyl-Verbindungen der Gruppen 15 und 16

Gruppe 15	Gruppe 16
$N(C_7H_7)_3$	$O(C_7H_7)_2$
$P(C_7H_7)_3$	$S(C_7H_7)_2$
$As(C_7H_7)_3$ a)	$Se(C_7H_7)_2$

a) nicht frei, nur in Komplexen bekannt

Das tertiäre Phosphan  $P(C_7H_7)_3$  stellt mit seinen jeweils drei, in den Siebenringen vorliegenden C=C-Einheiten einen besonderen olefinischen  $PR_3$ -Liganden dar, da es neben der einfachen Koordination von Doppelbindungen an das Zentralmetall auch eine Isomerisierung im Cycloheptatrienyl-Ring selbst ermöglicht, was die koordinationschemische Palette zusätzlich erweitert.

Die beste Synthese des neuen Liganden, Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan, ist die Reaktion von Tris(trimethylsilyl)phosphan,  $P(SiMe_3)_3$ , mit Tropyliumbromid in  $CH_2Cl_2$  im Verhältnis 1:3. Bei dieser Umsetzung wird auch das entsprechende Phosphoniumsalz,  $[P(C_7H_7)_4]^+ Br^-$ , in unterschiedlichen Mengen mitgebildet, welches sich jedoch durch die reduktive Abspaltung eines Cycloheptatrienyl-Substituenten mit  $LiAlH_4$  nahezu vollständig in das Phosphan zurückverwandeln läßt.

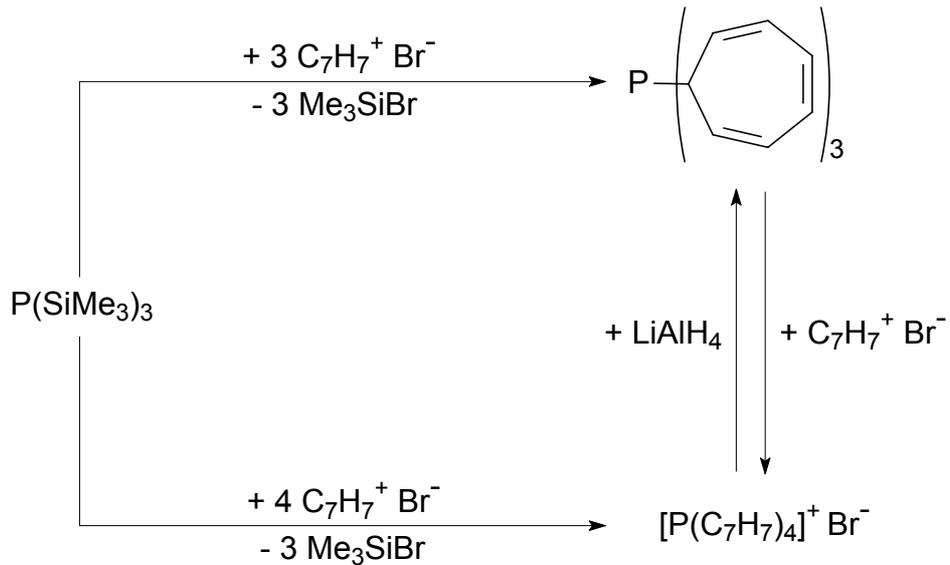


Abb. 6: Darstellung von Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung) [25]

Neben der spektroskopischen Charakterisierung war es auch möglich, eine Röntgenstrukturanalyse von Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan durchzuführen. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen ergaben, daß sich bei Raumtemperatur in Lösung nur eine Sorte von Cyclohepta-trienyl-Ringen erkennen läßt, während im Festkörper zwischen zwei Arten unterschieden werden kann. Die jeweils in der Wannenkongformation vorliegenden  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Substituenten tragen das Phosphoratom hierbei einmal in der axialen und zweimal in der äquatorialen Position.

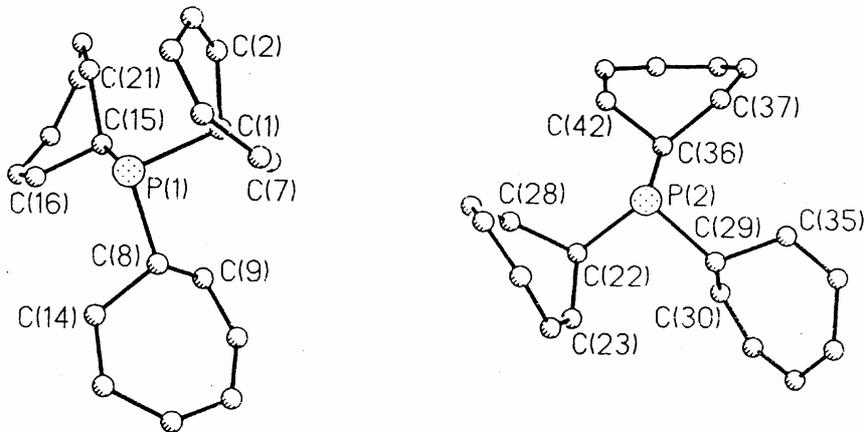


Abb.7: Molekülstruktur von  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  (Molekül A und B) im Festkörper [25]

## Literaturübersicht und Aufgabenstellung

Die Flexibilität der Siebenringe in Lösung wird aus den bei tiefen Temperaturen ( $-90^{\circ}\text{C}$ ) aufgenommenen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren deutlich, in denen es noch immer nicht möglich ist zwischen den verschiedenen Anbindungsformen (äquatorial/axial) und Konformationen (Wanne/Sessel) zu unterscheiden, d. h. den dynamischen Umlagerungsprozeß einzufrieren. Es zeigt sich lediglich eine Verbreiterung, keine Aufspaltung in mehrere Signale [25].

Die Untersuchungen zur Koordinationschemie des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans beschränkten sich zunächst auf die Umsetzungen mit Carbonylmetall-Komplexen. So wurde in THF-Lösung aus den Hexacarbonylen  $\text{M}(\text{CO})_6$  von Cr, Mo, und W photochemisch eine Carbonylgruppe abgespalten, und die entstandenen Addukte anschließend mit dem Liganden  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  umgesetzt. Dabei bilden sich Verbindungen, in denen das Phosphan nur über das Phosphoratom gebunden ist. Durch erneute UV-Bestrahlung erfolgte die Abspaltung eines weiteren Carbonyl-Liganden; die entstandene freie Koordinationsstelle wird durch einen Cycloheptatrienyl-Substituenten abgesättigt, wobei dieser über die mittlere Doppelbindung symmetrisch an das Metall gebunden wird. Es entsteht somit ein Chelat-Komplex, dessen sechsgliedrige Brücke von dem in der Wannenkongformation vorliegenden Siebenring, dem Phosphoratom und dem jeweiligen Zentralmetall gebildet wird [27].

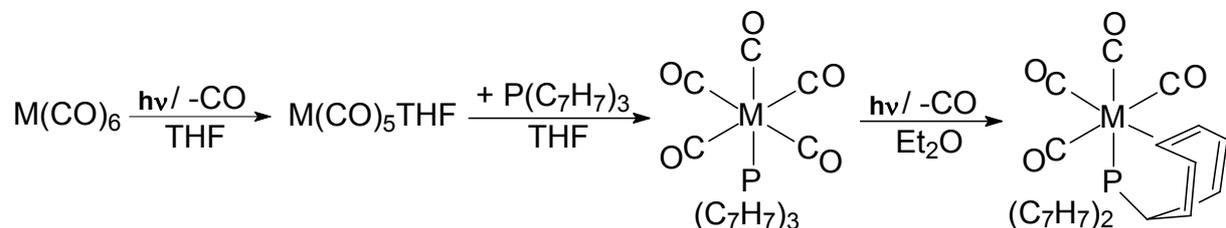
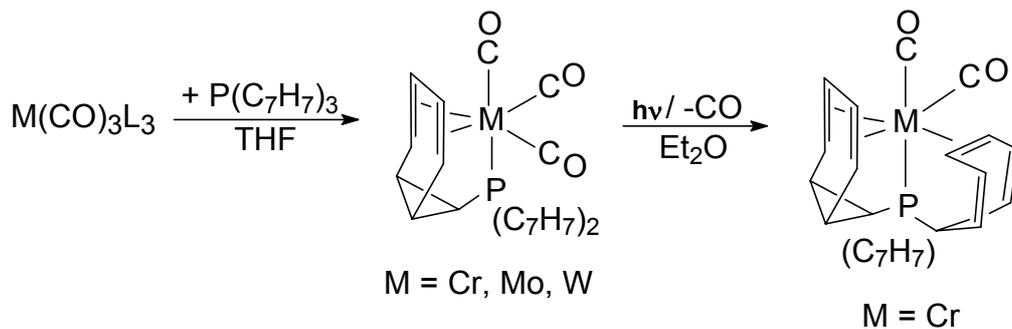


Abb.8: Darstellung von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{M}(\text{CO})_4$  ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ) [27]

Der Versuch, durch längere Bestrahlungszeiten einen weiteren Carbonyl-Liganden photochemisch abzuspalten und somit die Anbindung eines zweiten Cycloheptatrienyl-Substituenten zu erreichen, blieb erfolglos. Ein möglicher Weg zu solchen Verbindungen war jedoch die Reaktion des Phosphans mit Edukten, in denen drei faciale Koordinationsstellen mit leicht zu verdrängenden Liganden (z.B. MeCN, EtCN, diglyme) besetzt sind. Diese Umsetzungen lieferten aber nicht die gewünschten Produkte, vielmehr bindet neben dem Phosphoratom nur ein  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Ring als  $\eta^4$ -System an das Metall. Der Ring entsteht durch Valenzisomerisierung des Cycloheptatrien- zum Bicyclo[4.1.0]hepta-2,4-diengerüst (Norcaradien). Diese Art der Koordination scheint bei Komplexen der Gruppe 6 ( $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ), vor der gleichzeitigen Anbindung zweier Ringe bevorzugt zu sein. Interessant an der Chrom-

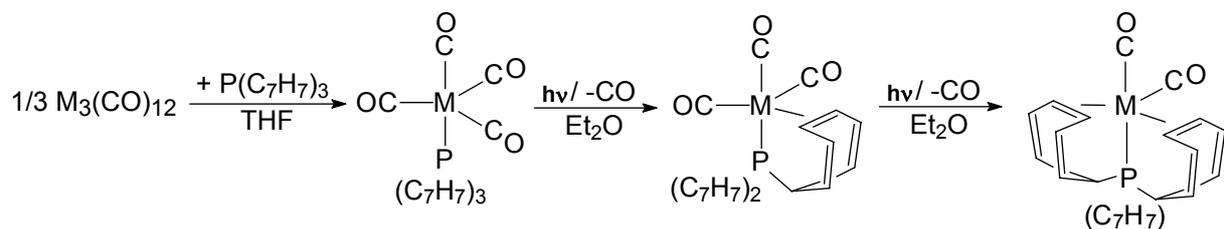
## Literaturübersicht und Aufgabenstellung

Verbindung ist die Möglichkeit, durch photolytische Eliminierung einer der verbleibenden Carbonylgruppen einen zweiten Siebenring  $\eta^2$ -artig an das Zentralmetall zu binden. Der gebildete Komplex enthält alle drei Cycloheptatrienyl-Substituenten in unterschiedlichen Bindungsarten, und weist damit am Chrom und am Phosphor jeweils ein Chiralitätszentren auf [27].



**Abb.9:** Darstellung von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^4-C_7H_7)]M(CO)_3$  bzw.  $[P(C_7H_7)(\eta^2-C_7H_7)(\eta^4-C_7H_7)]Cr(CO)_2$   
(L = MeCN, EtCN, diglyme) [27]

Weitere Umsetzungen beschäftigten sich mit Metallen der Gruppe 8 (M = Fe, Ru, Os). Ausgehend vom Dodecacarbonyl des Eisens oder Rutheniums ist es durch die thermisch induzierte Umsetzung mit dem Phosphan möglich, die entsprechenden Tetracarbonylmetall-Komplexe darzustellen, aus denen anschließend wiederum photochemisch und schrittweise zwei Carbonyl-Liganden abgespalten und stattdessen zwei Siebenringe an das Zentralmetall koordiniert werden können [28].



**Abb. 10:** Darstellung von  $[P(C_7H_7)(\eta^2-C_7H_7)_2]M(CO)_2$  (M = Fe, Ru) [28]

Diese Verbindungen sind allerdings thermodynamisch nicht stabil, sie isomerisieren beim Erhitzen zu Komplexen, in denen wiederum ein in der Norcaradien-Struktur vorliegender Siebenring an das Metall gebunden ist [28].

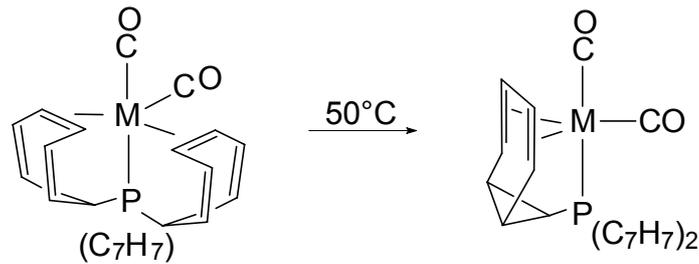


Abb. 11: Valenzisomerisierung am Zentralmetall (M = Fe, Ru) [28]

Die Reaktionen von Bis[(cycloocta-1,5-dien)( $\mu$ -chloro)-rhodium(I)] und -iridium(I) mit  $P(C_7H_7)_3$  standen am Beginn der Untersuchungen mit Metallen aus der Gruppe 9. Hierbei bilden sich hochsymmetrische Verbindungen ( $C_{3v}$ ), in denen das Phosphan als vierzähliger Dreifuß-Ligand fungiert [29]. Es handelt sich um trigonal-bipyramidale  $18e^-$ -Komplexe.

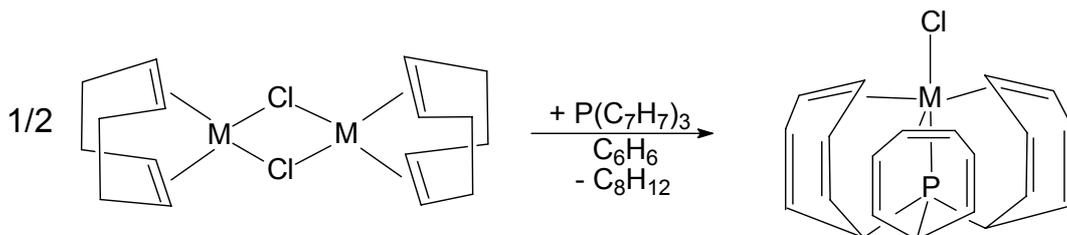


Abb. 12: Synthese von  $[P(\eta^2-C_7H_7)_3]MCl$  (M = Rh, Ir) [29]

Ausgehend von  $[P(\eta^2-C_7H_7)_3]RhCl$  konnte S. Eibl zahlreiche weitere Rhodium(I)-Komplexe des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans darstellen [30].

Die Zähnnigkeit des  $P(C_7H_7)_3$  variiert hierbei von eins bis vier. Es sind z.B. Substitutionen des Chloro-Liganden durch andere Halogene oder Pseudohalogene möglich. Die Synthese von Komplexen, in denen ein oder zwei Cycloheptatrienyl-Substituenten rückkoordiniert vorliegen, wird hier nicht wie bei den Metallen der Gruppen 6 und 8 über die Schaffung freier Koordinationsstellen am Metall und das anschließende Einführen des Phosphans gesteuert, sondern über die schrittweise Dekoordination von einzelnen Siebenringen aus  $[P(\eta^2-C_7H_7)_3]RhCl$  mit geeigneten  $3e^-$  (z.B. acac,  $\beta$ -ketoester, allyl) oder  $5e^-$ -Liganden (z.B. Cp, Cp', Indenyl). Bei der konsequenten Umsetzung dieser Synthesestrategie ergeben sich am Ende, durch die Verdrängung der letzten verbleibenden koordinierten Doppelbindung in  $Cp'Rh[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]$  durch Kohlenmonoxid wiederum Komplexe, in denen das Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan nur noch über den Phosphor gebunden ist.

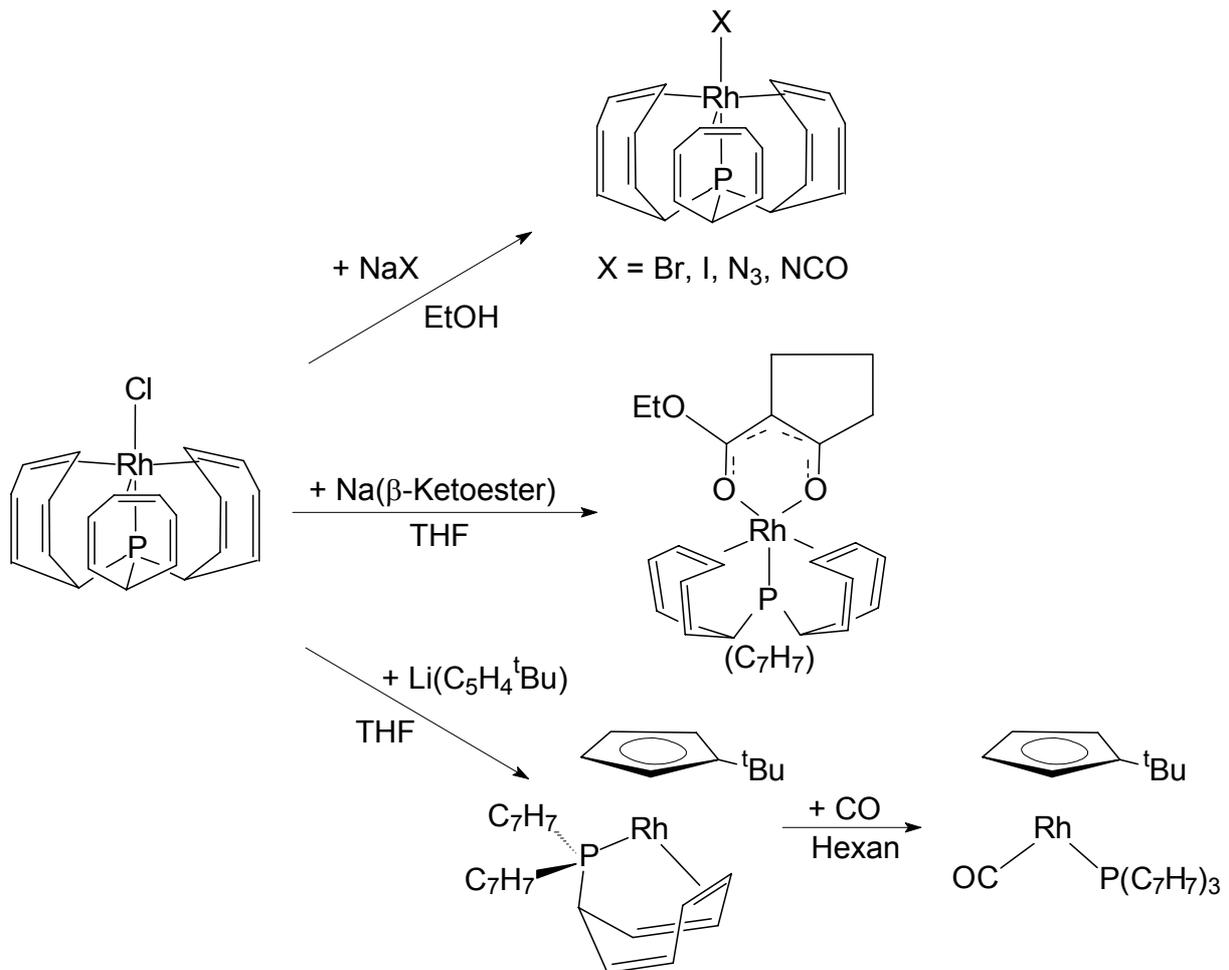


Abb. 13: Rhodium(I)-Komplexe von  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  [30]

Alle erwähnten Verbindungen des neuen Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan wurden vollständig durch NMR-Spektroskopie charakterisiert, wobei neben den routinemäßig aufgenommenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, insbesondere die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen hohen diagnostischen Wert besitzen [31]. Bei den Rhodium-Komplexen können zur endgültigen Strukturabsicherung in Lösung auch zweidimensionale kernmagnetische Meßverfahren ( $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY und  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR) sowie die  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Spektroskopie zum Einsatz kommen [30,31]. IR-Untersuchungen liefern vor allem bei den Carbonylmetall-Verbindungen wertvolle Hinweise. Zusätzlich sind von einigen Komplexen Röntgenstrukturanalysen durchgeführt worden [26-31].

### Aufgabenstellung

Nachdem sich die Untersuchungen zunächst im wesentlichen auf die „mittleren“ Übergangsmetalle konzentriert hatten (Gruppe 6: Cr, Mo, W; Gruppe 8: Fe, Ru, Os; Gruppe 9: Rh, Ir), war es Ziel der vorliegenden Doktorarbeit, das Koordinationsverhalten des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans an den späten d-Elementen Nickel, Palladium und Platin zu erkunden. Dabei sollten mehrere Gesichtspunkte berücksichtigt werden:

Es müßte im Falle zweiwertiger Komplexe in Analogie zu anderen olefinischen Phosphanen möglich sein, neben der „normalen“, nur über das Phosphoratom gebundenen, auch die rückkoordinierte Form von  $P(C_7H_7)_3$  innerhalb der erwarteten quadratisch-planaren  $16e^-$ -Systeme synthetisch realisieren zu können. Hierbei war zunächst die Auswahl geeigneter Ausgangsverbindungen von Bedeutung, um im Fortgang der Untersuchungen ein leicht zugängliches Edukt für spätere Folgereaktionen verfügbar zu haben. Eine Reihe weiterer Liganden mit verschiedenen  $\sigma$ -Donor-/ $\pi$ -Akzeptor-Eigenschaften sollte in die Chelat-Komplexe eingeführt werden. Der unterschiedliche *trans*-Einfluß von Phosphoratom und Doppelbindung bei gleichzeitiger Koordination sollte sich anhand der strukturellen Daten nachweisen lassen.

In Lösung auftretende dynamische Prozesse im Zusammenhang mit der Anbindung des Phosphan-Liganden am Zentralmetall sollten gegebenenfalls durch temperaturabhängige NMR-Messungen näher ergründet werden, um Erkenntnisse über Mechanismus und Aktivierungsenergie des Vorgangs zu erhalten.

Der Vergleich mit bereits bekannten Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan-Komplexen (vor allem des Rhodiums(I)) sollte anhand von zu synthetisierenden isoelektronischen bzw. isostrukturellen  $18e^-$ -Halbsandwich-Verbindungen gelingen, für die in Lösung ein „starres“ Verhalten erwartet wird.

Die Untersuchungen könnten zudem auch auf Metal(0)-Komplexe ausgedehnt werden.

Bei den Synthesen sollte auf die Verbindungen des Platins besonderes Augenmerk gerichtet werden, da bei ihnen mit dem NMR-aktiven Isotop  $^{195}\text{Pt}$  (nat. Häufigkeit 33.4%,  $I = 1/2$ ) eine zusätzliche spektroskopische Sonde zu Verfügung steht. Dies eröffnet z.B. die Möglichkeit, durch die Anwendung spezieller NMR-Techniken, die absoluten Vorzeichen von Kopplungskonstanten in Platin-Komplexen zu ermitteln. Somit stellt nicht nur die Synthese neuer Verbindungen mit  $P(C_7H_7)_3$ , sondern auch ihre umfangreiche NMR-spektroskopische Charakterisierung eine besondere Herausforderung dar.

## **Allgemeiner Teil**

### **Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan**

#### **1.1. Die Reihe der *cis*-Di(halogeno)-Komplexe $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MX_2$ (mit $M = Pt, Pd$ und $X = Cl, Br, I$ )**

Wie erwähnt, waren es insbesondere australische Forschergruppen, welche die Pionierarbeit auf dem Gebiet der Synthese von Komplexen mit Metallen der Gruppe 10 und olefinischen Phosphanen als Chelat-Liganden geleistet hatten. Zunächst erhielten sie die gewünschten Verbindungen aus der Umsetzung von wasserfreien Metallsalzen ( $MX_2$ :  $M = Pt, Pd$  und  $X = Cl, Br, I$ ), mit den Phosphan-Liganden bei erhöhten Temperaturen [17,20]. Als schonenderer Weg, erwies sich die Reaktion mit den entsprechenden, halogen-substituierten (Norborna-2,5-dien)- bzw. (Cycloocta-1,5-dien)-Komplexen, welche bereits bei Raumtemperatur zu den gewünschten Produkten führt. Diese Verbindungen enthalten die, zur beabsichtigten Rückkoordination eines olefinischen Restes vorteilhafte *cis*-Konfiguration bereits im Edukt, was die Umsetzung erleichtert. Durch einfache Halogenaustauschreaktionen gelingt es dann, neben dem chlor- auch den brom- bzw. iod-substituierten Komplex zu erhalten [24].

Synthese:

Die im vorliegenden Abschnitt zu beschreibenden Verbindungen, welche das Zentralmetall in der Oxidationsstufe +II enthalten, lassen sich in Anlehnung an diese Arbeiten darstellen. Sie sind nicht nur die ersten Komplexe des potentiellen Chelat-Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan,  $P(C_7H_7)_3$ , mit Metallen der Gruppe 10, sondern auch die Edukte für die in den anschließenden Kapiteln diskutierten Folgereaktionen, weshalb ihrer Synthese eine besondere Bedeutung zukam.

Als Ausgangsmaterialien lassen sich auch im Falle des Liganden  $P(C_7H_7)_3$ , die schon erwähnten Komplexe  $(\eta^4-cod)MCl_2$  (a),  $(\eta^4-nbd)MCl_2$  (b), oder auch *cis*- $(RCN)_2MCl_2$  (c) einsetzen ( $M = Pt, Pd$ ;  $\eta^4-cod = \eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien,  $\eta^4-nbd = \eta^4$ -Norborna-2,5-dien,  $R =$

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Alkyl- oder Arylrest). Es ist leicht möglich, die reinen  $\pi$ -Liganden durch das Phosphan zu verdrängen und dabei auch die Koordination eines der drei Siebenringe zu erreichen. Das Zeise'sche Salz  $K[PtCl_3(\eta^2-C_2H_4)]$  (d) kommt als Ausgangsverbindung für den entsprechenden Platin-Komplex ebenfalls in Frage.

Alle erwähnten Umsetzungen liefern die gewünschten Produkte, wobei sich im Falle beider Metalle die jeweilige ( $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)-Verbindung (a) als bestes Edukt erweist. Wird ( $\eta^4$ -cod)MCl<sub>2</sub> (M = Pt, Pd) in Methylenchlorid durch langsames Zutropfen einer entsprechenden Lösung, mit einer äquimolaren Menge P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> umgesetzt, entstehen nach einer Stunde Reaktionszeit die gewünschten Produkte in reiner Form und Ausbeuten von über 90%.

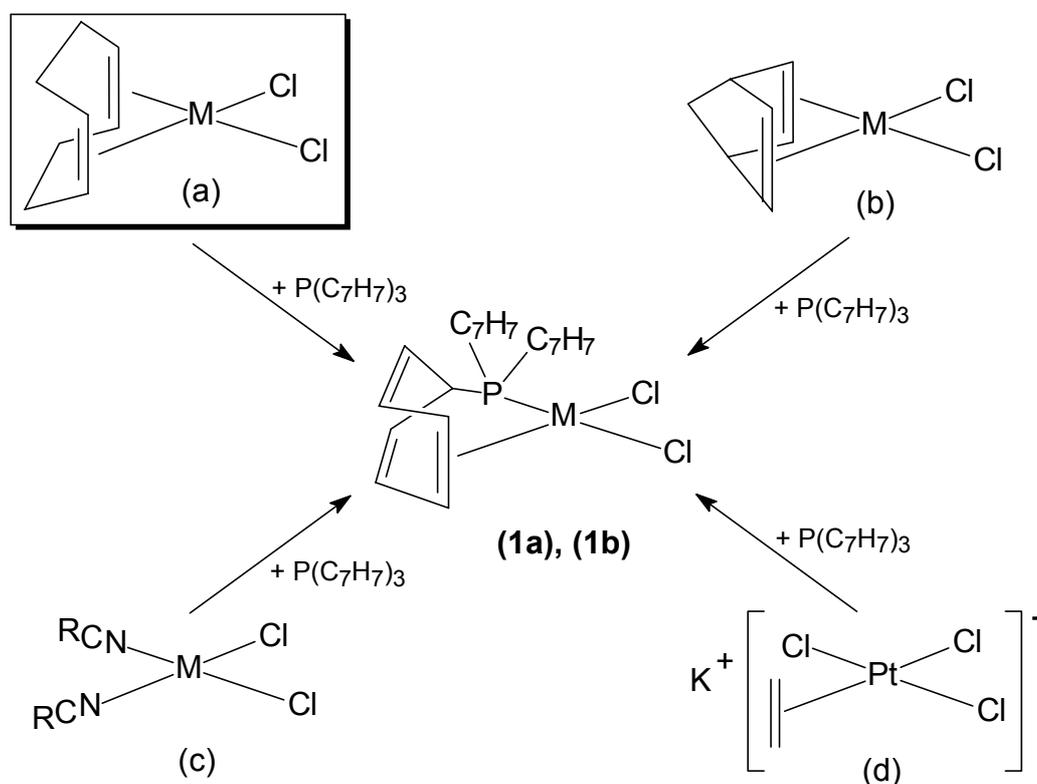


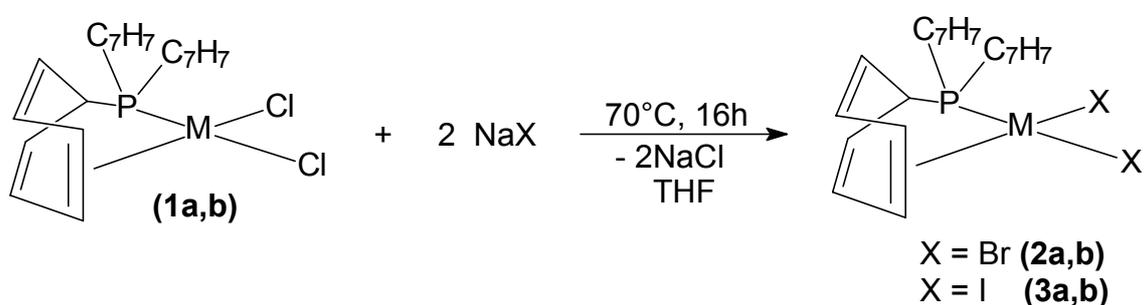
Abb. 14: Möglichkeiten zur Darstellung der Chelat-Komplexe des Platins(II) und Palladiums(II) mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan, P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> (M = Pt (1a), Pd(1b))

Die für d<sup>8</sup>-Systeme typischen 16e<sup>-</sup>-Komplexe  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MCl_2$  (M = Pt (1a), Pd (1b)) fallen als luftstabiles, farbloses bzw. hellgelbes Pulver an. Sie enthalten das Phosphan als zweizähligen Chelat-Liganden, der außer über das Phosphoratom noch mit einem Cycloheptatrienyl-Substituenten, symmetrisch über dessen mittlere Doppelbindung an das zweiwertig vorliegende Metall gebunden ist. Diese Art der Chelatisierung über zwei *cis*-

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

ständige Koordinationsstellen liegt auch in den oben beschriebenen Komplexen [17-23] vor. Die an das Zentralatom gebundene C=C-Einheit befindet sich in den Verbindungen **1a** und **1b** allerdings nicht am Ende einer Alkylkette, sondern ist in einen Ring integriert.

Aus den Verbindungen **1a** und **1b** lassen sich, durch Umsetzung mit einem Überschuß des entsprechenden Natriumhalogenids in siedendem THF über Nacht, leicht die weiteren Mitglieder der Halogenokomplex-Reihe durch einfache Austauschreaktionen darstellen. Diese Umsetzungen liefern die Verbindungen **2a,b** und **3a,b** als hellgelbe bis dunkelrote, luftstabile Pulver. Sie besitzen Strukturen wie **1a,b** mit dem olefinischen Phosphan als Chelat-Liganden.

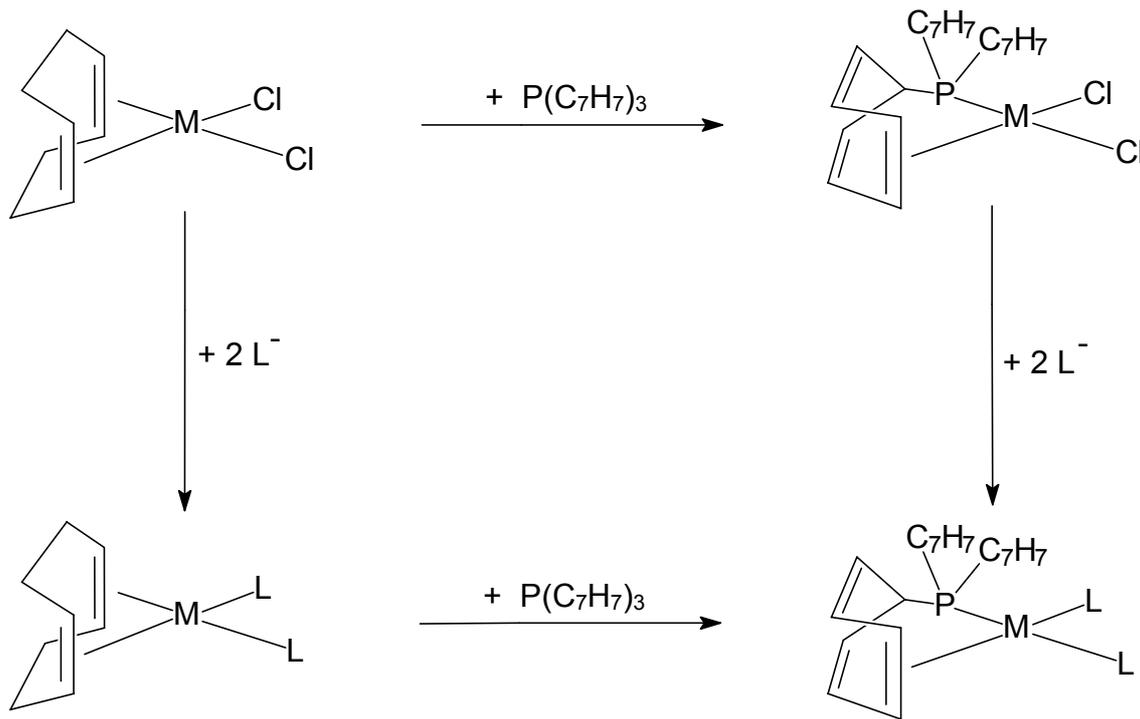


**Abb. 15:** Austauschreaktionen zur Darstellung der Bromo- und Iodo-Komplexe (M = Pt, Pd; X = Br (**2a,b**) und I (**3a,b**))

Bei den oben beschriebenen und auch bei allen in der vorliegenden Arbeit untersuchten Halogenaustausch-Reaktionen an den Metall(II)-Komplexen war es prinzipiell immer möglich, die Substitution am bereits den Chelat-Liganden tragenden Komplex oder an der entsprechenden (Cycloocta-1,5-dien)-Verbindung durchzuführen, und erst im Anschluß das Phosphan zuzugeben (vgl. Abb. 16). Es wurde jeweils der Weg beschritten, der die höheren Ausbeuten und/oder die Substanzen mit größerer Reinheit versprach.

Die auf unterschiedliche Weise versuchte Darstellung der entsprechenden Difluor-Verbindungen blieb im Falle beider Metalle erfolglos. So fand bei der Behandlung von **1a,b** mit NaF oder KF unter verschiedenen Bedingungen (Variation von Lösungsmittel oder Temperatur) keine Reaktion statt. Auch die Umsetzung mit zwei Äquivalenten AgF verlief nicht erfolgreich. Die Tatsache, daß Platin(II) bzw. Palladium(II) weiche Säuren sind, das Fluorid aber eine der härtesten Basen darstellt, gibt eine mögliche Erklärung für den Mißerfolg. Auch in der Literatur sind nur wenige phosphanhaltige Komplexe mit Pt-F- bzw. Pd-F-Bindungen beschrieben. Meist handelt es sich z.B. um Verbindungen, wie  $[\text{MF}(\text{PEt}_3)_3]\text{BF}_4$  (M = Pt, Pd), in denen im Kation nur ein Fluoro-Ligand vorliegt [32].

**Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan**



**Abb. 16: Mögliche Synthesewege zu Chelat-Komplexen des Typs  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]ML_2$  ( $M = Pt, Pd$ )**

Da die entsprechenden Nickel-Edukte nicht existieren - es ist weder ein  $(\eta^4\text{-cod})NiCl_2$  noch ein  $(\eta^4\text{-nbd})NiCl_2$  in der Literatur beschrieben - war es im Falle dieser Metall(II)-Komplexe notwendig, nach anderen Darstellungsmöglichkeiten zu suchen. Die Synthese von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]NiCl_2$  wurde mit dem Edukt  $(dme)NiBr_2$  versucht, in dem das nur schwach koordinierte 1,2-Dimethoxyethan eigentlich leicht durch  $P(C_7H_7)_3$  zu ersetzen sein sollte. Die Umsetzung in THF mit einem Äquivalent des Phosphans, selbst bei tiefen Temperaturen ( $-78^\circ C$ ) ergab zwar eine Farbveränderung der ursprünglich orangen Reaktionslösung, aber es war nicht möglich, ein definiertes Produkt zu isolieren. Daher konnte die Chemie von Halogeno-Komplexen des Nickels(II) mit  $P(C_7H_7)_3$  nicht untersucht werden. Ähnliche Erfahrungen wurden auch bei anderen olefinischen Phosphan-Liganden (But-3-enyl-, Pent-4-enyl- und o-Styrylphosphan) gemacht [17].

Spektroskopische Charakterisierung:

Wertvolle Informationen bei der Charakterisierung der neuen Verbindungen können aus den  $^{31}P$ - und, in den gegebenen Fällen auch aus den  $^{195}Pt$ -NMR-Spektren abgeleitet werden. Neben

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

der schnellen Reaktionskontrolle bietet sich bei den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen ein Vergleich mit früher dargestellten Komplexen des Liganden  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  an.

Bei den Verbindungen **1a,b-3a,b** bewegen sich die  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte für die Platin(II)-Verbindungen im Bereich zwischen 105 und 115 ppm, während die Palladium(II)-Verbindungen  $^{31}\text{P}$ -Resonanzen um 160 ppm zeigen. Diese Tendenz der kleineren Werte für die höheren Homologen wird auch innerhalb anderer Nebengruppen beobachtet und kann mit dem „Schweratomeffekt“ begründet werden.

Eine prinzipiell mögliche Struktur der Produkte, bei der eine Dimerisierung über Halogenobrücken unter gleichzeitiger Anbindung von  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  nur über das Phosphoratom vorliegen würde, kann ausgeschlossen werden, da bei diesem Koordinationsmodus ein komplizierteres Aufspaltungsmuster mit  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung beobachtet werden müßte [33], was eindeutig nicht der Fall ist.

Für die Platin(II)-Verbindungen **1a**, **2a** und **3a** liefert die  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektroskopie den Beweis dafür, daß es sich nicht um eventuell gebildete Bis(phosphan)-Komplexe handeln kann. In diesem Fall sollte, unabhängig von der möglichen Konfiguration (*cis* oder *trans*), ein Triplett erscheinen, welches durch die Kopplung des Isotops  $^{195}\text{Pt}$  mit zwei äquivalenten  $^{31}\text{P}$ -Atomen entstehen würde. Dies ist nicht der Fall; es wird vielmehr jeweils ein Dublett beobachtet, wie es beim Verhältnis Pt:P = 1:1 zu erwarten ist. Die gemessenen Kopplungskonstanten  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  liegen, sowohl im Platin- als auch im Phosphor-NMR-Spektrum, wo sie als Platinsatelliten auftreten (nat. Häufigkeit  $^{195}\text{Pt}$ : 33.4 %), in dem für zweiwertige Halogeno-Verbindungen des Platins erwarteten Bereich zwischen ca. 3900 Hz beim Dichlorid bis hin zu ca. 3600 Hz beim Diiodid [34]. Die Werte für  $\delta^{195}\text{Pt}$  variieren beim Wechsel von Chlor zu Brom und Iod zwischen +500 und -469 ppm, was letztlich auf relativistische Effekte zurückzuführen ist und als „normale Halogenverschiebung“ bezeichnet wird [34,35].

Bei den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen zeigen sich in den Spektren jeweils nur vier Signale im Verhältnis 1:2:2:2. Eigentlich müssten in Übereinstimmung mit der postulierten Struktur acht Resonanzen erscheinen, und zwar jeweils vier für den koordinierten und vier für die beiden freien Cycloheptatrienyl-Substituenten. Das Intensitätsverhältnis dieser unterschiedlichen Gruppen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sollte 1:2 sein. Es handelt sich also offensichtlich auch im Falle der  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ -Komplexe, wie bei Verbindungen mit anderen olefinischen Phosphanen [22,24], in Lösung um dynamische Systeme, in denen alle drei Siebenringe einem Austauschprozeß unterliegen und daher nur im zeitlichen Mittel an das Zentralmetall koordiniert sind. Die Dynamik verläuft bei Raumtemperatur so schnell

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

bezüglich der NMR-Zeitskala ab, daß die beiden Situationen nicht getrennt voneinander beobachtet werden können. Die aus den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren erhaltenen Daten für die chemischen Verschiebungen und die Kopplungskonstanten stellen somit Mittelwerte dar, die zwischen dem koordinierten und dem freien Fall liegen. Dennoch lassen sich z.B. aus den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren wichtige Informationen ableiten. Das Signal für  $\text{H}^1$  ist ein Dublett von Triplets, welches durch die Kopplung der Wasserstoffatome untereinander und zum  $^{31}\text{P}$ -Kern entsteht. Im Gegensatz dazu treten die anderen drei Resonanzen nur als Multipletts auf. Außerdem zeigen die Signale für die Positionen 1 bzw. 4/5 - sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum - charakteristische Tendenzen der jeweiligen chemischen Verschiebung, welche mit der Rückkoordination begründet werden können. Es tritt für die Position  $(\text{H}/\text{C})^1$  eine signifikante Tieffeldverschiebung im Vergleich zum freien Liganden auf, während für  $(\text{H}/\text{C})^{4,5}$  der entgegengesetzte Trend zu beobachten ist. Für diese Positionen zeigen sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (vgl. Abb. 17) oft nur verbreiterte, allerdings bei höherem Feld auftretende Signale, was als weiterer Hinweis auf die Dynamik zu werten ist. Weiterhin ist es möglich für verschiedene Positionen die Werte der Kopplungskonstanten  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$  (\*) zu ermitteln.

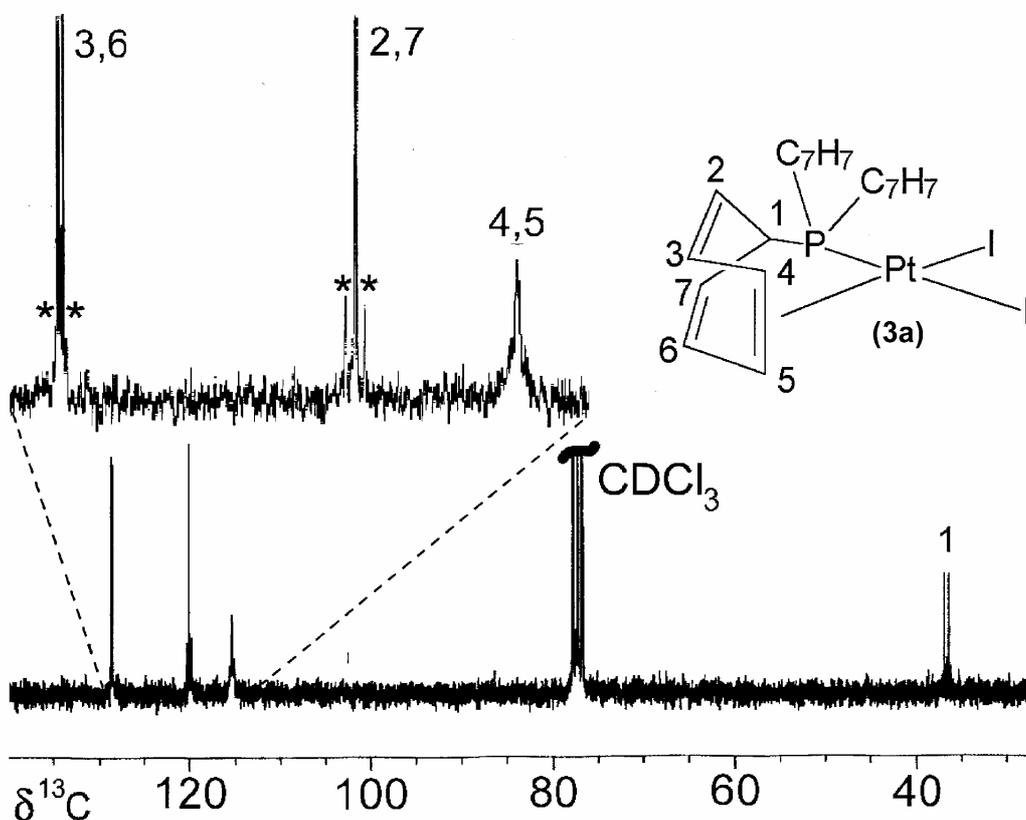
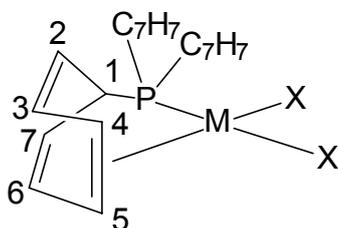


Abb. 17:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)\text{PtI}_2$  (3a) (bei  $25^\circ\text{C}$ , \*  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ )

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Die vollständigen NMR-Daten der Verbindungen 1-3 sind in Tab. 1 zusammengestellt:



**Tab.3:** NMR-Daten [a] der Komplexe  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MX_2$  (M = Pt, Pd; X = Cl (1a,b), Br (2a,b), I (3a,b))

Verb.	1a	1b	2a	2b	3a	3b
$\delta^{31}P$ [b]	105.8 (s) {3930}	160.4 (s)	110.2 (s) {3842}	160.9 (s)	115.5 (s) {3660}	157.2 (s)
$\delta^{195}Pt$ [b]	500.3 (d) {3932}	-	118.1 (d) {3845}	-	-469.3(d) {3657}	-
$\delta^1H$ [c]						
H <sup>1</sup>	3.29 (dt,3H) (7.4) [11.6]	3.35 (dt, 3H) (7.5) [12.4]	3.42 (dt, 3H) (7.2) [11.5]	3.47 (dt, 3H) (7.5) [12.2]	3.62 (dt, 3H) (10.2)[11.3]	3.64 (dt, 3H) (12.2)[12.1]
H <sup>2,7</sup>	5.45 (m,6H) [8.7]	5.48 (m, 6H) [8.1]	5.49 (m, 6H) [8.1]	5.51 (m, 6H) [8.2]	5.53 (m,6H) [7.4]	5.53 (m, 6H) [8.3]
H <sup>3,6</sup>	6.28/6.32 (m/m, 12H)	6.35 (m, 6H)	6.27 (m, 6H)	6.32 (m, 6H)	6.22 (m, 6H)	6.28 (m, 6H)
H <sup>4,5</sup>	6.28/6.32 (m/m, 12H)	6.62 (m, 6H)	6.33 (m, 6H)	6.70 (m, 6H)	6.47 (m, 6H)	6.80 (m, 6H)
$\delta^{13}C$ [d]						
C <sup>1</sup>	33.9 (d) [33.6] {26.6}	37.6 (d) [23.5]	35.3 (d) [32.6] {28.2}	38.7 (d) [22.8]	36.7 (d) [31.3] {29.9}	39.9 (d) [21.6]
C <sup>2,7</sup>	117.1 (s) {46.2}	120.1 (s)	118.6 (s) {36.2}	120.4 (s)	120.1 (s) {35.2}	121.2 (s)
C <sup>3,6</sup>	128.6 (d) [10.1] {26.4}	128.8 (d) [9.5]	128.8 (d) [10.2] {20.2}	128.7 (d) [9.8]	128.7 (d) [10.5] {16.3}	128.4 (d) [9.9]
C <sup>4,5</sup>	114.0 (br)	118.0 (s)	114.6 (br)	119.3 (s)	115.4 (br)	120.9 (s)

[a] Messungen in  $CDCl_3$  bei 25 °C

[b] { } Kopplungskonstante  $^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$  in Hz

[c] ( ) Kopplungskonstante  $^nJ(^1H, ^1H)$  bzw. [ ] Kopplungskonstante  $^nJ(^{31}P, ^1H)$  in Hz

[d] [ ] Kopplungskonstante  $^nJ(^{31}P, ^{13}C)$  bzw. { } Kopplungskonstante  $^nJ(^{195}Pt, ^{13}C)$  in Hz

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Das Verlangsamen bzw. letztliche „Einfrieren“ dieses Prozesses sollte durch Abkühlen möglich sein. Allerdings läßt die schlechte Löslichkeit der Verbindungen **1-3** eine Messung von aussagekräftigen Tieftemperaturspektren nicht zu, so daß der eindeutige NMR-spektroskopische Beweis der rückkoordinierten Struktur an dieser Stelle noch nicht erbracht werden kann.

Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtI}_2$  (**3a**):

Die endgültige Absicherung der Struktur lieferte eine an einem geeigneten Einkristall von **3a** durchgeführte Röntgenstrukturanalyse. Der Kristall war aus einer gesättigten Chloroform-Lösung des Diiodo-Komplexes erhalten worden. Die Tab. 2 und 3 fassen die kristallographischen Daten und ausgewählte Bindungslängen bzw. -winkel zusammen.

Diskussion der Molekülstruktur von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtI}_2$  (**3a**):

Wie Abb. 18 verdeutlicht, handelt es sich um einen für Platin(II) ( $d^8$ -Konfiguration) typischen, nahezu ideal quadratisch-planar koordinierten Komplex, in dem die beiden Iodatome, der Phosphor und die koordinierte Doppelbindung das Ligandenfeld bilden. Die Winkel am Platin betragen fast exakt  $90^\circ$ , der Winkel I(2)-Pt-P  $176.6^\circ$ . Eine Berechnung der bestmöglichen Ebene durch das Zentralmetall, den Mittelpunkt der koordinierten Doppelbindung und die Atome P bzw. I(1)/I(2) ergab eine mittlere Abweichung von nur 4.2 pm.

Der Pt-P-Abstand ist mit 223.9(2) pm vergleichsweise kurz; allerdings wird dieselbe Größenordnung auch in anderen diiodo-substituierten Bis(phosphan)-Chelat-Komplexen, wie  $(\text{dppe})\text{PtI}_2$  (224.6(9)/223.8(9) pm [36]) oder  $(\text{dcpam})\text{PtI}_2$  (225.3(3)/223.5(3) pm [37]), (dppe =  $\text{Ph}_2\text{P-CH}_2\text{CH}_2\text{-PPh}_2$ ; dcpam =  $(\text{Cy}_2\text{PCH}_2)_2\text{NMe}$ ) gefunden. Im Vergleich zu strukturverwandten Verbindungen, die z.B. eine But-4-enyl- oder eine ortho-Styrylgruppe als ungesättigten organischen Rest am Phosphor tragen ( $d(\text{Pt-P}) \approx 227$  pm [38,39]), ist er dagegen etwas kürzer.

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

**Tab. 4 : Kristallographische Daten zu  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtI}_2$  (**3a**):**

Parameter	$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtI}_2$ ( <b>3a</b> )
Formel	$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{I}_2\text{PPt} \cdot \text{CHCl}_3$
Molekulargewicht $M_r$	753.2
Kristallform	gelbe Prismen
Dimensionen	0.35×0.20×0.18 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
Gitterkonstanten	a = 1198.0(2) pm b = 1531.7(2) pm c = 1384.6(2) pm $\beta = 91.38(2)^\circ$
Volumen	$V = 2.9358(7) \text{ pm}^3$
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4
Dichte	$\rho(\text{ber.}) = 1.97 \text{ mg/m}^3$
F(000)	1384
Absorptionskoeffizient	$\mu = 8.020 \text{ mm}^{-1}$
Temperatur; Bereich	296K; $1.74 \leq \theta \leq 27.5^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	12246
Unabhängige Reflexe; (int. R)	5758; (3.39%)
Absorptionskorrektur	semiempirisch
min./max. Transmissionsfaktoren	0.0178/ 0.0521
Zahl der verfeinerten Parameter	263
R; wR	0.0407/ 0.0354
Restelektronendichte (max./ min.)	1.68/ -1.20 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$

Der über die mittlere Doppelbindung an das Platin  $\eta^2$ -koordinierte Cycloheptatrienyl-Ring liegt notwendigerweise in der Wannenkonformation vor, wie es auch bei anderen Verbindungen mit  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  beobachtet wird [25-31]. Das Phosphoratom ist in axialer Position an den koordinierten Siebenring gebunden; es besitzt eine verzerrt tetraedrische Umgebung, die durch das Platin und die drei Kohlenstoffatome C(1), C(8) und C(15) gebildet wird.

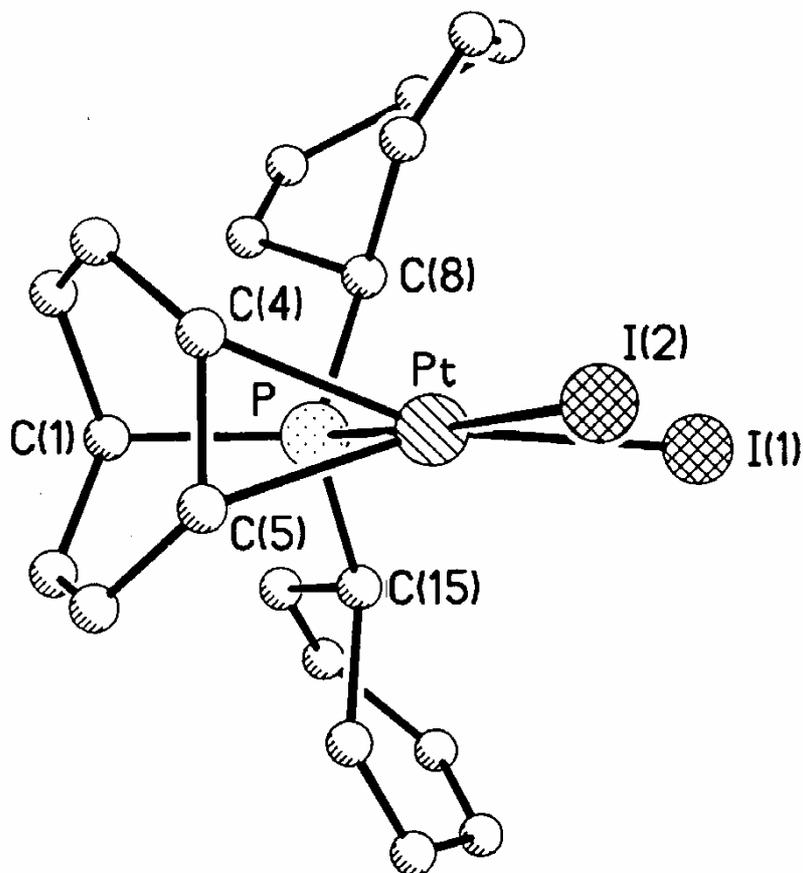


Abb. 18: Molekülstruktur von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtI}_2$  (3a) im Kristall

Tab. 5 : Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] in  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtI}_2$  (3a):

Pt-P	223.9(2)	I(1)-Pt-I(2)	90.5(1)
Pt-I(1)	260.0(0)	I(1)-Pt-P	88.3(1)
Pt-I(2)	267.9(1)	I(2)-Pt-P	176.6(4)
Pt-C(4)	222.7(6)	P-Pt-C(4)	91.6(16)
Pt-C(5)	221.5(5)	P-Pt-C(5)	92.4(15)
C(4)-C(5)	140.6(9)	I(2)-Pt-C(4)	88.6(16)
C(2)-C(3)	135.0(9)	I(2)-Pt-C(5)	89.8(15)
C(6)-C(7)	131.8(8)	I(1)-Pt-C(4)	163.1(17)
C(11)-C(12)	133.7(11)	I(1)-Pt-C(5)	160.0(16)
C(18)-C(19)	134.6(11)	C(4)-Pt-C(5)	36.9(2)

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Die Aufweitung der an das Zentralmetall  $\pi$ -gebundenen Doppelbindung C(4)-C(5) (140.6(9) pm) im Vergleich zu den beiden in den freien Ringen vorliegenden mittleren, „normalen“ C=C-Bindungen (C(11)-C(12) = 133.7(11) pm und C(18)-C(19) = 134.6(11) pm) ist typisch für die hier vorliegende Art der  $\eta^2$ -Koordination. Diese Verlängerung des C=C-Abstandes ist vergleichbar mit der in (cod)PtCl<sub>2</sub> (137.5(8) und 138.7(8) pm [40]) oder K[PtCl<sub>3</sub>( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] (137.5(3) pm [41]). Die Pt-C-Bindungslängen (Pt-C(4) 222.7(6)/ Pt-C(5) 221.5(6) pm) und die Distanz zwischen dem Mittelpunkt der koordinierten Doppelbindung (Z(C(4)-C(5))) und dem Metallzentrum (210.7 pm) liegen in **3a** im gleichen Bereich wie in anderen  $\eta^2$ -koordinierten Platin(II)-Komplexen. Die Doppelbindungsachse steht exakt senkrecht auf der von den Atomen Iod(1), Iod(2), Phosphor und Platin gebildeten Koordinationsebene; der Winkel zwischen ihr und dem Vektor C(4)-C(5) beträgt 89.5° und stimmt im Rahmen der Meßgenauigkeit mit dem Idealwert von 90° überein. Ein Vergleich mit den in den But-4-enyl- bzw. o-Styryl-Komplexen koordinierten Doppelbindungen zeigt, daß die Neigung relativ zur Koordinationsebene (73.4°/70.6° [38] bzw. 84.0° [39]) in diesen Beispielen deutlich größer ist, was auf eine erhöhte Flexibilität der olefinischen Gruppe zurückgeführt werden kann, die im Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan durch die Einbindung der koordinierten C=C-Einheit in einen Siebenring nicht gegeben ist.

Auffällig ist der signifikante Unterschied der Pt-I-Bindungslängen; die zum Phosphor *trans*-ständige Bindung Pt-I(2) ist mit 267.9(1) pm gegenüber der *cis*-ständigen Pt-I(1) mit 260.0(0) pm deutlich länger. Ein solcher Unterschied in den Abständen wird auch in anderen Platin(II)-Chelat-Komplexen mit olefinischen Phosphan-Liganden beobachtet [38,39] und kann dem größeren *trans*-Einfluß des Phosphors im Vergleich zur koordinierten Doppelbindung zugeschrieben werden [9]. In den Bis(phosphan)-Komplexen (dppe)PtI<sub>2</sub> bzw. (dcpam)PtI<sub>2</sub>, in denen nur eine Art von Pt-I-Bindung vorhanden ist, liegen die entsprechenden Abstände Pt-I(1/2) bei 265.1(3)/265.5(3) pm [36] bzw. 267.3(2)/265.2(2) pm [37].

### 1.2. Die Reihe der *cis*-Di(pseudohalogeno)-Verbindungen [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>( $\eta^2$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]MY<sub>2</sub> (mit M = Pt, Pd, und Y = OCN, SCN, SeCN, N<sub>3</sub>)

Als weitere Umsetzungen boten sich die Reaktionen mit Pseudohalogeniden an. Auch Nyholm und Bennett hatten darüber bereits in der ersten Veröffentlichung berichtet [20]. Es konnten dabei allerdings nicht die gewünschten rückkoordinierten Chelat-Komplexe isoliert

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

werden; vielmehr entstanden z.B. zweikernige, SCN-verbrückte Verbindungen, in welchen das olefinische Phosphan nur noch über das Phosphoratom an das Platin gebunden ist. Die vormals koordinierte Doppelbindung ist durch Thiocyanat vom Zentralmetall verdrängt worden.

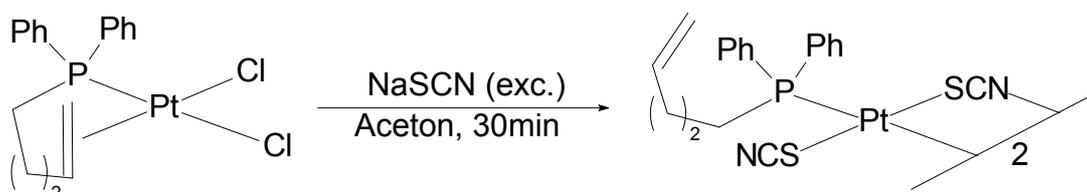


Abb. 19: Umsetzung von Chelat-Komplexen mit Thiocyanat [23].

Dennoch sind zahlreiche Komplexe von Platin(II) und Palladium(II) bekannt, die neben mehrzähligen, phosphorhaltigen Chelat- auch Pseudohalogeno-Liganden enthalten [42]. Aufgrund des ambidenten Charakters von  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  und  $\text{SeCN}^-$  waren unterschiedliche Anbindungsmodi der Ionen an das Zentralmetall zu erwarten.

Synthese:

Im Falle von Cyanat, Thiocyanat und Azid wird das entsprechende Natriumsalz bei Selenocyanat das Kaliumssalz mit den dichloro-substituierten Verbindungen **1a** und **1b**, teilweise unter Zusatz von Kronenether, zur Reaktion gebracht. Es zeigen sich bei einigen Umsetzungen unerwartete Ergebnisse, welche einerseits auf den ambidenten Charakter der Pseudohalogenid-Gruppierungen, andererseits auf den unterschiedlichen *trans*-Effekt des Phosphoratoms bzw. der koordinierten Doppelbindung zurückzuführen sind.

So läßt sich mit NaOCN nur für den Platin-Komplex ein Produkt **4a** isolieren, in welchem der Cyanato-Ligand beide Male über den Stickstoff gebunden ist, während mit dem Palladium(II)-dichlorid **1b** keine Umsetzung beobachtet wurde. Das Platin(II) koordiniert als weiche Base an das weichere Ende des Pseudohalogenid-Anions.

Im Falle des Thiocyanats erhält man ähnliche Ergebnisse. Bei der Umsetzung mit der entsprechenden Palladium-Verbindung **1b** war es aber lediglich möglich, das Sulfid des Phosphans,  $\text{S}=\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  zu isolieren, welches aufgrund seines  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrums eindeutig

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

nachgewiesen werden kann [25]. Der Chelat-Ligand scheint also in diesem Fall komplett vom Zentralmetall verdrängt worden zu sein.

Die analoge Reaktion mit dem Dichlorid des Platins(II) **1a** lieferte dagegen zwei isomere Verbindungen **5a** und **5a'**, die jeweils einen über den Schwefel und einen über den Stickstoff koordinierten Thiocyanato-Liganden enthalten; allerdings in unterschiedlichen Positionen im Bezug auf den Phosphan-Liganden. In **5a** liegt offensichtlich der Stickstoff, in **5a'** dagegen der Schwefel dem Phosphor *trans*-ständig gegenüber. Eine präparative Trennung der beiden Isomere gelang nicht.

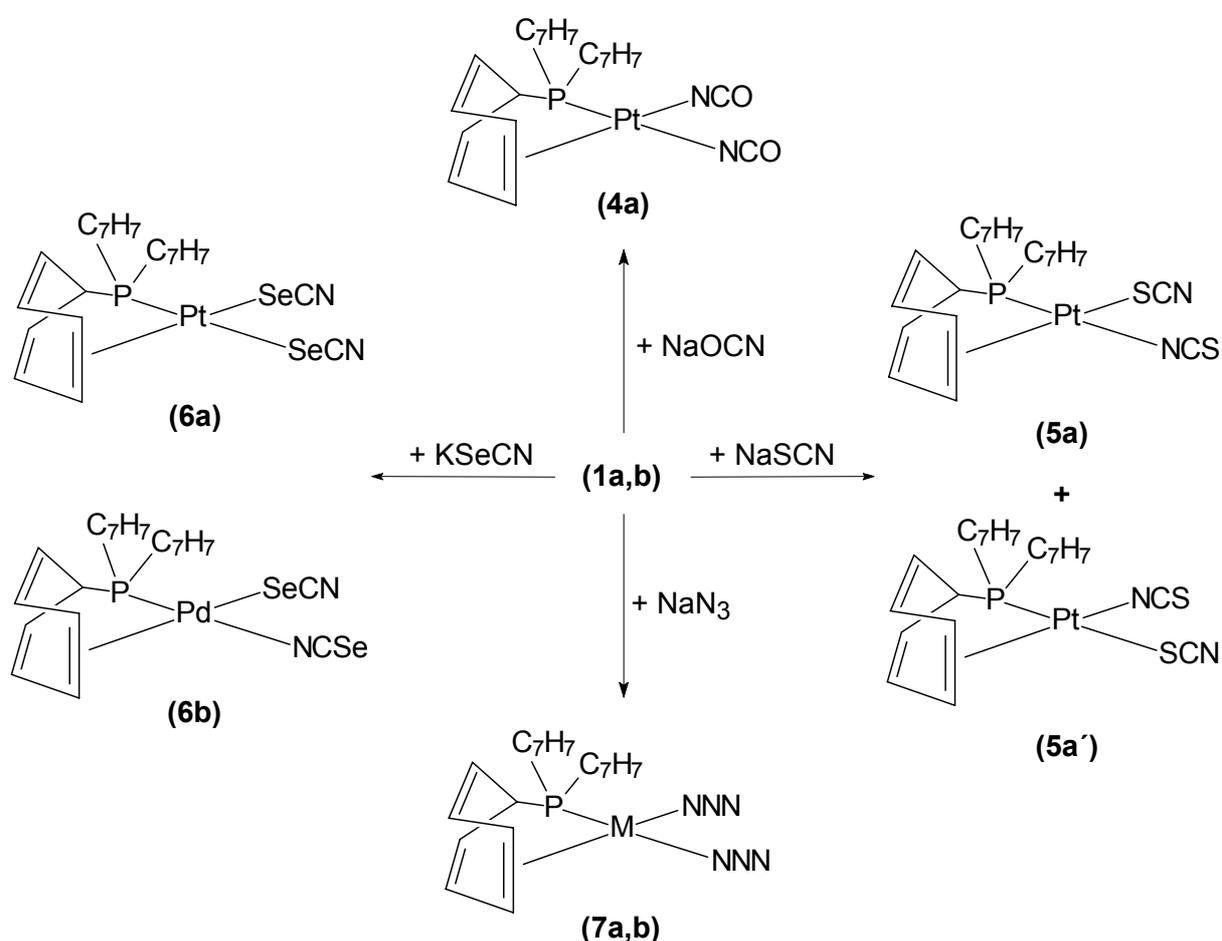


Abb. 20: Umsetzungen von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MCl_2$  ( $M = Pt$  (**1a**),  $Pd$  (**1b**)) mit Pseudohalogenid-Salzen

Die Umsetzungen mit Kaliumselenocyanat lieferten im Falle der beiden Metalle ( $M = Pt, Pd$ ) unterschiedliche Ergebnisse. Während im Platin-Komplex **6a** beide SeCN-Gruppierungen über das Chalkogen gebunden sind, geschieht dies beim Palladium-Analogen **6b** im Bezug

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

auf das Phosphoratom nur in der *cis*-Position. Es findet hier also auch eine Koordination über den Stickstoff statt.

Die entsprechenden Azido-Komplexe **7a,b**, bei welchen kein ambidenter Charakter im Pseudohalogeno-Liganden vorliegt, bilden sich analog durch die Reaktion mit  $\text{NaN}_3$ ; in diesem Fall kann naturgemäß nur ein Produkt entstehen.

Spektroskopische Charakterisierung:

Aufgrund der Möglichkeiten, welche die Pseudohalogeno-Liganden  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  und  $\text{SeCN}^-$  zur Bindung an Platin(II) und Palladium(II) zur Verfügung haben, kommt der Aufnahme von aussagekräftigen Multikern-NMR-Spektren bei der Strukturaufklärung besondere Bedeutung zu. Problematisch ist hierbei allerdings die schlechte Löslichkeit der Komplexe in den gängigen Solvenzien. So war es nicht möglich  $^{14}\text{N}$ - ( $I = 1$ ) oder  $^{15}\text{N}$ -NMR-Messungen ( $I = 1/2$ ) durchzuführen, welche wertvolle Ergebnisse hätten liefern können.

Damit sind es erneut die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren, welche die wichtigsten Hinweise auf die vorliegenden Strukturen liefern. So kann die Größe der  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten, die in erster Linie von der Elektronegativität bzw. Polarisierbarkeit des Liganden in *trans*-Position zum Phosphor abhängt, Hinweise auf die Art der Koordination in den Pseudohalogeno-Komplexen liefern [43]. Zur Unterstützung können im Falle der  $\text{SeCN}$ -Verbindungen **6a,b**  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Messungen durchgeführt werden [44].

Hilfreich bei der Strukturaufklärung sind erwartungsgemäß auch die Infrarotspektren und ein Vergleich der gewonnenen Daten mit bereits bekannten Systemen, in denen die Art der Koordination gesichert ist [45].

So kann bei **4a** nicht nur aus der Signalverbreiterung im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, welche sich aus der Kopplung des Phosphors mit den Quadrupolkernen  $^{14}\text{N}$  ergibt, und der im Gegensatz zu **1a** kleineren Kopplungskonstante  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  (3894 Hz), sondern auch anhand der IR-Banden bei 2182 und 2229  $\text{cm}^{-1}$  auf die zweifache N-Koordination geschlossen werden [46].

Die beiden Isomeren **5a/a'** lassen sich im Phosphor-NMR-Spektrum (Abb. 21) getrennt voneinander identifizieren. Das bei höherem Feld absorbierende **5a** zeigt deutlich aufgelöst ein Triplett, welches durch die Kopplung mit einem, zum  $^{31}\text{P}$ -Kern *trans*-ständigen  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ) entsteht. Dieses belegt zusätzlich zur Größe von  $^2J(^{31}\text{P}, ^{14}\text{N}_{\text{trans}})$  (38.0 Hz) die vorgeschlagene Struktur. Eine zweimalige Koordination über den Stickstoff ist auszuschließen, da sich dann

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

ein weniger gut aufgelöstes ABX-Spinsystem (vgl. **4a**) ergeben müßte (A,B:  $^{14}\text{N}$ ; X:  $^{31}\text{P}$ ). Die relativ kleine Pt-P-Kopplung (3519 Hz) ist der stärkste Hinweis auf die in der *trans*-Position (zum Phosphor) vorliegende S-gebundene Form des Thiocyanats in **5a'** [47,48]. Da das Zentralsignal verbreitert erscheint, ist eine zweifach nach diesem Modus vorliegende Anbindung von  $\text{SCN}^-$  auszuschließen, weil dann eine scharfe Resonanz zu erwarten wäre. Die Kopplung  $^2J(^{31}\text{P}, ^{14}\text{N}_{cis})$  ist offensichtlich klein und daher nicht sichtbar. Auch das IR-Spektrum ( $2134, 2093 \text{ cm}^{-1}$ ) des Gemisches zeigt, daß hier beide Anbindungsmöglichkeiten realisiert sind [49].

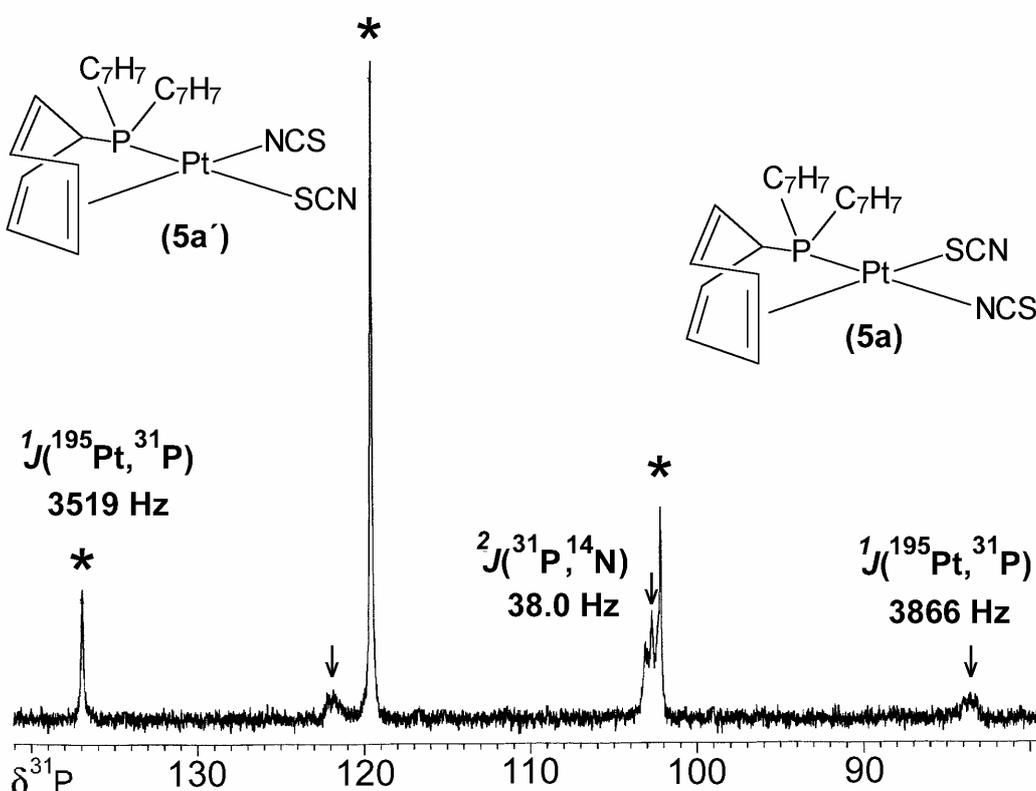


Abb. 21:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum des Gemisches der Isomeren **5a** (↓) und **5a'** (\*)

Die im Komplex **6a** zweimalig über das Chalkogen stattfindende Koordination kann im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum einerseits durch das scharfe Signal mit sehr kleiner Kopplungskonstante  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  (3483 Hz), andererseits durch das zusätzliche Auftreten einer weiteren Kopplung  $^2J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$  („Selenatelliten“) nachgewiesen werden. Diese ergibt sich mit 80.5 Hz aus der *trans*-Position eines Selenatoms ( $^{77}\text{Se}$ :  $I = \frac{1}{2}$ , natürl. Häufigkeit 7.6%) zum Phosphor. Daß in **6a** beide Male das Chalkogen an das Zentralatom gebunden ist, ergibt sich endgültig aus dem  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum. Hier treten zwei Dubletts auf, von denen das bei tieferem Feld

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

wiederum die bereits aus dem  $^{31}\text{P}$ -NMR bekannte *trans*-Kopplung von ca. 80 Hz, das andere eine deutlich kleinere, und daher dem *cis*-ständigen Selen zuzuordnende Kopplung von nur 21 Hz aufweist [44]. Dies ist nur möglich, wenn für beide Positionen die Gruppierung P-Pt-SeCN vorliegt. Bei diesem  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum war es aber aufgrund der mäßigen Löslichkeit dieser Pseudohalogeno-Verbindung, und des sich daraus ergebenden schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht möglich, die erwarteten Platinsatelliten, und damit die Größe der beiden Kopplungen  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{77}\text{Se}_{cis/trans})$  zu ermitteln. Jedoch kann bei **6a** im  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum ein Dublett mit der bekannten Aufspaltung  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  beobachtet werden. Dies ist der einzige Fall in der Reihe der in diesem Abschnitt behandelten Verbindungen, in dem ein  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum erhalten werden konnte, was ein weiterer Hinweis darauf ist, daß in allen anderen Komplexen mindestens ein Stickstoffatom direkt an das Platinzentrum koordiniert sein muß. Zusätzlich zu den Problemen mit der Löslichkeit kommt es dann durch die Wechselwirkung mit dem Quadrupolkern  $^{14}\text{N}$  zu einer Verbreiterung des  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Signals, so daß dieses nicht mehr detektiert werden kann. Auch bei **6a** belegen die IR-Messungen die angenommene Art der Koordination über die Selenatome [50].

In **6b** liegen dagegen etwas andere Verhältnisse vor, wie schon die deutlich verbreiterte  $^{31}\text{P}$ -NMR-Resonanz zeigt. Dieser Befund kann wiederum nur mit der *trans*-Position eines  $^{14}\text{N}$ -Kerns erklärt werden. Auch hier liefert das  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum den endgültigen Strukturbeleg. Es zeigt sich neben einem breiten Signal bei relativ hohem Feld (-150.3 ppm), welches einem über den Stickstoff gebundenen Selenocyanato-Liganden zuzuordnen ist [44], auch noch ein Dublett (51.3 ppm) mit einer  $^2J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung von 29.5 Hz, welche nur von einem zum Phosphor *cis*-ständigen Selen herrühren kann. Das Infrarotspektrum von **6b** zeigt im Gegensatz zu **6a** noch zusätzliche Banden, was die Anbindung der Pseudohalogeno-Liganden über beide unterschiedlichen Enden wahrscheinlich macht [50].

Bei den Azido-Komplexen **7a,b**, in denen innerhalb der Substituenten kein ambidenter Charakter vorliegt, fällt nur die deutliche Signalverbreiterung im jeweiligen Phosphor-NMR-Spektrum auf. Die  $\text{N}_3$ -Gruppierungen liefern außerdem die erwarteten Banden im IR-Spektrum [51].

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Komplexe **4a**, **5a/a'**, **6a,b** und **7a,b** ähneln denen der zuvor beschriebenen Halogeno-Verbindungen; es sind jeweils nur vier der erwarteten acht Resonanzen zu beobachten. Somit handelt es sich auch hier um dynamische Systeme, in denen alle drei Siebenringe im zeitlichen Mittel an das Zentralmetall koordiniert sind.

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Die gesamten NMR- und IR-Daten der Pseudohalogeno-Verbindungen sind in den folgenden Tab. 6 und 7 zusammengefaßt:

**Tab. 6:** NMR-Daten [a] der Komplexe  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MY_2$  (M = Pt, Y = NCO (4a), NCS/SCN, SCN/NCS (5a/a'), SeCN (6a); M = Pd, Y = NCSe/SeCN (6b); M = Pt, Pd, Y = N<sub>3</sub> (7a,b))

Verb.	4a	5a	5a'	6a	6b	7a	7b
$\delta^{31}P$ [b]	98.6 (s) {3894}	102.7 (s) {3866}	119.7 (s) {3519}	124.2 (s) {3483} [80.5]	150.0 (br)	96.7 (s) {3963}	141.6 (br)
$\delta^1H$ [c]							
H <sup>1</sup>	3.05 (dt, 3H) (7.6) [11.2]	3.26 (dt, 3H) (7.5) [10.9]	3.48 (dt, 3H) (7.1) [11.1]	3.42 (dt, 3H) (7.2) [11.5]	3.56 (dt, 3H) (7.5) [11.6]	3.01 (dt, 3H) (7.2) [11.2]	3.13 (dt, 3H) (7.7) [11.8]
H <sup>2,7</sup>	5.38 (m, 6H) [8.1]	5.37 (m, 6H) [8.5]	5.44 (m, 6H) [8.5]	5.49 (m, 6H) [8.2]	5.49 (m, 6H) [8.4]	5.38 (m, 6H) [8.1]	5.43 (m, 6H) [7.3]
H <sup>3,6</sup>	6.37 (m, 6H)	6.30 (m, 6H)	6.38 (m, 6H)	6.27 (m, 6H)	6.40 (m, 6H)	6.35 (m, 6H)	6.37 (m, 6H)
H <sup>4,5</sup>	6.20 (m, 6H)	6.42 (m, 6H)	6.40 (m, 6H)	6.33 (m, 6H)	6.62 (m, 6H)	6.06 (m, 6H)	6.40 (m, 6H)
$\delta^{13}C$ [d]							
C <sup>1</sup>	33.3 (d) [34.8]	34.7 (d) {27.3}	34.3 (d) [34.5]	35.7 (d) [28.5] {24.9}	39.0 (d) [18.4]	33.4 (d) [33.1]	35.7 (d) [24.8]
C <sup>2,7</sup>	117.0 (s)	117.5 (s)	118.8 (s)	119.9 (s) {33.1}	121.2 (s)	116.7 (s) {33.4}	120.4 (s)
C <sup>3,6</sup>	129.5 (d) [10.1]	129.6 (d) [10.4]	129.8 (d) [10.4]	129.8 (d) [10.2] {10.1}	130.2 (d) [9.7]	129.3 (d) [10.2]	129.1 (d) [9.6]
C <sup>4,5</sup>	114.1 (br)	117.1 (br)	119.3 (br)	116.1 (s) {33.4}	123.2 (br)	114.2 (br) {44.7}	117.6 (s)

[a] Messungen in CDCl<sub>3</sub> bei 25 °C

[b] { } Kopplungskonstante  $^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$ ; (5a):  $^2J(^{31}P, ^{14}N) = 38.0$  Hz; (6a): [ ] Kopplungskonstante  $^2J(^{77}Se_{trans}, ^{31}P)$ ;  $^{195}Pt$ -NMR:  $\delta^{195}Pt = 118.9$  ppm (d,  $^1J(^{195}Pt, ^{31}P) = 3487$  Hz);  $^{77}Se$ -NMR:  $\delta^{77}Se = 103.4$  ppm (d,  $^2J(^{77}Se_{trans}, ^{31}P) = 82.0$  Hz),  $\delta^{77}Se = -8.9$  (d,  $^2J(^{77}Se_{cis}, ^{31}P) = 21.1$  Hz); (6b):  $^{77}Se$ -NMR:  $\delta^{77}Se = -150.3$  ppm (br),  $\delta^{77}Se = 51.3$  (d,  $^2J(^{77}Se_{cis}, ^{31}P) = 29.5$  Hz)

[c] ( ) Kopplungskonstante  $^nJ(^1H, ^1H)$  bzw. [ ] Kopplungskonstante  $^nJ(^{31}P, ^1H)$  in Hz

[d] [ ] Kopplungskonstante  $^nJ(^{31}P, ^{13}C)$  bzw. { } Kopplungskonstante  $^nJ(^{195}Pt, ^{13}C)$  in Hz

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

**Tab. 7:** IR-Daten [a] der Komplexe  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MY_2$  (M = Pt, Y = NCO (**4a**), NCS/SCN, SCN/NCS (**5a/a'**), SeCN (**6a**); M = Pd, Y = NCSe/SeCN) (**6b**); M = Pt, Pd, Y = N<sub>3</sub> (**7a,b**))

Verb.	<b>4a</b>	<b>5a</b>	<b>5a'</b>	<b>6a</b>	<b>6b</b>	<b>7a</b>	<b>7b</b>
IR [b]	v(NCO)	v(NCS/ SCN)	v(SCN/ NCS)	v(SeCN)	v(SeCN/ NCSe)	v(N <sub>3</sub> )	v(N <sub>3</sub> )
	2230 (vs), 2182 (vs)	2134 (vs) 2093 (vs)	2134 (vs) 2093 (vs)	2135 (s), 2126 (s)	2131 (vs) 2120 (vs) 2069 (s)	2053 (vs) 2036 (vs)	2034 (vs)

[a] CsI-Preßlinge

[b] Wellenzahlen in cm<sup>-1</sup>

### 1.3. Der Komplex *trans*-[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>2</sub>

Der in der Reihe der Pseudohalogene noch fehlenden Ligand, das Cyanid, sollte eigentlich wieder durch eine Austauschreaktion mit **1a** und **1b** in die Komplexe eingeführt werden. Die Umsetzungen mit KCN oder NaCN bei verschiedenen Temperaturen, in unterschiedlichen Lösungsmitteln und auch unter Zugabe von Kronenether lieferten allerdings nicht das gewünschte Produkt.

Aus diesem Grund wurde Trimethylsilylcyanid, Me<sub>3</sub>SiCN, als Edukt verwendet. Im Fall des Palladium-Komplexes konnte auch hier kein eindeutiges Ergebnis erhalten werden; das <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum zeigte, daß ein Gemisch aus nicht umgesetztem **1b** und drei weiteren nicht näher identifizierten Verbindungen entstanden war. Die Umsetzung von **1a** bei Raumtemperatur mit einem Überschuß an Me<sub>3</sub>SiCN in THF ergab zwar nicht das erhoffte [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]Pt(CN)<sub>2</sub>, dafür aber eindeutig nur eine einzige Verbindung, welche die Zusammensetzung *trans*-[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>2</sub> (**8a**) hatte. Somit muß ein Platinatom aus **1a** seinen Phosphan-Liganden auf ein anderes übertragen haben.

Als Nebenprodukt könnte sich Pt(CN)<sub>2</sub> gebildet haben, was auch die Trübung des Reaktionsansatzes nach einer gewissen Dauer erklären würde. Die beiden Chloro-Liganden sind offensichtlich als Me<sub>3</sub>SiCl, welches sich im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Rohproduktes nachweisen läßt, aus dem Komplex **1a** abgespalten worden.

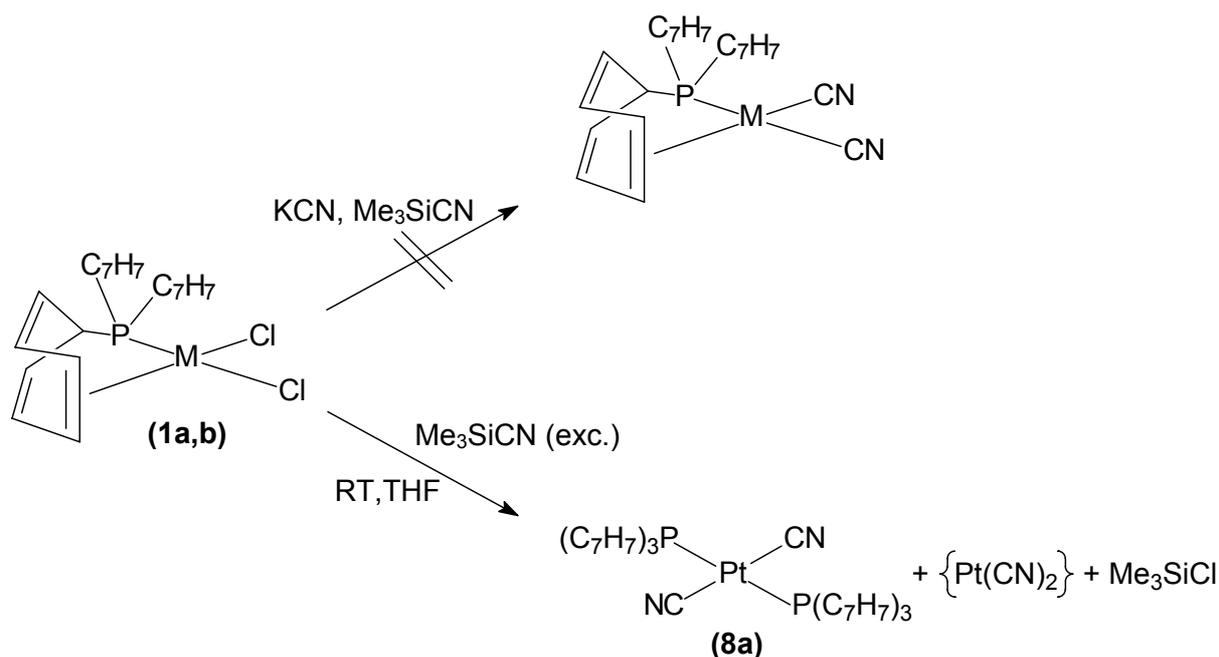


Abb. 22: Synthese von  $\text{trans-[P(C}_7\text{H}_7)_3\text{]}_2\text{Pt(CN)}_2$  (**8a**)

Der genaue Mechanismus dieser Reaktion bleibt spekulativ. Auf jeden Fall sollten dabei die Verdrängung der koordinierten Doppelbindung und der große *trans*-Effekt des Cyanids eine Rolle spielen. Verbindung **8a** ist der erste Komplex, in dem zwei Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan-Liganden an ein Zentralmetall koordiniert sind;  $\text{P(C}_7\text{H}_7)_3$  fungiert dabei nur als  $2e^-$ -Donor.

Spektroskopische Charakterisierung:

Der wichtigste Hinweis für das Vorliegen eines Bis(phosphan)-Komplexes ist das Triplett im  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum, welches sich aus der Kopplung der beiden identischen Phosphoratome ( $I = \frac{1}{2}$ ) der Liganden mit dem Halbspin-Kern des Zentralmetalls ergibt. Die Größe der Kopplungskonstanten  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  (2294 Hz) weist auf die vorgeschlagene *trans*-Konfiguration hin. Ein Vergleich mit den entsprechenden Werten aus ähnlichen Komplexen, wie z.B.  $\text{trans-(P}^n\text{Bu}_3)_2\text{Pt(CN)}_2$  (2158 Hz [43]) erlauben diese Festlegung, da in *cis*-ständigen Verbindungen i.a. größere  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten auftreten [43] (vgl.  $(\text{dppe})\text{Pt(CN)}_2$ : 2462 Hz, ( $\text{dppe} = \text{Ph}_2\text{P(CH}_2)_2\text{PPh}_2$ ) [52]).

Ein zusätzlicher Beleg für die Verdrängung des Siebenringes vom Zentralmetall ist die Hochfeldverschiebung der Resonanz im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum. Im Gegensatz zu den

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

rückkoordinierten Verbindungen (siehe oben), deren  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale oberhalb von 100 ppm auftreten, beträgt die chemische Verschiebung  $\delta^{31}\text{P}$  bei **8a** nur 22.1 ppm. Ähnliche Werte wurden auch bei anderen Verbindungen des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans gefunden, in denen der Ligand  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  ausschließlich über das Phosphoratom koordiniert ist (z.B.  $(\text{CO})_5\text{W}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ :  $\delta^{31}\text{P} = 20.2$  ppm [27]). Offensichtlich geht die Anbindung eines Cycloheptatrienyl-Substituenten an das Zentralmetall mit einer Entschirmung des Phosphorkerns und damit mit einer Tieffeldverschiebung der Resonanz einher. Bei allen bisher bekannten Verbindungen des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans zeigt sich eine Abhängigkeit der  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte von der Anzahl der koordinierten Doppelbindungen [53] (vgl. 5.1.).

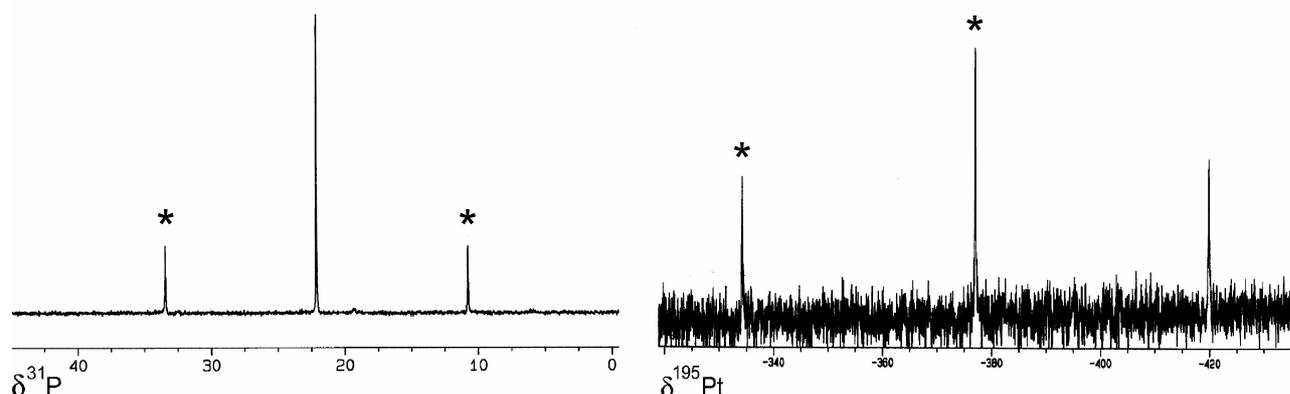


Abb. 23:  $^{31}\text{P}$ - und  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektren von *trans*- $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]_2\text{Pt}(\text{CN})_2$  (**8a**) (in  $\text{CDCl}_3$ );  
(\*  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 2294$  Hz)

Ein weiteres Argument, welches für die vorgeschlagene Struktur von **8a** spricht, findet sich im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum. Die Signale für  $\text{C}^1$  und  $\text{C}^{3,6}$  zeigen eine Aufspaltung zu virtuellen Triplets, welche von der gleichzeitigen Kopplung zu zwei magnetisch unterschiedlichen Phosphoratomen herrührt, was nur möglich ist, wenn es sich um einen Bis(phosphan)-Komplex handelt. Zusätzlich können, wenn auch schlecht aufgelöst, Platinsatelliten für  $\text{C}^1$  detektiert werden. Es liegt für die Resonanzen dieser Kohlenstoffkerne theoretisch der X-Teil eines ABX-Spinsystems vor ( $\text{A}, \text{B} = ^{31}\text{P}$ ;  $\text{X} = ^{13}\text{C}$ ). Koppelt der eine Phosphor ( $\text{P}_\text{A}$ ) mit einem  $^{13}\text{C}$ -Kern, bindet am anderen P-Atom ( $\text{P}_\text{B}$ ) zu über 98% ein  $^{12}\text{C}$ -Isotop, was dafür verantwortlich ist, daß die beiden  $^{31}\text{P}$ -Kerne im Prinzip chemisch nicht äquivalent sind. Bei Vernachlässigung des Isotopeneffekts kann der vorliegende Fall jedoch als AA'X-System

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

behandelt werden. Daraus kann jeweils die Summe der Kopplungskonstanten  ${}^1J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) + {}^3J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C})$  bzw.  ${}^3J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}) + {}^5J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C})$  ermitteln werden [43,54].

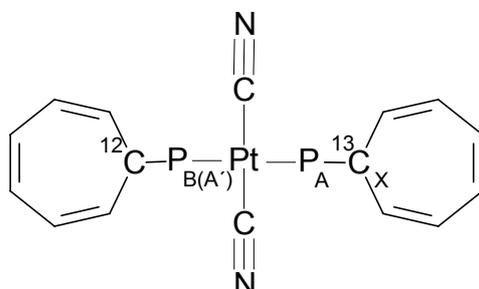


Abb. 24: Schematische Erklärung zum ABX- bzw. AA'X- Spinsystem in *trans*-[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>2</sub> (**8a**)

Eine komplette Analyse dieser Systeme höherer Ordnung, welche Aussagen über die Kopplungskonstanten  ${}^2J({}^{31}\text{P}, {}^{31}\text{P})$  oder  ${}^nJ({}^{195}\text{Pt}, {}^{13}\text{C})$  ermöglichen würde, war allerdings aufgrund der schlechten Auflösung der einzelnen Signale nicht möglich.

Die Kohlenstoffatome der beiden Cyanid-Gruppen ließen sich im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum nicht beobachten. Möglicherweise sind sie durch die Wechselwirkung mit dem <sup>14</sup>N-Kern verbreitert. Insgesamt gesehen, zeigen sich im <sup>13</sup>C- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum jeweils vier Signale im Verhältnis 1:2:2:2, wie es für den nicht rückkoordinierten Fall erwartet wird. Es treten, bedingt durch die Kopplung zu zwei (unterschiedlichen) <sup>31</sup>P-Kernen, offensichtlich auch im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum höhere Spinsysteme auf, die jeweils zu Multipletts führen. Nur das Signal für H<sup>1</sup> ist im Vergleich zum freien Liganden, durch die Anbindung des Phosphans an das Metall bedingt, zu tieferen Feld hin verschoben, wie es auch in anderen Komplexen des P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>-Liganden beobachtet wird [27].

Die Infrarotmessungen an **8a** bestätigen das Vorliegen eines *trans*-Bis(phosphan)-Komplexes; es werden zwei scharfe Banden bei 2149 bzw. 2139 cm<sup>-1</sup> gefunden, die in Analogie zu vergleichbaren Verbindungen [52], der symmetrischen und antisymmetrischen C≡N-Valenzschwingung zugeordnet werden können.

Tab. 8 enthält die spektroskopischen Daten von **8a**:

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

**Tab. 8:** NMR- und IR-Daten [a] von *trans*-[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>2</sub> (**8a**)

$\delta^{31}\text{P}$ [b]	$\delta^{195}\text{Pt}$ [b]	$\delta^1\text{H}$	$\delta^{13}\text{C}$ [c]	IR [d]
22.1 (s)	-377.0 (t)	3.13 (m, 3H, H <sup>1</sup> )	36.4 (vt, C <sup>1</sup> )	2149
{2293}	{2293}	5.47 (m, 6H, H <sup>2,7</sup> )	[37.6]	$\nu_{\text{as}}(\text{C}\equiv\text{N})$
		6.28 (m, 6H, H <sup>3,6</sup> )	116.2 (s, C <sup>2,7</sup> )	2132
		6.55 (m, 6H, H <sup>4,5</sup> )	{17.9}	$\nu_{\text{s}}(\text{C}\equiv\text{N})$
			127.4 (vt, C <sup>3,6</sup> )	
			[11.3]	
			130.9 (s, C <sup>4,5</sup> )	

[a] Messungen in CDCl<sub>3</sub> bei 25 °C

[b] { } Kopplungskonstante  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  in Hz

[c] [ ] Kopplungskonstante  $\Sigma(^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) + ^{n+2}J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}))$ ,

{ } Kopplungskonstante  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$  in Hz

[d] CsI-Preßling, Wellenzahlen in [cm<sup>-1</sup>]

Einen Hinweis auf das Vorliegen von zwei Cyano-Liganden in **8a** liefert das Massenspektrum. Darin tritt bei  $m/z = 551$  ein Peak auf, welcher der Zusammensetzung von [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>Pt(CN)<sub>2</sub> entspricht. Dieses Fragmentation kann aber nur durch die Abspaltung eines Phosphans aus **8a** gebildet worden sein, wenn ursprünglich zwei Cyanid-Gruppen im Molekül vorhanden waren. Es kann hiermit die (denkbare) Anwesenheit eines Chloro-Liganden im Komplex endgültig ausgeschlossen werden.

### 1.4. Die Reihe der Bis(phosphan)-Komplexe des Typs *trans*-[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>MX<sub>2</sub> (mit M = Pt, Pd und X = Cl, Br, I)

Nachdem es also, wie gezeigt, prinzipiell möglich ist, zwei Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan-Liganden an ein Zentralmetall zu koordinieren, sollte versucht werden, dies auch in halogeno-substituierten Verbindungen zu realisieren. Zwei einfache Reaktionen zur Darstellung solcher Komplexe scheinen die Umsetzung von (cod)MCl<sub>2</sub> mit zwei Äquivalenten P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> oder auch die Reaktion von **1a,b** mit einem weiteren Phosphan zu sein. Jedoch lieferten die erstgenannten Ansätze immer nur die Verbindungen **1a,b** als einzige Produkte, während sich im zweiten Fall keine Umsetzungen beobachten ließen.

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Synthese:

Zu den gewünschten Produkten führt allerdings eine Reaktion, die bei anderen sterisch anspruchsvollen Phosphan-Liganden, zu denen das  $P(C_7H_7)_3$  in der nicht rückkoordinierten Form zweifelsohne gehört, verwendet wird. So gelangt man - wie etwa im Fall von Tri(1-cyclohexyl)phosphan,  $P(C_6H_{11})_3$  [55] - durch die Umsetzung der entsprechenden Tetrahalogenometallate,  $K_2MX_4$  ( $M = Pt, Pd$ ;  $X = Cl, Br, I$ ), mit zwei Äquivalenten Phosphan in wasserhaltigem Ethanol zu den gewünschten Produkten. Im Falle von  $[P(C_7H_7)_3]_2PdI_2$ , (**11b**) wurde - wegen der Nichtverfügbarkeit von  $K_2PdI_4$  - auf das entsprechende Palladium(II)-iodid zurückgegriffen.

In den Komplexen **9-11** sind die Phosphan-Liganden nur über das freie Elektronenpaar des Phosphors an das Zentralmetall gebunden, verhalten sich also als  $2e^-$ -Donatoren. Diese luftbeständigen Verbindungen fallen als weiße bis orange Feststoffe an.

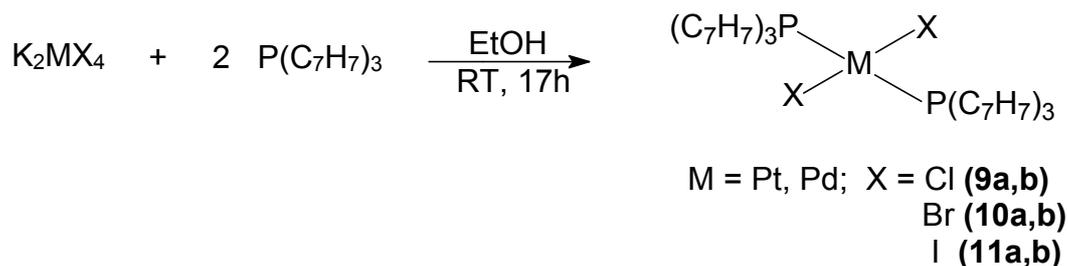


Abb. 25: Darstellung der Bis(phosphan)-Komplexe  $trans-[P(C_7H_7)_3]_2MX_2$   
(mit  $M = Pt, Pd$  und  $X = Cl, Br, I$ )

Bei der spektroskopischen Charakterisierung bzw. beim Versuch, für röntgenographische Untersuchungen geeignete Einkristalle zu züchten fiel auf, daß die Bis(phosphan)-Komplexe in Lösung offenbar mehr oder weniger schnell zu den rückkoordinierten Verbindungen **1a,b**, **2a,b** und **3a,b** (vgl. Kapitel 1.1.) weiterreagieren. Ein Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan scheint das andere unter Ausbildung der Chelatbrücke aus dem Komplex zu verdrängen. Diese Abspaltung eines Liganden wird auch im Falle anderer, sterisch anspruchsvoller Phosphane, wie z.B. in  $trans-[P(C_6H_{11})_3]_2PtI_2$  beim Erhitzen beobachtet, nur bilden sich hierbei iodoverbrückte Dimere [56]. Die beständigeren Verbindungen sind bei  $P(C_7H_7)_3$  offensichtlich die rückkoordinierten Komplexe, die nicht nur durch den Chelateffekt, sondern möglicherweise auch durch sterische Hinderung stabilisiert werden.

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Einzig bei Verbindung **8a**, aus der der noch fehlende Komplex  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(CN)_2$  auf diesem Umweg darstellbar sein sollte, war es nicht wie bei allen anderen Bis(phosphan)-Komplexen möglich, die Rückkoordination durch einfaches Auflösen der Substanz in Methylenchlorid oder Chloroform und anschließendes Rühren bei RT zu erreichen. Dies könnte mit dem großen *trans*-Effekt des Cyanids erklärt werden. Offenbar ist dadurch, daß die beiden *trans*-ständigen Cyano-Liganden ihren Einfluß gegenseitig kompensieren, keine Chance vorhanden, eine freie Koordinationsstelle für die Doppelbindung zu erhalten. In Abb. 26 sind die Zusammenhänge bei der Synthese der Chelat- bzw. der Bis(phosphan)-Verbindungen nochmals zusammengefaßt:

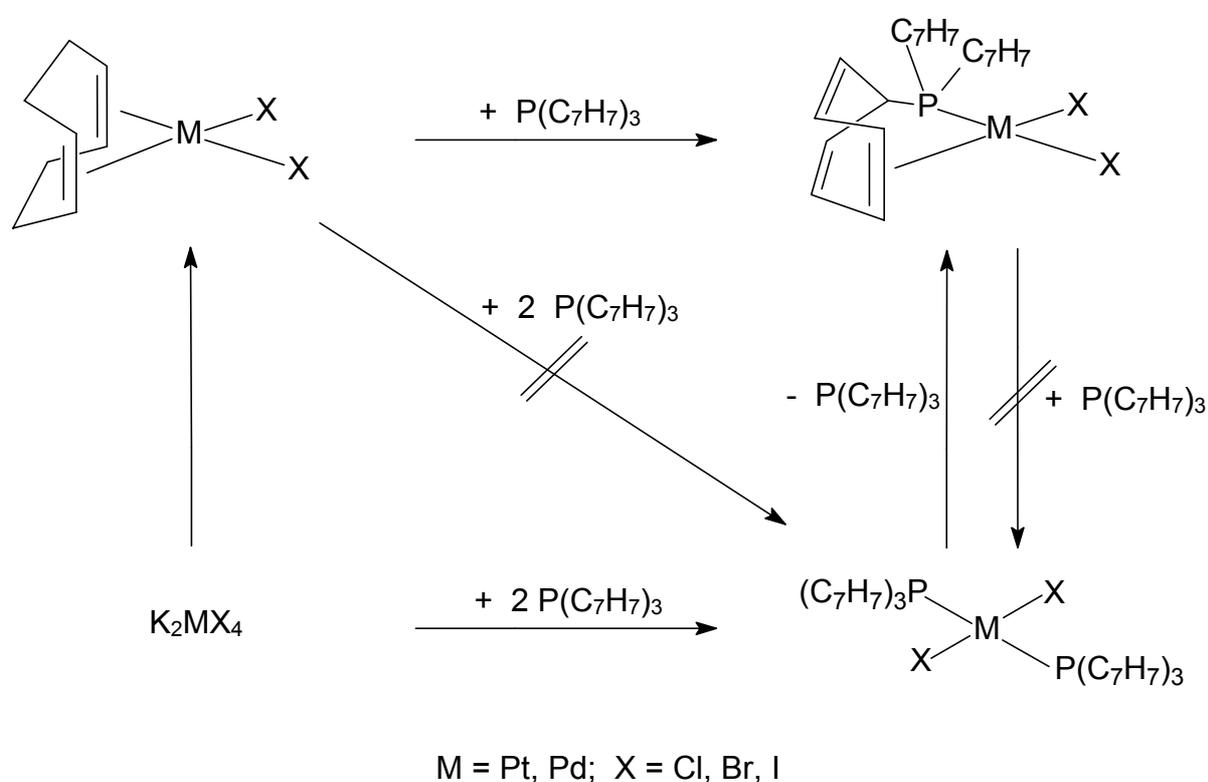


Abb. 26: Schema zur Synthese der Chelat- bzw. Bis(phosphan)-Komplexe

Spektroskopische Charakterisierung:

Eine Übersicht über die NMR-spektroskopischen Daten der Verbindungen **9-11** gibt Tab. 9:

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

**Tab. 9:** NMR-Daten [a] der Komplexe *trans*-[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>MX<sub>2</sub> (M = Pt, Pd; X = Cl (9a,b), Br (10a,b), I (11a,b))

Verbindung	9a	9b	10a	10b	11a	11b
$\delta^{31}\text{P}$ [b]	18.1 (s) {2517}	25.8 (s)	14.1 (s) {2464}	24.1 (s)	9.0 (s) {2428}	20.8 (s)
$\delta^{195}\text{Pt}$ [b]	674.0 (t) {2515}	-	84.9 (t) {2463}	-	-1022.8 (t) {2428}	-
$\delta^1\text{H}$ [c]						
H <sup>1</sup>	2.87 (m, 3H)	2.80 (m, 3H)	2.99 (m, 3H)	3.17 (m, 3H)	3.17 (m, 3H)	3.10 (m, 3H)
H <sup>2,7</sup>	5.61 (m, 6H)	5.60 (m, 6H)	5.61 (m, 6H)	5.56 (m, 6H)	5.56 (m, 6H)	5.53 (m, 6H)
H <sup>3,6</sup>	6.24 (m, 6H)	6.21 (m, 6H)	6.21 (m, 6H)	6.21 (m, 6H)	6.21 (m, 6H)	6.20 (m, 6H)
H <sup>4,5</sup>	6.51 (m, 6H)	6.50 (m, 6H)	6.52 (m, 6H)	6.54 (m, 6H)	6.54 (m, 6H)	6.51 (m, 6H)
$\delta^{13}\text{C}$ [d]						
C <sup>1</sup>	34.1 (vt) [37.4]	35.2 (vt) [29.7]	35.8 (vt) [38.1]	37.1 (vt) [30.6]	38.3 (vt) [36.0]	39.8 (vt) [31.4]
C <sup>2,7</sup>	117.0 (s)	117.7 (s)	118.4 (s)	119.2 (s)	118.8 (s)	119.9 (s)
C <sup>3,6</sup>	126.3 (vt) [11.4]	126.5 (vt) [11.2]	126.7 (vt) [11.5]	126.9 (vt) [11.3]	126.3 (vt) [11.3]	126.5 (vt) [11.3]
C <sup>4,5</sup>	130.5 (s)	130.6 (s)	131.1 (s)	131.2 (s)	131.0 (s)	131.1 (s)

[a] Messungen in CDCl<sub>3</sub> bei 25 °C

[b] { } Kopplungskonstante  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  in Hz

[c] [ ] Kopplungskonstante  $\Sigma(^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) + ^{n+2}J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}))$  in Hz

Die NMR-Spektren der Verbindungen **9-11** sind erwartungsgemäß untereinander und denen von **8a** sehr ähnlich. Deren <sup>31</sup>P-NMR-Resonanzen liegen, von der chemischen Verschiebung her im Bereich nicht rückkoordinierter Komplexe (9-25 ppm). Die Signale der Palladium(II)-Verbindungen erscheinen, wie bei **1-3**, bei tieferem Feld als die der Platin(II)-Komplexe. Bei letztgenannten liegen die  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten im Bereich von 2428 bis 2515 Hz (I → Br → Cl; vgl. auch **1a-3a**) und stimmen somit sehr gut mit denen der entsprechenden Bis[tri(1-cyclohexyl)phosphan]-Komplexe überein [57]. Es kann also auch bei diesen

## Kapitel 1: Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Verbindungen **9-11** von einer *trans*-Geometrie ausgegangen werden (die Vergleichsdaten für *cis*-[P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>PtX<sub>2</sub> (X = Cl, Br, I) liegen alle über 3500 Hz [58]).

Die Triplets in den <sup>195</sup>Pt-NMR-Spektren, die den eindeutigen Beweis für das Vorliegen von Bis(phosphan)-Komplexen liefern, zeigen außerdem wieder die erwartete „normale Halogenverschiebung“ zu hohem Feld (Cl: 674, Br: 84.9, I: - 1022.8 ppm; vgl. **1a-3a**) [34,35]. Auch diese Werte korrelieren gut mit denen von strukturell ähnlich gebauten Verbindungen (z.B. *trans*-[P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub>; δ<sup>195</sup>Pt = 671 ppm) [59]).

Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren der Komplexe **9-11** zeigen teilweise Signale, die wiederum von Spinsystemen höherer Ordnung (vgl. 1.3.) herrühren, welche durch die Kopplung mit zwei unterschiedlichen Phosphoratomen entstehen. Auch bei diesen Aufnahmen ist die spektrale Auflösung für eine genaue Analyse und damit die Ermittlung der Kopplungskonstanten <sup>2</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>31</sup>P) oder <sup>n</sup>J(<sup>195</sup>Pt, <sup>13</sup>C) zu schlecht.

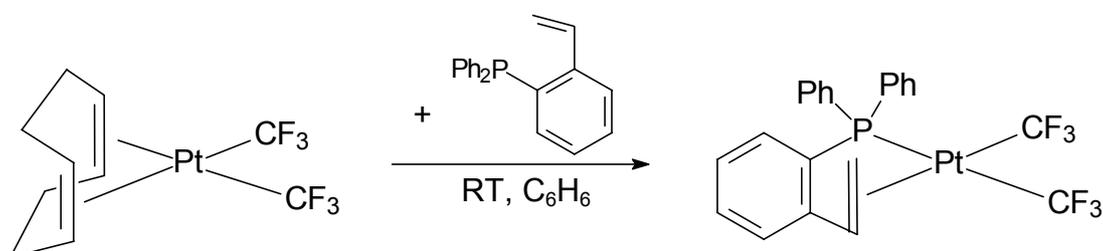
In den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **9a,b**, **10a,b** und **11a,b**, welche bis auf die chemische Verschiebung des Signals für H<sup>1</sup> im wesentlichen zu dem von **8a** analog sind, zeigen sich wiederum jeweils vier Multipletts im Intensitätsverhältnis 1:2:2:2.

**Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan**

**2.1. Alkyl- und Aryl-Verbindungen,  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MR_2$ , von Platin(II) und Palladium(II); (R = Alkyl- oder Arylrest)**

Nachdem sich die ersten Substitutionsreaktionen an den in der Arbeitsgruppe um M.A. Bennett untersuchten Komplexen mit olefinischen Phosphanen nur auf den Austausch von Halogeno- bzw. Pseudohalogeno-Liganden beschränkt hatten, folgten später auch Umsetzungen, die organische Reste in die Verbindungen einführen sollten. Man erhoffte sich, daß die einfach durchzuführende NMR-spektroskopische Charakterisierung dieser Gruppen zusätzliche Erkenntnisse über die gesamte Substanzklasse liefern würde.

Bei der Umsetzung von  $(cod)PtR_2$  (R = CH<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>) mit ortho-Styryl-diphenylphosphan gelang es, die ersten organyl-substituierten Derivate darzustellen [39]. Dabei wurden Komplexe eingesetzt, welche schon die gewünschten organischen Reste trugen.



**Abb. 27: Synthese von Bis(trifluormethyl)[(2-vinylphenyl)diphenylphosphan]-platin(II) [39]**

Ein anderer Weg ist die Reaktion von Verbindungen, die bereits das rückkoordinierte Phosphan im Molekül enthalten, mit den entsprechenden Alkylierungsmitteln. So wird die Umsetzung mit MeLi zur Darstellung eines Dimethylplatin(II)-Komplexes des But-4-enyldiphenylphosphan in einer neueren Publikation beschrieben [38].

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

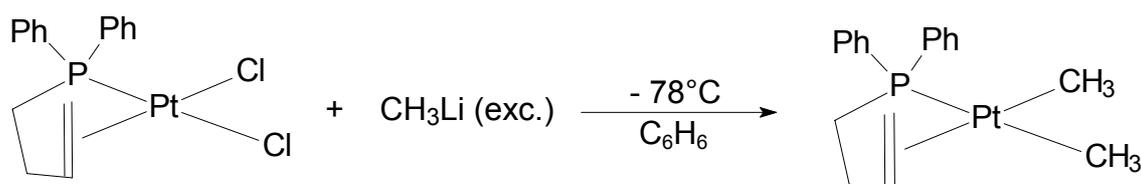


Abb. 28: Synthese von Dimethyl(but-3-enyldiphenylphosphan)-platin(II) [38]

Diese Ergebnisse sollten nun auch auf Komplexe mit dem Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan-Liganden übertragen werden.

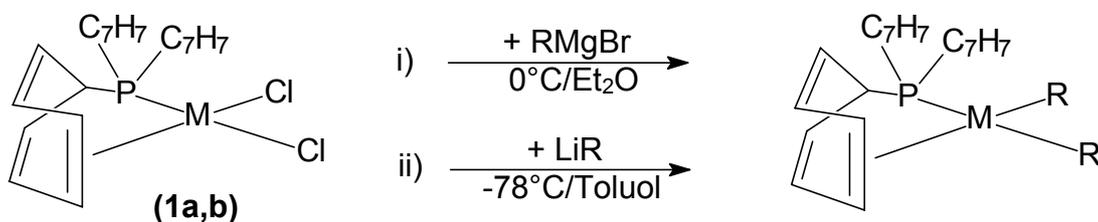
Synthese:

Die beiden Wege über Edukte, die entweder den Chelat-Liganden oder die gewünschten Organylgruppen bereits enthalten und dann einerseits mit Alkylierungs- und Arylierungsmitteln bzw. andererseits mit dem Phosphan umgesetzt werden, sind auch bei allen in diesem Kapitel vorgestellten Verbindungen prinzipiell gangbar. Die erstere Möglichkeit wird jedoch wegen der besseren Ausbeuten und der Reinheit der gebildeten Produkte bevorzugt. So gelangt man ausgehend von den entsprechenden Dichloro-Verbindungen **1a** und **1b**, durch die Umsetzung mit Grignard-Reagenzien, RMgBr (Reaktionsweg i)), oder lithiierten Verbindungen, LiR (Reaktionsweg ii)), zu den gewünschten Komplexen. In den erwähnten Alkylierungs- und Arylierungsmitteln liegt der organische Rest jeweils negativ polarisiert vor und eignet sich daher gut für die erforderlichen nukleophilen Substitutionen. Reaktionsweg i) wurde stets bei 0°C in Ether, Reaktionsweg ii) bei -78°C in Toluol durchgeführt. Generell zeigt sich, daß die Umsetzungen mit **1a** besser gelingen als mit **1b**, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß Platin-Organyle als metallorganische Verbindungen des schwereren Homologen, i.a. stabiler als die Palladium-Analogen sind [60]. So können in der Pd(II)-Reihe nur die beiden Komplexe mit dem Methyl- (**12b**) bzw. dem Pentafluorphenyl-Rest (**19b**) synthetisiert werden, während vor allen Dingen die Umsetzungen mit den entsprechenden Grignard-Reagenzien (s.u.) allesamt fehlschlagen. Diesen Trend bestätigt auch ein Blick in die Literatur; es sind viel mehr Platin- als Palladium-Organyle beschrieben worden [61].

Die Verbindungen **12-19** fallen als weiße oder hell- bis dunkelgelbe Pulver an, die eine Zeit lang an Luft stabil sind; **20a** kann dagegen als dunkelroter Feststoff isoliert werden. Bei längerem Aufbewahren der Komplexe **13a-15a** in Lösung, kommt es zu einer Farbvertiefung

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

und letztendlich zur Dunkelfärbung des Gemisches, was Weiter- bzw. Zersetzungsreaktionen (durch  $\beta$ -H-Eliminierung ?) möglich erscheinen läßt [60]. Nähere Untersuchungen hierzu wurden bisher noch nicht durchgeführt.



M = Pt; R = Me (**12a**), Et (**13a**), <sup>n</sup>Pr (**14a**), <sup>n</sup>Bu (**15a**), Bz (**16a**),

Ph (**17a**), p-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F (**18a**), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (**19a**), Fc (**20a**)

M = Pd; R = Me (**12b**), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (**19b**)

i): (**13a**), (**14a**), (**15a**), (**16a**), (**17a**), (**18a**)

ii): (**12a,b**), (**19a,b**), (**20a**)

Abb. 29: Darstellung der alkyl- und aryl-substituierten Komplexe von Pt und Pd (Methoden i) und ii))

Alle Di(organyl)-Verbindungen zeichnen sich durch sehr gute Löslichkeit in eher polaren Solvenzien aus, was eine Untersuchung dynamischer Prozesse durch NMR-spektroskopische Messungen auch bei niedrigeren Temperaturen ermöglichen sollte. Befunde zu diesem Phänomen, die z.B. den möglichen Mechanismus und die Größe der Aktivierungsenergie dieser Umlagerung betreffen, werden in Kapitel 5.3. ausführlicher diskutiert.

Erwähnenswert ist die Tatsache, daß die Di(pentafluorphenyl)-Verbindung **19a** bereits bei Raumtemperatur „starr“ vorliegt. Der C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Rest bedingt offensichtlich durch seinen *trans*-Einfluß eine feste Koordination der olefinischen Doppelbindung. Der entsprechende Pd-Komplex **19b** benötigt hingegen eine Abkühlung auf -20°C (<sup>1</sup>H) bzw. 0°C (<sup>13</sup>C) damit das „Einfrieren“ des dynamischen Prozesses auf der NMR-Zeitskala deutlich gemacht werden kann. Hier zeigte sich zum ersten Mal, daß in Komplexen mit Platin der dynamische Ringaustausch scheinbar langsamer als in denen mit Palladium abläuft, wie es auch bei anderen strukturanalogen Verbindungen, die unterschiedliche Zentralmetalle enthalten, beobachtet wird (vgl. Kapitel 3).

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Spektroskopische Charakterisierung:

Bei den hier vorgestellten organyl-substituierten Verbindungen war in nahezu allen Fällen eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung möglich. Nur  $^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren welche in den drei Beispielen **18a** und **19a,b** relevant wären, konnten nicht aufgenommen werden. Für einige Verbindungen wurden zusätzlich Tieftemperatur-NMR-Messungen durchgeführt, wobei es gelang den dynamischen Prozeß zu stoppen und somit den Beweis für die Rückkoordination eines einzelnen Siebenringes auch auf der spektroskopischen Ebene zu erbringen (vgl. 5.3.).

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren der Komplexe **12-20** liefern für die chemische Verschiebung  $\delta^{31}\text{P}$  Werte im Bereich zwischen 90-100 ppm (mit der Ausnahme von **12b**: 72.9 ppm). Diese deuten, vergleichbar zu den Daten aus Kapitel 1, wiederum auf die Rückkoordination einer Doppelbindung hin. Die  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten liegen mit ca. 1800-2200 Hz deutlich niedriger als bei den Halogeno- oder Pseudohalogeno-Verbindungen. Dies ist auf die elektronischen Eigenschaften der zum Phosphor *trans*-ständigen Liganden zurückzuführen, von denen die Kopplung  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  in erster Linie abhängt. Der relativ starke *trans*-Einfluß der Alkyl- und Arylgruppen in den organo-substituierten Komplexen führt dazu, daß die Pt-P-Bindungen offensichtlich aufgeweitet werden, weshalb die entsprechenden Werte für die  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten absinken [43]. Eine Abweichung zeigt auch in diesem Falle die Pentafluorphenyl-Verbindung **19a** mit 2707 Hz.

Bei Komplex **19a** war es wegen der zahlreich zu erwarteten Pt-F-Kopplungen (zu 10 F-Substituenten in 6 unterschiedlichen Positionen) zudem nicht möglich, ein Signal im  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum zu detektieren. Die chemischen Verschiebungen  $\delta^{195}\text{Pt}$  der anderen Organyl-Verbindungen liegen im Bereich von 210-285 ppm. Eine Gegenüberstellung mit den entsprechenden Daten von Bis(olefin)-Komplexen, wie z.B. (cod)PtR<sub>2</sub> (R = Me, Ph, p-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> [34]), deren  $\delta^{195}\text{Pt}$ -Werte bei  $920 \pm 20$  ppm liegen, zeigt deutlich den Einfluß des Phosphors, der mit stärkeren  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften eine Hochfeldverschiebung der Resonanz bedingt. Ein ähnlicher Effekt ist auch beim Vergleich mit der Dichloro-Verbindung **1a** (500.1 ppm) zu erkennen, wobei in diesem Zusammenhang offensichtlich die größere Abschirmung durch die direkt am Platin  $\sigma$ -gebundenen Organylgruppen hervorgerufen wird. Ein vollständiges theoretisches Verständnis dieser Sachverhalte, welches auch Vorhersagen der  $\delta^{195}\text{Pt}$ -Werte von Organoplatin-Komplexen erlauben würde, steht allerdings noch aus [34]. Interessant an Komplex **18a** ist die Tatsache, daß dessen  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Signal durch  $^5J(^{195}\text{Pt}, ^{19}\text{F})$ -Kopplung zu

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

den beiden unterschiedlichen Fluoratomen in der jeweiligen para-Position am Benzolring zusätzlich aufgespalten ist.

Die bei Raumtemperatur aufgenommenen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Komplexe **12-18** und **20a** zeigen für den Phosphan-Liganden wiederum nur jeweils vier der acht erwarteten Signale (vgl. Kapitel 1). Teilweise sind die Resonanzen für die Positionen 1 und 4/5 verbreitert, was ein Hinweis auf die vorliegende Dynamik ist (Abb. 30 und 31).

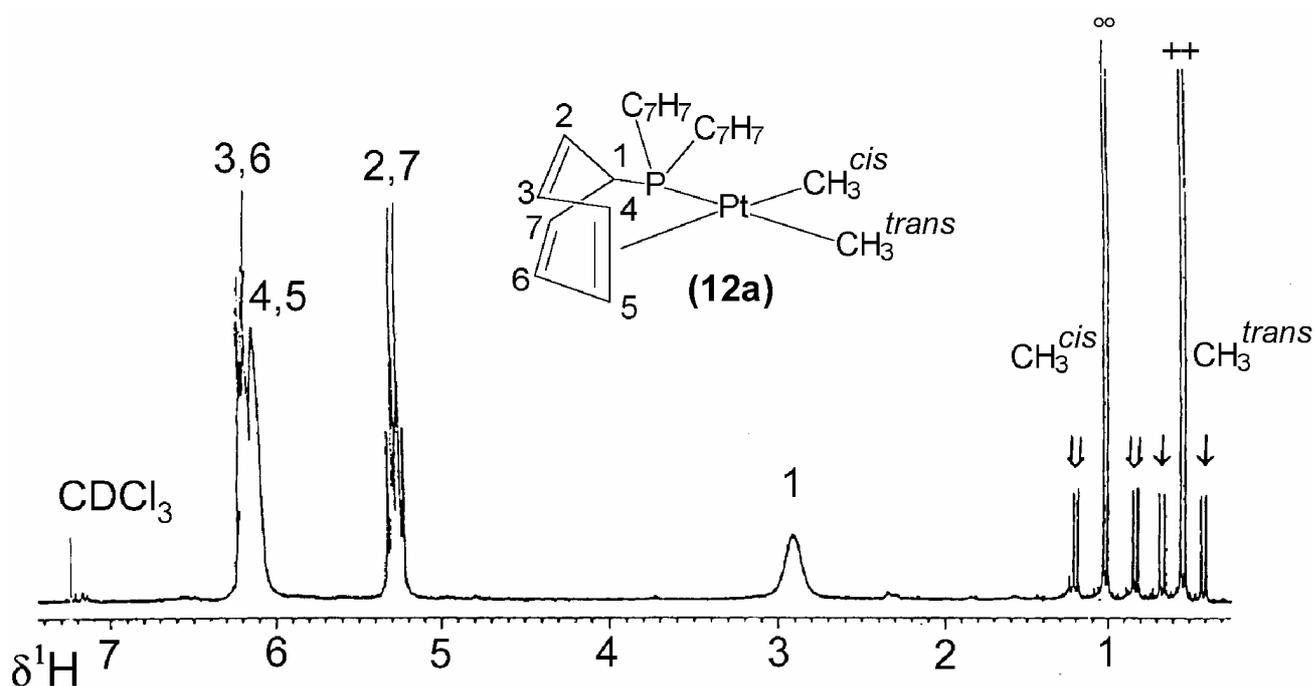


Abb. 30:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtMe}_2$  (**12a**) (bei RT in  $\text{CDCl}_3$ )  
 $(\infty \ ^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}^{\text{cis-Me}}), + \ ^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}^{\text{trans-Me}}), \Downarrow \ ^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}^{\text{cis-Me}}), \Downarrow \ ^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}^{\text{trans-Me}}))$

In diesem Zusammenhang wurde zur Bestätigung der getroffenen Signal-Zuordnung auch für den nicht-„starren“ Fall ein  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-NMR-Spektrum von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtMe}_2$  (**12a**) bei Raumtemperatur aufgenommen. Es liefert den gewünschten Nachweis, der u.a. darin besteht, daß für die Positionen 2/7 bzw. 3/6 die erwarteten Kreuzsignale (Crosspeaks) detektiert werden können, was die skalare Kopplung über eine direkte Bindung zwischen den jeweiligen H- und C-Atomen eindeutig belegt. Das im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **12a** bei tiefstem Feld erscheinende Signal ist ein Dublett, welches durch die Spin-Spin-Kopplung zum Phosphor entsteht. Die Größe der Kopplungskonstante von 9.8 Hz, deutet auf eine  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Wechselwirkung hin, die nur im Falle von  $\text{C}^{3,6}$  vorliegen kann. Ebenso ist es möglich, das Fehlen eines Crosspeaks für die der Position 4/5 zugeteilten Signale als Bestätigung für die

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Zuordnung zu verwenden. Da für  $(H/C)^{4,5}$  in beiden 1D-NMR-Messungen bedingt durch die Dynamik breite Signale auftreten und der bei der Verschiebungskorrelation für das Erscheinen eines Kreuzsignals notwendige Polarisationstransfers [62] zwischen Kernen, die solche Resonanzen hervorrufen nicht stattfindet, kann in diesem Fall das Fehlen eines Crosspeaks als Beweis dafür dienen, daß diese Positionen zusammengehören. Würde die gewählte Zuordnung nicht zutreffen, müßte eine größere Anzahl von Kreuzsignalen erscheinen.

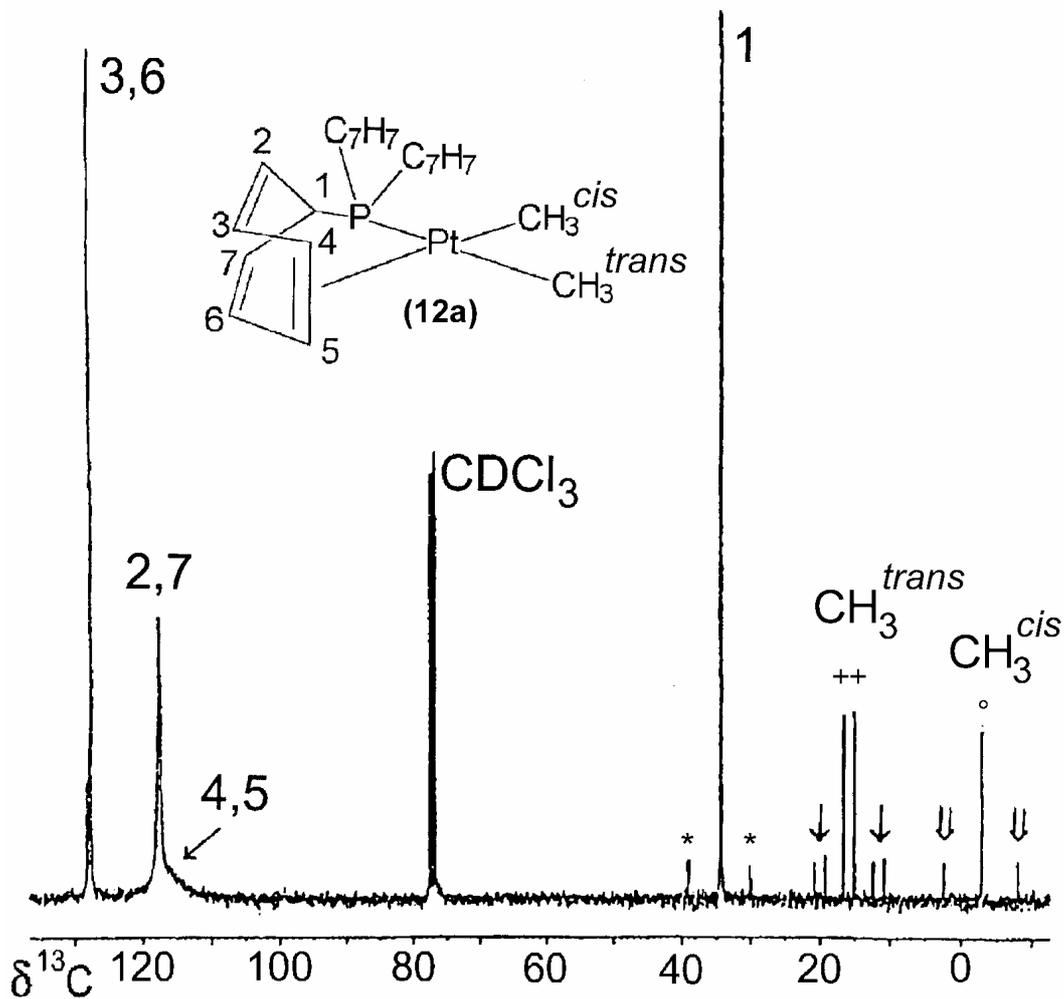


Abb. 31:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtMe}_2$  (12a) (bei RT in  $\text{CDCl}_3$ )  
 (°  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}^{\text{cis-Me}})$ , +  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}^{\text{trans-Me}})$ , ↓  $^2J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}^{\text{cis-Me}})$ , ↓  $^2J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}^{\text{trans-Me}})$ , \*  $^2J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}^1)$ )

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Bei diesen Komplexen **12-20** sind weiterhin die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der organischen Substituenten interessant. Bedingt durch den Chelat-Liganden  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ , sind die zum Phosphor *cis*- und *trans*-ständigen Organylgruppen unterschiedlich und zeigen somit jeweils einen separaten NMR-Datensatz. Die Zuordnung innerhalb der einzelnen Alkyl- und Arylreste kann aufgrund der auftretenden Kopplungen zum  $^{31}\text{P}$ - bzw.  $^{195}\text{Pt}$ -Kern in der Regel eindeutig erfolgen. So ist die  $^nJ(^{31}\text{P},\text{X})$ -Kopplung zu *trans*-ständigen Kernen i.a. größer als die entsprechende zu *cis*-ständigen (Abb. 30 und 31) [63].

Innerhalb der längeren Alkylketten (in **13a-15a**) bzw. der Arylringe können auch die  $^nJ(^{195}\text{Pt},\text{X})$ -Werte hilfreiche Informationen liefern [63,64]. Alle in diesem Zusammenhang detektierten Kopplungskonstanten verdeutlichen erneut den „gemischten“ Phosphan/Olefin-Charakter des rückkoordinierten  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ -Liganden. Sie liegen für den Organylrest, der sich in *trans*-Position zum Phosphor befindet, eher in dem Bereich, der für reine Bis(phosphan)-Verbindungen beobachtet wird [63,64], während derjenige, der in der *trans*-Stellung zur koordinierten Doppelbindung steht, eher die Größenordnung von reinen Bis(olefin)-Komplexen aufweist [65]. Sehr gut ist dies beispielsweise an den Daten für  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtMe}_2$  (**12a**) zu erkennen, welche aus den in Abb. 30 und 31 dargestellten Spektren ermittelt werden können.

Für die *trans*-ständige Methylgruppe ergeben sich in **12a** die Kopplungskonstanten,  $^2J(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 116.6$  Hz,  $^1J(^{195}\text{Pt},^{13}\text{C}) = 635.4$  Hz und  $^2J(^{195}\text{Pt},^1\text{H}) = 63.6$  Hz. In *cis*- $(\text{PR}_3)_2\text{PtMe}_2$  liegen die entsprechenden Werte bei 100, 595 bzw. 69 Hz [63]. Der *cis*-ständige  $\text{CH}_3$ -Ligand in **12a** zeigt dagegen Kopplungen von  $^2J(^{31}\text{P},^{13}\text{C}) = 3.8$  Hz,  $^1J(^{195}\text{Pt},^{13}\text{C}) = 784.0$  Hz und  $^2J(^{195}\text{Pt},^1\text{H}) = 99.0$  Hz, welche ebenfalls mit den Vergleichsdaten aus  $(\text{cod})\text{PtMe}_2$  bzw. *cis*- $(\text{PR}_3)_2\text{PtMe}_2$  (10, 777 bzw. 83.4 Hz [65]) gut korrelieren. Ähnliche Gegenüberstellungen lassen sich, sofern die kompletten NMR-Datensätze dafür in der Literatur vorliegen, prinzipiell für alle vorgestellten Komplexe durchführen. Bei der Diskussion dieser Werte gilt es allerdings zu bedenken, daß es sich hier nur um Absolutbeträge handelt. Deren Vorzeichen können zusätzliche Informationen liefern, weshalb sie für ausgewählte Beispiele (**12a** und **13a**) auch im Rahmen dieser Arbeit ermittelt wurden. Diese Ergebnisse werden in Kapitel 5.4. näher erläutert.

In Kombination mit dem oben geschilderten Vorgehen bei der Zuordnung der einzelnen Positionen innerhalb der Organyl-Substituenten unter Zuhilfenahme der vorliegenden Kopplungskonstanten, besteht im Rahmen der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie zusätzlich die Möglichkeit der Aufnahme von J-modulierten Spektren ( $J_{\text{mod}}$ ), welche die an sich eindeutige

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Unterscheidung zwischen den auftretenden CH bzw. CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>-Gruppierungen absichert. Auch auf diese Meßmethode wurde bei der spektroskopischen Charakterisierung der vorliegenden Verbindungen zurückgegriffen. Sie erwies sich v.a. im Falle der alkyl-substituierten Komplexe **13a-15a** als hilfreich, wie Abb. 32 für die entsprechende Diethylplatin(II)-Verbindung **13a** verdeutlicht.

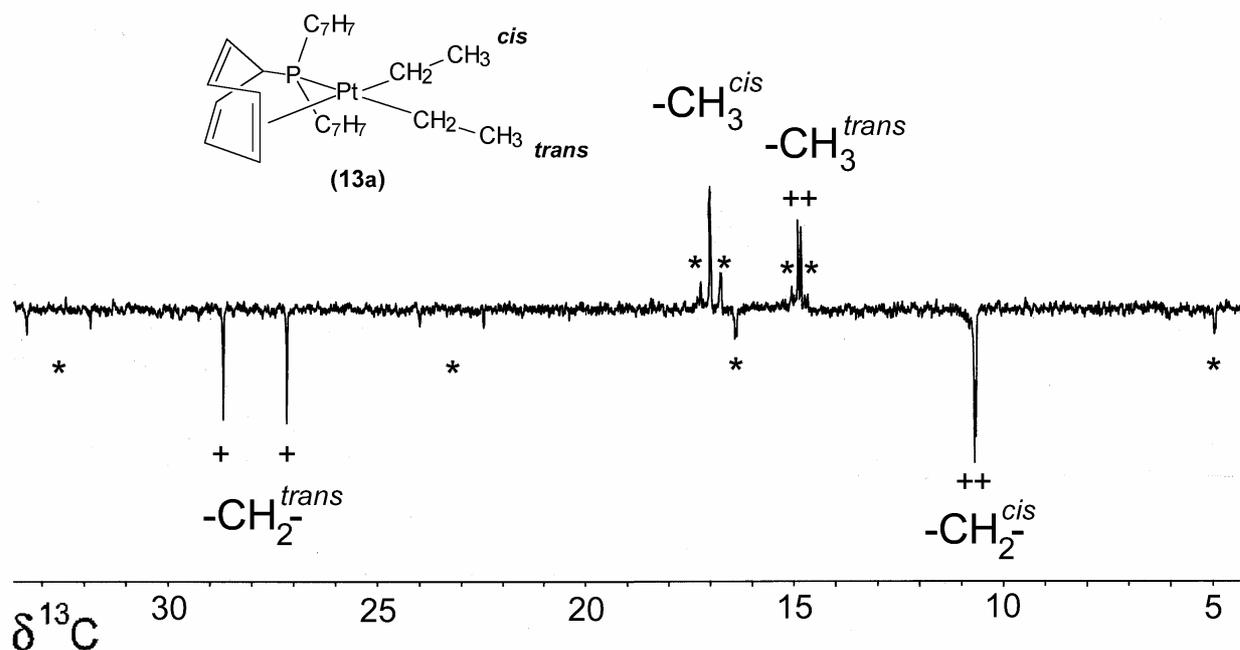


Abb. 32: Ethylbereich des  $J_{\text{mod}}\text{-}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtEt}_2$  (**13a**)  
(bei RT in  $\text{CDCl}_3$ ; +  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ , \*  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ )

Das Zusammenwirken der verschiedenen Methoden bei der Charakterisierung der Alkyl- und Aryl-Komplexe liefert letztendlich die exakte Zuordnung nahezu aller <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale der verschiedenen Verbindungen.

Die daraus resultierenden Ergebnisse sind in den folgenden Tab. 10 und 11 zusammengefaßt:

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

**Tab. 10:**  $^{31}\text{P}$ -,  $^{195}\text{Pt}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [a] der alkyl-substituierten Verbindungen 12-15

Verbindung	12a	12b [e]	13a	14a	15a
$\delta^{31}\text{P}$ [b]	99.7 (s) {2000}	72.9 (s)	95.6 (s) {1820}	96.1 (s) {1829}	95.8 (s) {1833}
$\delta^{195}\text{Pt}$ [b]	291.5 (d) {2001}	-	198.4 (d) {1818}	237.3 (d) {1829}	229.8 (d) {1833}
$\delta^1\text{H}$ [c]					
H <sup>1</sup>	3.91 (br, 3H)	2.74 (dt, 3H) [7.4] (7.4)	2.89 (br, 3H)	2.90 (br, 3H)	2.90 (br, 3H)
H <sup>2,7</sup>	5.28 (m, 6H) [8.1]	5.27 (m, 6H) [8.0]	5.32 (m, 6H) [7.7]	5.31 (m, 6H) [7.7]	5.31 (m, 6H) [7.7]
H <sup>3,6</sup>	6.20 (m, 6H)	6.48 (m, 6H)	6.16 (m, 6H)	6.16 (m, 6H)	6.15 (m, 6H)
H <sup>4,5</sup>	6.12 (br, 6H)	6.26 (m, 6H)	6.20 (br, 6H)	6.20 (br, 6H)	6.20 (br, 6H)
Org. Rest R:	0.54 (d, 3H, CH <sub>3</sub> <sup>trans</sup> ) [7.6] {63.6} 1.02 (d, 3H, CH <sub>3</sub> <sup>cis</sup> ) [6.8] {99.0}	0.16 (d, 3H, CH <sub>3</sub> <sup>cis</sup> ) [7.3] 0.49 (d, 3H, CH <sub>3</sub> <sup>trans</sup> ) [8.0]	1.07 (t, 3H, CH <sub>3</sub> <sup>cis-Et</sup> ) (7.8) {100.7} 1.13 (m, 2H, CH <sub>2</sub> <sup>tr-Et</sup> ) [8.5] (6.5) {69.2} 1.26 (dt, 3H, CH <sub>3</sub> <sup>tr-Et</sup> ) [8.2] (6.5) {64.7} 1.83 (m, 2H, CH <sub>2</sub> <sup>cis-Et</sup> ) [8.0] (7.8) {94.6}	0.80 (t, 3H, CH <sub>3</sub> ) (7.0) 1.04 (t, 3H, CH <sub>3</sub> ) (7.2) 1.10 – 1.97 (m/m/m/m, 8H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>cis/trans</sup> )	0.74 (t, 3H, CH <sub>3</sub> ) (7.2) 0.92 (t, 3H, CH <sub>3</sub> ) (7.3) 1.08 – 1.82 (m/m/m/m, 12H, (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> <sup>cis/trans</sup> )
$\delta^{13}\text{C}$ [d]					
C <sup>1</sup>	34.1 (d) [21.8] {20.2}	35.7 (d) [12.6]	34.7 (d) [19.8] {19.5}	34.8 (d) [19.8] {19.5}	34.7 (d) [19.7] {19.0}
C <sup>2,7</sup>	117.6 (br)	118.3 (br)	119.3 (s)	119.2 (br)	119.1 (br)
C <sup>3,6</sup>	127.1 (d) [9.8]	127.9 (d) [9.5]	127.6 (d) [9.9]	127.6 (d) [9.9]	127.4 (d) [9.8]
C <sup>4,5</sup>	117.1 (br)	122.5 (br)	116.6 (br)	99.3 (s)	99.1 (s)
Org. Rest R:	-2.9 (d, CH <sub>3</sub> <sup>cis-Me</sup> ) [3.8] {784.0} 15.7 (d, CH <sub>3</sub> <sup>tr-Me</sup> ) [116.6] {635.4}	-2.7 (d, CH <sub>3</sub> <sup>cis-Me</sup> ) [9.0] 11.8 (d, CH <sub>3</sub> <sup>tr-Me</sup> ) [121.4]	10.7 (d, CH <sub>2</sub> <sup>cis-Et</sup> ) [2.7] {864.5} 14.9 (d, CH <sub>3</sub> <sup>tr-Et</sup> ) [5.4] {23.7} 17.0 (s, CH <sub>3</sub> <sup>cis-Et</sup> ) {35.5} 27.9 (d, CH <sub>2</sub> <sup>tr-Et</sup> ) [114.6] {707.7}	19.3 (s, CH <sub>3</sub> <sup>cis-Me</sup> ) {147.5} 19.9 (d, CH <sub>3</sub> <sup>tr-Me</sup> ) [10.0] {92.6} 20.9 (d, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>cis-nPr</sup> ) [2.8] {858.7} 24.1 (d, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>tr-nPr</sup> ) [3.5] {7.6} 24.6 (s, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>cis-nPr</sup> ) {25.7} 38.7 (d, CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> <sup>tr-nPr</sup> ) [112.6] {705.4}	14.0/14.5 (s/s, CH <sub>3</sub> <sup>cis/tr-Me</sup> ) 18.4 (s, PtCH <sub>2</sub> <sup>cis-nBu</sup> ) {862.5} 28.0 (s, (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> <sup>cis/tr-nBu</sup> ) {137.4}, 28.4 (d) [9.9] {92.9}, 34.6 (s), 33.4 (d), [4.7] 35.8 (d, PtCH <sub>2</sub> <sup>tr-nBu</sup> ) [112.9]

[a] Messungen in CDCl<sub>3</sub> (25°C)

[b] Kopplungskonstante { }  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$

[c] Kopplungskonstanten { }  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$ , [ ]  $^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ , ( )  $^nJ(^1\text{H}, ^1\text{H})$  in Hz

[d] Kopplungskonstanten { }  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ , [ ]  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  in Hz

[e] Messung in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25°C)

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

**Tab. 11:**  $^{31}\text{P}$ -,  $^{195}\text{Pt}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [a] der Verbindungen 16a-18a und 20a

Komplex	16a	17a	18a	20a
$\delta^{31}\text{P}$ [b]	92.6 (s) {2223}	89.8 (s) {1975}	89.8 (s) {2025}	99.4 (s) {2139}
$\delta^{195}\text{Pt}$ [b]	214.3 (d) {2223}	263.8 (d) {1975}	281.9 (ddd) {2025} <31.7> <32.1>	235.8 (d) {2138}
$\delta^1\text{H}$ [c]				
$\text{H}^1$	2.93 (br, 3H)	2.77 (br, 3H)	2.76 (br, 3H)	3.42 (br, 3H)
$\text{H}^{2,7}$	5.38 (m, 6H) [7.8]	5.18 (m, 6H)	5.19 (m, 6H)	5.38 (m, 6H) (7.1)
$\text{H}^{3,6}$	6.23 (m, 6H)	6.26 (m, 6H)	6.26 (m, 6H)	6.35 (m, 6H)
$\text{H}^{4,5}$	6.13 (br, 6H)	6.31 (br, 6H)	6.29 (br, 6H)	6.63 (m, 6H)
Rest R:	2.71 (d, 2H, $\text{H}^{\text{trans-CH}_2}$ ) [11.2] {91.0} 3.28 (d, 2H, $\text{H}^{\text{cis-CH}_2}$ ) [7.2] {122.6} 6.80 – 7.35 (m; 10H, $\text{H}^{\text{cis/trans-Ph}}$ )	6.57 – 7.68 (m; 10H, $\text{H}^{\text{cis/trans-Ph}}$ )	6.54/6.81 (m/m, 2H/2H, $\text{H}^{\text{m-cis/tr.}}$ ) 7.01/7.43 (m/m, 2H/2H, $\text{H}^{\text{o-cis/tr.}}$ )	3.90/4.27 (s/s, 5H/5H, $\text{H}^{\text{cis/tr.-Cp}}$ ) 4.18/4.24 (m/m, 2H/2H, $\text{H}^{\text{cis/tr.-2,5(Fe)}}$ ) 4.32/4.42 (m/m, 2H/2H, $\text{H}^{\text{cis/tr.-3,4(Fe)}}$ )
$\delta^{13}\text{C}$ [d]				
$\text{C}^1$	34.3 (d) [21.3] {18.8}	34.6 (d) [23.4] {16.4}	34.5 (d) [25.3] {16.1}	34.6 (d) [22.4]
$\text{C}^{2,7}$	120.0 (s)	120.2 (s)	120.5 (s)	117.7 (br)
$\text{C}^{3,6}$	127.7 (d) [10.0]	127.2 (d) (11.3)	127.7 (d) (9.6)	130.6 (br)
$\text{C}^{4,5}$	116.6 (br)	119.7 (br)	119.8 (br)	127.3 (br)
Rest R:	22.7 (d, $\text{CH}_2^{\text{cis-Bz}}$ ) [3.2] {800.3} 39.3 (d, $\text{CH}_2^{\text{trans-Bz}}$ ) [101.3] {605.2} 122.1(d, $\text{C}^{\text{para-trans}}$ ) [2.3] {15.1} 122.9 (s, $\text{C}^{\text{para-cis}}$ ) {20.2} 127.3 (s, $\text{C}^{\text{meta-cis}}$ ) {14.3} 127.4 (d, $\text{C}^{\text{ortho-trans}}$ ) [1.8] 128.3 (d, $\text{C}^{\text{meta-trans}}$ ) [3.6] {26.2} 129.5 (s, $\text{C}^{\text{ortho-cis}}$ ) {49.1} 148.8 (d, $\text{C}^{\text{ipso-cis}}$ ) [2.6] {56.0} 150.1 (d, $\text{C}^{\text{ipso-trans}}$ ) [5.5] {48.9}	121.9 (d, $\text{C}^{\text{para-trans}}$ ) [1.6] {14.1} 122.5 (d, $\text{C}^{\text{para-cis}}$ ) [1.1] {10.1} 127.3 (d, $\text{C}^{\text{meta-cis}}$ ) [1.7] {89.4} 127.7 (d, $\text{C}^{\text{meta-trans}}$ ) [7.1] {61.1} 135.3 (s, $\text{C}^{\text{ortho-cis}}$ ) {32.0} 135.4 (d, $\text{C}^{\text{ortho-trans}}$ ) [2.6] {29.0} 149.1 (d, $\text{C}^{\text{ipso-cis}}$ ) [7.6] {1114.3} 168.7 (d, $\text{C}^{\text{ipso-trans}}$ ) [126.7] {842.7}	114.1 (d, $\text{C}^{\text{meta-cis}}$ ) <18.6> {97.2} 114.4 (dd, $\text{C}^{\text{meta-trans}}$ ) [8.9] <17.8> 135.3 (dd, $\text{C}^{\text{ortho-trans}}$ ) [2.5] <5.3> 135.4 (d, $\text{C}^{\text{ortho-cis}}$ ) <5.5> {40.5} 142.3 (d, $\text{C}^{\text{ipso-cis}}$ ) [10.3] 159.6 (d, $\text{C}^{\text{para-trans}}$ ) <227.6> 159.8 (d, $\text{C}^{\text{para-cis}}$ ) <239.1> 162.5 (d, $\text{C}^{\text{ipso-trans}}$ ) [118.5]	67.4/ 68.2 (s/s, $\text{C}^{\text{cis/tr.-Cp}}$ ) 75.1 (d, $\text{C}^{\text{trans-2,5(Fe)}}$ ) [5.6] {51.8} 77.2(d, $\text{C}^{\text{cis-2,5(Fe)}}$ ) [5.0] {79.1} 67.8/ 69.2 (s/s, $\text{C}^{\text{cis/trans-3,4(Fe)}}$ ) 84.1 (d, $\text{C}^{\text{cis-1(Fe)}}$ ) [6.7] {1284.1} 110.8 (d, $\text{C}^{\text{trans-1(Fe)}}$ ) [141.1] {975.6}

[a] Messungen in  $\text{CDCl}_3$  (25°C)

[b] Kopplungskonstanten { }  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ , < >  $^5J(^{195}\text{Pt}, ^{19}\text{F})$  in Hz

[c] Kopplungskonstanten { }  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$ , [ ]  $^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ , ( )  $^nJ(^1\text{H}, ^1\text{H})$  in Hz

[d] Kopplungskonstanten { }  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ , [ ]  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ , < >  $^nJ(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$  in Hz

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Aus der vorangegangenen Diskussion müssen die Verbindungen  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]M(C_6F_5)_2$  ( $M = Pt$  (**19a**),  $Pd$  (**19b**)) ausgeklammert werden. Wie bereits erwähnt, kommt den beiden Komplexen, die Pentafluorphenyl-Liganden enthalten, offensichtlich eine Sonderstellung zu, welche auf die speziellen elektronischen Eigenschaften der Organyl-Substituenten zurückgeführt werden kann. So zeigen sich für **19a** bereits bei Raumtemperatur, für **19b** beim Abkühlen auf  $-20^\circ C$  ( $^1H$ ) bzw.  $0^\circ C$  ( $^{13}C$ ) die erwarteten acht Signale in den  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren. Dies bestätigt erneut, daß in den Platin-Komplexen der dynamische Prozeß langsamer abläuft als in den Palladium-Analogen.

Die acht Resonanzen, vier für den koordinierten und vier für die beiden freien Cyclohepta-trienylringe (Verhältnis 1:2), können im  $^1H$ - (Abb. 33) und im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum (Abb. 34) eindeutig zugeordnet werden. Dies geschieht anhand des Vergleichs mit anderen „starren“ Systemen und den vorliegenden Intensitätsverhältnissen [30,53].

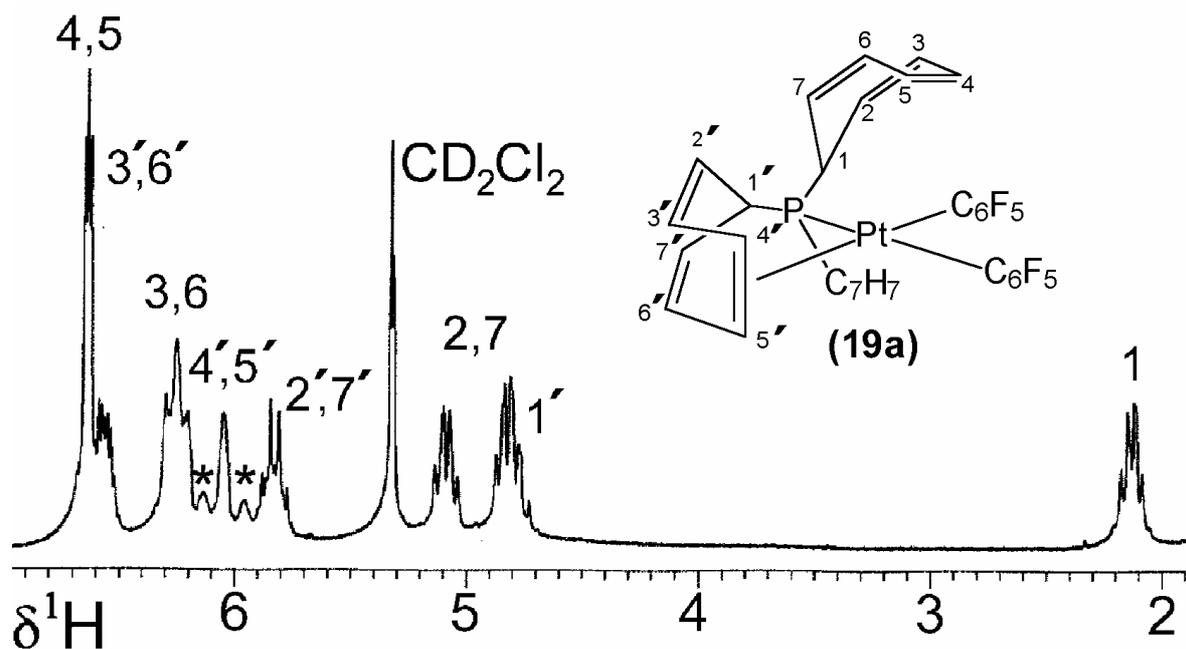


Abb. 33:  $^1H$ -NMR-Spektrum von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C_6F_5)_2$  (**19a**) (bei RT in  $CD_2Cl_2$ , \*  $^2J(^{195}Pt, ^1H)$ )

Signifikant, sowohl im  $^1H$ - als auch im  $^{13}C$ -NMR-Spektrum, sind die Signale für die jeweiligen Positionen 1/1' und 4/5, 4'/5', an denen die - durch die Anbindung des Siebenringes an das Zentralmetall bedingten - Effekte am deutlichsten erkennbar werden. Für  $(H/C)^1$  ist im Gegensatz zu den Komplexen, in denen das Phosphan nur als  $2e^-$ -Ligand fungiert, eine Hochfeldverschiebung zu beobachten, während für  $(H/C)^{1'}$  der entgegengesetzte Trend (stärkere Entschirmung) auftritt. Noch klarer sind die Veränderungen für die Signale die direkt mit der koordinierten Doppelbindung in Zusammenhang stehen. Für  $(H/C)^{4,5'}$  ist

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

eine, durch die unmittelbare Wechselwirkung mit dem Zentralmetall hervorgerufene, Abschirmung der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne und damit eine deutliche Hochfeldverschiebung zu beobachten (Abb. 33 und 34). Zudem lassen sich für diese Resonanzen im Fall von **19a** Platinsatelliten detektieren, welche die Werte für  $^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}^{4',5'})$  bzw.  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}^{4',5'})$  liefern.

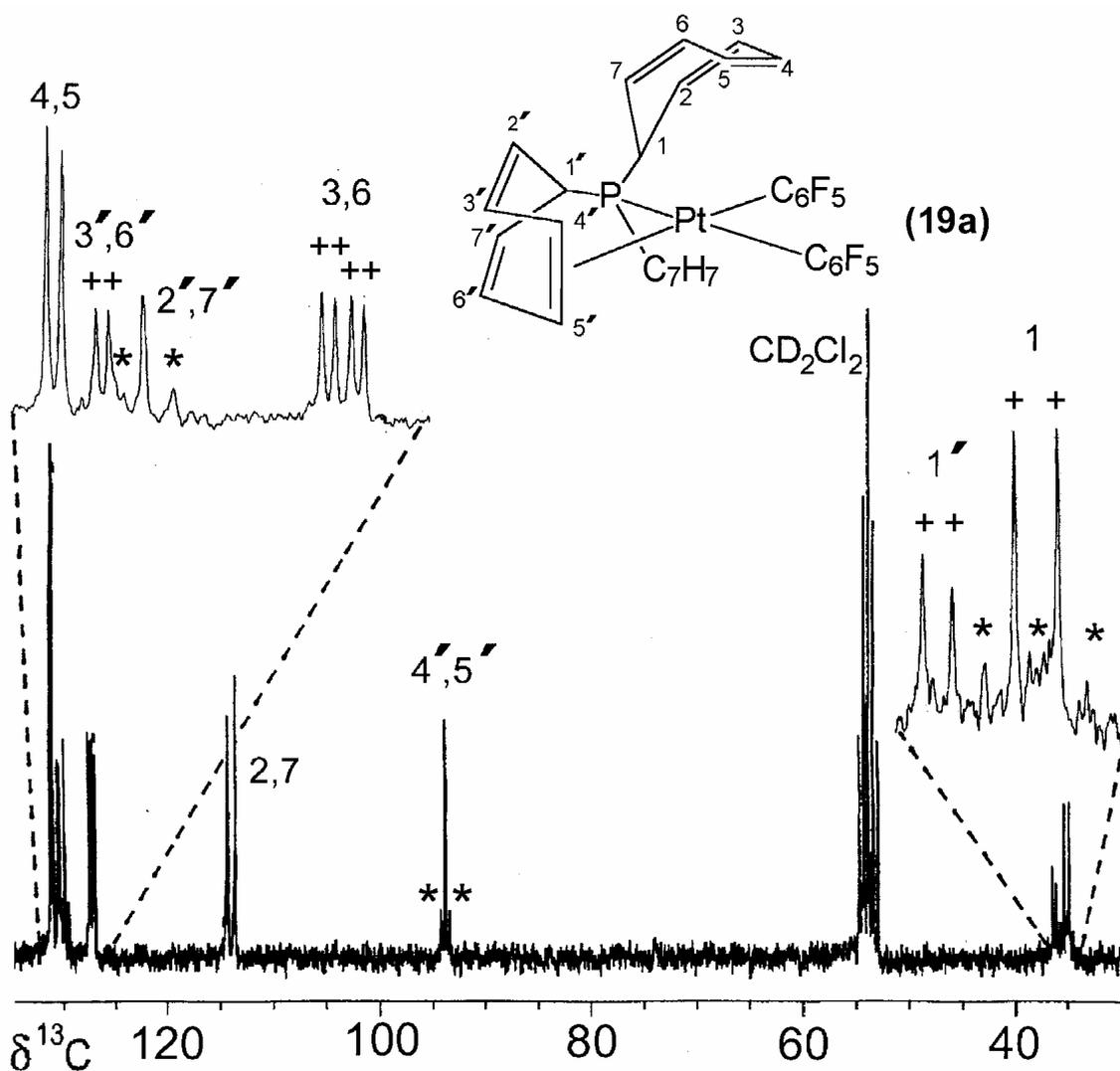


Abb. 34:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des Ringbereiches von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (**19a**)  
(bei RT in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , +  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ ; \*  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ )

Vor allem in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Abb. 34) ist es möglich, den durch die Prochiralität der Kohlenstoffe  $\text{C}^1$  bedingten diastereotopen Charakter aller C- und H-Atome innerhalb der freien Siebenringe anhand einer Signalverdopplung zu erkennen [53]. Dies ist für die Position 2/7 auch in der  $^1\text{H}$ -NMR-Aufnahme möglich (Abb. 33). Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale der  $\text{C}_6\text{F}_5$ -Liganden konnten aufgrund ihrer - durch die zahlreichen  $^nJ(^{19}\text{F}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungen bedingten - Komplexität, sowie ihrer geringen Intensität nicht zugeordnet werden.

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Die Ergebnisse der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen für die beiden Komplexe **19a** und **19b** sind in der folgenden Tab. 12 zusammengestellt.

**Tab. 12:**  $^{31}\text{P}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [a] von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{M}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$  (M = Pt (**19a**), Pd (**19b**))

Verbindung	<b>19a</b>	<b>19b</b>
$\delta^{31}\text{P}$ [b]	97.8 (s) {2707}	101.0 (m)
$\delta^1\text{H}$ [c]		[d]
$\text{H}^1$	2.14 (dt, 2H) (6.7) [9.0]	1.97 (dt, 2H) (6.6) [8.4]
$\text{H}^{2,7}$	4.83 (m, 2H) [7.0] 5.09 (m, 2H) [6.4]	4.73 (m, 2H) [7.3] 5.07 (m, 2H) [7.1]
$\text{H}^{3,6}$	6.25 (m, 4H)	6.23 (m, 4H)
$\text{H}^{4,5}$	6.63 (m, 4H)	6.62 (m, 4H)
$\text{H}^{1'}$	4.80 (m, 1H)	4.45 (dt, 1H) (8.6)[13.1]
$\text{H}^{2',7'}$	5.83 (m, 2H) [9.1]	5.81 (m, 2H) [8.6]
$\text{H}^{3',6'}$	6.56 (m, 2H)	6.72/6.62 (m, 4H)
$\text{H}^{4',5'}$	6.05 (m, 2H) {44.3}	6.72/6.62 (m, 4H)
$\delta^{13}\text{C}$ [e]		[f]
$\text{C}^1$	35.0 (d) [32.7] {45.2}	35.4 (d) [24.9]
$\text{C}^{2,7}$	113.7 (s) {17.4}	114.3 (s)
	114.3 (s) {16.7}	115.2 (s)
$\text{C}^{3,6}$	127.0 (d) [11.0]	126.9 (d) [11.3]
	127.4 (d) [10.5]	127.3 (d) [9.8]
$\text{C}^{4,5}$	131.0 (s)	130.9 (s)
	131.2 (s)	131.1 (s)
$\text{C}^{1'}$	36.3 (d) [22.1] {17.2}	38.5 (d) [12.2]
$\text{C}^{2',7'}$	129.9 (s) {49.6}	130.5 (s)
$\text{C}^{3',6'}$	130.4 (d) [10.3]	130.3 (d) [9.7]
$\text{C}^{4',5'}$	93.8 (s) {51.7}	107.5 (s)
Org. Rest R:	135.0 – 150.0 (m, $\text{C}^{\text{cis/tr.}-\text{C}_6\text{F}_5}$ )	130.0 – 145.0 (m, $\text{C}^{\text{cis/tr.}-\text{C}_6\text{F}_5}$ )

[a] Messungen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $25^\circ\text{C}$

[b] Kopplungskonstante { }  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  in Hz

[c] Kopplungskonstanten { }  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$ , [ ]  $^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ , ( )  $^nJ(^1\text{H}, ^1\text{H})$  in Hz

[d] Messung bei  $-20^\circ\text{C}$

[e] Kopplungskonstanten { }  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ , [ ]  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  in Hz

[f] Messung bei  $0^\circ\text{C}$

### 2.2. Alkynyl-substituierte ( $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)-Komplexe des Typs (cod)Pt(C $\equiv$ C-R) $_2$

Eine besonders interessante Gruppe organisch-substituierter Komplexe ist diejenige, die  $\eta^1$ -Alkynylreste aufweist. Diese Verbindungen werden zwar oft eher der klassischen Koordinations- als der metallorganischen Chemie zugeordnet, da zwischen dem Acetylid- und dem Cyanid-Liganden gewisse Analogien bestehen, welche sich z.B. in ähnlichen physikalischen Eigenschaften äußern; dennoch sollen sie hier in diesem Kapitel besprochen werden. Im Hinblick auf die NMR-spektroskopischen Möglichkeiten fanden dabei allerdings nur Platin(II)-Verbindungen Beachtung. Generell sind Komplexe dieser Art nicht nur für sich

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

betrachtet interessante Systeme; unter Beachtung der Reaktivität der Pt-C≡- und der C≡C-Bindung stellen sie gleichzeitig attraktive Edukte für weitergehende Synthesen dar, was auch ihre Verwendung in verschiedenen Forschungsgebieten belegt [66].

Platin(II)-Verbindungen, die 1-Alkynylreste in der  $\eta^1$ - an das Zentralmetall gebundenen Form enthalten, sind vor allen Dingen als anionische Spezies,  $[\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-R})_4]^{2-}$  [67], oder als Bis(phosphan)-Komplexe des Typs *trans*- [68,69] bzw. *cis*- $[(\text{PR}_3)_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2]$  [68,70] bekannt. Bei der zweitgenannten Gruppe von Verbindungen erhöht sich bei der Verwendung von Chelat-Bis(phosphanen), wie dppe [71,72], dppm [73,74], dippm oder depm [74], die Stabilität der Komplexe deutlich. (dppe =  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ; dppm =  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ; dippm =  $^i\text{Pr}_2\text{PCH}_2\text{P}^i\text{Pr}_2$ ; depm =  $\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{PEt}_2$ ). In der Literatur sind außerdem wenige Beispiele für ( $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)-Systeme mit der Zusammensetzung  $(\text{cod})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$  beschrieben, für die allerdings keine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung in Lösung durchgeführt wurde [70,75].

Daher sollte zunächst das Augenmerk auf die cod-Komplexe gelegt werden, welche sich als Ausgangssubstanzen für die Umsetzung mit dem Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan anbieten. Hierbei stand die Erweiterung der Palette von Komplexen und die Komplettierung ihrer NMR-Datensätze im Vordergrund. Die in den Abschnitten 2.2.-2.6. diskutierten Verbindungen weisen zudem das interessante Detail auf, daß in ihnen eine durch das Zentralmetall vermittelte Wechselwirkung zwischen der  $\pi$ -koordinierten ( $\eta^2$ ) Doppelbindung eines Chelat-Liganden (z.B. Cycloocta-1,5-dien,  $\text{C}_8\text{H}_{12}$ , oder Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan,  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ ; siehe unten) und den  $\sigma$ -gebundenen ( $\eta^1$ ) 1-Alkynylgruppen vorliegt.

Synthese:

Im Prinzip sind zur Synthese der Alkynyl-platin(II)-Verbindungen mehrere Wege denkbar, wobei der gängigste die Umsetzung von  $(\text{cod})\text{PtCl}_2$  mit dem entsprechenden Lithiumalkinid ist, welches sich aus dem 1-Alkin und  $^n\text{BuLi}$  bildet. In der vorliegenden Arbeit wurde allerdings eine andere Darstellung der gewünschten cod-Komplexe gewählt. Einerseits kann aus dem Alkin unter Verwendung von Ethanolat das acide Proton abstrahiert und das entstandene Natriumalkinid dann mit dem Platin(II)-Edukt umgesetzt werden; andererseits dient das entsprechende Dimethyldialkynyl-stannan,  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ , in THF-Lösung als Übertragungsreagenz für die C≡C-R-Einheit. Es wurde für die verschiedenen Reste (R = Me,

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

<sup>t</sup>Bu, SiMe<sub>3</sub>, Ph, Fc) immer der Weg beschritten, der die reineren Produkte und/oder größeren Ausbeuten lieferte. Die Verbindungen (cod)Pt(C≡C-R)<sub>2</sub> können so ohne aufwendige Reinigungsschritte isoliert werden. Im Falle der Reaktionen, in denen das Zinnreagenz zum Einsatz kommt, läßt sich das entstandene Dimethylzinnchlorid einfach und vollständig abtrennen. Dies geschieht durch Ausfällen des hergestellten Produktes aus der Reaktionslösung, wiederholtes Waschen mit Hexan und anschließendes Trocknen im Vakuum.

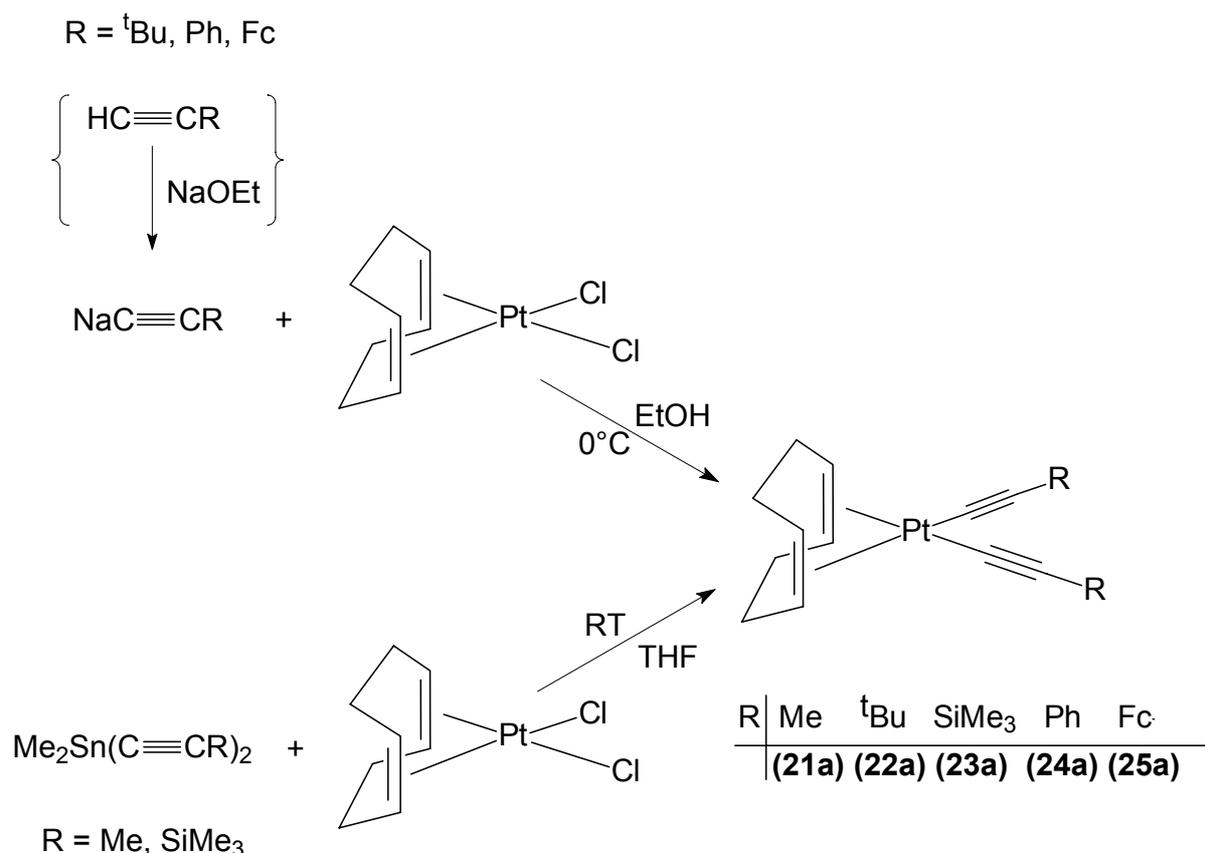


Abb. 35: Darstellung der ( $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)-Komplexe, (cod)Pt(C≡C-R)<sub>2</sub> (21a)-(25a)

Die Verbindungen fallen als farbloses (21a-23a), gelbes (24a) oder oranges (25a) Pulver an, welches unter Schutzgasatmosphäre eine Zeit lang unzersetzt gelagert werden kann.

Spektroskopische Charakterisierung:

Die cod-Komplexe 21a-25a sind die ersten Vertreter dieses Verbindungstyps, die vollständig NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnten. Es liegen, im Gegensatz zu früheren

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Publikationen, für alle Produkte sowohl die kompletten  $^{13}\text{C}$ - als auch  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Daten vor. Zusätzlich wurden für sämtliche Verbindungen  $^1\text{H}$ -, IR- und für **23a**  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen durchgeführt.

Für die Alkynyl-Liganden ergibt sich im IR-Spektrum jeweils eine Bande zwischen ca. 2030-2140  $\text{cm}^{-1}$ . Diese Frequenzen liegen in dem für diesen Verbindungstyp erwarteten Bereich [70,75].

In der Reihe der cod-Komplexe unterscheiden sich die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für den koordinierten Achtring untereinander nur marginal. In beiden Arten von Spektren liegen zwei Resonanzen für den Achtring vor, wobei die Absorptionen für die eigentlich unterschiedlichen  $\text{CH}_2$ -Protonen jeweils zusammenfallen. Die Signale der olefinischen Wasserstoff- bzw. Kohlenstoffatome weisen zudem Platinsatelliten auf, aus denen sich die Kopplungskonstanten  $^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$  (44-47 Hz) bzw.  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$  (75-80 Hz) ermitteln lassen. Die Alkynylreste zeigen zwei  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen geringer Intensität, die aufgrund ihrer Kopplung zum Zentralmetall zugeordnet werden können. Dabei weist der direkt an das Platin gebundene Kohlenstoff ( $\text{Pt-C}\equiv$ ), dessen Signal bei höherem Feld liegt, eine  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}_{\text{Pt-C}})$ -Kopplungskonstante von ca. 1350-1415 Hz auf. Die Kopplung  $^2J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}_{\text{C=C}})$  ist erwartungsgemäß sehr viel kleiner und beträgt zwischen 315 und 375 Hz. Ein Vergleich dieser Daten mit den schon erwähnten *cis*-Bis(phosphan)-Komplexen [68,71,73] zeigt, daß der *trans*-Einfluß des Phosphoratoms stärker ist als der der koordinierten Doppelbindung, was dort eine Verkleinerung der Pt-C-Kopplung für beide Kohlenstoffe bewirkt. Ein Abhängigkeit der chemischen Natur des Restes R auf diese NMR-Parameter ist, in Analogie zu früheren Studien [68,71,73], nicht erkennbar. Allerdings scheint die  $\text{SiMe}_3$ -Gruppe auch bei den cod-Verbindungen jeweils die kleinsten Werte zu liefern.

Die  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektren dieser Komplexe zeigen die erwarteten Singulett im Bereich um ca. 600 ppm. Sie liegen im Vergleich zu anderen ( $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)-platin(II)-Verbindungen, wie  $(\text{cod})\text{PtCl}_2$  ( $\delta^{195}\text{Pt} = 1172$  ppm [34]) oder  $(\text{cod})\text{PtMe}_2$  ( $\delta^{195}\text{Pt} = 939$  ppm [34]) damit deutlich bei höherem Feld, was auf eine größere abschirmende Wirkung der Alkynylgruppe, im Gegensatz zu Halogeno- oder Alkyl-Liganden hinweist. Die eng beieinander liegenden  $\delta^{195}\text{Pt}$ -Werte ( $\Delta\delta$  23ppm) zeigen, daß der Einfluß der verschiedenen Gruppen R eher gering ist. Die  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektren wurden routinemäßig bei mittlerer Feldstärke ( $B_0 = 5.87$  T, entspricht einer  $^1\text{H}$ -NMR Frequenz von 250 MHz) aufgenommen. Bei höherer Feldstärke  $B_0$  ( $^1\text{H}$ -NMR Frequenz: 500 MHz) werden die Signale, aufgrund der durch chemische Anisotropie bedingten, schnelleren Relaxation des  $^{195}\text{Pt}$ -Kerns (abhängig von  $B_0^2$ ), zusehends

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

verbreitert [76]. Dieser Effekt zeigt sich nicht nur in den  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektren selbst, sondern auch für die Platinsatelliten in den  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Aufnahmen (vgl. Abb. 36).

Das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des Alkynyl(trimethyl)silan-Komplexes **23a** wurde unter Verwendung einer refokussierten INEPT-Pulssequenz mit  $^1\text{H}$ -Entkopplung aufgenommen [77,78]. Wie Abb. 36 zeigt, können so alle Kopplungskonstanten  $^nJ(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  detektiert werden. Die Platinsatelliten sind wegen der bei stärkerem Feld durchgeführten Messung aus den oben erläuterten Gründen verbreitert; sie liefern einen Wert von 30.4 Hz für die  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^{29}\text{Si})$ -Kopplung. Veränderungen in der elektronischen Struktur der  $\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$ -Gruppierung durch die Anbindung an das Metallzentrum sind anhand der Hochfeldverschiebung des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signals (um ca. 3.5 ppm), im Vergleich zu Alkynyl(trimethyl)silanen ohne Pt-C $\equiv$ -Bindungen, zu erkennen.

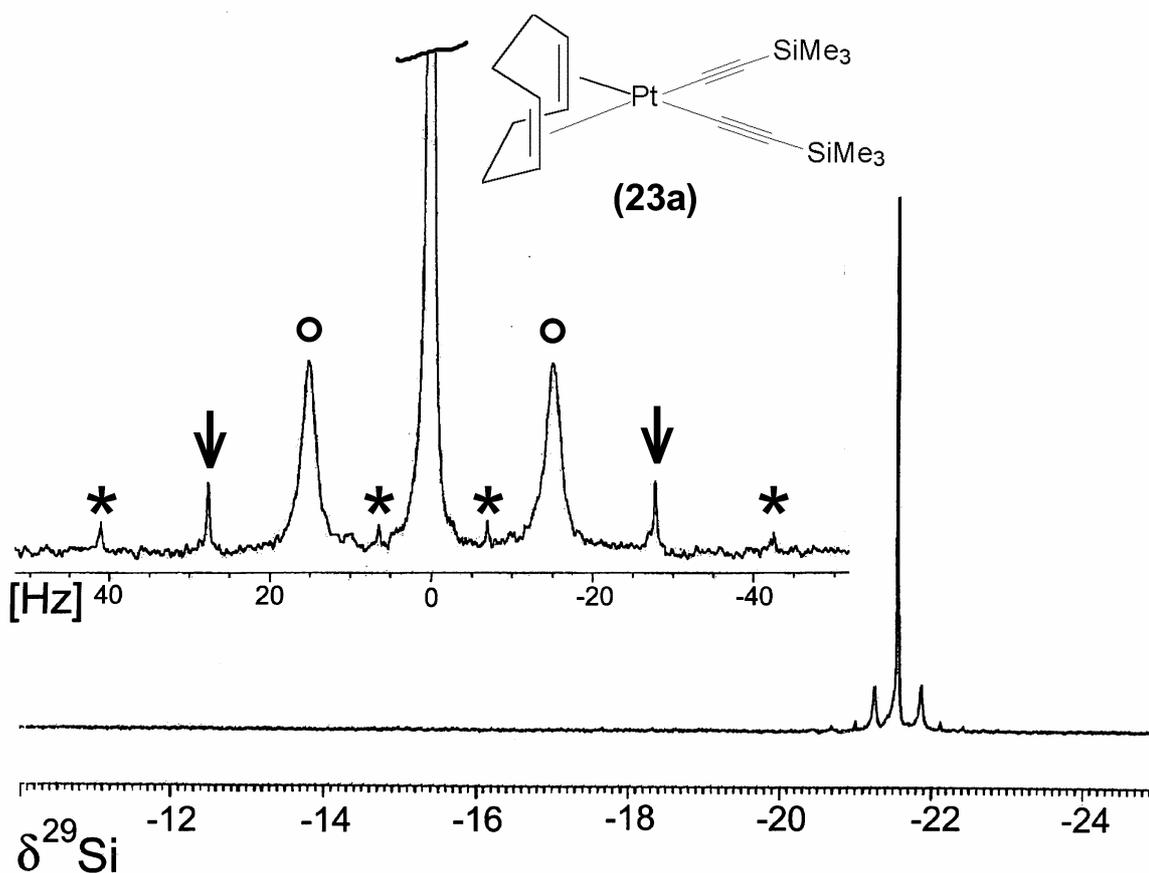


Abb. 36:  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{cod})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3)_2$  (**23a**)

$$(\circ) \ ^3J(^{195}\text{Pt}, ^{29}\text{Si}) = 30.4 \text{ Hz}; \ \downarrow \ ^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}_{\text{Me}}) = 55.5 \text{ Hz};$$

$$* \ ^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}_{\text{Alkin}}) = 83.9 \text{ Hz}, \ ^2J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C}_{\text{Alkin}}) = 13.4 \text{ Hz}$$

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Die Kopplungskonstante  ${}^1J({}^{29}\text{Si}, {}^{13}\text{C}\equiv)$  in **23a** (83.9 Hz) ist nur wenig größer als die in  $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-Me}$  (80.9 Hz [78]), liegt aber im Vergleich zu  $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-SiMe}_3$  (76.5 Hz) deutlich höher, während sich bei der  ${}^2J({}^{29}\text{Si}, \equiv {}^{13}\text{C})$ -Kopplung (**23a**: 13.4 Hz) eher ein entgegengesetzter Trend ergibt ( $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-Me}$  (15.6 Hz [79]),  $\text{Me}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-SiMe}_3$  (12.6 Hz [79]). Für eine eingehende Diskussion dieser Befunde, ist allerdings die Anzahl der vorhandenen Vergleichsdaten noch zu gering. Ähnliches gilt für die Werte der ebenfalls bestimmten Isotopenverschiebung,  ${}^1\Delta^{12/13}\text{C}({}^{29}\text{Si})$  (3 ppb (Me), -12 ppb (C $\equiv$ ) [80]).

Die kompletten NMR- und IR-Daten der cod-Komplexe **21a-25a** sind in der folgenden Tab. 13 zusammengefaßt:

**Tabelle 13:**  ${}^{195}\text{Pt}$ -,  ${}^1\text{H}$ -,  ${}^{13}\text{C}$ -NMR- [a] und IR-spektroskopische [e] Daten der Verbindungen **21a-25a**

Verbindung	<b>21a</b>	<b>22a</b>	<b>23a</b> [d]	<b>24a</b>	<b>25a</b>
$\delta^{195}\text{Pt}$	614.6 (s)	605.6 (s)	610.1 (s)	592.1 (s)	602.3 (s)
$\delta^1\text{H}$ [b] cod-Ligand: $\text{H}^{\text{CH}_2}$ $\text{H}^{\text{CH}}$	2.42 (m, 8H) 5.43 (s, 4H) {47.3}	2.41 (m, 8H) 5.40 (s, 4H) {45.4}	2.46 (m, 8H) 5.52 (s, 4H) {44.9}	2.55 (m, 8H) 5.68 (s, 4H) {43.9}	2.52 (m, 8H) 5.59 (s, 4H) {45.0}
Substituent R:	1.98 (s, 6H, $\text{H}^{\text{Me}}$ ) {17.6}	1.17 (s, 18H, $\text{H}^{\text{tBu}}$ )	0.09 (s, 18H, $\text{H}^{\text{Me}}$ ) <119.2>	7.10-7.24 (m, 6H, $\text{H}^{\text{p,m}}$ ) 7.37 (m, 4H, $\text{H}^{\text{o}}$ )	4.05 (vt, 4H, $\text{H}^{2,5(\text{Fc})}$ ) 4.18 (s, 10H, $\text{H}^{\text{Cp}}$ ) 4.34 (vt, 4H, $\text{H}^{3,4(\text{Fc})}$ )
$\delta^{13}\text{C}$ [c] cod-Ligand: $\text{C}^{\text{CH}_2}$ $\text{C}^{\text{CH}}$	30.2 (s) 102.7 (s) {80.8}	30.2 (s) 102.5 (s) {79.8}	30.2 (s) 104.6 (s) {75.2}	30.4 (s) 104.2 (s) {79.5}	29.5 (s) 103.5 (s) {79.8}
Alkynyl-Gr.: $\text{C}^{\text{PtC}\equiv\text{C}}$	82.2 (s) {1413.8}	80.7 (s) {1410.7}	112.1 (s) {1350.1}	92.7 (s) {1412.0}	90.7 (s) {1352.0}
$\text{C}^{\text{PtC}\equiv\text{C}}$	103.0 (s) {371.1}	117.3 (s) {367.0}	112.6 (s) {316.0}	103.5 (s) {362.3}	105.0 (s) {374.7}
Substituent R:	6.2 (s, $\text{C}^{\text{Me}}$ ) {25.4}	32.2 (s, $\text{C}^{\text{Me}}$ ) {8.7} 28.9 (s, $\text{C}^{\text{CMe}_3}$ ) {105.6}	0.9 (s, $\text{C}^{\text{Me}}$ ) <56.4>	126.5 (s, $\text{C}^{\text{p}}$ ) 127.8 (s, $\text{C}^{\text{m}}$ ) 130.9 (s, $\text{C}^{\text{i}}$ ) {36.6} 131.8 (s, $\text{C}^{\text{o}}$ )	67.6 (s, $\text{C}^{2,5(\text{Fc})}$ ) 69.4 (s, $\text{C}^{1(\text{Fc})}$ ) {30.9} 69.9 (s, $\text{C}^{\text{Cp}}$ ) 71.2 (s, $\text{C}^{3,4(\text{Fc})}$ )
IR $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ [e]	2052	2031	2061	2125	2139

[a] Messungen in  $\text{CDCl}_3$  (25°C)

[b] Kopplungskonstanten { }  ${}^nJ({}^{195}\text{Pt}, {}^1\text{H})$ , < >  ${}^2J({}^{29}\text{Si}, {}^1\text{H})$  in Hz

[c] Kopplungskonstanten { }  ${}^nJ({}^{195}\text{Pt}, {}^{13}\text{C})$ , < >  ${}^1J({}^{29}\text{Si}, {}^{13}\text{C})$  in Hz

[d]  ${}^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta^{29}\text{Si} = -21.6$  (s);  ${}^3J({}^{195}\text{Pt}, {}^{29}\text{Si}) = 30.4$  Hz,  ${}^1J({}^{29}\text{Si}, {}^{13}\text{C}_{\text{Alkin}}) = 83.9$  Hz,  ${}^2J({}^{29}\text{Si}, {}^{13}\text{C}_{\text{Alkin}}) = 13.4$  Hz,  ${}^1J({}^{29}\text{Si}, {}^{13}\text{C}_{\text{Me}}) = 55.5$  Hz (siehe Abb. 36),  ${}^1\Delta^{12/13}\text{C}({}^{29}\text{Si}) = 3$  ppb (Me), -12 ppb (C $\equiv$ )

[e] CsI-Preßlinge, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

### 2.3. Mono(alkinyl)-Phosphan-Komplexe des Typs $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-R)$

Das Ziel der hier beschriebenen Untersuchungen war die Synthese von Bis(alkinyl)-Verbindungen des Platins(II), die das Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan als Chelat-Liganden enthalten sollten. Zu deren Darstellung wurde daher, in Anlehnung an die Umsetzungen von Bis(phosphan)-Komplexen [71,73], zunächst die Reaktion mit den Dimethyldialkylzinn-Reagenzien,  $Me_2Sn(C\equiv CR)_2$ , durchgeführt. Hierbei zeigte sich allerdings, daß selbst bei der Verwendung eines Überschusses der Organozinn-Verbindung, sowie einer Verschärfung der Reaktionsbedingungen (höhere Temperatur, längere Reaktionsdauer) keine vollständige Substitution zu erreichen ist. Vielmehr wird offensichtlich nur der Chloro-Ligand in *cis*-Stellung zum Phosphoratom durch eine  $C\equiv C-R$ -Gruppe ersetzt.

Synthese:

Die Vorversuche, die zum Teil bereits sauber verliefen, wurden durch die Verwendung von äquimolaren Mengen des Übertragungsreagenz optimiert. So reagiert **1a** mit einem halben Äquivalent Dimethyldialkylzinn in THF-Lösung unter Rückfluß zu den Komplexen **26a-30a**, in denen sukzessive nur der zur koordinierten Doppelbindung *trans*-ständige Chloro-Ligand durch eine Alkinylgruppe ersetzt wurde. Die Abtrennung des ebenfalls entstehenden Dimethylzinnchlorids erfolgte so, wie sie im vorherigen Abschnitt 2.2. (vgl. oben) beschrieben ist.

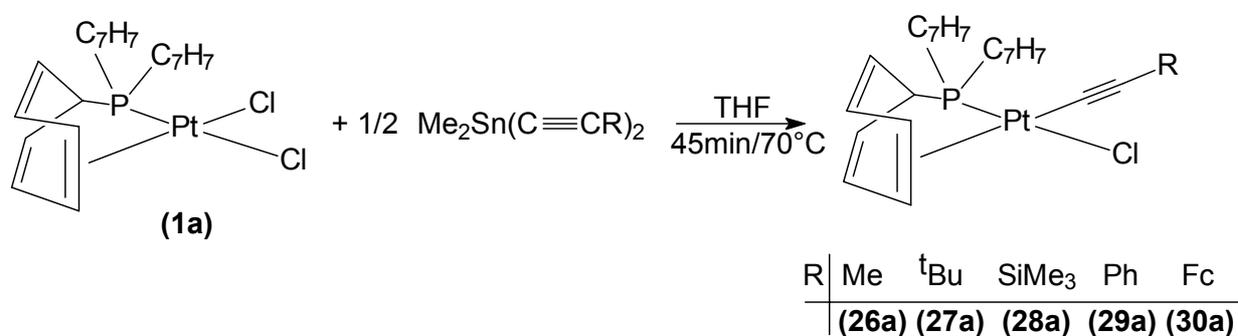


Abb. 37: Darstellung der Phosphan-Komplexe des Typs  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-R)$

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Diese Ergebnisse sind bemerkenswert, da bei den analogen Umsetzungen mit *cis*-ständigen Bis(phosphan)-Komplexen, welche Chelat-Liganden wie dppe oder dppm enthalten, immer die zweifach substituierten Verbindungen entstehen. Es wird ausdrücklich erwähnt, daß es in keinem Fall möglich war, die Reaktion schon auf der ersten Stufe der Umsetzung beim Mono(alkinyl)-Komplex anzuhalten [71].

Die alkinyl-substituierten Chloro-platin(II)-Verbindungen fallen in guten Ausbeuten als hellgelbe (**23a-29a**) bzw. als orange Pulver (**30a**) an, welche an Luft eine Zeit beständig sind, und unter Schutzgas auch über Monate unzersetzt aufbewahrt werden können.

Gründe dafür, daß der zweite Substitutionsschritt nicht abläuft, liefert möglicherweise die Kombination aus dem (postulierten) Mechanismus dieser Reaktion und der molekularen Dynamik innerhalb der Systeme mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan-Liganden. Die Diskussion muß aber wegen mangelnder experimenteller Befunde an dieser Stelle zum Großteil spekulativ bleiben. Bei den erwähnten Umsetzungen mit Bis(phosphan)-Komplexen wurden auch Untersuchungen an Palladium(II)-Systemen durchgeführt, in deren Verlauf es gelang, einige Zwischenstufen zu isolieren und nachzuweisen [81]. Diese Ergebnisse lassen sich offensichtlich auch auf die platinhaltigen Verbindungen übertragen. Es handelt sich aufeinanderfolgend um eine oxidative Addition des Dimethyldialkinyl-stannans an das Pt(II)-Zentrum, die zu einer oktaedrisch koordinierten Platin(IV)-Zwischenstufe führt und einer anschließenden reduktiven Eliminierung von  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-R})\text{Cl}$ , in deren Verlauf letztlich eine  $\text{C}\equiv\text{C-R}$ -Einheit am Zentralmetall verbleibt (Abb. 38).

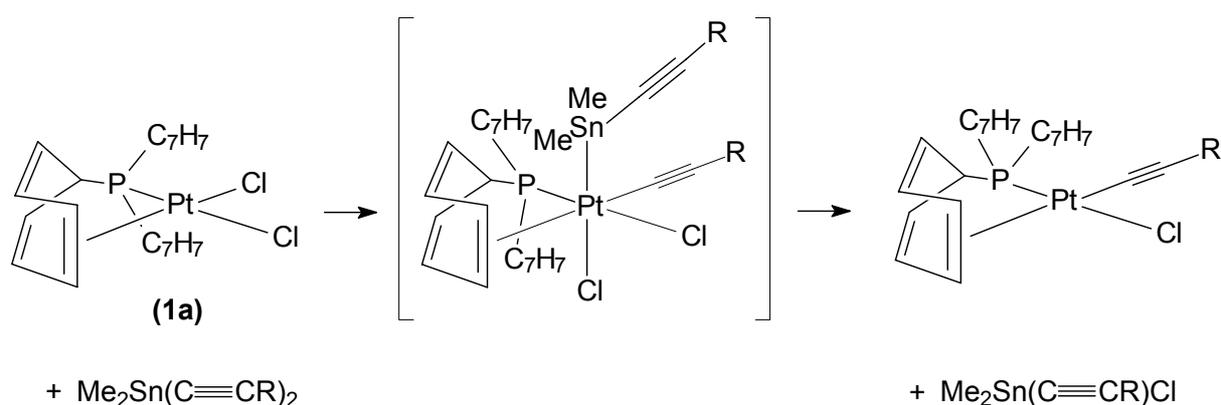


Abb. 38: Postulierter Mechanismus für die Reaktion von **1a** mit  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Anders als bei den in der Literatur beschriebenen Umsetzungen, endet die Reaktion im Falle des Systems mit dem  $P(C_7H_7)_3$ -Chelat-Liganden nach dem ersten Schritt auf der Stufe der mono-substituierten Verbindungen, was sich möglicherweise durch die schon erwähnte intramolekulare Dynamik in den Komplexen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan erklären läßt. Durch den Austausch von gebundenen Siebenringen werden im zeitlichen Mittel Koordinationsstellen am Zentralmetall blockiert (vgl. Kapitel 5.3.), wodurch schon der erste Schritt der Reaktion unwahrscheinlicher wird. Deshalb läuft eventuell auch die einfache Substitution nur bei erhöhten Temperaturen ab, während der Austausch des zweiten Chloro-Liganden selbst bei diesen Bedingungen nicht beobachtet wird. Wie erwähnt liegen allerdings bis zum jetzigen Zeitpunkt noch keine experimentellen Befunde, (wie der Nachweis der als Zwischenstufe postulierten Pt(IV)-Verbindungen; vgl. Abb. 38), für diese Vermutungen vor.

Spektroskopische Charakterisierung:

Die Verbindungen **26a-30a** können NMR- und IR-spektroskopisch vollständig charakterisiert werden. Im Infrarotspektrum wird für die  $C\equiv C$ -Dreifachbindung eine Bande im erwarteten Bereich von ca.  $2050-2150\text{ cm}^{-1}$  gefunden [67-74].

Die chemischen Verschiebungen  $\delta^{31P}$  in den  $^{31P}$ -NMR-Spektren deuten mit Werten knapp über 90 ppm wieder auf die einfach rückkoordinierte Form des  $P(C_7H_7)_3$ -Liganden hin. Die  $^1J(^{195Pt}, ^{31P})$ -Kopplungskonstanten, die im Vergleich mit den in 2.1. erläuterten Bis(organyl)-Verbindungen deutlich größer sind, zeigen klar den Einfluß des zum Phosphor *trans*-ständigen Substituenten. Wie in  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtCl_2$  (**1a**), ist dies bei allen Verbindungen **26a-30a** ein Chloro-Ligand, was die nahezu identischen Werte untereinander und im Vergleich zu **1a** (3932 Hz) erklärt.

In **26a-30a** führt der Phosphor als stärkerer  $\sigma$ -Donor gegenüber einer  $\eta^2$ -koordinierten Doppelbindung zur größeren Abschirmung des  $^{195Pt}$ -Kerns im Vergleich zu den cod-Verbindungen **21a-25a** und ist somit für die Verschiebung der  $^{195Pt}$ -NMR-Signale zu höherem Feld verantwortlich. Die chemischen Verschiebungen in den  $^{195Pt}$ - und  $^{31P}$ -NMR-Spektren der Komplexe **26a-30a** variieren jeweils nur in einem sehr kleinen Bereich (ca. 11 ppm ( $^{195Pt}$ ) bzw. ca. 2 ppm ( $^{31P}$ )), was wiederum die eher kleinen Effekte der unterschiedlichen Gruppen R auf die elektronische Struktur in der Umgebung des Platin- bzw. Phosphoratoms anzeigt.

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen bestätigen den dynamischen Charakter des Phosphan-Liganden auch in der Reihe der Mono(alkinyl)-Komplexe. Bei Raumtemperatur wird in den Spektren zwar schon die erwartete Anzahl an Signalen für die freien und den koordinierten Siebenring beobachtet; teilweise sind die Resonanzen allerdings noch deutlich verbreitert. Dies ist ein eindeutiger Hinweis darauf, daß der dynamische Prozeß innerhalb dieser Alkinyl-Verbindungen langsamer als in den Bis(organyl)-platin(II)-Komplexen abläuft. Dessen Koalenszenzpunkt findet sich hier bei einer Temperatur, welche deutlich über der liegt, die für die Alkyl- und Arylssysteme bestimmt wurde (vgl. 5.3.). Es ist schon bei  $-20^\circ\text{C}$  möglich, den rückkoordinierten Anbindungsmodus des Phosphans in den Komplexen **26a-30a**, auch anhand der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren eindeutig nachzuweisen. Die „starre“ Struktur bei diesen Temperaturen wird durch das Auftreten von acht scharfen und gut voneinander separierten Signalen verdeutlicht, die den unterschiedlichen Positionen in den verschiedenartigen Cycloheptatrienyl-Ringen (1:2) zugeordnet werden können (Abb.39).

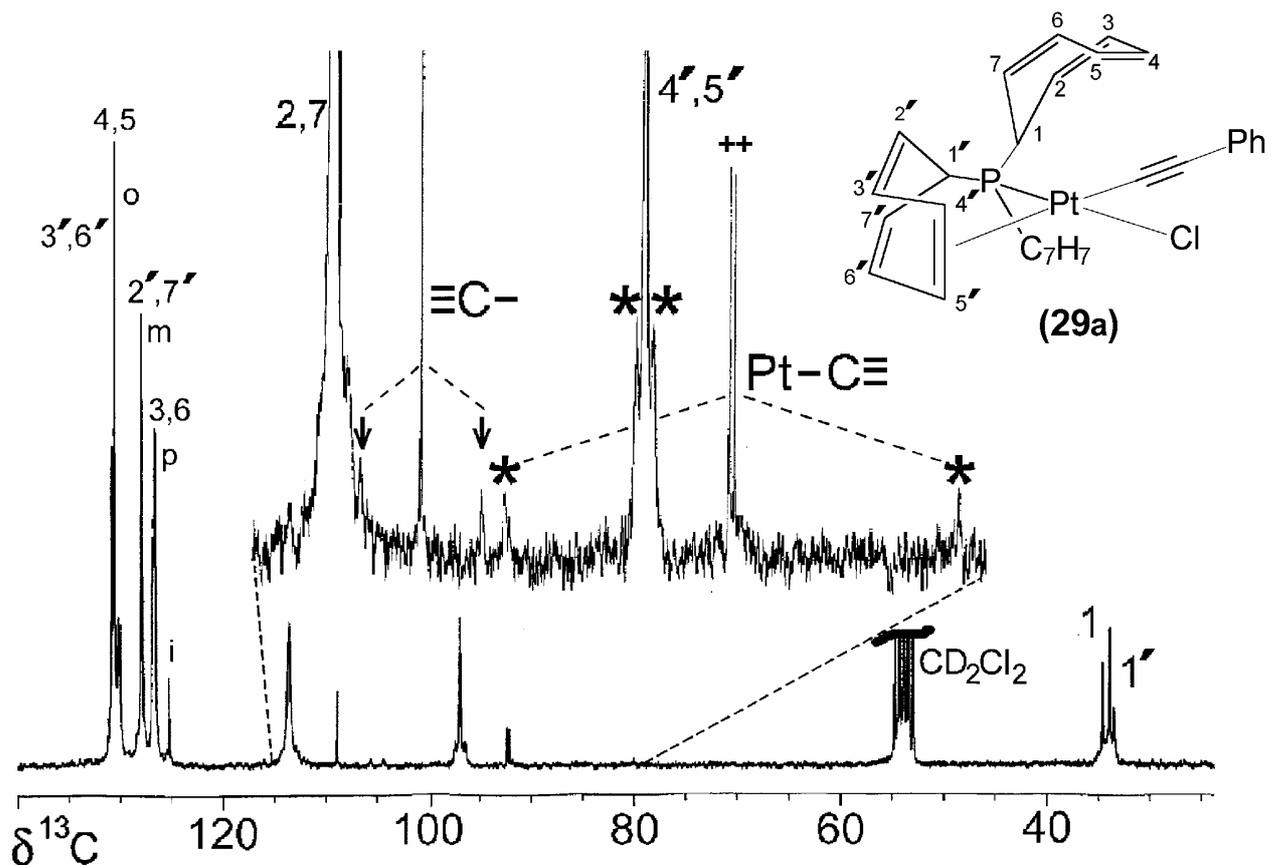


Abb. 39:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-Ph})$  (**29a**)  
(in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , bei  $-20^\circ\text{C}$ ,  $+^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ ; \* und  $\downarrow ^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ )

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum sind es erneut die Signale der Positionen 1 bzw. 1' (Hochfeld- bzw. Tieffeldverschiebung im Gegensatz zum freien Liganden), im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die Resonanz für 4'/5' (signifikante Tieffeldverschiebung), bei denen die Effekte der Rückkoordination des Ringsystems an das Metallzentrum deutlich sichtbar werden.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta^{13}\text{C}(\text{Alkynyl})$  von **26a-30a** sind denen der cod-Komplexe (vgl. 2.2.) recht ähnlich, was sich damit begründen läßt, daß in beiden Substanzklassen dem Alkynylrest in *trans*-Position jeweils eine  $\eta^2$ -koordinierte Doppelbindung gegenüberliegt (es ist nur eine geringe Verschiebung der Resonanzen für  $^{13}\text{C}(\text{Pt-C}\equiv)$  zu höherem bzw. für  $^{13}\text{C}(\equiv\text{C})$  zu tieferem Feld zu beobachten). Dies steht im Einklang mit der Erfahrung, daß es im wesentlichen die Natur des *trans*-ständigen Liganden ist, welche die Variationen innerhalb der  $\delta^{13}\text{C}$ -Daten bewirkt. Die Kopplungskonstante  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}\equiv)$  ist relativ klein, wie es bei *cis*-Position im Bezug auf den Phosphor auch erwartet wird (Abb. 39). Im Fall der  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}\equiv)$ -Kopplungen ergeben sich - im Vergleich zu den cod-Verbindungen - bei den Mono(alkynyl)-Komplexen etwas kleinere Werte. Generell gibt es für die Größe der Kopplungskonstanten  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$  erneut keine eindeutige Abhängigkeit vom Rest R im Alkynyl-Substituenten. Für R = SiMe<sub>3</sub> werden wie bei den cod-Verbindungen die kleinsten Werte detektiert. Der Einfluß des Phosphans auf die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Parameter der *cis*-ständigen Alkynyl-Liganden von **26a-30a** wurde auch in Komplexen wie (dppe)Pt(C $\equiv$ C-R)<sub>2</sub>, (dppm)Pt(C $\equiv$ C-R)<sub>2</sub> und (depe)Pt(C $\equiv$ C-R)<sub>2</sub> beobachtet [71,73,74].

Bei **28a** zeigt das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signal die Anwesenheit des Platinatoms an, da es im Vergleich mit freien trimethylsilyl-substituierten Alkinen, zu höherem Feld verschoben ist. Zusätzlich können die Kopplungen zum *cis*-ständigen Phosphoratom ( $^4J(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si}) = 0.6 \text{ Hz}$ ) sowie zum  $^{195}\text{Pt}$ -Kern ( $^3J(^{195}\text{Pt}, ^{29}\text{Si}) = 33.1 \text{ Hz}$ ) bestimmt werden.

Die gesamten NMR- und IR-Daten der Mono(alkynyl)-Komplexe **26a-30a** sind in der Tab. 14 zusammengefaßt:

**Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums  
mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan**

**Tab. 14:**  $^{31}\text{P}$ -,  $^{195}\text{Pt}$ -,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR- [a] und IR-spektroskopische [g] Daten der Komplexe 26a-30a

Verbindung	26a	27a	28a [c]	29a	30a
$\delta^{31}\text{P}$ [b]	92.0 (s) {3966}	91.2 (s) {3979}	91.6 (s) {3943}	93.6 (s) {3915}	92.7 (s) {3945}
$\delta^{195}\text{Pt}$ [b]	70.2 (d) {3966}	59.4 (d) {3978}	69.4 (d) {3943}	67.2 (d) {3916}	64.9 (d) {3944}
$\delta^1\text{H}$ [d] [e]					
$\text{H}^1$	2.45 (dt, 2H) (6.5) [10.0]	2.41 (dt, 2H) (6.5) [10.1]	2.45 (dt, 2H) (6.4) [10.2]	2.49 (dt, 2H) (6.6) [10.1]	2.50 (dt, 2H) (6.5) [10.2]
$\text{H}^{2,7}$	5.20 (m, 2H) [7.2] 5.26 (m, 2H) [7.4]	5.18 (m, 2H) [6.7] 5.38 (m, 2H) [6.7]	5.17 (m, 2H) [7.0] 5.39 (m, 2H) [7.0]	5.25 (m, 2H) [7.0] 5.35 (m, 2H) [6.9]	5.27 (m, 2H) [6.8] 5.42 (m, 2H) [6.8]
$\text{H}^{3,6}$	6.29 (m, 4H)	6.30 (m, 4H)	6.30 (m, 4H)	6.29 (m, 4H)	6.34 (m, 4H)
$\text{H}^{4,5}$	6.61 (m, 4H)	6.63 (m, 4H)	6.65 (m, 4H)	6.62 (m, 4H)	6.67 (m, 4H)
$\text{H}^{1'}$	4.59 (dt, 1H) (9.1) [11.7]	4.69 (dt, 1H) (8.6) [12.0]	4.68 (dt, 1H) (8.6) [11.8]	4.74 (dt, 1H) (8.9) [11.7]	4.68 (dt, 1H) (8.8) [11.9]
$\text{H}^{2',7'}$	5.70 (m, 2H) [9.3]	5.73 (m, 2H) [9.0]	5.73 (m, 2H) [9.1]	5.76 (m, 2H) [9.1]	5.73 (m, 2H) [9.1]
$\text{H}^{3',6'}$	6.49 (m, 2H)	6.51 (m, 2H)	6.54 (m, 2H)	6.58 (m, 2H)	6.58 (m, 2H)
$\text{H}^{4',5'}$	5.92 (m, 2H) {37.5}	5.94 (m, 2H) {36.9}	6.06 (m, 2H) {36.3}	6.08 (m, 2H) {37.4}	6.00 (m, 2H) {36.6}
Substituent R:	1.83 (s, 3H, $\text{H}^{\text{Me}}$ ) {18.2}	1.01 (s, 9H, $\text{H}^{\text{tBu}}$ )	- 0.03 (s, 9H, $\text{H}^{\text{SiMe}_3}$ ) <119.5> {6.9}	7.10 – 7.20 (m, 5H, Ph)	4.05 (s, 5H, $\text{H}^{\text{Cp}}$ ) 4.07 (m, 2H, $\text{H}^{2,5(\text{Fc})}$ ) 4.14 (m, 2H, $\text{H}^{3,4(\text{Fc})}$ )
$\delta^{13}\text{C}$ [d] [f]					
$\text{C}^1$	34.1 (d) [43.1] {55.3}	34.0 (d) [43.4] {56.3}	34.0 (d) [42.9] {58.1}	34.2 (d) [42.8] {56.0}	34.1 (d) [39.2] {54.4}
$\text{C}^{2,7}$	112.6 (s) 113.0 (s)	111.9 (s) 112.8 (s)	112.4 (s) 112.7 (s)	113.4 (s) 113.6 (s)	113.8 (s) 113.9 (s)
$\text{C}^{3,6}$	126.6 (d) [11.5] 126.9 (d) [11.5]	126.5 (d) [12.1] 126.8 (d) [11.3]	126.6 (d) [11.8] 126.7 (d) [11.2]	126.6 (d) [11.9] 126.8 (d) [11.8]	126.3 (d) [11.7] 126.5 (d) [11.7]
$\text{C}^{4,5}$	130.4 (s) 130.5 (s)	130.5 (s) 130.7 (s)	130.5 (s) 130.7 (s)	130.6 (s) 130.8 (s)	130.6 (s) 130.7 (s)
$\text{C}^{1'}$	34.4 (d) [25.9]	33.6 (d) [26.0]	34.1 (d) [29.3]	33.7 (d) [28.6]	33.8 (d) [27.1]
$\text{C}^{2',7'}$	127.7 (s) {51.4}	127.6 (s) {53.2}	128.0 (s) {50.4}	127.9 (s) {54.1}	127.7 (s) {52.7}
$\text{C}^{3',6'}$	130.0 (d) [9.7]	130.4 (d) [10.1]	130.2 (d) [9.4]	130.1 (d) [9.2]	130.0 (d) [9.5]
$\text{C}^{4',5'}$	95.7 (s) {60.1}	95.9 (s) {58.7}	98.0 (s) {51.5}	96.9 (s) {58.4}	95.8 (s) {61.8}
Alkynyl-Gr.: $\text{C}^{\text{Pt}=\text{C}}$	77.8 (d) [17.2] {1525.9}	78.2 (d) [17.0] {1594.8}	109.8 (d) [15.8] {1419.6}	92.2 (d) [16.9] {1515.1}	88,6 (d) [17.3] {1524.7}
$\text{C}^{\text{Pt}=\text{C}}$	105.4 (s) {416.6}	117.9 (s) {396.9}	114.2 (s) {350.6}	108.8 (s) {409.3}	106.5 (s) {412.3}
Substituent R:	5.7 (s, $\text{C}^{\text{Me}}$ ) {27.0}	28.9 (s, $\text{C}^{\text{Me}_3}$ ) 31.3 (s, $\text{C}^{\text{Me}}$ )	0.02 (s, $\text{C}^{\text{SiMe}_3}$ ) <55.9>	125.3 (s, $\text{C}^{\text{I}}$ ) 126.5 (s, $\text{C}^{\text{P}}$ ) 128.0 (s, $\text{C}^{\text{m}}$ ) 130.5 (s, $\text{C}^{\text{O}}$ )	67.7 (s, $\text{C}^{\text{I}(\text{Fc})}$ ) 67.9 (s, $\text{C}^{2,5(\text{Fc})}$ ) 69.3 (s, $\text{C}^{\text{Cp}}$ ) 70.6 (s, $\text{C}^{3,4(\text{Fc})}$ )
IR $\nu(\text{C}=\text{C})$ [g]	2149	2127	2062	2128	2118

[a] Messungen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

[b] Messungen bei 25°C, { } Kopplungskonstante  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  in Hz

[c]  $^{29}\text{Si}$ -NMR (25°C):  $\delta^{29}\text{Si} = -21.9$  (d),  $^4J(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si}) = 0.6$  Hz,  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^{29}\text{Si}) = 33.1$  Hz

[d] Messungen bei -20°C

[e] Kopplungskonstanten ( )  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ , [ ]  $^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ , { }  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$ , < >  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$  in Hz

[f] Kopplungskonstanten [ ]  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ , { }  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ , < >  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz

[g] CsI-Preßlinge, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$  (**27a**):

Aus einer gesättigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung konnten geeignete Einkristalle von **27a** erhalten werden, an denen es möglich war, eine Röntgenstrukturanalyse durchzuführen. Die kristallographischen Daten liegen in Tab. 14, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 15 vor.

**Tab. 15 : Kristallographische Daten zu  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$  (**27a**):**

Parameter	$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$ ( <b>27a</b> )
Formel	$\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{ClPPt}$
Molekulargewicht $M_r$	616.0
Kristallform	gelbe Prismen
Dimensionen	0.20×0.16×0.12 mm
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Gitterkonstanten	a = 901.92(1) pm b = 1022.83(14) pm c = 1390.66(13) pm $\alpha = 84.296(10)^\circ$ $\beta = 85.699(10)^\circ$ $\gamma = 78.302(12)^\circ$
Volumen	$V = 1.2481(2) \text{ nm}^3$
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 2
Dichte	$\rho(\text{ber.}) = 1.64 \text{ mg/m}^3$
F(000)	604
Absorptionskoeffizient	$\mu = 5.804 \text{ mm}^{-1}$
Temperatur; Bereich	296K; $2.04 \leq \theta \leq 25.0^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	5241
Unabhängige Reflexe; (int. R)	4350; (5.22%)
Absorptionskorrektur	empirisch
min./max. Transmissionsfaktoren	0.2805/ 0.9672
Zahl der verfeinerten Parameter	272
R; wR	0.0350/ 0.0828
Restelektronendichte (max./ min.)	1.285/ -1.698 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

**Tab. 16:** Ausgew. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-^tBu)$  (**27a**):

Pt-P	220.89(14)	C(4)-Pt-C(5)	35.6(2)
Pt-C(4)	225.7(6)	P-Pt-Z(C(4)-C(5))	93.1
Pt-C(5)	226.2(6)	P-Pt-C(22)	85.72(18)
Pt-Z(C(4)-C(5))	215.2	P-Pt-Cl	178.91(5)
C(1)-C(2)	148.7(11)	C(22)-Pt-Cl	93.26(18)
C(2)-C(3)	134.2(11)	Pt-C(22)-C(23)	172.6(6)
C(4)-C(5)	138.0(10)	C(22)-C(23)-C(24)	178.2(7)
C(11)-C(12)	135.5(15)	Pt-P-C(1)	107.9(2)
C(18)-C(19)	132.5(13)	Pt-P-C(8)	114.9(2)
Pt-Cl	236.78(15)	Pt-P-C(15)	115.3(2)
Pt-C(22)	196.2(6)	C(1)-P-C(8)	107.5(3)
C(22)-C(23)	120.3(9)	C(8)-P-C(15)	102.6(3)
C(23)-C(24)	148.0(9)	C(1)-P-C(15)	108.3(3)
P-C(1)	185.6(7)		
P-C(8)	183.2(6)		
P-C(15)	182.2(6)		

Diskussion der Molekülstruktur von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-^tBu)$  (**27a**):

Bei Verbindung **27a** handelt es sich um einen - für Pt(II)-Systeme typischen - quadratisch-planaren  $16e^-$ -Komplex (die mittlere Abweichung von der bestmöglichen Koordinationsebene beträgt 1.2 pm), der vier verschiedene Liganden am Metallzentrum aufweist. Zum einen ist dies das zweizählige Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan, welches über das P-Atom und die mittlere Doppelbindung eines Siebenrings an das Zentralmetall gebunden ist; zum anderen liegt dem Phosphor ein Chloro-, der  $\eta^2$ -koordinierten C=C-Einheit ein tert.-Butylethynyl-Ligand gegenüber. Im Gegensatz zu der Situation in Lösung besitzen die beiden freien  $C_7H_7$ -Ringe im Festkörper keinen Kontakt zum Pt(II)-Zentrum. Der Abstand Pt-Z(C(4)-C(5)) beträgt 215.2 pm, wobei Z(C(4)-C(5)) der Mittelpunkt der koordinierten Doppelbindung ist.

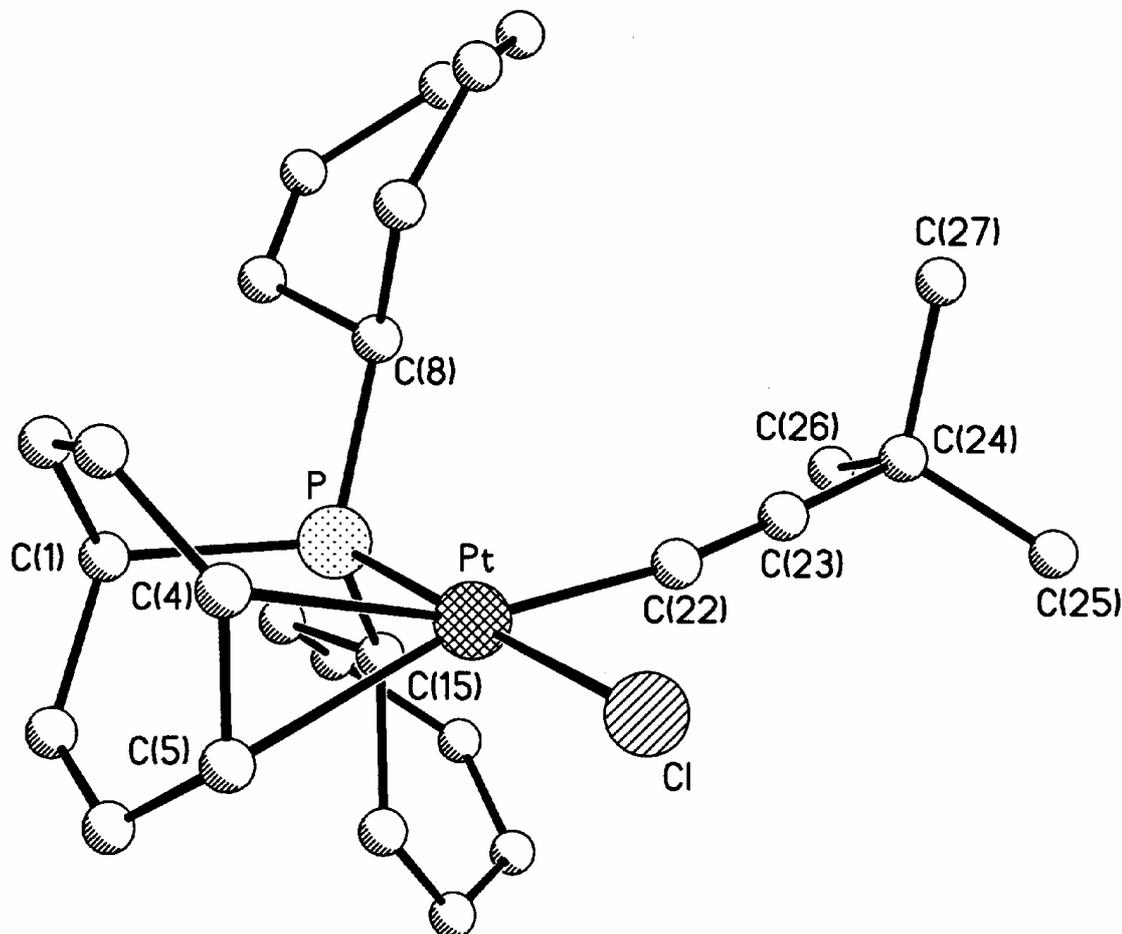


Abb. 40: Molekülstruktur von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv C-tBu)$  (27a) im Kristall

Die Achse der  $\eta^2$ -gebundenen C=C-Doppelbindung steht nahezu senkrecht zur Koordinationsebene; der Winkel des C(4)-C(5)-Vektors relativ zur bestmöglichen Ebene ist  $88.6^\circ$ . Bedingt durch die direkte Wechselwirkung mit dem Platinatom, liegt der C=C-Abstand in der koordinierten Bindung mit  $138.0(10)$  pm zwischen den Werten, die für „normale“ Einfach- ( $154$  pm) und Doppelbindungen ( $134$  pm) angenommen werden. Er stimmt zudem gut mit den Bindungslängen der entsprechenden Strukturelemente in  $(cod)PtCl_2$  ( $137.5(8)$  und  $138.7(8)$  pm [40]) oder  $(cod)PtBr(2,4,6-Me_3C_6H_2)$  ( $142$  pm *trans* zum Bromo- und  $134$  pm *trans* zum Mesityl-Liganden [82]) überein.

Der Pt-C $\equiv$ -Abstand *trans* zur koordinierten Doppelbindung beträgt  $196.2(6)$  pm und liegt damit in dem Bereich, der er auch in anderen vergleichbaren Alkynyl-Komplexen gefunden wird [83-86]; so werden für  $(bipy)Pt(C\equiv C-Ph)_2$  Pt-C-Abstände von  $195.9(5)$  und  $196.2(4)$  pm

angegeben [85]. Die Platin-Alkin-Einheit ist nicht exakt linear gebaut, vielmehr beträgt der Winkel Pt-C(22)-C(23) nur 172.6(6)°. Die C≡C-Abstand liegt mit 120.3(9) pm in einer für solche Dreifachbindungen erwarteten Größenordnung. Der Vektor der Alkinyl-Gruppe ist gegenüber der Koordinationsebene um 5.7° geneigt.

Die Pt-P-Bindung (220.89(14) pm) ist für (1-Alkinyl)-platin(II)-Komplexe vergleichsweise kurz [83-85]. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß im Gegensatz zum einzigen in der Literatur bekannten vergleichbaren Komplex, *trans*-(PEt<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>PtCl(C≡CPh) [86], der Phosphor in **27a** Teil eines Chelat-Liganden ist und ihm zusätzlich das Chloratom in der *trans*-Position gegenübersteht.

#### **2.4. Umsetzungen von [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]PtCl(C≡C-R) (R = Me, Fc) mit dem Platin(0)-Komplex (η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

Dreifachbindungen stellen aufgrund ihrer hohen Elektronendichte ein reaktives Zentrum für die verschiedensten Arten von Umsetzungen dar. Die metallorganische Chemie bildet dabei keine Ausnahme; so ist die Addition von Metallcarbonylen oder niedervalenten Komplex-Fragmenten an C≡C-Bindungen eine häufig durchgeführte Reaktion [60]. Dabei kann das Dreifachbindungs-System zwei- oder vierzählig koordiniert werden und eventuell auch als Brückenligand zwischen verschiedenen Metallzentren fungieren. Es ist somit möglich, daß Komplexe entstehen, in denen das Alkin π-artig gebunden ist oder als Teil eines Metallacyclopropens auftritt. Befinden sich die C≡C-Dreifachbindungen innerhalb eines η<sup>1</sup>-koordinierten Alkinyl-Liganden können mehrkernige Verbindungen gebildet werden, welche interessante Eigenschaften, z.B. als Katalysatoren bzw. deren Vorstufen erwarten lassen [60]. Die in Abschnitt 2.2. vorgestellten Platin(II)-Komplexe **26a-30a** weisen die notwendigen Voraussetzungen auf, um durch die Addition eines metallorganischen Fragments an die Dreifachbindung die Bildung von mehrkernigen Verbindungen zu ermöglichen. In ihnen liegt mit dem η<sup>1</sup>-gebundenem Alkinyl-Liganden ein C≡C-System in unmittelbarer Nähe zu einem Pt(II)-Zentrum. Typische Edukte für die Addition an Alkinen sind z.B. Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> [87] oder (η<sup>2</sup>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [60]. Während die Umsetzungen von **26a-30a** mit Dicobaltoctacarbonyl bisher noch keine definierten Produkte geliefert haben, waren diejenigen mit dem Platin(0)-Komplex, der das Fragment [Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] bereitstellt, dagegen erfolgreich. Hierbei wurden allerdings nur die Mono(alkinyl)-Verbindungen **26a** und **30a** als Edukte eingesetzt.

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Synthese:

Die Addition des  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ -Fragments an den  $\text{C}\equiv\text{C}$ -R-Liganden in **26a** ( $\text{R} = \text{Me}$ ) und **30a** ( $\text{R} = \text{Fc}$ ) gelingt durch einfache Zugabe des in Toluol gelösten  $\text{Pt}(0)$ -Komplexes bei tiefen Temperaturen und verläuft nahezu quantitativ. Die Gründe hierfür liegen offensichtlich im Entweichen des freigesetzten, gasförmigen Ethylens aus der Reaktionslösung und der damit verbundenen Verschiebung eines eventuell auftretenden Gleichgewichtes auf die Seite der Produkte. Zudem ist offenbar die in den gebildeten Komplexen entstandene Metall-Alkin-Wechselwirkung gegenüber der im Edukt vorhandenen Metall-Olefin-Bindung bevorzugt. Es entstehen somit **31a** als zweikernige und **32a** als dreikernige Verbindungen, in denen neben dem quadratisch-planar koordiniertem  $\text{Pt}(\text{II})$ -, auch noch ein  $\text{Pt}(0)$ -Zentrum mit (formal) trigonaler Umgebung vorliegt.

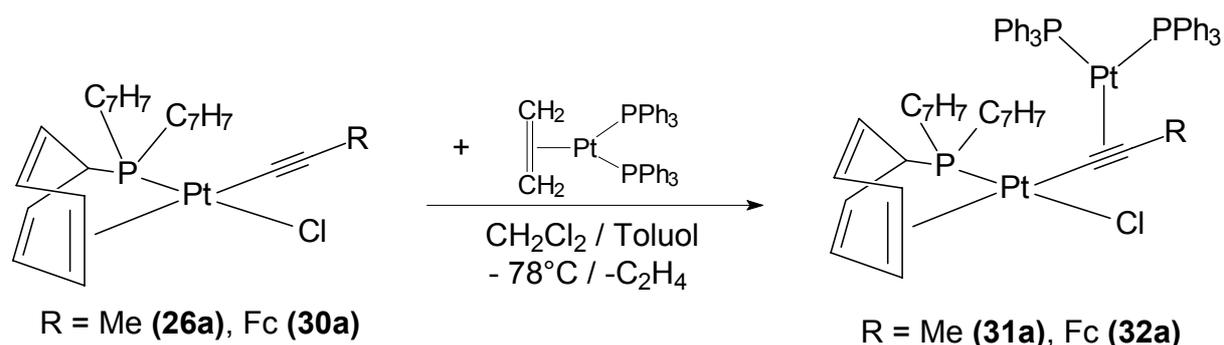


Abb. 41: Reaktion von  $[\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{C}_7\text{H}_7)_2]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-R})$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Fc}$ ) mit  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$

Die Komplexe **31a** und **32a** fallen als luftempfindliches gelbes ( $\text{R} = \text{Me}$ ) bzw. oranges ( $\text{R} = \text{Fc}$ ) Pulver an, welches sich, selbst unter Argon-Atmosphäre, nach einer gewissen Zeit zersetzt. Sie sind sehr gut in polaren Solvenzien wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löslich.

Spektroskopische Charakterisierung:

Wegen der Luftempfindlichkeit, der stattfindenden Dynamik und auch wegen der zu erwartenden komplizierten Aufspaltungsmuster, war es nicht möglich, aussagekräftige  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **31a** und **32a** zu erhalten. Der Strukturbeweis kann jedoch anhand der  $^{31}\text{P}$ - und  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektren geführt werden, die im übrigen für beide Komplexe sehr ähnlich

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

sind. Da neben dem dynamischen Prozeß bei der Anbindung eines Cycloheptatrienyl-Ringes an das Pt(II)-Zentrum, auch noch eine Rotation des  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ -Fragments um die Pt(0)-Alkin-Bindung zu erwarten war, wurden die NMR-Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt, um die „starre“ Molekülstruktur spektroskopisch erfassen zu können. Dies gelang bei  $-40^\circ\text{C}$ , wo offensichtlich beide dynamischen Phänomene eingefroren sind; Beleg für den  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ -Bereich, sind die acht erwarteten Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Dies bestätigen sowohl die Phosphor- als auch die Platin-NMR-Spektren (Abb. 43 bzw. 44). Die Ermittlung der Kopplungen aus den komplizierten Signalmustern in beiden Aufnahmen ist in Abb. 42 erläutert, wobei idealisiert angenommen wird, daß am Pt(0)-Zentrum eher eine (verzerrt) tetraedrische Koordinationsgeometrie (mit der  $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ -Einheit als zweizähligen Liganden) vorliegt, wie sie in vergleichbaren Alkin-Komplexen im Festkörper bestätigt werden konnte [88]:

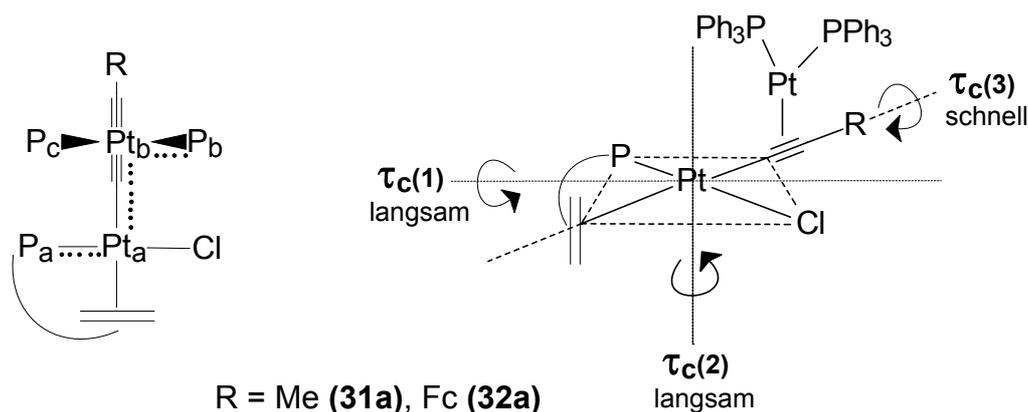


Abb. 42: links: Erläuterung der Kopplungen in 31a und 32a (Idealisierte Fischer-Projektion; Ansicht von „oben“); rechts: unterschiedliche Korrelationszeiten  $\tau_c$  der Rotation um verschiedene Molekülachsen

Die bei  $-40^\circ\text{C}$  gemessenen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bestätigen das Vorliegen von drei verschiedenen Phosphorzentren, deren Resonanzen den beiden unterschiedlichen  $\text{PPh}_3$ -Liganden ( $\text{P}_b$ ,  $\text{P}_c$ ) und dem Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan ( $\text{P}_a$ ) zugewiesen werden können (Abb. 42-44). Die Zuordnung beruht zum einen auf den chemischen Verschiebungen  $\delta^{31}\text{P}$  die im Falle des rückkoordinierten Liganden  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  im dafür erwarteten Bereich zu finden sind ( $\delta^{31}\text{P} = 89.7$  ppm (**31a**),  $91.1$  ppm (**32a**)). Zum anderen zeigt sich für die Signale der beiden  $\text{PPh}_3$ -Liganden bei hohem Feld der AB-Teil des vorliegenden ABX-Spinsystems (im Bezug nur auf  $^{31}\text{P}$ ), wobei die unmittelbare Nachbarschaft von  $\text{P}_b$  und  $\text{P}_c$ , nicht nur durch eine zwischen ihnen auftretende  $^2J(^{31}\text{P}_b, ^{31}\text{P}_c)$ -Kopplung (#), sondern auch durch einen

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Dacheffekt innerhalb ihrer Resonanzen sichtbar wird. Die vorhandenen Platinsatelliten zeigen jeweils die zu den Zentralsignalen identischen Aufspaltungsmuster. Dabei werden drei unterschiedliche  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungen (\*,  $\circ$ ,  $\downarrow$ ) beobachtet. Nur eine der drei möglichen Kopplungskonstanten  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  kann ermittelt werden. Diese findet sich mit 286 Hz (**31a**) bzw. 289 Hz (**32a**) beim jeweiligen Signal für  $\text{P}_a$ , und ist als  $^3J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_a)$  ( $\heartsuit$ ) zu interpretieren. Die (versuchsweise) Zuordnung der Phosphoratome  $\text{P}_b$  und  $\text{P}_c$  erfolgt aufgrund der Annahme, daß  $\text{P}_b$  in einer eher *trans*-ständigen Position zu  $\text{P}_a$  vorliegt (vgl. Abb. 42; gestrichelter Kopplungsweg), weshalb auch nur dessen Signal durch eine  $^4J(^{31}\text{P}_a, ^{31}\text{P}_b)$ -Kopplung (+), im Gegensatz zum *cis*-ständigen  $\text{P}_c$ , zusätzlich aufgespalten wird.

In den  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektren (bei  $-40^\circ\text{C}$ ) sind zwei unterschiedliche Metallzentren ( $\text{Pt}_a$ ,  $\text{Pt}_b$ ; Abb. 44) zu beobachten, wobei das Signal bei hohem Feld aufgrund der drei gemessenen Pt-P-Kopplungen ( $\circ$ ,  $\downarrow$ ,  $\heartsuit$ ) der Position  $\text{Pt}_b$  zugeordnet wird. Zudem ist es möglich, aus dieser Resonanz die Kopplungskonstante  $^2J(^{195}\text{Pt}_a, ^{195}\text{Pt}_b)$  ( $\clubsuit$ ) zu ermitteln (Abb. 44). Sie liegt in **31a** bei 252 Hz, in **32a** bei 249 Hz. Das Signal bei tiefem Feld, welches  $\text{Pt}_a$  zukommt, ist dagegen verbreitert. Es liefert dennoch erkennbar die  $^1J(^{195}\text{Pt}_a, ^{31}\text{P}_a)$ - (\*) bzw. eine  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung ( $\diamond$ ), wobei eine Zuordnung des zweiten Wertes zu einer bestimmten Pt-P-Wechselwirkung ( $\text{Pt}_a$ - $\text{P}_b$  oder  $\text{Pt}_a$ - $\text{P}_c$ ) nicht eindeutig möglich ist. Aus der Kombination der  $^{31}\text{P}$ - und  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektren lassen sich somit alle auftretenden Kopplungskonstanten, bis auf eine der letztgenannten ( $^3J(^{195}\text{Pt}_a, ^{31}\text{P}_{b/c})$ ) ermitteln (vgl. Tab. 16).

Ein interessantes Detail findet sich in beiden Spektren bei den Signalen, die mit dem zweiwertigen Platinzentrum  $\text{Pt}_a$  zusammenhängen. Sowohl dessen  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Resonanzen selbst als auch alle durch eine Kopplung mit ihm entstandenen Satellitenpaare, sind deutlich verbreitert, was auf eine schnelle Relaxation des Pt(II)-Kerns hindeutet (vgl. \*  $^1J(^{195}\text{Pt}_a, ^{31}\text{P}_a)$ , und  $\clubsuit$   $^2J(^{195}\text{Pt}_a, ^{195}\text{Pt}_b)$  in Abb. 43 und 44).

Zur Diskussion der dafür verantwortlichen Umstände kann zunächst eine grobe Abschätzung der Relaxationszeiten  $T_2$  (Spin-Gitter-Relaxationszeit) beider Pt-Zentren, mit Hilfe der aus den Spektren ermittelten Linienbreiten  $h_{1/2}$  ( $\approx 100$  Hz  $\Rightarrow 0.003$  s; ( $\text{Pt}_a$ ),  $\approx 20$  Hz  $\Rightarrow 0.016$  s; ( $\text{Pt}_b$ ); mit  $h_{1/2} = 1/\pi T_2$ ), durchgeführt werden. Daraus ergibt sich ein ungefähres Verhältnis der Relaxationszeiten  $T_{2(\text{Pt(II)})}:T_{2(\text{Pt(0)})} \approx 1:5$ , d.h. der Pt(II)-Kern relaxiert bei  $-40^\circ\text{C}$  deutlich schneller, als der Pt(0)-Kern. Für die Größe der eigentlich relevanten  $T_1$  (Spin-Spin-Relaxationszeit), konnten für **31a** und **32a** keine experimentellen Befunde, z.B. mit Hilfe eines Inversion-Recovery-Experimentes [76] gesammelt werden.

Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

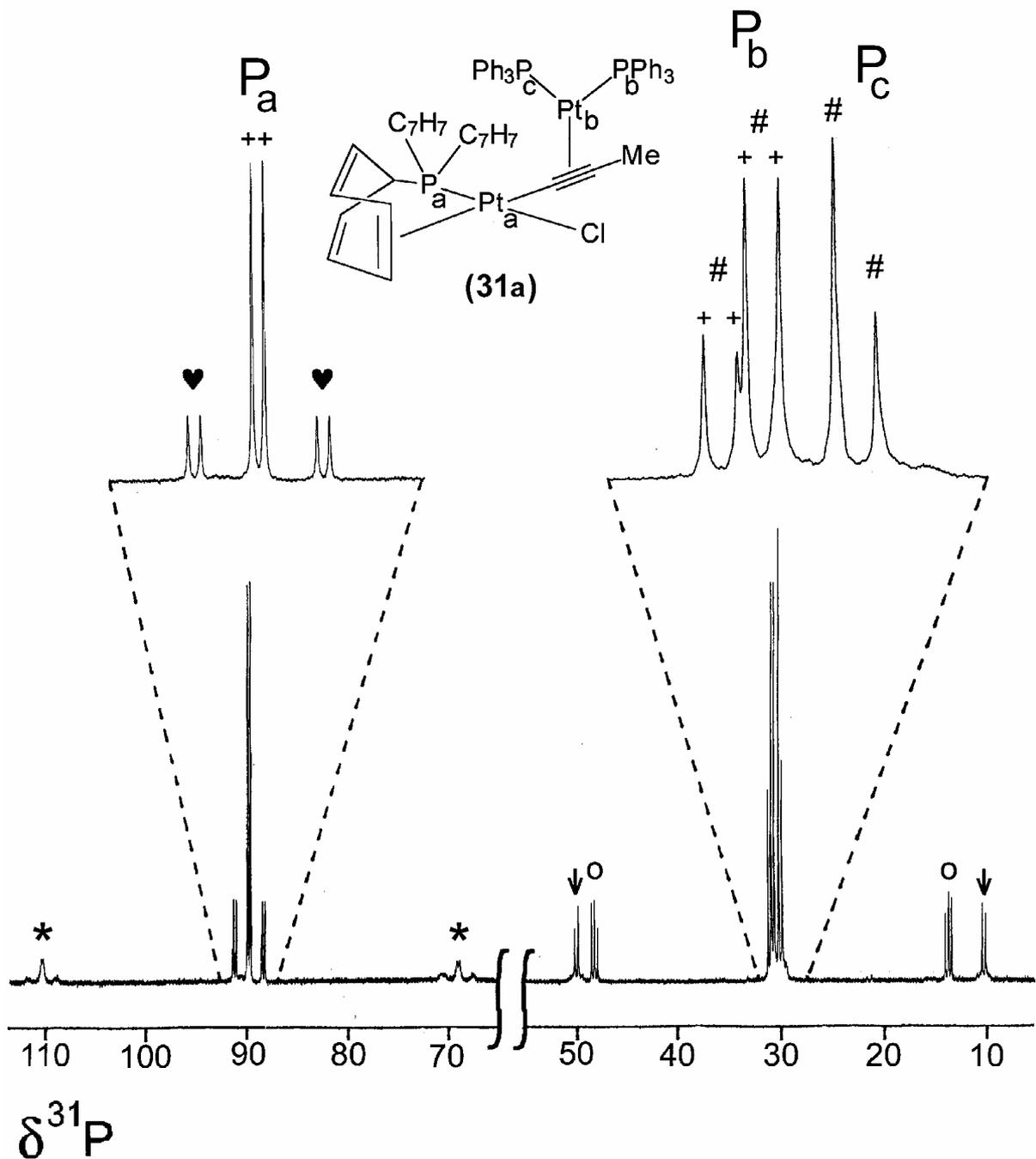


Abb. 43:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}[(\text{C}\equiv\text{C-Me})(\eta^2\text{-Pt}(\text{PPh}_3)_2)]$  (31a)  
(gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-40^\circ\text{C}$ )

(\*  $^1J(^{195}\text{Pt}_a, ^{31}\text{P}_a)$ ; o  $^1J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_b)$ ;  $\downarrow$   $^1J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_c)$ ; ♥  $^3J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_a)$ ; +  $^4J(^{31}\text{P}_a, ^{31}\text{P}_b)$ ; #  $^2J(^{31}\text{P}_b, ^{31}\text{P}_c)$ )

Da aber i.a.  $T_2 \leq T_1$  gilt, ist mit den abgeschätzten  $T_2$ -Zeiten eine untere Grenze für die hier vorliegende Relaxationsdauer festgelegt [62].

Die Zeit  $T_1$  setzt sich allgemein aus Einzelkomponenten zusammen, welche von verschiedenen Relaxationsmechanismen herrühren (z.B. Dipol-Dipol DD, Spin-Rotation SR, Skalare Kopplung SK, Chemische Anisotropie CSA [34,62]).

Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

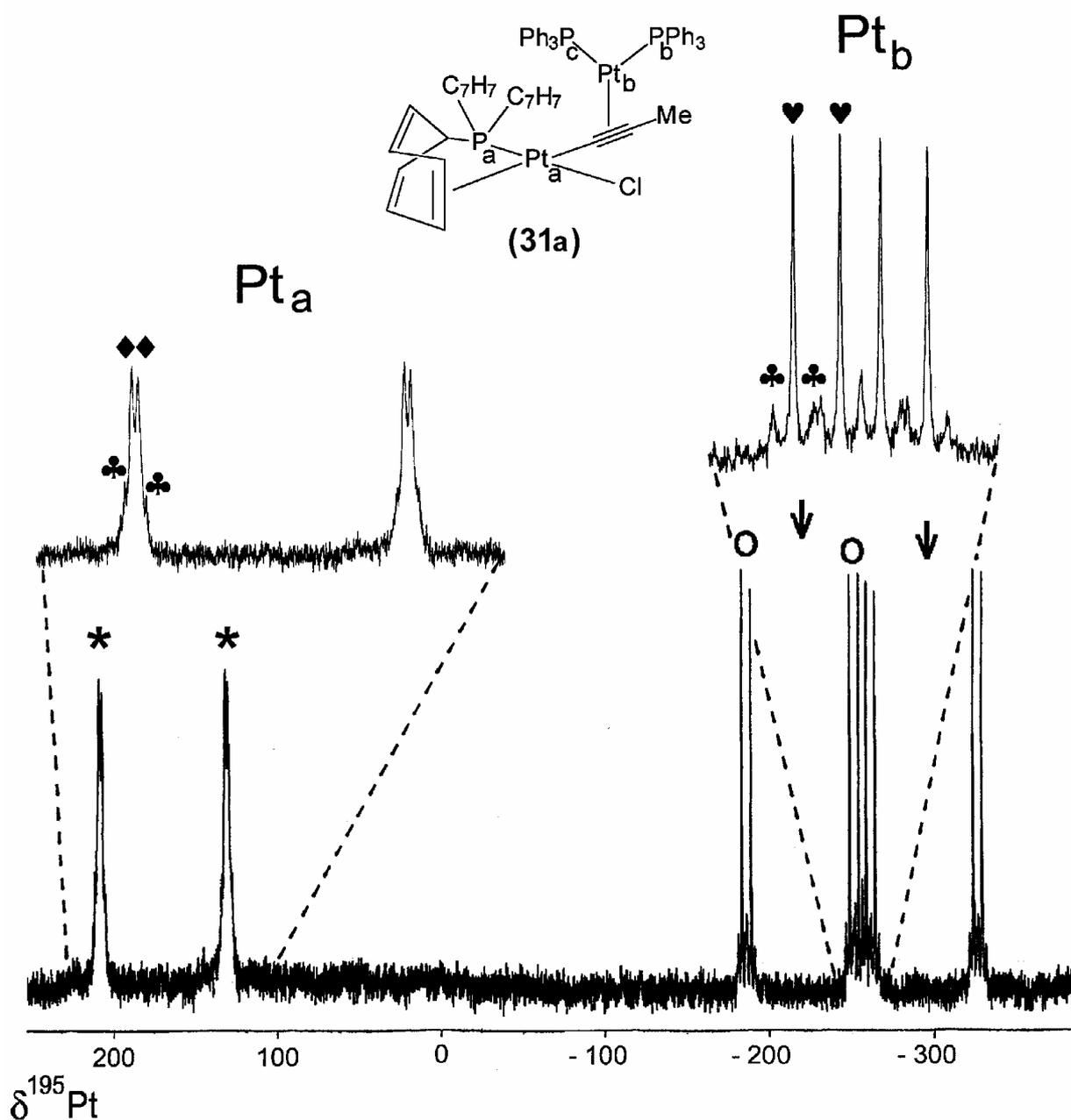


Abb. 44:  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}[(\text{C}\equiv\text{C-Me})(\eta^2\text{-Pt}(\text{PPh}_3)_2)]$  (31a)  
(gemessen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-40^\circ\text{C}$ )

(\*  $^1J(^{195}\text{Pt}_a, ^{31}\text{P}_a)$ ; o  $^1J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_b)$ ;  $\downarrow$   $^1J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_c)$ ;  $\heartsuit$   $^3J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_a)$ ;  $\blacklozenge$   $^3J(^{195}\text{Pt}_a, ^{31}\text{P}_{b/c})$   $\clubsuit$   $^2J(^{195}\text{Pt}_a, ^{195}\text{Pt}_b)$ )

Diese Teilbeiträge sollten im gegebenen Fall innerhalb des Moleküls für beide  $^{195}\text{Pt}$ -Kerne, bis auf den durch die unterschiedliche chemische Umgebung bedingten  $T_{\text{CSA}}$ , alle gleich sein. Dieser Unterschied resultiert aus verschiedenen Koordinationsgeometrien ( $\text{Pt}_a$ : quadratisch-planar;  $\text{Pt}_b$ : tetraedrisch) bzw. den verschiedenen langen Korrelationszeiten  $\tau_c$  der Rotation des Moleküls um verschiedene Achsen (vgl. Abb.42). Für  $\text{Pt}_a$  sollten, dadurch daß sich bei einer

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Drehung um dieses Zentrum das gesamte Molekül bewegen muß, relativ lange Korrelationszeiten  $\tau_{c(1,2)}$  vorliegen. Dagegen führt die schnellere Rotation um die Platin-Alkynyl-Bindungsachse zu kürzeren Zeiten  $\tau_{c(3)}$  für Pt<sub>b</sub>. Da  $T_{1,2(\text{CSA})}$  und  $\tau_c$  über folgende Beziehung zusammenhängen:  $1/T_{1(\text{CSA})} = 2/15 \gamma^2 B_0^2 \Delta\sigma^2 \tau_c$  (mit  $\gamma$ : gyromagn. Verhältnis,  $B_0$ : Feldstärke,  $\Delta\sigma$ : Anisotropie der Abschirmung,  $\tau_c$ : Korrelationszeit) bzw.  $T_{1(\text{CSA})}/T_{2(\text{CSA})} = 7/6$ , ergibt sich aufgrund der verschiedenlangen Korrelationszeiten der oben bereits erläuterte Unterschied in den Zeiten  $T_{1,2(\text{Pt(II)})}$  und  $T_{1,2(\text{Pt(0)})}$ .

Auch in der Literatur wird über eine Abhängigkeit der <sup>195</sup>Pt-Relaxationszeiten von Koordinationszahl, Meßtemperatur und Feldstärke berichtet [76]. Es zeigt sich, daß bei <sup>195</sup>Pt-Kernen mit unsymmetrischer Umgebung (z.B. in linear oder quadratisch-planar koordinierten Komplexen; vgl. Pt<sub>a</sub> in **31a** und **32a**) vor allen Dingen bei niedrigeren Temperaturen der CSA-Mechanismus den dominanten Anteil des Relaxationsvorganges ausmacht und  $T_1$  bei diesen Koordinationsgeometrien deutlich kürzer ist, als im eher symmetrischen Fall (z.B. in trigonal-planar oder tetraedrischen Verbindungen, vgl. Pt<sub>b</sub> in **31a** und **32a**). Dies sollte somit auch die in **31a** und **32a** bei -40°C gefundenen, unterschiedlichen Relaxationszeiten der beiden Platin-Zentren begründen. Einen weiteren Hinweis für die Richtigkeit dieser Annahme liefern die zum Vergleich für die Pt(II)-Verbindungen **26a** und **30a** bei Raumtemperatur ermittelten, größeren Relaxationszeiten  $T_2$  von ca. 0.024 s (vgl. [76]).

Tab. 17 gibt die <sup>31</sup>P- und <sup>195</sup>Pt-NMR-Daten von **31a** und **32a** wieder:

**Tab. 17:** <sup>31</sup>P- und <sup>195</sup>Pt-NMR-Daten [a] von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}[(\text{C}\equiv\text{C-R})(\eta^2\text{-Pt}(\text{PPh}_3)_2)]$  (R = Me (**31a**); R = Fc (**32a**), Messungen bei -40°C in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):

Verb.	$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^{195}\text{Pt}$
<b>31a</b>	30.1 (d, P <sub>c</sub> ); $^1J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_c) = 4024$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}_b, ^{31}\text{P}_c) = 34$ Hz 31.0 (dd, P <sub>b</sub> ); $^1J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_b) = 3492$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}_b, ^{31}\text{P}_c) = 34$ Hz, $^4J(^{31}\text{P}_a, ^{31}\text{P}_b) = 27$ Hz 89.7 (d, P <sub>a</sub> ); $^1J(^{195}\text{Pt}_a, ^{31}\text{P}_a) = 4169$ Hz, $^3J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_a) = 286$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}_a, ^{31}\text{P}_b) = 27$ Hz	-256.4 (ddd, Pt <sub>b</sub> ); $^1J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_b) = 3492$ Hz, $^1J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_c) = 4024$ Hz, $^3J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_a) = 286$ Hz, $^2J(^{195}\text{Pt}_a, ^{195}\text{Pt}_b) = 252$ Hz 169.3 (dd, Pt <sub>a</sub> ); $^1J(^{195}\text{Pt}_a, ^{31}\text{P}_a) = 4169$ Hz, $^3J(^{195}\text{Pt}_a, ^{31}\text{P}_{b/c}) = 93$ Hz, $^2J(^{195}\text{Pt}_a, ^{195}\text{Pt}_b) = 252$ Hz
<b>32a</b>	30.1 (d, P <sub>c</sub> ); $^1J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_c) = 4034$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}_b, ^{31}\text{P}_c) = 33$ Hz 30.8 (dd, P <sub>b</sub> ); $^1J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_b) = 3488$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}_b, ^{31}\text{P}_c) = 33$ Hz, $^4J(^{31}\text{P}_a, ^{31}\text{P}_b) = 26$ Hz 91.1 (d, P <sub>a</sub> ); $^1J(^{195}\text{Pt}_a, ^{31}\text{P}_a) = 4133$ Hz, $^3J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_a) = 289$ Hz, $^2J(^{31}\text{P}_a, ^{31}\text{P}_b) = 26$ Hz	-258.0 (ddd, Pt <sub>b</sub> ); $^1J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_b) = 3488$ Hz, $^1J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_c) = 4034$ Hz, $^3J(^{195}\text{Pt}_b, ^{31}\text{P}_a) = 289$ Hz $^2J(^{195}\text{Pt}_a, ^{195}\text{Pt}_b) = 249$ Hz 165.0 (dd, Pt <sub>a</sub> ); $^1J(^{195}\text{Pt}_a, ^{31}\text{P}_a) = 4133$ Hz $^3J(^{195}\text{Pt}_a, ^{31}\text{P}_{b/c}) = 94$ Hz, $^2J(^{195}\text{Pt}_a, ^{195}\text{Pt}_b) = 249$ Hz

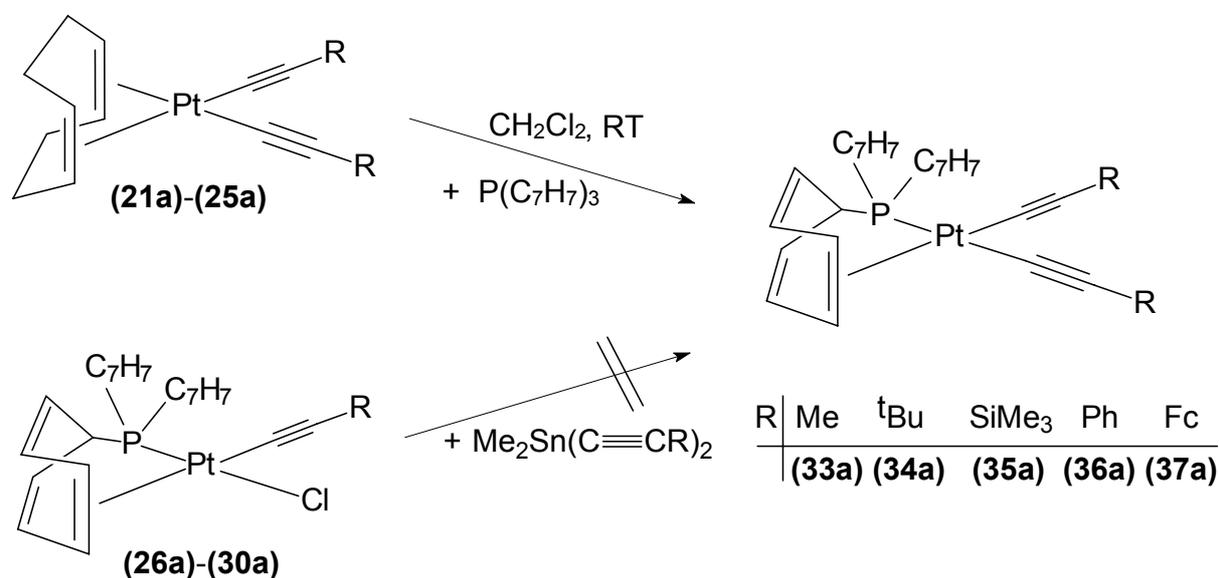
## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

### 2.5. Bis(alkinyl)-Phosphan-Komplexe des Typs $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv C-R)_2$

Da die Synthese der gewünschten Bis(alkinyl)-Komplexe, welche Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan enthalten, durch Umsetzung von **1a** mit den entsprechenden Dimethyl-dialkynyl-stannanen nicht möglich ist (vgl. 2.3.) und zusätzlich auch die Reaktion von **1a** mit den entsprechenden Li- bzw. Na-Alkiniden versagte, mußte zur Darstellung dieser Substanzklasse ein anderer Weg beschritten werden.

Synthese:

Es bietet sich die Reaktion der im Abschnitt 2.2. beschriebenen ( $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)-Verbindungen **21a-25a** mit dem Phosphan-Liganden an. So ist in Analogie zu den Dichloro-Komplexen **1a** und **1b** die Substitution des Diolefins gegen  $P(C_7H_7)_3$  in  $CH_2Cl_2$  leicht möglich. Dabei sind je nach der Art des Restes R in  $(cod)Pt(C\equiv C-R)_2$  unterschiedlich lange Reaktionszeiten notwendig.



**Abb. 45: Darstellung der Phosphan-Komplexe  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv C-R)_2$   
(R = Me, <sup>t</sup>Bu, SiMe<sub>3</sub>, Ph, Fc)**

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Die Produkte fallen in nahezu quantitativer Ausbeute in reiner Form als gelbes (**33a-36a**) oder oranges (**37a**) Pulver an, welches gewisse Zeit luftbeständig ist, und unter Schutzgas über Monate unzersetzt gelagert werden kann.

Spektroskopische Charakterisierung:

Für die Gruppe der Bis(alkinyl)-Komplexe **33a-37a** wurden neben den NMR- auch Infrarot-Spektren aufgenommen, wobei für die beiden, eigentlich unterschiedlichen C≡C-Dreifachbindungen in *cis*- bzw. *trans*-Position zum Phosphoratom jeweils nur eine Bande zwischen 2050-2150 cm<sup>-1</sup> auftrat. Entsprechende Frequenzen wurden auch bei ähnlich gebauten Verbindungen gefunden [67-74].

Die Ergebnisse der NMR- und IR-spektroskopischen Charakterisierung der Bis(alkinyl)-Komplexe **33a-37a** sind in den folgenden Tabellen 18 und 19 zusammengefasst:

**Tab. 18:** <sup>31</sup>P-, <sup>195</sup>Pt- und <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopische [a] Daten der Komplexe 33a-37a (Fußnoten siehe Tab. 19)

Verbindung	<b>33a</b>	<b>34a</b>	<b>35a [c]</b>	<b>36a</b>	<b>37a</b>
δ <sup>31</sup> P [b]	101.7 (s) {2560}	101.2 (s) {2554}	101.6 (s) {2523}	103.2 (s) {2578}	102.2 (s) {2576}
δ <sup>195</sup> Pt [b]	- 28.7 (d) {2561}	- 39.7 (d) {2554}	- 26.5 (d) {2522}	- 38.9 (d) {2578}	- 40.6 (d) {2576}
δ <sup>1</sup> H [d]					
H <sup>1</sup>	2.20 (dt, 2H) (6.7) [11.2]	2.17 (dt, 2H) (6.9) [8.3]	2.21 (dt, 2H) (6.1) [9.3]	2.31 (dt, 2H) (6.6) [9.1]	2.30 (dt, 2H) (6.8) [9.2]
H <sup>2,7</sup>	5.18 (m, 2H) [6.3] 5.23 (m, 2H) [6.1]	5.13 (m, 2H) [6.7] 5.33 (m, 2H) [6.6]	5.12 (m, 2H) [7.0] 5.31 (m, 2H) [6.9]	5.25 (m, 2H) [7.8] 5.34 (m, 2H) [7.1]	5.34 (m, 2H) [7.7] 5.43 (m, 2H) [7.2]
H <sup>3,6</sup>	5.63 (m, 4H)	6.25 (m, 4H)	6.23 (m, 4H)	6.29 (m, 4H)	6.32 (m, 4H)
H <sup>4,5</sup>	6.24 (m, 4H)	6.60 (m, 4H)	6.62 (m, 4H)	6.61 (m, 4H)	6.70 (m, 4H)
H <sup>1'</sup>	4.53 (dt, 1H) (8.0) [13.2]	4.62 (dt, 1H) (8.8) [12.6]	4.67 (dt, 1H) (9.0) [11.9]	4.74 (dt, 1H) (7.8) [10.2]	4.63 (dt, 1H) (8.1) [9.0]
H <sup>2',7'</sup>	5.51 (m, 2H) [9.3]	5.66 (m, 2H) [8.8]	5.68 (m, 2H) [9.0]	5.73 (m, 2H) [8.4]	5.69 (m, 2H) [8.5]
H <sup>3',6'</sup>	6.37 (m, 2H)	6.40 (m, 2H)	6.47 (m, 2H)	6.52 (m, 2H)	6.46 (m, 2H)
H <sup>4',5'</sup>	6.05 (m, 2H) {42.0}	6.03 (m, 2H) {39.8}	6.26 (m, 2H) {46.8}	6.08 (m, 2H) {41.4}	6.19 (m, 2H) {38.5}
Substituent R:	1.93 (d,3H,H <sup>tr-Me</sup> ) [2.4] {10.9} 1.95 (d,3H,H <sup>cis-Me</sup> ) [2.0] {12.4}	1.01/1.19 (s/s; 9H/9H, H <sup>tBu-cis/trans</sup> )	- 0.03/ 0.05 (s/s, 9H,9H H <sup>cis/tr-SiMe3</sup> )	7.14 – 7.42 (m, 10H, Ph <sup>cis/trans</sup> )	4.05/ 4.23 (s,s/5H,5H, H <sup>Cp-</sup> <i>cis/trans</i> ) 4.08/ 4.11 (m,m/2H,2H, H <sup>2,5(Fc)-cis/trans</sup> ) 4.19/ 4.38 (m,m/2H,2H, H <sup>3,4(Fc)-cis/trans</sup> )

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Tab. 19:  $^{13}\text{C}$ -NMR- [a] und IR-spektroskopische [g] Daten der Komplexe 33a-37a

Verbindung	33a	34a	35a [d]	36a	37a
$\delta^{13}\text{C}$ [c]					
$\text{C}^1$	n.b.	32.8 (d) [36.7] {34.5}	33.1 (d) [36.4] {35.2}	33.5 (d) [36.7] {38.5}	33.5 (d) [36.3] {36.6}
$\text{C}^{2,7}$		111.4 (s) 112.0 (s)	112.2 (s) 112.3 (s)	112.9 (s) 113.1 (s)	112.9 (s) 113.3 (s)
$\text{C}^{3,6}$		125.8 (d) [11.1] 126.1 (d) [10.2]	126.1 (d) [9.2] 126.3 (d) [8.9]	125.9 (d) [10.9] 126.2 (d) [10.8]	126.2 (d) [10.8] 126.6 (d) [10.0]
$\text{C}^{4,5}$		130.0 (s) 130.2 (s)	130.2 (s) 130.3 (s)	130.3 (s) 130.4 (s)	130.3 (s) 130.4 (s)
$\text{C}^{1'}$		34.0 (d) [21.6]	34.6 (d) [21.5]	34.5 (d) [19.5]	34.7 (d) [22.0]
$\text{C}^{2',7'}$		128.4 (s) {45.0}	129.1 (s) {44.2}	129.1 (s) {45.9}	128.8 (s) {46.7}
$\text{C}^{3',6'}$		130.4 (d) [10.1]	130.6 (d) [9.7]	130.4 (d) [9.0]	130.5 (d) [9.3]
$\text{C}^{4',5'}$		90.1 (s) {59.4}	93.1 (s) {53.1}	91.7 (s) {56.9}	90.3 (s) {58.9}
Alkynyl-Gr.: $\text{C}^{\text{PtC}\equiv\text{C}(-cis)}$		78.6 (d) [15.9] {1525.7}	108.3 (d) [14.7] {1444.2}	90.1 (d) [15.8] {1538.1}	87.6 (d) [15.9] {1537.7}
$\text{C}^{\text{PtC}\equiv\text{C}(-trans)}$		95.9 (d) [163.1] {1126.7}	133.5 (d) [146.7] {1072.2}	112.5 (d) [159.5] {1129.0}	108.9 (d) [161.7] {1135.0}
$\text{C}^{\text{PtC}\equiv\text{C}(-trans)}$		112.9 (d) [32.6] {284.9}	108.2 (d) [26.7] {246.4}	104.7 (d) [33.0] {293.0}	100.7 (d) [33.9] {297.7}
$\text{C}^{\text{PtC}\equiv\text{C}(-cis)}$		121.0 (s) {416.1}	117.0 (s) {365.7}	112.6 (s) {428.3}	110.3 (s) {434.4}
Substituent R:		28.5 (d, $\text{C}^{\text{CMe3-tr}}$ ) [2.4] 28.9 (s, $\text{C}^{\text{CMe3-cis}}$ ) 31.2/ 31.9 (s/s, $\text{C}^{\text{Me-cis/trans}}$ )	-0.26/ 0.45 (s/s, $\text{C}^{\text{SiMe3-cis/trans}}$ )	126.0/ 126.3 (s/s, $\text{C}^{\text{i-cis/tr}}$ ) 126.5/ 126.6 (s/s, $\text{C}^{\text{p-cis/tr}}$ ) 127.8/ 128.0 (s/s, $\text{C}^{\text{m-cis/tr}}$ ) 131.1/ 131.2 (s/s, $\text{C}^{\text{o-cis/tr}}$ )	66.0/ 68.9 (s/s, $\text{C}^{\text{1(fc)-cis/tr}}$ ) 67.4/ 67.7 (s/s, $\text{C}^{\text{2,5(fc)-cis/tr}}$ ) 69.6/ 70.0 (s/s, $\text{C}^{\text{Cp-cis/tr}}$ ) 70.8/ 71.0 (s/s, $\text{C}^{\text{3,4(fc)-cis/tr}}$ )
IR $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ [g]	2149	2114	2058	2117	2130

[a] Messungen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$

[b] Messungen bei 25°C, { } Kopplungskonstante  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  in Hz

[c] Messungen bei -40°C

[d]  $^{29}\text{Si}$ -NMR:  $\delta^{29}\text{Si} = -21.6$  (d),  $^4J(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si}_{cis}) = 1.4$  Hz,  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^{29}\text{Si}_{cis}) = 36.4$  Hz; -23.1 (d),  $^4J(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si}_{trans}) = 3.5$  Hz,  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^{29}\text{Si}_{trans}) = 23.9$  Hz

[e] Kopplungskonstanten ( )  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ , [ ]  $^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ , { }  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$ , < >  $^2J(^{29}\text{Si}, ^1\text{H})$  in Hz

[f] Kopplungskonstanten [ ]  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ , { }  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ , < >  $^1J(^{29}\text{Si}, ^{13}\text{C})$  in Hz

[g] CsI-Preßlinge, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$

Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen bestätigen, mit  $\delta^{31}\text{P}$ -Werten um ca. 100 ppm, die rückkoordinierte Struktur des Phosphan-Liganden in **33a-37a**. Untereinander variieren die  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte nur wenig ( $\approx 2$  ppm). Die etwas höhere Abschirmung in den Bis(alkynyl)-Komplexen, im

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Vergleich zu den halb-substituierten Vertretern **26a-30a**, wird durch den größeren Wert der chemischen Verschiebung sichtbar (um  $10 \pm 1$  ppm). Gegenüber den Mono(alkinyl)-Verbindungen **26a-30a** (3915-3979 Hz) sind die bei dieser Substanzklasse gefundenen Kopplungskonstanten  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  deutlich kleiner. Die Reduzierung um ca.  $1400 \pm 30$  Hz (35 %) beim Übergang von den Mono- zu den Bis(alkinyl)-Komplexen, belegt die größere Polarisierbarkeit des Chloro- im Vergleich zum  $\text{C}\equiv\text{C-R}$ -Liganden. Wiederum haben die unterschiedlichen Reste R in den Substituenten auf die  $^{195}\text{Pt}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten keinen Einfluß. Dies gilt auch für die Kopplungskonstanten  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  von **33a-37a** (2523 bis 2578 Hz).

Die chemischen Verschiebungen  $\delta^{195}\text{Pt}$  in den  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektren variieren für die Komplexe **33a-37a** wiederum nur in einem relativ kleinen Bereich (14 ppm). Die Abschirmung des  $^{195}\text{Pt}$ -Kerns wächst beim Wechsel von den ein- zu den zweifach-substituierten Verbindungen um ca.  $105 \pm 5$  ppm, was ebenfalls die Anwesenheit eines zweiten Alkinylrests anstelle eines Chloro-Liganden anzeigt.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen an den Bis(alkinyl)-Komplexen wurden bei  $-40^\circ\text{C}$  durchgeführt, da erst dann die dynamischen Prozesse zum Erliegen gebracht werden konnten. Es ergaben sich, für den Liganden  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ , sowohl in den  $^1\text{H}$ - als auch in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ähnliche Signalmuster, wie sie auch in den Mono(alkinyl)-Verbindungen beobachtet werden (vgl. 2.2.). Die vier unterschiedlichen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen der Alkinyl-Kohlenstoffe können aufgrund ihrer Kopplungen zum  $^{31}\text{P}$ - bzw.  $^{195}\text{Pt}$ -Kern eindeutig zugeordnet werden. So haben die C-Atome in *trans*-Position zum Phosphor die größeren Werte für die Kopplungskonstanten  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ . Ähnliche Kriterien gelten bei der Unterscheidung zwischen dem  $\alpha$ - ( $\text{Pt-C}\equiv$ ) und dem  $\beta$ -ständigen ( $\equiv\text{C-R}$ ) Kohlenstoff innerhalb der Alkinylreste, wobei der direkt an das Zentralmetall gebundene Kohlenstoff die größere  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ -Kopplung besitzt. Die gegenüber  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}\equiv_{\text{cis}})$  um ca. 25% größere Kopplungskonstante  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}\equiv_{\text{trans}})$  kann mit dem unterschiedlichen *trans*-Einfluß von Phosphoratom bzw.  $\eta^2$ -koordinierter Doppelbindung erklärt werden. Bei den Bis(alkinyl)-Komplexen liefert wiederum die Verbindung mit  $\text{R} = \text{SiMe}_3$  die kleinsten Werte für  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}\equiv)$ , obwohl generell auch hier keine eindeutige Abhängigkeit der NMR-Daten von der Natur des Restes (R) festzustellen ist. Der „gemischte“ Charakter von  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  (aus Olefin und Phosphan) in den Komplexen **33a-37a** läßt sich erneut durch einen Vergleich mit den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Parametern der cod- (**21a-25a**) und Bis(phosphan)-Verbindungen ( $(\text{dppe})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$ ,  $(\text{dppm})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$  und  $(\text{depe})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$  [71,73,74]) klar nachweisen.

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen an **35a** bestätigen den generellen Trend, daß in solchen quadratisch-planaren Verbindungen die dem Phosphor gegenüberliegenden Positionen die größeren Kopplungskonstanten zum  $^{31}\text{P}$ -Kern aufweisen. So werden für die beiden unterschiedlichen  $\text{SiMe}_3$ -Gruppen im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts detektiert, die aufgrund der gemessenen  $^4J(^{31}\text{P}, ^{29}\text{Si})$ -Kopplungskonstanten dem *trans*- (3.5 Hz) bzw. *cis*-ständigen Rest (1.4 Hz) zugeordnet werden können. In **35a** ist außerdem erneut die Veränderung der elektronischen Umgebung des Si-Atoms, im Vergleich zu Alkynyl-(trimethyl)silanen ohne Pt-C $\equiv$ -Bindung, durch die Verschiebung der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signale zu höherem Feld sichtbar ( $\approx 3.5$  ppm für die C $\equiv$ C-SiMe $_3$ -Gruppe in *cis*-, bzw.  $\approx 5$  ppm für diejenige in *trans*-Position relativ zum Phosphoratom). Der Unterschied zwischen den gemessenen Kopplungskonstanten  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^{29}\text{Si}_{\text{cis/trans}})$  in **35a**, kann - wie bei den Pt-C-Kopplungen - auf den unterschiedlichen *trans*-Einfluß des jeweils gegenüberliegenden Liganden zurückgeführt werden. Die *trans*-ständig zum Phosphor liegende SiMe $_3$ -Gruppe zeigt eine  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^{29}\text{Si})$ -Kopplung von 23.9 Hz, welche um 34 % kleiner ist als diejenige für entsprechende *cis*-Position (36.4 Hz).

Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Fc})_2$  (**37a**):

Auch im Falle von **37a** gelang es, aus einer gesättigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung Einkristalle zu erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die kristallographischen Daten von **37a** sind in Tab. 20, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 21 zusammengefaßt.

Diskussion der Molekülstruktur von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Fc})_2$  (**37a**):

Die Molekülstruktur von **37a** ähnelt im wesentlichen der in 2.3. erläuterten von **27a**. Auch hier handelt es sich wieder um einen quadratisch-planaren  $16e^-$ -Komplex, bei dem der Phosphan-Chelat-Ligand und diesmal zwei Ferrocenylethynyl-Reste das Ligandenfeld am Platin(II)-Zentrum ausbilden. Die mittlere Abweichung von der bestmöglichen Koordinationsebene beträgt hier 3.8 pm. Erneut ist nur einer der drei Cycloheptatrienyl-Ringe über seine mittlere Doppelbindung mit dem Zentralmetall verbunden.

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

**Tab. 20: Kristallographische Daten zu  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Fc})_2$  (**37a**):**

Parameter	$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-Fc})_2$ ( <b>37a</b> )
Formel	$\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{Fe}_2\text{PPt} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{CO}$
Molekulargewicht $M_r$	933.5
Kristallform	dunkelrote Plättchen
Dimensionen	0.18×0.14×0.08 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{c}$
Gitterkonstanten	a = 1192.14(12) pm b = 1376.08(13) pm c = 2438.1(4) pm $\beta = 94.574(7)^\circ$
Volumen	$V = 3.9869(8) \text{ nm}^3$
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4
Dichte	$\rho(\text{ber.}) = 1.56 \text{ mg/m}^3$
F(000)	1848
Absorptionskoeffizient	$\mu = 4.290 \text{ mm}^{-1}$
Temperatur; Bereich	296K; $2.24 \leq \theta \leq 25.0^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	8739
Unabhängige Reflexe; (int. R)	6962; (3.83%)
Absorptionskorrektur	empirisch
min./max. Transmissionsfaktoren	0.3420/ 0.9584
Zahl der verfeinerten Parameter	479
R; wR	0.0401/ 0.1043
Restelektronendichte (max./ min.)	1.547/ -0.801 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$

Die C=C-Achse nimmt mit  $88.4^\circ$  in **37a** nahezu dieselbe Anordnung gegenüber der (bestmöglichen) Koordinationsebene ein wie in **27a**.

Der Abstand vom Metallzentrum zur Mitte der  $\pi$ -koordinierten C=C-Doppelbindung beträgt 215.6 pm.

Eine weitere Parallele zu **27a** stellt der Abstand C(4)-C(5) dar, der mit 140.3 pm gegenüber einer "normalen" Doppelbindung (136 pm) verlängert ist, aber noch immer unterhalb einer C-C-Einfachbindung (154 pm) liegt (vgl. **27**: 138.0(10) pm).

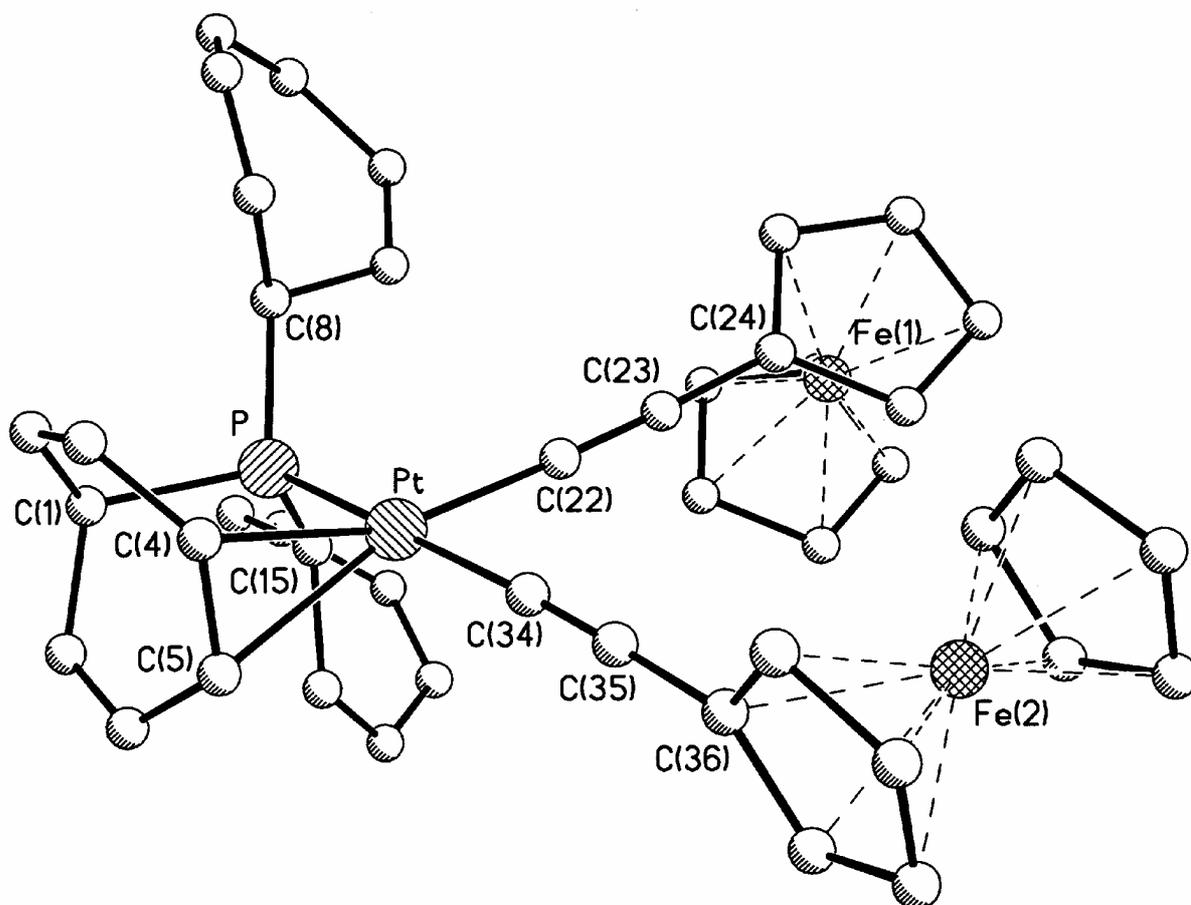


Abb. 46: Molekülstruktur von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv C-Fc)_2$  (**37a**) im Kristall

Im Bis(ferrocenylethynyl)-Komplex **37a** ist der Pt-C≡-Abstand *trans* zum Phosphor mit 202.4(7) pm gegenüber demjenigen in *cis*-Stellung (195.0(8) pm) verlängert, was wie bei den Pt-I-Bindungslängen in **3a**, den größeren *trans*-Einfluß des P-Atoms im Vergleich zur  $\eta^2$ -koordinierten Doppelbindung bestätigt [9].

Dies wird auch durch eine Verkürzung der jeweils folgenden C≡C-Dreifachbindung nur wenig kompensiert (118.6(9) pm (*trans* zu P) gegenüber 120.8(10) pm (*cis* zu P)). Die C≡C-Vektoren C(22)-C(23) und C(34)-C(35) bilden mit der Koordinationsebene einen Winkel von 6.2° bzw. 6.8°, weisen dabei allerdings in unterschiedliche Richtungen, einmal nach oben bzw. einmal nach unten.

Im Vergleich zum Pt-P-Abstand in **27a** (220.89(14) pm) ist in **37a** eine Verlängerung auf 227.21(18) pm eingetreten. Dies beweist, daß hier der Alkynylrest entgegengesetzt einen höheren *trans*-Einfluß auf die Platin-Phosphor-Bindung ausübt, als der Chloro-Ligand in **27a**.

**Kapitel 2:    Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums  
mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan**

---

**Tab. 21: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel in  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv C-Fc)_2$  (37a) [°]:**

Pt-P	227.21(18)	C(4)-Pt-C(5)	36.0(3)
Pt-C(4)	226.5(8)	P-Pt-Z(C(4)-C(5))	91.6
Pt-C(5)	227.0(7)	P-Pt-C(22)	92.2(2)
Pt-Z(C(4)-C(5))	215.6	P-Pt-C(34)	177.4(2)
C(1)-C(2)	148.8(11)	C(22)-Pt-C(34)	86.2(3)
C(2)-C(3)	134.8(11)	C(22)-Pt-Z(C(4)-C(5))	175.2
C(4)-C(5)	140.3(10)	C(34)-Pt-Z(C(4)-C(5))	90.1
C(11)-C(12)	130.1(19)	Pt-C(22)-C(23)	173.8(6)
C(18)-C(19)	131.8(14)	C(22)-C(23)-C(24)	178.2(7)
C(6)-C(7)	132.4(11)	Pt-C(34)-C(35)	174.1(7)
C(1)-C(7)	150.0(11)	C(34)-C(35)-C(36)	178.9(8)
Pt-C(22)	195.0(8)	Pt-P-C(1)	108.6(3)
C(22)-C(23)	120.8(10)	Pt-P-C(8)	118.4(2)
C(23)-C(24)	142.8(10)	Pt-P-C(15)	115.2(2)
Pt-C(34)	202.4(7)	C(1)-P-C(8)	105.0(4)
C(34)-C(35)	118.6(9)	C(8)-P-C(15)	101.0(4)
P-C(1)	186.0(7)	C(1)-P-C(15)	107.8(4)
P-C(8)	184.4(8)		
P-C(15)	183.4(7)		

Vergleichbare Daten die diesen Effekt bestätigen könnten, sind in der Literatur nur spärlich vorhanden, so werden z.B. in *cis*- $[(Ph_3P)_2Pt(\eta^1-C\equiv C^tBu)(\eta^1-C(Me)=CH_2)]$  für die beiden Pt-P-Abstände unterschiedliche Werte gefunden (228.6(4) pm *trans* zum tert.-Butyl-ethinyl-, 234.0(4) pm *trans* zum Methylvinylrest), wobei hier allerdings der Alkinyl-Substituent gegenüber dem  $\eta^1$ -gebundenen Alkenyl-Liganden den kleineren *trans*-Einfluß besitzt [84].

Zieht man die große Anzahl von Strukturdaten für Ferrocen-Derivate in Betracht, so ist erwähnenswert, daß die Cyclopentadienyl-Ringe der Fc-Reste nahezu exakt ekliptisch zueinander angeordnet sind. Die Abweichung des Konformationswinkels  $\tau$  von der ideal auf Deckung stehenden Anordnung ( $\tau = 0$ ) beträgt am Fe(1) nur 1.9°, am Fe(2) 2.9°.

## 2.6. Umsetzungen von $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv C-Fc)_2$ mit Kupfer(I)-halogeniden

Die in Abschnitt 2.5. beschriebenen Bis(alkinyl)-Komplexe sind erneut ausgezeichnete Edukte für Folgereaktionen, die die Dreifachbindungen einbeziehen (vgl. 2.4.). Zudem weisen sie, bedingt durch die zwei in *cis*-Position zueinander vorliegenden  $C\equiv C$ -Einheiten, einen weiteren Vorteil auf; sie bieten die Möglichkeit, diese beiden reaktiven Zentren in Kooperation miteinander zur Bildung von Additionsprodukten auszunutzen. Eine bereits untersuchte Reaktion mit strukturell ähnlichen Bis(phosphan)-Verbindungen ist die 1,1-Organoborierung, etwa mit Triethylboran,  $BEt_3$ , wobei im Falle der Bis(ethinyl)-Komplexe letztlich ein Ringschluß zu einem Platinametalacyclus stattfindet [89]. Ist der Substituent R am Alkinylrest kein Proton, kann es im Verlauf der Umsetzung auch zur Reduktion des Metallzentrums unter Ausbildung von  $\eta^2$ -koordinierten Alkinen kommen [90].

Bei einem anderen Reaktionstyp werden zwei *cis*-ständig  $\eta^1$ -gebundene Alkinylreste als „ $\pi$ -Pinzetten“ benutzt, zwischen denen metallorganische Fragmente fixiert werden können. Insbesondere  $Cp_2Ti(IV)$ -Systeme wurden in diesem Zusammenhang bereits ausführlich untersucht [91]. Im Bereich der späten Übergangsmetalle existieren auch  $Pt(II)$ -„Pinzetten-Komplexe“ mit diesem charakteristischen Strukturelement, wie z.B. *cis*- $(PPh_3)_2Pt(C\equiv C-R)_2$  (R = Ph,  $tBu$ ) [67] oder  $(bipy)Pt(C\equiv C-Ph)_2$  [85]. Häufig verwendete Fragmente in den „Pinzetten“, sind beispielsweise  $Pd-\eta^3-C_3H_5$  [67],  $M-PPh_3$  (M = Pd, Pt) [92],  $M(C_6F_5)_2$  (M = Pd, Pt) [70] und auch einwertige Vertreter der 11. Gruppe (M-X oder M-R; M = Cu, Ag, Au; X = Halogen oder Pseudohalogen / R = org. Rest [91]). Analoge Reaktionen der letztgenannten, koordinativ ungesättigten Fragmente des Kupfers(I), sollten auch mit den Bis(alkinyl)-Komplexen,  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv C-R)_2$  (**33a**)-(b), möglich sein.

Synthese:

Es wurden nur Umsetzungen mit dem Komplex **37a** durchgeführt, um exemplarisch die Wirkung der Bis(alkinyl)-Verbindungen als potentiell „ $\pi$ -Pinzetten“-System zu testen. Dabei stand die Reaktion mit einfachen Kupfer(I)-halogeniden im Vordergrund. Zur Synthese kann im Falle des Chlorids und Bromids entweder das freie Salz  $CuX$ , oder das entsprechende Dimethylsulfid-Addukt,  $(Me_2S)CuX$ , herangezogen werden. Die Umsetzungen lieferten die gewünschten Produkte mit dem durch die beiden *cis*-ständigen  $C\equiv C$ -Dreifachbindungen im

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Komplex fixierten Cu(I)-Halogenid-Fragment. Es handelt sich um vierkernige Verbindungen, die neben den beiden Eisenatomen in den Ferrocenyl-Einheiten, auch noch das Platin(II)- und das Cu(I)-Zentrum enthalten.

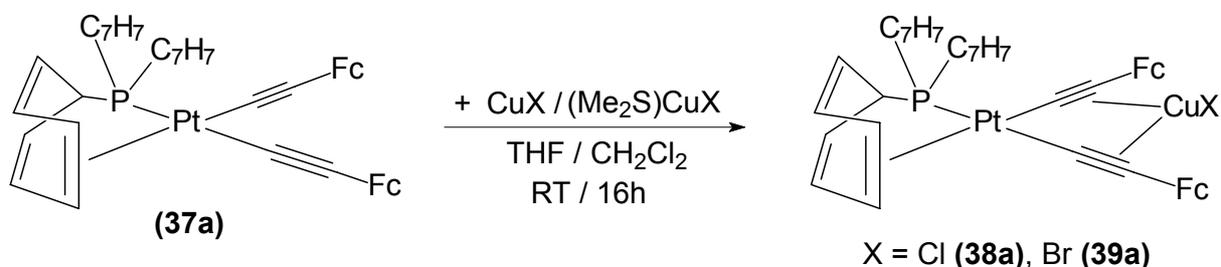


Abb. 47: Umsetzungen von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv C-Fc)_2$  mit Kupfer(I)-halogeniden

Die Komplexe fallen als dunkelorange (**38a**) bzw. rotbraunes (**39a**) luftbeständiges Pulver an, welches unter Argonatmosphäre mehrere Monate lang unzersetzt gelagert werden kann. Beide sind in den gängigen organischen Lösungsmittel nur wenig löslich.

Spektroskopische Charakterisierung:

Die Schwerlöslichkeit in Kombination mit dem fluktuierenden Verhalten erschwert eine vollständige NMR-spektroskopische Charakterisierung. So war es nicht möglich aussagekräftige <sup>195</sup>Pt- bzw. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zu erhalten. Die <sup>31</sup>P-NMR-Messungen bestätigen allerdings, daß eine Reaktion stattgefunden hat. Nach den  $\delta^{31}P$ -Werten von 101.0 (**38a**) bzw. 101.8 ppm (**39a**) liegt auch im mehrkernigen Produkt die einfach-rückkoordinierte Struktur des Phosphan-Liganden vor. Das Ansteigen der Kopplungskonstanten  $^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$  von 2576 (**37a**) auf 2883 (**38a**) bzw. 2929 Hz (**39a**) kann darauf zurückgeführt werden, daß durch die Anwesenheit des Cu-Zentrums Elektronendichte entlang der Alkynyl-Liganden vom Platin abgezogen wird, was möglicherweise mit einer Verkürzung des Pt-P-Abstandes einhergeht. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **38a** und **39a** sind untereinander sehr ähnlich. Da sie - wegen der geringen Löslichkeit - bei Raumtemperatur aufgenommen werden mussten, konnten zum Großteil nur verbreiterte Resonanzen beobachtet werden. Allerdings ist jeweils die erwartete Anzahl von acht Signalen vorhanden. Eine direkte Bestätigung für das Vorliegen des Kupfer(I)-Zentrums kann anhand dieser Daten nur schwer erbracht werden. Als möglicher

## Kapitel 2: Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Hinweis dient vielleicht die Verschiebung einzelner Resonanzen des Ferrocenylteils zu tieferem Feld, welche durch die räumliche Nähe zur CuX-Einheit hervorgerufen werden könnte.

Ein Beweis für eine erfolgreiche Umsetzung findet sich allerdings in den Infrarotspektren. Das Einlagern des Kupferfragments CuX zwischen die beiden zueinander *cis*-ständigen Dreifachbindungen bedingt eine langwellige Verschiebung der  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Absorptionsbande ( $2019\text{ cm}^{-1}$  (**38a**) bzw.  $2018\text{ cm}^{-1}$  (**39a**)), gegenüber **37a** ( $2130\text{ cm}^{-1}$ ). Dieses Absinken der  $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Frequenz entspricht der Erwartung bei der  $\eta^2$ -Koordination eines Metallzentrums an eine Mehrfachbindung und wird auch für ähnlich gebaute Pt(II)-Komplexe, wie z.B. (bipy)Pt(C $\equiv$ C-Ph)<sub>2</sub>, als Strukturnachweis verwendet [85].

Die NMR- und IR-Daten der CuX-Komplexe **38a** und **39a** liegen in der folgenden Tab. 22 vor:

**Tab. 22:** NMR- und IR-Daten [a] von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\eta^2, \eta^2\text{-CuX})\text{C}\equiv\text{CFC}_2$  (X = Cl (**38a**), Br (**39a**))

Verbindung	<b>38a</b>	<b>39a</b>
$\delta^{31}\text{P}$ [b]	101.0 (s) {2883}	101.8 (s) {2929}
$\delta^1\text{H}$		
H <sup>1</sup>	2.65 (br, 2H)	2.76 (br, 2H)
H <sup>2,7</sup>	5.43 (br, 4H)	5.40 (br, 4H)
H <sup>3,6</sup>	6.42(m, 4H)	6.43(m, 4H)
H <sup>4,5</sup>	6.45 (m, 4H)	6.45 (m, 4H)
H <sup>1'</sup>	4.25 (br, 1H)	4.40 (br, 1H)
H <sup>2',7'</sup>	5.64 (m, 2H)	5.67 (m, 2H)
H <sup>3',6'</sup>	6.60 (br, 2H)	6.60 (br, 2H)
H <sup>4',5'</sup>	6.35 (br, 2H)	6.33 (br, 2H)
Substituent R:	4.18/ 4.28 (s/s, 5H/5H, H <sup>Cp-cis/trans</sup> )	4.18/ 4.28 (s/s, 5H/5H, H <sup>Cp-cis/trans</sup> )
	4.12/ 4.20 (m/m, 2H/2H, H <sup>2,5(Fc)-cis/trans</sup> )	4.14/ 4.17 (m/m, 2H/2H, H <sup>2,5(Fc)-cis/trans</sup> )
	4.56/ 4.74 (m/m, 2H/2H, H <sup>3,4(Fc)-cis/trans</sup> )	4.75/ 4.60 (m/m, 2H/2H, H <sup>3,4(Fc)-cis/trans</sup> )
IR $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ [c]	2019 (w)	2018 (w)

[a] Messungen in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 25°C

[b] Kopplungskonstante  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  in Hz

[c] CsI-Preßlinge, Wellenzahl in cm<sup>-1</sup>

**Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums  
mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan**

Komplexverbindungen mit chalkogehaltigen Liganden haben vielfältige Anwendung in der Technik gefunden. So zeigen zahlreiche der Verbindungen selbst, oder die aus ihnen dargestellten (eventuell mehrkernigen) Folgeprodukte, katalytische Aktivitäten etwa bei Entschwefelungsvorgängen [93]. Häufig werden interessante physikalisch-chemische Eigenschaften beobachtet, wie sie beispielsweise für Anwendungen im Bereich der nicht-linearen Optik [94], der Supra- und Halbleiter- [95] oder Flüssigkristall-Technik [96] benötigt werden. Die mehrkernigen Komplexe können auf einfachem Weg aus den einkernigen Vorläufern durch Addition metallorganischer Fragmente an freie Elektronenpaare der vorhandenen Chalkogenatome aufgebaut werden [97]. Einige der schwefel- und selenhaltigen Systeme werden untersucht, um den Einfluß von Metallen auf die physikalischen Eigenschaften organischer Chalkogenderivate zu ermitteln [98].

Nicht zuletzt sind auch NMR-spektroskopische Untersuchungen von selen- und tellurhaltigen Komplexen von Interesse, liegen doch in ihnen mit  $^{77}\text{Se}$  und  $^{125}\text{Te}$  zwei gut messbare Halbspin-Kerne vor.

In der Literatur sind bisher, im Gegensatz zu den halogen- oder organyl-substituierten Verbindungen, keine Chalkogenolato-Komplexe mit olefinischen Phosphan-Liganden beschrieben worden. Allerdings sind *cis*-Bis(olefin)- und *cis*-Bis(phosphan)-platin(II)- bzw. -palladium(II)-Derivate bekannt (z.B.  $(\text{cod})\text{M}(\text{ER})_2$  und  $\text{cis}-(\text{PR}_3)_2\text{M}(\text{ER})_2$  mit  $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ;  $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{R} = \text{org. Rest}$ ), so daß Vergleichsdaten zur Verfügung stehen.

**3.1. Komplexe von Platin(II) und Palladium (II) mit „organischen“ Dichalkogenolato-Chelat-Liganden**

Zunächst sollten einzähnige, anionische Chalkogenolato-Liganden in die Komplexe eingeführt werden, was in Anlehnung an frühere Arbeiten [99,100] durch Umsetzung der Dichloro-Verbindungen **1a,b** mit Natrium- oder Lithiumsalzen,  $\text{NaER}$  bzw.  $\text{LiER}$  ( $\text{E} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ;  $\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$ ), erfolgen könnte. Diese werden durch die Spaltung von Dichalkogenolen,  $\text{RE-ER}$  mit  $\text{NaBH}_4$  oder  $\text{Li}[\text{BHEt}_3]$  in situ erhalten. Allerdings zeigt sich dabei, daß offensichtlich nach der Substitution eine Folgereaktion eintreten kann, in deren Verlauf ein

### Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Chalkogenolato-Ligand die koordinierte Doppelbindung des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans vom Zentralmetall verdrängt und sich somit durch das S-, Se- oder Te-Atom verbrückte, dimere Komplexe ergeben, in denen  $P(C_7H_7)_3$  nur noch über den Phosphor an das Platin- oder Palladiumzentrum gebunden ist. Ähnliche Ergebnisse liefert auch die Reaktion der entsprechenden cod-Verbindungen,  $(cod)M(ER)_2$ , mit  $P(C_7H_7)_3$ .

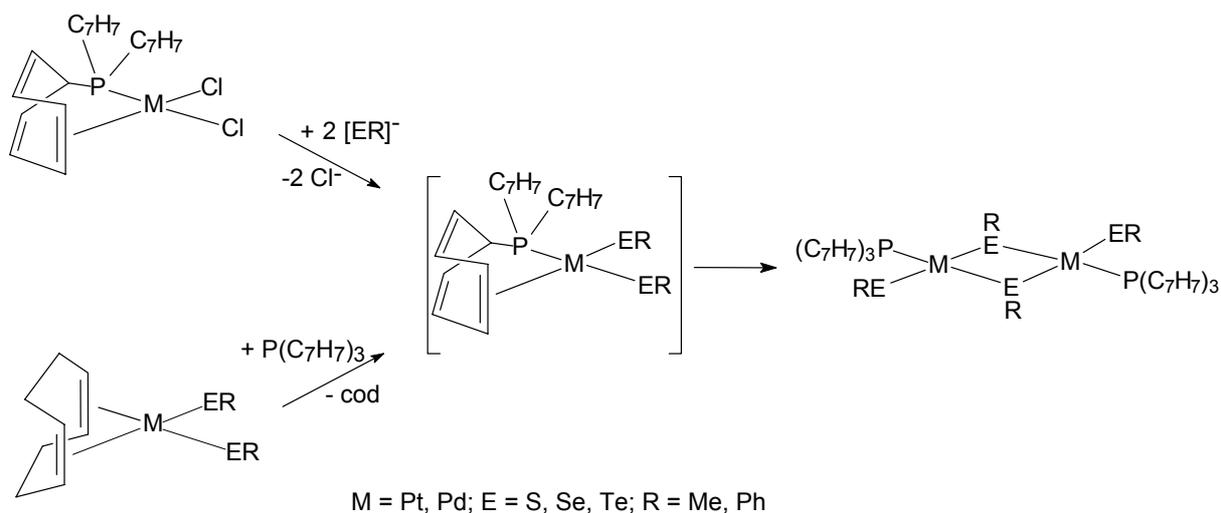


Abb. 48: Darstellung von Komplexen mit einzähnigen Chalkogenolato-Liganden

Im allgemeinen führen diese Umsetzungen leicht zu Gemischen, weshalb sich die geschilderten Erkenntnisse nur in einzelnen Fällen aus den  $^{31}P$ -NMR-Spektren ableiten lassen. Dabei können neben geringen Mengen der eigentlich gewünschten Verbindungen,  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]M(ER)_2$  ( $M = Pt, Pd; E = S, Se, Te$ ), auch die Folgeprodukte mit  $\mu^2$ -Chalkogenolato-Liganden als Hauptbestandteile eindeutig identifiziert werden. Zudem besteht noch die Möglichkeit, daß diese Komplexe in verschiedenen stereoisomeren Formen vorliegen, was die Analyse ihrer NMR-Spektren zusätzlich erschwert.

Eine Möglichkeit zur Darstellung der gewünschten Verbindungen mit rückkoordiniertem Phosphan könnte in der Verkürzung der Reaktionszeiten auf wenige Minuten liegen, wodurch die Folgereaktionen vielleicht vermieden würden.

Eine andere Möglichkeit der Darstellung, ergibt sich durch die Verwendung von Dichalkogenolato-Chelat-Liganden.

### Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Synthese:

Bei der Reaktion der Dichloro-Verbindungen **1a,b** mit 1,2-Dithiolen, wie 1,2-Ethandithiol (1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(SH)<sub>2</sub>) bzw. 1,2-Benzoldithiol (1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(SH)<sub>2</sub>) in Methylenchlorid bei RT oder mit dem Kaliumsalz der Dithiooxalsäure, K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, in Methanol unter Erhitzen kann die im Edukt vorliegende rückkoordinierte Form des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans beibehalten werden. So entstehen Komplexe, die zwei Chelat-Liganden enthalten. Anscheinend verhindert der Dithiolato-Chelat-Ligand die oben beschriebene Verdrängung der Doppelbindung vom Zentralmetall.

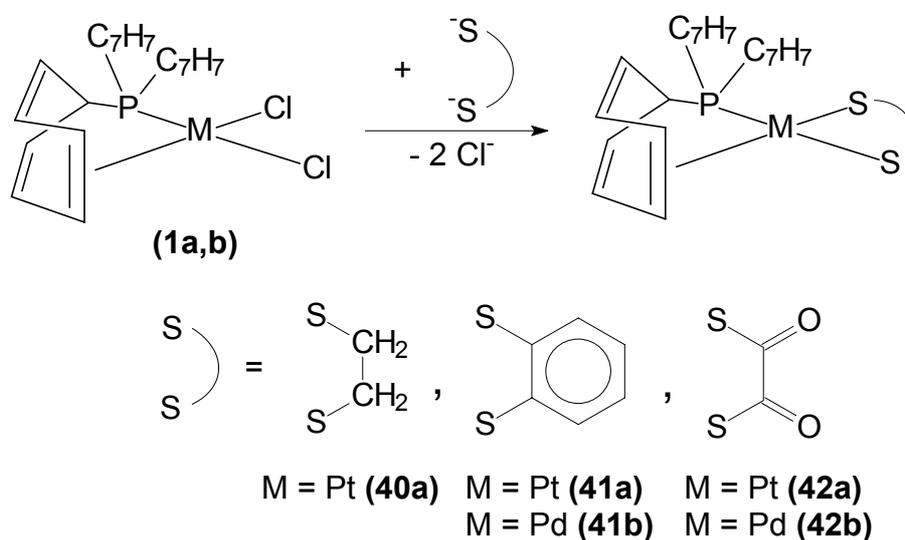


Abb. 49: Darstellung von P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>-haltigen Pt(II)- und Pd(II)-Komplexen mit „organischen“ Dithiolato-Chelat-Liganden

Die Synthese der zu **40a** analogen Palladium-Verbindung war auf diesem Weg nicht möglich; bei der Umsetzung von **1b** mit 1,2-Ethandithiol konnte nur das Sulfid des Phosphans, S=P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, isoliert werden [25]. Offensichtlich wird bei dieser Reaktion der P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>-Ligand vollständig vom Metall abgetrennt.

Die für eine gewisse Zeit luftbeständigen Komplexe fallen als gelbes (**40a**), oranges (**41a**) oder rot-braunes (**41b**, **42a**, **42b**) Pulver in guten Ausbeuten an und können unter Argon-Atmosphäre mehrere Monate lang ohne Zersetzung aufbewahrt werden. Sie sind in der Regel sehr gut in organischen Lösungsmitteln wie CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder THF löslich. Nur die Dithiooxalato-Verbindungen **42a,b** sind schwerlöslich, weshalb bei ihnen die NMR-spektroskopische Charakterisierung auch nur unvollständig durchgeführt werden konnte.

### Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Zwar sind in der Literatur auch Komplexe mit isostrukturellen Liganden bekannt, die die schwereren Chalkogene (Se, Te) enthalten (z.B. 1,2-E<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; E = Se, Te) [101], jedoch waren die Ergebnisse der dort beschriebenen Umsetzungen nicht auf die Systeme mit dem Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan übertragbar. So mußte nach einem anderen Weg gesucht werden, die beiden - auch wegen ihrer NMR-aktiven Kerne interessanten - höheren Homologen in die Verbindungen einzuführen.

Es wurde über die Möglichkeit berichtet, Di(Cyclopentadienyl)-Komplexe des Titans(IV), Cp<sub>2</sub>Ti[E<sub>2</sub>R<sub>2</sub>] (E<sub>2</sub>R<sub>2</sub> = 1,2-S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 1,2-S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, E<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>; E = S, Se), als Transfer-Reagenzien für chalkogenhaltige Chelat-Liganden heranzuziehen, was auch im Falle von Pt(II)- und Pd(II)-Systemen gelungen war [102,103]. Daher wurden nun Verbindungen verwendet, welche den durch Estergruppen substituierten 1,2-Dithiolen- oder 1,2-Diselenolen-Liganden enthalten (vgl. auch [104]).

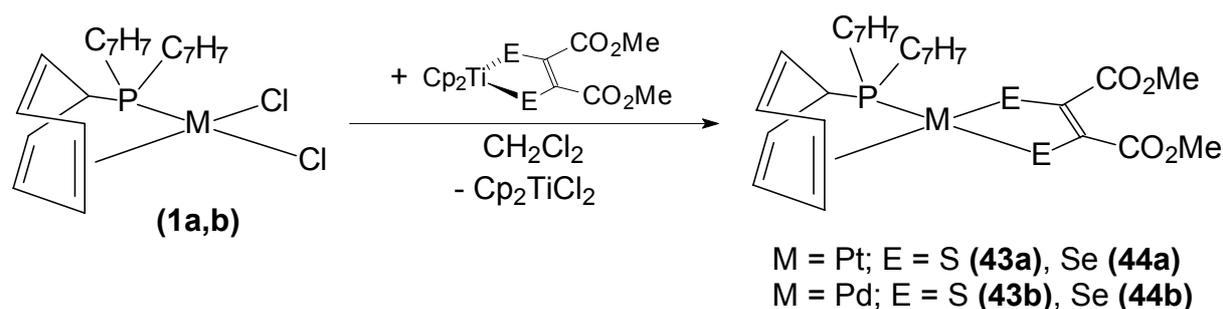


Abb. 50: Synthese von Dichalkogenolato-Pt(II)- und Pd(II)-Verbindungen mit Hilfe von Cp<sub>2</sub>Ti[E<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] als Liganden-Transfer-Reagenz (E = S, Se)

(Die entsprechende Tellurverbindung ist dagegen unbekannt, weshalb dieses Chalkogen bei der vorliegenden Arbeit endgültig außen vor blieb.)

Durch die Umsetzungen der Dichloro-Komplexe **1a,b** mit Cp<sub>2</sub>Ti[E<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (E = S, Se) ist es möglich die vier isostrukturellen Verbindungen **43a,b** und **44a,b** darzustellen. Nach der chromatographischen Aufarbeitung fallen die Produkte in reiner Form und in guten Ausbeuten an.

Auch diese Komplexe können für eine begrenzte Zeit als luftbeständige gelbe (**43a, 44a**) oder rot-braune (**44a, 44b**) Pulver unter Schutzgasatmosphäre gelagert werden. Sie sind sehr gut in organischen Solvenzien (CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, THF) löslich.

### Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Spektroskopische Charakterisierung:

Alle beschriebenen Verbindungen **40-44** mit „organischen“ Dichalkogenolato-Chelat-Liganden wurden NMR- und IR-spektroskopisch charakterisiert. Auch  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren wurden bei den entsprechenden Komplexen **44a,b** aufgenommen.

Wie bei den Verbindungen aus Kapitel 1 und 2 deutet auch hier schon der Verschiebungsbereich der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale auf die einfach-rückkoordinierte Struktur des Phosphan-Liganden hin. Der  $\delta^{31}\text{P}$ -Wert liegt bei den Platin(II)-Verbindungen (108-110 ppm) erwartungsgemäß bei höherem Feld als bei den mit Palladium(II)-Komplexen (115-126 ppm). Der unterschiedliche Einfluß von Schwefel (**43a,b**) und Selen (**44a,b**) in der *trans*-Position zum Phosphor ist nur im Falle der Pd-Komplexe erkennbar. Im Gegensatz zu den Pt-Verbindungen **43a** und **44a**, bei denen die  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte nahezu identisch sind, ist das Signal bei **43b** (mit dem elektronegativeren Schwefel) um 7 ppm zu tieferem Feld verschoben als bei **44b**, dem selenhaltigen Komplex. Die  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten liegen mit Werten zwischen 3100 und 3200 Hz etwas höher als bei den entsprechenden Bis(phosphan)-Komplexen [99,100,103,105-107], und damit in einem für solche Chalkogenolato-Verbindungen erwarteten Bereich. Für den Dithiooxalato-Komplex **42a** wird mit 3379 Hz die größte Kopplungskonstante gemessen, was auf den Einfluß des elektronegativsten Restes in dieser Reihe zurückzuführen ist. Bei den selenhaltigen Verbindungen **44a,b** ist in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren die Kopplung zu den  $^{77}\text{Se}$ -Kernen ( $I = 1/2$ , natürl. Häufigkeit: 7.58 %), aufgelöst als Satelliten des Zentralsignals, sichtbar (Abb. 51). Dadurch kann den beiden unterschiedlichen Positionen im Bezug auf das Phosphoratom jeweils eine größere *trans*- (**44a**: 88.3 bzw. **44b**: 96.6 Hz) und eine kleinere *cis*- $^2J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung (**44a**: 35.2 bzw. **44b**: 22.0 Hz) zugeordnet werden, wobei allerdings anzumerken ist, daß es sich hier nur um die absoluten Beträge der Kopplungskonstanten handelt. Die Bestimmung ihrer Vorzeichen, welche für eine eingehendere Diskussion unbedingt notwendig sind, wird in Kapitel 5.4. näher erläutert. Vergleichsdaten für ähnlich gebaute Verbindungen wie z.B.  $(\text{dppe})\text{Pt}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2]$  ( $^2J(^{77}\text{Se}_{\text{trans}}, ^{31}\text{P}) = 64.3$  Hz,  $^2J(^{77}\text{Se}_{\text{cis}}, ^{31}\text{P}) = 31.8$  Hz [107]) oder  $(\text{dppe})\text{M}(\text{SePh})_2$  ( $\text{M} = \text{Pt}$ ,  $^2J(^{77}\text{Se}_{\text{trans}}, ^{31}\text{P}) = 74$  Hz,  $^2J(^{77}\text{Se}_{\text{cis}}, ^{31}\text{P}) = 11$  Hz;  $\text{M} = \text{Pd}$ ,  $^2J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})_{\text{trans}} = 80$  Hz [99]), bestätigen allerdings die Größenordnung und die Art der getroffenen Zuordnung.

Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums  
mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

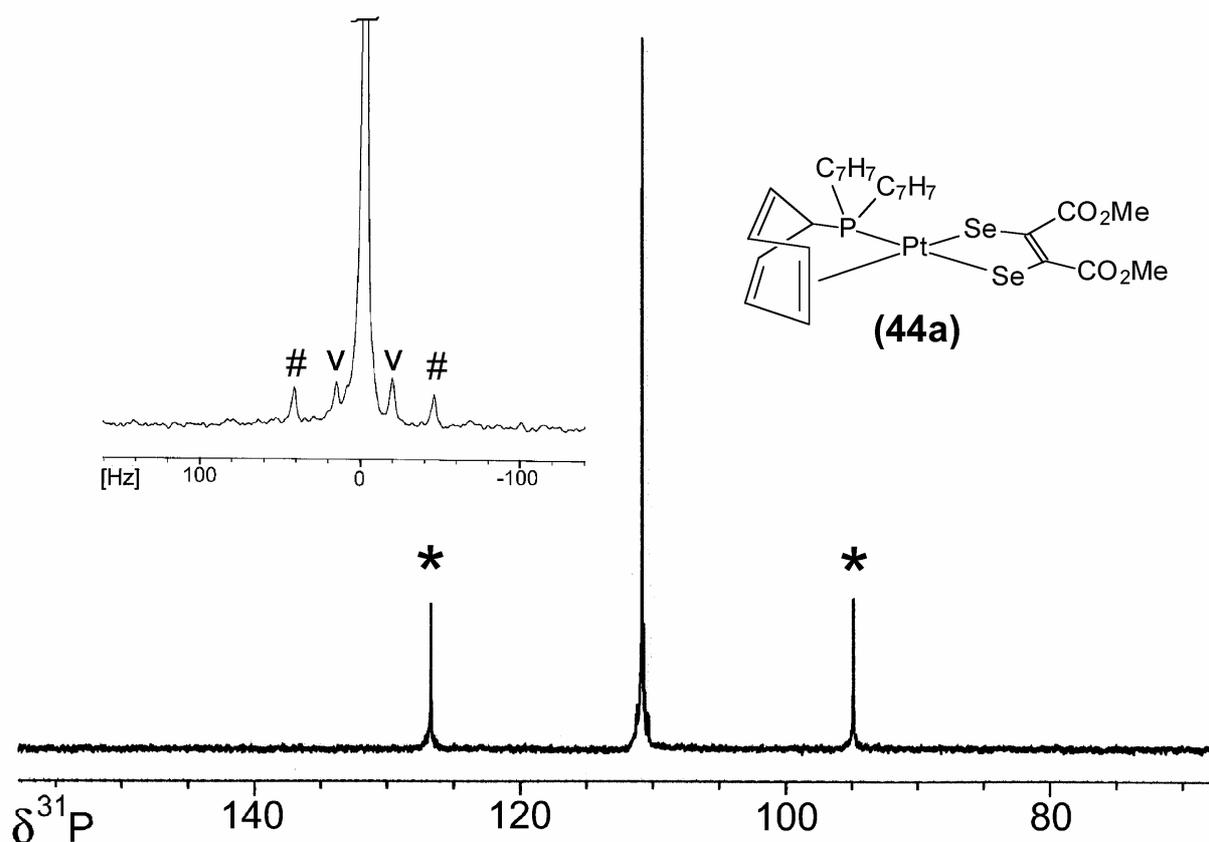


Abb. 51:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$  (**44a**)  
(in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$ ; \*  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ ; #  $^2J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P}_{\text{trans}})$ ;  $\nabla$   $^2J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P}_{\text{cis}})$ )

In den  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **40a-44a** zeigt sich jeweils ein Dublett mit der schon in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Aufnahmen bestimmten  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten. Bei den Dithiolato-Komplexen **40a-43a** variieren die chemischen Verschiebungen  $\delta^{195}\text{Pt}$  nur unwesentlich (zwischen  $-15.2$  ppm (**42a**) und  $-103.5$  ppm (**41a**)), während bei der Diselenolato-Verbindung **44a** der Wert erwartungsgemäß bei deutlich höherem Feld gefunden wird ( $\delta^{195}\text{Pt} = -205.5$  ppm). Diese Tatsache ist ein Beleg dafür, daß in den vorliegenden Komplexen mit  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  generelle Tendenzen der  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektroskopie - vergleichbar der Halogenabhängigkeit - auch innerhalb der Chalkogengruppe gültig sind [34].

Die  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **44a** und **44b** zeigen jeweils zwei für die unterschiedlichen Positionen (A) und (B) (Abb. 52) erwarteten Dubletts, die die jeweiligen Werte für die  $^2J(^{77}\text{Se}_{\text{cis/trans}}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Aufnahmen bestätigen. Im Spektrum von **44a** treten zusätzlich Platinsatelliten auf, woraus sich die Kopplungen  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{77}\text{Se}_{\text{cis/trans}})$  ermitteln lassen. Diese liegen bei  $327.6$  Hz ( $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{77}\text{Se}_{\text{cis}})$ ) bzw.  $95.0$  Hz ( $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{77}\text{Se}_{\text{trans}})$ ), wobei es sich auch hier nur um Absolutbeträge handelt. Die

### Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Bestimmung der Vorzeichen der  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{77}\text{Se})$ -Kopplungskonstanten wird ebenfalls in Kapitel 5.4. erläutert; sie sind zur deren Diskussion auch unbedingt notwendig.

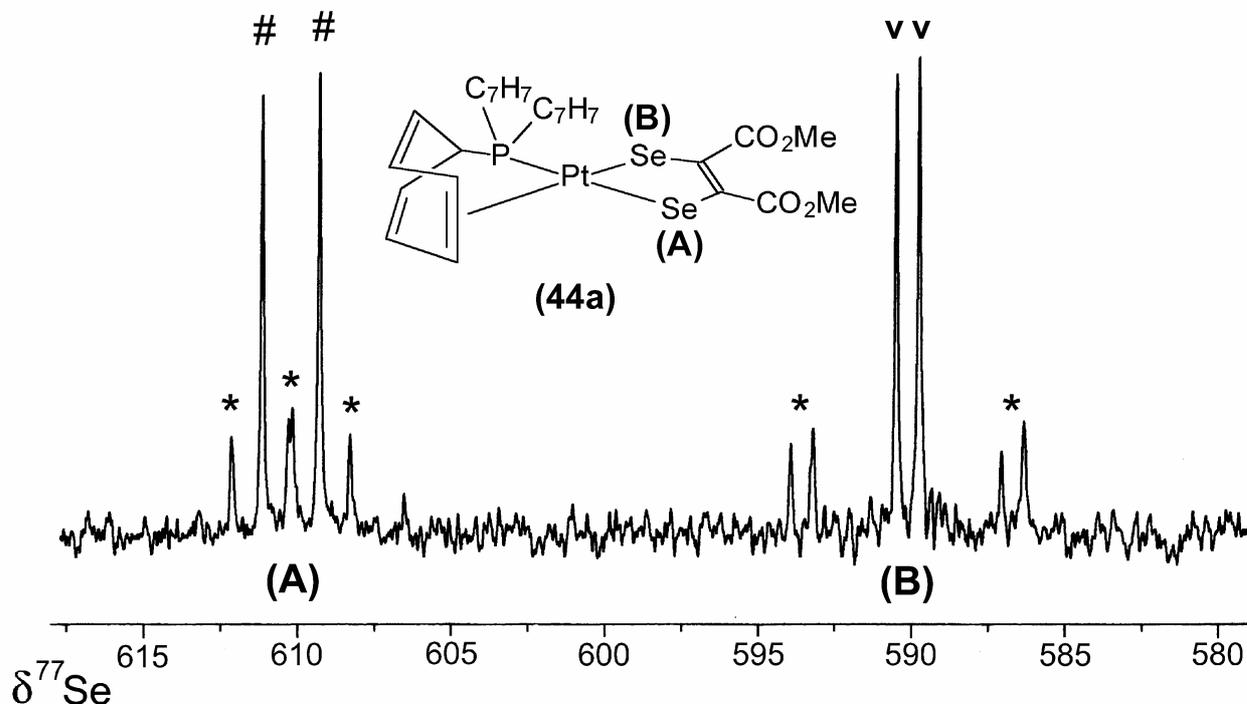


Abb. 52:  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$  (**44a**)  
(in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$ ; \*  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{77}\text{Se})$ ; #  $^2J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P}_{\text{trans}})$ ; v  $^2J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P}_{\text{cis}})$ )

Der Vergleich mit den entsprechenden Daten anderer, strukturverwandter Komplexe wie z.B.  $(\text{dppe})\text{Pt}(\text{SePh})_2$  ( $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{77}\text{Se}) = 160 \text{ Hz}$  [99]) oder  $(\text{dppm})\text{Pt}(\text{SePh})_2$  ( $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{77}\text{Se}) = 208 \text{ Hz}$  [100]) liefert zunächst jedenfalls eine ähnliche Größenordnung für die Kopplungen; ihre Vorzeichen sind in diesen Arbeiten allerdings nicht ermittelt worden. Die Signale in den jeweiligen  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektren der Verbindungen **44a** und **44b** weisen zudem vergleichbare chemische Verschiebungen  $\delta^{77}\text{Se}$  auf wie die schon zitierten Vergleichskomplexe [99,100]. Gleichzeitig wird eine ausgeprägtere Abhängigkeit der  $\delta^{77}\text{Se}$ -Werte vom Metall sichtbar [44], als sie etwa in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen beobachtet wird. So zeigt sich hier der „Schwerautoreffekt“ beim Übergang vom Palladium(II)- (**44b**) zum Platin(II)-System (**44a**) in einer deutlichen Entschirmung des Selenkerns ( $\Delta\delta^{77}\text{Se} \approx 60\text{-}70 \text{ ppm}$ ).

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **40-44** bestätigen, daß auch die chalcogenolato-substituierten Verbindungen in Lösung dynamische Systeme darstellen. Allerdings scheint der intramolekulare Austausch der  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Ringe am Zentralmetall in diesen Systemen langsamer

### Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

als in den halogeno- und alkyl- bzw. aryl-substituierten Komplexen abzulaufen, was auf die unterschiedlichen elektronischen Verhältnisse innerhalb der Verbindungen zurückzuführen ist. Diese werden offensichtlich durch den Einfluß des zusätzlichen schwefel- oder selenhaltigen Liganden bestimmt. Sichtbar wird dieser Effekt u.a. dadurch, daß in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren mancher Komplexe nicht mehr nur, wie im Falle der alkyl- und aryl-substituierten Verbindungen vier scharfe, sondern meist acht verbreiterte Signale auftreten. Die für den endgültigen Strukturbeweis durchgeführten Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Messungen ergaben, daß bei den Dichalkogenolato-Komplexen das „Einfrieren“ des dynamischen Prozesses, im Vergleich zu den Verbindungen aus Kapitel 2.1., bereits bei höheren Temperaturen möglich ist (z.B. RT (**43a**) /  $-20^\circ\text{C}$  (**40a**, **41a**) /  $-30^\circ\text{C}$  (**43b**, **44a**); vgl. auch Kapitel 5.3.). Dadurch können auch hier im „starren“ Zustand acht scharfe Resonanzen detektiert werden, vier für den koordinierten und vier für die beiden freien Ringe (Intensitätsverhältnis 1:2). Zudem ist es im Falle von **40a** durch ein bei  $-20^\circ\text{C}$  durchgeführtes  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Experiment möglich, die exakte Zuordnung der einzelnen Protonen-Signale abzusichern (Abb. 53). Bezüglich der chemischen Verschiebung  $\delta^1\text{H}$  der Cycloheptatrienyl-Substituenten ergibt sich, daß die signifikanten Effekte, welche durch die Koordination an das Zentralmetall hervorgerufen werden, wiederum vor allem bei den Positionen 1' und 4'/5' sichtbar werden (deutliche Tief- bzw. Hochfeldverschiebung; vgl. Kapitel 2, 4 und 5). Zusätzlich ist es möglich eindeutig zwischen den beiden Arten von im Komplex vorliegenden Siebenringen (koordiniert bzw. nicht-koordiniert) zu unterscheiden.

Vervollständigt wird die Charakterisierung von **40a** in Lösung - und damit auch der Beweis für die rückkoordinierte Struktur des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans nach dem „Einfrieren“ der Dynamik - durch das ebenfalls bei  $-20^\circ\text{C}$  durchgeführte  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Experiment, durch welches es letztendlich, unter Zuhilfenahme der Erkenntnisse aus dem  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Spektrum möglich wird, die exakte Zuordnung auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zu erhalten.

Die temperaturabhängigen  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen, bei denen erwartungsgemäß das Verlangsamen des dynamischen Prozesses bei noch höheren Temperaturen als im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zu beobachten ist, liefern für die Cycloheptatrienyl-Ringe sehr ähnliche Ergebnisse, wie sie bereits für die Alkynyl-Komplexe in Kapitel 2 erhalten wurden (vgl. Abb. 54).

Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

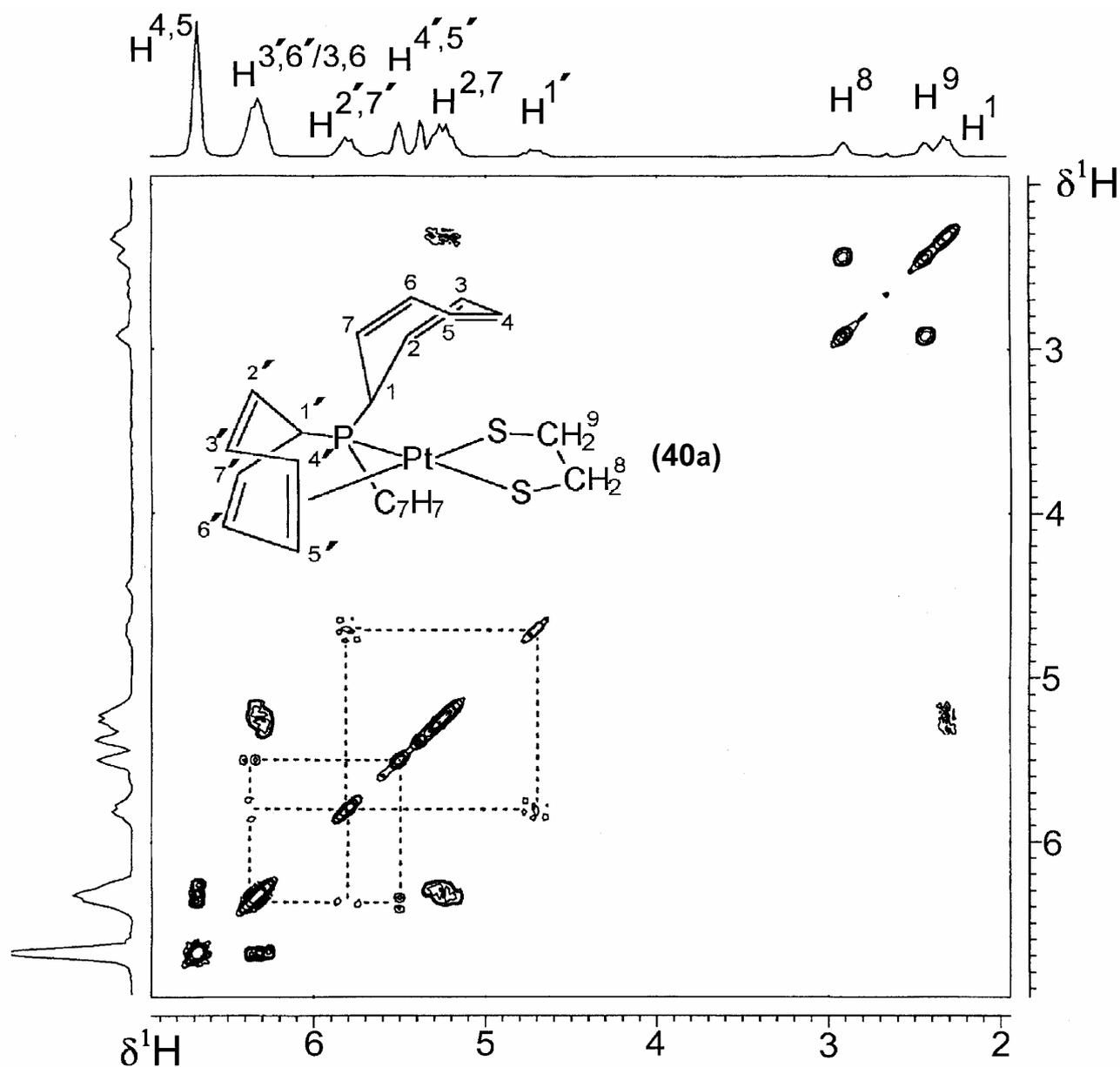


Abb. 53:  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)$  (40a) (in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei  $-20^\circ\text{C}$ )  
(die Kopplungswege innerhalb des koordinierten  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Ringes sind gestrichelt gekennzeichnet)

Es können zusätzlich alle Resonanzen für die jeweiligen Dichalkogenolato-Liganden detektiert werden, so z.B. auch die jeweils unterschiedlichen, *cis*- bzw. *trans*- zum Phosphor ständigen Carbonyl-, Alkenyl- und Methoxy-Kohlenstoffatome in **43a,b** und **44a,b**. Eine Ausnahme stellen wieder die beiden Dithiooxalato-Komplexe **42a,b** dar, bei denen es die schlechte Löslichkeit, sowie die direkte Anbindung von O- und S-Atomen unmöglich machte, die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale für die quartären Kohlenstoffatome des Substituenten ( $\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2$ ) zu finden.

### Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Vergleicht man alle hier durchgeführten  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen, ergeben sich generell folgende Trends: Wie bei den Bis(alkyl)- und -(aryl)-Komplexen (vgl. Kapitel 2 und 5) läuft der dynamische Prozeß in den Palladium(II)-Verbindungen offensichtlich schneller ab als in den Platin(II)-Systemen. Der raschere Austausch von koordinierten Siebenringen ist ebenfalls für isostrukturelle Komplexe mit gleichem Zentralmetall beim Übergang vom Schwefel zum Selen zu beobachten. Dies wird z.B. beim Blick auf die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der Verbindungen **41a,b**, **43a,b** und **44a,b** sichtbar (vgl. Tab. 24 und 25). Verdeutlicht wird diese letztgenannte Tendenz auch durch die im folgenden abgebildeten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **43a** und **44a** (Abb. 54). Während in **44a** (E = Se) ein Abkühlung auf  $-20^\circ\text{C}$  notwendig ist (vgl. A)/B)), um die im „starren“ Fall erwarteten acht Resonanzen für die  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Ringe beobachten zu können, ergibt sich das nahezu identische Spektrum für **43a** (E = S) schon bei Raumtemperatur (vgl. C)).

Die NMR-und IR-spektroskopischen Daten der Komplexe **40-44** sind in den Tab. 23-25 zusammengefaßt:

**Tab. 23: IR-Daten [a] der Komplexe 42a,b, 43a,b und 44a,b**

Verb.	42a	42b	43a	43b	44a	44b
IR	1625 (vs)	1619 (vs)	1431(s)	1430(s)	1431(s)	1431(s)
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$	$\nu(\text{C}=\text{C})$
	1649 (vs)	1644 (vs)	1534(s)	1541(s)	1534(s)	1544(s)
	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}-\text{OMe})$	$\nu(\text{C}-\text{OMe})$	$\nu(\text{C}-\text{OMe})$	$\nu(\text{C}-\text{OMe})$
			1702(vs)	1701(vs)	1696(vs)	1701(vs)
			$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$
			1725(vs)	1720(vs)	1722(vs)	1718(vs)
			$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$

[a] CsI-Preßlinge, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$

Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

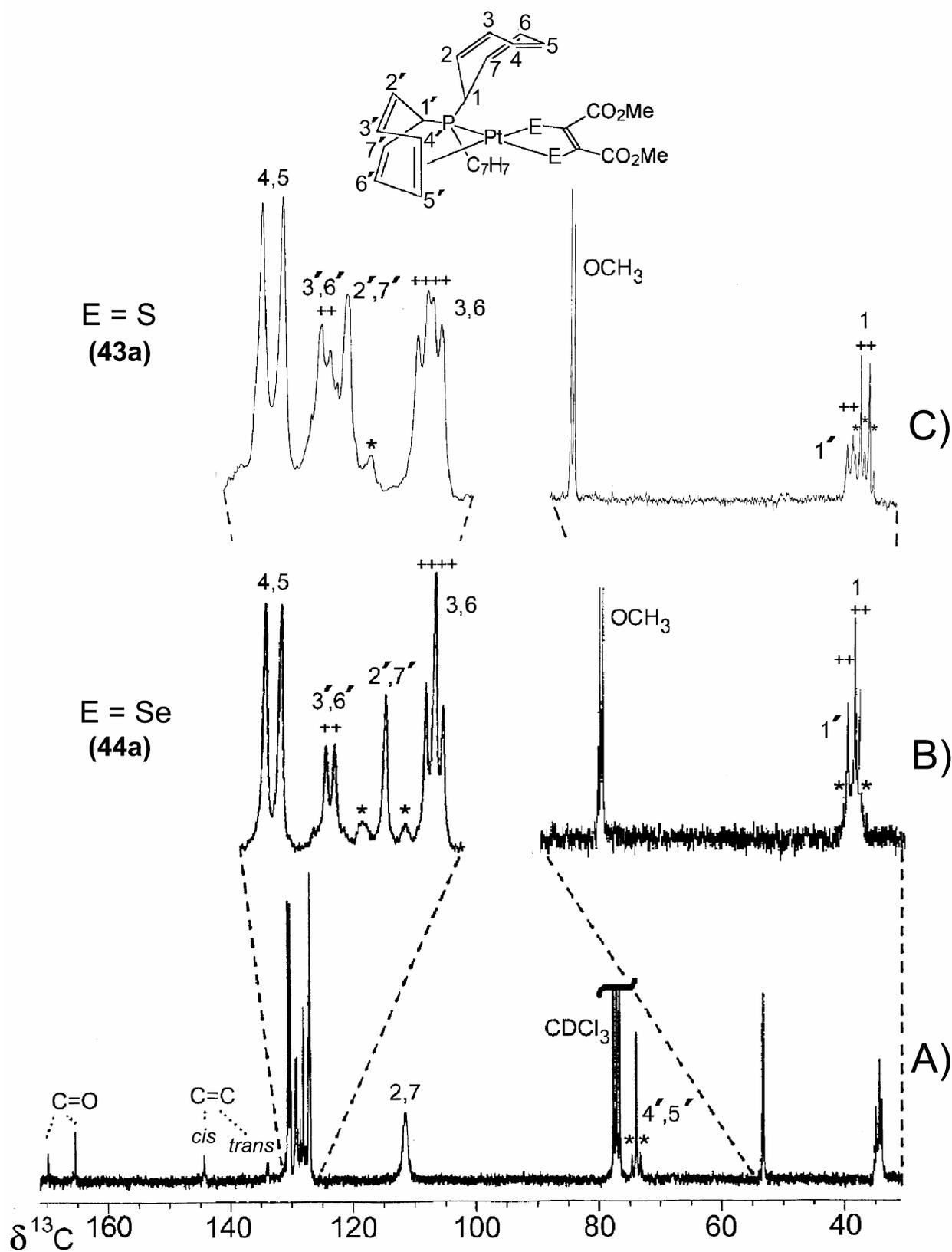


Abb. 54:  $^{13}C$ -NMR-Spektren von  $[Pt(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt[E_2C_2(CO_2Me)_2]$  (in  $CDCl_3$ )

A)/B): E = Se (44a), gemessen bei  $-20^\circ C$ ; C) E = S (43a), gemessen bei  $25^\circ C$  (\*  $^nJ(^{195}Pt, ^{13}C)$ ; +  $^nJ(^{31}P, ^{13}C)$ )

**Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums  
mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan**

**Tab. 24:**  $^{31}\text{P}$ -,  $^{195}\text{Pt}$ -,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [a] der Komplexe 40a, 41a,b und 42a,b

Verb.	40a	41a	41b	42a	42b
$\delta^{31}\text{P}$ [b]	108.3 (s) {3118}	109.2 (s) {3179}	119.1 (s)	109.2 (s) {3379}	126.1 (s)
$\delta^{195}\text{Pt}$ [b]	- 96.6 (d) {3117}	- 103.5 (d) {3178}	-	- 15.2 (d) {3380}	-
$\delta^1\text{H}$ [c] $\text{H}^1$	[d] 2.27 (dt, 2H) (6.7) [8.6]	[d] 2.35 (dt, 2H) (6.8) [8.5]	[e] 2.25 (dt, 2H) (6.8) [8.4]	3.21 (dt, 3H) (7.4) [10.3]	3.15 (dt, 3H) (7.5) [11.0]
$\text{H}^{2,7}$	5.12 (m, 2H) [6.4] 5.21 (m, 2H) [6.2]	5.09 (m, 2H) [6.1] 5.21 (m, 2H) [7.0]	5.15 (m, 2H) [6.4] 5.23 (m, 2H) [8.2]	5.32 (m, 6H) [7.8]	5.34 (m, 6H) [7.9]
$\text{H}^{3,6}$	6.29 (m, 4H)	6.29 (m, 4H)	6.27 (m, 4H)	6.34 (m, 6H)	6.36 (m, 6H)
$\text{H}^{4,5}$	6.60 (m, 4H)	6.61 (m, 4H)	6.63 (m, 4H)	6.22 (m, 6H)	6.53 (m, 6H)
$\text{H}^{1'}$	4.64 (dt, 1H) (7.9) [12.9]	4.74 (dt, 1H) (8.7) [12.7]	4.56 (dt, 1H) (8.0) [13.8]		
$\text{H}^{2',7'}$	5.75 (m, 2H)	5.84 (m, 2H)	5.88 (m, 2H)		
$\text{H}^{3',6'}$	6.33 (m, 2H)	6.42 (m, 2H)	6.50 (m, 2H)		
$\text{H}^{4',5'}$	5.45 (m, 2H) {46.0}	5.82 (m, 2H) {49.3}	6.69 (m, 2H)		
Ligand $\text{E}\curvearrowright\text{E}$ :	$\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$ : 2.54 (dt, 2H) (5.9)[5.1]{45.8} 3.03 (dt, 2H) (5.9)[1.5]{58.7}	$\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4$ : 6.81-6.93 (m/m, 1H/1H) 7.45 (m, 1H) 7.64 (m, 1H)	$\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4$ : 6.85-6.90 (m/m, 1H/1H) 7.13 (m, 1H) 7.32 (m, 1H)		
$\delta^{13}\text{C}$ [f] $\text{C}^1$	34.0 (br)	[d] 33.5 (d) [34.9] {39.0}	35.5 (br)	34.0 (d) [30.4]	36.7 (d) [20.8]
$\text{C}^{2,7}$	108.3 (br)	107.7 (s) 108.2 (s)	117.7 (br)	115.8 (s)	117.1 (s)
$\text{C}^{3,6}$	127.0 (br)	126.9 (d) [9.7] 127.2 (d) [10.3] 129.8 (s)	128.0 (d) [11.2]	128.5 (d) [10.3]	129.4 (d) [10.0]
$\text{C}^{4,5}$ $\text{C}^{1'}$	129.9 (br)	130.0 (s) 34.4 (d) [22.1]	127.7 (br)	129.2 (br)	122.0 (s)
$\text{C}^{2',7'}$		128.8 (s) {51.8}			
$\text{C}^{3',6'}$		129.5 (d) [11.1]			
$\text{C}^{4',5'}$		73.1 (s) {57.6}			
Ligand $\text{E}\curvearrowright\text{E}$ :	$\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4$ : 35.5 (s) {38.2} 44.9 (d) [12.5] {45.9}	$\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4$ : 122.0 (s), 122.9 (s), 128.0 (d) [4.8], 130.8 (s), 137.3 (s)	$\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4$ : 122.0 (s), 122.7 (s), 129.2 (s), 130.9 (s), 143.6 (s)	$\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2$ : n.b.	$\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2$ : n.b.

Fußnoten siehe Tab. 25

### Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

**Tab. 25:**  $^{31}\text{P}$ -,  $^{195}\text{Pt}$ -,  $^1\text{H}$ -  $^{13}\text{C}$ -,  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Daten [a] der Komplexe 43a,b und 44a,b

Verb.	43a	43b	44a	44b
$\delta^{31}\text{P}$ [b]	110.2 (s) {3206}	122.5 (s)	110.6 (s) {3225} [88.3/ 35.2]	115.5 (s) [96.6/ 22.0]
$\delta^{195}\text{Pt}$ [b]	- 63.0 (d) {3204}	-	- 205.5 (d) {3224}	-
$\delta^1\text{H}$ [c]		[g]	[g]	
$\text{H}^1$	2.40 (dt, 2H) [8.4] (6.9)	2.43 (br, 3H)	2.43 (dt, 3H) [8.2] (6.3)	3.02 (br, 3H)
$\text{H}^{2,7}$	4.87 (m, 2H), [6.3] 5.04 (m, 2H) [6.5]	4.95 (br, 2H) 5.12 (br, 2H)	5.07 (m, 4H) [7.0] 5.17 (m, 4H) [7.6]	5.27 (m, 6H)
$\text{H}^{3,6}$	6.23 (m, 4H)	6.20 (br, 4H)	6.33 (m, 4H)	[7.5]
$\text{H}^{4,5}$	6.47 (m, 4H)	6.50 (br, 4H)	6.61 (m, 4H)	6.25 (m, 6H)
$\text{H}^{1'}$	4.68 (dt, 1H) [12.4] (8.8)	4.53 (br, 1H)	4.90 (dt, 1H) [12.7] (8.2)	6.55 (m, 6H)
$\text{H}^{2',7'}$	5.79 (m, 2H)	6.48 (br, 2H)	5.90 (m, 2H)	
$\text{H}^{3',6'}$	6.37 (m, 2H)	6.69 (br, 2H)	6.34 (m, 2H)	
$\text{H}^{4',5'}$	5.86 (m, 2H) {43.1}	5.84 (br, 2H)	5.98 (m, 2H) {46.9}	
Ligand	3.76/3.83	3.70/ 3.79	3.73/ 3.79	3.71/ 3.78
E∅E:	(s/s, 3H/3H, H <sup>Me-cis/trans</sup> )	(s/s, 3H/3H, H <sup>Me-cis/trans</sup> )	(s/s, 3H/3H, H <sup>Me-cis/trans</sup> )	(s/s, 3H/3H, H <sup>Me-cis/trans</sup> )
$\delta^{13}\text{C}$ [f]		[g]	[g]	
$\text{C}^1$	33.8 (d) [36.8] {39.2}	35.1 (d) [25.5]	34.6 (d) [35.2] {40.3}	36.5 (d) [19.9]
$\text{C}^{2,7}$	106.7 (br) 107.1 (br)	111.2 (br) 111.8 (br)	111.5 (br)	120.1 (s)
$\text{C}^{3,6}$	127.2 (d) [8.7] 127.4 (d) [10.0]	127.5 (br) 129.1 (br)	127.0 (d) [10.7] 127.2 (d) [11.3]	128.2 (d) [9.6]
$\text{C}^{4,5}$	129.7 (s) 130.1 (s)	130.0 (s) 130.5 (s)	130.3 (s) 130.6 (s)	115.1 (br)
$\text{C}^{1'}$	34.7 (d) [21.9]	37.6 (d) [21.7]	34.1 (d) [20.7]	
$\text{C}^{2',7'}$	128.6 (s) {48.3}	128.5 (s)	128.1 (s) {50.2}	
$\text{C}^{3',6'}$	129.0 (d) [8.9]	128.8 (s)	129.2 (d) [11.3]	
$\text{C}^{4',5'}$	73.7 (s) {94.0}	94.4 (s)	73.9 (s) {86.3}	
Ligand	53.1/ 53.2	53.0/ 53.7	53.2/ 53.4	52.5/ 52.7
E∅E:	(s/s, C <sup>Me-cis/trans</sup> )	(s/s, C <sup>Me-cis/trans</sup> )	(s/s, C <sup>Me-cis/trans</sup> )	(s/s, C <sup>Me-cis/trans</sup> )
	138.4 (d, C <sup>C=C-trans</sup> ) [14.1]	135.5 (d, C <sup>C=C-trans</sup> ) [15.7]	133.9 (d, C <sup>C=C-trans</sup> ) [14.3]	128.8 (d, C <sup>C=C-trans</sup> ) [9.8]
	143.5 (d, C <sup>C=C-cis</sup> ) [2.3]	142.4 (s, C <sup>C=C-cis</sup> )	144.2 (d, C <sup>C=C-cis</sup> ) [2.4]	140.5 (s, C <sup>C=C-cis</sup> )
	165.1/ 167.0 (s/s, C <sup>C=O-cis/trans</sup> )	164.4/ 167.1 (s/s, C <sup>C=O-cis/trans</sup> )	165.4/ 169.8 (s/s, C <sup>C=O-cis/trans</sup> )	165.5/ 168.4 (s/s, C <sup>C=O-cis/trans</sup> )
$\delta^{77}\text{Se}$ [h]	-	-	590.1 (d, Se <sup>cis</sup> ) [35.1] {327.6} 610.2 (d, Se <sup>trans</sup> ) [88.7] {95.0}	658.8 (d, Se <sup>cis</sup> ) [22.4] 676.2 (d, Se <sup>trans</sup> ) [96.1]

[a] Messungen in  $\text{CDCl}_3$  bei 25°C

[b] { } / [ ] / { } Kopplungskonstanten  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  /  $^2J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$  in Hz

[c] ( ) / [ ] / { } Kopplungskonstanten  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$  /  $^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  /  $^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$  in Hz

[d] Messungen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei -20°C

[e] Messung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei -40°C

[f] [ ] / { } / { } Kopplungskonstanten  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  /  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$  in Hz

[g] Messungen in  $\text{CDCl}_3$  bei -30°C

[h] [ ] / { } / { } Kopplungskonstanten  $^2J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$  /  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{77}\text{Se})$  in Hz

### Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Röntgenstrukturanalysen von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)$  (**41a**) und  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$  (**44a**):

Ein weiterer wichtiger Strukturbeweis für die Dichalkogenolato-Komplexe konnte mit der Durchführung von Röntgenstrukturanalysen an zwei Verbindungen erbracht werden. Es gelang geeignete Einkristalle von **41a** und **44a** jeweils aus gesättigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen zu erhalten. Die kristallographischen Daten zu den beiden Komplexen sind in Tab. 26 aufgeführt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden bei den Molekülstrukturen angegeben.

**Tab. 26 : Kristallographische Daten zu  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)$  (**41a**) und  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$  (**44a**):**

Parameter	<b>41a</b>	<b>44a</b>
Formel	$\text{C}_{27}\text{H}_{25}\text{PPtS}_2$	$\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{PPtSe}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
Molekulargewicht $M_r$	639.6	787.4
Kristallform	orange Prismen	gelbe Prismen
Dimensionen	0.18×0.15×0.10 mm	0.40×0.15×0.02 mm
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$P2_1/c$
Gitterkonstanten	a = 1010.33(12) pm b = 1358.71(14) pm c = 1803.05(19) pm $\beta = 102.012(9)^\circ$	a = 1397.0(2) pm b = 1433.69(17) pm c = 1591.2(3) pm $\beta = 104.375(12)^\circ$
Volumen	$V = 2.4209(5) \text{ nm}^3$	$V = 3.0872(8) \text{ nm}^3$
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4;	Z = 4;
Dichte	$\rho(\text{ber.}) = 1.76 \text{ mg/m}^3$	$\rho(\text{ber.}) = 1.90 \text{ mg/m}^3$
F(000)	1248	1696
Absorptionskoeffizient	$\mu = 6.047 \text{ mm}^{-1}$	$\mu = 7.159 \text{ mm}^{-1}$
Temperatur; Bereich	296K; $2.31 \leq \theta \leq 27.5^\circ$	296K; $1.94 \leq \theta \leq 25.0^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	7014	5364
Unabhängige Reflexe; (int. R)	5541; (2.73%)	5136; (4.04%)
Absorptionskorrektur	empirisch	empirisch
min./max. Transmissionsfaktoren	0.3248/0.9788	0.1623/ 0.6345
Zahl der verfeinerten Parameter	281	344
R; wR	0.0384/0.0793	0.0475/ 0.1342
Restelektronendichte (max./ min.)	1.744/-1.108	1.873/ -1.789 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$

Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums  
mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

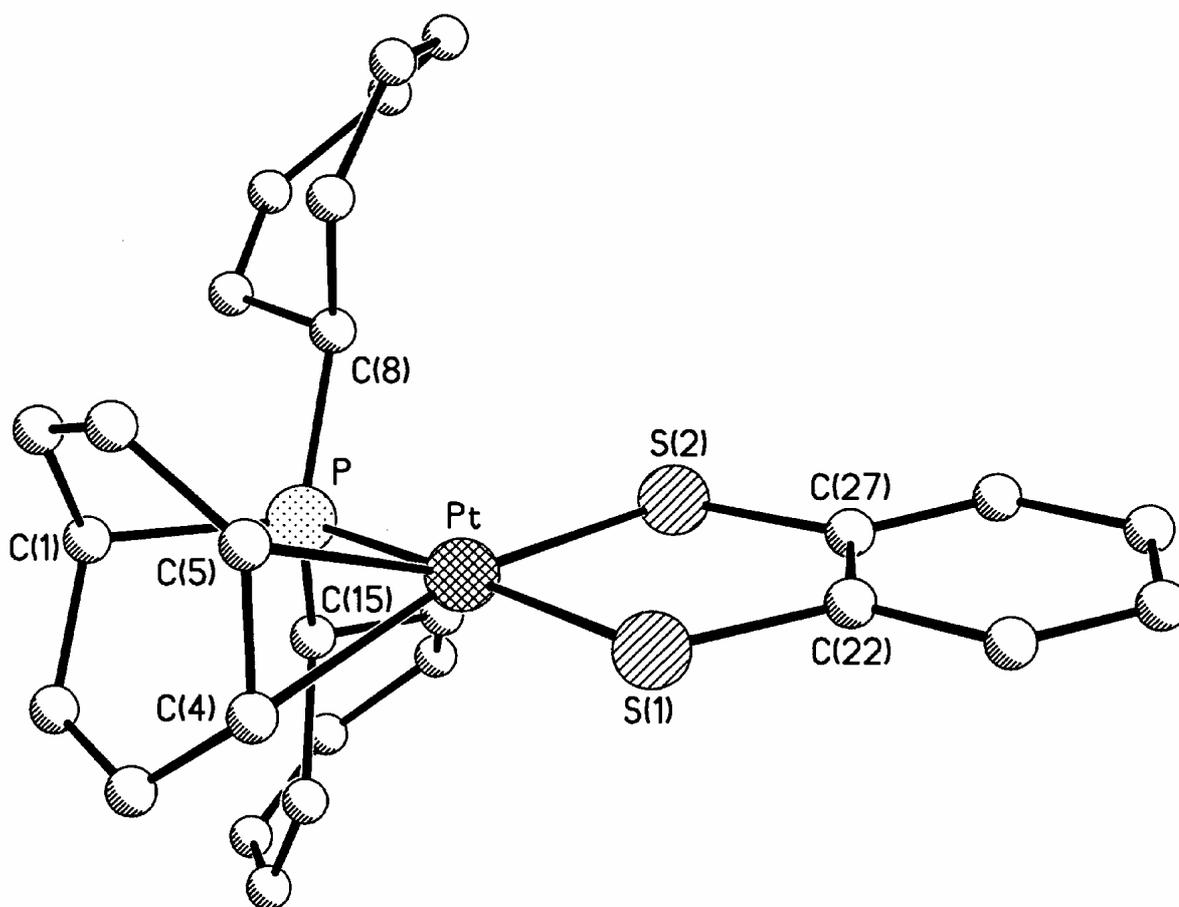


Abb. 55: Molekülstruktur von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)$  (41a) im Kristall

Tab. 27: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)$  (41a)

Pt-P	225.96(16)	S(1)-Pt-S(2)	88.89(6)
Pt-S(1)	231.34(16)	P-Pt-S(1)	177.43(6)
Pt-S(2)	226.46(16)	P-Pt-S(2)	90.51(6)
Pt-C(4)	223.4(6)	C(4)-Pt-S(1)	88.61(18)
Pt-C(5)	223.2(6)	C(5)-Pt-S(1)	89.88(17)
C(4)-C(5)	141.2(9)	C(4)-Pt-S(2)	166.45(18)
C(11)-C(12)	133.1(10)	C(5)-Pt-S(2)	156.45(17)
C(18)-C(19)	133.4(15)	C(4)-Pt-P	91.4(18)
C(22)-C(27)	140.4(8)	C(5)-Pt-P	91.67(17)
S(1)-C(22)	175.1(6)	C(4)-Pt-C(5)	36.9(2)
S(2)-C(27)	175.2(7)	P-Pt-Z(C(4)-C(5))	91.6
P-C(1)	185.6(6)	Z(C(4)-C(5))-Pt-S(1)	89.2
P-C(8)	183.9(6)	C(22)-S(1)-Pt	104.3(2)
P-C(15)	184.3(7)	C(27)-S(2)-Pt	104.9(2)

Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums  
mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

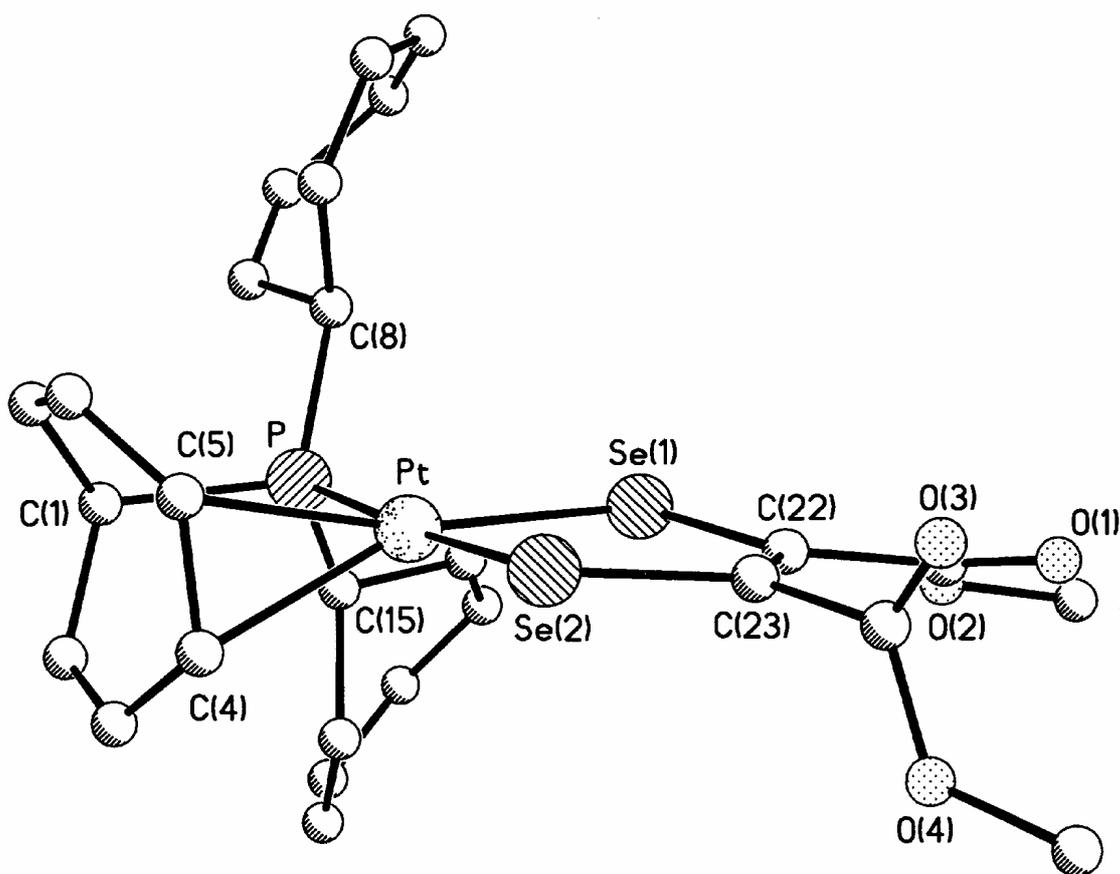


Abb. 56: Molekülstruktur von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt[Se_2C_2(CO_2Me)_2]$  (44a) im Kristall

Tab. 28: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt[Se_2C_2(CO_2Me)_2]$  (44a)

Pt-P	226.27(19)	Se(1)-Pt-Se(2)	89.77(3)
Pt-Se(1)	236.98(9)	P-Pt-Se(1)	90.15(6)
Pt-Se(2)	243.10(8)	P-Pt-Se(2)	176.61(5)
Pt-C(4)	221.6(8)	C(4)-Pt-Se(1)	155.4(2)
Pt-C(5)	225.3(8)	C(5)-Pt-Se(1)	167.5(2)
C(4)-C(5)	141.8(12)	C(4)-Pt-Se(2)	90.5(2)
C(11)-C(12)	131.1(19)	C(5)-Pt-Se(2)	88.3(2)
C(18)-C(19)	133.7(17)	C(4)-Pt-P	91.0(2)
C(22)-C(23)	134.2(11)	C(5)-Pt-P	91.0(2)
Se(1)-C(22)	189.6(7)	C(4)-Pt-C(5)	37.0(3)
Se(2)-C(23)	187.6(8)	C(22)-Se(1)-Pt	102.3(3)
P-C(1)	185.0(8)	C(23)-Se(2)-Pt	101.8(2)
P-C(8)	184.1(7)		
P-C(15)	185.2(8)		

### Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Diskussion der Molekülstrukturen von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)$  (**41a**) und  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$  (**44a**):

Die Abb. 55 und 56 geben die Molekülstrukturen von **41a** bzw. **44a** im Festkörper wieder. Das Platin(II)-Zentrum liegt in beiden Fällen in nahezu ideal quadratisch-planarer Umgebung (mittlere Abweichung von der bestmöglichen Ebene: 5.8 pm (**41a**); bzw. 7.5 pm (**44a**)). Neben dem Phosphor und der koordinierten Doppelbindung eines der drei Siebenringe bilden bei **41a** zwei Schwefel-, bei **44a** zwei Selenatome das Ligandenfeld aus.

Die Strukturparameter der Platin-Fragmente mit dem rückkoordinierten Phosphan sind den schon in Kapitel 1 und 2 vorgestellten Ergebnissen der Röntgenstrukturanalysen recht ähnlich. So ist auch in **41a** die Pt-S- (231.34(16) pm) bzw. in **44a** die Pt-Se-Bindung (243.10(8) pm) *trans* zum Phosphor länger als diejenige, welche der  $\eta^2$ -koordinierten C=C-Einheit gegenüberliegt (226.46(16) pm bzw. 236.98(9) pm). Dieser Trend wurde bis jetzt in allen Strukturen beobachtet. Die Bindungslängen im Falle der Benzodithiolato-Verbindung **41a** geben sehr gut den gemischt-funktionellen Charakter des Chelat-Liganden  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  wieder. So werden für die entsprechenden Pt-S-Abstände im rein olefinischen (cod)Pt(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>) 226.4 pm [102], im reinen Phosphan-Komplex *cis*-[(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] dagegen 230.8 pm gefunden [108]. Die Pt-Se-Abstände weisen dieselbe Größenordnung auf wie andere in der Literatur erwähnte Platin-Selen-Verbindungen (243-246 pm) [100,109].

Der Abstand Pt-Z(C(4)-C(5)) (wobei Z(C(4)-C(5)) der Mittelpunkt der koordinierten Doppelbindung ist; vgl. Tab. 31) beträgt in beiden Komplexen 211.9 pm, der Winkel zwischen dem Vektor C(4)-C(5) und der (besten) Koordinationsebene liegt in **41a** bei 92.9°, in **44a** bei 84.9°. Der Abstand C(4)-C(5) (**41a**: 141.2(9), **44a**: 141.8(12) pm) ist durch die Koordination an das Metallatom, im Vergleich zu nichtkoordinierten C=C-Doppelbindungen (131-136 pm), deutlich verlängert.

Die Pt-P-Bindungslängen (225.96(16) pm (**41a**) bzw. 226.27(19) pm (**44a**)) sind vergleichbar mit denen in ähnlich gebauten Verbindungen (z.B. *cis*-[(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)]: 227.3(1) pm / 229.3(1) pm [108] bzw. (dppm)Pt(SePh)<sub>2</sub>: 225.3(2) pm / 225.7(2) pm [109]). Das P-Atom besetzt in beiden Festkörperstrukturen an den nicht-koordinierten C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>-Ringen die äquatoriale Position, was in Lösung aufgrund des vorliegenden dynamischen Charakters der Verbindungen definitiv nicht der Fall ist, da eine Rückkoordination nur stattfinden kann, wenn der Phosphor axial angebunden ist.

### Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Sowohl der Fünfring [Pt-S(1)-C(22)-C(27)-S(2)] als auch der Benzolring in **41a**, kann innerhalb des experimentellen Fehlers als planar angesehen werden (mittlere Abweichung von der besten Ebene: jeweils 2.9 pm). Die C-C-Bindungslängen im C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-Fragment sind alle nahezu gleichlang und liegen in dem Bereich von 136.5-140.4 pm, der auch in *cis*-[(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(S<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)] [108] (137.8-140.3 pm) gefunden wird. Dies kann als Hinweis auf den nur wenig gestörten aromatischen Charakter innerhalb des Benzodithiolato-Systems gelten. Der Fünfring [Pt-Se(1)-C(22)-C(23)-Se(2)] in **44a** weicht dagegen merklich von der Planarität ab; der Diederwinkel zwischen den Ebenen [PtSe(1)Se(2)] und [Se(1)C(22)C(23)Se(2)] beträgt 172.2°.

#### 3.2. Komplexe von Platin(II) und Palladium (II) mit „anorganischen“ Dichalkogenolato-Chelat-Liganden

Neben Komplexen mit „organischen“ Dichalkogenolato-Liganden existieren auch strukturverwandte Verbindungen, in denen ein anorganisches bzw. metallorganisches Fragment den entsprechenden Platz im Liganden einnimmt. In der Literatur finden sich u.a. Beispiele, in denen dies eine Dieisenhexacarbonyl-, Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>- oder eine ortho-Carboran-Einheit, C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, ist. Die aus E<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> (E = S [110], Se, Te [111]) bzw. H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>) [112] gebildeten, potentiell zweizähligen Chelat-Liganden, zeigen erwartungsgemäß ein ähnliches Koordinationsverhalten, wie die „organischen“ Dichalkogenolato-Liganden, die im vorherigen Abschnitt 3.1. vorgestellt wurden.

Im Falle des Tetraeder-Fragments, E<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>, sind in der Literatur zahlreiche mehrkernige Derivate mit Haupt- (z.B. Si, Ge, Sn) und Nebengruppenelementen (z.B. Ti, V, Nb, W, Co) beschrieben worden, die aufgrund des Vorliegens von mehreren Metallzentren interessante physikalische Eigenschaften besitzen können [113]. Dazu gehören auch phosphanhaltige Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe wie etwa *cis*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>M[E<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>] (M = Pt, Pd; E = S, Se, Te) [113-115]. Durch die theoretische Analyse mancher dieser Cluster konnten neue Erkenntnisse über die Gültigkeit des Isolobalkonzeptes innerhalb der metallorganischen Chemie gewonnen werden. So ist die Analogie zwischen einem planar koordinierten S<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub>-Fragment und dem Cyclobutadien- bzw. einem H<sub>4</sub>B<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Vierling näher erläutert worden [116].

### Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Der Einfluß des Carborans auf die Eigenschaften der Dichalkogenolato-Chelat-Liganden ist von besonderem Interesse. So wurde das o-Dichalkogenolato-Carboran in zahlreichen Halbsandwich-Verbindungen von Ru, Os, Rh und Ir verwendet, wobei im Rahmen dieser Untersuchungen neben den schwefel-, erstmalig auch selenhaltige Komplexe beschrieben wurden [117]. Mit Metallen der Gruppe 10 sind dagegen nur o-Dithiolato-Carboran-Systeme bekannt wie *cis*-(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Ni[S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] [112], [(S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)PdI<sub>2</sub>]<sup>2-</sup> und (N∩N)Pt[S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] (N∩N = 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin) bekannt [118].

Es wurde nun angenommen, daß die mit den „organischen“ Dichalkogenolato-Liganden gebildeten Komplexe in analoger Weise auch mit diesen beiden „anorganischen“ Analogen zugänglich sein sollten.

Synthese:

Im Fall der „anorganischen“ Dichalkogenolato-Liganden ist das am besten geeignete Edukt zur Einführung in die Komplexe nicht wie bei den „organischen“ Analogen das Dichalkogenol selbst, sondern jeweils die „in situ“ gebildete dilithiierte Verbindung, (LiE)<sub>2</sub>R<sub>2</sub> (E = S, R<sub>2</sub> = Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>6</sub> bzw. E = S, Se; R = C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>).

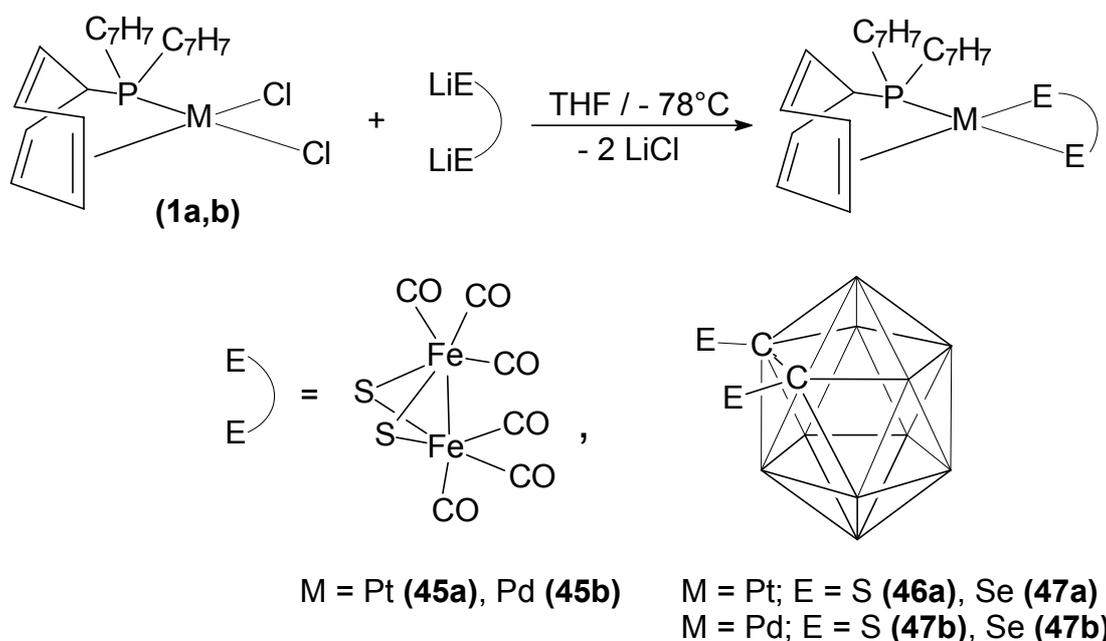


Abb. 57: Darstellung von Pt(II)- und Pd(II)-Komplexen mit P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> und „anorganischen“ Dichalkogenolato-Chelat-Liganden

### Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Diese entsteht entweder durch Spaltung des Disulfids,  $S_2Fe_2(CO)_6$ , mit „Superhydrid“,  $Li[BHEt_3]$ , oder durch Insertion des Chalkogens (S, Se) in die Li-C-Bindung des in einem vorangegangenen Reaktionsschritt aus o-Carboran und  ${}^nBuLi$  gebildeten  $(LiC)_2B_{10}H_{10}$ . Die anschließende Umsetzung mit den entsprechenden Dichloriden **1a,b** in THF bei tiefen Temperaturen ergab die gewünschten Produkte **45a,b**, **46a,b** und **47a,b**.

Die Produkte fallen nach der chromatographischen Reinigung als dunkelrote (**45a**), rotbraune (**45b**), gelbe (**46a,b**) oder orange (**47a,b**) Pulver an, die einige Zeit an Luft beständig sind und sich unter Argon-Atmosphäre monatelang unzersetzt aufbewahren lassen. Während die Komplexe **45a** und **45b** sehr gut in gängigen Solvenzien (wie z.B.  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ , THF) löslich sind, trifft dies für die carboranhaltigen Systeme **46a,b** und **47a,b** nicht zu.

Spektroskopische Charakterisierung:

Auch bei den Komplexen mit „anorganischen“ Dichalkogenolato-Liganden gelang die Strukturaufklärung vor allem durch NMR- und IR-Spektroskopie. Insgesamt gesehen ergeben die Messungen große Parallelen zu den spektroskopischen Eigenschaften der im vorigen Abschnitt beschriebenen „organischen“ Analogen.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta^{31}P$  der Komplexe (91-130 ppm) liefern erneut den eindeutigen Hinweis auf die rückkoordinierte Struktur des Phosphan-Liganden. Die Pd-Verbindungen zeigen auch hier die  $\delta^{31}P$ -Werte bei tieferem Feld, wie es der „Schweratomeffekt“ erwarten läßt. Der außergewöhnliche elektronische Einfluß des  $[S_2Fe_2(CO)_6]$ -Fragments im Vergleich zu den anderen Dithiolaten wird durch die größere Abschirmung des  ${}^{31}P$ -Kerns in den Komplexe **45a,b** sichtbar. In den  ${}^{31}P$ -NMR-Spektren von **47a,b** ist das Zentralsignal wiederum von jeweils zwei Selensatelliten begleitet, aus denen sich die Kopplungskonstanten  ${}^2J({}^{77}Se_{cis/trans}, {}^{31}P)$  ableiten lassen. Sie liegen für **47a** (M = Pt) bei 81.4 und 36.2 Hz, für **47b** (M = Pd) bei 89.8 und 23.5 Hz. Damit sind sie den Werten der Komplexe **44a** (88.3/35.3 Hz) und **44b** (96.6/22.0 Hz) sehr ähnlich. Die  ${}^1J({}^{195}Pt, {}^{31}P)$ -Kopplungskonstanten liegen im erwarteten Bereich (vgl. z.B. *cis*-( $Ph_3P$ ) $_2Pt[S_2Fe_2(CO)_6]$ : 2790 Hz [114]) und werden erwartungsgemäß mit abnehmender Elektronegativität der Gruppen in *trans*-Position zum Phosphor kleiner, also beim Wechsel vom Schwefel zum Selen.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta^{195}Pt$  unterscheiden sich bei **45a-47a** deutlich von denen der in Abschnitt 3.1. vorgestellten Komplexe. Sowohl der eisenhaltige Dithiolato- als auch der o-Dichalkogenolato-Carboran-Ligand bewirken offensichtlich eine deutliche Veränderung

### Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

der elektronischen Verhältnisse am Platinatom. Die Verschiebung der  $^{195}\text{Pt}$ -Resonanzen zu höherem Feld beim Übergang von schwefel- (**46a**) zum selenhaltigen Komplex (**47a**), wird auch in den oben beschriebenen Verbindungen **43a,b** bzw. **44a,b** beobachtet (vgl. Kap. 3.1.). Das  $[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ -Fragment in **45a** führt zu einer starken Entschirmung des Platinkerns ( $\delta^{195}\text{Pt} + 887.4$  ppm). Dies bestätigt die deutlich unterschiedliche Bindungssituation innerhalb dieses Komplexes im Vergleich mit allen anderen Verbindungen des Kapitels 3. Das Pt- (**45a**) bzw. das Pd-Atom (**45b**) wird Bestandteil eines Clusters, in dem drei Metallzentren über zwei Schwefelbrücken verbunden sind. Die geringe Abschirmung des  $^{195}\text{Pt}$ -Kerns kann somit als das Ergebnis einer jedenfalls partiell vorliegenden Delokalisierung von Elektronen, aufgrund schwacher Metall-Metall-Wechselwirkungen, interpretiert werden [119].

In dem von **47a** gemessenen  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum war es aufgrund der geringen Löslichkeit der Verbindung und dem daraus resultierenden schlechten Signal-Rausch-Verhältnis nicht möglich, Platinsatelliten zu detektieren. Damit können die  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{77}\text{Se})$ -Kopplungen nicht ermittelt werden. Es ergeben sich bei den  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Messungen für beide Komplexe jeweils zwei Dubletts, welche die bereits in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren bestimmten Werte der Kopplungskonstanten  $^2J(^{77}\text{Se}_{\text{cis/trans}}, ^{31}\text{P})$  bestätigen. Die Signale liegen bei einer chemischen Verschiebung  $\delta^{77}\text{Se}$  von 653.1 ( $\text{Se}_{\text{trans}}$ ) und 682.3 ppm ( $\text{Se}_{\text{cis}}$ ) für **47a** bzw. 719.1. ( $\text{Se}_{\text{trans}}$ ) und 729.7 ppm ( $\text{Se}_{\text{cis}}$ ) für **47b**, und damit im gleichen Bereich wie die von **44a** und **44b**.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Komplexe **45-47** sind im Bereich der  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Ringe denen der in 3.1. beschriebenen sehr ähnlich. Auch hier ergeben sich bei Raumtemperatur entweder vier gemittelte (**46a,b/47a,b**), teilweise verbreiterte (**45b**) oder sogar acht aufgelöste scharfe Resonanzen (**45a**) (Abb. 58), was das Vorliegen des dynamischen Prozesses bestätigt. Bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen der carboranhaltigen Verbindungen zeigte sich jeweils neben den vier Signalen für den Phosphan-Liganden eine breite Resonanz für die BH-Einheiten.

Die schlechte Löslichkeit der Verbindungen **46a,b** und **47a,b** verhindert eine vollständige Detektion aller erwarteten  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale. So konnten die Resonanzen der Carboran-Kohlenstoffe, welche wertvolle Informationen über Kopplungen [118] liefern könnten, in keinem Fall detektiert werden. Für den Komplex **45a** ergab sich dagegen der komplette  $^{13}\text{C}$ -NMR-Datensatz für den rückkoordinierten Phosphan-Liganden, da er schon bei Raumtemperatur als „starres“ System vorliegt (Abb. 58). Die Carbonyl-Kohlenstoffe, die eigentlich alle unterschiedlich sind, zeigen aufgrund eines schnellen Austauschprozesses, nur ein Dublett bei 211.5 ppm.

Die kompletten NMR- und IR-Daten der Komplexe **45-47** sind in Tab. 29 zusammengestellt:

### Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

**Tab. 29:**  $^{31}\text{P}$ -,  $^{195}\text{Pt}$ -,  $^1\text{H}$ -  $^{13}\text{C}$ -,  $^{77}\text{Se}$ -NMR und IR-Daten [a] der Komplexe 43a,b und 44a,b

Verb.	45a	45b	46a	46b	47a	47b
$\delta^{31}\text{P}$ [b]	91.0 (s) {3235}	102.0 (s)	110.1 (s) {3151}	130.2 (s)	110.0 (s) {3143} [81.4/ 36.2]	123.1 (s) [89.8/ 23.5]
$\delta^{195}\text{Pt}$ [b]	887.4 (d) {3236}	-	298.0 (d) {3150}	-	126.3 (d) {3141}	-
$\delta^1\text{H}$ [c] $\text{H}^1$ $\text{H}^{2,7}$ $\text{H}^{3,6}$ $\text{H}^{4,5}$ $\text{H}^{1'}$ $\text{H}^{2',7'}$ $\text{H}^{3',6'}$ $\text{H}^{4',5'}$ Ligand E∅E:	2.14 (dt, 2H) (6.6) [7.7] 5.01 (m, 2H) [7.4] 5.12 (m, 4H) [7.7] 6.30 (m, 4H) 6.54 (m, 4H) 4.38 (dt, 1H) (8.5) [13.1] 5.59 (m, 2H) 6.40 (m, 2H) 5.40 (m, 2H) {62.3}	[d] 2.10 (br, 2H) 5.08 (br, 4H) 6.57 (br, 4H) 6.29 (br, 4H) 4.29 (br, 1H) 5.69 (br, 2H) 6.46 (br, 2H) 5.32 (br, 2H)	3.03 (br, 3H) 5.19 (br, 6H) 6.11 (br, 6H) 6.29 (m, 6H) 1.20- 3.72 (vbr, 10H, B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> )	2.96 (dt, 3H) (5.9) [7.2] 5.23 (m, 6H) [8.2] 6.31 (m, 6H) 6.41 (m, 6H) 1.30- 3.50 (vbr, 10H, B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> )	3.00 (br, 3H) 5.20 (m, 6H) [8.1] 6.10 (m, 6H) 6.25 (m, 6H) 1.10- 3.60 (vbr, 10H, B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> )	2.94 (dt, 3H) (7.6) [10.6] 5.23 (m, 6H) [8.2] 6.30 (m, 6H) 6.43 (m, 6H) 0.90- 3.65 (vbr, 10H, B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> )
$\delta^{13}\text{C}$ [e] $\text{C}^1$ $\text{C}^{2,7}$ $\text{C}^{3,6}$ $\text{C}^{4,5}$ $\text{C}^{1'}$ $\text{C}^{2',7'}$ $\text{C}^{3',6'}$ $\text{C}^{4',5'}$ Rest:	33.3 (d) [34.1] {18.3} 107.8 (s) 108.0 (s) 127.3(d) [10.4] 127.4(d) [10.6] 130.1 (s) 130.2 (s) 34.1 (d) [21.0] 127.4 (s) 128.5(d) [10.3] 85.7 (s) {61.6} 211.5 (d, C <sup>CO</sup> ) [1.3]	35.0 (br) 109.4 (br) 130.9 (br) 127.9 (br) 210.5 (d, C <sup>CO</sup> ) [1.6]	n.b.	n.b.	34.7 (d) [29.7] {25.2} 114.7 (br) 128.5(d) [10.1] 113.9 (br).	36.6 (d) [20.1] 114.7 (br) 128.5 (d) [9.6] 119.9 (br)
$\delta^{77}\text{Se}$ [f]	-	-	-	-	653.1 (d, Se <sup>tr-</sup> ) [82.6] 682.3(d, Se <sup>cis</sup> ) [37.0]	719.1 (d, Se <sup>tr-</sup> ) [92.2] 729.7(d, Se <sup>cis</sup> ) [23.6]
IR [g] $\nu(\text{CO})$	1962 (vs) 2007 (vs) 2049 (vs)	1958 (vs) 2005 (vs) 2047 (vs)	-	-	-	-

[a] Messungen in  $\text{CDCl}_3$  bei 25°C

[b] { } / [ ] Kopplungskonstanten  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  /  $^2J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$  in Hz

[c] ( ) / [ ] / { } Kopplungskonstanten  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$  /  $^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  /  $^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$  in Hz

[d] Messungen in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei -20°C

[e] [ ] / { } Kopplungskonstanten  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  /  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$  in Hz

[f] [ ] Kopplungskonstante  $^2J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$  in Hz

[g] CsI-Preßlinge, Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$

Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

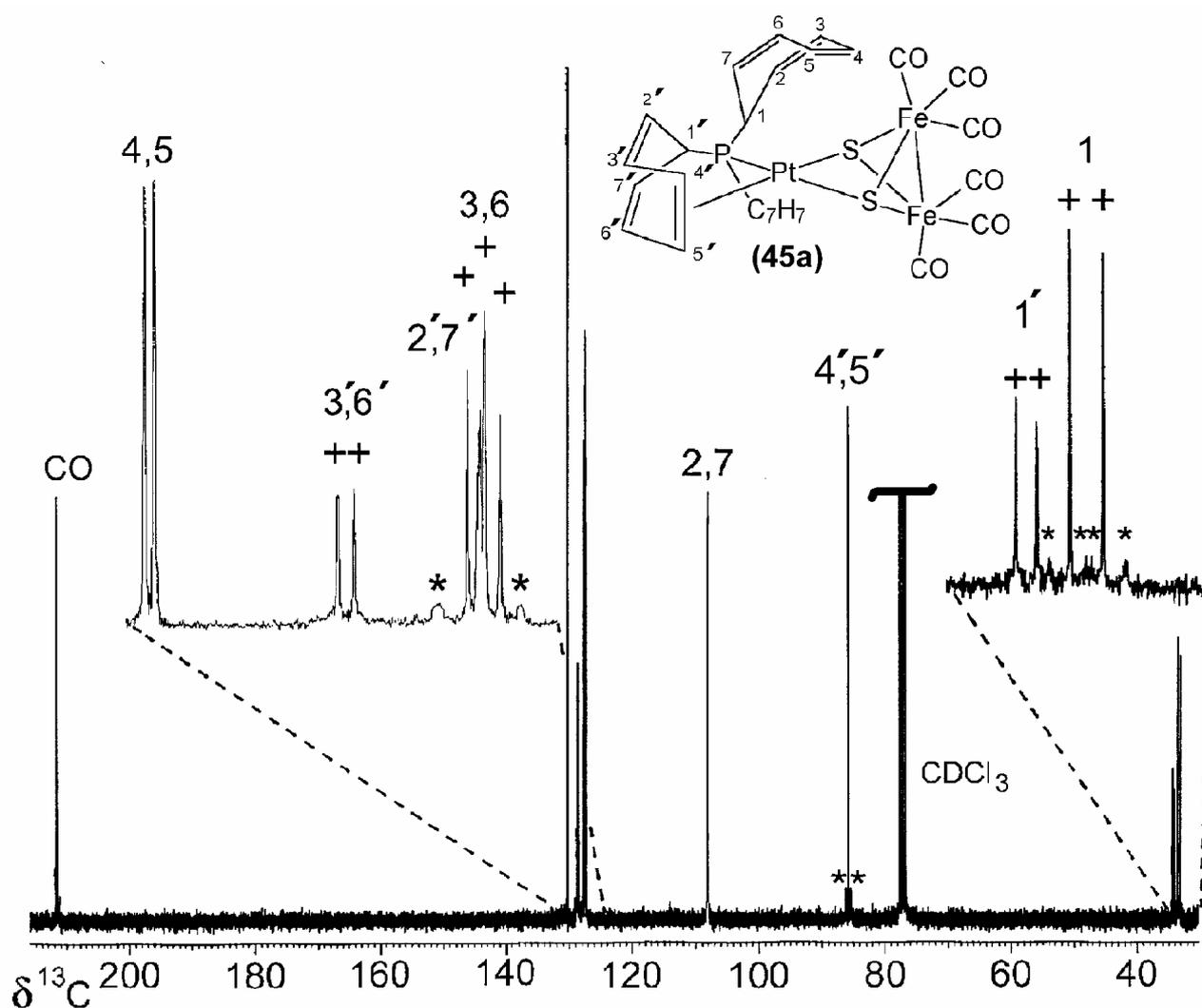


Abb. 58:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (**45a**)  
(in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$ ; \*  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ ; +  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ )

Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pd}[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (**45b**):

Im Falle des Palladium-Komplexes **45b** konnten, aus einer Chloroform-Lösung geeignete Einkristalle zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse erhalten werden.

Die kristallographischen Daten für **45b** sind in Tab. 30 zusammengestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel werden in Tab. 31 angegeben:

### Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

**Tab. 30: Kristallographische Daten zu  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pd}[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (**45b**)**

Parameter	$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pd}[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ ( <b>45b</b> )
Formel	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{PPdS}_2$
Molekulargewicht $M_r$	754.6
Kristallform	schwarze Prismen
Dimensionen	0.35 x 0.20 x 0.15 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$\text{P2}_1/\text{n}$
Gitterkonstanten	a = 1191.4(8) pm b = 1551.14(14) pm c = 1639.86(12) pm $\beta = 103.46(6)^\circ$
Volumen	$V = 2.9473(4) \text{ nm}^3$
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 4;
Dichte	$\rho(\text{ber.}) = 1.70 \text{ mg/m}^3$
F(000)	1504
Absorptionskoeffizient	$\mu = 1.809 \text{ mm}^{-1}$
Temperatur; Bereich	296K; $2.19 \leq \theta \leq 27.5^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	8295
Unabhängige Reflexe; (int. R)	6767; (3.71%)
Absorptionskorrektur	empirisch
min./max. Transmissionsfaktoren	0.2983/0.4017
Zahl der verfeinerten Parameter	407
R; wR	0.0416/0.093
Restelektronendichte (max./ min.)	0.721/-0.602

Diskussion der Molekülstruktur von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pd}(\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6)$  (**45b**):

Der dreikernige Komplex **45b** besitzt am Zentralmetall Palladium eine verzerrt quadratisch-planare Umgebung (mittlere Abweichung von der besten Ebene 2.6 pm), wobei die Winkel am Metall teilweise stark von  $90^\circ$  verschieden sind (z.B. S(1)-Pd-S(2):  $77.95(4)^\circ$ ). Als Liganden liegen wieder die koordinierte Doppelbindung, das Phosphor- und zwei Schwefelatome vor.

### Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

**Tab. 31: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] in  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pd}[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (**45b**)**

Pd-P	227.31(10)	S(1)-Pd-S(2)	77.95(4)
Pd-S(1)	234.29(10)	P-Pd-S(1)	172.43(4)
Pd-S(2)	228.35(10)	P-Pd-S(2)	94.5(3)
Pd-C(4)	229.1(4)	C(4)-Pd-S(1)	94.11(11)
Pd-C(5)	229.8(4)	C(5)-Pd-S(1)	95.65(11)
C(4)-C(5)	138.7(7)	C(4)-Pd-S(2)	158.53(13)
C(18)-C(19)	132.4(7)	C(5)-Pd-S(2)	163.77(12)
P-C(1)	186.3(4)	C(4)-Pd-P	93.15(11)
P-C(8)	186.6(4)	C(5)-Pd-P	91.51(11)
P-C(15)	184.3(4)	C(4)-Pd-C(5)	35.17(16)
Fe(1)-S(1)	229.34(12)	P-Pd-Z(C(4)-C(5))	92.4
Fe(1)-S(2)	228.21(11)	Z(C(4)-C(5))-Pd-S(1)	84.9
Fe(2)-S(1)	229.34(12)	Pd-S(1)-Fe(1)	89.13(4)
Fe(2)-S(2)	227.91(11)	Pd-S(1)-Fe(2)	91.5(4)
Fe(1)-Fe(2)	250.59(9)	Pd-S(2)-Fe(1)	90.9(4)
Pd $\cdots$ Fe(1)	325.4	Pd-S(2)-Fe(2)	93.42(4)
Pd $\cdots$ Fe(2)	332.1	S(1)-Fe(1)-S(2)	78.99(4)
S(1) $\cdots$ S(2)	291.0	S(1)-Fe(2)-S(2)	79.06(4)
		Fe(1)-S(1)-Fe(2)	66.23(4)
		Fe(1)-S(2)-Fe(2)	66.65(3)

Ähnlich wie in den in Kapitel 3.1. vorgestellten Komplexen, ist auch hier die Pd-S-Bindung *trans* zum Phosphor (234.29(10) pm) deutlich länger als die gegenüber der  $\eta^2$ -koordinierten C=C-Doppelbindung (228.35(10) pm).

Die Pd-S(1)-Bindungslänge stimmt gut mit der in strukturverwandten Verbindungen wie *cis*- $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]\}$  (M = Pd; 232(1) pm [120] oder M = Pt; 233(1) pm [121]) überein. Der Pd-P-Abstand (227.31(10) pm) ist kürzer als im vergleichbaren  $\text{PPh}_3$ -haltigen Komplex (233(1) pm [120]), was auf den Einfluß des  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ -Chelat-Liganden zurückgeführt werden kann. Im Gegensatz zu den oben erwähnten Verbindungen **41a** und **44a** ist in **45b** das Phosphoratom einmal in der äquatorialen (C(15)) und einmal in der axialen Position (C(8)) an die freien Cycloheptatrienyl-Substituenten gebunden.

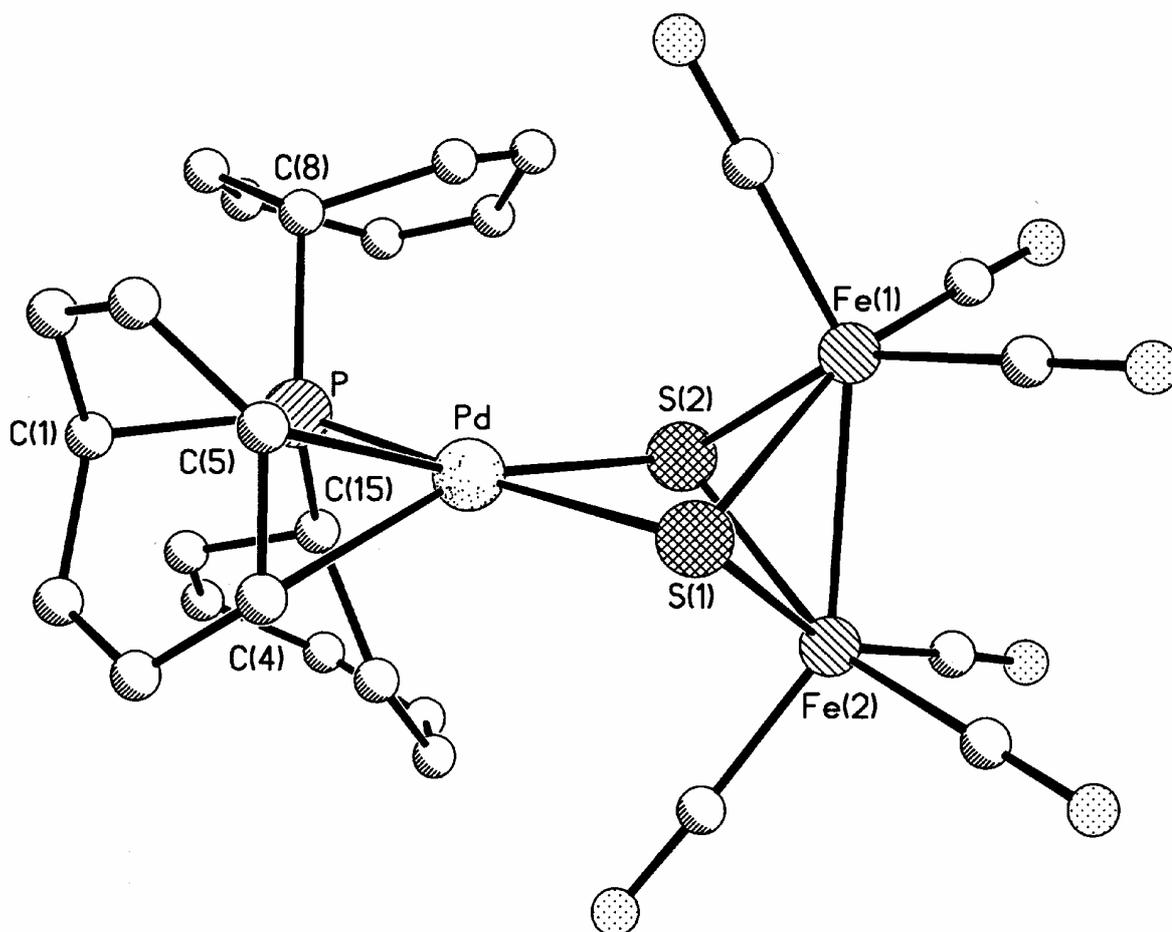


Abb. 59: Molekülstruktur von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pd}[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (**45b**) im Kristall

Die schwächere  $\pi$ -Koordination der C=C-Doppelbindung an das Palladium (im Vergleich zum Platin), welche bereits durch das Verhalten in Lösung suggeriert wird, kann in der Festkörperstruktur durch den längeren Pd-Z(C(4)-C(5))-Abstand (218.8 pm, wobei Z(C(4)-C(5)) der Mittelpunkt der koordinierten Doppelbindung ist), sowie die größere Abweichung des Winkels ( $86.9^\circ$ ) zwischen dem Vektor durch C(4)-C(5) und der (besten) Koordinationsebene von  $90^\circ$  belegt werden.

Die Strukturparameter der  $[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$ -Einheit sind nahezu identisch mit denen in ähnlich gebauten Verbindungen [120,121]. So deutet der Abstand von 250.59(9) pm auf das Vorliegen einer Fe-Fe-Einfachbindung hin, wie sie auch in den beiden Komplexen, *cis*- $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{M}[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]\}$  (M = Pd; 250.4(5) pm [120] oder M = Pt; 249.6(7) pm [121]) angenommen wird. Der Fe-Fe-Abstand in **45b** ist sogar kleiner, als im freien  $\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  selbst (255.2 pm [110]). Im Gegensatz dazu sind die Pd-Fe-Abstände (Pd-Fe(1): 325.4 pm und Pd-Fe(2): 332.1 pm) - wie im Fall von *cis*- $\{(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pd}[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]\}$  (324.6-340.8(5) pm)

### Kapitel 3: Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

[121]) - zu lange, als daß man von einer bindenden Wechselwirkung sprechen könnte. Der S(1)-S(2)-Abstand in **45b** (291.0 pm) ist erwartungsgemäß signifikant kürzer als beispielsweise in **41a** (320.6 pm). Der Vergleich mit dem entsprechenden Wert im freien  $S_2Fe_2(CO)_6$  (200.7 pm [110]), schließt allerdings eine S-S-Einfachbindung aus. Diese Befunde zeigen, daß der eisenhaltige Chelat-Ligand in **45b** sowohl in *cis*- als auch in *trans*-Position die Rolle eines normalen  $2e^-$ -Donors spielt, was letztendlich zu einer für Pd(II) typischen, quadratisch-planaren Koordination in einem  $16e^-$ -Komplex führt.

**Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit  
dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan**

Während es sich bei den bisher beschriebenen Komplexen (Kapitel 1-3) um Neutralverbindungen handelt, sollen im folgenden (Kapitel 4) auch kationische Systeme mit Metallen der Gruppe 10 in die Untersuchungen einbezogen werden. Dabei sind zunächst  $3e^-$ -Liganden, wie z.B. der Acetylacetonat- (acac) oder der Allyl-Rest berücksichtigt, bevor durch die Einführung von  $5e^-$ -Liganden (Cp,  $C_5Ph_5$ ) ein Wechsel von  $16-$  zu  $18e^-$ -Verbindungen stattfindet. In die Reihe der zuletzt genannten Komplexe, welche der Edelgaskonfiguration entsprechen, lassen sich auch cyclobutadienhaltige Halbsandwich-, sowie fünffach-koordinierte Verbindungen einreihen.

Einige ionische  $P(C_7H_7)_3$ -Komplexe der Gruppe 10, die mit den ungeladenen Rh(I)-Verbindungen isoelektronisch sind, zeigen dabei Ähnlichkeiten in der Koordinationschemie des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans mit den Neutralkomplexen.

#### **4.1. Acetylacetonat-Komplexe von Platin(II) und Palladium(II)**

Eine oft untersuchte Verbindungsklasse in der Übergangsmetallchemie umfaßt Komplexe mit dem Acetylacetonat-Liganden (acac,  $MeCO-CH-COMe$ ) [122]. Dieser kann entweder als  $1-$  oder  $3e^-$ -Donor fungieren, je nachdem ob er über das dem konjugierten System angehörende Methin-Kohlenstoff- oder über die beiden Sauerstoffatome an das Zentralmetall gebunden ist [123,124]. Im Falle der hier durchgeführten Untersuchungen ist nur die zweitgenannte Möglichkeit von Bedeutung. In der Literatur finden sich zahlreiche Beispiele sowohl für olefinische, als auch für phosphanhaltige Pt(II)- und Pd(II)-Komplexe, welche zusätzlich das acac-System als  $3e^-$ -Liganden enthalten. So wurden z.B.  $[(cod)M(acac)]BF_4$  ( $M = Pt, Pd$  [125]) oder  $[(Ph_3P)_2M(acac)]BF_4$  ( $M = Pt, Pd$  [124]) beschrieben. Entsprechende Verbindungen mit olefinischen Phosphanen sind zwar ebenfalls bekannt, allerdings ist in ihnen der Ligand nur über das Phosphoratom an das Zentralmetall gebunden [126].

Auch im Zuge früherer Untersuchungen an Rhodium(I)-Komplexen, die Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan enthalten, wird über einen acac-haltigen Komplex berichtet. Dabei handelte es sich um eine Neutralverbindung, welche durch die Verdrängung von

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

koordinierten Ringen aus  $[\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)_3]\text{RhCl}$  durch den  $3e^-$ -Donor gebildet wird. Das Produkt ist ein  $18e^-$ -Komplex mit dreizähligem  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ -Liganden. Somit bleibt die im Edukt vorliegende trigonal-bipyramidale Koordinationssphäre des Metalls erhalten [31].

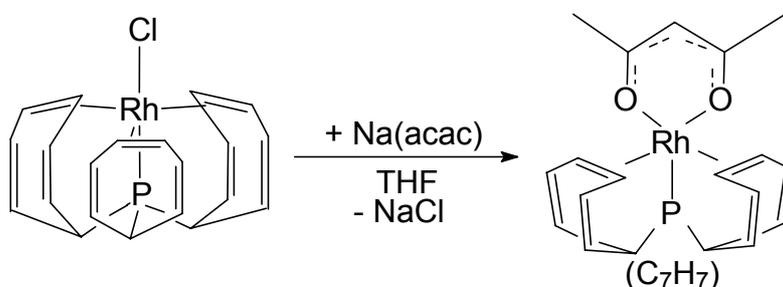


Abb. 60: Darstellung von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)_2]\text{Rh}(\text{acac})$  [31]

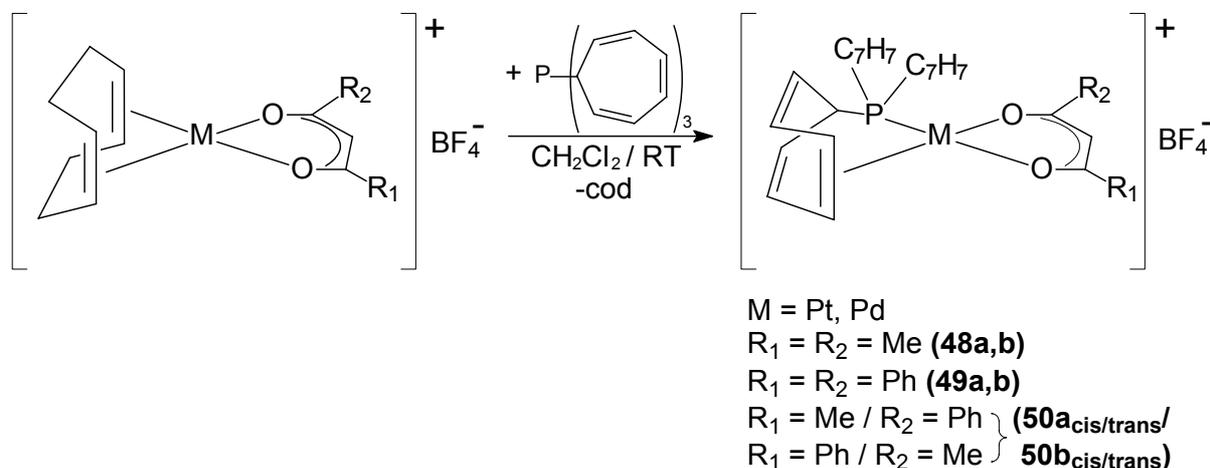
Bei den platin(II)- und palladium(II)-haltigen Systemen sollte der Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan-Ligand, aufgrund der zu erwarteten Unterschiede in der Koordinationsgeometrie (quadratisch-planar ( $16e^-$ ) oder trigonal-bipyramidal ( $18e^-$ )) wieder zweizählig sein.

Synthese:

Als Edukte bieten sich, in Anlehnung an die bei Neutralverbindungen durchgeführten Reaktionen, die cod-Komplexe,  $[(\text{cod})\text{M}(\text{acac})]\text{BF}_4$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$  [125]), an. Wiederum gelingt die Darstellung der gewünschten Produkte durch Umsetzung der  $(\eta^4\text{-Cycloocta-1,5-dien})$ -Verbindungen mit einem Äquivalent des Liganden  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  bei Raumtemperatur, unter Verdrängung des koordinierten Diolefins. Bei diesen kationischen Systemen sind allerdings längere Reaktionszeiten notwendig. Es bilden sich die erwarteten, im Gegensatz zu den  $\text{Rh}(\text{I})$ -Verbindungen nur einfach rückkoordinierten quadratisch-planaren  $16e^-$ -Komplexe des Typs  $\{[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{M}(\text{acac})\}\text{BF}_4$  ( $\text{M} = \text{Pt}$  (**48a**),  $\text{Pd}$  (**48b**)). Neben dem einfachen Acetylacetonat wurden auch andere strukturverwandte Systeme wie Benzoylacetat ( $(\text{PhCO})\text{CH}(\text{COMe})$ ) und Dibenzoylmethanat ( $(\text{PhCO})_2\text{CH}$ ) als  $3e^-$ -Liganden verwendet. Dabei ergibt sich im Fall des Benzoylacetats die Situation, daß durch die Reaktion der entsprechenden cod-Komplexe mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan zwei Stereoisomere gebildet werden können. Die Anbindung von  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  relativ zum unsymmetrischen  $\beta$ -Diketonat-Liganden kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen (*P cis* oder *trans* zu der

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

die Methylgruppe enthaltenden Seite des Liganden). Diese beiden Möglichkeiten werden auch tatsächlich in einem Verhältnis von 1:1 realisiert.



**Abb. 61: Darstellung der kationischen acac- bzw. strukturverwandter Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe mit  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$**

Die Komplexe fallen als gelbe (**48a**, **49a**, **50a<sub>cis/trans</sub>**) oder orange (**48b**, **49b**, **50b<sub>cis/trans</sub>**), zeitweilig an Luft beständige Pulver an. Die Palladiumverbindungen sind offensichtlich lichtempfindlich und sollten deshalb am besten im Dunkeln gelagert werden.

Spektroskopische Charakterisierung:

Neben den  $^{31}\text{P}$ -,  $^{195}\text{Pt}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen, wurden bei den kationischen Komplexen **48-50** auch IR-Untersuchungen durchgeführt, wobei die charakteristischen Banden des acac-Liganden im erwarteten Bereich ( $\nu(\text{CO})$ :  $1510\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet wurden.

Die NMR-Messungen bestätigen auch für diese kationischen  $16e^-$ -Komplexe, einerseits die einfach-rückkoordinierte Struktur des Phosphan-Liganden, andererseits den wiederum auftretenden dynamischen Prozeß, der die Koordination der Siebenringe betrifft. Betrachtet man den Verschiebungsbereich in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ( $\delta^{31}\text{P} \approx 100\text{ ppm}$  (Pt) bzw.  $\delta^{31}\text{P} \approx 175\text{ ppm}$  (Pd)), ergibt der Vergleich mit den bereits erwähnten Verbindungen, daß nur einer der 3 Siebenringe an das Zentralmetall gebunden ist. Der „Schweratomeffekt“ bewirkt, daß die chemischen Verschiebungen  $\delta^{31}\text{P}$  der Palladium-Komplexe bei deutlich tieferem Feld

#### Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

liegen als die der Platin-Verbindungen. Das Auftreten von zwei Stereoisomeren im Falle des unsymmetrischen Benzoylacetонат-Liganden, kann sehr gut in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren beobachtet werden. Es zeigen sich sowohl bei **50a**<sub>cis/trans</sub>, als auch bei **50b**<sub>cis/trans</sub> zwei Signale im integralen Verhältnis 1:1 (bei der Pt-Verbindung mit nahezu gleicher  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung), was bestätigt, daß bei der Reaktion des Phosphan-Liganden mit dem entsprechenden cod-Komplex keine der vom Olefin besetzten Koordinationsstellen bevorzugt durch das Phosphoratom substituiert wird. Eine exakte Zuordnung der beiden Signale zu den jeweiligen Strukturen war bisher nicht möglich. Die Kopplungskonstanten  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  sind bei den Kationen des Platins(II) mit 4310-4350 Hz deutlich größer als bei den Neutralverbindungen. Dies kann mit dem kationischen Charakter der Komplexe und auch mit dem geringen *trans*-Einfluß des acac-Systems erklärt werden [9].

Die  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Messungen liefern chemische Verschiebungen  $\delta^{195}\text{Pt}$  im Bereich von 875-900 ppm. Dies verdeutlicht eine nicht unerhebliche Entschirmung des  $^{195}\text{Pt}$ -Kerns welche durch die kationische Natur der Komplexe (Fehlen eines Elektrons) und durch die direkt gebundenen Sauerstoffatome hervorgerufen wird [34].

Die  $^1\text{H}$ - bzw.  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen zeigen wiederum nur vier Resonanzen für den Phosphan-Liganden, was beweist, daß auch die kationischen Verbindungen bei Raumtemperatur in Lösung dynamische Systeme sind, in welchen alle drei Cycloheptatrienyl-Substituenten im zeitlichen Mittel an das Zentralmetall gebunden werden. Es treten aber in den Spektren keinerlei Signalverbreiterungen auf; offensichtlich läuft der dynamische Prozeß in diesen Verbindungen noch schneller ab als in manchen Neutralkomplexen. Dies beweisen auch Versuche, die Dynamik durch Temperaturniedrigung einzufrieren. Selbst bei  $-70^\circ\text{C}$  ergibt sich bei  $\{[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{acac})\}\text{BF}_4$  (**48a**) nur eine Verbreiterung des Signals für  $\text{H}^1$ . Anscheinend ist man auch in diesem Temperaturbereich noch weit vom Koaleszenzpunkt des dynamischen Prozesses entfernt.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten der acac bzw. strukturverwandter Liganden, liegen in denselben Bereichen, wie sie bei anderen, ähnlich gebauten Komplexen beobachtet wurden. So findet sich z.B. das Methinproton in  $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pd}(\text{acac})]\text{BPh}_4$  [124] bei 5.41 ppm, während es in der entsprechenden Verbindung mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan-Liganden,  $\{[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pd}(\text{acac})\}\text{BF}_4$  (**48b**) bei 5.69 ppm detektiert wird.

Auch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren liefern im Falle von **50a**<sub>cis/trans</sub> und **50b**<sub>cis/trans</sub> jeweils zwei komplette Datensätze für die beiden Isomeren, ohne daß eine genaue Zuordnung möglich wäre.

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Die spektroskopischen Daten für die Komplexe **48-50** können den Tab. 32 und 33 entnommen werden:

**Tab. 32:**  $^{31}\text{P}$ -,  $^{195}\text{Pt}$ -,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und IR-spektroskopische Daten [a,e] der  $\beta$ -Diketonat-Komplexe **48a,b** und **49a,b**

Verb.	<b>48a</b>	<b>48b</b>	<b>49a</b>	<b>49b</b>
$\delta^{31}\text{P}$ [b]	98.5 (s) {4315}	170.6(s)	103.9(s) {4356}	180.7(s)
$\delta^{195}\text{Pt}$ [b]	875.9 (d) {4314}	-	901.6 (d) {4354}	-
$\delta^1\text{H}$ [c] $\text{H}^1$ $\text{H}^{2,7}$ $\text{H}^{3,6}$ $\text{H}^{4,5}$ acac:	3.56 (dt,3H) (7.6) [11.5] 5.67 (m,6H) [8.0] 6.51 (m,6H) 6.33 (m,6H) 2.11/ 2.20 (s/s, 3H/3H, $\text{H}^{\text{Me-cis/trans}}$ ) 5.95 (s, 1H, $\text{H}^{\text{CH}}$ )	3.74 (dt,3H) (7.8) [12.7] 5.78 (m,6H) [8.6] 6.52 (m,6H) 6.58 (m,6H) 2.03/ 2.12 (s/s, 3H/3H, $\text{H}^{\text{Me-cis/trans}}$ ) 5.69 (s, 1H, $\text{H}^{\text{CH}}$ )	3.83 (dt,3H) (7.8) [11.7] 5.81 (m,6H) [8.8] 6.52 (m,6H) 6.43 (m,6H) 7.56 (m, 4H, $\text{H}^{\text{m-cis/trans}}$ ) 7.65 (m, 2H, $\text{H}^{\text{p-cis/trans}}$ ) 7.95/ 8.25 (d/d, 2H/2H, $\text{H}^{\text{o-cis/trans}}$ ) 7.31 (s, 1H, $\text{H}^{\text{CH}}$ )	3.96 (dt,3H) (7.5) [12.4] 5.91 (m,6H) [8.5] 6.52 (m,6H) 6.71 (m,6H) 7.55 (m, 4H, $\text{H}^{\text{m-cis/trans}}$ ) 7.60 (m, 2H, $\text{H}^{\text{p-cis/trans}}$ ) 7.89/ 8.17 (d/d, 2H/2H, $\text{H}^{\text{o-cis/trans}}$ ) 7.08 (s, 1H, $\text{H}^{\text{CH}}$ )
$\delta^{13}\text{C}$ [d] $\text{C}^1$ $\text{C}^{2,7}$ $\text{C}^{3,6}$ $\text{C}^{4,5}$ acac:	33.4 (d) [34.2] {16.7} 118.8 (s) {34.0} 129.7 (d) [10.1] 114.1 (s) {54.5} 26.1 (s, $\text{C}^{\text{Me-cis}}$ ) {56.2} 27.6 (d, $\text{C}^{\text{Me-trans}}$ ) [6.1] {18.0} 102.6 (s, $\text{C}^{\text{CH}}$ ) 184.6 (s, $\text{C}^{\text{CO-cis}}$ ) 190.2 (d, $\text{C}^{\text{CO-trans}}$ ) [2.3]	37.1 (d) [21.9] 121.3 (s)  130.6 (d) [9.4] 120.3 (s)  26.8 (s, $\text{C}^{\text{Me-cis}}$ )  27.5 (d, $\text{C}^{\text{Me-trans}}$ ) [7.2] 100.7 (s, $\text{C}^{\text{CH}}$ ) 186.1(s, $\text{C}^{\text{CO-cis}}$ ) 189.7 (d, $\text{C}^{\text{CO-trans}}$ ) [2.9]	33.9 (d) [33.3] {15.6} 120.6 (s) {29.4} 130.4 (d) [9.7] 114.7 (s) {51.6} 96.9 (s, $\text{C}^{\text{CH}}$ ) 185.1(s, $\text{C}^{\text{CO-cis}}$ ) 188.5 (s, $\text{C}^{\text{CO-trans}}$ ) 129.0/129.1 (s/s, $\text{C}^{\text{ortho-cis/trans}}$ ) 129.7/129.8 (s/s, $\text{C}^{\text{meta-cis/trans}}$ ) 133.7/134.1 (s/s, $\text{C}^{\text{para-cis/trans}}$ ) 137.2/137.7 (s/s, $\text{C}^{\text{ipso-cis/trans}}$ )	37.4 (d) [21.5] 122.7 (s)  130.9 (d) [9.4] 120.5 (s)  95.1 (s, $\text{C}^{\text{CH}}$ ) 181.4(s, $\text{C}^{\text{CO-cis}}$ ) 183.2 (s, $\text{C}^{\text{CO-trans}}$ ) 128.8/128.9 (s/s, $\text{C}^{\text{ortho-cis/trans}}$ ) 129.4/129.5 (s/s, $\text{C}^{\text{meta-cis/trans}}$ ) 133.0/133.2 (s/s, $\text{C}^{\text{para-cis/trans}}$ ) 138.4/138.8 (s/s, $\text{C}^{\text{ipso-cis/trans}}$ )
IR [e] $\nu(\text{CO})$ :	1523, 1567	1517, 1565	1519, 1539	1516, 1534

Fußnoten siehe Tab. 33

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Tab. 33:  $^{31}\text{P}$ -,  $^{195}\text{Pt}$ -,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und IR-spektroskopische Daten [a,e] der Komplexe **50a**<sub>cis/trans</sub> / **50b**<sub>cis/trans</sub>

Verb.	<b>50a</b> <sub>cis/trans</sub>	<b>50a</b> <sub>cis/trans</sub>	<b>50b</b> <sub>cis/trans</sub>	<b>50b</b> <sub>cis/trans</sub>
$\delta^{31}\text{P}$ [b]	99.1 (s) {4335}	103.1(s) {4338}	172.0(s)	177.4(s)
$\delta^{195}\text{Pt}$ [b]	868.1 (d) {4334}	903.3 (d) {4335}	-	-
$\delta^1\text{H}$ [c] H <sup>1</sup> H <sup>2,7</sup> H <sup>3,6</sup> H <sup>4,5</sup>  acac:	3.61 (dt,3H) (7.6) [11.5] 5.73 (m, 6H) [8.3] 6.47 (m, 6H) 6.35 (m, 6H)  2.29/2.36 (s/s, 3H/3H, H <sup>Me-cis</sup> /H <sup>Me-trans</sup> ) 6.69/6.73 (s/s, 1H/1H, H <sup>CH-cis</sup> /H <sup>CH-trans</sup> ) 7.52 (m, 8H, H <sup>m-cis</sup> /H <sup>m-trans</sup> ) 7.63 (m, 4H, H <sup>p-cis</sup> /H <sup>p-trans</sup> ) 7.83/ 8.10 (d/d, 2H/2H, H <sup>o-cis</sup> /H <sup>o-trans</sup> )	3.78 (dt,3H) (7.7) [11.8] 5.78 (m, 6H) [8.7] 6.54 (m, 6H) 6.43 (m, 6H)  2.22/2.30 (s/s, 3H/3H, H <sup>Me-cis</sup> /H <sup>Me-trans</sup> ) 6.46/6.48 (s/s, 1H/1H, H <sup>CH-cis</sup> /H <sup>CH-trans</sup> ) 7.48 (m, 8H, H <sup>m-cis</sup> /H <sup>m-trans</sup> ) 7.57 (m, 4H, H <sup>p-cis</sup> /H <sup>p-trans</sup> ) 7.75/ 8.03 (d/d, 2H/2H, H <sup>o-cis</sup> /H <sup>o-trans</sup> )	3.79 (dt, 3H) (7.9) [12.8] 5.83 (m, 6H) [8.9] 6.50 (m, 6H) 6.69 (m, 6H)  2.22/2.30 (s/s, 3H/3H, H <sup>Me-cis</sup> /H <sup>Me-trans</sup> ) 6.46/6.48 (s/s, 1H/1H, H <sup>CH-cis</sup> /H <sup>CH-trans</sup> ) 7.48 (m, 8H, H <sup>m-cis</sup> /H <sup>m-trans</sup> ) 7.57 (m, 4H, H <sup>p-cis</sup> /H <sup>p-trans</sup> ) 7.75/ 8.03 (d/d, 2H/2H, H <sup>o-cis</sup> /H <sup>o-trans</sup> )	3.91 (dt, 3H) (7.1) [12.7] 5.86 (m, 6H) [9.2] 6.56 (m, 6H) 6.63 (m, 6H)  2.22/2.30 (s/s, 3H/3H, H <sup>Me-cis</sup> /H <sup>Me-trans</sup> ) 6.46/6.48 (s/s, 1H/1H, H <sup>CH-cis</sup> /H <sup>CH-trans</sup> ) 7.48 (m, 8H, H <sup>m-cis</sup> /H <sup>m-trans</sup> ) 7.57 (m, 4H, H <sup>p-cis</sup> /H <sup>p-trans</sup> ) 7.75/ 8.03 (d/d, 2H/2H, H <sup>o-cis</sup> /H <sup>o-trans</sup> )
$\delta^{13}\text{C}$ [d] C <sup>1</sup> C <sup>2,7</sup> C <sup>3,6</sup> C <sup>4,5</sup>  acac:	33.7 (d) [34.5] 120.7 (s) {34.8} 130.0 (d) [10.1] 114.5 (s) {55.1}	33.8 (d) [33.3] 118.6 (s) {29.7} 130.3(s) [10.1] 114.6 (s) {52.9}	37.2 (d) [24.3] 121.2 (s)  130.7 (d) [9.5] 119.0 (s)	37.3 (d) [24.2] 122.5 (s)  130.8 (d) [9.6] 120.4 (s)
	26.7/ 28.6 (s/s, C <sup>Me-cis/trans</sup> ) 99.5/ 100.0 (s/s, C <sup>CH-cis/trans</sup> ) 128.8/ 129.0 (s/s, C <sup>ortho-cis/trans</sup> ) 129.68/ 129.73 (s/s, C <sup>meta-cis/trans</sup> )	133.5/ 134.0 (s/s, C <sup>para-cis/trans</sup> ) 136.7/ 137.5 (s/s, C <sup>ipso-cis/trans</sup> ) 184.3/ 192.1 (s/s, C <sup>CO-cis/trans</sup> )	27.7/ 28.3 (s/s, C <sup>Me-cis/trans</sup> ) 97.6/ 98.0 (s/s, C <sup>CH-cis/trans</sup> ) 128.6/ 129.4 (s/s, C <sup>ortho-cis/trans</sup> ) 129.6/ 129.8 (s/s, C <sup>meta-cis/trans</sup> )	131.6/ 131.7 (s/s, C <sup>para-cis/trans</sup> ) 138.0/ 138.9 (s/s, C <sup>ipso-cis/trans</sup> ) 184.7/ 190.6 (s/s, C <sup>CO-cis/trans</sup> )
IR [e] $\nu(\text{CO})$ :	1512, 1549		1509, 1549	

[a] Messungen in Aceton-d<sub>6</sub> bei 25°C

[b] { } Kopplungskonstante  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  in Hz

[c] ( ) / [ ] Kopplungskonstanten  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) / ^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  in Hz

[d] [ ] / { } Kopplungskonstanten  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) / ^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$  in Hz

[e] CsI-Preßlinge, Wellenzahlen [cm<sup>-1</sup>]

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

### 4.2. Allyl-Komplexe von Platin(II) und Palladium(II)

Allyl-Systeme sind ebenfalls wichtige  $3e^-$ -Liganden in der Übergangsmetallchemie, wobei der bei ihnen mögliche Wechsel zwischen  $\eta^3$ - und  $\eta^1$ -koordinierter Form, also zwischen  $\pi$ - und  $\sigma$ -Anbindung, eine Rolle spielen kann [127]. Die Mehrzahl solcher Allyl-Verbindungen in der Gruppe 10 sind palladiumhaltige Komplexe, die in vielen katalytischen Prozessen als Precursoren oder Zwischenstufen auftreten [128]. Aber auch entsprechende Platin(II)-Verbindungen sind in der Literatur beschrieben worden [129].

Ebenfalls bekannt sind allylhaltige Rhodium(I)-Systeme, die zusätzlich das Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan enthalten. In Analogie zu den zuvor erwähnten acac-Verbindungen liegen darin zwei Cycloheptatrienyl-Substituenten in der rückkoordinierten Form vor, d.h. es handelt sich wiederum um trigonal-bipyramidale  $18e^-$ -Systeme. Anstelle der Verdrängung einer koordinierten Doppelbindung aus  $[P(\eta^2-C_7H_7)_3]RhCl$ , wurden diese Komplexe durch Umsetzung der entsprechenden cod-Verbindung,  $(cod)Rh(allyl)$ , mit dem Liganden  $P(C_7H_7)_3$  dargestellt [30].

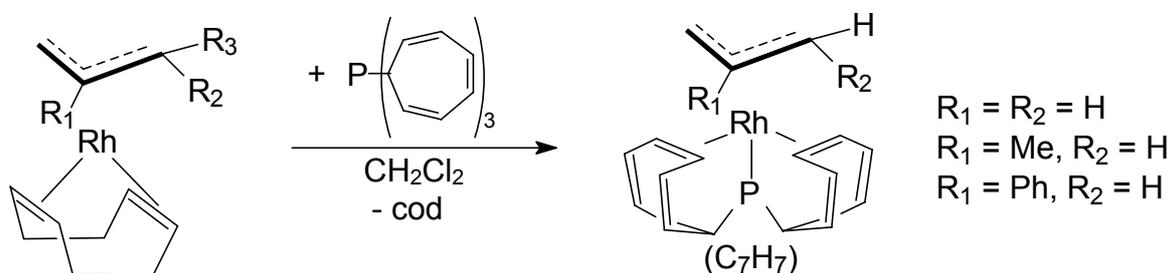
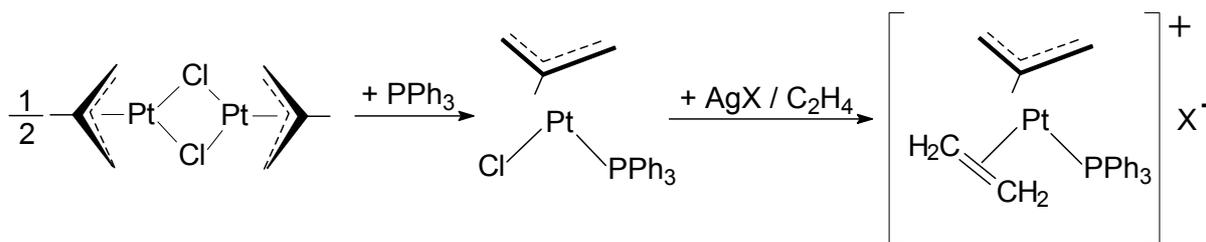


Abb. 62: Darstellung von Allyl-Komplexen des Rhodiums(I) mit  $P(C_7H_7)_3$  [30]

Der Blick in die Literatur zeigt, daß kationische Pt(II)- oder Pd(II)-Allyl-Verbindungen mit olefinischen Phosphanen generell nicht bekannt sind. Strukturell am nächsten kommen den - aus den Umsetzungen mit dem  $P(C_7H_7)_3$ -Liganden zu erwartenden - Produkten Platin(II)-Komplexe, die „normale“ tert. Phosphane ( $PR_3$ , R = org. Rest) und zusätzlich ein koordiniertes Olefin enthalten. Deren Darstellung gelang durch die Halogenabstraktion aus Verbindungen des Typs  $(\eta^3\text{-allyl})PtCl(PR_3)$  mit Hilfe eines Silbersalzes in Gegenwart des Olefins [130]. Die neutralen Edukte bilden sich bei der Spaltung von chloroverbrückten, dimeren Allyl-Komplexen mit Phosphanen [131].

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan



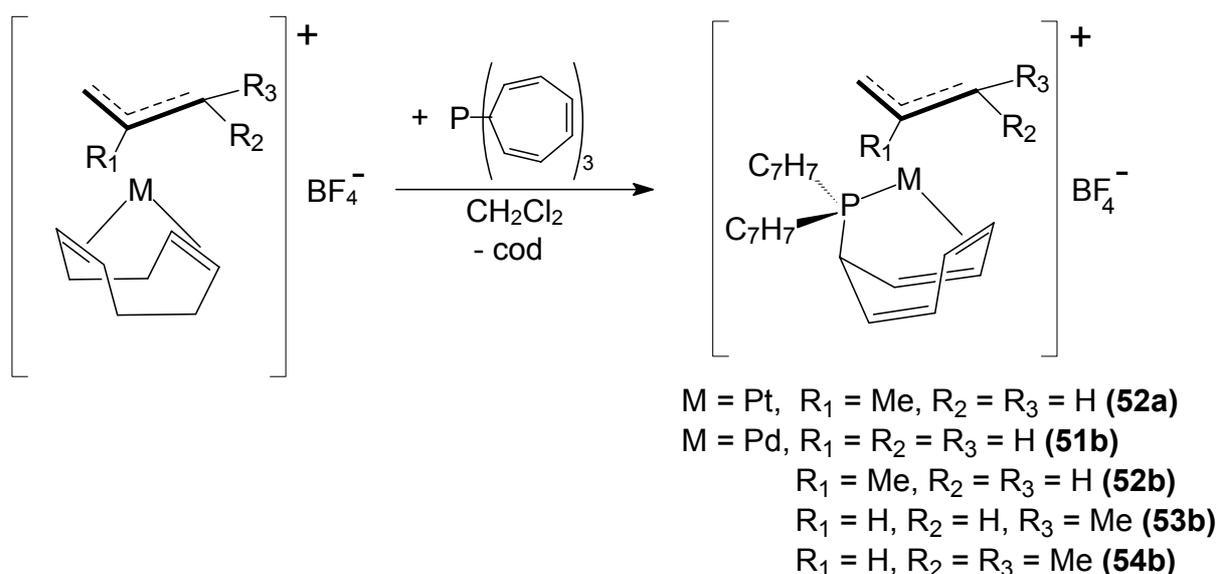
**Abb. 63: Darstellung der kationischen Pt(II)-Methallyl-Verbindung**  
 $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2)\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)]\text{X}$  (X = ClO<sub>4</sub>, BF<sub>4</sub>) [130,131]

Aus diesen Strukturen lässt sich ableiten, daß - im Gegensatz zu den Rh(I)-Systemen - die zu synthetisierenden Pt(II)- und Pd(II)-Komplexe als quadratisch-planare 16e<sup>-</sup>-Verbindungen auftreten sollten.

Synthese:

Auch bei den  $\pi$ -Allyl-Komplexen erhält man die besten Resultate bei Austauschreaktionen, in deren Verlauf das  $\eta^4$ -koordinierte Cycloocta-1,5-dien der entsprechenden cod-Komplexe,  $[(\text{cod})\text{M}(\text{allyl})]\text{BF}_4$  (M = Pt, Pd), durch das als Chelat-Ligand fungierende  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  substituiert wird. So war es möglich, neben dem einfachen  $\eta^3$ -Propenyl- (Allyl-,  $\text{CH}_2\text{CHCH}_2$  **51b**), auch den  $\eta^3$ -Butenyl- (Crotyl-,  $\text{CH}_2\text{CHCHMe}$  **53b**) und den  $\eta^3$ -3-Methylbutenyl-Rest ( $\text{CH}_2\text{CHCMe}_2$  **54b**) in die Verbindungen einzuführen. Allerdings gelang es nur im Falle des  $\eta^3$ -(2-Methylpropenyl)-Liganden (2-Methallyl-,  $\text{CH}_2\text{CMeCH}_2$ ), neben dem Palladium(II)- (**52b**), auch den analogen Platin(II)-Komplex (**52a**) darzustellen. Wie erwartet, und im Gegensatz zu den Rhodium(I)-Verbindungen, ist nur einer der Siebenringe an das jeweilige Metallzentrum gebunden. So ergeben sich mit dem Phosphoratom, der koordinierten Doppelbindung und dem  $\pi$ -Allyl-System, letztlich kationische 16e<sup>-</sup>-Komplexe. Versuche, diese Produkte durch die ebenfalls denkbare Reaktion der Dichloro-Verbindungen **1a,b** mit Allyl-Grignard-Reagenzien,  $\text{BrMg}(\text{allyl})$ , zu erhalten, schlugen dagegen allesamt fehl.

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan



**Abb. 64:** Darstellung von kationischen Pt(II)- und Pd(II)-Allyl-Komplexen mit  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$

Die Allyl-Komplexe fallen als nur mäßig luftempfindliche gelbe (**52a**) und braune (**51b-54b**) Pulver an, die eine gewisse Zeit lang unzersetzt unter Argon aufbewahrt werden können. Sie sind gut in polaren Solvenzien wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder Aceton löslich.

Spektroskopische Charakterisierung:

Aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten läßt sich wiederum die einfach-rückkoordinierte Struktur des Phosphan-Liganden in den Allyl-Komplexen ableiten ( $\delta^{31}\text{P}$  von 98-110 ppm). In der Reihe der Palladium(II)-Komplexe wandern die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale mit zunehmender Methylsubstitution in *trans*-Position zum Phosphoratom zu höherem Feld, was auf den abschirmenden Effekt der  $\text{CH}_3$ -Gruppen hinweist. Die im Platin(II)-Komplex **52a** gefundene Kopplungskonstante  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  ist mit 4795 Hz deutlich höher als die in der Vergleichsverbindung,  $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2)\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)]\text{PF}_6$  (3818 Hz [132]). Die Verkürzung der Pt-P-Bindung in **52a** kann mit dem Chelatcharakter des zweizähligen Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans erklärt werden (vgl. auch 5.1.).

Das Signal im  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum liegt mit einer chemischen Verschiebung  $\delta^{195}\text{Pt}$  von 738.5 ppm bei etwas höherem Feld, als diejenigen der acac-Komplexe **48a-50a** (Kapitel 4.1.). Dies zeigt, daß der Methallyl-Ligand im Vergleich zu den verschiedenen Acetylacetonat-

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Substituenten den Platinkern offensichtlich besser abschirmt. Allerdings liegen zu einer eingehenderen Diskussion an dieser Stelle keine Vergleichsdaten vor.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Komplexe **51-54** zeigen wieder das fluktuierende Verhalten des Phosphan-Liganden in den gebildeten Produkten. Erneut können jeweils nur vier gemittelte Signale für  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  beobachtet werden, was den Austausch des koordinierten Siebenrings am Zentralmetall belegt (Abb. 65). Wie auch bei den *acac*-Komplexen gelingt es nicht, den dynamischen Prozeß durch Abkühlen (bis  $-70^\circ\text{C}$ ) zum Erliegen zu bringen. Beispielsweise ist im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **52b** bei dieser Temperatur lediglich die Verbreiterung des Signals für  $\text{H}^1$  zu beobachten; die erwartete Aufspaltung in acht Resonanzen wird nicht gefunden.

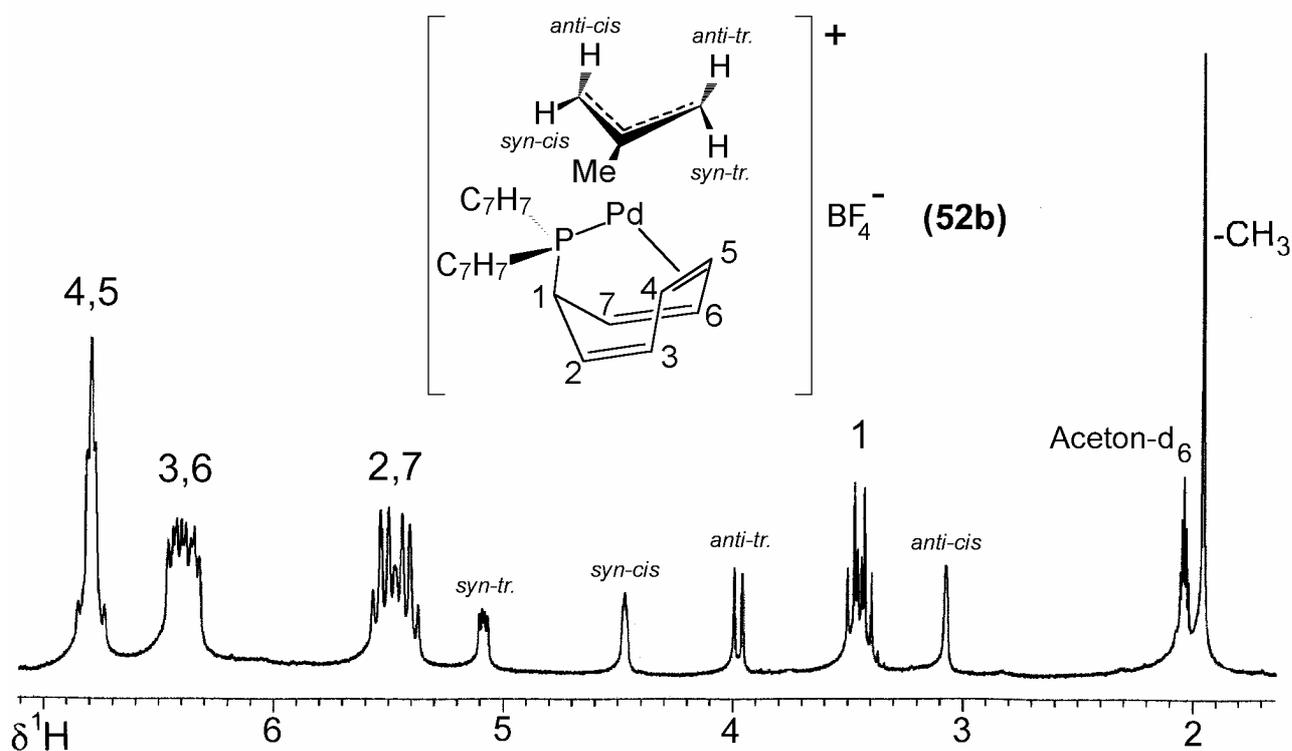


Abb. 65:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\{[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pd}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2)\}^+\text{BF}_4^-$  (**52b**)  
(in  $\text{Aceton-d}_6$  bei RT)

Für sämtliche Allyl-Liganden ergeben sich in den jeweiligen Spektren, schon bei Raumtemperatur für alle unterschiedlichen H- und C-Atome die erwarteten, voneinander getrennten Signale (Abb. 65 und 66). Offensichtlich handelt es sich bei den vorliegenden Verbindungen um Komplexe mit „statischen“  $\eta^3$ -koordinierten Allyl-Substituenten [133], in denen das unsymmetrisch koordinierte Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan für die Inäquivalenz

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

aller Positionen innerhalb der  $3e^-$ -Liganden verantwortlich ist. Da in den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren keine Signalverbreiterungen zu beobachten sind, kann zudem ein möglicher - und in Allyl-Komplexen häufig gefundener - Austausch zwischen *syn*- und *anti*-ständigen Protonen, der über mehrere  $\sigma/\pi$ -Umlagerungen des Liganden ablaufen müßte, jedenfalls im verwendeten Lösungsmittel Aceton ausgeschlossen werden. Diese Tatsache stimmt mit Ergebnissen überein, die auch bei anderen, strukturell verwandten kationischen Komplexen gefunden wurden. Sie läßt sich mit der Natur des vorhandenen Anions erklären [133]. Ist dies, wie hier  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  oder  $\text{ClO}_4^-$ , kann eine, bei den geschilderten  $\eta^1/\eta^3$ -Umlagerungen als Zwischenstufe erforderliche Neutralverbindung mit  $\sigma$ -gebundenem Allylrest nicht gebildet werden. Ist das Anion ein Halogenid, wird die Bildung von Komplexen des Typs  $[(\text{L})\text{L}'\text{MX}(\text{CH}_2\text{CR}=\text{CHR})]$  ( $\text{L}, \text{L}' = \text{Neutral-Ligand}$ , z.B.  $\text{PR}_3$ ,  $\text{X} = \text{Halogenid}$ ,  $\text{M} = \text{Pd}$ ,  $\text{Pt}$ ) als Intermediat möglich und es tritt das beschriebene dynamische Phänomen auf [133].

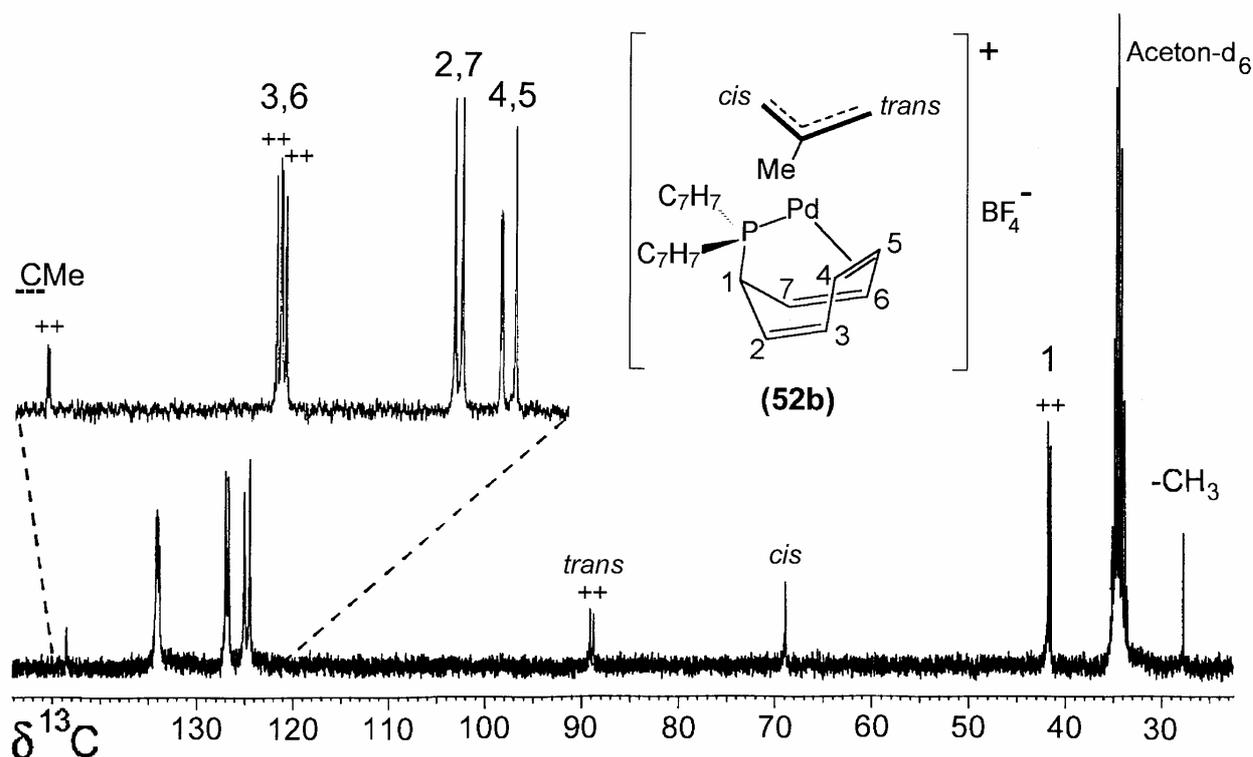


Abb. 66:  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von  $\{[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pd}(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2)\}\text{BF}_4$  (52b)  
(+  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ ; in Aceton- $\text{d}_6$  bei RT)

In den formal quadratisch-planaren Verbindungen **51-54**, sind die beiden dem Phosphan gegenüberliegenden Koordinationsstellen durch die terminalen Kohlenstoffatome

#### Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

( $\underline{\text{CH}_2\text{CR}\underline{\text{C}}\text{R}_2}$ ) der „side-on“ gebundenen Allyl-Liganden besetzt. Hierdurch ergibt sich, daß das Methinproton bzw. die Methylgruppe nur auf einer Seite der Koordinationsebene liegen können, woraus eine unterschiedliche Umgebung für die jeweiligen H- und C-Atome in den Positionen 2/7, 3/6 und 4/5 der Siebenringe resultiert, die somit magnetisch inäquivalent werden. Dies führt in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zu einer Verdopplung auch der gemittelten Ringsignale, was sich im Fall von **52b** sehr gut beobachten läßt (Positionen 2/7 in Abb. 65 und 66).

Die Zuordnung der Resonanzen im einzelnen kann anhand der Daten zahlreicher, ähnlich gebauter Vergleichssubstanzen erfolgen [131-135]. Hierbei erweist sich auch die Tatsache als hilfreich, daß nur die Protonen in *anti*-Stellung eine Kopplung  $^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  bzw.  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$  zeigen. Zwischen den *cis*- und *trans*-ständigen Positionen im Bezug zum Phosphor kann aufgrund der gemessenen  $^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ - bzw.  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten, welche für den zweitgenannten Fall erwartungsgemäß größer sind, unterschieden werden. Generell gilt für alle neu dargestellten Verbindungen, daß im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum die in *trans*-Position liegenden Protonen besser aufgelöste Resonanzen liefern, als die *cis*-ständigen. Beim unsubstituierten Allyl-System ergeben sich für die fünf unterschiedlichen H-Atome, teilweise komplizierte Multiplizitäten, die aus der Spin-Spin-Wechselwirkung der Protonen untereinander, und im Falle der Resonanz des Methinprotons, aus der mit dem  $^{31}\text{P}$ -Kern entstehen. In **52a** haben die NMR-Signale der terminalen C-Atome deutlich unterschiedliche Kopplungskonstanten  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$  (235.7 Hz (*cis*) bzw. 42.4 Hz (*trans*)) auf. Dieser Effekt wird auch im entsprechenden Spektrum der vergleichbaren Verbindung  $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{CMeCH}_2)\text{Pt}(\eta^2\text{-CH}_2\text{=CHMe})(\text{PPh}_3)]\text{ClO}_4$  (159.0 Hz (*cis*) bzw. 42.4 Hz (*trans*) [130]) gefunden. Er deutet auf eine unsymmetrische Anbindung des Methallylrestes (mit verschiedenen Pt-CH<sub>2</sub>-Abständen) hin, was letztlich wiederum das Resultat des unterschiedlichen *trans*-Einflusses der gegenüberliegenden Liganden (P-Atom bzw.  $\eta^2$ -koordinierte Doppelbindung) ist. Die *trans*-Position in Bezug auf den Phosphor sowie die *anti*-Stellung der Methylgruppe in **53b**, kann aus den Kopplungen  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  und  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  abgeleitet werden. Die entsprechenden Werte sind auch im Fall von **54b** das entscheidende Kriterium bei der Zuordnung der beiden CH<sub>3</sub>-Substituenten am *trans*-ständigen Kohlenstoff [135].

Die Ergebnisse der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Allyl-Komplexe sind in Tab. 34 zusammengestellt:

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Tab. 34:  $^{31}\text{P}$ -,  $^{195}\text{Pt}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Daten [a] der Allyl-Komplexe 51, 52a/b, 53 und 54

Verb.	51b	52a [e]	52b	53b	54b
$\delta^{31}\text{P}$ [b]	110.1 (s)	107.8 (s) {4795}	108.9 (s)	102.6 (s)	98.6 (s)
$\delta^1\text{H}$ [c]:					
H <sup>1</sup>	3.56 (dt, 3H) (7.7) [11.3]	3.63 (dt, 3H) (8.6) [8.1]	3.45 (dt, 3H) (7.5) [10.8]	3.46 (dt, 3H) (7.6) [11.2]	3.49 (dt, 3H) (7.6) [11.3]
H <sup>2,7</sup>	5.51 (m, 6H) [7.8]	5.43 (m, 6H) [8.1]	5.47 (m, 6H) [8.5]	5.44 (m, 6H) [8.1]	5.46 (m, 6H) [7.9]
H <sup>3,6</sup>	6.37 (m, 6H)	6.35 (m, 6H)	6.39 (m, 6H)	6.61 (m, 6H)	6.38 (m, 6H)
H <sup>4,5</sup>	6.77 (m, 6H)	6.67 (m, 6H)	6.82 (m, 6H)	6.35 (m, 6H)	6.50 (m, 6H)
allyl:	3.28 (d, 1H, H <sup>anti-cis</sup> ) (9.0)	1.99 (d, 3H, H <sup>Me</sup> ) [1.1] {72.9}	1.98 (s, 3H, H <sup>Me</sup> ) 3.08 (s, 1H, H <sup>anti-cis</sup> )	1.95 (dd, 3H, H <sup>Me</sup> ) (6.4) [8.6]	1.60 (d, 3H, H <sup>Me-syn</sup> ) [5.1]
	4.13 (dd, 1H, H <sup>syn-cis</sup> ) (9.0/14.0)	2.69 (d, 1H, H <sup>anti-tr.</sup> ) [3.6] {71.2}	3.98 (d, 1H, H <sup>anti-tr.</sup> ) [9.0]	2.35 (s, 1H, H <sup>syn-cis</sup> )	2.16 (d, 3H, H <sup>Me-anti</sup> ) [8.8]
	5.20 (dd, 1H, H <sup>syn-tr.</sup> ) (7.8/14.0)	3.57 (br, 1H, H <sup>syn-cis</sup> ) 4.30	4.47 (s, 1H, H <sup>syn-cis</sup> )	2.93 (m, 1H, H <sup>anti-cis</sup> )	3.12 (m, 1H, H <sup>syn-cis</sup> )
	5.43 (d, 1H, H <sup>anti-tr.</sup> ) (7.8)	(m, 1H, H <sup>syn-tr.</sup> ) 4.84	5.09 (m, 1H, H <sup>syn-tr.</sup> ) [5.7]	4.40 (m, 1H, H <sup>syn-tr.</sup> )	4.17 (br, 1H, H <sup>anti-cis</sup> )
	5.93 (ddd, 1H, H <sup>CH</sup> ) (7.8/14.0) [19.7]	(m, 1H, H <sup>anti-cis</sup> ) {50.3}		4.93 (m, 1H, H <sup>CH</sup> )	5.38 (m, 1H, H <sup>CH</sup> )
$\delta^{13}\text{C}$ [d]:					
C <sup>1</sup>	37.7 (d) [19.8]	36.2 (d) [31.1] {40.8}	36.9 (d) [20.4]	37.2 (d) [19.4]	37.3 (d) [19.6]
C <sup>2,7</sup>	120.5 (s) 120.9 (s)	118.9 (s) 119.8 (s)	121.9 (s) 122.2 (s)	122.7 (s) 123.9 (s)	123.3 (s) 124.1 (s)
C <sup>3,6</sup>	129.2 (d) [9.1] 129.7 (d) [9.7]	129.2 (d) [11.2] 129.4 (d) [11.4]	129.2 (d) [10.4] 129.4 (d) [10.1]	129.3 (br)	129.2 (d) [9.9]
C <sup>4,5</sup>	132.3 (s)	131.5 (s) {58.7}	119.7 (s) 120.3 (s)	120.0(s) 120.2 (s)	120.1 (s) 120.3 (s)
allyl:	63.3 (s C <sup>CH2-cis</sup> ) 85.3 (d, C <sup>CH2-tr.</sup> ) [26.2] 122.4 (s, C <sup>CH</sup> )	24.3 (s, C <sup>Me</sup> ) {37.4} 55.9 (s, C <sup>CH2-cis</sup> ) {235.7} 76.6 (d, C <sup>CH2-tr.</sup> ) [27.4] {42.4} 135.5 (s, C <sup>Me</sup> ) {30.3}	23.1 (s, C <sup>Me</sup> ) 64.2 (s, C <sup>CH2-cis</sup> ) 84.2 (d, C <sup>CH2-tr.</sup> ) [25.0] 138.8 (d, C <sup>Me</sup> ) [4.8]	16.9 (d, C <sup>Me</sup> ) [3.8] 59.9 (s, C <sup>CH2-cis</sup> ) 104.4 (d, C <sup>CH-tr.</sup> ) [24.6] 120.7 (d, C <sup>Me</sup> ) [4.7]	21.0 (d, C <sup>Me-anti</sup> ) [4.3] 25.8 (d, C <sup>Me-syn</sup> ) [4.2] 55.2 (d, C <sup>CH2-cis</sup> ) [2.5] 113.0 (d, C <sup>CH</sup> ) [4.5] 123.1 (d, C <sup>Me2-tr.</sup> ) [26.2]

[a] Messungen in Aceton-d<sub>6</sub> bei 25°C

[b] { } Kopplungskonstante  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$

[c] ( ) / [ ] / { } Kopplungskonstanten  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) / ^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) / ^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$  in Hz

[d] [ ] / { } Kopplungskonstanten  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) / ^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$  in Hz

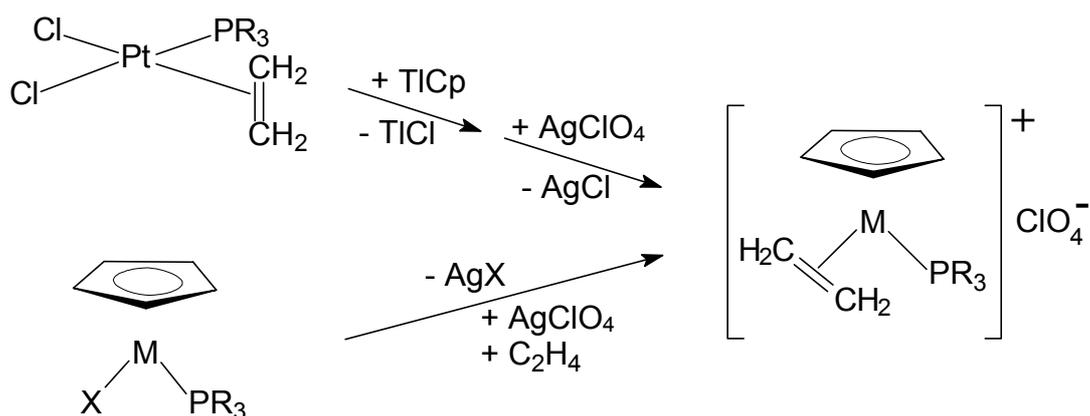
[e]  $^{195}\text{Pt}$ -NMR:  $\delta^{195}\text{Pt} = 738.5$  (d,  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 4795$  Hz)

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

### 4.3. Halbsandwich-Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit $P(C_7H_7)_3$

Bei allen bisher vorgestellten kationischen Verbindungen handelt es sich um  $16e^-$ -Komplexe. Erhöht man die Zahl der durch den zusätzlichen Liganden eingebrachten Elektronen von drei auf fünf, sollten  $18e^-$ -Systeme entstehen, die die Edelgasregel erfüllen. Ein solcher - in der metallorganischen Chemie weit verbreiteter -  $5e^-$ -Ligand ist der Cyclopentadienyl-Ring ( $\eta^5-C_5H_5 = Cp$ ) bzw. dessen substituierte Derivate ( $\eta^5-C_5Me_5 = Cp^*$ ;  $\eta^5-C_5H_4^tBu = Cp'$ ,  $\eta^5-C_5Ph_5$ ), welche in die nahezu unüberschaubaren Substanzklasse der Sandwich- oder Halbsandwich-Verbindungen eingereicht werden [60].

In der Gruppe 10 (Ni, Pd, Pt) sind nur wenige kationische Komplexe des Halbsandwich-Typs beschrieben worden. Da sich darunter keinerlei Verbindungen mit einem olefinischen Phosphan befinden, fällt das Augenmerk beim Blick in die Literatur auf die von einer japanischen Gruppe dargestellten Systeme, die nebeneinander ein koordiniertes Olefin und einen  $PR_3$ -Liganden enthalten. Es handelt sich dabei um Komplexe des Typs  $[CpM(\eta^2-C_2H_4)(PR_3)]ClO_4$  ( $M = Pt, Pd, Ni$  [132,136]), welche jeweils durch Halogenabstraktion mit Hilfe von  $AgClO_4$  aus  $CpMX(PR_3)$  ( $X = Cl, Br$ ) unter Olefin-Atmosphäre, bzw. im Anschluß an die Umsetzung von *cis*- $(\eta^2-C_2H_4)PtCl_2(PPh_3)$  mit  $TiCp$ , gebildet werden.



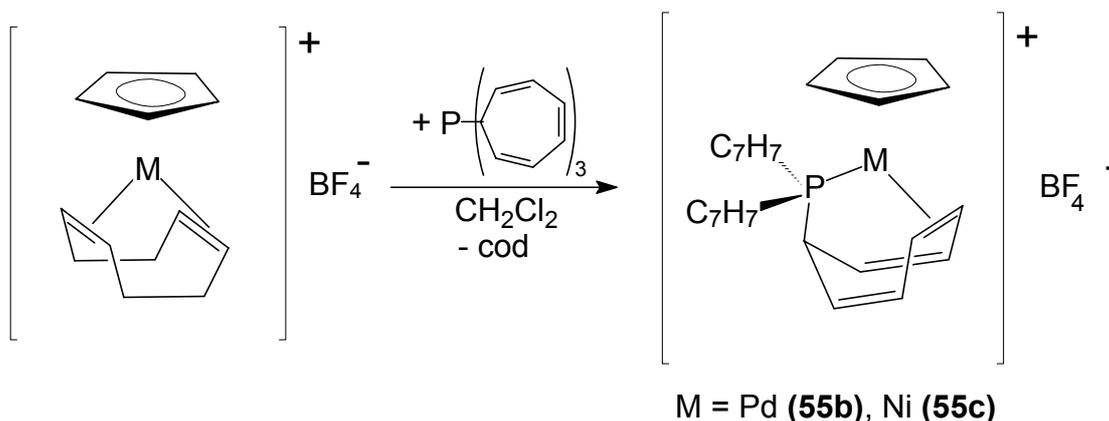
**Abb. 67: Darstellung von kationischen Halbsandwich-Komplexen mit Olefin- und Phosphan-Liganden**  
 ( $M = Pt, Pd, Ni$ ;  $X = Cl, Br$ ;  $R_3 = Ph_3, PhMe_2$ ) [133,137]

Ein isostrukturelles Rh(I)-System mit dem Cyclopentadienyl-Liganden und Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan ist dagegen bekannt. In diesem Fall gelingt die Synthese auf die schon



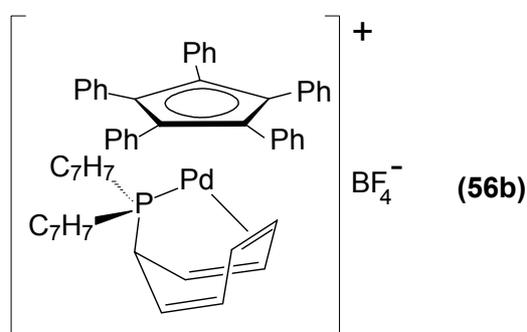
## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Die gebildeten  $[\text{CpM}(\text{cod})]\text{BF}_4$ -Salze ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ ) können ihrerseits, in der bereits mehrfach beschriebenen Art, durch Umsetzung mit einem Äquivalent  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  in die gewünschten Halbsandwich-Komplexe  $\{\text{CpM}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  ( $\text{M} = \text{Pd}$  **(55b)** bzw.  $\text{Ni}$  **(55c)**) überführt werden.



**Abb. 70:** Synthese der Halbsandwich-Komplexe  $\{\text{CpM}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  ( $\text{M} = \text{Pd}$  **(55b)**,  $\text{Ni}$  **(55c)**)

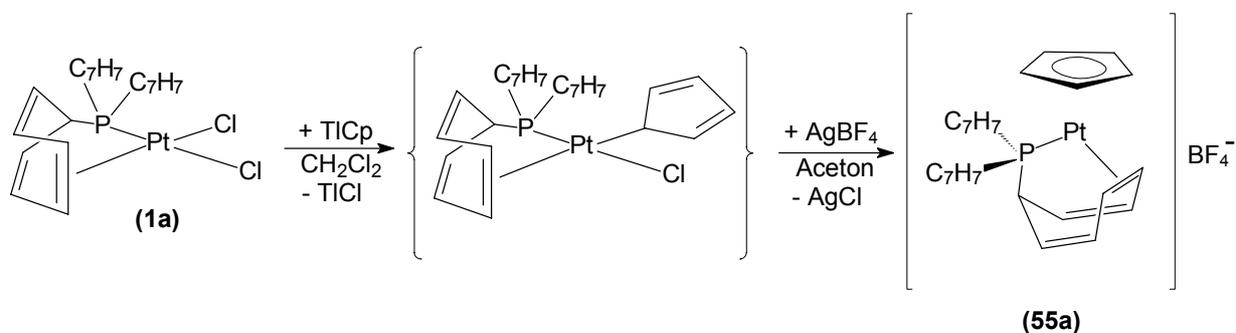
Ein weiterer  $\text{Pd}(\text{II})$ -Komplex **56b**, der den voluminösen  $\eta^5$ -Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Liganden anstatt des Cp-Rings enthält (Abb. 71), kann durch die analoge Umsetzung von  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{Pd}(\text{cod})]\text{BF}_4$  mit  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  dargestellt werden. Wegen der sterischen Hinderung innerhalb dieses Systems ist dazu allerdings eine erhöhte Reaktionstemperatur ( $40^\circ\text{C}$ ) notwendig. Das Edukt wird aus dem zweikernigen Komplex  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)_2\text{Pd}_2(\mu\text{-C}_2\text{Ph}_2)]$  durch Umsetzung mit Cycloocta-1,5-dien und  $\text{AgBF}_4$  erhalten [139], welcher seinerseits in einem ersten Schritt aus Palladium(II)-acetat und Diphenylacetylen entsteht [140].



**Abb. 71:** Der Palladium(II)-Komplex  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  **(56b)** mit dem sperrigen Pentaphenyl-cyclopentadienyl-Liganden

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Der analoge Platin-Komplex,  $[\text{CpPt}(\text{cod})]\text{BF}_4$ , ist zwar auch in der Literatur beschrieben [125,141], eine Reproduktion dieser Synthesen erwies sich jedoch als schwierig. Deshalb wurde zur Darstellung der entsprechenden Pt(II)-Verbindung mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan ein anderer Weg gewählt. Sie gelingt in diesem Fall durch Umsetzung des bereits das  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  als zweizähligen Chelat-Liganden enthaltenden Dichloro-Komplexes **1a** mit einer äquimolaren Menge TICp und der anschließenden Halogenabstraktion mit  $\text{AgBF}_4$ . Hierbei bildet sich offensichtlich als nicht isolierte Zwischenstufe eine Neutralverbindung, in welcher der Cyclopentadienyl-Ligand  $\eta^1$ -artig in *cis*-Position zum Phosphoratom an das Platin(II)-Zentrum gebunden ist. (Dieser Vermutung liegt ein von der Reaktionsmischung aufgenommenes  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum zugrunde.)



**Abb. 72: Darstellung der Halbsandwich-Verbindung  $\{\text{CpPt}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  (55a)**

Mit den 3 Halbsandwich-Verbindungen  $\{\text{CpM}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  (M = Pt (**55a**), Pd (**55b**), Ni (**55c**)) liegt erstmals eine komplette Reihe isostruktureller Systeme mit allen drei Metallen der Gruppe 10 vor.

Diese Tetrafluoroborat-Komplexe fallen als gelbes (**55a**), violette (**55b**) oder grünes (**55c/56b**) luftstabiles Pulver an, welches einige Zeit unter Schutzgasatmosphäre unzersetzt aufbewahrt werden kann und sich sehr gut in polaren Solvenzien wie Aceton oder  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  löst.

Spektroskopische Charakterisierung:

Zusätzlich zu den routinemäßig gemessenen  $^{31}\text{P}$ -,  $^1\text{H}$ -, und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden im Falle der kationischen Komplexe auch  $^{11}\text{B}$ -NMR-Messungen durchgeführt, um eine eventuelle Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen in Lösung detektieren zu

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

können. Läge diese vor, sollte das Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum aufgrund der gestörten Symmetrie am Quadrupolkern  $^{11}\text{B}$  deutlich verbreitert erscheinen. In den Aufnahmen sind jedoch scharfe Resonanzen mit einer Linienbreite von weniger als 0.4 Hz und ohne aufgelöste  $^1J(^{19}\text{F}, ^{11}\text{B})$ -Kopplung bei  $\delta^{11}\text{B} \approx -0.8$  ppm zu beobachten, einem typischen Bereich für  $[\text{BF}_4]^-$ -Anionen [142]. Dies zeigt die perfekte tetraedrische Umgebung des  $^{11}\text{B}$ -Kerns an und weist darauf hin, daß die Ionen vollständig durch das Lösungsmittel voneinander isoliert sein müssen, und daher keine Kation-Anion-Wechselwirkung vorliegen kann.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta^{31}\text{P}$  in den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren betragen zwischen 120 (**55a**) und 165 ppm (**55b**). Sie bestätigen, daß der Phosphan-Ligand in diesen Komplexen einfach-rückkoordiniert vorliegt. Bemerkenswert ist die große  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung (5149 Hz) in **55a**, die sich als Folge der Verkürzung des Pt-P-Abstandes (aufgrund der zweizähligen Anbindung von  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ , vgl. auch 5.1.) ergibt. Bei der Vergleichsverbindung,  $[\text{CpPt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{PPh}_3]\text{ClO}_4$ , wird mit 4343 Hz eine deutlich kleinere Kopplungskonstante gefunden [132].

Im  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum von **55a** liegt das erwartete Dublett bei relativ hohem Feld ( $\delta^{195}\text{Pt} = -1786.1$  ppm). Da Vergleichsdaten fehlen, wird zur Diskussion auf das Ergebnis der  $^{103}\text{Rh}$ -NMR-Messung an  $\text{CpRh}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]$  zurückgegriffen [31]. Mit einer chemischen Verschiebung  $\delta^{103}\text{Rh} = -1116$  ppm liegt auch hier das Signal bei eher tiefen Frequenzen und zeigt damit - vergleichbar dem Ergebnis der  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Untersuchung - die jeweilige Abschirmung des Metallkerns in  $\text{CpRh}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]$  bzw. in **55a** an.

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen für die  $18e^-$ -Halbsandwich-Komplexe **55a,b,c** bzw. **56b** belegen, daß es sich um „starre“ Systeme handelt. Es liegen keine Hinweise auf einen dynamischen Prozeß mehr vor. Da zwischen dem koordinierten und den beiden freien Ringen unterschieden werden kann, sind jeweils acht Resonanzen für den Phosphan-Liganden zu beobachten. Daraus resultieren komplizierte  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, vergleichbar den Tieftemperatur-Aufnahmen der  $16e^-$ -Komplexe.

Erschwert wird die Analyse der NMR-Spektren durch die Tatsache, daß die Kohlenstoffatome  $\text{C}^1$  in den freien Cycloheptatrienyl-Substituenten prochiral sind und dadurch die Positionen 2-7 diastereotop werden. Dies hat zur Folge, daß sich für die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne innerhalb dieser Ringe sieben voneinander getrennte Signale ergeben sollten. Besonders gut ist dieser Sach-verhalt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **56b** zu erkennen (Abb. 73).

Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

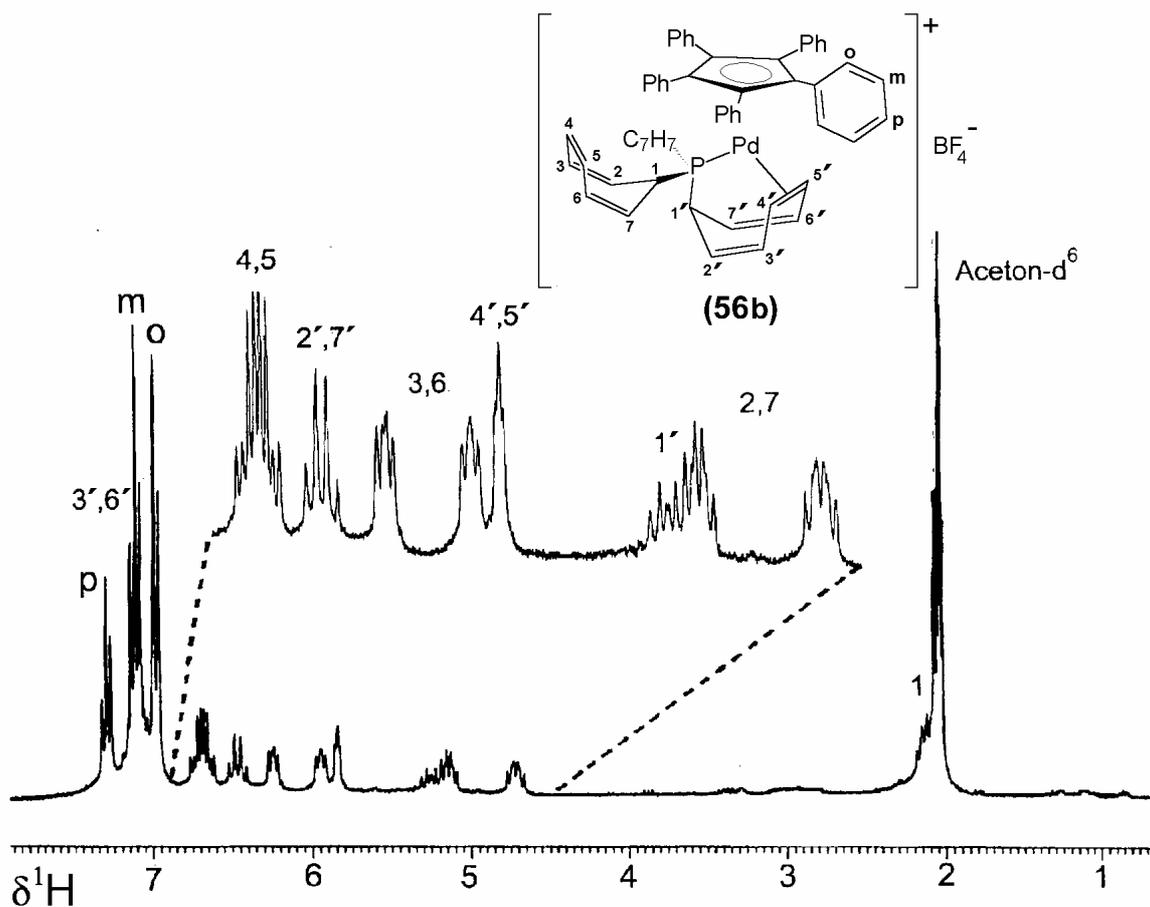


Abb. 73:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{Ph}_5)\text{Pd}\{\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)\}\}\text{BF}_4$  (**56b**) (bei RT, in Aceton- $\text{d}_6$ )

Der vergrößerte Ausschnitt zeigt, daß für die Positionen 2-7 zumindest fünf der erwarteten sechs Resonanzen getrennt voneinander zu beobachten sind.

Die exakte Zuordnung der Signale nur mit Hilfe der eindimensionalen NMR-Spektren ist schwierig. Bei der Platin(II)-Verbindung **55a** können hierbei die zusätzlichen Kopplungen zum  $^{195}\text{Pt}$ -Kern helfen. Es gelingt, viele der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen aufgrund ihrer Platinsatelliten bestimmten Positionen im Molekül zuzuweisen. Diese Spin-Spin-Wechselwirkung wird bei allen Protonen und den Kohlenstoffatomen  $\text{C}^{2'}$ - $\text{C}^{7'}$  des  $\eta^2$ -koordinierten Cycloheptatrienyl-Substituenten gefunden. Bei den freien  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Resten zeigen  $\text{H}^1$ ,  $\text{C}^1$  und  $\text{C}^{2,7}$  Kopplungen zum Platin, genauso wie die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kerne des Cyclopentadienyl-Rings (Abb. 74).

Zur Erläuterung von Effekten, die durch die Rückkoordination hervorgerufen werden, sind vor allem die Signale der Positionen  $1'$  und  $4'/5'$  von Bedeutung. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zeigt sich für  $\text{H}^{1'}$  eine deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber  $\text{H}^1$ , was mit dem - durch die Anbindung an das Metallzentrum bedingten - Umklappen des Siebenrings erklärt werden

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

kann, da dies mit dem Wechsel des Wasserstoffs aus der äquatorialen in die axiale Position am C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>-Substituenten verbunden ist, was zur Entschirmung des Protons führt. Auch die Kopplungskonstanten  $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  und  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$  in **55a** belegen diesen Sachverhalt, da das H<sup>1'</sup>-Atom in axialer Stellung einen größeren Winkel zum <sup>31</sup>P- (bzw. <sup>195</sup>Pt-) Kern besitzt als H<sup>1</sup>, wodurch höhere Werte zu erwarten sind. Die Signale für die Positionen 4'/5' erfahren dagegen sowohl im <sup>1</sup>H- als auch im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum eine deutliche Hochfeldverschiebung. Diese hat ihre Ursache in der zusätzlichen Abschirmung, welche durch die direkte Koordination der mittleren C=C-Doppelbindung an das Zentralmetall und die dadurch übertragene Elektronendichte hervorgerufen wird.

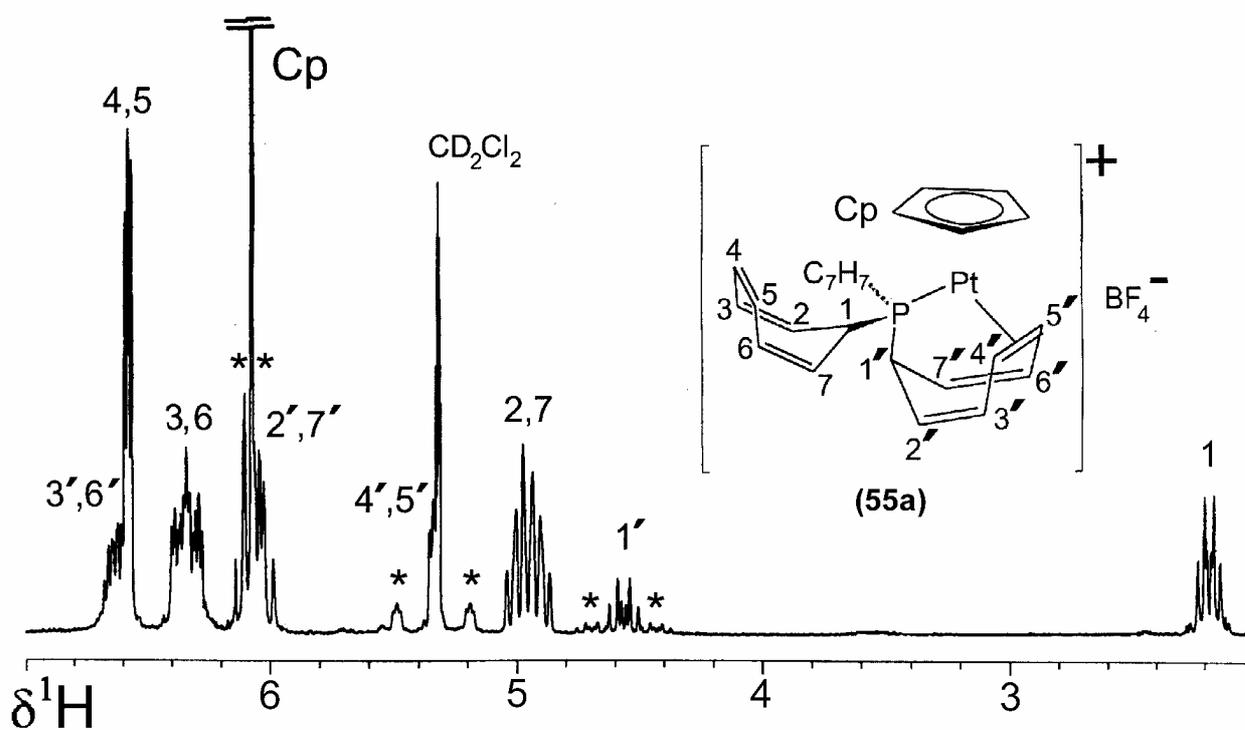


Abb. 74: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von {CpPt[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]}BF<sub>4</sub> (**55a**) (bei RT in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; \*  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$ )

Eine abgesicherte Zuordnung ist insbesondere für die jeweiligen Resonanzen bei tiefem Feld schwierig. Abhilfe können zweidimensionalen <sup>1</sup>H/<sup>1</sup>H-COSY-Spektren leisten, welche für **55a** (Abb. 75) und **55c** aufgenommen wurden. Sie liefern untereinander und im Vergleich mit dem strukturanalogen CpRh[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)] [30] im Hinblick auf die Signalabfolge identische Ergebnisse. Es gibt also zwei unterschiedliche Kopplungswege für die beiden freien bzw. den koordinierten Siebenring.

Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

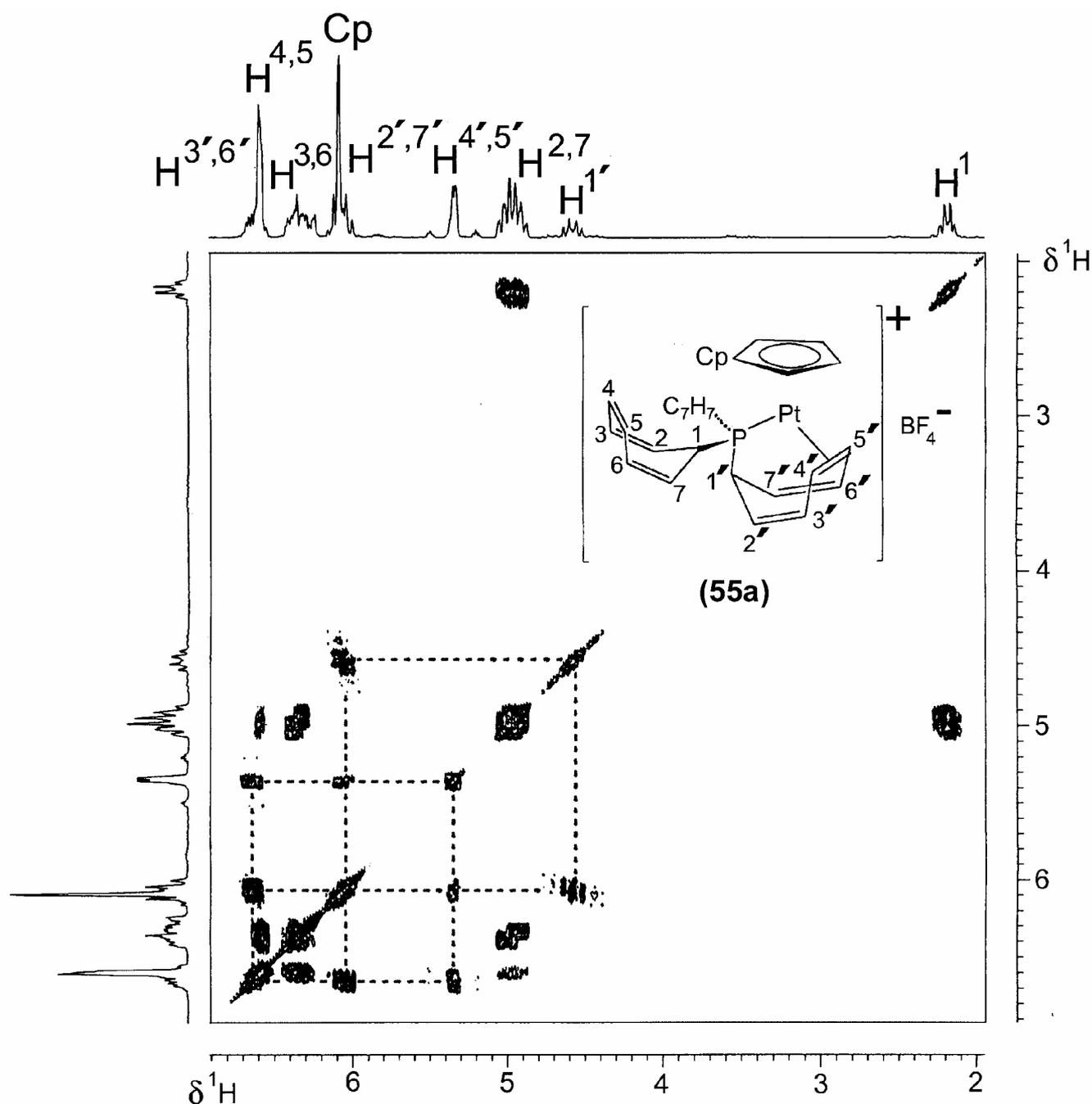


Abb. 75:  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von  $\{\text{CpPt}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  (55a) (bei RT in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )  
(der Kopplungsweg innerhalb des koordinierten  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Ringes ist gestrichelt gekennzeichnet)

Vervollständigt wurde die Charakterisierung der Halbsandwich-Komplexe in Lösung durch die Aufnahme von  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Spektren für 55a und 55c (Abb. 76), mit deren Hilfe auch die endgültige Zuordnung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen möglich ist.

Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

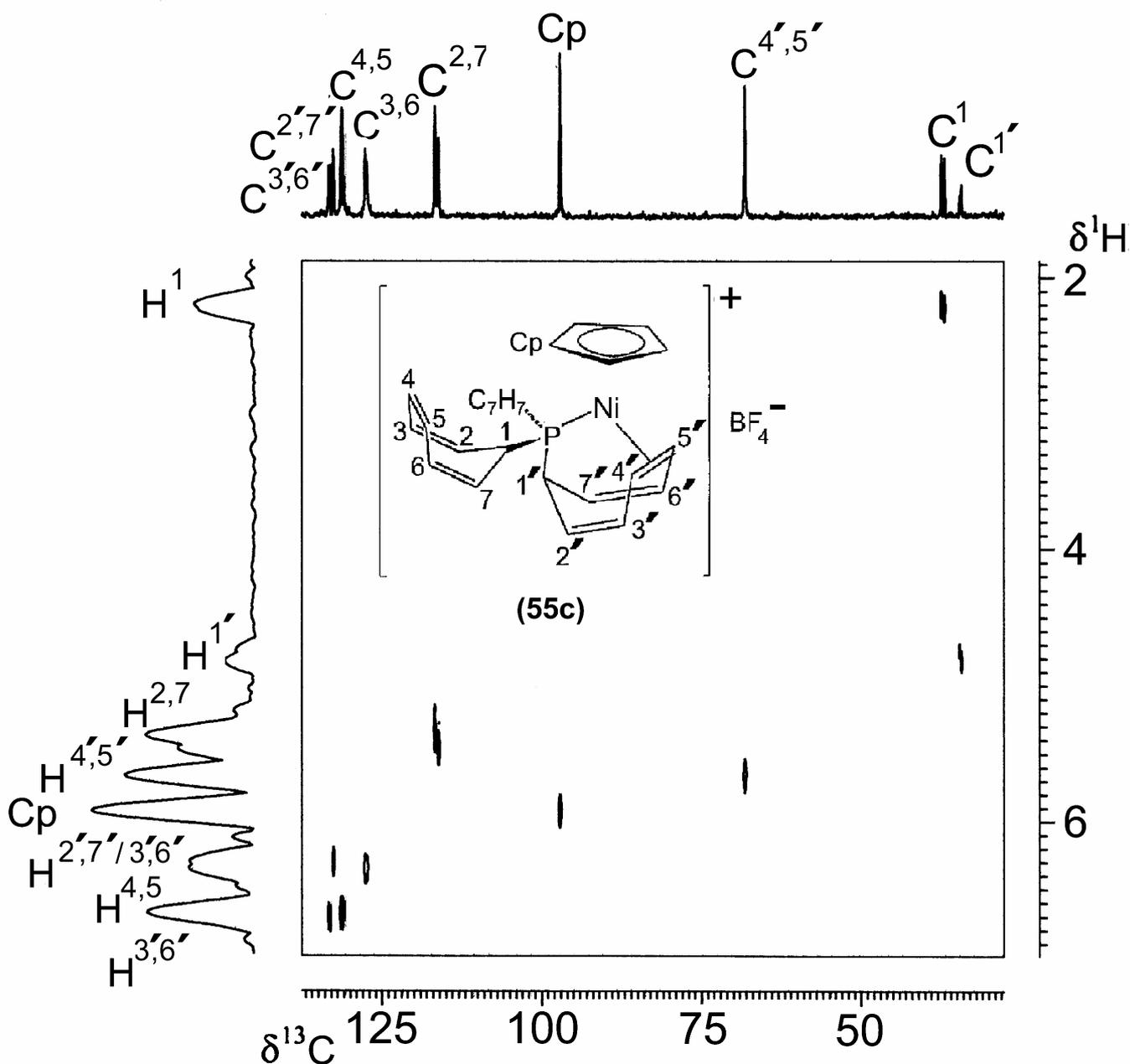


Abb. 76:  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-NMR-Spektrum von  $\{\text{CpNi}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  (55c)  
(bei RT in Aceton- $\text{d}_6$ )

In den entsprechenden  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ergeben sich für die diastereotopen Paare  $\text{C}^{2,7}$ ,  $\text{C}^{3,6}$  und  $\text{C}^{4,5}$  in den beiden freien  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Substituenten jeweils zwei, mehr oder weniger voneinander separierte Signale. Außer für  $\text{C}^{4,5'}$  wird für alle Positionen im koordinierten Ring, sowie für die Kohlenstoffatome  $\text{C}^1$  und  $\text{C}^{3,6}$  eine Aufspaltung zu einem Dublett gefunden, welches durch die Spin-Spin-Kopplung zwischen  $^{31}\text{P}$  und  $^{13}\text{C}$  zustandekommt.

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Die kompletten NMR-Daten für die Halbsandwich-Komplexe liefert Tab. 35:

**Tab. 35:**  $^{31}\text{P}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [a] der Halbsandwich-Komplexe 55a,b,c und 56b:

Verbindung	55a [b,f]	55b	55c	56b
$\delta^{31}\text{P}$ [c]	120.8 (s) {5149}	164.8 (s)	153.6 (s)	127.0 (s)
$\delta^1\text{H}$ [d]				
$\text{H}^1$	2.18 (dt, 2H) (6.9) [9.6] {16.4}	2.35 (dt, 2H) (6.7) [9.0]	2.24 (dt, 2H) (6.7) [8.2]	2.14 (dt, 2H) (6.7) [7.8]
$\text{H}^{2,7}$	4.92 (m, 2H)	5.10 (m, 2H)	5.37 (m, 2H)	4.72 (m, 2H)
$\text{H}^{3,6}$	4.99 (m, 2H) 6.34 (m, 4H)	5.20 (m, 2H) 6.36 (m, 4H)	5.47 (m, 2H) 6.37 (m, 4H)	5.14 (m, 2H) 5.95 (m, 2H) 6.25 (m, 2H)
$\text{H}^{4,5}$	6.58 (m, 4H)	6.29 (m, 4H)	6.71 (m, 4H)	6.69 (m, 4H)
$\text{H}^{1'}$	4.59 (dt, 1H) (8.6) [12.4] {65.6}	4.96 (dt, 1H) (8.5) [14.8]	4.81 (dt, 1H) (8.2) [15.2]	5.25 (dt, 1H) (8.5) [14.3]
$\text{H}^{2',7'}$	6.04 (m, 2H)	6.31 (m, 2H)	6.33 (m, 2H)	6.47 (m, 2H)
$\text{H}^{3',6'}$	6.63 (m, 2H)	6.67 (m, 2H)	6.76 (m, 2H)	7.05-7.15 (m, 2H)
$\text{H}^{4',5'}$	5.34 (m, 2H) {74.2}	6.29 (m, 2H)	6.69 (m, 2H)	5.84 (m, 2H)
$\text{Cp/C}_5\text{Ph}_5$ :	6.07 (d, 5H) [1.5] {16.0}	6.25 (d, 5H) [2.0]	5.95 (s, 5H)	6.98 (m, 10H, $\text{H}^0$ ) 7.10 (m, 10H, $\text{H}^m$ ) 7.30m (m, 5H, $\text{H}^p$ )
$\delta^{13}\text{C}$ [e]				
$\text{C}^1$	35.2 (d) [36.3] {52.8}	36.7 (d) [25.9]	37.9 (d) [27.7]	37.4 (d) [24.3]
$\text{C}^{2,7}$	112.0 (s) 112.6 (s)	111.8 (s)	116.8 (s) 117.3 (s)	113.7 (s) 114.3 (s)
$\text{C}^{3,6}$	128.5 (d) [16.0] 128.6 (d) [15.3]	128.2 (d) [11.3] 128.3 (d) [10.3]	128.1 (d) [12.1] 128.2 (d) [10.4]	128.2 (d) [10.2] 128.7 (d) [12.5]
$\text{C}^{4,5}$	131.35 (s) 132.38 (s)	131.1 (s) 131.3 (s)	131.8 (s) 132.0 (s)	131.1 (s) 132.3 (s)
$\text{C}^{1'}$	30.0 (d) [27.5] {11.4}	35.3 (d) [19.3]	35.1 (d) [17.3]	38.8 (d) [19.8]
$\text{C}^{2',7'}$	132.2 (d) [1.3] {76.6}	133.5 (d) [2.8]	133.3 (d) [2.8]	132.2 (s)
$\text{C}^{3',6'}$	131.3 (d) [11.4] {44.2}	131.4 (d) [10.8]	133.9 (d) [12.0]	131.4 (d) [12.0]
$\text{C}^{4',5'}$	52.1 (s) {190.2}	77.1 (s)	68.5 (s)	92.3 (s)
$\text{Cp/C}_5\text{Ph}_5$ :	96.6 (d) [2.3]	102.1 (d) [2.1]	97.8 (d) [1.7]	121.9 (d, $\text{C}^{\text{Cp}}$ ) [2.3] 128.9 (s, $\text{C}^{\text{m}}$ ) 129.5 (s, $\text{C}^{\text{p}}$ ) 132.6 (s, $\text{C}^{\text{o}}$ ) 134.9 (s, $\text{C}^{\text{l}}$ )

[a] Messungen in Aceton- $d_6$  bei 25°C

[b] Messung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  bei 25°C

[c] { } Kopplungskonstante  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$

[d] ( ) / [ ] / { } Kopplungskonstanten  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) / ^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) / ^nJ(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$  in Hz

[e] [ ] / { } Kopplungskonstanten  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) / ^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$  in Hz

[f]  $^{195}\text{Pt}$ -NMR:  $\delta^{195}\text{Pt} = -1786.1$  (d,  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 5149$  Hz)

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Röntgenstrukturanalyse von  $\{\text{CpNi}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  (**55c**):

Es gelang, aus einer gesättigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung geeignete Einkristalle von **55c** zur Durchführung einer Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. Die kristallographischen Daten sind in Tab. 36, ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 37 zusammengefasst.

**Tab. 36: Kristallographische Daten zum Kation von  $\{\text{CpNi}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  (**55c**):**

Parameter	$\{\text{CpNi}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}^+$
Formel	$[\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{NiP}]^+\text{BF}_4^-$
Molekulargewicht $M_r$	515.0
Kristallform	grüne Prismen
Dimensionen	0.18×0.15×0.12 mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$
Gitterkonstanten	a = 906.31(8) pm b = 1095.48(12) pm c = 1170.77(11) pm $\beta = 91.586(5)^\circ$
Volumen	$V = 1.1619(2) \text{ nm}^3$
Anzahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle	Z = 2
Dichte	$\rho(\text{ber.}) = 1.47 \text{ mg/m}^3$
F(000)	532
Absorptionskoeffizient	$\mu = 0.948 \text{ mm}^{-1}$
Temperatur; Bereich	296K; $1.74 \leq \theta \leq 27.5^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	5897
Unabhängige Reflexe; (int. R)	5311; (0.85 %)?
Absorptionskorrektur	empirisch
min./max. Transmissionsfaktoren	0.3183/ 0.3417
Zahl der verfeinerten Parameter	270
R; wR	0.068/ 0.199
Restelektronendichte (max./ min.)	1.23/ -0.702 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$

Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

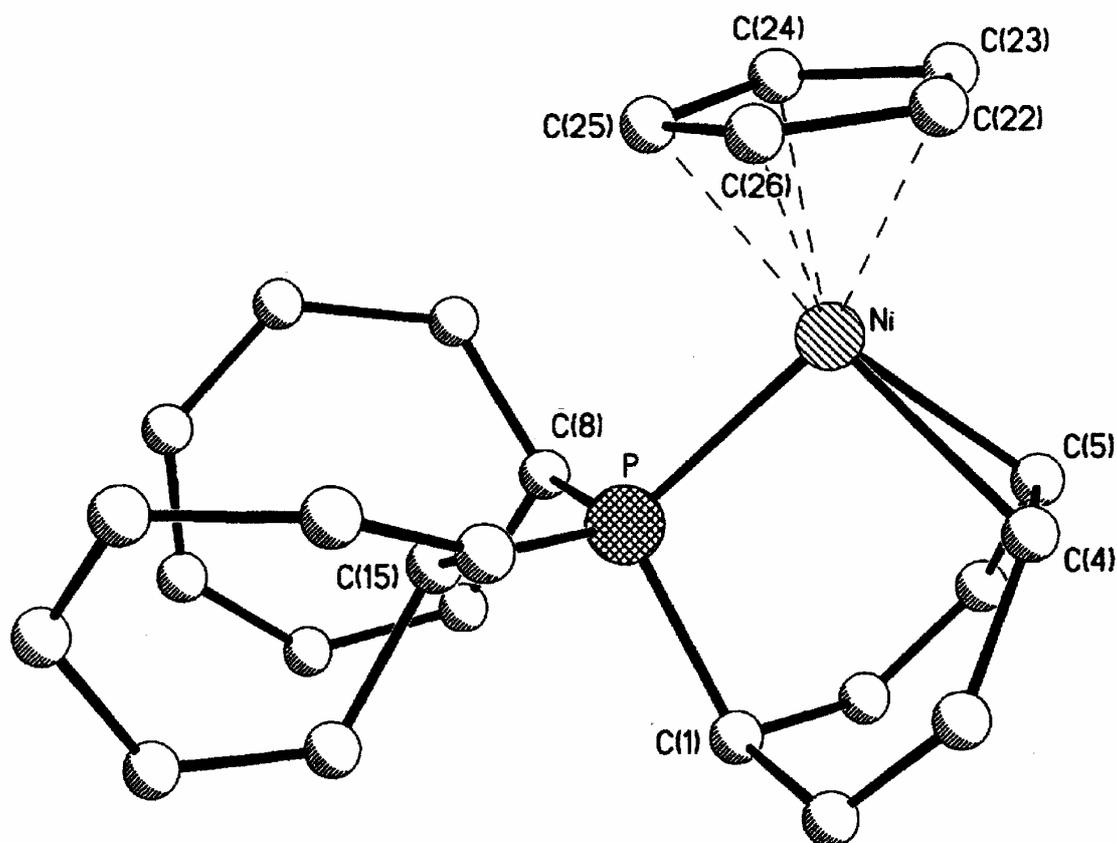


Abb. 77: Molekülstruktur des Kations  $\{\text{CpNi}[\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{C}_7\text{H}_7)_2]\}^+$  von (55c) im Kristall

Tab. 37: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und –winkel [°] im Kation von (55c)

Ni-P	216.28(11)	P-Ni-C(4)	95.56(17)
Ni-C(4)	208.7(5)	P-Ni-C(5)	95.98(16)
Ni-C(5)	208.1(5)	C(4)-Ni-C(5)	38.9(3)
C(4)-C(5)	138.8(10)	P-Ni-C(22)	151.8(3)
Ni-Z(C(4)-C(5))	196.5	P-Ni-C(23)	151.7(3)
Ni-C(22)	212.8(6)	P-Ni-C(24)	113.4(3)
Ni-C(23)	212.2(7)	P-Ni-C(25)	95.5(2)
Ni-C(24)	210.6(6)	P-Ni-C(26)	116.2(2)
Ni-C(25)	204.2(7)	P-Ni-Z(Cp)	131.0
Ni-C(26)	210.6(7)	Z(Cp)-Ni-Z(C(4)-C(5))	133.4
Ni-Z(Cp)	173.9		
C(18)-C(19)	136.5(9)		

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Diskussion der Molekülstruktur des Kations von  $\{\text{CpNi}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  (**55c**):

Das Nickelatom des Kations liegt in einer Ebene mit dem Phosphor, dem Mittelpunkt der koordinierten Doppelbindung ( $Z(\text{C}(4)\text{-C}(5))$ ) und dem Zentrum des Cyclopentadienyl-Rings ( $Z(\text{Cp})$ ), so daß die Geometrie als trigonal-planar ansehen werden kann. Erwartungsgemäß sind die Abstände zwischen dem Metall und den Zentren der sich in der Koordinationssphäre befindlichen Liganden (Ni-P 216.3 pm, Ni- $Z(\text{C}(4)\text{-C}(5))$  196.5 pm und Ni- $Z(\text{Cp})$  173.9 pm) im vorliegenden Kation kürzer, als in der strukturanalogen Neutralverbindung,  $\text{CpRh}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]$  (Rh-P 220.1 pm, Rh- $Z(\text{C}(4)\text{-C}(5))$  200.7 pm und Rh- $Z(\text{Cp})$  191.9 pm) [31].

Der Cyclopentadienyl-Ring ist unsymmetrisch an das Zentralmetall gebunden. Der kürzeste Abstand, Ni-C(25) (204.2(7) pm), findet sich gegenüber der  $\eta^2$ -koordinierten C=C-Einheit, während für die Positionen „*trans*“ zum Phosphor deutlich längere Bindungen (Ni-C(22) 212.8(6) pm, Ni-C(23) 212.2(7) pm) gefunden werden. Dieser Effekt, der tendenziell auch bei den zuvor beschriebenen Neutralverbindungen auftritt, könnte wie dort durch den unterschiedlichen *trans*-Einfluß von Phosphoratom und koordiniertem Olefin erklärt werden.

Aufgrund der direkten Koordination an das Nickelatom ist der C=C-Abstand, C(4)-C(5) (138.8(10) pm), wie erwartet und im Vergleich mit den entsprechenden Positionen in den freien Ringen verlängert (z.B. C(18)-C(19) 136.5(9) pm). Betrachtet man diesen Wert C(4)-C(5), so wird klar, daß es sich wirklich um ein  $\pi$ -gebundenes Olefin, und nicht um ein auch denkbares Metallacyclopropan-Teilfragment handelt.

### 4.4. Verdrängung der koordinierten Doppelbindung in $\{\text{CpNi}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$

Wie bereits mehrfach beschrieben, ist es prinzipiell möglich, die rückkoordinierte Doppelbindung durch die Reaktion mit einem geeigneten Liganden (L) wieder vom Zentralmetall zu verdrängen. Dabei ist offensichtlich der nukleophile Charakter von L bzw. seine Fähigkeit als  $\sigma$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Ligand zu fungieren entscheidend. Im Fall von Pt(II)-Komplexen des olefinischen Pent-4-enyl-diphenylphosphans war es Thiocyanat [20], bei den  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ -haltigen Rhodium(I)-Verbindungen Kohlenmonoxid, mit denen diese Art von Reaktionen nachgewiesen wurde [31] (Abb. 78).

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

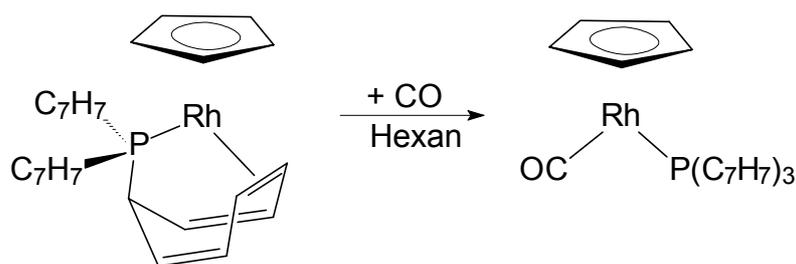


Abb. 78: Verdrängung der koordinierten Doppelbindung in CpRh[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)] durch CO [31]

Im Fall der hier beschriebenen kationischen Systeme mit Metallen der Gruppe 10 wurden ebenfalls Umsetzungen durchgeführt, welche die Dekoordination der Doppelbindung zum Ziel hatten. Hierbei diente der Nickel-Komplex **55c** als Modellverbindung.

Synthese:

Der Nickel-Komplex **55c** wurde als Edukt für die Reaktionen mit verschiedenen Nucleophilen wie Phosphanen und Phosphiten (PMe<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub>, P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>; P(OMe)<sub>3</sub>), Sulfanen (SMe<sub>2</sub>, Thiophen C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S), Nitrilen bzw. Aminen (MeCN, PhCN bzw. p-Toluidin (p-NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Me), Pyridin (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N)), und schließlich auch Isonitrilen (<sup>t</sup>BuNC, CyNC) verwendet. Dabei ließ sich nur im Falle des tert.-Butyl-Isonitrils das gewünschte Addukt isolieren. Im Gegensatz zu **55c** liegt in diesem Komplex **57c** keine an das Nickelzentrum η<sup>2</sup>-koordinierte Doppelbindung mehr vor. In den anderen Beispielen fand, auch unter verschärften Bedingungen, wie längeren Reaktionszeiten oder erhöhten Temperaturen, entweder keine Umsetzung statt, oder es bildeten sich nicht zu identifizierende Produktgemische, von denen allerdings kein Bestandteil den erwarteten Verbindungen entsprach. Der 18e<sup>-</sup>-Komplex **57c** kann als rotes Pulver isoliert werden und ist einige Zeit an Luft beständig.

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

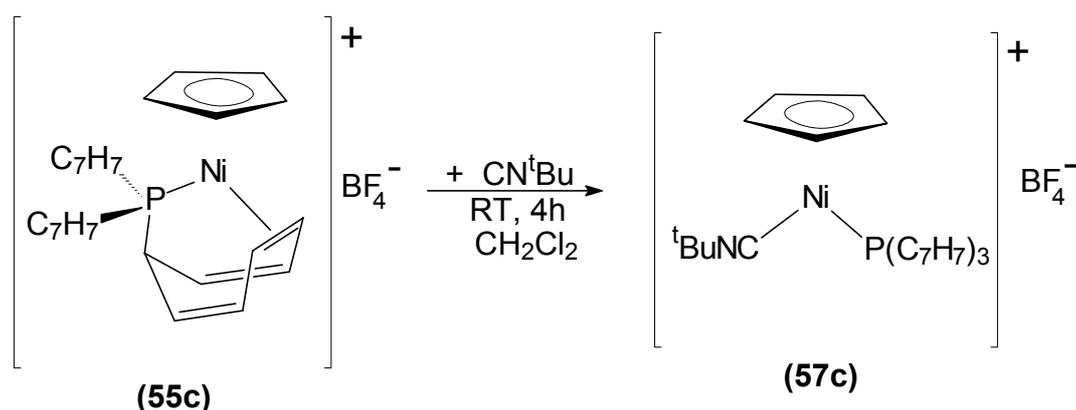


Abb. 79: Verdrängung der koordinierten Doppelbindung in  $\{\text{CpNi}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  durch  $\text{CN}^t\text{Bu}$

Spektroskopische Charakterisierung:

Ein eindeutiger Beleg, daß die Reaktion stattgefunden hat, läßt sich aus der chemischen Verschiebung  $\delta^{31}\text{P}$  für den Nickel-Komplex **57c** ableiten. Sie liegt mit 51.5 ppm um 102 ppm bei höherem Feld als die des Ausgangskomplexes ( $\delta^{31}\text{P}$  **55c**: 153.6 ppm) und damit in dem Bereich von Verbindungen, in denen das Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan nur über den Phosphor an das Zentralmetall koordiniert ist (vgl.  $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$  52.1 ppm [27];  $(\text{CO})_4\text{Fe}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$  76.1 ppm [28];  $\text{CpRhCO}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$  63.8 ppm [31]). Dieser Befund bestätigt auch die empirische Regel, daß für die Komplexe mit  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal pro koordinierter Doppelbindung um ca. 100 ppm zu tieferem Feld verschoben wird [30,53]. Wie in **57c** bestätigt, geht die Verdrängung der  $\eta^2$ -gebundenen C=C-Doppelbindung mit einer Abschirmung des  $^{31}\text{P}$ -Kerns einher.

Unterstützt wird der Strukturvorschlag für **57c** durch die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren, in denen jeweils nicht mehr wie in **55c** acht, sondern nur noch vier Resonanzen für die Siebenringe gefunden werden. Die Unterscheidung zwischen koordiniertem und freien Cycloheptatrienyl-Substituenten ist aufgehoben, alle drei sind wieder äquivalent. Deshalb sind die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **57c** denen des freien Liganden recht ähnlich. Nur die Signale der Position 1 liegen, bedingt durch die direkte Anbindung an das Metall, jeweils bei tieferem Feld als in  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ . Aufgrund der Kopplung zum benachbarten  $^{14}\text{N}$ -Kern und der daraus möglicherweise resultierenden Verbreiterung des Signals, war es nicht möglich, eine  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanz für das quartäre Kohlenstoffatom ( $\text{C}\equiv\text{N}^t\text{Bu}$ ) des Isonitril-Liganden zu detektieren.

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Die auf das koordinierte tert.-Butyl-Isonitril zurückgehende Absorption im Infrarot-Spektrum liefert eine zusätzliche Information, da die Anbindung (als starker  $\pi$ -Akzeptor) an das Nickelzentrum eine Verschiebung der  $C\equiv N$ -Schwingungsbande zu höheren Wellenzahlen bewirkt ( $\nu(C\equiv N)$  im freien Liganden:  $2143\text{ cm}^{-1}$ ).

Die spektroskopischen Daten von **57c** sind in Tab. 38 zusammengefaßt:

**Tab. 38:**  $^{31}\text{P}$ -,  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und IR-Daten [a,d] von  $\{\text{CpNi}(\text{CN}^t\text{Bu})[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]\}\text{BF}_4$  (**57c**)

$\delta^{31}\text{P}$	$\delta^1\text{H}$ [b]	$\delta^{13}\text{C}$ [c]	IR [d]
51.5 (s)	2.56 (dt, 3H, $\text{H}^1$ ) [11.3] (6.0) 5.42 (m, 6H, $\text{H}^{2,7}$ ) 6.41 (m, 6H, $\text{H}^{3,6}$ ) 6.70 (m, 6H, $\text{H}^{4,5}$ ) 1.42 (s, 9H, $^t\text{Bu}$ ) 5.88 (s, 5H, Cp)	37.3(d, $\text{C}^1$ ) [31.6] 116.2 (s, $\text{C}^{2,7}$ ) 128.4 (d, $\text{C}^{3,6}$ ) [11.6] 131.9 (s, $\text{C}^{4,5}$ ) 29.6 (s, $\text{CMe}_3$ ) 61.0 (s, $\text{CMe}_3$ ) 96.2 (s, Cp)	2197 $\nu_{\text{as}}(\text{N}\equiv\text{C})$

[a] Messungen in Aceton- $d_6$  bei  $25^\circ\text{C}$

[b] ( ) / [ ] Kopplungskonstanten  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H})$  /  $^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  in Hz

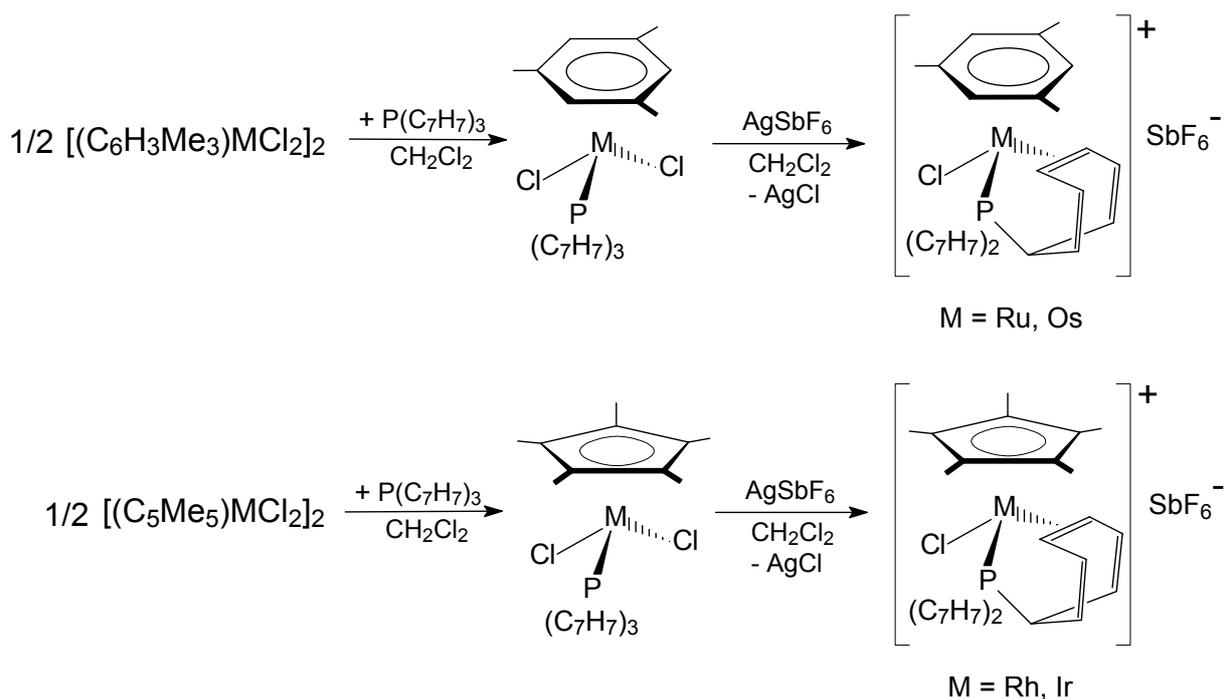
[c] [ ] Kopplungskonstante  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  in Hz

[d] Messungen in CsI, Wellenzahlen [ $\text{cm}^{-1}$ ]

### 4.5. Tetraalkylcyclobutadien-platin(II)-Komplexe mit $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$

Strukturell mit **57c** verwandte Halbsandwich-Verbindungen, welche ebenfalls einen nicht-rückkoordinierten  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ -Liganden enthalten, konnten auch mit anderen Metallen und in anderen Oxidationsstufen erhalten werden, z.B. Ru(II), Os(II) [143] und Rh(III), Ir(III) [144]. Im Fall der Metalle aus Gruppe 8 dient ein substituierter Aren-Ring (1,3,5-Trimethylbenzol; Mesitylen), bei Gruppe 9 ein  $\text{Cp}^*$ -Ligand ( $\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$ ) zur Stabilisierung dieser pseudo-tetraedrischen  $18e^-$ -Halbsandwich-Komplexe. Durch Abstraktion eines Chloro-Liganden mit Hilfe eines Silbersalzes können - unter gleichzeitiger Rückkoordination einer mittleren Doppelbindung von  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  - kationische Verbindungen entstehen, die am Zentralmetall ein Chiralitätszentrum aufweisen [143,144].

**Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan**



**Abb. 80:** Darstellung von Ru(II)-, Os(II)-, Rh(III)- und Ir(III)-Halbsandwich-Komplexen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan, P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> [143,144]

Geht man zu zweiwertigen Metallen der Gruppe 10 über, lassen sich nach dem Isolobal-Konzept isoelektronische Verbindungen nur erhalten, wenn der Halbsandwich-Ring ein 4e<sup>-</sup>-Donor ist. Diese Bedingung wird z.B. durch den Cyclobutadien-Liganden erfüllt.

Die Synthese der Cyclobutadien-platin(II)-Edukte ist in der Literatur beschrieben. Sie gelingt durch die Umsetzung von alkyl-substituierten Alkinen in Gegenwart von Hexachloroplatin(IV)-säure, H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, unter Reduktion des Metallzentrums und autokatalytischer Bildung des koordinierten Vierrings [145-147]. Die zunächst als chloro-verbrückte Dimere postulierten Produkte, erwiesen sich jedoch nach der Durchführung von Röntgenstrukturanalysen an (C<sub>4</sub>R<sub>4</sub>)PtCl<sub>2</sub> (R = Me [146], Et [145]) als monomere 16e<sup>-</sup>-Komplexe. Diese reagieren leicht mit zahlreichen 2e<sup>-</sup>-Donatoren, wie beispielsweise Aminen, Phosphanen, Arsanen und auch Stibanen zu tetraedrischen 18e<sup>-</sup>-Systemen wie (C<sub>4</sub>R<sub>4</sub>)PtCl<sub>2</sub>(EPh<sub>3</sub>), R = Me, Et; E = P, As, Sb [147,148]. Mit Bis(phosphan)-Liganden bilden sich dagegen bei der Umsetzung im molaren Verhältnis 1:2 neutrale, zweikernige Verbindungen {[(C<sub>4</sub>R<sub>4</sub>)PtCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>(μ-Ph<sub>2</sub>P∩PPh<sub>2</sub>)} (R = Me, Et; ∩ = -C≡C-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>- mit n = 1-4), in denen je ein Platinzentrum an eines der beiden Phosphoratome gebunden ist. Wird dieselbe Reaktion im Verhältnis 1:1 durchgeführt, entstehen unter Abspaltung eines Chlorids in einigen Fällen kationische Komplexe, in denen das Bis(phosphan) als zweizähliger Chelat-Ligand vorliegt

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

$[(C_4R_4)PtCl(Ph_2P-(CH_2)_n-PPh_2)]^+$ ; R = Me, Et; n = 2, 3, 4) [149]. Eine ähnliche Art von Kationen mit  $P(C_7H_7)_3$  war auch das synthetische Ziel der in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen. Dazu mußten notwendigerweise zunächst die entsprechenden  $18e^-$ -Systeme mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan synthetisiert werden.

Synthese:

Die Addition des Liganden  $P(C_7H_7)_3$  an die  $16e^-$ -Komplexe,  $(C_4R_4)PtCl_2$  (R = Me, Et), liefert die Produkte **58a** und **59a** in reiner Form und in sehr guten Ausbeuten, als luftempfindliche, gelbe Pulver. Durch Umsetzung von **59a** mit einem Silbersalz ( $AgBF_4$ ,  $AgPF_6$ ) oder auch mit  $NH_4PF_6$ , kann die gewünschte Rückkoordination des Phosphans innerhalb dieser Halbsandwich-Komplexe erreicht werden.

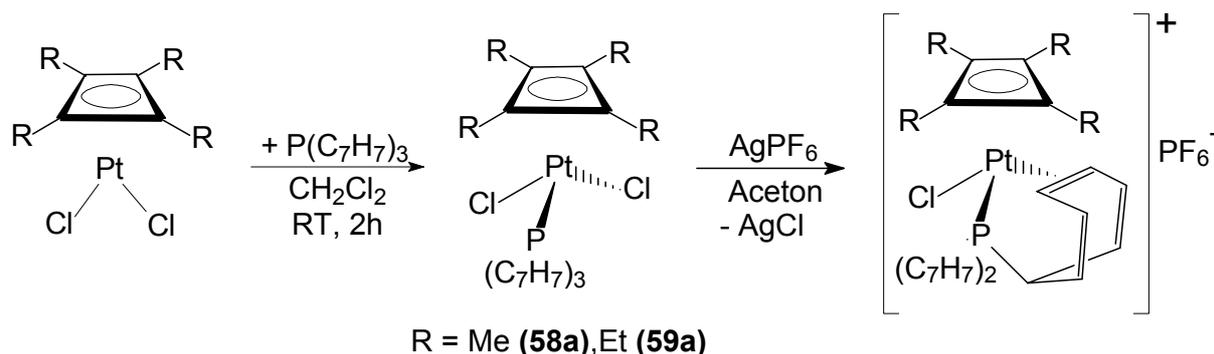


Abb. 81: Darstellung von Tetraalkylcyclobutadien-platin(II)-Komplexen mit  $P(C_7H_7)_3$

Allerdings ergibt sich für **58a** und **59a** sowie die daraus gebildete kationische Verbindung das Problem, daß sowohl in Lösung (ziemlich rasch), als auch im Festkörper (nach längerer Zeit) eine Folgereaktion eintritt, in deren Verlauf das Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan unter Chelatisierung den Cyclobutadien-Ring aus dem Komplex verdrängt und so letztendlich **1a** gebildet wird. Dieser Vorgang, der sich auch in den Systemen des Typs  $[(C_4R_4)PtCl(Ph_2P-(CH_2)_n-PPh_2)]Cl$  beobachten läßt [149], erschwert die  $AgPF_6$ -induzierte Chlorid-Abspaltung bzw. die Isolierung und Charakterisierung des Produktes  $\{(C_4Et_4)PtCl[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}PF_6$ , weshalb dieser kationische Komplex auch zum jetzigen Zeitpunkt nur anhand seiner  $^{31}P$ -NMR-Daten nachgewiesen werden konnte.

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Spektroskopische Charakterisierung:

Die Komplexe **58a** und **59a** zeigen  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signale bei vergleichsweise hohem Feld ( $\delta^{31}\text{P}$ : 19.5 (**58a**), 15.9 ppm (**59a**)), wie z.B. auch die Bis(phosphan)-Verbindungen **9a**, **10a**, und **11a**. Dies liegt daran, daß  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  in diesen Fällen nur als  $2e^-$ -Donor fungiert. Die Kopplungskonstanten  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  liegen etwas unter den Werten der vergleichbaren Komplexe  $(\text{C}_4\text{R}_4)\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)$  (R = Me, 4190 Hz; R = Et, 4123 Hz [147]), was auf eine schwächere Pt-P-Bindung hinweist, die offensichtlich Folge des größeren sterischen Anspruchs von  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  gegenüber  $\text{PPh}_3$  ist.

Die Rückkoordination eines Siebenrings im kationischen Folgeprodukt von **59a** zeigt sich durch die Entschirmung des  $^{31}\text{P}$ -Kerns; der  $\delta^{31}\text{P}$ -Wert liegt bei 84.5 ppm. Die mit 5617 Hz im Vergleich zum Edukt (4086 Hz) deutlich größere  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung sowie das im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum bestimmte Verhältnis zum  $\text{PF}_6^-$ -Anion (ca. 1:1) sind eindeutige Hinweise für das Vorliegen eines 1:1-Salzes, mit dem Kation  $\{(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{PtCl}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}^+$ . Möglicherweise ist der geringere sterische Anspruch von  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  gegenüber den Bis(phosphanen) der Grund für den größeren  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Wert, im Vergleich mit den Komplexen  $[(\text{C}_4\text{Et}_4)\text{PtCl}(\text{Ph}_2\text{P}-(\text{CH}_2)_n\text{-PPh}_2)]^+$  (n = 2: 3262 Hz, n = 3: 3224 Hz, n = 4: 3402 Hz [149]).

Da die chemischen Verschiebungen  $\delta^{195}\text{Pt}$  für die Verbindungen  $(\text{C}_4\text{R}_4)\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)$  (R = Me, Et) nicht bestimmt wurden, kann eine Diskussion der Werte von **58a** (704.4 ppm) und **59a** (701.5 ppm) nur anhand der Daten von  $(\text{C}_4\text{R}_4)\text{PtCl}_2$  (R = Me, 1287 ppm; R = Et, 1235 ppm [146]) erfolgen. Zieht man in Betracht, daß durch die Koordination eines Phosphan-Liganden der  $^{195}\text{Pt}$ -Kern zusätzlich abgeschirmt wird, liegen die Werte der Komplexe  $(\text{C}_4\text{R}_4)\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$  (R = Me (**58a**), Et (**59a**)), durchaus in einem für sie erwarteten Bereich.

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **58a** und **59a** findet man für  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  die für seine nicht rückkoordinierte Form erwarteten vier Signale (Abb. 82). Im Gegensatz zum freien Liganden  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  ist in **58a** und **59a** jeweils die Resonanz für die Position  $(\text{H}/\text{C})^1$  zu tiefem Feld verschoben, was durch die Anbindung an das Platinatom verursacht wird.

Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

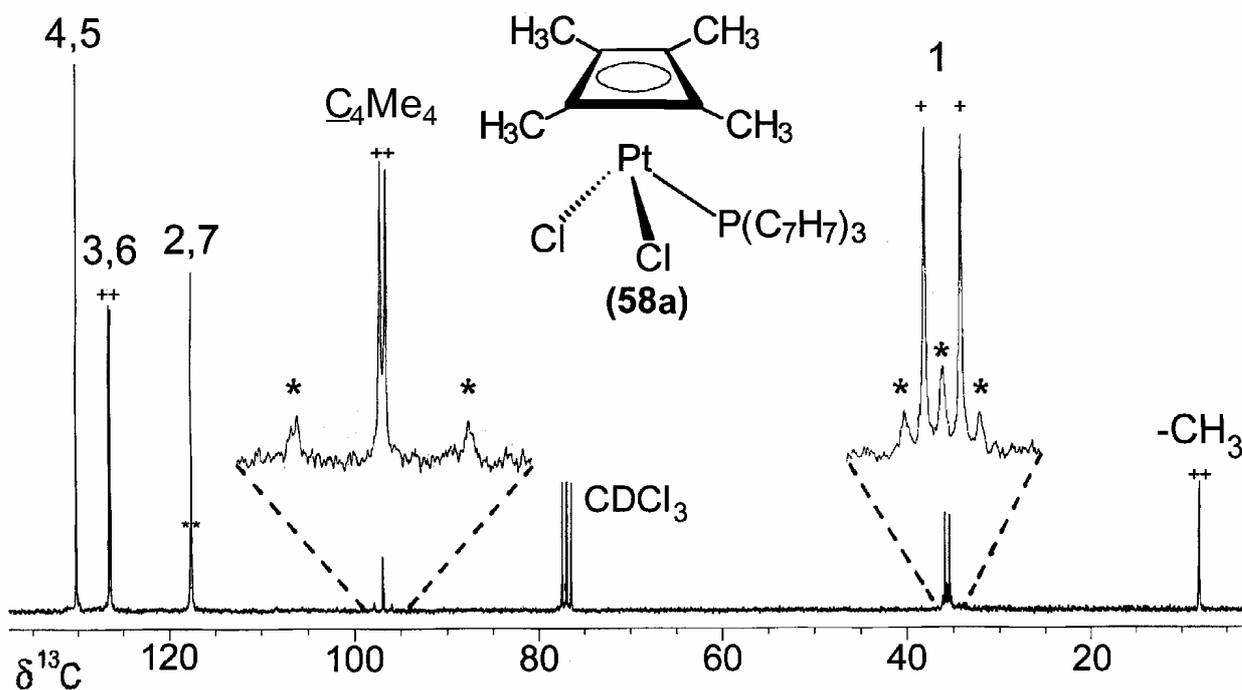


Abb. 82:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{C}_4\text{Me}_4)\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$  (**58a**) (in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$ );  
(+  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ , \*  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ )

Die NMR-Daten für den Tetraalkylcyclobutadien-Liganden in **58a** und **59a**, sind denen der Verbindungen  $(\text{C}_4\text{R}_4)\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) sehr ähnlich [147]. Auch bei **58a** und **59a** tritt im Vergleich zu den  $16e^-$ -Edukten,  $(\text{C}_4\text{R}_4)\text{PtCl}_2$  bei den  $^1\text{H}$ -NMR-Signalen der Reste am Cyclobutadien-Ring ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) eine wenn auch kleine Hochfeldverschiebung auf. Die Koordination des Phosphans führt bei den Verbindungen  $(\text{C}_4\text{R}_4)\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$  dazu, daß gegenüber den Ausgangskomplexen die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen der Ringkohlenstoffe um jeweils 6 ppm zu höherem Feld verschoben werden; gleichzeitig sinken die  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten um ca. 20 Hz ab. Da letztere im wesentlichen durch den Fermi-Kontakt-Term bestimmt werden, geben sie indirekt den  $\pi$ -Bindungsanteil der Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und dem Ringliganden wieder. So ist die Rückbindung (back-donation) in **58a** und **59a** kleiner als in den phosphanfreien Komplexen  $(\text{C}_4\text{R}_4)\text{PtCl}_2$ , was mit der Konkurrenz von Cyclobutadien und  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  um Elektronen mit  $\pi$ -Symmetrie am Platin(II) begründet werden kann.

Die NMR-Daten für **58a** und **59a** sind in Tab. 39 zusammengefaßt.

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Tab. 39:  $^{31}\text{P}$ -,  $^{195}\text{Pt}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [a] von  $(\text{C}_4\text{R}_4)\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$  (R = Me (58a), Et (59a))

Verbindung	58a	59a
$\delta^{31}\text{P}$ [b]	19.5 (s) {4072}	15.9 (s) {4086}
$\delta^{195}\text{Pt}$ [b]	704.4 (d) {4067}	701.5 (d) {4083}
$\delta^1\text{H}$ [c] H <sup>1</sup> H <sup>2,7</sup> H <sup>3,6</sup> H <sup>4,5</sup> Cyclobutadien- Ligand:	2.88(dt, 3H) (6.7) [10.9] {47.2} 5.52 (m, 6H) [7.1] 6.20 (m, 6H) 6.46 (m, 6H) 1.57 (d, 12H, H <sup>Me</sup> ) [4.6] {18.5}	2.82 (dt, 3H) (6.6) [10.1] {48.9} 5.51 (m, 6H) [6.8] 6.21 (m, 6H) 6.48 (m, 6H) 1.20 (t, 12H, H <sup>Me</sup> ) (7.6) 2.06 (dq, 8H, H <sup>CH2</sup> ) (7.6) [3.9]
$\delta^{13}\text{C}$ [c] C <sup>1</sup> C <sup>2,7</sup> C <sup>3,6</sup> C <sup>4,5</sup> Cyclobutadien- Ligand:	35.7 (d) [29.4] {31.2} 117.7 (s) {14.2} 126.5 (d) [10.4] 130.3 (s) 8.1 (d, C <sup>CH3</sup> ) [2.0] 97.0 (d, C <sup>C<sup>4</sup>Me<sup>4</sup></sup> ) [3.9] {122.5}	36.1 (d) [31.3] {33.8} 115.8 (s) {17.2} 126.5 (d) [10.2] 130.2 (s) 11.9 (s, C <sup>CH3</sup> ) {21.1} 17.8 (s, C <sup>CH2</sup> ) 100.7 (d, C <sup>C<sup>4</sup>Et<sup>4</sup></sup> ) [3.7] {128.1}

[a] Messungen in  $\text{CDCl}_3$  bei  $25^\circ\text{C}$

[b] { } Kopplungskonstante  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  in Hz

[c] ( ) / [ ] / { } Kopplungskonstanten  $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) / ^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) / ^nJ(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$  in Hz

[d] [ ] / { } Kopplungskonstanten  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) / ^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$  in Hz

### 4.6. $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ als vierzähliger Tripod-Ligand in kationischen, fünffach-koordinierten Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexen

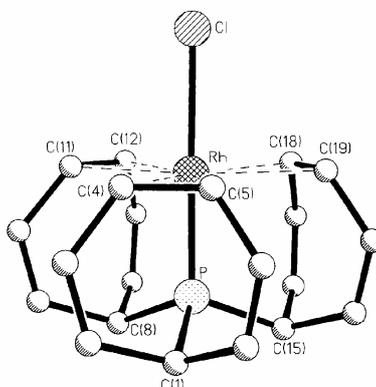
Nachdem in allen bisher vorgestellten, neuen Verbindungen immer nur ein Siebenring an das Zentralmetall koordiniert ist, sollten nun Komplexe synthetisiert werden, in denen mehrere  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Substituenten des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans  $\pi$ -olefinartig gebunden sind. Da die Rückbindung von zwei Cycloheptatrienyl-Ringen aufgrund der geometrischen Gegebenheiten in quadratisch-planaren Pt(II)- oder Pd(II)-Verbindungen nahezu unmöglich erscheint, wurde die Aufmerksamkeit auf Komplexe gerichtet, in denen das  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  als vierzähliger Dreifußligand vorliegt, wie es in fünffach-koordinierten Kationen mit trigonal-bipyramidaler Koordinationsgeometrie denkbar wäre.

Anlaß für diese Annahme ist der Vergleich mit isoelektronischen Rh(I)- und Ir(I)-Neutralverbindungen des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans. Sie können durch die Spaltung der dimeren ( $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)-Komplexe,  $[(\text{cod})\text{M}(\mu\text{-Cl})_2]$  (M = Rh, Ir) mit  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

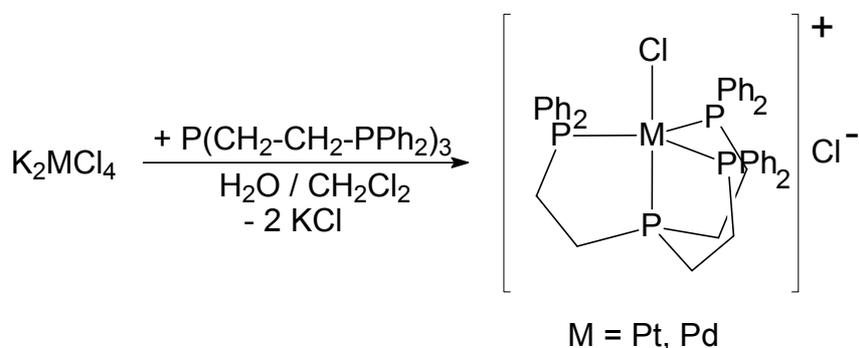
---

dargestellt werden. Von der Rhodiumverbindung,  $[P(\eta^2-C_7H_7)_3]RhCl$ , existiert eine Röntgenstrukturanalyse [29].



**Abb. 83: Molekülstruktur von  $[P(\eta^2-C_7H_7)_3]RhCl$  im Festkörper [29]**

Es gibt nur wenige Beispiele für die eher ungewöhnliche Koordinationszahl 5 bei Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexen. Viele sind Verbindungen, die tripodale Poly(phosphan)-Liganden, wie z.B. Tris(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphan,  $P(CH_2-CH_2-PPh_2)_3$  (= pp3) enthalten. Dessen Koordinationschemie wurde im Falle des Palladiums von einer japanischen [150], im Falle des Platins zunächst von einer amerikanischen, später von einer österreichischen Arbeitsgruppe näher untersucht [151,152]. Die Darstellung von kationischen, fünffach-koordinierten Komplexen gelang durch Umsetzung der Tetrachlorometallate,  $K_2MCl_4$  ( $M = Pd, Pt$ ), mit einer äquimolaren Menge des Liganden in wässriger Methylenechlorid-Lösung.



**Abb. 84: Darstellung von fünffach-koordinierten Pt(II)- [152] und Pd(II)-Komplexen [150] mit Tris(2-(diphenylphosphino)ethyl)phosphan,  $P(CH_2-CH_2-PPh_2)_3$**

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

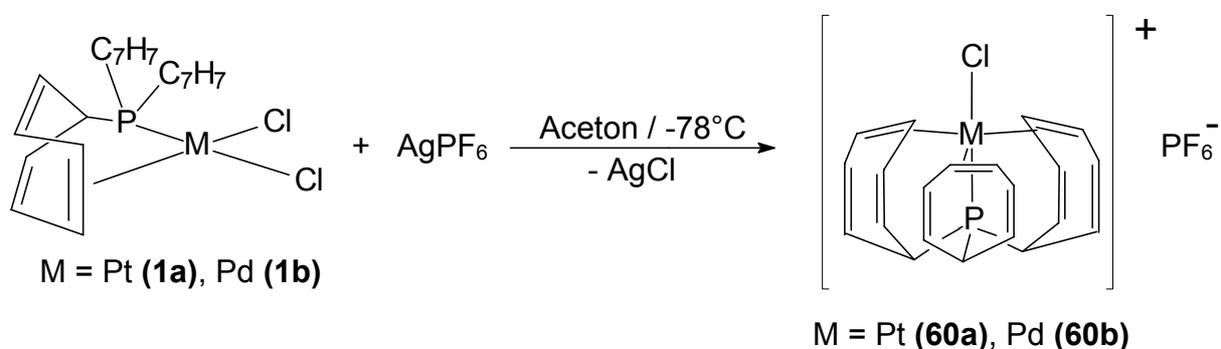
---

Darüber hinaus wurden, vor allem von der österreichischen Gruppe, Folgereaktionen an diesen oder strukturverwandten Systemen intensiver untersucht, wobei das  $[(\eta^4\text{-pp3})\text{Pt}]$ -Fragment, also die fünffache Koordination am Platinzentrum, erhalten bleibt und nur die Chlorfunktion substituiert wird (z.B. durch  $-\text{H}$  [153],  $-\text{HgPh}$  oder  $-\text{Mn}(\text{CO})_5$  [154]).

In diesen Verbindungen gelingt die Stabilisierung der trigonal-bipyramidalen Umgebung am Zentralmetall durch den Einsatz des Poly(phosphan)-Liganden, pp3. Dies sollte auch durch Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan möglich sein.

Synthese:

Einerseits lieferte die Umsetzung der Tetrachlorometallate,  $\text{K}_2\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ), mit  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ , die im Falle von pp3 zum Erfolg geführt hatte, nur die entsprechenden Bis(phosphan)-Komplexe, *trans*- $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]_2\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Pt}$  (**9a**),  $\text{Pd}$  (**9b**)). Andererseits entstanden bei den zur Gruppe 9 analogen Reaktionen von  $(\text{cod})\text{MCl}_2$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ), mit dem Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan die bekannten Produkte **1a** und **1b** (vgl. Kapitel 1.1.). Die Darstellung der dreifach-rückkoordinierten Verbindungen, in denen das  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  als vierzähliger Tripod-Ligand fungiert, gelang schließlich durch die Abstraktion eines Chlorid-Ions aus **1a** bzw. **1b** mit Hilfe eines Silbersalzes, wobei sich die Kationen offensichtlich nach der Schaffung einer freien Koordinationselle, unter gleichzeitiger  $\eta^2$ -Anbindung zweier zusätzlicher, mittlerer C=C-Doppelbindungen zu trigonal-bipyramidalen Systemen umlagern.



**Abb. 85:** Darstellung der kationischen Komplexe  $\{[\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)_3]\text{MCl}\}\text{PF}_6$  ( $\text{M} = \text{Pt}$  (**60a**),  $\text{Pd}$  (**60b**)), in denen  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  als vierzähliger Tripod-Ligand vorliegt

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Die entstandenen Kationen besitzen, wie die Neutralkomplexe mit Rh(I) und Ir(I), die hohe Symmetrie  $C_{3v}$ .

Es kann sowohl  $AgBF_4$ , als auch  $AgPF_6$  als Fällungs-Reagenz verwendet werden. Aufgrund der besseren Löslichkeit und größeren Reinheit der Hexafluorophosphat-Salze, sind nur diese hier beschrieben. Die Verbindungen  $\{[P(\eta^2-C_7H_7)_3]MCl\}PF_6$  ( $M = Pt$  (**60a**) bzw.  $Pd$  (**60b**)), fallen als gelbes bzw. violettes, luftbeständiges Pulver an, welches in polaren Lösungsmitteln wie Aceton oder  $CH_2Cl_2$  löslich ist.

Spektroskopische Charakterisierung:

Bemerkenswert an den Verbindungen **60a** und **60b** sind vor allen Dingen die chemischen Verschiebungen  $\delta^{31}P$  welche bei 353.1 (**60a**) bzw. 435.9 ppm (**60b**) liegen. Die Abschirmung des  $^{31}P$ -Kerns ist den Kationen noch größer als in den isoelektronischen Neutralverbindungen,  $[P(\eta^2-C_7H_7)_3]MCl$  ( $M = Rh$  ( $\delta^{31}P$ : 325.3ppm),  $Ir$  ( $\delta^{31}P$ : 265.2ppm) [29]). Dies läßt sich damit erklären, daß Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan als vierzähliger Tripod-Ligand, mit koordiniertem Phosphor und drei  $\eta^2$ -gebundenen C=C-Doppelbindungen fungiert. So ist die Abschirmung des Phosphors vor allem das Ergebnis sterischer Zwänge, die sich aus der Molekülstruktur ergeben. Sie führen dazu, daß das P-Atom, anders als im freien Liganden, in einer unterschiedlichen Position zu den nicht-koordinierten Doppelbindungen fixiert wird. Die  $\delta^{31}P$ -Werte bei sehr tiefem Feld sind auch Beleg dafür, daß hier kein, auch kein sehr schnell austauschendes, dynamisches System vorliegt, da sonst ein Mittelwert aus den verschiedenen Bindungssituationen (Wechsel zwischen ein-, zwei- und dreifacher  $\eta^2$ -Koordination), bei deutlich höherem Feld zu beobachten sein müßte. Die Kopplungskonstante  $^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$  in **60a** (4049 Hz) findet sich in einem typischen Bereich für kationische Systeme. Im Vergleich mit dem Wert für das apikale P-Atom in  $[(\eta^4\text{-pp3})PtCl]Cl$  (2503 Hz [152]), liegt sie deutlich höher, was auf eine längere Pt-P-Bindung innerhalb dieses pp3-Komplexes schließen läßt.

Die durch den vierzähligen Tripod-Liganden bedingte Abschirmung des Platinatoms in **60a** wird durch den Wert für die chemische Verschiebung  $\delta^{195}Pt$  bei relativ hohem Feld (-432.6 ppm) sichtbar. Ein ähnlicher Trend ist im  $^{103}Rh$ -NMR-Spektrum des isostrukturellen Rhodium(I)-Komplexes,  $[P(\eta^2-C_7H_7)_3]RhCl$  ( $\delta^{103}Rh = -355$  ppm) zu beobachten [30]. In

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Kapitel 5.2. wird ein Vergleich zwischen den Ergebnissen der beiden Metall-NMR-Messungen ( $^{103}\text{Rh}$  und  $^{195}\text{Pt}$ ) vorgestellt.

In den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von **60a** und **60b** sind aufgrund der Äquivalenz aller drei Cycloheptatrienyl-Ringe jeweils nur vier Resonanzen zu erkennen, wobei die Abfolge der Signale mit der Rh(I)- und Ir(I)-Komplexe übereinstimmt. Sie deutet auf die Rückkoordination des Phosphans hin; so finden sich die Signale für die Positionen 1' bzw. 4'/5', anders als im freien  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ , bei höherem bzw. tieferem Feld (Abb. 86).

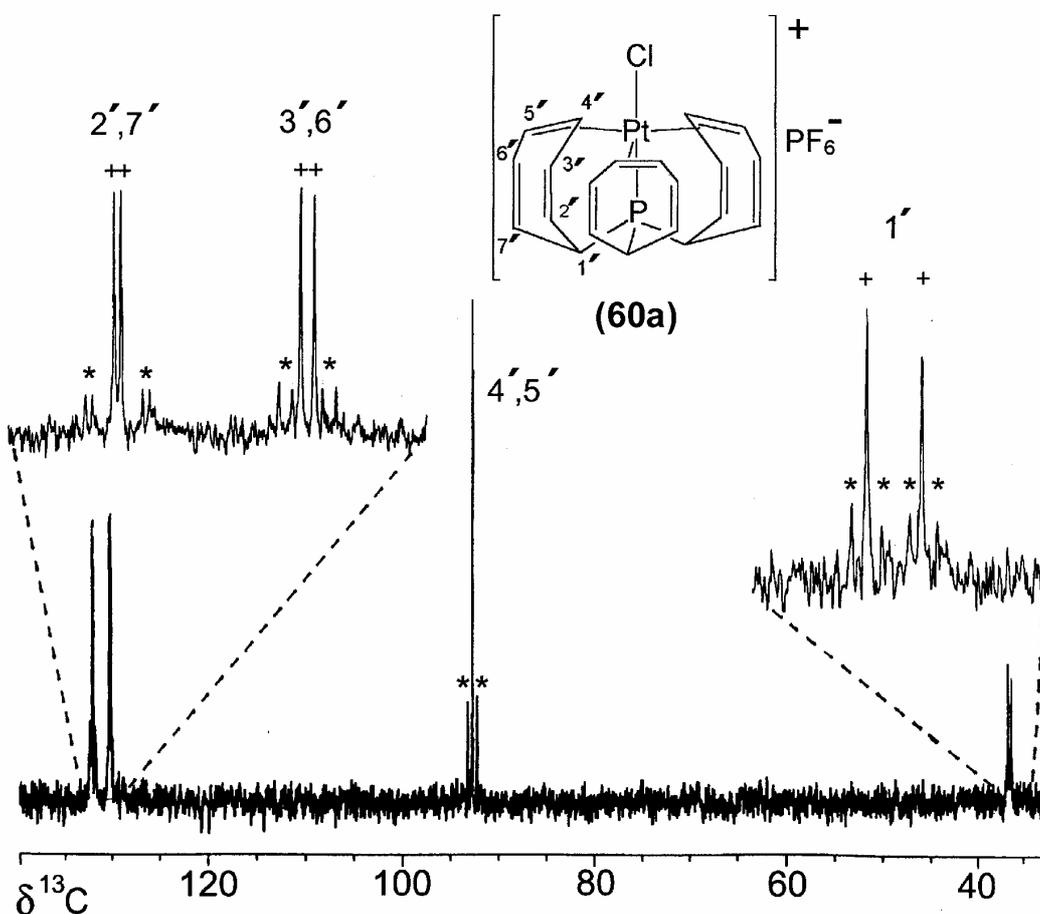


Abb. 86:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von  $\{[\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)_3]\text{PtCl}\}\text{PF}_6$  (**60a**)  
(in Aceton- $\text{d}_6$  bei  $25^\circ\text{C}$ ; +  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$ ; \*  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ )

Die chemischen Verschiebungen  $\delta^1\text{H}$  und  $\delta^{13}\text{C}$  der Resonanzen in **60a** und **60b** unterscheiden sich mehr oder weniger stark von den entsprechenden Daten der Neutralverbindungen aus Gruppe 9, was einerseits auf den ionischen Charakter von **60a** und **60b**, andererseits auf das unterschiedliche Lösungsmittel zurückgeführt werden kann. Die jeweils ermittelten Kopplungskonstanten  $^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  und  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  sind dagegen vergleichbar. Erwartungsgemäß

## Kapitel 4: Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

sind alle Kopplungen, die mit dem  $^{195}\text{Pt}$ -Kern zusammenhängen, wie  ${}^nJ(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$ ,  ${}^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$  und  ${}^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  sehr viel größer, als diejenigen, welche durch die entsprechende Wechselwirkung mit  $^{103}\text{Rh}$  zustande kommen (ca. um den Faktor 10 – 20, aufgrund des relativ kleinen gyromagnetischen Verhältnisses  $\gamma(^{103}\text{Rh})$  und der unterschiedlichen s-Valenzelektronendichte in  $^{195}\text{Pt}$  und  $^{103}\text{Rh}$ ). Nahezu alle Signale in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren der Kationen zeigen eine Aufspaltung durch den Phosphor- bzw. für **60a** durch den Platin-Kern. Dies führt in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren zum Auftreten von Multipletts, während im Falle der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen diese Spin-Spin-Wechselwirkungen, durch das Auftreten von Dubletts (bei **60a** mit Pt-Satelliten) gut zu erkennen ist (Abb. 86).

Die Zuordnung der einzelnen  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale gelingt durch die Kombination von 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY- und 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Experimenten. Aus letzterem lassen sich für **60a** zusätzliche Erkenntnisse über die Vorzeichen der Kopplungskonstanten gewinnen, was in Kapitel 5.3. näher erläutert wird.

Tab. 40 gibt die Ergebnisse der NMR-Messungen an **60a** und **60b** wieder:

**Tab. 40:**  $^{31}\text{P}$ -,  $^{195}\text{Pt}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [a] der Komplexe  $\{[\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)_3]\text{MCl}\}\text{PF}_6$  (M = Pt (**60a**), Pd (**60b**)):

Verbindung	<b>60a</b>	<b>60b</b>
$\delta^{31}\text{P}$ [b]	353.1 (s) {4048} - 143.1 (sept) <709>	435.9 (s)  - 143.0 (sept) <708>
$\delta^{195}\text{Pt}$ [b]	- 462.6 (d) {4049}	-
$\delta^1\text{H}$ [c] H <sup>1'</sup> H <sup>2',7'</sup> H <sup>3',6'</sup> H <sup>4',5'</sup>	3.60 (dt, 3H) (8.3) [11.8] 6.54 (m, 6H) [11.7] 6.45 (m, 6H) [8.3] 6.37 (d, 6H) [3.4] {49.0}	3.77 (dt, 3H) (8.5) [9.2] 6.49 (m, 6H) [12.9] 6.66 (m, 6H) [8.8] 7.13 (m, 6H)
$\delta^{13}\text{C}$ [d] C <sup>1'</sup> C <sup>2',7'</sup> C <sup>3',6'</sup> C <sup>4',5'</sup>	36.5 (d) [22.0] {12.0} 132.1 (d) [4.3] {35.9} 130.3 (d) [8.3] {26.5} 92.7 (s) [61.4]	43.9 (d) [13.4] 131.52 (d) [3.2] 131.47 (d) [8.1] 110.6 (s)

[a] Messungen in Aceton- $d_6$  bei 25°C

[b] { } / < > Kopplungskonstanten  ${}^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) / {}^1J(^{31}\text{P}, ^{19}\text{F})$  in Hz

[c] ( ) / [ ] / { } Kopplungskonstanten  ${}^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) / {}^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H}) / {}^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$  in Hz

[d] [ ] / { } Kopplungskonstanten  ${}^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) / {}^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$  in Hz

**Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan**

Die in der vorliegenden Dissertation beschriebenen neuen Verbindungen wurden im wesentlichen durch NMR-Spektroskopie charakterisiert. Es wurden alle Halbspin-Kerne ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ) routinemäßig gemessen. Zu Beginn dieses Abschnitts werden daher zunächst generelle Trends für einzelne Kerne ( $^{31}\text{P}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ) näher erläutert.

Im Anschluß wird darauf eingegangen, wie der dynamische Prozeß in vielen der neuen Komplexe mit Hilfe NMR-spektroskopischer Methoden untersucht werden kann.

Zahlreiche der in den vorangehenden Abschnitten beschriebenen Verbindungen sind - weil mehrere NMR-aktive Kerne mit Spin  $I = \frac{1}{2}$  innerhalb des Moleküls vorliegen - Musterbeispiele für die Anwendung spezieller multinuklearer NMR-Techniken, die sich u.a. zur Ermittlung der absoluten Vorzeichen von Kopplungskonstanten eignen.

**5.1.  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$**

*- Die chemische Verschiebung  $\delta^{31}\text{P}$*

Der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie kommt in der vorliegenden Arbeit sehr große Bedeutung zu. Sie dient der einfachen und schnellen Reaktionskontrolle, hat aber daneben auch durchaus diagnostischen Wert beim Strukturnachweis. Die Möglichkeit, das Koordinationsverhalten von  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  nur aufgrund der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Daten vorherzusagen, ergibt sich aus der Tatsache, daß bei allen bis jetzt bekannten Komplexverbindungen des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans ein eindeutiger Zusammenhang zwischen  $\delta^{31}\text{P}$  und der Anzahl der koordinierten Doppelbindungen besteht. So kann als empirische Regel formuliert werden, daß sich das Phosphor-NMR-Signal ( $\delta^{31}\text{P}$ ) durch die Anbindung jeweils eines Cycloheptatrienyl-Substituenten um ca. 100 ( $\pm 20$ ) ppm zu tieferem Feld verschiebt. Dieser generelle Effekt zeigt sich bei sämtlichen Komplexen, in denen die Koordinationschemie des Phosphan-Liganden  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  untersucht wurde [30,53]. Der Befund läßt sich mit der Entschirmung des  $^{31}\text{P}$ -Kerns erklären, welche durch das Umklappen des Siebenrings bei dessen Rückkoordination an das Zentralatom zu erwarten ist. Eine vergleichbare Situation der Molekül-

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

geometrie findet sich in 7-Phospha-norbornadien-Derivaten, in denen ebenfalls eine Tieffeldverschiebung des  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signals gefunden wird [155].

Während sich beim freien Phosphan ein  $\delta^{31}\text{P}$ -Wert von -12.5 ppm ergibt, liegen die chemischen Verschiebungen der neu dargestellten Platin(II)- und Palladium(II)-Komplexe **8-11**, welche  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  nur über den Phosphor gebunden enthalten, im Bereich zwischen 10-25 ppm. Diese Entschirmung des  $^{31}\text{P}$ -Kerns wird generell bei der Anbindung eines  $\text{PR}_3$ -Liganden an ein Metallzentrum beobachtet (vgl. Abb. 87). Im Falle isostruktureller Komplexe, die sich nur durch das Zentralmetall unterscheiden ( $\text{M} = \text{Pt}$  (**a**),  $\text{Pd}$  (**b**)), bewirkt der „Schweratomeffekt“, daß das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal der Pd-Verbindungen bei tieferem Feld liegt. Dieser, zur Situation innerhalb anderer Nebengruppen identische Trend [30,53], findet sich bei allen neuen Platin- und Palladium-Komplexen, unabhängig vom Koordinationsmodus des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans. Eine Bestätigung der Werte für Verbindungen, die das Phosphan als einzähnigen Liganden enthalten, findet sich bei den, wenn auch nur bedingt vergleichbaren,  $18e^-$ -Komplexen  $\{\text{CpNi}(\text{CN}^t\text{Bu})[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]\}\text{BF}_4$  (**57c**) ( $\delta^{31}\text{P} = 51.5$  ppm) und  $(\text{C}_4\text{R}_4)\text{PtCl}_2[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$  ( $\text{R} = \text{Me}$  (**58a**) 19.5 ppm bzw.  $\text{Et}$  (**59a**) 15.9 ppm). Allerdings muß bei dieser Diskussion auch berücksichtigt werden, daß **57c** ein Kation ist.

Wenn die mittlere Doppelbindung eines der drei Cycloheptatrienyl-Ringe an das Metall koordiniert ist, werden für die Pt(II)-Verbindungen  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte im Bereich von ca. 90-120 ppm gefunden. Für die strukturell analogen Pd(II)-Komplexe liegen die Signale wiederum jeweils bei tieferem Feld, generell zwischen 100 und 180 ppm (vgl. Abb. 87). Eine Ausnahme bildet  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PdMe}_2$  (**12b**) ( $\delta^{31}\text{P} = 72.9$  ppm), wobei dieser Wert wegen der geringen Zahl von Vergleichsdaten für organyl-substituierte Palladium-Verbindungen nur schwer zu erklären ist. Mit den Halbsandwich-Komplexen  $\{\text{CpM}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  ( $\text{M} = \text{Pt}$  (**55a**),  $\text{Pd}$  (**55b**),  $\text{Ni}$  (**55c**)) konnte (allerdings nur einmal) eine komplette Reihe isostruktureller Verbindungen für alle drei Elemente der Gruppe 10 erhalten werden. Bei den entsprechenden  $\delta^{31}\text{P}$ -Werten (**55a**: 120.8 ppm; **55b**: 164.8 ppm; **55c**: 153.6 ppm) zeigt sich zunächst bei **55a** und **55b** wieder der „Schweratomeffekt“. Die aus diesem Trend resultierende Erwartung das  $^{31}\text{P}$ -Signal des Nickel-Komplexes **55c** bei noch tieferem Feld zu finden, erfüllte sich allerdings nicht. Da Vergleichsdaten nicht vorliegen ist es noch nicht möglich diesen Sachverhalt zu erklären.

Eine zweifache Rückkoordination mit einem  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)_2]$ -Liganden wird in keinem der in dieser Arbeit synthetisierten Komplexe beobachtet, was darauf zurückzuführen ist, daß in der Regel Platin(II)- und Palladium(II)-Zentren mit  $d^8$ -Konfiguration in quadratisch-

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

planarer Umgebung vorliegen. Bei solchen Verbindungen sind die geometrischen Voraussetzungen für eine dreizählige Anbindung von  $P(C_7H_7)_3$  offensichtlich nicht gegeben. Diskussionswürdig wären in diesem Zusammenhang allerdings die für den dynamischen Prozeß postulierten Zwischenstufen oder Übergangszustände, die - wenn auch nur für sehr kurze Zeit - den Liganden in diesem Anbindungsmodus enthalten sollten. Experimentelle Hinweise auf das Vorliegen einer dreizählig-kooordinierten Form des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans existieren nicht; auch die jeweils gemessenen  $\delta^{31}P$ -Werte für die nachweislich nicht-„starr“ Systeme liefern keine Argumente (vgl. 5.3.).

Abb. 87 zeigt einen (nicht vollständigen) Überblick der bisher dargestellten Komplexe mit  $P(C_7H_7)_3$  bzw. die Einordnung der in dieser Arbeit bestimmten  $\delta^{31}P$ -Werte. Dabei wird die nahezu lineare Beziehung zwischen der Anzahl der rückkoordinierten Doppelbindungen und der chemischen Verschiebung  $\delta^{31}P$  in den Gruppen 8 - 10 deutlich.

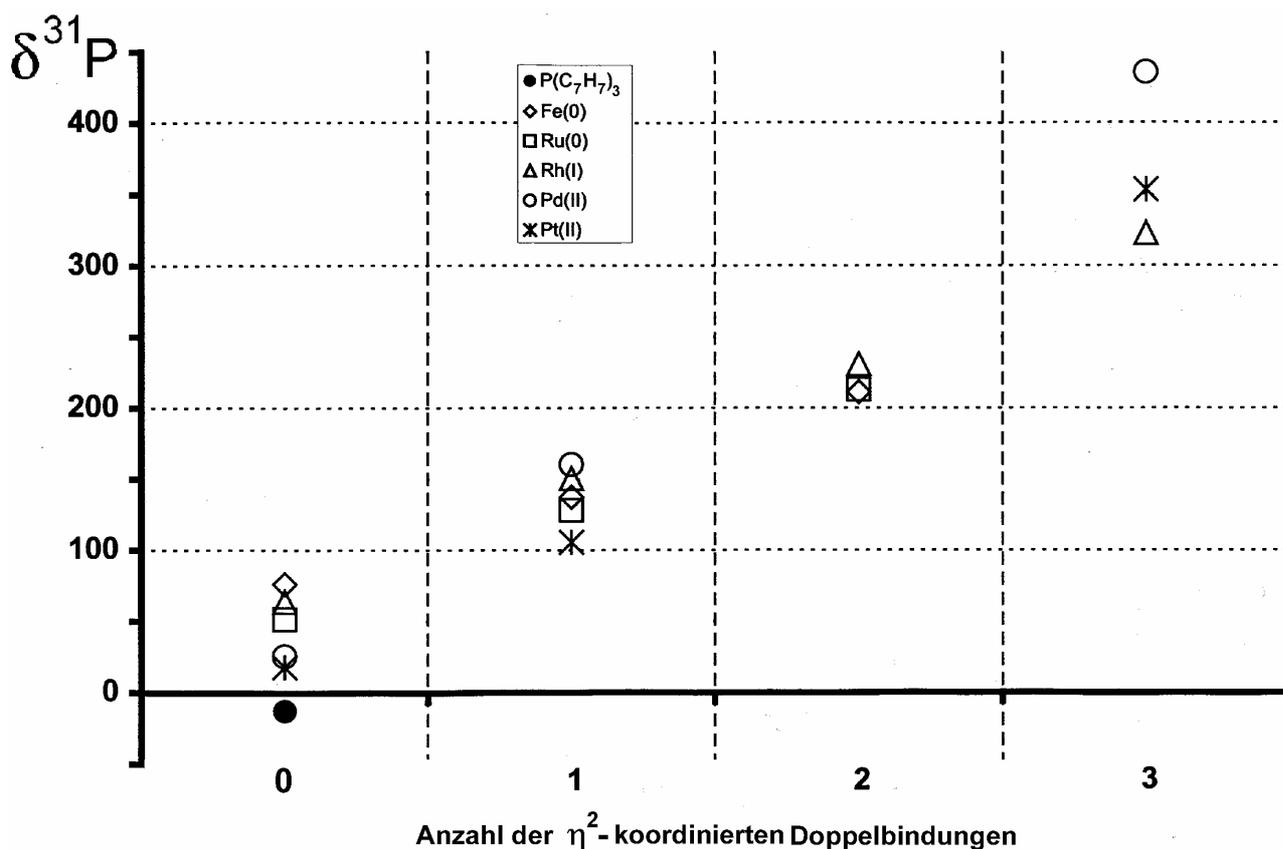


Abb. 87: Zusammenhang zwischen der Anzahl von koordinierten Doppelbindungen und der chemischen Verschiebung  $\delta^{31}P$  bei verschiedenen Übergangsmetall-Komplexen des Liganden  $P(C_7H_7)_3$

(Fe(0)/Ru(0):  $[P(C_7H_7)_3]M(CO)_5$ ;  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]M(CO)_4$ ;  $[P(C_7H_7)(\eta^2-C_7H_7)_2]M(CO)_3$  [28])

Rh(I):  $[P(C_7H_7)_3]RhCp(CO)$ ,  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]RhCp$ ,  $[P(C_7H_7)(\eta^2-C_7H_7)_2]Rh(acac)$ ,  $[P(\eta^2-C_7H_7)_3]RhCl$  [31]

Pd(II)/Pt(II): *trans*- $[P(C_7H_7)_3]_2MCl_2$  (18a,b),  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MCl_2$  (1a,b),  $\{[P(\eta^2-C_7H_7)_3]MCl\}_3PF_6$  (60a,b)

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Zusätzlich verdeutlicht Abb. 87 auch, daß die chemischen Verschiebungen für die beiden dreifach-rückkoordinierten Kationen-Komplexe  $\{[P(\eta^2-C_7H_7)_3]MCl\}PF_6$  ( $\delta^{31}P = 353.1$  ppm, M = Pt (**60a**); 435.9 ppm, M = Pd (**60b**)) aus der Vielzahl von  $^{31}P$ -NMR-Parametern herausragen. Diese Werte bestätigen einerseits erneut den „Schweratomeffekt“, andererseits auch die empirische Regel der Tieffeldverschiebung des  $^{31}P$ -NMR-Signals um ca. 100 ppm pro koordinierter Doppelbindung. Beide Trends werden auch durch die Ergebnisse für die isoelektronischen Neutralkomplexe  $[P(\eta^2-C_7H_7)_3]MCl$  (M = Ir, Rh) aus Gruppe 9 untermauert [29]. Diese vier Beispiele stellen die einzigen bis jetzt synthetisierten Verbindungen dar, die das Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan als vierzähligen Dreifuß-Liganden enthalten, bei dem alle 3 Cycloheptatrienyl-Ringe permanent koordiniert sind (vgl. Abb. 87).

- Die Kopplungskonstante  $^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$

In den  $^{31}P$ - und  $^{195}Pt$ -NMR-Spektren der (diamagnetischen) Platin-Komplexe liegt mit der  $^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$ -Kopplungskonstanten eine zweite wichtige Informationsquelle über die Struktur der Verbindungen vor [34,43]. Die größten Werte für  $^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$  in der vorliegenden Arbeit werden sowohl bei den wenigen neutralen als auch bei den kationischen  $18e^-$ -Komplexen gefunden, z.B. bei  $(C_4Me_4)PtCl_2[P(C_7H_7)_3]$  (R = Me (**58a**): 4072 Hz, Et (**59a**) 4083 Hz) oder bei  $\{(C_4Et_4)PtCl[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}PF_6$  (5617 Hz) und  $\{CpPt[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}BF_4$  (**55a**) (5149 Hz).

Die entsprechenden Kopplungskonstanten in den quadratisch-planaren  $16e^-$ -Verbindungen bewegen sich dagegen im erwarteten Bereich von ca. 1800-4000 Hz. Besitzen diese Komplexe zudem kationischen Charakter steigt die Kopplung bedingt durch das Fehlen eines Elektrons am Zentralmetall noch weiter an (ca. 4300-4800 Hz). Generell hängt die Größe der Kopplungskonstanten  $^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$  in den Komplexen  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(L)L'$  in starkem Maße von der Elektronegativität bzw. Polarisierbarkeit des Liganden L ab, der die *trans*-Position zum Phosphoratom besetzt [43]. Dies und die Tatsache, daß alle quadratisch-planaren Vertreter das Strukturelement des einfach-rückkoordinierten Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans gemeinsam haben, ermöglicht unter Zuhilfenahme der vorliegenden  $^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$ -Werte eine grobe Qualifizierung des unterschiedlichen *trans*-Einflusses der verschiedenen Liganden auf der dem  $P(C_7H_7)_3$  gegenüberliegenden Seite. Die Kopplungen stellen ein gewisses Maß für die jeweils vorliegende Pt-P-Bindungslänge dar. Daraus ergibt

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

sich für die Neutralverbindungen eine Reihe mit abnehmendem  $^1J(^{195}\text{Pt},^{31}\text{P})$  (bzw. damit zunehmendem *trans*-Einfluß):

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{L})\text{L}'$ : mit  $\text{L},\text{L}' = \text{N}_3 < \text{Cl} < \text{NCO} < \text{NCS} < \text{Br} < \text{I} < \text{SCN} < \text{SeCN} < \text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2 < \text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6 < \text{S}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2 < \text{Se}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2 < \text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4 < \text{S}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10}) < \text{Se}_2\text{C}_2(\text{B}_{10}\text{H}_{10}) < \text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4 < \text{C}_6\text{F}_5 < \text{C}\equiv\text{C-Ph} < \text{C}\equiv\text{C-Fc} < \text{C}\equiv\text{C-Me} < \text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu} < \text{C}\equiv\text{C-SiMe}_3 < \text{Bz} < \text{Fc} < \text{p-F-Ph} < \text{Me} < \text{Ph} < {}^n\text{Bu} < {}^n\text{Pr} < \text{Et}$

Die Ethylgruppe zeigt den größten, der Azido-Ligand den kleinsten *trans*-Einfluß, wobei insbesondere bei den Verbindungen mit Chalkogenolato- bzw. Alkynyl-Substituenten die Unterschiede für  $^1J(^{195}\text{Pt},^{31}\text{P})$  innerhalb der einzelnen Gruppen nur gering sind und damit auch eine geringfügig andere Reihenfolge möglich sein könnte. Auffällig ist die offensichtliche Sonderstellung des Pentafluorphenyl-Restes,  $-\text{C}_6\text{F}_5$  (vgl. 2.1. und 5.3). Die obige, für die Pt(II)-Komplexe der vorliegenden Dissertation getroffene ungefähre Einordnung der verschiedenen Liganden wird durch einen Vergleich mit anderen, auf gleiche Weise bestimmten Reihen, bestätigt [9].

Bei den wenigen kationischen Verbindungen ist eine solche Anordnung ebenfalls möglich:

$\{[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{L})\text{L}'\}\text{BF}_4$ : mit  $\text{L},\text{L}' = \text{Methallyl} < (\text{OC}(\text{Ph})\text{CHC}(\text{Ph})\text{O}) < (\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Ph})\text{O}) < \text{acac}$

Hieraus ergibt sich allerdings nur die Erkenntnis, daß erwartungsgemäß der Methallyl- einen deutlich kleineren *trans*-Einfluß ausübt als der acac-Ligand und die übrigen  $\beta$ -Diketonate.

Eine weitere Bestätigung für den Zusammenhang zwischen Kopplungskonstante  $^1J(^{195}\text{Pt},^{31}\text{P})$  und den Bindungslängen Pt-P kann aus dem Vergleich zwischen den Situationen in Lösung und im Festkörper entnommen werden, der eine sehr gute Übereinstimmung liefert. Die aus verschiedenen Röntgenstrukturanalysen erhaltenen Pt-P-Abständen, welche zur Diskussion des *trans*-Einflusses relevant sind, stehen mit den für die entsprechenden Komplexe ermittelten  $^1J(^{195}\text{Pt},^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten, zwar nicht in linearem, aber doch in einem durch ein Polynom zweiter Ordnung charakterisierbaren Zusammenhang (Abb. 88).

Für den im Festkörper anhand der Varianz der Pt-P-Abstände ermittelten *trans*-Einfluß ergibt sich somit ein Ausschnitt aus der Reihe, die aufgrund der  $^1J(^{195}\text{Pt},^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten aufgestellt wurde:

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{L})\text{L}'$ : mit  $\text{L},\text{L}' = \text{Cl} < \text{I} < \text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4 < \text{Se}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2 < \text{C}\equiv\text{C-Fc}$

In diesem Fall wird der größte Effekt beim Ferrocenylethynyl-, der kleinste beim Chloro-Liganden gefunden. Dies bestätigt die - bereits im Rahmen der NMR-Spektroskopie erwähnte

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

- Abhängigkeit des *trans*-Einflusses von der Elektronegativität bzw. der Polarisierbarkeit des gegenüberliegenden Liganden.

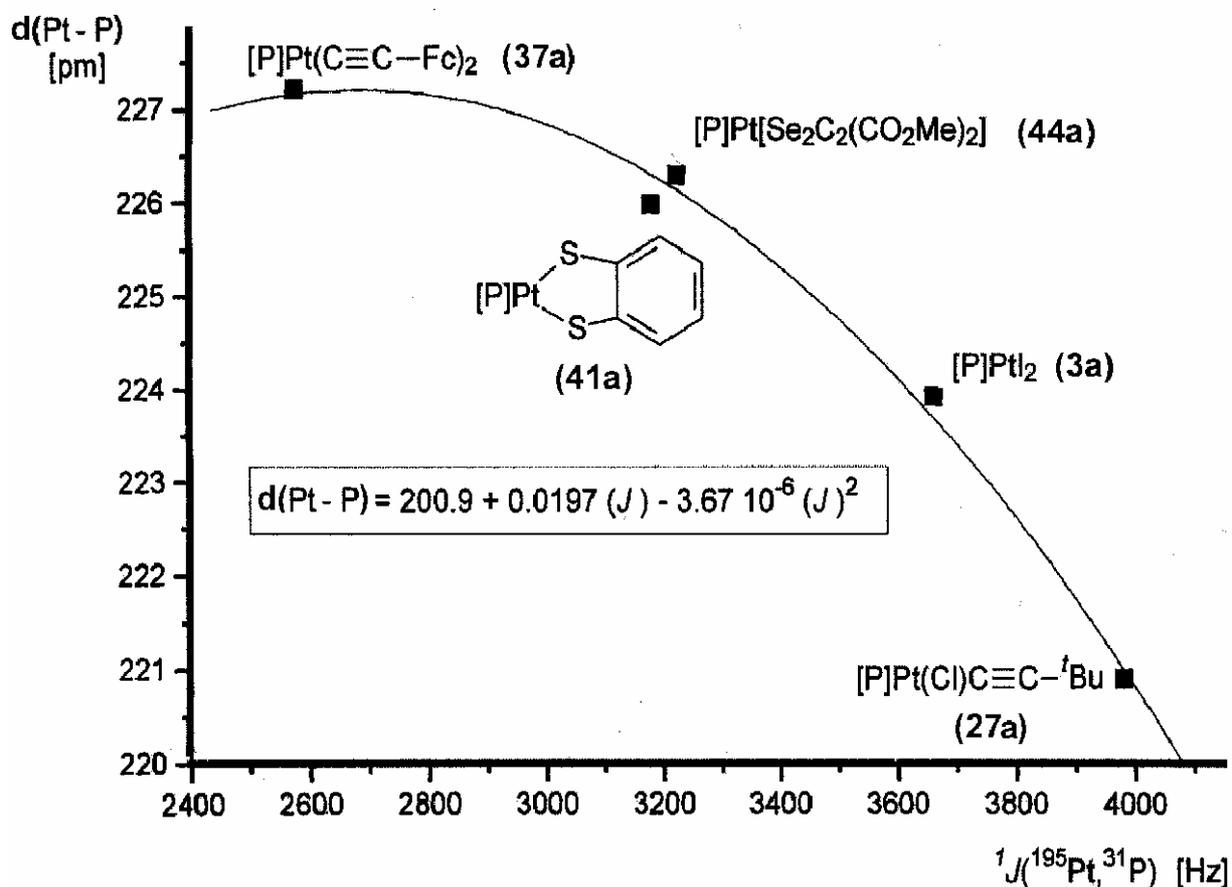


Abb. 88: Zusammenhang zwischen Pt-P-Bindungslängen in  $[\text{P}]\text{Pt}(\text{L})\text{L}'$ -Komplexen und der zugehörigen  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten; (die polynomiale Angleichung mit  $y = a + bx + cx^2$  ist aufgeführt; Fehler:  $a: \pm 6.75$ ;  $b: \pm 4.2 \cdot 10^{-3}$ ;  $c: \pm 6.35 \cdot 10^{-7}$ ;  $[\text{P}] = [\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2-\text{C}_7\text{H}_7)]$ )

### 5.2. $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Messungen an Platin-Komplexen mit $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$

Die  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Messungen sind bei der Strukturaufklärung ebenfalls sehr hilfreich [34]. Zum Beispiel kann aus der ermittelten Signalmultiplizität die Anzahl der im Komplex vorhandenen Phosphan-Liganden eindeutig bestimmt werden. Dies zeigt sich insbesondere bei den Bis(phosphan)-Verbindungen, die jeweils ein Triplett im  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum ergeben (vgl. 1.3.). Komplexe mit nur einem  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ -Liganden liefern erwartungsgemäß ein Dublett.

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Durch die  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Messungen können zusätzlich die aus den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren ermittelten Kopplungskonstanten  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  bestätigt werden.

Neben den Multiplizitäten sollten sich vor allem aus den  $\delta^{195}\text{Pt}$ -Werten wichtige strukturelle Informationen über die Komplexe gewinnen lassen. Allerdings können allgemeingültige Trends für die chemischen Verschiebung innerhalb der  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektroskopie wegen des immer noch begrenzten theoretischen Verständnisses mancher Zusammenhänge, vor allen für organyl-substituierte Verbindungen, nur schwer formuliert werden [34]. So war es auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nur möglich, einige generelle (und eher qualitative) Aussagen über die Abhängigkeit der  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Daten von der in den Komplexen vorliegenden Struktur zu machen.

Die  $\delta^{195}\text{Pt}$ -Werte der kationischen  $16e^-$ -Verbindungen werden mit Abstand bei tiefstem Feld beobachtet (ca. 740 – 900 ppm). Dies läßt sich mit dem Elektronendefizit am Platin(II) und der damit einhergehenden Entschirmung des  $^{195}\text{Pt}$ -Kerns begründen. Die Empfindlichkeit, mit der  $\delta^{195}\text{Pt}$  auf Veränderungen in der chemischen Umgebung des Platins reagiert, wird am besten durch die Werte für die beiden kationischen  $18e^-$ -Komplexe  $\{\text{CpPt}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  (**55a**) und  $\{[\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)_3]\text{PtCl}\}\text{BF}_4$  (**60a**) (-1786.1 ppm bzw. -462.6 ppm) verdeutlicht. Sie bestätigen die große Abschirmung des Zentralmetalls aufgrund der zusätzlichen Liganden bzw. Elektronen.

Bei den Neutralverbindungen  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{L})\text{L}'$  zeigen die Halogeno-Komplexe **1a**, **2a** und **3a** eine charakteristische Hochfeldverschiebung beim Übergang von  $\text{L}, \text{L}' = \text{Cl}$  zu  $\text{Br}$  und  $\text{I}$ . Dieser Befund, welcher als „normale Halogenabhängigkeit“ bezeichnet wird [34], beruht auf einem Effekt relativistischen Ursprungs und ist daher im Falle des Iodo-Liganden besonders ausgeprägt. Auch die bessere Abschirmung und damit einhergehende Hochfeldverschiebung des  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Signals beim Übergang von Pt-S- zu Pt-Se-Systemen ist ein literaturbekannter Trend [34].

Wird der gesamte  $\delta^{195}\text{Pt}$ -Datensatz der neu dargestellten Komplexe betrachtet, bestätigt sich der „gemischte“ Charakter des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans, welches beide Strukturelemente, die eines Phosphan-Liganden und die eines Olefins miteinander verbindet. Anhand der folgenden Tab. 41, welche die chemischen Verschiebungen  $\delta^{195}\text{Pt}$  einiger ausgewählter Beispiele aus der vorliegenden Arbeit und den entsprechenden isostrukturellen Vergleichsverbindungen enthält, wird dies besonders deutlich:

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

**Tab. 41:** Chemische Verschiebungen  $\delta^{195}\text{Pt}$  von ausgewählten Bis(phosphan)-, [P]- und (cod)-Platin(II)-Komplexen ([P] =  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]$ )

Verbindung	$\delta^{195}\text{Pt}$ [ppm]
<i>cis</i> -( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) <sub>2</sub> PtCl <sub>2</sub> [106]	+104.0
[P]PtCl <sub>2</sub> ( <b>1a</b> )	+500.3
(cod)PtCl <sub>2</sub> [106]	+1203.0
<i>cis</i> -( $\text{PMePh}_2$ ) <sub>2</sub> PtMe <sub>2</sub> [34]	-116.0
[P]PtMe <sub>2</sub> ( <b>12a</b> )	+291.5
(cod)PtMe <sub>2</sub> [34]	+939.0
[ $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ]Pt(C $\equiv$ C-Ph) <sub>2</sub> [73]	-381.0
[P]Pt(C $\equiv$ C-Ph) <sub>2</sub> ( <b>36a</b> )	-39.8
(cod)Pt(C $\equiv$ C-Ph) <sub>2</sub> ( <b>24a</b> )	+592.1
<i>cis</i> -( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) <sub>2</sub> Pt(S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -S) [106]	-347.0
[P]Pt(S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -S) ( <b>40a</b> )	-96.6
(cod)Pt(S-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -S) [106]	+463.0
<i>cis</i> -( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) <sub>2</sub> Pt(S-CH=CH-S) [106]	-259.0
[P]Pt(S-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -S) ( <b>41a</b> )	-103.5
[P]Pt[S <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (B <sub>10</sub> H <sub>10</sub> )] ( <b>46a</b> )	+298.0
(cod)Pt(S-CH=CH-S) [106]	-881.0

Ein Vergleich der  $\delta^{195}\text{Pt}$ -Daten von Bis(phosphan)- (*cis*-[( $\text{Ph}_3\text{P}$ )<sub>2</sub>Pt(L)L']) oder (dppe)Pt(L)L' (dppe =  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ ), Bis(olefin)- ((cod)Pt(L)L') und  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ -haltigen ( $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{L})\text{L}'$ ) Verbindungen mit identischen zusätzlichen Liganden ergibt zunächst, daß generell die kleinste Abschirmung jeweils beim (cod)-, die höchste dagegen beim  $\text{PPh}_3$ - bzw. dppe-Komplex beobachtet wird. Die Werte der entsprechenden isostrukturellen Verbindungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan liegen zwischen den beiden, was verdeutlicht, daß das einfach-rückkoordinierte  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  offensichtlich die elektronischen Eigenschaften von Phosphanen (eher gute  $\sigma$ -Donoren und schwache  $\pi$ -Akzeptoren) und Olefinen (eher starke  $\pi$ -Akzeptoren) im Bezug auf das Zentralmetall in sich vereinigt. Dieser Trend ist allerdings nur in den Fällen streng gültig in denen die zusätzlichen Liganden L,L' überwiegend  $\sigma$ -Donor-Eigenschaften aufweisen. Besitzen sie dagegen eher  $\pi$ -Donor- oder -Akzeptorwirkung sind die Verhältnisse weniger eindeutig (vgl.

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Dithiolen-Komplexe in Tab. 41), was dazu führt, daß in diesen Fällen die  $\delta^{195}\text{Pt}$ -Werte der Komplexe mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan schwerer vorherzusagen sind.

Da auch Rhodium(I)-Komplexe mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan ausführlich untersucht wurden, liegt es nahe die jeweiligen NMR-Daten der beiden Metall-Kerne  $^{103}\text{Rh}$  und  $^{195}\text{Pt}$  (beide Spin  $I = \frac{1}{2}$ ) zu vergleichen [34,156]. Hintergrund dafür ist auch ein möglicher auf Analogieschlüssen basierender Strukturbeweis, welcher sich aus gleichen oder zumindest ähnlichen Trends für die chemischen Verschiebungen ergeben könnte. Werden die  $\delta^{195}\text{Pt}$ - bzw. die  $\delta^{103}\text{Rh}$ -Werte von ausgewählten, isostrukturellen Pt(II)- und Rh(I)-Komplexen gegeneinander aufgetragen, ergibt sich ein (nahezu) linearer Zusammenhang (Abb. 89).

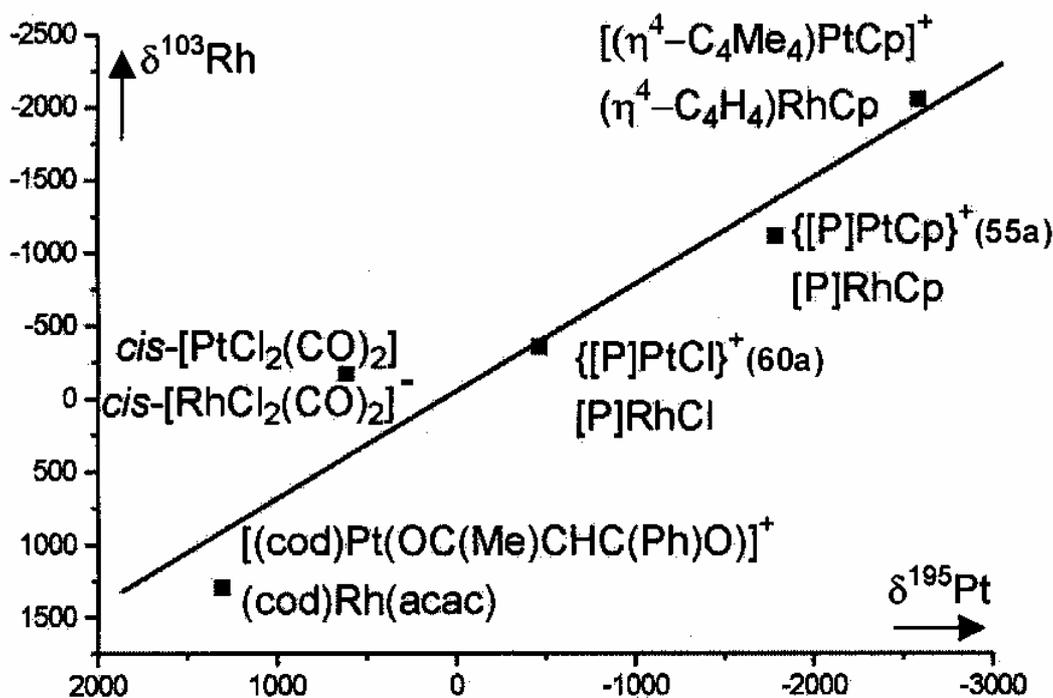


Abb. 89: Korrelation zwischen  $\delta^{195}\text{Pt}$  und  $\delta^{103}\text{Rh}$ -Werten bei isoelektronischen Pt(II)- bzw. Rh(I)-Komplexen

(Geradengleichung:  $\delta^{103}\text{Rh} = -14 (\pm 173.5) + 0.75 (\pm 0.11) (\delta^{195}\text{Pt})$ . Die Werte wurden teilweise der Literatur entnommen:  $[(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)\text{PtCp}]^+$  [157];  $(\eta^4\text{-C}_4\text{H}_4)\text{RhCp}$  und  $(\text{cod})\text{Rh}(\text{acac})$  [158];  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{CO})_2]$  [159],  $\text{cis-}[\text{RhCl}_2(\text{CO})_2]^-$  [160];  $[\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)_3]\text{RhCl}$  [30],  $[\text{P}]\text{RhCp}$  [31]. Einige Daten wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit bestimmt:  $[(\text{cod})\text{Pt}(\text{OC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Ph})\text{O})]^+$ ,  $\{[\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)_3]\text{PtCl}\}^+$  (60a) und  $\{\text{CpPt}[\text{P}]\}^+$  (55a) mit  $[\text{P}] = [\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]$

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Der darin zum Ausdruck kommende gemeinsame Trend erlaubt somit Aussagen über identische oder wenigstens sehr ähnliche, chemische Umgebungen des Zentralatoms in den entsprechenden Verbindungen. Kleinere Abweichungen von diesem linearen Verhalten können mit dem ionischen Charakter einzelner Komplexe oder mit geringen strukturellen Unterschieden begründet werden. Der geschilderte Zusammenhang ist z.B. im Falle der beiden kationischen Verbindungen  $\{\text{CpPt}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  (**55a**) und  $\{\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)_3\}\text{PtCl}\}\text{PF}_6$  (**60a**) ein zusätzlicher und hilfreicher Hinweis auf die vorliegenden Strukturen und den Koordinationsmodus des  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ -Liganden. Bei den chemischen Verschiebungen,  $\delta^{195}\text{Pt}$ , von -1786.1 ppm (**55a**) und -462.6 ppm (**60a**), zeigt sich eine Tendenz, die auch bei den entsprechenden  $\delta^{103}\text{Rh}$ -Werten ( $\text{CpRh}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]$ : -1116 ppm [31];  $[\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)_3]\text{RhCl}$  -355 ppm [30]) gefunden wird. Da für die Rh(I)-Komplexe die Strukturen zusätzlich im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurden, können diese aufgrund der gezeigten NMR-Analogien auch für die Pt(II)-Verbindungen in Lösung angenommen werden.

### 5.3. NMR-spektroskopische Untersuchung des dynamischen Prozesses in $16e^-$ -Komplexen des Typs $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{M}(\text{L})\text{L}'$ ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ )

*- Der Unterschied zwischen  $16e^-$ - und  $18e^-$ -Systemen*

In der Literatur ist schon zu einem relativ frühen Zeitpunkt über dynamische Phänomene in der Koordinationschemie olefinischer Phosphan-Liganden an Platin(II) und Palladium(II) berichtet worden [18,24]. So ergaben sich im Zuge der  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Charakterisierung von Halogen-Verbindungen des Typs  $[\text{tbp}]\text{MX}_2$  ([tbp] ist der Tri(3-butenyl)phosphan-Chelat-Ligand,  $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH=CH}_2)_3$ , der über das Phosphoratom und eine C=C-Doppelbindung an das Zentralmetall gebunden vorliegt;  $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  [24]), erste Indizien für einen Austausch der einzelnen 3-Butenyl-Reste des Phosphans am Metallatom. Es wurde frühzeitig die Vermutung geäußert [24], daß der dynamische Prozeß durch Abkühlen verlangsamt und schließlich eingefroren werden könnte; allerdings gab es zum damaligen Zeitpunkt noch nicht die Möglichkeit, aussagekräftige NMR-Spektren auch bei tiefen Temperaturen ( $< -50^\circ\text{C}$ ) aufzunehmen und somit den Beweis für diese Hypothese zu erbringen.

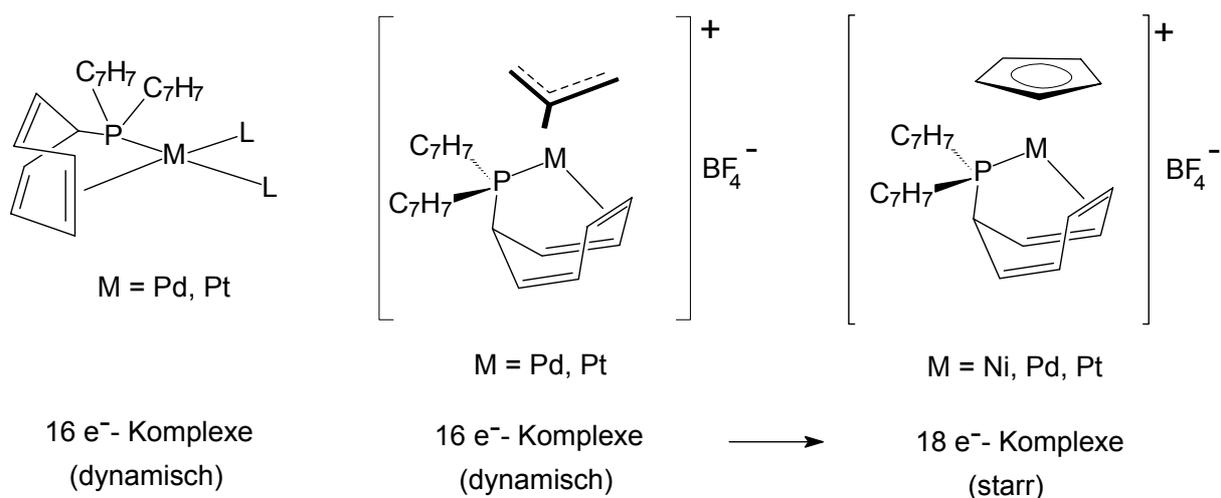
## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Auch bei Untersuchungen zum Koordinationsverhalten des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)-phosphans in Rhodium(I)-Komplexen wurde das Auftreten eines dynamischen Prozesses beobachtet [30]. Diese Umlagerungen fanden in Verbindungen des Typs  $[P(C_7H_7)(\eta^2-C_7H_7)_2]Rh(acac)$  statt, für die auch Tieftemperatur- $^1H$ -NMR-Messungen zum Beweis der Struktur in Lösung durchgeführt wurden. Dabei handelte es sich allerdings um trigonal-bipyramidale Komplexe in denen offensichtlich zwei Siebenringe im zeitlichen Mittel an das Rhodium(I) koordiniert sind. Genauere Aussagen über Mechanismus, Ursache und den möglichen Einfluß der übrigen im Komplex vorliegenden Liganden wurden nicht gemacht. Alle anderen bis jetzt dargestellten Verbindungen, die  $P(C_7H_7)_3$  in einer mindestens zweizählig gebundenen Form aufweisen, sind offenbar „starre“ Systeme.

In der vorliegenden Arbeit waren die in Kapitel 4.3. vorgestellten kationischen Halbsandwich-Komplexe  $\{CpM[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}BF_4$  ( $M = Pt$  (**55a**),  $Pd$  (**55b**),  $Ni$  (**55c**)) und  $\{(\eta^5-C_5Ph_5)Pd[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}BF_4$  (**56b**) die einzigen Beispiele bei denen sich in Lösung kein dynamisches Verhalten feststellen ließ. Im Gegensatz dazu unterliegen alle Neutralverbindungen des Typs  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]M(L)L'$  ( $M = Pt, Pd$ ) und auch die in Kapitel 4.1. bzw. 4.2. vorgestellten Kationen, dem schon mehrfach erwähnten Umlagerungsprozeß in dessen Verlauf offenbar ein Austausch des koordinierten Cycloheptatrienyl-Rings am Zentralmetall stattfindet. Dies läßt sich zunächst damit erklären, daß die letztgenannten Komplexe allesamt  $16e^-$ -Systeme sind, während **55a,b,c** und **56b** eine  $18e^-$ -Konfiguration aufweisen. Anscheinend ist es für den Ablauf des dynamischen Vorgangs unbedingt erforderlich, daß freie Koordinationsstellen am Zentralmetall vorliegen, was prinzipiell in den quadratisch-planaren  $16e^-$ -Verbindungen gegeben ist. Zwar ist diese Komplexgeometrie bei  $d^8$ -Systemen in der Gruppe 10 bevorzugt, aber es liegen auch Beispiele vor in denen die Koordinationszahl 4 überschritten wird (vgl. 4.6.). Gut zu erkennen ist die Bedeutung der Koordinationssphäre durch einen Vergleich zwischen den kationischen Allyl-Verbindungen  $\{[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]M(\eta^3-CH_2CMeCH_2)\}BF_4$  ( $M = Pt$  (**52a**),  $Pd$  (**52b**)) und den kationischen Halbsandwich-Komplexen  $\{CpM[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}BF_4$  ( $M = Pt$  (**55a**),  $Pd$  (**55b**),  $Ni$  (**55c**)). Während die erstgenannten dynamische  $16e^-$ -Systeme darstellen, führt das zusätzliche Einbringen von zwei Elektronen beim Übergang vom Allyl- zum Cyclopentadienyl-Liganden zu den auch in Lösung „starren“ Verbindungen **55a,b,c**, welche die Edelgaskonfiguration besitzen (Abb. 90).

**Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan**



**Abb. 90: Fluktuierendes und „starrs“ Verhalten der einfach-rückkoordinierten Komplexe des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans mit Metallen der Gruppe 10**

*- Tieftemperatur-NMR-Messungen*

Wie bereits mehrfach erwähnt sind alle neuen 16e<sup>-</sup>-Komplexe des Typs  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{M}(\text{L})\text{L}'$  ( $\text{M} = \text{Pt, Pd}$ ) in Lösung dynamische Systeme, was sich vor allem aus deren bei Raumtemperatur aufgenommenen <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ergibt. Zum einen zeigen sich oft jeweils nur vier der acht zu erwartenden Signale, zum anderen ist auch die in einigen Fällen zu erkennende Verbreiterung von bestimmten Resonanzen ein wichtiger Hinweis auf den Austauschprozeß (Abb. 91). Eigentlich sollten für „starre“ Strukturen mit dem Phosphan-Chelat-Liganden vier Signale für den koordinierten und vier für die beiden freien Cycloheptatrienyl-Substituenten (im Intensitätsverhältnis von 1:2) auftreten. Die Dynamik besteht offenbar in einem raschen Austausch zwischen allen drei Siebenringen im Hinblick auf deren π-Koordination an das Zentralmetall, welcher bei Raumtemperatur auf der NMR-Zeitskala zu schnell abläuft, als daß beide unterschiedliche Bindungssituationen (koordiniert bzw. nicht-koordiniert) getrennt voneinander beobachtet werden könnten. Die vier scharfen Signale sind daher zeitlich gemittelte Resonanzen, welche nur Mittelwerte für die chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten liefern, die zwischen denen des gebundenen und des freien Zustands liegen. Die allgemeine Struktur der Chelat-Verbindungen insbesondere die Koordination eines der drei C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>-Ringe über dessen mittlere Doppelbindung wurde für den Festkörper durch eine Reihe von Röntgenstrukturanalysen eindeutig bestätigt. In Lösung, wo eine analoge Struktur aufgrund der <sup>31</sup>P-NMR-

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Untersuchungen vorgeschlagen worden war (vgl. 5.1.), fehlte dagegen der endgültige Nachweis. Um diesen erbringen zu können müßten in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren jeweils acht Signale für den  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Bereich gefunden und zugeordnet werden. Dieses Ziel ist prinzipiell durch das Verlangsamen bzw. „Einfrieren“ der Dynamik zu erreichen, da dann auch auf der NMR-Zeitskala die Anbindung des koordinierten Siebenringes lange genug bestehen bleibt, um detektiert werden zu können. Hierzu dienen Tieftemperaturmessungen, welche für zahlreiche Komplexe bei der  $^1\text{H}$ -, in einigen Fällen auch bei der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie durchgeführt wurden. Alle bei tiefen Temperaturen aufgenommenen NMR-Spektren lieferten die erwarteten Ergebnisse.

Dies soll im folgenden exemplarisch anhand der Tieftemperatur- $^1\text{H}$ -NMR-Messungen für  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtMe}_2$  (**12a**) erläutert werden. Es handelt sich um ein gutes Beispiel dafür, wie unterschiedlich das Erscheinungsbild der Spektren im dynamischen Fall, beim Vorgang des Verlangsamins und schließlich bei „starrer“ Anbindung eines Siebenrings auch in Lösung sein kann (Abb. 91). Ausgangspunkt war das bei Raumtemperatur gemessene Spektrum in dem die vier gemittelten Resonanzen des Siebenrings, von denen zwei verbreitert sind ( $\text{H}^1$  und  $\text{H}^{4,5}$ ), die Dynamik anzeigen. Dann wurden  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren in  $10^\circ$ -Intervallen zu tieferen Temperaturen hin aufgenommen mit dem Ziel den Koaleszenzpunkt des Prozesses zu bestimmen. Dieser liegt offensichtlich im Bereich zwischen  $-10$  und  $-20^\circ\text{C}$  (Abb. 91). Dabei zeigte sich, daß die den Positionen  $\text{H}^1$  bzw.  $\text{H}^{4,5}$  zugeordneten Resonanzen bereits bei  $0^\circ\text{C}$  eine zusätzliche Verbreiterung erfahren. Ab einer Temperatur von  $-30^\circ\text{C}$  ist eine Aufspaltung der Signale deutlich erkennbar. Wird die Probe schließlich auf  $-50^\circ\text{C}$  abgekühlt lassen sich die erwarteten acht Resonanzen getrennt voneinander beobachten. Sehr gut ist diese Separation an dem bei Raumtemperatur noch breiten Signal für  $\text{H}^1$  zu erkennen, welches sich in zwei Resonanzen mit Feinstruktur bei 2.18 ( $\text{H}^1$ , 2H) und 4.73 ppm ( $\text{H}^{1'}$ , 1H) aufspaltet (Abb. 91, gestrichelte Markierung).

Die Möglichkeit die gemittelten oder breiten  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale durch Abkühlen in zwei unterscheidbare Gruppen mit dem Intensitätsverhältnis 2:1 aufzuspalten kann als eindeutiger Beweis für das „Einfrieren“ des dynamischen Prozesses gewertet werden. Je nach den zusätzlich vorliegenden Liganden ist die geschilderte Aufspaltung bei unterschiedlichen Temperaturen zu beobachten.

Letztlich ist damit auch der NMR-spektroskopische Beweis für die rückkoordinierte Struktur des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans innerhalb der vorliegenden Komplexe erbracht.

Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

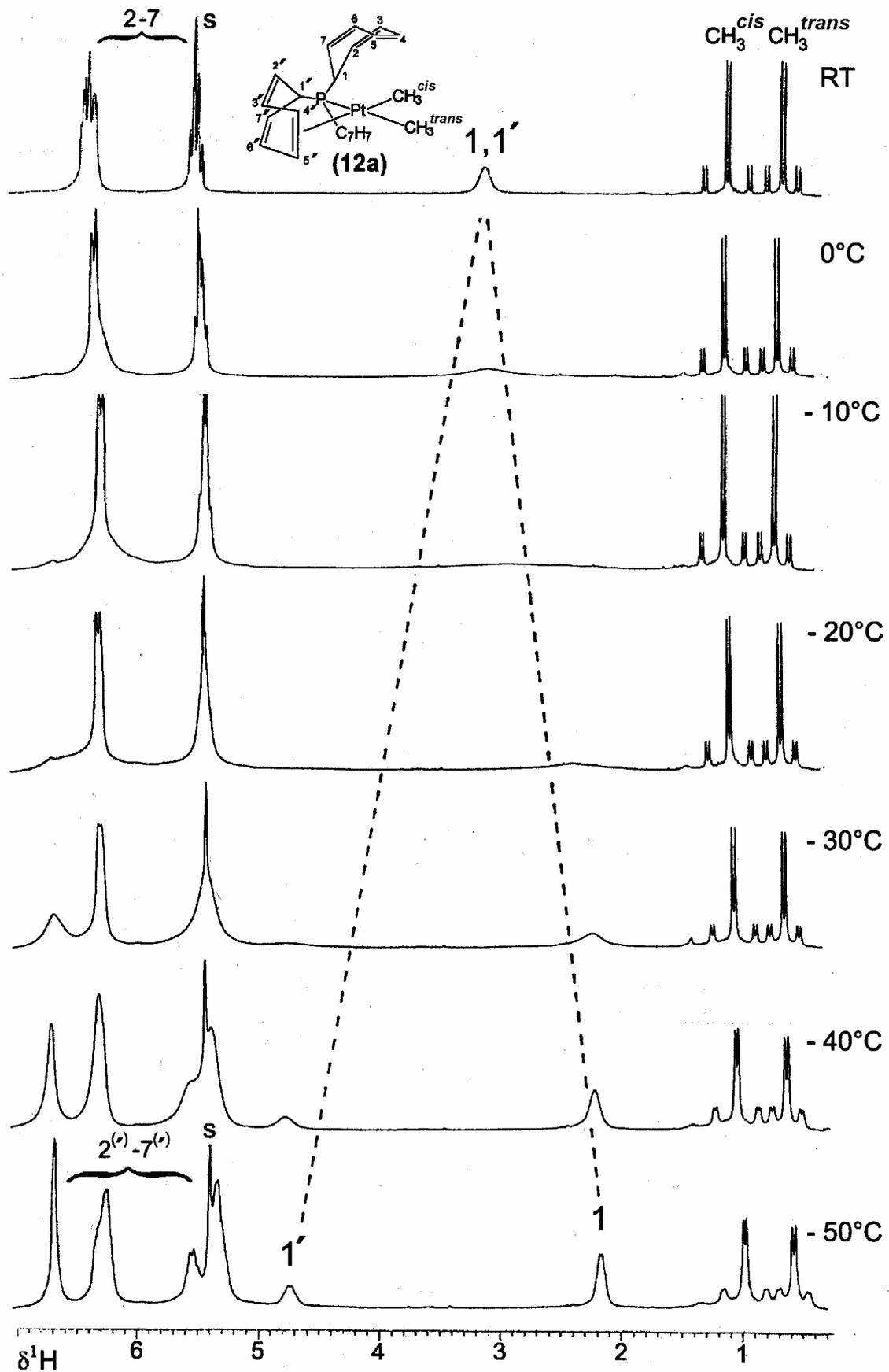


Abb. 91: Temperaturabhängige  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtMe}_2$  (12a) (s:  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Die exakte Zuordnung aller acht Resonanzen ist einerseits durch den Vergleich mit „starr“en Verbindungen möglich die den zweizähligen Phosphan-Liganden enthalten, wie z.B.  $\{\text{CpM}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  (M = Pt (**55a**), Pd (**55b**), Ni (**55c**)), oder sie erfolgt auf der Basis von 2D- $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY- und 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-NMR-Messungen an „eingefrorenen“ Systemen (wie für  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{H}_4)$  (**40a**), Kapitel 3.1.). In diesem Zusammenhang liefern zudem die Intensitätsverhältnisse in den eindimensionalen Spektren wichtige Hinweise.

### - Abschätzung der Freien Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ des dynamischen Prozesses

Die Veränderung der NMR-Spektren mit der Meßtemperatur (vgl. Abb. 91) belegt zunächst qualitativ, daß ein dynamisches Phänomen innerhalb der  $16e^-$ -Komplexe, die das rückkoordinierte Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan enthalten, vorliegt. Prinzipiell ist auch eine quantitative Auswertung der Messungen möglich. Aus der Temperaturabhängigkeit der Abstände und Breite von Signalen, ergeben sich u.a. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter für den Austauschprozeß (z.B. Freie Enthalpie  $\Delta G^\ddagger$ , Enthalpie  $\Delta H^\ddagger$  und Entropie  $\Delta S^\ddagger$ ) [62,161].

Dabei ist die Ermittlung der Koaleszenztemperatur,  $T_c$ , sowie des Abstandes,  $\Delta\nu$ , der beiden, aus einem vormals gemittelten Signal entstandenen getrennten Resonanzen (hier  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^{1'}$ , vgl. Abb. 91) von Bedeutung (- letzteres sollte aus Spektren erfolgen, die weit unterhalb von  $T_c$  aufgenommen wurden). Aus diesen Größen kann die Geschwindigkeitskonstante,  $k_c$ , (bei  $T_c$ ) nach folgender Formel berechnet werden [62,161]:

$$k_c = 2.22 \Delta\nu$$

$\Delta\nu$ : Unterschied der chemischen Verschiebung in Hz

Diese Formel gilt zwar streng nur unter den Voraussetzungen, daß der ablaufende Prozeß kinetisch erster Ordnung und beide auftretende Signale gleich intensive Singulets sind; zudem sollen die austauschenden Kerne nicht miteinander koppeln. Allerdings kann sie auch für die hier beabsichtigte grobe Näherung herangezogen werden ohne daß diese Bedingungen erfüllt sind. Zur Berechnung von  $k_c$  sollen erneut exemplarisch die Daten von

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

$[\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{C}_7\text{H}_7)_2]\text{PtMe}_2$  (**12a**) dienen, die aus den Spektren von Abb. 91 ermittelt werden können. Setzt man diese Werte in die Eyring-Gleichung [62] ein, läßt sich zumindest eine Abschätzung für die im dynamischen Prozeß vorliegende Freie Aktivierungsenthalpie,  $\Delta G_c^\ddagger$ , erhalten:

$$\Delta G_c^\ddagger = 19.14 T_c (10.32 + \log T_c/k_c)$$

**$T_c$ : Koaleszenztemperatur**

Mit  $T_c = 260 \text{ K}$  ( $-13^\circ\text{C}$ ) und  $\Delta\nu = 638 \text{ Hz}$  ergibt sich daraus  $\Delta G_c^\ddagger = 48 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ .

Ähnliche Werte von ca.  $50 \pm 5 \text{ kJ/mol}$  wurden auch für andere Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit bestimmt und sie bestätigen in etwa die Größenordnung der Freien Aktivierungsenthalpie des vorliegenden dynamischen Prozesses. Diese wird für Umlagerungen dieses Typs erwartet.

Die exakte Ermittlung weiterer thermodynamischer Daten (z.B. der Enthalpie  $\Delta H^\ddagger$  und der Entropie  $\Delta S^\ddagger$ ) mit denen zusätzlich noch genauere Aussagen über die Art der Dynamik ermöglicht würden, könnte mit vollständigen Linienformanalysen erreicht werden [62]. Dazu reichen allerdings die Ergebnisse der vorliegenden NMR-Messungen nicht aus, da sie einerseits zu ungenau sind, andererseits in zu geringer Anzahl für die einzelnen Verbindungen durchgeführt wurden.

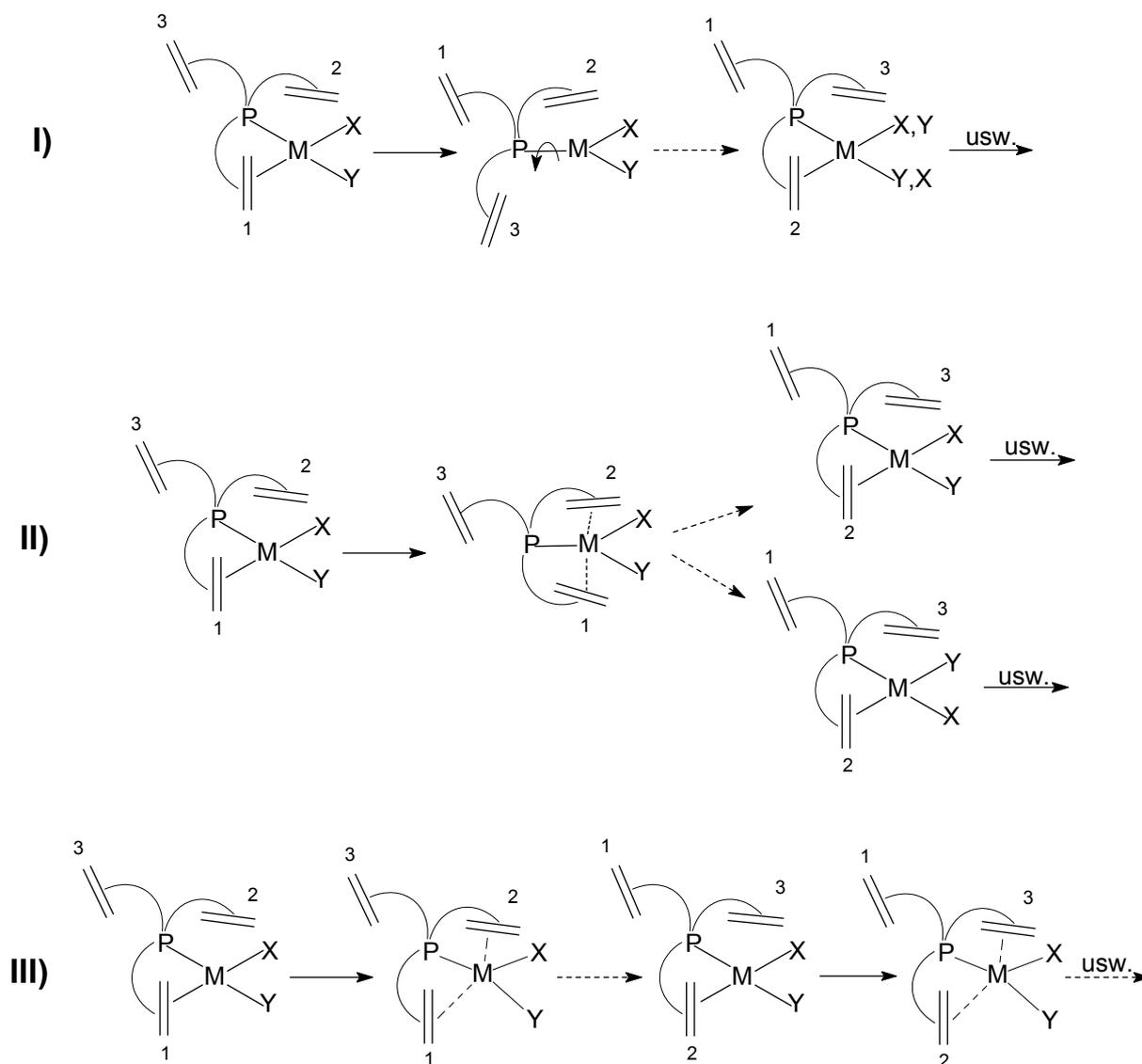
### *- Der Mechanismus des dynamischen Prozesses*

Zum genaueren Verständnis der - während des dynamischen Prozesses auf molekularer Ebene ablaufenden - Vorgänge, ist es zunächst wichtig zu wissen wie diese prinzipiell aussehen könnten. Anschließend sollte es dann gelingen, anhand der vorliegenden experimentellen Befunde auf den wahrscheinlichsten Mechanismus schließen zu können.

Es wäre möglich, daß der Austausch des koordinierten Siebenrings am Zentralmetall z.B. über einen rein dissoziativen Mechanismus stattfindet, in dessen Verlauf zumindest kurzzeitig keine Metall-Olefin-Bindung mehr vorliegt und das Platin- oder Palladiumatom die Koordinationszahl 3 angenommen hat (Abb. 92; **I**). Eine zweite Möglichkeit wäre ein

**Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan**

assoziativer Übergang in welchem zwei Doppelbindungen in einer trigonal-bipyramidalen Anordnung am Metall vorliegen (Abb. 92; **II**). Eine ähnliche Struktur fände sich in einer dritten ebenfalls denkbaren quadratisch-pyramidalen Anordnung, welche ebenfalls wieder zwei gleichzeitig  $\eta^2$ -gebundene C=C-Doppelbindungen und die Koordinationszahl 5 hat (Abb. 92; **III**).



**Abb. 92: Mögliche Mechanismen für den dynamischen Prozeß in den 16e<sup>-</sup>-Komplexen des Typs  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(X)Y$**

Gegen **I**) spricht prinzipiell die Tatsache, daß in allen dynamischen Verbindungen  $\delta^{31}P$ -Werte detektiert werden wie sie für „starre“ rückkoordinierte Strukturen zu erwarten sind. Bei einer vollständigen Spaltung der Metall-Olefin-Bindung sollte zumindest tendenziell eine

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Verschiebung von  $\delta^{31}\text{P}$  zu höherem Feld zu beobachten sein, also in Richtung des Bereichs von Komplexen die das Phosphan ausschließlich als  $2e^-$ -Liganden enthalten (vgl. 5.1.). Zudem wäre es bei diesem Mechanismus nicht möglich in den NMR-Spektren zwischen den beiden, in *cis*- und *trans*-Position zum Phosphor liegenden Liganden X und Y (Abb. 92), innerhalb der quadratisch-planaren Struktur zu unterscheiden. Das gleiche Argument kann zum Ausschluß von **II**) herangezogen werden. Würde der dynamische Prozeß in den vorgestellten Komplexen nach einem der beiden Mechanismen **I**) oder **II**) ablaufen, sollte sich vor allem bei höheren Temperaturen (z.B. RT) für X und Y ein gemittelttes Signal ergeben. In **I**) und **II**) bestehen ausgehend von der drei- bzw. fünffach-koordinierten Anordnung gleich wahrscheinliche Umlagerungsmöglichkeiten, was dazu führt, daß im Anschluß eine Unterscheidung von X und Y nicht möglich wäre. Da bei allen dynamischen Systemen  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{M}(\text{X})\text{Y}$  ( $\text{X} = \text{Y}$ ) auch bei Raumtemperatur zwei voneinander getrennte Signale für X und Y beobachtet werden, unabhängig davon welcher NMR-aktive Kern in diesen Positionen vorliegt ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ), können diese Vorgänge eindeutig ausgeschlossen werden. Zusätzlich bestätigen auch die jeweils unterschiedlichen Kopplungskonstanten  $^nJ(^{31}\text{P}, \text{X}/\text{Y})$  (*cis/trans*) diesen Befund.

Alle Argumente würden daher für den Mechanismus **III**) (Abb. 92) sprechen. Im Falle einer quadratisch-pyramidalen Zwischenstufe wäre auch bei hohen Temperaturen die Bedingung zur Unterscheidung der *cis*- bzw. *trans*-Position von X und Y erfüllt. Solche fünffach-koordinierten Intermediate wurden zudem auch aufgrund der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten für die Komplexe des Typs  $[\text{tbp}]\text{MX}_2$  vorgeschlagen [24].

Allerdings existieren in diesem Zusammenhang auch einige Gegenargumente. Zieht man die generell ermittelte geringe Energie-Barriere für den Übergang zwischen trigonal-bipyramidalen und quadratisch-pyramidalen Strukturen in Betracht, so ist eine Bevorzugung der letztgenannten Umgebung unwahrscheinlich und die Formulierung einer solchen Zwischenstufe muß fraglich bleiben. Ein weiteres Gegenargument ist die Tatsache, daß in Analogie zu den Erläuterungen im Zusammenhang mit einem rein dissoziativen Mechanismus auch bei **III**) die gefundenen Werte der chemischen Verschiebungen  $\delta^{31}\text{P}$  gegen die getroffenen Annahmen sprechen. Würde eine Zwischenstufe mit fünffach-koordiniertem Metallzentrum auftreten (vgl. **III**) in Abb. 92), in welcher zwei Koordinationsstellen durch C=C-Doppelbindungen besetzt sind, müsste es sich - unabhängig von der Lebensdauer dieses Zustands - wenigstens tendenziell in den  $\delta^{31}\text{P}$ -Daten niederschlagen, wobei die Signale dann zu tieferem Feld wandern sollten (vgl. 5.1.; zwei koordinierte Doppelbindungen).

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Alle diese Überlegungen lassen nur einen Mechanismus übrig bei dem das Metallzentrum in seiner quadratisch-planaren Umgebung verbleibt und ein C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>-Ring in einem Übergangszustand unverzüglich durch einen anderen ersetzt wird. Dies erfordert allerdings bedingt durch die gleichzeitige chelatartige Anbindung des Cycloheptatrienyl-Rings und des Phosphors, daß in den austauschenden Siebenringen ein rascher Konformationswechsel möglich sein muß in dessen Verlauf das P-Atom die axiale Position am Ring einnimmt. Nur in dieser Form gelingt die Koordination der mittleren Doppelbindung am Zentralmetall bzw. ist ein schneller Austausch der C=C-Einheiten untereinander realisierbar. Diese konformative Flexibilität wurde für freies Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan selbst bestätigt, wobei die Barriere für die Axial-/Äquatorial-Umlagerung zu klein war, als daß sie mit Tieftemperatur-<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (+23 to -90 °C) hätte nachgewiesen werden können [25]. Da analoge Verhältnisse auch im rückkoordinierten Phosphan-Liganden in den dynamischen Komplexen zu erwarten sind, wird der zuletzt formulierte Mechanismus zwar wahrscheinlicher; allerdings liegen immer noch zuwenig experimentelle Daten für eine endgültige Bestätigung vor, daß die Koordinationszahl 4 auch in den dynamisch-flexiblen Komplexen weder unter- noch überschritten wird.

*- Diskussion des Einflusses der sich in trans-Position zur koordinierten Doppelbindung befindlichen Liganden auf die Dynamik*

Die Geschwindigkeit des Austauschprozesses von Siebenringen am Zentralmetall hängt direkt von der Bindungsstärke zwischen Metall und Olefin ab. Da diese i.a. innerhalb einer Nebengruppe zum schwereren Homologen hin zunimmt [1,60], ist relativ einfach zu erklären, warum im Falle isostruktureller Verbindungen die Palladium(II)-Komplexe immer eine schnellere Dynamik als die Platin(II)-Verbindungen zeigen.

Werden Systeme mit gleichem Zentralmetall betrachtet, zeigt sich eine Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Austauschprozesses von der Art der zusätzlich im Komplex vorliegenden Liganden. Erwartungsgemäß muß dies innerhalb der vorliegenden quadratisch-planaren Strukturen vor allem die *trans*-Position zur koordinierten C=C-Doppelbindung betreffen. Einen eindeutigen Hinweis auf diesen Einfluß liefern die in Kapitel 2.3. beschriebenen Mono(alkinyl)platin(II)-Komplexe, [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]PtCl(C≡C-R) (**26a**)-(**30a**), bei denen sich der C≡C-R-Ligand jeweils in *trans*-Stellung zur koordinierten

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Doppelbindung befindet. Sie zeigen Koaleszenz-Temperaturen für den Umlagerungsprozeß, die eher in dem Bereich liegen, der auch bei den Bis(alkinyl)-Verbindungen,  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$  (**33a**)-(37a), gefunden wird und nicht in demjenigen von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$  (**1a**).

Für einige Komplexe des Typs  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{L})\text{L}'$  läßt sich anhand von temperaturabhängigen  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen eine grobe Reihenfolge der zunehmenden Geschwindigkeiten des dynamischen Prozesses ermitteln:

$\text{L}, \text{L}' = \text{C}_6\text{F}_5 < \text{Chalkogenolat} (\text{S} < \text{Se}) \approx \text{Alkinyl} < \text{Aryl} < \text{Alkyl} < \text{Halogen} < \text{Methallyl} \approx \text{acac}$  (so z.B. ist der Di(pentafluorphenyl)-Komplex **19a** bei Raumtemperatur bereits „starr“, während die Dynamik im Dimethyl-Komplex **12a** erst bei  $-50^\circ\text{C}$  eingefroren werden kann; vgl. Abb. 91). Beim Versuch, dieses unterschiedliche Verhalten zu erklären, muß sicherlich erneut der jeweilige *trans*-Einfluß der verschiedenen Liganden berücksichtigt werden, welcher für eine Schwächung der Metall-Olefin-Bindung verantwortlich ist. Für die *cis*-Position zur koordinierten Doppelbindung (*trans* zum Phosphor) konnte dieser - jedenfalls qualitativ - für zahlreiche Substituenten anhand der Kopplungskonstante  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  abgeschätzt werden (vgl. 5.1.). Diese Reihenfolge kann allerdings bei der vorliegenden Diskussion nicht zugrunde gelegt werden, da in der dortigen Situation das Phosphoratom (eher  $\sigma$ -Donor) gegenüberliegt, während dies im vorliegenden Fall das koordinierte Olefin ist (eher  $\pi$ -Akzeptor). Die Abschätzung des *trans*-Einflusses der - in der Position gegenüber der Doppelbindung befindlichen - Liganden wäre durch die Kopplungskonstante  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}^{4',5'})$  (bzw.  $^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}^{4',5'})$ ) möglich. Da Tieftemperatur-Daten für dynamische  $16e^-$ -Komplexe des Typs  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{L})\text{L}'$  in dieser Arbeit allerdings nur in geringer Zahl erhalten wurden, lassen sich in diesem Zusammenhang keine eindeutige Tendenzen ermitteln. Zudem ist der Einfluß der *trans*-ständigen Liganden auf die Metall-Olefin-Bindungsstärke und damit auf die Geschwindigkeit des dynamischen Prozesses offensichtlich nur zu klären, wenn die elektronischen Eigenschaften der Liganden in detaillierter Form berücksichtigt werden. So könnten dabei zunächst rein empirisch die Donor-/Akzeptoreigenschaften verschiedener Substituenten diskutiert werden, wobei sich allerdings z.B. das „starre“ Verhalten des Di(pentafluorphenyl)-Komplexes (**19a**) immer noch nicht eindeutig erklären ließe. Für eine endgültige Lösung dieses Problems liegen zum jetzigen Zeitpunkt zu wenige experimentelle Daten vor. Es sollte aber z.B. anhand eines umfangreicheren NMR-Datensatzes ( $\delta^{195}\text{Pt}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $^nJ(^{195}\text{Pt}, \text{X})$ ) möglich sein, Aussagen über die  $\sigma/\pi$ -Donor- bzw. Akzeptoreigenschaften einzelner Liganden machen zu können, die dann eine exakte Erklärung des Einflusses der

zusätzlichen Liganden auf den dynamischen Prozeß innerhalb der neu dargestellten Komplexe liefern könnten.

#### **5.4. Ermittlung der relativen und absoluten Vorzeichen von Kopplungskonstanten in Platin(II)-Verbindungen mit P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>**

*- Vorzeichen im kationischen Komplex {[P( $\eta^2$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]PtCl}PF<sub>6</sub> (60a)*

Wie in den vorangegangenen Abschnitten erläutert wurde, ergibt die Kombination aus den <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-, <sup>31</sup>P- und <sup>195</sup>Pt- NMR-Messungen eine Vielzahl von Informationen über Struktur, Bindungen sowie über die Dynamik innerhalb der neuen Platin(II)-Verbindungen des Liganden P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>. Auch die in diesem Rahmen ermittelten Kopplungskonstanten (<sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H), <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C), <sup>n</sup>J(<sup>195</sup>Pt, <sup>1</sup>H), <sup>n</sup>J(<sup>195</sup>Pt, <sup>13</sup>C) und <sup>n</sup>J(<sup>195</sup>Pt, <sup>31</sup>P)) liefern dazu einen nicht unerheblichen Beitrag. Allerdings ist anzumerken, daß es sich in der Regel nur um Absolutbeträge handelt. Das Vorzeichen der gemessenen Kopplungskonstanten besitzt somit durchaus zusätzlichen diagnostischen Wert. Aufgrund der Tatsache, daß in den neu dargestellten Platin-Komplexen vier magnetische aktive Kerne mit I = ½ (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, <sup>195</sup>Pt), also jeweils ein Paar aktiver und mindestens ein passiver Spin vorliegen, ist die Ermittlung der Vorzeichen, etwa durch die Anwendung von heteronuklearen 2D-(X, <sup>1</sup>H)-Verschiebungskorrelationen (HETCOR-Experimenten; X = <sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P, <sup>195</sup>Pt [162-166]) für einige ausgewählte Modellverbindungen (**12a**, **13a**, **44a**, **55a** und **60a**) möglich.

Im Falle des Komplexes {[P( $\eta^2$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]PtCl}PF<sub>6</sub> (**60a**) entstand das Interesse an den Vorzeichen aus dem durch die Struktur bedingten Auftreten der Kopplungen <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>1</sup>H), <sup>n</sup>J(<sup>195</sup>Pt, <sup>1</sup>H) bzw. <sup>n</sup>J(<sup>31</sup>P, <sup>13</sup>C), <sup>n</sup>J(<sup>195</sup>Pt, <sup>13</sup>C) bei allen vier Signalen im <sup>13</sup>C- bzw. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (vgl. Abb. 86, Kapitel 4.6.). Dies kann damit erklärt werden, daß sich innerhalb des Kations zwei unterschiedliche Kopplungswege für die verschiedenen Ringpositionen ergeben (über das Phosphoratom oder die koordinierte Doppelbindung). Der erste Schritt zur Ermittlung der Vorzeichen ist ein 2D-<sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H-HETCOR-Experiment, das auf der <sup>1</sup>J(<sup>13</sup>C, <sup>1</sup>H)-Kopplung basiert und dessen Ergebnis in Abb. 93 dargestellt ist:

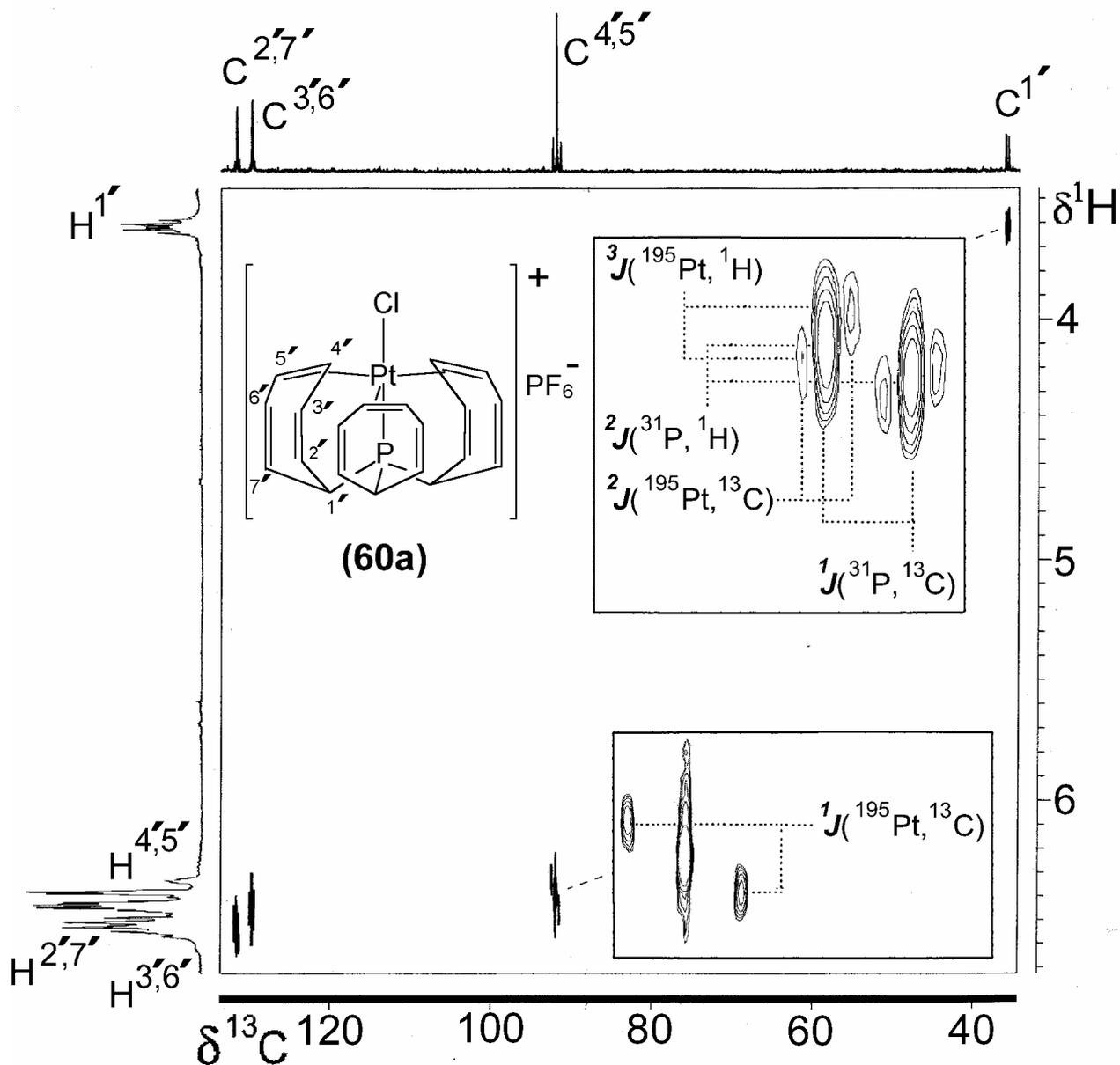


Abb. 93:  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-NMR-Spektrum von  $\{[\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)_3]\text{PtCl}\}\text{PF}_6$  (60a) (RT, in Aceton- $d_6$ )

Die Neigung (Tilt) innerhalb der Dubletts bzw. der sie begleitenden Platinsatelliten ( $(\text{H}/\text{C})^{1'}$  und  $(\text{H}/\text{C})^{4',5'}$  sind vergrößert dargestellt) ergibt zunächst die folgenden, relativen Verhältnisse von Kopplungskonstanten, wobei  $> 0$  eine positive Neigung und gleiches Vorzeichen,  $< 0$  eine negativen Neigung und entgegengesetztes Vorzeichen bedeutet [162-166]:

$$\begin{aligned} (\text{H}/\text{C})^{1'} &\rightarrow {}^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}^{1'}) / {}^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}^{1'}) < 0; {}^2J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}^{1'}) / {}^3J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}^{1'}) > 0; \\ (\text{H}/\text{C})^{2',7'} &\rightarrow {}^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}^{2,7'}) / {}^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}^{2,7'}) < 0; {}^3J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}^{2,7'}) / {}^4J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}^{2,7'}) < 0; \\ (\text{H}/\text{C})^{3',6'} &\rightarrow {}^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}^{3,6'}) / {}^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}^{3,6'}) < 0; {}^2J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}^{3,6'}) / {}^3J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}^{3,6'}) < 0; \\ (\text{H}/\text{C})^{4',5'} &\rightarrow {}^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}^{4,5'}) / {}^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}^{4,5'}) < 0 \end{aligned}$$

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

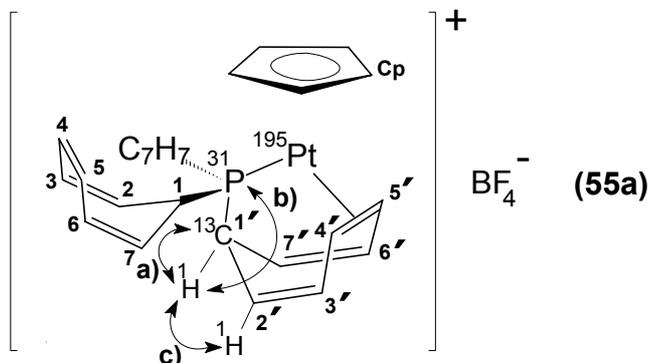
---

Die geringe Löslichkeit des Komplexes in Kombination mit teilweise nur kleinen auftretenden Kopplungen ließ allerdings keine Aufnahme eines aussagekräftigen und zur Ermittlung der absoluten Vorzeichen notwendigen  $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -HETCOR-NMR-Spektrums zu. Die Aufklärung des Sachverhaltes mußte daher für **60a** an dieser Stelle mit dem Erhalt der obigen Ergebnisse beendet werden.

### - Absolute Vorzeichen von Kopplungskonstanten in $\{\text{CpPt}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$ (**55a**)

Besser ist die Situation im Fall von  $\{\text{CpPt}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  (**55a**). Auch hier wurde zunächst ein 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen, welches in Abb. 95 gezeigt ist (vgl. auch Abb. 94: **a**). Durch dieses zweidimensionale Experiment können für eine Vielzahl der detektierten Kopplungskonstanten,  $^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C})$  und  $^{n+1}J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$  bzw.  $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$  und  $^{n+1}J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$  aus der Neigung der entsprechenden Kreuzsignale (Crosspeaks) (wie im Falle der Verbindung **60a**) wiederum relative Vorzeichen abgeleitet werden (Abb. 94,95). So ergibt z.B. die Analyse des vergrößerten Ausschnitts für  $(\text{H}/\text{C})^1$  in Abb. 95 eine negative Neigung für das zur Kopplung  $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}^1)$  gehörende Dublett, sowie eine positive der entsprechenden  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten für  $^2J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}^1)$ . Dies bedeutet, daß die Vorzeichen von  $^1J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}^1)$  und  $^2J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}^1)$  unterschiedlich, die von  $^2J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}^1)$  und  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}^1)$  dagegen gleich sind. Im Falle von  $\text{C}^{4',5'}$  zeigt der negative Tilt der  $^{195}\text{Pt}$ -Satelliten, daß  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}^{4',5'})$  und  $^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}^{4',5'})$  entgegengesetzte Vorzeichen haben. Das 2D- $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -HETCOR-Spektrum ermöglicht allerdings nur im Falle der Position  $\text{H}^1$  eine eindeutige Aussage über die auftretende Neigung (positiv), wodurch letztlich das absolute Vorzeichen von  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}^1)$  ( $> 0$ ) durch den Vergleich mit der stets positiven  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung festgelegt wird. Daraus folgt, daß  $^2J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}^1)$  ebenfalls  $> 0$  sein muß. Weitere absolute Vorzeichen ergeben sich unter Verwendung der allgemeingültigen Annahme von positiven Werten für  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$  [164,167] und  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  [168].

Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan



2D-(X, <sup>1</sup> H)-Experimente	Vergleich der Kopplungskonstanten	Ergebnis
a) <sup>13</sup> C <sup>1</sup> / <sup>1</sup> H <sup>1</sup>	<sup>1</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>13</sup> C <sup>1</sup> ) / <sup>2</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>1</sup> H <sup>1</sup> )	< 0
	<sup>2</sup> J( <sup>195</sup> Pt, <sup>13</sup> C <sup>1</sup> ) / <sup>3</sup> J( <sup>195</sup> Pt, <sup>1</sup> H <sup>1</sup> )	> 0
	<sup>1</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>13</sup> C <sup>1'</sup> ) / <sup>2</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>1</sup> H <sup>1'</sup> )	< 0
	<sup>2</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>13</sup> C <sup>2',7'</sup> ) / <sup>3</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>1</sup> H <sup>2',7'</sup> )	< 0
	<sup>3</sup> J( <sup>195</sup> Pt, <sup>13</sup> C <sup>2',7'</sup> ) / <sup>4</sup> J( <sup>195</sup> Pt, <sup>1</sup> H <sup>2',7'</sup> )	< 0
	<sup>3</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>13</sup> C <sup>3',6'</sup> ) / <sup>4</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>1</sup> H <sup>3',6'</sup> )	< 0
	<sup>2</sup> J( <sup>195</sup> Pt, <sup>13</sup> C <sup>3',6'</sup> ) / <sup>3</sup> J( <sup>195</sup> Pt, <sup>1</sup> H <sup>3',6'</sup> )	< 0
	<sup>1</sup> J( <sup>195</sup> Pt, <sup>13</sup> C <sup>4',5'</sup> ) / <sup>2</sup> J( <sup>195</sup> Pt, <sup>1</sup> H <sup>4',5'</sup> )	< 0
	<sup>2</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>13</sup> C <sup>Cp</sup> ) / <sup>3</sup> J( <sup>31</sup> P, <sup>1</sup> H <sup>Cp</sup> )	< 0
	<sup>1</sup> J( <sup>195</sup> Pt, <sup>13</sup> C <sup>Cp</sup> ) / <sup>2</sup> J( <sup>195</sup> Pt, <sup>1</sup> H <sup>Cp</sup> )	< 0
b) <sup>31</sup> P / <sup>1</sup> H <sup>1</sup>	<sup>1</sup> J( <sup>195</sup> Pt, <sup>31</sup> P) / <sup>3</sup> J( <sup>195</sup> Pt, <sup>1</sup> H <sup>1</sup> )	> 0
c) <sup>1</sup> H <sup>1'</sup> / <sup>1</sup> H <sup>2',7'</sup> <sup>1</sup> H <sup>4',5'</sup> / <sup>1</sup> H <sup>3',6'</sup>	<sup>3</sup> J( <sup>195</sup> Pt, <sup>1</sup> H <sup>1'</sup> ) / <sup>4</sup> J( <sup>195</sup> Pt, <sup>1</sup> H <sup>2',7'</sup> )	< 0
	<sup>2</sup> J( <sup>195</sup> Pt, <sup>1</sup> H <sup>4',5'</sup> ) / <sup>3</sup> J( <sup>195</sup> Pt, <sup>1</sup> H <sup>3',6'</sup> )	< 0

Abb. 94: NMR-Experimente zur Ermittlung der absoluten Vorzeichen von Kopplungskonstanten in {CpPt[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]}BF<sub>4</sub> (55a)

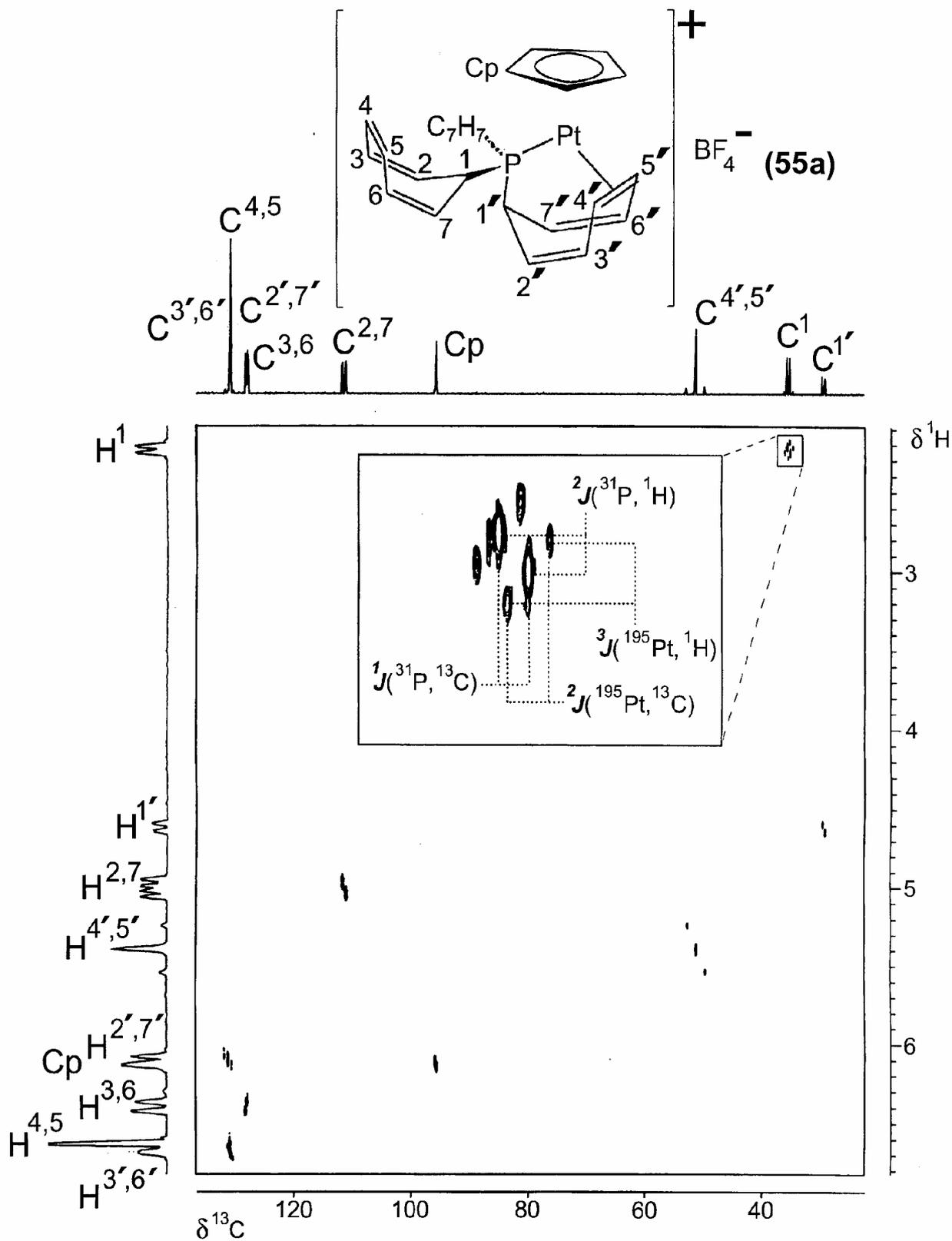


Abb. 95:  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-NMR-Spektrum von  $\{\text{CpPt}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  (55a) (RT, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Einen interessanten Sachverhalt stellt die Ermittlung von gleichartigen Vorzeichen für  ${}^2J({}^{195}\text{Pt}, {}^{13}\text{C}^1)$  und  ${}^3J({}^{195}\text{Pt}, {}^1\text{H}^1)$  dar. Dies ist ungewöhnlich, da man in Abwesenheit von freien Elektronenpaaren an den beobachteten Kernen generell alternierende Vorzeichen für die entsprechenden Kopplungen über zwei bzw. drei Bindungen erwartet. Ergänzt wurde die Analyse in diesem Fall durch das bereits erläuterte  ${}^1\text{H}/{}^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von **55a** (vgl. Abb. 75 in Kapitel 4.3.; Abb. 94: c)), in welchem die negative Neigung der  ${}^{195}\text{Pt}$ -Satelliten für die Kreuzsignale zwischen  $\text{H}^{1'}/\text{H}^{2',7'}$  und  $\text{H}^{4',5'}/\text{H}^{3',6'}$  die unterschiedlichen Vorzeichen von  ${}^3J({}^{195}\text{Pt}, {}^1\text{H}^{1'})$  und  ${}^4J({}^{195}\text{Pt}, {}^1\text{H}^{2',7'})$  bzw.  ${}^2J({}^{195}\text{Pt}, {}^1\text{H}^{4',5'})$  und  ${}^3J({}^{195}\text{Pt}, {}^1\text{H}^{3',6'})$  anzeigt.

Durch die Kombination der durchgeführten NMR-Experimente ist es möglich für eine gewisse Anzahl der in **55a** auftretenden Kopplungskonstanten die absoluten Vorzeichen anzugeben:

**Absolute Vorzeichen von Kopplungskonstanten in  $\{\text{CpPt}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  (**55a**):**  
 ${}^3J({}^{195}\text{Pt}, {}^1\text{H}^1) > 0$  (+16.4 Hz),  ${}^2J({}^{195}\text{Pt}, {}^{13}\text{C}^1) > 0$  (+52.8 Hz),  ${}^2J({}^{195}\text{Pt}, {}^1\text{H}^{4',5'}) < 0$  (-74.2 Hz),  
 ${}^1J({}^{195}\text{Pt}, {}^{13}\text{C}^{4',5'}) > 0$  (+190.2 Hz),  ${}^2J({}^{195}\text{Pt}, {}^{13}\text{C}^{3',6'}) > 0$  (+44.2 Hz),  ${}^3J({}^{195}\text{Pt}, {}^1\text{H}^{3',6'}) < 0$ .

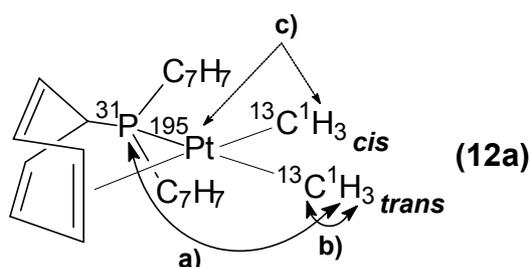
Das Fehlen mancher Werte kann auf die nicht bestimmbaren Tilts innerhalb der verschiedenen 2D-NMR-Spektren zurückgeführt werden. Weiterhin wäre zu einer Vervollständigung des Datensatzes eine  ${}^{195}\text{Pt}/{}^1\text{H}$ -Korrelation bzw. ein entsprechendes Doppelresonanz-Experiment (vgl. unten) notwendig gewesen. Dies ist allerdings aufgrund der Anhäufung von Resonanzen im  ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum innerhalb eines nur sehr kleinen ppm-Bereichs mit experimentellen Schwierigkeiten verbunden.

Das für **55a** an der koordinierten Doppelbindung ermittelte negative Vorzeichen  ${}^2J({}^{195}\text{Pt}, {}^1\text{H}^{4',5'}) < 0$  stimmt mit dem der vergleichbaren Position im  $\eta^2$ -gebundenen Ethylen-Liganden von  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  überein [164]. Dies zeigt, daß in beiden Komplexen vergleichbare Bindungsverhältnisse vorliegen müssen, und daß somit auch die bisher bestimmten Werte für **55a** durchaus zusätzliche wichtige Informationen liefern können.

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

- Absolute Vorzeichen von Kopplungskonstanten in  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtMe_2$  (**12a**)

In  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtMe_2$  (**12a**) liegen mit den beiden Methyl-Substituenten - unabhängig vom ablaufenden dynamischen Prozeß - Gruppierungen vor die den geschilderten Multikern-NMR-Experimenten zur Bestimmung der absoluten Vorzeichen ebenfalls zugänglich sind, da sie sowohl mit dem  $^{31}P$ - als auch mit dem  $^{195}Pt$ -Kern koppeln.



2D-(X, $^1H$ )- und 1D- $^1H\{^{195}Pt\}$ -Experimente	Vergleich der Kopplungskonstanten	Ergebnis
a) $^{31}P / ^1H$	$^2J(^{195}Pt, ^1H_{cis}) / ^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$ $^2J(^{195}Pt, ^1H_{trans}) / ^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$	< 0 < 0
b) $^{13}C / ^1H$	$^3J(^{31}P, ^1H_{cis}) / ^2J(^{31}P, ^{13}C_{cis})$ $^3J(^{31}P, ^1H_{trans}) / ^2J(^{31}P, ^{13}C_{trans})$	< 0 < 0
c) $^1H\{^{195}Pt\}$	$^3J(^{31}P, ^1H_{cis}) / ^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$ $^3J(^{31}P, ^1H_{trans}) / ^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$	> 0 < 0

Abb. 96: NMR-Experimente zur Ermittlung der absoluten Vorzeichen von Kopplungskonstanten in  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtMe_2$  (**12a**)

Der erste Schritt war in diesem Fall die Aufnahme eines 2D- $^{31}P/^1H$ -HETCOR-Spektrums (Abb. 96: a), 5) in welchem jeweils die Kopplung  $^2J(^{195}Pt, ^1H)$  der im Bezug auf den Phosphor *cis*- bzw. *trans*-ständigen  $CH_3$ -Gruppe mit  $^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$  verglichen wird. Aufgrund der gefundenen negativen Neigungen und der Annahme  $^1J(^{195}Pt, ^{31}P) > 0$  kann daraus für beide Kopplungskonstanten,  $^2J(^{195}Pt, ^1H_{cis/trans}) < 0$  ermittelt werden.

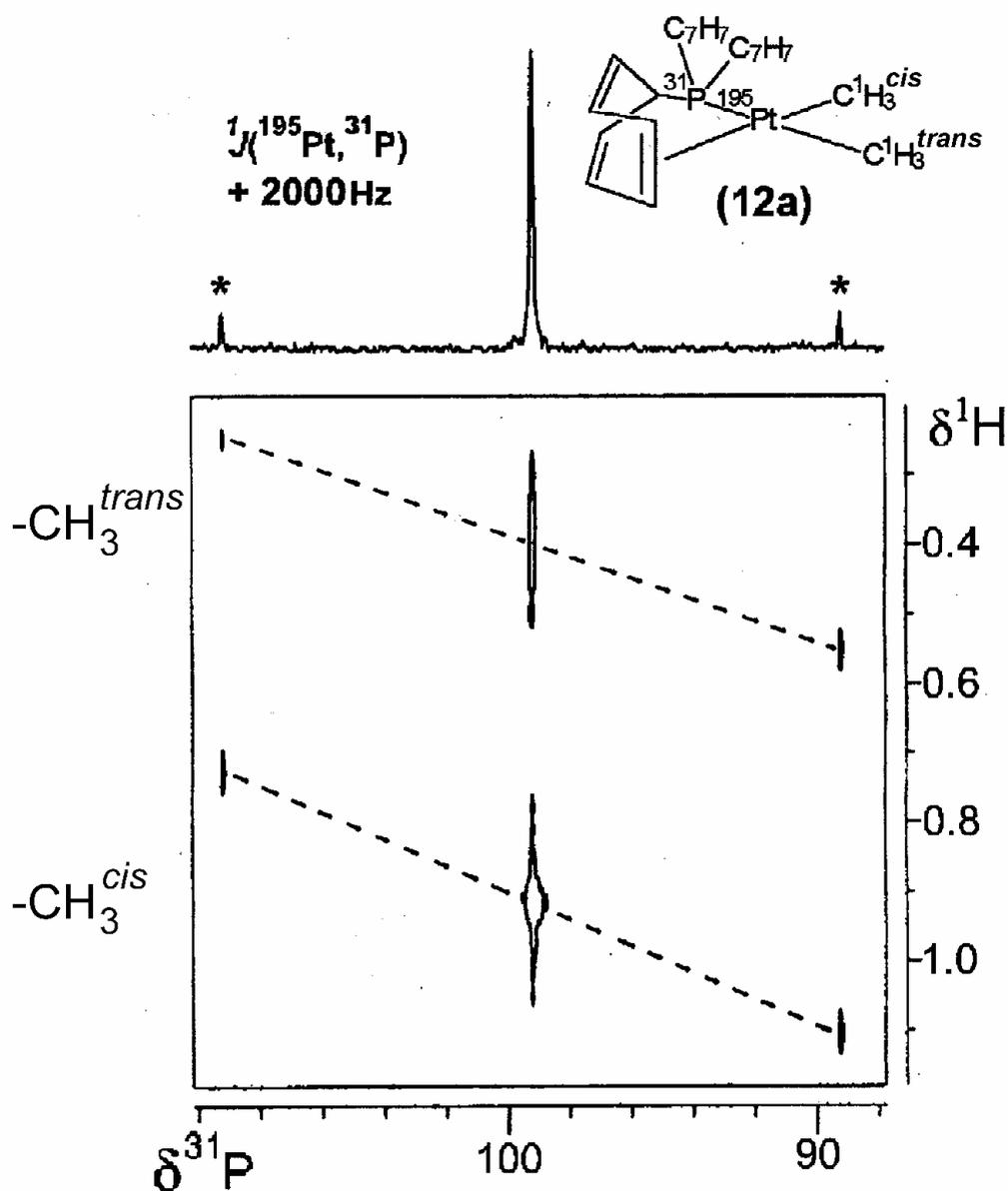


Abb. 97:  $^{31}\text{P}/^1\text{H}$ -HETCOR-NMR-Spektrum von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtMe}_2$  (12a) (bei RT, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

Aus dem 2D- $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Spektrum (Abb. 96: b)) in dem die Kreuzsignale für die jeweils durch die Kopplung mit dem Phosphor gebildeten Dubletts ebenfalls wieder negative Neigungen aufweisen ergibt sich, daß die entsprechenden Verhältnisse  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}_{\text{cis/trans}})/^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}_{\text{cis/trans}}) < 0$  sind.

Zur Vervollständigung des Datensatzes wäre noch eine 2D- $^{195}\text{Pt}/^1\text{H}$ -HETCOR-Aufnahme notwendig gewesen. Die gesuchten Informationen lassen sich allerdings auch durch eine Doppelresonanz-Messung in Form eines „Spin-Tickling“-Experiments (Abb. 96: c), 98) gewinnen [169].

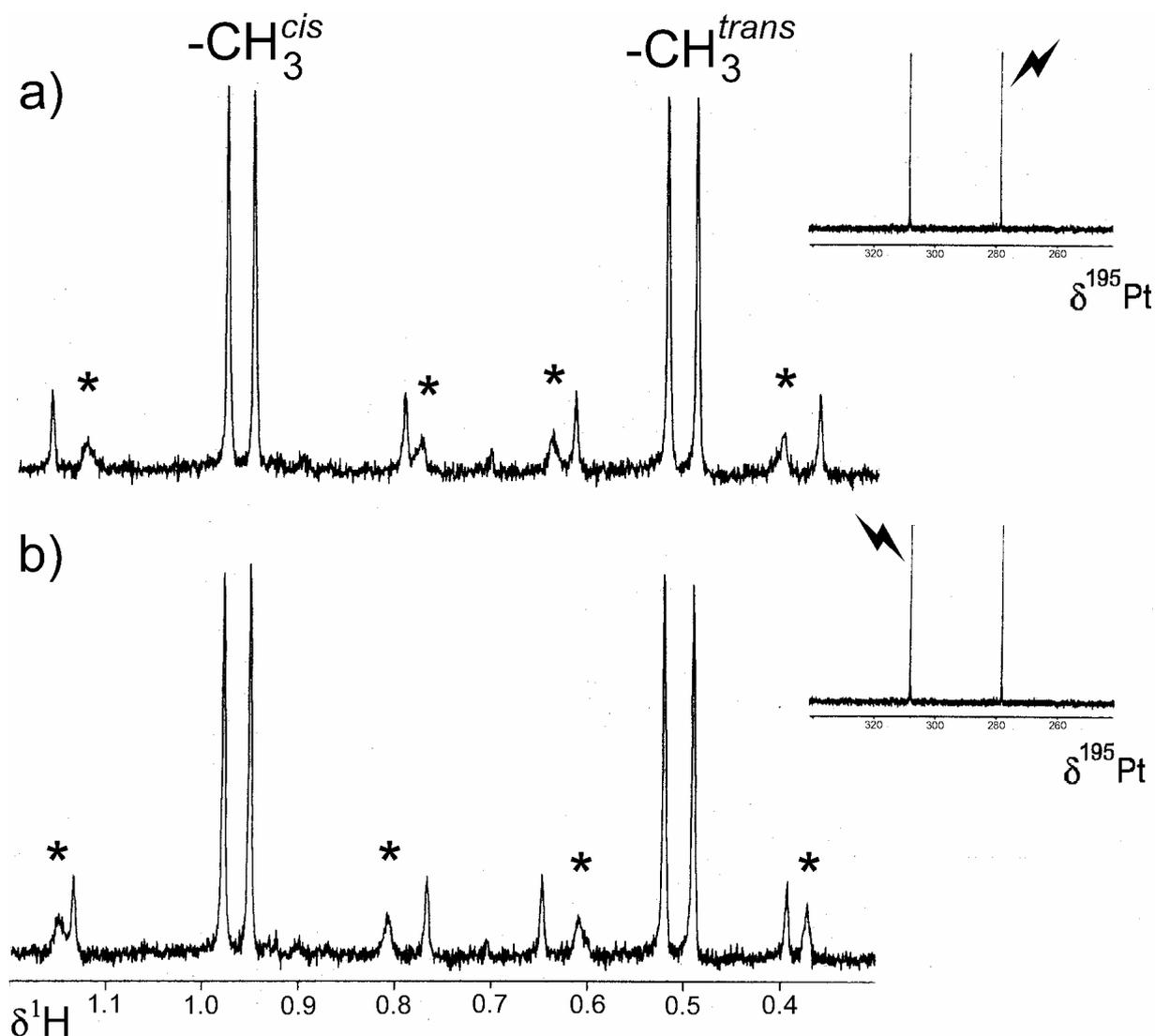


Abb. 98:  $^1\text{H}\{^{195}\text{Pt}\}$ -NMR-Spektren des „Spin-tickling“-Experiments an  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtMe}_2$  (12a) (bei RT, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , Dämpfung 40dB; eingestrahlte  $^{195}\text{Pt}$ -Frequenz (⚡): a) für den Hochfeld- ; b) für den Tieffeld-Peak des Dubletts im  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum)

Hierzu wird bei der Aufnahme eines  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums gleichzeitig entweder die entsprechende Hochfeld- oder Tieffeld-Resonanzfrequenz des im  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum auftretenden Dubletts mit Dämpfung (40dB) selektiv eingestrahlt, so daß es praktisch zu einer nicht vollständigen Platin-Entkopplung kommt. Aufgrund der dadurch hervorgerufenen Veränderung von einzelnen Linien (im Idealfall kommt es zur Verdopplung), im Vergleich zum gekoppelt aufgenommenen Spektrum, sind Aussagen über das Vorzeichen der, im Zusammenhang mit ihnen auftretenden Kopplungskonstanten, möglich [62,169]. Die beiden Spektren a) und b) liefern dasselbe Ergebnis (Abb. 98). Während im Fall a) (Einstrahlen der Hochfeldfrequenz) für die bei tieferem Feld auftretende *cis*-Methylgruppe, die

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

entsprechenden Hochfeld-Platinsatelliten verbreitert sind (\*), ist beim *trans*-ständigen CH<sub>3</sub>-Substituenten der entgegengesetzte Effekt (\*) zu beobachten. Strahlt man die Tieffeldfrequenz (Fall b)) ein verändern sich beim Methylrest in der *cis*-Position ebenfalls die bei tieferem Feld liegenden Platinsatelliten (\*), während die der *trans*-ständigen Gruppe, erneut die entgegengesetzte Tendenz zeigen (\*). Variieren bei den Experimenten a) (Hochfeldeinstrahlung) bzw. b) (Tieffeldeinstrahlung) die entsprechenden bei hohem bzw. tiefem Feld auftretenden Platinsatelliten, wie es für die *cis*-ständige Methylgruppe gefunden wird, ist das Verhältnis  ${}^3J({}^{31}\text{P}, {}^1\text{H})/{}^1J({}^{195}\text{Pt}, {}^{31}\text{P})$  positiv. Ändern sich dagegen die jeweils in entgegengesetzter Richtung liegenden Resonanzen, was in diesem Beispiel auf die *trans*-ständige CH<sub>3</sub>-Gruppe zutrifft, ist das Verhältnis negativ. Daraus lassen sich unter Berücksichtigung der Tatsache, daß generell  ${}^1J({}^{195}\text{Pt}, {}^{31}\text{P}) > 0$  ist die Vorzeichen von  ${}^3J({}^{31}\text{P}, {}^1\text{H}_{cis}) (> 0)$  und  ${}^3J({}^{31}\text{P}, {}^1\text{H}_{trans}) (< 0)$  bestimmen.

Die Zusammenfassung der Einzelergebnisse und die Tatsache, daß  ${}^1J({}^{195}\text{Pt}, {}^{13}\text{C})$  i.a. immer positiv ist [164,167] läßt Aussagen über alle Vorzeichen der im Zusammenhang mit den beiden Methylgruppen auftretenden Kopplungskonstanten zu.

### Absolute Vorzeichen von Kopplungskonstanten in $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtMe}_2$ (**12a**):

${}^3J({}^{31}\text{P}, {}^1\text{H}_{cis}) > 0$  (+6.8 Hz);  ${}^3J({}^{31}\text{P}, {}^1\text{H}_{trans}) < 0$  (-7.6 Hz);  ${}^2J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}_{cis}) < 0$  (-3.8 Hz);  ${}^2J({}^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}_{trans}) > 0$  (+116.6 Hz);  ${}^2J({}^{195}\text{Pt}, {}^1\text{H}_{cis}) < 0$  (-99.0 Hz);  ${}^2J({}^{195}\text{Pt}, {}^1\text{H}_{trans}) < 0$  (-63.6 Hz);  ${}^1J({}^{195}\text{Pt}, {}^{13}\text{C}_{cis}) > 0$  (+784.0 Hz),  ${}^1J({}^{195}\text{Pt}, {}^{13}\text{C}_{trans}) > 0$  (+635.4 Hz)

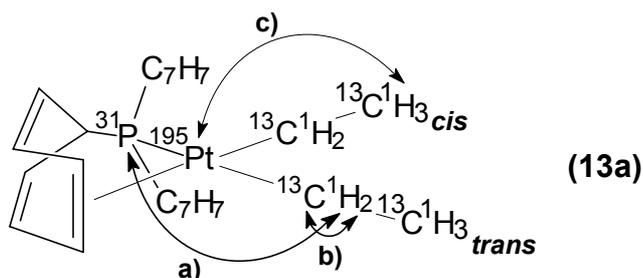
An dieser Stelle ist noch anzumerken, daß es im Falle aller in 5.4. näher erläuterten Beispiele möglich ist auf die bei der Bestimmung von Kopplungskonstanten normalerweise verwendeten reduzierten Kopplungskonstanten  $K_{AX}$  zu verzichten, da sich aus deren Definition ( $K_{AX} = 4\pi^2 J_{AX}/h\nu_A\nu_X$ ) und  $\gamma > 0$  für alle hier vorkommenden Kerne ( ${}^1\text{H}$ ,  ${}^{13}\text{C}$ ,  ${}^{31}\text{P}$ ,  ${}^{195}\text{Pt}$ ) ergibt, daß  $K_{AX}$  und  $J_{AX}$  jeweils gleiche Vorzeichen besitzen [62].

Die obigen Daten stehen im Einklang mit den Ergebnissen, die für strukturell sehr ähnliche Verbindungen erhalten wurden. Dazu gehört der ebenfalls ein olefinisches Phosphan aufweisende Komplex *cis*- $[\text{P}(\eta^2\text{-o-St})\text{Ph}_2]\text{Pt}(\text{CH}_3)_2$  [170] für den die absoluten Vorzeichen der Kopplungskonstanten innerhalb beider unterschiedlicher Methylgruppen aus  ${}^1\text{H}\{{}^{195}\text{Pt}\}$ -INDOR-Spektren ermittelt wurden. Diese stimmen exakt mit den für **12a** gefundenen überein.

**Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan**

- Absolute Vorzeichen von Kopplungskonstanten in  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtEt_2$  (**13a**)

Auch bei der Diethyl-Verbindung,  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtEt_2$  (**13a**), war die Bestimmung der absoluten Vorzeichen von Kopplungskonstanten mittels Multikern-NMR-Messungen möglich.



2D-(X, <sup>1</sup> H)-Experimente	Vergleich der Kopplungskonstanten	Ergebnis
<b>a)</b> <sup>13</sup> C <sup>1</sup> / <sup>1</sup> H	${}^2J(^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}_{\text{CH2-cis}}) / {}^3J(^{31}\text{P}, {}^1\text{H}_{\text{CH2-cis}})$	< 0
	${}^2J(^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}_{\text{CH2-trans}}) / {}^3J(^{31}\text{P}, {}^1\text{H}_{\text{CH2-trans}})$	< 0
	${}^3J(^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}_{\text{CH3-cis}}) / {}^4J(^{31}\text{P}, {}^1\text{H}_{\text{CH3-cis}})$	< 0
	${}^3J(^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C}_{\text{CH3-trans}}) / {}^4J(^{31}\text{P}, {}^1\text{H}_{\text{CH3-trans}})$	< 0
<b>b)</b> <sup>31</sup> P / <sup>1</sup> H <sup>1</sup>	${}^2J(^{195}\text{Pt}, {}^1\text{H}_{\text{CH2-cis}}) / {}^1J(^{195}\text{Pt}, {}^{31}\text{P})$	< 0
	${}^2J(^{195}\text{Pt}, {}^1\text{H}_{\text{CH2-trans}}) / {}^1J(^{195}\text{Pt}, {}^{31}\text{P})$	> 0
	${}^3J(^{195}\text{Pt}, {}^1\text{H}_{\text{CH3-cis}}) / {}^1J(^{195}\text{Pt}, {}^{31}\text{P})$	< 0
<b>c)</b> <sup>195</sup> Pt / <sup>1</sup> H	${}^3J(^{31}\text{P}, {}^1\text{H}_{\text{CH2-cis}}) / {}^1J(^{195}\text{Pt}, {}^{31}\text{P})$	> 0
	${}^3J(^{31}\text{P}, {}^1\text{H}_{\text{CH2-trans}}) / {}^1J(^{195}\text{Pt}, {}^{31}\text{P})$	< 0
	${}^4J(^{31}\text{P}, {}^1\text{H}_{\text{CH3-trans}}) / {}^1J(^{195}\text{Pt}, {}^{31}\text{P})$	> 0

**Abb. 99: NMR-Experimente zur Ermittlung der absoluten Vorzeichen von Kopplungskonstanten in  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtEt_2$  (**13a**)**

Zunächst wurden ein 2D-<sup>13</sup>C/<sup>1</sup>H- und ein 2D-<sup>31</sup>P/<sup>1</sup>H-HETCOR-Experiment durchgeführt (Abb. 99 : a), b)). Aus ersterem ergibt sich, daß alle vier Verhältnisse  ${}^nJ(^{31}\text{P}, {}^{13}\text{C})/{}^{n+1}J(^{31}\text{P}, {}^1\text{H})$ , für die Positionen CH<sub>2</sub><sup>cis/trans</sup> bzw. CH<sub>3</sub><sup>cis/trans</sup> negativ sind. In der 2D-<sup>31</sup>P/<sup>1</sup>H-Korrelation läßt sich nur in drei Fällen eindeutig ein Tilt beobachten, was die Ermittlung von  ${}^2J(^{195}\text{Pt}, {}^1\text{H}_{\text{CH2-cis}})$

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

und  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}_{\text{CH}_3\text{-cis}})$  (beide  $< 0$ ), sowie von  $^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}_{\text{CH}_2\text{-trans}})$  ( $> 0$ ) ermöglicht (Abb. 99). Die Bestimmung der Vorzeichen von  $^nJ(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ -Kopplungen erfolgt im Fall von **13a** nicht durch ein Spin-Tickling-, sondern mit Hilfe von  $^{195}\text{Pt}/^1\text{H}$ -HETCOR-Experimenten. Das Ergebnis für die *cis*-ständige  $\text{CH}_2$ -Gruppe ist in Abb. 100 zu sehen. Die positive Neigung belegt, daß das Verhältnis  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}_{\text{CH}_2\text{-cis}})/^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  und damit auch  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}_{\text{CH}_2\text{-cis}}) > 0$  ist. Gleiches gilt für  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}_{\text{CH}_3\text{-trans}})$ , wohingegen  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}_{\text{CH}_2\text{-trans}})$  negativ ist. Auch innerhalb dieser Experimente bleibt allerdings ein Wert ( $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}_{\text{CH}_3\text{-cis}})$ ) offen.

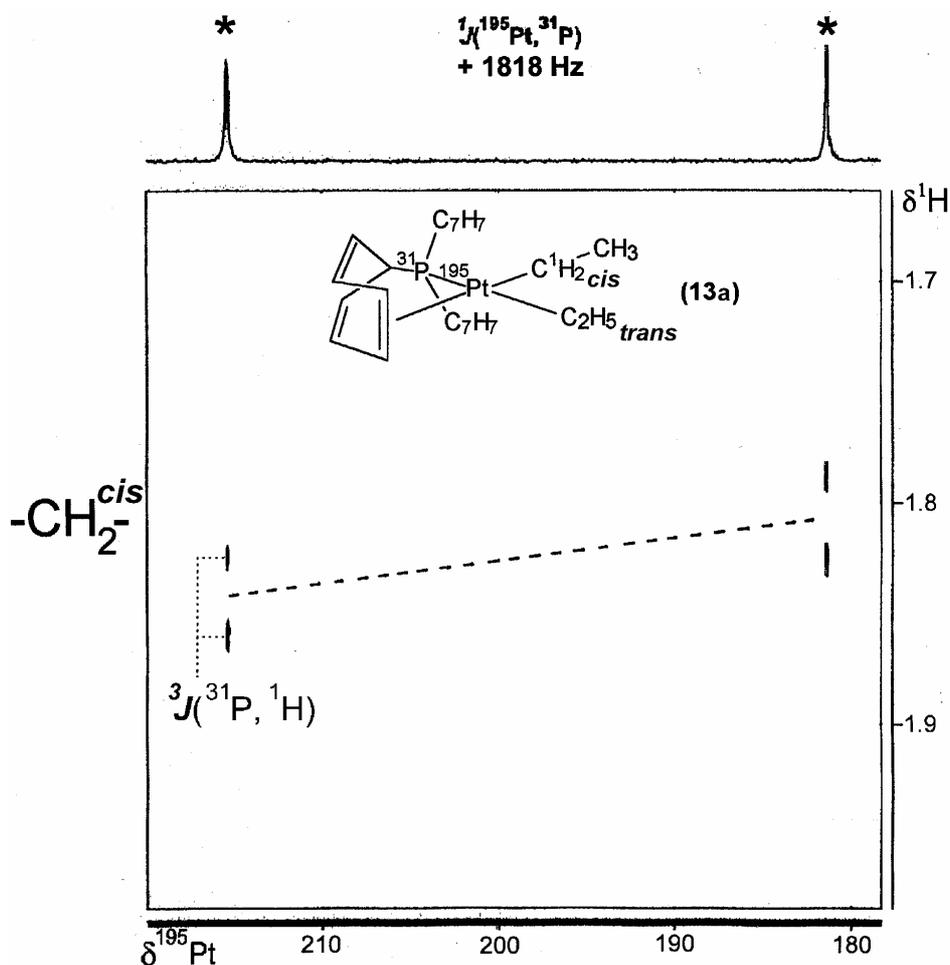


Abb. 100:  $^{195}\text{Pt}/^1\text{H}$ -HETCOR-NMR-Spektrum für die  $-\text{CH}_2^{\text{cis}}-$ -Gruppe in  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtEt}_2$  (**13a**) (bei RT, in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ )

Wie erwähnt lassen sich in einigen Fällen keine Neigungen und damit auch keine relativen oder gar absoluten Vorzeichen für manche Kopplungskonstanten in **13a** ermitteln ( $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}_{\text{CH}_3\text{-cis}})$ ,  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}_{\text{CH}_3\text{-cis}})$ ,  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}_{\text{CH}_3\text{-trans}})$ ). Weiterhin fehlen die experimentellen Belege, um Aussagen über die Vorzeichen der ebenfalls auftretenden  $^2J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ -

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Kopplungen machen zu können. Dies wäre z.B. mit Hilfe der Platinsatelliten im  $^{13}\text{C}/^1\text{H}$ -HETCOR-Spektrum möglich gewesen, welche aufgrund des zu schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht detektiert werden konnten. Dennoch liefert auch hier die Kombination der Ergebnisse aus den einzelnen Messungen eine Vielzahl an zusätzlichen Informationen über die Kopplungskonstanten innerhalb des Komplexes  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtEt}_2$  (**13a**).

### Absolute Vorzeichen von Kopplungskonstanten in $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtEt}_2$ (**13a**):

$^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}_{\text{CH}_2\text{-cis}}) < 0$  (-2.7 Hz);  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}_{\text{CH}_2\text{-cis}}) > 0$  (+8.0 Hz);  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}_{\text{CH}_2\text{-trans}}) > 0$  (+114.6 Hz);  $^3J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}_{\text{CH}_2\text{-trans}}) < 0$  (-8.5 Hz);  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}_{\text{CH}_3\text{-trans}}) < 0$  (-5.4 Hz);  $^4J(^{31}\text{P}, ^1\text{H}_{\text{CH}_3\text{-trans}}) > 0$  (+8.2 Hz);  $^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}_{\text{CH}_2\text{-cis}}) < 0$  (-94.6 Hz);  $^2J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}_{\text{CH}_2\text{-trans}}) > 0$  (+69.2 Hz);  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}_{\text{CH}_3\text{-cis}}) < 0$  (-100.7 Hz);  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}_{\text{CH}_2\text{-cis}}) > 0$  (+864.5 Hz);  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}_{\text{CH}_2\text{-trans}}) > 0$  (+707.7 Hz)

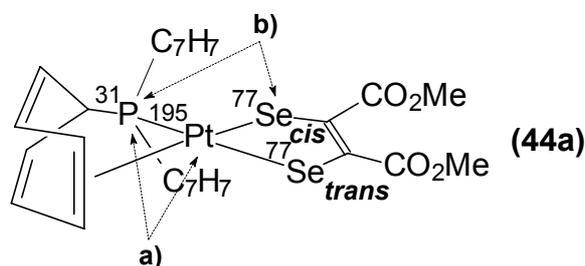
Erwartungsgemäß sind in **13a** die für die  $\text{CH}_2$ -Gruppen bestimmten Kopplungen, - sowohl im Betrag als auch im Vorzeichen - identisch mit denen der beiden Methylgruppen in **12a**. In beiden Fällen wird auch in Übereinstimmung mit der Literatur [170] für die jeweilige *trans*-Position  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}_{\text{trans}}) > 0$  und ein relativ hoher Betrag (114.6 bzw. 116.6 Hz) beobachtet, während sich für die *cis*-ständige Position  $^2J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}_{\text{cis}}) < 0$  und ein kleiner Betrag (2.7 bzw. 3.8 Hz) ergibt.

Auch an anderen Organo-platin(II)-Verbindungen, die  $\text{C}_2$ -Substituenten und Phosphan-Liganden enthalten, wurden die Vorzeichen der auftretenden Kopplungskonstanten mit Hilfe von 2D-HETCOR-Messungen untersucht. Vergleichbar mit  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtEt}_2$  (**13a**) waren dies z.B. Bis(ethinyl)-Komplexe wie *trans*-( $\text{Bu}_3\text{P}$ ) $_2\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-H})_2$  oder *cis*-( $\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$ ) $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-H})_2$  [165]. Ein Vergleich der dort für identische Kopplungen ermittelten Vorzeichen mit den für **13a** bestimmten zeigt gute Übereinstimmung. Allerdings findet sich eine Abweichung für die beiden Kopplungskonstanten  $^3J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}_{\text{trans}})$  (in **13a**: -5.4 Hz; in *cis*-( $\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$ ) $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-H})_2$ : +33.8 Hz) und  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}_{\text{cis}})$  (in **13a**: (-100.7 Hz), in *cis*-( $\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$ ) $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-H})_2$ : +46.7 Hz). Ersteres könnte damit erklärt werden, daß in **13a** kein Alkynylrest bzw. dessen Dreifachbindung zur Vermittlung einer solch großen Kopplung zum endständigen Kohlenstoff zur Verfügung steht. Im Fall von  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H}_{\text{cis}})$  ist in **13a** möglicherweise die Anwesenheit der koordinierten Doppelbindung auf der gegenüberliegenden Seite (im Gegensatz zum P-Atom in *cis*-( $\text{Et}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PEt}_2$ ) $\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-H})_2$ ) für den Unterschied verantwortlich.

## Kapitel 5: Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

-Absolute Kopplungskonstanten-Vorzeichen in  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt[Se_2C_2(CO_2Me)_2]$  (**44a**)

Die Bestimmung von absoluten Kopplungskonstanten-Vorzeichen ist, wie bereits bei **12a** erläutert, auch mit Hilfe selektiver Doppelresonanz-Messungen möglich [169]. Im Falle von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt[Se_2C_2(CO_2Me)_2]$  (**44a**) gelingt sie für die relevanten Isotopomeren, welche  $^{31}P$ ,  $^{195}Pt$ , und das entweder in *cis*- oder *trans*-Position zum Phosphor liegende  $^{77}Se$  enthalten, durch die Kombination zweier solcher „Spin-Tickling“-Experimente.



1D- $^{31}P\{X\}$ -Experimente	Vergleich der Kopplungskonstanten	Ergebnis
<b>a)</b> $^{31}P\{^{195}Pt\}$	$^1J(^{195}Pt, ^{77}Se_{cis}) / ^2J(^{77}Se_{cis}, ^{31}P)$	< 0
	$^1J(^{195}Pt, ^{77}Se_{trans}) / ^2J(^{77}Se_{trans}, ^{31}P)$	< 0
<b>b)</b> $^{31}P\{^{77}Se\}$	$^1J(^{195}Pt, ^{77}Se_{cis}) / ^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$	< 0
	$^1J(^{195}Pt, ^{77}Se_{trans}) / ^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$	< 0

**Abb. 101:** NMR-Experimente zur Ermittlung der absoluten Vorzeichen von Kopplungskonstanten in  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt[C_2Se_2(CO_2Me)_2]$  (**44a**)

Im ersten davon fungieren  $^{31}P$  und  $^{195}Pt$  als aktive bzw.  $^{77}Se$  als passiver (Abb. 101, **a**), im zweiten  $^{31}P$  und  $^{77}Se$  als aktive bzw.  $^{195}Pt$  als passiver Spin (Abb. 101, **b**). Dabei macht man sich die vergleichsweise hohe NMR-Empfindlichkeit von  $^{31}P$  als beobachteten Kern zunutze. Durch selektives Einstrahlen der  $^{195}Pt$ -Frequenz (Hoch- bzw. Tieffeld) ergeben sich Veränderungen der  $^{77}Se$ -Satelliten im  $^{31}P$ -NMR-Spektrum ( $^{31}P\{^1H, ^{195}Pt_{\text{selektiv}}\}$ -Experiment, **a**). In diesem Fall können die Vorzeichen der Kopplungskonstanten  $^2J(^{77}Se, ^{31}P)$  und  $^1J(^{195}Pt, ^{77}Se)$  miteinander verglichen werden, wobei sich herausstellt, daß diese sowohl für die *cis*- als auch für die *trans*-Position des  $^{77}Se$ -Kerns, entgegengesetzt sind. Da  $^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$  immer positiv ist

[168], gelingt es durch das zweite Experiment, in dem die  $^{77}\text{Se}$ -Frequenz (Hoch- bzw. Tieffeld) zusätzlich eingestrahlt wird und der  $^{195}\text{Pt}$ -Kern als passiver Spin vorliegt, die absoluten Vorzeichen zu ermitteln ( $(^{31}\text{P}\{^1\text{H}, ^{77}\text{Se}_{\text{selektiv}}\}$ -Experiment, **b**)). Dabei wird das bekannte Vorzeichen von  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  ( $> 0$ ) mit dem unbekanntem von  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{77}\text{Se})$  verglichen. Wird die Tieffeld- (bzw. Hochfeld-) Frequenz, des im  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektrum gefundenen Dubletts eingestrahlt, zeigt die entgegengesetzte Veränderung der bei hohem (bzw. tiefem) Feld liegenden Platin-Satelliten, daß die Verhältnisse  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{77}\text{Se}_{\text{cis/trans}})/^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  negativ sind. Dies bedeutet, daß  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{77}\text{Se}_{\text{cis/trans}})$  jeweils  $< 0$  ist. Die Kombination der Ergebnisse aus beiden Experimenten führt zum vollständigen Datensatz der Kopplungskonstanten für die Heterokerne in **44a**.

#### **Absolute Vorzeichen von Kopplungskonstanten in**

**$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$  (**44a**):**

$^1J(^{195}\text{Pt}, ^{77}\text{Se}_{\text{cis}}) < 0$  (-327.6 Hz);  $^2J(^{77}\text{Se}_{\text{cis}}, ^{31}\text{P}) > 0$  (+35.2 Hz);  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{77}\text{Se}_{\text{trans}}) < 0$  (-95.0 Hz);  $^2J(^{77}\text{Se}_{\text{trans}}, ^{31}\text{P}) > 0$  (+88.3 Hz)

Bemerkenswert an diesen Resultaten ist die Tatsache, daß alle bis jetzt veröffentlichten Vorzeichen für  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{77}\text{Se})$ -Kopplungen bis auf eine Ausnahme [172] im Gegensatz zu **44a** als positiv bestimmt wurden [44]. Allerdings waren diese Beispiele allesamt anionische Selenoether-Komplexe des Platins(IV) ( $[\text{X}_5\text{PtSeMe}_2]^-$  mit  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$  [44,171]). Bei der Erläuterung dieses Unterschieds gilt es daher auch den Einfluß von freien Elektronenpaaren (eines bei den Selenoether-, zwei bei den hier vorliegenden Selenolato-Verbindungen) auf die negativen Anteile des Fermi-Kontakt-Terms zu berücksichtigen. Es ist zwar auch ein negatives Vorzeichen für  $^1J(^{77}\text{Se}, ^{13}\text{C})$  bestimmt worden [172], dennoch sollte im vorliegenden Fall der positive Beitrag des Übergangsmetalls die Spin-Spin-Wechselwirkung dominieren. Da dieser Sachverhalt noch nicht endgültig verstanden wird, sind  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{77}\text{Se})$ -Kopplungskonstanten aufgrund ihres möglicherweise unerwarteten Vorzeichens mit Vorsicht zu behandeln.

Die für **44a** gefundenen Beträge für  $^2J(^{77}\text{Se}, ^{31}\text{P})$  sind größer als in anderen Pt(II)-Komplexen [107,173]. Allerdings werden für *cis*-( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) $_2\text{Pt}(\text{Se}_2\text{CH}_2)$  [173], in Übereinstimmung mit den hier gemessenen Daten, Kopplungskonstanten für  $^2J(^{77}\text{Se}_{\text{cis}}, ^{31}\text{P})$  und  $^2J(^{77}\text{Se}_{\text{trans}}, ^{31}\text{P})$  von +11.0 und +31.0 Hz, also mit identischem Vorzeichen angegeben.

## Kapitel 6: Nickel(0)-, Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

### 6.1. Binäre Metall(0)-Verbindungen von Ni, Pd und Pt mit $P(C_7H_7)_3$ – Versuche zur Reduktion von Metall(II)-Komplexen

Die Arbeitsgruppe um M.A. Bennett berichtete in den 80'er Jahren über die Synthese von Metall(0)-Komplexen der Gruppe 10 mit o-Styryl-diphenylphosphan,  $P(o-St)Ph_2$ . Im Anschluß an die früheren Synthesen gelang die Darstellung von Verbindungen, in denen das Zentralatom ausschließlich von zwei Phosphan-Liganden umgeben ist. Die NMR-spektroskopische Charakterisierung und die Röntgenstrukturanalysen zeigten, daß in diesen Komplexen neben dem Phosphoratom auch die jeweilige Doppelbindung der beiden o-Styryl-diphenylphosphan-Liganden an das Metall koordiniert ist. Es handelt sich somit bei  $M[P(\eta^2-o-St)Ph_2]_2$  ( $M = Ni, Pt$ ) um tetraedrische  $18e^-$ -Systeme.

Ihre Darstellung ist einerseits durch die Substitution beider  $(\eta^4\text{-Cycloocta-1,5-dien})$ -Liganden im nullwertigen Edukt,  $M(cod)_2$  ( $M = Pt, Ni$ ), möglich. Andererseits kann das Platin(II)-dichlorid,  $[P(\eta^2-o-St)Ph_2]PtCl_2$ , mit Natriumamalgam in Gegenwart des Phosphans reduziert werden [174].

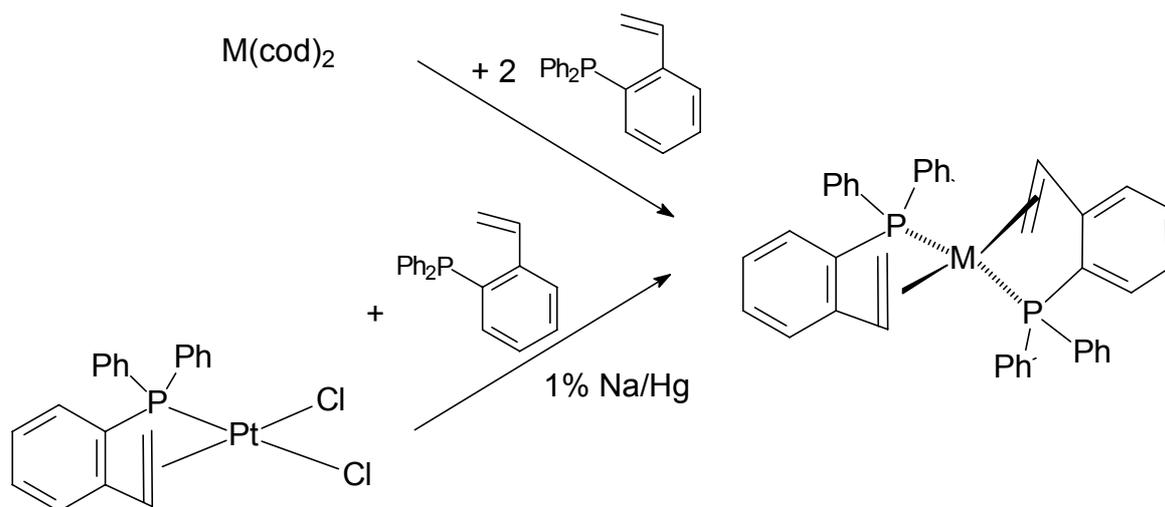


Abb. 102: Darstellung von Bis(o-styryl-diphenylphosphan)-Komplexen ( $M = Ni, Pt$ ) [174]

## Kapitel 6: Nickel(0)-, Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Im Falle des Palladiums versagten die geschilderten Synthesen; der Komplex  $\text{Pd}[\text{P}(\text{o-St})\text{Ph}_2]_2$  war nur über den Umweg der Reaktion von  $\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  mit zwei Äquivalenten des Phosphans zugänglich. Bei der Strukturaufklärung zeigte sich allerdings, daß sowohl in Lösung als auch im Festkörper nur ein Phosphan als Chelat-Ligand fungiert. Es hatte sich somit ein trigonal-planarer  $16e^-$ -Komplex gebildet. Nach der Röntgenstrukturanalyse stellte sich heraus, daß der freie o-Styrylrest im Festkörper allerdings auch durch eine agostische Bindung über einen Vinylwasserstoff mit dem Palladiumatom in Wechselwirkung steht [175].

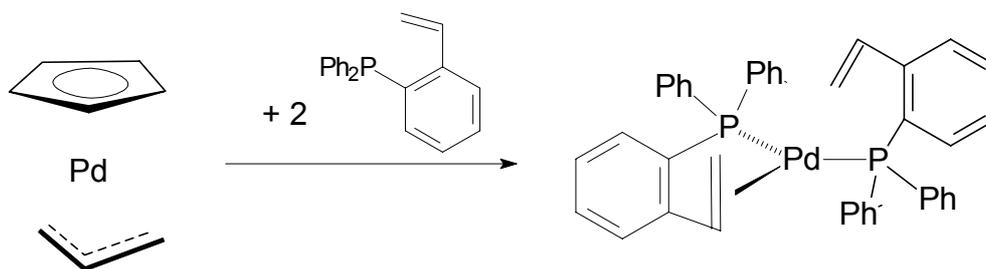


Abb. 103: Synthese von Bis(o-styryl-diphenylphosphan)-palladium(0) [175]

Wird  $\text{P}(\text{o-St})\text{Ph}_2$  nicht exakt im Verhältnis 2:1, sondern in geringem Überschuß zum Edukt gegeben, bildet sich ein Komplex, in dem drei Phosphan-Liganden nur über das Phosphoratom an das Zentralmetall koordiniert sind. Im Hinblick auf mögliche dynamische Prozesse in den vorgestellten Verbindungen blieben die Angaben zum Teil spekulativ [174,175].

Der Vergleich der analogen Komplexe des Typs  $\text{M}[\text{P}(\eta^2\text{-o-St})\text{Ph}_2]_2$  für alle drei Elemente der Nickeltriade ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) sollte Aussagen über die Bindung der olefinischen Liganden an das Metall erlauben; so wird die unterschiedliche Bindungsstärke zwischen Zentralatom und Doppelbindung diskutiert [174,175].

Da das olefinische o-Styryl-diphenylphosphan ähnliche Koordinationseigenschaften wie  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  besitzt, müßten entsprechende Reaktionen zu analogen Ergebnissen führen.

Synthese:

Zunächst wurde die Reduktion von  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ -Komplexen der zweiwertigen Metalle ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$ ) untersucht. Als Edukte kamen sowohl die Bis(phosphan)-Komplexe, *trans*-

**Kapitel 6: Nickel(0)-, Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan**

$[P(C_7H_7)_3]_2MCl_2$  (M = Pt (**9a**), Pd (**9b**)), als auch die Dichloride,  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MCl_2$  (M = Pt (**1a**), Pd (**1b**)), in Frage. Ihre Umsetzung mit gängigen Reduktionsmitteln, wie einer ethanolischen Lösung von  $NaBH_4$  oder Natriumamalgam, lieferten nicht die gewünschten Komplexe.

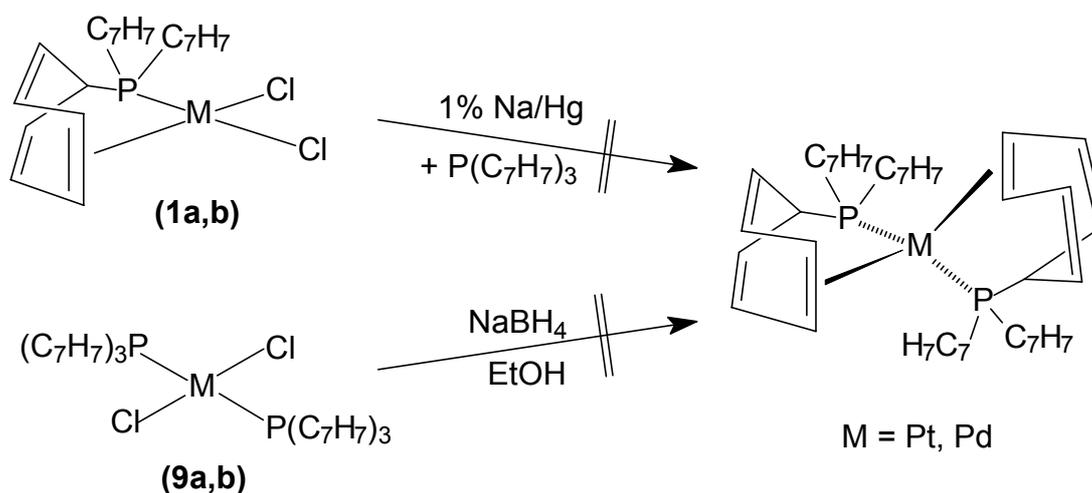


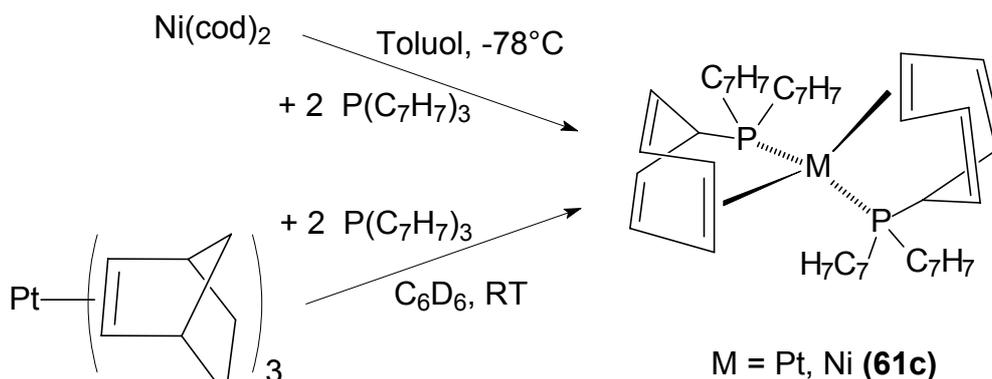
Abb. 104: Mögliche Reaktionen zur Darstellung von  $M[P(C_7H_7)_3]_2$  (M = Pt, Pd)

Deshalb wurde bei nachfolgenden Untersuchungen von Metall(0)-Edukten ausgegangen. Bei der Umsetzung von  $Ni(cod)_2$  mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan im Molverhältnis 1:2 ließ sich ein luftempfindlicher, dunkelroter Feststoff isolieren, der sich als der erwartete Bis(phosphane)-Komplex,  $Ni[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]_2$  (**61c**), erwies. In ihm liegen wie bei den Verbindungen von Bennett [174] zwei Phosphan-Chelat-Liganden in einem pseudo-tetraedrischen  $18e^-$ -System vor.

In einem Handversuch wurden bei der Reaktion von Tris(norbornen)-platin(0),  $Pt(nb)_3$ , mit  $P(C_7H_7)_3$  im NMR-Rohr Hinweise auf die Bildung der isostrukturellen Platin(0)-Verbindung erhalten. Es wurde ein  $^{31}P$ -NMR-Spektrum von der gelben Reaktionsmischung aufgenommen, um die chemische Verschiebung  $\delta^{31}P$  und die  $^1J(^{195}Pt, ^{31}P)$ -Kopplungskonstante zu bestimmen.

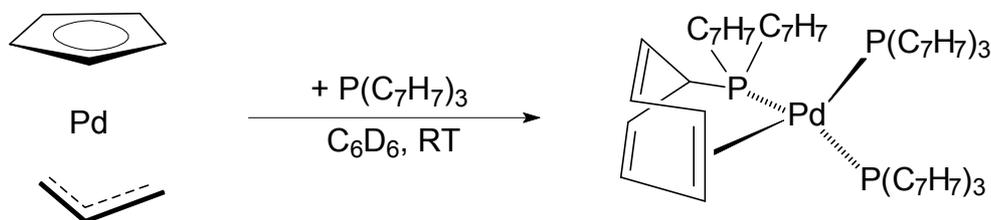
Beide Komplexe zeigten bei den NMR-Messungen keine Hinweise auf dynamische Prozesse, so daß von einer „starr“ Rückoordination der Phosphan-Liganden ausgegangen werden kann.

**Kapitel 6: Nickel(0)-, Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan**



**Abb. 105: Darstellung der Bis(phosphan)-Komplexe  $\text{M}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]_2$  ( $\text{M} = \text{Pt, Ni (61c)}$ )**

Zur Darstellung der entsprechenden Palladium(0)-Verbindung wurde, ebenfalls im NMR-Rohr und in Analogie zur oben beschriebenen Reaktion, die Umsetzung von  $\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  mit  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  durchgeführt. Dabei entstand allerdings nicht der erhoffte Bis(phosphan)-Komplex,  $\text{Pd}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]_2$ , sondern eine Verbindung, in der neben zwei einzähnigen offensichtlich auch noch ein rückkoordiniertes Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan vorliegt. Dieser Strukturvorschlag beruht auf dem  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum, welches von der dunkelorange Reaktionslösung aufgenommen wurde. Das Produkt wäre das erste Beispiel für einen Komplex in dem drei  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ -Liganden an ein Metall koordiniert sind. Daß die Reaktion nicht zum ursprünglich gewünschten Produkt führte, könnte wie bei Bennett am Überschuß des Phosphans liegen. Das für die Umsetzung notwendige, exakt äquimolare Verhältnis von 1:2 ließ sich bei diesem Handversuch wegen der Luft-empfindlichkeit der verwendeten Substanzen und den geringen Mengen nur schwierig einstellen.



**Abb. 106: Reaktion von  $\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)$  mit  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$**

## Kapitel 6: Nickel(0)-, Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Die beiden im NMR-Handversuch aufgrund ihrer  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren nachgewiesenen Komplexe des Platins(0) und Palladiums(0), sollten zur vollständigen Charakterisierung nun auch im größeren Maßstab synthetisiert werden.

Spektroskopische Charakterisierung:

Da nur für  $\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]_2$  (**61c**) ein kompletter NMR-Datensatz vorhanden ist, werden zunächst die in allen drei Fällen durchgeführten  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen diskutiert.

Bei **61c** findet sich für die beiden (magnetisch äquivalenten) Phosphoratome ein scharfes Singulett bei  $\delta^{31}\text{P} = 61.6$  ppm, wohingegen das Signal im Fall des strukturanalogen Platin(0)-Komplexes bei 34.7 ppm mit einer Kopplungskonstante  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  von 3522 Hz auftritt. Diese durch den „Schweratomeffekt“ bedingten Unterschiede in den chemischen Verschiebungen werden auch bei den entsprechenden Verbindungen mit o-Styryl-diphenylphosphan,  $\text{M}[\text{P}(\eta^2\text{-o-St})\text{Ph}_2]_2$  beobachtet (M = Ni: 42.5 ppm; Pt: 17.6 ppm [174]). Die  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplung liegt bei  $\text{Pt}[\text{P}(\eta^2\text{-o-St})\text{Ph}_2]_2$  mit 3130 Hz in derselben Größenordnung wie die bei  $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]_2$ . Ein Vergleich dieser Daten untermauert den hier formulierten Strukturvorschlag für den Platin(0)-Komplex.

Bei der Palladium(0)-Verbindung zeigt sich im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ein  $\text{AX}_2$ -Spinsystem (Integral 1:2). Während das Triplett für den A-Teil bei einer chemischen Verschiebung  $\delta^{31}\text{P}$  von 114.0 ppm auftritt und damit in dem Bereich liegt, der normalerweise für rückkoordinierte Strukturen beobachtet wird, erscheint das Dublett für den X-Teil bei 35.2 ppm. Dieser Wert ist ein deutlicher Hinweis, daß der Ligand  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  nur über das Phosphoratom gebunden ist. Die ermittelte Kopplungskonstante  $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$  liegt mit 49.7 Hz in einer Größenordnung, wie sie für tetraedrische Metall(0)-Komplexe gefunden wird [34]. (Bei dieser Messung werden außerdem noch zwei nicht zuzuordnende Resonanzen bei ca. 47.5 (m) bzw. 27.6 (d) [84.4 Hz] beobachtet.)

Im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum der Platin(0)- und Palladium(0)-Verbindung zeigte sich ein mehr oder weniger intensives Singulett bei 44.6 ppm, welches eindeutig vom Phosphanoxid  $\text{O}=\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  herrührt [25]. Dieses entsteht entweder aus dem im Überschuß eingesetzten, oder durch Zerfall des jeweiligen Komplexes freigesetzten Liganden, welcher durch Luftsauerstoff oxidiert wird.

## Kapitel 6: Nickel(0)-, Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Im Fall von **61c** gibt auch die Massenspektrometrie Hinweise auf die vorliegende Struktur. Während bei den Elektronenstoß-Messungen (EI-MS) keine aussagekräftigen Bruchstücke detektiert werden konnten, zeigte sich im Feld-Desorptions-Massenspektrum (FD-MS) ein Peak bei  $m/z = 666$ , welcher dem Molekülion  $\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]_2^+$  entspricht. Dadurch kann zunächst die Zusammensetzung des Produkts und damit auch die Anwesenheit von zwei Phosphan-Liganden im Komplex als bestätigt angesehen werden.

Daß diese jeweils als zweizählige Chelat-Liganden vorliegen, beweisen die von  $\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]_2$  (**61c**) aufgenommenen  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektren, welche allerdings noch komplexer sind als die der Metall(II)-Komplexe mit einfach-rückkoordiniertem  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ . Dies läßt sich aus der pseudo-tetraedrischen Umgebung des Nickelatoms und den sich daraus ergebenden stereochemischen Verhältnissen ableiten. Die in **61c** angenommene niedrige Molekülsymmetrie ( $\text{C}_2$ ) führt in Kombination mit der Prochiralität der Kohlenstoffe  $\text{C}^1$  in den nicht koordinierten Siebenringen dazu, daß in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren jeweils 21 Resonanzen erwartet werden (vgl. Abb. 107).

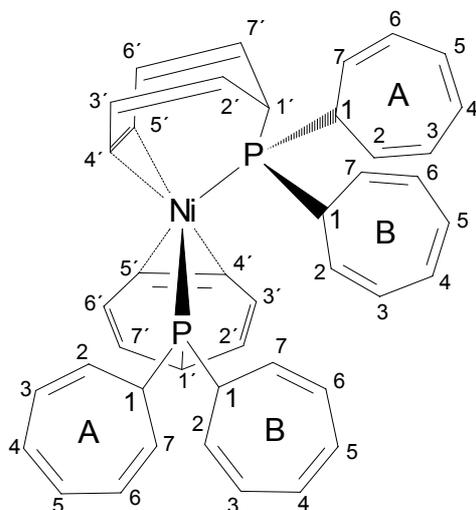


Abb. 107: Angenommene Stereochemie im Komplex  $\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]_2$  (**61c**)

Man erkennt, daß nicht nur die H- und C-Atome im rückkoordinierten Siebenring, sondern auch die in den Positionen 1-7 der beiden freien, inäquivalenten Cycloheptatrienyl-Substituenten (A und B), jeweils unterschiedliche Umgebung haben. Somit müssen für die beiden Ringe A und für die beiden Ringe B sowie für die beiden  $\pi$ -koordinierten  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Reste jeweils sieben Signale beobachtet werden.

## Kapitel 6: Nickel(0)-, Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Aber selbst im eindimensionalen 500 MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum liegen nur wenige separierte Resonanzen vor (z.B.  $\text{H}^{1'}$  und  $\text{H}^{4',5'}$ ). Die restlichen Signale überlagern sich erwartungsgemäß, was eine exakte Auswertung erschwert. Die gefundenen Intensitätsverhältnisse sind aber, zusammen mit dem  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-Spektrum (Abb. 108) für die Zuordnung der 21 Positionen hilfreich.

Im 1D- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **61c** (Abb. 108) können keine Kopplungskonstanten bestimmt werden, da viele Resonanzen als Multipletts erscheinen, welche durch die Wechselwirkung mit den beiden  $^{31}\text{P}$ -Kernen sowie mit benachbarten Protonen entstehen. Die Signalabfolge unterscheidet sich nicht von der, die bei anderen rückkoordinierten Komplexen gefunden wird. Auch bei **61c** zeigt sich aufgrund der direkten Anbindung an das Nickelzentrum für  $\text{H}^{1'}$  eine signifikante Tieffeld-, für  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^{4',5'}$  dagegen, eine Hochfeldverschiebung gegenüber den Werten des freien Liganden  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ . Deutliche Unterschiede für diese Positionen ergeben sich allerdings beim Vergleich mit der einzigen bis jetzt bekannten Nickel-Chelat-Verbindung,  $\{\text{CpNi}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  (**55c**). Abgesehen davon, daß in **61c** aus den oben erwähnten Gründen für die  $^1\text{H}$ -Kerne der direkt koordinierten Doppelbindung zwei Signale beobachtet werden, absorbieren die Protonen  $\text{H}^1$  (**61c**: 2.13/ **55c**: 2.34 ppm),  $\text{H}^{1'}$  (**61c**: 3.49/ **55c**: 4.81 ppm) und  $\text{H}^{4',5'}$  (**61c**: 4.43, 4.64/ **55c**: 6.69 ppm) zum Teil bei deutlich verschiedenem Feld. Dies kann sicherlich auf die unterschiedliche Oxidationsstufe (0/+II) und die andere Umgebung (tetraedrisch/ trigonal-planar) des Nickels, sowie auf das Vorliegen eines zusätzlichen Liganden (Cp) in **55c** zurückgeführt werden.

Im Fall der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen sind bereits im eindimensionalen Spektrum alle 21 erwarteten Signale zu beobachten. Dies liegt daran, daß der - durch die Prochiralität hervorgerufene - Unterschied in der chemischen Verschiebung an den diastereotopen Positionen 2/7, 3/6 und 4/5 in der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie deutlicher hervortritt als im zugehörigen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum. Viele  $^{13}\text{C}$ -NMR-Resonanzen von **61c** erscheinen als virtuelle Triplets, welche - wie bei den *trans*-Bis(phosphan)-Komplexen **9-11** - durch die Kopplung mit zwei Phosphoratomen entstehen. Die daraus ermittelten Werte für  $\Sigma(^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) + ^{n+2}J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}))$  sind im Fall von **61c** generell kleiner als bei **9-11**, was auf die tetraedrische - im Gegensatz zur quadratisch-planaren - Koordinationsgeometrie zurückgeführt werden kann.

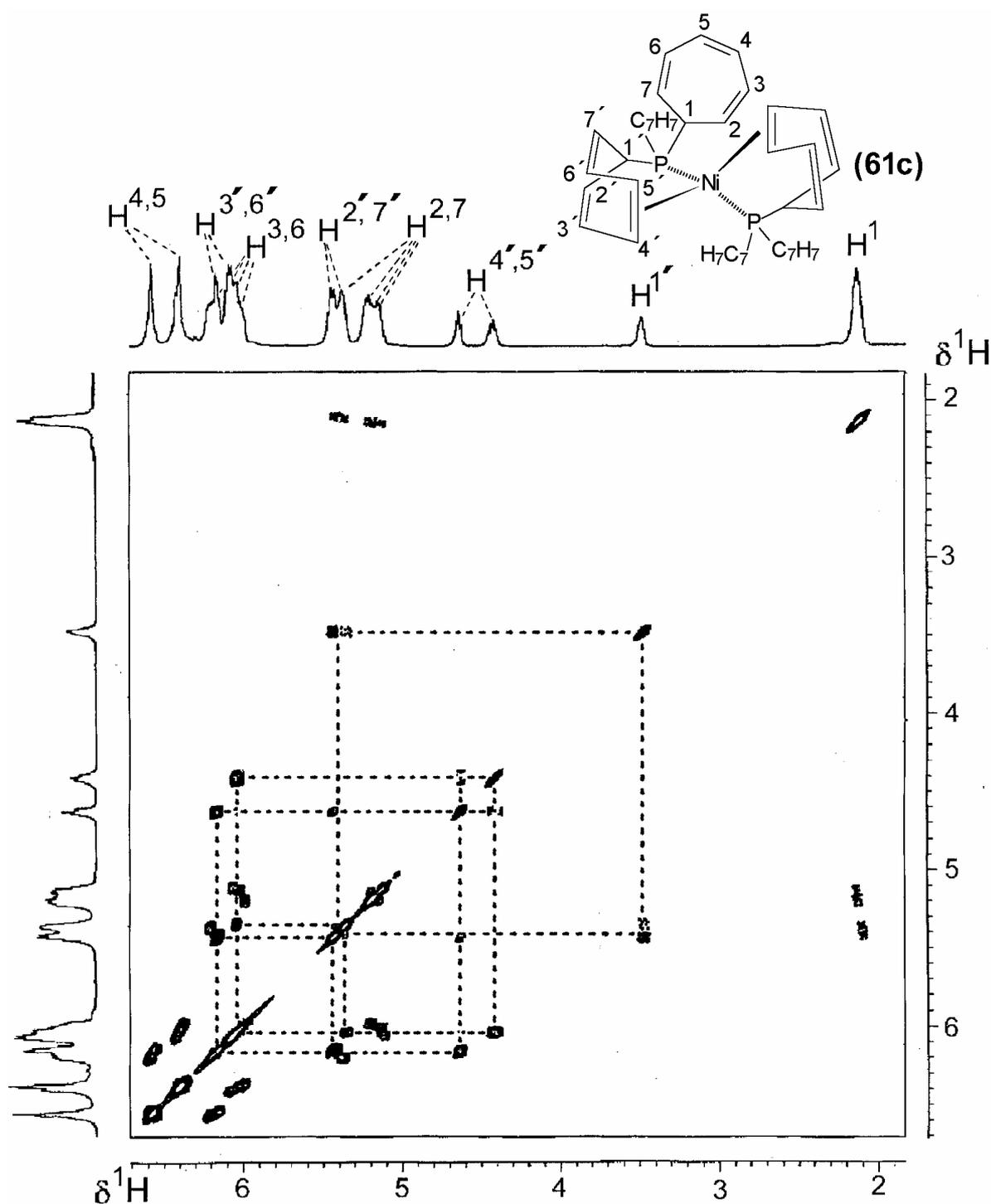


Abb. 108:  $^1\text{H}/^1\text{H}$ -COSY-NMR-Spektrum von  $\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]_2$  (61c) (in Toluol- $d_8$  bei  $25^\circ\text{C}$ )  
(die Kopplungswege innerhalb der koordinierten  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Ringe sind gestrichelt gekennzeichnet)

Werden die Abfolge der Signale und die chemischen Verschiebungen  $\delta^{13}\text{C}$  der einzelnen Resonanzen genauer analysiert, sind außer der Verdopplung ihrer Anzahl keine Besonderheiten festzustellen. Der entsprechende - bereits im Rahmen der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie erläuterte - Vergleich mit den Daten von  $\{\text{CpNi}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  (55c) ergibt, daß die

## Kapitel 6: Nickel(0)-, Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

aussagekräftigsten  $\delta^{13}\text{C}$ -Werte in Bezug auf die Rückkoordination,  $\delta\text{C}^1$  (**61c**: 37.8, 37.9; **55c**: 37.9 ppm),  $\delta\text{C}^{1'}$  (**61c**: 39.3; **55c**: 35.1 ppm) und  $\delta\text{C}^{4',5'}$  (**61c**: 63.4; 67.7; **55c**: 68.5 ppm), innerhalb der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie für beide Komplexe nahezu identisch sind. Dies zeigt, daß die Protonen empfindlicher auf die Unterschiede in der Oxidationszahl und der Koordinationsgeometrie sowie auf zusätzliche Liganden reagieren.

Die kompletten NMR-Daten von **61c** sind in Tab. 42 zusammengefaßt:

**Tab. 42:**  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten [a] von  $\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]_2$  (**61c**) [b]

Pos.	1	2,7	3,6	4,5	1'	2',7'	3',6'	4',5'
$\delta^1\text{H}$	2.13 (m,4H)	5.15 (m,2H)	6.01 (m,2H)	6.40 (m,2H)	3.49 (m,2H)	5.38 (m,2H)	6.04 (m,2H)	4.43 (m,2H)
		5.21 (m,2H)	6.09 (m,2H)	6.42 (m,2H)		5.45 (m,2H)	6.17 (m,2H)	4.64 (m,2H)
		5.39 (m,2H)	6.16 (m,2H)	6.58 (m,2H)				
		5.43 (m,2H)	6.20 (m,2H)	6.59 (m,2H)				
$\delta^{13}\text{C}$ [c]	37.8 (vt) 37.9 (vt)	120.1 (s) 121.9 (s) 122.0 (s) 123.1 (s)	126.4 (vt) [8.4] 126.7 (vt) [8.4] 126.9 (vt) [9.0] 127.1 (vt) [8.0]	131.3 (s) 131.4 (s) 131.7 (s) 132.0 (s)	39.3 (vt) [7.0]	120.5 (vt) [8.1] 121.5 (vt) [6.9]	132.8 (vt) [9.9] 134.6 (vt) [13.8]	63.4 (s) 67.7 (vt) [13.6]

[a] Messungen in Toluol- $d_8$  bei 25°C

[b]  $\delta^{31}\text{P} = 61.6$  ppm (s)

[c] | | Kopplungskonstanten  $\Sigma(^nJ(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}) + {}^{n+2}J(^{31}\text{P}, ^{13}\text{C}))$  in Hz

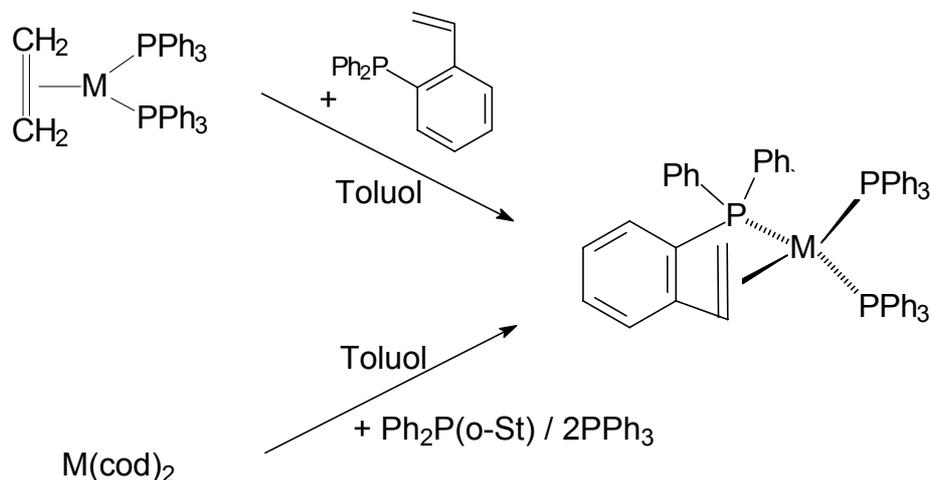
### 6.2. Platin(0)-Verbindungen mit $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ und zusätzlichen Phosphan-Liganden

Der Arbeitsgruppe um M.A. Bennett war im Laufe früherer Studien an Chelat-Komplexen mit Ni, Pd und Pt die Darstellung von Metall(0)-Verbindungen gelungen, in denen neben dem o-Styryl-diphenylphosphan auch noch zwei  $\text{PPh}_3$ -Liganden an das Zentralmetall gebunden sind [176]. Die Synthese war durch die Verdrängung des koordinierten Ethylens aus  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{M}(\text{PPh}_3)_2$  (M = Ni, Pd, Pt) mit  $\text{P}(\text{o-St})\text{Ph}_2$  oder durch die Reaktion von  $\text{M}(\text{cod})_2$  (M = Ni, Pt) mit einem entsprechendem Gemisch aus beiden Phosphanen (Verhältnis  $\text{P}(\text{o-St})\text{Ph}_2:\text{PPh}_3 = 1:2$ ), möglich geworden. Die gebildeten Komplexe waren jedoch wegen Gleichgewichts-, Disproportionierungs- und Oxidations-Reaktionen häufig schwer zu fassen.

## Kapitel 6: Nickel(0)-, Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Offenbar unterliegt in ihnen die Koordination der Doppelbindung zudem einem dynamischen Prozeß. Allerdings konnten die postulierten Strukturen u.a. mit Hilfe von Tieftemperatur- $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen eindeutig belegt werden [176].



**Abb. 109:** Darstellung von Metall(0)-Komplexen mit olefinischen Phosphan-Chelat- und  $\text{PPh}_3$ -Liganden ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$ ) [177]

Daher sollten nun auch analoge Umsetzungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan durchgeführt werden.

Synthese:

Im Mittelpunkt des Interesses standen, wegen der erwarteten größeren Stabilität und wegen der besseren Möglichkeiten bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung, zunächst nur Verbindungen des Platins bei denen der NMR-aktive Kern  $^{195}\text{Pt}$  als zusätzliche Sonde genutzt werden kann. Die beiden Komplexe  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  und  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}[1,1'\text{-fc}(\text{PPh}_2)_2]$  ( $1,1'\text{-fc}(\text{PPh}_2)_2 = \text{dppf}$ ) wurden in Toluol bei verschiedenen Temperaturen ( $-78^\circ\text{C}$ , RT) im äquimolaren Verhältnis mit  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  umgesetzt. Dabei lassen sich jeweils hellgelbe Feststoffe isolieren, die luftempfindlich sind und deren vollständige Charakterisierung sich als schwierig erwies.

Nach der Verdrängung des Ethylens liegt Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan in beiden Produkten **62a** und **63a** offensichtlich nicht in der rückkoordinierten Form vor, sondern ist nur

## Kapitel 6: Nickel(0)-, Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

über das Phosphoratom an Platin(0) gebunden. Es fungiert somit lediglich als  $2e^-$ -Ligand, so daß sich trigonal-planare  $16e^-$ -Komplexe ergeben.

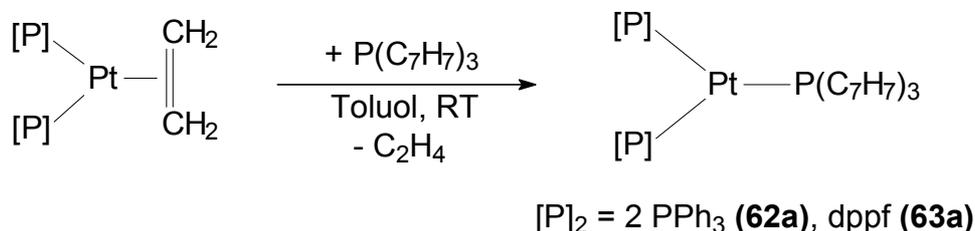


Abb. 110: Darstellung von Platin(0)-Verbindungen mit P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> und 2 PPh<sub>3</sub> bzw. dppf

Ein möglicher Grund für die Empfindlichkeit der beiden Komplexe, die sowohl in Lösung, als auch im Festkörper beobachtet wird, ist neben der erwarteten Anfälligkeit gegenüber Oxidationsreaktionen sicherlich auch das Fehlen des stabilisierenden Chelateffekts. Speziell bei **62a** müssen eventuell auftretende Folgereaktionen wie die Abspaltung eines Triphenylphosphans, die im übrigen auch bei den analogen Verbindungen von Bennett abläuft, in Betracht gezogen werden [176]. Die Komplexe **62a** und **63a** zersetzen sich bei Raumtemperatur, z.B. bei der Aufnahme von NMR-Spektren in CDCl<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> oder Toluol-d<sub>8</sub>, merklich bereits nach einigen Stunden. Werden sie als Feststoff im Kühlschrank aufbewahrt, findet sich nach einigen Wochen ebenfalls nur noch ein Gemisch aus P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, PPh<sub>3</sub> bzw. dppf, den jeweiligen Phosphanoxiden und nicht näher identifizierten Platinverbindungen. Dies ist offensichtlich das Ergebnis von mehr oder weniger schnellen Disproportionierungsreaktionen, in deren Verlauf die Phosphan-Liganden freigesetzt und durch vorhandenen Sauerstoff oxidiert werden.

Es war somit zunächst nicht möglich, Verbindungen mit Phosphan-Chelat-Liganden wie sie Bennett mit P(o-St)Ph<sub>2</sub> realisieren konnte [176], auch mit P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> darzustellen. Die Ursache dafür könnte im verwendeten o-Styryl-diphenylphosphan liegen, das die zur Rückkoordination notwendige Doppelbindung in einer relativ flexiblen Form enthält, während sie beim Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan in einen Ring integriert ist. Dies führt offensichtlich dazu, daß im Falle der Ligandenkombination aus den verschiedenen Phosphanen die Ausbildung einer tetraedrischen Koordinationsgeometrie am Zentralmetall weniger wahrscheinlich ist. Das Auftreten eines eventuell schnellen, dynamischen Prozesses im Zusammenhang mit der Koordination der Doppelbindung kann ausgeschlossen werden.

## Kapitel 6: Nickel(0)-, Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

Die Strukturen der erhaltenen Produkte sind dennoch als überraschend einzustufen. In der Literatur wird über ähnliche Substitutions-Reaktionen zwischen  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  und zahlreichen sperrigen Phosphan-Liganden berichtet [177]. Unerwartet zeigt sich dabei, daß nicht das koordinierte Ethylen durch den zusätzliche  $\text{PR}_3$ -Substituenten ( $\text{R}$  = sperriger Rest, wie z.B. Cyclohexyl, Benzyl, o-Methoxyphenyl) aus dem Komplex verdrängt wird, sondern ein Triphenylphosphan-Ligand. Ein im ersten Reaktionsschritt angenommener, pseudo-tetraedrisch koordinierter  $18e^-$ -Komplex  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{PR}_3)$ , wird allerdings in keinem der erwähnten Beispiele nachgewiesen. Bei der Umsetzung von  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  mit Bis(phosphanen), Phosphiten oder sterisch weniger anspruchsvollen  $\text{PR}_3$ -Liganden ergeben sich dagegen jeweils tetraedrisch koordinierte Spezies. Dabei scheint bei letzteren der Kegelwinkel („Cone-Angle“) im Phosphan das entscheidende Kriterium für das Reaktionsverhalten zu sein [177].

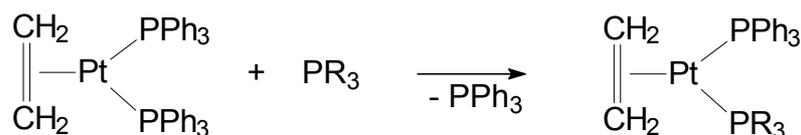


Abb. 111: Unerwartete Substitutions-Reaktionen von Bis(phosphan)-platin(0)-Ethylen-Komplexen [177]

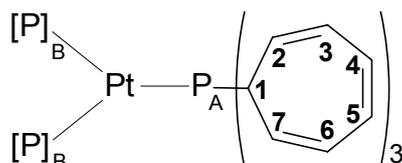
Nur in einem der zahlreichen in dieser Publikation [177] beschriebenen Beispiele, wurde bei der Umsetzung Ethylen eliminiert und durch ein sperriges Phosphan ersetzt. Es bildete sich dabei die Verbindung  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_4^t\text{Bu}-2)_3]$ . Zusammen mit dem Komplex  $(\text{dcpe})\text{Pt}(\text{PCy}_3)$  ( $\text{dcpe}$  = Bis(dicyclohexylphosphino)ethan,  $\text{Cy}_2\text{P}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{PCy}_2$  [178]) sind dies die einzigen, ausführlich NMR-spektroskopisch charakterisierten Beispiele in der Literatur der Platin(0)-Verbindungen mit sterisch anspruchsvollen Phosphan-Liganden, welche die allgemeine Zusammensetzung  $(\text{P}_a)\text{Pt}(\text{P}_b)_2$  besitzen [177,178].

Es ist möglich, daß Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan durch die Kombination seiner sterischen und elektronischen Eigenschaften bei den Umsetzungen mit  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PR}_3)_2$  eine Ausnahmestellung in der Reihe der sperrigen  $\text{PR}_3$ -Liganden einnimmt.

## Kapitel 6: Nickel(0)-, Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Spektroskopische Charakterisierung:

Wegen der relativ schnellen Zersetzung der Komplexe **62a** und **63a** in Lösung, war es nicht möglich diese vollständig NMR-spektroskopisch zu charakterisieren; es liegen keine  $^{195}\text{Pt}$ - oder  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren vor. Die  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (Tab. 43) untermauern allerdings die Strukturvorschläge:



Tab. 43:  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Daten von  $[\text{P}]_2\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$  ( $[\text{P}]_2 = 2 \text{ PPh}_3, \text{ dppf}$ ):

Verbindung	$(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ ( <b>62a</b> ) [a]	$[1,1'\text{-fc}(\text{PPh}_2)_2]\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$ ( <b>63a</b> ) [b]
$\delta^{31}\text{P}$ [c]	48.4 (dd, $\text{P}_\text{B}$ ) {4303} 56.8 (dd, $\text{P}_\text{A}$ ) {4626} [157.1]	39.6 (dd, $\text{P}_\text{B}$ ) {4201} 63.9 (dd, $\text{P}_\text{A}$ ) {4852} [166.0]
$\delta^1\text{H}$ [d]		
$\text{H}^1$	2.31 (m, 3H) {40.2}	2.04 (m, 3H) {41.0}
$\text{H}^{2,7}$	5.22 (m, 6H)	4.98 (m, 6H)
$\text{H}^{3,6}$	5.92 (m, 6H)	5.93 (m, 6H)
$\text{H}^{4,5}$	6.35 (m, 6H)	6.39 (m, 6H)
[P]:	6.85-7.58 (m/m/m, 30H, $\text{H}^{\text{Ph}}$ )	4.10/4.12 (s/s, 4H/4H, $\text{H}^{\text{fc}}$ ) 7.18-7.58 (m/m/m, 20H, $\text{H}^{\text{Ph}}$ )

[a] Messungen in Toluol- $d_8$  bei 25°C

[b] Messungen in  $\text{CDCl}_3$  bei 25°C

[c] { } / [ ] Kopplungskonstanten  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) / ^2J(^{31}\text{P}_\text{A}, ^{31}\text{P}_\text{B})$  in Hz

[d] { } Kopplungskonstante  $^3J(^{195}\text{Pt}, ^1\text{H})$  in Hz

Die  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von **62a** und **63a** zeigen die Resonanzen der Phenylgruppen von  $\text{PPh}_3$  bzw. dppf, sowie auch die des Ferrocenanteils von **63a** im erwarteten Bereich. Signale, die auf ein noch koordiniertes Ethylen hindeuten würden fehlen in beiden Aufnahmen gänzlich. Es kann also davon ausgegangen werden, daß  $\text{C}_2\text{H}_4$  aus dem Edukt verdrängt wurde.

Für das Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan lassen sich bei beiden Verbindungen **62a** und **63a** nur jeweils vier Signale mit den Integralen 3:6:6:6 (im Vergleich mit den Phenylgruppen) detektieren. Diese Intensitätsverhältnisse zeigen die Anwesenheit nur eines

## Kapitel 6: Nickel(0)-, Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

$P(C_7H_7)_3$ -Liganden im Produkt. Die Anzahl von Signalen belegt eindeutig, daß es sich nicht um einen Chelat-Komplex mit rückkoordiniertem Phosphan handelt. In diesen Fall sollten bei einer „starrer“ Anbindung eines Siebenringes, wie mehrmals beschrieben, acht Resonanzen erscheinen. Die  $^1H$ -NMR-Spektren ähneln, was die Signalabfolge für den Phosphanteil betrifft, dagegen eher denen der Verbindungen **9-11**, in welchen  $P(C_7H_7)_3$  ebenfalls nur über das Phosphoratom an das Zentralmetall gebunden ist. Auch sind bei **62a** oder **63a** keine Verbreiterungen von einzelnen  $^1H$ -NMR-Resonanzen erkennbar, welche Hinweise auf einen dynamischen Prozeß bei der Koordination der Doppelbindung liefern würden.

Ein weiterer Beleg für die vorgeschlagenen Strukturen ohne Rückbindung des Phosphans, kann aus den chemischen Verschiebungen der Signale für  $H^1$  und  $H^{4,5}$  abgeleitet werden. Die jeweiligen Protonen der Position 1 erscheinen bei 2.32 (**62a**) bzw. 2.04 (**63a**) ppm; ähnliche  $\delta^1H$ -Werte werden für strukturverwandte Metall(0)-Komplexe gefunden, die ebenfalls  $P(C_7H_7)_3$  nur als  $2e^-$ -Donor enthalten (wie z.B.  $(CO)_4Ru[P(C_7H_7)_3]$ : 2.29 ppm [28]). In Verbindungen, in denen das Phosphan  $P(C_7H_7)_3$  als zweizähniger Chelat-Ligand vorliegt, wie z.B. **61c**, findet sich  $\delta^1H^1$  im gleichen Bereich (2.13 ppm), während das entsprechende Proton des rückkoordinierten Siebenrings,  $H^{1'}$ , bei deutlich tieferem Feld absorbiert (3.49 ppm). Analoges gilt für das Signal der Position  $H^{4,5}$ . Es erscheint bei 6.35 (**62a**) bzw. 6.39 (**63a**) ppm und liefert damit erneut ähnliche  $\delta^1H$ -Werte wie  $(CO)_4Ru[P(C_7H_7)_3]$  [28] oder  $Ni[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]_2$  (**61c**) (6.33 ppm bzw. 6.41/6.58 ppm). Die entsprechenden Resonanzen für den gebundenen Ring in **61c** finden sich dagegen bei 4.43 und 4.64 ppm. In den Spektren der beiden Verbindungen **62a** und **63a** haben die Signale der Protonen  $H^{4,5}$  zudem keine Platinsatelliten, welche bei einer direkten Anbindung eigentlich beobachtet werden müßten.

Würde es sich schließlich bei den scharfen Resonanzen für  $H^1$  und  $H^{4,5}$  um gemittelte Signale handeln, welche von einem die Koordination der Doppelbindung betreffenden, schnell ablaufenden, dynamischen Prozeß herrührten, sollten sich eigentlich auch gemittelte Werte für die chemischen Verschiebungen  $\delta^1H^1$  bzw.  $\delta H^{4,5}$  ergeben. Dabei müßte zumindest die Tendenz einer Verschiebung in Richtung des rückkoordinierten Zustands zu erkennen sein. Dies ist offensichtlich nicht der Fall.

Die endgültige Bestätigung der vorgeschlagenen Strukturen gelingt durch die exakte Auswertung der  $^{31}P$ -NMR-Messungen. Es werden für beide Verbindungen **62a** und **63a** Spektren höherer Ordnung detektiert, welche sich aus den vorliegenden  $AB_2X$ -Spinsystemen ( $A, B = ^{31}P$ ;  $X = ^{195}Pt$ ) ableiten lassen.

Kapitel 6: Nickel(0)-, Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

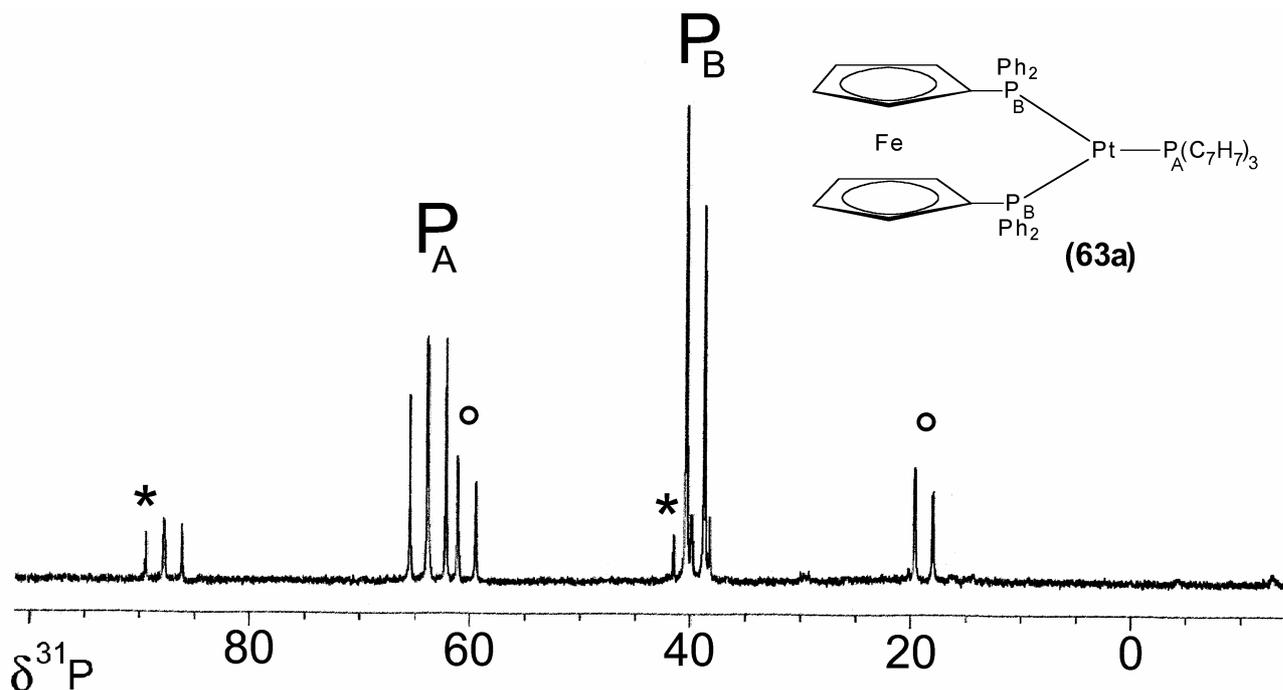


Abb. 112:  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum von  $[1,1'\text{-fc}(\text{PPh}_2)_2]\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$  (**63a**) (RT, Toluol- $d_8$ )

(\*  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}_A) = 4852 \text{ Hz}$ ,  $^{\circ} ^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}_B) = 4201 \text{ Hz}$ ,  $^2J(^{31}\text{P}_A, ^{31}\text{P}_B) = 166.0 \text{ Hz}$ )

Im Bezug auf die Zentralsignale können hierbei von den neun erwarteten Linien für den  $\text{AB}_2$ -Teil, der aus der Kopplung der drei  $^{31}\text{P}$ -Kerne (in zwei unterschiedlichen Positionen,  $\text{P}_A = \text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ ,  $\text{P}_B = 2\text{PPh}_3$  (**62a**),  $\text{dppf}$  (**63a**), vgl. Abb. 112) untereinander entsteht, jeweils nur acht detektiert werden (die Intensität der neunten Linie ist anscheinend zu gering). Die beiden Resonanzen zeigen außer den Platinsatelliten (\* und  $^{\circ}$ ) noch einen deutlich sichtbaren Dacheffekt (Abb. 112).

Ein solches  $\text{AB}_2\text{X}$ -Spinsystem wäre prinzipiell für alle drei denkbaren Strukturen der gebildeten Produkte zu erwarten (tetraedrische Umgebung am Platin mit rückkoordiniertem Siebenring („starr“ oder dynamisch), oder trigonal-planare Geometrie mit dem Phosphan nur als  $2e^-$ -Donor).

Die Entscheidung für den letztgenannten Vorschlag stützt sich auf Kopplungskonstanten  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  und insbesondere  $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ . Der Vergleich mit den tetraedrischen Chelat-Komplexen, die Bennett [176] darstellen konnte, dem im NMR-Versuch nachgewiesenen Komplex  $\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]_2$ , sowie anderen vierfach- und dreifach-koordinierten  $\text{Pt}(0)$ -Verbindungen führt letztlich zur Annahme einer trigonal-planaren Anordnung.

Generell weisen Platin(0)-Phosphan-Komplexe mit Tetraedergeometrie  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungen in einem Bereich deutlich unterhalb der in **62a** ( $^1J(\text{Pt}, \text{P}_{a/b})$ : 4626 Hz / 4303 Hz)

## Kapitel 6: Nickel(0)-, Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

---

und **63a** ( $^1J(\text{Pt}, \text{P}_{a/b})$ : 4852 Hz / 4201 Hz) gefundenen Werte auf (Beispiele sind  $\text{Pt}[\text{P}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)(\text{C}_7\text{H}_7)_2]_2$ : 3522 Hz,  $\text{Pt}(\text{PEt}_4)_4$ : 3740 Hz [76] und  $[1,1'\text{-fc}(\text{P}_{(a)}\text{Ph}_2)_2]\text{Pt}(\text{P}_{(b)}\text{Ph}_3)_2$ :  $^1J(\text{Pt}, \text{P}_{a/b})$ : 3759 Hz / 4058 Hz [177]). Die Kopplungen bei **62a** und **63a** liegen eher in einer Größenordnung, wie sie bei trigonal-koodinierten Verbindungen gefunden wird (vgl. z.B.  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_3$ : 4370 Hz,  $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_3$ : 4236 Hz [76]). Allerdings sind diese Kopplungskonstanten alleine noch kein eindeutiger Beweis für das Vorliegen gewisser Strukturen, da i.a. kein fester Zusammenhang zwischen  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  und einer bestimmten Koordinationsgeometrie besteht [76]. Werden unter diesem Gesichtspunkt die für **62a** bzw. **63a** gefundenen Werte mit denen entsprechender Verbindungen verglichen, welche ebenfalls zwei unterschiedliche Phosphan-Liganden enthalten, wie z.B.  $[(\eta^2\text{-o-St})\text{P}_{(a)}\text{Ph}_2]\text{Pt}(\text{P}_{(b)}\text{Ph}_3)_2$  ( $^1J(\text{Pt}, \text{P}_{a/b})$ : 2411 Hz / 4209 Hz [176]),  $(\text{Ph}_3\text{P}_{(b)})_2\text{Pt}[\text{P}_{(a)}(\text{OC}_6\text{H}_4^t\text{Bu-2})_3]$  ( $^1J(\text{Pt}, \text{P}_{a/b})$ : 7811 Hz / 4123 Hz [177]) oder  $(\text{dcp}_{(b)e})\text{Pt}(\text{P}_{(a)}\text{Cy}_3)$  ( $^1J(\text{Pt}, \text{P}_{a/b})$ : 5172 Hz / 3448 Hz [178]), so zeigt sich deutlich, daß eine abgesicherte Festlegung auf bestimmte Strukturverhältnisse nur anhand dieser Daten nicht möglich ist.

Den eindeutigen Beweis für die in den neuen Verbindungen **62a** und **63a** vorliegende trigonal-planare Struktur liefern dagegen die Werte der  $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten. Er kann wiederum aus dem Vergleich mit anderen drei- bzw. vierfach koordinierten Pt(0)-Komplexen abgeleitet werden. Die Auswertung des jeweiligen  $\text{AB}_2$ -Spinsystems ergibt eine Kopplungskonstante  $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$  von 157.1 Hz (**62a**) bzw. 166.0 Hz (**63a**). Während bei tetraedrischen Verbindungen generell Werte für  $^2J(^{31}\text{P}, ^{31}\text{P})$  im Bereich zwischen 50-70 Hz auftreten, (vgl. z.B.  $[(\eta^2\text{-o-St})\text{P}_{(a)}\text{Ph}_2]\text{Pt}(\text{P}_{(b)}\text{Ph}_3)_2$ : 50 Hz [176]), sind sie für die bekannten trigonalen Systeme,  $(\text{P}_a)\text{Pt}(\text{P}_b)_2$ , deutlich größer (z.B.  $(\text{Ph}_3\text{P}_{(b)})_2\text{Pt}[\text{P}_{(a)}(\text{OC}_6\text{H}_4^t\text{Bu-2})_3]$  225 Hz [177] bzw.  $(\text{dcp}_{(b)e})\text{Pt}(\text{P}_{(a)}\text{Cy}_3)$  161 Hz [178]). Da die für **62a** und **63a** ermittelten Daten im selben Bereich wie bei den zuletzt genannten Verbindungen liegen, fällt die Entscheidung eindeutig zugunsten des trigonal-planaren Strukturtyps aus.

# Experimenteller Teil

## 1. Arbeitstechnik und Lösungsmittel

Alle Arbeiten mit luftempfindlichen Substanzen wurden routinemäßig unter Argon als Schutzgas durchgeführt, das über BTS-Katalysator von Sauerstoffspuren befreit und über Molekularsieb getrocknet worden war. Die Lösungsmittel wurden zunächst getrocknet (Pentan, Hexan, Toluol, Diethylether, Dimethoxyethan und Tetrahydrofuran über Na/K-Legierung; Aceton, Ethanol und Methanol über Mg-Spänen; Dichlormethan und Chloroform über  $P_4O_{10}$ ) und dann im Argonstrom destilliert. Deuterierte Lösungsmittel für die NMR-Spektroskopie wurden über Molekularsieb aufbewahrt.

Alle Schmelz- und Zersetzungspunkte wurden im offenen Röhrchen bestimmt; die Werte sind nicht korrigiert.

## 2. Physikalisch-chemische Messungen

### 2.1. NMR-Spektroskopie

Für die Messungen standen folgende Geräte zur Verfügung:

JOEL FX 90	$^{31}\text{P}$
Bruker ARX 250	$^1\text{H}$ , $^{11}\text{B}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{29}\text{Si}$ , $^{31}\text{P}$ , $^{77}\text{Se}$ , $^{195}\text{Pt}$
Bruker AC 300	$^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$
Bruker DRX 500	$^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{29}\text{Si}$ , $^{31}\text{P}$ , $^{77}\text{Se}$ , $^{195}\text{Pt}$

Die Spektren wurden, falls nicht anders angegeben, in Röhrchen mit 5 mm Durchmesser bei 298 K aufgenommen. Chemische Verschiebungen  $\delta$  sind in ppm angegeben, positives Vorzeichen kennzeichnet Verschiebung zu hohen Frequenzen (tiefem Feld) in Bezug auf folgende Referenzverbindungen:

$^1\text{H}$	TMS, ext., $\Xi^1\text{H} = 100.000000$ MHz, ( $\text{CHCl}_3 = 7.24$ , $\text{C}_6\text{D}_5\text{H} = 7.15$ , $\text{CDHCl}_2 = 5.32$ , $\text{THF-D}_7\text{H} = 3.58$ , $\text{CD}_3\text{COCD}_2\text{H} = 2.04$ , $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_2\text{H} = 2.03$ )
$^{11}\text{B}$	$\text{BF}_3\text{OEt}_2$ , ext., $\Xi^{11}\text{B} = 32.083971$ MHz

## Experimenteller Teil

---

$^{13}\text{C}$	TMS, ext., $\Xi^{13}\text{C} = 25.145004 \text{ MHz}$ , ( $\text{CDCl}_3 = 77.0$ , $\text{C}_6\text{D}_6 = 128.0$ , $\text{CD}_2\text{Cl}_2 = 55.8$ , $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3 = 20.4$ , $\text{CD}_3\text{COCD}_3 = 29.4$ )
$^{29}\text{Si}$	TMS, ext., $\Xi^{29}\text{Si} = 19.867184 \text{ MHz}$
$^{31}\text{P}$	85% $\text{H}_3\text{PO}_4$ , ext., $\Xi^{31}\text{P} = 40.480747 \text{ MHz}$
$^{77}\text{Se}$	$\text{SeMe}_2$ , ext., $\Xi^{77}\text{Se} = 19.071523 \text{ MHz}$
$^{195}\text{Pt}$	$\Xi^{195}\text{Pt} = 21.400000 \text{ MHz}$

Für die Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet:

s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, m = Multipllett, (v)br = (sehr) breit.

### 2.2. Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden an einem Gerät des Typs Finnigan MAT 8500 mit Elektronenstoß-Ionisation (EI-MS), Ionisierungsenergie 70eV, aufgenommen. In einigen Fällen wurden auch Feld-Desorptions-Massenspektren (FD-MS) an der Universität Regensburg an einem Gerät Varian MAT 311A gemessen. Die Proben wurden als Feststoffe über ein Direkteinlaß-System oder als Lösung der Messung zugeführt.

Für die Berechnung der relativen Molekül- und Fragmentionenmassen wurde jeweils das häufigste Isotop zugrunde gelegt.

$^1\text{H}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{12}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{58}\text{Ni}$ ,  $^{79}\text{Br}$ ,  $^{80}\text{Se}$ ,  $^{106}\text{Pd}$ ,  $^{127}\text{I}$ ,  $^{195}\text{Pt}$

Die Berechnung der theoretischen Fragmentverteilung erfolgte mit dem Programmpaket FINNIGAN, List Version 7.0.

### 2.3. IR-Spektroskopie

Die IR-Spektren wurden an einem Perkin Elmer Infrarot-Spektrometer (Modell Spectrum 2000 FTIR) als Feststoff- (CsI-Preßling) oder Lösungsspektren ( $\text{CaF}_2$ -Küvetten) aufgenommen. Zur Angabe der Bandenintensitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: vs, very strong, sehr stark; s, strong, stark; m, middle, mittel; w, weak, schwach; vw, very weak, sehr schwach; br, broad, breit; sh, shoulder, Schulter.

### 2.4. Röntgenstrukturanalysen

Die Kristallstrukturanalysen wurden von Dr. Wolfgang Milius an der Universität Bayreuth mithilfe eines Siemens P4 Röntgenvierkreisdiffraktometers (Mo-K $\alpha$ -Strahlung; Graphit-Monochromator  $\lambda = 71.073$  pm) erstellt. Die Kristalle befanden sich zur Messung in einer zugeschmolzenen Glaskapillare. Die Strukturlösung erfolgte mittels direkter Methoden (Siemens SHELXTL PLUS (VMS)) und anschließend gerechneten Differenz-Fouriersynthesen. In der Verfeinerung nach dem Full-matrix-least-squares-Verfahren wurden alle Nicht-Wasserstoff-atome anisotrop gerechnet.

### 3. Ausgangsmaterialien

Folgende Reagenzien waren Handelsprodukte:

Aldrich: Cp<sub>2</sub>Ni, Ni(cod)<sub>2</sub>, (cod)PdCl<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, AgPF<sub>6</sub>,

Fluka: C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, chlorierte Kohlenwasserstoffe,

Merck: halogenierte Kohlenwasserstoffe,

Strem: H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, PdI<sub>2</sub>.

Im Labor standen zur Verfügung:

K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, Br<sub>2</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, P<sub>4</sub>, Na, K, Me<sub>3</sub>SiCl, LiAlH<sub>4</sub>, NaBr, NaI, NaN<sub>3</sub>, NaSCN, NaOCN, KSeCN, Me<sub>3</sub>SiCN, MeLi, <sup>n</sup>BuLi, <sup>t</sup>BuLi, PhLi, Fc, Mg, EtBr, <sup>n</sup>PrBr, PhCH<sub>2</sub>Br, C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Br, Me<sub>2</sub>Sn(C $\equiv$ CR)<sub>2</sub> (mit R = Me, <sup>t</sup>Bu, SiMe<sub>3</sub>, Ph, Fc), RC $\equiv$ CH (mit R = <sup>t</sup>Bu, Ph, Fc), 1,2-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(SH)<sub>2</sub>, 1,2-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(SH)<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub>, MeO<sub>2</sub>C $\equiv$ CO<sub>2</sub>Me, S<sub>8</sub>, Se, Fe(CO)<sub>5</sub>, Li[BHEt<sub>3</sub>], (CH)<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>, acacH, acacPhH, acacPh<sub>2</sub>H, TiCp, HBF<sub>4</sub>, <sup>t</sup>BuNC, AgBF<sub>4</sub>, AgPF<sub>6</sub>,

Weitere Ausgangsverbindungen wurden nach den angegebenen Literaturstellen hergestellt:

P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> [25], (cod)PtCl<sub>2</sub> [179], ( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> [180], CuX (X = Cl, Br) [181], Cp<sub>2</sub>Ti[E<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>Me)<sub>2</sub>] (E = S, Se) [103],  $\mu$ -S<sub>2</sub>[Fe(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> [110], [(cod)M(acac)]BF<sub>4</sub> (M = Pd, Pt), [(cod)M(acacPh)]BF<sub>4</sub> (M = Pd, Pt), [(cod)M(acacPh<sub>2</sub>)]BF<sub>4</sub>, (M = Pd, Pt) [125], [(cod)M(allyl)]BF<sub>4</sub> (M = Pt, Pd) [134d], [CpM(cod)]BF<sub>4</sub> (M = Ni [138], Pd [138]), [(C<sub>5</sub>Ph<sub>5</sub>)Pd(cod)]BF<sub>4</sub> [139], (C<sub>4</sub>R<sub>4</sub>)PtCl<sub>2</sub> (R = Me, Et) [146], (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)Pt[1,1'-fc(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] [182], FcLi [183].

### 4. Synthesevorschriften

#### 4.1. Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

4.1.1. Die Reihe der *cis*-Di(halogeno)-Komplexe  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MX_2$  (mit  $M = Pt, Pd$  und  $X = Cl, Br, I$ )

Darstellung von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MCl_2$  ( $M = Pt$  (**1a**);  $Pd$  (**1b**)):

Das in  $CH_2Cl_2$  (50 ml) gelöste Phosphan,  $P(C_7H_7)_3$  (1.00 mmol, 304 mg), wird während 15min zu einer Lösung von  $(cod)MCl_2$  ( $M = Pt, Pd$ ) (1.00 mmol) in  $CH_2Cl_2$  (50 ml) getropft. Die Reaktionsmischung wird 1h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum vollständig entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird mit Hexan (50 ml) gewaschen, anschließend aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan umkristallisiert und 3h im HV getrocknet.

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtCl_2$  (**1a**): weißes Pulver, Schmp.  $272^\circ C$  (Zers.), Ausbeute 519 mg (91%),  $C_{21}H_{21}Cl_2PPt$ , EI-MS:  $m/e$  (%) = 570 (1)  $[M^+]$ , 534 (2)  $[P(C_7H_7)_3PtCl^+]$ , 443 (1)  $[P(C_7H_7)_2PtCl^+]$ , 408 (1)  $[P(C_7H_7)_2Pt^+]$ , 317 (1)  $[P(C_7H_7)Pt^+]$ , 304 (1)  $[P(C_7H_7)_3^+]$ , 213 (1)  $[P(C_7H_7)_2^+]$ , 91 (100)  $[C_7H_7^+]$ , 78 (3)  $[C_6H_6^+]$ , 65 (14)  $[C_5H_5^+]$ , 39 (7)  $[C_3H_3^+]$ .

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PdCl_2$  (**1b**): hellgelbes Pulver, Schmp.  $263^\circ C$  (Zers.), Ausbeute 457 mg (95%),  $C_{21}H_{21}Cl_2PPd$ .

Darstellung von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MX_2$  ( $M = Pt$ ;  $X = Br$ , (**2a**),  $X = I$ , (**3a**);  $M = Pd$ ,  $X = Br$ , (**2b**),  $X = I$ , (**3b**)):

Zu einer Suspension von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MCl_2$  (0.50 mmol;  $M = Pt$  (**1a**);  $Pd$  (**1b**)) in THF (20 ml) wird  $NaX$  (1.50 mmol,  $X = Br, I$ ) gegeben und das Gemisch 20h unter Rückfluß erhitzt. Danach wird das Lösungsmittel im HV entfernt, der verbleibende Rückstand in  $CH_2Cl_2$  (15 ml) aufgenommen und mit Wasser (20 ml) extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, im Vakuum auf ca. 3 ml eingengt und mit Hexan (30 ml) überschichtet. Es fällt ein Feststoff aus, der abgetrennt und im HV getrocknet wird.

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtBr_2$  (**2a**): gelbes Pulver, Schmp.  $288^\circ C$  (Zers.), Ausbeute 290 mg (88%),  $C_{21}H_{21}Br_2PPt$ , EI-MS:  $m/e$  (%) = 659 (3)  $[M^+]$ , 579 (7)  $[P(C_7H_7)_3PtBr^+]$ , 488 (1)  $[P(C_7H_7)_2PtBr^+]$ , 317 (1)  $[P(C_7H_7)Pt^+]$ , 304 (40)  $[P(C_7H_7)_3^+]$ , 122 (6)  $[P(C_7H_7)^+]$ , 91 (100)  $[C_7H_7^+]$ , 78 (36)  $[C_6H_6^+]$ , 65 (28)  $[C_5H_5^+]$ , 39 (57)  $[C_3H_3^+]$ .

## Experimenteller Teil

---

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PdBr}_2$  (**2b**): gelber Feststoff, Schmp. 272°C (Zers.), Ausbeute 245 mg (86%),  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{PPd}$ , EI-MS:  $m/e$  (%) = 569 (1)  $[\text{M}^+]$ , 304 (1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3^+]$ , 91 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ , 80 (45)  $[\text{Br}^+]$ , 65 (34)  $[\text{C}_5\text{H}_5^+]$ .

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtI}_2$  (**3a**): dunkelgelber Feststoff, Schmp. 282°C (Zers.), Ausbeute 369 mg (98%),  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{I}_2\text{PPt}$ , EI-MS:  $m/e$  (%) = 753 (8)  $[\text{M}^+]$ , 662 (1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{PtI}_2^+]$ , 626 (75)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{PtI}^+]$ , 535 (1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{PtI}^+]$ , 317 (1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Pt}^+]$ , 304 (2)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3^+]$ , 213 (1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2^+]$ , 122 (2)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)^+]$ , 91 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ , 78 (2)  $[\text{C}_6\text{H}_6^+]$ , 65 (20)  $[\text{C}_5\text{H}_5^+]$ , 39 (4)  $[\text{C}_3\text{H}_3^+]$ .

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PdI}_2$  (**3b**): dunkelroter Feststoff, Schmp. 268°C (Zers.), Ausbeute 312 mg (94%),  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{I}_2\text{PPd}$ , EI-MS:  $m/e$  (%) = 410 (1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{Pd}^+]$ , 319 (2)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Pd}^+]$ , 304 (1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3^+]$ , 254 (40)  $[\text{I}_2^+]$ , 127 (100)  $[\text{I}^+]$ , 91 (99)  $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ .

4.1.2. Die Reihe der *cis*-Di(pseudohalogeno)-Komplexe  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{MY}_2$  (mit  $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$  und  $\text{Y} = \text{OCN}, \text{SCN}, \text{SeCN}, \text{N}_3$ )

Darstellung von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{MY}_2$  ( $\text{M} = \text{Pt}$ ,  $\text{Y} = \text{NCO}$  (**4a**);  $\text{Y} = \text{NCS}/\text{SCN}$  (**5a**),  $\text{Y} = \text{SCN}/\text{NCS}$  (**5a'**),  $\text{Y} = \text{N}_3$  (**7a**);  $\text{M} = \text{Pd}$ ,  $\text{Y} = \text{N}_3$  (**7b**)):

Eine Suspension von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{MCl}_2$  (0.30 mmol;  $\text{M} = \text{Pt}$  (**1a**);  $\text{Pd}$  (**1b**)) in einem Gemisch aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) und EtOH (20 ml) wird mit NaY (0.80 mmol,  $\text{Y} = \text{NCO}, \text{SCN}, \text{N}_3$ ), sowie 18-Krone-6-Ether (0.80 mmol, 170 mg) versetzt. Nach mehreren Stunden Rühren bei RT wird die Reaktionslösung im Vakuum auf ca. 5 ml eingeeengt und dann langsam Hexan (30 ml) zugetropft. Dabei fällt ein Feststoff aus der abgetrennt, in wenig  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml) aufgenommen und anschließend mit Wasser (20 ml) extrahiert wird. Nach dem Abtrennen der organischen Phase wird diese zur Trockene gebracht, der Rückstand aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan umkristallisiert und der resultierende Feststoff im HV getrocknet.

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{NCO})_2$  (**4a**): (Reaktionszeit 4h), weißer Feststoff, Schmp. 138°C (Zers.), Ausbeute 112 mg (64%),  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2\text{PPt}$ .

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{CNS})_2$  (**5a/a'**): (Reaktionszeit 4h), gelbes Pulver, Schmp. 143°C (Zers.), Ausbeute 144 mg (78%),  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{PPTs}_2$ .

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{N}_3)_2$  (**7a**): (Reaktionszeit 8h), gelb-grünes Pulver, Schmp. 132°C (Zers.), Ausbeute 136 mg (78%),  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{PPt}$ .

## Experimenteller Teil

---

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pd}(\text{N}_3)_2$  (**7b**): (Reaktionszeit 8h), beiger Feststoff, Schmp. 108°C (Zers.), Ausbeute 124 mg (83%),  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_6\text{PPd}$ , EI-MS:  $m/e$  (%) = 410 (1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{Pd}^+]$ , 319 (1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Pd}^+]$ , 304 (2)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3^+]$ , 228 (2)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Pd}^+]$ , 91 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ , 42 (20)  $[\text{N}_3^+]$ , 28 (16)  $[\text{N}_2^+]$ .

Darstellung von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{SeCN})_2$  (**6a**) und  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pd}(\text{SeCN})(\text{NCSe})$  (**6b**):

Bei -78°C wird KSeCN (1.00 mmol, 144 mg) zu einer Lösung von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{MCl}_2$  (0.40 mmol; M = Pt (**1a**); Pd (**1b**)) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 ml) gegeben. Das Gemisch wird langsam aufgetaut und anschließend 20h bei RT gerührt. Danach wird das Lösungsmittel im HV entfernt, der verbleibende Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml) aufgenommen und mit Wasser (20 ml) extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, im Vakuum auf 5 ml eingengt und mit Hexan (30 ml) überschichtet. Es fällt ein Feststoff aus, welcher abgetrennt und anschließend im HV getrocknet wird.

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{SeCN})_2$  (**6a**): rotbraunes Pulver, Schmp. 161°C (Zers.), Ausbeute 215 mg (76%),  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{PPtSe}_2$ .

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pd}(\text{SeCN})(\text{NCSe})$  (**6b**): oranges Pulver, Schmp. 139°C (Zers.), Ausbeute 216 mg (87%),  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{PPdSe}_2$ .

### 4.1.3. Der Komplex *trans*- $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]_2\text{Pt}(\text{CN})_2$

Darstellung von *trans*- $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]_2\text{Pt}(\text{CN})_2$  (**8a**):

Zu einer Suspension von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$  (**1a**) (0.20 mmol, 114 mg) in THF (20 ml) wird  $\text{Me}_3\text{SiCN}$  (90  $\mu\text{l}$ , 75 mg, 0.76 mmol) getropft und anschließend bei RT gerührt. Dabei bildet sich zunächst eine klare Lösung, die nach etwa 2h wieder eine Trübung zeigt. Das Lösungsmittel wird nach einer Reaktionsdauer von 4h im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml) extrahiert. Das Extrakt wird im Vakuum bis auf 5 ml eingengt und anschließend mit Hexan (30 ml) versetzt, wobei ein weißer Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgetrennt, aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Hexan umkristallisiert und im HV getrocknet.

*trans*- $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]_2\text{Pt}(\text{CN})_2$  (**8a**): weißes Pulver, Schmp. 175°C (Zers.), Ausbeute 67 mg (39%),  $\text{C}_{44}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{PPt}$ , EI-MS:  $m/e$  (%) = 551 (2)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{Pt}(\text{CN})_2^+]$ , 304 (3)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3^+]$ , 91 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ .

## Experimenteller Teil

---

4.1.4. Die Reihe der Bis(phosphan)-Komplexe des Typs *trans*-[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>MX<sub>2</sub> (mit M = Pt, Pd und X = Cl, Br, I)

Darstellung von *trans*-[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>MX<sub>2</sub> (M = Pt, X = Cl (**9a**), X = Br (**10a**), X = I (**11a**); M = Pd, X = Cl (**9b**), X = Br, (**10b**)):

In O<sub>2</sub>-freien Wasser (5 ml) wird K<sub>2</sub>MX<sub>4</sub> (0.50 mmol, M = Pt, Pd, X = Cl, Br, I) gelöst und mit einer Suspension von P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> (1.11 mmol, 337 mg) in EtOH (50 ml) versetzt. Anschließend wird 16h bei RT gerührt, wobei sich ein Niederschlag bildet. Dieser wird abgetrennt, mit Hexan (50 ml) und Ether (10 ml) gewaschen und anschließend im HV getrocknet.

*trans*-[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>PtCl<sub>2</sub> (**9a**): weißes Pulver, Schmp. 150°C (Zers.), Ausbeute 371 mg (85%), C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt.

*trans*-[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>PdCl<sub>2</sub> (**9b**): hellgelber Feststoff, Schmp. 143°C (Zers.), Ausbeute 310 mg (79%), C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd.

*trans*-[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>PtBr<sub>2</sub> (**10a**): hellgelber Feststoff, Schmp. 167°C (Zers.), Ausbeute 371 mg (77%), C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt.

*trans*-[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>PdBr<sub>2</sub> (**10b**): gelber Feststoff, Schmp. 154°C (Zers.), Ausbeute 354 mg (81%), C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>Br<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd.

*trans*-[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>PtI<sub>2</sub> (**11a**): gelber Feststoff, Schmp. 162°C (Zers.), Ausbeute 423 mg (80%), C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>I<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pt.

Darstellung von *trans*-[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>PdI<sub>2</sub> (**11b**):

In einem Gemisch aus O<sub>2</sub>-freien Wasser (5 ml) und EtOH (50 ml) wird PdI<sub>2</sub> (0.50 mmol, 180 mg) gelöst und mit P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> (1.10 mmol, 335 mg) versetzt. Anschließend wird 10h bei RT gerührt. Der dabei entstehende orange Feststoff wird abgetrennt, mit Hexan (30 ml) gewaschen und im HV getrocknet.

*trans*-[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]<sub>2</sub>PdI<sub>2</sub> (**11b**): oranger Feststoff, Schmp. 157°C (Zers.), Ausbeute 472 mg (71%), C<sub>42</sub>H<sub>42</sub>I<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd, EI-MS: m/e (%) = 410 (1) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>Pd<sup>+</sup>], 360 (1) [PdI<sub>2</sub><sup>+</sup>], 304 (2) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 254 (2) [I<sub>2</sub><sup>+</sup>], 127 (81) [I<sup>+</sup>], 91 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

### 4.2. Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

4.2.1. Alkyl- und Aryl-Verbindungen,  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MR_2$ , von Platin(II) und Palladium(II); (R = Alkyl- oder Arylrest)

Darstellung von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtMe_2$  (**12a**):

Bei  $-78^\circ C$  wird eine MeLi-Lösung (1.6 M in  $Et_2O$ ; 0.5 ml, 0.80 mmol) zu einer Suspension von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtCl_2$  (**1a**) (0.30 mmol, 171 mg) in einem Gemisch aus Toluol (20 ml) und  $Et_2O$  (5 ml) gegeben. Die Lösung wird langsam aufgetaut, nach 30min Rühren bei Raumtemperatur erneut auf  $-78^\circ C$  abgekühlt und mit einem Überschuß Wasser (20 ml) versetzt. Die Mischung wird wiederum auf Raumtemperatur erwärmt, anschließend die organische Phase abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der gelbe Rückstand wird mit Hexan (50 ml) gewaschen, aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan umkristallisiert und im HV getrocknet.

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtMe_2$  (**12a**): gelbes Pulver, Schmp.  $159^\circ C$  (Zers.), Ausbeute 125 mg (79%),  $C_{23}H_{27}PPt$ , EI-MS: m/e (%) = 514 (73)  $[P(C_7H_7)_3PtMe^+]$ , 423 (4)  $[P(C_7H_7)_2PtMe^+]$ , 332 (5)  $[P(C_7H_7)PtMe^+]$ , 91 (100)  $[C_7H_7^+]$ .

Darstellung von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PdMe_2$  (**12b**):

Zu einer Suspension von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PdCl_2$  (**1b**) (0.25 mmol, 120 mg) in Toluol (20 ml) und  $Et_2O$  (5 ml), wird bei  $-78^\circ C$  eine MeLi-Lösung (1.6 M in  $Et_2O$ ; 0.8 ml, 1.30 mmol) gegeben. Der Ansatz wird sofort aus dem Kühlbad entfernt und anschließend 1.5h bei RT gerührt. Nachdem das Reaktionsgemisch erneut auf  $-50^\circ C$  abgekühlt worden ist, wird Eiswasser (30 ml) zur Hydrolyse zugesetzt. Das Zweiphasengemisch wird filtriert, die organische Phase abgetrennt und anschließend im Vakuum zur Trockene gebracht. Der zurückbleibende Feststoff wird in  $CH_2Cl_2$  (2 ml) aufgenommen und mit Pentan (20 ml) überschichtet. Bei  $-80^\circ C$  fällt über Nacht ein beiger Feststoff aus, der abgetrennt und im HV getrocknet wird.

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PdMe_2$  (**12b**): beiges Pulver, Schmp.  $127^\circ C$  (Zers.), Ausbeute 67 mg (61%),  $C_{23}H_{27}PPd$ , EI-MS: m/e (%) = 425 (1)  $[P(C_7H_7)_3PdMe^+]$ , 410 (<1)  $[P(C_7H_7)_3Pd^+]$ , 91 (100)  $[C_7H_7^+]$ .

## Experimenteller Teil

---

Darstellung von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtR}_2$  (R = Et (**13a**), <sup>n</sup>Pr (**14a**), <sup>n</sup>Bu (**15a**), Bz (**16a**), Ph (**17a**)):

Bei 0°C wird  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$  (**1a**) (0.50 mmol, 285 mg) zu einer frisch, aus Mg (2.10 mol, 50 mg) und RBr (2.00 mmol; R = Et, <sup>n</sup>Pr, <sup>n</sup>Bu, Bz) in Et<sub>2</sub>O (20 ml), hergestellten RMgBr-Lösung gegeben. Die Reaktionsmischung wird 4h bei 0°C gerührt und anschließend mit einer eiskalten, gesättigten, wässrigen NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan umkristallisiert und im HV getrocknet.

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtEt}_2$  (**13a**): blaß-gelbes Pulver, Schmp. 165°C (Zers.), Ausbeute 242 mg (87%), C<sub>25</sub>H<sub>31</sub>PPt, EI-MS: m/e (%) = 528 (3)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{PtEt}^+]$ ; 499 (20)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{Pt}^+]$ ; 408 (5)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Pt}^+]$ , 91 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ .

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}^n\text{Pr}_2$  (**14a**): gelbes Pulver, Schmp. 111°C (Zers.), Ausbeute 211 mg (72%), C<sub>27</sub>H<sub>35</sub>PPt, EI-MS: m/e (%) = 542 (2)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{PtPr}^+]$ , 499 (9)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{Pt}^+]$ , 304 (8)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3^+]$ , 91 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ .

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}^n\text{Bu}_2$  (**15a**): gelber Feststoff, Schmp. 124°C (Zers.), Ausbeute 233 mg (76%), C<sub>29</sub>H<sub>39</sub>PPt.

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtBz}_2$  (**16a**): blaß-gelber Feststoff, Schmp. 133°C (Zers.), Ausbeute 259 mg (76%), C<sub>35</sub>H<sub>35</sub>PPt, EI-MS: m/e (%) = 681 (1)  $[\text{M}^+]$ , 590 (100)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{PtBz}^+]$ , 499 (8)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{Pt}^+]$ , 408 (7)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Pt}^+]$ , 304 (2)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3^+]$ , 91 (91)  $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ .

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtPh}_2$  (**17a**): hellgelber Feststoff, Schmp. 127°C (Zers.), Ausbeute 265 mg (81%), C<sub>33</sub>H<sub>31</sub>PPt, EI-MS: m/e (%) = 499 (5)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{Pt}^+]$ , 408 (6)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Pt}^+]$ , 304 (1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3^+]$ , 154 (100)  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5^+]$ , 91 (51)  $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ , 78 (12)  $[\text{C}_6\text{H}_6^+]$ .

Darstellung von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F})_2$  (**18a**):

Zu einer Suspension von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}_2$  (**1a**) (0.50 mmol, 285 mg) in Et<sub>2</sub>O (15 ml) wird bei 0°C eine p-BrMgC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F-Lösung (1.0 M in THF, 2.6 ml, 2.60 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 3.5h gerührt, anschließend erneut auf 0°C gekühlt und mit Eiswasser (10 ml) versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt und im Vakuum zur Trockene gebracht. Der zurückbleibende Feststoff wird aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan umkristallisiert und im HV getrocknet.

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{F})_2$  (**18a**): hellgelbes Pulver, Schmp. 161°C (Zers.), Ausbeute 245 mg (71%), C<sub>33</sub>H<sub>29</sub>F<sub>2</sub>PPt, EI-MS: m/e (%) = 503 (1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})^+]$ , 499 (7)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{Pt}^+]$ , 408 (6)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Pt}^+]$ , 190 (26)  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{F-C}_6\text{H}_4\text{F}^+]$ , 91 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ .

## Experimenteller Teil

---

Darstellung von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]M(C_6F_5)_2$  (M = Pt (**19a**), M = Pd (**19b**)):

In Et<sub>2</sub>O (5 ml) wird aus C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Br (60 µl, 121 mg, 0.49 mmol) und <sup>n</sup>BuLi (1.6 M in Hexan, 0.3 ml, 0.49 mmol) eine C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Li-Lösung (≈ 0.45 mmol) hergestellt, die auf -78°C abgekühlt wird. Nach der Zugabe von weiterem Et<sub>2</sub>O (15 ml) und von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MCl_2$  (0.15 mmol; M = Pt (**1a**), Pd (**1b**)), wird das Reaktionsgemisch während 3h kontinuierlich auf -10°C gebracht und anschließend zur Vervollständigung der Umsetzung noch 1h bei RT gerührt. Bei 0°C wird die überschüssige C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>Li-Lösung durch die Zugabe von Eiswasser (20 ml) zerstört, die organische Phase anschließend abgetrennt und zur Trockene gebracht. Der zurückbleibende Feststoff wird aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan umkristallisiert und im HV getrocknet.

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C_6F_5)_2$  (**19a**): weißer Feststoff, Schmp. 129°C (Zers.), Ausbeute 101 mg (81%), C<sub>33</sub>H<sub>21</sub>F<sub>10</sub>PPt.

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pd(C_6F_5)_2$  (**19b**): weißes Pulver, Schmp. 88°C (Zers.), Ausbeute 70mg (63%), C<sub>33</sub>H<sub>21</sub>F<sub>10</sub>PPd.

Darstellung von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtFc_2$  (**20a**):

Bei -10°C wird FcLi (1.20 mmol, 230 mg) zu einer Lösung von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtCl_2$  (**1a**) (0.40 mmol, 228 mg) in Toluol (20 ml) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam aufgetaut und anschließend 5h bei RT gerührt. Danach wird der Lösung bei 0°C Eiswasser (20ml) zugesetzt, anschließend die organische Phase abgetrennt und im Vakuum zur Trockene gebracht. Der entstandene rote Feststoff wird durch Sublimation bei 60°C im HV von ebenfalls entstandenem freien Ferrocen gereinigt. Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und Trocknen im HV liefert einen dunkelroten Feststoff.

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtFc_2$  (**20a**): rotes Pulver, Schmp. 132°C (Zers.), Ausbeute 236 mg (80%), C<sub>41</sub>H<sub>39</sub>Fe<sub>2</sub>PPt, EI-MS: m/e (%) = 370 (27) [Fc<sub>2</sub><sup>+</sup>], 304 (66) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 185 (36) [Fc<sup>+</sup>], 91 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

### 4.2.2. Alkynyl-substituierte ( $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)-Komplexe des Typs (cod)Pt(C≡CR)<sub>2</sub>

Darstellung von (cod)Pt(C≡CR)<sub>2</sub> (R = Me (**21a**), SiMe<sub>3</sub> (**23a**)):

Eine Suspension von (cod)PtCl<sub>2</sub> (0.50 mmol, 187 mg) in THF (20 ml) wird mit Me<sub>2</sub>Sn(C≡CR)<sub>2</sub> (0.60 mmol; R = Me, SiMe<sub>3</sub>) versetzt. Anschließend wird 3h bei RT gerührt, wobei sich eine klare braune Lösung bildet. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum auf ca. 5

## Experimenteller Teil

---

ml eingengt und mit Hexan (40 ml) versetzt. Dabei bildet sich ein hellbrauner Niederschlag, der abgetrennt und mehrmals mit Hexan (30 ml) gewaschen wird. Das Rohprodukt wird aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan umkristallisiert und im HV getrocknet.

(cod)Pt(C≡CMe)<sub>2</sub> (**21a**): hellbraunes Pulver, Schmp. 156°C (Zers.), Ausbeute 166 mg (87%), C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>Pt, EI-MS: m/e (%) = 381 (100) [M<sup>+</sup>], 366 (4) [M<sup>+</sup>-Me], 350 (8) [M<sup>+</sup>-2Me], 303 (41) [(cod)Pt<sup>+</sup>], 272 (59) [M<sup>+</sup>-cod].

(cod)Pt(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**23a**): hellbraunes Pulver, Schmp. 142°C (Zers.), Ausbeute 206 mg (83%), C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>PtSi<sub>2</sub>, EI-MS: m/e (%) = 497 (100) [M<sup>+</sup>], 482 (66) [M<sup>+</sup>-Me], 389 (13) [M<sup>+</sup>-cod], 375 (30) [M<sup>+</sup>-cod-Me], 303 (20) [(cod)Pt<sup>+</sup>].

Darstellung von (cod)Pt(C≡CR)<sub>2</sub> (R = <sup>t</sup>Bu (**22a**), Ph (**24a**), Fc (**25a**)):

Eine frisch hergestellte NaOEt-Lösung (30 mg, 1.30 mmol Na und 5 ml EtOH) wird mit HC≡CR (1.30 mmol; R = <sup>t</sup>Bu, Ph, Fc) versetzt und 20min bei RT gerührt. Diese Mischung wird bei 0°C langsam zu einer Suspension von (cod)PtCl<sub>2</sub> (0.65 mmol, 243 mg) in EtOH (20 ml) getropft und mehrere Stunden bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) extrahiert. Anschließend wird die Lösung im Vakuum bis auf ca. 3 ml eingengt und mit Hexan (50 ml) versetzt, wobei sich ein Niederschlag bildet. Dieser wird abgetrennt und mit Hexan (20 ml) gewaschen. Nach Umkristallisieren aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan und Trocknen im HV, fallen die Verbindungen als weiße oder farbige Feststoffe an.

(cod)Pt(C≡C<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub> (**22a**): (Reaktionszeit 2h), weißer Feststoff, Schmp. 133°C (Zers.), Ausbeute 224 mg (74%), C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>Pt; EI-MS: m/e (%) = 465 (100) [M<sup>+</sup>], 450 (8) [M<sup>+</sup>-Me], 408 (10) [M<sup>+</sup>-<sup>t</sup>Bu], 357 (12) [M<sup>+</sup>-cod], 342 (16) [M<sup>+</sup>-cod-Me], 303 (34) [(cod)Pt<sup>+</sup>].

(cod)Pt(C≡CPh)<sub>2</sub> (**24a**): (Reaktionszeit 1h), hellgelbes Pulver, Schmp. 180°C (Zers.), Ausbeute 299 mg (91%), C<sub>24</sub>H<sub>22</sub>Pt; EI-MS: m/e (%) = 505 (1) [M<sup>+</sup>], 397 (1) [M<sup>+</sup>-cod], 303 (1) [(cod)Pt<sup>+</sup>], 204 (88) [PhC<sub>4</sub>Ph<sup>+</sup>], 78 (83) [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>], 65 (99) [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>], 54 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup>].

(cod)Pt(C≡CFc)<sub>2</sub> (**25a**): (Reaktionszeit 1.5h), helloranger Feststoff, Schmp. 158°C (Zers.), Ausbeute 380 mg (81%), C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>Fe<sub>2</sub>Pt; EI-MS: m/e (%) = 488 (1) [M<sup>+</sup>-C<sub>2</sub>Fc], 418 (22) [FcC<sub>4</sub>Fc<sup>+</sup>], 186 (8) [Fc<sup>+</sup>], 78 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>].

## Experimenteller Teil

---

### 4.2.3. Mono(alkinyl)-Phosphan-Komplexe des Typs $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv CR)$

Darstellung von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv CR)Cl$  (R = Me (**26a**), <sup>t</sup>Bu (**27a**), SiMe<sub>3</sub> (**28a**), Ph (**29a**), Fc (**30a**))

Zu in THF (15 ml) suspendiertem  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtCl_2$  (**1a**) (0.20 mmol, 114 mg) wird Me<sub>2</sub>Sn(C≡CR)<sub>2</sub> (0.12 mmol; R = Me, <sup>t</sup>Bu, SiMe<sub>3</sub>, Ph, Fc) gegeben. Anschließend wird 45 min unter Rückfluß erhitzt, wobei sich eine gelbe Lösung bildet. Das Reaktionsgemisch wird auf RT abgekühlt, im Vakuum auf ca. 3 ml eingengt und dann mit Hexan (50 ml) versetzt. Es fällt ein Niederschlag aus, der abgetrennt, aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan umkristallisiert und im HV getrocknet wird.

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv CMe)Cl$  (**26a**): hellgelber Feststoff, Schmp. 176°C (Zers.), Ausbeute 97 mg (86%), C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>ClPPt, EI-MS: m/e (%) = 574 (1) [M<sup>+</sup>], 537 (2) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>Pt(C≡CMe)<sup>+</sup>], 481 (1) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Pt(C≡CMe)Cl<sup>+</sup>], 446 (2) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Pt(C≡CMe)<sup>+</sup>], 304 (3) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 91 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 78 (34) [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>].

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv C^tBu)Cl$  (**27a**): hellgelbes Pulver, Schmp. 195°C (Zers.), Ausbeute 97 mg (79%), C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>ClPPt, EI-MS: m/e (%) = 616 (7) [M<sup>+</sup>], 579 (8) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>Pt(C≡C<sup>t</sup>Bu)<sup>+</sup>], 534 (5) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>PtCl<sup>+</sup>], 525 (5) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Pt(C≡C<sup>t</sup>Bu)Cl<sup>+</sup>], 499 (5) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>Pt<sup>+</sup>], 488 (10) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Pt(C≡C<sup>t</sup>Bu)<sup>+</sup>], 443 (3), [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sup>+</sup>], 408 (5) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Pt<sup>+</sup>], 317 (5) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Pt<sup>+</sup>], 304 (2) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 91 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv CSiMe_3)Cl$  (**28a**): (Reaktionszeit 60 min), hellgelbes Pulver, Schmp. 202°C (Zers.), Ausbeute 91 mg (72%), C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>ClPPtSi, EI-MS: m/e (%) = 631 (2) [M<sup>+</sup>], 616 (2) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>Pt(C≡CSiMe<sub>2</sub>)Cl<sup>+</sup>], 595 (4) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>Pt(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 504 (5) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Pt(C≡CSiMe<sub>3</sub>)<sup>+</sup>], 408 (2) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Pt<sup>+</sup>], 317 (2) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>) Pt<sup>+</sup>], 304 (2) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 91 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv CPh)Cl$  (**29a**): gelber Feststoff, Schmp. 181°C (Zers.), Ausbeute 114 mg (90%), C<sub>29</sub>H<sub>26</sub>ClPPt, EI-MS: m/e (%) = 636 (71) [M<sup>+</sup>], 454 (1) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Pt(C≡CPh)Cl<sup>+</sup>], 304 (1) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 91 (66) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 78 (100) [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>].

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv CFc)Cl$  (**30a**): oranges Pulver, Schmp. 173°C (Zers.), Ausbeute 130 mg (92%), C<sub>33</sub>H<sub>30</sub>FePPt, EI-MS: m/e (%) = 418 (38) [FcC<sub>4</sub>Fc<sup>+</sup>], 186 (9) [Fc<sup>+</sup>], 91 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 78 (70) [C<sub>6</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>].

## Experimenteller Teil

---

### 4.2.4. Umsetzungen von $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtCl(C\equiv CR)$ (R = Me, Fc) mit dem Platin(0)-Komplex $(\eta^2-C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$

Darstellung von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtCl[(\eta^2-Pt(PPh_3)_2)C\equiv CR]$  (R = Me (**31a**), Fc (**32a**)):

Bei  $-78^\circ C$  wird in Toluol (5 ml) gelöstes  $(\eta^2-C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$  (0.20 mmol, 150 mg) zu einer Lösung von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv CR)Cl$  (0.20 mmol; R = Me (**26a**), R = Fc (**30a**)) in  $CH_2Cl_2$  (10 ml) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird langsam aufgetaut und anschließend 3h bei RT gerührt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der zurückbleibende Feststoff in  $CH_2Cl_2$  (5 ml) aufgenommen, mit Hexan (50 ml) überschichtet. Das Gemisch wird mehrere Stunden auf  $-78^\circ C$  abgekühlt, wobei ein gelber bzw. oranger Feststoff ausfällt, der abgetrennt und im HV getrocknet wird.

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtCl[(\eta^2-Pt(PPh_3)_2)C\equiv CMe]$  (**31a**): gelber Feststoff, Schmp.  $128^\circ C$  (Zers.), Ausbeute 243 mg (94%),  $C_{60}H_{54}ClP_3Pt_2$ .

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtCl[(\eta^2-Pt(PPh_3)_2)C\equiv CFc]$  (**32a**): oranger Feststoff, Schmp.  $142^\circ C$  (Zers.), Ausbeute 284 mg (97%),  $C_{69}H_{60}ClFeP_3Pt_2$ .

### 4.2.5. Bis(alkinyl)-Phosphan-Komplexe des Typs $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv CR)_2$

Darstellung von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv CR)_2$  (R = Me (**33a**),  $tBu$  (**34a**),  $SiMe_3$  (**35a**), Ph (**36a**), Fc (**37a**)):

In  $CH_2Cl_2$  (15 ml) gelöstes  $P(C_7H_7)_3$  (0.21 mmol, 65 mg) wird langsam zu einer Lösung von  $(cod)Pt(C\equiv CR)_2$  (0.20 mmol; R = Me (**21a**),  $tBu$  (**22a**),  $SiMe_3$  (**23a**), Ph (**24a**), Fc (**25a**)) in  $CH_2Cl_2$  (25 ml) getropft und das Reaktionsgemisch anschließend bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Hexan (20 ml) gewaschen, aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan umkristallisiert und im HV getrocknet.

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv CMe)_2$  (**33a**): (Reaktionszeit 15min.), gelbes Pulver, Schmp.  $139^\circ C$  (Zers.), Ausbeute 95 mg (82%),  $C_{27}H_{27}PPt$ .

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv C^tBu)_2$  (**34a**): (Reaktionszeit 30min), gelber Feststoff, Schmp.  $149^\circ C$  (Zers.), Ausbeute 122 mg (92%),  $C_{33}H_{39}PPt$ , EI-MS: m/e (%) = 661 (9)  $[M^+]$ , 580 (61)  $[P(C_7H_7)_3Pt(C\equiv C^tBu)^+]$ , 570 (14)  $[P(C_7H_7)_2Pt(C\equiv C^tBu)_2^+]$ , 499 (68)  $[P(C_7H_7)_3Pt^+]$ , 408 (2)  $[P(C_7H_7)_2Pt^+]$ , 304 (1)  $[P(C_7H_7)_3^+]$ , 91 (100)  $[C_7H_7^+]$ .

## Experimenteller Teil

---

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CSiMe}_3)_2$  (**35a**): (Reaktionszeit 15min), gelber Feststoff, Schmp. 158°C (Zers.), Ausbeute 125 mg (90%),  $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{PPtSi}_2$ .

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})_2$  (**36a**): (Reaktionszeit 90min), gelber Feststoff, Schmp. 147°C (Zers.), Ausbeute 132 mg (94%),  $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{PPt}$ , EI-MS: m/e (%) = 601 (2)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CPh})^+]$ , 499 (1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{Pt}^+]$ , 408 (1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Pt}^+]$ , 91 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ , 78 (40)  $[\text{C}_6\text{H}_6^+]$ .

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2$  (**37a**): (Reaktionszeit 90min), oranges Pulver, Schmp. 132°C (Zers.), Ausbeute 178 mg (96%),  $\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{Fe}_2\text{PPt}$ .

### 4.2.6. Umsetzungen von $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2$ mit Kupfer(I)-halogeniden

Darstellung von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}[(\eta^2, \eta^2\text{-CuCl})\text{C}\equiv\text{CFc}]_2$  (**38a**):

Zu einer Lösung von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2$  (**37a**) (0.10 mmol, 92 mg) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml) und THF (5 ml) wird CuCl (0.10 mmol, 10 mg) gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 17h bei RT gerührt, anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 ml) aufgenommen. Nach erfolgter Filtration wird die Lösung bis auf ca. 5 ml eingeeengt und mit Hexan (30 ml) überschichtet. Es fällt ein orange-brauner Feststoff aus, der abgetrennt und im HV getrocknet wird.

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}[(\eta^2, \eta^2\text{-CuCl})\text{C}\equiv\text{CFc}]_2$  (**38a**): orange-brauner Feststoff, Schmp. 128°C (Zers.), Ausbeute 85 mg (83%),  $\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{ClCuFe}_2\text{PPt}$ .

Darstellung von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}[(\eta^2, \eta^2\text{-CuBr})\text{C}\equiv\text{CFc}]_2$  (**39a**):

Zu einer Lösung von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2$  (**37a**) (0.10 mmol, 92 mg) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml) und THF (5 ml) wird  $\text{Me}_2\text{SCuBr}$  (0.10 mmol, 21 mg) gegeben, 8h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) aufgenommen und mit Hexan (50 ml) versetzt, wobei ein oranger Feststoff ausfällt, der abgetrennt und im HV getrocknet wird.

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}[(\eta^2, \eta^2\text{-CuBr})\text{C}\equiv\text{CFc}]_2$  (**39a**): oranges Pulver, Schmp. 134°C (Zers.), Ausbeute 99 mg (92%),  $\text{C}_{46}\text{H}_{39}\text{BrCuFe}_2\text{PPt}$ .

### 4.3. Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

#### 4.3.1. Komplexe von Platin(II) und Palladium (II) mit „organischen“ Dichalkogenolato-Chelat-Liganden

Darstellung von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(S_2C_2H_4)$  (**40a**):

Eine Lösung von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtCl_2$  (**1a**) (0.30 mmol, 171 mg) in  $CH_2Cl_2$  (20 ml) wird mit 1,2- $C_2H_4(SH)_2$  (40  $\mu$ l, 45 mg, 0.48 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 4h bei RT gerührt und danach im Vakuum auf ca. 3 ml eingengt. Bei der Zugabe von MeOH (15 ml) fällt ein hellgelber Feststoff aus, der abgetrennt, aus  $CH_2Cl_2$ /EtOH umkristallisiert und im HV getrocknet wird.

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(S_2C_2H_4)$  (**40a**): gelbes Pulver, Schmp. 152°C, Ausbeute 144 mg (81%),  $C_{23}H_{27}PPtS_2$ , EI-MS: m/e (%) = 591 (3)  $[M^+]$ , 499 (3)  $[P(C_7H_7)_2Pt(S_2C_2H_4)^+]$ , 439 (1)  $[P(C_7H_7)_2PtS^+]$ , 408 (1)  $[P(C_7H_7)Pt(S_2C_2H_4)^+]$ , 304 (1)  $[P(C_7H_7)_3^+]$ , 91 (100)  $[C_7H_7^+]$ .

Darstellung von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]M(S_2C_6H_4)$  (M = Pt (**41a**), Pd (**41b**)):

Zu einer Lösung von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MCl_2$  (0.33 mmol; M = Pt (**1a**), Pd (**1b**)) in  $CH_2Cl_2$  (25 ml) wird 1,2- $C_6H_4(SH)_2$  (40  $\mu$ l, 0.40 mmol) gegeben. Nach 5h Rühren bei RT wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende Feststoff wird dreimal mit MeOH (15 ml) gewaschen, aus  $CH_2Cl_2$ /Pentan umkristallisiert und im HV getrocknet.

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(S_2C_6H_4)$  (**41a**): oranger Feststoff, Schmp. 241°C, Ausbeute 177 mg (84%),  $C_{27}H_{25}PPtS_2$ , EI-MS: m/e (%) = 639 (10)  $[M^+]$ , 548 (2)  $[P(C_7H_7)_2Pt(S_2C_6H_4)^+]$ , 457 (1)  $[P(C_7H_7)Pt(S_2C_6H_4)^+]$ , 304 (2)  $[P(C_7H_7)_3^+]$ , 91 (100)  $[C_7H_7^+]$ .

$[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pd(S_2C_6H_4)$  (**41b**): rot-brauner Feststoff, Schmp. 188°C, Ausbeute 143 mg (79%),  $C_{27}H_{25}PPdS_2$ , EI-MS: m/e (%) = 550 (15)  $[M^+]$ , 459 (14)  $[P(C_7H_7)_2Pd(S_2C_6H_4)^+]$ , 368 (11)  $[P(C_7H_7)Pd(S_2C_6H_4)^+]$ , 304 (11)  $[P(C_7H_7)_3^+]$ , 91 (100)  $[C_7H_7^+]$ .

Darstellung von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]M(S_2C_2O_2)$  (M = Pt (**42a**), Pd (**42b**)):

Eine Suspension von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MCl_2$  (0.33 mmol; M = Pt (**1a**), Pd (**1b**)) in MeOH (30 ml) wird mit (0.40 mmol, 80 mg)  $K_2C_2S_2O_2$  versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 24h unter Rückfluß erhitzt, anschließend der entstandene Niederschlag abgetrennt, mit MeOH (20 ml) bzw. Wasser (20 ml) gewaschen, und anschließend im HV getrocknet.

## Experimenteller Teil

---

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2)$  (**42a**): beiges Pulver, Schmp. 221°C (Zers.), Ausbeute 106 mg (57%),  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{PPtS}_2$ .

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pd}(\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2)$  (**42b**): braunes Pulver, Schmp. 207°C (Zers.), Ausbeute 108 mg (68%),  $\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{PPdS}_2$ , EI-MS: m/e (%) = 514 (5)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{Pd}(\text{S}_2\text{C}_2\text{O})^+]$ , 439 (<1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{Pd}(\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2)^+]$ , 410 (1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{Pd}^+]$ , 304 (2)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3^+]$ , 120 (1)  $[\text{S}_2\text{C}_2\text{O}_2^+]$ , 91 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ .

Darstellung von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{M}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$  (M = Pt (**43a**), Pd (**43b**)):

In Toluol (15 ml) gelöstes  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{MCl}_2$  (0.30 mmol, M = Pt (**1a**), Pd (**1b**)) wird mit  $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$  (0.32 mmol, 135 mg) versetzt. Die Lösung wird unter Rückfluß erhitzt und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Der zurückbleibende gelbbraune Rückstand wird in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 ml) aufgenommen und an Kieselgel zunächst mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , später mit einem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$  (10:1)-Gemisch als Laufmittel chromatographiert. Das Eluat wird im Vakuum zur Trockene gebracht, der resultierende Feststoff in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 ml) gelöst und mit MeOH (30 ml) überschichtet. Es fällt ein Feststoff aus, der abgetrennt und im HV getrocknet wird.

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$  (**43a**): (Reaktionszeit 2h), gelber Feststoff, Schmp. 200°C (Zers.), Ausbeute 173 mg (81%),  $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{PPtS}_2$ .

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pd}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$  (**43b**): (Reaktionszeit 8h), braunes Pulver, Schmp. 187°C (Zers.), Ausbeute 163 mg (88 %),  $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{PPdS}_2$ .

Darstellung von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{M}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$  (M = Pt (**44a**), Pd (**44b**)):

Zu einer Lösung von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{MCl}_2$  (0.30 mmol, M = Pt (**1a**), Pd (**1b**)) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (50 ml) wird  $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$  (0.34 mmol, 152 mg) gegeben und das Gemisch 4d unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der zurückbleibende rotbraune Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) aufgenommen und an Silicagel chromatographiert. Als Laufmittel dient zunächst  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , später ein  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Aceton}$  (10:1)-Gemisch. Die eluierte dunkelorange Lösung wird bis auf 3 ml im HV eingengt und mit Pentan (30 ml) überschichtet. Es fällt ein gelber bzw. rotbrauner Feststoff aus, der abgetrennt und im HV getrocknet wird.

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$  (**44a**): gelber Feststoff, Schmp. 203°C (Zers.), Ausbeute 114 mg (76 %),  $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{PPtSe}_2$ , EI-MS: m/e (%): 799 (1)  $[\text{M}^+]$ ; 770 (1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{PtSe}_2\text{C}_2(\text{CO}_2)_2^+]$ , 677 (1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{PtSe}_2\text{C}_2(\text{CO}_2)_2^+]$ , 91 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ .

## Experimenteller Teil

---

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pd}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$  (**44b**): rotbraunes Pulver, Schmp. 188°C (Zers.), Ausbeute 155 mg (73%),  $\text{C}_{27}\text{H}_{27}\text{O}_4\text{PPdSe}_2$ , EI-MS:  $m/e$  (%) = 710 (1)  $[\text{M}^+]$ , 695 (1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3\text{PdSe}_2\text{C}_2(\text{CO}_2)_2^+]$ , 677 (1)  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{PdSe}_2\text{C}_2(\text{CO}_2)_2^+]$ , 91 (100)  $[\text{C}_7\text{H}_7^+]$ .

### 4.3.2. Komplexe von Platin(II) und Palladium (II) mit „anorganischen“ Dichalkogenolato-Chelat-Liganden

Darstellung von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{M}[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (M = Pt (**45a**), Pd (**45b**)):

Bei -78°C wird  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{MCl}_2$  (0.30 mmol, M = Pt (**1a**), Pd (**1b**)) zu einer frisch aus  $(\mu\text{-S}_2)\text{Fe}_2(\text{CO})_6$  (0.32 mmol, 110 mg) und  $\text{Li}[\text{BHEt}_3]$  (1 M in THF, 0.66 ml, 0.66 mmol) in THF (15 ml) hergestellten  $(\text{LiS})_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6$ -Lösung gegeben. Nach der Zugabe von Aceton (5 ml) wird das Gemisch langsam aufgetaut und anschließend 1h bei RT gerührt. Die entstandene dunkelrote bzw. violette Lösung wird im Vakuum zur Trockene gebracht, der zurückbleibende Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) aufgenommen und an Kieselgel mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Laufmittel chromatographiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der resultierende Feststoff mit Pentan (30 ml) gewaschen, aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Pentan umkristallisiert und im HV getrocknet.

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (**45a**): dunkelrotes Pulver, Schmp. 197°C (Zers.), Ausbeute: 175 mg (69%),  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{PPtS}_2$ .

$[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pd}[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (**45b**): dunkelrot-brauner Feststoff, Schmp. 163°C (Zers.), Ausbeute: 172 mg (76%),  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{Fe}_2\text{O}_6\text{PPdS}_2$ .

Darstellung von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{M}[\text{E}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}]$  (E = S; M = Pt, (**46a**), Pd (**46b**)/ E = Se; M = Pt, (**47a**), Pd (**47b**)):

Zu einer Lösung von  $o\text{-C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$  (0.25 mmol, 36 mg) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 ml) wird bei -78°C  ${}^n\text{BuLi}$  (1.6 M in Hexan, 0.38 ml, 0.61 mmol) gegeben und anschließend 1h bei RT gerührt. Danach wird vom entstandenen Feststoff  $\text{Li}_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$  abdekantiert, erneut  $\text{Et}_2\text{O}$  (20 ml), sowie  $\text{S}_8$  (0.55 mmol, 140 mg) bzw. Se (0.50 mmol, 40 mg) zugefügt und die Mischung für 2h bei RT gerührt. Anschließend wird in THF (25 ml) suspendiertes  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{MCl}_2$  (0.20 mmol, M = Pt (**1a**), Pd (**1b**)), zugesetzt und das Reaktionsgemisch 2h bzw. 3.5h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der ölige Rückstand in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) aufgenommen und mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Laufmittel an Silicagel chromatographiert. Das Eluat wird

## Experimenteller Teil

---

im Vakuum zur Trockene gebracht, der zurückbleibende Feststoff aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hexan umkristallisiert und im HV getrocknet.

[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]Pt[S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] (**46a**): gelbes Pulver, Schmp. 229°C (Zers.), Ausbeute 83 mg (59%), C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>B<sub>10</sub>PPtS<sub>2</sub>, EI-MS: m/e (%) = 706 (9) [M<sup>+</sup>], 615 (1) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>PtS<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub><sup>+</sup>], 304 (5) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 91 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]Pd[S<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] (**46b**): orange-brauner Feststoff, Schmp. 217°C (Zers.), Ausbeute 81 mg (66%), C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>B<sub>10</sub>PPdS<sub>2</sub>.

[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]Pt[Se<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] (**47a**): gelbes Pulver, Schmp. 241°C (Zers.), Ausbeute 123 mg (51%), C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>B<sub>10</sub>PPtSe<sub>2</sub>.

[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]Pd[Se<sub>2</sub>C<sub>2</sub>B<sub>10</sub>H<sub>10</sub>] (**47b**): rotbrauner Feststoff, Schmp. 207°C (Zers.), Ausbeute 88 mg (62%), C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>B<sub>10</sub>PPdSe<sub>2</sub>.

### 4.4. Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

#### 4.4.1. Acetylacetonat-Komplexe von Platin(II) und Palladium(II)

Darstellung von {[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]M(L)L'}BF<sub>4</sub> (L, L' = acac, M = Pt, (**48a**), Pd, (**48b**); L = (OC(Ph)CHC(Ph)O), M = Pt (**49a**), Pd (**49b**)):

In CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) gelöstes P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> (0.36 mmol, 109 mg) wird langsam zu einer Lösung von {(cod)M(L)}BF<sub>4</sub> (0.35 mmol, M = Pt, Pd; L = acac, (OC(Ph)CHC(Ph)O)) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 ml) getropft und anschließend 5h bei RT gerührt. Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum auf ca. 3ml eingengt und mit Hexan (20 ml) versetzt, worauf sich ein Niederschlag bildet. Dieser wird abgetrennt, aus Aceton/Ether umkristallisiert und im HV getrocknet.

{[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]Pt(acac)}BF<sub>4</sub> (**48a**): hellgelber Feststoff, Schmp. 158°C (Zers.), Ausbeute 209 mg (87%), C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>PPt<sup>+</sup>, EI-MS: m/e (%) = 598 (2) [M<sup>+</sup>], 507 (5) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Pt(acac)<sup>+</sup>], 416 (1) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Pt(acac)<sup>+</sup>], 317 (13) [PtP(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sup>+</sup>], 100 (40) [acacH<sup>+</sup>], 91 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>], 85 (45) [MeCOCHCO<sup>+</sup>], 43 (57) [MeCO<sup>+</sup>].

{[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]Pd(acac)}BF<sub>4</sub> (**48b**): (Reaktionszeit 30min.; Reaktion unter Lichtausschluß), oranges Pulver, Schmp. 124°C (Zers.), Ausbeute 146 mg (71%), C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>PPd<sup>+</sup>.

## Experimenteller Teil

---

$\{[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(OC(Ph)CHC(Ph)O)\}BF_4$  (**49a**): gelber Feststoff, Schmp. 156°C (Zers.), Ausbeute 255 mg (90%),  $C_{36}H_{32}O_2PPt^+$ .

$\{[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pd(OC(Ph)CHC(Ph)O)\}BF_4$  (**49b**): orangegelber Feststoff, Schmp. 129°C (Zers.), Ausbeute 203 mg (84%),  $C_{36}H_{32}O_2PPd^+$ .

Darstellung der Isomeren  $\{[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]M(OC(Me)CHC(Ph)O)\}BF_4$  (M = Pt (**50a<sub>cis/trans</sub>**), Pd (**50b<sub>cis/trans</sub>**)):

Die Darstellung erfolgt analog zu der bei (**48a,b**) beschrieben; ausgehend von  $\{(cod)M(OC(Me)CHC(Ph)O)\}BF_4$  (0.30 mmol; M = Pt, Pd) und  $P(C_7H_7)_3$  (0.35 mmol, 106 mg) ergibt sich das Gemisch der Isomeren (**50a<sub>cis</sub>**)/(**50a<sub>trans</sub>**) bzw. (**50b<sub>cis</sub>**)/(**50b<sub>trans</sub>**) im jeweiligen Verhältnis 1:1 ( $^{31}P$ -NMR).

$\{[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(OC(Me)CHC(Ph)O)\}BF_4$  (**50a<sub>cis/trans</sub>**): hellgelbes Pulver, Schmp. 149°C (Zers.), Ausbeute 197 mg (88%),  $C_{31}H_{30}O_2PPt^+$ .

$\{[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pd(OC(Me)CHC(Ph)O)\}BF_4$  (**50b<sub>cis/trans</sub>**): oranger Feststoff, Schmp. 121°C (Zers.), Ausbeute 156 mg (79%),  $C_{31}H_{30}O_2PPd^+$ .

### 4.4.2. Allyl-Komplexe von Platin(II) und Palladium(II)

Darstellung von  $\{[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]M(L)\}BF_4$  (M = Pt, L = 2-Methylallyl-  $C_4H_7$  (**52a**); M = Pd, L = Allyl-  $C_3H_5$  (**51b**), 2-Methylallyl-  $C_4H_7$  (**52b**), Cinnamyl-  $C_4H_7$  (**53b**), 2-Methylcinnamyl-  $C_5H_9$  (**54b**)):

In  $CH_2Cl_2$  (10 ml) gelöstes  $P(C_7H_7)_3$  (0.50 mmol, 152 mg) wird zu einer Lösung von  $\{(cod)M(L)\}BF_4$  (0.50 mmol, M = Pt, Pd) in  $CH_2Cl_2$  (25 ml) gegeben und das Reaktionsgemisch anschließend 3h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bis auf 3 ml entfernt. Anschließend wird Ether (20 ml) zugegeben, worauf sich ein Niederschlag bildet, der abgetrennt, aus Aceton/Ether umkristallisiert und im HV getrocknet wird.

$\{[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pd(allyl/C_3H_5)\}BF_4$  (**51b**): (Reaktionszeit 3h) brauner Feststoff, Schmp. 91°C (Zers.), Ausbeute 194 mg (86%),  $C_{24}H_{26}PPd^+$ .

$\{[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(Methallyl/C_4H_7)\}BF_4$  (**52a**): (Reaktionszeit 30min.), gelbes Pulver, Schmp. 112°C (Zers.), Ausbeute 250 mg (90%),  $C_{25}H_{28}PPt^+$ .

$\{[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pd(Methallyl/C_4H_7)\}BF_4$  (**52b**): (Reaktionszeit 5h), brauner Feststoff, Schmp. 105°C (Zers.), Ausbeute 216 mg (93%),  $C_{25}H_{28}PPd^+$ .

## Experimenteller Teil

---

$\{[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pd(Cinnamyl/C_4H_7)\}BF_4$  (**53b**): (Reaktionszeit 3h), brauner Feststoff, Schmp. 93°C (Zers.), Ausbeute 243 mg (88%),  $C_{25}H_{28}PPd^+$ .

$\{[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pd(2-Methylcinnamyl/C_5H_9)\}BF_4$  (**54b**): (Reaktionszeit 3h), braunes Pulver, Schmp. 89°C (Zers.), Ausbeute 235 mg (83%),  $C_{26}H_{30}PPd^+$ .

### 4.4.3. Halbsandwich-Komplexe von Platin, Palladium und Nickel mit $P(C_7H_7)_3$

Darstellung von  $\{CpPt[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}BF_4$  (**55a**):

Bei 0°C wird  $TiCp$  (0.30 mmol, 81 mg) zu einer Lösung von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtCl_2$  (**1a**) (0.30 mmol, 171 mg) in  $CH_2Cl_2$  (20 ml) gegeben und das Reaktionsgemisch 1h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wird in Aceton (5 ml) gelöstes  $AgBF_4$  (0.30 mmol, 59 mg) zugegeben und die gelbe Mischung 20min bei RT gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird in  $CH_2Cl_2$  (3 ml) gelöst und mit Ether (30 ml) versetzt, worauf ein gelber Feststoff ausfällt, der abgetrennt und anschließend im HV getrocknet wird.

$\{CpPt[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}BF_4$  (**55a**): gelbes Pulver, Schmp. 183°C (Zers.), Ausbeute 156 mg (80%),  $C_{26}H_{26}PPT^+$ .

Darstellung von  $\{CpM[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}BF_4$  (M = Pd (**55b**), Ni (**55c**)):

In  $CH_2Cl_2$  (10 ml) gelöstes  $P(C_7H_7)_3$  (0.31 mmol, 94 mg) wird während 15min zu einer Lösung von  $\{CpM(cod)\}BF_4$  (0.30 mmol; M = Ni, Pd) in  $CH_2Cl_2$  (20 ml) getropft und das Reaktionsgemisch anschließend bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff erneut in  $CH_2Cl_2$  (3ml) gelöst. Bei Zugabe von Ether (30 ml) fällt ein violetter bzw. grüner Niederschlag aus, der abgetrennt, aus Aceton/Ether umkristallisiert und dann im HV getrocknet wird.

$\{CpPd[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}BF_4$  (**55b**): (Reaktionszeit 2h), violetter Feststoff; Schmp. 165°C (Zers.), Ausbeute 123 mg (73%),  $C_{26}H_{26}PPd^+$ .

$\{CpNi[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}BF_4$  (**55c**): (Reaktionszeit 5h), grünes Pulver, Schmp. 178°C (Zers.), Ausbeute 105 mg (82%),  $C_{26}H_{26}PNi^+$ , EI-MS: m/e (%) = 428 (1)  $[M^+]$ ; 363 (1)  $[P(C_7H_7)_3]Ni^+$ , 337 (2)  $[P(C_7H_7)_2NiCp^+]$ , 304 (2)  $[P(C_7H_7)_3]^+$ , 91 (100)  $[C_7H_7^+]$ .

## Experimenteller Teil

---

Darstellung von  $\{(C_5Ph_5)Pd[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}BF_4$  (**56b**):

In  $CH_2Cl_2$  (10 ml) gelöstes  $P(C_7H_7)_3$  (0.33 mmol, 100 mg) wird zu einer Lösung von  $\{(cod)Pd(C_5Ph_5)\}BF_4$  (0.3 mmol, 225 mg) in  $CH_2Cl_2$  (30 ml) gegeben. Die Reaktionsmischung wird 20h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt, der zurückbleibend Feststoff in  $CH_2Cl_2$  (3 ml) aufgenommen und mit Hexan (30 ml) versetzt, wobei ein dunkelgrüner Niederschlag ausfällt. Dieser wird abgetrennt, aus Aceton/Ether umkristallisiert und im HV getrocknet.

$\{(C_5Ph_5)Pd[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}BF_4$  (**56b**): dunkelgrüner Feststoff, Schmp.  $163^\circ C$  (Zers.), Ausbeute 211 mg (75%),  $C_{56}H_{46}PPd^+$ , EI-MS: m/e (%) = 445 (100) [ $C_5Ph_5^+$ ], 367 (7) [ $C_5Ph_4H^+$ ], 290 (9) [ $C_5Ph_3H_2^+$ ], 228 (1) [ $P(C_7H_7)Pd^+$ ], 91 (45) [ $C_7H_7^+$ ].

### 4.4.4. Verdrängung der koordinierten Doppelbindung in $\{CpNi[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}BF_4$

Darstellung von  $\{CpNi[P(C_7H_7)_3]CN^tBu\}BF_4$  (**57c**):

Eine Lösung von  $\{CpNi[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}BF_4$  (**55c**) (0.12 mmol, 60 mg) in  $CH_2Cl_2$  (10 ml) wird mit  $^tBuNC$  (0.20 mmol, 20  $\mu$ l) versetzt. Während das Reaktionsgemisch 4h bei RT gerührt wird, ändert sich dessen Farbe von grün nach dunkelrot. Anschließend wird die Lösung im Vakuum bis auf 3 ml eingengt, mit Pentan (20 ml) überschichtet und 8h Stunden bei  $-78^\circ C$  aufbewahrt. Es bildet sich ein rot-brauner Niederschlag, der abgetrennt, aus Aceton/Ether umkristallisiert und im HV getrocknet wird.

$\{CpNi[P(C_7H_7)_3]CN^tBu\}BF_4$  (**57c**): rot-brauner Feststoff, Schmp.  $151^\circ C$  (Zers.), Ausbeute 67 mg (92%),  $C_{31}H_{34}NNiP^+$ .

### 4.4.5. Tetraalkylcyclobutadien-platin(II)-Komplexe mit $P(C_7H_7)_3$

Darstellung von  $(C_4R_4)PtCl_2[P(C_7H_7)_3]$  (R = Me (**58a**), Et (**59a**)):

In  $CH_2Cl_2$  (10 ml) gelöstes  $P(C_7H_7)_3$  (0.43 mmol, 130 mg) wird langsam zu einer Lösung von  $(C_4R_4)PtCl_2$  (0.40 mmol; R = Me, Et) in  $CH_2Cl_2$  (20 ml) getropft und das Reaktionsgemisch anschließend bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand aus  $CH_2Cl_2$ /Hexan umkristallisiert und im HV getrocknet.

$(C_4Me_4)PtCl_2[P(C_7H_7)_3]$  (**58a**): (Reaktionszeit 1.5h), gelbes Pulver, Schmp.  $85^\circ C$  (Zers.), Ausbeute 214 mg (79%),  $C_{29}H_{31}Cl_2PPt$ .

## Experimenteller Teil

---

(C<sub>4</sub>Et<sub>4</sub>)PtCl<sub>2</sub>[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>] (**59a**): (Reaktionszeit 2h), gelber Feststoff, Schmp. 93°C (Zers.), Ausbeute 252 mg (86%), C<sub>33</sub>H<sub>39</sub>Cl<sub>2</sub>Pt.

### 4.4.6. P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> als vierzähliger Tripod-Ligand in kationischen, fünffach-koordinierten Platin(II)- and Palladium(II)-Komplexen

Darstellung von {[P(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]MCl}PF<sub>6</sub> (M = Pt (**60a**), Pd (**60b**)):

Bei -78°C wird zu, in Aceton (20 ml) suspendiertem [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]MCl<sub>2</sub> (0.20 mmol, M = Pt (**1a**), Pd (**1b**)), AgPF<sub>6</sub> (0.26 mmol, 66 mg) in einer Portion gegeben. Die Reaktionsmischung verfärbt sich sofort gelb bzw. kirschrot und wird anschließend unter stetigem Rühren langsam aufgetaut. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand in Aceton (50 ml) aufgenommen und anschließend filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum bis auf ca. 5 ml eingengt und mit Ether (30 ml) versetzt, wobei ein gelber bzw. violetter Feststoff ausfällt, der abgetrennt und anschließend im HV getrocknet wird.

{[P(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]PtCl}PF<sub>6</sub> (**60a**): zitronengelber Feststoff, Schmp. 184°C, Ausbeute 113 mg (88%), C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>ClPPt<sup>+</sup>, EI-MS: m/e (%) = 534 (2) [M<sup>+</sup>], 408 (1) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>Pt<sup>+</sup>], 350 (3) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)PtCl<sup>+</sup>], 304 (2) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 91 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

{[P(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub>]PdCl}PF<sub>6</sub> (**60b**): violettes Pulver, Schmp. 167°C, Ausbeute 66 mg (74%), C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>ClPPd<sup>+</sup>, EI-MS: m/e (%) = 445 (3) [M<sup>+</sup>], 354 (9) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>PdCl<sup>+</sup>], 304 (1) [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>], 91 (100) [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>].

## 4.5. Nickel(0)-, Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

### 4.5.1. Binäre Metall(0)-Verbindungen von Ni, Pd und Pt mit P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> – Versuche zur Reduktion von Metall(II)-Komplexen

Darstellung von Ni[P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]<sub>2</sub> (**61c**):

Bei -78°C wird in Toluol (10 ml) gelöstes P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>3</sub> (1.18 mmol, 360 mg) zu einer Lösung von Ni(cod)<sub>2</sub> (0.59 mmol, 163 mg) in Toluol (10 ml) gegeben. Der Reaktionsansatz wird über Nacht zunächst langsam aufgetaut und dann bei RT gerührt, wobei er sich nach rot verfärbt. Anschließend wird im Vakuum das Lösungsmittel bis auf ca. 5 ml entfernt und der Rückstand

## Experimenteller Teil

---

mit Hexan (30 ml) überschichtet. Bei  $-80^{\circ}\text{C}$  fällt über Nacht ein roter Feststoff aus, der abgetrennt und im HV getrocknet wird.

$\text{Ni}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]_2$  (**61c**): dunkelrotes Pulver, Schmp.  $103^{\circ}\text{C}$ , Ausbeute 346 mg (88%),  $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{P}_2\text{Ni}$ , FD-MS:  $m/e$  (%) = 667 [ $\text{M}^+$ ].

### 4.5.2. Platin(0)-Verbindungen mit $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ und zusätzlichen Phosphan-Liganden

Darstellung von  $(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$  (**62a**):

In Toluol (10 ml) gelöstes  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  (0.30 mmol, 91 mg) wird langsam zu einer Lösung von  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$  (0.30 mmol, 224 mg) in Toluol (5 ml) gegeben. Anschließend wird 2.5h bei RT gerührt, wobei eine Gasentwicklung und Farbvertiefung der Mischung zu beobachten ist. Danach wird das Volumen der Lösung im Vakuum auf ca. 3ml reduziert und Hexan (40 ml) zugesetzt. Es fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der abgetrennt und im HV getrocknet wird.

$(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$  (**62a**): hellgelbes Pulver, Schmp.  $153^{\circ}\text{C}$  (Zers.), Ausbeute 249 mg (81%),  $\text{C}_{57}\text{H}_{51}\text{P}_3\text{Pt}$ .

Darstellung von  $[1,1'\text{-fc}(\text{PPh}_2)_2]\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$  (**63a**):

In  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5 ml) gelöstes  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  (0.11 mmol, 34mg) wird langsam zu einer Lösung von  $(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Pt}[1,1'\text{-fc}(\text{PPh}_2)_2]$  (0.1 mmol, 84mg) in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 ml) getropft. Das Gemisch ändert daraufhin seine Farbe von gelb nach orange und es beginnt sich ein Gas zu entwickeln. Im Anschluß wird 2h bei RT gerührt. Die Reaktionslösung wird bis auf ca. 3 ml im Vakuum eingengt, mit Hexan (30 ml) überschichtet und 30min bei  $-80^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt. Es bildet sich ein oranger Niederschlag, der abgetrennt, mit Ether (20 ml) gewaschen und im HV getrocknet wird.

$[1,1'\text{-fc}(\text{PPh}_2)_2]\text{Pt}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]$  (**63a**): oranger Feststoff, Schmp.  $183^{\circ}\text{C}$  (Zers.), Ausbeute 98 mg (93%),  $\text{C}_{55}\text{H}_{49}\text{FeP}_3\text{Pt}$ .

### Zusammenfassung:

Tertiäre Phosphane  $PR_3$  mit olefinischen Substituenten R vereinigen die koordinationschemischen Eigenschaften eines Phosphans mit denen einer C=C-Doppelbindung. Diese „olefinischen Phosphane“ (z.B. But-3-enyl-, Pent-4-enyl- oder ortho-Styrylphosphane) sind zudem potentiell mehrzählige Chelat-Liganden.

Das 1995 in unserer Arbeitsgruppe von K. Bauer erstmals dargestellte Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan,  $P(C_7H_7)_3$ , stellt - wegen der mehrfach ungesättigten Ringsubstituenten - einen speziellen Vertreter in der Reihe dieser olefinischen Phosphane dar. Es ist offenbar ein vielseitiger Ligand in Übergangsmetall-Komplexen. Nachdem sich die Untersuchungen zur Koordinationschemie von  $P(C_7H_7)_3$  zunächst auf die „mittleren“ d-Elemente konzentriert hatten (Gruppe 6: Cr, Mo, W; Gruppe 8: Fe, Ru, Os; Gruppe 9: Rh, Ir), war es das Ziel der vorliegenden Doktorarbeit, das Bindungsverhalten des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans in Komplexen mit den späten d-Elementen Nickel, Palladium und Platin zu erkunden.

### Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexe des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Die Darstellung von *cis*-Dichloro-metall(II)-Komplexen,  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MCl_2$  ( $M = Pt$  (**1a**),  $Pd$  (**1b**)), welche als Edukte für die weitergehenden Untersuchungen dienen sollten, gelingt in Analogie zu anderen olefinischen Phosphanen aus *cis*-Dichloro-Verbindungen, wie  $(L-L)MCl_2$  ( $L-L = \eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien,  $\eta^4$ -[2.2.1]-Norborna-2,5-dien,  $L = R-CN$  (Nitril)). Bei der Reaktion mit  $P(C_7H_7)_3$  bilden sich quadratisch-planare  $16e^-$ -Chelat-Komplexe, in denen das Tri(1-cyclo-hepta-2,4,6-trienyl)phosphan über das Phosphoratom und die mittlere Doppelbindung eines der drei Cycloheptatrienyl-Substituenten an das Zentralmetall koordiniert ist. Ausgehend von **1a,b** lassen sich durch Substitutions-Reaktionen anstelle der Chloro- weitere Halogeno- oder Pseudohalogeno-Liganden in die Komplexe einzuführen. Dabei können im Fall der ECN<sup>-</sup>-Anionen ( $E = O, S, Se$ ), wegen deren ambidenten Charakters und wegen des unterschiedlichen *trans*-Einflusses von Phosphoratom und koordinierter Doppelbindung, teilweise isomere Verbindungen entstehen.

## Zusammenfassung

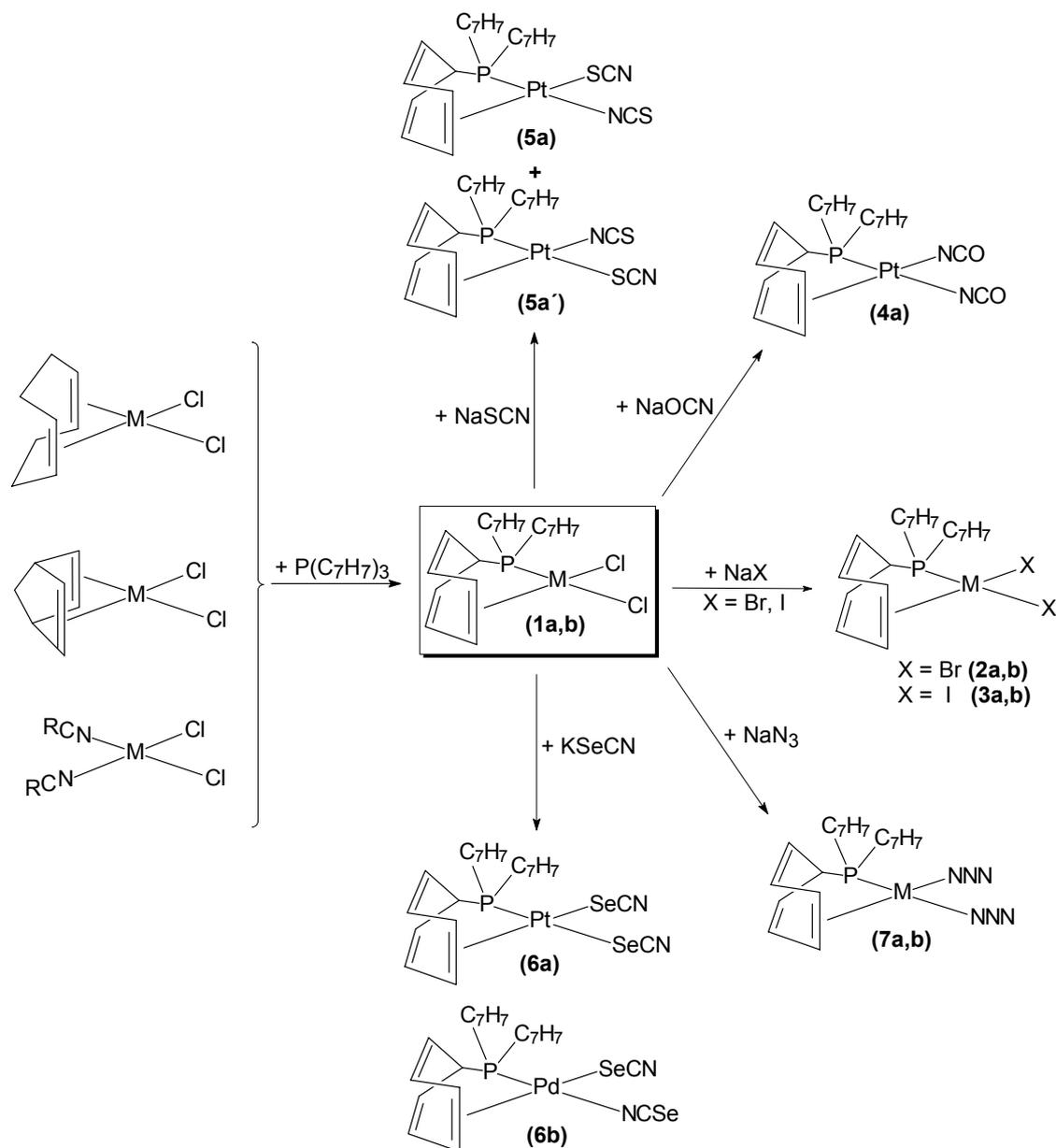


Abb. 113: Darstellung der Di(halogeno)- und Di(pseudohalogeno)-Komplexe 1-7 (M = Pt (a), Pd (b))

Bei der Charakterisierung der Verbindungen zeigte sich, daß die Koordination der Doppelbindung an das Zentralmetall im Festkörper eindeutig belegt werden kann. In Lösung verhalten sich die Komplexe bezüglich der Anbindung der mittleren C=C-Einheiten dagegen dynamisch. Offensichtlich findet ein rascher Austausch aller drei C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>-Ringe am Metallzentrum statt. Die Röntgenstrukturanalyse von [P(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>2</sub>(η<sup>2</sup>-C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)]PtI<sub>2</sub> (**3a**) bestätigt die für d<sup>8</sup>-Systeme typische (nahezu ideal) quadratisch-planare Umgebung des Zentralmetalls Platin(II). Signifikant ist der Unterschied der Pt-I-Bindungslängen (Pt-I(1): 260.0(0) pm; Pt-I(2): 267.9(1) pm), der auf den stärkeren *trans*-Einfluß des Phosphors im Vergleich zur koordinierten Doppelbindung zurückzuführen ist.

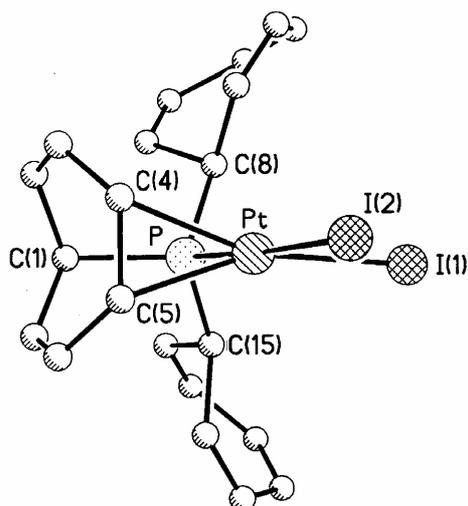


Abb. 114: Molekülstruktur von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtI_2$  (**3a**) im Kristall

Nur der Cyano-Ligand konnte bei analogen Reaktionen mit NaCN oder KCN nicht in die Chelat-Verbindungen eingeführt werden, weshalb auf  $Me_3SiCN$  zurückgegriffen wurde. Dabei entsteht jedoch nicht das erwartete Produkt  $([P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]M(CN)_2)$ , sondern es bildet sich ein Bis(phosphan)-Komplex der Zusammensetzung  $trans-[P(C_7H_7)_3]_2Pt(CN)_2$  (**8a**), das erste Beispiel einer Verbindung mit zwei  $P(C_7H_7)_3$ -Liganden an einem Metallzentrum.

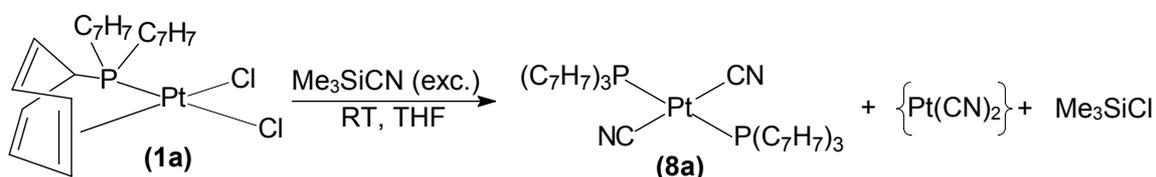


Abb. 115: Darstellung von  $trans-[P(C_7H_7)_3]_2Pt(CN)_2$  (**8a**)

Auch bei der Umsetzung der Tetrahalogenometallate,  $K_2MX_4$ , mit zwei Äquivalenten  $P(C_7H_7)_3$  entstehen Halogeno-bis(phosphan)-Komplexe,  $trans-[P(C_7H_7)_3]_2MX_2$  ( $M = Pt, Pd$  und  $X = Cl$  (**9a,b**),  $Br$  (**10a,b**),  $I$  (**11a,b**)). Bei diesen Produkten findet jedoch in Lösung eine Folgereaktion statt, in deren Verlauf ein Phosphan-Ligand den anderen aus dem Komplex verdrängt und letztlich die Chelat-Verbindungen **1-3** entstehen.

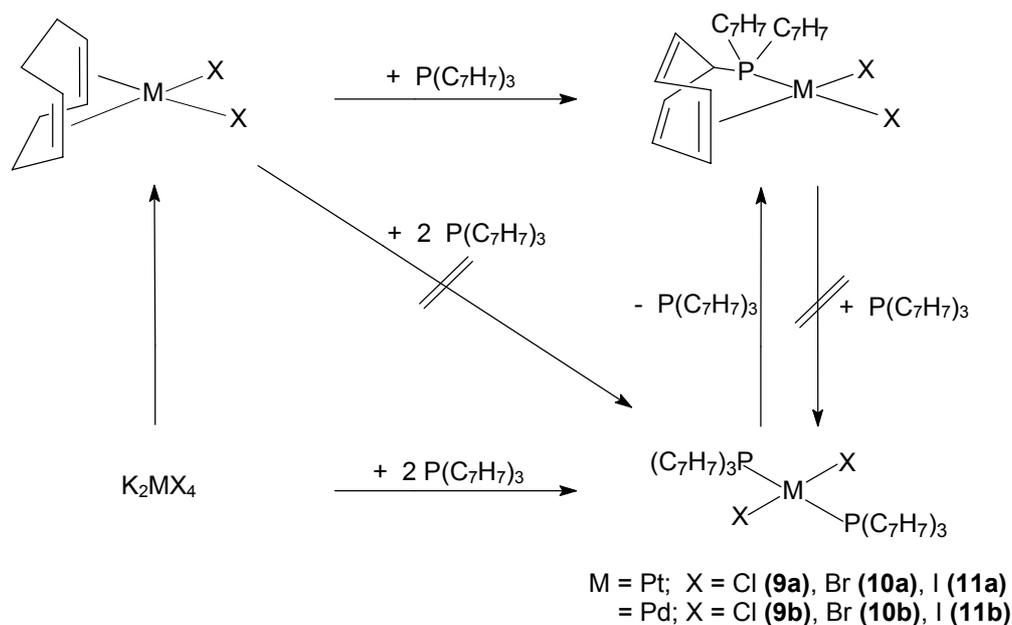
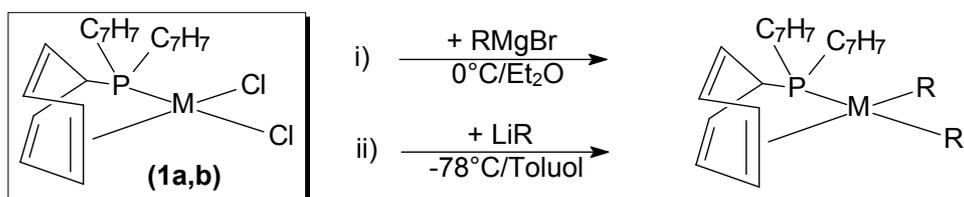


Abb. 116: Synthese der Chelat (1-7)- und Bis(phosphan)-Komplexe (9-11) (M = Pt, Pd; X = Cl, Br, I)

### Organyl-substituierte Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Ausgehend von **1a,b** gelingt es durch die Umsetzung mit entsprechenden Grignard-Reagenzien oder lithierten Verbindungen zahlreiche organyl-substituierte Komplexe,  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{MR}_2$  (M = Pt, Pd; R = Alkyl oder Aryl), darzustellen.



M = Pt / R = Me (**12a**), Et (**13a**), <sup>n</sup>Pr (**14a**), <sup>n</sup>Bu (**15a**), Bz (**16a**),

Ph (**17a**), p-F-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**18a**), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (**19a**), Fc (**20a**)

M = Pd / R = Me (**12b**), C<sub>6</sub>F<sub>5</sub> (**19b**)

Reaktionsweg:

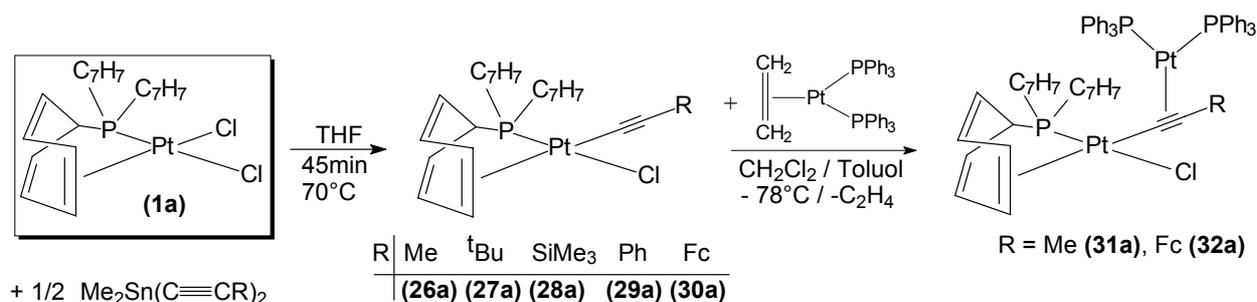
i): (**13a**), (**14a**), (**15a**), (**16a**), (**17a**), (**18a**)

ii): (**12a,b**), (**19a,b**), (**20a**)

Abb. 117: Synthese der Alkyl- und Aryl-Verbindungen 12-20

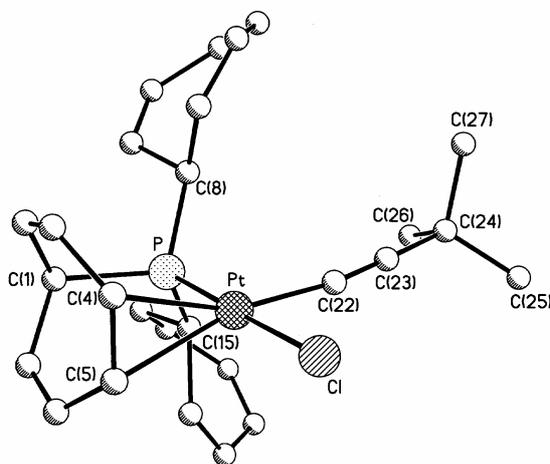
## Zusammenfassung

Die Reaktion von **1a** mit Dimethyldialkynyl-stannanen,  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ , führt zu den Mono(alkynyl)-Komplexen **26a-30a** mit dem Chelat-Liganden  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ , welche die  $\text{C}\equiv\text{C-R}$ -Einheit ausschließlich in der *trans*-Position zur koordinierten Doppelbindung tragen. Ausgehend von **26a** und **30a** können mehrkernige Verbindungen (**31a** und **32a**) erhalten werden, in denen das Platin(0)-Fragment,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ , an die Dreifachbindung addiert wurde.



**Abb. 118:** Darstellung der Mono(alkynyl)-Komplexe **26a-30a** und Addition des Platin(0)-Fragments,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ , an **26a** und **30a**

Die Röntgenstrukturanalyse von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$  (**27a**) bestätigt die Anwesenheit von vier unterschiedlichen Liganden am quadratisch-planar koordinierten Platin(II)-Zentrum.



**Abb. 119:** Molekülstruktur von  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$  (**27a**) im Kristall

Selbst bei einem Überschuß des Zinnorganyls und höheren Temperaturen ließen sich die entsprechenden Bis(alkynyl)-Verbindungen durch die Reaktion von **1a** mit Dimethyldialkynyl-stannanen nicht erhalten. Die Synthese von **33a-37a** gelingt allerdings durch Umsetzung der entsprechenden, z.T. ebenfalls neuen ( $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)-Komplexe,  $(\text{cod})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$  **21a-25a**, mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan. Die Addition von Kupfer(I)-Halo-

geniden an **37a** führte zu „ $\pi$ -Pinzetten“-Komplexen in denen das [CuX]-Fragment zwischen die beiden Dreifachbindungen von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt(C\equiv C R)_2$  (**37a**) eingeklemmt wird.

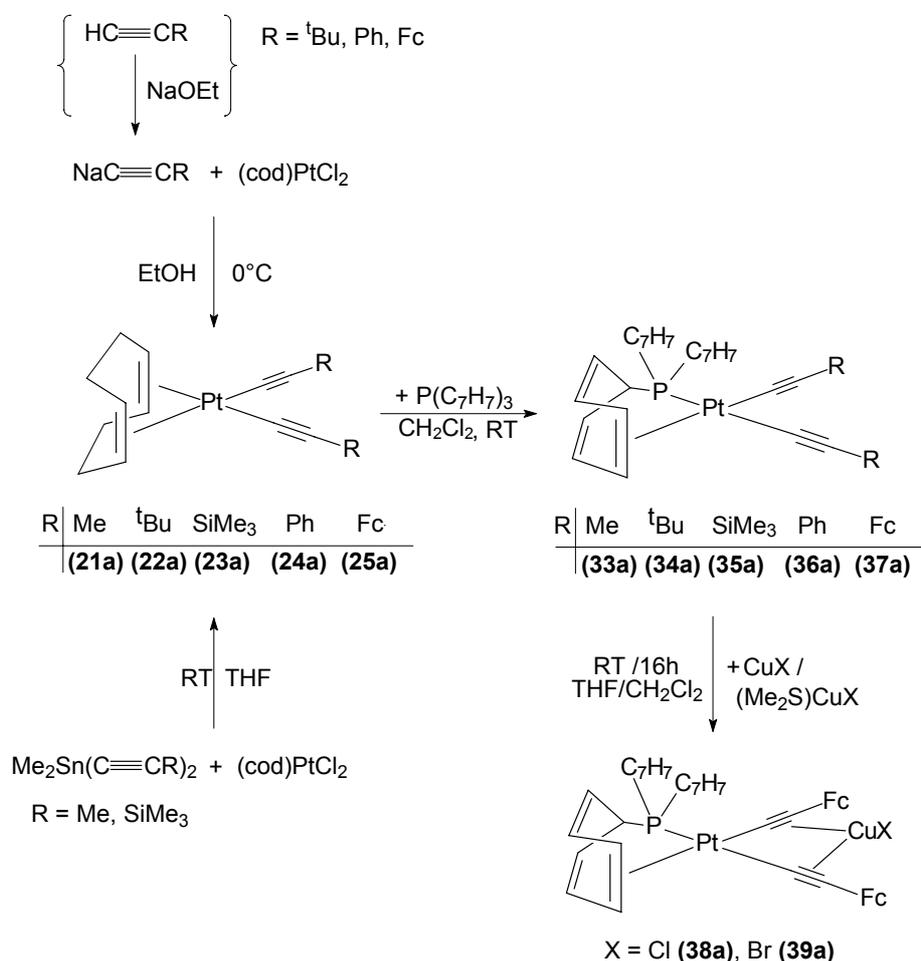


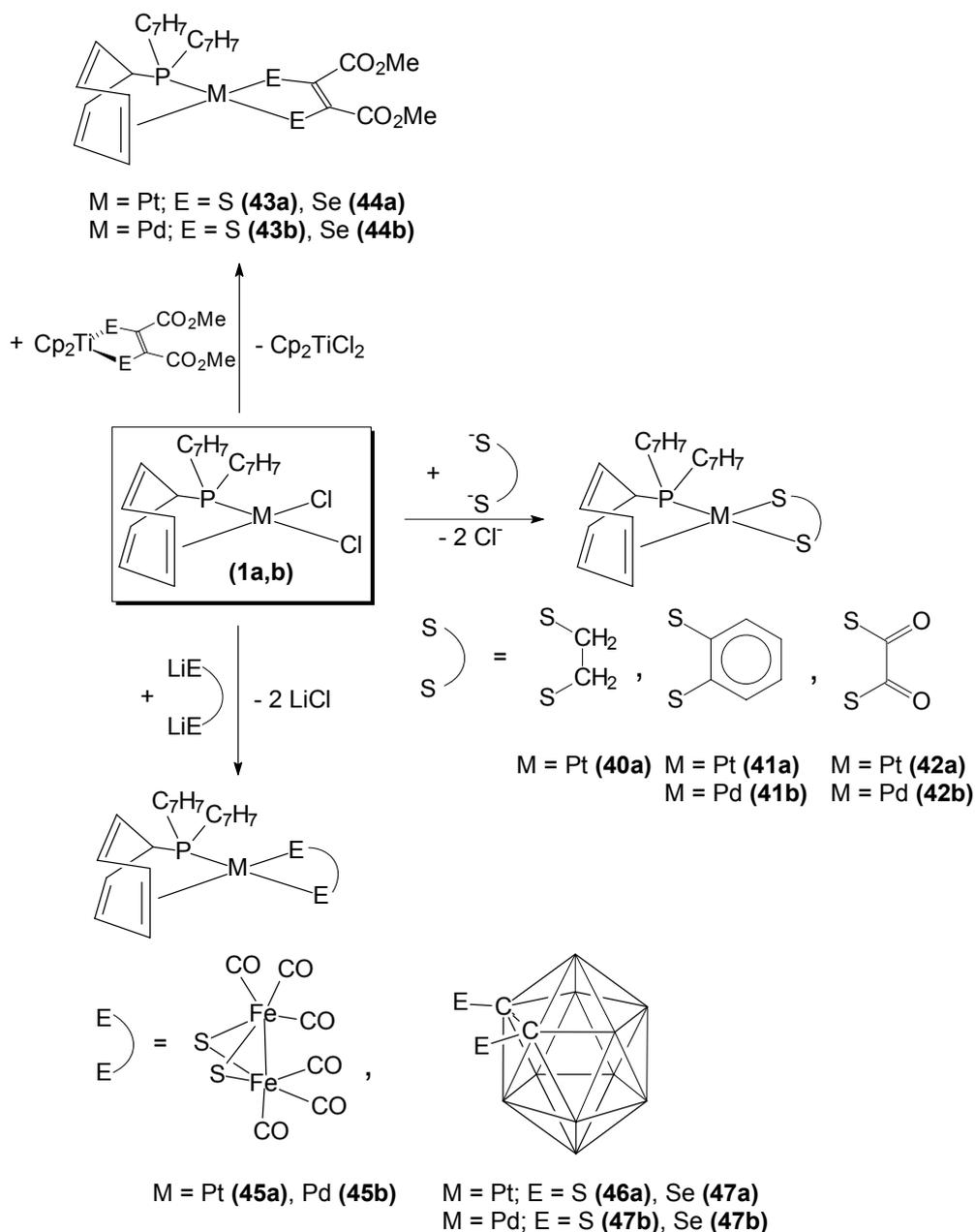
Abb. 120: Synthese von Bis(alkynyl)-Komplexen mit (cod)- und  $P(C_7H_7)_3$ -Liganden

Auch bei den organyl-substituierten Komplexen läßt sich in Lösung der dynamische Charakter des  $P(C_7H_7)_3$ -Chelat-Liganden anhand der temperaturabhängigen  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren nachweisen.

### Dichalkogenolato-Verbindungen des Platins und Palladiums mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Die Komplexe **1a,b** sind auch Ausgangspunkt für die Darstellung zahlreicher Dichalkogenolato-Verbindungen mit dem Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan, wobei die zusätzlichen schwefel- und selenhaltigen Chelat-Liganden sowohl von „organischer“, als auch von „anorganischer“ Natur sein können.

## Zusammenfassung



**Abb. 121: Synthese von Komplexen mit  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  und Dichalkogenolato-Chelat-Liganden**

Zur Darstellung können die entsprechenden Dichalkogenole, deren Lithium- bzw. Kalium-Salze, sowie die als Liganden-Transfer-Reagenzien fungierenden Di(cyclopentadienyl)-Komplexe des Titans(IV),  $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{E}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$  ( $E = \text{S}, \text{Se}$ ), verwendet werden.

Die Dichalkogenolato-Verbindungen von Pt(II) und Pd(II) mit  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  sind in Lösung ebenfalls wieder nicht-„starre“ Systeme, in denen ein dynamischer Austausch des koordinierten Siebenrings am Zentralmetall abläuft. Bei den Selenolato-Komplexen **44a,b** und **47a,b** steht zur Charakterisierung die  $^{77}\text{Se}$ -NMR-Spektroskopie als zusätzliche Methode zur Verfügung. Die für **41a**, **44a** und **45b** durchgeführten Röntgenstrukturanalysen bestätigen

## Zusammenfassung

- anhand deutlich verschiedener Metall-Chalkogen-Bindungsängen für die *cis*- und *trans*-ständigen Positionen - erneut den unterschiedlichen *trans*-Einfluß von Phosphoratom und koordinierter C=C-Doppelbindung.

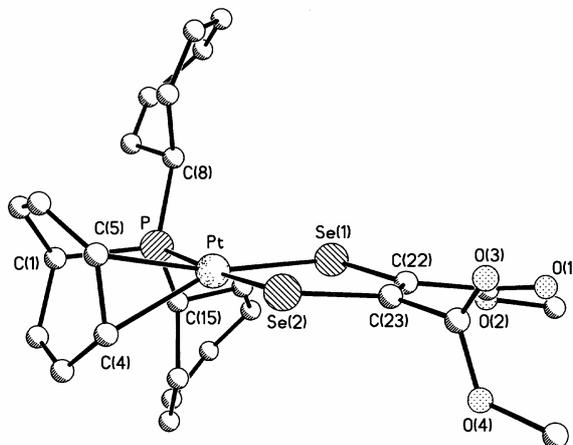


Abb. 122: Molekülstruktur von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pt[Se_2C_2(CO_2Me)_2]$  (44a) im Kristall

Die Molekülstruktur von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pd[S_2Fe_2(CO)_6]$  (45b) im Festkörper zeigt einen Cluster in dem das Palladium(II)-Atom über zwei Schwefelbrücken mit den beiden Eisenzentren in Verbindung steht.

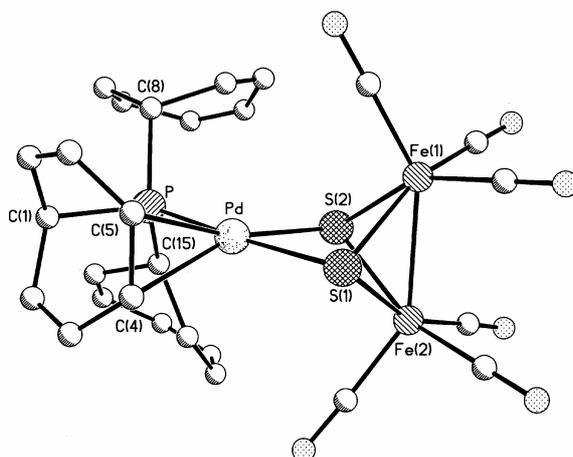


Abb. 123: Molekülstruktur von  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]Pd[S_2Fe_2(CO)_6]$  (45b) im Kristall

## Kationische Komplexe von Nickel, Palladium und Platin mit dem Liganden Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Neben zahlreichen Neutralverbindungen können auch kationische  $16e^-$ -Komplexe dargestellt werden, welche das Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan als Chelat-Liganden enthalten. Als zusätzliche  $3e^-$ -Donatoren können darin Acetylacetonat- (acac, **48-50**) oder Allyl-Liganden (allyl, **51-54**) mit verschiedenen Substitutionsmustern verwendet werden. Die Darstellung gelingt durch Reaktion der entsprechenden ( $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-dien)-Komplexe mit  $P(C_7H_7)_3$ .

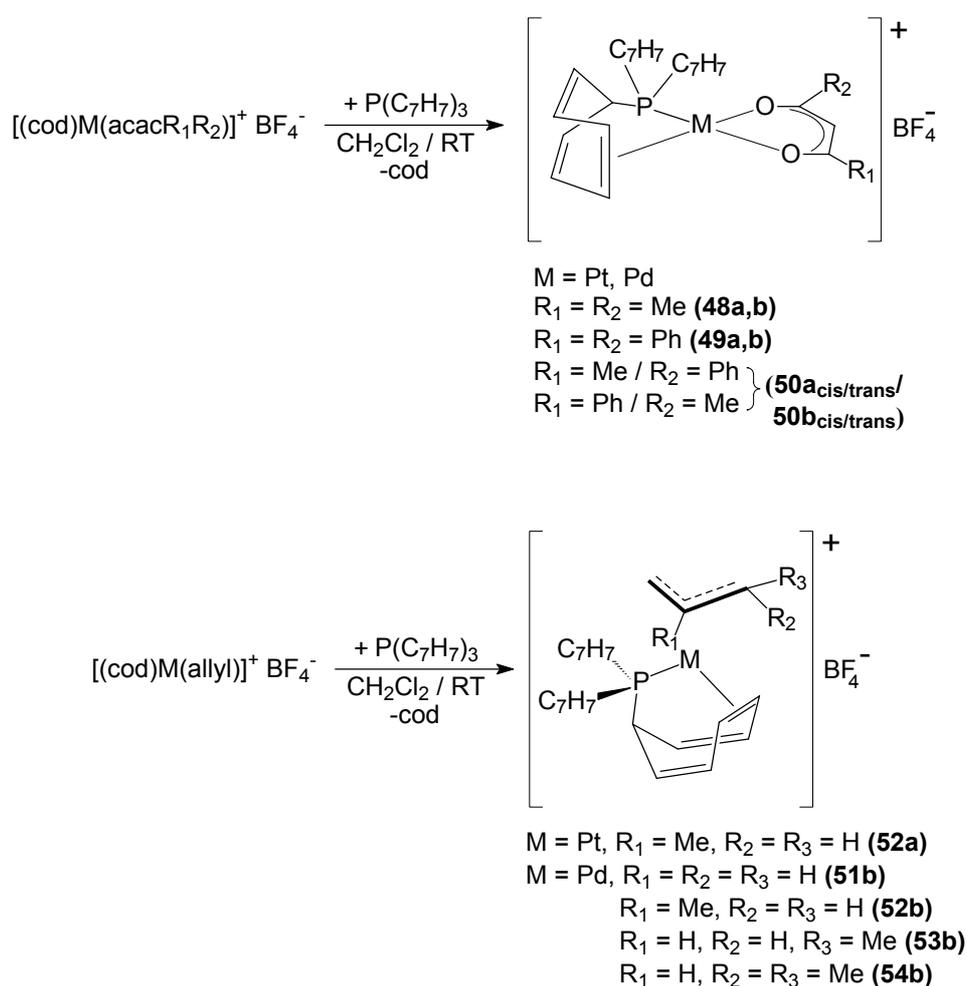
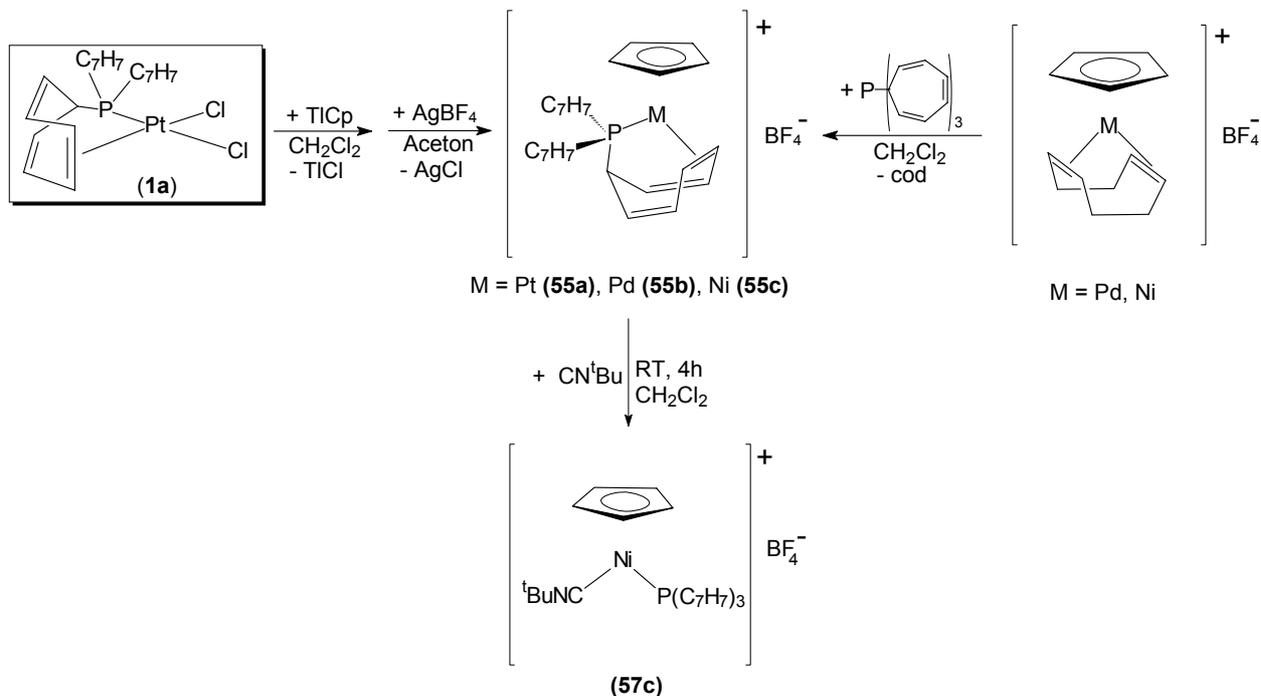


Abb. 124: Synthese von kationischen Komplexen mit  $P(C_7H_7)_3$  und zusätzlichen  $3e^-$ -Liganden (acac, allyl)

Der Übergang zu Cyclopentadienyl-Systemen führte zur Synthese von  $18e^-$ -Halbsandwich-Komplexen,  $\{CpM[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}BF_4$  ( $M = Pt$  (**55a**),  $Pd$  (**55b**),  $Ni$  (**55c**)), die - im Gegensatz zu allen  $16e^-$ -Verbindungen der vorliegenden Arbeit - in Lösung „starr“ sind. Im Fall der  $Pd(II)$ - und  $Ni(II)$ -Verbindungen (**55b,c**) wird das Produkt aus den ( $\eta^4$ -Cycloocta-1,5-

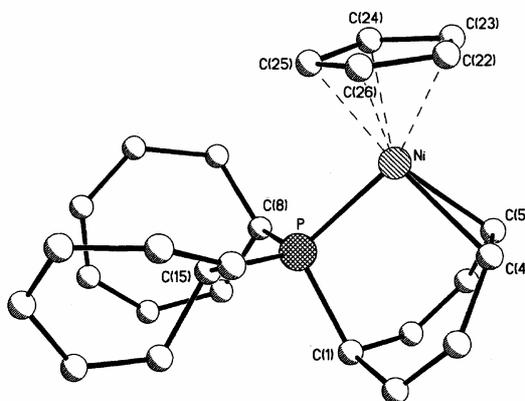
## Zusammenfassung

dien)-Komplexen und  $P(C_7H_7)_3$  gebildet; die entsprechende Platin(II)-Verbindung **55a** entsteht dagegen durch aufeinanderfolgende Umsetzung von **1a** mit TICp und  $AgBF_4$ . Mit **55a,b,c** liegt zum ersten Mal eine komplette Reihe von isostrukturellen Komplexen aller Elemente der Gruppe 10 (Pt, Pd, Ni) vor. Die koordinierte Doppelbindung in **55c** ließ sich durch tert.-Butylisocyanid unter Bildung von **57c** wieder vom Zentralmetall verdrängen.



**Abb. 125:** Synthese der Halbsandwich-Komplexe  $\{CpM[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}BF_4$  (M = Pt (**55a**), Pd (**55b**), Ni (**55c**)) und  $\{CpNi(CN^tBu)[P(C_7H_7)_3]\}BF_4$  (**57c**)

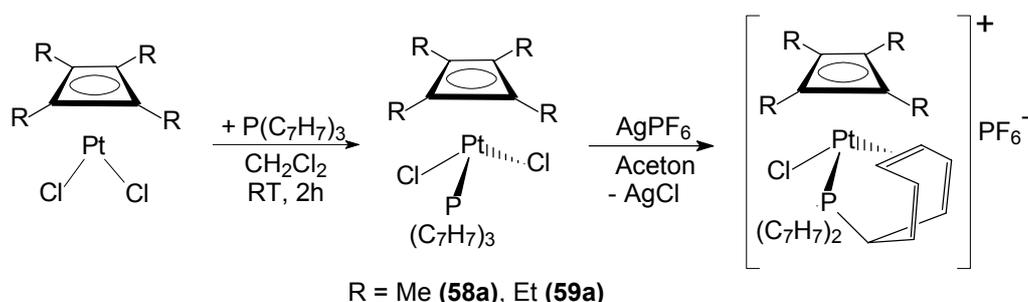
Die Molekülstruktur von **55c** im Festkörper bestätigt die (formal) trigonal-planare Umgebung des Nickels(II) im Kation.



**Abb. 126:** Molekülstruktur des Kations  $\{CpNi[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}^+$  von **55c** im Kristall

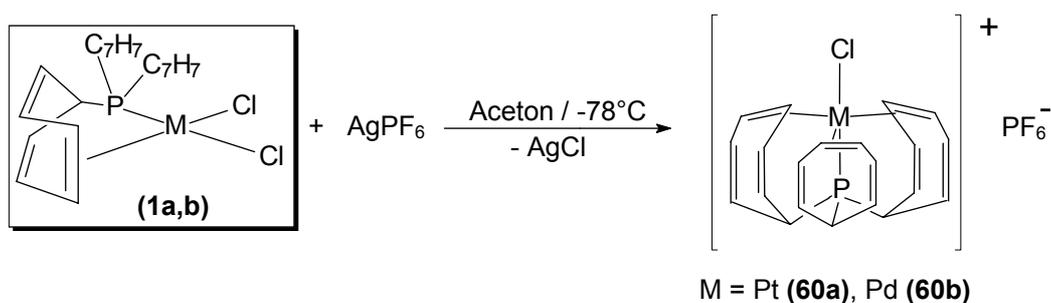
## Zusammenfassung

Ausgehend von Tetraalkylcyclobutadien-platin(II)-Komplexen,  $(C_4R_4)PtCl_2[P(C_7H_7)_3]$  ( $R = Me$  (**58a**),  $Et$  (**59a**)), läßt sich durch die Abspaltung eines Chloro-Liganden eine freie Koordinationsstelle am Zentralmetall schaffen, welche durch eine Doppelbindung des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans besetzt werden kann. Dabei entstehen  $18e^-$ -Platin(II)-Komplexe, die am Zentralmetall ein Chiralitätszentrum enthalten.



**Abb. 127:** Synthese von Tetraalkylcyclobutadien-platin(II)-Komplexen mit  $P(C_7H_7)_3$

Bei der Eliminierung eines Chlorid-Ions aus **1a,b** mit Hilfe von Silbersalzen entstehen Verbindungen, in denen das Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan als vierzähliger Dreifuß-Ligand fungiert. Die Komplexe  $\{[P(\eta^2-C_7H_7)_3]MCl\}PF_6$  ( $M = Pt$  (**60a**),  $Pd$  (**60b**)) enthalten hochsymmetrische Kationen ( $C_{3v}$ ), die isoelektronisch zu den früher beschriebenen Neutralverbindungen  $[P(\eta^2-C_7H_7)_3]MCl$  ( $M = Ir, Rh$ ) sind.



**Abb. 128:** Synthese der kationischen Komplexe  $\{[P(\eta^2-C_7H_7)_3]MCl\}PF_6$  ( $M = Pt$  (**60a**),  $Pd$  (**60b**))

### Spezielle NMR-spektroskopische Untersuchungen an Metall-Komplexen der Gruppe 10 mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan

Alle in dieser Arbeit beschriebenen neuen Komplexe konnten durch Multikern-NMR-Spektroskopie ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$ ,  $^{31}P$ ,  $^{77}Se$ ,  $^{195}Pt$ ) charakterisiert werden. (Daneben kamen auch

die Infrarotspektroskopie sowie die Massenspektrometrie zum Einsatz. In einigen Fällen konnte die Struktur der Verbindungen im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig bestimmt werden.) Den  $^{31}\text{P}$ -NMR-Messungen kam in der vorliegenden Arbeit eine besondere Rolle zu. Neben der schnellen Reaktionskontrolle bietet sie die Möglichkeit - aufgrund der Abhängigkeit der  $\delta^{31}\text{P}$ -Werte von der Zähigkeit des  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ -Liganden in Übergangsmetall-Komplexen - Aussagen über die vorliegenden Strukturen machen zu können. Es gilt die empirische Regel, daß pro koordinierter Doppelbindung das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Signal um ca.  $100 \pm 20$  ppm zu tieferem Feld verschoben wird.

Bei den Synthesen wurde auf Komplexe des Platins ein besonderes Augenmerk gerichtet, da hier mit dem NMR-aktiven Isotop  $^{195}\text{Pt}$  (nat. Häufigkeit: 33.4 %; Kernspin:  $I = \frac{1}{2}$ ) eine weitere spektroskopische Sonde zur Verfügung steht. So läßt sich z.B. aufgrund der gemessenen  $^1J(^{195}\text{Pt},^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten der unterschiedliche *trans*-Einfluß verschiedener Liganden innerhalb der Platin(II)-Komplexe mit  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  erkennen. Die chemischen Verschiebungen  $\delta^{195}\text{Pt}$  verdeutlichen, daß olefinische Phosphane, wie  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ , die Eigenschaften eines tertiären Phosphans und einer  $\eta^2$ -koordinierten C=C-Doppelbindung vereinen. Ein Vergleich der  $\delta^{195}\text{Pt}$ -Werte von Bis-(phosphan)-, Bis(olefin)- und Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan-Komplexen zeigt, daß die letztgenannte Verbindungs-kategorie eine Mittelstellung einnimmt.

Weiterhin gelingt es durch Tieftemperatur- $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen an geeigneten Modellverbindungen, die rückkoordinierte Struktur des Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphans innerhalb der neuen Komplexe auch NMR-spektroskopisch eindeutig zu belegen. Bei tiefen Temperaturen ist der Austausch der koordinierten Siebenringe am Zentralmetall eingefroren, so daß zwischen dem gebundenen und den freien  $\text{C}_7\text{H}_7$ -Substituenten unterschieden werden kann. Zusätzlich läßt sich anhand der  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren bei einigen Modellkomplexen die Freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  des dynamischen Prozesses abschätzen.

Die Ermittlung der absoluten Vorzeichen verschiedener Kopplungskonstanten war aufgrund der Tatsache möglich, daß in den dargestellten Pt(II)-Komplexen wenigstens vier Halbspin-Kerne ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{195}\text{Pt}$ ), also jeweils ein Paar aktiver und mindestens ein passiver Spin, vorliegen. Bei ausgewählten Modellverbindungen (**12a**, **13a**, **44a**, **55a** und **60a**) wurde dies durch die Anwendung von heteronuklearen 2D-(X, $^1\text{H}$ )-Verschiebungs-Korrelationen sowie durch 1D-Doppelresonanz-Experimente realisiert.

**Nickel(0)-, Palladium(0)- und Platin(0)-Verbindungen  
mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan**

In Analogie zu Verbindungen mit dem Chelat-Liganden *o*-Styryl-diphenylphosphan sollten Ni(0)-, Pd(0)-, und Pt(0)-Komplexe dargestellt werden, in denen  $P(C_7H_7)_3$  in einer zwei-zähnig-koordinierten Form vorliegt. Es wurde auf verschiedenen Wegen erfolglos versucht, diese durch die Reduktion von Platin(II)- und Palladium(II)-Verbindungen zu erhalten. Die Synthese der Bis(phosphan)-Komplexe,  $M[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]_2$  ( $M = Pt, Ni$  (**61c**)), gelang schließlich durch Umsetzung der Metall(0)-Verbindungen  $Ni(cod)_2$  bzw.  $Pt(nb)_3$  mit zwei Äquivalenten Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan. In ihnen fungieren beide Phosphane als zwei-zählige Chelat-Liganden, wodurch sich tetraedrische  $18e^-$ -Verbindungen ergeben.

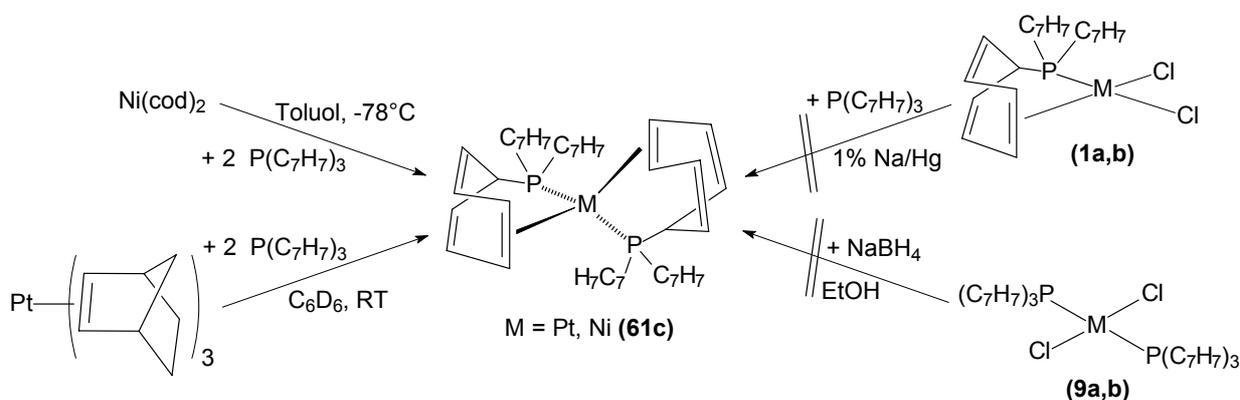


Abb. 129: Darstellung von Metall(0)-Komplexen mit  $P(C_7H_7)_3$ -Liganden

Aus  $(\eta^2-C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$  und  $(\eta^2-C_2H_4)Pt(dppf)$  können durch die Umsetzung mit Tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphan auch Platin(0)-Komplexe dargestellt werden, in denen  $P(C_7H_7)_3$  nur über des Phosphoratom an das Metallzentrum gebunden ist.

Dies ist ein ungewöhnliches Ergebnis, da i.a. bei der Umsetzung von  $(\eta^2-C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$  mit sterisch anspruchsvollen Phosphan-Liganden ein  $PPh_3$  aus dem Komplex verdrängt wird.

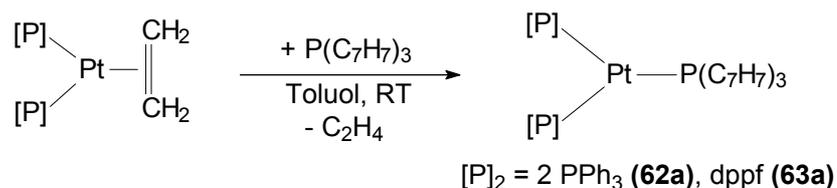


Abb. 130: Synthese von Platin(0)-Komplexen mit  $P(C_7H_7)_3$  und zusätzlichen Phosphan-Liganden

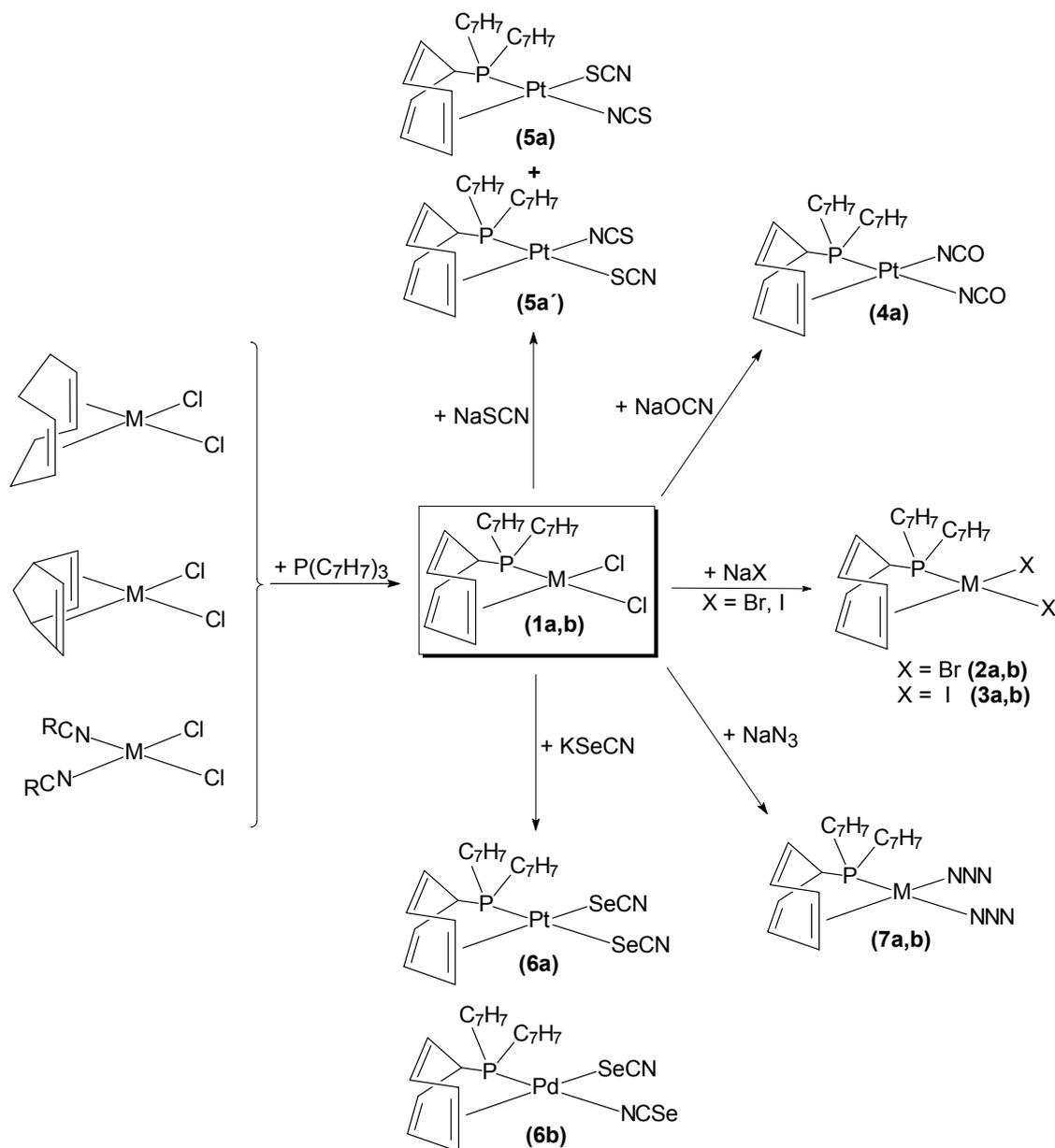
### Summary:

Tertiary phosphanes  $\text{PR}_3$  containing olefinic substituents R combine the coordinating properties of both a phosphane and a C=C double bond. These “olefinic phosphanes” (e.g. but-3-enyl-, pent-4-enyl- or ortho-styryl-phosphanes) can serve as polydentate chelate ligands. In 1995 tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphane,  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ , was synthesized in our group by K. Bauer. Due to the polyolefinic character of its substituents,  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  is a special olefinic phosphane. As has been shown for compounds of groups 6 (Cr, Mo, W), 7 (Fe, Ru, Os) and 9 (Rh, Ir), this phosphane may act as a versatile ligand in transition metal chemistry. In the present work the synthesis of tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphane complexes with late transition metals of group 10 (Ni, Pd, Pt) is described.

### Halogeno and pseudohalogeno complexes of platinum and palladium containing tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphane

The dichlorides,  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{MCl}_2$  (M = Pt (**1a**), Pd (**1b**)), which were prepared as starting materials for further reactions, were obtained as described for other olefinic phosphanes from *cis*-dichloro compounds such as (L-L) $\text{MCl}_2$  (L-L =  $\eta^4$ -cycloocta-1,5-diene,  $\eta^4$ -[2.2.1]-norborna-2,5-diene, L = R-CN (nitrile)). The reaction with  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  gave square-planar  $16e^-$  chelate complexes, where both phosphorus and the central  $\eta^2\text{-C}=\text{C}$  bond of one cyclohepta-2,4,6-trienyl ring are involved in coordination. Treatment of **1a,b** with sodium or potassium salts of some halides and pseudohalides afforded the complexes **2-7**. In the case of the  $\text{ECN}^-$ -anions (E = O, S, Se) the formation of isomers is possible because of their ambidentate character and the different *trans*-influence of the phosphorus atom and the coordinated double bond.

## Summary



**Fig. 131: Synthesis of di(halogeno)- and di(pseudohalogeno) complexes 1-7 ( $M = Pt, Pd$ )**

The x-ray structure analysis confirmed the coordination of one defined double bond at the metal centre in the solid state, while in solution dynamic behaviour with respect to the bonding of the central  $C=C$  units is observed. This fluxional process consists of fast exchange among all three  $C_7H_7$  rings at the metal. The molecular structure of  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtI_2$  (**3a**) shows a (nearly ideal) square-planar environment at the platinum(II) centre, as it is typical for  $d^8$ -systems. The stronger *trans*-influence of the phosphorus atom in comparison with the coordinated double bond is responsible for the significant difference in the Pt-I-bond lengths (Pt-I(1): 260.0(0) pm; Pt-I(2): 267.9(1) pm).

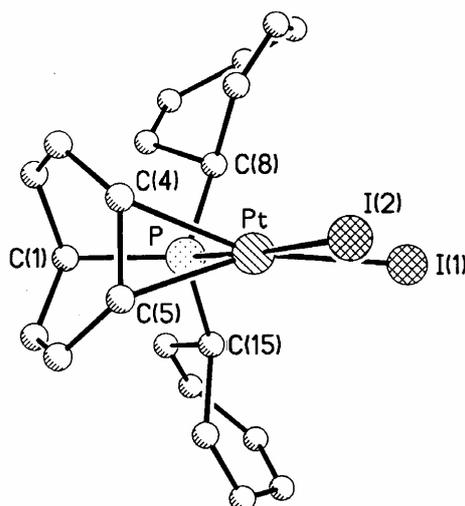


Fig. 132: Molecular structure of  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]PtI_2$  (**3a**)

Since all attempts failed to synthesise the cyanides by the same route,  $Me_3SiCN$  was used as starting material in this case. Instead of the expected product  $([P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]M(CN)_2)$ , the reaction led to the bis(phosphane) complex *trans*- $[P(C_7H_7)_3]_2Pt(CN)_2$  (**8a**), the first example where the metal centre bears two  $P(C_7H_7)_3$  ligands.

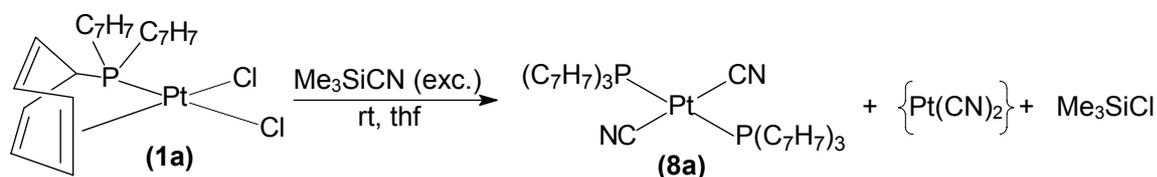


Fig. 133: Synthesis of *trans*- $[P(C_7H_7)_3]_2Pt(CN)_2$  (**8a**)

The reaction of tetrahalogenometallates,  $K_2MX_4$ , with two equivalents of  $P(C_7H_7)_3$  also gave bis(phosphane) complexes, *trans*- $[P(C_7H_7)_3]_2MX_2$  ( $M = Pt, Pd$  and  $X = Cl$  (**9a,b**),  $Br$  (**10a,b**),  $I$  (**11a,b**)). However, these products are not stable for prolonged time in solution, because further rearrangement into the chelate complexes **1-3** takes place under partial liberation of one of the phosphane ligands.

## Summary

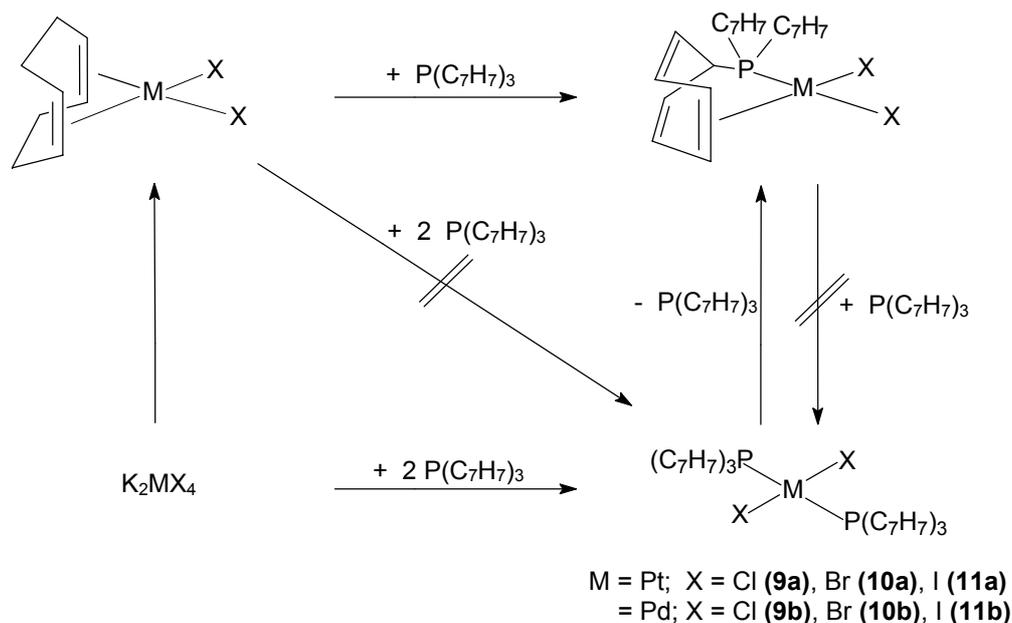


Fig. 134: Synthesis of chelate (1-7) and bis(phosphane) complexes (9-11) (M = Pt, Pd; X = Cl, Br, I)

### Organyl-substituted compounds of platinum and palladium containing tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphane

Treatment of **1a,b** with either Grignard reagents or lithium compounds afforded a number of organo-platinum and -palladium complexes,  $[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]MR_2$  (M = Pt, Pd; R = alkyl or aryl).

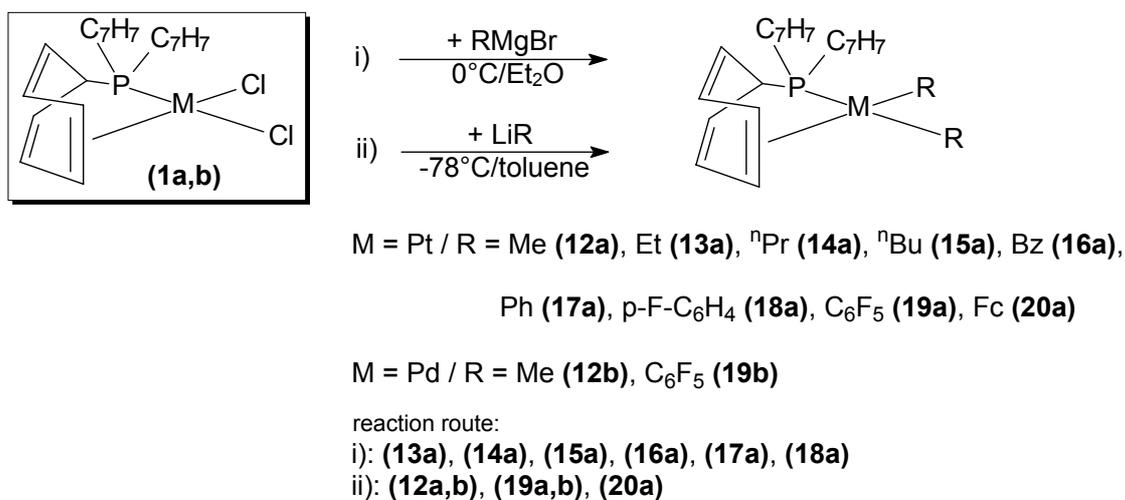
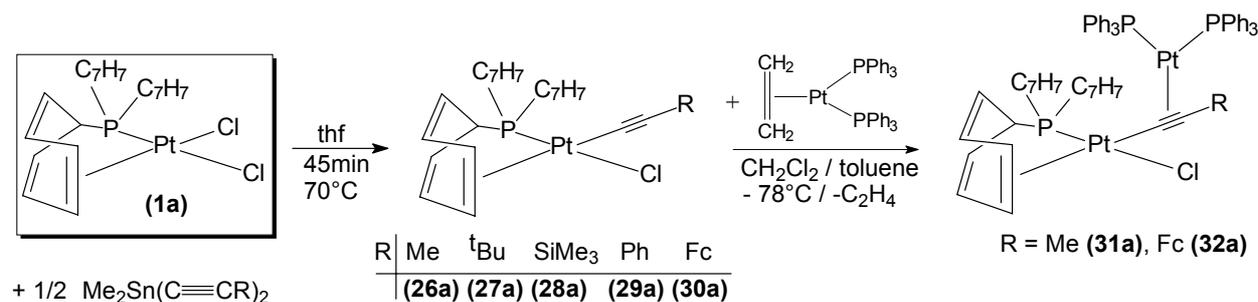


Fig. 135: Synthesis of alkyl and aryl compounds 12-20

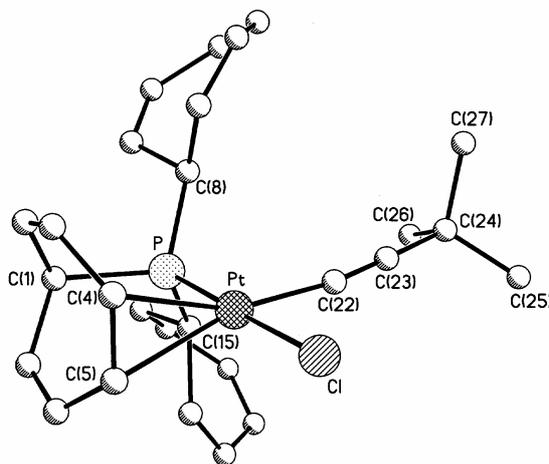
## Summary

The reaction of **1a** with dimethyldialkynyl-stannanes,  $\text{Me}_2\text{Sn}(\text{C}\equiv\text{CR})_2$ , gave the mono-(alkynyl) complexes **26a-30a** which contain  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  as chelating ligand. In these products the  $\text{C}\equiv\text{C-R}$  group occupies selectively the *trans*-position with respect to the coordinated double bond. Starting from **26a** and **30a**, synthesis of polynuclear compounds (**31a** and **32a**) was achieved by addition of the platinum(0) fragment,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ , which was coordinated to the triple bond.



**Fig. 136:** Synthesis of mono(alkynyl) complexes **26a-30a** and addition of the platinum(0) fragment,  $[\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2]$ , to **26a** and **30a**

The x-ray structure analysis of  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$  (**27a**) confirms the presence of four different ligands at the square-planar platinum(II) coordination centre.



**Fig. 137:** Molecular structure of  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{PtCl}(\text{C}\equiv\text{C-}^t\text{Bu})$  (**27a**)

It was not possible to obtain bis(alkynyl) complexes by the reaction of **1a** with dimethyldialkynyl-stannanes, even with an excess of the organo-tin compound or at higher temperatures. The synthesis of compounds **33a-37a** was possible, however, by treating the corresponding (partially new)  $(\eta^4\text{-cycloocta-1,5-diene})$  complexes,  $(\text{cod})\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{C-R})_2$  **21a-25a**,

## Summary

with tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphane. The addition of copper(I) halides to **37a** gave „ $\pi$ -tweezers“ complexes where the [CuX] fragment is firmly held by the two triple bonds of  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}(\text{C}\equiv\text{CFc})_2$ .

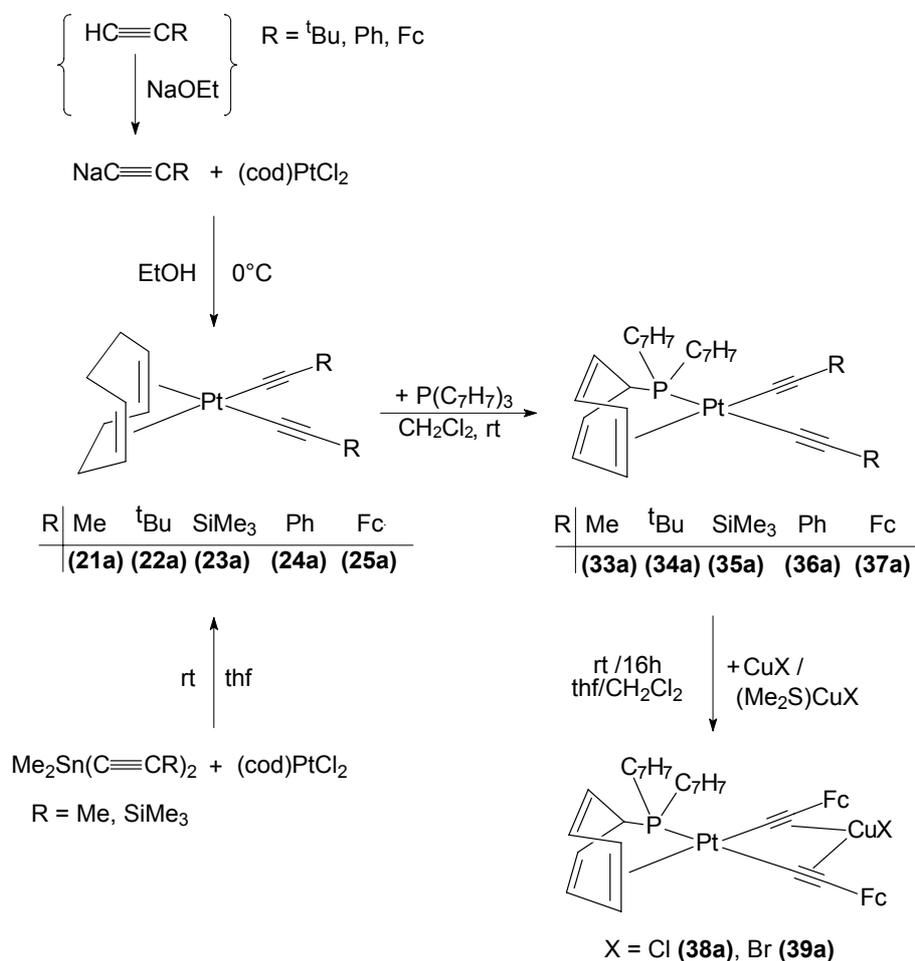


Fig. 138: Synthesis of bis(alkynyl) compounds containing cod- or  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  ligands

The variable temperature  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectra show again the dynamic behaviour of the  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  chelate ligand in these organometallic complexes.

### Dichalcogenolato complexes of platinum and palladium containing tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphane

Complexes **1a,b** were also used as starting materials for the synthesis of a number of dichalcogenolato compounds containing tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphane. The

## Summary

additional dithiolato or diselenolato chelate ligands may bear “organic“ or “inorganic“ substituents.

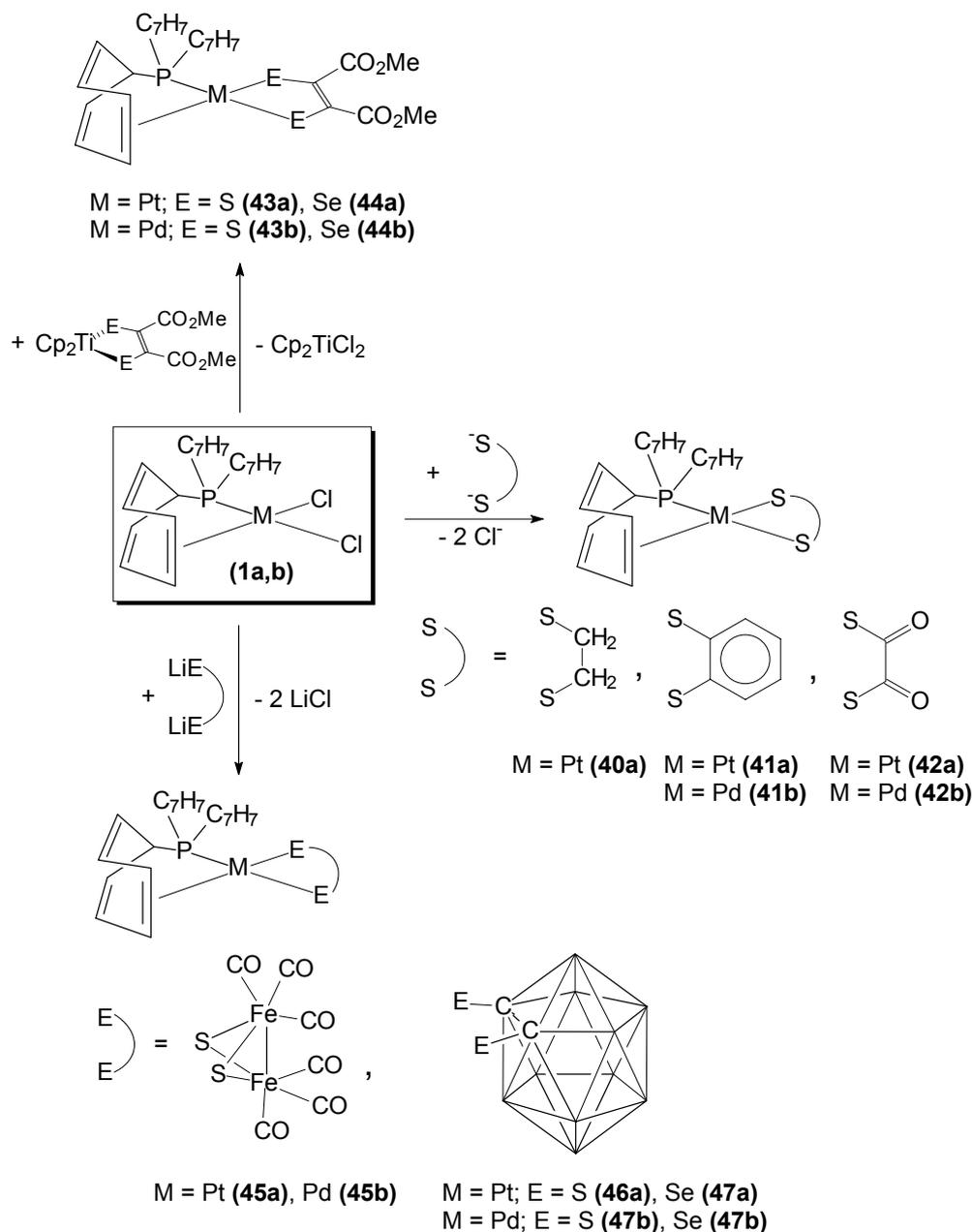


Fig. 139: Synthesis of complexes containing  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  and additional dichalcogenolato ligands

The corresponding dichalcogenols, their lithium or potassium salts and di(cyclopentadienyl)-titanium(IV) complexes,  $\text{Cp}_2\text{Ti}[\text{E}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$ , which act as ligand transfer reagents, can be used for the preparation of such compounds.

The dichalcogenolato derivatives of Pt(II) and Pd(II) containing  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  are again dynamic systems in solution, undergoing fast exchange of the  $\pi$ -coordinated  $\text{C}_7\text{H}_7$  ring at the metal

## Summary

centre. In the case of the diselenolato complexes **44a,b** and **47a,b**,  $^{77}\text{Se}$ -NMR spectroscopy can give further structural information. The x-ray structure analyses of **41a**, **44a** and **45b** indicate different metal-chalcogen bond lengths for the *cis*- and *trans* positions. This demonstrates again the stronger *trans*-influence of the phosphorus atom when compared with the coordinated double bond.

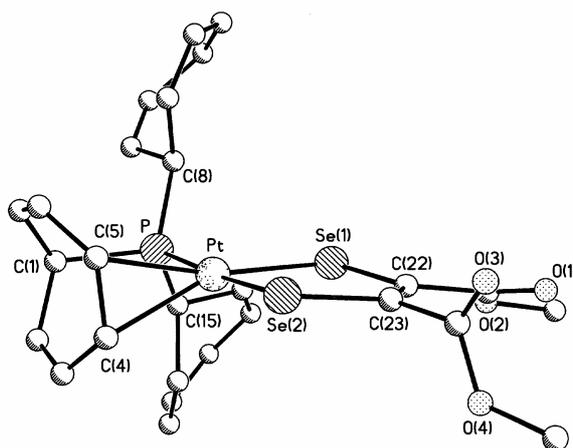


Fig. 140: Molecular structure of  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pt}[\text{Se}_2\text{C}_2(\text{CO}_2\text{Me})_2]$  (**44a**)

The x-ray structure determination of  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pd}[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (**45b**) confirms the presence of a cluster where the palladium(II) atom is connected with both iron centres via sulphur bridges.

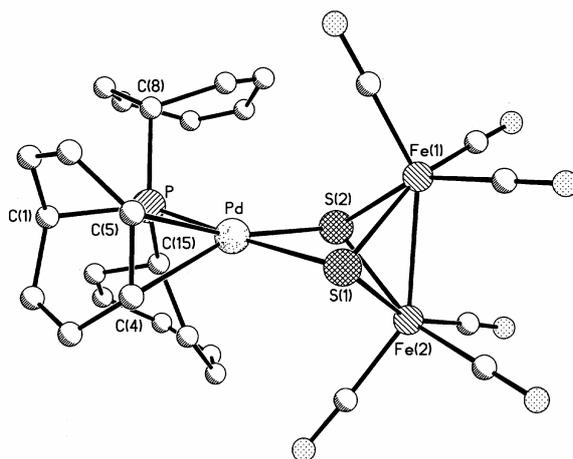
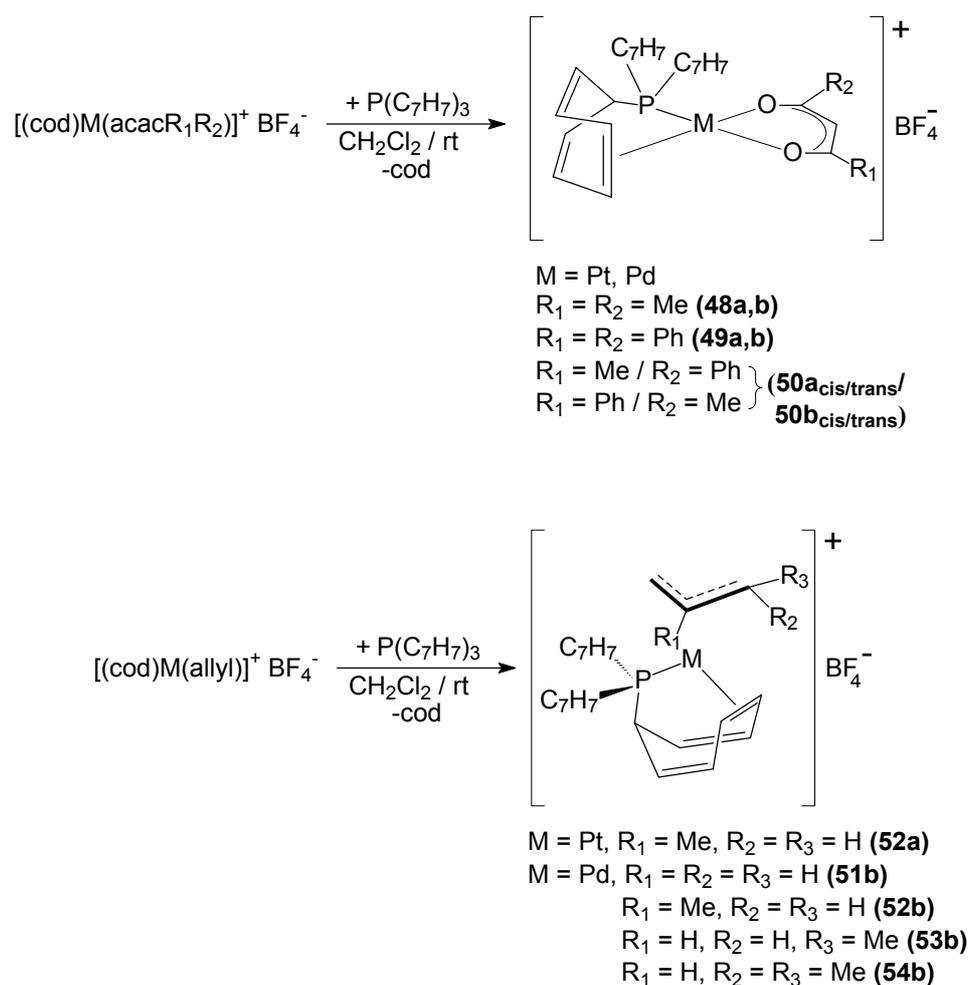


Fig. 141: Molecular structure of  $[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\text{Pd}[\text{S}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_6]$  (**45b**)

**Cationic complexes of nickel, palladium and platinum containing the ligand tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphane**

It is possible to prepare a number of cationic  $16e^-$  complexes containing tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphane as chelating ligand. In these compounds different acetylacetonate (acac, **48-50**) or allyl ligands (**51-54**) take part as additional  $3e^-$  donors. The products were obtained by treatment of the corresponding ( $\eta^4$ -cycloocta-1,5-diene) complexes with  $P(C_7H_7)_3$ .

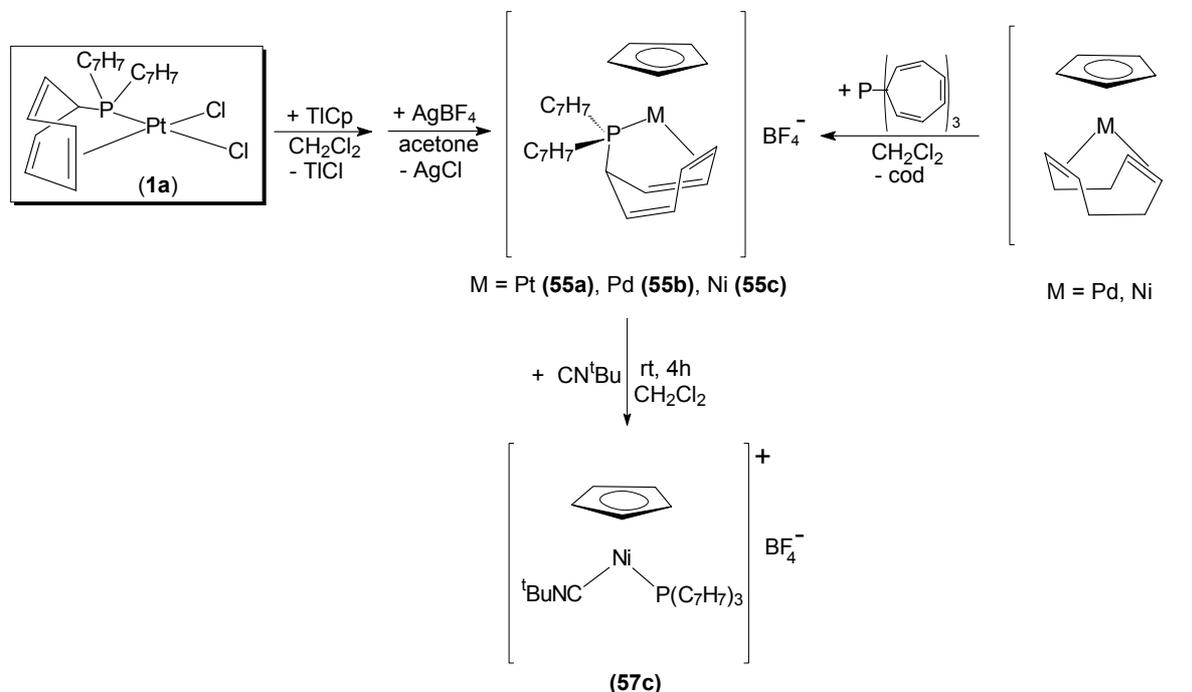


**Fig. 142: Synthesis of cationic complexes containing  $P(C_7H_7)_3$  and additional  $3e^-$  ligands (acac, allyl)**

Introduction of the cyclopentadienyl ligand leads to cationic  $18e^-$  halfsandwich complexes,  $\{CpM[P(C_7H_7)_2(\eta^2-C_7H_7)]\}BF_4$  (M = Pt (**55a**), Pd (**55b**), Ni (**55c**)), which are rigid in solution, in contrast to all  $16e^-$  compounds. In the case of palladium(II) and nickel(II) the products are formed by displacement of  $\eta^4$ -cycloocta-1,5-diene (cod) from  $[CpM(cod)]BF_4$  by the olefinic phosphane  $P(C_7H_7)_3$ ; the corresponding platinum(II) compound was obtained by consecutive reactions of **1a** with TICp and  $AgBF_4$ . Complexes **55a,b,c** are the first and the

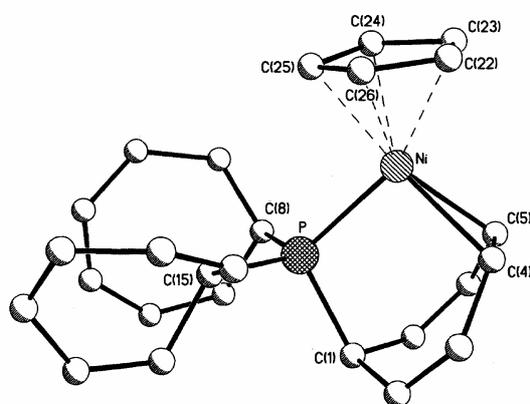
## Summary

only complete series of isostructural complexes for all elements of group 10 (Pt, Pd, Ni). Decoordination of the double bond from the metal in **55c** could be achieved only with tert.-butylisocyanide,  $^t\text{BuNC}$ , and gave the adduct **57c**.



**Fig. 143:** Synthesis of halfsandwich complexes  $\{\text{CpM}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}\text{BF}_4$  ( $\text{M} = \text{Pt}$  (**55a**),  $\text{Pd}$  (**55b**),  $\text{Ni}$  (**55c**)) and  $\{\text{CpNi}(\text{CN}^t\text{Bu})[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3]\}\text{BF}_4$  (**57c**)

The molecular structure of **55c** in the crystal shows the (formal) trigonal-planar environment of nickel in the cation.



**Fig. 144:** Molecular structure of the cation  $\{\text{CpNi}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]\}^+$  in **55c**

## Summary

Abstraction of a chloro ligand in tetraalkylcyclobutadiene platinum(II) complexes,  $(C_4R_4)PtCl_2[P(C_7H_7)_3]$  ( $R = Me$  (**58a**),  $Et$  (**59a**)) generates a free coordination site at the metal centre, which can be occupied by the central double bond of one  $C_7H_7$  substituent of tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)-phosphane. The  $18e^-$  platinum(II) complexes thus formed have an chirality centre at the metal.

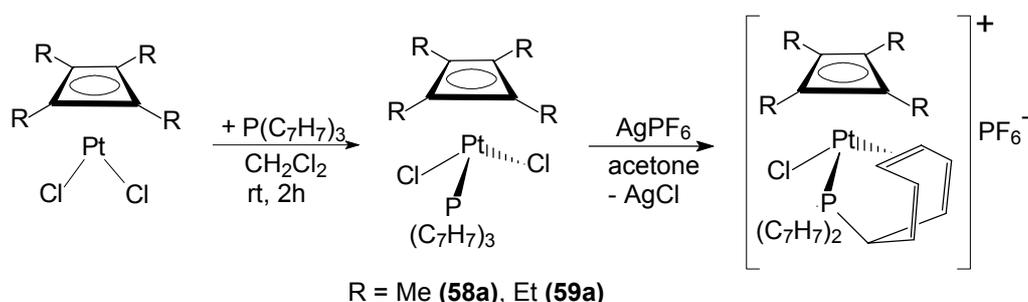


Fig. 145: Synthesis of tetraalkylcyclobutadiene platinum(II) complexes containing  $P(C_7H_7)_3$

The treatment of **1a,b** with silver salts affords the elimination of a chloride anion and the formation of compounds, in which tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphane acts as tripodal tetradentate ligand. The complexes,  $\{[P(\eta^2-C_7H_7)_3]MCl\}PF_6$  ( $M = Pt$  (**60a**),  $Pd$  (**60b**)), contain highly symmetrical cations ( $C_{3v}$ ), which are isoelectronic with the previously described neutral compounds  $[P(\eta^2-C_7H_7)_3]MCl$  ( $M = Ir, Rh$ ).

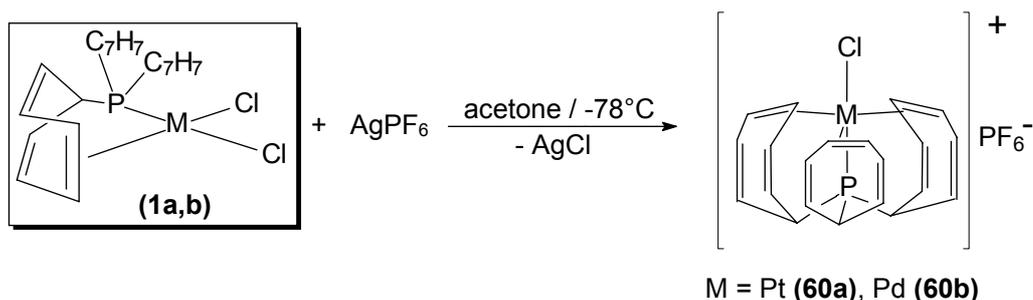


Fig. 146: Synthesis of the cationic complexes  $\{[P(\eta^2-C_7H_7)_3]MCl\}PF_6$  ( $M = Pt$  (**60a**),  $Pd$  (**60b**))

### Special NMR investigations on complexes of group 10 containing tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphane

All new complexes were characterized mainly by multinuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{29}Si$ ,  $^{31}P$ ,  $^{77}Se$ ,  $^{195}Pt$ ). (In addition IR spectroscopy and mass

## Summary

---

spectrometry were used and in some cases the molecular structure of the new compounds could be unequivocally determined by x-ray structure analysis.) In all investigations the  $^{31}\text{P}$ -NMR measurements played an important role. In addition to fast reaction control, it is possible to predict the structure of compounds due to the clear dependence of  $\delta^{31}\text{P}$  on the number of coordinated double bonds. An empirical rule can be formulated which states that the  $^{31}\text{P}$ -NMR signal is shifted about  $100 \pm 20$  ppm to lower field with every  $\pi$ -bonded C=C double bond.

Platinum complexes were synthesized preferentially because of the presence of an additional spectroscopic probe ( $^{195}\text{Pt}$ :  $I = 1/2$ ). The different *trans*-influence of ligands becomes evident by comparing the corresponding  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$  coupling constants. The chemical shifts  $\delta^{195}\text{Pt}$  confirm the “mixed” character of the new olefinic phosphane,  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$ , which combines the properties of a phosphane and of a  $\pi$ -coordinated C=C double bond. Comparison between  $\delta^{195}\text{Pt}$  data of bis(phosphane)-, bis(olefin) and tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphane complexes elucidate the average position of the last group.

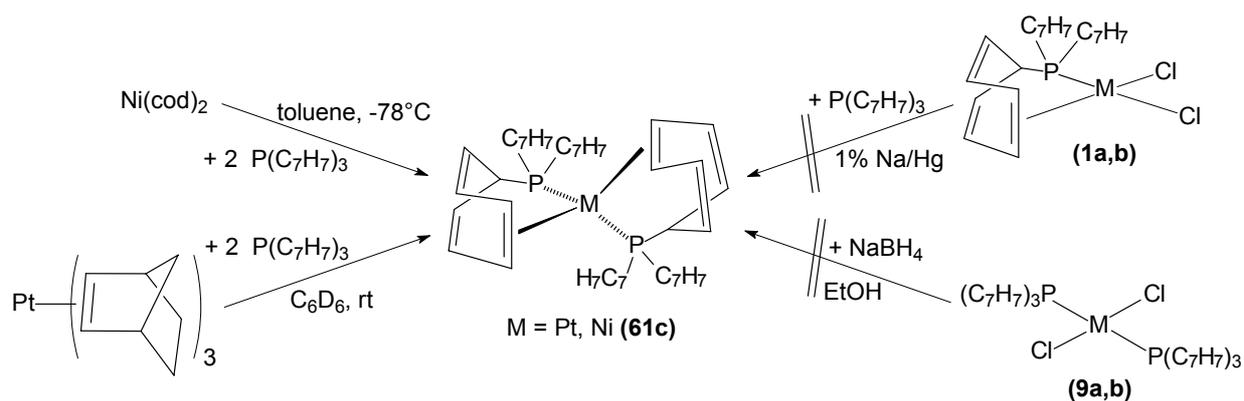
In the case of some model compounds the chelate structure of  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  in solution could be unequivocally determined by low-temperature  $^1\text{H}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR measurements. Because the exchange of the  $\text{C}_7\text{H}_7$  substituents at the metal centre became “frozen” at low temperatures, it is possible to distinguish between the two kinds of rings (coordinated and non-coordinated). Temperature-dependent  $^1\text{H}$ -NMR spectra of various model complexes make the estimation of  $\Delta G^\ddagger$  values for the dynamic process possible.

The sign of various spin-spin coupling constants was obtained for several Pt(II) complexes (**12a**, **13a**, **44a**, **55a** and **60a**) by application of appropriate 1D spin tickling experiments and 2D heteronuclear shift correlations.

### **Nickel(0), palladium(0) and platinum(0) compounds containing tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)phosphane**

The synthesis of metal(0) complexes ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) containing  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  as a chelating ligand was planned using methods described for o-styryldiphenyl-phosphane compounds. Several reduction reactions, starting from platinum(II) and palladium(II) complexes, remained unsuccessful. Finally, the reaction of metal(0) compounds,  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  or  $\text{Pt}(\text{nb})_3$ , with two equivalents  $\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_3$  gave the bis(phosphane) complexes,  $\text{M}[\text{P}(\text{C}_7\text{H}_7)_2(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_7)]_2$  ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Ni}$  (**61c**)). Both phosphanes act as a bidentate chelate ligand, giving tetrahedral  $18e^-$  complexes.

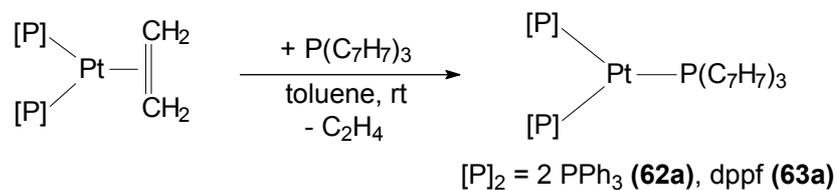
## Summary



**Fig. 147: Synthesis of metal(0) complexes containing  $P(C_7H_7)_3$  ligands**

Treatment of  $(\eta^2-C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$  and  $(\eta^2-C_2H_4)Pt(dppf)$  with tri(1-cyclohepta-2,4,6-trienyl)-phosphane leads to another kind of platinum(0) complexes where  $P(C_7H_7)_3$  acts just as a  $2e^-$  ligand.

This is unusual because the “normal” reaction of  $(\eta^2-C_2H_4)Pt(PPh_3)_2$  with a bulky phosphane is the substitution of one  $PPh_3$  ligand.



**Fig. 148: Synthesis of platinum(0) complexes containing  $P(C_7H_7)_3$  and additional phosphane ligands**

**Literatur:**

- [1] a) M. Herberhold, *Metal  $\pi$ -Complexes; Vol. II: Complexes with Mono-Olefinic Ligands, Part 2 Specific Aspects*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, London, New York, **1974**. b) L.B. Hunt, *Platinum Met. Rev.* **28**, **1984**, 76. c) K. Saito, *J. Organomet. Chem.* **330**, **1987**, 291. d) D.M.P. Mingos, *Comprehensive Organometallic Chemistry* **3**, **1982**, 1. e) W. Siebert, G. Wilke, *J. Organomet. Chem.* **641**, **2002**, 1. f) F.R. Hartley, *Chem. Rev.* **69**, **1969**, 799.
- [2] a) C.A. McAuliffe, W. Levason, *Phosphine, Arsine and Stibine Complexes of the Transition Elements*, Elsevier, Amsterdam, **1979**. b) C.A. Tolman, *Chem. Rev.* **77**, **1977**, 313. c) P.E. Garrou, *Chem. Rev.* **81**, **1981**, 229. d) B. Chaudret, *Coord. Chem. Rev.* **86**, **1988**, 525. e) S.J. Berners-Price, *Struct. Bonding* **70**, **1989**. f) A. Müller, *Transition Metal Chemistry*, Verlag Chemie, Weinheim, **1981**, 307.
- [3] a) W.C. Zeise, *Mag. Pharm.* **35**, **1830**, 105. b) D. Seyferth, *Organometallics* **20**, **2001**, 2.
- [4] K. Fischer, K. Jonas; G. Wilke, *Angew. Chem.* **85**, **1973**, 620.
- [5] a) L. Malatesta, M. Angoletta, *J. Chem. Soc.* **1957**, 1186. b) L. Malatesta, C. Cariello, *J. Chem. Soc.* **1958**, 2323. c) R. Ugo, *Chem. Rev.* **3**, **1968**, 319. d) L. Malatesta, S. Cenini, *Zerovalent Compounds of Metals*, Academic Press, New York, **1974**.
- [6] a) G. Helmchen, *Organic Synthesis via Organometallics*, Vieweg Verlag, Braunschweig, **1997**. b) W.R. Moser, *Homogeneous Transition Metal Catalyzed Reactions*, in *Advances in Chemistry* **230**, American Chemical Soc., Washington, **1992**. c) G.W. Parshall, *Homogeneous Catalysis*, Wiley-Interscience Publication, New York, **1980**.
- [7] a) R.F. Heck, *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, Orlando, **1985**. b) J. Tsuji, *Transition Metal Reagents and Catalysts*, Wiley-Interscience Publication, Chichester, **2000**.
- [8] R.F Heck, *Organotransition Metal Chemistry - A Mechanistic Approach*, Academic Press, New York, **1974**.
- [9] a) Y.N. Kukushkin, *Russ. J. Inorg. Chem.* **21**, **1976**, 481. b) T.G. Appleton, H.C. Clark, L.E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **10**, **1973**, 335. c) B.J. Coe, S.J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.* **203**, **2000**, 5.

- [10] a) I.I. Tschernjajew, *Izv. Plat.* 4, **1923**, 423. b) N. Kurnakow, *J. Prakt. Chem.* 50, **1894**, 481. c) G.B. Kaufmann, *J. Chem. Educ.* 40, **1963**, 656. d) G.B. Kaufmann, A. Beck, *J. Chem. Educ.* 39, **1962**, 44. e) G.B. Kaufmann, *J. Chem. Educ.* 54, **1977**, 86.
- [11] a) J. Chatt, L.A. Duncanson, B.L. Shaw, L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc.* **1955**, 4456. b) L.E. Orgel, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 2, **1956**, 137.
- [12] D.M.P. Mingos, *J. Organomet. Chem.* 635, **2001**, 1.
- [13] a) J.W. Fitch, F.C. Willms, *Inorg. Chim. Acta* 97, **1985**, 9. b) J.R. Briggs, C. Crocker, W.S. McDonald, B.L. Shaw, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 65. c) R.J. Cross, M.F. Davidson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 139.
- [14] H. Kurosawa, I. Ikeda, *J. Organomet. Chem.* 428, **1992**, 289.
- [15] D.I. Hall, J.H. Ling, R.S. Nyholm, *Struct. Bonding* 15, **1973**, 3.
- [16] P.W. Clark, J.L.S. Curtis, P.E. Garrou, G.E. Hartwell, *Can. J. Chem.* 52, **1974**, 1714.
- [17] K. Issleib, M. Haftendorn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 351, **1967**, 9.
- [18] M.A. Bennett, W.R. Kneen, R.S. Nyholm, *J. Organomet. Chem.* 29, **1971**, 293.
- [19] P.W. Clark, P. Hanisch, A.J. Jones, *Inorg. Chem* 18, **1979**, 2067.
- [20] M.A. Bennett, H.W. Kouwenhoven, J.Lewis, R.S.Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1964**, 4570.
- [21] M.A. Bennett, W.R. Kneen, R.S. Nyholm, *Inorg. Chem.* 7, **1968**, 556.
- [22] D.I. Hall, R.S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1971**, 1491.
- [23] R.N. Haszeldine, R.J. Lunt, R.V. Parish, *J. Chem. Soc.* **1971**, 3705.
- [24] P.E. Garrou, G.E. Hartwell, *J. Organomet. Chem.* 71, **1974**, 443.
- [25] M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *Z. Anorg. Allgemein. Chem.* 620, **1994**, 2108.
- [26] M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *Z. Naturforsch., Teil B* 54, **1998**, 63.
- [27] M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* 545-546, **1997**, 267.
- [28] M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* 563, **1998**, 227.
- [29] M. Herberhold, K. Bauer, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* 502, **1995**, C1.
- [30] S. Eibl, Dissertation Universität Bayreuth, **1998**.
- [31] M. Herberhold, W. Milius, S. Eibl; *Z. Anorg. Allgemein. Chem.* 625, **1999**, 341.
- [32] a) D.R. Russell, M.A. Mazid, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1737. b) M.A. Cairns, K.R. Dixon, J.J. McFarland, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1159.
- [33] a) W. Baretta, P.S. Pregosin, *Inorg. Chim. Acta* 209, **1993**, 85. b) G.K. Anderson, H.C. Clark, J.A. Davies, *Inorg. Chem.* 20, **1981**, 944, 3607. c) A.A. Kiffen, C. Masters, J.P. Visser, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 1311.

- [34] a) P.S. Pregosin, in P.S. Pregosin (ed.), *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance*, Elsevier, Amsterdam, 1991, 217-263. b) P.S. Pregosin, *Coord. Chem. Rev.* **44**, **1982**, 247. c) P.S. Pregosin, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **17**, **1986**, 285.
- [35] a) R.G. Kidd, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* **10A**, **1980**, 1. b) J. Mason in *Multinuclear NMR* (ed. by J. Mason), Plenum Press, New York, **1987**, 60. c) A.A. Cheremisin, P.V. Chastnev, *J. Magn. Reson.* **40**, **1980**, 459.
- [36] I.P. Parkin, A.M.Z. Slawin, D.J. Williams, J.D. Woollins, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **57**, **1991**, 273.
- [37] O. Serindag, R.D.W. Kemmitt, J. Fawcett, D. R. Russell, *Transition Met. Chem.* **24**, **1999**, 486.
- [38] F.A. Hart, D.W. Owen, *Polyhedron* **15**, **1996**, 23.
- [39] M.A. Bennett, H. Chee, J.C. Jeffery, G.B. Robertson, *Inorg. Chem.* **18**, **1979**, 1071.
- [40] A. Syed, E.D. Stevens, S.G. Cruz, *Inorg. Chem.* **23**, **1984**, 3673.
- [41] R.A. Love, T.F. Koetzle, G.J.B. Williams, L.C. Andrews, R. Bau, *Inorg. Chem.* **14**, **1975**, 2653.
- [42] a) R.J. Dickinson, W. Levason, C.A. McAuliffe, R.V. Parish, *Inorg. Chem.* **15**, **1976**, 2934. b) D.W. Meek, P.E. Nicpon, V.I. Meek, *J. Chem. Am. Soc.* **92**, **1970**, 5351. c) G.J. Palenik, M. Mathew, W.L. Steffen, G. Beran, *J. Chem. Am. Soc.* **97**, **1975**, 1059. d) A.J. Paviglianiti, W.C. Fultz, J.L. Burmeister, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem* **19**, **1989**, 469.
- [43] P.S. Pregosin, R.W. Kunz, *NMR – Basic Principles and Progress* (Herausg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld), Vol. 16, Springer, Berlin, **1979**.
- [44] a) T.M. Klapötke, M. Broschag, *Compilation of Reported <sup>77</sup>Se NMR Chemical Shifts*, Wiley, Chichester, **1996**. b) H. Duddeck, *Progr. NMR Spectrosc.* **27**, **1995**, 1.
- [45] a) J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1981**. b) A.M. Golub, H. Köhler, V.V. Skopenko, *Chemistry of Pseudohalides*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokio, **1986**.
- [46] a) A.H. Norbury, A.I.P. Sinha, *J. Chem. Soc.* **1968**, 1598. b) P.H. Kreutzer, K.T. Schorpp, W.Beck, *Z. Naturforsch. Teil B* **30**, **1975**, 544.
- [47] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*, University Press, Oxford, **1961**, 264.
- [48] a) A.R. Khan, S.M. Socol, D.W. Meek, R. Yasmeen, *Inorg. Chim. Acta* **234**, **1995**, 109. b) A.J. Carty, *Inorg. Chem.* **15**, **1976**, 1956.

- [49] a) S.J. Anderson, P.L. Goggin, R.J. Goodfellow, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1959. b) J.L. Burmeister, R.L. Hassel, R.J. Phelan, *Inorg. Chem.* **10**, **1971**, 2032.
- [50] a) M.E. Kramer, J.L. Burmeister, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem* **7**, **1977**, 469. b) F. Faraone, S. Sergi, *J. Organomet. Chem.* **112**, **1976**, 207. c) C.A. Grygon, W.C. Fultz, A.L. Rheingold, J.L. Burmeister, *Inorg. Chim. Acta* **144**, **1988**, 31.
- [51] a) C.Oetker, W. Beck, *Spectrochim. Acta* **29**, **1973**, 1975. b) K. Bowman, Z. Dori, *Inorg. Chem.* **9**, **1970**, 395. c) Z. Dori, R.F. Ziolo, *Chem. Rev.* **73**, **1973**, 247.
- [52] G. Petöcz, L. Jánosi, W.E. Weissensteiner, Z. Csók, Z. Berente, L. Kollár, *Inorg. Chem. Acta* **303**, **2000**, 300.
- [53] K. Bauer, Dissertation Universität Bayreuth, **1995**.
- [54] P.S. Pregosin, R. Kunz, *Helv. Chim. Acta* **58**, **1975**, 423.
- [55] V.V. Grushin, C. Bensimon, H. Alper, *Inorg. Chem.* **33**, **1994**, 4804.
- [56] P.G. Leviston, M.G.H. Wallbridge, *J. Organomet. Chem.* **110**, **1976**, 271.
- [57] a) P.B. Hitchcock, B. Jacobson, A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 2038. b) T.S. Cameron, H.C. Clark, A. Linden, A.M. Nicholas, *Polyhedron* **9**, **1990**, 1683.
- [58] a) T.S. Cameron, H.C. Clark, A. Linden, A.M. Nicholas, M.J. Hampden-Smith, *Inorg. Chim. Acta* **162**, **1989**, 9. b) I.M. Al-Najjar, *Inorg. Chim. Acta* **128**, **1987**, 93.
- [59] H.C. Clark, A.M. Nicholas, *Magn. Res. Chem.* **28**, **1990**, 99.
- [60] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallicchemie*, Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, 3.Auflage, **1993**.
- [61] R.J. Cross, *Dictionary of Organometallic Chemistry, Sec. Edition*, Vol. 3, 2881, 2997.
- [62] a) H.Günther, *NMR-Spektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 3. Aufl., **1992**. b) H.Friebolin; *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**.
- [63] a) T.G. Appleton, M.A. Bennett, I.B. Tomkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 439. b) N. Carr, L. Mole, A.G. Orpen, J.L. Spencer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2653.
- [64] H.A. Brune, J. Unsin, H.G. Alt, G. Schmidtberg, K.-H. Spohn, *Chem. Ber.* **117**, **1984**, 1606.
- [65] a) H.C. Clark, L.E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **59**, **1973**, 411. b) M.H. Crisholm, H.C. Clark, L.E. Manzer, J.B. Stothers, E.H. Ward, *J. Chem. Am. Soc.* **97**, **1975**, 721. c) M. Janka, G.K. Anderson, N.P. Rath, *Organometallics* **19**, **2000**, 5071.
- [66] a) M.S. Khan, A.K. Kakkar, N.J. Long, J. Lewis, P. Raithby, P. Nguyen, T.B. Marder, F. Wittmann, R.M. Friend, *J. Mater. Chem.* **4**, **1994**, 1227. b) D.W. Bruce, D. O'Hare,

- Inorganic Materials*, Wiley-Publications, New York, **1992**. c) J.E. Sheats, C.E. Carraher, C.U. Pittman, M. Zeldin, B. Curell, *Inorganic and Metal-Containing Polymeric Materials*, Plenum Press, New York, **1990**. d) R. Nast, *Coord. Chem. Rev.* **47**, **1982**, 89. e) U. Belluco, R. Bertani, R.A. Michelin, M. Mozzon, *J. Organomet. Chem.* **600**, **2000**, 37.
- [67] J.R. Berenguer, J. Forniés, E. Lalinde, F. Martinez, *Organometallics* **15**, **1996**, 4537.
- [68] A. Sebald, B. Wrackmeyer, W. Beck, *Z. Naturforsch., Teil B* **38**, **1982**, 45.
- [69] D. Osella, R. Gobetto, C. Nervi, M. Ravera, R. D'Amato, M.V. Russo, *Inorg. Chem. Commun.* **1**, **1998**, 239.
- [70] a) J. Forniés, M.A. Gómez-Saso, E. Lalinde, F. Martinez, M.T. Moreno, *Organometallics* **11**, **1992** 2873. b) R.J. Cross, M.F. Davidson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986** 1987.
- [71] A. Sebald, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B* **38**, **1983**, 1156.
- [72] a) G.K. Anderson, G.J. Lumetta, *J. Organomet. Chem.* **295**, **1985**, 257. b) R. Nast, J. Voß, R. Kramolowsky, *Chem. Ber.* **108**, **1975**, 1511.
- [73] A. Sebald, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B* **40**, **1985**, 1481.
- [74] A.J. McLennan, R.J. Puddephatt, *Organometallics* **4**, **1985**, 485.
- [75] L.R. Falvello, S. Fernandez, J. Forniés, E. Lalinde, F. Martinez, M.T. Moreno, *Organometallics* **11**, **1997** 1326.
- [76] a) R. Benn, H. M. Büch, R.-D. Reinhardt, *Magn. Reson. Chem.* **23**, **1985**, 559. b) R. Benn, R.-D. Reinhardt, A. Ruffínska, *J. Organomet. Chem.* **282**, **1985**, 291.
- [77] a) G.A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, **1979**, 760. b) G.A. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, **1980**, 428. c) D.P. Burum, R.R. Ernst, *J. Magn. Reson.* **39**, **1980**, 163.
- [78] B. Wrackmeyer, G. Seidel, R. Köster, *Magn. Reson. Chem.* **38**, **2000**, 520.
- [79] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Progr. NMR Spectrosc.* **22**, **1990**, 209.
- [80] S. Kersch, A. Sebald, B. Wrackmeyer, *Magn. Reson. Chem.* **23**, **1985**, 514.
- [81] a) C. Stader, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **295**, **1985**, C11. b) A. Sebald, C. Stader, B. Wrackmeyer, W. Bensch, *J. Organomet. Chem.* **311**, **1986**, 233.
- [82] K.A. Fallis, G.K. Anderson, N.P. Rath, *Organometallics* **12**, **1993**, 2435.
- [83] a) U. Behrens, K. Hoffmann, J. Kopf, J. Moritz, *J. Organomet. Chem.* **117**, **1976**, 91. b) H. Ogawa, K. Onitsuka, T. Joh, S. Takahashi, *Organometallics* **11**, **1988**, 2257. c) A. Furlani, M.V. Russo, S. Licoccia, C. Guastini, *Inorg. Chim. Acta* **33**, **1979**, L125. d) K. Sünkel, *J. Organomet. Chem.* **348**, **1988**, C12.
- [84] P.J. Stang, M.H. Kowalski, *J. Am. Chem. Soc.* **111**, **1989**, 3356.

- [85] H. Lang, A. del Villar, G. Rheinwald, *J. Organomet. Chem.* **587**, **1999**, 284.
- [86] C.J. Cardin, D.J. Cardin, M.F. Lappert, K.W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 46.
- [87] a) R. Rupp, G. Huttner, H. Lang, K. Heinze, M. Büchner, E.R. Hovestreydt, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1953. b) S. Back, R.A. Gossage, H. Lang, G. van Koten, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1457.
- [88] N.M. Boag, M. Green, D.M. Grove, J.A.K. Howard, J.L. Spencer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2170.
- [89] A. Sebald, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1293.
- [90] a) A. Sebald, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **304**, **1986**, 271. b) B. Wrackmeyer, A. Sebald, *J. Organomet. Chem.* **544**, **1997**, 105.
- [91] H. Lang, G. Rheinwald, *J. Prakt. Chem.* **341**, **1999**, 1.
- [92] a) S. Back, G. Rheinwald, H. Lang, *Organometallics* **18**, **1999**, 4119. b) H. Lang, I. Wu, S. Weinmann, C. Weber, B. Nuber, *J. Organomet. Chem.* **541**, **1997**, 157.
- [93] a) M.R. DuBois, *Chem. Rev.* **89**, **1989**, 1. b) R.J. Angelici, *Acc. Chem. Res.* **21**, **1988**, 387. c) E. Gretz, W.M. Vetter, H.A. Stecher, A. Sen, *Isr. J. Chem.* **30**, **1990**, 327.
- [94] J.D. Swalen, D.L. Allara, J.D. Andrade, E.A. Chandross, S. Garoff, J. Israelachvili, T.J. McCarthy, R. Murray, R.F. Pease, J.F. Rabolt, K.J. Wynne, H. Yu; *Langmuir* **3**, **1987**, 932.
- [95] a) J. Arnold, *Prog. Inorg. Chem.* **43**, **1995**, 353. b) H.B. Singh, N. Sudha, *Polyhedron* **15**, **1996**, 745. c) K. Osakada, T. Yamamoto, *Inorg. Chem.* **30**, **1991**, 2328. d) W. Hirpo, S. Dhingra, M.G. Kanatzidis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 557.
- [96] T. Bjørnholm, T. Geisler, J.C. Petersen, D.R. Grieve, N.C. Schiødt, *Non-Linear Optics* **10**, **1995**, 129.
- [97] a) J. Ruiz, J. Giner, V. Rodríguez, G. López, J. Casabó, E. Molins, C. Miravittles, *Polyhedron* **19**, **2000**, 1627. b) J. Forniés-Cámer, A.M. Masdeu-Bultó, C. Claver, C.J. Cardin, *Inorg. Chem.* **37**, **1998**, 2626. c) J. Forniés-Cámer, A.M. Masdeu-Bultó, C. Claver, *Inorg. Chem. Commun.* **2**, **1999**, 89.
- [98] a) S. Alvarez, R. Vicente, R. Hoffmann, *J. Chem. Am. Soc.* **107**, **1985**, 6253. b) J.M. Williams, J.R. Ferraro, R.J. Thorn, K.D. Geiser, H.H. Wang, A.M. Kini, M.-H. Whangbo, *Organic Superconductors (Including Fullerenes) Synthesis, Structure, Properties and Theory*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, **1992**.
- [99] A. Singhal, V.K. Jain, B. Varghese, E.R.T. Tiekink, *Inorg. Chim. Acta* **285**, **1999**, 190.

- [100] V.K. Jain, S. Kannan, R.J. Butcher, J.P. Jasinski, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1509.
- [101] D.M. Giolando, T.B. Rauchfuss, A.L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **26**, **1987**, 1636.
- [102] K. Osakada, Y. Kawaguchi, T. Yamamoto, *Organometallics* **14**, **1995**, 4542.
- [103] C.M. Bolinger, T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **21**, **1982**, 3947.
- [104] U.T. Müller-Westerhoff, B. Vance, in *Comprehensive Coordination Chemistry*, (Herausg.: G. Wilkinson), Vol. 2, Pergamon, Oxford, **1988**, 595.
- [105] A.K. Fazlur-Rahman, J.G. Verkade, *Inorg. Chem.* **31**, **1992**, 5331.
- [106] C.E. Keefer, R.D. Bereman, S.T. Purrington, B.W. Knight, P.D. Boyle, *Inorg. Chem.* **38**, **1999**, 2294.
- [107] S. Ford, M.R. Lewtas, C.P. Morley, M. Di Vaira, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 933.
- [108] M.J.G. Lesley, W. Clegg, T.B. Todd, N.C. Norman, A.G. Orpen, A.J. Scott, J. Starbuck, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **C55**, **1999**, 1272.
- [109] M.R. Lewtas, C.P. Morley, M. DiVaira, *Polyhedron* **19**, **2000**, 751.
- [110] C.H. Wei, L. F. Dahl, *Inorg. Chem.* **4**, **1965**, 1.
- [111] a) C.F. Campana, F. Yip-Kwai Yo, L.F. Dahl, *Inorg. Chem.* **18**, **1979**, 3060. b) D.A. Lesch, T.B. Rauchfuss, *Inorg. Chem.* **20**, **1981**, 3583.
- [112] H.D. Smith, Jr., C.O. Obenland, S. Papetti, *Inorg. Chem.* **5**, **1966**, 1013.
- [113] D. Seyferth, R.S. Henderson, L. Song, *Organometallics* **1**, **1985**, 125.
- [114] a) D.A. Lesch, T.B. Rauchfuss, *J. Organomet. Chem.* **199**, **1980**, C6. b) V.W. Day, D.A. Lesch, T.B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, **1982**, 1290.
- [115] P. Mathur, D. Reddy, *J. Organomet. Chem.* **385**, **1990**, 363.
- [116] M. Cowie, R.L. DeKock, T.R. Wagenmaker, D. Seiferth, R.S. Henderson, M.K. Gallagher, *Organometallics* **8**, **1989**, 119.
- [117] a) M. Herberhold, G.-X. Jin, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 873. b) M. Herberhold, G.-X. Jin, H. Yan, W. Milius, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* **587**, **1999**, 252. c) M. Herberhold, H. Yan, W. Milius, *J. Organomet. Chem.* **598**, **2000**, 142.
- [118] a) J.D. McKinney, H. Chen, T.A. Hamor, K. Paxton, C.J. Jones, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 2163. b) K. Base, M.W. Grinstaff, *Inorg. Chem.* **37**, **1998**, 1432.
- [119] P. Granger, in *Advanced Applications of NMR to Organometallic Chemistry - Physical Organometallic Chemistry*, (M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer), Vol. 1, Wiley, Chichester, **1996**, 313.

- [120] A.A. Pasynskii, B.I. Kolobkov, I.L. Eremenko, S.E. Nefedov, S.B. Katser, M.A. Porai-Koshits, *Russ. J. Inorg. Chem.* **37**, **1992**, 278.
- [121] A.A. Pasynskii, B.I. Kolobkov, S.E. Nefedov, I.L. Eremenko, E.S. Koltun, A.I. Yanovsky, Yu.T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **454**, **1993**, 229.
- [122] D. Walther, *Coord. Chem. Rev.* **79**, **1987**, 135.
- [123] S. Okeya, Y. Nakamura, S. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **54**, **1981**, 3396.
- [124] a) T. Ito, A. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* **174**, **1979**, 237. b) T. Ito, T. Kiriyaama, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49**, **1976**, 3250.
- [125] B.F.G. Johnson, J. Lewis, D.A. White, *J. Chem. Soc.* **1970**, 1738.
- [126] K.J. Cavell, H. Jin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 4081.
- [127] a) G. Consiglio, R.M. Waymouth, *Chem. Rev.* **89**, **1989**, 257. b) N. Solin, K. Szabó, *Organometallics* **20**, **2001**, 5464. c) L. Barloy, s. Ramdeehul, J.A. Osborn, C. Carlotti, F. Taulelle, A. DeCian, J. Fischer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2523. d) K. Vrieze, A.P. Praat, P. Cossee, *J. Organomet. Chem.* **12**, **1968**, 533.
- [128] a) J. Tsuji, *Palladium Reagents and Catalysis: Innovations in Organic Synthesis*, Wiley, Chichester, **1995**, Kapitel 3 und 4. b) S.A. Godleski in *Comprehensive Organometallic Synthesis*, Herausg.: B.M. Trost, I. Fleming, Pergamon Press, New York, **1991**, Vol. 4, Kapitel 3.3. c) P.J. Harrington, in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Herausg.: E.W. Abel, F.G.A. Stone, G. Wilkinson, R.J. Puddephatt, Elsevier, New York, **1995**, Vol. 12, 797. d) J.-E. Bäckvall, *Metal-Catalyzed Cross Coupling Reactions*, VCH, Weinheim, **1998**, 339.
- [129] a) A. Musco, R. Pontellini, M. Grassi, A. Sironi, S.V. Meille, H. Rügger, C. Ammann, P.S. Pregosin, *Organometallics* **7**, **1988**, 2130. b) H. Kurosawa, A. Tsuboi, Y. Kawasaki, M. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60**, **1987**, 3563. c) A. Albinati, J. Eckert, P. Pregosin, H. Rügger, R. Salzmann, C. Stössel, *Organometallics* **16**, **1997**, 579.
- [130] a) H. Kurosawa, N. Asada, *J. Organomet. Chem.* **217**, **1981**, 259. b) H. Kurosawa, N. Asada, *Organometallics* **2**, **1983**, 251.
- [131] T. Suzuki, M. Ueda, R. Koumoto, Y. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, **1990**, 804.
- [132] H. Kurosawa, N. Asada, A. Urabe, M. Emoto, *J. Organomet. Chem.* **272**, **1984**, 321.
- [133] a) H.C. Clark, C.R. Jablonski, *Inorg. Chem.* **14**, **1975**, 1518. b) N.M. Boag, M. Green, J.L. Spencer, F.G. A. Stone, *J. Organomet. Chem.* **127**, **1977**, C51. c) N.M. Boag, M. Green, J.L. Spencer, F.G. A. Stone, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 1200. d) H. Krosawa, G. Yoshida, *J. Organomet. Chem.* **120**, **1976**, 297.

- [134] a) F. Ozawa, T. Son, S. Ebina, K. Osakada, A. Yamamoto, *Organometallics* **11**, **1992**, 171. b) H. Kurosawa, K. Ishii, Y. Kawasaki, S. Murai, *Organometallics* **8**, **1989**, 1756. c) G. Carturan, M. Biasiolo, S. Daniele, G.A. Mazzocchin, P. Ugo, *Inorg. Chim. Acta* **119**, **1986**, 19. d) D.J. Mabbott, B.E. Mann, P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 294.
- [135] B. Åkermark, B. Krakenberger, S. Hansson, *Organometallics* **6**, **1987**, 620.
- [136] a) T. Majima, H. Kurosawa, *J. Organomet. Chem.* **134**, **1977**, C45. b) H. Kurosawa, T. Majima, N. Asada, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, **1980**, 6996.
- [137] A. Salzer, T.L. Court, H. Werner, *J. Organomet. Chem.* **54**, **1973**, 325.
- [138] D.A. White, *Inorg. Synth.* **13**, **1972**, 55.
- [139] K. Broadley, N.G. Connelly, G.A. Lane, W.E. Geiger, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1986**, 373.
- [140] T.R. Jack, C.J. May, J. Powel, *J. Am. Chem. Soc.* **6**, **1977**, 4707.
- [141] H.C. Clark, A. Shaver, *Can. J. Chem.* **54**, **1976**, 2068.
- [142] H. Nöth, B. Wrackmeyer, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds*, in *NMR - Basic Principles and Progress*, Herausg.: P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld, Vol. 14, Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, **1978**, 387.
- [143] M. Müller, Zulassungsarbeit Universität Bayreuth, **1999**.
- [144] T. Daniel, persönliche Mitteilung.
- [145] D. Steinborn, R. Nüthel, J. Sieler, R. Kempe, *Chem. Ber.* **126**, **1993**, 2393.
- [146] D. Steinborn, M. Gerisch, F.W. Heinemann, J. Scholz, K. Schenzel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, **1995**, 1421.
- [147] M. Gerisch, D. Steinborn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **621**, **1995**, 1426.
- [148] F.W. Heinemann, M. Gerisch, K. Schenzel, D. Steinborn, *Z. Kristallogr.* **211**, **1996**, 388.
- [149] M. Gerisch, K. Kirschbaum, C. Bruhn, H. Schmidt, J.A. Davies, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **570**, **1998**, 129.
- [150] S. Aizawa, T. Iida, S. Funahashi, *Inorg. Chem* **35**, **1996**, 5163.
- [151] R.B. King, R.N. Kapoor, M.S. Saran, P.N. Kapoor, *Inorg. Chem.* **10**, **1971**, 1851.
- [152] P. Brüggeller, *Inorg. Chem.* **26**, **1987**, 4125.
- [153] P. Brüggeller, *Inorg. Chim. Acta* **129**, **1987**, L27.
- [154] W. Schuh, H. Kopacka, K. Wurst, P. Peringer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2399.
- [155] a) M.J. van Eis, H. Zappey, F.J.J. de Kanter, W.H. de Wolf, K. Lammertsma, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, **2000**, 3386. b) M.J. van Eis, C.M.D. Komen,

- F.J.J. de Kanter, W.H. de Wolf, K. Lammertsma, F. Bickelhaupt, M. Lutz, A.L. Spek, *Angew. Chem.* **110**, **1998**, 1656; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37**, **1998**, 1547.
- [156] B.E. Mann, in *Transition Metal Nuclear Magnetic Resonance* (Herausg.: P.S. Pregosin), Elsevier, Amsterdam, **1991**, 177.
- [157] G.E. Herberich, U. Englert, F. Marken, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1979.
- [158] E. Maurer, S. Rieker, M. Schollbach, A. Schwenk, T. Egolf, W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **65**, **1982**, 26.
- [159] D.B. Dell'Amico, F. Calderazzo, C.A. Veracini, N. Zandonà, *Inorg. Chem.* **23**, **1984**, 3030.
- [160] C. Brown, B.T. Heaton, L. Longhetti, W.T. Povey, D.O. Smith, *J. Organomet. Chem.* **192**, **1980**, 93.
- [161] J. Sandström, *Dynamic NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York, **1982**, 96.
- [162] a) A. Bax, R. Freeman, *J. Magn. Reson.* **45**, **1981**, 177. b) A. Bax, in *Two-dimensional Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Liquids*, Herausg.: D. Reichel, Delft University Press, Dordrecht, **1982**, 50. c) R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* **95**, **1983**, 381; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, **1983**, 350. d) R. Freeman, G.A. Morris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 684.
- [163] G.F. Martin, A.S. Zektzer, in *Two-dimensional NMR Methods for Establishing Molecular Connectivity*, VCH Weinheim, **1988**, 162.
- [164] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B* **52**, **1997**, 1019.
- [165] B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch., Teil B* **46**, **1991**, 35.
- [166] B. Wrackmeyer, K. Horchler, E. von Locquenghien, E. Kupce, A. Sebald, *Magn. Res. Chem.* **31**, **1993**, 45.
- [167] G.K. Anderson, R.J. Cross, D.S. Rycroft, *J. Chem. Res. (S)* **1980**, 240.
- [168] a) W. McFarlane, *J. Chem. Soc (A)* **1967**, 1922. b) W. McFarlane, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1968**, 775. c) J.D. Kennedy, W. McFarlane, R.J. Puddephat, P.J. Thompson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 874.
- [169] a) W. McFarlane, in *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, Herausg.: J.G. Verkade, L.D. Quin, VCH, Weinheim, **1987**, 115. b) W. McFarlane, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **5A**, **1972**, 353. c) W. McFarlane, D.S. Rycroft, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.* **9**, **1979**, 319. d) W.C. McFarlane, *Q. Rev. Chem. Soc.* **23**, **1969**, 187.
- [170] M.A. Bennett, R. Bramley, I.B. Tomkins, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 166.
- [171] V.M.S. Gil, W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.* **2**, **1989**, 409.
- [172] W. McFarlane, *Mol. Phys.* **12**, **1967**, 243.

- [173] P.K. Khanna, C.P. Morley, M.B. Hursthouse, K.M.A. Malik, O.L. Howarth, *Heteroatom Chem.* **6**, **1995**, 519.
- [174] M.A. Bennett, C. Chiraratvatana, G.B. Robertson, U. Tooptakong, *Organometallics* **7**, **1988**, 1394.
- [175] M.A. Bennett, C. Chiraratvatana, G.B. Robertson, U. Tooptakong, *Organometallics* **7**, **1988**, 1403.
- [176] M.A. Bennett, C. Chiraratvatana, *J. Organomet. Chem.* **296**, **1985**, 255.
- [177] a) P.A. Chaloner, G.T.L. Broadwood-Strong, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1039. b) P.A. Chaloner, G.T.L. Broadwood-Strong, *J. Organomet. Chem.* **362**, **1989**, C21.
- [178] M. Hackett, G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **110**, **1988**, 1449.
- [179] D. Drew, J. R. Doyle, *Inorg. Synth.* **13**, **1972**, 47.
- [180] U. Nagel, *Chem. Ber.* **115**, **1982**, 1998.
- [181] G. Jander, E. Blasius, *Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*, 13. Auflage, Hirzel-Verlag, Stuttgart, **1989**, 486.
- [182] J.M. Brown, N. Cooley, *Organometallics* **9**, **1990**, 353.
- [183] a) F. Rebiere, O. Samuel, H.B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **31**, **1990**, 3121. b) D. Guillaneux, H.B. Kagan, *J. Org. Chem.* **60**, **1995**, 2502.

Hiermit erkläre ich, daß ich die Arbeit selbstständig verfaßt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ferner erkläre ich, daß ich nicht anderweitig mit oder ohne Erfolg versucht habe eine Dissertation einzureichen oder mich der Doktorprüfung zu unterziehen.

Bayreuth, den ..... ..