

Modellsysteme für die [NiFe]-Hydrogenase und Zinkkatalysatoren für die Hydrosilylierung

vorgelegt von

Diplom-Chemiker

Nicolas Alexander Marinos

aus Heilbronn

Von der Fakultät II - Mathematik und Naturwissenschaften

der Technischen Universität Berlin

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. rer. nat. Roderich Süßmuth

1. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Matthias Drieß

2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Christian Limberg

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 21. Januar 2011

Berlin 2011

D83

„Der, die, das
Wer, wie, was?
Wieso, weshalb, warum?
Wer nicht fragt, bleibt dumm.

Tausend tolle Sachen
gibt es überall zu sehn.

Manchmal muss man fragen,
um sie zu versteh'n.

Der, die, das
Wer, wie, was?
Wieso, weshalb, warum?
Wer nicht fragt, bleibt dumm.“

Titellied der *Sesamstraße*
(Volker Ludwig)

Für meine Frau Dana

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Chemie der Technischen Universität Berlin im Zeitraum von Dezember 2005 bis Dezember 2010 unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Driß.

Ich möchte mich zuerst ganz besonders bei Prof. Dr. Matthias Driß für das entgegengebrachte Vertrauen, für die Möglichkeit der Promotion innerhalb seiner Arbeitsgruppe, die Betreuung sowie die exzellenten Arbeitsmöglichkeiten bedanken.

Für die Anfertigung des Zweitgutachtens möchte ich mich bei Prof. Dr. Christian Limberg bedanken. Für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes gilt mein Dank Prof. Dr. Roderich Süßmuth.

Vielen Dank an Dr. Stephan Enthaler, Stephan Heitz, Sebastian Krackl, Dr. Carsten Präsang und Miriam Stoelzel für die Durchsicht dieser Arbeit.

Danken möchte ich allen Mitarbeitern der verschiedenen Mess- und Serviceeinrichtungen unseres Hauses. Ganz besonderer Dank geht hierbei an: Marina Borowski und Paula Nixdorf für das Messen der Einkristalle und Dr. Elisabeth Irran für ihre Hilfe bei vertrackten Strukturen; Christine Klose und Dr. Maria Schlangen für die ESI-Messungen der vielen luftempfindlichen Proben; Dr. Jan Dirk Epping für die Hilfe bei NMR-Fragen; Wiebke Matthes und Ralf Reichert für ihren unermüdlichen Dienst in der Glasbläserei und die (kleine) Einführung in ihre Kunst.

Für die Zusammenarbeit bezüglich der IR- und RR-Spektren des $[\text{Fe}_2\text{Ni}_2]$ -Makrozyklus danke ich Prof. Dr. Peter Hildebrandt, Uwe Kuhlmann und besonders Yvonne Rippers. Des weiteren danke ich Dr. Shigeyoshi Inoue für seine durchgeführten quantenchemischen Rechnungen. Für die Zusammenarbeit im Projekt A5 von UniCat danke ich Prof. Dr. Christian Limberg und Stefan Pfirrmann.

Ein ganz großes Dankeschön geht an Andrea Rahmel für all das Organisieren, Erinnern, Kümmern, für die vielen kleinen Aufmerksamkeiten und für den Teller mit Süßem auf ihrem Schreibtisch.

Gesondert möchte ich mich bei Dr. Stefan Block, Dr. Jan Dirk Epping, Dr. Antje Meltzer und Dr. Michael Päch für alles während und neben der Arbeit bedanken.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Dr. Carsten Präsang bedanken. Dafür, dass er mich bei dieser Arbeit unterstützt hat, immer Zeit und eine Antwort für alle meine Fragen hatte und dass er sich mit mir das Büro geteilt hat.

Bei den vielen aktuellen und ehemaligen Mitarbeitern meiner Arbeitsgruppe möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die gegenseitige fachliche und moralische Hilfe bedanken. Zu den bereits genannten möchte ich namentlich noch Dr. Yilmaz Aksu, Dr. Matt Asay, Dr. Gábor Balázs, Dr. Markus Brym, Dr. Anna Company, Chika Inoue, Juliane Koch, Kerim Samedov, Stefan Schutte, Marianna Tsaroucha, Wenyuan Wang, Dr. Yun Xiong und Dr. Shenglai Yao hinzufügen.

Ich danke meiner weit verstreuten Familie in Tiefenbach, Genissea, Modi'in und Pödinghausen und meinen Freunden für die Unterstützung und einfach dafür, dass sie alle da sind.

Und ich danke Dana für alles.

Zusammenfassung: „Modellsysteme für die [NiFe]-Hydrogenase und Zinkkatalysatoren für die Hydrosilylierung“ von Nicolas A. Marinos

Diese Arbeit befasst sich im ersten Teil mit der Herstellung und Charakterisierung von heterobimetallischen [FeNi]-Komplexen als potentielle Modellsysteme für die [NiFe]-Hydrogenase. Im zweiten Teil werden effiziente Zinkkatalysatoren mit dem Metallzentrum in einer gemischten harten und weichen Koordinationssphäre für die Hydrosilylierung von Ketonen vorgestellt.

Es wurden verschiedene Eisen- und Nickelprecursoren mit Bis(diphenylphosphino)methan- (dppm) bzw. 3-(Diphenylphosphino)propanolliganden (dpppOH) für die Bildung der [FeNi]-Komplexe hergestellt. Durch die Reaktion der dppm-Eisenkomplexe **45** bzw. **46** mit Tetracarbonylnickel konnte die Bildung der heterobimetallischen (μ -dppm- $1\kappa P,2\kappa P'$)-[FeNi]-Komplexe **52** bzw. **53** nachgewiesen werden. Die 1,4-Addition der OH-Funktion des dpppOH-Liganden an den Silylnickelkomplex **56** lieferte den ionischen [FeNi]-Komplex **65** und den neutralen [FeNi]-Komplex **66**. Drei und vierkernige [FeNi]-Komplexe konnten durch lineare Verbrückung der Metallzentren mit Hilfe des Cyanoliganden erhalten werden. Aus der Reaktion von $K[Fe(Cp^R)(CN)_2(CO)]$ ($R = H, Me$) mit $[NiL(\mu-Br)_2Li(thf)_2]$ wurde der makrozyklische $[Fe_2Ni_2]$ -Komplex $[Fe(Cp^R)(CO)(\mu-CN)_2NiL]_2$ ($R = H, \mathbf{71}$; $Me, \mathbf{75}$) erhalten. Verbindung **71** wurde ebenfalls aus der Reaktion von $[FeCp(CN)(CO)_2]$ mit $[(Ni^IL)_2](toluol)$ isoliert. Die Komplexe **71** bzw. **75** wurden als *cis-trans*-Isomerengemisch erhalten. Für die *Butterfly*-Struktur von **71** und **75** wurde eine Ringinversionsschwingung und eine Allogonisomerie an den Nickelzentren beobachtet. Die Aktivierungsenergie der Inversionsschwingung konnte experimentell bestimmt werden. Die Synthese des dreikernigen $[Fe_2Ni]$ -Komplexes $\{[FeCp(CO)_2(\mu-CN)]_2NiL\}BPh_4$ **78** war aus der Umsetzung von zwei Äquivalenten $[FeCp(CN)(CO)_2]$ mit einem Äquivalent $[NiL(\mu-Br)_2Li(thf)_2]$ und $NaBPh_4$ möglich.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden Diketosulfide mit einer gemischten harten und weichen Ligandensphäre als Liganden für die Koordination von Zink eingesetzt. Die Umsetzung des *tert*-butylsubstituierten Liganden mit Dialkylzink führte zur Bildung der monodeprotonierten Monoalkylzinkkomplexe **89** und **90**. Durch Verwendung eines Überschusses an Dialkylzink reagierten die mononuklearen Komplexe weiter zu den trinuklearen Komplexen **101** und **102**. Bei der Reaktion der Liganden mit Dimethylzink in Anwesenheit von Diaminliganden wurden die mononuklearen, aminsubstituierten Komplexe **100**, **103**, **104**, **105**, **106** und **107** erhalten.

Die mononuklearen Zinkkomplexe konnten erfolgreich in der zinkkatalysierten Hydrosilylierung von Ketonen eingesetzt werden. Dabei war die Umsetzung verschiedener Ketone hocheffizient. Der *tmeda*-substituierten Komplex **100** zeigte selbst mit unreaktiven Reduktionsmitteln gute Umsetzungen. Die erhaltenen Umsatzzahlen pro Zeiteinheit ($TOF \approx 1000 h^{-1}$) waren zum Teil um den Faktor 100 größer als die Mehrzahl der in der Literatur bisher beschriebenen TOFs für die zinkkatalysierte Hydrosilylierung. Anhand verschiedener Untersuchungen konnte ein möglicher Katalysemechanismus postuliert werden.

Abstract

In the first part of this work the preparation and characterization of heterobimetallic [FeNi] complexes as potential model systems for the [NiFe] hydrogenase were investigated. In the second part efficient zinc catalysts for the hydrosilylation of ketones in which the metal center is in a mixed hard and soft coordination sphere were introduced.

Different iron and nickel precursors with bis(diphenylphosphino)methane- (dppm) and 3-(diphenylphosphino)propanole ligands (dpppOH) were prepared for the syntheses of [FeNi] complexes. The formation of heterobimetallic (μ -dppm-1 κ P,2 κ P')-[FeNi] complexes was proven from the reaction of dppm iron compounds **45** and **46** with tetracarbonyl nickel. 1,4-addition of the OH function of the dpppOH ligand to the silylene nickel complex **56** lead to the formation of the ionic [FeNi] complex **65** and to the neutral [FeNi] complex **66**. Tri- and tetranuclear [FeNi] complexes were obtained by linear bridging of the metal centers with cyano ligands. Macro cyclic [Fe₂Ni₂] complexes [Fe(Cp^R)(CO)(μ -CN)₂NiL]₂ (R = H, **71**; Me, **75**) were formed by the reaction of K[Fe(Cp^R)(CN)₂(CO)] (R = H, Me) with [NiL(μ -Br)₂Li(thf)₂]. Alternatively, compound **71** was isolated from the reaction of [FeCp(CN)(CO)₂] with [(Ni^IL)₂(toluol)]. Compounds **71** and **75** were obtained as a mixture of the *cis* and *trans* isomers. Ring inversion and allogen isomerism were observed for the butterfly shaped structures of **71** and **75**. The activation energy of the ring inversion was determined experimentally. The synthesis of the trinuclear [Fe₂Ni] complex [{FeCp(CO)₂(μ -CN)}₂NiL]BPh₄ **78** succeeded in reacting two equivalents of [FeCp(CN)(CO)₂] with one equivalent of [NiL(μ -Br)₂Li(thf)₂] and NaBPh₄.

In the second part of this work diketo sulfides with a mixed hard and soft ligand sphere were used for the coordination with zinc. Reaction of the *tert*-butyl substituted ligand with dialkylzinc lead to the formation of monodeprotonated monoalkyl zinc complexes **89** and **90**. These mononuclear complexes reacted with an excess of dialkylzinc to the trinuclear complexes **101** and **102**. Mononuclear amino substituted complexes **100**, **103**, **104**, **105**, **106** and **107** were formed from the reaction of the ligands with dimethylzinc in the presence of diamines.

The mononuclear zinc complexes were used successfully in the zinc catalyzed hydrosilylation of ketones. The conversion of different ketones was highly efficient. Tmeda-substituted complex **100** showed good conversions even with unreactive reducing agents. The obtained turn over frequencies (TOF \approx 1000 h⁻¹) were in some cases 100 times bigger in magnitude than standard TOFs for the zinc catalyzed hydrosilylation found in literature. With the help of different investigations a plausible catalytic mechanism was postulated.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis	IX
Verzeichnis der Schemata	XIII
Abkürzungsverzeichnis	XV
1 Einleitung	1
1.1 Herstellung und Aktivierung von Wasserstoff	1
1.1.1 Hintergrund	1
1.1.2 Die Hydrogenasen	2
1.1.3 Modellsysteme	4
1.1.4 Bis(diphenylphosphino)methanverbrückte Cyclopentadienylsysteme	9
1.2 Reduktion von Ketonen	11
2 Aufgabenstellung und Strategie	17
2.1 Darstellung heterobimetallischer [FeNi]-Komplexe	17
2.2 Katalytisch aktive Zinkkomplexe zur Hydrosilylierung von Ketonen	18
3 Ergebnisse und Diskussion	20
3.1 Bis(diphenylphosphino)methansysteme	20
3.1.1 Ausgangsverbindungen	20
3.1.1.1 Die Nickelkomplexe 26 , 27 und 37	20
3.1.1.2 Verbindung [NiCp(SIMes)(dppm)]BPh ₄ 39	22

3.1.1.3	Die Verbindungen [$\{\text{FeCp}^{\text{R}}(\text{CN})(\text{CO})(\text{dppm})\}$] 45 und 46	25
3.1.1.4	Verbindung [$\text{FeCp}(\text{CN})(\text{dppm}-\kappa^2\text{P},\text{P}')$] 49	28
3.1.1.5	Verbindung [$\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})$] 51	30
3.1.2	Darstellung heterobimetallischer Komplexe	33
3.1.2.1	Reaktion von 45 und 46 mit Tetracarbonylnickel	33
3.2	3-(Diphenylphosphino)propanolsysteme	35
3.2.1	3-(Diphenylphosphino)propanoleisenkomplexe	36
3.2.1.1	Die Verbindungen 63 und 64	37
3.2.2	Die 3-(Diphenylphosphino)propanolatverbrückten Komplexe 65 und 66 . . .	40
3.3	Cyanidverbrückte [FeNi]-Komplexe	43
3.3.1	Die Verbindungen [$\{\text{FeCp}^{\text{R}}(\text{CO})(\mu\text{-CN})_2\text{NiL}\}_2$] 71 und 75	45
3.3.1.1	Dynamisches Verhalten	50
3.3.1.2	Quantenmechanische Berechnungen	53
3.3.2	Verbindung [$\{\text{FeCp}(\text{CO})_2(\mu\text{-CN})\}_2\text{NiL}$] BPh ₄ 78	58
3.4	Das Diketosulfidligandensystem	60
3.4.1	Das perfluorierte Ligandensystem - das Oxathiandiol 85	62
3.5	Das Bis(lithiumenolat)sulfid 88	65
3.6	Die Alkylzinkenolatsulfide	67
3.6.1	Die einkernigen Verbindungen [$^{\text{tBu}}\text{LHZnMe}$] 89 und [$^{\text{tBu}}\text{LHZnEt}$] 90	67
3.6.1.1	Alkoholyse von [$^{\text{tBu}}\text{LHZnMe}$]	69
3.6.2	Die dreikernigen Verbindungen [$^{\text{tBu}}\text{L}_2\text{Zn}(\text{ZnMe})_2$] 101 und [$^{\text{tBu}}\text{L}_2\text{Zn}(\text{ZnEt})_2$] 102	72
3.6.2.1	Dynamisches Verhalten in koordinierenden Lösungsmitteln	74
3.6.3	Verbindungen [$^{\text{Ar}}\text{LHZnMe}$]	75
3.7	Die Aminzinkdienolatsulfide	76
3.7.1	Die Diaminzinkverbindungen 100 , 103 , 104 , 105 , 106 und 107	76
3.7.1.1	Bildungsmechanismus von [$^{\text{tBu}}\text{LZn}(\text{tmeda})$] 100	85
3.7.1.2	Dynamisches Verhalten von [$^{\text{tBu}}\text{LZn}(\text{tmeda})$] 100 in Lösung	87
3.7.2	Die Monoaminzinkverbindungen 112 , 114 und 113	91

3.8	Zinkkatalysierte Hydrosilylierung	95
3.8.1	Katalysatoreigenschaften von [^t BuLHZnMe] 89	95
3.8.1.1	Mechanistische Untersuchungen der Hydrosilylierung mit 89	97
3.8.2	Katalysatoreigenschaften von [^t BuLZn(tmeda)] 100	101
3.8.2.1	Mechanistische Untersuchungen der Hydrosilylierung mit 100	102
4	Zusammenfassung	107
5	Experimenteller Teil	111
5.1	Allgemeine Arbeitstechniken	111
5.2	Analysemethoden	112
5.3	Ausgangsverbindungen	115
5.4	Darstellung und analytische Daten neuer Verbindungen	115
5.4.1	[NiCp(dppm-κ ₂ P,P')]BPh ₄ 37	115
5.4.2	[NiCp(SIMes)(dppm)]BPh ₄ 39	116
5.4.3	[FeCp(CN)(CO)(dppm)] 45	117
5.4.4	[FeCp*(CN)(CO)(dppm)] 46	118
5.4.5	[FeCp(CN)(dppm-κ ² P,P')] 49	119
5.4.6	[FeCp(CN)(CO)(PPh ₂ CH ₂ Ph ₂ P=S)] 51	120
5.4.7	[FeCp(CO) ₂ {PPh ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH}]BPh ₄ 63	121
5.4.8	[FeCp(CN)(CO){PPh ₂ (CH ₂) ₂ CH ₂ OH}] 64	122
5.4.9	[FeCp(CO) ₂ (dpppO-κP)SiLNi(CO) ₃]BPh ₄ 65	124
5.4.10	[FeCp(CN)(CO)(dpppO-κP)SiLNi(CO) ₃] 66	125
5.4.11	[FeCp(CO)(μ-CN) ₂ NiL] ₂ 71	126
5.4.12	[FeCp ^{Me} (CO)(μ-CN) ₂ NiL] ₂ 75	128
5.4.13	[{FeCp(CO) ₂ (μ-CN)} ₂ NiL]BPh ₄ 78	129
5.4.14	[^t BuLLi ₂ (thf) ₂] 88	130
5.4.15	[^t BuLHZnMe] 89	131
5.4.16	[^t BuLHZnEt] 90	132
5.4.17	[^t BuL ₂ Zn(ZnMe) ₂] 101	133

5.4.18	$[\textit{t}\text{BuL}_2\text{Zn}(\text{ZnEt})_2]$ 102	134
5.4.19	$[\textit{t}\text{BuLZn}(\text{tmeda})]$ 100	135
5.4.20	$[\text{PhLZn}(\text{tmeda})]$ 103	136
5.4.21	$[\text{MePhLZn}(\text{tmeda})]$ 104	137
5.4.22	$[\textit{t}\text{BuLZn}(\text{bipy})]$ 105	138
5.4.23	$[\textit{t}\text{BuLZn}(\text{phen})]$ 106	139
5.4.24	$[\textit{t}\text{BuLZn}(\text{dabco})]$ 107	140
5.4.25	$\text{S}[\text{CH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CF}_3)]_2\text{O}$ 85	141
5.4.26	$[\text{CF}_3\text{LZn}(\text{tmeda})]$ 108	142
5.4.27	$[(\textit{t}\text{BuLZn}(\text{py}))_2]$ 114	143
5.4.28	$[\text{PhLZn}(\text{NEt}_3)]$ 113	144
Literaturverzeichnis		145
Anhang		158
A	Variable Temperatur-NMR-Spektroskopie	159
B	Methode nach Evans	160
C	Quantenchemische Berechnungen	162
D	Kristallographischer Anhang	163

Abbildungsverzeichnis

1.1	Aktive Zentren der [FeFe]- und [NiFe]-Hydrogenase	3
1.2	Struktur motive von Hydrogenasemodellsystemen	5
1.3	Modellsysteme von Li	5
1.4	Trinukleare Modellkomplexe von Perra, Wang und Sellmann	6
1.5	Cyclopentadienyleisenkomplexe von Darensbourg	7
1.6	Modellsysteme von Zhu	7
1.7	Heterobimetallische [RuNi]-Modellkomplexe	8
1.8	Heterobimetallische Ni(Cp)(dppm)-Komplexe 28 , 29 und 30	10
1.9	Heterobimetallische Fe(Cp)(dppm)-Komplexe 32 , 33 , 34 und 35	11
1.10	Ausgewählte chirale Liganden von Mimoun	13
1.11	Diaminliganden als Liganden der zinkkatalysierten Hydrosilylierung	13
1.12	Von Enthaler verwendete Phenol- und Formamidinliganden	15
1.13	<i>N,S</i> -Liganden mit gemischten harten und weichen Donoratomen	15
1.14	Pyrazolylborat-Liganden	16
2.1	Strategie zur Bildung der Dienolatsulfidzinkkomplexe	19
3.1	Molekülstruktur von 26 , 27 und 37	22
3.2	Ungesättigte und gesättigte <i>N</i> -heterocyclische Carbene	24
3.3	Molekülstruktur des Kations von 39	24
3.4	¹ H-NMR von 45 im Bereich der diastereotopen Methylenprotonen	26
3.5	Molekülstruktur von 45 und 46	27
3.6	Molekülstruktur von 49	29

3.7	Wasserstoffbrückenbindungen von 49	30
3.8	Molekülstruktur von 51	31
3.9	Intermolekulare Wechselwirkungen der Verbindung 51	32
3.10	Ringgeschlossene Ni- bzw. Fe-Verbindungen.	33
3.11	³¹ P-NMR-Spektren aus der Reaktion von 45 und 46 mit Tetracarbonylnickel	35
3.12	Darstellung von 63 und 64	37
3.13	Molekülstruktur des Kations von 63 und von 64	39
3.14	Wasserstoffbrückenbindungen von 64	39
3.15	Molekülstruktur des Kations von 65	42
3.16	Die vier verschiedenen Orientierungen von 71 im Kristall	47
3.17	Molekülstruktur des <i>cis</i> - und des <i>trans</i> -Isomers von 71	48
3.18	Molekülstruktur der <i>cis</i> - und <i>trans</i> -Isomere von 75	49
3.19	Inversionsschwingung des Fe ₂ Ni ₂ - <i>Butterfly</i> -Ringsystems	50
3.20	Variable Temperatur- ¹ H-NMR-Spektroskopie an 71	51
3.21	Elektronenkonfiguration beim Übergang eines quadratisch-planaren zu einem tetraedrischen d ⁸ -Metallzentrum	53
3.22	Simulierte und gemessene IR-Spektren und RR-Spektren der Verbindung 71	55
3.23	Geometrieoptimierte Strukturen von 71	55
3.24	Molekülorbitale der Verbindung 71	57
3.25	UV-VIS-Spektrum von 71	58
3.26	Darstellung von 78	59
3.27	Molekülstruktur von 78	60
3.28	Thiodiacetatzinkkomplexe	61
3.29	Molekülstruktur von 79 und 80	62
3.30	Molekülstruktur von 85	64
3.31	Wasserstoffbrückenbindungen von 85	64
3.32	Molekülstruktur von 88	66
3.33	Molekülstruktur von 89 und 90	69
3.34	Versuch der doppelten Deprotonierung von 79 durch THF bzw. Dimethoxyethan	69

3.35	Molekülstruktur von 101 und 102	73
3.36	Zn ₃ O ₄ S ₂ C ₂ -Clusterkern in 101	74
3.37	¹ H-NMR-Spektrum von 101	75
3.38	¹³ C-Festkörper-NMR-Spektrum von 107	79
3.39	Molekülstruktur von 100 , 103 , 104 , 108 , 105 und 106	81
3.40	Histogramm für die Bindungslängen von Thioether, Amin und Alkoholatsauerstoff mit Zink	83
3.41	Intermolekulare Wechselwirkungen von 104	83
3.42	Intermolekulare Wechselwirkungen von 105	84
3.43	Intermolekulare Wechselwirkungen von 106	84
3.44	¹ H-NMR-Spektren aus der Reaktion von 89 mit tmeda	86
3.45	Zeitlicher Verlauf der Molenbrüche der Reaktion von [^t BuLHZnMe] 89 mit tmeda	87
3.46	Geometrieoptimierte Strukturen der Modellverbindung 111	90
3.47	Variable Temperatur- ¹ H-NMR-Spektroskopie an 100	90
3.48	Darstellung von 113	92
3.49	Molekülstruktur von 114	93
3.50	Zinkkatalysierte Hydrosilylierung von Ketonen	95
3.51	¹ H-NMR-Spektrum der Reaktion von 89 mit Triethoxysilan	99
3.52	Veränderung der relativen Konzentrationen während der katalytischen Hydrosilylie- rung von Acetophenon mit Triethylsilan in gegenwart von 89	101
3.53	Veränderung der relativen Konzentration von Acetophenon während der katalytischen Hydrosilylierung in Gegenwart von 103 , 106 bzw. 107	106
4.1	dppm- und dpppOH-Precursoren	107
4.2	Molekülstruktur von <i>cis</i> - 71	109
4.3	Molekülstruktur von 89 und 101	109
4.4	Molekülstruktur von 100	110
A.1	Bestimmung der chemischen Verschiebung durch lineare Interpolation	159

Tabellenverzeichnis

3.1	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 26 , 27 und 37	22
3.2	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für 39	25
3.3	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 45 und 46	28
3.4	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 49	30
3.5	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 51	32
3.6	Ausgewählte (gemittelte) Bindungslängen und -winkel von 63 und 64	38
3.7	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für 65	42
3.8	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für 71 , 75 , <i>trans-71</i> ^{DFT} und <i>cis-71</i> ^{DFT}	56
3.9	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 78	59
3.10	Ausgewählte (gemittelte) Bindungslängen und -winkel von 79 und 80	62
3.11	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 85	64
3.12	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 88	67
3.13	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 89 und 90	70
3.14	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 101 und 102	74
3.15	Ausgewählte (gemittelte) Bindungslängen und -winkel für 100 , 103 , 104 , 105 , 106 und 108	82
3.16	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 100 und 111	89
3.17	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 114	93
3.18	Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die zinkkatalysierte Hydrosilylierung von Acetophenon mit 89	96
3.19	Substratbreite der zinkkatalysierten Hydrosilylierung von 89	98
3.20	Zinkkatalysierte Hydrosilylierung von 100	102

3.21	Zinkkatalysierte Hydrosilylierung mit 100 103, 104, 105, 106 und 107	104
D.1	Kristallographische Daten für [NiCp(CN)(dppm)] 26	163
D.2	Kristallographische Daten für [NiCp(SPh)(dppm)] 27	164
D.3	Kristallographische Daten für [NiCp(dppm- κ^2P,P')]BPh ₄ 37	165
D.4	Kristallographische Daten für [NiCp(SIMes)(dppm)] 39	166
D.5	Kristallographische Daten für [FeCp(CN)(CO)(dppm)] 45	167
D.6	Kristallographische Daten für [FeCp*(CN)(CO)(dppm)] 46	168
D.7	Kristallographische Daten für [FeCp(CN)(dppm- κ^2P,P')] 49	169
D.8	Kristallographische Daten für [FeCp(CN)(CO)(PPh ₂ CH ₂ Ph ₂ P=S)] 51	170
D.9	Kristallographische Daten für [FeCp(CO) ₂ (dpppOH- κP)]BPh ₄ 63	171
D.10	Kristallographische Daten für [FeCp(CN)(CO)(dpppOH- κP)] 64	172
D.11	Kristallographische Daten für [FeCp(CO) ₂ (dpppO- κP)SiLNi(CO) ₃]BPh ₄ 65	173
D.12	Kristallographische Daten für [FeCp(CO)(μ -CN) ₂ NiL] ₂ 71	174
D.13	Kristallographische Daten für [FeCp ^{Me} (CO)(μ -CN) ₂ NiL] ₂ 75	175
D.14	Kristallographische Daten für [{FeCp(CO) ₂] ₂ (μ -CN)NiL]BPh ₄ 78	176
D.15	Kristallographische Daten für ^{tBu} LH ₂ 79	177
D.16	Kristallographische Daten für ^{Ph} LH ₂ 80	178
D.17	Kristallographische Daten für [^{tBu} LLi ₂ (thf) ₂] ₂ 88	179
D.18	Kristallographische Daten für [^{tBu} LHZnMe] 89	180
D.19	Kristallographische Daten für [^{tBu} LHZnEt] 90	181
D.20	Kristallographische Daten für [^{tBu} L ₂ Zn(ZnMe) ₂] 101	182
D.21	Kristallographische Daten für [^{tBu} L ₂ Zn(ZnEt) ₂] 102	183
D.22	Kristallographische Daten für [^{tBu} LZn(tmeda)] 100	184
D.23	Kristallographische Daten für [^{Ph} LZn(tmeda)] 103	185
D.24	Kristallographische Daten für [^{MePh} LZn(tmeda)] 104	186
D.25	Kristallographische Daten für [^{tBu} LZn(bipy)] 105	187
D.26	Kristallographische Daten für [^{tBu} LZn(phen)] 106	188
D.27	Kristallographische Daten für S[CH ₂ C(OH)(CF ₃) ₂ O] 85	189
D.28	Kristallographische Daten für [^{CF3} LZn(tmeda)] 108	190

D.29 Kristallographische Daten für [$t^{Bu}LZn(py)$] ₂ 114	191
--	-----

Verzeichnis der Schemata

1.1	Bildung der Hydridkomplexe 13 und 14	8
1.2	Heterolytische Spaltung von H ₂ durch 23	9
1.3	Darstellung von Cyclopentadienyl-Nickel-Phosphan-Komplexen	10
1.4	η^2 -Koordination und oxidativer Addition der H–H- und der Si–H-Bindung	11
1.5	Zinkkatalysierte Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen	12
1.6	Zinkkatalysierte Hydrosilylierung nach Ushio und Mikami. ^[124]	14
1.7	Katalysemechanismus nach Ushio für die zinkkatalysierte Hydrosilylierung	14
2.1	Synthesestrategie heterobimetallischer [FeNi]-Komplexe	18
2.2	Zinkkatalysierte Hydrosilylierung von Ketonen	18
3.1	Darstellung von 36 und 37	21
3.2	Darstellung von 39	23
3.3	Darstellung von 45 und 46	26
3.4	Darstellung von 49	28
3.5	Darstellung von 51	31
3.6	Reaktionen der Eisenkomplexe 47 , 45 und 46 mit Tetracarbonylnickel	34
3.7	1,4-Addition des Silylenkomplexes 56	36
3.8	Reaktion des Silylenkomplexes 56 mit Hydroxyphosphan	36
3.9	Synthese heterobimetallischer [FeNi]-Komplexe aus Cp-Eisenverbindungen und Silylenickel 56	37
3.10	Darstellung von 65 und 66	41
3.11	Tetranukleare, cyanidverbückte Makrozyklen mit [FeCp(CO)]-Fragment	43

3.12	Darstellung von 67 und 68	44
3.13	Reaktion von 43 mit 69 zum vierkernigen Makrozyklus 71	45
3.14	Darstellung von 71 und 75	46
3.15	Allogonisomerie am Nickelzentrum von 71 und 75	52
3.16	Allogonisomerie von 76 und 77	52
3.17	Darstellung der Liganden $t^{\text{Bu}}\text{LH}_2$	61
3.18	Darstellung von 85	63
3.19	Bildung von 86	63
3.20	Derivatisierung von 87 zu Titan, Zirkonium- und Hafniumkomplexen	65
3.21	Darstellung von 88	66
3.22	Darstellung von 89 und 90	67
3.23	Reaktion von 89 mit einem Äquivalent Alkohol	70
3.24	Alkoholyse von 97 unter Bildung von 98	71
3.25	Darstellung von 91	71
3.26	Darstellung von 101 und 102	72
3.27	Darstellung von 100 , 103 , 104 , 105 , 106	76
3.28	Darstellung von 108	77
3.29	Darstellung von 107	77
3.30	Reaktion von 107 mit Triethylamin-Hydrobromid.	85
3.31	Möglicher Mechanismus zur Bildung von 100 aus der Reaktion von 89 mit tmeda	87
3.32	Pfade für die Topomerisierung von 100	88
3.33	Struktur des tetrameren $[t^{\text{Bu}}\text{LZn}(\mu\text{-}t^{\text{Bu}}\text{L})\text{Zn}(\text{py})]$	94
3.34	Reaktion von 89 mit Triethoxysilan	99
3.35	Die Bildung von 127	100
3.36	Katalysezyklus von 100 bei der Hydrosilylierung von Ketonen mit Silan	105
4.1	Bildung der heterobimetallischen Komplexe 52 bzw. 53	108
4.2	Bildung der heterobimetallischen [FeNi]-Silylenkomplexe 65 und 66	108

Abkürzungsverzeichnis

APCI	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i>
Ar	Arylrest
ber.	berechnet
bipy	2,2'-Bipyridin
ⁿ BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
^t Bu	<i>tert</i> -Butyl
br	breit
Cp	Cyclopentadienyl
Cp ^{Me}	Monomethylcyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CPMAS	<i>Cross Polarization Magic Angle Spectroscopy</i>
d	Dublett
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
DCM	Dichlormethan, Methylenchlorid
DIPP	2,6-Diisopropylphenyl
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMP	2,6-Dimethylphenyl
DMSO	Dimethylsulfoxid
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
dpppOH	3-(Diphenylphosphino)propanol
Et	Ethyl

gef.	gefunden
EI	Elektronenstoßionisation (<i>Electron Impact Ionization</i>)
ESI	Elektrospray-Ionisation (<i>Electrospray Ionization</i>)
eq.	Äquivalent(e)
GC-MS	Gaschromatographie mit Massenspektrometrie-Kopplung
ⁱ Pr	Isopropyl
IG	Inverse Gated
IR	Infrarot
<i>J</i>	skalare Kopplungskonstante
L'	N(DIPP)C(Me)CHC(CH ₂)N(DIPP)
L	N(DIPP)C(Me)CHC(Me)N(DIPP)
^R LH ₂	(S(CH ₂ C(=O)R) ₂ ; R = ^t Bu, Ph, <i>p</i> -MePh, CF ₃)
m	mittel (medium) (IR) Multiplett (NMR)
M	Metall(zentrum)
Me	Methyl
Mes	Mesitylen
nacnac	β -Diketiminatoligand
NHC	<i>N</i> -heterocyclisches Carben
NMR	Kernmagnetische Resonanz (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
Ph	Phenyl
phen	1,10-Phenanthrolin
PMHS	Polymethylhydrosiloxan
q	quartär
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
Schmp.	Schmelzpunkt
SIMes	1,3-Dimesitylimidazolin-2-ylid
st	stark (strong) (IR)

t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethylethyldiamin
TMS	Trimethylsilyl (Me ₃ Si)
TOF	Wechselzahl pro Zeiteinheit (<i>Turnover Frequency</i>)
Trip	Triisopropylphenyl
Ums.	Umsatz
unkoord.	unkoordiniert
w	schwach (weak) (IR)
Zers.	Zersetzung

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Herstellung und Aktivierung von Wasserstoff

1.1.1 Hintergrund

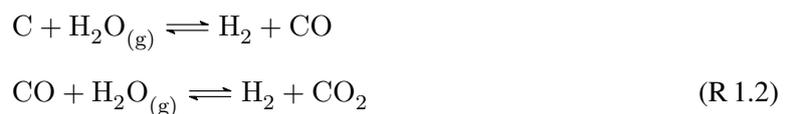
Eines der wichtigsten Probleme der Menschheit in der heutigen Zeit stellt die zukünftige Energieversorgung dar. Wenn es gelänge, das verfügbare Energiesystem auf Nachhaltigkeit und Umweltfreundlichkeit umzustellen, so könnte damit auch einem anderen großen Problem, dem Klimawandel, begegnet werden. Die größten Energieträger sind gegenwärtig fossile Brennstoffe. Diese stellen aber keine Alternative für die Zukunft dar. Zum einen sind die Vorkommen endlich und durch den rasant wachsenden Energiebedarf ist ein Versiegen der Gas- und Ölfelder als Quellen fossiler Brennstoffe in naher Zukunft absehbar.^[1,2] Zum anderen tragen sie durch ihren enormen CO₂-Eintrag in die Atmosphäre zu Klimaveränderungen (u. a. durch den Treibhauseffekt) bei.^[3] Als alternative, erneuerbare Energieträger stehen Solarenergie, Wind- und Wasserkraft, Geothermie und Biomasse zur Verfügung. Diese sind jedoch nicht in der Lage, die fossilen Brennstoffe in absehbarer Zeit vollständig zu ersetzen.

Das Potential für einen Treibstoff der Zukunft besitzt Wasserstoff.^[4] Verwendet in Brennstoffzellen liefert er als einziges Produkt bei der Reaktion mit Sauerstoff Wasser, aus welchem wiederum Wasserstoff erzeugt werden kann.^[5-7] Allerdings werden für die Elektroden der Brennstoffzellen teure Edelmetalle wie Platin benötigt, die sehr anfällig gegenüber Verunreinigungen der eingesetzten Gase sein können.^[8,9] Das eigentliche Hindernis für eine flächendeckende Anwendung liegt aber neben dem Transport und der Speicherung bei der Wasserstofferzeugung.^[10] Technisch wird Wasserstoff

heute hauptsächlich aus fossilen Brennstoffen gewonnen. Bei der thermischen Kohlenwasserstoffspaltung wird bei sehr hohen Temperaturen durch *Verkokung* von Steinkohle oder durch *Cracken* von Erdöl Wasserstoff erzeugt. Beim *Steam-Reforming* reagiert Methan mit Wasserdampf in einer Gleichgewichtsreaktion zu Kohlenmonoxid und Wasserstoff:



Kohlenstoff wird mit Wasserdampf in der *Wassergas-Shift-Reaktion* zuerst zu Wassergas umgesetzt. Das entstandene Kohlenmonoxid reagiert mit weiterem Wasserdampf schließlich zu Kohlendioxid und Wasserstoff:



Da diese Verfahren sehr energieintensiv sind und auf der Verwendung fossiler Brennstoffe beruhen, sind sie für eine nachhaltige Energiewirtschaft der Zukunft nicht geeignet. So wird die Wasserstoffgewinnung direkt aus Wasser eine zentrale Rolle spielen. Die thermische Wasserspaltung ist aufgrund der hohen OH-Bindungsenergie nicht sinnvoll und der Energiebedarf der Elektrolyse ist auch vergleichsweise groß. Daher gilt es, Katalysatorsysteme zu entwickeln, die zum einen die Erzeugung von Wasserstoff aus Wasser erleichtern und zum anderen eine Verwendung in Brennstoffzellen zur Energieerzeugung durch die Oxidation von Wasserstoff finden können.

1.1.2 Die Hydrogenasen

Bereits zu Beginn des Lebens auf der Erde wurde Diwasserstoff als Energielieferant benutzt. Möglich wurde dies durch Hydrogenase-Enzyme, die in allen drei Domänen des Lebens – Bakterien, Archaeen, Eukaryoten – vorkommen.^[11] Die Hydrogenasen katalysieren reversibel die Spaltung von Diwasserstoff in Protonen und Elektronen:^[12]



Sie lassen sich aufgrund der Zusammensetzung ihres aktiven Zentrums in drei Klassen, die bimetallichen [FeFe]- (früher [Fe]- oder Fe-only-Hydrogenase), die [NiFe]-Hydrogenase und die monometallische [Fe]-Hydrogenase, aufteilen. Allen gemeinsam ist das Vorhandensein von Metallcarbonylen in den aktiven Zentren, die sonst in der Natur unbekannt sind.^[13] Die [FeFe]-Hydrogenase besitzt zwei Eisenatome im aktiven Zentrum.^[14,15] Die [NiFe]-Hydrogenase enthält ein Nickel- und ein Eisenatom, die über zwei Cysteine miteinander verbrückt sind. Das Eisenzentrum trägt zwei Carbonyl- und einen Cyanoliganden (Abbildung 1.1).^[16–19] Der Abstand zwischen den beiden Metallzentren ist vom sogenannten Zustand (aktiv, inaktiv, oxidiert, reduziert) des Enzyms abhängig und variiert zwischen 250 und 290 pm.^[20,21] Eine Unterklasse bildet die [NiFeSe]-Hydrogenase, in der ein Se-

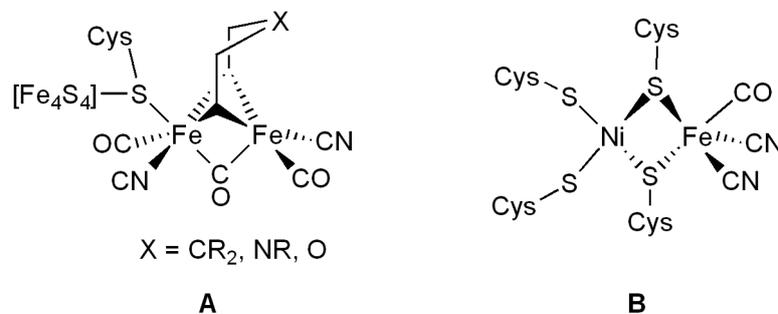


Abb. 1.1: Aktive Zentren der [FeFe]-Hydrogenase (A) und der [NiFe]-Hydrogenase (B).^[22] Die genaue Identität von X ist noch unbekannt.

lenocystein an Stelle eines terminalen Cysteins am Nickel koordiniert ist.^[21] Die dritte Klasse, die [Fe]-Hydrogenase, enthält im aktiven Zentrum nur ein einzelnes Eisenatom mit zwei Carbonylliganden.^[23,24] Die verschiedenen Hydrogenasen unterscheiden sich hinsichtlich der Aktivität gegenüber der Hin- und der Rückreaktion der Reaktion R 1.3, sodass sich die allgemeine Klassifizierung durchgesetzt hat, dass [NiFe]-Hydrogenasen H₂ spalten, während [FeFe]-Hydrogenasen H₂ produzieren.^[13]

Durch Isolation der Enzyme wird versucht, diese als Katalysatoren einsetzen zu können. Es ist möglich, die Hydrogenaseenzyme aus Zellen zu isolieren und für Anwendungen im Labormaßstab einzusetzen. Die hohe katalytische Aktivität der [NiFe]-Hydrogenase macht sie zu einer interessanten Alternativen des Platins als Elektrodenmaterial in Brennstoffzellen. Durch Adsorption von [NiFe]-Hydrogenasecofaktoren auf die Oberflächen von Graphitelektroden, können vergleichbare Raten bei der H₂-Oxidation erzielt werden wie bei der Verwendung von Platinelektroden.^[25] Die so beschich-

teten Elektroden zeigen zusätzlich eine geringere Empfindlichkeit gegenüber Kohlenmonoxid- und Sulfidverunreinigungen als Platinelektroden.^[26] Vincent *et al.* ist es bereits in ersten Versuchen gelungen, mit Hydrogenaseenzymen modifizierte Brennstoffzellen an Luft und mit einem Wasserstoffgehalt von nur 3 % zu betreiben.^[13,27] Fortschritte werden auch auf dem Gebiet der Immobilisierung der Hydrogenasen auf Elektrodenoberflächen erzielt, sodass die Enzymstabilität erhöht wird.^[28] Auch die Produktion von Wasserstoffgas wird durch den Einsatz von Hydrogenasen versucht zu erreichen. So ermöglicht die Kopplung von Photosystem und Hydrogenaseenzym die Produktion von H₂ durch Licht.^[29]

Die Katalyse verläuft über einen komplexen, noch nicht vollständig verstandenen Mechanismus, der verschiedene Oxidationsstufen des aktiven Zentrums, Elektronentransfer, Protonentransfer und Gastransfer beinhaltet.^[30]

1.1.3 Modellsysteme

Mit den Hydrogenasen stehen hoch aktive Katalysatoren zur Reduktion von Wasser und zur Oxidation von Wasserstoff zur Verfügung. Allerdings stellt die Verwendung der Enzyme in industriellem Maßstab keine Option für die zukünftige Energieversorgung dar. Ihre Isolation und Handhabung ist schwierig und aufwendig. Um nun die Systeme zu entschlüsseln, werden Modellsysteme entwickelt, die den Katalysemechanismus der Hydrogenase verstehen lassen und ggf. zur Entwicklung synthetischer Systeme zur Wasserstoffgewinnung und der Energiegewinnung aus Wasserstoff führen könnten.

Da zu Beginn der [NiFe]-Hydrogenaseforschung von einem mono- oder binuklearen Nickelzentrum als aktiver Stelle im Enzym ausgegangen worden ist, befassten sich frühere Arbeiten an Modellsystemen hauptsächlich mit der Darstellung mono- und binuklearer Nickelkomplexe. Eine intensive Suche nach heterobimetallischen [FeNi]-Komplexen setzte ein, nachdem entdeckt wurde, dass sich ein Nickel- und ein Eisenatom im aktiven Zentrum des Enzyms befinden. Aufgrund der verbrückenden Cysteineinheiten zwischen dem Eisen- und Nickelzentrum, wird als verbrückender Ligand zumindest eine Thiolatgruppe eingesetzt. Eine Schwierigkeit bei der Darstellung thiolatverbrückter heterobimetallischer Komplexe besteht darin, dass monometallische Thiolate zu Aggregat- und Clusterbildung neigen.^[31] Um dies zu verhindern, werden die Thiolatgruppen meist als Bestandteil eines mehrzähligen Ligandensystems eingebaut.^[32] Nach Tard *et al.* können die entsprechenden Modell-

komplexe in vier Gruppen eingeteilt werden, deren häufigste Struktur motive in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt sind: $[\text{N}_x\text{Ni}(\mu\text{-S})_y\text{Fe}]$, $[\text{P}_2\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Fe}]$, $[\text{S}_x\text{Ni}(\mu\text{-S})_y\text{Fe}]$ und $[\text{Ni}_x(\mu\text{-S})_y\text{Fe}_z]$.

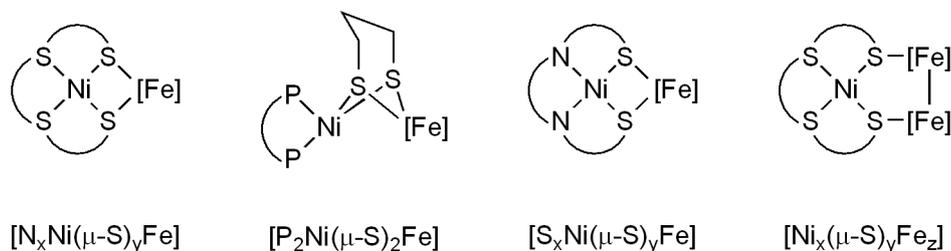


Abb. 1.2: Schematische Darstellung der häufigsten Struktur motive von Hydrogenasemodellsystemen nach der Einteilung von Tard *et al.*^[33]

An dieser Stelle wird nur eine kleine Auswahl von Modellsystemen vorgestellt, die von besonderem Interesse für die vorliegende Arbeit und neueren Datums sind. Für eine tiefergehende Diskussion einer Vielzahl an Modellsystemen, deren zeitliche Weiterentwicklung, ihre Eigenschaften und Limitationen, sei auf die Übersichtsartikel von Marr *et al.*,^[32] Bouwman *et al.*,^[34] Artero *et al.*,^[35] und Tard *et al.*^[33] verwiesen. Unter den bekannten $[\text{NiFe}]$ -Hydrogenasemodellsystemen der ersten drei Gruppen trägt der überwiegende Teil am Eisenzentrum mindestens eine Carbonylgruppe. Li *et al.* gelang es, die Koordination des Enzyms in den Modellsystemen **1**, **2** und **3** durch Carbonyl- und Cyanogruppen am Eisenzentrum sehr gut nachzustellen (Abbildung 1.3).^[36,37] Die Nickelzentren werden durch die Verwendung von Dithiocarbamaten stabilisiert. Einige wenige Systeme tragen ausschließlich den

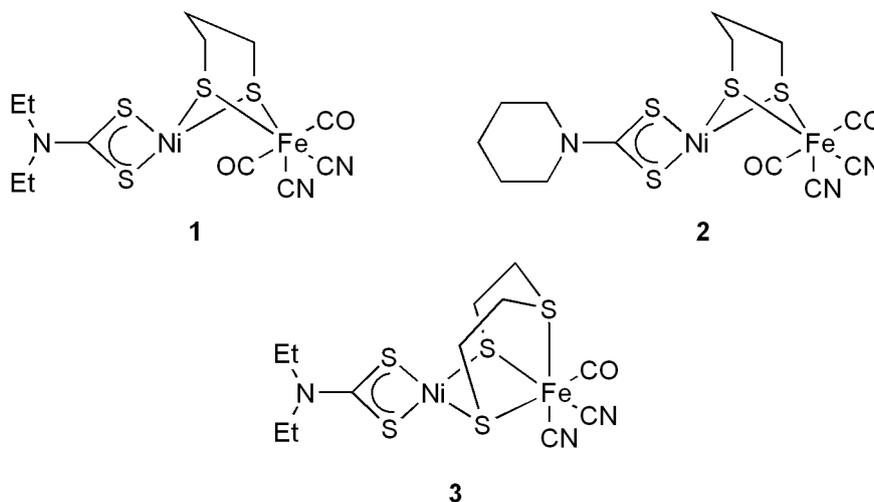


Abb. 1.3: Modellsysteme von Li *et al.*.^[36]

NO-Liganden am Eisen.^[38–43] Es wurden aber auch Systeme beschrieben, deren Koordinationssphäre nur noch entfernt an die Ligandenumgebung der Hydrogenase erinnern, wie die dreikernigen $[\text{Fe}_2\text{Ni}]$ -Komplexe **4** von Wang *et al.* und **5** von Perra *et al.* und der $[\text{FeNi}_2]$ -Komplex **6** von Sellmann *et al.* (Abbildung 1.4).^[44–46] Diesen Verbindungen gemeinsam ist ein quasireversibler Kurvenverlauf während der cyclischen Voltammetrie. Die Eigenschaft einer reversiblen Redoxaktivität stellt eine wichtige Voraussetzung für die reversible, katalytische Umwandlung von H_2 in Protonen und Elektronen dar.

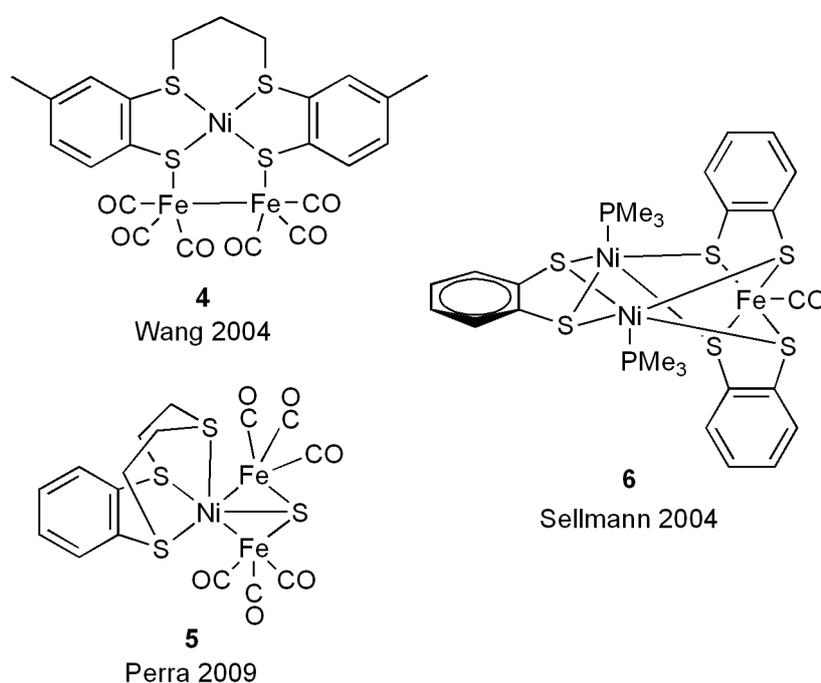
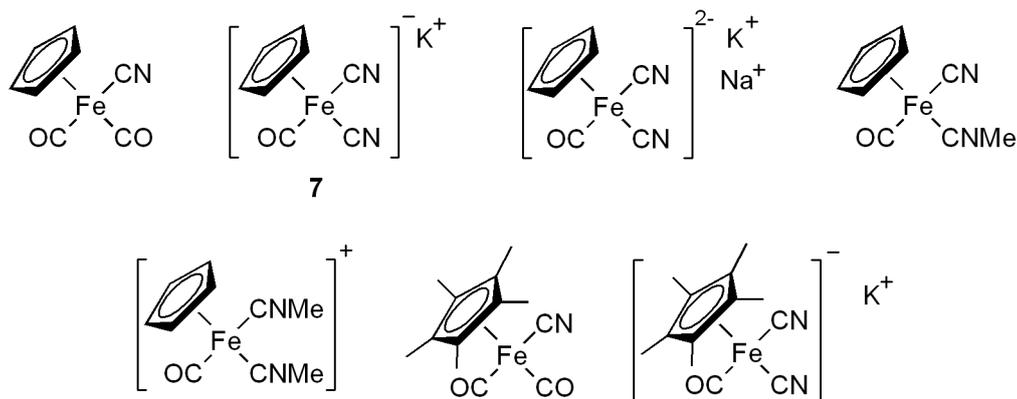
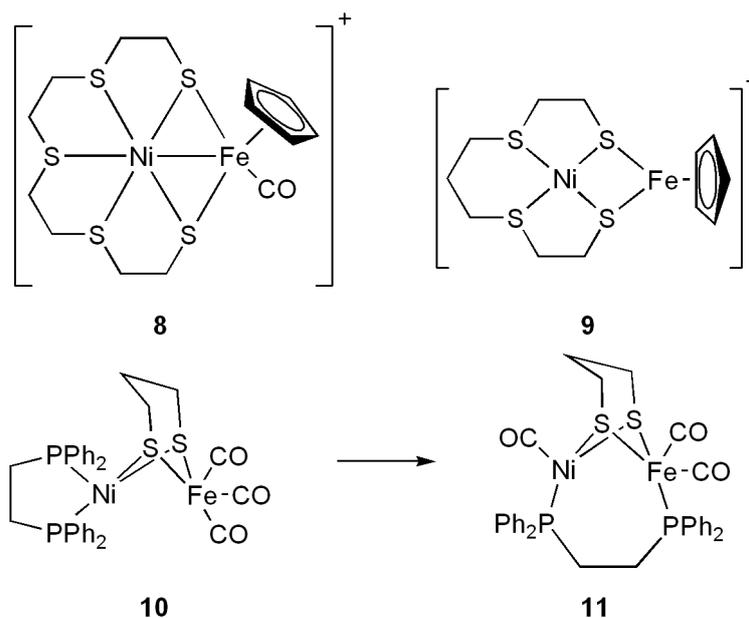


Abb. 1.4: Trinukleare Modellkomplexe von Perra *et al.*, Wang *et al.* und Sellmann *et al.*.^[44–46]

Darensbourg gelang es mit ihrer Arbeitsgruppe, die Ähnlichkeiten der IR-Spektren einer Reihe von Cyclopentadienyleisenkomplexen (Abbildung 1.5), insbesondere des von Coffey bereits 1963 dargestellten $\text{K}[\text{FeCp}(\text{CO})(\text{CN})_2]$ **7**,^[47] und die der Hydrogenase nachzuweisen.^[48,49] Als Folge dessen, werden dem Cp-Liganden vergleichbare Donoreigenschaften wie der Enzymumgebung der Hydrogenase am Eisen zugesprochen. Zhu *et al.* stellten bald darauf die ersten heterobimetallischen Systeme **8**, **9**, **10** und **11** vor, in denen das Eisenzentrum den Cyclopentadienylliganden trägt (Abbildung 1.6).^[50] In letzteren ist die Geometrie der Hydrogenase durch einen sehr kurzen Fe–Ni-Abstand (≈ 250 pm) und „passenden“ Ni–S–S–Fe-Diederwinkel sehr gut reproduziert. Erwähnenswert sei

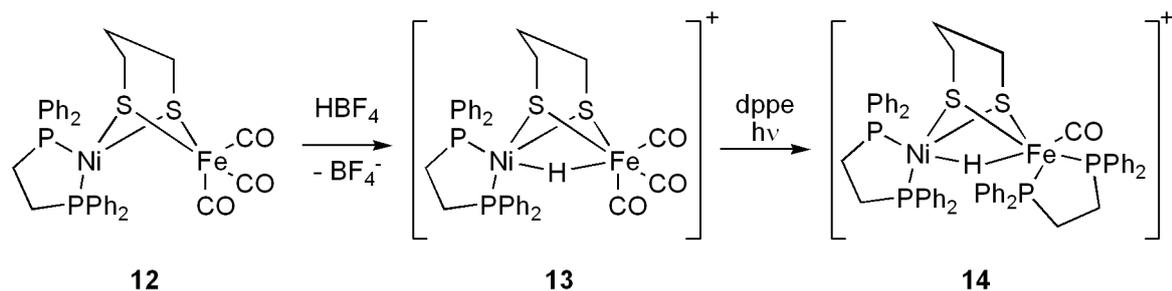
Abb. 1.5: Cyclopentadienyleisenkomplexe von Darensbourg und Mitarbeitern.^[48,49]

in diesem Zusammenhang die Verwendung von Bis(diphenylphosphino)ethan (dppe) als Ligand in Komplex **11**, der die beiden Metallzentren miteinander verbrückt.

Abb. 1.6: Modellkomplexe der [FeNi]-Hydrogenase von Zhu *et al.*^[50]

Rauchfuss und Mitarbeitern gelang es, durch Protonierung des [FeNi]-Modellsystems **12** die isolierbaren Hydridkomplexe **13** und **14** zu erhalten (Schema 1.1).^[51] Die verwendeten Liganden sind leicht modifizierbar, sodass hieraus eine Vielzahl neuer Modellkomplexe zu erwarten sind.

Trotz der zahlreichen Arbeiten an Modellsystemen gibt es noch keinen katalytisch aktiven [FeNi]-Komplex. Modellsysteme, in denen das Eisenzentrum durch ein Rutheniumatom substituiert ist, zeigen hingegen gute bis sehr gute Protonenreduktion bzw. Wasserstoffspaltung. Den Mitarbeitern von



Schema 1.1: Bildung der Hydridkomplexe **13** und **14**.^[51]

Artero und Field gelang mit den [RuNi]-Komplexen **15**, **16**, **17**, **18** und den Cp-Derivaten **19**, **20**, **21** und **22** die Darstellung effektiver Katalysatoren zur Protonenreduktion (Abbildung 1.7).^[52–54] Durch die Verwendung des Cyclopentadienylliganden lassen sich zudem die elektrokatalytischen Eigenschaften verbessern.

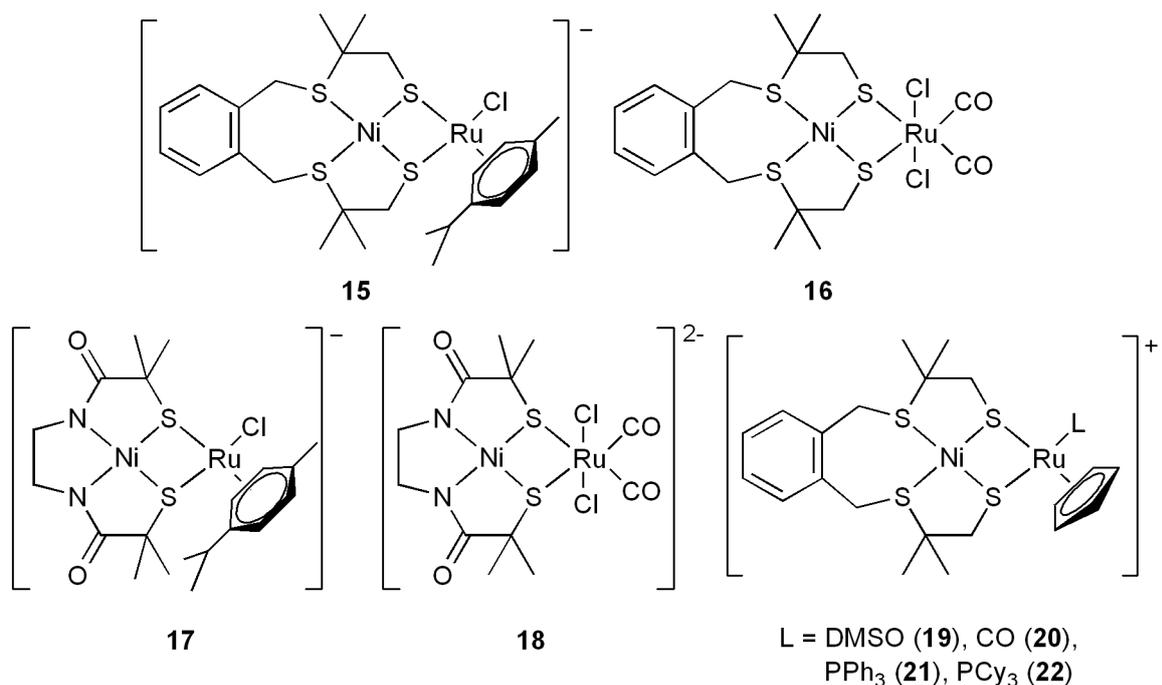
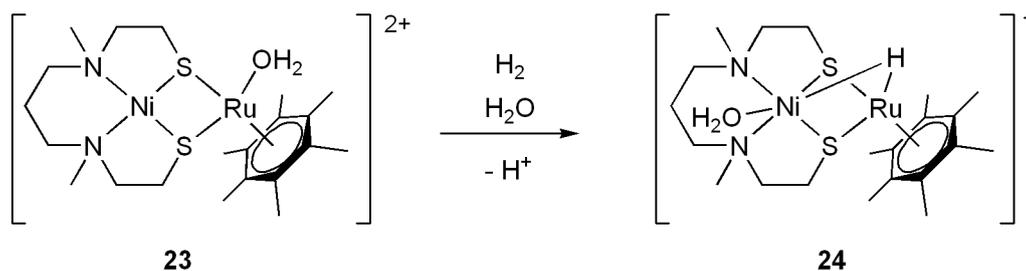


Abb. 1.7: Heterobimetalliche [RuNi]-Modellkomplexe.^[52–54]

Zur gleichen Zeit konnte der Arbeitskreis um Ogo den Arenrutheniumnickelkomplex **23** synthetisieren (Schema 1.2). Dieser war in der Lage unter Bildung des Hydridkomplexes **24** in wässrigem Medium Diwasserstoff in ein Proton und Hydrid zu spalten.^[55–57] Die Studien zeigten, dass der Modellkomplex **23** und das Hydrogenaseenzym nahezu die gleiche katalytische Aktivität bezüglich eines

H/D-Austausches besitzen.^[58] In H/D-Austauschexperimenten wird durch ein System, das H₂O oder eine andere protische Verbindung und die zu untersuchende Substanz enthält, gasförmiges D₂ durchgeleitet. Besitzt die Substanz hinsichtlich der Reaktion R 1.3 (S. 2) katalytische Aktivität, so kommt es mangels Elektronenakzeptoren bzw. -donatoren zu einem H/D-Isotopenaustausch und damit zur Bildung von HD und H₂.



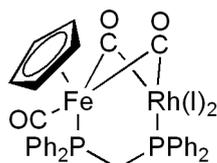
Schema 1.2: Heterolytische Spaltung von H₂ durch **23**.^[57]

1.1.4 Bis(diphenylphosphino)methanverbrückte Cyclopentadienylsysteme

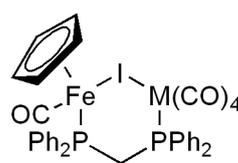
Der Cyclopentadienylligand wird, wie beschrieben, bei der Bildung heterobimetallischer Modellkomplexe erfolgreich eingesetzt. Seit langem sind Cyclopentadienylkomplexe verschiedener Übergangsmetalle bekannt, die Wasserstoff freisetzen können.^[59–66] Ein Vorteil des Cp-Ligandensystems besteht in der Möglichkeit, durch sukzessive Substitution der Ringprotonen, beispielsweise durch Methylgruppen, die elektrochemischen Eigenschaften stufenweise zu variieren.^[67] Zum Beispiel nimmt beim Übergang von Ferrocen zum Pentamethylferrocen das Redoxpotential um ungefähr 600 mV ab.^[68] Die gleiche Größenordnung ergibt sich auch für eine Reihe von Cyclopentadienyltitankomplexen.^[69] Des Weiteren ist der permethylierte Ligand in der Lage, das Metallzentrum in ungewöhnlichen Spinzuständen zu stabilisieren.^[70] Es ist ebenfalls möglich, die elektrophile Substitution durchzuführen, nachdem bereits der Cp-Ligand an ein Metallzentrum koordiniert wurde.^[71]

Es gibt eine Anzahl homo- und heterobimetallischer Komplexe, deren Metallzentren über Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) verbrückt sind.^[72] Unter ihnen befinden sich auch heterobimetallische Komplexe von Cyclopentadienylnickel- und Cyclopentadienyleisenkomplexen. Sato *et al.* in den frühen 1970er-Jahren und Kuhn *et al.* rund eine Dekade später beschrieben eine milde Synthese von Cyclopentadienylhalogenophosphannickel ausgehend von Nickelocen und Phosphan in Gegenwart halogenhaltiger Reagenzien. Darunter sind auch die dppm-Komplexe [NiCp(dppm-

der ionischen, ringgeschlossenen Eisenverbindung $[\text{FeCp}(\text{CO})(\text{dppm}-\kappa^2\text{P},\text{P}')]\text{I}$. Die Fe–Cr- und Fe–W-Abstände in **33** und **35** sind mit ungefähr 470 pm zwar deutlich länger als der Abstand der Metalle im Cofaktor des Enzyms, dafür liegt der Fe–Rh-Abstand in **32** mit 262 pm im Bereich des Ni–Fe-Abstandes.

**31**

Mansfield 1996

M = Cr (**32**), Mo (**33**), W (**34**)

Hsu 1998

Abb. 1.9: Heterobimetallische Fe(Cp)(dppm)-Komplexe **32**, **33**, **34** und **35**.^[79,80]

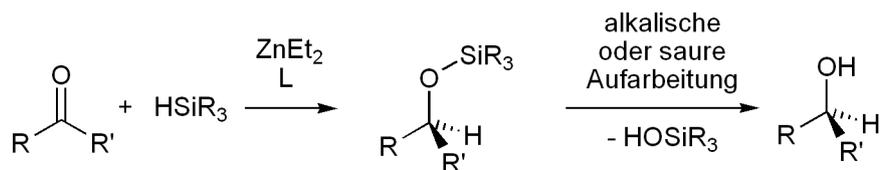
1.2 Reduktion von Ketonen

Neben der Verwendung von Wasserstoff als Energieträger, wird er auch in der synthetischen Chemie eingesetzt. Er findet beispielsweise Anwendung bei der Hydrierung von Carbonylverbindungen zu den entsprechenden Alkoholen.^[81] Alternativ gelingt die katalytische Reduktion der Carbonylgruppe mit Silanen. Mit Polymethylhydrosiloxan (PMHS), einem Abfallprodukt der Siliconindustrie, steht somit ein günstiger, umweltfreundlicher und einfach zu handhabender Ersatz für Wasserstoff zur Verfügung. Silane und Diwasserstoff besitzen einige grundlegende Gemeinsamkeiten hinsichtlich ihrer Reaktivität, da die H–H-Bindung und die Si–H-Bindung in Silanen einige Gemeinsamkeiten aufweisen. Durch die hohe homolytische Bindungsenergie ($450 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für H–H und $323 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für Si–H)^[82] und die geringe Polarität der Bindung sind beide wenig reaktiv. Mit Übergangsmetallen können beide reversibel η^2 -Komplexe bilden, aber auch oxidative Addition eingehen (Schema 1.4).^[83–85]

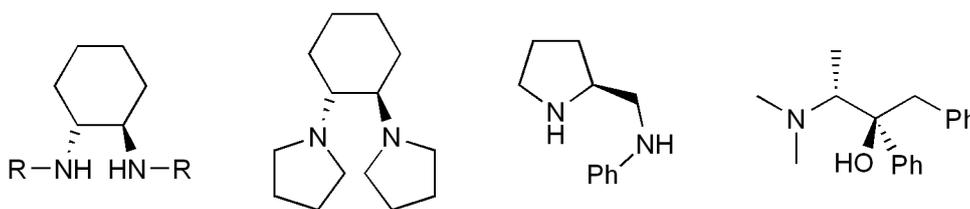


Schema 1.4: Gleichgewicht zwischen η^2 -Koordination und oxidativer Addition der H–H- und der Si–H-Bindung an Übergangsmetallen.

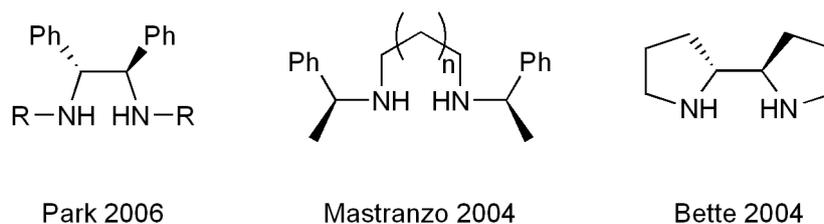
Alkohole kommen in allen Bereichen der Chemie vor. Sie finden Verwendung als Synthesebausteine und Produkte in der pharmazeutischen Industrie, der Agrochemie, der Naturstoffsynthese, in Polymeren und als Liganden.^[86–89] Neben der Hydratisierung und Hydroborierung von Doppelbindungen,^[90] stellt die Reduktion von Carbonylverbindungen eine gängige und selektive Methode zur Darstellung von Alkoholen dar. In der Vergangenheit wurden in besonderem Maße stöchiometrische Mengen an Metallhydriden wie NaBH_4 und LiAlH_4 eingesetzt.^[91,92] Vor einigen Jahren fanden schließlich Übergangsmetallkomplexe als Katalysatoren zur Hydrierung und Hydrosilylierung der Carbonylfunktion Verwendung.^[93,94] Während die Hydrierung der Carbonylgruppe mit Metallkatalysatoren bereits sehr intensiv erforscht wird, liegen die Vorzüge der katalytischen Hydrosilylierung in den milden Reaktionsbedingungen und der einfachen Reaktionsführung.^[95–97] Die zahlreich entwickelten hoch aktiven Katalysatorsysteme beruhen meist auf der Verwendung teurer und toxischer Schwermetalle, wie Rhodium,^[98–101] Ruthenium^[102,103] und Iridium.^[104–106] Jedoch finden zunehmend auch weniger teure und umweltverträglichere Metalle, wie Titan,^[107] Zinn,^[108] Kupfer,^[109–114] und Eisen^[115] Anwendung. Der Einsatz von Zink wurde im Vergleich dazu bisher selten berichtet. Pionierarbeit auf diesem Gebiet leisteten Mimoun *et al.*, indem sie zeigen konnten, dass Diethylzink durch die Zugabe von chiralen, bidentaten Imin-, Amin- und Aminoalkoholliganden katalytisch aktive Spezies bildet, die für die enantioselektive Reduktion von Carbonylverbindungen zum Alkohol geeignet sind (Schema 1.5).^[116,117] Der Katalysator wird *in situ* aus der Dialkylzinkverbindung und dem zugegebenen Liganden erzeugt. Für den Mechanismus wird vorgeschlagen, dass dieser über ein Zink-Hydrid verläuft. Eine Auswahl der von Mimoun *et al.* verwendeten Liganden ist in Abbildung 1.10 gezeigt. Bei einer Katalysatorbeladung von 2 mol% und Reaktionszeiten von mehreren Stunden ergaben sich Umsatzzahlen pro Zeiteinheit (*turn over frequency*, TOF) von einigen wenigen bis hundert pro Stunde.



Schema 1.5: Zinkkatalysierte Hydrosilylierung von Carbonylverbindungen.

Abb. 1.10: Ausgewählte chirale Liganden von Mimoun *et al.*.^[116,117]

Ein Vorteil chiraler Diamine ist die relativ einfache Darstellung, die somit die enantioselektive Katalyse chiraler Alkohole aus prochiralen Carbonylverbindungen ermöglicht. Daher fanden in weiteren Studien besonders häufig Diamine als Liganden am Zinkzentrum Verwendung, die zum Teil Weiterentwicklungen der Liganden von Mimoun sind (Abbildung 1.11).^[118–123] In keiner der Studien konnte die aktive Spezies identifiziert werden, es wird aber davon ausgegangen, dass der Mechanismus wie schon von Mimoun *et al.* vorgeschlagen, über die Bildung eines Zinkhydrids verläuft. Nachteilig an



Park 2006

Mastranzo 2004

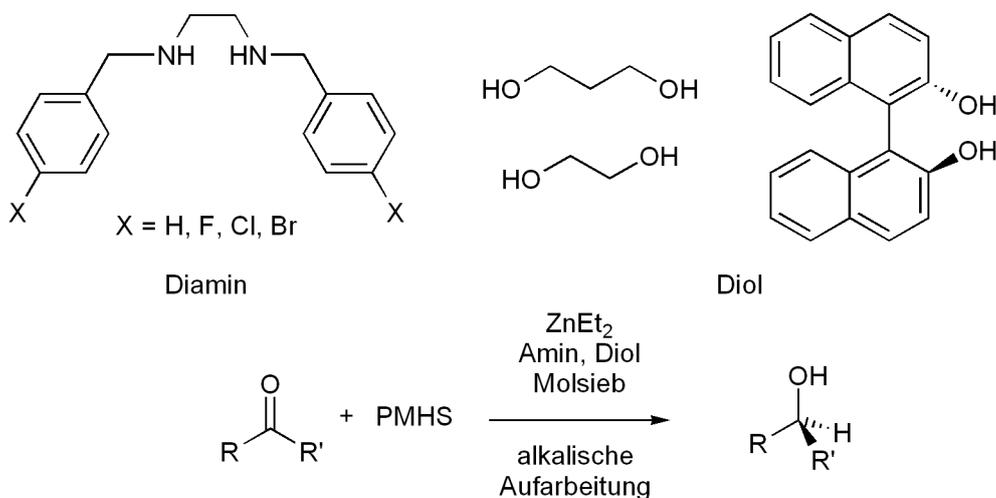
Bette 2004

Abb. 1.11: Diaminliganden als Liganden in der zinkkatalysierten Hydrosilylierung.

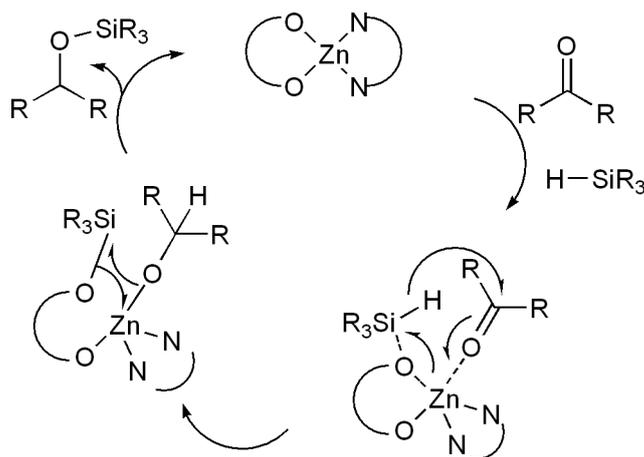
diesen Systemen sind die hohe Katalysatorbeladung (meist 5 mol%), lange Reaktionszeiten und eine geringe Stabilität der katalytisch aktiven Zinkspezies, die sich in einer niedrigen Anzahl an Umsetzungen bemerkbar macht. Dies alles führt zu geringen TOFs (< 50).

In jüngster Zeit wurden vermehrt andere Ligandensysteme eingesetzt. Ushio und Mikami geben zusätzlich zum verwendeten Diamin als Katalysatorsystem ein Diol (Schema 1.6).^[124] Für die katalytische Aktivität muß allerdings zusätzlich die Zugabe von Molekularsieb als Additiv erfolgen und die Verwendung von 10 mol% Katalysator ist sehr hoch und führt zu niedrigen TOFs (≈ 1).

Im postulierten Katalysemechanismus wird als aktive Katalysatorspezies ein Diamindioltzinkkomplex vermutet. Durch Koordination des Alkoholat-Sauerstoffatoms an das Siliciumzentrum des Silans wird dieses aktiviert und überträgt den hydridischen Wasserstoff auf die Carbonylfunktion, die durch Koordination an das Lewis-saure Zink gleichfalls aktiviert wurde. Es tritt somit keine Zinkhydrid-Spezies während des Katalysezyklusses auf (Schema 1.7).



Schema 1.6: Zinkkatalysierte Hydrosilylierung nach Ushio und Mikami.^[124]



Schema 1.7: Katalysemechanismus nach Ushio *et al.* für die zinkkatalysierte Hydrosilylierung.^[124]

Eine deutliche Steigerung in Bezug auf die TOFs erlangten Enthaler *et al.*. Durch die Verwendung von Phenolen oder Formamidinverbindungen als Liganden in der zinkkatalysierten Hydrosilylierung konnten TOFs bis 1000 erzielt werden (Abbildung 1.12).^[125,126] Die Studien lieferten keinen Hinweis auf die Anwesenheit eines Zinkhydrids während der Katalyse. Es wird daher vermutet, dass das Zinkzentrum als Lewis-Säure auf das Keton einwirkt und das Silan das aktivierte Keton direkt reduziert.

Eine neue Entwicklung bei den verwendeten Katalysatoren zeichnet sich durch die Verwendung von Liganden ab, die gemischte harte und weiche Donoratome besitzen. So setzten Inagaki *et al.*

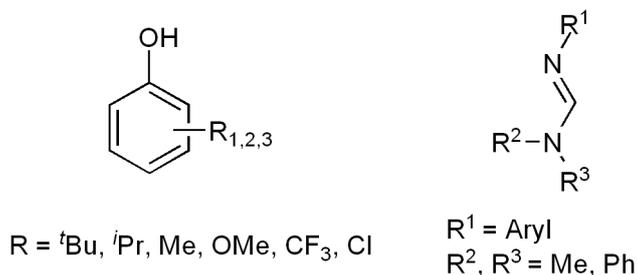


Abb. 1.12: Von Enthaler *et al.* verwendete Phenol- und Formamidinliganden.^[125,126]

und Bandini *et al.* Thiophenamine, Anderson *et al.* Disulfidamine und Thiolamine und Gérard *et al.* Thiolamine und Thiolimine als Liganden ein (Abbildung 1.13).^[127–130]

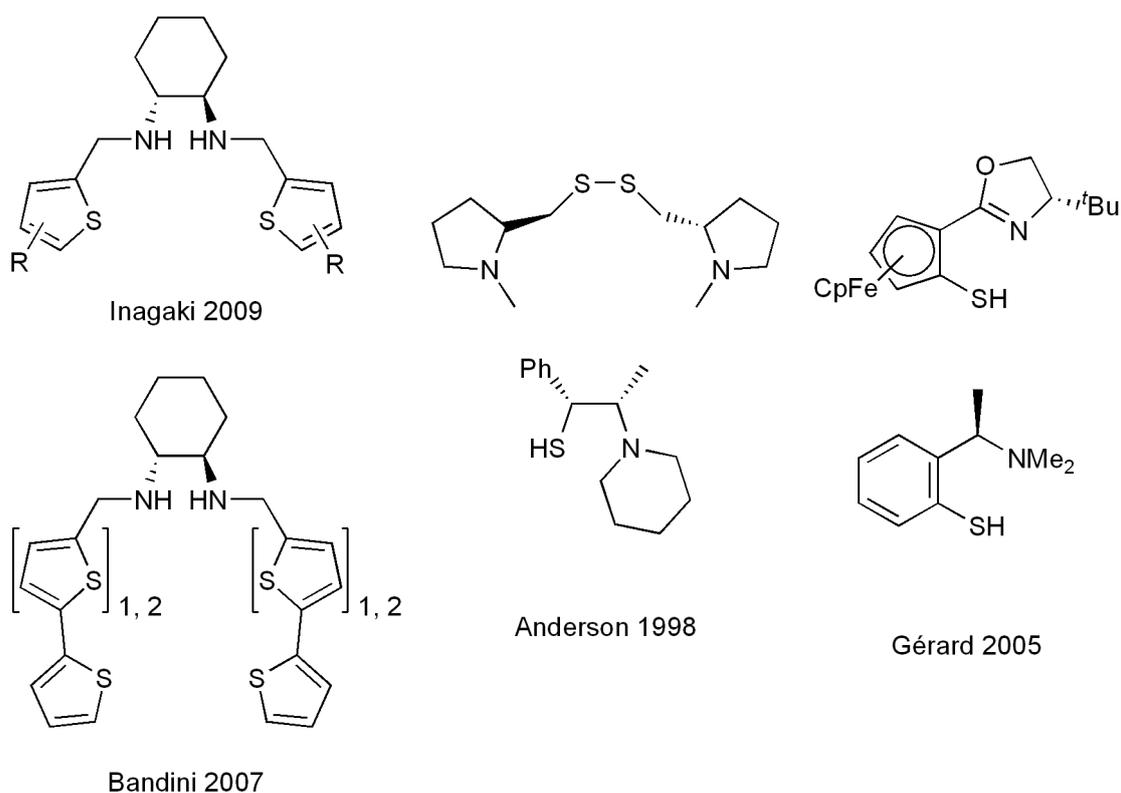


Abb. 1.13: *N,S*-Liganden mit gemischten harten und weichen Donoratomen.^[127–130]

Aufgrund des amphoteren Charakters des Zinks, sollten diese Liganden mit gemischten harten und weichen Donoratomen nach dem Konzept der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB/Pearson-Konzept), stabilere Komplexe bilden, als Liganden, die nur harte oder nur weiche Donorzentren enthalten. Vahrenkamp konnte diesen Sachverhalt aufgrund seiner Arbeiten mit Pyrazolylboratzinkkomplexen bestätigen. Eine Ligandensphäre am Zink aus gemischten harten und weichen Basen ergab

stabile Komplexe, wohingegen die Anwesenheit rein weicher oder rein harter Donoratome zu weniger stabilen Verbindungen führte (Abbildung 1.14).^[131]

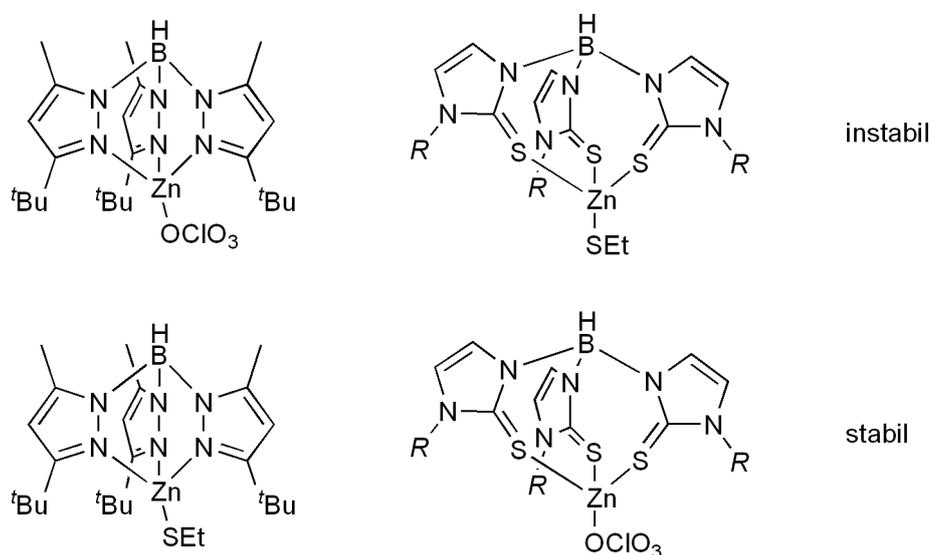


Abb. 1.14: Pyrazolylborat-Liganden mit nur harten oder nur weichen Donorzentren bilden instabile Zinkkomplexe (oben), während Liganden mit gemischten Donoratomen stabile Komplexe mit Zink bilden.^[131]

Die Arbeiten zeigen, dass die katalytische Hydrosilylierung mit Zinkkomplexen eine Alternative zu anderen Katalysatoren darstellt. Durch die Verwendung chiraler Liganden werden hohe Enantioselectivitäten erreicht und durch die Variation der Ligandensysteme können hohe TOFs erreicht werden, die die Anwendung der zinkkatalysierten Hydrosilylierung im industriellen Maßstab besonders durch die Verwendung von PMHS als Reduktionsmittel interessant werden lässt.

Kapitel 2

Aufgabenstellung und Strategie

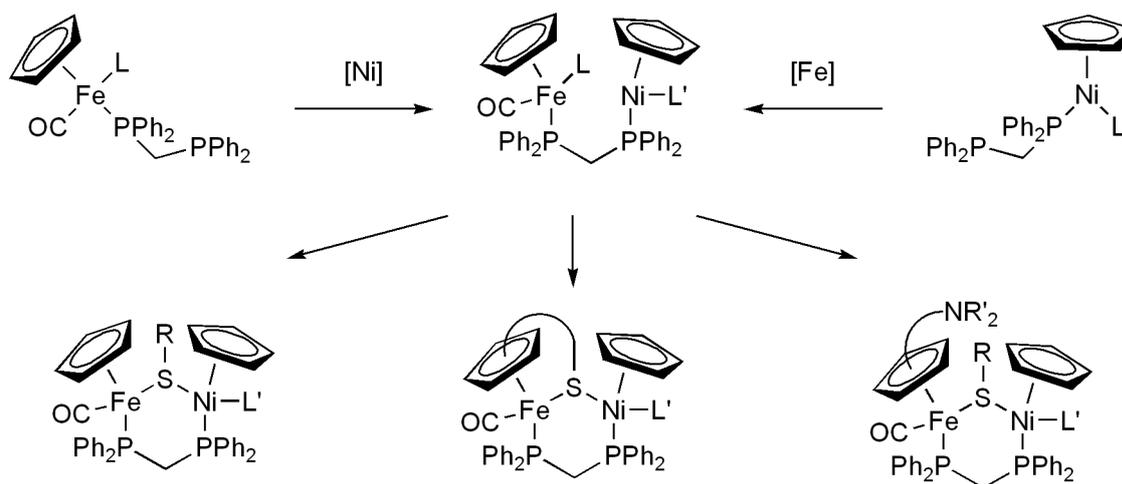
2.1 Darstellung heterobimetallischer [FeNi]-Komplexe

Viele Modellkomplexe der [NiFe]-Hydrogenase verwenden Ligandenmoleküle, die eine lange und aufwendige Synthese erfordern, um dadurch eine „passende“ Koordinationsgeometrie der beiden Metalle zu erhalten, die zwar nahe an die im Enzym heranreicht (Enzymmimetik), aber kaum oder keine katalytische Aktivität besitzen. Für die Herstellung heterobimetallischer [FeNi]-Komplexe sollte daher auf einfache und in größerer Menge problemlos zugängliche metallorganische Komplexe zurückgegriffen werden, die eine Verbrückung der Fe- und Ni-Zentren ermöglichen sollten („Enzyminspiration“). Von Vorteil für die katalytische Reduktion von Wasserstoff wäre es ferner, wenn die synthetisierten Verbindungen wenig bis nicht hydrolyseempfindlich sind. Die Verwendung des Cyclopentadienylliganden lässt zahlreiche elektronische und sterische Modifikationen zu. Daher sollten in der vorliegenden Arbeit Synthesemöglichkeiten zum Aufbau von heterobimetallischen [FeNi]-Komplexen mit Cyclopentadienylliganden erschlossen werden.

Da sich Phosphane einfach an Cyclopentadienylkomplexe des Nickels und des Eisens addieren lassen, und aufgrund der zahlreich beschriebenen bimetallicen Komplexe, die über Bis(diphenylphosphino)methan (dppm) miteinander verbrückt sein können, schien der dppm-Ligand ideal geeignet, um heterobimetallische [FeNi]-Komplexe darzustellen. Diese könnten zudem noch über eine geeignete räumlichen Nähe der beiden Metallzentren zueinander verfügen.

Die Herstellung heterobimetallischer [FeNi]-Komplexe sollte auf zwei Wegen möglich sein (Schema 2.1). Ausgehend von einem dppm-Eisenkomplex könnte ein Nickelkomplexfragment an das

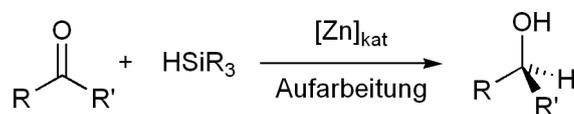
freie Phosphoratom des dppm-Liganden koordinieren, oder komplementär dazu sollte ein Eisenkomplexfragment an einen dppm-Nickelkomplex binden können. Zur zusätzlichen Stabilisierung sollten weitere verbrückende Liganden wie Thiolate eingefügt werden. Schließlich sollte der Einbau weiterer Basenfunktionen die heterolytische Wasserspaltung erleichtern.



Schema 2.1: Synthesestrategie heterobimettallischer [FeNi]-Komplexe.

2.2 Katalytisch aktive Zinkkomplexe zur Hydrosilylierung von Ketonen

Zink ist ein vielversprechender, nicht toxischer Kandidat als Katalysator in der Hydrosilylierung von Carbonylgruppen (Schema 2.2). Jedoch leiden die bisherigen Systemen an hoher Katalysatorbelastung, langen Reaktionszeiten und einer geringen Lebensdauer. Zusätzlich ist der genaue Katalysemechanismus der Hydrosilylierung nicht vollständig geklärt.



Schema 2.2: Zinkkatalysierte Hydrosilylierung von Ketonen.

Auf der Basis der gemischt harten und weichen Liganden sollte mit Hilfe von Diketosulfiden als Liganden stabilere und effizientere Zinkkatalysatoren für die Hydrosilylierung erhalten werden. Die zwei aciden Protonen des Diketosulfidligandenrückgrats sollten für die Enolisierung der Ketofunktionen relativ leicht abstrahiert werden können. Die so entstehenden Dienolatsulfide könnten zusätzlich durch die Ausbildung zweier Fünfringsysteme zur Komplexierung von Zink geeignet sein (Schema

2.1). Die Anwesenheit von Sauerstoffatomen sollte die Wechselwirkung mit Silanen und somit ihre Aktivierung während der Katalyse erleichtern. Durch systematische Variation der Ligandenumgebung des Zinks sollten zudem Hinweise zum Mechanismus der Katalyse erhalten werden können.

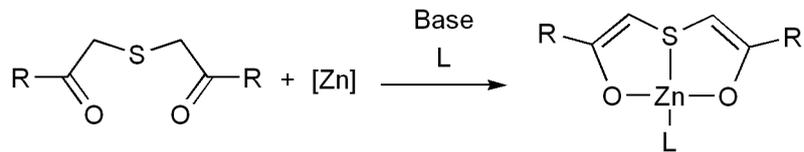


Abb. 2.1: Strategie zur Bildung der Dienolatsulfidzinkkomplexe.

Kapitel 3

Ergebnisse und Diskussion

3.1 Bis(diphenylphosphino)methansysteme

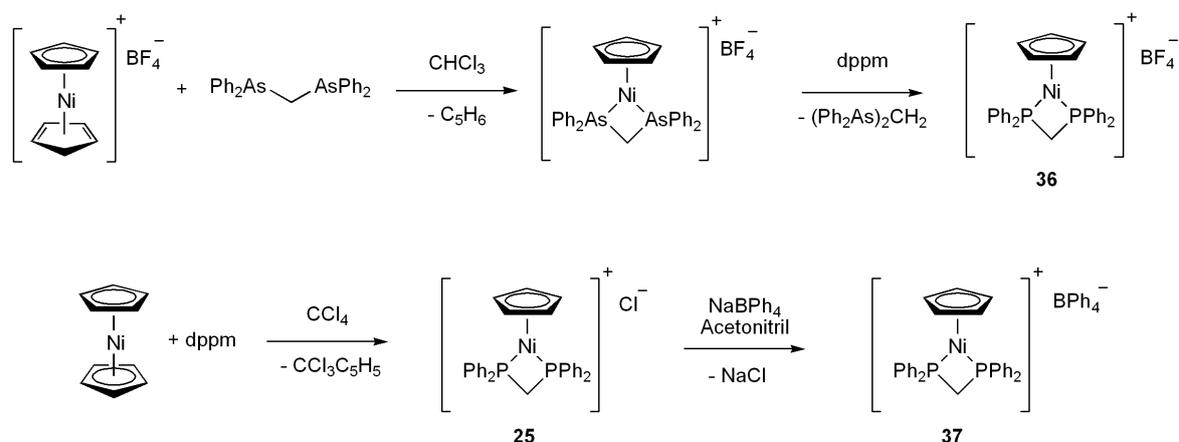
3.1.1 Ausgangsverbindungen

Als Modellsysteme der [NiFe]-Hydrogenase sollten heterobimetallische [FeNi]-Komplexe dargestellt werden, in denen die Metallzentren über den Bis(diphenylphosphino)methanliganden (dppm) verbrückt sind. Der dppm-Ligand sollte zum einen stabile Bindungen mit den Metallzentren bilden und zum anderen für einen Fe–Ni-Abstand sorgen, der nahe an dem des Cofaktors der [NiFe]-Hydrogenase liegt. Der dppm-Ligand sollte schrittweise zuerst an ein einzelnes Metall koordiniert werden. Der entstandene dppm-Metallkomplex sollte dann an das zweite Metall koordiniert werden (Schema 2.1, S. 18).

3.1.1.1 Die Nickelkomplexe **26**, **27** und **37**

Die Synthese von [NiCp(CN)(dppm)] **26** (Cp = Cyclopentadienyl) und [NiCp(SPh)(dppm)] **27** wurde von Sato *et al.* und etwas später auch von Kuhn *et al.* beschrieben (Schema 1.3, S. 10).^[73,74]

Die Kristallstrukturen von **26** und **27** waren bislang unbekannt. Die ringgeschlossene Verbindung [NiCp(dppm- κ^2P,P')]X war bisher nur für X = I, Cl (**25**) oder BF₄⁻ (**36**) bekannt.^[75,76,132,133] Die Darstellung von **36** (Schema 3.1) erfolgte über die Zwischenstufe eines Diarsinkomplexes.^[133] Der Komplex [NiCp(dppm- κ^2P,P')]BPh₄ **37** konnte durch Salzmetathese von [NiCp(dppm- κ^2P,P')]Cl **25** mit Natriumtetraphenylborat in Acetonitril in 93 % Ausbeute dargestellt werden.



Schema 3.1: Darstellung von **26**^[133] und **37**.

Im ³¹P-NMR-Spektrum werden für die Phosphorkerne der offenkettigen Komplexe zwei Dubletts mit den Kopplungskonstanten ²J_{PP} = 66.1 Hz (**26**) bzw. 63.5 Hz (**27**) beobachtet. Die chemischen Verschiebungen betragen für den nicht am Metall koordinierenden Phosphorkern δ = −24.3 (**26**) bzw. −26.4 (**27**) und für den am Nickel gebundenen Phosphorkern 36.2 ppm (**26**) bzw. 30.0 ppm (**27**). Verbindung **37** zeigt ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von δ = −16.4 ppm.

Kristalle von **26** und **37** konnten durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Dichlormethanolösung von **26** bzw. **37** erhalten werden. Verbindungen **26** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit vier Molekülen in der Elementarzelle, während Verbindung **37** in der monoklinen Raumgruppe P2₁ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert. Verbindung **27** kristallisiert aus einer gesättigten Diethyletherlösung bei −20 °C in der monoklinen Raumgruppe P2₁/n mit zwei Molekülen in der Elementarzelle. In allen drei Komplexen besitzt das d⁸-Nickelzentrum Halbsandwichstruktur. In **37** ist der P1–Ni1–P2-Winkel (76.77(2)°) zusätzlich durch die Ringspannung des NiP₂C-Vierrings verkleinert. Die Nickelligandabstände in **26**, **27** und **37** entsprechen den Bindungslängen vergleichbarer Verbindungen.^[77,134]

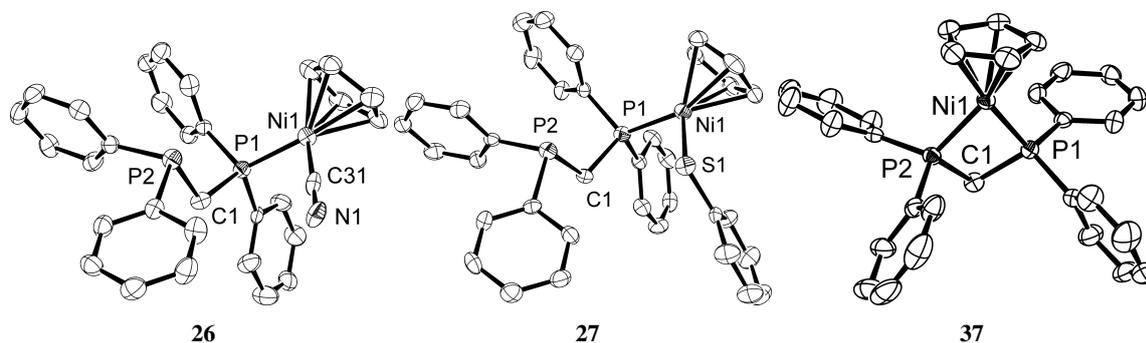


Abb. 3.1: Molekülstruktur von **26**, **27** und des Kations von **37** im Kristall. Das in der asymmetrischen Einheit von **27** enthaltene Diethylethermolekül und das Tetraphenylboratanion von **37** sind nicht gezeigt. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 3.1: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **26**, **27** und **37**.

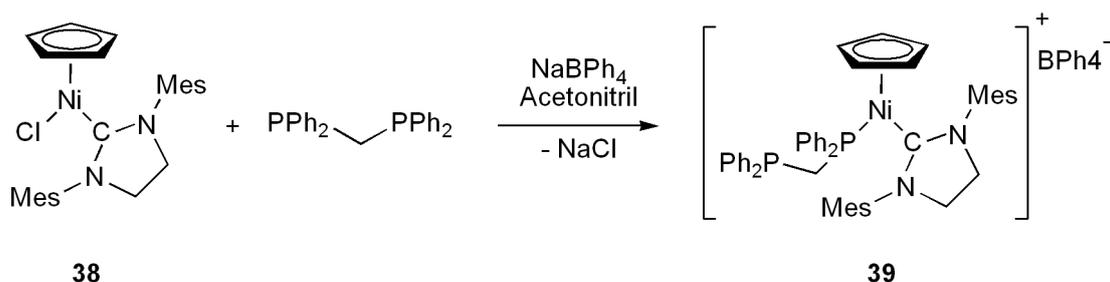
	26		27		37
Ni1-P1	214.01(15)		214.00(8)		213.07(6)
Ni1-C31	184.3(5)	Ni1-S1	218.91(7)	Ni1-P2	212.77(6)
P1-C1	183.8(4)		182.6(2)		184.9(2)
C1-P2	184.7(4)		185.4(2)		184.2(2)
N1-C31	115.4(5)				
C31-Ni1-P1	92.25(16)	P1-Ni1-S1	98.19(3)	P2-Ni1-P1	76.77(2)
C1-P1-Ni1	116.10(17)		117.79(9)		94.31(7)
P1-C1-P2	113.9(2)		112.53(12)		91.54(10)
N1-C31-Ni1	178.8(4)	C31-S1-Ni1	108.93(10)	C1-P2-Ni1	94.61(7)

3.1.1.2 Verbindung [NiCp(SiMes)(dppm)]BPh₄ **39**

Seit der Entdeckung von stabilen *N*-heterocyclischen Carbenen (NHCs) durch Arduengo *et al.* 1991^[135] haben diese zahlreiche Bereiche der Metallkoordinationschemie erobert. Die sterischen Eigenschaften lassen sich durch Substitution der Gruppen an den Stickstoffatomen oder am Ligandenrückgrat vielfältig variieren.^[136] Abbildung 3.2 zeigt einige der häufig verwendeten NHCs. In ihren Eigenschaften sind sie bessere Elektronendonatoren als die meisten tertiären Phosphane und bilden somit stabile Übergangskomplexe.^[137,138] Kremzow *et al.* berichteten von der Darstellung von Carben(phosphan)nickelkomplexen,^[139] jedoch sind Cyclopentadienyl(carben)phosphanickelverbindungen bislang nicht beschrieben worden. Die gleichzeitige Koordi-

nation eines NHC-Liganden und von dppm an Nickel sollte zu einer erhöhten Stabilität der erhaltenen Nickelkomplexe führen.

Salzmetathese von $[\text{NiCpCl}(\text{SIMes})]$ **38** mit Natriumtetraphenylborat in Gegenwart von dppm in Acetonitril lieferte $[\text{NiCp}(\text{SIMes})(\text{dppm})]\text{BPh}_4$ **39** in 66 % Ausbeute (Schema 3.2). Im Gegensatz



Schema 3.2: Darstellung von **39** durch Salzmetathese.

zu $[\text{NiCp}(\text{SIMes})\text{Cl}]$ **40**,^[140] $[\text{NiCp}(\text{SIMes})\text{Br}]$ **41** und $[\text{NiCp}(\text{SIMes})\text{Me}]$ **42**,^[141] sind die Methylenprotonen des Carbenliganden von **39** aufgrund einer gehinderten Rotation um die Ni–C-Bindung chemisch inäquivalent. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind daher für diese Protonen zwei Multipletts bei $\delta = 3.64\text{--}3.75$ und $3.80\text{--}3.91$ ppm zu sehen. Für den ^{13}C -Kern des Carben-Kohlenstoffatoms wird ein Dublett bei $\delta = 201.0$ ppm ($^2J_{\text{PC}} = 17.2$ Hz) beobachtet. Die chemische Verschiebung unterscheidet sich nur wenig von der der analogen Chlor-, Brom- und Methylkomplexe **40** ($\delta = 201.0$ ppm), **41** ($\delta = 203.2$ ppm) bzw. **42** ($\delta = 217.8$ ppm). Im $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum sind die beiden Signale der P-Atome zu zwei Dubletts aufgespalten. Die Kopplungskonstante ($^2J_{\text{PP}} = 32$ Hz) ist damit ungefähr halb so groß wie in dem entsprechenden neutralen Eisenkomplex $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})(\text{dppm})]$ **45** ($^2J_{\text{PP}} = 61.4$ Hz) oder in den neutralen Nickelkomplexen $[\text{NiCpI}(\text{dppm})]$ (56 Hz), $[\text{NiCp}(\text{CN})(\text{dppm})]$ **26** (64 Hz) und $[\text{NiCp}(\text{SPh})(\text{dppm})]$ **27** (64 Hz). Die Ursache für die kleinere Kopplungskonstante dürfte am induktiven Effekt des positiv geladenen Nickelzentrums liegen.^[142] Die chemische Verschiebung des nicht koordinierenden P-Kerns beträgt $\delta = -23.1$ ppm, die des zweiten P-Kerns $\delta = 27.5$ ppm.

Durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine Dichlormethanlösung von **39** konnten grüne Einkristalle erhalten werden. Verbindung **39** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit vier Molekülen je Elementarzelle. Das Nickelatom besitzt Halbsandwichstruktur. Die C_3N_2 -Ebene des Carbens ist mit 69.8° verkippt zur C1-Ni1-P1 -Ebene. Die beiden Stickstoffatome N1 und N2, das Carbenkohlenstoffatom C1 und das Nickelzentrum Ni1 liegen in einer Ebene. Der C1-Ni1-

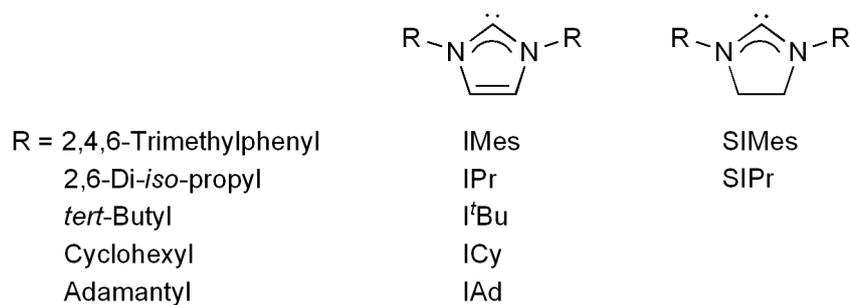


Abb. 3.2: Ungesättigte und gesättigte *N*-heterocyclische Carbene und deren gängige Bezeichnungen.

Abstand beträgt 191.9 pm und ist geringfügig länger als im Chloro-, Bromo- und Methylkomplex **40** (189.0 pm), **41** (190.6 pm) bzw. **42** (186.7 pm). Die Ni1–P1-Bindungslänge ist mit 217.86(9) pm ca. 4 pm länger als in den entsprechenden neutralen Cyano- und Thiophenolatkomplexen **26** und **27**.

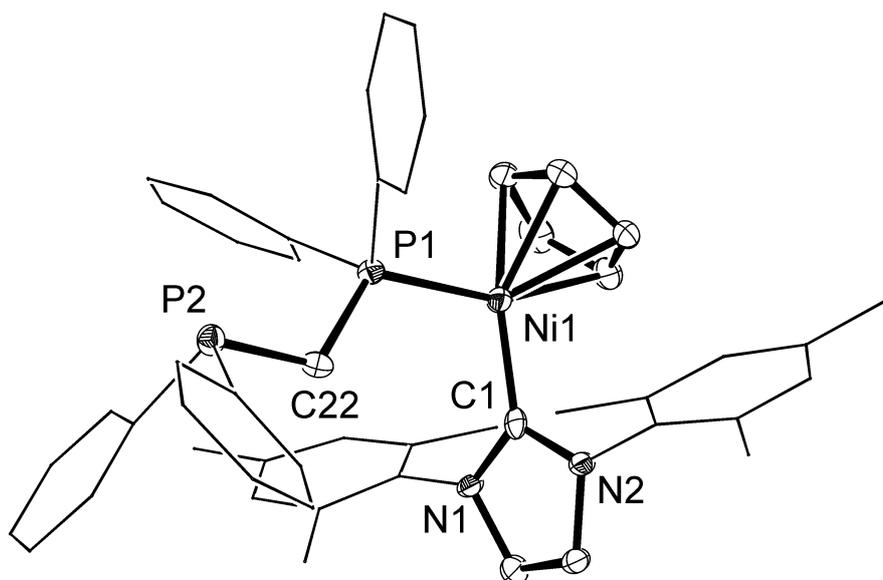


Abb. 3.3: Molekülstruktur des Kations von **39** im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 3.2: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **39**.

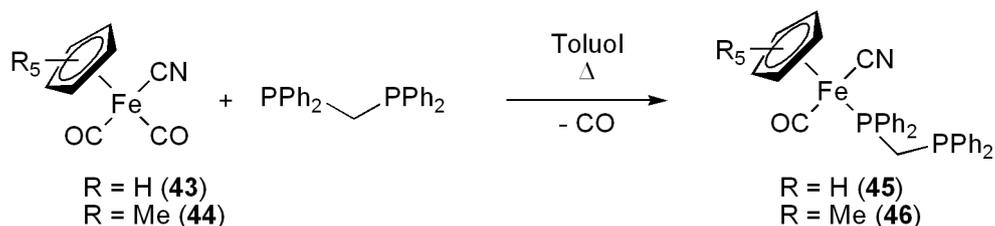
[CpNi(SIMes)(dppm)]BPh ₄ 39					
Ni1-C1	191.9(3)	N2-C3	147.9(4)	N2-C1-N1	106.7(3)
Ni1-P1	217.86(9)	C2-C3	151.1(4)	N2-C1-Ni1	125.1(2)
N1-C1	135.6(4)	P1-C22	181.9(3)	N1-C1-Ni1	128.0(3)
C1-N2	134.2(4)	P2-C22	186.8(3)	P1-C22-P2	117.62(16)
N1-C2	147.7(4)	C1-Ni1-P1	105.76(9)	C22-P1-Ni1	115.76(11)

3.1.1.3 Die Verbindungen $[\{\text{FeCp}^{\text{R}}(\text{CN})(\text{CO})(\text{dppm})\}]$ **45** und **46**

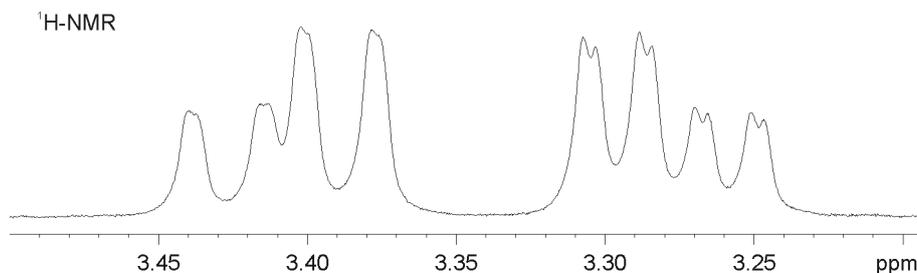
Die Verbindung $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})_2]$ **43** wurde bereits 1954 von Piper *et al.* dargestellt.^[143] Die Synthese der permethylierten Spezies $[\text{FeCp}^*(\text{CN})(\text{CO})_2]$ **44** (Cp* = Pentamethylcyclopentadienyl) gelang dann 2001 in der Darensbourg-Arbeitsgruppe.^[144] Die Umsetzung von $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3)]\text{X}$ (R^{1,2,3} = Ph, Me; X = Cl, Br, I) mit Alkalicyanid führte unter CO-Abspaltung zur Bildung von $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})(\text{PR}^1\text{R}^2\text{R}^3)]$.^[145–147]

Die Cyanogruppe am Eisen erhöht die Ähnlichkeit der Komplexe mit dem aktiven Zentrum der [NiFe]-Hydrogenase, in der die Koordinationssphäre am Eisen zwei Cyano- und einen Carbonylliganden enthält. Da der Cyanoligand die Fähigkeit besitzt, Metallzentren linear zu verbrücken, könnte dies zur Bildung von bimetalischen Komplexen führen, in denen die Metalle sowohl über den dppm-Liganden als auch über die Cyanogruppe miteinander verbrückt sind. Diese Komplexe sollten eine erhöhte Stabilität aufweisen.

Die Darstellung von $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})(\text{dppm})]$ **45** und $[\text{FeCp}^*(\text{CN})(\text{CO})(\text{dppm})]$ **46** erfolgte in Analogie zur Synthese von $[\text{FeCpI}(\text{CO})(\text{dppm})]$ **31**.^[78] Es wurden die Cp- und Cp*-Eisenkomplexe hergestellt, da dadurch zum einen eine möglichst große Breite der Redoxpotentiale erreicht wird (Kapitel 1.1.4) und zum anderen der Cp*-Ligand im Vergleich zum Cp-Liganden weniger zu Fehlordnungen im Kristall neigt und so die Kristallisation begünstigt. Durch mehrstündiges Erhitzen unter Rückfluß einer Toluollösung von **43** bzw. **44** und dppm (Schema 3.3), wurde **45** bzw. **46** in 65 bzw. 69 % Ausbeute erhalten. Wurde die Reaktion stattdessen entsprechend der Darstellung von $[\text{FeCpI}(\text{CO})(\text{dppm})]$ **31** in Benzol durchgeführt, so reichte die thermische Energie nicht aus, um einen Carbonylliganden zu substituieren.

Schema 3.3: Darstellung von **45** und **46**.

Die beiden Protonen der dppm-Methylengruppe sind aufgrund der vier unterschiedlichen Liganden am Eisen diastereotop. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **45** erscheinen sie jeweils als ein Dublett eines Dubletts eines Dubletts bei $\delta = 3.27$ ($^1J_{HH} = 15.0$ Hz, $^2J_{HP} = 7.5$ Hz, $^2J_{HP} = 1.8$ Hz) und 3.40 ppm ($^1J_{HH} = 15.0$ Hz, $^2J_{HP} = 9.6$ Hz, $^2J_{HP} = 1.4$ Hz) (Abbildung 3.4). Für **46** ergeben die Methylenpro-

Abb. 3.4: $^1\text{H-NMR}$ von **45** im Bereich der diastereotopen Methylenprotonen.

tonen ein nicht aufgelöstes Multiplett. Die Signale der ^{13}C -Kerne der Cyano- und Carbonylliganden von **45** und **46** besitzen chemische Verschiebungen im typischen Bereich. Durch Kopplung mit dem Phosphorkern sind die Signale in Dubletts aufgespalten. Die Resonanz des nicht am Eisen koordinierenden Phosphorkerns ist mit $\delta = -26.4$ (**45**) und -25.8 ppm (**46**) kaum gegenüber freiem dppm ($\delta = -22$ ppm) verändert. Die des zweiten P-Kerns ist mit $\delta = 68.5$ (**45**) bzw. 67.6 ppm (**46**) hingegen stark gegenüber freiem dppm tieffeldverschoben. Beide Signale sind durch Kopplung zu zwei Dubletts aufgespalten ($^2J_{PP} = 61.4$ (**45**) bzw. 48.1 Hz (**46**)). Im IR-Spektrum wird eine einzelne Banden für die Carbonylstreckschwingungen bei $\tilde{\nu} = 1951$ (**45**) bzw. 1931 cm^{-1} (**46**) beobachtet. Die geringere Stärke der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindung in **46** im Vergleich zu **45** resultiert aus einer erhöhten $\text{Fe}-\text{C}-\pi^*$ -Rückbindung. Die Elektronendichte am Eisen ist in **46** wegen des Cp^* -Liganden erhöht. Trotz unterschiedlicher Liganden entspricht die Stärke der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung von **45** der in $[\text{FeCpI}(\text{CO})(\text{dppm})]$ **31** ($\tilde{\nu} = 1950$ cm^{-1}).^[78] Die Signale der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung liegen bei $\tilde{\nu} = 2089$ für **45** und 2085 cm^{-1} für **46**.

Kristalle von **45** und **46**, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Dichlormethanlösung von **45** bzw. **46** erhalten werden. Verbindung **45** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der asymmetrischen Einheit und acht Molekülen in der Elementarzelle, während Verbindung **46** in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle kristallisiert. In beiden Komplexen liegen die Fe-Atome in einer Halbsandwichstruktur vor. Die angegebenen Bindungslängen und -winkel von **45** sind über die zwei Moleküle der asymmetrischen Einheit gemittelt. Die Zuordnung der Carbonyl- und Cyanogruppen erfolgte durch den Vergleich der R-Werte der Kristallstrukturanalyse. Die dadurch erhaltenen Fe–C-Bindungslängen passen zu denen, die Darensbourg *et al.* für $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})_2]$ und $[\text{FeCp}^*(\text{CN})(\text{CO})_2]$ berichtet hat.^[144] So sind die Fe1–C1-Bindungen zu den Cyanoliganden mit 186.9(4) (**45**) und 185.6(2) pm (**46**) deutlich länger als die Fe1–C2-Abstände zu den Carbonylliganden mit 178.3(3) (**45**) und 178.6(2) pm (**46**). Die Fe1–P1-Bindungslängen zum P-Atom entsprechen mit 220.43(13) (**45**) und 221.62(6) pm (**46**) den Fe–P-Bindungslängen verwandter Komplexe.^[148]

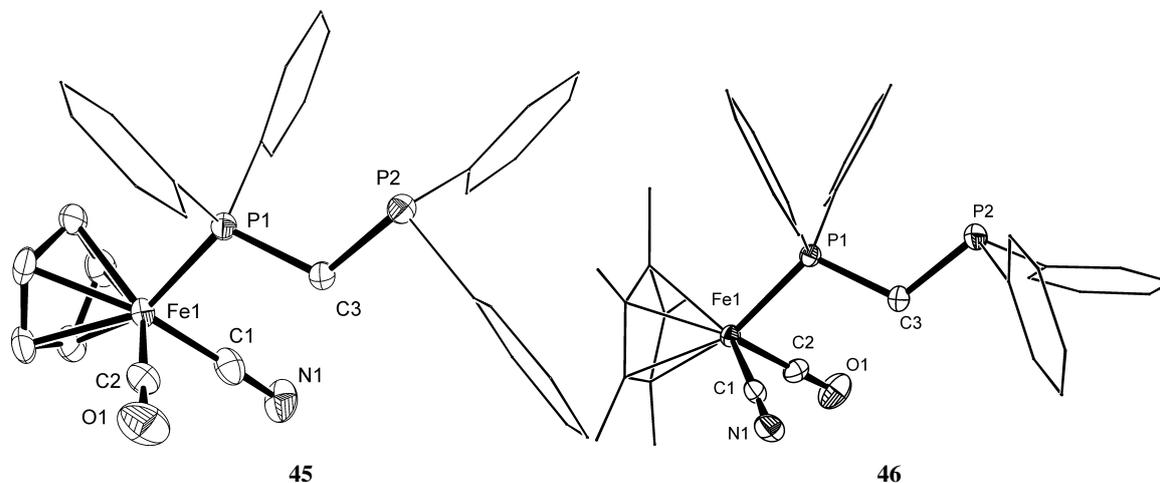


Abb. 3.5: Molekülstruktur von **45** und **46** im Kristall. Das zweite Molekül der asymmetrischen Einheit von **45** ist nicht gezeigt. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

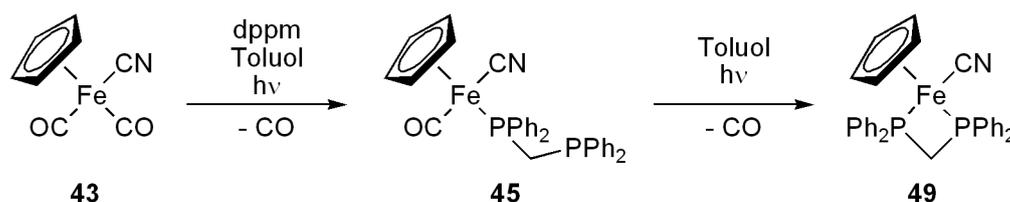
Tab. 3.3: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **45** und **46**. Für **45** sind gemittelte Werte über die zwei Moleküle der asymmetrischen Einheit angegeben.

	45	46		45	46
Fe1-C1	186.9(4)	185.6(2)	C2-Fe1-P1	88.54(10)	88.70(7)
Fe1-C2	178.3(3)	178.6(2)	C1-Fe1-P1	91.91(10)	86.81(7)
Fe1-P1	220.43(13)	221.62(6)	N1-C1-Fe1	177.5(3)	178.0(2)
O1-C2	115.4(4)	115.3(3)	O1-C2-Fe1	179.7(3)	177.22(19)
N1-C1	115.1(4)	114.7(3)	P1-C3-P2	116.65(15)	116.47(11)
C2-Fe1-C1	90.04(15)	95.72(9)	C3-P1-Fe1	112.67(10)	110.87(7)

3.1.1.4 Verbindung [FeCp(CN)(dppm- κ^2P,P')] **49**

Der kationische Komplex [CpFe(CO)(dppm- κ^2P,P')]⁺ **47** wurde erstmals 1979 von English *et al.* aus der Reaktion von [Fe₂Cp₂(CO)₃(SEt)]BPh₄ mit dppm erhalten.^[149] Durch Substitution der Carbonylliganden wurden zahlreiche andere [FeCp(dppm- κ^2P,P')L]-Komplexe dargestellt, wobei der dppm-Ligand erst im letzten Schritt der Synthese eingeführt wurde.^[150–155] Baird *et al.* stellten 1984 aus der Reaktion von [FeCpBr(dppe- κ^2P,P')] (dppe = Bis(diphenylphosphino)ethan) mit KCN das entsprechende [FeCp(CN)(dppe- κ^2P,P')] **48** dar.^[156]

In **45** ist das Cyanid stark an das Eisenzentrum gebunden, sodass die Bildung eines kationischen Komplexes durch Cyanidabspaltung auszuschließen war. Dennoch konnte durch Carbonylabspaltung ein Ringschluß mit dem dppm-Liganden erreicht werden. Wurde dazu eine Lösung von **43** und dppm in Toluol für drei Tage mit UV-Licht einer Niederdruck-Quecksilberdampflampe bestrahlt, so wurden in einer langsamen Reaktion sukzessive beide Carbonyle unter Ringschluss des dppm-Liganden abgespalten (zum Vergleich: Die Bildung von [FeCp(CO)(dppm- κ^2P,P')]I aus [FeCpI(CO)₂] **128** war nach einer halben Stunde Bestrahlung mit UV-Licht in hohen Ausbeuten abgeschlossen^[79]). Die Ausbeute an [CpFe(CN)(dppm- κ^2P,P')] **49** betrug 25 %.



Schema 3.4: Schrittweise Darstellung von **49** durch Photolyse von **45**.

Aufgrund des Ringschlusses zeigen die diastereotopen Methylenprotonen des dppm-Liganden im ^1H -NMR-Spektrum jeweils ein Dublett eines Triplets bei $\delta = 3.80$ ($^2J_{HH} = 14.1$ Hz, $^2J_{PH} = 11.5$ Hz) und 4.41 ppm ($^2J_{HH} = 14.1$ Hz, $^2J_{PH} = 9.8$ Hz). Der ^{13}C -Kern des Cyanoliganden liefert ein Triplett bei 153.9 ppm ($^2J_{PC} = 29.6$ Hz). Im IR-Spektrum zeigte die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung eine einzelne Bande mit hoher Intensität bei $\tilde{\nu} = 2071$ cm^{-1} .

Bei -20 °C kristallisierte Verbindung **49** aus einer gesättigten Ethanol-Diethylether-Mischung in Form grüner Einkristalle in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ mit zwei Molekülen von **49** und zwei Molekülen Ethanol in der Elementarzelle. Das Eisenzentrum ist aufgrund der hohen Ringspannung des dppm-Liganden stark verzerrt oktaedrisch koordiniert. Der P1–Fe1–P2-Winkel beträgt $73.981(18)^\circ$ (in $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{dppm-}\kappa^2P,P')]$ ist dieser 84.8° ^[157]). Aus dem gleichen Grund ist der P1–C2–P2-Winkel mit $90.89(7)^\circ$ deutlich kleiner als der Tetraederwinkel eines sp^3 -hybridisierten C-Atoms. Der FeP_2C -Vierring weicht von der Planarität ab. Die P1–C2–P2- und P1–Fe1–P2-Ebenen schneiden sich unter einem Winkel von 24.0° . Die Fe–P-Bindungsabstände betragen 218.92(5) (Fe1–P1) und 217.95(5) pm (Fe1–P2) und sind somit etwas kürzer als in **47** (222.6 und 219.8 pm).^[149] Die Bindungsverhältnisse des Cyanoliganden entsprechen denen in **48**.^[157]

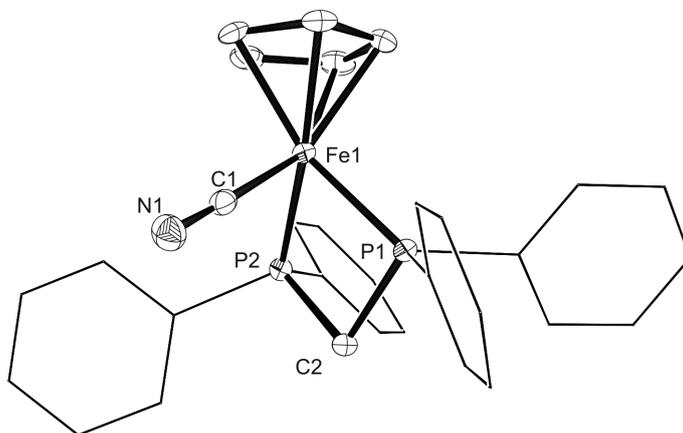


Abb. 3.6: Molekülstruktur von **49** im Kristall. Das in der asymmetrischen Einheit befindliche Ethanolmolekül ist nicht gezeigt. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Im Kristall bilden je zwei Moleküle des Eisenkomplexes und zwei Ethanolmoleküle eine Einheit, mit attraktiven Aren-Aren-Wechselwirkungen zwischen den Phenylresten der dppm-Liganden (intermolekularer C–C-Abstand 336.9(2) pm) und mit Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Cya-

Tab. 3.4: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **49**

[CpFe(CN)(dppm)] 49					
Fe1-C1	189.15(19)	N1-C1	115.9(2)	C2-P1-Fe1	94.60(5)
Fe1-P2	217.95(5)	P1-P2	262.85(6)	N1-C1-Fe1	178.18(16)
Fe1-P1	218.92(5)	C1-Fe1-P2	86.56(5)	C2-P2-Fe1	94.93(6)
P1-C2	184.46(17)	C1-Fe1-P1	87.32(5)	P2-C2-P1	90.89(7)
P2-C2	184.43(17)	P2-Fe1-P1	73.981(18)		

noligand und der Hydroxygruppe des Ethanol (H-Position berechnet, intermolekularer N–O-Abstand 279.9(3) pm).

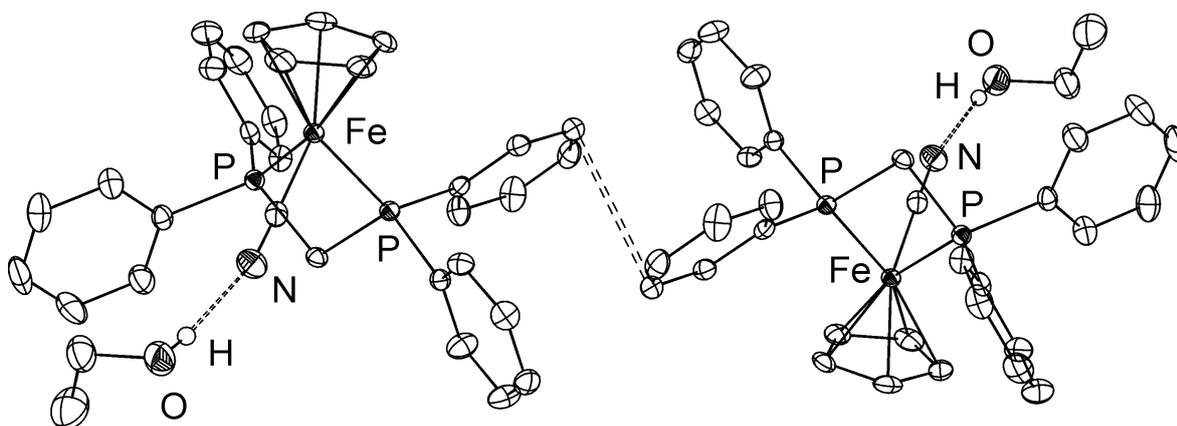


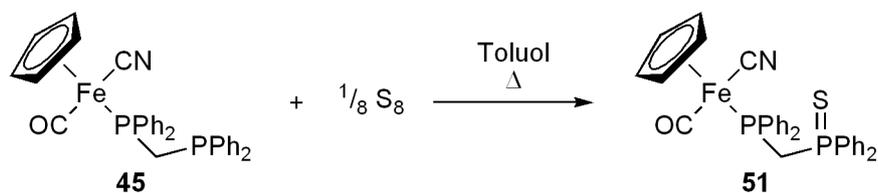
Abb. 3.7: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den CN-Gruppen von **49** und Ethanolmolekülen im Festkörper (H-Position berechnet), sowie attraktive Aren-Aren-Wechselwirkungen zwischen zwei Molekülen von **49**.

Die Bestrahlung des permethylierten Komplexes $[\text{FeCp}^*(\text{CN})(\text{CO})_2]$ **50** mit UV-Licht in Gegenwart von dppm zeigt im ^{31}P -NMR-Spektrum die Bildung der ringgeschlossenen Verbindung $[\text{FeCp}^*(\text{CN})(\text{dppm}-\kappa^2\text{P},\text{P}')]]$. Allerdings ist die Ausbeute selbst nach 14 h sehr gering und es konnte die Bildung zahlreicher Nebenprodukte beobachtet werden.

3.1.1.5 Verbindung $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})]$ **51**

Phosphane werden an Luft leicht zu den entsprechenden Phosphanoxiden,^[158,159] mit elementarem Schwefel zu den Phosphansulfiden oxidiert.^[160] Von letzteren ist eine Koordination über den Schwefel an Übergangsmetalle wie Cu, Pd, Pt und Au,^[161] Cr, Mo und W,^[162] Hg,^[163] und Ni^[164] bekannt.

Die freie Phosphorgruppe in **45** konnte durch elementaren Schwefel oxidiert werden (Schema 3.5). Eine Lösung von **45** und Schwefel in Toluol lieferte nach 24 h bei 70 °C $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})]$ **51** in 95 % Ausbeute.



Schema 3.5: Darstellung von **51**.

Das ^1H -NMR-Spektrum liefert für die diastereotopen Methylenprotonen jeweils ein Dublett eines Dubletts eines Dubletts bei $\delta = 3.68$ ($^1J_{\text{HH}} = 15.7$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 11.8$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 6.8$ Hz) und 4.17 ppm ($^1J_{\text{HH}} = 15.7$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 11.3$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 7.5$ Hz). Die chemischen Verschiebungen der NMR-aktiven Kerne der Liganden am Eisenatom werden durch die Oxidation kaum beeinflusst. Das Dublett des ^{31}P -Kerns des Phosphansulfids liegt mit $\delta = 35.3$ ppm ($^2J_{\text{PP}} = 31.0$ Hz) im typischen Bereich.^[165] Die Streckschwingung des Carbonylliganden im IR-Spektrum liegt bei $\tilde{\nu} = 1964$ cm^{-1} , die des Cyanidliganden bei $\tilde{\nu} = 2085$ cm^{-1} . Die Schwingungsfrequenz des CO-Liganden erfährt durch die Oxidation des P-Atoms eine merkliche Erhöhung der Schwingungsfrequenz um $\Delta\tilde{\nu} = 12$ cm^{-1} , während die des CN-Liganden um $\Delta\tilde{\nu} = 5$ cm^{-1} abnimmt.

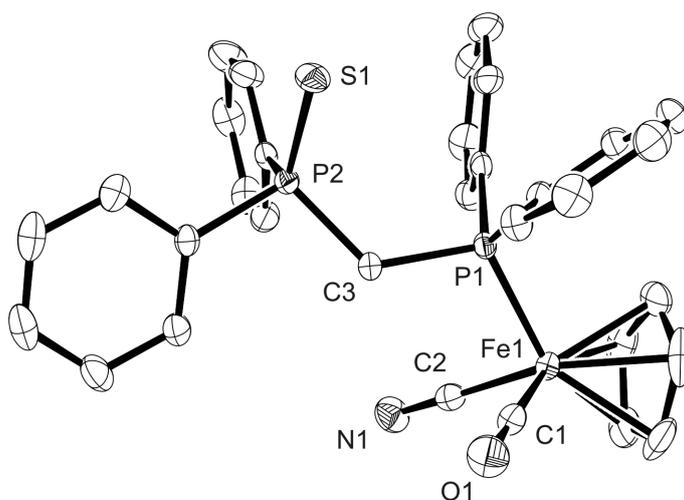


Abb. 3.8: Molekülstruktur von **51** im Kristall. Das in der asymmetrischen Einheit befindliche Dichlormethanmoleküle ist nicht gezeigt. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungselipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Einkristalle der Verbindung **51**, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, konnten durch langsames Verdampfen einer gesättigten Dichlormethanolösung erhalten werden. Verbindung **51** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen und zwei Dichlormethanmolekülen in der Elementarzelle. Das Eisenzentrum weist eine Halbsandwichstruktur auf. Die Bindungswinkel in **51** haben sich gegenüber denen in der Ausgangsverbindung **45** nur geringfügig verändert. Die P=S-Bindung weist vom Eisenzentrum weg, wobei der S1–P2–P1–Fe1-Diederwinkel 155.0° beträgt.

Tab. 3.5: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von **51**

[CpFe(CO)(CN)(PPh ₂ CH ₂ PPh ₂ =S)] 51					
Fe1-C1	175.2(3)	P1-C3	184.1(2)	O1-C1-Fe1	179.0(2)
Fe1-C2	189.8(2)	P2-C3	182.0(2)	C3-P2-S1	115.56(8)
Fe1-P1	219.92(7)	C1-Fe1-C2	93.00(11)	P2-C3-P1	123.56(12)
S1-P2	194.57(8)	C1-Fe1-P1	90.73(8)	C3-P1-Fe1	109.64(7)
O1-C1	114.9(3)	C2-Fe1-P1	90.85(7)		
N1-C2	115.9(3)	N1-C2-Fe1	178.7(2)		

Die Moleküle von **51** sind im Festkörper zu eindimensionalen Ketten angeordnet (Abbildung 3.9). Es bestehen intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Cyclopentadienylliganden und einem der beiden Arylrest an der Phosphansulfidgruppe. Der intermolekulare C–C-Abstand beträgt $334.4(3)$ pm.

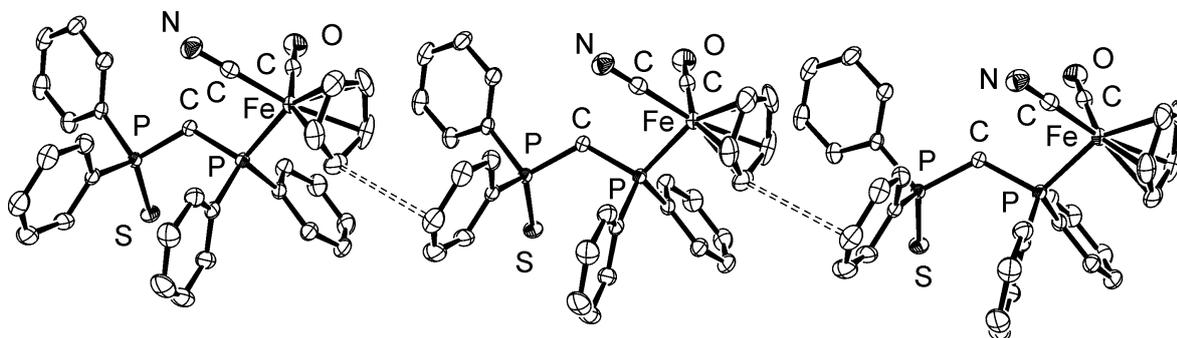


Abb. 3.9: Intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Cp-Ringen und Arylsubstituenten im Festkörper von **51**.

Faller *et al.* und Suranna *et al.* berichteten von Ru- bzw. Pd-Komplexen mit PPh₂CH₂Ph₂P=S als bidentatem Liganden.^[166,167] Daher wurde versucht, durch UV-photolytische Decarbony-

lierung und intramolekularen Koordination des Schwefels der P=S-Gruppe zum Eisen zu $[FeCp(CN)(PPh_2CH_2PPh_2 = S)]$ zu gelangen. Die Bestrahlung wurde im Quarz-NMR-Röhrchen mit Hilfe einer Niederdruck-Quecksilberdampfampe durchgeführt und mittels ^{31}P - und 1H -NMR kontrolliert. Kurze Bestrahlungszeiten führten zu keinerlei Umsetzung während sich **51** bei längerer Belichtung zersetzte und $PPh_2CH_2PPh_2 = S$ freigesetzt wurde.

3.1.2 Darstellung heterobimetallischer Komplexe

Die Bildung einer heterobimetallischen [FeNi]-Verbindung nach Schema 2.1 (S. 18) wurde bei den Reaktionen der Komplexe aus Kapitel 3.1.1 und zweiwertigen Eisen- bzw. Nickelverbindungen nicht beobachtet werden. Mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie konnte lediglich gezeigt werden, dass häufig ein Ligandenaustausch zwischen dem Fe- und Ni-Zentrum stattgefunden hat. Infolgedessen wurde in den ^{31}P -NMR-Spektren als Hauptprodukt die ringgeschlossenen Ni- bzw. Fe-Verbindungen (Abbildung 3.10) identifiziert.

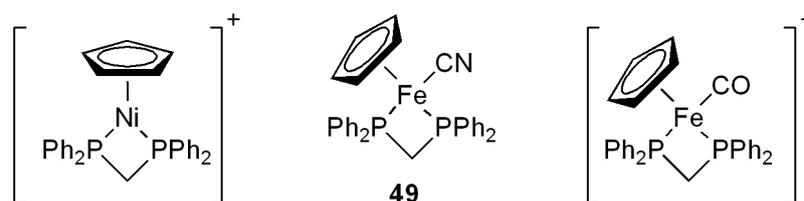
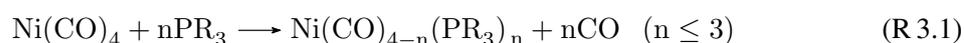


Abb. 3.10: Ringgeschlossene Ni- bzw. Fe-Verbindungen.

3.1.2.1 Reaktion von **45** und **46** mit Tetracarbonylnickel

Die Ergebnisse aus den Reaktionen mit Ni(II)-Komplexen, die zu Ligandenaustausch führten (Kapitel 3.1.2), legten nahe, Nickelkomplexe in niedriger Oxidationstufe einzusetzen. Es ist bekannt, dass Tetracarbonylnickel sukzessive seine Carbonylliganden mit einer Vielzahl von Aryl- und Alkylphosphanen austauschen kann (Reaktion R 3.1).^[168–171]



Der chelatisierte Eisenkomplex **47** zeigte keine Reaktion mit $Ni(CO)_4$ (Schema 3.6). Nach einiger Zeit fiel lediglich elementares Nickel aus der Reaktionslösung aus. Im Gegensatz dazu reagierten

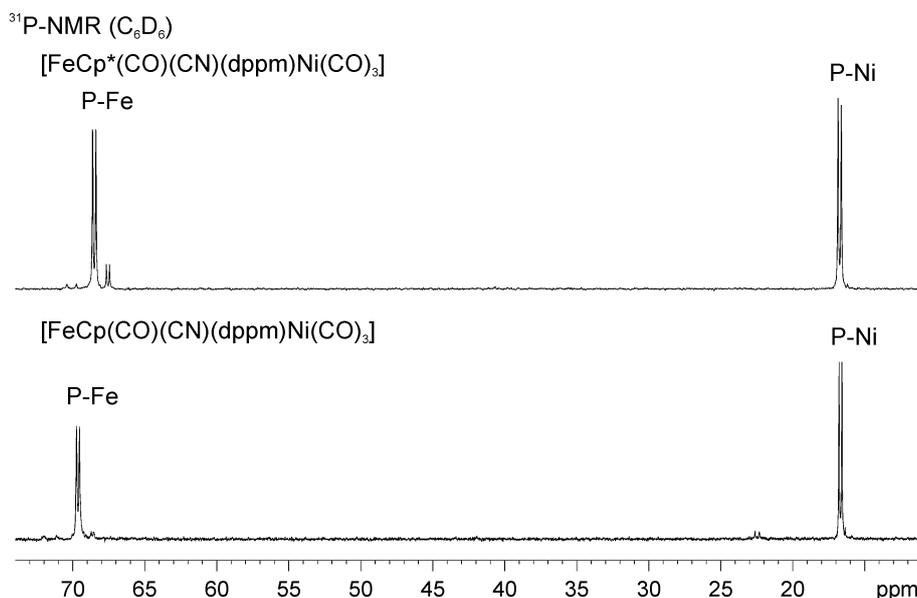
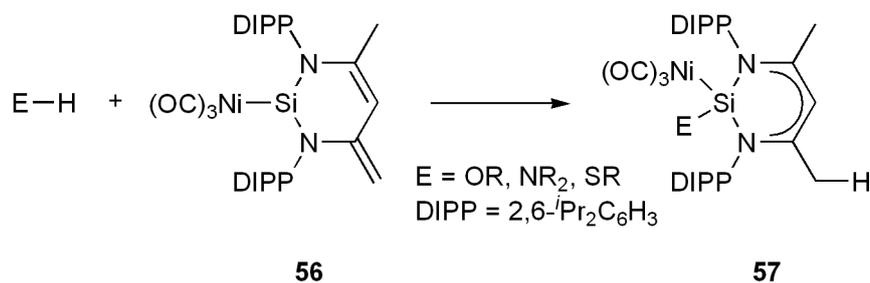


Abb. 3.11: ³¹P-NMR-Spektren aus der Reaktion von **45** (unten) und **46** (oben) mit Tetracarbonylnickel.

wurde versucht, einen Carbonylliganden am Nickel in **52** durch Triphenylphosphan zu substituieren. Dies führte allerdings zur Spaltung der Ni–P-Bindung und Bildung von [Ni(CO)₂(PPh₃)₂] unter Rückbildung der Ausgangsverbindung [FeCp(CN)(CO)(dppm)] **45**. Wurde eine Lösung von **52** mit UV-Licht bestrahlt, kam es zum Ringschluss des dppm-Liganden am Eisenzentrum unter Bildung von [FeCp(CN)(dppm-κ²P,P')] **49**. Die beiden Verbindungen **52** und **53** wurden nicht weiter charakterisiert. Dennoch lässt sich aus den Phosphorspektren auf die Existenz der [FeNi]-Komplexe schließen.

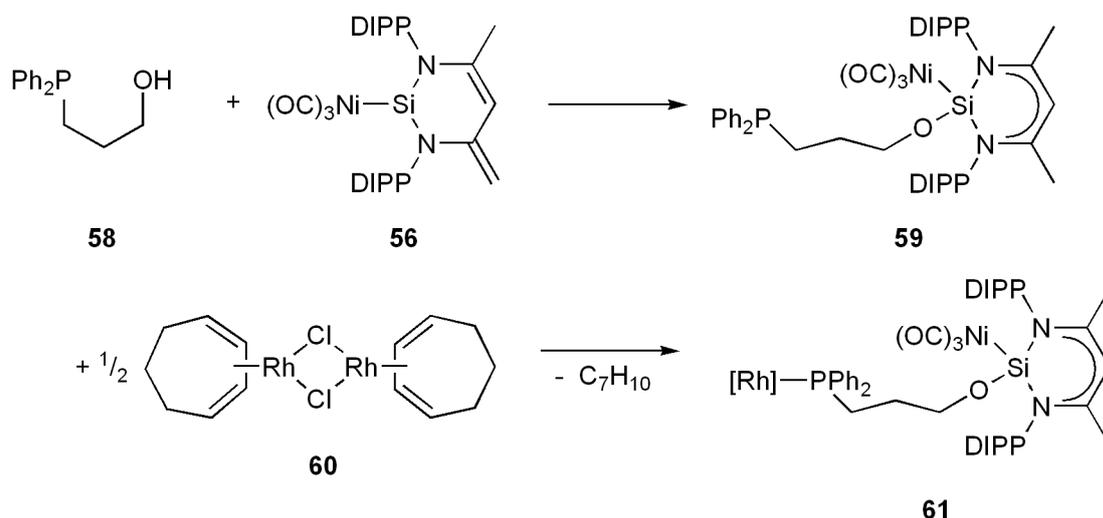
3.2 3-(Diphenylphosphino)propanolsysteme

Der in unserer Arbeitsgruppe erstmalig dargestellte *N*-heterocyclische Silylenkomplex [SiL'Ni(CO)₃] **56** (L' = N(DIPP)C(Me)CHC(CH₂)N(DIPP)) geht mit EH-Verbindungen (E = O, N, S) 1,4-Addition zu [ESiLNi(CO)₃] **57** (L = N(DIPP)C(Me)CHC(Me)N(DIPP)) ein (Schema 3.7).^[174,178] Das Proton wird dabei auf das Ligandenrückgrat übertragen, während E an das Siliciumatom bindet. Die Si–Ni-Bindung bleibt dabei intakt. Durch Verwendung von 3-(Diphenylphosphino)propanol (dpppOH) **58** (Schema 3.8) gelingt es nach der 1,4-Addition der Hydroxygruppe an den Silylenkomplex **56** eine freie Donorfunktion in Verbindung **59** durch das Phosphan zu erhalten. Dadurch war es in unserer Arbeitsgruppe gelungen aus der Reaktion von **59** mit [Rh(μ–Cl)(C₇H₁₀)] **60** den heterobimetalli-



Schema 3.7: 1,4-Addition des Silylenkomplexes **56** mit protischen Reagenzien.^[174,178]

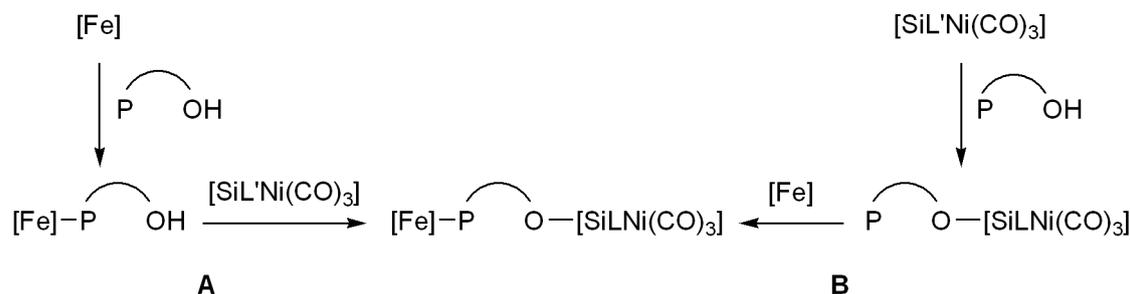
schen [RhNi]-Komplex **61** zu erhalten, dessen Festkörperstruktur allerdings nicht bestimmt werden konnte.^[179]



Schema 3.8: Reaktion des Silylenkomplexes **56** mit dpppOH **58** zum 1,4-Addukt **59** und anschließende Umsetzung zum heterobimetallischen [RhNi]-Komplex **61**.^[179]

3.2.1 3-(Diphenylphosphino)propanoleisenkomplexe

Die Synthese heterobimetallischer [FeNi]-Komplexe unter Verwendung des Silylenkomplexes **59** kann auf zwei Wegen erfolgen. Die Koordination der freien Phosphorgruppe von dpppOH an einen Eisenkomplex könnte entweder vor (Schema 3.9 **A**) oder nach (**B**) der 1,4-Addition an den Silylenkomplex **56** erfolgen. Zuerst wurde daher untersucht, ob sich die entsprechenden (dpppOH)-Eisenkomplexe darstellen und isolieren lassen.



Schema 3.9: Synthese heterobimettischer [FeNi]-Komplexe aus Cp-Eisenverbindungen und Silylennickel **56** durch Koordination des Phosphoratoms an den Eisenkomplex vor (A) oder nach (B) der 1,4-Addition an den Silylenkomplex **56**.

3.2.1.1 Die Verbindungen **63** und **64**

Verbindung $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(\text{thf})]\text{BF}_4$ **62** tauscht das nur schwach an das Eisen gebundene THF-Molekül leicht gegen andere Liganden aus.^[180–183] Durch die Substitution mit Neutralliganden können auf diese Weise kationische Eisenkomplexe erhalten werden. Wird ein Gemisch aus **62** und dpppOH in THF aufgenommen, koordiniert das Phosphoratom unter Abspaltung von THF an das Eisenzentrum (Schema 3.12). Durch anschließenden Anionenaustausch mit Natriumtetraphenylborat wurde $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(\text{dpppOH-}\kappa\text{P})]\text{BPh}_4$ **63** als gelbes Pulver in 84 % Ausbeute erhalten. Die Darstellung eines neutralen dpppOH-Eisenkomplexes sollte mit Hilfe von $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})_2]$ **43** erfolgen, um die Bildung von $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(\text{dpppOH-}\kappa\text{P})]^+$ durch Halogenabspaltung zu verhindern. Die Darstellung erfolgte in Analogie zur Darstellung der dppm-Komplexe **45** und **46**. Wurden $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})_2]$ **43** und dpppOH **58** für mehrere Stunden in Toluol unter Rückfluss erwärmt, bildete sich unter Carbonylabspaltung $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})(\text{dpppOH-}\kappa\text{P})]$ **64** (Schema 3.12). Verbindung **64** konnte in 22 % Ausbeute isoliert werden.

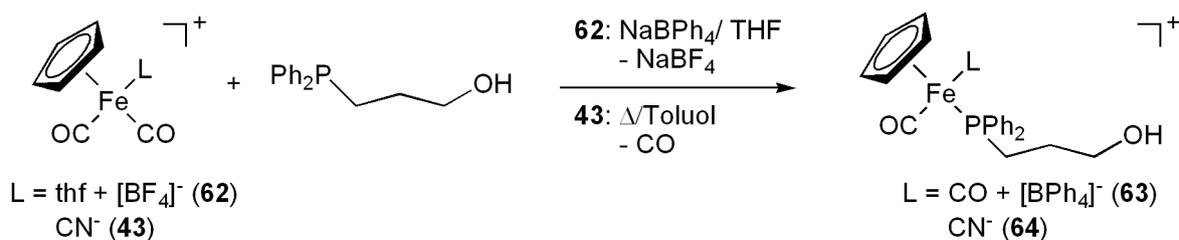


Abb. 3.12: Darstellung von **63** und **64**.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **63** ($[\text{D}_8]$ -THF) bzw. **64** ($[\text{D}]$ -Chloroform) ist das Signal der freien Hydroxygruppe bei $\delta = 3.85$ bzw. 2.79 ppm zu erkennen. Die chemischen Verschiebung der ^{31}P -Kerne liegen bei $\delta = 56.9$ (**63**) und 67.2 ppm (**64**) und sind gegenüber der des freien Hydroxyphosphans ($\delta = -17.5$ ppm) erwartungsgemäß zu tieferem Feld verschoben. Die IR-Spektren von **63** bzw. **64** in KBr liefern für die O–H-Streckschwingung eine Bande bei $\tilde{\nu} = 3565$ (**63**) bzw. 3326 cm^{-1} (**64**). Die zwei Banden der Streckschwingung der Carbonylgruppen von **63** liegen bei $\tilde{\nu} = 2041$ und 1999 cm^{-1} . Für **64** gibt es eine Bande bei $\tilde{\nu} = 2098$ cm^{-1} für die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung und eine bei $\tilde{\nu} = 1961$ cm^{-1} für die $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung. Das ESI-Massenspektrum einer methanolischen Lösung von **63** liefert als Basissignal $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(\text{dpppOH-}\kappa\text{P})]^+$ bei $m/z = 421$. Im EI-Massenspektrum von **64** wird der Molekülionenpeak bei $m/z = 419.1$ mit einer Intensität von 5 % detektiert.

Zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete gelbe Kristalle von **63** konnten durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Dichlormethanolösung von **63** gewonnen werden. Verbindung **63** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit zwei Ionenpaaren in der Elementarzelle. Grüne Einkristalle von **64** konnten aus einer gesättigten THF-Lösung bei -20 °C erhalten werden. Verbindung **64** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ mit vier Molekülen und vier Molekülen THF in der Elementarzelle. Die Metallzentren von **63** und **64** befinden sich in einer Halbsandwichstruktur. Die metrischen Parameter von **63** entsprechen denen im kationischen Triphenylphosphankomplex $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]$.^[184] Die C2–Fe1-Bindung von **64** ist mit 174.1 pm deutlich kürzer als C1–Fe1-Bindung mit 190.3 pm und erlaubt somit, wie schon für die dppm-Komplexe **45** und **46** (Kapitel 3.1.1.3, S. 27), eine Zuordnung der Carbonyl- und Cyanogruppe.

Tab. 3.6: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **63** und **64**.

	63	64		63	64
Fe1-C1	176.8(3)	190.3(4)	C1-Fe1-C2	97.97(14)	92.41(15)
Fe1-C2	178.3(4)	174.1(4)	C1-Fe1-P1	90.84(10)	89.29(11)
Fe1-P1	225.27(9)	220.91(10)	C2-Fe1-P1	90.56(10)	95.17(12)
O≡C	114.6(4)	116.2(4)	O-C-Fe1	177.8(3)	177.1(3)
N1-C1		115.5(4)	N1-C1-Fe1		179.8(4)
C-OH	142.8(3)	137.5(4)	C3-P1-Fe1	114.68(9)	117.69(11)

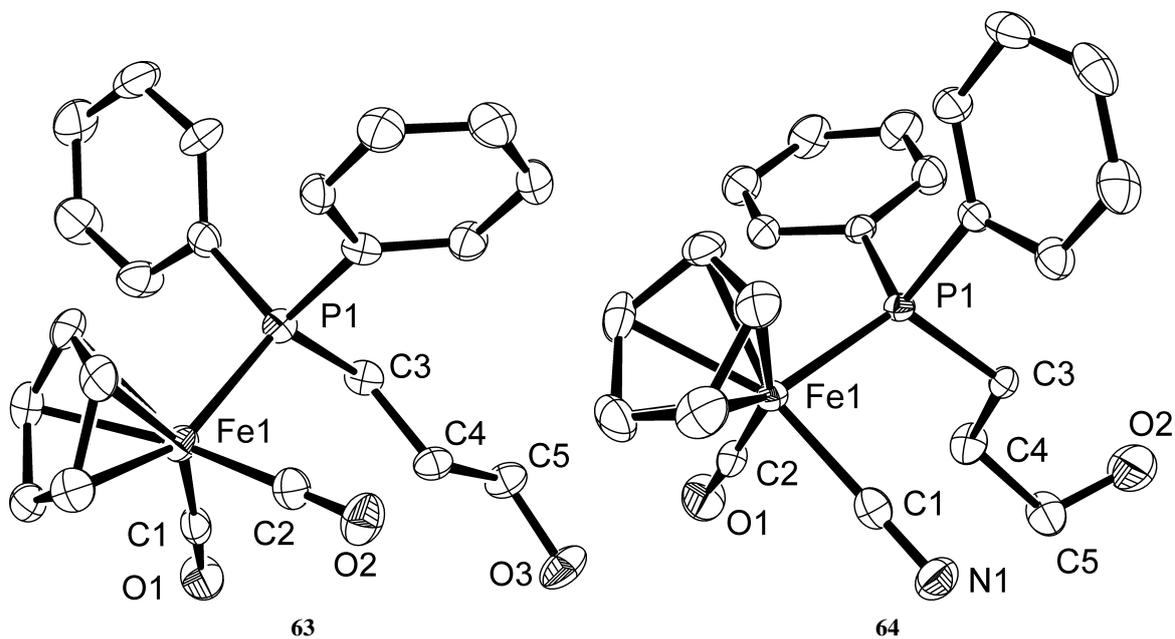


Abb. 3.13: Molekülstruktur des Kations von **63** im Kristall und Molekülstruktur von **64** im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Im Festkörper bildet **64** über Wasserstoffbrückenbindungen dimere Einheiten, indem die Hydroxygruppen zum Stickstoff der Cyanogruppe eines Nachbarmoleküls koordinieren (Abbildung 3.14). Die intermolekularen N–O-Abstände sind 287.3(5) pm. Interessanterweise liegen im Kristall von **63** keine Wasserstoffbrückenbindungen vor.

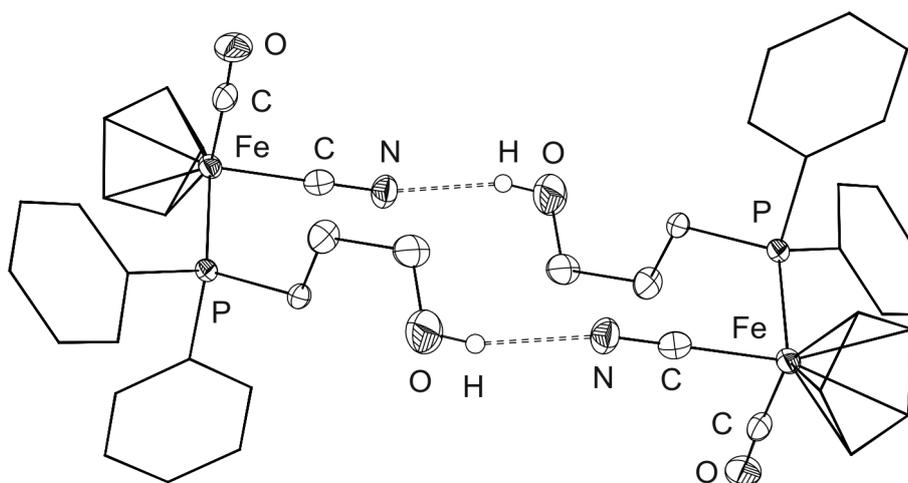


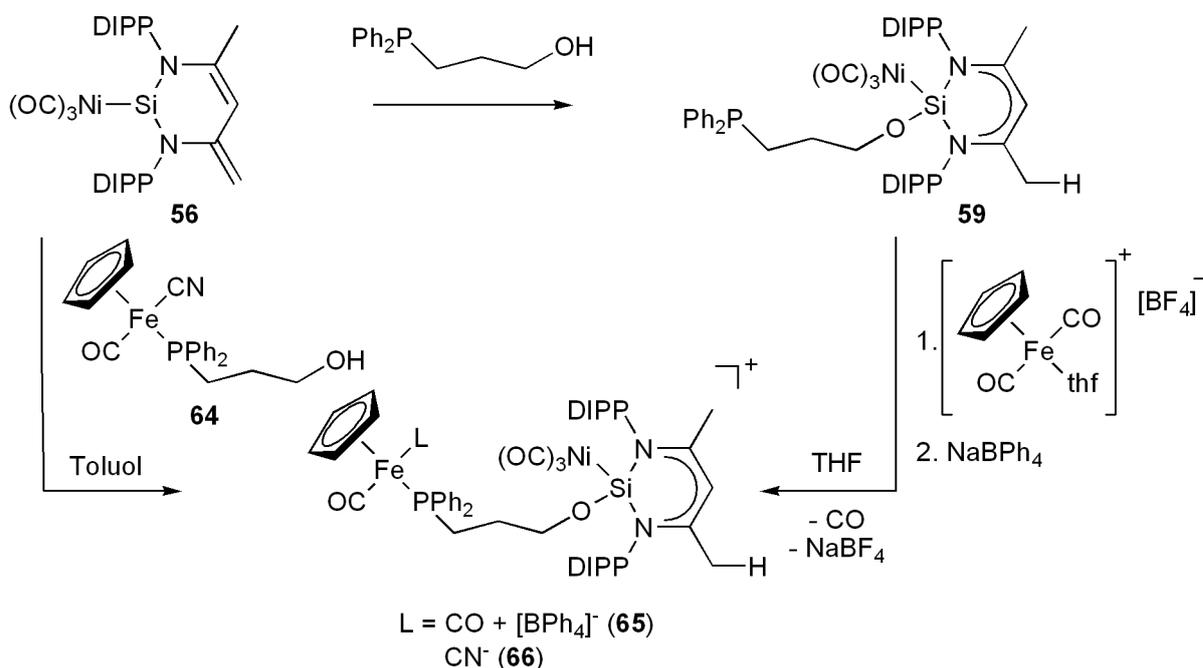
Abb. 3.14: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Molekülen von **64** im Festkörper (H-Positionen wurden berechnet).

3.2.2 Die 3-(Diphenylphosphino)propanolatverbrückten Komplexe **65** und **66**

Die Darstellung einer kationischen, heterobimetallischen [FeNi]-Verbindung erfolgte über Route **B** (Schema 3.9, S. 37). Eine äquimolare Menge von **56** und dpppOH wurde bei tiefer Temperatur mit Toluol versetzt (Schema 3.10). Sobald sich die Suspension bei Raumtemperatur vollständig gelöst hatte, wurde die Reaktionsmischung zu einer Suspension von $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(\text{thf})]\text{BF}_4$ in THF gegeben. Nach der Aufarbeitung fiel der bimetallische Komplex als schwer lösliches Tetrafluorborat in 65 % Ausbeute an. Um die Verbindung in ein löslicheres Salz zu überführen, wurde das BF_4 -Salz in THF mit NaBPh_4 suspendiert. Salzmetathese lieferte $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(\text{dpppO-}\kappa\text{P})\text{SiLNi}(\text{CO})_3]\text{BPh}_4$ **65** in 42 % Ausbeute. Bei der Darstellung des 1,4-Adduktes **59** (Schema 3.8, S. 36) wurde beobachtet, dass durch Carbonylabspaltung am Nickel immer auch eine ringgeschlossene Verbindung gebildet wurde, in der das P-Atom zusätzlich an das Nickelzentrum koordiniert. Die Bildung dieser Spezies wurde bei der beschriebenen Reaktion zum [FeNi]-Komplex nicht beobachtet.

Der Austausch eines CO-Liganden in $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})_2]$ **43** durch ein Phosphan erfolgte thermisch (Schema 3.12, S. 37). Da **59** unter CO-Abspaltung einen Ringschluss durch Koordination des Phosphoratoms am Nickel bilden kann, erschien es nicht sinnvoll, einen neutralen [FeNi]-Komplex über Route **B** (Schema 3.9, S. 37) zu bilden. Daher wurde ausgehend von **64** Route **A** gewählt (Schema 3.9, S. 37). Eine Mischung aus **64** und **56** wurde bei tiefer Temperatur mit Toluol versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt (Schema 3.10). So konnte durch 1,4-Addition an das Si(II)-Atom der neutrale [FeNi]-Komplex $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})(\text{dpppO-}\kappa\text{P})\text{SiLNi}(\text{CO})_3]$ **66** in 33 % Ausbeute erhalten werden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **66** zeigt im Gegensatz zu dem des kationischen Komplexes **65** einen doppelten Satz an Signalen für die Methylprotonen des nacnac-Liganden und die Methylenprotonen des dpppO-Liganden. Dies kann durch die Anwesenheit der vier unterschiedlichen Liganden in der Koordinationssphäre des Eisens erklärt werden, die die Symmetrie um das Eisenzentrum aufheben und damit lokale die Symmetrie des Moleküls von C_s in **65** nach C_1 in **66** erniedrigen. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von **65** und **66** zeigt sich die 1,4-Addition anhand der exocyclischen Methylgruppen bei $\delta = 1.83$ ppm (6 H-Atome, **65**) bzw. bei $\delta = 1.49$ und 1.50 ppm (**66**). Die γ -Protonen des nacnac-Liganden besitzen eine chemische Verschiebung von $\delta = 5.71$ (**65**) und 5.15 ppm (**66**). Erwartungsgemäß hat die Verbrückung durch den dpppO-Liganden in **65** und **66** im Vergleich zu **63**, **64**

Schema 3.10: Darstellung von **65** und **66**.

und **59** kaum einen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen der Protonen und Heterokerne. Das IR-Spektrum von **65** in KBr zeigt vier Banden bei $\tilde{\nu} = 1963, 1975, 2003$ und 2046 cm^{-1} im Bereich der Carbonylstreckschwingung, A_1 und E für die Carbonyle am Nickel und A' und A'' für die am Eisen.^[185,186] Die Signallagen entsprechen denen in **63** und **59**. Im IR-Spektrum von **66** in KBr gibt es eine breite ($\tilde{\nu} = 1968 \text{ cm}^{-1}$) und eine scharfe Bande ($\tilde{\nu} = 2047 \text{ cm}^{-1}$) für die Carbonylschwingungen. Die Wellenzahl der $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung beträgt $\tilde{\nu} = 2095 \text{ cm}^{-1}$. Der Molekülionenpeak von **66** konnte im ESI-Massenspektrum nicht detektiert werden. Mit geringer Intensität (1 %) wurde das Signal für den protonierten Komplex nach Abspaltung dreier CO-Liganden $[\text{M}+\text{H}-3(\text{CO})]^+$ bei $m/z = 922$ detektiert. Mit 25 % Intensität ließ sich das $[\text{M}-\text{Ni}(\text{CO})_3]^+$ -Fragment bei $m/z = 864$ nachweisen. Die Elementaranalyse von **66** bestätigte die chemische Zusammensetzung. Zwar kristallisierte Verbindung **66** aus einer gesättigten Diethyletherlösung in Form gelber Kristalle, jedoch war die Kristallqualität für eine eingehende Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht ausreichend.

Aus einer gesättigten THF-Lösung von **65** konnten bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ gelbe Einkristalle von **65** erhalten werden. Verbindung **65** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{n}$ mit vier Ionenpaaren und zwölf Molekülen Toluol in der Elementarzelle. Das Eisenzentrum weist eine Halbsandwichstruktur auf. Das Nickelmetallzentrum sowie das Silicium liegen verzerrt tetraedrisch koordiniert vor. Die

Bindungslängen und -winkel entsprechen denen der unverbrückten, monometallischen Komplexe **63**, **64** und **56**.

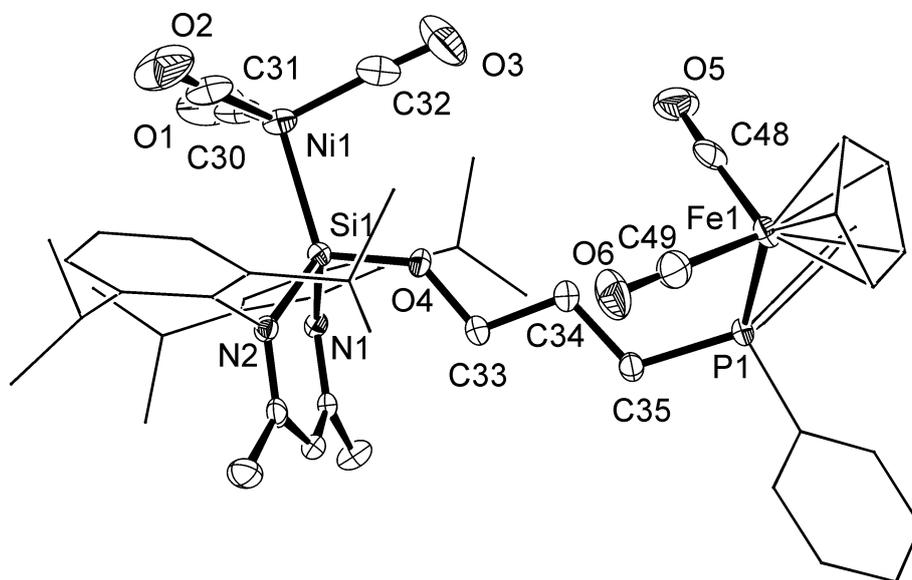


Abb. 3.15: Molekülstruktur des Kations von **65** im Kristall. Das Teträphenylboratanion BPh_4 und die in der asymmetrischen Einheit befindlichen drei Toluolmoleküle sind nicht gezeigt. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 3.7: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für **65**.

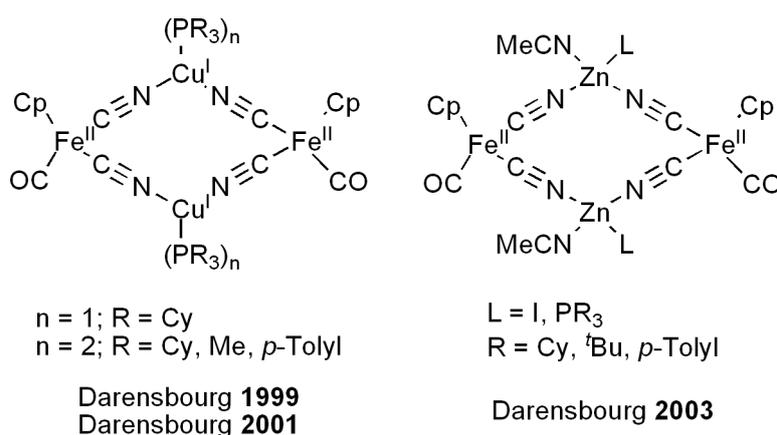
[FeCp(CO) ₂ (dpppO-κP)SiLNi(CO) ₃]BPh ₄ 65					
Fe1-CO	176.7(4)	C-Fe1-P1	91.35(12)	N1-Si1-N2	94.88(12)
Fe1-P1	223.08(10)	C30-Ni1-C32	113.83(19)	O4-Si1-N	101.44(11)
Ni1-Si1	223.22(10)	C30-Ni1-C31	114.56(18)	O4-Si1-Ni1	111.43(9)
Ni1-CO	177.8(4)	C32-Ni1-C31	108.97(18)	N-Si1-Ni1	121.97(9)
Si1-O4	166.1(2)	C30-Ni1-Si1	107.53(12)	O-C-Ni1	177.9(4)
Si1-N1	185.1(3)	C32-Ni1-Si1	100.29(12)	O-C-Fe1	178.5(4)
O≡C	114.9(4)	C31-Ni1-Si1	110.72(12)	C33-O4-Si1	134.1(2)

Mit den Verbindungen **65** und **66** konnten nun neue Typen von stabilen, isolierbaren [FeNi]-Komplexen erhalten werden. Wie ein Vergleich der NMR-Spektren der monometallischen mit denen der bimetallichen dpppOH-Komplexe zeigt, beeinflussen sich die beiden Metallzentren nicht. In weiterführenden Studien sollten daher die beiden Metalle räumlich näher zueinander gebracht werden.

Am einfachsten erscheint dies durch zusätzliche μ -Verbrückung eines Carbonyls oder im Falle der Verbindung **66** über eine Cyanogruppe realisierbar.

3.3 Cyanidverbrückte [FeNi]-Komplexe

Lai *et al.* konnten zeigen, dass, sich die Koordinationssphäre der Eisenatome in $\text{K}[\text{FeCp}(\text{CN})_2(\text{CO})]$ **7** sowie $\text{K}[\text{FeCp}^*(\text{CN})_2(\text{CO})]$ **50** und in der [NiFe]-Hydrogenase soweit ähnelt, dass **7** und **50** eine spektroskopische Referenz zur Interpretation der IR-Spektren der [NiFe]-Enzyme darstellen.^[48] Der in den beiden Komplexen enthaltene Cyanoligand ist für seine Fähigkeit bekannt, Metallzentren linear miteinander zu verbrücken. Je nach Koordinationssphäre der verwendeten Metalle können di-, oligo- oder polynukleare homo- oder heterometallische, zwei- und dreidimensionale Koordinationsverbindungen entstehen.^[187–189] So sind von $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{dppe-}\kappa^2P,P^*)]$ **48** zweikernige Komplexe mit Chrom,^[190] zwei- und dreikernige Komplexe mit Kupfer^[191] und vierkernige mit Mangan beschrieben worden.^[192] Vierkernige Komplexe werden auch aus Reaktionen von **7** erhalten. So berichten Darensbourg *et al.* von ringförmigen $[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Cu}_2^{\text{I}}]$ - und $[\text{Fe}_2^{\text{II}}\text{Zn}_2^{\text{II}}]$ -Komplexen, in denen die Metallzentren annähernd in einer Ebene liegen (Schema 3.11).^[148,193,194] Tetranukleare [FeNi]-Komplexe mit dem Dicyano(cyclopentadienyl)eisenfragment sind bislang nicht beschrieben worden. Jedoch gibt es zahlreiche [FeNi]-Vierringe mit anderen Liganden am Eisenzentrum.^[195–201] Auch hier weichen die Makrozyklen kaum von der Planarität ab.



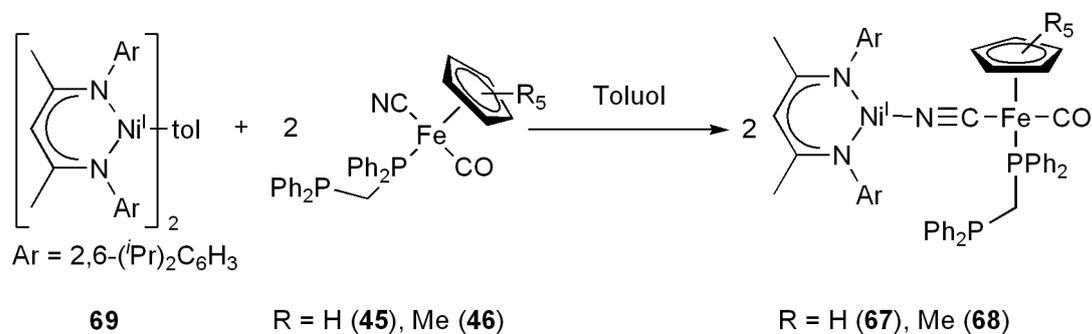
Schema 3.11: Tetranukleare, cyanidverbrückte Makrozyklen mit $[\text{FeCp}(\text{CO})]$ -Fragment.^[148,193,194]

Eine bemerkenswerte Eigenschaft der Cyanobrücke ist ihre Fähigkeit, elektronische Kommunikation zwischen den Metallzentren zu ermöglichen.^[202–205] Zum einen besteht diese Kommunikation

im Austausch von Elektronen, zum andern in der Kopplung der elektronischen Spinzustände der einzelnen Metallzentren. Dadurch entstehen Verbindungen mit herausragenden Eigenschaften wie Photomagnetismus,^[206–208] Piezomagnetismus^[209] und Elektromagnetismus.^[210] So finden cyanoverbrückte Moleküle zahlreiche Anwendung, wie in magnetischen Materialien^[200,201,211–213] oder in Farbstoffsolarzellen,^[214] aber auch aufgrund ihres porösen Aufbaus als Clathrate mit zahlreichen Gastmolekülen,^[215] wie Lösungsmittelmolekülen^[216] und Wasserstoff.^[217]

Die Bildung cyanoverbrückter [FeNi]-Komplexe sollte von Cp-Eisenkomplexen und [NiL]-Komplexen (L = N(DIPP)C(Me)CHC(Me)N(DIPP)) ausgehen. In den entstehenden Komplexen sollte das Nickelatom noch über freie Koordinationsstellen verfügen, um mit kleinen Molekülen wie Diwasserstoff in Wechselwirkung treten zu können. Zusätzlich sollten die Metallzentren elektronisch über die Cyanobrücken miteinander verbunden sein. Der nacnac-Ligand findet weite Anwendung in der Koordinationschemie, da er einfach herzustellen ist und leicht an den Stickstoffatomen und am Ligandenrückgrat derivatisiert werden kann.^[218] Während katalytische Reaktionen von nacnac-Nickelkomplexen schon seit längerem bekannt sind,^[219–221] wurde neuerdings auch die Aktivierung von H₂, N₂ und O₂ an nacnac-Nickelverbindungen unter Beweis gestellt.^[222,223]

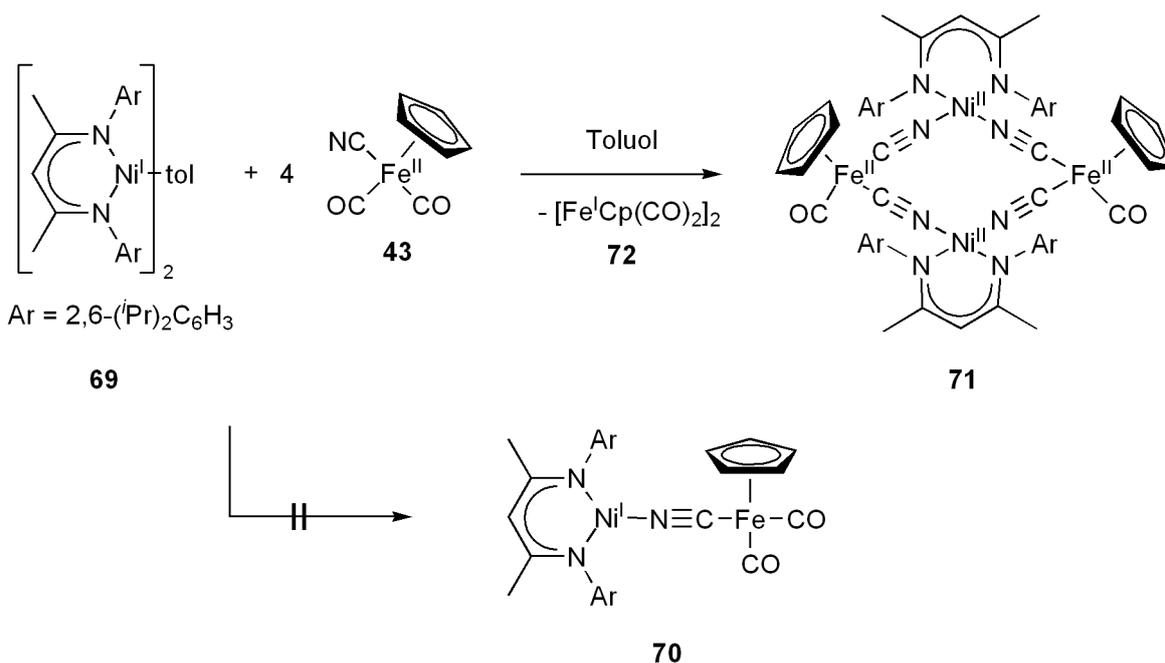
Die Darstellung eines [Fe^{II}Ni^I]-Dimers gelang in Kooperation in der Limberg-Arbeitsgruppe an der HU Berlin. So ergab die Reaktion der dppm-substituierten Eisenkomplexe [FeCp(CN)(CO)(dppm)] **45** und [FeCp*(CN)(CO)(dppm)] **46** mit **69** die dimeren, cyanoverbrückten Verbindungen [FeCp(CO)(dppm)(μ-CN)Ni^IL] **67** und [FeCp*(CO)(dppm)(μ-CN)Ni^IL] **68** (Schema 3.12).



Schema 3.12: Darstellung von **67** und **68** in der Limberg-Arbeitsgruppe.

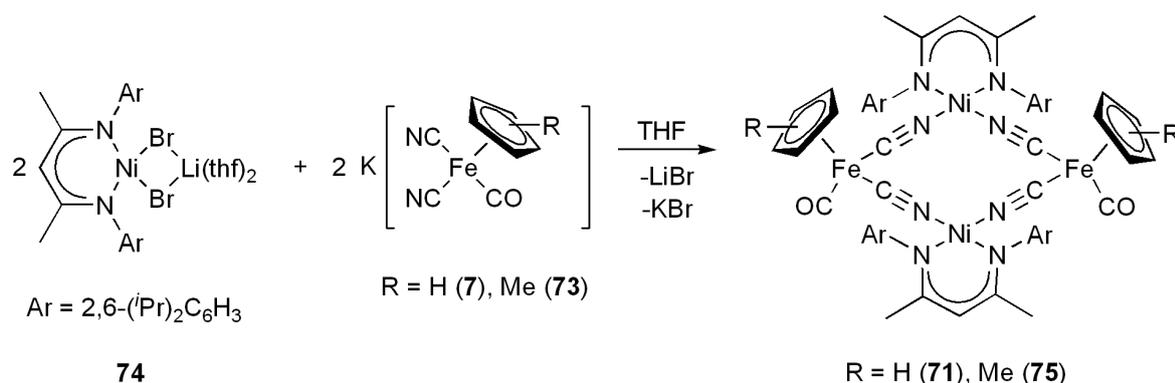
3.3.1 Die Verbindungen $[\{\text{FeCp}^{\text{R}}(\text{CO})(\mu\text{-CN})_2\text{NiL}\}_2]$ **71** und **75**

Interessanterweise ergab die Reaktion von äquimolarer Menge $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})_2]$ **43** mit $[(\text{Ni}^{\text{I}}\text{L})_2](\text{toluol})$ **69** nicht den dimeren [FeNi]-Komplex $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(\mu\text{-CN})\text{NiL}]$ **70** (Schema 3.13). Stattdessen bildete sich in 40 % Ausbeute der tetranukleare $[\text{Fe}_2\text{Ni}_2]$ -Makrozyklus $[\{\text{FeCp}(\text{CO})(\mu\text{-CN})_2\text{NiL}\}_2]$ **71**. Bei dieser Reaktion wurde offenbar Nickel von der Oxidationsstufe +1 zu +2 oxidiert, während Eisen von +2 zu +1 reduziert wurde. Gleichzeitig mußte ein Ligandenaustausch zwischen den Eisenatomen in den unterschiedlichen Oxidationsstufen stattfinden. Das Cyanid des Fe(I) tauschte mit einem Carbonyl des verbleibenden Fe(II) aus, sodass sich ebenfalls der dimere Eisen(I)-Komplex $[\text{FeCp}(\text{CO})(\mu\text{-CO})_2]$ **72** als Nebenprodukt bilden konnte. Dieser konnte mit Hilfe der IR-Spektroskopie in den Reaktionslösungen nachgewiesen werden.



Schema 3.13: Reaktion von **43** mit **69** zum vierkernigen Makrozyklus **71**.

Die Bildung von **71** konnte auch direkt durch Salzmetathesereaktion erfolgen. Eine Suspension von $\text{K}[\text{FeCp}(\text{CN})_2(\text{CO})]$ **7** bzw. $\text{K}[\text{Fe}(\text{Cp}^{\text{Me}})(\text{CN})_2(\text{CO})]$ **73** und $[\text{NiL}(\mu\text{-Br})_2\text{Li}(\text{thf})_2]$ **74** lieferte nach Schema 3.14 durch KBr- und LiBr-Eliminierung die tetranuklearen $[\text{Fe}_2\text{Ni}_2]$ -Komplexe $[\{\text{FeCp}(\text{CO})(\mu\text{-CN})_2\text{NiL}\}_2]$ **71** in 75 bzw. $[\{\text{FeCp}^{\text{Me}}(\text{CO})(\mu\text{-CN})_2\text{NiL}\}_2]$ **75** in 80 % Ausbeute.



Schema 3.14: Darstellung von **71** und **75**.

Dunkelgrüne Einkristalle von **71** und **75** wurden durch langsame Diffusion von Acetonitril in eine gesättigte Benzollösung von **71** bzw. **75** erhalten.¹ Verbindung **71** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit acht Molekülen und acht Benzolmolekülen in der Elementarzelle, Verbindung **75** in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c mit vier Molekülen und vier Molekülen Benzol in der Elementarzelle. Die Molekülstrukturen von **71** und **75** sind isostrukturell. In den Kristallen beider Komplexe kokristallisieren zwei Isomere, die sich bezüglich der Positionen der Cyclopentadienylliganden voneinander unterscheiden. Werden die beiden Eisenatome so orientiert, dass sie sich oberhalb der beiden Nickelatome befinden, dann können beide Cp-Liganden nach oben weisen (*cis-up*-Isomer), oder diese sind entgegengesetzt zueinander orientiert, so resultiert ein *trans*-Isomer. Es war leider nicht möglich, die Isomere chromatographisch oder durch Kristallisation voneinander zu trennen, oder deren Bildungsverhältnis zu beeinflussen. Bereits Darenbourg *et al.* konnten bei den von ihnen beschriebenen vierkernigen [Fe₂Cu₂]-Komplexen eine ähnliche Fehlordnung beobachten.^[194]

Die Mischung der beiden Isomere im Kristall führt zu einem hohen Grad an Fehlordnung. In **71** können die Cyclopentadienylliganden an den Eisenatomen Fe1 und Fe2 die Positionen *trans*, *cis-up* und *cis-down* bestzen (Abbildung 3.16). Letztere Orientierung stellt allerdings kein stabiles Isomer dar. Zum einen gelang es nicht für dieses Isomer eine Geometrieoptimierung der Struktur mit quantenmechanischen Berechnungen durchzuführen, zum anderen kommen sich die beiden Sauerstoffatome O1b und O2d zu nahe (O1b–O2d 208(2) pm). Im Gegensatz zu **71** nimmt im Kristall von **75** nur noch der Cyclopentadienylligand an Fe2 beide Positionen ein. Vermutlich liegt dies am höheren sterischen

¹Bei der Verwendung von Toluol an Stelle von toxischem Benzol erschwerte zusätzlich fehlgeordnetes Toluol im Kristall die Kristallstrukturverfeinerung.

Anspruch des Cp^{Me}-Liganden. In der Kristallstruktur werden daher nur noch das *cis-up*- und das *trans*-Isomer in einem Verhältnis von 1:3 beobachtet.

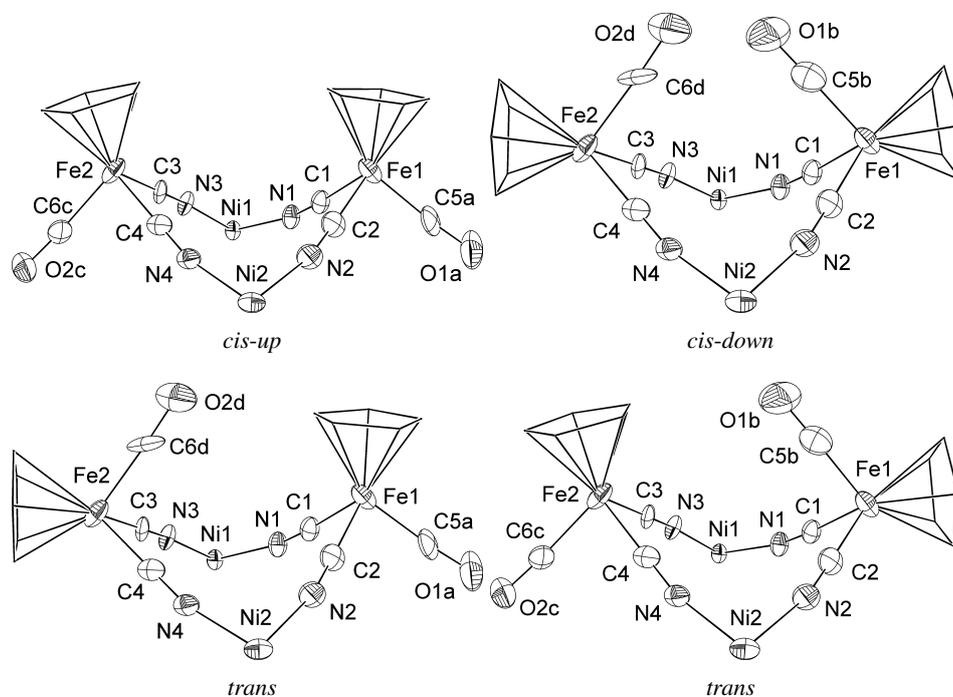


Abb. 3.16: Die vier verschiedenen Orientierungen von **71** im Kristall. Die Cp-Liganden können beide nach oben (*cis-up*), beide nach unten (*cis-down*) oder beide in entgegengesetzte Richtungen weisen (*trans*).

Die Nickelzentren in **71** und **75** sind verzerrt quadratisch-planar koordiniert. Die Eisenatome liegen in einer Halbsandwichstruktur vor. Die vier Metallzentren sind über μ -Cyanobrücken miteinander verknüpft und bilden eine *Butterfly*-Struktur mit den Metallatomen auf den Ecken. Die beiden Fe₂Ni-Ebenen schneiden sich in einem Winkel von 63.2° (**71**) bzw. 56.3° (**75**), die beiden Ni₂Fe-Ebenen in einem Winkel von 72.8° (**71**) bzw. 68.2° (**75**). Dies führt zu einem relativ geringen Fe1–Fe2-Abstand der beiden Eisenatome zueinander. Dieser ist mit 566.5(1) (**71**) bzw. 560.6(1) pm (**75**) deutlich kleiner, als der kürzeste in der Literatur gefundene Fe–Fe-Abstand (631.5 pm) für vergleichbare cyanidverbrückte [Fe₂Ni₂]-Komplexe.^[224] Die gemittelten heterobimetallischen Fe–Ni-Abstände betragen 488.8(1) (**71**) und 490.0(1) pm (**75**). Sie liegen im Bereich für [Fe–CN–Ni]-Komplexe, der mit Hilfe der Cambridge Structural Database gefunden wird (451.7–522.6 pm).^[225] Die Fe₂Ni-Ebenen sind mit den angrenzenden nacnac–Ni-Ebenen beinahe koplanar. Lediglich die Fe1–Ni1–Fe2-Ebene in **71** ist mit 20.4° deutlich zur nacnac–Ni1-Ebene verkippt.

Mit der Einkristallröntgenstrukturanalyse können die beiden möglichen Cyanid- ($\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Ni}$) und Isocyanidisomere ($\text{Fe}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Ni}$) kaum unterschieden werden. Dennoch lässt die annähernd lineare Koordination des CN-Liganden am Eisen (gemittelte $\text{Fe}-\text{C}-\text{N}$ -Winkel $177.6(5)^\circ$ (**71**) und $175.6(5)^\circ$ (**75**)) im Gegensatz zur gewinkelteren Koordination am Nickel (gemittelte $\text{Ni}-\text{N}-\text{C}$ -Winkel $167.5(5)^\circ$ (**71**) und $167.0(4)^\circ$ (**75**)) darauf schließen, dass es sich um das Cyanideisenisomer ($\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{Ni}$) handelt.^[155,156] Zusätzlich lässt sich die Struktur mit Isocyanidgruppen ($\text{Fe}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Ni}$) nicht verfeinern. In Tabelle 3.8 auf Seite 56 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **71** und **75** zusammengefasst.

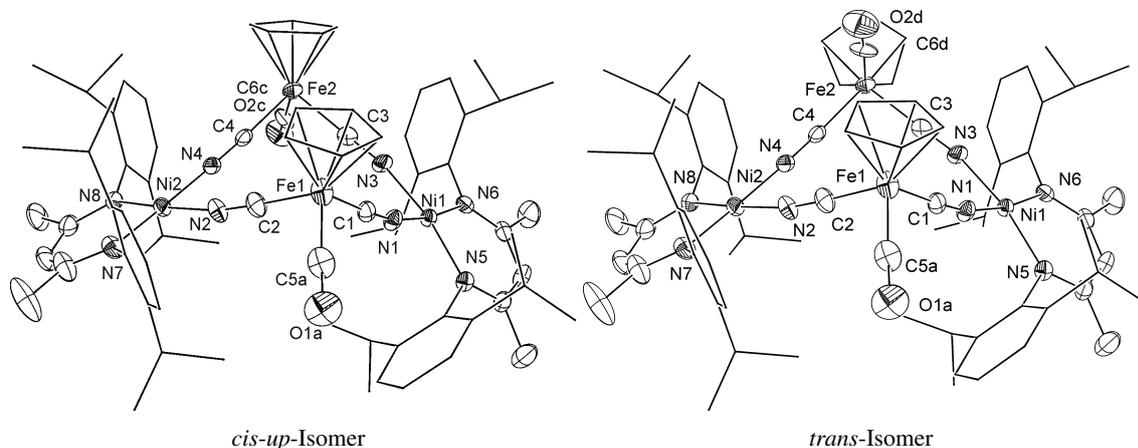


Abb. 3.17: Molekülstruktur des *cis*- und des *trans*-Isomers von **71** im Kristall. Das in der asymmetrischen Einheit enthaltene Benzol ist nicht gezeigt. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die *cis*- und *trans*-Isomere von **71** und **75** können mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie eindeutig unterschieden werden. Hauptprodukt bei der Bildung von **71** und **75** ist das *trans*-Isomer. Die chemische Verschiebung der Methylgruppen am *nacnac*-Ligandenrückgrat liegt für die *trans*-Isomere bei höherem Feld ($\delta = 0.36$ (**71**) bzw. -0.24 ppm (**75**)) als für die *cis*-Isomere ($\delta = 1.04$ (**71**) bzw. 0.86 ppm (**75**)). Auch die γ -Protonen sind für die *trans*-**71** stärker abgeschirmt ($\delta = 2.28$ ppm) als für *cis*-**71** ($\delta = 3.80$ ppm). Im Spektrum von **75** kann das Signal des γ -H nur für das *trans*-Isomer eindeutig zugeordnet werden ($\delta = 1.66$ ppm). Für die *iso*-Propylprotonen sowie die *p*-Arylprotonen der *trans*-Isomere von **71** und **75**, werden doppelt so viele Signale registriert als für die höher symmetrischen *cis*-Isomere. Die Cp-Protonen in **71** liefern jeweils ein Singulett für das *trans*-Isomer ($\delta = 3.85$ ppm) und für das *cis*-Isomer ($\delta = 3.99$ ppm). Für die Cp^{Me} -Protonen in **75** werden je zwei Singu-

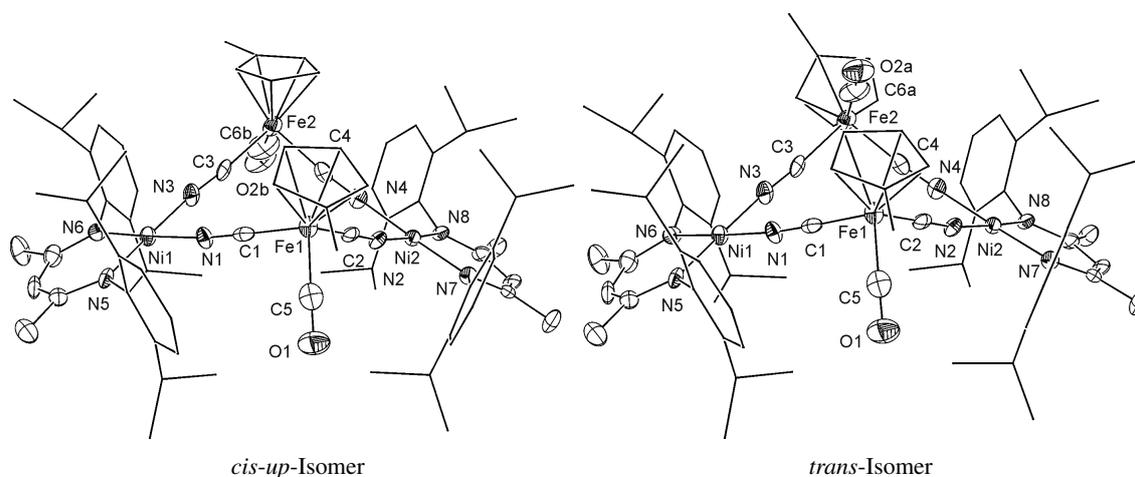


Abb. 3.18: Molekülstruktur der *cis*- und *trans*-Isomere von **75** im Kristall. Das in der asymmetrischen Einheit enthaltene Benzol ist nicht gezeigt. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

letts für das *trans*- ($\delta = 3.36$ und 3.92 ppm) und für das *cis*-Isomer ($\delta = 3.58$ und 3.98 ppm) beobachtet. Die chemischen Verschiebungen der ^{13}C -Kerne von **71** und **75** liegen im erwarteten Bereich.

Die IR-Spektren von **71** und **75** in KBr zeigen für die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Schwingung eine einzelne, im Vergleich zu den beiden Signalen der terminalen Cyanogruppen der Ausgangsverbindungen **7** und **73** ($\tilde{\nu} = 2095$ und 2083 cm^{-1})^[48] zu höherer Wellenzahl verschobene Bande bei $\tilde{\nu} = 2140$ (**71**) bzw. 2139 cm^{-1} (**75**). Eine solche Verschiebung zu höherer Frequenz wird durch eine größere $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungsstärke hervorgerufen und ist charakteristisch für verbrückende CN-Gruppen.^[226,227] Klassischerweise wird die Verschiebung der Schwingungsfrequenz auf einen kinematischen Effekt zurückgeführt, der bedeutet, dass das zweite Metallzentrum die Schwingungsbewegung der CN-Gruppe einengt.^[228] Jedoch ist die genaue Ursache der Erhöhung der Schwingungsfrequenz noch immer nicht vollständig geklärt und Kationenladung und Elektronenabstoßung spielen vermutlich eine größere Rolle als bisher angenommen.^[229] Auch die symmetrische und asymmetrische Carbonylstreckschwingungen von **71** ($\tilde{\nu} = 1980, 1973\text{ cm}^{-1}$) und **75** ($\tilde{\nu} = 1975\text{ cm}^{-1}$) zeigen eine Verschiebung zu höherer Frequenz im Vergleich zu den nicht verbrückten Eisenkomplexen **7** ($\tilde{\nu} = 1973, 1954\text{ cm}^{-1}$) und **73** ($\tilde{\nu} = 1966, 1950\text{ cm}^{-1}$).^[48] Aufgrund der zusätzlichen N–Ni- σ -Bindung wird die Elektronendichte der Cyano-Gruppe vermindert. Zum Ausgleich kommt es zu einer erhöhten Fe–CN- π -Rückbindung. Dies führt wiederum zu einer verminderten Fe–CO- π -Rückbindung in die antibindenden CO- π^* -Orbitale und damit zu einer Verstärkung der $\text{C}\equiv\text{O}$ -Bindung und der beobachteten Bandenverschiebung der Car-

bonylschwingung zu höherer Wellenzahl.^[205] In den ESI-Massenspektren der THF-Lösungen von **71** bzw. **75** ließen sich die protonierten Molekülionenpeaks $[M+H]^+$ bei $m/z = 1353$ mit 7 % (**71**) und bei $m/z = 1382$ mit 3.0 % (**75**) nachweisen.

3.3.1.1 Dynamisches Verhalten

Bei näherer Betrachtung überrascht die Anzahl der Protonensignale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Cp-Liganden *trans*-**71** und *trans*-**75**. Aufgrund der magnetischen Inäquivalenz der *up*- und *down*-Positionen (Abbildung 3.16) sollten zwei Signale für *trans*-**71** und vier Signale für *trans*-**75** beobachtet werden statt des beobachteten Musters von 1:2. In Abbildung 3.19 ist ein Mechanismus vorgeschlagen, der durch eine Ringinversion des Fe_2Ni_2 -Rings die *up*- und die *down*-Position der Cp-Liganden ineinander überführt. Die Inversionschwingung muss eine Aktivierungsbarriere besitzen, die bei Raumtemperatur schnell überwunden wird, und daher nur ein gemittelt Signal der Protonen der Cp-Liganden von **71** und **75** liefert. Durch die schnelle Inversion wird die lokale Symmetrie des Komplexkerns von C_s nach C_{2h} erhöht.

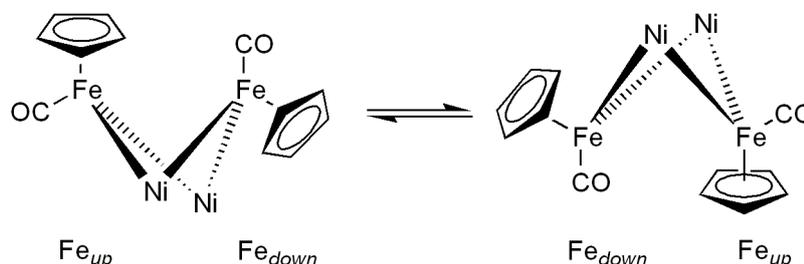


Abb. 3.19: Durch die Inversionschwingung des Fe_2Ni_2 -Butterfly-Ringsystems werden die *up*- und *down*-Positionen der Cp-Liganden ineinander überführt.

Durch variable Temperatur-NMR-Spektroskopie wurde die Aktivierungsenergie für die Inversionschwingung bestimmt (Anhang A, S. 159).^[230] Abbildung 3.20 zeigt einen Ausschnitt der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400.13 MHz) von **71** in $[\text{D}_8]$ -Toluol bei verschiedenen Temperaturen. Gezeigt ist der Bereich der chemischen Verschiebung für die Cp-Liganden des *cis*- und *trans*-Isomers. Das bei Raumtemperatur (24.9 °C) scharfe Signal (Signal 1, Abb. 3.20) der *trans*-Cp-Gruppen verbreitert sich beim Abkühlen. Die Koaleszenztemperatur ist bei $T_c = -47.2$ °C erreicht. Bei noch tieferer Temperatur werden die getrennten Signale von *up*- und *down*-Cp bei $\delta = 3.58$ und 4.28 ppm mit einem Integral von jeweils fünf Protonen sichtbar. Für die freie Aktivierungsenthalpie der Inversionschwin-

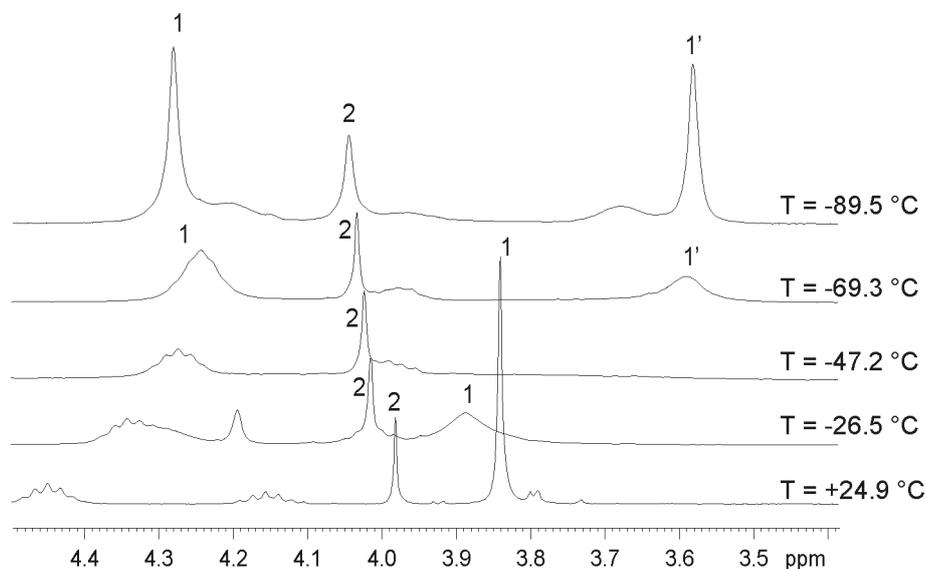
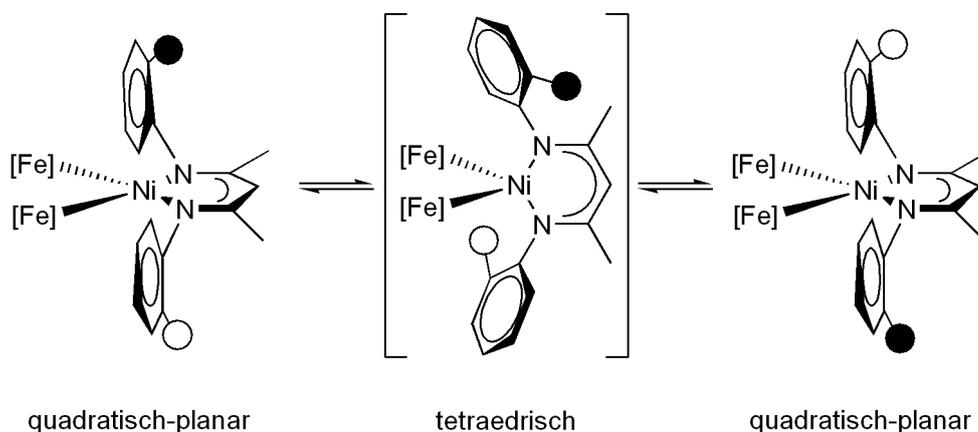


Abb. 3.20: Variable Temperatur- ^1H -NMR-Spektroskopie (400.13 MHz) in $[\text{D}_8]$ -Toluol an **71**. Das Signal 1 für die *trans*-Cp-Protonen bei $\delta = 3.85$ ppm (24.9 °C) verschwindet bei der Koaleszenztemperatur von $T_c = -47.2$ °C und spaltet bei -89.5 °C in zwei Signale 1 und 1' bei $\delta = 3.58$ und 4.28 ppm auf. Das Signal 2 kennzeichnet das Signal der *cis*-Cp-Protonen, für das keine Aufspaltung beobachtet wird.

gung ergibt sich für *trans*-**71** $\Delta G^\ddagger = 42.7$ kJ·mol $^{-1}$. Die Untersuchung der Inversionsschwingung des Cp^{Me}-Derivats *trans*-**75** mit Hilfe der variablen Temperatur-NMR-Spektroskopie liefert für die freie Aktivierungsenthalpie einen Wert von $\Delta G^\ddagger = 45.2$ kJ·mol $^{-1}$, bei einer Koaleszenztemperatur von $T_c = -42.2$ °C. Der sterische Einfluss der Methylsubstitution am Cp-Ring hat nur eine geringe Auswirkung auf die Inversionsbarriere, da diese nur geringfügig höher ist als für *trans*-**71**. In der Literatur ist eine Ringinversion für vergleichbare tetramere Komplexe nicht beschrieben. Die Inversionsbarriere ist aber um ein Vielfaches höher als im viergliedrigen Cyclobutan ($\Delta G^\ddagger = 6$ kJ·mol $^{-1}$)^[231,232] und liegt in der Größenordnung der Sessel-Sessel-Inversion von Cyclohexan ($\Delta G^\ddagger \approx 42$ kJ·mol $^{-1}$).^[233,234]

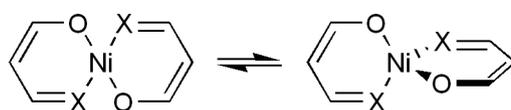
In den Komplexen *cis*-**71** und *cis*-**75** sollten aufgrund magnetischer Inäquivalenz jeweils ein Satz zweier unterschiedlicher Signale für die *m*-Protonen der Arylgruppen sowie die *iso*-Propylmethinprotonen beobachtet werden. Tatsächlich wird aber je nur ein Signalsatz detektiert: Ein Dublett bei $\delta = 7.20$ ppm (8H, *m*-H) für **71** und **75** und ein Septett bei $\delta = 4.17$ bzw. 4.16 ppm (8H, CHMe₂) für **71** bzw. **75**. Eine Ringinversion wie für die *trans*-Isomere nachgewiesen kann für die *cis*-Isomere nicht beobachtet werden, da sie zur Bildung der nicht stabilen *cis-down*-Isomere führen würde (Kapitel 3.3.1, S. 46). Ferner blieben selbst bei einer Inversion je zwei magnetisch inäqui-

valente Gruppen erhalten. Als Erklärung der reduzierten Anzahl an Protonensignalen kommt daher nur eine schnelle Isomerisierung an den Nickelzentren mit einer quadratisch-planaren Struktur über einen tetraedrischen Übergangszustand in Betracht (Schema 3.15). Durch eine derartige Änderung der Koordination am Nickel, die einer Drehung des *nacnac*-Liganden entlang der Drehsymmetrieachse durch den Liganden um 180° entspricht, werden die unterschiedlichen Positionen der Protonen der Arylreste ineinander überführt und somit magnetisch äquivalent.



Schema 3.15: Durch Allogonisomerie am Nickelzentrum der Verbindungen **71** und **75** von quadratisch-planarer über tetraedrischer zu quadratisch-planarer Koordination werden die *up*- und *down*-Positionen der *iso*-Propylgruppen und der *m*-Arylprotonen ineinander überführt.

Allogonisomerie an Nickelkomplexen ist bekannt und je nach sterischem Anspruch der Liganden wird die quadratisch-planare oder die tetraedrische Koordination bevorzugt.^[235–237] Quantenmechanische Berechnungen von Starikov *et al.* an den Nickel(II)-Komplexen **76** und **77** ergeben eine Isomeriebarriere von ungefähr $29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Schema 3.16).^[238,239] Es gelang allerdings nicht,



X = O (**76**), NMe (**77**)

Schema 3.16: Allogonisomerie von **76** und **77**.

die Allogonisomerie der Verbindungen **71** und **75** mit Hilfe der Tieftemperatur-NMR-Spektroskopie nachzuweisen.

Bei der Änderung der Koordination von quadratisch-planar zu tetraedrisch findet ein Wechsel in der Elektronenkonfiguration von diamagnetisch *low-spin* zu paramagnetisch *high-spin* statt (Abbildung 3.21). Der paramagnetische, tetraedrische Übergangszustand könnte auch für die leichte paramagnetische Verschiebung der Methylprotonen $\delta = 0.36$ (**71**) und $\delta = -0.24$ ppm (**75**) verantwortlich sein.

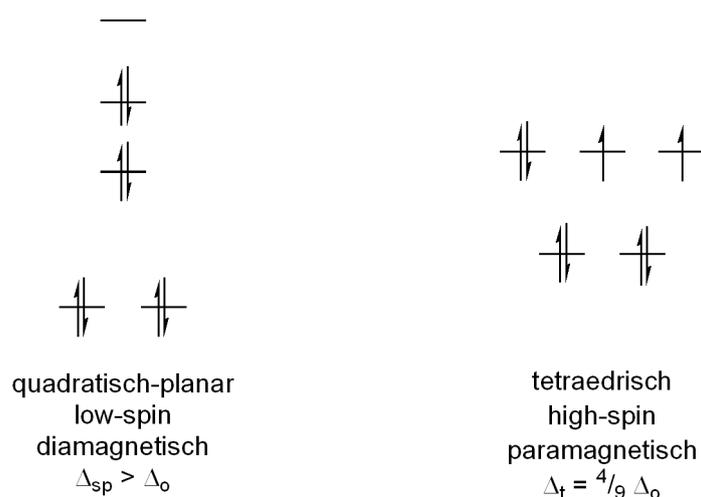


Abb. 3.21: Änderung der Elektronenkonfiguration der Metall-d-Orbitale beim Übergang eines quadratisch-planaren zu einem tetraedrischen d^8 -Metallzentrum und Angabe der relativen Energieaufspaltungen für die oktaedrische Δ_o , quadratisch-planare Δ_{sp} und tetraedrische Δ_t Koordination.

Die mit Hilfe der Methode nach Evans (Anhang B, S. 160) erhaltenen effektiven magnetischen Momente der tetrameren Makrozyklen betragen bei Raumtemperatur $\mu_{eff} = 1.94 \mu_B$ für das Isomerenmisch der Verbindung **71** und $\mu_{eff} = 1.98 \mu_B$ für das von **75**.^[240-244] Dies entspricht ungefähr dem Wert eines ungepaarten Elektrons pro Makrozyklus. Bei tiefer Temperatur verschieben sich die Signale der Methylgruppen von **71** und **75** zu tieferem Feld. Der Grund könnte hierfür in einer verminderten Allogonisomerie liegen, da bei tiefer Temperatur die Energiebarriere der Isomerie nicht mehr so leicht überwunden werden kann.

3.3.1.2 Quantenmechanische Berechnungen

Zwar bleibt im Allgemeinen die ursprüngliche Metall–Cyanobindung bei Verbrückung erhalten, aber, wie schon in der Reaktion von $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})_2]$ **43** mit $[(\text{Ni}^{\text{I}}\text{L})_2](\text{toluol})]$ **69** (Schema 3.13, S. 45), kann ein Cyanidaustausch und demzufolge eine Cyano-Isocyanoisomerisierung nicht ausgeschlossen werden. Die Bindungswinkel, die aus der Einkristallröntgenstrukturanalyse erhalten werden, lie-

fern nur Hinweise auf die Art der Anbindung. Eine eindeutige Zuordnung von Stickstoff und Kohlenstoff ist nicht möglich. Um zweifelsfrei nachweisen zu können, dass der Cyanoligand mit dem C-Atom an das Eisen gebunden ist, wurden in Kooperation mit der Hildebrandt-Arbeitsgruppe IR- und RR-Spektren (Resonanz-Raman) von **71** in Toluol aufgenommen und mit simulierten Spektren verglichen, die aus DFT-Berechnungen (B3LYP) an den Cyano- und Isocyano-Isomeren von **71** erhalten wurden (Abbildung 3.22). Die berechneten Schwingungsspektren zeigen keinen signifikanten Unterschied in den Bandenlagen der *cis*- (gepunktete Linie) und *trans*-Isomere (volle Linie) der jeweiligen Bindungsisomere (Fe–N≡C–Ni oben, Fe–C≡N–Ni unten). Ein Vergleich der IR-Spektren (a) zeigt eine viel zu schwache Bande für die CN-Streckschwingung der Fe–N≡C–Ni-Gruppe bei ungefähr $\tilde{\nu} \approx 2160 \text{ cm}^{-1}$ im Vergleich zum experimentell bestimmten Spektrum (Mitte). Die Intensitätsverteilung für das Fe–C≡N–Ni-Inkrement stimmt dagegen recht gut mit den experimentellen Befunden überein. Auch liegt die berechnete Lage der CN-Bande für das Cyanoeisomer bei tieferen Wellenzahlen und damit näher am experimentellen Wert. In den beiden Isomeren [FeCp(CO)₂(C≡N)MnCp(CO)₂] und [FeCp(CO)₂(N≡C)MnCp(CO)₂] von Zhu *et al.* liegt die Bande der CN-Streckschwingung im Cyanoeisomer ebenfalls bei niedrigerer Energie, während sich die Lage der Carbonylbanden beider Isomere kaum unterscheiden.^[190] Im RR-Spektrum (b, Schema 3.22) zeigt sich eine sehr schwache Bande bei $\tilde{\nu} \approx 2150 \text{ cm}^{-1}$. Diese Bande wird ebenfalls aus den Rechnungen für beide Bindungsisomere erhalten. Auch hier zeigt das berechnete Spektrum des Cyanoeisomers bezüglich der Bandenlage größere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Durch den Vergleich der berechneten IR- und RR-Spektren mit den gemessenen Spektren konnte somit das Fe–C≡N–Ni-Isomer eindeutig nachgewiesen werden.

Quantenchemische DFT-Berechnungen an **71** (B3LYP), die in unserem Arbeitskreis durchgeführt wurden, ergaben, dass das *trans*-Isomer ungefähr $164 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabiler ist als das *cis-up*-Isomer.^[245] Die geometrieoptimierten Strukturen ((**71**^{DFT})) des *cis*- und des *trans*-Isomers unterscheiden sich nur minimal und stimmen gut mit den erhaltenen Strukturen der Einkristallröntgenstrukturanalysen für **71** und **75** überein. Größere Übereinstimmung besteht mit der Struktur des monomethylierten Komplex **75** (Abbildung 3.23 und Tabelle 3.8). Für **71** sind die Fe–CO-Bindungslängen ungefähr 6 pm länger und der intramolekulare Ni–Ni-Abstand um mehr als 20 pm kürzer als in **71**^{DFT}. Der unterschiedliche Ni–Ni-Abstand in **71**^{DFT} und **71** resultiert aus ungleichen Winkeln zwischen den Fe₂Ni-Ebenen

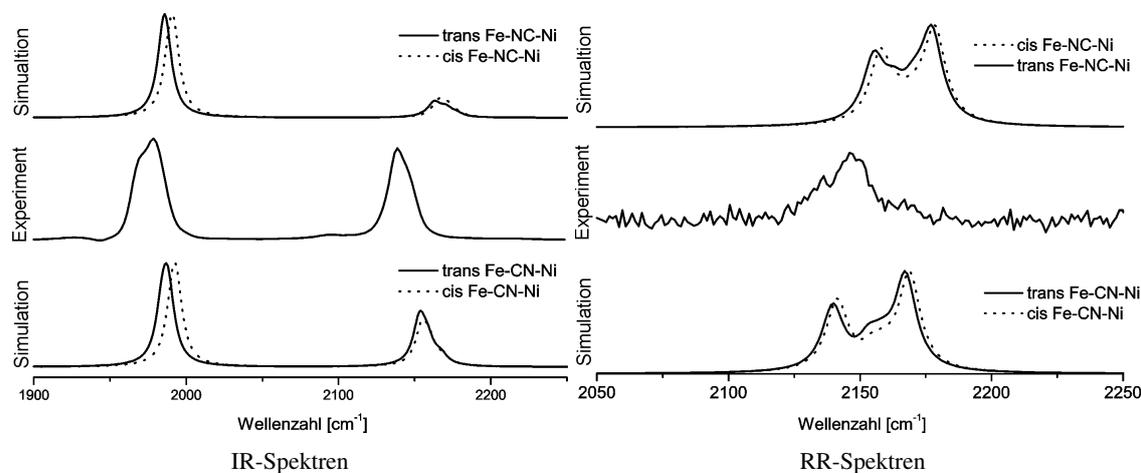


Abb. 3.22: Ausschnitte aus den simulierten IR-Spektren und RR-Spektren für die Cyano-eisen- (unten) und Iso-cyano-eisenisomere (oben) von **71** und die experimentell erhaltenen Spektren aus einer Toluollösung von **71**.

in **71**^{DFT} (58.0°) und **71** (63.2°). Größere Diskrepanz besteht auch bei den Winkeln zwischen der Fe₂Ni-Ebene und der angrenzenden nacnac-Ni-Ebene, die in **71**^{DFT} alle ca. 20° betragen. In **71** und **75** ist nur der Winkel zwischen den Ebenen durch Ni1 in **71** in der gleichen Größenordnung, während die restlichen nur 4–7° betragen.

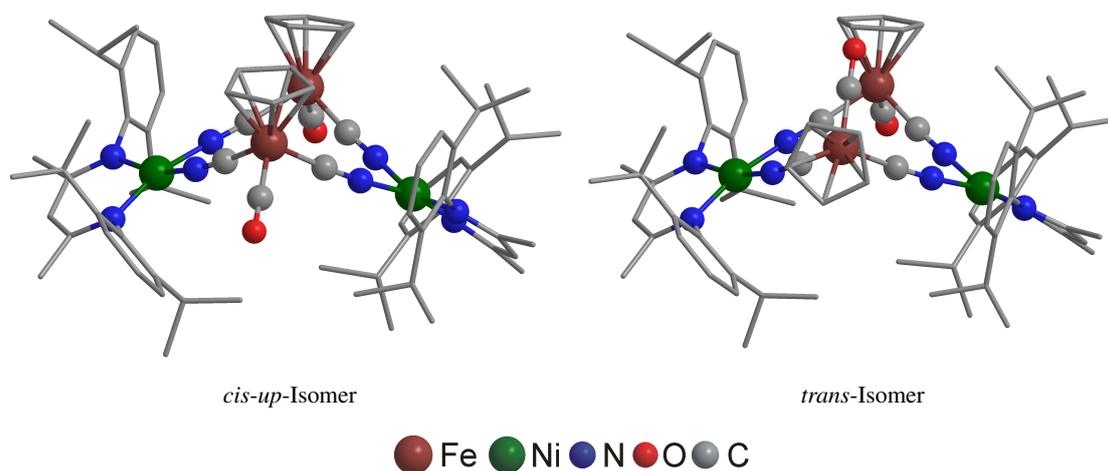


Abb. 3.23: Geometrieoptimierte Strukturen (**71**^{DFT}) der *cis*- und *trans*-Isomeren von **71**.

In Abbildung 3.24 ist das HOMO (*highest occupied molecular orbital*), das HOMO-1, das LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) und das LUMO+1 für *trans*-**71** abgebildet. Das HOMO und das HOMO-1 sind hauptsächlich an jeweils einem der nacnac-Liganden lokalisiert, während der zwei-

Tab. 3.8: Ausgewählte (gemittelte) Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für die Molekülstrukturen von **71** und **75** und für *trans-71*^{DFT} und *cis-71*^{DFT}.

	71	75	<i>trans-71</i> ^{DFT}	<i>cis-71</i> ^{DFT}
Ni-NC	188.2(5)	188.2(5)	187.6	187.8
Ni-N	189.7(5)	189.4(4)	190.7	190.2
Fe-CN	188.8(6)	188.6(6)	189.2	188.5
Fe-CO	180.4(14)	175.3(16)	175.1	175.4
C≡N	114.8(7)	116.3(3)	116.9	116.8
Fe1-Fe2	566.5(1)	560.6(1)	565.5	567.5
Ni1-Ni2	678.5(1)	708.68(9)	701.0	699.5
Fe-Ni	488.8(1)	490.0(1)	490.6	490.1
C≡N–Ni	167.5(5)	167.0(4)	167.3	168.1
N≡C–Fe	177.6(5)	175.6(5)	176.1	175.5
∠ E _{FeNi1Fe} E _{FeNi2Fe}	63.2	56.3	58.1	57.8
∠ E _{NiFe1Ni} E _{NiFe2Ni}	72.8	68.2	69.1	68.5
∠ E _{FeNi1Fe} E _{Ni1L}	20.4	4.3	23.0	24.5
∠ E _{FeNi2Fe} E _{Ni2L}	5.4	6.7	19.9	24.6

te Ligand und die beiden Eisenzentren nur wenig beisteuern. Die Molekülorbitale bestehen aus dem delokalisierten π -Elektronensystem des nacnac-Liganden, das in antibindender Wechselwirkung mit dem d_{xz} -Orbital des Nickels steht. Die Cyanogruppen sind nicht beteiligt. Das LUMO und das LUMO+1 befinden sich hauptsächlich jeweils an einem Nickelzentrum, dessen d_{xy} -Orbital antibindend mit den p_x -Orbitalen der nacnac-Stickstoffatome wechselwirkt. Die beiden Eisenatome sind über ihre d_{xy} -Orbitale mit dem Nickelatom über antibindende Wechselwirkungen mit den σ^* -Orbitalen der Cyanoliganden miteinander verbunden. Das HOMO und das HOMO-1 sowie das LUMO und das LUMO+1 sind entartet. Der HOMO–LUMO-Abstand beträgt ungefähr 0.14 eV.

Trotz der sehr intensiven dunkelgrünen Farbe des Komplexes **71** im Festkörper und in Lösung wurde im UV-VIS-Spektrum einer Dichlormethanolösung von **71** nur eine sehr schwache Bande bei $\lambda = 627$ nm ($\epsilon = 159$) beobachtet (Abbildung 3.25). DFT-Rechnungen lieferten eine Absorptionsbande mit sehr geringer Intensität bei $\lambda = 653$ nm für einen d→d-Metallübergang, was gut mit dem Wert der Messung übereinstimmt.

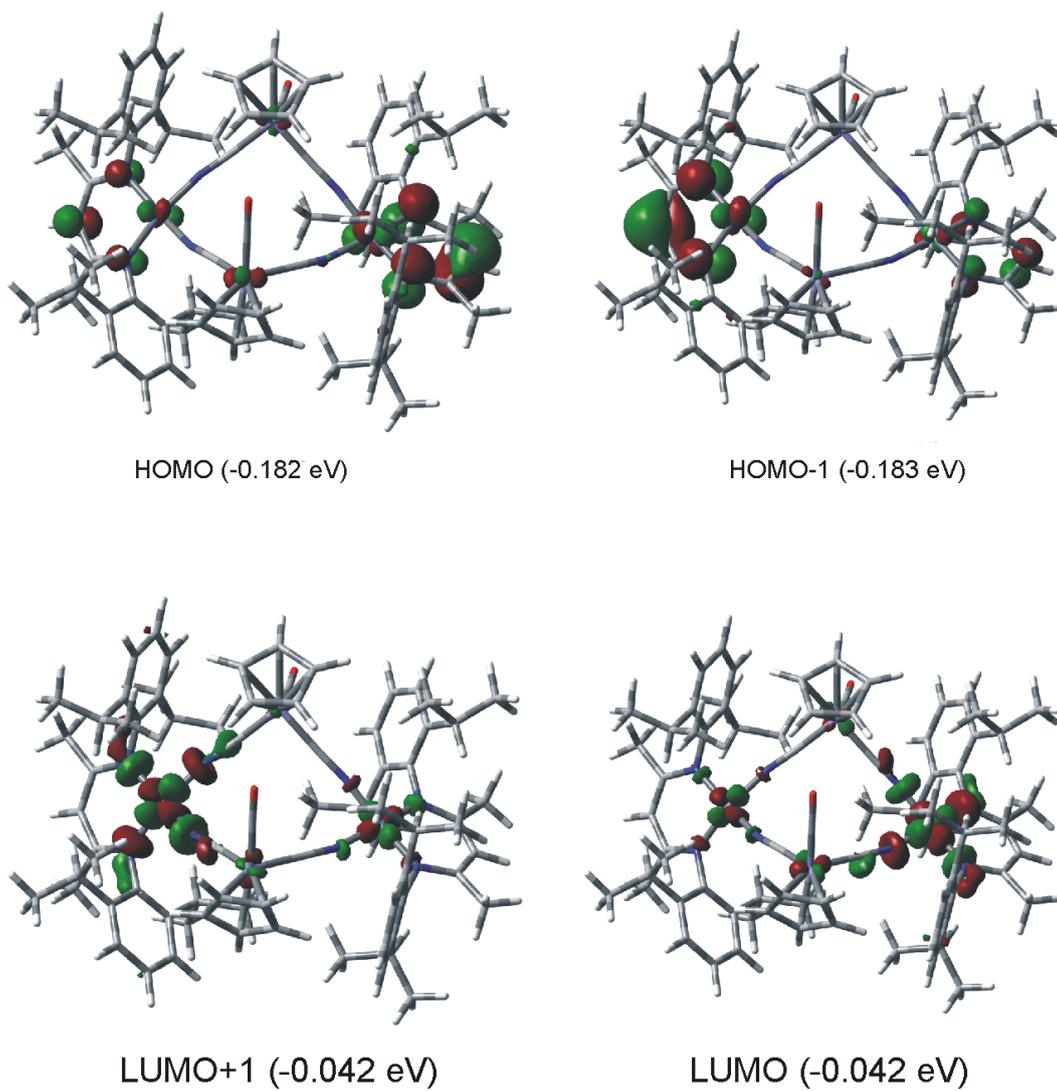


Abb. 3.24: HOMO und HOMO-1 sowie LUMO und LUMO+1 von *trans*-71.

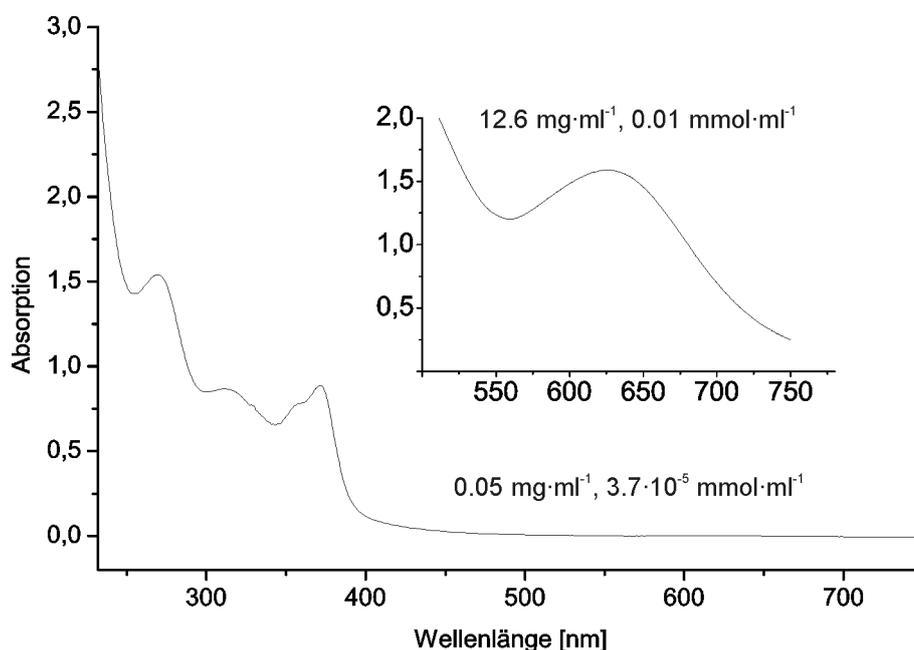
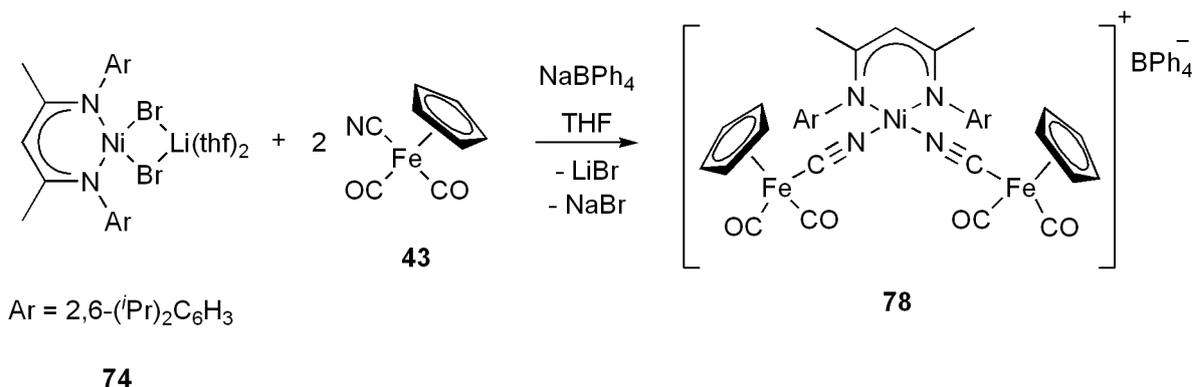


Abb. 3.25: UV-VIS-Spektrum von **71** in Dichlormethan. Die Bande bei $\lambda = 627$ nm ist nur bei sehr starker Vergrößerung oder sehr hoher Konzentration (siehe Ausschnitt) zu erkennen.

3.3.2 Verbindung $[\{\text{FeCp}(\text{CO})_2(\mu\text{-CN})\}_2\text{NiL}]\text{BPh}_4$ **78**

Die Reaktion von zwei Äquivalenten $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})_2]$ **43** (Schema 3.26) mit einem Äquivalent $[\text{NiL}(\mu\text{-Br})_2\text{Li}(\text{thf})_2]$ **74** in THF und anschließendem Anionenaustausch des Bromids durch Tetraphenylborat lieferte $[\{\text{FeCp}(\text{CO})_2(\mu\text{-CN})\}_2\text{NiL}]\text{BPh}_4$ **78** in 33 % Ausbeute. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum enthält deutlich weniger Signale als die Spektren der Makrozyklen **71** und **75** (Schema 3.13, S. 45). So gibt es nur noch zwei Dubletts für die *iso*-Propylmethylgruppen, ein Dublett für die *m*-Arylprotonen und ein Quartett für die Methinprotonen. Der Grund liegt in der freien Drehbarkeit der verbrückenden Cyanoeinheiten, die eine Unterscheidung aufhebt. Wie schon bei den Verbindungen **71** und **75** beobachtet, erfährt auch im dreikernigen Komplex **78** die exocyclische Methylgruppe des nancac-Liganden eine paramagnetische Verschiebung zu höherem Feld bei $\delta = -0.72$ ppm. Bei noch höherem Feld, $\delta = -0.91$ ppm, erscheint das Resonanzsignal für das γ -Proton.

Die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung von **78** in KBr zeigt durch ihre Lage im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu} = 2161$ cm^{-1} eine Verbrückung zum Nickel an. Im Gegensatz zur Beobachtung bei den tetranuklearen $[\text{Fe}_2\text{Ni}_2]$ -Makrozyklen **71** und **75** (Kapitel 3.3, S. 49), sind die zwei Banden für die Carbonylstreckschwingungen bei $\tilde{\nu} = 2010$ und 2058 cm^{-1} kaum gegenüber dem unverbrückten Eisenkomplex **43**

Abb. 3.26: Darstellung von **78**.

($\tilde{\nu} = 2009, 2056 \text{ cm}^{-1}$)^[48] verschoben. Vermutlich ist dies zum Teil auf die Ladung des kationischen [Fe₂Ni]-Komplexes zurückzuführen.

Verbindung **78** kristallisierte in Form grüner Einkristalle aus einer *n*-Pentan-Dichlormethan-Lösung bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Ionenpaaren von **78** und zwei Molekülen Dichlormethan in der Elementarzelle. Die Koordination am Nickelzentrum ist verzerrt quadratisch-planar. Die beiden Eisenzentren weisen eine Halbsandwichstruktur auf. Die intramolekularen Fe1–Fe2-Abstände sind mit 606.7 pm deutlich länger als in **71** und **75**, während die Ni–Fe-Abstände (Ni1–Fe1 494.8 pm, Ni1–Fe2 494.0 pm) ähnlich mit denen von **71** und **75** sind.

Tab. 3.9: Ausgewählte, gemittelte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **78**.

[FeCp(CO) ₂ (μ-CN)] ₂ NiL]BPh ₄ 78					
Ni–NC	189.8(2)	N≡C	115.8(3)	OC–Fe–CO	95.10(14)
Ni–LH	188.6(2)	N4–Ni1–N3	93.45(9)	OC–Fe–CN	93.00(12)
Fe–CN	190.1(3)	N4–Ni1–N2	91.45(9)	N≡C–Ni	171.5(2)
Fe–CO	178.0(4)	N3–Ni1–N1	92.59(9)	N≡C–Fe	178.4(2)
O≡C	114.3(3)	N2–Ni1–N1	84.27(9)	O≡C–Fe	177.3(3)

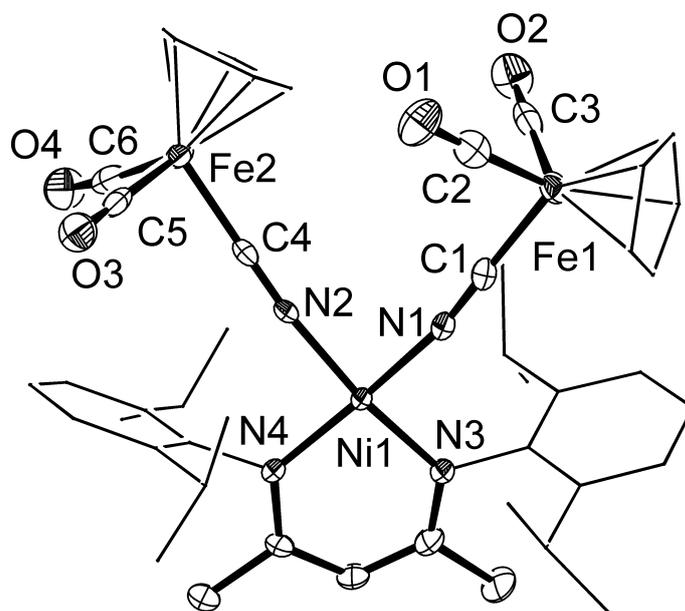


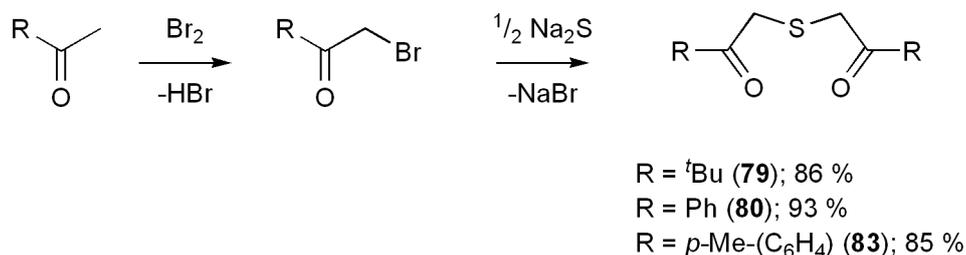
Abb. 3.27: Molekülstruktur des Kations von **78** im Kristall. Das Tetraphenylborat-Gegenion und das in der asymmetrischen Einheit enthaltene Dichlormethan sind nicht gezeigt. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

3.4 Das Diketosulfidligandensystem

Der Zweck von Modellsystemen für die [NiFe]-Hydrogenase ist die Erzeugung von Wasserstoff und dessen Verwendung in Brennstoffzellen zur Energiegewinnung. Wasserstoffgas kann aber auch in der Synthese eingesetzt werden. So können Carbonylverbindungen direkt zu den entsprechenden Alkoholen hydriert werden. Aufgrund der häufig extremen Reaktionsbedingungen der direkten Hydrierung und der sehr energieintensiven Wasserstofferzeugung gilt die Suche alternativen Hydrierungsreagenzien. Der Einsatz von Silanen bei der Reduktion von Carbonylen hat sich hierbei als erfolgreich erwiesen. Aufgrund der geringen Reaktivität der Si-H-Bindung bedarf es allerdings der Anwesenheit eines geeigneten Katalysators. Die Verwendung von Zink als umweltfreundliche und günstige Alternative zu vielen Übergangsmetallen hält schon seit einiger Zeit Einzug in die Hydrosilylierung von Ketonen.

Der zweite Teil der vorliegenden Arbeit galt somit der Suche nach geeigneten Zinkkatalysatoren bzw. präkatalysatoren für die Hydrosilylierung von Ketonen. Ein Problem bei der durch Zink katalysierten Reaktion stellen die noch hohe Katalysatorbeladung und die geringen Umsatzzahlen pro Zeiteinheit (*turn over frequency*, TOF) dar. Die Verwendung von Liganden mit gemischten harten

und weichen Donorzentren trägt zu einer erhöhten Stabilität der Zinkkatalysatoren bei. Auf der Suche nach einfach zu synthetisierenden Ligandensystemen erschienen die zuerst von Miyahara beschriebenen Diketosulfide $S(CH_2C(=O)R)_2$ ($^R LH_2$; R = *t*Bu **79**, Ph **80**, *p*-MePh **81**) vielversprechend.^[246] Ausgehend von den Ketonen konnten die Liganden in guter Ausbeute in einer zweistufigen Synthese erhalten werden (Schema 3.17). Im ersten Schritt erfolgte die Bromierung des Ketons in α -Position, im zweiten Schritt die Umsetzung der α -Bromketone mit Na_2S zu den entsprechenden Diketosulfiden.



Schema 3.17: Darstellung von **79**, **80** und **81**

Allerdings fanden die so dargestellten Verbindungen bisher keine Verwendung als Ligandensysteme für Metalle. Ihre Anwendung beschränkte sich bislang als Bausteine für die Thiophen-Synthese.^[246–248] Als strukturverwandte Zinkkomplexe im weiteren Sinne können das von Baggio *et al.* beschriebene **82** (Abbildung 3.28), das von Drew *et al.* beschriebene **83** und das von Galindo *et al.* beschriebene **84** angesehen werden.^[249–251] Diese Komplexe besitzen zwei annähernd planare, gegeneinander gefaltete SC_2OZn -Fünfringe mit Zink in verzerrt oktaedrischer Koordination.

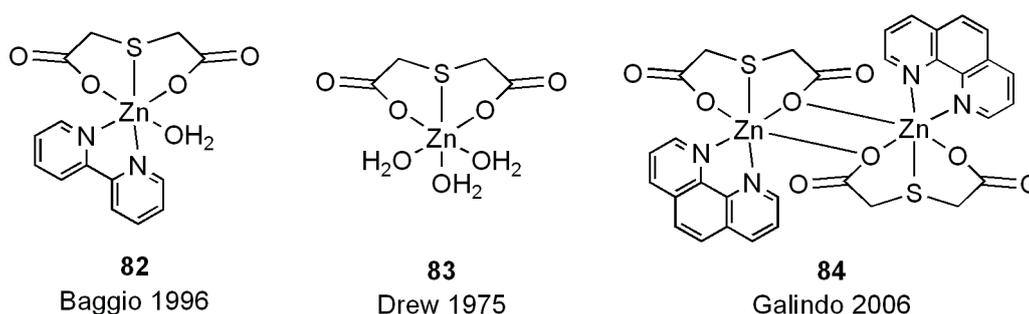


Abb. 3.28: Thiodiacetatzinkkomplexe^[249–251]

Einkristalle von **79** konnten bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aus einer gesättigten Toluollösung von **79** erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_12_12$ mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Für eine Röntgenbeugungsanalyse geeignete Einkristalle von **80** konnten aus

der abkühlenden Reaktionslösung gewonnen werden. Verbindung **80** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das Schwefelatom von **80** liegt auf einer zweizähligen Drehachse. Die metrischen Parameter von **79** und **80** entsprechen denen von Ketonen und Sulfiden.

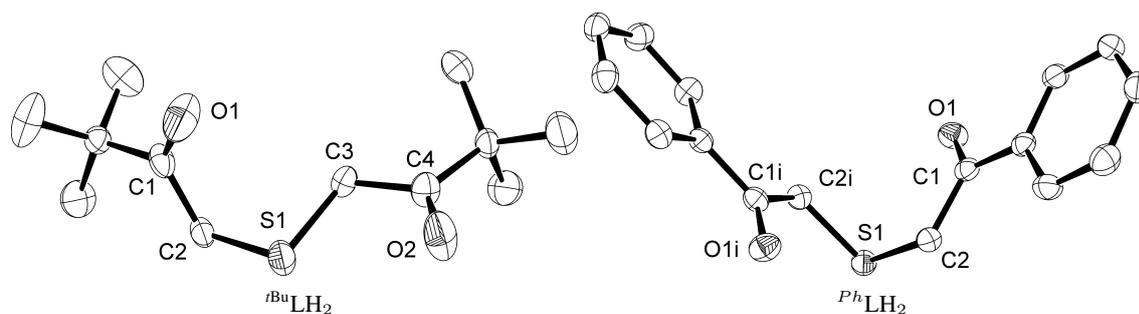


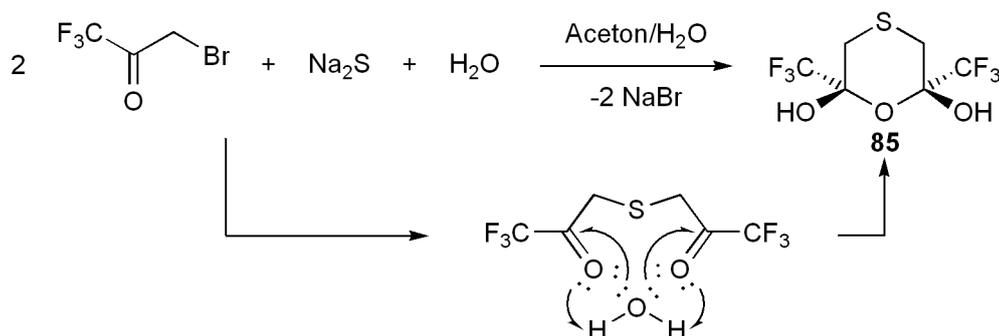
Abb. 3.29: Molekülstruktur von ${}^{t\text{Bu}}\text{LH}_2$ **79** und ${}^{\text{Ph}}\text{LH}_2$ **80** im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 3.10: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **79** und **80**.

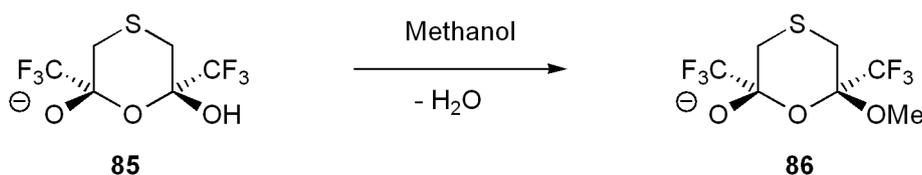
	79	80		79	80
S-C	179.6(3)	179.57(15)	C-C	150.4(5)	152.3(2)
O-C	120.5(4)	121.56(17)	O-C-C-O	84.1(3)	168.4(1)
C-S-C	98.63(15)	100.21(10)			

3.4.1 Das perfluorierte Ligandensystem - das Oxathiandiol **85**

Die Art des Restes R am Ligandenrückgrat beeinflusst maßgeblich die Acidität der Methylengruppen. So waren für die acideren arylsubstituierten Liganden ${}^{\text{Ph}}\text{LH}_2$ **80** und ${}^{\text{MePh}}\text{LH}_2$ **81** keine alkylierten Zinkkomplexe $[\text{ArLHZnMe}]$ isolierbar (Kapitel 3.6.3). Die Bildung von $[\text{ArLZn}(\text{tmeda})]$ verlief rascher als die des *tert*-butylsubstituierten Analogons **100**. Es sollte der CF_3 -substituierte Ligande ${}^{\text{CF}_3}\text{LH}_2$ synthetisiert werden, um die Bildung des Dienolats weiter zu begünstigen und somit stabilere Zinkkomplexe zu erhalten. Aus der Reaktion einer Acetonlösung von 3-Brom-1,1,1-trifluoraceton mit einer wässrigen Na_2S -Lösung wurde das cyclische 2,6-Bis(trifluormethyl)-1,4-oxathian-2,6-diol **85** in 34 % Ausbeute isoliert (Schema 3.18). Die Reaktion könnte über das *in situ* gebildete Diketon verlaufen, das mit einem Äquivalent Wasser zu **85** reagiert. Es ist bekannt das hochfluorierte Diketone reversibel unter Wasseranlagerung zu cyclischer Halbacetalbildung neigen.^[252,253]

Schema 3.18: Darstellung von **85**.

Aufgrund der cyclischen Struktur von **85** sind die Protonen der Methylengruppen diastereotop. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergeben sie zwei Dubletts ($\delta = 2.73$ bzw. 3.12 ppm, $^2J_{\text{HH}} = 14.2$ Hz). Die beiden alkoholischen Protonen werden als Singulett ($\delta = 4.42$ ppm) beobachtet. Das IR-Spektrum von **85** in KBr besitzt zwei starke Banden im Bereich der OH-Streckschwingungen bei $\tilde{\nu} = 3480$ und 3401 cm^{-1} . Aus dem ESI-Massenspektrum einer THF-Lösung von **85** wurde im Anionenmodus mit 58 % Intensität $[\text{M}-\text{H}]^-$ ($m/z = 271$) detektiert und mit 43 % Intensität $[\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^-$ ($m/z = 253$). Dagegen zeigte das ESI-Massenspektrum einer methanolischen Lösung von **85** ein zusätzliches Signal für $[\text{M}+\text{OMe}-\text{OHH}]^-$ bei $m/z = 285$ (20 %). In Methanol musste eine OH-Gruppe von **85** durch eine Methoxygruppe ersetzt worden sein, sodass sich **86** gebildet hat (Schema 3.19).

Schema 3.19: Bildung von **86**.

Farblose Einkristalle von **85** wurden bei -20 °C aus einer Mischung aus Diethylether und *n*-Pentan erhalten. Verbindung **85** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Das sechsgliedrige Ringsystem liegt in der Sesselkonformation vor, wobei S1 97.5 pm ober- und O1 53.7 pm unterhalb des annähernd planaren C_4 -Ringes liegen. Beide Trifluormethylgruppen besetzen äquatoriale, beide Hydroxygruppen axiale Positionen. Die Bindungslängen und -winkel von **85** entsprechen alle denen vergleichbarer Halbacetale aus der Literatur.^[254–256]

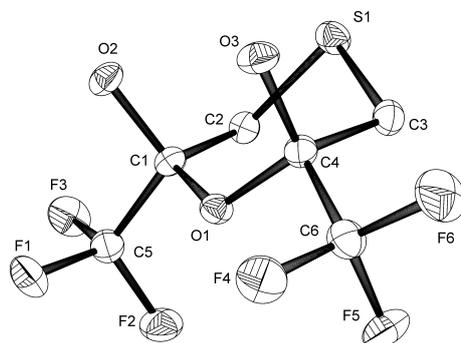


Abb. 3.30: Molekülstruktur von **85** im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 3.11: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **85**.

$CF_3LH_2 \cdot H_2O$ 85					
S1-C3	180.11(19)	C1-O1	142.5(2)	O1-C1-C2	113.88(14)
S1-C2	180.75(18)	C1-C2	151.6(3)	C1-C2-S1	111.18(13)
O3-C4	140.5(2)	C3-S1-C2	95.03(9)	C4-C3-S1	110.10(12)
O2-C1	138.8(2)	O3-C4-O1	111.68(13)	C4-O1-C1	118.86(13)
C4-O1	141.8(2)	O1-C4-C3	113.28(15)		
C4-C3	151.9(2)	O2-C1-O1	112.16(14)		

Die Moleküle von **85** bilden im Festkörper durch Wasserstoffbrückenbindungen ein dreidimensionales Netzwerk (Abbildung 3.31). Die OH-Gruppen eines Moleküls stehen dabei in Wechselwirkung mit den beiden OH-Gruppen des benachbarten Moleküls. Die intermolekularen O–O-Abstände betragen 280.6(2) pm. Über die Fluoratome werden zusätzliche Wasserstoffbrücken zu den Methylengruppen benachbarter Moleküle gebildet und auf diese Weise das Netzwerk aufgebaut. Die intermolekularen C–F-Abstände betragen 342.6(2) und 335.8(2) pm.

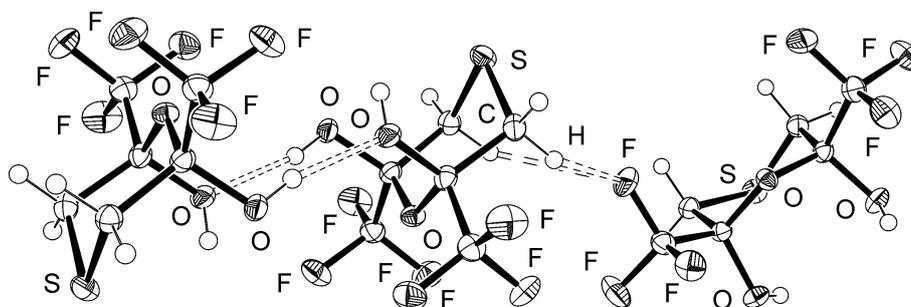
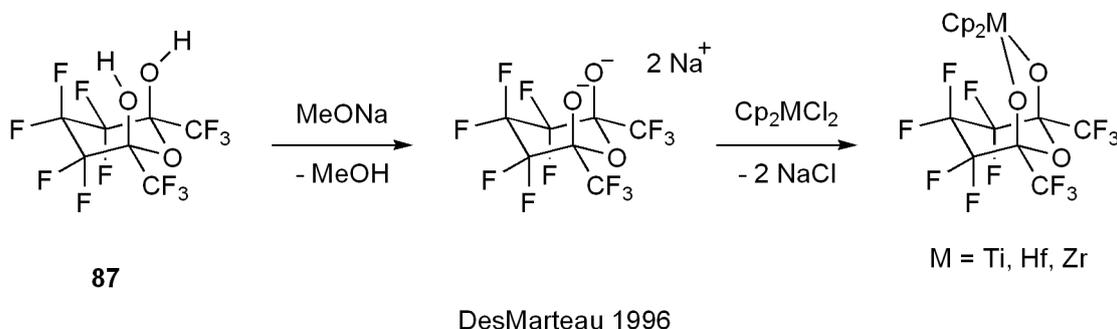


Abb. 3.31: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen von **85** im Festkörper (H-Positionen berechnet).

Die selektive Bildung eines sechsgliedrigen, cyclischen Diastereomers mit den CF_3 -Gruppen in *cis*-Position wurde bereits in der Literatur beschrieben. Als Ursache werden hierfür die minimierte sterische Abstoßung der räumlich anspruchsvolleren CF_3 -Gruppe in den äquatorialen Positionen angeführt.^[254,255,257] Da in den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **85** ausschließlich ein Satz an Signalen beobachtet wird, ist die selektive Bildung eines Diastereomers von **85** wahrscheinlich.

Die Koordination von Halbacetalen an Metallzentren wurde bereits für Zirkonium,^[258] Platin,^[259] und Kupfer^[260,261] beschrieben. Das cyclische Halbacetal **87** von DesMarteau *et al.* (Schema 3.20) konnte durch Überführung in das Dinatriumalkoholat als Ligand in Titan-, Zirkonium- und Hafniumkomplexen verwendet werden.^[262]

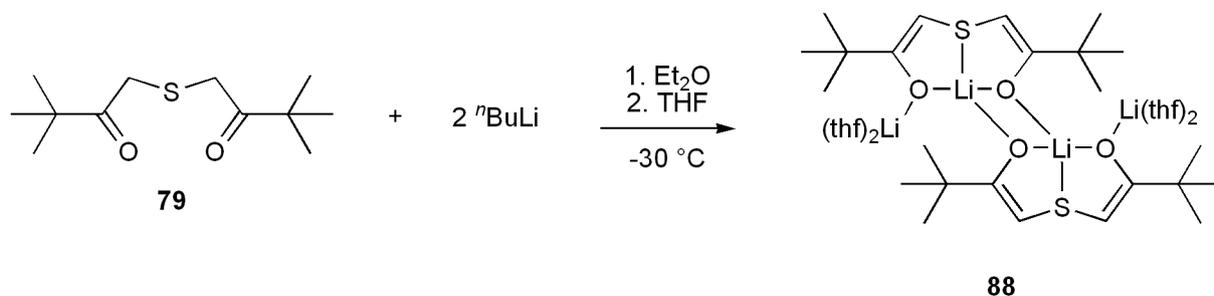


Schema 3.20: Derivatisierung von **87** zu Titan, Zirkonium- und Hafniumkomplexen.^[262]

3.5 Das Bis(lithiumenolat)sulfid **88**

Bei der Umsetzung von **79** mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium in Diethylether bei tiefer Temperatur wurde ein farbloser Feststoff erhalten, der anschließend in THF quantitativ in $[\text{LLi}_2(\text{thf})_2]_2$ **88** überführt wurde (Schema 3.21). Verbindung **88** wird auch aus der Umsetzung von **79** mit zwei Äquivalenten Lithiumbis(trimethylsilyl)amid in Diethylether bei tiefer Temperatur in Gegenwart von THF erhalten. Aufgrund dynamischer Prozesse in $[\text{D}_8]$ -THF sind die Signale für die Methyl- ($\delta = 1.04$ ppm) und für die Methingruppen ($\delta = 4.67$ ppm) im ^1H -NMR-Spektrum von **88** verbreitert. Es ist bekannt, dass sich abhängig vom verwendeten Lösungsmittel verschiedene Gleichgewichte koexistierender Spezies einstellen können.^[263] Wird eine NMR-Probe stattdessen in $[\text{D}_6]$ -DMSO vermessen, das die Li-Ionen stärker als THF solvatisieren sollte, resultieren zwei scharfe Signale ($\delta = 0.97$ und 4.14 ppm).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum einer Lösung von **88** in $[\text{D}_8]$ -THF bzw. DMSO findet sich nur ein einzelner Satz an Signalen für die ^{13}C -Kerne des Liganden. Im Gegensatz dazu verdoppelt sich die Anzahl der Signale im ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum aufgrund magnetischer Inäquivalenz.



Schema 3.21: Darstellung von **88**.

Verbindung **88** kristallisierte aus einer gesättigten THF-Lösung bei -20 °C als farblose Einkristalle in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$. Das Molekül besitzt ein Inversionszentrum. Verbindung **88** bildet über das Li1-Li1i-O1-O1i -Viereck ein Dimer. Li1 wird von einem Liganden über O1, O2 und S1 und vom zweiten Liganden über O1i. verzerrt trigonal-pyramidal koordiniert. Die Sauerstoffatome O1 und O2 verbrücken Li1 und Li2. Der Li_2O_2 -Vierring weicht nur wenig von der Planarität ab. Der Li2-O1 -Abstand ($204.5(8)\text{ pm}$) ist deutlich größer als der Li2-O2 -Abstand ($190.9(7)\text{ pm}$). Dies liegt an der höheren Koordination von O1, das an drei Lithiumatome gebunden ist. Durch zwei zusätzlich koordinierende THF-Moleküle wird Li2 stark verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die SC_2OLi -Ebenen schneiden sich unter einem Winkel von 73.1° .

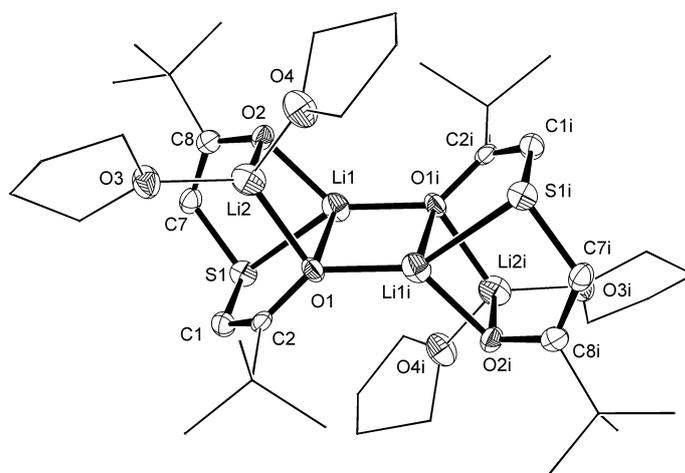


Abb. 3.32: Molekülstruktur von **88** im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

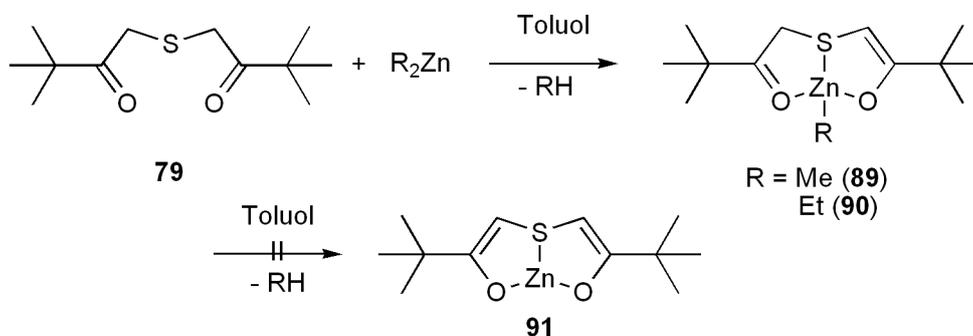
Tab. 3.12: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **88**.

88					
Li1-S1	252.5(7)	Li1-Li2	253.6(9)	O2-Li1-O1i	132.9(4)
Li1-O1	198.7(7)	S1-C1	176.9(4)	S1-Li1-O1i	141.6(3)
Li1-O2	192.6(8)	S1-C7	176.6(4)	O1-Li2-O2	97.7(3)
Li1-O1i	189.1(7)	O1-C2	135.1(4)	Li1-O1-Li2	77.9(3)
Li1-Li1i	257.5(14)	O2-C8	132.0(4)	Li1-O1-Li1i	83.2(3)
Li2-O1	204.5(8)	C1-C2	135.7(5)	C1-S1-C7	109.22(18)
Li2-O2	190.9(7)	C7-C8	136.1(4)	C1-S1-Li1	90.1(2)
Li2-O3	195.8(7)	S1-Li1-O2	83.8(3)	C7-S1-Li1	90.2(2)
Li2-O4	198.1(16)	O1-Li1-O1i	96.8(3)		

3.6 Die Alkylzinkenolatsulfide

3.6.1 Die einkernigen Verbindungen [^tBuLHZnMe] **89** und [^tBuLHZnEt] **90**

Wurde eine Lösung von **79** in Toluol bei tiefer Temperatur mit einer äquimolaren Menge Dimethyl- bzw. Diethylzink versetzt und auf Raumtemperatur erwärmt, so entstand in einer langsamen Reaktion die monodeprotonierte Alkylzinkspezies [^tBuLHZnMe] **89** in 54 % bzw. [^tBuLHZnEt] **90** 30 % Ausbeute (Schema 3.22). Eine zweite Deprotonierung des Ligandenrückgrates unter Bildung von [^tBuLZn] **91** fand nicht statt. Als Schwierigkeit der Darstellung erwies sich zum einen die geringe Reaktionsgeschwindigkeit, da das bei der Reaktion entstehende Methan bzw. Ethan teilweise Dialkylzink aus der Reaktionslösung trieb. Zum andern musste ein Überschuss an Dialkylzink vermieden werden, um Nebenreaktion zu vermeiden (Kapitel 3.6.2). Ferner war es schwierig das Produkt durch Kristallisation von freiem Liganden zu trennen.

Schema 3.22: Darstellung von **89** und **90**.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **89** und **90** in C_6D_6 ergibt erwartungsgemäß zwei Signale für die *tert*-Butylgruppen. Für die Methylenprotonen von **89** und **90** wird bei Raumtemperatur aufgrund magnetischer Äquivalenz ein Singulett beobachtet. Das Singulett der Methingruppe wird bei $\delta = 4.39$ (**89**) bzw. 4.41 ppm (**90**) beobachtet. Die Methylzinkprotonen von **89** erscheinen bei $\delta = 0.03$ ppm. Die positive chemische Verschiebung wurde bereits in der Literatur von Roesky *et al.* für ein Methylzinksiloxan beschrieben.^[264] In den IR-Spektren von **89** und **90** in KBr lassen sich die Streckschwingung der Carbonylfunktion bei $\tilde{\nu} = 1707$ (**89**) bzw. 1673 cm^{-1} (**90**) und die der C=C-Doppelbindung bei $\tilde{\nu} = 1479$ (**89**) bzw. 1478 cm^{-1} (**90**) identifizieren.

Verbindung **89** kristallisierte in einer gesättigten *n*-Pentanlösung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in Form farbloser Einkristalle in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$. Es sind vier Moleküle in der Elementarzelle vorhanden. Einkristalle von **90** konnten aus einer gesättigten *n*-Hexanlösung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten werden. Verbindung **90** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ mit vier Moleküle in der Elementarzelle. Die Verbindungen **89** und **90** sind isostrukturell. Die Zinkatome in **89** und **90** sind verzerrt tetraedrisch koordiniert. Die Alkylgruppe am Zink weist zum Ketosauerstoffatom hin (C5–Zn1–O1 $119.57(8)^\circ$ (**89**); O1–Zn1–C13 $113.82(9)^\circ$ (**90**)) und damit vom Enolatsauerstoff weg (C5–Zn1–O2 $136.43(8)^\circ$ (**89**); O2–Zn1–C13 $133.44(9)^\circ$ (**90**)). Die beiden SC_2OZn -Ringebenen schneiden sich mit einem Winkel von 87.1° (**89**) bzw. 86.1° (**90**). Die Abstände des Zinkatoms zu den Sauerstoffatomen unterscheiden sich erwartungsgemäß deutlich. Der Zn1–O2-Abstand beträgt $193.88(16)$ (**89**) bzw. $194.25(15)$ pm (**90**), der Zn1–O1-Abstand $216.76(15)$ (**89**) bzw. $214.59(15)$ pm (**90**). Die Zn1–S1-Bindungslänge ist $248.38(8)$ (**89**) bzw. $247.51(6)$ pm (**90**).

Reaktionen von $^t\text{BuLH}_2$ **79** mit Dimethylzink in THF oder in Anwesenheit von chelatisierendem DME lieferten nicht die doppelt deprotonierten Verbindungen $[^t\text{BuLZn}(\text{thf})_2]$ **92** bzw. $[^t\text{BuLZn}(\text{dme})]$ **93** (Schema 3.34), sondern blieben alle auf der Stufe der monodeprotonierten Spezies $[^t\text{BuLHZnMe}]$ **89** stehen. Auch gegenüber anderen Liganden wie 1,2-Bis(ethylthio)ethan oder Triphenylphosphan zeigte Verbindung **89** keine Reaktion.

Allerdings werden in Anwesenheit koordinierender Moleküle die chemischen Verschiebung der Protonen von **89** stark beeinflusst. In einem ^1H -NMR-Spektrum von **89** in $[\text{D}_8]$ -THF verschob sich das Signal der Methylzinkgruppe stark hochfeld zu $\delta = -0.64$ ppm. Dies deutet auf eine Koordination

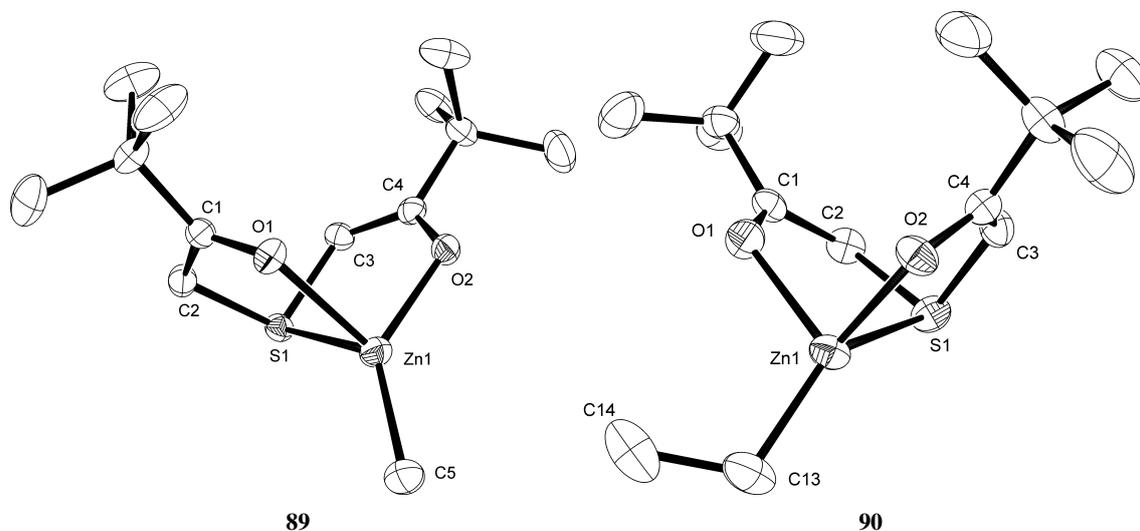


Abb. 3.33: Molekülstruktur von **89** und **90** im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

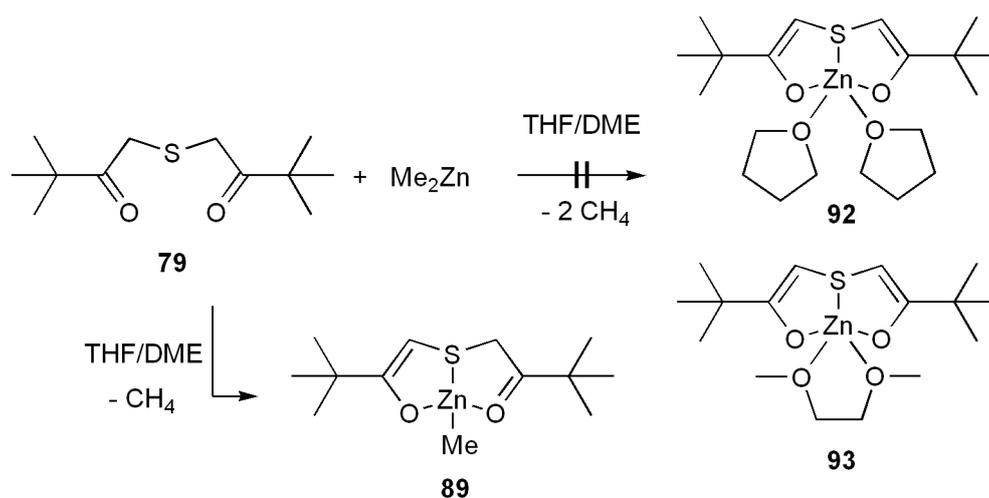


Abb. 3.34: Versuch der doppelten Deprotonierung von **79** durch THF bzw. Dimethoxyethan.

eines THF-Moleküls an das Zentralatom hin.^[265] Es gelang jedoch nicht, eine durch ein Lösungsmittel fünffachkoordinierte Zinkspezies zu isolieren.

3.6.1.1 Alkohololyse von [^tBuLHZnMe]

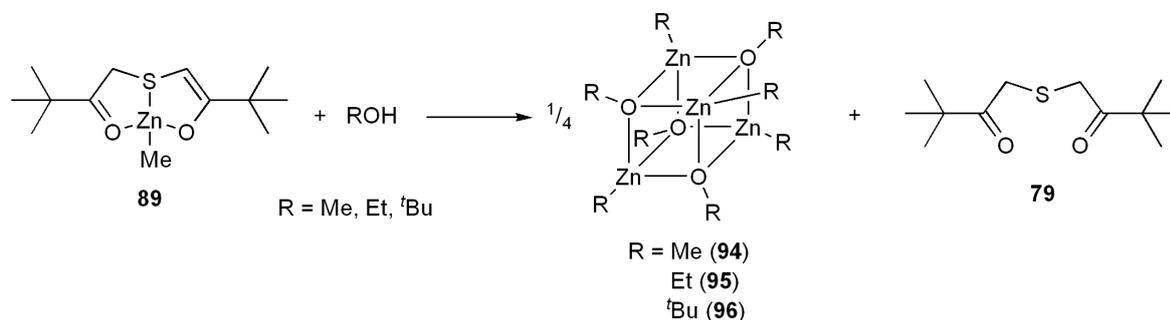
Aufgrund der verbleibenden basischen Methylgruppe am Zink in **89** sollte die Umsetzung mit einem Äquivalent Alkohol unter Abspaltung eines Methanmoleküls zu [^tBuLHZnOR] führen. Assoziierte

Tab. 3.13: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **89** und **90**

	89	90		89	90
Zn1-O2	193.88(16)	194.25(15)	O2-Zn1-C5	136.43(8)	
Zn1-O1	216.76(15)	214.59(15)	O1-Zn1-C5	119.57(8)	
Zn1-S1	248.38(8)	247.51(6)	O2-Zn1-O1	91.16(6)	93.13(6)
Zn1-C5	195.7(2)		O2-Zn1-S1	86.17(4)	85.16(5)
Zn1-C13		195.9(2)	O1-Zn1-S1	80.03(4)	80.73(4)
S1-C3	176.1(2)	175.3(2)	C5-Zn1-S1	126.47(7)	
S1-C2	182.1(2)	181.3(2)	C3-S1-C2	102.64(10)	101.82(10)
O1-C1	122.3(2)	121.7(2)	C3-S1-Zn1	90.18(7)	91.03(8)
O2-C4	131.4(2)	130.9(3)	C2-S1-Zn1	96.06(7)	96.10(7)
C1-C2	151.9(3)	151.0(3)	O2-Zn1-C13		133.44(9)
C3-C4	136.2(3)	135.7(3)	O1-Zn1-C13		113.82(9)
C13-C14		153.8(4)	C13-Zn1-S1		134.21(8)

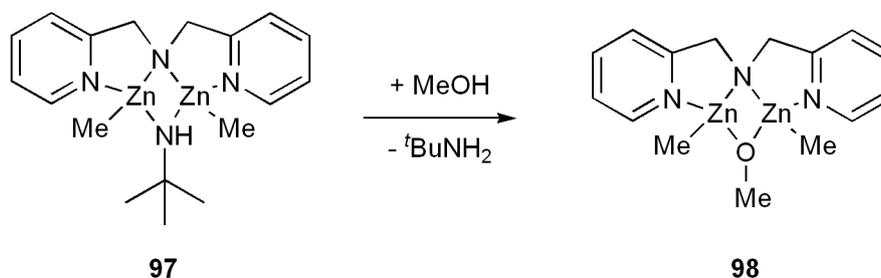
Zinkkohlolate spielen eine wichtige Rolle im Bereich der Zinkoxidmaterialien, wobei Zinkololate aktive Katalysatoren für die Acrylatpolymerisation repräsentieren.^[266]

Wurden Toluollösungen von **89** bei tiefer Temperatur mit einer äquimolaren Menge von Methanol, Ethanol oder *tert*-Butanol versetzt, so entstand der freie Ligand **79** und die entsprechenden, aus der Literatur bekannten Alkoxyalkylzinkheterocubane **94**, **95** bzw. **96** (Schema 3.23).^[267,268] Auch das Erwärmen der erhaltenen Lösungen aus freiem Liganden **79** und dem entsprechenden Heterocuban auf 70 °C führte nicht zur Bildung von [^{*t*Bu}LHZnOR].

Schema 3.23: Reaktion von **89** mit einem Äquivalent Alkohol.

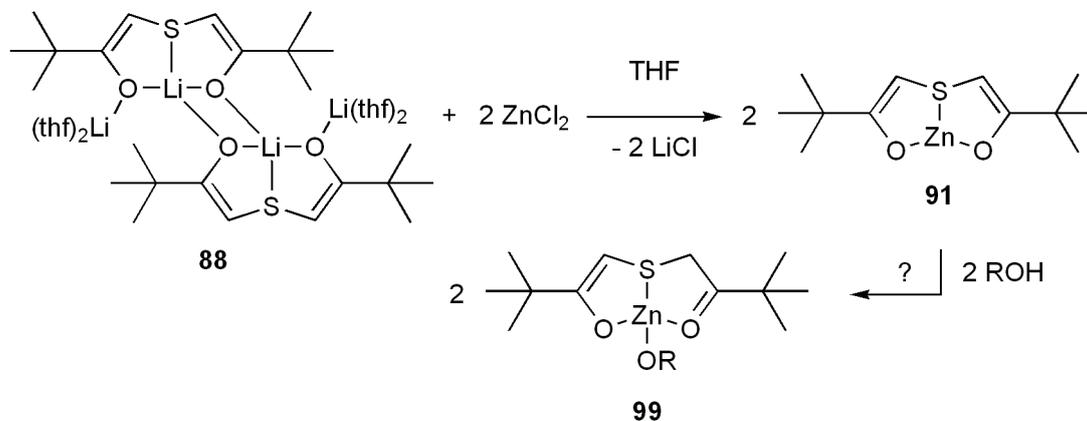
Eine vergleichbar große Stabilität der Methylzinkgruppe gegenüber Alkoholyse wurde auch von Kahnes *et al.* beschrieben.^[269] So führte die Reaktion des Methylzinkkomplexes **97** (Schema 3.24)

mit Methanol, trotz des höheren pK_B -Wertes der Methylgruppe, zur Protonierung des μ -N(H) t Bu-Liganden und zur Bildung der Alkoxyethylzinkspezies **98**.



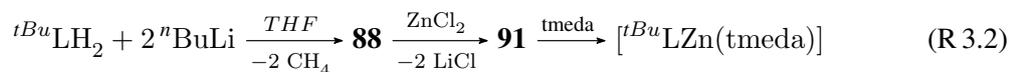
Schema 3.24: Alkoholyse von **97** unter Bildung von **98**.^[269]

Aus der Reaktion des dilithiierten Liganden **88** (Kapitel 3.5, S. 65) mit ZnCl_2 war es durch Salzmetathese möglich, die Verbindung **91** zu erhalten (Schema 3.25). Die anschließende Alkoholyse sollte durch Protonenübertragung vom Alkohol auf das Ligandenrückgrat und Addition des Alkoholatrestes am Zink $[\text{}^t\text{BuLHZnOR}]$ **99** bilden.



Schema 3.25: Darstellung von **91**

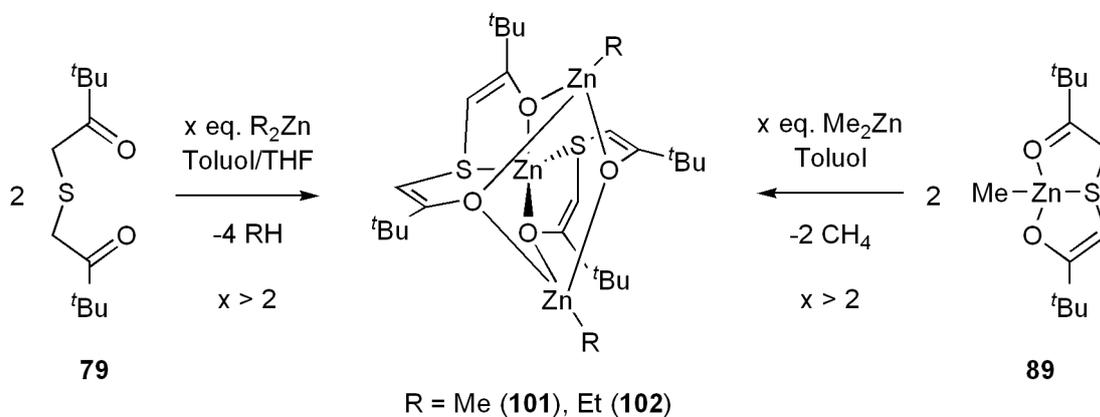
Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Reaktionslösung von **88** mit ZnCl_2 konnten die beobachteten Signale **91** zugeordnet werden. Zwar unterscheiden sich die chemischen Verschiebungen kaum von denen der dilithiierten Spezies **88**, aber im Gegensatz zu **88** konnte **91** mit unpolaren Lösungsmitteln wie *n*-Pentan extrahiert werden. Es gelang allerdings bisher nicht, **91** zu isolieren. Aber durch die Reaktion von *in situ* gebildetem **91** mit tmeda konnte $[\text{}^t\text{BuLZn(tmeda)}]$ **100** (Kapitel 3.7.1, S. 76) gebildet werden (R 3.2). Somit konnte die Bildung von **91** indirekt bewiesen werden.



Wurde *in situ* gebildetes **91** mit einer äquimolaren Menge von *tert*-Butanol in THF versetzt, so bildete sich der freie Ligand **79**. Im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum konnte **91** nicht mehr detektiert werden. Dafür gab es neben den Signalen von **79** eine Vielzahl an Signalen im Bereich der Methyl- und Methingruppen. Vermutlich hatten sich oligomere Alkoxyligandzinkverbindungen gebildet.

3.6.2 Die dreikernigen Verbindungen $[{}^t\text{BuL}_2\text{Zn}(\text{ZnMe})_2]$ **101** und $[{}^t\text{BuL}_2\text{Zn}(\text{ZnEt})_2]$ **102**

Eine Schwierigkeit bei der Darstellung von **89** und **90** stellte der Umstand dar, dass kein Überschuss an Dimethyl- bzw. Diethylzink in der Reaktionslösung vorhanden sein durfte. ${}^t\text{BuLH}_2$ **79** reagierte mit einem Überschuss von Dimethyl- bzw. Diethylzink zum trinuklearen Komplex $[{}^t\text{BuL}_2\text{Zn}(\text{ZnMe})_2]$ **101** in 64 % bzw. zu $[{}^t\text{BuL}_2\text{Zn}(\text{ZnEt})_2]$ **102** in 41 % Ausbeute (Schema 3.26). Verbindung **101** wurde auch durch Reaktion von **89** mit Dimethylzink erhalten.



Schema 3.26: Darstellung von **101** und **102**.

Im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **101** und **102** in C_6D_6 erscheint je ein Signal für die Protonen der chemisch äquivalenten Alkylzinkgruppen. Die Protonen der Methin- und *tert*-Butylgruppen liefern jeweils zwei Sätze an Singulets mit leicht unterschiedlicher chemischer Verschiebung. In den ${}^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **101** und **102** sind für alle C-Kerne von bis auf die der Alkylzinkgruppen jeweils zwei Signale zu erkennen.

Aus einer gesättigten *n*-Pentanlösung von **101** wurden bei $-3\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Einkristalle von **101** erhalten. Verbindung **101** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{C}2/c$ mit vier Molekülen in der

Elementarzelle. Zn1 liegt auf einer zweizähligen Drehachse. Die Koordination an den Zinkatomen Zn1, Zn2 und Zn2i ist verzerrt tetraedrisch (Abbildung 3.36). Das Zinkatom Zn1 ist von zwei Schwefelatomen und zwei Sauerstoffatomen verschiedener Liganden koordiniert, während Zn2 und Zn2i von drei Sauerstoffatomen und einer Methylgruppe koordiniert sind. Jedes Sauerstoffatom verbrückt zwei Zinkzentren. Die Zn1–S1-Bindung (238.28(5) pm) ist um ca. 10 pm kürzer als in [*t*BuLHZnMe] **89**. Der Zn1–Zn2-Abstand beträgt 285.93(3) pm. In einer gesättigten *n*-Hexanlösung kristallisierten bei $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ farbloser Einkristalle von **102**. Verbindung **102** kristallisierte in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit acht Molekülen in der Elementarzelle. Die Molekülstruktur von **102** ist isostrukturell zu der von **101** (Abbildung 3.35). Die Bindungslängen und -winkel entsprechen sich.

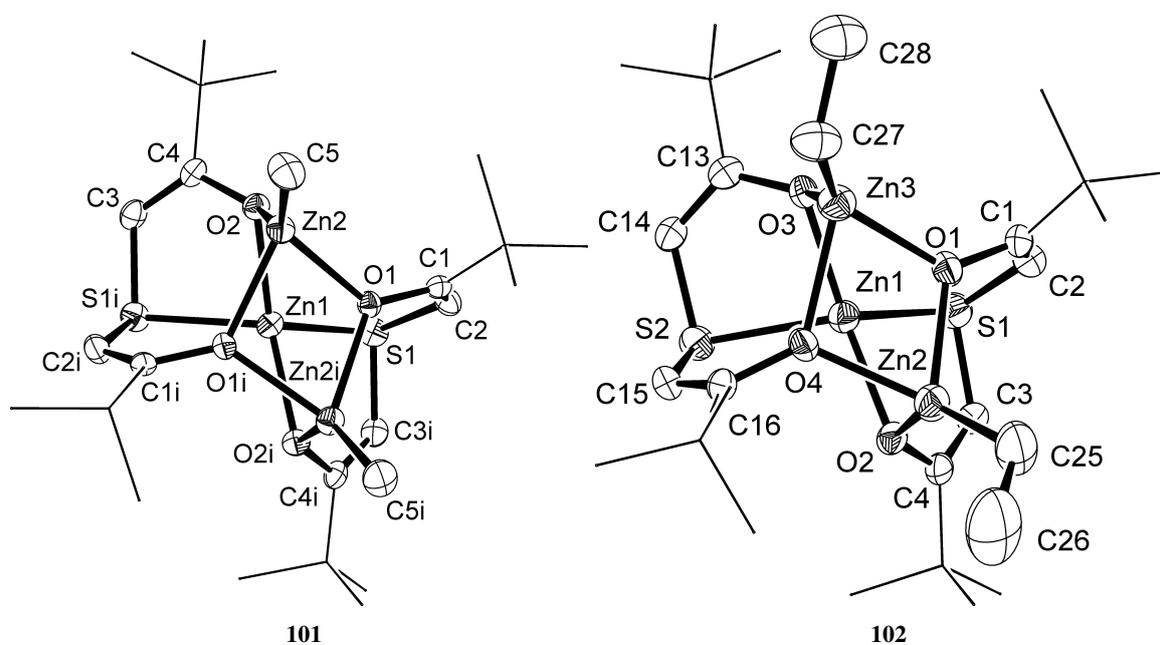
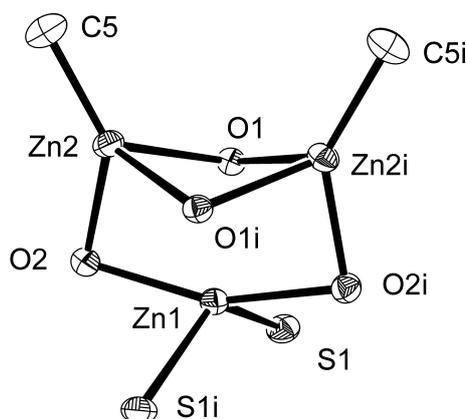


Abb. 3.35: Molekülstruktur von **101** und **102** im Kristall. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abb. 3.36: $\text{Zn}_3\text{O}_4\text{S}_2\text{C}_2$ -Clusterkern in **101**.Tab. 3.14: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **101** und **102**.

	101	102 ^[a]		101	102 ^[a]
Zn1-O2	207.51(12)	206.4(3)	O2i-Zn1-O2	156.59(7)	158.44(11)
Zn1-S1	238.28(5)	237.63(14)	O2-Zn2-O1i	88.33(5)	88.91(11)
Zn2-C5	194.38(19)	196.1(5)	O2-Zn2-O1	81.92(5)	81.13(12)
Zn2-O2	198.85(13)	200.2(3)	O1-Zn2-O1i	73.68(5)	72.97(11)
Zn2-O1	210.92(12)	210.4(3)	C5-Zn2-O2	140.28(8)	139.5(2)
Zn2-O1i	213.62(12)	217.5(3)	C5-Zn2-O1i	122.61(7)	117.82(17)
Zn1-Zn2	285.93(3)	286.03(8)	C5-Zn2-O1	127.49(7)	133.50(19)
O-C	134.5(2)	135.3(5)	C3i-S1-C2	107.21(9)	108.1(2)
S1-Zn1-S1i	127.04(3)	127.05(5)	Zn2-O2-Zn1	89.41(5)	89.44(12)
O2-Zn1-S1i	83.46(4)	84.34(9)	Zn2-O1-Zn2i	99.14(5)	100.62(13)
O2-Zn1-S1	107.15(4)	105.30(9)			

[a] Aufgrund der geringeren Symmetrie von **102** gegenüber **101** sind für **102** die gemittelten Bindungslängen und -winkel angegeben.

3.6.2.1 Dynamisches Verhalten in koordinierenden Lösungsmitteln

Eine Lösung von **101** in D_6 -Benzol besitzt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum magnetisch inäquivalente Methin- und *tert*-Butylgruppen. Durch die Zugabe eines koordinierenden Lösungsmittels koaleszieren die beiden Signale der Methingruppen und die der *tert*-Butylgruppen. In Abbildung 3.37 ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **101** in D_6 -Benzol (Abb. 3.37, c) und nach Zugabe von THF (Abb. 3.37, b) bzw. 1,4-Dioxan (Abb. 3.37, a) gezeigt. In Abb. 3.37 a) sind die Signale noch nicht vollständig koalesziert.

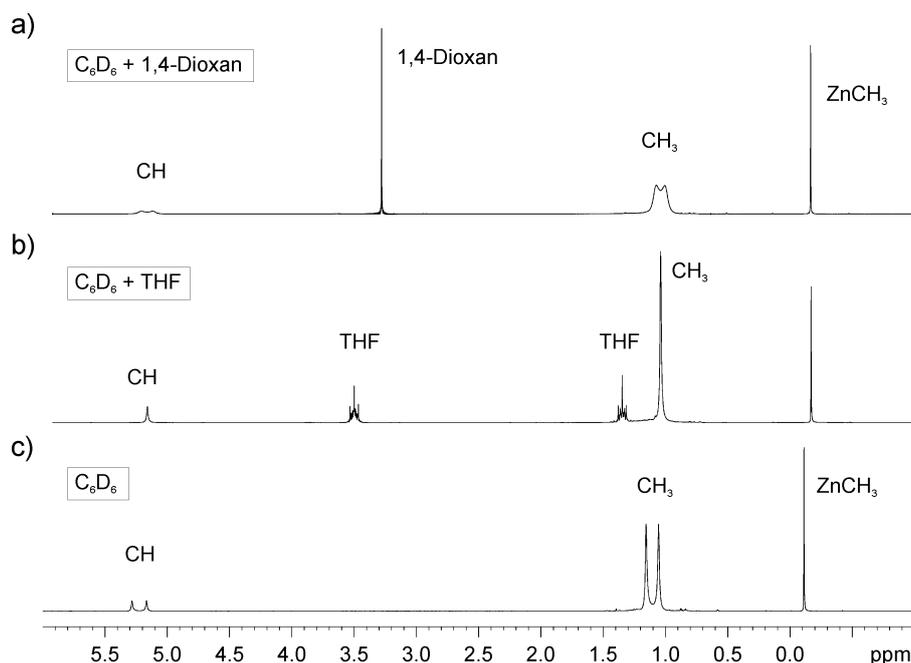
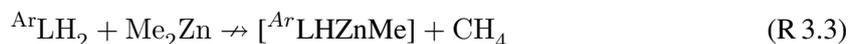


Abb. 3.37: ^1H -NMR-Spektrum von **101**: a) nach Zugaben von 1,4-Dioxan; b) in C_6D_6 nach Zugaben von THF; c) in C_6D_6 .

Die Koaleszenz der Signale könnte durch eine Dissoziation von **101** verursacht werden. Um eine Dissoziation nachzuweisen, wurden kryoskopische Untersuchungen in 1,4-Dioxan und Benzol durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass **101** in Benzol undissoziiert vorliegt und in 1,4-Dioxan dissoziiert.

3.6.3 Verbindungen [ArLHZnMe]

Die Darstellung alkylierter monodeprotonierter Komplexe [PhLHZnMe] und [MePhLHZnMe] nach Reaktion R 3.3 gelang nicht.

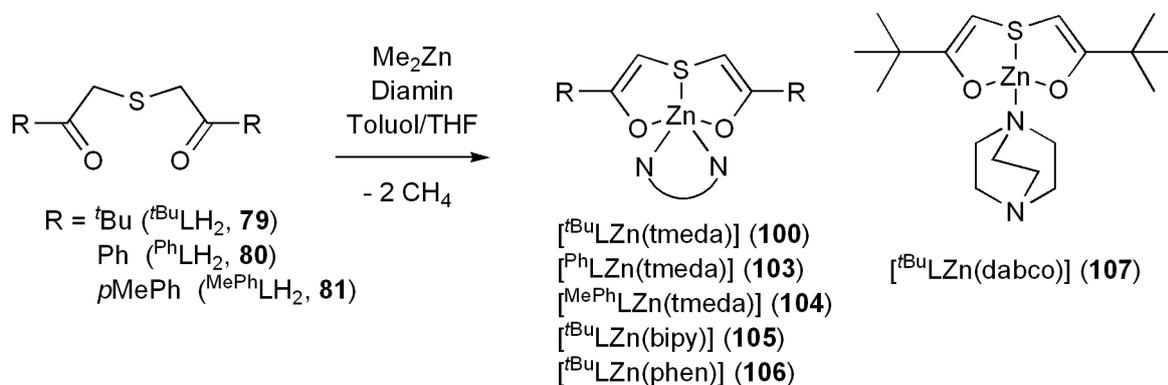


Aufgrund der deutlich höheren CH-Acidität der arylsubstituierten Liganden PhLH_2 **80** und MePhLH_2 **81** gegenüber tBuLH_2 **79**, blieb die Reaktion nicht auf der Stufe der monodeprotonierten Methylzinkspezies stehen. Stattdessen wurden aus den ^1H -NMR-Spektren der Reaktionen eine Vielzahl verschiedener Methin- und Arylprotonen nachgewiesen. Die Isolierung einer einheitlichen Spezies gelang jedoch bisher nicht.

3.7 Die Aminzinkdienolatsulfide

3.7.1 Die Diaminzinkverbindungen **100**, **103**, **104**, **105**, **106** und **107**

Bei tiefer Temperatur reagierten Lösungen des freien Liganden **79**, **80** bzw. **81** mit Dimethylzink in Gegenwart der Diamine *N,N,N',N'*-Tetramethylethyldiamin (tmeda), 2,2'-Bipyridin (bipy), 1,10-Phenanthrolin (phen) bzw. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (dabco) zu den entsprechenden Komplexen [^{*t*}BuLZn(tmeda)] **100** (76 %), [^{*Ph*}LZn(tmeda)] **103** (72 %), [^{*MePh*}LZn(tmeda)] **104** (65 %), [^{*t*}BuLZn(bipy)] **105** (58 %), [^{*t*}BuLZn(phen)] **106** (61 %) bzw. [^{*t*}BuLZn(dabco)] **107** (Schema 3.27).

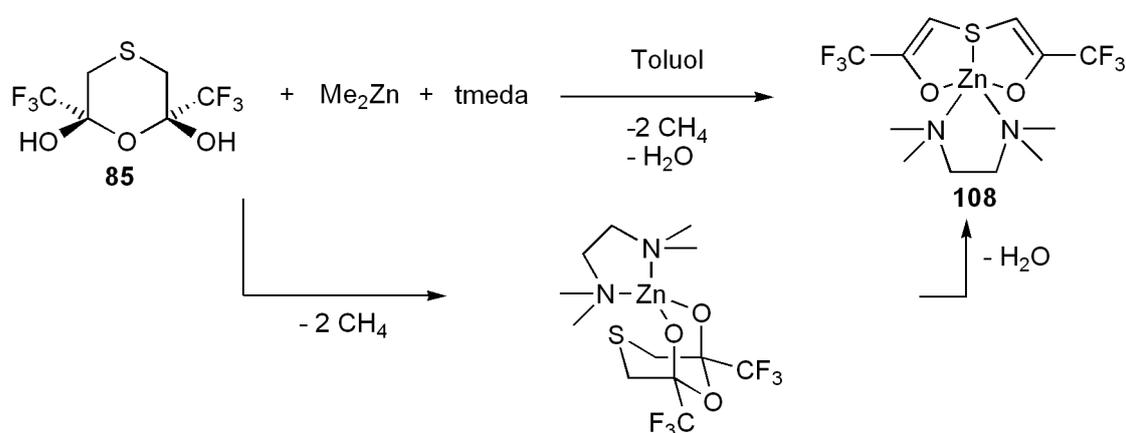


Schema 3.27: Darstellung von **100**, **103**, **104**, **105**, **106**.

Auch bei der Verwendung eines Überschusses von Dimethylzink bei der Reaktion mit **79** und tmeda wurde ausschließlich **100** erhalten. Im NMR-Versuch gelang die Bildung von **100** auch durch Deprotonierung des Liganden mit *n*-Butyllithium in Gegenwart von Zinkdichlorid und tmeda in THF (R 3.2, S. 72). Keine Umsetzung wurde hingegen beobachtet, wenn die schwächere Base Triethylamin bei der Reaktion mit ZnCl₂ zur Deprotonierung eingesetzt wurde. Verbindung **103** konnte in geringerer Ausbeute (53 %) auch aus der Umsetzung äquimolarer Mengen **80**, tmeda und Bis[bis(trimethylsilyl)amid]zink in Toluol bei tiefer Temperatur erhalten werden.

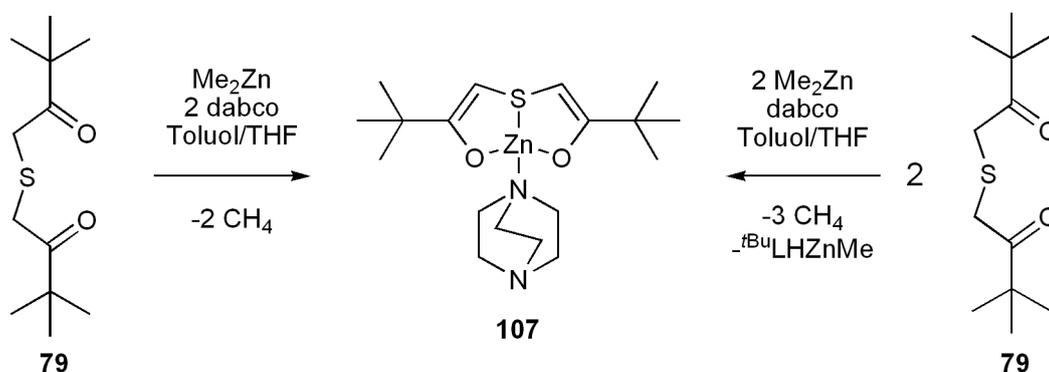
Aufgrund der hohen Acidität der beiden OH-Gruppen im Halbacetal **85** (Kapitel 3.4.1, S. 62) sollte die Umsetzung mit Dimethylzink in einer schnellen Reaktion ablaufen. Wurde eine Toluollösung von **85** und tmeda bei tiefer Temperatur mit einer äquivalenten Menge von Dimethylzink versetzt, wurde der dehydratisierte Zinkkomplex [^{*CF*}3LZn(tmeda)] **108** in 88 % Ausbeute erhalten (Schema 3.28). Vermutlich erfolgte in einem ersten Schritt die Deprotonierung der Alkoholfunktionen durch

die Zinkmethylgruppen und im Anschluss daran die Dehydratisierung zu **108**. Verbindung **108** ist gegen das bei der Bildung freiwerdende Äquivalent Wasser stabil. Im Gegensatz zu **100**, **103**, **104**, **105**, **106** und **107**, die zum freien Liganden $^R\text{LH}_2$ hydrolysieren, steht damit ein hydrolyseunempfindliches Zinkenolat zur Verfügung, welches verglichen mit den zuvor beschriebenen Zinkkomplexen erweiterte Anwendungen ermöglichen sollte. Wurde eine Lösung aus **108** in THF mit Wasser versetzt, so lag **108** nach über 36 h zu mehr als 90 % unverändert vor.



Schema 3.28: Darstellung von **108**.

Eine THF-Lösung von $^t\text{BuLH}_2$ **79** reagierte mit einer äquimolaren Menge von Dimethylzink in Gegenwart von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (dabco) bei tiefer Temperatur zu $[\text{}^t\text{BuLZn}(\text{dabco})]$ **107** in 74 % Ausbeute (Schema 3.29). Aus der Reaktion von Ligand, Dimethylzink und dabco im Verhältnis von 2:2:1 entstand eine Mischung aus **107** (95 % Ausbeute bezogen auf die Stoffmenge von dabco) und $[\text{}^t\text{BuLHZnMe}]$ **89** (Kapitel 3.6.1, S. 67).



Schema 3.29: Darstellung von **107**.

In den ^1H -NMR-Spektren von **100**, **103**, **104**, **105**, **106**, **107** und **108** wird jeweils ein Singulett für die Methinprotonen mit chemischen Verschiebungen zwischen $\delta = 4.62$ ppm (**100**) und $\delta = 5.65$ ppm (**108**) beobachtet. Die Methylen- und Methylprotonen des tmeda-Liganden von **100**, **103**, **104** und **108** sind jeweils magnetisch äquivalent und werden jeweils als ein Singulett beobachtet. Auch der bipy-Ligand in **105** und der phen-Ligand in **106** zeigen aufgrund magnetischer Äquivalenz nur einen reduzierten Satz an Signalen.

Das ^1H -NMR-Spektrum in $[\text{D}]$ -Chloroform zeigt für die Methylengruppe des dabco-Liganden ein Singulett ($\delta = 3.00$ ppm). Die chemische Verschiebung ist gegenüber freiem dabco ($\delta = 2.79$ ppm) leicht Tieffeld verschoben und weist somit auf eine Koordination am Zink. Das Auftreten eines einzelnen Signals könnte durch einen schnellen Austausch des dabco-Liganden bei Raumtemperatur verursacht werden. Solch ein Austausch ist für Porphyrinzinksysteme mit dabco,^[270–272] und für einen dabco-Bismutkomplex beschrieben.^[273] Eine Lösung von **107** in $[\text{D}_6]$ -DMSO liefert ebenfalls ein einzelnes Signal für die Methylengruppen ($\delta = 2.72$ ppm), welches kaum gegenüber dem Signal von freiem dabco verschoben ist. Auch für die ^{13}C -Signale in $[\text{D}_6]$ -DMSO zeigten sich für die verschiedenen Methylenkohlenstoffatome je nur ein gemeinsames Signal ($\delta = 46.5$ ppm). Ein gänzlich anderes Bild liefert das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CPMAS-NMR-Spektrum. Die Signale der Alkoholatkohlenstoffkerne (Bereich 1, Abbildung 3.38) und der Methinkohlenstoffkerne (Bereich 2) zeigen deutliche Schultern, während für die der CH_2 -Gruppen des dabco-Liganden (Bereich 3), für die quartären C-Atome (Bereich 4) und für die Methylkohlenstoffatome (Bereich 5) zwei Signale zu erkennen sind. Für die Bereiche 1, 2, 4 und 5 können Packungseffekte im Festkörper für die Schultern bzw. das Aufspalten der Signale verantwortlich sein. Da in der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CPMAS-Spektroskopie die Signalintensitäten unter anderem von der C–H-Bindungslänge, vom Abstand zu benachbarten Protonen und vom Winkel der C–H-Bindungen relativ zum externen Magnetfeld abhängen, können die Signale der Methylkohlenstoffkerne in Bereich 5 daher durchaus verschiedene Intensitäten besitzen. Der Unterschied der chemischen Verschiebungen im Bereich 3 ist auffallend größer als derjenige der Bereiche 4 und 5, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich im Festkörper die beiden Seiten des dabco-Liganden chemisch unterscheiden. Der Molekülionpeak konnte im ESI-Massenspektrum einer Lösung von **107** in THF mit geringer Intensität (2 %) bei $m/z = 405$ nachgewiesen werden. Aufgrund der geringen Löslichkeit gelang es nicht **107** in kristalliner Form zu erhalten.

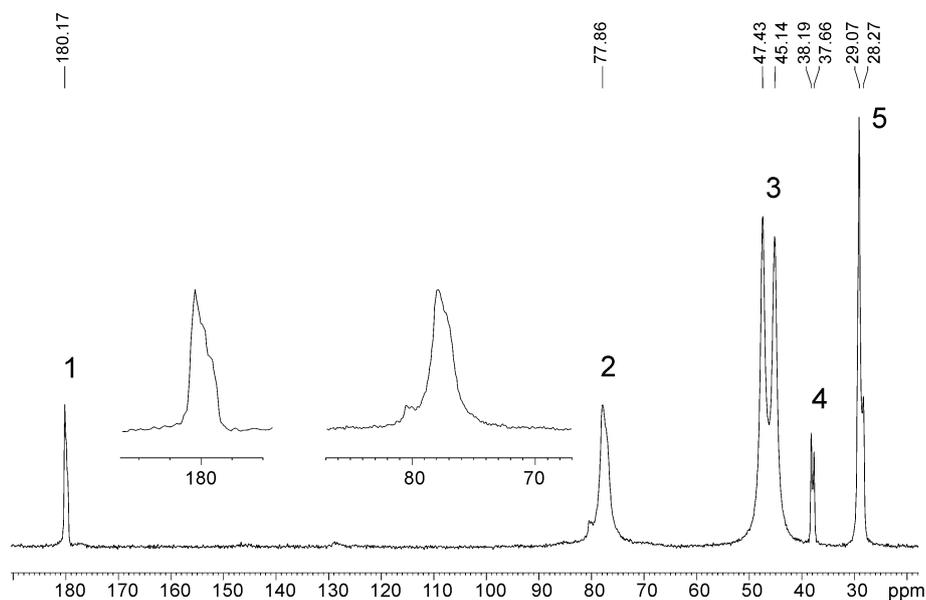


Abb. 3.38: ^{13}C -Festkörper-NMR-Spektrum von **107**. Die Signale im Bereich **1** und **2** zeigen deutliche Schultern, im Bereich **3** sind zwei Signale für die Methylengruppen des dabco-Liganden zu sehen, ebenso im Bereich **4** für die quartären Kohlenstoffatome und im Bereich **5** für die CH_3 -Gruppen.

In den IR-Spektren von **100**, **103**, **104**, **105**, **106**, **107** und **108** in KBr können die Banden mit hoher Intensität im Bereich zwischen $\tilde{\nu} = 1589\text{ cm}^{-1}$ (**108**) und $\tilde{\nu} = 1517\text{ cm}^{-1}$ (**106**) den Streckschwingungen der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindungen zugeordnet werden.

Verbindung **100** kristallisierte aus einer gesättigten *n*-Hexanlösung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in Form gelber Einkristalle. Die Kristallisation erfolgte in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ mit vier Molekülen in der Elementarzelle. Langsame Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Lösung von **103** in Dichlormethan lieferte gelbe Kristalle, die für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren. Verbindung **103** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{c}$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Verbindung **104** kristallisiert aus einer gesättigten Lösung in Toluol bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in Form farbloser Einkristalle in der monoklinen Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{n}$ mit vier Molekülen pro Elementarzelle. Einkristalle von **105** konnten durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung von **105** in Dichlormethan erhalten werden. Verbindung **105** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit vier Molekülen des Komplexes und zwei Dichlormethanmolekülen pro Elementarzelle. Für eine Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle von **106** konnten durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung von **106** in Dichlormethan erhalten werden. Verbindung **106** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit 2 Molekülen in der Elementarzelle. Verbindung **108**

kristallisierte aus einer gesättigten Diethyletherlösung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form farbloser Einkristalle in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In der Elementarzelle befinden sich vier Moleküle.

Die Molekülstrukturen von **100**, **103**, **104**, **105**, **106** und **108** sind isostrukturell. Die Zinkatome sind verzerrt trigonal-bipyramidal koordiniert. N2, O1 und O2 bilden die äquatoriale Ebene, während S1 und N1 die axiale Achse bilden. In **106** weicht der N1–Zn1–S1-Bindungswinkel mit $170.59(8)^{\circ}$ schon deutlich von der linearen Anordnung ab. Die beiden SC_2OZn -Ringebenen schneiden sich in einem Winkel von 59.9° (**100**), 62.5° (**103**), 69.9° (**104**), 64.6° (**105**), 64.6° (**106**) bzw. 61.7° (**108**). Es ist ungewöhnlich, dass die axialen Zn1–N1-Abstände in **106** (211.3(3) pm) und in **105** (210.8(4) pm) kürzer sind als die äquatorialen Zn1–N2-Abstände mit 213.6(3) pm (**106**) bzw. 211.7(4) pm (**105**). Im allgemeinen sollten die axialen Positionen weiter vom Zentralatom entfernt sein, als die äquatorialen.^[82] Der Zn1–S1-Abstand in **108** ist mit 270.02(8) pm zwischen 10 und 20 pm länger als in den anderen Diaminkomplexen.

In Tabelle 3.15 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel für die isostrukturellen $R\text{LZn}(\text{diamin})$ -Komplexe **100**, **103**, **104**, **105** und **106** nebeneinander gegeben. Die einzelnen Abstände liegen im normalen Bereich für die Heteroatomzinkabstände vergleichbarer Komplexe. Abbildung 3.40 zeigt die Histogramme von Bindungslängen vergleichbarer Heteroatomzinkbindungen aus der Cambridge Structural Database.^[225]

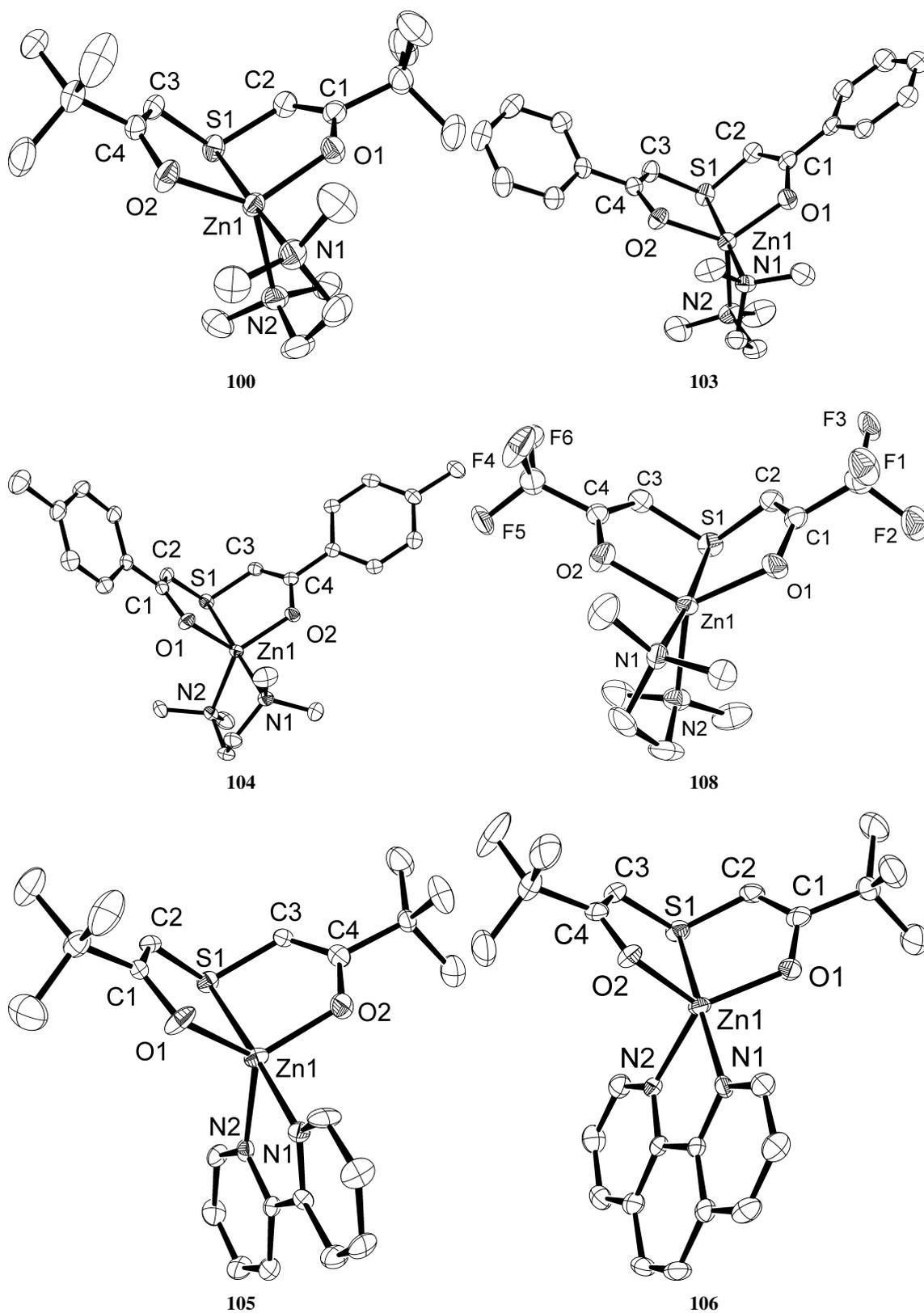


Abb. 3.39: Molekülstruktur von **100**, **103**, **104**, **108**, **105** und **106** im Kristall. Das zweite Molekül und das Dichlormethanmolekül der asymmetrischen Einheit von **105** sind nicht gezeigt. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 3.15: Ausgewählte (gemittelte) Bindungslängen [pm] und -winkel [°] für $[^{Bu}LZn(tmeda)]$ **100**, $[^{P^h}LZn(tmeda)]$ **103**, $[^{MeP^h}LZn(tmeda)]$ **104**, $[^{tBu}LZn(bipy)]$ **105**, $[^{tBu}LZn(phen)]$ **106** und $[^{CF_3}LZn(tmeda)]$ **108**. Für **105** sind gemittelte Werte über die zwei Moleküle der asymmetrischen Einheit angegeben.

	100	103	104	105	106	108
Zn1-S1	257.31(5)	262.13(8)	256.79(4)	252.76(14)	250.32(9)	270.02(8)
Zn1-O1	193.11(13)	193.51(14)	195.57(11)	193.6(3)	195.5(2)	194.1(2)
Zn1-O2	191.35(14)	194.04(13)	194.10(11)	194.7(3)	193.9(2)	195.1(2)
Zn1-N1	217.63(17)	218.77(16)	215.84(13)	210.8(4)	211.3(3)	214.4(2)
Zn1-N2	212.73(18)	210.52(17)	213.85(14)	211.7(4)	213.6(3)	209.3(3)
S-C	176.7(2)	176.4(2)	176.38(17)	176.7(5)	176.7(4)	176.7(3)
O-C	131.1(2)	131.7(2)	131.60(19)	131.2(5)	131.3(4)	130.5(3)
C=C	135.0(3)	135.9(3)	136.1(2)	135.7(6)	135.6(4)	134.2(4)
O2-Zn1-O1	126.81(7)	125.06(6)	114.41(5)	120.90(14)	117.54(10)	125.96(9)
O1-Zn1-N2	106.85(6)	118.50(7)	109.76(5)	122.82(14)	135.05(10)	123.27(9)
O2-Zn1-N2	126.13(7)	115.69(6)	135.48(5)	116.21(14)	107.31(10)	109.28(10)
O1-Zn1-N1	94.65(6)	97.77(6)	98.18(5)	94.34(15)	94.73(10)	100.40(9)
O2-Zn1-N1	95.15(6)	95.79(6)	95.21(5)	97.00(14)	102.24(10)	94.72(9)
N2-Zn1-N1	83.95(7)	84.30(6)	83.62(5)	77.10(16)	78.17(11)	85.81(10)
O-Zn-S	84.15(4)	82.84(4)	84.55(3)	84.90(10)	85.69(7)	81.08(6)
N1-Zn1-S1	177.81(5)	178.77(5)	176.81(4)	176.32(11)	170.59(8)	175.13(7)
N2-Zn1-S1	98.15(5)	96.53(5)	94.61(4)	101.92(12)	95.03(7)	96.85(7)
C2-S1-C3	110.39(10)	107.14(10)	105.96(8)	107.8(2)	110.40(17)	105.88(14)
C-S-Zn	88.22(7)	88.84(7)	89.37(5)	89.70(17)	89.33(11)	88.44(10)

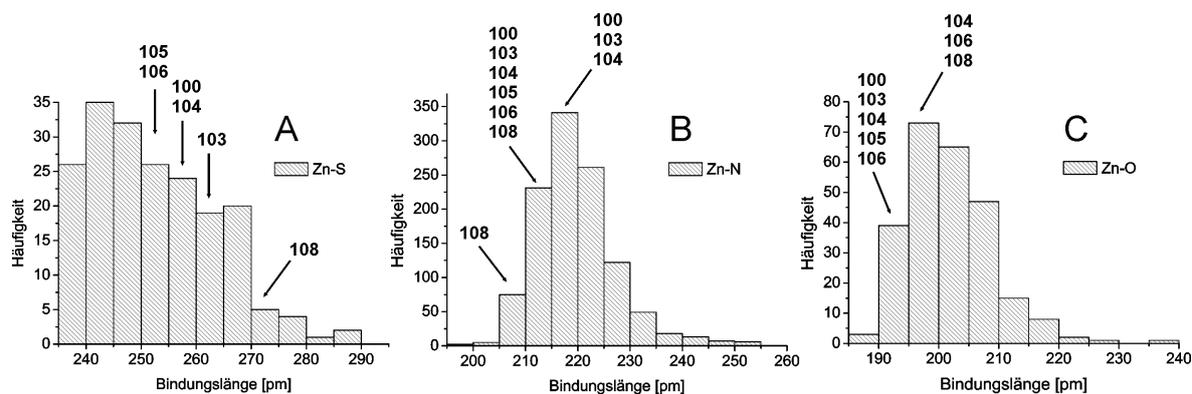


Abb. 3.40: Histogramm für die Bindungslängen von Thioether **A**, Amin **B** und Alkoholsauerstoff **C** mit Zink, erstellt mit der Cambridge Structural Database und die Einordnung der Komplexe **100**, **103**, **104**, **105**, **106** und **108**.^[225]

Im Kristall von **104** bestehen jeweils zwischen zwei Molekülen intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Arylsubstituenten des Ligandenrückgrats (Abbildung 3.41). Der Abstand zwischen den benachbarten Kohlenstoffatomen beträgt 332.0(2) pm.

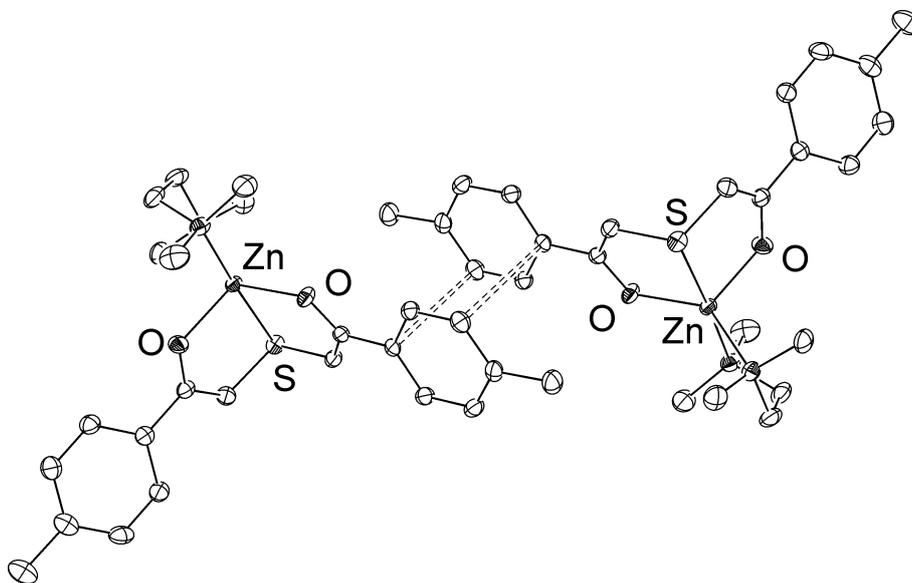


Abb. 3.41: Intermolekulare Wechselwirkungen der Arylreste zwischen den Molekülen von **104**.

Im Festkörper von **105** sind vier Moleküle über Aren-Aren-Wechselwirkungen der bipy-Liganden zu einer Kette angeordnet (Abbildung 3.42). Der C–C-Abstand der beiden mittleren Moleküle zueinander ist 335.3(7) pm, der zu den terminalen ist 339.0(7) pm.

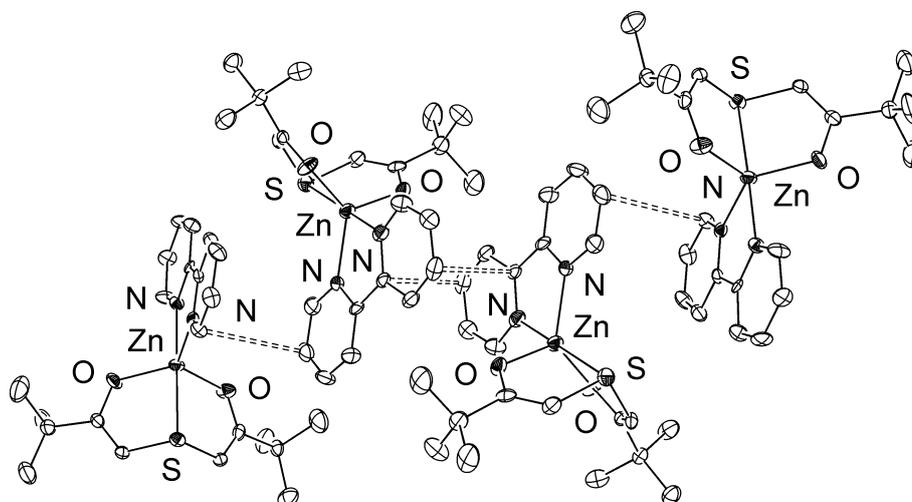


Abb. 3.42: Intermolekulare Wechselwirkungen der Bipyridinliganden zwischen den Molekülen von **105**.

In der Kristallstruktur von **106** kommt es zwischen zwei Molekülen zu Aren-Aren-Wechselwirkungen der phen-Substituenten (Abbildung 3.43). Der intermolekulare C–C-Abstand beträgt 338.7(3) pm.

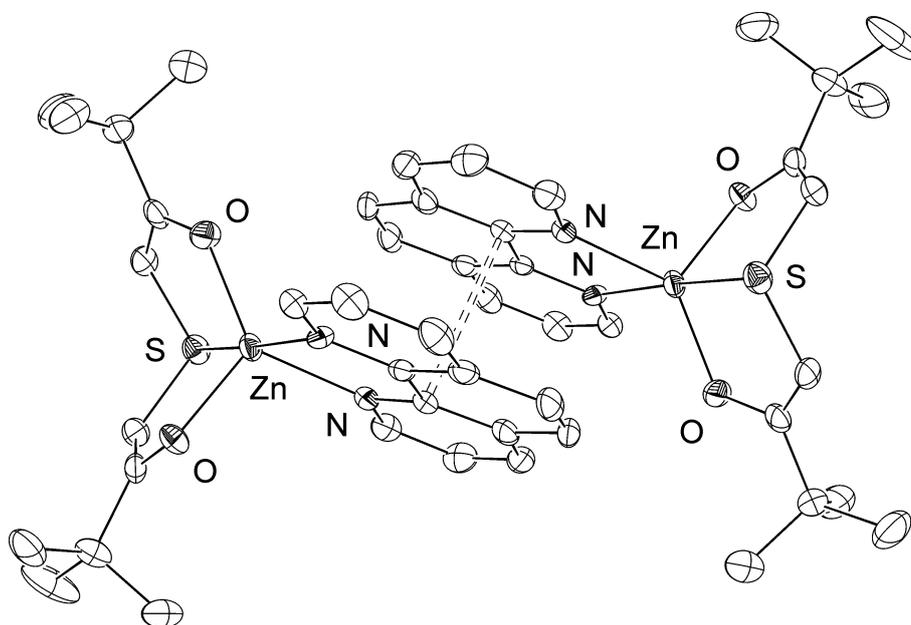
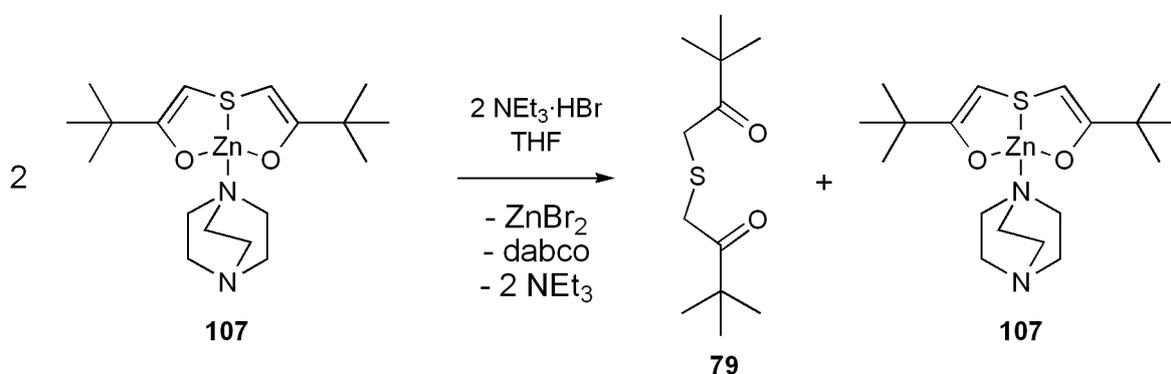


Abb. 3.43: Intermolekulare Wechselwirkungen der Phenanthrolinliganden zwischen den Molekülen von **106**.

Während die Löslichkeit von **100**, **103**, **104** und **108** in unpolaren Lösungsmitteln gut bis sehr gut war, war die Löslichkeit von **105**, **106** und **107** in den gängigen Lösemitteln sehr gering.

Verbindung **100** war für mehrere Stunden in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen in THF bei 70 °C unzersetzt haltbar. Während mit Ausnahme von **108** die Diaminkomplexe hydrolyseempfindlich sind, wurde beobachtet, dass **100** gegenüber der Alkoholyse mit *tert*-Butanol und **107** gegenüber Neopentylalkohol sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur stabil sind.

Interessanterweise reagierte **107** mit einem Äquivalent Triethylamin-Hydrobromid zu freiem Liganden **79** und nicht zu den einfachprotonierten Komplexen [${}^{tBu}LHZnBr$] bzw. [${}^{tBu}LHZnBr(dabco)$] (Schema 3.30).



Schema 3.30: Reaktion von **107** mit Triethylamin-Hydrobromid.

3.7.1.1 Bildungsmechanismus von [${}^{tBu}LZn(tmeda)$] **100**

Eine Lösung von [${}^{tBu}LHZnMe$] **89** reagierte mit tmeda unter Abspaltung von Methan quantitativ zu **100**. Der Reaktionsverlauf konnte bei Durchführung in D_6 -Benzol in einem NMR-Röhrchen mit Hilfe der ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie beobachtet werden (Abbildung 3.44). Mit der Zugabe von tmeda zur Lösung von **89** entstand augenblicklich das tmeda-Addukt [${}^{tBu}LHZnMe \cdot (tmeda)$] **109** (E^* , Abbildung 3.44). Die Signale des Adduktes sind signifikant gegenüber den Signalen von **89** verschoben. Es lassen sich ein Proton für die Methingruppe ($\delta = 4.86$ ppm), zwei Protonen für die Methylengruppe ($\delta = 3.54$ ppm), zwölf Protonen für die tmeda-Methylgruppen ($\delta = 2.10$ ppm), vier Protonen für die tmeda-Methylengruppen ($\delta = 1.88$ ppm), je neun Protonen für die zwei unterschiedlichen *tert*-Butylgruppen ($\delta = 1.33$ bzw. 1.01 ppm) und drei Protonen für die Methylzinkgruppe ($\delta = -0.55$ ppm) zuordnen. Daneben werden die Signale des Produktes [${}^{tBu}LZn(tmeda)$] **100**, des freien Liganden ${}^{tBu}LH_2$ **79** und von [$\text{Me}_2\text{Zn} \cdot \text{tmeda}$] **110** beobachtet. Die Ausgangsverbindung **89** ist in der Reaktionslösung nicht mehr vorhanden.

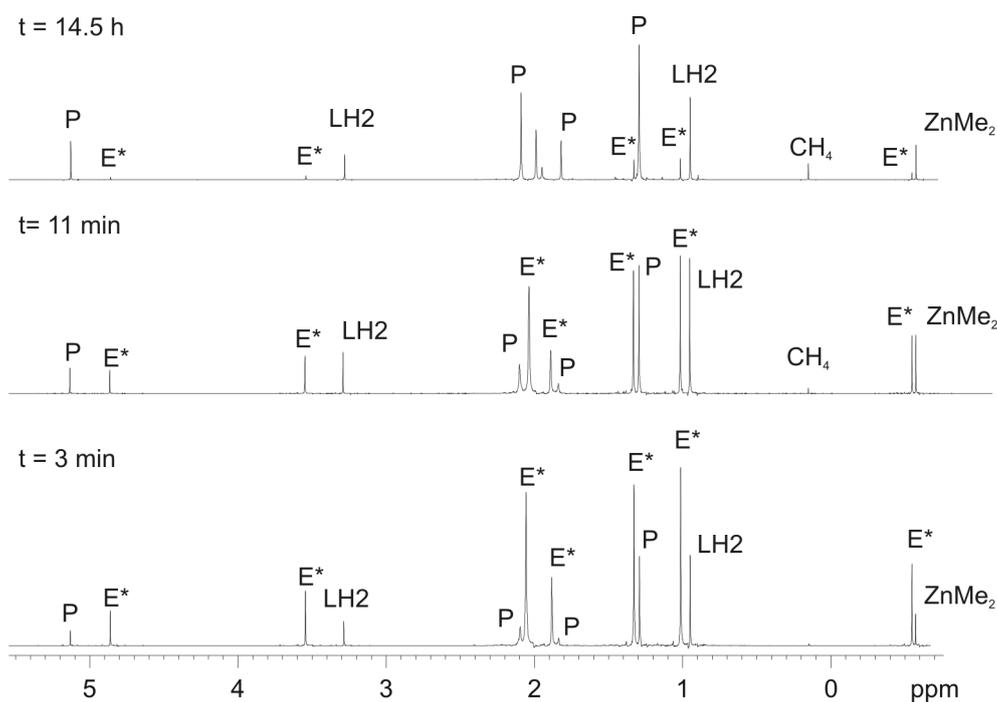


Abb. 3.44: ^1H -NMR-Spektren aus der Reaktion von **89** mit tmeda nach 3 min, 11 min und 15.5 h. Die Signalbezeichnungen stehen für die Verbindungen **P 100**, **E* 109** und **ZnMe₂** für $\text{Me}_2\text{Zn} \cdot \text{tmeda}$

In den ersten 30 Minuten nahm die Menge an Produkt [$^t\text{BuLZn}(\text{tmeda})$] **100** stark zu, während die Menge an [$^t\text{BuLHZnMe} \cdot (\text{tmeda})$] **109** stark abnahm (Abbildung 3.45). Im weiteren Reaktionsverlauf fand nur noch eine langsame, lineare Zu- bzw. die Abnahme statt. Die Menge an freiem Liganden **79** und an [$\text{Me}_2\text{Zn} \cdot \text{tmeda}$] **110** durchliefen beide ein Maximum, wobei der Zeitpunkt der Maximalkonzentration ziemlich genau mit dem Ende der hohen Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeit von **100** bzw. **109** zusammenfiel.

Aus den experimentell beobachteten Daten erschlossen sich die in Schema 3.31 dargestellten möglichen Zusammenhänge: Nachdem die Umsetzung zu [$^t\text{BuLHZnMe} \cdot (\text{tmeda})$] **109** mit der Geschwindigkeitskonstanten k_1 sehr schnell und quantitativ stattgefunden hat, disproportionieren drei Äquivalente [$^t\text{BuLHZnMe} \cdot (\text{tmeda})$] **109** mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{2h} zu zwei Äquivalenten Produkt **100**, einem Äquivalent freiem Liganden $^t\text{BuLH}_2$ **79** und einem Äquivalent [$\text{Me}_2\text{Zn} \cdot \text{tmeda}$] **110**. Die beiden letzteren Verbindungen können dann wieder in einer Rückreaktion mit der Geschwindigkeitskonstanten k_{2r} zum Addukt [$^t\text{BuLHZnMe} \cdot (\text{tmeda})$] **109** reagieren, wobei gilt $k_1 \gg k_{2h} \gg k_{2r}$. Die Disproportionierung verläuft rasch, wie aus der schnellen anfänglichen Bildung von Produkt und dem schnellen Abbau des Adduktes zu sehen ist. Im späteren Reaktionsverlauf wird die langsa-

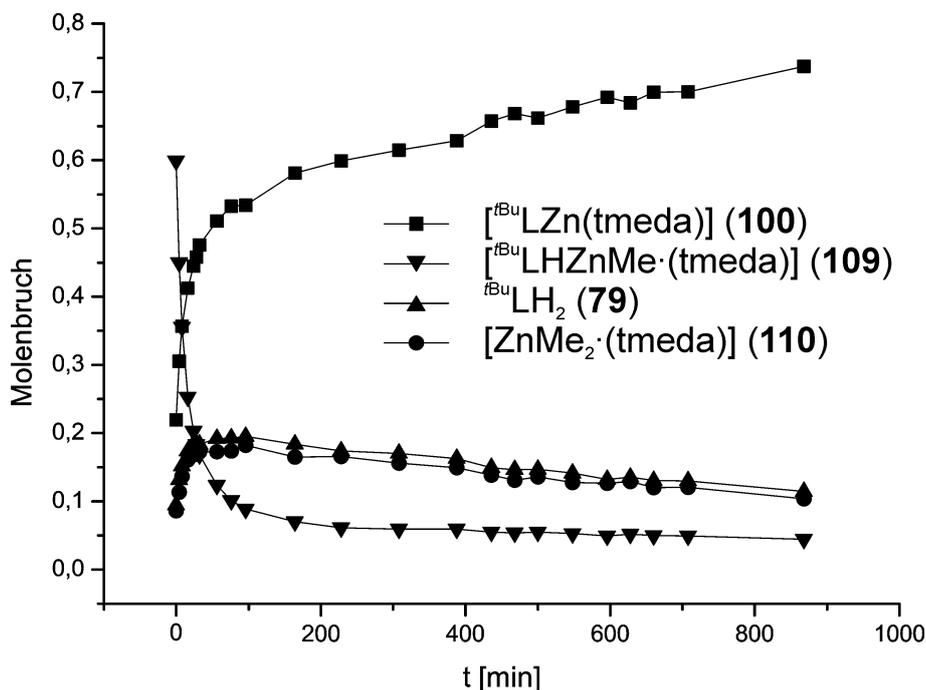
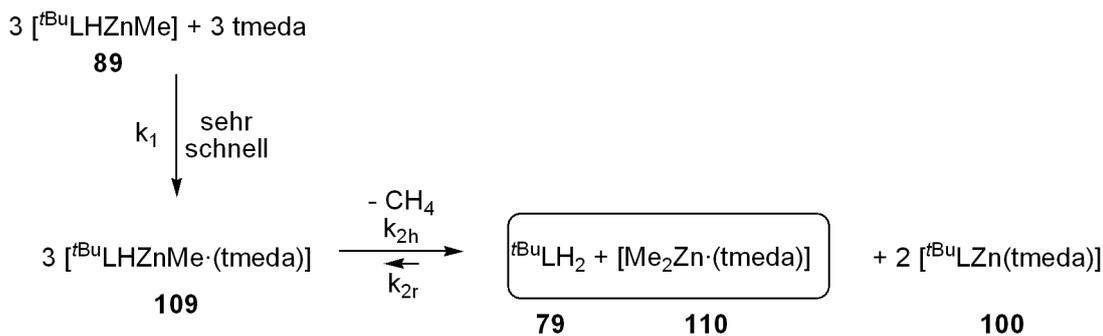


Abb. 3.45: Zeitlicher Verlauf der Molenbrüche von $[{}^t\text{BuLZn}(\text{tmeda})]$ **100**, $[{}^t\text{BuLHZnMe} \cdot (\text{tmeda})]$ **109**, ${}^t\text{BuLH}_2$ **79** und $[\text{Me}_2\text{Zn} \cdot \text{tmeda}]$ **110** aus der Reaktion von $[{}^t\text{BuLHZnMe}]$ **89** mit tmeda

me Rückreaktion zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, weshalb die Bildungsgeschwindigkeit des Produktes stark abnimmt. Disproportionierungen von Alkylzinkspezies sind bereits für Zinkate beschrieben.^[274,275]

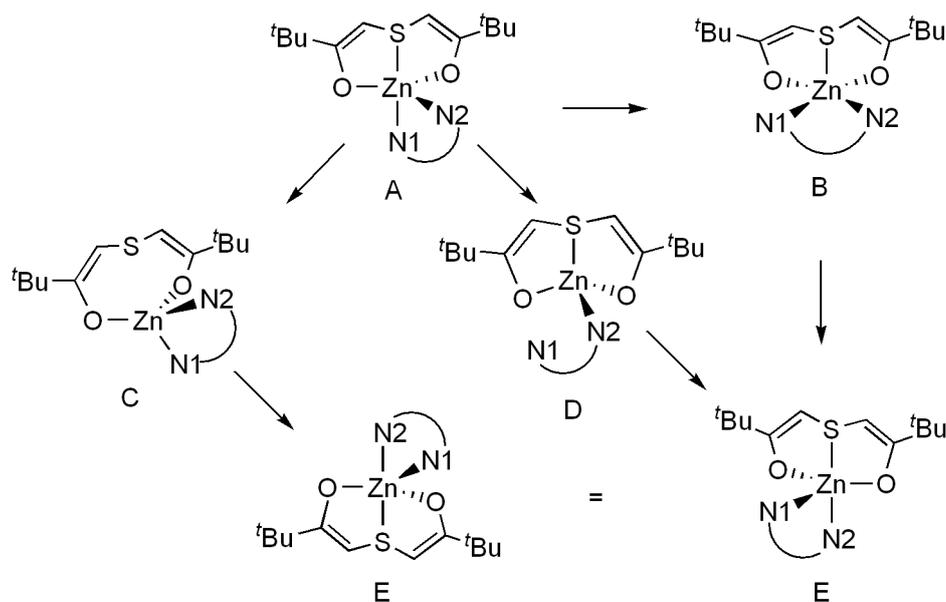


Schema 3.31: Möglicher Mechanismus zur Bildung von **100** aus der Reaktion von **89** mit tmeda.

3.7.1.2 Dynamisches Verhalten von $[{}^t\text{BuLZn}(\text{tmeda})]$ **100** in Lösung

In der Molekülstruktur von **100** (Abbildung 3.39, S. 81) nehmen N1 (axial) und N2 (äquatorial) zwei unterschiedliche Positionen der trigonalen Bipyramide am Zink ein und damit sollten die an N1

bzw. N2 gebundene Methyl- bzw. Methylengruppen magnetisch inäquivalent sein. In den ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren sind aber jeweils nur ein Signal für die NCH_3 - und NCH_2 -Gruppen zu sehen. In Lösung muss damit bei Raumtemperatur ein schneller Wechsel zwischen der axialen und der äquatorialen Position stattfinden. Für diesen Wechsel sind mehrere Pfade möglich (Schema 3.32). Ausgehend von der trigonal-bipyramidalen Struktur **A**, kann nach dem Berry-Mechanismus^[276] über die quadratische Pyramide **B** zu **E** ein Positionstausch zwischen N1 und N2 stattfinden. Alternativ dazu kann über eine Bindungsöffnung zwischen Schwefel und Zink über die tetraedrische Zwischenstufe **C** und anschließendes Durchschwingen des Schwefels und Reorganisation der Zn–S-Bindung ebenfalls ein Wechsel der Positionen von N1 und N2 stattfinden. Als dritte Möglichkeit kann über eine Bindungsöffnung zu einem der Stickstoffatome eine tetraedrische Zwischenstufe **D** entstehen, die dann durch erneute Koordination des N-Atoms an Zink zu getauschten Positionen führt.



Schema 3.32: Pfade für die Topomerisierung von **100**.

Um den wahrscheinlichsten Reaktionspfad für den Positionstausch der Stickstoffatome zu ermitteln, wurden in unserem Arbeitskreis quantenchemische Berechnungen (B3LYP) am Methylderivat [$^{\text{Me}}\text{LZn}(\text{tmeda})$] **111** der Verbindung **100** durchgeführt (Abbildung 3.46).^[245] In einer Geometrieoptimierung wurde die absolute Energie des trigonal-bipyramidalen Komplexes **A** (Abbildung 3.46) bestimmt. Die berechneten Abstände von **111** für die Heteroatomzinkabstände weichen zum Teil erheblich von denen von **100** ab (Tabelle 3.16). Dies ist vermutlich auf die unterschiedlichen steri-

schen Ansprüche des Methyl- und des *tert*-Butylrestes zurückzuführen. Die Abstände innerhalb des Ligandenrückgrates von **111** und die Bindungswinkel in **111** stimmen hingegen gut mit den experimentellen überein.

Für die drei unterschiedlichen Topomerisierungspfade wurden im Anschluß die absoluten Energien der Zwischenstufen im Vergleich zu **A** gesetzt. Die quadratisch-pyramidale Zwischenstufe **B** liegt +37.7 kJ·mol⁻¹ über dem Grundzustand **A** und besitzt somit gegenüber der tetraedrischen Zwischenstufe mit gelöster Zn–S-Bindung **C** (+117.8 kJ·mol⁻¹) und der tetraedrischen Zwischenstufe mit gelöster Zn–N-Bindung **D** (+57.5 kJ·mol⁻¹) die geringste relative Energie der drei Zwischenstufen. Die beiden Stickstoffatome tauschen demnach am wahrscheinlichsten über den Berry-Mechanismus ihre Positionen.

Tab. 3.16: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von von **100** und **111**.

	100	111		100	111
Zn1-N1	217.63(17)	227.6	O1-Zn1-O2	126.81(7)	129.6
Zn1-N2	212.73(18)	226.5	O1-Zn1-S1	84.21(4)	85.0
Zn1-S1	257.31(5)	260.6	O1-Zn1-N1	94.65(6)	94.1
Zn1-O1	193.11(13)	196.8	O1-Zn1-N2	106.85(6)	104.4
Zn1-O2	191.35(14)	198.5	O2-Zn1-N2	126.13(7)	125.9
S1-C2	176.5(2)	178.6	O2-Zn1-S1	84.09(4)	85.1
S1-C3	176.9(2)	178.5	N1-Zn1-S1	177.81(5)	178.8
O1-C1	130.9(2)	131.8	N2-Zn1-S1	98.15(5)	99.8
O2-C4	131.3(2)	131.9	N1-Zn-N2	83.95(7)	81.2
C1-C2	135.3(3)	136.7	C2-S1-C3	110.39(10)	110.0
C3-C4	134.6(3)	136.6			

Mit Hilfe der variablen Temperatur-NMR-Spektroskopie konnte die Aktivierungsenergie für die Topomerisierung bestimmt werden. Abbildung 3.47 zeigt einen Ausschnitt der ¹H-NMR-Spektren (400.13 MHz) von **100** in [D₈]-Toluol bei verschiedenen Temperaturen. Gezeigt ist der Bereich der chemischen Verschiebung des Signals der Methylgruppen des tmeda-Liganden. Bei –27 °C ist ein scharfes Singulett bei $\delta = 2.02$ ppm für die CH₃-Gruppe zu sehen. Dieses verbreitert sich beim Abkühlen und ist bei der Koaleszenztemperatur ($T_c = -69$ °C), nicht mehr zu erkennen. Bei noch tieferer Temperatur werden schließlich zwei breite Signale für die nun magnetisch inäquivalenten Methylgruppen bei $\delta = 1.75$ und 2.20 ppm sichtbar. Mit Hilfe der Eyring-Gleichung und der Gutowsky-

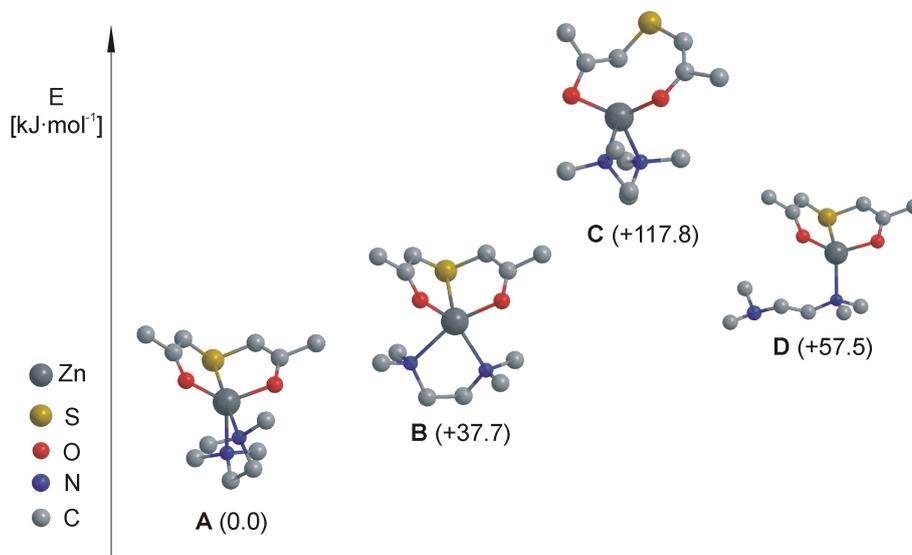


Abb. 3.46: Geometrieoptimierte Strukturen der Modellverbindung **111** und die dazugehörigen relativen Energien für die trigonal-bipyramidale **A**, die quadratisch-pyramidale **B**, die tetraedrische mit gelöster Zn–S-Bindung **C** und die tetraedrische Zwischenstufe mit gelöster Zn–N-Bindung **D**.

Holm-Gleichung (Gleichung A.2 und A.1, S. 159) konnte die freie Aktivierungsenthalpie zu $\Delta G^\ddagger = +39.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet werden. Die Aktivierungsenergie liegt damit nur wenig über der berechneten Energie der Zwischenstufe **B**.

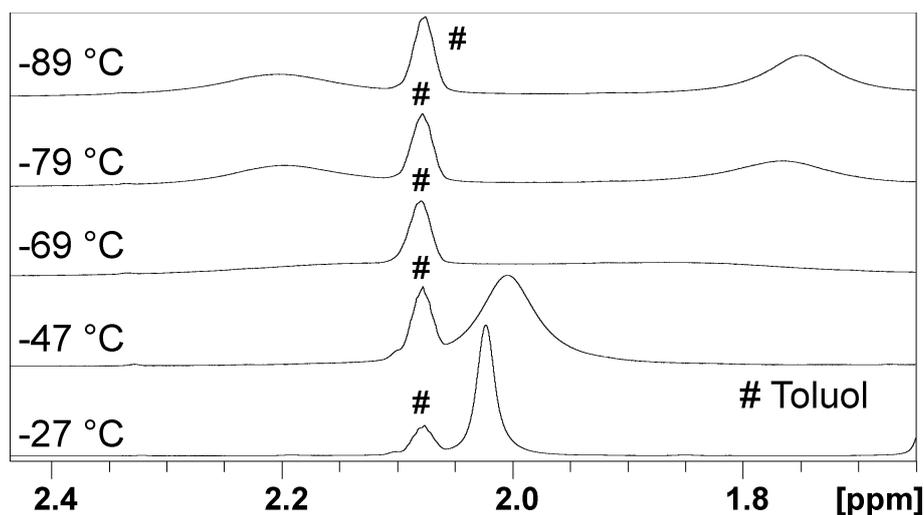
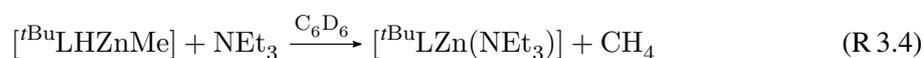


Abb. 3.47: Variable Temperatur-¹H-NMR-Spektroskopie (400.13 MHz) in [D₈]-Toluol an **100**. Das Signal bei $\delta = 2.02 \text{ ppm}$ verschwindet bei der Koaleszenztemperatur von $-69 \text{ }^\circ\text{C}$ und spaltet bei $-89 \text{ }^\circ\text{C}$ in zwei breite Signale bei $\delta = 1.75$ und 2.20 ppm auf. Das Doppelsymbol kennzeichnet die Methylgruppe des Toluols.

3.7.2 Die Monoaminzinkverbindungen **112**, **114** und **113**

Die Abspaltung von Methan aus [$t^{\text{Bu}}\text{LHZnMe}$] **89** gelang bisher nur in Gegenwart von Diaminen. Für die chelatisierenden Diamine konnten dabei fünffachkoordinierte Zn-Komplexe erhalten werden. Mit nicht chelatisierendem dabco-Diamin ergab sich ein vierfachkoordinierter Zn-Komplex. Die Reaktionen mit Monoaminen sollten zu zweifach deprotonierten [$R\text{LZn(amin)}$]-Komplexen führen. Durch die freie Koordinationsstelle bei Vierfachkoordination und die Möglichkeit durch Alkohololyse ein Proton auf das Ligandenrückgrat zu übertragen, ohne dass, wie für die Reaktion von **89** mit Alkoholen (Kapitel 3.6.1.1, S. 69), der Ligand abgespalten wird, sollte diese Klasse an Verbindungen neue Möglichkeiten der Derivatisierung der Zinkkomplexe liefern.

Wurde in einem abgeschmolzenen NMR-Röhrchen eine C_6D_6 -Lösung von [$t^{\text{Bu}}\text{LHZnMe}$] **89** mit einem leichten Überschuß an Triethylamin versetzt, so konnte nach zwei Tagen anhand des ^1H -NMR-Spektrums eine fast vollständige Bildung von [$t^{\text{Bu}}\text{LZn(NEt}_3)$] **112** nach Reaktion R 3.4 beobachtet werden.



Im ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung waren ein Singulett für die *tert*-Butylprotonen ($\delta = 1.32$ ppm) und ein Singulett für die Methinprotonen ($\delta = 5.15$ ppm) zu erkennen. Die Versuche, Verbindung **112** präparativ und analytisch rein darzustellen und zu isolieren scheiterten bislang. Eine weitere Analytik von **112** konnte deshalb nicht durchgeführt werden.

Während die Reaktion von $t^{\text{Bu}}\text{LH}_2$ **79** mit einem Überschuß von Dimethylzink in Gegenwart von tmeda ausschließlich [$t^{\text{Bu}}\text{LHZn(tmeda)}$] **100** bildete, lieferte die Reaktion von **79** mit einem Überschuß von Dimethylzink in Gegenwart von Triethylamin neben **112** auch den dreikernigen Komplex [$t^{\text{Bu}}\text{L}_2\text{Zn(ZnMe)}_2$] **101** (Kapitel 3.6.2, S. 72).

Im Gegensatz zur Reaktion des *tert*-Butylliganden **79** mit Triethylamin, verlief die Reaktion des H-acideren Phenylliganden **80** mit Triethylamin rasch. Wurde eine Toluollösung von **80** mit einem Überschuss Triethylamin und einer äquimolaren Menge an Dimethylzink versetzt, fiel unter starker Wärmeentwicklung [$P^h\text{LZn(NEt)}_3$] **113** als farbloser, schwer löslicher Niederschlag in 41 % Aus-

beute aus (Schema 3.48). Verbindung **113** war unlöslich in unpolaren Lösungsmitteln und schwer löslich in THF und Dichlormethan. Einkristalle von **113** konnten nicht erhalten werden.

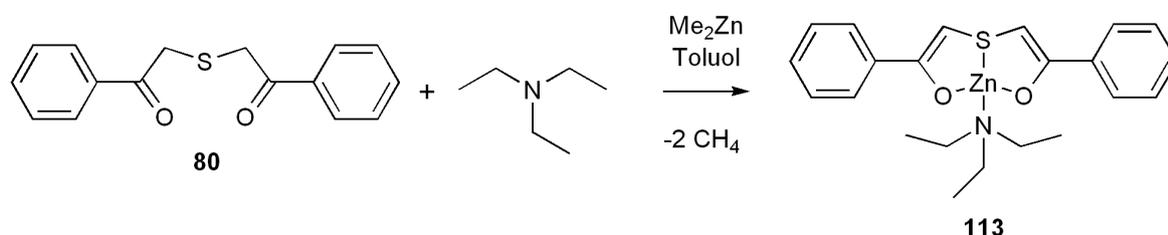


Abb. 3.48: Darstellung von **113**.

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $[\text{D}_6]$ -DMSO ergeben die Methinprotonen ein Singulett ($\delta = 5.26$ ppm). Die chemische Verschiebung der Signale des Triethylamins lagen im Bereich von freiem Triethylamin in DMSO.^[277] Im ESI-Massenspektrum einer THF-Lösung von **113** konnten keine Signale Zinkfragmenten zugeordnet werden. Die Zusammensetzung von **113** wurde durch die Elementaranalyse bestätigt.

Eine THF-Lösung von $^t\text{BuLH}_2$ **79** reagierte mit einer äquimolaren Menge von Dimethylzink in Gegenwart eines Überschusses von Pyridin zu $[\text{}^t\text{BuLZn}(\text{py})]_2$ **114**. Verbindung **114** konnte in in 7 % Ausbeute isoliert werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in D_6 -Benzol zeigte im Bereich der Methinprotonen ($\delta = 5.27$ ppm) ein einzelnes Signal und für die *tert*-Butylprotonen ein sehr breites Signal ($\delta = 1.29$ ppm). Im ESI-Massenspektrum von **114** in THF konnte der Molekülionenpeak nicht gefunden werden. Stattdessen wurde mit 22 % Intensität bei $m/z = 523$ das Kation $[\text{}^t\text{BuLHZn}(\text{py})_2(\text{thf})]^+$ registriert.

Einkristalle von **114** konnte durch Abkühlen einer Benzollösung erhalten werden. Verbindung **114** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$ mit einem Molekül von **114** und einem Molekül Benzol in der Elementarzelle. Das Molekül besitzt ein Inversionszentrum. Die beiden Zinkatome Zn1 und Zn1i sind verzerrt trigonal-bipyramidal Koordiniert, wobei die beiden Sauerstoffatome eines Liganden und der Pyridinstickstoff die äquatorialen Positionen besetzen, während der Schwefel und ein Sauerstoff des zweiten Liganden in der dimeren Struktur auf den axialen Lagen sitzen. Das Zn_2O_2 -Viereck ist annähernd koplunar zum fünfgliedrigen SC_2OZn -Ring (Winkel zwischen beiden Ebenen 9.5°). Die beiden SC_2OZn -Ringebenen eines Liganden schneiden sich in einem Winkel von 64.3° .

Der intramolekular Zn1–Zn1i-Abstand ist mit 309.86(8) pm merklich länger als in den dreikernigen Komplexen **101** (285.93(3) pm) und **102** (286.03(8) pm).

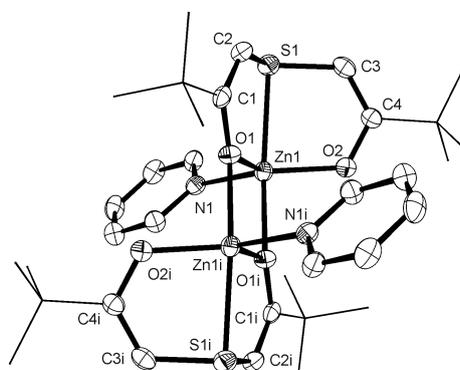
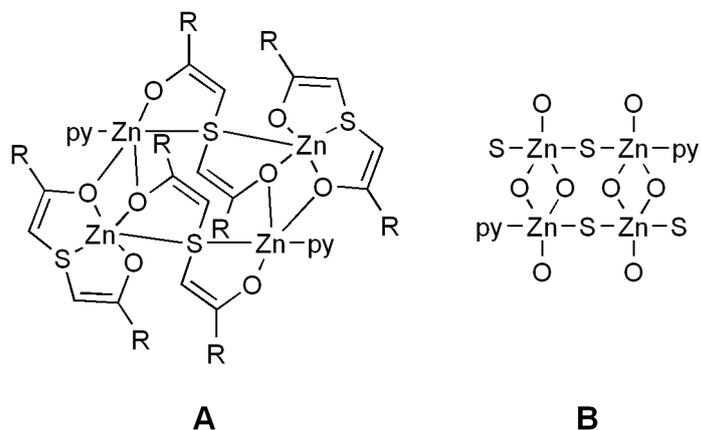


Abb. 3.49: Molekülstruktur von **114** im Kristall. Das in der asymmetrischen Einheit enthaltene Benzolmolekül ist nicht gezeigt. Wasserstoffatome sind nicht dargestellt. Die thermischen Schwingungsellipsoide repräsentieren 50 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Tab. 3.17: Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **114**.

[^t BuLZn(py)] ₂ 114					
Zn1-O2	194.0(2)	O1-C1	133.2(4)	O2-Zn1-O1i	93.88(9)
Zn1-O1	201.2(2)	O2-C4	130.9(4)	O1-Zn1-O1i	83.37(9)
Zn1-N1	206.5(3)	C1-C2	135.4(4)	N1-Zn1-O1i	93.12(9)
Zn1-O1i	213.6(2)	C3-C4	135.4(5)	O2-Zn1-S1	83.96(7)
Zn1-S1	251.55(10)	O1i-Zn1-S1	165.37(6)	O1-Zn1-S1	84.85(6)
Zn1-Zn1i	309.86(8)	O2-Zn1-O1	117.75(9)	N1-Zn1-S1	98.45(7)
S1-C3	176.5(4)	O2-Zn1-N1	136.16(10)		
S1-C2	178.5(3)	O1-Zn1-N1	106.03(10)		

Das dynamische Verhalten von **114** in Lösung erschwerte die Isolierung definierter Verbindungen. Eine Änderung der Kristallisationsbedingungen führte zur Kristallisation neuer Strukturen. So wurden aus einer mit *n*-Pentan verdünnten Toluollösung von **114** Mikrokristalle minderer Qualität erhalten, die aus tetrameren [^tBuLZn(μ-L)Zn(py)]₂-Einheiten bestanden (Abbildung 3.33). In dieser Verbindung verbrückten zwei Liganden jeweils zwei Zinkatome über den Schwefel und zwei weitere Zinkatome jeweils über ein Sauerstoffatom. Pro Zink war noch ein halbes Äquivalent Pyridin enthalten.



Schema 3.33: A: Struktur des tetrameren $[\text{}^t\text{BuLZn}(\mu\text{}^t\text{BuL})\text{Zn}(\text{py})]_2$; B: Die direkten Bindungen an den Zinkzentren.

In Abwesenheit chelatisierender Diaminliganden scheint somit ein ständiger Wechsel zwischen den verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten des Ligandenrückgrats stattzufinden. Geringe Veränderungen der Kristallisationsbedingungen führen dann zur Bildung unterschiedlicher Spezies.

3.8 Zinkkatalysierte Hydrosilylierung

Die Reduktion von Carbonylfunktionen stellt einen guten Zugang zur Darstellung von Alkoholen dar. Die Übergangsmetallkatalysierte Hydrosilylierung läuft unter milden Reaktionsbedingungen ab, die eine Vielzahl funktioneller Gruppen erlauben. Eine gute Alternative zu den herkömmlich verwendeten teuren und oft toxischen Übergangsmetallkomplexen stellen Zinkkomplexe dar. Im Anschluss an die zinkkatalysierte Hydrosilylierung müssen die entstandenen Silylether unter basischen Bedingungen zu den entsprechenden Alkoholen hydrolysiert werden (Schema 3.50)

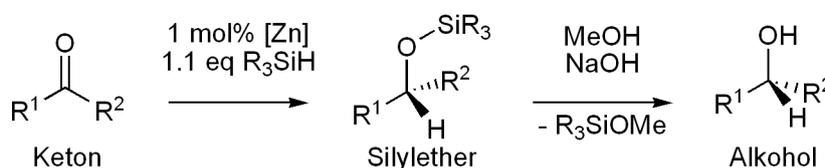


Abb. 3.50: Zinkkatalysierte Hydrosilylierung von Ketonen.

3.8.1 Katalysatoreigenschaften von [^tBuLHZnMe] **89**

Erste Untersuchungen zur katalytischen Hydrosilylierung von Ketonen zu den entsprechenden Silylethern wurden mit [^tBuLHZnMe] **89** durchgeführt. Da das Zinkatom tetraedrisch koordiniert ist, sollte es für die Substrate der Katalysereaktion leicht zugänglich sein. Zuerst wurde der Einfluss der Reaktionsbedingungen auf den Umsatz der Katalyse untersucht (Tabelle 3.18). Als Substrat wurde Acetophenon gewählt, da es sterisch wenig anspruchsvoll ist und der negative induktive Effekt des Phenylsubstituenten die Carbonylfunktion aktiviert. Während in unpolarem Toluol bei 25 °C nach 12 h Reaktionszeit nur ein geringer Umsatz zum Alkohol erfolgte (Tabelle 3.18, Eintrag 1), wurde die Umsetzung in polarem THF bereits nach 1 h auf 78 % gesteigert (Tabelle 3.18, Eintrag 2). Durch eine Erhöhung der Temperatur wurde die Ausbeute an Alkohol erhöht. So steigerte sich die Umsetzung des Acetophenons nach 1 h von 78 % bei Raumtemperatur, auf 94 % bei 40 °C und vollständigen Umsatz bei 60 °C (Tabelle 3.18, Eintrag 2 bis 4). Eine Verringerung der Katalysatorbeladung führte bei 60 °C in THF zu einem Umsatz von 99 % bei 0.5 mol% Katalysator und 94 % Umsatz bei 0.1 mol% Katalysator (Tabelle 3.18, Eintrag 5 und 6). Dies entsprach einer Wechselzahl pro Zeiteinheit von TOF = 940 h⁻¹.

Tab. 3.18: Einfluss der Reaktionsbedingungen auf die zinkkatalysierte Hydrosilylierung von Acetophenon mit **89**.

Eintrag ^[a]	Katalysatormenge [mol%]	Lösungsmittel	Hydrid- Quelle	T [°C]	Ums. [%]
1 ^[b]	1	Toluol	(EtO) ₃ SiH	25	14
2	1	THF	(EtO) ₃ SiH	25	78
3	1	THF	(EtO) ₃ SiH	40	94
4	1	THF	(EtO) ₃ SiH	60	>99
5	0.5	THF	(EtO) ₃ SiH	60	99
6	0.1	THF	(EtO) ₃ SiH	60	94
7	1	THF	Me(EtO) ₂ SiH	60	9
8	1	THF	Ph ₃ SiH	60	<1
9	1	THF	Ph ₂ SiH ₂	60	24
10	1	THF	PhSiH ₃	60	81
11 ^[c]	1	THF	Me ₂ PhSiH	60	<1
12	1	THF	Et ₃ SiH	60	1
13 ^[d]	1	THF	PMHS	60	<1
14 ^[e]	0	THF	(EtO) ₃ SiH	60	<1
15 ^[f]	1	THF	(EtO) ₃ SiH	60	40

[a] Reaktionen wurden mit 0.024 mmol **89**, 2.4 mmol Acetophenon, 2.5 mmol Silan in 5.0 ml Lösungsmittel durchgeführt. Reaktionszeit: 1 h. Der Umsatz wurde mittels GC (30 m Rxi-5ms Säule, 40-300 °C; 1-Phenylethanol: 6.20 min, Acetophenon: 6.28 min) und Dodecan (7.84 min) als internem Standard bestimmt. [b] Reaktionszeit: 12 h; [c] Als einziges Produkt wurde der korrespondierende silylierte Alkohol PhCHMe(OSiMe₂Ph) gefunden. [d] PMHS = Polymethylhydrosiloxan. [e] ohne **89**, es wurden 96 % des Acetophenons wiedergefunden. [f] anstelle von **89** wurden 0.024 mmol Diethylzink (1.6 M in *n*-Hexan) ohne die Zugabe von Ligand als Katalysatorvorstufe zugegeben.

Bei der Wahl der verwendeten Silane zeigten sich für die von **89** katalysierten Reaktionen unter den optimalen Bedingungen (THF als Lösungsmittel; 60 °C Reaktionstemperatur; 1 mol% Katalysator) sehr große Unterschiede bezüglich der Reaktivität. Da Alkoxysilane im Allgemeinen eine höhere Reaktivität als die entsprechenden Alkylsilane zeigen,^[128] führte lediglich der Einsatz des reaktiven PhSiH₃ zu guten Umsätzen (Tabelle 3.18, Eintrag 10). Bereits der Ersatz einer Alkoxygruppe am Silan durch eine Methylgruppe in Me(EtO)₂SiH ließ die Ausbeute an Alkohol einbrechen (Tabelle 3.18, Eintrag 7). Von den anderen getesteten Alkylsilanen zeigte noch Ph₂SiH₂ eine moderate katalytische Aktivität (Tabelle 3.18, Eintrag 9), während mit anderen Alkylsilanen Ph₃SiH, Et₃SiH und Polymethylhydrosiloxan (PMHS) nur Spuren an Alkohol nachgewiesen werden konnten (Tabelle 3.18,

Eintrag 8, 12 und 13). Bei der Verwendung von Me_2PhSiH als Hydridquelle wurde als Hauptprodukt der korrespondierende silylierte Alkohol $\text{PhCHMe}(\text{OSiMe}_2\text{Ph})$ nachgewiesen, da er gegenüber den angewendeten Hydrolysebedingungen inert war (Tabelle 3.18, Eintrag 11). Um den Einfluß des Liganden L auf die Katalyse zu klären, wurde das Katalyseprotokoll mit Diethylzink als Katalysator ohne Zugabe von $^t\text{BuLH}_2$ **79** durchgeführt (Tabelle 3.18, Eintrag 15). Tatsächlich zeigte auch Diethylzink unter diesen Bedingungen gegenüber Acetophenon katalytische Aktivität. Allerdings lag diese mit 60 % Umsatz deutlich unter der von **89**. In Abwesenheit einer Zinkverbindung fand dagegen keine Umsetzung zwischen Triethoxysilan und Acetophenon statt (Tabelle 3.18, Eintrag 14).

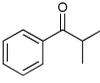
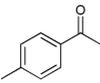
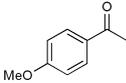
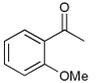
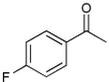
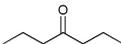
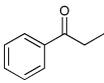
Mit Hilfe der oben ermittelten optimalen Reaktionsbedingungen (60 °C Reaktionstemperatur; THF als Lösungsmittel; $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ als Reduktionsmittel) wurde im Folgenden die Substratbreite der Hydrosilylierung von **89** an verschiedenen Aryl- und Alkylketonen untersucht (Tabelle 3.19). Die Reduktionen zu den korrespondierenden Alkoholen verliefen alle mit gutem bis hervorragendem Ergebnis, unabhängig davon, ob sich am Keton elektronenarme oder -reiche, aromatische oder aliphatische Gruppen mit mehr oder weniger sterisch anspruchsvollen Substituenten befanden. Lediglich für *p*-Fluor-Acetophenon **115** lag der Umsatz unterhalb von 80 % (Tabelle 3.19, Eintrag 5).

3.8.1.1 Mechanistische Untersuchungen der Hydrosilylierung mit **89**

In NMR-Untersuchungen zeigte sich keine Reaktion von **89** mit Acetophenon. Silan reagierte hingegen mit **89** in Toluol bei Raumtemperatur in einer langsamen Reaktion (Schema 3.34). Es bildete sich der Silylether **126**. Die Ketofunktion von **89** koordinierte vermutlich in einem ersten Schritt das Silan. Darauf reduzierte das aktivierte Silan die Ketofunktion zum Alkohol. Gleichzeitig koordinierte eine Ethoxyfunktion des Silans an das Zinkzentrum. Durch Umlagerung entstand im Anschluß **126** und das Cuban **95**.

In Abbildung 3.51 ist das ^1H -NMR-Spektrum der Reaktionslösung gezeigt. Für **126** werden jeweils ein Singulett für das Methinproton ($\delta = 5.46$ ppm) und die zwei *tert*-Butylgruppen ($\delta = 0.84$ und 1.12 ppm) beobachtet. Die diastereotopen Methylenprotonen ergeben jeweils ein Dublett von einem Dublett (dd3, $\delta = 2.13$, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz bzw. dd2, $\delta = 2.75$ ppm, $^2J_{\text{HH}} = 13.8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz). Die beiden Protonen koppeln mit dem α -Proton (dd1, $\delta = 3.69$ ppm, $^3J_{\text{HH}} = 11.6$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 2.3$ Hz). Für die beiden Ethoxygruppen von **126** werden zwei Quartetts (q4, $\delta = 4.09$ ppm,

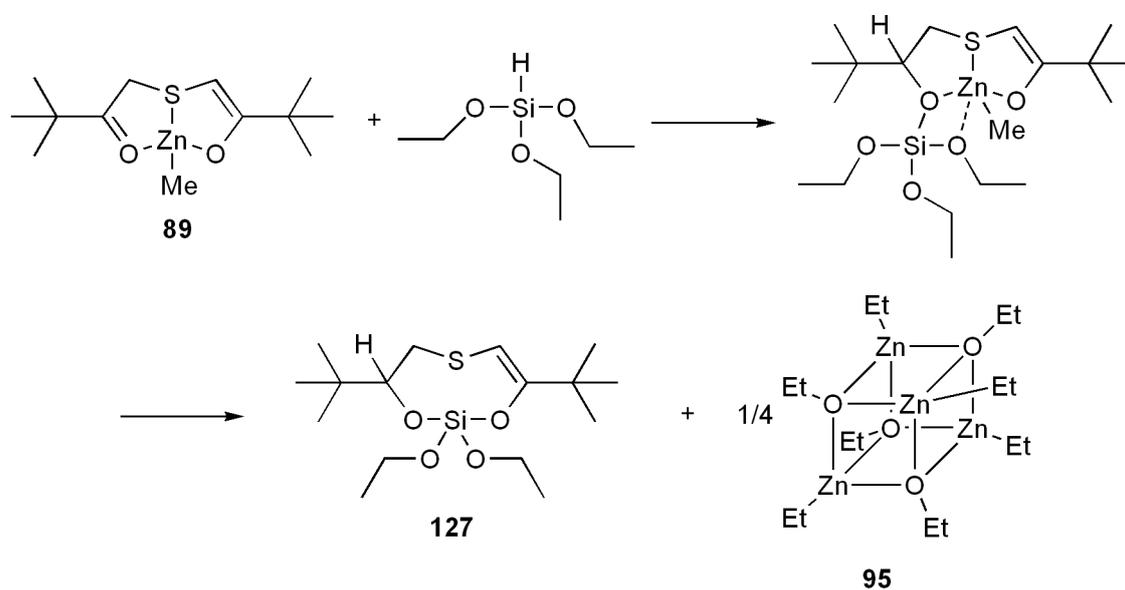
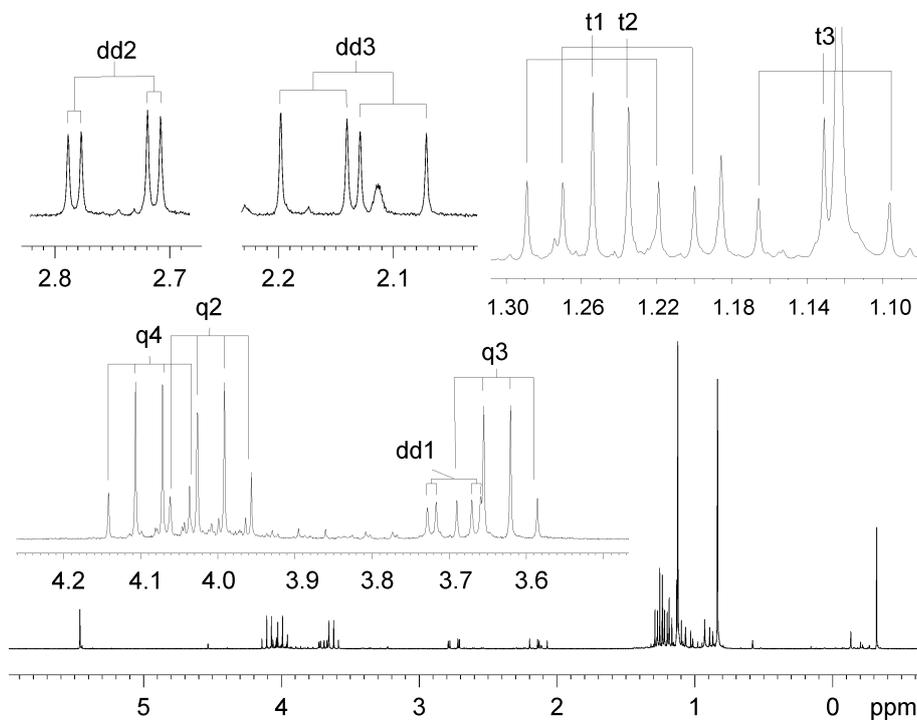
Tab. 3.19: Substratbreite der zinkkatalysierten Hydrosilylierung von **89**.

Eintrag ^[a]	Substrat	Ums. [%] ^[b]	Eintrag ^[a]	Substrat	Ums. [%] ^[b]
1	 116	>99 (93)	7	 117	85 (78)
2	 118	91 (82)	8	 119	85 (77)
3	 120	98 (89)	9	 121	92 (89)
4	 122	>99 (91)	10	 123	89 (62)
5	 115	73 (67)	11	 124	83 (70)
6	 125	82 (74)			

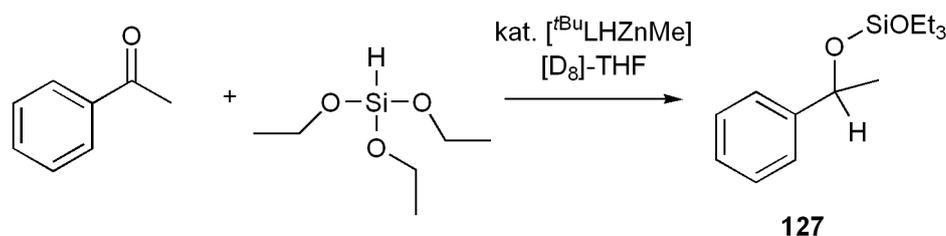
[a] Reaktionen wurden mit 0.024 mmol **89**, 2.4 mmol Keton, 2.5 mmol Silan in 5.0 ml Lösungsmittel durchgeführt. Reaktionszeit: 1 h bei 60 °C. Der Umsatz wurde mittels GC (30 m Rxi-5ms Säule, 40-300 °C) bestimmt.

[b] Ausbeute an isolierter Substanz in Klammer.

$^3J_{HH} = 7.0$ Hz und q2, $\delta = 4.01$ ppm, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz) und zwei Triplets (t2, $\delta = 1.25$ ppm, $^3J_{HH} = 7.0$ Hz und t1, $\delta = 1.23$ ppm, $^3J_{HH} = 7.1$ Hz) beobachtet. Zum Heterocuban **95** gehören ein Quartett (q3, $\delta = 3.64$ ppm), ein Triplett (t3, $\delta = 1.13$ ppm) und das Singulett der Methylzinkprotonen ($\delta = -0.32$ ppm). Aus der Reaktionslösung konnten zusätzlich Einkristalle von **95** erhalten werden.

Schema 3.34: Reaktion von **89** mit Triethoxysilan.Abb. 3.51: ¹H-NMR-Spektrum der Reaktion von **89** mit Triethoxysilan.

Um den zeitlichen Verlauf der Katalyse zu beobachten, wurden in einem NMR-Versuch 1.1 Äquivalente Triethoxysilan, 1 Äquivalent Acetophenon und 0.01 Äquivalente **89** in $[D_6]$ -THF gelöst und bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von vier Stunden alle sechs Minuten ein 1H -NMR-Spektrum aufgezeichnet. Als Produkt entstand der Silylether **127** (Schema 3.35).



Schema 3.35: Die Bildung von **127**.

In Abbildung 3.52 ist der zeitliche Verlauf der relativen Konzentration von Acetophenon, Triethoxysilan und **127** gezeigt. Für Acetophenon wurden dazu die Integrale des Signals für das *m*-Proton auf den Wert aus der ersten Messung normiert. Für Triethoxysilan wurde das gleiche für das Proton am Silicium durchgeführt. Für **127** wurden die Integrale des Signals des α -Protons auf den Wert aus der letzten Messung normiert. Erstaunlicherweise nahm die Silankonzentration beinahe doppelt so schnell ab wie die Acetophenonkonzentration. Die Halbwertszeiten für das Silan sind $t_{1/2} = 91$ min und für das Acetophenon $t_{1/2} = 182$ min. Ein Teil des Silans muss in einer Nebenreaktion abreagiert haben. Aufgrund der stetigen Konzentrationsänderungen wird ersichtlich, dass der Katalysator über den ganzen Zeitraum seine Reaktivität beibehält. Der Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Abbildung 3.52 und dem Eintrag 2 von Tabelle 3.18 (S. 96) ist darauf zurückzuführen, dass die Reaktionslösung im NMR-Röhrchen nicht gerührt wurde und somit die Reaktionsgeschwindigkeit diffusionskontrolliert verläuft.

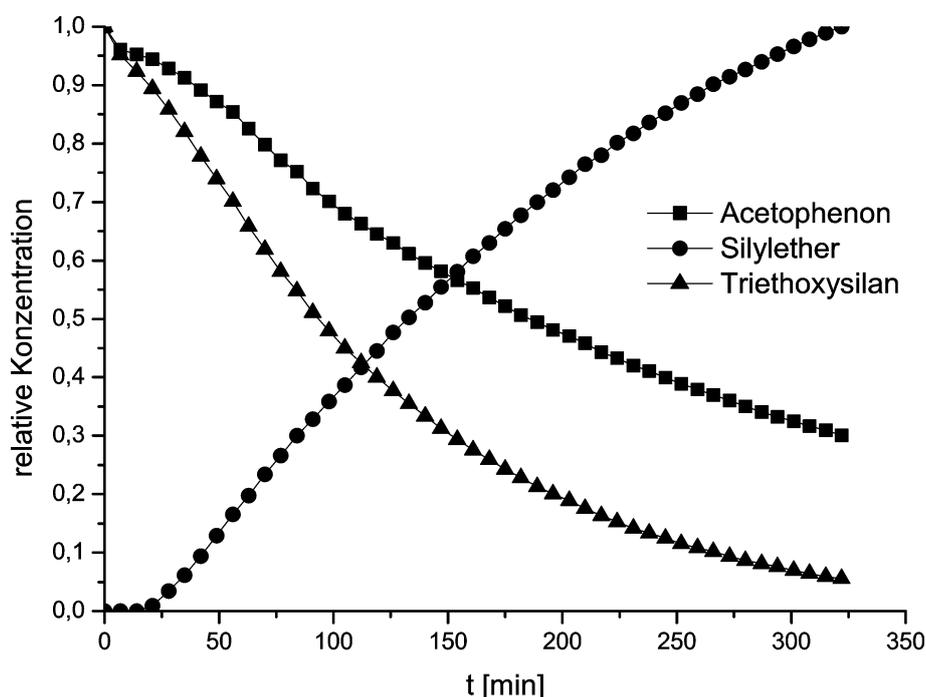


Abb. 3.52: Veränderung der relativen Konzentrationen während der katalytischen Hydrosilylierung von Acetophenon mit Triethylsilan in Gegenwart von **89** bei Raumtemperatur.

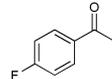
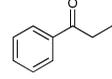
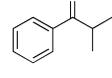
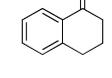
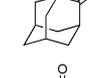
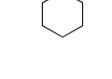
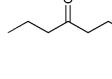
3.8.2 Katalysatoreigenschaften von [^tBuLZn(tmeda)] **100**

Die Reaktion von **89** (Schema 3.34, S. 99) mit Silan zu **126** und **95**, die somit den aktiven Katalysator dem System entfernt, sollte durch Verwendung des tmeda-stabilisierten Zinkkomplexes **100** verhindert werden. Da das Lewis-saure Zinkatom fünffachkoordiniert ist, besitzt es eine freie Koordinationsstelle, die während des Katalysezykluses besetzt werden könnte. So sollte für **100** eine vergleichbare, aufgrund der erhöhten Stabilität vielleicht sogar eine verbesserte katalytische Wirksamkeit beobachtet werden.

Mit den für **89** optimierten Reaktionsbedingungen wurden für die mit Komplex **100** katalysierte Hydrosilylierung meist bessere, zum Teil sogar deutlich bessere Ergebnisse erzielt. So war der Umsatz von Acetophenon mit $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ in THF bei $60\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 mmol% Katalysatorbeladung ebenfalls quantitativ (Tabelle 3.20, Eintrag 1). Wurde die Katalysatormenge auf $\frac{1}{10}$ reduziert, war der Umsatz mit 97 % gegenüber dem von **89** leicht erhöht. Die *turn over frequency* beträgt somit $\text{TOF} = 970\text{ h}^{-1}$ und liegt weit über den meisten in der Literatur bisher für die zinkkatalysierte Hydrosilylierung beschriebenen Werten, die bei wenigen bis zu einigen Dutzend pro Stunde liegen.^[116,120,128] Besonders

interessant ist, dass **100** auch deutliche Aktivität mit weniger reaktiven Silanen zeigte. So betrug der Umsatz mit dem in der Siliconindustrie als Nebenprodukt anfallendem ungiftigen PMHS noch 54 % (Tabelle 3.20, Eintrag 3). Verbindung **89** zeigte gegenüber PMHS keinerlei Aktivität. Lediglich mit Triethylsilan war der Umsatz < 1 % (Tabelle 3.20, Eintrag 5). In der Substratbreite zeigte **100** nur für die Ketone **125** und **121** geringeren Umsatz als **89**, ansonsten liegen die Ausbeuten an Alkohol etwas höher.

Tab. 3.20: Zinkkatalysierte Hydrosilylierung von **100**.

Eintrag ^[a]	Substrat	Ums. [%] ^[b]	Eintrag ^[a]	Substrat	Ums. [%] ^[b]
1	 116	>99 (91)	9	 115	78 (72)
2	 116	97 ^[c]	10	 125	81 (75)
3	 116	58 ^[d]	11	 117	89 (80)
4	 116	>99 ^[e]	12	 119	85 (81)
5	 116	<1 ^[f]	13	 121	90 (84)
6	 118	93 (87)	14	 123	89 (71)
7	 120	>99 (94)	15	 124	89 (73)
8	 122	>99 (93)			

[a] Reaktionen wurden mit 0.024 mmol **100**, 2.4 mmol Keton, 2.5 mmol Silan in 5.0 ml THF durchgeführt. Reaktionszeit: 1 h bei 60 °C. Der Umsatz wurde mittels GC (30 m Rxi-5ms Säule, 40-300 °C) bestimmt. [b] Ausbeute isolierter Substanz in Klammer. [c] 0.1 mol% **100**. [d] 2.5 mmol PMHS. [e] 2.5 mmol PhSiH₃. [f] 2.5 mmol Et₃SiH.

3.8.2.1 Mechanistische Untersuchungen der Hydrosilylierung mit **100**

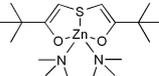
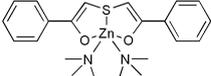
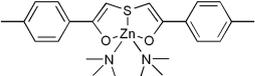
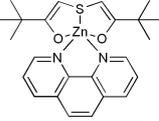
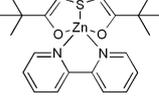
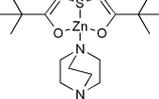
Zur Untersuchung des Katalysemechanismus wurden verschiedene ¹H-NMR-Experimente in [D₈]-THF durchgeführt. Verbindung **100** zeigte in THF auch nach mehrstündigem Erhitzen auf 70 °C

keine Zersetzung. Auch die binäre, äquimolare Lösung von **100** und Acetophenon zeigte nach mehreren Stunden sowohl bei Raumtemperatur als auch bei erhöhter Temperatur keine Reaktion. Anders als **89** reagierte auch **100** weder bei Raumtemperatur noch bei erhöhter Temperatur mit Triethoxysilan. Lediglich eine geringe, konstant bleibende Menge eines neuen Satzes Multipletts im Bereich der Ethoxysignale entstand. Somit fand keine Katalysatordeaktivierung durch Bildung von **126** (Schema 3.34, S. 99) statt. Dies könnte die verbesserten Katalysatoreigenschaften im Vergleich zu **89** erklären. Auch ein Gemisch aus Acetophenon und Triethoxysilan ohne Zugabe von **100** zeigte unter den oben genannten Bedingungen keinerlei Veränderung in den Signalen des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums. In einer äquimolaren Mischung aller drei Komponenten bei Raumtemperatur fand hingegen eine rasche Bildung von **126** statt, während Acetophenon und Triethoxysilan verbraucht wurden. Die $^1\text{H-NMR}$ -Signale von **100** lagen während des gesamten Experimentes unverändert vor.

Die Substitution des *tert*-Butylrestes am Ligandenrückgrat und die Variation der Aminliganden, sollte Einblicke in die Schlüsselschritte des Katalysemechanismus liefern. Hierzu wurden die Komplexe **103**, **104**, **105**, **106** und **107** (Kapitel 3.7.1, S. 76) dargestellt. In Tabelle 3.21 sind die Ergebnisse der katalytischen Hydrosilylierung von Acetophenon mit $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ in Gegenwart der verschiedenen Katalysatoren zusammengefasst.

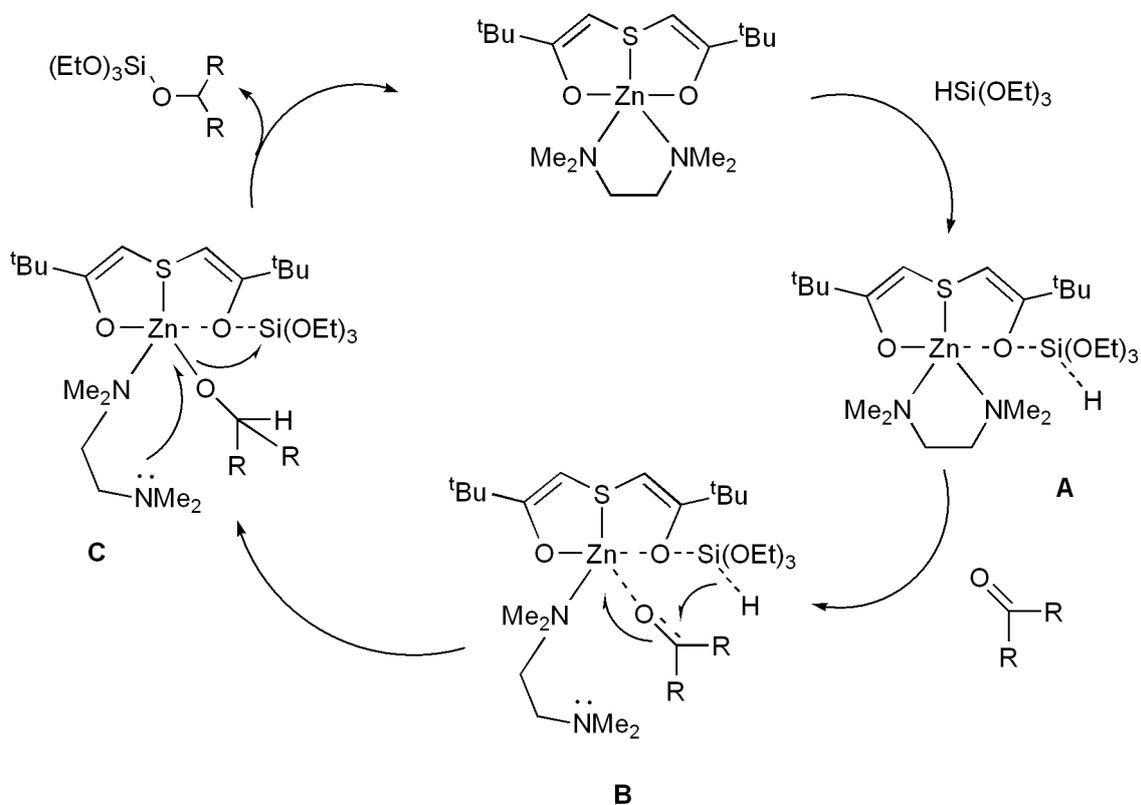
Basierend auf diesen Ergebnissen scheint ein Mechanismus wahrscheinlich (Schema 3.36), der jenem ähnelt, den Ushio und Mikami vorgeschlagen haben (Schema 1.7).^[124] Da Acetophenon mit **100** keine Reaktion zeigte, sollte das Silan im ersten Schritt mit einem Sauerstoff des Ligandenrückgrates wechselwirken (**A**) und so zu einer Si–H-Bindungsaktivierung führen. Dafür spricht auch die beobachtete Reaktion von $[\text{t}^{\text{Bu}}\text{LHZnMe}]$ **89** mit Triethoxysilan zu **126** (Schema 3.34, S. 99). Die arylsubstituierten Liganden in **103** und **104** entfernen durch ihren negativen induktiven Effekt Elektronendichte vom Ligandensystem. Dadurch wird die Donorfähigkeit der Sauerstoffatome des Ligandenrückgrates zum Silan vermindert. Für **103** fällt die katalytische Aktivität auch dramatisch ab (Tabelle 3.21, Eintrag 2). Jedoch nicht für **104**. Zwar sollte der negative induktive Effekt durch die Methylgruppe in *para*-Position abgeschwächt sein, aber eine vollständige Kompensierung ist eher unwahrscheinlich. Im nächsten Schritt verdrängt die Koordination des Ketons einen der Aminliganden vom Zinkzentrum. Das Hydrid des aktivierten Silans wird darauf auf die aktivierte Ketogruppe übertragen und bildet ein Zinkalkoholat (**B**). Dieser zweite Schritt (**A** nach **B**) sollte durch die Verwendung eines

Tab. 3.21: Zinkkatalysierte Hydrosilylierung mit **100**, **103**, **104**, **105**, **106** und **107**.

Eintrag ^[a]	Katalysator	Ums. [%]	
1		100	>99
2		103	54
3		104	>99
4		106	45
5		105	>99
6		107	67

[a] Reaktionen wurden mit 0.024 mmol Katalysator, 2.4 mmol Keton, 2.5 mmol Silan in 5.0 ml THF durchgeführt. Reaktionszeit: 1 h bei 60 °C. Der Umsatz wurde mittels GC (30 m Rxi-5ms Säule, 40-300 °C) bestimmt.

weniger flexiblen, chelatisierenden Diamins eingeschränkt sein. Durch den Ersatz des tmeda- durch den starren phen-Liganden wurde folglich auch der Umsatz der katalytischen Reduktion des Ketons auf 46 % gesenkt (Tabelle 3.21, Eintrag 4). Um elektronische Einflüsse des Aminliganden auf diesen Effekt auszuschließen, wurde der bipy-Komplex **105** synthetisiert. Die elektronischen Eigenschaften des bipy-Liganden sind vergleichbar mit denen des phen-Liganden. Jedoch besitzt ersterer durch Drehung über die C2-C2'-Achse genügend Flexibilität, um eine Koordinationsstelle freizugeben. Dies erklärt den quantitativen Umsatz (Tabelle 3.21, Eintrag 5). Im letzten Schritt rekoordiniert die freie Aminogruppe an das Zinkzentrum, setzt dadurch den sich bildenden Silylether frei und regeneriert den Ausgangskomplex **100**. Dieser kooperative Effekt des Aminliganden wird durch die Verwendung des nicht-chelatisierenden dabco-Liganden in **107** eliminiert. Dadurch sank auch der Umsatz der Hydrosilylierung auf 67 % (Tabelle 3.21, Eintrag 6). Um als Ursache für die geringe Umsetzung des Acetophenons zum Alkohol mit den Komplexen **103**, **106** bzw. **107** eine vorzeitige Desaktivierung



Schema 3.36: Wahrscheinlicher Katalysezyklus von **100** bei der Hydrosilylierung von Ketonen mit Silan

des Katalysators auszuschließen, wurden ¹H-NMR-Experimente durchgeführt. Im NMR-Röhrchen wurden 1 Äquivalent Acetophenon und 1.1 Äquivalente Triethoxysilan mit 0.1 mol% Komplex bei 40 °C alle 2.7 min gemessen. Für alle drei Komplexe zeigte sich eine kontinuierliche Abnahme der Acetophenonkonzentration über den gesamten Zeitraum des Experiments (Abbildung 3.53).

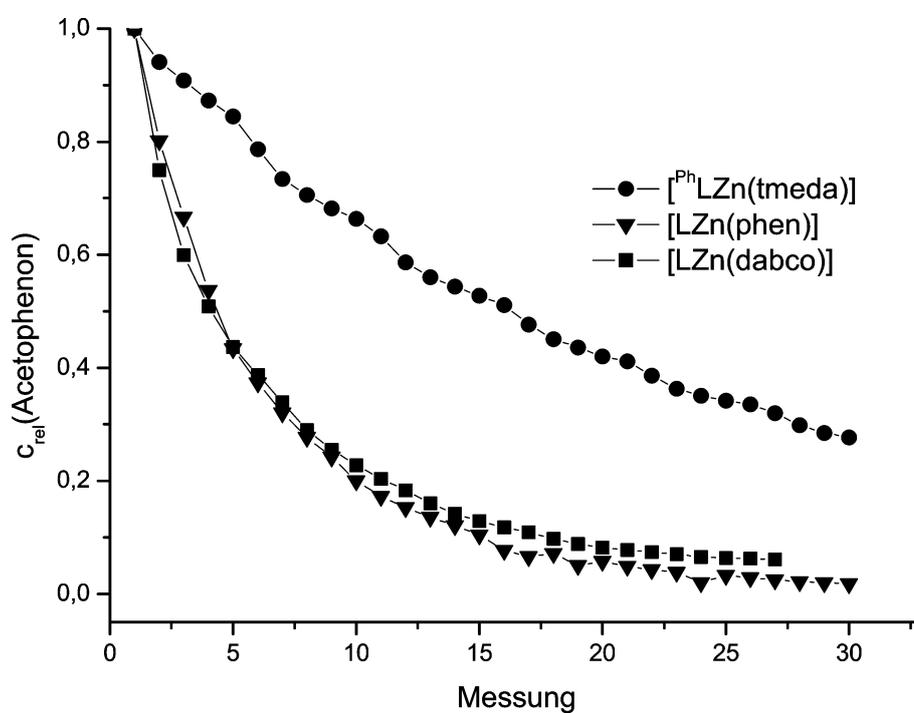


Abb. 3.53: Veränderung der relativen Konzentration von Acetophenon während der katalytischen Hydrosilylierung mit Triethoxysilan in Gegenwart von **103**, **106** bzw. **107** bei Raumtemperatur.

Kapitel 4

Zusammenfassung

Die Ziele der vorliegenden Arbeit waren die Herstellung und Charakterisierung von:

1. Heterobimetallischen [FeNi]-Komplexen aus metallorganischen Verbindungen als potentielle Modellsysteme für die [NiFe]-Hydrogenase
2. Zinkkomplexen mit Zink in einer gemischten harten und weichen Koordinationssphäre als effiziente Katalysatoren für die Hydrosilylierung von Ketonen

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden verschiedene Precursoren für die Bildung der [FeNi]-Komplexe hergestellt (Abbildung 4.1).

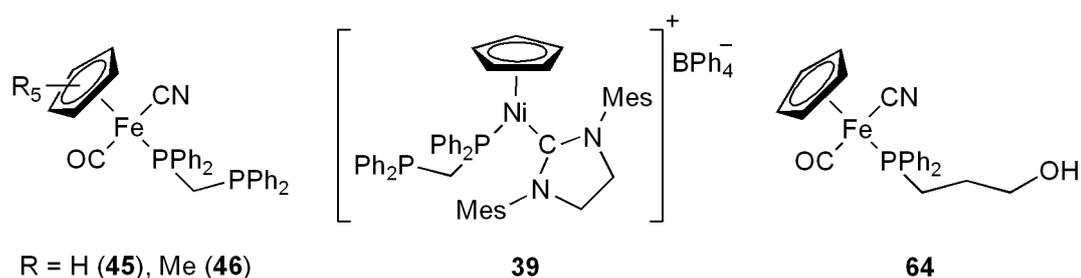
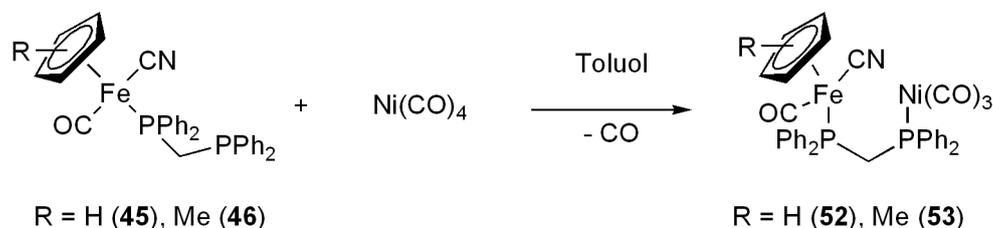


Abb. 4.1: dppm- und dpppOH-Precursoren

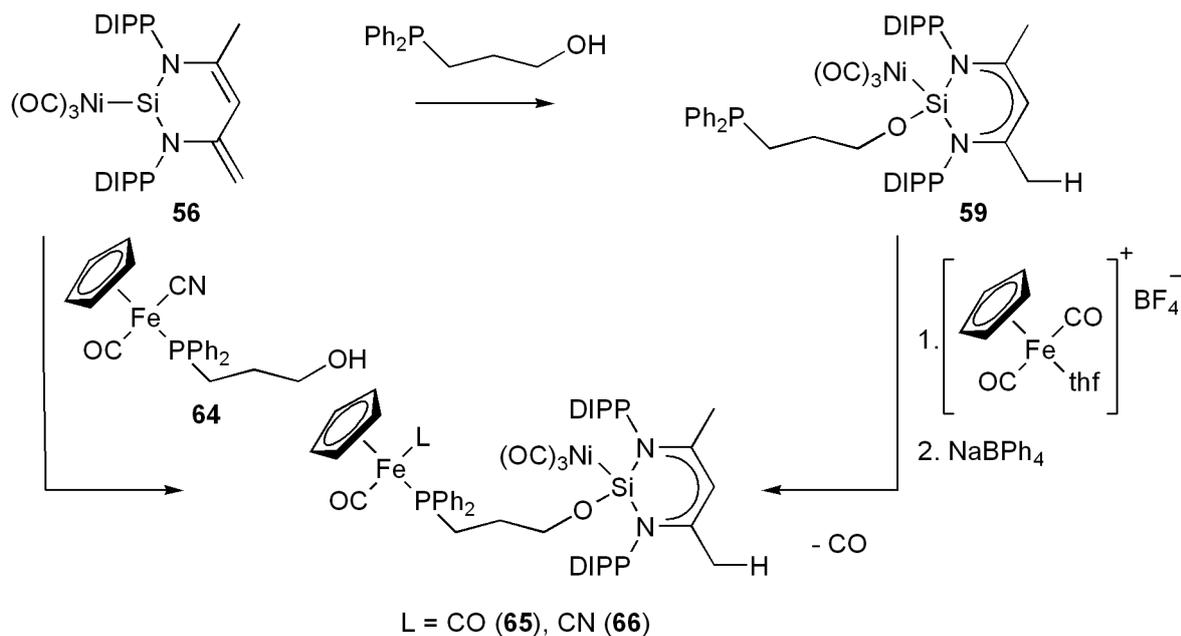
Durch die Verwendung des Bis(diphenylphosphino)methan- (dppm) bzw. 3-(Diphenylphosphino)propanolliganden (dpppOH) erfolgte die Verbrückung zum zweiten Metallzentrum. Mit **45** und **46** stehen nun zwei neue Komplexe zur Verfügung, die mit dem CN- und dppm-Liganden über zwei funktionelle Gruppe zur Bildung heterobimetallischer Komplexe verfügen.

Durch die Reaktion von **45** bzw. **46** mit Tetracarbonylnickel konnte in den ^{31}P -NMR-Spektren die Bildung der heterobimetallischen $(\mu\text{-dppm-}1\kappa\text{P},2\kappa\text{P}')$ -[FeNi]-Komplexe **52** bzw. **53** nachgewiesen werden (Schema 4.1).



Schema 4.1: Bildung der heterobimetallischen Komplexe **52** bzw. **53**.

Die 1,4-Addition der OH-Funktion des dpppOH-Liganden an den Silylenkomplex **56** lieferte den ionischen [FeNi]-Komplex **65** und den neutralen Komplex **66** in 42 bzw. 33 % Ausbeute.



Schema 4.2: Bildung der heterobimetallischen [FeNi]-Silylenkomplexe **65** und **66**.

Durch lineare Verbrückung von Eisen und Nickel mit Hilfe des Cyanoliganden gelang es, drei und vierkernige [FeNi]-Komplexe zu erhalten. Aus der Reaktion von $\text{K}[\text{Fe}(\text{Cp}^R)(\text{CN})_2(\text{CO})]$ ($\text{R} = \text{H}$, **7**; Me , **73**) mit $[\text{NiL}(\mu\text{-Br})_2\text{Li}(\text{thf})_2]$ **74** wurde der makrozyklische $[\text{Fe}_2\text{Ni}_2]$ -Komplex $[\text{Fe}(\text{Cp}^R)(\text{CO})(\mu\text{-CN})_2\text{NiL}]_2$ in **75** ($\text{R} = \text{H}$, **71**) bzw. 80 % Ausbeute ($\text{R} = \text{Me}$, **75**) erhalten. Bei der Reaktion bildeten sich **71** bzw. **75** in Form der *cis*- und *trans*-Isomere, die sich bezüglich der

gegenseitigen Orientierung des Cp^R -Liganden unterscheiden. Verbindung **71** wurde ebenfalls aus der Reaktion von $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})_2]$ **43** mit $[(\text{Ni}^{\text{I}}\text{L})_2(\text{toluol})]$ **69** in 40 % Ausbeute isoliert.

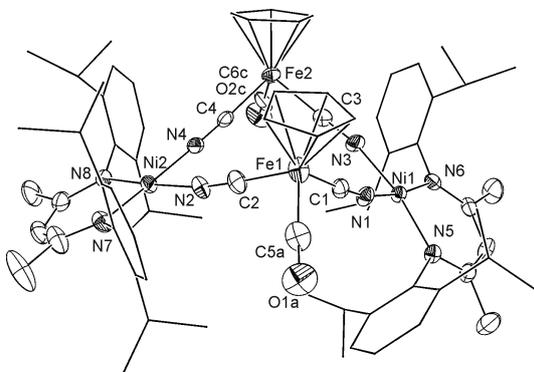


Abb. 4.2: Molekülstruktur von *cis*-**71**.

Aufgrund der Signalanzahl im ^1H -NMR-Spektrum des *trans*-Isomers von **71** und **75**, wurde für die *Butterfly*-Struktur der Komplexe eine Ringinversionsschwingung bei Raumtemperatur vorhergesagt. Mittels Tieftemperatur-NMR-Messungen konnte hierfür die Aktivierungsenergie bestimmt werden. Die Synthese des $[\text{Fe}_2\text{Ni}]$ -Komplexes $[\{\text{FeCp}(\text{CO})_2(\mu\text{-CN})\}_2\text{NiL}]\text{BPh}_4$ **78**

war aus der Umsetzung von zwei Äquivalenten $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})_2]$ **43** mit einem Äquivalent $[\text{NiL}(\mu\text{-Br})_2\text{Li}(\text{thf})_2]$ **74** und NaBPh_4 in 33 % Ausbeute möglich.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden Diketiosulfide ($^R\text{LH}_2 = \text{S}(\text{CH}_2\text{C}(\text{=O})\text{R})_2$; $\text{R} = ^t\text{Bu}$, Ph , $p\text{-MePh}$, CF_3) als Liganden für die Koordination von Zink eingesetzt. Sie zeichnen sich durch die Anwesenheit einer gemischten harten und weichen Ligandensphäre aus. Die Umsetzung von $^t\text{BuLH}_2$

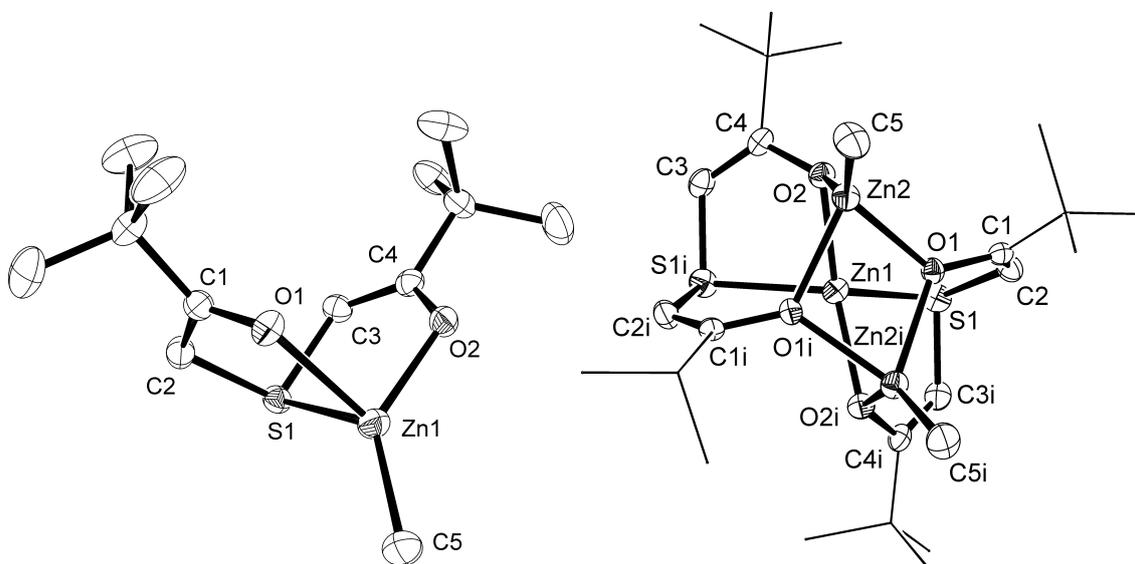


Abb. 4.3: Molekülstruktur von **89** und **101**.

79 mit Dialkylzink führte zur Bildung der monodeprotonierten Monoalkylzinkkomplexe $[\text{}^t\text{BuLH}_2\text{ZnR}]$ ($\text{R} = \text{Me}$ **89**, Et **90**) in 54 bzw. 30 % Ausbeute. Durch Verwendung eines Überschusses an Dialkylzink

reagierten die mononuklearen Komplexe weiter zu den trinuklearen Komplexen $[{}^tBuL_2Zn(ZnR)_2]$ (R = Me **101**, Et **102**) in 64 bzw. 42 % Ausbeute. Mittels kryoskopischer Untersuchungen konnte der Nachweis erbracht werden, dass Verbindung **101** bei Anwesenheit koordinierender Lösemittel dissoziiert vorliegt.

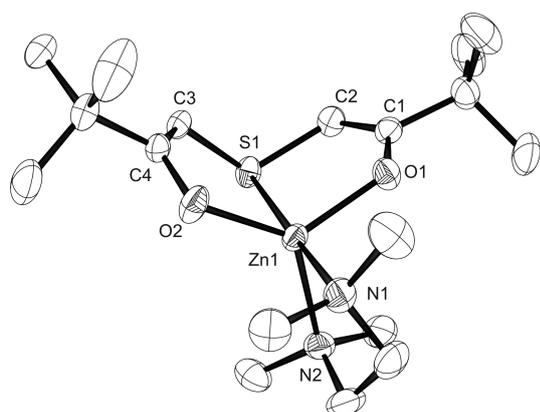


Abb. 4.4: Molekülstruktur von **100**.

Bei der Reaktion der Liganden mit Dimethylzink führte die Anwesenheit von chelatisierenden Diaminliganden zur Bildung der fünffachkoordinierten Komplexe $[{}^tBuLZn(tmeda)]$ **100** (76 %), $[{}^PhLZn(tmeda)]$ **103** (72 %), $[{}^{MePh}LZn(tmeda)]$ **104** (65 %), $[{}^tBuLZn(bipy)]$ **105** (58 %) und $[{}^tBuLZn(phen)]$ **106** (61 %). In Anwesenheit des nicht-chelatisierenden dabco-Liganden lieferte die

Reaktion hingegen den vierfachkoordinierten Komplex $[{}^tBuLZn(dabco)]$ **107** (74 %).

Verbindung **89** und **100** konnten erfolgreich in der zinkkatalysierten Hydrosilylierung von Ketonen eingesetzt werden. Die katalytische Aktivität von **89** und **100** war kaum von der Art des Ketons abhängig und die Umsetzungen verschiedener Ketone ist hocheffizient. Für beide Komplexe hingen die Ausbeuten an reduziertem Keton hingegen stark vom eingesetzten Silan ab. So kam die katalytische Aktivität von **89** bei der Verwendung unreaktiver Silane zum Erliegen. Komplex **100** zeigte gegenüber **89** verbesserte Katalysatoreigenschaften, sodass selbst mit PMHS als Reduktionsmittel noch eine Umsetzung von Acetophenon von 58 % erzielt werden konnte. Für beide Komplexe waren die besten erhaltenen Umsatzzahlen pro Zeiteinheit ($TOF \approx 1000 \text{ h}^{-1}$) um den Faktor 100 größer, als die Mehrzahl der TOFs, die für die zinkkatalysierte Hydrosilylierung in der Literatur beschrieben worden sind.

Durch den Vergleich der Katalysatoreigenschaften der Diaminzinkkomplexe **103**, **104**, **105**, **106** und **107** konnte ein möglicher Katalysemechanismus postuliert werden. Im ersten Schritt wird die Koordination des Silans durch eine der Enolatfunktionen des Ligandenrückgrates vermutet. Das auf diese Weise aktivierte Silan überträgt anschließend den hydridischen Wasserstoff auf das Keton, das durch Koordination am Lewis-sauren Zinkzentrum ebenfalls aktiviert ist.

Kapitel 5

Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle Arbeiten wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Verwendung von inerten Bedingungen und in Glove-Boxen der Firma MBraun unter striktem Feuchtigkeits- und Luftausschluss durchgeführt. Als Inertgas diente destillierter Stickstoff. Glasapparaturen wurden vor Gebrauch mit Hilfe eines Bunsenbrenners unter Vakuum erhitzt. Für Reaktionen bei tiefer Temperatur diente ein Kältebad aus Trockeneis und Aceton bzw. Ethanol als Kühlung. Die Kristallisation der Verbindungen erfolgte entweder im Tiefkühlschrank bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aus gesättigten Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen oder bei Raumtemperatur durch langsame Diffusion eines Lösungsmittels in eine gesättigte Lösung der Verbindung.

Lösungsmittel

Die verwendeten Lösungsmittel wurden durch mehrtägiges Erhitzen unter Rückfluß in Umlaufapparaturen mit den entsprechenden Trocknungsmitteln absolutiert (*n*-Hexan, Toluol, Diethylether, THF, *n*-Pentan, DME mit Natrium und Benzophenon als Indikator gegen Feuchtigkeit und Sauerstoff; Acetonitril mit Phosphorpentoxid sowie Methanol mit Magnesiumspänen), destilliert und in Schlenk-Gefäßen über Molsieb gelagert.

Das verwendete Dichlormethan war mit Ethanol als Stabilisator versetzt. Daher wurde Dichlormethan über trockenes Aluminiumoxid geleitet, bevor es in die Umlaufapparaturen gegeben wurde.

UV-Bestrahlungen

Für die Bestrahlung mit UV-Licht standen zwei Apparaturen zur Verfügung. Eine Niederdruck-Quecksilberdampflampe mit $P = 150$ W Leistung, die von der Reaktionslösung umgeben ist und eine Apparatur mit drei Niederdruck-Quecksilberdampflampen, die bei einer Gesamtleistung von $P = 400$ W die Reaktionslösung von außen bestrahlen.

Katalytische Hydrosilylierung

Unter inerten Bedingungen werden der Zinkkomplex (1.0 mol% bzw. 0.1 mol%) mit THF (5 ml) versetzt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Zur Lösung werden das Keton (2.4 mmol) und anschließend das Silan (2.5 mmol) mittels Spritze zugegeben. Die Reaktionsmischung wird in einem vorgeheizten Ölbad bei 60 °C gerührt. Nach 1 h wird die Reaktionslösung in einem Eisbad gekühlt und unter kräftigem Rühren nacheinander mit Dodekan ($15 \mu\text{l}$) als Standard für die GCMS-Analyse, Methanol (1 ml) und wässriger Natriumhydroxidlösung (1 ml) versetzt. Die Mischung wird 1 h im Eisbad gerührt und anschließend mit Diethylether (2x 10 ml) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereint, mit Kochsalzlösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Nachdem ein Aliquot für die GC-MS-Analyse entnommen wurde, wird der Diethylether im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird über Kieselgel mit einer Ethylacetat-*n*-Hexan-Mischung ($V/V = 4/1$) chromatographiert. Die Ausbeuten an Alkohol wurden mittels GC-MS-Analyse (Kalibrierung auf Dodekan) und $^1\text{H-NMR}$ überprüft.

5.2 Analysemethoden

Magnetische Kernresonanzspektroskopie

Für die Aufnahmen der ^1H -, ^{13}C -, und ^{31}P -NMR-Spektren in deuterierten Lösungsmitteln standen ein AFM 200 bzw. ein AFM 400 Spektrometer der Firma Bruker zur Verfügung. Die ^{19}F -NMR-Spektren wurden ausschließlich am 200 MHz-Gerät, die ^7Li - und die ^{29}Si -NMR-Spektren ausschließlich am 400 MHz-Gerät gemessen. Als sekundäre Referenz der Spektren diente das deuterierte Lösungsmittel. Die chemischen Verschiebungen wurden auf die folgenden Standards referenziert (400 MHz):

Die Festkörper-NMR-Messungen wurden an einem Bruker Avance II 400 NMR-Spektrometer mit einem 4mm-Doppelresonanz-MAS-Probenkopf aufgenommen. Die ^{13}C -Resonanzfrequenz betrug

Kern	Frequenz [MHz]	Standard	Verschiebung [ppm]
^1H	400	$\text{C}_6\text{D}_5\text{H}$	7.15
^7Li	155.5	LiCl	0
^{11}B	128	$\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	0
^{13}C	101	C_6D_6	128
^{19}F	188	CFCl_3	0
^{29}Si	79.5	$\text{Si}(\text{CH}_3)_4$	0
^{31}P	162	85 % H_3PO_4	0

100.4 MHz. Die Kontaktzeit für die Kreuzpolarisation betrug 2 ms. Während der Acquisition wurden die Protonen mittels TPPM entkoppelt. Die Spektren wurden auf TMS (Tetramethylsilan) unter Verwendung von festem Adamantan als sekundärer Referenz referenziert. Für die Messungen wurden 16384 Acquisitionen mit einer Repetitionszeit von 2 s summiert.

Die Anzahl der Protonen wurde durch Integration der Signale bestimmt. Die Signalmultiplizitäten wurden wie folgt abgekürzt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept = Septett, m = Multiplett, b = breit. Es wurden nur die Beträge der Kopplungskonstanten angegeben.

IR-Spektroskopie

IR-Spektren wurden entweder an einem Nicolet Series II Magna-IR System 750 FTR-IR oder an einem Perkin-Elmer Spectrum 100 FT-IR im Bereich von $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aufgenommen. Feststoffe wurden entweder in KBr zu einem Pressling gepreßt oder in einem geeigneten Lösungsmittel mittels Küvette vermessen. Für die Bandenintensitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: w = schwach (weak), m = mittel (medium), s = stark (strong), vs = sehr stark (very strong), b = breit (broad).

Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden an einem Thermo Finnigan Flash EA 1112 Series Spektrometer durchgeführt. Dabei wurden die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel bestimmt. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben wurden in einer Glove-Box in Silber- (für Verbindungen, die neben Schwefel noch Fluor und/oder Zink enthalten) bzw. Zinntiegel eingewogen. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Massenspektren

EI-Massenspektren wurden an einem doppelfokussierenden Sektorfeld Massenspektrometer 311A Varian MAT/AMD durchgeführt. Die Elektronenenergie betrug 70 eV. Registriert wurden die gebildeten Kationen. Luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben wurden in einer Glove-Box in die Tiegel eingewogen.

ESI- und APCI-Massenspektren wurden an einer Thermo Scientific Orbitrap LTQ XL aufgenommen. Es konnten entweder die gebildeten Kationen oder die gebildeten Anionen detektiert werden. Luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Proben wurden in geeignetem Lösungsmittel (Toluol, THF, Acetonitril, Methanol, Ethanol) gelöst und mittels Spritze bei 5 $\mu\text{l}/\text{min}$ (ESI) bzw. 40 $\mu\text{l}/\text{min}$ (APCI) direkt eingespritzt.

Die Signalintensitäten sind in % angegeben und beziehen sich auf das Basisionsignal (100 %).

Einkristallröntgenstrukturanalysen

Geeignete Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in perfluoriertem Öl auf einer Glaskapillare aufgesetzt und in einem kalten Stickstoffstrom gemessen. Die Aufnahme der Daten erfolgte an einem Oxford Diffraction Xcalibur S Sapphire Gerät bei 150 K mit Graphitmonochromator (Mo-K_{α} -Strahlung, $\lambda = 0.7103 \text{ \AA}$). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst und mit Hilfe des SHELX-97 Softwarepakets gegen F^2 verfeinert.^[278] Die Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome erfolgte anisotrop. Die Position der Wasserstoffatome wurde in geometrisch optimierten Positionen berechnet und isotrop verfeinert.

Weitere Analysenmethoden

Schmelzpunkte wurden an einem BSGT Apotec II in geschlossenen Glaskapillaren unter Inertgas bestimmt und sind nicht korrigiert. UV/VIS-Spektren wurden an einem Perkin-Elmer Lambda 20 Spektrometer aufgenommen. GC-MS-Messungen wurden an einem Shimadzu GC-2010 Gas-Chromatographen (30 m Rxi-5 ms Säule) gekoppelt an ein Shimadzu GCMA-QP 2010 Plus Massenspektrometer aufgenommen.

5.3 Ausgangsverbindungen

Für die Liganden gelten folgende Abkürzungen.

In Verbindung mit Eisen und Nickel:

- L' (N(DIPP)C(Me)CHC(CH₂)N(DIPP))
- L (N(DIPP)C(Me)CHC(Me)N(DIPP))

In Verbindung mit Zink:

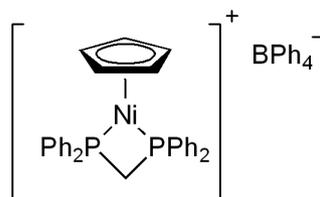
- ^RLH₂ (S(CH₂C(=O)R)₂; R = ^tBu, Ph, *p*-MePh, CF₃)

Viele der Ausgangsverbindungen wurden käuflich erworben und direkt oder nach Literaturvorschrift gereinigt eingesetzt.^[279] Die folgenden Verbindungen wurden nach Literaturvorschrift dargestellt:

[NiCp₂],^[280] [NiCp(dppm-κ²P,P')I],^[76] [NiCp(CN)(dppm)],^[73] [NiCp(SPh)(dppm)],^[74] Pentamethylcyclopentadien (Cp*),^[281] [FeCp(CO)₂I],^[282] [FeCp(CO)I(dppm)],^[78] [NiCpCl(SIMes)],^[140] [FeCp(CN)(CO)₂], [FeCp*(CN)(CO)₂],^[143] [Ni(CO)₄],^[283–286] [FeCp(CO)₂(thf)]BF₄,^[182] dpppOH,^[287] [SiL'Ni(CO)₃], [(dpppO)SiLNi(CO)₃],^[179] K[FeCp(CN)₂(CO)], K[FeCp^{Me}(CN)₂(CO)],^[47] [(Ni^IL)₂](toluol), [NiL(μ-Br)₂Li(thf)₂],^[288] ^tBuLH₂, ^{Ph}LH₂, ^{MePh}LH₂,^[246] [Zn{N(SiMe₃)₂}]₂.^[289]

5.4 Darstellung und analytische Daten neuer Verbindungen

5.4.1 [NiCp(dppm-κ²P,P')]BPh₄ 37



Ein Gemisch aus [NiCp(dppm-κ²P,P')Cl] (300 mg, 0.51 mmol) und NaBPh₄ (189 mg, 0.55 mmol) wird mit Acetonitril (10 ml) versetzt. Nach 2 h werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Dichlormethan (10 ml) aufgenommen und es wird vom Niederschlag

filtriert. Durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in die Dichlormethanolösung kristallisiert Verbindung **37** in grünen Kristallen. Ausbeute: 329 g, 0.47 mmol, 92.2 %.

Schmelzpunkt: 202.8 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 25 °C): δ (ppm) = 3.74 (t, $^2J_{\text{HP}} = 10.4$ Hz, 2H; PCH_2P), 5.63 (s, 5H; Cp), 6.84 (b, 4H; Ar), 6.97 (b, 8H; Ar), 7.31 (b, 9H; Ar), 7.60 (b, 19H; Ar).

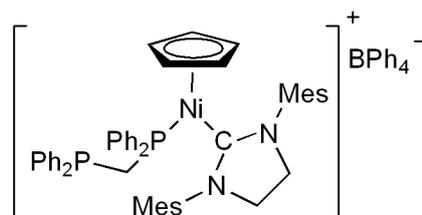
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 25 °C): δ (ppm) = 37.80 (t, $^1J_{\text{PC}} = 28.3$ Hz, PCH_2P), 92.86 (s, Cp), 122.11 (*p*- C_{BPh_4}), 125.98 (b; *m*- C_{BPh_4}), 129.25 (t, $^1J_{\text{PC}} = 48.1$ Hz, Ar), 130.05 (t, $J_{\text{PC}} = 5.8$ Hz, Ar), 132.43 (t, $J_{\text{PC}} = 6.0$ Hz, Ar), 132.95 (Ar), 136.30 (b; *o*- C_{BPh_4}), 164.36 (q, $^1J_{\text{BC}} = 49.4$ Hz; *i*- C_{BPh_4}).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.98 MHz, $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 25 °C): δ (ppm) = -16.44.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 481 (m), 507 (m), 532 (m), 553 (m), 585 (m), 613 (m), 624 (w), 673 (m), 709 (s), 731 (s), 767 (w), 846 (m), 999 (w), 1031 (w), 1100 (m), 1141 (w), 1186 (w), 1263 (w), 1307 (w), 1360 (w), 1435 (s), 1478 (m), 1580 (w), 1978 (s), 2985 (w), 3058 (w).

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{54}\text{H}_{47}\text{BNiP}_2$: C 78.39, H 5.73; gef.: C 78.35, H 5.64.

5.4.2 $[\text{NiCp}(\text{SIMes})(\text{dppm})]\text{BPh}_4$ **39**



Eine Lösung von $[\text{NiCpCl}(\text{SIMes})]$ (555 mg, 1.2 mmol) und dppm (457 mg, 1.2 mmol) in Acetonitril (20 ml) wird langsam mit einer Lösung aus NaBPh_4 (407 mg, 1.2 mmol) in Acetonitril (5 ml) versetzt. Nach 12 h wird die nur noch schwach gefärbte Lösung vom Rückstand abfiltriert. Der Rückstand wird in DCM (10 ml) aufgenommen und filtriert. Durch langsame Diffusion von *n*-Pentan in die DCM-Lösung kristallisiert Verbindung **39** in Form grüner Kristalle. Ausbeute: 885 mg, 0.8 mmol, 65.6 %.

Schmelzpunkt: 194.0 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 25 °C): δ (ppm) = 2.07 (s, 6H; *p*- CH_3), 2.34 (s, 6H;

o-CH₃), 2.36 (s, 6H; *o*-CH₃), 2.94 (dd, ²J_{HH} = 6.4 Hz, ²J_{PH} = 1.7 Hz, 2H; PCH₂), 3.64–3.75 (m, 2H; CH₂), 3.80–3.91 (m, 2H; CH₂), 4.45 (d, ³J_{PH} = 0.4 Hz, 5H; Cp), 6.72–7.48 (m, 44H; Ar).

¹³C{¹H}-NMR (50.32 MHz, [D₂]-Dichlormethan, 25 °C): δ (ppm) = 18.82 (CH₃), 19.94 (CH₃), 21.15 (CH₃), 52.82 (NCH₂), 96.21 (d, ²J_{PC} = 1.7 Hz; Cp), 122.02 (*p*-C_{BPh₄}), 125.91 (q, ³J_{BC} = 2.8 Hz; *m*-C_{BPh₄}), 128.75 (Ar), 128.95 (Ar), 129.13 (Ar), 129.27 (Ar), 129.87 (Ar), 130.33 (Ar), 130.60 (Ar), 131.23 (Ar), 131.28 (Ar), 132.18 (Ar), 132.24 (Ar), 132.88 (Ar), 132.95 (Ar), 133.09 (Ar), 133.13 (Ar), 133.18 (Ar), 133.36 (Ar), 135.31 (Ar), 136.01 (Ar), 136.22 (q, ²J_{BC} = 1.4 Hz; *o*-C_{BPh₄}), 136.65 (Ar), 137.36 (Ar), 137.48 (Ar), 137.68 (Ar), 137.79 (Ar), 139.76 (Ar), 164.36 (q, ¹J_{BC} = 49.3 Hz; *i*-C_{BPh₄}), 201.04 (d, ²J_{PC} = 17.2 Hz; NCN).

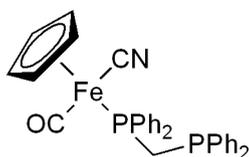
³¹P-NMR (81.01 MHz, [D₂]-Dichlormethan, 25 °C): δ (ppm) = -23.08 (d, ²J_{PP} = 31.7 Hz; P_{unkoord.}), 27.52 (d, ²J_{PP} = 31.7 Hz; FeP).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 493 (w), 522 (w), 578 (w), 612 (m), 624 (w), 703 (s), 732 (s), 745 (m), 801 (w), 1031 (w), 1095 (w), 1263 (s), 1288 (w), 1376 (w), 1434 (m), 1481 (s), 1580 (w), 2919 (w), 2982 (m), 2998 (m), 3053 (m).

MS (Methanol, ESI): *m/z* (%): 429 (100) [M-(dppm)-BPh₄]⁺, 385 (44) [dppmH]⁺, 305 (91) [SIMesH]⁺, 199 (7) [PPh₂CH₂]⁺.

Elementaranalyse (%) ber. für C₇₅H₇₃BN₂NiP₂: C 79.45, H 6.49, N 2.47; gef.: C 78.87, H 6.26, N 2.45.

5.4.3 [FeCp(CN)(CO)(dppm)] 45



Ein Gemisch aus [FeCp(CN)(CO)₂] (1 g, 4.9 mmol) und dppm (1.88 g, 4.9 mmol) wird mit Toluol (40 ml) versetzt und 36 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittelvolumen wird unter vermindertem Druck reduziert und das Produkt bei -20 °C kristallisiert. Die überstehende Lösung wird abfiltriert. Verbindung **45** wird aus einer Mischung aus DCM und *n*-Hexan umkristallisiert. Ausbeu-

te: 1.79 g, 3.2 mmol, 65.3 %.

Schmelzpunkt: 189.9 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, [D]-Chloroform, 25 °C): δ (ppm) = 3.27 (ddd, $^1J_{HH} = 15.0$ Hz, $^2J_{HP} = 7.5$ Hz, $^2J_{HP} = 1.8$ Hz, 1H; PCH₂P), 3.40 (ddd, $^1J_{HH} = 15.0$ Hz, $^2J_{HP} = 9.6$ Hz, $^2J_{HP} = 1.4$ Hz, 1H; PCH₂P), 4.47 (d, $^3J_{HP} = 1.3$ Hz, 5H; Cp), 7.14–7.40 (m, 16H; Ar), 7.55–7.60 (m, 2H; Ar), 7.68–7.72 (m, 2H; Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, [D]-Chloroform, 25 °C): δ (ppm) = 31.58 (dd, $^1J_{PC} = 34.0$ Hz, $^1J_{PC} = 27.4$ Hz; PCH₂P), 83.67 (Cp), 128.07 (Ar), 128.16 (Ar), 128.21 (Ar), 128.25 (Ar), 128.27 (Ar), 128.30 (Ar), 128.34 (Ar), 128.38 (Ar), 128.72 (Ar), 130.15 (Ar), 130.17 (Ar), 130.61 (Ar), 130.63 (Ar), 131.65 (Ar), 131.66 (Ar), 131.73 (Ar), 131.75 (Ar), 132.00 (Ar), 132.19 (Ar), 132.57 (Ar), 132.59 (Ar), 132.97 (Ar), 133.07 (Ar), 133.09 (Ar), 133.19 (Ar), 135.29 (Ar), 135.33 (Ar), 135.72 (Ar), 135.76 (Ar), 137.32 (Ar), 137.38 (Ar), 137.46 (Ar), 137.52 (Ar), 138.00 (Ar), 138.08 (Ar), 138.14 (Ar), 138.23 (Ar), 142.40 (d, $^2J_{PC} = 31.3$ Hz; CN), 217.36 (d, $^2J_{PC} = 27.4$ Hz; CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.98 MHz, [D]-Chloroform, 25 °C): δ (ppm) = -26.4 (d, $^2J_{PP} = 61.4$ Hz, $P_{unkoordin.}$), 68.5 (d, $^2J_{PP} = 61.4$ Hz, PFe).

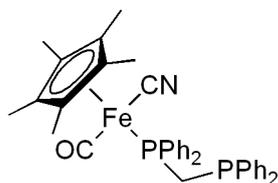
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 693 (w), 735 (w), 1098 (m), 1434 (s), 1478 (m), 1951 (s, CO), 2089 (s, CN), 3051 (w), 3075 (w).

MS (70 eV, EI): m/z (%): 531 (83) [M-CO]⁺, 440 (40) [Fe(dppm)]⁺, 384 (20) [dppm]⁺, 121 (100) [Fe(Cp)]⁺.

UV/VIS (DCM): λ_{max} (nm): 375, 453.

Elementaranalyse (%) ber. für C₃₂H₂₈FeNOP₂: C 68.59, H 5.04, N 2.50; gef.: C 68.76, H 4.69, N 2.40.

5.4.4 [FeCp*(CN)(CO)(dppm)] 46



Ein Gemisch aus $[\text{FeCp}^*(\text{CN})(\text{CO})_2]$ (511 mg, 1.9 mmol) und dppm (719 mg, 1.9 mmol) wird mit Toluol (25 ml) versetzt und 36 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittelvolumen wird unter vermindertem Druck reduziert und die Reaktionsmischung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert. Die überstehende Lösung wird abfiltriert. Verbindung **46** wird aus einer Mischung aus DCM und *n*-Hexan bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert. Ausbeute: 813 mg, 1.3 mmol, 69.1 %.

Schmelzpunkt: $105.0\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, $[\text{D}]-\text{Chloroform}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ (ppm) = 1.53 (s, 15H; C_5Me_5), 3.23 (m, 1H; PCH_2P), 3.40 (m, 1H; PCH_2P), 7.15–7.39 (m, 16H; Ar), 7.67–7.71 (m, 2H; Ar), 7.89–7.91 (m, 2H; Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.61 MHz, $[\text{D}]-\text{Chloroform}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ (ppm) = 9.50 ($\text{C}_5(\text{Me}_5)$), 33.37 (m; PCH_2P), 93.39 (C_5Me_5), 127.84 (Ar), 127.96 (Ar), 128.05 (Ar), 128.06 (Ar), 128.13 (Ar), 128.17 (Ar), 128.25 (Ar), 128.40 (Ar), 130.03 (Ar), 130.05 (Ar), 130.39 (Ar), 130.41 (Ar), 131.13 (Ar), 131.53 (Ar), 132.12 (Ar), 132.31 (Ar), 132.41 (Ar), 132.44 (Ar), 132.77 (Ar), 132.80 (Ar), 132.86 (Ar), 132.93 (Ar), 132.95 (Ar), 133.02 (Ar), 133.04 (Ar), 133.05 (Ar), 133.07 (Ar), 133.59 (Ar), 133.61 (Ar), 133.69 (Ar), 133.71 (Ar), 137.97 (Ar), 138.02 (Ar), 138.12 (Ar), 138.16 (Ar), 138.54 (Ar), 138.61 (Ar), 138.69 (Ar), 138.79 (Ar), 151.60 (d, $^2J_{\text{PC}} = 30.0\text{ Hz}$; CN), 219.84 (d, $^2J_{\text{PC}} = 25.6\text{ Hz}$; CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.98 MHz, $[\text{D}]-\text{Chloroform}$, $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ (ppm) = -25.8 (d, $^2J_{\text{PP}} = 48.1\text{ Hz}$; $\text{P}_{\text{unkoord.}}$), 67.6 (d, $^2J_{\text{PP}} = 48.1\text{ Hz}$; PFe).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 695.74 (m), 733 (m), 1095 (w), 1433 (m), 1931 (s, CO), 2085 (s, CN), 2908 (w), 3051 (w).

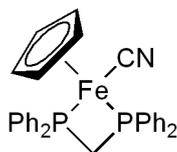
UV/VIS (DCM): λ_{max} (nm): 384.

MS (70 eV, EI): m/z (%): 629 (0.4) $[\text{M}]^+$, 601 (100) $[\text{M}-\text{CO}]^+$, 440 (55) $[\text{Fe}(\text{dppm})]^+$, 384 (23) $[\text{dppm}]^+$.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{37}\text{H}_{37}\text{FeNOP}_2$: C 70.60, H 5.92, N 2.23; gef.: C 70.58, H 5.73, N 2.22.

5.4.5 $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{dppm}-\kappa^2\text{P},\text{P}')] \mathbf{49}$

Eine Lösung aus $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})_2]$ (806 mg, 4.0 mmol) und dppm (1.55 g, 4.0 mmol) in Toluol (60 ml) wird für 3 d mit UV-Licht bestrahlt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt



und der Rückstand mit Diethylether gewaschen. Verbindung **49** kristallisiert aus einer Ethanol-Diethylether-Mischung bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in grünen Kristallen. Ausbeute: 528 mg, 1.0 mmol, 25.0 %.

Schmelzpunkt: $167.4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, [D]-Chloroform, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ (ppm) = 3.80 (dt, $^2J_{HH} = 14.1\text{ Hz}$, $^2J_{PH} = 11.5\text{ Hz}$, 1H; PCH₂P), 4.41 (dt, $^2J_{HH} = 14.1\text{ Hz}$, $^2J_{PH} = 9.8\text{ Hz}$, 1H; PCH₂P), 4.47 (t, $^3J_{HP} = 1.2\text{ Hz}$, 5H; Cp), 7.22–7.38 (m, 16H; Ar), 7.60–7.71 (m, 4H; Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, [D]-Chloroform, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ (ppm) = 43.75 (t, $^1J_{PC} = 19.7\text{ Hz}$, PCH₂P), 76.30 (Cp), 127.82 (Ar), 127.87 (Ar), 127.92 (Ar), 127.96 (Ar), 128.01 (Ar), 127.82–136.78 (Ar), 129.32 (Ar), 129.57 (Ar), 131.34 (m, Ar), 131.62 (m, Ar), 135.23 (m, Ar), 136.78 (m, Ar), 153.89 (t, $^2J_{PC} = 29.6\text{ Hz}$, CN).

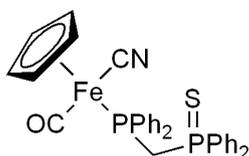
$^{31}\text{P-NMR}$ (81.08 MHz, [D]-Chloroform, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ (ppm) = 42.63.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 510 (s), 533 (m), 693 (s), 725 (s), 1095 (m), 1433 (m), 2071 (s, CN), 2853 (w), 2922 (w), 3052 (w).

MS (70 eV, EI): m/z (%): 531 (2) $[\text{M}]^+$, 384 (52) $[\text{dppm}]^+$, 186 (53) $[\text{PPh}_2]^+$, 121 (78) $[\text{FeCp}]^+$.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{31}\text{H}_{27}\text{FeNP}_2$: C 70.07, H 5.12, N 2.64; gef.: C 70.30, H 5.10, N 3.46.

5.4.6 $[\text{FeCp}(\text{CN})(\text{CO})(\text{PPh}_2\text{CH}_2\text{Ph}_2\text{P}=\text{S})]$ **51**



Eine Mischung aus **45** (604 mg, 1.1 mmol) und Schwefel (38 mg, 1.2 mmol) wird mit Toluol (15 ml) versetzt und 24 h auf $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt. Die gebildete Suspension wird filtriert und der Rückstand mit Diethylether gewaschen. Ausbeute: 615 mg, 1.0 mmol, 94.7 %. Gelbe Einkristalle von **51** konnten durch langsames Verdampfen einer gesättigten Dichlormethanolösung erhalten werden.

Zersetzung: ≈ 212 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 25 °C): δ (ppm) = 3.68 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 15.7$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 11.8$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 6.8$ Hz, 1H; PCH_2P), 4.17 (ddd, $^2J_{\text{HH}} = 15.7$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 11.3$ Hz, $^2J_{\text{PH}} = 7.5$ Hz, 1H; PCH_2P), 4.42 (d, $^3J_{\text{PH}} = 1.5$ Hz, 5H; Cp), 7.19–7.37 (m, 12H; Ar), 7.62–7.75 (m, 6H; Ar), 7.96–8.01 (m, 2H; Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, $[\text{D}_2]$ -Dichlormethan, 25 °C): δ (ppm) = 31.65 (dd, $^1J_{\text{PC}} = 44.9$ Hz, $^1J_{\text{PC}} = 18.1$ Hz; PCH_2P), 84.33 (Cp), 128.07 (Ar), 128.15 (Ar), 128.18 (Ar), 128.25 (Ar), 128.69 (Ar), 128.82 (Ar), 130.88 (Ar), 130.91 (Ar), 130.99 (Ar), 131.01 (Ar), 131.24 (Ar), 131.27 (Ar), 131.32 (Ar), 131.35 (Ar), 131.38 (Ar), 131.69 (Ar), 131.71 (Ar), 131.88 (Ar), 131.89 (Ar), 132.36 (Ar), 132.38 (Ar), 133.07 (Ar), 133.12 (Ar), 133.17 (Ar), 133.94 (Ar), 133.99 (Ar), 134.09 (Ar), 141.83 (d, $^2J_{\text{PC}} = 30.9$ Hz; CN), 218.19 (d, $^2J_{\text{PC}} = 30.9$ Hz; CO).

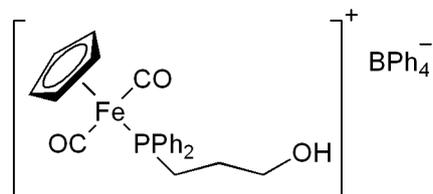
$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (161.98 MHz, $[\text{D}]$ -Chloroform, 25 °C): δ (ppm) = 35.28 (d, $^2J_{\text{PP}} = 31.0$ Hz; P=S), 68.85 (d, $^2J_{\text{PP}} = 31.0$ Hz; PFe).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 533 (m), 568 (m), 594 (m), 691 (s), 725 (s), 740 (s), 770 (m), 797 (w), 999 (w), 1097 (s), 1182 (w), 1435 (s), 1485 (w), 1964 (vs, CO), 2085 (s, CN), 2874 (w), 2926 (w), 3053 (w).

MS (70 eV, EI): m/z (%): 563 (5) $[\text{M-CO}]^+$, 416 (66) $[\text{dppmS}]^+$, 199 (100) $[\text{PPh}_2\text{CH}_2]^+$, 121 (100) $[\text{FeCp}]^+$.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{FeNOP}_2\text{S}$: C 64.88, H 4.76, N 2.36; gef.: C 63.38, H 4.48, N 2.12.

5.4.7 $[\text{FeCp}(\text{CO})_2\{\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}\}]\text{BPh}_4$ 63



Ein Gemisch aus $[\text{FeCp}(\text{CO})_2(\text{thf})]\text{BF}_4$ (300 mg, 0.9 mmol) und 3-(Diphenylphosphino)propan-1-ol (dpppOH) (218 mg, 0.9 mmol) wird bei Raumtemperatur mit THF (15 ml) versetzt. Die Reaktionsmischung wird nach 2 h filtriert und das Filtrat mit Natriumtetraphenylborat (284 mg,

0.8 mmol) versetzt. Nach 1 h wird das Lösungsmittelvolumen mit vermindertem Druck um etwa ein Drittel reduziert und anschließend vom Niederschlag filtriert. Die flüchtigen Bestandteile des Filtrats werden im Vakuum entfernt, der Rückstand mit Dichlormethan (10 ml) aufgenommen und filtriert. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Verbindung **63** wird als gelbes Pulver erhalten. Ausbeute: 556 mg, 0.8 mmol, 84.3 %.

Einkristalle können durch Diffusion von *n*-Pentan in eine gesättigte Lösung von **63** in Dichlormethan erhalten werden.

Ausbeute: 556 mg, 0.8 mmol, 84.3 %.

Zersetzung: 84.0 °C.

¹H-NMR (200.13 MHz, [D₈]-THF, 25 °C): δ (ppm) = 1.46 (b, 2H; PCH₂), 2.66 (tt, ³J_{HH} = 8.8 Hz, ³J_{HH} = 8.2 Hz, 2H; PCH₂CH₂CH₂OH), 3.49 (m, 2H; PCH₂CH₂CH₂OH), 3.85 (m, 1H; OH), 4.80 (s, 5H; Cp), 6.74–6.77 (m, 4H; Ar), 6.83–6.91 (m, 12H; BPh₄), 7.32 (b, 8H; BPh₄), 7.46–7.51 (m, 6H; Ar).

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, [D₈]-THF, 25 °C): δ (ppm) = 28.22 (PCH₂), 29.86 (d, ²J_{PC} = 32.0 Hz; PCH₂CH₂), 61.86 (d, ³J_{PC} = 15.9 Hz; PCH₂CH₂CH₂O), 89.16 (Cp), 121.97 (*p*-C_{BPh₄}), 125.85 (q, ³J_{BC} = 2.7 Hz; *m*-C_{BPh₄}), 129.28 (d, J_{PC} = 38.9 Hz; Ar), 130.38 (d, J_{PC} = 10.6 Hz; Ar), 132.52 (d, J_{PC} = 50.4 Hz; Ar), 132.75 (d, J_{PC} = 9.5 Hz; Ar), 137.18 (b; *o*-C_{BPh₄}), 165.14 (q, ¹J_{BC} = 49.4 Hz; *i*-C_{BPh₄}), 211.18 (d, ²J_{PC} = 23.7 Hz; FeCO).

³¹P-NMR (81.08 MHz, [D₈]-THF, 25 °C): δ (ppm) = 56.94.

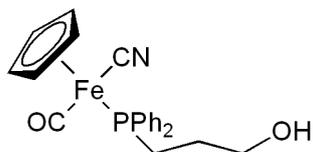
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 499 (w), 522 (w), 564 (m), 582 (s), 612 (s), 695 (m), 708 (s), 736 (s), 865 (w), 999 (w), 1032 (w), 1043 (w), 1064 (w), 1099 (w), 1144 (w), 1255 (w), 1427 (m), 1435 (m), 1480 (m), 1580 (w), 1999 (vs, CO), 2041 (vs, CO), 2999 (w), 3055 (m), 3101 (w), 3565 (m, OH).

MS (MeOH, ESI): m/z (%): 421 (100) [M]⁺, 365 (26) [M-2(CO)]⁺.

Elementaranalyse (%) ber. für C₄₆H₄₂BFeO₃P: C 74.62, H 5.72; gef.: C 74.15, H 5.41.

5.4.8 [FeCp(CN)(CO){PPh₂(CH₂)₂CH₂OH}] **64**

Ein Gemisch aus [FeCp(CN)(CO)₂] (514 mg, 2.5 mmol) und 3-(Diphenylphosphino)propan-1-ol (dpppOH) (618 mg, 2.5 mmol) werden mit Toluol (30 ml) versetzt und 10 h unter Rückfluss erhitzt.



Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wird durch Zugabe von *n*-Pentan die Fällung des Niederschlages vervollständigt. Die überstehende Lösung wird abfiltriert, der Rückstand im Vakuum getrocknet und in THF aufgenommen. Verbindung **64** wird bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form gelber Kristalle erhalten. Ausbeute: 234 mg, 0.6 mmol, 22 %.

Schmelzpunkt: $77.6\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, [D]-Chloroform, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ (ppm) = 1.39 (m, 1H; PCH_2), 1.63 (m, 1H; PCH_2), 1.83 (m, 3H; THF), 2.53 (m, 1H; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.67 (m, 1H; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 2.79 (m, 1H; OH), 3.54 (m, 2H; $\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3.72 (m, 3H; THF), 4.46 (d, $^3\text{J}_{\text{PH}} = 1.4\text{ Hz}$, 5H; Cp), 7.42–7.47 (m, 6H; Ar), 7.56–7.64 (m, 4H; Ar).

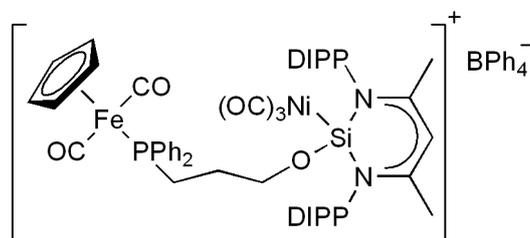
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.61 MHz, [D]-Chloroform, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ (ppm) = 25.68 (THF), 27.05 (d, $^1\text{J}_{\text{PC}} = 1.5\text{ Hz}$; PCH_2), 28.66 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 32.2\text{ Hz}$; PCH_2CH_2), 62.56 (d, $^3\text{J}_{\text{PC}} = 15.2\text{ Hz}$; CH_2OH), 68.04 (THF), 83.95 (Cp), 128.71 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 9.2\text{ Hz}$; Ar), 128.80 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 9.0\text{ Hz}$; Ar), 130.20 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 2.4\text{ Hz}$; Ar), 130.94 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 1.9\text{ Hz}$; Ar), 131.35 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 8.6\text{ Hz}$; Ar), 133.18 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 43.8\text{ Hz}$; Ar), 133.21 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 9.7\text{ Hz}$; Ar), 136.69 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 42.1\text{ Hz}$; Ar), 143.30 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 32.3\text{ Hz}$; CN), 217.65 (d, $^2\text{J}_{\text{PC}} = 28.0\text{ Hz}$; CO).

$^{31}\text{P-NMR}$ (161.98 MHz, [D]-Chloroform, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ (ppm) = 67.19.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 519 (m), 562 (m), 576 (m), 594 (m), 602 (m), 697 (m), 718 (s), 746 (m), 829 (m), 885 (m), 1000 (s), 1014 (s), 1065 (m), 1097 (m), 1157 (s), 1243 (s), 1329 (s), 1434 (m), 1483 (s), 1961 (m, CO), 2098 (m, CN), 2870 (m), 2929 (m), 3049 (s), 3326 (m, OH).

MS (70 eV, EI): m/z (%): 419 (5) $[\text{M}]^+$, 391 (15) $[\text{M-CO}]^+$, 364 (16) $[\text{M-CN-CO}]^+$, 299 (11) $[\text{Fe}(\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{O})]^+$, 244 (14) $[\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}]^+$, 199 (100) $[\text{PPh}_2\text{CH}_2]^+$.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{FeNO}_2\text{P}$: C 63.03, H 5.29, N 3.34; gef.: C 62.91, H 5.17, N 2.66.

5.4.9 [FeCp(CO)₂(dpppO- κ P)SiLNi(CO)₃]BPh₄ **65**

Ein Gemisch aus [SiL'Ni(CO)₃] (176 mg, 0.3 mmol) und dpppOH (73 mg, 0.3 mmol) wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit Toluol (5 ml) versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nachdem sich alle festen Bestandteile der Reaktionsmischung gelöst haben, wird die Lösung zu einer Suspension von [FeCp(CO)₂(thf)]BF₄ (101 mg, 0.3 mmol) in THF (8 ml) gegeben. Nach 2 h werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan gewaschen. Das Tetrafluoroborat [FeCp(CO)₂(dpppO- κ P)SiLNi(CO)₃]BF₄ **130** wird als gelbes Pulver erhalten. Ausbeute: 212 mg, 0.2 mmol, 65 %.

Ein Gemisch aus **130** (105 mg, 0.096 mmol) und NaBPh₄ (31 mg, 0.091 mmol) wird mit THF (10 ml) versetzt. Nach 2 h werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Toluol (15 ml) versetzt. Nach 1 h wird vom Niederschlag filtriert. Verbindung **65** kristallisiert aus dem Filtrat bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Form gelber Kristalle. Ausbeute: 50 mg, 0.038 mmol, 41.8 %.

Schmelzpunkt: $149.0\text{ }^{\circ}\text{C}$.

¹H-NMR (200.13 MHz, [D₈]-THF, 25 °C): δ (ppm) = 1.10 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6H; CHMe₂), 1.13 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 6H; CHMe₂), 1.17 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6H; CHMe₂), 1.23 (d, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 6H; CHMe₂), 1.47 (b, 2H; PCH₂), 1.83 (s, 6H; CH₃), 2.55 (b, 2H; PCH₂CH₂CH₂O), 2.84–2.97 (m, 2H; CHMe₂), 3.20–3.33 (m, 2H; CHMe₂), 3.62 (b, 2H; PCH₂CH₂CH₂O), 4.79 (s, 5H; Cp), 5.71 (s, 1H; γ -H), 6.69–6.87 (m, 12H; BPh₄), 7.22–7.29 (m, 12H; Ar), 7.48–7.57 (m, 12H; Ar).

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, [D₈]-THF, 25 °C): δ (ppm) = 24.06 (CH₃), 24.79 (CHMe₂), 24.86 (CHMe₂), 25.86 (CHMe₂), 28.01 (CHMe₂), 29.74 (CHMe₂), 30.56 (PCH₂), 31.08 (d, ²J_{PC} = 32.7 Hz; PCH₂CH₂), 66.55 (d, ³J_{PC} = 16.3 Hz; PCH₂CH₂CH₂O), 89.40 (Cp), 104.23 (γ -C), 121.9 (*p*-CBPh₄), 125.52 (Ar), 125.68 (Ar), 125.83 (q, ³J_{BC} = 2.7 Hz; *m*-CBPh₄), 127.86 (Ar), 128.94 (Ar), 129.23 (Ar), 130.54 (Ar), 130.65 (Ar), 131.28 (Ar), 131.78 (Ar), 132.71 (Ar), 132.81 (Ar),

133.09 (Ar), 133.11 (Ar), 137.12 (b; *o*-C_{BPh₄}), 140.67 (Ar), 144.61 (Ar), 146.24 (Ar), 165.10 (q, ¹J_{BC} = 49.4 Hz; *i*-C_{BPh₄}), 169.18 (NCMe), 200.42 (Ni(CO)₃), 211.12 (d, ²J_{PC} = 23.8 Hz; FeCO).

³¹P-NMR (81.08 MHz, [D₈]-THF, 25 °C): δ (ppm) = 57.11.

²⁹Si{¹H}(IG)-NMR (79.49 MHz, [D₈]-THF, 25 °C): δ (ppm) = 26.79.

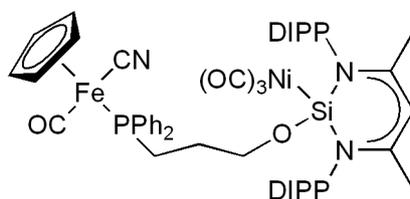
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 467 (m), 497 (m), 519 (w), 561 (m), 579 (m), 611 (m), 705 (m), 733 (m), 761 (w), 800 (w), 889 (w), 932 (w), 1022 (m), 1089 (m), 1249 (w), 1259 (w), 1317 (m), 1361 (m), 1385 (m), 1428 (m), 1436 (m), 1465 (w), 1480 (w), 1496 (w), 1540 (m), 1580 (w), 1963 (s, CO), 1975 (s, CO), 2003 (s, CO), 2046 (s, Ni(CO)₃), 2868 (w), 2929 (w), 2966 (m), 3033 (w), 3055 (m).

IR (THF): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1972, 2003, 2047.

MS (THF, ESI): m/z (%): 1007 (48) [M-BPh₄]⁺, 923 (1) [M-3(CO)]⁺, 419 (100) [LH]⁺.

Elementaranalyse (%) ber. für C₇₈H₈₂BFeN₂NiO₆PSi + C₇H₈: C 71.89, H 6.39, N 1.97; gef.: C 72.33, H 6.26, N 1.91.

5.4.10 [FeCp(CN)(CO)(dpppO-κP)SiLNi(CO)₃] 66



Ein Gemisch aus **64** (50 mg, 0.12 mmol) und [SiL'Ni(CO)₃] (70 mg, 0.12 mmol) wird bei -78 °C mit Toluol (15 ml) versetzt und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2 h werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan gewaschen und in Diethylether aufgenommen. Verbindung **66** kristallisiert bei 4 °C in Form gelber Kristalle aus. Ausbeute: 40 mg, 0.040 mmol, 33.1 %.

¹H-NMR (200.13 MHz, [D₆]-Benzol, 25 °C): δ (ppm) = 0.96 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 3H; CHMe₂), 0.98 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 3H; CHMe₂), 1.22 (d, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 3H; CHMe₂), 1.26 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 3H; CHMe₂), 1.31 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 6H; CHMe₂), 1.37 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 3H; CHMe₂), 1.39 (d, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 3H; CHMe₂), 1.49 (s, 3H; CH₃), 1.50 (s, 3H; CH₃), 1.51 (b, 1H; PCH₂), 1.95 (b, 1H; PCH₂), 2.89–3.08 (m, 4H; CHMe₂), 3.23–3.41 (m, 1H; PCH₂CH₂CH₂O), 3.49–3.59 (m, 1H;

PCH₂CH₂CH₂O), 3.59–3.64 (m, 2H; PCH₂CH₂CH₂O), 4.01 (d, ³J_{PH} = 1.4 Hz, 5H; Cp), 5.15 (s, 1H; γ-H), 7.05–7.20 (m, 12H; Ar), 7.66–7.76 (m, 4H; Ar).

¹³C{¹H}-NMR (100.61 MHz, [D]-Chloroform, 25 °C): δ (ppm) = 23.71 (CH₃), 23.78 (CH₃), 24.59 (CHMe₂), 24.69 (CHMe₂), 24.74 (CHMe₂), 24.82 (CHMe₂), 25.31 (CHMe₂), 25.57 (CHMe₂), 25.83 (CHMe₂), 27.50 (PCH₂), 27.59 (CHMe₂), 27.71 (CHMe₂), 29.21 (CHMe₂), 29.28 (CHMe₂), 30.12 (d, ²J_{PC} = 32.2 Hz; PCH₂CH₂), 66.79 (d, ³J_{PC} = 16.4 Hz; PCH₂CH₂CH₂O), 83.83 (Cp), 103.57 (γ-C), 125.01 (Ar), 125.29 (Ar), 125.37 (Ar), 128.62 (Ar), 128.71 (Ar), 128.79 (Ar), 128.94 (Ar), 129.11 (Ar), 129.96 (Ar), 130.87 (Ar), 131.56 (d, ²J_{PC} = 8.4 Hz; Ar), 133.46 (d, ²J_{PC} = 42.6 Hz; Ar), 134.02 (d, ²J_{PC} = 9.7 Hz; Ar), 134.47 (d, ²J_{PC} = 31.9 Hz; Ar), 138.14 (d, ²J_{PC} = 40.3 Hz; CN), 140.35 (Ar), 140.44 (Ar), 143.85 (Ar), 144.01 (Ar), 146.30 (Ar), 146.43 (Ar), 167.59 (NCMe), 168.08 (NCMe), 200.46 (Ni(CO)₃), 219.28 (d, ²J_{PC} = 28.8 Hz; FeCO).

³¹P-NMR (161.98 MHz, [D₆]-Benzol, 25 °C): δ (ppm) = 68.80.

²⁹Si{¹H}(IG)-NMR (79.49 MHz, [D₆]-Benzol, 25 °C): δ (ppm) = 27.15.

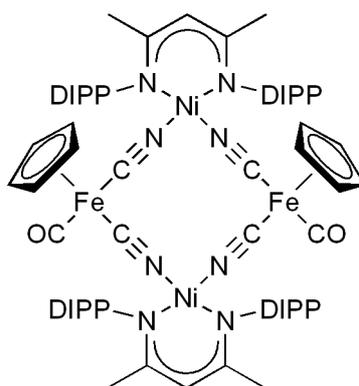
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 471 (w), 498 (m), 518 (m), 561 (m), 576 (m), 594 (w), 698 (m), 740 (w), 760 (w), 779 (w), 783 (w), 800 (m), 832 (w), 888 (w), 937 (m), 1023 (m), 1061 (w), 1094 (m), 1165 (w), 1229 (w), 1247 (w), 1258 (w), 1317 (m), 1368 (m), 1377 (m), 1384 (m), 1436 (m), 1464 (w), 1482 (w), 1543 (m), 1968 (s, CO), 2047 (s, Ni(CO)₃), 2095 (s, CN), 2867 (w), 2929 (w), 2952 (m), 2967 (m), 3062 (w).

MS (THF, ESI): m/z (%): 922 (1) [MH–3(CO)]⁺, 864 (25) [M–Ni(CO)₃]⁺, 419 (43) [LH]⁺.

Elementaranalyse (%) ber. für C₅₄H₆₂FeN₃NiO₅PSi: C 64.43, H 6.21, N 4.17; gef.: C 64.72, H 6.14, N 4.03.

5.4.11 [FeCp(CO)(μ-CN)₂NiL]₂ **71**

Zu einer Suspension von K[FeCp(CN)₂(CO)] (0.67 g, 2.8 mmol) in THF (20 ml) wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von [NiL(μ-Br)₂Li(thf)₂] (2.21 g, 2.8 mmol) in THF (20 ml) getropft. Nach 10 h wird die Reaktionsmischung mit *n*-Hexan (40 ml) versetzt und vom ausgefallenen Niederschlag filtriert. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen. Verbindung **71** kristallisiert bei –20 °C in Form dunkelgrüner



Kristalle als *trans-cis*-Isomerengemisch. Ausbeute: 1.11 g, 0.8 mmol, 74.5 %.

Zersetzung: 240.7 °C.

Trans-Isomer

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, $[\text{D}_8]$ -Toluol, 25 °C): δ (ppm) = 0.36 (s, 12H, CH_3), 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 12H; CHMe_2), 1.39 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 12H; CHMe_2), 1.89 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 12H; CHMe_2), 1.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 12H; CHMe_2), 2.28 (s, 2H; $\gamma\text{-H}$), 3.85 (s, 10H; Cp), 4.46 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 4H; CHMe_2), 4.74 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 4H; CHMe_2), 6.58 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4H; *p*-H), 7.35 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4H; *m*-H), 7.48 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4H; *m*-H).

Cis-Isomer

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, $[\text{D}_8]$ -Toluol, 25 °C): δ (ppm) = 1.04 (s, 12H; CH_3), 1.30 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 24H; CHMe_2), 1.94 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 24H; CHMe_2), 3.80 (s, 2H; $\gamma\text{-H}$), 3.99 (s, 10H; Cp), 4.17 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 8H; CHMe_2), 6.91 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 4H; *p*-H), 7.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz, 8H; *m*-H).

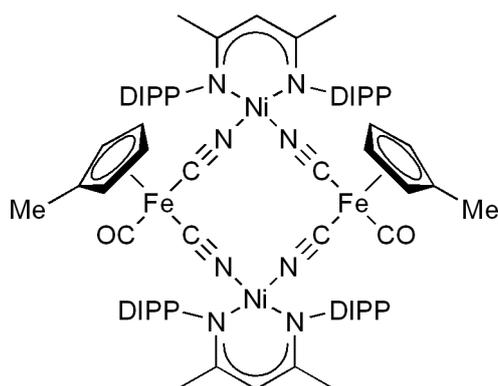
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (100.61 MHz, $[\text{D}]$ -Chloroform, 25 °C): δ (ppm) = 24.21, 24.64, 24.96, 25.56, 25.95, 26.48, 26.74, 27.80, 36.70, 36.83, 81.22 (Cp_{cis}), 81.67 (Cp_{trans}), 99.20, 108.65 (b, $\gamma\text{-C}$), 120.73, 121.64, 122.66, 125.70, 143.33, 143.45, 143.77, 149.66, 151.89, 153.20, 155.24, 162.23 (NCMe), 162.34 (NCMe), 189.61 (b, CN), 217.27 (CO_{cis}), 218.71 (CO_{trans}).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 458 (w), 529 (w), 574 (w), 607 (w), 682 (w), 745 (w), 766 (w), 799 (w), 824 (w), 1034 (w), 1058 (w), 1100 (w), 1179 (w), 1253 (m), 1319 (s), 1360 (w), 1400 (s), 1440 (s), 1461 (s), 1536 (s), 1551 (m), 1973 (vs, CO), 1980 (vs, CO), 2140 (vs, CN), 2867 (m), 2927 (m), 2960 (s).

MS (THF, ESI): m/z (%): 1353 (7) $[\text{MH}]^+$, 1324 (5) $[\text{M-CO}]^+$, 419 (100) $[\text{LH}]^+$, 202 (11) $[\text{N}(\text{DIPP})\text{CMe}]^+$.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{74}H_{92}Fe_2N_8Ni_2O_2$: C 65.61, H 6.85, N 8.27; gef.: C 66.26, H 6.81, N 8.41.

5.4.12 $[FeCp^{Me}(CO)(\mu-CN)_2NiL]_2$ **75**



Zu einer Suspension von $K[Fe(Cp^{Me})(CN)_2(CO)]$ (0.34 g, 1.3 mmol) in THF (20 ml) wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von $[NiL(\mu-Br)_2Li(thf)_2]$ (1.05 g, 1.3 mmol) in THF (20 ml) getropft. Nach 10 h wird die Reaktionsmischung mit *n*-Hexan (40 ml) versetzt und vom ausgefallenen Niederschlag filtriert. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Dichlormethan aufgenommen. Verbindung **75** kristallisiert bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in Form dunkelgrüner Kristalle als *trans-cis*-Isomerengemisch. Ausbeute: 0.77 g, 0.6 mmol, 80.0 %.

Schmelzpunkt: $203.5\text{ }^\circ\text{C}$.

Trans-Isomer

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, $[D_8]$ -Toluol, $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ (ppm) = -0.24 (s, 12H; CH_3), 1.27 (b, 12H; $CHMe_2$), 1.37 (b, 12H; $CHMe_2$), 1.51 (s, 6H; C_5H_4Me), 1.66 (s, 2H; γ -H), 1.90 (b, 24H; $CHMe_2$), 3.36 (s, 4H; C_5H_4Me), 3.92 (s, 4H; C_5H_4Me), 4.66 (m, 4H; $CHMe_2$), 4.90 (m, 4H; $CHMe_2$), 6.30 (t, $^3J_{HH} = 6.9\text{ Hz}$, 4H; *p*-H), 7.54 (d, $^3J_{HH} = 6.9\text{ Hz}$, 4H; *m*-H), 7.67 (d, $^3J_{HH} = 6.9\text{ Hz}$, 4H; *m*-H).

Cis-Isomer

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, $[D_8]$ -Toluol, $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ (ppm) = 0.86 (s, 12H; CH_3), 1.27 (b, 24H; $CHMe_2$), 1.60 (s, 6H; C_5H_4Me), 1.90 (b, 24H; $CHMe_2$), 3.58 (s, 4H; C_5H_4Me), 3.98 (s, 4H; C_5H_4Me), 4.16 (m, 8H; $CHMe_2$), 6.79 (t, $^3J_{HH} = 7.2\text{ Hz}$, 4H; *p*-H), 7.20 (d, $^3J_{HH} = 7.2\text{ Hz}$, 8H; *m*-H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, $[D]$ -Chloroform, $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ (ppm) = 13.01, 13.24, 24.33, 24.88, 25.44,

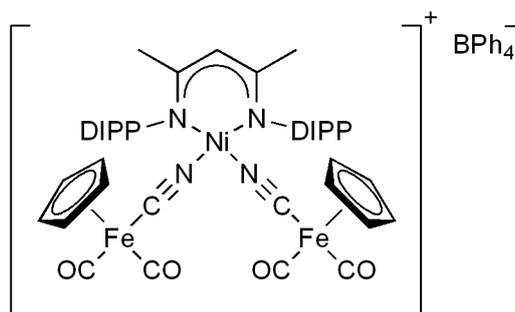
25.52, 25.59, 25.68, 26.66, 26.94, 27.71, 27.98, 44.03, 77.42 ([CHCH]₂CMe), 77.71 ([CHCH]₂CMe), 82.88 ([CHCH]₂CMe_{cis}), 84.86 ([CHCH]₂CMe_{trans}), 100.22 (γ-C), 101.10 (γ-C), 114.91, 119.80 (Ar), 120.76 (Ar), 122.66 (Ar), 125.90 (Ar), 130.29 (Ar), 134.69 (Ar), 144.65 (Ar), 149.99 (Ar), 154.11, 155.74, 157.53, 166.72 (b,CN), 218.16 (CO_{cis}), 219.84 (CO_{trans}).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 459 (w), 531 (w), 574 (w), 605 (w), 744 (w), 765 (m), 800 (w), 831 (w), 1032 (w), 1057 (w), 1101 (w), 1181 (w), 1253 (m), 1319 (m), 1400 (s), 1439 (s), 1461 (m), 1536 (s), 1975 (vs, CO), 2139 (vs, CN), 2868 (m), 2929 (m), 2961 (s).

MS (THF, ESI): m/z (%): 1382 (3) [MH]⁺, 1353 (3) [M-CO]⁺, 419 (100) [LH]⁺.

Elementaranalyse (%) ber. für C₇₆H₉₆Fe₂N₈Ni₂O₂: C 66.02, H 7.00, N 8.10; gef.: C 65.49, H 7.09, N 7.89.

5.4.13 [{FeCp(CO)₂(μ-CN)₂NiL}BPh₄ 78



Ein Gemisch aus [NiL(μ-Br)₂Li(thf)₂] (970 mg, 1.2 mmol) und [FeCp(CN)(CO)₂] (500 mg, 2.4 mmol) wird bei Raumtemperatur mit THF (15 ml) versetzt. Die gerührte Reaktionsmischung wird nach 30 min mit NaBPh₄ (421 mg, 1.2 mmol) versetzt und weitere 30 min gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert und die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Toluol (15 ml) gewaschen und anschließend in DCM (10 ml) aufgenommen. Die Lösung wird vom Niederschlag filtriert und mit *n*-Pentan versetzt. Verbindung **78** kristallisiert bei -20 °C in grünen Kristallen. Ausbeute: 470 mg, 0.4 mmol, 33.3 %.

Schmelzpunkt: 143.1 °C.

¹H-NMR (200.13 MHz, [D]-Chloroform, 25 °C): δ (ppm) = -0.91 (s, 1H; γ-H), -0.72 (s, 6H; CH₃), 1.46 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 12H; CH(Me)₂), 1.91 (d, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 12H; CH(Me)₂), 4.24 (s, 10H; Cp),

4.58 (qq, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, $^3J_{HH} = 6.6$ Hz, 4H; $CHMe_2$), 6.10 (t, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 2H; p -Ar), 6.88–7.04 (m, 12H; BPh_4), 7.39 (b, 8H; BPh_4), 8.06 (d, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, 4H; m -Ar).

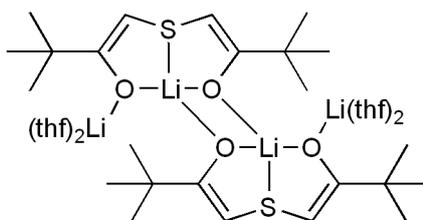
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50.32 MHz, [D]-Chloroform, 25 °C): δ (ppm) = 24.83 (CH_3), 25.66 ($CHMe_2$), 27.03 ($CHMe_2$), 46.89 ($CHMe$), 85.49 (Cp), 119.78, 121.65 (p - C_{BPh_4}), 123.13, 124.51, 125.52 (q, $^3J_{BC} = 2.6$ Hz; m - C_{BPh_4}), 126.68, 132.57, 133.11, 136.10 (q, $^2J_{BC} = 1.2$ Hz; o - C_{BPh_4}), 156.57 (NCMe), 161.82 (CN), 163.93 (q, $^1J_{BC} = 49.3$ Hz; i - C_{BPh_4}), 208.88 (CO).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 561 (m), 610 (m), 705 (m), 733 (m), 769 (w), 803 (w), 852 (w), 1032 (w), 1058 (w), 1179 (w), 1253 (w), 1319 (w), 1395 (m), 1427 (m), 1461 (w), 1538 (m), 1580 (w), 2010 (s, CO), 2058 (s, CO), 2161 (s, CN), 2868 (w), 2962 (m), 3055 (w), 3107 (w).

MS (THF, ESI): m/z (%): 888 (0.1) $[M-BPh_4]^+$, 622 (16) $[Fe(Cp)(CO)_2(CN)(LH)]^+$, 419 (100) $[LH]^+$.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{69}H_{71}BFe_2N_4NiO_4$: C 68.97, H 5.96, N 4.66; gef.: C 69.62, H 5.70, N 4.52.

5.4.14 $[^tBuLLi_2(thf)_2]_2$ 88



Variante 1:

Eine Suspension von tBuLH_2 (852 mg, 3.7 mmol) in Diethylether (30 ml) wird bei -30 °C mit einer 1.6 molaren Lösung von n -Butyllithium in n -Pentan (4.6 ml, 7.4 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach 4 h wird vom farblosen Niederschlag filtriert. Der Niederschlag wird mit Diethylether gewaschen, im Vakuum getrocknet und mit THF aufgenommen. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Ausbeute: 1.43 g, 1.9 mmol, 100 %.

Variante 2:

Eine Suspension von **79** (957 mg, 4.2 mmol) in Diethylether (30 ml) wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einer Suspension von Bis(trimethylsilyl)amid (1.41 g, 8.4 mmol) in Diethylether (10 ml) versetzt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und nach 4 h wird vom farblosen Niederschlag filtriert. Der Niederschlag wird mit Diethylether gewaschen, im Vakuum getrocknet und mit THF aufgenommen. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Ausbeute: 1.62 g, 2.1 mmol, 100 %.

Verbindung **88** kristallisiert aus einer gesättigten THF-Lösung in farblosen Kristallen.

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ (ppm) = 0.97 (s, 36H; CH_3), 1.75 (m, 16H; thf), 3.59 (m, 16H; thf), 4.14 (s, 4H; CH).

$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ (ppm) = 1.04 (b, 36H; CH_3), 1.76 (m, 16H; thf), 3.61 (m, 16H; thf), 4.67 (b, 4H; CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ (ppm) = 25.18 (thf), 29.51 (CH_3), 37.82 (CCO), 67.06 (thf), 77.65 (SCH), 180.97 (CO).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ (ppm) = 26.37 (thf), 29.65 (CH_3), 38.73 (CCO), 68.22 (thf), 83.24 (SCH), 182.06 (CO).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CPMAS (10 kHz, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ (ppm) = 25.71 (thf), 28.85 (CMe_3), 29.29 (CMe_3), 37.68 (CMe_3), 37.94 (CMe_3), 68.05 (thf), 77.92 (CH), 85.64 (CH), 179.07 (CO), 184.29 (CO).

$^7\text{Li-NMR}$ (155.51 MHz, $[\text{D}_6]$ -DMSO, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ (ppm) = 0.77.

$^7\text{Li-NMR}$ (155.51 MHz, $[\text{D}_8]$ -THF, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ (ppm) = -0.80 .

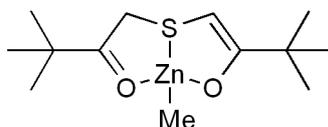
MS (70 eV, EI): m/z (%): 243 (14) [$^t\text{BuLHLi}_2$] $^+$, 177 (10) [$\text{CHC}(^t\text{Bu})\text{OLi}(\text{thf})$] $^+$.

IR (cm^{-1} , KBr): 493 (w), 572 (w), 666 (w), 708 (w), 828 (w), 894 (m), 1006 (w), 1048 (m), 1100 (w), 1136 (m), 1216 (m), 1340 (m), 1388 (m), 1463 (m), 1478 (m), 1534 (s), 1704 (m), 2870 (m), 2905 (m), 2962 (s).

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{40}\text{H}_{72}\text{Li}_4\text{O}_8\text{S}_2$: C 62.16, H 9.39; gef.: C 61.53, H 9.43.

5.4.15 [$^t\text{BuLHZnMe}$] **89**

Zu einer Lösung von $^t\text{BuLH}_2$ (4.32 g, 19 mmol) in Toluol (80 ml) wird bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine 1.2 molare Lösung von Dimethylzink in Toluol (15.6 ml, 19 mmol) langsam zugegeben. Die Reaktionslösung



wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 d weitergerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit *n*-Pentan extrahiert und filtriert. Verbindung **89** kristallisiert bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in farblosen Kristallen. Ausbeute: 3.12 g, 10 mmol, 54 %.

Zersetzung: $109\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ (ppm) = 0.03 (s, 3H; ZnMe), 0.59 (s, 9H; *t*BuC=O), 1.26 (s, 9H; *t*BuC–O), 2.59 (s, 2H; CH₂), 4.39 ppm (s, 1H; CH).

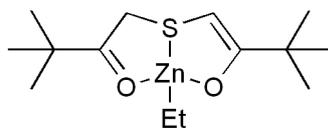
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.32 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$): δ (ppm) = -15.3 (ZnMe), 25.5 (*Me*₃CC=O), 29.0 (*Me*₃CC–O), 38.6 (CH₂), 43.9 (CC=O), 46.6 (CC–O), 70.7 (SCH), 187.1 (C–O), 219.2 (C=O).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1066 (m), 1141 (m), 1338 (m), 1366 (m), 1479 (s, C=C), 1506 (m), 1672 (m), 1707 (s, C=O), 2907 (m), 2871 (w), 2968 (vs, C–H).

MS (70 eV, EI): *m/z* (%): 308 (4) [M]⁺, 293 (14) [M–Me]⁺, 230 (11) [*t*BuLH₂]⁺, 209 (8) [Zn(Me)(SCHC(*t*Bu)O)]⁺, 145 (6) [CH₂SCH₂C(*t*Bu)O]⁺, 85 (16) [C(*t*Bu)O]⁺, 57 (100) [*t*Bu]⁺.

Elementaranalyse (%) ber. für C₁₃H₂₄O₂SZn: C 50.40; H 7.81 S, 10.35; gef.: C 49.58, H 7.54, S 9.79.

5.4.16 [*t*BuLHZnEt] **90**



Zu einer Lösung von *t*BuLH₂ (1.03 g, 4.5 mmol) in Toluol (40 ml) wird bei $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ langsam eine 1 molare Lösung von Diethylzink in Toluol (4.5 ml, 4.5 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 5 d erfolgt eine erneute Zugabe einer Diethylzinktoluollösung (2.1 ml, 2.1 mmol). Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand wird mit *n*-Hexan (15 ml) extrahiert und filtriert. Verbindung **90** kristallisiert bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in farblosen Kristallen. Ausbeute: 394 g, 1.4 mmol, 30 %.

Schmelzpunkt: $92.1\text{ }^{\circ}\text{C}$.

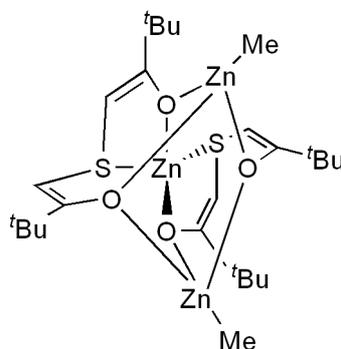
$^1\text{H-NMR}$ (400.13 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, 25 °C): δ (ppm) = 0.61 (s, 9H; $t\text{BuC=O}$), 0.89 (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 2H; ZnCH_2), 1.26 (s, 9H; $t\text{BuC-O}$), 1.58 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.1$ Hz, 3H; ZnCH_2CH_3), 2.68 (s, 2H; CH_2), 4.41 ppm (s, 1H; CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, 25 °C): δ (ppm) = -0.80 (ZnCH_2), 13.08 (ZnCH_2CH_3), 25.58 ($\text{Me}_3\text{CC=O}$), 29.01 ($\text{Me}_3\text{CC-O}$), 38.67 (CH_2), 43.96 (CC=O), 46.58 (CC-O), 70.71 (SCH), 187.08 (C-O), 218.85 (C=O).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 494 (w), 521 (m), 573 (w), 609 (m), 666 (m), 725 (w), 826 (m), 882 (w), 899 (m), 1010 (m), 1066 (s), 1117 (w), 1139 (s), 1222 (m), 1341 (s), 1371 (m), 1390 (m), 1478 (s), 1515 (s), 1550 (w), 1673 (s, C=O), 2871 (s), 2965 (s).

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{SZn}$: C 51.93; H 8.09 S 9.90; gef.: C 51.57, H 7.99, S 9.72.

5.4.17 [$t\text{BuL}_2\text{Zn}(\text{ZnMe})_2$]**101**



Zu einer Lösung von $t\text{BuLH}_2$ (2.00 g, 8.7 mmol) in THF (50 ml) wird bei -30 °C langsam eine 1.2 molare Lösung von Dimethylzink in Toluol (14.5 ml, 17.4 mmol) zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 30 h und nach weiteren 20 h erfolgt erneute Zugabe von Dimethylzinktoluollösung (5.5 ml, 6.6 mmol bzw. 1.8 ml, 2.2 mmol). Nach weiteren 12 h werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in n -Pentan aufgenommen. Verbindung **101** kristallisiert bei -3 °C in farblosen Kristallen. Ausbeute: 1.9 g, 2.8 mmol, 64.4 %.

Zersetzung: 183.2 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, 25 °C): δ (ppm) = -0.11 (s, 6H; ZnMe), 1.05 (s, 18H; $t\text{Bu}$), 1.15 (s, 18H; $t\text{Bu}$), 5.16 (s, 2H; CH), 5.28 (s, 2H; CH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.32 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, 25 °C): δ (ppm) = -11.9 (ZnMe), 28.5 (CMe_3), 29.1 (CMe_3), 38.0 (CMe_3), 38.2 (CMe_3), 87.7 (CH), 91.4 (CH), 177.3 (CO), 180.4 (CO).

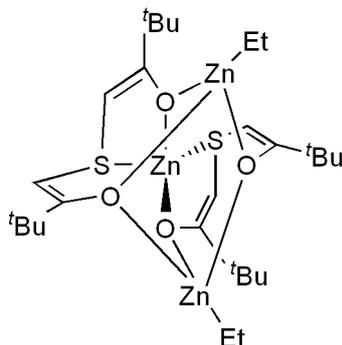
IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 488 (w), 554 (m), 681 (m), 706 (s), 731 (s), 822 (w), 889 (m), 900 (m), 1025 (w), 1111 (s), 1171 (w), 1218 (m), 1242 (w), 1292 (w), 1315 (s), 1357 (m), 1388 (m), 1466 (w), 1479 (m), 1559 (m), 1643 (w), 1706 (w), 2868 (s), 2912 (s), 2966 (s), 3108 (w).

MS (THF, ESI): m/z (%): 523 (0.1) [$^t\text{BuLH}$] $_2\text{ZnH}^+$, 505 (47) [$^t\text{BuL}_2\text{HZn-O}$] $^+$, 365 (32) [$^t\text{BuLHZn}(\text{thf})$] $^+$, 309 (100) [$^t\text{BuLH}_2\text{Zn-Me}$] $^+$, 293 (6) [$^t\text{BuLHZn}$] $^+$.

MS (Toluol, ESI-APCI): m/z (%): 523 (0.1) [$^t\text{BuLH}$] $_2\text{ZnH}^+$, 231 (100) [$^t\text{BuLH}_2$] $^+$.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{26}\text{H}_{46}\text{O}_4\text{S}_2\text{Zn}_3$: C 45.73, H 6.79, S 9.39; gef.: C 45.85, H 6.96, S 8.95.

5.4.18 [$^t\text{BuL}_2\text{Zn}(\text{ZnEt})_2$] **102**



Zu einer Lösung von $^t\text{BuLH}_2$ (1.24 g, 5.4 mmol) in Toluol (30 ml) wird bei Raumtemperatur langsam eine 1 molare Lösung von Diethylzink in Toluol (10.8 ml, 10.8 mmol) zugegeben. Nach 24 h werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand in *n*-Hexan (4 ml) aufgenommen und filtriert. Die Verbindung **102** kristallisiert bei -3 °C als farblose Kristalle aus. Ausbeute: 803 g, 1.1 mmol, 40.7 %.

Schmelzpunkt: 126.3 °C.

^1H -NMR (400.13 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, 25 °C): δ (ppm) = 0.75 (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H; ZnCH_2CH_3), 0.76 (q, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 2H; ZnCH_2CH_3), 1.07 (s, 18H; *t*Bu), 1.21 (s, 18H; *t*Bu), 1.58 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 6H; ZnCH_2CH_3), 5.17 (s, 2H; CH), 5.29 (s, 2H; CH).

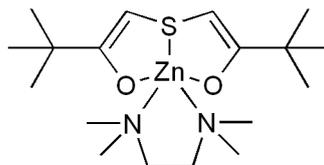
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.61 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, 25 °C): δ (ppm) = 1.52 (ZnCH_2CH_3), 12.45

(ZnCH₂CH₃), 28.49 (CMe₃), 29.05 (CMe₃), 38.07 (CMe₃), 38.37 (CMe₃), 87.43 (CH), 90.97 (CH), 177.47 (CO), 180.41 (CO).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 498 (m), 516 (m), 564 (m), 615 (m), 706 (m), 731 (m), 816 (m), 888 (m), 899 (m), 928 (w), 995 (w), 1025 (w), 1063 (w), 1109 (s), 1122 (s), 1216 (m), 1243 (m), 1291 (w), 1316 (s), 1359 (m), 1391 (m), 1416 (w), 1456 (m), 1478 (m), 1559 (s), 1699 (m), 2808 (w), 2865 (m), 2902 (m), 2964 (s), 3107 (w).

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₈H₅₀O₄S₂Zn₃: C 47.30, H 7.09, S 9.02; gef.: C 47.53, H 7.05, S 8.67.

5.4.19 [^tBuLZn(tmeda)] **100**



Zu einer Lösung von ^tBuLH₂ (2.01 g, 8.7 mmol) und *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (tmeda) (1.3 ml, 8.7 mmol) in THF (40 ml) wird bei -30 °C langsam eine 1.2 molare Lösung von Dimethylzink in Toluol (7.3 ml, 8.7 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 d gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit *n*-Hexan (50 ml) extrahiert. Verbindung **100** kristallisiert bei -20 °C in gelben Kristallen. Ausbeute: 2.7 g, 6.6 mmol, 76 %.

Zersetzung: 114.7 °C.

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ (ppm) = 1.06 (s, 18H; *t*Bu), 2.49 (s, 12H; NCH₃), 2.67 (s, 4H; NCH₂), 4.62 (s, 2H; SCH).

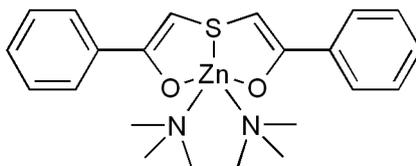
¹³C{¹H}-NMR (50.32 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ (ppm) = 28.9 (CMe₃), 38.4 (CMe₃), 46.7 (NCH₃), 56.4 (NCH₂), 78.8 (SCH), 181.4 (CO).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1140 (m), 1341 (m), 1464 (m), 1535 (s, C=C), 2951 (m).

MS (70 eV, EI): *m/z* (%): 408 (0.1) [M]⁺, 230 (3) [^tBuLH₂]⁺, 145 (2) [CH₂SCH₂C(*t*Bu)O]⁺, 58 (100) [N(Me)₂(CH₂)]⁺, 57 (31) [*t*Bu]⁺.

Elementaranalyse (%) ber. für $C_{18}H_{36}N_2O_2SZn$: C 52.74, H 8.85, N 6.83; gef.: C 52.99, H 8.97, N 6.71.

5.4.20 [$^{Ph}LZn(tmeda)$] **103**



Variante 1:

Zu einer Suspension von $^{Ph}LH_2$ (980 mg, 3.6 mmol) und tmeda (580 μ L, 3.7 mmol) in Toluol (30 ml) wird bei -78 °C langsam eine 1.2 molare Lösung von Dimethylzink in Toluol (4.3 ml, 5.2 mmol) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 4 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der ölige Rückstand wird mit *n*-Pentan (10 ml) und anschließend mit Diethylether (10 ml) gewaschen. Der erhaltene Feststoff wird in DCM gelöst. Durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in die DCM-Lösung kristallisiert die Verbindung **103** in gelben Kristallen. Ausbeute: 1.2 g, 2.6 mmol, 72 %.

Variante 2:

Zu einer Lösung von (500 mg, 1.9 mmol) und tmeda (0.3 ml, 1.9 mmol) in Toluol (50 ml) wird bei -78 °C langsam $[Zn\{N(SiMe_3)_2\}_2]$ (0.8 ml, 1.9 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 8 h weitergerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und der Rückstand wie unter Variante 1 beschrieben weiterbehandelt. Ausbeute: 230 mg, 1.0 mmol, 53 %.

Zersetzung: 189.0 °C.

1H -NMR (200.13 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ (ppm) = 2.65 (s, 12H; NCH_3), 2.76 (s, 4H; NCH_2), 5.45 (s, 2H; SCH), 7.25–7.29 (m, 6H; Ar), 7.74–7.79 (m, 4H; Ar).

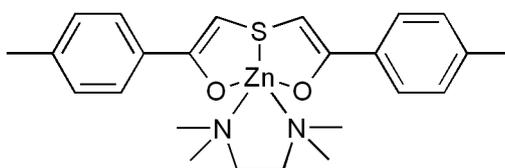
$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (50.32 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ (ppm) = 46.9 (NCH_3), 56.5 (NCH_2), 84.0 (SCH), 126.1 (*o*-C), 127.7 (*m*-C), 127.9 (*p*-C), 140.8 (*i*-C), 168.8 (CO).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 700 (s), 1026 (m), 1092 (m), 1367 (m), 1460 (s), 1531 (s), 2918 (w), 2974 (w), 3074 (w).

MS (70 eV, EI): m/z (%): 105 (30) $[\text{N}(\text{Me})_2]^+$, 58 (100) $[\text{CHSCH}]^+$.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{SZn}$: C 58.73, H 6.27, N 6.23; gef.: C 58.47, H 6.29, N 5.97.

5.4.21 $[\text{MePhLZn}(\text{tmeda})]$ **104**



Zu einer Lösung von MePhLH_2 (1.11 g, 3.7 mmol) und tmeda (0.83 ml, 5.4 mmol) in THF (30 ml) wird bei 0 °C langsam eine 1.2 molare Lösung von Dimethylzink in Toluol (3.1 ml, 3.7 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 d gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Toluol aufgenommen. Verbindung **104** kristallisiert bei –20 °C farblos aus. Ausbeute: 1.14 g, 2.4 mmol, 64.8 %.

Schmelzpunkt: 173.7 °C.

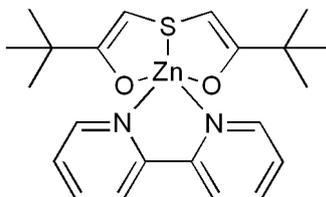
$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ (ppm) = 2.34 (s, 6H; $p\text{-CH}_3$), 2.61 (s, 12H; NCH_3), 2.70 (s, 4H; NCH_2), 5.41 (s, 2H; CH), 7.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 4H; Ar), 7.67 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8.0$ Hz, 4H; Ar).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50.32 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ (ppm) = 21.1 ($p\text{-CH}_3$), 46.8 (NCH_3), 56.3 (NCH_2), 83.0 (SCH), 125.9 (CH_{Ar}), 128.2 (CH_{Ar}), 137.3 (C_{Ar}), 137.9 (C_{Ar}), 168.6 (CO).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 478 (m), 516 (w), 617 (m), 638 (w), 650 (m), 673 (s), 731 (s), 767 (w), 800 (s), 828 (m), 835 (m), 854 (m), 949 (m), 1011 (w), 1028 (m), 1051 (w), 1089 (s), 1112 (m), 1128 (w), 1178 (m), 1201 (m), 1221 (m), 1284 (m), 1296 (w), 1369 (s), 1410 (w), 1464 (s), 1489 (s), 1504 (s), 1529 (s), 1578 (m), 2803 (w), 2846 (m), 2889 (m), 2916 (m), 2970 (m), 3024 (w), 3070 (w).

MS (THF, ESI): m/z (%): 477 (100) $[\text{MH}]^+$, 344 (6) $[\text{Zn}\{(\text{MeC}_6\text{H}_4)\text{CHS}\}(\text{tmeda})]^+$, 213 (5) $[\text{ZnO}_2(\text{tmeda})\text{H}]^+$.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{SZn}$: C 60.31, H 6.75, N 5.86, S 6.71; gef.: C 60.54, H 6.92, N 5.82, S 6.20.

5.4.22 [^tBu₂LZn(bipy)] **105**

Zu einer Lösung von ^tBu₂LH₂ (1.02 g, 4.4 mmol) und 2,2'-Bipyridin (bipy) (0.69 g, 4.4 mmol) in THF (30 ml) wird bei –30 °C langsam eine 1.2 molare Lösung von Dimethylzink in Toluol (3.7 ml, 4.4 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 d gerührt. Die erhaltene Suspension wird filtriert und der erhaltene gelbe Rückstand wird mit *n*-Pentan (30 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.15 g, 2.6 mmol, 58 %.

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung von **105** in DCM erhalten.

Schmelzpunkt: 232.5 °C.

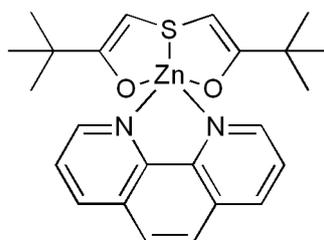
¹H-NMR (200.13 MHz, [D₂]-Dichlormethan, 25 °C): δ (ppm) = 1.05 (s, 18H; *t*Bu), 4.73 (s, 2H; SCH), 7.63 (ddd, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ³J_{HH} = 5.09 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, 2H; Ar), 8.08 (ddd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ³J_{HH} = 7.5 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, 2H; Ar), 8.22 (ddd, ³J_{HH} = 8.0 Hz, ⁴J_{HH} = 1.2 Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 2H; Ar), 8.89 (ddd, ³J_{HH} = 5.1 Hz, ⁴J_{HH} = 1.7 Hz, ⁵J_{HH} = 0.9 Hz, 2H; Ar).

¹³C{¹H}-NMR (50.32 MHz, [D₂]-Dichlormethan, 25 °C): δ (ppm) = 29.0 (CMe₃), 38.3 (CMe₃), 79.4 (SCH), 121.6 (Ar), 126.7 (Ar), 140.9 (Ar), 149.5 (Ar), 150.0 (Ar), 181.7 (CO).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 772 (s), 1024 (m), 1140 (s), 1341 (s), 1445 (s), 1518 (s), 1532 (s), 1596 (m), 2953 (s).

MS (THF, ESI): *m/z* (%): 449 (92) [M]⁺, 253 (54) [ZnO₂(bipy)H]⁺, 237 (100) [ZnO(bipy)H]⁺, 221 (84) [Zn(bipy)H]⁺, 157 (60) [(bipy)H]⁺.

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₂H₂₈N₂O₂SZn: C 58.73, H 6.27, N 6.23; gef.: C 57.98, H 6.59, N 6.09.

5.4.23 [^tBuLZn(phen)] **106**

Zu einer Lösung von ^tBuLH₂ (0.56 g, 2.4 mmol) und 1,10-Phenanthrolin (phen) (0.44 g, 2.4 mmol) in THF (20 ml) wird bei –30 °C langsam eine 1.2 molare Lösung von Dimethylzink in Toluol (2.0 ml, 2.4 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 d gerührt. Die erhaltene Suspension wird filtriert und der gelbe Rückstand wird mit *n*-Pentan (20 ml) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.69 g, 1.5 mmol, 61 %.

Kristalle für die Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden durch langsame Diffusion von *n*-Hexan in eine gesättigte Lösung von **106** in DCM erhalten.

Zersetzung: 121.4 °C.

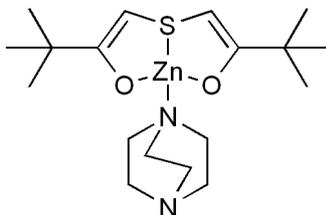
¹H-NMR (200.13 MHz, [D₂]-Dichlormethan, 25 °C): δ (ppm) = 1.05 (s, 18H; *t*Bu), 4.78 (s, 2H; SCH), 7.94 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ³J_{HH} = 4.7 Hz, 2H; Ar), 8.00 (s, 2H; Ar), 8.57 (dd, ³J_{HH} = 8.2 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2H; Ar), 9.20 (dd, ³J_{HH} = 4.7 Hz, ⁴J_{HH} = 1.6 Hz, 2H; Ar).

¹³C{¹H}-NMR (50.32 MHz, [D₂]-Dichlormethan, 25 °C): δ (ppm) = 29.0 (CMe₃), 38.3 (CMe₃), 79.8 (SCH), 125.7 (Ar), 127.1 (Ar), 129.1 (Ar), 139.4 (Ar), 141.5 (Ar), 150.1 (Ar), 181.4 (CO).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 673 (s), 729 (s), 851 (s), 1139 (s), 1342 (s), 1424 (s), 1517 (s), 1582 (w), 2952 (s).

MS (THF, ESI): *m/z* (%): 473 (24) [M]⁺, 261 (66) [ZnO(phen)]⁺, 245 (35) [Zn(phen)H]⁺, 181 (100) [(phen)H]⁺.

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₄H₂₈N₂O₂SZn: C 60.82, H 5.95, N 5.91; gef.: C 59.29, H 5.67, N 5.30.

5.4.24 [^tBuLZn(dabco)] **107**

Zu einer Lösung von ^tBuLH₂ (1.00 g, 4.3 mmol) und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (dabco) (1.20 g, 10.8 mmol) in THF (30 ml) wird bei –40 °C langsam eine 1.2 molare Lösung von Dimethylzink in Toluol (3.6 ml, 4.3 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 2 h gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Verbindung **107** wird zuerst mit Toluol (40 ml) und anschließend mit *n*-Pentan (20 ml) gewaschen und schließlich im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.30 g, 3.2 mmol, 74 %.

Zersetzung: 219.1 °C.

¹H-NMR (200.13 MHz, [D₆]-DMSO, 25 °C): δ (ppm) = 1.01 (s, 18H; *t*Bu), 2.72 (s, 12H; NCH₂), 4.41 (s, 2H; SCH).

¹H-NMR (200.13 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ (ppm) = 1.11 (s, 18H; *t*Bu), 3.00 (s, 12H; NCH₂), 4.74 (s, 2H; SCH).

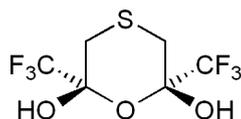
¹³C{¹H}-NMR (50.32 MHz, [D₆]-DMSO, 25 °C): δ (ppm) = 28.9 (CMe₃), 37.6 (CMe₃), 46.5 (NCH₂), 78.5 (SCH), 178.8 (CO).

¹³C{¹H}-CPMAS (10 kHz, 25 °C): δ (ppm) = 28.27 (CMe₃), 29.07 (CMe₃), 37.7 (CMe₃), 38.2 (CMe₃), 45.1 (NCH₂), 47.4 (NCH₂), 77.9 (CH), 180.2 (CO).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 1055 (m), 1142 (m), 1341 (m), 1531 (s), 2952 (m).

MS (THF, ESI): *m/z* (%): 505 (31) [^tBuL₂Zn–O]⁺, 405 (2) [M]⁺, 391 (10) [M–CH]⁺, 365 (8) [^tBuLZn(thf)H]⁺.

Elementaranalyse (%) ber. für C₁₈H₃₂N₂O₂SZn: C 53.26, H 7.95, N 6.90; gef.: C 52.29, H 7.83, N 6.54.

5.4.25 S[CH₂C(OH)(CF₃)]₂O **85**

Eine Lösung aus 3-Brom-1,1,1-trifluoraceton (15.39 g, 80.6 mmol) in Aceton (100 ml) wird bei 0 °C an Luft über einen Zeitraum von 30 min mit einer Lösung von Na₂S · 9 H₂O (9.68 g, 40.3 mmol) in Wasser (100 ml) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 2 h werden die organischen Lösungsmittelbestandteile unter vermindertem Druck entfernt und die wässrige Phase mit Diethylether extrahiert. Die Diethyletherphase wird mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Verbindung **85** kristallisiert aus einer Mischung aus Diethylether und *n*-Pentan bei –20 °C in farblosen Kristalle. Ausbeute: 3.71 g, 13.6 mmol, 33.7 %.

Schmelzpunkt: 82.8 °C.

¹H-NMR (200.13 MHz, [D]-Chloroform, 25 °C): δ (ppm) = 2.73 (d, ¹J_{HH} = 14.2 Hz, 2H; CH₂), 3.12 (d, ¹J_{HH} = 14.2 Hz, 2H; CH₂), 4.42 (s, 2H; OH).

¹³C{¹H}-NMR (50.32 MHz, [D]-Chloroform, 25 °C): δ (ppm) = 29.28 (CH₂), 92.22 (q, ²J_{FC} = 33.1 Hz; CCF₃), 121.27 (q, ¹J_{FC} = 285.6 Hz; CCF₃).

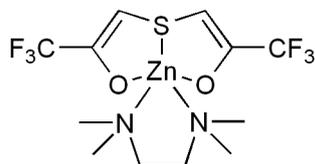
¹⁹F-NMR (188.31 MHz, [D]-Chloroform, 25 °C): δ (ppm) = –86.28.

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 551 (w), 592 (w), 626 (w), 691 (m), 722 (m), 787 (m), 997 (m), 1025 (s), 1082 (s), 1123 (s), 1148 (s), 1193 (s), 1260 (s), 1278 (s), 1326 (m), 1410 (w), 1440 (m), 3401 (s), 3480 (s).

MS (THF, ESI): m/z (%): 271 (58) [M–H][–], 253 (43) [M–H₂O][–].

MS (Methanol, ESI): m/z (%): 285 (20) [M+MeO–OHH][–], 271 (4) [M–H][–], 253 (7) [M–H₂O][–].

Elementaranalyse (%) ber. für C₆H₆F₆O₃S: C 26.48, H 2.22, S 11.78; gef.: C 27.22, H 1.55, S 13.10.

5.4.26 [$\text{CF}_3\text{LZn}(\text{tmeda})$] **108**

Zu einer Lösung von **85** (901 mg, 3.3 mmol) und tmeda (0.5 ml, 3.5 mmol) in Toluol (40 ml) wird bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ langsam eine 1.2 molare Lösung von Dimethylzink in Toluol (2.8 ml, 3.4 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 1 h bei tiefer Temperatur weitergerührt und dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 8 h werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit *n*-Pentan (25 ml) gewaschen. Verbindung **108** kristallisiert aus einer gesättigten Diethyletherlösung bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ als farblose Kristalle aus. Ausbeute: 1.266 g, 2.9 mmol, 88.2 %.

Schmelzpunkt: $142.2\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (200.13 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ (ppm) = 1.50 (s, 4H; NCH_2), 1.81 (s, 12H; NCH_3), 5.65 (s, 2H; SCH).

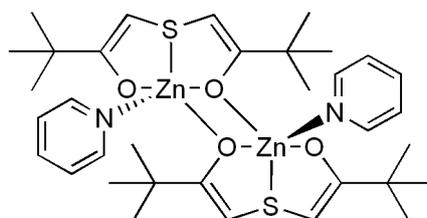
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50.32 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ (ppm) = 45.92 (NCH_3), 55.59 (NCH_2), 86.61 (SCH), 122.54 (q, $^1J_{\text{FC}} = 279.8\text{ Hz}$, CF_3), 160.63 (q, $^2J_{\text{FC}} = 31.0\text{ Hz}$, CO).

$^{19}\text{F-NMR}$ (188.31 MHz, $[\text{D}_6]$ -Benzol, $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ (ppm) = -72.40 .

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}) = 463 (w), 511 (w), 588 (w), 708 (m), 729 (m), 766 (w), 803 (m), 860 (m), 952 (m), 1010 (m), 1026 (m), 1046 (w), 1057 (w), 1161 (s, b), 1247 (s), 1261 (m), 1291 (m), 1366 (m), 1394 (m), 1468 (m), 1589 (s), 1620 (m), 2817 (w), 2859 (w), 2926 (w), 2979 (w), 3007 (w), 3090 (w).

MS (THF, ESI): m/z (%): 301 (100) $[\text{MH-TMEDA-O}]^+$, 283 (16) $[\text{M-TMEDA-S}]^+$, 197 (19) $[\text{OZn}(\text{tmeda})\text{H}]^+$.

Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{SZn}$: C 33.23, H 4.18, N 6.46, S 7.39; gef.: C 33.63, H 3.87, N 5.74, S 6.76.

5.4.27 [^tBuLZn(py)]₂ **114**

Eine Lösung aus ^tBuLH₂ (1.10 g, 4.8 mmol) und Pyridin (py) (2 ml, 24.7 mmol) in THF (20 ml) wird bei Raumtemperatur langsam mit einer 1.2 molaren Lösung von Dimethylzink in Toluol (4.0 ml, 4.8 mmol) versetzt. Nach 12 h wird die Reaktionsmischung filtriert und die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in warmen Toluol (15 ml) aufgenommen. Verbindung **114** kristallisiert bei –20 °C in Form farbloser Kristalle aus. Ausbeute: 120 mg, 0.2 mmol, 6.7 %.

Schmelzpunkt: 201.3 °C.

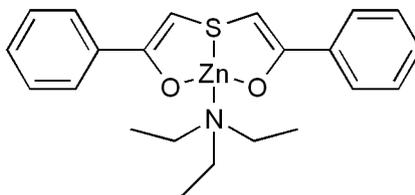
¹H-NMR (200.13 MHz, [D₈]THF, 25 °C): δ (ppm) = 1.09 (s, 18H; *t*Bu), 4.72 (s, 2H; SCH), 7.48–7.54 (m, 2H; py), 7.90–7.98 (m, 1H; py), 8.65–8.69 (m, 2H; py).

¹³C{¹H}-NMR (50.32 MHz, [D₈]THF, 25 °C): δ (ppm) = 29.15 (CMe₃), 38.61 (CMe₃), 69.38 (SCH), 125.75 (py), 139.88 (py), 150.18 (py), 178.92 (CO).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 496 (w), 673 (w), 700 (m), 731 (w), 759 (m), 829 (w), 893 (m), 1040 (w), 1113 (m), 1138 (m), 1218 (m), 1241 (w), 1335 (m), 1365 (w), 1389 (w), 1450 (m), 1500 (w), 1524 (w), 1540 (m), 1557 (w), 1608 (m), 2867 (w), 2906 (w), 2953 (m).

MS (THF, ESI): *m/z* (%): 555 (15) [^tBuLZn(py)₂(thf)O₂H]⁺, 539 (32) [^tBuLZn(py)₂(thf)OH]⁺, 523 (22) [^tBuLZn(py)₂(thf)H]⁺.

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₂H₂₇NO₂SZn: C 54.76, H 6.76, N 3.76, S 8.60; gef.: C 54.65, H 6.41, N 3.45, S 8.55.

5.4.28 [^{Ph}LZn(NEt₃)] **113**

Zu einer Lösung von ^{Ph}LH₂ (1.51 g, 5.6 mmol) und Triethylamin (3.9 ml, 28 mmol) in Toluol (30 ml) wird im Wasserbad bei Raumtemperatur langsam eine 1.2 molare Lösung von Dimethylzink in Toluol (4.7 ml, 5.6 mmol) gegeben. Nach 2.5 h wird die sich gebildete Suspension filtriert und Verbindung **113** mit *n*-Pentan gewaschen. Ausbeute: 1.00 g, 2.3 mmol, 41.1 %.

Zersetzung: 156.2 °C.

¹H-NMR (200.13 MHz, [D₆]-DMSO, 25 °C): δ (ppm) = 0.91 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 9H; NCH₂CH₃), 2.41 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6H; NCH₂CH₃), 5.26 (s, 2H; CH), 7.22–7.32 (m, 6H; Ar), 7.65–7.69 (m, 4H; Ar).

¹³C{¹H}-NMR (50.32 MHz, [D₆]-DMSO, 25 °C): δ (ppm) = 11.76 (NCH₂CH₃), 45.72 (NCH₂CH₃), 83.40 (SCH), 125.54 (*o*-C), 127.70 (*m*-C), 127.70 (*p*-C), 140.56 (*i*-C), 167.42 (CO).

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (cm⁻¹) = 657 (m), 670 (m), 697 (s), 722 (m), 741 (w), 772 (w), 779 (w), 849 (m), 1026 (m), 1081 (m), 1157 (m), 1183 (m), 1207 (m), 1223 (m), 1244 (w), 1286 (w), 1337 (m), 1359 (m), 1387 (w), 1442 (w), 1487 (m), 1520 (m), 1539 (s), 1581 (m), 2882 (w), 2979 (w), 3052 (w), 3082 (w).

Elementaranalyse (%) ber. für C₂₂H₂₇NO₂SZn: C 60.76, H 6.26, N 3.22, S 7.37; gef.: C 60.84, H 6.24, N 3.07, S 6.82.

Literatur

- [1] N. Armaroli, V. Balzani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 52.
- [2] J. Chow, R. J. Kopp, P. R. Portney, *Science* **2003**, *302*, 1528.
- [3] IPCC, *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change* (Hrsg.: S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, H. Miller), Cambridge University Press, **2007**.
- [4] J. Alper, *Science* **2003**, *299*, 1686.
- [5] M. Yagi, M. Kaneko, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 21.
- [6] A. J. Esswein, D. G. Nocera, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4022.
- [7] J. H. Alstrum-Acevedo, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6802.
- [8] R. F. Service, *Science* **2007**, *315*, 172.
- [9] R. F. Service, *Science* **2004**, *303*, 29.
- [10] J. A. Turner, *Science* **2004**, *305*, 972.
- [11] P. M. Vignais, B. Billoud, J. Meyer, *FEMS Microbiol. Rev.* **2001**, *25*, 455.
- [12] W. Lubitz, E. Reijerse, M. van Gastel, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4331.
- [13] K. A. Vincent, A. Parkin, F. A. Armstrong, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4366.
- [14] Y. Nicolet, C. Piras, P. Legrand, C. E. Hatchikian, J. C. Fontecilla-Camps, *Structure* **1999**, *7*, 13.
- [15] Y. Nicolet, A. L. de Lacey, X. Vernede, V. M. Fernandez, E. C. Hatchikian, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1596.
- [16] A. Volbeda, M.-H. Charon, C. Piras, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Nature* **1995**, *373*, 580.
- [17] A. Volbeda, E. Garcin, C. Piras, A. L. de Lacey, V. M. Fernandez, E. C. Hatchikian, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12989.
- [18] Y. Higuchi, T. Yagi, N. Yasuoka, *Structure* **1997**, *5*, 1671.
- [19] Y. Higuchi, H. Ogata, K. Miki, N. Yasuoka, T. Yagi, *Structure* **1999**, *7*, 549.

- [20] A. Volbeda, L. Martin, C. Cavazza, M. Matho, B. W. Faber, W. Roseboom, S. P. Albracht, E. Garcin, M. Rousset, J. C. Fontecilla-Camps, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2005**, *10*, 239.
- [21] E. Garcin, X. Vernede, E. C. Hatchikian, A. Volbeda, M. Frey, J. C. Fontecilla-Camps, *Structure* **1999**, *7*, 557.
- [22] A. L. De Lacey, V. M. Fernandez, M. Rousset, R. Cammack, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4304.
- [23] J. Lyon Erica, S. Shima, R. Boecher, K. Thauer Rudolf, F.-W. Grevels, E. Bill, W. Roseboom, P. J. Albracht Simon, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14239.
- [24] S. Shima, E. J. Lyon, R. K. Thauer, B. Mienert, E. Bill, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10430.
- [25] A. K. Jones, E. Sillery, S. P. J. Albracht, F. A. Armstrong, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2002**, 866.
- [26] A. A. Karyakin, S. V. Morozov, E. E. Karyakina, N. A. Zorin, V. V. Perelygin, S. Cosnier, *Biochem. Soc. Trans.* **2005**, *33*, 73.
- [27] K. A. Vincent, J. A. Cracknell, O. Lenz, I. Zebger, B. Friedrich, F. A. Armstrong, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 16951.
- [28] O. Rüdiger, M. Abad Jose, E. C. Hatchikian, M. Fernandez Victor, L. De Lacey Antonio, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16008.
- [29] C. E. Lubner, R. Grimme, D. A. Bryant, J. H. Golbeck, *Biochemistry* **2010**, *49*, 404.
- [30] H. Ogata, W. Lubitz, Y. Higuchi, *Dalton Trans.* **2009**, 7577.
- [31] T. B. Rauchfuss, D. M. Roundhill, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3386.
- [32] A. C. Marr, D. J. E. Spencer, M. Schröder, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219-221*, 1055.
- [33] C. Tard, J. Pickett Christopher, *Chem Rev* **2009**, *109*, 2245.
- [34] E. Bouwman, J. Reedijk, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1555.
- [35] V. Artero, M. Fontecave, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1518.
- [36] Z. Li, Y. Ohki, K. Tatsumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8950.
- [37] S. Tanino, Z. Li, Y. Ohki, K. Tatsumi, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2358.
- [38] F. Osterloh, W. Saak, D. Haase, S. Pohl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1997**, 979.
- [39] J. A. W. Verhagen, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3968.
- [40] S. E. Duff, P. B. Hitchcock, S. C. Davies, J. E. Barclay, D. J. Evans, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *E61*, m1313.
- [41] S. E. Duff, P. B. Hitchcock, S. C. Davies, J. E. Barclay, D. J. Evans, *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* **2005**, *E61*, m1316.
- [42] W.-F. Liaw, C.-Y. Chiang, G.-H. Lee, S.-M. Peng, C.-H. Lai, M. Y. Darensbourg, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 480.

- [43] M. C. Smith, J. E. Barclay, S. C. Davies, D. L. Hughes, D. J. Evans, *Dalton Trans.* **2003**, 4147.
- [44] Q. Wang, J. E. Barclay, A. J. Blake, E. S. Davies, D. J. Evans, A. C. Marr, E. J. L. McInnes, J. McMaster, C. Wilson, M. Schröder, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3384.
- [45] D. Sellmann, F. Lauderbach, F. Geipel, F. W. Heinemann, M. Moll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3141.
- [46] A. Perra, Q. Wang, J. Blake Alexander, E. S. Davies, J. McMaster, C. Wilson, M. Schröder, *Dalton Trans.* **2009**, 925.
- [47] C. E. Coffey, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1963**, *25*, 179.
- [48] C.-H. Lai, W.-Z. Lee, M. L. Miller, J. H. Reibenspies, D. J. Darensbourg, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10103.
- [49] D. J. Darensbourg, J. H. Reibenspies, C.-H. Lai, W.-Z. Lee, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7903.
- [50] W. Zhu, A. C. Marr, Q. Wang, F. Neese, D. J. E. Spencer, A. J. Blake, P. A. Cooke, C. Wilson, M. Schroder, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2005**, *102*, 18280.
- [51] B. E. Barton, C. M. Whaley, T. B. Rauchfuss, D. L. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6942.
- [52] Y. Oudart, V. Artero, J. Pecaut, C. Lebrun, M. Fontecave, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2613.
- [53] S. Canaguier, L. Vaccaro, V. Artero, R. Ostermann, J. Pecaut, J. Field Martin, M. Fontecave, *Chemistry* **2009**, *15*, 9350.
- [54] L. Vaccaro, V. Artero, S. Canaguier, M. Fontecave, M. J. Field, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3043.
- [55] K. Ichikawa, T. Matsumoto, S. Ogo, *Dalton Trans.* **2009**, 4304.
- [56] S. Ogo, *Chem. Commun.* **2009**, 3317.
- [57] S. Ogo, R. Kabe, K. Uehara, B. Kure, T. Nishimura, C. Menon Saija, R. Harada, S. Fukuzumi, Y. Higuchi, T. Ohhara, T. Tamada, R. Kuroki, *Science* **2007**, *316*, 585.
- [58] K. Ichikawa, K. Nonaka, T. Matsumoto, B. Kure, K.-S. Yoon, Y. Higuchi, T. Yagi, S. Ogo, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2993.
- [59] R. T. Hembre, J. S. McQueen, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 798.
- [60] U. Kölle, M. Graetzel, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 572.
- [61] U. Kölle, B. S. Kang, P. Infelta, P. Comte, M. Graetzel, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1869.
- [62] U. Kölle, S. Paul, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2689.
- [63] U. Kölle, E. Raabe, C. Krueger, F. P. Rotzinger, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 979.
- [64] U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzal, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5381.
- [65] S. Cosnier, A. Deronzier, N. Vlachopoulos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1259.

- [66] V. Houlding, T. Geiger, U. Kölle, M. Graetzel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 681.
- [67] S. C. Chmely, T. P. Hanusa, A. L. Rheingold, *Organometallics* **2010**, DOI: 10.1021/om100474m.
- [68] U. Kölle, F. Khouzami, *Angew. Chem.* **1980**, 92, 658.
- [69] P. C. Moehring, N. Vlachakis, N. E. Grimmer, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 483, 159.
- [70] J. L. Robbins, N. Edelstein, B. Spencer, J. C. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 1882.
- [71] H. Werner, W. Hofmann, *Angew. Chem.* **1977**, 89, 835.
- [72] R. J. Puddephatt, *Chem. Soc. Rev.* **1983**, 12, 99.
- [73] F. Sato, T. Uemura, M. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 39, C25.
- [74] F. Sato, T. Uemura, M. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, C27.
- [75] N. Kuhn, M. Winter, *Chem. Ztg.* **1981**, 105, 376.
- [76] N. Kuhn, M. Winter, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 269, C47.
- [77] J. T. Mague, *J. Coord. Chem.* **1997**, 41, 327.
- [78] R. J. Haines, A. L. Du Preez, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 330.
- [79] I. Mansfield, N. Nawar, A. K. Smith, N. C. Tong, *J. Organomet. Chem.* **1996**, 525, 255.
- [80] M.-A. Hsu, W.-Y. Yeh, M. Y. Chiang, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 552, 135.
- [81] K. Yoshida, C. Gonzalez-Arellano, R. Luque, P. L. Gai, *Appl. Catal. A*, 379, 38.
- [82] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, 101. Aufl., **1995**.
- [83] G. J. Kubas, *Acc. Chem. Res.* **1988**, 21, 120.
- [84] X.-L. Luo, G. J. Kubas, J. C. Bryan, C. J. Burns, C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10312.
- [85] X.-L. Luo, G. J. Kubas, C. J. Burns, J. C. Bryan, C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 1159.
- [86] I. C. Lennon, J. A. Ramsden, *Org. Process Res. Dev.* **2005**, 9, 110.
- [87] J. M. Hawkins, T. J. N. Watson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3224.
- [88] R. Noyori, T. Okhuma, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 40.
- [89] M. Miyagi, J. Takehara, S. Collet, K. Okano, *Org. Process Res. Dev.* **2000**, 4, 346.
- [90] J. Yadav, E. V. Bhasker, P. Srihari, *Tetrahedron* **2010**, 66, 1997.
- [91] E. Schenker, *Angew. Chem.* **1961**, 73, 81.
- [92] H. C. Brown, *J. Chem. Educ.* **1961**, 38, 173.

- [93] *Transition Metals for Organic Synthesis, Bd. 2* (Hrsg.: M. Beller, C. Bolm), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [94] *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), Wiley-VCH, Weinheim, **1996**.
- [95] T. Ohkuma, M. Kitamura, R. Noyori in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), Wiley-VCH, New-York, 2. Aufl., **2000**.
- [96] H. Nishiyama in *Comprehensive Asymmetric Catalysis* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, New York, **1999**.
- [97] H. Brunner, H. Nishiyama, K. Itoh in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), Wiley-VCH, New York, 1. Aufl., **1993**.
- [98] H. Nishiyama, H. Sakaguchi, T. Nakamura, M. Horihata, M. Kondo, K. Itoh, *Organometallics* **1989**, 8, 846.
- [99] M. Sawamura, R. Kuwano, Y. Ito, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 92.
- [100] B. Tao, G. C. Fu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3892.
- [101] V. César, S. Bellemin-Laponnaz, L. H. Gade, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 116, 1036.
- [102] Y. Nishibayashi, I. Takei, S. Uemura, M. Hidai, *Organometallics* **1998**, 17, 3420.
- [103] G. Zhu, M. Terry, X. Zhang, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 547, 97.
- [104] A. R. Chianese, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2005**, 24, 4432.
- [105] J. W. Faller, K. J. Chase, *Organometallics* **1994**, 13, 989.
- [106] A. Kinting, H. J. Kreuzfeld, H. P. Abicht, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 370, 343.
- [107] J. Yun, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 5640.
- [108] N. J. Lawrence, S. M. Bushell, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4507.
- [109] H. Brunner, W. Miehl, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 275, C17.
- [110] B. H. Lipshutz, K. Noson, W. Chrisman, A. Lower, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8779.
- [111] J. T. Issenhuth, S. Dagorne, S. Bellemin-Laponnaz, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1991.
- [112] D.-w. Lee, J. Yun, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45, 5415.
- [113] S. Sirol, J. Courmarcel, N. Mostefai, O. Riant, *Org. Lett.* **2001**, 3, 4111.
- [114] B. H. Lipshutz, A. Lower, K. Noson, *Org. Lett.* **2002**, 4, 4045.
- [115] S. Enthaler, K. Junge, M. Beller, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3317.
- [116] H. Mimoun, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2582.
- [117] H. Mimoun, J. Y. de Laumer, L. Giannini, R. Scopelliti, C. Floriani, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 6158.

- [118] V. Bette, A. Mortreux, F. Ferioli, G. Martelli, D. Savoia, J.-F. Carpentier, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 3040.
- [119] V. Bette, A. Mortreux, C. W. Lehmann, J.-F. Carpentier, *Chem. Commun.* **2003**, 332.
- [120] V. Bette, A. Mortreux, D. Savoia, J.-F. Carpentier, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 2837.
- [121] V. Bette, A. Mortreux, D. Savoia, J.-F. Carpentier, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 289.
- [122] V. M. Mastranzo, L. Quintero, C. Anaya de Parrodi, E. Juaristi, P. J. Walsh, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 1781.
- [123] B.-M. Park, S. Mun, J. Yun, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1029.
- [124] H. Ushio, K. Mikami, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 2903.
- [125] S. Enthaler, B. Eckhardt, S. Inoue, E. Irran, M. Driess, *Chem. Asian J.* **2010**, *5*, 2027.
- [126] S. Enthaler, K. Schroeder, S. Inoue, B. Eckhardt, K. Junge, M. Beller, M. Driess, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4893.
- [127] M. Bandini, M. Melucci, F. Piccinelli, R. Sinisi, S. Tommasi, A. Umani-Ronchi, *Chem. Commun.* **2007**, 4519.
- [128] T. Inagaki, Y. Yamada, L. T. Phong, A. Furuta, J.-i. Ito, H. Nishiyama, *Synlett* **2009**, 253.
- [129] J. C. Anderson, R. Cubbon, M. Harding, D. S. James, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3461.
- [130] S. Gerard, Y. Pressel, O. Riant, *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 1889.
- [131] H. Vahrenkamp, *Dalton Trans.* **2007**, 4751.
- [132] F. Sato, M. Sato, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *33*, C73.
- [133] N. Kuhn, M. Winter, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *238*, C53.
- [134] K. Redin, A. D. Wilson, R. Newell, M. R. DuBois, D. L. DuBois, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1268.
- [135] I. Arduengo, Anthony J., R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [136] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaie, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
- [137] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2000**, *19*, 1194.
- [138] A. R. Chianese, X. Li, M. C. Janzen, J. W. Faller, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2003**, *22*, 1663.
- [139] D. Kremzow, G. Seidel, C. W. Lehmann, A. Fuerstner, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1833.
- [140] R. A. Kelly, N. M. Scott, S. Díez-González, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **2005**, *24*, 3442.
- [141] W. Buchowicz, A. Koziol, L. B. Jerzykiewicz, T. Lis, S. Pasykiewicz, A. Pecherzewska, A. Pietrzykowski, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *257*, 118.

- [142] H. Friebolin, *Ein- und Zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, Wiley-VCH, Weinheim, 4. Aufl., **2006**.
- [143] T. S. Piper, F. A. Cotton, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, *1*, 165.
- [144] D. J. Darensbourg, W. Z. Lee, J. C. Yarbrough, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6533.
- [145] D. L. Reger, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 660.
- [146] J. W. Faller, B. V. Johnson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 99.
- [147] R. J. Angelici, P. A. Christian, B. D. Dombek, G. A. Pfeffer, *J. Organometal. Chem.* **1974**, *67*, 287.
- [148] D. J. Darensbourg, M. J. Adams, J. C. Yarbrough, A. L. Phelps, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7809.
- [149] R. B. English, M. M. De V. Steyn, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *B35*, 954.
- [150] J. Ruiz, M. T. Garland, E. Roman, D. Astruc, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 309.
- [151] B. A. Etzenhouser, Q. Chen, M. B. Sponsler, *Organometallics* **1994**, *13*, 4176.
- [152] M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, M. Lanfranchi, A. Tiripicchio, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, 333.
- [153] I. Jibril, M. El-Khateeb, H. Barakat, G. Rheinwald, H. Lang, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *333*, 1.
- [154] F. Scott, G. J. Kruger, S. Cronje, A. Lombard, H. G. Raubenheimer, R. Benn, A. Rufinska, *Organometallics* **1990**, *9*, 1071.
- [155] M. Kumar, F. Cervantes-Lee, K. H. Pannell, J. Shao, *Organometallics* **2008**, *27*, 4739.
- [156] G. J. Baird, S. G. Davies, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *262*, 215.
- [157] D. J. Darensbourg, M. J. Adams, J. C. Yarbrough, A. L. Phelps, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3639.
- [158] S. A. Buckler, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3093.
- [159] M. M. Rauhut, H. A. Currier, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4626.
- [160] T. Agou, J. Kobayashi, T. Kawashima, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 9137.
- [161] P. Nicpon, D. W. Meek, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 145.
- [162] E. W. Ainscough, A. M. Brodie, A. R. Furness, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1973**, 2360.
- [163] M.-H. Ha-Thi, M. Penhoat, V. Michelet, I. Leray, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 1133.
- [164] P. Mäding, D. Scheller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1988**, *567*, 179.
- [165] A. Perrier, V. Comte, C. Moise, P. Richard, P. Le Gendre, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 1562.
- [166] J. Faller, P. P. Fontaine, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 976.
- [167] G. P. Suranna, P. Mastroilli, C. F. Nobile, W. Keim, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *305*, 151.
- [168] L. S. Meriwether, J. R. Leto, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3192.

- [169] K. D. Behringer, J. Bluemel, *Magn. Reson. Chem.* **1995**, *33*, 729.
- [170] G. M. Bodner, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1932.
- [171] G. M. Bodner, M. Gaul, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *101*, 63.
- [172] V. A. Trumpy, T. A. Oriskovich, S. Schreiner, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *205*, 149.
- [173] R. A. Baber, S. Collard, M. Hooper, A. G. Orpen, P. G. Pringle, M. J. Wilkinson, R. L. Wingada, *Dalton Trans.* **2005**, 1491.
- [174] A. Meltzer, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7232.
- [175] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, John Wiley & Sons Ltd, Baffins Lane, Chichester, 3. Aufl., **2001**.
- [176] D. G. Holah, A. N. Hughes, H. A. Mirza, J. D. Thompson, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *126*, L7.
- [177] J. A. Osborn, G. G. Stanley, P. H. Bird, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2117.
- [178] A. Meltzer, S. Inoue, C. Präsang, M. Driess, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3038.
- [179] A. Meltzer, Dissertation, TU Berlin, **2010**.
- [180] D. A. Brown, I. El-Gamati, W. K. Glass, K. Kreddan, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *482*, 301.
- [181] H. Schumann, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *293*, 75.
- [182] E. K. G. Schmidt, C. H. Thiel, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *209*, 373.
- [183] D. L. Reger, C. Coleman, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *131*, 153.
- [184] T. S. Janik, L. M. Krajkowski, M. R. Churchill, *J. Chem. Crystallogr.* **1995**, *25*, 751.
- [185] J. Dalton, I. Paul, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2744.
- [186] W. F. Edgell, M. P. Dunkle, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1629.
- [187] H. Vahrenkamp, A. Geiss, G. N. Richardson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3643.
- [188] V. Comte, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 153.
- [189] M.-L. Flay, H. Vahrenkamp, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1719.
- [190] N. Zhu, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2166.
- [191] G. N. Richardson, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *593-594*, 44.
- [192] A. Geiss, M. Keller, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *541*, 441.
- [193] D. J. Darensbourg, W.-Z. Lee, M. J. Adams, D. L. Larkins, J. H. Reibenspies, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1378.
- [194] D. J. Darensbourg, W.-Z. Lee, M. J. Adams, J. C. Yarbrough, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 2811.
- [195] D. Li, S. Parkin, G. Wang, G. T. Yee, A. V. Prosvirin, S. M. Holmes, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4903.
- [196] J. Kim, S. Han, K. I. Pokhodnya, J. M. Migliori, J. S. Miller, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6983.

- [197] W. Liu, C.-F. Wang, Y.-Z. Li, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10058.
- [198] C. P. Berlinguette, J. R. Galan-Mascaros, K. R. Dunbar, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3416.
- [199] D. Li, R. Clerac, G. Wang, G. T. Yee, S. M. Holmes, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1341.
- [200] Z.-G. Gu, Q.-F. Yang, W. Liu, Y. Song, Y.-Z. Li, J.-L. Zuo, X.-Z. You, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8895.
- [201] A. Rodriguez-Dieguez, R. Kivekaes, R. Sillanpaae, J. Cano, F. Lloret, V. McKee, H. Stoeckli-Evans, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 10537.
- [202] N. Zhu, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber./Recl.* **1997**, *130*, 1241.
- [203] J. F. Endicott, X. Song, M. A. Watzky, T. Buranda, Y. Lei, *Chem. Phys.* **1993**, *176*, 427.
- [204] G. N. Richardson, U. Brand, H. Vahrenkamp, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3070.
- [205] C. A. Bigozzi, R. Argazzi, J. R. Schoonover, K. C. Gordon, R. B. Dyer, F. Scandola, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5260.
- [206] S.-I. Ohkoshi, H. Tokoro, T. Hozumi, Y. Zhang, K. Hashimoto, C. Mathoniere, I. Bord, G. Rombaut, M. Verelst, C. C. Moulin, F. Villain, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 270.
- [207] C. Mathoniere, R. Podgajny, P. Guionneau, C. Labrugere, B. Sieklucka, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 442.
- [208] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, *272*, 704.
- [209] E. Coronado, M. C. Gimenez-Lopez, G. Levchenko, F. M. Romero, V. Garcia-Baonza, A. Milner, M. Paz-Pasternak, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4580.
- [210] O. Sato, T. Iyoda, A. Fujishima, K. Hashimoto, *Science* **1996**, *271*, 49.
- [211] C. P. Berlinguette, A. Dragulescu-Andrasi, A. Sieber, H.-U. Guedel, C. Achim, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6766.
- [212] K. Van Langenberg, S. R. Batten, K. J. Berry, D. C. R. Hockless, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5006.
- [213] L. M. C. Beltran, J. R. Long, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 325.
- [214] P. V. Bernhardt, G. K. Boschloo, F. Bozoglian, A. Hagfeldt, M. Martínez, B. Sienrad, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 705.
- [215] T. Iwamoto, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1996**, *24*, 61.
- [216] J. Y. Yang, M. P. Shores, J. J. Sokol, J. R. Long, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1403.
- [217] S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6506.
- [218] L. Bourget-Merle, M. F. Lappert, J. R. Severn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3031.
- [219] J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **1997**, *16*, 1514.

- [220] L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
- [221] Y. Li, L. Wang, H. Gao, F. Zhu, Q. Wu, *Appl. Organometal. Chem.* **2006**, *20*, 436.
- [222] S. Pfirrmann, S. Yao, B. Ziemer, R. Stosser, M. Driess, C. Limberg, *Organometallics* **2009**, *28*, 6855.
- [223] S. Yao, Y. Xiong, M. Vogt, H. Grützmacher, C. Herwig, C. Limberg, M. Driess, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8107.
- [224] B. M. Bartlett, T. D. Harris, M. W. Degroot, E. R. Long, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 2380.
- [225] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* **2002**, *B58*, 389.
- [226] A. Palazzi, P. Sabatino, S. Stagni, S. Bordoni, V. G. Albano, C. Castellari, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 2324.
- [227] Y. S. Varshavsky, T. G. Cherkasova, M. R. Galding, V. N. Khrustalev, I. S. Podkorytov, V. A. Gindin, S. N. Smirnov, A. B. Nikolskii, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2917.
- [228] D. A. Dows, A. Haim, W. K. Wilmarth, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *21*, 33.
- [229] S. F. A. Kettle, E. Diana, E. Boccaleri, P. L. Stanghellini, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2409.
- [230] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, 3. Aufl., **1987**.
- [231] R. Pasternak, A. Y. Meyer, *J. Mol. Struct.* **1972**, *13*, 201.
- [232] E. D. Glendening, A. M. Halpern, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 635.
- [233] F. A. Bovey, I. Hood, F. P., E. W. Anderson, R. L. Kornegay, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2041.
- [234] F. R. Jensen, D. S. Noyce, C. H. Sederholm, A. J. Berlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 1256.
- [235] R. G. Hayter, F. S. Humiec, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2004.
- [236] R. G. Hayter, F. S. Humiec, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 1701.
- [237] J. E. Parks, R. H. Holm, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1408.
- [238] A. G. Starikov, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, *Mendeleev Commun.* **2009**, *19*, 64.
- [239] A. G. Starikov, R. M. Minyaev, V. I. Minkin, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *459*, 27.
- [240] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003.
- [241] E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 62.
- [242] D. H. Grant, *J. Chem. Educ.* **1995**, *72*, 39.
- [243] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532.
- [244] J. L. Deutsch, S. M. Poling, *J. Chem. Educ.* **1969**, *46*, 167.

- [245] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03.
- [246] Y. Miyahara, *J. Heterocycl. Chem.* **1979**, *16*, 1147.
- [247] J. Nakayama, R. Hasemi, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4912.
- [248] J. Nakayama, S. Yamaoka, T. Nakanishi, M. Hoshino, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6598.
- [249] M. G. B. Drew, D. A. Rice, C. W. Timewell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 144.
- [250] A. Grirrane, A. Pastor, E. Alvarez, C. Mealli, A. Ienco, A. Galindo, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 160.
- [251] R. Baggio, M. Perec, M. T. Garland, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1996**, *C52*, 2457.
- [252] R. Bishop, D. C. Craig, M. L. Scudder, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1992**, *C48*, 1624.
- [253] A. F. Pozharskii, N. G. Tregub, N. V. Vistorobskii, E. Y. Romanova, Z. A. Starikova, A. I. Yanovsky, *Russ. Chem. Bull.* **1999**, *48*, 1299.
- [254] V. G. Nenajdenko, A. V. Sanin, A. V. Churakov, J. A. K. Howard, E. S. Balenkova, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1999**, *35*, 549.
- [255] M. V. Pryadeina, O. G. Kuzueva, Y. V. Burgart, V. I. Saloutin, K. A. Lyssenko, M. Y. Antipin, *J. Fluorine Chem.* **2002**, *117*, 1.
- [256] S. Abrahamsson, G. Rehnberg, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3309.
- [257] J. D. O. Anderson, W. T. Pennington, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5079.
- [258] W. A. Howard, T. M. Trnka, M. Waters, G. Parkin, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *528*, 95.
- [259] A. Modinos, P. Woodward, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 2134.
- [260] Y. Morishita, T. Kogane, T. Nogami, T. Ishida, *Dalton Trans.* **2006**, 4438.
- [261] T. Kogane, K. Harada, R. Hirota, A. Urushiyama, *Polyhedron* **1996**, *15*, 4093.

- [262] J. D. O. Anderson, W. T. Pennington, D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3188.
- [263] L. M. Jackman, N. M. Szeverenyi, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4954.
- [264] G. Anantharaman, H. Roesky, J. Magull, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1226.
- [265] P. J. Bailey, R. A. Coxall, C. M. Dick, S. Fabre, S. Parsons, *Organometallics* **2001**, *20*, 798.
- [266] L. E. Garner, H. Zhu, M. L. Hlavinka, J. R. Hagadorn, E. Y. X. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14822.
- [267] G. Allen, J. M. Bruce, D. W. Farren, F. G. Hutchinson, *J. Chem. Soc.* **1966**, 799.
- [268] C. Lizandara-Pueyo, M. W. E. van den Berg, A. De Toni, T. Goes, S. Polarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16601.
- [269] M. Kahnes, J. Richthof, H. Görls, D. Escudero, L. González, M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **2010**, *695*, 280.
- [270] P. Ballester, A. Costa, A. M. Castilla, P. M. Deya, A. Frontera, R. M. Gomila, C. A. Hunter, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 2196.
- [271] C. C. Mak, N. Bampos, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3020.
- [272] C. A. Hunter, M. N. Meah, J. K. M. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5773.
- [273] P. C. Andrews, P. C. Junk, I. Nuzhnaya, L. Spiccia, *Dalton Trans.* **2008**, 2557.
- [274] W. Clegg, B. Conway, E. Hevia, M. D. McCall, L. Russo, R. E. Mulvey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 2375.
- [275] T. Furuyama, M. Yonehara, S. Arimoto, M. Kobayashi, Y. Matsumoto, M. Uchiyama, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10348.
- [276] R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 933.
- [277] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics*, *29*, 2176.
- [278] G. M. Sheldrick, *SHELX-97 Program for Crystal Structure Determination*, Universität Göttingen, **1997**.
- [279] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth Heine-
mann, 5. Aufl., **2003**.
- [280] K. W. Barnett, *J. Chem. Educ.* **1974**, *51*, 422.
- [281] F. X. Kohl, P. Jutzi, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *243*, 119.
- [282] T. S. Piper, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, *2*, 38.
- [283] W. Manchot, H. Gall, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **1929**, *62B*, 678.
- [284] F. Boix, F. Camps, J. Coll, J. M. Moreto, J. Torras, *Synth. Commun.* **1987**, *17*, 1149.
- [285] W. Hieber, E. O. Fischer, E. Bockly, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1952**, *269*, 308.

-
- [286] R. Job, *J. Chem. Educ.* **1979**, *56*, 556.
- [287] E. N. Tsvetkov, N. A. Bondarenko, I. G. Malakhova, M. I. Kabachnik, *Synthesis* **1986**, 198.
- [288] G. Bai, P. Wei, D. W. Stephan, *Organometallics* **2005**, *24*, 5901.
- [289] H. Bürger, W. Sawodny, U. Wannagat, *J. Organometal. Chem.* **1965**, *3*, 113.

Anhang

A Variable Temperatur-NMR-Spektroskopie

Durch Interpolation der Signallagen bei tieferer Temperatur lassen sich die chemischen Verschiebungen ν_1 und $\nu_{1'}$ der Signale 1 und 1' (Abbildung 3.20, S. 51) bei der Koaleszenztemperatur T_c bestimmen (Abbildung A.1). Am Koaleszenzpunkt T_c gilt dann als Näherung für die Geschwindig-

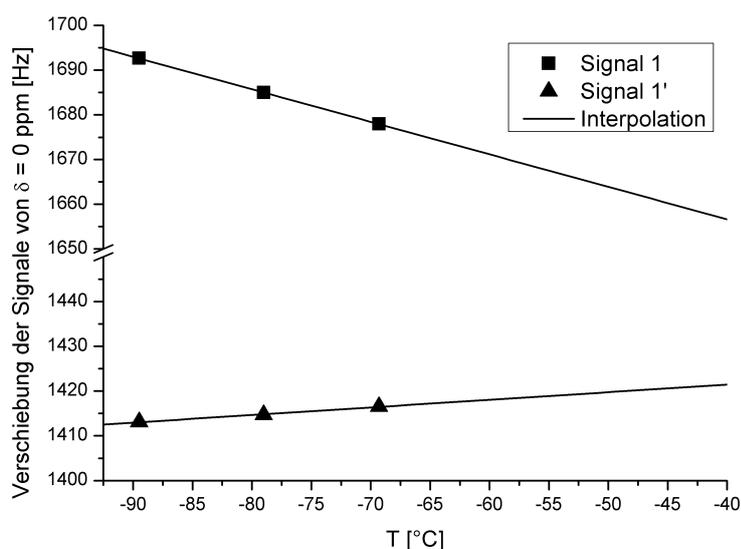


Abb. A.1: Bestimmung der chemischen Verschiebung der beiden Signale für *cis*- und *trans*-Cp am Koaleszenzpunkt (-47 °C) durch lineare Interpolation.

keitskonstante der Inversion k_{T_c} die Gutowsky-Holm-Gleichung:^[230]

$$k_{T_c} = \frac{\pi}{\sqrt{2} |\nu_1 - \nu_{1'}|} \quad (\text{A.1})$$

Für die Geschwindigkeitskonstante gilt ferner die Eyring-Gleichung, mit der allgemeinen Gaskonstante R , der absoluten Temperatur T , der Avogadrokonstanten N_A , dem Planckschen Wirkungsquantum h und der freien Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger :

$$k_{T_c} = \frac{RT}{N_A h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (\text{A.2})$$

Durch Gleichsetzen der Gleichungen A.1 und A.2 und Umformen nach ΔG^\ddagger kann anhand der chemischen Verschiebungsdifferenz die Aktivierungsenergie berechnet werden. Für die Differenz der che-

mischen Verschiebung in Hertz am Koaleszenzpunkt T_c in Kelvin, ergibt sich die folgende Gleichung für die freie Aktivierungsenthalpie:

$$\Delta G^\ddagger = 19.1 \cdot 10^{-3} \cdot T_c \cdot (9.97 + \log(\frac{T_c}{|\nu_1 - \nu_{1'}|})) \quad (\text{A.3})$$

B Methode nach Evans

Paramagnetische Verbindungen in Lösung haben einen Einfluss auf die chemische Verschiebung in anderer Verbindungen, wie zum Beispiel des Lösungsmittels. Evans stellte 1959 eine Methode vor, die magnetische Suszeptibilität einer paramagnetischen Verbindung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie zu bestimmen, indem er einen Zusammenhang zwischen der Differenz der chemischen Verschiebung einer diamagnetischen Verbindung bei An- und Abwesenheit einer paramagnetischen Substanz in Lösung und der Massensuszeptibilität dieser paramagnetischen Substanz herstellte:^[240]

$$\chi_g = \frac{3\Delta\nu}{2\pi\nu m} + \chi_0 + \frac{\chi_0(\rho_0 - \rho_L)}{m} \quad (\text{B.4})$$

χ_g : Massensuszeptibilität [$\frac{cm^3}{g}$]

$\Delta\nu$: Verschiebungsdifferenz [Hz]

ν : Spektrometerfrequenz [Hz]

m : Massenkonzentration der paramagnetische Substanz [$\frac{g}{cm^3}$]

χ_0 : Massensuszeptibilität des Lösungsmittels [$\frac{cm^3}{g}$]

ρ_0 : Dichte des Lösemittels [$\frac{g}{cm^3}$]

ρ_L : Dichte der Lösung [$\frac{g}{cm^3}$]

Die von Evans verwendete Gleichung wurde später modifiziert, um sie an die heutigen Hochfeld-NMR-Geräte anzupassen, die ein um 90° gedrehtes Magnetfeld gegenüber den älteren Geräten besitzen:^[241]

$$\chi_g = -\frac{3\Delta\nu}{4\pi\nu m} + \chi_0 + \frac{\chi_0(\rho_0 - \rho_L)}{m} \quad (\text{B.5})$$

Die beiden letzten Terme können vernachlässigt werden. Der daraus resultierende Fehler beträgt nur 0.2 %, sodass sich folgende vereinfachte Gleichung für die Massensuszeptibilität ergibt:^[242]

$$\chi_g = -\frac{3\Delta\nu}{4\pi\nu m} \quad (\text{B.6})$$

Wird die Massensuszeptibilität mit der Molmasse M der paramagnetischen Verbindung multipliziert, ergibt dies die molare Suszeptibilität in $\text{ml}\cdot\text{mol}^{-1}$:

$$\chi_m = \chi_g M \quad (\text{B.7})$$

Durch Einsetzen von Gleichung (B.7) in Gleichung (B.6) wird für die molare Suszeptibilität Gleichung (B.8) erhalten, in der nun die Konzentration der paramagnetischen Substanz in der üblichen Einheit $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ eingesetzt werden kann:

$$\chi_m = -\frac{3\Delta\nu}{4\pi\nu} \cdot \frac{10^3}{c} \quad (\text{B.8})$$

Die molare Suszeptibilität besitzt positive Werte für paramagnetische Verbindungen und negative Werte für diamagnetische Verbindungen. Sie setzt sich aus den Anteilen der paramagnetischen und der diamagnetischen Suszeptibilität χ_p und χ_d zusammen:^[243]

$$\chi_m = \chi_p + \chi_d \quad (\text{B.9})$$

Die paramagnetische Suszeptibilität χ_p ist positiv und temperaturabhängig. Die diamagnetische Suszeptibilität χ_d eines Moleküls ist negativ, temperaturunabhängig und setzt sich Additiv aus den tabellierten Werten der einzelnen Atome (χ_{di}) und Bindungen (λ_{di}) zusammen, den sogenannten Pascal-Konstanten:^[243]

$$\chi_d = \sum \chi_{di} + \sum \lambda_{di} \quad (\text{B.10})$$

Durch Umformen von Gleichung (B.9) kann χ_p aus der gemessenen molaren Suszeptibilität χ_m und der berechneten diamagnetischen Suszeptibilität χ_d erhalten werden. Aus dieser kann dann das effekti-

ve magnetische Moment μ_{eff} in Bohrschen Magnetonen μ_B berechnet werden, wobei T die absolute Temperatur in Kelvin ist:

$$\mu_{eff} = 2.828\sqrt{\chi_p \cdot T} \quad (\text{B.11})$$

Das effektive magnetische Moment einer Verbindung hängt über Gleichung (B.12) mit der Anzahl ungepaarter Elektronen n zusammen.^[244]

$$\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)} \quad (\text{B.12})$$

C Quantenchemische Berechnungen

DFT-Rechnungen für eine Geometrieoptimierung von **111** (Kapitel 3.7.1.2, S. 87) und **71** (Kapitel 3.3.1.2, S. 53) wurden in unserem Arbeitskreis von Dr. Shigeyoshi Inoue mit dem B3LYP-Funktional und den Basissätzen 6-31g(d) für die Atome C, N, O, H und S und LANL2DZ für die Metalle Zn, Fe und Ni durchgeführt. Das UV-VIS-Spektrum von **71** wurde mit TD-DFT-Berechnungen auf dem Niveau TD-B3LYP mit den Basissätzen 6-31g(d) für die Atome C, N, O und H und LANL2DZ für Fe und Ni berechnet. Die IR- und RR-Spektren von **71** (Kapitel 3.3.1.2, S. 53) sind in der Hildebrandt-Arbeitsgruppe von Yvonne Rippers mit dem B3LYP-Funktional und den Basissätzen 6-31g(d) für die Atome C, N, O und H und 6-31g(3df) für die Atome Fe und Ni berechnet worden. Die Rechnungen wurden mit Hilfe der Software GAUSSIAN-03 durchgeführt.^[245]

D Kristallographischer AnhangTab. D.1: Kristallographische Daten für [NiCp(CN)(dppm)] **26**

Empirical formula	C ₃₁ H ₂₇ N Ni P ₂	
Formula weight	534.19	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /c	
Unit cell dimensions	a = 1022.94(6) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 2401.96(10) pm	$\beta = 108.621(6)^\circ$
	c = 1111.76(6) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2.5887(2) nm ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.371 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.894 mm ⁻¹	
F(000)	1112	
Crystal size	0.12 x 0.07 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	2.90 to 25.00°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -28 ≤ k ≤ 28, -13 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	22911	
Independent reflections	4555 [R(int) = 0.1676]	
Completeness to theta = 25.00°	99.80 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9483 and 0.9003	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4555 / 190 / 362	
Goodness-of-fit on F ²	0.908	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0610, wR ₂ = 0.0595	
R indices (all data)	R ₁ = 0.1574, wR ₂ = 0.0759	
Largest diff. peak and hole	0.443 and -0.324 e·Å ⁻³	

Tab. D.2: Kristallographische Daten für [NiCp(SPh)(dppm)] 27

Empirical formula	C76 H74 Ni2 O P4 S2	
Formula weight	1308.77	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 1055.65(4) pm	$\alpha = 90^\circ$
	b = 1768.24(9) pm	$\beta = 92.666(4)^\circ$
	c = 1738.49(7) pm	$\gamma = 90^\circ$
Volume	3.2416(2) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.341 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.790 mm ⁻¹	
F(000)	1372	
Crystal size	0.29 x 0.13 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	3.01 to 25.00°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 11, -20 ≤ k ≤ 21, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	18564	
Independent reflections	5707 [R(int) = 0.0774]	
Completeness to theta = 25.00°	99.80 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9252 and 0.8034	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5707 / 35 / 408	
Goodness-of-fit on F ²	0.675	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0355, wR2 = 0.0395	
R indices (all data)	R1 = 0.1007, wR2 = 0.0452	
Largest diff. peak and hole	0.375 and -0.267 e·Å ⁻³	

Tab. D.3: Kristallographische Daten für [NiCp(dppm- κ^2P,P')]BPh₄ **37**

Empirical formula	C ₅₄ H ₄₇ B Ni P ₂	
Formula weight	827.38	
Temperature	173(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21	
Unit cell dimensions	a = 11.0590(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 15.4897(2) Å	$\beta = 106.080(2)^\circ$
	c = 13.0828(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2153.41(7) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.276 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.562 mm ⁻¹	
F(000)	868	
Crystal size	0.30 x 0.26 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	3.09 to 25.00°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -18 ≤ k ≤ 18, -15 ≤ l ≤ 15	
Reflections collected	19453	
Independent reflections	7529 [R(int) = 0.0314]	
Completeness to theta = 25.00°	99.80 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8960 and 0.8496	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	7529 / 1 / 523	
Goodness-of-fit on F ²	0.932	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0276, wR2 = 0.0513	
R indices (all data)	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0527	
Absolute structure parameter	-0.015(7)	
Largest diff. peak and hole	0.187 and -0.191 e·Å ⁻³	

Tab. D.4: Kristallographische Daten für [NiCp(SIMes)(dppm)] **39**

Empirical formula	C75 H73 B N2 Ni P2	
Formula weight	1133.81	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.7107 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 16.3594(4) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 16.7856(4) Å	$\beta = 101.418(2)^\circ$
	c = 22.6623(5) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	6100.0(2) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.235 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.416 mm ⁻¹	
F(000)	2400	
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	3.01 to 25.00°	
Index ranges	-19<=h<=18, -19<=k<=19, -19<=l<=26	
Reflections collected	28647	
Independent reflections	10719 [R(int) = 0.0724]	
Completeness to theta = 25.00°	99.80 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.96398	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	10719 / 0 / 736	
Goodness-of-fit on F ²	0.947	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0567, wR2 = 0.0681	
R indices (all data)	R1 = 0.1231, wR2 = 0.0799	
Largest diff. peak and hole	0.657 and -0.416 e·Å ⁻³	

Tab. D.5: Kristallographische Daten für [FeCp(CN)(CO)(dppm)] 45

Empirical formula	C64 H54 Fe2 N2 O2 P4	
Formula weight	1118.67	
Temperature	133(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 16.769(9) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 10.034(4) Å	$\beta = 102.260(6)^\circ$
	c = 33.281(19) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	5473(5) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.358 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.694 mm ⁻¹	
F(000)	2320	
Crystal size	0.49 x 0.41 x 0.30 mm ³	
Theta range for data collection	1.27 to 25.00°	
Index ranges	-19<=h<=14, -11<=k<=10, -39<=l<=39	
Reflections collected	57639	
Independent reflections	9623 [R(int) = 0.0463]	
Completeness to theta = 25.00°	100.00 %	
Absorption correction	Empirical	
Max. and min. transmission	0.8188 and 0.7273	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	9623 / 62 / 720	
Goodness-of-fit on F ²	1.101	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0440, wR2 = 0.1030	
R indices (all data)	R1 = 0.0635, wR2 = 0.1193	
Largest diff. peak and hole	0.745 and -0.246 e·Å ⁻³	

Tab. D.6: Kristallographische Daten für [FeCp*(CN)(CO)(dppm)] 46

Empirical formula	C37 H37 Fe N O P2	
Formula weight	629.47	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 10.4866(3) Å	$\alpha = 80.158(3)^\circ$
	b = 11.6296(4) Å	$\beta = 71.308(3)^\circ$
	c = 14.0738(4) Å	$\gamma = 78.519(3)^\circ$
Volume	1582.66(8) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.321 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.608 mm ⁻¹	
F(000)	660	
Crystal size	0.60 x 0.40 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	3.08 to 24.99°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -13 ≤ k ≤ 13, -16 ≤ l ≤ 16	
Reflections collected	10066	
Independent reflections	5551 [R(int) = 0.0169]	
Completeness to theta = 24.99°	99.50 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	1.00000 and 0.85866	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5551 / 0 / 384	
Goodness-of-fit on F ²	1.038	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0350, wR2 = 0.0825	
R indices (all data)	R1 = 0.0452, wR2 = 0.0858	
Largest diff. peak and hole	0.472 and -0.297 e·Å ⁻³	

Tab. D.7: Kristallographische Daten für [FeCp(CN)(dppm- κ^2P,P')] **49**

Empirical formula	C ₃₃ H ₃₃ Fe N O P ₂	
Formula weight	577.39	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 8.6749(3) Å	$\alpha = 92.018(3)^\circ$
	b = 9.2645(3) Å	$\beta = 96.102(3)^\circ$
	c = 19.7652(6) Å	$\gamma = 116.383(3)^\circ$
Volume	1408.91(8) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.361 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.676 mm ⁻¹	
F(000)	604	
Crystal size	0.40 x 0.20 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	2.97 to 25.00°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 10, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	11897	
Independent reflections	4937 [R(int) = 0.0169]	
Completeness to theta = 25.00°	99.60 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8767 and 0.7737	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4937 / 0 / 377	
Goodness-of-fit on F ²	1.033	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0276, wR2 = 0.0655	
R indices (all data)	R1 = 0.0339, wR2 = 0.0676	
Largest diff. peak and hole	0.305 and -0.353 e·Å ⁻³	

Tab. D.8: Kristallographische Daten für [FeCp(CN)(CO)(PPh₂CH₂Ph₂P=S)] **51**

Empirical formula	C ₃₃ H ₂₉ Cl ₂ Fe N O P ₂ S	
Formula weight	676.32	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 8.7806(3) Å	$\alpha = 100.595(2)^\circ$
	b = 10.0010(2) Å	$\beta = 94.418(3)^\circ$
	c = 19.7936(6) Å	$\gamma = 112.443(3)^\circ$
Volume	1558.26(8) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.441 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.853 mm ⁻¹	
F(000)	696	
Crystal size	0.38 x 0.16 x 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	3.04 to 25.00°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -11 ≤ k ≤ 11, -23 ≤ l ≤ 23	
Reflections collected	14297	
Independent reflections	5480 [R(int) = 0.0138]	
Completeness to theta = 25.00°	99.70 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8756 and 0.7375	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5480 / 0 / 389	
Goodness-of-fit on F ²	1.05	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0353, wR2 = 0.0862	
R indices (all data)	R1 = 0.0395, wR2 = 0.0883	
Largest diff. peak and hole	0.972 and -0.752 e·Å ⁻³	

Tab. D.9: Kristallographische Daten für [FeCp(CO)₂(dpppOH-κP)]BPh₄ **63**

Empirical formula	C ₄₆ H ₄₂ B Fe O ₃ P	
Formula weight	740.43	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 1045.23(13) pm	$\alpha = 102.137(11)^\circ$
	b = 1131.84(16) pm	$\beta = 92.868(10)^\circ$
	c = 1638.90(19) pm	$\gamma = 96.704(11)^\circ$
Volume	1.8770(4) nm ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.310 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.486 mm ⁻¹	
F(000)	776	
Crystal size	0.20 x 0.20 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	3.34 to 25.00°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	14042	
Independent reflections	6606 [R(int) = 0.0718]	
Completeness to theta = 25.00°	99.80 %	
Max. and min. transmission	0.9622 and 0.9091	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	6606 / 0 / 470	
Goodness-of-fit on F ²	0.874	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0503, wR2 = 0.0651	
R indices (all data)	R1 = 0.1033, wR2 = 0.0737	
Largest diff. peak and hole	0.467 and -0.704 e·Å ⁻³	

Tab. D.10: Kristallographische Daten für [FeCp(CN)(CO)(dpppOH-κP)] 64

Empirical formula	C ₂₆ H ₃₀ Fe N O ₃ P	
Formula weight	491.33	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 11.7782(11) Å	α = 90°
	b = 11.3277(10) Å	β = 104.193(11)°
	c = 18.5290(19) Å	γ = 90°
Volume	2396.7(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.362 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.723 mm ⁻¹	
F(000)	1032	
Crystal size	0.34 x 0.30 x 0.08 mm ³	
Theta range for data collection	3.57 to 25.00°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 8, -13 ≤ k ≤ 11, -21 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	9016	
Independent reflections	4204 [R(int) = 0.0576]	
Completeness to theta = 25.00°	99.80 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9444 and 0.7910	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4204 / 7 / 336	
Goodness-of-fit on F ²	0.869	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0458, wR2 = 0.0876	
R indices (all data)	R1 = 0.0787, wR2 = 0.0937	
Largest diff. peak and hole	0.898 and -0.368 e·Å ⁻³	

Tab. D.11: Kristallographische Daten für [FeCp(CO)₂(dpppO-κP)SiLNi(CO)₃]BPh₄ **65**

Empirical formula	C ₉₉ H ₁₀₆ B Fe N ₂ Ni O ₆ P Si	
Formula weight	1604.29	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2 ₁ /n	
Unit cell dimensions	a = 21.6710(6) Å	α = 90°
	b = 14.7246(4) Å	β = 111.439(2)°
	c = 29.2167(8) Å	γ = 90°
Volume	8677.9(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.228 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.471 mm ⁻¹	
F(000)	3400	
Crystal size	0.32 x 0.32 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	3.30 to 25.00°	
Index ranges	-24 ≤ h ≤ 25, -17 ≤ k ≤ 17, -34 ≤ l ≤ 31	
Reflections collected	60154	
Independent reflections	15251 [R(int) = 0.0835]	
Completeness to theta = 25.00°	99.70 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9116 and 0.8638	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	15251 / 0 / 1022	
Goodness-of-fit on F ²	0.911	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0556, wR2 = 0.0832	
R indices (all data)	R1 = 0.1267, wR2 = 0.0971	
Largest diff. peak and hole	0.665 and -0.377 e·Å ⁻³	

Tab. D.12: Kristallographische Daten für [FeCp(CO)(μ -CN)₂NiL]₂ **71**

Empirical formula	C80 H98 Fe2 N8 Ni2 O2	
Formula weight	1432.78	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 18.6101(7) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 16.5509(5) Å	$\beta = 92.408(3)^\circ$
	c = 48.8260(15) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	15025.8(9) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.267 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.922 mm ⁻¹	
F(000)	6064	
Crystal size	0.40 x 0.15 x 0.14 mm ³	
Theta range for data collection	2.96 to 25.00°	
Index ranges	-22 ≤ h ≤ 22, -19 ≤ k ≤ 19, -58 ≤ l ≤ 58	
Reflections collected	61216	
Independent reflections	13216 [R(int) = 0.0837]	
Completeness to theta = 25.00°	99.80 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8817 and 0.7092	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13216 / 228 / 977	
Goodness-of-fit on F ²	1.273	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0972, wR2 = 0.1514	
R indices (all data)	R1 = 0.1446, wR2 = 0.1655	
Largest diff. peak and hole	0.490 and -0.626 e·Å ⁻³	

Tab. D.13: Kristallographische Daten für $[\text{FeCp}^{\text{Me}}(\text{CO})(\mu\text{-CN})_2\text{NiL}]_2$ **75**

Empirical formula	C82 H102 Fe2 N8 Ni2 O2	
Formula weight	1460.84	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 19.4972(6) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 16.0150(5) Å	$\beta = 103.945(3)^\circ$
	c = 25.2013(8) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	7637.1(4) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.271 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.909 mm ⁻¹	
F(000)	3096	
Crystal size	0.24 x 0.20 x 0.11 mm ³	
Theta range for data collection	2.96 to 25.00°	
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 23, -19 ≤ k ≤ 16, -29 ≤ l ≤ 28	
Reflections collected	40674	
Independent reflections	13390 [R(int) = 0.1073]	
Completeness to theta = 25.00°	99.70 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9067 and 0.8114	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	13390 / 215 / 954	
Goodness-of-fit on F ²	0.963	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0716, wR2 = 0.1041	
R indices (all data)	R1 = 0.1540, wR2 = 0.1229	
Largest diff. peak and hole	0.565 and -0.450 e·Å ⁻³	

Tab. D.14: Kristallographische Daten für $[\{\text{FeCp}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-CN})\text{NiL}]\text{BPh}_4$ **78**

Empirical formula	C70 H73 B Cl2 Fe2 N4 Ni O4	
Formula weight	1286.44	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	$P\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 9.4807(3) Å	$\alpha = 99.143(3)^\circ$
	b = 16.6477(6) Å	$\beta = 99.063(3)^\circ$
	c = 21.6884(8) Å	$\gamma = 102.927(3)^\circ$
Volume	3227.0(2) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.324 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.866 mm ⁻¹	
F(000)	1344	
Crystal size	0.60 x 0.22 x 0.10 mm ³	
Theta range for data collection	3.30 to 25.00°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 10, -14 ≤ k ≤ 19, -25 ≤ l ≤ 25	
Reflections collected	23628	
Independent reflections	11345 [R(int) = 0.0420]	
Completeness to theta = 25.00°	99.70 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9184 and 0.6246	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	11345 / 0 / 767	
Goodness-of-fit on F ²	0.881	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0420, wR2 = 0.0684	
R indices (all data)	R1 = 0.0759, wR2 = 0.0736	
Largest diff. peak and hole	0.401 and -0.354 e·Å ⁻³	

Tab. D.15: Kristallographische Daten für $t^{Bu}LH_2$ **79**

Empirical formula	C ₁₂ H ₂₂ O ₂ S	
Formula weight	230.36	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Tetragonal	
Space group	P4(1)2(1)2	
Unit cell dimensions	a = 13.1602(13) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 13.1602(13) Å	$\beta = 90^\circ$
	c = 15.668(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2713.6(5) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.128 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.221 mm ⁻¹	
F(000)	1008	
Crystal size	0.20 x 0.14 x 0.14 mm ³	
Theta range for data collection	3.03 to 25.00°	
Index ranges	-14 ≤ h ≤ 15, -15 ≤ k ≤ 15, -17 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	11933	
Independent reflections	2388 [R(int) = 0.0637]	
Completeness to theta = 25.00°	99.50 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9698 and 0.9572	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2388 / 0 / 142	
Goodness-of-fit on F ²	1.166	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0708, wR2 = 0.0977	
R indices (all data)	R1 = 0.0924, wR2 = 0.1036	
Absolute structure parameter	-0.08(15)	
Largest diff. peak and hole	0.222 and -0.216 e·Å ⁻³	

Tab. D.16: Kristallographische Daten für $^{Ph}LH_2$ **80**

Empirical formula	C16 H14 O2 S	
Formula weight	270.33	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 22.779(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 5.102(3) Å	$\beta = 122.046(12)^\circ$
	c = 13.1722(14) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1297.5(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.384 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.243 mm ⁻¹	
F(000)	568	
Crystal size	0.43 x 0.18 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	3.10 to 25.00°	
Index ranges	-27<=h<=27, -6<=k<=6, -15<=l<=15	
Reflections collected	5291	
Independent reflections	1132 [R(int) = 0.0213]	
Completeness to theta = 25.00°	99.80 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9855 and 0.9025	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1132 / 0 / 87	
Goodness-of-fit on F ²	1.075	
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0278, wR2 = 0.0631	
R indices (all data)	R1 = 0.0363, wR2 = 0.0651	
Largest diff. peak and hole	0.162 and -0.172 e·Å ⁻³	

Tab. D.17: Kristallographische Daten für [^tBuLLi₂(thf)₂]₂ **88**

Empirical formula	C40 H72 Li4 O8 S2	
Formula weight	772.86	
Temperature	396(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 9.089(11) Å	$\alpha = 79.67(4)^\circ$
	b = 10.943(7) Å	$\beta = 82.06(6)^\circ$
	c = 12.102(5) Å	$\gamma = 74.99(7)^\circ$
Volume	1138.4(16) Å ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.127 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.161 mm ⁻¹	
F(000)	420	
Crystal size	0.43 x 0.08 x 0.06 mm ³	
Theta range for data collection	3.03 to 25.00°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 10, -13 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	11289	
Independent reflections	3984 [R(int) = 0.1142]	
Completeness to theta = 25.00°	99.60 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.991 and 0.962	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3984 / 173 / 296	
Goodness-of-fit on F ²	0.909	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0663, wR2 = 0.0739	
R indices (all data)	R1 = 0.1929, wR2 = 0.0993	
Largest diff. peak and hole	0.252 and -0.239 e·Å ⁻³	

Tab. D.18: Kristallographische Daten für [*t*BuLHZnMe] **89**

Empirical formula	C13 H24 O2 S Zn	
Formula weight	309.75	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 8.594(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 11.206(2) Å	$\beta = 95.37(3)^\circ$
	c = 16.530(8) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1584.9(9) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.298 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.671 mm ⁻¹	
F(000)	656	
Crystal size	0.35 x 0.20 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	3.07 to 25.00°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -19 ≤ l ≤ 19	
Reflections collected	10393	
Independent reflections	2785 [R(int) = 0.0261]	
Completeness to theta = 25.00°	99.80 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7310 and 0.5924	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2785 / 0 / 161	
Goodness-of-fit on F ²	1.028	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0248, wR2 = 0.0576	
R indices (all data)	R1 = 0.0349, wR2 = 0.0588	
Largest diff. peak and hole	0.344 and -0.283 e·Å ⁻³	

Tab. D.19: Kristallographische Daten für [^tBuLHZnEt] **90**

Empirical formula	C14 H26 O2 S Zn	
Formula weight	323.78	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 9.8589(3) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 11.6159(3) Å	$\beta = 96.376(2)^\circ$
	c = 14.8228(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	1687.01(8) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.275 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.573 mm ⁻¹	
F(000)	688	
Crystal size	0.48 x 0.24 x 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	2.94 to 25.00°	
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -13 ≤ k ≤ 13, -17 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	16326	
Independent reflections	2963 [R(int) = 0.0313]	
Completeness to theta = 25.00°	99.80 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7869 and 0.5189	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2963 / 0 / 170	
Goodness-of-fit on F ²	1.065	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0643	
R indices (all data)	R1 = 0.0443, wR2 = 0.0683	
Largest diff. peak and hole	0.324 and -0.253 e·Å ⁻³	

Tab. D.20: Kristallographische Daten für [*t*^{Bu}L₂Zn(ZnMe)₂] **101**

Empirical formula	C ₂₆ H ₄₆ O ₄ S ₂ Zn ₃	
Formula weight	682.86	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 21.5990(11) Å	α = 90°
	b = 8.6528(2) Å	β = 119.297(3)°
	c = 19.1282(15) Å	γ = 90°
Volume	3117.7(3) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.455 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.451 mm ⁻¹	
F(000)	1424	
Crystal size	0.42 x 0.30 x 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	3.08 to 25.00°	
Index ranges	-23 ≤ h ≤ 25, -10 ≤ k ≤ 10, -22 ≤ l ≤ 22	
Reflections collected	12599	
Independent reflections	2739 [R(int) = 0.0219]	
Completeness to theta = 25.00°	99.70 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.6952 and 0.4259	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	2739 / 0 / 166	
Goodness-of-fit on F ²	1.059	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0217, wR2 = 0.0487	
R indices (all data)	R1 = 0.0260, wR2 = 0.0499	
Largest diff. peak and hole	0.358 and -0.278 e·Å ⁻³	

Tab. D.21: Kristallographische Daten für [^tBuL₂Zn(ZnEt)₂] **102**

Empirical formula	C ₂₈ H ₅₀ O ₄ S ₂ Zn ₃	
Formula weight	710.91	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	C2/c	
Unit cell dimensions	a = 37.7718(16) Å	α = 90°
	b = 11.6291(4) Å	β = 102.988(4)°
	c = 15.6915(6) Å	γ = 90°
Volume	6716.2(4) Å ³	
Z	8	
Density (calculated)	1.406 Mg/m ³	
Absorption coefficient	2.278 mm ⁻¹	
F(000)	2976	
Crystal size	0.28 x 0.24 x 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	2.93 to 25.00°	
Index ranges	-43 ≤ h ≤ 44, -13 ≤ k ≤ 13, -18 ≤ l ≤ 18	
Reflections collected	18065	
Independent reflections	5909 [R(int) = 0.0772]	
Completeness to theta = 25.00°	99.70 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.7119 and 0.5679	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	5909 / 0 / 348	
Goodness-of-fit on F ²	0.913	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0454, wR2 = 0.0643	
R indices (all data)	R1 = 0.1066, wR2 = 0.0750	
Largest diff. peak and hole	0.768 and -0.488 e·Å ⁻³	

Tab. D.22: Kristallographische Daten für [*t*^{Bu}LZn(tmeda)] **100**

Empirical formula	C18 H36 N2 O2 S Zn	
Formula weight	409.92	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/n	
Unit cell dimensions	a = 11.0688(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 9.79760(10) Å	$\beta = 94.6160(10)^\circ$
	c = 20.8120(3) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2249.69(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.210 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.196 mm ⁻¹	
F(000)	880	
Crystal size	0.16 x 0.13 x 0.11 mm ³	
Theta range for data collection	3.00 to 25.00°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 13, -11 ≤ k ≤ 11, -24 ≤ l ≤ 24	
Reflections collected	18799	
Independent reflections	3963 [R(int) = 0.0257]	
Completeness to theta = 25.00°	99.80 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8797 and 0.8317	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3963 / 0 / 227	
Goodness-of-fit on F ²	1.098	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0635	
R indices (all data)	R1 = 0.0426, wR2 = 0.0666	
Largest diff. peak and hole	0.305 and -0.305 e·Å ⁻³	

Tab. D.23: Kristallographische Daten für [P^h LZn(tmeda)] **103**

Empirical formula	C ₂₂ H ₂₈ N ₂ O ₂ S Zn	
Formula weight	449.89	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P21/c	
Unit cell dimensions	a = 11.768(2) Å	$\alpha = 90^\circ$
	b = 16.600(2) Å	$\beta = 112.358(18)^\circ$
	c = 12.144(2) Å	$\gamma = 90^\circ$
Volume	2193.9(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.362 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.234 mm ⁻¹	
F(000)	944	
Crystal size	0.22 x 0.17 x 0.09 mm ³	
Theta range for data collection	3.05 to 25.00°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -19 ≤ k ≤ 19, -12 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	11645	
Independent reflections	3853 [R(int) = 0.0198]	
Completeness to theta = 25.00°	99.70 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8971 and 0.7730	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3853 / 0 / 257	
Goodness-of-fit on F ²	1.069	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0258, wR2 = 0.0640	
R indices (all data)	R1 = 0.0348, wR2 = 0.0655	
Largest diff. peak and hole	0.306 and -0.260 e·Å ⁻³	

Tab. D.24: Kristallographische Daten für [*MePh*LZn(tmeda)] **104**

Empirical formula	C ₂₄ H ₃₂ N ₂ O ₂ S Zn	
Formula weight	477.95	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/n	
Unit cell dimensions	a = 9.67080(10) Å	α = 90°
	b = 14.2748(2) Å	β = 103.216(2)°
	c = 17.5438(3) Å	γ = 90°
Volume	2357.76(6) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.346 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.152 mm ⁻¹	
F(000)	1008	
Crystal size	0.44 x 0.34 x 0.20 mm ³	
Theta range for data collection	3.05 to 25.00°	
Index ranges	-10 ≤ h ≤ 11, -16 ≤ k ≤ 16, -20 ≤ l ≤ 20	
Reflections collected	19281	
Independent reflections	4140 [R(int) = 0.0188]	
Completeness to theta = 25.00°	99.70 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8023 and 0.6311	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4140 / 0 / 277	
Goodness-of-fit on F ²	1.034	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0227, wR2 = 0.0551	
R indices (all data)	R1 = 0.0278, wR2 = 0.0566	
Largest diff. peak and hole	0.342 and -0.212 e·Å ⁻³	

Tab. D.25: Kristallographische Daten für [^tBuLZn(bipy)] 105

Empirical formula	C45 H58 Cl2 N4 O4 S2 Zn2		
Formula weight	984.71		
Temperature	150(2) K		
Wavelength	0.71073 Å		
Crystal system	Triclinic		
Space group	P $\bar{1}$		
Unit cell dimensions	a = 10.5899(6) Å	$\alpha = 94.628(5)^\circ$	
	b = 13.4213(8) Å	$\beta = 103.206(5)^\circ$	
	c = 17.2784(9) Å		$\gamma = 96.834(5)^\circ$
Volume	2359.0(2) Å ³		
Z	2		
Density (calculated)	1.386 Mg/m ³		
Absorption coefficient	1.263 mm ⁻¹		
F(000)	1028		
Crystal size	0.34 x 0.08 x 0.02 mm ³		
Theta range for data collection	3.42 to 25.00°		
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -15 ≤ k ≤ 10, -20 ≤ l ≤ 20		
Reflections collected	17250		
Independent reflections	8279 [R(int) = 0.0822]		
Completeness to theta = 25.00°	99.70 %		
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents		
Max. and min. transmission	0.9752 and 0.6733		
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²		
Data / restraints / parameters	8279 / 0 / 544		
Goodness-of-fit on F ²	0.75		
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0477, wR2 = 0.0647		
R indices (all data)	R1 = 0.1316, wR2 = 0.0746		
Largest diff. peak and hole	0.662 and -0.599 e·Å ⁻³		

Tab. D.26: Kristallographische Daten für [*t*^{Bu}LZn(phen)] **106**

Empirical formula	C ₂₄ H ₂₈ N ₂ O ₂ S Zn	
Formula weight	473.91	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 11.0090(6) Å	$\alpha = 85.088(5)^\circ$
	b = 11.0680(7) Å	$\beta = 70.949(5)^\circ$
	c = 11.1382(7) Å	$\gamma = 64.454(6)^\circ$
Volume	1155.00(12) Å ³	
Z	2	
Density (calculated)	1.363 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.176 mm ⁻¹	
F(000)	496	
Crystal size	0.30 x 0.02 x 0.01 mm ³	
Theta range for data collection	3.34 to 25.00°	
Index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -12 ≤ l ≤ 13	
Reflections collected	8368	
Independent reflections	4054 [R(int) = 0.0638]	
Completeness to theta = 25.00°	99.80 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9883 and 0.7193	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	4054 / 0 / 277	
Goodness-of-fit on F ²	0.933	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0483, wR2 = 0.0746	
R indices (all data)	R1 = 0.0896, wR2 = 0.0820	
Largest diff. peak and hole	0.548 and -0.457 e·Å ⁻³	

Tab. D.27: Kristallographische Daten für S[CH₂C(OH)(CF₃)₂O] **85**

Empirical formula	C ₆ H ₆ F ₆ O ₃ S	
Formula weight	272.17	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	0.71073 Å	
Crystal system	Monoclinic	
Space group	P2(1)/c	
Unit cell dimensions	a = 7.8221(4) Å	α = 90°
	b = 8.0351(3) Å	β = 102.421(4)°
	c = 15.3165(6) Å	γ = 90°
Volume	940.13(7) Å ³	
Z	4	
Density (calculated)	1.923 Mg/m ³	
Absorption coefficient	0.430 mm ⁻¹	
F(000)	544	
Crystal size	0.50 x 0.40 x 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	3.38 to 24.99°	
Index ranges	-9 ≤ h ≤ 8, -8 ≤ k ≤ 9, -18 ≤ l ≤ 17	
Reflections collected	3478	
Independent reflections	1656 [R(int) = 0.0181]	
Completeness to theta = 24.99°	99.80 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.9343 and 0.8136	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	1656 / 0 / 147	
Goodness-of-fit on F ²	1.025	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0287, wR2 = 0.0599	
R indices (all data)	R1 = 0.0401, wR2 = 0.0622	
Largest diff. peak and hole	0.251 and -0.266 e·Å ⁻³	

Tab. D.28: Kristallographische Daten für [$C^{F3}LZn(tmeda)$] **108**

Empirical formula	C12 H18 F6 N2 O2 S Zn
Formula weight	433.71
Temperature	150(2) K
Wavelength	71.073 pm
Crystal system	Monoclinic
Space group	P21/n
Unit cell dimensions	a = 1853.48(10) pm $\alpha = 90^\circ$ b = 1181.43(6) pm $\beta = 102.345(4)^\circ$ c = 826.74(4) pm $\gamma = 90^\circ$
Volume	1.76850(16) nm ³
Z	4
Density (calculated)	1.629 Mg/m ³
Absorption coefficient	1.573 mm ⁻¹
F(000)	880
Crystal size	0.26 x 0.25 x 0.24 mm ³
Theta range for data collection	2.97 to 24.99°
Index ranges	-11 ≤ h ≤ 22, -14 ≤ k ≤ 13, -9 ≤ l ≤ 9
Reflections collected	6381
Independent reflections	3101 [R(int) = 0.0265]
Completeness to theta = 24.99°	99.60 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.7040 and 0.6852
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²
Data / restraints / parameters	3101 / 87 / 278
Goodness-of-fit on F ²	0.984
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0364, wR2 = 0.0702
R indices (all data)	R1 = 0.0573, wR2 = 0.0746
Largest diff. peak and hole	0.437 and -0.372 e·Å ⁻³

Tab. D.29: Kristallographische Daten für [^tBuLZn(py)]₂ **114**

Empirical formula	C ₄₆ H ₆₂ N ₂ O ₄ S ₂ Zn ₂	
Formula weight	901.84	
Temperature	150(2) K	
Wavelength	71.073 pm	
Crystal system	Triclinic	
Space group	P $\bar{1}$	
Unit cell dimensions	a = 1011.19(12) pm	$\alpha = 81.310(8)^\circ$
	b = 1091.62(10) pm	$\beta = 67.398(10)^\circ$
	c = 1231.71(12) pm	$\gamma = 63.385(11)^\circ$
Volume	1.1218(2) nm ³	
Z	1	
Density (calculated)	1.335 Mg/m ³	
Absorption coefficient	1.205 mm ⁻¹	
F(000)	476	
Crystal size	0.28 x 0.20 x 0.16 mm ³	
Theta range for data collection	3.48 to 25.00°	
Index ranges	-12 ≤ h ≤ 12, -12 ≤ k ≤ 12, -14 ≤ l ≤ 14	
Reflections collected	8658	
Independent reflections	3933 [R(int) = 0.0436]	
Completeness to theta = 25.00°	99.70 %	
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents	
Max. and min. transmission	0.8305 and 0.7290	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F ²	
Data / restraints / parameters	3933 / 0 / 259	
Goodness-of-fit on F ²	0.923	
Final R indices [I > 2σ(I)]	R1 = 0.0417, wR2 = 0.0782	
R indices (all data)	R1 = 0.0659, wR2 = 0.0827	
Largest diff. peak and hole	0.796 and -0.388 e·Å ⁻³	

Aus dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen hervorgegangen:

Zeitschriftenbeiträge:

High Efficiency in Catalytic Hydrosilylation of Ketones with Zinc-Based Precatalysts Featuring Hard and Soft Tridentate O,S,O-Ligands, N. A. Marinos, S. Enthaler, M. Driess, *ChemCatChem* **2010**, 2, 846.

Poster:

„*Model complexes for the [NiFe] Hydrogenase Cofactor*“

4. chemtogether@evonik, 17.–19.11.2011, Marl/Essen.

„*Heterobimetallische Komplexe mit Si(II)-Liganden*“

15. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, 29.09.–1.10.2010, Freiburg.

„*High Efficiency in Catalytic Hydrosilylation of Ketones: Zinc-Based Precatalysts Featuring 'Hard and Soft' Tridentate O,S,O-Ligands*“

17th International Symposium on Homogeneous Catalysis, 4.–9.07.2010, Poznań (Polen).

„*Structural, spectroscopic and functional models for hydrogenase enzymes*“

2nd UniCat SAB Meeting, 27.05.2010, Berlin.

„*Toward Bioinspired [NiFe] Systems: Striking Cyano-Bridged [NiFe] Macrocycles*“

1st UniCat SAB Meeting, 05.03.2009, Berlin.

„*Bis(3,3-dimethyl-butane-2-on)-sulfid: Einführung eines neuen Liganden*“

13. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung, 18.–19.09.2006, Aachen.